

論文 水酸化カルシウムがモルタルの凍害劣化に及ぼす影響に関する実験的一検討

宮 菌 雅裕^{*1}・岸 利治^{*2}

要旨: モルタル中に含まれる水酸化カルシウムが凍害劣化に及ぼす影響を確認するため、供試体中の水酸化カルシウムの量を、高炉スラグ微粉末やフライアッシュといった混和材の使用や水溶液の飽和处理によって変化させて凍結融解試験を実施した。その結果、供試体に含まれる水酸化カルシウム量が多い場合、凍結時の膨張量が増加する結果が得られた。従って、水酸化カルシウムの存在は凍害劣化に悪影響を及ぼすことが示唆された。

キーワード: 凍結融解, 水酸化カルシウム, 高炉スラグ微粉末, フライアッシュ

1. はじめに

水酸化カルシウムは、セメント中のクリンカー化合物であるエーライトおよびビーライトの水和によって水酸化カルシウム水和物とともに生成する。したがって、硬化コンクリート中には多量の水酸化カルシウムが存在する。一方、コンクリート用の混和材となる高炉スラグ微粉末は潜在水硬性を有し、アルカリの刺激により反応し、コンクリート中の水酸化カルシウムを消費する。同様に、コンクリート用混和材として使用されるフライアッシュも、ポゾラン反応によって水酸化カルシウムを消費する。

コンクリートの凍結融解抵抗性は古くから数多くの検討がなされており、劣化機構として水圧説¹⁾、結晶生成圧説²⁾、コンクリート中の未凍結水の移動^{2),3)}などの様々な解釈が提案されている。

綾野らは、反応性の高い非晶質な高炉スラグ細骨材を用いれば、AE 剤を用いることなく凍結融解抵抗性の高いコンクリートを製造できることを明らかにし、骨材の界面に水酸化カルシウムが析出しにくくなるのが凍結融解抵抗性の向上をもたらすとしている⁴⁾。また、Corr⁵⁾らは、凍結融解サイクルによって、水酸化カルシウムの結晶と思われる水和生成物が気泡を埋めることを確認し、これが凍結融解抵抗性に影響を及ぼす可能性を示唆している。以上のことから、コンクリート中に含まれる水酸化カルシウムの存在が凍結融解抵抗性に影響を及ぼすと考えられる。

本論文では、水酸化カルシウムが凍害劣化を促進させる要因の一つと仮定し、そのメカニズムを明らかにするための一検討として、コンクリート中に外部から飽和水酸化カルシウム水溶液を供給する特殊な条件を設定し、凍結融解の繰返しを行い、その影響を検討することとした。さらに、コンクリート中の初期の水酸化カルシウム

量を変化させる目的で、普通ポルトランドセメント単味のモルタルと共に、高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュを用いたモルタルを用意した。外部から供給する液体には、飽和水酸化カルシウム水溶液の他に、水道水と塩水を用いた。そして、それぞれ 10 サイクルの凍結融解を与えて各供試体の長さ変化を測定した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および試験水準

使用材料を表-1に示す。モルタルの結合材には、普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを用い、細骨材には川砂を用いた。

試験水準を表-2に示す。モルタル中の水酸化カルシウムの含有量を変化させるため、試験水準はモルタルの配合(3配合)およびモルタルに吸水させる水溶液の種類(3種類)とし、供試体数は各3体とした。配合は、結合材に普通ポルトランドセメントのみを用いた供試体(OPC 供試体)を基本ケースとし、結合材に普通ポルト

表-1 使用材料

使用材料	記号	名称および物性
練混ぜ水	W	水道水
セメント	OPC	普通ポルトランドセメント, 比重3.15
混和材	BFS	高炉スラグ微粉末, 比重2.89
	FA	フライアッシュ, II種, 比重2.20
細骨材	S	川砂, 表乾比重2.56

表-2 試験水準

試験要因(供試体数)	記号	試験水準
モルタル配合(各3体)	OPC	結合材 OPC, W/B=0.5, S/C=2
	BFS	結合材 OPC: BFS=7:3, W/B=0.4, S/C=2
	FA	結合材 OPC: FA=7:3, W/B=0.4, S/C=2
水溶液種類(W, CH, Naは各3体, 無しは各1体)	—	無し
	W	水道水
	CH	飽和水酸化カルシウム水溶液
	Na	3%塩化ナトリウム水溶液

