

高炉セメントの歴史とその有効利用

History and Utilization of Portland Blast Furnace Slag Cement

植木 康知*
Yasutomo UEKI

抄 録

高炉セメントが国内で生産開始され100年が経過したが、その間、高炉セメントは省資源・省エネルギー対策あるいは近年では温室効果ガス削減対策としてその活用が推進され、これまで土木工事を中心に使用されてきた。高炉セメントを利用した構造物の中には、80年以上経過した土木構造物も存在し現在でも供用されている。このような、高炉セメントの長期安定性を定量的に評価し、今後の普及促進に結びつけることは重要な課題でもある。そこで、各種高炉セメントを使用したコンクリートの強度発現性を材齢45年まで調査した結果、スラグ置換率の増加と共に長期強度は増進し、組織の緻密化も促進されることを確認した。

Abstract

In Japan, production of Portland blast furnace slag cement (PBFSC) was started and 100 years passed. During this period, utilization of PBFSC was promoted as measures saving resource and energy, in late years as CO₂ reduction and has been used mainly in civil structure until now. There is the structure using PBFSC which passed more than 80 years and is used even now. And it is an important problem to apply to future spread promotion to evaluate long-term stability of PBFSC quantitatively. This study reports on the property of concrete used several types of PBFSC and cured for 45 years in water. As a result, the compressive strength improved and pore size distribution shifted to small pores diameter by slag replacement ratio increasing.

1. はじめに

日本におけるセメント製造の歴史は、1873年に大蔵省土木寮建設局撰綿篤製造所が創設されたことに始まり、ここでポルトランドセメントが製造開始された。当時、セメントは全量輸入に頼っており非常に高価であったため次第に国産化の動きが加速された。1901年に、アジア初の一貫製鉄所として官営八幡製鉄所が創業した当時より、製鉄副産物の有効利用を目的として、ドイツより技術を導入し、1910年に国内で最初に高炉セメントの試験製造が開始された。この100年間、高炉セメントは土木分野を中心とする様々な構造物に累計で5億t使用され、近年では、省資源・省エネルギー・地球温暖化対策としてその活用が見直されつつあり、国内販売量の約1/4近くを占めるようになっている。本稿では、高炉セメントの歴史を振り返ると同時に、その有効利用の経緯、並びに特性について述べることにしたい。

2. 高炉セメントの規格とCO₂削減効果

高炉セメントは混合セメントの1種であり、ポルトランドセメントに溶鉱炉で銑鉄を製造する際に生成する高炉水砕スラグを微粉碎し混合したものである。表1に混合セメントのJISを示すが、高炉水砕スラグの化学組成はポルトランドセメントの化学組成と類似しており、セメントのアルカリ刺激により水和反応を開始し硬化するといった潜在水硬性を有するため、他の混合セメントと比べ混和材を多量に添加できるという利点を持つ。

表2に示すように、ポルトランドセメントの製造工程では石灰石を主原料とし、これを1450℃に焼成して製造するため、焼成エネルギーに加え石灰石の脱炭酸反応によりセメント1t当たり約800kgのCO₂が発生する。現在、国内で販売される高炉セメントはB種が大半であり、高炉スラグの分量は40～45%に統一されている。このことから、高炉セメントはポルトランドセメントに比べ製造時のCO₂排出量を約4割削減でき、環境にやさしいセメントであり、

* 日鉄住金高炉セメント(株) 技術開発センター 技術開発グループリーダー 福岡県北九州市小倉北区西港町16番地 〒803-0801

表1 混合セメントのJIS
JIS specification of blended cement

	Class	Amount of admixture (%)	Quality of admixture
Portland blast furnace slag cement (JIS R 5211)	A	Over 5, less than 30	(CaO+Al ₂ O ₃ +MgO)/SiO ₂ is more than 1.6
	B	Over 30, less than 60	
	C	Over 60, less than 70	
Portland silica cement (JIS R 5212)	A	Over 5, less than 10	SiO ₂ ≥ 60%
	B	Over 10, less than 20	
	C	Over 20, less than 30	
Portland fly ash cement (JIS R 5213)	A	Over 5, less than 10	Fly ash type I or type II according to JIS R 6201
	B	Over 10, less than 20	
	C	Over 20, less than 30	

