

論文 海洋環境下に暴露した CaO・2Al₂O₃ 混合コンクリートの塩害抵抗性に関する基礎的研究

福留 祐一*1・武若 耕司*2・山口 明伸*3・坂井 公輔*4

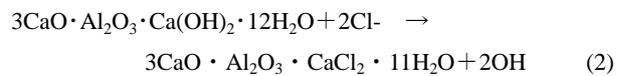
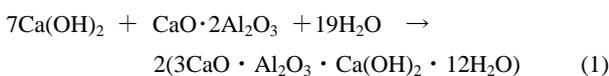
要旨: 塩害抵抗性向上を目的として CaO・2Al₂O₃ 微粉末を混合したコンクリートの実環境における塩害抵抗性を始めとする耐久性能について把握するために、塩分浸透特性および鉄筋腐食性状について海洋暴露試験を実施し、中性化特性については促進試験により検討した。その結果、普通セメントコンクリートに CaO・2Al₂O₃ を混合した場合、高炉スラグ微粉末を用いたものほどではないものの、塩分浸透抑制効果および防食効果は向上し、中性化抵抗性に大きく影響しなかった。よって、CaO・2Al₂O₃ を混合することで、普通セメントコンクリートの中性化抵抗性を大きく阻害することなく、塩害抵抗性を改善できることが確認された。

キーワード: ハイドロカルマイト, 塩分浸透特性, 鉄筋腐食, 鉄筋自然電位

1. はじめに

我が国は周りを海で囲まれていることから、港湾や海岸に構造物が多く存在している。そのため、保有する膨大な社会資本の長寿命化を図るためには、これらの環境における塩害劣化作用に対して構造物の耐久性を向上させることが最も重要な課題の一つである。

このような状況の中、新たに開発された塩害対策用混和材料の一つに、カルシウムアルミネートの一種である CaO・2Al₂O₃ (以下 CA2 と称す) がある。この CA2 を普通ポルトランドセメントと混合して用いたこれまでの検討では、式 (1) に示すように、CA2 がセメントの水和反応より生成された水酸化カルシウムと反応してハイドロカルマイト (以下 HC と称す) を多量に生成することと、式 (2) に示すように、生成された HC はセメント硬化体中に浸透した塩化物イオンと反応しフリーデル氏塩を形成することが報告されている¹⁾。すなわち、CA2 は、まず前者の反応によって、セメント硬化体の細孔構造を緻密化しコンクリート内部への劣化因子の侵入を物理的に抑制し、さらに後者の反応によって、浸透した塩化物イオンを化学的に固定化することで内部に浸透した塩化物イオンを無害化する、という二つの機能をコンクリートに付与することになる。しかもその使用方法は混和材料として練混ぜ時に添加するだけであることから、CA2 を活用することによって極めて簡便かつ効果的にコンクリート構造物の塩害抵抗性を向上させることが期待できる。



ただし、これまでのところ、CA2 を混合したコンクリートの実環境での塩害抵抗性を始めとする耐久性については十分に検討が行われていないのが現状である。

そこで本研究では、CA2 を混合した鉄筋コンクリートの塩分浸透抑制効果や鉄筋防食効果などの塩害抵抗性について2年間の海洋暴露試験を実施するとともに、CA2 が中性化特性に与える影響についても実験的に検討し、耐久性について明らかにすることを試みた。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

本実験に用いた使用材料を表-1 に示す。セメントには、普通ポルトランドセメント、混和材として CA2 を用い、比較のため、高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュ

表-1 使用材料

| 使用材料 | 材料の各種物性 |
|------|---|
| セメント | 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15g/m ³ , プレーン: 3290cm ² /g) |
| | CA2 (密度: 2.93g/m ³ , プレーン: 3100cm ² /g) |
| 混和材 | 高炉スラグ微粉末 (密度: 2.90g/m ³ , プレーン: 4180cm ² /g) |
| | フライアッシュ (密度: 2.93g/m ³ , プレーン: 3990cm ² /g) |
| 細骨材 | 鹿児島県南大隅町産海砂 (表乾密度: 2.52g/m ³ , 吸水率: 2.66%) |
| 粗骨材 | 鹿児島県始良産碎石 (表乾密度: 2.56g/m ³ , 吸水率: 0.96%) |
| 混和剤 | AE減水剤標準型 I 種 (密度: 1.08g/m ³) |
| | AE助剤 (密度: 1.04g/m ³) |

