

論文 CaO・Al₂O₃ 骨材を用いたコンクリートの物質浸透特性

伊藤 慎也*1・盛岡 実*2・中西 縁*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、セメント種別の基礎物性および簡易透水試験による物質浸透性の検証を行った。その結果、CaO・Al₂O₃ 骨材を用いたコンクリートの強度特性とコンクリートの吸水特性とは相関が認められず、CaO・Al₂O₃ 骨材表面部の反応により生成する水酸化カルシウムやフリーデル氏塩の生成量が物質浸透性に関係している可能性が示唆された。また、これら水和物の生成には、Ca(OH)₂ 生成量や塩化物イオンの存在が影響する。

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、フリーデル氏塩

1. はじめに

日本は海に囲まれた島国であり、特に沿岸部のコンクリート構造物においては塩害による劣化が多く報告されている。近年では、コンクリートの塩害劣化を引き起こす元となる可溶性塩化物イオンをコンクリート内部で化学的に固定化し、無害化する技術としてカルシウムアルミネート系の材料が開発され、多くの研究成果が報告されている。中でも、カルシウムアルミネートの一種である CaO・2Al₂O₃ (以下、CA₂) 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) と反応して水酸化カルシウムを生成し、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や、塩化物イオンの拡散係数を小さくする効果をもたらすことが報告されており^{1)~4)}、既にモルタル製品やコンクリート用の混和材としての実用化が進められている。当該材料は、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る。一方で、モルタルやコンクリートには、骨材とセメントペーストとの間に遷移帯と呼ばれるポーラスな脆弱層が存在する^{5)~7)}。この遷移帯は、CHの積層や直径 50nm 以上の粗大な空隙を含む欠陥部分となり得ることや、その厚さは水セメント比によって変化し、特に水セメント比が高い場合に、塩化物イオンをはじめとする劣化要因物質の硬化体内部への拡散移動が大きくなること加藤らの研究^{6)~7)}により明らかとなっており、コンクリート構造物の劣化を防止するためには遷移帯部分の改質も重要であると言える。

筆者らは、カルシウムアルミネートがセメント水和物の CH と反応して水酸化カルシウム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、CaO・Al₂O₃ (以下、CA) を主成分とする骨材 (以下、CA 骨材) を

用いた場合の遷移帯改質効果について検討を進めてきた。その結果、普通セメントを用いたモルタル・コンクリートに適用した場合、骨材表層部が反応することで遷移帯部分に水酸化カルシウムやフリーデル氏塩等の水和物を生成することを確認し、緻密化による遷移帯改質の可能性を見出している^{8)~9)}。

そこで、本研究では CA 骨材を用いたコンクリートについてセメント種別の基礎物性を把握するとともに、遷移帯改質効果の確認を目的として、簡易透水試験による物質透過性の検証を行った。

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 (以下、OPC) および低熱ポルトランドセメント (以下、LPC) を用いた。

(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。また、図-1 に CA 骨材の外観を示す。CA 骨材は最大粒径 20mm の粗骨材であり、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。また、比較用の粗骨材として大分県津久見市青江胡麻柄山系の石灰石砕石 (以下、天然骨材) を用いた。図-2 に本研究において使用した粗骨材の粒度分布を示す。なお、細骨材には千葉県君津市法木産の山砂を使用した。

2.2 供試体の調製

(1) ペースト供試体

表-2 にペースト配合を示した。本研究においては、CA 骨材の反応性の違いを考察するため、ペースト試験においては CA 骨材を予めポッドミルで粉砕して粉末化

*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 青海工場 セメント・特混研究部 部長 博士 (工学) (正会員)

*3 芝浦工業大学 工学部 土木工学科

*4 芝浦工業大学 工学部 土木工学科 教授 博士 (工学) (正会員)

