

高炉スラグ微粉末の水和反応

徳 光 直 樹・石 井 誠 人*

Hydration of Granulated Blast-Furnace Slag

Naoki TOKUMITSU and Makoto ISHII

(1999年11月30日受理)

Effect of hydration conditions on hydration rate of granulated blast-furnace slag was measured in the laboratory experiment in order to find out rate determining factors. A method for measuring free water and hydrated water separately was established by means of heat decomposition of the hydrated slag powder at 800 degree preceded by vacuum drying. In this preliminary study, it was confirmed that the hydration occurs only in the case of addition of alkaline material such as calcium hydroxide and that the hydration rate increases with the increase of temperature and the specific surface area of the slag powder.

1. はじめに

高炉スラグは鉄鋼業からの副生物として、年間約2500万トン発生している。高炉スラグを急冷ガラス化し微粉碎した高炉スラグ微粉末は、アルカリ存在下において水和し硬化する性質があるので、半分程度がポルトランドセメントに混合して高炉セメントとして利用されている¹⁾。しかし、高炉セメントは低温では硬化が遅い問題点があり、東北地方では殆ど使用されていない。省エネルギー、低コストという特長をもつ高炉セメントをさらに普及するためには、特に低温での硬化促進が必要である。

高炉スラグ微粉末の水和反応については、高炉セメントとしての利用が始まった1950年代から多くの研究がある²⁾。しかし、大部分の研究は高炉セメントのコンクリートとしての特性に着目したもので、高炉スラグ微粉末単独での水和反応生成物の同定や反応速度に関する研究は少ない。

本研究では、高炉セメントの低温での硬化促進を図るために、第一ステップとして高炉スラグ微粉末がどのように水和反応するのか、温度や共存アルカリ濃度、比表面積について基本的因子の影響を実験室的に調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

用いた高炉スラグ微粉末は焼石膏を添加した市販品でA社より提供されたものである。粒度は最もよく使われている比表面積4000 cm²/gのものを用いた。共存させるアルカリとしては実用性を考慮して水酸化カルシウムCa(OH)₂とし、特級試薬を高炉スラグに対して0, 3, 6%添加した。

2.2 実験方法

1) 水和反応

高炉スラグ微粉末に所定割合の水酸化カルシウムを加えて、300 gとし、ボウル中でよく混合した後、所定割合の蒸留水を混合して、手によって約5分間混練した。約30 gずつラップに包んだものを水の蒸発を防ぐため、プラスチック容器に密封し、インキュベーター中で一定温度に保って反応させた。インキュベーター内の温度分布は1°C以下、温度変化は最大1°Cであった。

所定日数経過後、試料を取り出し、固化した試料を乳鉢中で1 mm程度に粉碎して、自由水重量と水和水重量測定に供した。

2) 自由水重量の測定

自由水とは水和物を形成していない水である。加熱による水和水の分解及び測定中の水和反応を防ぐため、真空乾燥による減量測定法³⁾を採用した。装置

* 秋田高専卒業生

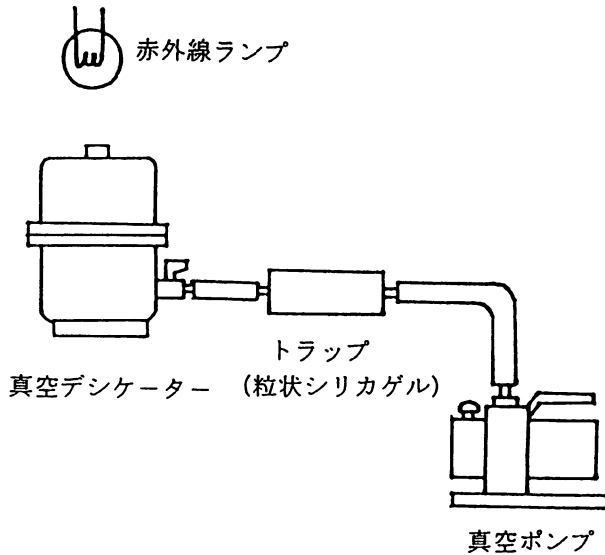


図1 真空乾燥による自由水蒸発装置

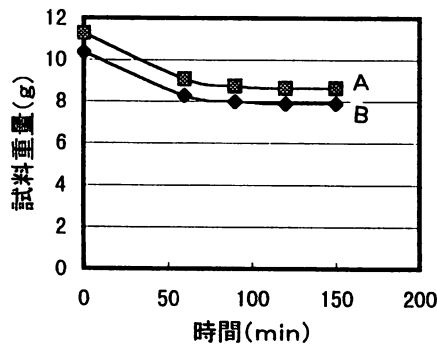


図2 真空乾燥時の試料重量時間変化の例

の概念図を図1に示す。真空デシケーター内に秤量した試料約10gを入れ、試料の凍結を防ぐため、赤外線ランプで保温しながら真空ポンプで排気した。重量変化が0.01g以下になるまで乾燥を続けた。試料重量の時間変化の例を図2に示す。