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 物質生産科学専攻 (学生会員)

*2 鹿児島大学大学院 理工学研究科 教授 工博 (正会員)

*3 鹿児島大学大学院 理工学研究科 教授 博士 (工学) (正会員)

*4 鹿児島大学 工学部海洋土木工学科

表-2 供試体配合

| 供試体種類 | W/B (%) | s/a (%) | 混和材置換率 (%) | 単位量 (kg/m ³) | | | | | | 添加率 (%) | | |
|--------|---------|---------|------------|--------------------------|------|-----|----------|---------|-----|---------|------|-------|
| | | | | 水 | セメント | CA2 | 高炉スラグ微粉末 | フライアッシュ | 細骨材 | 粗骨材 | AE I | AE II |
| OPC | 50 | 42.5 | — | 185 | 370 | 0 | — | — | 721 | 991 | 0.3 | 0.006 |
| CA2-5% | | | 5 | | 352 | 19 | — | — | 721 | 900 | 0.35 | 0.006 |
| CA2-7% | | | 7 | | 344 | 26 | — | — | 720 | 900 | 0.4 | 0.006 |
| CA2-9% | | | 9 | | 337 | 33 | — | — | 720 | 989 | 0.45 | 0.006 |
| BB | | | 50 | | 185 | — | 185 | — | 715 | 976 | 0.2 | 0.008 |
| FA | | | 20 | | 296 | — | — | 74 | 711 | 990 | 0.25 | 0.01 |

シュを用いた。また、細骨材としては十分に除塩された海砂を用い、粗骨材には Gmax を 20mm とした碎石を使用した。混和剤には、AE 減水剤標準型 I 種(AE1)と AE 助剤(AE2)を併用した。

本実験で用いたコンクリート供試体の示方配合を表-2 に示す。W/B を 50%、細骨材率および単位水量を同一条件とし、普通セメントコンクリート（以下、OPC と称す。）と、セメントの 5%、7% および 9% を CA2 で置換した CA2 コンクリートに加え、比較用としてセメントの 50% を高炉スラグ微粉末で置換した BB およびセメントの 20% をフライアッシュで置換した FA 供試体の計 6 水準である。なお、供試体は、目標スランプを 8.0±2.5cm、目標空気量を 4.0±1.5% とし、混和剤を用いて調整し作製した。供試体形状は、圧縮強度試験用および中性化促進試験用に φ10×20cm の円柱供試体を、鉄筋コンクリート供試体は、図-1 に示すとおり、10×10×40cm 角柱供試体とし、かぶり 2cm および 3cm 位置に D10 鉄筋をそれぞれ 2 本ずつ埋設し、供試体端部をエポキシ樹脂被覆した。なお、各試験に用いた供試体は、初期養生として 28 日間標準水中養生を行った後、気中環境で保管し、材齢 3 ヶ月以内に各環境にて暴露試験を開始している。

2.3 試験方法

(1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験に用いた供試体の試験材齢は、水中養生 7 日、28 日および暴露開始時、0.5 年、1 年、2 年の時点であり、何れも「コンクリートの圧縮強度試験方法 (JIS A 1108-2006)」に準拠して試験を行なった。

(2) 中性化特性

中性化特性の検討においては、中性化促進試験とし、CO₂ 濃度 5%、温度 20 度、湿度 60% 相当の中性化環境にて 280 日間促進試験を実施した。中性化深さに関しては、フェノールフタレイン法により測定した。

(3) 塩分浸透特性

全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量の測定に際しては、供試体表面から 0.5cm、それ以降は 1cm の幅でスライスし粉碎した後、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に準じて各塩化物イオン量を測定した。また、見掛けの塩化物イオン拡散係数

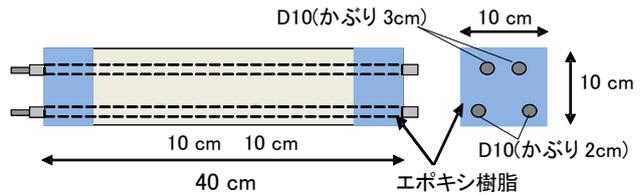


図-1 鉄筋コンクリート供試体の形状

については、土木学会規準の JSCE - G572 - 2003 で示される方法に準拠し、各塩化物イオン量のデータを Fick の拡散方程式の解にフィッティングさせて算出した。

