

論文 高炉スラグ微粉末の有効利用を目的とした三成分系セメントに関する研究

亀山 敬宏^{*1}， 伊代田 岳史^{*2}

Study on the Three-Component System Cement That Purpose the Effective Use of Ground Granulated Blast Furnace Slag

Takahiro KAMEYAMA^{*1}, Takeshi IYODA^{*2}

要旨：セメント産業において二酸化炭素排出量を低減することが命題となっているため混合セメントの使用が有効である。高炉セメント A 種 (BA) は、高炉セメントの特徴である ASR 抵抗性などの効果が小さい。そこで、BA に石灰石微粉末やフライアッシュなどの混和材を少量添加し、各種混和材の有する特徴を活かした三成分系セメントが開発できれば、今後更なる利用が見込めると考えられる。そこで本研究は、BA に混和材を置換した三成分系セメントの圧縮強度、耐久性試験及び水と解析を行った。その結果より、強度と ASR 抑制の観点から新たな混合セメントの可能性があることが示された。

キーワード：高炉スラグ微粉末，フライアッシュ，石灰石微粉末，ASR，中性化

1. はじめに

世界的に地球温暖化が問題となっている。この地球温暖化対策の一つとして二酸化炭素排出量を抑制することが挙げられている。セメント業界においても二酸化炭素の排出量を抑制することが命題となっており、その対策の一つとして混合セメントの利用拡大が望まれている。現在、普及している混合セメントは大半が高炉セメント B 種 (以下、BB) であり、この BB は環境負荷低減効果が高いことや、長期強度の増進、塩分遮蔽性が高い、アルカリ骨材反応抵抗性を有することが知られている。しかし、一方で初期強度の強度発現や乾燥収縮、温度の影響に起因するひび割れの発生等の問題があるため利用範囲が限られてしまう。そのため過去十数年の混合セメントの生産割合は 20～25%程度で推移しており、今後の利用拡大は難しいと考えると、

更なる二酸化炭素排出量の削減は見込めない状況である。

高炉スラグ微粉末の置換率が低い BA は普通ポルトランドセメント (以下、OPC) 同様に使用可能であるとされている。しかし、使用実績などが少ないことや、OPC と比較すると中性化抵抗性が低いことが問題点として挙げられる。また、BB と比較すると塩分遮蔽性の低下、アルカリ骨材反応の抵抗性が著しく低下するといった問題点もある。そこで、BA に高い塩分遮蔽性やアルカリ骨材反応抵抗性を有するフライアッシュ (以下、FA) および OPC の反応促進効果のある石灰石微粉末 (以下、LSP) を添加することで、各種粉体が有する特徴を生かした三成分系セメントが開発されれば、OPC の代替として幅広く利用されることが考えられ、二酸化炭素排出量の削減につながると考えられる。

^{*1} 芝浦工業大学大学院理工学研究科建設工学専攻 修士課程

^{*2} 芝浦工業大学工学部土木工学科 准教授

表-1 各種混和材の化学成分

材料	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	ig.loss	化学成分(%)											
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
OPC	3.16	3480	0.62	21.36	5.28	2.66	65.02	1.46	2.08	0.29	0.48	0.27	0.24	0.09	0.013
BFS	2.91	4280	0.17	34.05	14.65	-	43.15	5.94	2.01	0.26	0.28	0.57	0.01	0.33	-
LSP	2.77	6100	44.03	0.09	0.05	0.03	55.71	0.3	0	0	0	0.02	0.02	0.01	0.002
FA	2.25	3900	1.67	55.25	30.23	4.53	2.32	0.93	0.38	0.89	0.45	1.87	0.14	0.03	0

そこで本研究は、BA に対し FA および LSP を添加した三成分系セメントの物理特性、耐久性をモルタル試験体で把握し、ペースト試験体を用いて物理特性、耐久性で得られた特徴を水和生成物測定することにより、追及することを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料および結合材割合

本研究においては、少量混合成分が添加されていない研究用 OPC を使用した。使用した結合材の化学成分表を表-1 に、設定した結合材の割合を表-2 に示す。研究用 OPC に高炉スラグ微粉末 4000 ブレーン（石こう添加）を用いた BA をベースとし、混和材として FA と LSP を置換した三成分系セメントを試製した。

