

塩素固定化材と膨張材を併用した低熱ポルトランドセメントの耐塩性評価

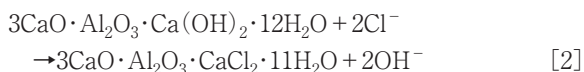
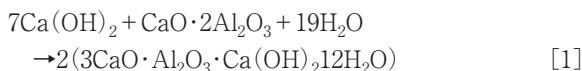
伊藤慎也^{*1} 盛岡実^{*1} 伊藤孝文^{*2} 伊代田岳史^{*3}^{*1} 電気化学工業株式会社 セメント・特混研究部(〒949-0393 新潟県糸魚川市大字青海 2209)^{*2} 芝浦工業大学 大学院理工学研究科建設工学専攻(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)^{*3} 芝浦工業大学 工学部土木工学科(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

要旨：塩素固定化材および膨張材を低熱セメントに添加することで、水和物としてエトリンガイト、モノサルフェートおよびハイドロカルマイトが生成した。また、それらの生成量には $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比に応じた差が認められた。塩素固定化材と膨張材を添加したセメント硬化体を塩水浸漬した場合、硬化体が緻密化し、塩化物イオンの拡散が抑制された。これは、フリーデル氏塩の生成により塩化物イオンを固定化した化学的作用と、細孔量を減少させる物理的作用によるものと考えた。また、セメントの種類によって効果が異なり、低熱セメントは普通セメントと比較して塩素固定化材および膨張材の添加による中性化抵抗性と耐塩性の効果が小さいことが確認された。

キーワード：低熱セメント、塩素固定化材、膨張材、水和、塩化物イオン

1. はじめに

近年では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 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 CA_2) が注目されている。盛岡らは、ポルトランドセメント中に CA_2 を混和することにより、塩害対策に有効な混和材となることを見出した¹⁾。この物質は式[1]に示すようにセメント水和物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (以下 CH) と反応して、ハイドロカルマイト (以下 HC) を生成する。そして式[2]に示すように、HC が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。



また、この反応によって水酸化カルシウムが消費されるため、塩化物イオンの作用を受けた際の Ca の溶脱とそれに伴う多孔化²⁾も抑制できる³⁻⁵⁾。

一方、膨張材はコンクリート構造物の乾燥収縮ひび割れを低減する目的で、土木、建築分野で広範に利用されている。膨張材の反応機構⁶⁾は、セメントの水和初期に積極的に CH もしくはエトリンガイトを生成するものであり、これによってコンクリートに膨張ひび割れを導入するものである。膨張材の利用によってひび割れの本数やひび割れ幅を抑制できるため⁷⁾、ひび割れを経路とする塩化物イオンのコンクリート内部への拡散を抑制でき

る。他方で低熱セメント (以下 LHC) は、マスコンクリート等の温度ひび割れが懸念される構造物において適用例が増加している。低熱セメントの発熱抑制効果は、 C_3S 及び C_3A を減少させることにより発揮されるが、固定塩化物として知られるフリーデル氏塩は C_3A より生成されるため、他のセメントに比べて塩化物イオンに対する抵抗性が低いことが知られている。そのため、港湾などの塩害環境下で使用する実績は少ないのが実情である。

そこで本研究では、低熱セメントの耐塩性向上を目的として、塩素固定化材と膨張材とを併用したセメントペーストについて水和物の生成挙動および塩化物イオン固定化能力の検証を行った。また、コンクリートに適用した場合の効果検証として、物理的性質と耐塩性についても検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究においては低熱ポルトランドセメント (以下 LHC) を使用し、コンクリート試験では比較のため普通ポルトランドセメント (以下 OPC) も用いた。 CA_2 は工業原料の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを出発原料とし、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 0.5 となるよう計量したものを振動ポッドミルで粉碎混合を行い、水分を適量加えて造粒したものを、キルン内温度 1,750~1,850 °C に保持したロータリーキルンにて焼成して合成し、徐冷して得られたクリンカーを粉碎したものを使用した。膨張材は石灰・エトリンガイト複合系のものを使用した。 CA_2 および膨張材の化学成分値、ブレン比表面積および密

