

海水中で材齢 28 日まで養生を施したセメント硬化体の水和物の組成に関する基礎的検討

東北大学 学生会員 ○幸田 圭司

東北大学 正会員 宮本 慎太郎, 皆川 浩, 久田 真

1. 研究の背景と目的

淡水の供給が困難な離島での施工, 災害発生時の沿岸部の緊急工事等では, コンクリート施工に海水を用いることが一つの選択肢として考えられる. 著者らは既報¹⁾で, 材齢 28 日まで海水中で養生を施したコンクリートの物性を評価し, 高炉スラグ微粉末(石こう添加品)を混和した場合には水道水による養生と比較して, 表層 10 mm 部の細孔構造が緻密になることを確認した. また, 細孔構造が緻密になる要因については, 海水の作用により, アルミネート系(以下, Al 系)鉱物の水和反応過程で, モル容積が比較的大きなエトリンサイト(以下, Ett)が残存するためであると推察した. 本稿では, 海水を用いて養生を施した場合に生成される各種セメント水和物を明らかにし, それにより形成される細孔構造について考察した.

2. 実験概要

2.1 供試体の使用材料および水準

研究用普通ポルトランドセメント(以下, N)および N に対して高炉スラグ微粉末(以下, BB)を 45 %重量内割置換して混和したセメントペースト供試体を作製した. N および BB の化学組成を表 - 1 に示す. また, BB を混和した場合について, エトリンサイト(以下, Ett)の生成量に影響を及ぼす二水石こう(以下, Gyp)を添加した水準 BB_(G), さらに, SO₄²⁻が安定して Ett として存在できる配合条件として, 既往の知見²⁾を参考に, Gyp および炭酸カルシウム粉末(以下, CaCO₃)を添加した水準 BB_(GL)を設けた. なお, Gyp および CaCO₃は, 全粉体質量に対してそれぞれ 5 %および 10 %内割置換して添加した. 詳細な配合は表 - 2 に示す.

2.2 供試体の作製

内寸法φ50×100 mm の円柱型枠にセメントペーストを打ち込んだ. 打込みから 24 ± 2 時間後に供試体を脱型し, 飽和 Ca(OH)₂ 溶液および人工海水 (ASTM D 1141-98 に準拠して作製) 中で, それぞれ材齢 28 日まで養生を施した. なお, 養生水に飽和 Ca(OH)₂ 溶液を

用いた理由は, 水酸化カルシウム(以下, CH)の溶解を防ぐためである. 以降, 飽和 Ca(OH)₂ 溶液での養生を水中養生, 人工海水での養生を海水養生と表記する.

2.3 水和物の同定

材齢 28 日までの養生終了後, 供試体底面の表層 2 mm 部分を湿式のマイクロカッターを用いて採取した後に, アセトンを用いて水和停止処理を施した. その後, 過飽和の塩化リチウム溶液で乾燥させたデシケーター内(理論的には 11 % R.H.)で試料を 7 日間乾燥させた後に, メノウ乳鉢にて粉碎し, 150 μm のふるいを全通したものを粉末 X 線回折(以下, XRD)の測定用試料とした. 測定条件は, X 線源 Cu, 管電圧 40 kV, 管電流 40 mA, 走査範囲 2θ = 5 ~ 65°, ステップ幅: 0.02°, スキャンスピード: 2°/min とし, 測定対象とする水和物は, CH, Ett, モノサルフェート(以下, Ms), モノカーボネート(以下, Mc), ヘミカーボネート(以下, Hc), フリーデル氏塩(以下, Fr 塩)とした.

3. 結果および考察

3.1 養生水の違いが水和生成物に及ぼす影響

図 - 1 に XRD の測定結果を示す. Al 系鉱物の水和反応については, 反応初期に C₃A と SO₄²⁻が反応して Ett が生成され, その後, 未反応の C₃A が存在すると, Ett は SO₄²⁻をリリースし, Ms に変質するとされている³⁾. なお, この過程で生成される Ett 量および Ms 量は, C₃A 量や SO₄²⁻量に依存し, Gyp の添加により SO₄²⁻量が増加する場合には, Ett の生成量が増加する. さらに, CaCO₃の添加により Mc が生成される場合には, Mc と固溶体でない Ms は生成されにくくなるため, Ett は Ms に変質せずに残存し, Mc とともに安定して存在することが報告されている⁴⁾. 図 - 1 より, 水中養生を施した場合の Al 系水和物については, これらの既往の知見通りの結果となった. また, Ett は Ms の 2 倍以上のモル容積を有する水和物(Ett: 707cm³/mol, Ms: 309cm³/mol)である⁴⁾ため, Gyp や CaCO₃の添加による Ett の残存は, 緻密な細孔構造の形成に寄与すると推察される.

