

論文 ポゾラン高含有セメントの材齢 10 年時における物理・化学特性

松井 淳^{*1}・山下 純成^{*2}・関広 真紀^{*3}

要旨：長期耐久性を志向するセメント系材料の一つと考えたポゾラン高含有セメント（低熱セメントに石炭ガス化溶融スラグを内割で 50%含有）の材齢 10 年時における物理・化学特性を評価した。ここでは、物理特性として、圧縮強度、塩化物イオンの実効拡散係数および細孔径分布を、化学特性として、結合材の水和率および Ca(OH)₂ の生成量を評価した。その結果、結合材の水和は依然として進行しており、今後も継続する余地を残していること、イオン浸透が問題となるような構造物の耐久性能の観点から見て、有利な物性が発現していることが明らかとなった。

キーワード：長期耐久性、低熱ポルトランドセメント、石炭ガス化溶融スラグ、水和度、拡散係数、粉末度

1. はじめに

長期間に亘って健全に機能しているコンクリート構造物の調査研究¹⁾結果から、コンクリートの長期耐久性とセメントの水和の継続性との関連が指摘されている。さらに、日本コンクリート工学協会「コンクリートの長期耐久性に関する研究委員会」²⁾では、長期耐久性を志向したセメント系材料の基本思想を提示している。ここでは、①セメント中にピーライトが多く含まれること、②セメントの粉末度を低くすること、③ポゾランを適切に混合し、ポゾラン反応を活用することなどにより、結合材の長期的な水和の継続によって、物質透過抵抗性状に優れた緻密な水和組織の形成を目的とする。

著者らは、これまでに低熱ポルトランドセメントにポゾラン（石炭ガス化溶融スラグまたはフライアッシュ）を 30~70%内割で混入した混合セメントの水和進行特性を評価してきた^{3), 4), 5)}。また、石川ら^{6), 7)}も、フライアッシュを混入した低熱ポルトランドセメントの水和特性に関する詳細な検討を行っている。しかしながら、より長期材齢における諸特性の推移や耐久性能に直結する物質透過抵抗性状に関する検証例は見当たらない。

本研究は、以上を鑑み、低熱セメントに石炭ガス化溶融スラグを内割で 50%混合した混合セメントの材齢 10 年時における物理・化学特性を把握すると共に、代表的な物質透過抵抗性状である塩化物イオンの拡散係数を評価し、イオン浸透に対する抵抗性を検証した。

2. 実験の概要

2.1 使用材料⁵⁾

(1) 結合材

低熱セメント（以後、LHC）を石炭ガス化溶融スラグ（以後、CGS）で 50%置換した混合セメントを作製した。

LHC および CGS の化学成分、LHC の鉱物組成については参考文献 5) を参照されたい。また、粉末度は施工性や水和反応性に大きく関わることから、LHC および CGS をそれぞれ 3 種類に調整し、計 5 水準の結合材を作製した。その一覧を表-1 に示す。LHC および CGS の粉末度の調整手順については、参考文献 5) を参照されたい。

表-1 実験に用いた結合材

水準名	混合率(%)		粉末度(cm ² /g)	
	LHC	CGS	LHC	CGS
BLC512	50	50	1260	2820
BLC521			1950	1840
BLC522				2820
BLC523				4090
BLC532			2880	2820

(2) ペースト試験体の作製

水結合材比 40% でセメントペーストを混練し、ガラス瓶中で 20℃ 封緘養生を行った。ペーストは、水結合材比が 40% であり、また栓で密閉したため、ブリージングは自然吸収され、硬化体がほぼ均一となった。その後試験材齢時に D-乾燥による水和停止を行い、化学特性試験に供した。

(3) モルタル試験体の作製

JIS R 5201-1992 に準拠し、細骨材として豊浦標準砂を用いたモルタル試験体を作製した。モルタルの配合は、水結合材比 55%、結合材と細骨材の質量比を 1:2 とした。混和剤は使用せず、試験材齢時まで標準養生を行った。作製したモルタルの上端面に生じたブリージングの発生量は少なく、また、後述する物理特性試験時に、圧縮試験の場合には数 mm 程度、拡散試験の場合には 25mm、それぞれ上端面から切断除去した。さらに、細孔径分布

*1 (財) 電力中央研究所 地球工学研究所 構造工学領域 主任研究員 工修(正会員)

