

# 論文 膨張材とカルシウムアルミネート系混和材併用コンクリートの配合条件が遮塩性能に及ぼす影響

宮脇 正嗣\*1・伊藤 慎也\*2・伊代田 岳史\*3

**要旨:** 近年鉄筋コンクリートの塩害対策として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  $\text{CA}_2$ ) をセメントに混和することで自由塩化物イオンをフリーデル氏塩として化学的に固定する方法が開発されている。そこで本研究では実用化に向けてひび割れを抑制する膨張材と、 $\text{CA}_2$ を併用したコンクリートにおいて W/B、セメント種を変化させ非定常電気泳動試験および XRD による化学分析を行い塩分浸透抵抗性について検討した。その結果、膨張材と  $\text{CA}_2$ を混和することは W/C を 10%低下させることと同等の塩分浸透抵抗性向上効果があることが確認された。また W/B の違いによる  $\text{CA}_2$ による固定化機能の効果が異なることが示唆された。

**キーワード:** 膨張材, カルシウムアルミネート系混和材, 塩化物イオンの固定化, 塩害, 遮塩性能

## 1. はじめに

日本では、海からの飛来塩分や降雪地域で使用される凍結防止剤による鉄筋コンクリート構造物の塩害劣化が多く報告され、塩害対策が重視されている。塩害は、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ものであり、汎用的な対策としては、高炉セメントの使用やフライアッシュなどの混和材の使用、かぶりを大きくすることなどが有効である。しかしながらコストや施工性の観点からこれらの対策を全ての構造物に適用することは不可能である。そこで近年ではカルシウムアルミネートの一種  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ をセメントに混和することで、セメント水和物である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (以下 CH と称す) と反応して、固定化機能を有する水和物、ハイドロカルマイト (以下 HC と称す) を生成し、鋼材腐食の原因となる自由塩化物イオンをフリーデル氏塩として化学的に固定化する混和材が開発されており、少ない添加量で高い塩害抵抗性を有することが報告されている<sup>1)</sup>。また、コンクリート構造物に過大なひび割れが生じた場合、塩化物イオンが直接的に鉄筋に到達することで早期の劣化につながる可能性が高まることからひび割れの発生を抑制することも塩害対策としては重要であるが、コンクリート用膨張材を混和することにより、収縮低減効果やケミカルプレストレスを導入することで過大なひび割れの抑制が可能である。これらより  $\text{CA}_2$ に加えて膨張材も併用することにより、塩化物イオンが侵入する経路を最小化し、硬化体内部においても固定化機能によって塩化物イオンの浸透速度を抑制することが期待できる。既往の研究において、普通セメントを用いた W/B=55%のコンクリートにおいて少ない添加量で高炉セメント B 種相当の塩分浸透抵抗性を有することが確認されている<sup>2)</sup>。そこ

で  $\text{CA}_2$ と膨張材を併用するコンクリートの適応範囲をさらに広めるために、マスコンクリートを想定して低熱ポルトランドセメント、プレキャストストコンクリートを想定して早強ポルトランドセメントに膨張材と  $\text{CA}_2$ を混和したコンクリート、さらに W/B を変化させ、W/B = 35%, 45%, 55%, 65%の普通ポルトランドセメントに膨張材と  $\text{CA}_2$ を混和したコンクリートにおいて、その効果と塩化物イオンの浸透挙動について検討を行った。

## 2. 膨張材・ $\text{CA}_2$ 併用コンクリートの基礎物性

### 2.1 使用材料およびコンクリート配合

本研究でセメントは、普通ポルトランドセメント (以下、OPC と称す) および早強ポルトランドセメント (以下、HPC と称す)、低熱ポルトランドセメント (以下、LPC と称す) を用いた。 $\text{CA}_2$ は、工業原料の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを用いて  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 0.5 となるように調製した原料を 1,750~1,850°C で焼成し、徐冷して得られたクリンカーを粉砕したものを使用した。膨張材 (以下、Ex と称す) は、石灰・エトリンガイト複合系のものを使用した。 $\text{CA}_2$ および膨張材の化学成分値および密度を表-1 に示す。なお、細骨材には(密度 2.60g/cm<sup>3</sup>, 粗粒率 2.62, 吸水率 1.92%) の砕砂を、粗骨材には(密度 2.70g/cm<sup>3</sup>, 粗粒率 6.64, 吸水率, 0.26%) の碎石を用いた。本研究におけるコンクリート計画配合を表-2 に示す。なお、セメント、 $\text{CA}_2$ および膨張材は結合材 (表中は B と表記) とみなしセメントに置換した。