(4) 鉄筋腐食状況

干満帯に暴露した供試体においては、JSCE-E-601-2000「コンクリート構造物における自然電位測定方法」に準拠し、暴露開始から定期的に自然電位測定を行った。また、干満帯および海中部に暴露した供試体の何れにおいても、暴露終了後に供試体を割裂し、内部鉄筋をはつり出し、鉄筋の腐食が生じている箇所を透明フィルムに写し取り、画像処理することで鉄筋腐食面積率を算出した。

2.4 海洋暴露環境

海洋暴露環境は鹿児島県鹿児島市谷山港南に設置された暴露場の、干満帯および海中部の 2 環境である。なお、干満帯は L.W.L から 1.5m の位置にあり、年間を通して干潮と満潮による乾湿繰り返しを受ける環境となっており、海中部は L.W.L (大潮平均干潮面) を基準として -0.8m の位置にあり、年間を通じて海中に没している。本論文では、干満帯および海中部において暴露 2 年経過した時点での調査結果について述べる。

3. 結果および考察

(1) 圧縮強度試験

図-2 には、標準水中養生および干満帯に 2 年間暴露した供試体の圧縮強度試験結果を経時変化で示している。まず、標準水中養生を行った供試体の圧縮強度についてみると、CA2 を混合したコンクリートは材齢初期においては BB および FA のような強度発現性の低下は認められず、OPC と同程度であった。しかし、材齢 3 カ月以降では長期材齢となるにしたがい、OPC、BB および FA 供試体に比べ強度は低くなる傾向が認められ、材齢 2 年では 15% 程度低くなった。一方で、干満帯に暴露した場合、

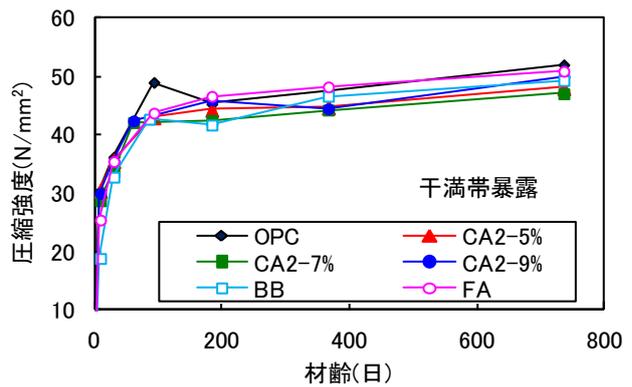
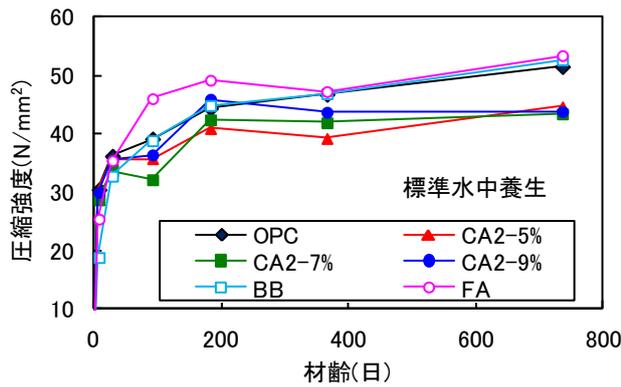


図-2 各暴露環境における供試体の圧縮強度試験結果

CA2 コンクリートは、OPC や BB, FA 供試体よりも幾分低い強度を示してはいるものの、水中養生の場合程の明確な差は認められなかった。これらのことから、CA2 でセメントを置換した場合、相対的なセメント量の減少により特に水中養生では OPC に比べてある程度の強度低下が生じてしまうが、塩化物イオンが供給されるような海洋環境下においては、CA2 によって生成された HC と塩化物イオンの反応に伴うフリーデル氏塩の形成によって細孔構造がさらに緻密化することで、セメント量の減少による強度低下を抑制した可能性が考えられた。

(2) 中性化特性

図-3 には、中性化促進を 280 日間実施した各供試体の中性化深さを経時変化で示す。CA2 を混入したコンクリートは、CA2 を 5% 置換した場合、OPC と同程度であり、CA2 を 7% および 9% 置換したものについては OPC に比べ 1.5 倍程度となるものの、BB 供試体の約 1/2 および FA 供試体の 1/4 程度と、他の混和材を用いた場合に比べ、中性化深さは著しく小さかった。これについては、CA2 の置換率は最大で 9% であり、BB より顕著にセメント量が多いことに加え、FA はポズラン反応によってコンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費したことが考えられた。

