

# 論文 アルミナセメントを用いたコンクリートの30年までの性質について

依田 彰彦\*<sup>1</sup>・横室 隆\*<sup>2</sup>・大井 良典\*<sup>3</sup>・三嶋 清敬\*<sup>4</sup>

**要旨:** アルミナセメントには、長期材齢強度の変化に及ぼす大きな要因として温湿度の影響と結晶転移の問題がある。本実験研究では、水セメント比を2水準とし、養生・暴露条件を4種類かえた場合の材齢3日～30年のアルミナセメントコンクリートの強度変化をはじめ、諸性質を究明した。その結果、圧縮強度は養生・暴露条件によって材齢7日または28日のいずれかがピークとなり、圧縮強度の低下は材齢1年辺りできまり、その後の材齢では圧縮強度の変化が小さいか、横ばい状態となる。このことは転移が、ほとんど最終段階まで進行したものと考える。

**キーワード:** アルミナセメント, コンクリート, 水セメント比, 転移, 圧縮強度, 炭酸化

## 1. 研究目的

アルミナセメントには、長期材齢強度の変化に及ぼす大きな要因として温湿度と結晶転移の問題があると報告されている<sup>1)2)</sup>。本研究は水セメント比と養生・暴露条件をかえた場合の長期材齢の圧縮強度をはじめ諸性質を知ることが目的として実験している。本論文では材齢30年までの諸性質についてまとめた。

## 2. 実験計画

### 2.1 使用材料

- (1)セメント:アルミナセメント(A社製品)
- (2)骨材:相模川産砂及び砂利(砂の粗粒率3.1,砂利の最大寸法25mm)
- (3)水:旭硝子(株)中央研究所上水道水
- (4)使用材料の品質:表1～2に示す。

### 2.2 実験の項目と方法

- (1)スランブ:JIS A 1101(コンクリートのスランブ試験方法)によった。
- (2)空気量・単位容積質量:JIS A 1116(フ

レッシュコンクリートの単位容積質量試験方法及び空気量の質量による試験方法(質量方法)によった(供試体は(4)のものを用いた)。

(3)ワーカビリティ:スランブ試験の際にフレッシュコンクリートのくずれ方などから目視によって判断した。

(4)圧縮強度:JIS A 1108(コンクリートの圧縮強度試験方法)によった。養生・暴露条件は,2.5(1)～(4)を参照されたい。また,これらの供試体は以下の(5)～(10)の試料にも供した。

(5)動・静弾性係数,ポアソン比:圧縮強度試験をする前に音速を測定し動弾性係数を,圧縮強度試験時にコンプレッソメータを用いて歪を測定し静弾性係数とポアソン比を,算定した。

(6)炭酸化深さ:フェノールフタレインアルコール溶液法によった。

(7)含水率・吸水率:JIS A 1110(粗骨材の密度及び吸水率試験方法)に準じて試験した。

(8)ポロシチー:水銀圧入試験装置によって

\*1 足利工業大学教授 工学部 建築学科 工博(正会員)

\*2 足利工業大学助教授 工学部 建築学科(正会員)

\*3 旭硝子(株)高砂工場セラミックス開発センター 主席技師

\*4 元旭硝子(株)中央研究所研究部長 工博(正会員)

表-1 使用したアルミナセメントの品質

化学成分 (%)							密度 (g/cm <sup>3</sup> )	粉末度 (cm <sup>2</sup> /g)	凝結(h-m)		圧縮強さ(N/mm <sup>2</sup> )			
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO			始発	終結	1日	3日	7日	28日
2.9	39.0	15.1	2.3	1.9	38.7	0.3	3.23	3210	5-48	6-17	59.3	60.0	73.1	83.9

表-2 使用した骨材の品質

種類	絶乾 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸 水 率 (%)	単 位 容 積 質 量 (kg/m <sup>3</sup> )	有機 不純 物	骨材の微粒 分量試験方 法で失われ る量 (%)	すり へり 減量 (%)	安 定 性 (%)	ふるいを通るものの質量百分率 (%)											粗粒率 又は 最大寸法 (mm)
								ふるいの呼び寸法 (mm)											
								25	20	15	10	5	2.5	1.2	0.6	0.3	0.15		
砂	2.62	1.4	1783	淡い	2.9	-	5.7	-	-	-	100	98	83	58	34	15	5	3.1	
砂利	2.67	0.8	1713	-	0.7	13.7	7.7	100	75	30	0	-	-	-	-	-	-	25	

