

無機有機混和剤による高炉スラグ固化体の反応促進

Acceleration of reaction of blast furnace slag composite with inorganic-organic admixture

所属 北海道大学大学院工学研究院 准教授 胡桃澤清文

(研究計画ないし研究手法の概略)

(1) 研究計画

現在建設業界においてコンクリート構造物が広く利用されている。しかしながらコンクリート製造時には多くのセメントを使用することからセメント製造時のCO₂排出は避けられない。そこでセメントを全く使用しないコンクリートの製造が求められており、その反応性の高さから高炉スラグ微粉末を用いた固化体が注目されている。高炉スラグ微粉末に水酸化カルシウムなどのアルカリを加えることによって高炉スラグのみの固化体を作製することが可能であり、長期的にはセメントコンクリートと同等の性能を示す。しかしながら高炉スラグ微粉末と水酸化カルシウムのみの固化体は初期の強度発現がセメントと比べると低く、施工期間が長期化することが懸念される。そのため高炉スラグの初期反応を活性化させる混和剤の開発が求められている。特に寒冷地においては気温が低いため強度発現の遅延が懸念されている。そこで本研究では高炉スラグ微粉末の初期反応を活性化させる混和剤の開発を行うことを目的とする。セメントの初期反応を活性化させる混和剤はすでに市販されているが高炉スラグ微粉末に関する混和剤は開発されておらず、これを開発することはCO₂ 廃出削減のみならず、高炉スラグ微粉末の有効利用及び施工期間の短縮を図ることができ非常に重要な課題である。

そこで本研究では、高炉スラグ微粉末と水酸化カルシウムを用いて高炉スラグ固化体を作製する。高炉スラグと水酸化カルシウムの割合を変化させて硬化に必要な最小量の水酸化カルシウム量をまず明らかにする。さらに加える水の量も変化させてそれが物性に及ぼす影響を明らかにする。上述の点を明らかにした上で初期強度発現の改善を行う混和剤の検討を行う。一方で、硬化体の微視的な評価を行うために結合水量、X線回折リートベルト解析による生成物の同定・定量化、水銀圧入法による空隙量測定、固体核磁気共鳴装置によるシリカ及びアルミニウムの結合状態測定を行う。最終的には製造した固化体の塩化物イオン浸透抵抗性を測定するために浸漬試験について検討を行う。この結果より低浸透性を有す固化体の製造方法の提案を行う。

(2) 実験概要

① 試験体作製

高炉スラグ硬化体作製のために、高炉スラグ微粉末（密度：2.91g/cm³、比表面積4020cm²/g）と特級試薬である水酸化カルシウムを用いた。それぞれ重量比で8:2にて混和し、水粉体比を0.5とし、砂を粉体質量の3倍として練り混ぜを行った。混和剤として高炉スラグ微粉末及び水酸化カルシウムの総重量に対して亜硝酸カルシウム一水和物（CN）、硫酸ナトリウム（NS）、塩化カルシウム（CC）、チオ硫酸ナトリウム（NS²）を粉体100gに対して0.05molをそれぞれ添加した。ただし、水和物に関しては水和物量を水分として計算し加えた。以下、混和剤無添加をControl、CNを加えた試料をCN、NSを加えた試料をNS、CCを加えた試料をCC、NS²を加えた試料をNS²と表記する。圧縮強度試験と超音波速度伝播試験用の試験体はφ50×100mmのモールド缶に打設し、材齢2

日にて脱型し所定の材齢まで水中養生を行った。また、拡散試験用の試験体は $\phi 50 \times 50$ mm の円柱試験体を用いて測定を行った。

② 測定概要

所定の材齢に達した円柱試験体は超音波伝播速度測定および一軸圧縮強度試験を行った。拡散試験では、材齢 28 日において、 0.5mol/L の NaCl 水溶液と 0.5mol/L の CsI 溶液に浸漬し、浸漬期間終了後にその断面における元素分布を EPMA によって測定を行った。見かけの拡散係数は Cl と I の元素に着目し、それぞれの濃度分布が Fick の第 2 法則の厳密解に従うとして算出した。

