

論文 普通, 早強, アルミナセメントに高炉スラグ微粉末を多量に置換したモルタルの圧縮強度特性

申 莖秀*1・金 圭庸*2・兪 在哲*2・金 武漢*3

要旨: 高炉スラグコンクリートは, セメントを高炉スラグ微粉末に置換した割合が一定値以上大きくなると強度発現が著しく低下するため, セメントと高炉スラグ微粉末の物理化学的観点から強度の発現性状を検討する必要がある。本研究では高炉スラグ微粉末を 70%以上多量置換し, セメントの水和反応とスラグの要因が圧縮強度に及ぼす影響を評価した。その結果, モルタルの強度発現は, セメントの水和発熱, 早強性, pH, 高炉スラグ微粉末の比表面積に相関性があることを確認した。また, 普通セメントモルタルに対して早強セメントと高炉スラグ微粉末の置換率 70%の結合材, 比表面積 8000cm²/gの条件で同等の強度発現を示した。

キーワード: 普通ポルトランドセメント, 早強性, 高炉スラグ微粉末, 多量置換, 比表面積, 圧縮強度

1. はじめに

高炉スラグ微粉末コンクリートは塩害抵抗性などの耐久性能があり, 我が国でも海洋構造物など幅広く使われている^{1),2),3)}。図-1は高炉スラグ微粉末の置換率を変化させたモルタルの圧縮強度予備実験結果を示す。高炉スラグ微粉末の置換率 40%程度では普通モルタルと同等程度の強度発現であるが, 高炉スラグ微粉末を 70%以上多量に置換したコンクリートにおいては, 圧縮強度が著しく低くなる欠点がある。

一般的に高炉スラグ微粉末コンクリートの強度はセメントの水和とスラグの 2 次反応によって発現するが, 高炉スラグ微粉末の置換率が一定比率以上高くなるとセメントの水和生成物が高炉スラグ微粉末の硬化に影響がある。この観点からセメント種類と高炉スラグの強度発現関係を検討する必要がある^{4),5)}。

本研究では, 高炉スラグ微粉末を 70%以上多量に置換し, セメントの水和生成物と高炉スラグの自己反応性に

よるスラグモルタルの圧縮強度発現要因としてセメント種類, 水和熱, pH, 高炉スラグ微粉末の比表面積との相関関係を分析した。

2. 実験計画及び方法

2.1 実験計画

表-1に本研究の実験計画を示す。高炉スラグ微粉末を多量に置換したモルタルの圧縮強度特性を評価する

表-1 実験計画

W/B (%)	B:S	セメント種類 ¹⁾	高炉スラグ		評価項目
			比表面積 (g/cm ²)	置換率 (%)	
50	1:3	OPC	4000	0	・フロー(mm) ・pH ・簡易断熱上昇温度(°C) ・圧縮強度(MPa)
		EC	6000	70	
		AC	8000	80	
				90	

注 1) OPC: 普通ポルトランドセメント, EC: 早強セメント
AC: アルミナセメント

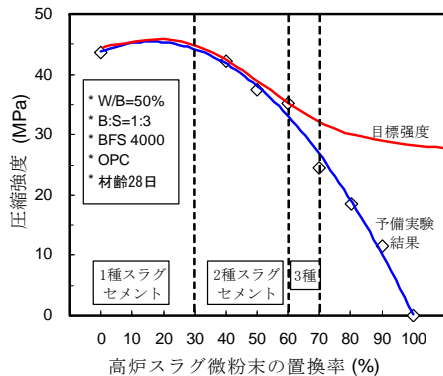


図-1 高炉スラグの置換率を変化させたモルタルの予備実験

表-2 使用材料の物理的性質

材料	物理的性質
セメント	普通ポルトランドセメント 密度: 3.12g/cm ³ , 比表面積: 3530cm ² /g
	早強セメント 密度: 3.11g/cm ³ , 比表面積: 5700cm ² /g
	アルミナセメント 密度: 3.18g/cm ³ , 比表面積: 3100cm ² /g
高炉スラグ	高炉スラグ 4000, 密度: 2.91g/cm ³
	高炉スラグ 6000, 密度: 2.90g/cm ³
	高炉スラグ 8000, 密度: 2.90g/cm ³
細骨材	ISO 標準砂 密度: 2.64g/cm ³ , 吸水率: 1.03%