3) 水和水重量の測定

水和水とはセメントと混合後、反応して水和水を形成している水である。真空乾燥後の試料を空气中で800°C、20min加熱し、デシケーター中で冷却後秤量して加熱減量を求めた。これから添加したCa(OH)₂中のH₂Oを差し引いて水和水重量を求めた。

加熱温度は予備実験において試料の示差熱・熱重量測定を行い、700°C以上では重量変化がなくなることから決めた。図3に示差熱・熱重量測定結果を示す。図において、約100°Cまでの重量減少は自由水によるもの、450°C付近の変化は未反応のCa(OH)₂の分解、650°Cまでの変化が水和水の分解によるも

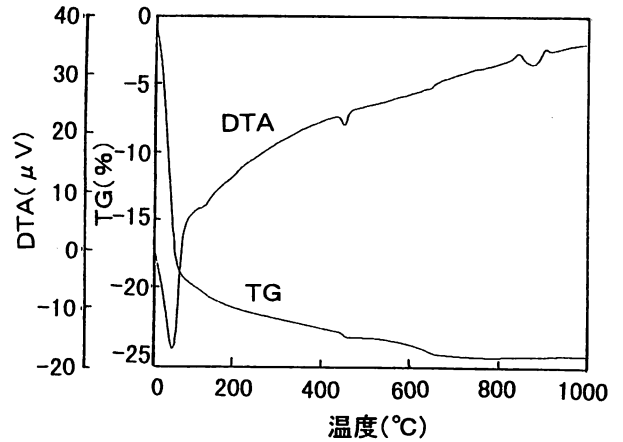


図3 水化した試料の熱重量・示差熱測定
Ca(OH)₂ 3%添加, 昇温速度10°C/min,
空気雰囲気

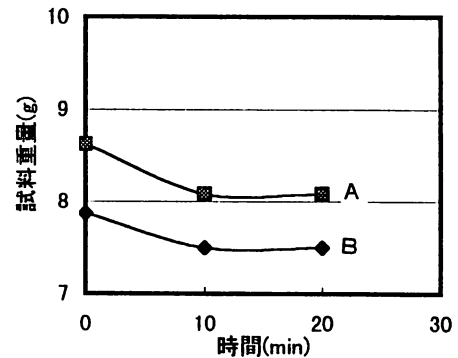


図4 加熱時間と試料重量の関係

のとみられる。なお、示差熱分析における850°C付近の発熱ピークは未反応スラグの結晶化によるものである。

加熱時間は重量変化が0.01g以下になるように決めた。加熱時間と試料重量の関係を図4に示す。

4) 水和水反応率の算出

水和水の進行度は水和水反応率で評価した。水和水反応率α(%)は次式により求めた。

$$\alpha = \frac{W_c}{W_c + W_f} \times 100$$

ここに、W_c: 水和水重量(g), W_f: 自由水重量(g)である。

2.3 反応条件

本研究における反応条件をまとめて表に示す。反応温度は、夏期、冬期の気温とさらに高温の場合を想定して選んだ。水・セメント比は水和水率に大きく影響する。本研究では0.40±0.01一定になるようにした。

比較のため、市販のポルトランドセメントについ

表 水和反応条件

アルカリ種類	水酸化カルシウム
アルカリ濃度 (%)	0, 3, 6
反応温度 (°C)	5, 25, 60
比表面積 (cm ² /g)	4000, 8000
水・セメント比	0.40
反応時間 (日)	1 - 28

でも測定した。

3. 結果及び考察

3.1 水和反応率に及ぼすアルカリ添加量と反応温度の影響

水和反応率の時間変化を図5に示す。反応は数日から数十日かけてゆっくり進行する。反応の初期には水和反応率が急速に増加するが、時間とともに増加するが、時間とともに増加速度は小さくなり、一定値に近づくようにみえる。