表2 セメント1t当たりのCO₂排出量 (単位: kg)
CO₂ emissions (kg) per ton of cement

CO ₂ emissions	Portland cement CO ₂ emissions ①	PBFSC Class B CO ₂ emissions ②	CO ₂ emissions ① - ②	CO ₂ reduction (%)
Limestone	468	268	200	43
energy	296	176	120	41
total	764	444	320	42

2001年よりグリーン購入法の特典調達品目にも指定されている。

3. 高炉セメントの歴史^{2, 3)}

3.1 高炉セメントの誕生

前述のように、官営八幡製鐵所の操業開始から9年後の1910年に、この地で高炉セメントは誕生したが、英語で Blast-Furnace Slag Cement, 独語で Hochofen zement, これを高炉セメントと名づけたのは、黒田泰造氏である。黒田氏は1883年堺市に生まれ、東京帝国大学(現東京大学)応用化学科卒業後に官営八幡製鐵所に入所している。

黒田氏の業績は高炉セメントだけでなく、コークス、耐火物、石炭化学と多岐に渡っており、わが国においてはそれらの研究の創始者でありパイオニアである。中でも黒田氏が開発した“黒田式コークス炉”は当時国内だけでなく、海外でも建設されている。その後、九州帝国大学(現九州大学)や東京帝国大学(現東京大学)などで教鞭をとるとともに、窯業協会(現日本セラミックス協会)会長をはじめ、様々な関係業界でも活躍した。当時、世界のセメント技術の最先端であるドイツで技術を学んだ、上司の三好久太郎氏の知見をもとに黒田氏は、1910年より高炉セメントの研究を開始する。その記録は「鋳滓類試験成績第一巻」として現存しており、高炉水砕スラグに消石灰や生石灰を混合したもの、セメントと置き換えたものなど、手探りの実験を行っていたデータが残されている。新日鐵住金グループではこれを日本における“高炉セメントの誕生”と捉えている。

その後、紆余曲折を経て、ついに八幡製鐵所前田地区に1913年、セメント粉砕機1機が設置され、本格的な高炉セメントの製造が開始された。当時は、浅野セメント門司工場や佐賀セメントなどからポルトランドセメントクリンカを購入し、これに高炉水砕スラグと石膏を混合して粉砕する混合粉砕方式にて製造されていた。当初の生産量は、日産20樽(3.4t@170kg)程度であったが、その後70樽、粉砕機を増設し130樽、200樽と順次生産量を伸ばしている。この頃は、一部外販もあったとの記録もあるが、主として八幡製鐵所に関連する工事に使用されている。

その後、1918年にはセメントキルンを建設し、高炉水砕スラグと石灰石を主原料とするクリンカの自社生産を開始した。これに高炉水砕スラグと石膏を混合して、やはり混合粉砕方式にて高炉セメントを製造した。当時の高炉セメントの配合は、スラグ置換率60~70%前後であり、今で言う高炉セメントC種に相当するセメントが製造されていた。この頃に建設された構造物として、現存するものに、養福寺ダム(写真1は養福寺ダムの建設の様子)があり、分析を実施したので以下に概要を紹介する。

養福寺貯水池堰堤は1918年に着工し、1927年10月に竣工した供用約80年の構造物である。当時の記録によれば、前田セメント工場でクリンカが製造開始されたのは1918年であることから、自社クリンカを使用して高炉C種相当のセメントが使用されたと考えられる。コンクリート配合は“含石コンクリート”と記載された記録があるが、配合などの記録が無かったため、“F-18硬化コンクリートの配合推定方法(セメント協会編)”に従い試験を行った。この結果、表3に示すようにW/C=50%前後のコンクリートで施工されていることが確認された。これは、現在で言うダムの外部コンクリートの配合に近く、コンクリートの単位容積質