### 2.2 拘束膨張試験

既往の研究により、 $\text{CA}_2$ を単位量 22kg/m<sup>3</sup>添加したコンクリートにおいて、W/B が異なっていた場合でも膨張材を単位量 22kg/m<sup>3</sup>添加することで材齢 7 日の膨張率が

\*1 芝浦工業大学 工学部土木工学科 (学生会員)

\*2 デンカ株式会社 青海工場 セメント・特混研究部 前任研究員 博士 (工学) (正会員)

\*3 芝浦工業大学 工学部先進国際課程 (兼務 土木工学科) 教授 博士 (工学) (正会員)

表-1 化学成分および力学的性質

	化学成分(%)					密度 (g/cm <sup>3</sup> )
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
CA <sub>2</sub>	24.0	0.6	67.7	0.01	7.1	2.96
Ex	70.6	1.0	7.2	18.5	0.8	3.10

表-2 コンクリート計画配合

No.	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					
			W	C	CA <sub>2</sub>	Ex	S	G
N35	35	44	170	486	—	—	722	955
NCE35				444	20	22	722	954
N45	45	46		378	—	—	796	970
NCE45				336	20	22	795	969
N55	55	48		309	—	—	858	965
NCE55				267	20	22	857	964
N65	65	50		262	—	—	913	948
NCE65				220	20	22	912	947
H45	45	46		309	—	—	860	967
HCE45				267	20	22	859	966
L55	55	48		378	—	—	795	969
LCE55				336	20	22	794	968

土木学会規準の  $150 \sim 250 \times 10^{-6}$  を満たすことが確認されている<sup>3)</sup>。そこで本研究では HPC, LPC を用いた場合においても、同じ単位量  $22\text{kg/m}^3$  において材齢 7 日の膨張率が土木学会規準を満たすのかを確認するために、円筒型枠を用いた膨張コンクリートの拘束膨張試験を JCI-S-009-2012 に準拠し行った。図-1 に各配合の膨張率を示したが、HPC, LPC を用いたいずれの配合においても土木学会規準の範囲内の膨張ひずみが確認されたため、本研究での膨張材添加量は HPC, LPC を用いた配合においても OPC を用いた場合と同様に単位量で  $22\text{kg/m}^3$  とした。

### 2.3 圧縮強度試験

打込み翌日脱型し、28 日間水中養生を施した供試体を用いて JIS A 1108 に準拠し圧縮強度試験を行った。図-2 にその結果を示す。セメント種類が LPC, HPC, および OPC を用いた W/B が 35%~65% のいずれの場合においても CA<sub>2</sub> と膨張材を混和した NCE 配合において、混和材無添加の N 配合とほぼ同等の圧縮強度が確認できた。従って CA<sub>2</sub> や膨張材を混和することによる強度への悪影響はないと言える。

### 2.4 空隙率の測定

普通ポルトランドセメントを使用した配合において、打込み翌日に脱型し、28 日間水中養生を施した  $\Phi 100 \times 50\text{mm}$  の供試体を用いてアルキメデス法により空隙率を

