

論文 遊離石灰-無水セッコウ系膨張材の物性におよぼす組成および焼成条件の影響

中島康宏^{*1}・盛岡実^{*2}・坂井悦郎^{*3}・大門正機^{*4}

要旨：遊離石灰-無水セッコウ系膨張材において、同一の焼成温度で比較すると遊離石灰含有量が多くなるにしたがって膨張材混和率に対する膨張率は大きくなり、同一膨張率を与えた際の圧縮強度は増加した。また、同一の組成において、焼成温度が高くなるにしたがって膨張材混和率に対する膨張率は大きくなることが明らかとなった。遊離石灰と無水セッコウの他に、アウインを含むカルシウムサルホアルミネート系膨張材は、同一の遊離石灰含有量の遊離石灰-無水セッコウ系膨張材と比較して 50℃低い温度で焼成しても同等の膨張特性を示し、また、同一膨張量を与えた際の圧縮強度が著しく高いことがわかった。

キーワード：遊離石灰、無水セッコウ、組成、焼成温度、クリンカー

1. はじめに

膨張材は、乾燥収縮の補償やケミカルプレストレスの付与を目的として利用されている。最近では、高流動コンクリートや高強度コンクリートの開発が盛んに行われる一方で、コンクリートを高性能化した際に顕著となる自己収縮が問題視されている。膨張材は、この自己収縮の補償にも有効であることが報告されている¹⁾²⁾。このようにコンクリート技術の多様化に伴い、膨張材の役割も多様化している。また、従来の仕様規定型の設計体系から、性能規定型の設計体系への移行が検討され、これまでやや軽視されてきた耐久性についても明確な性能規定がなされるようになるであろう。この場合には、耐久性に大きな影響をおよぼす“ひび割れ”の制御が必要となり、ひび割れの制御に効果のある膨張材の使用が不可欠となる。以上のように、コンクリート技術の多様化や性能規定型の設計体系への移行に伴い、今後は膨張材技術のさらなる進展が望まれるとともにその基礎的研究の重要性は益々高まることが予想される。この膨

張材は、カルシウムサルホアルミネート系と石灰系とに大別される。前者は遊離石灰とアウインと無水石膏を主成分としており、後者は遊離石灰とエーライトと無水石膏を主成分としている。これらは遊離石灰と無水石膏を含有している点で共通している。したがって、膨張材は遊離石灰と水硬性化合物と無水石膏から構成されていると考えることができ、カルシウムサルホアルミネート系では水硬性化合物がアウインで、石灰系ではエーライトとなる。これらの膨張材の水和反応を定量的な観点から検討した研究によると、膨張材中の水硬性化合物の種類や組成割合が異なると、生成する水和物の種類や生成量が異なるとしている³⁾⁴⁾。ゆえに、膨張材中の水硬性化合物は、膨張特性に対して大きな役割を果たしているものと考えられる。一方、これら水硬性化合物を含まない遊離石灰-無水セッコウ系膨張材も提案されており、遊離石灰の膨張作用を無水セッコウが増進すること等が報告されている⁵⁾⁶⁾。しかしながら、遊離石灰-無水セッコウ系膨張材の物性におよぼす組成や焼成条件

*1 電気化学工業(株)青海工場 セメント・特混研究所 工修(正会員)

*2 電気化学工業(株)青海工場 セメント・特混研究所 工博(正会員)

*3 東京工業大学大学院助教授 理工学研究科材料工学専攻 工博(正会員)

*4 東京工業大学大学院教授 理工学研究科材料工学専攻 工博(正会員)

の影響については報告されておらず、不明な点が多い。この膨張材の素性を明らかにすることは、カルシウムサルホアルミネート系膨張材や石灰系膨張材に含まれるアウインやエーライトの役割を明らかにする観点からも重要である。そこで本研究では、遊離石灰-無水セッコウ系膨張材の物性におよぼす組成や焼成条件の影響について詳細に検討した。

2. 実験

2.1 使用材料および膨張材の調製

膨張材の原料には、試薬 1 級の炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、および二水セッコウを用いた。これらの原料を所定の割合で配合し、白金皿に入れて電気炉で焼成した。同一の昇温条件の下に焼成して各種クリンカーを得た。1000℃までは 16℃/min で昇温し、1000℃から目的温度までは 6℃/min で昇温して目的温度で 3 時間保持した後、冷却した。これらのクリンカーを振動式ボールミルによって粉碎し、ブレーン比表面積値が 3000~3300cm²/g となるように調製した。Table-1 に各クリンカーの理論化合物組成と焼成温度を示した。

