

論文 高強度モルタルの基礎的物性に及ぼす高炉スラグ細骨材の表面改質の影響

橋本 勝文*1・上松瀬 慈*2・ヘンリー マイケル*3・横田 弘*4

要旨: 高炉スラグ細骨材を建設材料として積極的かつ高度に利用する一つの選択肢として、乾式粉碎による空砕処理法を用いて粒子の表面性状を物理的に改質する方法を取り上げ、改質した高炉スラグ細骨材を用いた高強度モルタルの物性を評価した。その結果、本論文で実施した乾式粉碎による空砕処理を2時間行った場合に、高炉スラグ細骨材の比表面積は最大となり、処理時間が長くなるほど累積細孔量は多くなった。水セメント比を高く設定することで、乾式粉碎による表面改質によるフロー値の改善効果が得られた。一方で、同じフロー値を示す場合には、表面改質された高炉スラグ細骨材を用いた方が圧縮強度は高くなった。

キーワード: 高炉スラグ細骨材, 表面改質, 比表面積, 細孔径分布, 高強度, フロー値, 圧縮強度

1. はじめに

近年、川砂に代表される天然骨材の枯渇が叫ばれる中、持続可能な循環型社会の構築を目指し、これに代わる良質な骨材の確保が必要とされている。また、高炉スラグの利用促進が環境負荷を低減させるだけでなく、細骨材として用いた場合に高耐久性を発揮する可能性があるとの評価がある¹⁾²⁾。特に、高炉スラグ細骨材がセメントペーストと反応することで骨材表面に緻密な境界相を形成するために、硬化体全体として良質な組織を形成するという理解がなされている。また、高強度コンクリートを対象に、高炉スラグ細骨材の使用を目的とした研究事例がある³⁾。さらに、高炉スラグ細骨材を利用するメリットとして収縮低減性を有していることが挙げられる。このメカニズムの一つとして、骨材表面にゲーレンイト水和物(C₂AS・8H₂O)が生成し、上述の骨材-セメントペーストの境界相に長期にわたってゲーレンイト水和物を生成することで緻密な水和層を形成するためであるとの見解が示されている⁴⁾。一方で、高炉スラグ細骨材は形状が角張っており製造過程での急冷作用により独立気泡を内包する脆弱なガラス層を形成している。そのため、高炉スラグ細骨材は形状が角張っており、空気を巻き込みやすく、材料分離を生じやすいと言われている⁵⁾。

一般に、水和反応性粉体の充填性に着目した超高強度セメント系材料の耐久性について、粉体充填率の計算手法⁶⁾に基づいて配合設計により得られる硬化体組織の空間特性と水和反応の進行を解析することで、超高強度材料が長期性能を維持できる可能性が高いと考えられている⁷⁾。これに関連して、優れた強度発現性および高い圧縮強度を達成することを目的として、乾式粉碎法や衝撃粉碎法などを用いて、セメント粒子を球状化して理想的

な粒度分布を得ることにより、充填性・流動性が向上することに着目した研究が数多く報告されている⁸⁾。すなわち、高炉スラグ細骨材を含む複数成分の材料を用いた場合には、高炉スラグ細骨材粒子の比表面積や表面形状などの幾何学的特性を変化させることで、硬化体の物性を自在に操ることができる可能性を持つことになる。

セメント産業においては、高炉スラグをセメントの原材料として積極的に活用する研究開発が行われてきており、セメントを高炉スラグ微粉末で置換する近年の混和材としての一義的な利用促進は、環境負荷の観点からも結果的に必ずしも正しいとは言えない可能性も示されている⁹⁾。すなわち、高炉スラグを細骨材として高度に利用する付加価値を見出すことで、セメントの原材料および骨材としての位置付けを明確なものとし、各種ポルトランドセメントとの最適な共存利用の道を模索する必要があると考えられる。

以上より、高炉スラグ細骨材の物理的な特性を変化させることのできる手法として、簡便な乾式粉碎法による空砕処理を用いて得られる高炉スラグ細骨材の改質条件と骨材粒子の物理特性の変化がモルタルのフレッシュ性状ならびに圧縮強度に及ぼす影響を把握することを本論文の目的とした。

