

有機－無機複合型塗膜剤を塗布した高炉セメント硬化体の基礎物性

串橋巧^{*1} 盛岡実^{*1} 伊代田岳史^{*2} 檀康弘^{*3}

*1 電気化学工業株式会社 セメント特混研究部(〒949-0393 新潟県糸魚川市大字青海 2209)

*2 芝浦工業大学 工学部土木工学科(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

*3 新日鉄高炉セメント株式会社 技術開発センター(〒803-0801 福岡県北九州市小倉区西港町 16)

要旨：有機－無機複合型塗膜剤(CP)を材齢 1 日で脱型した高炉セメント硬化体に塗布して基礎物性を調べた。その結果、以下の実験結果を得た。①質量変化率は材齢 7 日まで封緘養生を行ったものと同等であった。②圧縮強度は材齢 7 日まで封緘を行ったものと同等以上であった。③中性化抵抗性は材齢 14 日まで封緘養生を行ったものよりも良好であった。④結合水量や水酸化カルシウムの生成量は材齢 7 日もしくは材齢 14 日まで封緘養生を行ったものと同等以上であった。CP は高炉セメントの水和を適切に進行させることを確認した。⑤細孔径分布は材齢 7 日まで封緘養生を行ったものと同程度であった。

キーワード：有機－無機複合型塗膜剤、高炉セメント、圧縮強度、中性化、水和、基礎物性

1. はじめに

高炉セメントは、普通ポルトランドセメントと比べて塩化物イオンの拡散抑制や塩化物イオンの固定化に優れる。また、高炉スラグの置換率によっては、アルカリーシリカ反応の抑制にも効果的である。近年では、環境負荷低減の観点からもその利用拡大が望まれている。しかしながら、高炉セメントは初期強度発現性が乏しく、十分な養生が行えない場合には、中性化速度が大きくなるなどの側面もある¹⁾。このような高炉セメントの性質を踏まえ、コンクリート標準示方書や JASS5 では、高炉セメントの養生期間について、普通ポルトランドセメントを用いた場合よりも長くすることを明記している。最近では、高炉セメントの物性と初期養生の因果関係についての研究が活発になってきている^{2~4)}。

一方、塗膜剤に関しても多くの報告がなされている^{5~14)}。これらは主に、コンクリート舗装の分野で顕在化するプラスチックひび割れや乾燥収縮によるひび割れの対策として提案されている。初期材齢に施した塗膜剤が長期的な物性にどのような影響をおよぼすかについては不明な点が多い。また、塗膜剤技術の更なる進展も望まれている現状にある。

最近では各方面で有機－無機複合材料が提案され、これまでにない機能を引き出す研究が盛んに行われている。その一例として、有機材料と無機材料を複合化させ、防湿性をより一層高めた製紙用コーティング剤も開発されている¹⁵⁾。盛岡らはこの材料の技術をセメント・コンクリートの分野へ応用した¹⁶⁾。有機－無機複合型塗膜剤は EVA 系やパラフィン系と比べて乾燥収縮の低減効果や初期養生効果に優れることを報告した。また、物質遮蔽性についても検討し、中性化や塩化物イオンの拡散を抑制する効果も備えていることを報告している¹⁷⁾。そこで本研究では、初期養生の影響を受けやすい高炉セメント硬化体に有機－無機複合塗膜剤を塗布し、基礎物性を調べた。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは高炉セメントを用いた。高炉セメントは普通ポルトランドセメント(OPC)にブレンが 4,000cm²/g の高炉スラグ微粉末を 60mass% 対 40mass% の比率で混合して試製した。Table 1 に OPC と BFS の化学成分、密度、ブレン比表面積を示した。

Table 1 Chemical composition, density and Blaine surface area of material used

Material	Chemical composition (mass%)										Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)
	Ig.loss	Insol.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	R ₂ O		
OPC	2.2	0.5	20.9	2.9	5.4	64.7	0.9	0.1	1.8	0.5	3.15	3,000
BFS	-0.8	0.6	33.1	1.0	14.8	40.6	6.7	0.9		0.2	2.90	4,000

