

論文

CaO・2Al₂O₃と膨張材を併用した 低熱ポルトランドセメントの塩分浸透抑制効果の検証

伊藤 孝文*¹, 伊代田 岳史*², 伊藤 慎也*³, 盛岡 実*⁴

Study on Effect of Prevention for Chloride Ion Using Both of CA₂ and Expansive Admixture to Low Heat Portland Cement

Takafumi ITO*¹, Takeshi IYODA*², Shinya ITO*³ and Minoru MORIOKA*⁴

要旨: 塩害対策用混和材 CaO・2Al₂O₃ (CA₂) は水和生成物である水酸化カルシウム Ca(OH)₂ と反応してハイドロカルマイトを生成する。このハイドロカルマイトが塩化物イオンをフリーデル氏塩として固定化することで可溶性塩化物イオンの量を減少させることが知られている。本研究ではその実用化のために、コンクリート供試体を作製し塩水浸せき試験を行った。その結果、LPC系ではCA₂の添加による塩分浸透抑制効果がOPC系よりも小さくなった。そこで、粉末X線回折を行った所、CA₂や膨張材を添加することでセメント種類によって水和生成物が異なることが確認でき、これが塩分浸透抑制効果に差が生じた理由ではないかと考えられる。

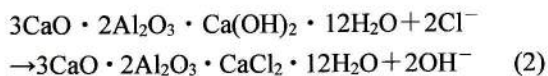
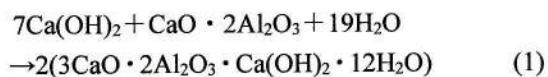
キーワード: CA₂, ハイドロカルマイト, 膨張材, フリーデル氏塩

1. はじめに

マスコンクリートはセメントの水和熱に伴うコンクリート温度の上昇・下降によってコンクリートが膨張・収縮することによって発生するひび割れに注意が必要である。外部拘束による温度ひび割れは部材断面を貫通する可能性があり、ひび割れ部分からコンクリート構造物の劣化因子である二酸化炭素、塩化物イオン、水などが侵入し、強度や耐久性に影響を与える。

その対策として、低熱ポルトランドセメントなどの温度ひび割れ抑制効果のあるセメントの使用や、膨張材による収縮補償などの対策がとられることが多い。低熱ポルトランドセメントの発熱抑制効果はユーライト (C₃S) 及びアルミネート相 (C₃A) を減少させているため発揮される。しかし、塩分固定化能を持つモノサルフェート (AFm) は C₃A より生成される。したがって、低熱ポルトランドセメントは他のセメントに比べ塩化物イオンに対する抵抗性が低いことが知られており、港湾などの塩害環境下での使用した実績は少ない。港湾構造物のような塩害環境下におけるマスコンクリートは、塩分浸透抑制機能と温度や収縮によるひび割れ抑制機能を備える必要がある。

近年、塩害対策用の混和材であるカルシウムアルミネートの一種 CaO・2Al₂O₃ (以下 CA₂ と称す) が着目されている。この物質は、セメント水和物である水酸化カルシウムと反応して、式(1)に示すようにハイドロカルマイトと呼ばれる物質を生成する。このハイドロカルマイトが式(2)のように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、可溶性塩化物イオンを減少させるのが塩分遮蔽効果のメカニズムである^{1, 2)}。



そこで本研究では、港湾構造物への適用を目的として、低熱ポルトランドセメントに塩害対策用混和材 CA₂ と膨張材を併用したコンクリートの塩化物イオンに対する抵抗性を塩水浸せき試験と非定常電気泳動試験で把握した。さらに、中性化に対する耐久性を評価することを目的として促進中性化試験、強度を評価することを目的として圧縮強度試験をコンクリート供試体を用いて実施した。