Table 1 Chemical composition and physical properties

Material	Contents (mass%)						Blain surface area (cm ² /g)	Density (g/cm ³)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO		
LHC	63.08	26.18	2.73	2.33	3.11	0.95	3,760	3.24
OPC	64.09	20.45	5.15	2.09	3.04	0.89	3,240	3.16
CA ₂	23.96	0.64	67.73	0.01	7.09	0.27	3,100	2.96
Ex	70.6	1.0	7.2	18.5	0.8	—	2,840	3.10

Table 2 Mix design of paste

No.	W/B (%)	
1	50	LHC
2		+Ex(4.7 %)
3		+CA ₂ (10 %)
4		+Ex(4.7 %) + CA ₂ (4.7 %)
5		+Ex(6.0 %) + CA ₂ (10 %)

Table 3 Mix design of concrete

	W/B (%)	s/a (%)	Unit weight (kg/m ³)					
			W	C	CA ₂	Ex	S	G
L	50	48	163	326	—	—	876	974
L(15)				296	15	15		
N				326	—	—	873	971
N(15)				296	15	15		

度を Table 1 に示す。

2.2 供試体の調製

(1) ペースト供試体

Table 2 にペーストの配合を示した。いずれも水/結合材比は 50mass%である。CA₂の添加量はコンクリート配合換算で 15kg/m³、30kg/m³を想定し、セメントに対して内割り 4.7 %および 10 %とした。膨張材の添加量はコンクリート配合換算で 15kg/m³、20kg/m³を想定し、セメント内割りで 4.7 %および 6.0 %とした。

(2) コンクリート供試体

Table 3 にコンクリート配合を示した。セメントは LHC と OPC(表中は L および N と表記)の 2 種類とし、水セメント比、細骨材率および単位水量は固定として CA₂ と膨張材量を変動させた。打設後の供試体は翌日に脱型し、材齢 28 日まで水中養生とした。

2.3 試験項目および測定方法

(1) 水和物の確認

20 °C 封緘養生を行ったペースト供試体について、材齢 1 日、3 日、7 日および 28 日で粉末 X 線回折(XRD)による定性分析を行い、水和物を同定した。

(2) ペースト中の CH 量の定量と結合水量

(1)に記す各材齢においてアセトン置換による水和停止を行い、真空乾燥を行った後、セメント水和物の一種である CH の生成量と結合水量(LOI)を熱分析(TG-DTA)により定量した。

(3) 細孔径分布

(2)と同様にアセトン置換による水和停止を行ったペースト供試体について、水銀圧入式ポロシメータを用いて細孔径分布の測定を行った。なお、細孔量は (ml/ml)で求め、vol.%で示した。

(4) 塩水浸漬試験

各材齢で水和停止したペースト供試体を粉碎し、NaCl 濃度 10 %水溶液に浸漬した。浸漬後 28 日経過時

点で取り出し、真空乾燥させた後、(1)~(3)と同様に測定を行い、塩水浸漬前の結果と比較を行った。

(5) コンクリート試験

コンクリートの基礎物性把握のため、圧縮強度試験、促進中性化試験および塩水浸漬試験を行った。圧縮強度試験は JIS A 1108 に準拠した。促進中性化試験は、養生終了後に 1 面を残してアルミテープでシールした供試体を促進中性化装置(20 °C、RH60 %、CO₂ 濃度 5 %)に静置した。所定の促進養生終了後の供試体割裂面に対してフェノールフタレイン 1 %アルコール溶液を噴霧し、表面から赤紫に呈色した部分までの深さを測定した。

塩水浸漬試験は、養生終了後に 1 面を除いてエポキシ樹脂でコーティングした供試体を NaCl 濃度 10 %水溶液に浸漬させた。所定の浸漬期間の後、供試体を割裂し、硝酸銀溶液(0.1N)を噴霧して表面から呈色部までの深さを測定した。促進中性化試験と塩水浸漬試験の試験材齢は、いずれも 1、2、4、8 週とした。

