

## 論文 膨張コンクリートの耐海水性に関する研究

笹川幸男\*<sup>1</sup>・真下昌章\*<sup>2</sup>・福手 勤\*<sup>3</sup>・坂井悦郎\*<sup>4</sup>

要旨：遊離石灰－アウイン－遊離セッコウを主体とするカルシウムサルフォアルミネート系のコンクリート用膨張材を混和した膨張コンクリートの耐久性に関し、15年経過した海洋コンクリート構造物から試験体を採取し、圧縮強度、塩化物イオン含有量、水和物を測定した結果、普通コンクリートとほぼ同等であることが明らかとなった。さらにペースト実験によりカルシウムサルフォアルミネート系膨張材の反応とエトリンタイト生成の関係を調べ、膨張材の主成分であるアウインは材齢3日で、遊離石灰は材齢1時間ですべて反応していることが明らかとなった。

キーワード：耐海水性、膨張コンクリート、カルシウムサルフォアルミネート

## 1. はじめに

遊離石灰－アウイン－遊離セッコウを主体とするカルシウムサルフォアルミネート系のコンクリート用膨張材（以下 CSA 膨張材という）は、針状結晶のエトリンタイトを生成して、コンクリートやモルタルを膨張させ、収縮補償コンクリートやケミカルプレストレスコンクリートとして海洋コンクリート構造物にも広く使用されている。

海岸および港湾などの海洋コンクリート構造物は、海洋環境下という過酷な条件での耐久性が求められるものであり、海洋開発の発展に伴い、その耐久性が重要になっている<sup>1)</sup>。一般に海洋コンクリート構造物は海水の物理的あるいは化学的作用を受け、劣化や浸食を生じ、鉄筋の腐食やコンクリートの膨張劣化などの耐海水性が問題となる。

海洋環境下で100年程度暴露されたコンクリートの長期耐久性に関する報告<sup>2)</sup>やシリカフェーム、フライアッシュおよび高炉スラグなどの混和材を用いることによる耐久性の改

善についての研究<sup>3),4),5)</sup>が行われているものの、ポルトランドセメントに比較して、まだ新しい材料である膨張材を用いたコンクリートの海洋環境下での耐久性に関するデータの蓄積は十分とは言い難い。

本研究では、CSA 膨張材を混和した膨張コンクリートの耐海水性について明らかにすることを目的とし、実施後、15年経過した海洋コンクリート構造物から採取した試験体を用いて、普通コンクリートの物性と比較を行った。

また、CSA 膨張材成分が未反応物としてコンクリート中に残存した場合、長期的に海水成分と反応し、劣化や浸食を生じることが考えられ、市販の CSA 膨張材を混和したペースト硬化体により反応性を調査した。

## 2. 実験方法

## 2. 1 海洋コンクリート試験体の物性

## (1) 試験体を採取した構造物の概要

試験体を採取した海洋コンクリート構造物

\*1 電気化学工業(株)セメント・建材事業本部特殊混和材事業部特混技術課，主事（正会員）

\*2 テクノコンサルタント(株)，主任

\*3 運輸省港湾技術研究所材料研究室，室長，工博（正会員）

\*4 東京工業大学工学部無機材料工学科，助教授，工博（正会員）

は、普通コンクリートおよび温度ひび割れの抑制効果を付与した水和熱抑制型膨張材（以下 CSA-R という）を混和した膨張コンクリート（以下 CSA-R コンクリートという）を使用して、千葉県市原市五井南海岸にある電気化学工業(株)千葉工場内の岸壁に、1981年5月に施工されたもので、1996年12月に試験体を採取した。

### (2) 使用材料とコンクリート配合

材齢15年の膨張コンクリートおよび普通コンクリートの配合と施工時の特性を表-1に示す。セメントとして普通ポルトランドセメントを約300kg/m<sup>3</sup>使用し、CSA-R コンクリートでは、CSA-R 膨張材を10%(30kg/m<sup>3</sup>)セメントに置換して配合した。細骨材は天然の川砂を、粗骨材は砕石を使用し、混和剤としてリグニン系減水剤を用いたものである。

尚、材齢30年の普通コンクリートの配合は不明であるが比較のため試験体を採取した。

### (3) 試験体の採取場所

コアリング試験体の採取場所を図-1に示す。材齢15年の CSA-R コンクリートの試験体は、岸壁コンクリートの飛沫部、干満部上および干満部下（海中部に最も近い部位）よ

