

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塩分拡散抵抗性

高木 聡史^{*1}・盛岡 実^{*2}・長谷川 聖史^{*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塩分拡散抵抗性を調査した。蒸気養生した硬化体の塩化物イオンの拡散係数は、蒸気養生を施さないものに比べて大きい。蒸気養生によって硬化体の空隙率が増加し、空隙径も大きくなった。水和生成物の種類が変化しており、空隙構造や塩化物イオンの拡散係数に影響していることが示唆された。硬化体の空隙率と塩化物イオンの拡散係数には相関が認められ、水結合材比の低減などによって塩化物イオンの拡散係数を低減できることを確認した。

キーワード: アルミナセメント, 高炉スラグ, 蒸気養生, 塩分, 拡散

1. はじめに

アルミナセメントの水和生成物はコンバージョンして強度低下を引き起こすことが知られており、その対策として、高炉スラグ微粉末を併用することが有効であることも既に報告されている¹⁾。また、アルミナセメントが耐海水性に優れ、高炉スラグ微粉末も耐海水性を高めることは周知である。アルミナセメントと高炉スラグ微粉末を組み合わせた混合セメントの基礎物性を詳細に検討した研究²⁾によると、この混合セメントは塩化物イオンの浸透に対する抵抗性に優れることが報告されている。ところが、この結果は通常の養生条件で作製された供試体の試験結果である。コンクリート二次製品などへの応用を見据えた場合には、蒸気養生を施した場合の情報が必要となる。蒸気養生を行う場合には水和反応や微細構造が変化することも考えられる。その結果として、塩化物イオンの拡散挙動も変わってくる可能性もある。しかしながら、アルミナセメントと高炉スラグ微粉末の混合セメントを用いて、蒸気養生を施した場合の強度発現性や塩化物イオンの拡散挙動についてはほとんど知られていない。そこで、本研究では、アルミナセメントと高炉スラグからなる硬化体

について、蒸気養生が塩化物イオンの拡散抵抗性に及ぼす影響について詳細に検討を加えた。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

表-1に本研究で使用した材料の化学成分と物理特性を示す。アルミナセメント(以下、AC)は市販品を用い、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。そして、高性能AE減水剤はポリカルボン酸塩系のもを用いた(以下SPと表す)。砂はセメント協会標準砂を使用した。

2.2 配合および試料の製造方法

配合を表-2に示す。結合材はAC60mass%とBFS40mass%、砂/結合材比は1、水結合材比を20、25、30%とした。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、型詰後1.5hr、20℃環境下で養生(以下、前置と表す)した後、図1に示す条件で蒸気養生を行った。比較のため、20℃環境下で練り混ぜた後、そのまま20℃で養生して硬化させた場合も行った。なお、水和反応解析はペースト試料を用いて行った。

*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 主任研究員 博士(工)(正会員)

*3 石川島建材工業(株)技術研究所 (正会員)

*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)

表-1 使用材料の化学成分と物理特性

表記	使用材料	化学成分 (mass%)					密度 (g/cm ³)	ブレン比表面積(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
BFS	高炉水砕スラグ	40.6	14.8	33.1	1.0	6.7	0	2.90	4,000

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、所定材齢で測定を行なった。

(b) 塩化物イオンの拡散係数

JSCE-G571-2003 電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法 (案) に準拠した。試料には、28 日間水中養生を行ったφ10×20cm 円柱供試体を 30mm 厚にスライスして用いた。

(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停止後、アスピレータで 20℃乾燥³⁾ を行い試料とした。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³⁾ 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 に 20℃養生を行ったモルタルの圧縮強度を示した。水結合材比が低いほど圧縮強度は若干高い。材齢 7 日で 100N/mm² 程度を発現し、

表-2 配合

結合材(B)		水結合材比(%)	砂/結合材比	SP添加率 B×(%)
AC	BFS			
60	40	20	1	0.10
60	40	25	1	0.05
60	40	30	1	0.01

