

論文 蒸気養生したアルミナセメント-高炉スラグ硬化体の物性

樋口 隆行^{*1}・八木 徹^{*2}・吉野 亮悦^{*3}・伊達 重之^{*4}

要旨: アルミナセメントと高炉スラグからなる組成物を蒸気養生した硬化体の物性を調査した。普通セメントと高炉スラグからなる組成物と強度発現性はほぼ同等であるが、乾燥雰囲気下での収縮が小さく、高強度と低収縮を両立した硬化体を製造できることが示唆された。主な水和生成物はストラトリンガイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) であり、低収縮性に寄与していると思われる。また、硬化体中の微細な空隙量が普通セメントと高炉スラグからなる組成物に比べて少ないことも、収縮が小さい要因の一つであることが示唆された。

キーワード: アルミナセメント, 高炉スラグ, 蒸気養生, 圧縮強度, 収縮

1. はじめに

高炉スラグ微粉末にはアルカリシリカ反応や塩化物イオンの浸透を抑制する働きがあることが知られている¹⁾。一方、硬化後の収縮が大きいという課題もある。アルミナセメントは主に耐火・耐熱・耐硫酸塩セメントとして利用され、高炉スラグを混和材として使用することで相転移が抑制され、長期的な強度低下を防止できる^{2), 3), 4)}。また、 Al_2O_3 成分の含有量が多いためフリーデル氏塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) による塩分固定作用が期待される。しかし、アルミナセメントと高炉スラグからなる組成物を蒸気養生した硬化体の物性については明らかになっていない点も多い。本研究では、蒸気養生したアルミナセメントと高炉スラグからなる硬化体の強度や収縮量を調査し、普通セメントと高炉スラグを組み合わせたいわゆる高炉セメントとの違いを検討することを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1に使用した材料の化学成分と物理性状を示す。アルミナセメント(以下, AC), 普通ポルトランドセメント(以下, OPC)はともに市販品を用い、高炉水砕スラグ微粉末(以下, BFS)はセッコウを含まないものを使用した。高性能 AE 減水剤はポリカルボン酸塩系のものを用いた。砂はセメント協会標準砂を使用した。

表-2 モルタルおよびペースト配合

配合	結合材(%)			水/結合材比(%)	砂/結合材比
	AC	OPC	BFS		
AC+BFS (以下 ACBFS)	60	0	40	20、25	1
	60	0	40	30	2
	60	0	40	40	3
OPC+BFS (以下 OPCBFS)	0	60	40	20、25	1
	0	60	40	30	2
	0	60	40	40	3

表-1 使用材料の化学成分と物理性状

表記	使用材料	化学成分(mass%)						密度(g/cm ³)	Blain 比表面積(cm ² /g)
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃		
AC	アルミナセメント	36.4	52.9	4.5	1.2	0.4	0.1	3.00	4,800
OPC	普通ポルトランドセメント	64.7	5.4	20.9	2.9	0.9	1.8	3.14	3,000
BFS	高炉水砕スラグ	40.6	14.8	33.1	1.0	6.7	0	2.90	4,000

*1 電気化学工業(株)無機材料研究センター (正会員)

*2 電気化学工業(株)無機材料研究センター (非会員)

*3 電気化学工業(株)無機材料研究センター 主任研究員 (非会員)

*4 石川島建材工業(株)技術研究所 主任研究員 博士(工) (正会員)

2.2 配合および試料の調製方法

表-2 にモルタルの配合を示す。高性能 AE 減水剤はモルタルやペーストが型枠に詰められる程度に添加した。練混ぜは 20℃環境で行い、型枠に詰めてから 1.5 時間、20℃環境下で養生し、その後図-1 に示す条件で蒸気養生を行った。水和反応解析はペースト試料を用いて行った。

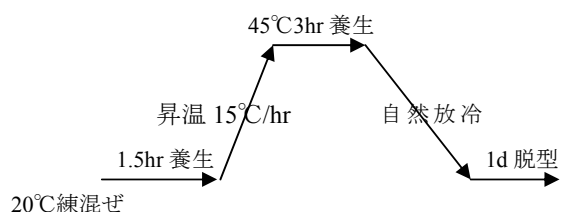


図-1 養生パターン

2.3 試験方法

(1) モルタル物性評価試験

(a) 圧縮強さ

圧縮強さは 40mm×40mm×160mm の供試体を作製し、JIS R 5201 に従って行った。供試体は 20℃水中で養生し、材齢 1, 7, 28 日で測定を行った。

