

## 論文 高炉スラグ微粉末を高含有したセメントの温度依存特性

伊代田 岳史<sup>\*1</sup>・兼安 真司<sup>\*2</sup>・檀 康弘<sup>\*3</sup>・前田 悦孝<sup>\*4</sup>

要旨：高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートは環境温度の影響を受けやすく，その影響は高含有したセメントほど大きいといわれる。そこで，本研究では高炉スラグ微粉末のキャラクターを把握するために，微粉末を高含有したセメントを用いて初期材齢時の高温履歴の影響を評価することを目的とした。そこで，脱枠までの極初期材齢時に高温履歴を受けたセメント硬化体の圧縮強度，スラグ反応率，水和生成物ならびに内部組織構造を測定した。その結果，強度発現特性はスラグ反応率と空隙特性に大きな影響を受けることが明らかとなった。さらに骨材界面の空隙に関して一考察を示した。

キーワード：高炉スラグ微粉末，スラグ反応率，温度依存，強度発現性，空隙特性

### 1. はじめに

高炉セメントは全国的に環境負荷低減材料としての認識が広まりつつあり，全国シェアも 25% を越える汎用セメントとして一般的に使用されている。その一方で低温が懸念される地域での拡販や低熱系セメントとしての利用などにより様々な不具合事例が見つけられるようになった。その中でも高炉セメントを用いた構造物における強度発現不足や表面ひび割れ，発熱制御に対する問題などの報告が目立つ。このように高炉スラグ微粉末を用いたセメントは温度に敏感で打設時温度により異なった性質が認められることが多く，普通ポルトランドセメントを用いた場合より冬季や夏季における施工に注意が必要である。

また従来より高炉スラグ微粉末を混入したセメントは，強度発現性に温度依存特性<sup>1,2,3)</sup>があることが指摘されている。特に低温における強度発現が遅延することや，蒸気養生やオートクレーブを行った場合の強度特性の違いも指摘される。しかし，異なった温度における高炉スラグ微粉末の反応や反応生成物に関する研究はあまり見られない。また近年の研究結果<sup>4,5)</sup>では，セメント中に混和さ

れている高炉スラグ微粉末の反応速度は，比較的初期において早いとの報告もあり特に初期材齢における反応の温度依存特性を把握する必要がある。

さらに，構造物の大型化に伴いセメントにも低発熱化が求められている。通常，高炉スラグ微粉末とポルトランドセメントの 2 成分系で低発熱を目的としたセメントを設計するには，高炉スラグ微粉末の含有率を C 種(JIS)以上に増加させると効果が大きい。しかし，粉末度 4000cm<sup>2</sup>/g 程度で置換率を高くすると初期強度が低く，脱型時期を大きく延ばすことになる。一方，粉末度 6000cm<sup>2</sup>/g 程度で置換率が 85% 程度のセメントでは発熱の低減と初期強度の両者がある程度確保できるとされている<sup>6)</sup>。

そこで，本研究ではセメント中に内在する高炉スラグ微粉末の温度依存性を確認することを目的として，近藤ら<sup>7)</sup>や坂井ら<sup>4,5)</sup>が提案しているスラグ反応率測定方法により測定することで，通常施工される温度下でのスラグ微粉末の性質(粉末度，置換率)がモルタル圧縮強度に与える影響を水和反応の観点より考察を行った。その概要を図 - 1 に示す。

\*1 新日鐵高炉セメント(株) 技術開発センター 博士(工学) (正会員)

\*2 新日鐵高炉セメント(株) 技術開発センター マネージャー

\*3 新日鐵高炉セメント(株) 技術開発センター グループリーダー (正会員)

\*4 新日鐵高炉セメント(株) 生産技術部 博士(工学) (正会員)

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

試験には高炉スラグ微粉末 6000(石膏 2%添加)を 85%置換したセメント(LH)と,高炉スラグ微粉末 4000(石膏無添加)を 50%置換した高炉セメント B 種相当(BB),さらに比較のために普通ポルトランドセメント(N)の三種類のセメントを使用した。それぞれのセメントの諸元を表 - 1 に示す。

