

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06169

研究課題名(和文) 混和材の混入を考慮した促進炭酸化・促進塩分浸透試験確立に向けたメカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation of Mechanisms for Establishing Accelerated Testing method on Carbonation and Chloride Ion Permeation in Concrete Using Admixture

研究代表者

伊代田 岳史 (IYODA, TAKESHI)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：20549349

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：中性化や塩害のように外部因子がコンクリート内に浸透してくる物質移動に関しては、実際には長い時間がかかるために、促進試験が提案されている。これまで促進試験は普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートで確立されてきた。一方、環境負荷低減を考慮すると混合セメントの利用も拡大しつつあるが、促進試験による結果が実際と乖離しているとの報告もある。そこで、最適な促進試験方法の確立に向けて、物質移動のメカニズムの解明につながる成果を得た。

研究成果の概要(英文)：The Accelerated testing method are proposed because it takes a very long time to discuss deterioration caused by penetration from the outside into concrete such as carbonation and chloride ion penetrate. The accelerated testing method have so far been established with concrete using Ordinary Portland Cement. On the other hand, considering the reduction of the environmental impacts, the use of mixed cement is also expanding. However, there are reports that the results of the accelerated test differ from the actual results. Therefore, in order to establish an optimum accelerated testing method, we obtained results which clarified the mechanism of material transfer.

研究分野：セメント化学、コンクリート工学

キーワード：中性化 塩分浸透 促進試験 実環境 コンクリート セメント水和物

1. 研究開始当初の背景

コンクリート構造物は建設から 50 年経過するものが大量に存在し、経年劣化が顕在化してきている。その中でも鉄筋腐食は著しい問題となっており、日本全国規模で問題となりつつある。この鉄筋腐食を誘発する劣化現象として、コンクリートの中性化と塩害が挙げられる。いずれも、コンクリート表層から二酸化炭素ならびに塩化物イオンが浸透して鉄筋周囲の不導体被膜を破壊することが鉄筋腐食の起因条件になるとされている。そのため、表層部分(かぶり)コンクリートの品質が重要となる。一方、地球環境保全のために環境負荷低減できる材料や地産地消の材料の使用を考慮すると、今後ますますの混和材の利用が促進される。さらにそれに応じた多種多様な配合設計が考えられる。コンクリートの品質や性能を判断するための試験方法は普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートを用いて JIS 等の標準化がなされた。現状では、中性化や塩害の耐久性促進試験においては、外部の浸透物質の濃度を高めて浸透を促進する方法が提案されているが、このようなさまざまな混和材や配合では正しい評価が可能であるかは不明である。

促進試験は試験の時間を短縮し、早期にコンクリートまたはセメントの性能が判断できる試験として提案されている。しかしながら実環境と促進試験結果では乖離があることも次のように報告されている。たとえば中性化の進行において、促進環境(5%)と実環境(0.05%程度)の 2 種類の炭酸ガス濃度の異なる環境で 2 種類のセメントを用いたコンクリートを中性化させたところ、促進環境では明らかに普通ポルトランドセメント(N)と比べて高炉セメント B 種(BB)は中性化深さが著しく大きくなるのに対し、実環境では N と BB で大差が見られない。また、十数年経過した実構造物から採取した N と BB のコアの中性化深さを調査したところ、その中性化深さは同程度であったにも関わらず、その後促進中性化試験を実施したところ、明らかに BB の中性化深さが大きくなったことも報告されている。このようにこれまで促進環境で計測した結果が実環境に曝されるコンクリートの品質を表していない恐れがあることが指摘されてきた。そのため、ISO の規準化委員会においても促進中性化試験を基準化できていない。このような背景の中、申請者らは異なる炭酸ガス環境下において各種セメントを用いた炭酸化により生成する物質の相違を調査するべく、同一試験体を用いた XRD 試験を継続的に実施した。その結果、セメント種類が異なることで炭酸カルシウムの他形である、カルサイトとバテライトの生成割合が異なること、さらに炭酸ガス濃度の相違で中性化進行が異なることを発見した。そこで本研究においては、カルサイトとバテライトの生成メカニズムを考慮して、生成に関与する水酸化カルシウムと C-S-H の

変化にも着目し、物質移動を決定付ける空隙構造形成過程と水和物の炭酸化による崩壊過程と水分の関与を検証する。

一方塩害については、硬化体の物性(特に混和材や低 W/B)によって塩水浸漬試験に供する塩水濃度の相違により求められる拡散係数が異常に大きく見積もられるとの報告もある。また電気泳動試験などの促進試験では実際の浸透とは、更なる乖離が想定される。そこで塩水濃度の相違による浸透挙動を明確にする必要がある。

