

## 高炉水砕スラグと回収石こうによるセメントの大量置換について

Development of Resource- and Energy-Saving Cement Composed of Blastfurnace Slag and Sulphate Wastes

小林 一 輔\*・魚 本 健 人\*

Kazusuke KOBAYASHI and Takeo UOMOTO

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セメントが実用化されれば石灰石資源の節約となるのみならず、省エネルギーにも寄与し、同時に未利用資源の活用と産業廃棄物の高度利用ともなるので一石四鳥の効果がある。また、この種のセメントは硬化熱が少なく、耐硫酸塩性がすぐれているのでダムのような大塊構造物や海洋構造物に適するという特性もある。本文はこの種のセメントを実用化する場合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

石灰石は現在、セメント工業と鉄鋼業における必要不可欠の原料であり、その年間消費量は前者で約8,000万トン、後者で約2,500万トンで両者合せて約1億トンをこえる。工業資源の大半を海外に依存している我が国において、石灰石は国内でまかなうことができる数少ない資源であり、しかも埋蔵量も無尽蔵に近いと考えられてきた。しかし、最近の20年間における鉄鋼ならびにセメントの生産量の増大は、近い将来に我が国の石灰石資源の涸渇を予想させるに至ったのである。すなわち、現在我が国における石灰石の可採埋蔵量は約200億トンと推定されているが、セメント工業の成長率を年に5%と仮定すると、セメント用のみでこの量を40年で消費し尽くす計算になる。

さて、製鉄のさいに用いられる石灰石は製鉄の過程で鉄鉱石中の岩石成分や不純物と化合して高炉スラグとなるが、これは鉄鉄1トン当たり約300kgが副生するので、我が国における年間粗鋼生産高を8,500万トンとすればこの量が約2,500万トンに達することになる。すなわち鉄鋼業が年間に消費する石炭石の量にほぼ匹敵する量の高炉スラグが生じてくるわけである。高炉スラグは元来その化学組成がポルトランドセメントに類似しており、しかも急冷処理によって得られた水砕スラグは潜在水硬性を有しているのを、これを微粉砕したものはそのままの状態でセメントにおきかえて使用することができる。ここで、発生する高炉スラグのすべてを用いてスラグ置換率50%の高炉セメントをつくったとすれば、我が国の石灰石の年間消費量は確実に鉄鋼業が消費している分、すなわち2,600万トンだけ減することになる。さらに一歩を進めて、ポルトランドセメントはわずか2~3%し

か使用せず、あとは80%以上を高炉水砕スラグ、残りを二水石こう（排煙脱硫における副生物を用いる）としたようなセメントが実用化できれば石炭石の節約量は3,200万トンに達し、これはセメント工業と鉄鋼業の両方で使用する石炭量の約1/3弱に相当する。

以上のようにポルトランドセメントの殆んどを高炉スラグと石こうによっておきかえたセメントが実現することによって得られるメリットは単に省資源にとどまらない。

セメント工業が鉄鋼業と並んでエネルギー大量消費型産業であることは、現在最も熱効率の高いサスペンションプレヒーター付きのキルンを用いてもセメント1トンを製造するのに約86リットルの重油と125kWhの電力を要することからも明らかである。もし我が国のセメントの需要をできる限り上記のセメントによって満たし、残りを通常のポルトランドセメントでまかなったとすれば、約3,000万トンのポルトランドセメントを生産するのに必要なエネルギーを節約することが可能であって、石油の場合には年間約258万キロリットル（これは我が国全体の3.4日間分の石油消費量に匹敵する）を節約することができる。

一方、石こうの需給関係を見ると、近年、公害対策の一つとして排煙脱硫が積極的に進められた結果、副生する回収石こうが年々増大の一途をたどり、一時は大量の石こうの供給過剰を起すことが懸念されている。最近ではセメント生産の回復、石こうボード生産量の伸びに支えられてその消費が増加するとともに、鉄鋼生産量の減少その他の事情により排煙脱硫石こうの生成量も減じているので、全般的な石こうの供給過剰状態にはないが、なお局所的には処理に困っている状態がみられる。

