論文 ゼオライトのイオン交換能に着目したセメントの耐ひび割れ性能と長さ変化 に関する検討

中央大学	理工学部土木工学科	学生会員		正傳	史典
中央大学	理工学部土木工学科教授	工博	正会員	大下	英吉

1. はじめに

セメント系材料は,各種の要因により必ずひ び割れを生じる特性がある。またひび割れの存 在は耐久性の観点から言うと致命的な欠陥であ るため、材料的見地から膨張材や収縮低減剤を 混入することにより,その回避に向けた対策を 取っている。しかし現在までのところ確固たる 解決策は得られていないのが実情である。この ような中, R.W.Burrows¹⁾はセメント中のアルカ リ含有量を(R₂0=Na₂0+0.658K₂0)の式で整理した ところ,セメント中のアルカリ含有量が小さい ほどひび割れ抵抗性が大きくなることを考察し た(図-1)。このような報告を受け,著者らは市 販の普通ポルトランドセメントをベースに混和 材の添加によるアルカリ含有量の低減を試みた。 試行錯誤の末に,Li或いは Ca 含有型の人工ゼ オライトがアルカリ含有量を低減させ、ひび割 れ抵抗性を向上させることから本研究に効果的 であることを見出した。イオン交換体であるゼ オライトを混和材として混入すると,ひび割れ 抵抗性は未混入のものに比べておよそ 1.5 倍に なることを実験的に明らかとした。同時に、ア ルカリ含有量はKイオンが優先的に捕集された 後に Na イオンが捕集されることにより大幅に 低下し,この一連の捕集やアルカリ量の変化は 練り混ぜ後の数時間という短時間で生じるとと もに,溶液中に放出されるLi或いはCaイオン は細孔構造の緻密化に大きく関与することも明 らかにしている。このように,ゼオライトはひ び割れ抵抗生の向上に効果的であることが明ら かとなったが,細孔構造の緻密化に伴う自己収 縮特性を長期にわたり定性的かつ定量的に評価 しなければならないことも課題として残った。

本研究では,普通ポルトランドセメントに人 エゼオライトを混和材として混入した状態にお けるアルカリイオン濃度,ひび割れ抵抗性,乾



図-1 R.W.Burrowsの報告

表-1 配合および実験パラメータ							
セメントの種類 普通ポルトランドセメント							
水結合材比 W/(C+Z) (%)	50						
混和材の種類	ブランク	Li-EDI型	Ca型				
泪和壮墨场变 (4)	\langle	10					
/比和竹直探竿 (%)		15					

表-2 ペーストのフレッシュ性状							
ゼオライト(%)		空気量(%)	スランプ(cm)	フロー(cm)			
ブランク	0	2.0	14.3	29.4			
Li-EDI型	10	2.2	11.5	21.8			
	15	2.8	8.5	17.8			
റംസ	10	2.4	13.7	27.3			
Ca	15	2.5	13.2	24.0			

燥収縮および自己収縮特性の評価を行うことを 目的とする。

2. 実験概要

2.1 実験材料

セメントは,普通ポルトランドセメントを使 用した。混和材としてゼオライトを使用し,ゼ オライトは Li-EDI 型およびタイプの異なる Ca 型の 2 種類の人工ゼオライトを使用した。

2.2 配合および実験フレッシュ性状

試験はセメントペーストを対象に W/(C+Z)を 50%に統一し,ゼオライトはセメント質量に対 して 10%,15%置換することとした。配合およ び実験パラメータは表 - 1 に示すように,水結 合材比を一定としてセメントは内割りとした。 また,ペーストのフレッシュ性状を表 - 2 に示 す。

2.3 実験方法

(1) 細孔溶液の抽出とイオン濃度の分析

細孔溶液抽出用の供試体は,図-2 に示すよ うに,Φ50×100mmのセメントペースト供試体

キーワード 細孔溶液,ひび割れ抵抗性,自己収縮,ゼオライト,アルカリ含有量

連絡先 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学理工学部都市環境学科 TEL 03-3817-1892 FAX 03-3817-1803