りφ10cm × L25cm の大きさで各2本ずつ、加水しながらコアリングして採取した。

材齢15年の普通コンクリートは岸壁上面に施工された飛沫部の機械基礎コンクリートより採取した。材齢30年の普通コンクリート試験体は CSA-R コンクリートに隣接した岸壁から採取し、飛沫部、干満部上および干満部下より各2本採取した。海水接触部では試験体表面に貝殻が付着していたため、これを除去して採取した。

### (4) 試験項目と方法

- ①圧縮強度：コアリングした試験体をφ10×20cm に成型し、JIS A1108 に準じて測定した。
- ②塩化物イオン含有量：(社)日本コンクリート工学協会「コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに基準(案)」に準じて測定した。
- ③微細組織の分析：飛沫部の試験体を深さ別に切断した試験片を用い、粉末X線回折分析および示差走査熱量測定を行った。

分析用の試料は、切断した試験片を破きながら砂利と粒径の大きな砂を除いた後、多量のアセトンとともに乳鉢中で微粉碎し、吸引濾過したものをを使用した。

表-1 材齢15年コンクリートの配合およびフレッシュコンクリートの性状

コンクリートの種類	Gmax (mm)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						フレッシュコンクリートの性状	
				W	C	S	G	CSA	混和剤	スランプ (cm)	空気量 (%)
普通	25	55	42.8	169	307	772	1,062	—	0.123	15.0	—
CSA-R	25	55	43.2	163	266	790	1,067	30	0.118	12.0	3.6

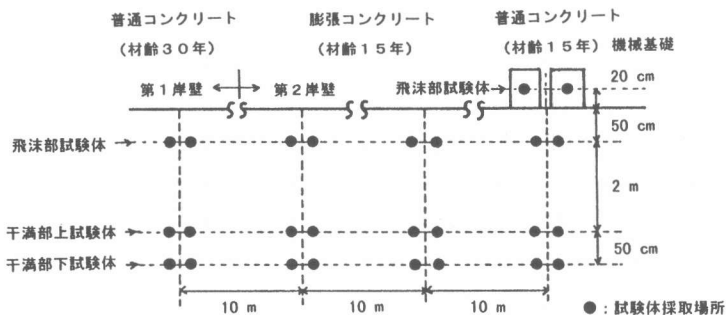
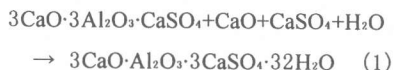


図-1 コンクリート試験体の採取場所

## 2. 2 CSA膨張材の反応性試験

一般に、CSA 膨張材の水和反応は式(1)に示されるものであり、コンクリート中に CSA 膨張材成分が未反応物として残存した場合、長期的に海水成分と反応し、コンクリートの耐久性が低下すると考えられるため、CSA 膨張材の市販品 2 種類を使用し、膨張材主成分の反応性を測定した。



### (1) 使用材料

セメントは、市販の普通ポルトランドセメント（以下 OPC という）を使用し、CSA 膨張材は、市販の汎用 CSA 膨張材（以下 CSA-N という）および CSA-R を使用した。これらは CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> を主原料として焼成したものであり、ブレン比表面積と主要な化学成分を表-2 に示す。

表-2 CSA膨張材の化学成分と比表面積

膨張材の種類	化学成分 (%)			比表面積 (g/cm <sup>2</sup> )
	CaO	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
CSA-N	51.9	27.3	15.4	2,700
CSA-R	50.8	25.8	12.1	2,900

### (2) ペースト試験体の調整

ペースト実験では、水/(OPC+CSA 膨張材)比：40%，CSA 膨張材：OPC × 7% になるように配合し、スチロール容器内で攪拌後、20℃標準養生（24時間まで密閉養生、その後脱型して水中養生）したものを測定に使用した。

### (3) 水合物の定性分析

所定の材齢で採取した試験体を直ちに多量のアセトンとともに乳鉢中で粉碎し、吸引濾過後、40℃で16時間乾燥したものを測定に使用した。水合物の定性分析は粉末 X 線回折により行い、回折ピーク面積の積分強度を求め、強熱減量による補正をした後、固体換算によって算出した。強熱減量は、1000℃-1

時間の条件で測定した値を用い、未水合時のアウイン、遊離セッコウおよび遊離石灰の回折ピーク面積をそれぞれ100として、これらの残存率とエトリングタイトの生成の経時変化を測定した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 海洋コンクリート試験体の物性

