

耐久性向上と環境負荷低減を目的とした 高炉セメント A 種への少量混合材の適用検討

伊代田 岳史*1・村上 拓*2

概要：地球温暖化を考えた場合、セメント産業からの二酸化炭素排出量を削減することが望まれる。そのためには普通ポルトランドセメントを高炉セメント A 種に置き換えることもひとつの策である。しかしながら、高炉セメント A 種は ASR や塩分遮蔽性といった高炉スラグ微粉末特有の効果が望めない。そこで、本研究では高炉セメント A 種に混合材を添加することで高炉セメント特有の耐久性能を確保しながら、強度発現や環境負荷低減を目指すことを目的とした。その結果、ASR 抵抗性や塩分遮蔽性能を従前の高炉セメント B 種の性能と同程度まで引き上げられる配合を提案した。また、その塩分遮蔽メカニズムについても検討を加えた。

キーワード：高炉セメント A 種、環境負荷低減、耐久性、フライアッシュ、石灰石微粉末

1. はじめに

地球温暖化を考慮すると、二酸化炭素ガス排出量の削減は世界的に取り組むべき命題として挙げられる。セメント産業においては、クリンカ製造においてエネルギー・非エネルギー起源の両者から発生する二酸化炭素排出量が著しく大きいことは知られている。このことからクリンカの使用量を減じた混合セメントの利用拡大は、二酸化炭素排出量抑制策の一つとして取り組まれている。我が国においては混合セメントの利用として、高炉セメント B 種 (BB) の利用が進められているが、そのシェアは全セメント量の 25% に満たない程度で推移している。そこで、今後さらに二酸化炭素排出量を抑制するためには、高炉スラグ微粉末の置換率を 60-70% まで向上させる高炉セメント C 種 (BC) や ECM¹⁾ などが提案されており、このようなセメントの実用化は、セメント製造における二酸化炭素排出量は著しく小さくなる。しかしながら、このように高炉スラグ微粉末を大量置換したセメントは、普通ポルトランドセメント (OPC) とは性質が大きく異なることから、一般的な構造物への適用は困難であるといえる。さらに、初期強度が小さく養生期間を長く必要とすることや中性化抵抗性が低下するなどの観点から、広く汎用的に用いることは難しい。そのため、地下構造物への適用が多く、利用が拡大しても産業全体としての二酸化炭素排出量削減にはつながらない可能性もある。また、OPC または BB に各種混合材を添加した三成分系

のセメントの検討も進められた研究報告が多数存在する (たとえば 2-5)。

一方で、高炉セメント A 種 (BA) は強度発現の観点から OPC と同等の利用が可能であるとされる。そこで OPC の代替品として BA が用いられれば、二酸化炭素排出量は全セメントとして大幅に抑制できるものと考えられる。しかしながら、図-1 に示すように BA は OPC と比較すると初期強度や中性化抵抗性において、高炉スラグ微粉末が混入している分だけ効果が小さい^{6,7)}と考えられる。その一方で、BA は BB と比較すると BB の大きな特徴である ASR 抵抗性や塩分遮蔽性の効果は小さい^{6,7)}といわれている。そのため、高炉スラグ微粉末を含有しているにも関わらず、その性能を有効に発揮できてい

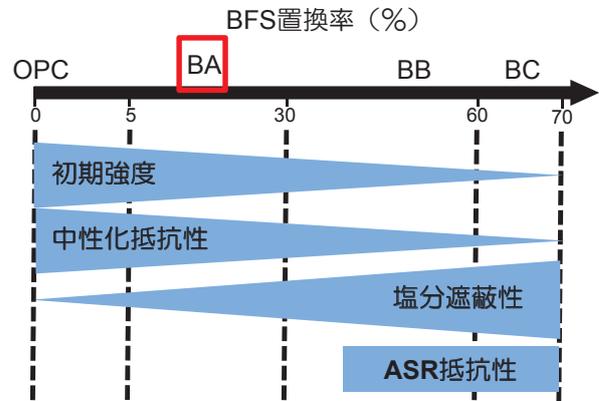


図-1 高炉セメント種類と特徴

*1 芝浦工業大学准教授 工学部土木工学科 博士 (工学) (正会員) 〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5

*2 横浜市 (元芝浦工業大学) 工学修士

〒222-0037 横浜市港北区大倉山七丁目 39 番 1 号 港北土木事務所

表-1 使用した結合材の化学成分

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
ポルトランドセメント (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
高炉スラグ微粉末 (BFS)	2.91	4280	0.17	34.05	14.65	-	43.15	5.94	-	0.26	0.28	0.57	0.01	0.33	-
石灰石微粉末 (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
フライアッシュ (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

表-2 試製結合材の一覧

	記号	結合材割合(質量%)				
		OPC	BFS	FA	LSP	
OPC 100%	OPC	100	-	-	-	
BFS 30% 置換	BA	70	30	-	-	
BFS 45% 置換	BB	55	45	-	-	
FA置換	BFS一定	B30-F3.5	66.5	30	3.5	-
		B30-F7	63	30	7	-
		B30-F14	56	30	14	-
	OPC一定	B25-F5	70	25	5	-
		B20-F10	70	20	10	-
		B10-F20	70	10	20	-
LSP置換	BFS一定	B30-L3.5	66.5	30	-	3.5
		B30-L7	63	30	-	7
		B30-L14	56	30	-	14
	OPC一定	B25-L5	70	25	-	5
		B20-L10	70	20	-	10
		B10-L20	70	10	-	20

表-3 試験項目

試験項目	試験方法	測定材齢
圧縮強さ試験	JIS A 5201を参考に、封緘養生の強さを測定	材齢3,7,28,91日
ASR促進試験	材齢1日で脱型後、40℃ RH95%環境でASR促進	膨張率を0,2,4,8,13週
中性化促進試験	封緘養生1週後に1週間20℃ RH60%で乾燥後、20℃, RH60%, CO ₂ 濃度5.0%の環境で促進	0,2,4,8,13週でフェノールフタレイン溶液噴霧による中性化深さ測定
塩分浸漬試験	封緘養生1週後に3%塩水に浸漬	1,2,4,8,13週で硝酸銀溶液噴霧による塩分浸透深さ測定

ないと考えられる。そこで、BA に改良を加え高炉スラグ微粉末の有する特徴を付加できれば OPC よりも性能を向上させた汎用セメントを供給できるとともに、要求性能に応じたセメントの提案が可能となる^{8,9)}。また、前述したように環境負荷低減にも貢献できると考えられる。そこで、本研究では BA 相当の高炉スラグ置換率を保持したベースセメントに各種混和材を混合した三成分系セメントを試製し、その強度発現ならびに耐久性能を把握することを目的とした。また塩分固定化のメカニズムについても考察を加えた。このようなセメントが実現できれば、OPC の代替品としての利用が可能となり、地球温暖化防止に大きな貢献ができるものと考えている。

