

論文 遊離石灰-アウイン-無水セッコウ系膨張材の膨張特性

盛岡実*¹・申橋和人*²・坂井悦郎*³・大門正機*⁴

要旨：遊離石灰-アウイン-無水セッコウを主体とする市販のカルシウムサルホアルミネート系膨張材及び市販の遊離石灰-カルシウムシリケート-無水セッコウ系膨張材と遊離石灰を多く含有した遊離石灰-アウイン-無水セッコウ系膨張材を合成して膨張特性を比較検討した。従来の膨張材は高炉セメントでは添加率の影響が小さくなるが、遊離石灰を多く含有した遊離石灰-アウイン-無水セッコウ系膨張材は市販の膨張材より膨張力が大きく高炉セメントに対して有用である。また、膨張材の最大粒径を小さくすると大きな膨張率を付与した場合でも圧縮強度の低下を抑制することが可能である。

キーワード：遊離石灰、アウイン、無水セッコウ、膨張、添加率、最大粒径

1. はじめに

セメント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土木・建築構造物やコンクリート二次製品などに広範に使用される材料である。膨張材の研究は古く1930年代にフランスのPoliet et Chausson社が世界で初めて開発したことに始まる。この膨張材の研究成果はH. Lafuma [1] によって報告されており、その素性は概ねアウインが70wt%、無水セッコウが30wt%の組成を有するものであったと推定される。このように、初期のカルシウムサルホアルミネート系膨張材は遊離石灰を含有していなかった。その後、A. Kleinにより少量の遊離石灰を共存させることにより良好な膨張性を付与できることが見いだされた [2]。我が国ではカルシウムサルホアルミネート系、即ちエトリンガイトを積極的に生成させて膨張性を付与するタイプの膨張材は以下のような理論反応式を考慮しアウインの他に、遊離石灰と、さらに無水セッコウを共存させたものが提案された [3]。



上記の理論的な材料設計から算出される膨張材中の各鉱物組成はそれぞれ、アウインが約30wt%、遊離石灰が約16.5wt%、無水セッコウが約53.5wt%となる。しかしながら、このような系において遊離石灰を多く含有したものの膨張特性については知られていない。一方、我が国を中心に遊離石灰による膨張を有効に利用した遊離石灰-カルシウムシリケート-無水セッコウ系の膨張材も実用化されている。本研究では、カルシウムサルホアルミネート系において、遊離石灰を多く含有したカルシウムサルホアルミネート系膨張材を合成し、市販のカルシウムサルホアルミネート系及び生石灰系膨張材とその膨張特性を比較検討した。

* 1 電気化学工業（株）青海工場、セメント・特殊混和材研究所、工修（正会員）

* 2 電気化学工業（株）青海工場、セメント・特殊混和材研究所、工修（正会員）

* 3 東京工業大学助教授、工学部無機材料工学科、工博、（正会員）

* 4 東京工業大学教授、工学部無機材料工学科、工博、（正会員）

2. 実験方法

2. 1. 使用材料及びモルタル配合

セメントは市販の普通ポルトランドセメント（以下NPCという）と高炉セメントB種（以下BBという）を用いた。ただし、BBはNPCにブレン比表面積値約6000cm²/gを有する高炉スラグ（S社製、以下BFSという）を40%置換して試製したものを使用した。NPC、BFS及び各種膨張材の化学成分と物理的性質を表-1に示す。

表-1 NPC、BFS、及び各種膨張材の化学成分と物理的性質

試料名	ig. -loss (wt%)	化 学 成 分 (wt%)							遊離 石灰 wt%	比 重 g/cm ³	ブレン 値 cm ² /g
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O			
NPC	2.2	20.9	2.9	5.4	64.7	0.9	1.8	0.5	0.9	3.14	3310
BFS	0.1	33.5	0.4	13.8	42.9	6.4		0.4		2.90	6080
CSA-0	0.2			25.0	39.0		35.9		0.2	2.79	1180
CSA-30	0.2			17.5	57.2		25.1		30.2	2.97	1400
CSA-50	0.3			12.4	69.4		17.8		50.1	3.04	2170
CSA-70	0.4			7.4	81.6		10.6		70.3	3.16	2510
生石灰	0.6				99.3				99.3	3.31	4880
Add. A	0.9	1.4	0.5	8.4	68.8	1.2	17.7	0.1	48.6	3.04	2970
Add. B	1.1	1.2	0.6	16.1	51.3	1.1	27.5	0.1	19.0	2.86	3010
Add. C	2.5	8.7	1.4	2.0	67.9	1.2	15.6	0.2	30.8	2.99	3960