*1 大韓民国 忠南大学校 大学院 建築工学科 博士課程 (正会員)
*2 大韓民国 忠南大学校 工科大学 建築工学科 教授 工博 (正会員)
*3 大韓民国 忠南大学校 工科大学 建築工学科 名誉教授 工博 (正会員)

表-3 セメントの化学組成及び鉱物組成

セメント	化学組成 (%)									鉱物組成 (%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Ig.loss	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CA	CA ₂
OPC	20.7	6.2	3.1	62.2	2.8	0.1	0.84	2.1	2.1	44.0	26.2	11.1	9.3	-	-
EC	19.9	5.6	3.0	62.3	2.8	0.1	0.84	4.2	1.4	48.5	20.5	9.8	9.1	-	-
AC	0.6	73.2	0.3	24.5	0.27	0.05	0.02	-	1.06	-	-	-	-	89.8	10.2

表-4 高炉スラグの化学組成

高炉スラグ	化学組成 (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O	Fe ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
4000	32.75	15.61	0.49	43.51	4.41	0.25	0.49	3.59
6000	33.84	14.30	0.54	43.74	4.89	0.21	0.52	0.82
8000	32.78	13.99	0.54	43.57	4.14	0.22	0.52	0.78

表-5 調合別結合材の比表面積

セメント		高炉スラグ		結合材(C+BFS)の比表面積(cm ² /g)		
種類	比表面積(cm ² /g)	種類	比表面積(cm ² /g)	C30+BFS70	C20+BFS80	C10+BFS90
OPC	3,500	4000	4,196	3,785	3,835	3,862
		6000	6,470	4,921	5,122	5,936
		8000	8,480	5,927	6,882	7,112
EC	5,700	4000	4,196	4,332	4,220	4,122
		6000	6,470	6,121	6,209	6,310
		8000	8,480	6,523	6,806	6,817
AC	3,100	4000	4,196	3,260	3,277	3,323
		6000	6,470	4,600	4,957	5,100
		8000	8,480	6,214	6,629	7,013

ために、KS L ISO 679「セメントの強度試験方法」に準じて水セメント比は50%、B:Sは1:3に設定した。また、セメントの水和生成物が圧縮強度発現に及ぼす影響を評価するために、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント（以後、早強セメント）、アルミナセメントを使った。高炉スラグはKS F 2563「コンクリート用高炉スラグ」に準じて4000、6000、8000の3種類を使った。

また、評価項目はフロー、pH、簡易断熱上昇温度、圧縮強度であり、セメントの水和反応と圧縮強度に及ぼすスラグの物理的性状要因に関する影響を検討・分析した。

2.2 使用材料

本研究で使用した材料の物理的性質を表-2に、セメントの化学組成及び鉱物組成を表-3に、高炉スラグの化学組成を表-4に示す。セメントの種類は普通ポルトランドセメント、早強セメント、アルミナセメントであ

り、特にアルミナセメントはAl₂O₃が73.2%占めており、12時間以内にOPCの28日強度を発現する急結性質を持っている。また、細骨材はKS L ISO 679に準じてISO標準砂を使用した。

表-5に調合別結合材の比表面積を示す。結合材の比表面積はKS F 5106「空気透過装置によるポルトランドセメントの比表面積試験方法」に準じて試験を行なった。各結合材はセメントに対して相対的に比表面積が高い高炉スラグの置換によって比表面積が高くなった。