*1 芝浦工業大学大学院理工学研究科建設工学専攻 修士課程

*2 芝浦工業大学工学部土木工学科 准教授

*3 電気化学工業株式会社 セメント・特混研究部 グループリーダー

*4 電気化学工業株式会社 セメント・特混研究部 部長

表-1 各種結合材の化学成分

| | contents(mass%) | | | | | | | 比表面積 [cm ² /g] | 密度 [g/cm ³] |
|-----|-----------------|------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|------|------------------|------------------------------|----------------------------|
| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | R ₂ O | | |
| OPC | 64.09 | 20.45 | 5.15 | 2.09 | 3.04 | 0.89 | 0.57 | 3240 | 3.16 |
| LPC | 63.08 | 26.18 | 2.73 | 2.33 | 3.11 | 0.95 | 0.41 | 3760 | 3.24 |
| CA2 | 23.96 | 0.64 | 67.73 | 0.01 | 7.09 | 0.27 | 0.21 | 3100 | 2.96 |
| 膨張材 | 70.6 | 1.0 | 7.2 | 18.5 | 0.8 | - | - | 2840 | 3.05 |

表-2 コンクリートの計画配合

| | セメント | W/B (%) | s/a (%) | W | C | CA2 | 膨張材 | S | G |
|----------|------|---------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | | | | | | | |
| L | LPC | 50 | 48 | 163 | 326 | - | - | 876 | 974 |
| L(0-20) | | | | | 306 | - | 20 | | |
| L(10-10) | | | | | 306 | 10 | 10 | | |
| L(10-20) | | | | | 296 | 10 | 20 | | |
| L(15-15) | | | | | 296 | 15 | 15 | | |
| L(30-0) | | | | | 296 | 30 | - | | |
| L(30-20) | | | | | 276 | 30 | 20 | | |
| N | OPC | 50 | 48 | 163 | 326 | - | - | 873 | 971 |
| N(10-0) | | | | | 316 | 10 | - | | |
| N(10-10) | | | | | 306 | 10 | 10 | | |
| N(15-15) | | | | | 296 | 15 | 15 | | |

2. 実験概要

2. 1 使用材料及び試験体諸元

使用した結合材の化学成分を表-1 に示す。また、表-2 に本研究で使用したコンクリートの配合を示す。水結合材比、細骨材比、単位水量を一定とし、セメント種は普通ポルトランドセメント(OPC)と低熱ポルトランドセメント(LPC)を使用し、内割置換でCA₂及び膨張材は添加量を変動させた。本研究では、1章に述べたように港湾構造物での適用性を検討するためにLPC系での配合数を多くし、セメント種の違いを比較するためにOPC系でも実験を行った。打込みしたコンクリートは翌日脱型をし、材齢28日まで水中養生した。

2. 2 試験方法

(1) 圧縮強度試験

水中養生28日後、「コンクリート圧縮強度試験(JIS A 1108-2006)」に準拠しコンクリートの圧縮試験を行った。強度の計測は強度のばらつきを考慮し、3本のデータの平均から圧縮強度を算出した。

(2) 非定常状態電気泳動試験³⁾

水中養生後28日後、φ100mm×200mmのコンクリートから中央の高さ50mmの供試体を2体切り出した。前処理として、各供試体に飽和水酸化カルシウム溶液を用いて真空飽水処理を行った。電気泳動試験装置の陽極側に水酸化ナトリウム水溶液

表-3 試験項目

| 試験項目 | 測定材齢 |
|-------------|-----------------|
| 圧縮強度試験 | 材齢28日 |
| 非定常状態電気泳動試験 | OPC - 6,12,24時間 |
| | LPC - 6,9,12時間 |
| 塩水浸せき試験 | 劣化期間1、2、4、8週 |
| 促進中性化試験 | 劣化期間1、2、4、8週 |
| 示差熱重量分析 | 材齢1、3、7、14日 |
| 粉末X線回折 | 材齢1、3、7、14日 |

