論文 乾燥が高炉スラグ微粉末を混和させたセメントペーストの物性に及 ぼす影響の検討

安藤 零*1・Piyapong SUWANMANEECHOT*2・丸山 一平*3

要旨:本研究は高炉スラグ微粉末を混和させたセメントペーストにおける乾燥が物性に与える影響を評価したものである。置換率を変化させた3種の高炉セメント及び基準となるホワイトセメントを用いて試製した セメントペーストを4種類の相対湿度で乾燥させ、その物性の変化についてマイクロインデンテーション試 験を行い、高炉スラグの反応率と照らし合わせて検討した。その結果、高炉セメントの反応率が高い値を示 した相対湿度95%で乾燥させた供試体は、ヤング率と硬さ、及びクリープが他の条件で乾燥させた供試体と 異なる挙動を示したのを確認した。

キーワード:高炉スラグ,乾燥,マイクロインデンテーション,反応率,リートベルト法

1. はじめに

高炉セメントは製鉄の過程で副産物として得られる高 炉スラグ微粉末(以下スラグ)をセメントに一部置換し用 いる場合に、ポルトランドセメントの使用量を減じ、セ メント生産時の脱炭による二酸化炭素排出量の低減に効 果があるとされており,効率的な利用が求められている。 利点は資源の有効活用の観点からだけでなく、長期的な 強度を期待できることや¹⁾、化学抵抗性が高くアルカリ 骨材反応を低減すること²⁾、塩害に耐性がある³⁾など多 岐にわたる。一方で、ひび割れが生じやすいとの指摘も あり⁴⁾、高炉セメントの需要が高まる中、その物性を詳 しく理解することが求められている。

既往の研究として、スラグを用いたコンクリートにつ いて、その自己収縮や強度発現までの特性が報告されて いる ^{5),6)}。スラグの置換率や材齢を変化させて様々な検 討が進められているが、一方で乾燥条件を変化させた研 究に関する知見はまだまだ十分だと言えないのが現状で ある。

高炉セメント中のスラグは普通ポルトランドセメン トとは異なる水和プロセスを示すため、その強度発現ま での時間が異なることが確認されている⁷⁾。このことに 影響を及ぼす要因のひとつとして、高炉セメントの水和 プロセスが挙げられる。スラグは潜在水硬性を持ち、セ メントにその一部を置換し用いることで、ポルトランド セメント由来で生じた水酸化カルシウムがもたらす塩基 性下においては、カルシウムシリケート水和物(C-S-H) を生成することが知られている⁸⁾。一方、この生成され る C-S-H については長期的な乾燥によってさまざまな物 性を変化させることも明らかになってきている^{8),9),10),11)}。 以上を踏まえて、本研究は異なる乾燥影響を受ける物

*1 名古屋大学 工学部環境土木・建築工学科 (学生会員) *2 名古屋大学大学院 環境学研究科 (学生会員) *3 名古屋大学大学院 環境学研究科教授 工博 (正会員) 性に関してヤング率,硬さ,クリープを同時に評価する にあたり、マイクロインデンテーション試験を採用した ^{12),13),14)}。さらにこの結果をスラグの反応率と照らし合わ せて検討することで、乾燥条件が高炉セメントの物性に 及ぼす影響を検討した。

2. 実験概要

2.1 試料の作成

今後, 核磁気共鳴装置を用いた詳細分析への検討を想 定しているため、ホワイトセメントを採用し、スラグを 既知の割合で混合した3種類の高炉セメント及び基準と なるホワイトセメントを用い、実験を行った。使用した ホワイトセメントとスラグの密度とブレーン値及び強熱 減量,化学組成を表-1に示す。スラグの置換率は0%, 20%, 40%, 60%とし, 水粉体比 0.4 で自転・公転ミキサ にて 1000 rpm で 1 分 30 秒の練り混ぜを行った。練り混 ぜ後、ブリージングが収まるまで 30 分ごとに練り返し を行い, その後, 3×13×300 mm の型枠に打ち込みを行 い, 材齢3日で脱型した。脱型後, 材齢28日まで恒温室 (室温 20±3℃)で水中養生し, 300 mm の供試体を端部か ら 100 mm おきに 2 点で切断し, 3 体の供試体を得た。 切断の後,特定の塩の飽和水溶液にて相対湿度(以下 RH) 11%, 40%, 58%, 95%に調湿した箱の中に二酸化炭素吸 収剤を加え,材齢56日を迎えるまで静置した。使用した 塩を表-2に示す。以下それぞれの供試体を WBFS-スラ グ置換率-RH で表す。例として, スラグ置換率 20%, 11% RH で用意した供試体は WBFS-20-11 で表す。

