

論文 高炉スラグ微粉末とカルシウム系刺激材を使用した環境配慮型コンクリートの水和反応と組織形成

宮原 茂禎^{*1}・荻野 正貴^{*2}・岡本 礼子^{*3}・丸屋 剛^{*4}

要旨: 高炉スラグ微粉末を主たる結合材としてカルシウム系の刺激材で硬化させる、ポルトランドセメントを使用しない一般強度用の環境配慮型コンクリートを開発した。目標とする硬化後の水和物組成から水酸化カルシウムと膨張材を刺激材として選定し、ペーストを用いてその水和生成物および空隙構造を分析した。その結果、開発した環境配慮型コンクリートは特に7日までの初期材齢において、高炉スラグ微粉末が活発に反応して高炉セメント B 種を使用した同一強度レベルの配合よりも緻密な空隙構造が形成されていることが確認できた。

キーワード: 低環境負荷, 高炉スラグ微粉末, 水酸化カルシウム, 膨張材, 水和生成物, 空隙構造

1. はじめに

近年、建設産業においても他産業と同様に CO₂ を主とする温室効果ガスを削減する技術が求められている。コンクリート分野においては、セメント焼成時に排出される CO₂ がコンクリート材料全体の排出量の 90% 以上を占めており¹⁾、その削減を目的として高炉スラグやフライアッシュなどの混和材を大量に使用したコンクリートの開発が盛んに行われるようになった²⁾。

混和材を大量使用したコンクリートに関する研究は、橋梁下部構造物などのマスコンクリートとして使用する場合の温度応力低減を目的に 1990 年頃に盛んに研究され、結合材中のセメントの割合が 20~30% の低発熱型コンクリートとして実用化されている³⁾。また、魚本ら⁴⁾ は高炉スラグ 80~85%、脱硫セッコウ 12~18%、セメント 2~3% のスラグ石こう系セメントを提案している。ただし、コンクリート表面が脆弱化してペーストや細骨材が剥離していくアブサンデン現象が生じやすく⁵⁾、凍結融解抵抗性が劣ることも報告している⁶⁾。

一方、セメントを使用しない結合材の開発も行われている。その一つとしてジオポリマー技術が知られている。これは主に水ガラスと、メタカオリン、石炭灰、高炉スラグ微粉末やフライアッシュを結合材とするもので⁷⁾、メタカオリンや高炉スラグ微粉末から供給される 2 価または 3 価の陽イオンにより水ガラスのケイ酸イオン同士を結合させるものである。多くの場合は蒸気養生により反応を促進するため、二次製品へ使用されている。

その他にもセメントを使用しない結合材の研究として、高炉スラグ微粉末やフライアッシュをアルカリ刺激剤で硬化させるものが、特に欧州で盛んに報告されてい

る。刺激剤としては、水ガラスのほかにも NaOH や Na₂CO₃、などが用いられ、水和反応過程の検討も行われている^{8),9)}。この系は比較的強度発現性がよいため、蒸気養生によらない使用方法も期待されている。これについては筆者らも、現場打ちで使用することを目的として、Na₂CO₃ を刺激剤としたクリンカーフリーコンクリートを検討した経緯がある^{10),11)}。ここでは、水結合材比 50% のコンクリートにおいて材齢 28 日で 40N/mm² と十分な圧縮強度が得られた。しかし、図-1 に示すように、上述のアブサンデン現象と思われる表面の荒れが発生し、一般強度の範囲内で解決するのが困難であった。変状は、脱型時にごく表面のモルタル層の一部が型枠に付着して剥離したところから始まり、経時とともに少しずつ表面が粉状になって脱落していった。一方で齋藤ら¹²⁾ はカルシウム系の刺激剤を用いて水結合材比を 20% まで小さくした、60N/mm² を超える高強度の高流動コンクリートを提案している。以上、既往の研究事例を概観したが、現状では、セメントを使用せず、現場打ち可能でかつ通常の強度レベルのコンクリートとして実用化されている材



図-1 高炉スラグ微粉末-Na₂CO₃系コンクリートの表面の変状

*1 大成建設 (株) 技術センター 土木技術研究所 土木構工法研究室 副主任研究員 工修 (正会員)
 *2 大成建設 (株) 技術センター 土木技術研究所 土木構工法研究室 研究員 工修 (正会員)
 *3 大成建設 (株) 技術センター 土木技術研究所 土木構工法研究室 研究員 (正会員)
 *4 大成建設 (株) 技術センター 土木技術研究所 土木構工法研究室 室長 工博 (正会員)