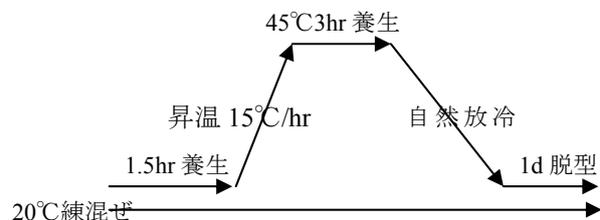


図-1 養生パターン

材齢 28 日で 120N/mm² 程度まで強度が増進している。図-3 に蒸気養生を行った結果を示す。水結合材比が小さいほど圧縮強度が高くなる傾向は変わらないが 20℃養生に比べより顕著である。また 20℃養生と同様に、材齢 7 日から 28 日にかけて 10~20N/mm² 程度圧縮強度が増進する。

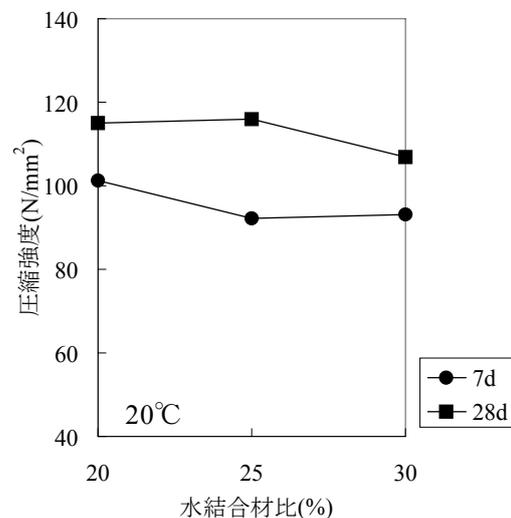


図-2 水結合材比と圧縮強度 (20℃)

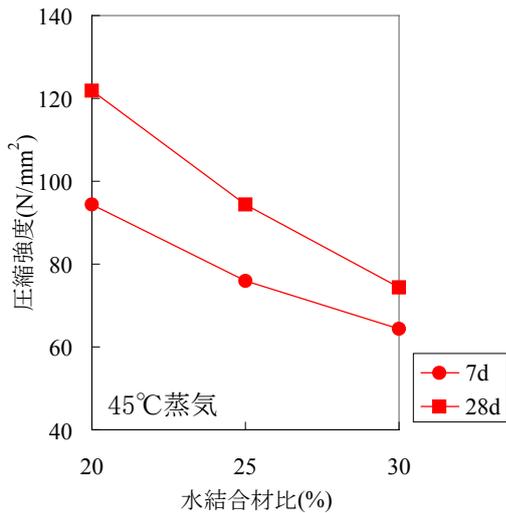


図-3 水結合材比と圧縮強度 (45°C蒸気)

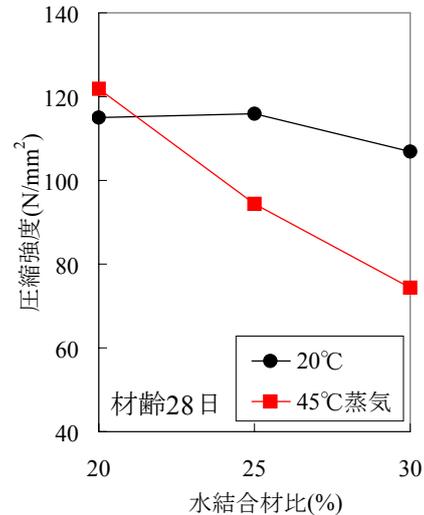


図-4 水結合材比と圧縮強度 (20°C、45°C蒸気)

図-4に20°C養生したモルタルと蒸気養生を行ったモルタルの材齢28日圧縮強度を示す。水結合材比20%ではいずれも120N/mm²程度を示した。一方、水結合材比25%や30%では蒸気養生したモルタルの圧縮強度は20°Cで養生したモルタルに比べ低くなった。特に、水結合材比がより大きい30%の方が圧縮強度の差は大きい。同じ結合材を用い、同一のモルタル配合であるにも関わらず圧縮強度に差が見られた要因として、結合材の反応率や水和生成物の種類、空隙構造などが養生方法によって異なることが考えられる。