したものを用いた。いずれもペーストの水セメント比は50mass%とし、粉末化したCA骨材を外割で5%添加して練混ぜを行った。なお、塩化物イオンの供給有無が生成水和物に与える影響を確認するため、練混ぜ水には上水道水と3%濃度のNaCl水溶液を使用した。

(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。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。なお、表中には、天然粗骨材をG1、CA骨材をG2と表記した。なお練混ぜ水には上水道水の他に3%濃度のNaCl水溶液も使い、内在塩分のある状態での供試体も作製した。

2.3 試験項目および測定方法

(1) CA骨材の反応性検証

セメント種別での時間経過に伴う水和生成物の変化を確認するため、粉末X線回折法(XRD)にて水和物の同定を行った。なお、測定材齢は、練混ぜ前、1日および7日とした。ペースト供試体は、所定の材齢に達するまで封緘養生を施し、試験直前に粉砕し、試験に供した。

(2) コンクリートの基礎物性

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の測定を行った。なお、供試体の養生方法は20℃封緘養生とし、測定材齢は28日および56日とした。

(3) 物質透過性の検証

CA骨材の使用によって遷移帯改質効果がある場合、コンクリート内部への物質浸透性に影響が出るものと考えた。そこで、簡易透水試験により粗骨材の違いがコンクリート内部への水の浸透に与える影響を確認した。簡易透水試験ではφ10×20cmの円柱供試体の打設面上端から5cm分を切断して取り除いた上で、残った部分の上端から厚さ5cmに切断したものを供試体として使い、図-3に示すように供試体上面にプラスチックカップを設置し

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 CA骨材外観

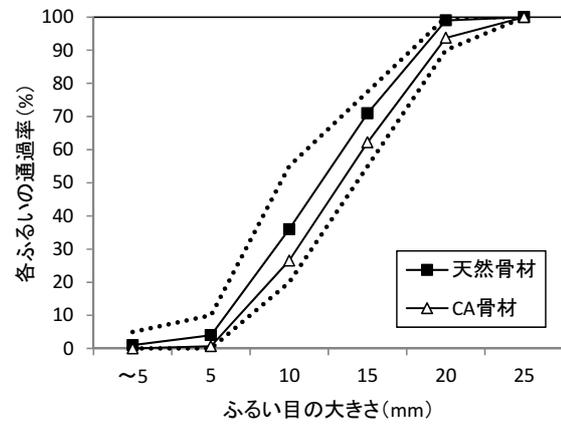


図-2 粗骨材の粒度分布

表-2 ペースト配合

No.	W/C (%)	セメント	CA骨材	練混ぜ水
1	50	OPC	外割 5%	水道水
2				3%NaCl
3		LPC		水道水
4				3%NaCl

表-3 コンクリート配合

No.	セメント	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					練混ぜ水					
				W	C	S	G1	G2						
N	OPC	50	48	170	340	852	951	—	水道水					
NCA							—	1007		3%NaCl 水溶液				
NCA-S							—							
L	LPC					50	48	170	340		854	954	—	水道水
LCA										—		1010	3%NaCl 水溶液	
LCA-S										—				

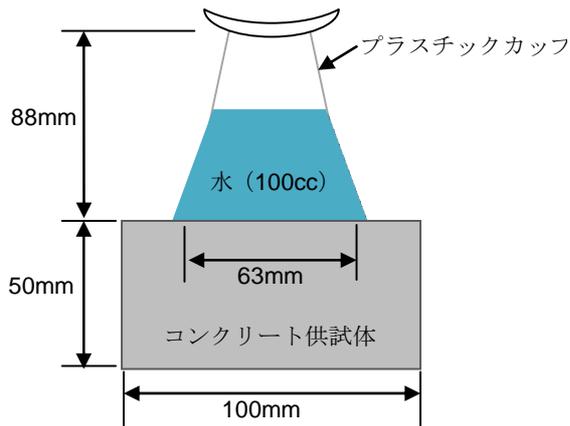


図-3 簡易透水試験概要

た中に100ccの水を入れ、所定の時間ごとに供試体重量を測定し、その重量増加分を試験前の供試体重量で除すことで吸水率を求めた。なお、供試体は材齢28日まで封緘養生を施し、その後7日間40℃の環境下で強制的に乾燥させ、乾燥による質量減少量が全体質量の1%以下になったことを確認した上で試験に供した。

