

# 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向上に関する検討

木下 貴史\*1・大下 英吉\*2

**要旨:** 本研究は、ゼオライトのイオン交換能に基づく Na, K 金属の捕集効果に着目し、普通ポルトランドセメントに人工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の変化を観察するとともに、ひび割れ抵抗性の検討を行なうことを目的とした。その結果、特定のゼオライトの混入が、Na および K イオンの捕集に大きな影響を及ぼすことが確認された。また、ゼオライトの混入によりひび割れ抵抗性が増加する傾向が認められるとともに、ゼオライトの種類によってひび割れ抵抗性能が大きく異なることが明らかとなった。

**キーワード:** 細孔溶液, ひび割れ抵抗性, 自由収縮, 圧縮強度, 弾性係数

## 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が生じるという特性を有しているが、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。したがって、材料的見地から膨張材や収縮低減剤などを混入することにより、その回避に向けた対策が講じられているが、現時点に至るまで決定的な解決策は見出されていない。R.W.Burrows<sup>1)</sup>は、コンクリートの収縮ひび割れをアルカリ含有量 ( $K_2O+0.5Na_2O$ ) で整理したところ、セメント中のアルカリ含有量が少ないほどひび割れ抵抗性 (ひび割れ発生時の自由収縮ひずみ量) が大きくなることを指摘している (図-1)。このような報告に基づき、田澤、笠井、大下等を中心とした研究グループは、ひび割れ抵抗性に優れた超低アルカリ含有量のセメントである耐ひび割れセメントの実用化に向けた研究を遂行してきた<sup>2), 3), 4)</sup>。主な研究成果は、セメントのアルカリ含有量が少ないほどひび割れ発生時の自由収縮量が大きくなり、この傾向は水セメント比が小さいほど顕著となるばかりか、各種の強度特性も大きくなり、膨張材との併用により大幅な強度改善が得られることである。耐ひび割れセメントの製造方法は、鉄分およびその他の不純物が少ない原材料を使用し、焼成後のクリンカーを水没させて急冷するといった白色セメントの製造方法に基づいて行なわれた。しかしながら、製造コストと耐ひび割れ性能といった費用対効果の観点では、その市場ニーズは必ずしも高くはないという実情があった。すなわち、低コストかつ高性能といった昨今の市場ニーズに合致するような耐ひび割れセメント自体の製造方法の見直しが要求されることとなった。この要求に対応する一手法は、セメント自体を製造するのではなく、現時点で

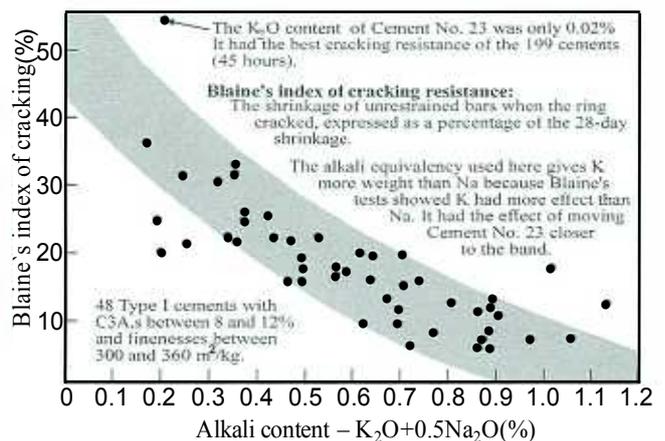


図-1 R. W. Burrows の報告

最も生産されている普通ポルトランドセメントをベースとして、セメント中のアルカリ含有量を低減できる混和材を混入することであり、その代表にゼオライトが考え得る。

ゼオライトは結晶性のアルミノケイ酸塩であり、イオン交換体、触媒、分子ふるいなどとして使用されている。既往の研究では、非晶質のアルミノシリケートであるアロフェンからアルカリ水溶液と水熱処理をすることにより容易にゼオライトに変換可能であり、アロフェンと水酸化リチウム水溶液とを熱処理することにより Li-EDI 型ゼオライトおよび Li-ABW 型ゼオライトが合成できることを報告している<sup>5)</sup>。これらのゼオライトをコンクリートに混入すると、ゼオライトのイオン交換能により各種のゼオライトに含まれる陽イオンが放出されるとともに、細孔溶液中の Na および K イオンが捕集されると考えられる。一般に、既往の研究におけるゼオライトの使用はアルカリ骨材反応の抑制を目的<sup>6), 7)</sup>としており、各種のゼオライトが伴う Li イオンの放出挙動がアルカリ骨材反応の抑制に効果があると考えられている

