

## 論文 アルミナセメントと高炉スラグの混合セメントの基礎物性

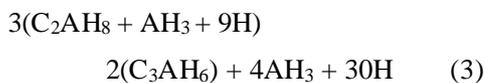
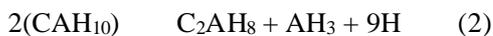
奥山 康二\*1・盛岡 実\*2・渡邊 賢三\*3・横関 康祐\*4

要旨：アルミナセメントと高炉水砕スラグを基材とするモルタルは、普通ポルトランドセメントや高炉セメントを基材とするモルタルと比較して初期強度発現性が優れ、耐酸性や遮塩性にも優れることがわかった。一方、中性化速度が著しく速いことが明らかとなった。中性化されやすいのは、炭酸化反応によって組織が多孔化するためである。高度の耐酸性が認められたことより、炭酸化反応の影響を受けにくい下水処理施設などへの適用の可能性が示唆された。

キーワード：アルミナセメント，高炉水砕スラグ，モルタル，圧縮強さ，耐酸性，遮塩性

### 1. はじめに

アルミナセメントは普通ポルトランドセメントに比べて、耐火性、早強性、化学抵抗性が優れている。特に早強性の点から空港の舗装や道路橋の増厚などの緊急用補修用工事使用されたこともあるが、長期的に水和物がコンバージョンして強度低下を引き起すことから恒久的用途ではあまり普及していないのが現状である。ここで、アルミナセメント水和物のコンバージョンについて触れる。アルミナセメントの水和反応は例えば、以下に示す理論反応式で表すことができる。



(1)～(3)の水和反応は密度の小さいものから

大きいものへの変化であり、また、結合水の放出も伴うため多孔化現象である。よって、アルミナセメント硬化体では、長期的な強度低下が顕在化するのである。

アルミナセメントのコンバージョンを抑制する方法として、高炉水砕スラグの併用が有効であることが報告されている<sup>1),2)</sup>。これは、高炉水砕スラグの併用によって、ストラトリンサイト ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$ ) と呼ばれる水和物が安定相として生成するためである<sup>3)</sup>。また、フライアッシュやパルプスラッジ焼却灰にも同様の効果があることが明らかにされている<sup>4)-7)</sup>。高炉水砕スラグの併用によって、アルミナセメントの欠点が解消されることより、この材料の新たな展開が期待される。しかしながら、アルミナセメントと高炉水砕スラグを基材としたモルタルやコンクリートの物性についてはあまり報告がなく、不明な点が多く残されている。

そこで、本研究では、アルミナセメントと高炉水砕スラグを基材とするモルタルの基礎物性について詳細に報告するとともに、普通ポルトランドセメントや高炉セメントとの相対比較により、その特徴を検討した。

\*1 電気化学工業(株) セメント・特混研究所 工修 (正会員)

\*2 電気化学工業(株) セメント・特混研究所 グループリーダー 博士(工学) (正会員)

\*3 鹿島建設(株) 技術研究所 材料・LCE グループ (正会員)

\*4 鹿島建設(株) 技術研究所 材料・LCE グループ 主任研究員 博士(工学) (正会員)

表 1 使用材料の化学成分

mass(%)

	L.O.I	Insol	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O
OPC	2.2	0.2	20.9	2.9	5.4	64.7	0.9	1.8	0.5
BFS	-0.8	0.1	33.8	1	14.8	40.6	6.7	0.5	0.2
AC	0.1	0.1	3.5	1.3	54.5	36.5	0.1	ND	0.1

## 2. 実験

### 2.1 使用材料とモルタルの調製

表 - 1 には各種材料の化学成分を示した。また、表 - 2 に使用材料の密度およびブレン比表面積を示した。普通ポルトランドセメント(以下、OPC とあわす)、アルミナセメント(以下、AC とあわす)、高炉水砕スラグ微粉末(以下、BFS とあわす)を用いた。OPC60mass%と BFS40mass%を混合して高炉セメント B 種(以下、BB)を調製した。同様に AC60mass%と BFS40mass%を混合して結合材(以下、ACBB)を調製した。OPC、BB、AC、ACBB を用いて、JIS R 5201 に準じてモルタルを調製した。すなわち、水結合材比を 50mass%、結合材と砂の比率を 1 対 3 とした。

