

論文 高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの細孔構造と乾燥収縮

李 長江*1・依田彰彦*2・横室 隆*3

要旨：比表面積 4000, 8000, 11000 および 18000cm²/g の高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの細孔構造から、乾燥収縮に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響を検討した。高炉スラグ微粉末を用いることにより、モルタルの細孔量と細孔径は変化するため、乾燥過程にその細孔中の水の蒸発性状、乾燥収縮、質量減少率は変化する。乾燥によって 10nm 以下の細孔中の水の蒸発は乾燥収縮に大きく影響を与える。高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの乾燥収縮は、使用範囲の置換率では、乾燥初期では若干大きい、長期に至ると無混入のものと同程度であるので、高炉スラグ超微粉末は乾燥収縮に悪影響を与えない。

キーワード：高炉スラグ微粉末、乾燥収縮、細孔構造、質量減少率、モルタル

1. はじめに

コンクリート中の遊離水は、外的な湿度変化により、外部へ蒸発する。遊離水の蒸発に伴ってコンクリートが体積変化し、乾燥収縮を生じる。コンクリートの乾燥収縮のメカニズムに関しては、さまざまな仮説が提唱された¹⁾。しかし、相対湿度が 50% 以上では乾燥収縮は毛細管空隙中の空隙水の蒸発により空隙内外に圧力差が生じ、これにより発生する収縮応力に基づくと思われる毛細管張力説が一般的に受け入れられている。Bentur らは²⁾、セメントペースト硬化体の空隙構造と乾燥収縮との関係を検討し、30nm 以下の空隙量と乾燥収縮との間には密接な関係があることを報告した。さらに、内川ら³⁾、羽原ら^{4),5)}は、乾燥によって水が蒸発し、空になった空隙の量および空隙径分布を求めて、相対収縮応力と乾燥収縮との関係を報告した。

近年、コンクリート用混和材として高炉スラグ超微粉末(比表面積 10000cm²/g 以上)は、コンクリートの流動性、強度および耐久性など、諸物性の改良を目的として使用されている。筆者らは、高炉スラグ超微粉末を用いることにより、セメントペーストおよびコンクリートの微細構造を緻

密化し、初期強度が大きく、耐久性を高める、などのことを明らかにした^{6),7)}。しかし、高炉スラグ超微粉末を用いたコンクリートの乾燥収縮について、まだ、不明点が多い。高炉スラグ微粉末を用いることにより、細孔量および細孔分布が変化するため、コンクリートの乾燥収縮に悪影響を与える懸念がある。本実験研究では、乾燥収縮に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響を解明することを目的として、比表面積 4000, 8000, 11000, 18000cm²/g の高炉スラグ微粉末を用いたモルタルを実験対象として、モルタルの細孔構造と乾燥収縮を把握し、モルタルの細孔構造から、乾燥収縮に及ぼす高炉スラグ微粉末の比表面積および置換率の影響について検討したものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では、セメントは JIS R 5210 に規定されている混合材を含んでいない純な普通ポルトランドセメント(ブレン比表面積 3200cm²/g、密度 3.15 g/cm³)を使用した。高炉スラグ微粉末(密度 2.92g/cm³)はブレン比表面積 4830cm²/g およびそれから分級したブレン比表面積 8200、

*1 足利工業大学大学院生 建設・環境工学専攻 工修 (正会員)

*2 足利工業大学教授 工学部建築学科 工博 (正会員)

*3 足利工業大学助教授 工学部建築学科 (正会員)

表-1 普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末の化学成分(%)

| 種類 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | ig.loss |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------|---------|
| セメント | 21.5 | 5.4 | 3.0 | 64.9 | 1.4 | 2.1 | 0.8 |
| 高炉スラグ微粉末 | 32.7 | 13.4 | 0.5 | 41.6 | 6.9 | 0.3 | 0.6 |

10800, 18100cm²/g のものを使用した (以下, BF4, BF8, BF11, BF18 と略記する)。これらの普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末の化学成分とレーザー回折式粒度分布測定器によって測定した粒度分布を表-1 と図-1 に示す。比表面積 4000, 8000, 11000, 18000cm²/g の高炉スラグ微粉末の平均粒径は、およそ 10, 5, 4, 2 μm である。細骨材は JIS R 5201 に規定された粒度範囲 2 ~ 0.08mm の標準砂を使用した。