(2) 塩化物イオンの拡散係数

図-5に20°C養生したモルタルと45°Cで蒸気養生したモルタルの塩化物イオンの拡散係数を示す。水結合材比30%に着目すると、同一水結合材比にも関わらず蒸気養生したモルタルの塩化物イオンの拡散係数は20°Cで養生したモルタルに比べて著しく大きい。20°C養生の0.02cm²/年に対し、45°C養生では1.14cm²/年であり、約50倍も塩化物イオンの拡散係数が大きい。蒸気養生したモルタルも水結合材比を小さくすることで塩化物イオンの拡散係数を小さくすることができるが、水結合材比を20%にしても20°Cで養生した場合と同等にはならない。図-6にモルタルの圧縮強度と塩化物イオンの拡散係数の関係を示す。45°Cで蒸気養生したモルタルは、圧

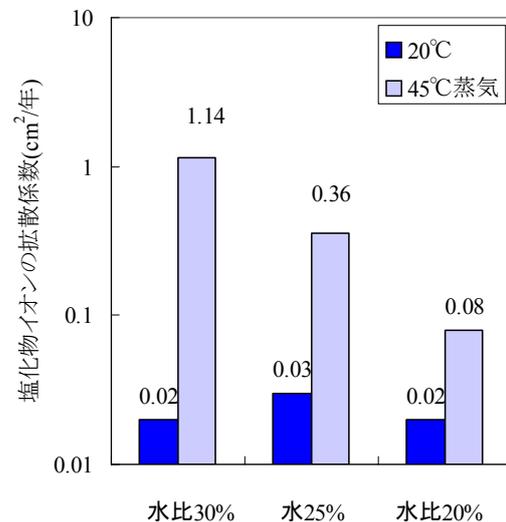


図-5 圧縮強度と塩分拡散係数 (20°C、45°C蒸気)

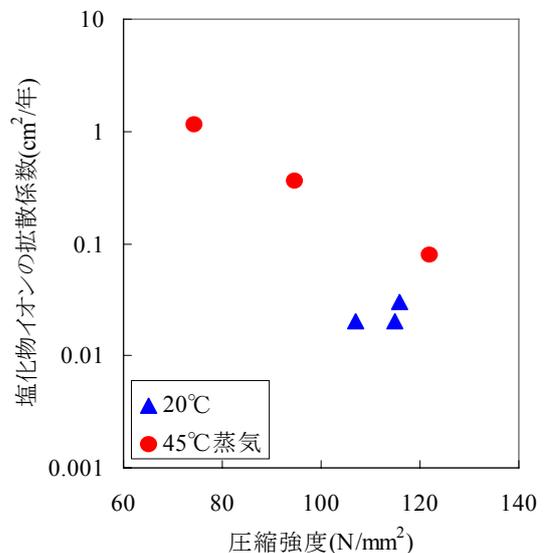


図-6 圧縮強度と塩分拡散係数 (20°C、45°C蒸気)

縮強度が高いものほど塩化物イオンの拡散係数が小さくなる。一方、20°Cで養生したモルタルは圧縮強度の差が小さいため明確な傾向は認められない。しかし、同一強度レベルで塩化物イオンの拡散係数を比較すると、蒸気養生したモルタルよりも小さい傾向にある。