セメント中の BFS の置換率を 30%一定とし、OPC 中に混和材を結合材全体として、3.5, 7, 14%（OPC 中では 5, 10, 20%）置換した系と OPC を 70%一定とし、BFS に混和材を結合材全体として 5, 10, 20%置換した系の二種類とした。この三成分系セメントの比較対象として用いた OPC, BFS を 30%置換した BA, BFS を 45%置換した BB も同時に試験した。

2.2 試験項目

試験には W/C50%の JIS R 5201 に準拠したモルタルを用いた。表-3 に実施した試験項目を示す。圧縮強さ試験は、JIS A 5201 を参考にしたが、封緘養生（温度 20℃環境下）における強度を測定した。封緘養生とした理由は実環境で各種セメントが使用された際に現実的な養生方法であると考えたからである。

ASR 促進試験は、JIS A 1146 に準拠し、供試体は翌日脱型後、温度 40℃、湿度 95%の環境に貯

表-2 結合材の割合

	記号	Weight% of cement				%
		OPC	BFS	FA	LSP	
ベース	OPC	N	100			5.28
	BA	B30	70	30		8.09
	BB	B45	55	45		9.50
FA添加	BFS量一定	B30-F3.5	66.5	30	3.5	8.96
		B30-F7	63	30	7	9.84
		B30-F14	56	30	14	11.58
	OPC量一定	B25-F5	70	25	5	8.87
		B20-F10	70	20	10	9.65
		B10-F20	70	10	20	11.21
LSP添加	BFS量一定	B30-L3.5	66.5	30	3.5	7.91
		B30-L7	63	30	7	7.72
		B30-L14	56	30	14	7.36
	OPC量一定	B25-L5	70	25	5	7.36
		B20-L10	70	20	10	6.63
		B10-L20	70	10	20	5.17

表-3 試験項目

試験項目	測定材齢
圧縮強さ試験	材齢3、7、28、91日
ASR促進試験	膨張率を0、2、4、8、13週
中性化促進試験	促進期間0、2、4、8、13週
塩分浸漬試験	浸漬期間1、2、4、8、13週
大気暴露試験	暴露期間2年7ヶ月

蔵した。脱型時と測定材齢で供試体の膨張率を算出した。結合材中に含まれるアルカリは OPC のみを考慮し、アルカリ総量 (Na₂Oeq) が 1.2% となるように NaOH 溶液を添加した。反応性骨材は粗骨材を粉砕して粒度調整した細骨材（砕砂）中に 50%置換した。

中性化促進試験は翌日脱型後、7 日間封緘養生を施し、その後恒温恒湿室（温度 20℃、RH60%）に 7 日間静置させた。その後、中性化装置（二酸化炭素濃度 5%、温度 20℃、RH60%）に供試体を曝した。供試体は打ち込み面と底面を含む 5 側面をシールし、測定材齢に供試体を割裂し、割裂面に対して、フェノールフタレイン溶液を噴霧し、測定した。

大気暴露試験は中性化促進試験同様に翌日脱型後、7日間封緘養生を施し、雨や風が常に当たるような環境下に供試体を曝した。供試体は中性化促進試験同様にシールをし、測定材齢に供試体を割裂し、割裂面に対してフェノールフタレイン溶液を噴霧し、中性化深さを測定した。

塩水浸漬試験は中性化促進試験、大気暴露試験同様に翌日脱型後、7日間封緘養生を施し濃度3%の塩水に浸漬させ、測定材齢に供試体を割裂し、硝酸銀溶液噴霧により塩分浸透深さを測定した。それぞれの試験には40×40×160mmの供試体を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強さ試験

(1) FA を置換した結合材

各材齢でのFA置換した結合材の圧縮強さを図-1に示す。いずれのセメントにおいても材齢3, 7, 28日の強度はOPCを上回らなかった。しかし、材齢91日の強度はB20-F10のみ上回った。BFS一定に着目すると、材齢3, 7日の強度はFAの置換率が低いほど大きい傾向にある。また、材齢28日から91日の強度に着目するとFAの置換率の増加に伴い強度の伸びが大きくなる傾向がある。これはFAのポズラン反応によるものと考えられる。JIS規格である材齢28日においてOPCやBBで要求される42.5N/mm²はいずれの結合材においても上回ることを確認した。

