

論文 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

井元 晴丈^{*1}・盛岡 実^{*2}・坂井 悦郎^{*3}・大門 正機^{*4}

要旨：高炉徐冷スラグ微粉末の炭酸化にともなう強度発現性状について，高炉水砕スラグ微粉末の場合と比較・検討を行った。高炉水砕スラグペースト硬化体は水硬性を示すが炭酸化養生でスラグの反応は進行せず，圧縮強度は低下する。しかし，徐冷スラグを用いた場合では，炭酸化養生することで，徐冷スラグの主要成分であるメリライトが反応し，圧縮強度が増大する。スラグ微粉末を炭酸化させた場合の二酸化炭素吸収量は，高炉水砕スラグ微粉末よりも徐冷スラグ微粉末の方が高い値を示した。

キーワード：高炉徐冷スラグ，高炉水砕スラグ，圧縮強度，炭酸化，反応率

1. はじめに

溶融した高炉スラグを徐冷して結晶化させた徐冷スラグは水硬性を持たないため，路盤材への利用が主たる需要となっている。しかしながら，近年，再生骨材の路盤材への利用が優先されるなど，高炉徐冷スラグが従来の用途を失いつつある。したがって，高炉徐冷スラグの新たな用途を見出すことが急務となっている。

一方，施工の良否の影響を受けにくく，耐久性に優れる高流動コンクリートの開発が盛んに行われている。高流動コンクリートでは，材料分離抵抗性を付与する観点から単位粉体量の確保が不可欠である。セメントや高炉水砕スラグなどで単位粉体量を増加させると，過剰強度となる場合が多く，また水和熱や自己収縮がともなう¹⁾ ²⁾。一方，石灰石微粉末ではこのような問題が生ずることなく，高流動コンクリートに広く利用されている。しかし，石灰石微粉末は，貴重な天然資源でありこれに変わる環境負荷の小さい機能性の無機粉体を検討することも重要である。筆者らは，徐冷スラグ微粉末の高流動コンクリートへの適用について検討しており，石灰石

微粉末を使用した場合と同様の性能が得られ，高流動コンクリート用混和材や混合セメントとして利用できる可能性があることを明らかにした³⁾。さらに炭酸化条件下で徐冷スラグが反応し組織が緻密化することで，中性化抵抗性が石灰石微粉末を使用した場合よりも良好であることも明らかにしている⁴⁾。

そこで本研究では，炭酸化反応により徐冷スラグが反応することに着目し，徐冷スラグを混和したセメントの強度発現と炭酸化について整理を行った。発生源と粉末度の異なる高炉徐冷スラグ微粉末でペースト硬化体を作製し，炭酸化反応と強度発現性状について化学組成と粉末度の影響を明らかにするとともに，高炉水砕スラグの場合と比較・検討を行った。以上の検討は，性能規定型の材料設計のための基礎的データとして非常に重要である。

2. 実験

2.1 使用材料

本研究で使用した高炉徐冷スラグ微粉末(CFS)および高炉水砕スラグ微粉末(BFS)の化学組成を

*1 東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻 工修 (正会員)

*2 電気化学工業(株)セメント・特混研究所 工博 (正会員)

*3 東京工業大学大学院助教授 理工学研究科材料工学専攻 工博 (正会員)

*4 東京工業大学大学院教授 理工学研究科材料工学専攻 工博 (正会員)

表 - 1に、徐冷スラグ微粉末の粉末X線回折図形を図 - 1に示した。2種類のCFSは、ともにメリライト（ゲーレンナイト アケルマナイト固溶体）を主要な化合物とし、わずかに α -CSを含有している。CFS-1とCFS-2は異なる製鉄所から発生したものであるが、XRDでは大差が認められない。塩基度を $(CaO+Al_2O_3+MgO)/SiO_2$ としたとき、それぞれCFS-1で1.84、CFS-2で1.90、BFSで1.86であった。CFSは、比表面積 $4500cm^2/g$ および $7800cm^2/g$ （ブレン値）に、BFSは比表面積 $4500cm^2/g$ に調整した。なお、普通ポルトランドセメント(OPC)は、比表面積 $3010cm^2/g$ のものを、石灰石微粉末(LSP)は、比表面積 $4500cm^2/g$ のものを使用した。