反応温度が高いほど早く一定値に達する。本実験では水和反応率の漸近値は20%程度であった。

アルカリ添加量0, 3, 6%について、反応時間7日目における水和反応率を図6に示す。アルカリを添加しないときには水和反応は殆ど進まないが、添加量が多い方が水和反応率が増加している。しかし、3%添加と6%添加の差は小さく、添加の効果は飽和している。

高炉スラグ微粉末はアルカリ存在下で初めて水硬性を示すとされている。本実験でもアルカリ無添加

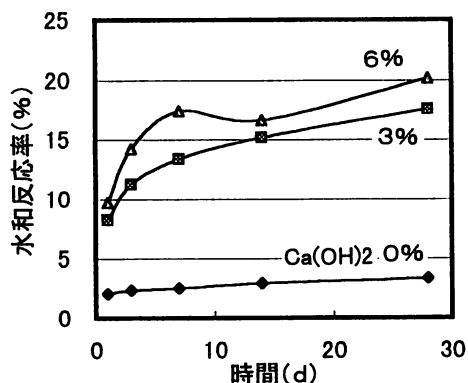


図5 水和反応率の時間変化 (反応温度: 60°C)

のときは5°Cと60°Cで水和反応率5%以下と反応は進んでおらず、この点を確認した。25°Cでの結果は異常値と思われる。

比較のためにポルトランドセメントの水和反応率の時間変化を図7に示す。初期から水和反応率が著しく大きく、7日目には60%に達した。

高炉スラグ微粉末に対する水酸化カルシウムの役割について以下に考察する。

水酸化カルシウムの水への溶解度は25°Cにおいて飽和溶液100g中に0.170g⁴⁾である。本実験条件では水酸化カルシウム3%添加の場合、水100gに対して水酸化カルシウム7.5gの割合である。従って、添加した水酸化カルシウムの大部分は反応初期において未溶解であり、かつ溶液は水酸化カルシウム飽和になっていると考えられる。事実、混練直後のペーストのpHは12.6であった。これは水酸化カルシウム飽和水のpHの値12.7⁵⁾にほぼ等しい。無添加のペーストではpHは11.7であった。

水酸化カルシウム添加が水和反応速度を向上させる理由については3つの可能性が考えられる。

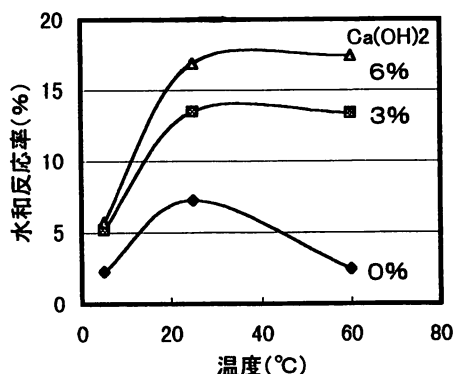


図6 7日目における水和反応率と反応温度の関係

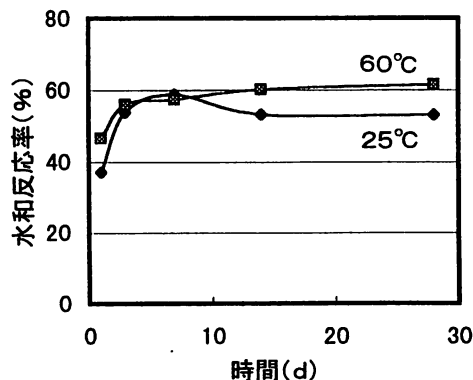


図7 ポルトランドセメントの水和反応率の時間変化

- a) 溶液のアルカリ性が強くなることにより、スラグの溶解が促進される。
- b) 水酸化カルシウムが水和生成物のカルシウム供給源になる。
- c) 水酸化物イオン OH^- の濃度が高くなることにより、水和生成物の過飽和度が大きくなり、晶出が促進される。

セメント化学によれば、水和反応ではまずスラグ中の CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 が溶解し、溶液中のイオンが複合水酸化物を作って再晶出する⁶⁾。高炉スラグは CaO/SiO_2 が1.25程度であり、やや塩基性と考えられる。塩基性の物質が pH が大きいほど溶解しやすいとは考えにくく、a) の仮説は成り立たないと思われる。

