

論文

[1040] スラグ高含有セメントの水和・強度発現機構について

正会員 富沢年道 (新日鐵化学)
 正会員 近田孝夫 (新日鐵化学)
 正会員 〇檀 康弘 (新日鐵化学)
 正会員 後藤政勝 (新日鐵化学)

1. まえがき

セメント用混和材の一つとして古くから高炉スラグ微粉末が用いられてきたが、わが国では従来 J I S でその上限量を 70% と定められていたこともあって、その量を超える範囲のものに関する報告は、比較的少なかった(1, 2)。しかし最近では、マスコンクリートの温度ひびわれ対策の一つとして、より低熱型セメントの要望が高まり、混和材を多量含む領域のセメントに関する研究が多く行われてきている。本報告は、高粉末度の高炉スラグ微粉末(スラグまたはスラグ粉末と称す)を多量含むスラグセメントの水和発熱・強度発現特性と水和反応・内部組織の発達の関係について検討したものである。

2. 試験方法

2. 1 使用材料

(1) 普通ポルトランドセメント: 工場製の普通ポルトランドセメント(OPC)を用いた。

(2) スラグ粉末: 粉末度 3300、4000、6000cm²/g のスラグ粉末は工場製品を用い、粉末度8000cm²/g のスラグ粉末は試験用タテ型ミルで粉砕したものを用いた。

(3) 混合試料: 普通ポルトランドセメントと粉末度の異なるスラグ粉末をV型混合機で混合して試料を調製した。

普通ポルトランドセメントとスラグ粉末の化学成分、物理的性質を表-1、2 に示す。

2. 2 混合試料の組み合わせ

(1) Aシリーズ: 粉末度4000、6000cm²/g のスラグ粉末の混合量が諸特性におよぼす影響を調べるため、表-3に示すように組み合わせた。

(2) Bシリーズ: スラグ混合量85% の場合のスラグ粉末度の影響を調べるため表-3のようにした。

2. 3 試験項目と方法

上記試料の圧縮強さ、水和熱、X線回折、ポロシチー、結合水、SEM 観察を行った。圧縮強さ、水和熱は JIS R 5201, 5203 により試験した。X線回折、ポロシチー、結合水、SEM 観察用の試料は、JIS R 5203に準じて作成した。水セメント比40% のペースト硬化体を所定の材令で試験した。結合水の測定では、主としてトリノイト、カルシウム・

表-1 化学分析

試料	lg. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	SO ₃
OPC	2.3	20.3	5.0	2.7	63.7	2.0	0.18	3.1
スラグ	0.2	33.7	14.0	0.9	43.8	4.9	0.37	0.8

表-2 物理的性質

試料	比重	粉末度 cm ² /g	凝結 時間		圧縮強さ kgf/cm ²		
			始発	終結	3日	7日	28日
OPC	3.14	3700	1-40	2-40	214	285	435

表-3 スラグ粉末の粉末度・混合量の組み合わせと記号 (A シリーズ) (B シリーズ)

スラグ混合量 (%)	スラグ粉末度 (cm ² /g)		スラグ粉末度 (cm ² /g)	スラグ混合量 85%
	4000	6000		
0	4A0	—	3300	3.3 B 85
5.0	4A50	6A50	4000	4 B 85
7.0	4A70	6A70	6000	6 B 85
8.0	4A80	6A80	8000	8 B 85
8.5	4A85	6A85		
9.0	4A90	6A90		
10.0	4A100	6A100		

シリケート水和物(CSH)，カルシウム・アルミナート水和物(CAH), Ca(OH)_2 のそれぞれの脱水温度を考慮して、40、150、400、550℃における重量減少量を測定して、水和結合水を算出した。本試験では参考のためスラグ粉末と Ca(OH)_2 の硬化体についても試験したが、 Ca(OH)_2 の添加量はR. D. Coale ら(3) の報告を参照して、2%とした。

