

高炉スラグ高含有セメントの強度発現に及ぼすせっこう、 軽質炭酸カルシウムおよび亜硝酸カルシウムの影響

原田奏也・伊藤貴康・新 大軌・大崎雅史

高炉スラグ高含有セメント（高BFSセメント）の強度発現性に及ぼす普通ポルトランドセメント（OPC）1～50%の配合、二水せっこう（Gyp）の配合、CO₂を固定化した軽質炭酸カルシウム（CC）の配合有無および亜硝酸カルシウム（CN）の添加有無の影響を調査した。その結果、CNを2%添加し、OPC1～3%配合ではGypを15%に増量、OPC30～50%配合ではGypを1%に低減することで、高BFSセメントの材齢7日および28日の圧縮強さをOPCや高炉セメントB種と同等以上に高めることができた。また、CC15%を配合すると圧縮強さは低下するが、CNの添加によってこれが改善し、OPC1～3%配合では高炉セメントC種と同程度の圧縮強さを得ることができた。このように、BFSおよびOPCの配合割合に応じて、Gyp配合量およびCN添加の配合バランスを最適化することで高BFSセメントの圧縮強さを制御できる可能性を見出した。

キーワード：スラグ高含有セメント、二水せっこう、亜硝酸カルシウム、モルタル圧縮強さ、
軽質炭酸カルシウム

1 緒言

地球温暖化対策の要求が高まる中、セメント製造におけるCO₂発生量の低減に混合材の利用拡大が検討されている。中でも高炉水砕スラグ（BFS）は、潜在水硬性を有していることから、長期強度発現や塩分遮蔽効果に優れており、主結合材として活用する研究が進められている⁽¹⁻³⁾。

米澤らは、BFSに反応刺激材として普通ポルトランドセメント（OPC）を用いた場合、BFSはOPC配合量が0.5～1.5%で良く反応するが、2～5%では反応が抑制されて、10%以上で再び良好な反応を示すことを報告している⁽³⁾。このため、安定した強度発現性を得るにはOPCの配合は30%以上が好ましいとしている。

CO₂発生量の観点からは、BFSの配合量が多いほうが有利であるが、一般にBFS高含有セメントはOPCに比べて初期強度が低いといった問題があり⁽⁴⁾、初期強度の確保が課題となっている。この初期強度の改善に亜硝酸カルシウム（CN）などの促進剤の利用が検討されている。特にCNは亜硝酸型AFm（Ni）を生成しながら、BFS反応率を著しく高めることが知られている⁽⁵⁻⁸⁾。これを利

用することで初期強度を改善できれば、BFS高含有セメントの適用性の向上が期待できる。

また、将来的にコンクリートのカーボンニュートラルを実現するため、OPC使用量を極力低減することや、CO₂を固定化した炭酸塩（軽質炭酸カルシウム等：CC）の利用が効果的とされている⁽⁹⁾。図1にOPC、BFSおよび炭酸カルシウムを配合した結合材組成をEN規格のセメントと対比して示

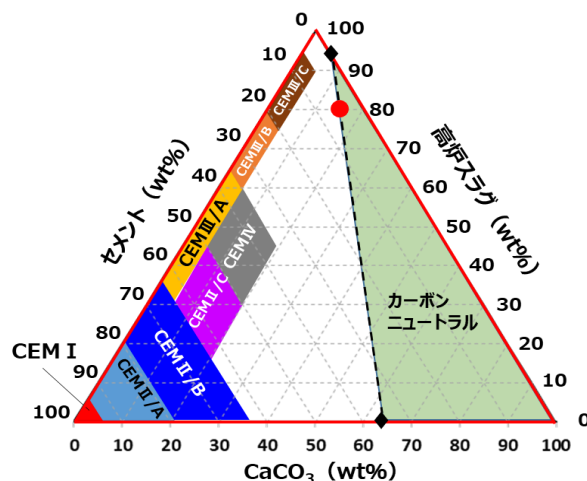


図1 OPC-BFS-CaCO₃の3成分系

す。
炭酸カルシウムとして CO₂ を回収した CC を配合した場合、図中の点線の部分が結合材として実質カーボンニュートラルの領域となる。今回の BFS 高含有セメントに CC を 15% 配合かつ OPC を 5% 以下 (図 1 赤丸) とすることで、結合材としての CO₂ 排出量を実質ゼロとすることが可能である。