(b) 長さ変化率

長さ変化率の測定は JIS A 6202 に準じて行なった。モルタル供試体は蒸気養生した後に脱型し、材齢 1 日から 20℃60%RH 室内で乾燥養生した。ペースト供試体はモルタル供試体と同様に調製し、材齢 1 日以降は 20℃で水中養生した。いずれも材齢 28 日まで測定を行った。

(2) 水和反応解析

(a) 水和生成物の確認

所定材齢のペースト供試体を粗粉碎し、アセトンに浸漬して減圧し水和を停止した後、アスピレータで 20℃乾燥⁵⁾を行い試料とした。この試料を粉碎し、粉末 X 線回折法(XRD)により測定し、水和生成物の確認を行った。

(b) 強熱減量

水和生成物の確認で用いた試料を 1000℃に加熱した際の減量を測定した。

(c) 空隙率と空隙径分布

アセトンにて水和を停止し 20℃乾燥⁵⁾を行った 2～5mm のペースト試料を用い、水銀圧入式ポロシメーターにて硬化体中の 100μm 以下の空隙率と空隙径分布を測定した。

3. 結果と考察

3.1 モルタル物性評価試験結果

(1) 圧縮強さ

図-2、図-3 に圧縮強度の測定結果を示す。図中の数字は水結合材比（以下、W/B）を示している。OPCBFS の W/B25%、ACBFS の W/B30% を除いては、材齢の経過に伴い圧縮強度が増進している。図-4 に水結合材比と 28 日圧縮強度の関係を示す。若干のばらつきはあるが、材齢 28 日時点での ACBFS と OPCBFS の強度発現性はほぼ同等と言える。

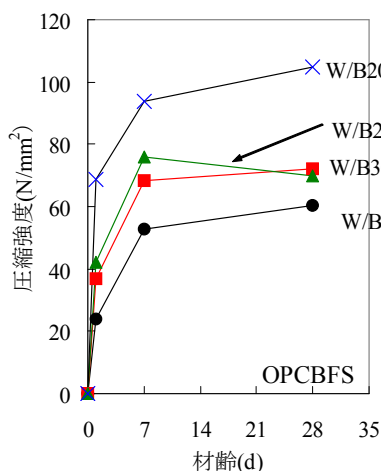


図-2 圧縮強度 (OPCBFS)

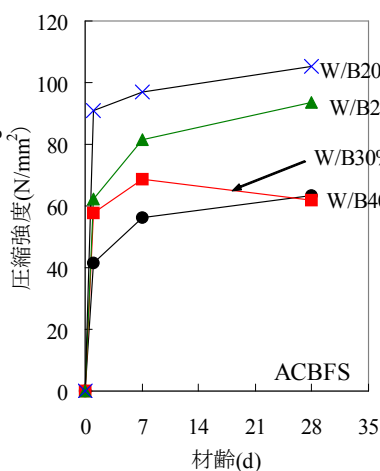


図-3 圧縮強度 (ACBFS)

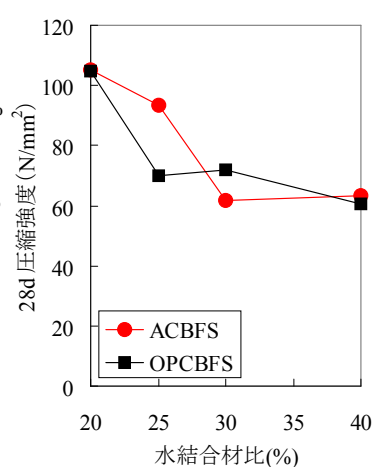


図-4 28d 圧縮強度

(2) 長さ変化率（モルタル）

図-5, 図-6 にモルタルの長さ変化率を示す。図-5 の OPCBFS に着目すると, W/B が低い配合で収縮が大きい傾向にある。自己収縮が生じ, モルタル中の結合材比率が高いことも要因と思われる。W/B20%に比べ W/B25%の収縮が大きい理由については詳細な検討が必要であるが, 自己収縮と乾燥収縮が相乗的に作用した可能性が考えられる。一方, 図-6 の ACBFS に着目すると OPCBFS に比べて収縮が小さい。特に W/B25~40%の配合では初期に膨張し, その後緩やかに収縮している。W/B20%では膨張は認められないが, 材齢 28 日時点の収縮率は OPCBFS の W/B20%に比べて少ない。