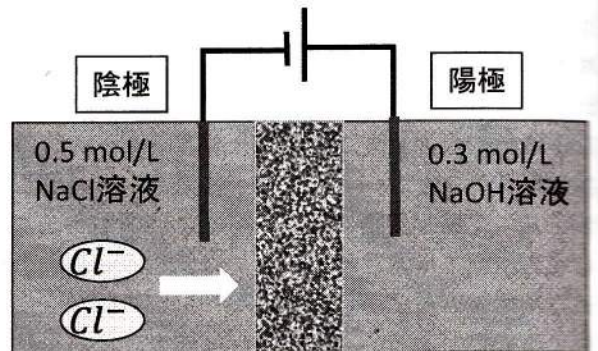


図-1 電気泳動試験実験装置図

(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の直流定電圧を通電した。通電時間毎に供試体を割裂し、割裂面

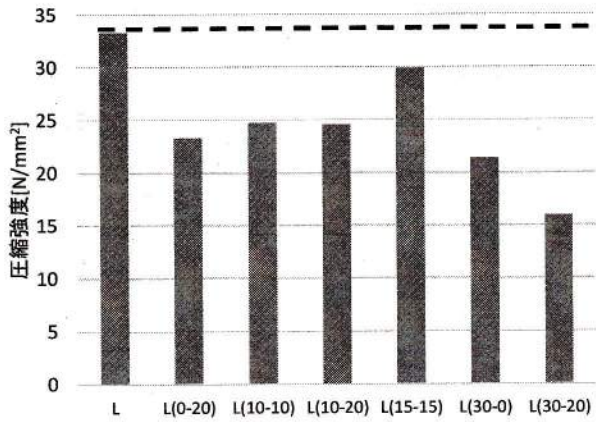


図-2 圧縮強度 (LPC + CA₂ + 膨張材)

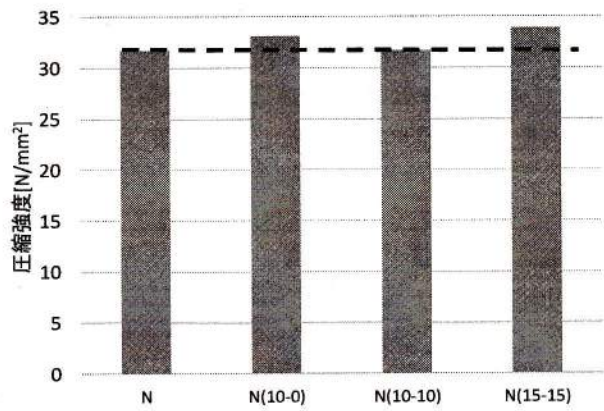


図-3 圧縮強度 (OPC + CA₂ + 膨張材)

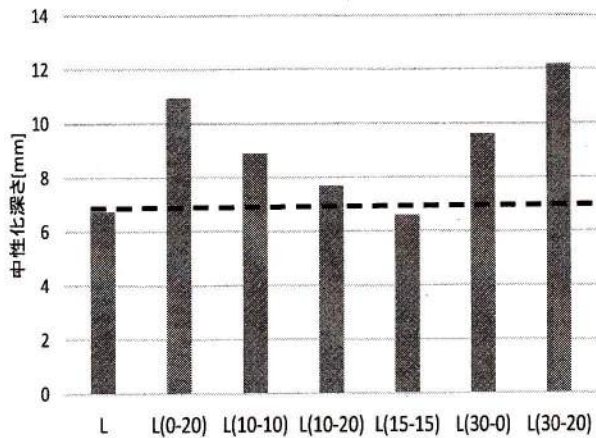


図-4 中性化深さ (LPC + CA₂ + 膨張材)