Table-1 Theoretical mineral composition and burning temperature of various expansive additives

Material	Mineral composition (mass%)			Burning Temperature (°C)
	Free lime	Hauyne	Anhydrite	
E-1	30	—	70	1400
E-2	50	—	50	1400
E-3	70	—	30	1400
E-4	50	—	50	1350
E-5	50	—	50	1450
E-6	50	20	30	1350

E-1, E-2, および E-3 は焼成温度を 1400℃として、各化合物の組成割合が異なるように原料を配合したクリンカーである。E-4, E-5 は遊離石灰と無水セッコウがそれぞれ 50mass%となるように原料を配合して焼成したクリンカーであ

り、焼成温度が異なっている。E-6 は比較のために用いた遊離石灰含有量の多いカルシウムサルホアルミネート系膨張材⁷⁾であり、遊離石灰が 50mass%、アウインが 20mass%、無水セッコウが 30mass%となるように原料を配合して 1350℃で焼成したクリンカーである。

2.2 実験項目および実験方法

(1) 膨張材の化合物組成の算出

JIS R 5202 に準じて化学分析を行い、化学分析値をもとに化合物組成を算出した。

(2) 膨張率

JIS A 6202(B)に準じて膨張率を測定した。

(3) 圧縮強度

4×4×16cm の供試体を作製して JIS R 5201 に準じて材齢 7 日に測定した。ただし、供試体は 24 時間で脱型し、以後材齢 7 日までの 6 日間は 20℃の水中養生とした。

(4) クリンカーの組織観察

クリンカーのキャラクタリゼーションを SEM-EDX により行った。クリンカーの緻密性や各化合物結晶の大きさを反射電子像により観察した。また、EDX により組成分析を行い、クリンカー組織中の化合物を同定した。

3. 実験結果および考察

3.1 膨張材の組成

Table-2 に各膨張材の化学組成と物理的性質を、Table-3 に Table-2 の値をもとに算出した化合物組成を示した。Table-3 より、E-1, E-2, E-3, E-4, E-6 の化合物組成は、ほぼ理論組成に近い値である。一方、E-5 の理論化合物組成は、遊離石灰と無水セッコウがそれぞれ 50mass%であるが、実際には、遊離石灰が約 60mass%で無水セッコウが約 40mass%となっている。以上より、遊離石灰-無水セッコウ系膨張材を 1450℃以上で焼成すると、無水セッコウの一部が分解して SO₃ 分を揮散することが明らかとなった。ゆえに、この膨張材を製造する際は、1450℃よりも低い温度で焼成する必要がある。

Table-2 Chemical composition and physical property of material used

Material	Chemical composition(mass%)				Density (g/cm ³)	Blain (cm ² /g)
	ig.-loss	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃		
E-1	0.8	—	59.0	40.2	3.10	3170
E-2	0.6	—	71.7	27.6	3.16	3180
E-3	0.7	—	82.2	17.0	3.26	3050
E-4	0.7	—	71.0	28.2	3.14	3140
E-5	0.6	—	76.0	23.2	3.20	3290
E-6	0.7	10.3	70.2	18.6	3.06	3220

Table-3 Mineral composition and various expansive additives

Material	Mineral composition (mass%)			Burning Temperature (°C)
	Free lime	Hauyne	Anhydrite	
E-1	31.1	—	68.9	1400
E-2	52.8	—	47.2	1400
E-3	70.8	—	29.2	1400
E-4	51.7	—	48.3	1350
E-5	60.2	—	39.8	1450
E-6	51.3	20	28.7	1350

3.2 膨張率

Fig.1 に E-1, E-2, E-3 の膨張材を混和したモルタルの材齢 7 日における膨張材混和率と膨張率の関係を示した。

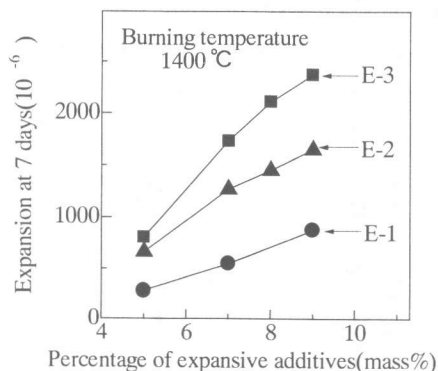


Fig.1 Relationship between percentage of expansive additive and expansion at 7 days

