

ゼオライトを混入したセメントペーストのひび割れ抵抗性向上に関する研究

保木本智史^{*1} 内藤英晴^{*1} 石田積^{*2} 大下英吉^{*3}^{*1} 五洋建設株式会社 技術研究所(〒329-2746 栃木県那須塩原市四区町 1534-1)^{*2} 電気化学工業株式会社 青海工場無機材料研究部(〒949-0393 新潟県糸魚川市大字青海 2209)^{*3} 中央大学 理工学部都市環境学科(〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27)

要旨：本研究は、ゼオライトのイオン交換能による 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うことを目的とした。また、水和率の計測や細孔径分布の測定により、ゼオライトがセメントペーストの細孔構造に与える影響の確認を行った。その結果、ゼオライトを混入するとペースト中のアルカリ金属が捕集されることと、ひび割れ抵抗性が向上することを確認した。しかし、ひび割れ抵抗性は Na、K イオンのアルカリ金属の影響だけでなく細孔構造や水和にともなう生成物質などが複合的に影響を及ぼしているものと推測される。

キーワード：ひび割れ抵抗性、アルカリ金属、人工ゼオライト、細孔溶液、自由収縮、自己収縮

1. はじめに

セメント系材料は、各種の要因によりひび割れが生じるという特性を有しているが、ひび割れの存在は環境により耐久性が著しく低下する可能性がある。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、決定的な解決策は見出されていない。R. W. Burrows¹⁾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(Fig.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^{2,3,4)}。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、各種の強度も大きくなり、膨張材との併用により大幅な改善が得られることである。しかし、耐ひび割れセメントは、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、その市場ニーズは必ずしも高く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

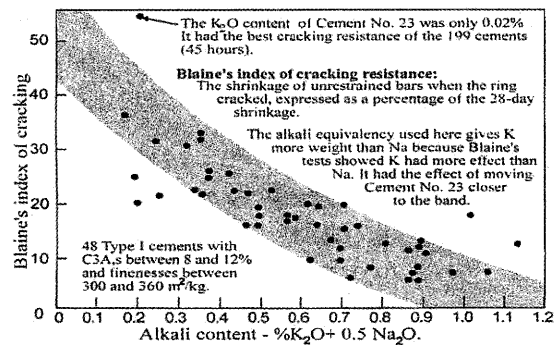


Fig. 1 Research by R. W. Burrows

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られる。ゼオライトは結晶性の多孔質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。大下らの研究では、アロフェンより生成される Li 型ゼオライトや Ca 型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 K および Na イオンが捕集され、ひび割れ伸び性能も向上できることを報告している⁵⁾。また、ゼオライトの混入率をセメントに対して 5、10% で混入しており、混入率が高いほど K、Na イオンの捕集効果が高いことを確認している。しかしながら、ゼオライトの混入率によって細孔構造がどのように変化するか知見がなく、ひび割れ抵抗性との関係が十分に把握されていないのが現状である。

以上のことから本研究では、ゼオライトのイオン交換

能に基づく K、Na 金属イオンの捕集効果に着目し、既往の研究よりもゼオライトの混入率を増加させて、アルカリイオン濃度の変化を観察した。また、各種試験によりひび割れ抵抗性の確認を行うとともに、水和率や細孔構造の確認を行うことで、ひび割れ抵抗性が向上する原因について検討を行った。

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。混和材は既存の研究より、Li 型ゼオライトの中でもアルカリ金属の捕集効果の高い Li-EDI と Ca 型の人工ゼオライトを使用した⁵⁾。

使用材料の物性を Table 1 に示す。

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を対象にゼオライトの置換率を変化させて行った。細孔溶液の分析や収縮性状、硬化性状等の確認は Table 3 に示す Case1 の配合で試験を行った。その時のフレッシュ性状を Table 2 に示す。なお、水和率の測定および細孔径分布の測定は Table 4 に示す Case2 の配合およびパラメータで試験を行った。練混ぜ方法は、全材料を投入し低速で 60 秒間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 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

人工ゼオライトを混入した場合の Na、K 金属イオンの捕集効果を確認するため、細孔溶液のイオン濃度を測定した。細孔溶液抽出用の供試体は、φ50×100mm のセメントペースト供試体であり、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ラップで覆い、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⁶⁾。Fig. 2 に、細孔溶液抽出装置を示す。抽出した細孔溶液は直ちに pore size45μm のフィルターによりろ過し、純水で 100 倍 (Li-EDI 型の抽出溶液は 200 倍) に希釈した後、マグネチックスターラーを用いて攪拌した。この希釈溶液を用いて、イオンクロマトグラフィにより 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) 拘束ひび割れ試験

供試体は、Fig. 3 に示す外リング 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。ひび割れ発生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た。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させるために、テフロンシート(厚さ 0.5mm)を設置した。また、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、乾燥開始材齢 24 時間まで

Table 1 Materials

Materials	Type	Density (g/cm ³)	Mean diameter (μm)
OPC	—	3.16	About 15.0
Zeolite	Li-EDI	2.12	About 6.5
Zeolite	Ca	2.10	About 3.4