2. 実験概要

2.1 高炉スラグ細骨材の乾式粉碎(空砕処理)

(1) 空砕処理の概要

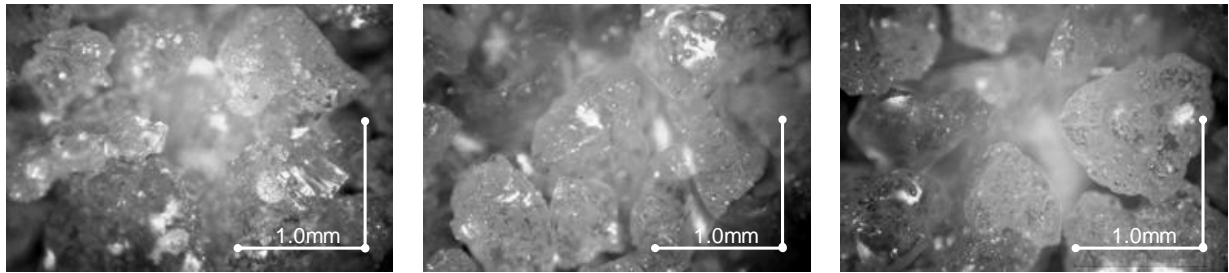
本論文では、105℃の炉乾燥により得た高炉スラグ細骨材(表乾密度:2.72g/cm³, 吸水率:1.12%, 粗粒率:2.23)に対し、ソイルミキサー(モルタルミキサー)を用いて乾式粉碎を行った。ここで、攪拌羽根の遊星回転数を

*1 北海道大学大学院 工学研究院助教 博士(工学) (正会員)

*2 北海道大学大学院 工学院 修士課程 (学生会員)

*3 北海道大学大学院 工学研究院助教 博士(工学) (正会員)

*4 北海道大学大学院 工学研究院教授 博士(工学) (正会員)

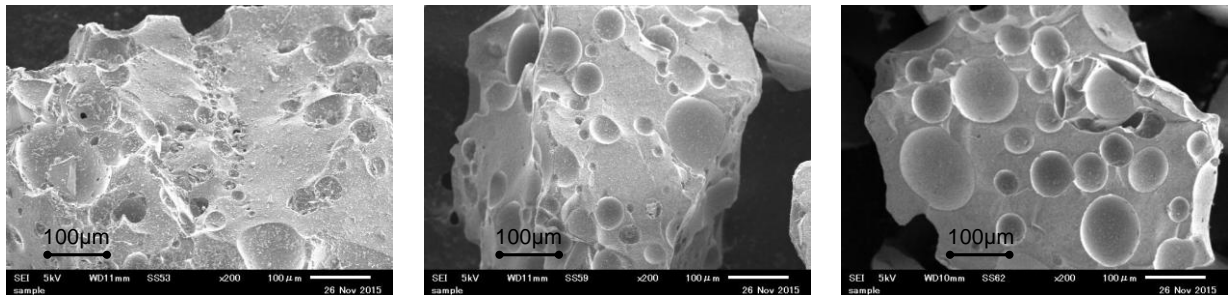


a) 空砕処理前(S0)

b) 空砕処理後(S2)

c) 空砕処理後(S8)

図-1 高炉スラグ細骨材のマイクロスコープ画像



a) 空砕処理前(S0)

b) 空砕処理後(S2)

c) 空砕処理後(S8)

図-2 高炉スラグ細骨材のSEM画像

100Hzとして、攪拌時間を2時間あるいは8時間として空砕処理水準を設定した。

本論文の実験では、1kgを1ロットとしてミキサ内に投入した。処理後の質量回収率は95%以上となっていることを確認できたため、空砕処理前に含まれていた微粒分あるいは処理により生じた微粒分の損失については無視するものとした。