\*1 中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 (正会員)

\*2 中央大学 理工学部土木工学科教授 工博 (正会員)

表-1 配合及び実験パラメータ

セメントの種類	普通ポルトランドセメント			
W/C (%)	40			
混和材の種類	ブランク	Li-EDI	Li-ABW	Ca型
混和材置換率 (C×t%)		5		
		10		

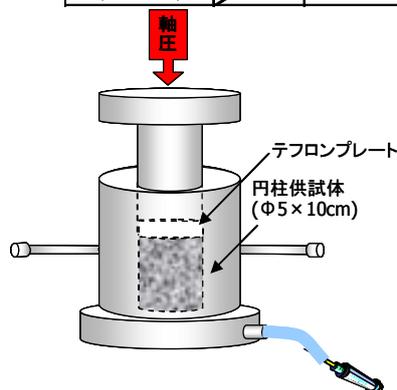


図-2 細孔溶液抽出方法

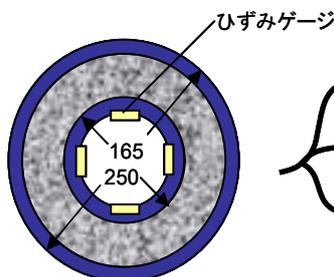


図-3 収縮ひび割れ試験概要

表-2 フレッシュ性状

置換率 (%)	フロー (cm)		空気量 (%)	
	5	10	5	10
ブランク	26.9		1.9	
Li-EDI	23.8	18.2	2.1	2.4
Li-ABW	18.7	15.1	2.4	2.9
Ca型	25.4	20.2	2.2	2.3

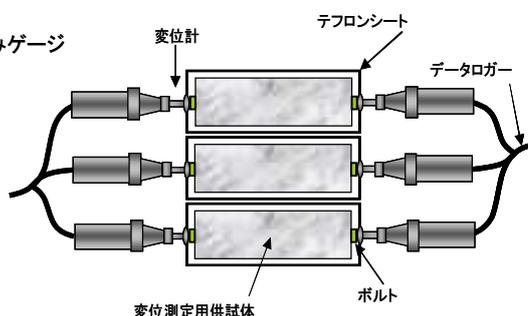


図-4 自由収縮ひずみ試験概要

が、その捕集挙動については依然として未解明な部分を多く残している。さらに、コンクリートの分野においては、人工ゼオライトを使用する研究が少なく、収縮挙動、強度などの各種性状に及ぼすゼオライトの影響も明らかにされてはいない。

本研究は、ゼオライトのイオン交換能に基づく Na, K 金属の捕集効果に着目し、普通ポルトランドセメントに人工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の変化を観察するとともに、ひび割れ抵抗性の検討を行なうこととする。さらに、既往の研究との比較により、その性能評価を実施することとする。

## 2. 実験概要

### 2.1 実験材料

セメントは、アルカリ量が  $R_2O$  換算( $N_2O+0.658K_2O$ )で 0.51%含まれている普通ポルトランドセメント(密度:  $3.16g/cm^3$ , 比表面積:  $3290cm^2/g$ )を使用した。混和材は、アロフェンと水酸化リチウム水溶液との熱処理によって合成された Li-EDI, Li-ABW およびタイプの異なる Ca 型の 3 種類の人工ゼオライトを使用した。

### 2.2 配合およびフレッシュ性状

試験はセメントペースト対象に W/C を 40%の一定値とし、ゼオライトはセメント質量に対して 5%, 10%置換することとした。配合および実験パラメータを表-1, フレッシュ性状を表-2 に示す。