本文ではこのような産業廃棄物を活用した省資源・省エネルギー型セメントの実用化を目指した基礎研究の成

\* 東京大学生産技術研究所 第5部

果の一部と今後の見通しについて述べる。

## 2. スラグ・石こうセメントについて

### 2.1 概要

その殆んどが高炉水砕スラグと石こうより構成されるセメントはとくに目新しいものではない。今世紀の初頭には H.Kühl が、高炉スラグはアルカリの刺激のみでなく、硫酸塩の刺激によっても硬化せしめ得ることを発見しており、これがスラグ・石こうセメントの基礎となっている。以来、とくに欧州諸国を中心として開発研究が進められ、最近になってフランスとベルギーにおいて規格化されたが、あくまでも特殊セメント扱いでその用途も限定されている。

本文の冒頭で論じたように、このセメントを省資源・省エネルギー型セメントとして位置付けるためには、出来得る限り汎用性を与える必要がある。このためには検討を要する課題が多く残されているのである。

### 2.2 原料の構成比、化学組成及び鉱物組成

スラグ・石こうセメントを高炉スラグ、石こう及びポ

ルトランドセメントから成る3成分系としてとらえれば、強度面からみたこれらの最適比率は(80~85%):(15~20%):(1~3%)であって、中でもスラグ:83%、II型無水セッコウ:15%、ポルトランドセメント:2%が標準配合とされている。

表-1はスラグ・石こうセメントの化学組成を、表-2は鉱物組成を、それぞれ他のセメントと対比して示したものである。これらの表から、スラグ・石こうセメントがとくに他のセメントと異なる点をあげると、i) SO<sub>3</sub>量が多いこと、ii) 石灰分が少ないこと、iii) 化学侵食を受けやすい珪酸3石灰(3CaO・SiO<sub>2</sub>)およびアルミン酸3石灰(3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を殆んど含んでいないことである。

### 2.3 硬化機構

すでに述べたようにスラグ・石こうセメントの硬化機構は高炉セメントとは全く異なる。後者の場合の硬化は、ポルトランドセメントクリンカーの水和反応とこの結果析出したCa(OH)<sub>2</sub>の刺激によって徐々に進行する高炉スラグの水和反応に基づくものであるが、スラグ・石こ

表-1 各種セメントの化学成分(%)<sup>2)</sup>

	ポルトランドセメント	高炉セメント (スラグ30%)	高炉セメント (スラグ70%)	スラグ-石こうセメント
強熱減量	0.8	1.2	1.8	0.5
SiO <sub>2</sub>	19.7	23.5	28.5	25.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	7.8	9.7	12.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> またはFeO	3.0	2.4	1.6	1.4
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> またはMnO	0	0.6	1.4	1.5
CaO	64.9	58.0	48.9	43.3
MgO	2.9	3.5	4.4	4.6
SO <sub>3</sub>	2.1	2.4	2.6	9.0
S	0	0.4	0.7	1.2

表-2 各種セメントの鉱物組成(%)<sup>2)</sup>

	ポルトランドセメント	高炉セメント (スラグ30%)	高炉セメント (スラグ70%)	スラグ-石こうセメント
4CaO・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Fe, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.12	6.38	2.7	0*
3CaO・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.14	8.50	3.6	0*
3CaO・SiO <sub>2</sub>	60.57	42.40	18.1	0*
2CaO・SiO <sub>2</sub>	10.80	7.56	3.2	0-10
CaSO <sub>4</sub>	3.57	4.08	4.3	12-17
CaS	0	0.90	1.6	2.7
CaO	0.70	0.49	0.2	0

\* スラグ・石こうセメントにおいてはSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と結合して残った石灰分は次のような鉱物を構成している。

