

令和 3 年 6 月 13 日現在

機関番号：22303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04308

研究課題名(和文) 高炉スラグ微粉末の化学組成が高炉セメント硬化体の体積変化に及ぼす影響の体系的評価

研究課題名(英文) Systematic Evaluation of the Effect of Chemical Composition of Blast Furnace Slag Powder on the Volume Change of Hardened Blast Furnace Cement

研究代表者

佐川 孝広 (SAGAWA, Takahiro)

前橋工科大学・工学部・准教授

研究者番号：90621045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高炉セメントを用いたコンクリートは、著しいひび割れが見られる場合とそうでない場合があり、高炉セメントの銘柄により収縮特性が大きく異なることが指摘されているが、その原因は十分に明らかでない。本研究では、広範囲な化学組成をもつ高炉スラグ微粉末(BFS)を用い、BFSの水和活性と硬化体の自己収縮との関係を体系的に評価した。その結果、自己収縮に影響の大きいBFSの化学成分と反応生成物を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

BFSの水和活性に及ぼす化学組成の影響は、これまではJIS規格で定められた塩基度により評価されてきたが、硬化体の強度発現と自己収縮とは、影響の大きいBFSの化学組成は異なることを明らかとした。また、BFSの化学組成に応じて添加する石こう量を検討する必要があることを提言した。

これらの成果は、体積変化の少ない高炉セメントの材料設計を行う上での重要な知見であり、建設分野における環境負荷の低減に貢献できるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：It has been pointed out that the shrinkage characteristics of concrete made with blast furnace cement vary greatly depending on the brand of blast furnace cement, although the cause of this difference is not fully clear. In this study, blast furnace slag powder (BFS) with a wide range of chemical compositions was used to systematically evaluate the relationship between the hydration activity of BFS and the autogenous shrinkage of hardened products. As a result, the chemical components and hydration products of BFS that have a large influence on the autogenous shrinkage were found.

研究分野：コンクリート工学，セメント化学

キーワード：高炉スラグ微粉末 高炉セメント 水和反応 自己収縮

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

建設産業でのCO₂排出量低減などの利点から、高炉セメントの利用拡大が期待されている。一方で高炉セメントを用いたコンクリートは、著しいひび割れが見られる場合とそうでない場合があり、セメントの銘柄により自己収縮特性が大きく異なることが指摘されている。高炉セメントの体積変化(乾燥・自己収縮)に及ぼす材料特性の影響については、たとえばスラグ粉末度や置換率、石こう量の影響等が明らかにされている。しかし、メカニズムに基づき体積変化挙動を評価する基礎的知見が現状では十分ではない。これは、高炉セメントのような複合材料の水和反応を評価することは一般には困難であるためと思われ、高炉セメントの体積変化に影響を及ぼすスラグ化学組成の影響や、スラグの反応量、水和生成物種類や生成量の影響に関する知見は非常に少ない。

2. 研究の目的

本研究では、特にスラグ化学組成とスラグ水和活性との関係に着目し、粉末X線回折/リートベルト法を用いた精緻な水和反応解析手法により高炉セメントの体積変化(乾燥・自己収縮)に及ぼすセメントや高炉スラグ微粉末の物理・化学的性質を明らかにした上で、体積変化の少ない高炉セメントの組成を提案することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 使用材料

表1に本研究で使用した6種類の高炉スラグの化学組成および塩基度を示す。高炉スラグの粉末度は4,300 cm²/g程度となるように遊星ミルにて粉碎・調製し、無水石こうをS03 2.0%で添加したものを高炉スラグ微粉末(BFS)として実験に供した。高炉セメントの作製には、少量混合成分の石灰石微粉末を含有しない普通ポルトランドセメントを使用し、BFSの置換率を45%とした。

表1 高炉スラグの化学組成(%)および塩基度

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O 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) 水和反応解析

BFS、水酸化カルシウム(CH)、無水石こうを結合材としたセメントペーストを作製し、水和反応解析を実施した。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。ハンドミキサにてペースト混練後、チャック付ポリ袋に厚さ3mm程度に成型し、20 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 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 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碎を行った後、900 30分の強熱減量および粉末X線回折(XRD)の測定を行った。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 μmのコランダム(-Al₂O₃)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 および105 24時間乾燥質量の減量を吸水率として測定し、硬化体の毛管空隙、ゲル空隙量を算定した。