ポルトランドセメントの場合、 CaO/SiO_2 は2.5程度であり、主な水和生成物 (C-S-H と略記する) は $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系の複雑な水酸化物で、その CaO/SiO_2 は1.5程度といわれている。従って、溶解した余剰のカルシウムから $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成する。高炉スラグ微粉末でも同じ水酸化物 C-S-H が生成するかどうか明確でない。仮に同組成とすると、高炉スラグ微粉末ではカルシウムが不足することになり、b) の仮説が支持される。高炉セメントではポルトランドセメントの反応に伴って生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がスラグの水和反応の引き金になるといわれている⁷⁾。実用の高炉セメントではポルトランドセメント1に対して高炉スラグ微粉末の割合は0.4から1程度が多く使われている。この割合は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の過不足を丁度補完している。

今回の実験では水酸化カルシウム添加により水酸化物イオン濃度差は8倍になった。c) の仮説に従えば、この濃度差が C-S-H の生成を促進したと考えられる。c) の仮説の当否を検討するためには、水酸化物イオン濃度のみ変化させて、Ca イオン濃度を変えないような条件で測定する必要がある。

3. 2 水和反応率に及ぼす粉末粒度の影響

図8に比表面積が2倍 ($8000 \text{ cm}^2/\text{g}$) の高炉スラグ微粉末の水和反応率の時間変化を示す。初期の反応率は大きくなっているが、28日後でも水和反応率は15%程度と $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ を下回る結果が得られた。

高炉スラグ微粉末の水和反応速度を向上させるために、さらに微粉末化して比表面積を大きくすることがオーソドックスな手段として知られている。この考え方に沿って既に標準の $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ に対して

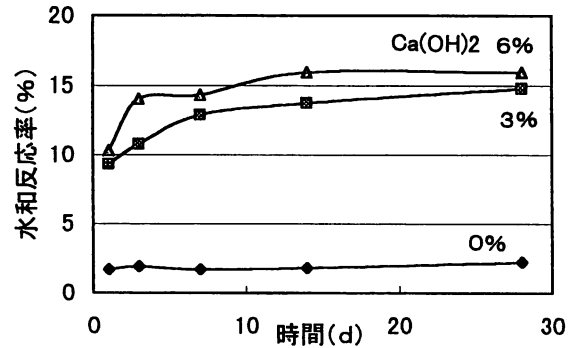


図8 水和反応率の時間変化
(比表面積 $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$)

現用の工業的の粉碎機での限界である $8000 \text{ cm}^2/\text{g}$ までが市販されている。実験室的にはより微細なスラグ微粉末がテストされており、 $30000 \text{ cm}^2/\text{g}$ まで微細化の効果がコンクリート早期高圧縮強度として確認されている⁸⁾。

しかし、今回の測定では表面積増加の効果が少なかった。この理由は明らかではないが、成分の溶解等表面反応に加えて溶液中の物質移動過程が律速に関与している可能性、あるいはペースト中の分散状態が異なっていた可能性が考えられる。再現性の確認を含めて今後検討する必要がある。

3. 3 水和反応生成物の観察

水和反応生成物の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図9に示す。反応前の高炉スラグ微粉末は a) に示すように機械的に破碎された破面で囲まれている。反応後は b) に示すように粒子表面に板状の物質が成長しているのが観察された。この板状物質が水和反応生成物と考えられる。しかし、本実験では28日目でも生成物はスラグ粒子表面全体を覆っていなかった。これからみて、水和反応率の検討には水溶液からの結晶晶出の核生成過程も考慮する必要があると考えられる。

反応前後の高炉スラグ微粉末の粉末 X 線回折結果を図10に示す。反応前は a) のように、 2θ が 30° 付近にブロードな回折像が得られた。これはスラグが珪酸質のガラス状態であることを示す。反応後は b) のように、ブロードな回折像に加えて、低角度側に数本のピークが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折線とともに得られた。これらのピークは水和生成物に対応するものと考えられる。しかし、多くの種類が報告されている水和生成物のどれであるのかは同定できなかった。