練混ぜにはモルタルミキサを使用し、練混ぜ方法は、練混ぜ水を投入し、低速で 60 秒間練混ぜて掻き落としを行い、その後、低速から高速に切り替え、再び始動させ 90 秒間練混ぜを行った。

### 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、 $\Phi 50 \times 100mm$  のセメント

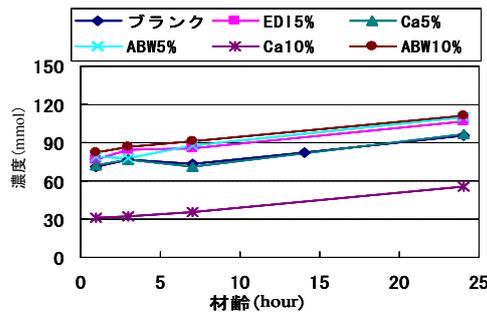
ペースト供試体であり、所定の材齢において加圧抽出により細孔溶液を抽出した<sup>8)</sup>。図-2 に、細孔溶液抽出装置の使用方法を示す。抽出した細孔溶液は、直ちに pore size  $45\mu m$  のフィルターによりろ過し、純水で 100 倍に希釈した。この希釈溶液を用いて、イオンクロマトグラフィによって Na, K, Ca, Li イオンの濃度を測定した。なお、イオンクロマトグラフィによるアルカリイオン濃度の測定は、細孔溶液抽出から 24 時間以内に行った。

#### (2) 収縮ひび割れ試験

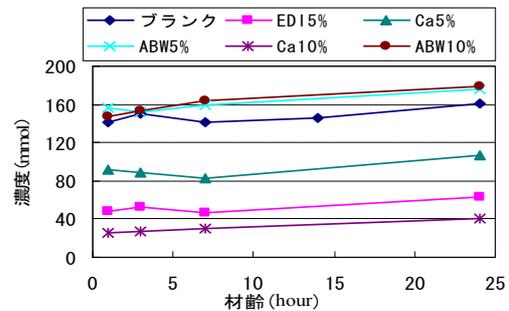
供試体は、図-3 に示す外リング  $\Phi 250mm$ , 内リング  $\Phi 165mm$ , 高さ 40mm のリング状の鋼製型枠内に打設した。収縮ひび割れの材齢を測定するために内リングの内側 4 箇所均等にひずみゲージを設置している。型枠底面には、セメントペーストと型枠底面との摩擦を低減するために、テフロンシート(厚さ 0.5mm)を設置するとともに、打設直後には、表面仕上げを行った後に水分の逸散を防ぐため供試体上面をポリエステルフィルムとラップで覆った。供試体は、材齢 24 時間まで雰囲気温度  $20^\circ C$ , 相対湿度 60%の恒温恒湿室に静置し、内リングの収縮ひずみをデータロガーにて 1 時間毎に測定した。材齢 24 時間後、内リング以外の型枠を脱型し、シールせずに再度恒温恒湿室に静置し、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、拘束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  $40 \times 40 \times 160mm$  のセメントペースト角柱供試体であり、型枠にはセメントペーストの自由な変形拘束されるのを防ぐために、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、凝結始発から材齢 24 時間まで供試

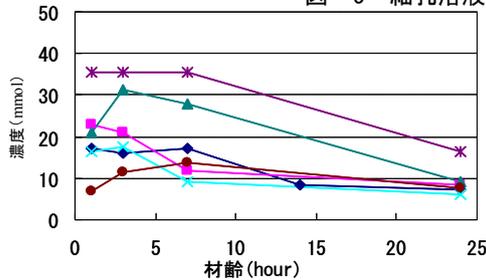


(a) Na イオン

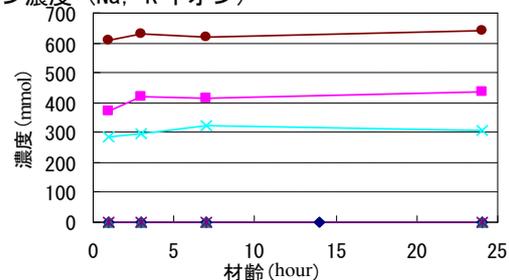


(b) K イオン

図-5 細孔溶液中の各イオン濃度 (Na, K イオン)