3. 結果と考察

3.1 水和生成物

Fig. 1 に膨張材および CA₂を単独添加した場合の材齢 28 日後の XRD パターンを、Fig. 2 に膨張材と CA₂とを併用した場合の XRD パターンをそれぞれ示す。膨張材を単独添加した系では LHC と同様に CH とエトリンガイト(以下 AFt)のピークが確認された。特に CH のピークが LHC 単独よりも強く出ており、LHC 中のエーライトの水和に加え、膨張材の水和反応からも CH が供給されたことが示唆された。一方、CA₂を 10 %単独添加した配合 No. 3 の系においては、CH のピークが LHC 単独よりも弱く、他の生成物としてモノサルフェート(以下 AFm)および HC が確認された。一方、AFt の生成は認められなかった。Fig. 1 および Fig. 2 を通して見ると、膨張材を加えた系では AFt の生成が確認されている。また、CA₂を加えた系では HC の生成が

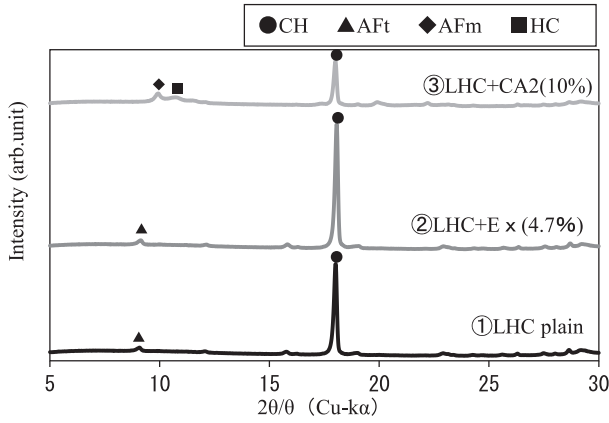


Fig. 1 XRD pattern of hardened paste (No. 1~3)

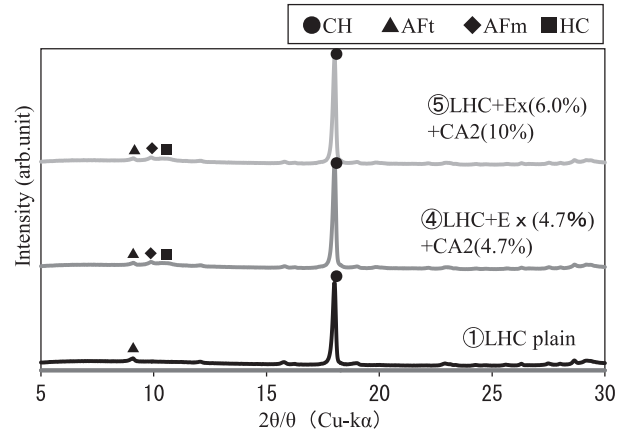


Fig. 2 XRD pattern of hardened paste (No. 1, 4~5)

Table 4 SO₃/Al₂O₃ molar ratio

No.		SO ₃ /Al ₂ O ₃ molar ratio (%)
1	LHC	1.09
2	+ Ex (4.7 %)	1.22
3	+ CA ₂ (10 %)	0.29
4	+ Ex (4.7 %) + CA ₂ (4.7 %)	0.54
5	+ Ex (6.0 %) + CA ₂ (10 %)	0.32
Ref.	OPC	0.50

認められている。水和生成物に違いが生じた要因としては、石こうとアルミネート相のバランスが影響していると考えた。本実験配合におけるそれぞれの SO₃/Al₂O₃ モル比を算出すると、Table 4 のようになる。LHC のみの場合は 1.09 であり、OPC の 0.50 と比較すると、LHC の SO₃/Al₂O₃ モル比は高いことがわかる。一方、LHC に膨張材を添加した系で 1.22、LHC に CA₂ を添加した系で 0.29 となる。すなわち、モル比が高い系においては AFt の生成が、モル比が低い場合には AFm および HC の生成が卓越するものと考えられる。