表-1中のCSAは遊離石灰量を0%から70%まで変化させ、残分はアウインと無水セッコウが等重量となるように試薬1級の炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、及び無水セッコウを原料としてシリコニット式電気炉により1300℃で2時間焼成して合成した膨張材であり、105μm下に粉碎したものである。比較のために同様の方法で合成した生石灰を用いた。なお、Add. Aは工業原料を用いてロータリーキルンによって製造した遊離石灰を多く含有した遊離石灰-アウイン-無水セッコウ系（以下、カルシウムサルホアルミネート系という）膨張材であり、Add. 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。Add. Cは市販の遊離石灰-カルシウムシリケート-無水セッコウ系（以下、生石灰系という）膨張材で、遊離石灰を多く含有したカルシウムサルホアルミネート系膨張材の比較対象物として検討した。各種膨張材の遊離石灰量を表-1に併記した。

モルタル配合はセメントと膨張材からなる結合材に対して、水/結合材比=50%、結合材/砂 (ISO 679 準拠)比=1/3となるように調製した。

2. 2 測定項目

(1) 膨張率

JIS A 6202(B)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・恒湿室内で養生を行い、以後材齢7日まで20℃水中養生を行った。

(2) 圧縮強度

4 × 4 × 16 cmのモルタル供試体を作製して材齢7日において測定を行った。ただし、材齢1日までは20℃の恒温・恒湿室内で養生を行い、以後材齢7日まで20℃水中養生を行った。

3. 結果及び考察

3: 1 膨張率

3. 1. 1 膨張率と遊離石灰量の関係

試薬1級の原料を用いて合成した表-1に示す遊離石灰量の異なる各種CSA系膨張材を、5%添加したモルタルの材齢7日の膨張率を比較した。その結果を図1に示す。但し、各種CSA系膨張材中のアウインと無水セッコウの含有量は等重量%となるように原料を配合した。

この図から、カルシウムサルホアルミネート系において遊離石灰量と膨張率の間には比例的な関係があることが確認された。一方、生石灰を2.5%添加したモルタルの膨張率はCSA-30とほぼ同等の膨張率となった。モルタルに添加される遊離石灰量はCSA-50と同一量となるが、膨張率はCSA-50の約55%程度となった。したがって、単純にモルタルに対する遊離石灰添加量と膨張率の間には相関は認められず、遊離石灰にアウインや無水セッコウが共存すると、膨張率を高める効果があることが示唆される。

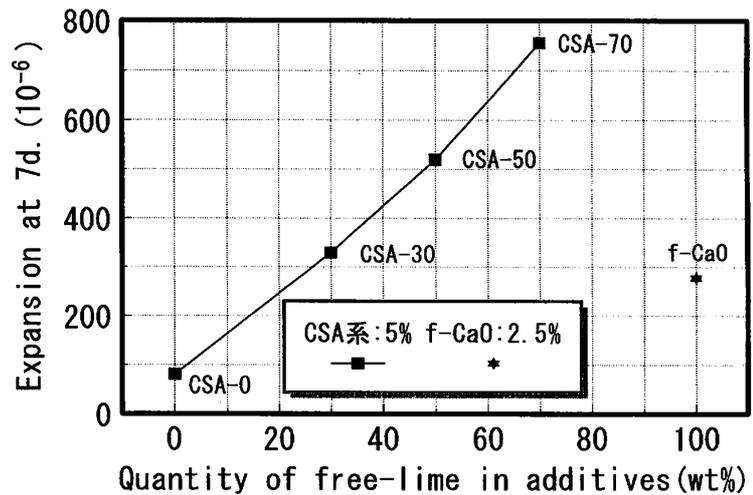


図1. 膨張材中の遊離石灰量と材齢7日の膨張率の関係

工業原料を用いて製造した遊離石灰を高含有させたカルシウムサルホアルミネート系膨張材であるAdd. Aの遊離石灰量は約50%とした。この理由は遊離石灰量がこれを超えると膨張量のコントロールが極めて困難になるためである。以降、Add. A、Add. B、及びAdd. Cについて膨張材の添加率、セメントの種類、膨張材の粒度の影響等について報告する。

