

論文 高炉徐冷スラグを用いた 32.5N クラスセメントの耐酸性

宮口 克一*1・盛岡 実*2・寺村 悟*3・坂井 悦郎*4

要旨：高炉徐冷スラグを用いた 32.5N クラスセメントの硫酸による劣化について、石灰石微粉末を用いたものと実験的に比較検討を行った。その結果、高炉徐冷スラグを混合したセメントは同じ 32.5N クラスセメントである石灰石微粉末混合セメントと比べ、硫酸との反応によって生成されるセッコウ層は薄くなる一方、さらに内側の中間層の厚みが増した。この中間層ではより内部の層に比べて毛細管空隙の減少が確認され、エトリンガイト等の生成による硬化体の緻密化が進行していると思われる。

キーワード：32.5N クラスセメント，高炉徐冷スラグ，石灰石微粉末，耐酸性，反応

1. はじめに

近年，コンクリート構造物の耐久性が大きくクローズアップされている。コンクリート構造物の耐久性に大きな影響をおよぼす要因としては，ジャンカなどのいわゆる施工欠陥が挙げられる。ここで施工欠陥を生じにくいセメントのあり方について考えてみる。現在日本で使用されている普通セメントは世界的に見ても非常に強度発現性に優れる。これは日本が地震の多発国であることや多雨国であることの背景から培われてきたものである。したがって，とりわけ高い強度が求められない汎用的なコンクリートを配合設計する際には，設計強度に対する単位セメント量が少なくなる傾向にある。つまり，単位粉体量が少なくなる。そのため，材料分離抵抗性の面からは課題も残されているように思われる。材料分離抵抗性を高めて施工欠陥を生じにくいコンクリートを得ることが重要であり，その配合設計に有効なセメントの普及が強く求められているようにも感じる。

一方，欧州規格を基本思想としたセメント規格の国際化が検討されている¹⁾。この規格では，セメントは 32.5N/mm² クラス，42.5N/mm² クラスおよび 52.5N/mm² クラスの強度クラスに大別される。日本のセメントをこの規格に当てはめて考えてみると，そのほとんどが 42.5N/mm² クラスおよび 52.5N/mm² クラスに該当し，32.5N/mm² クラスのセメントは存在しないのが実状である。強度レベルの低い 32.5N/mm² クラスのセメント（325 セメント）は設計強度に対する単位粉体量を多く確保することができるので，材料分離抵抗性に優れ施工欠陥を生じにくい。最近では，日本でも石灰石を多量に混合した 325 セメントの研究が盛んに行われるようになった。しかしながら，このセメントの耐酸性については不明な点が多い。また，石灰石が一般的には耐酸性に乏しいと言われる炭酸カルシウムを主成分とするため，酸性劣化に対する信頼性が充分であるとは言えない。

著者らは，高炉スラグのうち，徐冷されて結晶化した水硬性を持たない高炉徐冷スラグに着目し，これを石灰石の代替材料として用いて 325 セメントを材料設計することを既に提案している²⁾。そこで本研究では，高炉徐冷スラグを用いた 325 セメントの耐酸性について，従来の石灰石を用いた 325 セメントと比較検討した。

著者らは，高炉スラグのうち，徐冷されて結晶化した水硬性を持たない高炉徐冷スラグに着目し，これを石灰石の代替材料として用いて 325 セメントを材料設計することを既に提案している²⁾。そこで本研究では，高炉徐冷スラグを用いた 325 セメントの耐酸性について，従来の石灰石を用いた 325 セメントと比較検討した。

*1 電気化学工業(株) 青海工場 セメント・特混研究所 工修 (正会員)

*2 電気化学工業(株) 青海工場 セメント・特混研究所 リーダー 工博 (正会員)

*3 電気化学工業(株) 青海工場 セメント・特混研究所 主任研究員 (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

図 - 1 に高炉徐冷スラグの粉末 X 線回折法による測定結果を示す。図中には比較のために、急冷されてガラス化している高炉水砕スラグ (BFS) の測定結果も併記している。