(a) Ca イオン



(b) Li イオン

図-6 細孔溶液中のイオン濃度 (Ca, Li イオン)

体表面をポリエステルフィルムとラップで覆い、雰囲気温度 20℃、相対湿度 60%の恒温恒湿室に静置した。変位は 1/1000 変位計を使用し、1 時間毎に測定した。供試体は材齢 24 時間で脱型し、シールせずに再度恒温恒湿室に静置した状態でひずみの測定を 1 時間間隔で実施した。

#### (4) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は JIS A 1108 準拠し、Φ50×100mm の試験体を用いて圧縮試験を実施した。試験体は、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。なお、圧縮強度試験時にはひずみゲージを貼付し、縦ひずみの測定を行うことで、弾性係数も算出した。

### 3. 細孔溶液中の各種イオン濃度

細孔溶液中の各イオン濃度の分析は、打設後 1hr, 3hr, 7hr, 24hr の極初期材齢において行った。図-5、図-6 に測定結果を示す。

#### 3.1 Na および K イオン濃度

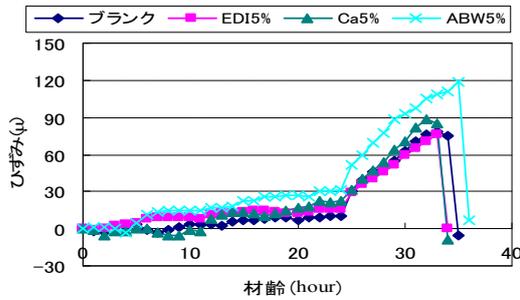
図-5 は各パラメータにおけるイオン濃度の経時変化を示したものであり、各図 (a) および (b) はそれぞれ Na, K イオン濃度を示している。まず、同図 (a) に示す Na イオンに関しては、Ca 型 10% において濃度低下が認められた。また、同図 (b) に示す K イオンに関しては、Li-EDI および Ca 型に濃度低下が確認できた。これは、Li-EDI および Ca 型ゼオライトが持つイオン交換能によって細孔溶液中の Na および K イオンが捕集されたためと考えられる。一方、Ca 型に着目すると、Ca 型 5% より Ca 型 10% の方が細孔溶液中の K イオン濃度の低減が大きいことから、置換率の増加に伴い、より多くのイオンを捕集することが可能であることが確認できる。

一般的に、ゼオライトによってイオン交換されるイオ

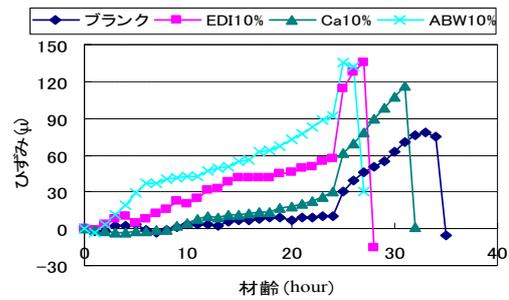
ンの優先順位には、イオン化傾向の大小だけでなく、溶液に存在する各イオンの濃度の影響も受けると考えられている。Ca 型 10% においてのみ Na イオンの低下が認められたが、これは、K イオン濃度がある一定値まで低下したことで、濃度の影響により捕集の対象が K イオンから Na イオンへ移ったと考えられる。Li-EDI 5% と Ca 型 5% を比べると、Li-EDI 5% の方が細孔溶液中の K イオン濃度が小さいため Li-EDI が K イオンの低減に最も優れていると考えられる。逆に、Li-ABW に関しては、いずれの置換率の場合にも Na および K イオンの低減は認められなかった。