（実験調査によって得られた新しい知見）

（1）実験結果と考察

図 1 に圧縮強度試験の結果を示す。無混和の試験体と $\text{NS}2$ の試験体はほぼ同程度の強度発現であったが、その他の無機塩を加えた試験体では初期から強度発現が促進された。このことから無機塩の種類によって硬化を促進する程度が異なることが示された。

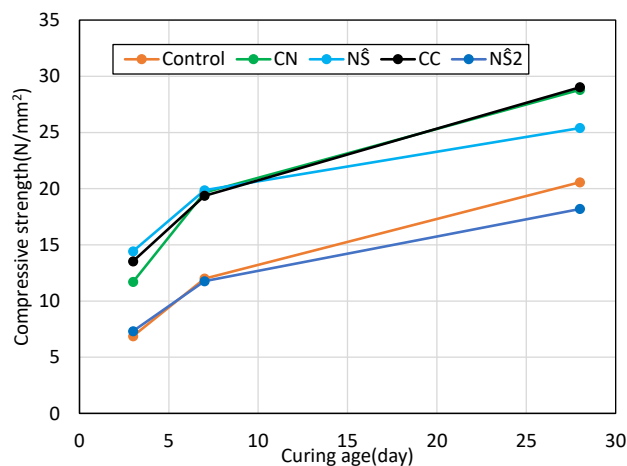


図 1 モルタル試験体の圧縮強度測定結果

図 2 に NaCl 水溶液に浸漬した Cl の拡散係数の測定結果を示す。無混和の試験体に対して、ほとんどの試料において浸漬した溶液に関わらず拡散係数が高くなっている。なお、ナトリウムの拡散は確認できなかった。また、図 3 に CsI 水溶液に浸漬したモルタルの I の拡散係数の結果を示す。こちらも Cl の拡散係数の結果と同様にほとんどの試験体において無混和のものより無機塩を加えた試験体において高い拡散係数であることが示された。さらに一般的に浸漬期間が長いほど拡散係数は低下する傾向にあることが報告されているが、CC の試験体では 13 週浸漬の方が高い拡散係数であった。この理由は不明であるため、今後これらの試験体の浸漬後の鉱物組成分析を行う予定である。

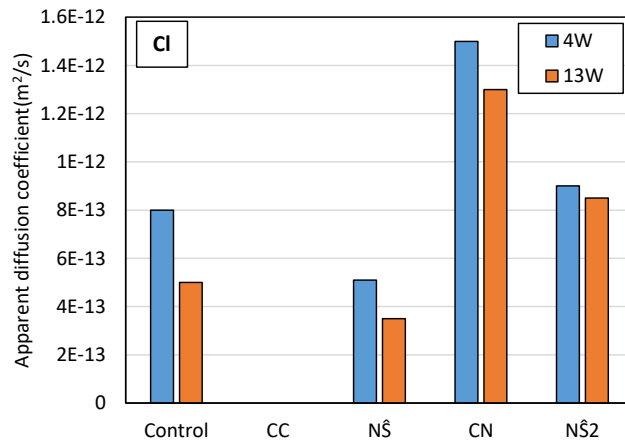


図 2 モルタル試験体の Cl 拡散係数試験結果 (NaCl)

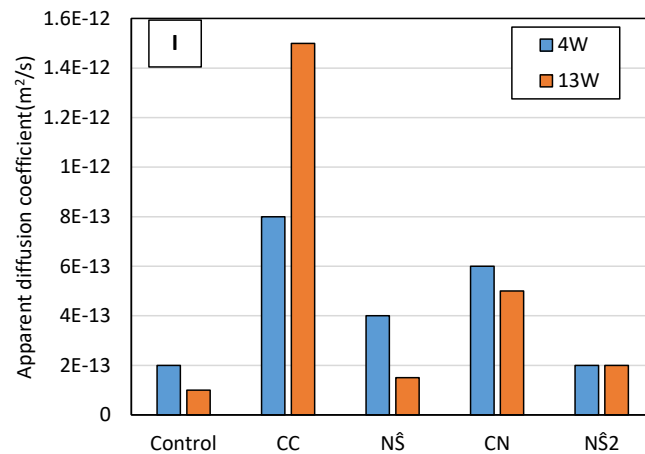


図 3 モルタル試験体の拡散係数試験結果 (CsI)