37.5 ~ 750000 Å の半径細孔量を測定した。

(9) 化学分析：炭素は、JIS R 2011 (炭素及び炭化けい素含有耐火物の化学分析方法) によった。

(10) X線回折：粉末X線回折装置を用いて粉末X線回折法による鉱物を同定した。

### 2. 3 目標としたコンクリートの調合

(1) 水セメント比 (W/C) : 40, 60 %

(2) スランプ : 18 ± 2 cm

(3) 空気量 : 潜在空気量として 1.0 %

### 2. 4 コンクリートの練混ぜ

容量 55.5 ℓ の可傾式ミキサを用い、骨材は表乾状態として JIS A 1138 (試験室におけるコンクリートの作り方) によって練混ぜた。

### 2. 5 供試体の養生・暴露条件

練混ぜたアルミナセメントコンクリートを直径 15cm・高さ 30cm の型枠に詰めてから約 24 時間後に脱型して次に示す条件 (1) ~ (4) の場所に養生・暴露した。なお圧縮強度試験直

前にコンクリート打込み面を平滑に研磨した。

(1) 屋外空中 : 30 年間の最高気温 37.0 °C, 平均気温 15.5 °C, 最低気温 - 8.2 °C, 平均湿度 71 %, 年当たりの降水量 1600mm 程度である。

(2) 屋外土中 : 温度 11.6 ~ 17.6 °C (深さは地盤面より 50 ~ 100cm 程度)

(3) 屋内湿空中 : 20 ± 2 °C, 80 % RH

(4) 屋内水中 : 20 ± 2 °C

### 3. 実験結果と検討

表-3 ~ 7 及び図-1 ~ 2 に示し、検討する。

#### (1) ワーカビリティー

1969 年 5 月 12 日 (月) ~ 16 日 (金) にかけて打込んだコンクリートの調合は表-4 に示した通りでスランプは 18.5 又は 19.5cm, ワーカビリティーは『良』であった (表-3)。なお、空気量は化学混和剤を使用しなかったもので 0.6 % であった。

#### (2) 圧縮強度

表-3 アルミナセメントコンクリートの調合

W/C (%)	スランプ (cm)	フロー (cm)	空気量 (%)	細骨材率 (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )				ワーカビ リ ティー	練上がり温度 (°C)
					水	アルミナセメント	砂*	砂利*		
40	19.5	40.0	0.6	41.4	165	413	769	1106	良	19.7
60	18.5	39.0	0.6	43.8	172	287	852	1109	良	~ 20.4

