

論文 高炉スラグ微粉末の水和活性と体積変化に及ぼす化学組成の影響

佐川 孝広*1

要旨: 高炉スラグ微粉末(BFS)の水和活性及び硬化体の自己収縮量に及ぼすスラグ化学組成の影響について検討した。JIS 塩基度が 1.73~2.03 の BFS6 種類を用い、BFS-水酸化カルシウム-無水石こうを結合材とした硬化体を作製し、粉末 X 線回折/リートベルト法により水和反応解析を実施した。BFS 反応率と水和生成物量に高い相関が認められ、アルミネート系水和物の生成量が多いほど、毛管空隙は減少した。BFS6 種類を用いて作製した高炉セメント B 種モルタルの自己収縮量には差異が認められ、 Al_2O_3 、 MgO 量の多い BFS はモノサルフェート、ハイドロタルサイトの生成量が多くなるために自己収縮が大きくなると推察された。

キーワード: 高炉スラグ微粉末, 水和反応, 自己収縮, 化学組成, 粉末 X 線回折

1. はじめに

高炉セメントは産業副産物の有効利用、 CO_2 排出量削減の観点から利用拡大が望まれている。高炉セメントに用いる高炉スラグ微粉末(BFS)の水和活性は、一般に JIS A 6206 に定められる活性度指数にて強度発現が評価され、化学組成に基づく指標は、塩基度($CaO+MgO+Al_2O_3$)/ SiO_2 (CMA/S, 以下 JIS 塩基度)が用いられている。しかしながら、同一 JIS 塩基度であっても活性度指数が異なったり、両性酸化物である Al_2O_3 はスラグの水和活性に対して CaO と等価ではないという指摘等もあり、古くより JIS 塩基度以外にも様々な指標が提案されており、近年においてもその検討が進められている^{2,3)}。

また、高炉セメントを使用したモルタルの自己収縮量は、セメントの銘柄により大きく異なることが指摘されているが⁴⁾、自己収縮量の差異に影響を及ぼす要因やそのメカニズムは必ずしも明確になっていない。そこで本研究では、JIS 塩基度が 1.73~2.03 の広範な化学組成の BFS6 種類⁵⁾を用い、BFS-水酸化カルシウム(CH)-無水石こうを結合材とした硬化体を作製し、粉末 X 線回折/リートベルト法により水和反応解析を実施した。また、BFS6 種類を用いて高炉セメント B 種を作製し、モルタルの自己収縮量の測定を行った。得られた結果から、高炉セメントの自己収縮に及ぼす BFS 化学組成や水和生成物量の影響について検討を行った。

表-1 高炉スラグ微粉末の化学組成(%)および塩基度

| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | TiO_2 | CMA/S |
|---|---------|-----------|-----------|-------|-------|---------|-------|
| A | 33.16 | 15.23 | 0.45 | 42.09 | 7.12 | 0.82 | 1.94 |
| B | 32.66 | 15.50 | 0.79 | 42.56 | 6.61 | 0.75 | 1.98 |
| C | 35.55 | 13.31 | 1.33 | 43.13 | 5.07 | 0.58 | 1.73 |
| D | 33.58 | 14.63 | 0.59 | 43.74 | 5.53 | 0.50 | 1.90 |
| E | 34.53 | 15.17 | 0.39 | 41.65 | 6.36 | 0.60 | 1.83 |
| F | 32.26 | 14.84 | 0.73 | 43.67 | 6.98 | 0.45 | 2.03 |

2. 実験概要

2.1 使用材料と活性度指数

JIS R5204 により求めた BFS の化学組成を表-1 に示す。表に示す 6 種類の BFS を用い、材齢 28, 91 日の活性度指数(BFS を 50 %置換したモルタル強度とベースセメントとの強度比)を測定した。ただし、用いた BFS のブレン粉末度は $2,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度であり、以降のペースト硬化体や高炉セメントモルタルの作製では粉末度 $4,200 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度まで微粉砕して使用した。

2.2 水和試料の調製と水和反応解析

ペーストの配合は BFS(80 %)-CH(15 %) -無水石こう(5%), 水結合材比 50%とした。ハンドミキサーにてペースト混練後、チャック付ポリ袋に厚さ 3 mm 程度に成型し、 20°C 24 時間の封緘養生を行った。脱型後、チャック付ポリ袋に少量の水と共に密封した 20°C の水中養生を行った。測定材齢は 3, 7, 28 および 91 日とした。