料は見当たらない。

本研究では、セメントを使用せずに呼び強度 24N/mm² 相当で蒸気養生を必要としない汎用的なコンクリートを開発することを目標に、高炉スラグ微粉末を主たる結合材とする新たな材料構成を検討した。本報では高炉スラグ微粉末をカルシウム系の刺激材で硬化させる粉体構成について、その材料設計の考え方や、ペーストの分析による水和生成物および空隙構造の形成について報告する。なお、本報ではこのカルシウム系の刺激材を用いたコンクリートを環境配慮型コンクリートと呼ぶこととする。

2. 環境配慮型コンクリートの材料設計

新しい環境配慮型コンクリートの開発目標は、多くの構造物に汎用的に使用するために、高炉セメント B 種と同等の強度発現性および耐久性を有することとした。

高炉スラグ微粉末を大量使用したコンクリートにおける主な課題は以下のものが想定され、これらの課題の解決を図ることができる材料を選定した。

- ・ アブサンデン現象が生じやすい。
- ・ 強度発現が遅い。
- ・ 自己・乾燥収縮が大きい。
- ・ 中性化が速い。

本検討における刺激材の選定方法を図-2 に示す。ここでは硬化体の初期性能および耐久性を考慮して目標とする水和物の構成を設定し、それに近づけることができるように刺激材を選定した。一般に高炉スラグ微粉末に刺激材として作用する物質としては、陽イオンが Na⁺, K⁺, Ca²⁺ など、陰イオンが SO₄²⁻, Cl⁻, OH⁻ などから成る多くの化合物が知られている。そして刺激材の種類により水和生成物は多様に変化する。現在、NaOH や Na₂CO₃ などのナトリウム系の刺激材を使用した研究が多数報告されているが^{8),9)}、この際に水和物として生成する Na₂O - SiO₂ - Al₂O₃ - H₂O ゲルは C-S-H のようには強度発現や耐久性の向上に寄与しないと推察される。すなわち、1 価の陽イオンはシリケート同士の結合には関与できず十分な耐久性が得られないうえ、一般に溶解性

が高く早期に流出してしまい表層の品質の低下が早いと考えた。このため、高炉スラグ微粉末の刺激材として、CaO/SiO₂比が高く十分な量の C-S-H を生成させる目的でカルシウム系の材料を使用することとした。これはナトリウム系の刺激材の場合に課題となったアブサンデン現象の防止にも寄与すると考えた。カルシウム材料としては、硬化過程や硬化後に悪影響をおよぼすことが懸念される塩化物イオンなどの余分な陰イオンを与えずにカルシウムを供給できる材料として Ca(OH)₂ を選定した。そして Ca(OH)₂ の添加量を多めに設定して、水和後の硬化体に水酸化カルシウムを残存させる設計とした。これは中性化の抑制を期待したものである。

高炉スラグ微粉末を大量に使用したコンクリートの収縮は一般に大きい。この理由は明確になっていないが、本研究では収縮を抑える目的で石こうとして硫酸イオンを添加することとした。高炉セメントに混和された石こうは収縮低減だけでなく初期強度を増進することも知られており¹³⁾、本研究においてもこの効果を期待している。

ここで選定した水酸化カルシウムと石こうは別々に粉体で添加することも可能であるが、本研究ではこの両者を含む材料で収縮の抑制効果が高いと考えられる石灰系の膨張材を使用した。ただし、異常膨張の懸念やコストの面から膨張材の使用量は標準添加量の範囲内に抑え、膨張材だけでは不足するカルシウム成分は別途に水酸化カルシウムを添加して補うこととした。したがって、最終的に使用する結合材料は高炉スラグ微粉末、膨張材、および水酸化カルシウムとなる。

3. コンクリートによる硬化性状の確認試験

この材料設計に基づき、予備試験により呼び強度 24N/mm² 相当のコンクリートとすることができる刺激材添加量および水結合材比を決定した。コンクリートでの使用材料と配合を表-1 および表-2 に示す。高炉スラグ微粉末はブレン比表面積が約 4500cm²/g の石こう添加品を用いた。膨張材は標準添加量 30kg/m³ の石灰系のもを使用し、水酸化カルシウムは特号消石灰として市販

