

スラグ石こう系セメントを用いたコンクリートの耐久性

Durability of Slag-Gypsum Cement Concrete

小林 一 輔*・魚 本 健 人*

Kazusuke KOBAYASHI and Taketo UOMOTO

省資源省エネルギー型セメントであるスラグ石こう系セメントは従来のセメントに比べて長期強度が高く、硬化熱が少なく、さらに耐硫酸塩性もすぐれているので、もしこれが実用化されれば、海洋構造物やダム等の大型土木構造物への適用が有望視されている。しかし、この種のセメントは、大気中に暴露されると表面が劣化されるという欠点を指摘されており、その実用化のためにはこの問題を克服することが必要となる。本文はこの問題点とこれを克服する見通しなどについて、著者らの研究を通じて明らかにしたものである。

1. は し が き

その大半が高炉スラグと回収石こうによって構成される“スラグ石こうセメント”が実用化されれば、省資源・省エネルギーに寄与するのみならず、未利用資源の活用と産業廃棄物の高度利用にもなるので一石四鳥の効果があることは前報¹⁾で紹介した。著者らはこれまでの研究を通じて、少なくとも強度に関する限りはこの種のセメントが普通ポルトランドセメントに比べてほとんど遜色がなく、長期材令における強度はむしろすぐれていることを明らかにした。²⁾しかし、スラグ石こうセメントを実際の構造物に広く適用するためには、その耐久性についても検討を重ねる必要がある。

この種のセメントを用いたコンクリートの耐久性について従来から指摘されていた主な問題点は、表層の劣化現象 (Absanden) とコンクリート中の鋼材の腐食である。

著者らは以上の問題点について検討を行った結果、これらはスラグ石こうセメントの実用化に当たって根本的な障害にはならないことを確かめるとともに、従来は明確にされていなかった初期材令における表層部分の硬化遅延現象やコンクリートの中性化にも触れ、その原因ならびに対策について検討した。

本文は以上の点について総括的に述べたものである。なお、実験に用いたセメントは表-1に示す原料を次の重量配合比で混合したものを基準とした。

高炉水砕スラグ (S) : 85%
排煙脱硫石こう (G) : 13%
普通ポルトランドセメント (P) : 2%

2. スラグ石こうセメントの特徴

スラグ石こうセメントは、高炉水砕スラグ、石こうおよび普通ポルトランドセメントに代表されるアルカリ刺激剤の3成分を混合したセメントである。しかし、そのセメントとしての挙動は、これらの原材料の配合比のわずかな変化によって著しく異なるため、既往の研究ではその物性に関して種々異なった評価が下されていた。

従来の研究で取り上げられた3成分の配合比の範囲は

高炉水砕スラグ : 65~85%
石こう (無水または二水石こう) : 15~35%
普通ポルトランドセメント : 0~5%

としているが^{1), 3), 5), 6), 10), 12)}これは主に材料強度の観点から求めたものであると推定される。

このように3成分の配合比に幅があるのは、(i)使用するスラグ、石こう等によって最適配合比が変化すること、や(ii)スラグまたは石こうの入手しやすさによって経済効率の点からその配合比を変化させていることなどが原因である。しかし、いずれの場合においても、スラグ石こうセメントでは高炉セメント (スラグと普通ポルトランドセメントを主成分とした混合セメント) とは異なり、水の存在下で石こうとスラグが反応してカルシウ

表-1 スラグ石こうセメントの原料の品質

材 料 名	比 重	粉末度 (cm ² /g)	ガラス量 (%)	塩基度	化 学 成 分 (%)									
					ig. loss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total S	Mn ₂ O ₃	Total
高炉水砕スラグ (S)	2.89	4320	99	1.80	2.6	—	32.9	12.3	0.9	41.0	6.0	1.0	0.5	97.2
排煙脱硫石こう (G)	2.33	1580	—	—	20.2	0.5	0.3	0.1	0.2	32.6	0.1	45.4	0.0	99.4
普通ポルトランドセメント (P)	3.16	3160	—	—	0.5	0.1	21.6	5.4	3.0	65.0	1.3	2.1	—	99.0