材齢の経過した試料は、多量のアセトンにて水和停止後、 40°C 24 時間の乾燥を行った。乾燥後の試料は遊星ミルにて微粉砕を行った後、 900°C 30 分の強熱減量および粉末 X 線回折(XRD)の測定を行った。XRD の測定条件はターゲット $CuK\alpha$ 、管電圧 40 kV、管電流 15 mA、走査範囲 $5-70 \text{ deg. } 2\theta$ 、ステップ幅 0.02 deg. とし、半導体型高速検出器を用いた。リートベルト解析は SIROQUANT Ver3.0 を用いた。水和試料と同条件にて、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ のコランダム($\alpha\text{-}Al_2O_3$)の XRD 測定を行い、これを外部標準試料としたリートベルト解析の外部標準法⁶⁾にて BFS 反応率、水和生成物量を測定した。さらに、ペースト試料の表乾質量から 40°C および 105°C 24 時間乾燥質量の減量を吸水率として測定し、次式により硬化体の空隙率を算定した⁶⁾。

*1 前橋工科大学 工学部 社会環境工学科 准教授 博士(工学) (正会員)

$$V_{\text{pore}} = \frac{(w_1 - w_2) / \rho_w}{1 + Ig / 100} (WC + 1 / \rho_c) \quad (1)$$

ここに V_{pore} : 空隙率(vol./vol.)

w_1 : 表乾質量(g)

w_2 : 40 °Cまたは 105 °C乾燥質量(g)

Ig : 40 °Cまたは 105 °Cからの強熱減量(%)

WC : 水結合材比

ρ_c : セメントの密度(g/cm³)

ρ_w : 水の密度(1.0 g/cm³)

表乾質量は、ペースト試料を水中から取り出し、目で見える水膜を拭き取った後直ちに測定した値とし、40 °Cおよび 105 °C乾燥質量の測定は異なる試料を用い、乾燥時間は 24 時間とした。ここで、セメント硬化体中の空隙と水分状態を次のように定義することとした⁶⁻⁸⁾。

毛管水 : 表乾状態から 40 °C乾燥で逸散する水

ゲル水 : 40 °Cから 105 °Cでの逸散水

結合水 : 105 °C乾燥基点の強熱減量

ただし、105 °C乾燥時にエトリンサイト(AfT)、モノサルフェート(AFm)の一部の結合水が脱水することから、ゲル水量の算定において、以下の補正を行った。XRD 測定試料の 40 °C乾燥時に AfT, AFm の結合水の脱水はなく、リートベルト解析により得られた定量値のうち、AfT は 105°C乾燥で 20 分子の水が、AFm は 4 分子の水がそれぞれ脱水するものとして^{9, 10)}、ゲル水量はその値を減じて求めた。

2.3 自己収縮の測定

自己収縮の測定には、上記の BFS6 種類、普通ポルトランドセメント(石灰石微粉末の混和なし)、無水石膏を用いて高炉セメント B 種相当のセメントを作製した。高炉スラグの SO₃は 2%、スラグ置換率は 45%に調製した。モルタルの配合は、水セメント比 35%、5号珪砂を細骨材比 1.0 で用い、ポリカルボン酸塩系減水剤にて流動性を調整した。自己収縮の測定は文献⁹⁾を参考として、φ 50×100 mm 試験体を用い、モルタルと型枠面との摩擦を除去するために底面および側面にテフロンシートを設置し、埋込型ひずみゲージ(弾性係数 2.75 GPa)を用いて測定した。モルタルの打設後、水分逸散を防ぐためにパラフィンフィルムにて被覆しアルミニウムテープで封緘した。測定環境は 20 °C一定とした。使用した埋込型ゲージの弾性係数は大きく、モルタル成型直後からの測定はできないため、硬化原点は測定開始後の収縮→膨張から再び収縮に転じた時点(材齢 14 時間程度)とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 活性度指数

モルタル圧縮強度試験の結果から、活性度指数を算出した。修正塩基度を(aCaO+bMgO+cAl₂O₃)/SiO₂と定義し、活性度指数との寄与率を各係数 1 以下の制約条件のもと重回帰分析を行った。各係数の値を表-2に、修正塩基度と活性度指数との関係を図-1に示す。図中カッコ内の数値は、JIS 塩基度との寄与率である。図示されるように、修正塩基度により活性度指数との相関は高くなり、BFS の水和活性に及ぼす化学組成の影響は CaO, MgO, Al₂O₃ で等価でなく、CaO の寄与が大きいたことが示された。

