

論文

[1048] 各種混和材を含むモルタルの諸特性に関する研究

正会員○河合研至 (広島大学第四類)

井上英司 (広島大学大学院)

正会員 田澤栄一 (広島大学第四類)

1. はじめに

コンクリート構造物の高耐久性や高強度化, またマスコンクリートにおける低発熱性などの要求から, 混和材に関する研究が盛んに行なわれている。本研究では, 従来から使用されているシリカフェームやフライアッシュに加えて, 今後ポゾランとしての有効性が期待できるメタカオリンならびにフライアッシュ起源超微粒子の諸特性について検討を行なうものである。ポゾランはそれぞれに特徴を持った組成を有し, 同じポゾラン反応を示す材料であっても, その組成の相違により反応生成物が相違し, 各ポゾランの反応形態を詳細に検討することにより, そのポゾランの最も有効な利用方法が見いだせるのではないかと考えられる。

2. 実験概要

2. 1 使用材料

本実験で使用したセメントは普通ポルトランドセメントで, 混和材としてシリカフェームならびにフライアッシュ, メタカオリン, フライアッシュ起源超微粒子を使用した。これらの諸特性を表-1に示す。ここで取り上

表-1 使用材料の諸特性

	普通ポルトランドセメント	シリカフェーム	フライアッシュ	メタカオリン	フライアッシュ起源超微粒子
比表面積 (cm ² /g)	3,270	200,000	3,600	17,600	529,000
平均粒径 (μm)	7.3	0.15	6.7	1.4	0.045
比重	3.16	2.20	2.26	2.50	2.45
強熱減量	2.0	1.54	1.0	0.7	0.05
不溶残分	0.46	—	—	—	—
化学組成 (%)					
SiO ₂	21.0	90.1	63.1	52.0	66.7
Al ₂ O ₃	4.9	0.72	20.7	44.6	20.9
Fe ₂ O ₃	3.3	1.86	4.19	0.5	3.30
CaO	59.2	0.21	6.93	0.03	2.41
MgO	1.5	0.58	1.37	0.04	1.16
Na ₂ O	0.33	0.61	0.35	0.2	0.79
K ₂ O	0.46	0.70	0.69	0.1	1.40
SO ₃	2.0	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	1.9	—
Cl	0.005	—	—	—	—
C	—	—	0.85	—	0.04
水分	—	—	0.2	0.5	—
混合計	95.2	96.3	99.4	100.6	96.8

げているメタカオリンはカオリン鉱物をか焼処理することによって得られる微粉末でポリ塩化ビニルの絶縁コンパウンド向けに設計されたフィラー製品であり, またフライアッシュ起源超微粒子はフライアッシュを2000℃以上でガス化して得られる球状の微粒子で, 粒径ならびに組成をある程度操作できることに特徴があり, いずれもポ

ゾラン反応性を示すことをこれまでに確認している[1,2]。また, モルタルの作製に当たっては, 細骨材として豊浦標準砂を使用した。

2. 2 供試体作製

モルタルの配合を表-2に示す。混和材の置換

表-2 モルタルの配合

混和材の種類	水結合材比 (%)	混和材置換率 (%)	水	セメント	混和材	細骨材	混和剤	フロー値 (測定値)
シリカフェーム	40	0	333.8	837.4	0	1056.0	1.994	183
	30	10	276.4	856.8	95.2	1056.0	15.860	183
	20	20	324.4	739.5	82.2	1056.0	7.800	180
	10	30	315.0	645.1	161.2	1056.0	13.400	177
フライアッシュ	40	0	360.3	650.4	72.3	1056.0	3.440	184
	30	10	328.6	740.7	82.3	1056.0	0.970	185
	20	20	322.5	647.2	161.8	1056.0	1.900	192
	10	30	285.4	864.3	96.0	1056.0	4.570	195
メタカオリン	40	0	331.7	753.6	83.4	1056.0	3.990	188
	30	10	322.7	654.7	163.7	1056.0	7.794	179
	20	20	363.7	654.7	72.7	1056.0	0	192
	10	30	274.6	863.1	95.9	1056.0	22.800	173
フライアッシュ起源超微粒子	40	0	326.2	744.2	82.7	1056.0	7.800	168
	30	10	315.3	653.3	163.3	1056.0	19.440	173
	20	20	364.2	654.0	72.7	1056.0	1.700	176
	10	30	—	—	—	—	—	—