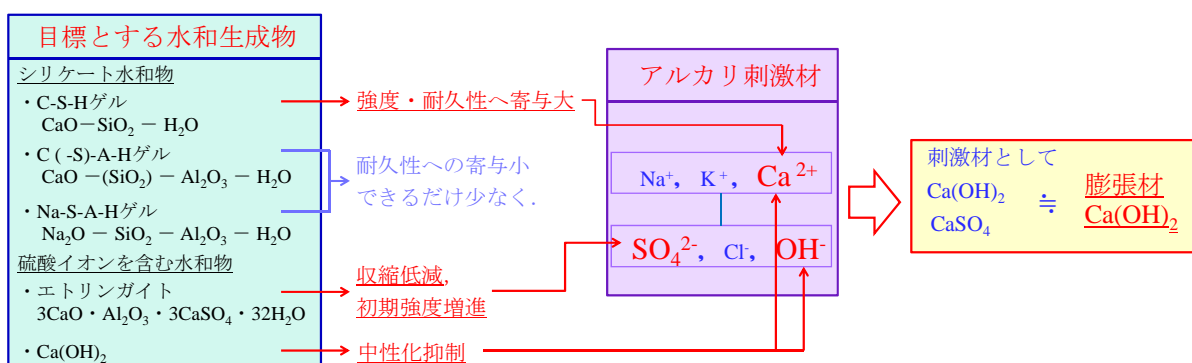


表-1 使用材料

材料名	記号	仕様
高炉スラグ微粉末	BFS	無水石こう添加品, 密度 2.89g/cm ³ , ブレーン値 4460cm ² /g
膨張材	EX	石灰系膨張材, 密度 3.14g/cm ³ , ブレーン値 3500cm ² /g
水酸化カルシウム	CH	特号消石灰, 密度 2.8g/cm ³ , 600μm 全通
石灰石微粉末	LSP	密度 2.65g/cm ³ , 75μm80%通過
高炉セメント B 種	BB	密度 3.04g/cm ³ , ブレーン値 3780cm ² /g
細骨材	S	山砂, 表乾密度 2.63g/cm ³ , 吸水率 1.58%
粗骨材	G	碎石, Gmax 20mm, 表乾密度 2.66g/cm ³
高性能 AE 減水剤	SP	ポリカルボン酸エーテル系, 密度 1.04g/cm ³
水	W	水道水

表-2 環境配慮型コンクリートの配合

単体量(kg/m³)

W	粉体 (P)				S	G	SP P×%
	結合材 (B)			LSP			
	BFS	EX	CH				
155	333	30	32	37	714	958	0.7

W/B=38.9%, s/a=42.7%, 空気量 6±1.5%

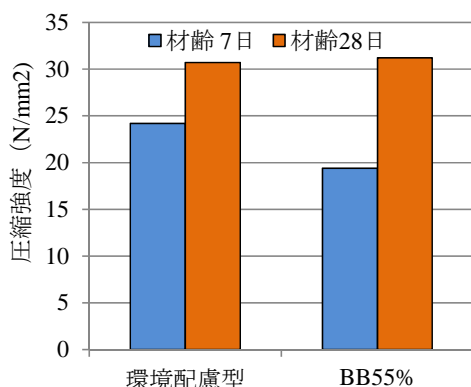


図-3 圧縮強度試験結果

されている材料を使用した。混和材を大量使用したコンクリートは一般に凍結融解抵抗性に劣る⁹⁾ことを考慮し、空気量は6%を標準とした。本報では高炉スラグ微粉末、膨張材および水酸化カルシウムを結合材と呼ぶこととする。環境配慮型コンクリートの結合材の構成割合は高炉スラグ微粉末：膨張材：水酸化カルシウムを 100：9：9.5とし、さらにコンクリートの強度増進のために石灰石微粉末を BFS の 10% (内割り) 添加した。水結合材比は 38.9%とした。比較用は高炉セメント B 種コンクリートとし、水結合材比は 55%とした (以降, BB55%とする)。

圧縮強度の試験結果を図-3 に示す。材齢 7 日における圧縮強度は BB55%よりも高く、強度発現は良好であった。材齢 28 日においては両者ともに 30N/mm²程度となる。

