

熱力学的検討に基づく高炉スラグ微粉末を混合したセメント硬化体の
収縮低減に寄与する鉱物質混和材の使用量の適正化

東北大学大学院 学生会員 ○貝塚 勇介 正会員 宮本 慎太郎 皆川 浩 久田 真

1. はじめに

高炉スラグ微粉末（以下、GGBS）を使用したセメント硬化体は収縮量が增大する傾向があることが知られている。この一因として、 Al_2O_3 を多く含むGGBSを使用した場合は水和の極初期に析出するモル体積の大きな ettringite（以下、Ett）が、水和の進行過程で系内の SO_4^{2-} が不足して $Al(OH)_3$ 濃度が増加した際に不安定となり溶解するためと指摘されている¹⁾。

収縮を抑制する手法として、鉱物質混和材として二水セッコウ（以下、Gyp）と石灰石微粉末（以下、LSP）を置換することで Ett や monosulfate（以下、Ms）、monocarbonate（以下、Mc）などのアルミネート系水和物の析出挙動を制御する手法が提案されているが²⁾、GGBSを使用したセメント硬化体の収縮を抑制する適切な Gyp と LSP の置換割合は検討されていない。

以上を踏まえて、本研究では熱力学的相平衡計算による最適な Gyp と LSP の置換割合を推定し、これに加えて当該推定手法の妥当性の検証を実施した。

2. 数値計算および実験の概要

2.1 数値計算の概要

数値計算は地球科学計算コード PHREEQC for Windows(Ver.2)³⁾を、データベースは Cemdata2018⁴⁾をそれぞれ用いて熱力学的相平衡計算を行った。初期条件は研究用普通ポルトランドセメント（以下、OPC）とGGBSの化学組成に加え Gyp ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) と LSP ($CaCO_3$)、水 (H_2O) とした。析出相は Ett, Ms, Mc などの一般的なセメント水和物を定義した。OPCとGGBSの混合比率は重量比で6:4、3:7とした（以下、それぞれ BB, BC）。鉱物質混和材の置換率は重量比で 10、15%とし内割で置換した（以下、それぞれ BB10, BB15, BC10, BC15）。水結合材比（以下、W/B）は、BBは55%とし、BCは50%に設定した。BCはGGBSの置換率が大きい初期材齢における強度発現性の低下が懸念されたためBBと比較してW/Bを小さくした。

ここで、OPCとGGBSの反応率を100%と仮定して

表-1 実験に使用した配合

配合名	W/B (mass%)	配合比率(mass%)			
		OPC	GGBS	Gyp	LSP
BBN	55	60.0	40.0	0.0	0.0
BB10-Gyp10 LSP0		54.0	36.0	10.0	0.0
BB10-Gyp7 LSP3		54.0	36.0	7.0	3.0
BB10-Gyp4 LSP6		54.0	36.0	4.0	6.0
BB10-Gyp2 LSP8		54.0	36.0	2.0	8.0
BB10-Gyp0 LSP10		54.0	36.0	0.0	10.0
BB15-Gyp15 LSP0		51.0	34.0	15.0	0.0
BB15-Gyp13 LSP2		51.0	34.0	13.0	2.0
BB15-Gyp11 LSP4		51.0	34.0	11.0	4.0
BB15-Gyp5 LSP10		51.0	34.0	5.0	10.0
BB15-Gyp0 LSP15		51.0	34.0	0.0	15.0
BCN	50	30.0	70.0	0.0	0.0
BC10-Gyp10 LSP0		27.0	63.0	10.0	0.0
BC10-Gyp6 LSP4		27.0	63.0	6.0	4.0
BC10-Gyp2 LSP8		27.0	63.0	2.0	8.0
BC10-Gyp1 LSP9		27.0	63.0	1.0	9.0
BC10-Gyp0 LSP10		27.0	63.0	0.0	10.0
BC15-Gyp15 LSP0		25.5	59.5	15.0	0.0
BC15-Gyp12 LSP3		25.5	59.5	12.0	3.0
BC15-Gyp9 LSP6		25.5	59.5	9.0	6.0
BC15-Gyp5 LSP10		25.5	59.5	5.0	10.0
BC15-Gyp0 LSP15		25.5	59.5	0.0	15.0

Gyp と LSP の置換率を変化させた場合の相組成と総体積の変化量を算出し、この結果に基づいて最適な Gyp と LSP の置換割合を推定した。

2.2 自己収縮試験の概要

数値計算による推定結果に基づいてセメントペースト供試体を作製した。配合を表-1に示す。供試体はBB10, BB15, BC10, BC15に加え、結合材にOPCのみを用いた水準（OPC）、BB, BCにGypとLSPを置換しない水準（それぞれBBN, BCN）を作製した。

練り混ぜたセメントペースト供試体は寸法40×40×160mmの鋼製型枠に打ち込み、約24時間後に脱型した後、ラップで封緘して湿気箱の中で保管する封緘養生を施した。作製した供試体は所定の材齢ごとに取り出して長さ変化を測定した。

3. 熱力学的相平衡計算の結果の整理

数値計算の結果を図-1に示す。ここでは、Gyp と LSP の置換割合の違いによって変化した Ett, Ms, Mc, C_4AH_3 , LSPの析出量を示した。

図-1を確認すると、BB・BCにGypとLSPを合計で10%または15%置換した場合で、かつGypの置換率が小さい場合はEttとMcが析出しLSPが残存したが、

Ms は析出しなかった。これは、Ett の析出により Gyp が消費された後、Mc の析出により LSP が消費されている段階で Al_2O_3 が消失したためであり、Ett が安定して残存することを示している。一方で、Gyp の置換割合が一定の割合を超えると Ett が減少し Ms が析出する結果となった。これは、Gyp および LSP が全て反応した後も系内に Al_2O_3 が残存しており、これが Ms の析出と Ett の減少に影響したことを示している。

