

論文 CaO・Al₂O₃ 骨材の塩化物イオン浸透抑制効果とその機構

伊藤 慎也^{*1}・庄司 慎^{*2}・盛岡 実^{*3}・伊代田 岳史^{*4}

要旨：カルシウムアルミネートの一種である CaO・Al₂O₃ を骨材として使用したセメント硬化体について、基礎物性および耐塩性の検証を行った。その結果、天然骨材を用いた場合に比べてセメント硬化体の圧縮強度が増加し、塩化物イオン浸透深さが減少する傾向が認められ、特に塩水養生した場合に顕著となった。また、EPMA 画像解析により、塩水浸漬後のモルタルにおいて CaO・Al₂O₃ 骨材周辺に塩化物イオンが集中していることが確認され、骨材が塩化物イオンと反応してフリーデル氏塩を生成して遷移帯の改質に寄与した可能性が示唆された。一方、フレッシュ性状が低下する傾向が認められ、実用に向けた課題も確認された。

キーワード：カルシウムアルミネート、骨材、遷移帯、塩化物イオン

1. はじめに

コンクリート構造物の塩害対策として、近年ではカルシウムアルミネートの一種である CaO・2Al₂O₃ (以下、CA₂) を混和材として使用することが注目されている。これは、ポルトランドセメントと混和することにより、セメント水和物である Ca(OH)₂ (以下、CH) と反応して hidroカルマイトを生成し、セメントコンクリート中に浸入してきた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、鉄筋腐食の直接的な原因となる可溶性塩化物イオンを減少させるとともに、拡散係数を小さくするものである。すなわち、硬化体中のセメントペースト部分の改質を目的とした技術といえるものであり、これまでに多くの研究報告がなされている^{1)~4)}。

一方で、モルタルやコンクリートなどの複合材料の場合、骨材とセメントペーストとの間に遷移帯が存在する。一般的に、遷移帯は水酸化カルシウムの積層や直径 50 nm 以上の粗大な空隙を含むポーラスな脆弱層であり、セメントコンクリート中の弱点とされている^{5)~6)}。塩化物イオンをはじめとする劣化要因の浸入を抑制するためには、この遷移帯部分の改質も重要となる。

そこで本研究では、カルシウムアルミネートがセメント水和物の CH と反応して hidroカルマイトを生成して緻密化することや、塩化物イオンが作用する場合にはフリーデル氏塩を生成して緻密化することに着目した²⁾。つまり、カルシウムアルミネート系の骨材は遷移帯の自己改質機能を持つ機能性骨材となり得ると考えた。本報では、塩化物イオンの浸透抑制効果が期待できるカルシウムアルミネートを骨材として使用した場合の効果を確認する目的で、CaO・Al₂O₃ (以下、CA) を主成分とする骨材 (以下、CA 骨材) を用いたモルタルの基礎物性および遷移帯改質効果に関する検証を行った。また、コ

ンクリートへの適用性検討として、CA 骨材を粗骨材として用いた場合の塩化物イオンの浸透抑制効果について検証を行い、その機構についても検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

(1) セメント

本研究におけるセメントは、いずれの試験においても普通ポルトランドセメント (密度 3.16g/cm³) を使用した。

(2) 骨材

表-1 に、本研究において使用した CA 骨材の主要な化学成分および密度を示す。CA 骨材は最大粒径 20mm の粗骨材であるため、モルタル試験に供した CA 骨材は、粉碎して JIS A 5005 に規定される粒度分布の範囲内となるよう調製した。なお、モルタル試験における比較用の骨材としては新潟県姫川水系の天然川砂 (密度 2.62 g/cm³) を使用した。また、コンクリート試験における比較用粗骨材としては大分県津久見市上青江胡麻柄山系新大分鉱山の砕石 2005 (以下、天然骨材) を使用し (密度 2.70 g/cm³)、細骨材には千葉県君津市産の天然山砂 (密度 2.56 g/cm³) を使用した。図-1 および図-2 に、本研究において使用した骨材の粒度分布を示す。