2.2 モルタルの調合および養生

モルタルの調合は、JIS R 5201 に準じて、質量比で結合材 1, 標準砂 3, 水結合材比が 50% である。各種モルタルの結合材の構成を表-2 に示す。高炉スラグ微粉末を無混入および置換率を 30, 50, 70% のモルタルをモルタルミキサを用いて均一に練り混ぜ、4×4×16cm のモルタル供試体を作製した。温度 20°C・湿度 80% の恒温室内で一日間おき、翌日脱型してから、20°C の水中で材齢 7 日まで初期養生を行った。

2.3 実験項目と測定方法

(1) 乾燥収縮の実験

20°C 水中養生した材齢 7 日で、供試体の基長(量)を測定した後、温度 20°C・湿度 60% の恒温・恒湿室に入れ、乾燥を行い、JIS A 1129 (モルタルおよびコンクリートの長さ変化試験方法) のコンパレーター法に従って、乾燥期間 1, 2, 3, 7, 14, 21, 28, 56, 91 および 182 日における長さおよび質量を測定し、基長(量)をベースとして、乾燥収縮率と質量減少率を算出した。

(2) 細孔分布

20°C 水中養生した材齢 7 日で、供試体からサンプルを採取し、アセントに浸して水和反応を停止させ、D 乾燥法によって細孔中の遊離水を乾燥させて、水銀圧入式ポロシメータを用いて、試料中の 10 μm ~ 3.8nm の範囲内すべての細孔の分布

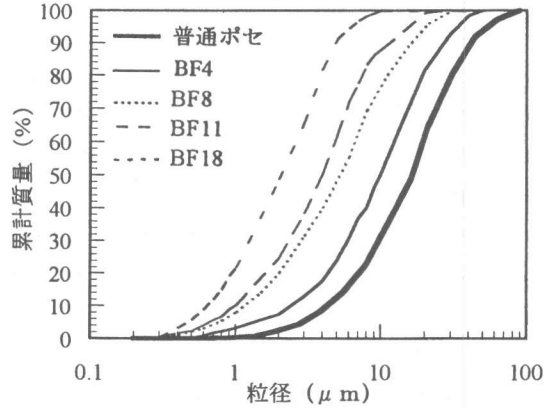


図-1 セメントと高炉スラグ微粉末の粒度分布

表-2 各種モルタルの結合材の構成

| 調合 | セメント (%) | 高炉スラグ微粉末 | |
|---------|----------|---------------------------|---------|
| | | 比表面積 (cm ² /g) | 置換率 (%) |
| 無混入 | 100 | - | 0 |
| BF4-30 | 70 | 4830 | 30 |
| BF4-50 | 50 | 4830 | 50 |
| BF4-70 | 30 | 4830 | 70 |
| BF8-30 | 70 | 8200 | 30 |
| BF8-50 | 50 | 8200 | 50 |
| BF8-70 | 30 | 8200 | 70 |
| BF11-30 | 70 | 10800 | 30 |
| BF11-50 | 50 | 10800 | 50 |
| BF11-70 | 30 | 10800 | 70 |
| BF18-30 | 70 | 18100 | 30 |
| BF18-50 | 50 | 18100 | 50 |

を測定した。また、ドライのカッターを用いて、乾燥収縮試験の直前、7, 28, 91 日間乾燥後の供試体からサンプルを採取し、そのまま 10 μm ~ 3.8nm の範囲内に、水が満たされていない場合の細孔の分布を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 モルタルの細孔構造

20°C水中養生した材齢 7 日でD乾燥した比表面積 4000, 8000, 11000, 18000 cm²/g の高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの細孔分布を図-2に示す。置換率一定の場合では、高炉スラグ微粉末の比表面積を大きくすると、モルタルの細孔量は小さくなり、細孔分布は小さい孔径側に移動する。通常使用されている比表面積 4000cm²/g の高炉スラグ微粉末を用いた場合、細孔量と細孔径は無混入のものより大きい。一方、比表面積 8000cm²/g、特に 11000cm²/g 以上の高炉スラグ超微粉末を用いたモルタルの細孔量は無混入のものより小さく、細孔分布も小さい孔径側にシフトする。また、高炉スラグ微粉末の置換率は大きいほど、細孔量と細孔径は小さくなる。すなわち、高炉スラグ微粉末の比表面積と置換率はモルタルの細孔構造に大きく影響を与え、高炉スラグ微粉末の比表面積と置換率は大きいほど、細孔量と細孔径は小さくなる。高炉スラグ超微粉末を用いたモルタルの微細構造がさらに一層緻密化する。この結果は高炉スラグ微粉末を用いたセメントペーストと一致する⁷⁾。