*2 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 セメント化学研究 G リーダー 工修(非会員)

*3 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 セメント化学研究 G 研究員 工修(非会員)

の計測に供する試料は試験体の中央部から取得し、それぞれブリージングが試験結果に影響を及ぼさないようにした。

2.2 試験項目および方法

(1) 物理特性試験

a) 圧縮強度

JIS A 1108 に準拠し、材齢 14, 21, 28, 91, 182 日および 1, 3, 5, 10 年時の一軸圧縮強度を測定した。

b) 塩化物イオンの実効拡散係数⁸⁾

土木学会における規準試験の一つである「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) (JSCE-G571-2003)」に準拠し、材齢 10 年時における塩化物イオンの実効拡散係数を測定した。

c) 細孔径分布

水銀圧入法にて、材齢 10 年時における 0.003×10^{-6} ~ 375×10^{-6} m の範囲の細孔径分布を測定した。

(2) 化学特性試験⁵⁾

a) ポゾランの未水和量

D-乾燥後の試料 1g を (1+100) HCl250mL に溶解し、pH を 2.0 に保持しながら 20 分間攪拌した後にろ過し、1000°C-30 分間強熱した残分を未水和ポゾラン量とした。ここでは、材齢 28, 91, 182 日および 1, 3.5, 5, 10 年時に計測を行った。

b) C₂S の未水和量

粉末 X 線回折検量線法により、D-乾燥後の試料中の未反応 C₂S 量を測定した。内部標準物質は、材齢 1 年および 3.5 年時では MgO を、材齢 10 年時では CaF₂ をそれぞれ用いた。

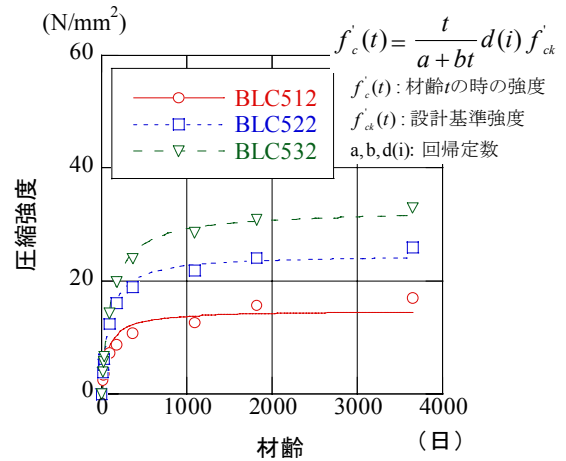
c) Ca(OH)₂ の生成量

D-乾燥後の試料の TG-DTA による TG の減量から、Ca(OH)₂ 量を定量した。

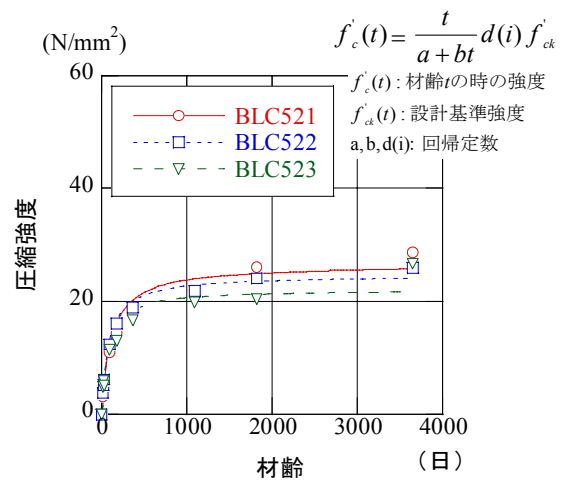
3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度

図-1 に、LHC の粉末度を変化させた場合におけるモルタルの圧縮強度の経時変化を示す。ここでは、コンクリート標準示方書[設計編]⁹⁾ (340 頁) に示されるコンクリートの強度と材齢の関係を示す関数 (標準 4.1.1 における式 (解 4.1.1)) で回帰した。圧縮強度は、どの水準についても増加傾向が認められ、材齢 10 年時点においても、結合材の水和が継続していることが推察される。また、強度に対してベースセメントである LHC の粉末度の影響が見られ、粉末度が大きいほど、相対的に強度の発現が大きくなるのに対して、混合材である CGS の粉末度の影響がほとんどみられない傾向⁵⁾が、依然として認められる。このことから、材齢 10 年時点においても、結合材の水和進行が継続されているものと推察される。