(2) 処理後の観察および粒度分布の変化

空砕処理前後の高炉スラグ細骨材の様子をマイクロスコープおよび電子顕微鏡(SEM)で観察した。

処理前の高炉スラグ細骨材(以下、S0)、空砕処理を2時間施した高炉スラグ細骨材(以下、S2)、空砕処理を8時間施した高炉スラグ細骨材(以下、S8)のマイクロスコープ画像およびSEM画像を図-1および図-2に示す。これより、空砕処理により高炉スラグ細骨材が元来有する粗な角張った形状からザラつきが取り除かれ、やや丸みを帯びて内包空隙が開放された表面形状となることが確認できたが、処理時間による明瞭な違いはここでは認められなかった。

図-3にS0、S2およびS8の粒度分布をJIS A 5005「コンクリート用細骨材の規格範囲」とともに示す。これより、ここで用いた高炉スラグ細骨材は径1.2mm以上の粒子が規格値に対して不足していることがわかる。

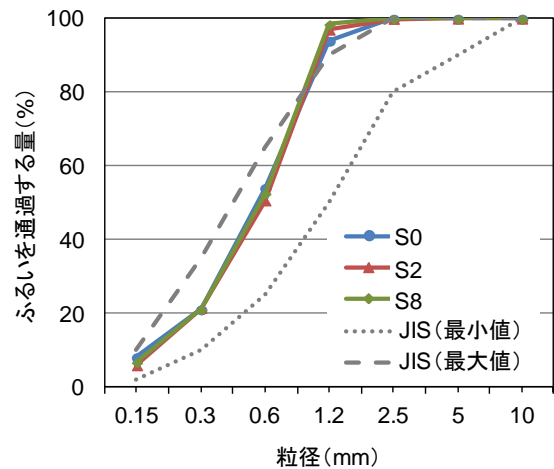


図-3 高炉スラグ細骨材の粒度分布

本論文の実験で比較する対象として、勇払産の川砂(密度: 2.67g/cm^3)をS0と同じ粒度分布を持つように調整したもの(RS)を用意した。

2.2 モルタル供試体の作製

(1) 使用材料および配合

モルタル供試体の作製にあたり、上述のS0、S2、S8の高炉スラグ細骨材およびRSの川砂を用意した。結合材には、低熱ポルトランドセメント(LC, 密度: 3.22g/cm^3)およびシリカフェーム(SF, BET比表面積: $10\text{m}^2/\text{g}$, 密度: 2.40g/cm^3)を用いた。水結合材比(質量比: W/B, $B=LC+SF$)を0.14と0.24の二水準設定した。混和剤に

表-1 モルタルの配合

No.	蒸気養生 ℃	配合条件 (wt.) W/B	単位量 (kg/m ³)							
			W	LC	SF	S0	S2	S8	RS	SP
1	80	0.14	184	994	334	966	-	-	-	20
2						966	-	-	-	30
3						-	966	-	-	20
4						-	966	-	-	30
5						-	-	-	962	30
6	80	0.24	264	822	277	966	-	-	-	16
7						-	966	-	-	16
8	90	0.14	184	994	334	966	-	-	-	30
9						-	966	-	-	30
10						-	-	966	-	30
11						-	-	-	962	30

はポリカルボン酸系高性能減水剤 (SP) を使用し、水 (W) に対して内割の添加量で LC に対する質量比を 2.0% (W/B=14 の場合: 20kg/m³, W/(LC+SF)=24 の場合: 16kg/m³) あるいは 3.0% (W/(LC+SF)=14 の場合: 30kg/m³) として使用した。表-1 にモルタルの配合を示す。

(2) 養生

打設から 24 時間後に脱型し、室温 20℃、相対湿度 95% の恒温恒湿室にて 24 時間静置した。その後、蒸気養生槽にて、80℃あるいは 90℃を 48 時間保持した後、室温にて 24 時間静置することで養生終了とした。

2.3 測定項目

上述の処理を施した高炉スラグ細骨材および作製したモルタル各々に対して以下の測定を実施した。

(1) 比表面積 (高炉スラグ細骨材)