2. 実験概要

2.1 試製結合材

本研究においてはセメントならびに各種混和材を用いて試製結合材を配合した。表-1 は本研究で用いた OPC ならびに混和材の化学成分を示したものである。また表-2 に本研究で試製した結合材の一覧表を示す。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 に高炉スラグ微粉末 4000 (石こう添加) を添加した BA 配合をベースに、混和材としてフライアッシュ (FA) と石灰石微粉末 (LSP) を添加して三成分系セメントを試製した。結合材の設計思想として次の二つのケースを考えた。

- 1) BFS 一定：結合材中の高炉スラグ微粉末 (BFS) 含有量を一定 (30%) とし、OPC 中に混合成分として混和材を 3.5,7,14% (OPC 中では 5,10,20%) 置換して設計した系
- 2) OPC 一定：OPC を 70%一定として混和材を 30%とし、その内訳を BFS に混和材を 5,10,20%置換して設計した系

なお、それぞれのケースは BFS および OPC 量を一定とすることで、両者の混和効果と別添混合材の作用を明確にすることを目的とした。また製造上を考慮して混和材は一定量混合できるように設定した。また、比較用として用いた OPC 単味、BA ならびに高炉スラグ微粉末を 45%置換した BB も同時に試験した。

2.2 試験項目

試験は W/C50%, s/c=3 の JIS に準拠したモルタルを用いて、表-3 に示す試験項目を実施した。なお、細骨材は表乾状態に調整した砕砂を用いた。

(1) 圧縮強さ試験

圧縮強さ試験では、JIS を参考とし、40×40×160mm の角柱試験体を用いた。なお、結合材の特徴を考慮して水分供給のない 20℃封緘養生における強さを測定した。封緘養生は脱型後ラップにより包含し、ガムテープでさらに密閉することで実現した。材齢 3,7,28,91 日にて試験を実施した。

(2) 塩分浸漬試験

封緘養生 7 日後に 3%に調整した人工塩水 (NaCl 溶液) に浸漬させた。なお塩水は試験終了まで濃度が一定となるよう定期的に入れ替えた。試験体は 40×40×160mm

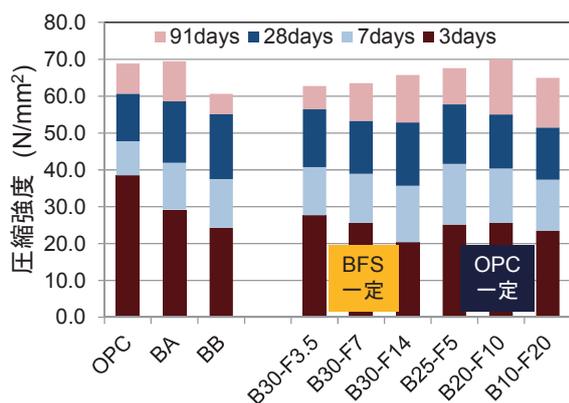


図-2 圧縮強さの比較 (FA 置換)

の角柱試験体で、浸漬前に打込み面一面を開放し他はシーリング材にて封緘した。浸漬後 1,2,4,8,13 週で割裂し、硝酸銀溶液を噴霧することで塩分浸透深さを測定した。硝酸銀溶液は 0.1N 水溶液とし、散布して一昼夜静置した後ノギスにより塩分浸透深さを計測した。計測箇所は浸透面の 3 点計測し、その平均値とした。

(3) 中性化促進試験

中性化促進試験には、 $40 \times 40 \times 160$ mm の試験体を用いた。打込み翌日に脱型し温度 20°C で封緘養生 7 日後に温度 20°C 湿度 60% の環境で 1 週間静置した。その後、 20°C 、湿度 60%、二酸化炭素濃度 5% に調整した促進中性化槽で中性化させ、中性化直前ならびに 2,4,8,13 週において試験体を割裂し、1% のフェノールフタレイン溶液を噴霧することで中性化深さを計測した。なお試験体の打込み面一面を開放し他はアルミテープで封緘し、中性化深さは測定点を 3 点としその平均とした。

(4) ASR 促進試験

JIS A 1146 に準拠して温度 40°C 、湿度 95% の環境で試験体を貯蔵した。膨張率の測定は脱型時ならびに材齢 2,4,8,13 週にて測定した。アルカリ量の調整については、結合材中のアルカリ総量が $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ で 1.2% となるように調整した。ただし、混和材に含まれるアルカリは難溶性であることを考慮して、本研究では混和材中のアルカリを無視し OPC からのみアルカリが供給されると想定し、アルカリ総量が 1.2% となるように NaOH 溶液を練混ぜ水に溶解して添加した。また反応性骨材は北九州産のオパールが主体である粗骨材を粉碎し粒度調整して製造した細骨材を砕砂に 50% 質量置換した。ASR にはペシマム量が考えられるが、本研究においては ASR への抵抗性の有無を判断することを主眼とし、同一混合の骨材を各種試製セメントへ適用することとした。反応性細骨材は、密度 $2.66\text{g}/\text{cm}^3$ 、F.M.3.03、吸水率 1.50% であり、一方通常用いた細骨材は、密度 $2.69\text{g}/\text{cm}^3$ 、F.M.2.91、吸水率 0.98% であった。打込み後 24 ± 2 時間は型枠ごと湿気箱にいれ試験体が乾燥しないように初期養生を行った。脱型後は、試験体をウェスにて包含し温度 40°C 、相対湿度

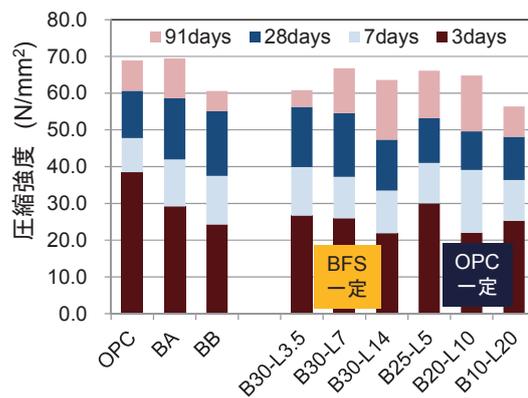


図-3 圧縮強さの比較 (LSP 置換)

95% 以上の環境で ASR 促進試験を実施し、2,4,8,13 週において膨張率を測定した。

3. 試験結果

3.1 圧縮強さ試験結果

(1) FA で置換した三成分系セメント

各材齢における FA を置換した結合材の圧縮強さを図-2 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。材齢 91 日の強度では B20-F10 のみ OPC を上回った。また、FA 置換率の増加に伴い材齢 28 日から 91 日の強度の伸びが増加した。これは、ポズラン反応により長期材齢においてフライアッシュが反応した影響であると考えられる。しかし、B10-F20 に関して、B20-F10 ほど長期強度は増進しなかった。材齢 28 日において JIS において OPC や BB の標準養生で要求される $42.5\text{N}/\text{mm}^2$ はいずれの結合材においても上回ることを確認した。本研究では養生方法が封緘であるが、標準養生の要求強さを満足することでセメントの性能が確保されていると判断した。