### 2.2 実験項目と実験方法

#### (1) フロー値

フロー値は JIS R 5201 に準じて測定し、15 打フロー値と共に 0 打フロー値も確認した。

#### (2) 圧縮強さ

モルタルの圧縮強さは、40×40×160mm の供試体を作製して JIS R 5201 に準じて測定した。なお、促進加温養生によって、コンバージョンによる強度低下の有無を確認した。促進加温試験は次のように行った。モルタル供試体を材齢 28 日まで 20 の水中で養生を行った後、40 の水中で 14 日間養生した。そしてモルタル供試体の圧縮強さを測定することによって、コンバージョンによる強度低下の有無を評価した。

#### (3) 耐酸性試験

硫酸濃度 5%の硫酸水溶液(pH1.0 未満)にモルタル供試体を浸漬した。液固比は 400mass%とした。浸漬後のモルタルの外観観察、重量変化率および硫酸浸透深さを確認した。

表 2 使用材料の物理的特性

	密度(g/cm <sup>3</sup> )	ブレン (cm <sup>2</sup> /g)
OPC	3.15	3610
BFS	2.91	4000
AC	3.01	4750
標準砂	2.64	-----

硫酸浸透深さはフェノールフタレインの 1% アルコール溶液をモルタル断面に噴霧し、赤変しなかった部分を硫酸侵食部分と見なして硫酸浸透深さを求めた。

(4) 水和生成物の同定、pH 値および CH 生成量  
水和生成物の同定や pH 値および水酸化カルシウム(以下 CH)の生成量については、ペースト硬化体を作製して検討した。ペースト配合はモルタル配合から砂を除いた配合とした。水和生成物の同定は X 線回折法(XRD)を用いて行った。pH 値は水中養生を 28 日間行ったペースト硬化体を 300 μm 以下に粉碎し、液固比 1000mass%で 3 分間攪拌を行った後に上澄み液の pH を測定した。CH の生成量は TG-DTA によって測定した。ただし、結合材の種類によって結合水量が異なり正当な比較ができないと考えられたため、強熱減量による補正を加え、未反応粉体に対する無水物換算(CaO)で表現した。

#### (5) 塩化物イオンの透過性

20 の水中養生を 28 日間行った後、モルタル供試体を擬似海水に 4 週間にわたって浸漬し、硝酸銀-フルオロセイン法によって塩化物イオンの浸透深さを確認した。

#### (6) 促進中性化

20 の水中養生を 28 日間行った後、20 ・ RH60% ・ CO<sub>2</sub> 濃度 5%の条件下で促進中性化を行った。中性化深さはフェノールフタレイン法により確認した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 フロー値

図 - 1 にモルタルのフロー値を示した。OPC や BB と比べて AC や ACBB のフロー値は大きいことが分かる。AC や ACBB の 0 打フロー値は OPC や BB の 15 打フロー値と同等の値を示している。以上より、AC や ACBB は OPC や BB と同等のコンシステンシーを得る際の水粉体比を小さくできるものと考えられた。

#### 3.2 圧縮強さ

図 - 2 にモルタルの圧縮強さを示す。まず AC について見ると、材齢 1 日で約  $75\text{N/mm}^2$  もの高い値を示している。AC と BFS を併用した ACBB の圧縮強さは、AC と比べると小さい値となっているが、材齢 1 日の時点ですでに約  $50\text{N/mm}^2$  を示している。これは、OPC や BB の 28 日強度にほぼ匹敵している。このように、AC や ACBB は初期強度発現性に優れていることが分かる。このため、AC や ACBB は強度発現性の観点からは緊急補修工事などの初期強度発現性が求められる用途に向いていると思われた。

図 - 3 に促進加温養生を行ったモルタルの圧縮強さを示す。図には比較のために、促進加温養生を行う前の圧縮強さも併記している。OPC や BB では、促進加温養生を行うことで強度の増加が認められる。それに対して、AC は既往の研究で報告されているように、著しい強度低下が認められた。一方、AC と BFS を併用した ACBB では強度低下は認められず、むしろ強度増進している。

