スラグアルカリセメントの養生条件が微細構造と Cr^{6+} の透過性に及ぼす影響

趙 幸佑・田中圭司・井奥洪二・後藤誠史

山口大学工学部セラミックス研究室, 755 山口県宇部市常盤台 2557

Influence of Curing Condition for Slag Alkaline Cement on It's Microstructure and Permeability of Cr^{6+}

Jae Woo CHO, Keiji TANAKA, Koji IOKU and Seishi GOTO

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2557, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755

The influence of curing condition for slag alkaline cement on it's microstructure and the Cr^{6+} diffusivity through the pastes was investigated. Sodium silicate and sodium hydroxide have been used as alkaline activators. The slag alkaline cement pastes activated by sodium silicate and sodium hydroxide were cured at 25°C for 28d and at 105, 150 and 200°C for 12h by autoclave treatment. The ordinary portland cement has been used for comparing sample. The total pore volume decreased with increasing curing time and at higher curing temperature in all samples. The ordinary portland cement pastes cured at 25°C for 28d, the volume of pore with radii less than 5 nm had the largest. The slag alkaline cement pastes autoclaved at 105°C for 12h, the volume of pore with radii less than 5 nm had the largest. That volume of pore with radii less than 5 nm for alkaline cement pastes autoclaved at 105°C was larger than that of ordinary portland cement pastes cured at 25°C. The apparent diffusion coefficient of Cr^{6+} decreased linearly with increasing volume of pores with radii less than 5 nm and was determined by the volume of pores with radii less than 5 nm. The smallest apparent diffusion coefficient of Cr^{6+} of $7.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ was obtained for slag alkaline cement pastes autoclaved at 105°C for 12h with addition of sodium silicate as activator.

[Received May 21, 1997; Accepted September 19, 1997]

Key-words : Slag alkaline cement, Curing condition, Diffusivity, Alkaline activator, Autoclave, Apparent diffusion coefficient

1. 序 論

セメント硬化体中のイオンの拡散現象は、コンクリートを使用するに当たって非常に重要な要素の一つである。これはコンクリートの耐久性及び水和機構に関係するほか、有害廃棄物の固化などと関係が深い¹⁾。特に、廃棄物のセメントによる固化処理の場合、硬化体中の有害物質イオンの拡散速度によって、その処理物の固定量が決定される。

Pb^{2+} などアルカリ領域で難溶性水酸化物として沈殿するイオンは、セメント硬化体中ではアルカリ性であるために難溶性の固体として沈殿させることができる。更に、目的とするイオンを含む化合物の種類を選択することによって、効率よくイオンの拡散を抑制することができる。著者らは、 Pb^{2+} のセメントによる固化処理において、 Pb^{2+} を鉛アパタイト ($\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) として固体中に固定し、更にこれをセメントにより固化処理する場合の成果について報告した²⁾。

一方、 Cr^{6+} は、酸性領域でもアルカリ性領域でも安定したイオンとなり、pHの変化によって重クロム酸イオンとして、あるいはクロム酸イオンとして存在する。そのため、 Cr^{6+} をセメントペースト中に添加しても、 Pb^{2+} のように難溶性水酸化物などの固体として沈殿することができず、 CrO_4^{2-} として液相中に存在する³⁾。このように、イオンの固定化処理ができず、硬化体の細孔溶液中にイオンとして存在する Cr^{6+} については、硬化体の細孔の大きさや量、すなわち、硬化体の微細構造を制御しなければ Cr^{6+} の拡散を抑制することができないと考えられる。この硬化体の微細構造はセメントの種類や養生条件などによって制御することができる。

スラグアルカリセメント（以下 SAC と略す）は高炉セメントと異なり、普通ポルトランドセメント（以下 OPC と略す）を含まず、高炉水砕スラグ単味にアルカリ成分を添加すること

