

研 究 報 告

令和 8 年 4 月 6 日

公益財団法人 前田記念工学振興財団

理 事 長 岸 利 治 殿

研究代表者

所 属 : 北海道大学大学院工学研究院

氏 名 : 胡桃澤清文

研究課題名 : 分子動力学法による高炉スラグ微粉末の反応性に関する基礎的研究

助成金額 : 100 万円

研究実施期間 : 自 令和 7 年 4 月 1 日 ~ 至 令和 8 年 3 月 3 1 日

分子動力学法による高炉スラグ微粉末の反応性に関する基礎的研究

Reactivity of Blast Furnace Slag Using Molecular Dynamics Method

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)

セメント製造にかかる CO₂ 排出削減のために、セメントの一部を高炉スラグやフライアッシュといった混和材料で置換することが必要となっている。現状では高炉スラグ微粉末を 50% 程度置換した高炉 B 種セメントの利用が進められているが、さらに置換率を高めた高炉 C 種の利用の促進が期待される。しかしながら高炉 C 種を使用した場合、北海道などの寒冷地においては強度増進が早期には望めずその利用が限定されるため高炉スラグ微粉末の反応性の改善が必要である。一方で環境への配慮から今後多くの高炉スラグ微粉末をセメントの代替材料として使用することが想定されるため、現状よりも塩基度の低い高炉スラグ微粉末の使用が必要となってくる。JIS では高炉スラグ微粉末の塩基度によってその反応性を評価指標として用いられており、1.6 以上と規定されている。しかしながら塩基度には TiO₂ や MnO₂ マイナー元素の影響を考慮する項目は含まれておらず、マイナー元素が反応性に及ぼす影響は含まれていない。一方、マイナー元素が高炉スラグの反応性に及ぼす影響は実験的に検討されており、含有量が多いほどその反応性は低下することが指摘されている。しかし、これらの検討の多くは実験的に検討が行われているが、なぜ塩基度が高いほど反応性が高く、マイナー元素が多く含まれている場合に反応性が低下するかについての検討は十分に行われていない。したがって本研究では高炉スラグの反応性に及ぼすマイナー元素を含めた微細構造の影響を明らかにすることを目的とし、高炉スラグ微粉末の反応性を適切に評価することが可能な分子動力学法による評価モデルの構築を行う。

異なる元素組成をもつ高炉スラグ微粉末を用意するとともに、各成分の組成を変化させ高炉スラグを模擬したガラスを作製する。それらを用いて反応性の評価を行う。初期の反応性の測定はカロリメーターによる発熱量測定を行う。高炉スラグに水酸化カルシウムを一定量混和する試料の測定を行う。さらに、硬化後の反応率を測定するために試料断面の反射電子像測定を行い、高炉スラグ微粉末の反応率を決定する。微細構造分析としては、反応前の高炉スラグの Si と Al の固体核磁気共鳴測定 (固体 NMR) をを行い、Si と Al の化学結合状態について解析を行いそれが反応性に及ぼす影響について明らかにする。また、反応後の高炉スラグ硬化体の固体 NMR 測定も行い、化学結合状態の変化を明らかにする。一方、他の元素の影響を明らかにするために反応過程における溶液中の元素組成を ICP 発光分析 (ICP-AES) 測定によって明らかにする。このことによって溶出しやすいスラグの組成を明らかにすることができる。全元素の固体中の分布状態を測定するために二体分布関数 (PDF) 測定も行いその解析も同時に行う。

分子動力学法では、高炉スラグ微粉末を模擬したガラス構造を作成する。所定の組成に基づき原子をランダム配置し、3000K によって構造緩和を行い、常温まで急冷させ模擬的なガラス相を生成させる。この際に NMR 測定と PDF 測定によって行った結果とモデルの測定結果を比較し再現できているかを確認する。Kai らは 3000K における平均元素拡散係数がスラグの反応性とよく一致していると報告しているため本研究でも 3000K における所定の