2. 研究の目的

使用材料の評価や劣化予測には、耐久性促進試験が用いられることが多いが、特に中性化や塩害の場合、劣化因子の濃度を高めて促進環境を供する試験が提案されている。しかしながら、近年、ここから得られる結果は、特に混合材を用いたセメントの系において、実現象とは異なる結果、つまり等倍促進された結果でないことが指摘されている。今後環境負荷低減や地産地消などを考えると益々混和材を利用する機会が増加することが推測されるため、この系でも利用できる促進試験が必要と考える。そこで、実環境と促進環境での劣化因子の浸透メカニズムを劣化因子が水和物と結合し生成する物質、空隙構造、含水率の関与などから総合的に整理し、混和材において正しい評価を可能とする耐久性促進試験方法の標準化に必要なデータを得る。

3. 研究の方法

劣化因子の濃度を高めた促進試験が、実環境とは異なった現象を示すことを化学的な視点から分析・整理を行うために、まずは炭酸化と塩分浸透に着目し、劣化因子の濃度を变化させた環境に供する。セメントペーストを用いて一定期間劣化環境に供した試験体から、劣化因子の浸透により生成される物質の同定、浸透深さ位置での生成物の同定や浸透量の把握、空隙組成の変化などを比較する。また材料的に影響が大きいと考える混和材の種類や添加量、W/B の影響に加え、含水率や養生の影響も整理する。次に実環境に曝されたコンクリート試験体を用いて、セメントペーストで立脚した浸透メカニズムの立証を行う。それぞれから得られた結果を比較し、混合材が含まれるセメントにおいて実環境と促進環境の劣化メカニズムを多角的に整理したうえで、化学的視点に立脚した促進試験方法の提案を目指す。

4. 研究成果

(1) 塩害に対する検討

従来から塩化物イオンの浸透性を評価するための促進試験として、塩水浸漬法と電気泳動を用いた試験が実施されてきた。ここでは、まず電気泳動試験のうち、非定常状態での試験を実施した。通常、固定化能力が大き

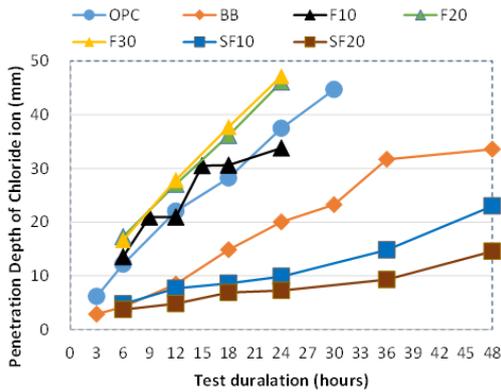


図-1 各種セメントを用いたコンクリートの非常電気泳動試験結果

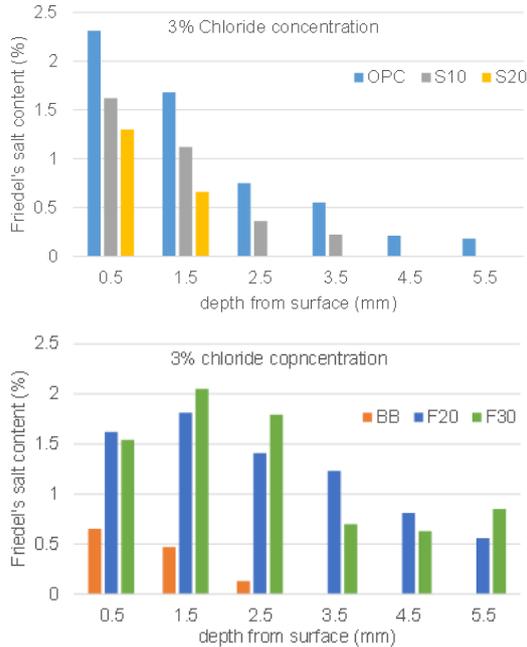


図-2 各種セメントのフリーデル氏塩生成割合の比較 (3%濃度)

表-1 3%濃度を基準とした各種濃度のクゼル氏塩およびフリーデル氏塩の生成速度

	Concentration of Cl ⁻	
	0.50%	10%
OPC_Kuzel	0.44	3.45
BB_Kuzel	0.43	3.71
OPC_Friedel	0.22	4.07
BB_Friedel	0.43	4.07

