高炉水砕スラグ硬化体に対する高炉徐冷スラグ細骨材の強度増進効果とその機構

前田拓海^{*1} 今敬太^{*1} 森泰一郎^{*1} 盛岡実^{*1}

^{*1} デンカ株式会社 青海工場セメント・特混研究部(〒949-0393 新潟県糸魚川市大字青海 2209)

要旨：結合材の主材に高炉水砕スラグ微粉末、骨材に高炉徐冷スラグ細骨材を用いて、高炉水砕スラグ硬化体に対する高炉徐冷スラグ細骨材の強度増進効果とその機構を検討した。コンシステンシーの観点では、骨材の違いによらず、フロー値に大きな差は認められなかった。初期材齢から中期、長期にわたって、骨材に高炉徐冷スラグ細骨材を用いた高炉水砕スラグ硬化体の圧縮強さは、骨材に天然川砂を用いた場合に比べて高い値を示した。高炉徐冷スラグ細骨材は天然川砂に比べて、カルシウムイオンと水酸化物イオンが多量に溶出した。高炉徐冷スラグ細骨材は高炉水砕スラグ微粉末に対する刺激材として振る舞うことで、水和が促進された。

キーワード：高炉徐冷スラグ骨材、高炉水砕スラグ微粉末、圧縮強さ、スラグ反応率、溶出イオン、pH

1. はじめに

近年、高炉セメント C 種の配合割合を超えて、高炉スラグ微粉末を多量に配合した結合材を用いて低炭素コンクリートの開発が進められている。その代表として、セメントを一切使用せず、高炉水砕スラグ微粉末を主たる結合材とした環境配慮コンクリートも開発されている¹⁾。しかしながら、高炉スラグ微粉末をポルトランドセメントと多量に置換した低炭素コンクリートは、凝結時間が長いことや初期の強度発現性が乏しいなど課題が残されており、改善が望まれている。例えば「コンクリート標準示方書」では、使用するセメントの種類によって養生期間の標準日数を提示している²⁾。これを見ると、日平均気温が 10℃以上の場合でも、高炉セメント B 種は普通ポルトランドセメントの養生日数に 2 日を加算しなければならず、日平均気温が 5℃以上で 10℃未満の場合には、3 日を加算しなければならない。したがって、より高炉水砕スラグ微粉末の配合率の高い結合材を用いる場合には、さらに長い養生期間を必要とする。これらの技術課題を解消することは、高炉水砕スラグ微粉末を多量に混和した低炭素コンクリートの幅広い普及に繋がると考えられる。

この課題を改善するためには、刺激材の活用が有効である。既往の研究より、高炉水砕スラグ微粉末に強アルカリの刺激材を用いることで初期強度が向上する結果が得られている³⁾。しかしながら、強アルカリの活用は、十分な可使時間が取れないことや、セメント中の総アルカリ量の規定値の観点から適用が制限される。このため、高炉水砕スラグ微粉末に対して非アルカリ系の刺激材の提案が求められている。

一方、製鉄所で発生する高炉スラグは、高炉スラグを水冷して得られる高炉水砕スラグと、徐冷して得られる高炉徐冷スラグに大別される。高炉徐冷スラグは主に路盤材として使用されており、近年では再生骨材の使用が優先される現状も鑑みて新たな用途開発が望まれている。

これに関連して、高炉徐冷スラグを微粉末化し、石灰石微粉末の代替材料として利用する研究も行われている。高炉徐冷スラグ微粉末は、石灰石微粉末に比べて流動性の保持効果や中性化に対する抑制効果を有し、加えて、六価クロムの還元効果も発揮するなど、機能性材料としての付加価値も見出されている^{4, 5)}。これらの研究を通じて、高炉徐冷スラグからはカルシウムイオンやチオ硫酸イオンが溶出することが明らかとなっている。このため、徐冷スラグを骨材として用いれば、高炉水砕スラグ微粉末の刺激材として作用すると考えられる。また、一般的なコンクリートは結合材に対して骨材が占める割合が多いため、骨材が刺激材として振る舞えば、骨材と結合材との遷移体改質の観点からも有効と考えられる。