* 東京大学生産技術研究所 第5部

ムサルホアルミネート水和物 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) の針状結晶を生成し、さらにカルシウムシリケート水和物 ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系) を生成すると考えられている。³⁾

スラグ石こうセメントは、その結合材料である3成分の配合比によって著しい強度変化を示すことは、従来の研究結果からも^{1),2)}明らかである。特に、普通ポルトランドセメントに代表されるアルカリ刺激剤の果たす役割は大きく、たとえば表-1に示す結合材料を用いた場合、

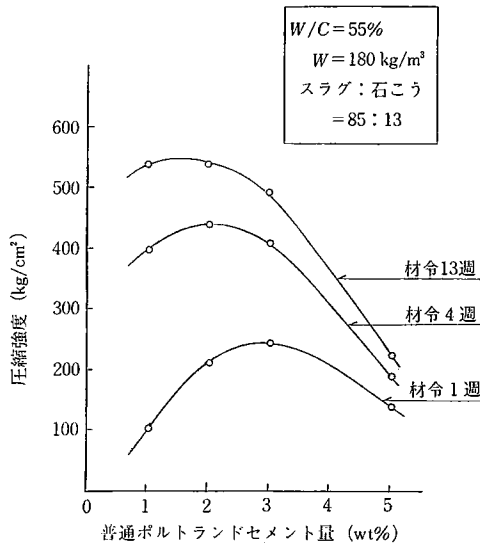


図-1 普通ポルトランドセメント量がスラグ石こうセメントを用いたコンクリート圧縮強度に及ぼす影響

そのコンクリート圧縮強度は図-1、図-2に示すようになる。

これらの図からも明らかなように、スラグ石こうセメントは数パーセントの普通ポルトランドセメントの変化により、強度は激変するという特徴がある。これは、写真-1に示すように、普通ポルトランドセメントの割合が大きすぎると、材令が経過してもEttringite主体の非常に多孔質な組成となり、適切な配合比の場合に主体となるカルシウムシリケート水和物が生成しにくいため

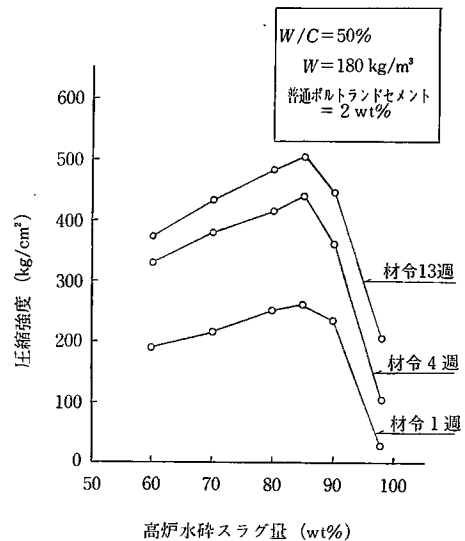
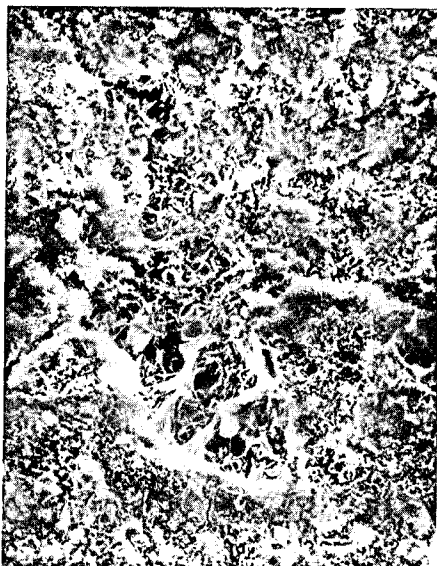


図-2 高炉水砕スラグ量がスラグ石こうセメントを用いたコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響



スラグ：石こう：普通ポルトランドセメント
=80：10：10



スラグ：石こう：普通ポルトランドセメント
=85：13：2

写真-1 スラグ石こうセメントのSEM写真 (材令13週, 1000倍)