- 2 CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub> (Gehlenit)
- 2 CaO・MgO・2 SiO<sub>2</sub> (Äckermannit)
- CaO・SiO<sub>2</sub> (Wollastonit)
- CaO・MgO・SiO<sub>2</sub> (Monticelit)
- 2 CaO・SiO<sub>2</sub> (Kalziumorthosilikat)

うセメントの場合には水の存在下で石こうとスラグが反応してカルシウムサルホアルミネート水和物 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )<sup>注)</sup>の針状結晶を生成し、これが硬化過程を支配する最大の要因となる。

あとで述べるスラグ・石こうセメントの特性がこの硬化機構と密接な関係をもっていることは言うまでもない。

#### 2.4 コンクリートとしての特性と問題点

スラグ・石こうセメントの硬化が Ettringite の生成に依存することから、これを用いたコンクリートの特性は種々の点でポルトランドセメントを用いたものと異なることが予想される。これまでに指摘されている点を以下に列挙する。

##### a 強度特性

まず Ettringite が多量の結晶水を有するので、その生成に当ってはポルトランドセメントの水和に要する水とは異なったオーダーで水を必要とする。このことは、このセメントを用いてつくったコンクリートにおいては初期に十分に水分を供給することが極めて重要であることを示唆するものであり、さらに普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの圧縮強度に対して適用される水セメント比法則がこのセメントを用いた場合には成立するか否かの検討を要することを意味する。

##### b 耐食性

ポルトランドセメント中の珪酸3石灰 ( $\text{C}_3\text{S}$ ) やアルミン酸3石灰 ( $\text{C}_3\text{A}$ ) は水和のさいに多量の水酸化石灰を遊離するので、これらの存在は化学侵食に対する抵抗性に関してマイナスになっている。しかし、スラグ・石こうセメントでは上記の成分を殆んど含んでいないので、各種の塩類、とくに硫酸塩や海水の作用に対する抵抗性がすぐれており、このために耐硫酸塩スラグセメントと呼ばれることもある。

##### c 硬化熱

図-1 に示すようにスラグ・石こうセメントの硬化時

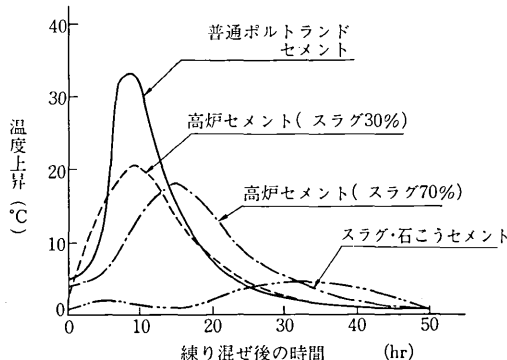


図-1 各種セメントの発熱特性<sup>2)</sup>

注) 鉱物学的には Ettringite と呼ばれている。本文では以下これを用いる。

における発生熱は各種セメントに比べて非常に低い。この結果より、このセメントがダムなどのマッシブな構造物に適していると言える。

##### d Absanden

スラグ・石こうセメントを汎用のセメントとして用いる場合の問題点の一つがこの Absanden である。Absanden は空気にさらされたコンクリート表面が軟かくかつもろくなる現象であって、その原因は空気中の  $\text{CO}_2$  が  $\text{CaO}$  の少ない水和生成物、とくに Ettringite を硬化の初期に分解するためであると言われている。<sup>3)</sup>

##### e 鉄筋の腐食

スラグ・石こうセメントを用いたコンクリートは、その中の鉄筋が腐食しやすいことが、このセメントの汎用化を図る場合のもう一つの問題点である。鉄筋が腐食しやすい理由は i) スラグ・石こうセメントは石灰分が少ないので、これを用いたコンクリートの pH がポルトランドセメントを用いた場合に比べて相当に低くなること、ii) 表-1 より明らかなように、他のセメントに比べて硫酸分 ( $\text{SO}_3$  および S として) の含有量が多いこと、などによるものである。