#### (1) 圧縮強度

CSA-R コンクリート（材齢15年）と普通コンクリート（材齢15年，30年）の試験体について強度を比較した結果を図-2 に示す。

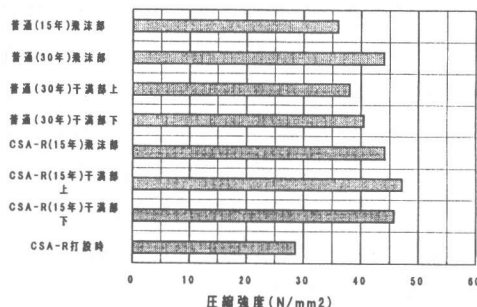


図-2 海洋コンクリート試験体の強度測定結果

- ① CSA-R コンクリートと普通コンクリートの比較：15年経過した飛沫部試験体による比較では、CSA-R コンクリート(44.2N/mm<sup>2</sup>)、普通コンクリート(36.1N/mm<sup>2</sup>)であり、CSA-R コンクリートの方がやや強度が大きく材齢30年の普通コンクリート(44.0N/mm<sup>2</sup>)とほぼ同等の強度を示した。
- ② 試験体採取部位の比較：CSA-R コンクリートによる試験体採取部位の比較では、飛沫部(44.2N/mm<sup>2</sup>)、干満部(上：47.2N/mm<sup>2</sup>、下：45.8N/mm<sup>2</sup>)と部位による差はほとんど見られず、コンクリート構造体としても十分な強度であった。海水への浸漬頻度が高い干満部下についても高い強度を示した。
- ③ 経時に伴う強度変化：CSA-R コンクリートの打設時の強度(28.7N/mm<sup>2</sup>)に比べ、15年経過後の強度は、44.2~47.2N/mm<sup>2</sup>であり、十分な強度増進が認められた。

## (2) 塩化物イオン含有量

各試験体を海水接触面からの距離別に加水しながら切断し、塩化物イオン含有量を測定した結果を図-3および図-4に示す。

図-3に示すように、同材齢の飛沫部ではCSA-Rコンクリートの方が普通コンクリートに比べて塩化物イオン含有量が少ない傾向を示し、表面から遠ざかるにつれて塩化物イオン含有量は少なくなっている。普通コンクリートによる材齢比較では、深さ6cm未満で材齢の長い方が塩化物イオン含有量が多い傾向を示した。深さ16cm以上では、材齢の長短および膨張材の混和有無にかかわらずほぼ $0\text{kg/m}^3$ であった。CSA-Rコンクリートでは膨張材により生成したエトリンガイトによってコンクリートの組織が緻密化され、普通コンクリートに比べて海水成分の浸透が抑制されたものと推察される。また、図-4に示す採取部位別の比較では、海水への浸漬時間が長い干満部の方が飛沫部より塩化物イオン含有量が少なく、6cm以深ではほとんど差がない。

尚、表面から4cmの深さで塩化物イオン含有量が最も大きな値を示したことについては、コアリング時の加水の影響などが考えられ、今後の検討が必要である。

## (3) 微細組織の分析結果

CSA-Rコンクリートの飛沫部試験体について表面からの深さ別に水和物の形態を分析

した結果を図-5に示す。海水と接触する試験体の表面層にはフリーデル氏塩が検出された。またCSA-R膨張材から生じたと推察されるエトリンガイトが検出された。

飛沫部試験体の表面層を示差走査熱量分析した結果を図-6に示す。CSA-Rコンクリートおよび普通コンクリートとも、モノサルフェート、エトリンガイト、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの同様なセメント水和物が検出された<sup>6),7)</sup>。