であると考えられる。

以上のことから明らかなように、このスラグ石こうセメントの最大の特徴はアルカリ刺激剤が適量混入されていないと、その水和反応が不十分となり、その意味でこのセメントは自硬性を持たないことである。この特徴は劣化の問題、発錆の問題とも深く関連している。

3. コンクリート表層の劣化現象

3.1 Absanden 現象

スラグ石こうセメントにおける Absanden 現象は、この種のセメントを用いてつくったコンクリートに特有の表層劣化現象で、すでに古くから知られている。^{6),7)}この現象は、良く硬化したスラグ石こうセメントコンクリートの表面が、空気にさらされて、脆弱化し粉状に剥落することを言う。その例を写真-2に示す。

この Absanden 現象の主要原因は、空気中の CO₂ がコンクリート中に侵入するためであると考えられている。また、この現象はコンクリートのごく表面に近い部分のみ生ずるもので、その深さはコンクリート表面から数 mm 程度にとどまるとされている。^{6),7)}

3.2 表層の硬化不良

スラグ石こうセメントのもう一つの表層劣化現象として、同セメントを用いたモルタルやコンクリートの上部表面の硬化不良がある。すなわち、レイタンスのような脆弱部分が生じ、水中養生を行っても硬化しないこと^{6),8)}が報告されている。

田中⁸⁾は、養生方法を種々変化させた結果、(i) CO₂ を除いた湿空中、空気を遮断した密閉状態もしくは、O₂ のみの湿空中では脆弱部分が生じないこと、(ii) 普通の湿空中、特に CO₂ の湿空気流中では 5 mm 程度の脆弱部分が生成しやすいことなどを確かめ、これらの結果から、この脆弱部分は空気中の CO₂ の作用および水分の揮散等のため生ずるものとしている。⁸⁾

この現象は、図-3に示すように、シュミットハンマーを用いたコンクリート表面の反発係数を調べる方法に

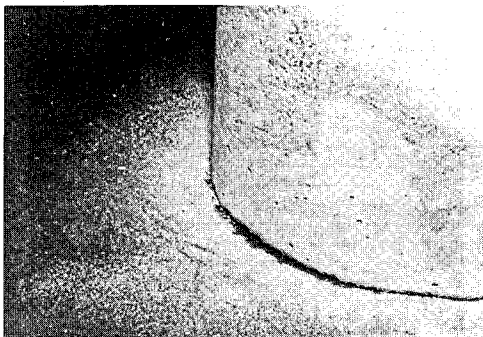


写真-2 スラグ石こうセメントコンクリートの Absanden 現象

よっても確認することができ、密閉養生の場合と大気中養生との差は明らかである。

3.3 表層劣化と中性化

Absanden 現象および表層の硬化不良は、いずれも空気中の CO₂ が原因であると考えられていることは前述のとおりであるが、いずれの場合においても、これらの現象はごく表層に近い部分にとどまるとされている。しかし、もし空気中の CO₂ が原因であるとすれば、その侵入を阻止しない限り、さらに内部まで劣化が進行することになるが、この点はまだ明確にされていない。筆者らは CO₂ の侵入によりコンクリートが中性化されることに着目して、先ず中性化されている範囲を調べ、次に中性化部分と非中性化部分の組織構造を比較することによって前述の問題点解決のための足がかりを得ようとした。

一般の普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートでは、中性化されても強度やヤング係数は増大し、またポロシチーは減少するので⁹⁾特に劣化するようなことはないとされている。

そこで、スラグ石こうセメントを用いたコンクリートの中性化部分（フェノールフタレインで呈色しなかった部分）と非中性化部分（呈色した部分）のポロシチーを比較したものを図-4に示す。

この図から明らかなように、普通ポルトランドセメントの場合とは逆に、スラグ石こうセメントでは中性化された部分の全空隙量（T. P. V.）は大きく、細孔径の大きいものの割合が大きい。一方、図-5で示すように水中養生を行った場合のスラグ石こうセメントの T. P. V. と圧縮強度との関係と比較すると、図-4の非中性化部分は約 400kg/cm²、中性化部分は 100 kg/cm² 以下の強度と推定され、中性化部分は明らかに強度が低いと考えられる。

