

報告 新規膨張材を添加した各種セメントの特性

串橋 和人*¹・石田 積*²・三原 敏夫*³・萩原 宏俊*⁴

要旨：新たに開発した膨張材および市販膨張材の特性を、各種セメントに混和して検討した。各種セメントと膨張材の組合わせによって、膨張成分の生成挙動およびセメントマトリックスの水和挙動が異なることが明らかとなり、膨張挙動の差異がこの両者に起因していることが示唆された。また、新規膨張材は従来の市販膨張材と異なり、使用したセメントの種類によらず高い膨張性を示した。

キーワード：膨張材、エトリンガイト、水酸化カルシウム、膨張、自己収縮

1. はじめに

近年、環境問題から高炉スラグ等の産業廃棄物の利用が、セメントクリンカー使用量の低減とセメント焼成に伴う炭酸ガス発生量の低減を目的として、幅広く受け入れられつつある〔1〕。

一方、セメント・コンクリート用混和材の一つである膨張材は、セメントコンクリートの収縮によるひび割れ発生やそれに起因する耐久性の低下防止、ケミカルプレストレス導入による鉄筋コンクリートの曲げ、引っ張り抵抗性を高める目的で広く用いられている。その膨張は、水和反応で生成するエトリンガイトや水酸化カルシウムにより生じることが知られているが、混合セメントを使用した場合、従来の膨張材では膨張量が低下することが指摘されている〔2、3、4〕。

本研究では、新たに試作した膨張材を含めた組成の異なる3種類の膨張材を用い、普通ポルトランドセメント、スラグ混合セメント及びビーライトセメントへ混和した場合の特性をペースト及びモルタルにより検討した。

2. 実験方法

2. 1 使用材料及び測定項目

使用材料の化学分析値及び物理的性質を表1に示す。普通ポルトランドセメントをNPC、スラグ混合セメントをBB、ビーライトセメントをLHCと表記するが、スラグ混合セメントは高炉スラグ(BFS)をNPCに40%置換したものである。また、膨張材Aは試作した膨張材であり、膨張材Bは市販カルシウムサルホアルミネート系膨張材、膨張材Cは市販生石灰系膨張材である。

モルタル試験ではISO標準砂を使用し、膨張量を測定した。ペースト試験では、結晶質及び非晶質の水和生成物をXRD及びDSCにより分析し、細孔径分布を水銀ポロシメーターにより、また、水和発熱量をコンダクションカロリメーターにより測定した。

更に自己収縮の測定も実施した。

-
- | | | | | |
|-----|-----------|------|---------------|-------------|
| * 1 | 電気化学工業(株) | 青海工場 | セメント・特殊混和材研究所 | (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 | 副主任研究員(正会員) |
| * 3 | 電気化学工業(株) | 青海工場 | セメント・特殊混和材研究所 | 主任研究員 |
| * 4 | 電気化学工業(株) | 青海工場 | セメント・特殊混和材研究所 | 所長 |

2. 2 モルタル試験

NPC、BB、LHCに、膨張材を内割りで10%混和した。水結合材比50%、結合材砂比1/2とし、4×4×16cmの供試体によりJIS A 6202Bに準じて拘束膨張率を測定した。養生条件は、材齢1日まで20℃、80%RH、材齢1日以降材齢7日まで20℃水中養生、材齢7日以降は20℃、60%RHである。

表1 使用材料の化学分析値及び物理的性質

(%)	ig-loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	f-CaO	γ'- γ (cm ² /g)	比重 (g/cm ³)
NPC	1.9	20.8	4.7	64.7	2.0	-	3340	3.16
LHC	0.8	26.5	2.7	62.1	2.2	-	3390	3.22
BFS	0	33.9	14.3	42.5	-	-	4070	2.91
膨張材A	0.7	0.5	10.5	68.6	18.7	49.0	3200	3.03
膨張材B	1.8	1.5	14.5	51.7	28.3	19.8	3300	2.86
膨張材C	3.5	8.4	2.4	67.4	15.6	30.9	4100	2.99

