

論文 化学組成や粉末度の異なる高炉セメント硬化体の炭酸化

坂井悦郎*¹・大門正機*²・鯉淵清*³・近田孝夫*⁴

要旨：化学組成や粉末度の異なる高炉スラグ微粉末の混和量やセッコウ添加量を変化させ試作した高炉セメントモルタル供試体の促進中性化試験を実施した。同一粉末度の高炉スラグ微粉末を混和した場合、塩基度の低い高炉スラグ微粉末を用いたものは、高いものに比べて中性化は早く進行し、特に若材齢ほど、また高炉スラグの混和量が多いほどその傾向が著しい。また、材齢 3 日では、セッコウの添加量の多いほど中性化は抑制される傾向を示した。低水セメント比では、中性化は抑制されるが、高炉スラグの塩基度が低いものと混和量の多いものは他のものより大きな中性化係数を示した。

キーワード：炭酸化、中性化、高炉スラグ、塩基度、粉末度、セッコウ、高強度

1. まえがき

高炉スラグを含有した高炉セメントは、製造時における炭酸ガス発生量の低減による環境の改善や資源の有効利用の観点から地球に優しいセメントとして位置づけられ、今後さらにその使用量も増加するものと思われる。しかし、高炉スラグ微粉末を混和したセメントを用いたコンクリートの中性化は、混和量や養生期間の影響を受け、特に高炉スラグの混和量が多く、単位セメント量が小さく、湿潤養生が短い場合には中性化し易いとの指摘もある[1]。従来より、高炉スラグの化学組成や粉末度の高炉セメントの強度などへの影響については、多くの研究者により検討がなれているが[2,3]、中性化の観点からの系統的検討はほとんどなされていない。筆者らは、既に湿度や高炉スラグの粉末度を変化させた高炉セメント硬化体の炭酸化反応について検討を加え、高炉スラグセメント硬化体は普通セメント硬化体より炭酸化しやすく、その原因として炭酸化に伴い硬化体の空隙が増加することや、また、改善策としては CaO や SO₃ を化学成分として含む各種の混和材の利用の可能性などを報告した[4]。

高炉セメントを地球に優しいセメントとして、しかも顧客に満足して使用してもらうためには、長年の研究成果をもとに、再度、耐久性なども考慮した適切な材料設計と製造を行う必要がある。ここでは優れた炭酸化に対する抵抗性を有する高炉セメントの材料設計を行うための基礎的データを収集する事を目的に、高炉スラグの化学組成や粉末度およびセッコウ添加量の異なる高炉セメントを試作し、これを用いたモルタルやさらには今後、その利用が拡大するものと期待される高強度・高流動モルタルの炭酸化についても検討を加えた。

2. 実験方法

2. 1 使用材料と配合

表-1 に示すごとく、セメントは普通セメント (NPC) とビーライト系低熱セメント (LHC) を

* 1 東京工業大学助教授 工学部無機材料工学科、工博 (正会員)

* 2 東京工業大学教授 工学部無機材料工学科、工博 (正会員)

* 3 第一セメント (株) 生産課長

* 4 新日鉄化学 (株) 高炉セメント技術センター所長、工修 (正会員)

高炉スラグ微粉末は粉末度及び化学組成の異なるものを用いた。また、高炉スラグ微粉末と OPC およびセッコウの混和量を表-2 のように変化させ試作セメントを調整した。セメント/砂 (ISO 標準砂) 比は 1/2 とし、水セメント比は 50 および 35% とした。なお、水セメント比 50% の場合には、リグニンスルホン酸塩系減水剤 (P 社製) を 0.2wt% 添加した。但し LHC の場合には無添加とした。また、水セメント比 35% の場合にはモルタルフローが 250mm になるようポリカルボン酸塩系高性能 AE 減水剤 (T 社製) を添加した。

表-1 セメントおよび試作高炉スラグセメント原料の化学組成

試料	lg-loss (%)	化学組成 (%)								比重	ブレン値 (cm ² /g)
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO ₂		
NPC	1.9	20.8	2.8	4.7	64.7	1.6	2.0	0.6	0.3	3.16	3340
LHC	0.8	26.4	2.4	2.5	63.6	0.7	2.19	0.45	0.11	3.22	3280
4000	0.1	33.9	0.3	14.3	42.5	6.7		0.39	0.62	2.91	4080
6000	0.1	33.5	0.4	13.8	42.9	6.4		0.40	1.18	2.90	6080
6000	0	34.3	0.4	14.2	41.2	7.0		0.40	1.22	2.90	5960
8000	0	33.7	0.3	14.7	42.1	6.4		0.39	0.96	2.90	8330
G					40.0		57.5			2.90	6120