### 2.2 試験内容

試験はモルタルまたはセメントペーストで行い,水セメント比は 0.50 砂結合材比(S/B)は 2 とした。温度条件は以下に示す通りとし,脱型までは 1 日間とした。

- a)5 封緘 脱型後 20 水中[記号: 5 20]
- b)20 封緘 脱型後 20 水中[記号: 20W]
- c)40 封緘 脱型後 20 封緘[記号: 40 20]
- d)40 封緘 脱型後 40 水中[記号: 40W]

試験概要と方法を以下に示す。

#### (1)圧縮強度

40×40×160mm のモルタル角柱試験体を作製し,上記温度条件を施した後,各材齢で JIS のセメント強さ試験に準じて圧縮強さ試験を行った。

#### (2)スラグ反応率<sup>5,7)</sup>

30×15mm 程度の小径ペースト試験体を作製し,所定の温度条件を施したのち各材齢で試験体表面から数 mm 部を取り除き中心部から試料を採取した。採取した試料は小さく破碎しアセトンに 24 時間浸漬し D-Dry により 3 時間脱気した。スラグ反応率の測定は,サリチル酸アセトンメタノール溶液による選択溶解法を用い,未反応スラグを定量しスラグ反応率を算出する方法である。粉碎した試料(0.5g)をサリチル酸(2.5g),アセトン(35ml),メタノール(15ml)の溶液に入れ,1 時間攪拌後,23 時間静置し濾過して不溶残分を得,式(1)を用いて高炉スラグの反応率を算出した。なお,N ならびに N 硬化体でもサリチル酸アセトンメタノール溶液により,間隙層などの不溶残分が残るため,文献<sup>7)</sup>より N からの不溶残分率を 21.1% (1000 乾燥重量)として不溶残分量補正を行っている。

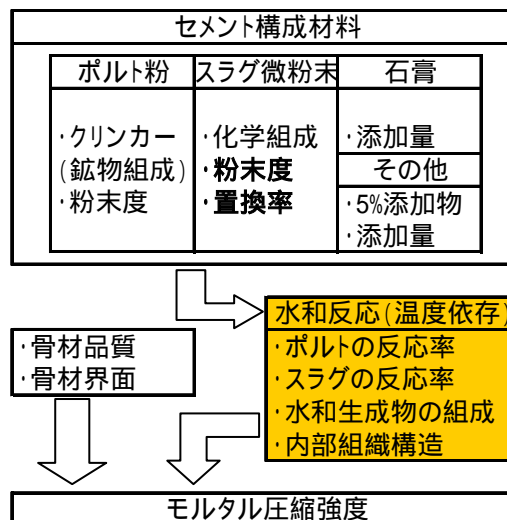


図 - 1 強度不足となりうる原因(温度影響)

表 - 1 使用セメントの諸元

セメント種	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ブレン (cm <sup>2</sup> /g)	化学分析値(%)	
			ig.loss	SO <sub>3</sub>
LH	2.95	5480	0.35	1.92
BB(N+BS)	3.04	3875	-	1.02
N	3.16	3690	1.41	2.00

$$\alpha(t) = 100 - \frac{x(t) \cdot (100 - Ig'(t)) - mk_1 k_2 (100 - Ig(t))}{mk_3 k_4 (100 - Ig(t))} \times 100 \quad (1)$$

ここに t: 水和時間(日)

$\alpha(t)$ : 高炉スラグの反応率(%)

x(t): 不溶残分量(mg)

m: 試料量(mg)

Ig(t): 水和試料の ig.loss(%)

Ig'(t): 不溶残分の ig.loss(%)

k<sub>1</sub>: 無水物換算した OPC の含有率(%)

k<sub>2</sub>: OPC のみの不溶残分率(%)

k<sub>3</sub>: 無水物換算した高炉スラグの含有率(%)

k<sub>4</sub>: 高炉スラグのみの不溶残分率(%)