[注] \*表乾状態として用いた。

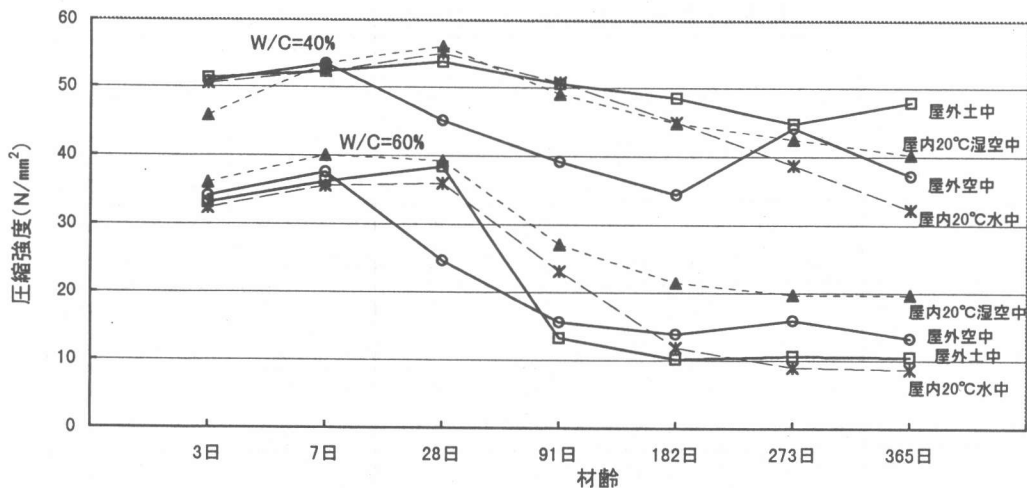


図-1 アルミナセメントコンクリートの材齢365日までの圧縮強度

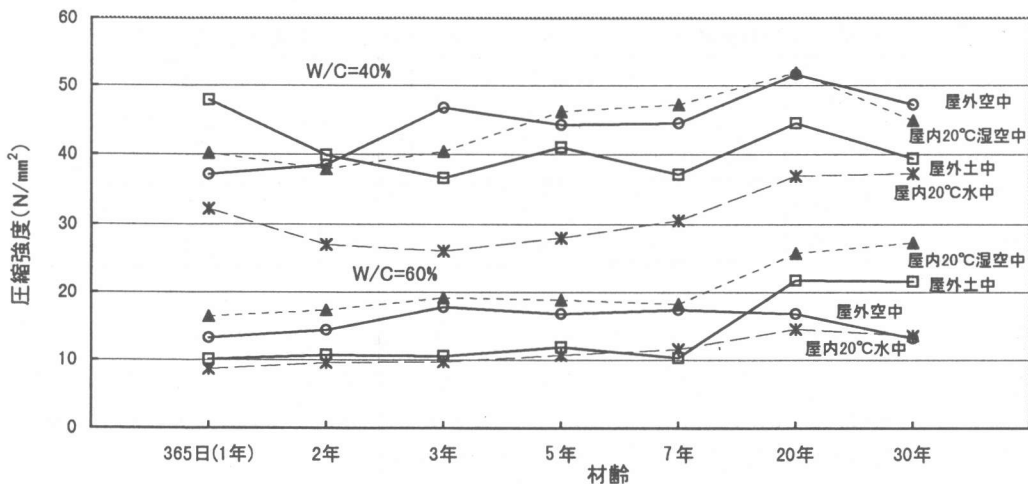


図-2 アルミナセメントコンクリートの材齢1年～30年までの圧縮強度

材齢3日～30年にわたるアルミナセメントコンクリート供試体の圧縮強度の変化は図-1～2に示した通りで、これらから次のような傾向が認められた。

- ① W/C 別に見ると W/C が小さい 40% の圧縮強度が、いずれの養生・暴露条件とも大きく、W/C が大きい 60% の方が小さい。この傾向は水硬性のセメントに共通するといえよう。
- ② 材齢別に見ると同じ条件の養生・暴露でも圧縮強度を試験した材齢によっては大きくなったり小さくなったり変化しているが、最大値を示す材齢は、7日または28日のいずれかである。

ここでは材齢30年に的を絞って検討する。

まず W/C40% では屋外空中が最も大きく以下、屋内20°C湿空中、屋外土中、屋内20°C水中の順である。最も小さい屋内20°C水中は  $37.3\text{N/mm}^2$  で、試験した13の材齢中、最も大きな値を示した材齢28日のそれは  $55.0\text{N/mm}^2$  なので32%程度低下したことになる。次に W/C60% では屋内20°C湿空中が最も大きく以下、屋外土中、屋外空中、屋内20°C水中の順である。最も小さい屋内20°C水中は  $13.1\text{N/mm}^2$  で、試験した13の材齢中、最も大きな値を示した材齢28日のそれは  $35.9\text{N/mm}^2$  なので64%

表-4 最大圧縮強度と材齢30年におけるアルミナセメントコンクリートの諸結果

水セ メン ト比 (%)	養生 ・ 暴露 条件		最大 <sup>(1)</sup> 圧縮 強度 (N/mm <sup>2</sup> )	材 齢 30 年								
				圧縮 強度 (N/mm <sup>2</sup> )	平均炭酸 化深さ (mm)	単位容積 質 量 (kg/m <sup>3</sup> )	静弾性 係 数 (kN/mm <sup>2</sup> )	ポア ソン 比	動弾性 係 数 (kN/mm <sup>2</sup> )	含水 率 (%)	吸水 率 (%)	ポロシチー (cc/g)
40	屋外	空中	53.5(7)	47.2	8.5	2481	38.3	0.19	44.0	1.6	4.1	0.039
		土中	53.8(28)	39.4	微少 <sup>(2)</sup>	2483	36.8	0.18	43.0	2.0	5.3	0.060
	屋内	湿空中	56.1(28)	44.9	1.4	2443	37.5	0.18	43.4	1.6	4.5	0.049
		20℃水中	55.0(28)	37.3	微少 <sup>(2)</sup>	2512	35.9	0.18	42.3	2.2	5.4	0.066
60	屋外	空中	37.5(7)	13.5	31.1	2449	21.4	0.13	27.9	1.5	6.4	0.063
		土中	38.4(28)	21.6	微少 <sup>(2)</sup>	2435	22.7	0.14	30.0	1.6	6.5	0.090
	屋内	湿空中	39.2(28)	27.3	16.4	2417	29.3	0.15	36.3	1.6	6.5	0.076
		20℃水中	35.9(28)	13.1	微少 <sup>(2)</sup>	2456	19.2	0.12	25.2	1.6	6.8	0.097