(a) LHC の粉末度を変化させた場合

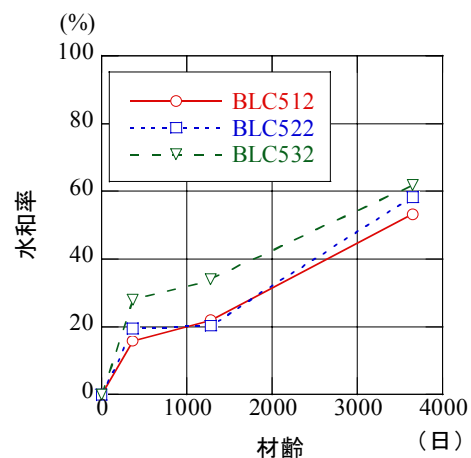


(b) CGS の粉末度を変化させた場合

図-1 圧縮強度の経時変化

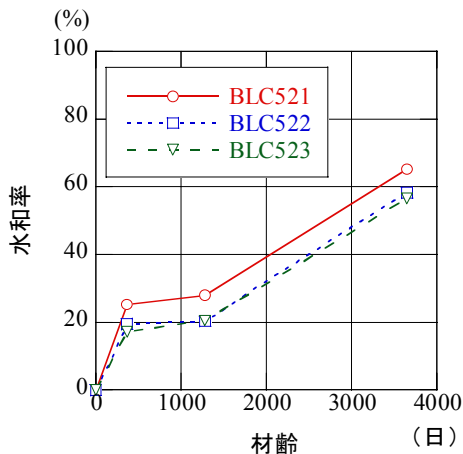
3.2 C₂S の水和進行特性

図-2 に、LHC 中に多量に含有する C₂S の水和率の経時変化を示す。

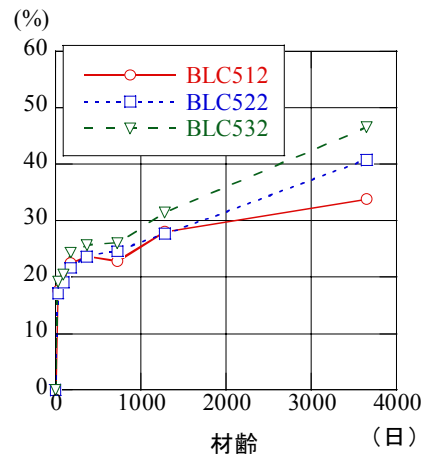


(a) LHC の粉末度を変化させた場合

図-2 C₂S の水和率の経時変化



(b) CGS の粉末度を変化させた場合



(a) LHC の粉末度を変化させた場合

図-2 C₂S の水和率の経時変化 (続き)

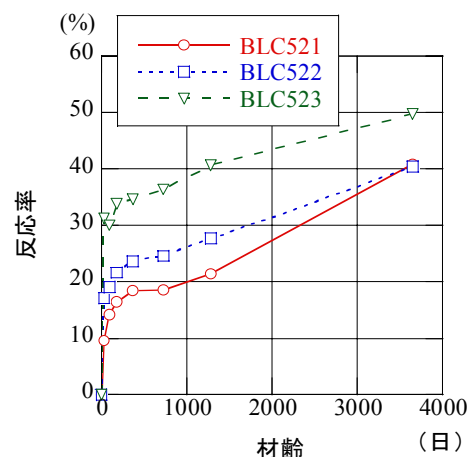
全ての水準を通じて、概ね C₂S の水和も材齢 3.5 年時の傾向が継続していることがわかる。また、材齢 10 年時点でも未水和率は 40%程度であり、今後より強度などの諸物性の発現を見込むことができる。水準間の結果を比較すると、材齢 3.5 年までに見られた傾向が材齢 10 年時にも見受けられる。すなわち、①LHC の粉末度が大きいほど、C₂S の水和が先行していること、②CGS の粉末度が大きくなるほど、C₂S の水和が抑制される傾向が見出されている。これにより、従来ほとんど知見がなかった、この種のセメント系材料を長期間封緘養生した場合の C₂S の水和進行は、10 年間継続していることが明らかとなった。