なお, ig.loss の測定は 1000 で行い,高炉スラグ微粉末に含有する S の酸化による影響は無視した。

#### (3)水和物の同定ならびに定量<sup>5)</sup>

作製したペースト試料を用いて水和生成物の同定と定量を行った。水和生成物の同定には X 線回折による定性分析ならびに電子顕微鏡(SEM)観察

による直接観察を行った。また  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の定量は示差熱分析(TG-DTA)による 405-515 の減量より算出した。また 700 までの減量を結合水量として換算した。

#### (4)空隙量の測定

作製したモルタル試料を 5mm 角程度の大きさに切断し、アセトンによる水和停止後、D-Dry で 24 時間乾燥させた試料を用いて水銀圧入式ポロシメータを用いて空隙量測定を行った。なお測定範囲は直径 6nm~320 $\mu\text{m}$  である。

### 3. 分析結果と考察

#### 3.1 圧縮強度の発現性

図 - 2 は 3 種類のセメントを用いた各種温度条件による圧縮強度を示したものである。これよりどのセメントにおいても材齢 7 日までは高温履歴を受けた 40W ならびに 40 20 が 20W を上回っている。材齢の経過とともに 20W の試験体は強度増進し、N では材齢 28 日、BB では材齢 56 日において 40W、40 20 とほぼ同等の強度が得られている。一方、LH においては、高温履歴を受けた 40W、40 20 の強度増進は小さく、材齢 28 日で 20W が上回る結果となった。さらに材齢 56 日では強度差が大きくなった。これより高粉末度のスラグ微粉末を高含有したセメントでは初期に高温履歴を受けることで強度発現性が異なるといえる。

#### 3.2 スラグ反応率

図 - 3 は BB と LH におけるスラグ反応率を示している。BB と LH ではスラグの混入率が大きく異なるため、混入量の多い LH のスラグは反応しにくいことは推測できる。セメントの種類によらず 40W は、スラグの反応が早い。BB においては、材齢 56 日ですべての条件において同等の反応率に収束した。しかし、LH では 40 20 で材齢長期に低反応率にとどまる傾向が認められた。このような現象が強度発現性に影響を与えているものと考察できる。