*1 住友大阪セメント(株) セメントコンクリート研究所(正会員)

*2 東京大学 生産技術研究所 教授 博士(工学)(正会員)



写真-1 凍結融解試験状況

ランドセメントと高炉スラグ微粉末を用いた供試体 (BFS 供試体)、普通ポルトランドセメントとフライアッシュを用いた供試体 (FA 供試体) を比較ケースとした。水結合材比は、OPC 供試体は 0.5、BFS 供試体および FA 供試体は 0.4 とし、砂セメント比はすべての供試体で 2.0 とした。

供試体に供給した水溶液は、水道水 (W)、飽和水酸化カルシウム水溶液 (CH)、3% 塩化ナトリウム水溶液 (Na) である。CH は、水道水に飽和量を超える水酸化カルシウムを添加し、十分に攪拌し余剰分が沈殿するまで静置した水溶液の上澄み液を用いた。なお、水酸化カルシウムの溶解度は 0.189g/100g である。Na は、水道水に質量比率で 3% の並塩を添加し十分に攪拌した水溶液を用いた。また、供試体の温度変化による長さ変化を確認するために、水溶液を吸水させない絶乾状態の供試体についても試験を実施した。

2.2 試験体概要

凍結融解試験に使用した供試体は寸法 20×50×25mm のモルタル片 (写真-1 b) であり、20℃ の試験室内で材齢が 3 年以上となるまで保管した寸法 250×50×25mm の母材モルタル (写真-1 a) から切り出した。切り出したモルタル片は、絶乾処理 (105℃ の乾燥機を用いた 24 時間の脱水処理) を施した後に、飽和处理 (真空ポンプを用いた 3 日間の吸水処理) を施した。このときの表乾質量と絶乾質量より、吸水量を式(1)に従い算出した。

$$Q = (m_s - m_D) / m_D \quad (1)$$

ここで、Q: 吸水量 (g/g)、 m_s : 表乾質量(g)、 m_D : 絶乾質量(g)である。

各水溶液による飽和处理を施したモルタル片は、凍結融解試験時の長さ変化および温度変化を測定するために、ひずみゲージ (検長 20mm) を各試料の切断面の両面に、熱電対 (Cu-C) を各水準の代表試料の打設面に貼り付け、各々ビニール袋 (t=0.01mm) に投入し、供試体を覆う程度の水溶液を添加した。さらに、モルタルの配合および水溶液種類毎に束ねて冷凍用ビニール袋 (t=0.07mm) に

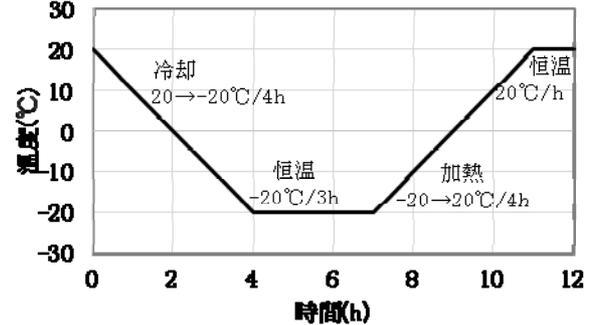


図-1 凍結融解サイクル

投入し、凍結融解試験装置に設置した (写真-1 c)。試験体への不凍液の混入を防ぐため、ビニール袋の口は常に不凍液上部となるよう設置した。

2.3 凍結融解試験

凍結融解試験には不凍液の温度をプログラム制御できる恒温水槽 (温度調整範囲・精度-30~+80・±0.03℃) を使用した。凍結融解サイクルは、図-1 に示すように、温度範囲 20℃~-20℃、1 サイクル 12 時間、10 サイクルの凍結融解履歴を与えた。温度および長さ変化の記録にはデータロガーを用い、データ測定間隔は、最初の 1 サイクルを 1 回/2 秒、その後 1 回/分とした。

2.4 示差熱分析

各供試体に含まれる水酸化カルシウム量を TG-DTA 測定により定量した。試料は、105℃ 乾燥を施した後、モルタルから破砕粒を取り出し、乳鉢で摩砕し、篩目 45 μm を通過したものを用いた。測定は、昇温速度を 20℃/min、最大温度 1000℃とし、窒素雰囲気 (流量: 200ml/min) 中で白金セルを用いて行った。試料の水酸化カルシウムの含有量は DTA 曲線の 450~500℃付近に認められる吸熱ピークを Ca(OH)₂ からの脱水 (H₂O) による減量と考え、TG の質量損失から算出した。