(2) LSP で置換した三成分系セメント

各材齢における LSP を置換した結合材の圧縮強さを図-3 に示す。BFS 一定では LSP 置換率の増加に伴い材齢 28 日から 91 日の強度の伸びが増加した。これは、LSP が BFS の反応を促進させたためであると考えられる。また、OPC 一定では材齢 7, 28, 91 日の強度は LSP 置換率の増加に伴い低下する結果となった。材齢 28 日ではいずれの結合材でも $42.5\text{N}/\text{mm}^2$ を上回ったが、LSP の添加量が多い系では強度が発現しにくいといえる。

3.2 塩分浸漬試験結果

各劣化期間における塩分浸透深さを図-4 に示す。なお、劣化期間 13 週までのデータを記載しているが、配合によっては材齢 8 週から 13 週での浸透深さがほとんど進行しないものもあった。FA 含有時の塩分浸透深さは OPC と比較すると各配合でいずれの材齢においても抑制されている。さらに、劣化期間 13 週に着目すると、BFS 一定の配合において FA の置換率に関わらず塩分浸透深さに

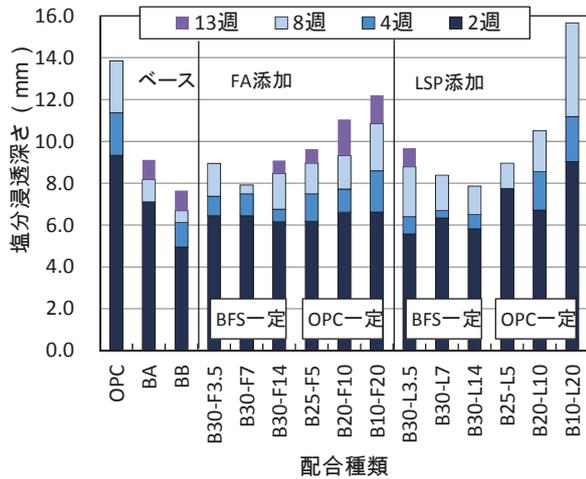


図-4 塩分浸透深さの試験結果

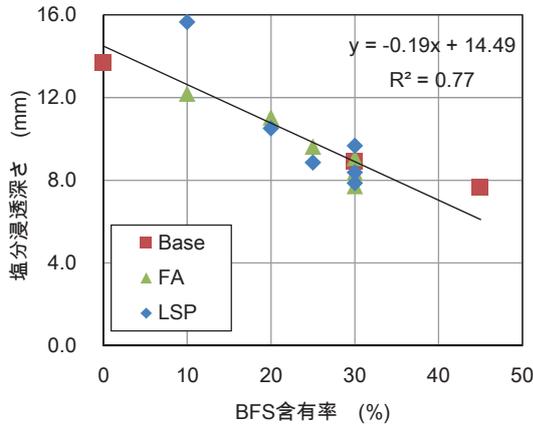


図-5 塩分浸透と BFS 含有率との関係 (13 週)

大きな差は見られない。一方、OPC 一定の場合 FA の含有量が多くなるにつれて、塩分浸透深さが大きくなる傾向にある。また、LSP 含有時の塩分浸透深さに関しても FA 含有時と同様の傾向を示した。以上のことから、BFS の含有率が塩分遮蔽効果に大きく影響することが考えられるため、全配合における 13 週塩水浸漬での塩分浸透深さと BFS の含有率の関係を図-5 に示し整理を行う。図より BFS の含有率が大きくなる程、塩分浸透深さは小さくなる傾向にあり、その相関も確認された。粉体中に BFS を添加した場合、BFS の置換率が大きいほど固定塩化物イオンが増加することが報告^{10,11)}されており、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大きな影響を与えたのではないかと考えられる。

3.3 中性化試験結果

図-6 は中性化促進試験の結果を示している。すべての試製結合材において OPC の中性化深さを上回っている。また、混合する混和材が増加するごとに中性化深さが増大していることがわかる。FA および LSP いずれにおいてもその添加量が増大するほど中性化が進行していることから、この中性化促進試験の試験条件においては、フライアッシュの反応による中性化抵抗性は期待できず、LSP と同程度と評価できる。BFS 一定配合では FA なら

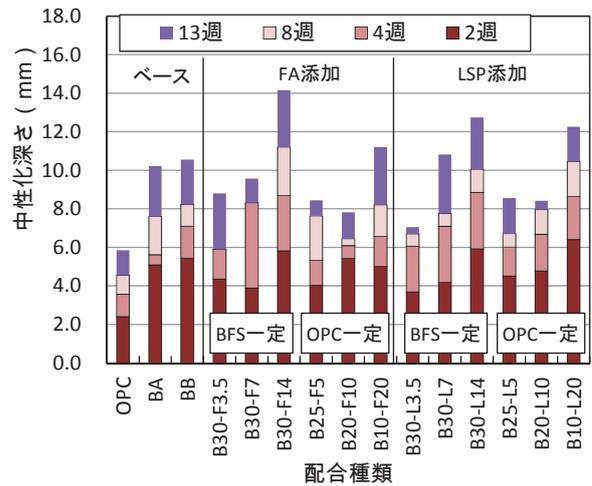


図-6 促進中性化試験結果

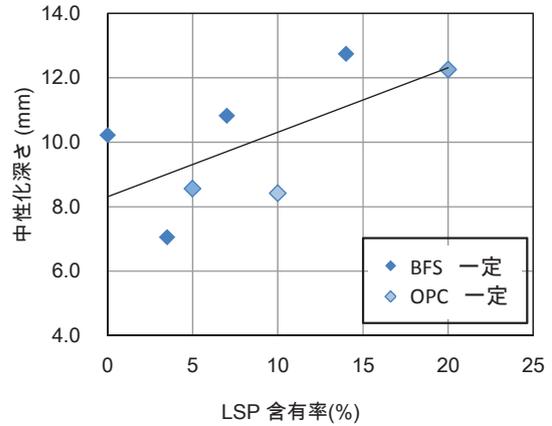


図-7 中性化と LSP 含有量との関係 (13 週)

びに LSP が増加するほどに中性化深さが大きくなっている。一方で、OPC 一定では BFS の置換割合が大きい場合では中性化深さに大きな差は見られないが、BFS10%で FA ならびに LSP20%置換となった系で中性化深さが増大している。このことは、FA ならびに LSP に比べて BFS のほうが、反応性が高く、中性化抵抗性が高いと解釈できる。ここで図-7 は LSP の添加量と劣化期間 13 週の中性化深さの関係を表したものである。これより置換する物質が反応性の低いものを用いると中性化に対する抵抗性が低下することがわかる。

3.4 ASR 抵抗性試験結果

(1) FA で置換した結合材

FA を置換した結合材を用いた ASR 膨張挙動を図-8 に示す。OPC と比較して BA ならびに試製結合材は膨張量を抑制していることがわかる。さらに、試製結合材では BA と比較して膨張量抑制が認められる。また ASR 促進材齢 13 週における FA を置換した結合材の膨張率を図-9 に示す。BFS 一定の場合、OPC を FA で置換すると明らかに耐 ASR に効果があり、一方 OPC 一定の場合でも、BFS が減少する効果より、FA が増加する効果が勝る結果であった。しかしいずれの結合材も FA の置換率の増加に伴い、膨張率を抑制できることがわかった。FA を 7%