パラメータの計算を行う。解析には LAMMPS を用いて平衡になるまでの十分な時間を計算する。平均原子拡散係数など元素の密度分布の計算を行い反応性の違いを明らかにする。以上の実験結果とモデルの結果を比較しモデルの適用性について検証を行う。

（実験調査によって得られた新しい知見）

（10.5 ポ）

○使用材料と解析概要

使用した高炉スラグ微粉末の化学組成を表 1 に示す。本研究では Mn は考慮せず計算を行った。モデルは総原子数が約 3000 個となるよう作成した。初期密度は 2.00 g/cm^3 となるように設定し、原子電荷は固定電荷とし、Si/Ti に +1.89、Al に +1.4175、 Fe^{2+} /Ca/Mg に +0.945、Na/K に +0.4725、O に -0.945 を設定した²⁾。分子動力学計算は LAMMPS を用いて行った。原子間相互作用は Buckingham ポテンシャルと長距離クーロン相互作用を組み合わせた力場を用い²⁾、短距離および実空間クーロン相互作用のカットオフ距離は 11.0 Å とした。長距離クーロン相互作用は PPPM 法を用いて計算し、精度は 1.0×10^{-5} とした。全方向に周期境界条件を適用し、時間刻みは 1.0 fs とした。初期速度は 3000 K における Maxwell-Boltzmann 分布に従って付与した。

以下の手順で melt-quench シミュレーションを行った。高温平衡化 (NVT) は、3000 K にて 100 ps 平衡化 (Nosé-Hoover 温度制御、緩和時間 10 fs) を行った。高温密度緩和 (NPT) は、3000 K、1 atm にて 100 ps 平衡化 (温度緩和 100 fs、圧力緩和 1000 fs) にて行い、その後 NVT にて 200ps 平衡計算を行った。急冷過程 (NPT) は、3000 K から 300 K へ 30 ps で冷却 (1 atm 一定) した。室温平衡化 (NPT) は、300 K、1 atm にて 1 ns 平衡化を行った。最終構造を保存し、構造解析に用いた。

○結果と考察

図 1 に 300K における Si の結合状態の結果を示す。シリカの含有量が最も多い D 試料では Q^3 や Q^2 の割合が多いことがわかる。これは NMR の結果とも一致した³⁾。C の試料も 2 番目に Q^2 と Q^3 の割合が高いことからシリカの含有量が増加するほどシリカの重合が進むことが示唆された。図 2 に平均シリカ鎖長とカロリーメーターの各材齢までの発熱量との関係

表 1 高炉スラグの化学組成(wt%)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
A	32.39	0.86	14.85	0.47	0.28	7.11	42.50	0.20	0.28
B	31.66	0.76	14.95	0.84	0.29	6.55	42.79	0.19	0.20
C	34.83	0.59	12.96	1.31	0.41	5.11	43.46	0.22	0.37
D	39.11	0.27	13.16	1.51	0.17	6.32	37.41	0.26	0.27
E	33.01	0.51	14.37	0.59	0.24	5.58	44.39	0.27	0.27
F	33.72	0.62	14.64	0.42	0.39	6.29	42.02	0.27	0.22
G	31.44	0.45	14.16	0.80	0.19	6.97	44.45	0.15	0.25