3.2 水和反応解析

図-2には、スラグ反応率と水和生成物量との関係を示す。ここで、水和生成物は AfT, AFm, ヘミカーボネート(Hc), ハイドロタルサイト(HT)および C-S-H の合算量である。図示される通り、スラグ反応率と水和生成物量との関係は極めて相関が高く、本研究での水和反応解析結果は妥当であると判断される。また、BFS の種類によ

表-2 修正塩基度式中の係数

| a | b | c |
|-------|--------|-----------------------------------|
| (CaO) | (MgO) | (Al ₂ O ₃) |
| 1.000 | -0.186 | 0.407 |

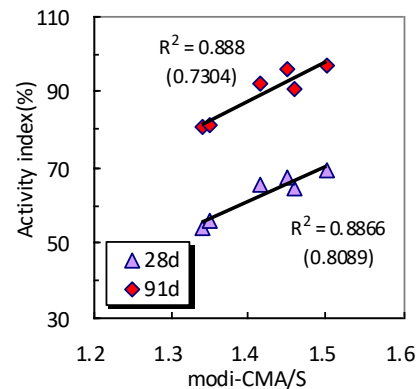


図-1 修正塩基度と活性度指数との関係

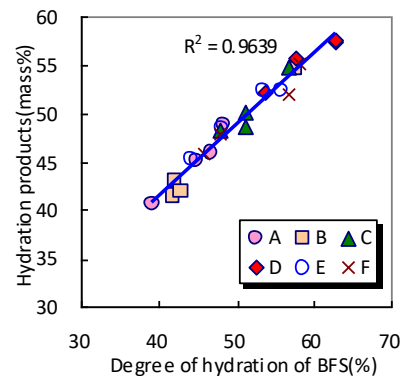


図-2 スラグ反応率と水和生成物量との関係

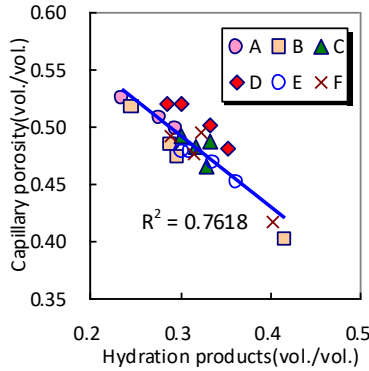


図-3 水和生成物体積と毛管空隙量との関係

りスラグ反応率の値は異なり、材齢 28 日で 43~63 %程度の値となった。

図-3 には、水和生成物体積と毛管空隙量との関係を示す。両者の相関も高く、図-2 と併せ、高炉スラグの反応により水和物が生成して毛管空隙が減少する、といった一連の高炉スラグの反応プロセスは、高炉スラグの化学組成に依存せずに同一であると判断される。

また、本研究のペースト配合では、材齢 91 日で CH は系に残存した。図-4 にはスラグ反応量と CH 消費量との関係を示す。両者に相関は認められず、BFS の反応による CH の消費量は種類や材齢によらず、CH の消費率は 47~59 %程度と算定された。図-5 には、スラグ反応率と C-S-H の CaO/SiO₂ モル比(以下、C/S)との関係を示す。C/S は Taylor による高炉セメント水和反応の相組成モデル¹⁾を参考に、スラグの水和による水和物として AFm, C-S-H, HT を、C-S-H の Al₂O₃/CaO モル比を 0.04 とそれぞれ仮定し、スラグ反応率の値から物質収支により算定した¹²⁾。いくつかの仮定を含むため、C/S の絶対値には議論の必要はあるが、スラグの水和の進行により、C/S は低下する傾向が認められた。図-4, 5 の結果より、BFS の反応は材齢の経過に伴い CH を消費しながら進行するのではなく、継続的な Ca²⁺イオンの供給が必要なくとも初期のアルカリ刺激により反応が進行する、いわゆる潜在水硬性であることをよく表すものと考えられる。