しかしながら No. 3 と No. 5 は系の SO₃/Al₂O₃ モル比はほぼ同等であるが、No. 3 では AFt の生成は認められなかったのに対して、No. 5 では AFt の生成が認められた。これは、No. 5 では膨張材を加えており、膨張材は膨張材粒子表面に膨張性水和物が増膜するように生成する、いわゆるトポケミカル反応を呈する^{8,9)}ため、局所的に膨張性水和物の AFt が生成したためと考える。

3.2 CH 生成量

Fig. 3 に各配合における CH 生成量の推移と材齢 28 日時点における LOI を示した。膨張材単独添加の配合 No. 2 においては、材齢初期から LHC と比較して CH 生成量が多くなっており、XRD の測定結果とも一致している。一方、CA₂ 単独添加の No. 3 では材齢初期から極端に CH 量が少ない結果となっており、これも XRD 測定結果と一致している。また、材齢 28 日の LOI においては他の配合と比較して高い値を示していることから、水和生成物が CH からより多くの結合水

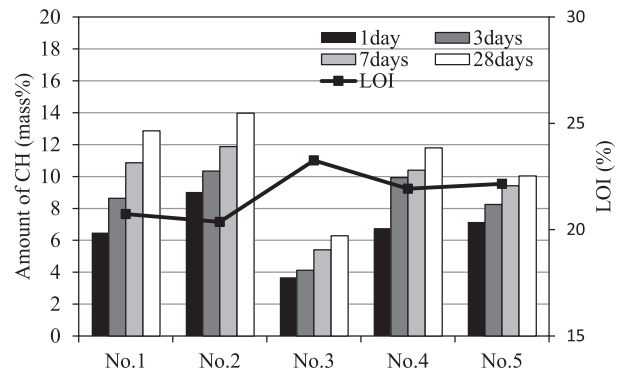


Fig. 3 Amount of CH, and LOI

を取り込む水和物へと変化したことを示唆しており、これは既往の研究³⁾と同様に、セメントの水和から生成した CH と CA₂ が反応し、HC を生成していることを示している。材齢 28 日の LHC と比較すると、CH 生成量が半減していることから、多量の CH が CA₂ との反応により消費されていることが分かる。

膨張材と CA₂ を同量添加した No. 4 では材齢 3 日時点で高い CH 量を示すものの、時間の経過に伴い LHC よりも減少する傾向が認められている。これは、膨張材と CA₂ との配合バランスによるものと考えられ、膨張材の反応が活発な材齢 3 日程度までは CH 供給量が卓越し、その後は CA₂ との反応による CH の消費が進んだものと推察される。No. 5 も同様であるが、CA₂ 添加量が多いため、材齢初期から CH の消費がセメントおよび膨張材からの CH 供給量を上回ったものと考えられる。いずれにしても CA₂ の添加によりセメントや膨張材から供給される CH が消費され、AFm や HC を生成していることが確認できた。

3.3 細孔径分布

Fig. 4 に材齢 7 日、28 日における積算細孔量を示す。いずれの配合においても、材齢の経過に伴い細孔量が減少している。LHC 単独と比較した場合、全ての配合において細孔量が同等もしくは減少している。特に CA₂ を単独添加した No. 3 の細孔量が少なく、AFm および