3. 試験結果と考察

3. 1 圧縮強さ

試験結果を図-1、2 に示す。Aシリーズ、スラグ粉末度 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ の場合、スラグ混合量が大きくなると初期の材令では、圧縮強さは直線的に低下するが、材令28日ではスラグ混合量70%程度でもOPCに近い強さを発現する。しかし80%以上では強さの低下は大きい。スラグ粉末度 $6000\text{cm}^2/\text{g}$ の場合は、その微粉末効果によりいずれの材令でもスラグ粉末度 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ の場合よりも強さはかなり大きくなった。また、Bシリーズ、スラグ量85%の場合、スラグ粉末度が強さにおよぼす影響は大きく、ほぼ直線的に増加し、材令の経過に伴ってその効果は大きい。

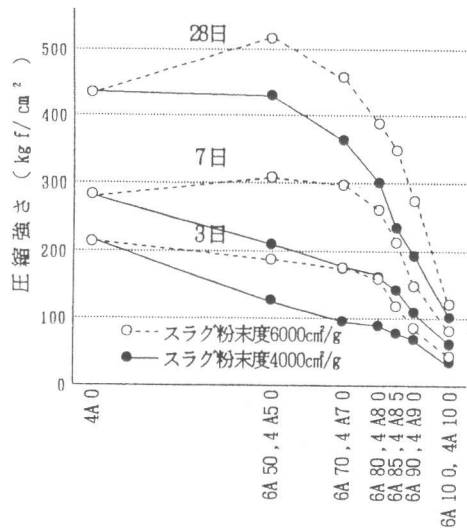


図-1 スラグ量・スラグ粉末度と圧縮強さの関係

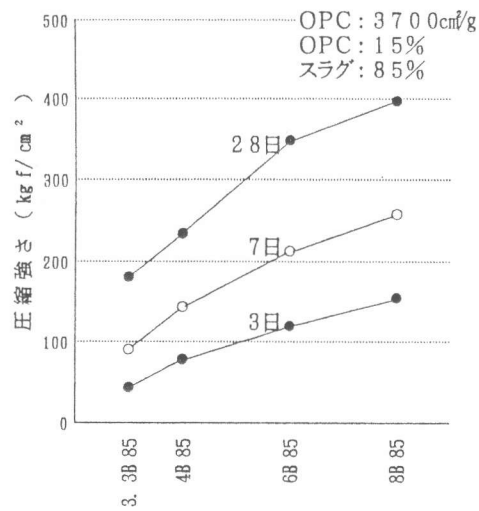


図-2 スラグ粉末度と圧縮強さの関係

3. 2 水和熱

試験結果を図-3、4 に示す。水和熱におよぼすスラグ粉末の混合量、粉末度の影響も圧縮強さと同じような傾向を示す。これらの結果は阪本らの報告(4)とほぼ一致する。しかし今回の試験で

