

「塩素固定をはじめとした 様々な塩害対策技術」

デンカ株式会社
インフラ・ソーシャルソリューション部門
特殊混和材部

1

<内容>

1. 会社紹介
2. 塩害劣化
3. クロルフックス
4. 犠牲陽極材
5. 電気化学的脱塩工法
6. クロルサーチ

はじめに

CORPORATE PROFILE Denka



社会の課題に真摯な姿勢で向き合い、



「できるをつくる。」ことでマーケットの

ニーズに応え、社会発展に貢献する

企業を目指してまいります。



3

All Right Reserved. Copyright©2018 Denka Co., Ltd.

企業理念

CORPORATE PROFILE Denka

創立101周年を迎え、次の100年に向けデンカグループの企業活動の根幹をなす企業理念“The Denka Value”を刷新いたしました。

The Denka Value(企業理念)

The Denka Value(企業理念)は、最上位としての「Denkaの使命(Denka Mission)」と、グループ社員一人ひとりが行動する上での規範となる「Denkaの行動指針(Denka Principles)」から構成されます。

Denkaの使命(Denka Mission)

化学の未知なる可能性に挑戦し、新たな価値を創造(つくる)ことで、社会発展に貢献する企業となる。

Denkaの行動指針(Denka Principles)

- わたしたちは、
- 一、「誠意」と「チャレンジ精神」で、果敢に難題に挑みます。
 - 一、「未来」に向け、今何をなすべきかを考え、行動します。
 - 一、「創造」溢れるモノづくりを通して、お客様へ新たな価値と感動を届けます。
 - 一、「環境」に配慮し、「安全」優先の明るい職場をつくります。
 - 一、「信頼」される企業としての誇りを持ち、より良い社会作りに貢献します。



4

All Right Reserved. Copyright©2018 Denka Co., Ltd.

Denka 5つの部門

CORPORATE PROFILE Denka

当社の事業は5つの部門によって構成されています。

- エラストマー・機能樹脂** 多様な産業の需要に応える高分子化学製品事業
- インフラ・ソーシャルソリューション** 人々が暮らしよい街づくりに寄与する事業
- 電子・先端プロダクツ** 無機・有機・高分子化学を駆使したエレクトロニクス関連製品事業
- 生活・環境プロダクツ** 豊かな暮らしづくりに貢献する事業
- ライフイノベーション** 世界の人びとの健康増進に貢献する事業

5

All Right Reserved. Copyright©2016 Denka Co., Ltd.

Denkaの事業体制 国内の営業拠点

CORPORATE PROFILE Denka

■ 本社・支店
■ 営業所

6

All Right Reserved. Copyright©2016 Denka Co., Ltd.

Denkaの事業体制 海外の営業拠点(海外法人)

CORPORATE PROFILE Denka

7

All Right Reserved. Copyright©2016 Denka Co., Ltd.

Denkaの事業体制 国内生産体制

CORPORATE PROFILE Denka

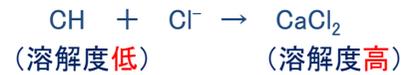
塩害劣化

・飛来塩分, 凍結防止剤散布

1992年:スパイクタイヤ禁止の施行

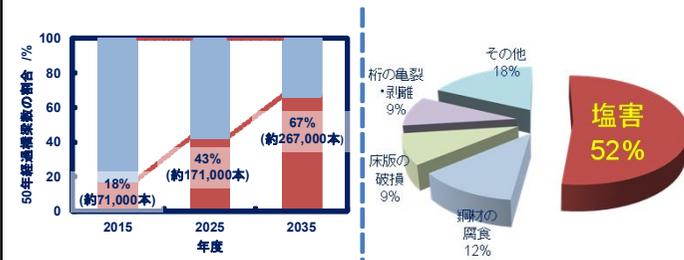


- ①塩化物イオンの浸入による鋼材腐食
- ②Caの溶脱による組織の多孔化



9

インフラストックの老朽化とその劣化原因

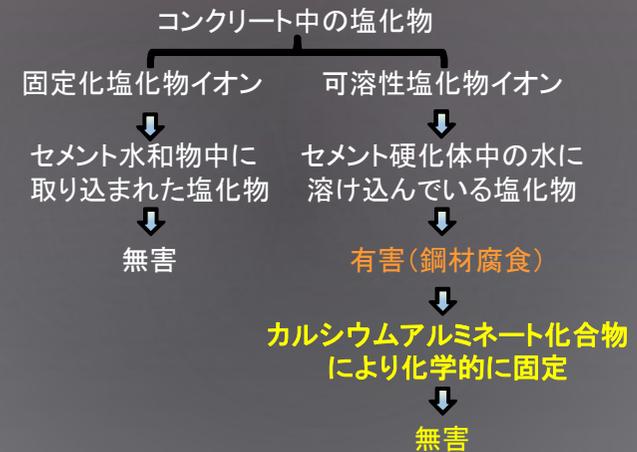


塩害対策に特化した高機能性製品を開発・実用化

10

クロルフィックス

コンクリート中における塩化物の形態



セメント硬化体中の塩化物イオンについて

セメントの細孔構造

- 自由塩化物イオン:** 細孔溶液中を自由に移動する。鉄筋表面で反応し、**鉄筋腐食を引き起こす**
- 固定化塩化物イオン:** セメント鉱物の結晶内に固定されているため、**鉄筋の腐食反応に関与しない**

⇒ セメント硬化体中の塩化物イオンは2種類に分けられる

クロルフィックスはセメント硬化体中の自由塩化物イオンを結晶内に固定化し、固定化塩化物イオンに変える性能を持つ

カルシウムアルミネートの塩化物固定化メカニズム

(混和材) カルシウムアルミネート + (水和反応) (CH) セメント粒子 H₂O

↓ (緻密化)

NaCl → Cl⁻ (塩化物イオン) + C₄AH₁₃ (水化カルマイト) → OH⁻ (水酸イオン) + C₃A·CaCl₂·H₁₀ (フリーデル氏塩)

可溶性塩化物イオンをフリーデル氏塩として固定化し、無害化する。

6/8/2017 Footer

新規塩素固定化材の材料設計思想

① 塩害対策の先行技術

セメント + 合成水化カルマイト (3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₃)₂·12H₂O) → セメント硬化体