(3) モルタル圧縮強度

6種類の高炉セメントB種を用いた高炉セメントB種のモルタル圧縮強度を測定した。モルタルは標準砂を用いた水セメント比50%のJIS R 5201(2015)の配合とし、空気量の差異の影響を軽減するために、全ての配合で粉末の消泡剤を結合材に対して0.1%添加した。養生条件は20 水中養生とした。試験体は5×10 cmの円柱とし、試験は材齢3, 7, 28および91日にて実施した。

(4) 自己収縮の測定

自己収縮を測定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フッ素樹脂シートを設置し、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 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膨張から収縮に転じた時点(材齢17時間程度)とした。

4. 研究成果

(1) 水和反応解析

図1にスラグ反応率と水和生成物量との関係を示す¹⁾。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。

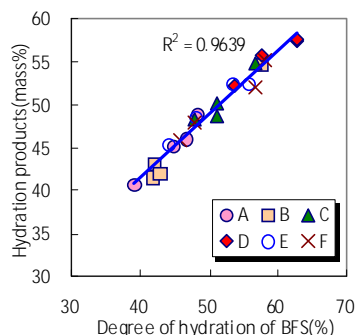


図1 スラグ反応率と水和生成物量との関係

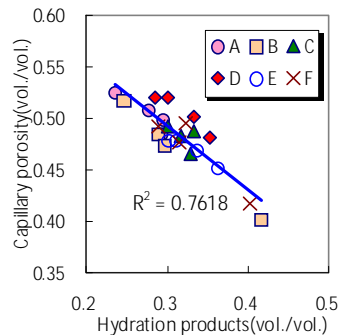


図2 水和生成物体積と毛管空隙量との関係

図2には、水和生成物体積と毛管空隙量との関係を示す¹⁾。両者の相関も高く、図1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同一であると判断される。

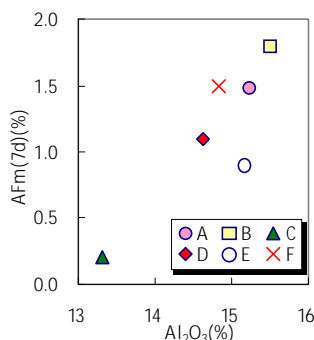


図3 Al₂O₃量と材齢7日のAFm生成量との関係

図3にはAl₂O₃量と材齢7日のAFm生成量との関係を示す¹⁾。本実験では、配合間でSO₃量は一定であり、系のSO₃/Al₂O₃モル比は、BFSのAl₂O₃量にのみ依存する。したがって、SO₃一定の条件では、Al₂O₃量が多いほどSO₃/Al₂O₃モル比は低下し、それとともなってAFmの生成量は増大したと考えられる。

(2) モルタル圧縮強度

表2にモルタル圧縮強度試験結果を、図4にその平均値を最大・最小値、変動係数と併せて示す²⁾。モルタルの配合、使用した普通ポルトランドセメントは全て同一であり、BFSの粉末度も概ね同程度であることから、得られた結果は、BFS化学組成の差異のみに依存する。材齢28日までの圧縮強度はJIS塩基度と概ね対応し、JIS塩基度が高いほど高強度となる傾向にあった。しかし、全てのBFSで材齢28日以降の強度増進が著しく、材齢91日では、JIS塩基度によらず全てのBFSで70 N/mm²程度以上の高強度を示した。また、図4に示すように、材齢28日までの高炉セメントB種モルタルの圧縮強度は、BFSの化学組成に依存して8-11%程度の変動を示す。しかし、材齢91日では、BFS化学組成の影響は変動係数で4%程度と半減し、JIS塩基度等とも相関は認められなかった。現状、国内で流通するBFSのJIS塩基度は1.8程度以上であるが、高炉セメントB種の長期強度発現に及ぼすBFS化学組成の影響は小さいという本実験結果は、例えば湿潤養生期間の延長等の施策により、低塩基度BFSの実用可能性を示唆するものと考えている。