2.2 スラグの反応率測定

佐川と石川らの算出方法に基づき¹⁵⁾¹⁶,未水和高炉セ メント及び各パラメータの高炉セメントペーストを900

	Density	Blaine		SiO ₂	Al2O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	S	SO_3	Na ₂ O	K ₂ O
	(g/cm ³)	(cm ² /g)	1g.1055	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
White	3.05	3420	3.18	22.68	4.5	-	0.19	65.07	1.19	-	1.19	-	2.75	0.06	0.07
Slag	2.91	3140	0.05	34.28	14.87	0.25	-	43.27	5.92	0.56	0.18	0.58	-	0.2	0.24

表-1 化学組成表

表-2 相対湿度調整に用いた塩

RH(%)	11	40	58	95
Salt	LiCl ₂	NaI	NaBr	KNO3

度で 30 分間加熱し未水和スラグを結晶化させた後,コ ランダム (α -Al₂O₃)を標準物質として,内部標準法 10%mass で混合し,粉末 X線回折測定及び Rietveld 解析 により定量を行った。以下,XRD と称する。XRD の測 定条件は,X線源 Cu-Ka,管電圧 40 kV,管電流 40 mA, 走査範囲 2 θ =5~70°,ステップ幅 0.02°,スキャンスピ ード 0.125°の条件で行い,リートベルト解析はソフトウ ェア TOPASver6.0 により行った。また定量に際しては,ホワイトセメント由来の鉱物として,C₃S (mono),C₂S (α , β),C₃A(cubic, ortho), Periclase(MgO),Gypsum(CuSO₄· 2H₂O), free-CaO を対象とし,スラグ由来の鉱物として, Gehlenite(C₂AS),Akermanite(C₂MS₂),Merwinite(C₃MS₂)を 対象とした。以下に水和率の算出式を式(1)として示す。

$$\alpha_B = \{1 - (B_d/B_0)\} \times 100 \tag{1}$$

αB: 高炉スラグの反応率(%)

- B₀: 未水和高炉セメントの Gehelenite, Akermanite, Merwinite の合計の定量値
- *B*_d: 各パラメータの高炉セメント Gehelenite, Akermanite, Merwinite の合計の定量値

2.3 マイクロインデンテーション試験

高炉セメントペーストのヤング率,硬さ,クリープを 評価するために、マイクロインデンテーション試験を行 った。圧子として Berkovich のマイクロインデンターと レーザー変位計を用い図-1 と図-2 に示すように、13 N/sec で 20 N に達するまで加力をし、20 N の荷重を 300 秒保持した後,除荷しその変位を測定した。1 体の供試 体につき最低 15 点試験を行った。また試験は供試体に 特定の塩を用いて、湿度を調整した気体を二酸化炭素吸 収剤に通して送りこむことで、炭酸化を抑えつつ各乾燥 状態に近い RH を有する空気で養生しながら行った。

以下にヤング率,硬さ,クリープを評価するために用 いた式(2)-(5)とSについて図-3に示す¹⁴⁾。図-3はマ イクロインデンテーション試験における、クリープ変形



図-1 押し込み深さと接触範囲の模式図¹⁴⁾



と荷重の関係の模式図であり、ここで Pmax は本試験では 荷重の最大値 20 N である。また本試験で計測されるク リープ変形の最大値を hmax とし、除荷開始時の変位と荷 重の関係から、その傾きを S とし除荷開始直後の供試体 の剛性を定義した。14)

$$M = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_c}}$$
(2)