図-6 にはスラグ反応率と毛管空隙量との関係を示す。スラグの反応が進行し、水和生成物の体積が増すほど毛管空隙は減少する傾向が認められた。ただし、BFS-D についてはスラグ反応率は高いものの毛管空隙の減少量は少なく、スラグの水和によるアルミネート系水和物と C-S-H の生成比の差異や C-S-H のキャラクターの差異などに起因することが考えられる。

以上の検討から、スラグの反応による水和物の生成や毛管空隙の減少について、全体の傾向を確認することができたが、スラグの種類や化学組成の影響については明らかでない。そこで、スラグ化学組成が水和生成物量に及ぼす影響について検討する。

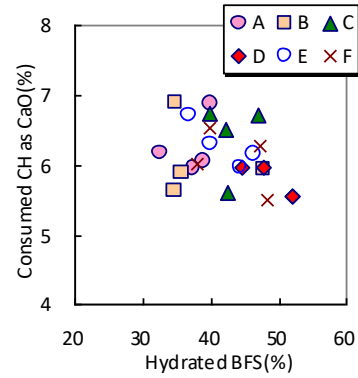


図-4 スラグ反応量と CH 消費量との関係

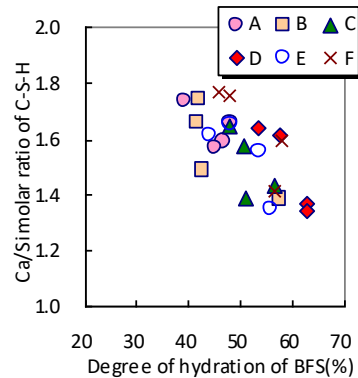


図-5 スラグ反応率と C-S-H の C/S との関係

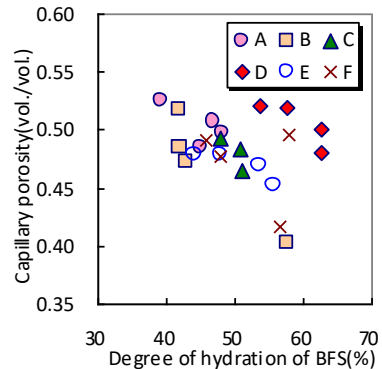


図-6 スラグ反応率と毛管空隙量との関係

本実験での BFS 硬化体の結合材組成では、材齢 3 日で無水石こうは全て消費され、材齢 3 日では AFm, HT の生成はごく僅かでほぼ AFt のみが生成し、材齢 7 日以降で AFt, AFm, Hc, HT の生成が認められ、材齢 91 日においても CH は残存した。図-7 には、BFS の Al₂O₃ 量と材齢 7 日での AFm 生成量との関係を示す。以降で水和生成物量は無水物換算し、絶乾の結合材質量に対する割合で示す。一般に、高炉セメントや BFS 硬化体での AFt, AFm 生成量は、混和する石こう量(SO₃)との関係で議論する機会が多いが、本研究では混和した石こう量は一定であり、図示されるように、AFm の生成量は BFS の Al₂O₃ 量に依存すると考えられる。長期材齢では、AFt から AFm への転化、Hc や HT の生成、AFm から AFt と Hc の生成などが複雑に絡み合い、個別の生成物量での議論が困難と考

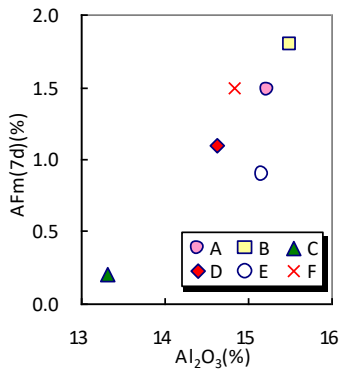


図-7 Al₂O₃量と材齢 7 日の AFm 生成量との関係

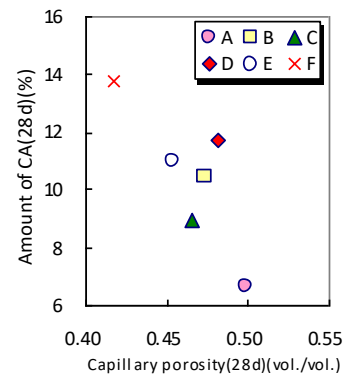
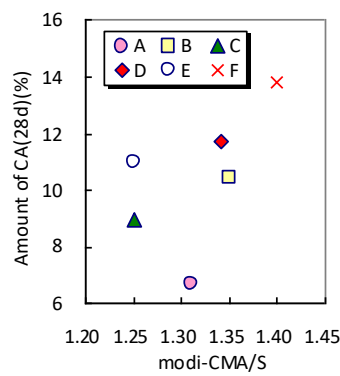