2.2 試料の調製

(1) モルタル硬化体

OPCおよび、OPCにLSPおよびCFSを内割りして25mass%混和した場合、およびBFSを40mass%混和した場合について、JIS R 5201に準じてモルタル硬化体を作成し、材齢28日まで水中養生を

行った。ただし、混和材は、比表面積 $4500cm^2/g$ のものを使用した。

(2) ペースト硬化体

徐冷スラグ微粉末および水砕スラグ微粉末を、20、水粉体比0.3（質量比）で練り混ぜ、 $20 \times 20 \times 80mm$ の型枠に入れ、24時間養生した後、50で7日間蒸気養生を行った。なお、この系では、スラグのみを使用し、セメントや刺激剤等は一切混和していない。

(3) 促進炭酸化

モルタル硬化体、ペースト硬化体およびスラグ微粉末を、30、炭酸ガス濃度5%、相対湿度60%の環境下で促進炭酸化させた。

2.3 測定項目

(1) 圧縮強度の測定

2.2(3)で促進炭酸化養生させたモルタル硬化体およびペースト硬化体について、JIS R 5201に準じて圧縮強度を測定した。

(2) 中性化深さ

2.2(3)で促進炭酸化養生させたモルタル供試体について中性化深さの検討を行った。中性化

表 - 1 使用した高炉徐冷スラグ微粉末および水砕スラグ微粉末の化学組成

| 試料名 | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | S | TiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | MnO | P ₂ O ₅ |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|------|------------------|-------------------|------------------|------|-------------------------------|
| CFS-1 | 33.0 | 1.2 | 14.7 | 40.7 | 5.6 | 0.44 | 0.7 | 0.16 | 0.10 | 0.33 | 0.05 |
| CFS-2 | 33.3 | 0.6 | 15.4 | 41.8 | 6.3 | 0.67 | 0.4 | 0.17 | 0.22 | 0.14 | 0.03 |
| BFS | 33.2 | 0.9 | 14.8 | 40.9 | 6.3 | 0.74 | 0.5 | 0.16 | 0.15 | 0.26 | 0.01 |

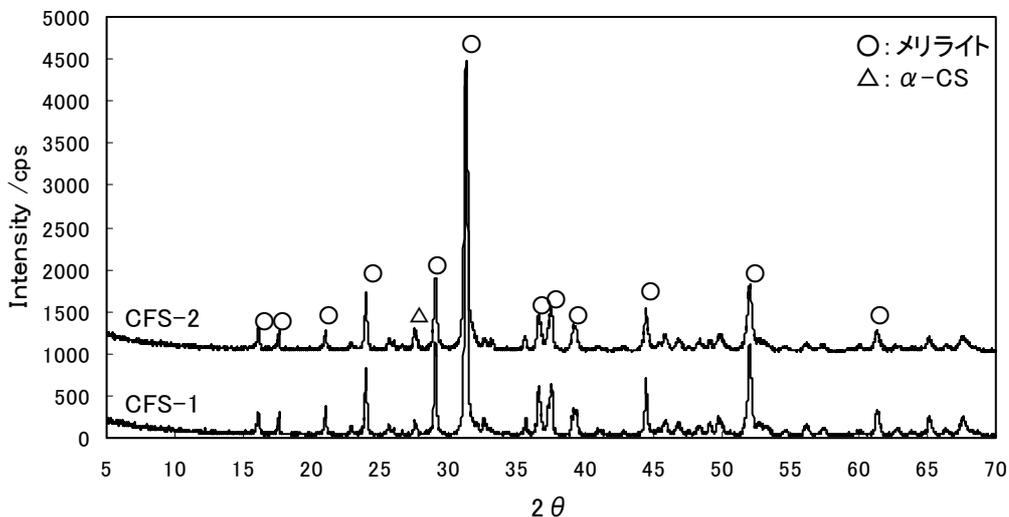


図 - 1 徐冷スラグ微粉末の粉末X線回折図形

深さは、硬化体断面にフェノールフタレイン 1% アルコール溶液を塗布することにより確認した。

(2) 二酸化炭素吸収量

炭酸化したスラグ微粉末およびスラグペースト硬化体について二酸化炭素吸収量の検討を行った。二酸化炭素吸収量は、固体試料燃焼装置付全有機体炭素計(島津製作所製 TOC-5050A, SSM-5000A)を用いて、試料中の無機炭素量を定量し、二酸化炭素量に換算することによって求めた。なお、二酸化炭素吸収量は強熱減量で補正して Ignited Base で表した。