によって硬化させるセメントである。SAC は OPC と比べ、耐酸性、耐熱性、耐水性などに優れ、急硬性セメントに近い初期強度発現性⁴⁾、低製造コストなどの特徴を持っている。特に、OPC と比べてゲル気孔量が多く、また毛細管気孔量の割合は非常に少ない。このことは SAC 中のイオンの拡散係数は OPC より小さくなる可能性を示している。気孔径については、半径が 50 nm より大きい細孔はその硬化体の強さと関係があり⁵⁾、半径が小さい細孔（例えば半径 5 nm 以下の細孔）は水さえ透過しにくいことが知られている⁶⁾。

本研究では、SAC を用いた有害廃棄物の処理を想定し、SAC 硬化体の微細構造と Cr^{6+} の見掛けの拡散係数との関係を検討した。また、SAC を用いた場合、OPC と比較してどれほど Cr^{6+} 透過性の低い硬化体を作製できるかを検討した。

2. 実験方法

2.1 出発材料

高炉水砕スラグ（以下スラグと略す）は新日鉄化学製エスメント4000を、また、OPC は宇部興産製のものを使用した。スラグ及び OPC の化学組成を表 1 に示す。アルカリ活性剤には和光純薬工業製の水酸化ナトリウム (NaOH : 特級) と片山化学工業製のケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XSiO}_2$: 特級) を用いた。アルカリ活性剤である NaOH 水溶液については 5.0 mass% 濃度 (1.25 モル%) とした。また $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XSiO}_2$ 溶液については、Na のモル濃度が NaOH 水溶液と同量になるように

Table 1. Composition of Slag and OPC

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
OPC	21.38	5.84	2.71	63.91	1.89	1.94	0.27	0.84
Slag	34.1	13.7	1.0	42.4	6.1	2.25	—	—

Table 2. Curing Condition of Samples

Cement	Alkali	W/C W/S	Curing Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Curing Time (day)
OPC	—	0.4	25	28
〃	—	0.4	105	0.5
〃	—	0.4	200	〃
SAC-NH	NaOH	0.4	25	28
〃	NaOH	0.4	105	0.5
〃	NaOH	0.4	200	〃
SAC-NS	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XSiO}_2$	0.4	25	28
〃	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XSiO}_2$	0.4	105	0.5
〃	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XSiO}_2$	0.4	200	〃

10.7 mass%とした。そのときのケイ酸率 ($\text{Ms} : \text{X}$ の値) は 1.98 であった。

拡散試験のためのイオン溶液には、和光純薬工業製の酸化クロム (CrO_3 : 特級) から $0.037 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水溶液を調製し、これを用いた。

2.2 試料の作製

スラグ及び OPC にアルカリ活性剤とした 2 種類の水溶液及び水を、溶液/スラグ、水/OPC の重量比が 0.4 になるように加え、3 min 混練後、ペーストを $10 \times 10 \times 40 \text{ mm}$ の金型に casting し、前養生として 24h 湿空養生し脱型した。それら試料を $\text{RH}=100\%$, 25°C の条件で 1, 3, 7, 14, 28 d 養生し、供試体とした。また、前養生した試料を 105, 150, 200°C で 12h オートクレーブ養生し、供試体とした。また、イオン拡散試験用試料については、それぞれのペーストを $\phi 48 \times 70 \text{ mm}$ の大きさの円柱型に casting し、 25°C で 24h 前養生し、脱型後、室温で 28d 水中養生あるいは 105, 150, 200°C で 12h オートクレーブ養生を行った。それぞれの試料を 2~3 mm の厚さに切断し、イオン拡散試験を行う試料とした。イオン拡散試験を行った試料の作製条件を表 2 に示す。

2.3 SAC 及び OPC 硬化体の評価

それぞれの養生条件で作製した SAC 及び OPC 硬化体の水和生成物の同定を粉末 X 線回折により行った。粉末 X 線回折はマック・サイエンス製 標準型全自動 X 線回折装置 MXP³ を使用した。作製した供試体の全細孔量はアルキメデスの方法で測定した。また、供試体を 2~4 mm の大きさに粉砕し、水銀圧入法で半径 5~7500 nm の細孔量を測定した。細孔径分布から半径 7500 nm 以上の細孔は非常に少ないと判断し、全細孔量から 5~7500 nm の細孔量を引いた細孔量を半径 5 nm 以下の細孔量とした。