窒素ガス吸着法により得られる高炉スラグ細骨材 (S0, S2 および S8) の窒素吸着等温線から BET 法を用いて比表面積を得た。

(2) 細孔径分布 (高炉スラグ細骨材)

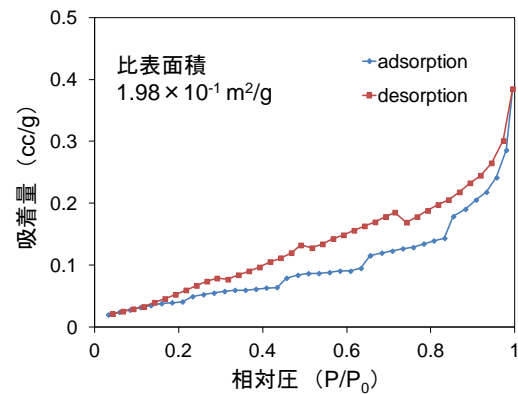
本論文では、上述の窒素ガス吸着法および水銀圧入法により高炉スラグ細骨材の異なる範囲の細孔径分布を測定した。窒素ガス吸着法においては、解析理論として BJH 法による結果から得られる細孔径分布を得た。水銀圧入法においては、水銀充填にあたる加圧過程、水銀排出にあたる減圧過程のデータにより高炉スラグ細骨材の持つ細孔径の大きさおよび分布を得た。

(3) フロー値 (モルタル)

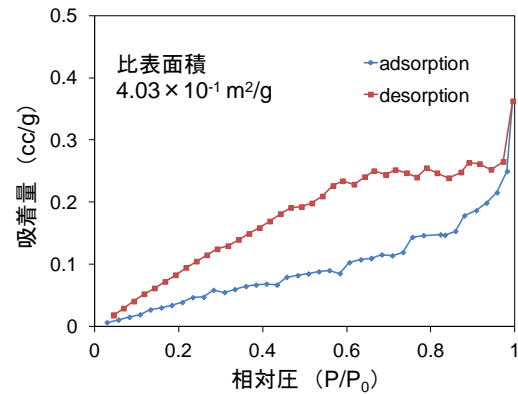
JIS R 5201 (セメントの物理試験方法) に準拠して、1 秒に 1 回の速度で 15 回フローテーブルを上下させた後の規定量のモルタルの広がり (直交する直径の平均値) を測定した。

(4) 圧縮強度 (モルタル)

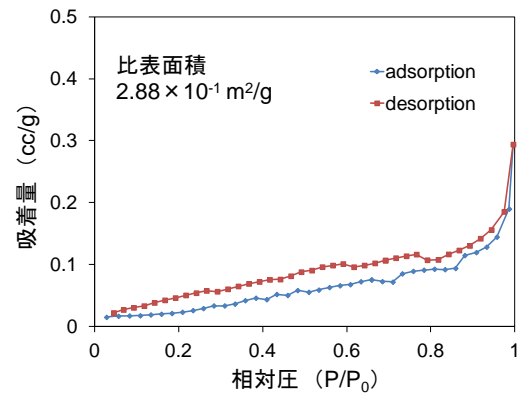
一水準につき φ5×10cm の供試体を 3 本ずつ作製し、上述の蒸気養生を 48 時間保持した後に、室温にて 24 時間静置した供試体について圧縮強度試験を実施して強度



a) 空砕処理前 (S0)



b) 空砕処理後 (S2)



c) 空砕処理後 (S8)

