

高炉スラグ微粉末の水和反応速度に及ぼす添加剤の影響

徳 光 直 樹・嘉 成 明 子*・仲 山 智佳子**

Effect of Admixtures on Hydration Rate of Blast Furnace Slag

Naoki TOKUMITSU, Akiko KANARI* and Chikako NAKAYAMA**

(2000年11月27日受理)

Effect of addition of several compounds on hydration rate of ground granulated blast furnace slag was measured in the laboratory experiment. Calcium containing compounds such as calcium chloride, calcium nitrate increased hydration rate in the initial 7 days. Magnesium and sodium compounds increased the rate less than calcium compounds. Mixtures of portland cement and blast furnace slag, which are commonly used and known as blast furnace cement, have attained high rate of hydration. Crystallized slag slightly reacted with water regardless the same chemistry. The experimental results have been considered from the view point of precipitation of the hydrated compounds; sufficient supply of calcium ion might be essential as well as high content of hydroxide ion in the aqueous solution for high hydration rate.

1. 緒 言

高炉スラグ微粉末はアルカリ共存時に水和反応して硬化するいわゆる潜在水硬性があり、古くからポルトランドセメントと混合して高炉セメントとして使われている。しかし、低温での初期水和反応速度が小さく、コンクリートの強度発現が遅いので、東北地方では殆ど使用されていないのが実情である。

著者らは高炉スラグ微粉末の水和反応研究の第一段階として、水和反応速度に及ぼす温度、共存アルカリ濃度等の基本的因子の影響を調べた¹⁾。本研究では、高炉スラグ微粉末の低温域での反応速度改善を目的としてpH、各種化合物の添加効果を測定した。これらの化合物はポルトランドセメントの硬化促進剤として知られている^{2,3)}が、高炉スラグ微粉末に対する効果は報告されていない。また、比較のために高炉スラグ微粉末とポルトランドセメントとの混合セメント及び結晶化したスラグ微粉末の反応速度も測定した。

2. 実験方法

2. 1 試 料

用いた高炉スラグ微粉末(A社製)及び試料の作成方法は前報¹⁾と同じである。実験シリーズ毎の試料の配合と水和反応温度を表1に示す。添加量は高炉スラグ微粉末に対する重量比である。混合粉末に対する水の量の割合(水・セメント比)は0.40一定とした。添加化合物は特級または純度99.5%以上の試薬を、ポルトランドセメントは市販の普通セメント(B社製)を使用した。試薬中の水と水分は水として扱い、その量を差し引いて水を加えた。

結晶化スラグは高炉スラグ微粉末を空気中で950℃x 1 h加熱して得た。結晶化したことはX線回折により確認した。

2. 2 水和反応率の測定

水和反応の測定結果は前報と同じく(1)式に示す水和反応率で表した。

$$\text{水和反応率(\%)} = \frac{\text{水和水重量}}{\text{水和水重量} + \text{自由水重量}} \times 100 \dots \dots (1)$$

ここに自由水とは水和反応に関与していない水で、その重量は赤外線加熱式電子水分計(ザルトリウス社製 MA30型)を用い115℃で重量変化がなく

* 秋田高専卒業生 (現: ㈱秋田新電元)

** 秋田高専卒業生 (現: 日東真空被膜㈱)

高炉スラグ微粉末の水和反応速度に及ぼす添加剤の影響

表 1 実験条件

目的	配合	温度(°C)
pHの影響	Ca(OH) ₂ 0, 3% + NaOH(pH 11.7 ~ 14)	27 ± 1.5
化合物添加の影響	Ca(NO ₃) ₂ , CaCl ₂ , CaSO ₄ , Ca(HCOO) ₂ , KCl, MgCl ₂ , N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ , 3% + Ca(OH) ₂ 3%	8 ± 2
ポルトランドセメント混合	ポルトランドセメント (0 ~ 100%)	27 ± 1.5
結晶化スラグ	Ca(OH) ₂ 3%	27 ± 1.5

なるまで加熱したときの試料の重量減少から求めた。水和水とは水和物を形成している水で、自由水重量測定後の試料を空气中で800°C, 30分間加熱したときの重量減少から求めた。添加化合物単独の115°Cと800°Cにおける加熱による分解の程度を測定して測定結果を補正した^{4,5)}。