3. 1. 2 膨張材の添加率およびセメントの種類が膨張率に与える影響

NPC及びBBにおける各膨張材の膨張率に及ぼす膨張材の添加率の影響を確認した。その結果を図2に示す。膨張率は材齢7日の膨張率で表しているが、本試験方法によれば膨張率が最大に達する材齢に相当する。この結果から、Add. AはAdd. BやAdd. Cと比較して低添加率で同等の膨張率を発現することが分かる。NPCにおいてAdd. BとAdd. Cは添加率8~10%から膨張率の発現が顕著となる傾向がある。これは収縮補償を目的

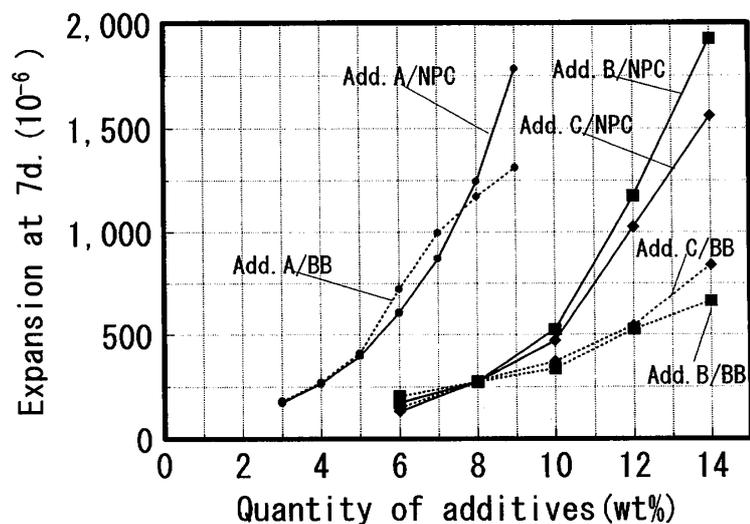


図2. 膨張材の添加率と材齢7日の膨張率の関係

に使用される場合に8~10%程度、ケミカルプレストレスの付与を目的に使用される場合には10~14%程度で実用されていることを考えると現実に適合した結果といえる。一方、Add. Aでは収縮補償用に使用する場合は5%程度、ケミカルプレストレスの付与を目的に使用する場合は6~9%程度が適切であると考えられる。しかし、Add. B及びAdd. CはBBに使用するとNPCに使用した場合と比較し添加率の影響が小さくなっている。この結果は従来の膨張材が高炉セメントでは膨張率が小さくなる傾向があるとする既往の研究[4]と一致する。それに対して、Add. Aは9%添加を除いてNPC及びBBにおいてほぼ同等の膨張率を発現している。BBにAdd. Aを9%添加したモルタルの膨張率がNPCに比べて小さい原因は、この硬化体にのみ多数のクラックが発生したため膨張力が伝わらなくなったためと考えられる。従来の膨張材はセメントの種類が高炉セメントである場合には膨張特性を考慮した材料設計が必要であるが、遊離石灰を多く含有したカルシウムサルホアルミネート系膨張材はこのような配慮が不要な材料である。ただし、高膨張側で使用されるケミカルプレストレスコンクリート、特にコンクリート二次製品の場合には、蒸気養生やオートクレーブ養生等の加温養生が行われるので、このような養生下での膨張特性も今後検討が必要である。