M:ヤング率(GPa)

- S:除荷開始直後の供試体の剛性(N/m)
- β: 圧子の幾何学的形状による定数(-)
- Ac:最大荷重に達したときに、インデンターが供 試体に接する初期の表面積(m²)

$$H = \frac{P_{max}}{A_c}$$
(3)

H:硬さ(MPa)

Pmax:最大試験力(N)

$$CC = \frac{h_{max} - h_{ini}}{h_{ini}} \tag{4}$$

CC:クリープ係数(-) h_{max}:クリープ変形の最大値(m) h_{ini}:クリープ変形の初期値(m)

$$C_i = \frac{\ln(\frac{t}{\tau} + 1) \times P_{max}}{2a_c \Delta h(t)}$$
(5)

Ci:クリープ弾性率(GPa)

- t:荷重をかけてから経過した時間(sec)
- τ:実験データより近似曲線でフィッティングしたクリープの進行を示すクリープ特性時間 (sec)
- Pmax:最大荷重(N)
- ac:最大荷重に達したときに、インデンターの接 する初期の範囲の半径(m)

Δh: クリープの変化量(m)

3. 実験結果と考察

3.1 スラグ反応率

XRD/Rietveld 解析によって,加熱した高炉セメントペ ーストから得たスラグ反応率を図-4 に示す。すべての 置換率において,同じ置換率を RH 別に見たとき,95% RH で水和が進んでいる傾向が確認できた。さらに置換 率が上がるほど,スラグ反応率が下がることも確認でき た。

また本研究のスラグ反応率は既往の研究と比べやや 高い値を示している。例えば、本研究では材齢 56 日にお ける置換率 20%の WBFS-20 シリーズのスラグ反応率は







図-5 ヤング率 M

概ね 70%程度であり,既往の研究では材齢 91 日置換率 25%でスラグ反応率 57%程度である¹⁶⁾。これは試料作製 時に自転・公転ミキサを用いた為,練り混ぜの効率が良 く,反応初期において,セメントクリンカの水和が十分 に進んでいたことに起因していると考えられる。セメン トの種類が異なるため,同様に扱い比較することはでき ないが,本研究で用いた供試体のスラグ反応率は示し得 る値であると考えている。

3.2 マイクロインデンテーション試験

図-5から図-8にそれぞれ供試体のヤング率,硬さ, クリープ係数,クリープ弾性率を示す。さらにクリープ 弾性率と,実験データよりフィッティングしたクリープ クリープ特性時間を算出するための事例特性時間を図-9に,得られた特性時間のグラフを図-10に示す。 3.2.1 ヤング率

図-5に示される RH とヤング率 M の関係を示す。す べての置換率において,湿度との関係からみた場合、低 湿度になるほどヤング率が大きくなる傾向が確認できる が、RH が 60%と 95%の場合には逆の傾向が確認される ものがある。これは、高湿度の状況により乾燥開始後か らも追加の水和が生じ、空隙が減少したことによるもの と推定される。また、WBFS-0 のヤング率は,湿潤の 95% RH ではその他のスラグを混合したペーストよりも大き いが,60% RHより乾燥した状態ではもっとも小さい傾 向を示した。

3.2.2 硬さ

図-6 にインデンテーション硬さを示す。最大湿度の 95% RH 時点では、すべての供試体の中で、WBFS-0の 値が最大値をとり、スラグを入れたものよりも高い値を 示した。WBFS-0の供試体は、乾燥にともなって非常に 緩やかに硬さが上昇した。これに対してスラグを置換し た供試体は,95% RHではWBFS-0よりも小さいものの, 乾燥するとともに硬さは大きく増大し、11% RH では, WBFS-0 と同等かそれ以上の値になった。95% RH 時点 においては乾燥開始時点から追加の水和がスラグで確認 されていることから、もし、これらの乾燥の影響のみを 抽出すれば、さらに強さの増大傾向が大きくなったと推 察される。 すなわち, 本研究で取得したインデンテーシ ョン硬さの変化には水和の影響と乾燥の影響が混在して いる可能性が高い。そのため、母材セメントの水和につ いても分析を行うとともに、相組成を明らかにした上で ダウンスケールして、今後 C-S-H の体積あたりの挙動を 評価することが重要である。