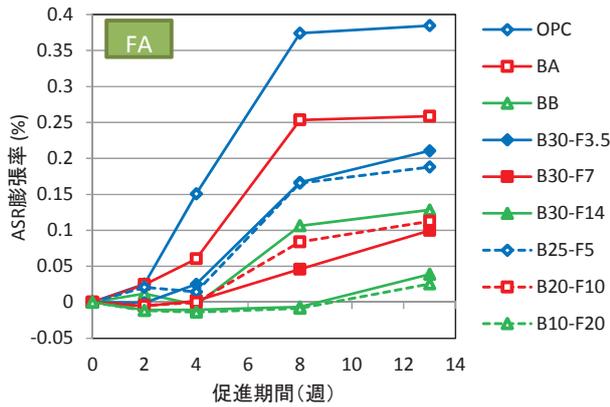


図-8 ASR 膨張率 (FA 置換)

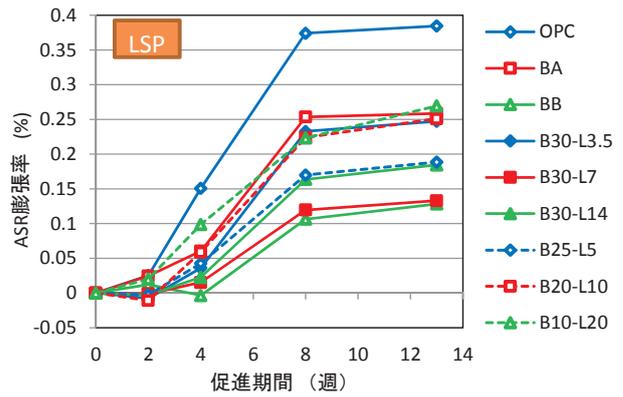


図-11 ASR 膨張率 (LSP 置換)

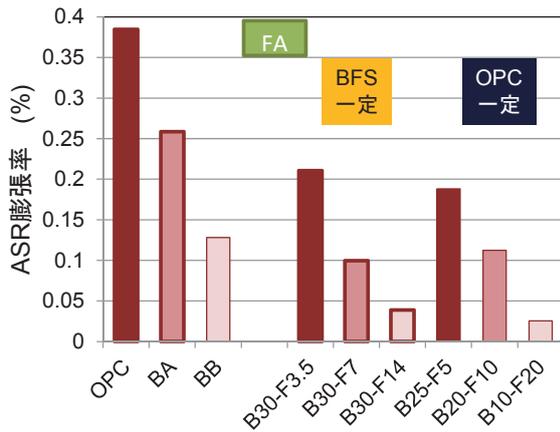


図-9 ASR13 週における膨張率比較 (FA 置換)

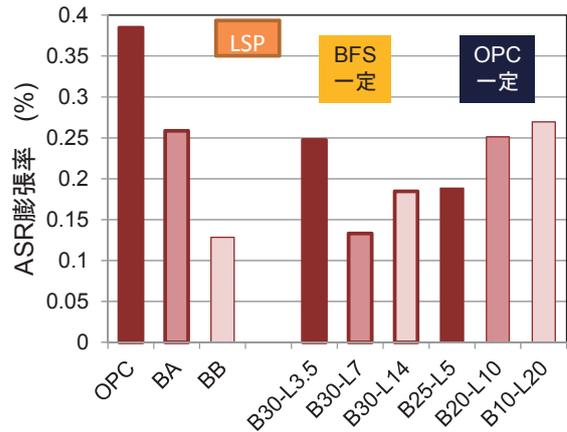


図-12 ASR13 週における膨張率比較 (LSP 置換)

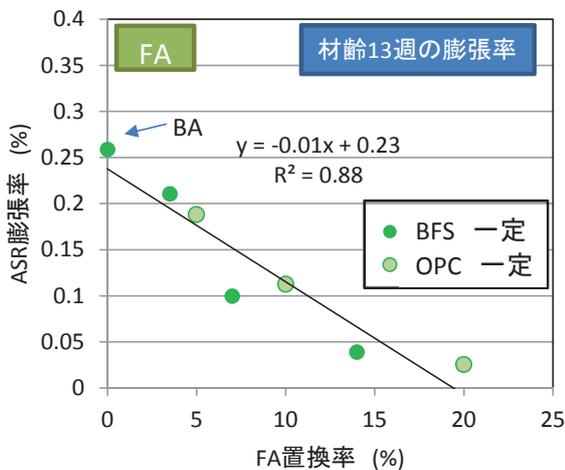


図-10 ASR 抵抗性における FA の置換率の影響

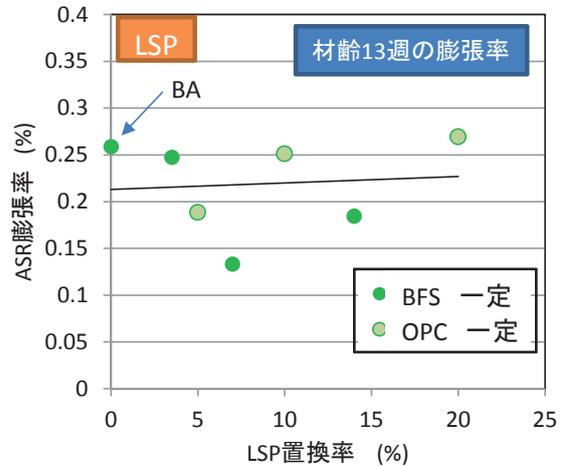


図-13 ASR 抵抗性における LSP の影響

以上混和させた系では BB よりも ASR 膨張抑制効果が認められ、著しい改善が認められた。これは、温度 40℃、RH95%環境での FA のポズラン反応の活性による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費¹²⁾も影響していると考えられる。このポズラン活性が同時に進行していることを考慮しても、BFS と比較して FA の ASR 抑制効果が高いことがわかる。図-10 は FA の置換率と ASR 膨張量の関係を示したものである。FA の添加量が増加するほど膨張量が抑制されていることがわかる。このことから、BA 配合に FA を外割りまたは OPC 内割りすることで ASR への対策が可能であ

ることが示唆できるとともに、要求性能に応じた FA の添加が可能であると考えられる。

(2) LSP で置換した結合材

LSP を置換した結合材を用いた ASR 膨張挙動を図-11 に示す。こちらも OPC と比較して膨張量の抑制効果が認められた。しかし、BA と同等または BB 程度にとどまっており、著しい改善が認められたわけではない。この若干の改善は LSP を混入することで OPC 量が減少したことによるアルカリ供給が減少したことが考えられる。ASR 促進材齢 13 週における LSP を置換した結合材の膨

