

CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合したコンクリートの塩分浸透  
特性に関する基礎的研究

Fundamental Study on Chloride Diffusion Property of Concrete  
Using CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Mineral Admixture

2014年3月

福留 祐一

CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合したコンクリートの塩分浸透  
特性に関する基礎的研究

Fundamental Study on Chloride Diffusion Property of Concrete  
Using CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Mineral Admixture

＜目次＞

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景と本研究の目的	1
1.2	論文の構成	2
第 2 章	既往の研究	4
2.1	概要	4
2.2	鉄筋コンクリート構造物の各劣化現象	4
2.2.1	塩害について	4
2.2.1.1	コンクリート中を移動する塩化物イオンの挙動	5
2.2.1.2	拡散係数について	6
2.2.1.3	塩化物イオンが鋼材の腐食に与える影響	8
2.2.2	中性化について	10
2.2.2.1	中性化のメカニズム	10
2.2.2.2	湿度が及ぼす中性化の進行への影響	10
2.2.3	塩害と中性化の複合劣化について	12
2.2.3.1	塩害と中性化の複合劣化における各種水和物の炭酸化率	12
2.2.4	化学的浸食について	13
2.2.4.1	化学的浸食深さに与える W/C の影響	13
2.3	塩害対策技術	14
2.3.1	電気化学的防食工法について	14
2.3.2	鉄筋防錆剤混入モルタルによる塩害対策について	16
2.4	各種混和材	17
2.4.1	高炉スラグ微粉末について	17
2.4.1.1	高炉スラグ微粉末混入コンクリートの養生期間と Ca(OH) <sub>2</sub> の 関係性について	18
2.4.1.2	高炉スラグ微粉末混入コンクリートの固定化性状について	19
2.4.2	フライアッシュについて	20
2.4.2.1	混和材が塩害と中性化の複合劣化に及ぼす影響について	22

第 3 章 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の基本物性およびコンクリートの力学的特性に及ぼす影響	24
3.1 概説	24
3.2 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の概要	24
3.2.1 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の反応メカニズム	24
3.2.2 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の基本物性	25
3.2.3 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ による水和生成物	26
3.3 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ がコンクリートの力学的特性に与える影響	27
3.3.1 実験概要	27
3.3.1.1 使用材料	27
3.3.1.2 供試体配合	28
3.3.1.3 検討項目および試験方法	29
Ⅰ)凝結特性	29
Ⅱ)強度特性	29
Ⅲ)変形特性	29
3.3.1.4 海洋暴露環境	30
3.3.2 試験結果および考察	30
Ⅰ)凝結特性	30
Ⅱ)強度特性	31
Ⅲ)変形特性	35
3.4 まとめ	37
第 4 章 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ がコンクリートの塩分浸透特性に及ぼす影響	39
4.1 概説	39
4.2 実験概要	39
4.2.1 使用材料	39
4.2.2 供試体配合	40
4.2.3 検討項目および試験方法	40
Ⅰ)海洋暴露した CA2 コンクリートの塩分浸透特性に関する検討	40
Ⅱ)促進試験による塩分浸透特性に関する検討	41
4.3 試験結果および考察	41
Ⅰ)海洋暴露した CA2 コンクリートの塩分浸透特性に関する検討	41
Ⅰ－1)CA2 置換率の影響	41
Ⅱ－2)初期養生方法の影響	48
Ⅲ－3)暴露環境の影響	52
Ⅱ)促進試験による塩分浸透特性に関する検討	54

4.4 まとめ	56
<b>第5章 <math>\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3</math> がコンクリートの中性化特性に及ぼす影響</b>	<b>59</b>
5.1 概説	59
5.2 実験概要	59
5.2.1 供試体概要および試験方法	59
5.3 試験結果および考察	61
Ⅰ) 圧縮強度	61
Ⅱ) 中性化深さ	63
Ⅲ) 中性化速度係数	64
Ⅳ) 塩害と中性化の複合劣化	68
5.4 まとめ	72
<b>第6章 <math>\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3</math> 混和コンクリートの化学的侵食に対する耐久性</b>	<b>73</b>
6.1 概説	73
6.2 実験概要	73
6.2.1 使用材料	73
6.2.2 供試体概要および試験方法	73
Ⅰ) 長さ変化率	73
Ⅱ) 圧縮強度および相対動弾性係数	74
Ⅲ) 浸食深さ	75
6.3 試験結果および考察	76
Ⅰ) 長さ変化率	76
Ⅱ) 圧縮強度および相対動弾性係数	79
Ⅲ) 浸食深さ	82
6.4 まとめ	82
<b>第7章 実構造物を模擬し <math>\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3</math> を混和した鉄筋コンクリートの海洋 暴露実験</b>	<b>84</b>
7.1 概説	84
7.2 実験概要	84
7.2.1 供試体概要	84
7.2.2 暴露環境	85
7.2.3 検討項目および試験方法	85
Ⅰ) 中性化特性	85
Ⅱ) 塩分浸透特性	85

Ⅲ)鉄筋腐食性状	85
7.3 試験結果および考察	86
Ⅰ)中性化特性	86
Ⅱ)塩分浸透特性	86
Ⅲ)鉄筋腐食性状	93
Ⅲ－1 モニタリングによる腐食の予測	93
Ⅲ－2 鉄筋の腐食状況確認	98
Ⅳ)塩分浸透予測	104
7.4 まとめ	107
第 8 章 結論	109

謝辞

# 第 1 章 序論

## 1.1 研究背景と本研究の目的

我が国は、周りを海で囲まれている特有の地形から、海岸にはコンクリート構造物が数多く存在している。膨大なこれらの社会資本の長寿命化を図るためには、コンクリート構造物の塩害劣化に対する耐久性を向上させることが最重要課題の一つとなっている<sup>1)</sup>。そのため、これまでに開発・実用化されている技術も多く、中でも電気防食工法や樹脂被覆鉄筋は優れた技術であることが実証されており、これらの手法は塩害環境のきびしい場所に建設されている重要構造物などに用いられている<sup>2) 3)</sup>。しかし、コスト面や管理が必要になるなどの作業面の観点から、特に塩害のきびしい環境に建設される重要構造物にしか適用されていない。また、現在一般的に広く使用されている高炉セメントにおいても、塩分浸透抵抗性は高いものの、初期強度が低く、収縮が大きいことや中性化抵抗性が小さいなどの欠点があることから、橋梁の上部工や PC 構造物には殆ど用いられておらず、全ての環境に適しているわけではない<sup>4)</sup>。

多種多様な用途や規模を有する海洋環境下のコンクリート構造物全体の長寿命化を図るためには、現在使用されている塩害対策手法の問題点を解決する必要がある。すなわち、高いコストパフォーマンスと特殊技術を必要としない簡便な施工性を兼ね備え、高い耐久性向上効果を有する技術の開発が求められる。

このような状況の中、本研究で対象としたカルシウムアルミネートの一種  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (以下 CA2 と称す) は塩害対策用混和材として開発されたものである。CA2 は、ポルトランドセメントに僅か数%混和するだけで、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) を多量に生成し、セメント硬化体の細孔構造をより緻密化することで、外部からの劣化因子の侵入を抑制する物理的機能と、生成された HC がセメント硬化体中に侵入した塩化物イオンと反応し、フリーデル氏塩として固定化することで、内部鋼材に対して無害化する、化学的防衛機能の 2 つの自己防衛機能をコンクリートに付与することが期待される。このことより、CA2 は、過剰なかぶりや水セメント比の低減を行わずに済み、コスト面でも大幅な増大を抑制できる可能性を有し、また、予めセメントと混合するだけの簡便な施工性も兼ね備えた材料であることを意味する。しかし、これまでのところ、CA2 を混合したコンクリートについて十分な性能評価は行われておらず、強度特性や耐久性についても未だ不明な点が多い。

そこで本論文では、 $\text{CA2}$  を混合したコンクリートの塩分浸透特性として、物理的防衛機能および化学的防衛機能の 2 つの自己防衛機能向上に対する効果を定量的に把握するとともに、実環境への適用性について、海洋暴露実験を実施し、長期的な鉄筋防食効果等の塩害抵抗性についても明らかにすることを試みた。また、その他にも、コンクリートの性能、例えば、強度等の力学的特性、中性化抵抗性あるいは化学的侵食抵抗性に及ぼす影響等についても検討し、最終的にそれらの結果を取り纏め、最も効果的な  $\text{CA2}$  の有効活用方法を見出すことを目的とした。

## 1.2 論文の構成

社会資本整備において極めて重要な役割を果たすコンクリート構造物の耐久性については未解明な問題が数多く残されており、中でも塩害に対する耐久性向上は火急の課題として挙げられる。これまでに開発された技術も有用であることが実証されているが、一般的なコンクリート構造物にまで適用されていない。本論文では、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を使用したコンクリート構造物を対象として、塩害に対する耐久性について定量的評価を試みたものである。

以下に論文の構成を述べる。

「第 1 章 研究背景」では、コンクリート構造物の塩害対策としての  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の開発の経緯とこの材料に要求される性能を述べ、背景と目的について概説した。

「第 2 章 既往の研究」では、鉄筋コンクリートの代表的な劣化現象である塩害、中性化などの劣化のメカニズムと、その各劣化への対策としてこれまでに実用化されている技術と、その有効性あるいは問題点を挙げて整理した。

「第 3 章  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の基本物性およびコンクリートの力学的特性に及ぼす影響」では、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の物性を把握し、その反応メカニズムと効果を検証するとともに、コンクリート自体の品質を評価するため、強度試験および乾燥収縮試験を行い、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  混合量の変化に伴う、コンクリートの強度特性および変形特性への影響について検討した。

「第 4 章  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  がコンクリートの塩分浸透特性に及ぼす影響」では、海洋暴露実験と促進試験により、物理的防衛機能と化学的防衛機能の観点から  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  がコンクリートに付与する塩分浸透抑制効果について検討するとともに、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の置換率の変化に伴う影響および、初期養生方法の違いによる影響についても検討した。

「第 5 章  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  がコンクリートの中性化特性に及ぼす影響」では、コンクリート中に固定化されていた塩分が、コンクリートの中性化によって解離し、塩害が再加速する可能性があることから、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  混和コンクリートの中性化抵抗性を把握するため、中性化促進試験を実施し、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の置換率の変化による影響についても検討した。

「第 6 章  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  混和コンクリートの化学的侵食に対する耐久性」では、硫酸塩は海水にも含まれており、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  はカルシウムアルミネートに分類されることから、硫酸塩に対する抵抗性は低下することが懸念される。そのため、硫酸塩に対する抵抗性について把握する必要がある、硫酸塩溶液を用いた浸漬試験により検討した。

「第 7 章 実構造物を模擬し  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混和した鉄筋コンクリートの海洋暴露試験」では、実際の海洋環境における影響を把握するために、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  を混和した鉄筋コンクリートについて暴露実験を行い、鉄筋腐食性状を塩分浸透状況とあわせて検討し、実環境への適用性について検討した。

「第 8 章 結論」では、これら一連の検討内容と得られた成果を取り纏めることで、本論文の結びとした。

## 第 1 章の参考文献

- 1) 岸谷幸一ほか：コンクリート構造物の耐久性シリーズ；塩害（I），pp.89-110，1988
- 2) 平石 剛紀ほか：犠牲陽極材のマクロセル腐食抑制効果に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.1431-1438，2002
- 3) 土木学会：コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会（338 委員会）委員会報告書
- 4) 佐藤幸恵ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの初期養生条件が強度発現性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.157-162，2005

## 第 2 章 既往の研究

### 2.1 概要

社会資本整備において極めて重要な役割を果たす鉄筋コンクリート構造物において、劣化の原因となる因子は多く存在する。本研究で検討した  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  は塩害対策混和材であることから、特に、海洋環境下で起りうる劣化現象に着目し、塩害、中性化および硫酸塩劣化等について、その劣化因子の移動およびコンクリートと鉄筋の腐食メカニズムについて明らかになっている点と不明な点を整理し、塩害対策としてこれまでに実用化されている技術と、その有効性あるいは問題点を併せて記した。

### 2.2 鉄筋コンクリート構造物の各劣化現象

#### 2.2.1 塩害について<sup>1) 2) 3) 4)</sup>

鉄筋コンクリート構造物に対する塩害とは、塩化物イオンによりコンクリート構造物中の鋼材が腐食し、その腐食生成物によりコンクリートのひび割れやはく離が引き起こされるだけでなく、鋼材自体の断面減少により構造物の性能が低下する現象である。

塩害の要因であり、劣化を促進する塩化物イオンは、細骨材に除塩されていない海砂を使用した場合や練混ぜ水として海水を使用した場合などのコンクリート製造時に材料から供給されるケースと、供用期間中に外部から供給・浸透されるケースがある。これらの塩化物イオンと鋼材腐食の関係およびその浸透特性に関する研究はこれまで多岐にわたり精力的にとり行われている。それらの成果はコンクリート標準示方書〔施工編〕などでまとめられており、コンクリートの配合や材料条件によって異なるものの、一般的に鋼材腐食発生限界塩化物イオン濃度は  $1.2\text{kg/m}^3$  を用いることが示されている。また、塩化物イオンがかぶりコンクリート中を鋼材位置まで移動する速度について、移動は一般的に拡散理論により行われていると考えられるため、コンクリート標準示方書〔維持管理編〕において塩化物イオンの移動予測式が記載されている。このように、塩化物イオンの浸透特性および塩化物イオンと鉄筋腐食の関係について概ね明らかとなってきた。

### 2.2.1.1 コンクリート中を移動する塩化物イオンの挙動<sup>5) 6) 7) 8) 9) 10)</sup>

コンクリート標準示方書〔維持管理編〕において、塩害における鋼材腐食による構造物の劣化過程は、潜伏期、進展期、加速期、劣化期に分けられており、それぞれの期間において劣化現象が構造物の性能に及ぼす影響が異なることから、劣化過程ごとの診断、対策、記録の方法を示している。この中でも潜伏期は、鋼材表面における塩化物イオン濃度が腐食発生限界濃度に達するまでの期間と定義され、塩化物イオンの浸透特性が支配的となる期間である。そこで、鉄筋コンクリート構造物の耐久性を向上させるには、塩化物イオンの拡散などを正確に予測していく必要がある。それらの予測には様々な方法があるが、コンクリートの品質や暴露環境の違いなどを適切に考慮し、予測を行っていかなければならない。

コンクリート中の塩化物イオンが、全て鉄筋腐食に寄与するわけではない。実際に鋼材の腐食に影響を及ぼすのは、細孔溶液に含まれる塩化物イオンに限られると考えられている。コンクリート内の塩化物イオンの全てが細孔溶液に溶けているのではなく、一部はアルミネート相の水和物であるモノサルフェートと反応し、フリーデル氏塩として固定化され、鋼材の発錆には関与しないと考えられる。そのため、精度よく塩化物イオンの浸透を予測するためには、各コンクリート種類における固定化性状を把握することも必要となる。

一般的に塩化物イオンは、図-2.1に示すように区分される。コンクリート中に浸透した塩化物イオンを総称して全塩化物イオンと分類し、その全塩化物イオンは、細孔溶液中を自由に移動する自由塩化物イオンと、移動しないとされる固定化塩化物イオンに大別される。固定化塩化物イオンには、細孔壁に電気拘束により吸

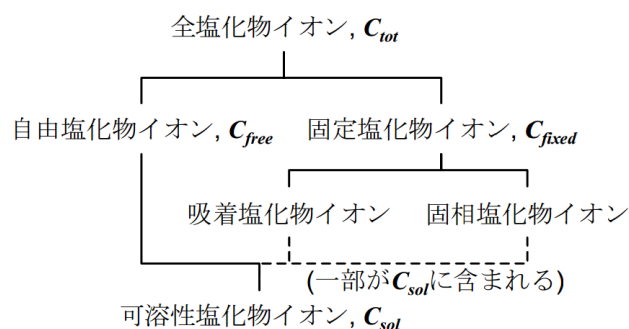


図-2.1 コンクリート中の塩化物イオンの分類

着している吸着塩化物イオンとフリーデル氏塩として水和物中に取り込まれる固相塩化物イオンに分けられ、吸着塩化物イオンは、細孔中のイオンバランスの変化で容易に自由塩化物イオンへと変わることから、自由塩化物イオンと併せて可溶性塩化物イオンに分類され、この可溶性塩化物イオンによって鋼材の不働態皮膜は破壊されると考えられているが、コンクリート中の鋼材の腐食については、コンクリート内部の pH や細孔構造等に応じて影響も変化するため、複雑なものとなっている。

武田らによると、固相への塩化物イオンの固定化は液相濃度に依存することを考慮すると、コンクリート中の塩化物イオンの固定化機構は図-2.2に示すような概念図で表される。すなわち、以下に示すことが考えられている。

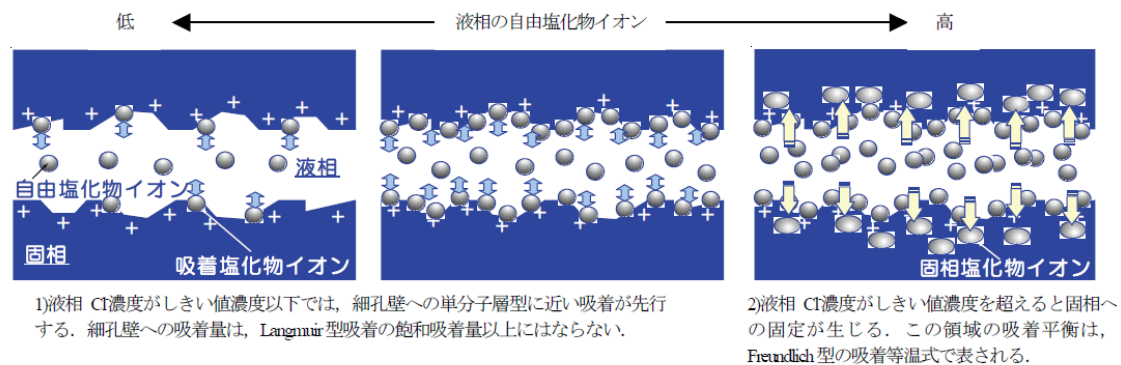


図-2.2 コンクリート中における塩化物イオンの固定化性状

- 1) 液相濃度がしきい値濃度以下では細孔壁への吸着が先行して生じる。この領域の吸着等温式は Langmuir 型で整理できる。
- 2) 液相濃度がしきい値濃度を超えると、AFm のイオン交換と共に固相への固定化が生じ、吸着等温式は Langmuir 型あるいは BET 型ではなく、Freundlich 型で整理できる。

#### 2.2.1.2 拡散係数について<sup>3)</sup>

コンクリート中の塩化物イオンの移動は、細孔溶液中の濃度勾配を駆動力とした拡散や、細孔溶液自体の移流によって発生する。拡散係数とはそもそも、コンクリート中の塩化物イオンが拡散によって移動する場合、その速度の指標となるものである。そのため、コンクリート中の組織構造（総細孔量や細孔径分布など）の緻密性と密接に関係しているといえるので、使用する混和材や水セメント比の影響を大きく受けるということを忘れてはならない。

拡散係数を求める最も一般的な方法として、フィックの第2法則として知られる拡散方程式の表面における塩化物イオン濃度を一定とした式に、測定された全塩化物イオン濃度をフィッティングさせる方法がある。式(2.1)に、表面における塩化物イオン濃度を一定とした場合の拡散方程式を示す。

$$C(x,t) = \gamma_{cl} \cdot C_0 [1 - \text{erf} [x/2\sqrt{(D_{ap} \cdot t)}]] \quad (2.1)$$

ここに、 $C(x,t)$ ：深さ  $x(\text{cm})$ ，時刻  $t(\text{年})$ における塩化物イオン濃度( $\text{kg}/\text{m}^3_{\text{conc}}$ )

$C_0$ ：表面における塩化物イオン濃度( $\text{kg}/\text{m}^3_{\text{conc}}$ )

$D_{ap}$ ：塩化物イオンの見掛けの拡散係数

erf：誤差関数

$\gamma_{cl}$ ：予測の精度に関する安全係数

ここでいう拡散係数とはあくまで「見掛け」であり，真の拡散係数を求めることは困難であるため，実用上有効な拡散係数と考えられている．ちなみに，普通ポルトランドセメントを使用した場合は式 (2.2) を，高炉セメントを使用した場合は式 (2.3) を使用してもよいと報告されている．

$$\log_{10}D = -3.9(W/C)^2 + 7.2(W/C) - 2.5 \quad \text{式 (2.2)}$$

$$\log_{10}D = -3.0(W/C)^2 + 5.4(W/C) - 2.2 \quad \text{式 (2.3)}$$

ここに， $D$ ：塩化物イオンの見掛けの拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ )  
 $W/C$ ：水セメント比

図-2.3 には，植木らにより測定された，セメントの水和反応による生成物量の経時変化を示している．水和の進行により水酸化カルシウムおよび  $C-S-H$  の生成量が多くなっていくことが分かる．また，反応初期に生成されたエトリンガイトは材齢と共に減少し，モノサルフェートに変化したことが考えられた．

セメントを用いた場合，浸透した塩化物イオンは概ねモノサルフェートと反応し，固定化されると言われており，植木らによって，モノサルフェートによる固定量の測定結果を図-2.4 に経時変化で示した．図から分かるように，モノサルフェートが固定化に要する期間は 0.1 日前後と短時間で固定することが確認された．

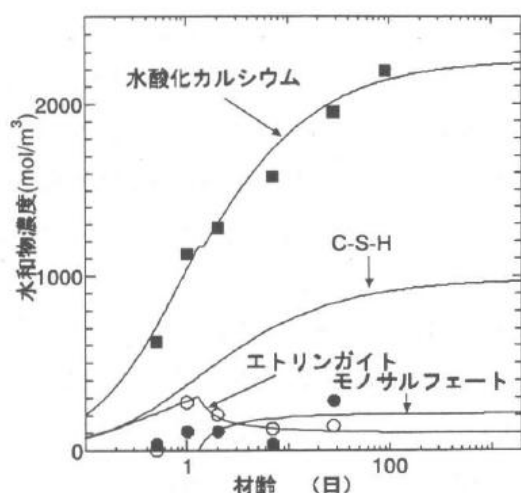


図-2.3 各水和生成物の経時変化

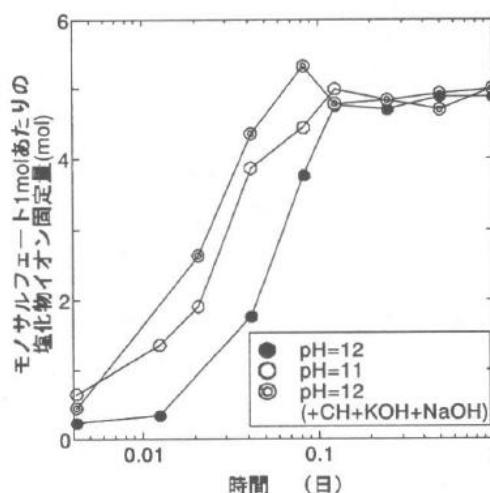


図-2.4 各水和生成物の経時変化

また、図-2.5 には、液相の塩化物イオン濃度とモノサルフェートの塩分固定化量の関係について示した。モノサルフェートによる固定化量は液相の塩化物イオン量によって異なり、ある濃度までは固定化量は塩化物イオン濃度に比例して増加し、上限値に達した後は一定となる結果が得られ、以下に示すように定式化された。

$$\text{Cl} < 2\text{mol/mol} \quad \text{FIX} = 2.5 \times \text{Cl}$$

$$\text{Cl} > 2\text{mol/mol} \quad \text{FIX} = 5.0$$

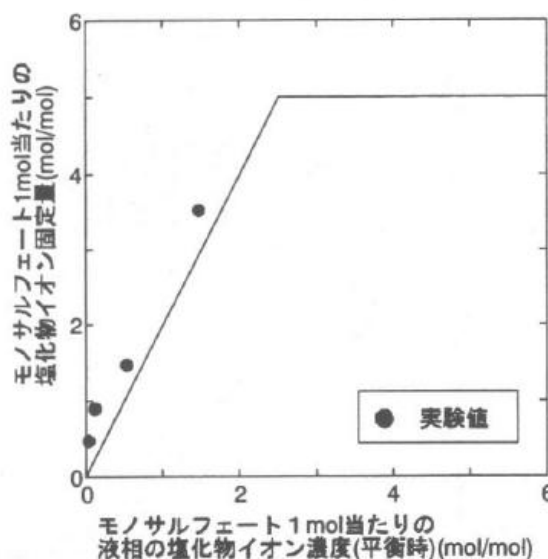


図-2.5 塩化物イオン固定化量と液相の塩化物イオンの関係

ここに、Cl：モノサルフェートに対する

液相の塩化物イオン濃度(mol/mol)

FIX：モノサルフェートの塩分固定量(mol/mol)

このことから、モノサルフェートの固定化速度は速く、固定化量に上限があることが明らかとなった。

### 2.2.1.3 塩化物イオンが鋼材の腐食に与える影響<sup>7) 8) 9)</sup>

コンクリート中の細孔溶液は pH=12 以上の高いアルカリ性を示しており、鋼材の表面において不動態被膜が形成されるため非常に腐食しにくい状態にあるといえる。しかし、実環境（特に海洋環境）下では様々な箇所で鋼材の腐食は発生している。その原因として、塩化物イオンが腐食発生限界塩化物イオン濃度を超えて存在し、不動態皮膜を破壊する塩化物イオンと不動態皮膜の形成に関与する水酸化物イオンのモル比（以下、 $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$  と称す）が 0.6 より大きくなっているからだと考えられる。また、それ以外にも様々な原因の複合作用が考えられるが、不明な点も多い。

石田らは、塩化物イオンによるコンクリート中の鉄筋の腐食発生状況を検討するために、コンクリート環境を模擬したアルカリ溶液中における純鉄の腐食実験を行い、鉄の腐食発生に及ぼす  $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$  や塩化物イオン濃度の影響を定量化するとともに、その溶液実験結果を基に実際のコンクリート中での発錆限界塩化物イオン量の推定を行っている。

図-2.6 に可溶性塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の比を 6 : 4, 単位セメント量を 300kg と仮定した場合の, 全塩化物イオン量の推定結果を細孔溶液ごとに示す.

図より, いずれの細孔溶液においても pH が高くなるに伴い, 全塩化物イオン量も高くなっていることが分かる. pH が同じ場合について見てみると, 細孔溶液量が多くなると全塩化物イオン量も高くなるような傾向がみられる.  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  が 0.25~0.30 の間で鉄筋が腐食を開始すると考えると, 腐食が開始するであろう全塩化物イオン量は, 細孔溶液量 15vol.% では約  $1.0\text{kg/m}^3$ , 細孔溶液量 25vol.% では約  $1.5\text{kg/m}^3$  となっている. これらのことより, 鉄筋腐食限界全塩化物イオン量は  $1.0\sim 2.5\text{kg/m}^3$  の範囲にあると推定された. また, 細孔溶液の pH に依存することも分かった.

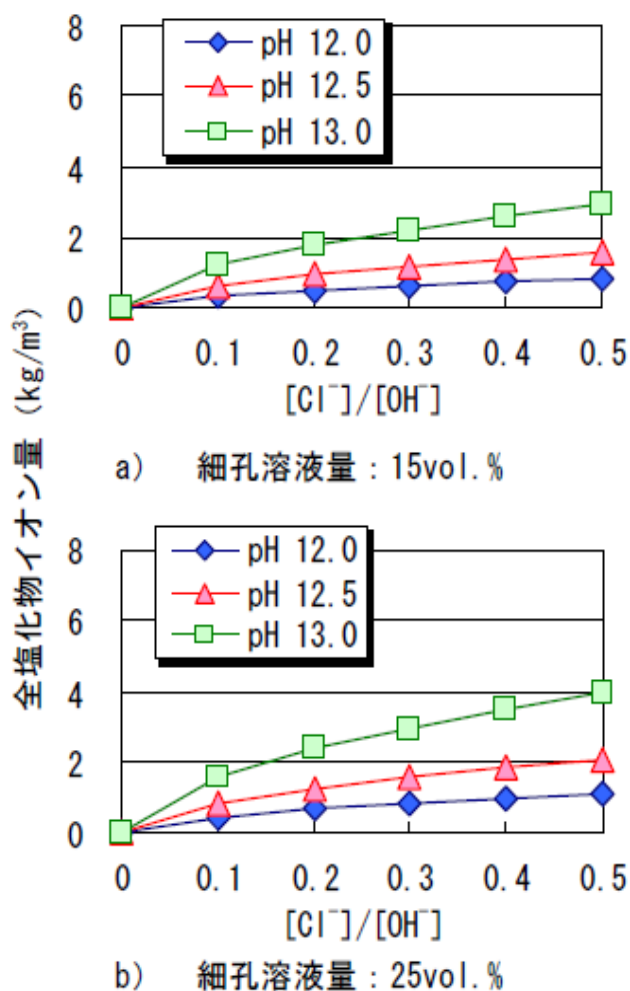


図-2.6  $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$  と全塩化物イオン量の関係

## 2.2.2 中性化について

### 2.2.2.1 中性化のメカニズム

中性化とは、その名の通りセメントペーストのアルカリ性が低下することでコンクリートの pH が中性域に変わってしまうことである。その概略図を、図-2.7 に示す。セメントペーストのアルカリ性が低下することで鉄筋の不動態被膜が破壊され、鉄筋が腐食しやすい状況となってしまう。実環境での中性化の原因としては、酸性雨や自動車からの排気ガスが挙げられる。

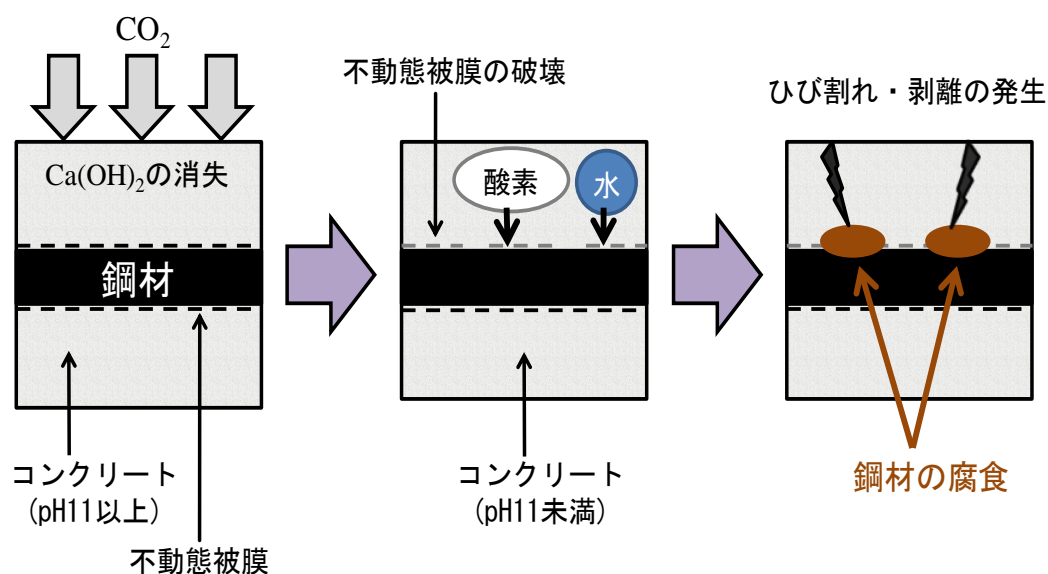
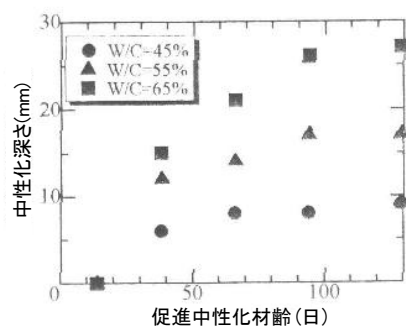


図-2.7 中性化（炭酸化）のメカニズム

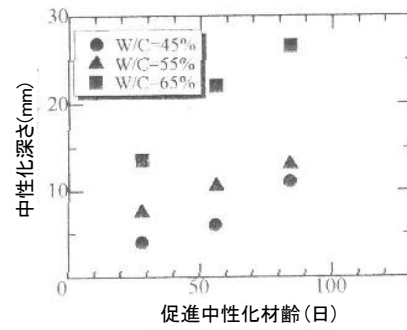
### 2.2.2.2 湿度が及ぼす中性化の進行への影響<sup>11)</sup>

既往の研究によると、酸素ガスの拡散係数はコンクリート中の空隙率の影響を大きく受け、その空隙率は養生環境、特に湿度に大きく左右されると報告されている。そこで、白川らは様々な湿度条件において中性化深さがどのように変化するのかの検討を行った。

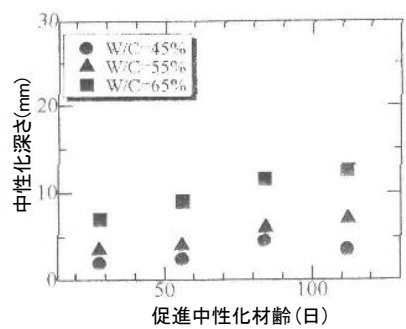
図-2.8 に、各湿度条件における中性化深さの経時変化を示す。図より、湿度が低くなるほど中性化深さは深く、中性化速度は速くなっていることが分かる。また、湿度の違いにより、大きいところで 10mm 以上中性化深さの差がある箇所もあり、湿度がいかに中性化深さに影響を与えているかが分かる。



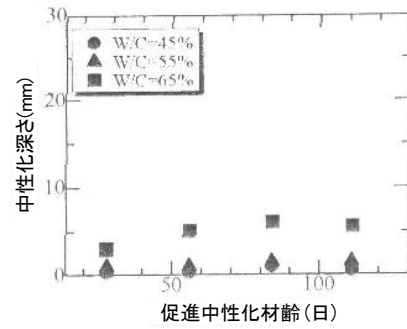
(a)湿度 33%の場合



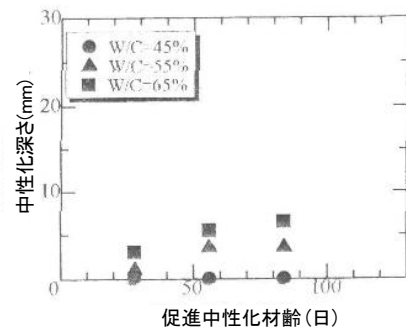
(b)湿度 50%の場合



(c)湿度 66%の場合



(d)湿度 80%の場合



(e)湿度 90%の場合

図ー2.8 各湿度条件における中性化深さの経時変化

### 2.2.3 塩害と中性化の複合劣化について<sup>12)</sup>

塩害現象と中性化現象では劣化因子やそれが生じる環境などは全く異なるが、腐食因子がコンクリート中に侵入し、内部に向かって鋼材の腐食領域が増加するという点で共通している。この塩害と中性化が鉄筋コンクリートに複合作用することにより、鉄筋近傍の塩化物イオン濃度が急激に発錆限界塩化物イオン量を超えてしまう可能性が懸念される。

#### 2.2.3.1 塩害と中性化の複合劣化における各種水和物の炭酸化率<sup>12)</sup>

塩害と中性化の複合作用が鉄筋コンクリートに働いた場合、塩化物イオンを固定化している水和物が中性化によって破壊され、塩化物が解離し可溶性塩化物イオンとなる。そこで、植木らは塩害と中性化の複合劣化現象をモデル化するにあたって、各反応をモデル化することを試み、複合劣化の進行予測手法の確立を目指す一環として、各種水和物の炭酸化率の検討を行った。

図-2.9 に各種水和物の炭酸化率と pH の関係を示す。図より、いずれの水和物においても pH 11 以下で炭酸化が始まっていることが分かる。また、pH が 9 を下回ると急激に炭酸化が進行していることも分かる。これらの結果の相関をとると、フリーデル氏塩およびモノサルフェートの炭酸化率は、pH の関数として表すことができるということが分かった。

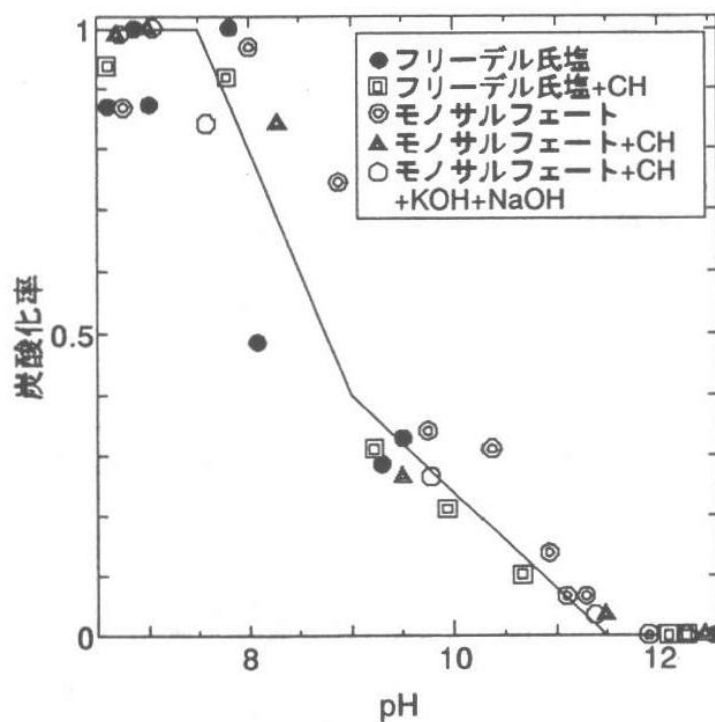


図-2.9 各種水和物の炭酸化率

## 2.2.4 化学的浸食について

化学的浸食とは、コンクリートが外部から酸などによる化学的作用を受け、その結果セメント硬化体を構成する水和生成物に変質あるいは分解して結合能力を失っていく劣化現象のことである。化学的腐食を及ぼす要因には、油類や腐食性ガスなども含まれており多岐にわたるため、特に温泉地や下水道関連施設、化学工場等の構造物では、注意が必要な劣化現象の一つである。

### 2.2.4.1 化学的浸食深さに与える W/C の影響<sup>13) 14)</sup>

塩害や中性化の劣化予測の研究は数多く行われているのに対し、化学的腐食環境におけるコンクリートの劣化予測はまだ少ないのが現状である。そこで、蔵重らは硫酸腐食によるコンクリートの劣化予測について検討している。

劣化予測の構築の一環として、W/C と浸食深さの関係性に関する実験を行った。図-2.10 に、pH 0.5 の硫酸溶液に浸漬した各 W/C の供試体の浸食深さの経時変化を示す。図より、W/C が小さいほど浸食深さが深く、劣化の進行が早くなっていることが分かる。浸食深さが深くなる原因として、水酸化カルシウムと硫酸が反応して石膏が生成され、その膨張圧によるものであると考えられる。また、W/C の小さな供試体の方が劣化の進行が深くなっていることについては、W/C の小さな供試体の方がコンクリート中の細孔空隙量が少なく、膨張を伴う石膏生成反応の影響をより大きく受けているということが考えられる。

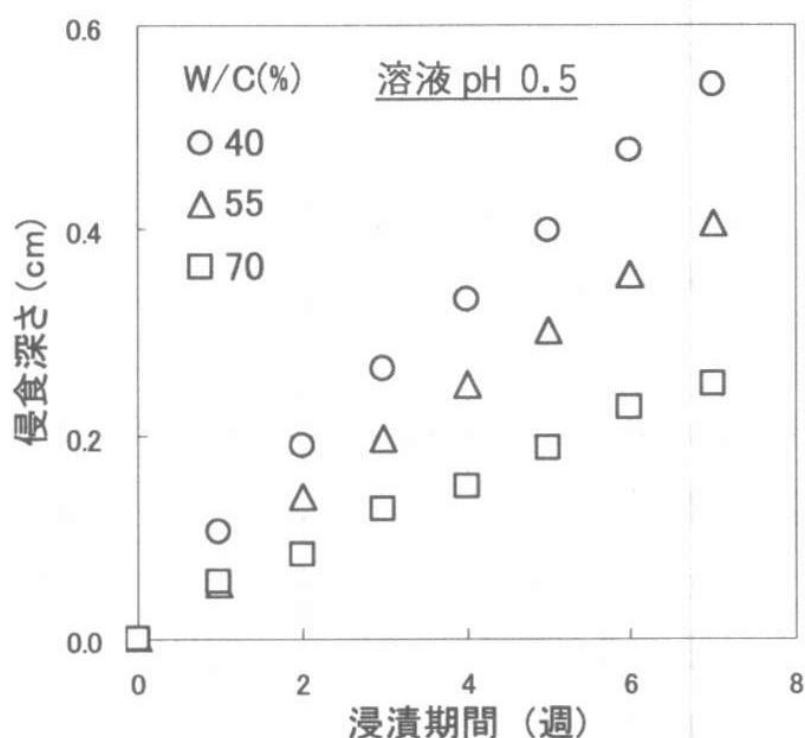


図-2.10 浸食深さに与える W/C の影響

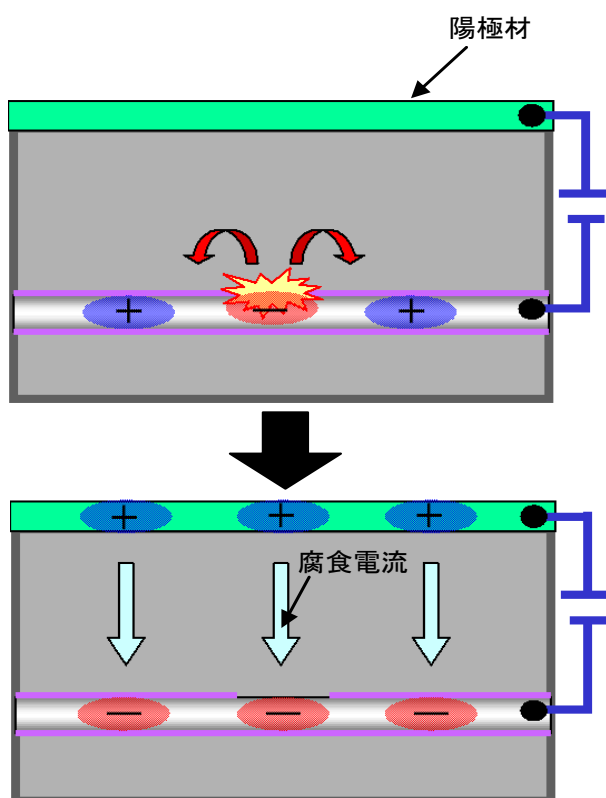
## 2.3 塩害対策技術

### 2.3.1 電気化学的防食工法について<sup>15) 16) 17)</sup>

現在，塩害対策技術には様々なものがあり，その中でも代表的なものとして電気化学的防食工法が挙げられる。

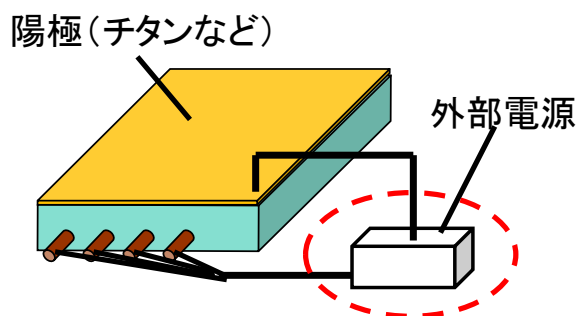
電気化学的防食工法について，「電気防食工法」，「脱塩工法」，「再アルカリ化工法」，「電着工法」などがあり，中でも電気防食工法は，継続的な通電を行うことによって，直接鋼材の腐食を電気化学的に抑制するため，有効な工法として注目されている。

電気防食工法のメカニズムの模式図を図－2.11 に示す．コンクリート表面に陽極材を接地し鋼材を陰極とすることで，これらを電氣的に接続し，防食電流を供給する．これにより，鋼材の電位差をなくし一定にすることで，腐食回路（マクロセル回路）を消滅し，腐食の進行を抑制する．この電気防食工法には，大別して外部電源方式電気防食工法と流電陽極方式電気防食工法の２種類がある。



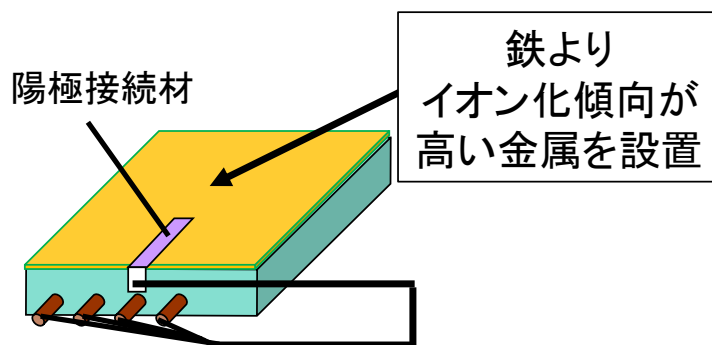
図－2.11 電気防食工法の  
メカニズムの概略図

外部電源方式電気防食工法とは、図－2.12 に示すように、直流電源装置を設置するものであり、その直流電流のプラス出力に陽極を設置し、マイナス出力に防食対象となる鋼材を接続する事によって防食電流を供給するものである。現在の主流はこの外部電源方式であり、構造物の劣化状況に応じて防食電流の調整が可能であるという大きな長所がある。しかしながら、維持管理に時間と経費がかかり、配線も複雑なため日常的なモニタリングが必要となってくるという問題点も抱えている。



図－2.12 外部電源方式の概略図

コンクリート構造物における流電陽極方式電気防食工法とは、図－2.13 に示すように鋼材を陰極とし、この鋼材（鉄）よりもイオン化傾向の大きい金属を陽極材としてコンクリート表面に設置した上で接続することにより、ひとつの大きな電池を形成させるというものである。これにより鋼材に防食電流が流れ込み鋼材を錆びさせる腐食電流を解消する。この電池作用を利用すれば、外部電源を用いなくても同じように防食電流が供給されることになる。よって、外部電源方式における電源の管理や配線の手間が簡略化されることになるが、一般に電池は消耗品である。この流電陽極方式も、電池作用を利用するものであるから当然消耗する。消耗するのはコンクリート表面に設置した陽極であり、これを犠牲陽極と呼ぶ。分かりやすく言えば、コンクリート内の鋼材を錆びさせないために犠牲陽極を錆びさせる方法が流電陽極方式である。



図－2.13 流電陽極方式の概略図

### 2.3.2 鉄筋防錆剤混入モルタルによる塩害対策について<sup>18) 19)</sup>

鉄筋防錆剤混入モルタルによる塩害対策について、鉄筋コンクリート用の防錆剤は JIS 規格でも規定されており、亜硝酸系を使用することが多い。亜硝酸イオン（以下  $\text{NO}_2^-$  と称す）は、塩害コンクリート中の鉄筋の不動態皮膜を再生させ、防錆効果が発現される。防錆効果はコンクリートに含有される防錆成分と塩分とのモル比 ( $\text{NO}_2^- / \text{Cl}^-$ ) により決まり、防錆効果が発現するモル比は 0.6～1.0 程度であるとされている。 $\text{NO}_2^-$  の防錆効果についての研究成果は、1960 年代に入って国内外で多数報告されている。 $\text{NO}_2^-$  の鉄筋の不動態被膜再生メカニズムとして、その反応式を式 (2.4) に、模式図を図-2.14 にそれぞれ示す。



$\text{NO}_2^-$  は 2 価の鉄イオン ( $\text{Fe}^{2+}$ ) と反応してアノード部からの  $\text{Fe}^{2+}$  の溶出を防止し、不動態被膜として鉄筋表面に着床することによって鉄筋腐食反応を抑制する。 $\text{NO}_2^-$  と  $\text{Fe}^{2+}$  との反応により不動態被膜が再生されるため、以後の鋼材の腐食は進行しないといえる。

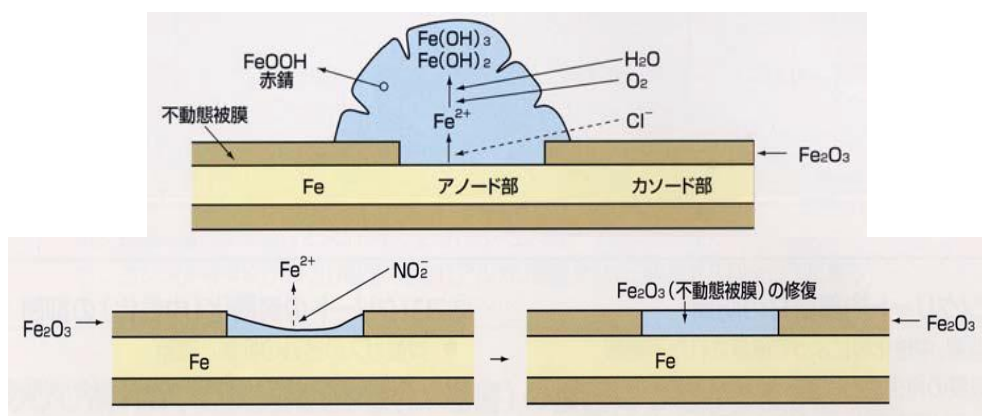


図-2.14 亜硝酸イオンによる不動態被膜の再生メカニズム

## 2.4 各種混和材

塩害対策用混和材として高炉スラグ微粉末やフライアッシュが注目されるようになり、これらの混和材は産業廃棄物でありながら、セメントに混合するだけで、高い遮塩性を付与することができる。