Table 2 Fresh properties of paste

Case	Slump (cm)	Flow (cm)	Air content (%)
blank	14.3	29.4	2.0
Li-EDI10 %	11.5	21.8	2.2
Li-EDI15 %	8.5	17.8	2.8
Ca10 %	13.7	27.3	2.4
Ca15 %	13.2	24.0	2.5

Table 3 Mix proportions of paste (Case1)

Case	Zeolite type	Substitution rate (C×%)	Water-binder ratio (%)
blank	—	—	50
Li-EDI10 %	Li-EDI	10	
Li-EDI15 %	Li-EDI	15	
Ca10 %	Ca	10	
Ca15 %	Ca	15	

Table 4 Mix proportions of paste (Case2)

Case	Zeolite type	Substitution rate (C×%)	Water-binder ratio (%)
blank	—	—	40
Li-EDI5 %	Li-EDI	5	
Li-EDI10 %	Li-EDI	10	
Ca5 %	Ca	5	
Ca10 %	Ca	10	

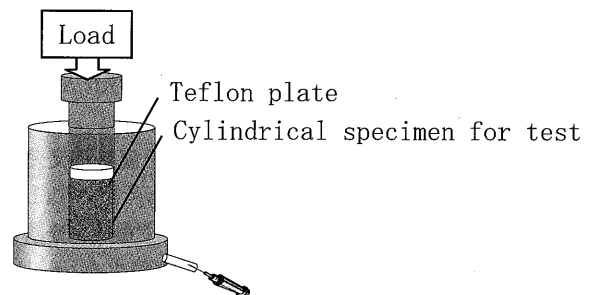


Fig. 2 Specimen of Fine pores solution extraction test

雰囲気温度 20 °C、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データロガーにて測定した。

乾燥開始材齢 24 時間後、内リング以外の型枠を脱型し、シールを行わずに再び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、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

拘束ひび割れ試験により得られるひび割れ発生材齢時の自由収縮量を把握するため、自由収縮ひずみ試験を行った。供試体は $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ のセメントペースト角柱供試体であり、セメントペーストの自由な変形が拘束されるのを防ぐために、発泡スチロールで作製した型枠を使用した。また、材齢 24 時間まで雰囲気温度 20°C の状態で封緘養生した。その後、供試体を脱型し、雰囲気温度 20°C 、相対湿度 50% の恒温恒湿室に静置した。変位の測定方法は Fig. 4 に示すように、凝結始発(打設後 150 分)から材齢 3 日までは供試体端部に埋め込んだボルトに $1/1000\text{mm}$ の精度を有する変位計を設置して計測を行い、材齢 4 日目以降は脱枠時に設置したコンタクトチップ間の距離をコンタクトゲージを用いて計測した。計測頻度は変位計では 1 時間間隔で実施し、コンタクトゲージでは所定の材齢ごとに実施した。

(4) 自己収縮ひずみ試験

ゼオライトを混入することによる自己収縮ひずみに与える影響を把握するため、自己収縮ひずみ試験を行った。供試体の形状寸法および変位の測定方法は、自由収縮試験と同一である。なお、自己収縮ひずみから温度ひずみ分を除外するために、熱電対を Fig. 5 に示すように 3 箇所設置し、温度変化を測定することで温度ひずみを算出した。熱電対の設置位置は、軸方向に直行する 3 つの断面内のそれぞれ 1 箇所であり、中心断面ではその中央部、両端の断面では上側面および下側面から 10mm の位置とした。また、線膨張係数は温度上昇時では $20 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、下降時では $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 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前面をアルミ箔テープでシールした。

(5) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は JIS A 1108 に準拠し、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の試験体を用いて実施した。試験体は、打設後 24 時間の時点で脱型し、その後材齢 28 日まで水中養生を行った。なお、圧縮試験時にはひずみゲージを貼付け、縦ひずみの測定を行うことで、弾性係数も算出した。

(6) 曲げ強度試験

ひび割れ抵抗性を確認するため、外力を直接加える曲げ強度試験を行った。試験体は Fig. 6 に示すように $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ の角柱供試体であり、打設後 24 時間の時点で脱型し、その後材齢 28 日まで水中養生を行った。

試験方法は JIS A 1106 に基づいて実施した。載荷方法は支点間隔を 100mm 、載荷速度を $0.5\text{mm}/\text{min}$ の変位制御方法で実施した。

