

## 学位論文の要旨

氏名

福留 祐一

学位論文題目

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

我が国は、周りを海で囲まれている特有の地形から、海岸構造物が数多く存在している。そのため、保有する膨大な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。これまでに確立・実用化されている技術も多いが、コスト面や管理が必要になるなどの作業性の観点から、限られた重要構造物にしか適応されていない。

この様な状況の中、本研究で対象としたカルシウムアルミネートの一種CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は塩害対策用混和材として開発されたもので、ポルトランドセメントと混和することで、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し、物理的に外部からの劣化因子の侵入を抑制する機能と、生成されたハイドロカルマイト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を形成し化学的に固定化することで無害化する機能の二つの防衛機能をコンクリートに付与することが期待される材料である。すなはち、この材料は予めセメントと混合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有していることを意味する。しかし、これまでにCaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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不明な点が多い。

そこで本論文では、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として、物理的防衛機能および化学的防衛機能の二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鉄筋防食効果などの塩害抵抗性、力学的特性、中性化抵抗性および化学的侵食に対する抵抗性について、結合材中のCA<sub>2</sub>置換率を変化させて検討し、最も効果的なCA<sub>2</sub>混入量について把握することを試みた。最終的にそれらの結果を取りまとめ、コストパフォーマンスを含めた本手法の効果を総合的に評価することを目的とした。

本論文は、以下に示すように8章からなる。

第1章では、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CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の開発の経緯と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章では、コンクリート構造物への塩害対策としてこれまでに確立・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、整理した。

第3章では、本研究で検討対象としたCaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の位置づけを記述するとともに、CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のセメント硬化体中での反応メカニズムおよびこれまでに実施されている研究結果をとりまとめた。また、CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の基本物性や化学組成などの諸性能について検討した結果を述べた。コンクリート自体の品質を評価する上で一般的に用いられる、力学的特性について、CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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、以下の結論が得られた。

## 別記様式第3号 - 2

- ・  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  でセメントを置換した場合、高炉スラグ微粉末やフライアッシュを混合した場合に起こる初期強度の低下は認められなかったが、長期的には、普通コンクリートに比べ、相対的なセメント量の減少によりある程度の強度低下が生じた。しかし、海洋環境に置くことで普通コンクリートと同程度の強度を有した。
- ・ 変形特性については、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混和することで静弾性係数は、普通コンクリートに比べ小さくなり、乾燥収縮の影響も受けやすくなることから、ハイドロカルマイトにより緻密にはなるが、結合力は小さいことが考えられた。

第4章では、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  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し、以下の知見を得た。

- ・ 普通コンクリートに比べ、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の置換率の増加に伴い、塩分の浸透を抑制し、配合によっては、フライアッシュを用いた場合よりも抑制した。
- ・ 浸透した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は $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の置換率の増加に伴い高くなり固定化能力の向上が確認された。

第5章では、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中性化深さを測定し、以下の知見を得た。

- ・ 本研究で検討した  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の置換率は、最大で9%と低いことから、中性化深さは普通コンクリートと同程度あるいは僅かに大きくなる程度であり、高炉スラグ微粉末やフライアッシュを用いた場合より顕著に中性化を抑制する結果となった。

第6章では、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り、ウェットスクリーニングモルタル供試体を用いて、硫酸塩溶液を用いて浸漬試験を行ない、以下の知見を得た。

- ・  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  を混合することで、内部に浸透した硫酸イオンと反応し、二水石膏を生成したことや、モノサルフェートがエトリンガイドに変化したことにより、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の置換率の増加に伴い膨張量は大きくなり、劣化しやすい状況が確認された。

第7章では、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、鉄筋腐食性状を確認し、以下の結果が得られた。

- ・  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  の置換率の増加に伴って、鉄筋が腐食開始する時期を延長できる、すなわち、潜伏期を長期化できる可能性が示唆された。

第8章は、結論として本研究の得られた成果を取り纏めることで本論文の結びとした。

## Summary of Doctoral Dissertation

### **Title of Doctoral Dissertation:**

Fundamental Study on Chloride Diffusion Property of Concrete Using  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  as Mineral Admixture

**Name:** Fukudome Yuichi

Recently in Japan, many structures, which were built in the rapid economic growth period during 1955 to 1973, under serious conditions and deteriorated. They have to be demolished soon. Especially on these structures which are constructed near sea or in the coastal environment, earlier progress of the deterioration due to chloride attack made their endurance fall off and urgent repair is required. On the other hand, a project to extend the life of new structures under such severe environment is also currently in progress. However, the techniques which are put to practical use for repair of existing structures or extension of service life of newly constructed ones in the chloride attack environment have not been familiarized to the public because of its cost and technical problems, except for important structures. Therefore, in the future, extending the life of the concrete structure in large scale and a wide variety of applications is important. The development of a new technology that combines low cost and simple workability is necessary as soon as possible.

