

論文 スラグ化学組成の異なる高炉セメントの水和発熱速度に及ぼす養生温度の影響

佐川 孝広*1・杉田 蒼平*2

要旨 : JIS の塩基度が 1.73-2.03 の高炉スラグ微粉末(BFS)6 種類を用いて高炉セメント B 種を作製し, 養生温度 10, 20 および 30 °Cにて水和発熱速度の測定を行った。CaO 量の多い BFS は微粉末効果が高いと考えられた。BFS の水和発熱の時期や発熱量, 168 h での積算発熱量は塩基度と相関が認められた。積算発熱量, 水和発熱速度の測定値からアレニウスプロットを行い見かけの活性化エネルギーを導出した。積算発熱量 120 J/g での見かけの活性化エネルギーと塩基度に相関が認められ, 塩基度により BFS 水和活性の温度依存性についても評価できることが考えられた。

キーワード : 高炉スラグ微粉末, 化学組成, 塩基度, 水和発熱速度, 微粉末効果, 見かけの活性化エネルギー

1. はじめに

高炉セメントは産業副産物の有効利用, CO₂ 排出量削減の観点から利用拡大が望まれている。高炉セメントに用いる高炉スラグ微粉末(BFS)の水和活性は, 一般に JIS A 6206 に定められる活性度指数にて強度発現が評価され, 化学組成に基づく指標は, 塩基度(CaO+MgO+Al₂O₃)/SiO₂ (CMA/S, 以下 JIS 塩基度)が用いられている。筆者らは, 既報にて JIS 塩基度が 1.73-2.03 の BFS6 種類を用い, BFS の化学組成が高炉セメントの水和反応や硬化体の強度発現, 自己収縮特性, 凍結融解抵抗性ならびに水和発熱速度へ及ぼす影響を検討してきた¹⁻³⁾。

また, 高炉セメントの強度発現は, 普通ポルトランドセメントと比較して養生温度の影響が大きいことが指摘されているが⁴⁾, 塩基度の違いがもたらす養生温度の影響については未解明な部分が多い⁷⁾。

そこで本研究では, 既報¹⁻³⁾と同一の JIS 塩基度の異なる 6 種類の BFS を用い, 養生温度 10, 20 および 30 °Cにて高炉セメント B 種(BB)の水和発熱速度を測定し, スラグ化学組成の異なる高炉セメントの水和発熱速度に及ぼす養生温度の影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

JIS R5204 により求めた高炉スラグの化学組成を表-1 に示す。これらの高炉スラグのブレン粉末度を遊星ミルにより 4,300 cm²/g 程度に調製し, 無水石こうを SO₃ 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(OPC)を使用し, BFS の置換率は高炉セメント B 種相当

の 45 %とした。

2.2 水和発熱速度の測定

表-1 に示す 6 種類の BFS を用いて BB を作製し, 等温熱量計により材齢 7 日(168 h)までの水和発熱速度を測定した。セメントペーストの水セメント比は 50 %とし, 20 mL のプラスチック製測定容器内にて, ボルテックスミキサにより 2 分間混練した。高炉セメントの計量は 5 g とし, 混練には蒸留水を用いた。測定温度は 10, 20 および 30 °C一定とし, 測定容器を等温熱量計に設置後, 測定を開始した。積算発熱量は, 外練りの装置の特性上, 測定容器の温度が安定する材齢 1 時間を基点として評価した。なお, 上記の測定方法により同一の OPC, BB 各 4 試料を 20 °Cにて同時に測定した結果, 材齢 7 日での積算発熱量はそれぞれ平均 204.7, 172.0 J/g で標準誤差が 0.44, 0.33 J/g となり, 本測定手法は高い測定精度と確度を有していると考えられる。

3. 実験結果及び考察

3.1 水和発熱速度および積算発熱量

図-1 に養生温度 10, 20 および 30 °Cでの水和発熱速度の測定結果を示す。セメントペーストの配合や使用した OPC は全て同一であり, BFS の粉末度も概ね同程度であ

