

副産物利用のコンクリートへの水酸化カルシウム混合効果

岡 大輔*, 小野 博宣**, 豊田 真祐***

Effectiveness of Mixture of Hydroxide Calcium in Concrete.

Daisuke OKA*, Hironobu ONO** and Sinsuke TOYODA***

(Received June 15, 2005)

It has been reported that the latent hydraulicity of silica powder and blast furnace slag powder in concrete is enhanced by the addition of hydroxide calcium. But the effectiveness of hydroxide calcium has not yet been confirmed for cement mortar and concrete.

This experimental study was carried out to investigate the effect on long-term strength and durability of cement mortar and concrete when mixed with both industrial by-products and minute hydroxide calcium powder. From the test results we see the effectiveness of the combinatory use of both minute hydroxide calcium powder and blast furnace slag in cement mortar and concrete in resisting freeze-thaw and carbonation attack. We expect increased use of industrial by-products such as fly ash and blast furnace slag in concrete members.

Keywords: Industrial By-product, Blast Furnace Slag, Hydroxide Calcium

1. はじめに

高炉スラグやシリカフェームといった産業副産物を微粉末化し、混和材としてコンクリートへ混入すると潜在水硬性やポゾラン反応などの性質から長期強度増加や耐久性向上などの効果が確認されている。また、微粉末化された副産物以外の微粉末を使用する事例に炭酸カルシウム微粉末の使用があり、細骨材置換材としてコンクリートへ混入することで初期強度増加や流動性改善といった効果が報告されている。

各種の副産物を微粉末化することでコンクリートへの有効利用が可能になり、今後とも微粉末の使用は促進されていく方向にあると思われる。そして有効利用が期待できる未使用の微粉末の使用を検討する余地はあると考えられる。

2. 研究目的

本研究は、未だ十分その活用性が確認されていない微粉末のモルタル、コンクリートへの有効利用を目的として水酸化カルシウム微粉末を細骨材置換材として用いた。また、置換することでコンクリート中の水酸化カルシウム量が増加するため、混合副産物の潜在水硬性の活性化を促し、長期強度や耐久性がより向上すると考え、高炉セメントや高炉スラグと併用した。

微粉末単体としての有効利用、そして副産物との併用で更なる品質向上による副産物の使用促進を目的として実験を行った。

3. 実験概要

本実験では OPC、高炉セメント B 種 (BB)、OPC に高炉スラグを 20% 置換した (BF20)、3 種の調合に対し水酸化カルシウム (以下 $\text{Ca}(\text{OH})_2$) を細骨材置換材として 1、3、5% 置換した。モルタル調合は重量比で $\text{C}:\text{W}:\text{S}=1:0.6:3$ とし、コンクリートは水セメント比を 50% とし、 $s/a=46\%$ 、スランプ 18 cm のものを作成した。BF20 調合においては、水結合材比を 50% とした。供試体サイズはモルタルを $40 \times 40 \times 160$ mm、コンクリートを $\phi 100 \times 200$ mm として、フレッシュ性状、硬化性状、耐久性に関する基本的な実験を行った。

本研究における調合名称は、セメント使用調合を CHX シリーズ、BF20% 置換を BF20 シリーズ、高炉セメント使用を BB シリーズとし、調合表を表 1・1・a、1・1・b、および 1・1・c に示す。各供試体名称の数字は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 微粉末置換率を表す。

また、本研究で使用した材料の概要を表 2 に示す。セメント置換材として使用した高炉スラグは高炉セメント B 種のものとは異なっている。

* 建設工学専攻 大学院生 (Graduate Student, Constructional Engineering)

** 建築学科 (Department of Architecture)

*** ミサワホーム (MISAWA HOMES Co.Ltd)

表 1-1-a モルタル CHX シリーズ

供試体 名称	重量調合(Kg/m ³)			
	W	C	S+Ca(OH) ₂	
			Ca(OH) ₂	S
Ca(OH) ₂ -0%	289.8	483.0	0.0	1449.0
Ca(OH) ₂ -1%	289.6	482.6	14.5	1433.3
Ca(OH) ₂ -3%	289.1	481.8	43.4	1402
Ca(OH) ₂ -5%	288.7	481.2	72.2	1371.4

表 1-1-b モルタル BF20 シリーズ

供試体 名称	重量調合(Kg/m ³)				
	W	B		S+Ca(OH) ₂	
		C	B	Ca(OH) ₂	S
BF20-0%	288.9	385.3	96.3	0.0	1444.7
BF20-1%	288.8	385.1	96.3	14.4	1429.8
BF20-3%	288.2	384.2	96.1	43.2	1397.6
BF20-5%	287.6	383.5	95.9	71.9	1366.3