### 2.4.1 高炉スラグ微粉末について

高炉スラグ (blast furnace slag) とは、製鉄所内の高炉において銑鉄を生産する過程で副産物として得られるものである。高炉内の概念図は図-2.15 に示す。高炉による製銑過程では、まず原料である鉄鉱石 (粉鉱) に還元促進剤の石灰石と粉

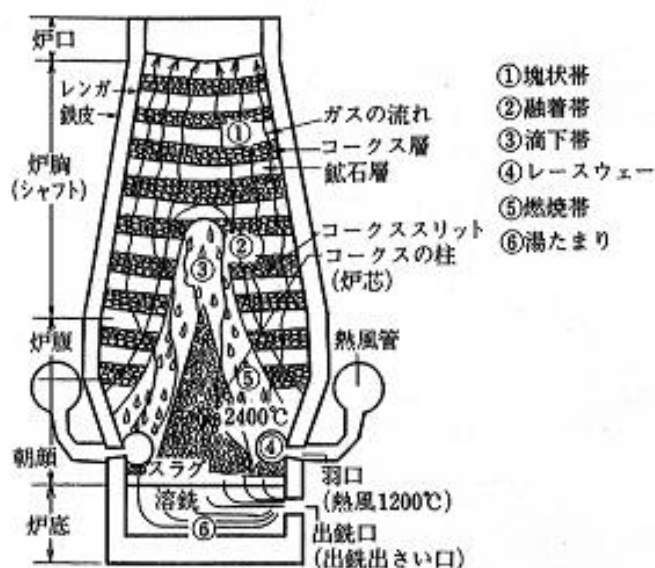


図-2.15 高炉内概念図

コークスを混ぜて焼結させた焼結鉱と、石炭 (粉状) をコークス炉で蒸焼きにして作ったコークスを交互に高炉に入れて熱風を吹き込み、コークスを燃焼させる。それにより高炉の内部では、鉄鉱石中の酸素とコークス中の炭素が反応し、一酸化炭素が生成される。その一酸化炭素によって鉄鉱石の主成分である酸化鉄が還元されることで銑鉄が生成される。スラグは鉄鉱石中の岩石成分と石灰石が反応して生成されたものであり、高炉下部にて比重の違いにより上層の高炉スラグと下層の銑鉄に分離される。この熔融状態のスラグに加圧水を噴射し急冷したものを水砕スラグといい、これをさらに微粉碎したものが高炉スラグ微粉末である。高炉スラグ微粉末の生成フローは図-2.16 に示す。銑鉄が約 1000kg 生成される際に副産される高炉スラグの量は約 290kg である。また、高炉スラグは 1500℃以上の高温で生成されるため有機物や環境ホルモン、PCB、ダイオキシンといった有害物質は含まれない。コンクリートまたはモルタルの混和材料として用いられる高炉スラグ微粉末は、日本工業規格 (JIS) の「コンクリート用高炉スラグ微粉末」(JIS A6206) によって品質が規定されている。

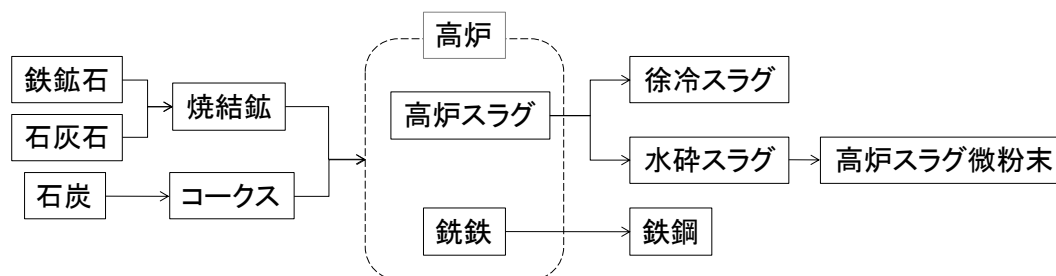


図-2.16 高炉スラグ微粉末生成フロー

#### 2.4.1.1 高炉スラグ微粉末混入コンクリートの養生期間と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の関係性について<sup>20)</sup>

高炉スラグ微粉末の置換率によるモルタルの反応に関する考察を行うため、郭らは養生期間ごとの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量の測定を行なった。図-2.17 に水結合材比 70% 供試体の初期水中養生終了時点におけるモルタル内部の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量の経時変化を示す。図より、スラグ無混入供試体においてはいずれの養生期間においても  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量はほぼ横ばいで、スラグ混入供試体よりも量が多いことが分かる。一方、スラグ混入供試体においては、水中養生期間 28 日になると急激に減少しており、養生期間 91 日経過時も  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量はほぼ変わっていないことが分かる。

これらのことより、高炉スラグ微粉末混入コンクリートは初期養生を十分に行うことで強度などの物理的要素は得られるものの、化学的な要素に関してはほぼ一定であるということが分かる。

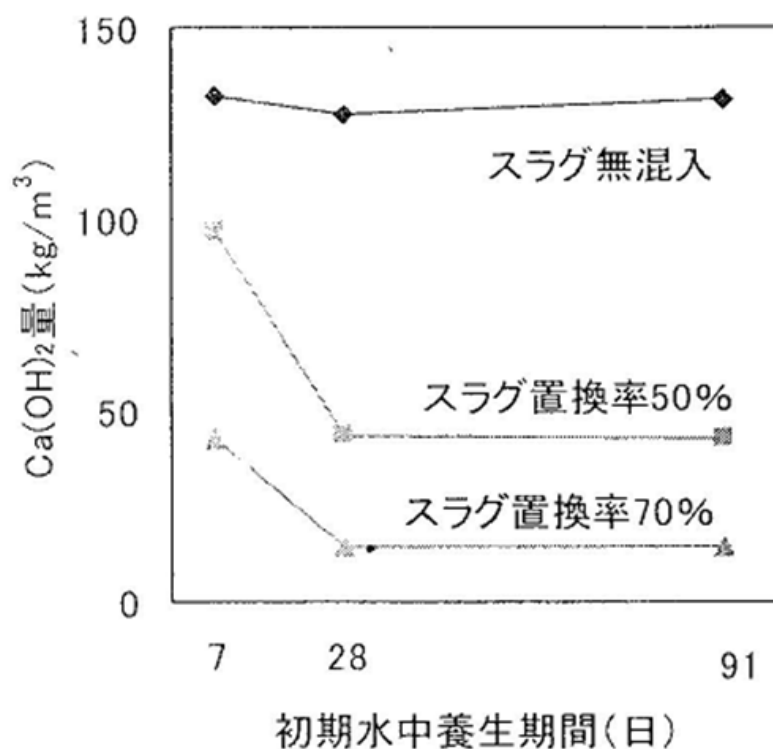


図-2.17 供試体内部の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量

#### 2.4.1.2 高炉スラグ微粉末混入コンクリートの固定化性状について<sup>21)</sup>

一般的に高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートは耐海水性に優れていると言われている。これは、高炉スラグ微粉末が普通セメントの水和反応で生成した水酸化カルシウムの刺激により徐々に水和反応し水酸化カルシウム量を減少させることと、緻密な硬化体組織を形成することに起因すると考えられている。しかし、これまでの検討により高炉スラグ微粉末を混入することで塩化物イオンの固定割合が増加することが示されており、この性質が耐海水性に寄与している可能性もあることから、竹田らは、高炉スラグ微粉末の置換率と水結合材比を変化させたコンクリートの固定化性状について検証を行った。図-2.18 および図-2.19 には、竹田らにより測定された、高炉スラグ微粉末混入コンクリート中の自由塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の関係を示した。水結合材比 25%の場合、同じ自由塩化物イオン量で比較すると、高炉スラグ置換 30%、60%いずれの場合においても、普通セメント単味の場合に比べ固定塩化物イオン量は僅かに減少した。一方、水結合材比 60%の場合、高炉スラグ置換率の如何にかかわらず、普通セメント単味の場合に比べ固定塩化物イオン量は僅かに増加した。このことから、固定化された塩分量はアルミネート化合物の量に左右され、高炉スラグを用いた場合でも、全てにおいて固定化能力が向上するわけではないことが確認された。

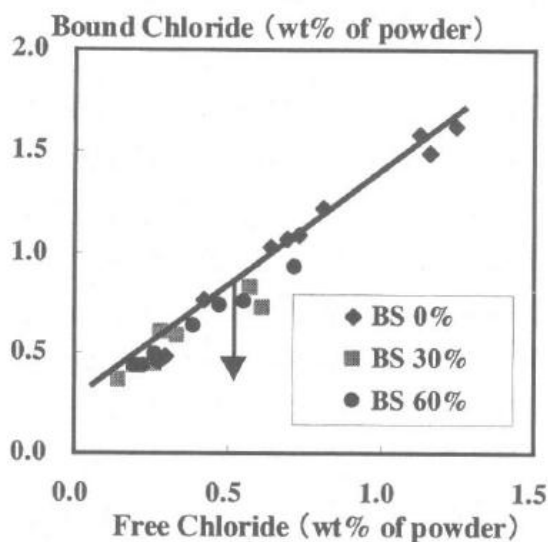


図-2.18 自由塩量と固定塩量の関係  
(高炉スラグ混入、水結合材比 25%)

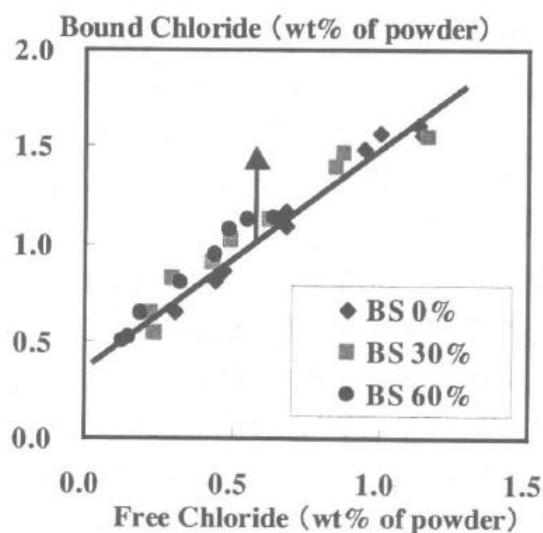


図-2.19 自由塩量と固定塩量の関係  
(高炉スラグ混入、水結合材比 60%)

## 2.4.2 フライアッシュについて

フライアッシュ (fly ash) とは石炭火力発電所で石炭を燃焼したときに生成される石炭灰の1種である。石炭火力発電所の仕組みは、まず微粉碎した石炭をボイラー内で燃焼させて高温・高圧の蒸気を発生させる。そして、その蒸気で蒸気タービンを回転させることによって発電を行う。この燃焼の際に高温となった燃焼ガス中を浮遊する灰の粒子を電気集じん器で回収したものがフライアッシュである。一方、ボイラーの炉底に落下した石炭灰を採取したものがクリンカアッシュである。フライアッシュの生成フローは図-2.20に示す。コンクリートまたはモルタルの混和材料として用いられるフライアッシュは、日本工業規格 (JIS) の「コンクリート用フライアッシュ」(JIS A6201) によって品質が規定されている。

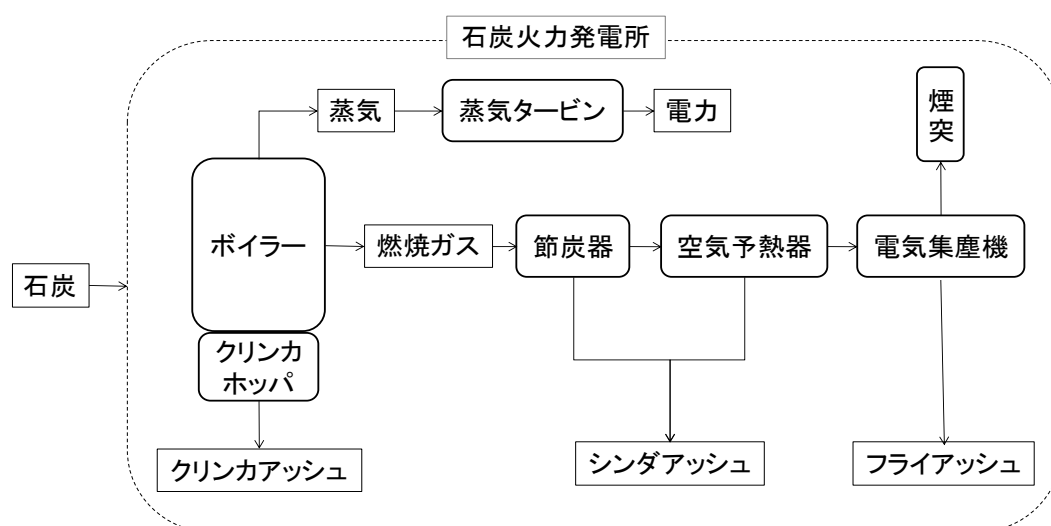


図-2.20 フライアッシュ生成フロー

※節炭器：ボイラーからの排ガス（燃焼ガス）の熱を利用して  
ボイラー給水を予熱するもの

フライアッシュの性質について、フライアッシュはその多くが 10～30 $\mu\text{m}$  程度の大きさの微細粒子である。フライアッシュの主成分は二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  と酸化アルミニウム  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であり、セメントに混和させるとポズラン反応を起こす。化学組成については表－2.1 に示す。良質なフライアッシュの粒子は微細で表面が滑らかな球形なので、コンクリート用の混和材料として使用すると、ボールベアリングのような作用をしてコンクリートの流動性を改善し、ワーカビリティが向上するとともに同一スランプを得るために必要な単位水量を減らすことが可能である。また、普通セメントコンクリートよりも初期強度は低いものの、ポズラン反応により長期的な強度は増進する。

表－2.1 物性値と化学組成の例

	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	比表面積 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	化学組成(%)				
			$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
普通ポルトランドセメント	3.15	3290	20～23	4～6	2～4	62～65	0.5～3
高炉スラグ微粉末	2.90	4010	32～35	13～16	0.2～0.7	41～44	4～8
フライアッシュ	2.25	3990	40～74	16～35	1.4～17.5	0.3～10.1	0.2～7.4

#### 2.4.2.1 混和材が塩害と中性化の複合劣化に及ぼす影響について<sup>22)</sup>

佐伯らは、混和材が塩害と中性化の複合劣化に及ぼす影響を基礎的に検討するために、促進中性化試験と塩水浸漬を交互に繰り返す複合劣化試験を行った。

複合劣化試験における各供試体の塩分浸透深さおよび中性化深さの 96 日目の結果と 504 日目の結果を図-2.21 と図-2.22 にそれぞれ示す。図より、いずれの試験結果においても混和剤の置換率の増加に伴い、中性化深さおよび塩分浸透深さは増加している傾向がみられる。また、中性化深さが大きくなると塩分浸透深さも大きくなっていることが分かる。さらに、96 日目において高炉スラグ微粉末やフライアッシュの中性化深さと中性化有りの塩分浸透深さはいずれも OPC よりも大きくなっている。これらのことから、高炉スラグ微粉末やフライアッシュのような混和剤を混入すると中性化に対する抵抗性は落ち、その結果塩分の浸透深さも大きくなるということがわかる。また、中性化の進行が塩分の浸透深さに影響を与えているということも分かる。

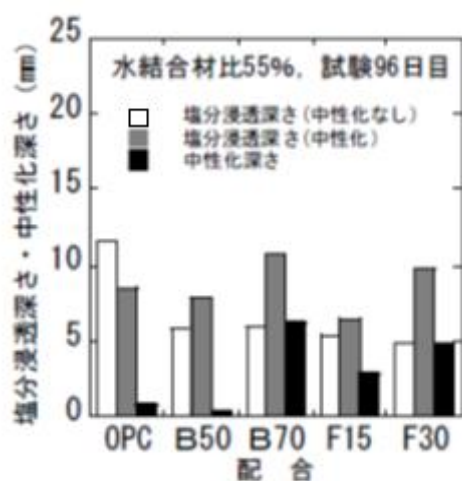


図-2.21 複合劣化試験における塩分浸透深さおよび中性化深さ (96 日目)

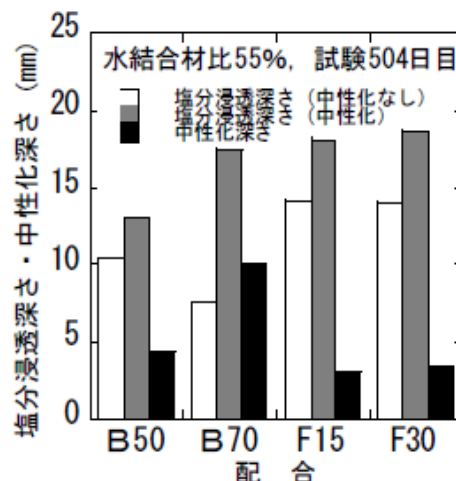


図-2.22 複合劣化試験における塩分浸透深さおよび中性化深さ (504 日目)

## 第2章の参考文献

- 1) 岸谷孝一ほか：コンクリート構造物の耐久性シリーズ,塩害 (I),技報堂出版
- 2) 土木学会：2002 年制定コンクリート標準示方書 施工編
- 3) 土木学会：2007 年制定コンクリート標準示方書 維持管理編
- 4) 魚本健人ほか：コンクリート構造物のマテリアルデザイン,オーム社,2007

- 5) 土木学会：コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会（338 委員会） 委員会報告書
- 6) 竹田宣典ほか：海洋環境下に 10 年間暴露した鉄筋コンクリートの経年変化，コンクリート工学年次論文集，Vol.18, No.1, pp753-758, 1996
- 7) 小林一輔編集，小林豊治，米澤敏男，出頭圭三共著：コンクリート構造物の耐久性診断シリーズ 3，鉄筋腐食の診断，森北出版，1993
- 8) 武若耕司ほか：コンクリート中の塩化物浸透過程非破壊モニタリングシステムの開発研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.23, No.1, pp1183-1188, 2001
- 9) 石田健太ほか：鉄筋腐食発生限界塩化物イオン量の定量評価に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.29, No.1, pp1065-1070, 2007
- 10) 武田均ほか：海洋環境におけるコンクリート構造物中の塩化物イオンの固定化性状に及ぼす中性化の影響，土木学会論文集 E, Vol.62, No.3, pp497-510, 2006
- 11) 白川敏夫ほか：コンクリートの中性化と湿度の関係に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.18, No.1, pp723-728, 1996
- 12) 植木聡ほか：塩害と中性化の複合劣化に関する反応モデルの基礎的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.18, No.1, pp433-438, 1996
- 13) 蔵重勲ほか：硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.23, No.2, pp241-246, 2001
- 14) 中村明則ほか：ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン，硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着，日本化学会誌， No.6, pp.415-42, 1999
- 15) 平石剛紀ほか：犠牲陽極材のマクロセル腐食抑制効果に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.24, No.1, pp.1431-1438, 2002
- 16) 土木学会：電気化学的防食工法設計施工指針（案），pp8-13
- 17) 佐々木和仁ほか：金属溶射を利用した流電陽極方式電気防食システムの実用化の可能性，pp2-7, 1998
- 18) 青山實伸ほか：塩害損傷を受けたコンクリート構造物の効率的補修法の考案 コンクリート工学年次論文集，Vol.30, No.1, P1181, 2008
- 19) 江良和徳：『コンクリートの劣化と補修工法選定の考え方』，平成 25 年度一般社団法人コンクリートメンテナンス協会「コンクリート構造物の補修・補強に関するフォーラム」講演資料
- 20) 郭度連ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート内部組織の形成に及ぼす置換率の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26, No.1, pp.783-788, 2004
- 21) 竹田博彦ほか：化学結合と電気拘束に基づくセメント硬化体中の塩化物イオン固定化性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.22, No.1, pp134-138, 2000
- 22) 佐伯竜彦・関谷 輝 混和材が塩害と中性化の複合劣化に及ぼす影響 コンクリート工学年次論文集，Vol.24, No.1, pp731-734 2002

## 第3章 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の基本物性および コンクリートの力学的特性に及ぼす影響

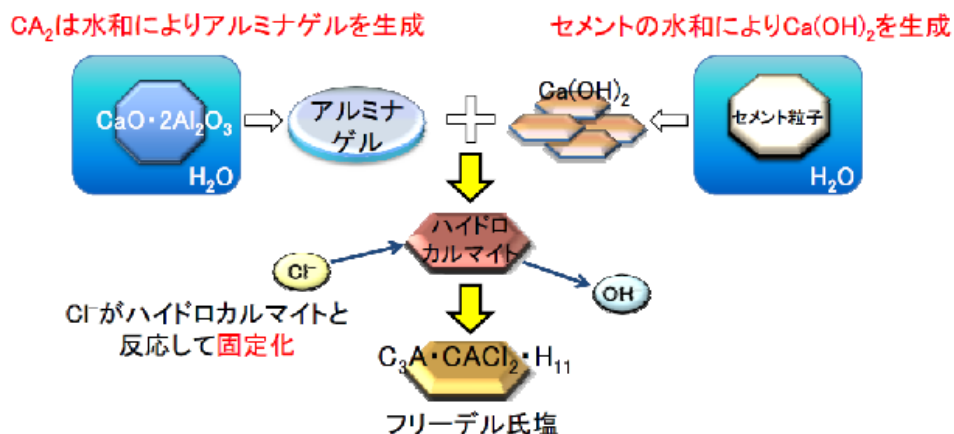
### 3.1 概 説

一般的にコンクリート構造物の設計を行う際には、構造物が設計耐用期間にわたり所要の耐久性、安全性、使用性および復旧性を確保するように考慮する必要がある。そのため、使用されるコンクリート自体の品質を考慮することも必要不可欠であり、その品質は、性能照査上の必要に応じて、強度特性および変形特性などで評価される<sup>1)</sup>。しかしながら、CA2 が塩害対策用混和材として開発されたのは、極めて最近であることから、CA2 をコンクリートに混和した場合、その力学的特性に与える影響については明らかとなっていない。また、コンクリートの力学的特性は使用する材料の物性と密接な関係にあることから、本章では、CA2 の基本物性を調査すると共に、CA2 の水和反応メカニズムについて明らかとし、強度特性として圧縮強度および引張強度試験を、変形特性として静弾性係数試験や乾燥収縮試験をとり行うことで、CA2 を混和したコンクリートの力学的特性について評価することを試みた。

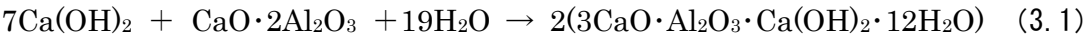
### 3.2 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の概要

#### 3.2.1 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の反応メカニズム

CA2 の反応メカニズムの概要を図-3.1 に示す。CA2 は式-3.1 に示すとおり、CA2



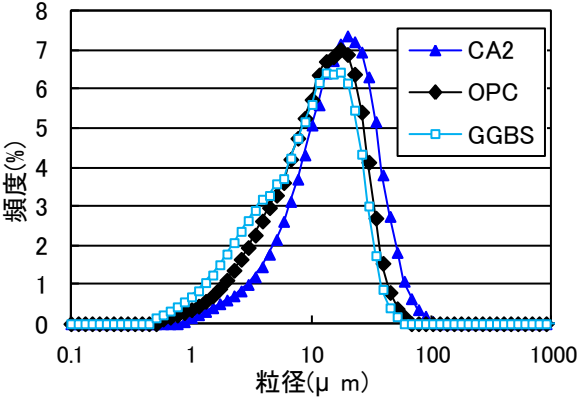
水和物とセメントの水和反応より生成された  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  とが反応しハイドロカルマイト（以下、HC と称す.）と呼ばれる  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  を生成する. これは固相を増加させる反応であり，硬化体を緻密化させる<sup>2)</sup>. その後，コンクリート中に塩化物イオンが存在する，あるいは侵入した場合にも式－3.2 の反応のように塩化物イオンを取り込んでフリーデル氏塩を生成するだけでなく，固相の増加により硬化体を緻密化しその後の塩化物イオンの拡散を抑制する効果が期待できる材料である.



### 3.2.2 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の基本物性

本検討で用いた CA2 ならびにその他の結合材の化学組成を蛍光 X 線装置(XRF)により測定した結果を表－3.1 に示す. CA2 の化学成分は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が約 68% を占めており，普通ポルトランドセメント中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が約 4.6%，高炉スラグ微粉末では 14% 程度，フライアッシュでは約 19% であるのに対しその含有量は著しく多いことが分かる. 一方で， $\text{SiO}_2$  の含有量については 0.62% と他の結合材に比べ極端に少ないという特徴が見られる. このことより，高炉スラグ微粉末のような潜在水硬性およびフライアッシュのようなポゾラン反応性における長期強度発現性は期待できないものの，塩化物イオンをフリーデル氏塩として固定化するための HC およびモノサルフェートの生成量は多くなり塩分固定化能力の向上が期待できる材料であることが示唆された<sup>3)</sup>.

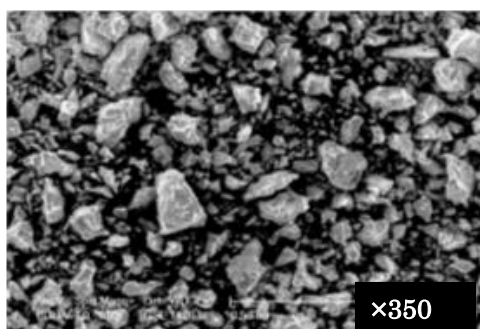
次に，図－3.2 にはレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて CA2，普通ポルトランドセメント（図中，OPC と略記）および高炉スラグ微粉末（図中，GGBS と略記）の粒度分布を測定した結果を示している. 粒度分布からもわかるように CA2 は OPC および GGBS に比べ，径の



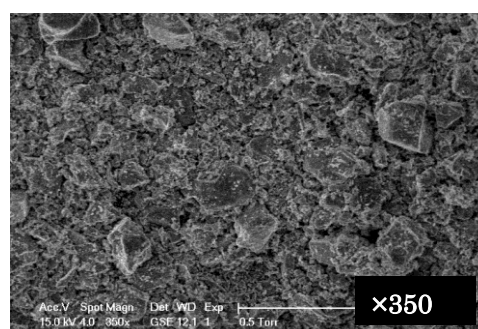
図－3.2 粒度分布

表－3.1 蛍光 X 線による成分含有量分析結果

材料	化学成分 (mass%)								
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$
CA2	0.62	67.60	8.85	22.30	0.27	0.01	0.01	0.02	0.08
普通ポルトランドセメント	18.00	4.35	4.32	66.90	1.56	3.49	0.58	0.31	0.10
高炉スラグ微粉末	30.70	14.10	0.40	44.10	7.39	1.68	0.34	0.63	0.40
フライアッシュ	65.00	19.20	5.73	5.03	1.12	0.73	1.65	0.94	0.10



(a) CA2 の SEM 画像



(b) OPC の SEM 画像

写真-3.1 OPC および CA2 の SEM 画像

大きな粒子が多く分布しているのが確認され、レーザー回折式粒度分布測定装置により算出された平均粒径は、CA2 が  $18.26\mu\text{m}$  であるのに対し、OPC は  $15.14\mu\text{m}$ 、GGBS は  $12.99\mu\text{m}$  であった。

電子走査顕微鏡を用いて測定した CA2 および、比較用として OPC の SEM 画像を写真-3.1 に示す。なお、CA2 および OPC 何れにおいても粒子は角張った形状をしていることから、フライアッシュのようなボールベアリング効果等の流動性改善は得られないことが予想された<sup>4)</sup>。

### 3.2.3 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ による水和生成物

結合材に CA2 と普通ポルトランドセメントを用いた水結合材比 50% のペースト供試体により、水和生成物の確認を行なった。なお、供試体は結合材に普通セメントのみを用いた OPC 供試体と普通セメントの 5% および 10% を CA2 で置換した 3 水準とし、28 日間  $20^\circ\text{C}$  封緘養生を行なった。図-3.3 には、材齢 28 日におけるペースト供試体を粉末 X 線回折により定性分析を行い、水和生成物を同定した結果を示す。OPC は CH (水酸化カルシウム) のピークが最も強いのに対し、CA2 を混和したものは CH のピークが減少し、 $10^\circ$  付近に  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  (ハイドロカルマイト) のピークが確認された。また、CA2 の混和量の増加に伴い  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  の

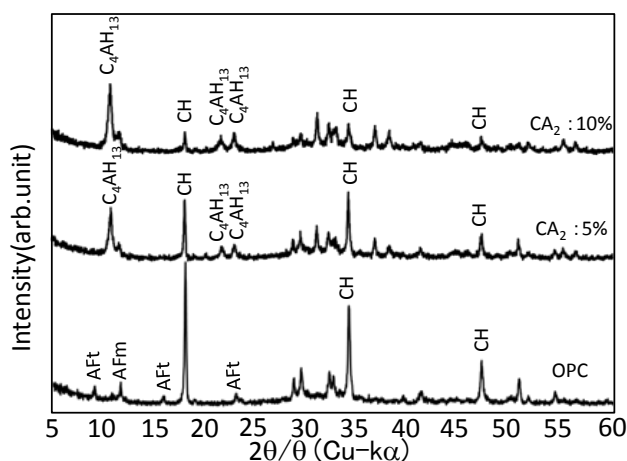


図-3.3 ペーストの X 線回折結果

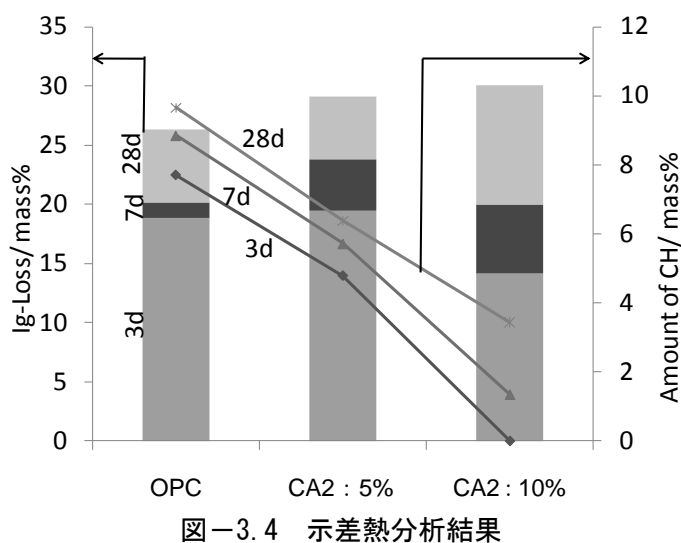


図-3.4 示差熱分析結果

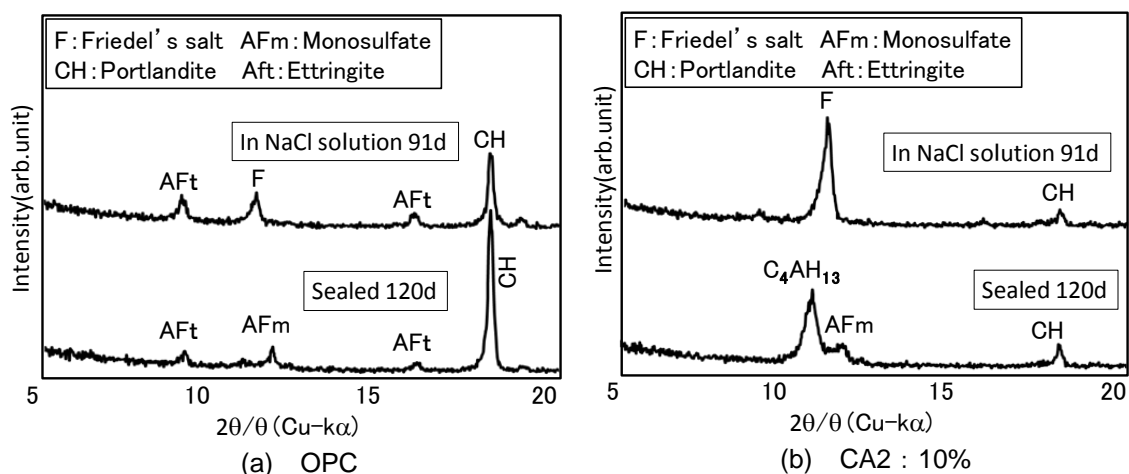


図-3.5 X線回折結果

ピークは強くなり、CH のピークは減少した。これは、フリーデル氏塩生成に必要な HC が生成されていることを示唆する。次に、ペースト中で CA2 が CH と反応しているかを確認するために、材齢 3 日、7 日および 28 日において示差熱分析によって結合水量および CH 量を定量した結果を図-3.4 に示す。CA2 を混和したものは CH の生成量が OPC に比べ減少しているが、結合水量は増加していることから、水和反応が進行していることがわかる。このことより、OPC の水和を遅延しているのではなく、CA2 と HC が反応していることが明らかとなった。また、封緘養生 28 日行なったペースト供試体を濃度 10% の NaCl 溶液に 91 日間浸漬させた供試体と同期間封緘養生を続けた OPC および CA2 で 10% 置換した供試体を用いて粉末 X 線回折により定性分析を行い、水和生成物を同定した結果を図-3.5 に示す。OPC 供試体についてみると、封緘養生したものは CH のピークが強く、エトリングイトとモノサルフェートのピークもみられるのに対し、NaCl 溶液に浸漬したものは、CH のピークが減少し、モノサルフェートの消失に代わりフリーデル氏塩の生成が認められたが、その回折ピークは顕著なものではなかった。一方、CA2 で 10% 置換した供試体では、OPC に比べ CH のピークは僅かであり、封緘養生したものは  $C_4AH_{13}$  の強いピークとモノサルフェートが見られたが、NaCl 溶液に浸漬することで、 $C_4AH_{13}$  とモノサルフェートは消失しフリーデル氏塩が多量に生成された。これは、 $C_4AH_{13}$  が塩化物イオンと反応することでフリーデル氏塩を生成させることを意味し、CA2 は固定化能力を付与できることが明らかとなった。

### 3.3 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ がコンクリートの力学的特性に与える影響

#### 3.3.1 実験概要

##### 3.3.1.1 使用材料

本実験に用いたコンクリートの使用材料は、表-3.2 に示す様に、セメントに密度  $3.15g/cm^3$ 、ブレン値  $3290 cm^2/g$  の普通ポルトランドセメント、混和材として密度  $2.93g/cm^3$ 、ブレン値  $3100cm^2/g$  の CA2 を用い、比較のため、密度  $2.90 g/cm^3$ 、ブ

レーン値 4180 cm<sup>2</sup>/g の高炉スラグ微粉末、あるいは密度 2.93 g/cm<sup>3</sup>、ブレン値 3990cm<sup>2</sup>/g のフライアッシュを用いた。また、細骨材としては十分に除塩されている鹿児島県南大隅町産海砂（密度 2.52g/cm<sup>3</sup>、吸水率 2.66%）を、粗骨材には鹿児島県始良産碎石（密度 2.56g/cm<sup>3</sup>、吸水率 0.96%、G<sub>max</sub>20mm）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。

表－3.2 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 <sup>3</sup> , ブレン:3290cm <sup>2</sup> /g)
混和材	カルシウムアルミネート(密度:2.93g/m <sup>3</sup> , ブレン:3100cm <sup>2</sup> /g)
	高炉スラグ微粉末(密度:2.90g/m <sup>3</sup> , ブレン:4180cm <sup>2</sup> /g)
	フライアッシュ(密度:2.93g/m <sup>3</sup> , ブレン:3990cm <sup>2</sup> /g)
細骨材	鹿児島県南大隅町産海砂
	(表乾密度:2.52g/m <sup>3</sup> , 吸水率:2.66%)
粗骨材	鹿児島県始良産碎石
	(表乾密度:2.56g/m <sup>3</sup> , 吸水率:0.96%, G <sub>max</sub> :20mm)
混和剤	AE減水剤標準型 I 種(密度:1.08g/m <sup>3</sup> )
	AE助剤(密度:1.04g/m <sup>3</sup> )

### 3.3.1.2 供試体配合

実験に用いた供試体は水結合材比（以下、W/B と称す。）を 40%、50%および 60%の 3 水準として単位水量を 185kg/m<sup>3</sup> で一定とした表－3.3 に示す配合で作製したコンクリート供試体である。まず、それぞれの W/B で、通常配合を想定して、結合材に普通セメントのみを使用した普通セメントコンクリート配合（以下 OPC と称す）と基準配合の単位セメント量に対して 7%を CA2 で置換した供試体を作製した。次に、W/B50% に関しては CA2 の置換率の影響を検討するために、基準配合の単位セメント量に対して 5%および 9%を CA2 で置換した 2 種類の CA2 コンクリート供試体を加え、さらに

表－3.3 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 <sup>3</sup> )							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
40-OPC	40	41.5	—	185	463	—	—	—	673	963	0.5	0.006
40-CA2-7%			7		430	32	—	—	672	962	0.7	0.006
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
60-OPC	60	42.5	—	185	308	—	—	—	742	1020	0.15	0.006
60-CA2-7%			7		287	—	—	—	742	1019	0.3	0.006

※目標スランプ=8.0±2.5cm, 目標空気量=4.0±1.5%

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供試体(以下 BB と称す)およびセメント 20%をフライアッシュで置換した供試体(以下 FA と称す)も併せて作製した。なお、目標スランプ値を  $8\pm 2.5\text{cm}$ 、目標空気量  $4.0\pm 1.5\%$ に設定し、いずれの配合においてもそれを満足している。また、以下に検討項目を示しているが、強度試験および静弾性係数試験においては全配合で供試体を作製し、乾燥収縮試験に限り、W/B50%の OPC および CA2・7%供試体のみを作製し試験に供した。

### 3.3.1.3 検討項目および試験方法

#### I)凝結特性

凝結試験はフレッシュコンクリートから採取したウェットスクリーニングモルタルを用いて「コンクリートの凝結時間試験方法 (JIS A 1147)」に準拠し行い、施工性への影響を検討した。

#### II)強度特性

圧縮強度は  $\phi 10\times 20\text{cm}$  円柱供試体を用いて「コンクリートの圧縮強度試験方法 (JIS A 1108)」に、引張強度は  $\phi 15\times 20\text{cm}$  円柱供試体を用いて「コンクリートの割裂引張強度試験方法 (JIS A 1113)」にそれぞれ準拠し、所定の材齢で試験を行った。なお、作製した供試体は、標準水中養生を行ったものに加え、28 日間水中養生した後、気中で保管し、材齢 3 ヶ月以内に鹿児島湾内の干満帯において海洋暴露実験を開始したものの 2 種類とした。

#### III)変形特性

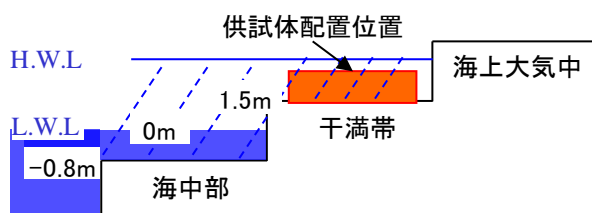
静弾性係数試験は圧縮強度試験と同様に  $\phi 10\times 20\text{cm}$  円柱供試体を用いて「コンクリートの静弾性係数試験 (JIS A 1149)」に準拠し、標準水中養生および干満帯暴露を行なった供試体で試験した。また、乾燥収縮特性としては写真-3.2 に示すとおり両端にゲージプラグを埋込んだ  $10\times 10\times 40\text{cm}$  角柱供試体を作製し、標準水中養生を 7 日行なった後、温度  $20^{\circ}\text{C}$ 、湿度 60%RH とした乾燥条件環境で保管し、所定の期間で「モルタル及びコンクリートの長さ変化率試験 (JIS A 1129-3)」のダイヤルゲージ法にて長さ変化率を測定すると共に、質量変化についても測定した。



写真-3.2 乾燥収縮ひずみ  
測定状況

### 3.3.1.4 海洋暴露環境

海洋暴露実験に関しては、写真－3.3 に示す鹿児島県鹿児島市谷山港内に位置する海洋暴露場の干満帯部で実施している。また、図－3.6 には暴露場概略図を示しているが、干満帯部は L.W.L. から 1.5m 上部の位置にあり、年間通じ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いる。



図－3.6 暴露場概略図

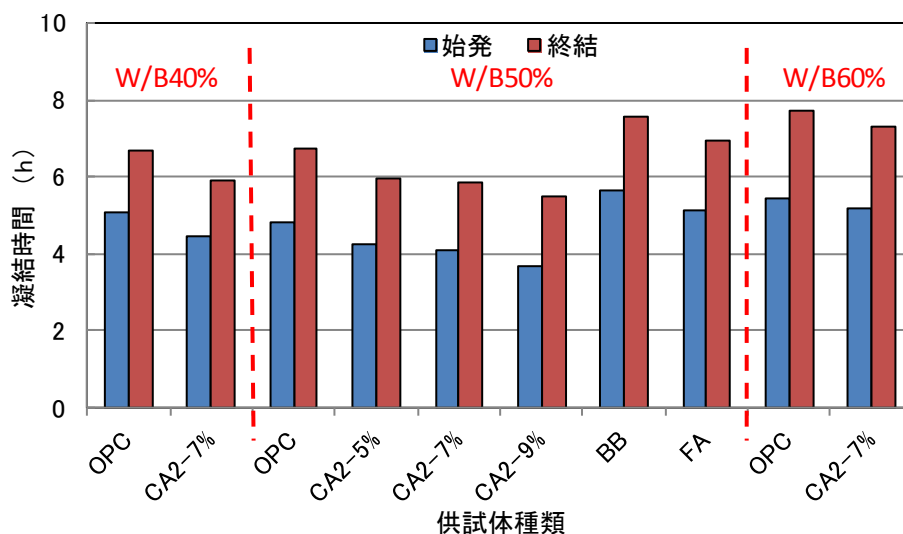


写真－3.3 鹿児島市谷山暴露場

### 3.3.2 試験結果および考察

#### I) 凝結特性

各配合のコンクリートにおける凝結時間を図－3.7 に示す。OPC と比べて FA の凝結時間は同程度であり、BB は長くなる結果となった。それに対し、CA2 を混和したものは、CA2 の置換率の増加に伴い凝結時間が短くなる傾向が確認され、CA2 を 9% 置換したものでは 1 時間程度早くなった。これは、セメントを構成する主要な 4 種類の鉱物のうち、アルミネート相である  $C_3A$  は、最も反応速度が速く、発熱量も大きいことからコンクリートの流動性や凝結に大きな影響を及ぼす鉱物であり、同じカルシウムアルミネート化合物である CA2 においても同様のことが言える<sup>5)</sup>。よって、CA2 を混和することでスランプロスが起る可能性が示唆された。この検討結果を基に、CA2 の 10nm 以下の微粒子の含有量を減らし、粒度分布を調整・分級することでスランプロスの低減



図－3.7 凝結試験結果

を試みている。その結果、分級した CA2 を用いた場合、未分級品と比較すると 30 分経過時のスランプロスが改善され、60 分以降のスランプロスは無混和のもの比較すると、やや大きくなる程度であることが確認され、また、粒度調整に伴う水和挙動および塩分固定化能力の変化は殆ど認められないことが確認されている。

## Ⅱ) 強度特性

図-3.8 には、W/B40%、50%および 60%における標準水中養生および干満帯暴露で行なったコンクリート供試体の圧縮強度試験結果を経時変化でそれぞれ示す。まず、W/B40%の水中養生を行った供試体についてみると、材齢 7 日、28 日および 91 日の強度においては OPC と CA2 を 7%置換したものは同程度となっているが、材齢半年以上の長期強度においては CA2 を 7%置換した供試体は OPC に比べ 1 割程度低くなった。一方、干満帯に暴露した供試体については、材齢 1 年において OPC より CA2 を 7%置

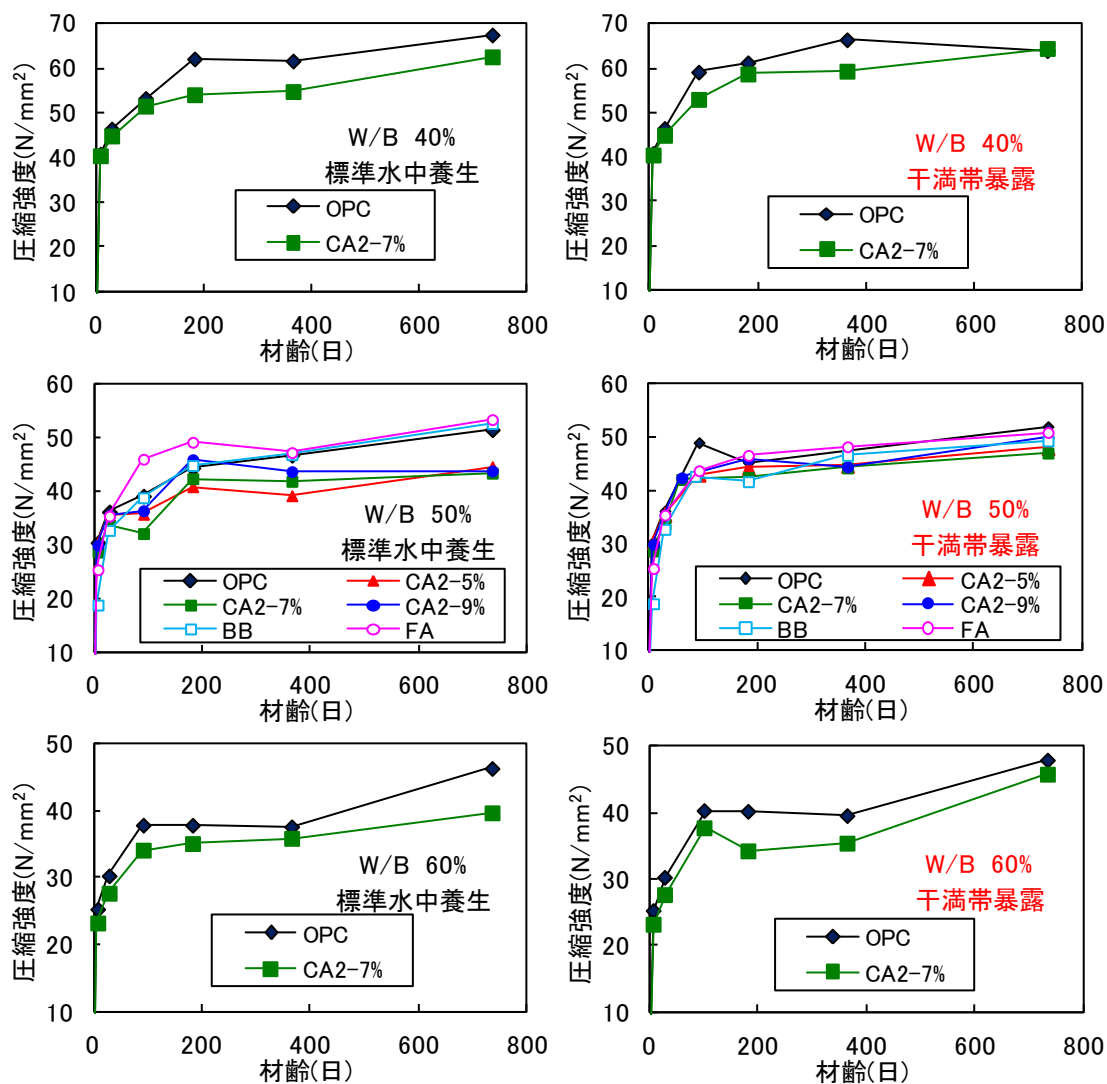


図-3.8 各暴露環境における供試体の圧縮強度試験結果 (W/B60%)

換したものの強度は低くなり、ばらつきは見られるものの、材齢半年および2年とした長期強度においても OPC と CA2 を 7% 置換したものは同程度の強度を有した。次に、W/B50% 供試体に関しては、W/B40% と同様の傾向が認められ、CA2 を混入し標準水中養生とした供試体は、材齢初期では OPC と同程度の強度を有し、BB や FA でみられる様な初期強度の低下は確認されなかったが、3 カ月以降では、CA2 の混入量の如何にかかわらず、OPC や BB, FA 供試体よりも強度が低くなる傾向が認められた。これは、相対的なセメント量の減少により普通コンクリートに比べて強度低下が生じたことが考えられるが、CA2 の置換率の変化による強度の差は殆ど認められなかったことから、CA2 による HC 生成による緻密化、すなわち、HC 生成量とセメント量の 2 つが強度に影響を与えていることが予想された。一方、干満帯に暴露した場合、CA2 を混入したものの強度は、OPC や BB, FA 供試体と同程度もしくは幾分か低くなるものの、水中養生の場合程の明確な差は認められなかった。これらの結果から、CA2 を混合した場合、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への変化によって硬化した可能性が考えられた。

