

論文 各種刺激剤を混和した高炉スラグセメント硬化体の中性化

盛岡実^{*1}・二階堂泰之^{*1}・久保田賢^{*2}・浅賀喜与志^{*3}

要旨：市販の高炉スラグ(ブレン値 $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度)を含有するセメント硬化体の中性化を抑制する目的で、各種刺激剤を混和して中性化抑制効果を検討した。その結果、遊離石灰-アウイン-無水セッコウを主体とする2種類の刺激剤及び遊離石灰-ケイ酸カルシウム-無水セッコウを主体とする刺激剤を混和したものは若材齢で促進中性化させた場合に初期の中性化が抑制された。特に、 CaO 含有量の多いタイプのものが長期的にも中性化抑制効果が良好であり、 4×10^{-4} 程度の膨張性を発揮し構造物に寸法安定性やケミカルプレストレスを付与できることが確認された。

キーワード：高炉セメント、中性化抑制、刺激剤、膨張性付与

1. はじめに

高炉セメントは産業廃棄物を有効な材料として活用するばかりでなく、セメントクリンカーの焼成量を大幅に低減できることからエコマテリアルの代表と言える。この地球環境に優しい高炉セメントの利用は今後益々高まっていくことが予想されるが、高炉セメントの問題点として若材齢での強度発現性が乏しいことや中性化が速いことが指摘されている[1]。このうち、強度発現性を改善する方法としては、高炉スラグの粉末度の調整[2]や、セッコウ類の添加量を増加する方法[3]などが検討されている。

中性化に関しても高炉スラグを微粉末化(ブレン比表面積値 $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度)することによって抑制されること[4]や、さらに高性能減水剤を併用して水セメント比を低減することによって抑制可能なこと[5]等が報告されている。一方、微粉末化していない高炉スラグを含有するセメント硬化体の中性化を抑制する方法としては、 CaO や SO_3 を含有する刺激剤を混和することが報告されている[6]。

高炉セメント硬化体の中性化が速い原因については諸説ある[4][7][8]が、水和生成物の相違によるところが大きいようである。水酸化カルシウム生成量の少ない高炉セメント硬化体では、 C-S-H ゲルも CaO/SiO_2 比の小さいものが生成し[9]、中性化されやすいことが指摘されている[7]。 Ca イオンを補足する目的で水酸化カルシウムや生石灰などを混和することもあるが、これらをそのまま高炉スラグの刺激剤として用いる場合は、若材齢での強度低下やコンシステンシーの低下を起こしてしまうことから実用的ではない。そこで、本研究では、水和反応が適切な時期にコントロールされている遊離石灰を含む各種膨張材をスラグの刺激剤として用いて、微粉末化されていない高炉スラグ(ブレン比表面積値 $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度)を含有する高炉セメント硬化体の中性化を抑制することを目的に検討したものである。

*1 電気化学工業(株)青海工場 セメント・特殊混和材研究所(正会員)

*2 第一セメント(株)技術部

*3 帝京科学大学教授 理工学部物質工学科、工博(正会員)

2. 実験方法

2. 1 使用材料及びモルタル配合

市販されている普通ポルトランドセメント（以下NPCという）とブレン比表面積約4000 (cm^2/g) を有する市販高炉スラグ（S社製、以下BFSという）を使用し、NPC50%、BFS50%からなる試製高炉セメントを調製した。各種刺激剤を混和する場合はBFSに対して5%及び10%の内割で置換し混和した。NPC、BFS、及び各種刺激剤の化学成分と物理的性質を表-1に示す。

表-1 NPC、BFS、及び各種刺激剤の化学成分と物理的性質

試料名	ig-loss	化 学 成 分								比 重	ブレン 値 cm^2/g
		SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	TiO_2		
NPC	1.9	20.8	2.8	4.7	64.7	1.6	2.0	0.6	0.3	3.16	3340
BFS	+0.1	33.9	0.3	14.3	42.5	6.7	—	0.4	0.6	2.91	4070
Add. A	0.7	0.5	0.2	10.5	68.6	0.3	18.7	0.2	—	3.03	3240
Add. B	1.8	1.5	0.5	14.5	51.7	1.1	28.3	0.3	0.1	2.86	3350
Add. C	3.5	8.4	1.2	2.4	67.4	0.8	15.6	0.3	0.1	2.99	4140
Add. D	—	—	—	—	41.5	—	58.4	—	—	2.92	6490