しかし、OPC 配合量が 30% 未満の領域における BFS 高含有セメントへの CN およびせっこう、CC を併用した場合の影響は明確ではない。

そこで本研究では、結合材の CO₂ 排出量を少なくすることを目的に、OPC 配合量を低減した BFS 高含有セメントの品質制御技術の確立を目指して、強度発現性に及ぼす OPC、二水せっこうおよび CC 配合量と CN 添加有無の影響を調査した。

2 実験概要

2.1 使用材料

実験には、表1に示す高炉水砕スラグ微粉末 (BFS 微粉末)、普通ポルトランドセメント (OPC)、排脱二水せっこう粉 (Gyp) および亜硝酸カルシウム1水和物試薬 (CN) (キシダ化学社製)

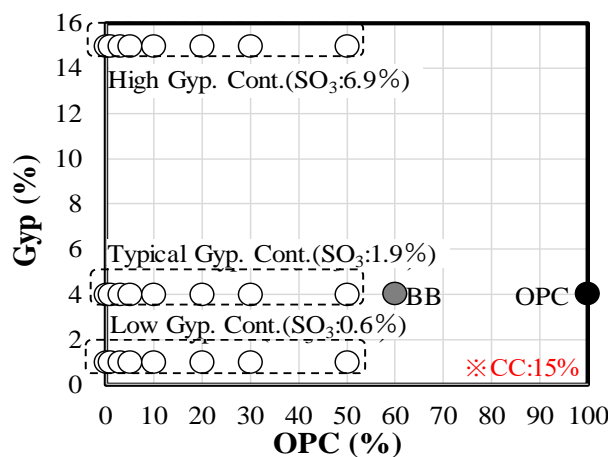


図2 OPC-Gyp-CC 配合割合の実験水準

を用いた。また、CO₂ を固定化した炭酸カルシウムとして、本研究では消石灰と CO₂ ガスから合成した軽質炭酸カルシウム (CC) 粉 (ニューライム社製) を使用した。軽質炭酸カルシウムは、石灰石を粉砕した石灰石微粉末に比べて、粒子サイズ・形状が均一であり、不純分が少ないことを特徴としている。

BFS 微粉末にはせっこう無添加品を用い、二水せっこう粉は OPC と同程度のブレン比表面積に粉砕したものを使用した。

BFS 高含有セメントは、図2に示すように、Gyp を 1% (Low Gyp. Cont.)、4% (Typical Gyp. Cont.) および 15% (High Gyp. Cont.) の水準で、OPC を 1~50%、残りを BFS 微粉末として、混合機でこれらを混合して作製した。また、CC 添加の水準は、カーボンニュートラル実現の観点から上記水準に BFS 置換で一律 15% 配合として評価した。

2.2 試験方法

(1) モルタル圧縮強さ

BFS 高含有セメントの強度発現性は、JIS R 5201 に準拠してモルタルの圧縮強さで評価した。CN は練混ぜ水に添加して使用し、BFS 高含有セメント (C) に対して所定量の CN を水 (W) にあらかじめ溶かして練り混ぜ水とした。水セメント比 (W/C) 50% で練り混ぜ、モルタルを作製した。なお、練り混ぜ水の質量 (W) には CN は含まず、外割添加とした。モルタル供試体は全て 24h で脱型し、水中で 7 および 28 日間養生後、圧縮強さを測定した。

(2) 水和発熱速度測定

BFS 高含有セメントの反応性は水和発熱速度で評価した。測定には、等温熱量測定装置 (TA Instrument 社製 TAM-Air) を用いた。BFS 高含有セメントおよび CN を配合した混合試料を容器に

表1 供試試料の化学分析値とブレン比表面積値

	Chemical composition (%)							Basicity (-)	Blaine specific surface area (cm ² /g)
	ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	NO ₂		
BFS	0.50	34.12	14.18	41.79	7.02	0.02	-	1.85	4340
OPC	2.40	20.38	5.54	64.08	0.97	1.99	-	-	3170
Gyp	20.51	-	-	31.92	-	45.57	-	-	3250
CC	44.07	0.05	0.03	55.04	0.30	0.03	-	-	18640