図-8 修正塩基度および材齢 28 日の毛管空隙量とアルミネート系水和物生成量との関係

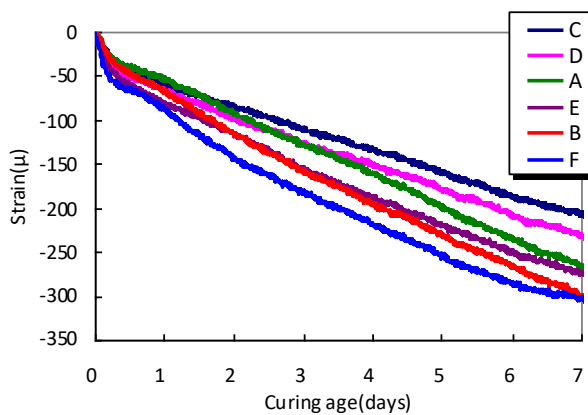


図-9 高炉セメント B 種の自己収縮測定結果

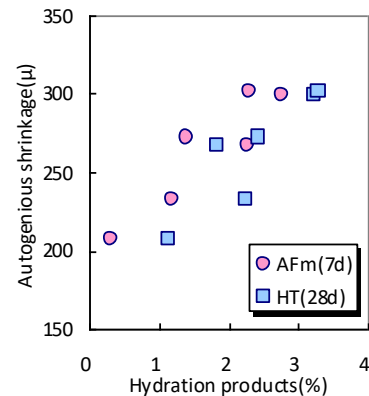


図-10 水和生成物量と自己収縮量との関係

表-3 各種特性値とモルタル自己収縮量との寄与率

| R ² | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | CMA/S | A/S | MA/S | AFm 7d | AFt 7d | HT 28d | Porosity(7d) | |
|----------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|------|------|--------|--------|--------|--------------|------|
| | | | | | | | | | | | Capillary | Gel |
| | 0.67 | 0.68 | 0.05 | 0.77 | 0.69 | 0.79 | 0.84 | 0.83 | 0.08 | 0.80 | 0.24 | 0.27 |

えられることから、AFt, AFm, Hc, HT の合算量をアルミネート系水和物(CA)と定義し、CA 量と BFS の水和活性との関係について検討することとする。

図-8 には、修正塩基度および材齢 28 日の毛管空隙量と CA 生成量との関係をそれぞれ示す。図示される通り、スラグの塩基度が高いほど CA 生成量が多く、毛管空隙の減少が顕著となる傾向が認められた。しかし、データにはややバラつきもあり、材齢 91 日の測定値では必ずしも上記の傾向は認められないことから、より詳細な検討は今後の課題である。

3.3 モルタルの自己収縮

図-9 には自己収縮の測定結果を示す。凡例は、材齢 7 日での自己収縮量の順に並び替えた。図より、スラグの種類で自己収縮量は異なった。そこで、自己収縮とスラグ化学組成や反応生成物量との関係について検討した。

表-3 には、材齢 7 日での自己収縮量と各種特性値との相関をとった際の寄与率(R²)を示す。高炉セメントの自己収縮は、BFS 化学組成では SiO₂(逆相関)、Al₂O₃、MgO 量との相関が高かった。一方で CaO 量との相関は認められなかった。そのため、JIS 塩基度(CMA/S)よりも CaO の項が含まれない Al₂O₃/SiO₂(A/S)や(MgO+Al₂O₃)/SiO₂(MA/S)とで相関が高くなった。すなわち、Al₂O₃、MgO が多く、SiO₂の少ないスラグの自己収縮が大きくなる可能性が示唆された。水和生成物量との関係では、AFt 量との相関は認められないが材齢 7 日の AFm、材齢 28 日の HT 量とに高い相関が認められた。この関係を図-10 に示す。また、自己収縮量は材齢 7 日の毛管空隙、ゲル空隙量との相関は認められなかった。

セメント硬化体の自己収縮に影響を及ぼす要因として、AFt から AFm への転化時に大きく体積減少すること

が指摘されており^{13,14)}、そのために AFm 生成量が多いと自己収縮が大きくなると考えられる。HT の生成と体積変化の関係については現状では十分な知見がなく、今後の検討が必要である。