図-4 にコンクリート試験体表面の状況を示す。セメントを使用しないためコンクリートは白身を帯びている。



図-4 環境配慮型コンクリートの表面状況

コンクリート表面は平滑であり、材齢 3 日での脱型時に表面剥離は確認されなかった。その後 3 ヶ月以上屋外曝露を継続しているが、アブサンデン現象などの変状は確認されず、既報^{10),11)}の Na₂CO₃ を刺激剤としたクリンカーフリーコンクリートに比べて、大きく改善された。

本環境配慮型コンクリートは新たな材料構成であり、水和物構成や空隙構造などの基本的な性質を把握しておくことが非常に重要である。以降では、上述の環境配慮型配合のペーストを用いた各種の化学分析試験の結果について報告する。

4. ペーストによる水和および空隙構造試験

4.1 使用材料および配合

ペーストでの試験に使用した材料は上述のコンクリートと同一とした。各材料の蛍光 X 線による化学組成および粉末 X 線回折により同定された結晶鉱物を表-3 に示す。配合割合もコンクリートと同一で、表-4 に示す通りとした。比較用ペーストも同様に高炉セメント B 種を使用し、水結合材比を 55%とした。

4.2 試験方法

ペースト試料の分析項目は、コンダクションカロリメータによる水和発熱、TG-DTA による結合水量および水酸化カルシウムの生成量、粉末 X 線回折による鉱物の同定、および水銀圧入式ポロシメータによる空隙分布測定とした。

表-3 使用材料の化学組成および鉱物構成 (単位 mass%)

材料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	含有鉱物
BFS	30.6	13.6	0.350	44.6	5.95	3.38	An
EX	6.11	2.03	1.59	74.7	0.611	14.4	CaO, An, C ₃ S, CH, Gyp,
CH	0.156	0.064	0.781	98.8	0.712	0.068	CH
LSP	0.582	0.271	0.151	98.3	0.525	0.019	CC
BB	23.7	8.30	1.86	57.6	3.28	3.61	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C ₄ AF, Gyp

An:無水石こう, CH:水酸化カルシウム, Gyp:二水石こう, CC:カルサイト

表-4 ペースト試験配合割合 (単位: mass%)

種別	水結合材比 (%)	W	結合材 B			LSP	高炉 B 種
			BFS	刺激材			
				EX	CH		
環境配慮型	38.9	35.6	77.2	6.9	7.3	8.6	—
BB55%	55	55	—	—	—	—	100

水和発熱測定は 20℃に保持された装置内で、水粉体比 60% (水結合材比 65.6%) の条件で練り混ぜ、水和過程の吸発熱を測定した。練混ぜから測定は自動で行われるが、他の分析で使用したペーストと同じ 38.9%の水結合材比では装置による練混ぜが十分に行えなかったため、水結合材比を前述の値に増加させて測定した。なお、水セメント比がカロリーメータの測定結果に与える影響は小さいことが報告されている¹⁴⁾。

TG-DTA による結合水量と水酸化カルシウム量の測定、および粉末 X線回折測定による鉱物同定は水和停止後にアスピレータ乾燥を 7 日間施した試料を微粉砕して測定した。測定により得られた結合水量および水酸化カルシウム量は式(1)および式(2)を用いて結合材単位あたりの割合に換算した。

$$\text{結合水量 (結合材あたり)} = \frac{I}{(100-I)} \times \frac{P}{B} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{CH 量 (結合材あたり)} = \frac{I_{\text{CH}} \times 100}{(100-I)} \times \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{P}{B} \times 100 \quad (2)$$

I: 1000℃までの逸散水量 (%), P/B: 全粉体にしめる結合材の割合の逆数(環境配慮型は 1.1, BB55%は 1.0), I_{CH}: 水酸化カルシウム中の水分逸散量 (%), M_{CaO}: CaO の分子量 (56.08), M_{H₂O}: H₂O の分子量 (18.02)

空隙構造測定は、粗粉砕により 5mm 程度とした破砕試料に D-dry 乾燥を 7 日間施したのち、水銀圧入式ポロシメータにより 200 μm から 2nm の空隙を測定した。

4.3 試験体の製作

水和発熱測定以外の分析に用いるペーストは、所定の割合で練り混ぜたのち、φ50×30mm 程度の蓋のできる小型のプラスチック容器へ流し込み、ブリーディングが

落ち着くまで 20 分に 1 回程度、練り返しを行った。その後、水分の逸散がないように底部に水を張った容器内に保管し、20℃の恒温室において材齢 7 および 28 日まで湿空養生した。