(7) 水和率の測定

ゼオライトを混入した場合の水和の進行具合を把握す

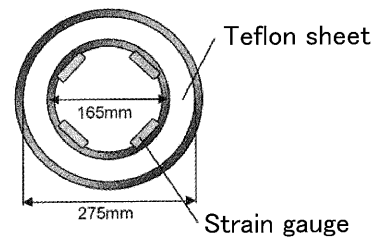


Fig. 3 Specimen of restrained ring test

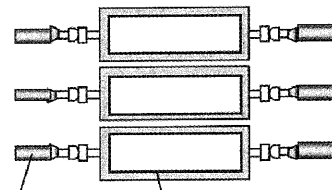


Fig. 4 Specimen of Free shrinkage strain test

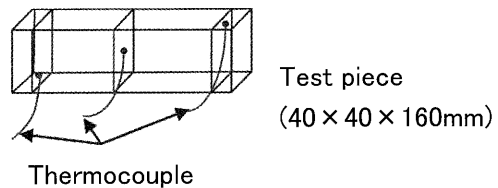


Fig. 5 Location of Thermocouple installation

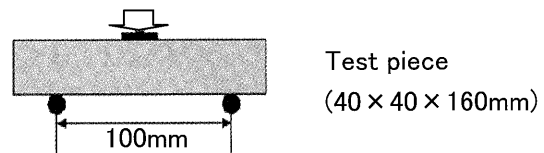


Fig. 6 Specimen of bending strength test

るため、水和率の測定を行った。試験は Table 4 のケースで行い、所定の材齢(1hr, 3hr, 6hr, 12hr, 1d, 7d, 28d)でセメントペーストを粉砕し、アセトンを加えて水和を停止させた後、 40°C で 3 時間乾燥させた。その後 1000°C における強熱減量から結合水量を求め、Powers の提案する理論結合水量⁷⁾である $0.227\text{g}/\text{g}$ と、ゲルの表面に吸着し粒子間結合に寄与する吸着水 $0.15\text{g}/\text{g}$ との合計($0.377\text{g}/\text{g}$)を結合水量の最大値とし水和率を算出した。

(8) 細孔径分布の測定

硬化に伴う細孔径分布の変化を把握するため、水銀圧入法を行った。Table 4 に示すケースで、所定の材齢(1d, 7d, 28d)において試験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 細孔溶液中の各イオン濃度

細孔溶液中の各イオン濃度の分析では、打設後 1hr, 3hr, 7hr の極初期材齢について試験を行った。Fig. 7

に測定結果を示す。

(1) K および Na イオン濃度

Fig. 7 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、グラフ(a)および(b)はそれぞれK、Na イオン濃度を示している。まず同グラフ(a)に示すK イオンに関し、Li-EDI 型および Ca 型ゼオライトを置換したものは、細孔溶液中の K イオン濃度が blank より低下している。これはゼオライトの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と考えられる。また、捕集イオン対象が K イオンから Na イオンへ移行し、同グラフ(b)に示す Na イオンに関しても、同様なイオン交換能による捕集挙動を確認した。

(2) Ca および Li イオン濃度

Fig. 7 に示すグラフ(c)および(d)はそれぞれ Li、Ca イオン濃度を示している。同グラフ(c)に示す Li イオンに関して、Li-EDI 型のゼオライトを置換したものにおいて高い濃度を示している。これはイオン交換能により、Li イオンが放出されたためである。また、ゼオライトの置換率に伴い、その放出量も大きくなることを確認できる。同グラフ(d)に示す Ca イオンに関して、Ca 型のゼオライトを置換したものが高い濃度を示したことから、同様な放出挙動を確認した。

3.2 ひび割れ抵抗性能

(1) 拘束ひび割れ試験結果

Fig. 8 に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示す。同グラフより、ひび割れ発生時の収縮ひずみ量は Li-EDI 型では blank より大きく、Ca 型では blank より若干大きな値となっている。また、Li-EDI 型、Ca 型ともに置換率が大きくなるとひずみ量も大きくなることを確認した。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 Blank より早くひび割れが発生する。これは、ゼオライトで置換したものは、自己収縮などの影響により収縮速度が速くなり、ひび割れ発生応力に早い段階で到達したためと考えられる。

(2) ひび割れ抵抗性能

a) ひび割れ発生材齢と自己収縮ひずみ量の変化

本研究ではひび割れ発生時点における変形能(ひずみ能力)をひび割れ抵抗性の指標と定義している。これは、幾何学的拘束を受けるリング試験でひび割れが発生した材齢に相当する同一環境下に置かれた一方向ひずみ量(自由収縮ひずみ量)がひび割れ発生限界のひずみ量であり、その値がひび割れ抵抗性の大小を表すことになる。

Fig. 9 は自由収縮試験によって得られた自由収縮ひずみ量で、拘束ひび割れ試験で把握したひび割れ発生材齢までの自由収縮ひずみ量を示している。Fig. 10 にはゼオライト置換率とひび割れ発生時の自由収縮ひずみ量の関係を示す。Fig. 10 より、ゼオライトを混入すると、ひび割れ発生時の自由収縮ひずみ量は blank に比べて大きな値となっている。Ca 型では置換率による大きな差は見られなかったが、Li-EDI 型は置換率が増加する