(2) LSP を置換した結合材

各材齢でのLSPを置換した結合材の圧縮強さを図-2に示す。BFS一定ではLSPの置換率の増加に伴い長期材齢にて圧縮強さが増進する結果となった。また、OPC一定に着目すると、材齢7, 28, 91日の強度はLSPの置換率の増加に伴い低下する結果となった。

3.2 ASR 試験

(1) FA を置換した結合材

促進材齢13週における膨張率を図-3に示す。いずれの配合においてもFA置換率の増加に伴

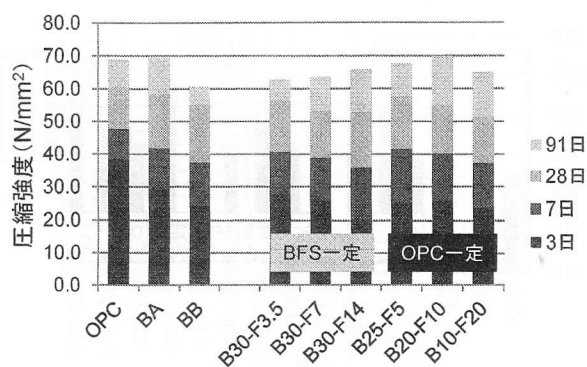


図-1 FA を置換した結合材の圧縮強度

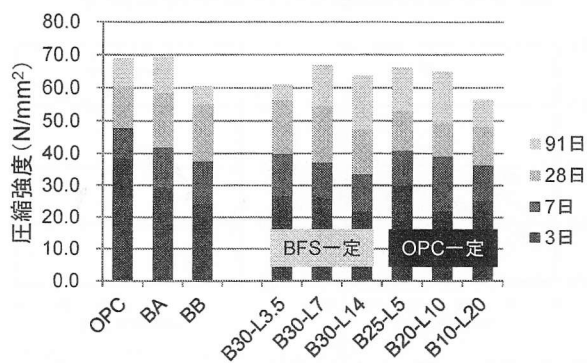


図-2 LSP を置換した結合材の圧縮強度

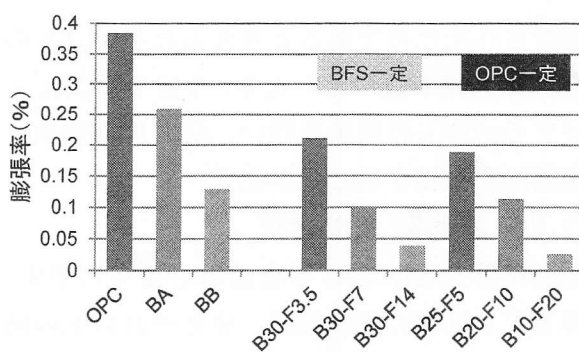


図-3 FA を置換した結合材モルタルの膨張率

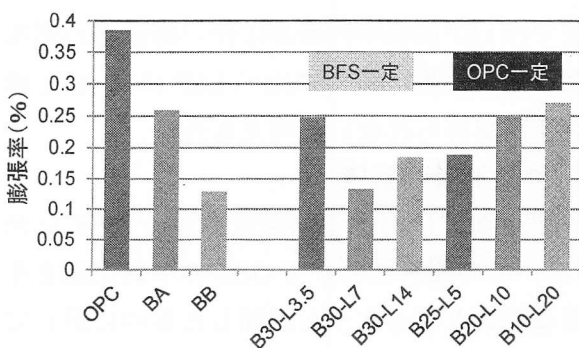


図-4 LSP を置換した結合材モルタルの膨張率

い膨張率を抑制できていることがわかる。これは温度40℃、湿度95%の環境では材齢13週において十分にポズラン反応が進行してCa(OH)₂

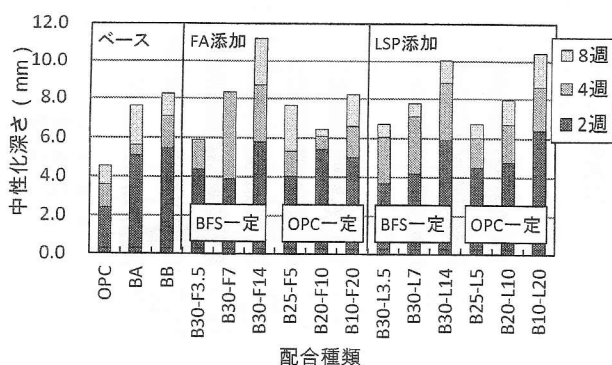


図-5 中性化促進における中性化深さ

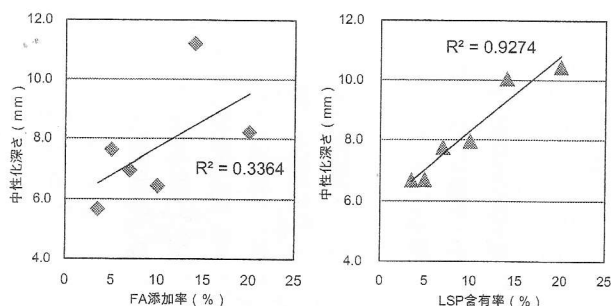


図-6 FA・LSPの含有率と中性化深さの関係

が消費されたためであると考えられるが、FAのASR抑制効果が高いといえる。今後TG-DTAを用いて $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量を行い、ASR抑制効果との相関性を確認する必要がある。

(2) LSPを置換した結合材

促進材齢13週における膨張率を図-4に示す。概ねBAと同様の抑制効果、またそれ以上の抑制効果が認められた。特にB30-L7はBBと同様のASR抑制効果が認められた。しかし、OPC一定ではLSP置換率の増加に伴い膨張率が増加した。そのため、BFSに比べLSPにはASR抑制効果が認められないと考えられる。