キーワード 海水利用, 養生, 高炉スラグ微粉末, エトリンサイト, フリーデル氏塩

連絡先 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学大学院土木工学専攻 TEL 022-795-7427

表 - 1 N および BB の化学組成

記号	比表面積 (cm ² /g)	密度 (g/cm ³)	化学組成 (%)												
			lg.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
N	3490	3.16	0.61	20.94	5.45	2.83	64.96	1.54	2.05	0.32	0.48	0.27	0.31	0.08	0.03
BB	3970	2.91	0.00	34.62	13.94	0.35	43.27	5.5	0	0.24	0.29	0.53	0.01	0.22	0.00

表 - 2 配合

記号	W/B (%)	単位量 (kg/m ³)				
		W	N	BB	Gyp	CaCO ₃
N	55	635	1155	0	0	0
BB		626	626	512	0	0
BB _(G)		622	591	483	57	0
BB _(GC)		621	528	432	56	113

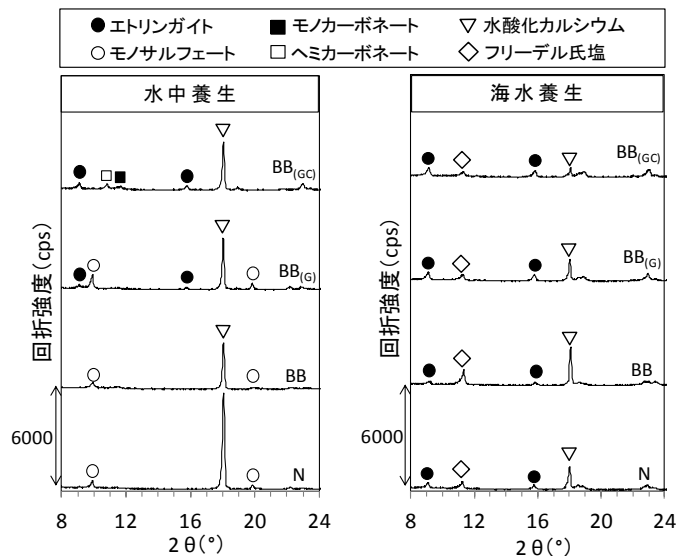


図 - 1 XRD 測定結果

一方、海水養生を施した場合の Al 系水和物に着目すると、全ての水準で Ms は存在しておらず、Ett と Fr 塩が生成されていることが確認できた。この現象については、海水が水和反応過程で硬化体に作用する場合、Ett が SO_4^{2-} をリリースしなくとも、 C_3A と反応性を有している Cl が系外から供給されて Fr 塩が生成されるため、水和反応初期に生成される Ett は SO_4^{2-} をリリースすることなく残存したと考えられる。ここで、緻密な細孔構造の形成に寄与すると考えられる Ett について、 $\text{BB}_{(\text{G})}$ の XRD 測定結果に着目すると、水中養生の場合にはそのピークがほとんど確認できなかったのに対し、海水養生の場合には明確なピークが確認され、その回折強度は水中養生を施した場合の $\text{BB}_{(\text{GC})}$ と同程度であった。すなわち、Gyp を添加して海水養生を施すことで、Gyp および CaCO_3 を添加して水中養生を施した場合とほぼ同等の量の Ett が残存すると推察される。

また、海水養生を施した場合の CH の回折強度に着目すると、水中養生を施した場合と比較して明らかに減少しており、その減少量は特に N において顕著であった。この理由については、養生期間中に CH が海水に溶解したためであると考えられ、特に CH 量の多い N においては、その溶解量も顕著であったと推察される。

3.2 海水養生が細孔構造の形成に及ぼす影響

本実験から、海水養生が細孔構造の形成に影響を及ぼす要因として、次の 2 つが可能性として考えられる。

- (1) 水和反応過程における Ett の残存に伴う緻密化
- (2) 海水への CH の溶解に伴う多孔化

既報¹⁾では、海水養生により形成される細孔構造について、N のみの場合には多孔化、BB (石こう添加品) を混和した場合には緻密化することを報告した。この結果と本稿の検討結果を合わせて考えると、海水養生により形成される細孔構造については、N のみの場合のように CH 量が多い場合には(2)の影響を強く受けて多孔化し、BB を混和した場合のように CH 量が少ない場合には(1)の影響を強く受けて緻密化すると推察した。

4. 結論

本稿では、海水養生を施した場合の細孔構造の変化が、アルミネート系水和物の生成挙動の違いによるも

のと仮定し、水和物の同定を行った。その結果、海水養生を施した場合には、炭酸カルシウム粉末を添加して水中養生を施した場合と同様に水和反応過程でエトリンガイトが残存することが明らかとなり、その存在により緻密な細孔構造が形成されると推察された。一方で、海水養生を施した場合には水酸化カルシウムが溶解するため、その含有量が多い場合には溶解量も増加し、結果として細孔構造は多孔化すると考えられた。

参考文献

- 1) 幸田ら: 養生水として海水を用いたコンクリートの若材齢における物性評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.718-723, 2014.
- 2) 山下ら: セメントの耐硫酸塩性におよぼす混和材の複合効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.621-626, 2008
- 3) Alexandra Quennoz et al.: Hydration of C_3A -gypsum systems, Cement and Concrete Research, No.42, pp.1032-1041, 2012.
- 4) Barbara Lothenbach et al.: Influence of limestone on the hydration of Portland cements, Cement and Concrete Research, No.38, pp.848-860, 2008.