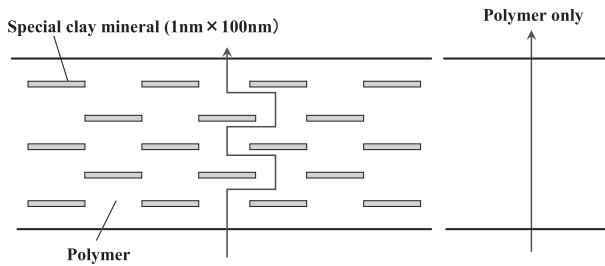


Fig. 1 Material design of organic-inorganic compound type curing agent

Table 2 Mix-proportion of paste and mortar

	OPC	BFS (4,000cm ² /g)	sand	W/C (%)
mortar	60mass%	40mass%	300mass%	50
paste	60mass%	40mass%		50

モルタルを調製する際、細骨材は JIS の標準砂を用いた。また、有機-無機複合塗膜剤(CP)は市販品を用いた。Fig. 1 に有機-無機複合塗膜剤(CP)の模式図を示した。従来の塗膜剤は有機材料を主体とし、その膜形成によって、水分の逸脱を抑制するものである。一方、本研究の CP は、拡散係数が比較的小さいアクリル系ポリマーを選定し、アスペクト比の大きな特殊粘土鉱物をナノオーダーで分散させたものである¹⁶⁾。これにより、物質が膜を透過する際の移動行路長を著しく長くすることができる。Fig. 2 に透過型電子顕微鏡(TEM)で撮影した CP 膜の写真を示す。膜中にアスペクト比の大きな特殊粘土鉱物が積層している様子が見てとれる。特殊粘土鉱物はアスペクト比が約 100 のものを適用している。

2.2 配合

Table 2 にモルタルおよびペーストの配合を示した。いずれも水/セメント比は 50mass%である。モルタルは JIS R 5201 に準じて調製した。結合材と砂の比率は質量比で 1 対 3 である。ペーストはブリーディングの影響を考慮して、練り混ぜから数時間まで 1 時間おきに練り混ぜを繰り返した後に型枠に充填した。

2.3 養生方法

Fig. 3 に養生方法を示した。全てのケースで材齢 1 日に脱型した。気乾養生は脱型後から直ちに 20℃・相対湿度 60%の環境に置いた。封緘養生は脱型後に乾燥を受けないように直ちにシールした。封緘養生は継続するものと、材齢 3 日までの 2 日間のみ封緘状態を保ち、その後、気乾養生に移したものと、同様に、材齢 7 日までの 6 日間のみ封緘状態を保ち、その後、気乾養生に移したものと、材齢 14 日までの 13 日間のみ封緘状態を保ち、その後、気乾養生に移したものとを検討した。CP を塗布する場合には、材齢 1 日で脱型した直後に CP を塗布し、そのまま気乾養生と同じ条件に置いた。CP の塗布量は

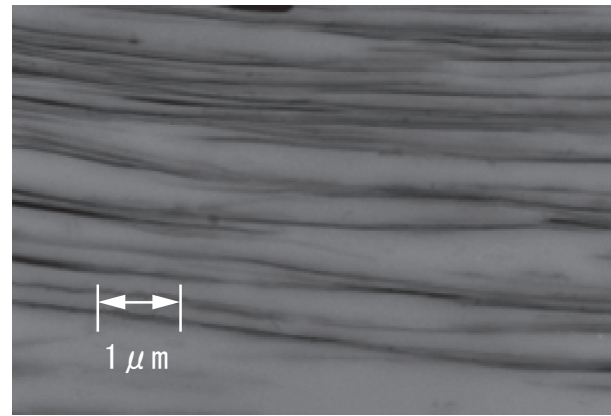


Fig. 2 TEM of CP film

Curing method	Age					
	1d	3d	7d	14d	28d	91d
Drying	←	←	←	←	←	←
Curing agent	←	←	←	←	←	←
Sealed until 3days	←	←	←	←	←	←
Sealed until 7days	←	←	←	←	←	←
Sealed until 14days	←	←	←	←	←	←
Sealed	←	←	←	←	←	←
	Sealed			Drying		