### 3. スラグ・石こうセメントを用いたコンクリートの強度特性に関する検討

#### 3.1 概要

スラグ・石こうセメントを用いたコンクリートがある条件下ではポルトランドセメントを用いたものと大差のない強度を発揮することがこれまでしばしば報告されていたが、強度を支配する要因に関する組織的な研究は殆んど行われていない。本文ではこの点について検討を行ない、スラグ・石こうセメントの強度特性を明らかにしたものである。表-3 に本実験に用いた高炉水砕スラグ粉末、石こうならびに普通ポルトランドセメントの品質を示す。

#### 3.2 スラグ、石こう、ポルトランドセメントの構成比と強度

図-2 はスラグ・石こう・ポルトランドセメントの3成分図上にこれらの配合比と圧縮強度との関係の水セメント比が40%および65%、材令がそれぞれ1週および4週の場合について示したもので、圧縮強度は普通ポルトランドセメントの値に対する百分率によって表示している。この図から以下のことが明らかである。

i) 材令4週において、普通ポルトランドセメントの70%以上の圧縮強度が得られる成分の範囲は次のとおりである。

スラグ：65~95%、石こう：5~35%、ポルトランドセメント：0~5%

ii) 材令4週において、普通ポルトランドセメントと同等もしくはそれ以上の圧縮強度は水セメント比が65%

表-3 結合材料の品質

	比重	粉末度 (cm <sup>2</sup> /g)	化 学 成 分 (%)									
			ig. loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	MnO	S
普通ポルトランドセメント	3.15	3500	0.6	0.4	22.4	4.9	3.0	64.5	1.1	2.2	—	—
高炉水砕スラグ粉末	2.90	4240	—	—	33.4	14.9	0.3	41.0	5.5	—	0.8	0.9
石こう	2.54	—	—	—	0.4	0.0	0.0	32.5	—	46.4	—	—