3.2 水和反応解析

(1) 水和生成物の確認

モルタルの圧縮強度だけで塩化物イオンの拡散係数を整理できないことより、水和物の種類や硬化体の空隙率、微細構造などが影響していると考えられる。そこで、モルタルと同一条件で調製したペースト硬化体の水和反応解析を行なうこととした。図-7に20°C環境で硬化させた材齢28日のペーストのXRD同定結果を示す。水和物は $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (以下 CAH_{10}) が主体である。水結合材比が低いほど CAH_{10} の回折強度は小さくなり、未反応物の $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 CA) が多くなる。 CAH_{10} は、水と固相の比率いわゆる水/固相比が114%である。一方、今回検討した配合は水/結合材比(固相比)が20~30%、水/アルミナセメント比に換算しても33~55%と CAH_{10} に比べて低い。つまり水和に必要な水が大幅に不足している。このため、未反応物のCAが残りやすく、低水結合材比になるほどより顕著になったと考えられる。未反応のCAは長期的に水和反応して組織を緻密化させたり、塩化物イオンを固定化する働きが期待されるため、硬化体中により多く残すことが好ましい。なお、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (以下 C_2AS) は水和活性が低いため、水結合比による回折強度の変化は小さい。

図-8に蒸気養生を行った材齢28日ペーストのXRD同定結果を示す。20°C環境で硬化させた試料で同定された CAH_{10} は見られない。代わりに $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (以下 C_2ASH_8) や $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}_{[X=13-19]}$ (C_4AH_X) が主に生成している。 SiO_2 成分を含む C_2ASH_8 が認められたことは、高炉スラグ微粉末が反応したことを示している。つまり、蒸気養生を施すことは高

炉スラグ微粉末の反応を促進する働きがあると言える。また、水結合材比が低いほど C_2ASH_8 や C_4AH_X の生成量は減少し、未反応物のCAは多くなった。 C_2ASH_8 や C_4AH_{19} の水/固相比がそれぞれ53%、105%であるのに対し、検討した配合は水/固相比(結合材比)が20~30%と低い。つまり、水和に必要な水が不足している。このため、未反応物のCAが残りやすく、低水結合材比になるほどより顕著になったと考える。

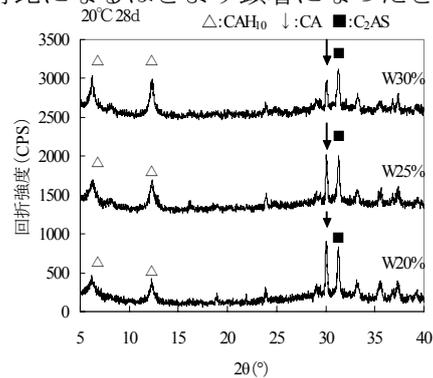


図-7 X線回折パターン (20°C)

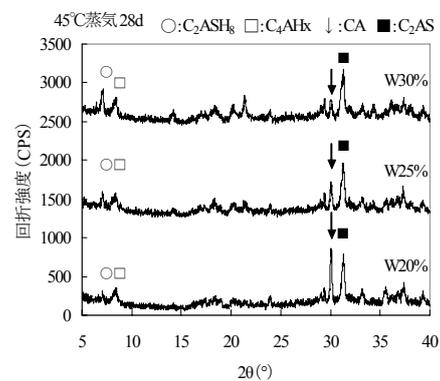


図-8 X線回折パターン (45°C蒸気)

また20°C養生と同様、 C_2AS は水結合比による回折強度の変化が小さく、水和反応がそれほど進行していないと思われる。塩化物イオンはセメント中のアルミネート相と反応し、フリーデル氏塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を形成して化学的に固定化されたり、C-S-Hなどの水和物に物理的に吸着することが知られる。未反応のCAや今回同定された CAH_{10} 、 C_2ASH_8 、 C_4AH_X と塩化物イオンとの反応性や吸着特性は、硬化体中での塩化物イオンの拡散に大きく影響すると思われる、今後詳細な検討が必要である。

(2) 強熱減量

図-9に、蒸気養生した硬化体と20℃で養生した硬化体の材齢28日ペーストの強熱減量を水結合材比ごとに測定した結果を示す。蒸気養生、20℃養生ともほぼ同じで、材齢28日の段階で同等の結合水を有していることが分かる。しかしながら、両者の強度発現性や塩化物イオンの拡散係数には大きな違いが認められている(図-4および図-5)。また水和生成物の種類も異なった(図-7および図-8)。よって水和物の違いが硬化体の空隙率や微細構造に影響を及ぼしている可能性が考えられる。そこで、硬化体の空隙率について検討した。