3. 試験結果

3.1 水酸化カルシウム含有量

(1) 示差熱分析結果

各配合の凍結融解試験前および W または CH を供給し 10 サイクルの凍結融解サイクルを与えた試験後の供

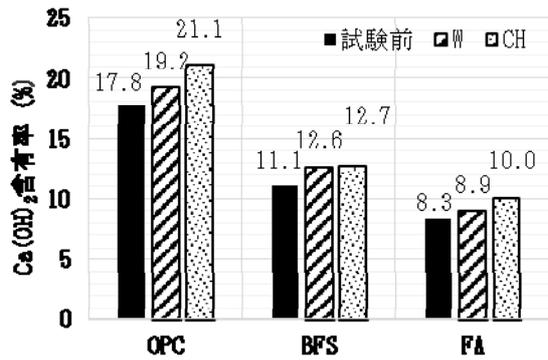


図-2 示差熱分析結果

試体の示差熱分析結果を図-2に示す。何れの供試体においても水酸化カルシウムからの脱水と考えられる吸熱ピークを検出した。凍結融解試験前の水酸化カルシウム含有率は、OPC 供試体：17.9%、BFS 供試体 11.1%、FA 供試体 8.3%であり、普通ポルトランドセメントのみを使用した供試体と比較して、高炉スラグ微粉末またはフライアッシュを併用した供試体は水酸化カルシウム含有率が少ない。また、CH 供試体は、W 供試体よりも水酸化カルシウム含有率が多いことから、水酸化カルシウム水溶液の飽和处理や凍結融解試験によって、供試体内部に水酸化カルシウムが蓄積したと考えられる。

(2) 吸水量測定結果

各供試体の吸水量を図-3に示す。各配合の吸水量の平均値は、OPC 供試体：0.086g/g、BFS 供試体 0.079g/g、FA 供試体 0.086g/g であり、BFS 供試体の吸水量は他よりもやや小さい。一方、各水溶液の吸水量の平均値は、OPC 供試体の場合 W:0.085g/g、CH:0.087g/g、Na:0.088g/g であり、同程度であった。この傾向は BFS 供試体、FA 供試体ともに同様である。同じ配合の供試体の含水率は同程度であることから、水溶液種類が凍害劣化に及ぼす影響比較が可能であると考えられる。

3.2 絶乾供試体の凍結融解挙動

絶乾状態の OPC 供試体の温度変化および絶乾状態の OPC、BFS、FA 供試体のひずみの平均値を図-4に示す。なお、ひずみゲージの温度変化による熱出力値は補正している。温度変化は最大で 20.3℃、最小で -20.3℃であり、凍結融解試験の設定値と同様の温度履歴を示した。長さ変化は、温度変化に比例した挙動を示しており、凍結融解サイクルの経過によるひずみの増減は認められない。凍結融解試験実施時の供試体の長さ変化は、モルタルの熱膨張係数に応じて生じる供試体温度による長さ変化と、水の凍結や融解などの相変化によって生じる長さ変化の2つの変形の結果で生じる。本ケースでは、0℃付近における特異な長さ変化が認められないことから、図-4に示される長さ変化はモルタルの熱膨張係数のみに応じた長さ変化であると考えられる。このときの熱膨張