注1) 高炉水砕スラグのガラス量は95%である。  
 注2) 石こうは排煙脱硫による回収石こうを用いた。

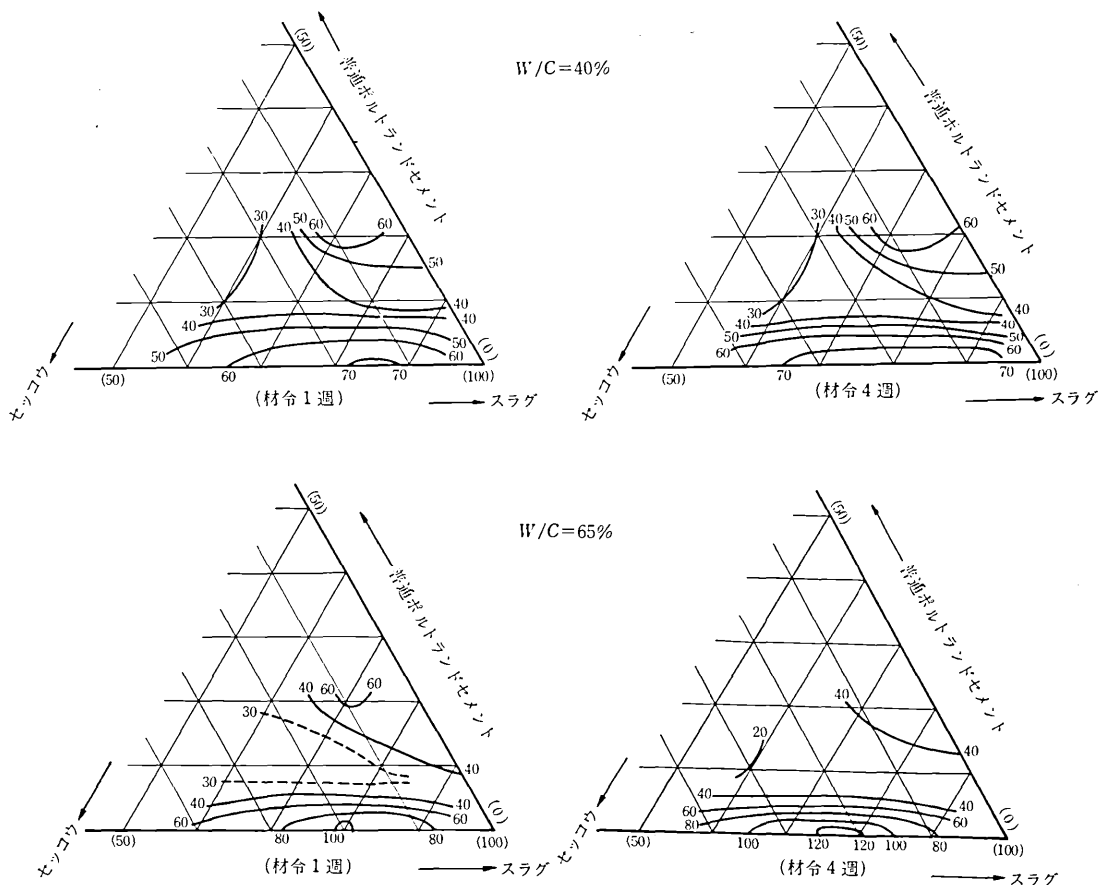


図-2 スラガー石こうポルトランドセメントの3成分系の強度分布

の場合に得られ、この場合の3成分の範囲は次のとおりである。

スラグ：65~85%、石こう：15~35%、ポルトランドセメント：0~5%

iii) ポルトランドセメントの構成比率が5%以下の場合には水セメント比の値の大きい方が、また材令が経過しているの方が普通ポルトランドセメントに対する強度比率が高くなる。

図-3は以上の結果に基づいてスラグ・石こうセメン

として実用化の可能性のある範囲を示したものである。この図には同時に、高炉セメントの構成比率の範囲も参考のため示している。

### 3.3 材令と圧縮強度との関係

図-4はスラグ・石こうセメントを用いたコンクリートの圧縮強度と材令との関係を示したものである。この図から明らかなことは、i) 水セメント比の小さい配合のコンクリートの強度が必ずしも高くないこと、ii) 強度の伸びを材令1週強度に対する3ヶ月強度の比で表わすと、

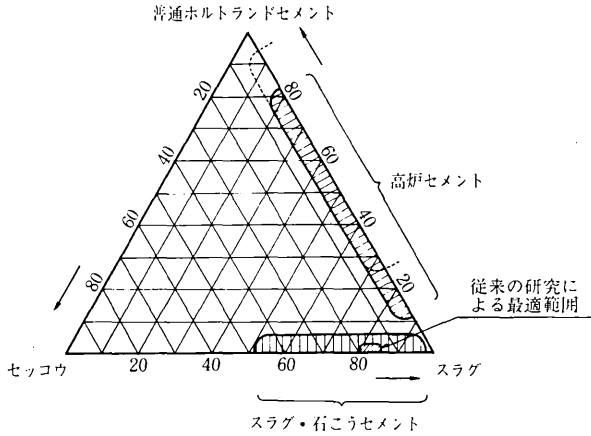


図-3 スラグ-石こう-ポルトランドセメント3成分図上におけるスラグ・石こうセメントと高炉セメントの位置付け

水セメント比の値が35%の場合には最も小さく、1.8程度にとどまったが、他の水セメント比では2.2~3.5となっており、最も大きい強度の伸びは水セメント比が75%の場合に得られている。

3.4 水セメント比と圧縮強度との関係

図-5はスラグ、石こうおよび普通ポルトランドセメントの比率が85:13:2のスラグ・石こうセメントを用いたコンクリートの圧縮強度と水セメント比との関係を、スランプを一定にした場合について示したものであるが、普通ポルトランドセメントを用いた場合の関係(図中の点線)とは大きく異なっていることがわかる。すなわち普通ポルトランドセメントを用いた場合、水セメント比が小さくなるほど圧縮強度は大きくなり、両者はほぼ直線関係にあるが、スラグ・石こうセメントを用いた場合には水セメント比の値が45~55%において圧縮強度は最大となっている。また、材令の経過とともにこのピー