膨張材の種類によらず、膨張材の混和率の増加とともに膨張率が大きくなった。組成の違いについてみると、膨張材混和率に対する膨張率は

E-3, E-2, E-1 の順に大きな値を示しており、遊離石灰含有量が多くなるにしたがって膨張材混和率に対する膨張率は大きくなる傾向を示した。次に、この系の膨張材の膨張特性におよぼす遊離石灰の影響について検討した。

Fig.2 に E-1, E-2, E-3 の遊離石灰の混和率と膨張率の関係を示す。

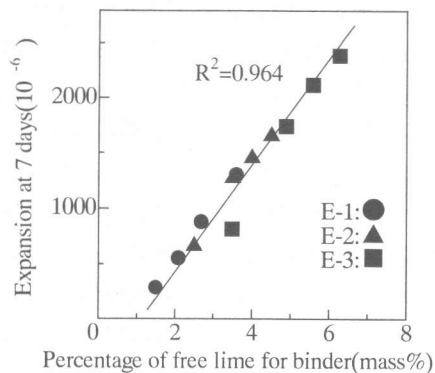


Fig.2 Relationship between percentage of free lime and expansion at 7 days

いずれの組成においても、遊離石灰の混和率が多くなると膨張率は大きくなり、3種の膨張材は同じ直線上にプロットされた。したがって、遊離石灰-無水セッコウ系膨張材で膨張の駆動力となっているのは、遊離石灰であることがわかった。以上より、Fig.1 で遊離石灰含有量が多くなるにしたがって、膨張材混和率に対する膨張率が大きくなったのは、遊離石灰のモルタルへの混和量が多くなったためである。

Fig.3 に E-2, E-4, E-5 を混和したモルタルの材齢 7 日における膨張材混和率と膨張率の関係

を示した。比較として、1350℃で焼成した遊離石灰含有量の多いカルシウムサルホアルミネート系膨張材である E-6 の測定結果も併記した。

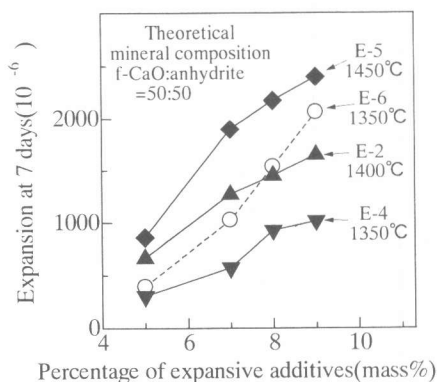


Fig.3 Relationship between percentage of expansive additive and expansion at 7 days

いずれのモルタルにおいても混和率の増加とともに膨張率が大きくなった。遊離石灰-無水セッコウ系である E-2, E-4, E-5 について見ると、膨張材混和率に対する膨張率は焼成温度が高くなるにしたがって大きくなっている。ただし、E-5 は Table-3 に示したように、1450℃で焼成したことで無水セッコウが分解し、遊離石灰含有量が著しく高くなっていることが影響している。しかしながら、E-2 と E-4 は化合物組成がほぼ等しいにもかかわらず、膨張材混和率に対する膨張率には大きな差が認められることより、焼成温度も膨張特性に大きな影響をおよぼすことが明らかとなった。また、カルシウムサルホアルミネート系膨張材 E-6 と同量の遊離石灰含有量の遊離石灰-無水セッコウ系膨張材 E-2 は、カルシウムサルホアルミネート系膨張材と比較して 50℃ 高い温度で焼成した場合に同等の膨張性能を示した。

3.3 圧縮強度

Fig.4 に E-1, E-2, E-3 を混和したモルタルの材齢 7 日における膨張率と圧縮強度の関係を示した。本研究では膨張率に対する圧縮強度で整理している。これは、膨張率が大きくなると硬化体の空隙率も大きくなる⁸⁾ので、

同一膨張率を付与した際の圧縮強度で比較検討する必要があるためである。

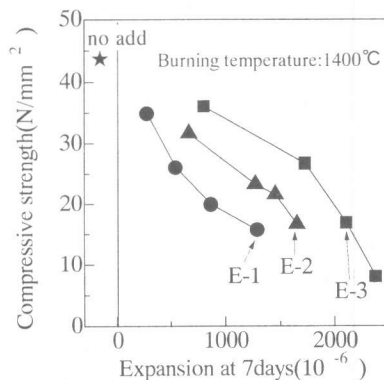


Fig.4 Relationship between expansion and compressive strength at 7 days

膨張材の種類によらず、膨張率の増加に伴って圧縮強度は低下した。また、遊離石灰-無水セッコウ系膨張材を混和したモルタルの圧縮強度は、いずれの混和率においても混和材無混和のモルタルと比較して低い値を示した。同一膨張率を付与した場合の圧縮強度は E-3, E-2, E-1 の順に高かった。すなわち、遊離石灰含有量が多く、無水セッコウ含有量が少ないものほど高い強度値を示した。