表 1-1-c モルタル BB シリーズ

供試体 名称	重量調合(Kg/m ³)			
	W	C	S+Ca(OH) ₂	
			Ca(OH) ₂	S
BB-0%	287.8	479.0	0.0	1439.0
BB-1%	287.6	479.3	14.4	1423.4
BB-3%	287.0	478.4	43.2	1392.0
BB-5%	286.5	477.5	72.0	1360.6

表 2 使用材料表

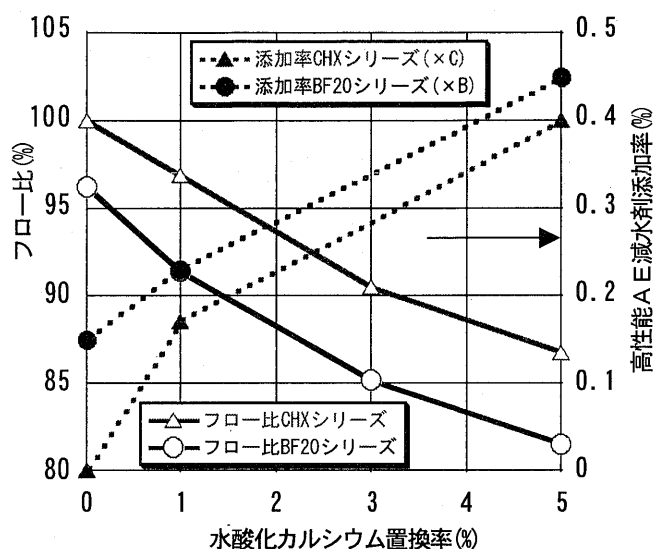
使用材料		密度 (g/cm ³)	備考
セメント		3.15	普通セメント
高炉セメント B 種		3.02	高炉スラグ混入
細骨材	川砂	2.55	木曽川産
細骨材 置換材	消石灰	2.24	水酸化カルシウム JIS1 号消石灰
セメント 置換材	高炉 スラグ	2.88	塩基度 1.84 比表面積 4100cm ² /g
粗骨材	川砂利	2.62	木曽川産

4. モルタル試験結果

4.1 流動性 (フロー値)

各調合において Ca(OH)₂ 置換率が增大するにつれてフロー比は低下する (図 1)。これは、水酸化カルシウム微粉末自体が吸水するためだと考えられる。

各調合における Ca(OH)₂ 置換率 0% から 5% までの変化率は 13% 程度と一定となり、調合で比較すると、基本調合に置換するケースがフロー低下を抑制する結果となった。BF20 調合は基本調合のフロー値を 5% 程度下回る結果となり、Ca(OH)₂ 混入によるフロー変化は BF20 調合が顕著であった。

図 1 Ca(OH)₂ 混合率とフロー比・高性能 AE 減水材添加率

4.2 凝結性

凝結試験は基本調合と BF20 調合にて行ったが、フロー値一定による高性能 AE 減水剤の使用により、凝結時間はプレーンよりも遅れる結果となった。しかしながら、Ca(OH)₂ の置換率が增加するのに伴い凝結時間は早まる傾向がみられた (図 2)。

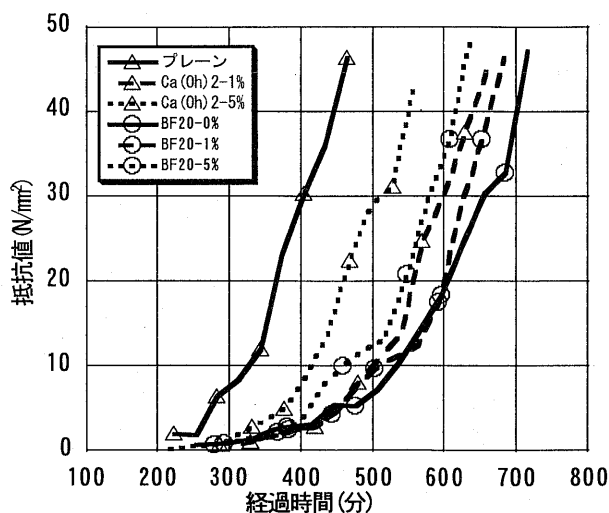


図 2 モルタル別凝結抵抗値

4.3 乾燥収縮

各調合における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 置換率 0, 5% の乾燥収縮試験結果を図 3 に示す。BB シリーズを除く CHX シリーズと BF20 シリーズは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 微粉末置換率の増加に伴い乾燥収縮率はわずかではあるが増加する結果となった。CHX シリーズと BF20 シリーズは、混合による乾燥収縮量の増加も微増であることから、CHX シリーズと BF20 シリーズへの混合による影響は少ないといえる。