2.2 供試体の調製

(1) モルタル供試体

表-2 にモルタル配合を示した。モルタルの練混ぜには JIS R 5201 に準拠した容量 5 リットルのモルタルミキサーを使用し、供試体は 4cm×4cm×16cm の角柱供試体とした。いずれも水セメント比 (表中は W/C と表記) は 50mass% とし、細骨材の密度が異なる影響を排除する目的で、セメントと細骨材との比率は体積換算で 3.0 とした。

*1 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 (正会員)

*2 デンカ株式会社 インフラ・無機材料部門 特殊混和材部 技術課 工修 (正会員)

*3 デンカ株式会社 青海工場 セメント・特混研究部 部長 博士 (工学) (正会員)

*4 芝浦工業大学 工学部 土木工学科 准教授 博士 (工学) (正会員)

(2) コンクリート供試体

表-3にコンクリート配合を示した。なお、表中のW/Cは水セメント比、s/aは細骨材率、Wは水、Cはセメント、Sは細骨材を表している。また、天然粗骨材をG1、CA骨材をG2として表記した。コンクリートの練混ぜには、容量50リットルのパン形ミキサーを使用し、1バッチあたりの練混ぜ量は40リットルとした。なお、コンクリート試験においては、粗骨材だけの影響を確認するため、いずれの配合においても細骨材には天然骨材を使用した。つまり、CA細骨材の影響を受けない条件で実験検討を行った。

2.3 試験項目および測定方法

(1) 基礎物性試験

モルタルのフレッシュ性状および基礎物性を把握する目的で、モルタルフローおよび圧縮強さの測定を行った。試験方法は、いずれもJIS R 5201に準拠し、モルタルフローは15回落下運動を与えた後の値を計測した。

コンクリートの基礎物性としては、フレッシュ性状の確認としてJIS A 5308に準拠したスランプおよび空気量の測定を行った。また、強度特性としてJIS A 1108に準拠した圧縮強度およびJIS A 1113に準拠した割裂引張強度の測定を行った。なお、塩化物イオンの供給に伴う物性面の変化を確認する目的で、供試体の養生方法を水中養生と3%濃度のNaCl水溶液による養生（以下、塩水養生）の2種類とした。

(2) 塩水浸漬試験

モルタル試験においては、材齢28日まで20℃水中養生した4cm×4cm×16cmの角柱供試体を、10%濃度のNaCl水溶液に浸漬した。浸漬後91日経過時点で供試体を切断し、EPMAによる画像解析を行い、塩化物イオン濃度の分布を観察した。コンクリート試験においては、10cm×10cm×40cmの角柱供試体をモルタル同様に材齢28日まで水中養生した後、10cm×40cmの1面のみを除いた残り5面をエポキシ樹脂でコーティングし、1面曝露とした状態で3%濃度のNaCl水溶液に28日間浸漬した。その後、所定の材齢で供試体を割裂し、割裂面に硝酸銀溶液(0.1N)を噴霧することで、曝露表面から呈色部までの深さを測定した。

3. 結果と考察

3.1 モルタルの基礎物性

図-3にモルタルフローの測定結果を示す。モルタルフローに関しては、天然砂を用いた配合と比較して、CA骨材の使用量の増加に伴いフロー値が低下する傾向が認められた。これは、モルタル練混ぜ時に接水した直後からCA骨材の表面部が反応を始めたことに起因していると推察され、骨材表面にアルミナゲルやエトリンガイ

表-1 CA骨材の化学成分

| 化学成分 (%) | | | | | | 密度 (g/cm ³) |
|--------------------------------|------|-----|------------------|-----|------|----------------------------|
| Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | SiO ₂ | FeO | S | |
| 55.6 | 31.7 | 4.2 | 4.6 | 0.9 | 0.18 | 2.89 |