In this situation, as a countermeasure method to reduce the damage from the chloride attack with the low cost performance, a mineral admixture based on  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ , a kind of calcium aluminate (herein-after-called as 'CA2') is newly developed. The admixture reacts with calcium hydroxide in cement and produces Hydro-calumite (herein-after-called as "HC") when it is mixed in concrete HC is expected to have two important functions for protecting the chloride attack; one of which is to combine with chloride ions in concrete to produce Friedel's salt and another is to make concrete more dense condition by filling effect in pores.

This means that, by replacing CA2 with cement before making concrete, would increase the resistance of concrete to chloride attack. However, so far, performance evaluation of concrete with CA2 has not been done and remains unclear in terms of strength and durability characteristics.

Therefore, resistance to chloride attack, such as anti-corrosion effect and the effect of immobilization of chloride ions of concrete where cement is replaced partially by CA2 is studied. The concrete with CA2 is also examined by exposure test in marine environment, and other properties like carbonation and strength properties are also examined for the exposed concrete in marine environment. The replacement ratio of CA2 in the binder was varied to know the most effective replacement level.

This study aims to evaluate the performance of concrete mixed with CA2 comprehensively including cost performance.

This doctoral dissertation consists of 8 main chapters and the content of each chapter are briefly explained as follows.

Chapter 1 includes the general background such as specific influence of Japan's geographical features and objective for this study.

Chapter 2 indicate that further methods to chloride attack for concrete structures and problems or usability regarding to these methods. In addition, the latest research works on CA2 such as basic physical property and chemical composition are summarized.

Chapter 3, for evaluating mechanical characteristic of concrete containing CA2, a strength test and drying shrinkage test are carried out and following results are obtained.

- Concrete using CA2 can not be observed the decrease in initial strength which is often observed concrete using ground granulated blast-furnace slag and fly ash. However, the decrease in strength is generated compared with plain concrete in long span.

- Modules of static elasticity with concrete containing CA2 is smaller than plain concrete one and easy to be affected by drying shrinkage. Therefore, bonding strength can be guessed as small even though concrete become denser by hydrocalumite.

Chapter 4, To evaluate anti-corrosion effect and the effect of immobilization of chloride ions of concrete where cement is replaced partially by CA2 , the exposure test in marine environment and accelerated test are carried out and following results are obtained.

- In accordance with the increase in the substitution ratio of CA2 , anti-corrosion effect is increased compared with plane concrete.
- In accordance with the increase in the substitution ratio of CA2 , the increase in fix ability is observed.

Chapter 5, chloride attack is facilitated because salt content in concrete is dissociated when concrete is affected by neutralization. To evaluate resistance of concrete where cement is replaced partially by CA2 which is guessed that it has high fix ability, accelerated carbonation test is carried out to measure the depth of neutralization and following result is obtained.

- Because of the maximum substitution ratio is 9% in this study which is guessed as low, the depth of neutralization is similar to plane concrete. In addition, the neutralization is restrained compared with concrete using fly ash or ground granulated blast-furnace slag.

Chapter 6, CA2 which is discriminated as one of the calclum aluminates can be guessed it has low resistance against sulfate because sulfate is contained in seawater. Therefore, to evaluate the resistance against sulfate, immersion test is carried out by using wet screening mortar and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Following result is obtained from the test.

- In accordance with the increase in the substitution ratio of CA2 , the expansion of concrete is increased largely because gypsum dehydrate is generated and monosulphate is transformed into ettringite because of the react between sulphate ion and CA2.

Chapter 7, To evaluate the influence of actual marine environment, the exposure test in marine environment is carried out by using reinforced concrete where cement is replaced partially by CA2 and following result is obtained.

- In accordance with the increase in the substitution ratio of CA2 , the span where corrosion of steel starts can be extended.(i.e. Possibility of extending the incubation period is suggested.)

Chapter 8 includes the general conclusions of this study.