アルミナセメントの硬化および機械的性質に及ぼす添加剤の効果[†]

中 野 まり子* 塩 野 剛 司** 岡 本 泰 則**

Effect of Additive Agents on Consolidation and Mechanical Properties of Alumina Cement

by

Mariko NAKANO^{*}, Takeshi SHIONO^{**} and Yasunori OKAMOTO^{**}

Alumina cement hardens rapidly and its early-age strength is very high, compared to portland cement. So alumina cement is expected as rapid hardening cement. In spite of the excellent properties of alumina cement, however, the cement has not been widely used, because the cement does not have long-term strength, due to the conversion of crystalline phase. At first, alumina cement reacts with water to form the hydrates of $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, resulting in high strength. Then the hydrates subsequently decompose to a mixture of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel and water. This process causes an increase in porosity, leading to a decrease in strength. In order to examine the effect of additives on crystalline phases and long-term strength, in this paper, consolidated alumina cements containing fumed silica and water-reducing admixture were prepared and evaluated the compressive strength, the changes of crystalline phase and the changes of microstructure with time. The water-reducing admixture was effective to inhibit dissolution of $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ component in alumina cement. The consolidated alumina cement with both fumed silica and water-reducing admixture didn't form the first hydrate of $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and had long-term high strength. Formation of $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ was inferred to be important for strength degradation due to the conversion.

Key words: Alumina cement, Fumed silica, Water-reducing admixture, Conversion, Crystal phase

1 緒 言

ポルトランドセメントは安価な構造材料用無機結合材として、建設、土木分野で大量に使用されている。ポルトランドセメントはカルシウムシリケート系物質($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)が水との反応によって生成する水和物により、構造材料の無機結合材としての性能を発現する。この水和反応は長期にわたって進行するため、実用上7日程度の養生時間を必要とする。一方、交通量の多い市街地の道路工事などの工期短縮、災害時の復興工事などの緊急を要する補修工事、航空滑走路の補修、また、セメント建材などの二次製品の製造効率向上のため、硬化の速いセメントが必要とされている。¹⁾

硬化の速いセメントとして、アルミナセメントが挙げられる。その特徴として、急硬性があり約4時間で硬化を開始すること、また、24時間でポルトランドセメントの28日強度に匹敵する強度になることが挙げられる。²⁾しかし、このような優れた特性を有しているにもかかわらず、硬化後の結晶相の転移に伴う強度劣化があるため、広く普及していないのが現状である。³⁾

式(1)~(4)にアルミナセメントを構成している代表的な組成である $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の水和反応および結晶相の変化を示す。化学式中のCは CaO 、Aは Al_2O_3 、Hは H_2O 、Sは SiO_2 を示す。例えば、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ はCAと表す。養生温度が25℃以下の場合、式(1)に従って水和反応し、

25℃を超えると式(2)の反応が主体となる。²⁾アルミナセメントの初期強度形成には、以下の過程が報告されている。小出⁴⁾は、水和に際して、溶出したアルミナゾルがゲル化し、それにより粒子同士が接着凝固することから初期強度が発現すると推察している。また、Schneider⁵⁾は、最初に現れる結晶相が生成する際に強度が得られると論じている。しかし、最初に生成した準安定型結晶の CAH_{10} 、 C_2AH_8 は式(3) (4)に示す反応によって安定型結晶の C_3AH_6 へと結晶相が変化する。この結晶相の変化が生じると結晶粒子間の空隙が増加し、硬化体が多孔質となって強度劣化することが報告されている。⁶⁾このことが、土木・建築分野での利用拡大を妨げてきた大きな要因の一つである。³⁾

(水和反応式)

(水和物の結晶相の変化)

これまでアルミナセメントコンクリートの強度劣化を抑制するため、フライアッシュ、シリカフュームおよびスラグ粉末といった混和物材料の利用研究が行われている。⁷⁾

本研究では、アルミナセメントへの混和物材料として、シリカフュームよりもさらに微小粒径であるフュームドシ

[†] 原稿受理 平成23年10月11日 Received Oct. 11, 2011 ©2012 The Society of Materials Science, Japan

* 京都工芸繊維大学物質工学部門 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Dept. of Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

** 正 会 員 京都工芸繊維大学物質工学部門 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Dept. of Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

リカを用い, 長期強度を維持できるセメントの可能性を検討した. また, セメントの強度には添加水量の影響が大きいことも知られている.⁸⁾そこで添加剤として, フュームドシリカだけでなく, 減水剤を用い, 添加水量を変化させ, アルミナセメントの結晶相の挙動を調べると共に, 強度に及ぼす影響について調査した.