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

*1 前橋工科大学 工学部 環境・デザイン領域 准教授 博士(工学) (正会員)

*2 前橋工科大学 工学部 社会環境工学科

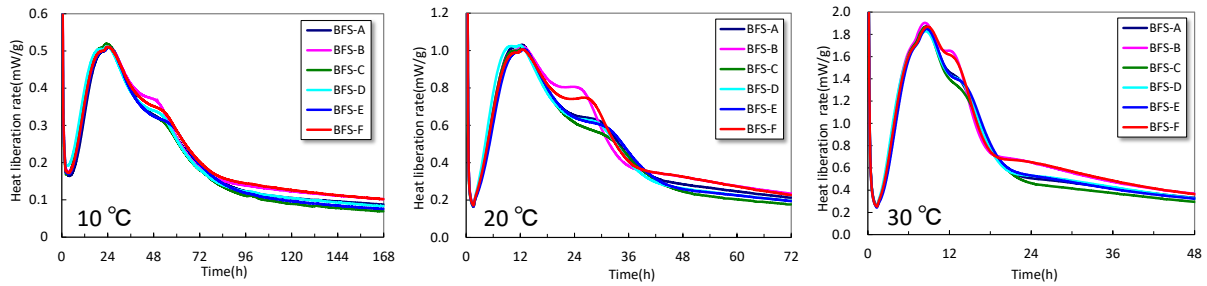


図-1 水和発熱速度

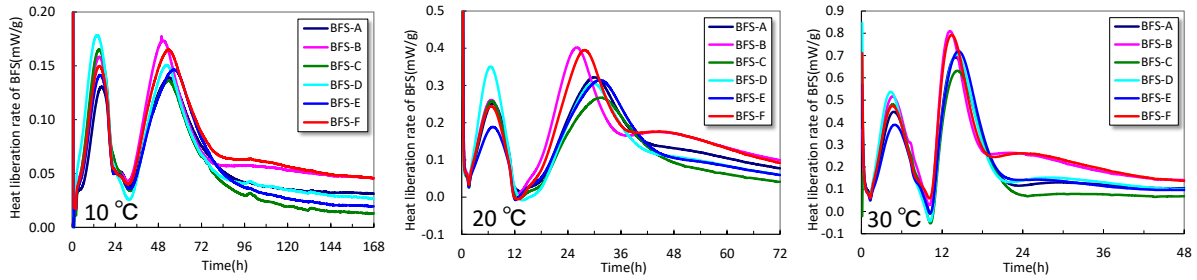


図-2 高炉スラグ水和由来の発熱速度

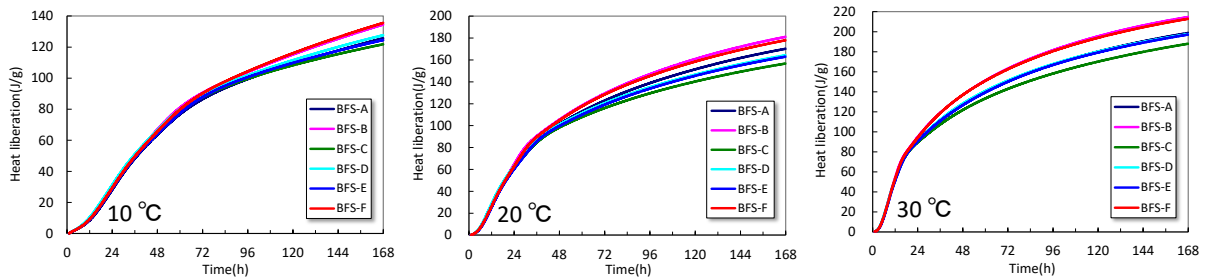


図-3 積算発熱量

ることから、得られた結果は BFS の化学組成の差異のみに依存する。BFS の化学組成の差異により、第 2 ピーク以降の発熱特性が変化した。ここで、既往の研究⁹⁾を参考に、以下の手法により測定された水和発熱速度から、OPC と BFS の水和由来の発熱速度への分離を試みた。OPC 単独の水和発熱速度の値に BB 中の OPC 混合割合 (55%) を乗じ、この値を BB の測定結果から減じることで BFS 水和由来の発熱速度を算定した。当該手法では、BFS が共存しても OPC の水和反応には影響を及ぼさない仮定条件となる。