なお、2.1(2)で述べた通り、ペースト試験体は、ガラス瓶中に密閉したため、X 線回折の結果からは、ピーク強度の大きい物質は、C₂S の他に、Ca(OH)₂ であり、CaCO₃ のそれは大きくなかったことから、炭酸化はあまり進行していないものと考えられる。

さらに、本研究では強熱減量を測定してはいないが、一般には Ca(OH)₂ の生成および消費反応および C-S-H 水和物の生成量とは関係があること、ポゾランを 30~70%内割で混合した LHC の材齢 1 年までの強度、水和率および強熱減量間には、強い相関がみられる³⁾ことから、ここで検討の対象とした結合材については、同様な傾向がみられるものと考えられる。

3.3 CGS の水和進行特性

CGS は、フライアッシュと同様、セメントの水和時に副生される Ca(OH)₂ と反応し、C-S-H を生成するポゾラン反応を生じる。その水和率の経時変化を図-3 に示す。



(b) CGS の粉末度を変化させた場合

図-3 CGS の水和率の経時変化

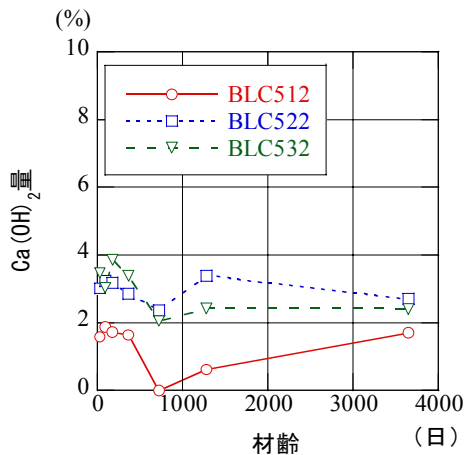
C₂S 同様、CGS も、全ての水準について、材齢 10 年時点でも水和の進行が継続していることが。また、未水和率が 50~60%程度である。CGS の水和 (ポゾラン反応) のためには、Ca(OH)₂ の存在が必要となるが、LHC の未水和率が 40%程度であることから、今後もその水和による Ca(OH)₂ の副生を十分見込むことができる。このことから、今後も CGS の水和進行を期待できるといえる。

水準間の結果を比較すると、材齢 3.5 年までにみられた傾向が、その後変化している。すなわち、CGS の粉末度の相違がポゾラン反応率に及ぼす影響は、材齢 3.5 年以降小さくなる傾向にあり、BLC522 と BLC523 間ではほぼ同じ値となっている。一方、LHC の粉末度の相違がポゾラン反応に及ぼす影響は、材齢 3.5 年以降顕在化し、材齢 10 年時点では 10%以上の差異がみられる。

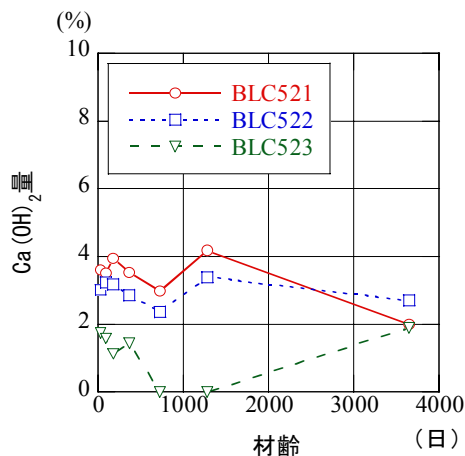
3.4 Ca(OH)₂ の生成量

Ca(OH)₂ の生成量は、LHC と CGS の水和のバランスを把握する指標として有用であることから、その経時変化を図-4 に示す。別途実施した LHC 単体の場合、材齢 10

年時における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の残分量は、10%以上であることから、CGS の混合に伴うポズラン反応によって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が 5%以上消費されていることがわかる。また、水準間の結果を比較すると、①材齢初期に生成された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、加齢に伴う C_2S およびポズランの水和によってもあまり減少していない水準が多いこと、②材齢 10 年時における BLC521 を除き、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の残分量の多少は、 C_2S の水和進行特性に対応し、セメントの粉末度が大きいほど、CGS の粉末度が小さいほど C_2S の水和の進行が加速されることに対応していることがわかる。