図-4 高炉スラグ細骨材の窒素吸着等温線

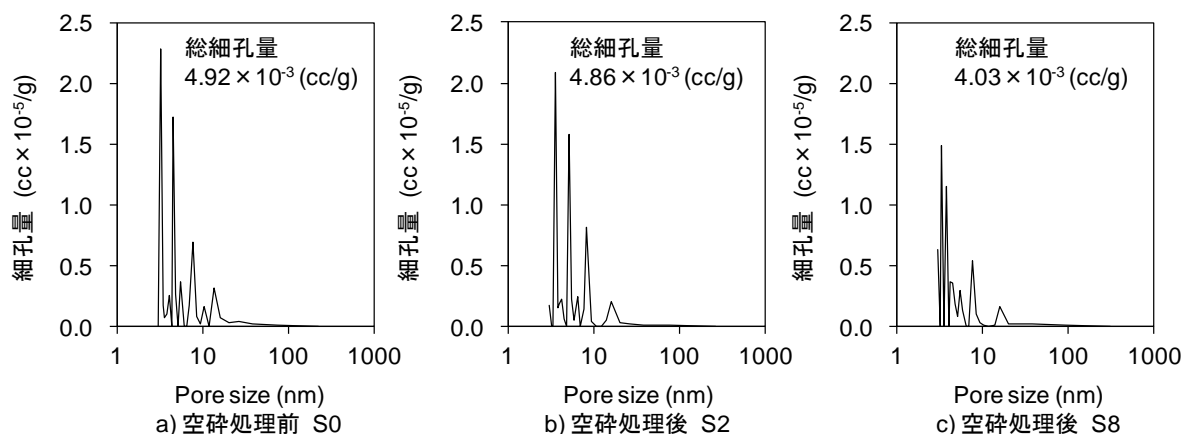
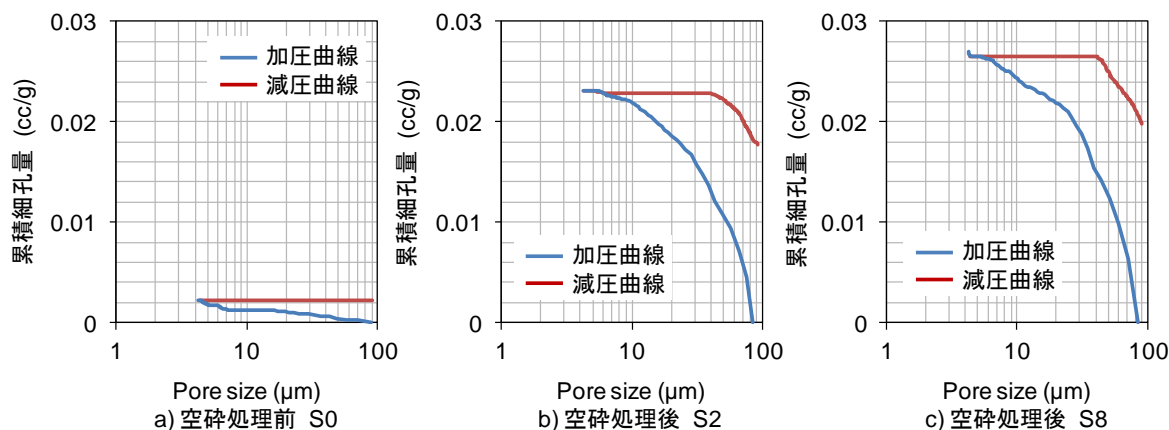


図-5 高炉スラグ細骨材の細孔径分布（窒素吸着法）



の平均値を得た。

3. 実験結果および考察

3.1 高炉スラグ細骨材の物理（幾何学）特性

(1) 比表面積

図-4に高炉スラグ細骨材の窒素吸着等温線を示す。なお、同図中にBET法により算出した比表面積を示している。これより、本論文で実施した空砕処理により、高炉スラグ細骨材の比表面積が増加することがわかった。特に、S2の場合には2倍程度、S8の場合には1.5倍程度に増加した。

一般に知られる吸着等温線の分類¹⁰⁾によると、S0およびS8は吸着挙動および脱着挙動の乖離が小さく現れており、無孔性材料で吸着分子と固体との相互作用力が低い粒子として分類できる。一方で、S2は吸着挙動と脱着挙動が乖離しており、表面に一定の細孔を持つ粒子として分類できる。