(3) 塩分浸透特性

図-4 には、各暴露環境における供試体の全塩化物イオン量分布を示している。CA2 を置換した供試体は、干満帯および海中部の何れ的环境においても供試体表層部では OPC 供試体よりも塩化物イオン量は高くなったが、より内部をみると、OPC では 5cm 位置まで塩化物イオンの浸透が確認されたのに対し、CA2 コンクリートは海中部において CA2-5% 供試体で OPC よりも少ない量の浸透が確認されたものの、CA2-7% および CA2-9% 供試体の塩化物イオンの浸透状況は、何れも干満帯で 3cm 位置、海中部で 4cm 位置までとなり、CA2 の置換率の増加に伴い塩化物イオンの浸透を抑制していた。著者らはこれまでに、CA2 を混和することで総細孔量が減少することを確認しており、CA2 により生成された HC による緻密化作用により浸透を抑制したことが予想された²⁾。また、BB

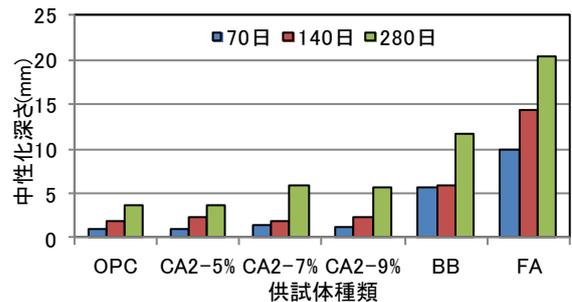


図-3 中性化深さ

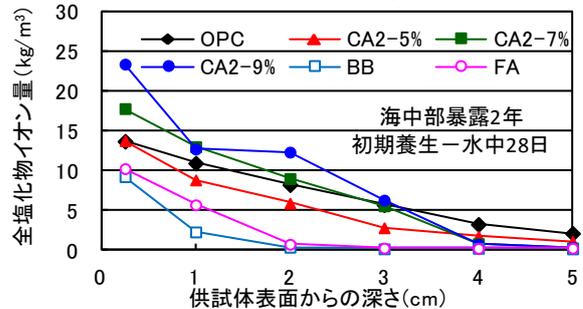
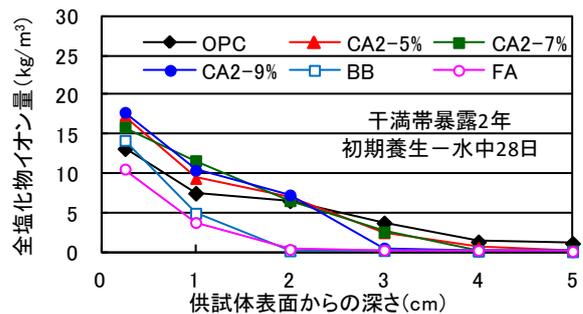


図-4 各環境に暴露した供試体の塩化物イオン量分布

供試体については 2cm 以降、FA 供試体では 3cm 以降の深さで塩化物イオンの浸透は認められず、CA2 コンクリートよりも高い遮塩性を有した。

全塩化物イオン量分布を基に、見掛けの塩化物イオン拡散係数および表面塩化物イオン量を推定した結果を図-5 および図-6 にそれぞれ示す。まず、見掛けの塩化物イオン拡散係数についてみると、何れの配合においても干満帯より、海中部に暴露した方が高く、本実験において暴露 2 年までの間では乾湿繰り返し作用よりも供給される塩分の絶対量の影響を大きく受けることが予想された。また、CA2 を混合したコンクリートは、置換率の

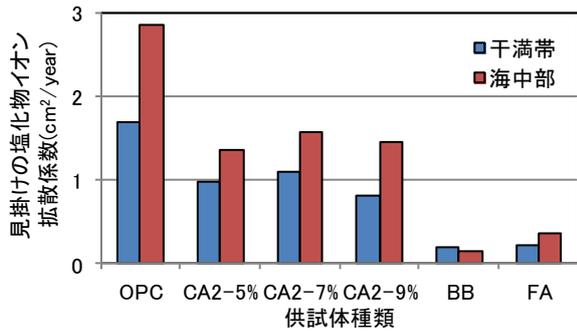


図-5 見掛けの塩化物イオン拡散係数

如何に拘らず BB および FA よりも拡散係数は大きくなるものの、OPC に比べ 2/3~1/2 程度となり、OPC の塩分浸透抑制効果を改善できることが示唆された。これに対して、表面塩化物イオン量は、CA2 を混合することで、OPC、BB および FA よりも高くなり、CA2 の置換率の増加に伴い増加する傾向を示した。