#### 3.2 Ca および Li イオン濃度

図-6 は各パラメータにおけるイオン濃度の経時変化を示したもので、各図 (a) および (b) はそれぞれ Ca, Li イオン濃度を示している。同図 (a) に示す Ca イオンに関しては、全体的傾向として材齢とともに濃度が低下する傾向が見られるが、Ca 型のみにおいては若干ではあるが他よりも高い濃度を示している。また、同図 (b) に示す Li イオンに関しても、Li-EDI, Li-ABW において非常に高い濃度を示している。これは、イオン交換能により Na および K イオンなどを捕集することで、それぞれ Ca イオン、Li イオンが放出されたためと考えられる。一方、Li-ABW においては、Na および K イオンの捕集効果がないにもかかわらず、Li イオンが放出されており、Na および K イオン以外の陽イオンが捕集されたと考えられ、そのイオン種は今後詳細に分析したい。さらに、Li イオン濃度は材齢 1hr という非常に早い時点で高く、その後は材齢によらずほぼ一定値を示している。逆に、Na および K イオンは各供試体で濃度に差があるもののいずれも



(a) 置換率 5%



(b) 置換率 10%

図-7 ひび割れ発生までの内リングひずみ量の変化(各置換率におけるゼオライト種の影響)

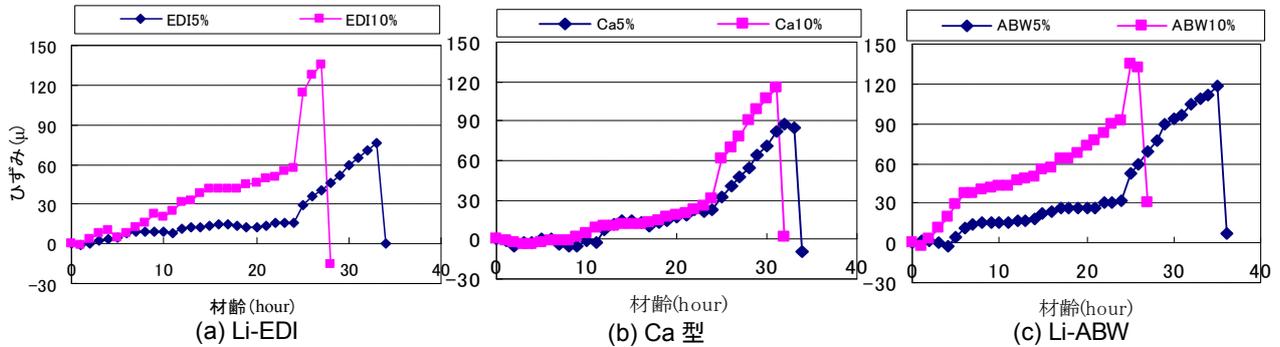


図-8 ひび割れ発生までの内リングひずみ量の変化(各ゼオライトにおける置換率の影響)

増加傾向にあることから、ゼオライトのイオン交換能はペースト混入の条件下であっても練り混ぜ開始とほぼ同時に行われ、極短時間で反応が終了するものと考えられる。

#### 4. ひび割れ抵抗性能

##### 4.1 ひび割れ発生材齢および自由収縮ひずみ量

図-7 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り、各図(a)および(b)はそれぞれ置換率 5%, 10%を示している。また、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種別に示したものであり、各図(a), (b), (c)はそれぞれ Li-EDI, Ca 型, Li-ABW を示している。まず、図-7(a)に示す置換率 5%では、いずれのゼオライトにおいても材齢 24 時間の時点までは緩やかに収縮ひずみが生じ、その後は急激に生じている。これは、その時点で外リングを脱型することによる乾燥収縮の影響である。その後、いずれの試験体においても材齢 35 時間の時点でひび割れが発生することにより、急激なひずみ低下を生じており、ゼオライト混入の有無によらず差異はほとんどない。一方、図-7(b)に示す置換率 10%では、外リングを脱型する材齢 24 時間以内においても Li-EDI および Li-ABW は自己収縮により大きな収縮ひずみを生じていることに対して、Ca 型はブランクとほぼ同じ性状である。また、ひび割れ発生材齢も混入するゼオライトの種類によって大きく異なることがわかる。