2. 3 ペースト試験

セメントペーストは、水結合材比50%、膨張材の混和量をNPC、BB、LHCに対して内割りで10%とした。養生条件は、20℃80%RHである。

2. 4 自己収縮

田澤らの報告に準じ[5、6]、水結合材比30%、膨張材の混和量をNPC、BB、LHCに対して内割りで10%として測定した。なお、基長は材齢1日で測定した。

3. 結果

3. 1 モルタルの膨張量

セメントにNPC、BB及びLHCを使用した場合の拘束膨張率の経時変化を図1に示す。NPC系では膨張材Aを混和した場合、膨張材B、Cを混和した場合に比べ、3倍以上の高い膨張量を示した。また、BB系の膨張量はNPC系に比べて相対的に低いが、膨張材Aを混和した場合は膨張材B、Cを混和した場合に比べて高い膨張量を示した。また、LHC系ではNPC系、BB系とは異なり、膨張材A、Bを混和した場合に高い膨張量を示し、膨張材AとBはほぼ同等の膨張量であった。

3. 2 水和発熱量

コンダクションカロリメーターによる水和発熱量の測定結果を図2に示す。NPC系及びBB系では、膨張材混和の有無によらず、10～15時間付近に水和発熱ピークが認められるが、LHC系では膨張材混和によりセメントの水和が促進された。また、BB系では、膨張材とスラグとが反応し、15時間付近から40時間付近までの間に第二発熱ピークが存在した。[4、7]。

3. 3 水和生成物

水和反応で生成するエトリンガイトや水酸化カルシウムにより膨張が生じることが知られているが、DSCにより測定した水酸化カルシウム及びエトリンガイトの生成量を図3、4に示す。また、水酸化カルシウムの結晶形態として六角柱状結晶の厚みに相当する(001)面と幅に相当する(110)面の結晶子の大きさを指標にとることが報告されており[8]、XRDから求めた(110)面と(001)面のピーク比を図5に示す

水酸化カルシウムの生成量はNPC系、BB系、LHC系共に同様な傾向を示し、膨張材A添加>膨張材C添加>無添加>膨張材B添加の順に生成量が多かった。

水酸化カルシウムの(110)/(001)比はNPC系及びBB系では初期材齢でほとんど変わらないが、膨張材Aを混和した場合、材齢と共に(110)/(001)比が増加し、結晶形態が変化することが判った。

一方、LHC系ではNPC系及びBB系とは異なり、材齢1日まで結晶形態が大きく変化し、材齢1日以降は変化がほとんどなかった。

エトリンガイトの生成量は、NPC及びBB系では、膨張材Bを混和した場合に大きいですが、LHC系では、膨張材A及びCを混和した場合の生成量と大きな差が認められなかった。