※Basicity= (CaO+MgO+Al₂O₃) ÷ SiO₂

入れ、20°Cに制御した測定装置内で水を添加して3分間攪拌し、水和発熱速度を7日間測定した。

(3) 水和反応解析

水和生成物の確認は以下の手順で行った。BFS高含有セメント(C)にCNを添加した水(W)をW/C50%となるように加え、ハンドミキサーで3分間混練して密閉容器に保管した。その後、所定材齢(1, 3, 7および28日)養生し、アセトンを用いて水和停止した。水和停止試料はデシケータ中で20時間程度減圧してアセトンを揮発除去した後、一部をめのう乳鉢で粉砕して解析試料とした。

結晶性水和物は粉末 X 線回折装置 (Bruker 社製: D2 PHASER、ターゲット: Cu) を用いて確認した。測定条件は管電圧 30kV、管電流 10mA、 $2\theta = 5 \sim 70^\circ$ とした。また、水和停止後の未粉碎硬化体は、走査型電子顕微鏡 (SEM/TM4000、日立ハイテク社) を用いて水和生成物の形状確認を行った。

3 結果および考察

3.1 OPCおよびGyp配合量とBFS高含有セメントの圧縮強さ (CC無添加・CN無添加系)

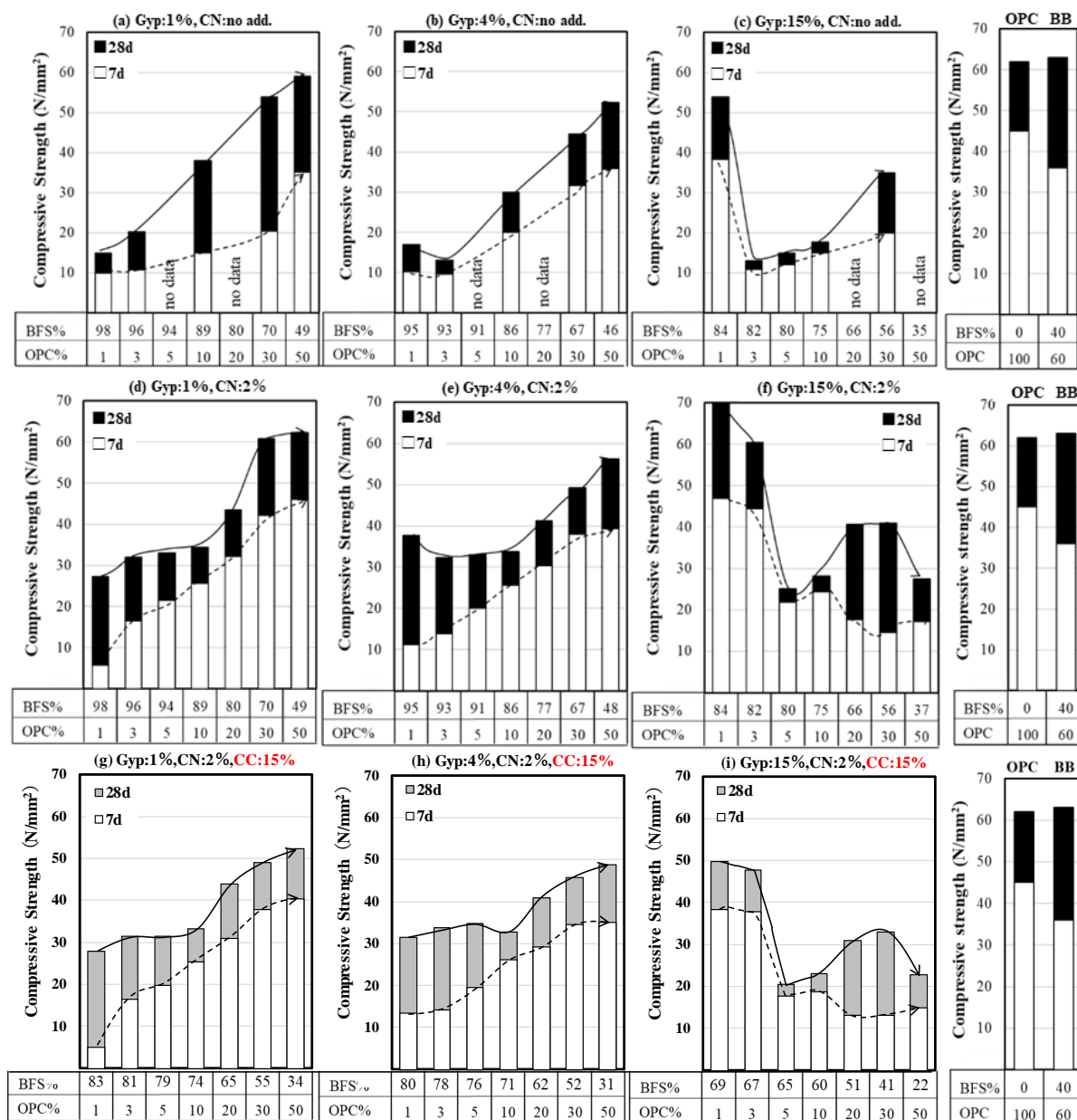


図3 OPC・石膏添加量およびCC添加有無に伴う圧縮強さの変化

図3 (a)、(b) および (c) (各 Gyp 配合量別) に、CC および CN 無添加条件での、OPC/BFS 割合と圧縮強さの関係を示す。(a) (b) より、Gyp が1% および4% と少ない場合は、OPC の増加に伴って7日および28日ともに大きくなる傾向にあった。一方、(c) の Gyp が15% と多い場合は、OPC1% では7日が38N/mm²、28日が53N/mm²と大きいですが、OPC 3~10%では7日および28日強さともに20N/mm²以下となり、かつ7日から28日の伸びも非常に小さくなった。この傾向は先に紹介した米澤らによる結果⁽³⁾と同様であった。

この特異な性質を有する理由は明確にされていないが、BFS表面に初期に形成される緻密な水和物層がその後の反応を阻害していると考察されている⁽¹⁰⁾。CN無添加系(図3(a)(b)(c))では、OPCやBB(BFS40%)に近いレベルの圧縮強さを得ようとした場合、Gypを1%に低減した上でOPCを50%まで高める必要がある。