3.3 中性化促進試験

各促進期間における中性化深さを図-5に示す。すべての配合においてOPCの中性化深さを上回る結果となった。FA添加したものに関しては、促進期間8週の中性化深さがBFS一定では、FA添加量が増加するほど中性化深さが大きくなる結果となった。一方、OPC一定に関しては明確な関係性は確認できなかった。

LSP添加したものに関しては、BFS一定、OPC一定のどちらにおいてもLSP添加量が増加する

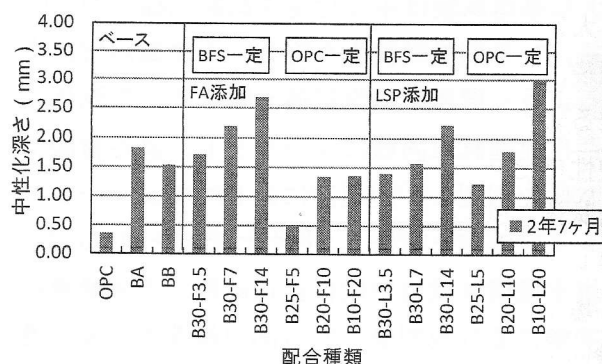


図-7 大気暴露における中性化深さ

ほど中性化深さが大きくなる結果となった。既往の研究¹⁾で知られているように、促進中性化環境下ではBFS添加量の増加に伴い中性化深さは大きくなる傾向であり、本試験においても同様な結果が得られた。しかし、OPC一定の結合材においてはBFS添加量が減少しているにもかかわらず中性化深さが大きくなっている。これはOPC、BFS、LSPの三成分の結合材に対しては、中性化深さがLSPの添加量に依存している可能性があると考えられる。そこで、図-6にFA・LSP含有率と促進期間8週の中性化深さの関係を示す。この図からFAにはあまり関係性はみられなかったが、一方LSPは含有率が多くなるほど中性化深さも大きくなることがわかり、この関係性には高い相関がみられた。

3.4 大気暴露試験

図-7に2年7ヶ月大気に暴露していた供試体の中性化深さを示す。概ね中性化促進試験と同様な傾向であり、全配合においてOPCの中性化深さを上回る結果となった。FA置換した結合材に関しては、中性化促進試験においてOPC一定では明確な関係性は確認できなかったが、大気暴露試験ではFA添加量が増加するとともに中性化深さも大きくなる結果となった。またB25-F5に関しては中性化促進試験と異なる結果を示し、中性化深さが小さく、OPCと同程度の中性化深さであった。しかし、総じて中性化深さは小さくほぼ同程度であると考えられる。