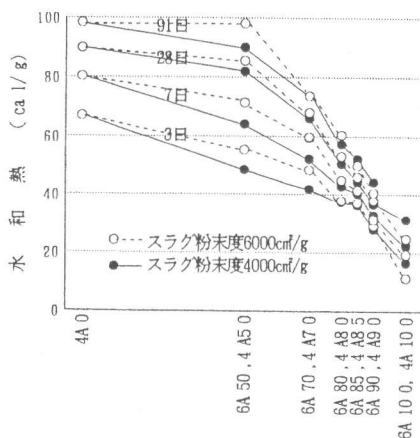


図-3 スラグ量・スラグ粉末度と水和熱の関係

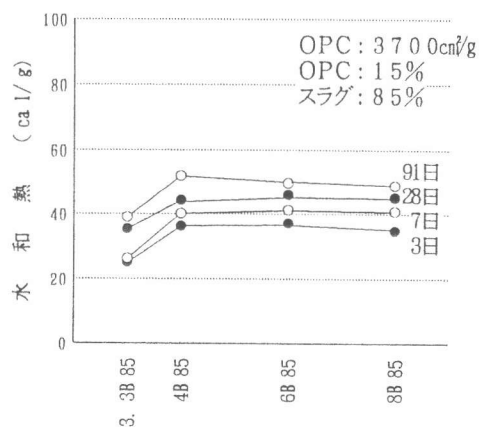


図-4 スラグ粉末度と水和熱の関係

図-4に示したようにスラグ量85% の場合の水和熱におよぼすスラグ粉末度の影響は、粉末度が $3300\text{cm}^2/\text{g}$ から $4000\text{cm}^2/\text{g}$ になると、各材令とも水和熱は上昇するのに対し、 $4000\sim 8000\text{cm}^2/\text{g}$ の範囲では材令の経過に伴いいくらか大きくなるものの、粉末度の影響はほとんど認められない。阪本ら(4)はスラグ粉末度 $3700\sim 6500\text{cm}^2/\text{g}$ の範囲で、水和熱におよぼすスラグ粉末度の影響は、材令初期ではほとんど認められず、材令28日以降でわずかに認められた。一方本試験では、粉末度 $3300\sim 4000\text{cm}^2/\text{g}$ の範囲で水和熱は明らかに上昇するが、 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上ではほとんど変わらないという特徴ある傾向を示した。

3. 3 X線回折