3.2 ペースト物性評価と水和解析

(1) 長さ変化率（ペースト）

ACBFS モルタルの乾燥収縮が小さく, 水結合材比によっては膨張する挙動も確認されたため, ペースト供試体を調製して 20℃水中養生時の長さ変化率を測定した。結果を図-7, 図-8 に示す。OPCBFS に着目すると, W/B40%では長さ変化がほとんど見られない。W/B が 30%になると硬化体が収縮し, さらに W/B が小さくなると収縮率も増加した。収縮は練混ぜ後から材齢 1 日までの間に生じており, 材齢 1 日以降はあまり変化していない。OPCBFS で見られる収縮は水和に伴う自己収縮⁶⁾と思われる。一方, ACBFS は W/B40%の配合で膨張が認められ, 膨張率は材齢の経過とともに大きくなった。W/B30%の膨張率は W/B40%に比べて大幅に小さくなり, W/B25%や 20%も 30%と同じ挙動を示した。しかし,

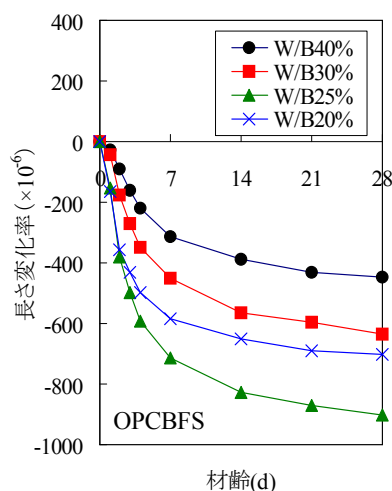


図-5 長さ変化率（モルタル）

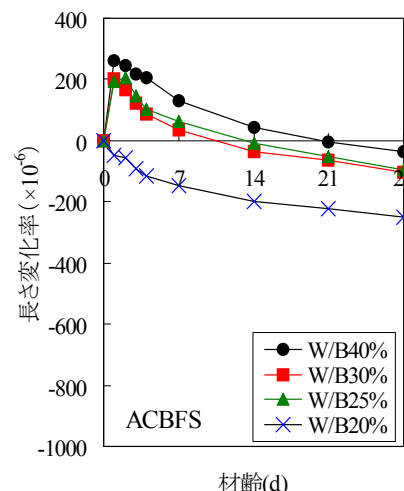


図-6 長さ変化率（モルタル）

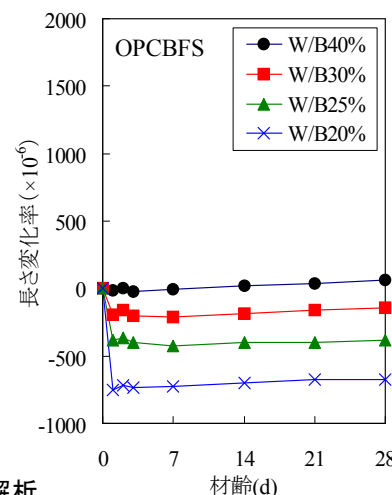


図-7 長さ変化率（ペースト）

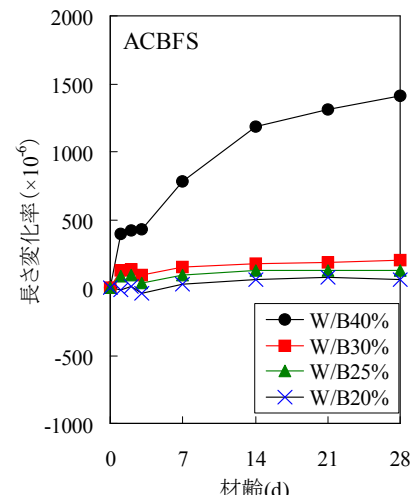


図-8 長さ変化率（ペースト）

OPCBFS のように硬化体が大きく自己収縮する現象は見られなかった。このように蒸気養生を施した ACBFS には自己収縮が小さい性質があり, ACBFS モルタルの乾燥雰囲気下での収縮が OPCBFS に比べて小さい現象の一要因と言える。ペーストの W/B40%で膨張が傑出し, モルタルでは各水比で大差がない理由としては養生環境の影響が考えられる。水分が十分に供給される水中養生では, 水和反応が早く進んだり, 吸水膨潤で膨張することも想定される。この現象をさらに解析するため水和生成物の確認を行った。

(2) 水和生成物の確認

図-9 に W/B40%の ACBFS ペーストの材齢 1 ~28 日の水和生成物と未反応物を XRD で同定