Fig. 3 Curing method

供試体 1m² あたり 200g となるようにした。

2.4 試験項目および試験方法

(1) 質量変化率

40×40×160mm のモルタル供試体を作製し、供試体の質量を計測した。基準質量は材齢 1 日で脱型した時点とした。

(2) 圧縮強さ

モルタルの圧縮強さは 40×40×160mm の供試体を作製し、JIS R 5201 に準じて測定した。

(3) 促進中性化

40×40×160mm のモルタル供試体を用いて行った。材齢 14 日から開始し、30℃・相対湿度 60%・CO₂ 濃度 5%の環境で行い、測定はフェノールフタレイン法にて行った。

(4) 結合水量および水酸化カルシウムの生成量

材齢 28 日の 20×20×80mm のペースト供試体を全量粉碎して試料とした。結合水量は強熱減量(LOI)を測定して求めた。水酸化カルシウムは TG-DTA を用いて定量した。なお、水酸化カルシウムの定量値は未反応粉体(水和前の粉体)に対する水酸化カルシウムを形成する CaO 分の質量割合(mass%)で示した。

(5) 細孔径分布

材齢 28 日の 20×20×80mm のペースト供試体を用いて、水銀圧入式ポロシメータにて細孔径分布を確認した。ペーストの前処理は以下のように行った。まず、硬化体を全量破碎し、2mm~5mm のサンプルを採取し、

アセトンに浸漬してアスピレータで減圧しながら水和を停止させた。ついで、アスピレータにて減圧乾燥を行い、アセトンを除去した。なお、細孔量は(ml/ml)で求め、これを(Vol.%)で表した。

3. 結果と考察

3.1 質量変化率

Fig. 4 に質量変化率を示した。CP を塗布せずに気乾養生を行った供試体の質量変化は大きく、材齢 28 日までに約 32g の質量減少が認められた。一方、CP を塗布した供試体の質量減少は材齢 28 日で約 14g と著しく小さい値となった。CP を塗布することで水分逸脱を大幅に低減したと言える。初期養生の効果と比較してみると、材齢 7 日まで封緘養生した場合とほぼ同等の質量減少になっている。

3.2 圧縮強さ

Fig. 5 にモルタル供試体の圧縮強さを示した。CP を塗布せずに気乾養生を行った供試体の圧縮強さを見ると、材齢 3 日の時点ですでに封緘養生と比べて低い値であり、その後の材齢の進行においても圧縮強さの増進は極めて小さい結果である。材齢 1 日というごく初期材齢で気乾状態に置かれたことで、著しい水分逸脱が起り、水和の進行が正常に行われないものと推察する。これは Fig. 4 の結果とも一致する。一方、CP を塗布したものは、中期から長期にわたって圧縮強さが増進している。初期養生の効果と比較してみると、材齢 7 日もしくは材齢 14 日まで封緘養生した場合と同等の値を示している。