そこで本研究では、塩基性物質であり、かつコンクリートの炭素排出量原単位に大きな影響を与えないエコマテリアルの高炉徐冷スラグ細骨材に着目し、高炉水砕スラグ硬化体に対する高炉徐冷スラグ細骨材の強度増進効果とその機構について評価した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

Table 1 に本研究に使用した材料の化学成分と密度を示す。試験に用いた高炉水砕スラグ微粉末(以下 BFS)は市販の 4000 ブレーンであり、セッコウ添加品である。

Table 1 Chemical composition and density

	Chemical composition (mass%)						Density (g/cm ³)
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	
BFS	42.0	14.5	32.8	0.5	2.4	5.5	2.89
CFS	40.6	13.8	34.4	0.4	0.2	7.4	2.96
CH	73.2	0.2	0.5	0.1	0	1.1	2.21

Fig. 2 Particle size of CFS and NS

BFS の刺激材には特号消石灰(以下 CH)を用いた。細骨材は徐冷スラグ細骨材(以下 CFS)と、密度 2.59g/cm³ の新潟県姫川水系の天然川砂(以下 NS)を表乾状態にて使用した。

Fig. 1 に CFS の粉末 X 線回折法(XRD)による測定結果を示す。CFS はメリライト(ゲーレンナイト $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ とアケルマナイト $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ の固溶体)を主要な鉱物とし、わずかに $\alpha\text{-CS}(\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ を含有した結晶性の高炉スラグであり、既往の研究と一致する^{6,7)}。CFS は水和不活性な結晶性のメリライトが大部分を占め、反応性を有する非晶質部分は 5% 以下と極めて少量であることが確認されているため、水硬性をほとんど有していない。

Fig. 2 に CFS と NS の粒度分布を示す。CFS は、JIS A 5011 に規定の粒度分布の範囲内となるように調製した。

2.2 試料の調製

本研究に使用したモルタルの配合を Table 2 に示す。結合材の主材として BFS を用い、刺激材として CH を用いた。既往の研究⁸⁾より、BFS の水和は CH 量が 5% 以上になると、添加量に大きく依存しない傾向を示す。また、CH とセッコウの複合系においては、刺激材の添加量が 1% を超えると、水和の促進効果はほとんど変化しないことが明らかとされている。本検討に用いた BFS にはセッコウが予め混合されているため、CH の

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of CFS

Table 2 Composition of hardened mortars

		(%)	(g)			
		W/P	W	BFS	CH	CFS NS
①	BFS+CFS	50	225	445.5	4.5	1350 —
②	BFS+NS					— 1350
③	BFS+CFS (vol. correction)					1509 —

添加量は内割り 1% として試験した。

骨材には CFS と、広く一般的に用いられる NS を比較材料として用いた(Table 2 ①、②)。ただし、CFS と NS は密度が異なるため、単位ペースト量や単位骨材容積が異なる。このため、骨材に CFS を用いた BFS+CFS の配合においては、ペーストと骨材の体積比を BFS+NS と同一とした供試体も併せて調製した(Table 2 ③)。供試体の作製には $4 \times 4 \times 16\text{cm}$ の型枠を用い、20℃の恒温室内で打設後、24 時間で脱型し、所定の材齢まで 20℃で水中養生を施した。高炉水砕スラグ硬化体に対する CFS の強度増進効果を詳細に解析するため、本研究はモルタル供試体を用いて試験した。

2.3 試験項目および試験方法

(1) コンシステンシー

コンシステンシーは JIS R 5201 に準じて、15 打フローを測定した。

(2) 圧縮強さ

圧縮強さは JIS R 5201 に準じて、材齢 1 日、3 日、7 日、14 日、28 日および 91 日で測定した。

(3) 簡易断熱温度上昇量

ステンレス製デュワー瓶(内径 85mm×内筒高さ 207mm、容量 2L)にモルタル 2kg を入れ、中心部に熱電対を設置してモルタルの簡易断熱温度上昇をデータロガーにて計測した。