塩化物イオンを固定化する合成水化カルマイトをセメントに対して混和(混練前に生成)
⇒ 合成水化カルマイトは嵩高くてモルタルの作業性に悪影響を与える

② 本技術

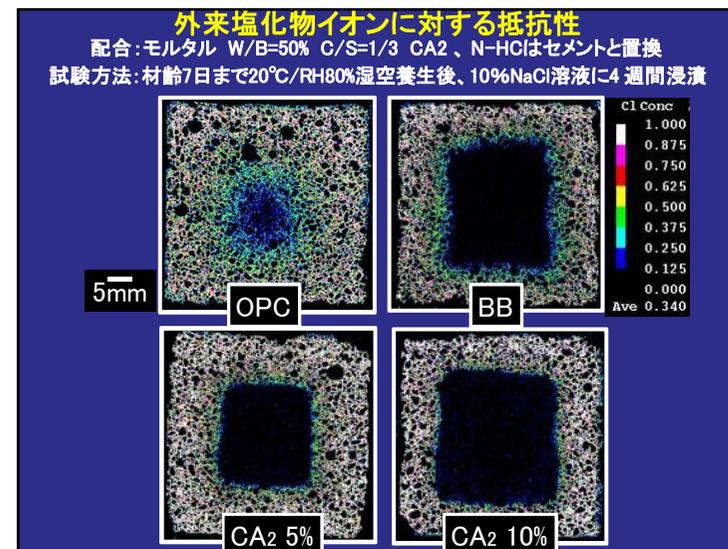
セメント + 塩素固定化材 CaO·2Al₂O₃ (CA₂) → セメント硬化体

水化カルマイトの素をセメントに混和(混練後に水化カルマイトを生成)
⇒ セメントとの水和反応の結果、セメント硬化体内に水化カルマイトが生成

$$7\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 19\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$$

セメント由来 100部 塩素固定化材 ハイドロカルマイト 431部

15



防錆効果(補修材料として)

鉄筋促進腐食開始1年後
における鉄筋の発錆状況



腐食面積率:18.6%



普通セメント

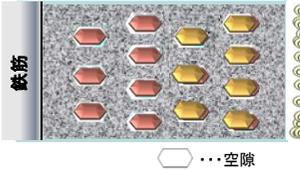
腐食なし



RISクロルフィックスエース

塩化物の侵入を防ぐ ➡ 防錆効果を発揮

クロルフィックスの特徴



ハイドロカルマイト生成による細孔構造の緻密化
物理的防衛機能
Cl⁻を固定化しフリーデル氏塩生成
さらに緻密化
化学的防衛機能

○ ……空隙

(塩化物イオンの見かけの拡散係数が小さくなる)

- ・可溶性塩化物イオンをフリーデル氏塩として化学的に固定し鋼材腐食に起因する可溶性塩化物イオン濃度が低下。

(塩化物イオン濃度による腐食抑制効果)

- ・遮塩性以外の基本物性については従来のPCMと同程度の優れた抵抗性を示す。

塩害対策用断面修復材

塩化物イオン固定化混和材混和

| 材料名 | 用途 | 備考 |
|----------------|--------|------------------|
| RISクロルフィックスエース | 左官用 | ポリマーセメント モルタル |
| クロルフィックスショット | 湿式吹付け用 | ポリマーセメント モルタル |

RISクロルフィックスエース (20℃物性例)

| 試験項目 | 測定値 | | 試験方法 |
|-----------------|------------------------------|---|-------------|
| 硬化時間 | 3.0時間 | | JIS R5201 |
| 断面修復材の外観 | 均一で、われ、はがれ、フクレなし | | JIS A6909 |
| 硬化収縮性 | 0.04% | | JIS A1129-3 |
| 熱膨張性 | 1.2 × 10 ⁻⁵ / °C | | JIS K6911 |
| コンクリートとの 付着性 | 湿潤時 耐アルカリ性試験後 湿冷繰返し試験後 | 2.0 N/mm ² 2.0 N/mm ² 1.8 N/mm ² | JIS A6909 |

NEXCO/構造物施工管理要領表 - 3 - 5 - 2
左官工法による断面修復材の品質規格に適合

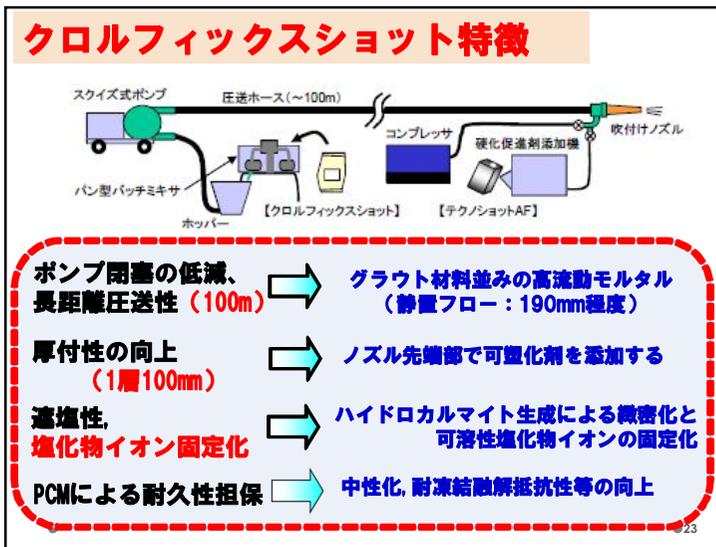


クロルフィックスショット (20°C物性例)

| 項目 | 単位 | 材齢 | 測定値 | 試験方法 |
|--------------|-------------------|-----------|---------------|---------------------|
| モルタルフロー | mm | 練り直後 | 193 | JIS R 5201 静置フロー |
| 圧縮強度 | N/mm ² | 7日 28日 | 36.5 47.2 | JIS R 5201 |
| 曲げ強度 | N/mm ² | 7日 28日 | 8.1 9.3 | JIS R 5201 |
| コンクリートとの付着強度 | N/mm ² | 28日 | 2.2 (母材破壊) | JHS 432 |