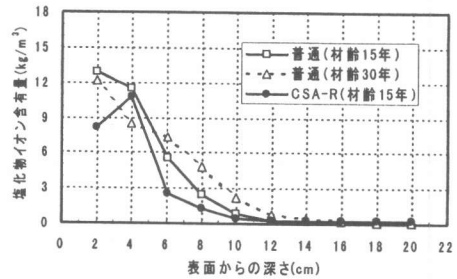


図-3 飛沫部コンクリート中の塩化物イオン含有量の比較

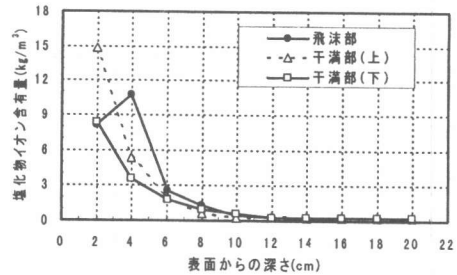


図-4 CSA-Rコンクリート中の塩化物イオン含有量の比較

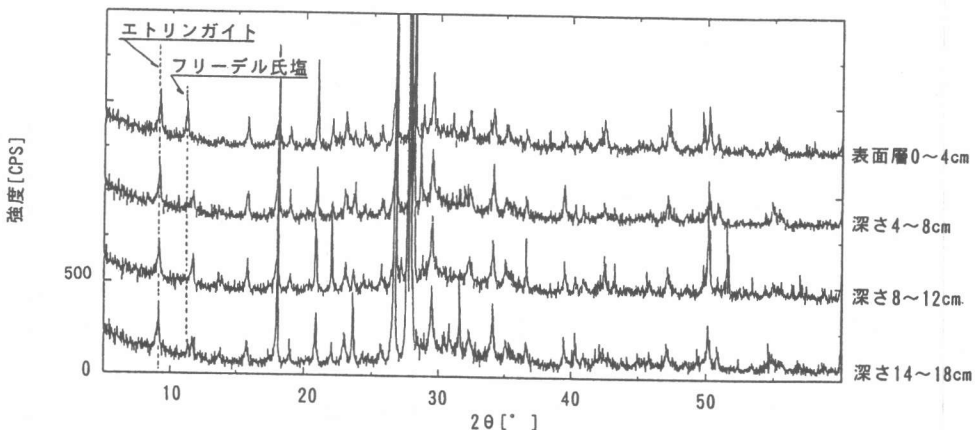


図-5 CSA-Rコンクリートの粉末X線回折による分析結果

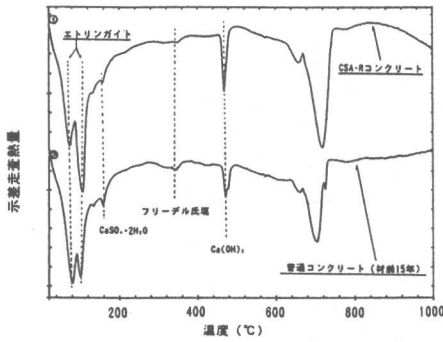


図-6 飛沫部試験体の示差走査熱量の測定結果

### 3. 2 CSA膨張材の反応調査

水和時間に伴う CSA 膨張材の主成分であるアウインの残存率とエトリンガイト生成率の変化を図-7および図-8に、遊離セッコウの残存率を図-9に示す。尚、遊離石灰はいずれの CSA 膨張材でも材齢1時間で消失していた。図-7および図-8に示すようにいずれの CSA 膨張材とも、主成分であるアウインの消費とエトリンガイトの生成に関連が見られ、アウインは材齢1日で約50%が反応し、材齢3日で反応が終了している。エトリンガイトの生成は、材齢3日で終了している。また、図-9に示すように遊離セッコウの反応は材齢3日でほぼ終了し、アウインの消費と関連している。

CSA 膨張材を構成する鉱物の中で遊離石灰が最も早い時期に水和を終了し、アウインや無水セッコウが比較的遅い時期に水和反応することが報告されている<sup>9)</sup>。また、CSA 膨張材の膨張発現時期は、材齢3日でほぼ終了しているとの報告<sup>9)</sup>があり、図-8および図-9に示すアウインの消失およびエトリンガイトの生成時期とほぼ一致している。

汎用膨張材である CSA-N と水和熱抑制型膨張材である CSA-R はほぼ同様なエトリンガイトの生成傾向を示し、短期に反応を終了していることから、耐海水性についても同等と推察される。

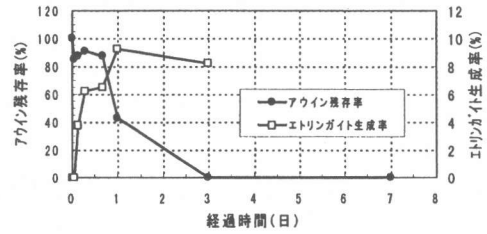


図-7 CSA-Nのアウイン残存率とエトリンガイト生成率の関係

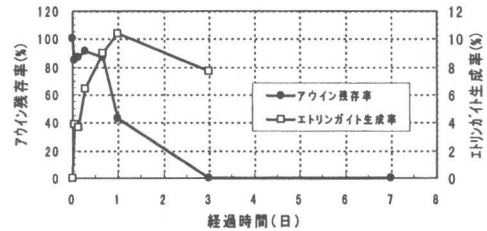


図-8 CSA-Rのアウイン残存率とエトリンガイト生成率の関係

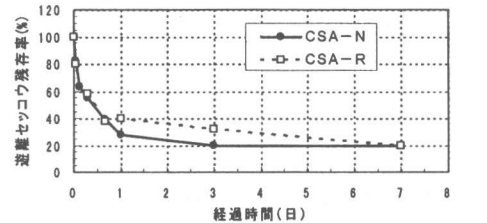
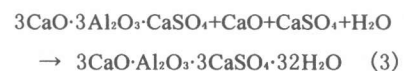
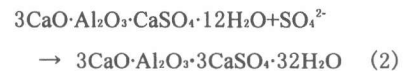