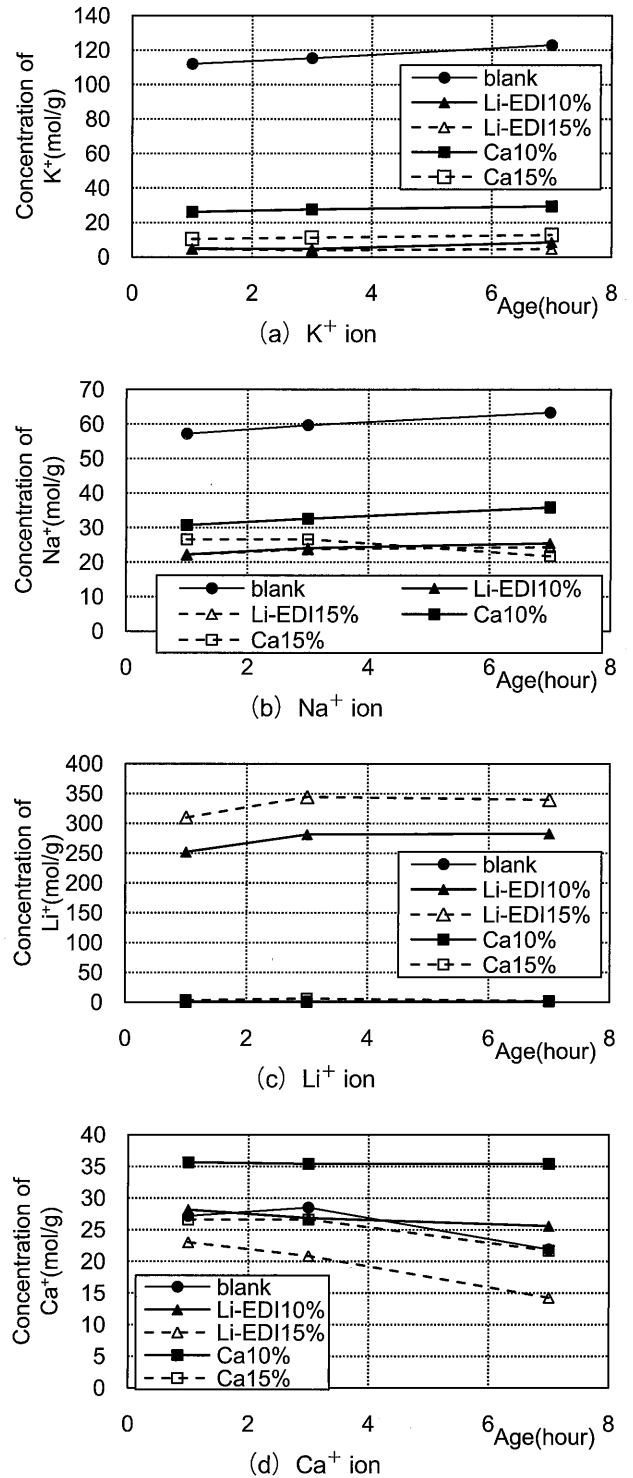


Fig. 7 Time course of Ionic level in fine pores solution

とひび割れ発生時の自由収縮ひずみ量が大きくなっている。このことから、Li-EDI 型ゼオライトの置換率を増加させるほど、ひび割れ伸び性能が向上するものと考えられる。

アルカリ金属イオン濃度(本論では K、Na イオン濃度)とひび割れ抵抗性との関係性に関する現在までの知見は、濃度が高いほど早期の水和反応が活発となり細孔構造が粗になるということに留まっており、それ以外の化学反応論的にどのような影響を及ぼすか明らかとなっ

ていない。しかしながら、セメント中の K、Na イオン濃度が低いほどひび割れ抵抗性が向上するという実験事実は明らかであるため、今後、アルカリ金属イオン濃度に応じた CSH を C/S 比や幾何構造等の観点から明らかにしなければならない。

b) イオン濃度に及ぼすゼオライト種の影響

Li-EDI 型は Ca 型よりアルカリ含有量を低下させる効果が高く、ひび割れ伸び性能も向上していることから、既往の研究とも同様の結果が得られている。ただし今回の実験で、Li-EDI 型の置換率を増加させてもアルカリ含有量に大きな差は見られないものの、ひび割れ抵

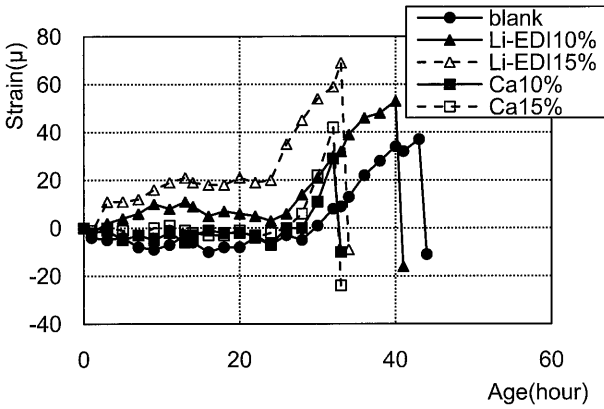


Fig. 8 Strain of various substitution rate in restrained ring test

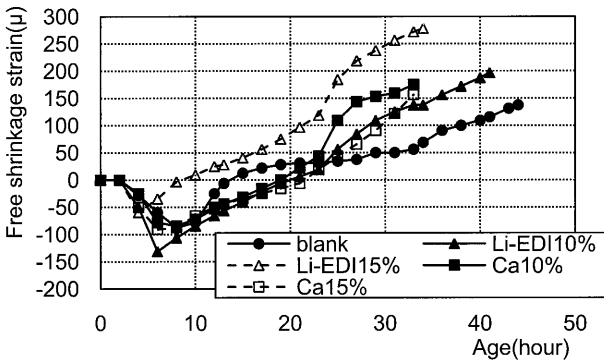


Fig. 9 Time course of the strain in Free shrinkage strain test (Until the crack occurs in restrained ring test)