(2) 細孔径分布

多孔質材料の細孔径分を測定する場合、細孔の大きさ等により様々な分析方法が用いられる。ここでは、窒素吸着法を用いた場合には3~300nm、水銀圧入法を用い

た場合には4~90μmの孔径を対象に測定を行った。

図-5に窒素吸着法により得られる高炉スラグ細骨材の細孔径分布を示す。これより、S8の場合にわずかに総細孔量は減少していることがわかるが、いずれの場合も数100nm以下の細孔量は非常に少ないと言える。

図-6に水銀圧入法により得られる高炉スラグ細骨材の細孔径分布を示す。ここでは、水銀の加圧過程および減圧過程において得られる履歴挙動について示している。これより、本論文で実施した空砕処理により、高炉スラグ細骨材の持つ細孔量が10倍以上に増加することがわかった。特に、図-2に示したSEM画像からも、空砕処理により数10μm程度の細孔が明瞭に表面に露出していることから、水銀圧入法により確認できる細孔径分布の変化と一致する。また、減圧曲線に現れる水銀の排出挙動¹¹⁾に着目すると、空砕処理により細孔量の増加と同時に連続した細孔が形成されていることがわかる。

以上の結果より、空砕処理による乾式粉碎による空砕処理が高炉スラグ細骨材の表面性状の物理的改質に及ぼす影響に関する知見をまとめると以下のとおりとなる。

- ① 空砕処理後の質量回収率は95%以上であり、微粒分の損失に伴って粒度分布は概ね変化しない。

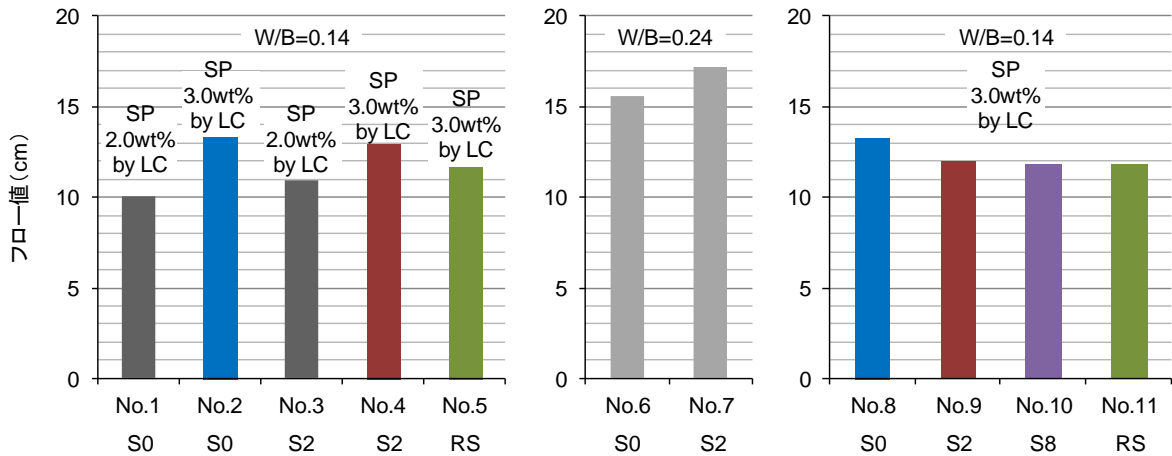


図-7 フロー値

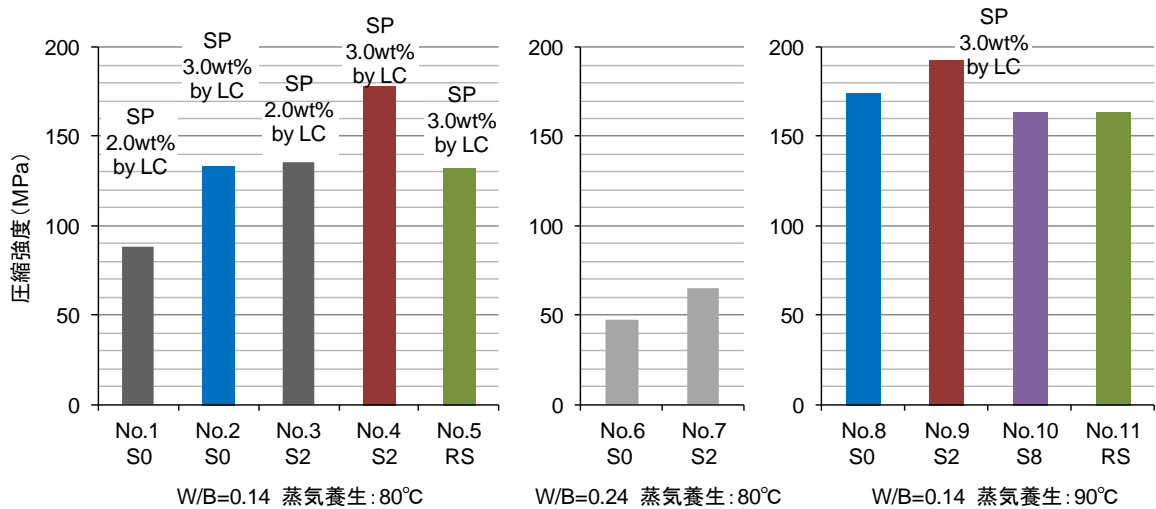


図-8 圧縮強度

- ② 角張った形状から、やや丸みを帯びて内包空隙が開放されることで、比表面積が増加する。
- ③ 表面のザラつきが除去されるとともに、連続細孔を形成しながら表面の細孔量が増加する。
- ④ 内包されていた空隙が開放されることで、数 10 μ m 程度の細孔を骨材表面に形成している。

3.2 モルタルのフレッシュ性状および圧縮強度

(1) フロー値

図-7 に JIS R 5201 に準拠して測定したフロー値を示す。なお、No.2 と No.8、No.4 と No.9、No.5 と No.11 は養生温度が違う供試体の結果であり、フレッシュ性状を示すフロー値との関連性はなく、フロー値を示す結果としては同じものである。