(3) 空隙率と空隙径分布

図-10に蒸気養生と20℃養生のペーストを28日水中養生した硬化体の空隙率を示す。同一水結合材比で比較すると、蒸気養生は20℃養生に比べて空隙率が大きい。ポルトランドセメント硬化体の場合でも蒸気養生を行うと組織が粗になることが報告されている。しかしながら、ポルトランドセメントでは、生成する水和生成物の種類が、大きく異なるものではない。一方、本研究の系では、水和生成物が養生方法の違いによって全く異なっている。したがって、ポルトランドセメント硬化体で生じる組織に粗化とは異なる機構によるものと推察される。

図-11に空隙率と塩化物イオンの拡散係数の関係を示す。蒸気養生を行った場合には、空隙率が高いと塩化物イオンの拡散係数も大きく

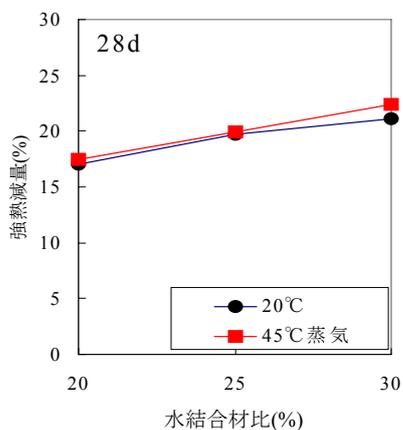


図-9 強熱減量 (20℃、45℃蒸気)

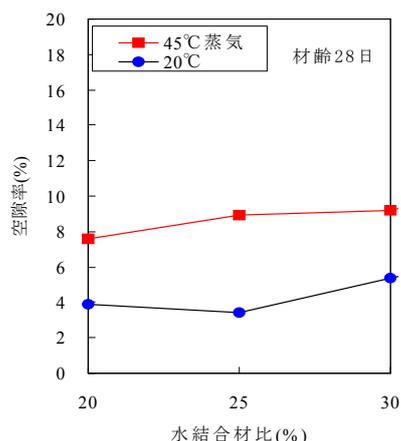


図-10 水結合材比と空隙率

なっている。一方、20℃で養生した場合には、空隙率と塩化物イオンの拡散係数の間には明確な関係が認められず、むしろ、空隙率が減少すると拡散係数が大きくなるようにも見える。ところで、ポルトランドセメント硬化体では、塩化物イオンの浸透性は全空隙量ではなく、微細な空隙量と相関があることが指摘されている⁴⁾。したがって、空隙径との関係についても検討が必要である。蒸気養生の有無によって空隙率が変化する理由については、化合物の反応率や水和生成物の生成量を定量的に捉えた上で空隙率と併せて詳細に検討する必要がある。つまり、水和に伴う相組成の変化を定量的に把握する必要がある。本研究で得られた知見からは、蒸気養生の有無によって空隙率が変化する理由を明確にすることはできないが、ひとつの理由として、表-3に示す水和物の密度が挙げられる。蒸気養生で硬化させた場合に見られた C_4AH_x や C_2ASH_8 は、20℃で硬化させた場合に見られた CAH_{10} に比べて密度が大きい。水和物の生成量が同一の場合、 C_4AH_x や C_2ASH_8 は他の水和物に比べて占有体積が小さくなる。このため C_4AH_x や C_2ASH_8 を水和生成物の主体とする硬化体は CAH_{10} を主体とする硬化体よりも空隙率が高くなり、塩分拡散係数が大きくなったとも考えられる。しかし、この仮説は化合物の反応率が同じ場合にしか成り立たない。今後、水和に伴う相組成を定量的な観点から検討し、蒸気