3. 実験結果及び考察

3.1 水酸化物イオン濃度の影響

水酸化物イオン濃度を変えたときの水和反応率の時間変化を図1に示す。反応初期(1日目)の水和反応率はpHが大きいほど大きい。しかし、水酸化カルシウムを単独添加した試料Bでは28日目まで水和反応率が増加しているが、それ以外の試料では7日目以後に水和反応が停止している。これから水和反応には水酸化物イオン濃度を大きくするだけでは効果が小さく、水酸化カルシウムの存在が必要であ

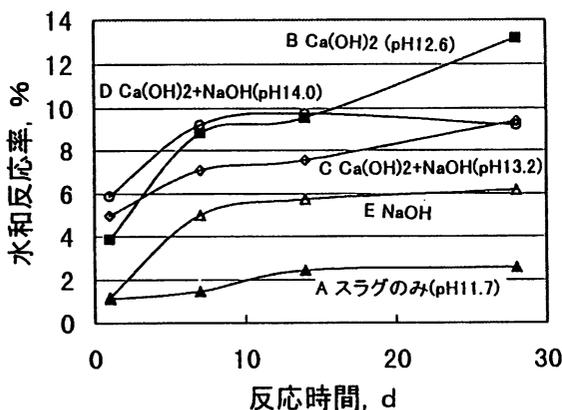


図1 水和反応率の時間変化
水酸化物イオン濃度の影響

ることが分かった。また、アルカリを添加しない試料Aではほとんど水和反応が進行していない。このことからスラグの水和にはアルカリの刺激が必要であること(潜在水硬性)が確認された。

3.2 陽イオン種の影響

陰イオンを塩化物イオンとして、水酸化カルシウムに塩化カルシウム、塩化マグネシウムまたは塩化カリウムを3%複合添加した試料について、水和反応率の時間変化を図2に示す。図には比較として水酸化カルシウム単独添加で塩化物を添加しないときのデータも示した。どの塩化物も7日目までの初期には水和反応速度を大きくすることが分かる。しかし、7日目以後の反応速度は低下している。

7日目における水和反応率を図3に示す。水酸化カルシウムを単独添加したときの水和反応率に対する相対値で表示した。複合添加したものは水和反応率が大きくなっている。化合物の種類についてはMgCl₂ < KCl < CaCl₂であった。

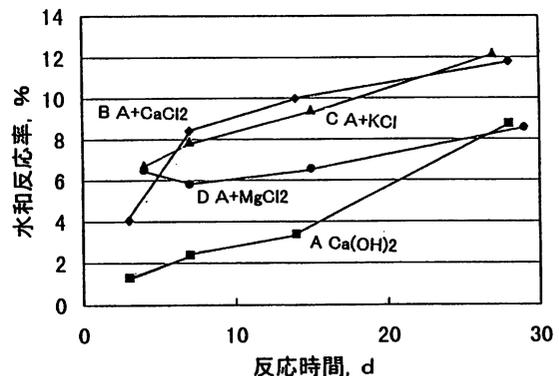


図2 水和反応率の時間変化
陽イオン種の影響

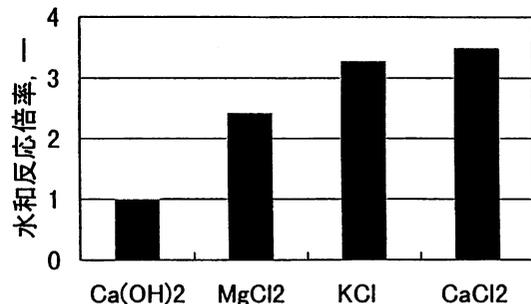


図3 反応時間7日目における水和反応率(相対値)

図2において MaCl_2 を添加した試料は4日目以後ほとんど反応が進んでいない。この理由は水酸化マグネシウムの溶解度が水酸化カルシウムの約150分の1⁶⁾であるため、マグネシウムイオンの存在下では水酸化マグネシウムがスラグ粒子表面に晶出し、スラグ粒子の溶解が妨害されるためと考えられる。実際にも、高炉スラグの MgO 含有量が高いと水和反応率が小さくなることが知られており⁷⁾、JIS規格でも高炉セメント中の MgO 含有量は6%以下に制限されている。

