高炉スラグ微粉末を高比率で置換したセメント硬化体の化学的侵食抵抗性に対する検討

東北大学　学生会員　○橋口　徹
東北大学　正会員　宮本　慎太郎　皆川　浩　久田　真

1. はじめに

セメントの製造過程における CO_2 排出量の削減を目指し，高炉スラグ微粉末（以下，GGBS）を高比率で置換したコンクリートの需要が高まっている．他方で，GGBS をセメントに置換することで化学的侵食抵抗性が向上することは以前から知られているため[1]，化学的侵食を受けやすい下水道施設等で GGBS をセメントに高置換したセメント硬化体を適用できる可能性がある．ただし，GGBS を高炉セメント C 種相当までセメントに置換したセメント硬化体の化学的侵食抵抗性についての報告は少なく，アルカリ性の低下などが影響して化学的侵食抵抗性が低下する可能性も現時点では否定できないため，検討を要する．

本研究では，以上の観点から GGBS を高炉セメント C 種相当まで置換したセメント硬化体の化学的侵食抵抗性について検討する目的で，高炉セメント B 種および C 種相当に GGBS を置換したセメント硬化体を用いて硫酸ナトリウム，塩化ナトリウム水溶液を作用溶液とした拡散セル試験を行った．

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

本研究では，普通ポルトランドセメント（以下，N，**表−1**），GGBS（**表−2**）を用いて，水結合材比が 60 %のセメントペースト供試体を作製した．材料分離を防ぐ目的で 2 液混合型増粘剤（A 剤：アルキルアリルスルホン酸塩，B 剤アルキルアンモニウム塩）および消泡剤（シリコーン系）を単位水量に対してそれぞれ 2.0 %，0.5 %ずつ添加した．供試体は N のみを用いたものと，N に対して GGBS を 40 %，70 % 質量置換したものの計 3 水準とし，それぞれ N60，B60，C60 と表記する．

2.2 供試体作製

本実験では，JIS R 5201 に準拠してセメントペーストを練り混ぜ，φ 50×100 mm の供試体を作製した．脱型は打込みから 24±2 時間後に行い，脱型した供試体はラップで封緘した後に底面に水道水を張り高湿度で保持したプラスチック製コンテナ内で 28 日間の養生を施した．その後，円柱供試体を 20×20×100 mm 角に切断し，塩化ビニル管内でメタクリル樹脂により包埋した．樹脂の硬化後，供試体の切断および研磨を行い，供試体厚さが 2.0 mm になるように調整した後，試験開始時の急激な吸水の影響を小さくする目的でイオン交換水に 24 時間浸せきした供試体を拡散セル試験に用いた．

表−1　普通ポルトランドセメントの化学試験成績

密度	ﾌﾞﾚｰﾝ	ig.loss	化学成分（%）			
g/cm^3	cm^2/g		MgO	SO_3	全アルカリ	Cl^-
3.15	3310	0.13	1.34	2.02	0.54	0.021

2.3 溶液水準と試験期間

本実験で使用した拡散セル装置の作用溶液封入セルおよびイオン検出側セルの容量はどちらも 120 mL である．作用溶液については，塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウムの特級試薬を用いて塩化物イオン濃度と硫酸イオン濃度がどちらも 0.01 mol/L となるように調整し，イオン検出側セルにはイオン交換水を封入した．なお， 24 時間±2 時間ごとに両セル内の溶液を全て交換し，計 28 日間の拡散セル試験を行った．

2.4 測定項目

イオンクロマトグラフにより，検出側セル内の SO_4^{2-}，Cl^- の濃度を 24 時間毎に測定し，拡散セル試験前後における Portlandite（以下，CH）の量を示差熱 - 熱重量同時測定装置（TG-DTA）を用いて測定した．また拡散セル試験における実効拡散係数は Fick の第一法則に基づき算定し，以下の**式−1** で求めた．

$$D = \frac{L}{C_0 \cdot A} \cdot \frac{dC}{dt} \cdot V \qquad \text{（式−1）}$$

ここに，D：実効拡散係数(m^2s^{-1})，L：供試体厚さ(m)，C_0：作用溶液側のアニオンの濃度($mol\ L^{-1}$)，A：供試体の断面積(m^2)，dC/dt：イオン検出側セル内の各種アニオンの濃度変化($mol\ L^{-1}\ s^{-1}$)，V：イオン検出側セル側の溶液の体積(m^3)．

キーワード　　高炉セメント　高炉スラグ微粉末　化学的侵食　拡散セル試験　塩化物イオン　硫酸イオン
連絡先　〒980-8579　宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学大学院土木工学専攻　Tel　022-795-7427

表－2　高炉スラグ微粉末の化学組成表

密度	ﾌﾞﾚｰﾝ	化学成分(%)														
(g/cm^3)	(cm^2/g)	ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	MnO	S	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cl	Total
2.91	4110	0.13	33.13	13.25	0.37	43.19	5.81	2.1	0.59	0.19	-	0.25	0.28	0.02	0.004	99.31