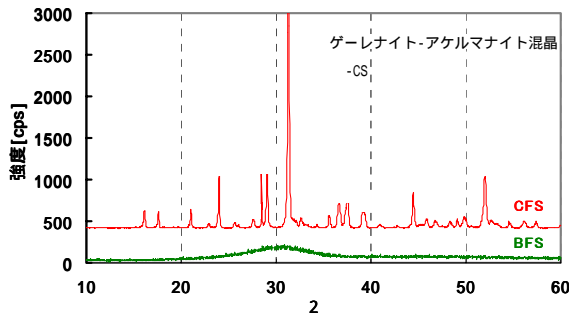


図 - 1 高炉徐冷スラグの XRD 測定結果

図より、高炉徐冷スラグはメリライト（ゲーレンナイト $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ とアケルマナイト $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ の固溶体）を主要な化合物としている。わずかに $-\text{CS}$ ($-\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) の存在も認められたが、その他の化合物の存在は認められない。

表 - 1 に本研究で使用した材料の化学成分を示した。表中の OPC は普通ポルトランドセメントを示し、CFS は高炉徐冷スラグを示している。また、本研究では CFS の比較対象物として、石灰石微粉末を用いており、LSP と表記した。CFS および LSP は同程度の粉末度に粉砕して用いた。

2.2 配合およびモルタルの調製

OPC に CFS や LSP を 25mass% 置換混合して試製の、 $32.5\text{N}/\text{mm}^2$ クラスセメントを調製した。これらのセメントを用いて、水セメント比 50mass%、セメントと砂の比率が $1/3$ のモルタルを JIS R 5201 に準じて調製した。なお、砂は

JIS R 5201 に記載のある珪砂を用いた。

2.3 試験項目および試験方法

(1) 圧縮強度

$40 \times 40 \times 160\text{mm}$ 供試体を作製して JIS R 5201 に準じて測定した。

(2) 硫酸侵食試験

$75 \times 150\text{mm}$ のモルタル円柱供試体を作製し、材齢 28 日まで 20 日 の水中養生を行った後、pH を 1.0 に調製した硫酸溶液に 8 ヶ月間にわたって浸漬した。ただし、モルタルと硫酸溶液の比率は容積比で $1/5$ とし、浸漬開始から 1 ヶ月間は 1 週間ごとに、またその後は 1 ヶ月ごとに硫酸溶液を全量交換した。供試体の数は LSP 系、CFS 系とも 3 本ずつとした。硫酸侵食試験では、供試体の重量変化、直径寸法の変化および硫酸浸透深さを測定した。重量変化は硫酸侵食試験開始直前の重量を基準として、重量変化率を算出した。重量を測る際は供試体表面の水分を静かにふき取るだけで、それ以外の操作は行わなかった。直径寸法の変化は供試体の中央部分、及び上下に 55mm ずつ離れた位置の 3 点の直径をノギスで 0.1mm まで測定し、平均した値を用いた。硫酸浸透深さは供試体を輪切りにして、フェノールフタレインアルコール溶液を断面に噴霧し、赤く発色した部分の直径を測定し、初期値（75mm）から差し引いた値の $1/2$ を硫酸浸透深さとした。

(3) 微小硬度

酸性劣化は内部因子である各化学成分の溶脱と外部因子である水や硫酸イオンの浸入に伴う化学反応が複雑に絡み合って進行する。この際、微細構造にも変化が生じると思われる。そこで、微小領域での物理的变化を追跡するためにビッカース微小硬度を JIS B 7725 に準じて測定した。

表 - 1 使用材料の化学成分、密度及びブレン比表面積

使用材料	化学成分 (質量%)									密度 g/cm^3	ブレン cm^2/g
	Ig.loss	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	R_2O		
OPC	2.2	20.9	2.9	5.4	64.7	0.9	0.1	1.8	0.5	3.14	3010
CFS	0.4	31.7	1.5	14.8	39.5	7.2	0.7	1.6	0.5	3.00	4500
LSP	43.5	0.1	0.1	0.1	55.3					2.71	4550

なお、硬度を測定する際には骨材を避けペースト部分について15点測定した平均値を求めた。

(4) 細孔径分布

供試体から各部位を切り出してサンプルとし、水銀圧入式ポロシメータにて細孔径分布を測定した。ただし、サンプルはアセトンにより水和を停止した後、40℃で乾燥したものをを用いた。