図-2 には、上記の手法により算定した BFS の水和由来の発熱速度を示す。図示されるように、図-1 とは異なり、10 °C で材齢 15 h、20 °C で材齢 7 h、30 °C で材齢 5 h 程度にそれぞれ発熱速度のピークが認められた。これは、BFS の水和由来の発熱ではなく、算定時には考慮しなかった BFS の共存による OPC の水和(ここではエーライト)の促進によるもので、いわゆる BFS の微粉末効果と考えられる⁸⁾。各養生温度ともに、BFS の微粉末効果による発熱ピークは BFS の種類、すなわち BFS の化学組

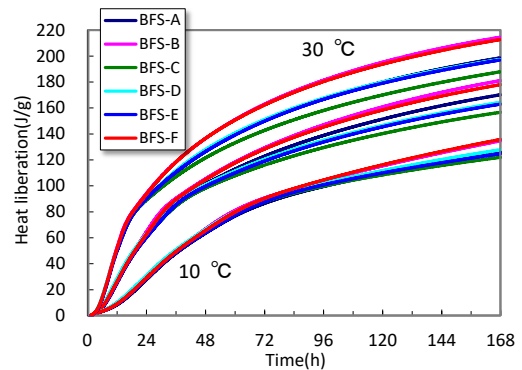


図-4 積算発熱量(再掲)

成により異なっており、この原因については後に考察する。

また、10 °C で材齢 50 h、20 °C で材齢 24 h、30 °C で材齢 13 h 程度以降にそれぞれ発熱速度の第 2 ピークが認められた。これは、BFS 水和由来の発熱と考えられ、各養生温度ともに BFS-B および BFS-F で第 2 ピークの発現が早期になり、発熱量も増大する傾向が認められた。

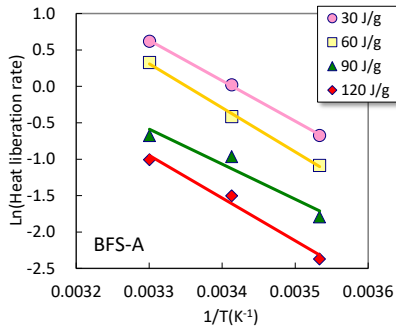


図-5 アレニウスプロットの例

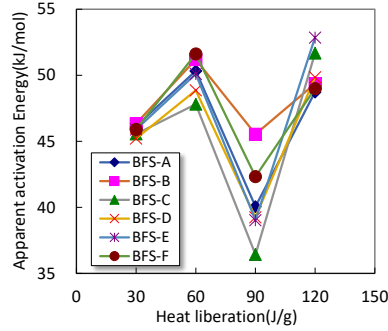


図-6 積算発熱量と活性化Eの関係

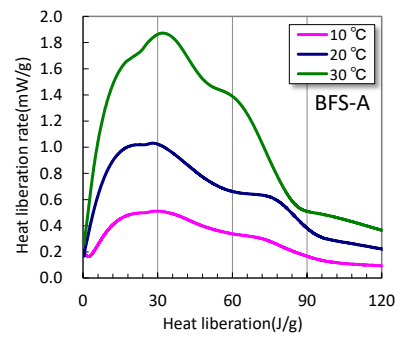


図-7 積算発熱量と発熱速度の関係

BFS-B および BFS-F はそれぞれ JIS 塩基度が 1.98, 2.03 と高塩基度の試料であり、いずれの養生温度ともに塩基度が高い BFS は水和活性が高いといえ、詳細は後に検討する。