3. 実験結果・考察

拡散セル試験により算定した SO_4^{2-}, Cl^- の実効拡散係数（表-3）に着目すると，どちらのイオンが作用した場合においても，GGBS の置換率に応じて実効拡散係数の値が小さくなることが確認できた．次に，TG-DTA 測定により評価した CH の減少率（表-4）に着目すると，SO_4^{2-}と Cl^-のどちらのイオンが作用した場合においても CH は減少していることがわかる．特に，N60 における CH の減少率が最も大きく，GGBS の置換率に応じて CH の減少率は小さくなる傾向が確認できる．すなわち，実効拡散係数が小さい水準ほど CH の減少率が小さくなっていることがわかるが，この現象は共通イオン効果にて説明できる．共通イオン効果とは系内において，あるイオンが液相に多く存在する場合，そのイオンを含む鉱物の溶解度が小さくなる現象のことである．実効拡散係数が小さい場合，CH の溶解に伴って液相中にリリースされた Ca^{2+}の移動速度は小さいため，液相中の Ca^{2+}の濃度が高くなる．そのため，CH は共通イオン効果によって溶解しにくくなったと考えられる．

また，実効拡散係数が大きいほど系内に浸透する異種イオンの量は増加し，異種イオン効果が大きくなる．異種イオン効果とは系内において，あるイオンの量が増加したとき，系内のイオン強度が大きくなるため，液相中のイオンに対する活量係数は低下し，増加したイオンと無関係の固相が溶解し易くなる現象である．したがって，系外から SO_4^{2-} や Cl^- などが浸透しやすいほど，異種イオン効果によって CH は溶解し易くなる．

他方で，N60 の場合は SO_4^{2-}が作用した場合の方が Cl^-が作用した場合と比較して CH の減少率が大きいが，B60・C60 の場合は，Cl^-が作用した場合の方が SO_4^{2-}が作用した場合と比較して CH の減少率が大きい. 自己拡散係数で評価すると，Cl^-の方が SO_4^{2-}よりも移動速度が大きいため，Cl^-の方が系内に浸透するイオンの量が多くなるはずである．したがって，異種イオン効果とは異なる作用が生じていることが推察されるが，既報[3]を参考にすると Ettringite（Ett）の二次鉱物としての析出によるひび割れの影響である可能性が高い．SO_4^{2-}の作用は Ett の析出の原因となり，Ett はモル体積が大き

表−3　算定した Cl^-と SO_4^{2-}の実効拡散係数の値

	実効拡散係数(×10^{-12}m^2/s)		
	N60	B60	C60
Cl^-	161.02	80.66	14.01
SO_4^{2-}	6.91	2.7	2.18

表−4　試験前後における CH の減少率

	$SO4^{2-}$作用後の CH 減少率(%)	Cl^-作用後の CH 減少率(%)
N60	79.13	64.9
B60	32.49	43.06
C60	1.08	20.05

いため二次鉱物として析出した場合，硬化体のひび割れの原因となる．実際に，SO_4^{2-}を作用させた実験系では，試験開始数日後に急激な検出イオン量の増加が確認できたが，これは Ett の析出によるひび割れの発生が強く影響しており，このひび割れが硬化体の比表面積を増加させることで，CH が溶解し易くなり CH の減少率が大きくなったと考えられる．

以上を踏まえると, GGBS を置換したセメント硬化体は物質移動抵抗性に優れており，系内の化学変化（異種イオン効果による CH の溶解や二次鉱物の析出）は生じにくく，化学的侵食に対して高い抵抗性を有している可能性がある．さらには，GGBS の置換率を高炉セメント C 種相当まで高くした場合でも，置換率の増加に伴い，化学的侵食抵抗性は高くなることが示唆された．

4. 結論

高炉スラグ微粉末の置換に伴いセメント硬化体の実効拡散係数は小さくなり，系内の化学変化が生じにくくなるため化学的侵食抵抗性が向上すると考えられる．

謝辞

本研究の一部は，鉄鋼スラグ協会より研究助成を受けた．ここに記して謝意を表します.

参考文献

1) 真島耕平，川原真一，菊池道生，佐伯竜彦：高炉スラグ微粉末およびシリカフュームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性，セメントコンクリート論文集，Vol.66，pp452-459，2012

2) 土木学会：コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と基準かが望まれる試験方法の動向，コンクリート技術シリーズ，No.55，pp.66-71，2003

3) 宮本慎太郎，細川佳史，皆川浩，井坂恵美，山口潤，久我龍一郎，久田真：化学的作用に伴うセメント硬化体中の鉱物の変質と物質移動特性，土木学会論文集 E2，Vol.73，No.3，pp271-290，2017