した結果を示す。材齢 1 日では $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ [x=13-19] (以下 C_4AH_x) が主に生成する。材齢経過に伴って $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (以下 C_2ASH_8) が増加し, C_4AH_x は減少する。アルミナセメントの主成分である $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 CA) は材齢 28 日ではほぼ消費され, 副成分である $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (以下 C_2AS) は水和活性が低いため残存している。

図-10 に W/B40% の ACBFS ペーストの材齢経過に伴う膨張率と C_2ASH_8 の回折ピーク積分強度の推移を示す。 C_2ASH_8 の生成に伴い膨張率が増加している。 C_2ASH_8 は膨張性を有していることが知られており⁷⁾, 本材料でも硬化体の膨張や低収縮性に寄与していると思われる。

図-11 に ACBFS の W/B を 20~40% の範囲で変えた場合の材齢 28 日の XRD 同定結果を示す。水和生成物の種類は変わらないが, W/B が小さくなると C_2ASH_8 の生成量が少なくなる。図-8 で W/B40% の場合に膨張率が大きく, W/B20~30% では膨張率が小さい理由と考えられる。また, W/B が小さいと未反応の CA 量が増加している。未反応の CA は長期的に水和して硬化体を緻密化する作用が期待される。

図-12 に OPCBFS の W/B を 20~40% の範囲で変えた材齢 28 日の XRD 結果を示す。主な水和生成物は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (以下 CH) であり, W/B が小さいと未反応物の C_3S や C_2S が増加する。

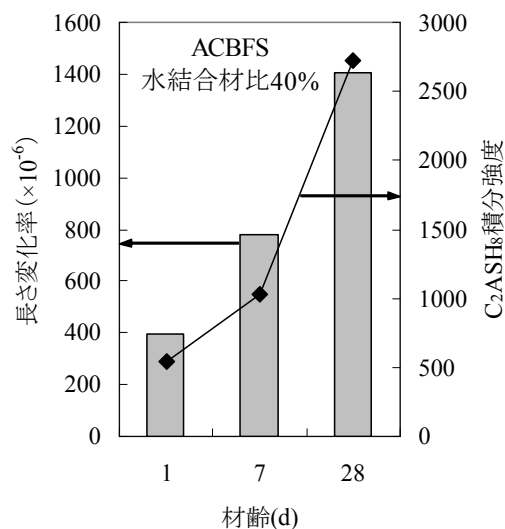


図-10 長さ変化率と C_2ASH_8 積分強度の関係

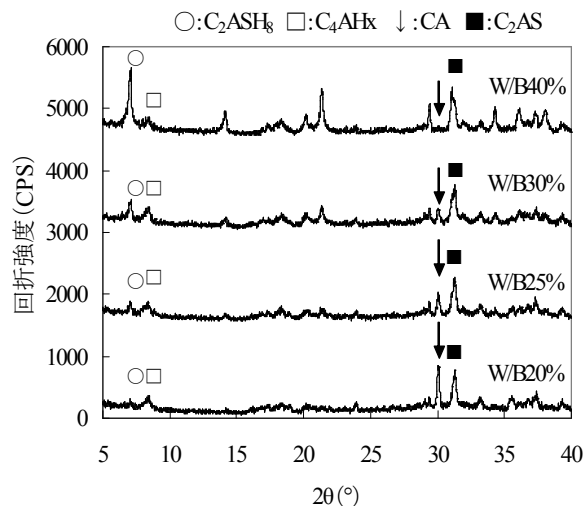


図-11 X線回折パターン (ACBFS・水結合材比別)