#### 3.3 水和生成物

X 線回折による水和物の同定結果からは、いずれのセメントにおいても温度による水和生成物の

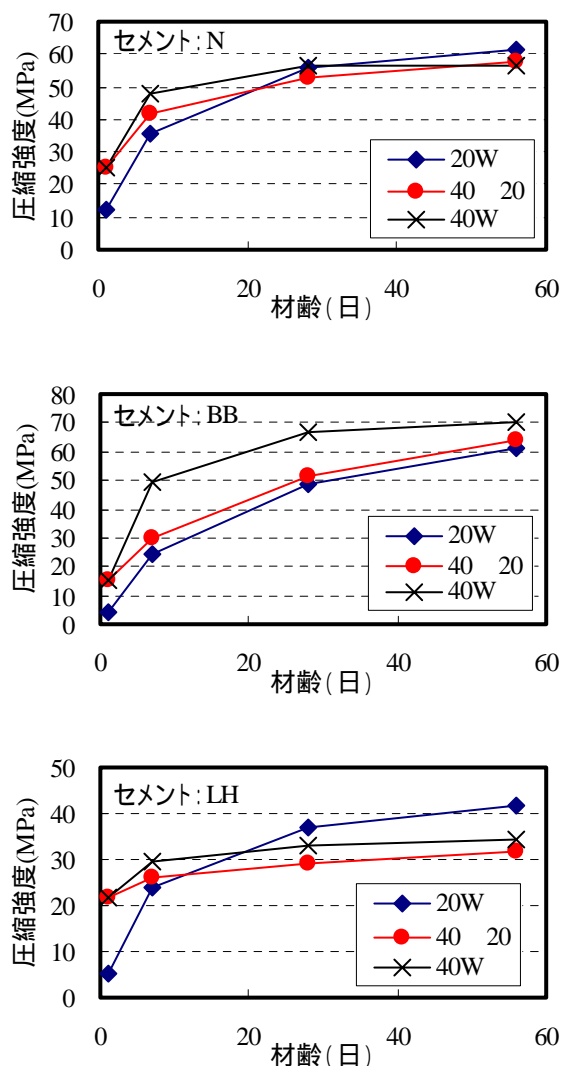


図 - 2 各種セメントにおける圧縮強度発現性

種類の違いは明確にできなかった。そこでスラグの反応に影響を与えられ考えられる  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の含有量を TG-DTA により測定した結果を図 - 4 に示す。これより BB では材齢 7 日から長期にわたり高い含有量を維持しているのに対し、LH では 5 20 や 20W は材齢 28 日まで含有量が増加するのに対し、40W や 40 20 のような高温履歴を受けている試験体では含有量が少量で安定している。図 - 3 の反応率との関係を見ると BB ならびに LH の 40W のように  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が一定に収束するとスラグ反応が停滞していることがわかる。一方、LH の 5 20、20W のように  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の供給がある場合にはスラグ反応も増進していることがわかる。

ここで水和反応に関与するポルトランドセメン

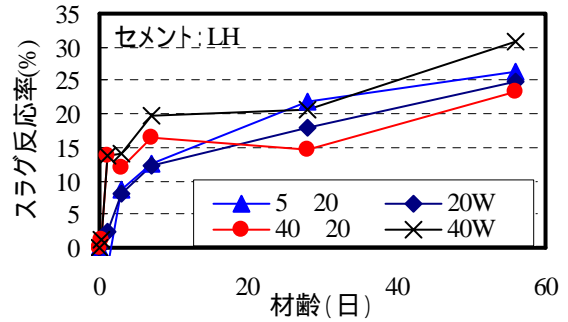
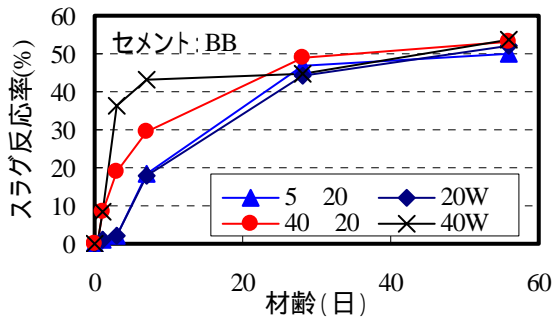


図 - 3 選択溶解法によるスラグ反応率

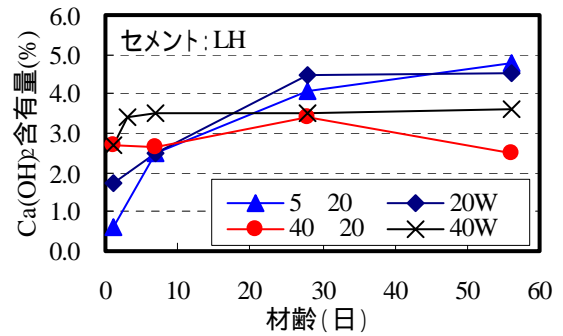
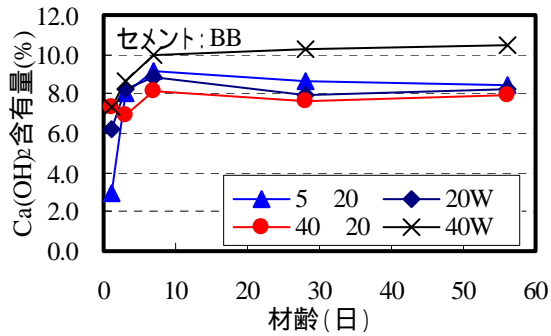