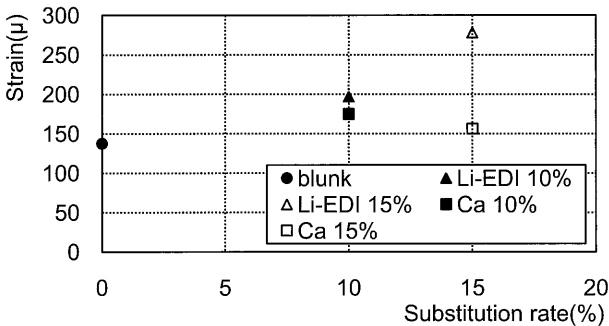


Fig. 10 Relationship between substitution rate of zeolite and amount of free shrinkage strain in free shrinkage test when the crack occurs in restrained ring test

抗性は向上していることが確認できる。また、Ca 型を 15% 置換した場合、アルカリ含有量は Li-EDI 型と大きな差はないが、ひび割れ抵抗性は Li-EDI 型より小さい。この、ゼオライトによる K、Na イオンの捕集がひび割れ抵抗性の向上に關与するということは田澤らの低アルカリセメントを用いた試験結果に合致しており、練混ぜ数時間後の K、Na イオンの捕集が耐ひび割れ性状に重要である。

3.3 収縮特性

(1) 自由収縮ひずみ

Fig. 11 には材齢 56 日までの置換率ごとの自由収縮ひずみの経時変化を示している。Fig. 9 と同様の試験で得られた結果であるが、Fig. 9 では極めて初期の自由収縮ひずみを表している一方、Fig. 11 は長期にわたる自由収縮ひずみを表している。乾燥開始材齢 1 日以後、blank では緩やかに自由収縮ひずみが増加しているのに対して、ゼオライトで置換したものは大きな割合で増加している。材齢 56 日の時点において blank とゼオライトで置換したものの自由収縮ひずみ量の比較を行うと、置換率 10% では Li-EDI 型で 800 μ 程度、Ca 型で 1050 μ 程度大きな自由収縮ひずみとなり、置換率 15% では両方とも blank より 1450 μ 程度大きい自由収縮ひずみとなった。

(2) 自己収縮ひずみ

Fig. 12 は材齢 56 日までの自己収縮ひずみの経時変化

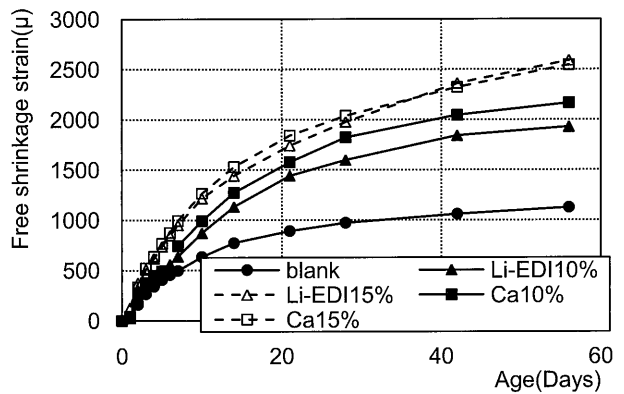


Fig. 11 Time course of the strain in Free shrinkage test

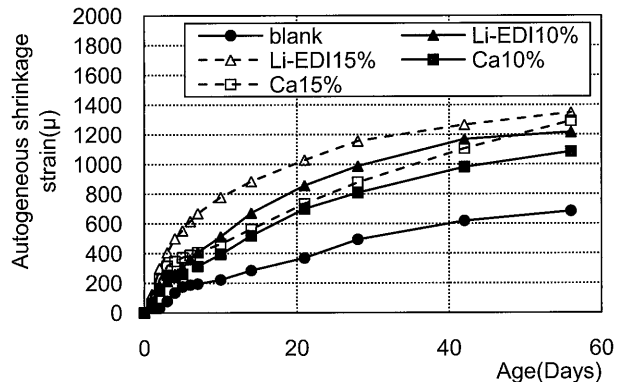


Fig. 12 Time course of the strain in autogenous shrinkage test

を示したものである。材齢 56 日の時点で blank とゼオライトで置換したものの自己収縮ひずみ量について比較を行うと、置換率 10 %では Li-EDI 型、Ca 型それぞれ 530μ および 400μ ほど blank に比べて増加している。また、置換率 15 %では Li-EDI 型、Ca 型それぞれ 650μ 及び 600μ ほど大きい自己収縮ひずみとなった。