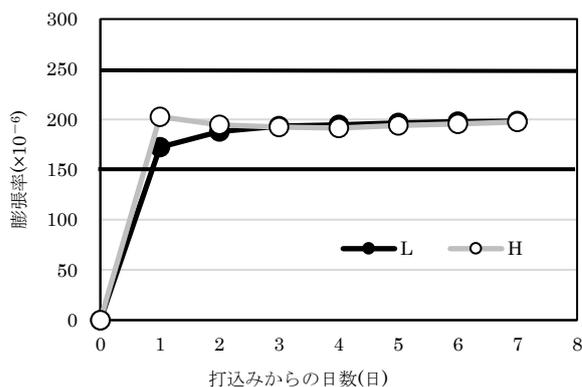


図-1 拘束膨張試験結果

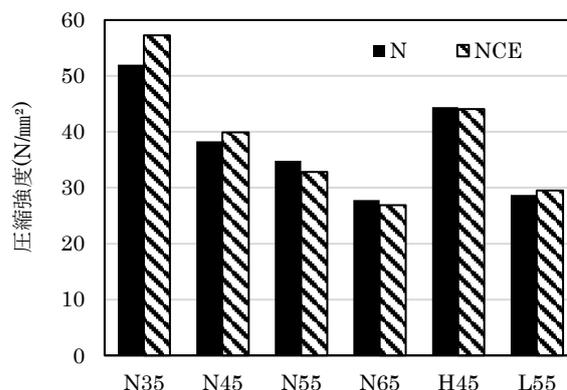


図-2 圧縮試験結果

表-3 コンクリートの空隙率

	N35	N45	N55	N65
N 配合	6.89%	9.59%	10.91%	11.66%
NCE 配合	5.83%	9.37%	9.12%	11.14%

算出した。所定の養生終了後注水し、真空ポンプにて減圧することで飽水状態にした後、飽水状態の水中質量、表面乾燥飽水状態質量をそれぞれ測定した。その後、40°C の乾燥炉にて質量が恒量になるまで乾燥させ、空隙率を算出した。結果を表-3 に示す。すべての W/B において NCE 配合の方が空隙率が小さくなった。これは CA<sub>2</sub> が CH と反応して HC になる際に固相の体積が増加し、空隙が埋められたことや、膨張材による収縮低減効果が要因として考えられる。また、一般的に空隙率が小さくなると圧縮強度が増進するが、今回の試験においてはその関係性は見られなかった。

### 3. 膨張材・CA<sub>2</sub>併用コンクリートの塩分浸透抵抗性

膨張材と CA<sub>2</sub> を併用したコンクリートの塩分浸透抵抗性を評価するため、非定常電気泳動試験を行った。

#### 3.1 非定常電気泳動試験

数ある塩分浸透抵抗性を把握する試験のうち、塩水浸漬による再水和の可能性を解消できること、および強制

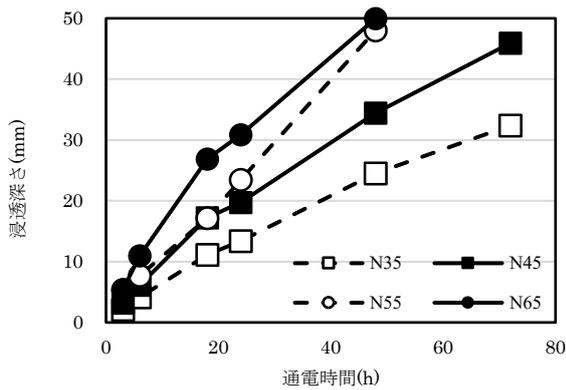


図-3 非常電気泳動試験結果(N配合)

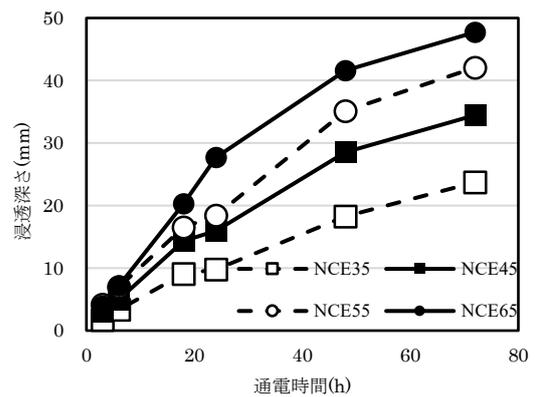


図-4 非常電気泳動試験結果(NCE配合)

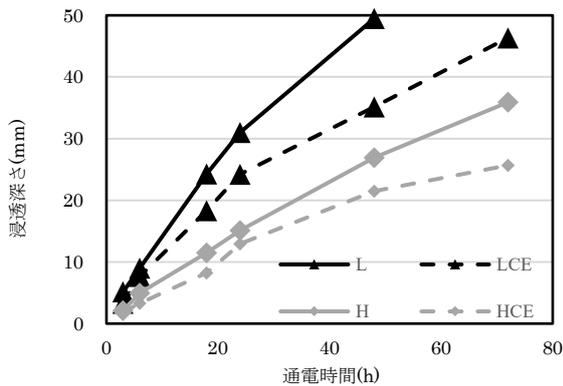


図-5 非常電気泳動試験結果(L, H配合)