2.4 イオン透過実験

硬化体の板状試料を用い、イオンの透過量の時間変化からイオン拡散係数を求めた。

拡散セルは図 1 に示すように、それぞれ約 500 cm^3 の容量を持つセルを試料で区切る構造をしている。試料の厚さは 2~4 mm で、拡散断面積 12.6 cm^2 (直径 4 cm) を持つアクリル板にシリコン樹脂接着剤を用いて固定した。

透過させる Cr^{6+} は、高濃度側に $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ になるように調製した CrO_3 水溶液を入れた。低濃度側には、超純水を入れた。低濃度側の濃度の時間変化は 24h ごとにサンプリングし測定した。サンプリング 1 回につき溶液 10 cm^3 を採取し、採取した量と同じ量の超純水を補充した。サンプリングした液の Cr^{6+} の濃度は、誘導結合プラズマ質量分析装置 (セイコー電子工業製, ICP-MS, SPQ9000) を用いて測定した。

Fig. 1. Arrangement of diffusion cell.

3. 結 果

3.1 SAC 及び OPC 硬化体の微細構造及び水和生成物

スラグにアルカリ活性剤として、ケイ酸ナトリウムを添加した硬化体 (以下 SAC-NS と略す)、また、水酸化ナトリウムを添加した硬化体 (以下 SAC-NH と略す) 及び OPC 硬化体について、養生時間及び養生温度による細孔径分布と細孔容積の変化を比較した。図 2 に、室温で 7, 14, 28 d, また、105, 150, 200°C で 12h オートクレーブ養生した硬化体の半径 5~7500 nm の細孔径分布を示した。

スラグアルカリセメントと比較のため測定した OPC 硬化体 (図 2 (a, b)) は、半径 5~7500 nm の細孔が幅広く分布しているが、水和が進むとその細孔容積は減少した。しかし、オートクレーブ養生したときの細孔径分布は狭く、養生温度の増加

Fig. 2. Pore size distribution of hardened pastes.

(a) and (b) : OPC, (c) and (d) : SAC-NH, (e) and (f) : SAC-NS.

とともに半径5~7500 nmの細孔容積も増加し、また、細孔径も大きくなった。105°Cで12hオートクレーブ養生した試料には半径20~100 nmの細孔が、200°Cで12hオートクレーブ養生した試料には半径100~1000 nmの細孔が多く分布した。SAC-NH (図2(c,d)) 及びSAC-NS (図2(e,f)) 硬化体はOPC硬化体の細孔径分布と異なる分布を示した。室温で養生したときの細孔径分布は、SAC-NHでは半径30~100 nmの細孔が、SAC-NSでは20~40 nmの細孔が多く分布し、水和の進行に伴ってその容積は減少した。しかし、オートクレーブ養生した試料の細孔径分布は、養生温度が増加することによってその細孔径は小さくなり、細孔容積は増加した。また、同じアルカリスラグセメントでも、アルカリ活性剤によって細孔径分布は少し異なっていた。すなわち半径5~7500 nmの細孔径分布では、ケイ酸ナトリウムを用いたSAC-NS硬化体は、水酸化ナトリウムを用いたSAC-NH硬化体より、小細孔径側にピークを示した。

細孔径分布から、半径7500 nm以上の細孔は非常に少ないと判断し、全細孔容積から半径5~7500 nmの細孔容積を引いた値を、半径5 nm以下の細孔容積とした。図3に半径5 nm以下の細孔容積の変化を示す。室温では、養生時間の経過に伴って、半径5 nm以下の細孔容積は増加したが、オートクレーブ養生では、養生温度の増加に伴って半径5 nm以下の細孔容積は減少した。また、OPC硬化体 (図3(a)) では、室温で28 d養生した試料の半径5 nm以下の細孔容積は $0.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ で、105°Cでオートクレーブ養生した試料の $0.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ よりも大きかった。しかし、SAC-NH (図3(b)) 及びSAC-NS (図3(c)) 硬化体の場合、105°Cでオートクレーブ養生したとき半径5 nm以下の細孔容積が最も大きかった。その細孔容積はSAC-NHが $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、SAC-NSが $0.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ であり、これは室温で28 d養生したOPC硬化体の細孔容積 $0.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ よりも大きい値である。