(3) 収縮特性

Table 5 にそれぞれの試験ケースの、材齢 56 日時点の自己収縮ひずみと乾燥収縮ひずみを示す。これより、ゼオライトで置換すると、自己収縮ひずみ、乾燥収縮ひずみとも大きくなることが確認できる。また、置換率が増加するほど、両ひずみは大きくなる。さらに詳しく検討すると、Li-EDI 型は Ca 型より自己収縮ひずみが大きく乾燥収縮ひずみが若干小さい傾向が確認できる。これは 3.4 節で後述するように水和率が高く、細孔径分布が小径側にシフトしていることが収縮量を大きくしている原因と考えられる。

3.4 水和率および細孔径分布

Fig. 13 に水和率の経時変化を示し、Fig. 14 に各材齢の細孔径分布の測定結果を示す。Fig. 13 では材齢 1 時間の時点ではゼオライト混入の有無による水和率の差はないが、材齢 3 時間以降においてはゼオライトを混入することにより水和率が大きくなっている。また、Li-EDI 型を添加したものについては材齢 3、6 時間の時点で、他試料に比べ水和率が高くなっている。

Fig. 14 では、いずれも材齢の経過とともに細孔径分布が小径側にシフトしていることが確認できる。ゼオライトを混入したものは材齢 1 日において blank に比べ、

小さな細孔径が増えている。これは、ゼオライトを混入することで、水和率が増加し細孔構造が緻密になっていることを表しており、後述する強度特性に大きな影響を与えていると考えられる。この傾向は Ca 型よりも Li-EDI 型においてその傾向は顕著である。また 3.3 収縮特性に示したように、ゼオライトを混入したものの自由収縮および自己収縮量が大きいのは、水和率が高く細孔径が小径側にシフトし毛細管力を高めたことが原因と考えられる。

3.5 強度特性

(1) 圧縮強度

Fig. 15 に材齢ごとの圧縮強度を示す。Li-EDI 型は他の試料に比べ、材齢 7 日までの強度発現が高いことが確認できる。これは、初期の水和率が大きいことから説明できる。Ca 型は材齢 7 日までは blank より若干高い強度を示しているが、材齢 28 日においては blank より小さな値となっている。これは、水和率が blank より 10 %ほど大きいことと矛盾するが、水和により生成している物質が blank や Li-EDI 型と異なる可能性が示

Table 5 Various strain

Case	Free shrinkage strain (μ)	Autogeneous shrinkage strain (μ)	Dry shrinkage strain (μ)
	①	②	①-②
blank	1125	684	441
Li-EDI5 %	1928	1216	713
Li-EDI10 %	2588	1347	1241
Ca5 %	2166	1084	1082
Ca10 %	2544	1291	1253

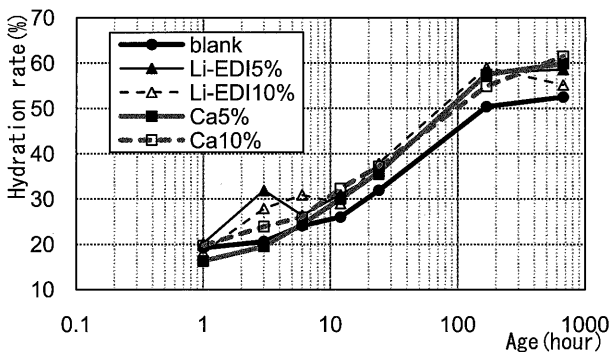
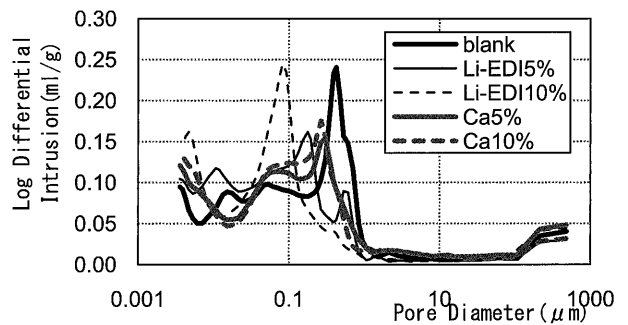
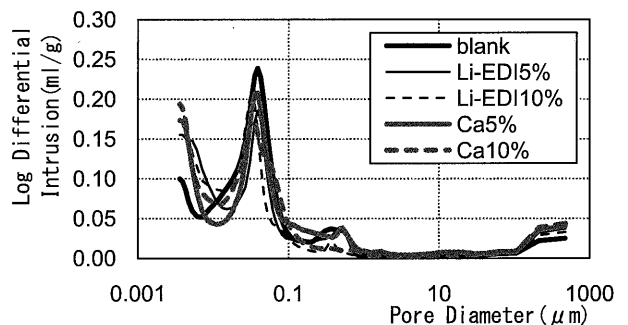