条件：供試体 10×10×40 cm
S : G : P = 85 : 13 : 2
W/C = 55%、材令 4 週
初期養生後、水中養生 (20°C)

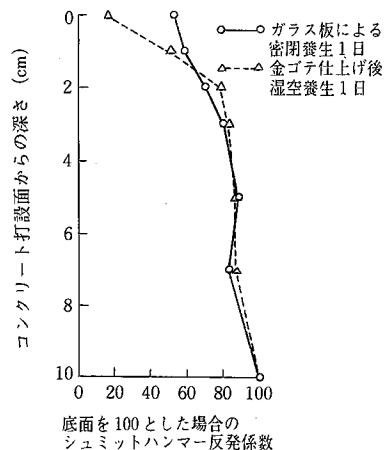


図-3 初期養生方法の違いによるスラグ石こうセメントコンクリートの反発係数

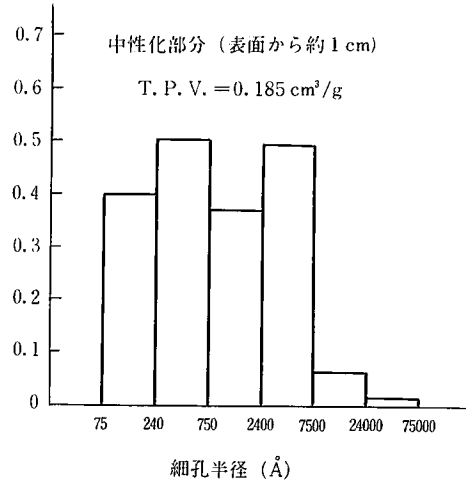
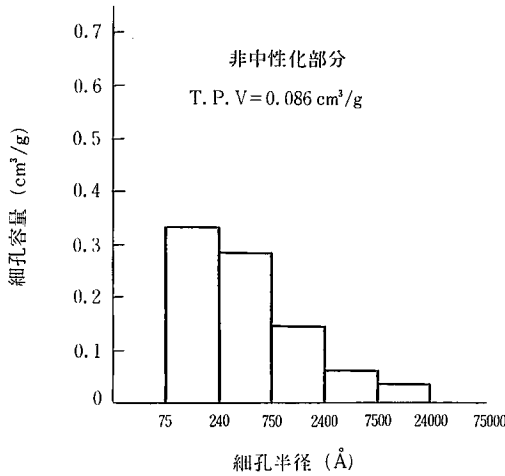


図-4 中性化部分と非中性化部分のポロシチー (材令13週, W/C = 55%)

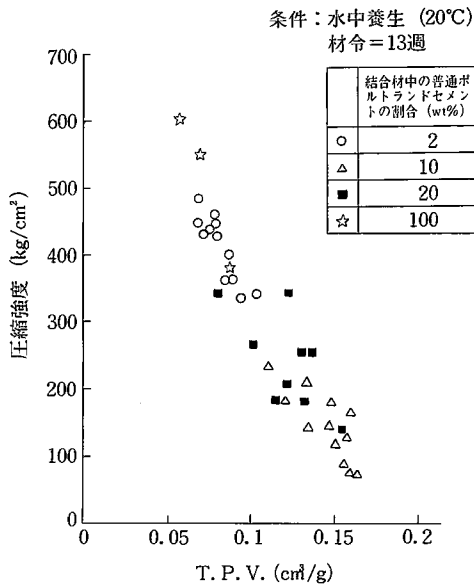


図-5 スラグ石こうセメントを用いたコンクリートの圧縮強度と全空隙量 (T. P. V.)