3.3 陰イオン種の影響

水酸化カルシウムを3%添加し、さらに陽イオンを Ca イオンとし、陰イオンの種類を変えた化合物を3%複合添加したときの水和反応率の時間変化を図4に示す。図からカルシウム化合物を多く添加した方が7日目までの初期反応速度も28日目の水和反応率も大きいことが分かる。

CaSO_4 添加では顕著な効果がみられなかった。これは使用した高炉スラグ微粉末中に既に CaSO_4 が3%程度添加されていること、及び CaSO_4 の水への溶解度が小さいので、添加した CaSO_4 がカルシウムイオンの増加に結びつかなかったためと考えられる。

CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ については陰イオン種による差はない。ただし、 $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ は3日目までの反応初期に水和反応を阻害する働きがあるようである。トリエタノールアミンを3%添加した試料では硬化が全く起こらなかった。有機酸の塩及び糖類はポルトランドセメントの凝固遅延剤として使用されており、作用機構はセメント鉱物の表面に吸着、被覆して鉱物の水和反応を妨害すると考えら

れている⁸⁾。本実験でも添加した有機物イオンがスラグ粒子に吸着して成分の溶解を阻害したためと考えられる。

3.4 ポルトランドセメントとの混合

ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末単独及び両者を混合した試料の水和反応率を図5に示す。ポルトランドを混合することにより水和反応率は著しく大きくなる。高炉スラグ微粉末が50%以下であればポルトランドセメント単独に対しても水和反応率の差は少ない。この事実は実用の高炉セメントでスラグ混合率50%以下が多いことに対応している。

図6に反応時間毎に高炉スラグ微粉末の混合率とポルトランドセメント単独に対する水和反応率の差の関係を示した。スラグ混合率50%以下では7日目以後はポルトランドセメント単独と殆ど差がない。また、高炉スラグ微粉末単独の反応の遅れは2日目までの初期反応の差であって、7日目以後の反応速度には差がないことが分かる。