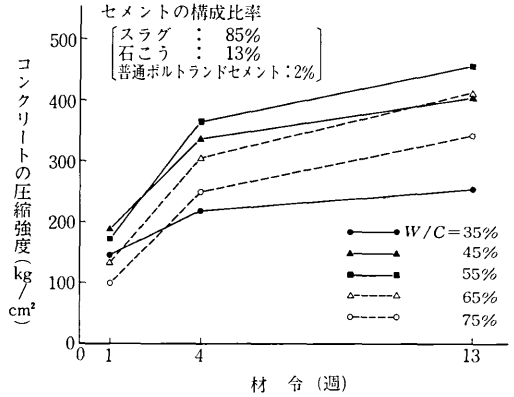


図-4 スラグ・石こうセメントを用いたコンクリートの圧縮強度と材令との関係

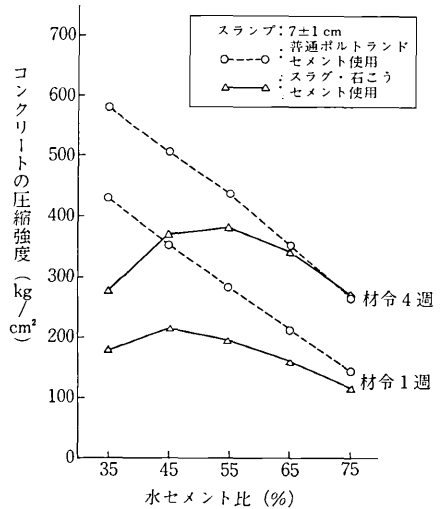


図-5 水セメント比と圧縮強度との関係

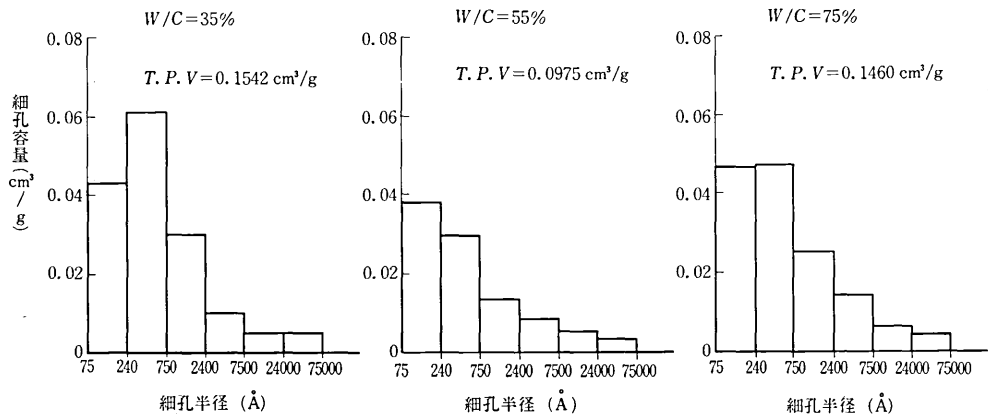


図-6 スラグ・石こうセメントを用いたコンクリートの細孔径分布 (材令13週)