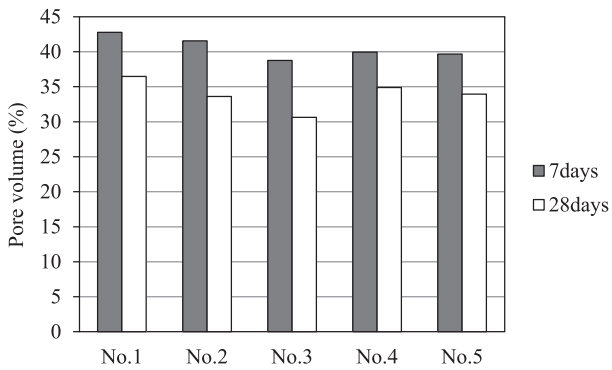


Fig. 4 Cumulative pore volume of hardened paste

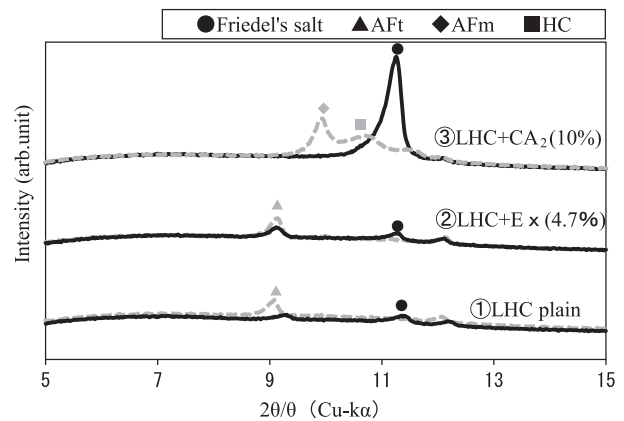


Fig. 5 XRD pattern of hardened paste (No. 1~3) (curing with 10 % NaCl solution)

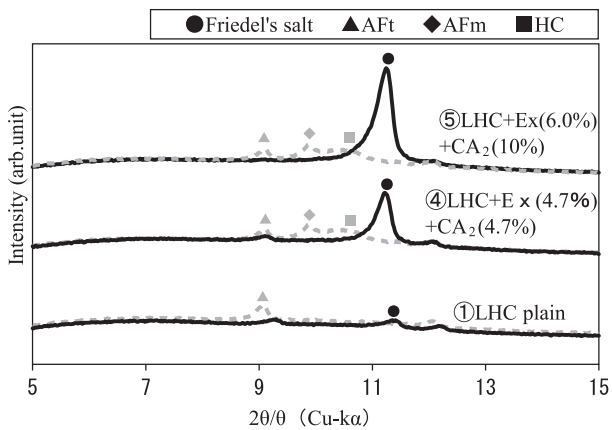


Fig. 6 XRD pattern of hardened paste (No. 1, 4~5) (curing with 10 % NaCl solution)

HCによる硬化体内部が緻密化したことを示している。従って膨張材との併用系を含め、 CA_2 を添加することにより、AFmやHCによる塩化物イオンの固定化に加え、硬化体の緻密化によっても物理的に耐塩性を向上させることが出来るといえる。

3.4 耐塩性

Fig. 5およびFig. 6に10%濃度のNaCl水溶液に28日間浸漬したペーストのXRD測定結果を示す。なお、浸漬前後で生成する水和物を比較するため、浸漬前のXRD測定結果も破線にて併記した。Fig. 5より、NaCl水溶液浸漬前はAFmおよびHCが確認されていた CA_2 単独添加の系において、浸漬後はAFm、HCに代わりフリーデル氏塩の強いピークが確認された。すなわちAFmおよびHCが塩化物イオンを化学的に固定化し、多くのフリーデル氏塩を生成したといえる。

Fig. 6より、膨張材と CA_2 を併用した系においてもAFmおよびHCが確認されず、フリーデル氏塩のピークのみが確認されている。特にNo. 5におけるフリーデル氏塩のピーク強度は強く出ており、同量の CA_2 を単独で添加したFig. 5のNo. 3に示すそれとほぼ同程度を示している。これはFig. 3に示したCH生成量の結果においてNo. 5では膨張材の併用によりNo. 3よりもCH生成量が多いことが確認されているにも関わらず、フリーデル氏塩の生成量に差がないことを意味して