NEXCO/構造物施工管理要領 432
吹付け工法による断面修復材の品質規格に適合

※W/C=55% 単位セメント1kgあたり0.037m³



実施工例

北海道開発局/国道12号旭川大橋補修工事

- 冬季に塩化ナトリウムなどの凍結防止剤を大量に散布するため、塩害劣化が発生
- 塩害対策として既存工法がスベックされていたが、コストや性能比較の結果、本技術が採用

写真3 旭川大橋の外観

吹付け施工の状況 コテ仕上げ状況 仕上がり状況

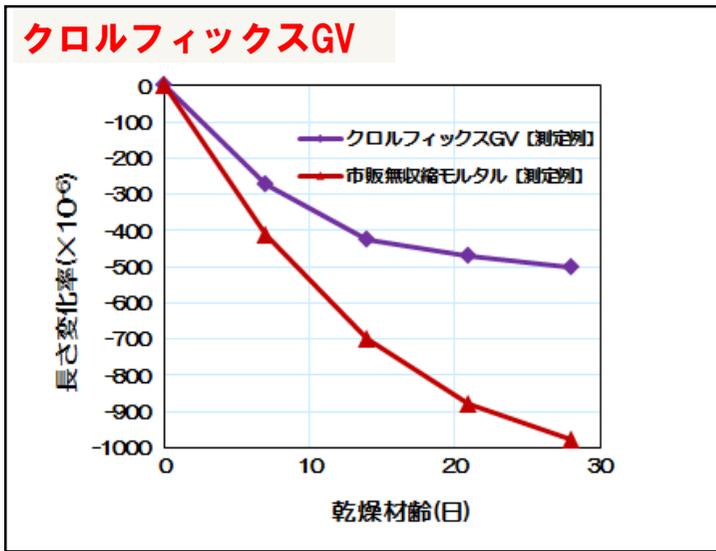
良好な施工状況より施主、施工業者から高評価を得る

25

クロルフィックスGV

| 養生温度 (°C) | 水量 (kg/袋) | フリーディング率(%) | 膨張収縮率(%) | 凝結時間(時間-分) | |
|-----------|-----------|-------------|----------|------------|-------|
| | | | | 始発 | 終結 |
| 5 | 4.1 | 0.00 | 0.11 | 20-20 | 27-15 |
| 20 | 3.9 | 0.00 | 0.23 | 7-30 | 9-20 |

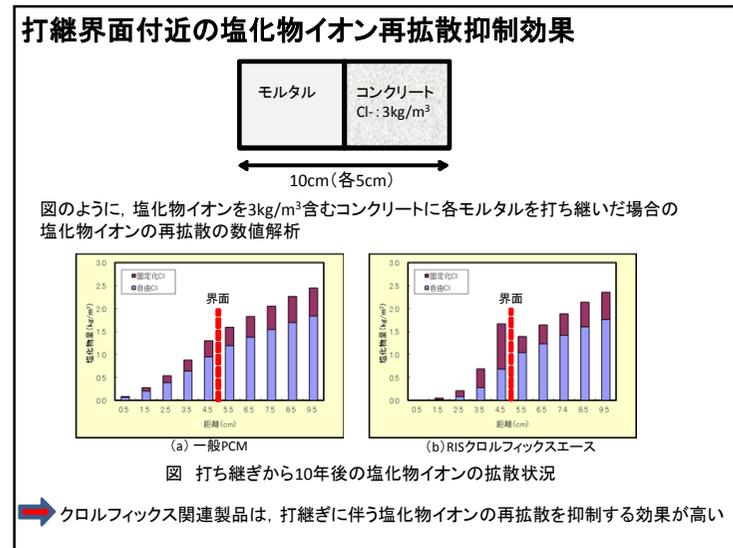
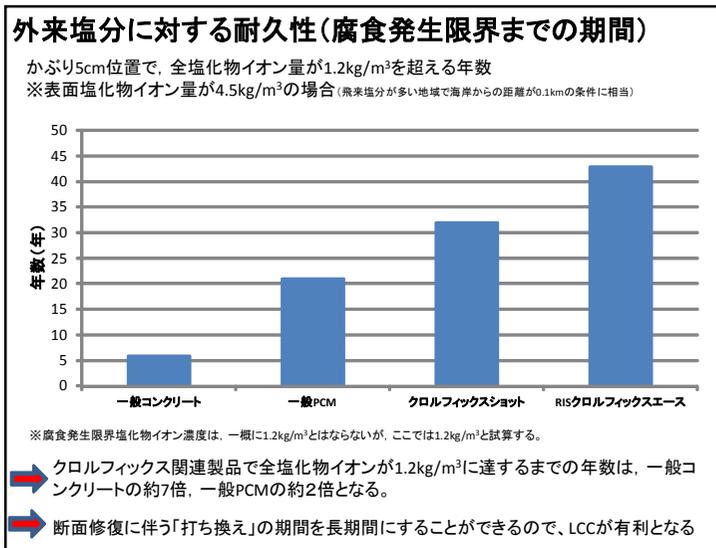
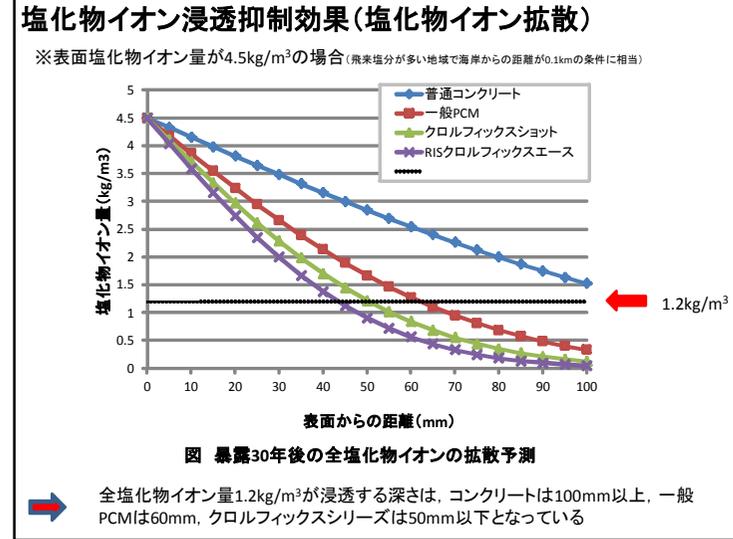
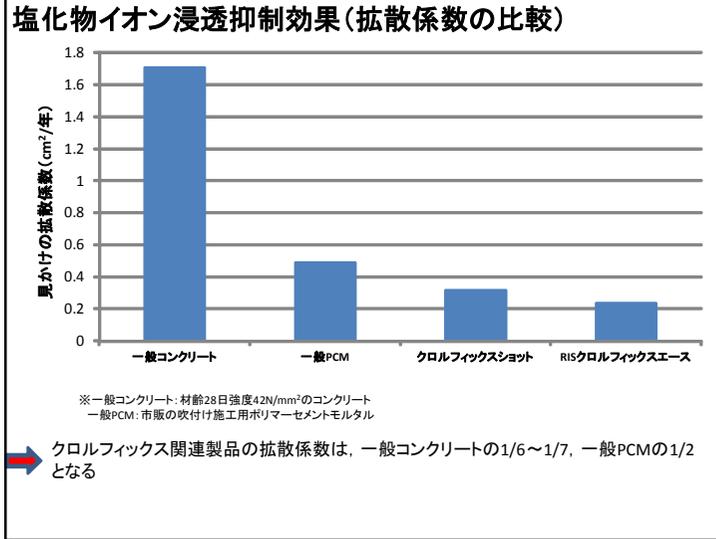
| 養生温度 (°C) | 水量 (kg/袋) | 圧縮強度(N/mm ²) | | | |
|-----------|-----------|--------------------------|------|------|------|
| | | 1日 | 3日 | 7日 | 28日 |
| 5 | 4.1 | 1.00 | 12.5 | 26.6 | 43.8 |
| 20 | 3.9 | 15.6 | 30.8 | 43.6 | 57.0 |