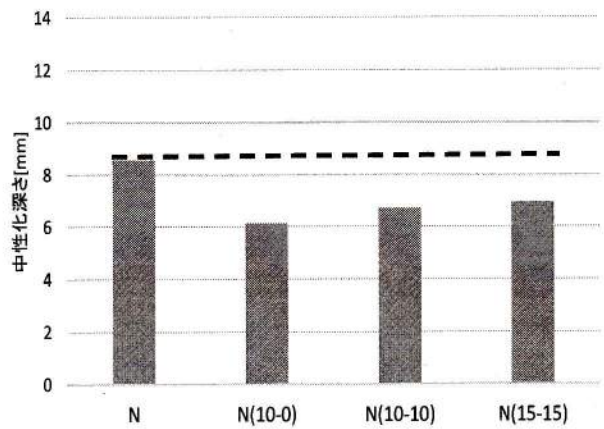


図-5 中性化深さ (OPC + CA₂ + 膨張材)

に硝酸銀溶液 (0.1N) を噴霧した。白色に呈色した部分を7点測定し、その平均値を塩化物イオン浸透深さとした。

(3) 塩水浸せき試験

水中養生28日後、側面の1面を除き、エポキシ樹脂でコーティングした供試体を塩化物イオン濃度10%のNaCl溶液に浸せきさせ、材齢1, 2, 4, 8週で供試体を割裂した。塩化物イオン浸透深さは(2)と同様に測定した。

(4) 促進中性化試験

水中養生28日後、側面の1面を除きアルミテープでシールした供試体を促進中性化試験装置(20℃, RH60%, CO₂濃度5%)に静置し、材齢1, 2, 4, 8週で供試体を割裂した。中性化深さはJIS規格に準拠して、フェノールフタレイン溶液を噴霧し、表面から赤紫色に呈色した部分までを測定した。

3. 試験結果及び考察

3.1 圧縮試験

図-2, 図-3にそれぞれLPC及びOPCを使用したコンクリートの標準養生28日後の圧縮試験の結果を示す。LPCにCA₂と膨張材を添加した配合では圧

縮強度が低下した。一方、OPCにCA₂と膨張材を添加した配合では圧縮強度の低下は見られなかった。LPCの配合で強度低下が起こった理由として、強度発現が遅いLPCのコンクリートもOPCと同様に翌日脱型をしたため、型枠による拘束力が小さくなってしまったことが考えられる。また、本試験では、水結合材比を一定としてCA₂と膨張材をセメントに対して置換したため、全体のセメント量の減少も強度低下に影響したと考えられる。一方、CA₂と膨張材が無添加のOPCとLPCの圧縮強度の値がほぼ等しいことから、養生期間による強度の影響は少ないと考えられる。

3.2 促進中性化試験

図-4, 図-5にそれぞれLPC及びOPCを使用したコンクリートの促進期間8週目の促進中性化試験の結果を示す。LPCにCA₂と膨張材を添加した配合では、中性化深さが増加する傾向が確認できた。一方、OPCにCA₂と膨張材を添加した配合では促進中性化深さの増加は見られなかった。既往の研究¹⁾より、OPCにCA₂を添加することで水酸化カルシウムやモノサルフェートが生成され、それに伴い積算細孔量も減少し物理的に緻密化することが知られている

が、本研究ではセメント種類の違いにより傾向が異なった。

3. 3 塩水浸せき試験, 非定常状態電気泳動試験

促進期間8週目の塩水浸せき試験の結果を図-6に示す。ここではセメント種類の違いによる効果を確認することを目的として、LPC系とOPC系でCA₂と膨張材の添加量が同一の配合の結果を抜粋して示す。LPCにCA₂と膨張材を添加した配合では、塩化物イオン浸透抑制効果が確認できなかった。一方、OPCにCA₂と膨張材を添加した配合では、CA₂と膨張材の添加量の増加に伴い塩化物イオン浸透抑制効果が確認できた。これは、CA₂を添加したことによって hidroカルマイトが生成され塩化物イオンをフリーデル氏塩として固定化することによる塩化物イオン浸透抑制効果の影響であると考えられる。