3.3 促進中性化

Fig. 6 に促進中性化を行ったモルタル供試体の中性化深さを示した。ここで、材齢 14 日から促進中性化を開始しているため、封緘養生と材齢 14 日まで封緘を行ったものが同一条件となる。CP を塗布せずに気乾養生を行った供試体の中性化深さは材齢 28 日の時点ですでに中心部(20mm)まで到達していた。加えて、CP を塗布せずに気乾養生を行ったものは、促進中性化を行う前の時点(材齢 14 日)ですでに 2mm ほど中性化していた。これは、材齢 1 日以後、材齢 14 日までの 13 日間、気乾養生中に自然条件で中性化したことを意味する。一方、CP を塗布することで、促進中性化を 2 週間行った時の中性化深さは約 2mm となった。CP を塗布することで中性化が著しく抑制されることが明らかとなった。これは、CP そのものが CO_2 の遮蔽性能を持つ¹⁷⁾ ことに加えて、CP を塗布したことで水分逸脱を抑制し(Fig. 4)、高炉セメントモルタルの水和とそれに伴う強度増進(Fig. 5)を助けたことも影響している。初期養生の効果と比較してみると、材齢 14 日まで封緘養生した場合よりもむしろ良好な結果を示している。

なお、本研究ではモルタルの配合は同一である。つまり中性化に大きな影響をおよぼす水/セメント比が同一である。さらに、Fig. 5 で示したように、中性化を開始

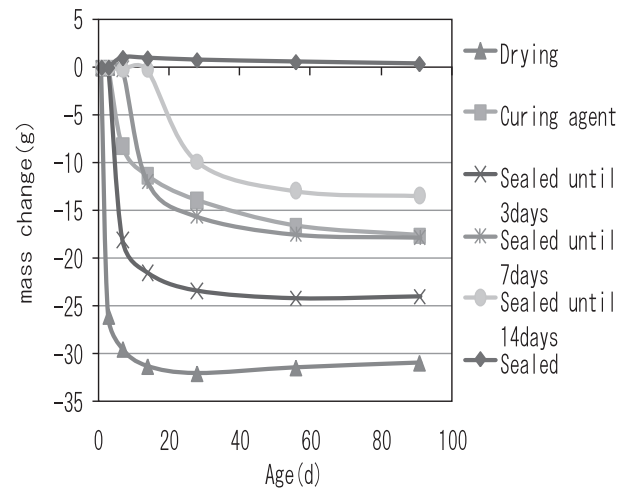


Fig. 4 Mass change of mortar

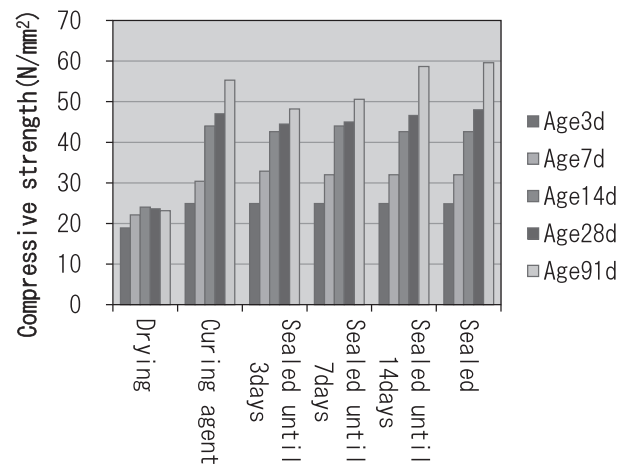


Fig. 5 Compressive strength of mortar

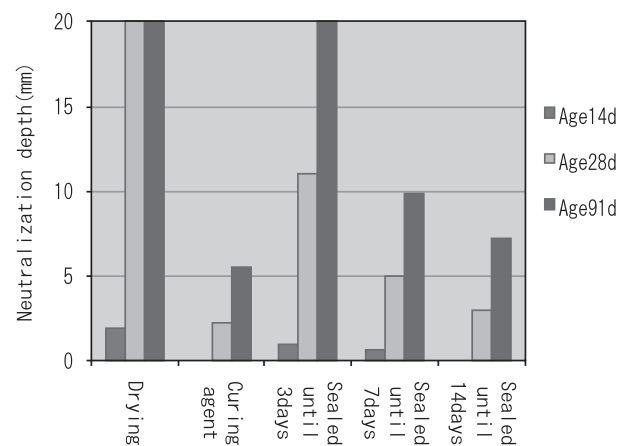


Fig. 6 Neutralization depth of mortar

した時点の圧縮強さを見ると気乾養生以外は同等である。ところが、封緘養生を存置する期間の違いにより、中性化の進行程度は大きく異なる結果となっている。こ

れは封蔵存置期間により、硬化体内部の相対湿度や空隙構造が異なり、中性化挙動に大きな影響を及ぼしたと考える。

3.4 結合水量および水酸化カルシウムの生成量