Fig. 3 Flow value of mortars

Fig. 4 Compressive strength of hardened mortars

Fig. 5 Compressive strength of hardened mortar with corrected volume ratio of paste and aggregate

(4) BFS の反応率

BFS の反応率を、サリチル酸アセトンメタノール溶液を用いた選択溶解法^{9, 10)}により求めた。供試体を粗砕した後、45 μ m 篩を通過した粉体をペースト部分と仮定した。篩通過部への細骨材、水和物、未反応物の混入量に変化が生じることは避けられないが、骨材に CFS と NS を用いた場合における BFS の反応率を半定量で評価した。解析試料は、篩通過分を多量のアセトンに浸漬して水和を停止した後、40℃乾燥を 24 時間施したものを用いた。

(5) pH および溶出イオン

微粉末化した CFS と NS をそれぞれ水粉体質量比 1:10 の割合で調製し、24 時間攪拌後、上澄み液を吸引ろ過したものを用いた。上澄み液の pH 測定には pH 計(HORIBA 社製 pH メータ F-52)を用いた。また、溶出イオンの測定には原子吸光光度計(島津製作所社製 原

子吸光光度計 AA-6200)を用い、液相中のカルシウムイオン濃度を分析した。

(6) 高炉スラグの組織観察

粉碎前の塊状 CFS と粒状 BFS について、研磨面の組織観察を行った。SEM の反射電子像により化合物を判別し、EDS にて局部分析を行って化合物の同定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 コンシステンシー

Fig. 3 に各供試体のフロー値を示す。骨材の違いによらず、フロー値に大きな差は認められなかった。ただし、実際の使用に当たっては、コンクリートでの評価が必要である。

3.2 圧縮強さ

Fig. 4 にモルタルの圧縮強さを示す。初期材齢から中期、長期にわたって、骨材に CFS を用いた BFS+CFS の圧縮強さは、骨材に NS を用いた BFS+NS に比べて高い値を示した。そこで、BFS+CFS の圧縮強さが高い要因について考察した。

まず、骨材に CFS を用いることで圧縮強さが高くなった要因として、骨材の密度差による単位ペースト量や単位骨材容積の違いによる影響が考えられる。CFS の密度は NS のそれよりも大きいため占有体積が小さく、この結果、単位ペースト量が多くなり、逆に単位骨材容積は小さい。そこで、ペーストと骨材との体積比を同一とした実験水準(Table 2 ③)についても検討した。

Fig. 5 にペーストと骨材との体積比に着目した圧縮強さの試験結果を示す。骨材に CFS を用いた BFS+CFS の圧縮強さについて見ると、ペーストと骨材との体積比を BFS+NS と同一とした水準では、圧縮強さが若干低い値を示すものの、大きな差はないことがわかる。一方で骨材に NS を用いた BFS+NS と比べると、骨材に CFS を用いた BFS+CFS の方が高い値を示した。この

Fig. 6 Increase in simple insulated temperature of hardened mortars

Fig. 7 BFS reaction rate of hardened mortars

Fig. 8 Dissolved Calcium ion and pH

結果から、ペーストと骨材との体積比は、圧縮強さに大きな影響を与えないことがわかった。

そこで、次に CFS が水和に与える影響について検討した。簡易断熱による水和発熱挙動と、選択溶解法による BFS の反応率について検討した。

3.3 簡易断熱温度上昇量

Fig. 6 に各供試体の簡易断熱温度上昇量の測定結果を示す。骨材に CFS を用いた BFS+CFS の断熱温度上昇量は、骨材に NS を用いた BFS+NS に比べて大きい値を示した。この結果は、Fig. 4 および Fig. 5 の圧縮強さの結果とも一致している。骨材に CFS を用いると、BFS の水和が促進される可能性が示唆された。そこで、スラグ硬化体中の BFS の反応率について検討した。