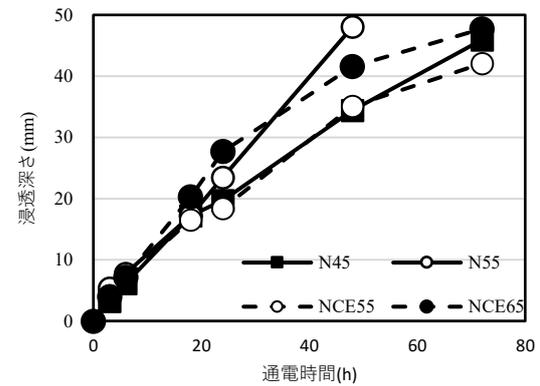


図-6 異なる W/B での比較

的に通電し供試体に塩分を浸透させるため迅速に塩分浸透抵抗性を評価できることより、非常電気泳動試験を選択した。φ100×50mmの型枠を塩化ビニル管で作製し、円盤供試体を作製した。脱型後材齢28日まで20℃水中養生した後、試験体の空隙に水で満たされていない部分が存在した場合、試験結果に誤差が生じるため、供試体に前処理として真空飽和处理を行った。真空飽和处理後、電気泳動装置の陽極側に水酸化ナトリウム水溶液(0.3mol/L)、陰極側に塩化ナトリウム水溶液(0.5mol/L)をそれぞれ注入し、30Vの直流電流で通電した。その後所定の時間(3, 6, 18, 24, 48, 72時間)で通電を止め、供試体を圧縮試験機を用いて割裂し、割裂面に硝酸銀水溶液(0.1N)を噴霧することで塩分浸透面から変色境界までの距離を測定し、塩分浸透深さとした。

### 3.2 非常電気泳動試験の結果と拡散係数の算出

#### (1) 非常電気泳動試験結果

非常電気泳動試験の結果を図-3, 図-4, 図-5に示す。なお、通電時間48時間の試験結果より、通電時間72時間では供試体の厚さ50mmを浸透深さが明らかに上回ると判断したN65, N55の配合においては72時間の通電は行わなかった。OPCを用いたW/Bの異なる8種類の配合で、図-3に膨張材とCA<sub>2</sub>を添加していない(N配合)コンクリート、図-4に添加した(NCE配合)コ

ンクリートの結果を示した。図より、N配合, NCE配合のどちらにおいてもW/Bが低くなるにつれて塩化物イオン浸透深さが小さくなっていることがわかる。これはW/Bが小さくなることによってより緻密な空隙構造となり、塩化物イオンの浸透を物理的に抑えたと考えられる。また、図-5はL, H配合の結果を示しており、LPC, HPCを使用した場合でもOPCと同様に膨張材とCA<sub>2</sub>を混和することにより塩分浸透抵抗性が向上することが確認された。次にN, NCE配合を比較したものを図-6に示す。これよりN55とNCE65, N45とNCE55がそれぞれ同等の浸透挙動であることがわかる。つまり、膨張材とCA<sub>2</sub>を添加したNCE配合は、添加していないN配合のW/Bが10%低い配合とほぼ同等の塩分浸透抵抗性を有している。これより、膨張材とCA<sub>2</sub>を添加することは、W/Cを10%下げることと同等の塩分浸透抵抗性向上の効果があると推測される。

#### (2) 拡散係数の算出

コンクリート技術シリーズ55に記されている非常状態での電気泳動試験法である土研法<sup>4)</sup>を用いて拡散係数を算出した。この土研法は通電時間を複数設定し、設定した各通電時間での塩分浸透深さから塩化物イオンの浸透速度を求め、この浸透速度を用いて拡散係数を算出する方法である。土研法による拡散係数算出式を式(1)