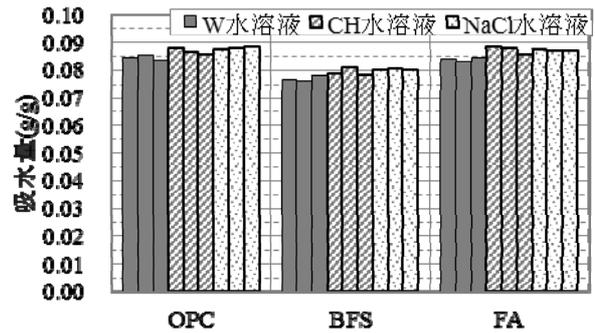


図-3 各供試体の吸水量

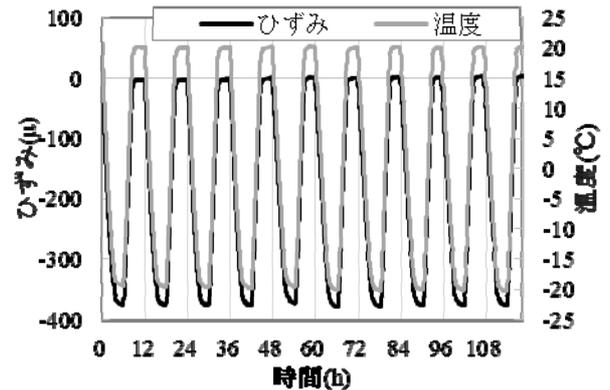


図-4 温度および長さ変化（絶乾）

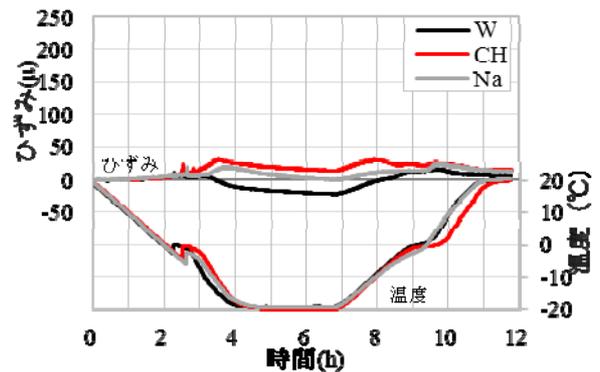


図-5 温度および長さ変化（OPC: 第1サイクル）

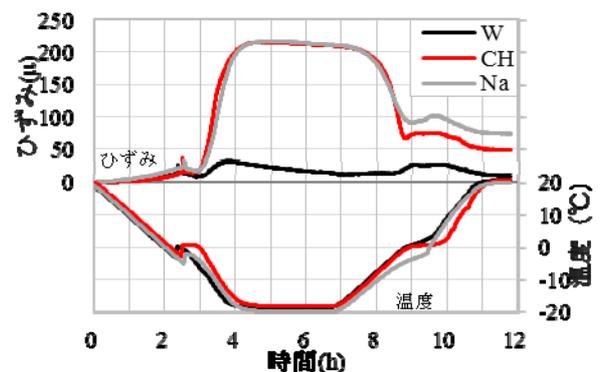


図-6 温度および長さ変化（BFS: 第1サイクル）

係数は約 $9 \mu/\text{C}$ であり、これは、コンクリートの熱膨張係数⁶⁾ $7\sim 13 \mu/\text{C}$ の範囲内である。以降、熱膨張係数 $9 \mu/\text{C}$ の補正を実施した結果を用い、凍結時の膨張量を比

較する。

3.3 飽和供試体の凍結融解挙動（第1サイクル）

水溶液種類による第1サイクルの供試体の温度および長さ変化を図-5~7に示す。ひずみは各試料に設置した6枚のひずみゲージ（3供試体×各2枚）の平均値である。なお、ひずみゲージの接着不良等が原因と見られる異常値は平均値から除いた。

(1) OPC 供試体

供試体温度は、冷却過程において一度0°C以下に過冷却された後に、Wは-0.1°C、CHは-0.4°C、Naは-2.4°Cに上昇し、加熱過程において0°C付近の温度変化が緩やかになる挙動が認められた。これらは、水溶液の凍結および融解に伴う潜熱による温度変化であると考えられる。

供試体の長さ変化は、凍結開始時点において瞬間的な膨張が生じた後、CHおよびNaは冷却の進行とともに膨張、Wは収縮が生じた。文献によると、水で充填されていない気泡を有するコンクリートは、凍結時に収縮するとされている¹⁾²⁾。本検討では、真空ポンプを用いた飽和处理を実施したが、部分的に飽和状態となっていない気泡が存在したため、収縮が生じたと考えられる。各供試体の吸水量は図-3に示したように、各水溶液でほぼ同量であるにもかかわらず、CHおよびNaとWで膨張量に差異が生じた。

(2) BFS 供試体

供試体温度は、OPC 供試体と同様の挙動を示した。

供試体の長さ変化は、凍結開始時点において瞬間的な膨張が生じた後、CH および Na は冷却の進行とともに200 μ 程度の膨張が発生し、第1サイクル終了時点でひずみは初期値に戻らず残留した。一方、Wは、冷却の進行に伴う膨張は発生せず残留変形も認められなかった。ここで、凍結開始時点における瞬間的な膨張は、供試体表面や大きな空隙での凍結であり、その後の冷却とともに生じた膨張は、小さな空隙での凍結であると考えられる³⁾。本ケースでは後者の膨張に差異が生じており、水酸化カルシウム水溶液や塩化ナトリウム水溶液による影響を受けたものと考えられる。