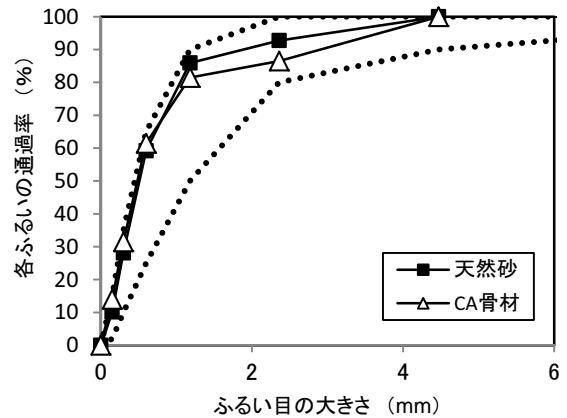


図-1 細骨材の粒度分布

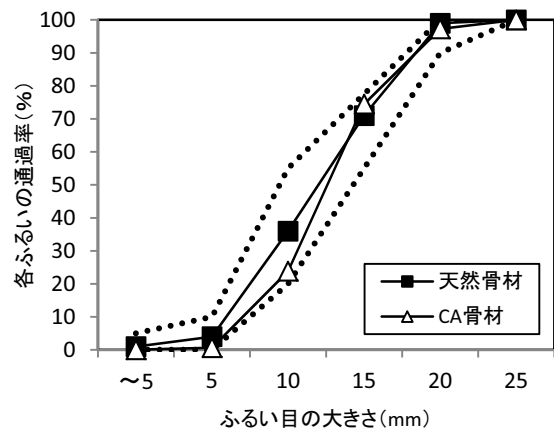


図-2 粗骨材の粒度分布

表-2 モルタル配合

| No. | W/C (%) | 細骨材種類の組み合わせ |
|-----|---------|------------------|
| 1 | 50 | 天然砂 100% |
| 2 | | 天然砂 50%+CA骨材 50% |
| 3 | | CA骨材 100% |

表-3 コンクリート配合

| No. | W/C (%) | s/a (%) | 単位量 (kg/m ³) | | | | |
|-----|---------|---------|--------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | | | W | C | S | G1 | G2 |
| 1 | 50 | 48 | 170 | 340 | 835 | 955 | — |
| 2 | | 50 | | | 879 | 478 | 458 |
| 3 | | 53 | | | 924 | — | 917 |

トが生成したことにより流動性が低下したものと推察される。

図-4 に各材齢における圧縮強度の測定結果を示す。各配合とも材齢の経過に伴い同様な強度発現を示すが、各材齢において、CA 骨材を用いた配合 No.2 および No.3 が天然骨材を用いた配合 No.1 よりも圧縮強度が5~10%程度増加する傾向が認められた。また、材齢7日まではCA 骨材の配合量が異なる配合 No.2 と No.3 との強度発現性に大きな差は認められなかったものの、材齢28日ではCA 骨材配合量の増加に伴い、圧縮強度が増加する傾向が認められた。これより、材齢の経過に伴い脆弱層である遷移帯がCA 骨材の使用により改質された可能性が示唆された。