図-3 および図-4 には、各養生温度での積算発熱量を示す。いずれの BFS ともに、養生温度が低いほど積算発熱量の立ち上がりが緩やかになり、材齢 168 h での発熱量が小さくなること、BFS の種類に着目すると、いずれの養生温度ともに BFS-B, BFS-F の発熱量が大きく、BFS-C の発熱量が小さい傾向が確認された。

3.2 温度依存性の評価

図-1 から図-4 にて、各 BFS を用いた高炉セメントの高炉スラグ由来の発熱速度や積算発熱量を示した。これらの結果の養生温度依存性について、アレニウスプロットから見かけの活性化エネルギーを導出し評価することを試みた。

セメント系材料の水和反応の評価に際し、温度を要因とした物性の検討にアレニウス則を適用した例は多い。筆者らの既往の研究では、セメント鉱物の反応率の測定結果に反応速度式を適用し、反応速度定数にアレニウス則を用いたり^{9,10}、BFS の反応率の測定結果を定式化し、その一次微分を反応速度としてアレニウスプロットを行った傾きから見かけの活性化エネルギーを導出した事例を報告している⁴。ここでは、水和発熱速度の測定結果を用いてアレニウスプロットを行った既往の研究¹¹)を参考に、以下の手順にて見かけの活性化エネルギーを導出した。

- 1) 各養生温度で積算発熱量が 30, 60, 90, 120 J/g となった時の水和発熱速度を求める。
- 2) それぞれの積算発熱量での水和発熱速度の自然対数と絶対温度の逆数をプロット(アレニウスプロット)した回帰式の傾きを求める。
- 3) 求めた傾きに気体定数の逆符号を乗じた値が見かけの活性化エネルギーとなる。

なお、1)での積算発熱量の値の選定は、本実験では、養生温度 10 °C で材齢 168 h での積算発熱量は 120 J/g 程

度であったことから、積算発熱量の最大値を 120 J/g とし、算定の簡便性を考慮して 30 J/g 刻みの 30, 60, 90 J/g をそれぞれ選定した。各積算発熱量の意味するところは後述する。

図-5 にアレニウスプロットを行った結果の例を、図-6 には各 BFS の積算発熱量と見かけの活性化エネルギー(図のタイトルは活性化 E と表記)との関係を示す。図-5 より、本研究にて測定した水和発熱速度と積算発熱量の値を用いてアレニウスプロットが可能であった。この手法により求めた見かけの活性化エネルギーは、いずれの BFS ともに積算発熱量の値によって変化した。このような見かけの活性化エネルギーが積算発熱量によって変化する傾向は、既往の研究結果と同様であった¹¹⁻¹³⁾。一般に、素反応の化学反応の活性化エネルギーは反応率によって変化しないが、本研究にて測定した高炉セメントは、各種セメント鉱物や BFS を含有する混合物であるため、このように見かけの活性化エネルギーが積算発熱量によって変化すると思われる¹¹⁾。

図-7 には、一例として BFS-A での積算発熱量と水和発熱速度との関係を示す。この図は、図-1 での横軸が時間ではなく積算発熱量で整理したと捉えることができ、図示されるように、積算発熱量が 120 J/g までの間は、積算発熱量の増大に伴って水和発熱速度は時々刻々と変化することが確認できる。一般に、セメントの水和発熱速度の推移は、注水直後の急激な発熱の後、発熱速度が停滞する誘導期、エーライトの水和が活発となり、発熱速度が最大となる加速期、再び反応は減速し水和反応は緩やかとなる減速期に分類されることが知られている。図-7 より、これらと積算発熱量との対応を見ると、いずれの養生温度ともに、積算発熱量が 30 J/g では加速期、60, 90 J/g では減速期で、この 60-90 J/g の間で BFS の水和に由来する発熱速度は最大となる(図-2 の第二ピークに相当)。120 J/g では減速期の後期で、水和反応は拡散律速過程とそれぞれ考えることができる。セメント水和反応がこのような推移を経ることから、図-6 に示すように見かけの活性化エネルギーが経時で変化すると考えられる。ここ