3. 結果と考察

3.1 CA 骨材の反応性

図-4~図-7に、各種ペースト供試体における時間経過別の XRD パターンを示す。練混ぜ水に水道水を用いた図-4および図-6においては、練混ぜ前には CA のピークが確認されるものの、時間の経過に伴いそのピークが減少し、代わりに hidrocalumite (図中は HC と表記) が生成していることが分かる。また、図-5 および図-7 に示す 3%NaCl 水溶液で練混ぜた場合においては、水道水で練混ぜた場合と同様に、練混ぜからの時間経過に伴い CA のピークが減少しているが、hidrocalumite は確認されず、フリーデル氏塩 (図中は F 塩と表記) のみ確認されている。これらは、式(1)および式(2)に示す理論式の反応が起こっているためと考えられ、水和生成物としてはセメントの種類による影響は確認されない。従って、既往の研究⁸⁾⁹⁾のとおり CA 骨材自身が水和反応する材料特性を保有しており、セメント水和物として CH が供給される条件下では hidrocalumite が生成し、更に塩化物イオンが存在する場合にはフリーデル氏塩が生成して塩化物イオンを固定化することができ、その反応自体はセメントの種類に関わらず一行にされるものとする。ただし、セメントの種類によって生成された水和物の XRD ピーク強度には差が認められることから、CA 骨材の反応量はセメント由来の CH 供給量に応じて変化するものと推察される。

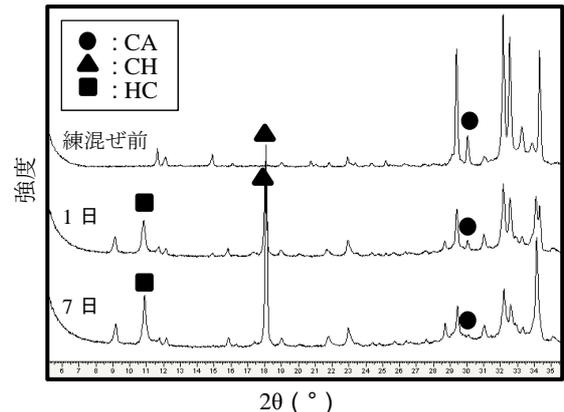
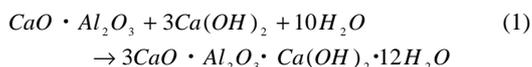


図-4 XRD (配合 No. 1 OPC-水道水)

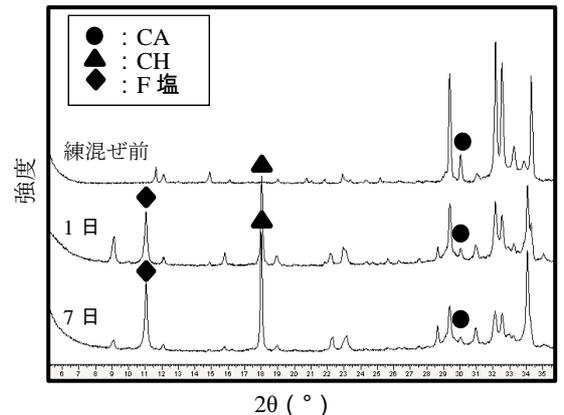


図-5 XRD (配合 No. 2 OPC-NaCl 水溶液)