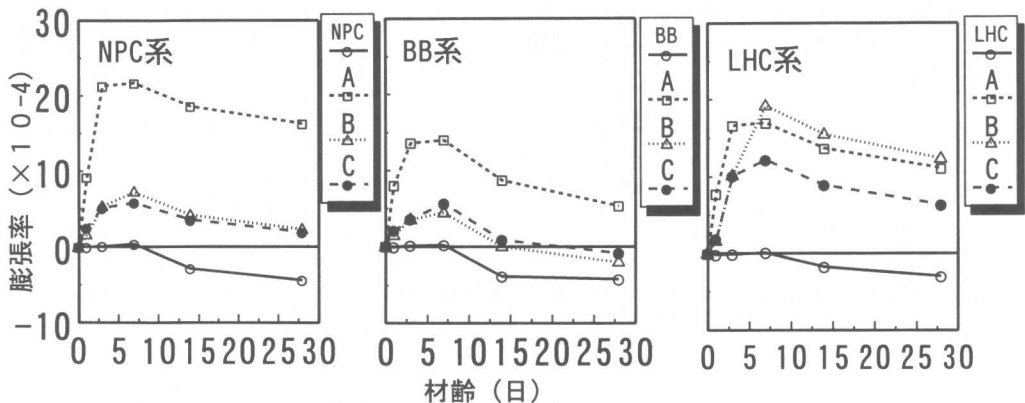


図1 膨張材を混和した各種セメントの拘束膨張量

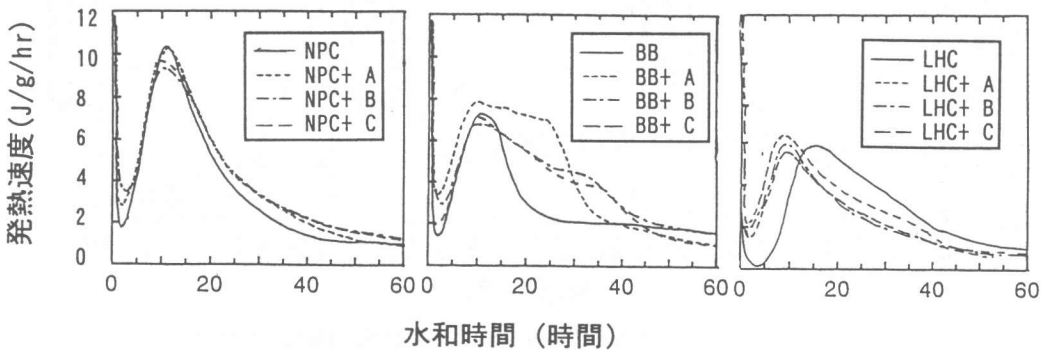


図2 膨張材を混和した各種セメントの水和発熱速度

3. 4 細孔径分布

細孔径分布の測定結果を図6に示す。NPC系とBB系では膨張材Aを混和した場合、材齢7日においても1000~2000nmの細孔が確認されたが、膨張材B、Cを混和した場合では、材齢が進むに従い、1000~2000nmの細孔容積が減少した。

また、LHC系では、膨張材A、B、Cを混和した全ての場合において、材齢7日で1000~2000nmの細孔が存在した。

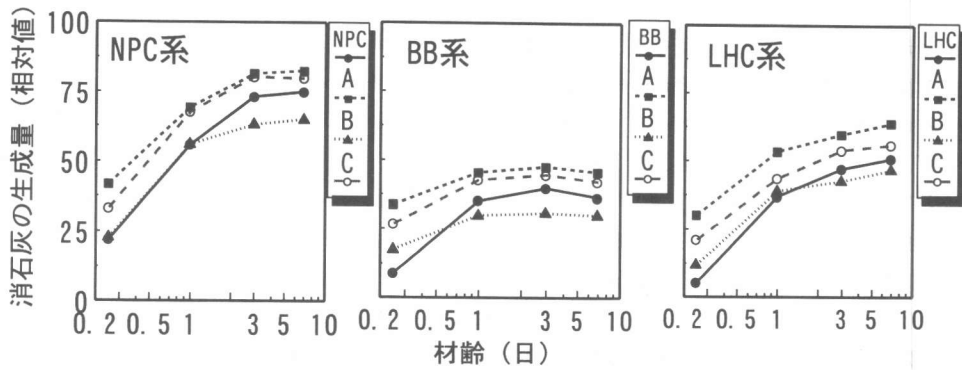


図3 セメントペースト中の水酸化カルシウム生成量 (DSC)

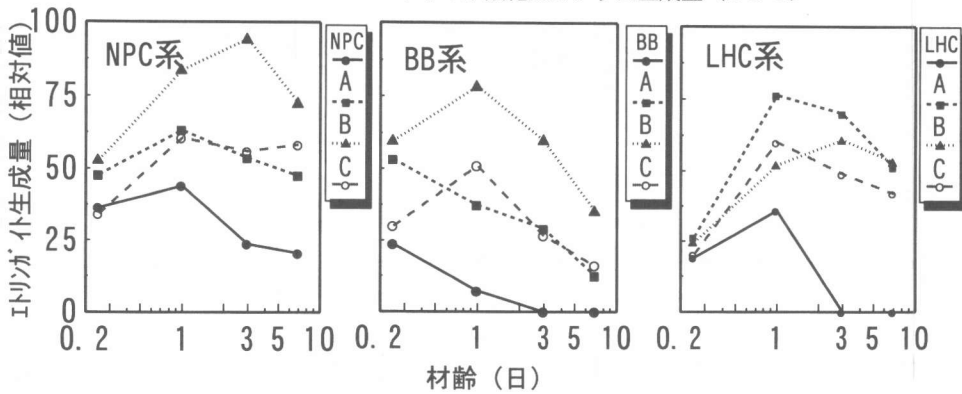


図4 セメントペースト中のエトリンガイト生成量 (DSC)