3.2 乾燥によって空になった細孔分布の変化

材齢 7 日まで 20°C水中養生した直後の乾燥前のモルタルに水が満たされていない空の細孔分布と 7, 28, 91 日間乾燥後の水が満たされていない空の細孔分布を図-3に示す。乾燥の進行とともに、空の細孔量は多くなる。その増加した空の細孔量は主に 0.1 μm 以下のものである。最初の 7 日間乾燥によって増加した空の細孔量が最も多い。その以後は、乾燥によって増加した空の細孔量は少なくなる。kelvin 式による相対湿度 60% では乾燥する細孔径は約 2nm までになることから、長期間の乾燥では、ポロシメータで測定できない 3.8~2 nm の細孔中の水も蒸発すると考えられる。

乾燥によって空になった細孔の分布は、乾燥後の水が満たされていない空の細孔分布の測定値から養生直後の乾燥前の水が満たされていない

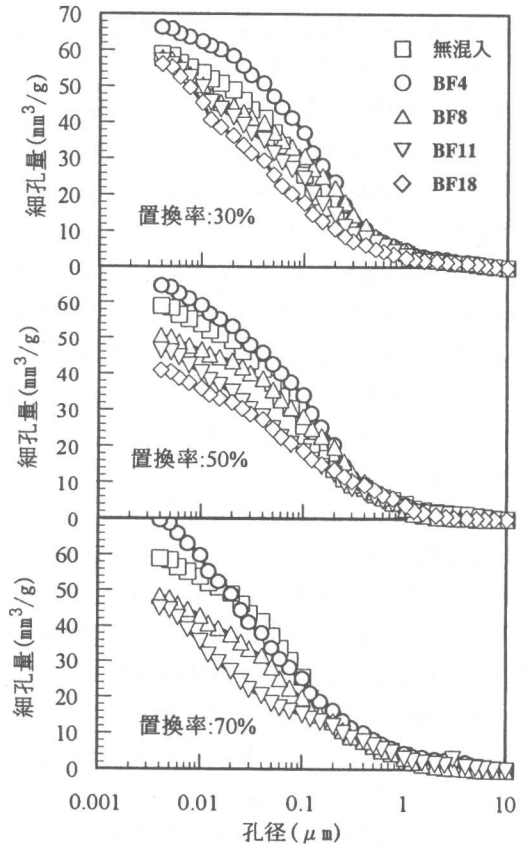


図-2 モルタルの細孔分布

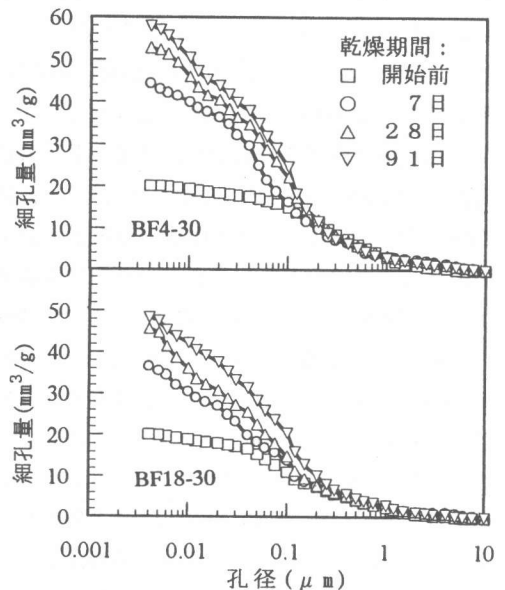


図-3 乾燥による細孔分布の変化

空の細孔分布の測定値を差し引いて求めるものである^{3),4)}。図-4に91日間乾燥させた各種モルタルの乾燥によって空になった細孔分布を示す。比表面積4000cm²/gの高炉スラグ微粉末を用いたモルタルは、乾燥によって空になった細孔量は無混入のものにより多いのに対して、比表面積8000cm²/g以上の方は小さい。また、置換率の増加に対して乾燥によって空になった細孔量は少なくなる。すなわち、同じ乾燥条件では、高炉スラグ微粉末の比表面積と置換率が大きいほど、細孔径が小さくなり、細孔中の水は蒸発しにくく、乾燥によって空になった細孔量は小さい。