図 - 4 に AC および ACBB ペースト硬化体の XRD 測定結果を示した。AC の水和試料では  $\text{CAH}_{10}$  が主体であった。一方、ACBB ではストラトリンサイト ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) が主体であった。図 - 3 や図 - 4 より、AC に BFS を併用することによって、コンバージョンによる強度低下を抑止できること、その理由がストラトリンサイトの生成に起因することが確認された。これは既往の研究<sup>1),2),3)</sup>と一致した結果である。

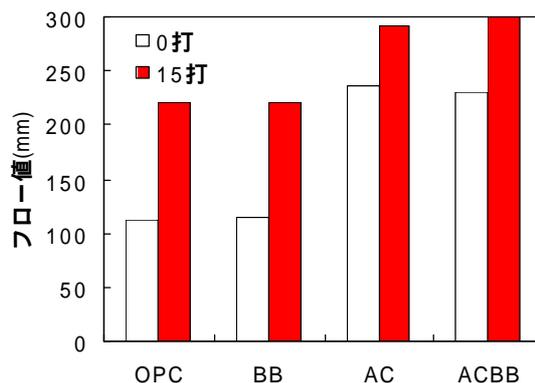


図 1 モルタルフロー値

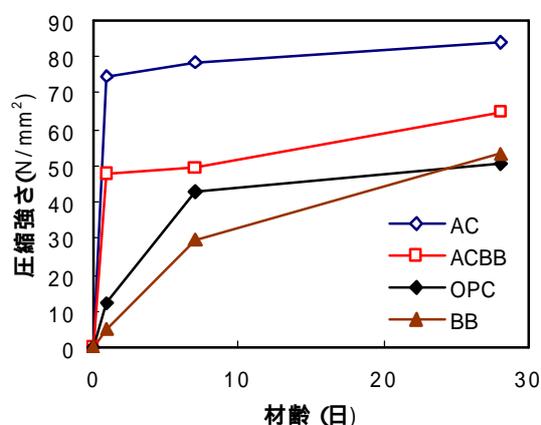


図 2 各種モルタルの圧縮強さ

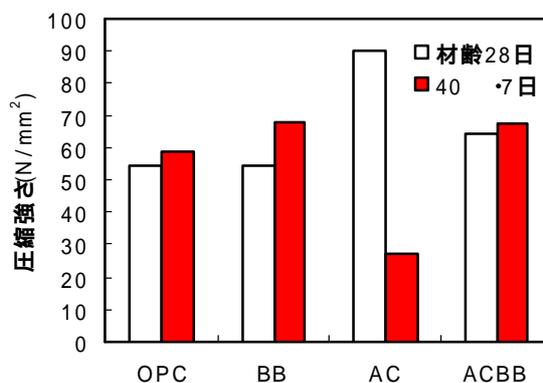


図 3 促進コンバージョンの結果

#### 3.3 耐酸性

図 - 5 に硫酸溶液に 3 ヶ月間浸漬したモルタル供試体の外観を示す。OPC や BB は激しく劣化し、モルタルは原形を留めていない。一方、AC や ACBB についてみると、目立った劣化は認められなかった。

図 - 6 にモルタルの重量変化率を示す。OPC や BB では、硫酸溶液に浸漬後 1 ヶ月から著しい重量減少がみられる。OPC では 30mass%以上の重量減少が生じ、BB でも 20mass%以上の重量減少が認められた。一方、AC や ACBB は、硫酸溶液に浸漬後 3 ヶ月が経過しても大きな重量変化は認められなかった。

図 - 7 に硫酸浸透深さを示す。OPC や BB では硫酸浸透深さが 3mm を上回った。また、AC も硫酸浸透深さが 3mm を超え、むしろ OPC や BB よりも大きな値を示した。一方、ACBB は 3mm 未満の値となっている。下水道処理施設に用いられる断面修復材の性能指標として、今回行った硫酸濃度 5%の硫酸溶液に 1 ヶ月浸漬した場合の重量変化率は ±10%以内、硫酸浸透深さは 3mm 以内とされている<sup>8)</sup>。図 - 6 および図 - 7 より、OPC や BB は重量変化率および硫酸浸透深さともに上記指標を満足しなかった。AC は重量変化率が要求性能を満たしたが、硫酸浸透深さは要求性能を満たさなかった。ACBB は重量変化率および硫酸浸透深さともに上記指標を満足した。ゆえに、耐酸性の観点からは優れた材料であることが確認された。