次に、図-8 に示す置換率の影響であるが、Li-EDI および Li-ABW 型は置換率が大きいほど収縮ひずみは大き

くなるとともに、ひび割れが生じる材齢も早い。しかしながら、Ca 型においては、置換率による差異はほとんどない。図-9 はひび割れ発生までの時点における試験体の自由収縮ひずみの経時変化を置換率毎に示したものであり、各図(a)および(b)はそれぞれ置換率 5%, 10%を示している。また、図-10 は図-9 に示した結果を、ゼオライト種別に示したものであり、各図(a), (b), (c)はそれぞれ Li-EDI, Ca 型, Li-ABW を示している。図-9(a)に示す置換率 5%では、Li-EDI および Ca 型はブランクとほぼ同じひずみ性状となっているが、Li-ABW 型では自己収縮の影響が顕著である。一方、置換率を 10%として図-9(b)では、いずれのゼオライトにおいてもブランクに比べると自己収縮の影響が顕著となっている。自由収縮ひずみに及ぼす各ゼオライトの置換率の影響は、図-10 に示すように、Li-ABW 型ではその差異が無いことに対して、Li-EDI および Ca 型では置換率に依存したひずみ性状となっており、組織が緻密となっていることが予測される。

##### 4.2 ひび割れ抵抗性に及ぼすゼオライト種の影響

図-11 は収縮ひび割れ試験および自由収縮ひずみ試験の結果から得られたデータより、ゼオライトの置換率とひび割れ発生時における自由収縮ひずみ量の関係をゼオライト種別に示したものである。

###### (1) 置換率 5%の比較

図-11 より、ひび割れ発生時における自由収縮ひずみ量が、いずれもゼオライトにおいてもブランクに比べて大きくなっていることから、ゼオライトの混入によりひび割れ抵抗性が大きくなったものと考えられる。また、

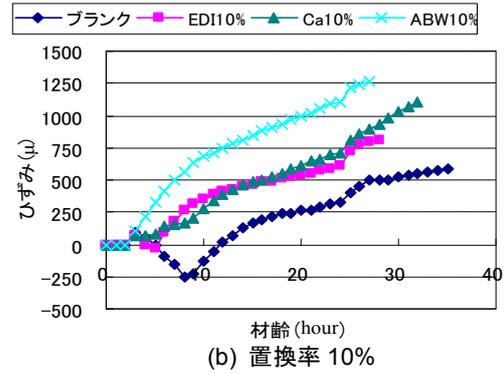
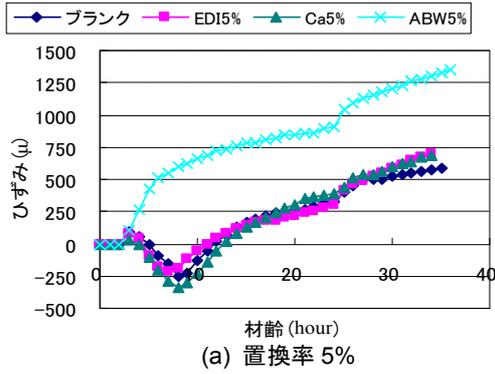


図-9 ひび割れ発生までの自由収縮ひずみ量の変化(各置換率におけるゼオライト種の影響)

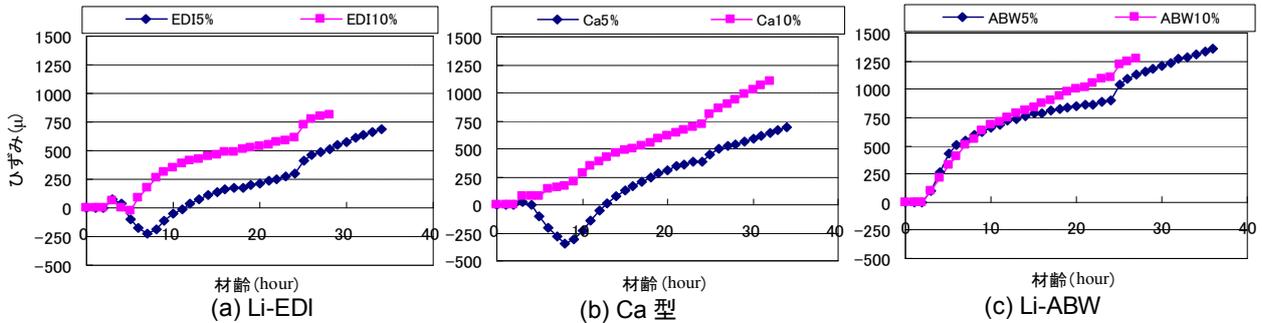


図-10 ひび割れ発生までの自由収縮ひずみ量の変化(各ゼオライトにおける置換率の影響)