3. 1. 3 膨張の発現時期

各膨張材の膨張の発現時期を比較した。添加率はAdd. Aは5~9%、Add. B及びAdd. Cは10~14%で、NPCに添加した場合の測定結果から、各モルタルの材齢7日の膨張率に対する膨張率の比(以下、 E_t/E_{7d} 膨張比という)を各添加率ごとに算出しこれを平均化した値を求めて図3にプロットした。この結果から、膨張の発現時期の早さはAdd. Aが最も早く続いてAdd. C、Add. Bとなっている。特に材齢1日までの膨張特性は大きく異なっており、Add. Aは最大膨張率の60%以上に達しているのに対し、Add. Bでは30%にも達していない。膨張の発現時期の早さは膨張材中の遊離石灰含有量と相関が認められる。本研究者が行った各種膨張材の水和反応の検討結果からも、膨張材を構成する鉱物の中で遊離石灰が最も早い時期に水和反応を完了しアウインや無水セッコウが比較的遅い水和反応を示すことが確認されている[5]。しかし、セメン

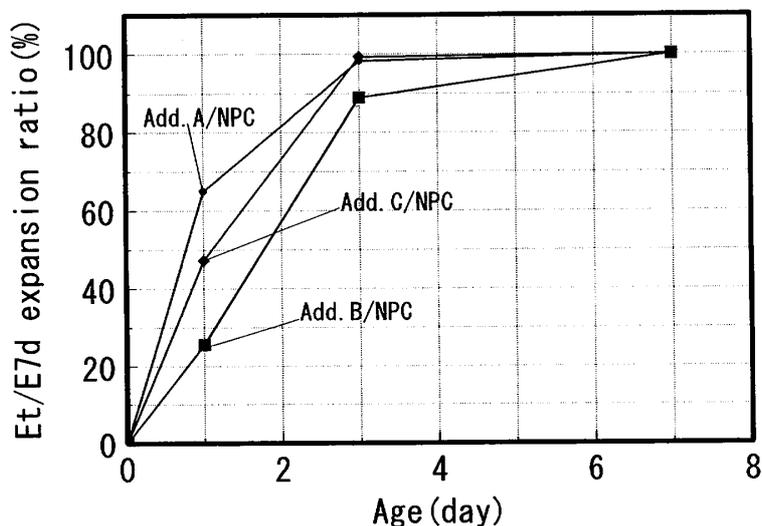


図3. E_t/E_{7d} 膨張率比の経時変化

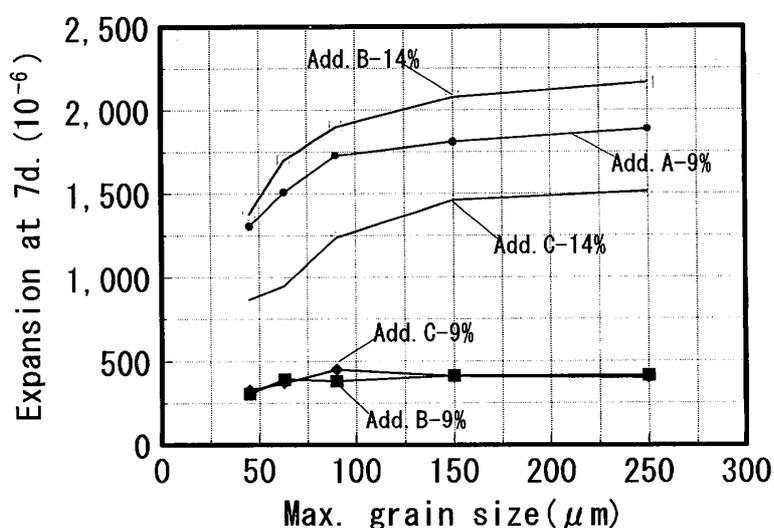


図4. 膨張材の最大粒径と材齢7日の膨張率

トに混和された膨張材の水和反応を議論するためにはセメント中に含まれる二水セッコウやアルミネート相、あるいはエーライト等の存在が膨張材を構成する鉱物の水和に与える影響も考慮する必要があり今後の検討課題である。