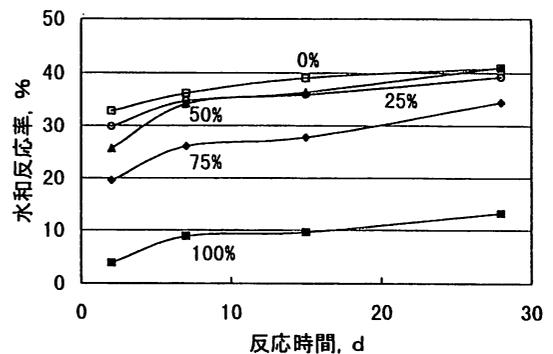


図5 水和反応率の時間変化
高炉スラグ微粉末/ポルトランドセメント混合

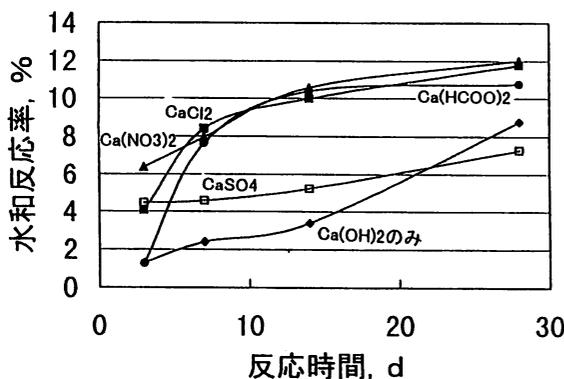


図4 水和反応率の時間変化
陰イオン種の影響

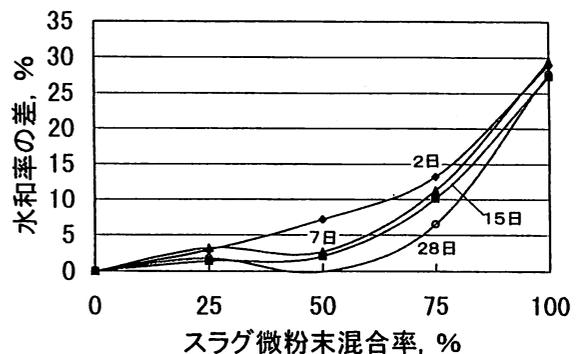


図6 ポルトランドセメント単独の水和反応率との差

3. 5 結晶化スラグ

加熱前 (a) と加熱後 (b) における高炉スラグ微粉末の X 線回折結果を図 7 に示す。加熱後はシャープな回折像が得られ、結晶化していることが分かる。結晶化したスラグに水酸化カルシウム 3% を添加して水和反応を行わせた。

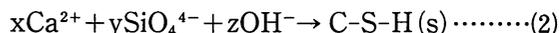
結晶化スラグと加熱前のスラグの水和反応率を図 8 に示す。結晶化スラグは水酸化カルシウムを加えても水和反応は起こっていない。これから高炉スラグは結晶質になると潜在水硬性を持たなくなることが確認された。結晶質になると潜在水硬性を持たなくなる理由は、結晶化によりスラグが安定化するので、水に溶解した状態との自由エネルギー差が小さくなり、それだけ成分の溶解度が小さくなるためと考えられる。今後、定量的に検討する必要がある。

3. 6 ポルトランドセメントの混合効果

ポルトランドセメントが共存すると水和反応が促進される理由は、ポルトランドセメントの水和反応の進行に伴い水酸化カルシウムが生成するので、スラグの水和反応も促進されるものと考えられる。佐伯⁹⁾は高炉スラグ微粉末水和時の水酸化カルシウム

の消費モデルを提案している。しかし、このモデルは実験で得られた値をパラメーターを使ってカーブフィッティングしたもので、普遍性に乏しい。そこで、酸化カルシウムの単純な物質収支モデルにより検討する。

セメントの水和反応は複雑でいろいろな水和生成物ができる。ここでは極端に単純化して、ポルトランドセメントおよびスラグは CaO と SiO₂ だけから構成され、(2)式で表されるように溶解した CaO と SiO₂ から水和生成物 CaO-SiO₂-H₂O (以後 C-S-H と略記する) が晶出するとする。



C-S-H の CaO/SiO₂ は 1.5 とする。ポルトランドセメントの組成は CaO64%, SiO₂22%¹⁰⁾、高炉スラグ微粉末の組成は CaO42%, SiO₂35%程度である。この組成のポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末の混合物 100 g 中の CaO 量と C-S-H 生成に必要な CaO 消費量を図 9 に示す。

図からスラグの混合率が少ないほど十分な CaO が供給されるが、スラグの混合率が高くなると CaO が不足することが分かる。実際には CaO はアルミナ等他の酸化物との複合水酸化物も作るのでここで計算値以上に消費される。

図 9 からポルトランドセメントとの混合で高い水和反応率が得られたのはポルトランドセメントの水和により十分な CaO が供給されたためであると考えられる。ポルトランドセメントの構成鉱物は反応速度が大きいので、反応初期には主としてポルトランドセメントが水和して十分な量のカルシウムイオンを供給し、続く時期にこれがスラグの水和を促進したものである。このことは 28 日目にはスラグ混合率 50% 以下で殆ど水和反応率の差がなくなっている