鉄筋腐食に直接起因するとされる可溶性塩化物イオンの測定結果を暴露環境ごとに図-7 にそれぞれ示す。何れの環境に暴露した供試体においても、供試体表層である 0.25cm 位置の値は OPC 供試体と比べ僅かに高い程度であった。さらに、表面から 1cm 以降の深さでは、CA2 を混合した全ての供試体において可溶性塩化物イオン量は OPC 供試体と同程度あるいは小さくなることが確認された。このことから、CA2 を混合したコンクリートでは、OPC よりも塩分の固定化能力が優れていることが推察された。また、BB および FA 供試体は表面から 1cm 以降の深さでは、全ての CA2 コンクリートよりも浸透量は少なかった。

図-8 には、可溶性塩化物イオン量分布から算出した見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係数を示しているが、全塩化物イオンに対する見掛けの拡散係数と同様な傾向を示し、CA2 を混合したものは、BB および FA よりも拡散係数は大きくなるものの、全ての CA2 コンクリートにおいて OPC より小さくなる傾向が認められた。

図-9 には、塩分以外の外的要因の影響を極力排除し、さらに全ての供試体で塩化物イオンの浸透が確認されている、供試体の深さ 1cm 位置の全塩化物イオン量中の可溶性塩化物イオン量と固定化塩化物イオン量ならびに、全塩化物イオン量に対する固定化塩化物イオン量の比率である固定化率を示す。なお、各暴露環境ともほぼ同様な傾向を示したため、一例として干満帯に暴露したものを示している。CA2 を混合したものは置換率の増加に伴い固定化塩化物イオン量および固定化率が増加する傾向が認められ、固定化能力は OPC、BB および FA 供試体よりも高く、CA2 コンクリートは緻密化と固定化の2つの作用により塩害に対して有効であることが推察された。また、塩害と中性化が複合的に作用する環境では、炭酸

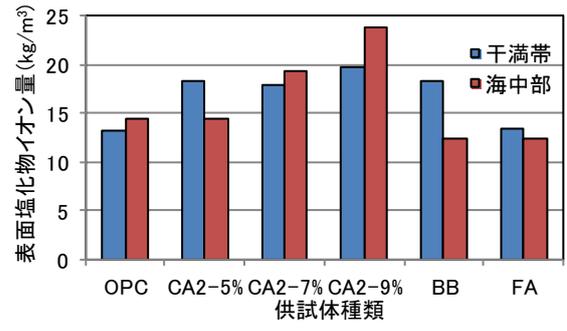


図-6 表面塩化物イオン量

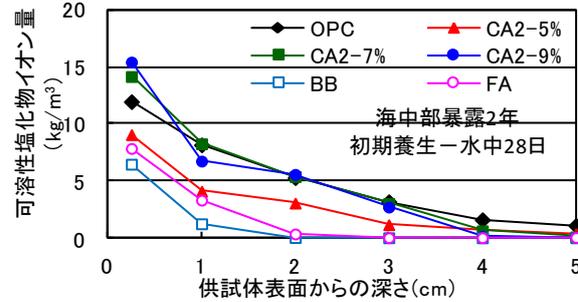
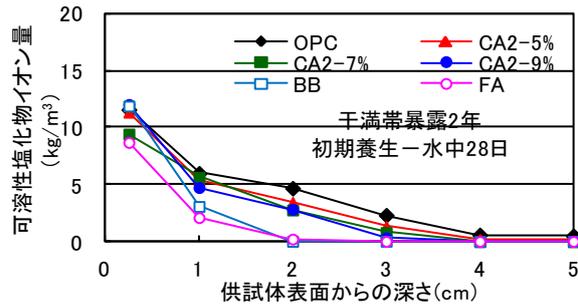