3.5 塩水浸漬試験

各浸漬期間における塩分浸透深さを図-8に

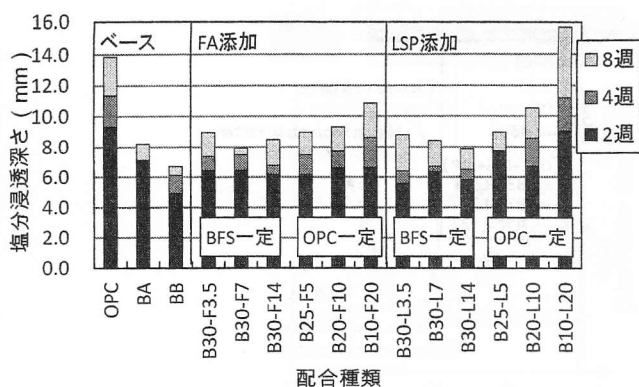


図-8 各浸漬期間の塩分浸透深さ

示す。FA 置換した結合材においては BFS 一定、OPC 一定のどちらも塩分浸透深さは N と比較すると抑制されていることが確認された。また、浸漬期間 8 週目に着目すると BFS 一定の結合材においては、FA の添加量に関わらず塩分浸透深さに大きな差はみられなかった。一方、OPC 一定においては、FA の添加量が増加すると塩分浸透深さも大きくなる傾向にあることがわかる。また、LSP 置換した結合材においても FA 置換した時と同様な傾向を示した。この結果から、BFS の含有率が塩分遮蔽性に大きく影響することが考えられる。そこで、塩分浸透深さと BFS の含有率の関係を図-9 に示す。図より分かるとおり BFS の含有率が大きくなるにつれて、塩分浸透深さは小さくなる傾向にある。また、相関性も確認された。結合材中に BFS を添加させた場合、BFS 含有量が大きいほど固定化塩化物イオンが増加すると報告されており²⁾塩化物イオンが水和生成物中に取り込まれることで塩分浸透深さに影響を与えたのではないかと考えられる。

4. 水和生成物測定

4.1 粉末 X 線回折結果

各試験と生成物との関係性を確認するため、卓上型 X 線回折装置を用いて測定し定性、定量分析を行った。X 線の測定条件は管電圧 40kV、管電流 250mA、スキャン速度 0.25deg/min、サン

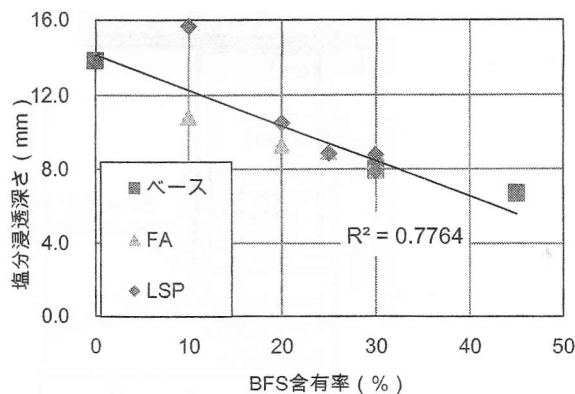


図-9 BFS 含有量と塩分浸透深さの関係

プリング間隔 0.025deg として測定を行った。供試体には試製したセメントと同様のセメントを使用してセメントペーストを作製し、試験材齢に達した後、微粉碎し水和物測定を試料とした。本稿では塩分浸透深さとの関係について報告する。

4.2 測定結果

図-10 に材齢 7 日の FA および LSP 置換した結合材の XRD 回折結果を示す。図から水和生成物は OPC および B30 と同等であることが確認された。これは、生成量は異なるが FA 置換した結合材からも同等な結果が確認できた。一方、LSP 置換した結合材に関しては OPC とは異なる水和生成物の生成が確認された。図-11 は養生終了時と塩分浸漬 7 日での生成物の関係を示している。養生終了時では、前述したように B30 と FA 置換した結合材は同様な傾向を示している。しかし、LSP 置換した結合材はカーボネート系水和物の生成が確認できた。塩水浸漬 7 日では、すべての結合材においてフリーデル氏塩とエトリンガイトの生成を確認できた。しかし、クーゼン氏塩に関しては B30、FA 置換では確認できたものの LSP 置換では確認することができなかった。これは、塩分浸透に大きな影響を有すると考えられるため、今後も更なる研究を進める必要がある。