高炉スラグ微粉末の水和反応

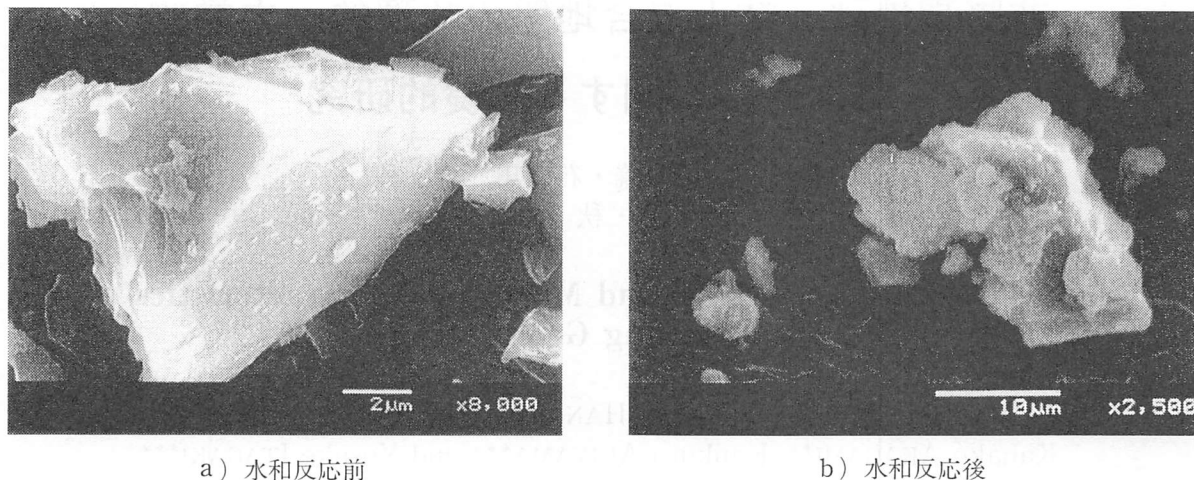
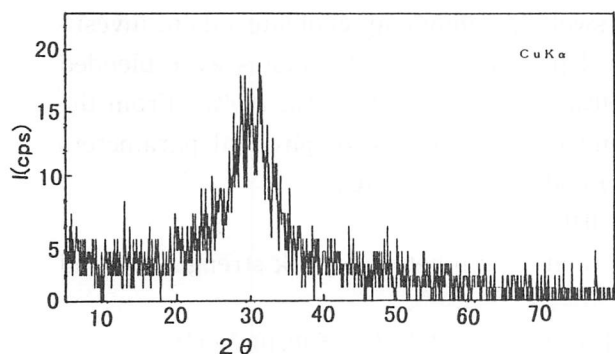
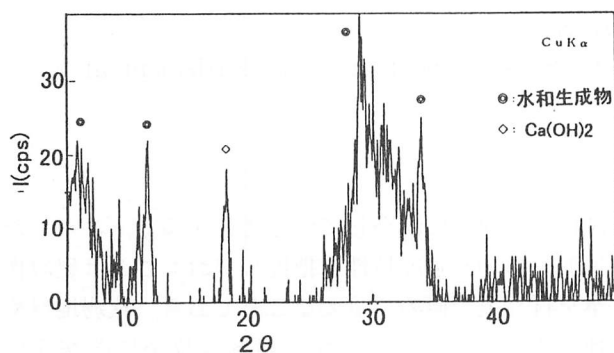


図9 高炉スラグ微粉末の走査型電子顕微鏡像



a) 水和反応前



b) 水和反応後

図10 高炉スラグ微粉末の粉末X線回折結果

4. 結 論

高炉セメントの水和反応速度向上を図るための第一段階として、セメントの水和反応率測定方法を確立した。この方法を用いて高炉スラグ微粉末単独での水和反応率に及ぼす基本的な因子の影響を調査

し、以下のことを確認した。

- 1) 高炉スラグ微粉末のみでは水和反応はほとんど進行しない。
- 2) アルカリ(水酸化カルシウム)を添加すると水和反応率は大きくなる。
- 3) 粒子を細かくしたり、反応温度を上げると初期の反応速度を大きくすることができる。

文 献

- 1) 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの技術の現状, 日本建築学会 (1992)
- 2) たとえば, 山内俊吉, 毛利純一; セメント技術年報, 4, 163 (1950), 田賀井秀夫, 毛利純一, 野尻忠彦; セメント技術年報, 7, 27 (1953), 小林一輔; 高炉セメントとその海洋コンクリート構造物への応用, 日本鉄鋼連盟 (1978)
- 3) Jong-Kyu Lee, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機; 日本セラミックス協会年会講演予稿集 (1991), 366
- 4) 化学便覧 改訂4版 基礎編II, 丸善, 161, (1993)
- 5) H.F.W. Taylor; Cement Chemistry, second ed., Thomas Telford, 145, (1997)
- 6) 荒井康夫; セメントの材料科学 改訂2版, 大日本図書, 119, (1993)
- 7) 永嶋正久; わかりやすいセメント科学, セメント協会, 37, (1993)
- 8) 衣田彰彦, 横室隆; コンクリート工学年次論文報告集, 17, No. 1, (1995)