図 - 4 TG-DTA による  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の定量結果

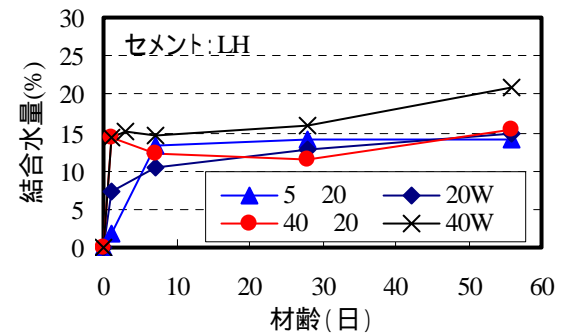
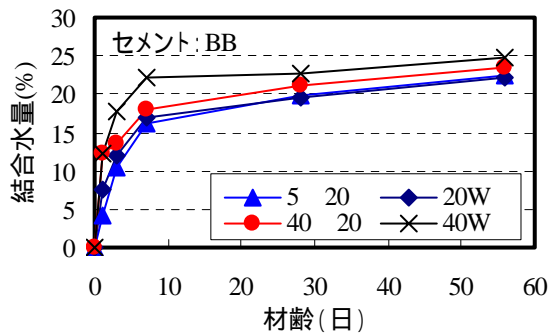


図 - 5 TG-DTA による結合水量の定量結果

トの影響を検討するために TG-DTA により測定した 700 までの減量を図 - 5 に示す。高炉系セメントにおける 700 までの減量は水和物に取り込まれた水量と考えると BB においては 40W ではスラグ反応率と同様に初期において大きいですが、他の条件では大差が認められず、ポルトの水和が高炉スラグの温度依存を緩和していると考えられる。一方、LH ではポルトの含有量が少ないことから図 - 3 の傾向が認められ、総水和率もスラグに影響されると考えられる。ただしどちらのセメントでも材齢 28 日以降では水和物に取り込まれた水分は 5 20, 20W, 40 20 において大差ないといえる。

### 3.4 空隙構造

図 - 6 は三種類のセメントを用いたモルタルの

材齢 28 日における細孔径分布を示したものである。これより、N ではどの温度履歴を受けた試験体でもほぼ同等の空隙構造を示しているのに対し、BB においては 40W では 10-100nm の空隙が少ないが、40 20 と 20W では大きな差は認められない。LH においては 40W や 40 20 で、50-150nm 程度の比較的大きな空隙が残存している。50nm 以上の空隙が圧縮強度に影響を及ぼすことは既知<sup>8)</sup>であることから、強度の伸びが小さいことの原因になっていることが考えられる。

### 3.5 圧縮強度と空隙・反応率

図 - 7 は 20nm 以上 (N は 50nm 以上) の空隙量と強度の関係を示したものである。ここでセメントの種類により、遷移帯組織および空隙構造に相違があるため、遷移帯に認められる空隙径が異なる

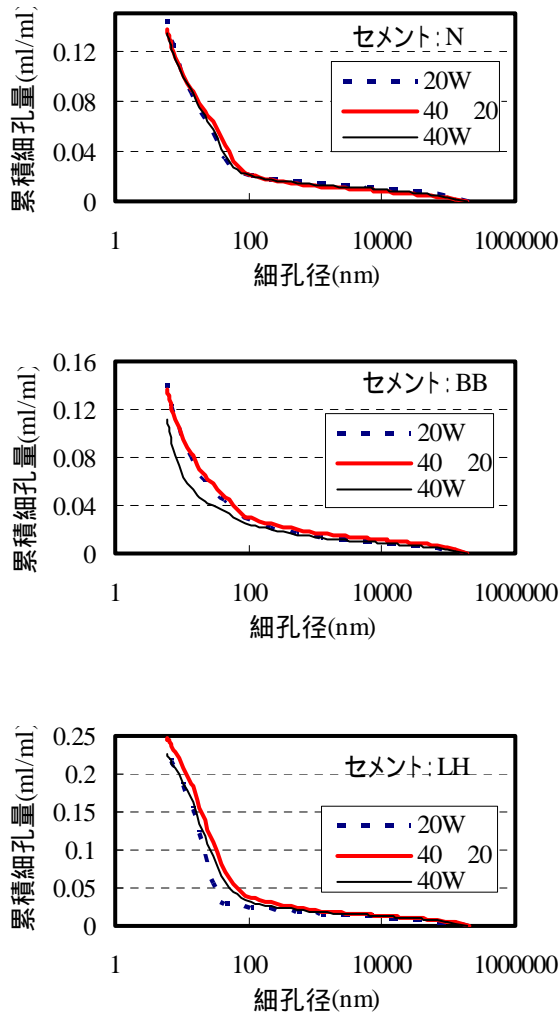


図 - 6 各種セメントの累積細孔量

る<sup>8)</sup>から空隙径を変化させた。その結果 LH においても既往の研究<sup>8)</sup>の通りの傾向が認められ、空隙と強度は相関性があることが確認された。