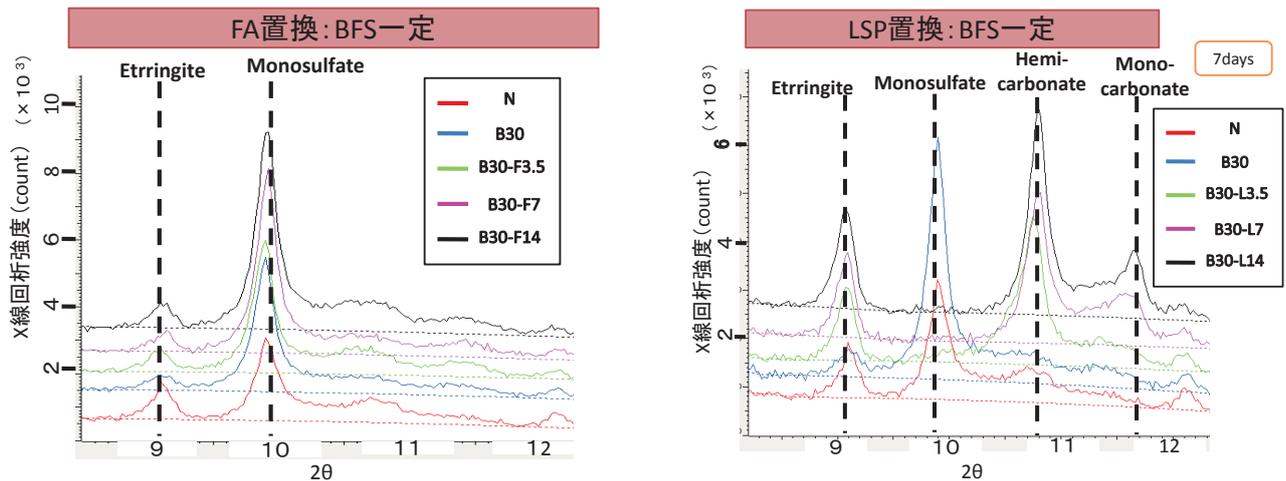


図-14 材齢7日での水和生成物のXRDによる同定

表-4 分析対象水和物とその化学式

水和物	化学式	2θ	文献
エトリンガイト(Aft)	$C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	9.1	15,16
モノサルフェート(AFm)	$C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	9.9	15,16
モノカーボネート	$C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$	11.6	15,16
ヘミカーボネート	$C_3A \cdot (0.5CaCO_3 \cdot 0.5Ca(OH)_2) \cdot 12H_2O$	10.8	15,16
Kuzel氏塩(k塩)	$C_3A \cdot (0.5CaSO_4 \cdot 0.5CaCl_2) \cdot 10H_2O$	10.6	11,17
フリーデル氏塩(F塩)	$C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$	11.2	11,17

張率を図-12に示す。図より B30-L7ではBBと同程度のASR抑制効果が認められたが、それ以外の結合材でBAと同等程度の抑制効果しか認められなかった。そのため、LSPにはASR抑制効果は認められないといえる。

図-13はLSP置換率とASR膨張量の関係を示したものである。LSPの添加と膨張量には明確な関係は認められない。むしろ、添加量の増加に伴いBFS量が減少する系では膨張量が大きくなっていることがわかる。このように、LSPの大量添加はASR抑制効果が認められないことがわかる。

4. 考察

以上のようにBA配合に少量の混和材を添加することで強度や耐久性のコントロールが可能となると考えられた。ここで、促進中性化の結果より混和材の多量添加により中性化進行が早い結果であった。しかしながら実環境での中性化進行については促進中性化との相違が指摘されている¹³⁾ことから、実環境での暴露等の試験も合わせて行う必要がある。また、アルカリ骨材反応においても、FAの添加量による効果が高く、一方でLSPの添加は効果が認められないことがわかった。特に、高炉スラグ微粉末とフライアッシュのASRに対する効果の相違については今後議論が必要となる。また使用する反応性骨材の種類の影響にも注意が必要であろう。一方、塩化物イオンの浸透に対しては、一概に混和材量では議論ができないものと考え、生成水和物と塩分の固定化について化学的分析^{9,10,14)}を加えることとした。

4.1 水和物の定性分析手法の概要

別途作製をしたセメントペースト(10×10×15mm)を用いて、水和物の定性分析ならびに塩水浸漬による塩化物固定化について定性分析を実施した。試験体W/Cは0.5とし、24時間後に脱型して封緘養生を実施した。測

定材齢にて75μmふるい通過程度に粉砕後、24時間アセトンで真空脱気して1時間の40℃炉乾燥後粉末X線回折装置を用いて経過材齢での水和物を調査した。対象とした水和物は、表-4^{11,15-17)}に示すようにエトリンガイト、モノサルフェートならびにカーボネート系水和物(モノカーボネートおよびヘミカーボネート)とした。また塩水浸漬後の硬化体は、それぞれの水和物に加えてフリーデル氏塩とクゼル氏塩も対象とした。なお、塩水浸漬による試験体は、全量を粉砕して平均化した試料を用いた。水和物ならびに固定塩の化学式と第一ピークの角度を表にまとめた。また、定量分析には内部標準物質(Al₂O₃)を10%質量混合することにより、その強度比により求めることとした。

4.2 水和物の定性分析結果

図-14はFA置換ならびにLSP置換における材齢7日での水和物の定性分析を行った結果である。FAを添加した系では、既往の研究¹⁸⁾で示されているように、OPCならびにBAと同様、エトリンガイトとモノサルフェートの生成が認められた。つまりBAにFAを添加しても生成する水和物には大きな変化は認められなかった。一方LSPを添加した系では、既往の研究¹⁹⁾のようにOPCやBAと生成する水和物が異なり、エトリンガイトは検出されるもののモノサルフェートは検出されなかつ

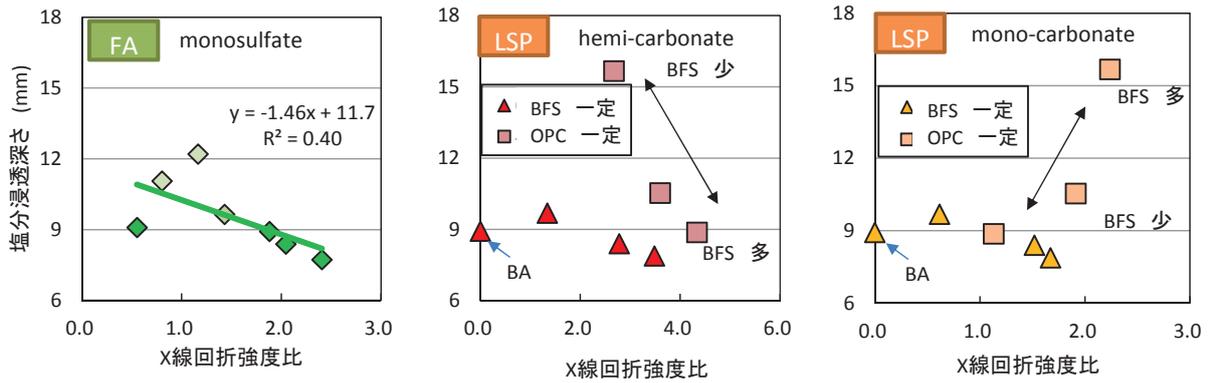


図-15 各種鉱物の X 線回折強度比と塩分浸透深さの関係

た。一方で、モノカーボネートやヘミカーボネートが検出された。このことは既往の研究とも一致し、AFm の各イオン置換物の溶解度は、 $AFm(SO_4) > AFm(SO_4, CO_3) > AFm(CO_3)$ の順番であることが分かった。