3. 1. 4 膨張材の粒度と膨張率の関係

ふるい目の大きさが45 μm 、63 μm 、90 μm 、150 μm 、及び250 μm のそれぞれのふるいを通り最大粒径を変化させた膨張材を調製し、各膨張材の添加率を9%として一定にし膨張率の測定を行った。結果を図4に示す。従来のカルシウムサルホアルミネート系膨張材では、ある程度の粗い粒子の存在が膨張材の膨張性を高めることが知られている [6] が、本試験結果からもすべての膨張材で最大粒径の粗大化に伴い膨張率の増加が確認された。

3. 2 圧縮強度

3. 2. 1 膨張率と圧縮強度の関係

各種膨張材を添加したモルタルの圧縮強度を確認し、膨張率と併せて検討した。膨張率の測定結果で示したようにAdd. B及びAdd. CはBBで膨張率が小さくなる傾向を示したので、その影響を考慮して膨張率と圧縮強度の関係で図5. に表した。この図から、膨張率の増加に伴い概ね圧縮強度は低下する傾向が確認されたが、BBにおけるAdd. Bだけが特異的な現象を示した。膨張率の増加は大きくはないが、膨張率の増加に伴い圧縮強度もわずかながら増加している。膨張率の増加はモルタル硬化体の全細孔量増加と考えるとよいので、細孔径分布に相違がある可能性があるが、水和反応と併せて検討する必要がある。また、本研究の試験方法では膨張率の測定は鉄筋拘束供試体であり圧縮強度測定用の供試体は自由膨張を受けているので拘束供試体より大きな寸法変化を生じている。

3. 2. 2 膨張材の粒度と圧縮強度の関係

粒度の変化が圧縮強度に与える影響と添加率の変化が圧縮強度に与える影響を比較検討した。その結果を図6に示す。この結果はNPCにAdd. Aを使用し、膨張材添加率を変化させて膨張率を増加させた場合と膨張材添加率を9%に固定し、膨張材の最大粒径を変化させて膨張率を変化させた場合の圧縮強度を比較したものである。

この図から、膨張材の最大粒径

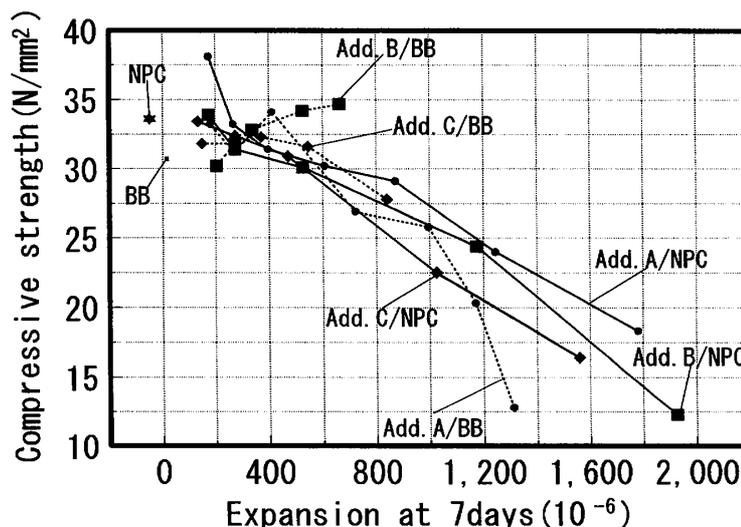


図5. 材齢7日における膨張率と圧縮強度の関係

膨張率の増加は大きくはないが、膨張率の増加に伴い圧縮強度もわずかながら増加している。膨張率の増加はモルタル硬化体の全細孔量増加と考えるとよいので、細孔径分布に相違がある可能性があるが、水和反応と併せて検討する必要がある。また、本研究の試験方法では膨張率の測定は鉄筋拘束供試体であり圧縮強度測定用の供試体は自由膨張を受けているので拘束供試体より大きな寸法変化を生じている。