はすべてセメント量の内割で行なった。モルタルはペースト量一定で、フロー値が 180 ± 10 となるように高性能減水剤（ナフタリンスルホン酸を主成分とする特殊界面活性剤）を用いて調整した。なお、打設時のフロー値の測定結果は表-2に示した。供試体は材令1日で脱型し、所定の材令まで 20°C 、 $100\% \text{RH}$ の環境下で養生した。

2. 3 実験方法

(1) 溶出成分の測定

混和材を所定の溶液に浸漬したときに溶出するイオン成分をICP、フレイム光度法または吸光光度法により測定した。浸漬溶液は、脱イオン水、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液、 0.4N NaOH 溶液ならびに 0.4N KOH 溶液である。アルカリ溶液の規定濃度は、細孔溶液のpHを考慮し $\text{pH}=13.6$ となるように設定した。各溶液 200ml に混和材約 20g を入れ、所定の材令毎に溶液を 5ml 取り出し、同量の浸漬溶液を補充した。

(2) 水酸化カルシウム量の測定

混和材置換率 10% および 20% 、水セメント比 30% のセメントペーストを作製し、所定の材令における硬化体の水酸化カルシウム生成量を測定した。測定は熱分析装置により行ない、試料は測定に供するまで真空脱気後エタノール中に保存した。

(3) 細孔径分布の測定

混和剤置換率 10% 、水セメント比 40% のモルタル供試体から、所定の材令毎に試料を採取し、水銀圧入法により細孔径分布の測定を行なった。なお、試料は測定に供するまで真空脱気後エタノール中に保存した。

(4) 圧縮強度試験

各モルタル供試体について、材令1週、4週、13週において圧縮強度試験を行なった。材令4週においては、合わせて静弾性係数も測定した。供試体の寸法は $\Phi 7.5 \times 15\text{cm}$ である。

(5) イオン拡散試験

各モルタル供試体を用い、イオン拡散セルの一方に 0.0653mol/l $\text{NaOH} + 0.0470\text{mol/l}$ $\text{KOH} + 0.0018\text{mol/l}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合溶液を入れ、他方のセルに脱イオン水を入れたときの、脱イオン水側のセルの Na^+ ならびに K^+ の濃度変化をフレイム光度法により測定した。なお、混合溶液の組成は既往の文献[3]より、材令28日における細孔溶液の組成を用いた。

(6) 促進炭酸化試験

材令28日まで湿空養生を行なった後、モルタル供試体を 40°C 、 $60\% \text{RH}$ 、 CO_2 濃度 10% の環境下に置き、促進炭酸化を行なった。炭酸化深さは、フェノールフタレイン 1% エタノール溶液を散布したときの呈色反応により測定した。

3. 実験結果および考察

(1) 溶出イオン成分

各混和材を 0.4N NaOH 溶液に浸漬したときの、溶液中のSiならびにAlの濃度変化をそれぞれ図-1ならびに図-2に示す。シリカフュームからはシリカの溶出が、メタカオリンからはアルミナの溶出が大きくなっていること