(a) LHC の粉末度を変化させた場合



(b) CGS の粉末度を変化させた場合

図-4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の残分量の経時変化

3.5 塩化物イオンの実効拡散係数

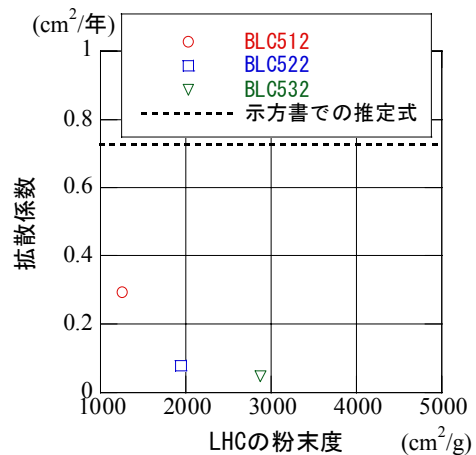
ここでは、本研究で検討の対象としているセメント系材料が、イオン浸透が問題となる構造物の建設材料に適用された場合の耐久性能を検証することを目的に、塩化物イオンの実効拡散係数を測定し、そのイオン浸透性状を検討した。

図-5 には、LHC および CGS の粉末度と塩化物イオンの拡散係数との関係をそれぞれ示している。全ての水準について、コンクリート標準示方書における塩化物イオ

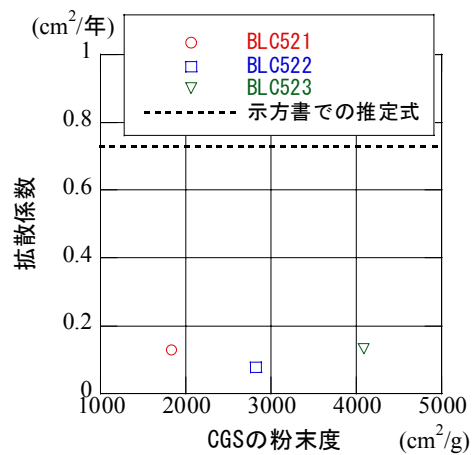
ンの拡散係数の算出式（結合材として高炉セメントまたはシリカフュームを使用した場合）⁸⁾より求めた見掛けの拡散係数の 1/4~1/10 程度の値となっており、当該結合材を用いたモルタルが、イオン浸透に対して高い抵抗性を有する材料であることがわかる。

さらに、水準間の結果を比較すると、概ね圧縮強度の大小関係と対応していることがわかる。すなわち、① LHC の粉末度の大きいほど、拡散係数が小さい、② CGS の粉末度に対しては鈍感であり、拡散係数は概ね一定の値となっている。

なお、拡散係数が、極めて小さい値となったことから、電気泳動試験を実施した時の塩化物イオンの流束と電流から輸率を求めた（図-6）。輸率は、概ね 0.2~0.4 の範囲の値となることが知られており、ここでも全ての水準について、その値の範囲内にあることから、電気泳動試験時のイオンの泳動機構が異なるものではないものと考えられる。