3.2 耐塩性と骨材界面近傍の改質状況

図-5 に、10%濃度のNaCl水溶液に91日間浸漬したモルタル供試体の塩化物イオン浸透深さの測定例として、配合No.1とNo.3における塩化物イオンの濃度分布を示す。天然砂を全量使用した配合No.1においては、モルタル断面のほぼ全域が白色を示しており、塩化物イオンが内部まで高い濃度で分布していることが分かる。一方、CA骨材を全量用いた配合No.3においては、モルタル表面の1~2mmのみが白色を示し、内部に行くほど塩化物イオン濃度が低くなる傾向が認められた。この結果より、CA骨材を用いることで、塩化物イオンをモルタル表層部で固定化し、内部への浸透を抑制している可能性が示唆された。そこで、骨材周辺における塩化物イオン濃度分布を確認し、骨材種の違いによる影響を検証した。骨材周辺を拡大した濃度分布画像を図-6に示す。天然砂の場合には、骨材周辺やペースト部分に関係なく、一様に塩化物イオンが分布しており、位置による違いは認められない。一方、CA骨材周辺には多くの塩化物イオンが高い濃度で集中していることが確認されており、その分布が天然砂を用いた場合とは明らかに傾向が異なっている。これは、式(1)および式(2)に示すようにCA骨材の主成分であるカルシウムアルミネートがセメント水和物のCHおよび塩化物イオンと反応して水酸化カルシウムやフリーデル氏塩を生成し、塩化物イオンを固定化したためと推察される。なお、表-4に、CA、CH、水酸化カルシウムおよびフリーデル氏塩の密度を示した。これを元に式(1)と式(2)の体積変化を算出すると、固相の体積増加率が式(1)では182%、式(2)では163%となり緻密化することを意味している。このため、CA骨材を用いたモルタルでは塩水浸漬時に表層部から緻密化が起こったことにより内部への塩化物イオンの浸透が抑制されたものと考えられる。つまり、CA骨材は遷移帯の自己改質機能を持っているとみなせる。

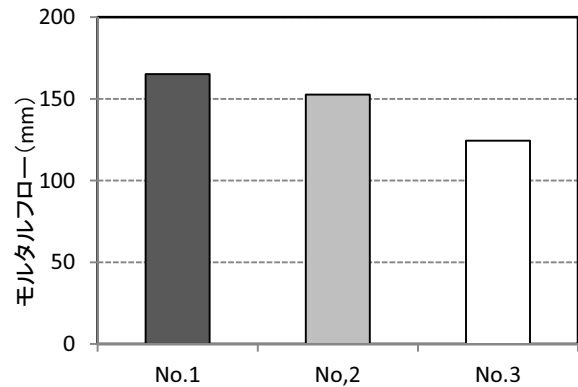


図-3 モルタルフロー

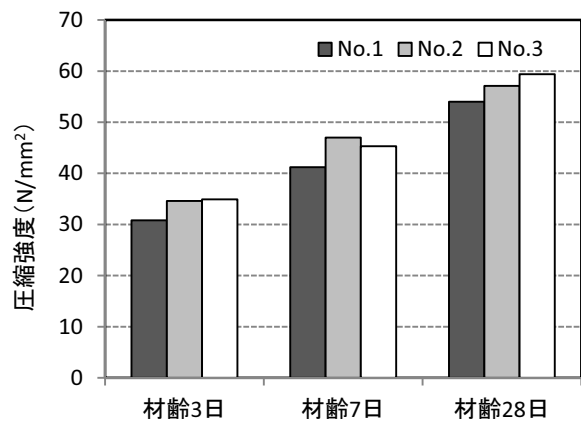


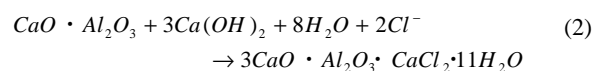
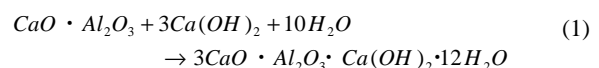
図-4 モルタル圧縮強度

表-4 化合物の密度

| 化合物 | 密度 (g/cm³) |
|----------|------------|
| CA | 2.95 |
| CH | 2.24 |
| 水酸化カルシウム | 2.02 |
| フリーデル氏塩 | 2.09 |

表-5 フレッシュ性状 (コンクリート)

| No. | 減水剤 | AE 剤 | スランプ (cm) | 空気量 (%) |
|-----|------------|--------------|-----------|---------|
| 1 | C× 0.6% | C× 0.002% | 15.0 | 3.5 |
| 2 | | | 5.0 | 5.3 |
| 3 | | | 3.0 | 4.5 |