Fig.5 に E-2 および E-4 を混和したモルタルの材齢 7 日における膨張率と圧縮強度の関係を示した。

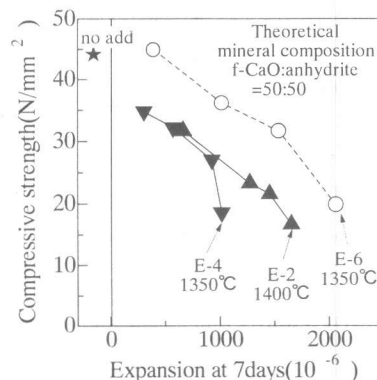


Fig.5 Relationship between expansion and compressive strength at 7 days

比較のために、遊離石灰含有量の多いカルシウムサルホアルミネート系膨張材である E-6 の測定結果も併記した。これらはいずれも遊離石灰含有量がほぼ 50mass% で共通している。図より、焼成温度の違いによらず、膨張率が大きくなるにしたがって圧縮強度は低下した。遊離石灰-無水セッコウ系膨張材は、カルシウムサルホアルミネート系膨張材と比較して、同一膨張率を与えた際の圧縮強度が低い値を示すことが明らかとなった。

3.4 クリンカーの組織

Fig.6, Fig.7 にそれぞれ 1350℃ と 1400℃ で焼成した遊離石灰-無水セッコウ系膨張材である E-4, E-2 の反射電子像を示した。

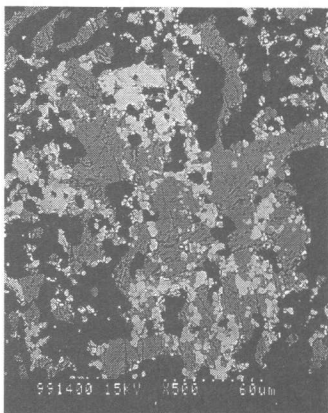


Fig.6 Photograph of E-4 clinker

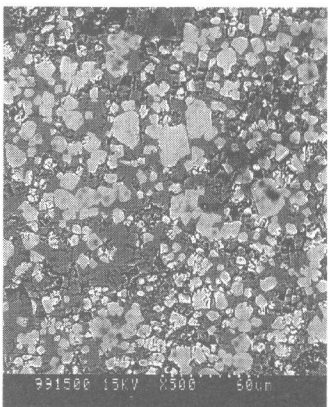


Fig.7 Photograph of E-2 clinker

写真中の白い部分は遊離石灰、灰色の部分が無水セッコウ、そして黒い部分が空隙である。

1350℃で焼成した E-4 では空隙が多く認められ、遊離石灰の結晶も十分に成長していない。しかしながら、1400℃で焼成した E-2 では、1350℃で焼成した E-4 と比較して遊離石灰の結晶が大きく成長しており、また、空隙も少なくクリンカーの組織が緻密である。Fig.3 に示したように、遊離石灰-無水セッコウ系膨張材では、組成が同一で、かつ膨張材混和率が同じでも、1350℃で焼成したものより、1400℃で焼成したものの方が、膨張率が大きくなる結果となっている。この理由として次のことが考えられる。この膨張材では、膨張の駆動力となっている化合物は遊離石灰である (Fig.2)。一方、純粋な遊離石灰は膨張材として有効でないことはよく知られている。山崎らは遊離石灰に無水セッコウを共存させると遊離石灰の反応が遅延し、その結果として効果的な膨張作用が得られるとしている⁹⁾。つまり、効果的な膨張作用を得るためには遊離石灰の反応をコントロールすることが重要である。遊離石灰の反応をコントロールする方法としては、それ自身の反応性を緩慢にすることや、反応性の低い化合物で被覆して反応速度を遅くすることが有効と思われる。したがって、1400℃で焼成した E-2 の方が、遊離石灰結晶が大きく成長していることより、それ自身の反応性が緩慢であること、また、遊離石灰を取り巻く組織が緻密であることより、このクリンカーとは対照的に遊離石灰結晶の成長が認められず、また、クリンカー組織も粗である E-4 よりも、遊離石灰の反応が抑制されて大きな膨張率を示したものと考えられる。すなわち、クリンカーのキャラクターが膨張挙動に大きく影響すると思われる。