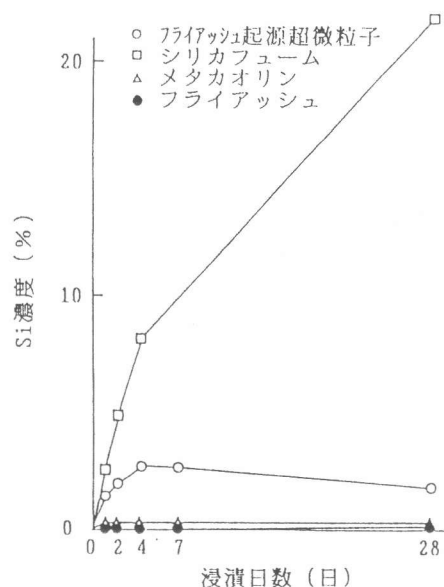


図-1 混和材からのSi溶出濃度

がわかる。このことから、シリカフュームを添加したモルタルにおいてはシリカリッチな、メタカオリンを添加したモルタルにおいてはアルミナリッチな水和生成物が形成されているものと思われる。一方、フライアッシュならびにフライアッシュ起源超微粒子の化学組成は似通っているが、粒径の相違からフライアッシュ起源超微粒子の方がより活性が高くなっていることがわかる。なお、脱イオン水ならびに飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液に浸漬した場合の混和材からの溶出量はいずれのイオンについても小さくなり、0.4N KOH溶液に浸漬した場合の結果は、0.4N NaOH溶液の場合とほぼ等しくなった。

(2) 水酸化カルシウム生成量

混和材置換率10%ならびに20%のセメントペーストにおける水酸化カルシウム生成量の経時変化をそれぞれ図-3ならびに図-4に示す。図中の縦軸は、自由水を取り除いた試料重量に対する水酸化カルシウム生成量を百分率で示している。これらの図から、混和材の置換率が増すと水酸化カルシウム生成量は減る方向にシフトしており、置換率の増加によりボゾラン反応性が増していることがわかる。また、混和材別に比較したとき、フライアッシュを除いた3種の混和材においては、水酸化カルシウム生成量が似通っており、いずれもほぼ等しいボゾラン活性を示すものと思われる。なお、混和材置換率20%の場合に、メタカオリンを添加したセメントペーストの水酸化カルシウム生成量が材令7日以降ほとんど変化していないことから、シリカフュームやフライアッシュ起源超微粒子に比べてメタカオリンの方が若干ボゾラン反応の開始が早いと考えられる。このことは、メタカオリンにおいてアルミナの溶出成分が多いことと関係しているものと思われる。

(3) 細孔径分布

図-5に示したのが、混和材置換率10%のモルタル供試体の細孔径分布の経時変化である。全細孔量において、材令長期の場合に増加しているものが見受けられるが、これは径の大きな細孔の影響と思われる。シリカフュームならびにメタカオリン、フライアッシュ起源超微粒子を添加したモルタルや混和材無添加のモルタル供試体において、 $10^6 \sim 10^7 \text{ \AA}$ の部分に突出して径の大き

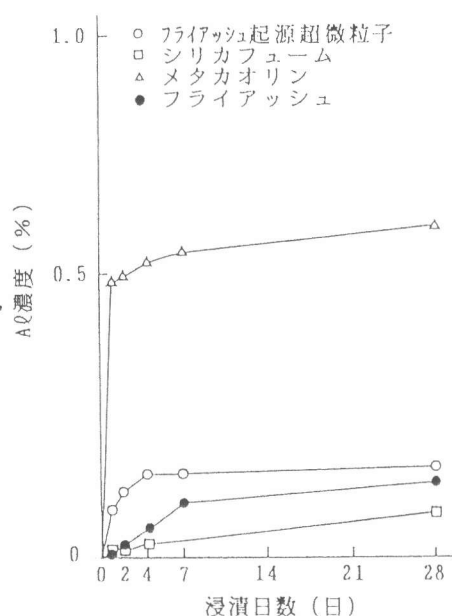


図-2 混和材からの Al_2O_3 溶出濃度

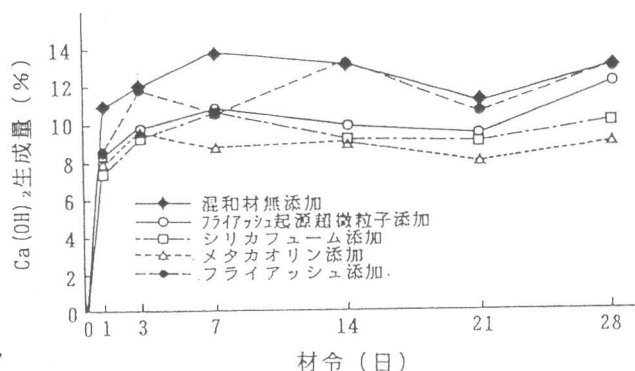


図-3 セメントペーストの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量
(混和材置換率10%)