2.3 試験体の作製方法

モルタルはモルタルミキサーを用い低速で結合材を30秒間乾練しながら30秒間細骨材を投入した後、水を入れて高速で30秒間練り混ぜた。その後モルタルの練り混ぜを90秒間停止した後、再び高速で60秒間練り混ぜた。圧縮強度試験体はKS L ISO 679に準じ、試験体の寸法は40mm×40mm×160mmの鋼製型枠で振動テーブルを用い締め固めた。試験体の養生は作製後、約24時間後に脱型し温度20℃で材齢28日間の標準水中養生を行った。

2.4 試験方法

モルタルフローはKS F 5111「セメント試験用フローテーブル」に準じ、モルタルのpHはビーカー中央部のモルタルにゲージを入れて10分間測定した。

また、モルタルの内部水和温度測定のための試験体は寸法100mm×100mm×100mmの試験体を厚さ100mmの発泡ポリスチレン断熱材で簡易断熱処理し、型枠を脱型せずにモルタルの温度を継続的に測定した。ポリエチレンフィルムとアルミニウム接着テープで密封した試験体の内部温度は熱電対と埋込み型ひずみゲージを用いて、10分間隔で50時間まで測定した⁶⁾。

圧縮強度はKS F 2405「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準じて評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 結合材の比表面積とフローの関係

図-2に結合材の比表面積とフローの関係を示す。結合材の比表面積が増加するほどフローは小さくなる傾向があり、スラグ結合材を用いたモルタルの流動性はセメントの種類と高炉スラグ微粉末の置換率に比べて結合材の比表面積の影響が大きいと考えられる。高炉スラ

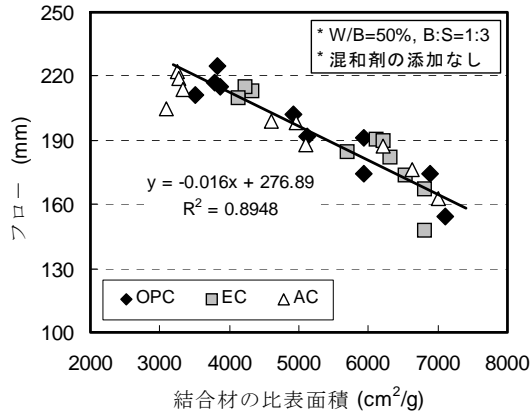


図-2 結合材の比表面積とフローの関係

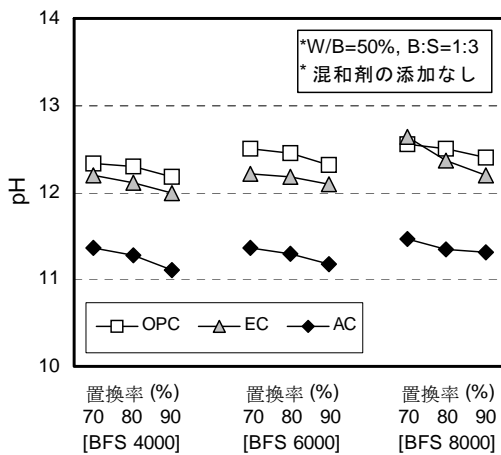


図-3 練り混ぜ直後モルタルのpH

グ微粉末の粉砕によって比表面積が増加して結合材の比表面積が大きくなり、粒子間の拘束水が増えて流動性に影響を与える自由水が減少して、モルタルの流動性が低下する傾向が見られると考えられる。

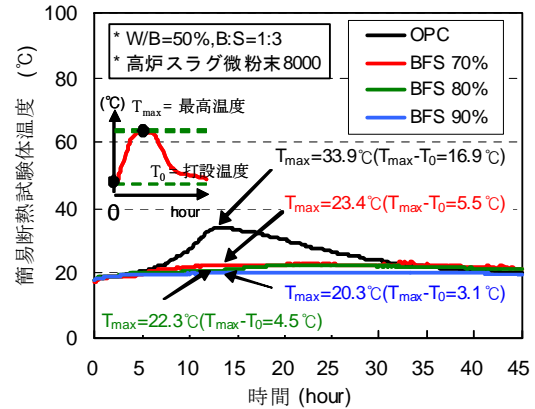
3.2 練り混ぜ直後モルタルのpH

図-3 に練り混ぜ直後モルタルの pH を示す。セメントの種類に関わらず高炉スラグ微粉末の比表面積が大きくなるほど pH は高くなり、比表面積の増加は高炉スラグの活性度に影響を及ぼすと考えられる。また、セメントより pH が相対的に低い高炉スラグ微粉末の置換率が増加するほど結合材の pH が低くなる。