3. 結果と考察

3.1 圧縮強度

図-2に材齢28日でのモルタルの圧縮強度を示した。図には比較のために、CFSやLSPを置換混合していないOPCの結果も併記している。また32.5N/mm²クラスの強度範囲を実線で、42.5N/mm²クラスの強度範囲を破線で示した。

まずCFSやLSPを置換混合していないOPCについて見ると、材齢28日で約49N/mm²の強度を示しており、OPCは42.5N/mm²クラスのセメントであることがわかる。一方、CFSやLSPを25mass%置換混合したセメントは、材齢28日で約35N/mm²程度の値を示している。つまりこれらのセメントが32.5N/mm²クラスのセメントに該当することを意味している。また、CFS系とLSP系と比較するとほぼ同等の圧縮強度を示している。したがって、酸性劣化に与える物理的な影響は無視できる。つまり、酸性劣化におよぼす混合材の種類の影響について、化学的な立場から議論できるのである。

3.2 硫酸侵食試験

写真-1に硫酸侵食試験後の供試体を、図-3にモルタル供試体の重量変化率を示す。

写真より、LSP系、CFS系とも表面はセッコウと思われるパテ状の物質で覆われていた。外観上は、CFS系の方が変化は大きかった。図-3よりCFS系、LSP系ともに硫酸浸漬中の重量は増加している。重量変化率を比べると、CFS系の方がLSP系の2倍以上の重量増加率を示した。これは、CFS系の方が外部因子である硫酸イオンや水をより多く取り込んでいることを示唆していると思われる。

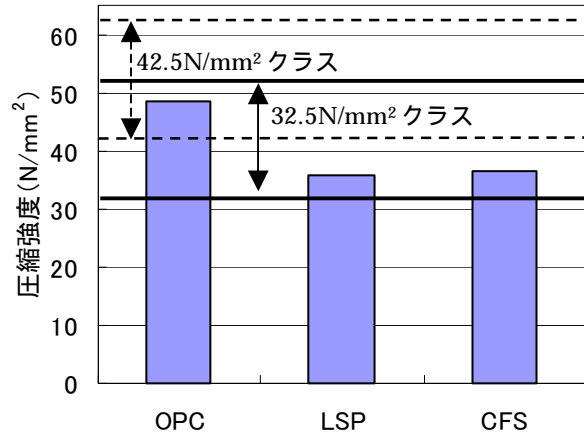
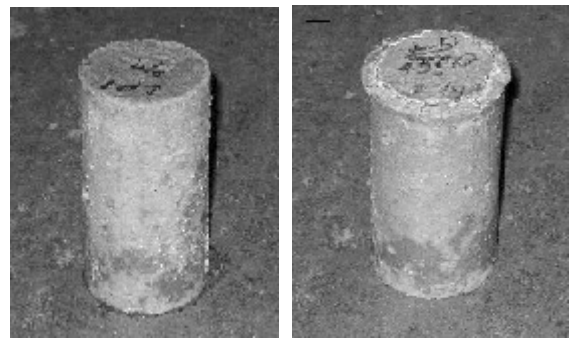


図-2 モルタルの圧縮強度



(1) LSP系 (2) CFS系
写真-1 硫酸侵食試験後の供試体

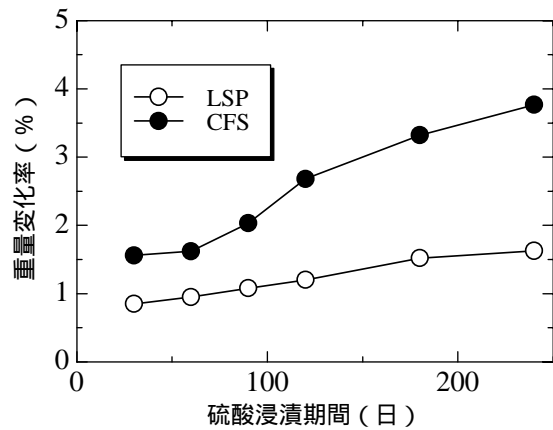


図-3 モルタル供試体の重量変化

図-4に供試体の直径寸法変化率を示す。

図-4より、LSP系、CFS系とも硫酸浸漬中は供試体の直径は増加している。供試体直径の変化率を比べると、CFS系はLSP系の2倍程度の大きな値を示した。これはCFS系の方が膨張していることを意味し、写真-1や図-3の結果とも一致している。