一方で、BB シリーズは収縮量が大きく、特に BB-5% は測定 28 日において 100×10^{-5} を超える大きな収縮量を示した。

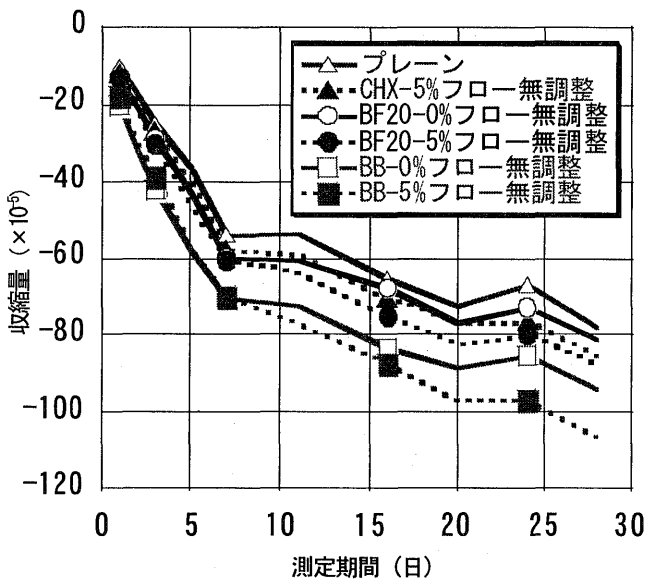


図 3 モルタル別乾燥収縮量時間変化

4.4 圧縮強度発現性

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合することで、各調合に初期強度増加効果がみられた。特に、混合率 5% になると 1 週強度が高いことが分かる。初期強度増加効果は共通であったが、材齢期間の経過とともに CHX シリーズと BF20 シリーズの強度発現に変化がみられた。

CHX シリーズでは材齢期間が経過しても $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 置換率の増加に伴い強度が増加する傾向がみられた(図 4. a)。一方、BF20 シリーズでは BF20 - 5% の強度増加は初期材齢ではみられたものの、その後は強度値が伸びずプレーンと同等の結果となった(図 4・ b)。13 週強度をみると BF20 - 3% までの置換が強度増加する結果となり、潜在水硬性の活性化による長期強度増加は確認できなかった(図 4・ c)。