(3) 徐冷スラグ中のメリライトの反応率

2.2(3)で炭酸化養生させたペースト硬化体および徐冷スラグ微粉末のメリライトの反応率について炭酸化した場合とさせない場合で比較・検討を行った。メリライトの反応率は、粉末 XRD の内部標準法によりメリライトの未反応量を定量し算出した。

(4) 水砕スラグの反応率

炭酸化した水砕スラグ微粉末および水砕スラグペースト硬化体について反応率を測定した。高炉水砕スラグの反応率は、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⁵⁾により求めた。なお、炭酸化を行った際に生成する炭酸化カルシウムは、サリチル酸アセトンメタノール溶液に不溶であることから、吸収した二酸化炭素がすべて炭酸カルシウムを生成していると仮定し、サリチル酸アセトンメタノール溶液中の不溶残分量から補正することで、水砕スラグの反応率を求めた。

(5) 定性分析

炭酸化促進養生を行ったペースト供試体およびスラグ微粉末について、粉末 X 線回折により生成物の同定を行った。

3. 結果・考察

3.1 モルタル硬化体の圧縮強度

図 - 2 に、各種モルタル供試体を促進炭酸化養生した場合の圧縮強度と中性化深さを示した。モルタル供試体の圧縮強度は、BFS を 40mass% 混

和した場合には、圧縮強度は OPC の場合よりもいずれの材齢でも高い値を示すが、炭酸化養生 4 週での中性化深さは OPC よりも大きな値を示している。これは、水酸化カルシウムを生成する OPC を BFS で置換しているため、水酸化カルシウム生成量が少ないことや、CSH の CaO/SiO₂ モル比が小さいことなどが影響していると思われる。比表面積が同等であり、ともに不活性な無機粉体であると考えられる CFS および LSP を 25mass% 混和した場合の圧縮強度はほぼ同等であり、いずれの場合でも OPC の場合よりも低い値を示している。しかし、中性化深さは、CFS でセメントを置換した場合の方が、LSP の場合よりも小さな値を示している。このように、徐冷スラグ微粉末を混和した場合では、石灰石微粉末を混和した場合と強度レベルは同等であるが、中性化されにくくなっている。

3.2 徐冷スラグの炭酸化反応

(1) 圧縮強度

図 - 3 に、CFS および BFS ペースト硬化体を促進炭酸化養生した場合の圧縮強度を示した。BFS の場合には、炭酸化養生開始時にすでに 10.6 N/mm² の圧縮強度を示している。これは、BFS が OPC などの刺激材がなくても、加温養生することで水硬性を示すことを意味している。なお、この硬

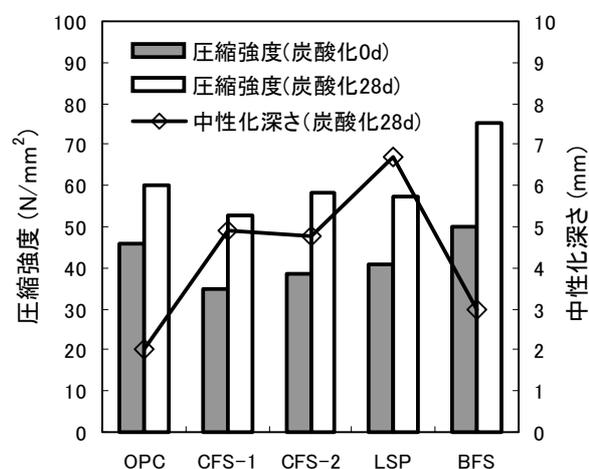


図 - 2 各種モルタル硬化体を炭酸化養生した場合の圧縮強度と中性化深さ

化体は、フェノールフタレインアルコール溶液で呈色し、高いアルカリ性であることが確認されている。ところが、炭酸化養生を始めてから7日までに圧縮強度は急激に低下している。一方、CFSの場合では、炭酸化養生開始時にはほとんど強度を発現していない。これは、CFSが加温養生を行ってもほとんど水硬性を示さないことを意味している。ところが、炭酸化養生により強度を発現し、炭酸化材齢14日以降ではほぼ一定の値を示している。なお、いずれのCFSの試料においても、炭酸化材齢7日ですべて中性化されている。