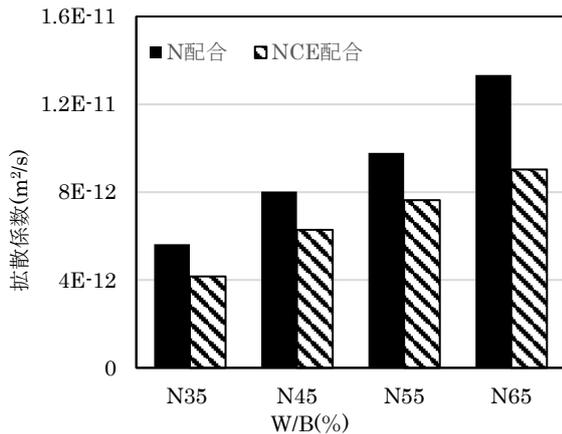


図-7 土研法により求めた拡散係数

表-4 W/B 毎の拡散係数とその低減効果

W/B (%)	N	NCE
W/B=35%	5.63 × 10 <sup>-12</sup>	4.17 × 10 <sup>-12</sup>
W/B=45%	8.03 × 10 <sup>-12</sup>	6.28 × 10 <sup>-12</sup>
W/B=55%	9.79 × 10 <sup>-12</sup>	7.63 × 10 <sup>-12</sup>
W/B=65%	1.33 × 10 <sup>-11</sup>	9.03 × 10 <sup>-12</sup>

に示す。

$$D = k \cdot \frac{RT}{zF} \cdot \frac{L}{\Delta\phi} \quad (1)$$

D : 拡散係数(m²/s)

k : 塩化物イオン浸透速度(m/s)

R : 気体定数(=8.31J/(K · mol))

T : 絶対温度(k)

z : 塩化物イオンの価数(=1)

F : ファラデー定数(=9.65 × 10<sup>4</sup>J/(V · mol))

L : 試験体厚さ(mm)

Δφ : 印加電圧(V)

式(1)より求めた拡散係数を図-7、表-4に示す。いずれの配合においてもN配合よりもNCE配合の方が拡散係数が小さい結果となった。前述した通り膨張材とCA<sub>2</sub>を混和することはW/Bを10%下げることとほぼ同等の塩分浸透抵抗性向上効果があることが確認された。また、W/Bが大きい方が膨張材とCA<sub>2</sub>を添加した際の塩分浸透抵抗性向上効果が大きい傾向が得られた。

#### 4. 膨張材とCA<sub>2</sub>を混和したセメントペーストによる

##### W/Bの違いが塩分浸透挙動に与える影響の検討

###### (1) W/Bの違いによるHC生成量の差

前項でW/Bが大きい方が膨張材とCA<sub>2</sub>を添加した際の塩分浸透抵抗性向上効果が大きい傾向が得られたが、その原因が生成されるHCの生成量の違いにあるのではないかと考え、表-5に示す配合のペーストにてΦ35×10mmの供試体を作製し、材齢28日まで20℃水中養生

表-5 ペースト試験配合

	W/B (%)	質量割合
N35	35	OPC : 100%
NCE35		OPC : 91.4%+CA <sub>2</sub> : 4.1%+Ex : 4.5%
N65	65	OPC : 100%
NCE65		OPC : 84.0%+CA <sub>2</sub> : 7.6%+Ex : 8.4%