刺激剤A、及びBは遊離石灰—アウイン—無水セッコウを主体とする鉱物組成比の異なるもので、Aは通常の膨張材より大きな膨張力を有し、特に高炉セメントにおいて良好な膨張性状を示す新しいタイプの膨張材 [10] であり、Bは市販のカルシウムサルホアルミネート系膨張材である。刺激剤Cは遊離石灰—ケイ酸カルシウム—無水セッコウを主体とする市販の生石灰系膨張材である。なお、比較のため、刺激剤Dとして工業副産物の化学無水セッコウを使用した。

NPC、BFS、及び各種刺激剤からなる結合材に対して、市販のAE減水剤（N社製）を結合材重量の0.2wt%使用し、水/結合材比=50%、結合材/砂（ISO 679 準拠）比=1/2のモルタルを調製した。

2. 2 測定項目

(1) 圧縮強度

4×4×16cmのモルタル供試体を作製して材齢1日、3日、7日で測定を行った。但し、材齢1日までは20℃の恒温室内で養生を行い、以後20℃水中養生を行った。

(2) 促進中性化

促進中性化は炭酸ガス濃度10%、温度20℃、湿度60%の条件で材齢8週まで行い、中性化開始時期は養生条件の影響を確認するために材齢3日及び7日の2材齢で検討した。中性化深さの確認はモルタル断面にフェノールフタレインの1%溶液を噴霧することにより確認した。

(3) 長さ変化率

JIS A 6202Bに準じて材齢1日、3日、7日で行った。材齢1日までは20℃の恒温室内で養生を行い、以後材齢7日まで20℃水中養生を行った。

3. 結果

3. 1 圧縮強度

刺激剤をBF Sの5%置換したモルタルの圧縮強度の測定結果を図-1に、刺激剤をBF Sの10%置換したモルタルの圧縮強度の測定結果を図-2に示す。刺激剤混和率5%、10%ともに材齢1日では圧縮強度が増加したが、材齢3日の時点では有意差がなくなり、材齢7日では刺激剤Dの混和率10%のモルタルだけがプレーンモルタルよりも大きい値を示した。

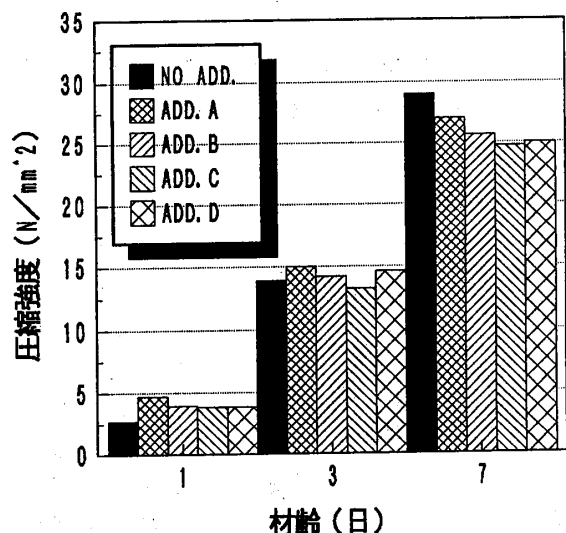


図-1 刺激剤をBF Sに5%置換したモルタルの圧縮強度

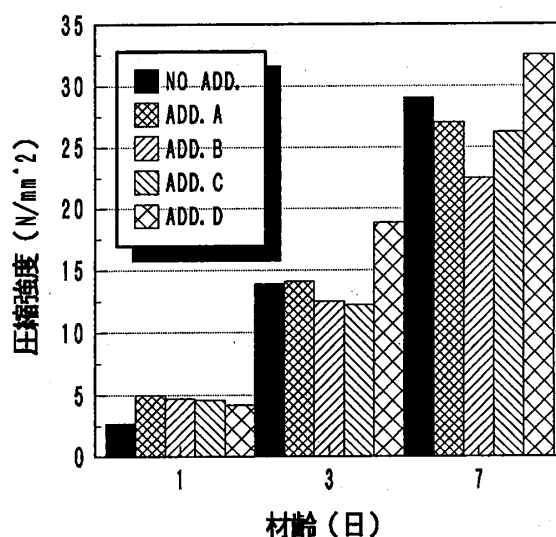


図-2 刺激剤をBF Sに10%置換したモルタルの圧縮強度

また、図-3及び図-4には材齢1日以後から3日までの2日間水中養生を行い以後4日間中性化を行ったモルタルと、材齢1日以後から7日までの6日間水中養生を行った共に材齢7日のモルタルの圧縮強度を示した。図-3は刺激剤をBF Sの5%置換した場合であり、図-4は刺激剤をBF Sの10%置換した場合である。