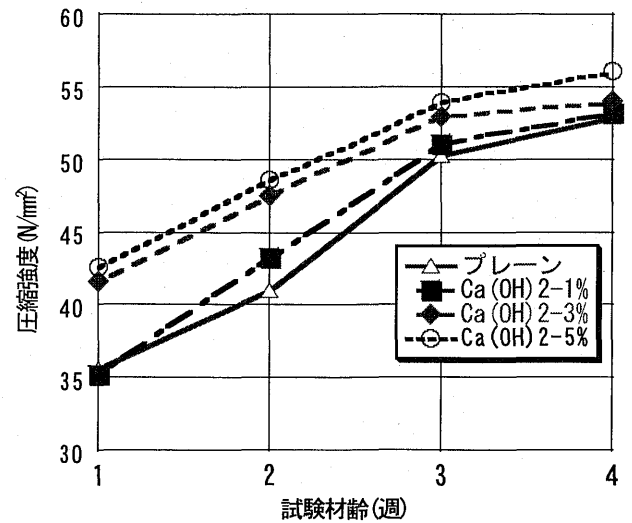


図 4・a 基本調合モルタルの材齢と圧縮強度

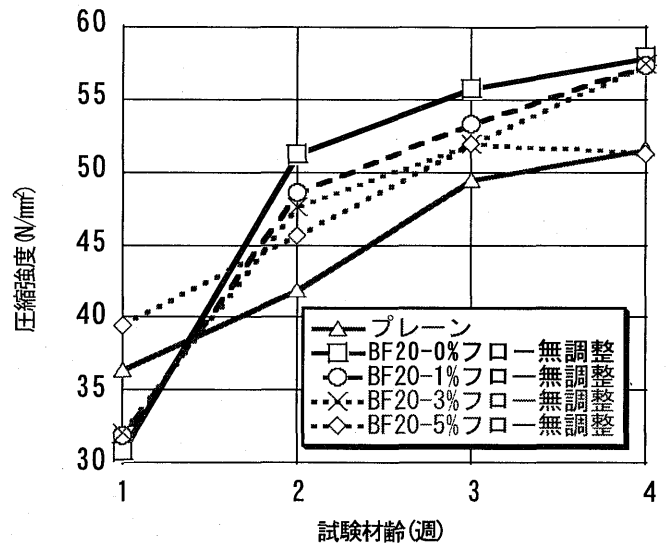


図 4・b BF20 調合モルタルの材齢と圧縮強度

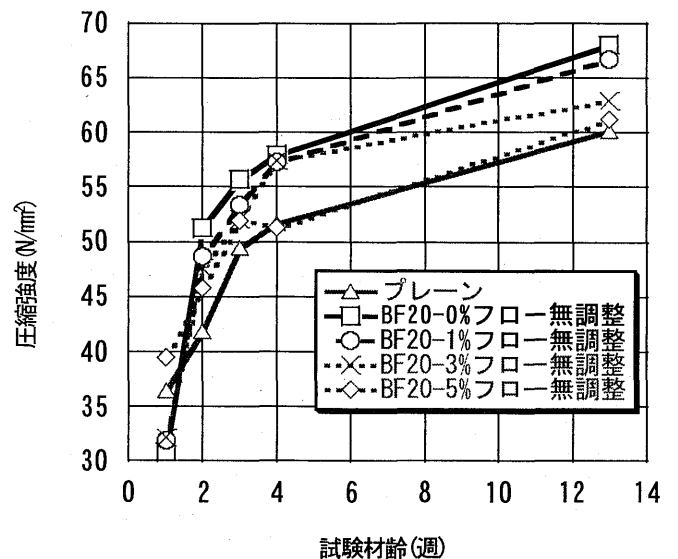


図 4・c BF20 シリーズモルタル 13 週圧縮強度

4.5 水酸化カルシウム反応熱量

DSC(示差走査熱量測定)により BF20 シリーズの 1 週と 4 週の供試体内の水酸化カルシウム反応熱量を測定した。

その反応熱量と強度の関係を(図 5)に示す。BF20 -0% から 5%まで 1 週から 4 週にかけて強度増加とともに水酸化カルシウム反応熱量も低下していることが伺える。これは、強度発現にアルカリが消費されたことによると考えられる。

1 週における反応は BF20 -5%が一番大きく、また強度も高いことから、水酸化カルシウム微粉末の混合が初期強度を増加させる効果が確認できる。一方 4 週では、BF20-5%も反応しているものの強度増加が停滞しており、水酸化カルシウム微粉末を混合することで期待されていた潜在水硬性の活性化は混合率 3%までと推測できる。

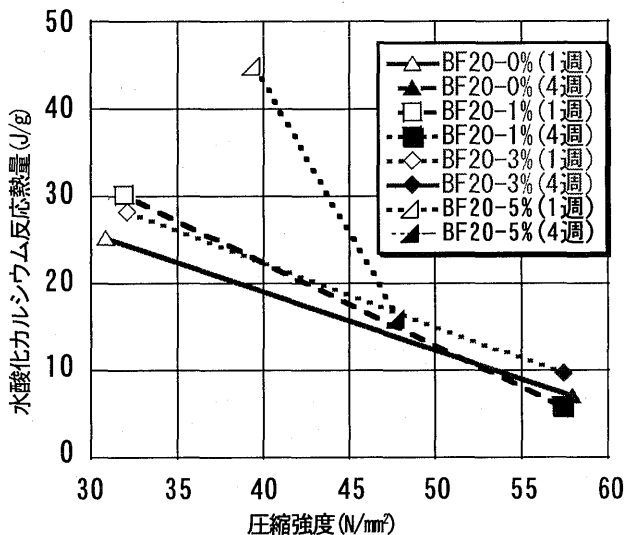


図 5 水酸化カルシウム反応熱量と強度の関係

5. コンクリート試験結果

5.1 調合

コンクリートの調合を表 2・a および 2・b に記載する。

表 2・a コンクリート基本調合および高炉 B 調合

供試体名称	重量調合(Kg/m³)				
	W	C	S+Ca(OH) ₂		G
			Ca(OH) ₂	S	
Ca(OH) ₂ -0%	180	360	0.0	790.7(784.3)	935.3(927.2)
Ca(OH) ₂ -1%			7.9(7.8)	782.7(776.5)	934.0(926.5)
Ca(OH) ₂ -3%			23.7(23.3)	766.9(761.0)	931.5(924.1)
Ca(OH) ₂ -5%			39.5(38.1)	751.1(746.3)	928.9(921.7)