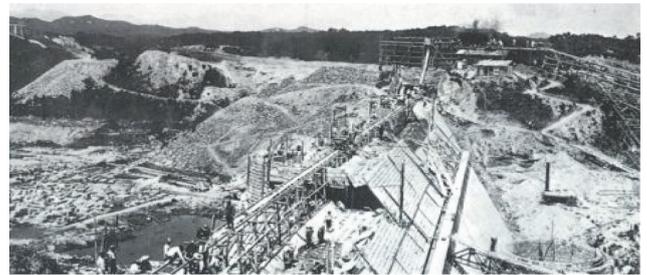


写真1 養福寺ダムの建設の様子
Youfuku-Ji Dam under construction

表3 コンクリートの配合推定結果
Estimating mix proportion of concrete

	W/C (%)	Unit weight (kg/m ³)			Mass per unit volume (kg/m ³)
		W	C	S+G	
C-1	55.0	143	260	2075	2470
C-2	50.2	112	223	2138	2462
C-3	47.3	122	258	2077	2446
Average	50.8	126	247	2097	2459

W: Water, C: Cement, S: Sand, G: Gravel

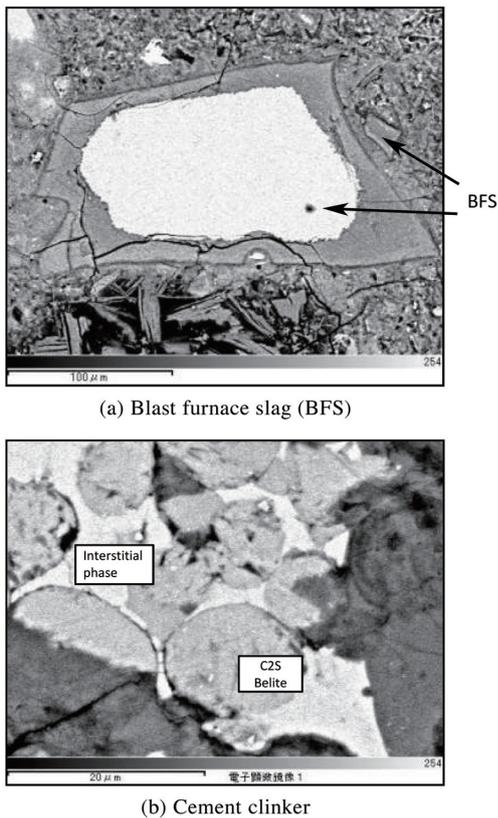


図1 反射電子像による微細組織の観察
Microstructure of concrete by BEI

量も 2400kg/m^3 以上と比較的軽く、現在においても堤体としても十分な安定性を保持しているものと推測される。

また、図1にコアを研磨し薄片を作成した反射電子像にて、当時のセメント粒子を観察した結果を示す。未水和のスラグやクリンカ部は質量が重いいため反射電子像では周囲に比べ白っぽい像で観測される。この図からスラグ粒子は $20\mu\text{m}$ 程度のものと $200\mu\text{m}$ 以上の粒子が確認された。 $20\mu\text{m}$ の粒子は内部まで水和反応しているのに対し $200\mu\text{m}$ を超える粒子は未水和相が存在した。他方、クリンカ粒子にも数十 μm 程度の未水和相が確認され、ここでベライト（円形の結晶）及び間隙相が観察された。現在のセメントの平均粒径は $15\mu\text{m}$ 程度であり、このような粗大粒子が観察されるケースは少なく、近年では初期強度確保のため高炉セメントの比表面積も増加傾向にある。80年前の高炉セメントは、現在に比べると粗大粒子も存在し初期強度も低かったものと推測されるが、長期的には安定的な構造体として現在も供用されていることを考慮すると、今後の高炉セメントの有るべき姿を示唆する貴重な産業遺産と考えられる。

3.2 高炉セメントの普及促進

太平洋戦争に突入すると、セメント会社は軍需会社に指定されたが、物資不足は解消されず、セメントの生産量は減少し、品質も低下した。高炉セメントは、高炉スラグを

混合するため、少量のクリンカで製造できることから、戦時中は生産比率が急激に高くなった。また、セメント不足を補うため、高炉スラグを主原料として、クリンカをほとんど使用しない“雑用セメント”や“石灰スラグセメント”などが規格化された。現在のように、高炉セメントがA～C種のように3種類に規格されたのは1960年であり、この頃になると、高炉セメントと言えばB種が主体となった。高炉セメントが定着したのは1980年以降であり、その発端は、いわゆる1970年台の2度にわたるオイルショックである。当時、多くのセメント工場は重油を燃料としてクリンカを焼成していたため、省エネルギー効果の大きい高炉セメントの活用が見直され、西日本を中心に多くのセメント工場が高炉セメントの製造が開始された。