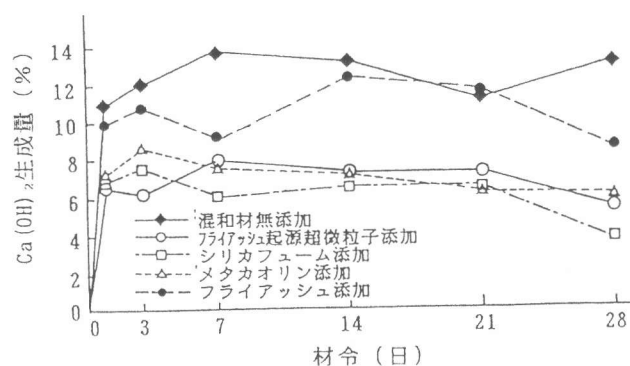


図-4 セメントペーストの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量
(混和材置換率20%)

な細孔の分布が見られる。これは、緻密な供試体内部における水和反応過程において、局所的に水和に必要な水分が不足し、自己乾燥の結果として形成された空隙であると思われる[4]。

細孔径の分布においては、シリカフューム、メタカオリン、フライアッシュ起源超微粒子を添加したモルタルで、細孔径の小さな細孔が集中しており、特にメタカオリンを添加したモルタルにおいてその傾向が早く、材令1日から7日にかけて急激に細孔構造が変化しているのがわかる。

(4) 圧縮強度

材令1, 4, 13週におけるモルタル供試体の圧縮強度ならびに材令4週における静弾

性係数の測定結果を図-6に示す。初期材令においてはメタカオリンを添加したモルタルの圧縮強度が高く、長期材令においてはフライアッシュ起源超微粒子を添加したモルタルがシリカフュームを添加したモルタル供試体の強度を上回っている。また、静弾性係数については、フライアッシュ起源超微粒子を添加したモルタルが低く、添加量が多いほどその傾向が顕著に表れている。メタカオリンを添加したモルタルにおける初期強度発現性の良さは、他の混和材と比較して細孔が最も早く小さな方向にシフトしている点からも確認できるが、さらにメタカオリンが初期にAQを多く溶出しアルミナリッチな水和物を形成していると考えられることとも非常に関係が深いものと思われる。

(5) イオン拡散性状

混和材置換率10%のイオン拡散試験結果における Na^+ および K^+ の濃度変化を図-7および図-8に示す。なお、図中に示した回帰直線より求めた拡散係数を表したのが図-9である。この図