図 - 8 にペースト硬化体の pH と CH 生成量を示した。また、OPC や BB では CH の生成が認められるが、AC や ACBB では CH の生成は認められなかった。硫酸による劣化機構を詳細に検討した研究<sup>9)</sup>によると、その主な要因は水酸化カルシウムが硫酸と反応して体積増加をもたらす二水セッコウを生成するためであることが指摘されている。よって、CH の生成が認められなかった AC や ACBB では、外観上からもモルタルの劣化がほとんど認められず、重量減少も小さくなったと考えられる。また、この反応は酸-塩基反応であるため、pH が高いものほど活発な反応を伴う。よって、pH の高い OPC や BB ではこの反応が活発に進行することとなる。以上より、OPC や BB の pH と比べて AC や ACBB の pH 値は小さいことが明らかとなり、硫酸劣化と pH や CH 生成量は密接に関連する

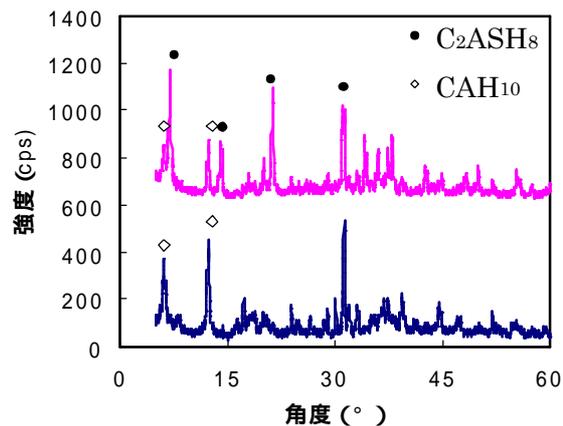


図 4 AC 及び ACBB の水和試料の X 線回折

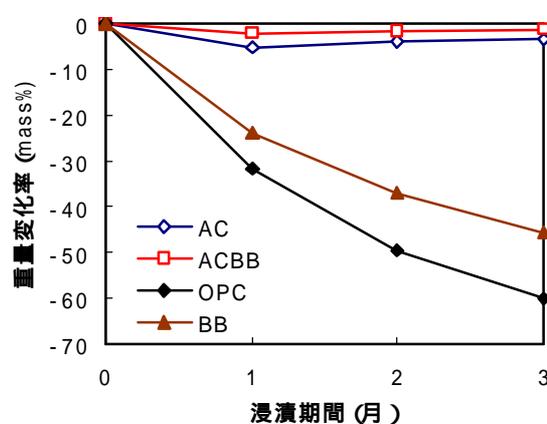


図 6 各種モルタルの重量変化率

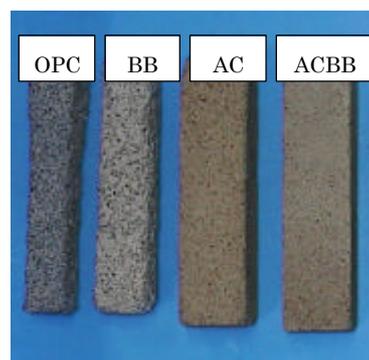


図 5 硫酸浸漬後の供試体(浸漬 3 ヶ月)

ものと考えられる。しかしながら、AC では外観上の劣化や重量減少が小さいにもかかわらず、硫酸浸透深さは大きな値となった。よって、硫酸浸透深さの観点からは、BFS が重要な役割を果たしているものと考えられる。AC や ACBB の硫酸劣化の機構についてはさらに詳細な検討が必要であろう。

### 3.4 塩化物イオンの浸透深さ

図 - 9 に擬似海水に浸漬 28 日後の塩化物浸透深さを示した。図には参考のために、擬似海水に浸漬を開始した材齢 28 日の圧縮強さも併記している。OPC と BB の塩化物イオン浸透深さは、それぞれ 5.0mm、2.0mm となっており、OPC よりも BB の方が塩化物イオンは浸透しにくい結果となった。一方、AC と ACBB の塩化物イオンの浸透深さは、それぞれ 0.8mm、0.5mm であった。いずれも OPC や BB と比べて非常に小さい値となっている。BB は従来から言われているように OPC に比べて塩化物イオンの浸透に対する抵抗性に優れていることが分かっている。これは、海水との相互作用によって溶解度の高い塩化カルシウムを生成する CH の生成量が少ないことから、Ca イオンの溶脱とそれに伴う多孔化の影響が OPC と比べて小さいことや、BFS の塩化物イオン固定化能力に起因するものと考えられる。AC や ACBB で塩化物イオンの浸透深さがより小さくなった理由も同様に考えられる。すなわち、AC や ACBB では CH の生成が認められないこと（図 - 8）、また、ACBB ではさらに BFS を多量に配合しているためである。