4.3 水和物と浸透深さの関係

図-15 は内部標準物質に対するそれぞれの物質の強度比と 13 週における塩分浸透深さとの関係を表したものである。モノサルフェートにおいては、その強度比が高い、すなわち量が多く生成した場合には塩分浸透深さが抑制されていることがわかる。これは、表面で塩分の固定化現象が認められたことによるものと考えられる。しかしながら、生成する C-S-H の Ca/Si 比の相違や Al の固溶の影響については今後検討する必要があると考える。次にカーボネート系水和物であるが、ヘミカーボネートやモノカーボネートの生成量と塩分浸透深さには相関性が認められなかった。しかしながら、BFS 量で整理をすると、BFS 一定である 30%含有が確保されている場合には塩分浸透深さは小さくなるが、OPC 一定つまり BFS 量が少なくなるとヘミカーボネートならびにモノカーボネートが減少し、塩分浸透深さが大きくなる傾向にある。このように生成する水和物により塩分浸透に関する挙動が異なることが考えられる。ただし、複雑な空隙構造などの物理的問題や C-S-H による塩化物イオンの吸着などの問題など、更なる検討が必要であると考えられる。

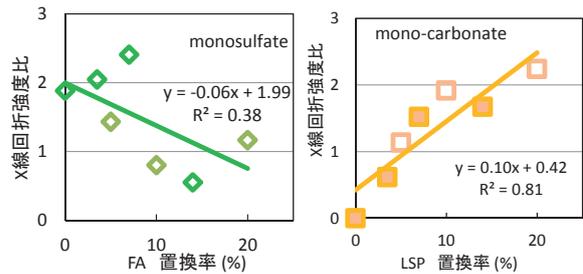


図-16 モノサルフェートとモノカーボネートの X 線回折強度比と FA および LSP の置換率の関係

そこで、図-16 はモノサルフェートとモノカーボネートの生成量と FA または LSP の添加量の関係を示したものである。これより、FA の添加が増加するとモノサルフェートが減少することがわかり、一方で LSP の増加によりモノカーボネートが増加することがわかる。前述のように各種カーボネート系水和物と塩分浸透深さには関係性が認められることから、影響も大きいものと考えられる。しかしこの影響は、それぞれの混和材の置換によりセメント中の OPC や BFS が減少することも関係しているといえる。

4.4 塩分固定化メカニズム

次に7日間塩水浸漬させた XRD の結果を図-17 に示す。ここでは代表して BFS10%に FA または LSP を 20%添加したものを示す。既往の研究^{たえほ20-24)}にあるように、水

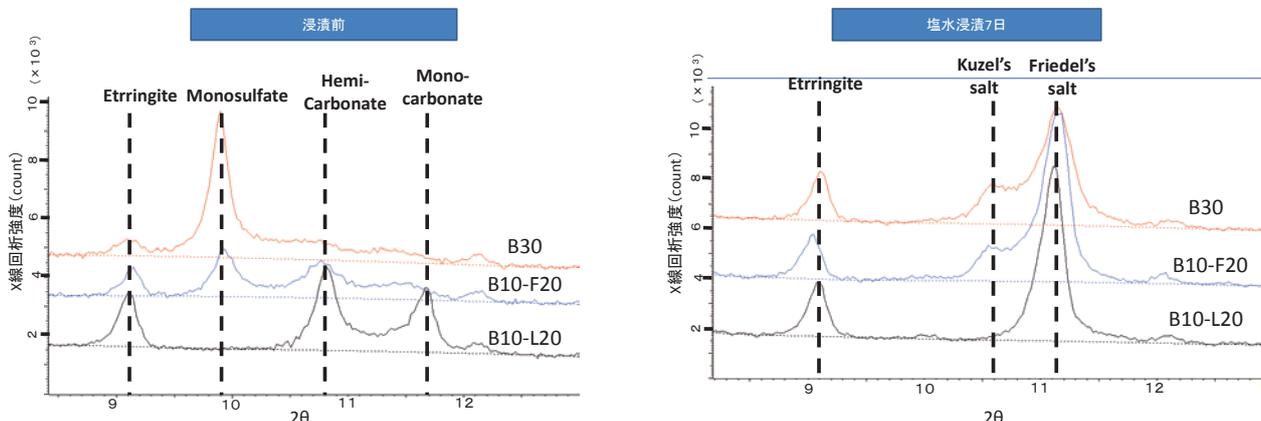


図-17 塩水浸漬前後における生成物の変化

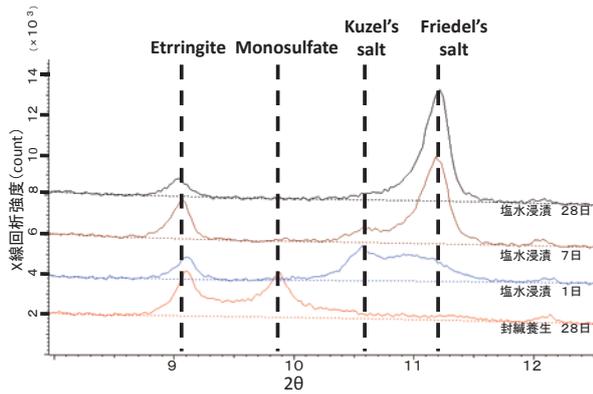


図-18 長期間の塩分浸漬における生成物の経時変化
(OPC, BA ならびに FA 添加の場合)

和物の異なる硬化体を塩水浸漬させることで、BA ならびに FA 混和の結合材ではクゼルスルフェートの生成とフリーデル氏塩の生成が認められた。一方で、LSP を混和した結合材ではクゼルスルフェートが認められずフリーデル氏塩のみが検出された。

そこで、次に結合材による塩分固定化メカニズムを理解すべく、4.2 章では養生 7 日で検討を加えたが、セメントの保有する性能を評価すべく、封緘養生を 28 日間継続させ水和反応を進行させた試料を用いた。さらに塩分浸漬期間を長期的に変動させた試験体を調査することで、塩化物イオンの固定化に対する経時変化を捉えることとした。そのため、塩分浸漬 1,7,28 日を行った試料を用いて XRD 測定を行い生成物の経時変化を調査した。調査の結果、OPC, BA, FA 添加のセメントでは塩水浸漬による塩分固定化の経時変化は同様の傾向であった。そこで、ここでは図-18 にその代表的な回折図を示す。OPC や BA, FA 添加した結合材では塩化物イオンと接触するとモノサルフェートが消失しクゼルスルフェートが生成する。その後、材齢経過とともにクゼルスルフェートが消失してフリーデル氏塩が生成されることがわかった。一方、図-18 から見られるとおり、一般的にエトリンサイトはモノサルフェートに転化するが、塩化物イオンを取り込みモノサルフェートが消失し、エトリンサイトが若干であるが増加していることから、エトリンサイトが再度生成するため、塩水浸漬 28 日においても残存している。