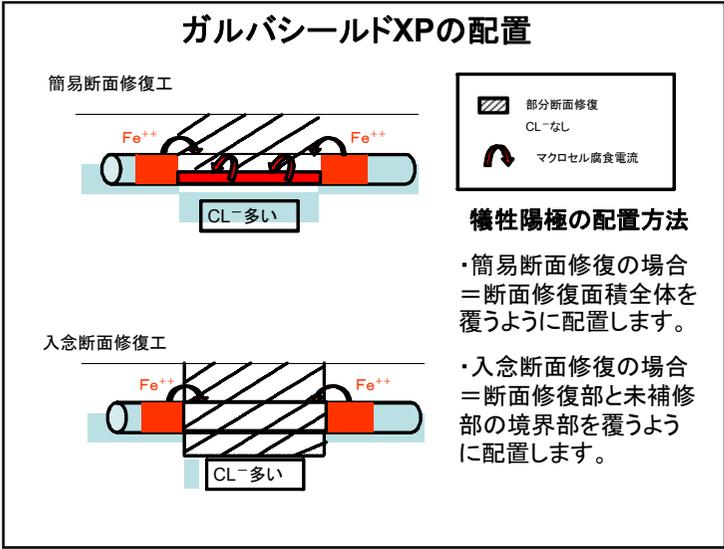
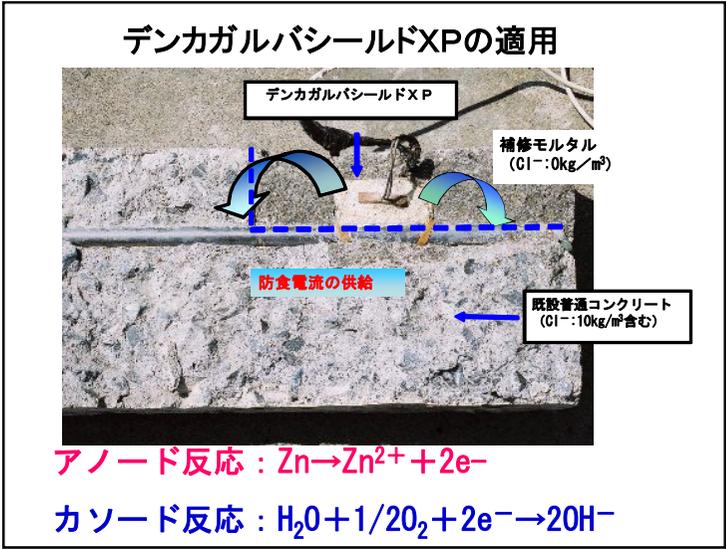
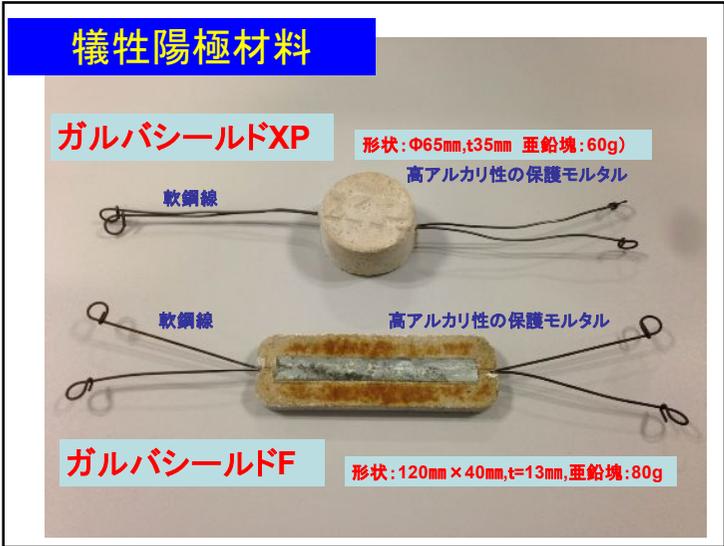
施工実績('15年度～)