表2 モルタル圧縮強度

	Compressive strength(N/mm ²)				CMA/S
	3d	7d	28d	91d	
A	19.0	31.4	55.5	77.0	1.94
B	21.4	35.9	58.0	75.4	1.98
C	17.9	28.8	50.1	74.4	1.73
D	19.0	33.0	55.2	74.8	1.90
E	17.1	27.2	49.1	69.5	1.83
F	21.2	35.1	61.1	70.1	2.03

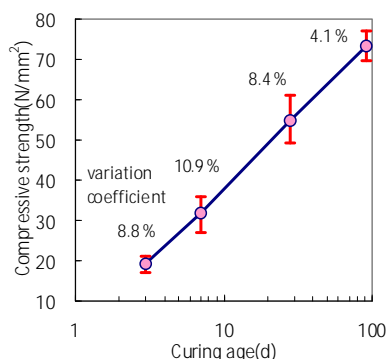


図4 モルタル圧縮強度の平均値

表3 修正塩基度式中の係数

	a	b	c
	(CaO)	(MgO)	(Al ₂ O ₃)
3,7,28d	1.000	0.063	0.185

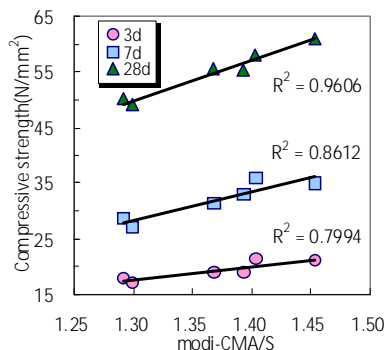


図5 修正塩基度とモルタル圧縮強度との関係

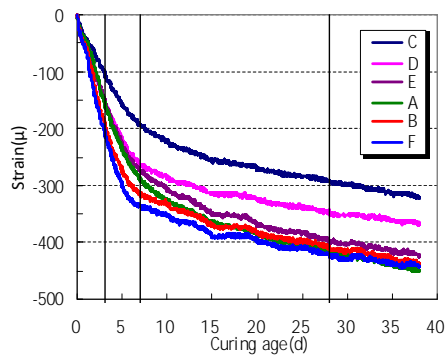


図6 自己収縮測定結果

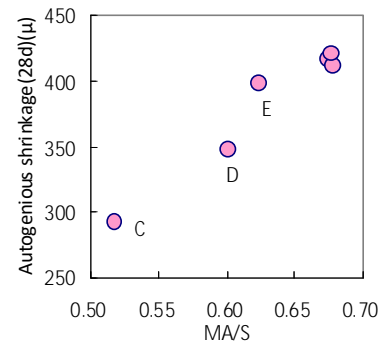


図7 (MgO+Al₂O₃)/SiO₂(MA/S)と自己収縮量との関係

表4 各種特性値と材齢28日の自己収縮との寄与率

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CMA/S	MA/S	SO ₃ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)	Strength (28d)	AFm (7d)	HT (28d)	AFt (7d)	C-S-H (7d)	DOH (28d)
R ²	0.66	0.84	0.13	0.93	0.68	0.95	0.84	0.33	0.77	0.55	0.15	0.15	0.06

また、JIS塩基度式を $(aCaO+bMgO+cAl_2O_3)/SiO_2$ と修正し、 $a=1$ に固定して3~28日の圧縮強度との寄与率が最大となる b, c の値を算定した。その結果を表3に、修正した塩基度とモルタル圧縮強度との関係を図5にそれぞれ示す²⁾。なお、材齢91日圧縮強度との計算では解が発散した。図示されるように、修正した塩基度と材齢3~28日のモルタル圧縮強度には高い相関が認められた。また式中の各係数は、 a に比較して b, c の値は著しく小さくなった。したがって、高炉セメントの強度発現に及ぼすBFS化学組成の影響はCaO, MgO, Al₂O₃で等価でなく、CaOの寄与が大きいことが示された。

(3) 自己収縮

図6には自己収縮の測定結果を示す²⁾。凡例は、材齢28日での自己収縮量の順に並び変えた。図示されるように、BFSの化学組成に依存してモルタルの自己収縮量は異なった。ここで、自己収縮とBFSの化学組成や硬化体の圧縮強度、水和反応との関係について検討する。