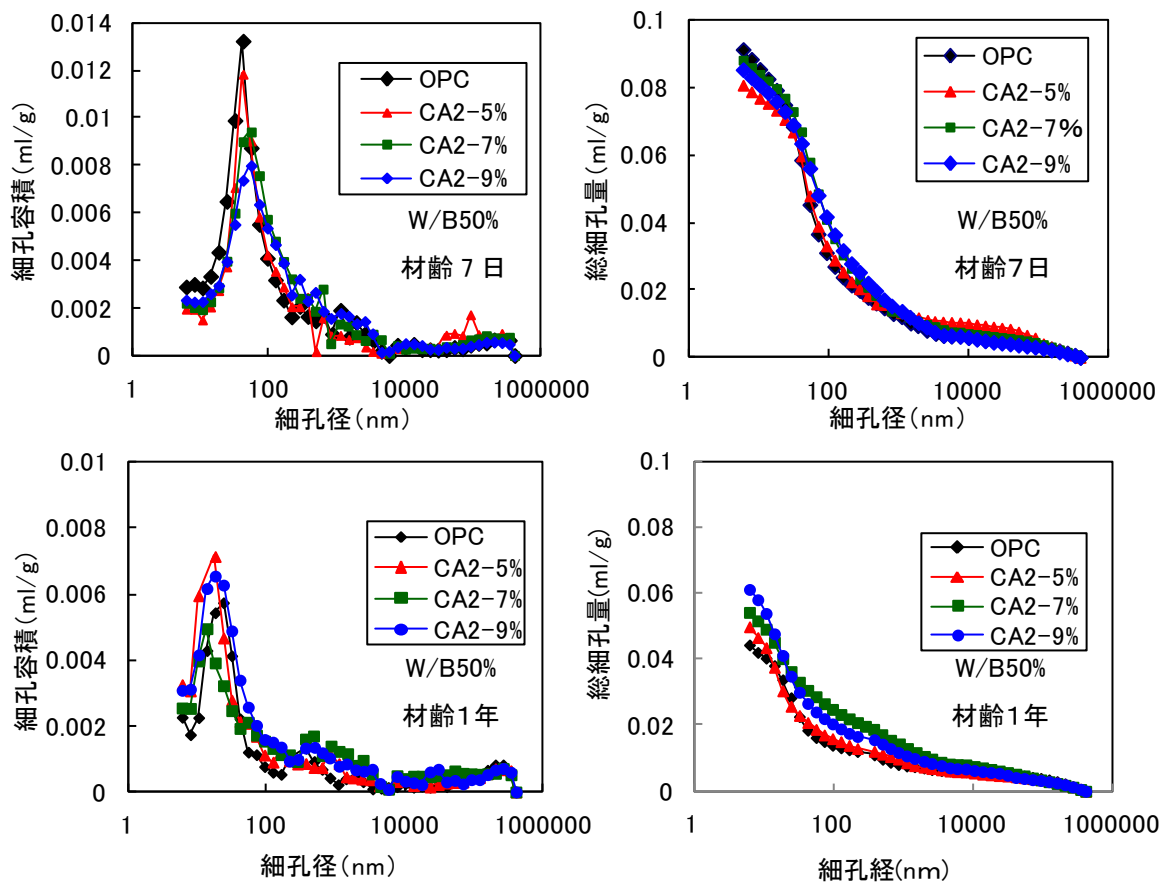


図-3.9 材齢 7 日および 1 年における供試体の細孔構造

W/B60%供試体に関しては、材齢初期および長期の何れの場合においても、OPC に比べ CA2 で 7%置換した供試体の圧縮強度は小さく、干満帯に暴露したものについても標準水中養生した場合程ではないものの、強度は低くなった。

強度特性と細孔構造は密接な関係にあることから、図-3.9 には標準水中養生を行った W/B50%供試体の材齢 7 日および 1 年時の細孔径分布を示す。材齢 7 日の供試体についてみると、CA2 を混合した供試体は、その混合量の如何にかかわらず OPC 供試体に比べ径の大きな細孔の量は僅かに多くなる傾向が認められたが、100nm 以下の細孔が減少しており、そのため総細孔量は少なくなっている。このことは、3.2.1 で示したように、CA2 と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との反応により HC が生成され、固層の体積の増加作用によって緻密化したことが考えられる。しかし、材齢 1 年時の細孔構造に関しては、OPC よりも CA2 を混合した供試体の総細孔量は多くなる結果となり、CA2 の置換率の増加に伴い総細孔量は多くなる傾向が確認された。このことから、長期材齢になると HC の

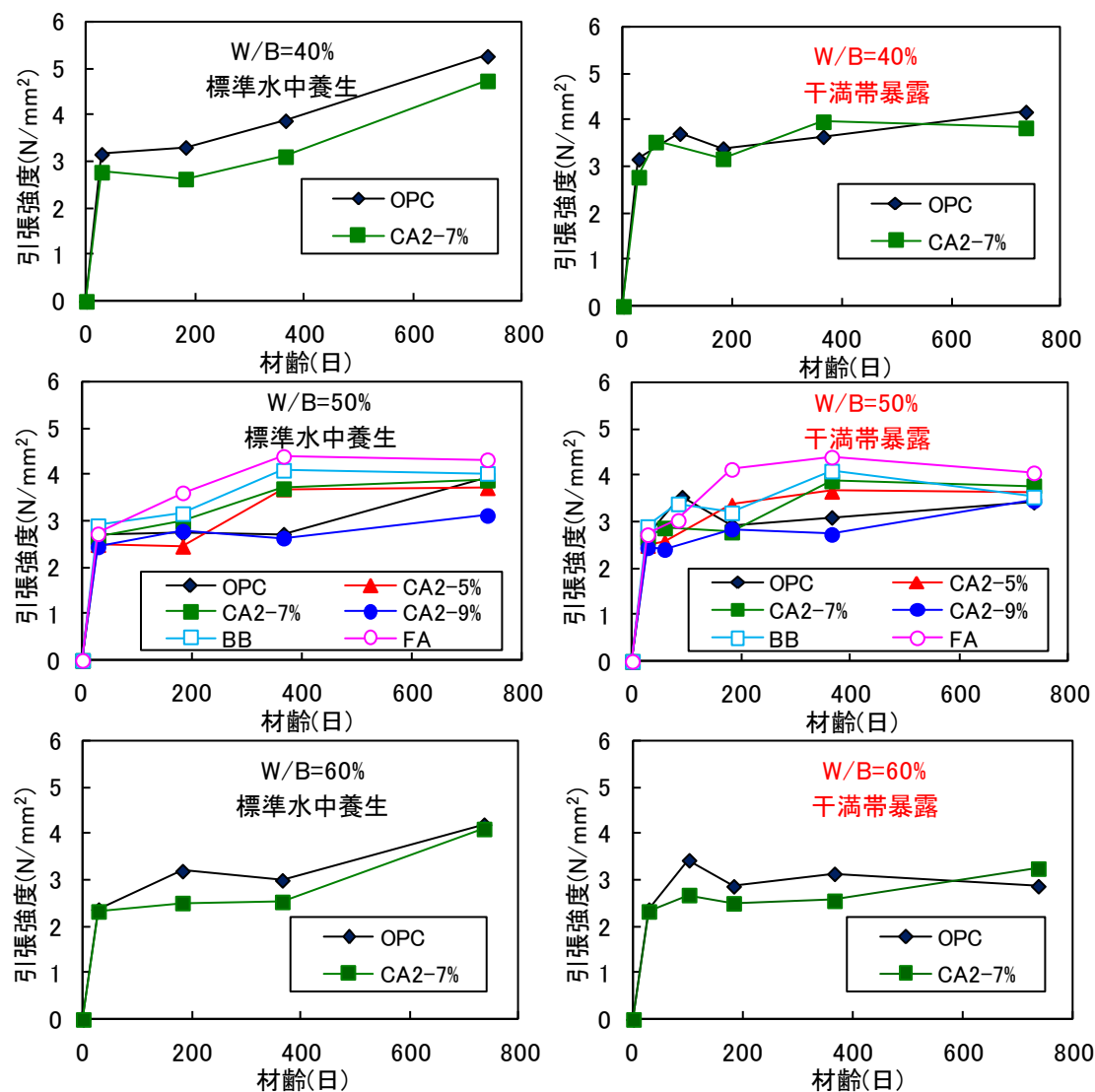


図-3.10 各 W/B および暴露環境における供試体の引張強度試験結果

生成量よりもセメントの反応による緻密化の影響が大きくなることが考えられた。また、CA2 が HC を生成する量はその CA2 混合量によって多くなるものの、単位 CA2 量により HC の生成量に限界があり、その殆どが材齢初期の反応により生成されることが予想された。

図-3.10 には、標準水中養生および干満帯に暴露したコンクリート供試体の引張強度の経時変化を各 W/B ごとにそれぞれ示す。まず、W/B40%供試体についてみると、標準水中養生とした場合、CA2 を混合することで全ての材齢において引張強度は低くなったのに対し、干満帯暴露したものは同程度の強度を有した。W/B50%供試体に関しては、ある程度のばらつきが確認されたが、標準水中養生および干満帯暴露の両環境で同様の傾向が認められ、OPC に比べ CA2 を 5%および 7%置換したものは同程度であったが、9%置換したものは低くなった。また、BB および FA に比べ、CA2 を置換した供試体の引張強度は小さくなる傾向が認められた。W/B60%では、標準養生および干満帯暴露した何れの供試体でも、材齢 1 年までは OPC よりも CA2 を置換することで引張強度は小さくなったものの、材齢 2 年では同程度であった。

ここで、構造設計を行う際に土木学会式を用いて圧縮強度から引張強度を推定し用いる場合を考慮すると、CA2 コンクリートにおいてもその圧縮強度と引張強度の関係を確認する必要がある<sup>6)</sup>。そこで、図-3.11 には一例として W/B50%供試体の圧縮強度と引張強度の相関を暴露環境別に示す。なお、土木学会式によって算出した結果についてもあわせて示した。

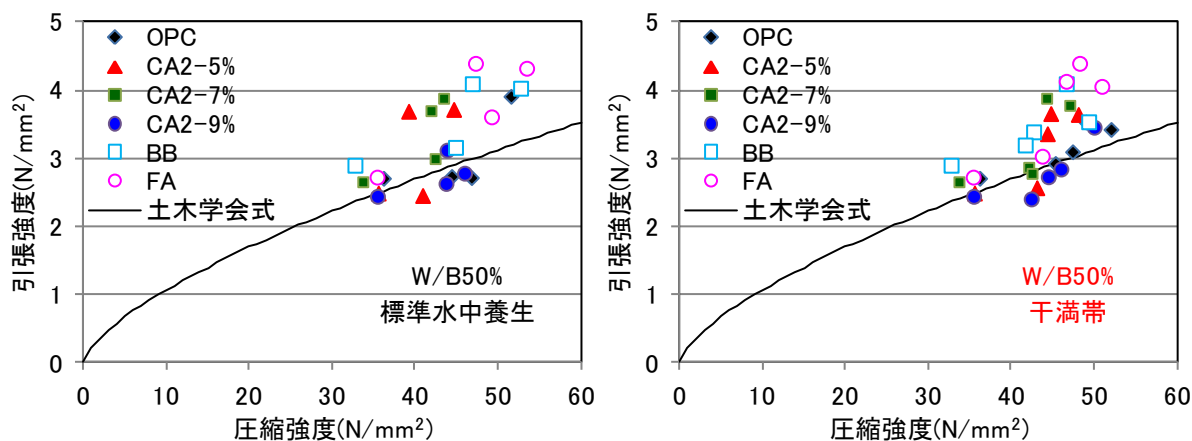


図-3.11 圧縮強度と引張強度の相関性

CA2 を混合した供試体に関しては、9%置換した供試体において、圧縮強度から土木学会式で推定された引張強度よりも僅かに低くなるものが確認されたものの、CA2 の置換率を 5%および 7%とした場合、水中養生と干満帯環境の何れの環境でも殆どのものが高くなる、もしくは同程度となる結果となった。また、BB および FA 供試体については全ての供試体で土木学会式よりも引張強度は高くなった。

### Ⅲ) 変形特性

まず、静弾性係数試験結果について各 W/B および環境ごとに図-3.12 に示す。標準水中養生とした供試体において、W/B の如何に拘わらず CA2 を置換した全ての供試体は置換率による静弾性係数の変化は認められず同程度であり、OPC に比べ 1 割程度低くなる傾向が認められた。また、W/B50%において BB および FA と比較しても低くなった。干満帯に暴露したものに関しては、W/B60%とした場合にのみ OPC と CA2 を 7%置換した供試体の静弾性係数はほぼ同程度となっているが、他の W/B では標準水中養生した場合と同様に、OPC に比べ約 1 割低くなる傾向が認められた。

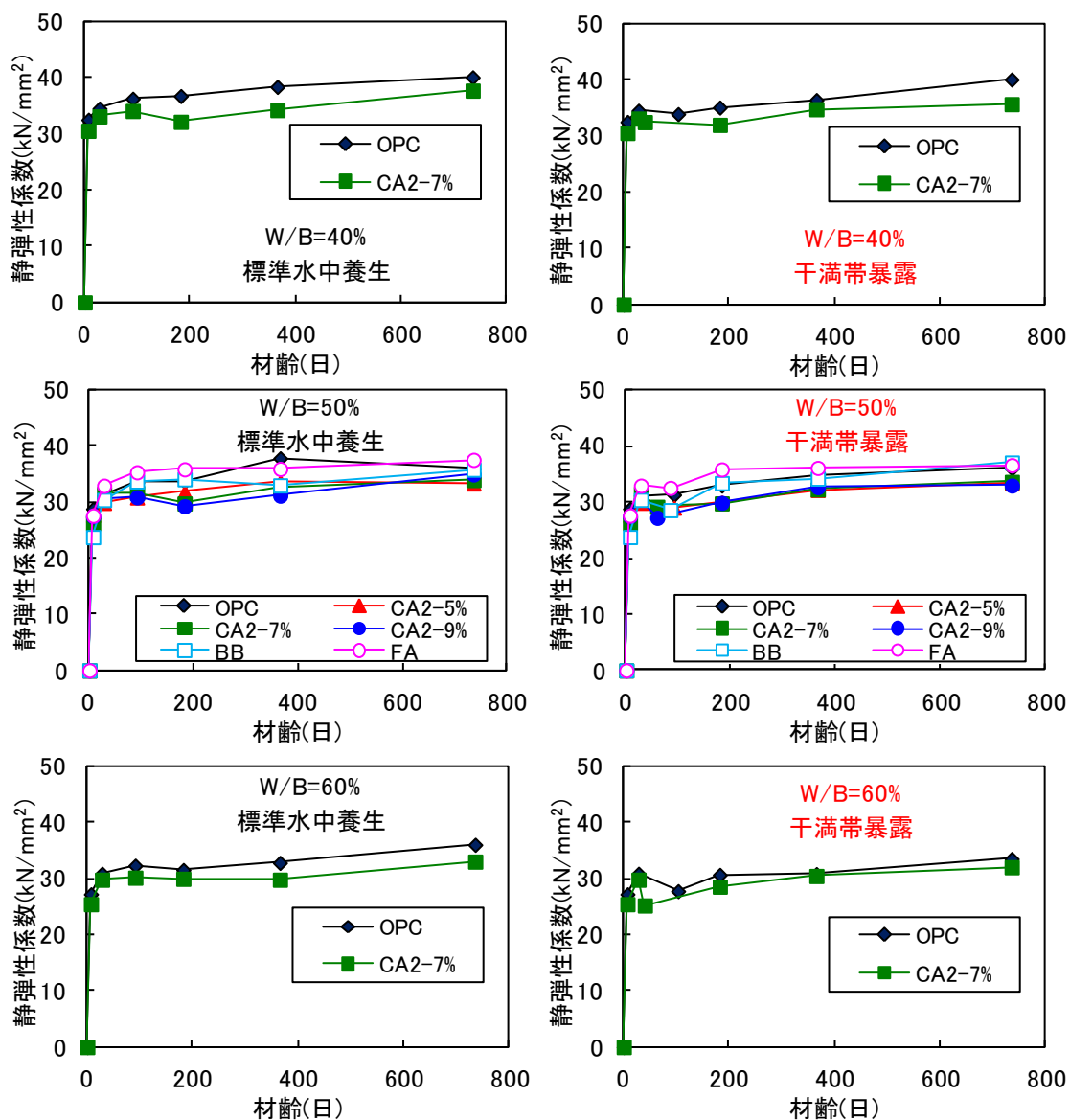


図-3.12 各 W/B および暴露環境における供試体の静弾性係数試験結果

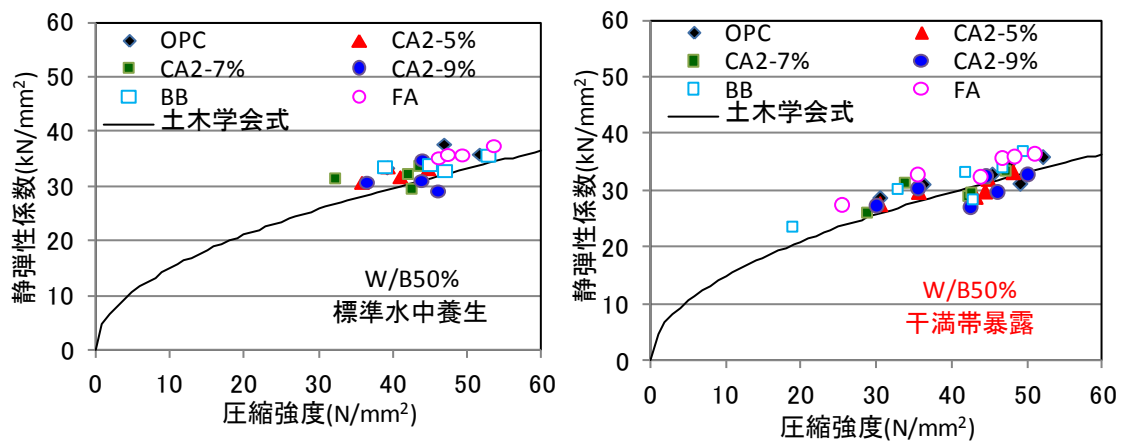


図-3.13 圧縮強度と静弾性係数の相関

また、図-2.13には圧縮強度と静弾性係数の関係を示す。なお、土木学会式から推定した値についても併せて示している。CA2を置換したものは、土木学会式より推定した値よりも僅かに低くなるものが確認されたが、概ね土木学会式から推定された値と同程度となることが確認された。

次に、乾燥収縮特性について図-3.14に収縮ひずみ測定結果を、図-3.15に質量変化率算出結果をそれぞれ示した。乾燥収縮ひずみに関しては、OPCに比べCA2を7%置換した供試体の収縮ひずみは大きくなった。この原因については、郭らによると、普通ポルトランドセメントをベースとした結合材を用いた場合、乾燥収縮に強い影響をおよぼす細孔径は50nmから120nm程度の空隙において生じることが報告されている<sup>7)</sup>。図-3.9で示したとおり、CA2を混和することで50nmよりも大きい径の空隙量は多くなることから乾燥収縮の影響を受けやすくなることが考えられた。また、質量変化率についても同様に、CA2を7%置換したもののの方が大きくなった。兵頭らによると、乾燥収縮ひずみとコンクリートの静弾性係数は直線関係を示し、静弾性係数の低下に伴い

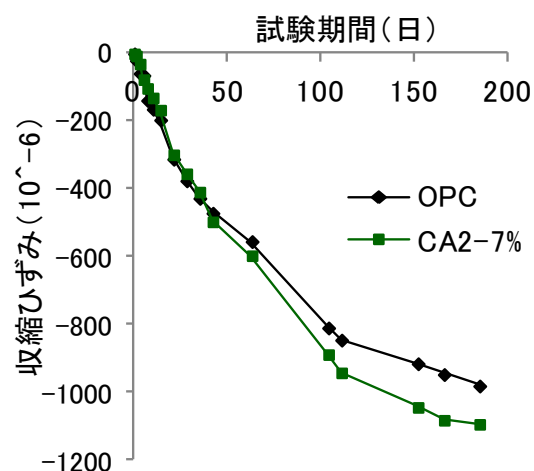


図-3.14 乾燥収縮ひずみの経時変化

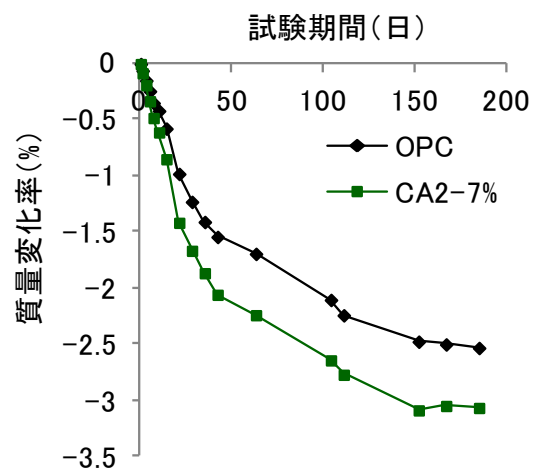


図-3.15 質量変化率の経時変化

乾燥収縮ひずみは大きくなることを確認しているが、CA2を混和したコンクリートはOPCに比べ僅かに静弾性係数は低くなる傾向を示したことから、静弾性係数の低下も乾燥収縮の影響を受けやすくなる要因の1つであることが予想された<sup>8)</sup>。

### 3.4 まとめ

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  がコンクリートの力学的特性などの基本性能に与える影響について検討した結果、

- ・ポルトランドセメントにCA2を混和し、水和させるとセメント中の水酸化カルシウム生成量は著しく減少し、ハイドロカルマイトを生成した。さらに、水和させたペーストを塩水に浸漬すると、ハイドロカルマイトの消滅と共にフリーデル氏塩の生成が確認され、塩分固定化能力の付与が裏付けられた。
- ・CA2の置換率の増加に伴い、コンクリートの凝結時間は早くなり、スランプロスを起こす可能性が示唆された。しかし、10nm以下の微粒子の含有量を減らし、粒度分布を調整・分級することで、水和挙動および塩分固定化能力を維持しながらもスランプロス低減効果があることが確認された。
- ・CA2を混和したコンクリートの強度特性については、BBおよびFAのような初期強度の低下は認められなかったものの、標準水中養生とした場合の長期強度はOPC、BB、FAに比べて低くなった。しかし、塩害環境である干満帯環境に暴露することで、CA2により生成されたハイドロカルマイトが塩化物イオンと反応し、フリーデル氏塩となることで硬化したことが推察された。
- ・変形特性については、CA2を混和することで静弾性係数は小さくなる傾向が認められ、変形に対する抵抗性は小さくなると考えられた。また、乾燥収縮特性に関しても、CA2を混和したコンクリートはOPCに比べ50nmよりも大きい径の空隙量は多く、質量変化率および乾燥収縮ひずみは大きくなったことから、乾燥収縮の影響を受けやすいことが確認された。

## 第3章の参考文献

- 1) 2007年制定コンクリート標準示方書〔設計編：本編〕
- 2) 田原和人ほか： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混和した種類の異なるセメント硬化体の水和挙動及び塩化物イオン固定化能力、セメント・コンクリート論文集, No. 65, pp. 427-434, 2011
- 3) 米澤敏男ほか：セメント水和物によるモルタル細孔溶液中のCl<sup>-</sup>固定のメカニズム、コンクリート工学年次論文報告集, 第2巻, pp. 475-480, 1988
- 4) 大賀宏行ほか：段別採取したフライアッシュの混和材としての適応性に関する研究

- 5) 山本準紀ほか：アルミネート相の水和反応に関する研究，セメント・コンクリート  
論文集，No.65，pp. 69-75， 2011
- 6) 2007 年制定コンクリート標準示方書〔設計編〕 5 章 材料の設計値
- 7) 郭度連ほか：コンクリートの乾燥収縮に及ぼす細孔構造の影響，土木学会第 57 回  
年次学術講演会概要集，V-527， pp. 1053-1054 ， 2002
- 8) 兵頭彦次ほか：石灰石骨材がコンクリートの収縮特性に及ぼす影響，コンクリート  
工学年次論文集，Vol.31， No.1， pp.571-576， 2009

## 第4章 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ がコンクリートの 塩分浸透特性に及ぼす影響

### 4.1 概 説

塩害の主要因である塩化物イオンの浸透を抑制することで、海岸構造物の供用期間の増長および供用中の安全性は格段に向上する。これは、現在の経済情勢における公共事業削減の方針から、いいものをより長くという構造物の長寿命化計画において理想的な形であり、塩分の浸透抑止は最も重要な課題の1つである。そのような情勢に適した技術の一つとして開発されたのが CA2 である。CA2 は塩害対策に特化した混和材であり、混和したセメント硬化体は、HC の生成による緻密化作用と塩化物イオンを固定化する能力が向上すると考えられ、実際にセメントペーストおよびモルタルを用いた検討ではその効果を有していることが確認されているが、CA2 を混和したコンクリートについての性能評価は未だ検討されていない<sup>1)</sup>。そこで本章では、CA2 の置換率や初期養生方法を変化させたコンクリート供試体を用いて、干満帯および海中部での海洋暴露実験と促進試験を行うことで、塩化物イオンの浸透に対する抵抗性について化学的観点および物理的観点から評価することを試みた。さらに、今後建設されるコンクリート構造物の耐久性設計をするために、コンクリート構造物が供用される環境に適した CA2 置換率の特定についても併せて検討した。

### 4.2 実験概要

#### 4.2.1 使用材料

表－4.1 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: $3.15\text{g}/\text{m}^3$ , ブレーン: $3290\text{cm}^2/\text{g}$ )
混和材	カルシウムアルミネート(密度: $2.93\text{g}/\text{m}^3$ , ブレーン: $3100\text{cm}^2/\text{g}$ )
	高炉スラグ微粉末(密度: $2.90\text{g}/\text{m}^3$ , ブレーン: $4180\text{cm}^2/\text{g}$ )
	フライアッシュ(密度: $2.93\text{g}/\text{m}^3$ , ブレーン: $3990\text{cm}^2/\text{g}$ )
細骨材	鹿児島県南大隅町産海砂
	(表乾密度: $2.52\text{g}/\text{m}^3$ , 吸水率: 2.66%)
粗骨材	鹿児島県始良産碎石
	(表乾密度: $2.56\text{g}/\text{m}^3$ , 吸水率: 0.96%, $G_{\text{max}}$ : 20mm)
混和剤	AE減水剤標準型 I 種(密度: $1.08\text{g}/\text{m}^3$ )
	AE助剤(密度: $1.04\text{g}/\text{m}^3$ )

本検討で使用した材料について表－4.1 に示す.

#### 4.2.2 供試体配合

実験に用いた供試体は、表－4.2 に示す様に W/B50%, 単位水量を 185kg/m<sup>3</sup>, 細骨材率を 42.5%で一定とし、普通セメントコンクリートに加え、そのセメントの一部を CA2 で 5%, 7%, 9%置換した CA2 コンクリート、高炉スラグ微粉末で 50%置換した BB およびフライアッシュで 20%置換した FA 供試体とした.

表－4.2 供試体配合

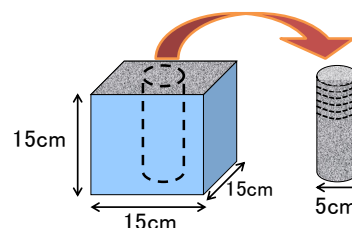
供試体 種類	W/B (%)	s/a (%)	混和材 置換率 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )							添加率(%)	
				水	セメント	CA2	高炉スラグ 微粉末	フライ アッシュ	細骨材	粗骨材	AE I	AE II
OPC	50	42.5	—	185	370	0	—	—	721	991	0.3	0.006
CA2-5%			5		352	19	—	—	721	900	0.35	0.006
CA2-7%			7		344	26	—	—	720	900	0.4	0.006
CA2-9%			9		337	33	—	—	720	989	0.45	0.006
BB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

※目標スランプ=8.0±2.5cm, 目標空気量=4.0±1.5%

#### 4.2.3 検討項目および試験方法

##### I) 海洋暴露した CA2 コンクリートの塩分浸透特性に関する検討

海洋暴露試験には 15×15×15cm の立方供試体を用い、図－4.1 に示すとおり、一面を除いてエポキシ樹脂を被覆し、塩化物イオンの浸透を一方向に限定したうえで試験に供した. 塩化物イオンの測定は、浸透面から φ5cm のコアを乾式で採取し、表面から 0.5cm, それ以降は 1cm の幅でスライスし、150μm のふるいを全通するまで粉砕した後、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に準じて塩化物イオン量を測定し CA2 置換率の影響、初期養生条件および暴露環境の違いによる影響を検討した. なお、CA2 置換率の影響の検討に用いた供試体は表－4.2 に示す全配合を用いて作製し、初期養生として 28 日間水中養生を行った後、干満帯での暴露試験を開始した. また、初期養生条件および暴露環境の違いによる影響については、表－4.2 に示す配合の



図－4.1 塩分浸透用供試体概要 (海洋暴露試験用)

表－4.3 供試体の養生方法と暴露環境

供試体種類	干満帯暴露用	海中部暴露用
	初期水中養生期間	初期水中養生期間
OPC	気中, 7日, 28日	28日
CA2-5%	28日	×
CA2-7%	気中, 7日, 28日	28日
CA2-9%	28日	×
BB	気中, 7日, 28日	28日
FA	気中, 7日, 28日	28日

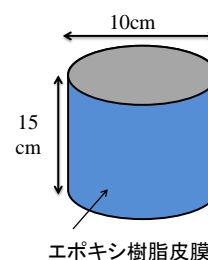
※気中養生は「気中」と記す. ×は供試体なし

については、表－4.2 に示す配合の

中でも OPC および CA2 を 7% 置換したもの、BB、FA 供試体を作製し、表－4.3 に示す様に初期養生条件を気中、水中 7 日、水中 28 日養生の 3 条件に変化させ干満帯環境に、水中 28 日養生行ったものについては海中部にも暴露した。なお、供試体は各養生条件で養生した後、気中環境で保管し、材齢 3 ヶ月以内に各暴露環境にて試験を開始した。一例として干満帯に暴露した供試体の暴露状況を写真－4.1 に示す。



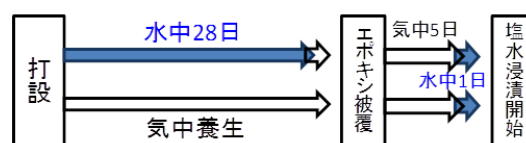
写真－4.1 海洋暴露試験状況（干満帯）



図－4.2 供試体形状（塩水浸漬試験用）

## Ⅱ）促進試験による塩分浸透特性に関する検討

塩水浸漬試験に際しては、表－4.2 に示した W/B を 50% とした OPC および CA2 を置換した全ての配合を用い、JCSE-G 572-2003 の規定に準じて  $\phi 10 \times 20 \text{cm}$  供試体を作製した。なお、初期養生方法は水中 28 日と気中養生の 2 種類とした。養生後、図－4.2 に示す様に供試体の両端面から約 2.5cm 部分を切断除去して、高さ 15cm 程度に成形し、その後円形の 1 面をのみ残し、他の円形の 1 面および円周面をエポキシ樹脂



図－4.3 塩水浸漬試験開始までのフロー

塗料で被覆した。被覆後はエポキシ樹脂を 5 日間気中で乾燥させ、その後水中に 24 時間以上保存し、材齢 35 日時に NaCl 濃度 10% の塩水に浸漬を開始した。試験開始までのフローを図－4.3 に示す。浸漬期間としては 70 日、140 日および 280 日としており、それぞれの日数において供試体を各水準 3 本ずつ浸漬槽から取り上げ、各供試体の試験面中央を中心とした  $5 \times 5 \text{cm}$  面で深さ方向に 10cm とした  $5 \times 5 \times 10 \text{cm}$  の角柱を切り出し、試験面から 0.5cm 位置までカットし、それ以降は 1cm 間隔で 5.5cm 位置までカットした計 6 試料を粉砕し、JCI-SC4 に準じて全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量を測定した。

## 4.3 試験結果および考察

### Ⅰ）海洋暴露したコンクリートの塩分浸透特性に関する検討

#### Ⅰ－1) CA2 置換率の影響

図－4.4 には、干満帯に半年、1 年および 2 年間暴露した供試体中の全塩化物イオン量分布をそれぞれ示す。まず、半年間暴露を行った供試体の全塩化物イオン量分布をみ

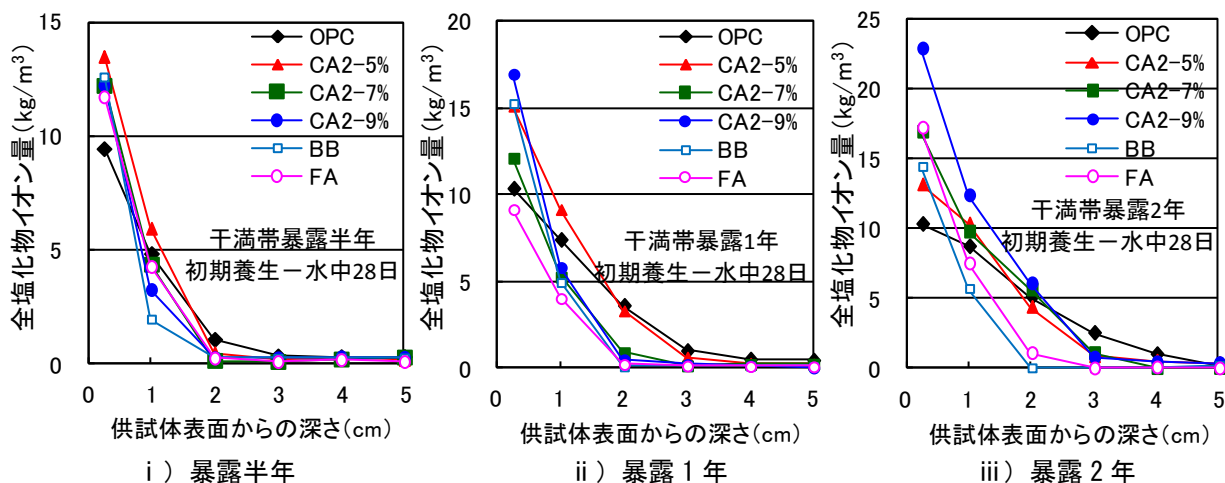


図-4.4 各暴露期間における全塩化物イオン量分布

ると、ごく表層部において、OPC に比べて、CA2 を混和した全ての供試体の方が全塩化物イオン量は多くなるのに対し、供試体のより内部である深さ 1cm 以上になると、CA2 を 7%以上置換することで OPC よりも浸透量は減少した。また、CA2 を 5%置換したものに関しても、1cm 位置までは OPC よりも全塩化物イオン量は多くなるものの、OPC では 3cm 位置で  $1.08\text{kg/m}^3$  の全塩化物イオン量となったのに対し、他の置換率のものと同様に 2cm 位置での全塩化物イオン浸透は確認されなかった。遮塩性の高い BB および FA と比較しても、CA2 を 7%置換したものが FA とほぼ同程度の分布となり、9%置換したものは、BB には劣るものの FA よりも塩分浸透を抑制していた。次に、暴露 1 年経過した供試体中の全塩化物イオン量分布についてみると、暴露 1 年でも、半年時と同様の傾向が認められており、OPC より CA2 を混入したものは、ごく表層部では全塩化物イオン量が多く、供試体内部にいくにつれ浸透量の減少がみられた。特に、CA2 を 7%以上置換したのものに関しては、全塩化物イオン浸透量の低減は半年間の暴露結果よりも顕著であり、OPC 供試体の深さ 2cm 位置での全塩化物イオン浸透量が  $3.64\text{kg/m}^3$  であるのに対し、7%置換した場合  $0.91\text{kg/m}^3$ 、9%置換したものは  $0.50\text{kg/m}^3$  であった。しかしながら、CA2 を 5%置換した供試体は OPC と同程度となっていることから、CA2 をある程度の量混入しなければ塩分浸透抑制効果が得られないことが考えられた。また、BB 供試体と 9%置換したものは同程度の分布状況を示し、FA 供試体においては、深さ 2cm 位置においても塩化物イオンの浸透が確認されなかった。次に、干満帯に 2 年間暴露した供試体中の全塩化物イオン量分布をみると、OPC は暴露 1 年次より内部へ塩分が移動しているが、CA2 を 5%置換したものは暴露 1 年次と殆ど同様の分布になっており、CA2 置換率の如何に拘らず、OPC よりも塩分の浸透を抑制していた。しかし、BB や FA と比較すると BB では 2cm 位置、FA についても 3cm 位置での全塩化物イオンは確認されず、高い遮塩性を維持しており、CA2 を混和した何れのものよりも全塩化物イオンの浸透を抑制していた。

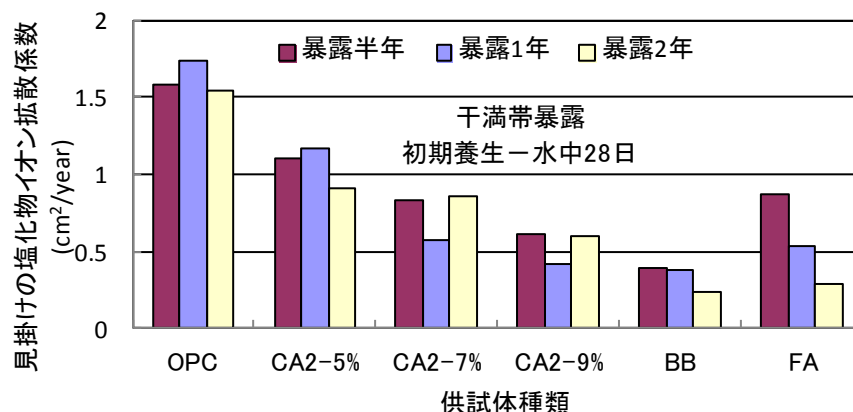


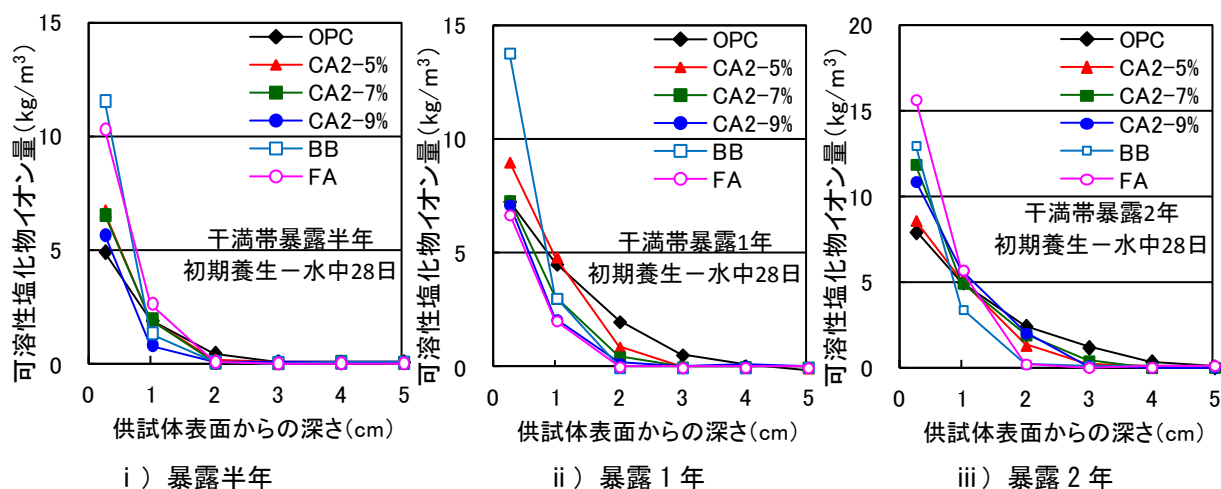
図-4.5 各暴露期間経過時の見掛けの塩化物イオン拡散係数

図-4.5には、図-4.4に示す暴露2年までの結果を基に算出した見掛けの塩化物イオン拡散係数を示す。なお、算出に際しては、土木学会基準(JSCE-G573-20037)に準拠し、全塩化物イオン量分布をFickの拡散方程式の解で最小二乗近似させることで求めた。見掛けの塩化物イオン拡散係数は、暴露半年、1年のいずれにおいても

もCA2の置換率の増加に伴い低くなる傾向が認められ、暴露1年時の拡散係数はOPCに比べ、CA2を5%置換したものは2/3程度の低減となり、さらに、7%以上置換したもののについては1/3～1/4程度となることから、少なくとも置換率が9%までの範囲においては、CA2の混入量の増加とともに、明確な遮塩性の向上が確認され、拡散係数からみると、CA2を7%以上置換することでBBと同程度まではいかないものの、少なくともFA以上の遮塩性を有していたことが確認された。しかし、2年間暴露したものである、OPCに比べ、CA2の置換率の増加に伴い拡散係数は低くなる傾向は認められるものの、BBやFAよりも明らかに高い値を示した。これは、BBおよびFAは潜在水硬性やポゾラン反応性を有し、コンクリート内部の組織が緻密化したことに対し、CA2の混和により生成されたHCによる空隙の充填では、十分な緻密化作用が得られなかったことが考えられた。また、通常、経過年数に伴って拡散係数は低下していく傾向があるが、CA2を7%および9%置換した供試体において、暴露2年時の拡散係数が1年時よりも大きくなっている。このことに関しては、表-4.4にそれぞれの供試体および暴露年数ごとに表面塩化物イオン量を示しているが、CA2を7%置換した供試体の表面塩化物イオン量は1年時では14.94 kg/m³であったのに対し、2年時では19.20 kg/m³、また、9%置換したものは21.70 kg/m³から25.81 kg/m³と他配合の供試体に比べ1年時よりも2年時の方が顕著に大きくなっていることから、表面塩化物イオン量により拡散係数は引き上げられたことが予想された。

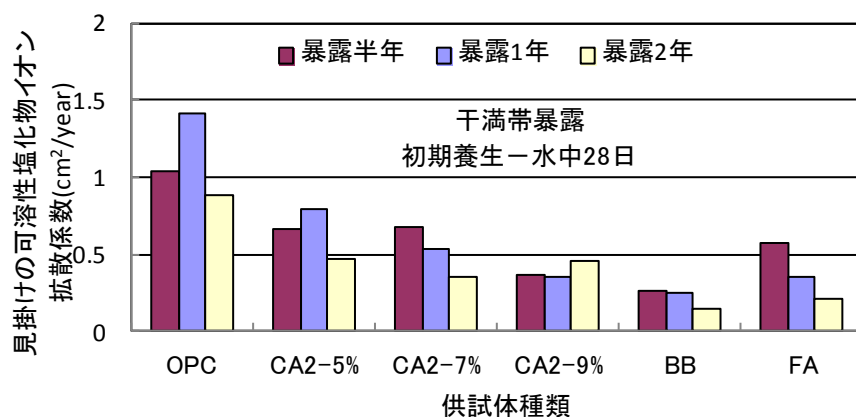
表-4.4 表面塩化物イオン量

供試体	表面塩化物イオン量(kg/m³)		
	暴露半年	暴露1年	暴露2年
OPC	11.224	11.657	11.773
CA2-5%	16.696	17.517	15.405
CA2-7%	15.663	14.936	19.197
CA2-9%	16.696	21.697	25.811
BB	18.278	19.761	18.262
FA	14.892	12.808	21.192



図－4.6 各暴露期間における可溶性塩化物イオン量分布

次に、鉄筋の腐食に直接起因するとされる可溶性塩化物イオン量の暴露半年、1年および2年経過後における測定結果を図－4.6にそれぞれ示す<sup>2)</sup>。まず、暴露半年時の可溶性塩化物イオン量についてみると、CA2を混和したものは、供試体表層部である0.25cm位置の値はOPC供試体と比べ同程度または僅かに高い程度であった。さらに、表面から1cm以上の深さの部分においては、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、塩分の浸透が確認された各深さ位置における全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量の値の差は大きくなっており、CA2を混和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示唆された。一方、BBおよびFAに関しては、表層部において全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量の値の差がOPCよりも小さいことから、固定化能力は大きくないことが推察された。次に、暴露1年時についてみると、暴露半年と同様な傾向を示し、CA2を5%置換した供試体においても全塩化物イオン量はOPCと同程度であったが、可溶性塩化物イオンの浸透は明らかに抑制されていた。特にCA2を9%置換した供試体では、表層部においてOPCとの全塩化物



図－4.7 各暴露期間経過時の見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係数

イオン量の差が、半年に比べ1年ではより顕著になっているのに対し、可溶性塩化物イオン量は同程度となり固定化能力が長期的に維持されていることが予想された。また、その固定化効果は暴露2年時でも認められ、OPCより可溶性塩化物イオンの浸透を抑制していたものの、BBおよびFAに比べより内部への浸透が確認された、これらの検討結果から、CA2を混和したコンクリートはHCによる塩化物イオンの固定化と緻密化の2つの作用で、BBおよびFAは緻密化作用により塩化物イオンの浸透を抑制していることが推察された<sup>3)</sup>。

図-4.7には、図-4.6の結果を基に算出した各供試体の暴露半年、1年および2年経過後の見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係数を示しているが、見掛けの塩化物イオン拡散係数と同様の傾向が認められており、全ての供試体においてOPCよりも可溶性塩化物イオン拡散係数は小さくなった。また、暴露1年時までは、CA2の置換率の増加に伴い拡散係数は小さくなり、9%置換したものとBBは同程度と高い浸透抑制効果を有していたが、暴露2年時には、CA2コンクリートの拡散係数はOPCよりは小さくなるものの、BBおよびFAに比べ大きく、CA2を混和したコンクリートにおいて、CA2の置換率の影響は殆ど認められなかった。

次に、CA2コンクリートの固定化性能について検討を行った。ここでは全塩化物イオン量から可溶性塩化物イオン量を差し引いた量を固定化塩分量とし、全塩化物イオン量中の固定化塩分量を固定化率とし評価した。図-4.8には、各供試体の固定化率を暴露経過年数ごとに示している。なお、固定化率は明らかに塩分の浸透が確認された位置までの結果である。暴露半年では、CA2を5%および9%置換したものは、OPC、BBおよびFA供試体よりも固定化率は高いものの、7%置換したものはOPCに比べ同程度

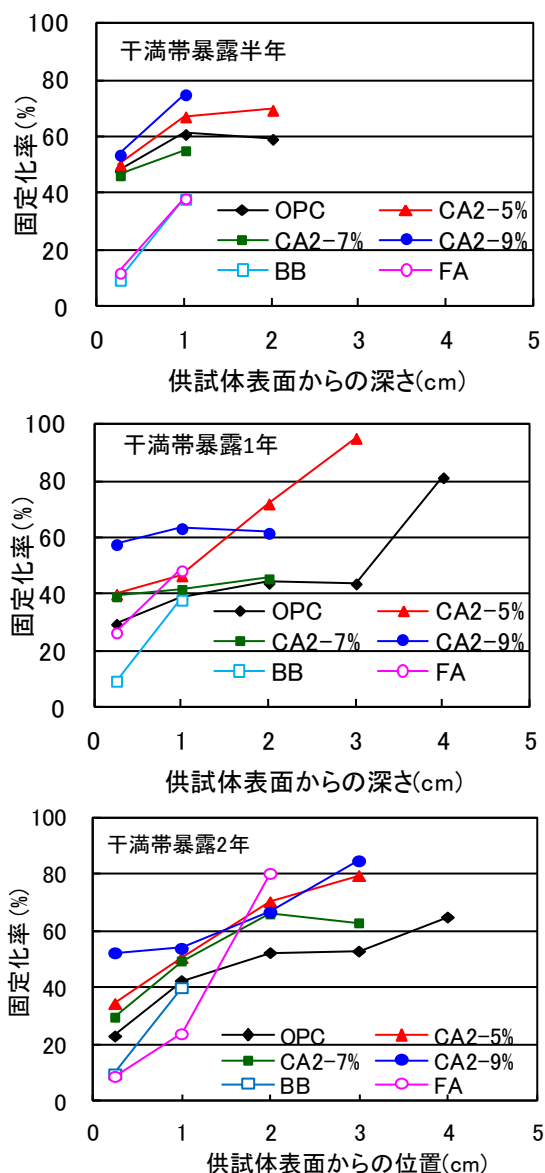


図-4.8 各暴露経過年数における供試体の固定化率

か僅かに低くなった。しかし、暴露期間が1年と長くなるとCA2コンクリートは全ての置換率において、OPC、BBおよびFA供試体よりも固定化率は高く、暴露2年時では、CA2を5%および7%置換したものでもOPCとの差は顕著となった。これは、OPCは主にモノサルフェートによって塩化物イオンを固定化するが、モノサルフェートの生成量はセメント中に含まれるアルミネート相であるC<sub>3</sub>Aの含有量によって決まり、固定化できる塩化物イオン量に限りがあることに加え、モノサルフェートの塩分固定化量は液相中の塩化物イオンとの平衡関係で決定されること、また、CA2コンクリートでも同様なことがいえるが、違いとしてはCA2を混合することでHCを生成させ理論的には固定化上限量を増やす反応をしていることから、塩化物イオンの浸透量の少ない暴露半年では固定化率が同程度のものも確認されたが、暴露期間の増長に伴い上限固定化量の多いCA2の固定化率とOPCの固定化率の差が顕著になったことが推察された<sup>4),5),6)</sup>。いずれにしても、CA2を9%置換した供試体に関しては、全ての暴露期間および供試体深さにおいても50%以上と安定した固定化能力を有していた。また、一般的に高炉セメントを用いた場合、普通セメントに比べAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が多いことから塩化物イオンの固定化量は大きくなるという報告がある<sup>7)8)</sup>。しかし、竹田らによると、セメント水和物中に生成されるモノサルフェートの量はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の絶対量だけでなく、粉末の水和度や含有石こう量により決定されると報告している<sup>9)</sup>。本検討で用いたBB表記の供試体は普通ポルトランドセメントの50%を高炉スラグ微粉末で置換したもので、石こうは添加していないことから固定化率は小さくなったものと考えられた。