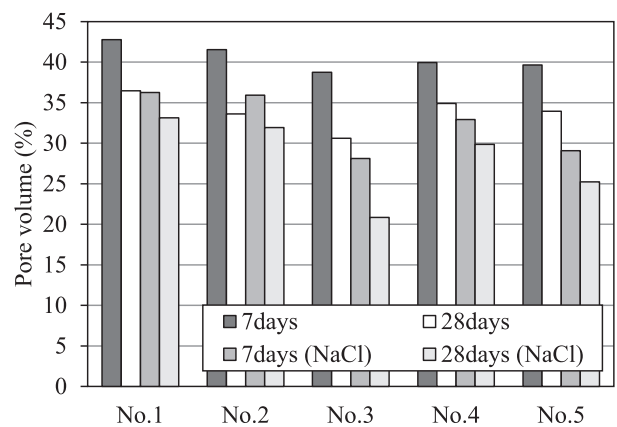


Fig. 7 Cumulative pore volume of hardened paste

いる。また、No. 4とNo. 5を比較した場合、No. 5のフリーデル氏塩のピークが強く出ている。これらの結果からCHの供給量が充分に行われる場合、フリーデル氏塩の生成量は CA_2 の絶対量に関連しているものと考えられる。また、膨張材を添加した系は CA_2 単独添加の系と比べても生成する水和物に違いはないことから、 CA_2 の塩化物イオンの固定化能力に悪影響を及ぼさず、両者を併用することに問題はないものと考えられる。

Fig. 7に材齢7日、28日におけるNaCl溶液浸漬後の積算細孔量を示す。比較のため、浸漬前の結果も併記した。膨張材のみを添加したNo. 2を除き、 CA_2 を添加したいずれの配合においても、LHCと比較してNaCl溶液浸漬後の細孔量が減少しており、特に CA_2 を単独で添加したNo. 3の細孔量が最も少なくなっている。これは、NaCl溶液浸漬前と同様な傾向を示しているが、異なる点としては、膨張材を併用したNo. 4およびNo. 5においても浸漬材齢28日の細孔量も大きく減少しているところである。この結果はFig. 3のLOIの結果とも一致している。また、膨張コンクリートの耐塩性を調査した研究結果とも一致している¹⁰⁾。ここで水和生成物の種類とLOIの関係について考察する。Table 5に各種の水和生成物の理論的なLOIをまとめ

Table 5 LOI of hydrates

	LOI(%)
CH	24.3
Ettringite	45.9
Mono-sulfate	34.7
HC	41.8
F's salt	32.1

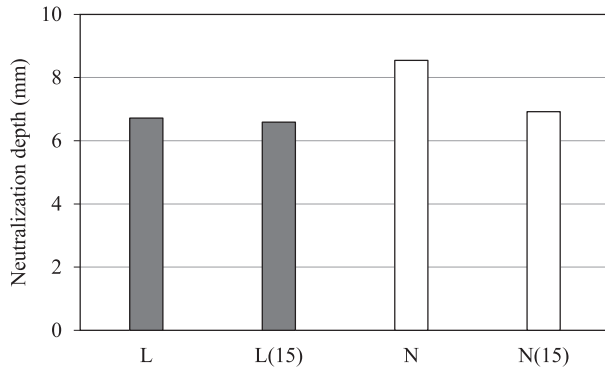


Fig. 9 Neutralization depth

た。CHのLOIは24.3%である。一方、HCのLOIは41.8%、フリーデル氏塩のLOIは32.1%である。このようにHCやフリーデル氏塩のLOIはCHよりも大きい。したがってCHを消費してHCやフリーデル氏塩を生成させる反応は、より多くの結合水を固相に取り込んで緻密化を促す反応であり、Fig. 5やFig. 6のXRD測定結果でNo. 3、No. 4およびNo. 5においてフリーデル氏塩のピークが大きく出ていることとも関連している。

以上のようにAFmやHCが塩化物イオンを固定化してフリーデル氏塩を生成したことで、AFmやHCが単独で硬化体に存在した場合よりも硬化体が物理的に緻密化された。言い換えると、 CA_2 を添加してHCを多く生成させることで、塩害をもたらす塩化物イオンと遭遇すると化学反応してフリーデル氏塩を生成し、より緻密化させる。つまり塩化物イオンの硬化体内部への拡散に対して自己防衛機能を発揮したと見なせる。また、膨張材を併用した場合でもLHC単独の系に対しては大幅に細孔量が減少していることから、両者を併用した場合でも十分な耐塩性の効果は期待できるものと考えられる。