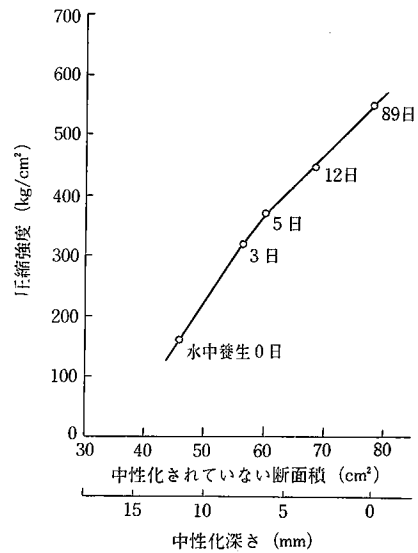


図-6 空中養生を行った場合のコンクリート中性化深さと圧縮強度 (W/C = 55%, 材令13週)

また、図-6は非中性化深さと圧縮強度との関係を示したものであるが、この図からも中性化深さと圧縮強度との間には良い相関性があると言えよう。

一方、打設面の硬化不良部分や、Absanden現象の生じた面は中性化深さが大きく、特に若材令においては打設上面の中性化深さが他の面に比べ大きい。(写真-3参照)すなわち、Absanden現象、硬化不良、中性化はいずれも同じ現象の一部であると考えられる。このため3.1や3.2で述べた現象は、いずれもごく表層部分のみにとどまるものではなく、内部まで連続的に変化してい

る現象であると推定される。

3.4 表層劣化の対策

スラグ石こうセメントにおいて空気中のCO₂の侵入および水分の逸散により表層劣化を生ずる原因としては、次の2つが考えられる。その1つは水和反応の停止であり、もう1つは、水和生成物の分解である。表層劣化のうち、打設面の硬化不良現象については、特に前者の要因が卓越すると考えられる。すなわち、スラグ石こうセメントでは遊離Ca(OH)₂が少なく、Ca(OH)₂はこのセメントの1成分である普通ポルトランドセメントのみから供給され

るため、 CO_2 が侵入するとこの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費される。その結果、図-1で示したように特に表層部分では普通ポルトランドセメントの割合が減少するので水和反応が遅延され、さらに水分の逸散を伴うと水和反応が停止することになると考えられる。

Absanden 現象の場合、X線回折試験などの結果を考慮すると、後者の要因によるものであると考えられるが、この点についてはさらに詳しい検討を行っている。

以上のことをふまえ、スラグ石こうセメントを用いたコンクリートの最も簡便な表層劣化対策としては、特に打設直後および若材令時には空気中の CO_2 と接触せぬよ



写真-3 スラグ石こうセメントコンクリートの中性化深さうな方法を講ずることが考えられる。

打設直後の対策としては、シート等でコンクリート表面を覆うことにより CO_2 の侵入を防止する方法や、コンクリート面に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 液を散布し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費を防ぐ方法が考えられる。また、型枠の脱型時期を遅延させることにより、コンクリート面を十分に硬化させるか、プレキャスト型枠の利用、水ガラス等の塗布^{3),7)}も有効と考えられる。

4. コンクリート中の鋼材の腐食

スラグ石こうセメントを用いたコンクリート中の鋼材が腐食しやすいことは、このセメントの汎用化を図る場合のもう1つの問題点である。^{1),10)}スラグ石こうセメントを用いた場合に鋼材が腐食しやすい理由としては(i)スラグ石こうセメントは前述のように遊離石灰分が少なく、コンクリートのpHが低くなること、(ii)他のセメントに比べ、硫黄分含有量が多いことなどがある。

4.1 結合材配合比と中性化

スラグ石こうセメントを用いたコンクリート中の鋼材

が、どのような場合に腐食しやすいかを調べるため、結合材配合比を変化させ、コンクリート中のみがき棒鋼の発錆面積率、ならびに中性化深さを図-7, 8に示す。

これらの図より次のことが明らかである。

(i) 鋼材の発錆面積率は材令とともに増大し、石こうの割合が20%の場合に最も発錆が多い。

(ii) 中性化深さは普通ポルトランドセメントの割合が多いものほど小さく、普通ポルトランドセメントの割合が10%以下では石こうの多いものほど中性化深さは大きい。

以上の結果から、スラグ石こうセメントコンクリートにおいては材令13週程度の場合、鋼材の発錆に及ぼす影響は中性化深さよりも、石こうの割合の方が卓越していると言えよう。しかし、中性化深さが鋼材位置まで及んだ場合の発錆面積率が急増していたことから、さらに中性化が進行した場合には、中性化による影響が大きくなるものと考えられる。