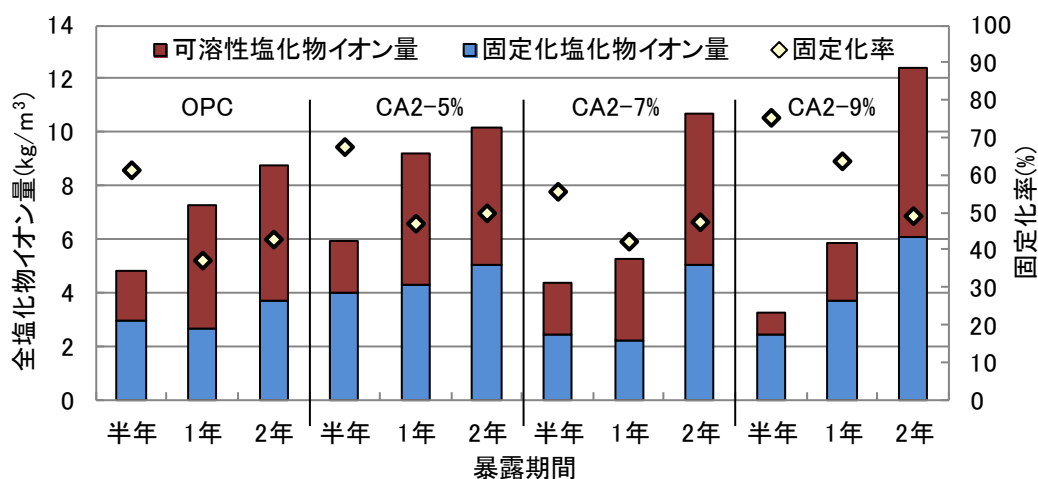


図-4.9 各暴露期間を経過した供試体の深さ1cm位置における全塩化物イオン量中の可溶性および固定化塩化物イオン量の内訳と固定化率

ここで、CA2を混和したコンクリートの固定化性状を検討するために、塩化物イオン以外の外的要因を受けにくく、ある程度の塩化物イオンが浸透している供試体深さ1cm位置における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分量の内訳と固定化率の算出結果を暴露期間ごとに図-4.9に示す。OPCおよびCA2を混和した

全てのコンクリートにおいて暴露半年の固定化率が最も高く、CA2を9%置換したものの以外は暴露1年と2年では暴露期間の増加に伴い固定化率は僅かに大きくなる程度であり、固定化塩分量は時間の経過に伴う変化よりも、OPCと同様にCA2コンクリートも塩分固定化量は液相中の塩化物イオンとの平衡関係で決定される可能性が高いことが予想された。

次に、本論文において検討した塩分浸透試験において、最も供試体数の多い標準水中養生を28日間行い、干満帯に暴露したOPCおよびCA2コンクリートの塩化物イオン量測定結果を取り纏め、CA2置換率ごとに全塩化物イオン量と固定化塩化物イオン量の相関性について図-4.10に示す。なお、取り纏めた結果の中には「第7章 7.3(Ⅱ) 塩分浸透特性」で後述する、 $10 \times 10 \times 40 \text{cm}$  鉄筋入り供試体の塩化物イオン量測定結果も含まれている。全ての配合においてそれぞれの全塩化物イオン量が少ない部分では概ね一定の割合で塩化物イオンを固定化している状況が確認された。また、全塩化物イオン量に対して一定の割合で固定化する範囲はCA2の置換率の増加に伴い大きくなる傾向が認められた。これは、CA2の置換率の増加に伴い固定化能力が向上していることを示唆する。しかし、それぞれの固定化割合が概ね一定となる範囲を超える塩化物イオン

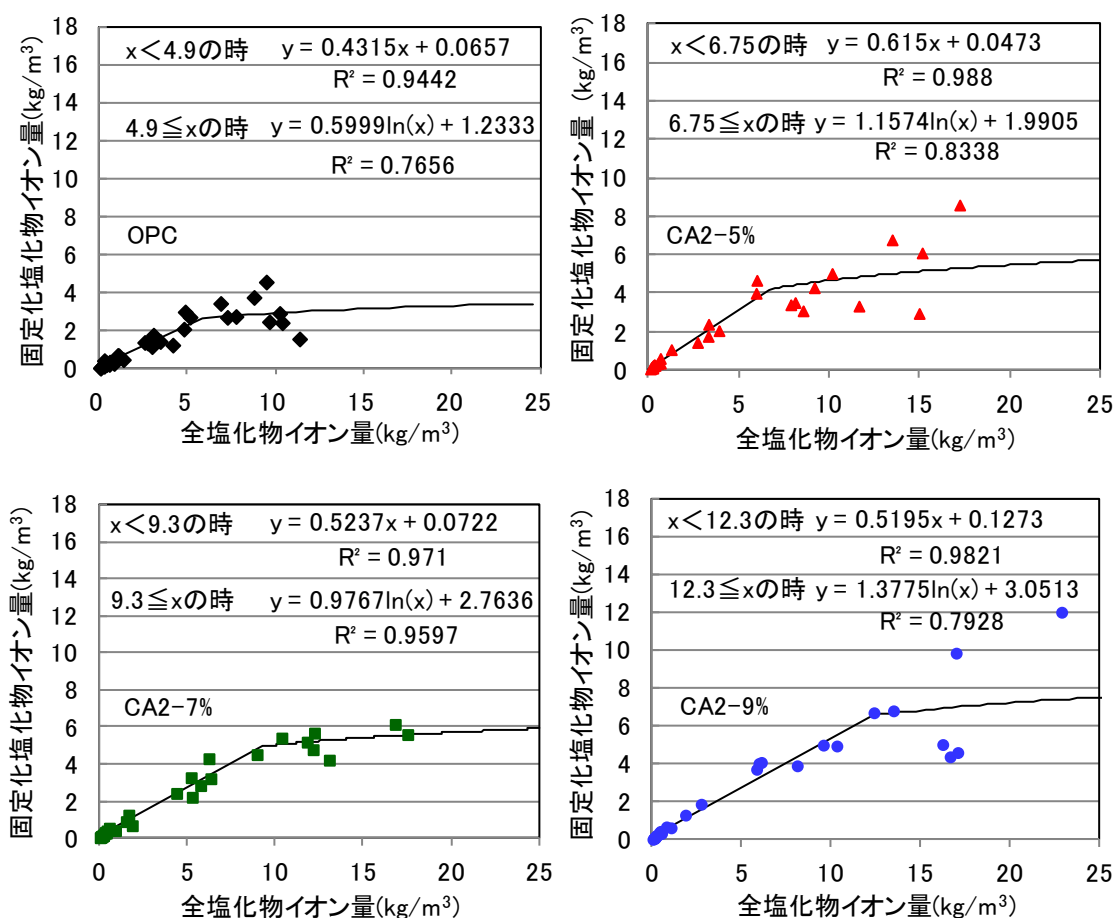


図-4.10 各暴露期間経過時の見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係数

ンの浸透がある場合、ばらつきは大きくなるものの、CA2を7%および9%置換した供試体はOPCの最大となる固定化塩化物イオン量を下回るものは殆ど確認されずOPCに比べ、固定化能力は安定して向上していることが確認された。次に、図-4.9にまとめた結果から、データ数は少ないものの、近似曲線を引くことで固定化塩分量を推定することを試みた。まず、線形近似により相関係数が最も1に近くなる点とそれ以降の2つの範囲に分けて、線形近似していない範囲においては対数近似により数式化した。この結果を基に、固定化率についてみると、OPCでは43%、CA2を5%置換したものは62%、7%置換では52%、9%置換では52%となり、CA2の置換率を5%としたものが最も固定化率は大きくなったが、固定化塩分量の上限値はCA2の置換率の増加に伴い増加した。

## I-2) 初期養生方法の影響

初期養生方法の影響を検討するために、初期養生方法を気中、水中7日および水中28日の3水準に変化させ干満帯に暴露した供試体の暴露半年時の全塩化物イオン量分布および可溶性塩化物イオン量分布を図-4.11から図-4.14まで供試体種類ごとに示した。暴露半年時の塩化物イオン量分布についてみると、OPC供試体は気中養生としたものが他の養生方法に比べ顕著により供試体内部へ塩分が浸透していることが確認され、水中養生期間の長さに伴い僅かではあるが塩分浸透を抑制する傾向が認められた。これは、材齢初期でのセメントの水和反応が不十分だったため、内部構造が粗になったことが考えられた。また、水中養生期間長の増加に伴い全塩化物イオンに対する可溶性塩化物イオン量は低下する傾向が認められ、水中養生を行うことで塩化物イオンを固定化するための水和生成物が増加したことが考えられ、初期養生を行わなければ固定化能力は低下することが予想された<sup>10)</sup>。次に、CA2を7%置換したものについてみると、養生方法の違いに拘わらず塩化物イオンの浸透は1cm位置までとなっているが、水中養生を行ったものに比べ、気中養生とした場合、浸透量を抑制した。これは、CA2が

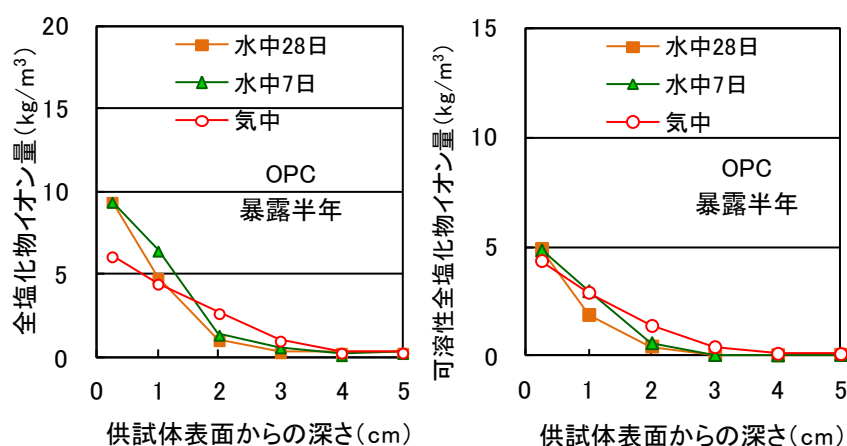
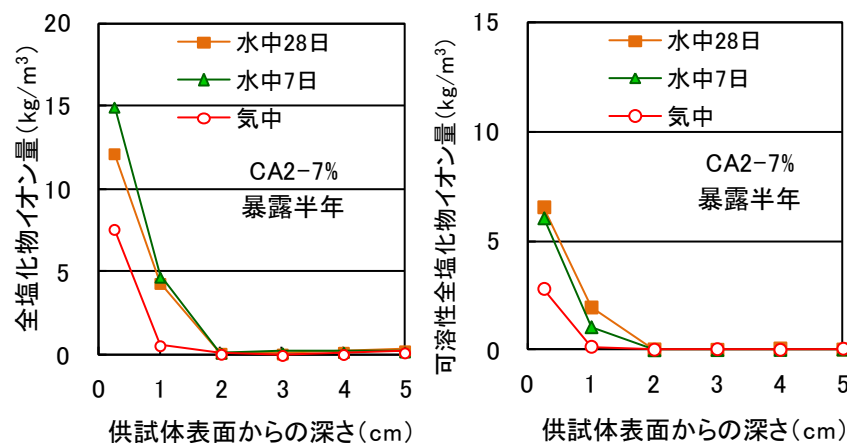
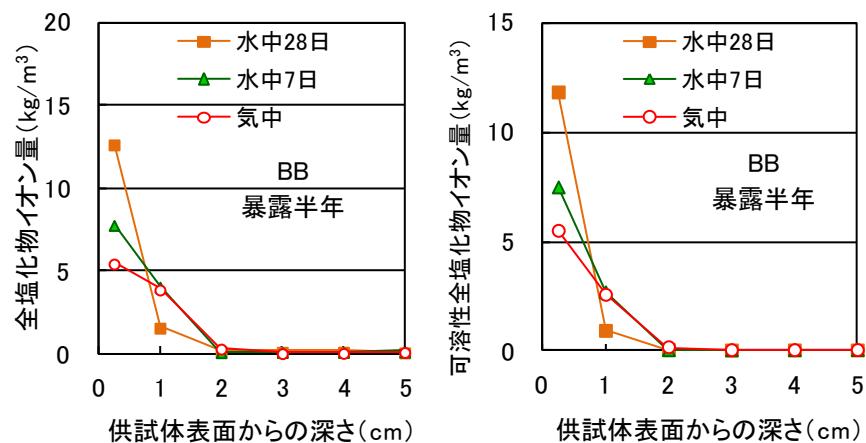


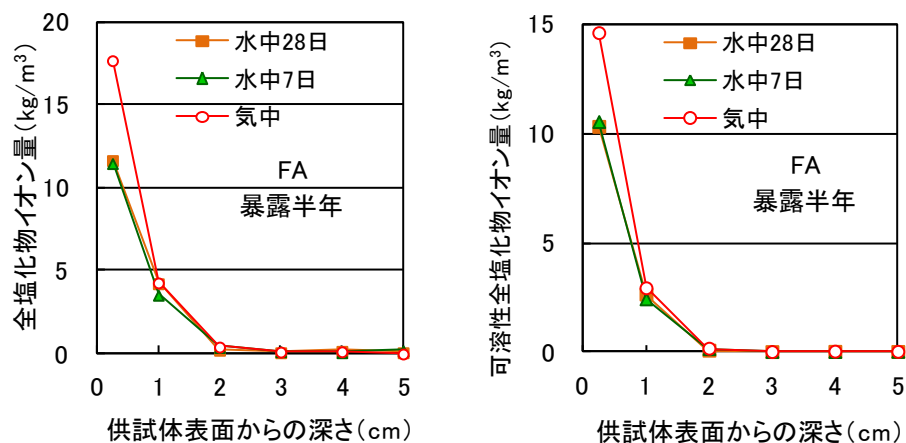
図-4.11 暴露半年次の各塩化物イオン量測定結果 (OPC)



図－4.12 暴露半年次の各塩化物イオン量測定結果（CA2-7%）



図－4.13 暴露半年次の各塩化物イオン量測定結果（BB）



図－4.14 暴露半年次の各塩化物イオン量測定結果（FA）

生成する HC は反応性が高く、気中養生としたコンクリートは内部構造が粗であることから、暴露開始時に一度に多量の塩分が入ったことにより、その分フリーデル氏塩の生成量も多くなり、表層部が密になったことから浸透を抑制したことが考えられた。BB 供試体においても浸透深さは養生方法によって変わらないが、水中養生を 28 日行った

ものは内部への浸透を顕著に抑制した。高炉スラグ微粉末を用いた場合、養生期間が長いほど細孔構造が緻密になることから、水中 28 日養生したものはごく表層部では塩分が濃縮し塩化物イオン量は多くなっているが、内部への浸透を抑制したことが考えられた<sup>11)</sup>。FA については水中養生期間の長さによる違いは殆ど認められなかったものの、気中養生としたものは表層部において塩化物イオン量が多くなり内部への浸透量も僅かに増える状況が確認された。

次に、暴露 2 年経過時の全塩化物イオン量分布および可溶性塩化物イオン量分布を図-4.15 から図-4.18 まで供試体種類ごとに示している。各塩化物イオン量分布についてみると、暴露半年と同様に、CA2 を 7% 置換したものは気中養生が最も浸透抑制し、BB および FA は初期水中養生期間の長さとともに浸透抑制効果が向上した。また、FA においては、水中養生を行ったものと気中養生とではより顕著な差が確認された。これは、ポゾラン材料であることから、セメントの水和反応により生成される  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と反応し緻密化するが、気中養生とした場合セメントの水和反応が不十分だったため、反応に必要な  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の生成量およびコンクリート中の水分が不足したためであると予想された。OPC 供試体においては、暴露 2 年で養生方法の違いによる差は小さくなり、

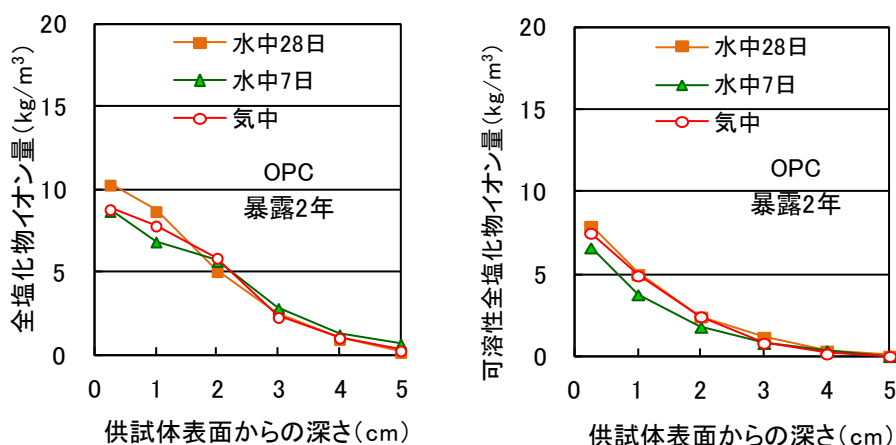


図-4.15 暴露 2 年次の各塩化物イオン量測定結果 (OPC)

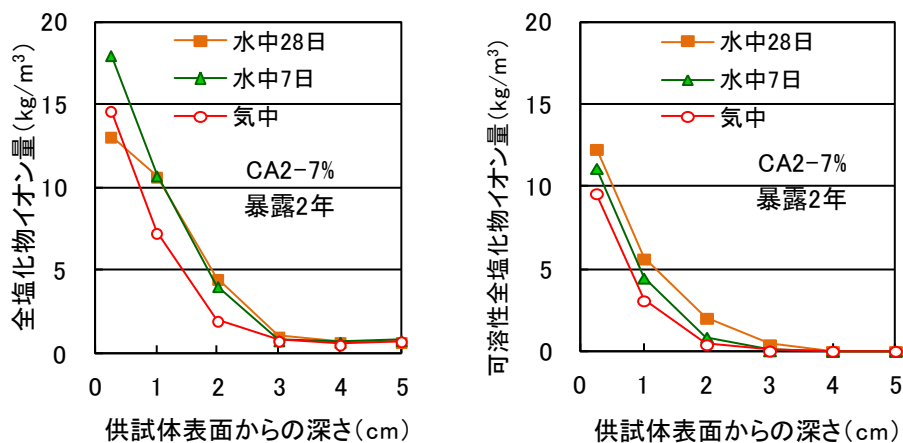
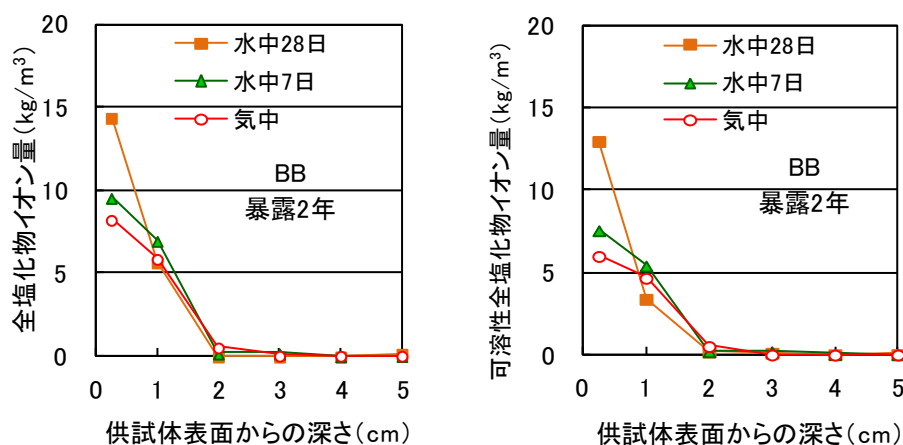
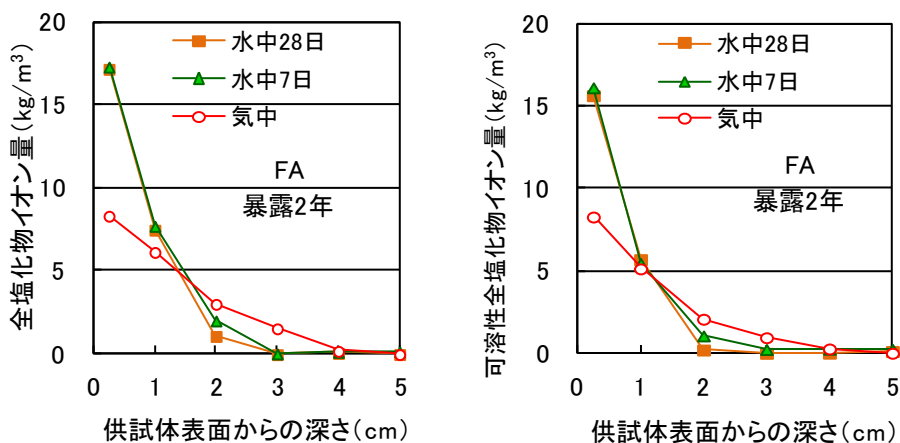


図-4.16 暴露 2 年次の各塩化物イオン量測定結果 (CA2-7%)



図－4.17 暴露2年次の各塩化物イオン量測定結果 (BB)



図－4.18 暴露2年次の各塩化物イオン量測定結果 (FA)

半年で認められた塩分固定化性能の違いも顕著なものではなかった。

図－4.19には全塩化物イオン量分布から算出した見掛けの塩化物イオン拡散係数を、図－4.20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た。OPC、BBおよびFAの拡散係数についてみると、水中養生の効果により拡散係数は低下する傾向が確認されたが、CA2を7%置換した供試体は逆に気中養生したものの方が塩化物イオン拡散係数と可溶性塩化物イオンの拡散係数の何れにおいても低くなり、水中養生を28日間おこなったBBとほぼ同程度の高い遮塩性を有し、初期養生を行わなくても塩分浸透抵抗性に影響は及ぼさないことが示唆された。逆をいえば、BBやFAは初期養生期間を十分に取る必要があるといえる。特に、可溶性塩化物イオンの拡散係数からみると、CA2を7%置換した供試体はBBおよびFAの気中養生に比べ養生方法の如何に拘らず小さく、高い塩分浸透抵抗性を有していた。このことから、初期養生を十分に行えない、橋梁の上部工などに対して、塩害抵抗性を付与するためには適した材料であることが示唆された。

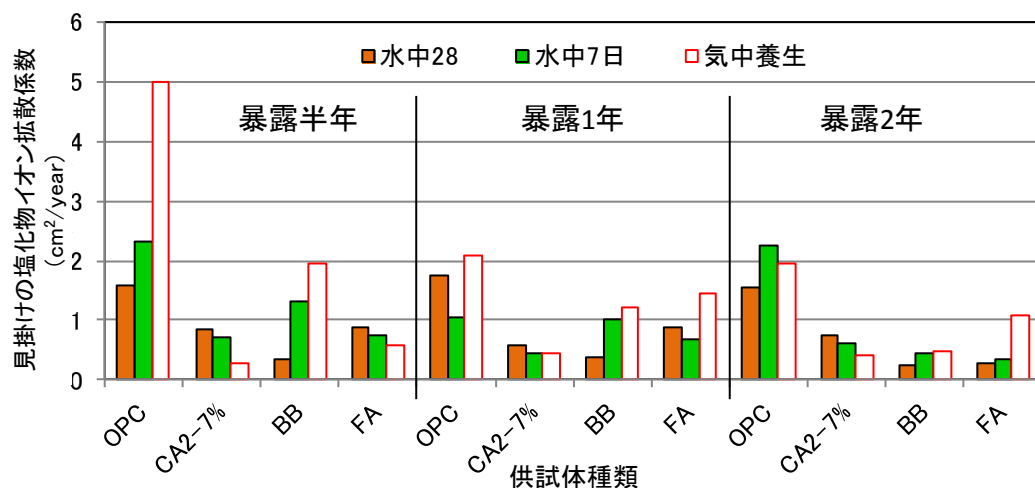


図-4.19 各暴露期間経過時の見掛けの全塩化物イオン拡散係数

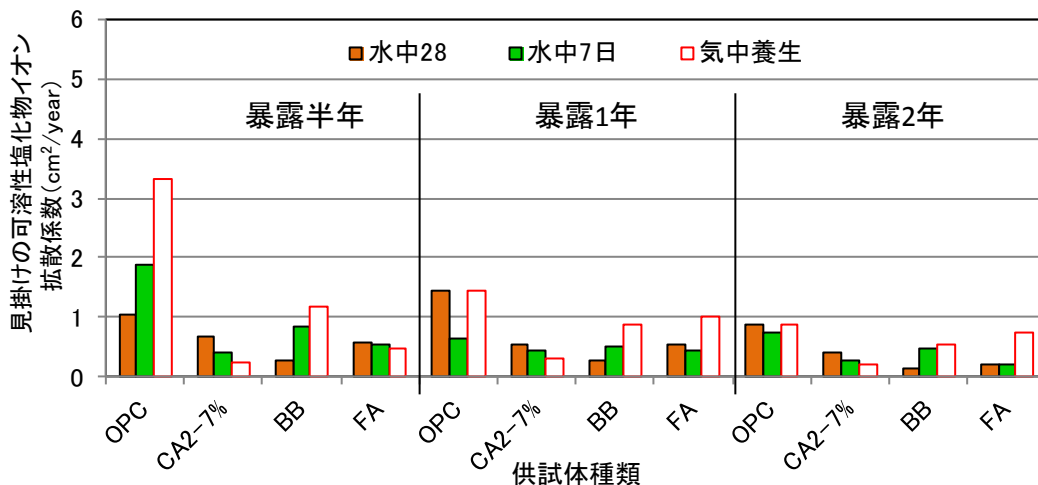
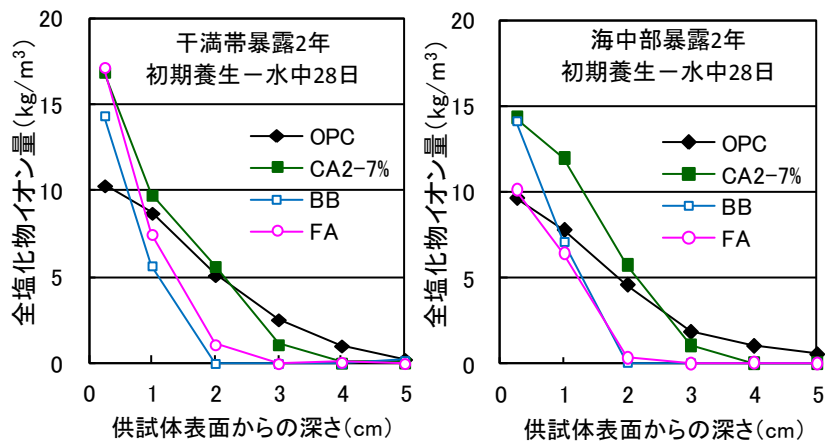


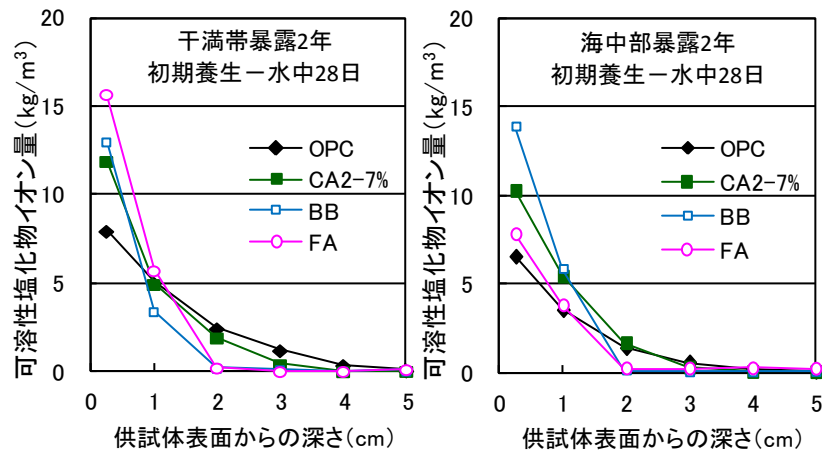
図-4.20 各暴露期間経過時の見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係数

### I-3) 暴露環境の影響

暴露環境の影響について検討するために、初期養生方法を水中28日とし、干満帯および海中部の2環境に暴露した供試体の全塩化物イオン量分布および可溶性塩化物イオン量分布を図-4.21および図-4.22にそれぞれ示す。なお、一例として、暴露2年時の結果を示した。FA供試体においては、干満帯に暴露した供試体の表面部の0.25cm位置で塩化物イオン量が大きくなったが、OPC、CA2を7%置換したものおよびBBにおいては殆ど違いが認められず、各深さにおいて極僅かに干満帯の塩化物イオン量が大きくなる程度であった。一般的には乾湿繰り返しの影響を受ける方が塩分浸透量は大きくなると予想されるが、実環境の干満帯における乾湿繰り返し時間は短く、乾燥の影響は大きくないため、塩分供給絶対量が多い海中部の方が塩分浸透の影響を受けやすいことが考えられた<sup>12)</sup>。また、可溶性塩化物イオン量に関しては全塩化物イオン量分布と同様の傾向を示したが、OPCでは干満帯の方が可溶性塩化物イオンはより供試体内部まで浸透していた。

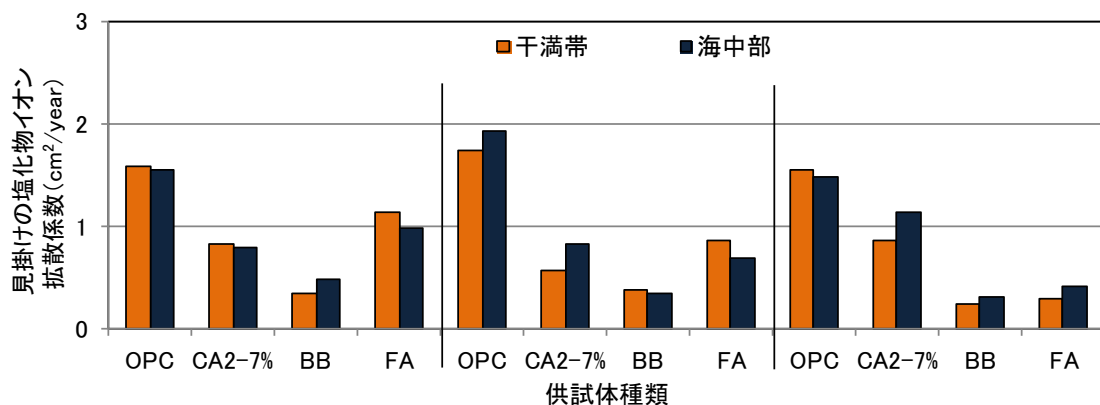


図－4.21 各暴露環境における全塩化物イオン量分布

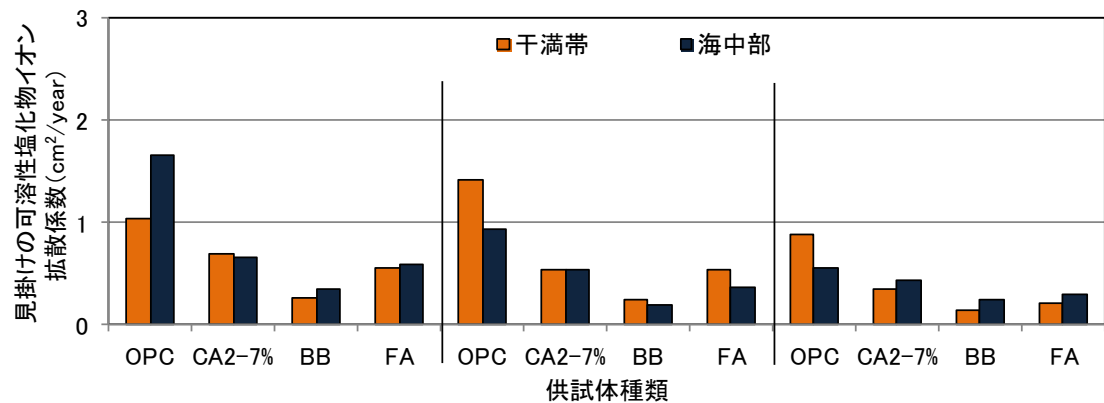


図－4.22 各暴露環境における全塩化物イオン量分布

図－4.23 および図－4.24 には、暴露環境を変化させた供試体の見掛けの塩化物イオン拡散係数と見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係数を示している。OPC において、可溶性塩化物イオン拡散係数で干満帯の方が大きくなるものの、その他の拡散係数は、僅かに海中部の方が大きくなる程度であり、暴露期間が2年と一般的な構造物の供用年数からみると短い期間では、暴露環境の影響は大きくないと考えられた。



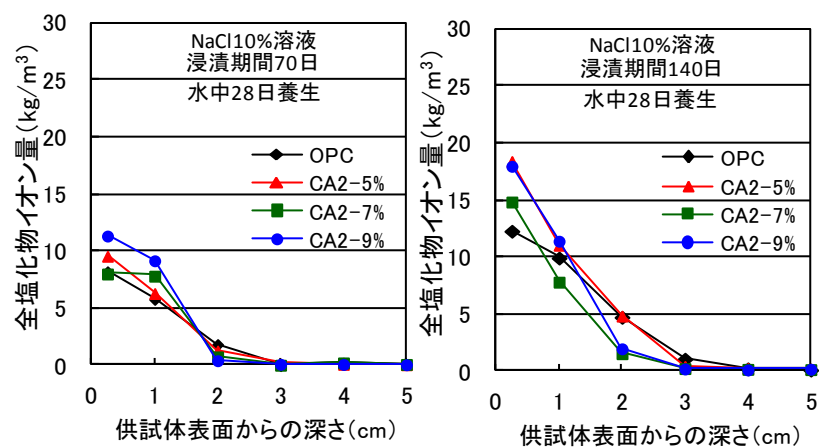
図－4.23 各暴露環境における見掛けの塩化物イオン拡散係数



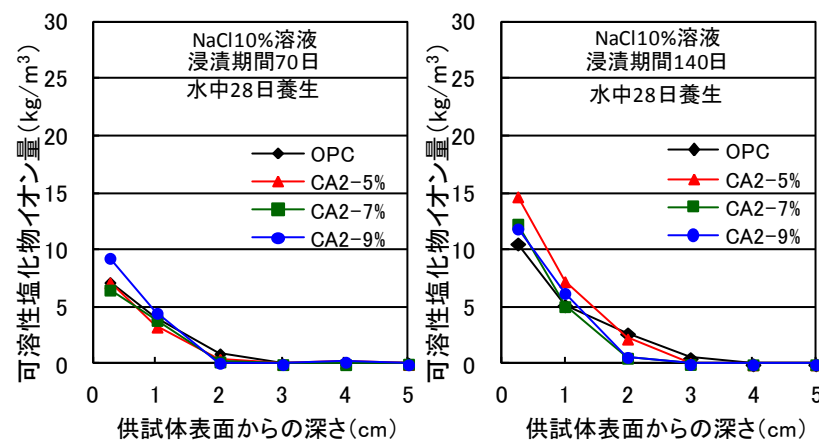
図－4.24 各暴露環境における見掛けの塩化物イオン拡散係数

## II) 促進試験による塩分浸透特性に関する検討

まず、図－4.25 および図－4.26 には初期養生方法を水中28日とし、塩水浸漬試験に70日および140日間供した供試体の全塩化物イオン量分布と可溶性塩化物イオン量分布



図－4.25 塩水浸漬試験供試体の全塩化物イオン量分布



図－4.26 塩水浸漬試験供試体の可溶性塩化物イオン量分布

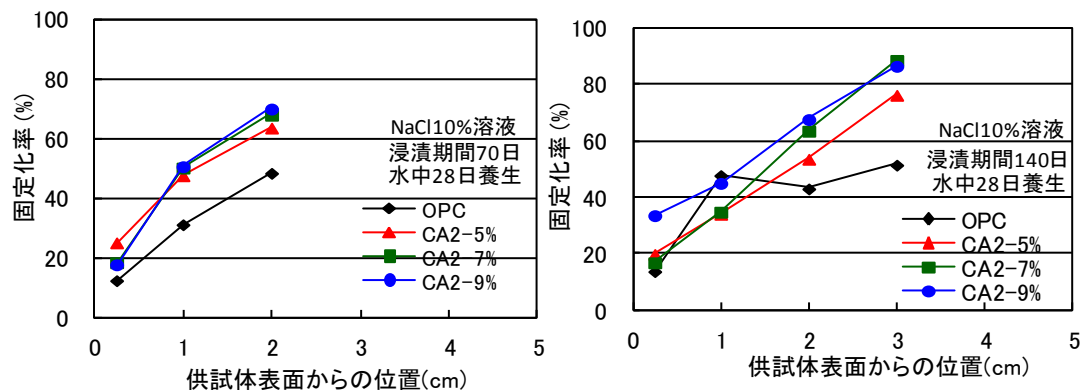


図-4.27 塩水浸漬試験供試体の固定化率分布

布をそれぞれ示した。CA2 を混和したものは置換率の増加に伴い表面では全塩化物イオン量は高くなるのに対して、内部への浸透を抑制した。この傾向は、浸漬期間の増加と共に顕著になった。また、可溶性塩化物イオン量に関しても、CA2 を混和した供試体は OPC よりも内部への浸透量は顕著に抑えられていた。次に、図-4.27 には全塩化物イオン量に対する固定化塩分量の比率である固定化率分布を塩分の浸透が確認された位置まで示している。OPC を含む何れの供試体においても供試体表面の固定化率は低くなる傾向を示し、浸漬期間が長期になるほど CA2 の置換率の低下に伴い固定化率は低くなった。これは、前述した CA2 の固定化性状として、固定化上限量までは浸透した塩分を一定の割合で固定するが、固定化上限量以上は可溶性が増えていくという概念と一致するような傾向にあった。

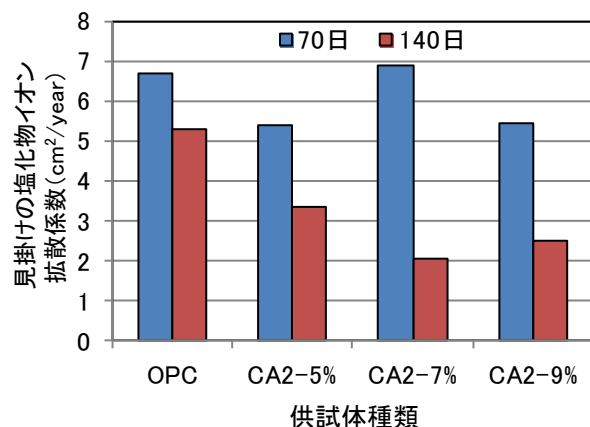


図-4.28 見掛けの塩化物イオン拡散経緯数

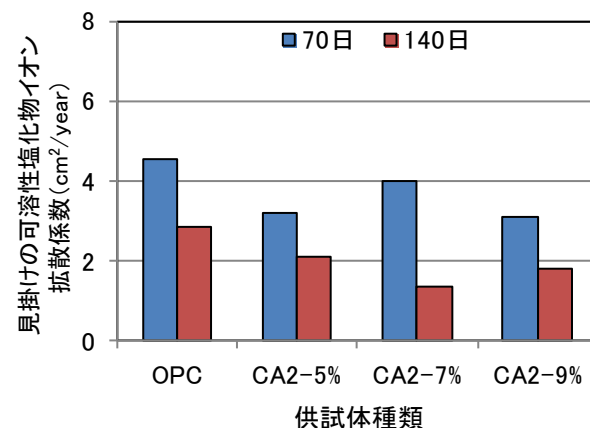


図-4.29 見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係

図-4.28 および図-4.29 には全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量分布から算出した見掛けの拡散係数をそれぞれ示した。見掛けの塩化物イオン拡散係数および可溶性塩化物イオン拡散係数のいずれにおいて CA2 の置換率の増加に伴い小さくなり、塩分浸透抑

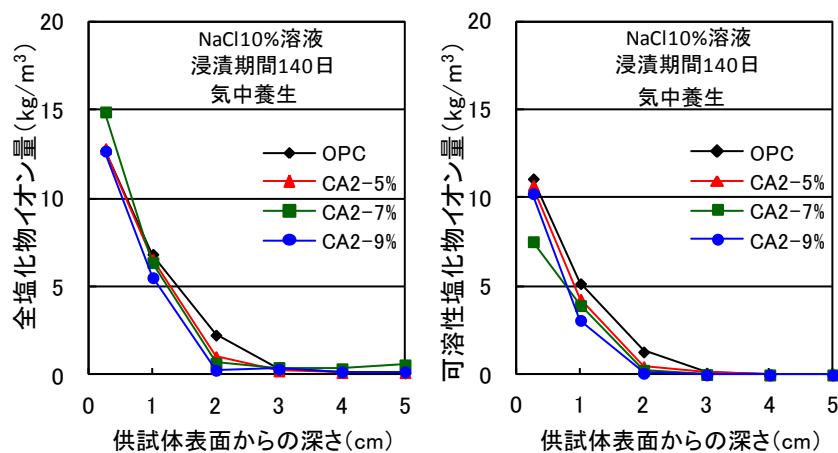


図-4.30 気中養生した供試体の全塩化物イオンおよび可溶性塩化物イオン量測定結

制効果が確認された。また、浸漬期間が長くなるとその効果は顕著になった。

次に、一例として初期養生方法を気中養生とした供試体の浸漬 140 日における全塩化物イオン量測定結果と可溶性塩化物イオン測定結果を併せて図-4.30 に示す。CA2 を混和したものは、気中養生とした場合においても僅か 5% 置換したのものでも OPC に比べ明らかに遮塩性は高く、可溶性塩化物イオン量の浸透も抑制していた。固定化率について図-4.31 に示しているが、気中養生と初期養生を十分に行わなくとも、その固定化能力は高くなった。

図-4.32 および図-4.33 には、図-4.30 から算出した見掛けの塩化物イオン拡散係数および見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係数について示す。OPC の浸漬 70 日での拡散係数は塩化物イオンおよび可溶性塩化物イオンいずれの場合も CA2 を混和したものに比べ顕著に大きくなったが、140 日では僅かに高くなる程度であった。このように気中養生として OPC ではばらつきが大きかったのに対して、CA2 を混和した供試体はいずれの場合も高い塩分浸透抵抗性を有していた。

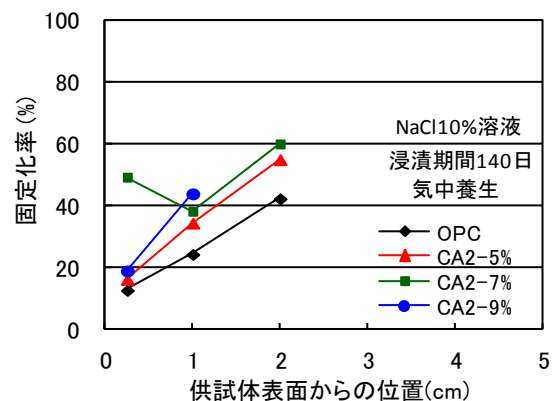


図-4.31 固定化率分布

#### 4.4 まとめ

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  がコンクリートの塩分浸透特性に与える影響を検討した結果、以下に示す知見を得た。

- ・ CA2 を混和することで、塩分の浸透を抑制する効果が認められ、その効果は CA2 置換率の増加に伴って大きくなった。しかし、BB および FA に比べると、その抑制効

果は僅かに小さくなる傾向が認められた。

- ・CA2 を混和することで浸透した全塩化物イオンに対する固定化塩分量の比率は高くなり、固定化能力の向上が認められた。その固定化性状としては、OPC と同様に浸透してきた溶液中の塩化物イオンと平衡関係にあることが確認された。
- ・OPC, BB, FA は初期養生を行なった方が、塩分の浸透を抑制し、特にFA は初期養生を十分に行わなければ塩分浸透抑制効果は明らかに低下するのに対し、CA2 を混和したものに関しては、9%までの何れの置換率においても気中養生としたものの方が遮塩性は高かったことから、初期養生を十分に施せない構造物には特に効果的であることが分かった。

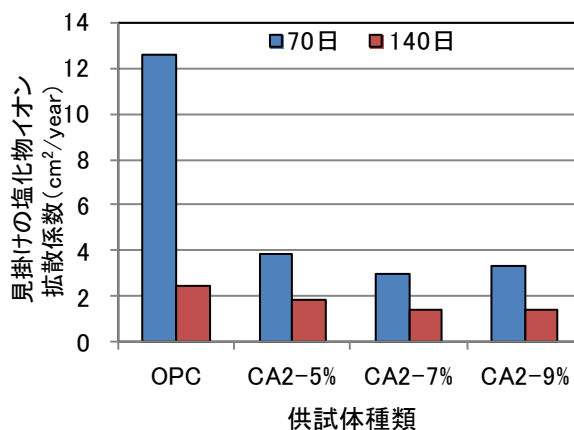


図-4.32 気中養生した供試体の見掛けの塩化物イオン拡散係数

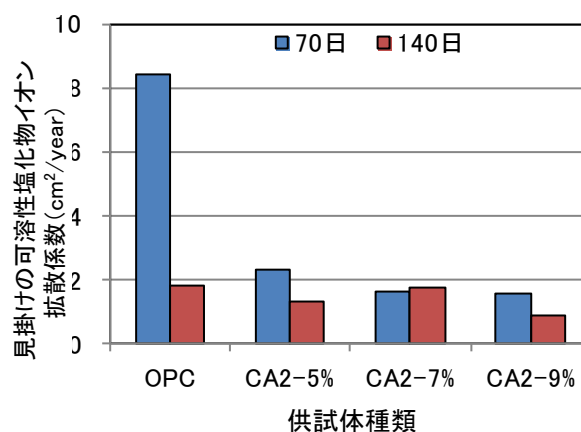


図-4.33 気中養生した供試体の見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係数

#### 第4章の参考文献

- 1) 盛岡実ほか：CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の塩化物イオンの拡散抑制効果とその機構，土木学会 コンクリート技術シリーズ 混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会(333 委員会)報告書，Vol.89， No.2 ， pp.443-448， 2010
- 2) 岸谷孝一ほか：コンクリート構造物の耐久性シリーズ，塩害（I），技報堂出版
- 3) 福留祐一ほか：CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による鉄筋コンクリート構造物の塩害抵抗性向上効果，コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会（338 委員会）成果報告書（その2）およびシンポジウム論文集， pp.339-346， 2012
- 4) 植木聡ほか：塩害と中性化の複合劣化に関する反応モデルの基礎的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.23， No.2， pp.433-438， 2001
- 5) 盛岡実ほか：CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混和したセメントの水和とハイドロカルマイトの生成，無機マテリアル学会第117回学術講演会講演要旨集，pp.140-141， 2008
- 6) 石田哲也ほか：異なる鉱物組成ならびにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.26， No.1， pp.849-854， 2004

- 7) 松崎晋一郎ほか：高炉セメントの塩化物イオン固定化特性に関する一検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.797-802，2011
- 8) 石田哲也：高炉スラグ微粉末とボゾランを使用したセメント硬化体の塩分平衡特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，2005
- 9) 竹田博彦ほか：化学結合と電気拘束に基づくセメント硬化体中の塩化物イオン固定化性状，コンクリート工学論文集，Vol.22，No.1，pp.133-138，2000
- 10) 佐々木謙二ほか：混和材を用いたセメント硬化体における塩化物イオン固定性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.691-696，2005
- 11) 郭度連ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの内部組織の形成に及ぼす置換率の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.783-788，2004
- 12) 来海豊ほか：コンクリートへの塩化物の浸透に関する実験的検討，コンクリート工学論文集，Vol.23，No.2，pp.523-528，2000

## 第5章 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ がコンクリートの中性化特性に及ぼす影響

### 5.1 概 説

構造物の耐久性を低下させる代表的な要因の一つに中性化があり，塩害環境である海岸構造物などにおいても中性化を受けるものも多い．また，塩害を受けた構造物が中性化を受けた場合，固定化されていたフリーデル氏塩が解離し，自由塩となることで，濃度勾配が大きくなりより内部まで塩化物イオンが浸透するなど，塩害を促進してしまう事例も多く見られる<sup>1)</sup>．また，CA2 をコンクリート混和材として用いた場合利点は浸透した塩化物イオンを固定化し無害化する化学的作用の向上が挙げられることから，中性化に対する抵抗性についても明確にする必要がある<sup>2)</sup>．そこで本章では，CA2 を混和したコンクリートを用いて，中性化促進試験により，中性化抵抗性について定量的に把握することを試みた．また，混和する CA2 の置換率を変化させ，他の混和材との関係性についても検討した．

### 5.2 実験概要

#### 5.2.1 供試体概要および試験方法

中性化促進試験に際しては，表－5.1 に示す，W/B を 50%とした配合を用いて  $\phi 10 \times 20\text{cm}$  供試体を作製した．作製した供試体は水中養生を 28 日間施し，気中で 7 日保管した後に，写真－5.1 に示す中性化促進試験装置（アサヒ環境試験装置）を用いて，

表－5.1 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 <sup>3</sup> )						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

※目標スランプ= $8.0 \pm 2.5\text{cm}$ ，目標空気量= $4.0 \pm 1.5\%$

CO<sub>2</sub> 濃度 5%，温度 20℃，相対湿度 60%環境で中性化促進試験を行なった．また，促進期間を 70 日，140 日および 280 日とし，それぞれの促進期間終了時に促進試験装置から取り出し，供試体を割裂し，フェノールフタレイン法を用いて呈色しなかった部分を中性化領域とし，中性化深さを測定した．1 例として供試体の中性化状況を写真－5.2 に示す．