養生後の試験体は脱型し、粗粉砕しながら大量のアセトンにより水和を停止した。水和停止後は上述の分析項目に応じた乾燥処理を実施して試料とした。

5. 試験結果および考察

図-5 にコンダクションカロリーメータによる水和初期の発熱速度の測定結果を示す。ここで環境配慮型のペーストは、無水石こうが添加された高炉スラグ微粉末を使用した配合に加えて、同一配合で石こうを添加していないものを用いた場合も測定した。環境配慮型の発熱量は、BB55%と比較すると、セメントを使用していないため少なくなった。また、カルシウムシリケートの水和により現れる第 2 ピークの開始がやや遅れる傾向が現れた。

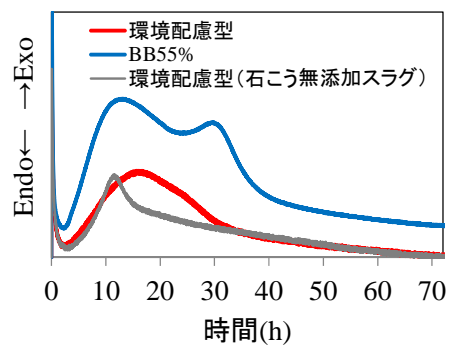


図-5 カロリーメータによる発熱速度

表-5 粉末 X線回折同定結果

種別	材齢	CC	CH	Ett	An	Gy	C ₂ S
環境配慮型	7 日	○	○	○	△	×	×
	28 日	○	△	○	×	×	×
BB55%	7 日	△	○	○	×	×	○
	28 日	△	○	○	×	○	○

○: 存在する, △: 少量であるが存在する,

×: 検出限界以下

鉱物の記号 CC:カルサイト, CH:水酸化カルシウム, Ett:エトリンガイト, An:無水石こう, Gy:二水石こう

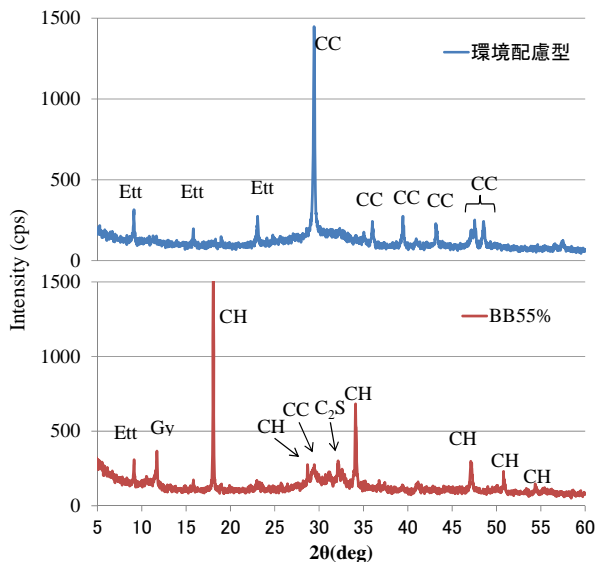


図-6 粉末X線回折測定結果 (材齢 28 日)

環境配慮型について石こうの有無で比較すると、石こうが添加された高炉スラグ微粉末を使用した場合には水和発熱量が多くなり、収縮の抑制効果だけでなく刺激材として反応促進に寄与しているものと推察された。

表-5 に粉末 X 線回折による同定結果を、図-6 に材齢 28 日における回折図を示す。これ以降の環境配慮型の分析結果は石こうを添加した高炉スラグ微粉末を使用したものである。環境配慮型のペーストでは、エトリンガイトが主な結晶性の水和生成物であった。X 線回折では水酸化カルシウムは少量となっており、多くが反応により消費されたことが確認された。炭酸カルシウムは主に材料として使用した石灰石微粉末のものである。膨張材や高炉スラグ微粉末に含まれていた無水石こうは材齢 7 日で若干残存していたが、28 日では検出限界以下となり、硫酸イオンを多めに添加しているものの、長期的な硫酸塩劣化の可能性は低いものと考えられる。BB55%では環境配慮型で確認された鉱物のほかに、未水和の β - C_2S や二水石こうが確認された。セメント鉱物を除けば環境配慮型と BB55%の水和生成物の種類はほぼ同様であった。

