# 論文 内部水和生成物の組織構造に着目した高炉セメントの複合水和発熱 モデル

LUAN Yao<sup>\*1</sup>・石田 哲也<sup>\*2</sup>・名和 豊春<sup>\*3</sup>・佐川 孝広<sup>\*4</sup>

要旨:高炉スラグ微粉末の水和により生成される内部水和生成物の組織構造とイオン移動に関する微視的機構に基づき,既存の複合水和発熱モデルの改良を行った。高炉スラグ微粉末由来の水和物は,Ca/Si比の低下によって細孔構造の屈曲度と空隙壁面の電荷特性が変化すると仮定し,それらの影響を既存モデルに対して陽な形で組み込むことで,任意の条件下における水和反応率と残存 CH 量の両者を良好に予測することに成功した。さらに,既存モデルの基準発熱速度についても修正を施し,従来モデル同様,高炉セメントの発熱量と断熱温度上昇が良好に追跡されることを示した。

キーワード:高炉スラグ微粉末,反応率,Ca/Si比,水酸化カルシウム,内部水和生成物,断熱温度上昇

## 1. はじめに

銑鉄製造の副産物である高炉スラグは、混和材として 使用されることでコンクリートの性能向上に資するの みならず、コンクリート製造にあたっての資源やエネル ギーを節約することが出来るため、古くから我が国にお いて幅広く利用されてきた。一方で、高炉スラグ微粉末 (以下、スラグ)の水和反応は、養生と環境条件に強く 依存することが知られている。たとえば養生時に十分な 水分が供給されない場合、反応の停滞が顕著となり、コ ンクリートの強度や長期性能に大きな影響を及ぼす。従 って、スラグの水和反応特性を的確に把握することによ って、高炉コンクリートを用いた構造物の性能を的確に 予測・評価する途が開くと同時に、スラグの適切な利活 用につながると考えられる。

これまで高炉セメントの水和過程を評価するにあた っては、主として断熱温度上昇などの水和発熱特性に着 目する実験が多く用いられてきた。しかし、総発熱量か ら水和の進行状況を正確に把握することは困難であり、 かつ高炉セメントに含まれるスラグ自身の反応率を測 定することが原理的に困難である。一方近年では、計測 技術の進歩とともに、選択溶解法<sup>1),2),3)</sup>や X 線回折リー トベルト法<sup>4)</sup>、また SEM 等による画像解析法<sup>5)</sup>等が提案 されるに至っている。スラグ自体の反応率を定量的に求 めることが可能になりつつある。既往の研究によれば、 スラグ混入率が40%の場合、反応率は材齢28 日以降で 停滞し、91 日時点においても60%以下に留まるとの結 果が示されている<sup>4)</sup>。スラグの長期的な反応率が、普通 ポルトランドセメントより大きく低下する傾向が認め られているのである。ここでスラグの混入率が上がると ともに反応率は低下することも,伊代田ら<sup>2)</sup>と坂井ら<sup>3)</sup> の研究によって報告されている。様々な条件におけるス ラグの水和進行過程が高精度で定量化されつつある状 況にある。

一方、セメント系材料の水和過程を解析モデルにより 予測することを目的として、岸らにより複合水和発熱モ デルが提案されている <sup>6),7)</sup>。このモデルにおいては, 普 通ポルトランドに含まれる鉱物組成,ならびにスラグ, フライアッシュといった混和材ごとの水和発熱速度が アーレニウス則に基づき定式化され、セメントの組成に 応じた鉱物ごとの水和熱の総和として, 異なる鉱物組成 と混和材を含むセメント系材料の水和発熱過程を予測 することが可能となっている。本モデルは断熱温度上昇 試験によって適用性ならびに精度が検証されているも のの、モデル開発当時に水和反応率についての実験デー タが少なかったため、反応率の観点からの検証が十分で はない。セメントの水和反応率は、若材齢時の空隙構造 形成、強度発現などと強い関連を持つため、精緻に追跡 することがシステム全体の精度を左右する重要なポイ ントである。