図 - 8 はスラグ反応率ならびに結合水量と圧縮強度の関係を示したものである。BB においては養生温度に影響を受けず、強度は反応率と相関が認められる。高強度域では、反応率が停滞しているにも係わらず強度増進する結果から、この領域の強度増進にはスラグの反応率だけではなくスラグとポルトの反応の相乗効果や空隙充填効果などによる強度増進があると推測できる。一方、LH においては BB のような関係は認められず、20W と 40W、40 20 の二種類に分類できる。20W と比較して 40W や 40 20 では、同一反応率における強度が小さく、反応率に相応した強度が発現で

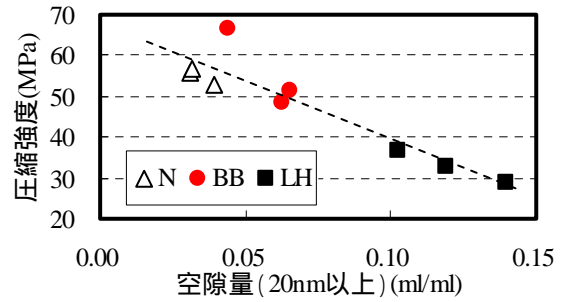


図 - 7 空隙量と圧縮強度の関係

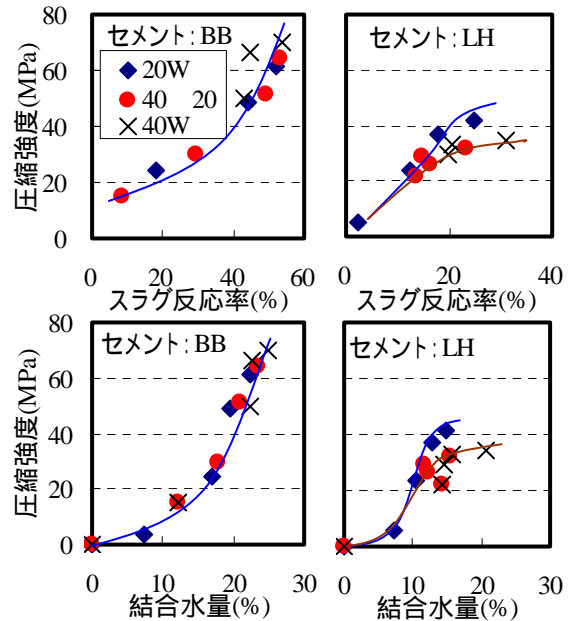


図 - 8 スラグ反応率・結合水量と圧縮強度

きない状況にあるといえる。このように特に LH のようなスラグ高含有セメントでは、反応の停滞が強度発現に影響を与えるが、スラグの反応のみならず、例えば C3S や C2S などのポルト中鉱物の反応性の違いなども相互に影響していることが考えられ、更なる検討が必要である。

### 3.6 内部組織構造の形成に関する考察

以上よりスラグ高含有セメントにおける高温履歴が強度発現に与える影響は、反応率が同等でも硬化体の内部組織構造に相違が認められると推測できた。そこで、LH を用いたセメントペーストの圧縮強度とモルタル強度の比較を図 - 9 に示す。これより、20W においてはセメントペーストとモルタルの強度発現性の傾向はほぼ等しく骨材の影響をあまり受けていないが、40 20 の強度発現は