4.2 発錆の対策

スラグ石こうセメントを用いた場合の鋼材の発錆を防止する方法は種々あるが、最も簡単な方法としては、セメントコンクリート用として市販されているアノード型インヒビターの主成分である亜硝酸ナトリウムを添加する方法がある。スラグ石こうセメントを用いたコンクリートのpHは12.0程度あるものの、中性化しやすく、また硫黄分によりコンクリート中の鋼材の不動態被膜は破壊されやすい。このため亜硝酸ナトリウムを添加することはコンクリート中の鋼材に不動態被膜を形成させ、鋼材の腐食を防止することになる。

図-9は、図-7に示したものにセメント重量の0.25%の亜硝酸ナトリウムを添加した場合の発錆面積率を調べたもので、その効果が十分あらわれている。また、図-10は亜硝酸ナトリウムを添加した場合のコンクリート強度を調べたもので、その添加による強度低下はほとんどなく、かえって初期強度の増大に役立っている。

5. スラグ石こうセメントの適用分野と今後の検討課題

スラグ石こうセメントの実用化を図るために筆者らが目下検討を進めている課題は以下のとおりである。

- i) セメントの風化現象とその対策の検討
- ii) コンクリートの凍結融解作用に対する抵抗性の検討
- iii) 化学抵抗性の定性的ならびに定量的な評価
- iv) コンクリートの配合設計方法の検討

以上のうち、i)に関しては概略の検討を行い、実用的な対策を検討している。またii)に関しては、従来のセメントとほぼ同様な対策を講ずれば良いものと考えられるが、相反する報告^{10),12)}も出されているため実験的に検討する必要がある。iii)に関しては、予備的実験を行

条件: $W/C=50\%$
 養生温度: 30°C
 養生湿度: $90\% \text{ R. H.}$

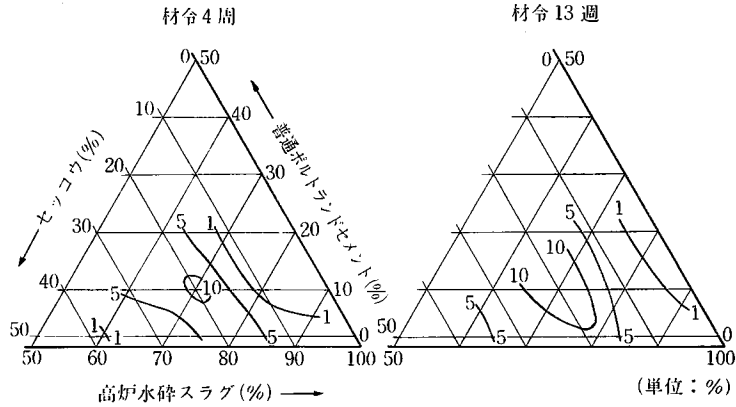


図-7 スラグ石こうセメントコンクリート中の鋼材の発錆面積率

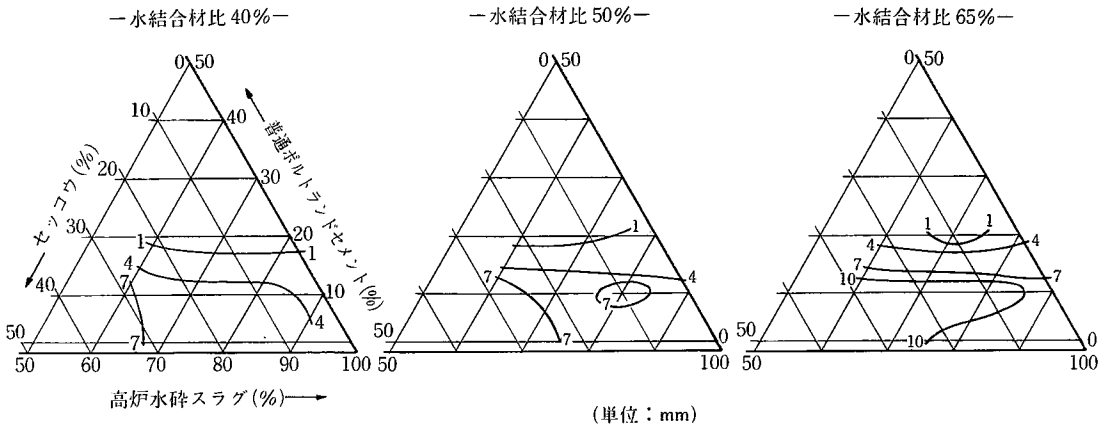


図-8 スラグ石こうセメントコンクリートの中性化深さ
 (材令13週, 空中養生 20°C , $50\% \text{ R. H.}$)