表-2 高炉セメントの各種発熱特性と
BFS 化学組成および JIS 塩基度との寄与率

項目	温度(°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CMA/S
微粉末効果 発熱ピーク値	10	0.04	0.24	0.53	0.60	0.05
	20	0.02	0.04	0.51	0.17	0.01
	30	0.09	0.03	0.56	0.11	0.07
微粉末効果 発熱量	10	0.02	0.18	0.52	0.54	0.03
	20	0.03	0.02	0.45	0.13	0.02
	30	0.14	0.00	0.39	0.03	0.11
BFS発熱 ピーク時間	10	0.20	0.00	0.20	0.00	0.16
	20	0.69	0.31	0.06	0.26	0.66
	30	0.65	0.21	0.05	0.30	0.62
BFS発熱 ピーク値	10	0.54	0.30	0.05	0.16	0.52
	20	0.78	0.47	0.01	0.51	0.78
	30	0.71	0.53	0.01	0.41	0.71
168 h 積算発熱量	10	0.80	0.30	0.12	0.33	0.80
	20	0.86	0.51	0.00	0.58	0.85
	30	0.81	0.47	0.02	0.48	0.81
見かけの活性化 エネルギー	kJ/mol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CMA/S
	30	0.23	0.43	0.35	0.60	0.23
	60	0.75	0.66	0.03	0.82	0.77
	90	0.71	0.55	0.00	0.42	0.69
	120	0.68	0.14	0.15	0.29	0.66

で、高炉スラグを使用したセメントの強度発現性、といった物性の評価を目的とした場合、水和反応が減速期の拡散律速過程を評価する必要があると考えられる。図-6で拡散律速過程と考えられる 120 J/g での見かけの活性化エネルギーに着目すると、BFS-C と BFS-E の見かけの活性化エネルギーは大きく、塩基度の低い BFS は水和活性の温度依存性が高いことが考えられる。

3.3 高炉スラグの化学組成の影響

これまで検討してきた高炉セメントの水和発熱速度や積算発熱量、見かけの活性化エネルギーに影響を及ぼす要因を把握するために、BFS の主要な化学組成および JIS 塩基度との関係に着目した。発熱特性として抽出したデータは、BFS の微粉末効果による発熱速度のピーク値およびこれを積算した発熱量(図-2)、BFS の水和による発熱速度のピーク発現時間および発熱速度(図-2)、168 h での積算発熱量(図-3、図-4)、見かけの活性化エネルギー(図-6)とした。これらのデータと BFS の主要な化学組成、JIS 塩基度との相関をとった際の寄与率(R²)を表-2 に示す。表中のセルは、寄与率の数値に応じた色付けを行った。

BFS の微粉末効果については、筆者らの既往の研究にて、20 °C 条件下で BFS 中の CaO 量と相関があり、CaO 量の多い BFS ほど微粉末効果が大きい可能性があることを指摘している³⁾。一般に微粉末効果とは、混和材粒子表面に水和生成物が析出するため、初期にセメント粒子表面に生成する水和物層厚さが薄くなることで反応が促進する効果のことを指し、粒子の比表面積と表面特性(水和物の析出しやすさ)が影響すると考えられる⁸⁾。本実験で使用した BFS は概ね同程度の粉末度であることからその影響は小さく、いずれの養生温度ともに BFS の CaO 量と微粉末効果による発熱速度とに相関が認められ