このように、CFSは水硬性に乏しいが、炭酸化反応による強度増進は大きく、一方、BFSでは、水硬性に富んでいるが炭酸化反応により強度が著しく低下する。

(2) 二酸化炭素吸収量

図-4に、CFSおよびBFSペースト硬化体を促進炭酸化養生した場合、およびCFSおよびBFSを促進炭酸化養生した場合の二酸化炭素吸収量を示した。二酸化炭素吸収量は、比表面積が4500cm²/gのBFSを炭酸化させた場合では、1.23%であるが、CFSの場合では、CFS-1で4.85%、CFS-2で5.21%と、ともにBFSの場合よりも高い値を示している。二酸化炭素吸収量に対する、CFSの化学組成の影響は見られないが、比表面積が7800cm²/gのもので、6.64%と4500cm²/gのものよりも高い値を示している。このように、CFSの方がBFSよりも二酸化炭素吸収能力が高く、その二酸化炭素吸収量は化学組成よりも比表面積の影響が大きく、比表面積の増加にともない増加することが明らかとなった。

一方、炭酸化養生させたペースト硬化体の二酸化炭素吸収量は、いずれの試料でも微粉末のみを炭酸化させた場合よりも増加している。ただし、割合で見ると特にBFSの場合で著しく増加している。これは、次のように考えることができる。図-3で示したように、BFSは水硬性を示した。つまり、この硬化体には比表面積の大きい水和物が多く存在する。したがって、この水和物が

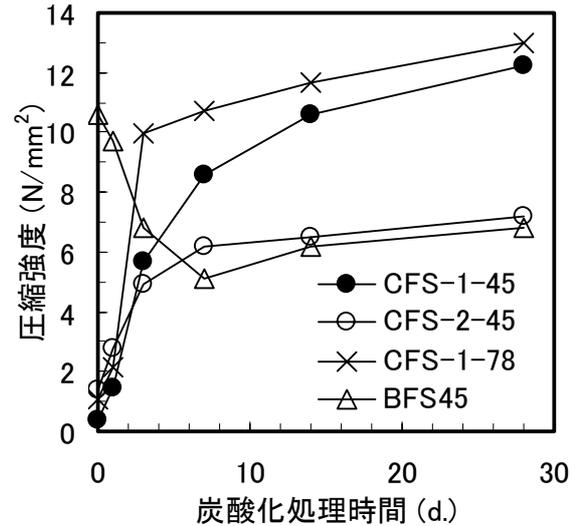


図-3 ペースト硬化体を炭酸化促進養生した場合の圧縮強度

CFS-1-45; 4500cm²/g の CFS-1
 CFS-2-45; 4500cm²/g の CFS-2
 CFS-1-78; 7800cm²/g の CFS-1
 BFS-45 ; 4500cm²/g の BFS