以上の背景を踏まえ本研究では、既存の複合水和発熱 モデルの精度向上を図るため、スラグ反応率ならびに残 存水酸化カルシウムの定量データと比較を行いながら、 モデルの修正を試みることとした。

#### 2. スラグの水和発熱モデル<sup>6),7)</sup>

はじめに,岸らにより提案されているスラグの水和発 熱モデルについて簡単に紹介する。系内の温度,水和の ための自由水量,残存水酸化カルシウム量(CH),およ

\*1 東京大学 大学院工学系研究科 社会基盤学専攻 特任研究員 博士(工学)(正会員) \*2 東京大学 大学院工学系研究科 社会基盤学専攻 准教授 博士(工学)(正会員) \*3 北海道大学 大学院工学研究院 環境循環システム部門 教授 博士(工学)(正会員) \*4 日鐵セメント(株) 技術部研究所 博士(工学)(正会員) びスラグの粉末度等による影響を考慮し,水和発熱速度 は次式で与えられる。

$$H_{sg} = \min(\beta_{sg}, \lambda_{sg}) \cdot H_{sg, T_0}(Q_{sg}) \exp\left\{-\frac{E_{sg}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\}$$
(1)

ここで、 $H_{sg,T0}$ : スラグの基準発熱速度、 $Q_{sg}$ : 積算発 熱量、 $E_{sg}$ : 活性化エネルギー、R: 気体定数、 $T_0$ : 基準 温度(20℃)、T: 温度、 $\beta_{sg}$ : 自由水の減少による発熱速 度の低減を表す係数、 $\lambda_{sg}$ : 液相中の水酸化カルシウム量 に依存した発熱速度の変化を表す係数である。

スラグの積算発熱量と反応率は、次式により求める。

$$Q_{sg} \equiv \int H_{sg}$$
(2)  
$$\alpha_{sg} = \frac{Q_{sg}}{Q_{sg}}$$

ここで, $\alpha_{sg}$ :反応率, $Q_{sg,\infty}$ :完全に水和した時点での 最終発熱量であり、525.0 kJ/kg と仮定されている。

自由水の減少による発熱速度の低減を表す係数 β<sub>sg</sub> は 次式によって表現されている。

$$\beta_{sg} = 1 - \exp\left\{-r\left\{\left(\frac{\omega_{free}}{100 \cdot \eta_{sg}}\right) / s_{sg}^{\frac{1}{2}}\right\}^{s}\right\}$$
(3)

ここで、 $\omega_{free}$ :自由水量、 $\eta_{sg}$ :無次元量である内部水 和物層厚、 $s_{sg}$ :粉末度の相違による影響要因、r、sは材 料定数である。

液相中の水酸化カルシウム量に依存した発熱速度の 変化を表す係数 A<sub>sg</sub>は次式より与えられている。

$$\lambda_{sg} = 1 - \exp\left\{-2.0 \left(\frac{F_{CH}}{R_{SGCH}}\right)^{1.5}\right\}$$
(4)

ここで、 $F_{CH}$ : ポルトランドセメントの水和反応により生成され、スラグの反応に使用可能な CH 量、 $R_{SGCH}$ : CH が十分に存在する場合に、スラグの反応に要する CH 量である。ここでスラグによる CH 消費率は反応に対して 20%と仮定している。

# 3. 既存モデルにを用いたスラグ反応率の解析と検討 3.1 スラグ反応率と CH 量の解析

最初に、高炉セメントにおけるスラグの反応率につい て、前章で示したモデルに従って解析を行う。比較に用 いた実験条件および計測手法を表-1 に示す。解析結果 と実験結果の比較を図-1 に示す。図示されるとおり、 解析モデルは実験結果よりも水和率を過大に評価する 傾向が見られた。また、実験においてはスラグの混入率 が増加するにつれ反応率が低下しているが、解析モデル ではスラグ混入の影響がさほど顕著ではない。特にスラ グの混入率が 50%以下の場合には、反応率の相違が全く 表現されていないことが分かる。