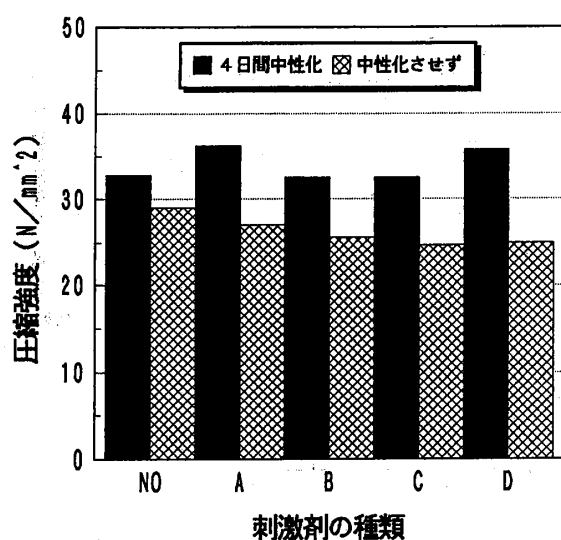


図-3 刺激剤をBF Sに5%置換したモルタルの材齢7日の圧縮強度の比較

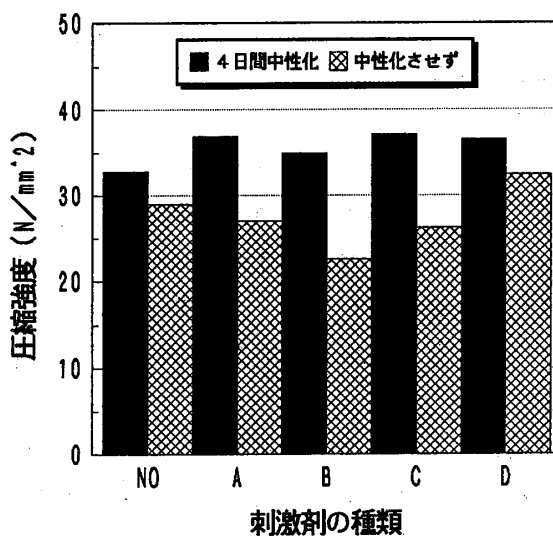


図-4 刺激剤をBF Sに10%置換したモルタルの材齢7日の圧縮強度の比較

刺激剤の有無、種類や置換率によらず全てのモルタルで同一材齢においては中性化させたモルタルの圧縮強度が増加していることが分かる。この結果は普通ポルトランドセメント硬化体の場合 [11] と同様の結果である。

刺激剤の混和によって強度発現性の挙動が変化したことは水和生成物の相違に起因するためと考えられるが、水和生成物の検討については、モルタルによる分析は困難であるため、今後ペースト試験を実施して確認を行う必要がある。

3. 2 促進中性化

セメント硬化体の中性化深さは中性化深さ (mm) が時間 t (week) の平方根に比例するという $(t)^{1/2}$ 則に従うこと [12] に基き、以下の式で表される中性化係数 (mm / (week) $^{1/2}$) で評価することにした。

$$\text{中性化係数} = \text{中性化深さ} / (\text{中性化期間})^{1/2}$$

また、中性化係数と圧縮強度の関係で表すとセメントの種類、調合及び養生条件によらず、高い相関係数で一本の回帰線にプロットできることが報告されている [13]。

そこで、中性化係数と圧縮強度の関係について中性化材齢 1 week の測定結果を図-5 に示した。刺激剤を B F S の 5% 置換した時の結果であるが、いずれのモルタルにおいても中性化開始時期が早いと中性化されやすいことが確認された。しかしながら、刺激剤 A、B、及び C を混和した場合にはプレーンモルタルと比較し、初期の中性化が抑制されていることが分かる。この傾向は中性化開始時期が早い場合に特に顕著であった。

刺激剤を混和することによって中性化係数が変化することが確認された。

また、長期的な中性化係数の推移についてみると、図-6 及び図-7 のようになる。図-6 は、材齢 3 日から促進中性化を開始した場合の中性化係数の推移を示し、図-7 は材齢 7 日から促進中性化を開始した場合の中性化係数の推移を示す。

材齢 3 日から促進中性化を開始した場合には遊離石灰-アウイン-無水セッコウを主体とする刺激剤 A と B で中性化が抑制されているが、刺激剤 C ではごく初期だけ抑制され、刺激剤 D では抑制効果はなくむしろ大きい値を示してい