3.3 モルタルの質量減少率

乾燥過程では、モルタルの細孔中の水が蒸発することによるモルタルの質量は減少する。各種モルタルの質量減少率を図-5に示す。乾燥期間182日の場合、無混入、置換率50%の比表面積4000、8000、11000、18000cm²/gの高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの質量減少率は、それぞれ3.32、3.62、3.44、3.02、2.39%である。高炉スラグ微粉末の比表面積が大きいほど、乾燥によって質量減少率は小さくなる。比表面積4000cm²/gの高炉スラグ微粉末を用いた場合、質量減少率は、置換率の増加により増大し、いずれも無混入のものより大きい。一方、比表面積8000cm²/g以上、特に11000cm²/g以上の高炉スラグ微粉末の場合、置換率が大きいほど、質量減少率は小さくなる。30%の高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの質量減少率は無混入のものより、やや大きい。置換率が50%に増えると、比表面積11000cm²/g以上の高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの質量減少率は、無混入のものより小さい。さらに、70%の高炉スラグ微粉末を用いた場合、比表面積8000cm²/gのものも無混入より小さくなる。高炉スラグ微粉末の比表面積が大きいほど、細孔径は小さくなり、細孔中の水が蒸発しにくく、さらに細孔量も小さくなるため、乾燥によって質量減少率は小さい。乾燥によってモルタルの質量減少率の変化は高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの細孔構造が異なるためと考えられる。

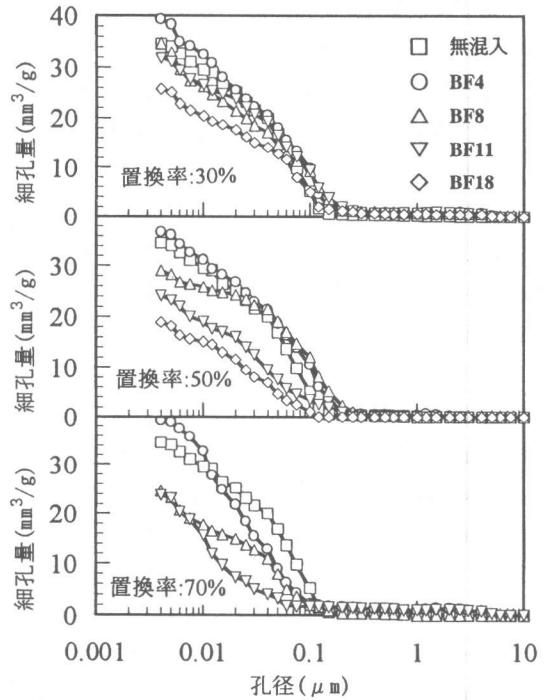


図-4 乾燥によって空になった細孔の分布

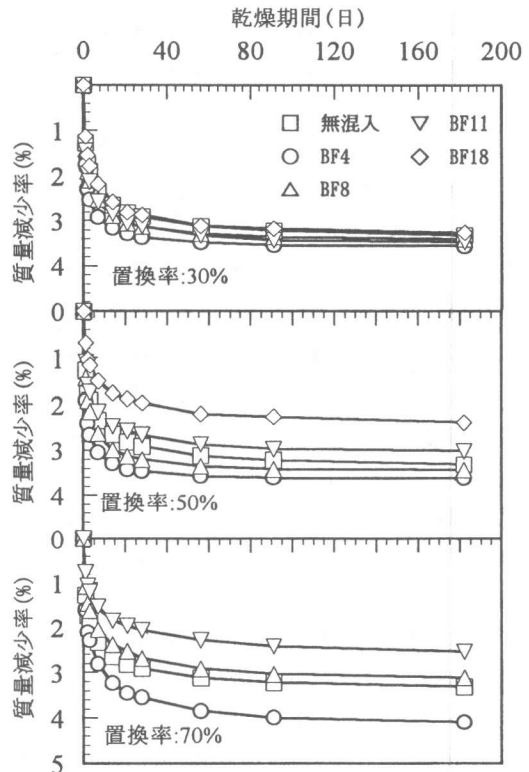


図-5 モルタルの質量減少率

3.4 モルタルの乾燥収縮

(1) 乾燥収縮率

高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの乾燥収縮率を図-6に示す。高炉スラグ微粉末の置換率は30%の場合、モルタルの乾燥収縮率は無混入のものと同程度である。置換率50%の高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの乾燥収縮率は、乾燥の初期では、高炉スラグ微粉末の比表面積が大きいほど大きくなり、長期間の乾燥では、無混入のものと同程度あるいはやや大きい。置換率は、さらに増えて、70%になると、乾燥の初期だけでなく、長期でも無混入のモルタルより若干大きい。乾燥期間182日の場合、置換率50%の比表面積11000、18000 cm^2/g の高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの乾燥収縮率は、 -8.25 、 -8.71×10^{-4} であり、無混入のもの (-8.17×10^{-4})と同程度である。使用範囲の置換率では、高炉スラグ超微粉末は乾燥収縮に悪影響を与えない。