セメント硬化体の細孔は、一般に結晶性の水和物から形成される大きい毛細管気孔と低結晶性の水和物から形成される小さいゲル気孔で構成される。湿空養生の場合、養生時間とともに未水和物は水と反応し、低結晶性の水和物を形成する。したがって、気孔もゲル気孔が増加して行く。しかし、オートクレーブ養生の場合は、高温、高圧によって水和が促進され、

水和物の結晶性はよくなり、結晶も大きくなる。したがって、結晶性の水和物の形成によって大きい毛細管気孔が増加する。図4、図5、図6に28 d湿空養生及び105, 150, 200°Cでオートクレーブ養生したSAC-NS, SAC-NH 及びOPC硬化体の粉末X線回折図を示す。SAC-NSとSAC-NH硬化体の湿空養生

Fig. 3. Changes in pore volume with curing time and curing temperature for hardened cement pastes.

Fig. 4. Powder X-ray diffraction patterns for OPC cured at 25°C for 28d (a), at 105°C for 0.5d (b), at 150°C for 0.5d (c) and at 200°C for 0.5d (d).

Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns for SAC-NH cured at 25°C for 28d (a), at 105°C for 0.5d (b), at 150°C for 0.5d (c) and at 200°C for 0.5d (d).

Fig. 6. Powder X-ray diffraction patterns for SAC-NS cured at 25°C for 28d (a), at 105°C for 0.5d (b), at 150°C for 0.5d (c) and at 200°C for 0.5d (d).

したときと105°Cでオートクレーブ養生したときの水和物は、非常に結晶性が低いが、150°C以上でオートクレーブ養生すると結晶性が良くなり、200°Cでオートクレーブ養生したときは、28 d 湿空養生及び105°Cでオートクレーブ養生した硬化体より結晶性が良くなった。そのときの水和物は C-S-H, Xonotlite, Hydrogarnets であった。28 d 湿空養生した OPC 硬化体には、未水和物 C_3S と水和物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CSH, C_4AF が存在した。オートクレーブ養生したときは、湿空養生のとき確認されなかった $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ が確認された。一般に、OPC をオートクレーブ養生したときの水和生成物は、湿空養生で得られる水和生成物と異なった生成物が得られる。これらの生成物は、 CaO/SiO_2 のモル比に応じて、共存あるいは独立して存在したりする。 CaO/SiO_2 のモル比が1以上になると、 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 単独で生成したり、 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ あるいはトベルモライトとそれぞれ共存することもある。また、養生温度が180°C以上になると、 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成し、養生時間が長くなるとトベルモライトの結晶形が変化したり、ゾノトライトが生成するといわれている⁷⁾。

3.2 SAC 及び OPC 硬化体の Cr^{6+} の透過量と見掛け拡散係数

イオン透過実験から、低濃度側の Cr^{6+} 濃度の時間変化と、これから得られた Cr^{6+} の見掛けの拡散係数を、SAC-NH, SAC-NS 及び OPC 硬化体について比較した。透過量は、サンプリングによる低濃度槽の濃度のずれを補正するため、次の式によって透過量を算出した

$$Q = \left(C_n + \frac{V_s}{V_B} \sum_{N=0}^{n-1} C_N \right) V_B \quad (1)$$

ここで、 C_n は n 回目のサンプリングでの濃度、 V_B は低濃度槽の溶積、 V_s は1回のサンプリングの体積である。本実験に基づき V_B に 500 cm^3 , V_s に 10 cm^3 を代入した。

図7に室温で28 d 養生した硬化体の低濃度側の Cr^{6+} 透過量の時間変化結果を示す。 Cr^{6+} 透過量は全試料において連続性を持っており、透過量の増加は時間に対してほぼ直線的である。このことは試料内の濃度勾配がほぼ一定であるためと考えられる。このとき、直線の傾きは SAC-NS が $3.2 \times 10^{-8} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$, SAC-NH が $4.2 \times 10^{-8} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。また、OPC は $4.1 \times 10^{-8} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。

この傾きから Cr^{6+} の見掛けの拡散係数を求めることができる。すなわち、本実験では高濃度側の濃度が $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ と高く透過量が少ないので透過による高濃度側の変化は無視できる。したがって試料中の濃度勾配は測定期間中はほぼ一定と、

Fig. 7. Transmission amount of Cr^{6+} through hardened cement pastes cured at 25°C for 28d.