(3) FA 供試体

供試体温度および供試体の長さ変化は、BFS 供試体と同様の挙動を示した。

3.4 飽和供試体の凍結融解挙動（10サイクル）

水溶液種類による10サイクルの供試体の長さ変化を図-8~10に、試験終了後状況を写真-2に示す。

(1) OPC 供試体

WおよびCHは、凍結融解サイクルの進行とともにひずみが増加する傾向を示し、10サイクル時点の最大膨張量および試験終了後の残留ひずみは同程度であった。一方、Naは第3サイクル以降、凍結時の膨張量は他の供試

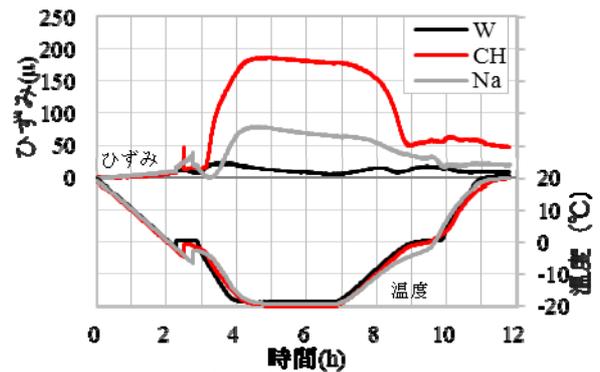


図-7 温度および長さ変化 (FA: 第1サイクル)

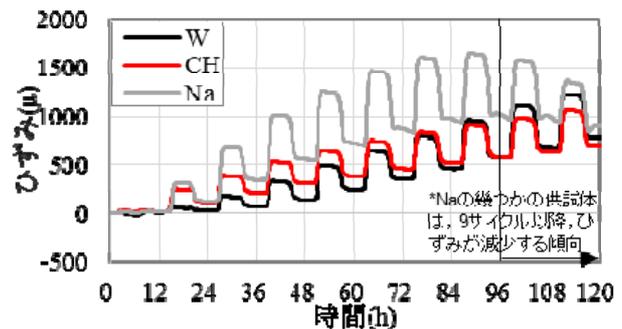


図-8 温度および長さ変化 (OPC: 10サイクル)

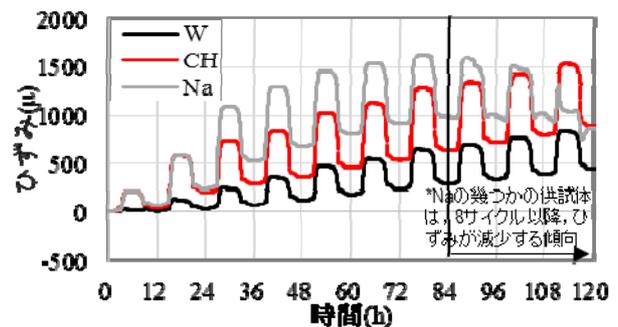


図-9 温度および長さ変化 (BFS: 10サイクル)

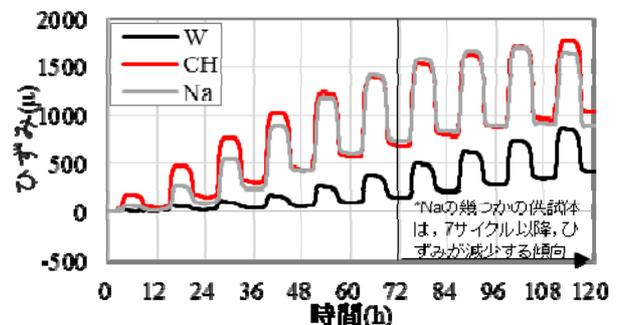


図-10 温度および長さ変化 (FA: 10サイクル)

体よりも大きく生じるものの、第9サイクル以降の最大膨張量および試験終了後の残留ひずみは、前のサイクルの膨張量よりも減少した。試験終了後の供試体の状況は、WおよびCHのスケールは軽微であり、大きな差は

