

論文 高炉徐冷スラグを用いた低環境負荷型セメントの提案

盛岡実^{*1}・山本賢司^{*2}・鯉淵清^{*3}・坂井悦郎^{*4}

要旨：高炉徐冷スラグを用いた低環境負荷型セメントを提案し、その物性について検討した。その結果、このセメントは同じ混合材置換率で比較すると、断熱温度上昇量や強度発現性は石灰石混合セメントと同等であり、テーブルフロー値と中性化については良好な結果となった。また、早強セメントと組み合わせることによって、テーブルフロー値や断熱温度上昇量を損ねることなく、普通ポルトランドセメントよりも凝結性状や初期強度発現性に優れる低環境負荷型のセメントを設計できることが明らかとなった。

キーワード：高炉徐冷スラグ、低環境負荷、早強セメント、石灰石、流動性、中性化

1. はじめに

最近では、環境負荷低減の観点から、また、材料分離抵抗性の付与と過剰強度防止という相反する要求性能を両立する技術の観点から石灰石混合セメントが注目されている。すなわち、セメント製造におけるCO₂排出量はセメントクリンカーの配合量に依存している¹⁾。したがって、低環境負荷型のセメントを材料設計する上で混合材の置換率が重要な要因となる。クリンカー配合量の少ない低環境負荷型セメントの代表は高炉セメントである。高炉セメントには高炉水砕スラグが多量に混合されている。高炉セメントの主流である高炉B種の平均的な高炉水砕スラグ置換率は40～45%にものぼる。高炉水砕スラグや高炉セメントの有効利用についてはこれまでに数多くの研究がなされてきた²⁾。高炉水砕スラグの利点は潜在水硬性を有している点であり、長期的には普通ポルトランドセメントと何ら変わらない強度発現性を示す。しかしながら、過剰強度防止の観点から、また、それに伴う過剰な水和熱を抑制する観点から、石灰石微粉末が注目されるようになった。石灰石微

粉末はアルミネート相との反応は生じる^{3) 4)}ものの強度発現性の面からは不活性な無機粉末とみなすことができるためである。また、石灰石混合セメントは低水分比で用いても自己収縮が小さい⁵⁾という利点もあるので、高流動コンクリートなどの分野でも重要な役割を果たすと思われる。一方、石灰石は貴重な天然資源であることより、他の産業分野からはもっと有効に活用すべきとの声もある。将来に向けて石灰石に替わる不活性な無機材料を利用し、天然資源である石灰石の枯渇に歯止めをかける技術確立を進めることは極めて重要と考える。著者らはコンクリート混和材として検討された⁶⁾こともあるが強度に寄与しないことからその後は研究の対象となっていない高炉徐冷スラグに着目し、これを高流動コンクリートへ適用すると石灰石微粉末に替わる材料として利用可能であることを既に報告している⁵⁾。本研究では、今後の低環境負荷型セメントのあり方について考え、高炉徐冷スラグを用いた低環境負荷型セメントを提案し、石灰石混合セメントの課題である初期強度発現性や耐久性を含めて比較検討した。

*1 電気化学工業(株)青海工場 セメント・特混研究所 工博(正会員)

*2 電気化学工業(株)青海工場 セメント・特混研究所 工修(正会員)

*3 第一セメント(株)工場 生産課長 工修(正会員)

*4 東京工業大学大学院助教授 理工学研究科材料工学専攻 工博(正会員)

2. 実験

2.1 使用材料および混合セメントの調製

本研究では、市販の普通ポルトランドセメント（以下、OPC）と早強ポルトランドセメント（以下、HPC）を用い、これらポルトランドセメントに同等の粉末度を有する石灰石微粉末（以下LSP）や高炉徐冷スラグ微粉末（CFS）を置換混合して各種混合セメントを調製した。混合材の置換率は石灰石混合セメントの標準的な置換率である 25mass%とした。Fig 1 に CFS の粉末X線回折法測定結果を示す。CFS は高炉水砕スラグ（以下、BFS）と異なり結晶性を呈し、メリライト（ゲーレナイト-アケルマナイト固溶体）を主要な化合物としている。CFS は高炉の炉回りにピットをつくり、この中に溶さいを流し込むドライピット方式により得られたものである。