2 実験

セメントペーストの出発原料としてアルミナセメント (AGC セラミックス(株)製: AC-1), フュームドシリカ (アエロジル 300CF, 平均粒径 7nm), AE (air-entraining) 減水剤 (BASF ポゾリス社製: レオビルド SP8HV) を用いた. フュームドシリカを添加する場合, アルミナセメントに対して, シリカが内割 3mass% になるよう秤量した.

2・1 フュームドシリカを添加した硬化体

セメントおよびフュームドシリカの固形成分に対する添加水量を 20mass% から 80mass% になるように水量を調製し, ペーストを作製した. 秤量した原料をよく混練し, 型に流し込んだ後, 20°C, 80%RH の条件で 24 時間静置し, 脱型した. さらに脱型後, 硬化体の加速劣化試験として, 50°C, 80%RH の条件で所定の期間養生を行った.

2・2 減水剤を添加した硬化体

減水剤をセメント質量に対して 4mass% とし, 添加水量が最小になるよう, 水量を調製し, ペーストを作製した. このペーストを用いて, 2・1 節と同様の操作で試験片を作製した. また, 減水剤を添加したペーストについては, 添加水量が最小の硬化体だけでなく, 添加水量が 60mass% の硬化体も同様に作製した.

2・3 キャラクタリゼーション

各硬化体に対して, X 線回折 (XRD) 分析 (理学電機(株)製 RINT2200V), 圧縮強度試験 (Instron, 8562 型) を行い, 養生中の結晶相の変化, および結晶相の変化に伴う強度変化を評価した. また, SEM (日本電子(株)製 JSM-7600F) による微細構造の観察を行った.

3 結果および考察

3・1 硬化体試料の圧縮強度

添加剤を使用せず 80mass% で作製した硬化体を加速劣化試験し, 圧縮強度試験した結果を Fig. 1 に示す. 一般に, アルミナセメントの圧縮強度は, 成形後, いったん増加した後, 徐々に低下し, 一年経過したあたりから強度低下は止まり, 横ばいになることが知られている.⁸⁾この期間では, アルミナセメントの水和反応と, それに伴う結晶相の変化は, 化学式 (3) に示したように, 最終段階まで進行したと考えられる. 今回の加速劣化試験の条件において, Fig. 1 の結果から, 添加剤を使用していないアルミナセメントは 6 ~ 8 日後に圧縮強度が均衡したため, 加速劣化試験 6 日後を実際に使用される状態で 1 年が経過したと仮定した.

Fig. 2 は, 得られた各硬化体の長期強度に及ぼす, フュームドシリカ, 減水剤の添加効果を評価するため, 加速劣化試験後の試験片を圧縮強度試験した結果である. 加速劣化試験の日数は 6 日間とし, JIS 規格⁹⁾での成形が可能な範囲まで添加水量を減少させた.

Fig. 1 Relationship of the compressive strength for consolidated alumina cement and curing time.

Fig. 2 Effect of water content on compressive strength of consolidated alumina cement after accelerated deterioration test (curing at 50°C in relative humidity of 80% for 6 days). The cements were prepared with no additive (□), water-reducing admixture (△), fumed silica (■), and fumed silica + water-reducing admixture (▲).