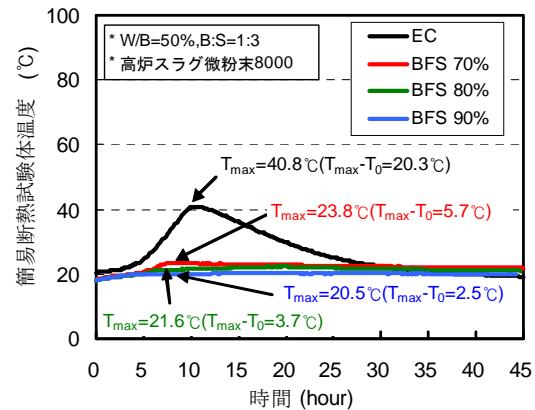
3.3 スラグ結合材モルタルの簡易断熱上昇温度

図-4 にモルタルの簡易断熱上昇温度を示す。普通ポルトランドセメントを結合材として 100%使ったモルタルの最高水和温度上昇量($T_{max}-T_0$)は 16.9°Cであった。普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を 70~90%と多量に置換したモルタルの最高水和温度上昇量は 3~6°Cとなり、約 70%減少した。

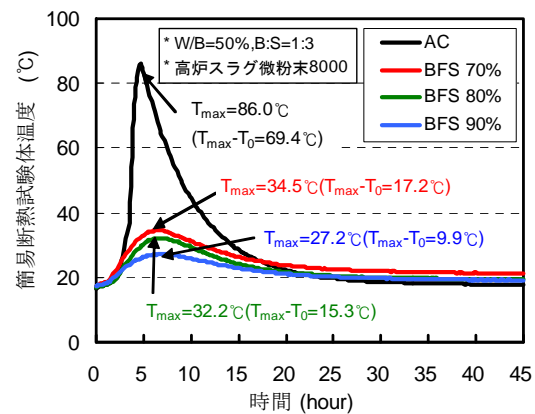
また、早強セメントを 100%使用した場合、最高水和温度上昇量は 20.3°Cとなった。普通ポルトランドセメントモルタルに比べて最高水和温度上昇量は小さかった。



a) 普通ポルトランドセメント



b) 早強セメント



c) アルミナセメント

図-4 モルタルの簡易断熱上昇温度測定結果

早強セメントは C_3S の含有量が多いため水和反応が早くなったと思われる。

アルミナセメントを使用した場合、最高水和温度上昇量は 69.4°Cとなり、普通ポルトランドセメント及び早強セメントを使用したモルタルに比べて 3~4 倍高くなった。アルミナセメントに高炉スラグ微粉末を 70~90%と多量に置換したモルタルの最高水和温度上昇量は 10.6~17.9°Cと水和発熱量より著しく低くなった。