3.3 コンクリートへの適用性評価

(1) フレッシュ性状および強度特性

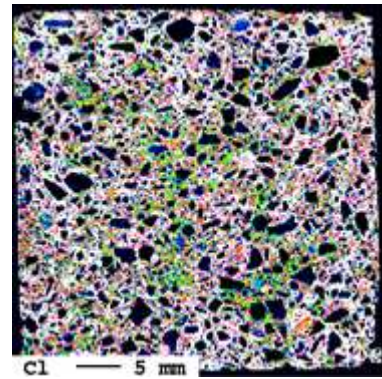
フレッシュ性状の測定結果を表-5に示す。減水剤お

よび AE 剤の添加量を一定とした場合, CA 骨材の使用に伴いスランプが大幅に減少する傾向が認められた。フレッシュ性状の低下についてはモルタル試験でも同様な傾向が認められているが, コンクリート試験においては, CA 骨材を表面乾燥状態に調製して使用しているため, 接水直後の骨材表面の反応による影響は除外できる。スランプが小さくなった原因としては, 図-7 に示した外観写真からも分かる通り CA 骨材の表面にクレーター状の凹凸が多数存在することにより, ペースト分が骨材の凹部に入り込むことで流動性の確保が出来なかったものと推察される。従って, CA 骨材の実用化にあたっては, 適切なフレッシュ性状を確保するための対策を講じることが必要と考えられ, 今後の課題である。

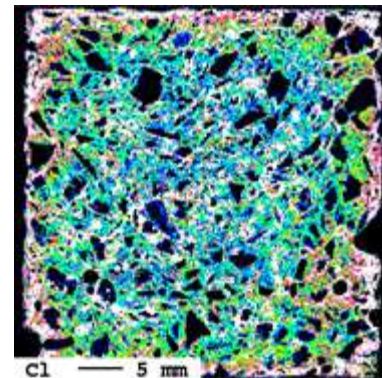
図-8 に材齢 28 日の養生方法別の圧縮強度測定結果を, 図-9 に割裂引張強度の測定結果を示す。圧縮強度に関しては, 水中養生の場合, いずれの配合においてもほぼ同等な強度発現を示すことが確認された。ただし, CA 骨材を用いた配合 No.2 および No.3 は, No.1 と比較してコンクリートの空気量がやや多い結果となっていることから, モルタル試験の結果と同様に, CA 骨材の使用により強度が増加する傾向にあるものと推察される。また, 脱型直後から 3%濃度の NaCl 水溶液で養生した場合, CA 骨材の使用量に伴い, 圧縮強度が増加する傾向が認められた。本試験の結果においては, CA 骨材を 50%置換した配合 No.2 で約 7%, 全量 CA 骨材とした配合 No.3 では約 23%の強度増進が認められている。これは, 前述のモルタル試験結果と同様に, CA 骨材の表面部で水酸化カルシウムが生成し, 更に塩化物イオンを固定化したフリーデル氏塩が多く生成したことにより, 骨材界面の遷移帯に存在していた粗大な空隙が充填され, 組織が緻密化された可能性が考えられる。なお, 割裂引張強度においては, CA 骨材の配合量や養生条件の違いによる影響は認められず, 全条件下において同等な強度を示しており圧縮強度の測定結果との関連性が認められていない。これは, いずれの配合においても試験後の供試体割裂断面で骨材自体の破壊が認められていることから, 強度測定値は骨材強度に依存しており, 遷移帯の改質などによる効果が表れなかったためと推察されるが, これについては, 今後 CA 骨材自身の強度特性や遷移帯付近の水和物観察等により, 詳細な検討を行うことが必要と考える。

(2) 耐塩性評価

図-10 に, 濃度 3%の NaCl 水溶液に 28 日間浸漬させたコンクリート供試体の塩化物イオン浸透深さを示す。なお, 塩化物イオンの深さは, 供試体の割裂断面に硝酸銀溶液 (0.1N) を噴霧した際の, 曝露表面から呈色部までの深さとした。粗骨材を天然骨材をとした配合 No.1 に対