2つ目の契機となったのは、1983年にNHKで放送された“コンクリートクライシス”という番組で、アルカリシリカ反応や塩害といった問題からコンクリートが早期に劣化するというものである。これを契機に、建設省の研究機関で検討した結果、高炉スラグやフライアッシュなどの混和材はアルカリシリカ反応の抑制対策として有効であることが確認され、これが通達へと反映され、中国や関西地方で利用が進むことになる。3つ目は地球環境問題であり、前述した“国等による環境物品等の調達の推進等に関する法律”いわゆるグリーン購入法において、特定調達品目に品目指定されたことにより、各地で高炉セメントの積極的な利用が図られることとなる。これにより中部や関東だけでなく、それまでほとんど利用のなかった北陸や東北においても利用が進み、東日本でもシェアが拡大していった。

4. 高炉セメントの長期強度発現性について⁴⁾

国内で高炉セメントが試験製造開始され約1世紀が経過したが、長期的な観点から高炉セメントの耐久性、物性を把握することは、今後の利用促進をはかる上で重要な課題である。そこで、各種高炉セメントコンクリートを1964年より水中養生を行い、現在までその物性を追跡調査した結果を以下に示す。

4.1 使用材料

使用したセメントは1963～1964年にかけて製造された普通セメント（N）、高炉A種（BA：高炉スラグ置換率20%）、高炉B種（BB：同50%）、低熱高炉セメント（LBB：同50%）、高炉C種（BC：同65%）の5種類である。当時の記録によるとセメントクリンカは湿式キルンを用いて製造されたもので、これにボールミルにて粉碎した高炉スラグ微粉末を混合するといった分離粉碎方式にて高炉セメントが製造されている。表4に使用したセメントの化学成分及び物理性状を示す。なお、セメント物理試験はJIS R 5201-1964により実施され、強さ試験には豊浦標準砂を使用した。

表4 セメント化学成分と物理試験結果
The chemical composition and physical properties of cement

Sample code	Chemical compositions (%)						Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	Compressive strength (N/mm ²)		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃			3d	7d	28d
N	22.52	4.92	3.26	64.74	1.50	1.85	3.18	3080	11.4	19.6	41.1
BA	22.60	7.90	2.50	59.40	2.60	1.90	3.11	3930	9.9	21	42.8
BB	27.26	11.29	2.09	52.53	2.76	1.63	3.01	3940	8.3	14.7	37.4
LBB	26.24	10.83	2.51	52.94	3.42	2.18	3.02	3480	6.3	12.7	31.7
BC	27.32	15.00	1.46	48.00	4.60	2.16	2.98	3940	8.2	17.3	38.7

d: days

表5 コンクリート配合
Mix proportion of concrete

Sample code	Room temp. (°C)	Concrete temp. (°C)	Gmax (mm)	Slump (cm)	W/C (%)	s/a (%)	Unit weight (kg/m ³)				AE agent (C×%)
							W	C	S	G	
N	13.0	12.0	20	19±0.5	63.0	42	189	300	753	1074	-
N-A		12.0			58.3		175	300	737	1048	0.04
BA	10.5	10.5			63.0		189	300	753	1074	-
BB	18.0	17.0			65.0		194	300	750	1067	-
LBB	11.0	10.0			64.0		192	300	750	1069	-
LBB-A		10.0			59.3		178	300	732	1045	0.04
BC	11.0	9.0			63.0		189	300	753	1074	-
BC-A		9.0			58.3		175	300	737	1048	0.04