〔注〕(1)最大圧縮強度欄の( )内は材齢(日)を示す。(2)微少は表-6~7のCaCO<sub>3</sub>欄を参照されたい。

表-5 材齢30年における圧縮強度の標準偏差(S)と変動係数(V)

		W/C 40 %				W/C 60 %			
		屋外		屋内20℃		屋外		屋内20℃	
		空中	土中	湿空中	水中	空中	土中	湿空中	水中
標準偏差(S)	(N/mm <sup>2</sup> )	2.3	1.7	0.7	1.7	1.8	1.3	0.4	0.5
変動係数(V)	(%)	4.8	4.3	1.6	4.6	1.4	1.9	1.4	3.4

程度低下したことになる。共通していえることは屋内20℃水中が、2つのW/Cとも最も小さいことである。X線回折試験の結果などからアルミナセメント特有の性質である転移が、いずれの養生・暴露条件でもかなり進んでいるといえる。これらは炭酸化部分のポロシチーや吸水率と規則性があることが認められた(表-4)。

参考のために材齢30年におけるアルミナセメントコンクリートの圧縮強度の標準偏差(S)と変動係数(V)を表-5に示したが、いずれの養生・暴露条件とも、ばらつきは小さい。

### (3) 材齢30年の単位容積質量

アルミナセメントの密度は3.23g/cm<sup>3</sup>で、普通ポルトランドセメントの3.15g/cm<sup>3</sup>より大きい上に、当時使用した骨材の絶乾密度が大きいのでコンクリートの単位容積質量は全般的に大きい。とくに単位セメント量の多いW/C40%の方が60%より大きい。

### (4) 動・静弾性係数、ポアソン比

材齢30年の動・静弾性係数、ポアソン比は、当然であるがW/C40%の方が大きくW/C60%の方が小さい。

圧縮強度試験時に併せて測定した歪から最大荷重の1/3の点における静弾性係数は動弾性係数より、総じて6~7kN/mm<sup>2</sup>程度小さい。これは依田が報告している普通ポルトランドセメントや高炉セメントを用いたコンクリートの結果とほぼ似ている<sup>3)</sup>。

### (5) 材齢30年の炭酸化深さ

供試体表面の炭酸化は、X線回折試験では全ての養生・暴露条件で見られたが、フェノールフタレインアルコール溶液法で炭酸化深さを明らかに測定できたのは屋外空中と屋内20℃湿空中である(表-4)。なかでも屋外空中の方が屋内20℃湿空中より大きい。W/C別では当然のことと思われるがW/Cの小さい方が炭酸

表-6 アルミナセメントコンクリート材齢30年の分析・X線回折結果 (W/C40%)

分析項目		屋外				屋内 20℃				
		空中		土中		湿空中		水中		
		表層部	中心部	表層部	中心部	表層部	中心部	表層部	中心部	
化学分析	C (質量%)	1.2	0.37	0.81	0.29	1.2	0.26	1.1	0.25	
粉末X線回折	水和物	CAH <sub>10</sub>	□	□	□	□	□	□	□	□
		C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	×	×	×	×	×	×	×	×
		C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> (Katoite)	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎
		AH <sub>3</sub> (Gibbsite)	○	○	○	○	○	○	○	○
	炭酸化合物	CaCO <sub>3</sub> (Calcite)	□	×	□	△	□	×	□	×

[注] ◎ : > 300cps ○ : < 300cps □ : < 100cps △ : 微少 × : 全く検出されない

表-7 アルミナセメントコンクリート材齢30年の分析・X線回折結果 (W/C60%)

分析項目		屋外				屋内 20℃				
		空中		土中		湿空中		水中		
		表層部	中心部	表層部	中心部	表層部	中心部	表層部	中心部	
化学分析	C (質量%)	2.2	0.19	1.1	0.31	3.2	1.0	1.4	0.29	
粉末X線回折	水和物	CAH <sub>10</sub>	□	□	□	□	□	□	□	□
		C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	×	×	×	×	×	×	×	×
		C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> (Katoite)	○	◎	○	◎	□	◎	○	◎
		AH <sub>3</sub> (Gibbsite)	○	○	○	○	○	○	○	○
	炭酸化合物	CaCO <sub>3</sub> (Calcite)	◎	×	○	×	□	△	○	×