### 3.5 促進中性化

図 - 10 にモルタルの中性化深さを示した。図には参考のために、中性化を開始した材齢 28 日の圧縮強さも併記している。OPC と比べて BB は中性化されやすい結果となっている。この理由のひとつとして、スラグセメント硬化体が炭酸化を受けると多孔化することが報告されている<sup>10)</sup>。一方、AC は水粉体比が同一で中性化開始時の圧縮強さが大きいにもかかわらず、BB と比べても中性化しやすい結果となっている。また、ACBB ではさらに中性化されやすい結果となった。AC モルタルもスラグセメント硬化体と同様に炭酸化によって組織が多孔化するとの報告がある<sup>11)</sup>。炭酸化によって多孔化する AC と BFS を組み合わせた ACBB ではその現象がより顕著に起こっている可能性もある。

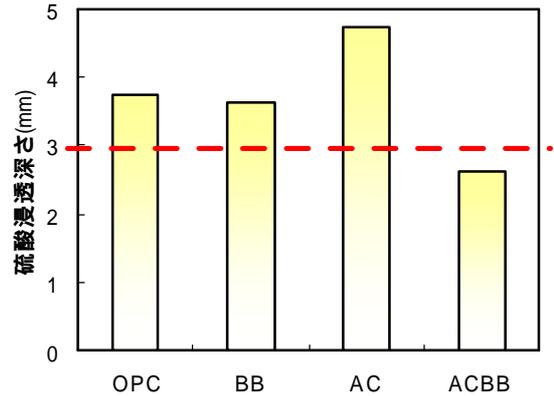


図 7 各種モルタルの硫酸浸漬深さ

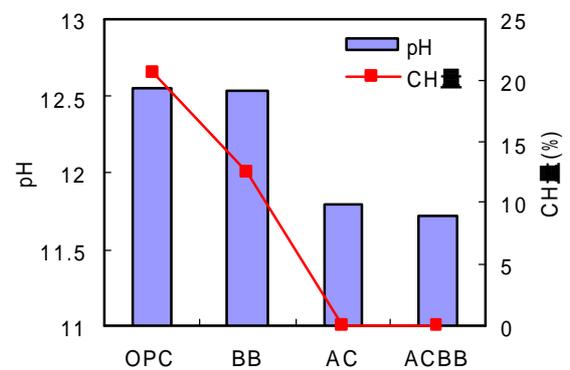


図 8 各セメント硬化体の pH と CH の生成

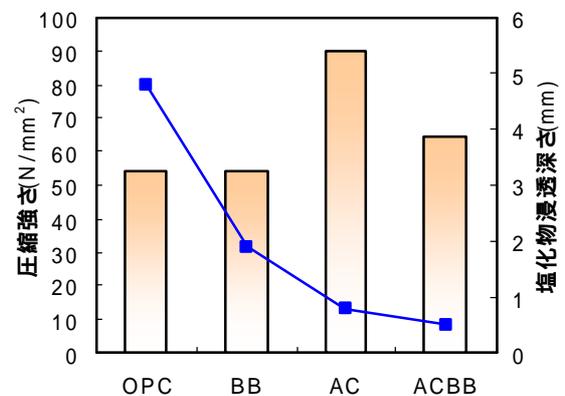


図 9 塩化物浸透深さと圧縮強さの関係

ACBB の炭酸化反応については今後詳細な検討が必要である。そして AC や ACBB の中性化を改善するための対策も今後の検討課題であるが、図 - 1 で示したように、AC や ACBB は流動性に優れ、同一のコンシステンシーを得る際の水粉体比を小さくすることが可能である。よって、水粉体比を小さくするなどの対策をとることにより、中性化抵抗性を改善できるものと考えら