3.4 スラグ結合材モルタルの圧縮強度

図-5 にスラグ結合材モルタルの圧縮強度を示す。

セメントを 100%使用したモルタルに比べて圧縮強度が同等以上発現した。また、高炉スラグ微粉末の比表面積

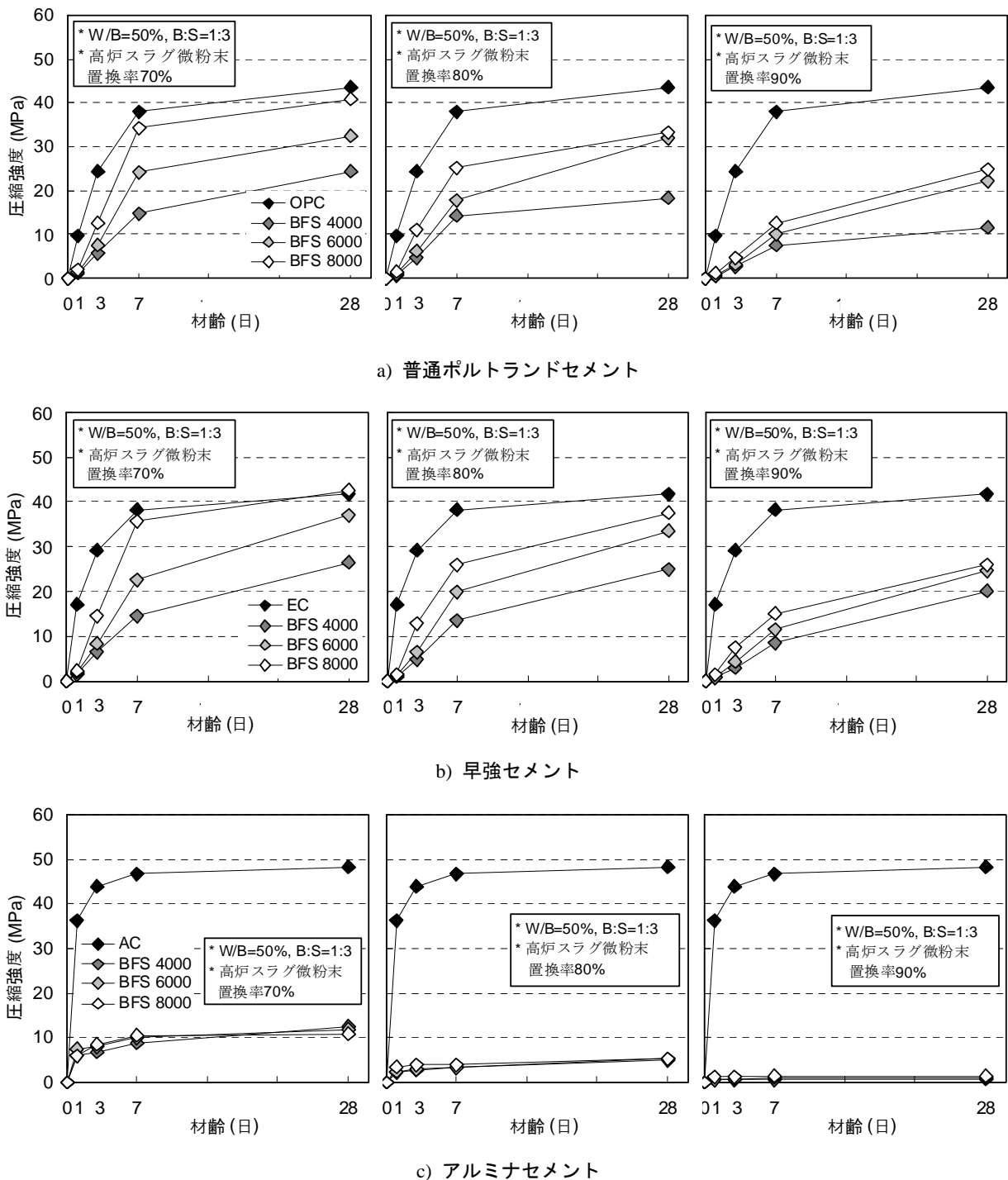


図-5 スラグ結合材モルタルの圧縮強度

普通ポルトランドセメントを使用した試験体の場合、高炉スラグ微粉末の置換率に関わらず比表面積の増加に伴い材齢初期の圧縮強度が高くなる傾向が見られた。特に、材齢 28 日における高炉スラグの比表面積 $8000\text{cm}^2/\text{g}$ 、置換率 70% 条件の圧縮強度は、41MPa で普通ポルトランドセメントモルタルの圧縮強度に比べて約 90% 発現した。材齢 28 日における早強セメントに比表面積 $8000\text{cm}^2/\text{g}$ の高炉スラグ微粉末を 70% 置換したモルタルは、早強