以上の結果から、BB・BC に Gyp と LSP を合計で 10% または 15% 置換した場合で、かつ Gyp の置換率が小さい場合に Ett の溶解に起因する収縮を抑制できる可能性が示された。この結果を参考に表-1 に示した水準のセメントペースト供試体をそれぞれ作製した。Gyp と LSP を置換した水準は、Gyp の置換率が大きく Ett が不安定となり溶解すると予想した水準、Gyp の置換率が小さく Ett の溶解が生じないと予想した水準のセメントペーストを作製した。

4. 実験結果と考察

4.1 自己収縮試験の結果

自己収縮試験の結果を図-2 に示す。図-2 より、BB10 と BB15 では Gyp を 2~5% 置換した水準で、BC10 と BC15 では Gyp を 1~6% 置換した水準では Gyp の置換率の増加に応じて収縮が抑制される傾向が認められた。一方で、Gyp の置換率がこの範囲より小さい水準では顕著な収縮が生じ、Gyp 置換率がこの範囲より大きい水準では膨張が生じた。

4.2 適切な Gyp と LSP の置換率の妥当性の検証

数値計算による検討において収縮の抑制が期待された水準の収縮挙動を確認すると、BB10-Gyp4LSP6、BB15-Gyp5LSP10、BC10-Gyp1LSP9、BC10-Gyp2LSP8、BC15-Gyp5LSP10 で実際に収縮が抑制されたことから、数値計算による検討に基づいて推定した Gyp と LSP の置換割合には一定の妥当性があることが示された。ただし、BB あるいは BC に LSP のみを置換した水準では顕著な収縮が、BB15-Gyp11LSP4、BC15-Gyp9LSP6 では顕著な膨張が生じた。この理由についてはセメントと高炉スラグ微粉末の反応速度の差などを熱力学的相平衡計算では考慮しきれていない点などが挙げられるため、結合材の反応をその種類の違いにより段階的に考慮することで本推定手法の精度を向上させることができると考えられた。

5. 結論

自己収縮試験の結果から検証したところ、熱力学的

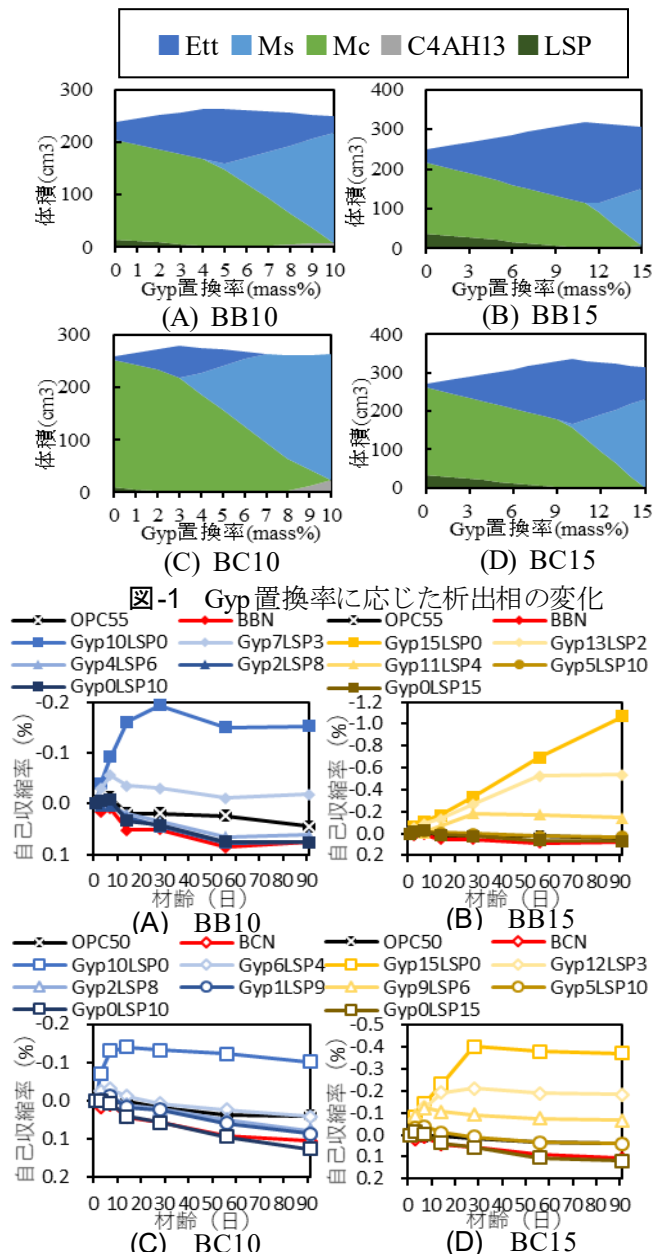


図-2 自己収縮率

相平衡計算を用いて提案した収縮の抑制を目的とした適切な Gyp と LSP の置換率に関する提案について一定の妥当性があることが示された。

参考文献

- 1) 高橋俊之ら：セメントペーストの自己収縮に及ぼす水和反応の影響，コンクリート工学論文集，Vol.7，No.2，pp.137-142，1996
- 2) 坂井悦郎ら：石灰石微粉末の特性とその利用，コンクリート工学，Vol.36，No.6，pp.3-9，1998
- 3) D. L. Parkhurst, C. A. J. Appelo : User's guide to PHREEQC (version 2) -a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Water-Resources Investigations Report, pp.1-4259, 1999.
- 4) B. Lothenbach et al.: Cemdata18: A chemiLSP thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials, Cement and Concrete Research, Vol. 115, pp.472-506, 2019.