3・1・1 フュームドシリカを添加した硬化体

添加剤を使用していない硬化体は, 添加水量 30mass% 以下での成形は不可能であり, 80mass% から 40mass% まで添加水量を減少させると, 10MPa から 20MPa まで長期強度が向上した. また, セメントペーストにフュームドシリカを添加した硬化体では, 添加水量 40mass% 以下で成形できない. これはフュームドシリカを添加することで, 粘性が上がるため¹⁰⁾混練ができなくなったためだと考えられる. フュームドシリカを添加したペーストの添加水量を 80mass% から 50mass% まで減少させると, 5MPa から 25MPa まで長期強度が向上し, シリカを添加していない硬化体に比べ, より長期強度が得られることが確認できた. シリカフュームが硬化体の細孔を充填することが報告されており,⁶⁾フュームドシリカでも同様に細孔を充填したため, 強度劣化を抑制したと考えられる. しかし, 添加水量が多いと圧縮強度は低下した. したがって, フュームドシリカの効果を発揮するには, 少ない添加

水量を調製する必要があった。アルミナセメントにおいて、添加水量を減少させると、長期強度が発現し、フュームドシリカの効果を発揮させることができた。

3・1・2 減水剤を添加した硬化体 さらに添加水量を減少させ、長期強度を得るため、AE 減水剤を添加した。その結果、フュームドシリカを添加したペーストでは添加水量が30mass%、シリカを添加していないペーストでは25mass%まで成形が可能となり、減水効果が得られた。同様に、加速劣化試験後の圧縮強度試験を行い、その結果をFig. 2に示す。加速劣化試験を行った後でも、AE 減水剤を添加した硬化体は45MPa程度、フュームドシリカとAE 減水剤を添加した硬化体は65MPa程度まで、長期強度が著しく向上した。AE 減水剤を添加することにより、減水効果が得られ、高い長期強度が得られた。AE 減水剤とフュームドシリカを共に添加することによって、より高い長期強度を発現させることができた。

3・2 硬化体試料のXRD分析

添加剤による硬化体の結晶相への影響を調査するため、各硬化体をXRD分析した結果をFig. 3に示す。20℃、80%RHの条件で24時間静置し、脱型した時点を目0日目とし、加速劣化試験を行った。図中の日数は加速劣化試験の経過日数を示す。Fig. 3 (a)は、加速劣化試験後、大きく強度劣化した添加水量80mass%、アルミナセメントのみの硬化体の結晶相の変化である。また、Fig. 3 (b)は、長期強度が発現した添加水量30mass%、AE 減水剤とフュームドシリカを添加した硬化体である。80mass%の場合、脱型直後でCAH₁₀相が生成していることが認められた。さらに、加速劣化試験の開始と共に、原料であるCAの回折強度の減少に伴い、CAH₁₀相の回折強度は著しく増加することが分かった。しかし、二日以上加速劣化試験で、CAH₁₀の回折強度は減少し、C₃AH₆の回折線が現れた。この結果は、CA → CAH₁₀ → C₃AH₆と原料が水和し、結晶相が変化していることが確認できた。この結晶相の変化は、フュームドシリカのみを添加して作製した硬化体でも、同様の結果が得られた。一方、AE 減水剤、およびフュームドシリカを添加した硬化体の場合 (Fig. 3 (b))、脱型後の硬化体にはCAH₁₀は観察されず、硬化体は、原料であるCAとC₂ASのみから構成されていた。加速劣化試験後も、顕著な結晶相の生成は認められず、二日後あたりからC₃AH₆の結晶相が生成していることも確認できた。しかし、C₃AH₆の生成に関わらず、CAH₁₀の生成は認められなかった。

また、AE 減水剤、およびフュームドシリカを添加した硬化体について、添加水量を変え、60mass%の硬化体では、圧縮強度は低下したが、結晶相の変化は30mass%の硬化体と同様の挙動を示し、CAH₁₀の生成は認められなかった。これは、添加水量を減少させたことによって、CA → C₃AH₆の結晶相の変化が生じたのではなく、添加水量に関わらず、今回使用したAE 減水剤が、この結晶相の変化に大きく影響を及ぼしたと考えられる。

次に、Fig. 3 (a), (b)の結果から、各硬化体で生成した結晶相を定量的に評価した。出発原料に含まれており、

Fig. 3 XRD patterns for consolidated alumina cements for curing time 0–6 days. The cements were prepared with no additive (a), and fumed silica + water-reducing admixture (b).