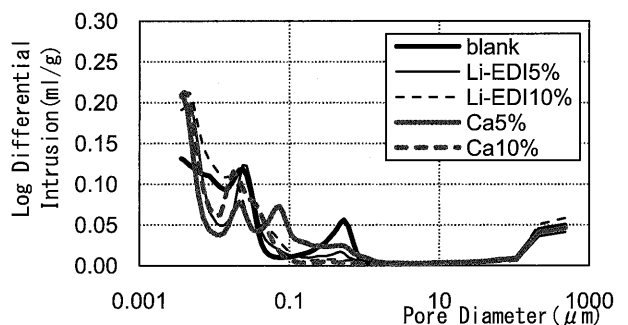
Fig. 13 Time course of the hydration rate



(a) Age (1day)



(b) Age (7days)



(c) Age (28days)

Fig. 14 Pore size distribution

唆される。これは、今後継続的に検討したい。

(2) 弾性係数

Fig. 16 に圧縮強度と弾性係数の関係を示す。全体として圧縮強度が大きくなるほど、弾性係数も大きくなっているが、ゼオライトを混入すると若干ばらつきが多くなる結果となっている。特に、Ca 型はばらつきが大きくなる傾向がみられる。

(3) 曲げ強度およびたわみ量

Fig. 17 に曲げ強度を示し、Fig. 18 に荷重とたわみの関係を示す。Fig. 17 より、ゼオライトを混入することで曲げ強度(ひび割れ発生荷重に対応)は、blank に比べ大きな値を示している。Ca 型では、混入率に関係なく、blank の約 1.7 倍、Li-EDI 型では混入率の増加に伴って 1.3 倍および 1.9 倍となっており、圧縮強度特性とは異なった傾向を示している。これは、引張抵抗性が何らかの形で向上したものであり、その確固たる原因は今後さらに検討していきたい。Fig. 18 より、blank、Li-EDI10%、Ca15% のたわみ 0.1mm 以降、Li-EDI15% のたわみ 0.15mm 以降、Ca10% のたわみ 0.17mm 以降の傾きはほぼ同程度であることから、どの試料も剛性に大きな違いはないことがわかる。Li-EDI15% と Ca10% の初期剛性が他の試料に比べ小さいのは、載荷初期の段階で試験体と載荷版との面がきちんと取れていないことが原因と考えられる。以上の結果より、ゼオライトを混入することで曲げに対する剛性は同程度であるものの、前述の圧縮強度の傾向と異なり、曲げ強度が大きくなっていることからひび割れ抵抗性が向上したと考えられる。

4. まとめ

本研究で、得られた知見を以下に示す。

- (1) Li-EDI 型及び Ca 型ゼオライトはイオン交換能により Li、Ca イオンを放出し細孔溶液中の Na、K イオンを捕集することを確認した。そして、置換率 10% の場合、Li-EDI 型は Ca 型よりも効果が高いことを確認した。
- (2) ゼオライトを混入すると、ひび割れ発生時の自由収縮ひずみは blank より大きくなり、ひび割れ抵抗性が向上することを確認した。また、その効果は Ca 型よりも Li-EDI 型のほうが高く、置換率を増加させることでさらに効果が高くなることも確認した。
- (3) ゼオライトを混入すると、自己収縮ひずみや乾燥収縮ひずみが大きくなり、Ca 型はそのひずみ量が同程度であることを確認した。一方 Li-EDI 型は自己収縮ひずみより乾燥収縮ひずみが小さい結果が得られ、これは水和進行に伴う細孔構造が影響していることが推測される。
- (4) 圧縮強度は Li-EDI 型は早期から強度発現が大きくなることを確認した。Ca 型は σ_7 までは blank と同程度の圧縮強度を示しているが、 σ_{28} では blank

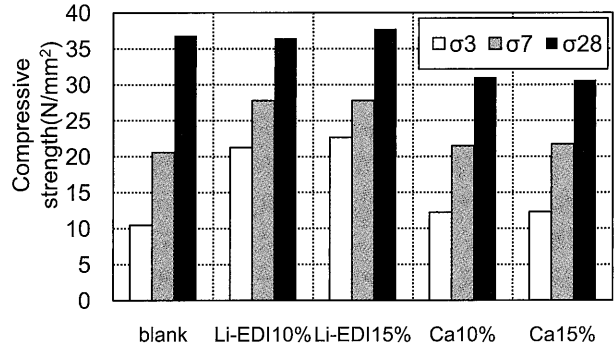


Fig. 15 Compressive strength of concrete

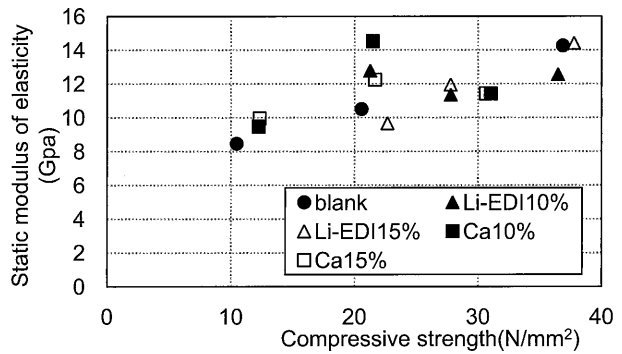


Fig. 16 Relationship between compressive strength and static modulus of elasticity of paste