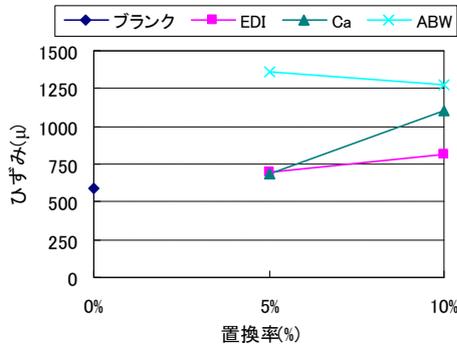


図-11 ひび割れ発生時における自由収縮ひずみ量と各種ゼオライトの置換率の関係

ゼオライトの種類によってその傾向は大きく異なり、Li-EDI および Ca 型はほぼ同じであるのに対し、Li-ABW は極めて大きくなった。

(2) 置換率 10%の比較

図-11 より、ひび割れ発生時における自由収縮ひずみ量がいずれもブランクより大きくなるとともに、その値は置換率 5%に比べて 1.5 倍となっている。しかしながら、Li-ABW 型においては、置換率による差異はほとんどない。

(3) 細孔溶液中の各イオン濃度の影響

図-11 に示す、ひび割れ発生時における自由収縮ひずみ量について、Li-EDI および Ca 型における 5%から 10%にかけての変化に着目するといずれも増加していることが確認できる。Li-EDI および Ca 型のアルカリ含有量は 5%から 10%にかけて減少していることから、細孔溶液中のアルカリ含有量が少ないほど、ひび割れ発生時に

おける自由収縮ひずみ量が大きくなったと言える。このことはすなわち、既往の研究と同様の成果となっている。しかしながら、Li-ABW においては、細孔溶液中のアルカリ含有量が最も多いにもかかわらず、いずれの置換率においてもひび割れ発生時における自由収縮ひずみ量が Li-EDI および Ca 型よりも大きな値を示した。これには、何らかの化学反応が生じた可能性に加えて Li イオンの放出挙動および Na, K イオン以外のアルカリ金属が捕集されたことによるものと考えられるが、このことに関しては今後継続的に検討したい。

5. 圧縮強度試験および静弾性係数

5.1 圧縮強度

図-12 に各パラメータにおける圧縮強度を示す。本研究の範囲内においてゼオライトの置換率が 5%では、圧縮強度は、Li-ABW が最も大きく、逆に Li-EDI が最も小さい。また、Ca 型は置換率が大きくなると圧縮強度は増加する傾向にあることに対して、Li-ABW は置換率が大きくなると圧縮強度は極端に弱くなった。後者の原因としては、混和材の混入率の過多による影響以外に、フレッシュ性状の悪化により打設時の供試体に多量の空隙が存在してしまうことや、打設直後の収縮が大きいことで脱型時点の供試体内部にマイクロクラックが生じたことなどが予想される。一方、ブランクとの比較を行うと、圧縮強度が大きくなるゼオライトは Li-ABW5%のみであり、それ以外は小さい。しかしながら、Ca 型 10%では、溶液中にイオン解離した Ca がポズラン反応を生じることによりほとんど差異はないものとなっている。