No.1～No.5 を比較すると、SP 添加量を 20kg/m³ から 30kg/m³ とすることでフローは改善した。また、添加量にかかわらず、S0 と比較しても空砕処理を行った S2 を用いることでフローの改善は認められなかった。なお、No.8～No.11 を含めて比較すると、川砂 (RS) を用いた場合には、空砕処理を行った S2 あるいは S8 と同等のフ

ロー値を示しており、空砕処理を行わない方が (S0 を用いた場合) フロー値は大きくなった。高炉スラグ細骨材は空砕処理前においては、上述の通り角張った形状をしていることで練混ぜ時に巻き込んだ空気を多く含む状態となっていると考えられる。フレッシュ時に空気量の多い方が高い流動性を有することは既に広く知られており、本論文の結果も上記の影響がフロー値に大きく作用したものと推察できる。高炉スラグ細骨材の空砕による表面改質による効果を高強度材料として検討する上で、今後課題とすべき点である。一方で、W/B を 0.24 とした場合 (No.6 および No.7) には、空砕処理を行った S2 を用いることでフロー値は改善した。

(2) 圧縮強度

図-7 に示す圧縮強度は SP 添加量が上述のフロー値に及ぼす影響と同様の傾向を示している。すなわち、SP 添加量の添加により圧縮強度は高くなった。これは、高い流動性を有することで、自己充填性ならびに高強度の発揮するために有利であることを示している。ここで、No.1～No.5 および No.8～No.11 を含めて比較すると、同じフ

ロー値を示す場合には、2時間の空砕処理により表面改質された高炉スラグ細骨材(S2)を用いた方が圧縮強度は高くなった。W/Bを0.24とした場合(No.6およびNo.7)には、空砕処理を行ったS2を用いることで圧縮強度は高くなった。

上記の検討において、各高炉スラグ細骨材を比較すると、S2の場合に比表面積は最大となっていた。しかしながら、8時間の空砕処理を行った場合(S8)には比表面積は減少し、連続した細孔を形成しながら数10 μ m程度の累積細孔量は増加していた。このことから、比表面積の増大がセメントペーストと高炉スラグ細骨材の反応性を高めたことで、マトリクス全体として高い強度発現性を持ったと考えられる。