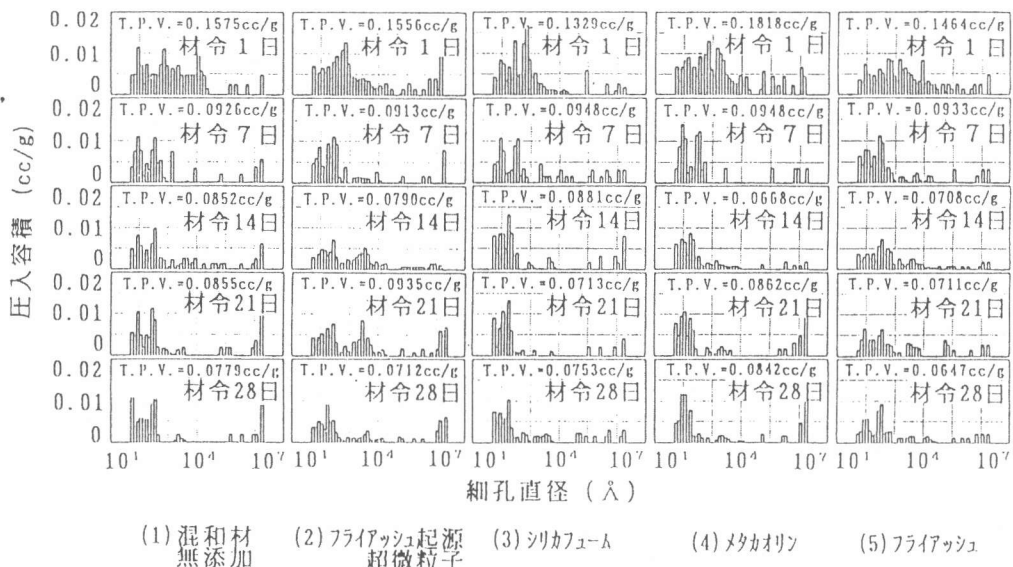


図-5 モルタル供試体の細孔径分布

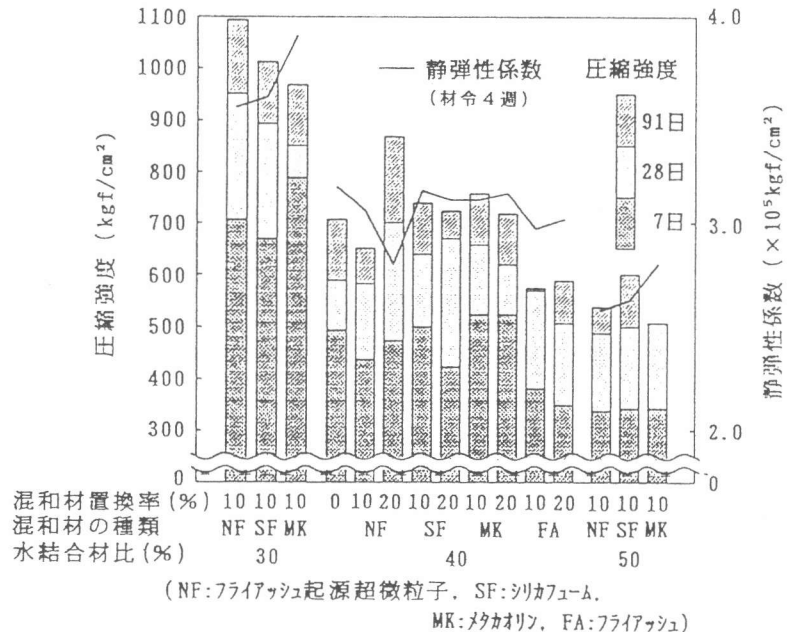


図-6 モルタル供試体の圧縮強度ならびに静弾性係数

から、シリカフェームならびにフライアッシュ起源超微粒子の添加により、 Na^+ と比較して水和イオン半径の小さい K^+ のイオン拡散抑制効果がより一層高まることがわかる。イオンの拡散は、細孔表面の電気的な反発から、細孔径が20Å以下の場合には起こらないとされており、今回の結果はシリカフェームやフライアッシュ起源超微粒子を添加したモルタルが非常に微細な細孔を

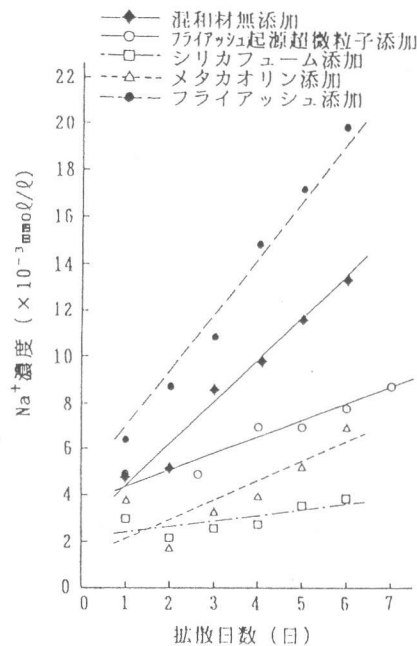


図-7 モルタル供試体のイオン拡散試験結果 (Na^+)