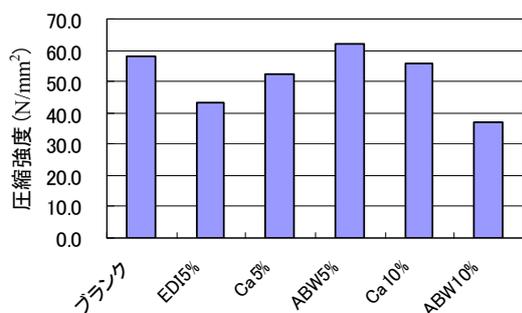


図-12 各パラメータにおける圧縮強度

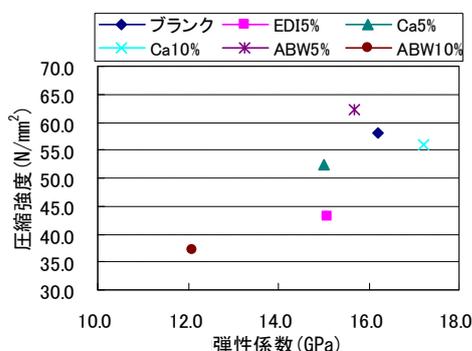


図-13 圧縮強度と弾性係数の関係

## 5.2 弾性係数

図-13に静弾性係数と圧縮強度の関係を示す。多少のばらつきはあるものの、いずれのゼオライトを混入した試験体においても、圧縮強度が大きいかほど弾性係数は高い数値を示した。

## 6. まとめ

本研究では、タイプの違う人工ゼオライトを混和材として使用し、それぞれのイオン交換能による細孔溶液中のイオン濃度の変化を解明するとともに、人工ゼオライトの混入およびそれによる細孔溶液のイオン濃度の変化がひび割れ抵抗性および圧縮強度に及ぼす影響を検討した。以下に本研究で得られた知見を示す。

- (1) Li-EDI および Ca 型はイオン交換能により細孔溶液中の K イオンが捕集された。また、Ca 型 10%にのみ Na イオンも捕集された。捕集量はゼオライトの置換率が大きいほど増加することから、その捕集過程は、K イオンが優先に始まり、K イオンが一定の濃度まで減少すると Na イオンに移るといふものと考えられる。なお、Li-ABW に関しては、今後の課題としたい。
- (2) 自由収縮ひずみ量に関して、Li-EDI および Ca 型では置換率に依存したひずみ性状となっており、組織が緻密となっていることが予測される。また、Li-ABW 型ではその差異が無く、自己収縮の影響が顕著である。
- (3) ゼオライトを混入することで、ひび割れ発生時における自由収縮ひずみ量は大きくなる傾向がある。また、Li-EDI および Ca 型の場合、置換率を増やすと

ひび割れ発生時における自由収縮ひずみ量が大きくなったことから、細孔溶液中のアルカリ量が小さければひび割れ抵抗性が向上されることが確認された。

- (4) 圧縮強度は Li-ABW5%が最も強く、Li-ABW10%が最も弱い結果となった。Ca 型においては置換率が増すことで圧縮強度も増加した。
- (5) 圧縮強度と静弾性係数の関係については、多少のばらつきはあるものの、圧縮強度が大きいかほど弾性係数は高い数値を示した。

## 謝辞

本研究で使用した Li-EDI 型ゼオライトおよび Li-ABW 型ゼオライト、Ca 型ゼオライトは、盛岡実様（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

- 1) The Visible and Invisible Cracking of Concrete “Changing cement specifications could increase concrete durability”, ACI, 1998.
- 2) 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
- 3) 馬場勇介, 大野浩継, 笠井哲郎, 田澤栄一:セメント中のアルカリ含有量が化学混和剤の性能に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, 2005.
- 4) 佐藤聡平, 雪入政希, 大下英吉, 田澤栄一: 静水圧環境下における膨張コンクリートの力学的特性に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.2, 2004.
- 5) 興野雄亮ほか:アロフェンを原料とする Li 型ゼオライトの剛性, 無機マテリアル学会第 112 回学術講演会要旨集, p.8, 2006
- 6) 山岸隆典ほか:アロフェンから調合したリチウム含有ゼオライトのアルカリ-シリカ反応の抑制効果, 無機マテリアル学会第 112 回学術講演会要旨集, pp.24-25, 2007
- 7) 山岸隆典ほか:リチウムを含有するアルミノシリケートの ASR 抑制効果, セメント協会第 62 回セメント技術大会講演要旨, pp.82-83, 2008
- 8) 村上あい, 二村誠二, 乾義尚:アルカリシリカ反応における反応性鉱物の違いが細孔溶液の化学組成に及ぼす影響について, コンクリート工学論文報告集, Vol.20, No.2, pp.937-942, 1998