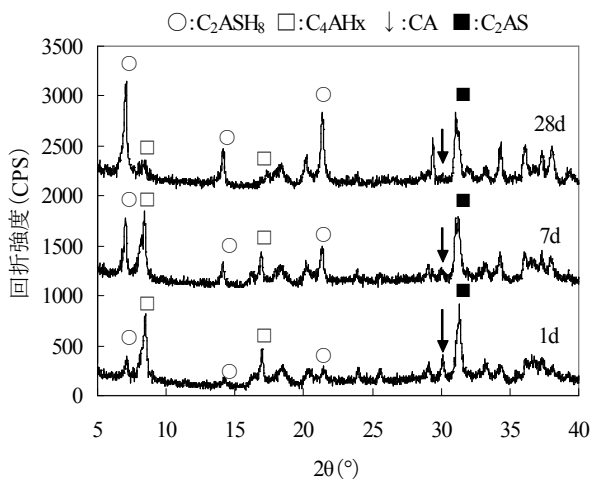


図-9 X線回折パターン (ACBFS・材齢別)

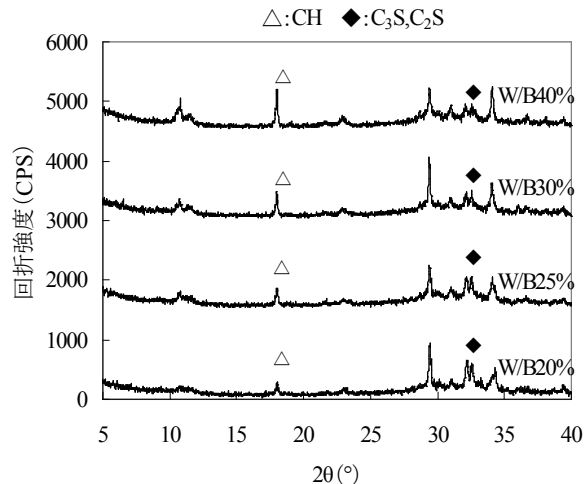


図-12 X線回折パターン (OPCBFS・水結合材比別)

(3) 結合水量

図-13に W/B を 20～40%に変化させた ACBFS, OPCBFS ペーストの強熱減量を測定した結果を示す。材齢 1 日に着目すると W/B が高いほど結合水量が多く、水和生成物の量が多いことが分かる。特に ACBFS は OPCBFS に比べ強熱減量が大きく、より反応が進んでいる。材齢経過に伴い OPCBFS も反応が進み、材齢 28 日では ACBFS とほぼ同等の値を示している。ACBFS は蒸気養生後の段階で水和が大きく進み、その後はゆっくり反応するのにに対し、OPCBFS は蒸気養生後も積極的に水和する傾向がある。このため OPCBFS は ACBFS に比べ自己収縮が大きくなると思われる。

(4) 空隙率と空隙径分布

図-14に W/B を 20～40%の間で変化させた ACBFS, OPCBFS ペーストの空隙率を示す。材齢 1 日に着目するといずれも W/B が低いほど空隙率が小さくより緻密な硬化体になっている。特に ACBFS は、各 W/B で OPCBFS より空隙率が小さく、硬化体がより緻密化している。材齢の経過に伴い ACBFS, OPCBFS とともにさらに空隙率が減少し、両者の空隙率は材齢 28 日でほぼ同等になっている。OPCBFS は蒸気養生後に水和が進行していると言え、図-13の結合水量とほぼ同じ傾向が見られる。図-15に材齢 7 日の硬化体の空隙径分布を各 W/B 別に示す。W/B40%に着目すると ACBFS は 0.2 μ m 程度に