表 2・b コンクリート BF20 調合

供試体 名称	重量調合(Kg/m³)					
	W	B		S+Ca(OH) ₂		G
		C	BF	Ca(OH) ₂	S	
BF20-0%	180.0	288.0	72.0	0.0	788	932.16
BF20-1%				7.88	780.12	930.88
BF20-3%				23.64	764.36	928.33
BF20-5%				39.4	748.6	925.77

5.2 フレッシュ性状

コンクリートはスランブを 18 cm に統一するために各調合に高性能 AE 減水剤を用い調整し、図 6・a からは水酸化カルシウム微粉末混合率が増加するに伴い、添加量も増加していることが分かる。モルタル同様水酸化カルシウム微粉末の吸水作用が流動性の低下要因となっていることが確認できる。

図 6・b にブリーディング試験の結果を示す。どの調合も水酸化カルシウム混合率が増加するに従いブリーディング量は低下する結果となり、混合率 5%になるとその影響が顕著にみられた。水酸化カルシウム微粉末自身の吸水作用によりこのような結果になったと考えられる。

また各調合の混合率 0%と 5%のブリーディング量の差による比較では、CHX シリーズが 0.15 cm³/cm³で BB シリーズが 0.18 cm³/cm³となり、高炉スラグとの併用により、一層ブリーディング低下効果を発揮することが確認できた。

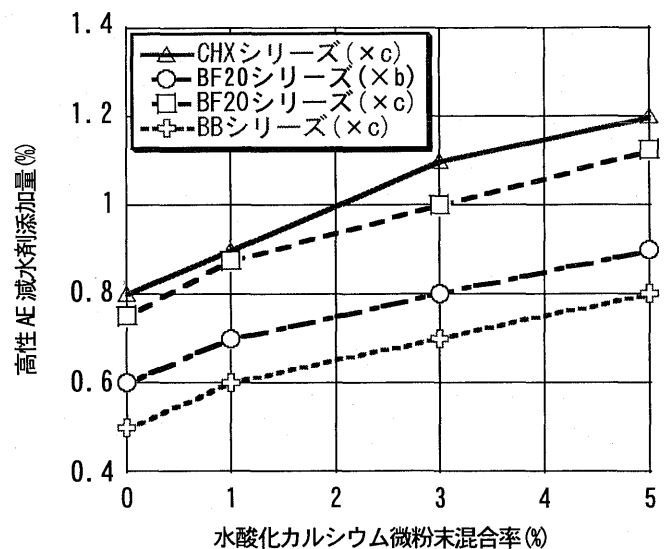


図 6・a 水酸化カルシウム反応熱量と強度の関係

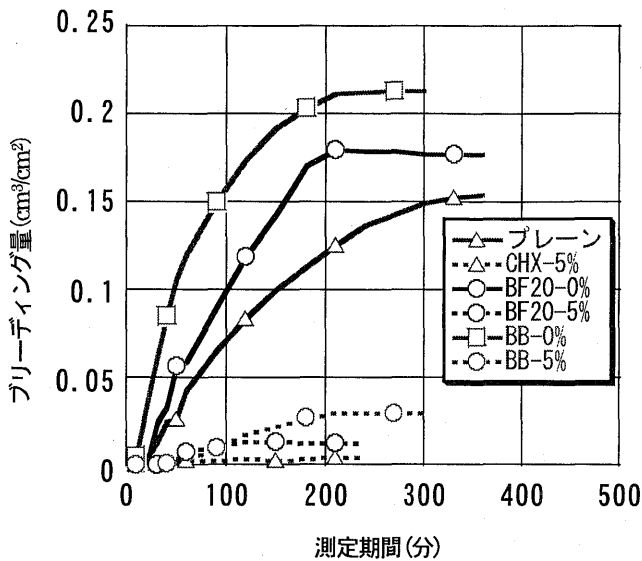


図 6-b プリーディング試験結果

5.3 乾燥収縮

乾燥収縮試験では 10×20 の供試体を用い、脱型後 7 日間の水中養生後の、気中での長さ変化率を乾燥収縮量と定義した。

次項に水酸化カルシウム混合率 0%と 5%の各調合のコンクリート乾燥収縮量を(図 7)に示す。水酸化カルシウム微粉末の混合による影響は CHX-5%を除き、測定開始 1 週間程度に増加はみられるものの、28 日においてはプレーンと同様であり乾燥収縮の影響は微小であった。一方、CHX-5%は測定開始直後から収縮量が大きく測定 28 日目においても他の調合より、収縮量の増加が鮮明であった。