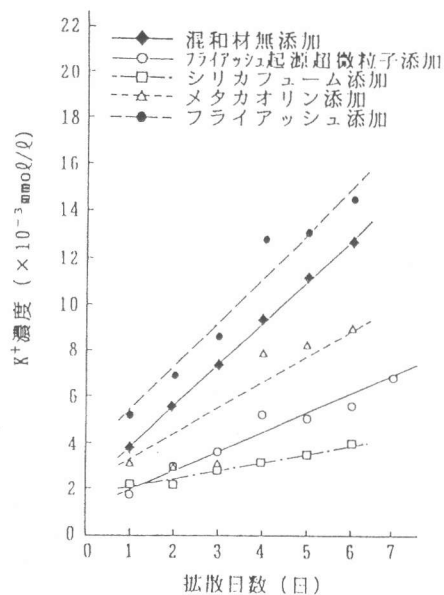
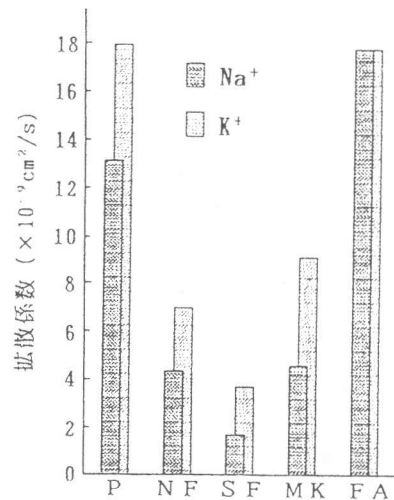


図-8 モルタル供試体のイオン拡散試験結果 (K^+)

形成していることを示すものと思われる。なお、フライアッシュを添加した硬化体においては、アルカリイオンの拡散抑制効果が見られることが指摘されているが、本研究においてはその傾向を確認することが出来なかった。

(6) 促進炭酸化試験

混和材置換率10%、20%のモルタル供試体の炭酸化深さをそれぞれ図-10、図-11に示す。なお、使用したモルタル供試体の寸法は、 $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ である。混和材置換率10%のモルタルにおいては、フライアッシュを添加したモルタルのみが無添加のモルタルの炭酸化深さを下回っており、また、混和材置換率20%の場合には、全てのモルタルが混和材無添加のモルタルの炭酸化深さを上回っている。混和材を添加しているモルタルにおいて、十分な養生期間を施し、細孔径分布や圧縮強度の結果から緻密な硬化体を形成していることが明らか



(P: 混和材無添加, NF: フライアッシュ起源超微粒子添加, SF: シリカフェーム添加, MK: メタカオリン添加, FA: フライアッシュ添加)

図-9 モルタル供試体のイオン拡散係数

かになっているにもかかわらず、このような早い炭酸化の進行という結果となった原因として、硬化体中に存在している水酸化カルシウム量が少ない点が挙げられる。フライアッシュ置換率10%のモルタル供試体において、混和材無添加のモルタルよりも炭酸化深さが小さくなったのは、図-3に示すように水酸化カルシウム量が混和材無添加のモルタルと変わらないことならびに図-5に示すように混和材無添加のモルタルに比べて細孔が緻密となっていることによるものと思われる。しかし、図-3に示したようにフライアッシュ置換率10%以外のモルタル供試体においても混和材の添加により水酸化カルシウム量は減少するもののそれほど極端な減少ではなく、その他にも水和生成物等の相違が影響しているのではないかと考えられる。混和材を添加しないモルタル供試体においては、炭酸化によって水酸化カルシウムが消費されるとともに、カルシウム