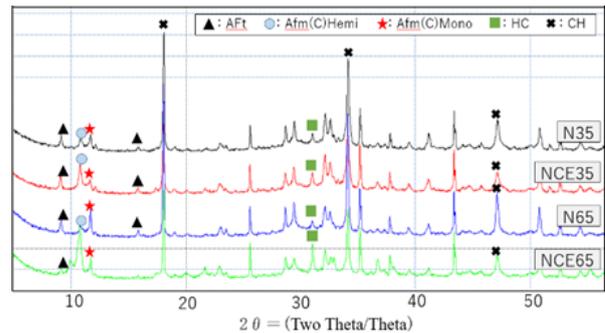


図-8 XRDによる解析結果

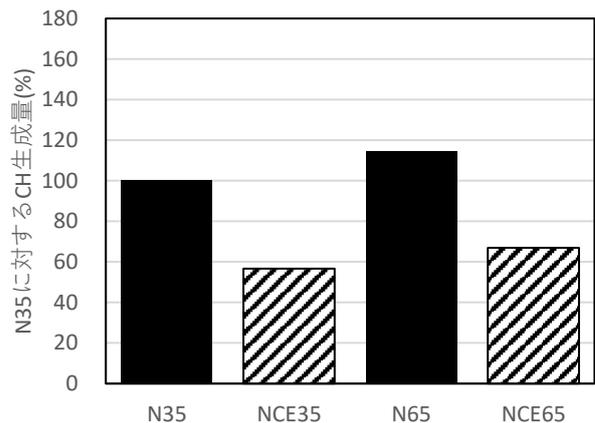


図-9 CH生成量

した後24時間乾燥してから粉碎し、全ての配合に標準物質として酸化アルミニウムを内割10%混合し、粉末X線解析(XRD)による水和生成物の検証を行った。結果を図-8に示す。また配合毎に内部標準法<sup>4)</sup>によって18°付近のCHのピーク値と57.5°付近の酸化アルミニウムのピーク値を用いて酸化アルミニウム当たりのCH量を算出した。N35のCH量を100%として表現したものが図-9である。W/Bの違いに関わらずNCE配合において、セメント水和物の水酸化カルシウム(CH)のピーク強度が無混和の場合と比較して減少していることがわかった。一方で10°~11.5°付近にピークが発現していることが確認された。これはCA<sub>2</sub>の水和反応によってCHが消費され、ハイドロカルマイト(HC)およびモノカーボネート・ヘミカーボネートのAFm(C)が生成したことを示している。図-9からもNCE配合ではCH生成量がN配合より

40%程度少なくなっていることがわかる。膨張材と  $CA_2$  をセメントに置換しておりセメント量が少なくなっているため CH 生成量が少なかった可能性も考えられるが、減少したセメント量は 5~10%でありと CH 生成量の減少量と比較すると小さいため、CH が消費されている影響が大きいと考える。次にフリーデル氏塩として自由塩化物イオンを化学的に固定化する能力を有する HC、モノカーボネート、ヘミカーボネートの合計量を塩化物イオン固定化能力とし、CH 生成量と同様の手法で表現したのが図-10 である。これより、いずれの W/B においても NCE 配合が N 配合より塩化物イオン固定化能力が高いことがわかる。また、W/B=35%の配合は NCE 配合の Cl 固定化能力が N 配合の約 1.15 倍であったのに対して、W/B=65%の配合においては約 2 倍となった。内訳に注目すると、 $CA_2$  を混和したことにより HC 生成量が、Ex を混和したことにより  $CaCO_3$  量が増加し、ヘミカーボネート、モノカーボネートの生成量が増加したと推察される。

## (2) 空隙との関係

前項では水和生成物に着目したが、ここでは空隙に着目し考察する。図-11 に空隙率と拡散係数との関係を示す。W/B=35%の配合に対して W/B=65%の配合は空隙率の減少量は 0.5 倍程度であるのに対して、拡散係数抑制量は約 3 倍であり、W/B=35%の配合と W/B=65%の配合では、空隙率の減少量に対する拡散係数の抑制量が異なることがわかる。W/B=65%の配合において空隙の減少効果以上に拡散係数を抑制できた要因として、W/B が高い方が  $CA_2$  の混和による HC の生成量の増加量が大きいことより、多量の自由塩化物イオンをフリーデル氏塩として化学的に固定化したことが大きな要因の 1 つであると考えられる。また、空隙の違いによる硬化体内部への塩化物イオンの供給量の差も要因の 1 つだと考えられる。W/B が高い場合空隙率が高く、塩化物イオンの浸透量も大きくなる。そのため高い固定化能力を持つ NCE65 のセメント硬化体においては、その固定化能力を最大限に発揮したと推察される。反対に NCE35 においては少なからず固定化機能は有しているものの、塩化物イオンが供給されないためにその固定化能力を発揮することなく空隙の緻密さにより塩化物イオンの浸透を物理的に抑えたと考えられる。以上のことより、W/C が高いコンクリートほど  $CA_2$  を混和することによる塩分浸透抵抗性の向上効果は大きいと考えられる。