Table-1 に使用材料の化学成分を示した。CFS の化学成分は従来知られている BFS の化学成分とほぼ一致している。したがって、CFS と BFS は結晶質と非晶質である点で相違している。

2.2 モルタルおよびペーストの調製

モルタルは JIS R 5201 に準じて調製し、水粉体比が 50mass%、砂粉体比が 1 対 3 のモルタルを調製した（以下、モルタルと略記）。また、ペーストも同様に水粉体比を 50mass%とした。

2.3 実験項目および実験方法

(1) テーブルフロー値

テーブルフロー値は JIS R 5201(フロー試験)に準じて測定した。

(2) 凝結時間

凝結時間は ASTM C 403 に準じてプロクター貫入抵抗値を測定することにより確認した。

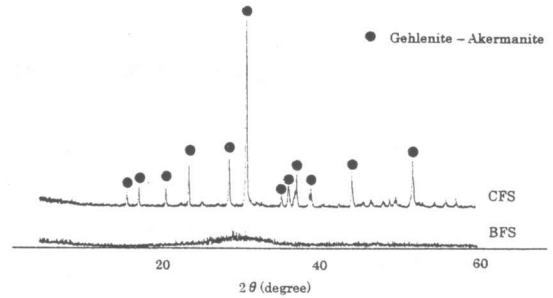


Fig.1 XRD pattern of CFS

(3) 圧縮強度

JIS R 5201 に準じて測定した。供試体は 24 時間で脱型し、以後 20℃の水中養生を行った。

(4) 断熱温度上昇量

φ150mm×高さ 200mm の鋼製容器にモルタルを充填し、空気循環式の断熱温度上昇測定装置を用いて行った。モルタルの練り上がり温度は 20～22℃とし、材齢 5 日まで測定を行った。なお、混合材置換率と断熱温度上昇量（K 値）の関係を確認するために、混合材置換率を 20～35%まで変化して測定した。

(5) 促進中性化

促進中性化は 30℃・相対湿度 60%・炭酸ガス濃度 10%の環境で養生することにより行った。中性化深さは硬化体断面にフェノールフタレインアルコール溶液を塗布することによって確認した。

(6) 積算空隙量および空隙径分布

水銀圧入式ポロシメータによりペースト硬化体について測定を行った。

Table-1 Chemical compositions and physical properties of materials used

	Chemical composition (mass%)										Density g/cm ³	Blaine cm ² /g
	Ig-loss	Insol.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	R ₂ O		
OPC	2.2	0.5	20.9	2.9	5.4	64.7	0.9	0.1	1.8	0.5	3.15	3010
HPC	1.4	0.2	20.4	2.6	4.7	65.6	1.1	0.2	3.1	0.5	3.14	4600
CFS	0.4	1.7	31.7	1.5	14.8	39.5	7.2	0.7	1.6	0.4	3.00	4500
LSP	43.5	0.4	0.5	0.1	0.1	55.3					2.71	4550

3. 実験結果および考察

3. 1 テーブルフロー値

Fig. 2 に各種セメントを用いて調製したモルタルのフロー値の経時変化を示す。Fig. 2(a) は CFS を混合した系であり、Fig. 2(b) は LSP を混合した系である。比較のために、混合材無混和の OPC や HPC を用いた場合の結果も併記してある。Fig. 2(a) より、CFS を混和した系では、OPC に混和した場合でも HPC に混和した場合でも練り上がりのフロー値は高い値を示している。これは CFS を混和することによって、同一のテーブルフロー値を得る場合の水粉体比を小さくできることを意味している。したがって、混合材として CFS を選択することは強度設計の観点から有効であると考えられる。今後はコンクリートの配合設計の観点から、減水剤との相性を確認する予定である。一方、Fig. 2(b) の LSP を混合した系では、練り上がりのテーブルフロー値は改善されていないが経時変化は小さいことがわかる。また、OPC 系と HPC 系の違いについて見ると、HPC 系はテーブルフロー値が小さいことがわかる。しかしながら、CFS や LSP を HPC に混和したセメントは OPC と同等のテーブルフロー値を有している。