を示す³⁾。24 時間においてシリカの平均鎖長と発熱量は最も高い相関が得られ、時間の経過

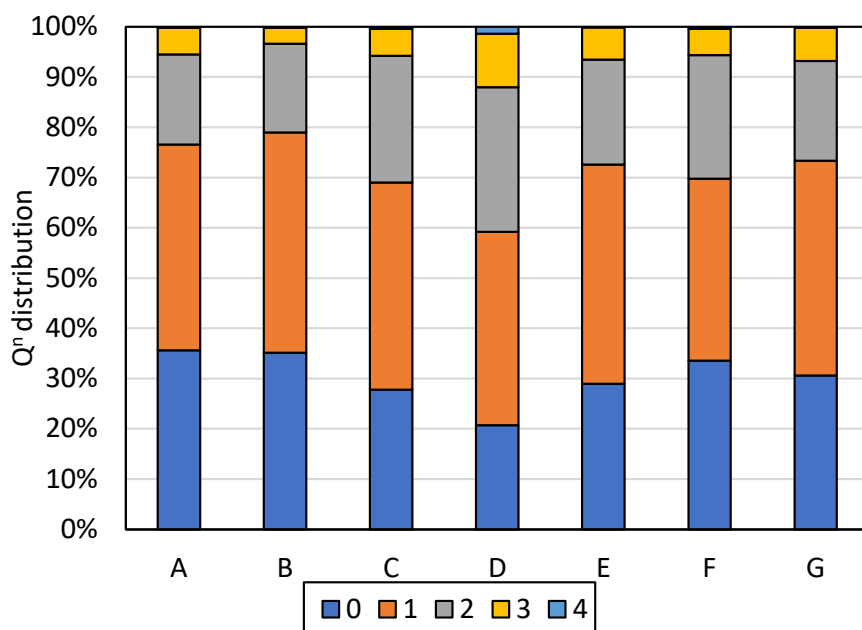


図 1 300K におけるシリカの結合状態

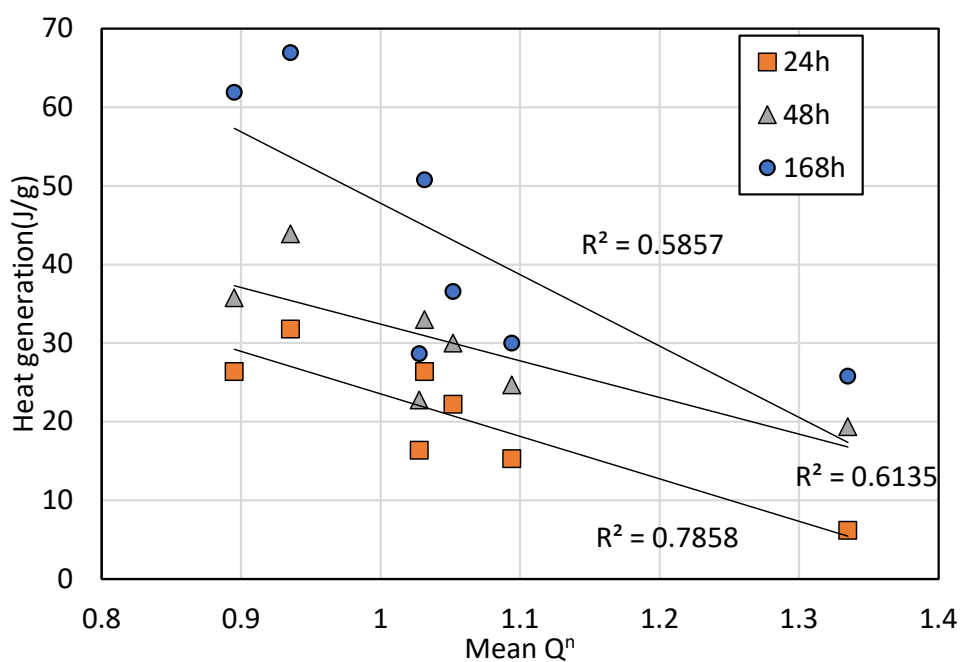


図 2 シリカの平均鎖長と発熱量の関係

表 2 各元素の 3000K における自己拡散係数(m²/s)

	A	B	C	D	E	F	G
Al	1.38E-09	1.45E-09	1.30E-09	1.33E-09	1.20E-09	1.37E-09	1.52E-09
O	1.40E-09	1.41E-09	1.35E-09	1.21E-09	1.36E-09	1.32E-09	1.32E-09
Si	1.01E-09	1.11E-09	9.66E-10	8.52E-10	9.39E-10	9.56E-10	8.71E-10
Ca	2.77E-09	2.75E-09	2.63E-09	2.36E-09	2.48E-09	2.63E-09	2.72E-09
Mg	2.46E-09	2.86E-09	1.99E-09	2.66E-09	2.07E-09	2.29E-09	2.37E-09