い混和材などを利用したセメントを用いると、浸漬法および定常状態の電気泳動法では試験に著しく時間を有する。そこで、非常状態で実施した結果を図-1に示す。これより、シリカヒュームを用いることで空隙が緻密化することで著しく塩分浸透が抑えられていることがわかる。また、高炉セメントもその効果が大きい。一方で、フライアッシュは普通ポルトランドセメントと大差がないという結果であることがわかる。

そこでその固定化能力を調査するために、それぞれのセメントペーストを用いて塩水に浸漬させ、所定の材齢にて取り出し深さご

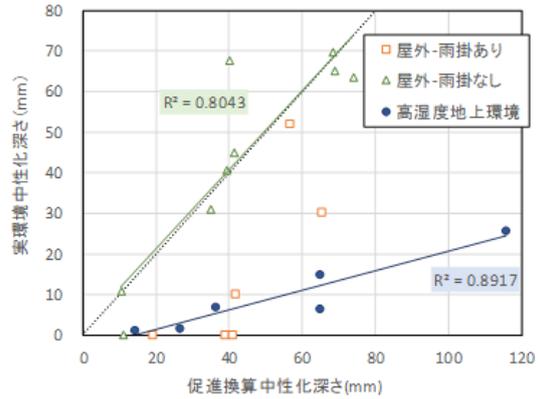


図-3 実構造物コアの促進・実環境の中性化深さの比較

とに削り取った粉体によるXRD試験によって、生成物の確認を行った。その時、塩化物イオン濃度を0.5, 3, 10%の3種類とした。ここでは代表して図-2に濃度3%における異なるセメントでのフリーデル氏塩の生成割合を示す。それぞれのフリーデル氏塩の生成量は、濃度が高いほど表面において多く析出することが確認された。また、セメントごとにその特性が異なることが明確となった。そこで、表-1に濃度の異なる塩水に浸漬したOPCとBBにおけるクゼル氏塩とフリーデル氏塩の生成速度を3%濃度の場合と比較した結果を示す。両セメントともいずれも0.5%で約0.43倍、10%で約3.5~4.0倍程度であり、OPCやBBであれば、高濃度の塩水を用いることで実現象を再現できると推測できる。

一方、非常試験と浸漬試験との差は、未解明な部分が多く残されているため、今後、検討を進めていく予定である。特に塩化物イオンの拡散の駆動力が電気、圧力、自然による相違を明確にする必要があると感じている。

(2) 中性化に対する検討

促進中性化と実環境との相違については、特に高炉スラグ微粉末を高置換した場合に着目して検討を進めている。高炉スラグ微粉末の混和により、水和生成物が普通セメントとは異なり、C-S-HのCa/Siが異なることが知られる。またCa(OH)₂の生成量にも大きな差が生じる。コンクリートの中性化は両者の水和物の含有量が大きな影響を及ぼすことが知られている。また、本研究においても調査した通り、それぞれのセメントにおいては、水和物の水分の消費が大きく異なることから、炭酸化へも影響が大きい。そもそも、Ca(OH)₂が炭酸化することでカルサイトが多く生じるのに対し、C-S-Hの炭酸化では、バテライトが生じることを突き止めている。

本研究ではまず、BBを用い60年程度供用した実構造物からコンクリートコアを採取し、実環境で生じた中性化深さとそのコアを用いて実施した促進中性化試験から求めた中性化速度を実環境濃度に変換し、同一年月

炭酸化したと仮定した促進換算中性化深さを比較したものを図-3 に示す。これより、置かれていた環境が、雨が降らない屋外であれば、ほぼ同程度の中性化深さであるのに対し、雨が降る屋外や高湿度の地上環境であると、実際の中性化は著しく遅延し、促進試験から得られる結果とは大きく乖離することが明確となった。

続いて同様に実験室において、促進試験と実環境との比較を行った試験結果を図-4 に示す。こちらは、実環境は雨が降らない屋外とし、またそれぞれ養生条件を養生なしと水中養生 28 日実施した、高炉スラグ微粉末の置換率が 0-80%と変動させた試験の結果である。ここでは、それぞれの中性化速度係数にて比較を行っている。これを見ると、養生を行わなかった高置換のコンクリートにおいて、実環境と促進環境では大きな乖離が生じていることがわかる。つまり、養生を行わず置換率が高くなった場合には、促進試験では実環境を模擬して推測することができないことを表している。