2. 2 試験方法

試験体は 4 × 4 × 16 cm とし、水中養生をそれぞれ 20℃ で 3, 7, 14 日間実施した。促進中性化試験は炭酸ガス濃度 10%、湿度 60% とし、1, 4, 13 週間実施した。中性化深さはモルタル断面にフェノールフタレインの 1% 溶液を噴霧し測定した。評価には大賀らの報告に基づき中性化係数 (mm/W^{1/2}) を用いた [5]。各材齢において圧縮強度を測定した。また、硬化体の細孔径分布は水銀圧入法により測定し、水和物については同様の配合のセメントペーストを作製し、強熱減量および DTA-TG により水酸化カルシウム量を、XRD の内部標準法により積分強度比よりエトリンサイト量を定量した。

表-2 試作高炉セメントの組成

試作セメント	粉末度-塩基度*	混合比率 (wt%)		
		NPC	BFS	G
4000-47.5	4000-1.87	50	47.5	2.5
6000-76	6080-1.86	20	76	4.0
6000-50	6080-1.86	50	50	0
6000-47.5	6080-1.86	50	47.5	2.5
6000-45	6080-1.86	50	45	5.0
6000-28.5	6080-1.86	70	28.5	2.5
6000-76	5960-1.79	20	76	4.0
6000-50	5960-1.79	50	50	0
6000-47.5	5960-1.79	50	47.5	2.5
6000-45	5960-1.79	50	45	5.0
6000-28.5	5960-1.79	70	28.5	2.5
8000-40	8330-1.88	50	40	10
8000-45	8330-1.88	50	45	5.0
8000-47.5	8330-1.88	50	47.5	2.5
8000-50	8330-1.88	50	50	0

*補正塩基度: JIS 塩基度 - 0.13(TiO₂ - 1.0)

3. 結果と考察

3. 1 高性能 AE 減水剤の添加量

図-1 に水セメント比が 35% で、各種試作セメントを用いた場合の高炉スラグ混和量と同一フローを得るのに必要な高性能 AE 減水剤の添加量の関係を示した。高性能 AE 減水剤は混合セメントの場合に添加量が減少する場合が多いとされている [6]。この場合も同様な傾向が得られてい

る。さらに試作セメントにおいてはセッコウ添加量も変化させているが、それらの影響を受けることはなく、高炉スラグの混和量が増加するほど、高性能 AE 減水剤の添加量は NPC や LHC に比べて小さな値を示しており、50%程度の混和においては約半分程度になっている。

3. 2 試作セメントモルタルの促進中性化試験における中性化係数

図-2 に試作セメントの組成が NPC:BFS:G=50:47.5:2.5 において、高炉スラグの粉末度と化学組成を変化させた場合の中性化係数と中性化試験開始時の圧縮強度（以下前養生後の圧縮強度と呼ぶ）の関係を示した。前養生後の圧縮強度が高いほど中性化係数は小さな値を示している。前養生後の圧縮強度は高炉スラグの粉末度が大きくなるほど、また養生期間が長くなるほど大きな値を示している。しかしながら、前養生後の強度が高いにも関わらず中性化係数が大きな値を示して

いるものもある。これは他の高炉スラグに比べて、JIS 塩基度(1.82)が低く、TiO₂ 含有量も大きな値を示しているものである。なお、補正塩基度は下式により求める[7]のでさらに低い値になる。

$$\text{JIS 塩基度} - 0.18(\text{TiO}_2 - 1.0)$$

塩基度が 1.88 の粉末度 4000cm²/g のものより、補正塩基度 1.79(JIS 塩基度 1.82)で粉末度 6000cm²/g の高炉スラグを用いた場合の方が中性化係数は大きくなっており、強度以上にその影響が顕著に現れている。例えば粉末度 4000cm²/g と 6000cm²/g の高炉スラグを用いて、前養生期間の同じものを比較した場合、粉末度を 1000cm²/g 大きくすると、中性化係数は 13~15%程度小さくなるのに対して、塩基度は 0.1 大きくすると中性化係数は 27~30 程度小さくなる。