3. 2 凝結時間

Fig. 3 に各種セメントを用いたモルタルの凝結試験結果を示した。Fig. 3(a) は CFS を混合した系であり、Fig. 3(b) は LSP を混合した系である。比較のために、OPC や HPC を用いた場合の結果も併記してある。Fig. 3(a) および Fig. 3(b) より、CFS や LSP を混和すると凝結時間は遅れることがわかる。しかしながら、HPC に混合材を混和した場合には、OPC よりも凝結時間が早いことが明らかとなっている。また、Fig. 2 より、テーブルフロー値も OPC と同等であることが明らかとなっている。つまり、HPC と混合材を組み合わせるによりテーブルフロー値を満足しつつ、凝結性状に優れる低環境負荷型セメントの材料設計が可能となる。

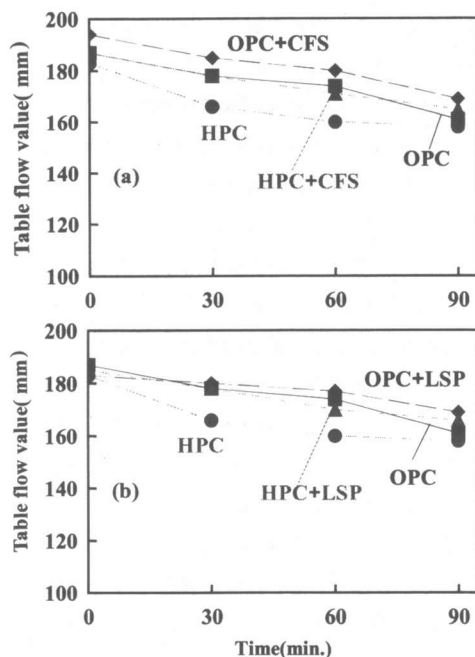


Fig. 2 Flow value of various mortar

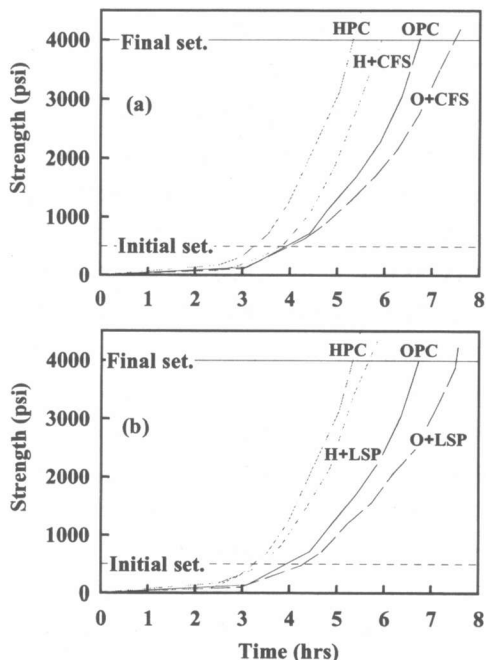


Fig. 3 Setting time of various mortar

3. 3 圧縮強度

Fig. 4 に各種セメントを用いたモルタルの圧縮強度を示した。Fig. 4 (a) は CFS を混合した系であり、Fig. 4 (b) は LSP を混合した系である。比較のために、混合材無混和の OPC を用いた場合の結果も併記してある。図より、OPC に CFS や LSP を混合した混合セメントの圧縮強度は OPC と比べて低い値となっている。しかしながら、HPC に CFS や LSP を混和した場合には、初期強度は著しく高い値を示し、28 日強度も改善されている。従来指摘されていた混合セメントの初期強度を改善するための材料設計手法として、早強セメントを適用することが有効であることが明らかとなった。混合材を 25% 置換して低環境負荷型のセメントとしつつも凝結・硬化性状を OPC と同等以上に保つことができるのである。型枠の脱型サイクルの観点から、初期強度発現性は重要な性能である。混合セメントを実用するに際して問題視されていた初期強度発現性を改善することができた。早強セメントと混合材の組み合わせは今後の混合セメントのあるべき姿であろう。