定常状態を考えることができる。この場合、Fick の第 1 法則から拡散係数 (D_a) を求めることができる。すなわち、

$$D_a = \frac{l}{SC_A} \cdot \frac{dQ}{dt} \quad (2)$$

ここで、 S は拡散断面積、 l は試料の厚さ、 C_A は高濃度側の濃度、 dQ/dt は透過量 Q を時間 t に対してプロットしたときのグラフの直線部分の勾配によって与えられる。

この式を用いて、各試料における Cr^{6+} の見掛けの拡散係数を算出した。その結果、28 d 湿空養生した場合、SAC-NS は $1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であり、SAC-NH は $1.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ で、OPC は $1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であった。

図 8、図 9 に SAC-NS、SAC-NH 及び OPC を 105°C で 12h オートクレーブ養生させた硬化体の Cr^{6+} 透過の様子を示す。それぞれ試料において、透過量は連続性を持っており、ほぼ直線的であった。その直線部分の傾きは、SAC-NS が $1.8 \times 10^{-8} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ 、SAC-NH が $3.1 \times 10^{-8} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ 、OPC が $7.0 \times 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、そのときの Cr^{6+} の見掛けの拡散係数は SAC-NS が $7.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、SAC-NH が $1.2 \times 10^{-12} \cdot \text{s}^{-1}$ 、OPC が $2.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であった。SAC-NS と SAC-NH は 105°C でオートクレーブ養生した硬化体の方が、室温で湿空養生した硬化体より見掛けの拡散係数は小さかったが、OPC の場合は、 105°C でオートクレーブ養生した硬化体の方が、室温で湿空養生した硬化体より見掛けの拡散係数が大きくなった。

図 10 に SAC-NS 及び SAC-NH を 200°C で 12h オートクレーブ養生した硬化体の Cr^{6+} 透過量を示す。透過量は、連続性を持っているが、直線的にはしばらく時間がかかる。また、OPC を 200°C でオートクレーブ養生させた硬化体の Cr^{6+} 透過量 (図 9)，直線的にはしばらく時間がかかる。この場合は、直線になったときから試料内の勾配がほぼ一定になったと考え、その直線部分の傾きから Cr^{6+} の見掛けの拡散係数を求めることができる。直線部分の傾きは、SAC-NS が $2.1 \times 10^{-7} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ 、SAC-NH が $3.5 \times 10^{-7} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、そのときの Cr^{6+} の見掛けの拡散係数は SAC-NS が $7.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、SAC-NH が $1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であった。また、OPC の場合は、傾きが $1.4 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ であり、そのときの Cr^{6+} の見掛けの拡散係数は $5.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であった。

表 3 に各硬化体において、養生条件による Cr^{6+} の見掛けの拡散係数を示した。見掛けの拡散係数が一番小さくなったのは、SAC-NS 硬化体であり、OPC 硬化体が一番大きかった。また、OPC 硬化体は、オートクレーブ養生によって見掛けの拡散係

数が大きくなった。SAC-NS 及び SAC-NH 硬化体は 105°C でオートクレーブ養生したとき、見掛けの拡散係数は一番小さ

Fig. 8. Transmission amount of Cr^{6+} through hardened cement pastes cured at 105°C for 12h.

Fig. 9. Transmission amount of Cr^{6+} through hardened cement pastes cured at 105°C and 200°C for 12h.

Fig. 10. Transmission amount of Cr^{6+} through hardened cement pastes cured at 200°C for 12h.