であり,打設後 1hr,3hr,7hr の材齢において 加圧抽出により細孔溶液を抽出した。抽出した 細孔溶液は,直ちに pore size 45µm のフィルタ ーによりろ過し,純水で 100 倍に希釈した。こ の希釈溶液を用いて,イオンクロマトグラフィ によって Na,K,Ca,Liイオンの濃度を測定し た。

(2) 拘束ひび割れ試験

供試体は,図-3 に示すように,外リング Φ275mm,内リングΦ165mm,高さ40mmのリ ング状の鋼製型枠内に打設した。ひび割れ材齢 を測定するために内リングの内側4箇所に均等 にひずみゲージを設置している。供試体は乾燥 開始材齢24時間まで雰囲気温度20,相対湿 度50%の恒温恒湿室に静置し,内リングの収縮 ひずみを測定した。乾燥開始材齢24時間後,内 リング以外の型枠を脱型し,シールせずに静置 し,供試体にひび割れが発生するまで内リング の収縮ひずみを測定した。なお,供試体のひび 割れ発生時間の判定は,内リングの収縮ひずみ が急激に減少する時点とした。

(3) 自由収縮ひずみ試験

供試体は,図-4に示すように 40×40×160mm のセメントペースト角柱供試体であり,型枠に は発泡スチロールで作製したものを使用した。 また,供試体両端部にボルトを埋め込み,凝結 始発から乾燥開始材齢 24 時間まで雰囲気温度 20 の状態で封緘養生した。その後,供試体は 乾燥開始材齢 24時間で脱型し,雰囲気温度 20 ,

図-7 細孔溶液中の各イオン濃度

相対湿度 50%の恒温恒湿室に静置した。変位の 測定は,材齢3日までは 1/1000mm の精度を有 する変位計を用い,その後はコンタクトゲージ を用いて実施した。

(4) 自己収縮ひずみ試験

供試体の形状寸法は,自由収縮試験と同一で ある。温度ひずみを算出するため,熱電対を図 -5に示すように3ヶ所設置し,温度変化を測 定した。熱電対の設置個所は,軸方向に直行す る3つの断面内の3ヶ所であり,中心断面では その中央部,両端の断面では上面および下面か ら10mmの位置とした。また,線膨張係数は, 温度上昇時では2.0×10⁻/,温度下降時では 1.0×10⁻/に設定した。乾燥開始材齢24時間 以後は,水分の逸散を防ぐために供試体全面を アルミ箔テープでシールした。

(5) 曲げ試験

供試体は,図-6に示すように 40×40×160mm の角柱供試体であり,鋼製の型枠を使用した。 供試体は打設後 24 時間の時点で脱型し,その後 28 日間水中養生を行った。曲げ試験は支点間隔 を 10cm,載荷速度を 0.5(mm/min)の変位制御方 法で実施した。

ジオライトの使用による各種性状に及ぼす影響

3.1 細孔溶液中の各種イオン濃度

細孔溶液中の各イオンの濃度分析結果を図 -7に示す。図 -7(a)より, Li-EDI型および Ca



型のゼオライトを置換したものは細孔溶液中の Kイオンの濃度が低下していることから,Kイ オンが捕集された。Naイオンにおいても同様な 捕集挙動が確認された。なお,同図に示してい ないが,Naイオンにおいても同様な捕集挙動が 確認された。図 - 7(b)より,Liイオンは Li-EDI 型のゼオライトにおいて高い濃度を示している ことから,イオン交換能により Liイオンが放出 された。なお,同図に示していないが,Caイオ ンにおいても同様な放出挙動が確認された。

3.2 拘束ひび割れ

図 - 8 はひび割れ発生までの内リングにおけ るひずみの経時変化をゼオライトの置換率毎に 示したものである。図 - 8(a)および(b)より, Li-EDI型は置換率を増加させると収縮ひずみ 量が 16µ大きくなっている。また, Ca型も置 換率を増加させると収縮ひずみ量が 13µ大き くなっており,ひび割れ抵抗性が確認できる。 一方,ひび割れ発生材齢について検討を行うと, LI-EDI型,Ca型ともにブランクより早かった。 しかしながら,Ca型の収縮ひずみ量は他のパラ メータに比べて低い値となってしまった。