3.5 コンクリート試験結果

(1) 圧縮強度

Fig. 8にコンクリートの材齢28日における圧縮強度測定結果を示す。OPCに CA_2 および膨張材を添加した系においては強度低下が認められないが、LHCに添加した系では強度低下が認められる。これは脱型時期の影響によるものと考えられ、強度発現の小さいLHC供試体の拘束を早期に開放したため、硬化体組織が粗くなったためと推察される。

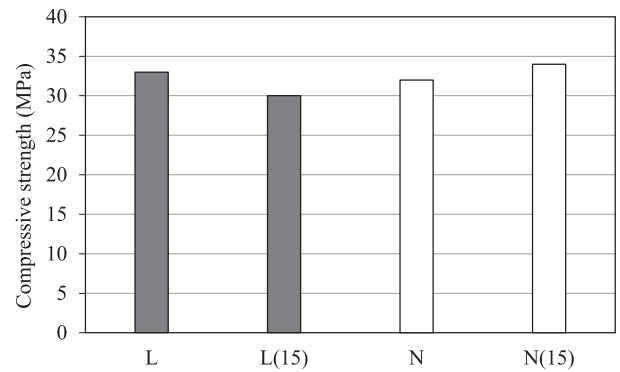


Fig. 8 Compressive strength

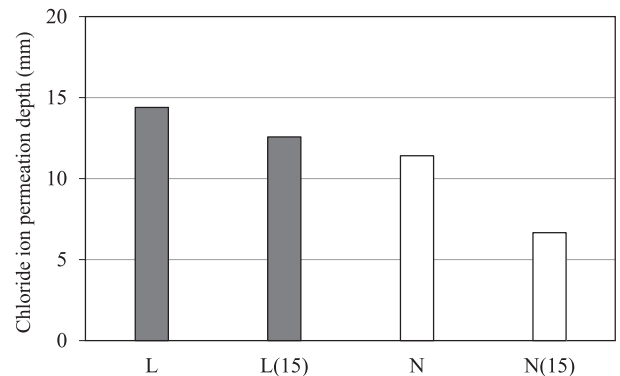


Fig. 10 Chloride ion permeation depth

(2) 中性化抵抗性

Fig. 9に促進材齢8週時点の中性化試験結果を示す。 CA_2 および膨張材とともに 15kg/m^3 添加したL(15)においては、組み合わせるセメントがOPCであってもLHCであっても、同等もしくは改善傾向が認められる結果となった。

(3) コンクリートの耐塩性

Fig. 10に浸漬材齢8週時点の塩化物イオン浸透深さを示す。 CA_2 および膨張材とともに添加した系においては、セメントの種類がOPCであってもLHCであっても塩化物イオンの浸透が抑制される傾向が認められた。これは生成されたAFmやHCが塩化物イオンをフリーデル氏塩として固定化したことによる影響と考えられる。また、OPCと組合せた場合と比較すると、LHC系では塩化物イオンの浸透抑制効果に差が認められる。これは前述した脱型時期の影響により硬化体組織が粗くなったことに加え、 SO_3/Al_2O_3 モル比に起因する要因があったものと推察される。OPC系の場合、セメント単独系のモル比が0.50、N(15)で0.34となり、いずれもLHCのそれよりも小さい。したがって塩化物イオンの固定化に寄与するAFmおよびHCがより多く生成しやすく、結果としてフリーデル氏塩の生成が増大したものと考えられる。