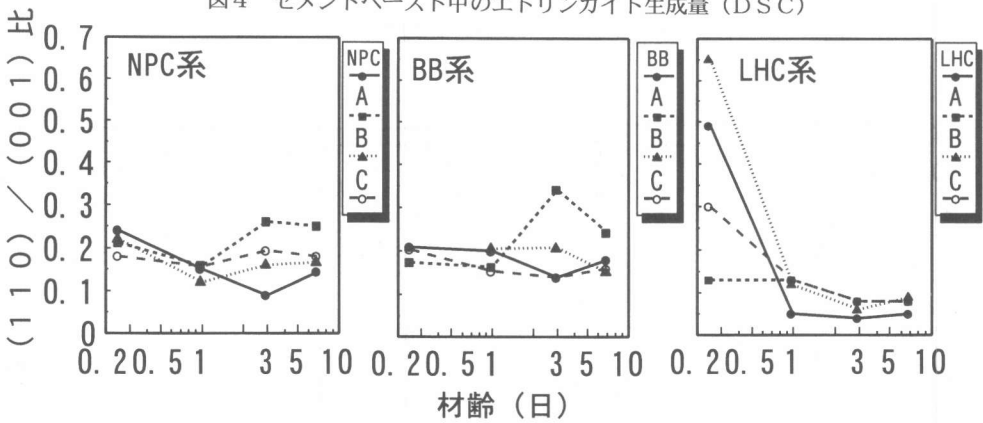


図5 XRDによる水酸化カルシウムの(110)/(001)ピーク比

3.5 自己収縮

セメント単独の自己収縮については数多くの報告がみられるが、膨張材を混和した系の報告は少ない。また、コンクリートの自己収縮は乾燥収縮に比べ1桁程度小さいが、高強度ならびに微粉末を多量に混入したコンクリートでは自己収縮が大きいことが報告されている [9]。

各種セメントに膨張材を内割りで10wt%混和したときの自己収縮の測定結果を図7に示す。NPC系、BB系では膨張材混和により自己収縮は低減されたが、膨張材の種類による差はみられなかった。一方、LHC系では膨張材混和により、自己膨張を起こし、材齢5日程度まで膨張

し、材齢14日以降収縮し始めた。この自己膨張が何に起因するかは不明であるが、特に膨張材Bを混和した場合に大きな膨張量が得られた。

3.6 考察

セメントマトリックス及び膨張材の水和挙動は、NPC系、BB系及びLHC系で異なる結果が得られた。膨張挙動は、セメントマトリックスと膨張成分の水和速度のバランスに依存することが指摘されており[10]、本報告におけるNPC系、BB系、LHC系間の膨張挙動の差異は、膨張成分の生成量及び水和速度と、セメントマトリックスの水和速度の差に起因するものと考えられる。