圧縮強度の項でも述べるが、混合率 5%は初期強度増加が著しいことから、CHX-5%に水和反応の活性化が起こったことや水酸化カルシウム微粉末自身の吸水作用の影響が乾燥収縮量増加を引き起こしたと考えられる。

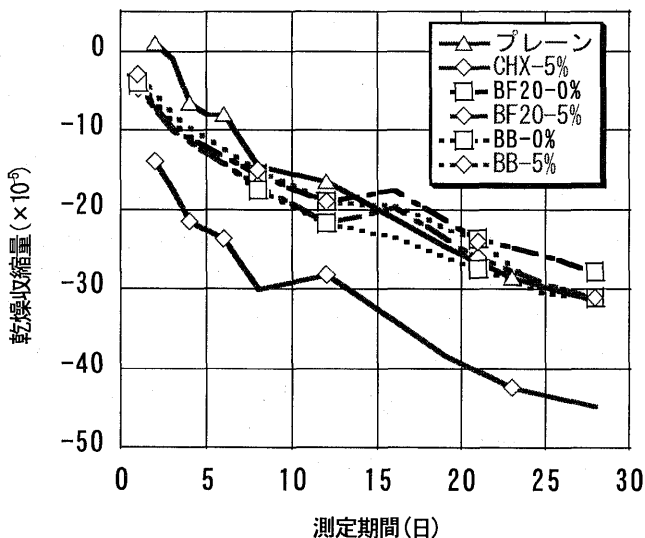


図 7 各調合のコンクリート乾燥収縮量

5.4 圧縮強度

圧縮強度試験用供試体は、脱型後ただちに水中養生し、試験材齢まで養生した。(図 8・a)に CHX シリーズの 13 週圧縮強度を示す。水酸化カルシウム微粉末の混合率増加に伴い強度が増加していく結果となった。特に初期強度における強度差が鮮明にあらわれており、プレーンと CHX-5%では 1 週強度の差が焼く $10\text{N}/\text{mm}^2$ もみられた。

また、混合率 3, 5%は測定期間中終始プレーンを上回る強度値を示した。CHX-5%は強度増加に併せて初期材齢における乾燥収縮量も増加していることから、水酸化カルシウム微粉末の混合が水和の促進に関与していることが推察できる。

CHX シリーズへの混合により目的の 1 つである水酸化カルシウム微粉末単体による有効利用が強度増加により強度面から確認できた。

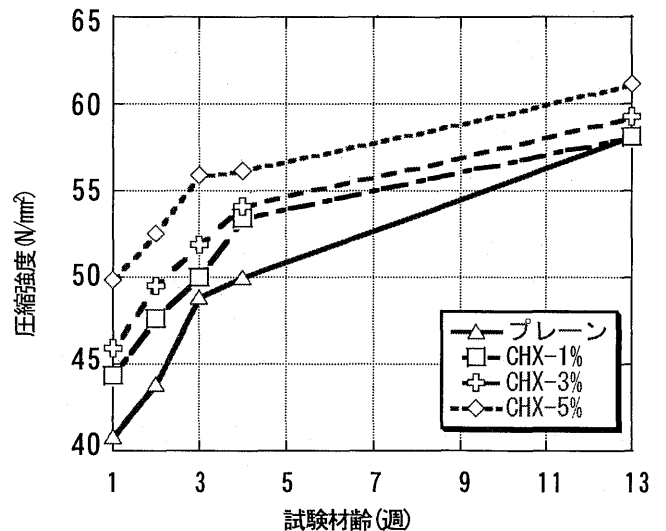


図 8-a 基本調合コンクリート圧縮強度

(図 8・b)に BF20 シリーズの圧縮強度を示す。CHX シリーズに比べ初期強度の増加は顕著ではなかったものの、混合による初期強度増加効果が確認できた。高炉スラグを用いたコンクリートにみられる、初期材齢における低強度を水酸化カルシウム微粉末の混合により改善できたと考える。

また、モルタルにおける混合率 5%は長期強度増加は寄与しないが、コンクリートの 13 週強度においては、混合率 5%はプレーンを上回る強度値を示し、水酸化カルシウム微粉末混合が長期強度増加に寄与していると伺える。