拡散係数には空隙構造が大きく寄与することが知られているが、材齢 28 日の強度を見るとほとんどの試料において無混和の試料よりも高い強度であるため緻密な構造を形成していると考えられる。また、図 4 に示すように空隙率は無混和のものが最も高いため、空隙率は拡散係数に顕著な影響を及ぼしていない。一方、拡散係数に影響する要因として陰イオンの吸着量が考えられる。セメント系材料においてはアルミネート系の水和物が陰イオンを化学吸着することがよく知られており、本研究においては無機塩を添加することによってそれらの水和物が浸漬前にすでに多く生成している。既往の研究における XRD の測定結果より CC ではフリーデル氏塩、CN では亜硝酸型のモノサルフェート、NŌ ではエトリンサイト、硫酸型のモノサルフェート、NŌ2 では U-phase と硫酸型のモノサルフェートの生成が確認できている¹⁾²⁾。これらは浸漬前の無混和の試験体においてはほとんど検出されていない。したがって無機塩を混和した試料では浸漬後にこれらの生成物が生成されないため、吸着量が低下し、陰イオンの拡散に影響を及ぼしたと考えられる。以上のことから強度発現が同等であっても加える無機塩の種類によって拡散性能が異なることが示された。今後、これらの無機塩が高炉セメントにおいても拡散性能に影響を及ぼすか検討を行う予定である。

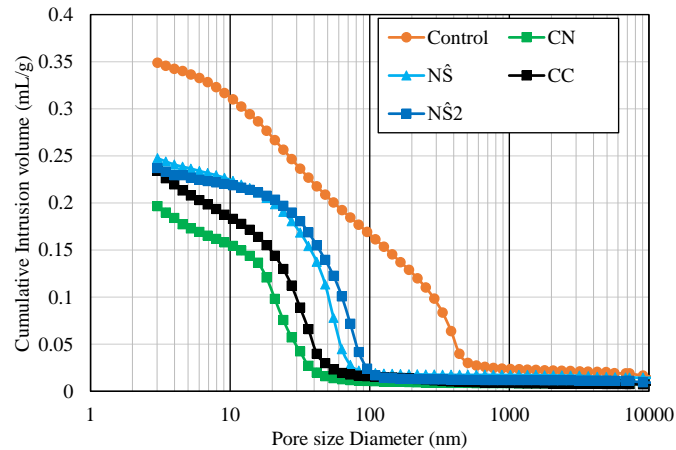


図 4 モルタル試験体の水銀圧入法測定結果

(2) まとめ

本研究で得られた成果を下記にまとめる。

(1) 強度発現は加えた無機塩の種類によって異なり、NS²の試験体を除いて無混和のものよりも促進されることが示された。

(2) 拡散係数は加えた無機塩の種類によって異なる傾向を示し、硫酸ナトリウムを加えた試料を除いていずれの試験体においても拡散係数が無混和のものよりも高くなる傾向であった。これは無機塩の添加によってアルミネート系の水和物が生成されたため、陰イオンの吸着量が低下したものと推察された。

以上の結果より高炉スラグ固化体を製造する上で強度発現と塩分浸透性を考慮した場合には硫酸ナトリウムを硬化促進剤として使用することが推奨されることが示された。ただし、硫酸ナトリウムには硫酸イオンが含まれているため石こうなどが存在する環境下ではその使用量を制限する必要がある。

【参考文献】

- 1) 胡桃澤 清文：高炉スラグ固化体の反応に及ぼす硬化促進剤の影響、セメント・コンクリート論文集, 2019, 73 巻, 1 号, p. 111-117
- 2) 胡桃澤清文：高炉スラグ微粉末の反応に及ぼす無機塩類の影響、第 74 回セメント技術大会講演要旨、pp.128-129、2020

(発 表 論 文)

胡桃澤清文：高炉スラグ微粉末の反応に及ぼす無機塩類の影響、第 75 回セメント技術大会講演要旨、2021