また，海水練りや塩分を含む材料を用いた場合を想定して，内在的に塩分を含ませた供試体の中性化抵抗性についても検討した．供試体配合としては，表－5.1 に示す W/B50%の OPC および CA2 を置換した全ての配合とし，練混ぜ水として Cl イオン濃度が 3%となるように NaCl で調整したものをを用いて供試体を作製した．

また，中性化を受けたコンクリートは，コンクリート内部の Ca(OH)<sub>2</sub> が，侵入した CO<sub>2</sub> と反応することで CaCO<sub>3</sub> に変化し，CaCO<sub>3</sub> は溶解度が低く，空隙中に析出することからコンクリートが緻密化し強度が増進することが多く報告されている<sup>3)</sup>．そこで，中性化促進試験を行った供試体において，

「コンクリートの圧縮強度試験方法 (JIS A 1108)」に準拠し圧縮強度試験を行い，中性化が強度特性に与える影響についても検討した．

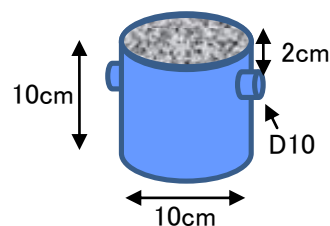


写真－5.2 フェノールフタレイン呈色状況

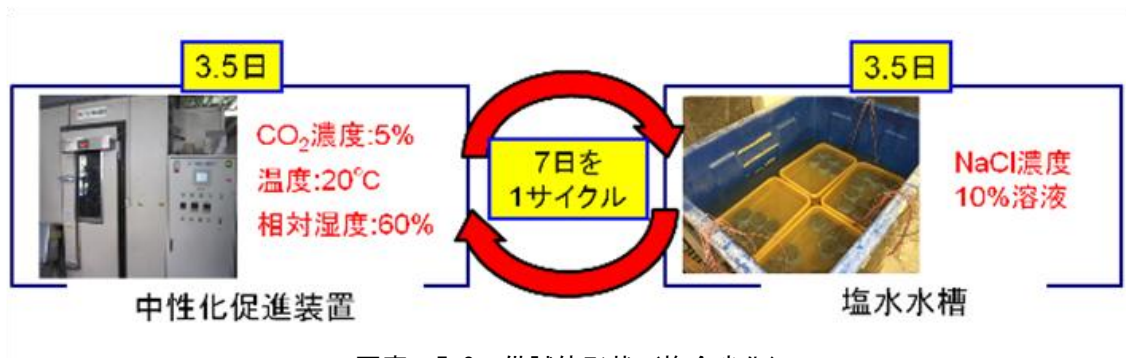


写真－5.1 アサヒ環境試験装置

次に，塩害と中性化の複合劣化に関する検討については，中性化促進試験と同様に W/B50%の全ての配合で供試体を作製した．供試体形状は，図－5.1 で示すとおり，Φ10×20cm 円柱供試体を高さ 10cm 位置でカットし，そのカット面を試験面として，かぶり 2cm 位置に D10 鉄筋を埋設した Φ10×10cm 供試体であり，初期養生として 28 日間水中養生を行った後，試験面以外をエポキシ樹脂で被覆し試験に供した．供試体の促進環境は，写真－5.3 に示すように，塩害環境として NaCl 濃度 10%の塩水に 3.5 日間浸漬し，中性化促進は CO<sub>2</sub> 濃度 5%，温度 20℃，湿度 70%環境の中性化促進試験装置に 3.5 日間を 1 サイクルとし，10，20，40 サイクルで解体調査を行うこととした．内在塩あり供試体については，



図－5.1 供試体形状  
(複合劣化)



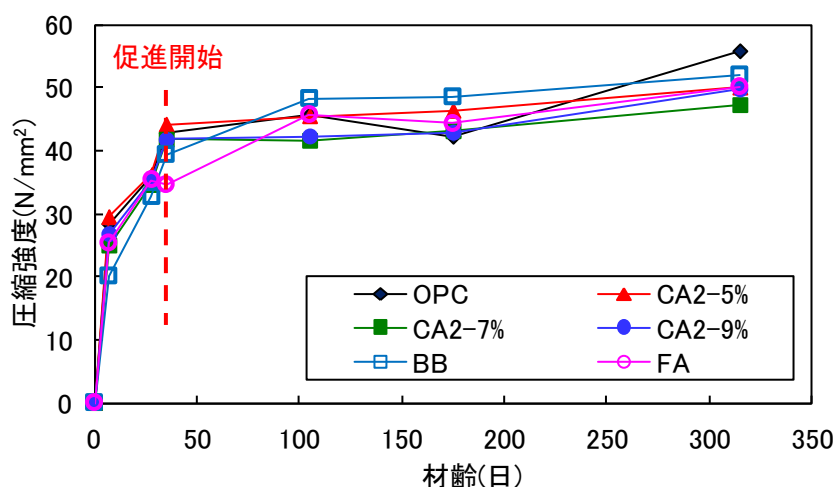
写真－5.3 供試体形状（複合劣化）

CO<sub>2</sub> 濃度 5%，温度 20℃，湿度 70%環境で中性化促進試験に供し，10 サイクル，20 サイクル，40 サイクルで解体調査を行うこととした．複合劣化に関しては，現在，20 サイクルまで終了している状況である．

### 5.3 試験結果および考察

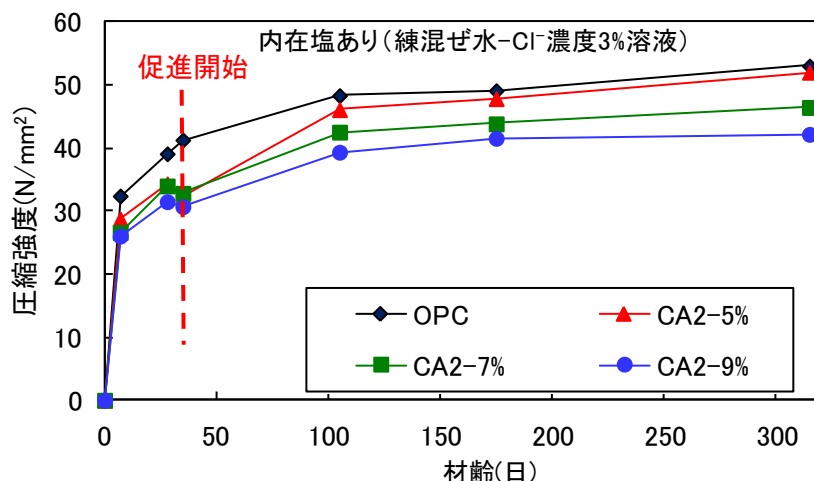
#### i) 圧縮強度

図－5.1 には中性化促進期間 280 日までの圧縮強度試験結果を経時変化で示している．促進開始までの圧縮強度試験結果については，「3.3.2 (ii) 強度特性」で述べた傾向と概ね同様であり，OPC 供試体に比べ CA2 を混和した供試体は同程度あるいは僅かに小さくなる傾向が認められた．一方，FA 供試体については OPC 供試体に比べ大きな低下は確認されず，CA2 を混和した供試体の中では最も強度の小さい置換率 7%の供試体と同程度であった．BB 供試体については，その他の配合に比べ初期強度は小さく OPC 供試体に比べ 3 割程度低くなった．しかし，材齢 28 日になると，BB 供試体の強度が僅かに小さくなるものの，その差は殆どなく，全ての供試体が同程度の強度を有した．



図－5.1 中性化促進させた供試体の圧縮強度試験結果

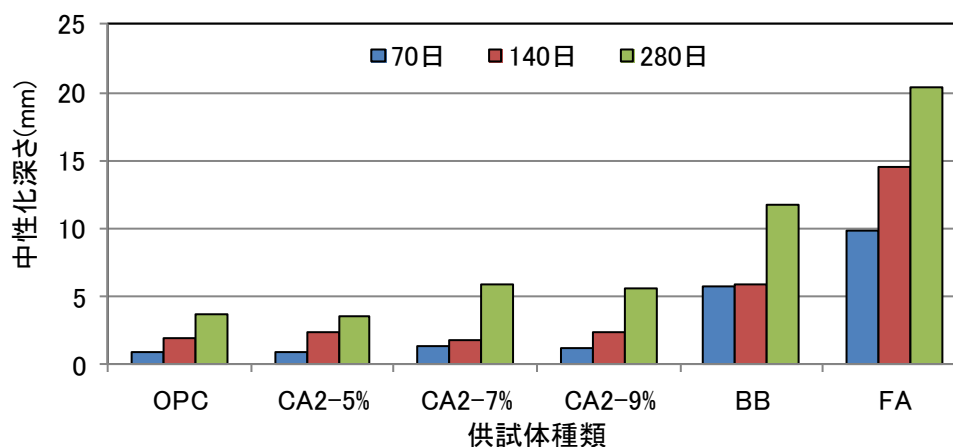
次に、促進開始後の挙動に関してみると、何れの供試体においても強度は増加し、中性化促進を 280 日間行った供試体では、OPC は他配合に比べ高い強度を示したが、CA2 を混合した供試体は BB および FA と概ね同程度の強度を有した。また、「3.3.2 (ii) 強度特性」で示した水中養生を行った供試体では、OPC では 52 kN/m<sup>3</sup> 程度であったが、280 日間中性化促進させたものは約 56kN/m<sup>3</sup>、CA2 を混和させたものについても、水中養生 1 年時で 40～44 kN/m<sup>3</sup> 程度であったのに対し、中性化することで約 48～50kN/m<sup>3</sup> と大きくなる傾向を示した。しかし、BB および FA はほぼ同程度となった。コンクリートが中性化を受けた場合、CaO/SiO<sub>2</sub> 比の小さい C-S-H が炭酸化を受けると多量な水を放出し、粗大な空隙が増加することが報告されているが、何れの供試体においても中性化促進後の強度低下は認められない<sup>4)</sup>。このことから、OPC および CA2 の強度増加は炭酸化により Ca(OH)<sub>2</sub> および HC が炭酸カルシウムに変化することでの体積膨張により、コンクリート組織が緻密化されたことが示唆された。



図－5.2 中性化促進させた内在塩あり供試体の圧縮強度試験結果

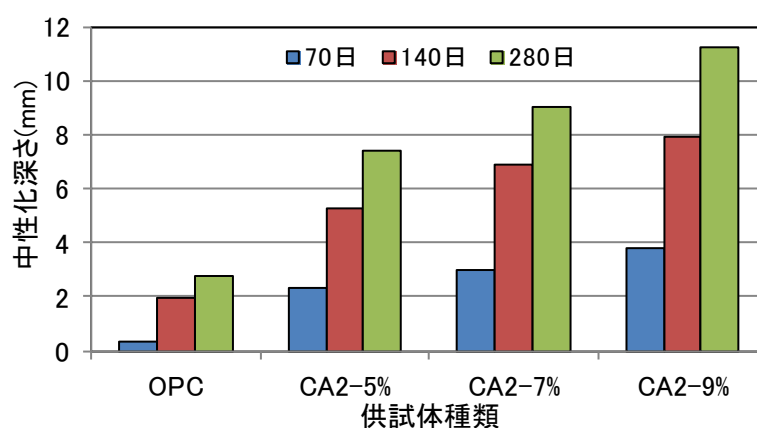
一方、練混ぜ水に Cl イオン濃度 3% の NaCl 溶液を用いた内在塩あり供試体の圧縮強度試験結果を図－5.2 に示す。コンクリート練混ぜ時に塩分を混入させることで、C-S-H の反応が促進され、材齢初期における強度発現性が増すことが明らかとなっており、OPC 供試体では同様の傾向が確認され材齢 7 日および 28 日では塩分無混入のものに比べ約 1 割の強度増加が認められた。CA2 を混和したものは初期強度の増加は認められず、塩分無混入のものとほぼ同程度となった。しかし、長期強度についてみると、水中養生したもの比べ、置換率を 9% とした供試体は同程度の強度であったが、7% 以下としたものは、置換率が低くなるに伴い強度が僅かに増加した。このことについては、CA2 の置換率の増加に伴い HC 生成量は多くなるが、Ca(OH)<sub>2</sub> の生成量は少なく、HC が塩化物イオンと反応してフリーデル氏塩を生成するような状況が予想され、それらが同時に働くことで何らかの影響があると考えられるが、今後明らかにする必要がある。

## ii) 中性化深さ



図－5.3 中性化促進試験した供試体の中性化深さ測定結果

図－5.3 には、280 日間中性化促進試験を行った供試体の中性化深さ測定結果を示す。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中性化促進期間 280 日において約 3mm 程度大きくなったが、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 はポゾラン反応によってコンクリート中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を消費したことが影響したと考えられた。したがって、CA2 は、コンクリートの中性化に対する抵抗性を阻害することなく、塩分浸透抵抗性を改善できるという特徴を有することがいえる。



図－5.4 中性化促進試験した内在塩あり供試体の中性化深さ測定結果

次に、中性化促進試験を 280 日間行った、内在塩あり供試体の中性化深さ測定結果を図－5.4 に示す。OPC に比べ、CA2 を混和したものは、CA2 の置換率の増加に伴い

中性化深さは大きくなる傾向が認められ, OPC に比べ, 5%置換したものは 2.6 倍程度, 7%置換したもので約 3.2 倍, 9%置換することで 4 倍程度中性化深さは大きくなった.

### iii) 中性化速度係数

中性化の進行予測を行う上で一般的に使用されている $\sqrt{t}$  則は, 中性化深さは中性化期間の平方根に比例する式-5.1 で表され, 多くの研究により確かめられている<sup>5)</sup>.

$$y=b\sqrt{t} \quad (\text{式-5.1})$$

ここに,  $y$  : 中性化深さ(mm)

$t$  : 中性化期間(年)

$b$  : 中性化速度係数(mm/ $\sqrt{\text{年}}$ )

式-5.1 より, 中性化は $\sqrt{t}$  則にしたがって進行することから, 中性化深さの測定値がある場合は中性化速度係数を測定結果から求め, 中性化速度係数を用いて, その後の予測が行われる.

そこで, 中性化促進試験の結果を基に, 中性化速度係数を求め, 中性化進行予測を行うこととした.

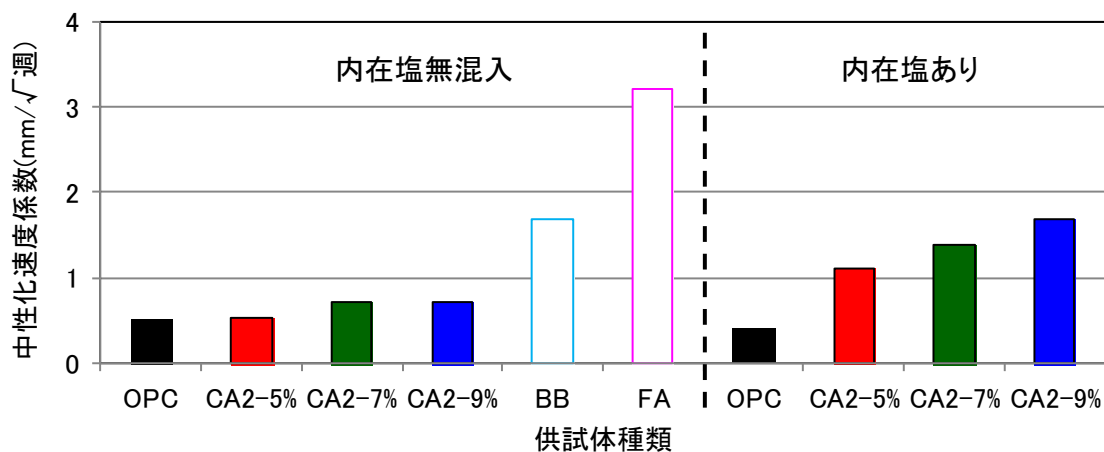


図-5.5 各供試体の中性化速度係数

図-5.5 には，図-5.6 および図-5.7 に示す，各供試体における中性化深さと促進期間の関係から求めた中性化速度係数を示す．なお，中性化速度係数に関しては，内在塩を含まないものおよび内在塩あり供試体の何れにおいても求めている．

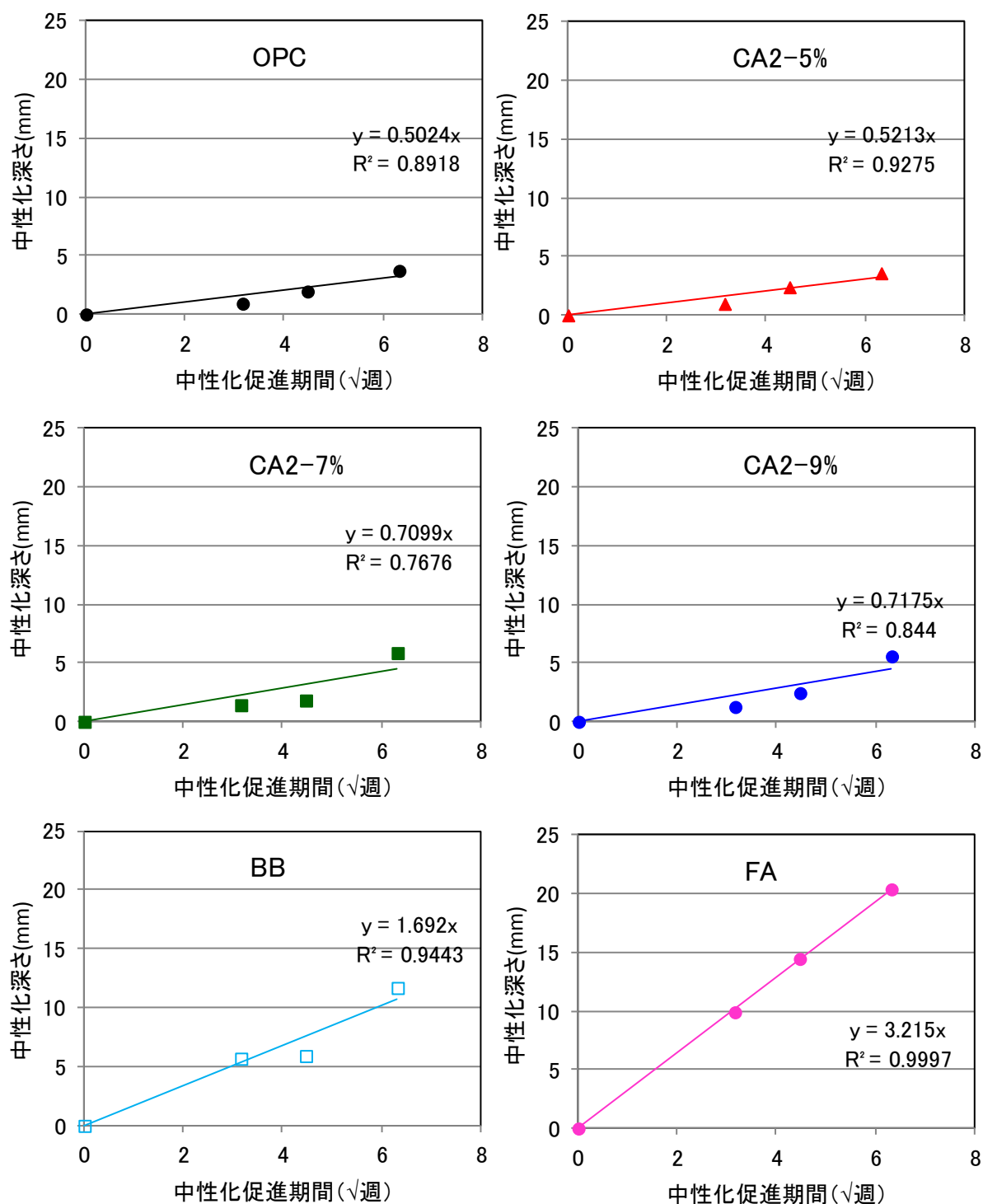


図-5.6 内在塩無混入供試体の促進期間と中性化深さの関係

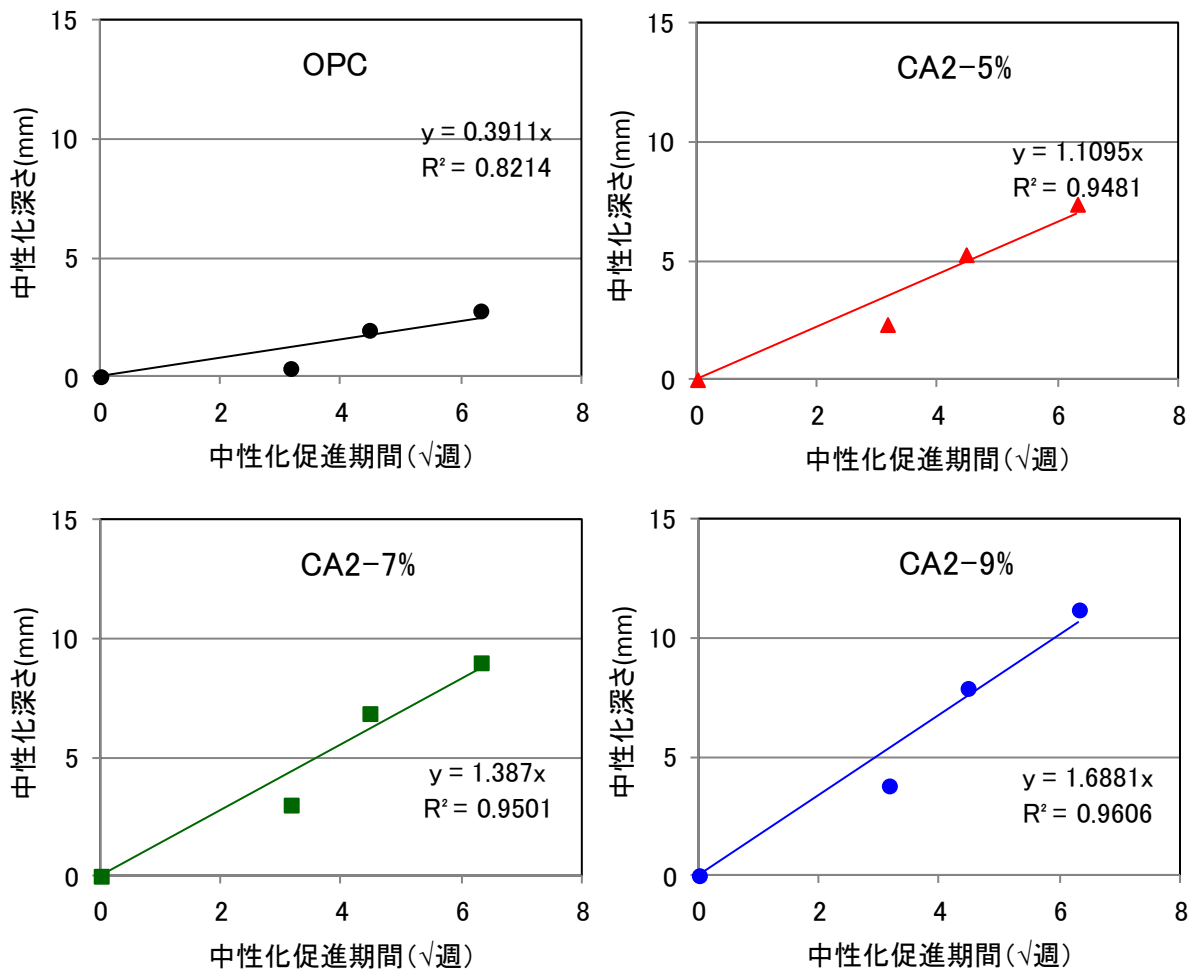


図-5.7 内在塩あり供試体の促進期間と中性化深さの関係

中性化速度係数についてみると、内在塩分を含まない供試体については、OPC に比べ CA2 を置換したものは 5%置換でほぼ同程度、7%および 9%置換したもので 1.5 倍程度であったのに対して、BB では約 3 倍、FA は約 6 倍と他の混和材を用いた場合よりも明らかに中性化速度は遅くなることが予想された。しかし、練混ぜ時に塩分を混入した内在あり供試体について見ると、OPC の 2 倍から 4 倍程度まで中性化速度係数は上がり、それぞれの置換率で内在塩の混入されていないものと、内在塩ありを比べた場合、約 1.7 倍から 2 倍と中性化しやすい状況となった。

次に、求めた中性化速度係数を用いて、実際の環境における構造物に適応した場合の中性化の進行状況を予測するために、「鉄筋コンクリート造建築物の耐久設計施工指針（案）」に示された式-5.2 を用いて試算した推定値を図-5.8 に示す<sup>5) 6)</sup>。

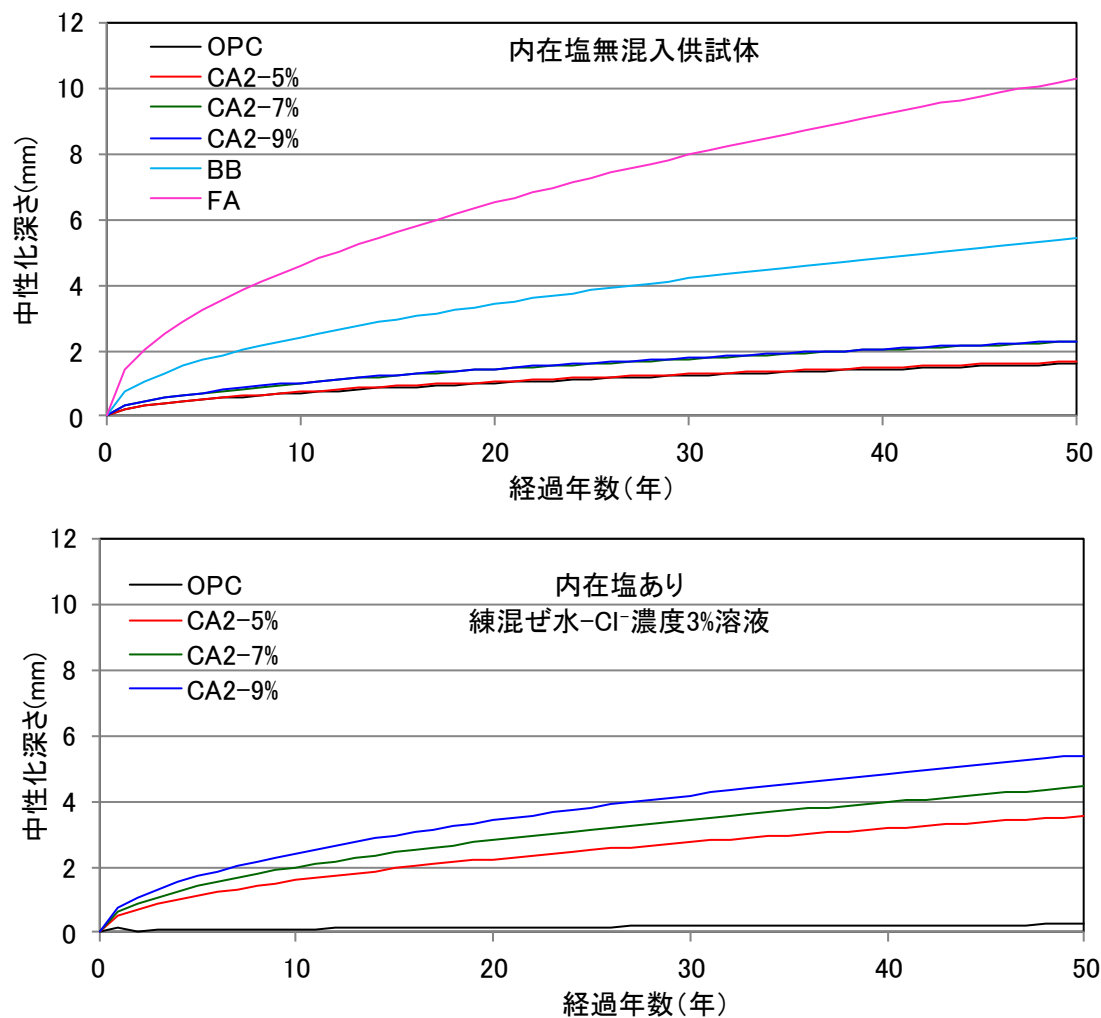


図-5.8 中性化深さ算出結果

$$C = A' \cdot s \sqrt{t}$$

$$A' = k \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 \cdot \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \quad (\text{式-5.2})$$

ここに C : 中性化深さ (mm)

k : 係数

$\alpha_1$  : コンクリートの種類 (骨材の種類) による係数

$\alpha_2$  : セメント種類による係数

$\alpha_3$  : 配合 (水セメント比) による係数

$\beta_1$  : 気温による係数

$\beta_2$  : 湿度による係数

$\beta_3$  : 二酸化炭素濃度による係数

s : 中性化抑制効果の係数

推定値の算出にあたっては、 $\text{CO}_2$  濃度を一般的な屋外の  $\text{CO}_2$  濃度として用いられる 0.035%とし、気温や湿度に関しては、一例として鹿児島県における年平均気温 18.9℃と年平均相対湿度 70%を用いた。内在塩を混入していない供試体の算出結果についてみると、OPC と CA2 を 5%置換したもの、CA2 の置換率が 7%と 9%の結果がそれぞれ同程度であり、重なるような状況であった。供用期間が 50 年経過したときの中性化深さ推定値は、OPC で 5.8mm、CA2 を 5%置換したもので 5.9mm、7%で 8.6mm、9%で 8.5mm とその差は顕著なものではなかったが、BB で 17.8mm、FA では 33mm となり、CA2 を 9%置換したもののでも BB の 1/2、FA の 1/4 程度となり、中性化抵抗性は高いことが確認された。このことより、塩害と中性化が複合的に作用する環境において他の混和材よりも有利であることが考えられた。また、内在塩あり供試体についてみると、CA2 を混和したものは、その混入量に伴い中性化深さは大きくなり、CA2 を 9%置換したものは供用年数 50 年時において内在塩を混入していない BB と同程度の中性化深さになることが予想された。

#### iv) 塩害と中性化の複合劣化

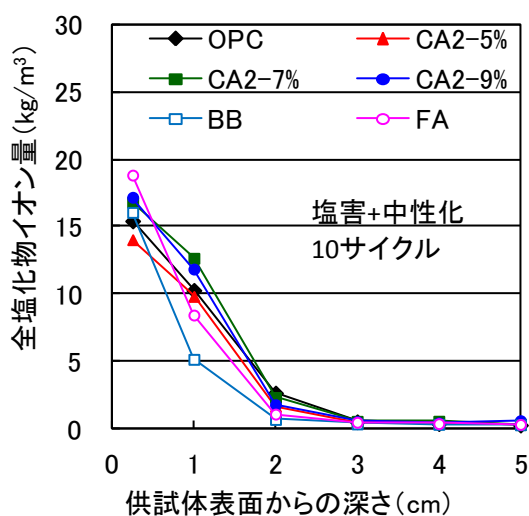


図-5.9 全塩化物イオン量分布

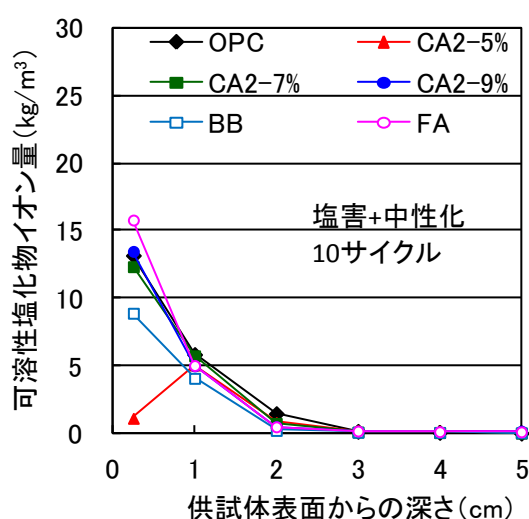


図-5.10 可溶性塩化物イオン量分布

図-5.9 および図-5.10 には、塩水浸漬と中性化促進を 3.5 日ごとで交互に行い、7 日を 1 サイクルとした塩害+中性化促進試験を 10 サイクル行った供試体における全塩化物イオン量測定結果と可溶性塩化物イオン量測定結果をそれぞれ示している。なお、10 サイクル終了時の中性化深さ測定結果に関しては、全ての供試体において中性化は確認されなかった。この原因としては、塩水浸漬を行った後、3.5 日の中性化促進を行ったが、供試体内部が乾燥しきらず、湿潤状態であったため、 $\text{CO}_2$  が浸透しにくい状況となり、中性化の進行が抑制されてしまったことが考えられた。全塩化物イオン量についてみると、CA2 を 5%および 9%置換したものは、OPC よりも僅かに塩分の浸透を抑

制しているものの、CA2 で 7%置換したものは、OPC と同程度となり、塩分浸透効果が十分に得られていなかった。また、FA 供試体については、CA2 を混合した供試体同様に、2cm 位置まで塩分の浸透が確認されたのに対し、BB 供試体では、表面からの深さ 2cm 以降で塩分の浸透が確認されず、10 サイクル時点では塩水浸漬試験結果と同様に高い遮塩性を有していた。しかし、松元らの研究によれば、高炉セメントコンクリートは中性化することで内部組織が粗になることから、塩分の浸透を助長することが報告されていることを踏まえると、より長期的な検討を行うことで詳細を明らかにする必要がある<sup>7)</sup>。次に、可溶性塩化物イオン量について見ると、CA2 で 5%置換した供試体および BB 供試体では、供試体表面において、全塩化物イオン量に比べ可溶性塩分量が顕著に減少していることが分かる。また、CA2 を 7%および 9%置換した供試体と FA 供試体については、OPC よりは浸透を抑制しており、供試体表面から深さ 2cm 位置では殆ど確認されなかった。

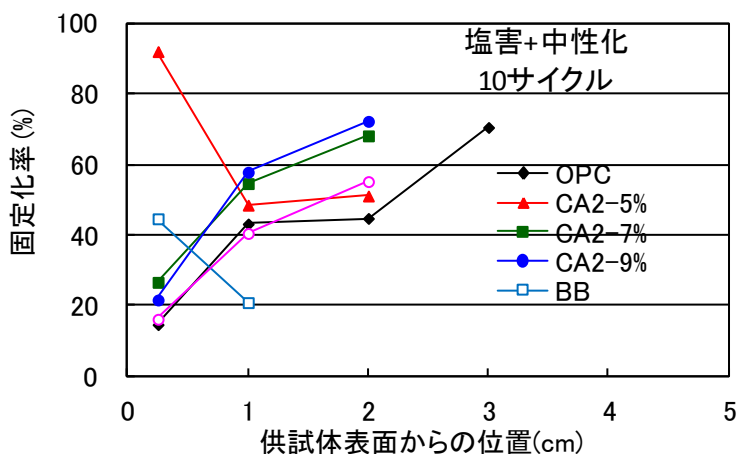


図-5.11 固定化率算出結果

図-5.11 には、図-5.9 および図-5.10 を用いて算出した固定化率を、各供試体において塩分の浸透が確認された位置まで示している。促進 10 サイクルでは、中性化を受けていなかったこともあり、供試体表面において BB および CA2 で 5%置換したものは、固定化率が高くなる状況が確認された。しかし、より内部の 1cm 以降をみると、CA2 置換率の増加に伴って固定化率は向上する傾向が確認された。このことから、中性化は確認されなかったものの、CA2 の置換率の増加に伴い、中性化抵抗性は僅かに低くなることが明らかとなっていることから、供試体表面において pH が低下したことで、固定化塩分に何らかの影響を及ぼしたことが考えられた。

図-5.12 には、塩害と中性化の複合劣化促進試験における 20 サイクル終了時の中性化深さ測定結果を示す。10 サイクルでは全ての供試体で中性化が確認されなかったのに対し、20 サイクルでは、CA2 を 9%置換した供試体、BB および FA 供試体において中性化が確認され、CA2 で 9%置換した供試体では、0.34mm、BB 供試体では

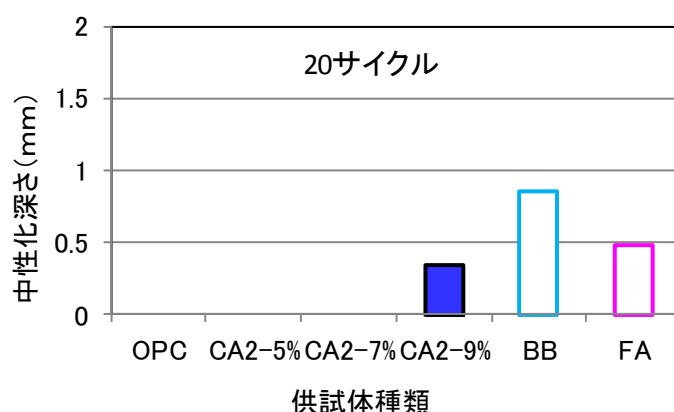


図-5.12 中性化深さ測定結果 (20 サイクル)

0.85mm, FA 供試体では 0.48mm と、CA2 で 9%置換した供試体は BB および FA に比べて小さいものの、中性化単独の促進試験では、OPC 供試体よりも僅かに高い程度であったことから、塩分が浸透したことにより、中性化抵抗性は低下する傾向が認められた。これは、コンクリート練混ぜ時に内在的に塩分を混入した場合と同様の傾向を示したことから、今後その関係を明らかにする必要がある。

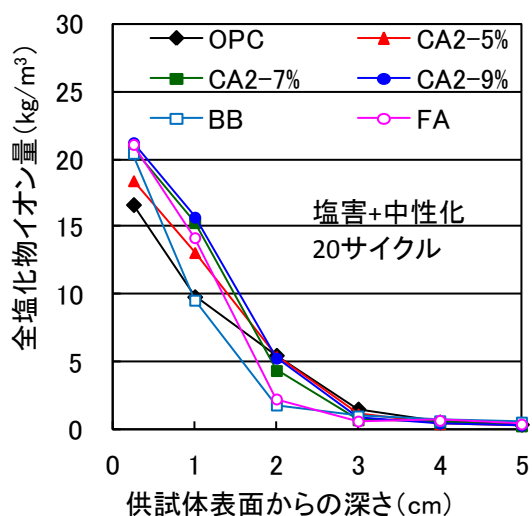


図-5.13 全塩化物イオン量分布

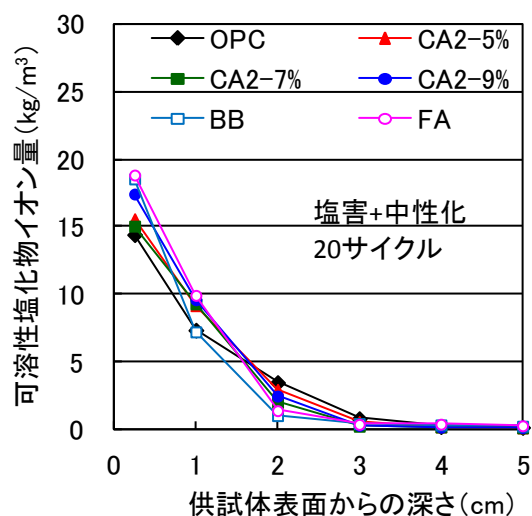


図-5.14 可溶性塩化物イオン量分布

図-5.13 および図-5.14 には、塩害と中性化の複合劣化促進試験における 20 サイクル終了時の全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量測定結果を示す。まず、全塩化物イオン量についてみると、CA2 供試体および BB 供試体は塩分量こそ OPC に比べ低い、同じ供試体深さまで塩分の浸透が確認され、3cm 位置まで塩分が浸透していたが、FA 供試体では 2cm 位置までの浸透となっていた。これは、中性化深さからみても、BB 供試体が中性化することで、遮塩性が低下したことを意味し、既往の研究通りの結果となった<sup>7)</sup>。一方、可溶性塩化物イオン量は、深さ 2cm 以降の内部についてみ

ると、OPC に比べ、CA2 置換率の増加に伴い浸透量は低減し、BB および FA 供試体と大きな差も認められなかった。図-5.15、図-5.16 には、全塩化物イオンならびに可溶性塩化物イオンの見掛けの拡散係数をそれぞれ示した。全塩化物イオンおよび可溶性塩化物イオンの各拡散係数について、OPC と CA2-5% 供試体では同程度となり、7% および 9% 供試体についても塩水浸漬試験結果より OPC との差が小さくなった。このことから、炭酸化の影響を少なからず受け、内部に塩分が浸透しやすい状況が形成されたことが考えられる。また、CA2 を混合した全ての供試体は、BB、FA 供試体と比べ拡散係数は大きくなった。しかし、本検討結果は 20 サイクルと短い期間の結果であり、BB および FA は中性化抵抗性が低いことから、今後、中性化が進むと共に塩分が浸透しやすくなることが予想された。

図-5.17 には、塩害+中性化の複合劣化試験に 20 サイクル供したコンクリートの、かぶり 2cm 位置に埋設した鉄筋における腐

食面積率算出結果を示す。OPC 供試体に比べ腐食面積率は小さいものの、CA2 で 9% 置換した供試体、BB および FA 供試体で腐食が確認されたのに対し、CA2 で 5% および 7% 置換した供試体では腐食は認められず、高い防食性能が確認された。これは、可溶性塩化物イオン量測定結果と一致しておらず、CA2 で 9% 置換した供試体、BB および FA 供試体は中性化が確認されており、その影響により内部の pH が低下したことで、

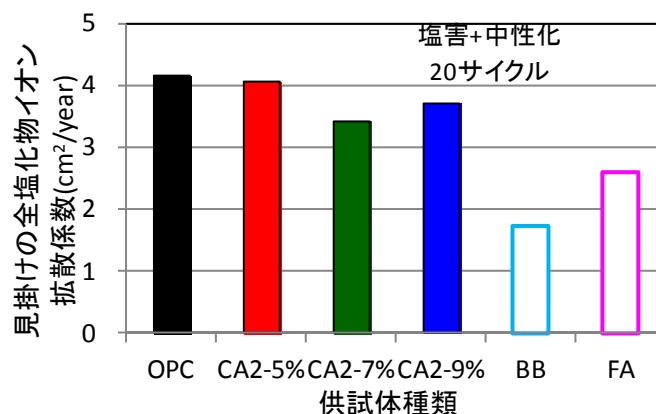


図-5.15 見掛けの塩化物イオン拡散係数

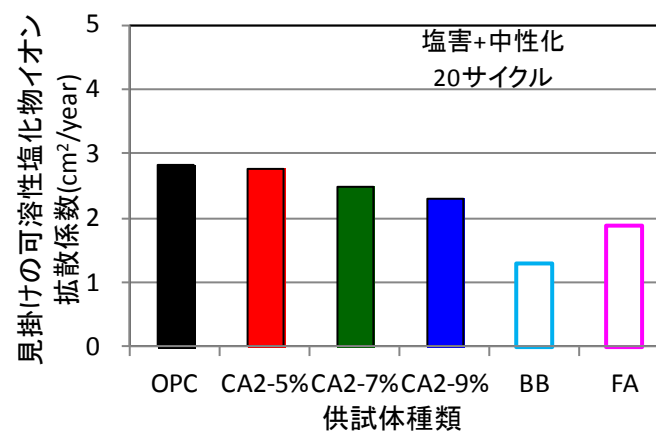


図-5.16 見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係数

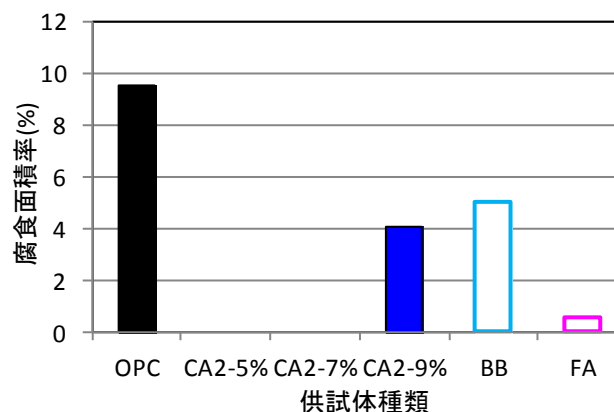


図-5.17 鉄筋腐食面積率

鉄筋が腐食しやすい状況が形成されたことが考えられた。このことより、塩害と中性化が複合的に作用する場合においては、BB よりも CA2 コンクリートの耐久性は高くなる可能性が示唆され、海洋環境下においては、程度の違いはあるものの、少なからず中性化の影響を受けることから、実構造物への使用にあたっては適した材料であると考えられた。

#### 5.4 まとめ

CA2 を混和したコンクリートの中性化特性に与える影響について中性化促進試験をした結果、

- ・ CA2 を混和したコンクリートが炭酸化を受けると普通セメントコンクリートと同様に、 $\text{Ca(OH)}_2$  および HC が炭酸カルシウムに変化することで体積膨張し、コンクリート組織が緻密化したことが考えられ、強度は大きくなった。
- ・ CA2 をコンクリートに混入することで、中性化抵抗性は OPC と同程度あるいは僅かに低下する程度であり、他の混和材である BB および FA に比べ、著しく中性化抵抗性は高いことが確認された。
- ・ 練混ぜ時に塩分を混入させた場合、CA2 混入量の増加に伴い中性化抵抗性は低くなることが確認され、CA2 で 9%置換したもので BB と同程度まで低下することが分かった。
- ・ CA2 を混入した供試体は内在的に塩分を混入しない限り、中性化抵抗性を損なうことなく塩害抵抗性を有する材料であることが示唆された。

#### 第 5 章の参考文献

- 1) 植木聡ほか：塩害と中性化の複合劣化に関する反応モデルの基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.433-438，2001
- 2) 福留祐一ほか： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  微粉末を混合したコンクリートの耐久性に関する基礎的研究，セメント・コンクリート論文集，No.66，pp.472-478，2012
- 3) 佐伯竜彦ほか：中性化によるコンクリートの微細組織の変化，土木学会論文集，Vol.13，No.420，pp99-108，1990
- 4) 坂井悦郎ほか：高炉スラグセメントの炭酸化反応，第 21 回セメントコンクリート研究討論会論文報告集，No.29，pp.29-34，1994
- 5) 日本建築学会：鉄筋コンクリート造建築物の耐久設計施工指針（案）・同解説，2004
- 6) 阿部道彦ほか：コンクリートの促進中性化試験方法の評価に関する研究，日本建築学会構造系論文報告集，第 409 号，1990
- 7) 松元淳一ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート構造物の複合劣化に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.163-168，2005

## 第6章 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 混和コンクリートの 化学的侵食に対する耐久性

### 6.1 概 説

コンクリートは様々な環境で幅広く使用されることから、外部から化学的作用を受けることで、セメント硬化体を構成する水和生成物が分解または変形し、結合力を失い軟化するといった化学的侵食による劣化の事例は少なくない。その中でも、硫酸塩は海水にも含まれており、海水作用における劣化は塩化物イオンの浸透による鉄筋腐食や波浪による侵食を除けば、主に硫酸塩劣化であるとされている。また、セメント中のアルミネート相 ( $\text{C}_3\text{A}$ ) は硫酸塩に対する抵抗性が低いことから、硫酸塩環境では  $\text{C}_3\text{A}$  の含有量を極力少なくした耐硫酸塩セメントなどが用いられる。本研究で検討している  $\text{CA2}$  は、塩害環境で使用される材料であり、 $\text{C}_3\text{A}$  と似た化学組成であることから、硫酸塩に対する抵抗性について把握する必要がある。

そこで本章では、普通コンクリートに用いるセメントの一部を  $\text{CA2}$  で置換し、ウェットスクリーニングモルタル供試体に加え、モルタル供試体を用いて、硫酸塩溶液および硫酸溶液に浸漬し、経時的にその変形量や質量を測定することで硫酸環境に対する抵抗性について把握することを目的として検討した。

### 6.2 実験概要

#### 6.2.1 使用材料

使用材料は 3.2.2 に示したものと同様のものを用いた

#### 6.2.2 供試体概要および試験方法

##### I) 長さ変化率

本実験の長さ変化率の測定に用いた供試体は、  
4×4×16cm のウェットスクリーニングモルタルおよびモ

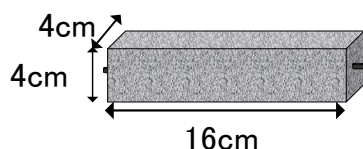


図-6.1 供試体形状



写真-6.1 長さ変化率  
測定状況

表-6.1 モルタル供試体配合

供試体 種類	W/B (%)	ペースト 容積比	混和材 置換率 (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )						添加率(%)	フロー値 (mm)
				水	セメント	CA2	高炉スラグ 微粉末	フライ アッシュ	砂		
OPC	50%	0.45	-	275	550	-	-	-	1400	0	152.7
CA2-5%			5	273	522	27	-	-	1400	0.25	165.4
CA2-7%			7	273	511	38	-	-	1400	0.35	167.2
CA2-9%			9	272	500	49	-	-	1400	0.5	165
BB			50	267	271	-	271	-	1400	0.6	164.9
FA			20	264	427	-	-	107	1400	0.5	164.4

ルタル角柱供試体とし、図-6.1に示すとおり両端部にゲージプラグを埋設し、「モルタル及びコンクリートの長さ変化率試験（JIS A 1129-3）」のダイヤルゲージ法に準じて膨張ひずみを測定した。また、膨張ひずみを測定する際、質量変化率についても測定した。供試体配合としては、ウェットスクリーニングモルタルおよびモルタル供試体の2種類とし、ウェットスクリーニングモルタルに用いたコンクリートの配合は、「3.2.3 供試体配合」に示した W/B を 50%とした OPC および CA2 を置換した全ての配合である。また、モルタル供試体の配合は表-6.1に示すとおり、W/B50%とし、ペースト容積比を 45%で一定とした。また、目標フローは 160±10mm とし、AE 減水剤標準型 I 種(AE1)を用いて調整した。