ところが、LSP を置換した結合材では、既往の研究²²⁾とも合致しているが、図-19 のようにモノサルフェートが生成されず、モノカーボネートが生成する。塩化物イオンと接触することで、モノカーボネートが消失してフリーデル氏塩を生成することがわかる。また、エトリンサイトは OPC や BA, FA と同様、塩水浸漬 28 日後においても残存している。

このように既往の研究¹⁵⁾でも解明されているモノサルフェートの塩化物イオンの吸着現象を再確認するとともに、4.3 章においてモルタルにおける塩分浸透深さとの

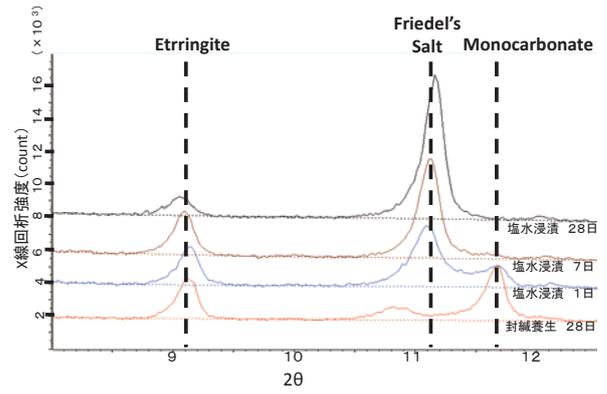


図-19 長期間の塩分浸漬における生成物の経時変化
(LSP 添加の場合)

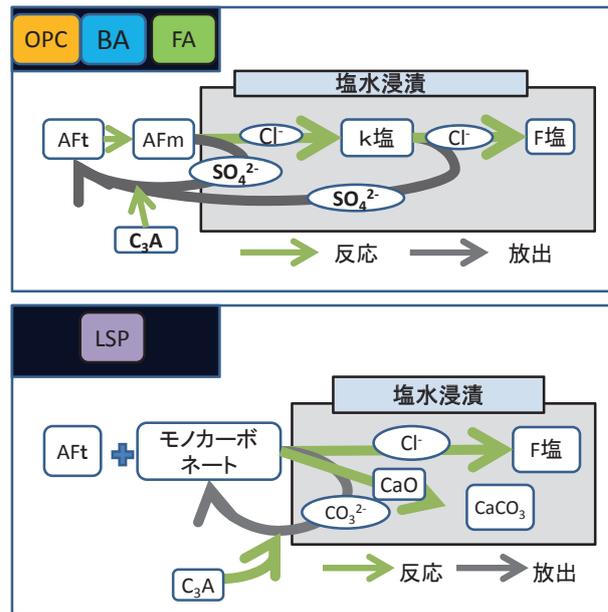


図-20 塩分浸漬における生成物の挙動まとめ

関係を得ることができた。今後は熱力学平衡データなどを用いた解析との整合性についても検討する必要がある。

以上のことを図-20 に整理する。前述のように、OPC, BA 単味ならびに FA を添加したものと LSP が添加された場合ではフリーデル氏塩の生成過程が大きく変わると推測される。モノサルフェートの存在が塩分固定化に影響していることがわかるが、この過程には硫酸イオンに関わる石こうの存在が重要となるため、セメント中の石こう量も重要な要因となる。これらのことが塩分浸透に影響を与えるものと推察されるが、詳細な分析が今後必要となると考えられる。今回の結果を考慮すると、C-A-H 系の水和物において、各種陰イオンの固溶置換の順番は $\text{AFm}(\text{SO}_4, \text{CO}_3) > \text{AFm}(\text{CO}_3) > \text{AFm}(\text{SO}_4, \text{Cl}), \text{AFm}(\text{Cl})$ であると考えられる。

5. 二酸化炭素排出量の算定

本研究で試製した結合材の二酸化炭素排出量の算定

を試みた。表-5 は日本コンクリート工学会のコンクリートセクターにおける地球温暖化物質・廃棄物の最小化に関する研究委員会報告書²⁵⁾を元に入手した、各材料のCO₂排出量のインベントリデータである。これをもとに各結合材の 1t 製造時の二酸化炭素排出量を算出したものが表-6 である。これより明らかなように置換率が増加することでCO₂排出削減率も増加していることがわかる。ただし、いずれの結合材においても大幅な削減が認められるわけではない。前述した強度や耐久性との関係を考慮して、OPC の代替品として用いることができれば、セメント産業全体のCO₂排出量は大幅に削減できるものと考ええる。

6. まとめ

本研究で、高炉セメント A 種相当のセメントをベースにフライアッシュならびに石灰石微粉末を添加することで得られた成果を以下にまとめる。

- 1) 圧縮強さにおいては、添加量にかかわらず材齢 28 日において 42.5N/mm²以上の強さを確保することができた。また、フライアッシュの添加量が増加することで長期強度が大きくなる傾向が見られた。しかしながら、石灰石微粉末においては、添加量の増加により強度は低下した。
- 2) 塩分遮蔽性では、BFS の影響が最も大きい。本研究のような材齢が短い場合には、フライアッシュや石灰石微粉末の添加量が増大することで塩分浸透しやすくなる傾向がある。
- 3) 中性化抵抗性においては、促進試験では BFS を含めた混和材の増加に伴い、中性化深さが大きくなる傾向がある。今後は実環境における検討が必要であるといえる。
- 4) ASR 抵抗性においては、フライアッシュを添加することで抵抗性が向上することが確認できた。石灰石微粉末は大きな効果が期待できない。このことから、高炉セメント A 種に適量のフライアッシュを添加することで、ASR 抵抗性の高いセメントを提供することが可能であるといえる。
- 5) 塩分固定化について化学的分析による検討を加えた結果、高炉セメントならびにフライアッシュ添加では、モノサルフェートがクゼル氏塩ならびにフリーデル氏塩を生成することで固定化するため、モノサルフェート量を増量すること、つまりは Al₂O₃ 量を増加することが必要であるといえる。しかしながら、生成には石こう量も重要な役割を占めることからセメント設計においては考慮が必要であると考えられる。一方で、石灰石微粉末を添加した場合には、モノサルフェートが生成せず、カーボネート系水和物が生成しフリーデル氏塩