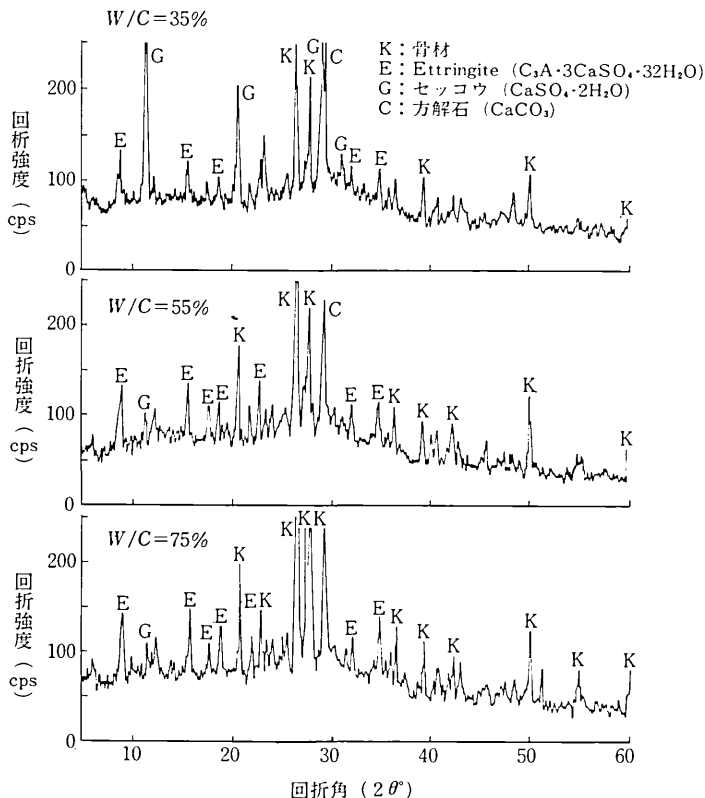


図-7 スラグ・石こうセメントを用いたコンクリートのX線回折図

クとなる水セメント比の値が大きくなる傾向が認められる。

圧縮強度が或る水セメント比において最大値をとる原因を明らかにするために、セメントマトリックスのポロシチーを測定するとともにX線回折試験を行った。

図-6はセメントマトリックスのポロシチーと細孔径分布の水セメント比による変化を示したもので、これによるとポロシチーは水セメント比が55%の場合に最も小さく、以下75、35%の順となる。この順序は圧縮強度の大きい順序と一致している。細孔径分布についても高い強度が得られた水セメント比のものは小さい空隙(75~240 Å)の割合が大きく、強度が低いものほどより大きい空隙(240~750 Å)の割合が増加している。ポロシチー(細孔径分布)と強度間に認められた以上の関係は従来より一般的に認められていた極めて常識的な関係であり、異なる点は水セメント比との対応のみである。

図-7は水セメント比が35、55および75%のコンクリートについて調べたX線回折試験の結果である。

この試験では試料中の骨材量が一定ではないので、そのまま反応生成物の量を推定することは出来ないが、骨材のピークを除いたものについて、回折強度の比較を行うと、水セメント比の大きいものほどEttringiteの回折強度は大きく、また水セメント比が35%のものは他

に比べ石こうの回折強度が大きいことがわかる。これらの結果から、水セメント比が35%の場合には多量の結晶水を含むEttringiteの生成に必要な水分が不足したため反応が十分に行われず、石こうが残存したものと考えられる。2.3で述べたようにスラグ・石こうセメントではEttringiteがその硬化に大きく寄与する。以上の結果はスラグ・石こうセメントを用いたコンクリートの圧縮強度がいわゆる水セメント比法則に従わず、水セメント比を増大させると圧縮強度が高くなる傾向を示す理由が、セメントの硬化機構の差に帰因することを裏付けたものと言える。

### 3.5 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次のとおりである。

- i) 高炉水砕スラグならびに石こうの品質がセメントとしての強度その他の性質に及ぼす影響の検討
- ii) Absandenの防止対策
- iii) 鉄筋の防食対策
- iv) コンクリートの配合設計方法の検討
- v) 化学抵抗性の定性的ならびに定量的な評価

以上のうち、iii)に関してはアノードインヒビターが効果的に利用できることを確かめている。また、iv)に関し

てはまず強度則を明らかにする必要があるが、この点に関しても良い成果が得られている。<sup>4)</sup> ii) の Absanden の防止策としては根本的な対策を検討中であるが、さし当っては W. Czernin<sup>5)</sup> も指摘しているように、露出表面には仕上げ後直ちに封かん膜を形成させる方法が、型枠面では型枠の存置期間を延ばすことにより防ぐ方法が有効であると思われる。なお、ダムなどの場合にはプレキャストコンクリート製の捨て型枠を用いる方法も効果的であろう。