X線回折図の一例を図-5に示す。材令28日のスラグ混合量が0 ~85% の範囲の試料では、水和物としてエトリンガイト、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と未反応のクリンカ- 鉱物が検出された。スラグ量が増すと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピーク高さは順次小さくなり、生成量が少なくなることを示した。エトリンガイトは、4A0 と比べて4A50, 4A70, 4A85のピーク高さはやや小さく、生成量の小さいことを示唆しているが、スラグ混合量による差は明確でない。また、4A0, 4A50, 4A70 では CAHらしいピークも認められた。

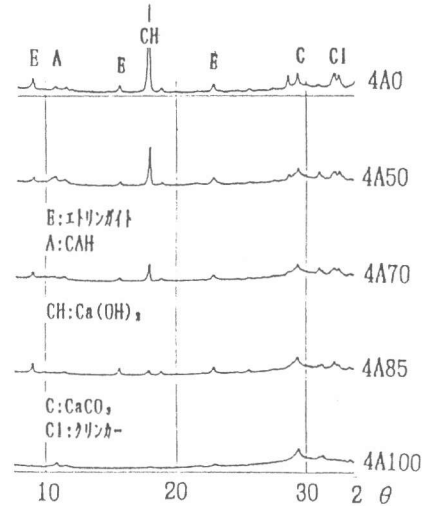


図-5 X線回折図 28日

3. 4 ポロシチー

ポロシチー測定結果を図-6、7に示す。

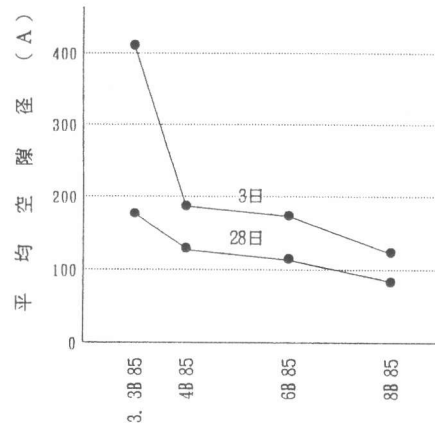
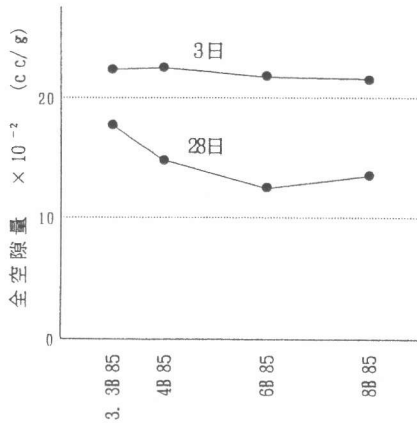


図-7 スラグ粉末度とポロシチーの関係

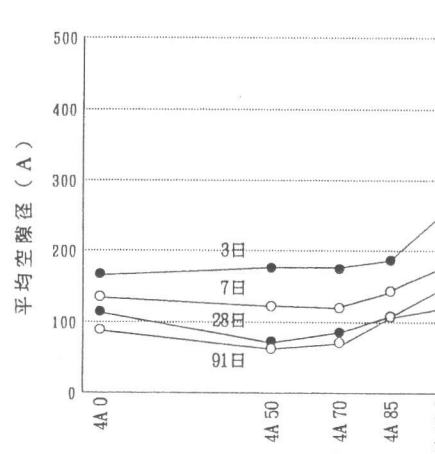
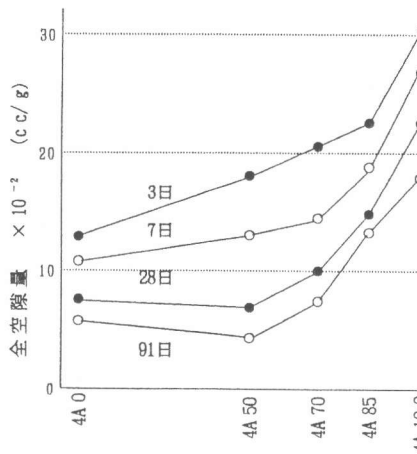