$8000\text{cm}^2/\text{g}$ 、置換率 70% の条件において、アルミナセメントモルタルは材齢 1 日の圧縮強度が、普通ポルトランドセメントや早強セメントを使用したモルタルより相対的に 6MPa 高かったが、材齢 3 日以後の圧縮強度発現率は著しく低下した。

初期活性が大きいアルミナセメントが初期水和反応以後に高炉スラグとの相互反応が持続性を持たず、高炉スラグ微粉末の水和停止に影響を及ぼすと考えられる。

3.5 モルタルの圧縮強度に及ぼす影響要因

図-6 にスラグ結合材モルタルの圧縮強度発現の勾配

することと考えられる。しかし、高炉スラグ微粉末置換率 70%以上では化学反応の限界によって、圧縮強度の発

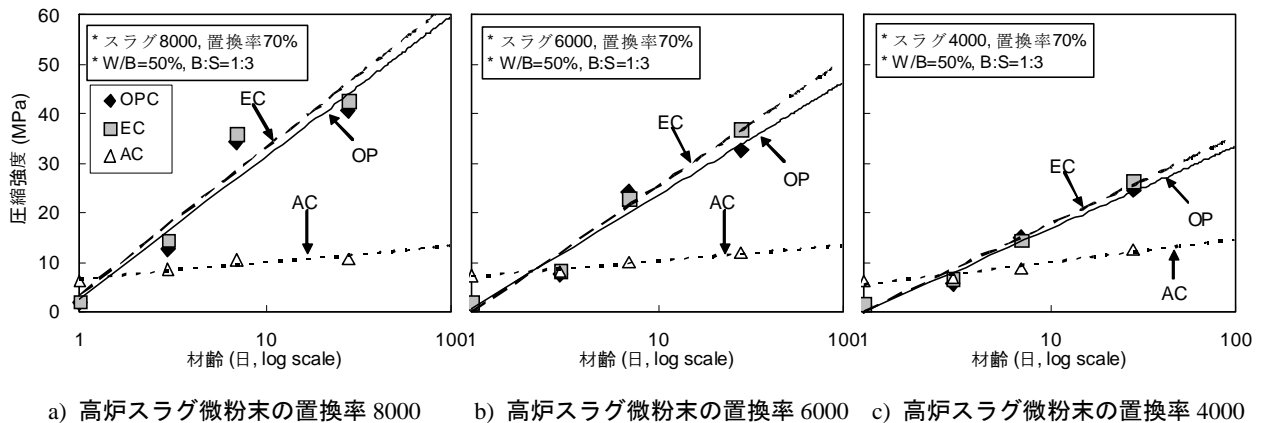


図-6 スラグ結合材モルタルの圧縮強度発現の勾配

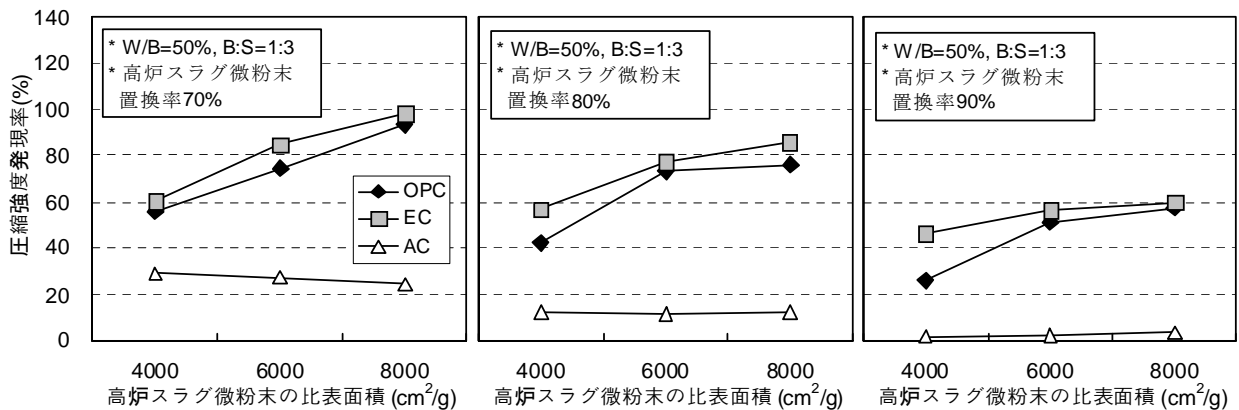


図-7 スラグ結合材モルタルの圧縮強度発現率

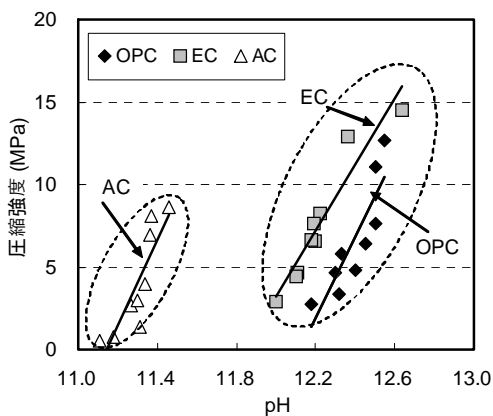


図-8 練混ぜ直後 pH と材齢 28 日 圧縮強度の関係

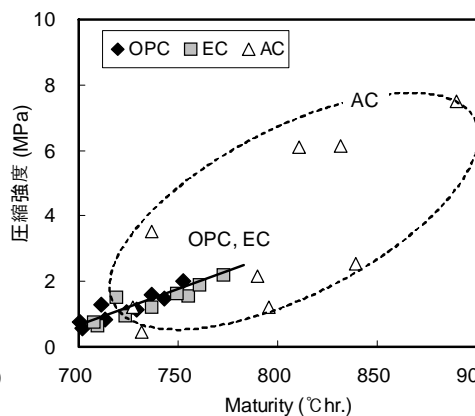


図-9 材齢 1 日での Maturity と 圧縮強度の関係

を示す。高炉スラグ微粉末の比表面積が大きくなるほど普通ポルトランドセメントと早強セメントを使用したモルタルは強度発現の勾配が明らかに上昇したが、アルミナセメントモルタルは強度発現の勾配が最も低かった。ポルトランド系セメントの場合、水和生成物がスラグの潜在水硬性を刺激して 2 次水和反応が持続的に進行