図-9 CSA膨張材の遊離セッコウ残存率の変化

一般に、海水の作用によるセメントコンクリートの劣化機構は表-3のようにまとめられる<sup>10)</sup>。コンクリートの耐海水性は、海水に含まれる成分がコンクリート組織を通して、長期的に浸透・拡散して、セメント鉱物あるいはその水和物と反応することと関連している。エトリンガイト生成に関する反応を式(2)および式(3)に示す。



CSA 膨張材の混和有無にかかわらず表-3の機構により、海洋環境下ではエトリンガイトが生成し、コンクリートの組織は影響を受ける。

式(2)に示すようにモノサルフェートの生

表-3 海水の作用によるコンクリートの劣化機構

海水の作用	反 応	作用を支配する因子
① Cl <sup>-</sup> イオンの拡散	—————	Cl <sup>-</sup> イオンの拡散、透水係数 コンクリート組織
②フリーデル氏塩 の生成	$C_4A\bar{S}H_{12} + Cl^-(aq.)$ → $C_4A(\bar{S}, Cl)H_{12}$ ( $C_4ACl_2H_{10}$ )	モノサルフェートの濃度 セメント鉱物 コンクリートそし機
③ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> イオンの 拡散	—————	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> イオンの拡散、透水係数 コンクリート組織
④エトリングタイトの 生成による劣化	$C_4ACl_2H_{10} + 3C\bar{S}H_2 + 16H$ → $C_6A\bar{S}_3H_{32} + CaCl_2$	フリーデル氏塩の濃度 コンクリート組織 セメント水和物

成量が多い方が耐海水性が劣ることになり、エトリングタイトが安定に存在すれば反応は生じ難い。また、市販の2種類のCSA膨張材を試験した結果、エトリングタイトの生成反応は材齢3日程度でほぼ終了しており、式(3)に示す未反応物によるエトリングタイトの生成は生じないと推察される。

#### 4. まとめ

本実験の結果を以下に示す。

(1) 施工後15年経過したCSA膨張材を混和した海洋コンクリート構造物から採取した試験体を普通コンクリートと比較した結果、圧縮強度、塩化物イオン含有量および水和物の形態に大差見られなかった。

(2) ペースト実験により、市販されている2種類のCSA膨張材の反応性を調査した結果、CSA膨張材の主成分であるアウイン、遊離石灰および遊離セッコウは短期に反応を終了し、未反応物は残存せず、耐海水性には影響しないものと推察される。

#### 参考文献

- 1) 森好生、野木孝次：コンクリートの耐海水性に関する研究，セメント・コンクリート，No. 417, pp. 10-17, 1981
- 2) 長瀧重義監修：コンクリートの長期耐久性，技報堂, pp. 133-245, 1996
- 3) 長瀧重義、久田真、大即信明、松浦利之：シリ

カフェームを混和したコンクリートの耐海水性に関する基礎研究，セメント・コンクリート論文集, No. 46, pp. 238-243, 1992

- 4) 濱田秀則、福手勤、石井光裕：混和材として分級フライアッシュを用いたコンクリートの港湾・海洋構造物への適用性に関する研究，港湾技術研究所報告集, Vol. 35, No. 4, pp. 75-100, 1996
- 5) 福手勤、濱田秀則、山本邦夫：海洋環境下に20年間暴露されたコンクリートの耐久性に関する研究，土木学会論文報告集, No. 442, IV-16, pp. 43-52, 1992. 2
- 6) 中川晃次、小菅啓一、寺村悟、坂井悦郎：長期間暴露した膨張コンクリートの微細構造，セメント・コンクリート論文集, No. 44, pp. 116-121, 1990
- 7) 磯貝 純、中谷清一、中川晃次：カルシウムサルフォアルミネート系膨張コンクリートの耐久性，第34回セメント技術年報, pp. 323-325, 1980
- 8) 盛岡 実、姜珍圭、大場陽子、坂井悦郎、大門正機：CaO-4CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SO<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>系化合物の水和，セラミックス協会年次講演予稿集，pp. 258, 1997
- 9) 盛岡実、串橋和人、坂井悦郎、大門正機：遊離石灰-アウイン-無水セッコウ系膨張材の膨張特性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 19, No. 1, pp. 271-276, 1997
- 10) 坂井悦郎：コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策，コンクリート工学, Vol. 33, No. 2, pp. 66-72, 1995