図 - 5 に硫酸侵食試験期間 8 ヶ月での硫酸浸透深さを示す。図に示すように、CFS 系の方が LSP 系よりも硫酸浸透深さは 0.5mm 程度小さい値を示した。図 - 1 で外観上は変化が小さく、また、図 - 2 や図 - 3 で示したように、重量変化や寸法変化が大きかった CFS 系の方が硫酸の浸透深さはむしろ小さかったといえる。従って、CFS 系と LSP 系では硫酸劣化挙動の相違があるものと考えられる。

図 - 6 に硫酸浸透試験後のモルタル断面の模式図を示す。図に示したように、硫酸浸漬後のモルタル供試体の断面は、外側から脆弱な最外層（以下、便宜上表面層という）、次いで鉄分が濃縮するとされている³⁾赤褐色の非常に薄い層（以下、便宜上境界層という）、硫酸イオンは浸透しているが pH はアルカリ性領域を保っている層（以下、便宜上中間層という）、そして硫酸イオンの侵食を受けていない健全な層（以下、便宜上内部層という）に大別される。これらの層は CFS 系と LSP 系どちらの供試体にも観察された。

表 - 2 に硫酸侵食試験 8 ヶ月後の各層の厚さを CFS 系と LSP 系で比較してまとめた。

表より、CFS 系は LSP 系と比較して表面層が薄く中間層が厚い特徴があることが明らかとなった。また、後に示すように強度的には健全と思われる中間層と内部層を加えた厚みは CFS の方が大きな値となっており、図 - 5 の結果とも一致する。

3.3 微小硬度

図 - 7 に供試体深さ方向の微小硬度の測定結果を示した。図より、CFS 系でも LSP 系でも深さ方向 2mm 程度までの表層部は硬度が低く脆弱であることがわかる。これは、表層部では水和物の分解反応や化学成分の溶脱現象が卓越していると考えられ、この部分がフェノールフタレイン呈色反応でアルカリ性を示さなかったことも一致している（図 - 6）。一方、硫酸イオンの侵食は受けながらもアルカリ性を保っている中間層の硬度は、硫酸イオンの侵食を受けてい

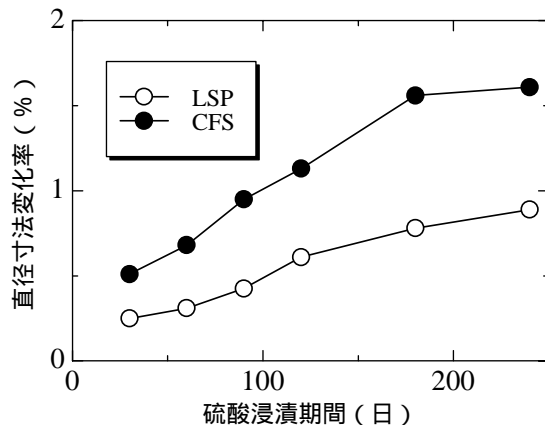


図 - 4 供試体の直径寸法変化

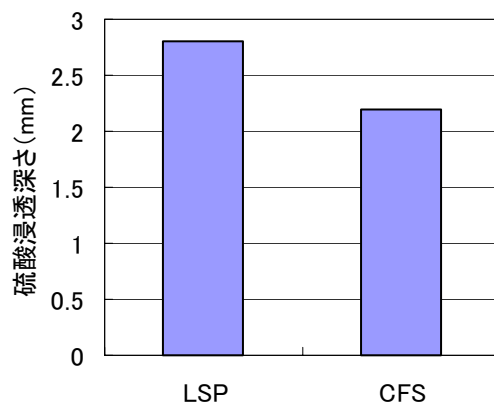


図 - 5 硫酸浸透深さ

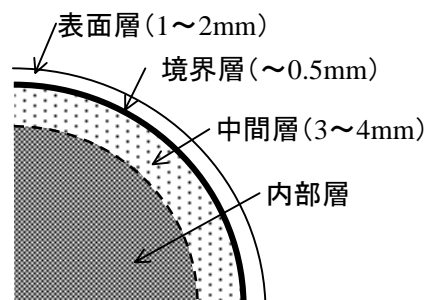


図 - 6 硫酸侵食試験後の供試体模式図

表 - 2 各層の厚み (mm)