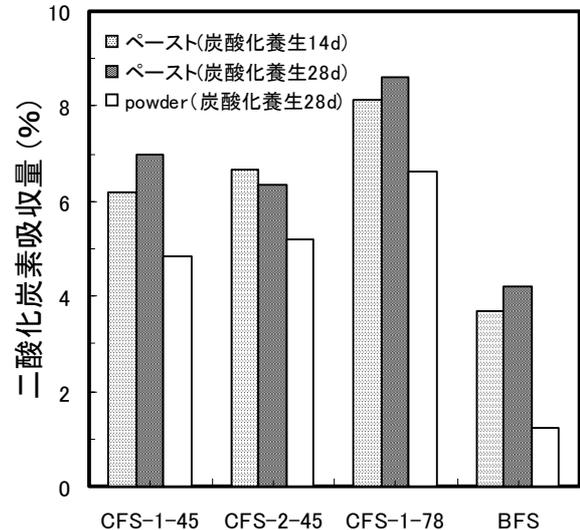


図-4 スラグ微粉末およびペースト硬化体を炭酸化促進養生した場合の二酸化炭素吸収量

炭酸化されたために、BFS微粉末よりも非常に多くの二酸化炭素を吸収したと考えられる。

(3) 徐冷スラグおよび水砕スラグの反応率

図-5に、炭酸化養生させたペースト供試体

の、徐冷スラグ中のメリライトおよび水砕スラグの反応率を示した。CFSは、炭酸化養生前では、ほとんど反応していないが、炭酸化養生することで反応が生じている。その反応率は、炭酸化養生14日で、CFS-1-45の場合で4.05%、CFS-2-45の場合で4.95%であり、14日以降では反応はほぼ同様の値を示している。また、比表面積が高いものほど反応率は高くなり、比表面積が7800cm²/gであるCFS-1-78では、炭酸化養生14日で9.23%の値を示している。この場合も炭酸化14日以降の反応は進行していない、したがって、炭酸化反応は非常に早期に生じることを示している。一方、BFSの場合では、炭酸化養生開始前ですでに7.0%の反応率を示しているが、炭酸化にとともなう反応の進行は見られない。

(4) 生成物の同定

図 - 6 に、炭酸化養生させた高炉スラグ微粉末およびペースト供試体の粉末X線回折図形を

示した。スラグ微粉末を前養生なしで炭酸化させた場合では、BFSの場合では、わずかにカルサイトのピークが生じている。CFSの場合では明確にカルサイトのピークが確認できる。

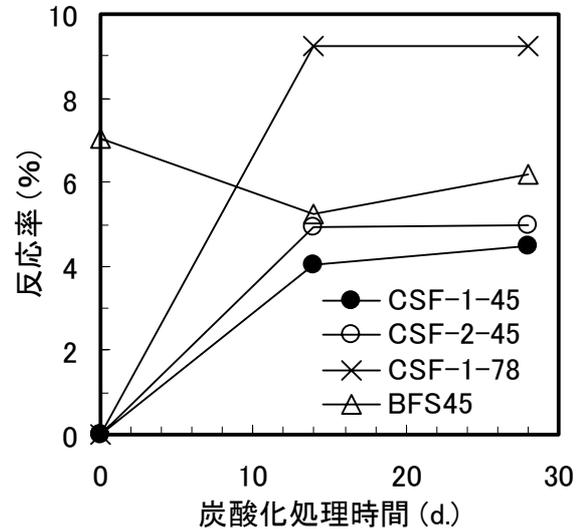
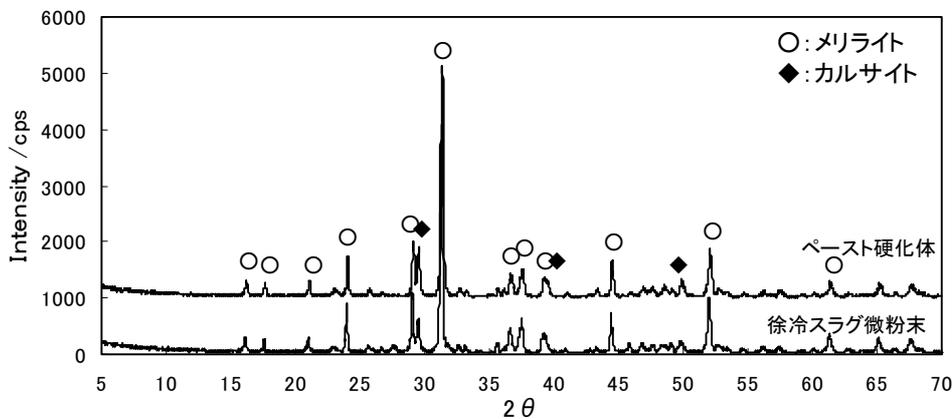
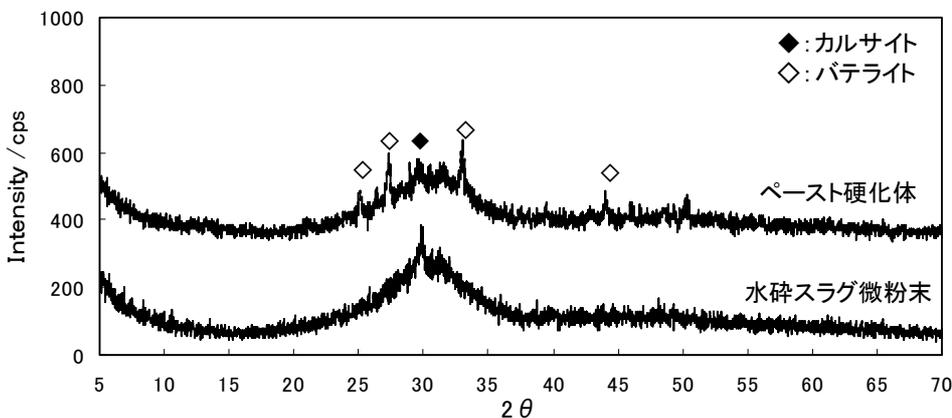