この結果は混合率の数値が同じでもモルタルとコンクリートの 1 m^3 あたりの混合量に差異があることも関与していると考えられる。

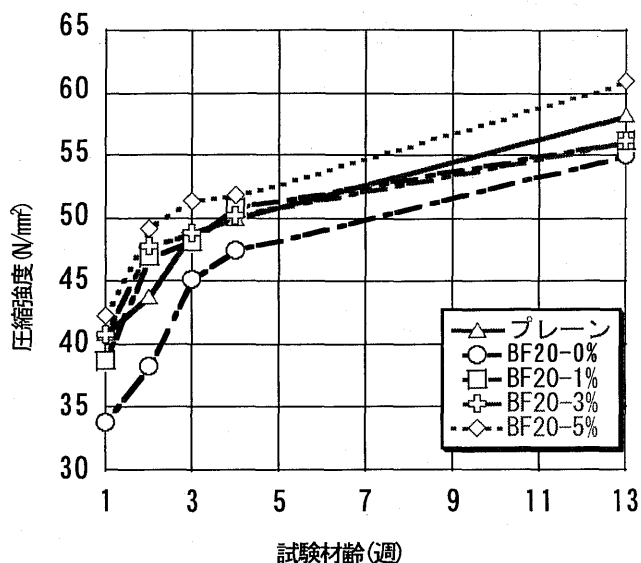


図 8-b BF20 混合コンクリート圧縮強度

圧縮強度とヤング率数の関係を(図 8・c)に示す。水酸化カルシウム微粉末混合によりヤング係数も増加する結果となった。BB シリーズ、BF20 シリーズ、CHX シリーズの順に強度およびヤング係数は増加しており、強度とヤング係数は比例の関係にある。

CHX シリーズは全体的にプレーンよりヤング係数が高く、CHX - 1%と 5%はプレーンの 3.29 に対して 3.44 と高い値を示した。BF20 シリーズも 1、3、5%はプレーンと遜色のない硬化性状であるといえる。

この結果、水酸化カルシウム微粉末と高炉スラグの併用が初期強度やヤング係数を向上させていることから、副産物との併用による混合効果を強度面から確認できた。

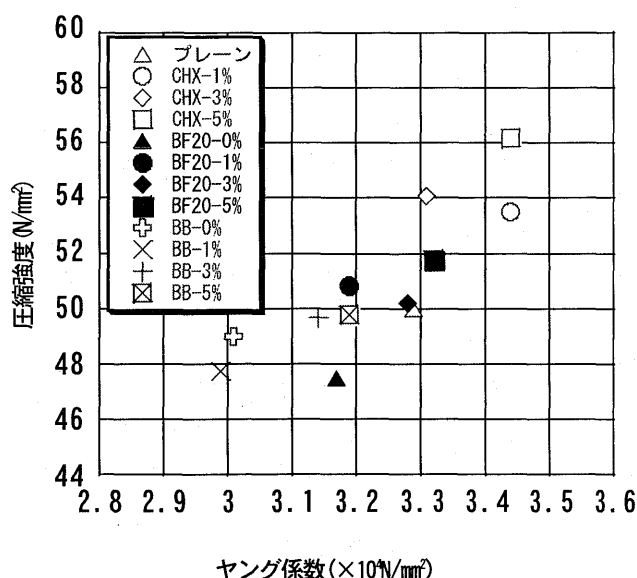


図 8-c 圧縮強度とヤング係数の関係

5.5 耐久性

促進中性化試験では、水酸化カルシウム微粉末による耐久性への影響を測るため、1~4 週の各調査において中性化試験を行った。供試体寸法は 10×10×40 cm のコンクリートを 28 日水中養生した後、4 等分に切断した 10×10×10 cm のものを中性化促進タンクに投入し、1~4 週にかけて各週測定した。

(図 9・a)に促進中性化試験結果、(図 9・b)に凍結融解抵抗性試験結果を示す。中性化試験は BF20-0% と 1% の比較から、水酸化カルシウム微粉末の混合が中性化促進を抑制する効果が確認できた。高炉スラグのコンクリート内のアルカリを消費する働きを混合により緩和したと考えられる。