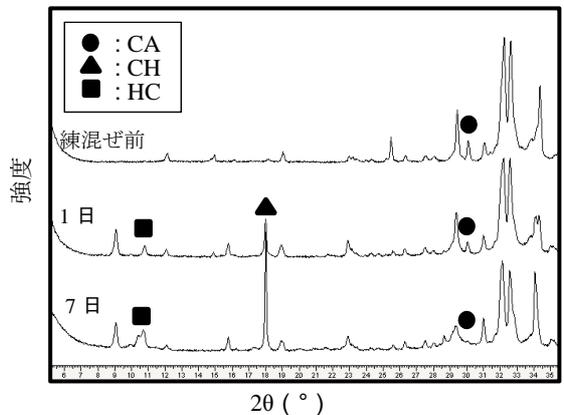


図-6 XRD (配合 No. 3 LPC-水道水)

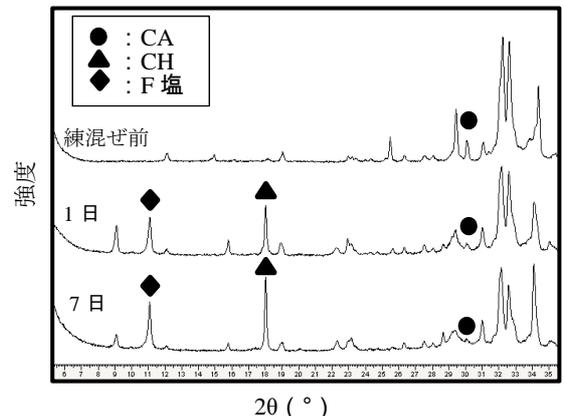
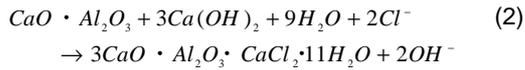


図-7 XRD (配合 No. 4 LPC-NaCl 水溶液)



3.2 コンクリートでの評価

(1) フレッシュ性状

フレッシュ性状の測定結果を表-4 に示す。減水剤および AE 助剤の添加量を一定とした場合、OPC では CA 骨材の使用に伴いスランプが減少する傾向が認められた。一方で、LPC 配合においては同様な傾向が認められず、CA 骨材配合のスランプは L と同等かそれ以上を示した。本研究においては、プレウエティングした CA 骨材をコンクリートの練混ぜを行う直前に表面乾燥状態に調製して使用しているにも関わらず、セメントの種類によってフレッシュ性状に違いが認められていることとなり、その原因としては骨材の形状や表面水による影響が除外できる。CA 骨材の実用化にあたっては、適切なフレッシュ性状の確保が重要となるため、CA 骨材とセメント由来成分との相互作用などの検証を行う必要があり、これについては今後の課題である。

(2) 強度特性

図-8 に材齢 28 日と 56 日の各配合における圧縮強度測定結果を示す。OPC をベースとした配合においては、CA 骨材を用いることで圧縮強度が増加する傾向が認められ、材齢 28 日、56 日ともに NCA 配合が最も高い強度を示した。天然骨材を使用した N 配合とは粗骨材以外の配合条件が全く同じであることから、この強度特性の違いは CA 骨材に起因していることが明らかであり、前述の式(1)および(2)に示す CA 骨材の水和反応によって水ドカルマイトおよびフリーデル氏塩を生成したことが影響しているものと推察される。表-5 に、CA、CH、水ドカルマイト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いずれも 182%となり、骨材表面部の体積が大幅に増加することを意味している。このため、CA 骨材が反応したことにより、骨材周辺の固相体積が増加することで緻密化し、それが圧縮強度の増加に繋がったものと推察される。一方、LPC をベースとした配合においては、CA 骨材の使用による強度増進効果が認められない結果となった。CA 骨材自身の反応そのものはセメントの種類によらず一様であることが確認されていることから、セメント由来の CH 供給量の違いが、骨材表面に生成する水ドカルマイトやフリーデル氏塩の絶対量に影響を及ぼし、強度特性に差が認められるほどの緻密化効果が得られなかった可能性が考えられる。これについては、コンクリート内部、特に骨材界面付近での組織構造や、空隙量などとの関連も併せ、今後の検証が必要と考える。