3.4 BFS の反応率

Fig. 7 に各供試体の選択溶解法による BFS の反応率を示す。本試験の測定結果は半定量値となるが、骨材

に CFS と NS を用いた場合における BFS の反応率の傾向を評価した。どの材齢においても、骨材に CFS を用いた BFS+CFS における BFS の反応率は、NS を用いた BFS+NS に比べて高い値を示した。この結果は、Fig. 4 および Fig. 5 の圧縮強さの試験結果と、Fig. 6 の簡易断熱温度上昇量の測定結果とも一致しており、CFS が刺激材として作用していると推測できる。そこで、CFS が BFS の水和を促進させる機構について検討した。

3.5 高炉徐冷スラグ細骨材の刺激材としての作用機構の考察

Fig. 8 に CFS と NS の上澄み液から採取した pH と溶出イオンを示す。また、既往の研究結果から参考値として、本試験に使用した CFS と同一の発生源から採取した BFS について、液相中の溶出イオンの分析結果を引用した¹¹⁾。

まず、Fig. 8 の溶出イオンについて見ると、NS はほとんどカルシウムイオンの溶出が認められないのに対して、CFS では多くのカルシウムイオンが溶出していることがわかる。さらに、CFS は BFS に比べて溶出されるカルシウムイオンが約 1.5 倍多い値を示した。潜在水硬性を持つ BFS よりも CFS の方が溶出するカルシウムイオンが多い要因を次のように考えた。

Photo. 1 に CFS と BFS の反射電子像を示す。CFS には濃灰色、淡灰色、白色の部位が認められる。各部位の EDS による元素分析結果を Table 3 に示す。分析結果より、濃灰色はメリライト、淡灰色はカルシウムシリケート、白色は硫化カルシウムであると推定される。BFS は均一なガラス組成となっているのに対し、CFS は微量成分が局部的に存在していることがわかる。BFS はガラスの骨格構造が形成されているため、カルシウムイオンが溶出するためにはガラス構造の破壊、すなわち水和が生じない限り容易に溶出しないと考えられる。したがって、局部的に硫化カルシウムなどが存在する

Photo. 1 Scanning electron microscope images of CFS and BFS

Table 3 The result of analysis of BFS by EDS

Part	Analysis value (mass%)	Identification result
Dark gray	CaO : 41.0, SiO ₂ : 36.0 Al ₂ O ₃ : 14.6, MgO : 8.4	2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ 2CaO · MgO · 2SiO ₂
Light gray	CaO : 65.5, SiO ₂ : 34.5	2CaO · SiO ₂ CaO · SiO ₂
White	Ca : 52.2, S : 41.4	CaS

CFS に比べると、BFS は初期水和においてカルシウムイオンが溶出しにくい存在状況であると考察する。

一方、CFS 中の硫化物イオンは主に硫化カルシウムとして存在しており¹²⁾、空気に曝された硫化カルシウムが酸化されてチオ硫酸カルシウムに変化し、さらに酸化を受けると最終的には硫酸カルシウムに変化する¹³⁾。特にチオ硫酸カルシウムは溶解度が高いことが知られている。CFS 中の硫化カルシウムが酸化によって溶解度の高いチオ硫酸カルシウムに変化すると、その溶解度に応じてカルシウムイオンが溶出すると考えられる。

また、Fig. 8 で pH が高い値を示したのは、CFS から水酸化物イオンが溶出したためと考えられる。

CFS は BFS に対する刺激材として振る舞うことで、水和が促進されることがわかった。CFS からカルシウムイオンや水酸化物イオンが多量に溶出されることは確認されたが、BFS の水和促進メカニズムは明確ではなく、その解明は今後の課題である。BFS を多量に混和した低炭素コンクリートを配合設計する際にこの技術を応用することは、初期の強度発現を改善する手法として有効な提案と考える。