モルタルがペーストと比較してやや低くなっており骨材の影響を受けている。さらに写真 - 1 に LH を使用したコンクリートを材齢 56 日において切断し、マイクロスコープにより 60 倍に拡大した写真を示し、20W と 40 20 を比較した。これより、供試体レベルでは 40 20 の骨材界面に粗な領域が認められ、初期材齢の高温履歴によりなんらかの要因で骨材界面に不連続面が発生し、強度発現が滞る現象がおきるものと推測できる。ただしこれがスラグの反応に起因するものか骨材とペーストの熱特性によるものかは十分に確認されておらず、今後の課題としたい。このような遷移帯領域における水和物の充填度の他に、マトリックスの組織構造を考慮すると普通ポルトランドセメントにおいて 20 養生と比較して 40 による温度履歴では高温による反応促進により水和物の密度が高く、また水和生成層が薄い<sup>9,10)</sup>といわれる。ただし、高炉スラグ微粉末における水和物の検討は乏しく、今後更なる検討が必要であると考え。

#### 4. まとめ

本研究によって得られた結果を以下に示す。

- (1) 高粉末度スラグ微粉末を高含有するセメントを用いた硬化体は、極初期材齢における高温履歴により、長期強度の伸びが小さいことが確認された。
- (2) サリチル酸アセトンメタノール溶液による選択溶解法で反応率を測定した結果、スラグ反応率は温度条件により異なり、強度発現性に影響があることが示唆できた。
- (3) 既往の研究と同様、空隙量とモルタル圧縮強度には一定の関係性が見いだされ、高温履歴により空隙がやや粗になることが強度発現性に影響していると考えられる。

謝辞：研究の考察には、東京工業大学の坂井悦郎助教授にご助言いただきました。ここに感謝の意を記します。

#### 参考文献

- 1) 酒井亨, 山根淳：高炉セメントの養生温度と強度, セメントコンクリート, 126, pp.9-13, 1957
- 2) A.M.Neville 著, 三浦尚訳：ネビルのコンクリート

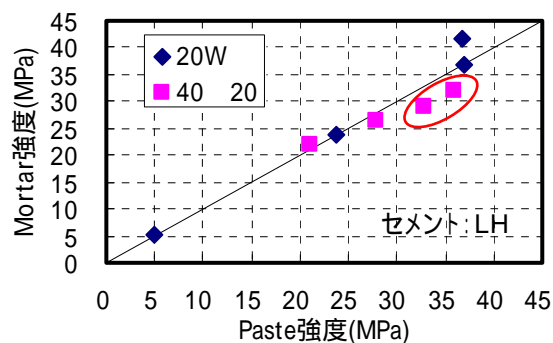


図 - 9 Mortar と Paste の強度発現比較

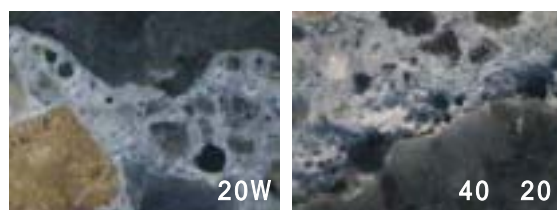


写真 - 1 骨材界面の拡大写真 (×60)

パイブル, 技報堂出版, pp.449-465, 2004

- 3) 沼田晋一, 衣川英明：高炉スラグ微粉末コンクリートの水和熱と諸特性 高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム, 土木学会, 1987
- 4) 坂井悦郎, 井元晴文, 大門正機：高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性, コンクリート工学年次論文集 26, pp.135-140, 2004
- 5) 井元晴文：循環型資源を利用したセメントの水和反応解析, 東京工業大学学位論文, 2004
- 6) 阪本好史, 富沢年道, 長尾之彦：高スラグセメントの発熱性状に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.43, pp.268-273, 1989
- 7) 近藤連一, 大沢栄也：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究, 窯業協会誌 77 [ 2 ], pp.39-46, 1969
- 8) (社)セメント協会：わかりやすいセメント科学, pp.90-93, 1993
- 9) 森本丈太郎, 魚本健人：初期高温養生したポルトランドセメントの細孔構造に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.7, No.1, pp.153-159, 1996
- 10) 後藤孝治, 魚本健人：ポルトランドセメントの水和反応による硬化体細孔構造発達モデル化, 土木学会論文集, V-28, pp.203-211, 1995