れる。また、最近の研究で、高炉徐冷スラグや  $-C_2S$  などの水和不活性な無機粉末に中性化抑制効果が見出されている<sup>12),13)</sup>。ACBB とこれらの中性化抑制材料を組み合わせる観点からも中性化の改善を図る予定である。

#### 4. まとめ

AC と BFS を基材としたモルタルの基礎物性について検討を加え、以下の結論を得た。

- (1) AC と BFS を基材とするモルタルのフロー値は OPC や BB を基材としたモルタルよりも大きな値を示した。
- (2) AC と BFS を基材とするモルタルの圧縮強さは、材齢 1 日で OPC や BB モルタルの 28 日圧縮強さに匹敵した。また、既往の研究の通り、コンバージョンによる強度低下を防止できることが確認された。
- (3) AC と BFS を基材とするモルタルは非常に耐酸性に優れる。
- (4) AC と BFS を基材とするモルタルは塩化物イオンの遮蔽効果にも優れる。
- (5) AC と BFS を基材とするモルタルは、OPC や BB モルタルと比べて中性化されやすい。

#### 参考文献

- 1) A.J.Majumder, B.Singh, R.N.Edmonds : Hydration of Mixtures of Aluminous Cement and Blast Furnace Slag, Cement and Concrete Research, Vol.20, No.2, pp197-208, 1990
- 2) A.J.Majumder and B.Singh : Properties of Some Blended High-Alumina Cements, Cement and Concrete Research, Vol.22, No.6, pp1101-1114, 1992
- 3) HIROSE, S. and YAMAZAKI, Y. : Hydration of High Alumina Cement Mixed with Blast Furnace Slag, Gypsum and Lime, No.233, pp.216-220, 1991
- 4) 長滝重義, 米山紘一, 井伊信光 : アルミナセメントの使用方法に関する基礎研究, セメント技術年報, No.12, pp428-432, 1968

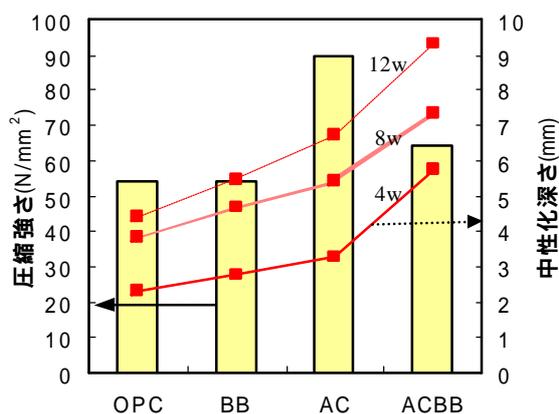


図 10 中性化深さと圧縮強さの関係

- 5) 小林正几, 木下旭 : フライアッシュの混和がアルミナセメントコンクリートの諸性質に及ぼす影響について, セメント技術年報, No.13, PP.441-445, 1969
- 6) 笹川幸男, 佐藤正孝, 白井健太郎, 坂井悦郎 : アルミナセメントの長期耐久性, セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.232-239, 2002
- 7) 中村圭介, 盛岡実, 笹川幸男, 坂井悦郎 : パルプスラッジ焼却灰を混和したアルミナセメントの物性, セメント・コンクリート論文集, 2003 印刷中
- 8) 東京都下水道局施設管理部, “コンクリート改修技術マニュアル, 処理施設編”, 2003
- 9) 蔵重勲, 魚本健人 : 硫酸の作用を受けるセメント硬化体の劣化予測手法に関する検討, コンクリート工学年次論文集, pp615-620, 2002
- 10) 鶴見敬章, 大門正機, 金尚奎 : 高炉スラグセメント硬化体の炭酸化反応, セメント・コンクリート論文集, No.48, pp.572-577, 1994
- 11) 大門正機, 近藤連一 : アルミナセメントモルタルの炭酸化, セメント技術年報, No.23, pp.170-173, 1969
- 12) 盛岡実, 山本賢司, 坂井悦郎, 大門正機 : 高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートの中性化とその機構, コンクリート工学論文集, Vol.13, No.2, pp.41-46, 2002.5
- 13) 盛岡実, 樋口隆行 :  $-2CaO \cdot SiO_2$  の中性化抑制効果とその機構, セメント・コンクリート論文集, No.57, pp.23-29, 2003.