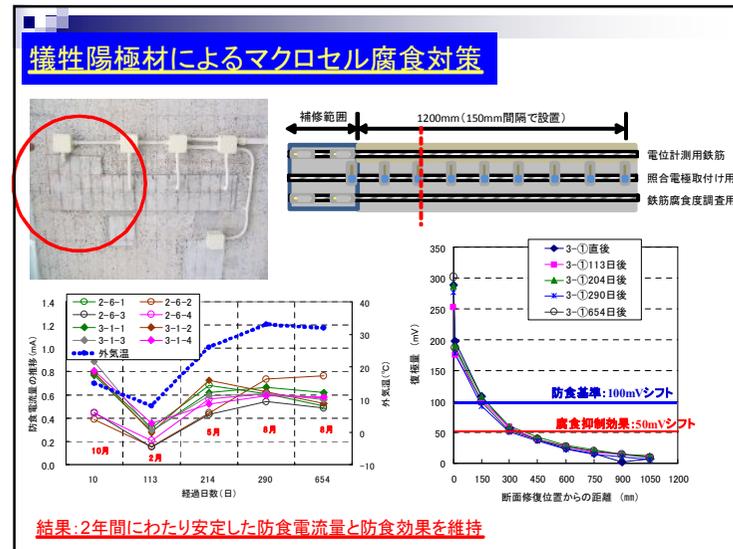
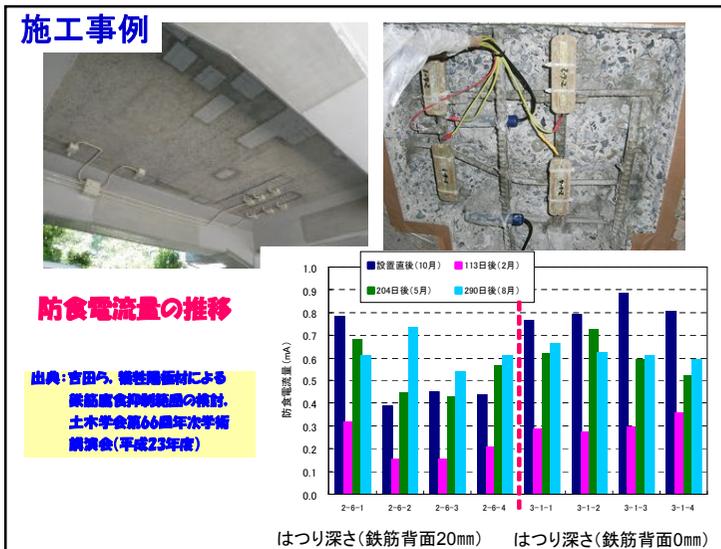
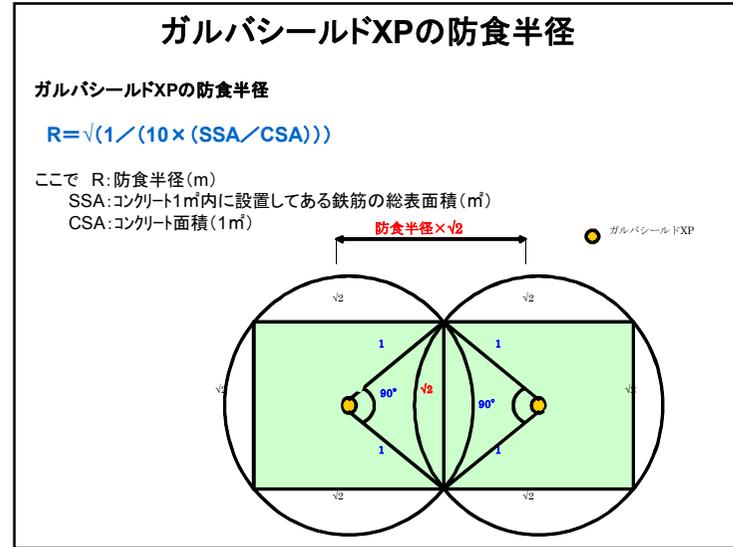
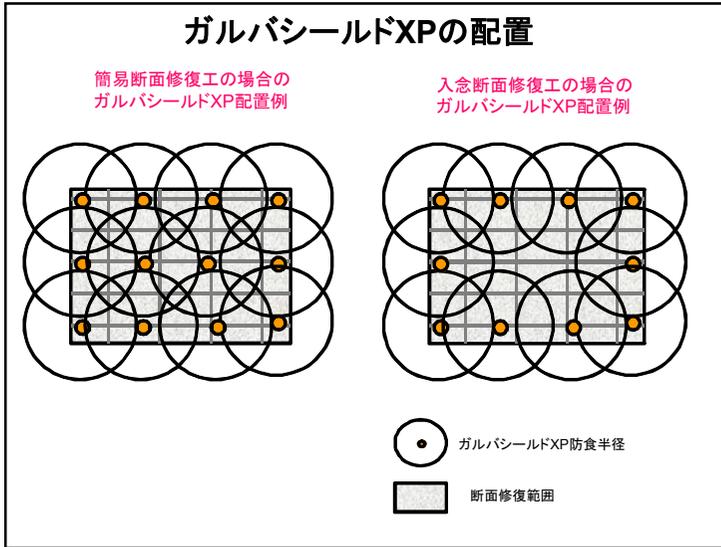
| 発注者 | 実績箇所 | 工法 |
|----------|------------------|-----|
| NEXCO東日本 | 東京湾横断道路風の塔 | 吹付け |
| NEXCO中日本 | 小田原市 西湘バイパス | 左官 |
| 国交省 | 宮崎県高鍋町 国道10号高鍋大橋 | 吹付け |
| NEXCO中日本 | 津市 伊勢自動車道 | 吹付け |
| 愛知県 | 愛知県 河合橋、和田橋 | 吹付け |
| | 橋 ほか多数 | 左官 |
| | 長瀬橋 | 左官 |
| | 棧橋 | 充てん |

東京湾横断道路風の塔



犠牲陽極材料





犠牲陽極材料の防食寿命

・犠牲材料亜鉛塊: XP60g , F80g

$$Q = n \times mZn \times F / AZn$$

$$XP_Q \cong 177,000 (A \cdot S)$$

$$F_Q \cong 236,000 (A \cdot S)$$

ここで

- ・亜鉛塊の反応に伴う効率85%
- ・平均防食電流量0.4mA

Q: 総電荷量 (A・S)

n: 亜鉛の価電子数 (n = 2)

mZn: 亜鉛塊重量 (g)