3. 3 高炉スラグの混和量と塩基度の中性化係数に及ぼす影響

2種類の塩基度の異なる高炉スラグの粉末度が 6000cm²/g のものを用いた試作セメントで、前養生期間が材齢 3 日および 7 日のモルタルの中性化係数と高炉スラグ混和量の関係を図-3 と図-4 に示した。前養生期間が 3 日においては、通常の B 種高炉セメントに近い組成においては、塩基度が低い高炉スラグを用いた場合の方が、やや大きな中性化係数となり、高炉スラグ混和量約 75%と多い場合には両者とも中性化係数は大きく、塩基度による差は現れていない。しかし、流動性改善などを目的に利用される混和量 30%程度と高炉スラグ混和量の少ない場合には、塩基度の低い高炉スラグでも NPC とほぼ同様な中性化係数を示している。前養生期間が 7 日においては、塩基度が 1.86 の高炉スラグを用いたものが 1.79 の場合より中性化係数が小さな値を示し、特に高炉スラグ混和量が大きな場合にその傾向が顕著になっている。

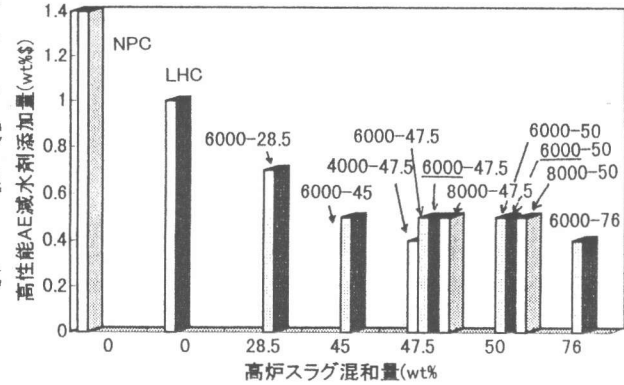


図-1 高性能 AE 減水剤の添加量

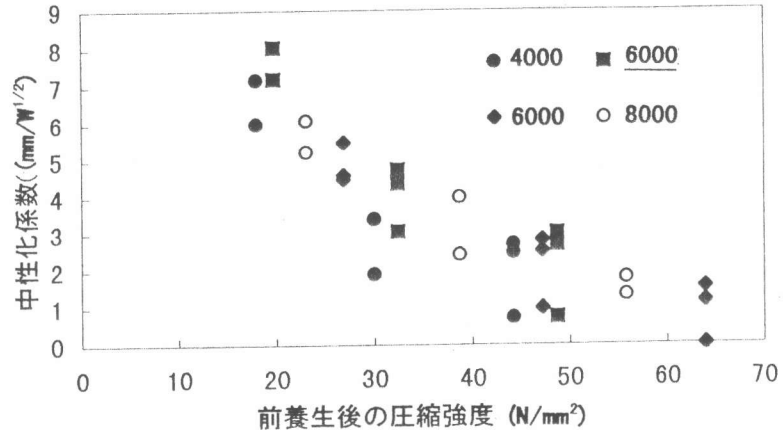


図-2 前養生後の圧縮強度と中性化係数

(C=NPC:BFS:G=50:47.5:2.5, W/C=50%)

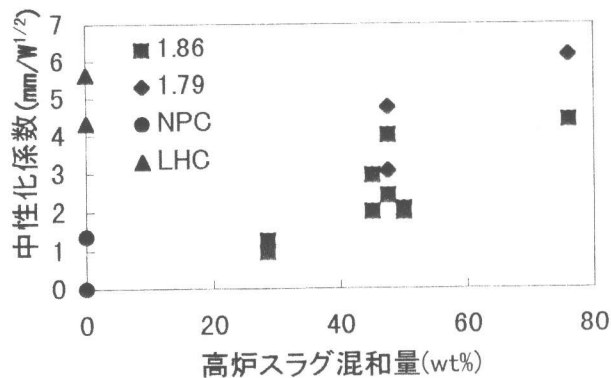


図-3 高炉スラグ混和量と中性化係数
(前養生 3 日; 6000, 6000 シリーズ)

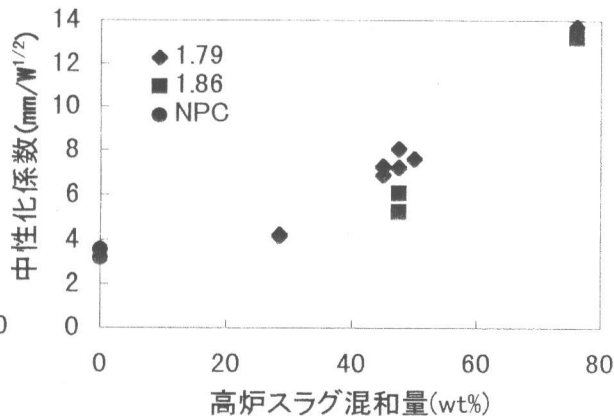


図-4 高炉スラグ混和量と中性化係数
(前養生 7 日; 6000, 6000 シリーズ)