表-4 フレッシュ性状

No.	減水剤	AE 剤 C×%	スランプ (cm)	空気量 (%)
N	C×0.5%	0.002	7.5	4.7
NCA			3.5	4.4
NCA-S		0.0016	4.0	5.4
L		0.002	10.0	3.2
LCA			13.0	3.2
LCA-S		0.0016	10.0	4.7

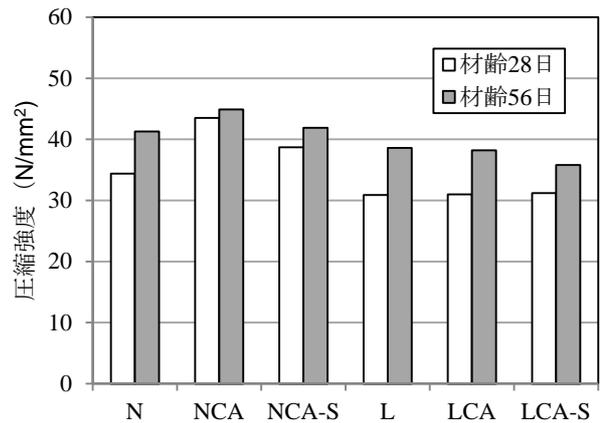


図-8 圧縮強度

表-5 化合物の密度

化合物	密度 (g/cm³)
CA	2.95
CH	2.24
水ドカルマイト	2.02
フリーデル氏塩	2.09

(3) 物質浸透性

CA 骨材の使用により、その反応性から骨材表面部に水ドカルマイトやフリーデル氏塩などの水和物を生成しているものと考えられ、それがコンクリート硬化体内部の緻密化に寄与している可能性が考えられた。そのため、CA 骨材の使用有無が実際の物質浸透性に与える影響を検証するため、簡易透水試験を実施した。測定材齢は 30 時間までとし、各コンクリート供試体の吸水率を物質浸透性の評価指標とした。図-9 に OPC 配合における吸水率の経時変化を示す。また、セメントの種類がコンクリートの吸水率に与える影響として、図-10 に材齢 30 時間時点の CA 骨材を用いた配合におけるコンクリートの吸水率を示す。図-9 より、OPC 配合においては、試験開始から材齢 30 時間の段階で、天然骨材を用いた N 配合と比較して、CA 骨材を用いた NCA 配合では約 25%、NCA-S 配合では約 50%の吸水率低下が認められている。

一方で、材齢 28 日の圧縮強度としては NCA 配合が最も高い値を示しており、圧縮強度と吸水率との結果に相関が認められない。この原因としては以下のように考察する。まず、式(1)および式(2)に示す反応が CA 骨材の表面部で起こったことにより、ハイドロカルマイトとフリーデル氏塩が生成し、それらの体積増加によって骨材界面の遷移帯部分が緻密化され、天然骨材を用いた N 配合よりも NCA 配合および NCA-S 配合におけるコンクリートの吸水率が小さくなったものと推察される。また、既往の研究¹⁰⁾において CA 骨材自身を 3%NaCl 水溶液に浸漬させた場合、セメント由来の CH が供給されない条件下でも塩化物イオンが作用した場合にはフリーデル氏塩を生成することが報告されている。すなわち、塩化物イオンが存在する環境下においては、CA 骨材の表面部では式(3)に示す反応が起きているものと考えられる。