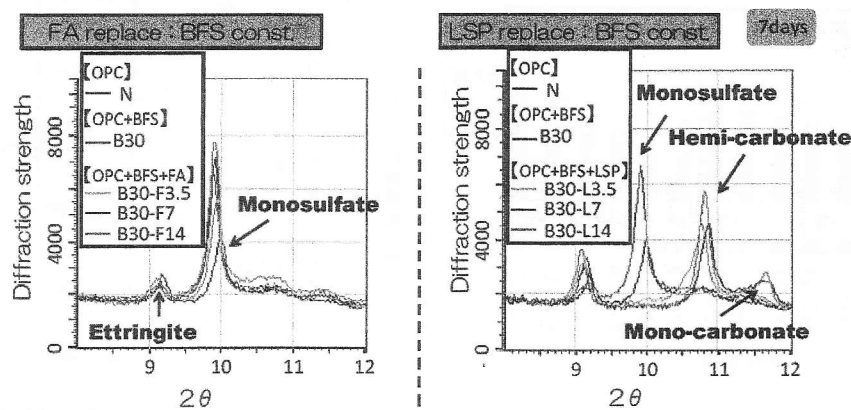


図-10 FA（左）および LSP（右）を添加した結合材における XRD の回折図

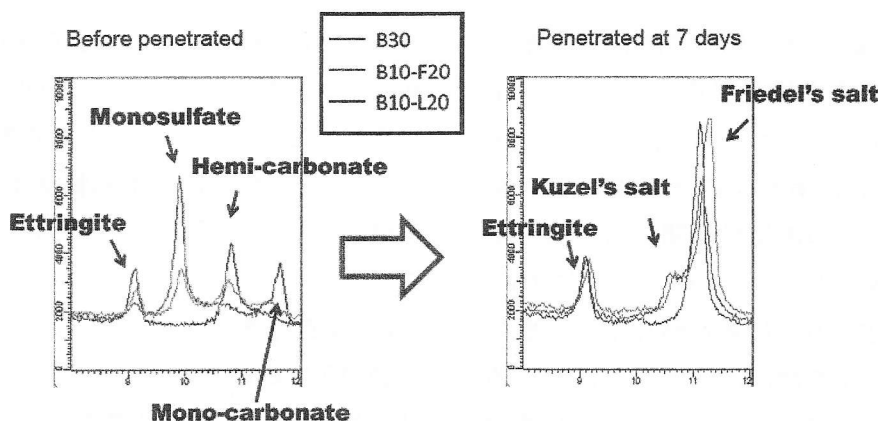


図-11 養生終了時および塩水浸漬後 7 日の水和生成物

5. まとめ

本研究で得られた成果を以下にまとめる。

- (1) FA 置換した結合材においては圧縮強度が 28 日から 91 日増加しているため、長期強度の向上が期待できる。LSP 置換においては、長期強度の促進は期待できないと考えられる。
- (2) ASR の抑制効果については、FA 置換において高い抑制効果が確認できたが、LSP 置換においては確認されなかった。
- (3) 中性化試験からは、LSP の含有率が高いほど中性化深さが大きくなる結果であった。
- (4) 大気暴露試験からは、概ね中性化促進試験同様の傾向を確認することができた。
- (5) 本研究の範囲では、塩分浸透深さは FA, LSP の効果より BFS による効果の方が大きいことが確認された。
- (6) 本研究において B20-F10 は 91 日目の OPC と同程度の圧縮強度を有し、また BB と同

程度の ASR 抑制効果が得られた。これらの観点から、新たな混合セメントの可能性を秘めていると考えられる。

謝辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費（基盤 B, 代表, 魚本健人）課題番号 22360174 により実施した。

参考文献

- 1) 内藤哉良, 鶴田浩章, 松下博通, 佐川康貴, 福田諭士：各種混和材を混入したコンクリートの中性化に関する検討, 土木学会第 58 回年次学術講演会講演概要集, pp. 25-26
- 2) 松崎晋一郎, 伊代田岳史：高炉スラグ微粉末の置換率および結合材比が塩化物イオンの拡散性状に与える影響, 土木学会第 66 回年次学術講演会講演概要集, pp. 431-432