3. 4 断熱温度上昇量

Fig. 5 に HPC と混合材から調製した混合セメントを用いたモルタルの断熱温度上昇量 (K 値) と混合材置換率の関係を示した。Fig. 5 (a) は CFS を混合した系であり、Fig. 5 (b) は LSP を混合した系である。比較のために、混合材無混和の OPC や HPC を用いた場合の結果も併記してある。図より、混合材置換率と K 値の関係は直線的な関係があることがわかる。HPC の K 値は OPC と比べて著しく高い値となっているが、HPC に CFS や LSP を混合したセメントの K 値は混合材置換率 20% で既に OPC よりも低い値となっている。以上より、HPC に CFS や LSP を 25% 置換混合したセメントはテーブルフロー値や 28 日強度を OPC と同等性能に保ちつつ、凝結性状や初期強度発現性に優れ、さらに断熱温度上昇量も低い低環境負荷型セメントとなり得ることが明らかとなった。

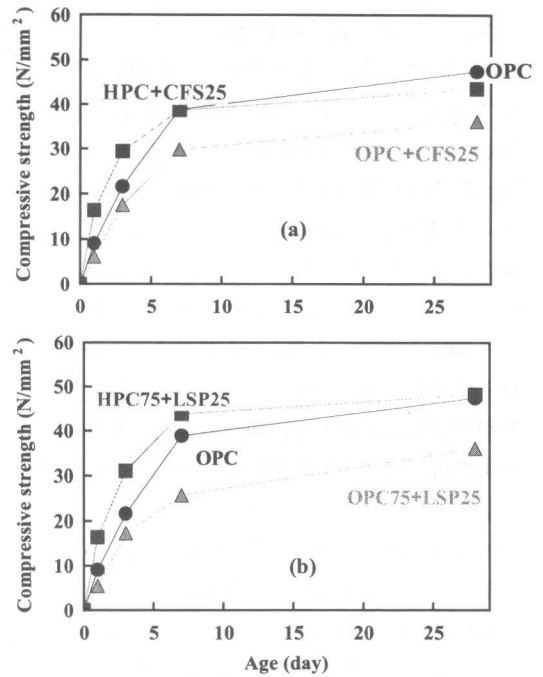


Fig. 4 Compressive strength

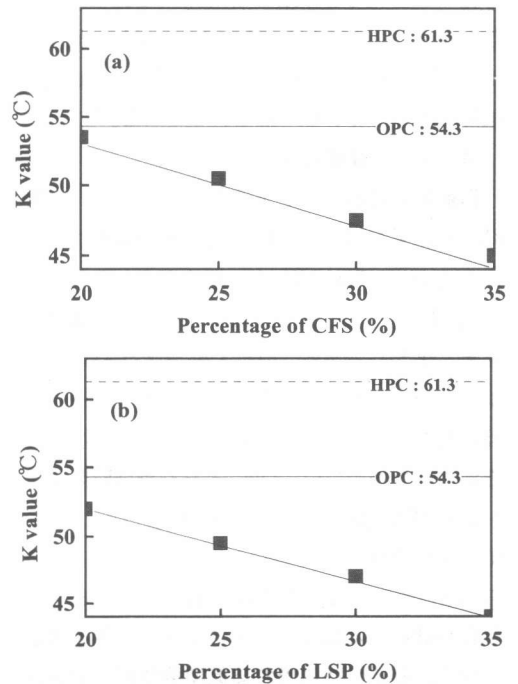


Fig. 5 Adiabatic temperature rise

3. 5 促進中性化

Fig. 6 に OPC と混合材から調製した混合セメントを用いたモルタルの促進中性化材齢と中性化深さの関係を示した。CFS 系は LSP 系と比較して中性化されにくいことが明らかとなっている。CFS 系も LSP 系も中性化開始時の強度はほぼ同等であったにもかかわらず、中性化挙動に差が認められた。通常、中性化係数は圧縮強度と良い相関があり、強度と中性化係数はほぼ直線関係で表されることが報告されている⁷⁾。一方、中性化によって硬化体強度は増し、全断面積に対する中性化部分の面積割合で定義される中性化の割合と強度の関係も直線的な関係となることを著者らは報告した⁸⁾。そこで、中性化の割合と圧縮強度の関係について検討することにした。Fig. 7 に OPC と混合材から調製した混合セメントを用いたモルタルの中性化の割合と圧縮強度の関係を示した。図には促進中性化を 8 週間行った場合と同じ積算温度を与えて気乾養生を施した供試体の圧縮強度も示してある。混合材の種類によらず、中性化の割合と圧縮強度の関係には良い相関がありほぼ直線的な関係で示されることがわかる。しかしながら、混合材の種類の違いについて見ると、CFS 系の方が同じ割合だけ中性化を受けた際の圧縮強度が高いことが分かる。また、この際、圧縮強度におよぼす経過時間の影響の差は混合材間で認められない。以上より、CFS 系が中性化されにくい理由は中性化による強度の増分が大きく、その後の中性化を抑制したためと考えられる。そこで、次に空隙構造の変化について検討した。

Fig. 8 に OPC と混合材から調製した混合セメントを用いたペーストの積算空隙量と空隙径の関係を示した。図には中性化開始時の硬化体と完全に中性化された中性化材齢 8 週の硬化体の測定結果を示している。中性化開始時から中性化後の空隙量の変化について見ると、CFS 系の方が著しく緻密化していることがわかる。したがって、CFS 系が LSP 系よりも中性化しにくいのは、中性化によって硬化体が緻密化して強度