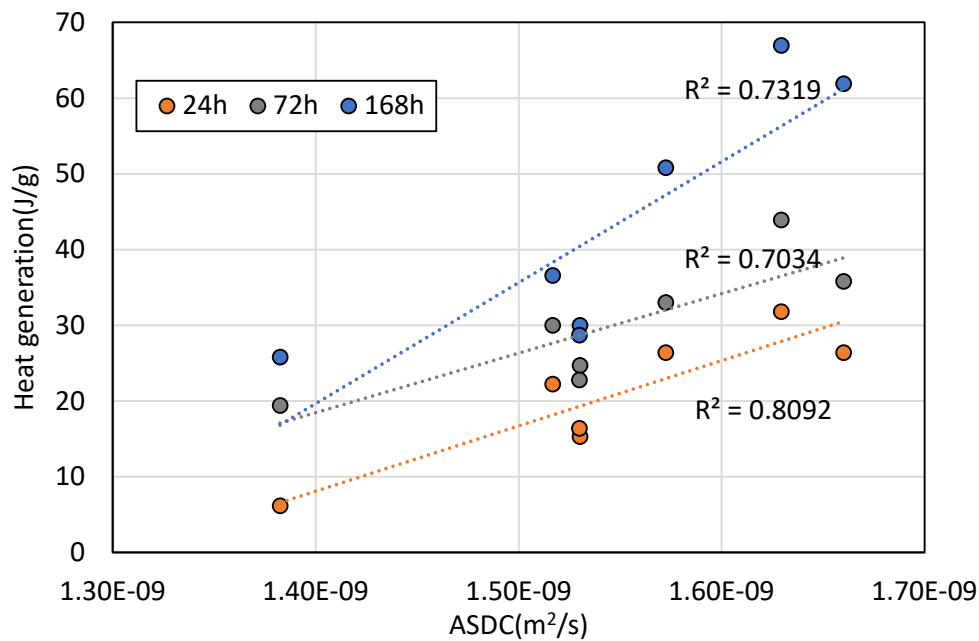


図 3 ASDC と発熱量の関係

とともに相関は低下する傾向を示した。したがってシリカの平均鎖長はスラグの初期反応性の指標となる可能性が示された。

表 2 に 3000K におけるスラグ中の各元素の自己拡散係数を示す。カルシウムやマグネシウムの拡散係数が高く、シリカやアルミは低い傾向であった。シリカ含有量の多い D の試料では多くの元素の拡散係数が低く、A と B の試料において高い値を示した。主要元素の平均自己拡散係数 (ASDC) の結果と発熱量の関係を図 3 に示す。24 時間における発熱量と ASDC は最も高い相関であり、すべての材齢において平均シリカ鎖長の相関よりも高い結果であった。以上より、ASDC は高炉スラグの反応性評価指標として有効である可能性が示された。

○まとめ

本研究で得られた成果を下記に示す。

- 1) 高炉スラグ微粉末の組成に基づき分子動力学計算を行った結果、 SiO_2 含有量が多い場合には Si-O-Si のネットワークが多く形成されることが明らかとなった。
- 2) 分子動力学法によって求めた ASDC は、発熱量と高い相関を示し、高炉スラグの反応性評価指標として有効である可能性が示された。

今後、今回計算に含めることができなかった Mn を含めた計算を行い、今回得られた結果と同様な傾向が得られるかどうか検討を行う予定である。

参考文献

- 1) Gong, K., & White, C. E.: Predicting $\text{CaO}(\text{MgO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass reactivity in alkaline environments from force field molecular dynamics simulations, *Cement and concrete research*, 150, 106588. (2021)
- 2) Guillot, Bertrand, and Nicolas Sator. :A computer simulation study of natural silicate melts. Part I: Low pressure properties, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.71.5, pp.1249-1265(2007)
- 3) 胡桃澤清文：組成の異なる高炉スラグ微粉末の反応性に関する基礎的検討、*日本建築学*

会学術講演会梗概集、pp.133-134(2024)

(発 表 論 文)

胡桃澤清文：分子動力学法による高炉スラグの反応性評価に関する基礎的検討、第 80 回セメント技術大会概要集