(2) 乾燥収縮と質量減少率との関係

モルタル中の水の蒸発、すなわち質量減少することによるモルタルの乾燥収縮は生じる。各種モルタルの乾燥収縮率と質量減少率との関係を図-7に示す。乾燥によってモルタルの質量減少率の増加による乾燥収縮は大きくなる。しかし、乾燥の初期では、置換率50%・比表面積18000 cm^2/g 、置換率70%・比表面積8000と11000 cm^2/g の高炉スラグ微粉末を用いたモルタルを除いて、すべてのモルタルに対して、質量減少率の増加に対して乾燥収縮率の増加は、小さいが、その以後(質量減少率約2%以上の場合)急激に増大する。一方、置換率50%・比表面積18000 cm^2/g 、置換率70%・比表面積8000と11000 cm^2/g の高炉スラグ微粉末を用いたモルタルでは、乾燥収縮率は乾燥の最初から急激に増大する。すなわち、高炉スラグ微粉末の比表面積と置換率が大きいほど、細孔径は小さくなり、その小さい細孔中の水の蒸発は乾燥収縮に大きく影響を及ぼすものと言える。

(3) 細孔分布の影響

乾燥収縮は細孔中の水の蒸発によって空になった細孔の量と孔径に関係する。毛細管空隙内外

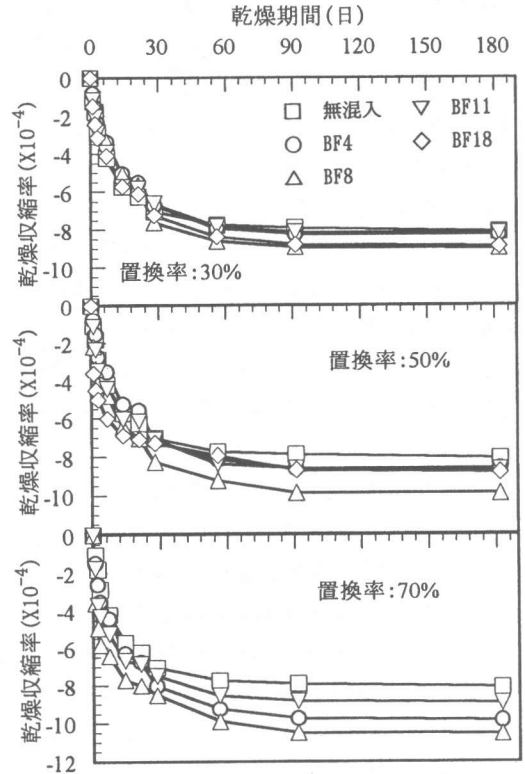


図-6 モルタルの乾燥収縮率

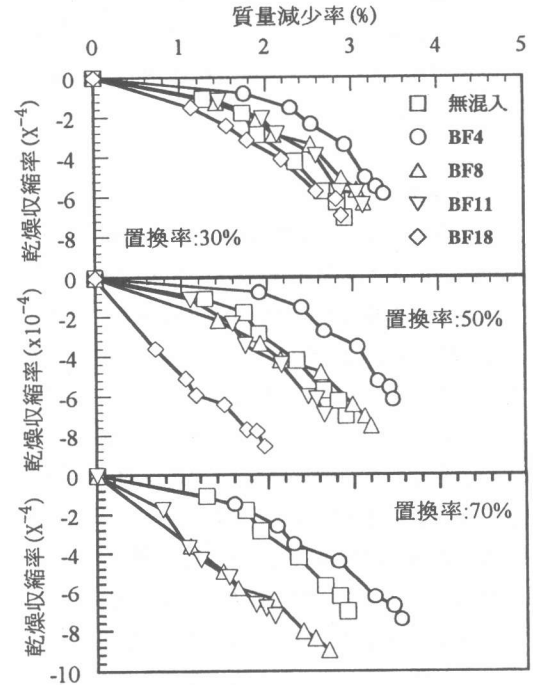


図-7 質量減少率と乾燥収縮率

の圧力差は $\Delta P = 2 \gamma / r$ (γ :毛細管水の表面張力, r :毛細管の半径)で表される。細孔径が小さいほど,この乾燥収縮を生じる圧力差はかなり大きくなるため,乾燥収縮は大きい。すなわち,小さい孔径の細孔量と乾燥収縮との間には密接な関係がある。乾燥によって空になった細孔分布から求める $10 \mu\text{m} \sim 30\text{nm}$, $30 \sim 10\text{nm}$, $10 \sim 3.8\text{nm}$ および 3.8nm 以下の細孔量 (3.8nm 以下の細孔量は質量減少率から乾燥によって空になった細孔量の値を差し引いて求める結果である)と乾燥収縮率との関係を重回帰分析法により式(1)のように求めた。

$$\Delta L/L = -0.105X_1 - 0.104X_2 - 0.434X_3 - 0.545X_4 - 2.231 \quad (R^2=0.91) \quad (1)$$

ここに, $\Delta L/L$:乾燥収縮率 ($X10^{-4}$)

X_1 : $10 \mu\text{m} \sim 30\text{nm}$ の細孔量 (mm^3/g)

X_2 : $30 \sim 10\text{nm}$ の細孔量 (mm^3/g)

X_3 : $10 \sim 3.8\text{nm}$ の細孔量 (mm^3/g)

X_4 : 3.8nm 以下の細孔量 (mm^3/g)

式(1)により,乾燥によって空になった細孔は乾燥収縮に影響を及ぼす。特に 10nm 以下の空になった細孔量は乾燥収縮に大きく影響を与える。この結果は Bentur ら²⁾の 30nm 以下の空隙量と乾燥収縮との間には密接な関係がある実験結果とほぼ一致する。