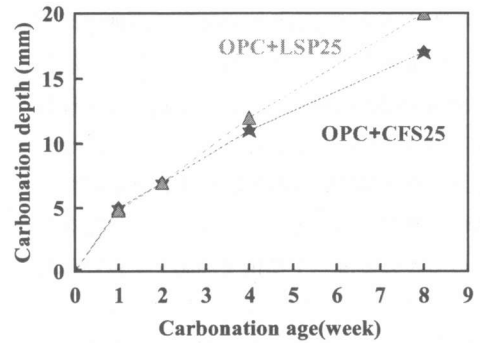


Fig. 6 Relationship between carbonation age and carbonation depth

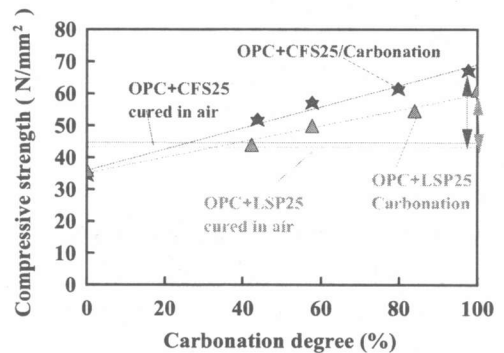


Fig. 7 Relationship between carbonation degree and compressive strength

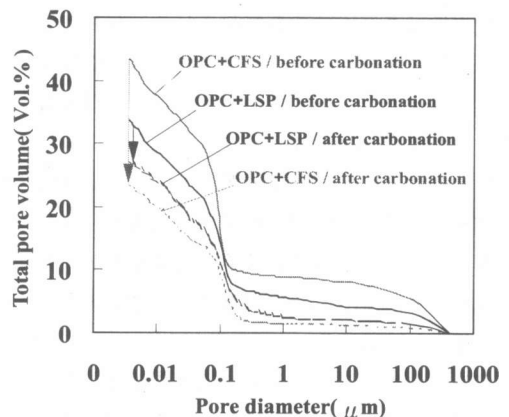


Fig. 8 Relationship between total pore volume and pore distribution

を増しやすく、その後の中性化を抑制したためである。CFS 系が LSP 系よりも中性化によって緻密化する理由については今後の検討課題であるが、CFS が中性化後に水和しているか、未水和の CFS 自体が炭酸化を受けて緻密化する性質を持つかのどちらかと思われる。いずれにせよ、CFS は中性化が開始されるまでは LSP と同様に不活性な無機粉末として振る舞い、中性化を受け始めるとその後の中性化を抑制する賢い材料（インテリジェンスマテリアル）であることが明らかとなった。なお、本研究では、石灰石混合セメント硬化体の耐中性化が劣ると述べているのではない。石灰石混合セメント硬化体の中性化は単位クリンカー量で整理すると説明できることが最近の研究で明らかにされた⁹⁾。このような観点から配合設計を行うことにより、石灰石混合セメントを用いても耐久的なコンクリート構造物の構築は充分可能であると考ええる。

4. まとめ

高炉徐冷スラグ微粉末を用いて低環境負荷型セメントを材料設計し以下の結論を得た。

(1) 高炉徐冷スラグを普通セメントに混合したセメントは普通セメントと比較してテーブルフロー値が大きい値となり、普通セメントに石灰石微粉末を混合したセメントは普通セメントと同等のテーブルフロー値を示した。一方、強度発現性は高炉徐冷スラグ混合セメントおよび石灰石混合セメントともに普通セメントに劣る。

(2) 早強セメントに高炉徐冷スラグや石灰石微粉末を混合したセメントは、テーブルフロー値を普通セメントと同等に保ちつつ、凝結性状や材齢 7 日までの初期強度発現性に優れ、さらに断熱温度上昇量も低い低環境負荷型セメントとなり得る。ただし、28 日強度は普通セメントと同等もしくは劣る。

