

V-380

各種ポルトランドセメントを高炉スラグ微粉末で置換した場合の
添加石膏量と置換率の耐硫酸塩性に対する効果

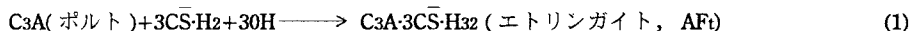
福岡大学 学生会員 下川 智宏
福岡大学 正会員 大和 竹史
西日本工業大学 フェロー 沼田 晋一

1. はしがき

この研究は、先に筆者の一人が発表したもの¹⁾を更に発展させて、ポルトランドセメントの種類と高炉スラグ微粉末中の石膏量を変えた場合の高炉スラグ微粉末の耐硫酸塩性に対する置換率の効果を調べたものである。耐硫酸塩性にはポルトランドセメントの C₃A と C₃S 量、高炉スラグ微粉末中の SO₃ および置換率が関係する。高炉スラグ微粉末で置換すれば、ポルトランドセメントからの C₃A 量と C₃S から生成する水酸化カルシウム量 CH を減ずることはできるが、スラグ中のアルミナの水和物が硫酸塩と反応して劣化の原因となる。この対策として結合材に石膏を添加することで硬化体中にあらかじめエトリンガイトをつくり安定化させておくことが考えられる。スラグ中のアルミナは、両性物質でガラスの網目構造をシリケートと構成するものと網目構造を修飾するものとが考えられ、後者は網目形成に関与しない余剰のものと考えた。網目形成と網目修飾の分岐点はアルミナ量が 10～11% 程度と考えられる。結合材中の石膏量はあらかじめ高炉スラグ微粉末に石膏を添加したものをを用いることによって調整した。モルタルバー膨張試験には普通セメント、中庸熱セメントおよび低熱セメントを用いた。

2. 水和物をエトリンガイトにするに必要な結合材の SO₃ 量の計算

ポルトランドセメントの C₃A 全てを石膏溶液雰囲気中でエトリンガイトにするに必要な SO₃ 量は式(1)のように 3 モル(1 質量 %C₃A あたり 0.89%SO₃)である。表 3 に示す OPC(8.4%C₃A) の場合、7.5% の SO₃ を必要とするが、実際には凝結・強度特性から 2% 程度しか含まれておらず硫酸塩に十分な抵抗性がないことが分かる。



わが国のスラグは C₅MAS₄(663g/モル; 36.3%S, 15.4%A, 42.3%C, 6.1%M)の疑似鉱物モデルで近似できるが²⁾、この中のアルミナの 10% 以上の成分が修飾イオンとなって硫酸塩イオンと反応してエトリンガイト AFt をつくると仮定する。また、スラグ中のこの反応性アルミナの結合状態は C₃A でなく、C₄A, C₅A₃, C₁₂A₇ のように石灰分が少ない鉱物に近いと想像される。これらが石灰-石膏溶液雰囲気中で反応して AFt を生成するには、SO₃ のみならず水酸化カルシウム CH も消費しなければならない(例: 式(2))。



C₅MAS₄中に存在するアルミナ量 15.4%(9.1%モル)の内、10%(5.9%モル)を超えるものを反応性アルミナと仮定して、これが C₅A₃ 状態(アルミナとして 5.4%)で結合しているとし、OPC の CH 生成量を 25% と仮定する³⁾。この反応性アルミナが AFt 生成に必要な CH と SO₃ の所要量をスラグベースで計算すると、表 1 からそれぞれ 5.2% および 12.7% となる。スラグ水和時において生成する CSH の CH 消費を考慮せずに計算して、表 2 の結果を得る。置換率 80% ではじめて式(2)の反応に必要な CH 量が不足して硫酸塩に対して安定化する。

表 1 C₃A 及び C₅A₃ の水酸化カルシウム
CH と石膏 SO₃ の消費量

鉱物	CH 消費量		石膏消費量(SO ₃ 換算)	
	モル比	質量比	モル比	質量比
C ₃ A	0	0		0.89
C ₅ A ₃ 中の アルミナ	1.33	0.97	3	2.36

表 2 9%C₃A の OPC を 15.4% のスラグ C₅MAS₄ で置換した
場合の CH と SO₃ の所要消費量(質量%) OPC: 2%SO₃

置換率 (%)	CH 生成量 (%)	結合材当り所要量		スラグ当り所要量		生成 CH, 結合材中の SO ₃ の 過不足と安定性
		CH(%)	SO ₃ (%)	CH(%)	SO ₃ (%)	
0	25.0	0	7.5	—	—	生成 CH, 結合材中の SO ₃ の 過不足と安定性
50	12.5	2.6	10.1	5.2	20.2	
60	10.0	3.1	10.6	5.2	17.7	OPC の SO ₃ 不足で不安定 スラグの SO ₃ 不足で不安定
65	8.8	3.4	10.9	5.2	16.7	
70	7.5	3.7	11.1	5.2	15.9	同 上
80	5.0	4.2	11.7	5.2	14.6	
85	3.8	4.4	11.9	5.2	14.0	生成 CH 不足で安定 生成 CH 不足で安定