図-6 スラグ量とポロシチーの関係

スラグ混合量、粉末度にかかわらず、材令が経過すると全空隙量、平均空隙径ともに減少し、水和が進行していることがわかる。スラグ粉末を混合した場合の一つの特徴は、例えば図-6中材令7日の結果では、スラグ混合量が増すと全空隙量は増加しているが、平均空隙量は4A0.に比べて4A50, 4A70 はやや小さく、4A85, 4A100でもそれほど大きくない。この傾向は材令が経過するにつれて著しい。これはスラグ粉末を混合したものの水和物の大きさが4A0 よりも相対的に小さいことを示唆していると考えられる。また、図-7に示すようにスラグ混合量85%の場合でも、スラグ粉末が細かくなると同様に平均空隙径が小さくなり、より微細な水和物を生成して、緻密な組織を形成することが認められた。

3. 5 結合水

試験結果を図-8に示す。

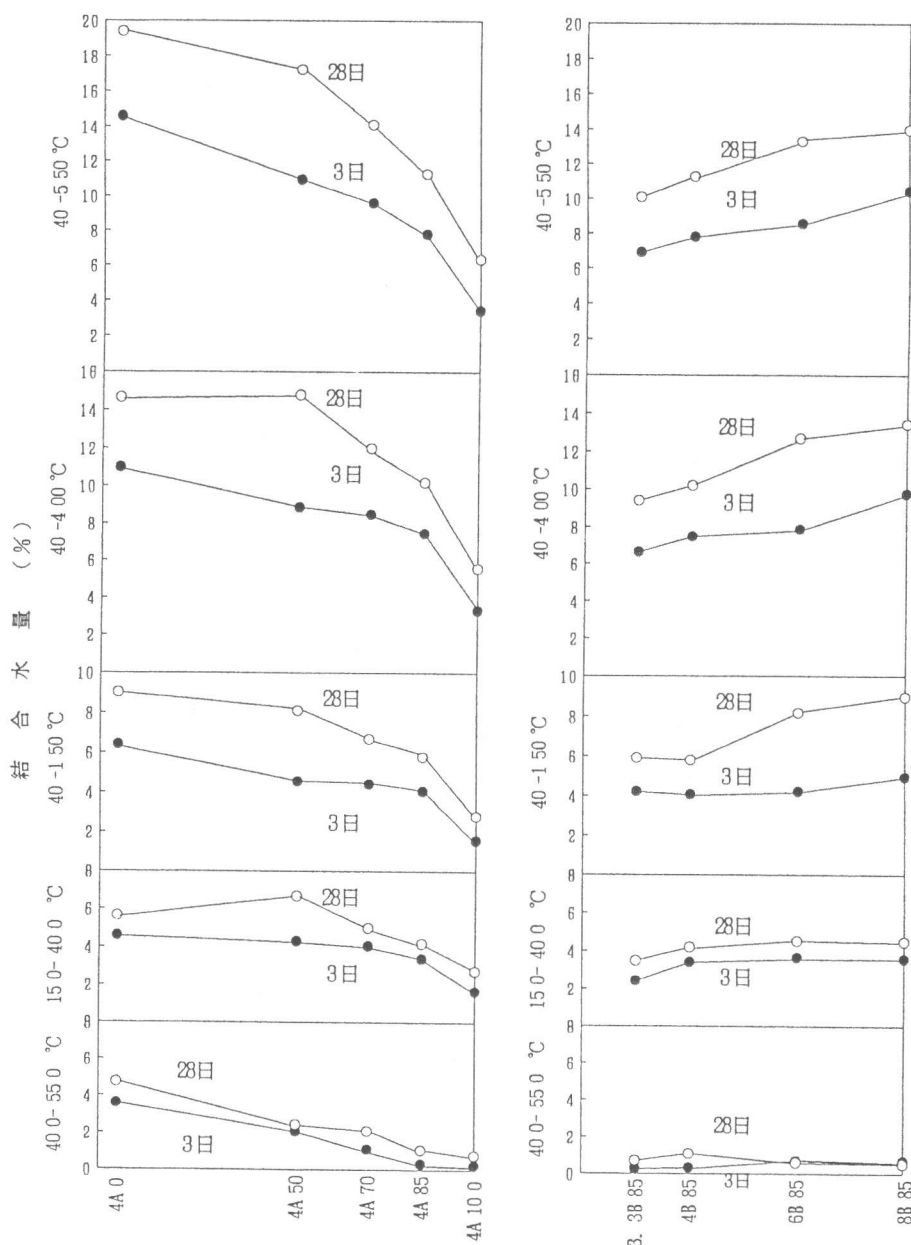


図-8 スラグ量, スラグ粉末度と結合水

スラグの水和生成物がOPCと同様であることは、すでに認められている(5, 6)ので、ここでは40-150、150-400、400-550℃の結合水を、仮にそれぞれ主としてエトリンガイト、CSH およびCAH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とする。スラグ量が大きくなると全結合水量(40-550℃) および個々の結合水量が小さくなり、スラグ量85%の場合、スラグ粉末度が大きくなると、400-550℃の結合水以外は増加傾向を示し、エトリンガイト、CSH およびCAHの生成量が増していると考えられる。ここで、40-150℃の結合水は主としてエトリンガイトと考えられるが、エトリンガイトは石膏が共存して生成するものであって、4A100の結合水として数パーセントの値を示しているのは、エトリンガイト以外の水和物の結合水が含まれていると推察される。Bシリーズの40-150℃の結合水が粉末度の大きいところで、材令3日より28日の方がかなり大きくなっているのは、もともと石膏量が少ないこと、同時に調べたX線回折結果でエトリンガイトのピーク高さが変わらなかったことなどから、エトリンガイト以外の水和物すなわちCSH およびCAHの生成量の増加によると考えられる。

図-9は、40-400℃の結合水を有効結合水として圧縮強さとの関係を示したものである。全結合水量と圧縮強度を関係づける試みは、例えば、関 慎吾ら(7)が報告しているが、これらはOPCの場合であって、スラグセメントでかつスラグ量、スラグ粉末度が異なる場合には適用できない。そこでここでは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は圧縮強度に寄与しないで、40-400℃の結合水すなわちエトリンガイト、CSHおよびCAHの生成量が寄与するものとして、両者の関係を示した。図-9をみるとわかるように、比較的精度よく関係づけることができる。