4. まとめ

本研究で得られた成果を以下にまとめる。

- (1) LHC に CA_2 および膨張材を添加したペーストにおいて、水和生成物として CH、AFm、AFt および HC が確認された。また、 SO_3/Al_2O_3 モル比が高いものほど AFt が生成し、低いものほど AFm 及び HC の生成が卓越する傾向が認められた。
- (2) CA_2 と膨張材を併用した場合、膨張材の反応が活発な材齢初期に生成された CH が、時間の経過に伴い CA_2 と反応して減少し、AFm や HC を生成していることが確認された。また、塩水浸漬後には AFm や HC が塩化物イオンを固定化し、フリーデル氏塩を生成した。
- (3) CA_2 および膨張材の添加によりペースト硬化体中の細孔量が減少する傾向が認められ、AFm や HC の生成により物理的に硬化体を緻密化していることが示唆された。また、塩水浸漬後は緻密化がより顕著となった。
- (4) CH の供給が十分な場合、フリーデル氏塩の生成量は CA_2 の絶対量と相関関係にあることが示唆された。また、 CA_2 と膨張材を併用した場合でもフリーデル氏塩の生成および細孔量の減少が認められることから、膨張材が CA_2 の反応を阻害していないことが確認された。
- (5) コンクリート試験より、LHC は OPC と比較して CA_2 および膨張材の添加による中性化抵抗性と耐塩性の効果が小さいことが確認された。
これは、セメント由来の SO_3/Al_2O_3 モル比に起因するものと考えられる。
- 2) 橋本勝文ほか：モルタルの Ca 溶脱に伴う空隙構造の変化が Cl^- の拡散係数に及ぼす影響、土木学会年次学術講演会講演概要集 (CD-ROM)、Vol. 63、Disk 2 (2008)
- 3) 盛岡実ほか： $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 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)
- 4) 田原和人ほか： $CaO \cdot 2Al_2O_3$ を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化挙動、セメント・コンクリート論文集、No. 64、pp. 428-434 (2010)
- 5) 田原和人ほか： $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 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、セメント・コンクリート論文集、No. 65、pp. 427-434 (2011)
- 6) 盛岡実：セメント系膨張材の水和反応と材料設計、東京工業大学学位論文 (1999)
- 7) 細田暁：微視的機構に着目した膨張コンクリートのひび割れ抵抗性およびひび割れ後の軟化性状に関する研究と RC 部材への適用、東京大学学位論文 (2001)
- 8) H. E. Schwiete, U. Ludwig, P. Jager : Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, pp. 353-367 (1966)
- 9) 中村孝則、深谷泰文：膨張材によるセメント硬化体の膨張変形、セメント技術年報、No. 26、pp. 158-162 (1972)
- 10) 笹川幸男ほか：コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 24、No. 1、1287-1292 (2002)

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)

EVALUATION OF SALT RESISTANCE OF LOW HEAT PORTLAND CEMENT USING WITH CHLORIDE IONS IMMOBILIZED MATERIAL AND EXPANSIVE ADDITIVE

Shinya ITO^{*1}, Minoru MORIOKA^{*1}, Takafumi ITO^{*2} and Takeshi IYODA^{*3}

- *1 DENKI KAGAKU KOGYO Co. Ltd., Omi Plant, Cement & Special Cement Additives Research Dept. (2209, Omi, Itoigawa-shi, Niigata 949-0393, Japan)
- *2 SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Graduate school of Engineering and Science, Division of Architecture and Civil Engineering (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)
- *3 SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Dept. of Civil Engineering (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)

ABSTRACT : Low heat Portland cement is generally applied to mass concrete construction to make thermal crack of concrete unlikely. While it is known that low heat Portland cement has less resistance against chloride ion attack, the way to add chloride ions immobilized material and expansive additive to low heat cement has been considered to improve. This paper describes the evaluation of salt resistance of low heat Portland cement using with chloride ions immobilized material and expansive additive.

As a result, Ettringite, Monosulfate and Hydrocalumite were generated as hydrates by adding Chloride ions immobilized material ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) and Expansive additive in low heat Portland cement. And the amount of hydration products was different as a function of $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio. In case the cement paste with $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and expansive additive immersed in 10% NaCl solution, pore of hardening body decreased, and the chloride ion permeation depth decreased as well. This was considered to be caused by the chemical reaction that immobilized a chloride ion and the physical reaction that decrease quantity of pore by generation of the Friedel's salt. And it was confirmed that the resistance of neutralization and salt attack of low heat cement using with $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and expansive additive were smaller than in case of using ordinary Portland cement.

KEY WORDS : Low heat Portland cement, Chloride ions immobilized material, Expansive additive, Hydration, Chloride ion