	表面層	境界層	中間層	内部層
LSP 系	2.5	0.5	2.9	31.6
CFS 系	1.8	0.5	3.7	31.6

ない健全な内部層と比較しても硬度は低い値を示していない。むしろ高い値を示している。

表 - 2 で示したように、表面層及び中間層の厚みに相違が認められた。CFS 系と LSP 系の硫酸による酸性劣化挙動を知る上で、中間層の素性を明らかにすることは重要と思われる。そこで、中間層と内部層の細孔径分布について検討した。

3.4 細孔径分布

図 - 8 および図 - 9 に CFS 系および LSP 系の細孔径分布をそれぞれ示した。図 - 8 と図 - 9 について、水和物で占有される空隙径 10nm ~ 5 μm の毛細管空隙に着目すると、いずれも硫酸イオンに侵食されながらもアルカリ性を保っている中間層の方が、健全な内部層よりも緻密化していることがわかる。これは図 - 7 の結果とも一致している。中間層が内部層よりも硬度が高く、緻密化する理由について考察する。

これは、中間層では外部因子である硫酸イオンが水和物相に取り込まれ、組織を形成していると考えられる。すなわち、中間層では、硫酸イオンの浸食を受けてはいるものの、pH がアルカリ性領域を保っているため、水和物は完全には分解しない。したがって、外部因子である硫酸イオンは二次的にエトリンガイトなどの水和物を形成するものと思われる。エトリンガイトは密度が 1.78g/cm³ で CSH (約 2.35 g/cm³) や水酸化カルシウム (2.24 g/cm³) などの主要なセメント水和物と比較して占有体積が大きい。つまり、空隙を充填する効果が大きいのである。単純化して言えば、中間層では水和物の分解反応や化学成分の溶脱現象よりも外部因子を取り込んで緻密化する現象の方が卓越していると考えられる。

ここで、CFS 系は LSP 系よりも顕著な膨張現象が認められた(写真 - 1, 図 - 3)理由について考察する。この寸法変化との関係について、エトリンガイトが占有体積の大きい水和物であることは先に述べた。外部因子である硫酸イオンがエトリンガイトを形成して空隙を充填していき、空隙が充填されきってもなお pH がアルカリ性にあり、さらに過剰の硫酸イオンが存在