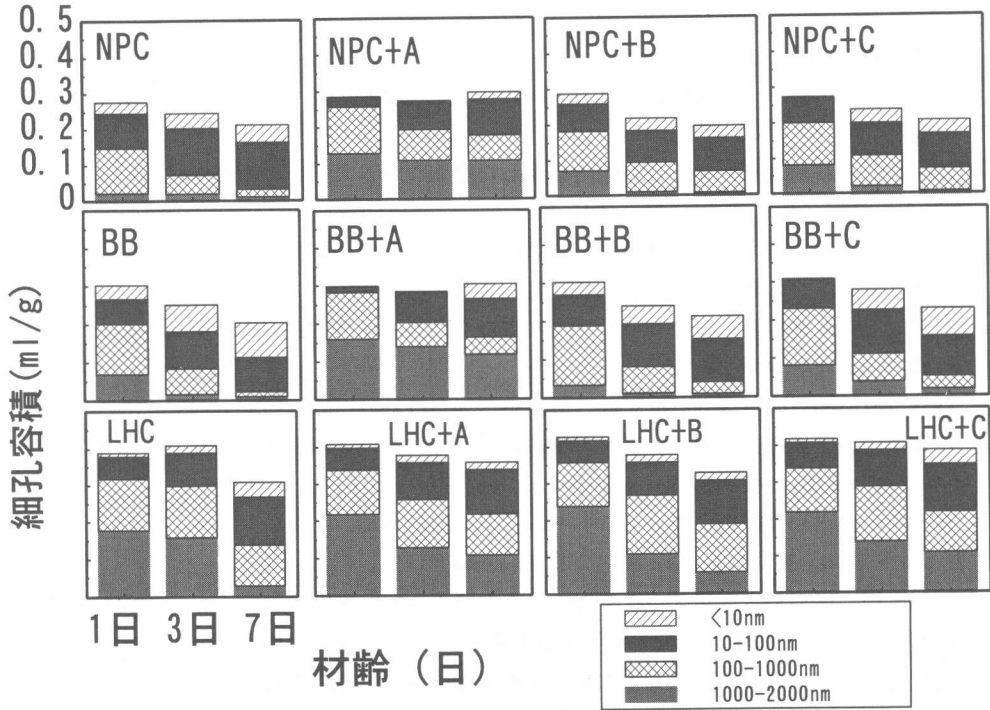


図6 膨張材を混和した各種セメントの細孔径分布

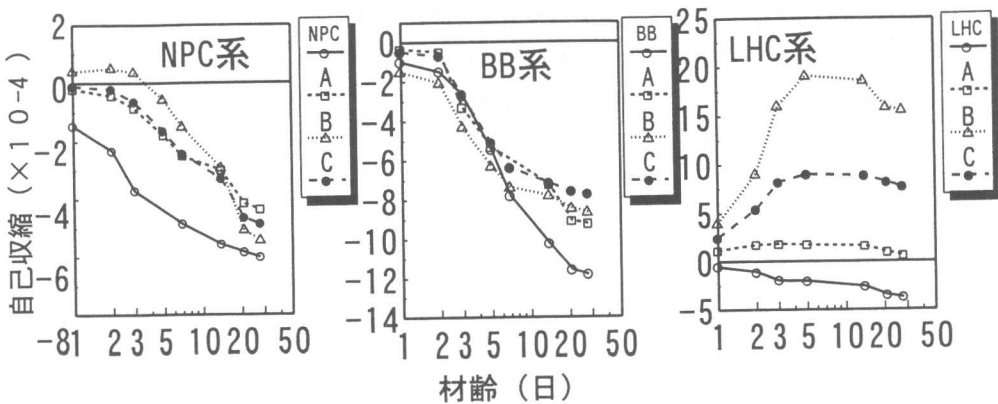


図7 膨張材を混和した各種セメントの自己収縮

4. まとめ

- 1) 新たに開発した膨張材Aは、使用したセメントの種類によらず膨張材B、Cを混和した場合に比べて高い膨張性を示した。また、LHC系は、NPC系、BB系と膨張挙動が異なり、膨張材Bも膨張材Aとほぼ同等の高い膨張性を示した。
- 2) 自己収縮挙動は、NPC系、BB系とLHC系では大きく異なった。NPC系、BB系では、膨張材の混和により、自己収縮量は低減したが膨張材の種類による差はほとんど認められなかった。一方、LHC系では膨張材混和により自己膨張を起こし、材齢1ヶ月程度から収縮し始めた。また、膨張材の種類により自己膨張量が大きく異なった。

参考文献

- [1] 中野錦一：セメント製造における省エネの工夫と廃棄物の利用、コンクリート工学、Vol. 34, No. 10, p82-87, 1996
- [2] 辻幸和、川村勲：高炉スラグ粉末を併用した膨張コンクリートの膨張特性、セメント技術年報、33、p189-192、昭54
- [3] 三原敏夫、串橋和人、柳原剛：膨張材添加混合セメントの膨張特性、土木学会第51回年次学術講演会、V-112、p224、1996
- [4] A. ISHIDA, M. MORIOKA, T. MIHARA, H. HAGIWARA, :Expansive Behavior of Slag Cement with Expansive Additives, 10th International Congress on Chemistry of Cement, 1997, in press
- [5] 田澤栄一、宮澤伸吾：セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材及び配合の影響、土木学会論文集、No. 502、V-52、p43-52、1994
- [6] 田澤栄一：水和反応によるセメントペーストの自己収縮、セメント・コンクリート、No. 565、Mar、p35-44、1994
- [7] 所司大輔、岸利治：高炉スラグを混入したセメントペースト中に含まれる膨張混和材の水和発熱特性、土木学会第50回年次学術講演会V、p66-67、1995
- [8] 安江任、土田良明、荒井康夫：六角板状水酸化カルシウムの合成、Gypsum and Lime No.189、p17-25、1984
- [9] 森本博昭、高井茂信、棚橋和夫、小柳わたる：高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの自己収縮、第49回セメント技術大会講演集、p712、1995
- [10] M. D. Cohen, B. Mobasher: Effects of Sulfate and Expansive Clinker Contents on Expansion Time of Expansive-Cement Paste, Cement Concrete Research, 21, [1], 147-157(1991)