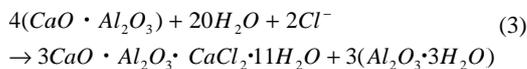


表-5に示す水和物密度および $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の密度 2.42 g/cm^3 を用いて当該反応における固相の体積増加率を算出すると 220%となり、式(2)と同様に体積膨脹を示すこととなる。ただし、図-11に模式的に示すとおり、式(2)はセメントから供給される CH との反応であるため CA 骨材の外側表面部、すなわち、遷移帯における反応となるが、式(3)の反応は主に CA 骨材の内側で起こる反応であり、直接的には遷移帯部分の改質には寄与しないものと推察される。従って、NCA-S 配合中の CA 骨材表面においては式(2)の反応による遷移帯部分の緻密化と、式(3)の反応による骨材表層部の緻密化の双方が寄与することでコンクリートの吸水率が低下したものと推察される。CA 骨材の吸水率は 0.5%程度だが、簡易透水試験では供試体を乾燥状態にした上で試験を開始しているため、骨材自身の吸水が簡易透水試験で得られるコンクリートの吸水率に影響を及ぼすものとする。従って、上述した骨材表層部の緻密化が NCA 配合と NCA-S 配合とにおけるコンクリートの吸水率の差につながったものと推察される。また、図-10より、OPC 配合と LPC 配合とで吸水率に大きな差が認められていることが分かる。これは、図-8で示した圧縮強度の違い（セメントマトリックスの緻密性の違い）に加え、セメント由来の CH 供給量に起因するものと推察した。図-12に CH 生成量を示す。これは既往の文献⁴⁾をもとに、測定した CH 生成量を用いて強熱減量分を補正し、CH 中の CaO 含有割合を示した。図-12より、LPC は OPC よりも CH 生成量が大幅に少ないことが分かる。本研究では、セメントに比して多量の CA 骨材を用いているため、式(1)よりハイドロカルマイトが生成する反応は CH 量に依存すると考えら

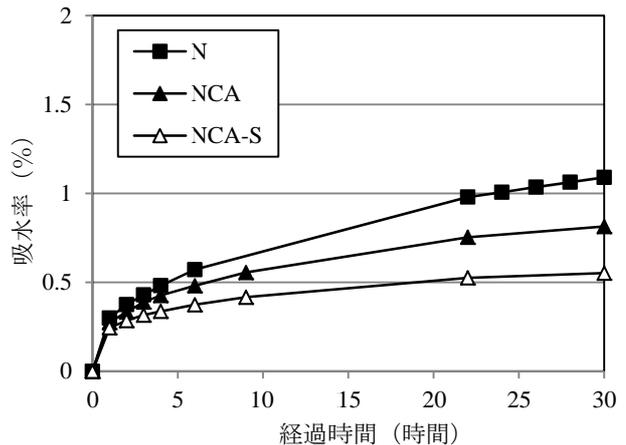


図-9 簡易透水試験結果 (NPC)