表4には、材齢28日での自己収縮量とBFSの化学組成および水和解析や圧縮強度試験で得られた各種特性値との相関をとった際の寄与率(R²)を示す²⁾。自己収縮量は正の値とし、表中の青字は逆相関、赤字は正相関で寄与率が高かったものである。高炉セメントの自己収縮は、BFS化学組成ではSiO₂, 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の項を含まない(MgO+Al₂O₃)/SiO₂ (MA/S)とで相関が高くなった。図7にMA/Sと自己収縮量との関係を示す。したがって、Al₂O₃, MgOが多く、SiO₂の少ないBFSの組成で自己収縮が大きくなる可能性が示唆された。また、モルタル圧縮強度と自己収縮量との間には相関は認められなかった。

(1)での水和反応解析結果と自己収縮量との関係をみると、BFSの反応率(DOH)やエトリンサイト(AFt)、C-S-H生成量との相関は認められないが、AFmおよびHT生成量との間に相関が認められた。水和反応解析は、高炉セメントではなく、CHと無水石こうを刺激材とした硬化体にて実施したものである。したがって、高炉セメントとはBFSの反応率や水和生成物量は厳密には一致しないが、BFSの反応性の傾向を評価できるものと判断した。図3に示した通り、SO₃一定の条件では、Al₂O₃量が多いほどSO₃/Al₂O₃モル比は低下し、それにともなってAFmの生成量は増大する傾向にあった。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^{3,4)}、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。また、BFSの反応率と自己収縮に相関が認められない原因は、BFSの化学組成により、CH、C-S-H、AFt、AFm、HT等の生成する水和物の構成比が異なることが一因と考えられる。

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。なお、HTの生成と自己収縮等の硬化体物性との関係は現状では知見が十分でなく、今後の検討が必要である。

参考文献

- 1) 佐川孝広：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.41，No.1，pp.131-135，2019
- 2) 佐川孝広，山本真奈海：高炉スラグの化学組成が高炉セメントの硬化体特性に及ぼす影響，

コンクリート工学年次論文集, Vol.43, 2021

- 3) 高橋俊之, 中田英喜, 吉田孝三郎, 後藤誠史: 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
- 4) 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

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 佐川孝広, 山本真奈海	4. 巻 Vol.43
2. 論文標題 高炉スラグの化学組成が高炉セメントの硬化体特性に及ぼす影響	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 佐川孝広, 小林日高	4. 巻 Vol.42
2. 論文標題 高炉セメントの水和反応と空隙構造形成に及ぼす養生温度の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 11-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 佐川孝広	4. 巻 Vol.41, No.1
2. 論文標題 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	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 131-135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 佐川孝広, 横瀬莉緒
2. 発表標題 高炉セメント硬化体の自己収縮特性に及ぼすスラグ化学組成と無水石こうの影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐川孝広, 田中拳太郎
2. 発表標題 スラグ置換率と養生温度が異なる高炉セメントの強度発現と水和反応
3. 学会等名 第75回セメント技術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiro SAGAWA
2. 発表標題 Effect of chemical composition of slag on autogenous shrinkage of Portland cement-blast furnace slag system
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐川孝広, 須藤菜月
2. 発表標題 高炉セメント硬化体の自己収縮特性に及ぼす養生温度とスラグ化学組成の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐川孝広, 須藤菜月
2. 発表標題 高炉スラグ微粉末の化学組成と養生温度が硬化体の自己収縮に及ぼす影響
3. 学会等名 第74回セメント技術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 豊田拓真, 小林日高, 佐川孝広
2. 発表標題 各種高炉セメントの空隙構造と強度発現に及ぼす養生温度の影響
3. 学会等名 第74回セメント技術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐川孝広, 飯沼祐介
2. 発表標題 高炉スラグ微粉末の化学組成が硬化体の自己収縮に及ぼす影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐川孝広, 中野日加里
2. 発表標題 各種セメント-膨張材の乾燥収縮特性と水和反応
3. 学会等名 第73回セメント技術委大会講演要旨
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------