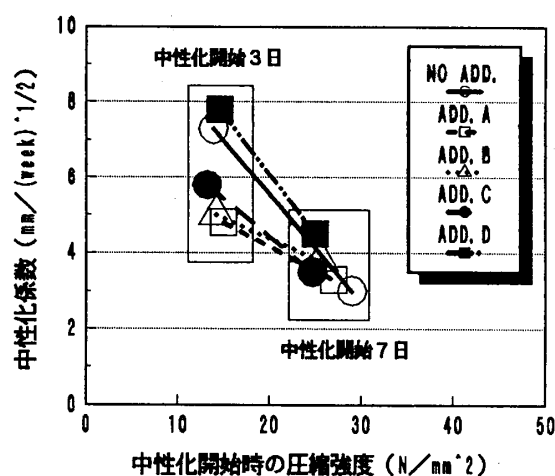


図-5 刺激剤を B F S に 5% 置換したモルタルの
中性化開始時の圧縮強度と中性化係数の関係
(中性化材齢が 1 week の場合)

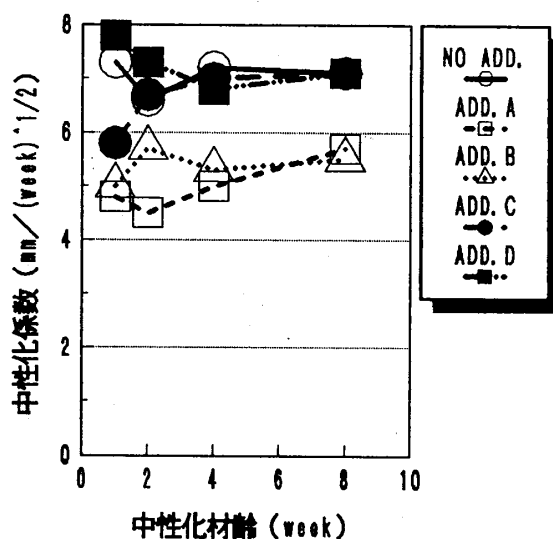


図-6 刺激剤を B F S に 5% 置換したモルタルの中性化係数の推移
(中性化開始時期が材齢 3 日の場合)

る。また、材齢7日から促進中性化を開始した場合には刺激剤Aで中性化が抑制されているが、その他の刺激剤では抑制効果は見られなかった。

高炉セメントにおける初期の中性化は養生期間の影響を大きく受けるが長期的な中性化は養生を長く行っても中性化係数は中性化材齢と共に増大しており、一旦中性化が開始されると中性化が進行しやすくなり長期的には養生期間の影響は小さくなっていることが分かる。

しかしながら、刺激剤Aを混和したモルタルでは中性化係数の傾きが小さく、長期的にも中性化抑制効果が大きいことが確認された。

3. 3 膨張率の測定結果

刺激剤をBFSに10%置換したモルタルの膨張率の測定結果を図-8に示す。

刺激剤をBFSに10%置換した場合、結合材に対して内割で5%の添加量に換算することができ、通常、この程度の添加量では有効な膨張性は付与できず、特に高炉セメントにおいては、従来の膨張材は若干膨張力が小さくなることが報告されている[14]。

しかし、刺激剤Aでは 4×10^{-4} 以上の良好な膨張性を付与できることが確認された。

この材料を高炉セメントと併用することによって高炉セメントの鉄筋コンクリート構造物への適用が期待できる。

今後、コンクリート試験によって中性化抑制効果を確認すると共に、ケミカルプレストレストコンクリートの実用化へ向けて研究を行う予定である。

4. まとめ

各種刺激剤を混和した高炉セメント硬化体（モルタル）の促進中性化を実施し、以下のような結論を得た。

- (1) 市販の高炉スラグから調製した高炉セメントにおいて、無水セッコウの混和は強度発現性を向上させるが、中性化に関しては逆に促進させる傾向がある。遊離石灰を含む膨張材を高炉セメントの刺激剤として用いると少量添加の場合、初期の中性化が抑制された。
- (2) 遊離石灰-アウイン-無水セッコウを主体とする刺激剤のうちCaO含有量の高いタイプのものが長期的にも中性化を抑制でき、混和率を高めると、良好な膨張性も付与できた。