31.4°に発現する安定な結晶相C₂ASの(2 1 1)ピーク¹¹⁾を基準とし、30.1°に発現する原料であるCAの最大回折強度(2 0 0)ピーク¹²⁾および17.3°に現れるCAH₁₀ → C₃AH₆の際の強度劣化に起因する安定な結晶相C₃AH₆の(2 1 1)ピーク¹³⁾の体積比をFig. 4 (a)および(b)に示す。ピーク分離および体積比の算出には解析ソフトJADE6を用いた。Fig. 4 (a)の結果から、すべての硬化体は加速劣化試験日数が経過するにしたがい、原料であるCAが減少している。つまり、すべての硬化体で原料が溶出して

Fig. 4 Effect of water-reducing admixture and fumed silica on formation of (a) CA, (b) C₃AH₆ in consolidated alumina cement.

いることが確認できた。アルミナセメントのみの硬化体、フュームドシリカを添加した硬化体と比べ、AE 減水剤、およびフュームドシリカを添加した硬化体は、原料の溶出を抑えられていることが確認できた。この結果から、AE 減水剤に原料の溶出を抑える作用があると示唆される。

また、Fig. 4 (b)の結果から、加速劣化試験後に生成する結晶相 C₃AH₆ は、アルミナセメントのみの硬化体では増加し続け、フュームドシリカを添加した硬化体では C₃AH₆ は生成するものの、その生成は抑制されていることが確認できた。笹川らの研究により、フライアッシュが硬化体の細孔を充填し、フライアッシュ粒子中の反応性の高い SiO₂ が粒子周辺部の C-A-H 水和物と反応し、固溶することで結晶転移を抑制すると推察している。¹⁴⁾ また、Bentsen らは C₂AH₈ とマイクロシリカが反応し、C₃AH₆ に転移せず、C₂ASH₈ が生成することから、C₃AH₆ の生成の抑制に働いたと報告している。¹⁵⁾ これらの報告から、今回用いたフュームドシリカにおいても、硬化体に同様の影響を及ぼし、強度劣化に起因する C₃AH₆ の生成が抑制できたと考えられる。

また、AE 減水剤、およびフュームドシリカを添加した硬化体では、ほとんど C₃AH₆ が生成していないことが明らかになった。これは AE 減水剤添加により、原料である CA の溶出を抑え、結晶相の生成自体を抑制したことが考えられる。また、CAH₁₀ が生成しなければ、CAH₁₀ か

ら C₃AH₆ への変化の際に生じる強度劣化が生じないため、硬化体の長期強度に繋がると期待できる。

3・3 硬化体試料の SEM 観察結果

フュームドシリカや減水剤の添加が、圧縮強度、結晶相の生成に大きく影響を与えることが明らかになった。次にこれらの添加剤による、硬化体の微細組織への影響を SEM 写真に示す。Fig. 5 中の (a)~(c) は、添加剤を使用せず、添加水量 80mass% の条件で作製したアルミナセメントの硬化体で、Fig. 5 (a) は 20°C、80%RH の条件で 24 時間静置し、脱型した直後の硬化体（加速養生期間：0d）、Fig. 5 (b) は強度が発現した硬化体（加速養生期間：1d）、および Fig. 5 (c) は強度が劣化した硬化体（加速養生期間：6d）である。また、Fig. 5 (d) は AE 減水剤とフュームドシリカを添加して作製した硬化体を 6 日間加速養生した硬化体である。添加剤を使用せず作製した硬化体は、脱型直後 (Fig. 5 (a)) では、著しい起伏が観察されず、平坦な組織であった。強度が発現した硬化体 (Fig. 5 (b)) では、CAH₁₀ 特有の棒状をした結晶相¹⁶⁾の生成が認められるが、強度劣化時 (Fig. 5 (c)) には結晶相の分解、体積収縮が生じていることが認められる。一方、添加剤を使用した硬化体 (Fig. 5 (d)) では、加速養生 6 日後にも関わらず、結晶相の生成は認められず、添加剤を使用していない硬化体の強度発現前の状態 (Fig. 5 (a)) に似ていることが確認できる。これらから、AE 減水剤およびフュームドシリカを使用することにより、強度劣化を引き起こす結晶相の生成が無いいため、長期強度を発現できることが分かる。

4 結 言

(1) アルミナセメントの長期強度において、添加水量を減少させることによって、長期強度が発現し、フュームドシリカの効果を発揮させることができた。さらに AE

Fig. 5 SEM images for consolidated alumina cements for curing time (a) 0 d, (b) 1 d, (c) 6 d, (d) 6 d with fumed silica + water-reducing admixture.