・シリケート水和物も反応の対象となっている。しかしながら、混和材の添加によって生成されるカルシウム・シリケート水和物あるいはカルシウム・アルミネート水和物の組成が、混和材無添加の場合とは異なるものであれば、これらの水和物が炭酸化に寄与する割合も異なり、一概に水酸化カルシウムの量的な差のみでは比較できないように思われる。この点に関しては、混和材が生成する水和物を明らかにして、今後さらに検討を要する部分であると思われる。

4. まとめ

本研究は、シリカフュームやフライアッシュに加えて、ポゾラン反応性を示すメタカオリンやフライアッシュ起源超微粒子を添加したモルタルの諸特性について検討し、これらの混和材のポゾランとしての適用性について考察したものである。本研究の結果より、メタカオリンならびにフライアッシュ起源超微粒子を添加したモルタルは、シリカフュームを添加したモルタル同様の緻密さを有しイオン拡散抵抗性に優れており、また強度面においてもメタカオリンを添加したモルタルの初期強度やフライアッシュ起源超微粒子を添加したモルタルの長期強度は、シリカフュームを添加したモルタルを上回ることを明らかとした。本研究における結果からは、早期に強度を必要とする場合のメタカオリンの利用、ならびにイオン拡散性を特に抑制する必要がある場合のフライアッシュ起源超微粒子の利用が非常に有効であると思われる。

なお、促進炭酸化における結果では、混和材添加の有無による差が見られず、混和材を含む炭酸化の評価方法をも含めて、混和材を含むセメント硬化体の炭酸化機構に関しては今後さらに検討を行なっていかなければならないと考える。

謝辞 本実験の実施において、細孔径分布の測定には昭和鉱業(株)安芸津工場、ICPの測定には三菱重工業(株)広島研究所の協力を得た。記してここに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] 河合研至・田澤栄一・井上英司：フライアッシュ起源超微粒子のポゾラン反応性，土木学会第46回年次学術講演会講演概要集第5部，pp.160-161，1991年。
- [2] 河合研至・田澤栄一：特殊メタカオリンのポゾラン反応性に関する研究，第45回セメント技術大会講演集，pp.276-281，1991年。
- [3] 小林一輔・瀬野康弘・河合研至・宇野祐一：反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組成(II)，生産研究，Vol.40，No.7，pp.346-349，1988年。
- [4] 田澤栄一・宮沢伸吾・重川幸司・三宅啓文：水和反応による硬化セメントペーストのマクロな体積収縮，第45回セメント技術大会講演集，pp.128-133，1991年。

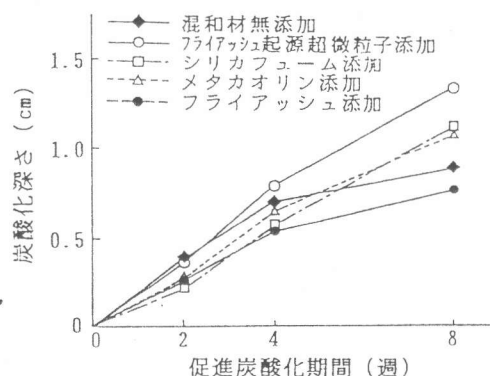


図-10 モルタル供試体の炭酸化深さ
(混和材置換率10%)

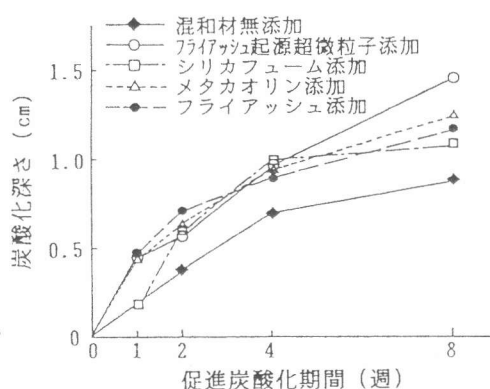


図-11 モルタル供試体の炭酸化深さ
(混和材置換率20%)