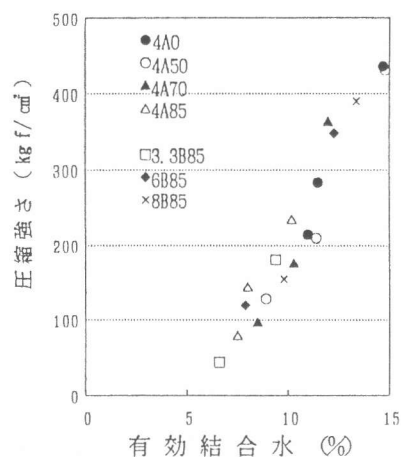


図-9 有効結合水と圧縮強さの関係

3. 6 SEM観察

写真-A, B, C, D, E, Fは硬化体内部組織の電子顕微鏡写真を示したものである。

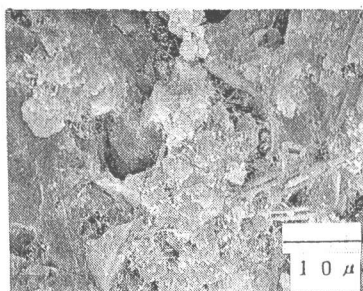


写真-A OPC 3d ×1000

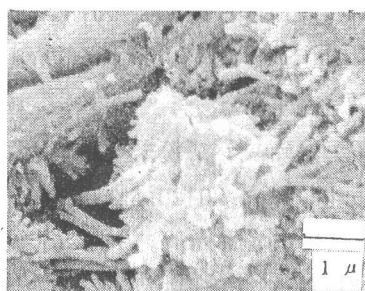


写真-B OPC 3d ×8000

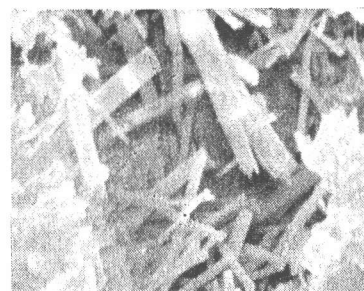


写真-C OPC 28d ×8000

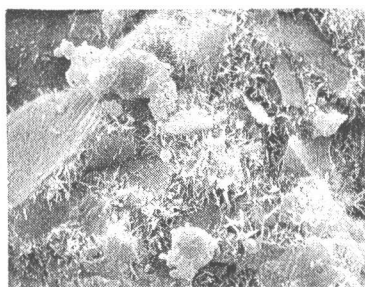


写真-D 4A85 3d ×1000



写真-E 4A85 3d ×8000

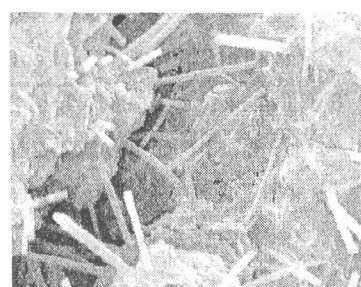


写真-F 6A85 28d ×8000

写真-A, B, D, Eは、4A0 と4A85の内部組織を比較したもので、スラグ量が多くても同じような水和物が多量生成していることをしめしている。写真-C, Fは、高粉末度のスラグ量が多い場合OPC よりも生成したエリンガイトの形状が小さいことを示している。

以上の結果を総合してみると、スラグ量が70% を越える場合でも、普通ポルトランドセメントと同じような水和物でかつ形状の小さいものが多量生成して緻密な組織を形成する。したがって、スラグ量が85% 程度と多量である場合、スラグ粉末度6000 cm^2/g 程度以上に大きくすることにより、水和発熱を抑制しつつかなりの強度発現の期待できる特徴ある結合材をつくることができる。

4. まとめ

以上の結果を要約すると次のようになる。

- (1) スラグ混合セメントで、スラグ量が70% 以上になると強度低下が大きくなるが、スラグ粉末度を6000 cm^2/g 以上にすることにより、かなりの強度増進が期待できる。
- (2) スラグ量が85% 程度と多量である場合、スラグの粉末度を4000 cm^2/g 以上に大きくしても、水和熱はほとんど変わらない。
- (3) スラグ高含有領域でも、普通ポルトランドセメントと同じような水和物が生成する。この場合、水和物は形状の比較的小さいものが多量生成するようである。
- (4) スラグセメントの場合、スラグ量、スラグ混合量にかかわらず、40-400 $^{\circ}\text{C}$ の有効結合水量と圧縮強度を一次的に関係づけることができる。

参考文献

- 1) Cesarani C. et al : A Contribution of the Study of the Physical Properties of Hardened Pastes of Portland Cements Containing Granulated Blast-Furnace Slag, Proceedings the Fifth Int. Syn. on the Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. 4, pp. 237-247, 1968
- 2) 柳田 力、太田 実 : 高炉水砕スラグ粉末を用いたコンクリートの品質に関する一試験、コンクリート工学、Vol. 15, No. 4, pp. 20-26, April, 1977
- 3) Coale, R. D. et al : Cementitious Properties of Metallurgical Slags, Cement and Concrete, Vol. 3, No. 1, pp. 81-92, 1973
- 4) 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
- 5) Taylor H. F. W. : The Chemistry of Cements, Vol. 2, pp. 51, 1964
- 6) Smolczyk H. -G. : Die Hydrationsprodukte Huttensandreicher Zemente, Zemente-Kalk-Gips, Nr. 5, pp. 238-246, 1965
- 7) 関 慎吾、笠原 清、栗山武雄、河角 誠 : セメントの水和結晶の面より見たるコンクリートの圧縮強度、コンクリートジャーナル、Vol. 6, No. 4, April, pp. 31-38, 1968