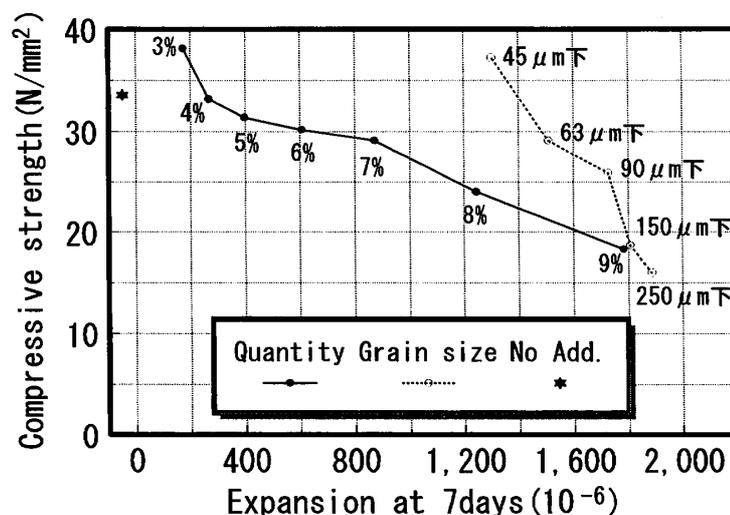


図6. 膨張率と圧縮強度の関係 (膨張材添加率と最大粒径の比較)

を90 μm 程度以下にすると大きな膨張性を付与した場合でも圧縮強度の低下は小さくなっている。特に、最大粒径を45 μm 以下にしたものは8%添加とほぼ同等の膨張率を発現しており、添加率の増加はわずか1%であるにもかかわらず、圧縮強度は10N/mm²以上の有意差がある。膨張材の良好な被粉碎性を考えれば、この程度の微粉粒子は分級機能が付加された粉碎器で容易に製造することが可能であるため実用上有効な技術である。また、本研究者は遊離石灰を高含有したカルシウムサルホアルミネート系膨張材が高炉セメント硬化体の中酸化抑制に効果があることを確認し既に報告した [7]。今後、膨張材を実用化する際に適切な材料設計が行えるように水和反応のメカニズムや微細構造の解析等を検討する予定である。

4. まとめ

遊離石灰-アウイン-無水セッコウ系膨張材の膨張特性をモルタルにより検討し、以下のような結論を得た。

- (1) 遊離石灰-アウイン-無水セッコウ系において遊離石灰を多く含有させると膨張率は比例的に大きくなる。
- (2) 従来の膨張材は高炉セメントでは添加率の膨張率に与える影響が小さくなるが、遊離石灰を多く含有したものはNPCと同様に添加率の膨張率に与える影響が顕著である。従来のカルシウムサルホアルミネート系膨張材は膨張性を付与しているにもかかわらず高炉セメント硬化体の強度発現性を向上させる効果がある。
- (3) 従来のカルシウムサルホアルミネート系膨張材と比較し、遊離石灰を多く含有したものは材齢1日までの膨張率が大きく膨張の発現時期が早い。
- (4) 遊離石灰を多く含有したものは粒度の粗いものほど膨張率は大きくなるが、90 μm 以上の存在は強度発現性に関しては好ましくなく、最大粒径を小さくすると同等の膨張率を付与しても圧縮強度の低下を小さくすることができる。

参考文献

- [1] H. Lafuma ; Expansive Cement, Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, pp. 581-597, 1952
- [2] A. Klein ; Calcium Aluminosulfate and Expansive Cements Containing Same, U. S. Patent No. 5155526, 1964
- [3] M. Okushima, R. Kondo, H. Muguruma, Y. Ono ; Development of Expansive Cement with Calcium Sulphoaluminous Cement Clinker, Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. W, pp. 419-438, 1968
- [4] 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及び圧縮強度、コンクリート工学年次講演論文集、Vol. 7, pp. 101-104, 1984
- [5] 盛岡実、姜珍圭、大場陽子、坂井悦郎、大門正機 ; CaO-4CaO \cdot 3Al₂O₃ \cdot SO₃-CaSO₄系化合物の水和、セラミックス協会年会講演予稿集、pp. 258, 1997
- [6] 三木実 ; 無収縮セメント、特公昭42-21840号公報、1967
- [7] 盛岡実、二階堂泰之、久保田賢、浅賀喜与志 ; 各種刺激剤を混和した高炉スラグセメント硬化体の中酸化、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 18, No. 1, pp. 741-746, 1996