続いて水和途上に変化する内部の CH 量について検討

する。実験と解析の比較を図-2 に示す。実験,解析両 方において、スラグ混入率が増加することで、CH 量が 低下する傾向が見られる。スラグの水和で消費される CH 量が増加するためである。しかしながら、混入率 67% の条件を与えた解析結果によれば、およそ材齢 10 日以 降,残存 CH 量がほぼ零となっているが、実測データに よれば 5%程度の CH がなお存在している。

以上より,反応率および残存 CH 量に関する解析結果 は,実験結果を十分に表現できていないことが明らかと なった。そこで既存モデルにおける影響因子について再 度検証を行い,モデルの修正に取り組むこととした。

表-1 比較に用いた実験条件および計測手法

実験	混入率	水セメ	粉末	計測手法	養生
番号	(%)	ント比	度		温度
A <sup>2)</sup>	20, 42, 67	0.5	4760	選択溶解 法	20℃
B <sup>3)</sup>	20, 50	0.5	4200	選択溶解 法	20°C
C <sup>4)</sup>	40	0.5, 0.4, 0.3	4000	X 線回折リー トベルト法	20°C

#### 3.2 影響因子の分析と検証

式(1)における,自由水の減少による発熱速度の低減を 表す係数  $\beta_{sg}$ ,ならびに水酸化カルシウム量に依存した発 熱速度の変化を表す係数  $\lambda_{sg}$ の二つのパラメータは,水和 発熱速度及び反応率に対して大きな影響を与える。**表**-1 に示した実験 A を対象として, $\beta_{sg} と \lambda_{sg}$ の値について 検討した。結果を図-3 に示す。混入率 20%と 42%のケ ースに対して,パラメータ $\lambda_{sg}$ は常に 1.0 の値を示し,水 和進行に影響を与えない。解析上,スラグの水和反応に 必要な CH 量と比べて,残存 CH が系内に十分に存在す るためである。従って,混入率 20%と 42%の場合の水 和反応に強く影響を及ぼすパラメータは  $\beta_{sg}$ である。水 和の進行により自由水量が減少することで低減がかか っている。一方,混入率 67%については,水和の進行と ともに $\lambda_{sg}$ が材齢 10 日近辺で急激に低下している。

以上の結果から,解析結果において,系内に残存する CH 量の影響は,混入率 67%の場合のみ著しいものとなっている。図-2の解析結果をみても,CH 量がほぼ零となっており,その傾向が理解される。しかしながら,図-2の実験結果に着目すると,高いスラグ混入率の場合においても,水和後期にある程度のCH 量が残存することがわかる。この相違が,モデル改良にあたっての一つのポイントである。







図-3 既存モデルにおける水和低減パラメータ

## 3.3 スラグの水和反応機構と Ca/Si 比の検討

スラグの水和反応によって生成される C-S-H ゲルの Ca/Si 比は、ポルトランドセメントより低いことが報告 されている<sup>8)</sup>。更に、その研究によれば、高 Ca/Si 比の ゲルの形態は繊維状である一方、低 Ca/Si 比になると不 定形で乱雑さが増加する。すなわち、C-S-H ゲルの析出 形態は Ca/Si 比が低下するにつれ、一次元的なものから 二次元的なものへと変化が生じ、ゲルの細孔構造として は屈曲度と比表面積が増加する。また、Ca/Si 比の相違 は、細孔空隙壁面の電荷に影響を与えることも報告され ている。普通ポルトランドセメント硬化体の細孔空隙壁 面が正の電荷に帯電している一方、スラグを用いた場合 は Ca/Si 比が低下するにつれ、壁面の正電荷が低減し負 電荷へと変化することが Glasser らの研究により報告さ れている<sup>9)</sup>。Ca/Si 比が 1.2-1.3 の以下で壁面は負の電荷 に帯電するとされている。