初期養生方法については、モルタル供試体は全ての配合において標準水中養生 7 日とし、材齢 7 日目から水中、硫酸塩 3%濃度溶液および硫酸塩 10%濃度溶液にそれぞれ浸漬した。なお、硫酸塩溶液には Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた。また、ウェットスクリーニングモルタル供試体については、硫酸塩による影響を短期間で把握することを目的として、初期養生方法を標準水中養生 7 日施した後、温度 20℃、湿度 60%環境で 21 日間静置することで乾燥させた後、硫酸塩 10%溶液にて浸漬を開始した。なお、ウェットスクリーニングモルタルについては、養生方法の影響を検討するため、OPC および CA2 を 7%置換した配合について初期養生方法を気中養生とした供試体も作製した。

## II) 圧縮強度および相対動弾性係数

圧縮強度および動弾性係数測定に用いた供試体は φ5×10cm モルタル円柱供試体であり、供試体配合を表-6.1に示す。作製した供試体は初期養生を水中 7 日とし、材齢 7 日で水中、硫酸塩 3%濃度溶液および硫酸塩 10%濃度溶液にそれぞれ浸漬した。また、耐硫酸性についても検討するため、硫酸 5%溶液でも浸漬開始した。これらの供試体を 7 日および 28 日間浸漬した後、超音波測定器により、超音波伝播時間を測定した。相対動弾性係数を算出するにあたっていくつかの方法があるが、今回は超音波伝播速度を求め、動弾性係数を算出し、式-6.1を用いて相対動弾性係数を算出した<sup>1) 2)</sup>。

$$V_n = (V_p / V_{p0}) \times 100 \quad (\text{式}-6.1)$$

$V_n$  : 各浸漬終了時における相対動弾性係数 (%)

$V_p$  : 浸漬終了時における動弾性係数 (N/mm<sup>2</sup>)

$V_{p0}$  : 浸漬開始時における動弾性係数 (N/mm<sup>2</sup>)

### Ⅲ) 侵食深さ

侵食深さ測定にあたっては、上記した「6.2.2 (Ⅱ) 相対動弾性係数」と同じ要因と水準のモルタル供試体を用いて、浸漬7日および28日終了時に侵食深さ測定した。ここでの侵食深さは式-6.2を用いて図-6.2に示すように浸漬開始時の供試体の径から浸漬後の径を引くことで算出した。

$$D = (R - r) / 2 \quad (\text{式}-6.2)$$

$D$  : 侵食深さ(mm)

$R$  : 浸漬開始時の供試体の径

$r$  : 浸漬後の供試体の径

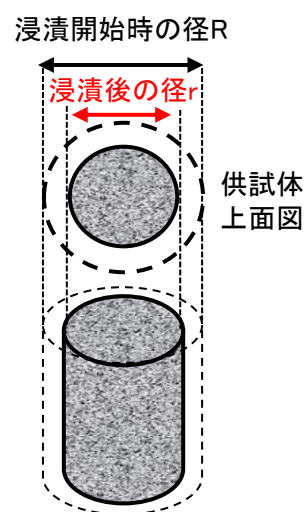


図-6.2 侵食深さ測定方法

図-6.3 にはモルタル供試体で検討した、硫酸および硫酸塩浸漬試験のフロー図を示す。

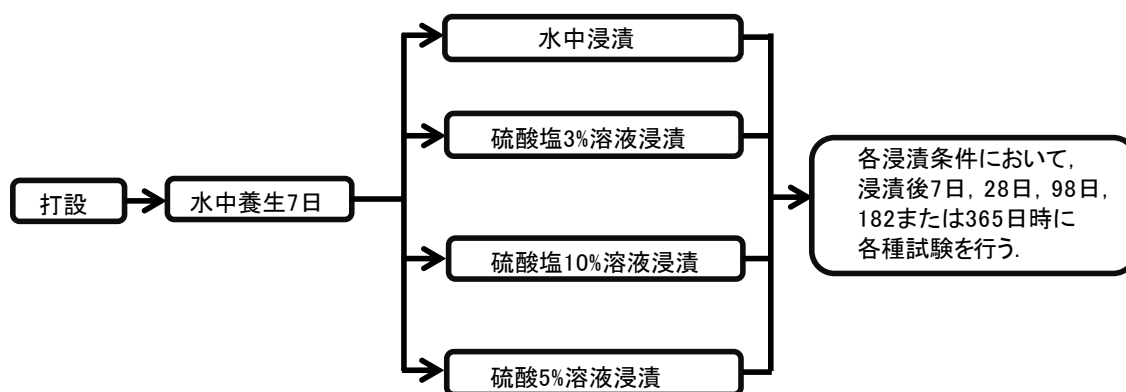


図-6.3 硫酸・硫酸塩浸漬試験フロー図

## 6.3 試験結果および考察

### I) 長さ変化率

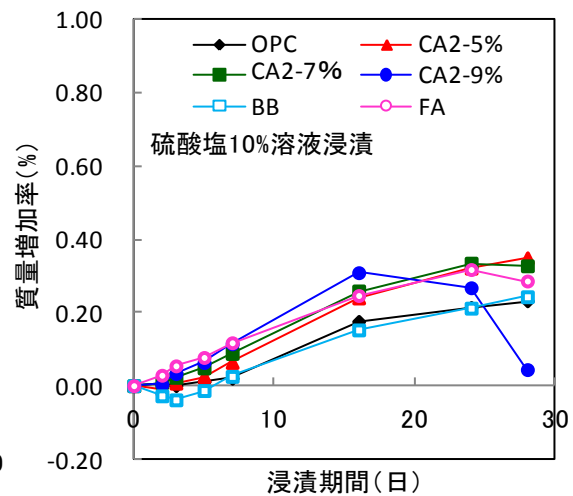
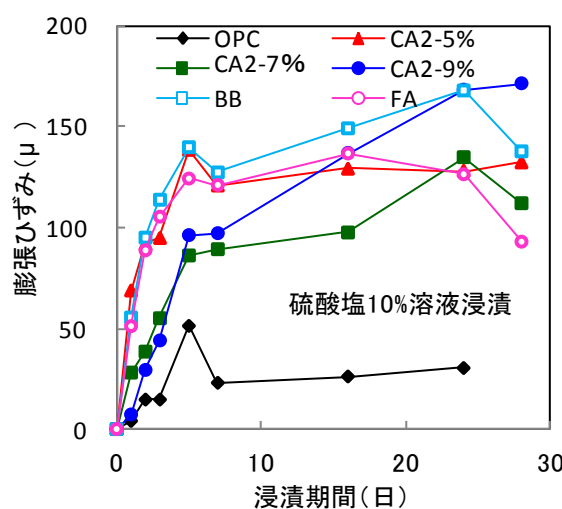
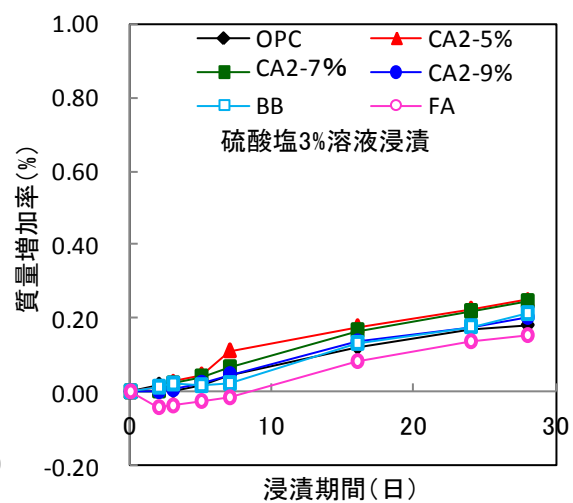
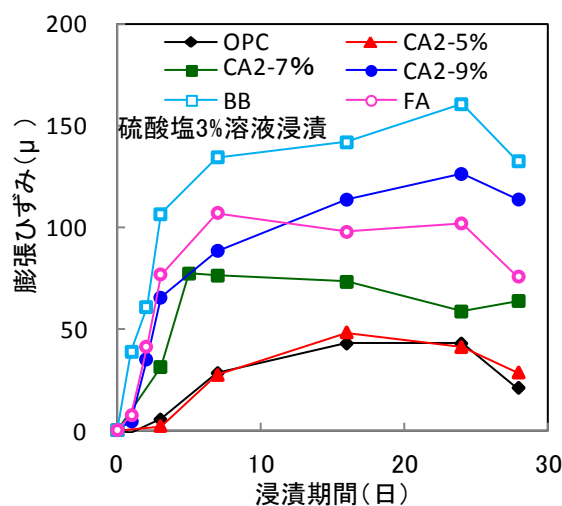
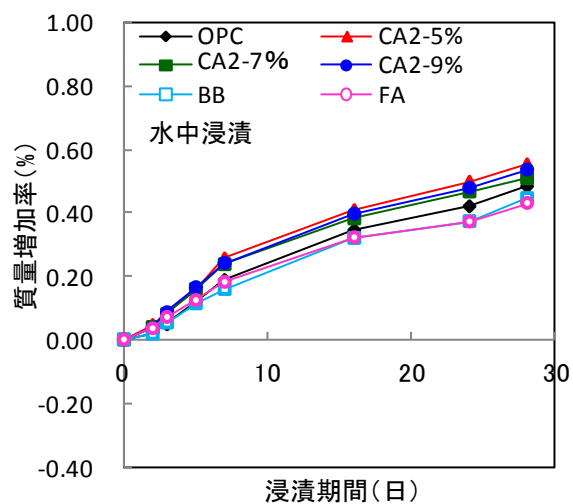
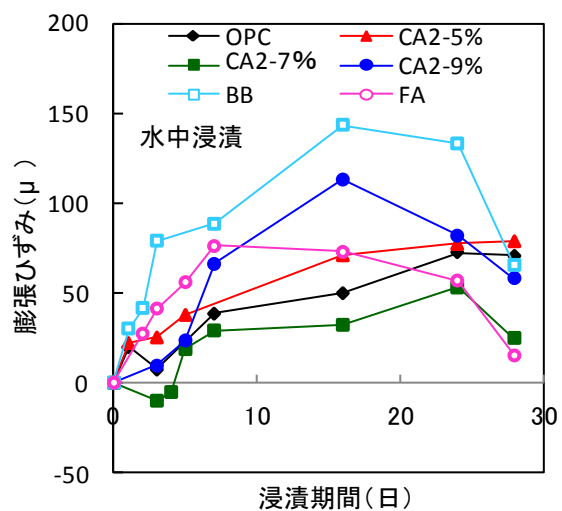


図-6.4 各浸漬条件における膨張ひずみの経時変化

図-6.5 各浸漬条件における質量増加率の経時変化

モルタル供試体における浸漬条件ごとの膨張ひずみ測定結果を図-6.4に、図-6.5には同様に質量増加率を経時変化で示している。まず、膨張ひずみについてみると、一部上下しているものもみられるが、浸漬条件の如何に拘らず、全ての供試体において膨張する傾向にある。CA2を混和したものはOPCよりも膨張量は大きくなり、浸漬条件で差異はあるものの、硫酸塩溶液に浸漬させた場合は、CA2の置換率の増加に伴い大きくなる傾向が認められた。特に、硫酸塩濃度10%溶液に浸漬させた場合、CA2を9%置換したものは最も膨張ひずみが大きくなった。また、その時の質量増加率についてみると、CA2を9%置換した供試体の質量は減少していた。写真-6.1に硫酸塩濃度10%溶液に28日間浸漬した供試体を示しているが、外観観察からもわかるように、供試体の角が膨張によってはがれおちている状況が確認された。その他の供試体に関しては表面が劣化している状況は確認されなかった。

次に、初期水中養生7日および気中養生とし、その後21日間、温度20℃、湿度60%環境で保管し、乾燥させた後、硫酸塩濃度10%溶液に浸漬させたウェットスクリーニングモルタル供試体の膨張ひずみを図-6.6に質量増加率の経時変化を図-6.7に示す。試験開始時に供試体が乾燥状態であり、吸水作用の影響により1日目のひずみおよび質量増加率は大きくなった。しかし、水中養生を行った供試体の膨張ひずみをみると、その後の膨張ひずみの傾きはCA2置換率の増加に伴い大きくなる傾向が認められた。また、質量増加率についてみてもOPCは180日程度経過した場合も殆ど変化なく推移して



CA2-9%（水中養生7日）  
写真-6.1 表面劣化状況の拡大  
写真（浸漬28日目）

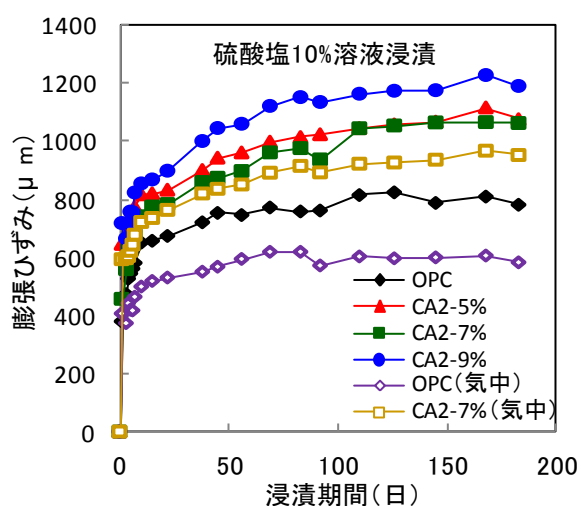


図-6.6 膨張ひずみの経時変化

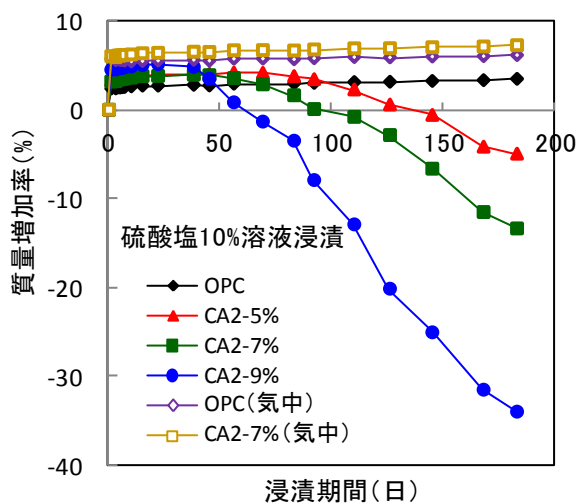
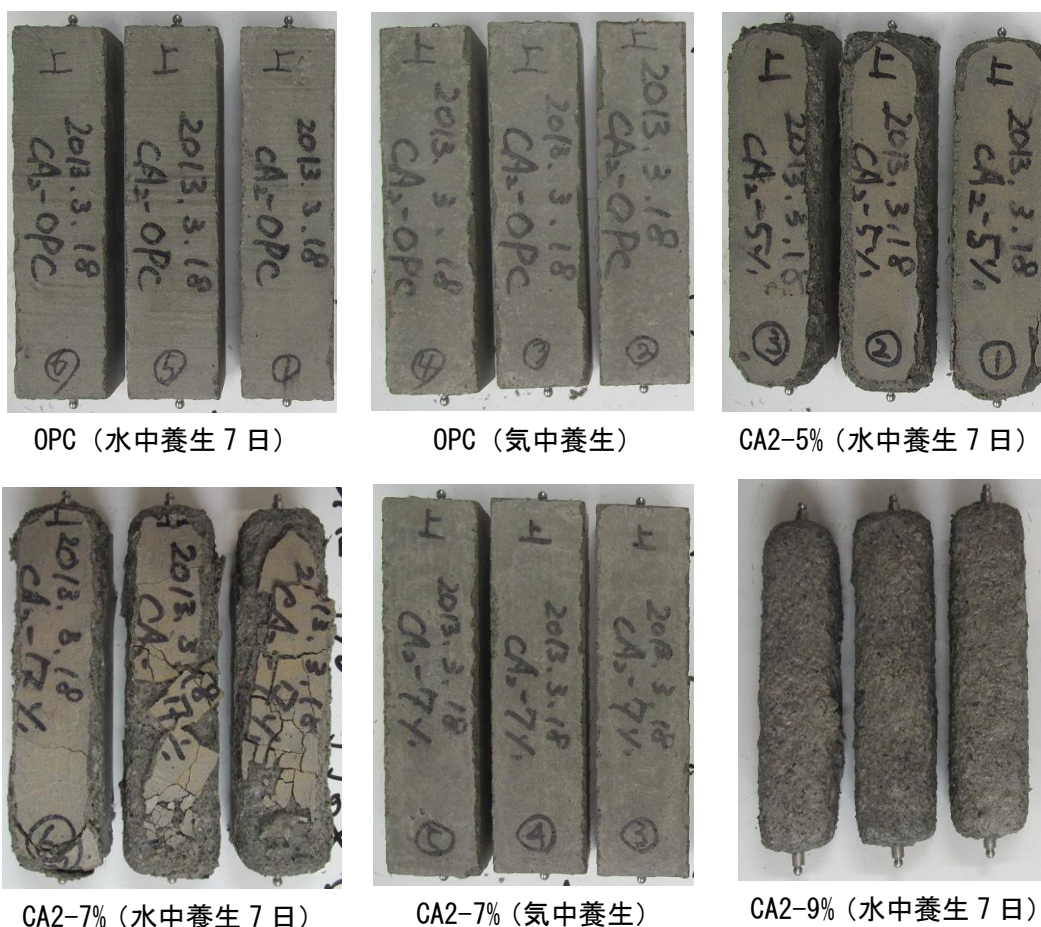


図-6.7 質量増加率の経時変化



OPC（水中養生 7 日）

OPC（気中養生）

CA2-5%（水中養生 7 日）



CA2-7%（水中養生 7 日）



CA2-7%（気中養生）



CA2-9%（水中養生 7 日）

写真－6.2 各供試体における表面劣化状況（硫酸塩 10%溶液浸漬 145 日目）

いるが、CA2 を 9%置換したものは約 50 日、7%では 60 日、5%では 80 日程度と、膨張により供試体の表面に劣化が見られた。一例として硫酸塩濃度 10%溶液に 145 日間浸漬した供試体形状を写真－6.2 に示す。外観観察からも明確に分かるように、CA2 を 9%置換したものは原形を留めていない。また、その表面の劣化は写真－6.3 に示す様に層状にはがれていることがわかる。これは、硫酸塩がモルタル中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と反応することで二水石膏を生成し膨張したこと、もしくは CA2 は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を多量に含むことから、モノサルフェートの生成量が多くなり、このモノサルフェートが硫酸塩と反応しエトリンガイトとなり体積膨張したことに起因することが推察された<sup>3)</sup>。この外観観察からもわかるように気中養生とした供試体において表面劣化は確認されず、質量変化も小さく、膨張ひずみも小さくなった。これは、初期の水和反応が抑制され内部構造が粗となったことから、硫酸塩により生成された膨張生成物の内部圧力を低減し



CA2-7%（水中養生 7 日）

写真－6.3 表面劣化状況の拡大  
写真（浸漬 145 日目）

ていることが考えられた<sup>4)</sup>。

## Ⅱ) 圧縮強度および相対動弾性係数

図-6.8には、浸漬期間7日時における圧縮強度試験結果を、図-6.9には浸漬期間28日時の圧縮強度試験結果をそれぞれ示した。まず、浸漬期間7日とした供試体に関してみると、比較用として水中浸漬した供試体に比べ、硫酸塩濃度が高くなるにつれ強度は増加する傾向が認められた。これは、硫酸塩の浸透により、供試体内部で二水石膏が生成され、空隙を埋めることにより緻密化したためと考えられた。しかし、浸漬期間が28日となると、硫酸塩濃度10%溶液に浸漬したものは、強度の低下が確認された。この低下割合はCA2の置換率の増加に伴い大きくなったことや、硫酸塩濃度3%溶液に浸漬したものでは強度が増加していることから、二水石膏もしくはエトリンガイトの生成量が空隙の容積を超えたため内部組織が破壊されたことが予想された。

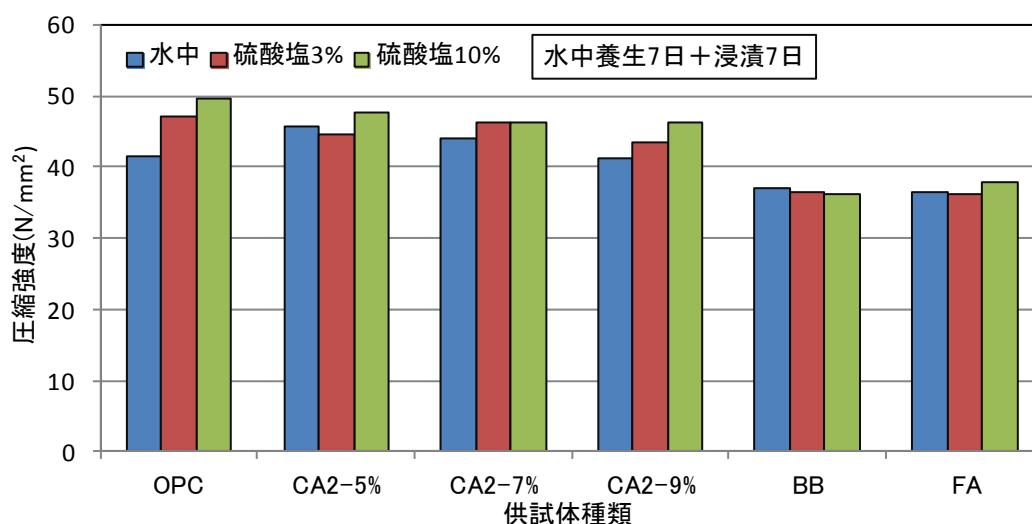


図-6.8 各供試体の浸漬条件の違いによる圧縮強度（浸漬7日）

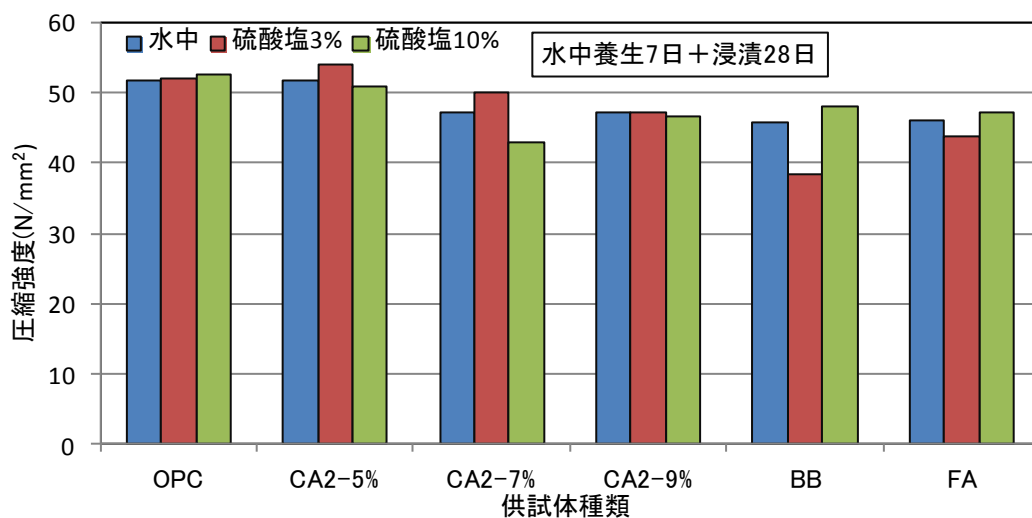


図-6.9 各供試体の浸漬条件における圧縮強度（浸漬28日）

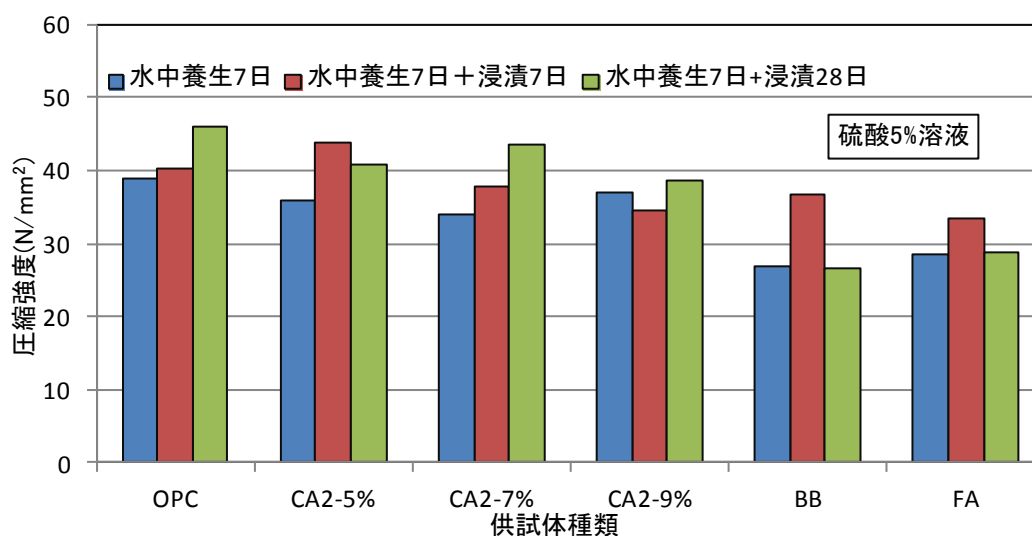


図-6.10 各供試体の圧縮強度の経時変化 (硫酸 5%溶液浸漬)

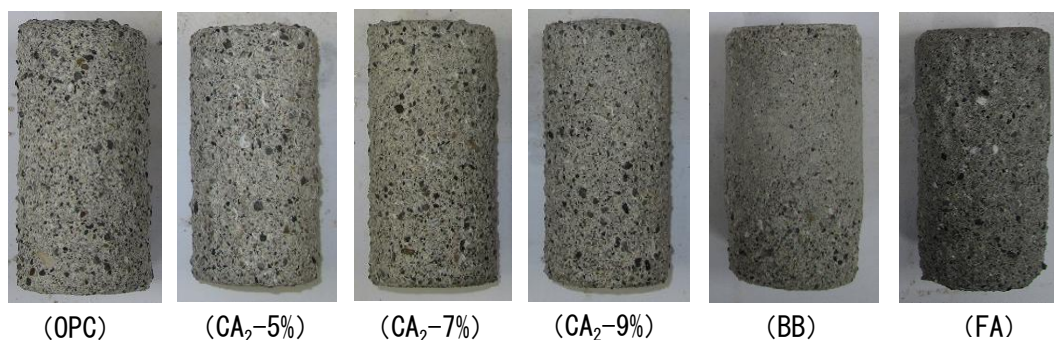
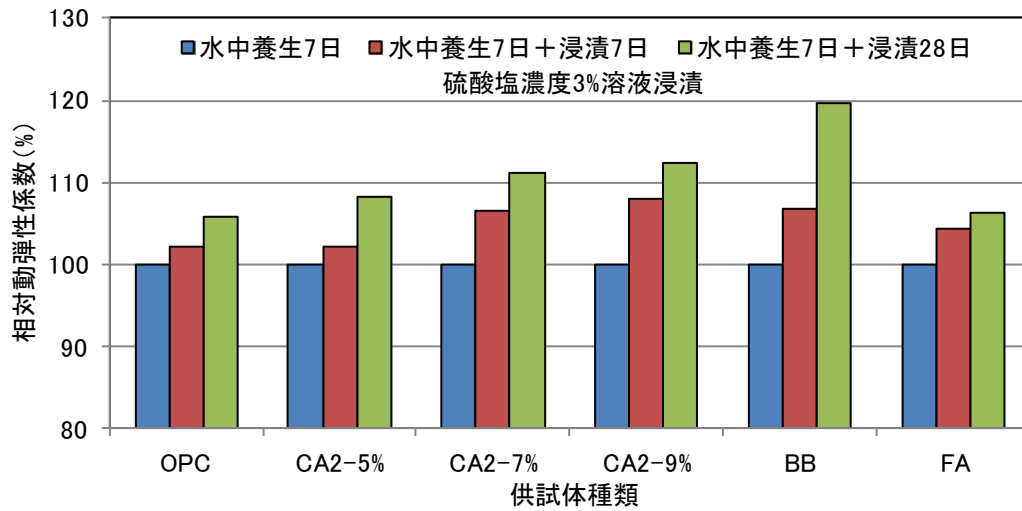


写真-6.4 各供試体における表面劣化状況 (硫酸 5%溶液浸漬 28 日目)

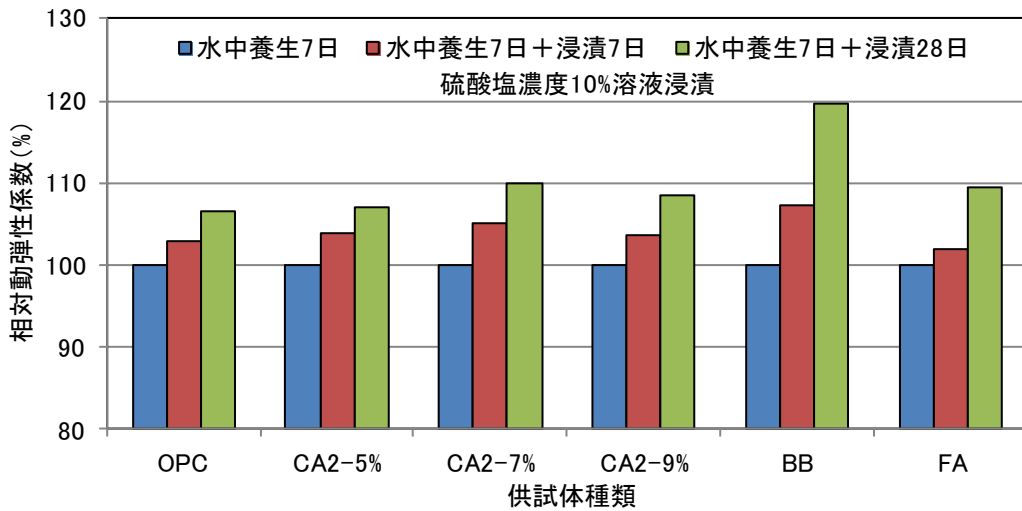
次に、硫酸 5%溶液に浸漬した供試体の圧縮強度を図-6.10 に示す。OPC および CA2 を混合したものは、水中浸漬としたものに比べ、強度は増加する傾向が認められたのに対し、BB および FA は強度低下が確認された。浸漬 28 日時の供試体形状を写真-6.4 に示しているが、BB および FA に比べ、OPC および CA2 を混和したものは断面欠損が顕著に認められたものの、強度は大きくなった。その原因としては、OPC および CA2 を混和したものは、供試体表面の脆弱部をこすり取った後強度試験を行ったため、実際の荷重に対する断面積も小さくなったことで、見掛け上、強度が高くなったことが考えられた。一方、BB および FA 供試体については、後述する図-6.14 に示すが、供試体が膨張しているため、内部組織が緩んだことで強度が低下したと予想された。

次に、図-6.11 には硫酸塩濃度 3%溶液、図-6.12 には硫酸塩濃度 5%溶液、図-6.13 には硫酸濃度 5%溶液に浸漬した供試体の相対動弾性係数算出結果をそれぞれ示す。まず、硫酸塩浸漬を行った供試体に関しては、CA2 を 9%置換したものおよび FA 以外のものの相対動弾性係数は浸漬期間に伴い大きくなる傾向が確認された。これは圧縮強度と同様に膨張生成物の生成量に起因することが考えられた。

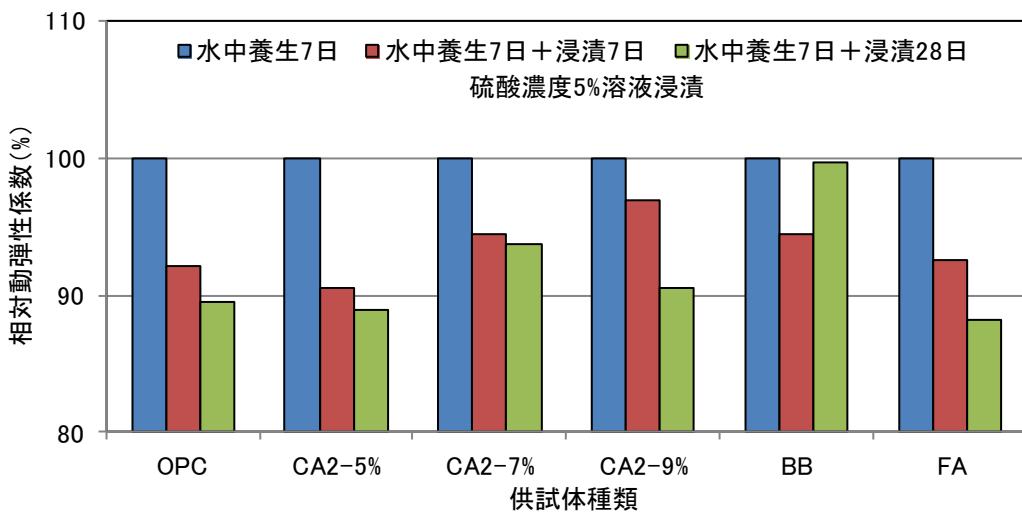
また、硫酸浸漬を行ったものは、写真-6.4 で示したとおり、OPC および CA2 を混和



図－6.9 相对動弾性係数算出結果（硫酸塩 3%溶液）



図－6.10 相对動弾性係数算出結果（硫酸塩 10%溶液）



図－6.11 相对動弾性係数算出結果（硫酸 5%溶液）

したものは外観観察で劣化の進行が分かるほど表面の形状はポーラスになっていたが、BBおよびFAに関しては表面の劣化は抑えられていたことから、BBの相対動弾性係数は増加したことが考えられた。

### Ⅲ) 侵食深さ

図-6.14には硫酸濃度5%溶液に浸漬した供試体の侵食深さ測定結果について経時変化で示した。侵食深さはOPCが最も大きく、CA2を混和したものは置換率の違いによる影響は小さく、OPCの約3/4程度と侵食を抑制していた。これは、OPCの方が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量が多いことや、CA2を混和すると僅かに総細孔量が減ることより浸透しにくい状況になったことが考えられるが、硫酸塩に浸漬した場合と傾向が異なるため、異なる反応が起こっていることが推察された。また、図-6.15に示す質量減少率も同様な結果を示したが、FA供試体においては、膨張したにも関わらず質量は減少していることから、供試体内部の物質が溶出していることが考えられた。

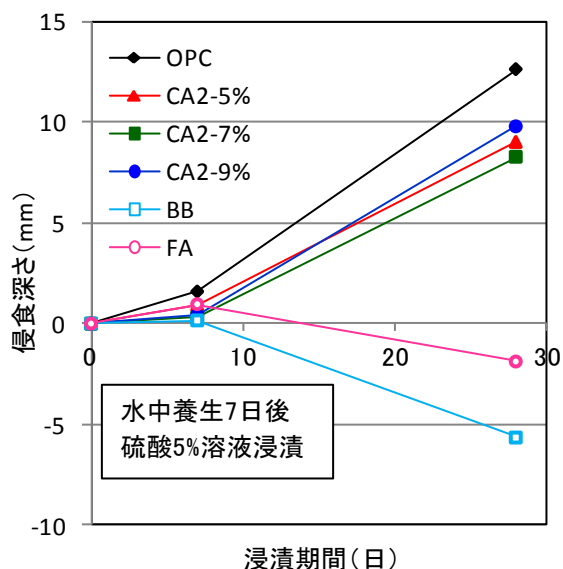


図-6.14 硫酸濃度5%溶液浸漬条件下での侵食深さの経時変化

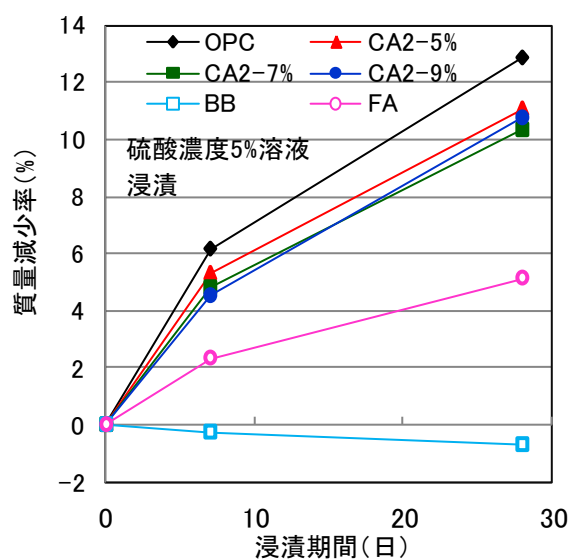


図-6.15 硫酸濃度5%溶液浸漬条件下での質量減少率の経時変化

### 6.4 まとめ

セメントの一部をCA2で置換したセ

メント硬化体を用いて硫酸塩浸漬試験により検討した結果、

- ・CA2を置換率の増加に伴って、硫酸塩に対する抵抗性は著しく低下する傾向が確認された。これはCA2が硫酸イオンと反応することで二水石膏となり膨張したことや、その二水石膏とモノサルフェートが反応し、エトリンガイドに変化し膨張したことが要因であると考えられた。

- ・CA2でセメントの一部を置換することで、硫酸に対する抵抗性はOPCよりも高くなった。これは、生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が減少することや総細孔量が僅かではあるが減少

していたことが劣化を抑制したと考えられ、BB および FA 程ではないものの、耐硫酸性は向上することが確認された。

## 第 6 章の参考文献

- 1) 土木学会：弾性波法の非破壊検査研究小委員会報告書および第 2 回弾性波法によるコンクリート非破壊検査に関するシンポジウム公演概要集，土木学会，pp.34，2008.
- 2) 高田龍一ほか：超音波法によるコンクリートの耐凍結融解性能評価に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.1911-1916，2004
- 3) 吉田夏樹ほか：硫酸および硫酸塩によるコンクリートの化学的侵食に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，pp.715-720，2013
- 4) 羽原俊祐ほか：コンクリートの DEF による硫酸塩膨張の生起条件の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.743-748，2006

## 第7章 実構造物を模擬し $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混和した鉄筋コンクリートの海洋暴露実験

### 7.1 概 説

塩害環境に存在するコンクリート構造物の性能低下は、主に塩化物イオンの浸透によりコンクリート中の鋼材が腐食することが原因である<sup>1)</sup>。しかし、実際には、中性化や硫酸塩などの様々な劣化要素が複合的に作用していることから、広範囲での実用化を目指す上で、実環境下での性能評価を行う必要がある。そこで、本章では、CA2を混和した鉄筋コンクリートについて海洋暴露実験を行うことで、鉄筋腐食性状を定量的に把握するとともに、塩分浸透特性と鉄筋腐食性状の関係を明らかにすることで、劣化予測を試みた。

### 7.2 実験概要

#### 7.2.1 供試体概要

本実験に用いた供試体配合を表-7.1に示す。W/Bを50%としたOPCに加え、そのセメントの5%、7%および9%をCA2で置換したもの、セメントの50%を高炉スラグ微粉末で置換したもの、セメントの20%をフライアッシュで置換した配合を用いた供試体形状については2種類作製し、1

つ目は  $10 \times 10 \times 40\text{cm}$  角柱供試体とし、図-7.1に示す様にかぶり2cm位置および3cm位置にD10鉄筋を2本ずつ埋設し、端部をエポキシ樹脂で被覆したもの、2つ目は図-7.2に

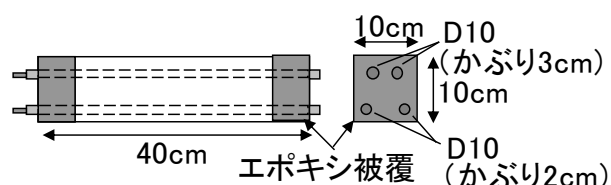


図-7.1  $10 \times 10 \times 40\text{cm}$  供試体の形状

表-7.1 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 <sup>3</sup> )						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

※目標スランプ= $8.0 \pm 2.5\text{cm}$ , 目標空気量= $4.0 \pm 1.5\%$

示すとおり，かぶり 3cm 位置に D10 鉄筋を 2 本埋設した  $10 \times 10 \times 60\text{cm}$  角柱供試体の中央部に予めひび割れを導入し，ひび割れが閉塞しないように拘束したものである．なお， $10 \times 10 \times 60\text{cm}$  角柱供試体のひび割れはパイ

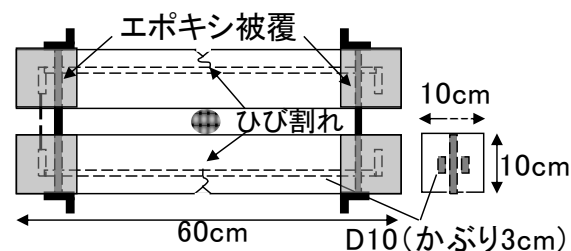


図-7.2  $10 \times 10 \times 60\text{cm}$  供試体の形状

ゲージを用いて 0.2mm となるよう調整して拘束した．また，作製した供試体は 28 日間標準水中養生を施した後，気中で保管し，材齢 3 カ月以内に  $10 \times 10 \times 40\text{cm}$  供試体は干満帯と海中部の 2 環境へ， $10 \times 10 \times 60\text{cm}$  供試体は干満帯で暴露試験を開始した．

### 7.2.2 暴露環境

海洋暴露実験に関しては，鹿児島県鹿児島市谷山港内に位置する海洋暴露場の干満帯および海中部で実施している．干満帯部は L.W.L. から 1.5m 上部の位置にあり，年間通じ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いる．

### 7.2.3 検討項目および試験方法

#### I) 中性化特性

$10 \times 10 \times 40\text{cm}$  供試体の割裂面を用いて，フェノールフタレイン法により中性化深さを測定した．

#### II) 塩分浸透特性

$10 \times 10 \times 40\text{cm}$  供試体の中央部を表面から深さごとにカットしたもの， $10 \times 10 \times 60\text{cm}$  供試体については図-7.3 に示すように，初期ひび割れ部と健全部の 2 か所において，表面から深さごとにカットしたものを粉砕し，JCI-SC4 に準じて塩化物イオン量を測定した．

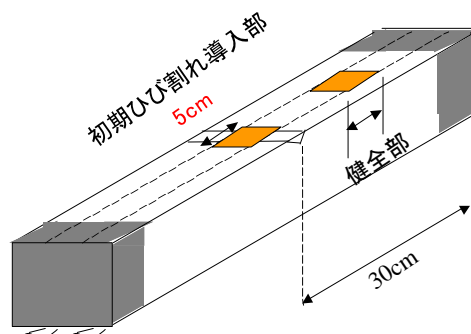


図-7.3 塩化物イオン測定部位

#### III) 鉄筋腐食性状

鉄筋腐食性状については，干満帯に暴露された  $10 \times 10 \times 40\text{cm}$  供試体および  $10 \times 10 \times 60\text{cm}$  供試体において，定期的に 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」に準じて

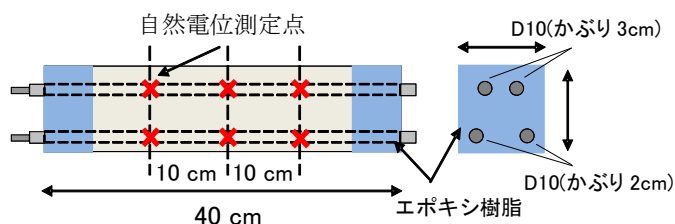


図-7.4  $10 \times 10 \times 40\text{cm}$  供試体自然電位および分極抵抗測定点

置で自然電位を測定しモニタリングした。また，暴露期間満了した供試体については，内部鉄筋をはつり出し腐食面積率を測定した。腐食面積測定に際しては，実際の鉄筋の腐食状況をフィルムに写し取り，画像処理を行うことで算出した。

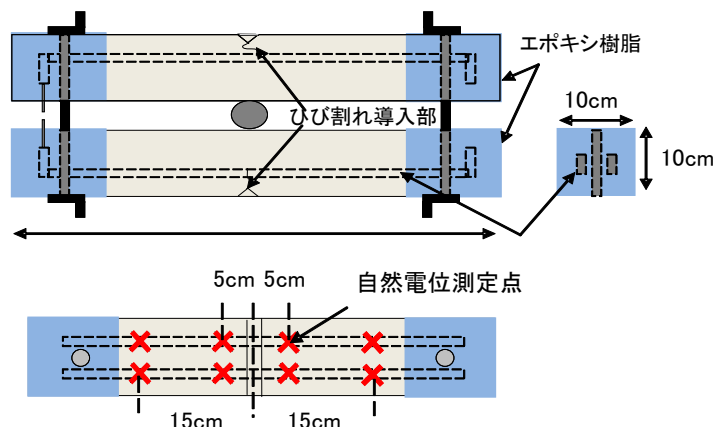


図-7.5 10×10×60cm 供試体自然電位測定点

### 7.3 試験結果および考察

暴露実験については全ての配合において1年は経過しているが，幾つかの配合において暴露期間が2年経過していないものもあるため，解体調査が終了している分については暴露2年の結果も併せて示している。

#### I) 中性化特性

図-7.6には暴露1年経過した供試体の中性化深さ測定結果を示している。OPCおよびCA2を置換した全ての供試体では中性化が確認されなかったのに対し，BBで約0.09mm，FAで0.12mmとごく僅かではあるが中性化していた。この要因としては，BBはセメントの絶対量が少ないことや，FAについてはポゾラン反応により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費したことが挙げられる。

#### II) 塩分浸透特性

図-7.7には，干満帯および海中部において暴露1年経過した10×10×40cm 供試体の全塩化物イオン分布を，図-7.8には，可溶性塩化物イオン分布をそれぞれ示す。全塩化物イオン量分布について干満帯に暴露したものは，供試体表面においてCA2の置換率が高いほど全塩化物イオ

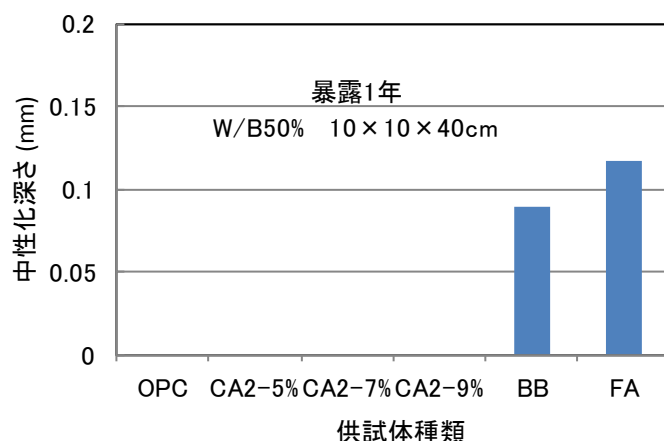


図-7.6 中性化深さ測定結果

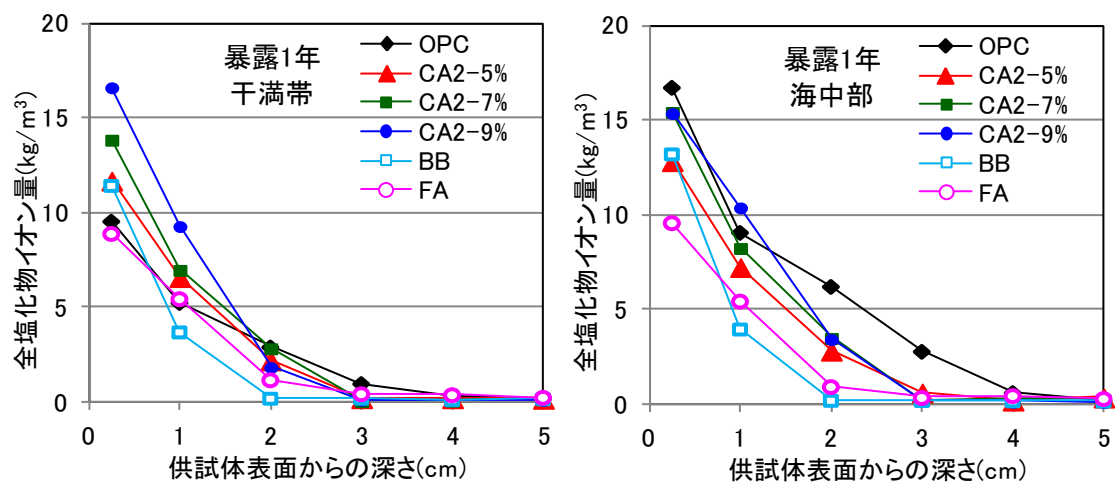


図-7.7 暴露環境の異なる供試体の全塩化物イオン量分布

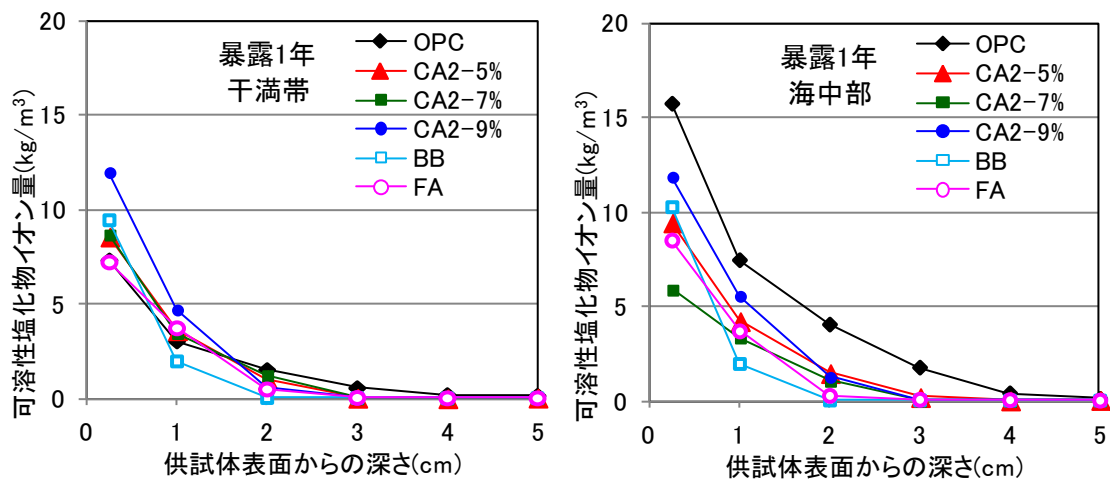


図-7.8 暴露環境の異なる供試体の可溶性塩化物イオン量分布

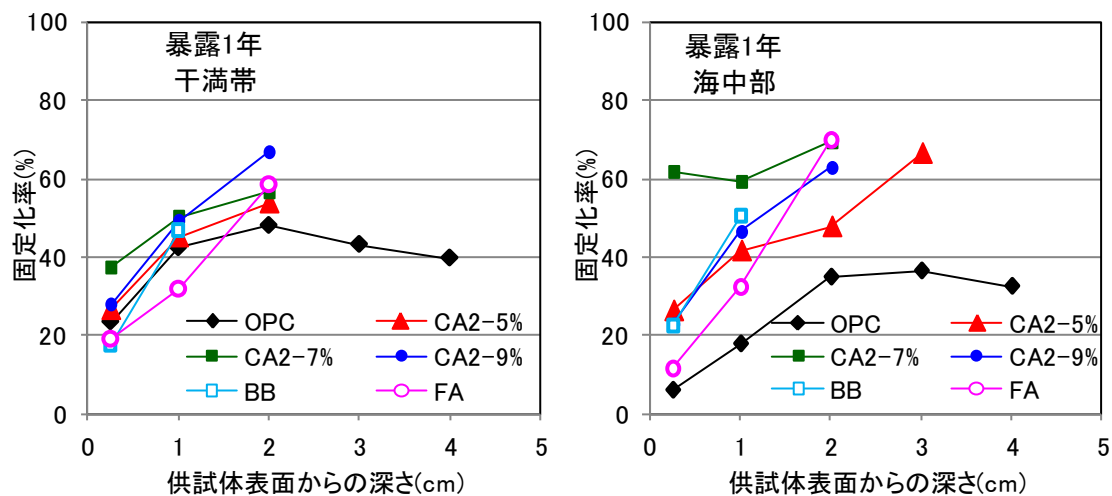


図-7.9 暴露環境の異なる供試体の固定化率

ン量は多くなる状況であったが、内部では OPC よりも塩化物イオンの浸透を抑えていた。ただし、BB および FA と比較すると、どの深さにおいても塩化物イオン量は多くなる傾向を示した。次に海中部に暴露した供試体については、OPC 供試体においても表面の全塩化物イオン量は多く、干満帯に暴露した供試体より内部へ浸透していた。また、BB および FA に関しては暴露環境の違いは殆ど認められないが、CA2 を混入した全ての供試体でも海中部に暴露した方が供給される塩分量が多いことから、全塩化物イオンの浸透量は多くなっていた。