減水剤を添加することにより、減水効果が得られ、高い長期強度が得られた。AE 減水剤とフュームドシリカを共に添加することによって、より高い長期強度を発現させることができた。

(2) フュームドシリカを添加することにより、結晶相 C_3AH_6 の生成を抑制できることが確認できた。さらに AE 減水剤を添加することにより、原料 CA の溶出が抑えられた。AE 減水剤を添加した硬化体では、 C_3AH_6 の結晶相の生成はほとんど認められず、結晶相 CAH_{10} の生成も確認できなかった。これらから、フュームドシリカだけでは原料の溶出、結晶相の生成を抑制できなかったが、AE 減水剤とフュームドシリカを共に添加することによって、原料の溶出、結晶相の生成および変化を抑制できた。

(3) 加速劣化試験を 6 日間行った AE 減水剤とフュームドシリカを共に添加した硬化体の組織は、結晶相の生成が認められず、添加剤を使用していない強度発現前の硬化体の組織と似ていることが確認できた。AE 減水剤およびフュームドシリカを使用することにより、結晶相の生成が認められなくても、長期強度を発現できる硬化体が作製できた。

参 考 文 献

- 1) J. Kasai, "Semento wo kyuuketusaseru mechanism (kyuuketuzairyou)", Semento kagaku zaturon, Semento kyokai, pp.47-50 (1983).
- 2) AGC Ceramics Co. Ltd., "Asahi aruminasemento ni tsuite", Gijutsushinyou (2007).
- 3) S. Sasaoka, "Furaiasshu wo konwashita arumina semento konkuri-to no choukitokusei", Semento kougaku nenjironbunshu, Vol.25, No.1, pp.1343-1348 (2003).
- 4) S. Koide, "Aruminasemento no suiwahannou", Yougyoukyoukaishi, Vol.69, No.782, C43-51 (1961).
- 5) S. J. Schuneider, "Effect of heat-treatment on the constitution and mechanical properties of some hydrated aluminous cements", Journal of the American Ceramic Society, Vol.42, Issue 4, pp.184-193 (1959).
- 6) S. Nagataki, K. Komeyama and N. Ii, "Alumina cement no shiyouhouhou ni kansuru kisokenkyu", Cement gijutunenhau, No.22, pp.428-432 (1968).
- 7) M. Collepardi, S. Monosi and P. Piccoli, "The influence of pozzolanic materials on the mechanical stability of aluminous cement", Cement and Concrete Research, Vol.25, No.5, pp.961-968 (1995).
- 8) A. Yoda, "Aluminacement wo mochiita concrete no 30 nennmadeno seishitunituite", Concrete kougaku nennjironbunshu, Vol.22, No.2, pp.7-12 (2000).
- 9) Physical testing methods of aluminous cement for refractories, JIS R 2521, Investigated by Japanese Industrial Standards Committee (1995).
- 10) Nihon seramikkusu kyokai, "Seramikkusu kougaku handbook", pp.854-860 (1989) Gihodo Shuppan Co., Ltd..
- 11) ICDD-PDF#35-0755.
- 12) ICDD-PDF#70-0134.
- 13) ICDD-PDF#84-1354.
- 14) S. Sasaoka, T. Satou, K. Shirai and E. Sakai, "Study on durability of alumina cement concrete", Cement Science Concrete Technology, No.56, pp.232-239 (2002).
- 15) S. Bentsen and A. Selveit, "Effect of microssilica on conversion of high alumina cement", Midgley symposium on CAC, London, pp.294-391 (1990).
- 16) C. Brabury, P. M. Callaway and D. D. Double, "The conversion of high alumina cement/concrete", Materials Science and Engineering, Vol.23, No.1, pp.43-53 (1976).