4. 結論

本研究から結論として次のことがいえよう。

(1)高炉スラグ微粉末はモルタルの細孔構造に大きく影響を与え,比表面積と置換率が大きいほど,細孔量と細孔径は小さくなる。この細孔構造の変化は,モルタルの乾燥収縮に影響を及ぼす。

(2)乾燥によって空になった細孔は $0.1 \mu\text{m}$ 以下のものであり,その空になった細孔量の増加による乾燥収縮は増大する。特に 10nm 以下の細孔中の水の蒸発は乾燥収縮に大きく影響を与える。

(3)高炉スラグ超微粉末を用いることにより,モルタルの細孔径が小さくなるため,細孔中の水が蒸発しにくくなり,また細孔量も小さくなり,

乾燥過程に質量減少率は小さい。さらに質量減少率と乾燥収縮との関係も変化する。

(4)置換率 50%以下では,高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの乾燥収縮は,乾燥初期では若干大きい,長期乾燥に至ると無混入のものと同程度あるいはやや大きい。使用範囲の置換率では,高炉スラグ超微粉末は乾燥収縮に悪影響を与えない。

謝辞

本実験は住金鹿島鉱化(株)と日立セメント(株)のご協力を得たことを付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) I. Soroka: Portland Cement Paste and Concrete, The Macmillan Press Ltd., 1979
- 2) A. Bentur, et al: Influence of Microstructure on the Creep and Drying Shrinkage of Calcium Silicate Pastes, Proceeding of 7th Int. Cong. Chem. Cem (Paris), Vol.III, pp.VI-26-31,1980
- 3) H. Uchikawa, et al: Structural Change of Hardened Mortar by Drying, 3rd NCB International Seminar (New Dehli), Vol.4 VIII 1-2, 1991
- 4) 羽原俊祐ほか:硬化モルタルの組織,空隙構造と乾燥収縮との関係(水セメント比と前養生期間の影響),セメント・コンクリート論文集, No.45, pp.280-285, 1991
- 5) 羽原俊祐ほか:乾燥による混合セメントモルタルの構造変化と収縮,セメント・コンクリート論文集, No.46, pp.422-427, 1992
- 6) 依田彰彦,横室隆:高炉スラグ微粉末のコンクリート用混和材への適用研究,コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 17, No.1, pp.343-348, 1995
- 7) 李長江,依田彰彦,横室隆:セメントペーストの細孔構造および圧縮強度に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響,日本建築学会構造系論文集, No.506, pp.1-6, 1998.4