次に、干満帯に暴露した供試体の可溶性塩分量の分布状況をみると、BB および FA 供試体は、塩分量が最も高い表層部でも殆ど固定化されておらず、CA2 を混合した供試体は深さ 1cm 以降で BB, FA と同程度の可溶性塩化物イオン量となっていた。このことから、CA2 を混合したコンクリートは、固定化することにより表層部での可溶性塩分量が減少し、BB, FA などの緻密化による物理的な作用よりも、内部に浸透した塩化物イオンを固定化することで防食性能を保っていることが予想される。海中部に暴露したものについては、概ね干満帯のものと同様な傾向を示しているが、OPC との差が顕著になり、塩分供給量の多い環境において CA2 はより効果的な作用を果たすことが予想された。

図-7.9には塩分の浸透が確認された位置までにおける固定化率について示した。CA2 を混合した全ての供試体において OPC よりも固定化率は高く、CA2 を 7%以上混入することで、BB, FA 供試体と同程度以上の固定化率となっていることが確認された。

次に、全塩化物イオンおよび可溶性塩化物イオン分布から算出した見掛けの塩化物イオン量拡散係数を図-7.10 および図-7.11 にそれぞれ示す。何れの分布から算出した結果についても、最も混和材置換率が高いBBが拡散

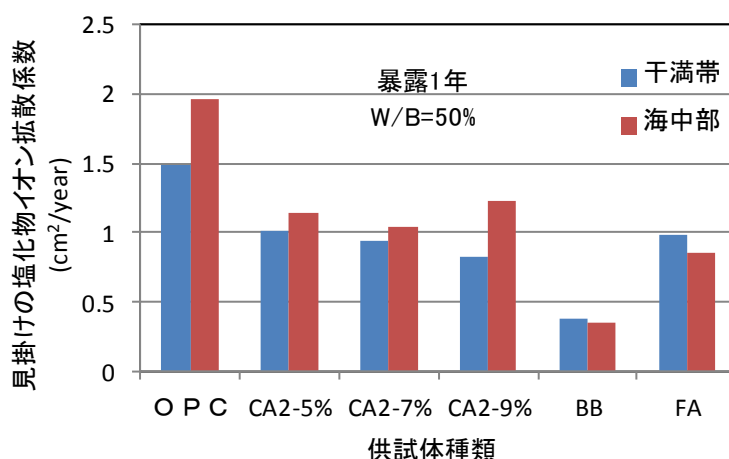


図-7.10 見掛けの塩化物イオン拡散係数

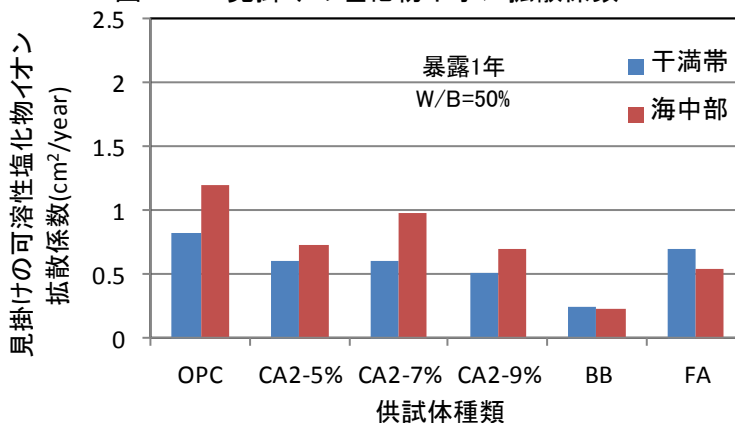


図-7.11 見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係数

係数も小さくなっているが、CA2を混合したコンクリートは置換率が10%未満と僅かにもかかわらず、拡散係数をOPCの $2/3 \sim 1/2$ 程度に低下させることが可能であった。また、OPCおよびCA2コンクリートは干満帯よりも海中部の方が拡散係数は大きくなっていたのに対し、BBおよびFA供試体は干満帯の方が大きな値となっていた。これについては、空隙構造の違いによって移流拡散が生じたことが考えられるが、現在までのところその理由は明らかとなっていない。

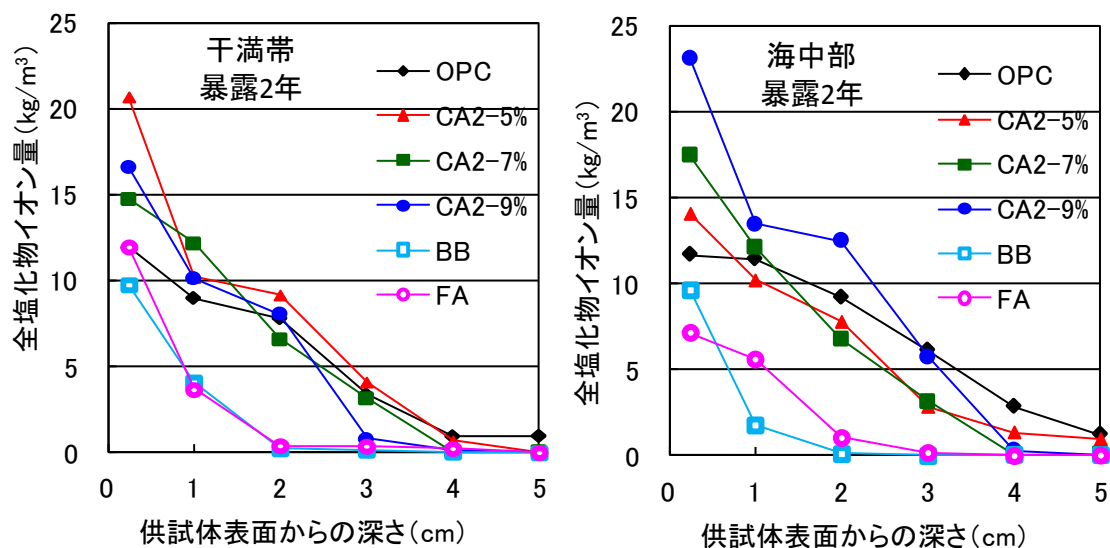


図-7.12 各環境に2年間暴露した全塩化物イオン量分布

図-7.12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を5%置換した供試体でOPCよりも少ない量の浸透が確認されたものの、CA2で7%および9%置換した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

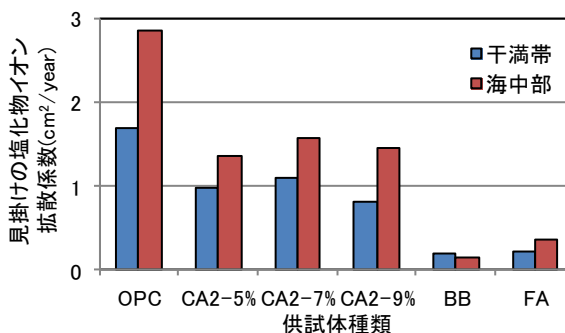


図-7.13 見掛けの塩化物イオン拡散係数

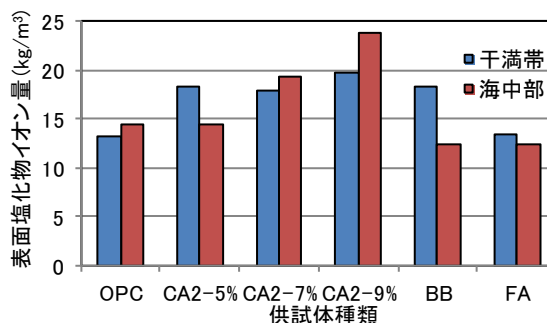


図-7.14 表面塩化物イオン量

率の増加に伴い塩化物イオンの浸透を抑制していた。このことから、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。また、BB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-7.13および図-7.14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、置換率の如何に拘わらず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高くなる傾向を示した。

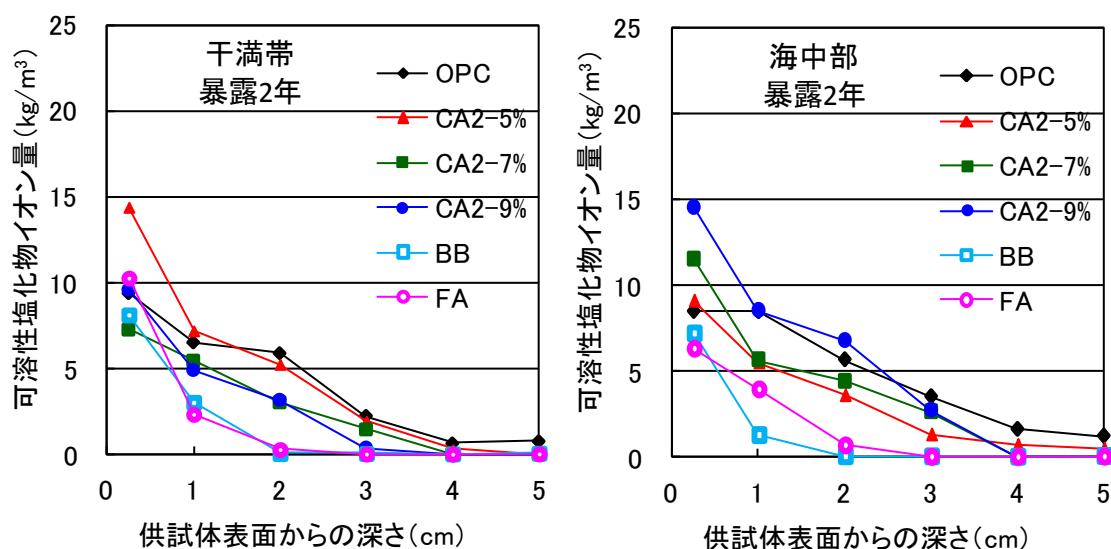


図-7.15 各環境に2年間暴露した可溶性塩化物イオン量分布

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-7.15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-7.16 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。

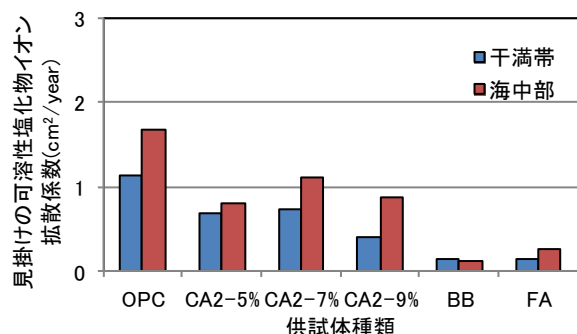


図-7.16 見掛けの可溶性塩化物イオン拡散係

図-7.17 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

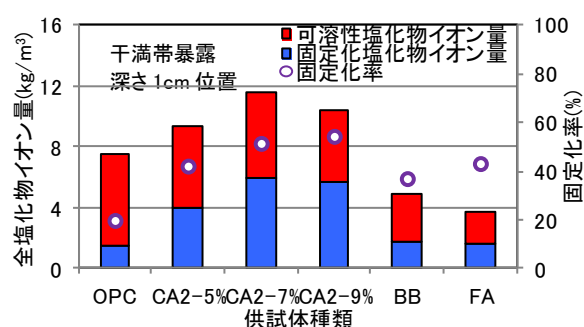


図-7.17 供試体内部である深さ 1cm 位置の全塩化物イオン量中の内訳と固定化

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

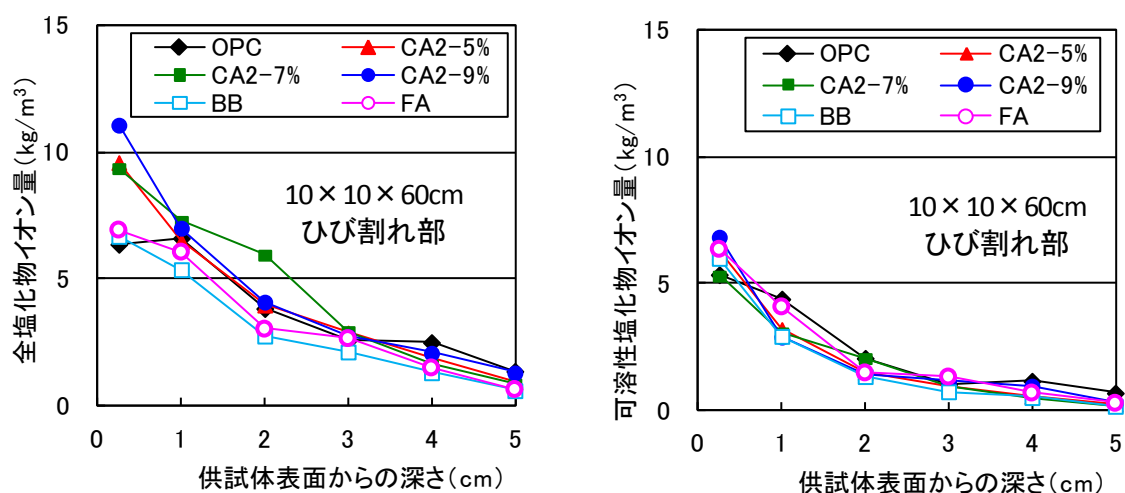


図-7.18 ひび割れ導入部の塩化物イオン量分布

が推察された。

図-7.18 には暴露開始前に予めひび割れを導入し、拘束したコンクリートのひび割れ部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分布を示す。まず、全塩化物イオン量の結果を見ると、何れの供試体においても鉄筋位置である 3cm 位置で腐食発生限界塩分量である  $1.2\text{kg/m}^3$  を上回る塩化物イオン量が確認された。そして、同位置での可溶性塩化物イオン量の結果を見ると、FA 供試体において腐食発生限界塩分量

を超える  $1.307\text{kg/m}^3$  の可溶性塩化物イオンが確認されたのに対し、OPC、BB および CA2 を混合したコンクリートは何れの供試体においても  $1.2\text{kg/m}^3$  を下回っていた。この供試体に埋設した鋼材の腐食状況については後述する図-7.24 に示す。

また、この結果について各供試体における深さごとの固定化率を図-7.19 に示す。この結果を見ると、固定化割合の低い OPC、BB および FA 供試体に比べ、CA2 コンクリートは何れの位置でも固定化率は高く、この結果からも CA2 の塩化物イオンに対する固定化能力の高さが確認できる。

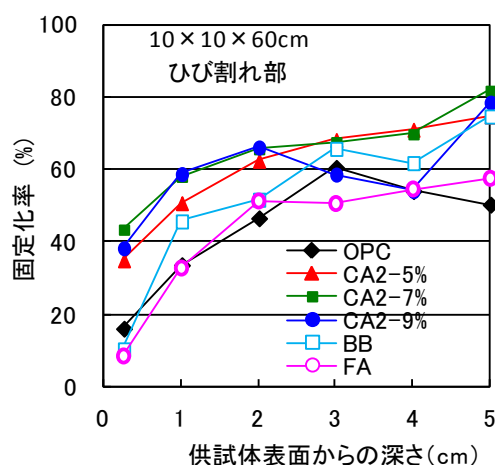


図-7.19 固定化率算出結果

### Ⅲ) 鉄筋腐食性状.

#### Ⅲ-1 モニタリングによる腐食の予測<sup>2)</sup>

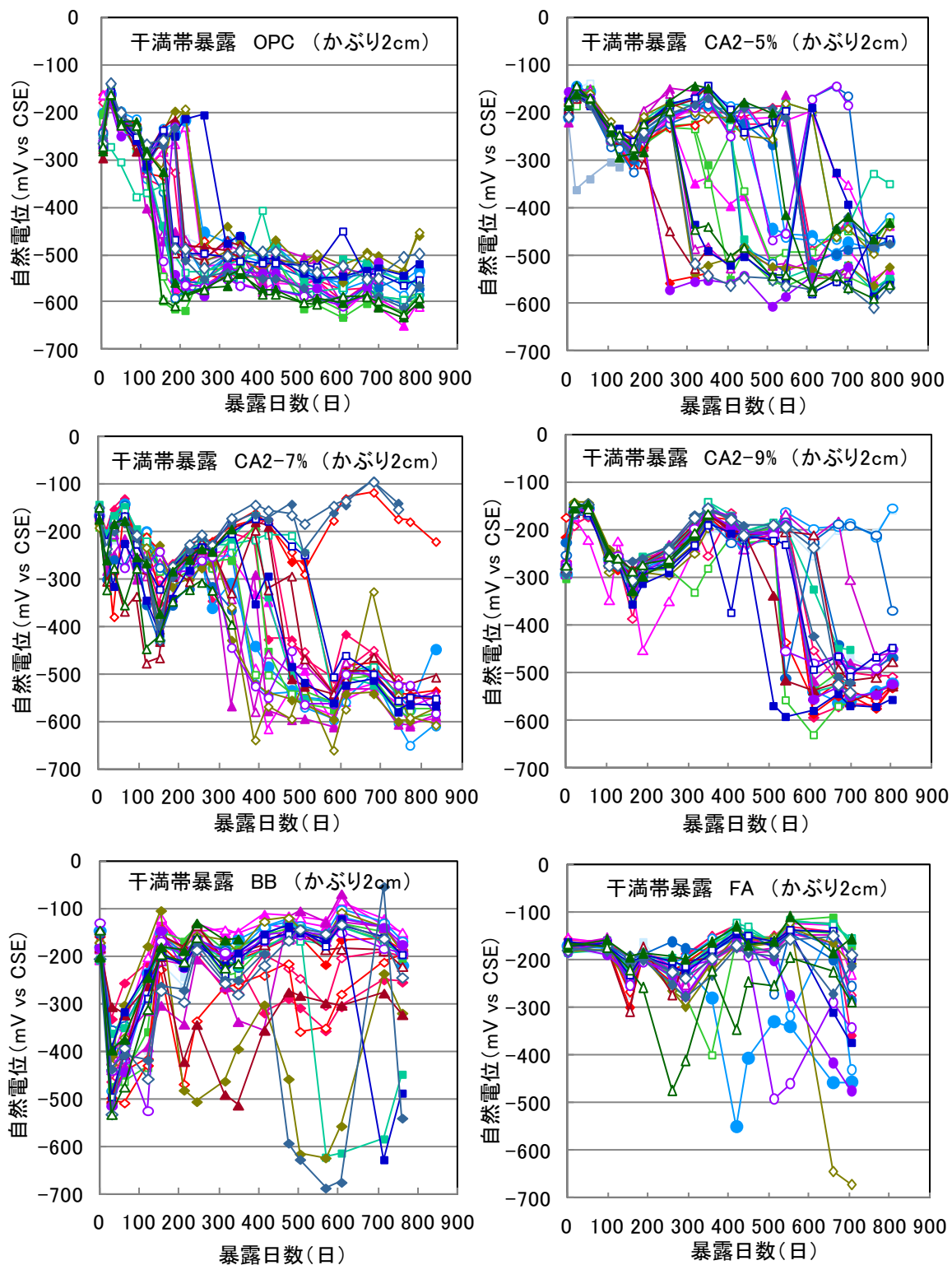


図-7.20 かぶり 2cm 位置における 10×10×40cm 供試体の鉄筋自然電位 (干満帯)

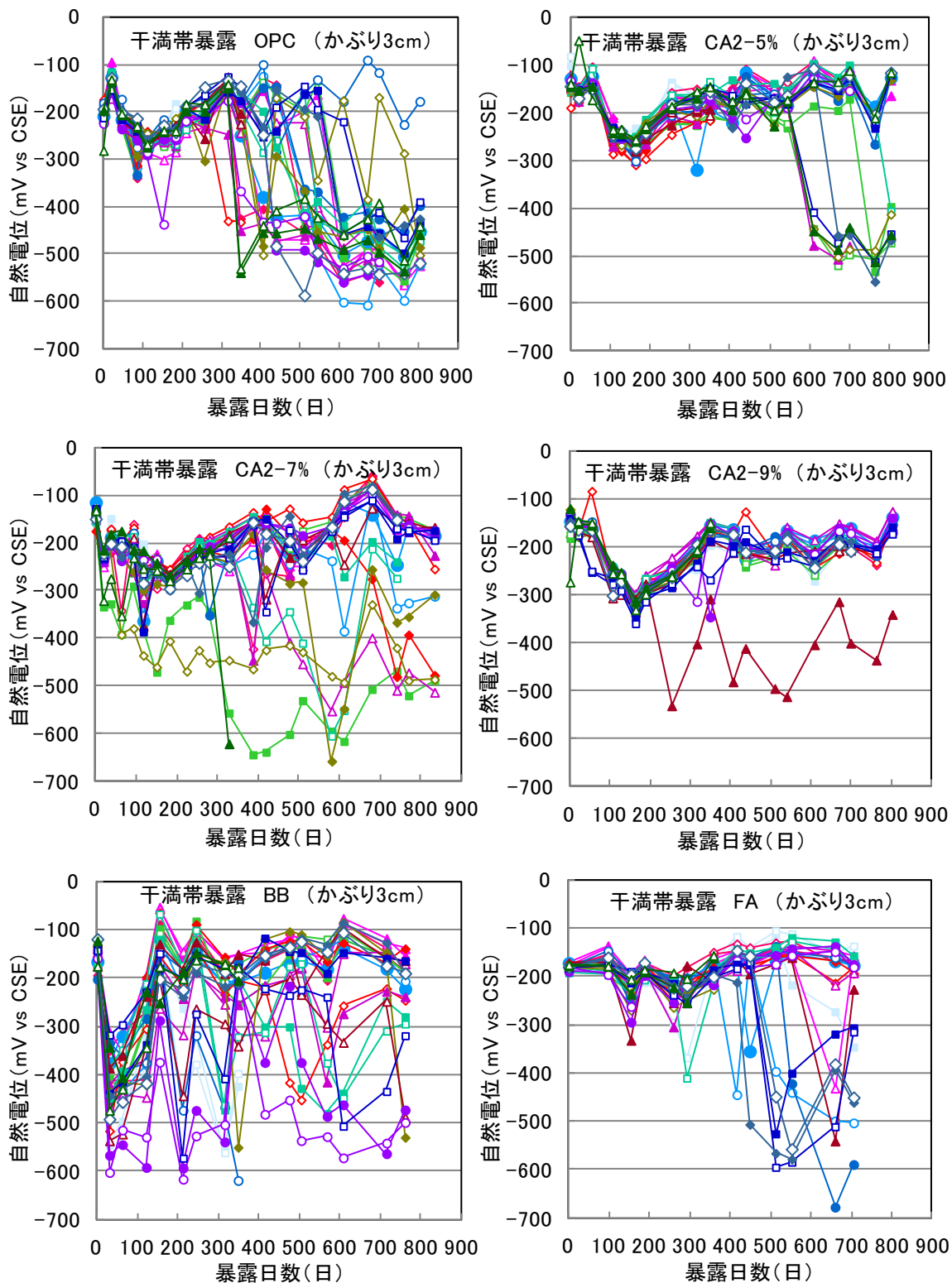


図-7.21 かぶり 3cm 位置における 10×10×40cm 供試体の鉄筋自然電位 (干満帯)

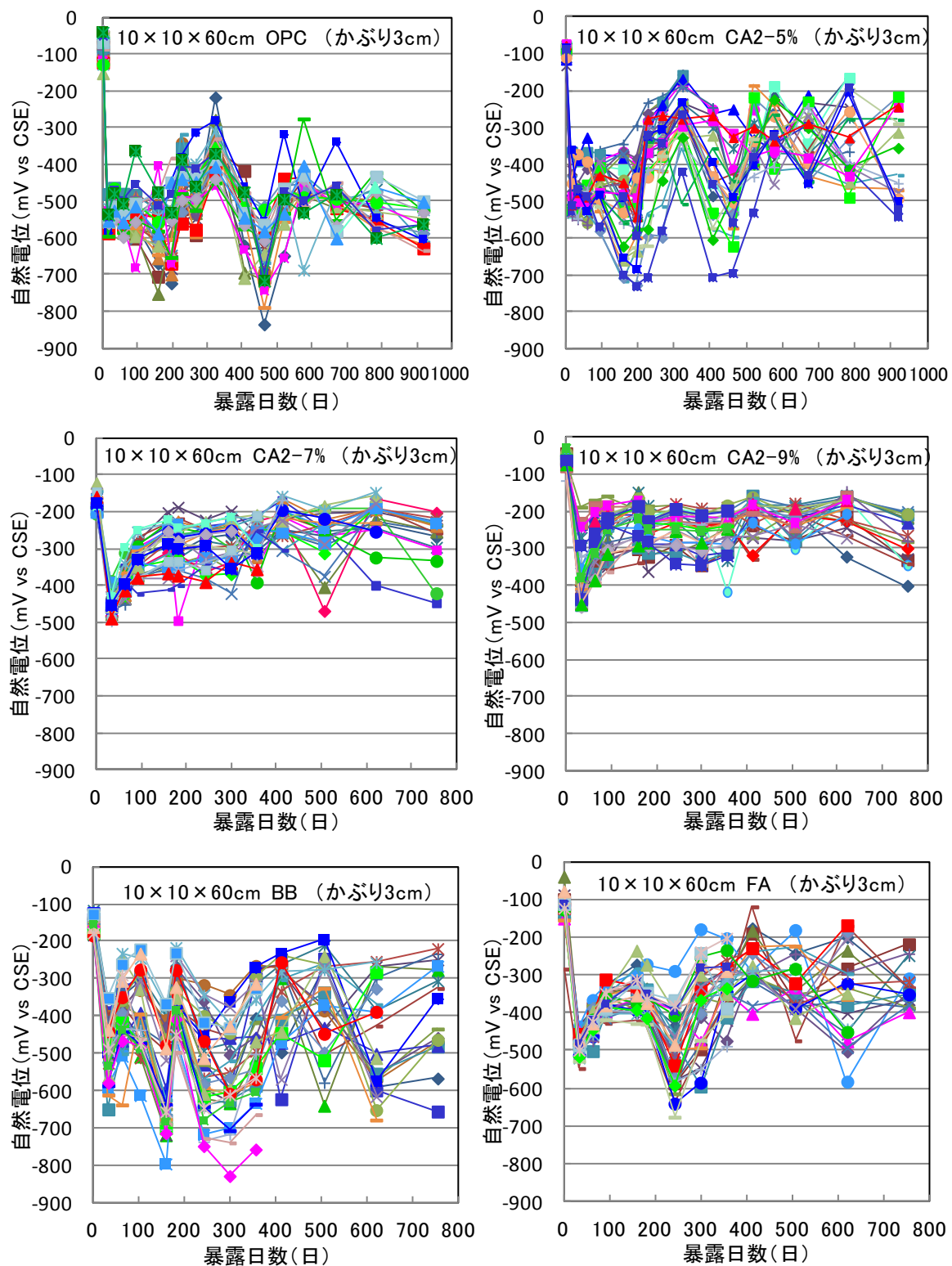
図-7.20 および図-7.21 には、干満帯に暴露した  $10 \times 10 \times 40\text{cm}$  鉄筋入り供試体のかぶり  $2\text{cm}$  位置、 $3\text{cm}$  位置に埋設された全鉄筋における自然電位測定結果を経時変化でそれぞれ示している。なお、 $10 \times 10 \times 40\text{cm}$  鉄筋入り供試体は 1 配合につき 15 体暴露を行っており、各かぶりに 2 本ずつ鉄筋が埋設されているため、1 水準につき鉄筋 30 本の自然電位が得られる。しかし、その中から暴露 1 年時および 2 年時に供試体を 3 本ずつ引上げ、解体調査を行っているため、1 年時および 2 年時に鉄筋数が 6 本ずつ減っているが、引上げる前までの測定結果も併せて示している。また、試験体によるばらつきもあるため、図中には測定した全ての結果を示している。

まず、かぶり  $2\text{cm}$  位置鉄筋で比較すると、OPC は 100 日程度から腐食判定値である  $-350\text{mV}$  を下回るものがあり、約 300 日で全ての電位が腐食判定値を下回り、その後卑な値を推移した。それに対し、CA2 を混入したものは、置換率の増加に伴って  $-350\text{mV}$  を下回る時期が延長される傾向が認められ、CA2 を 5%置換したものは約 200 日、7%置換したものは約 300 日、9%置換したものは 500 日程度から下回り始める状況が確認された。

かぶり  $3\text{cm}$  位置鉄筋においても同様に、OPC は 350 日程度から腐食判定値までの自然電位の低下が認められ、内部鋼材の腐食開始が予想されたのに対し、CA2 を混入したものは 5%置換したもので 600 日程度から下回りはじめたが、全置換率において約 760 日経過後も未だその殆どが貴な値を推移している状況であった。一方、BB に関してはいずれのかぶりにおいても、暴露開始時に電位が著しく低下し、腐食判定値とされる  $-350\text{mV}$  を下回った。これは、高炉スラグを用いた場合の特徴的な現象であり、含有する鉄分の初期の酸化反応等によってコンクリート中が一時的に酸素欠乏状態なることが原因であり、内部鋼材の鉄筋腐食によるものではないと考えられる。また、BB のかぶり  $3\text{cm}$  位置の鉄筋について、数本ではあるが値が大きく上下に変動していた。このことについては明らかなことはわかっていないが、BB は緻密なうえ  $3\text{cm}$  位置と深いところでは水や空気の移動が困難であり、それらが何らかの影響を与えている可能性がある。いずれにしても、BB に関しては今後の動向に注目しつつ腐食判定をしていく必要がある。次に、FA に関しては、500 日程度から、一部電位が卑な値を推移しているものもあるが、大半のものは貴な値を推移している。

次に、予めひび割れを導入した  $10 \times 10 \times 60\text{cm}$  拘束供試体に埋設した鉄筋の自然電位測定結果の経時変化を図-7.22 に示す。なお、 $10 \times 10 \times 60\text{cm}$  鉄筋入り供試体は 1 配合につき 15 体暴露を行っており、各供試体に 2 本ずつ鉄筋が埋設されているため、1 水準につき鉄筋 32 本の自然電位が得られるが、 $10 \times 10 \times 40\text{cm}$  供試体同様、1 年時の解体調査のため 6 本減っている。

初期ひび割れを導入していることから、配合の如何に拘わらず、殆どの鉄筋において自然電位は暴露初期で腐食判定値を下回ったが、その後貴な方向へと推移した。しかし、OPC 供試体はその 350 日程度で卑変し、約 650 日経過後では殆どが腐食判定値を下回



図ー7.22 初期ひび割れあり 10×10×60cm 供試体における鉄筋自然電位（かぶり 3cm）

った。それに対して、CA2 を混和した供試体は、置換率 5%としたものは値が上下に変動しているが、7%以上置換したものは、未だ貴な値を推移している。この挙動について、理論的には CA2 から生成された HC は塩化物イオンと反応するとき水酸基を放出することから、CA2 をある程度混和することで、鉄筋が再不働体化した可能性も考えられた。今後このメカニズムについて明らかとする必要がある。BB 供試体については  $10 \times 10 \times 40\text{cm}$  供試体と同様に他の供試体とは異なる挙動を示した。FA 供試体に関しては上下に推移しながらも、貴な方向に進んでいるような状況であり、暴露 2 年経過した時点での解体調査により解明していく予定である。

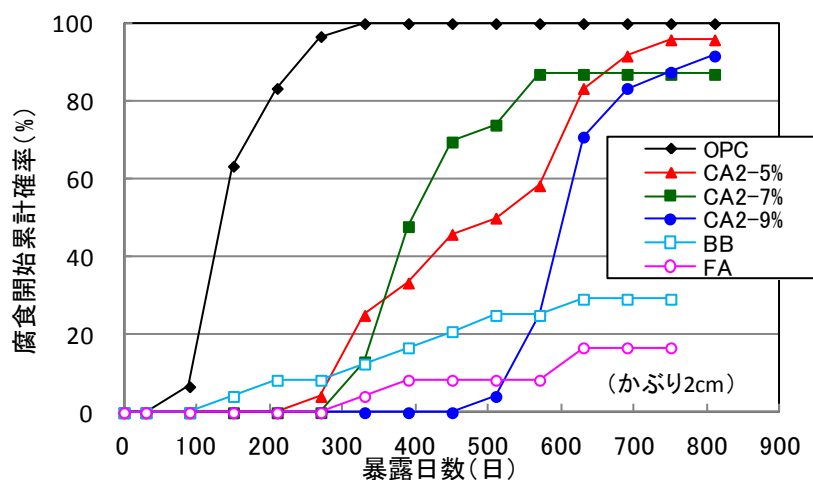


図-7.23 鉄筋腐食開始累計確率 (かぶり 2cm)

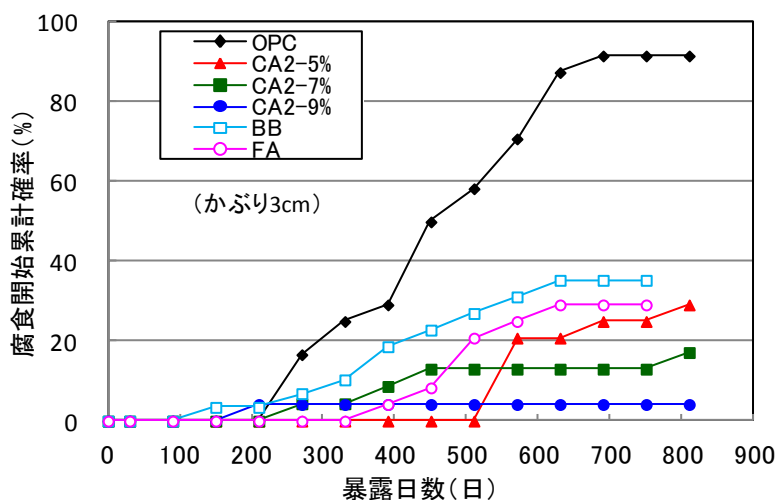


図-7.24 鉄筋腐食開始累計確率 (かぶり 2cm)

図-7.23 および図-7.24 には  $10 \times 10 \times 40\text{cm}$  供試体のかぶり 2cm および 3cm 位置における鉄筋の自然電位から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それぞれ示した<sup>3)</sup>。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立は低くなることが予想された。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立が 5% 以上となったが、CA2 コンクリートは最も速い 7%置換したもので 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。

### Ⅲ-2 鉄筋の腐食状況確認

図-7.25 には各環境下に 1 年暴露をおこなった 10×10×40cm 供試体のかぶり 2cm および 3cm 位置鉄筋の腐食面積率を、図-7.26 には同様に 2 年暴露した鉄筋腐食面積率をそれぞれ示す。なお、暴露 2 年においては、BB および FA 供試体において、まだ暴露期間が 2 年に満たないため、OPC と全ての置換率の CA2 コンクリートのみの結果となっている。まず、暴露 1 年経過後のかぶり 2cm 位置鉄筋についてみると、OPC 供試体の鉄筋に腐食面積率 4%程度の明らかな腐食がみられた。これに対し CA2 を 5% および 7%置換した供試体においては、かぶり 2cm 位置における鉄筋に 0.2%未満の僅かな腐食が発生しており、ちょうど腐食が開始した時期であることが考えられる。一方で、9%置換したものに関しては、かぶり 2cm 位置においても腐食は認められず、CA2 の置換率の増加に伴い、鉄筋の腐食発生率は低減する結果となった。また、BB 供試体においては、0.7%程度の腐食がみられたが、これはごく表面に点錆が発生していた程度であった。FA 供試体については、腐食は確認されなかった。また、海中部に暴露したものに関しては、OPC および BB 供試体は干満帯に暴露したものに比べておおよそ

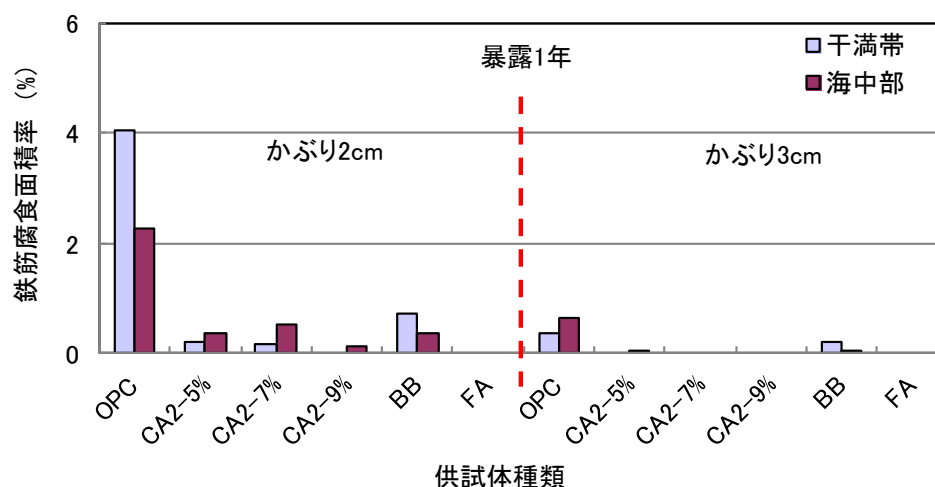
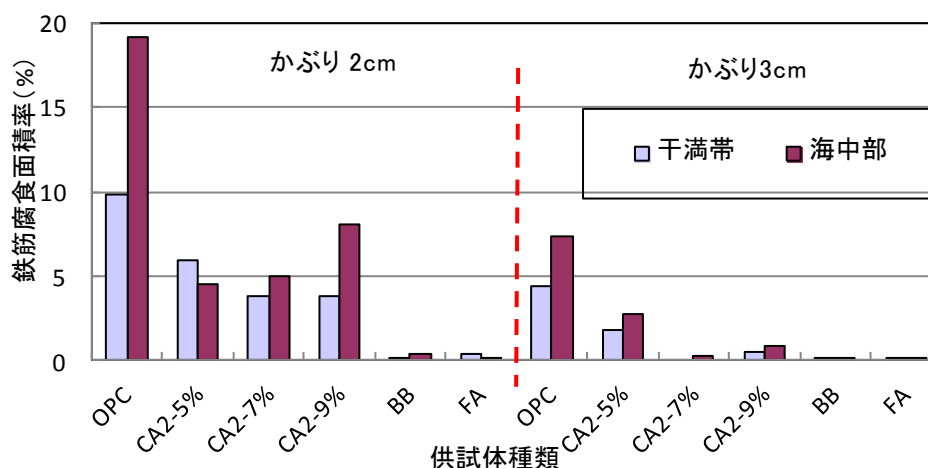
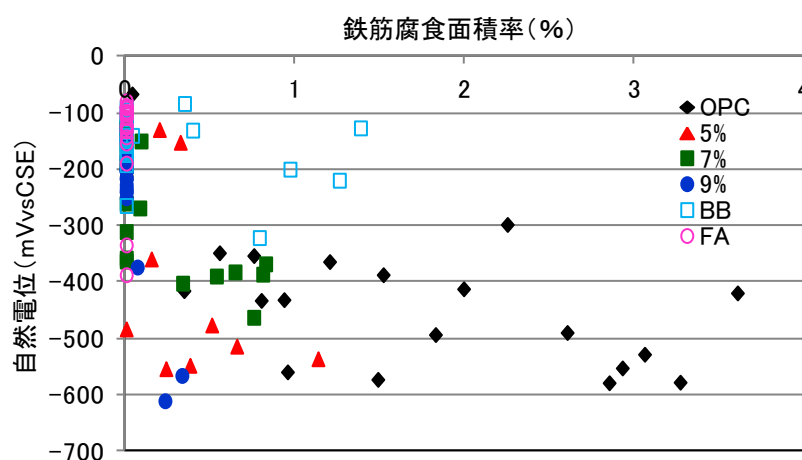


図-7.25 暴露 1 年経過した供試体の鉄筋腐食面積率



図－7.26 暴露 2 年経過した供試体の鉄筋腐食面積率

1/2 程度と小さくなったのに対して、CA2 コンクリートにおいては、海中部環境の方が僅かではあるが大きくなる傾向を示した。かぶり 3cm 位置鉄筋についてみると、海中部に暴露した CA2 を 5%置換した供試体で極めて小さい腐食が確認されたが、その他の供試体については干満帯・海中部において OPC 供試体および BB 供試体の鉄筋に点錆が確認された程度であり、前述した自然電位と概ね一致する状況が確認された。次に、暴露 2 年経過したもののかぶり 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 を混和したものは、OPC に比べると腐食は抑制していたものの、干満帯および海中部で約 4%～8%の腐食が確認された。また、CA2 の置換率の増加に伴い、干満帯では小さくなる傾向が確認されたが、海中部では逆に大きくなった。このことについては、カルシウムの溶脱や、海中部では硫酸塩の供給絶対量が多くなっているため、コンクリート表面の多孔化などなどが考えられるが、目視での外観観察では、表面の多孔化などはみられていない。BB および FA については、ごく僅かな点錆が確認された。CA2 を混和することで、OPC に比べ腐食を抑えている傾向が確認された、これらの検討結果か



図－7.27 自然電位測定結果と鉄筋腐食面積率の関係

ら、CA2 をある程度混和することで、腐食発生までの期間すなわち潜伏期を長期化できる可能性が示唆された。

図-7.27 には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している。BB 供試体においていくつか腐食判定値である $-350\text{mV}$ を上回る電位で腐食が確認されたが、OPC および CA2 を混和した供試体は概ね $-350\text{mV}$ を下回った範囲で腐食が確認されたことから、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。

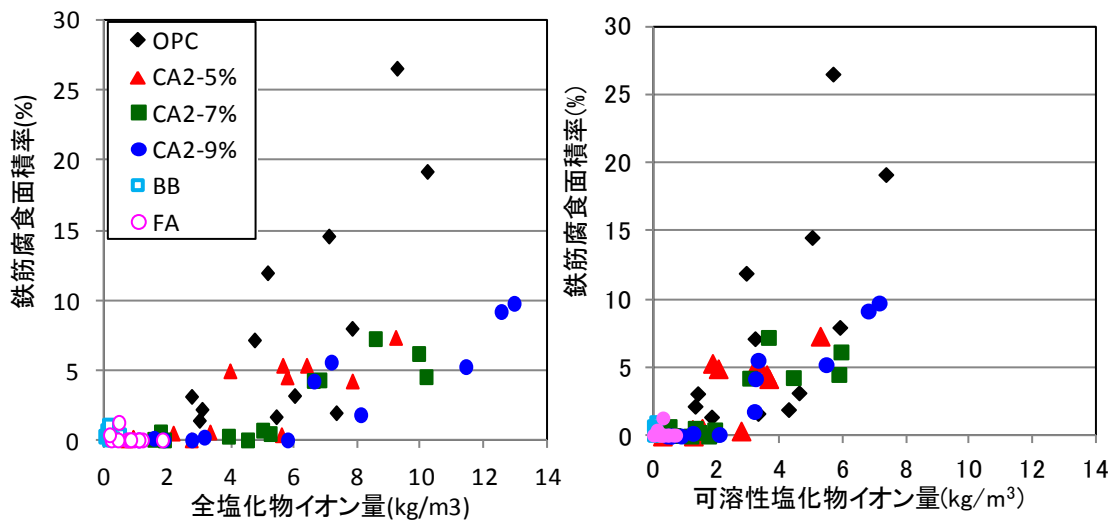


図-7.28 全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量と腐食面積率の関係

図-7.28 には干満帯および海中部に暴露した供試体のかぶり 2cm 位置、3cm 位置の鉄筋における腐食面積率とそれぞれの鉄筋位置における全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量の関係を示している。一般的に鉄筋の腐食発生限界塩化物イオン量は $1.2\text{kg/m}^3$ とされているが、

OPC については殆ど一致しているが、CA2 は固定化能力が高いことから、全塩化物イオン量が $3\text{kg/m}^3$ を超えていても腐食が見られないものもあった。このことから、腐食発生限界塩化物イオン量である $1.2\text{kg/m}^3$ を用いるのは不適切であると考えられた。また、可溶性塩化物イオン量についてみ

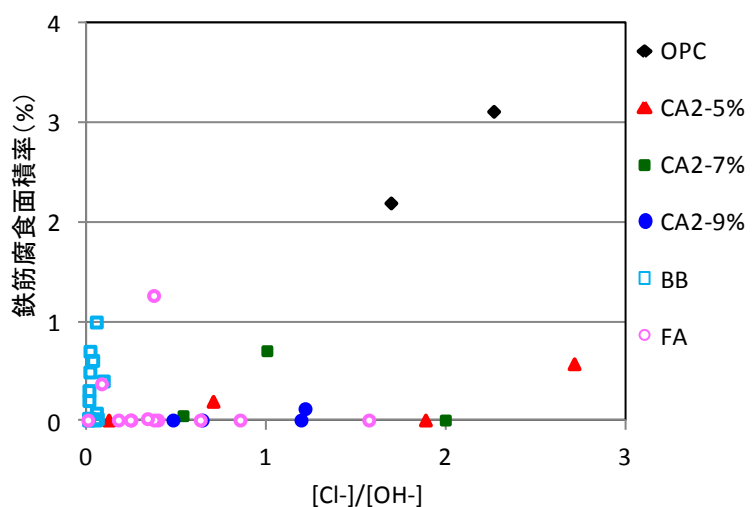


図-7.29  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ と腐食面積率の関係

ると、概ね  $1.2\text{kg/m}^3$  を上回るものにおいて腐食が確認され、全塩化塩化物イオン量で判断するよりも可溶性塩化物イオン量で判断するべきであると考えられた。

図-7.29 には  $\text{Cl}/\text{OH}$  と腐食面積率の関係を示した。一般的に  $\text{Cl}/\text{OH}$  が  $0.3\sim 0.6$  で腐食が開始するとされているが、BB および CA2 を 9% 置換したもの以外では  $0.6$  以上で腐食が開始している状況であった<sup>4) 5)</sup>。