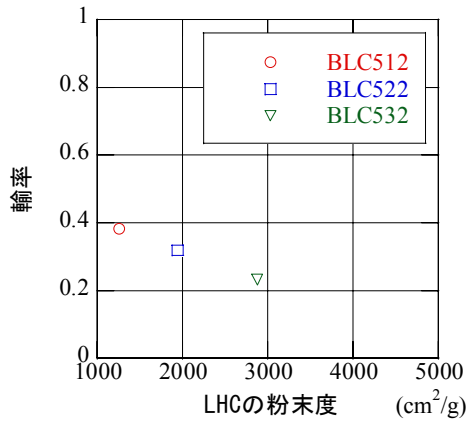


(a) LHC の粉末度を変化させた場合

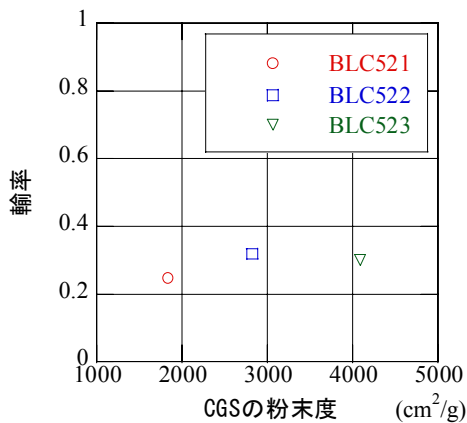


(b) CGS の粉末度を変化させた場合

図-5 塩化物イオンの拡散係数

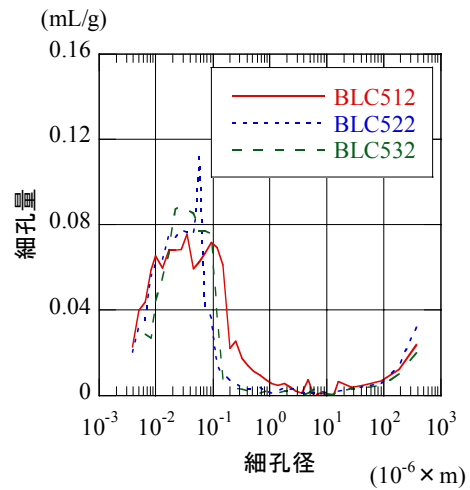


(a) LHC の粉末度を変化させた場合

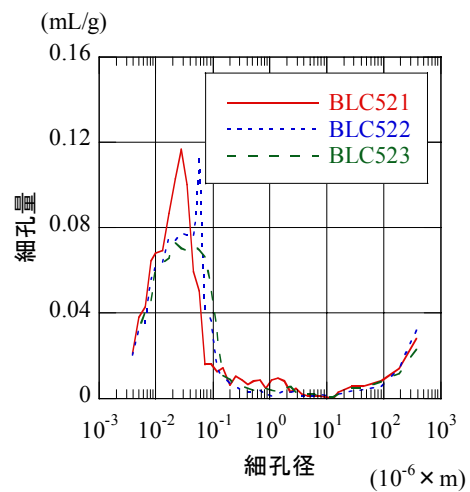


(b) CGS の粉末度を変化させた場合

図-6 塩化物イオンの輸率



(a) LHC の粉末度を変化させた場合



(b) CGS の粉末度を変化させた場合

図-7 細孔径分布

3.6 細孔構造

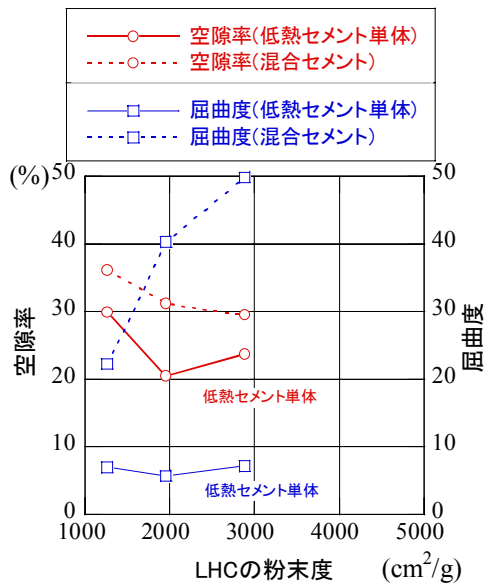
3.5 の結果を踏まえ、ここでは細孔径分布などを検討し、塩化物イオン実効拡散係数との関連などについて考察する。

図-7 に、LHC および CGS の粉末度を変化させた場合の細孔径分布を比較したものを示す。これから、LHC の粉末度が大きいほど、CGS の粉末度が小さいほど、径の小さい細孔の量が相対的に多くなっており、LHC の水和進行特性と対応していることがわかる。

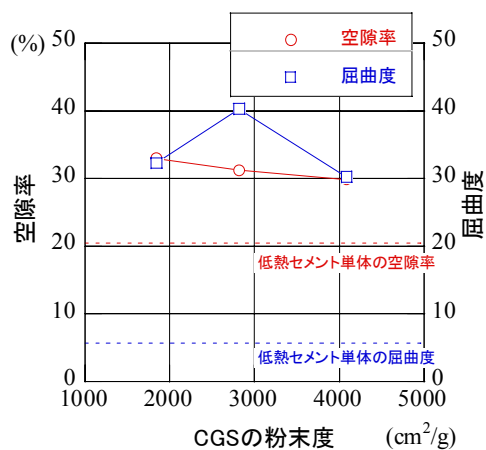
拡散係数との関係については、細孔径毎に、拡散係数との相関（両者を線形回帰した時の決定係数）を調べた。その結果、200~800nm の範囲にある細孔量との相関が高いことが確認された。これは、一般にセメント系材料中の物質移動経路となり易い毛細管空隙に該当する細孔である。このことから、本研究で検討している材料は、拡散係数は小さいものの、物質移動に関する基本機構は、セメント系材料における一般的性質と同様であるといえる。