また,スラグの反応により生成した C-S-H の Ca/Si 比 が低下していると考えると,低 Ca/Si 比のものほど乾燥 による硬さ増大の影響が大きくなるものと推察された。 ゆえに今後, Si や Al の核磁気共鳴装置を用い, C-S-H 中 の Si や Al の状態に着目したうえで,適切に Ca/Si 比を 評価し,物性との相関を確認することが課題である。 3.2.3 クリープ係数

本研究におけるクリープ係数は荷重を 20 N で保持し た時におけるクリープ変形の初期値と最大値の比で示さ れ,変形の差が小さいほど,すなわちクリープ係数が小 さいほど硬くなることを示している。

図-7 に見られるように乾燥の度合いが大きくなる 低湿度側でクリープ係数は概ね減少した。この傾向は, 従来の巨視的なコンクリートのクリープの実験によって 確認されている傾向と同一である。ここでスラグを混和 した供試体に着目し,置換率別に実験結果を見ていくと, 最大の RH である 95% RH について,置換率が上がるほ どクリープ係数は大きくなる。ただし,WBFS-0とWBFS-60 の値は同一であり,混和と未混和の間には大きな差が 生じており,連続的な挙動とはなっていない。また最大 の 95% RH より乾燥している 60% RH においてはスラグ 置換率の最も高い WBFS-60 がクリープ係数の減少した 割合が高く,スラグ置換率の最も低い WBFS-20 がこの 割合が低いことが示された。

3.2.4 クリープ弾性率

図-8にクリープ弾性率を示す。算出には、図-9のよ



図-9 クリープ弾性率と時間の近似曲線

うに,式(5)中の2変数を求めるため Zhang らの用いた 曲線により,クリープ中の変位と時間の関係に対して最 小二乗フィッティングを行い決定した¹²⁾。

いずれの供試体もインデンテーション硬さと同様に低 湿度にいくほどクリープ弾性率は大きな値を示した。 95% RH と 11% RH におけるクリープ弾性率の変化量 は、スラグ置換率が大きくなるほど大きい傾向を示した。

3.2.5 クリープ特性時間

クリープひずみの進行特性を代表する指標であるク リープ特性時間について図-10に示す。WBFS-0, WBFS-20, WBFS-40 については概ね同様の傾向を示したが, WBFS-60 は乾燥にともなって大きな変化が生じた。特性 係数が大きいほど,クリープの進行はゆっくり生じるこ とになるので,RH が高い,すなわち C-S-H の中に水が 多く存在するほど,高い粘性が生じる微小空隙内での応 力による水の再配分の影響から相対的に乾燥時よりもゆ っくりクリープは進行することが明らかになった。

4. まとめ

本研究は異なる乾燥条件における高炉スラグ微粉末を 混合したセメントペーストの物性評価を目的に,マイク ロインデンテーション試験を行い,ヤング率,硬さ,ク リープ係数,クリープ弾性率,クリープ特性時間につい て測定を行った。

スラグ反応率に関しては、置換率が上がるほど同じ乾燥条件で反応率は低下した。同じ置換率で見ると、11% RHから 60% RHまではほぼ同一の反応率を示していたが、95% RHでは乾燥(あるいは調湿)開始以降の追加の反応が生じたと考えられた。

ヤング率について、いずれの条件でも乾燥にともない ヤング率が増大する傾向が確認された。スラグ置換率が 大きい場合については、その変化率は大きい傾向がみら れた。また、スラグの置換の有無に着目すると、湿潤時 では無混和のものがもっともヤング率が大きかったが、 低湿度の乾燥においては、それらの傾向は逆転する傾向 にあった。