次に、非定常電気泳動試験の結果を図-7に示す。LPC系では通電時間が増加しても、塩化物イオン浸透深さに差が生じなかった。一方、OPC系では塩化物イオン浸透深さに差が生じた。塩水浸せき試験と非定常状態電気泳動試験の各配合における塩化物イオン浸透抑制効果を比較すると、類似した傾向を示していることが確認できる。この2試験の結果から、OPCとLPCのように、セメント種類の違いによりCA₂と膨張材の添加による塩化物イオン浸透抑制効果に差があることが確認できる。また、非定常電気泳動試験のように電位勾配を駆動力とした促進試験でも、塩化物イオンの固定化による浸透抑制効果が検証できることも確認できた。

3. 4 SO₃/Al₂O₃モル比と塩化物イオン浸透深さ

塩分浸透抑制効果を評価する上で hidroカルマイトやエトリンガイト、モノサルフェートなど塩化物イオン固定化能力を持つC-A-H系の水和物の評価は極めて重要である。そこで、図-8に各材量の化学成分値からC-A-H系の水和物の生成に関係するSO₃/Al₂O₃モル比と塩水浸せき試験の塩化物イオン浸透深さの結果の関係を示す。OPC系ではSO₃/Al₂O₃モル比がそれほど変化していないのにも関わらず、塩化物イオン浸透深さに違いが生じた。一方、LPC系ではSO₃/Al₂O₃モル比が変化しているにも関わらず塩化物イオン浸透深さの減少は僅かであった。この結果は、反応前のモル比と反応後の浸透深さの比較をしているため、今後は反応後のモル比などの計測が必要であると考えられる。