[注] 表-6の脚注を参照されたい。

化深さは小さい。これは吸水率、ポロシチーの傾向と関連していることが認められた。すなわち吸水率、ポロシチーとも大きい方が炭酸化深さは大きい。比較の一例として依田提唱の速度式<sup>4)</sup>にあてはめて化学混和剤を混入しない普通ポルトランドセメントコンクリートの炭酸化深さ(材齢30年)を計算するとW/C60%の屋外空中は、23.4mmとなる。一方、表-4 W/C60%の結果では31.1mmとなっている。つまり転移が生じたためにアルミナセメントコンクリートの組織がポーラスとなり、炭酸化深さが大きくなった原因の一つといえよう。

(6) 材齢30年試料の化学分析・X線回折

表-6~7から以下のことが分かった。

①セメントの水和および転移

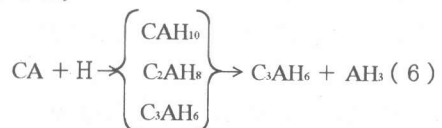
水和物として確認できたのは、CAH<sub>10</sub>、C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>

(Katoite)、AH<sub>3</sub>(Gibbsite)である。今回の試験で実際に最も量の多かったのは、C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>、次がAH<sub>3</sub>であった。

アルミナセメントの水和反応と転移は、以下のように進むと考えられる<sup>5)</sup>。



まとめると、



CAH<sub>10</sub>、C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>は準安定相で、C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>は安定相(最終水和物)であり、式(6)からわかるように

アルミナセメントの水和反応では最終的には、 $C_3AH_6$  と  $AH_3$  が生成する<sup>3)</sup>。本実験の圧縮強度が、材齢7日または28日をピークとしてその後の材齢においては低下が1年辺りでとまり、その後の変化が小さいか、横ばい状態となる傾向を考え合わせると、アルミナセメントの水和反応とそれに続いて生じる転移は、ほとんど最終段階まで進行したものと考えられる。

#### ②炭酸化

化学分析による炭素量の測定と粉末X線回折の結果から、いずれの養生・暴露条件や水セメント比条件でも表層部は炭酸化が生じ、逆に30年経過後でも中心部は、ほとんど炭酸化していないことも分かった。

#### 4. 結び

本実験研究は、ごく一般の気象条件においてアルミナセメントコンクリートが長期材齢でどのような性状を示すのかを知るために30年までの性質を究明・検討した。その結果、結びとして次のようなことがいえよう。

(1) アルミナセメントを単独で用いたコンクリートは、一般的な方法で練混ぜることができる。スランプ、空気量、ワーカビリティもJIS等の方法で測定が可能である。

(2) 圧縮強度は、養生・暴露条件によって材齢7日または28日のいずれかでピークとなり長期になるほど低下する傾向が見られる。特にW/Cの大きい方が低下する。この変化は転移による。この強度の低下は、1年辺りでとまり、その後は、横ばい状態となる。

(3) 水和物として多かったのは、 $C_3AH_6$ 、 $AH_3$ でアルミナセメントの水和反応とそれに続いて生じる転移は、ほとんど最終段階まで進行したものと考える。

(4) 炭酸化深さは、屋外土中や屋内20℃水中では極めて小さいが、屋外空中や屋内20℃湿空中では進行する。その速さはW/Cが大きいほど速い。

(5) アルミナセメントコンクリートの単位容

積質量、動・静弾性係数、ポアソン比の定量的なデータを把握した。

(6) 以上の(1)～(5)を総じればアルミナセメントコンクリートは、水セメント比を小さくすれば長期材齢強度の低下は小さい。

#### 参考文献

- 1) T.D.Robson: High-Alumina Cements and Concretes, John Wiley & Sons Inc., London, 1962
- 2) R.Tsukayama: Effects of conversion on properties of concrete using high-aluminous cement, Vth. Intern. Symp. on Chem. of Cement, Tokyo, S.P.III, pp.123-126, 1968.10
- 3) 依田彰彦: 20年間自然暴露したコンクリートの中性化と仕上材の効果, セメント技術年報36, PP.236-238, 1982
- 4) 依田彰彦: 30年間自然暴露した高炉セメント・コンクリートの中性化と仕上材の効果, セメントコンクリート論文集, No46, pp.552-557, 1992
- 5) 小出重明, 三嶋清敬: アルミナセメントの基礎性質, セラミック4, pp.376-383, 1969.5