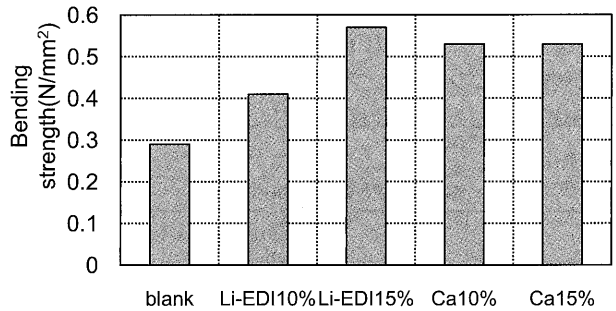


Fig. 17 Bending strength

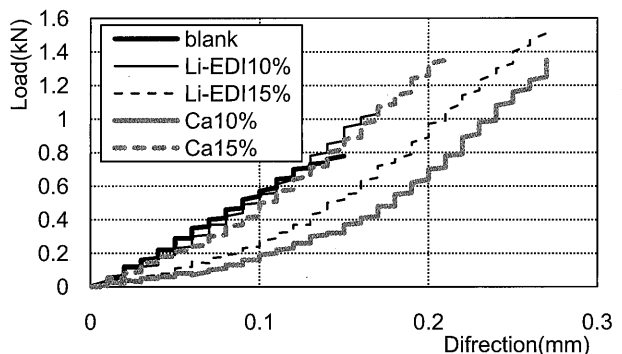


Fig. 18 Relationship between load and deflection

より小さな圧縮強度となった。これらの結果は、細孔構造と水和に伴う生成物が影響しているものと考えられる。

- (5) 曲げ試験よりゼオライトを混入することで曲げ強度

が向上することを確認した。

- (6) 今後の課題として、ゼオライトを混入することでひび割れ抵抗性が向上していることが確認できるが、その性状は K、Na イオンのアルカリ金属の影響だけでなく、細孔構造や水和にともなう生成物質などが複合的に影響を及ぼしていると推測されるため、今後引き続き検討していきたい。

参考文献：

- 1) The Visible and Invisible Cracking of Concrete "Changing cement specifications could increase concrete durability", ACI (1998)
- 2) 泉英司ほか：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、セメント・コンクリート論文集、No. 57、pp. 335-341 (2003)
- 3) 馬場勇介ほか：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、pp. 217-222 (2005)
- 4) 佐藤聡平ほか：静水圧環境下における膨張コンクリートの力学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、pp. 691-696 (2004)
- 5) 木下貴史、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)
- 6) 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)
- 7) T. C. Powers, and T. L. Brownyard : Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste Part1-9, Journal of the American Concrete Institute, pp. 101-133, 249-337, 469-504, 549-602, 669-712, 845-857, 933-969, 972-990 (1946)

RESEARCH ON CRACK RESISTANCE INCLINATION OF CEMENT PASTE USING ARTIFICIAL ZEOLITE

Satoshi HOKIMOTO^{*1}, Hideharu NAITO^{*1}, Atsumu ISHIDA^{*2} and Hideki OSHITA^{*3}

*1 PENTA-OCEAN CONSTRUCTION CO. LTD., Institute of Technology (1354-1, Yonkucho, Nasushiobara-shi, Tochigi 329-2746, Japan)

*2 DENKI KAGAKU KOGYO K.K., Omi Plant, Inorganic Materials Research Center (2209, Omi, Itoigawa-shi, Niigata 949-0393, Japan)

*3 CHUO UNIVERSITY, Faculty of Science and Engineering (1-13-27, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan)

ABSTRACT : There is a report that the crack resistance of concrete improves by contents of the alkali in cement few. When it mixes with the cement paste, an artificial zeolite captures the alkali ion such as Na and K ions in cement. Accordingly, the purpose of this research is to examine the crack resistance by an observation of the change in the density of the alkali ion in the cement paste that mixes an artificial zeolite with the ordinary portland cement, and various experiments. Especially, it pays attention to the ion exchange capacity for the zeolite to capture Na and K ion. In addition, the influence that the zeolite gives to the cement paste is confirmed by measuring of the hydration rate and measuring pore size distribution. As a result, it was able to be confirmed that the alkaline metal in the paste was captured when the zeolite was mixed, and the crack resistance improved. Moreover, it was able to be confirmed that the hydration rate rose when the zeolite was mixed, and the pore structure shifted to the small diameter side. However, it is thought that not only the influence of the alkaline metal but also the influence of the product quality etc. of the pore structure and the hydration influences the crack resistance combining.

KEY WORDS : Crack resistance, Alkaline metal, Artificial zeolite, Fine pores solution, Free shrinkage strain, Autogenous shrinkage strain