Fig.8 に 1350℃で焼成した遊離石灰含有量の多いカルシウムサルホアルミネート系膨張材である E-6 のクリンカーの反射電子像を示した。

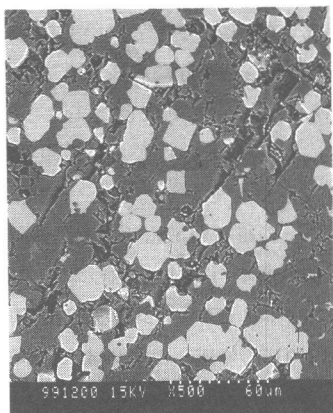


Fig.8 Photograph of E-6 clinker

遊離石灰-無水セッコウ系膨張材と比較して、遊離石灰含有量の多いカルシウムサルホアルミネート系膨張材は、50℃低い温度で焼成しても遊離石灰結晶は E-2 以上に成長しており、また、クリンカーの組織も十分に緻密化している。Fig.3 において、遊離石灰含有量が同等であるにもかかわらず、1350℃で焼成したカルシウムサルホアルミネート系膨張材が 1400℃で焼成した遊離石灰-無水セッコウ系膨張材と同等の膨張性能を示すのは、この膨張材がエトリンガイトを生成することも影響すると思われるが、クリンカーの組織も大きく影響していると考えられる。

4. まとめ

遊離石灰-無水セッコウ系膨張材の物性におよぼす組成と焼成温度の影響について検討し、以下の結果を得た。

- 1) 1450℃の焼成温度では、無水セッコウが分解して遊離石灰の含有率が高くなった。
- 2) 遊離石灰-無水セッコウ系膨張材において、膨張材混和率に対する膨張率は、遊離石灰含有量が多くなるにしたがって、また、焼成温度が高くなるにしたがって大きくなるとわかった。
- 3) カルシウムサルホアルミネート系膨張材と比較して、同一の遊離石灰含有量の遊離石灰-無水セッコウ系膨張材は、50℃高い温度で焼成し

た場合に同等の膨張性能を示した。また、同一膨張率を付与した際の圧縮強度は低いことがわかった。

参考文献

- 1) Hori, A., Morioka, M., Sakai, E., Daimon, M. : Influence of expansive additives on autogenous shrinkage, Autogenous Shrinkage of Concrete, Edited by Ei-ichi Tazawa, Published by E & FN Spon, pp.187-194, 1999
- 2) 保利彰宏, 盛岡実, 坂井悦郎, 大門正機 : 膨張材を混和した各種高流動モルタルの自己収縮, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No. 2, pp. 163 - 168, 1998
- 3) 盛岡実, 萩原宏俊, 坂井悦郎, 大門正機 : カルシウムサルホアルミネート系膨張材の水和反応, セメント・コンクリート論文集, No.52, pp. 2-7, 1998
- 4) 盛岡実, 萩原宏俊, 坂井悦郎, 大門正機 : 遊離石灰含有量の多いカルシウムサルホアルミネート系膨張材の水和反応, 無機マテリアル, No.3, 2000
- 5) 佐藤雅男, 大倉力四郎, 佐々木真, 宮沢陽一, 佐藤昌平 : セッコウ粉末が“死焼”石灰の膨張作用におよぼす増進効果について, セメント技術年報, Vol.33, pp. 126 - 130, 1979
- 6) 佐藤雅男, 斉藤兼広 : 石灰-セッコウ系膨張材におけるⅡ型無水セッコウの効果, セメント技術年報, Vol.29, pp. 118 - 121, 1975
- 7) 盛岡実, 串橋和人, 坂井悦郎, 大門正機 : 遊離石灰-アウイン-無水セッコウ系膨張材の膨張特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No. 1, pp. 271 - 276, 1997
- 8) 盛岡実, 萩原宏俊, 坂井悦郎, 大門正機 : 膨張材を混和したセメント硬化体の微細構造, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No. 2, pp. 169 - 174, 1998
- 9) 山崎之典ほか, 膨張セメントの水和および膨張機構, セメント技術年報, No.34, pp. 93 - 97, 1980