っており, スラグ石こうセメントの有利性は確認してある. なお, iv) に関しては強度面からの検討はほぼ明らかとなったため, さらに耐久性からの検討が残されている.

スラグ石こうセメントの効果的な適用対象としては, 前報¹⁾で述べたようにマスコンクリート, 地中構造物, 海水中に設置される構造物, 水路等の接水構造物など多くの土木構造物がその対象となるため, その用途は非常に広い.

省資源・省エネルギー型セメントとして位置づけられるスラグ石こうセメントは, 従来のセメントとは異なる性質を有しているものの, その性質を活用した利用方法ならびに取扱い方法を採用すれば, 従来のセメントと何ら変わらずに利用できる. 今後は上記の分野にこのセメントを適用するべく, 早急に前述の課題について検討を進める必要がある. また, 実構造物への適用を早期に行

条件: $W/C=50\%$
 養生温度: 30°C
 養生湿度: $90\% \text{ R. H.}$
 材 令: 13週

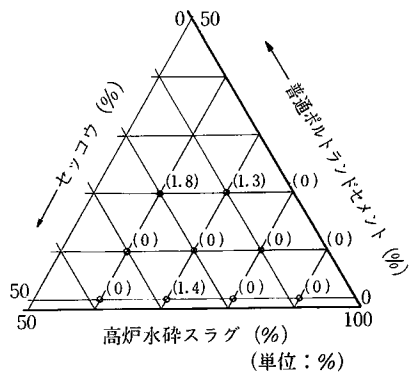


図-9 亜硝酸ナトリウムを添加した場合のスラグ石こうセメントコンクリート中の鋼材発錆面積率

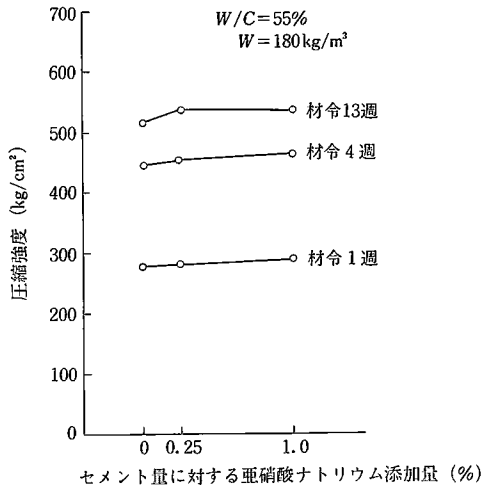


図-10 亜硝酸ナトリウムの添加が圧縮強度に及ぼす影響

ない実験室的規模の検討では把握できなかった問題点の抽出が必要であろう。(1980年1月11日受理)

参考文献

- 1) 小林, 魚本: 生産研究, Vol 31, No 3, 1979. 3
- 2) 魚本, 小林, 星野: 生産研究, Vol 31, No 10, 1979.10
- 3) W. Czernin: Zementchemie für Bauingenieure, Bauverlag GMBH.
- 4) 藤井: セメントコンクリート, No 103, 104, 1955.9.10
- 5) F. Keil: Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, 1952
- 6) 田中, 酒井, 山根: セメント技術年報X, 1956
- 7) 近藤: セメント技術年報XII, 1960
- 8) 田中: 日本セメント技術協会水滓委員会報告 1955, 1956
- 9) 依田: コンクリート工学 Vol 17, No 11, 1979.10
- 10) 小林, 樋口: 第32回土木学会年次学術講演会講演概要集 1977
- 11) 魚本, 小林, 星野: 生産研究 Vol 31, No 7, 1979. 7
- 12) 高木, 渡辺, 下田: 第34回土木学会年次学術講演会講演概要集, 1979