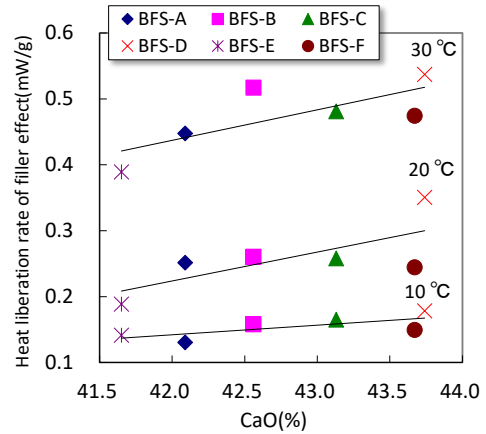


図-8 CaO 量と BFS 微粉末効果との関係

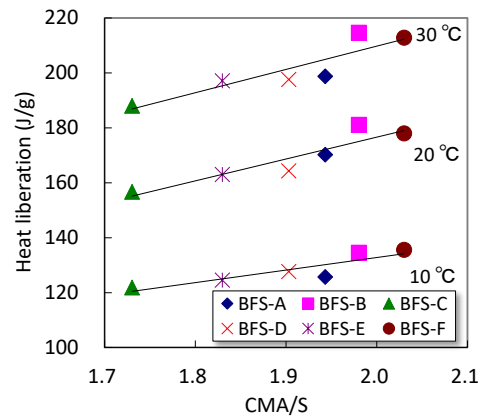


図-9 JIS 塩基度と積算発熱量(168 h)との関係

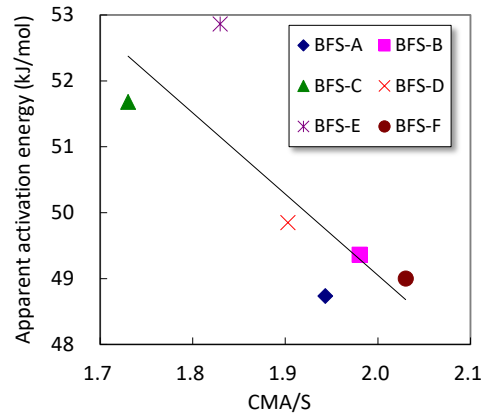


図-10 JIS 塩基度と活性化 E(120 J/g)の関係

た。この関係を図-8 に示す。したがって、CaO 量の多い BFS は微粉末効果が高いことが考えられ、今後、実験に使用した BFS の粒度分布の確認や微粉末効果のメカニズムの検証等を行う予定である。

BFS の発熱特性については、発熱速度のピーク時間やピーク値、168 h 積算発熱量のいずれも JIS 塩基度との相関が高く、BFS の水和活性は概ね JIS 塩基度にて評価できると考えられる。図-9 には、表-2 の一例として JIS 塩基度と 168 h での積算発熱量との関係を示す。なお、筆者らは既往の研究にて、高炉セメントの強度発現性につ

いて重回帰分析により JIS 塩基度の修正を試みているが²⁾、発熱特性と塩基度との関係については、今後より詳細な検討を行う予定である。

見かけの活性化エネルギーについては、先述の通り積算発熱量の値に応じて、セメント水和反応における加速期、減速期等の時期が異なることが考えられた。ここで、減速期の後期で水和反応が拡散律速過程と考えられる積算発熱量が 120 J/g での見かけの活性化エネルギーに着目すると、JIS 塩基度と相関が認められた。この関係を図-10 に示す(図のタイトルは活性化 E と表記)。図示される通り、JIS 塩基度が低いほど見かけの活性化エネルギーは大きくなる傾向にあり、塩基度にて BFS の水和活性の温度依存性についても評価できることが考えられる。ただし、両者の関係はややバラつきも大きく、より詳細な検討が今後必要と考えている。

4. まとめ

本研究では、JIS 塩基度が 1.73-2.03 の高炉スラグ微粉末(BFS)6 種類を用いて高炉セメント B 種(BB)を作製し、養生温度 10、20 および 30 °Cにて水和発熱速度および積算発熱量の測定を行った。得られた結果から、スラグ化学組成の異なる高炉セメントの水和発熱速度に及ぼす養生温度の影響について考察した結果、以下の結論が導かれた。