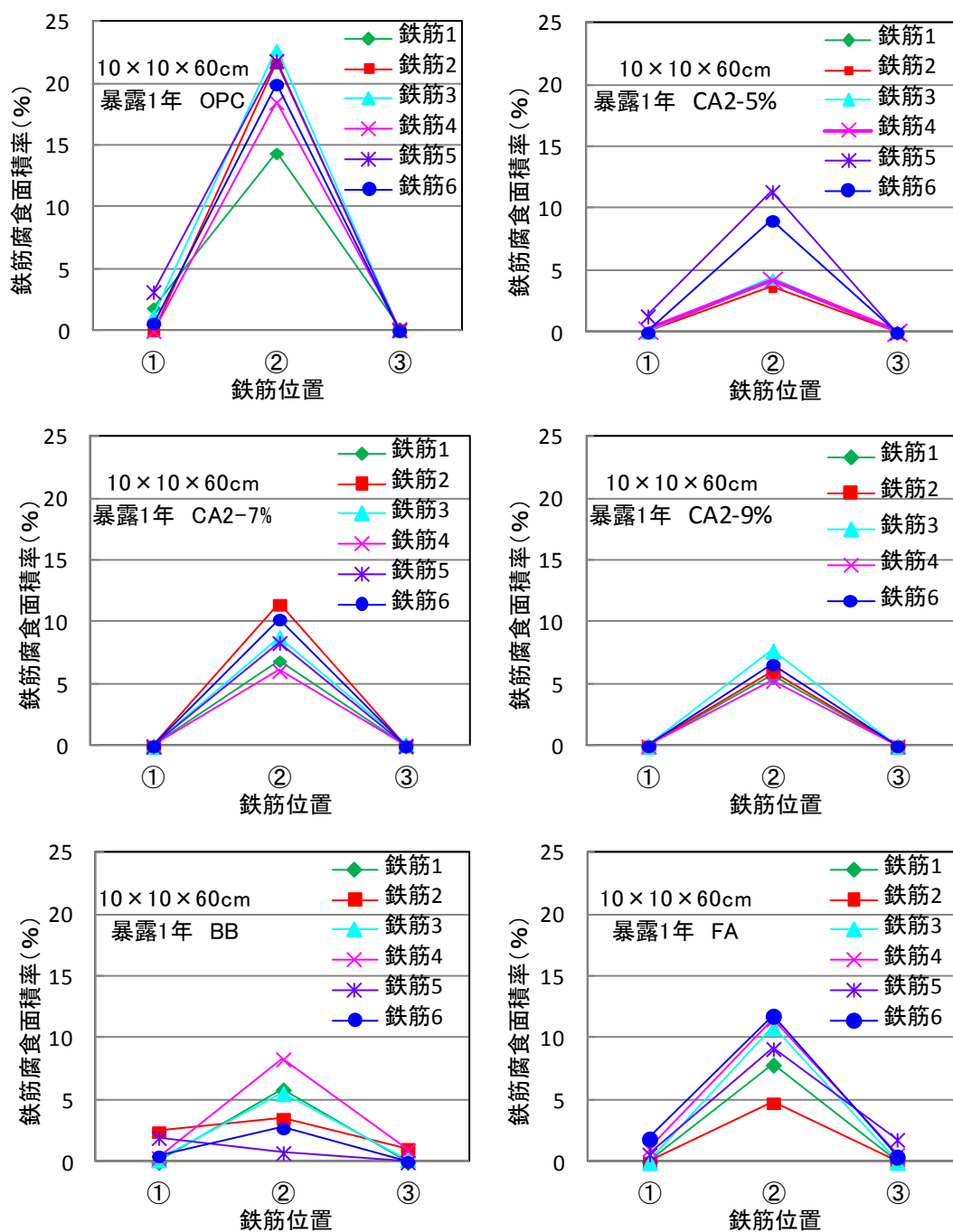


図-7.30 暴露1年経過した10×10×60cm 供試体の鉄筋腐食分布

図-7.30 には暴露 1 年が経過した  $10 \times 10 \times 60 \text{cm}$  拘束供試体のかぶり 3cm 位置に埋設した鉄筋の腐食面積率分布を示している。なお、各水準において供試体を 3

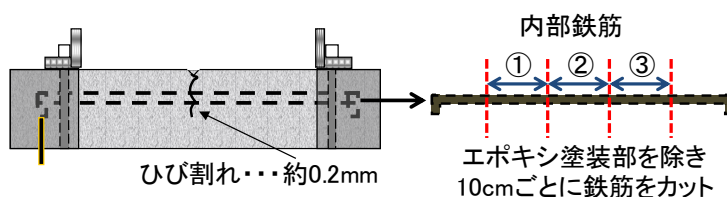


図-7.31 埋設鉄筋の鉄筋位置概略図

本ずつ解体しており、各供試体に鉄筋を 2 本埋設していることから、計 6 本の結果である。また、鉄筋位置については、図-7.31 に示すように、ひび割れ部を②の中央部として 10cm ごとにカットし、①～③のそれぞれで腐食面積率を算出している。まず、OPC 供試体については、ひび割れ導入部である鉄筋位置②において、殆どの鉄筋で約 20%の腐食が確認されたのに対し、CA2 を混入した供試体は、CA2 を 5%および 7%置換したものは、ばらつきがあるものの、同程度で約 4%～11%の腐食が確認され、9%においては全ての鉄筋で約 5%～7%の腐食面積率となった。このことから、CA2 置換率の増加に伴い、ばらつきなく腐食を抑制する傾向が認められ、FA 供試体よりも腐食を抑えていた。次に、BB 供試体においては、ひび割れ導入部においては、他の供試体に比べ、最も腐食を抑制していることが確認された。しかし、ひび割れ導入部より離れた鉄筋位置である①および③をみると、OPC、BB および FA 供試体については半数以上の鉄筋で僅かではあるが腐食が確認されたのに対し、CA2 を混入したものは、置換率 5%では 1 つの鉄筋で僅かな腐食が確認されたものの、その他の鉄筋では、置換率の違いに拘らず腐食していなかった。

図-7.32 には暴露 1 年が経過した  $10 \times 10 \times 60 \text{cm}$  拘束供試体のかぶり 3cm 位置に埋設した鉄筋の腐食面積率を示している。OPC 供試体に比べ CA2 コンクリート、BB および FA 供試体の何れにおいても、腐食面積率は 1/2 以下となっており、ひび割れを導入したものについても腐食を抑制していた。また、その腐食の殆どがひび割れ導入部近辺で起こっていたことから、OPC に比べそのひび割れ中の物質移動を抑制していることがわかる。このことについて CA2 は HC を生成するが、その HC 自身によりひび割れを閉塞した可能性または、塩化物イオンと反応してフリーデル氏塩となり埋めた可能

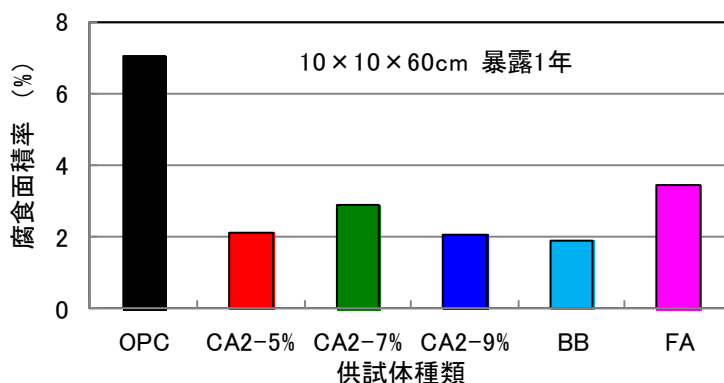


図-7.32 暴露 1 年経過した  $10 \times 10 \times 60 \text{cm}$  供試体の鉄筋腐食面積率

性が考えられるが、今のところ明らかでないため、今後ひび割れ面において EPMA 面分析や X 線回折などによりこの現象について検討していく。

以上の検討結果より、CA2 をある程度混和することで、潜伏期を長期化できる可能性や、初期ひび割れが生じた場合においても、高い防食効果を有していることが明らかとなった。

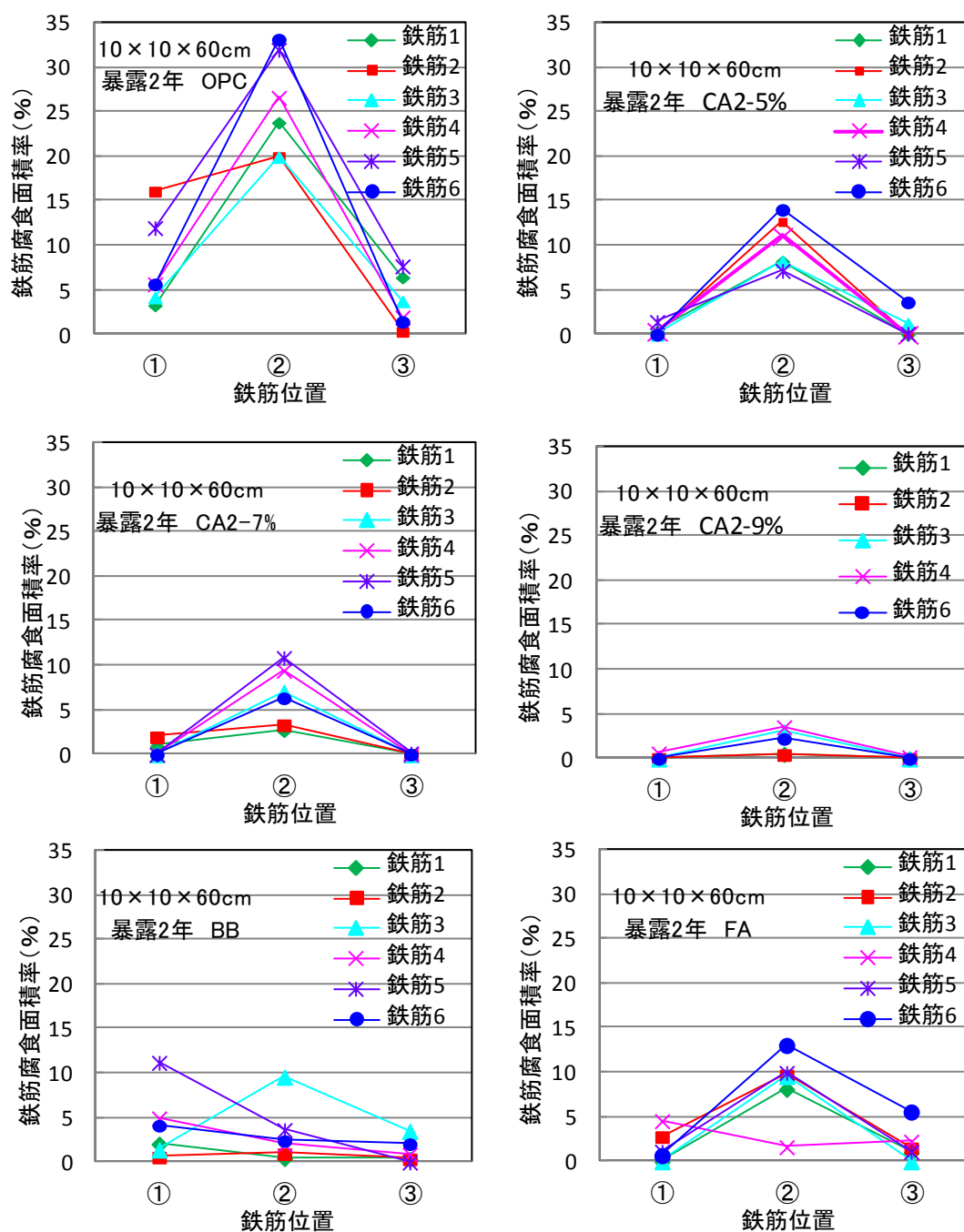


図-7.33 暴露2年経過した10×10×60cm 供試体の鉄筋腐食分布

図-7.33 には暴露 2 年が経過した 10×10×60cm 拘束供試体のかぶり 3cm 位置に埋設した鉄筋の腐食面積率分布を示している。まず、OPC 供試体についてみると、ひび割れ導入部である鉄筋位置②において、暴露 1 年時では腐食面積率は約 20%程度であったが、暴露 2 年経過したものは、最も大きいもので約 33%と腐食は増大していることが確認された。また、鉄筋位置①および③についても腐食が進行している状況が確認された。次に、CA2 で 5%置換したものについても、暴露期間の増加に伴い、僅かに腐食面積は大きくなる傾向が確認されたが、7%および 9%置換した供試体では、殆ど暴露 1 年時と同程度であったことから、CA2 をある程度添加することで、ひび割れが発生した場合でも、腐食の進行を抑制できることが確認された。また、BB および FA 供試体に関しては、腐食導入部では殆ど暴露期間に伴う変化は認められなかったものの、鉄筋位置①および③では、僅かに腐食面積率は大きくなるような状況が確認された。

図-7.34 には暴露 2 年が経過した 10×10×60cm 拘束供試体のかぶり 3cm 位置に埋設した鉄筋の腐食面積率を示している。OPC 供試体に比べ CA2 コンクリート、BB および FA 供試体の何れにおいても、暴露期間に伴う腐食面積率の増加量は低下しており、特に、CA2 を 9%置換したものは、顕著に腐食の進行を抑制していた。このことから、CA2 を混入することにより、ひび割れを閉塞したことが示唆され、図-7.22 に示した鉄筋自然電位測定結果からみても、埋設した鉄筋が再不働態化した可能性が推察された。以上のことより、実構造物においても、CA2 を混入することで、初期欠陥等でひび割れが発生した場合でも、塩害の進行を抑制できることが確認された。

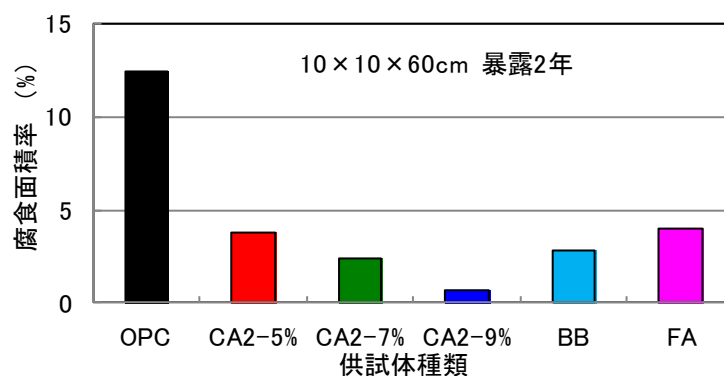


図-7.34 暴露 2 年経過した 10×10×60cm 供試体の鉄筋腐食面積率

#### IV) 塩分浸透予測

コンクリート構造物の塩分浸透予測を行う際は、通常、対象とする構造物の塩分濃度分布から算出した表面塩分濃度  $C_0$  および見掛けの拡散係数  $D_c$  から推定する方法が採用される。この  $D_c$  には環境条件やコンクリートの内部状態の影響がふくまれており、コンクリート中を塩分濃度拡散を駆動力として拡散および浸透するとして算出される。これまでに、丸屋らによる構造物表面部の塩分濃縮と乾湿繰り返しを考慮した拡散予想

モデルや、青山らによる塩分固定化の影響を考慮した拡散予測など存在する<sup>6) 7) 8)</sup>。本研究では、可溶性塩化物イオンの濃度差による拡散と塩化物イオンの固定化を勘案する拡散式である式-7.1を用いて、拡散予測を行った<sup>9)</sup>。なお、Sで表される固定化塩化物量に関しては、図-7.35に示した可溶性塩化物イオン量と固定化塩化物イオン量の関係から、それぞれの固定化塩分量を算出した値を用いた。

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[ D' \frac{\partial C'}{\partial x} \right] - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (\text{式-7.1})$$

ただし、 $C'$ ：可溶性塩化物イオン濃度 (kg/m<sup>3</sup>)

$D'$ ：可溶性塩化物イオンの拡散係数 (cm/s)

S：固定化塩化物量 (kg/m<sup>3</sup>)

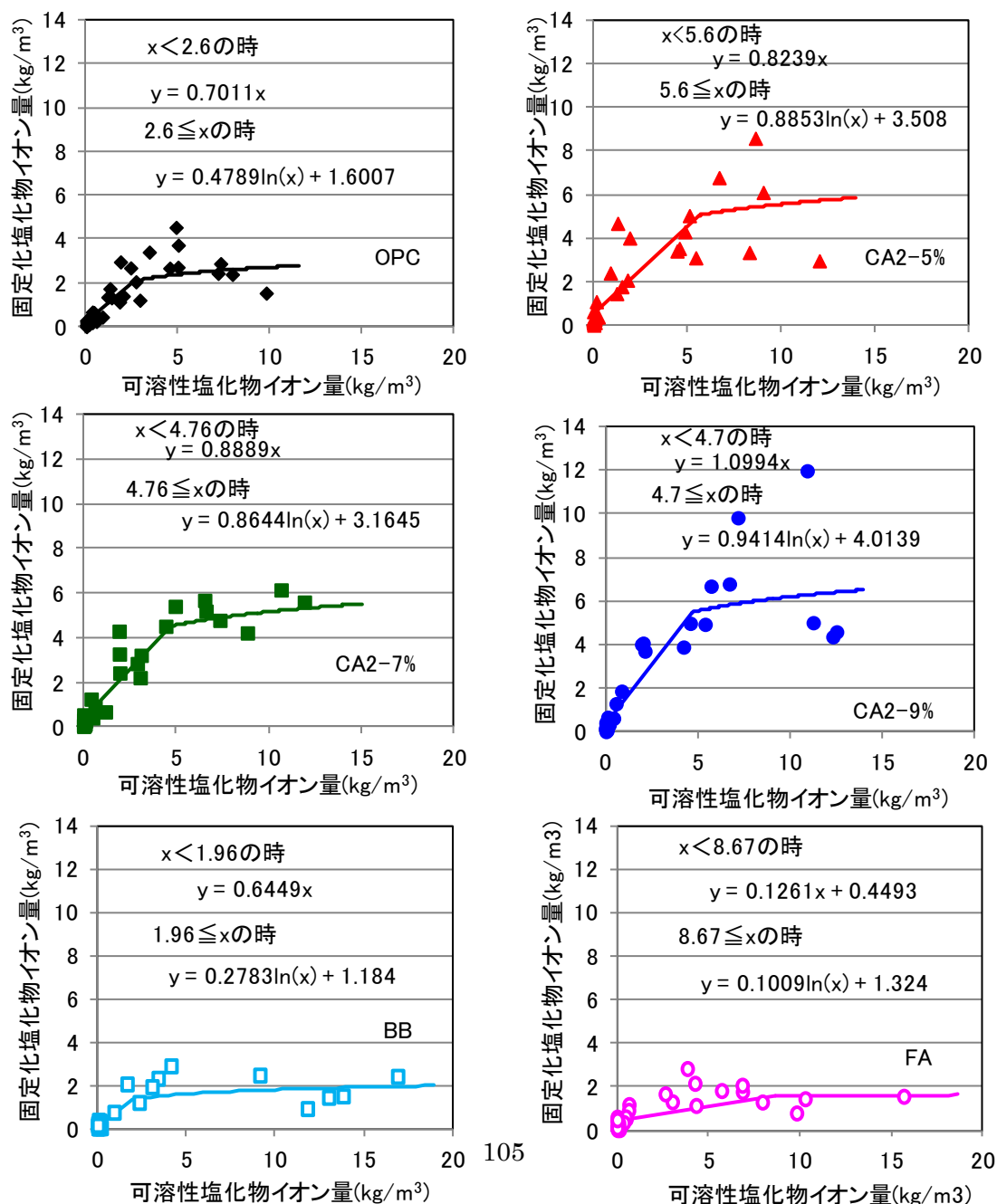


図-7.35 可溶性塩化物イオン量と固定化塩化物量の関係

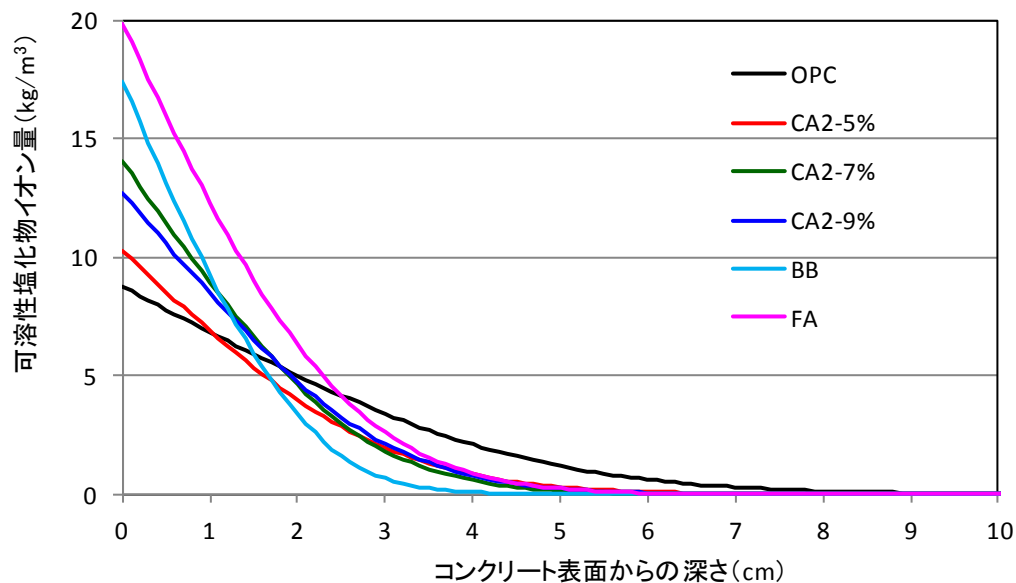


図-7.36 供用期間 10 年経過した場合の可溶性塩化物イオン量分布予測

図-7.36 には、干満帯に暴露 2 年行った  $10 \times 10 \times 40 \text{ cm}$  の解体調査結果より求めた表面塩化物イオン濃度および可溶性塩化物イオン拡散係数値を用い、それぞれの供試体の固定化性状については図-7.34 に示した、可溶性塩化物イオン量と固定化塩分の関係式より求めた式を用いることで算定した値を用いて、塩害環境下で 10 年間供用した構造物における可溶性塩化物イオン量分布予測結果を示す。10 年後の可溶性塩化物イオン量分布についてみると、CA2 を混合した何れのコンクリートにおいても、その固定化能力から、FA コンクリートよりも可溶性塩化物イオンの浸透を抑制している状況が予想された。

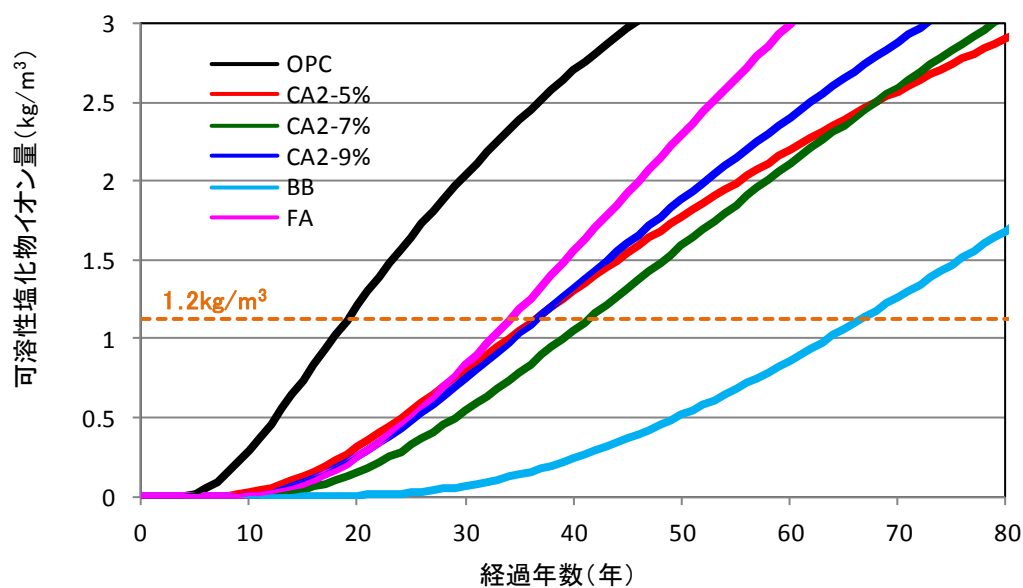


図-7.37 かぶり 7cm 位置における可溶性塩化物イオン量の経時変化

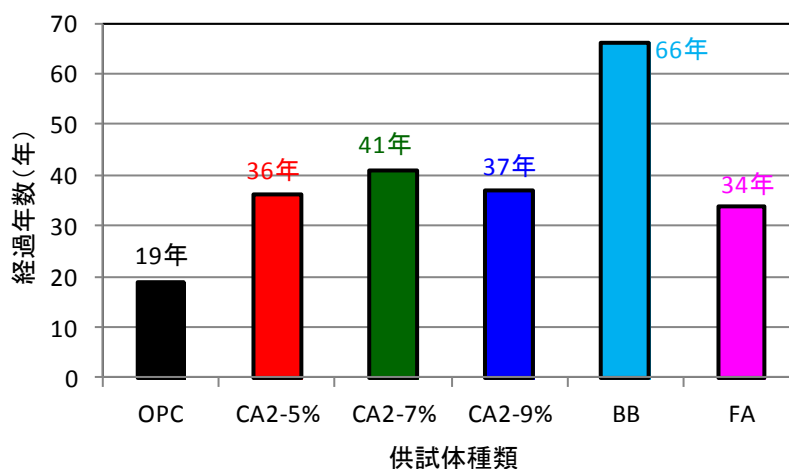


図-7.38 可溶性塩化物イオン量が  $1.2\text{kg/m}^3$  に達するまでの年数

図-7.37 には、各コンクリートのかぶり 7cm 位置における可溶性塩化物イオン量の経時変化予測を示した。CA2 を混合した場合、OPC よりも可溶性塩化物イオンの浸透速度は明らかに遅く、FA コンクリートよりも浸透を抑制するような状況が予想された。また、土木構造物を想定して、かぶり 7cm 位置に鉄筋が埋設されているとし、図-7.28 にて示したように可溶性塩化物イオン量が  $1.2\text{kg/m}^3$  に達したときに腐食が開始すると仮定した場合、各コンクリートにおいてかぶり 7cm 位置で可溶性塩化物イオン量が  $1.2\text{kg/m}^3$  に達した時期を算定し、図-7.38 に示した。OPC については僅か 19 年で腐食開始が予想されるのに対し、CA2 を混合したコンクリートでは、最も短いもので 36 年と FA コンクリートと同程度であることが予想され、OPC の約 1.5 倍である 17 年潜伏期を延長させることが可能であると予想され、CA2 を混合したコンクリートは、その高い固定化能力から、塩害抵抗性を向上させることが確認された。BB コンクリートについては、66 年と CA2 を混合したものの約 1.6 から 1.8 倍長期化されると予想されるが、BB コンクリートにおいては、鉄筋腐食に寄与する要因は、可溶性塩化物イオン量の影響だけでなく、pH の低下や中性化の影響も受けやすいことから、実環境では、予測よりも早くなることが考えられた。

#### 7.4 まとめ

CA2 を混和した鉄筋コンクリートの実環境下における鉄筋腐食性状について暴露実験を行なった結果、

- ・CA2 を混和した鉄筋コンクリートの鉄筋腐食状況と鉄筋自然電位との相関性は高く、自然電位測定で概ね腐食の有無を推定できることが示唆された。
- ・CA2 を混和した鉄筋コンクリートは、OPC に比べ塩分の浸透を抑制していたことから、防食性能も高く、海洋環境に 2 年間暴露した場合、BB および FA よりも鋼材の腐食は大きくなったものの、暴露 1 年時までは BB と同程度であった。

- ・ CA2 を混和することで潜伏期を延長させる効果が認められ、9%とすることで、腐食開始時期のばらつきも少ないことが予想されたことから、構造物の品質管理が他に比べ容易であることが推察された。
- ・ CA2 を混和した鉄筋コンクリートは一般的に使用されている腐食発生限界塩化物イオン量である  $1.2\text{kg/m}^3$  で判定することは難しく可溶性塩化物イオン量との相関の方が高く、 $1.2\text{kg/m}^3$  で 95%以上のものが腐食していた。また、今回の検討の範囲では  $\text{Cl}/\text{OH}^-$  との相関性も高くはなかった。
- ・ 初期ひび割れが導入されたコンクリートにおいても、OPC に比べ、CA2 コンクリートの防食性は高く、BB および FA と比べても鋼材の腐食を抑制しており、ひび割れを閉塞するような自己治癒効果を有していることが示唆された。また、自然電位測定結果と併せてみると、再不働態化している可能性も考えられた。しかし、今のところ明確となっていないため、明らかにする必要がある。

## 第 7 章の参考文献

- 1) 岸谷幸一ほか：コンクリート構造物の耐久性シリーズ；塩害（I），pp.89-110，1988
- 2) 武若耕司：コンクリート中の鉄筋腐食機構と自然電位分布の関係について，第 12 回セメント・コンクリート研究討論会講演要旨，1985
- 3) 堀口賢一ほか：自然電位連続モニタリングによる発錆時期推定手法の検討と腐食発生限界塩化物イオン濃度の測定，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.1007-1012，2006
- 4) 小林一輔編：コンクリート構造物の耐久性シリーズ 3 鉄筋腐食の診断，森北出版株式会社
- 5) 石田健太ほか：鉄筋腐食発生限界塩化物イオン量の定量評価に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.1065-1070，2007
- 6) 丸屋剛ほか：コンクリート表層部における塩化物イオンの移動に関するモデル化，土木学会論文集，No.585/V-54，pp.79-95，1998
- 7) 丸屋剛ほか：コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析的研究，土木学会論文集，No.422/V-16，pp.81-90，1992
- 8) 青山寛伸ほか：厳しい塩分環境下におけるコンクリート構造物の塩分浸透性に関する実証的研究，土木学会論文集，No.746/V-61，pp.251-254，2003
- 9) 佐伯竜彦ほか：塩害と中性化の複合による塩化物イオンの浸透予測モデルの構築，土木学会論文集，No.697/V-54，pp.131-142，2002

## 第 8 章 結論

鉄筋コンクリート構造物の塩害劣化については、これまでに様々な研究が多岐にわたり行われてきている。これまでに開発された技術は有効なものも多く得られているが、コストがかかるものや、管理するために技術を要するなどの面から、幅広く、多種多様の構造物に使用されるまでには至っていない。その中でも、高炉スラグを用いたコンクリートは塩害耐久性に優れており、産業副産物であるため環境にも優しいことから使用が推奨され、一般的に普及しているが、強度発現性が遅いなどの問題点からすべての環境・用途に使用することは困難な状況である。そこで、材齢初期における強度発現性が高く、塩害に対する抵抗性を付与する塩害対策混和材として新たに開発された  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  があるが、この材料は、セメントの一部として混和するだけの簡便な施工性と高いコストパフォーマンスを兼ね備えていることから、塩害対策手法として幅広く使用できる可能性を有している。しかし、これまでのところ、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混合したコンクリートについて十分な検討が行われておらず、その性能について明らかにすべき点も多い。

そこで、本論文では  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混合したコンクリートおよびモルタルを用いて塩害環境に暴された場合における耐久性について定量的に把握することを試み、また、コンクリート構造物に生じる主な劣化である中性化抵抗性および化学的侵食抵抗性に与える影響についても検討し、性能評価を行うことで、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の効果的な活用方法について提言した。

「第 1 章 研究背景」では、コンクリート構造物に与える日本特有の影響、現在取り組まれている方針と問題点を述べ、それに対する  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の開発の経緯と  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  に要求される性能を述べ、背景と目的について概説した。

「第 2 章 既往の研究」では、塩害などのコンクリートの代表的な劣化を取り上げ、それらの劣化に対して、これまでに開発された技術の内容や問題点を示し、整理した。

「第 3 章  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の基本物性およびコンクリートの力学的特性に及ぼす影響」では、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の物性を把握し、その反応メカニズムと効果を検証するとともに、コンクリート自体の品質を評価する上で用いられる、力学的特性について、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  混合量の変化に伴う、コンクリートの強度特性および変形特性への影響を、強度試験お

よび乾燥収縮試験により検討した結果以下の知見を得た。

ポルトランドセメントに **CA2** を混和し、水和させるとセメント中の水酸化カルシウム生成量は著しく減少し、ハイドロカルマイトを生成した。さらに、水和させたペーストを塩水に浸漬すると、ハイドロカルマイトの消滅と共にフリーデル氏塩の生成が確認され、塩分固定化能力の付与が裏付けられた。

次に、**CA2** を混和したコンクリートの凝結特性については、**CA2** の置換率の増加に伴い凝結時間は早くなり、スランプロスを起こす可能性が示唆された。しかし、10nm以下の微粒子の含有量を減らし、粒度分布を調整・分級することで、水和挙動および塩分固定化能力を維持しながらもスランプロス低減効果があることが確認された。

また、**CA2** を混和したコンクリートの強度特性については、**BB** および **FA** のような初期強度の低下は認められなかったものの、標準水中養生とした場合の長期強度は **OPC**、**BB**、**FA** に比べて低くなった。しかし、塩害環境である干満帯に暴露することで、**CA2** により生成されたハイドロカルマイトが塩化物イオンと反応し、フリーデル氏塩となることで硬化した可溶性が示唆され、長期強度においても **OPC**、**BB**、**FA** に比べ同程度もしくは僅かに低くなる程度であった。これは、塩害環境下で用いる **CA2** は、強度特性への影響についても問題が無いことを意味する。一方、変形特性への影響については、**CA2** を混和することで静弾性係数は小さくなる傾向が認められ、変形に対する抵抗性は小さくなると考えられた。

乾燥収縮特性に関しても、**CA2** を混和したコンクリートは **OPC** に比べ 50nm よりも大きい径の空隙量は多く、質量変化率および乾燥収縮ひずみは大きくなったことから、乾燥収縮の影響を受けやすいことが確認された。しかし、塩分が供給される環境下では、フリーデル氏塩の生成に伴う緻密化により、50nm よりも大きい径の空隙量についても減少する傾向が認められており、乾燥収縮の影響は **OPC** と同程度になることが予想された。

「第4章  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  がコンクリートの塩分浸透特性に及ぼす影響」では、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  がコンクリートに付与する塩分浸透抑制効果について、物理的防衛機能と化学的防衛機能の観点から定量的に評価するため、海洋暴露実験と促進試験により検討するとともに、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の置換率の変化に伴う影響の大小および、初期養生方法の差異による影響についても検討し、以下の結果を得た。

**CA2** をコンクリートに混和することで、塩分の浸透を抑制する効果が認められ、その効果は **CA2** 置換率の増加に伴って大きくなった。これは、**BB** および **FA** はコンクリートを緻密化する作用により、塩分の浸透を抑制するのに対し、**CA2** コンクリートは、浸透した塩分の固定化および緻密化の両作用に起因することが確認された。また、全塩化物イオンに対する固定化塩分量の比率は **OPC** に比べ高くなり、固定化能力の向上が認められた。その固定化性状としては、**OPC** と同様に浸透してきた溶液中の塩化物イ

オンと比例関係にあった。

CA2 を混和したコンクリートは、9%までの何れの置換率においても水中養生を施した場合に比べ、気中養生とした方が遮塩性は高くなる傾向が認められた。一方、OPC, BB, FA は水中養生期間の増加に伴い、塩分浸透抑制効果は高くなる傾向を示し、特に FA は初期養生を十分に行わなければ塩分浸透抵抗性は明らかに低下した。このことから、CA2 は、初期養生を十分に施せない構造物などへの使用に、特に有効であることが示唆された。

「第 5 章  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  がコンクリートの中性化特性に及ぼす影響」では、コンクリート中に固定化されていた塩分は、コンクリートが中性化を受けると解離し、塩害を促進してしまう事例も多く見られることから、固定化能力の高い  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  混和コンクリートの中性化抵抗性を把握するため、中性化促進試験を実施し、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の置換率の変化による影響を検討し、以下の結果を得た

CA2 を混和したコンクリートが炭酸化を受けると普通セメントコンクリートと同様に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  および HC が炭酸カルシウムに変化することで体積膨張し、コンクリート組織が緻密化したことが考えられ、強度は高くなる傾向を示した。

また、CA2 を混和した場合においても中性化抵抗性は OPC と同程度あるいは僅かに低下する程度であり、他の混和材である BB および FA に比べ、明らかに中性化抵抗性は高いことが確認された。一方、練混ぜ時に塩分を混入させた場合、CA2 混入量の増加に伴い中性化抵抗性は低くなることが確認され、CA2 を 9%置換したもので BB と同程度まで低下することが分かった。

以上のことから、CA2 を混入したコンクリートは中性化抵抗性を損なうことなく、塩害抵抗性を向上させる材料であると言える。

「第 6 章  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  混和コンクリートの化学的侵食に対する耐久性」では、硫酸塩は海水にも含まれており、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  はカルシウムアルミネートの一種であることから、硫酸塩に対する抵抗性は小さいと予想される。そのため、硫酸塩に対する抵抗性について把握する必要があるため、硫酸塩および硫酸溶液を用いて浸漬試験を行った結果、以下の知見を得た。

CA2 を混和したコンクリートは、CA2 の置換率の増加に伴って、硫酸塩に対する抵抗性は著しく低下する傾向が確認された。これは CA2 が硫酸イオンと反応することで二水石膏となり膨張したことや、その二水石膏とモノサルフェートが反応し、エトリンガイドに変化し膨張したことが要因であると考えられた。

また、硫酸に対する抵抗性は、BB および FA と比べると僅かに抑制効果は劣るものの、OPC よりも高い抵抗性を有した。これは、OPC に比べ生成する  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量が減少することや総細孔量が減少していたことが劣化を抑制したと考えられる。

「第7章 実構造物を模擬し  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混和した鉄筋コンクリートの海洋暴露試験」では、実際の海洋環境における影響を把握するために、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混和した鉄筋コンクリートについて暴露実験を行い、鉄筋腐食性状を塩分浸透状況とあわせて検討し、実環境への適応性について検討し、以下の結果を得た。

普通セメントコンクリートに CA2 を混和することで、塩分固定化能力および塩分浸透抵抗性が向上することから、潜伏期を延長させる効果が認められ、暴露1年時までは塩害抵抗性の高い BB と同程度と、高い防食性能を有した。また、CA2 を混和した鉄筋コンクリートの鉄筋腐食状況と鉄筋自然電位との相関性は高く、自然電位測定で概ね腐食の有無を推定できることが示唆され、置換率を9%とすることで、腐食開始時期のばらつきも小さくなることが予想された。このことより、構造物の品質管理が他に比べ容易であることが推察された。

CA2 を混和した鉄筋コンクリートにおいて、内部鋼材の腐食開始を、従来、用いられてきた腐食発生限界塩化物イオン量である  $1.2\text{kg/m}^3$  で判定することは難しいことが確認された。また、今回の検討の範囲では  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  との相関性も高くはなかった。一方、可溶性塩化物イオン量は全塩化物イオン量に比べ、腐食との相関性は高く、腐食発生の判定に際しては、可溶性塩化物イオン量で評価すべきであると考えられた。

また、CA2 コンクリートは、初期ひび割れが発生した場合においても、OPC に比べ防食性は高く、BB および FA と比べてみても鋼材の腐食を抑制しており、ひび割れを閉塞するような自己治癒効果を有していることが示唆された。また、自然電位測定結果と併せてみると、再不動態化している可能性も考えられたことから、実施工において予期せぬ初期欠陥が起こった場合においても、CA2 の有効性および適応性は高く、実構造物に適した材料であると言える。

「第8章 結論」では、本章であり、本論文の総括として、一連の検討内容と得られた成果を総括した。

本論文の検討結果を総合的に判断して、これまでに塩害対策として幅広く用いられてきた高炉セメント等の材料が使用できない環境、例えば、中性化の影響を多大に受ける、早期の強度発現を求められる部材、初期養生期間を確保できないような環境においても従来品に代わる材料として適用可能であり、塩害対策の幅を広げることができる材料であることが明確となった。

最後に、塩害環境に適用されたコンクリート構造物の耐久性については、我が国の社会基盤および財産を維持していく上で重要な位置付けとなることから、定量評価システムの構築が重要である。したがって、本研究の成果が、システム向上の一助になれば幸いであることをここに付記する。

# 謝辞

本論文は、鹿児島大学大学院理工学研究科物質生産科学専攻建設材料研究グループコンクリート研究室において実施した研究成果を取り纏めたものであります。

本論文の主旨導教員である鹿児島大学大学院 教授 武若耕司 先生には、研究全般にあたり多大なるご指導・ご鞭撻を頂きました。ここに深甚なる感謝の意を表すとともに、今後益々のご活躍をお祈り申し上げます。先生には、学部4年生からの6年間を通して、研究および学生のあるべき姿について熱意あるご指導をして頂きました。特に出来の悪い私は、成長が見られず、同じ過ちを何度も繰り返してしまいました。それでも、私を見捨てず、その都度叱りながらも暖かく励まし、進むべき道に導いて頂きました。この研究室に配属されるまでの大学生活は、土木分野に興味を持てず、いい加減な生活を送り、3度の留年をしましたが、先生の研究に対する熱意や何事にも本気で取り組む姿を拝見させていただき、土木の面白さや難しさに興味湧いた日のことは忘れられません。厳しさの中にも優しさがあり、自らにも厳しく妥協をしない姿を拝見させて頂き、心から尊敬できる人に巡り合えたと思います。今後の私の目標とさせて頂き、自分自身精進していこうと思います。この6年間多大なるご迷惑をかけましたが、辛抱強く教育して頂き誠に有難うございました。

鹿児島大学大学院 教授 北村良介 先生には指導教員として土質分野のみからでなく、工学的視点から様々なアドバイスおよびご指導を受け賜りました。普段は優しく、ご自身の昔話を踏まえながら、研究だけに限らず、健康管理や人生の楽しみ方などのお話をしていただき、お声をかけて下さいました。その度、自分のことを見て下さっている先生もいらっしゃるのだと励みになりました。先生は、土木の専門的分野だけでなく全ての分野に精通されているため、専攻ゼミなどの発表の時はいつも怖い存在でありましたが、叱られる度に次へのステップを示して頂き、導いて下さいました。また、研究の本質部分から日本語の表現まで幅広い範囲にわたりご指摘頂き、本論文を作成する上で大変勉強になりました。最後に、先生から教わった人道をしっかりと胸に刻んで生きていこうと思います。本当に有難うございました。

鹿児島大学大学院 教授 山口明伸 先生には学部生の時から指導教員としてご指導を受け賜りました。研究に対しては厳しく、冷静かつ正確に解決方法への道標を示してい

いただきました。研究を進める上で何が必要なのか、何を考えればよいのかと最も重要な部分に対する取り組み方を教えていただきました。私の仕事の遅さや、理解の遅さに大変ご迷惑をお掛け致しましたが、諦めず熱心に助言や励ましの言葉をかけていただき、ここまでやってこられたのも先生なくしてはないと思います。また、学生にも多大に気を使って頂き、学生が研究しやすいように、大学での生活が過ごしやすいように配慮していただき、時には悩んでいる生徒に敏感に察知し、声をかけて下さったりと、研究室全体に気を回して頂いたおかげで、楽しい学生生活を送ることができました。心より御礼申し上げます。今後も何かとご迷惑をお掛けするとは思いますが、何卒よろしくお願い致します。

鹿児島大学大学院 准教授 木村至伸 先生には指導教員として研究に対するアプローチの仕方や、多方面からのご指摘、ご指導を受け賜りました。また、本学の先輩として、学生ならではの悩みなど親身に相談に乗って頂きました。ご多忙な中、時間を割いて話を聞いて頂き、ご自身の経験を踏まえながら励まして頂いたことで本当に救われました。本論文を作成するにあたって、論文構成等から詳しく教えて頂き心より感謝申し上げます。これからも変わらず、後輩となる海洋土木工学科生の心のよりどころとしてご指導して頂ければ幸いです。これから社会人になっても先生にご相談させて頂くことがあるかもしれませんが、何卒よろしくお願い致します。

鹿児島大学大学院 名誉教授 松本進 先生には就職か進学かで悩んでいたときに、親身になって相談に乗って頂きました。進学するきっかけを与えて頂き、現在の自分があるのは先生のおかげだと思っております。有難うございました。また、退官されてからも、私の心配をして下さり、お声を掛けて下さいました。ここに、厚く御礼申し上げます。

鹿児島大学大学院 理工学研究科 技術部 前村政博 技術職員には、実験機器の整備や、実験道具の手配など多大なるご尽力を頂きました。測定のため毎週のように谷山の海洋暴露場に連れて行って頂き、その道中での世間話など本当に楽しい思い出です。また、人生の先輩として様々な相談にものって頂きました。たまには喝を入れて頂き、勇気を頂いたことも忘れません。本研究において実験を円滑に進められたのも一重に前村技術職員のおかげであると思います。本当に有難うございました。

鹿児島大学大学院 理工学研究科 海洋土木工学専攻 浅野敏之先生を初めとする同学科の先生方には、学部生の頃よりご心配をお掛けし、叱咤激励を受け賜りました。ここに、厚く御礼申し上げます。

大成建設株式会社 松元淳一様は、私が学部4年次における博士後期課程3年生であり、研究のことなど何も分からない私に基礎・基本から親切に教えて頂きました。また、先輩として厳しくもあり、優しくもある指導をして頂き、本学の後期課程に進学することを強く勧めて頂き、感謝しております。私が感じた先輩の後ろ姿を後輩に伝えていこうと思っておりましたが、とても難しく、松元様の偉大さを再確認しました。松元様の存在で、私も少しは成長できたと思います。本当に有難うございました。

福岡大学 助教 樋原弘貴氏先生は私が博士前期過程1年次における博士後期課程3年生であり、実験に関する様々なアドバイスを頂きました。また、修了した後も研究のことで分からないことなど相談すると、的確なアドバイス等して頂きました。学会等でお会いすると、素敵な会話で緊張をほぐして下さったりと、先輩として頼もしい姿を示して下さいました。今後もお会いする機会があると思いますが、何卒よろしくお願い致します。

株式会社 安藤・間 土木事業本部 土木設計部 基礎技術グループ長 坂本守様は、私が博士前期過程2年次の博士後期課程3年生の社会人ドクターであり、様々な分野でご指導、ご鞭撻を頂きました。また、社会人として、現在の土木分野における取り組みや、今後の動向など、学生ではなかなか知り得ない旬な情報など教えて下さったり、親身になって相談にのって頂きここまでくることができました。また、就職の際は多大なるご尽力を頂きました。本当に有難うございました。来年からは坂本様の後輩として、一目置かれる様に精一杯精進して参りたいと思いますので、ご指導の程、何卒よろしくお願い致します。

電気化学工業株式会社 石田積様 盛岡実様 宮口克一様 田原和人様 庄司慎様にはCA2や情報を提供して頂きました。また、本論文の作成におきまして、たくさんのご指摘やアドバイスを受け賜り、勉強させて頂きました。本研究を遂行できたのも一重に皆様方のおかげであり、ここに感謝の意を表します。

鹿児島大学大学院 理工学研究科 物質生産科学専攻 博士後期課程3年 湯地輝君は、学部入学当時から同級生として同じ道を歩んできました。時には励まし、時には喧嘩し、時には笑い合いと、色々な場면을共有してきました。最も長い付き合いで、自分の至らない部分から色々とお迷惑をお掛けしたと思いますが、いつも変わりなく接してくれたことに感謝しております。本当に有難うございました。

鹿児島大学大学院 理工学研究科 物質生産科学専攻 博士後期課程3年 江口康平君は学部4年生から同研究室に配属され、色々の研究のことについて教えて頂きまし

た。研究に対する豊富な知識や経験を持ち合わせており、鋭い観点からアドバイスを頂いたことで本研究を進めることができました。また、頼りすぎてしまう部分も多く、ご迷惑をお掛けしたことをお詫びいたします。今後は東京理科大学の助教として赴任されますが、これからの益々のご発展を祈っております。本当にありがとうございました。

住友大阪セメント株式会社 セメント・コンクリート研究所 関連製品研究グループ 課長代理 山本誠様は社会人ドクターとして幅広い知識と経験から、鋭い視点での確かなアドバイスをして頂きました。有難うございました。

鹿児島大学大学院 理工学研究科 物質生産科学専攻 博士後期課程 1 年 小池賢太郎君には、研究室の雑務から後輩をまとめる仕事まで色々と任せてしまい、苦勞をかけてしまいましたが、嫌な顔せず仕事をこなしてくれました。有難うございました。先輩らしいことをしてあげられなかったことが悔やまれますが、小池君の目覚しい成長ぶりには驚かされています。今後もその男気溢れるパワフルさで研究室をまとめあげて下さい。あなたならできると確信しております。

株式会社 東亜建設 小原佳祐様は昨年度まで共に研究を行ってきたパートナーで、最も精力的に実験に従事した年でもあり、体力的にも精神的にも負担をかけてしまいましたが、いつも前向きな発言で逆に励ましてもらいました。有難うございました。今後共よいお付き合いをさせて頂きたいと思っておりますので、よろしくお願いいたします。

鹿児島大学 工学部 海洋土木工学科 4 年 坂井公輔君とは本年度共に研究してきましたが、私自信が最終年ということもあり、本論文をまとめる上で多大なる負担をかけてしまいましたが、持ち前の根性で私を支えてくれました。有難うございました。来年は博士前期過程に進学されると思いますが、今年の頑張りや成長を目の当たりにしているため、全く不安がありません。坂井君の根性があれば何でも成し遂げられると思います。自信を持って研究に従事して下さい。期待しております。

平成 20 年度から平成 25 年度までにコンクリート研究室に在籍された先輩方、同級生、後輩方には色々にご迷惑をお掛けしたことも多々あると思いますが、こうして本論文を作成することができました。本当に有難うございました。

最後に、私の家族であり、長きに渡りご支援下さい、ここまで育てて下さった父福留潤一様および母久美子様には厚く御礼申し上げます。いつも心配ばかりお掛けしてしまい、出来の悪い息子ではありますが、これから一步一步成長し、親孝行していきたいと思っております。暖かく見守っていただき本当に有難うございました。