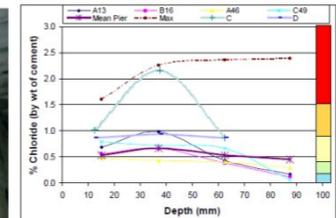
F: ファラデー定数 (A・S / mol)

AZn: 亜鉛の原子量 (g / mol)

・防食寿命XP ≒ 11.9年

F ≒ 15.9年

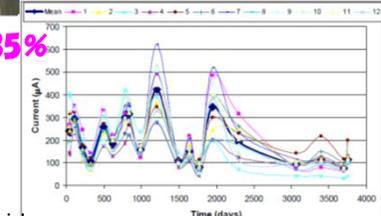
犠牲陽極材料の防食寿命-2



・亜鉛塊の反応に伴う効率85%

・平均防食電流量0.2mA

・防食寿命 ≒ 25.5年以上



出典: Georg Sergi: Performance of zinc sacrificial anodes for long-term control of reinforcement corrosion, NACE corrosion 2010 conference and expo Paper No. 10122

脱塩工法

| | | 2013年コンクリート標準示方書 維持管理編 構造物の外観上のグレードとそれに対応する補修工法の選定方式の例 | | | |
|--------------|-------|--|---------------|---|--|
| 構造物の外観上のグレード | 劣化過程 | 構造物の要求性能ごとの対策方針 【 】は標準的な工法例を示す。 | | | |
| | | 安全性 | 使用性 (たわみや振動等) | 第三者影響度 | 美観 |
| グレードⅠ | 潜伏期 | 塩化物イオンの浸透量の低減【表面処理】 | | | |
| グレードⅡ | 進展期 | 塩化物イオンの浸透量の低減・除去、鋼材の防食 【表面処理】【脱塩】【電気防食】【断面修復】 | | | |
| グレードⅢ-1 | 加速期前期 | 塩化物イオンの除去、鋼材の防食 【断面修復】【脱塩】 【電気防食】 ※断面修復や脱塩に際し、表面処理を併用することもある | | 剥落防止 【たきおとし】 【断面修復】 【剥落防止ネットの設置】 ※断面修復に際し | 美観の回復 【断面修復】 ※断面修復に際し、表面処理を併用することもある |
| グレードⅢ-2 | 加速期後期 | 耐力、剛性の回復等 【断面修復】 ※断面修復に際し、表面処理を併用する場合や、鋼材の増設・交換を行う場合もある。 ※プレストレストコンクリート構造物(部材)の場合は、断面修復に加えて、電気防食を併用する場合もある。 | | | |

脱塩工法の原理

鋼材 (Steel Reinforcement) | 仮設陽極材 (Temporary Anode Material)

電流泳動の原理で塩化物イオン濃度を除去する。

- 陰極部の反応(水の電気分解)
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- 陽極部の反応
 $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

鉄筋近傍のアルカリ雰囲気形成

仮設陽極設置方式

ファイバー方式 (Fiber Method)

パネル方式 (Panel Method)

ボンディング方式 (Bonding Method)

- ①電解質溶液:
 - ・ほう酸と炭酸カリウムの混合水溶液
 - ・ほう酸と水酸化リチウムの混合水溶液
- ②電流密度: $1\text{A}/\text{m}^2 \sim 2\text{A}/\text{m}^2$
- ③通電期間: 4週～12週間

施工フロー (1)

- コンクリート表面の前処理
- 鋼材への陰極の接続、陽極材設置
- ファイバーと溶液の吹付け
- 直流電流の通電
- 溶液の補給
- 脱塩効果の確認
- 撤去、清掃、片付け

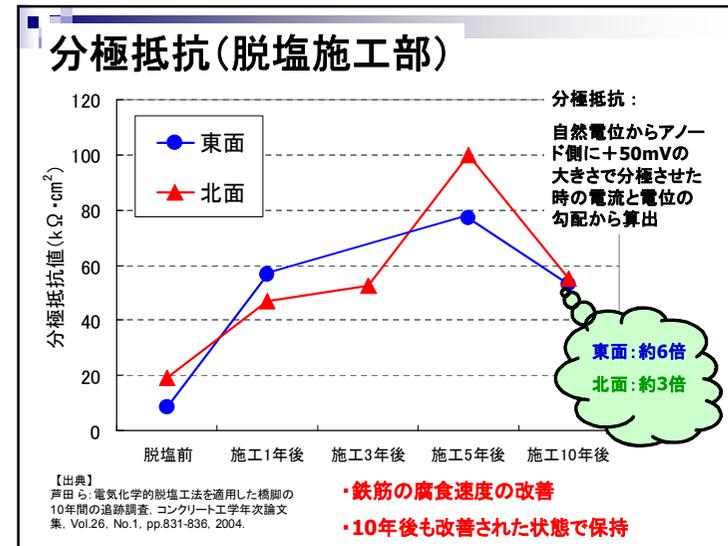
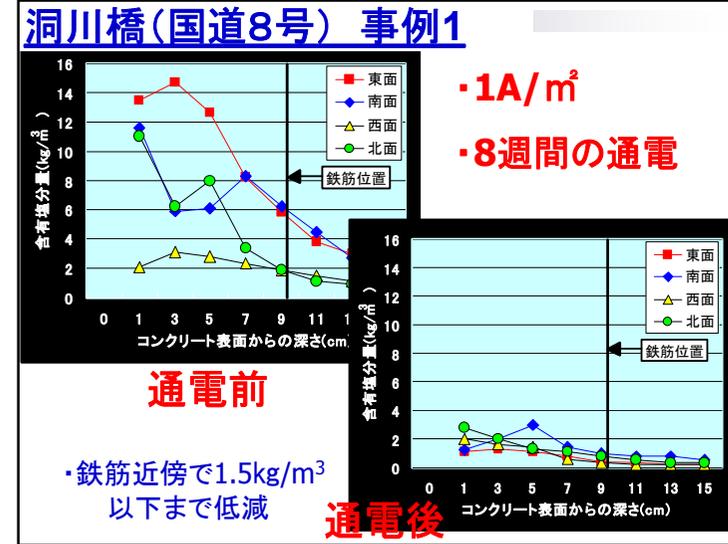
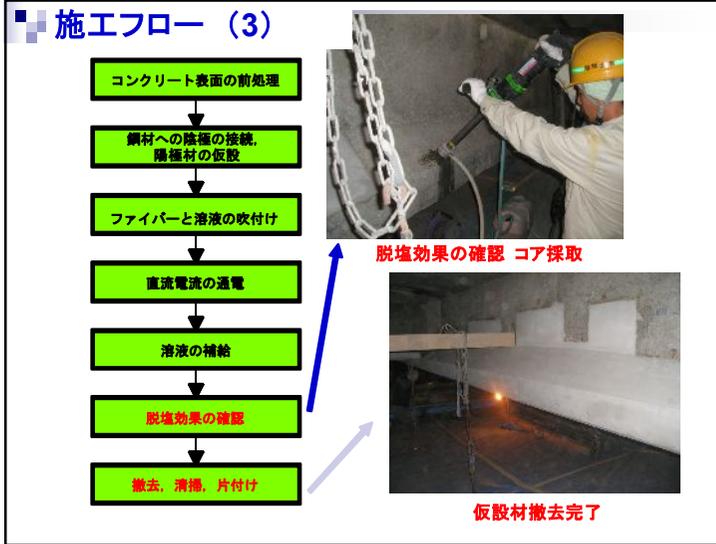
部分断面修復