キーワード 耐硫酸塩性 高炉スラグ微粉末 置換率 石膏添加量 モルタルバー試験

〒800-03 福岡県京都市郡荻田町新津1633 西日本工業大学 沼田研究室気付 Tel09302(3)1491, Fax(4)7900

3. 各種結合材のモルタルバー試験と考察

試験は、文献1)によって行った。試験には表3のポルトランドセメントおよび高炉スラグ微粉末を用い、高炉スラグ微粉末には石膏添加量を種々変化させて添加した。

表3 セメント・高炉スラグ微粉末の品質

セメント等 (メーカー)	比重	粉末度 (cm^2/g)	鉱物成分(%)					スラグ (メーカー)	粉末度 (cm^2/g)	化学成分(%)					
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	SO ₃			SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Σ
OPC(N社)	3.15	3310	55.3	19.7	8.4	9.7	2.2	GS3(MR)	3960	33.5	14.7	41.7	6.6	0	96.5
MPC(N社)	3.20	3050	44	36	2	13	2.0	GS4(KS)	4360	33.0	13.8	43.2	6.4	0	96.0
LPC ₁ (T社)	3.22	3430	21	61	2	9	2.4	G4(MS)	4380	33.3	13.3	42.3	8.2	0	97.1
LPC ₂ (M社)	3.23	3230	20	59	3	11	2.1	G6(MS)	6080	33.3	13.8	42.2	8.1	0	97.4
粉末石膏	セメント製造に用いる副産石膏とした							G8(MS)	9680	33.5	14.2	42.3	7.7	0	97.7
								C ₅ MA ₄	—	36.3	15.4	42.3	6.1	0	100.1

註) 高炉スラグ微粉末の比重は、2.92である。

モルタルバーの試験結果を図1～4に示す。

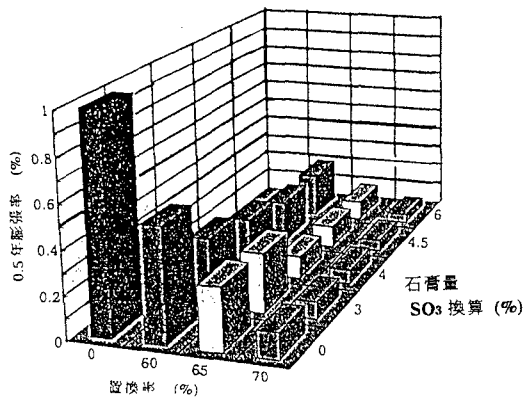


図1 OPCとGS4の例

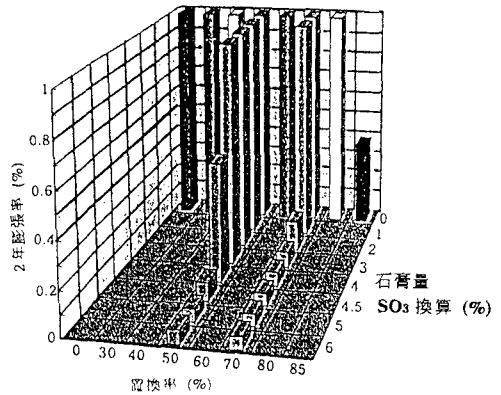


図2 MPCとGS3の例

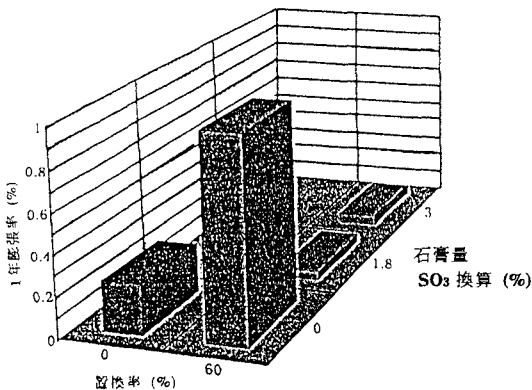


図3 LPCとG6の例

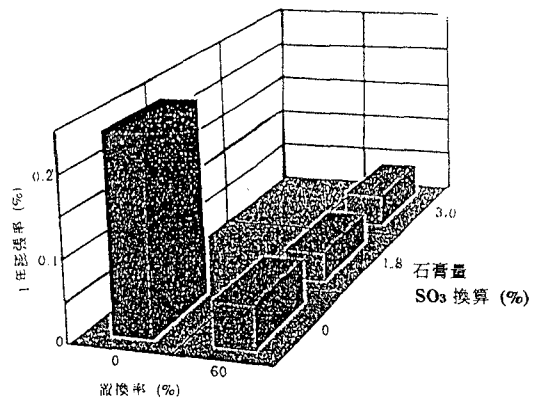


図4 LPCとG8の例

以上から、表2の試算例のようにスラグ当りの所要石膏量は置換率が高いときは、これがかなり大きくなる。実験結果からもこれが示されている。この種の結合材にはポルトランドセメントのC₃A量とCH生成量および高炉スラグのアルミナ量・活性度(粉末度)並びに石膏添加量が深く関係しているとみられ、今後その定量化が課題である。

- 参考文献1) 沼田 晉一 第49回土木学会全国大会講演概要集V, pp460-461, H6.9
 2) 沼田 晉一 セメント・コンクリートNo.576, pp46, 1995.2
 3) 沼田 晉一 コンクリート工学vol.33, No.5, pp15-24, 1995.5