Gmax: Maximum size of gravel

s/a: sand/aggregate

AE : Air entraining

4.2 コンクリート配合と試験方法

表5にコンクリート配合を示すが、細骨材（表乾密度：2.56g/cm³，粗粒率(F.M)：2.76)は海砂，粗骨材（表乾密度：2.64g/cm³，F.M：6.68)は砂利を使用した。当時は現在のように化学混和剤は広く一般化されておらず，混和剤を使用しないプレーンコンクリートが主流であったが，一部空気連行(AE)剤のみを添加し単位水量を低減させたAEコンクリートでも検討を行った。なお，各配合の記号の後にAと記載したものが，AE剤を使用したものである。単位セメント量及びs/aは各配合とも一定とし，単位水量を変化させ目標スランプ値になるように調整した。供試体は15cm径×30cm長の型枠に成形し翌日脱型後，北九州市内に設置された屋外水中養生槽にて所定材齢まで養生した。所定材齢経過後，JIS A 1108によりコンクリートの圧縮強度試験，また，JIS A 1127に準じて動弾性係数を測定した。

4.3 試験結果

図2にプレーンコンクリートの圧縮強度試験結果を示す。コンクリートは脱型後，屋外水中養生を施したため，冬季に養生開始したBB，LBB，BCは材齢7日強度が10N/mm²に満たず，スラグ分量が多くなるに従って初期強度が減少していく傾向にある。セメント別に比較すると，スラグ置換率の増加により，材齢91日以降の長期強度の増進が大きく確認された。

図3はAE剤を添加した場合の強度発現性であるが，材

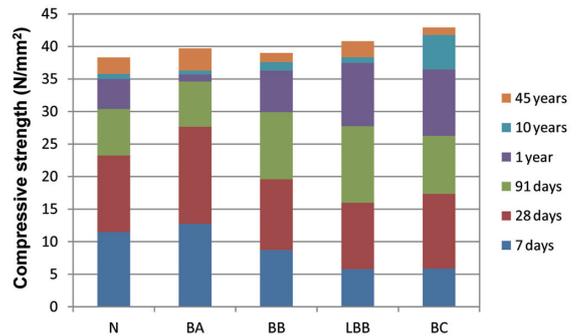


図2 プレーンコンクリートの圧縮強度
Compressive strength of plain concrete

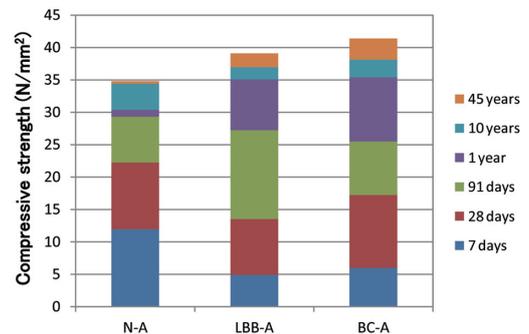


図3 AEコンクリートの圧縮強度
Compressive strength of AE concrete

齢91日を基準とすると，材齢45年時でNは約120%，LBBは約140%，BCは約160%程度の強度比であり，プレーンコンクリートと同様の結果となった。このように，高炉セメントコンクリートの長期強度の増進は，AE剤の有無に関

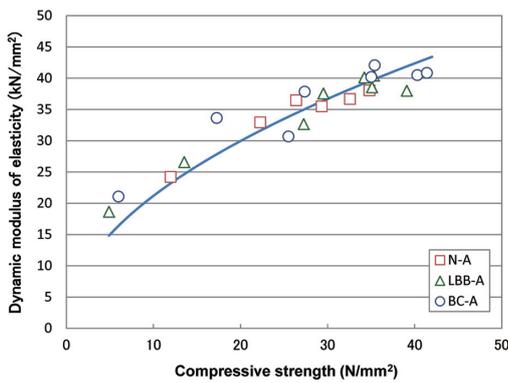


図4 動弾性係数と圧縮強度の関係
Relationship between dynamic modulus of elasticity and compressive strength