- 1) いずれの養生温度ともに、BFS の化学組成に依存して高炉セメントの水和発熱速度に差異が認められた。
- 2) BB の水和発熱速度の測定結果から普通ポルトランドセメント由来の発熱速度を減じることで、BFS の水和由来の発熱速度を分離できた。この手法により、BFS の共存によりエーライトの水和が促進される微粉末効果を確認した。
- 3) 異なる養生温度での積算発熱量、水和発熱速度の測定値からアレニウスプロットを行うことで、見かけの活性化エネルギーを導出できた。いずれの BFS ともに、見かけの活性化エネルギーは水和の過程で一定値とはならず、積算発熱量によって変化した。
- 4) いずれの養生温度ともに、BFS の微粉末効果は BFS の CaO 量と相関が認められ、CaO 量の多い BFS は微粉末効果が高いと考えられた。
- 5) BFS の発熱速度が最大となる時期は養生温度によって異なり、10 °Cで材齢 50 h、20 °Cで材齢 24 h、30 °Cで材齢 13 h 程度となった。この BFS の水和発熱の時期や発熱量、ならびに 168 h での積算発熱量は、JIS 塩基度と相関が認められた。
- 6) 水和反応が拡散律速過程と考えられる積算発熱量が 120 J/g での見かけの活性化エネルギーは、JIS 塩基度と相関が認められ、塩基度の低い BFS は水和

活性の温度依存性が高いことが考えられた。

謝辞: 本研究は日本スラグセメント・コンクリート技術研究会ならびに公益財団法人 鉄鋼環境基金の助成により実施した。記して謝意を表します。

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, No.1, pp.107-112, 2021
- 3) 佐川孝広，下条瑞貴：高炉セメントの水和発熱速度に及ぼす高炉スラグの化学組成の影響，第 77 回セメント技術大会講演要旨，pp.264-265, 2023
- 4) 佐川孝広，名和豊春：リートベルト法による高炉セメントの水和反応解析，コンクリート工学論文集，Vol.17, No.3, pp.1-11, 2006
- 5) 佐川孝広，田中拳太郎：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，第 75 回セメント技術大会講演要旨，pp.194-195, 2021
- 6) 依田侑也：伝導型熱量計による混合セメントの品質評価手法に関する研究，東京工業大学博士論文，2017
- 7) 平野煬子，久我龍一郎，兵頭彦次：塩基度の異なる高炉スラグを用いたセメントの水和反応に及ぼす養生温度の影響，セメント・コンクリート論文集，Vol.76, pp.115-122, 2022
- 8) 坂井悦郎，大門正機[編]：新・社会環境マテリアル-セメント系材料の使命と持続可能な社会-，セメント新聞社，pp.67-69, 2017
- 9) 佐川孝広，桂修，関口岳彦，若杉伸一：セメント鉱物の反応率に及ぼす水セメント比と養生温度の影響，セメント・コンクリート論文集，No.58, pp.23-30, 2004
- 10) 佐川孝広，桂修，関口岳彦，若杉伸一：粒度分布を考慮したセメント鉱物の反応速度と強度発現，セメント・コンクリート論文集，No.59, pp.45-52, 2005
- 11) 内田清彦，榊原弘幸，斉藤豊：積算発熱量に基づくセメントの水和発熱速度の定式化と温度上昇の予測，コンクリート工学，Vol.24, No.4, pp.105-113, 1986
- 12) Copeland L. E. and Kantro D. L.: Hydration of Portland Cement, 5th Int. Congr. Chem. Cem, Tokyo, 1968
- 13) 浅井あかね，近藤吾郎，森田司郎：温度依存性を考慮したセメントの水和発熱特性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18, No.1, pp.231-236, 1996

