

CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 骨材の反応メカニズムに関する考察

デンカ㈱ 青海工場 セメント・特混研究部

○伊藤慎也

前田拓海

盛岡実

芝浦工業大学 工学部 土木工学科

伊代田岳史

## 1. はじめに

コンクリート構造物の高耐久化が望まれる中で、海洋構造物をはじめとした塩化物イオンの影響を受ける構造物の塩害対策が重要視されている。近年ではカルシウムアルミネートの一種である CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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)<sub>2</sub> (以下、CH と称す) 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<sup>1), 2)</sup>。

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。この遷移帯は、一般的に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<sup>3), 4)</sup>。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。

著者らは、カルシウムアルミネート系材料がセメント硬化体の緻密化および塩化物イオンの固定化に効果を発揮することに着目し、CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とする骨材(以下、CA 骨材と称す) をセメントコンクリートに適用した場合に遷移帯が改質され、塩化物イオンの拡散を抑制することを見出している。そこで本研究では、反応メカニズムを解明することを目的とした。具体的には、CA 骨材がセメント水和物の CH および水と反応することで hidroカルマイトを生成するか、また、塩化物イオンが作用した際にフリーデル氏塩を生成するかの検証を行うため、それらの水和反応を模擬的に再現し、水和生成物を X 線回折にて確認した。

## 2. 実験概要

## 2. 1 使用材料および配合

表-1 に、CA 骨材の主要成分および密度を示す。本研

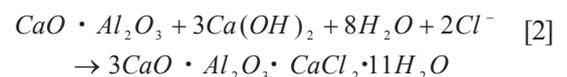
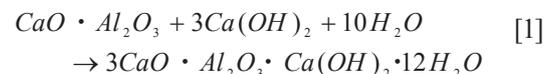
表-1 CA 骨材の化学成分

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

表-2 試験配合

	配合量 (g)			
	CA 粉末	CH	CaCl <sub>2</sub>	水
No.1	2.08	2.92	—	5.00
No.2	1.89	1.78	1.33	5.00

究では、骨材表面部で起こる反応を模擬的に再現するため、CA 骨材は予めポッドミルで粉碎し、粉末化したものを使用した。また、式[1]および式[2]に示す hidroカルマイトとフリーデル氏塩の生成反応が、CA 骨材を用いた場合でも成り立つかを検証するため、表-2 に示す配合で CA 骨材の粉末に対して試薬の CH、塩化カルシウム (以下、CaCl<sub>2</sub> と称す) および水を混合し、ペーストを作製した。



## 2. 2 水和物の同定

時間経過に伴う水和生成物の変化を確認するため、練混ぜ直後と 3 時間経過後の混合ペーストをアセトンで水和停止し、X 線回折にて水和物を同定した。

## 3. 実験結果および考察

## 3. 1 水和生成物

図-1に配合No.1のX線回折パターンを示す。

練混ぜ直後の0時間においては、CAおよびCH単独のピークが確認された。一方、練混ぜから3時間後においては、CAおよびCHのピーク強度が減少し、ハイドロカルマイト(図中はHCと表記)のピークが確認された。従って、CA骨材をセメントコンクリートに適用した場合、式[1]に示した理論式どおりの水和反応がCA骨材表面で起こる可能性が示唆された。

図-2に、配合No.2のX線回折パターンを示す。練混ぜ直後の0時間では個別のピークが確認されたのに対し、3時間後にはハイドロカルマイトおよびフリーデル氏塩(図中はF塩と表記)のピークが共存していることが確認された。これは、CA骨材の反応としてハイドロカルマイトの生成とフリーデル氏塩の生成が段階的に、あるいは、入り乱れて進行しているためと考えられる。

### 3.2 遷移帯改質に関する考察

著者らは、CA骨材が遷移帯を改質し、塩化物イオンの拡散を抑制することを報告している。それは前述の化学反応に起因するが、その反応の体積変化について考察した。表-3に、各種水和物の密度を示す。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%となる。従って、CA骨材表面にハイドロカルマイトおよびフリーデル氏塩が生成することで、脆弱層である遷移帯近傍が物理的に緻密化されることとなり、更に骨材周辺で塩化物イオンを固定化する効果も期待できる。

### 4. まとめ

本研究の成果をまとめると以下の通りとなる。

- (1) CA骨材粉末をCHおよび水と混合することで、水和反応によりハイドロカルマイトを生成することが確認された。また、そこに塩化物イオンが作用することで、ハイドロカルマイトがフリーデル氏塩に変化する傾向が確認された。
- (2) CA骨材の反応として、塩化物イオンが存在する場合には、ハイドロカルマイトの生成とフリーデル氏塩の生成が共存することが確認された。これより、両水和物の生成は、段階的あるいは入り乱れて進行している可能性が示唆された。
- (3) CA骨材の反応によってハイドロカルマイトおよびフリーデル氏塩を生成することにより、固相の体積が増加する。これにより、物理的な緻密化が起こる可能性が示唆された。
- (4) 上記(1)~(3)より、CA骨材をセメントコンクリートに適用することで、遷移帯の改質効果が期待できる。ただし、実際の骨材表面部で同様な反応が起こるかについてはより詳細な検討が必要と考える。

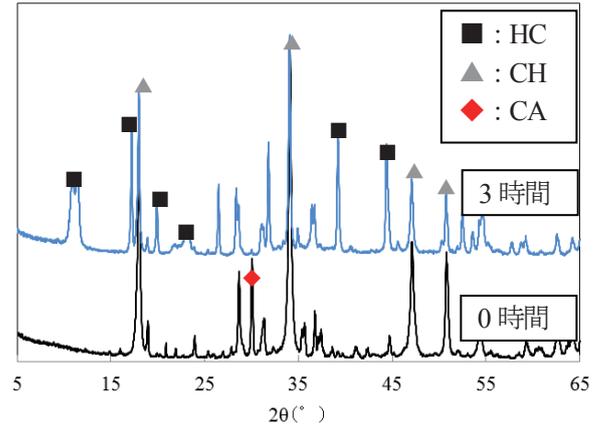


図-1 X線回折パターン(配合No.1)

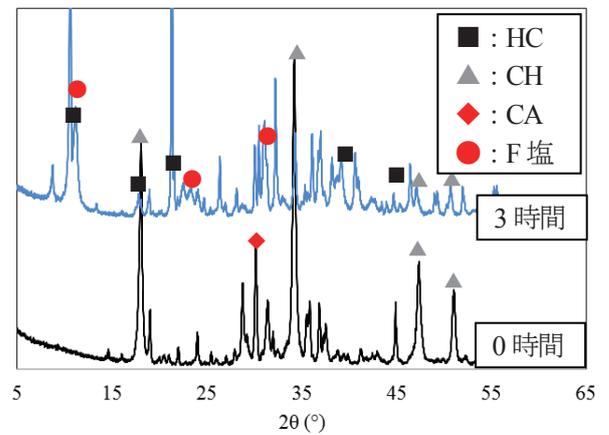


図-2 X線回折パターン(配合No.2)

表-3 各種水和物の密度

	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
CA	2.95
CH	2.24
ハイドロカルマイト	2.02
フリーデル氏塩	2.09

### 【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) 田原和人ほか：CaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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)
- 3) 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)
- 4) 加藤佳孝，魚本健人：構成材料の空間的特性を考慮したコンクリートの有効拡散係数の予測モデル，コンクリート工学論文集，Vo.16，No.1，pp.11-21(2005)