濃度による炭酸化進行の違いは、フェノールフタレイン溶液の呈色にも明確に表れている。図-5 は実環境と促進環境におけるフェノールフタレイン溶液による呈色の具合を置換率毎に示しているが、OPC の含有量が多いものほど、促進環境においてピンク色のゾーンが存在していることがわかる。ここは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が完全に炭酸化されずに残存していることから pH が呈色しなくなるといわれる 10.2 を下回らないため、呈色しているものと思われる。そのため置換率が高くなると pH がもともと低いため、その傾向は認められないのがわかる。炭酸化の対象として、水酸化カルシウムと C-S-H を取り上げ、それらの溶解度積から検討した結果、実環境下では、 CO_2 供給が緩やかなため、まず $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が炭酸化し、その後 C-S-H が炭酸化し、ともに消費するとフロントが前進するものと思われる。一方促進環境では、 CO_2 の供給が速いため、はじめから $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および C-S-H ともに炭酸化し、粒径の細かい C-S-H が炭酸化してしまうと、未炭酸化の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を残したまま、炭酸化フロントは前進するものと考えている。このことは、高炉スラグ微粉末の置換率と養生条件を変えたモルタルの中性化速度係数を求め、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および C-S-H 量との関係を調べた結果、置換率や養生条件に関わらず、水和物を含む CaO 量と大変よい相関があることから明確となったことから明らかといえる。

最終的に鉄筋腐食までを考慮した場合には、雨がかりの影響は著しく大きいことが知られている。本研究でも実構造物における雨がかりの有無によりコンクリートが剥離・剥落しているかを調査したところ、かぶり が 40mm 以上確保されている構造物では、環境に大きく左右されず、鉄筋は腐食せず、また剥離・剥落は生じにくいことが明確となった。

以上のことより、中性化の促進試験は養生

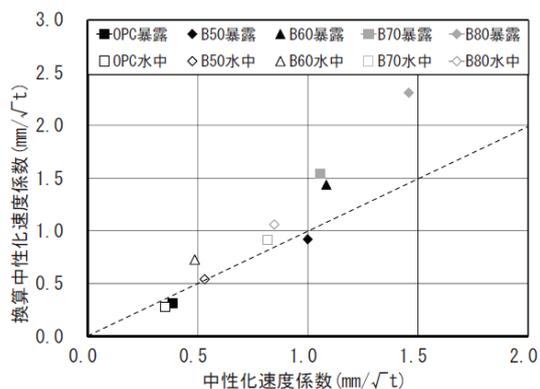


図-4 養生とセメント種類を変化させたコンクリートの実環境および促進環境の中性化速度の比較

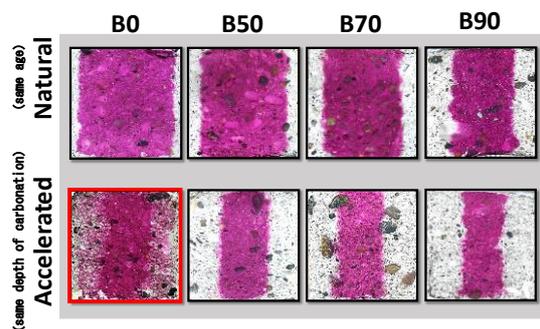


図-5 置換率の異なるモルタルの実環境および促進環境でのフェノールフタレイン溶液呈色の相違

条件やセメントの種類などにより実環境を的確に表現できていないものであることが明確となった。しかしながら、その影響を小さくしようとすると促進環境になりにくいことも考えられ、今後も本質的な促進試験とは何かを明確にするために検討を加えていきたい。特にそのメカニズムに立脚することが非常に重要であることから、その観点からも明確にしていけるように検討を加える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 22 件)

- 1) 後藤誠史, 中村絢也, 伊代田岳史: セメント硬化体の炭酸化機構の検討, 第 72 回セメント技術大会, 1310, 2018
- 2) 中村絢也, 伊代田岳史, 後藤誠史: 高炉セメント硬化体の実環境および促進環境における炭酸化メカニズムに関する考察, 第 72 回セメント技術大会, 1311, 2018
- 3) 三坂岳広, 末木博, 伊代田岳史: 高炉コンクリートの炭酸化が物質移動抵抗性に与える影響, 第 72 回セメント技術大会, 3304, 2018
- 4) 水野博貴, 末木博, 伊代田岳史: 高炉スラグ微粉末高置換セメントを用いたコンクリートの炭酸化進行に関する検討, コンクリート工学年次大会投稿中, 2018