本研究では、以上に述べた C-S-H ゲルの幾何学構造と 壁面電荷の変化が、スラグの水和反応機構に対して大き な影響を与えるとの仮説を設けた。スラグは、注水後に 透過性の低い不定形膜を表面に形成し、水の浸透や粒子 内部からシリコンイオンの溶解を抑制する。CH は刺激 剤として Ca<sup>2+</sup>イオンを放出し、不定形膜を破壊によって

水和反応を起こす。水和反応とともに内部水和生成物が 元粒子の周縁内部領域に生成され、未水和コアが中心に 残される。水和反応が持続されるためには、Ca<sup>2+</sup>イオン と未水和コアから放出されたシリコンイオンの接触が 継続することが必要である。しかしながら、内部水和生 成物の空隙経は極めて小さいため、イオンの移動速度が 低減する。ここでスラグの混入率が増加することで生成 される低 Ca/Si 比の内部水和生成物について、その低減 効果がより顕著になると仮定した。その根拠のひとつは, 前述した細孔の屈曲度の増加により、イオンの実際の移 動経路が長くなる点である。もうひとつは壁面電荷特性 の変化と、イオンの移動の相互作用が考えられる。高 Ca/Si 比の場合には,壁面は正電荷に帯電しており,負 の電荷を有するシリコンイオンは、電気的な引力の影響 を受けて未水和コアから外部水和物の空隙への移動が 比較的容易となる。一方、低 Ca/Si 比の内部水和生成物 の壁面は負電荷に帯電しているため、Ca<sup>2+</sup>イオンは外部 から内部水和生成物の空隙に対する移動駆動力となり うる。その結果、低 Ca/Si 比の内部水和生成物の空隙構 造はより緻密になり、水和後期にイオンの移動を大きく 阻害すると考えた。モデルで仮定する概念図を図-4 に 示す。



図-4 異なるスラグ混入率による内部水和生成物と水和反応進行の関連

#### 4. 既存モデルの高度化

## 4.1 内部水和生成物の特性に着目したモデルの修正

前章の議論をふまえ、スラグの混入率や反応率によっ て相違する内部水和生成物の特性が、スラグの水和反応 速度に対して大きな影響を与えると仮定した。この影響 をモデルに取り込む際、代表的なパラメータとして考え うる要因は水和物層厚と水和物の Ca/Si 比である。式(3) により、既存モデルには既に水和物層厚の影響が考慮さ れている。しかしながら、水和物の特性変化については 陽な形でモデルに含まれていない。一方で、節 3.2 の検 討によれば、系内の CH 量はスラグの水和を律速するも のではないと判断されるため、係数 λ<sub>sg</sub>についてはモデル から省略することとした。

既存モデルに対する具体的な修正は以下のとおりで ある。節 3.3 により,既往の研究から水和物の Ca/Si 比 は混入率が高くなるほど低下する傾向となるため,第一 次近似としてスラグ混入率をパラメータとして,内部水 和物の特性変化を考慮する。将来的には,C-S-H ゲルの Ca/Si 比をモデルで直接求めることを検討したい。スラ グの反応によって生じる内部水和生成物の特性変化な らびに水和物の厚さ変化によって,水和反応は以下のパ ラメータンにより低減されると仮定した。

$$\chi = \exp\left(-a \cdot \eta_{sg}^{b}\right) \tag{5}$$

ここで、 $\chi$ :内部水和生成物の特性に起因する水和低減係数、 $\eta_{sg}$ :内部水和生成物の層厚さであり式(3)に示すものと同一である。a, b は混入率に関する係数であり、次式で表現することとした。

$$a = 19.0 - 20.0 \cdot p_{sg}$$

$$b = 2.2 - 3.0 \cdot p_{sg}$$
(6)