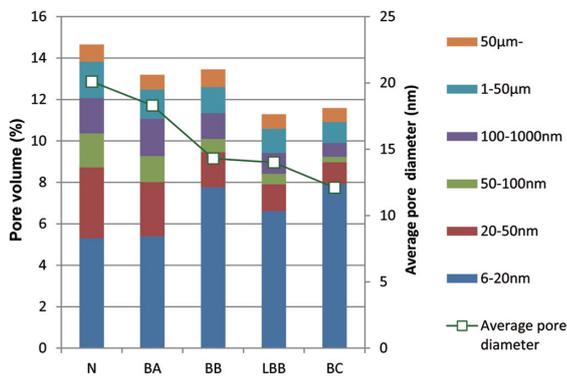


図5 細孔径分布
Pore size distribution

ならず高炉スラグ置換率が支配的であることが確認された。

また、図4にAEコンクリートの材齢45年までの圧縮強度と動弾性係数との関係を示すが、圧縮強度の増加とともに動弾性係数の増進が認められ両者の関係も1つの回帰式で近似できた。同一強度であれば、動弾性係数はスラグ混入の有無による影響を受けにくく、長期的に安定した硬化体が得られていると考えられる。

図5に、45年材齢時のコンクリート中央部より採取したモルタル部の細孔径分布を示す。高炉スラグ置換率が多くなるに従い、6～20nmの細孔量が増加する一方で20～1000nmの細孔量は少なくなることが確認された。つまり、高炉セメントの初期強度はNに比べて低いものの、十分な湿潤養生を行うと長期的には、緻密で安定性の高いコンクリートが得られることを示しており、高炉スラグ添加の有効性がこの試験により確認できた。

5. 高炉セメントをめぐる今後の課題

IEA（世界エネルギー機関）がまとめた、セメント技術ロードマップ⁹⁾によると今後、全世界のセメント生産量は開発途上国を中心に増加を続け、2006年の約25億tから、2050年には37～44億tのレベルで推移するとみられている。これによると、2006年のセメント生産によるCO₂排出量は18.8億tであり2050年には最大で約23億tにのぼる

と推定されておりCO₂削減のための技術開発や普及が急務である。現在、CO₂を削減する技術として、CO₂を回収し地下に貯蔵する技術（CCS）やクリンカ製造時に鉍化剤を添加しセメント焼成温度を低下させる技術開発が行われているが、実用化のためには、新たな設備投資が必要である。

これに対し、高炉セメントは、ほぼ高炉スラグ分量に相当するCO₂削減が可能であり既往の設備で生産が可能である。また、前述したようにJISの上から、他の混合セメントに比べると多くの混和材を添加できるため、CO₂削減原単位も大きい。世界各国では混合セメントの利用が進んでおり、セメントメジャーのホルシム社⁹⁾の全世界の混合セメントの生産比率は1995年で39%、2009年で75%であり、これにより90年比で20%のCO₂を削減したとしている。逆に、ポルトランドセメントの生産比率は2009年で20%に留まっている。それだけに、国内では高炉セメントの普及拡大の余地は大きく、これまで、高炉セメントがあまり使用されてこなかった建築分野での技術基準類の整備並びに認知活動の推進が、今後必要になると考えられる。

6. おわりに

現在では、“リサイクル”や“循環型社会の形成”といった言葉は、各方面で定着しているが、既に100年前に副産物の有効利用に着目し、高炉セメントの普及へと結びつけたのは興味深い事実である。高炉セメントは養生を十分に行えば、初期強度は低いものの、長期強度は増進し80年以上経過した現在でも供用されている構造物もある。環境への配慮が求められる昨今、その利用を推進していくことは大変意義があり、CO₂削減に留まらず、構造物の長寿命化にも貢献できる。また、高炉スラグの置換率や粉末度を任意、適宜に調整することで、様々な用途、目的に応じたセメントの製造が可能でもあり、今後のさらなる利用促進に期待したい。

参考文献

- 1) セメント協会：セメントのLCIデータの概要. 2013
- 2) 檀康弘：セメント・コンクリート. 760(6), 21(2010)
- 3) 新日鐵高炉セメント(株)編：高炉セメント100年技術史. 2010
- 4) 植木康知 ほか：コンクリート工学論文集. 23(2), 71(2012)
- 5) IEA, WBCSD: Cement Technology Roadmap 2009-Carbon Emissions Reduction Up to 2050
- 6) Schneider, M. et al.: Cement and Concrete Research. 41(7), 642(2011)



植木康知 Yasutomo UEKI
日鉄住金高炉セメント(株) 技術開発センター
技術開発グループリーダー
福岡県北九州市小倉北区西港町16番地 〒803-0801