4. 水和生成物の測定

4. 1 粉末X線回折

これまでの各試験結果から、CA₂と膨張材を添加した場合LPCとOPCでは異なる傾向を示すことが

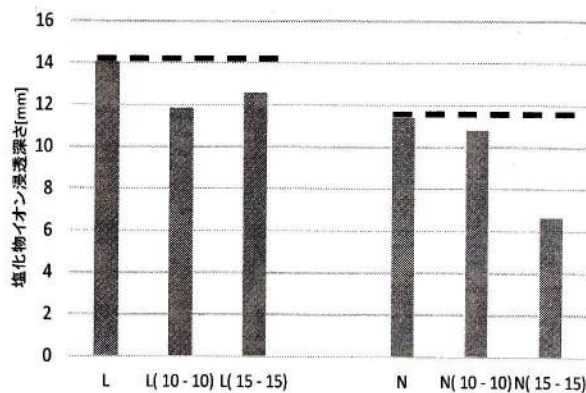


図-6 塩化物イオン浸透深さ

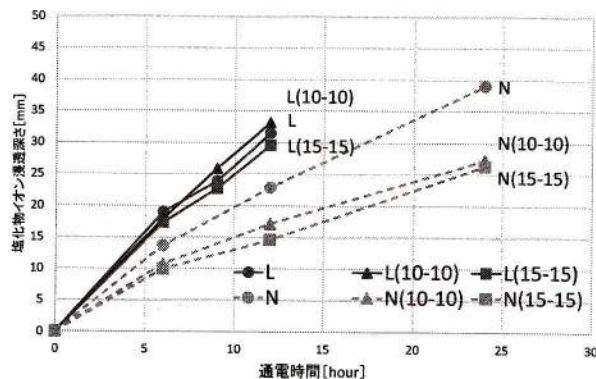


図-7 非定常状態電気泳動試験結果

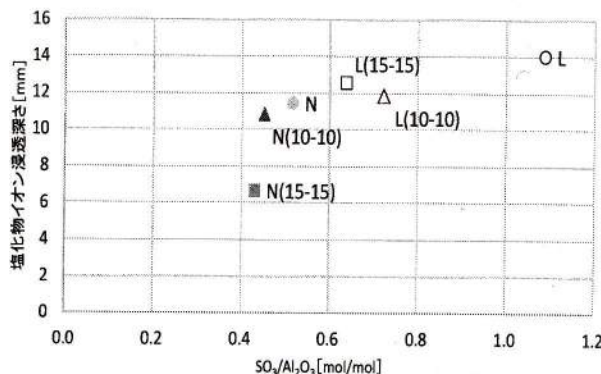


図-8 SO₃/Al₂O₃モル比—塩化物イオン浸透深さ

分かった。そこで、LPCとOPCでは鉱物組成含有率の違いにより反応速度や水和生成物が異なると考え、LPCとOPCにCA₂と膨張材を添加したセメントペーストの水和生成物の測定を行い、各試験との関係を調査した。

20℃封緘養生を7日間行ったセメントペーストの供試体を使用して粉末X線回折(XRD)で定性分析を行い、モノサルフェート、エトリンガイト、水酸化カルシウム、 hidroカルマイトなどの水和生成物を同定した。図-9、図-10にそれぞれLPC及びOPCを使用したセメントペーストの封緘養生7日後の粉末X線回折の結果を示す。ここでは、CA₂と膨張材の添加量をそれぞれ30kg/m³とした試験の結果

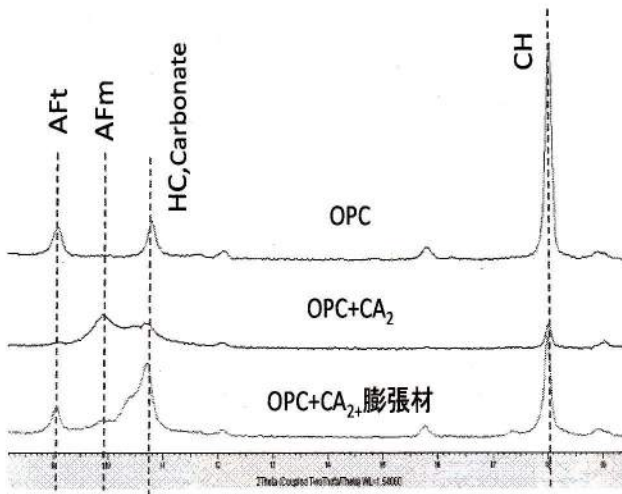


図-9 粉末 XRD パターン (OPC + CA₂ + 膨張材)

を示す。まず、図-9において OPC の配合では、OPC 単味の場合では 11°付近のピークが確認できた。これは、OPC に含まれている石灰石微粉末によって生成されたカーボネート系の物質であると同定できる。次に、OPC に CA₂ のみを添加した場合、11°付近のピークが減少しているのが確認できる。また、10°付近のピークも確認でき、これはモノサルフェートであると同定できる。加えて、OPC に CA₂ と膨張材の両者を添加した場合、11°付近のピークが確認できるが、既往の研究¹⁾より水酸化カルシウムと推測できるが、カーボネート系鉱物のピークの角度が近い⁴⁾ことから、水酸化カルシウムの生成を確認できたとは言いがたい。そこで今後は、Rietveld 解析などを用いたより詳細な分析が必要である。

一方、図-10より LPC に CA₂ のみを添加した場合、エトリンガイトと水酸化カルシウムのピークが減少し、11°付近のピークが確認でき水酸化カルシウムであると同定した。一方、LPC に CA₂ と膨張材の両者を添加した場合、水酸化カルシウムのピークが消失しモノサルフェートのピークを確認した。以上より、LPC+CA₂ と LPC+CA₂+膨張材では水和生成物が異なることが確認できた。これは、膨張材に多く含まれている SO₃ と、CA₂ に多く含まれている Al₂O₃ が反応し、エトリンガイトを生成したと考えられる。式(1)に示したように、CA₂ は水酸化カルシウムと反応することで水酸化カルシウムを生成するが、水和初期の段階では LPC から生成される水酸化カルシウムが少なく、CA₂ が膨張材に多量に含有している SO₃ と反応したと考えられる。図-9, 10 より OPC と LPC では CA₂ や膨張材を添加した際に、生成物質の傾向が異なることが確認できた。そのため、セメント種の違いにより塩化物イオンの浸透深さに違いが生じたと考えられる。また、水酸化カルシウム