図-7 各環境に暴露した供試体の可溶性塩化物イオン量分布

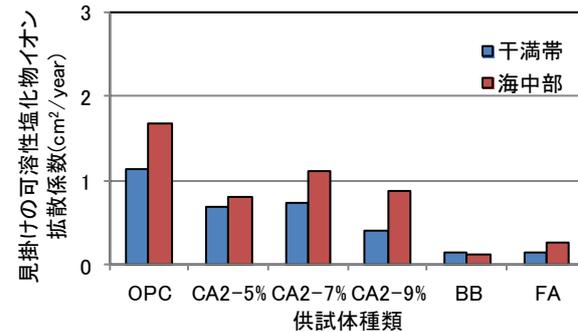


図-8 見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係数算出結果

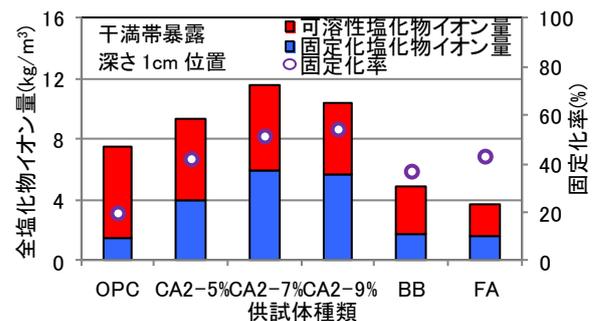


図-9 供試体内部である深さ 1cm 位置の全塩化物イオン量中の内訳と固定化率

化することで塩分の浸透を助長することが懸念されるが、CA2 コンクリートは、中性化抵抗性を大きく阻害せずに、塩分浸透抵抗性を改善できることから、このような複合劣化環境に適した材料であることが示唆された。

(4) 鉄筋腐食状況

図-10には、一例として OPC および CA2-9%の 10×10×40cm 供試体のかぶり 2cm 位置における鉄筋の自然電位測定結果を経時変化でそれぞれ示している。なお、10×10×40cm 鉄筋入り供試体は 1 配合につき 12 体暴露を行っており、各かぶりに 2 本ずつ鉄筋が埋設されているため、暴露期間 2 年までは 1 水準につき鉄筋 24 本の自然電位が得られる。これらの暴露期間 2 年までの測定結果を基に、かぶり 2cm および 3cm 位置にそれぞれ埋設した鉄筋の自然電位が腐食判定値を下回り卑な値を推移した時期を腐食開始時と仮定し、同水準の全鉄筋に対する腐食開始と判断した鉄筋の比率の累計を経時変化で図-11 にそれぞれ示した。かぶり 2cm 位置の鉄筋についてみると、OPC は約 90 日で腐食開始が予想されるが、CA2 コンクリートでは最も早いものでも 270 日となり、CA2 で 9%置換したものは約 510 日と他の混和材も含め最も遅くなったが、510 日以降をみると、BB および FA の方が腐食開始累計確率は低くなるのが予想された。しかし、防食性能を 95%以上保証しようとした場合、CA2 で 9%置換したものは約 540 日となり、OPC の約 9 倍、BB の約 3 倍、FA の 1.5 倍程度延長することが可能であることが推察された。かぶり 3cm 位置の鉄筋に関しても、OPC は 240 日程度で腐食開始累計確率が 5%以上となったが、CA2 コンクリートは最も速い CA2-7% 供試体で 390 日と、延長し、さらに、暴露 2 年までの間では BB および FA より腐食発生確率は低減されると予想された。

実際に、干満帯および海中部に 2 年間暴露した供試体の鉄筋腐食面積率を図-12 に示す。まず、かぶり 2cm 位置鉄筋についてみると、OPC 供試体では、干満帯で約 10%、海中部では 19%程度と広い範囲で腐食していた。これに対して、CA2 を混合したものは、干満帯および海中部で 4~8%程度であり、OPC に比べ腐食を抑制していた。しかし、BB および FA 供試体では、1%未満の僅か