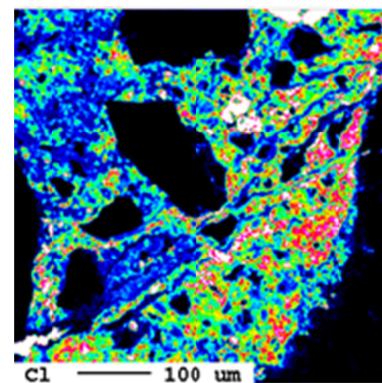


【No.1】

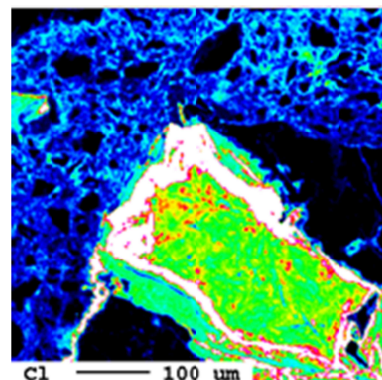


【No.3】

図-5 塩化物イオン浸透深さ (材齢 91 日)



【No.1】



【No.3】

図-6 骨材周辺の拡大画像

し、CA 骨材を 50%置換した配合 No.2, 全量置換した配合 No.3 の順で塩化物イオン浸透深さが小さくなっており、CA 骨材の使用量との相関が認められた。また、塩化物イオン浸透深さの低減効果は、浸漬開始直後から発揮されており、CA 骨材を全量使用した配合 No.3 においては、天然骨材を使用した配合 No.1 に対して浸漬開始直後から塩化物イオンの浸透を半分程度まで抑えていることが分かる。本試験における No.1 と No.3 の違いは粗骨材の種類のみであることから、コンクリート中への塩化物イオンの浸透経路として骨材の界面が大きく影響していることが推察される。また、CA 骨材を粗骨材として用いることで、コンクリート表層部分で塩化物イオンを固定化し、内部への浸透を抑制する効果を発揮しているといえる。これは、コンクリート中の CA 骨材表面部には水酸化カルシウムやモノサルフェートなどの塩化物イオンを固定化する水和物が多く存在しており、塩化物イオンが外部から浸入した際にはコンクリート表層付近にある骨材の周辺からフリーデル氏塩としての固定化が開始され、塩化物イオンのコンクリート内部への浸透速度を抑制しているものと推察される。

4. まとめ

カルシウムアルミネートを主成分とする CA 骨材を使用したモルタルおよびコンクリートについて、基本物性確認と耐塩性について検証を行い、以下の結果を得た。

- (1) CA 骨材を混和したモルタルにおいて、骨材量の増加に伴いモルタルフローが減少した。また、圧縮強度は CA 骨材量に応じて増加する傾向が見られた。
- (2) 塩水浸漬したモルタル断面の EPMA 観察結果より、CA 骨材周辺に塩化物イオンが多く集中していることを確認した。また、モルタル内部への塩化物イオンの浸透は、天然骨材を用いた場合よりも少なかった。骨材表面で水酸化カルシウムを生成し、塩化物イオンをフリーデル氏塩として固定化した可能性が示唆された。
- (3) CA 骨材を粗骨材として使用することで、スランブが極端に低下した。CA 骨材表面の凹凸が影響している可能性があり、実用においては対策を講じる必要性が示唆された。
- (4) 3%濃度の NaCl 水溶液を用いた塩水養生を施すことで、CA 骨材を使用したコンクリートの圧縮強度が増加した。粗骨材全量を CA 骨材とした場合、天然粗骨材配合に比べて 23%の強度増加が認められた。
- (5) 養生条件に関わらず、割裂引張強度には変化が認められなかった。
- (6) CA 骨材量の増加に伴い、塩水浸漬したコンクリー