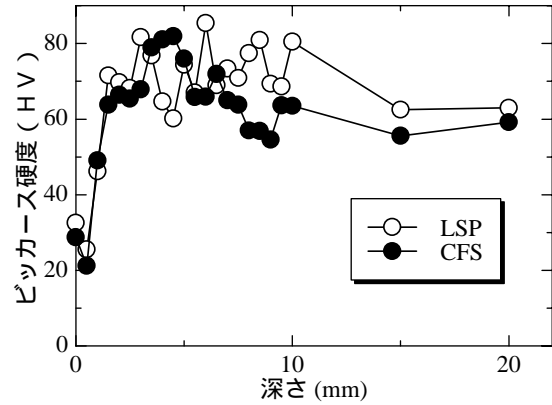


図 - 7 深さ方向の微小硬度の変化

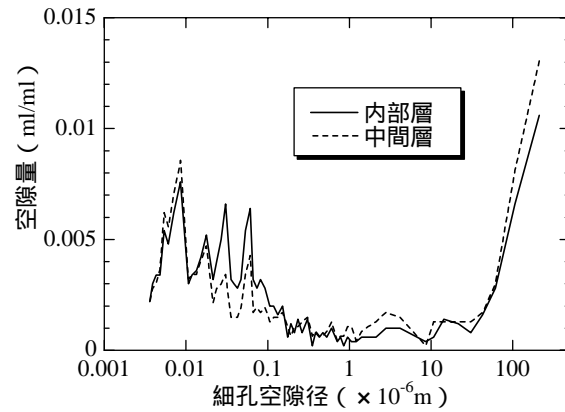


図 - 8 LSP 系の細孔径分布

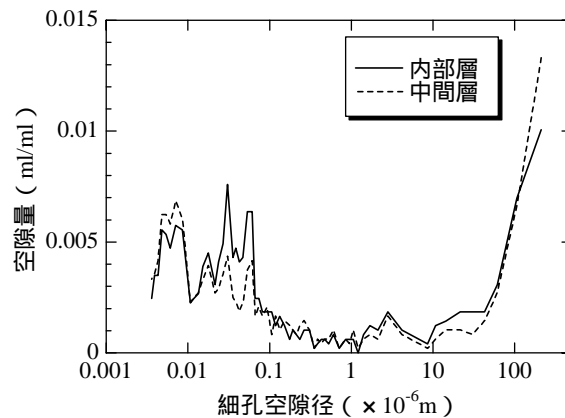


図 - 9 CFS 系の細孔径分布

する場合を考える。この場合、エトリンガイトの生成は促される一方で、エトリンガイトが生成できる空隙が存在しないことになる。したがって、エトリンガイトは硬化体組織を押し広げるように生成する。つまり膨張する。

表 - 3 に本研究で用いた LSP 及び CFS と純水とを水 / 粉体比 300% とし, スターラーで 10 分間練り混ぜ, その後吸引過した溶液の pH を示す。CFS 系で中間層が厚い理由は表 - 3 に示すように, CFS は LSP に比べ塩基度が大きいため, 硫酸による侵食を受けてもアルカリ性を保つ力が大きく, また, CFS はエトリンガイトの成分となる Al_2O_3 も含んでいる。そのため, エトリンガイトの生成が起こりやすい環境にあるのではないかと考えられる。

表 - 3 LSP と CFS の塩基度の違い

	pH
LSP	10.4
CFS	12.5

中間層でどのような水和物が生成しているかについては, より化学的な観点から詳細な検討が必要である。今後, EPMA などによって微視領域の化学成分を定量的に捉えた上で検討する予定である。

4. 結論

高炉徐冷スラグを用いた 32.5N クラスセメントの耐酸性について, 石灰石微粉末を用いた同クラスのセメントと実験的に比較検討し, 以下の結果を得た。

- (1) CFS 系は LSP 系と比べて, 硫酸侵食試験を行うと重量変化, 直径寸法変化ともより大きな値を示す。
- (2) LSP 系, CFS 系とも硫酸侵食試験を行うと表面層, 境界層, 中間層, 内部層の 4 層に分かれる。
- (3) CFS 系は LSP 系と比べて硫酸浸透深さが小さい。
- (4) CFS 系は LSP 系と比べて中間層の厚みが大い。
- (5) LSP 系, CFS 系とも中間層は, 内部層よりも硬度が大きく, 緻密な組織となる。
- (6) 以上のことから, CFS 系は LSP 系と比べ硫

酸に対して, 材料の変質はするが pH はアルカリ性に保つため, 硫酸に対する抵抗性は高いと考えられる。

謝辞

材料の提供に際しては第一セメント(株)の鯉淵清氏, 久保田賢氏, 二戸信和氏, ならびに, 新日鐵高炉セメント(株)の近田孝夫氏, 檀康弘氏, 前田悦孝氏, 植木康知氏にご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 後藤孝治, 羽原俊祐: セメント規格の国際化, セメント・コンクリート, No.631, pp.11-18, 1999
- 2) 盛岡実ほか: 高炉徐冷スラグを用いた低環境負荷型セメントの提案, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.7-12, 2001
- 3) 上田洋ほか: 酸の影響を受けたセメントペーストの劣化メカニズム, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No.1, pp.879-884, 1996
- 4) 蔵重勲, 魚本健人: コンクリート中の水和物及び微細構造が耐硫酸性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.469-474, 2001
- 5) 松本高明ほか: 酸性劣化を受けたコンクリートの変質, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.1, pp.235-240, 2001
- 6) 大脇英司, 坂井悦郎, 大門正機: 硫酸イオンの浸入と機械的特性の変化からみたセメント硬化体の変質, Journal of the Ceramic Society of Japan, No.109, pp.1039-1045, 2001