図-7 および図-8 に TG-DTA により測定した結合水量および水酸化カルシウム量を示す。水酸化カルシウム量は無水物換算して結合材あたりの量として示した。図-7 では、30~200°Cの結合水は主にアルミネート水和物によるもの、水酸化カルシウムを除く 200°C~1000°Cの結合水は主にカルシウムシリケートによるもの目安と考え、区分して示した。環境配慮型のペーストでは初期の結合水量が多く、セメントを使用せずとも高炉スラグ微粉末が反応している状況が確認できた。これは初期強度が大きかったコンクリートでの試験結果 (図-3) と

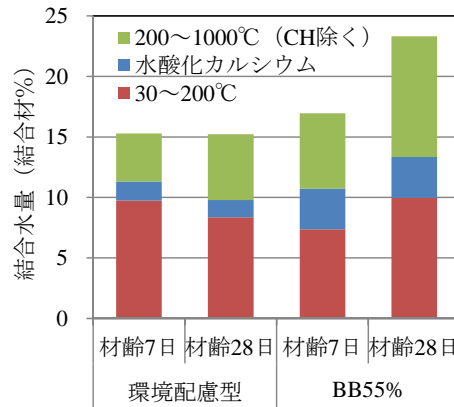


図-7 結合水量測定結果

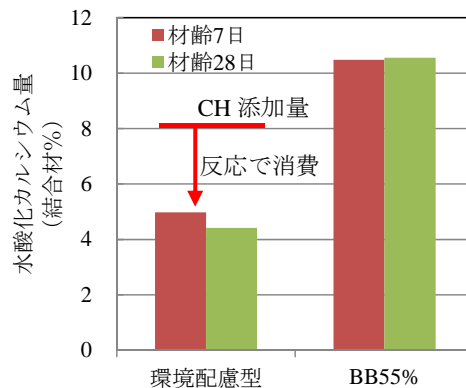
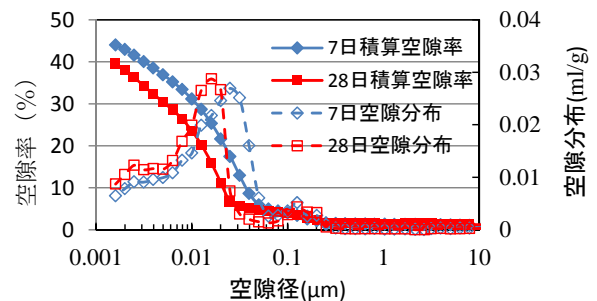
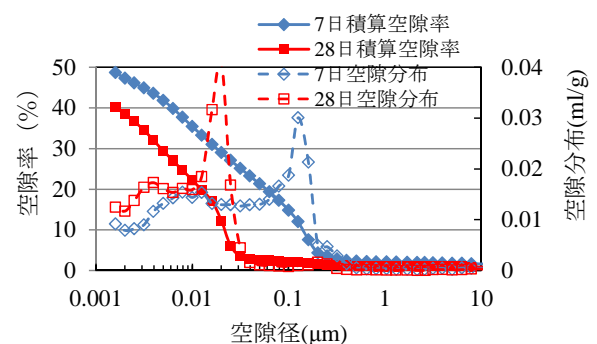


図-8 水酸化カルシウム量測定結果



a. 環境配慮型



b. BB55%

図-9 空隙構造測定結果

一致する傾向である。一方、BB55%では材齢 7 日から 28 日にかけて結合水量が増加しているのに対し、環境配慮

型ではほとんど増加していなかった。長期的には水和が進行しにくい可能性がある。また、環境配慮型では全体に占める 30~200℃での結合水量が多くなる傾向であった。水酸化カルシウム量は環境配慮型で約 4%残存しており、当初の材料設計の通りとなっている。添加した水酸化カルシウムは結合材の約 8%であり、半分程度の水酸化カルシウムが反応により消費されていた。

図-9 に水銀圧入法による空隙構造の試験結果を示す。環境配慮型では材齢 7 日では BB55%よりも小径の空隙が多く、緻密な空隙構造が早期に形成されていた。材齢 28 日では両者ともに 0.01~0.02 μm の空隙量が多くなり、類似した空隙構造となった。環境配慮型では材齢 7 日以降は空隙が充填されにくく、水和反応が緩やかになる傾向は結合水量や水酸化カルシウムの定量結果と同様であった。