スラグ・石こうセメントの効果的な適用対象としてはダムや海中橋脚などのマッシブな構造物、トンネルのライニングや発電所の導水トンネルなどの地中構造物、ヒューム管などの耐硫酸塩性を要求されるコンクリート、海中に設置される各種のコンクリート構造物、水路などの接水構造物などが考えられるのであって、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・石こうセメントは同時に未利用資源活用型セ

メントでもある。これを実用化し、上記のような分野に適用するためには、前述の課題についての検討を早急に進める必要がある。(1979年1月8日受理)

#### 参考文献

- 1) 近藤連一：セメントの省資源・省エネルギーに関する問題点、JPCセミナー資料、1974、12月
- 2) G. Mussgnug：Einige Charakteristische Eigenschaften des Gipsschlackenzementes, Zement-Kalk-Gips, Vol. 4. 1951, S. 208/213
- 3) W. Czernin：Zementchemie für Bauingenieur, Bauverlag GMBH.
- 4) 小林, 魚本, 榎本, 森：高炉水砕スラグセッコウ系結合材を用いたコンクリートに関する基礎的研究(1)一水結合材比と圧縮強度特性について一, 生産研究, Vol. 30, No. 6 (1978.6)
- 5) 魚本, 小林, 星野：高炉水砕スラグセッコウ系結合材を用いたコンクリートに関する基礎的研究(2)一圧縮強度推定式について一, 生産研究, Vol. 30, No. 10 (1978.10)

## 東京大学生産技術研究所報告刊行案内

第27巻 第7号(英文)

松永正久・中川多津夫

### FRictional BEHAVIOR OF CLEAN MOLYBDENUM DISULFIDE

#### 清浄な二硫化モリブデンの摩擦特性

二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) の摩擦係数は清浄面にあるほど低下するというのが、NASA を中心とするアメリカの研究者の定説であった。著者らはこの説に疑問を持ち、清浄な  $\text{MoS}_2$  の摩擦に取組んだ。まず清浄面を作る方法として被膜を作製するに当って電気泳動電着法を用いアセトンによって充分洗滌したこと、真空中加熱によってガス出しをしたこと、大容量のイオンポンプを用い真空度に留意したこと、などがあげられる。以上の操作によって  $\text{MoS}_2$  の清浄面は本質的に摩擦係数 ( $f$ ) は低いけれども、最低ではなく、一定量の気体を吸着したときに最低の  $f$  を与えることが確かめられた。

ついで、このような清浄面の  $f$  に及ぼす各種気体の影響を検討し、非凝縮性気体、He,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  などは影響が全く無いことを見出している。凝縮性気体においてはいずれも、一定量の吸着によって  $f$  は最低となり、或る量以上吸着すると再び上昇し、以後複雑な変化を示す。ことに同一系統の有機化合物においては炭素連鎖の長さの長いほど低い圧力で  $f$  の最低値が得られることを見出した。そして Polanyi の吸着ポテンシャルで整理すると各種の気体に関し一本のマスターカーブで表わされることが判明した。

低真空中でも低い  $f$  を保持させる方法を探索し、有機塩化物、有機酸などの吸着及びブタノールによる表面改質をこころみたが、表面改質のみでは離脱及び破断による新生面の露出などのために多少の差はあっても高真空中においては清浄面の  $f$  を回復することをたしかめた。

次に各種  $\text{MoS}_2$  に関して実験を行ない、粉体よりも清浄と考えられるスパッタ膜についても粉体と同一の摩擦特性を示すことをたしかめ、上記の清浄面の摩擦特性をさらに確認する実験として利用している。またへき開面とエッジ面の  $f$  を比較し、へき開面の  $f$  は気体吸着による影響は無く、上記の摩擦特性はエッジによるものであることを確かめている。

(1979年3月発行予定)