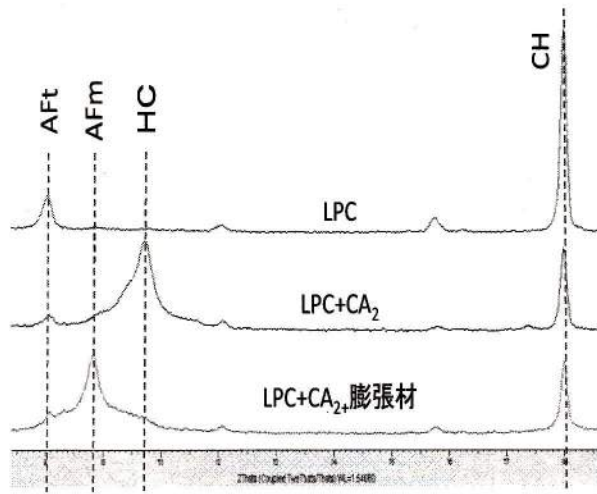


図-10 粉末 XRD パターン (LPC + CA₂ + 膨張材)

- Aft : エトリンガイト
- AFm : モノサルフェート
- HC : ハイドロカルマイト
- Carbonate : カーボネート系
- CH : 水酸化カルシウム

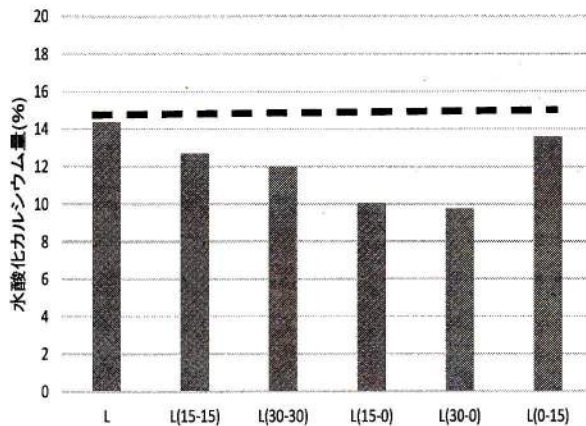


図-11 水酸化カルシウム量 (LPC + CA₂ + 膨張材)

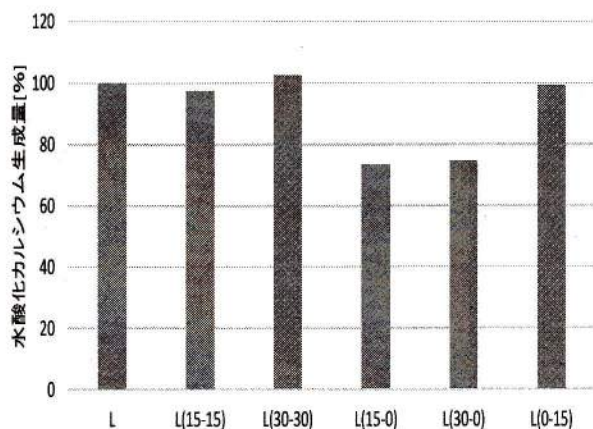


図-12 水酸化カルシウム生成量 (LPC + CA₂ + 膨張材)