以上から、本研究の範囲で Al₂O₃, MgO 量の多いスラグは、AFm, HT 生成量が多くなるために自己収縮が大きくなると推測される。

4. まとめ

本研究では、高炉スラグ微粉末(BFS)の水和活性及び硬化体の自己収縮量に及ぼすスラグ化学組成の影響について検討した。JIS 塩基度が 1.73~2.03 の BFS6 種類を用い、BFS-水酸化カルシウム-無水石膏を結合材とした硬化体を作製し、粉末 X 線回折/リートベルト法により水和反応解析を実施した。また、上記 BFS6 試料を用いて高炉セメント B 種モルタルを作製し、自己収縮量を測定した。その結果、以下の結論が導かれた。

- 1) スラグの化学組成と活性度指数との関係について検討した結果、スラグの水和活性に及ぼす化学組成の影響は、CaO, MgO, Al₂O₃ で等価ではなく CaO の寄与が大きい。
- 2) スラグ反応率と水和生成物量や、水和生成物体積と毛管空隙量には高い相関が認められ、その関係はスラグの化学組成に依存しない。
- 3) スラグの塩基度が高いほど、アルミネート系水和物の生成量が多くなり、毛管空隙量の減少が顕著となる。
- 4) 高炉スラグ微粉末の種類によって、高炉セメント B 種のモルタルの自己収縮量には差異が認められる。
- 5) Al₂O₃, MgO が多く、SiO₂ の少ないスラグで自己収縮が大きくなる可能性がある。
- 6) モノサルフェートやハイドロタルサイトの生成量が多いほど自己収縮が大きくなる。

謝辞：本研究は前橋工科大学卒論生、前田一誠氏(現 鈴与建設)、飯沼祐介氏にご助力頂いた。また、本研究の一部は文部科学省科学研究費 課題番号 18K04308 の助成により実施した。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) W. Chen: Hydration of Slag Cement, Theory, Modeling and Application, PhD. Thesis, University of Twente, 2006

- 2) 伊藤貴康ほか: CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO 系スラグの活性度指数に及ぼす化学成分の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.70, pp.222-229, 2016
- 3) 當房博幸ほか: 高炉スラグ微粉末の活性度に及ぼす MnO の影響, JFE 技報, No.40, pp.75-79, 2017
- 4) J. Ekaputri, T. Ishida and K. Maekawa: Autogenous Shrinkage of Mortars Made with Different Types of Slag Cement, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.353-358, 2010
- 5) 佐川孝広, 前田一誠: 高炉スラグ微粉末の塩基度と水和生成物, 第 72 回セメント技術大会講演要旨, pp.72-73, 2018
- 6) 佐川孝広, 名和豊春: X 線回折外部標準法により測定したセメント系材料の水和反応と硬化体の相組成, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.46-52, 2014
- 7) 佐川孝広, 名和豊春: ポルトランドセメント-高炉スラグ系の水和反応-微細構造形成と乾燥収縮, 日本建築学会構造系論文集, Vol.75, No.652, pp.1029-1037, 2010
- 8) 佐川孝広ほか: 高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.3, pp.311-324, 2010
- 9) Q.Zhou, F.P.Glasser: Thermal stability and decomposition mechanism of ettringite at <120°C, Cem. Concr. Res., Vol.31, pp.1333-1339, 2001
- 10) P.D. Tennis, H.M. Jennings: A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes, Cem. Concr. Res., Vol.30, pp.855-863, 2000
- 11) Taylor, H. F. W.: Cement Chemistry 2nd. edition, pp.262-271, Thomas Telford, 1997
- 12) 佐川孝広, 名和豊春: 高炉セメントの水和反応に及ぼす養生条件と炭酸化の影響, コンクリート工学論文集, Vol.18, No.3, pp.23-35, 2007
- 13) 高橋俊之ほか: セメントペーストの自己収縮に及ぼす水和反応の影響, コンクリート工学論文集, Vol.7, No.2, pp.137-142, 1996
- 14) 原田克己, 松下博通, 後藤貴弘: 水和熱を考慮したコンクリートの自己収縮ひずみ特性, コンクリート工学論文集, Vol.14, No.1, pp.23-33, 2003