図 - 5 ペースト硬化体を炭酸化促進養生した場合のスラグの反応率



(a) 徐冷スラグ微粉末およびそのペースト硬化体 (CFS-1-45)



(b) 水砕スラグ微粉末およびそのペースト硬化体

図 6 炭酸化養生を28日させたスラグ微粉末およびペースト硬化体の粉末X線回折図形

炭酸化養生を行ったペースト供試体の場合は、CFSでは、粉末を炭酸化させた場合と同様にカルサイトの生成のほかに、結晶性の生成物は見られなかった。一方、BFSペースト硬化体の場合では、カルサイトのほかにバテライトの生成が確認された。バテライトは、不安定相であり⁶⁾、スラグが水和反応してできたゲル状の水和物が炭酸化して生成したものであると考えられる。

以上から、徐冷スラグ微粉末の場合では、炭酸化することで反応性を示し、カルサイトを生成することで硬化していることが考えられる。一方の水砕スラグの場合では、水和生成物が炭酸化することで空隙が増加し⁷⁾⁸⁾、強度低下を引き起こしていると考えられる。スラグの炭酸化反応で生成する生成物について、カルサイトの生成量の定量を含め、ほかのゲル状生成物の組成等について今後詳細に検討する必要がある。

4. まとめ

- (1) 各種モルタル硬化体の圧縮強度は、徐冷スラグを混和したものと石灰石微粉末を混和したものとで同等であるが、中性化深さは、徐冷スラグを混和したもののほうが石灰石微粉末の場合より小さくなる。
- (2) 高炉徐冷スラグ微粉末および高炉水砕スラグ微粉末で作製したペースト硬化体を炭酸化養生すると、水砕スラグを混和した場合は、圧縮強度が低下するのに対し、徐冷スラグの場合では圧縮強度が増大する。
- (3) 二酸化炭素吸収量は高炉水砕スラグ微粉末よりも徐冷スラグ微粉末の方が高い値を示す。炭酸化養生した場合のスラグの反応率は、徐冷スラグでは反応が進行するのに対し水砕スラグの場合では、反応は進行しない。
- (4) スラグの炭酸化機構としては、水砕スラグ自体は炭酸化されにくく水和生成物が炭酸化するのに対し、徐冷スラグの場合では、徐冷スラグ自体が炭酸ガスと反応することが明らかとなった。

謝辞

材料の提供に関しては、新日鐵高炉セメント(株)の近田孝夫氏、前田悦孝氏、檀康弘氏、植木康知氏、並びに第一セメント(株)の鯉淵清氏、二戸信和氏にご協力頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 谷口祐史ほか：高炉セメントB種を用いた高流動コンクリートに関する研究，ハザマ技術年報 -1994，pp.87-94，1994
- 2) 三浦智哉ほか：コンクリートの自己収縮に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.17，No.1，pp.359-364，1995.6
- 3) 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.44-49，2001.2
- 4) 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.2，2002
- 5) 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.39-46，1969.2
- 6) 無機マテリアル学会編：セメント・セッコウ・石灰ハンドブック，技報堂出版，1995
- 7) 金尚奎，鶴見敬章，大門正機：高炉スラグセメント硬化体の炭酸化反応，セメント・コンクリート論文集，No.48，1994.12
- 8) 大門正機ほか：高炉スラグ微粉末を混和したセメント硬化体の炭酸化反応，第21回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集，pp.29-34，1994.10