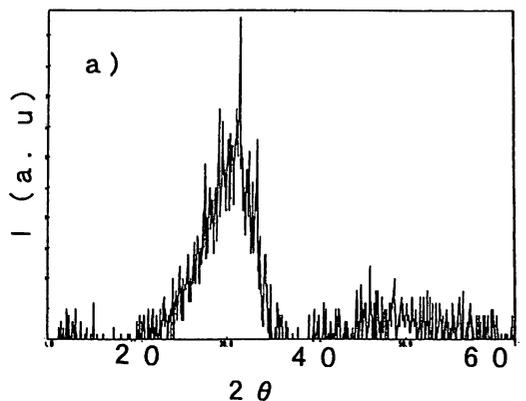


図 7 高炉スラグ微粉末の X 線回折像 (CuKα)
a) 加熱前 b) 加熱により結晶化させた粉末

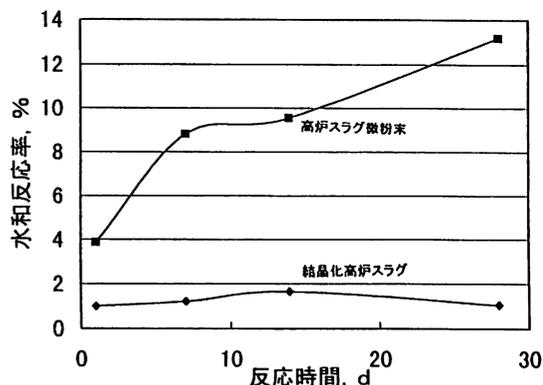


図 8 水和反応率の時間変化
結晶化高炉スラグ微粉末

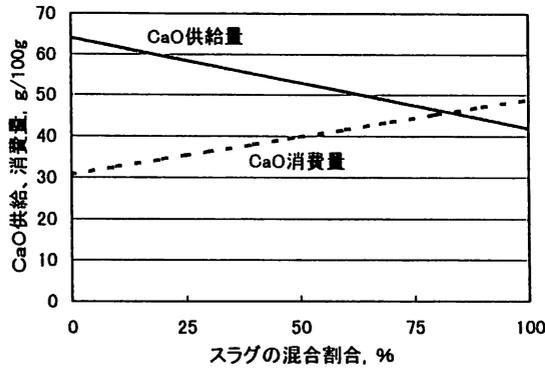


図9 スラグ混合割合とCaO供給・消費量の関係

ことから理解できる。スラグ混合率75%とスラグ単独については必要なCaOが供給されないことが水和反応率が低い理由であろう。

3. 7 水和反応速度向上のための配合条件

高炉スラグ微粉末の水和反応速度向上には、微粒子化してスラグの表面積を増加させる¹¹⁾ことと高温で反応させることがよいことは知られており、このことは前報¹⁾でも確認している。

ここでは高炉スラグ微粉末の水和反応率を向上させるために必要な条件を水溶液の成分について考察する。水和生成物の晶出は定性的に(2)式で表されるから、反応を進めるためには、①カルシウムイオンが溶液中に十分存在しており(図4)、②十分な水酸化物イオンがあること(図1)が重要であるといえる。NaOHで水酸化物イオン濃度を上げても反応初期を除いては水和が進まなかった(図1)ことから、水酸化物イオンだけでは不十分である。添加剤としてはカルシウムの溶解度を上げる陰イオン種(塩化物イオン、硝酸イオン、蟻酸イオンなど)が有効であると考えられる。

4. 結 論

高炉スラグ微粉末の水和反応に及ぼす添加剤、ポルトランドセメント及び結晶化の影響を測定し、以下の結論を得た。

1) 高炉スラグ微粉末の水和反応率を大きくするためには、十分な水酸化物イオン濃度とカルシウムイオン濃度が維持されることが重要である。

2) ポルトランドセメントの反応促進剤として知られているCaCl₂, Ca(NO₃)₂等は高炉スラグ微粉末の反応促進剤としても有効である。

文 献

- 1) 徳光直樹, 石井誠人, 秋田高専研究紀要, 35, 2000, 71-75
- 2) 笠井芳夫, 小林正九編: セメント・コンクリート用混和材料, 技術書院, 1993
- 3) 笠井芳夫編, コンクリート総覧, 技術書院, 1998, 138
- 4) 嘉成明子, 秋田高専卒業論文, 2000
- 5) 仲山智佳子, 秋田高専卒業論文, 2000
- 6) 日本化学会編, 化学便覧(改訂4版)基礎編II, 丸善, 1993, II-167
- 7) 内川浩, セメント・コンクリート, No. 487, 1987
- 8) 笠井芳夫編, コンクリート総覧, 技術書院, 1998, 140
- 9) 佐伯竜彦, セメント・コンクリート, No. 638, 2000, 42-47
- 10) 荒井康夫, セメントの材料化学, 改訂2版, 大日本図書, 1993, 204
- 11) 依田彰彦, 横室隆, J. Soc. of Inorg. Mat., Japan, 7, 2000, 707-712