4. まとめ

結合材の主材に BFS、骨材に CFS を用いて、高炉水砕スラグ硬化体に対する CFS の強度増進効果とその機構を検討し、以下の結論を得た。

(1) コンシステンシーの観点では、骨材の違いによらず、

フロー値に大きな差は認められなかった。

- (2) 初期材齢から中期、長期にわたって、骨材に CFS を用いた BFS+CFS の圧縮強さは、骨材に NS を用いた BFS+NS に比べて高い値を示した。
- (3) CFS は NS に比べてカルシウムイオンと水酸化物イオンが多量に溶出した。
- (4) CFS は BFS に対する刺激材として振る舞うことで、BFS の水和が促進された。

参考文献：

- 1) 齋藤賢ほか：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)
- 2) 土木学会：コンクリート標準示方書 施工編、pp. 120-125 (2012)
- 3) 後藤誠史ほか：高炉水砕スラグーアルカリ刺激剤系セメント硬化体の性質、セメント技術年報、41、pp. 50-53 (1987)
- 4) 盛岡実ほか：徐冷スラグ微粉末の高流動コンクリートへの検討、セメント・コンクリート論文集、No. 54、pp. 44-49 (2000)
- 5) 盛岡実ほか：高炉徐冷スラグの還元効果とその機構、無機マテリアル学会誌、No. 12、pp. 408-415 (2005)
- 6) 井元晴丈ほか：高炉徐冷スラグ微粉末およびそれを混和したセメント硬化体の炭酸化反応と強度発現性、コンクリート工学年次論文集、Vol. 24、No. 1、pp. 201-206 (2002)
- 7) 盛岡実ほか：高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートの中性化とその機構、コンクリート工学論文集、Vol. 13、No. 2、pp. 44-49 (2002)
- 8) 近藤連一先生追悼記念誌、近藤連一先生記念事業会、pp. 151-163 (1981)
- 9) 近藤連一、大沢栄也：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究、

- 窯業協会誌、Vol. 77、pp. 39-46 (1969)
- 10) 井元晴丈、坂井悦郎、大門正機：高炉スラグの定量方法と高炉セメントの水和反応解析、セメント・コンクリート、No. 667、pp. 58-63 (2002)
- 11) 盛岡実ほか：発生源、処理方法およびエージング期間が異なる高炉徐冷スラグの成分分析、セメント・コンクリート論文集、No. 57、pp. 17-22 (2003)
- 12) 盛岡実ほか：高炉徐冷スラグ微粉末の流動性保持効果とその機構、コンクリート工学論文集、Vol. 14、No. 1、pp. 67-74 (2003)
- 13) 化学大辞典 9、共立出版、p. 652 (1993)

THE INFLUENCE OF SLOWLY COOLED FURNACE SLAG SAND EXCERPTS ON STRENGTH DEVELOPMENT EFFECT OF HARDENED MORTARS CONTAINING BLAST FURNACE SLAG, AND THOSE MECHANISMS

Takumi MAEDA^{*1}, Keita KON^{*1}, Taiichiro MORI^{*1} and Minoru MORIOKA^{*1}

^{*1} DENKA Co., Ltd., Omi Plant, Cement and Special Cement Additives Research Dept. (2209, Oaza Omi, Itoigawa-shi, Niigata 949-0393, Japan)

ABSTRACT : The influence of slowly cooled furnace slag exerts on strength development of hardened mortars containing blast furnace slag, and those mechanisms were investigated. Hardened mortars are consisted of blast furnace slag as major binder and of slowly cooled furnace slag sand found fine aggregate. The flow value difference was small between types of fine aggregate, while early to long age compressive strength of hardened mortars containing slowly cooled furnace slag sand were higher than that containing natural sand. It is assumed that the hydroxide ion dissolved from slowly cooled furnace slag sand which was carried by calcium ion has accelerated of blast furnace slag.

KEY WORDS : Slowly cooled furnace slag sand, Blast furnace slag, Compressive strength, BFS reaction rate, Dissolved ion, pH