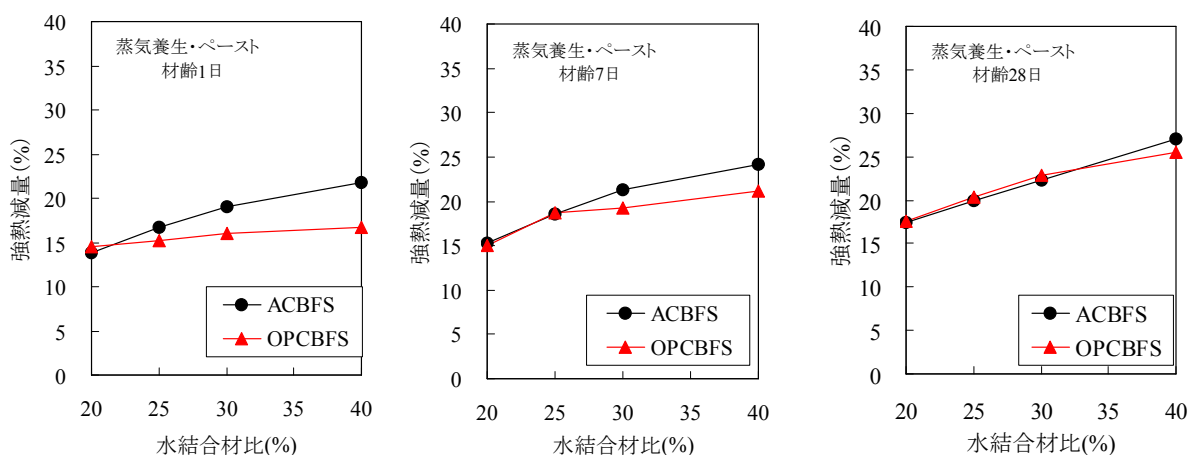


図-13 水結合材比と強熱減量

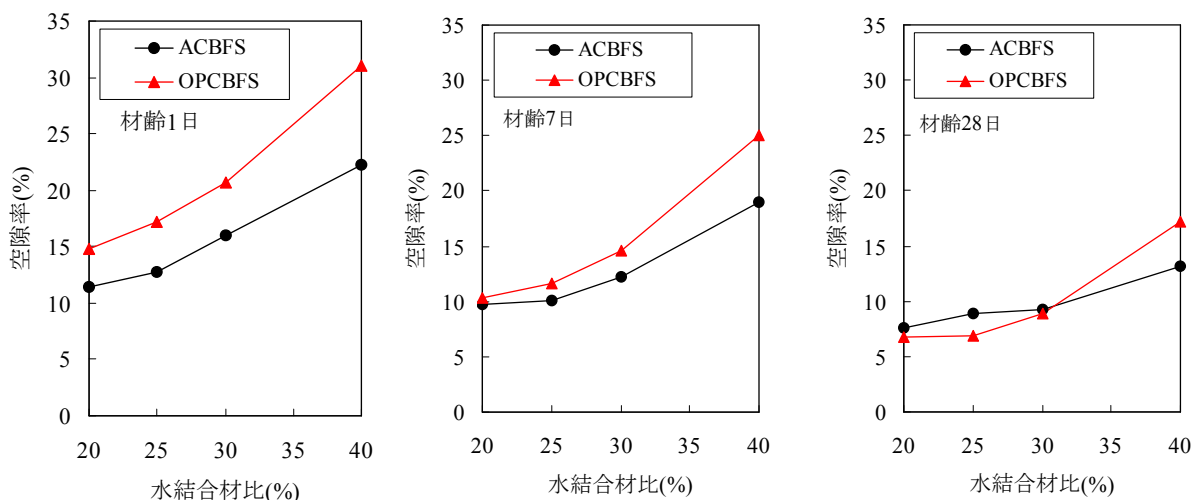


図-14 水結合材比と空隙率

空隙直径のピークがあるのに対し、OPCBFS は $0.08\mu\text{m}$ と小さい。W/B を低くすると空隙直径はさらに小さい側にシフトし空隙量も減少するが、OPCBFS では $0.01\mu\text{m}$ 以下の微細なゲル空隙が残りやすいことが分かる。既往の文献⁸⁾にあるように、モルタルコンクリートの乾燥収縮は硬化体中の空隙分布と密接な関係がある。中でも毛細管張力機構は径が小さい空隙ほどより大きな収縮力が作用する。このため図-5、図-6で示したように微細な空隙の多い OPCBFS は ACBFS に比べて収縮が大きくなったと思われる。また、ACBFS に関してモルタル物性の評価と水と解析を行った結果、膨張性のある C_2ASH_8 の生成が少ない低 W/B でも乾燥条件下の収縮が小さい。つまり、蒸気養生した ACBFS の収縮が OPCBFS に比べて小さい要因として、空隙構造の影響は大きいものと思われる。

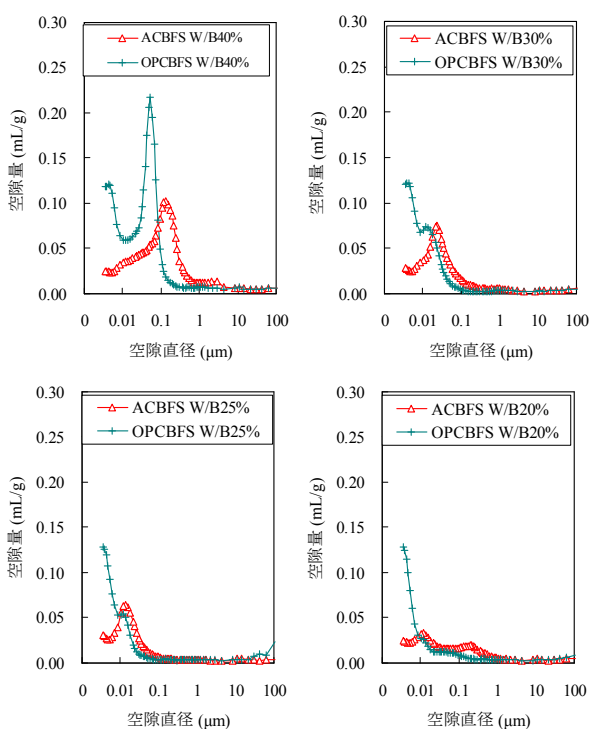


図-15 空隙径分布（水結合材比別）

4. 結論

(1) 蒸気養生したアルミナセメントと高炉スラグからなる硬化体は、普通セメントと高炉スラグからなる硬化体と材齢 28 日の圧縮強度は同

等であるが、乾燥雰囲気下での収縮が小さく高強度と低収縮を両立した硬化体を製造できる。

(2) 主な水和生成物はストラトリンガイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) であり、硬化体の膨張性や低収縮性に寄与している。

(3) 硬化体中の微細な空隙が普通セメントと高炉スラグからなる組成物に比べて少ないことが、硬化体の収縮が小さい要因と思われる。