塩基度 1.86 の高炉スラグを 76% 混和したものは、同じ低発熱性を要求される LHC とほぼ同様の中性化係数を示している。表-3 に示すごとく、前養生後の圧縮強度は、塩基度の高い方が、大きな値を示している。これは同一材齢では、塩基度の高い方が、反応が進行し緻密な微細組織になるためと思われる。図-5 に比較的未中性化部が残っている塩基度 1.86 で高炉スラグ混和量 47.5% の場合の中性化試験後の試料の中性化部分と未中性化部分の細孔径分布を示したが、中性化により空隙が増大している[4,8]。従って、塩基度の差による高炉スラグの反応性や水和生成物量と微細組織、さらには中性化による微細組織の変化などを関連させ、今後さらに詳細な検討が必要である。

表-3 促進中性化試験中の強度

試料	圧縮強度(N/mm ²)		
	前養生後	1週中性化後	4週中性化後
6000-76	33.1	47.9	57.4
6000-76	30.6	42.0	41.5

3. 3 セッコウ添加量の影響

高炉スラグの粉末度 8000cm²/g の際に高炉スラグ混和量を 50% としセッコウ添加量 (内割り) を変化させた場合の中性化係数を図-6 に示した。高炉スラグの粉末度 6000cm²/g の場合もほぼ同様な傾向を示している。前養生期間が 3 日のものにおいてはセッコウ添加量が大きくなるほど中性化係数は小さくなり、前養生期間が短い場合には、中性化抑制にセッコウ添加が有効であることが明らかになっている。しかし、セッコウの添加量を 5% 以上に増加させても、ほぼ同様な中性化係数を示しており、最適な添加量が存在するものと思われる。

このことについて以下に考察する。材齢 7 日の高炉スラグの粉末度 6000cm²/g を用いた場合の強熱減量とエトリンガイトおよび水酸化カルシウム量を表-4 に示した。なお、いずれの系でも AFm 相 は存在している。セッコウ添加量が増加するほど強熱減量が増加し、高炉スラグの水和が促進され、エトリンガイト量も増加している。しかし、水酸化カルシウム量は高炉スラグの反応により減少している。これが、セッコウ添加量を増加させても高炉セメント硬化体の中性化係数の減少しない一つの理由になっている可能性がある。従って、高炉スラグセメントの中性化抑制性能を向上させるためには、水酸化カルシウムを適量残存させながら組織を緻密化させるような材料設計が必要と思われる。

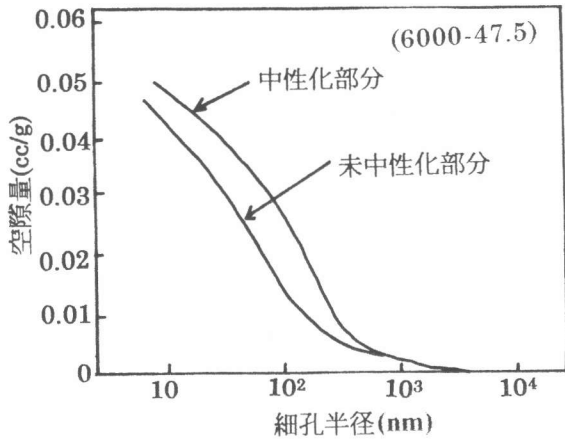


図-5 硬化体の細孔径分布の変化

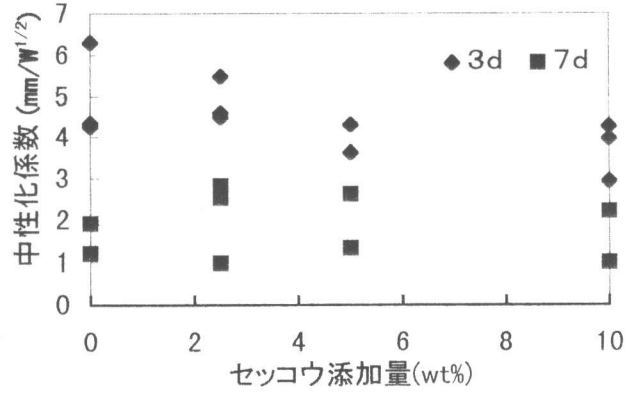


図-6 セッコウ添加量と促進中性化試験における中性化係数(8000シリーズ)