Fig. 7 に結合水量を示した。CP を塗布せずに気乾養生を行った供試体の材齢 28 日の結合水は約 14mass% であった。一方、CP を塗布した供試体の結合水量は約 18.5mass% であり、高炉セメントの水和に対する養生効果が認められた。初期養生の効果と比較してみると、材齢 7 日まで封蔵養生した場合と同等以上の値を示した。

Fig. 8 に水酸化カルシウムの生成量を示した。CP を塗布せずに気乾養生を行った供試体の材齢 28 日の水酸化カルシウムの生成量は約 4mass% であった。一方、CP を塗布した供試体の水酸化カルシウム生成量は約 10mass% であった。これは高炉セメント中のエーライトの水和の進行程度をうかがい知ることができる。水酸化カルシウムの生成量について初期養生の効果と比較してみると、封蔵養生を継続したものと匹敵する値である。Fig. 7 の結合水量の結果とも一致する。水和の進行程度の指標となる結合水量や水酸化カルシウムの生成量が高い値で保たれたことは、圧縮強度が高い値で確保された Fig. 5 の結果とも一致する。

3.5 細孔径分布

Fig. 9 に細孔径分布を示した。CP を塗布せずに気乾養生を行った供試体と比べ、CP を塗布した場合には細孔量が著しく減少している。これは、圧縮強さが高い値で保たれた Fig. 5 の結果や、水和の進行が高い水準にあった Fig. 7 や Fig. 8 の結果とも一致する。初期養生の効果と比較してみると、分布の違いは見られるものの、材齢 7 日まで封蔵養生を行ったものと同程度に見受けられる。

以上より、材齢 1 日というごく初期材齢から気乾養生に曝しても、CP を塗布することで水分の逸脱を抑制し、材齢 7 日まで封蔵養生を行った場合と同等以上に水和を進行させることができ、圧縮強さや中性化抵抗性を高いレベルで担保できることが明らかとなった。

4. まとめ

有機-無機複合型塗膜剤(CP)を塗布した高炉セメント硬化体の基礎物性を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 質量変化率は材齢 7 日まで封蔵養生を行ったものと同程度であった。
- (2) 圧縮強度は材齢 7 日まで封蔵を行ったものと同程度以上であった。
- (3) 中性化抵抗性は材齢 14 日まで封蔵養生を行ったものよりも良好であった。
- (4) 結合水量や水酸化カルシウムの生成量は材齢 7 日もしくは材齢 14 日まで封蔵養生を行ったものと同程度以上であった。高炉セメントの水和を適切に進行させることを確認した。
- (5) 細孔径分布は材齢 7 日まで封蔵養生を行ったもの