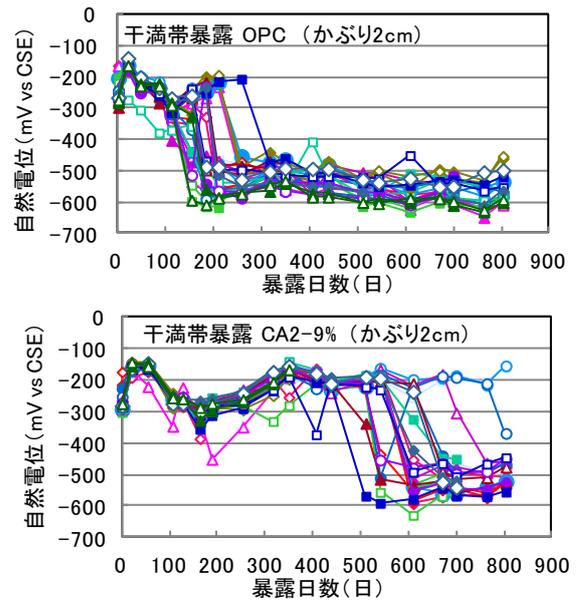


図-10 鉄筋自然電位の経時変化

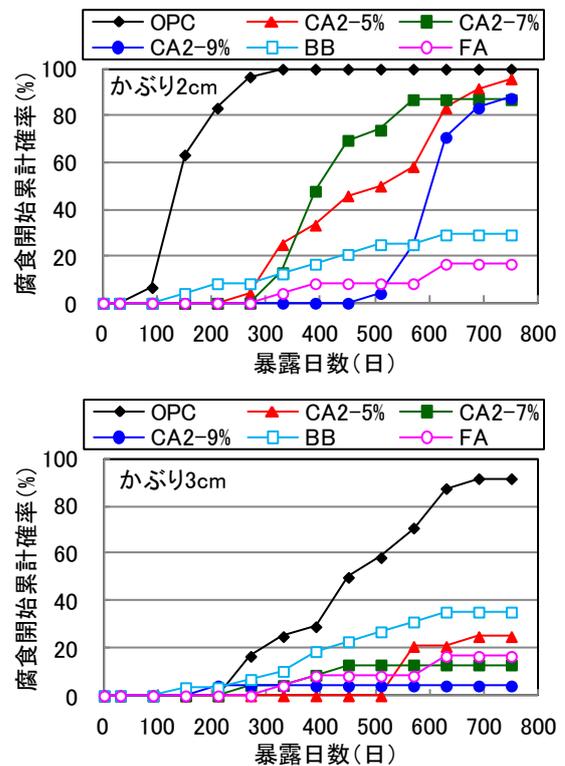


図-11 各かぶりの鉄筋腐食開始時期確率

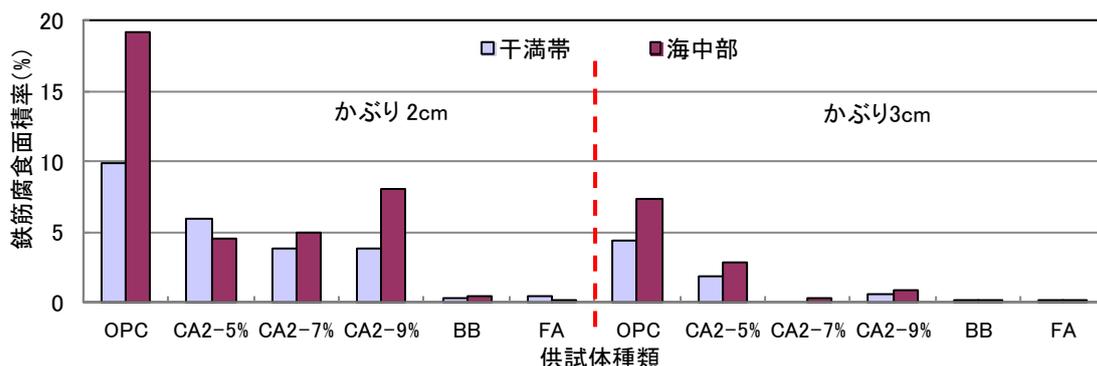


図-12 各環境に 2 年間暴露した供試体の鉄筋腐食面積率

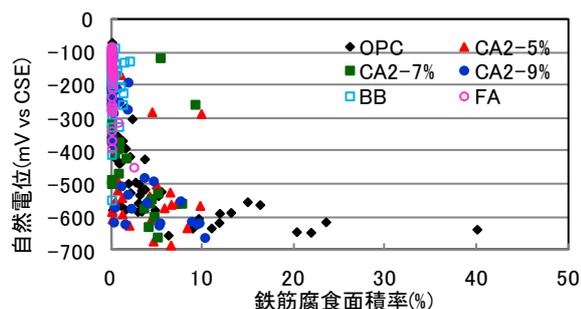


図-13 鉄筋自然電位と腐食の関係

な腐食が生じたのみとなっており、防食効果は BB および FA 供試体の方が高いといえる。かぶり 3cm の鉄筋腐食状況は、OPC 供試体で 4%~7% 程度の明確な腐食が確認されたのに対し、CA2 で 5% 置換したものは約 2%~3%、さらに CA2 で 7% 以上置換したものは 1% 未満の僅かな腐食となり、BB および FA 供試体と同程度であった。