インデンテーション硬さも同様に,スラグ置換率にお いて乾燥による硬さ変化は大きかった。

クリープ係数,クリープ弾性率からは,95% RH と 60% RH に着目した場合,スラグの混和の有無によるク リープ係数の大小関係は逆転することがあり,これらの 挙動を詳細に分析するには,相組成を明らかにして,C-S-H に着目したダウンスケール手法により C-S-H あたり のクリープを導出する必要があると考えられる。

クリープの進行速度に関する特性係数については,高 湿度ほど相対的に進行速度はゆっくりする傾向を示した。



謝辞

本研究は日本学術振興会の科学研究費助成事業 18H03804からの支援を受けた。ここに感謝を表します。

参考文献

- 長塩靖祐,桝田佳寛:エコセメントを用いたコンクリ ートの長期強度に及ぼす高炉スラグ微粉末混合の影響,日本建築学会構造系論文集, Vol.74, pp.1187-1198, July2009
- 2) 澤田由美子ほか:高強度コンクリートのアルカリ骨 材反応性と高炉スラグ微粉末による抑制効果に関す る研究,日本建築学会構造系論文賞, Vol.479, pp.1-6, Jan.1996
- 松元淳一,武若耕司,山口明伸,梅木真理:高炉スラ グ微粉末を用いたコンクリート構造物の塩害と炭酸 化の複合劣化機構に関する研究,土木学会論文集 E, Vol.65, No.3, pp.378-391, 2009
- 4) 社団法人日本建築学会:マスコンクリートの温度ひび割れ制御設計・施工指針・同解説,社団法人日本建築学会,2019年11月
- 5) 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.26,No.1,pp.135-140,Jul.2004
- 6) 臼井達哉,宮原茂禎,丸屋剛,大友健:異なる養生温 度条件下における高炉セメントコンクリートの自己 収縮ひずみと収縮応力の特性,土木学会論文集 E2(材 料・コンクリート構造), Vol.70, No.1, pp.92-103, 2014
- 佐川孝広,石田哲也,Yao LUAN,名和豊春: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
- Maruyama, I. et al : Microstructural and bulk property changes in hardened cement paste during the first drying process, Cement and Concrete Research, Vol.58, pp.20-34, April2014
- 9) Maruyama, I., Igarashi, G., Nishioka, Y.: Bimodal behavior

of C-S-H interpreted from short-term length change and water vapor sorption isotherms of hardened cement paste : Cement and Concrete Research, Vol.73, pp.158-168, July2015

- 10) Maruyama, I. et al : Microstructural changes in white Portland cement paste under the first drying process evaluated by WAXS, SAXS, and USAX, Cement and Concrete Research, Vol.91, pp.24-32, Jan.2017
- Maruyama, I. et al : Dynamic microstructural evolution of hardened cement paste during drying monitored by 1H NMR relaxometry, Cement and Concrete Research, Vol.122, pp.107-117, Aug.2019
- 12) Zhang, Q. et al: Long-term creep properties of cementitious materials: Comparing microindentation testing with macroscopic uniaxial compressive testing, Cement and Concrete Research, Vol.58, pp.89-98, April2014
- 13) Wei, Y., Liang, S., Gao, Xiang, G. : Indentation creep of cementitious materials: Experimental investigation from

nano to micro length scales, Construction and Building Materials, Vol.143, pp.222-233, July2017

- 14) Frech-Baronet, J., Sorelli, L., Charron, J.-P. : New evidences on the effect of the internal relative humidity on the creep and relaxation behavior of a cement paste by micro-indentation techniques, Cement and Concrete Research, 91, pp.39-51, Jan.2017
- 15) 佐川孝広,名和豊春:X線回折リートベルト法による 高炉スラグの定量評価、コンクリート工学年次論文 集,Vol.32, No.1, pp.155-160, 2010
- 16) 石川玲奈,名和豊春,佐川孝広:加熱試料を用いた X 線回折-リートベルト法による高炉セメント中のスラ グ反応率測定法の検討,セメント・コンクリート論文 集, Vol.69, pp.76-81, 2015
- 17) Luan, Y., et al. : Enhanced Model and Simulation of Hydration Process of Blast Furnace Slag in Blended cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.10, pp.1-13, Jan.2012