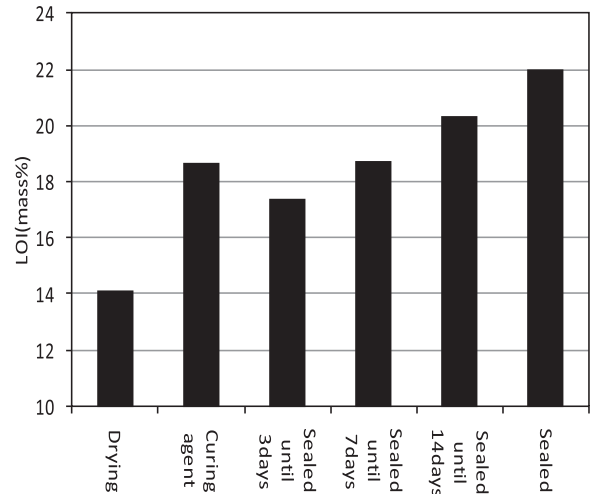


Fig. 7 LOI

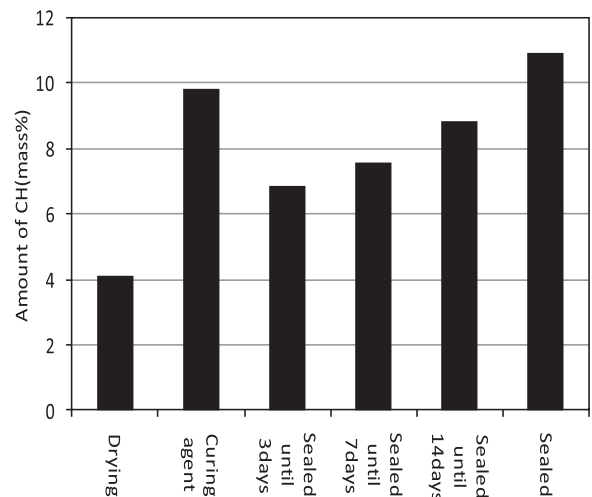


Fig. 8 Amount of CH

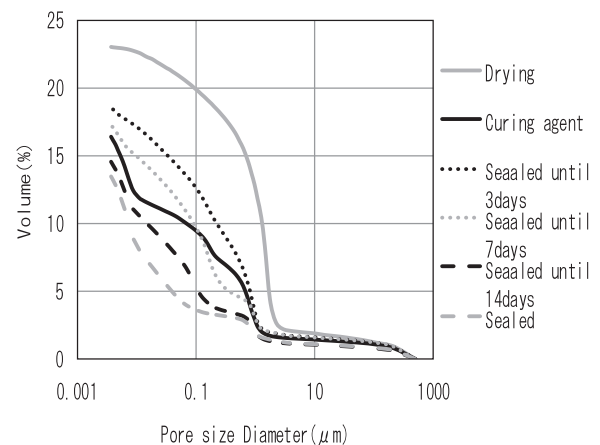


Fig. 9 Pore volume

と同程度であった。有機-無機複合型塗膜養生剤は、セメント硬化体からの水分逸脱を効果的に抑制する。

参考文献：

- 1) 依田彰彦：高炉セメントの中性化、セメント・コンクリート、No. 429、pp. 29-32 (1982)
- 2) 伊代田岳史ほか：高炉コンクリートの耐久性における養生敏感性、コンクリート工学年次論文集、Vol. 30、No. 1、pp. 111-116 (2008)
- 3) 伊代田岳史、大塚勇介、檀康弘：高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの養生温度と耐久性の関係、第 63 回セメント技術大会講演要旨、pp. 202-203 (2009)
- 4) 木村祥平ほか：初期水中養生が高炉セメント硬化体の塩化物イオン拡散性におよぼす影響、第 63 回セメント技術大会講演要旨、pp. 118-119 (2009)
- 5) 舗装技術専門委員会報告書 R-13、養生剤を用いたコンクリート舗装の養生合理化に関する調査・研究、社団法人セメント協会 (2001)
- 6) 上村克郎、小西敏正、橘高義典：膜養生剤によるモルタル・コンクリートの水分保持性能の向上に関する研究、第 14 回セメント・コンクリート研究討論会講演要旨集、pp. 53-56 (1987)
- 7) 伊藤篤司、前中敏伸：膜養生剤を用いた水平打継ぎ面の結合効果に関する実験的検討(その 1) アクリル樹脂エマルジョンの特性と結合メカニズム、日本建築学会学術講演梗概集 A-1、材料施工、pp. 439-440 (2000)
- 8) 前中敏伸、伊藤篤司：膜養生剤を用いた水平打継ぎ面の結合効果に関する実験的検討(その 2) アクリル樹脂エマルジョンを用いた打継ぎ面処理の実験、日本建築学会学術講演梗概集 A-1、材料施工、pp. 441-442 (2000)
- 9) 岩崎昭雄ほか：膜養生剤を用いたコンクリートの養生に関する実験的検討 その 1 コンクリートの重量減少率と圧縮強度、日本建築学会学術講演梗概集 A-1、材料施工、pp. 799-800 (2001)
- 10) 西村進ほか：膜養生剤を用いたコンクリートの養生に関する実験的検討 その 2 仕上げ材の付着力に及ぼす影響、日本建築学会学術講演梗概集 A-1、材料施工、pp. 801-802 (2001)
- 11) 瀬古繁喜ほか：高強度コンクリートの硬化物性に及ぼす新規養生剤の効果、日本建築学会学術講演梗概集 A-1、材料施工、pp. 477-478 (2004)
- 12) 寺井靖人ほか：膜養生剤を用いた高強度コンクリートの床仕上げ材料の付着強度に及ぼす影響、日本建築学会学術講演梗概集 A-1、材料施工、pp. 849-850 (2004)
- 13) 鈴木健ほか：新規養生剤を塗布した高強度コンクリートと仕上げ材料の接着強度について、日本建築学会学術講演梗概集 A-1、材料施工、pp. 709-710 (2005)
- 14) 瀬古繁喜ほか：コンクリート躯体の物性に及ぼす新規塗膜養生剤の影響、日本建築学会学術講演梗概集 A-1、材料施工、pp. 711-712 (2005)
- 15) 栗田秀樹ほか：特開 2000-290895 号公報、紙用防湿剤組成物および防湿性紙 (2000)
- 16) 盛岡実ほか：有機-無機複合塗膜養生剤の乾燥収縮低減効果と基礎物性、セメント・コンクリート論文集、No. 60、pp. 342-347 (2006)
- 17) 佐々木崇ほか：有機-無機複合型塗膜養生剤の物質遮蔽効果、セメント・コンクリート論文集、No. 60、pp. 348-354 (2006)