ルマイトの生成が確認できた LPC 系の配合で、水酸化カルシウムの生成量を調査することとした。

4. 2 水酸化カルシウム量

図-11 に LPC を使用したセメントペーストの TG-DTA 試験の結果を示す。LPC に CA_2 と膨張材を添加したペーストでは水酸化カルシウム量が減少しているのが確認できる。特に CA_2 のみを添加した配合において水酸化カルシウム量が減少しているのが確認できる。これは既往の研究と同様の傾向を示した¹⁾。しかし、この減少分は CA_2 と膨張材を添加してセメント量が減少したことによる水酸化カルシウム量の減少分と CA_2 が水酸化カルシウムを生成する際の水酸化カルシウム量の減少分の両方を含んでいる。そこで LPC 単味の水酸化カルシウム量を 1 とし、それぞれの配合のセメント量の減少分を踏まえて残存率を算出した。各配合のセメント量を LPC 単味のセメント量で除した値に LPC 単味の水酸化カルシウム生成量をかけた値を計算することで、各配合における LPC 由来の水酸化カルシウムの生成量を把握し、 CA_2 と膨張材を添加した配合の水酸化カルシウムの変化量を整理した。その結果を図-12 に示す。 CA_2 のみを添加した配合では水酸化カルシウムの残存率が減少しているのが確認できる。これは、セメントの水和反応によって生成された水酸化カルシウムが CA_2 と反応して水酸化カルシウムを生成する際に消費されたと考えられる。一方、 CA_2 と膨張材を添加した配合ではセメントから供給された水酸化カルシウム量が増加したにもかかわらず、残存率がほぼ変化していないことが確認できた。

5. まとめ

本研究で得られた成果を以下にまとめる。

- (1) LPC に CA_2 と膨張材を添加した配合では圧縮強度が低下する傾向が見られた。しかし、セメント量の減少や強度発現が不十分な状態の脱型などが圧縮強度低下の要因と考えられる。
- (2) LPC に、 CA_2 と膨張材を添加した場合、中性化深さが大きくなる傾向が見られた。細孔量の減少や水酸化カルシウムと関係性が確認できないため、今後も検討が必要である。

(3) LPC と OPC では、 CA_2 と膨張材を添加した場合の塩分浸透抑制効果に差が現れた。また、塩水浸せき試験と非定常状態電気泳動試験では塩化物イオン浸透抑制効果について同様の傾向を示した。

(4) LPC の配合において CA_2 のみを添加した配合と CA_2 と膨張材の両方を添加した配合では水和生成物が異なることが確認できた。これは、膨張材を添加したことで CA_2 に多く含まれている Al_2O_3 が水酸化カルシウムではなく、膨張材に多く含まれている SO_3 と反応したためと考えられる。これにより、水酸化カルシウムではなくエトリンガイトが生成され、モノサルフェートが生成されたと考えられる。一方、OPC を使用した配合では水酸化カルシウムとカーボネート系のピーク角度が近いことから、水和生成物の同定ができなかった。今後は、Rietveld 解析などを用いたより詳細な分析が必要である。

謝辞

本研究は、電気化学工業株式会社との共同研究であり、測定機器の提供、青海工場での実験など様々なご支援をいただきました。ここにご協力いただいた方々に感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 田原和人, 山本賢司, 芦田公伸, 盛岡実: $CaO \cdot 2Al_2O_3$ を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化能力; *Cement Science and Concrete Technology*, No.64, 2010
- (2) 田原和人, 宮口克一, 盛岡実, 武若耕司: $CaO \cdot 2Al_2O_3$ を混和した種類の異なるセメント硬化体の水和挙動及び塩化物イオン固定化能力; *Cement Science and Concrete Technology*, No. 65, 2011
- (3) 伊代田岳史, 原沢蓉子, 亀山敬宏: 非定常状態電気泳動試験を用いた高炉コンクリートの養生影響評価, セメントコンクリート論文集 Vol. 68 (2014), No.1, P275~P282
- (4) 伊代田岳史, 小宮山祐人: 各種混和材を添加したセメントの塩化物固定化特性の把握, 第 40 回土木学会関東支部技術研究発表会, 第 V 部門