現が相対的に低下した。

図-7 にスラグ結合材モルタルの圧縮強度発現率を示す。圧縮強度発現率は式(1)により求める。高炉スラグ微粉末の置換率が増加するほど水和反応に直接的な影響があるセメント量が減少して、圧縮強度発現率は低い傾向が見られた。

また、普通ポルトランドセメントや早強セメントを使用した場合、高炉スラグ微粉末の比表面積が増加するほど圧縮強度発現率は高くなったが、アルミナセメントを使用した場合比表面積に関わらず圧縮強度

$$\text{圧縮強度発現率(\%)} = \frac{\text{材齢別試験体強度}}{\text{材齢別 Plain 強度}} \times 100 \quad (1)$$

発現率は30%以下の値となった。本研究の範囲では普通ポルトランドセメントと早強セメント，高炉スラグ微粉末の比表面積 8000cm²/g，置換率 70%の条件における圧縮強度発現率が90%以上であった。

図-8に練混ぜ直後pHと材齢28日圧縮強度の関係を示す。練混ぜ直後のモルタルのpHが高炉スラグ微粉末の水和反応に影響を及ぼし，持続的に水和生成物の反応を促進したと考えられる。

図-9に材齢1日でのMaturityと圧縮強度の関係を示す。コンクリートの強度発現は温度と時間(材齢)に依存する為，積算温度は養生温度と時間との関数により表現される式(2)を使用した⁸⁾。

$$M = \sum_{z=1}^n (\theta_z + 10) \quad (2)$$

ここで，M：積算温度(°C・hr)

θ_z ：材齢Zの平均温度(°C)