図-7 CA 骨材外観

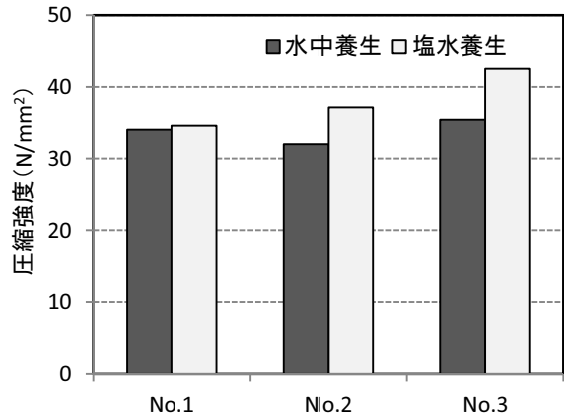


図-8 圧縮強度 (材齢 28 日)

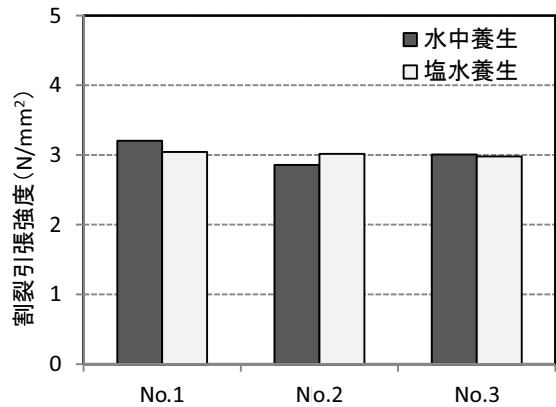


図-9 割裂引張強度 (材齢 28 日)

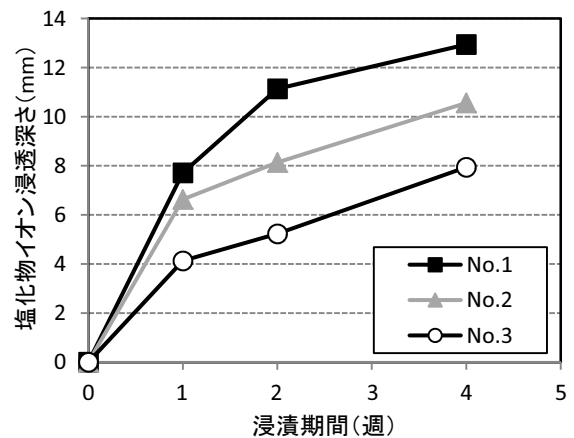


図-10 塩化物イオン浸透深さ

トの塩化物イオン浸透深さが減少した。また、コンクリート中への塩化物イオン浸透経路としては、骨材界面の影響が大きいことが示唆された。

謝辞：本研究の実施に際し、ご協力頂きました芝浦工業大学工学部土木工学科の増田卓司氏に感謝致します。

参考文献

- 1) 盛岡実ほか：セメント混和材及びそれを用いたセメント組成物，特開 2005-104828 号公報（2005）
- 2) 盛岡実ほか：CaO・2Al₂O₃の塩化物イオンの拡散抑制効果とその機構，土木学会 コンクリート技術シリーズ No.89，混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会(333委員会)報告書 No.2，pp.443-448（2010）
- 3) 田原和人ほか：CaO・2Al₂O₃を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化挙動，セメント・コンクリート論文集，No. 64，pp. 428-434(2010)
- 4) 田原和人ほか：CaO・2Al₂O₃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，セメント・コンクリート論文集，No. 65，pp.427-434（2011）
- 5) 新宮康之，宮川豊章，服部篤史，井上晋，藤井学，川東龍夫：コンクリート中の骨材界面組織が物質透過性に与える影響，土木学会年次学術講演概要集，第5部，Vol.49，p.468-469（1994）
- 6) KATO Y., UOMOTO T. : Modeling of Effective Diffusion Coefficient of Substances in Concrete Considering Spatial Properties of Composite Materials, J. Adv. Concr. Technol ., Vol.3 No.2 pp.241-251 (2005)