表-4 試作高炉セメントの水和(6000シリーズ)

セッコウ添加量(wt%)	強熱減量(%)	Ca(OH) ₂ 量(%)	エトリンガイト量(%)
0	17.7	7.2	-
2.5	18.9	6.2	1.4
5.0	19.2	6.0	4.1

3. 4 低水セメント比における中性化と強度発現

水セメント比を 35%とした場合の中性化係数と圧縮強度の関係を表-5 に示した。促進中性化試験 4 週材齢までの範囲においては、水セメント比 50%の場合に比べてかなり小さな値を示している。また、促進中性化養生中にも強度は増加し、高炉スラグ混和量 50%程度までは 100N/mm²を越えている。自己収縮など他の物性についての検討も必要であるが、この系は中性化抑制の点からも、また図-1 に示したごとく、高性能 AE 減水剤の添加量が大幅に減少していることから、経済的な耐久性を有する高強度・高流動コンクリートとして利用できるものと思われる。

4. まとめ

化学組成や粉末度の異なる高炉スラグ微粉末の混和量やセッコウ添加量を変化させ試作した高炉スラグセメントのモルタル供試体を用いて、促進中性化試験を実施し以下の結論を得た。

(1)水セメント比 35%で同じフローを得るための高性能 AE 減水剤の添加量は、高炉スラグの混和量が増加するほど、NPC や LHC に比べて小さな値を示しており、50%程度の混和においては約半分程度になっている。これはセッコウ添加量を変化させた場合でも同様の傾向を示した。

表-5 試作高炉セメントモルタル促進中性化試験の中性化係数と圧縮強度(水セメント比 35%)

試作セメント	中性化係数 (mm/W ^{1/2})	圧縮 強度(N/mm ²)	
		前養生後	中性化4週後
4000-47.5	0.30	67.0	101.4
6000-76	2.86	58.3	92.3
6000-50	0.37	71.4	108.4
6000-47.5	0.11	71.3	106.6
6000-45	0.20	79.1	110.9
6000-28.5	0.28	77.7	109.5
6000-47.5	0.80	65.0	107.3
8000-40	0	99.8	121.0
8000-45	0.5	87.5	118.9
8000-47.5	0	73.3	105.1
8000-50	0.16	79.4	119.4

- (2)粉末度が同一の場合、塩基度が低い高炉スラグを用いた場合の方が大きな中性化係数となり、中性化を受けやすいことが明らかになっている。
- (3)高炉スラグの粉末度 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ と $8000\text{cm}^2/\text{g}$ のものを用い、高炉スラグ混和量を 50%としセッコウ添加量（内割り）を変化させた試作セメントでは、前養生期間が短い場合には、中性化抑制にセッコウ添加が有効である。
- (4)水セメント比を 35%とした場合の中性化係数は、水セメント比 50%の場合に比べてかなり小さな値を示し、また、高炉スラグの混和率を増加させた場合、高性能 AE 減水剤の添加量が大幅に減少していることから、経済的な耐久性を有する高強度・高流動コンクリートとして利用できるものと思われる。

謝辞 本研究費の一部は文部省科学研究費（試験研究 B）によった。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- [1]長滝重義、大賀宏行、荒井俊晴：高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートの中性化、高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム、pp143-150(1987)
- [2]赤津健、前田勝輔：強度発現性から見た高炉セメントの最適 SO_3 量、セメント技術年報、Vol27,80-82,1973
- [3]佐藤和義、小西英一郎、深谷一夫：スラグ粉末の粒度と水和反応性、セメント技術年報、Vol39,49-52,1985
- [4]坂井悦郎、大場陽子、神谷利夫、大門正機：高炉スラグセメント硬化体の炭酸化反応、第 21 回セメントコンクリート研究討論会論文報告集、pp29-34(1994)
- [5]佐伯竜彦、大賀宏行、長滝重義：コンクリートの中性化の機構解明と進行予測、土木学会論文集、第 414 号、pp99-108,1990
- [6]土木学会：高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートの施工指針(案)（コンクリートライブラリー第 75 号）pp61,1993
- [7]赤津健、志賀直敏、池田五十六、前田勝輔： TiO_2 を考慮した高炉セメント用水砕スラグの実用塩基度、セメント技術年報,31,pp137-140,1977
- [8]長尾之彦、近田孝夫、富沢年道：35 年間暴露したスラグ高含有セメントコンクリートの性状、コンクリート工学年次論文報告集、Vol12,pp633-638,1990