## 5. まとめ

膨張材と  $CA_2$  を併用したコンクリートに関し、実用化に向けて様々なセメント種、W/B にて塩分浸透抵抗性について検討を行い、以下の結果を得た。

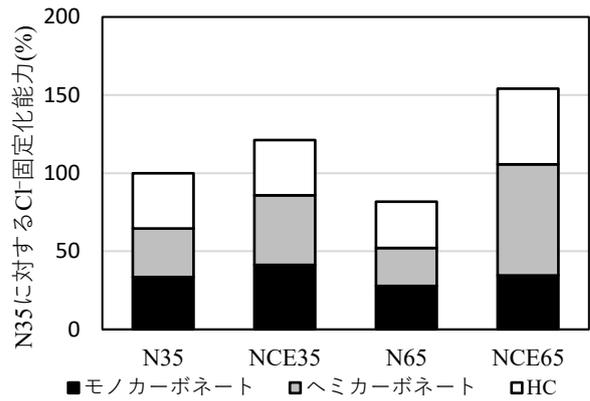


図-10 Cl固定化能力

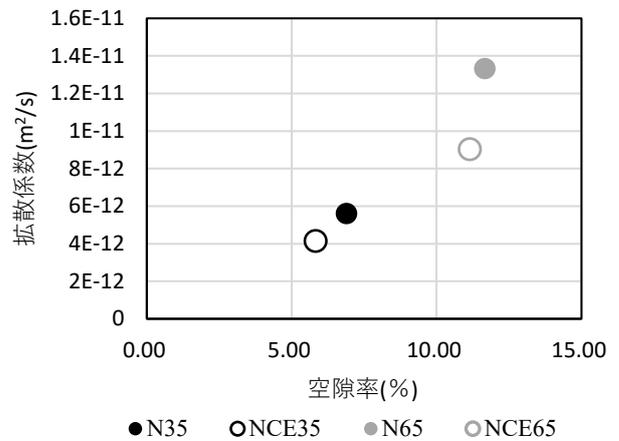


図-11 空隙率と拡散係数の関係

- (1) 普通ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメントに膨張材と  $CA_2$  を併用した場合において圧縮強度は低下せず、塩分浸透抵抗性の向上も確認できた。
- (2) 普通ポルトランドセメントにおいて膨張材と  $CA_2$  を併用することは、W/C を 10% 低下させるのと同程度の塩分浸透抵抗性の向上効果を得られることがわかった。
- (3) セメントペーストを用いた試験により、W/B が高い方がハイドロカルマイトの生成量が多く、塩化物イオンの固定化能力が高いことがわかった。
- (4) 膨張材と  $CA_2$  を併用した W/B が異なるコンクリートでは塩化物イオンの塩分浸透抑制の要因が異なる可能性があることが示唆された。

## 参考文献

- 1) 田原和人, 山本賢司, 芦田公伸, 盛岡実:  $CaO \cdot Al_2O_3$  を混和したセメント硬化体の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.64, pp.428-434, 2010
- 2) 伊藤慎也, 荒木昭俊, 伊代田岳史: 膨張材とカルシウムアルミネート系混和材を併用したコンクリート

- トの材料的特性と塩化物イオンの浸透挙動, コンクリート工学年次論文集, Vol42, No.1, 2020
- 3) 伊藤慎也, 保利彰宏, 裕陸真, 伊代田岳史: 塩素固定化材と膨張材を併用したコンクリートの耐塩性評価, コンクリート工学年次論文集 40, Vol.40, No.1, pp.729-734, 2018
  - 4) 佐川孝広, 名和豊春: X線解析外部標準法により測定したセメント系材料の水和反応と硬化体の相組成: セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp46-52, 2014
  - 5) 土木学会: コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向, コンクリート技術シリーズ 55, 2003
  - 6) 辻幸和, 栖原健太郎: 膨張コンクリートの性能評価、-技報堂出版 2011
  - 7) 田原和人, 山本賢司, 盛岡実:  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化能力, 第64回セメント技術大会講演要旨, pp.6-7, 2010
  - 8) 原沢蓉子, 細川佳史, 伊代田岳史: 通電時間およびセメント種類が非定常状態電気泳動試験の拡散係数に与える影響, 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13巻, pp.27-32, 2013
  - 9) 伊藤慎也, 伊藤孝文, 盛岡実, 伊代田岳史: 塩素固定化材と膨張材を併用した低熱ポルトランドセメントの耐塩性評価, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.221-227, 2015