Table 3. Pore Volume and Diffusion Coefficient

Cement	Curing temperature ($^\circ\text{C}$)	Curing time (day)	Total pore volume (cm^3/g)	<5nm pore volume (cm^3/g)	Apparent diffusion coefficient (cm^2/sec)
OPC	25	28	0.13	0.09	$1.7\text{E}-12$
"	105	0.5	0.13	0.02	$2.9\text{E}-9$
"	200	0.5	0.13	0.01	$5.0\text{E}-9$
SAC-NH	25	28	0.15	0.11	$1.3\text{E}-12$
"	105	0.5	0.15	0.11	$1.2\text{E}-12$
"	200	0.5	0.14	0.05	$1.4\text{E}-11$
SAC-NS	25	28	0.15	0.11	$1.2\text{E}-12$
"	105	0.5	0.14	0.11	$7.0\text{E}-13$
"	200	0.5	0.13	0.06	$7.8\text{E}-12$

かったが、150°C以上からは見掛けの拡散係数は大きくなった。

4. 考 察

SAC-NS, SAC-NH 及び OPC 硬化体の全細孔量は、湿空養生した硬化体よりオートクレーブ養生した硬化体の方が少なくなるにもかかわらず、 Cr^{6+} の見掛けの拡散係数は大きくなった。このように Cr^{6+} の見掛けの拡散係数を全細孔量で説明することはできない。後藤⁹⁾らは、イオンの拡散ともっとも密接な関係があるのは、全細孔量ではなく、半径の細かな細孔量（例えば半径 2 nm 以下）であると報告した。また、 Cr^{6+} の場合、 Cr^{6+} は、移動するとき Cr^{6+} 単独ではなく、水分子を配位した状態で移動する。水分子は、半径が 5 nm より小さい細孔では透過しにくいことが知られている⁶⁾。

半径 5 nm 以下の細孔量に対して、SAC-NS, SAC-NH 及び OPC 硬化体の Cr^{6+} の見掛けの拡散係数をプロットし、図 11 に示した。見掛けの拡散係数の対数は半径 5 nm 以下の細孔量に対し若干のずれはあるがほぼ直線的な負の相関性を示した。このことから、セメントの種類の違いによる化学組成の影響は小さく、 Cr^{6+} の見掛けの拡散係数と半径 5 nm 以下の細孔量の相関性は高い。すなわち、イオンの拡散係数は細かい細孔量に影響されることが分かった。

OPC 硬化体は、スラグアルカリセメント (SAC-NS, SAC-NH) 硬化体より全細孔量は少なかったが、半径 5 nm 以下の細孔量は、スラグアルカリセメント (SAC-NS, SAC-NH) 硬化体の方が多かった。このため、OPC 硬化体の見掛けの拡散係数は大きくなった。また、OPC 硬化体は、湿空養生したときよりオートクレーブ養生によって全細孔量は少なくなったが、その反面、半径 5 nm 以下の細孔量も少なくなるため、 Cr^{6+} の見掛けの拡散係数は大きくなったと考えられる。

スラグアルカリセメントでは、同じセメントであってもアルカリ活性剤によって、 Cr^{6+} の見掛けの拡散係数は異なった。スラグアルカリセメントは、活性剤類による微細構造への影響は異なる^{9)~12)}。Wang¹³⁾らは、最も活性能力が良かったのは、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XSiO}_2$ であり、また、そのときの係数率は 1~1.5 であると報告した。本実験の結果で、 Cr^{6+} の見掛けの拡散係数が、活性剤として $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XSiO}_2$ を用いた試料 (SAC-NS: 係数率 1.98) の方が NaOH を用いた試料 (SAC-NH) より小さかったのは、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XSiO}_2$ が活性剤としてより効果的であったためと考えられる。また、後藤らは¹⁴⁾スラグアルカリセメントの 25°C で 7 d 養生後の圧縮強度は約 70~90 MPa まで増加し、養生時間 7 d 以後からは大きい変化はないと、スラグアルカリセメントの初期強度発現性について報告した。また、スラグアルカリセメントは 105°C で 6h オートクレーブ養生によ