(3) 高炉徐冷スラグは中性化が開始されるまでは余計な強度やそれに伴う水和熱を出さず、中性化されてからはその後の中性化を抑制するインテリジェンスマテリアルである。

謝辞：本研究を行うに当たり、電気化学工業株式会社の中島康宏氏、樋口隆行氏、大橋寛之氏にご助力頂きました。深く感謝致します。

参考文献

- 1) 佐野奨, 市川牧彦, 下山善秀, 小沼栄一: セメントおよびコンクリートのエコバランス, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp. 697 - 704, 1999
- 2) 例えば, 依田彰彦: 高炉スラグのセメント・コンクリートへの利用, 無機マテリアル, Vol.6, No.1, pp.62 - 67, 1999
- 3) 坂井悦郎, 中村明則, 大場陽子, 李琮揆, 大門正機: カルシウムアルミネートの水和および石灰石微粉末の影響, 無機マテリアル, Vol.4, pp.126 - 131, 1997
- 4) 李琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎: C_3A - $CaCO_3$ - H_2O 系の水和反応, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp. 38-43, 1997
- 5) 盛岡実, 鯉淵清, 坂井悦郎, 大門正機: 徐冷スラグ微粉末の高流動コンクリートへの検討, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp. 44-49, 2000
- 6) 依田彰彦, 枝広英俊: 高炉徐冷スラグ粉末を混和材として用いたコンクリートについて, セメント技術年報, No.34, pp.160 - 163, 1980
- 7) 和泉意登志, 嵩英雄, 押田文雄, 西原邦明: コンクリートの中性化に及ぼすセメントの種類, 調査および養生条件の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.7, pp.117-120, 1985
- 8) 鯉淵清, 盛岡実, 坂井悦郎, 大門正機: 炭酸化養生による低熱セメントモルタルの強度発現性, コンクリート工学論文集, Vol.10, No.2, pp. 65-71, 1999
- 9) 星野清一, 小川邦英, 後藤孝治: 石灰石微粉末を添加したモルタルの中性化速度に関する一考察, コンクリート工学論文集, Vol.11, No.3, pp. 111-119, 2000