PHYSICAL PROPERTIES OF HARDENED BLAST FURNACE SLAG CEMENT COATED WITH ORGANIC - INORGANIC COMPOUND TYPE CURING AGENT

Takumi KUSHIHASHI^{*1}, Minoru MORIOKA^{*1}, Takeshi IYODA^{*2} and Yasuhiro DAN^{*3}

^{*1} DENKI KAGAKU KOGYO Co. Ltd., Omi Plant, Cement and Special Additive Laboratory (2209, Omi, Itoigawa-shi, Niigata 949-0393, Japan)

^{*2} SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Dept. of Civil Engineering (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)

^{*3} NIPPON STEEL BLAST-FURNACE SLAG CEMENT Co., Ltd., Technology and Development Laboratories (16, Nishiminato, Kokurakita-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 803-0801, Japan)

ABSTRACT : Organic-inorganic compound type curing agent (CP) was spread on the hardened blast furnace slag cement that was demold at the age of 1day, and basic physical properties were examined. As a result, the following experimental results were obtained. ① The mass change was equal to the one that sealed curing was done until the age of 7days. ② compressive strength was equal to the one that sealed curing was done until the age of 7days. ③ The neutralization resistance was more excellent than the one that sealed curing was done until the age of 14days. ④ Ignition loss and the amount of calcium hydroxide were more than the one that sealed curing was done until the age of 7days or 14days. It was confirmed that the hydration of the blast furnace slag cement was appropriately progressed. ⑤ Pore size distribution was equal to the one that sealed curing was done until the age of 7days.

KEY WORDS : Organic-inorganic compound type, Curing agent, Blast furnace slag cement, Shrinkage compensation, Crack control, Physical properties