仮設陰極・陽極の設置

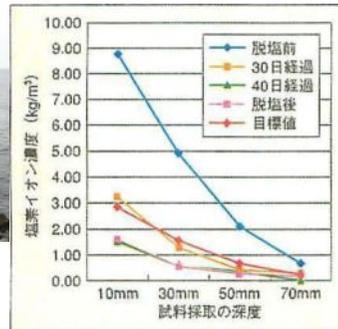
施工フロー (2)

- コンクリート表面の前処理
- 鋼材への陰極の接続、陽極材の仮設
- ファイバーと溶液の吹付け
- 直流電流の通電
- 溶液の補給
- 脱塩効果の確認
- 撤去、清掃、片付け

直流電源装置



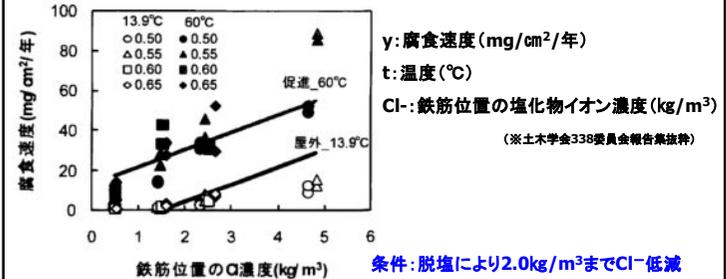
① ポストテンション箱桁橋への適用



【出典】南馬越光弘：
海岸地域における道路橋の塩害対策
—北陸道 親不知海岸高架橋—, EXTEC, No.76

① 腐食速度の低減(進展期での試算)

$$y = -20.6 + 0.562 \cdot t + 8.61 \cdot Cl^-$$



| 検討 | Cl ⁻ | t | y | ひび割れ発生限界腐食量 | ひび割れ発生年数 |
|-----|----------------------|------|-------------------------|-----------------------|----------|
| | (kg/m ³) | (°C) | (mg/cm ² /年) | (mg/cm ²) | (年) |
| 施工前 | 6.0 | 20 | 42.7 | 180 | 4.2 |
| 施工後 | 2.0 | 20 | 8.0 | | 22.6 |

5倍以上の延命

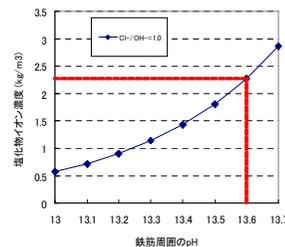
② 通電後の防食効果



Cl⁻/OH⁻による腐食閾値

| 報告者 | 実験概要 | pH | Cl ⁻ /OH ⁻ |
|----------------|------------------------|-----------|----------------------------------|
| Hausmann | アルカリ水溶液 | 11.6~12.4 | 0.6 |
| Gouda, Diamond | アルカリ水溶液 | 11.8 | 0.6 |
| | | 12.1 | 0.57 |
| | | 12.6 | 0.48 |
| | | 13 | 0.29 |
| | | 13.3 | 0.27 |
| Page | セメントペースト | 13.91 | 0.54 |
| Page, Havdsh | シリカフェューム30%を含むセメントペースト | - | 62 |
| 米澤 | セメントモルタル中 | - | 5 |
| Syed, Hussain | セメントモルタル中 | 13.3以下 | 1.7~2.0 |
| | | 13.3以上 | 1.28~1.86 |
| 北後・芦田 | セメントモルタル中 実構造物 | pH12以上 | 1.0 |
| | | | 1.3 |

※土木学会338委員会報告集抜粋



腐食閾値の向上効果

脱塩工法(山間部道路橋桁端部への適用検討)