この結果から、今回検討した環境配慮型の結合材は短期材齢では高炉スラグ微粉末が C-S-H やエトリンガイトを生成しながら活発に反応し、石こうがほぼ消費されると C-S-H の生成により反応が緩やかに進行していくものと考えられる。

6. まとめ

本研究ではポルトランドセメントを使用せずに高炉スラグ微粉末を主たる結合材とし、水和生成物を考慮した材料設計のもとに刺激材として膨張材と水酸化カルシウムを使用する新たな環境配慮型コンクリートを考案し、ペーストを用いた水和性生物の確認や空隙構造の調査など基礎的な検討を実施した。得られた知見を以下に示す。

- 1) 膨張材と水酸化カルシウムを刺激材として併用することで、呼び強度 24N/mm² 程度の一般強度であってもアブサンデン現象が発生しないコンクリートを製作することができる。
- 2) 水結合材比 55% の高炉セメント B 種コンクリートと比較して材齢 7 日までの初期の反応性が高く、緻密な空隙構造の形成と高い初期強度の発現が可能である。
- 3) 本研究における環境配慮型の結合材は短期材齢では高炉スラグ微粉末が C-S-H やエトリンガイトを生成しながら活発に反応し、石こうがほぼ消費されると C-S-H の生成により反応が緩やかに進行していくものと考えられた。

水和反応に関しては C-S-H などの非結晶水和物の組成などがまだ明らかにできていない。今後さらに定量的な検討を進める予定である。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート技術シリーズ 62 コンクリ

ートの環境負荷評価(その 2), 土木学会, 2006.

- 2) 和地正浩, 米澤敏男, 三井健郎, 井上和政: 高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.485-490, 2010.
- 3) 大友 健, 横井 謙二, 松岡 康訓: 混和材料を大量に添加した低発熱コンクリートの温度ひびわれ抑制効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.16, No.1, pp.1323-1328, 1994.
- 4) 魚本 健人, 小林 一輔: 高炉スラグ・排煙脱硫石こう系セメントを用いたコンクリートの圧縮強度, 土木学会論文報告集, Vol.302, pp125-138, 1980.
- 5) 魚本健人, 小林一輔, 星野富夫: 高炉水砕スラグ・セッコウ系結合材を用いたコンクリートの劣化, コンクリート工学年次論文集, Vol.2, pp.69-72, 1980
- 6) 魚本健人, 星野富夫, 森時昭: スラグ石こうセメントを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性, セメント・コンクリート論文集, Vol.35, pp.313-316, 1981.
- 7) 上原 元樹, 束原 実, 横川 勝則: ジオポリマー法による環境負荷低減 PC まくら木の作成, 土木学会第 64 回年次学術講演会公演概要集, V-369, pp.735-736, 2009.
- 8) F. Puertas, S. Martinez-Ramirez, S. Alonso, T.Vazquez: Alkali-activated fly ash/slag cement Strength behavior and hydration products, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.1625-1632, 2000.
- 9) A. Fernandez-Jimenez, F. puertas: Setting of alkali-activated slag cement, Influence of activator nature, Advances in Cement Research, Vol.13, No.3, pp.115-121, 2001.
- 10) 武田均, 岡本礼子, 宮原茂禎, 丸屋剛: 高炉スラグ微粉末の硬化性状に及ぼす各種アルカリ刺激剤の効果, 第 66 回土木学会年次学術講演会講演概要集 V-502, pp.1003-1004, 2011.
- 11) 岡本礼子, 武田均, 宮原茂禎, 丸屋剛: 高炉スラグ微粉末を結合材とした環境配慮型コンクリートの強度特性および耐久性, 土木学会第 66 回年次学術講演会講演概要集, V-503, pp.1005-1006, 2011.
- 12) 齋藤 賢, 藤原 浩巳, 丸岡 正知, 小倉 恵里香: クリンカーフリーコンクリートの基礎性状に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.497-502, 2010.
- 13) 井上和久, 田中敏嗣, 下山善秀: 高炉スラグ系混合セメントの初期水和に及ぼす石こうの影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.46, pp.74-79, 1992.
- 14) 内田清彦: 水和熱と強さ発現, セメント・コンクリート, No.542, pp.41-46, 1992.