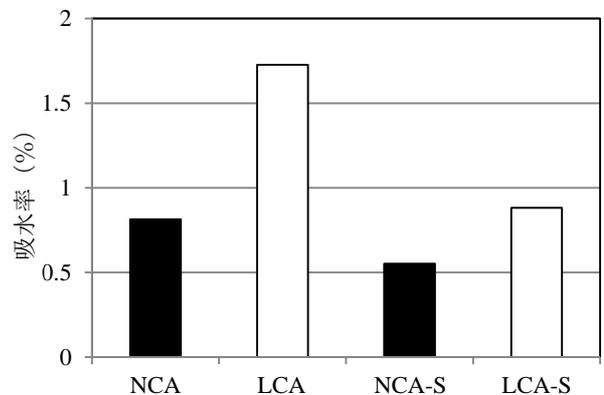


図-10 セメント種別の吸水率比較

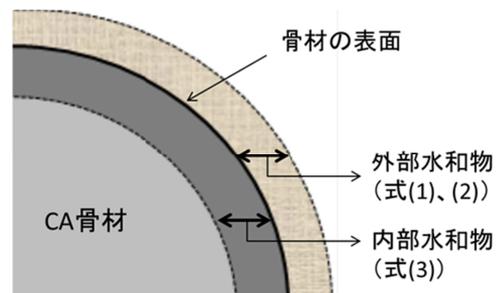


図-11 CA 骨材の反応模式図

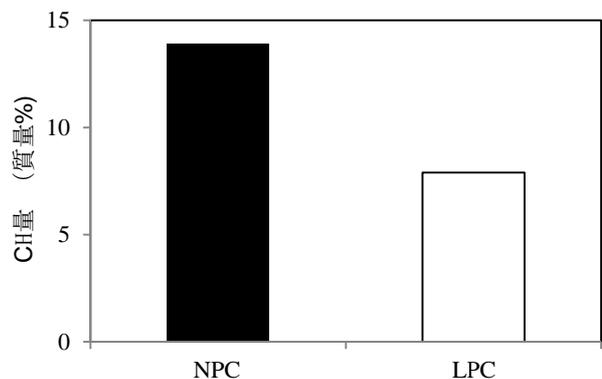


図-12 セメント種別 CH 生成量

れる。従って、LCA 配合は NCA 配合よりもハイドロカルマイトの生成量が必然的に少なくなり、遷移帯部分の緻密化効果が小さくなったものと推察される。また、LCA-S 配合においては CA 骨材自身の反応によって骨材表層部の緻密化が起こったため、LCA 配合よりも吸水率が小さくなったものと推察される。今後、コンクリート内部の空隙構造や骨材界面付近の組織構造に関する詳細調査が必要と考えるが、いずれにしても、CA 骨材の反応による水和物生成が物質の浸透性に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

4. まとめ

カルシウムアルミネートを主成分とする CA 骨材に関し、セメント種類別の反応性を検証するとともに、CA 骨材を使用したコンクリートについて、基本物性の確認と物質浸透性に与える影響について検証を行い、以下の結果を得た。

- (1) CA 骨材は、セメントの種類によらず水和反応を示すことが確認された。ただし、CA 骨材を粗骨材として使用した場合のコンクリートにおいて、セメントの種類によって同一減水剤添加量におけるスランプ値に違いが認められた。
- (2) コンクリートの強度特性において、OPC 配合では CA 骨材の使用により圧縮強度が増加する傾向が認められ、LPC 配合においては CA 骨材による強度増進効果は認められなかった。
- (3) OPC 配合、LPC 配合ともに簡易透水試験における吸水率は圧縮強度との相関が認められなかった。これは、CA 骨材表面部でハイドロカルマイトおよびフリーデル氏塩を生成する緻密化反応と、塩化物イオン存在下における CA 骨材自身の内部反応が並行して起こったためと推察した。
- (4) セメントの種類によって、コンクリートの吸水特性に違いが認められた。これは圧縮強度の違いによる硬化体マトリックスの違いに加え、セメント由来の CH 生成量に起因するものと推察した。

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（2005.4）
- 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（2010.5）
- 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(2011.2)
- 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（2012.2）
- 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（1994.9）
- 6) 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（2005.1）
- 7) KATO Y., UOMOTO T. : Modeling of Effective Diffusion Coefficient of Substances in Concrete Considering Spatial Properties of Composite Materials, Journal of Advanced Concrete Technology., Vol.3 No.2 pp.241-251（2005.7）
- 8) 伊藤慎也，庄司慎，盛岡実，伊代田岳史：CaO・Al₂O₃骨材の塩化物イオン浸透抑制効果とその機構，コンクリート工学年次論文集，pp939-944（2016.7）
- 9) 伊藤慎也，盛岡実，伊代田岳史，丸山一平：カルシウムアルミネート系骨材による遷移帯の改質効果，材料，第65巻，第11号，p.787-792（2016.11）
- 10) 伊藤孝文，伊藤慎也，伊代田岳史，増田卓司：CA系材料を用いたコンクリートの塩分浸透抵抗性の検討，第70回セメント技術大会，pp.250-251（2016.5）