検討内容

- 1) プレストレストコンクリートへの通電による影響(限定部)
- 2) 通電後の脱塩量



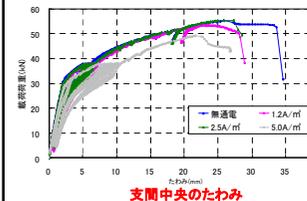
凍結防止剤による塩害劣化状況



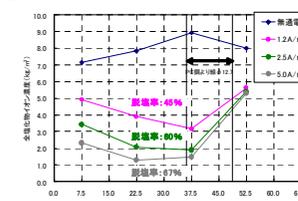
PC梁部材の通電状況



繰り返し曲げ試験



結果: 2.5A/m²まで影響なし



デンカクロルサーチ

2. 塩害による劣化の形態

塩害劣化環境にある構造物の長寿命化をめざすには・・・

塩害劣化環境を詳細に把握し、塩分浸透量に応じた「適切な」補修が必要

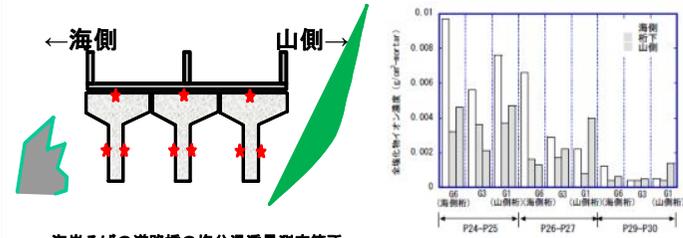


図 塩分浸透量測定結果

1つの構造物の中でも場所や部位により塩化物イオン浸透量は大きく異なる

3. 劣化診断ツール「クロルサーチ」



- ・パネルは小型で、貼付けは両面テープなので、設置が手軽
- ・設置が手軽なので、構造物のいろんな場所に貼付けできる

⇒より詳細な塩害劣化環境の推定が可能



- ・普通モルタルのパネルなので、実際のコンクリートと近い塩分浸透評価が可能



クロルサーチを測定箇所へ貼り付け

一定期間暴露した後に回収、塩化物イオン量を測定

4. 劣化診断ツール「クロルサーチ」の測定例(その1)

新潟県糸魚川市U橋(日本海沿岸から約100m):PC桁

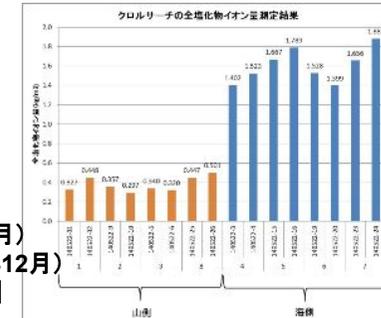


設置位置



設置状況

設置(14年6月)
→回収(14年12月)
【暴露6か月】



海側に設置したクロルサーチには山側には3倍前後の塩化物イオンが浸透しており、海側は山側には塩害環境が厳しい。具体的な山側と海側の浸透量の差が明確となった。

5. 劣化診断ツール「クロルサーチ」の測定例(その2)

和歌山県串本市A橋(太平洋沿岸から約10m):鋼製桁



設置位置

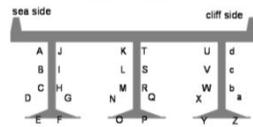


図 設置位置
設置(14年9月)⇒回収(14年10月)【暴露1ヶ月】

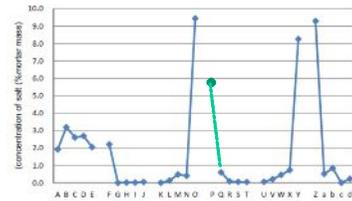


図 測定結果 点はモルタル回収失敗

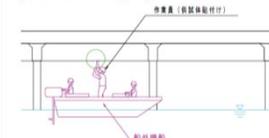
測定結果からわかること

- ・海側の桁の海側面は「ほぼ一様」
- ・その他の面は「桁下面が多い」、「側面はほとんどゼロ」
- ・桁下面は塩化物イオンの飛来量が「海側面よりも多い」

⇒ わずかな暴露期間で詳細な塩化物イオンの飛来環境が把握できる

6. 劣化診断ツール「クロルサーチ」の検討例

横浜港の棧橋



- ⇒ 劣化因子(塩化物イオン)の空間分布の把握を目的に100点ほど
- ⇒ 手で簡単に貼り付けることが可能。100枚程度の貼付けを1時間
- ⇒ より精度の高い塩化物イオンの浸透予測方法の構築に反映する

7. 劣化診断ツール「クロルサーチ」の検討想定例

海岸沿岸のA高架橋橋脚に「クロルサーチ」を1年間

表 A高架橋橋脚コンクリート配合(kg/m³)

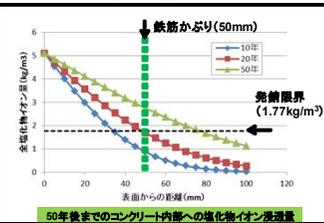
| 水 | セメント | 砂 | 砂利 | Ad |
|-----|------|-----|-----|------|
| 168 | 310 | 820 | 975 | 3.75 |

※普通セメント使用, W/C=54.2%, コンクリート強度:21N/mm²



分析結果(例):クロルサーチ中の全塩化物イオン A高架橋(イメージ)

- ⇒ コンクリート配合中のモルタル分は640なので、コンクリートとしての全塩化物イオン量は、 $8 \times 0.64 = 5.1 \text{ kg/m}^3$ である。従って、 $Co = 5.1 \text{ kg/m}^3$ とする。
- ⇒ コンクリート配合のW/Cは54.2%で普通セメントを使用しているので、塩化物イオンの拡散係数は、土木学会の推定式より、 $0.67 \text{ cm}^2/\text{年}$ となる。従って、 $Dap = 0.67 \text{ cm}^2/\text{年}$ とする。



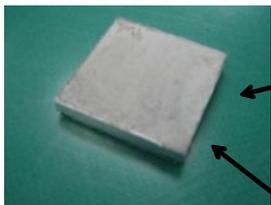
⇒ 鉄筋かぶりを50mmとすれば、約20年で鉄筋かぶり位置の塩化物イオンが発錆限界量を越える。

モルタルパネルの測定結果を元に、対象となるコンクリート構造物の寿命の予測が可能となる

8. 「クロルサーチ」でできること

- ◆ 対象構造物の「ミクロな」塩害劣化環境を推定することが可能
 - ⇒ 部位ごとの細かなで効果的な施工方法の提案など
- ◆ 非破壊で対象構造物(コンクリートの場合)の簡易な塩化物イオン
 - ⇒ 維持管理計画(補修サイクル計画)への反映

9. 安定した測定を可能とするために

**配合面**

- ・フリージングを抑制した配合を検査
- ・素性の明確な原料を使用し、原料のバラツキ要因を抑制

**製法面**

- ・パネル表面のあばたを抑制
- ・反応を一定とするための養生処理実施

品質管理面

- ・パネルを全数チェックし、個別管理実施
- ・アルミの包装袋を使用し表面の汚防止

ご清聴ありがとうございました。