ここで、図-13 に解体直前に測定した自然電位測定結果と腐食面積率の関係を示す。なお、本結果には暴露 1 年次に行った解体結果も併せて示している。各配合においてそれぞれ幾つかの供試体で腐食判定値である -350mV を上回る電位で腐食が確認されたが、概ね -350mV を下回った範囲で腐食が確認されたことから、CA2 を混合したコンクリートにおいても自然電位を用いて腐食判定することが可能であることが示唆された。以上の検討結果から、CA2 を混合することで腐食発生時期を遅らせる、すなわち、潜伏期を長期化できることが明らかとなった。

一般的な普通セメントコンクリートにおいて、水結合材比が 50% の場合の腐食発生限界塩化物イオン量は 1.9kg/m^3 、高炉セメント B 種を用いたもので 1.8kg/m^3 であるとされるが、CA2 を混合した場合、塩分固定化能力が向上するため、その置換率によって腐食発生限界量に変化することが予想された³⁾。ここで、図-14 にそれぞれのかぶり位置における全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量と鉄筋腐食面積率の関係およびその相関係数を併せて示しているが、全塩化物イオン量については、CA2 を混合した場合、 1.9kg/m^3 以上であっても腐食していないものは多く、特に、7% 以上置換した場合は約 3kg/m^3 でも腐食していないものも確認された。一方で、可溶性塩化物イオン量に関しては、相関係数からみても全塩化物イオン量よりも鉄筋腐食との相関性が高く、CA2 を混合したコンクリートの塩分浸透は可溶性塩化物イオンで評価することが適当であると考えられた。

4. まとめ

本研究では、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混合したコンクリートの中性化特性については促進試験、塩害抵抗性については海洋暴露試験により検討し、以下の結論が得られた。

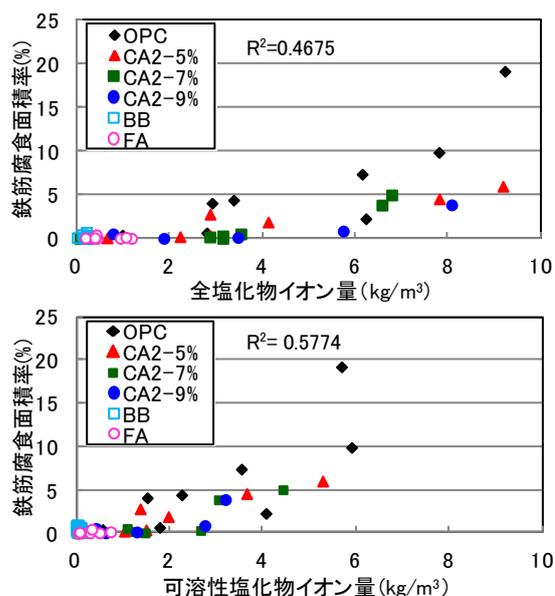


図-14 各塩化物イオン量と腐食の関係

- (1) $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混入したコンクリートの中性化抵抗性は、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の置換率の増加に伴い低くなる傾向を示したが、高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどの他の混和材を用いたコンクリートに比べて極めて高かった。
- (2) $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ をコンクリートに混合することで、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを使用したものの塩分浸透抵抗性には劣るが、普通コンクリートに比べ、塩化物イオンを固定化する能力は向上し、塩分浸透抵抗性も改善したことから、塩害と中性化を複合的に受ける環境に適した材料であることが示唆された。
- (3) $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混合したコンクリートの鉄筋腐食抑制効果は、高炉スラグ微粉末を用いたものほどではないものの、普通コンクリートに比べ高く、腐食開始時期を延長させる効果が認められた。

謝辞：本研究は、国土交通省による建設技術研究開発助成制度によって実施している採択研究課題の一部である。関係者各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 田原和人ほか： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化挙動、セメント・コンクリート論文集、Vol.64, pp.428-434, 2011.2
- 2) Yuichi Fukudome, Koji Takewaka, Toshinobu Yamaguchi, Katuichi Miyaguchi and Kazuto Tabara : A Study on Chloride Binding Property of Concrete using $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ as Admixture, International on Sustainable Construction Materials & Technologies, Kyoto, Japan, 2013
- 3) 土木学会：コンクリート標準示方書、維持管理編、pp.161-183, 2013