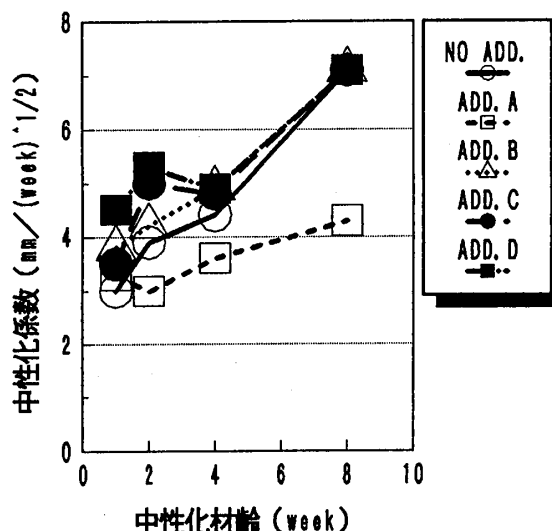


図-7 刺激剤をBFSに5%置換したモルタルの中性化係数の推移（中性化開始時期が材齢7日の場合）

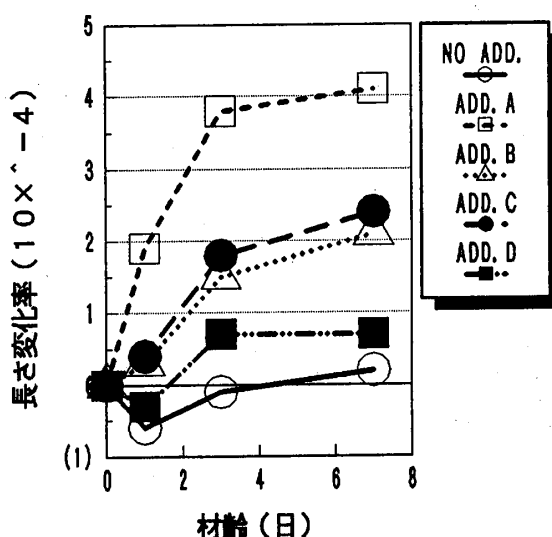


図-8 刺激剤をBFSに10%置換したモルタルの長さ変化率

- (3) 高炉セメントの中性化は中性化後の硬化体強度が増加しているにもかかわらず、中性化の進行が速くなることが確認された。

謝 辞：本研究を行うにあたり、東京工業大学無機材料工学科の大門教授、坂井助教授には絶大なるご指導とご鞭撻を賜りました。また、新日鐵化学(株)の近田氏、第一セメント(株)の鯉淵氏には材料の提供、及び試験方法等についてご助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 依田彰彦：高炉セメントを用いた鉄筋コンクリート構造物の耐久性、セメント・コンクリート、No. 561、pp. 26-29、1993
- [2] 佐藤和義、小西英一郎、深谷一夫：スラグ粉末の粒度と水和反応性、セメント技術年報、39、pp. 49-52、1985
- [3] 赤津健、前田勝輔：強度発現性からみた高炉セメントの最適SO₃量、セメント技術年報、27、pp. 80-82、1973
- [4] 鶴見敬章、大門正機、金尚奎：高炉スラグセメント硬化体の炭酸化反応、セメント・コンクリート論文集、No. 48、pp. 572-577、1994
- [5] 中本純次、戸川一夫、岡沢智、木虎久人：高性能AE減水剤を用いたスラグ高含有コンクリートの中性化および発熱特性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 16、No. 1、pp. 307-312、1994
- [6] 坂井悦郎、金尚奎、大門正機：高炉スラグセメント硬化体の炭酸化反応による多孔化の抑制方法、第49回セメント技術大会講演集、pp. 850-855、1995
- [7] 西川直宏、鈴木一孝：高炉水砕スラグ粉末を用いたコンクリート中の水和物の安定性、セメント・コンクリート論文集、No. 44、pp. 98-103、1990
- [8] 金尚奎、田口尚、大場陽子、鶴見敬章、坂井悦郎、大門正機：水酸化カルシウムおよびケイ酸カルシウム水和物の炭酸化反応、無機マテリアル、Vol. 2、No. 254、pp. 18-25、1995
- [9] H. Uchikawa：Effect of Blending Components on Hydration and Structure Formation、8th International Congress on the Chemistry of Cement、Vol. 1、pp. 249-280、1986
- [10] 石田積、盛岡実、三原敏夫、山田浩之：膨張材を加えた混合セメントの物性と水和特性の解析、第50回セメント技術大会講演要旨、1996、投稿中
- [11] 松里広昭、舟戸已知雄、山崎之典：炭酸化したセメント硬化体の強度と微細構造、第46回セメント技術大会講演集、pp. 630-635、1992
- [12] たとえば、佐伯竜彦、大賀宏行、長瀧重義：コンクリートの中性化の機構解明と進行予測、土木学会論文集、第414号、pp. 99-108、1990
- [13] 和泉意登志、嵩英雄、押田文雄、西原邦明：コンクリートの中性化に及ぼすセメントの種類、調合および養生条件の影響について、第7回コンクリート工学年次講演会論文集、pp. 117-120、1985
- [14] 辻幸和、小林信一：高炉水砕スラグ粉末を用いた膨張コンクリートの膨張特性および圧縮強度、第7回コンクリート工学年次講演論文集、pp. 101-104、1984