て 25°C で 7 d 養生後の圧縮強度に相当する圧縮強度が得られたと報告した。このことは、室温で養生したとき圧縮強度が養生時間の増加とともに徐々に増加する OPC とは異なって、短時間で緻密化されたスラグアルカリセメント硬化体を得られると考えられる。すなわち、OPC では室温で 28 d 養生したとき Cr^{6+} の見掛けの拡散係数 $1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を持つ硬化体を得られたが、スラグアルカリセメントでは 28d より短い養生時間で 28 d 養生 OPC 硬化体に相当する硬化体を得られると考えられる。更に、スラグアルカリセメントは 105°C で 12 d オートクレーブ養生することによって、短時間で Cr^{6+} の見掛けの拡散係数 $7.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を持つ硬化体を得ることができた。

5. ま と め

スラグアルカリセメント及びポルトランドセメントの養生条件が微細構造と Cr^{6+} の透過性に及ぼす影響について検討し、以下の結論を得た。

- (1) ポルトランドセメント (OPC) の全細孔量はオートクレーブ養生によって減少し、半径 5 nm 以下の細孔量も少なくなった。
- (2) スラグアルカリセメントの全細孔量はオートクレーブ養生によって減少し、半径 5 nm 以下の細孔量は、105°C で一番多くなり、150°C 以上になると少なくなった。
- (3) アルカリ活性剤として、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XSiO}_2$ を用いた方 (SAC-NS: 係数率 1.98) が NaOH を用いたときより、半径 5 nm 以下の細孔の絶対量は多かった。
- (4) Cr^{6+} の見掛けの拡散係数は、全細孔量では説明ができず、半径 5 nm 以下の細孔量と密接な関係があった。各養生条件において、OPC > SAC-NH > SAC-NS 順に Cr^{6+} の見掛けの拡散係数は小さくなった。
- (5) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XSiO}_2$ を用いたスラグアルカリセメント (水/スラグ比 = 0.4) において、105°C、12 d 養生した試料の Cr^{6+} の見掛けの拡散係数は $7.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と一番小さな値を示した。

文 献

- 1) 高木達雄, 後藤誠史, 大門正機, セメント技術年報, 38, 78-81 (1984).
- 2) 趙 宰佑, 後藤誠史, 井奥洪二, *J. Ceram. Soc. Japan*, 105, 650-54 (1997).
- 3) 川原 浩, “有害物含有排水とその処理”, 産業用水調査会 (1980) pp. 80-130.
- 4) I. V. Belitsky, A. Sakata, T. Kato, S. Goto, 3rd Int. Sympo. Cem. Concr. Res., 2, Beijing (1993) pp. 1028-31.
- 5) P. K. Mehta and D. Manmohan, Congress on the Chemistry of Cements, Vol. 3, Paris (1980) pp. 1-5.
- 6) L. J. Parrott, Critical Questions in Modelling the Development of Microstructure of Hardened Cement Pastes, Cement and Concrete Association, London (1985) pp. 416-22.
- 7) 山田順治, 有泉 昌, “セメントコンクリートの知識”, 鹿島出版 (1976) pp. 226-28.
- 8) 茂 啓二郎, 高木達雄, 後藤誠史, 大門正機, セメント技術年報, 37, 112-15 (1983).
- 9) J. Malolepszy and M. Petri, 8th Int. Congr. Chem. Cem., 4, Rio de Janeiro (1986) pp. 108-11.
- 10) E. Douglas, J. Bilodeau, J. Brandstetr and V. M. Malhotra, *Cem. Concr. Res.*, 21, 101-08 (1991).
- 11) C. Shi, X. Wo and M. Tang, *Cem. Concr. Res.*, 21, 91-100 (1991).
- 12) Q. H. Cheng, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 245, 49-54 (1992).
- 13) S. D. Wang, L. S. Karen and P. L. Pratt, *Cem. Concr. Res.*, 24, 1033-43 (1994).
- 14) 後藤誠史, 梶原真樹, 第21回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集 (1994) pp. 35-40.

Fig. 11. Relationship between pore volume with radii less than 5 nm and apparent diffusion coefficient.