認められないものの、Naは細骨材の露出や損出が認められるほどスケーリングの程度が大きかった。Naの長さ変化が他よりも大きく生じたことや凍結融解サイクルの経過とともに膨張量が減少した理由としては、本検討ではひずみゲージを供試体表面に貼り付けたため、スケーリングによる影響を受けたものと考えられる。

(2) BFS 供試体

WおよびCHは、凍結融解サイクルの進行とともにひずみが増加する傾向を示し、各サイクルの膨張量の最大値および残留ひずみは、全サイクルにおいてWと比較してCHが大きく生じた。一方、Naの長さ変化はOPC供試体と同様に第3サイクル以降、凍結時の膨張量は他の供試体よりも大きく生じるものの、第8サイクル以降の最大膨張量および試験終了後の残留ひずみは、前のサイクルの膨張量よりも減少した。試験終了後の供試体の状況は、WおよびCHのスケーリングは軽微であり、大きな差は認められないが、Naは細骨材の露出や損出が認められるほどスケーリングの程度は大きかった。

(3) FA 供試体

WおよびCHは、凍結融解サイクルの進行とともにひずみが増加する傾向を示し、各サイクルの膨張量の最大値および残留ひずみは、全サイクルにおいてWと比較してCHが大きく、その差はOPC供試体やBFS供試体よりも顕著である。一方、Naの長さ変化はOPC供試体やBFS供試体と同様の挙動を示した。試験終了後の供試体の状況は、WおよびCHのスケーリングは他のケースよりも軽微であるものの、Naは他のケースと同様にスケーリングの程度は大きい。

以上のことから、水酸化カルシウムによる膨張量は、OPC供試体と比較して、BFS供試体やFA供試体が大きいため、もともとの供試体に含まれる水酸化カルシウム量が少ない供試体ほど、供給される水酸化カルシウムの影響を大きく受ける結果となった。

4. 水酸化カルシウム含有量と膨張量の比較

冷却時の膨張量には、水分の凍結による膨張とスケーリングに伴う膨張や水酸化カルシウムに起因する膨張が含まれると考える。ここでは、スケーリングの程度が同程度である、WとCHの水酸化カルシウム含有量と膨張量の関係を比較する。

各配合のサイクル毎の凍結時の最大ひずみおよび残留ひずみを図-1.1~1.3に示す。残留ひずみは、各サイクル終了時のひずみデータを抽出した。図には最大ひずみおよび残留ひずみの近似直線を併記する。何れの配合においても、最大ひずみ大きい場合、残留ひずみも大きく生じており、冷却時の膨張が凍害劣化に影響を及ぼすといえる。また、BFS供試体およびFA供試体は、凍

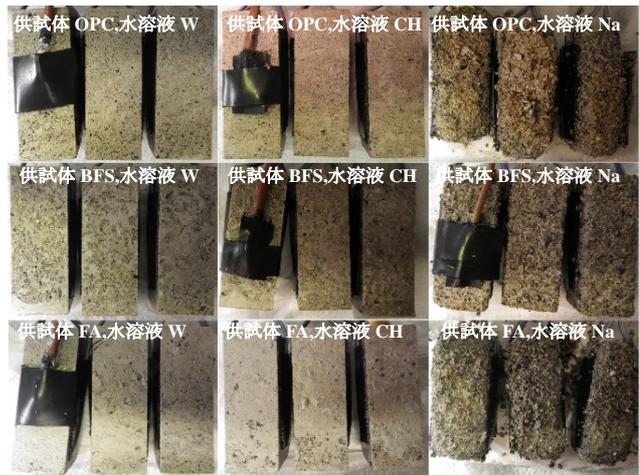


写真-2 スケーリング状況 (試験終了後)

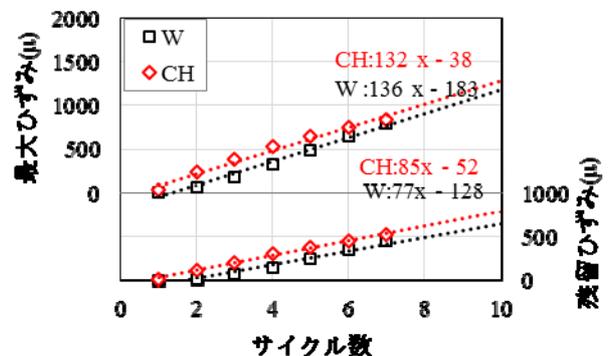


図-1.1 各サイクルの最大・残留ひずみ (OPC)