謝辞：本研究を行うにあたり電気化学工業㈱の富岡茂氏、七沢章氏、片山あゆみ氏、高木聡史氏、盛岡実氏にご助力頂きました。

参考文献

- 1) 丹野信幸, Tiong-Huan Wee, 坂井悦郎, 渡辺芳春：塩化物イオンの浸透抵抗性に及ぼす各種混和材料の影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18, pp.375-380, 1996
- 2) Satoru-HIROSE, Yukinori-YAMAZAKI：Hydration of High Alumina Cement mixed with Blast Furnace Slag, Gypsum & Lime, No.233, 1991
- 3) Majumder A.J., Edmonds R.N. and Singh, Cement and Concrete Research, Vol.20, No.1, pp.7-14, 1990
- 4) Majumder A.J., Singh B. and Edmonds R.N., Cement and Concrete Research, Vol.20, No.2, pp.197-208, 1990
- 5) セメント協会，：セメント硬化体研究委員会報告書，P273, 2001
- 6) 田澤栄一，宮澤伸吾：水和による自己収縮，コンクリート工学，Vol.32, No.9, pp.25-30, 1994.9
- 7) S.Wild：Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of Portland cement-metakaolin pastes, advances in Cement Research, 10, No.3, pp.109-119, 1998
- 8) 長滝重義：コンクリートの高性能化，技報堂出版 pp.35-37, 1997