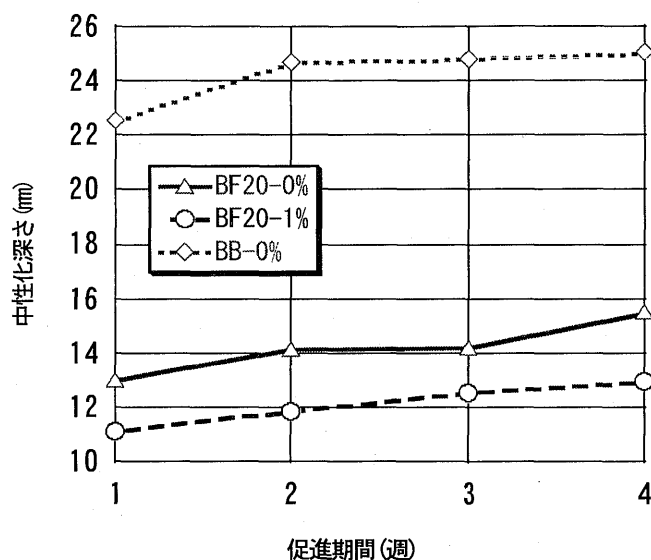


図 9-a 中性化試験結果

凍結融解抵抗性試験は、JIS A 1148 の B 法-気中凍結水中融解を参考に 4×4×16 cm のコンクリート供試体を用い、-18℃~+5℃のサイクルで凍結融解を繰り返した。1 サイクルに要する時間の内訳は凍結に 2 時間、融解に 1 時間とした。たわみ振動の測定は 20 サイクル毎に行った。

凍結融解抵抗性は水酸化カルシウム微粉末混合により低下する結果となった。特に水酸化カルシウム消費の働きの少ない CHX シリーズに低下が顕著にみられた。この結果は、コンクリート内に消費されずに残留した水酸化カルシウムが温度変化により体積膨張をおこしたことが原因と考えられる。

水酸化カルシウムを消費する BF20%シリーズ、BB シリーズでは低下原因とされる水酸化カルシウムを消費する働きから、低下を抑制する結果となった。

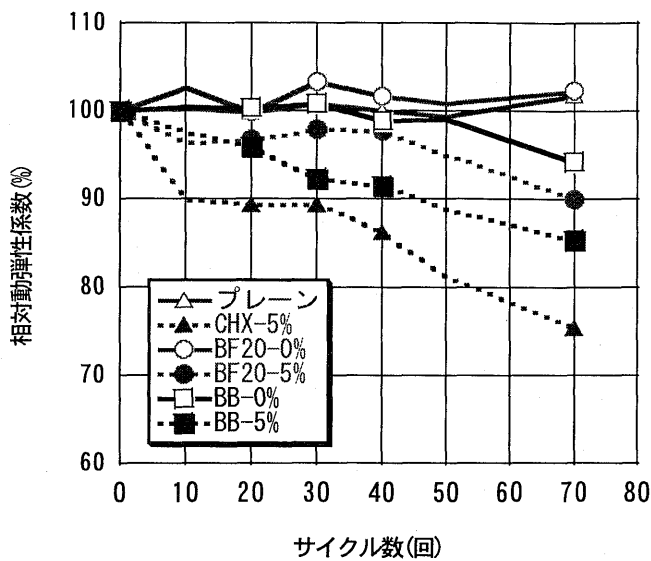


図 9-b 凍結融解サイクルと相対動弾性係

6. まとめ

細骨材置換材として水酸化カルシウム微粉末を混合することで以下の内容が確認できた。

- ・ コンクリートは各調合ともに置換率の増加に伴い強度およびヤング係数は増加する。乾燥収縮は材齢初期に増加する傾向がみられたが、測定 28 日目ではプレーンと大差はみられず影響は少ないといえる。

・ 中性化促進を緩和する効果が高炉スラグとの併用時にみられた。凍結融解抵抗性は混合率増加に伴い低下したが、高炉スラグと併用することで凍結融解抵抗性の低下を緩和する事ができる。併用により高炉スラグコンクリートの品質が向上したと考えられ、水酸化カルシウム微粉末との併用による副産物のコンクリートへの利用促進に一定の効果が認められる。

謝 辞

本研究は、中部大学総合工学研究所の支援を受けたものであり、記して謝意を表します。また、本研究の推進にあたり平成 16 年度小野研究室卒業研究生の大脇賢治君、佐治 俊行君の助力を得た、記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 大塩明、曾根徳明、松井淳：各種微粉末混和材がコンクリートの諸性質におよぼす影響、小野田研究報告、Vol. 40、No.118, pp.41-65 (1988)
- 2) 枝松良展、下川浩児、岡村甫：モルタルフロー値に及ぼす粉体特性の影響、コンクリート工学年次論文報告集 No16, No.1, pp.77-82 (1994)
- 3) 近松竜一ほか：粉末度の異なる石灰石微粉末を用いたモルタルの基礎的性質、土木学会年第 52 回土年次大会講演概要集, V-89, pp.178-179, (1997.9)