表-5 各材料のインベントリデータ²⁵⁾

材料	OPC	BFS	FA	LSP
CO ₂ 排出量 インベントリデータ(kg/t)	757.9	24.1	17.9	16.1

表-6 インベントリデータを基に算出した
試製セメントのCO₂排出量とCO₂排出量削減率

		二酸化炭素 排出量(kg/t)	削減率 (%)	
OPC 100%		OPC	758	-
BFS 30%		BA	538	29.0
BFS 45%		BB	428	43.6
FA置換	BFS 一定	B30-F3.5	512	32.5
		B30-F7	486	35.9
		B30-F14	434	42.7
	OPC 一定	B25-F5	537	29.1
		B20-F10	537	29.1
		B10-F20	537	29.1
LSP置換	BFS 一定	B30-L3.5	512	32.5
		B30-L7	486	35.9
		B30-L14	434	42.7
	OPC 一定	B25-L5	537	29.1
		B20-L10	537	29.1
		B10-L20	537	29.1

を生成するメカニズムであることが確認できた。この相違により固定化量も異なるものと想定される。

- 6) セメント製造時のCO₂排出量を試算したところ、セメント単体としての削減率は大きくはない。しかしながら強度や耐久性との関係を考慮して、OPC の代替品として用いることができれば、セメント産業全体のCO₂排出量は大幅に削減できるものと考えられる。そのため、OPC を BA ベースとすることの意義は大きいと考える。

以上より、市販の OPC を BA ベースで混和材を適量混合するセメント設計により、高炉スラグ微粉末の特徴を最大限に利用した強度や耐久性を従来品よりも向上させたセメントが提供できることが示唆された。

謝辞：本研究は、実験に際し元芝浦工業大学 高橋佑輔氏ならびに芝浦工業大学大学院 小宮山祐人氏に多大なるご尽力をいただきました。また結果の考察には、後藤誠史山口大学名誉教授ならびに浅賀喜代志帝京科学大学名誉教授にご指導を仰ぎました。ここに感謝の意を表します。また、本研究の一部は、科研費基盤研究 (B) 22360174 (研究代表者：魚本健人) の交付を受けて実施したものであることを付記する。

参 考 文 献

- 1) 和知正浩, 米澤敏男, 三井健郎, 井上和政: 高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, pp.485-490, 2010
- 2) 久我龍一郎, 河野克哉, 野崎隆人, 山田一夫: 高炉スラグ微粉末と石灰石微粉末を添加したエコセメントモルタルの強度発現性ならびに乾燥収縮特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, pp.55-60, 2009
- 3) 松家武樹, 福留和人他: フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を用いた環境負荷低減コンクリートの基本性質, ハザマ研究年報, 2010.12
- 4) 江口康平, 久徳貢大, 武若耕司, 山口明伸: 高炉スラグ微粉末とフライアッシュを併用した三成分系コンクリートの収縮特性および耐久性に関する実験的検討, 土木学会第 66 回年次学術講演会, V-262, 2011
- 5) 久徳貢大, 江口康平, 武若耕司, 山口明伸: 高炉セメントにフライアッシュを混合した三成分系コンクリートの複合劣化環境下における耐久性に関する実験的検討, 土木学会第 67 回年次学術講演会, V-143, 2012
- 6) 土木学会: 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの施工指針, 土木学会コンクリートライブラリー86, 1996
- 7) 日本建築学会: 高炉スラグ微粉末を使用するコンクリートの調合設計・施工指針・同解説, 2001
- 8) 高橋佑輔: 環境負荷低減型三成分系セメントの物理特性に関する研究, 芝浦工業大学卒業論文, 2012
- 9) 村上拓: 環境に配慮した三成分系セメントの水和・物理特性に関する研究, 芝浦工業大学修士論文, 2012
- 10) 宮原茂禎, 丸屋剛, 石田哲也: モルタル中の固相塩化物の定量方法に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, pp.893-898, 2006
- 11) 松崎晋一朗, 豊村恵理, 伊代田 岳史: 高炉セメントの塩化物イオン固定化特性に関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, 2011
- 12) 土木学会コンクリート技術シリーズ 74: 混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会(333委員会)報告書ならびにシンポジウム講演概要集, 土木学会, 2008
- 13) 豊村恵理, 伊代田岳史: 異なる二酸化炭素濃度環境下における炭酸
- 化メカニズムに関する一検討, 第 34 回コンクリート工学年次論文集, Vol.35, 2013
- 14) 小宮山祐人: 各種混和材を添加したセメントの塩分固定化特性の把握, 芝浦工業大学卒業論文, 2013
- 15) 井元晴丈, 坂井悦郎, 大門正機: 石灰石フィラーセメントの水和反応解析, セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.42-49, 2002
- 16) 姜珍圭, 李琮揆, 坂井悦郎, 大門正機: C3A-セッコウ系水和反応に及ぼす分散剤の影響, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.71-77, 1999
- 17) 宮崎素, 泉尾英文, 石中正人, 審良善和: 海洋環境下に長期暴露した各種セメントを用いたコンクリートの物性と鉄筋腐食, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.326-333, 2011
- 18) 星野清一, 平尾宙, 山田一夫: X線回折/リートベルト法によるセメントペーストの水和反応解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.41-46, 2006
- 19) 佐川孝広, 名和豊春: 高炉セメントの水和反応に及ぼす石灰石微粉末の影響, コンクリート工学年次論文集 Vol.29, pp.93-98, 2007
- 20) Glasser, F.P. et.al.: Stability and solubility relationships in AFm phases Part I. Chloride, sulfate and hydroxide, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.861-866, 1999
- 21) Beaudoin, J. J., Ramachandran, V. S., and Feldman R. F.: Interaction of Chloride and C-S-H, Cement and Concrete Research, 20, pp.875-883, 1990
- 22) 石田哲也, 宮原茂禎, 丸屋剛: ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.14-26, 2007
- 23) Rui Luo, Yuebo Cai, Changyi Wang, Xiaoming Huang: Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete, Cement and Concrete Research 33, pp.1-7, 2003
- 24) 宮原茂禎, 丸屋剛, 石田哲也: モルタルおよび混和材の種類が塩素の固定に与える影響, 大成建設技術センター報 第 39 号, pp.24-1-24-9, 2006
- 25) 日本コンクリート工学協会: コンクリートセクターにおける地球温暖化物質・廃棄物の最小化に関する研究委員会, 2010

(原稿受理年月日: 2013年5月9日)

Study for Improvement of Blast-Furnace Slag Cement Type A using Additional Binders to Improve Durability and Reduce Environmental Impact

By Takeshi Iyoda and Hiromu Murakami

Concrete Research and Technology, Vol.25, 2014

Synopsis: Considering global warming, reducing the carbon dioxide emissions of the cement industry is a pressing issue. One approach is to replace ordinary portland cement with blast-furnace slag cement type A (BA). However, BA offers inferior resistance to ASR and penetrating chloride ion compared with blast-furnace slag cement type B (BB). In the aim to improve the durability, environmental impact and strength of BA, this study proposes a new cement obtained by adding fly ash and limestone powder to BA to achieve the same level of ASR resistance performance as BB. Further, the mechanism of penetration and immobilization of chloride ion in cement hydrated products are studied.

Keywords: Blast-Furnace Slag Cement Type A, Reduction of Environmental Impact, Durability, Fly Ash, Limestone Powder