Z：材齢(hr)

ポルトランドセメントモルタルの場合，材齢初期のMaturityと強度発現は密接な関係があるが，アルミナセメントモルタルの場合は相関性が見られなかった。

4. まとめ

普通，早強，アルミナセメントに高炉スラグ微粉末を多量置換したモルタルの圧縮強度特性を評価した結果は以下の通りである。

- (1) 高炉スラグ微粉末を70%以上置換したモルタルの流動性は高炉スラグ微粉末の比表面積が増加したために結合材粒子間の自由水が減少して流動性が低下したと考えられる。
- (2) 急結性があるアルミナセメントは高炉スラグ微粉末を多量置換したモルタルに対して材齢1日の圧縮強度を高くすることができるが，材齢3日以後はCaOの含有量が低いため持続的な高炉スラグ微粉末の水和反応が起こりにくく圧縮強度の向上がみられなかった。
- (3) 高炉スラグ微粉末を多量置換したモルタルの圧縮強度発現は結合材の比表面積，高炉スラグ微粉末の置換率，練混ぜ直後モルタルのpH及びセメントの化学組成による高炉スラグ微粉末との相性関係などが主要な要因として作用する。
- (4) 本研究の範囲では普通セメントモルタルに対して早強セメントと高炉スラグ微粉末の置換率70%の結合材，高炉スラグ微粉末の比表面積8000cm²/gの条件で同等な強度発現ができた。

謝辞

本研究は教育科学技術部と韓国研究財団の地域革新

人力養成事業(2012H1B8A2025606)の支援を受けて遂行された研究結果です。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) D. M. Roy : Alkali Activated Cements Opportunities and Challenges, CCR, Vol.29, No.2, 1999, pp.249-54
- 2) F. Bellmann. and J. Stark : Activation of blast furnace slag by a new method, Cement and Concrete Research Vol.39, pp644-650, 2009
- 3) J.W.Meusel and J.H.Rose : Production of Granulated Blast-Furnace Slag at Sparrow Points and the Workability and Strength Potential of Concrete Incorporating the Slag, In Fly-ash, Silica-fume, Slag, and Other Mineral By-Productions, ACI SP-79, Detroit, 1983
- 4) V.M.Malhotra : Properties of Fresh and Hardened Concrete Incorporating Ground Granulated Blast-Furnace Slag, In Supple Mentary Cemenliting Materials for Concrete, GANNET, Canada, 1987
- 5) T.Uomoto et al : Effect of Curing Temperature and Humidity Conditions on the Strength of Blast-Furnace Slag Admixture, Fly-ash, Silica-fume, Slag, Natral Posorans, 1989
- 6) Gyu-Yong Kim, Eui-Bae Lee, Jeong-Soo Nam, Kyung-Mo Koo : Analysis of hydration heat and autogenous shrinkage of high strength mass concrete, Magazine of Concrete Research, Vol.63, pp.377-389, 2011
- 7) Hyun-Jin Kang, Gum-Sung Ryu, Kyung-Tak Koh, Su-Tae Kang, Jung-Jun Park, Sung-Wook Kim and Jang-Hwa Lee : Effect of Alkaline Activator and Curing Condition on the Compressive Strength of Cementless Fly Ash Based Alkali-Activated Mortar, Journal of Korean Institute of Resources Recycling, Vol.18, No2, pp.39-50, 2009
- 8) Young-Jae Lee, Nam-Yong Jee, Jae-Hoon Kim : The Experimental Study for Application of Alkali Activated Slag Concrete, Journal of the Architectural Institute of Korea, Vol.26, No.2, pp99-106, 2007
- 9) Li JX, Yu QJ, Wei JX, Zhang TS : Structural characteristics and hydration kinetics of modified steel slag, Cement Concrete Research, Vol.41, No.3, pp 324-9, 2011
- 10) Liu YF, Wang L, Lin H : Workability and mechanical properties of concrete with steel slag power, Concrete Vol.9, pp 38-40, Chinese, 2008