ここで、psgは高炉スラグの混入率である。モデルの計

算例を図-5 に示す。水和物層厚の増加とともに、本係 数は徐々に低減する。また、高いスラグ混入率の場合に は、低減効果がより顕著となり、前述の水和機構を反映 した物理的意味を有する。





本パラメータを加味して、式(3)で表される  $\beta_{sg}$ を以下のように修正する。

$$\beta_{sg} = \left\{ 1 - \exp\left\{ -r\left\{ \left( \frac{\omega_{free}}{20.0} \right) / s_{sg}^{\frac{1}{2}} \right\}^{s} \right\} \right\} \cdot \chi$$
(7)

式(3)と比較し、新たに提案した式では、層の厚さ η<sub>sg</sub> を含む内部生成物の水和に与える影響は、 χとして個別 に表現されている。この数式上の取り扱いの意味は、ス ラグによって生成される内部水和物層が自由水量の多 寡と独立に影響を及ぼすとの根拠に基づく。例えば、既 往の実験によると、十分な自由水量が存在する場合にお いても、スラグの反応率が頭打ちになる傾向が見られて おり、式(7)に示される数式表現を採用することとした。

提案モデルを用いて、反応率の解析を再度実行した。 結果を図-6 に示す。既存モデルに比べ、解析結果は著 しく改善され、実験結果と整合する傾向を得ることがで



図-6 修正モデルによる反応率の解析と実験の比較

きた。また、混入率の増加によって反応率が低下する現 象も再現されている。

一方で、スラグの混入率が増加するにつれ水和生成物 の Ca/Si 比が低下する事実を鑑み、スラグによる CH 消 費率は混入率に応じて変化すると仮定した。すなわち、 2 章に述べた既存モデルの CH 消費率を修正し、次式に より表現することとした。

$$\alpha_{CH} = -0.1 \cdot p_{s\sigma} + 0.25 \tag{8}$$

ここで, *a<sub>CH</sub>*は CH 消費率, *p<sub>sg</sub>*は高炉スラグの混入率 である。さらに CH 量の解析結果を図-7 に示す。混入 率によって相違する CH 量の変化が適切に予測されてい ることが分かる。



図-7 修正モデルによる CH 量の比較

## 4.2 発熱量についての修正と検証

前述した修正モデルは、反応率の解析結果を改善する ものであるが、これは同時に、積算発熱量と断熱温度上 昇にも影響を与える。修正モデルは、既存モデルより計 算される反応率を大きく低下させるが、章2に述べた基 準発熱速度と完全水和に対応する最終発熱量が変わら ないため、高炉セメントの積算発熱量と断熱温度上昇の 解析結果が従来より低減することになるのである。よっ て、ここで、発熱量に関する修正と再度の断熱温度上昇 の検証が必要と考える。 式(2)に述べた完全水和に対応する最終発熱量 Q<sub>sg.</sub>∞は、 スラグの発熱能力を評価する上で重要な材料特性であ る。本研究では、反応率の低減による積算発熱量の過小 評価は、既存モデルにおける最終発熱量を増大すること で補填できるものと考えた。しかし、高炉セメント中の スラグは実際には完全水和することがないため、最終発 熱量を精密に測定することはできない。Goto らは合成ガ ラスで高炉スラグの水和反応をシミュレーションし、最 終発熱量として 571.2kJ/kg を提案している<sup>10)</sup>。この値を 参考に、本研究ではモデル修正の観点から、最終発熱量 として既存の 525.0 kJ/kg から 1.2 倍の 630.0 kJ/kg と増大 させた。なお図-8 に示すように、基準発熱速度と各 stage の積算発熱量は共に 1.2 倍で増加させるものとした。こ れにより、節 4.1 の反応率の解析結果は不変なまま、積 算発熱量を増加することができる。