- 5) 中村絢也, 伊代田岳史, 後藤誠史: 高炉セメント硬化体の実環境および促進環境における炭酸化進行メカニズムの考察, コンクリート工学年次大会投稿中, 2018
 - 6) 三坂岳広, 末木博, 伊代田岳史: 養生が高炉スラグコンクリートの中性化速度に及ぼす影響, 土木学会年次大会投稿中, 2018
 - 7) 中村絢也, 末木博, 伊代田岳史: 高炉セメントを用いたコンクリートにおける中性化速度式の妥当性, 土木学会年次大会投稿中, 2018
 - 8) Takeshi Iyoda, Satoshi Maehara: SURVEY ON ENVIRONMENTAL IMPACT OF CARBONATION PROGRESS AND REBAR CORROSION IN ACTUAL CONCRETE STRUCTURE, The Fifteenth East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering and Construction (EASEC-15), p1325-1332, 2017.10
 - 9) 伊藤孝文, 伊代田岳史: 混和材料を高置換したセメントにおける中性化進行メカニズムの検討, 第 39 回コンクリート工学年次論文集, pp.637-642, Vol.39, No.1, 2017
 - 10) 伊藤孝文, 伊代田岳史: 深さ方向を対象とした促進中性化後の pH と水和生成物の変化, 第 71 回セメント技術大会, 3201, 2017
 - 11) 太田真帆, 伊代田岳史: 高炉セメントの水分消費方法の違いが収縮特性に与える影響の把握, 第 44 回土木学会関東支部技術研究発表会, V-37, 2017
 - 12) 伊藤孝文, 伊代田岳史: 炭酸ガス濃度の違いが混和材高置換セメントの炭酸化進行に与える影響, 第 44 回土木学会関東支部技術研究発表会, V-49, 2017
 - 13) Takeshi Iyoda, Takahiro Kameyama and Yoko Harasawa: A STUDY ON UNDERSTANDING THE HYDRATION REACTION OF BLAST FURNACE CEMENT FOCUS ON THE AMOUNT OF WATER CONSUMED, The 7th International Conference of Asian Concrete Federation “SUSTAINABLE CONCRETE FOR NOW AND THE FUTURE”, CD-ROM
 - 14) 伊代田岳史: 異なる環境が高炉セメントの炭酸化メカニズムに与える影響, 土木学会第 71 回年次学術講演会, V-533, pp.1065-1066, 2016
 - 15) 本名英理香, 伊代田岳史: セメント種類や環境条件の違いが実構造物の炭酸化に与える影響, 第 38 回コンクリート工学年次論文集, V.38, No.1, pp.723-728, 2016
 - 16) 前原聡, 伊代田岳史: 鉄筋腐食での腐食形態がモルタル表面のひずみ挙動に及ぼす影響, 第 38 回コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.1113-1118, 2016
 - 17) 本名英理香, 伊代田岳史: 材料及び環境要因がコンクリート構造物の炭酸化進行に与える影響, 第 70 回セメント技術大会講演要旨 2016, pp.254-255, 2016
 - 18) 本名英理香, 伊代田岳史: 環境要因の違いが高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート構造物の炭酸化に与える影響, 第 43 回土木学会関東支部技術研究発表会 V-27, 2016
 - 19) 本名英理香, 伊代田岳史: 高炉スラグ微粉末使用の実構造物における炭酸化メカニズムの一検討, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集 第 15 巻, pp.303-306, 2015
 - 20) 本名英理香, 伊代田岳史: 高炉スラグ微粉末混入が炭酸化生成物に与える影響, 第 37 回コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.649-654, 2015
 - 21) Erika Honna, Takeshi Iyoda: Effect on mechanism of carbonation in different concentration of carbon dioxide and using ground granulated blast-furnace slag, RCCS, 2015
 - 22) Takeshi IYODA, Yuto KOMIYAMA: Study of immobilization mechanism of chloride ion with different concentration of chloride ion using cement with powder admixtures, RCCS, 2015
- [雑誌論文] (計 2 件)
- ・伊代田岳史, 本名英理香: コンクリート構造物の炭酸化進行における雨掛り等の環境条件の影響とその進行メカニズムの検討, コンクリート工学論文集 第 28 巻, pp.113-122, 2017
 - ・伊代田岳史, 小宮山祐人: 異なる塩分濃度における浸漬試験での各種混和材の塩分固定化性能比較, セメント・コンクリート論文集 Vol. 69, pp. 470-477, 2015
- [その他]
- 研究室ホームページにて成果を公開中
http://www.db.shibaura-it.ac.jp/~iyoda/iyo_web2/sub4.html
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
- 伊代田 岳史 (IYODA, Takeshi)
 芝浦工業大学・工学部土木工学科・教授
 研究者番号: 20549349