3.3 長さ変化

(1) 自由収縮ひずみ

図-9は,材齢14日までの時点における自由

収縮ひずみの経時変化を置換率ごとに示したも のである。全体的な傾向として,乾燥開始材齢 1日の時点から急激な収縮が生じ,材齢の経過 とともにブランクでは緩やかに増加することに 対して,ゼオライトを混入した供試体は比較的 大きな割合で増加した。置換率による比較を行 うと,置換率 15%の自由収縮ひずみ量は,10% に比べて材齢 14日の時点では 250 μ ほど大きい。 ゼオライト種の影響であるが,Ca型と Li-EDI 型では,ほとんど差異がない。このようなゼオ ライトを混入することによる自由収縮ひずみ量 の増加は,水和反応に伴うセメントペーストの 緻密化によるものであり,次項に示す自己収縮 挙動に大きく依存するものである。

(2) ひび割れ発生時における自由収縮ひずみ 量

図 - 10 は,ひび割れ発生時における自由収縮 ひずみ量とゼオライトの置換率の関係である。 ブランクと置換率 10%のものを比べると, Li-EDI型は約 50 µ, Ca型は約 45 µ大きい自由 収縮ひずみ量となっている。また,置換率 15% のものと 10%のものを比べると,Li-EDI型は約 100 µ大きい。このことから,ゼオライトを混入 し置換率を増加させるほどひび割れ抵抗性が向 上すると考えられる。しかし,Ca型は置換率を





増加させると 20 µ 小さくなってしまった。

(3) 自己収縮ひずみ

図 - 11 は, 材齢 14 日までの時点における自 己収縮ひずみの経時変化を置換率ごとに示した ものである。いずれのゼオライト種においても、 自己収縮ひずみ量はブランクに比べると、比較 的大きな値を示している。置換率 10% において は、材齢 14 日の時点で Li-EDI 型および Ca 型で は、ブランクに比べてそれぞれ 300 µ および 200 µ,置換率 15%ではそれぞれ 600µおよび 300 µ大きな自己収縮ひずみとなっている。これは, ゼオライトはポゾラン材料の一種であり、セメ ントと水の水和反応により生成された Ca の存 在のもとでポゾラン反応を生じることにより, 細孔構造を緻密にするためである。置換率の増 加に伴う自己収縮ひずみの増加は,Li-EDI型に おいて顕著となっているが,Ca型では大きな差 異はない。

3.4 曲げ強度

図 - 12 は各パラメータの曲げ強度を示して いる。全体的な傾向としてゼオライトの混入率 が高いほど曲げ強度が増加している。 Li-EDI15%の強度はブランクの約2倍であり, ゼオライトによってアルカリ含有量を低減させ



図 - 11 自己収縮ひずみ量の変化

たため強度が増加したと考えられるが,その詳 細なメカニズムは今後の課題とする。

4. まとめ

以下に本研究で得られた知見を示す。

 (1) Li-EDI 型および Ca 型は細孔溶液中の K, Na イオンを捕集し, Ca, Li イオンを放出するイオ ン交換特性を有することが確認された。

(2)ゼオライトを混入することで自由収縮ひず み量,自己収縮ひずみ量は大きくなる。また置 換率増加に伴い,収縮量ひずみ量が大きくなる 傾向があり,乾燥の影響を受けやすいことが確 認された。

(3)ゼオライトの置換率が高いほど,曲げ強度が 増加する傾向が確認された。

謝辞

本研究で使用した Li-EDI型, Ca 型ゼオライトは,山本賢司氏(電気化学工業株式会社無機材料研究センター)に提供していただきました。深く感謝いたします。

参考文献

- The Visible and Invisible Cracking of Concrete "Changing cement specifications could increase concrete durability", ACI, 1998.
- 本下貴史,大下英吉:ゼオライトのイオン交換能に着目したセメントの耐ひび割れ性能向上に関する検討,コンクリート工学年次論文集,Vol.31,No.1,pp.457-462,2009
- 3) 泉英字、皆川哲也、笠井哲郎、田澤栄一:セメントのアルカリ含有量が硬化体の収縮ひび割れ性状に及ぼす影響、Cement Science and Concrete Technology, No.57, pp.335-341, 2003