養生の有無による強度発現性や空隙構造の変化について詳細な検討を行う予定である。

図-1 2 に、蒸気養生した硬化体と 20℃で養生した硬化体のペーストを 28 日水中養生した硬化体の空隙径分布を示す（水結合材比 25%）。蒸気養生した硬化体は 0.01 μm 付近にピークが見られ、20℃で養生した硬化体に比べ空隙径が大きい。このことも塩化物イオンの拡散係数が大きい現象の一因と考えられる。

4. 結論

蒸気養生したアルミナセメント-高炉スラグ硬化体の塩分拡散抵抗性を調査し、以下の結論を得た。

- (1) 蒸気養生を行うと、20℃養生と比べて、水結合材比が 25mass%以上の場合に圧縮強度は著しく小さい値となった。
- (2) 同一配合のモルタルでも蒸気養生した硬化体の塩化物イオンの拡散係数は、蒸気養生を施さないものに比べて大きくなった。
- (3) 同一配合のモルタルでも蒸気養生によって硬化体の空隙率が大きな値となり、空隙径も大きくなった。また水和生成物の種類も変化しており、この空隙構造や水和生成物の変化が塩化物イオンの拡散係数に影響していることが示唆された。
- (4) 蒸気養生を施した場合でも、水結合材比の低減によって塩化物イオンの拡散係数を小さくすることができる。

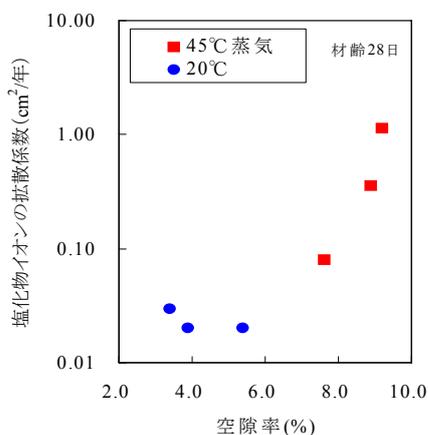


図-1 1 空隙率と塩化物イオンの拡散係数

表-3 水和物の種類と密度

水和物の種類	密度(g/cm ³)	占有体積
CAH ₁₀	1.73	大 ↑ ↓ 小
C ₄ AH ₁₉	1.80	
C ₂ ASH ₈	1.94	
C ₄ AH ₁₃	2.05	

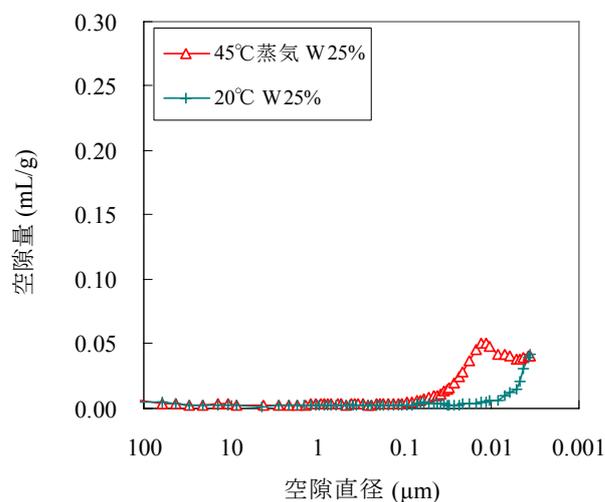


図-1 2 養生条件と空隙径分布（45℃蒸気、25%）

謝辞：

本研究を行うにあたり電気化学工業㈱の七沢章氏、八木徹氏にご助力頂きました。ここに感謝の意を表します。

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) 奥山康二, 盛岡実, 渡邊賢三, 横関康祐: アルミナセメントと高炉スラグの混合セメントの基礎物性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.26, No.1, pp.621-626, 20004
- 3) セメント協会, : セメント硬化体研究委員会報告書, 2001
- 4) 後藤誠史, 茂啓二郎, 高木達雄, 大門正機: セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散, セメント技術年報, Vol.36, pp.49-52, 1982