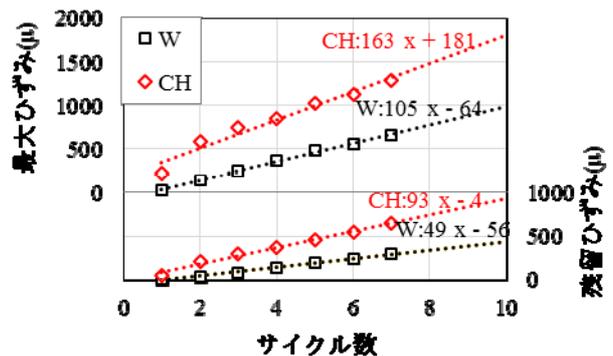


図-1.2 各サイクルの最大・残留ひずみ (BFS)

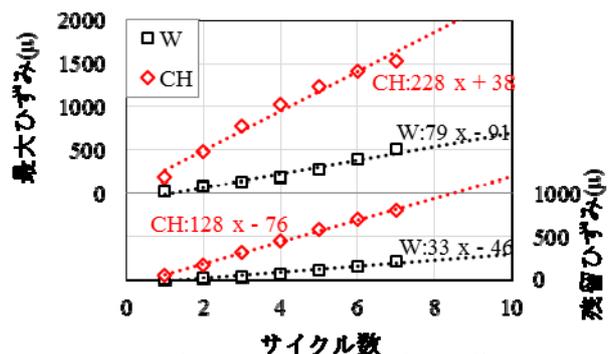


図-1.3 各サイクルの最大・残留ひずみ (FA)

結融解サイクルの進行とともに、W と CH の膨張量の差が増加したことから、水酸化カルシウムが劣化を促進させる要因であると考えられる。近似曲線の傾きから算出した1サイクル当りの最大ひずみの増加量は、W の場合、OPC 供試体 136μ 、BFS 供試体 105μ 、FA 供試体 79μ であり、OPC 供試体の水セメント比は他より大きいものの、供試体の膨張量の大小は図-2 で示した水酸化カルシウム含有率の大小と対応した。

また、W に対する CH の最大ひずみの比は、OPC 供試体の場合 0.97 と同程度であるが、BFS 供試体の場合 1.55、FA 供試体の場合 2.89 と CH の膨張が大きく生じることから、僅かな水酸化カルシウム量で膨張量が増加する結果が得られた。

骨材とセメントペースト間の遷移帯に多く含まれる水酸化カルシウムを消費することが凍結融解抵抗性の向上に寄与するとの既往の研究⁴⁾があるが、本検討では、逆に外部から水酸化カルシウムを供給することで、凍害劣化が促進される結果を得た。

5. まとめ

モルタル中の水酸化カルシウム含有量を、混和材の使用や外部からの水溶液の供給によって調整した供試体の凍結融解試験を実施した結果、以下の知見が得られた。

(1)外部から水溶液として水酸化カルシウムを供給すると凍害劣化が促進される結果を得た。

(2)水酸化カルシウムが凍害劣化に及ぼす影響は、初期の水酸化カルシウムの含有量の少ない供試体に顕著に現れた。

参考文献

- 1) T.C. Powers : Freezing Effects in Concrete, Durability of concrete, ACI publication SP-47, pp.1-11, 1975
- 2) John J. Valenza II, George W. Scherer : A review of salt scaling II. Mechanisms, Cement and Concrete Research, Vol.37, No.7, pp.1022-1034, Jul.2007
- 3) G.G Litvan : Phase transitions of adsorbates. III. Heat effects and dimensional changes in nonequilibrium temperature cycles, Journal of Colloid and Interface Scienc, Vol.38, No.1, pp.75-83, Jan.1972
- 4) 綾野克紀, 藤井隆史 : 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究, 土木学会論文集 E2, Vol.70, No.4, pp.417-427, 2014.12
- 5) David j. Corr, Paulo J. M. Monteiro, Jacob Bastacky : Microscopic Characterization of Ice Morphology in Entrained Air Voids, ACI Materials Journal, Vol.99, No.2, pp.190-195, Mar.2002
- 6) 社団法人日本コンクリート工学協会 : コンクリート技術の要点 '08, pp.67, 2008