最後に、これらの空隙特性を簡易に評価する指標の一つである空隙率および屈曲度の面から考察する。屈曲度は、杉山ら¹⁰⁾が示す定式化に基づき、実効拡散係数から算出した。図-8 に、空隙率および屈曲度を比較したものを示す。屈曲度の大小関係は、実効拡散係数のそれから自明であるが、その値は20~50の範囲となっている（屈曲度は、一般には 10^0 の範囲）。一方、空隙率は、CGSを混合しないLHC単体の場合よりも5~10%も多い。

このことから、本研究で検討している材料は、空隙率は、それほど小さくはないものの、極めて緻密な空隙が形成されているため、塩化物イオン実効拡散係数が小さくなることが明らかとなった。



(a) LHC の粉末度を変化させた場合



(b) CGS の粉末度を変化させた場合

図-8 空隙率および屈曲度

4. まとめ

低熱セメントに、石炭ガス化溶融スラグを内割で50%混合し、それぞれの粉末度を3種類に調整した結合材を作製し、材齢10年までの物理・化学特性を検討した。本研究で得られた結果をまとめると、以下のようになる。

- (1) 材齢10年時点でも、圧縮強度はなお増加する傾向が見出され、材齢3.5年時に見受けられた、低熱セメントの粉末度には敏感に、石炭ガス化溶融スラグの粉末度には鈍感である傾向が継続していることが確認された。

- (2) 低熱ポルトランドセメントおよび石炭ガス化スラグの水和進行は、材齢10年時点でも継続していることが明らかとなった。しかし、石炭ガス化スラグの水和に及ぼす両者の粉末度の大小に起因する水和進行特性は、材齢3.5年以降変化していることがわかった。
- (3) 低熱セメントは、石炭ガス化スラグの混入の影響により、水和が抑制される結果となっており、材齢10年時点でも、40%程度が未水和であることから、今後も低熱セメントおよび石炭ガス化溶融スラグの水和進行による物性の向上が期待できる。
- (4) 塩化物イオンの実効拡散係数から、当該材料はイオン浸透に対して、高い抵抗性を有することが確認された。これは、イオンの透過経路が毛細管空隙であるが、硬化体中の空隙が極めて緻密であることに拠るものと考えられる。

参考文献

- 1) 長滝重義 監修：コンクリートの長期耐久性，技報堂出版，1995。
- 2) 日本コンクリート工学協会：コンクリートの長期耐久性に関する研究委員会報告書，2000。
- 3) 松井 淳：ポゾランを混入した低熱セメントモルタルの水和特性と強度発現性，電力中央研究所報告，研究報告：U97070，1998。
- 4) 松井 淳，五十畑達夫：ポゾラン高含有セメントの水和特性と強度発現性，セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.229-236，1999。
- 5) 五十畑達夫，秋山達志，狩野和弘，松井 淳：ポゾラン高含有セメントの水和特性，セメント・コンクリート論文集，No.56，pp.50-57，2002。
- 6) 石川元樹，坂井悦郎，井元晴丈，大門正機：フライアッシュを混和した低熱ポルトランドセメントの水和と組織形成，セメント・コンクリート論文集，No.58，pp.39-45，2004。
- 7) 石川元樹，坂井悦郎，大門正機：2年経過したフライアッシュ-低熱ポルトランドセメント系の水和反応解析，セメント・コンクリート論文集，No.60，pp.55-60，2006。
- 8) 土木学会：2007年制定コンクリート標準示方書 [設計編]，丸善，2008.3
- 9) 土木学会：2007年制定コンクリート標準示方書 [規準編]，丸善，2007.3
- 10) 杉山隆文，清水俊吾，Worapatt Ritthichauy，辻 幸和：電気泳動法を用いたモルタル硬化体の空隙構造の定量化とその考察，土木学会論文集，No.767/V-64，pp.227-238，2004。