高炉スラグ細骨材表面において内包される空隙を有する粗な角張った表面形状は、破壊時にマトリクスの脆弱性をもたらすとも考えられ、空砕処理で骨材の表面改質を行うことで、最適な反応特性と硬化性状を持つ高炉スラグ細骨材を生成できる可能性が高いと言える。

養生温度の違いにおいて、細骨材の種類にかかわらず、90 $^{\circ}$ CとしたNo.8~No.11の方が80 $^{\circ}$ CとしたNo.1~No.5よりも強度が高くなっており、反応温度が圧縮強度に影響を及ぼすことがわかった。特に、S2を用いた場合、90 $^{\circ}$ Cよりも80 $^{\circ}$ Cとすることで、他の細骨材を用いるよりも相対的に高い圧縮強度を発揮した。これは、空砕処理による物理特性の変化と境界相における反応の関係が温度の影響を受けることを示唆している。

4. まとめ

空砕処理による高炉スラグ細骨材の物理特性について、角張った形状が丸みを帯びながら、空砕時間により比表面積および累積細孔量が変化した。高炉スラグ細骨材の物的な特性のうち、比表面積の増大と温度の影響により、表面改質された高炉スラグ細骨材を用いた方が圧縮強度は高くなった。

高炉スラグ細骨材の高度かつ汎用的な利用促進に向けて、様々な要求性能に合わせた配合条件および反応条件を精査することが重要である。これに関して、最適な表面改質を施した高炉スラグ細骨材を作製するための空砕処理条件との関連性を明らかとする必要がある。

謝辞

本論文で行った実験にあたり、北海道大学大学院工学研究院佐藤靖彦准教授には多大なるご協力とご助言を賜りました。この場をお借りして深謝いたします。

参考文献

- 1) Paweena Jariyathitipong, 藤井隆史, 細谷多慶, 綾野克紀: 高炉スラグを用いたコンクリートの塩害環境下における凍結融解抵抗性に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, No.1, pp.427-433, 2013
- 2) 藤井隆史, 細谷多慶, 松永久宏, 綾野克紀: 高炉水砕スラグを用いたセメント硬化体の耐硫酸性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.847-852, 2009
- 3) 上本洋, 阿部道彦, 鹿毛忠継, 浅野研一: 高炉スラグ細骨材と天然砂を混合した細骨材を用いたコンクリートの凍結融解に関する実験, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.100-105, 2012
- 4) 露木尚光, 木之下光男, 吉澤千秋, 齊藤和秀: 高炉スラグ細骨材を使用したコンクリートの収縮低減メカニズムの考察, 土木学会年次学術講演会講演概要集, V-523, pp.1045-1046, 2011
- 5) 山崎舞, 千歩修, 長谷川拓哉: 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの耐凍害性に関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, No.1, pp.406-412, 2011
- 6) Furnas, C. C.: Grading Aggregates - I. - Mathematical Relations for Beds of Broken Solids of Maximum Density, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.23, No.9, pp.1052-1058, 1931
- 7) 河野克哉, 川口哲生, 橋本勝文, 横田弘: 初期ひび割れを通じて海水作用を受ける超高強度繊維補強コンクリートの力学特性と組成変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.283-288, 2015
- 8) 田中勲: 乾式粒子表面改質によるセメントの高性能化に関する研究, 北海道大学学位論文, 2002
- 9) 星野清一, 河合研至, 久保田修, 平尾宙: セメントの廃棄物・副産物の資源化を表す環境指標による各種セメントの評価, 第69回セメント技術大会講演要旨, pp.88-89, 2015
- 10) Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Sing, K.: Adsorption by Powder & Porous Solid, Academic Press, London, 1999
- 11) 斎藤豪, 大即信明, 橋本勝文, 坂井悦郎: 水銀圧入式ポロシメータの加圧減圧履歴曲線を用いたモルタル供試体の空げき連続性評価の検討, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.16, pp.158-164, 2009