提案した発熱量に関する修正モデルを用い,高炉セメ ントの発熱量の検証を行う。等温条件(20℃)下におけ る積算発熱量に関する実験と解析結果の比較を図-9に 示す。各混入率でセメントの発熱量履歴が良好な精度で 追跡されている。特に,水和後期に発熱量が一致するこ とで,修正モデルの仮定した最終発熱量が検証されてい る。

さらに,既存モデルの検証に用いた断熱温度上昇実験 <sup>7)</sup>に対して,修正モデルを用いて再び解析を行った結果 を図-10に示す。異なる打設温度,水セメント比に対し, 高炉セメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇が 良好に追跡されている。

# 5. まとめ

本研究では、セメントに混入した高炉スラグの内部水 和生成物の組織構造とイオン移動に関する微視的情報 に基づいて、既存の高炉スラグの水和発熱モデルの精度 向上に成功した。得られた成果は以下の通りである。 (1) スラグを対象とした既存の水和発熱モデルは、断熱



図-10 修正モデルを用いた高炉コンクリートの断熱温度上昇挙動

温度上昇試験により検証されてきたものの,水和反応率 と CH 量の実測値と比較を行った結果,モデルの修正が 必要であることが分かった。

(2) スラグの水和物は, 混入率の増加により Ca/Si 比が 低下することで, その組織形態と空隙壁面電荷特性が変 化し, イオン移動及び水和反応が大きく低減すると考え

### 参考文献

- Escalante, J. I., Gomez, L. Y., Johal, K. K., G Mendoza and et al.: Reactivity of Blast-furnace Slag in Portland Cement Blends Hydrated under Different Conditions, Cement and Concrete Research, Vol.31, No.10, pp. 1403-1409, Oct.2001
- 伊代田岳史,檀康弘:高炉セメント中の高炉スラ グ微粉末の反応速度における養生温度の影響,土木 学会333委員会シンポジウム講演概要集,pp.59-62, 2007.3
- 坂井悦郎,井元晴丈,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, Vol.24, No.1, pp.135-140, 2004
- 佐川孝広,名和豊春:リートベルト法による高炉セメントの水和反応解析,コンクリート工学論文集, Vol.17, No.3, pp.1-11, 2006.9
- 5) Feng, X., Garboczi, E. J., Bentz, D. P., Stutzman, P. E. and et al.: Estimation of the Degree of Hydration of Blended Cement Pastes by a Scanning Electron Micro--scope Point-counting Procedure, Cement and Concrete Research, Vol.34, No.10, pp.1787-1793, Oct.2004

た。その仮定に基づく修正モデルを提案し、様々な条件 における水和反応率と残存 CH 量が良好に予測可能であ ることを示した。

(3) 最終発熱量と基準発熱速度に関するモデルに軽微 な修正を施すことで、高炉セメントの断熱温度上昇挙動 も従来通り良好に追跡されることが分かった。

- 岸 利治,前川宏一:ポルトランドセメントの複合 水和発熱モデル,土木学会論文集, Vol.29, No.526, pp.97-109, 1995.11
- 7) 岸 利治,前川宏一:高炉スラグおよびフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, Vol.33, No.550, pp.131-143, 1996.11
- Richardson, I. G., Groves, G. W.: Microstructure and Microanalysis of Hardened Cement Pastes Involving Ground Granulated Blast-furnace Slag, Journal of Materials Science, Vol.27, No.22, pp.6204-6212, 1992
- Glasser. F. P.: Chemistry of Alkali-Aggregate Reaction. The Alkali-Silica Reaction in Concrete, RN Swamy, Van Nostrand Reinhold, New York, , pp.30-53,1992
- Goto, S.: Hydration of Hydraulic Materials a discussion on Heat Liberation and Strength Development, Advances in Cement Research, Vol.21, No.3, pp113-117, Mar.2009
- Gruyaert, E., Robeyst, N., Belie, N. D.: Study of the Hydration of Portland Cement Blended with Blastfurnace Slag by Calorimetry and Thermogravimety, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.102, No.3, pp.941-951, Dec.2010