3.2 OPCおよびGyp配合量に伴うBFS高含有セメントの圧縮強さ (CC無添加・CN添加系)

図3 (d)、(e) および (f) (各Gyp配合量別) に、一律CN2%添加条件での、OPC/BFS割合とモルタル圧縮強さの関係を示す。まず、Gypが1%および4%と少ない場合(d)、(e)は、CN無添加系と同様に、OPCの増加に伴って圧縮強さが大きくなった。CN添加の効果として、CN無添加に比べて、材齢7日から28日への圧縮強さの伸びが大きくなる傾向にあり、水準によっては10N/mm²以上の強度増進も見られた。

また、高炉セメントC種相当であるOPC30%および50%では、Gyp配合量を1%とすることで、Gyp4%に比べてCN添加による強度増進効果が大きく(材齢7日: 42~45N/mm²、材齢28日: 60~62N/mm²)、OPCおよびBBと同等の強度発現性が得られた。

一方、Gypを15%添加した場合(f)、OPC配合量が1~3%の範囲で、材齢7日で45~47N/mm²、材齢28日で60~70N/mm²とOPCおよびBBと同等以上の圧縮強さが得られた。CN2%添加の効果として、無添加時と比較して高い圧縮強さを得られるOPC配合量の範囲が、3%程度に拡大した。ただし、CNを添加した場合においてもOPC配合量5%時に圧縮強さは大きく低下する傾向にあった。安定した強度を得るには、CNを適量添加した上でOPC配

合量3%以下の範囲で使用することが好ましいとの知見が得られた。

3.3 OPCおよびGyp配合量に伴うBFS高含有セメントの圧縮強さ (CC添加・CN添加系)

図3 (g)、(h) および (i) (各Gyp配合量別) に、一律CC15%、CN2%添加とした、OPC/BFS割合とモルタルの圧縮強さの関係を示す。CCを15%添加すると、ほとんどの配合条件でCC無添加時に比べて、強度が低下する傾向にあった。また、各せつこう量におけるOPC配合量と圧縮強さの関係は、CC無添加時とほぼ同様であったが、OPC1%+Gyp15%+CN2%のような著しく強度増進した配合においては、CC添加によってその強度増進率が著しく減少することが分かった。

ただし、カーボンニュートラルを想定したCC15%を添加した系であっても材齢28日の圧縮強さの最大値は50N/mm²を超えており、Gypの配

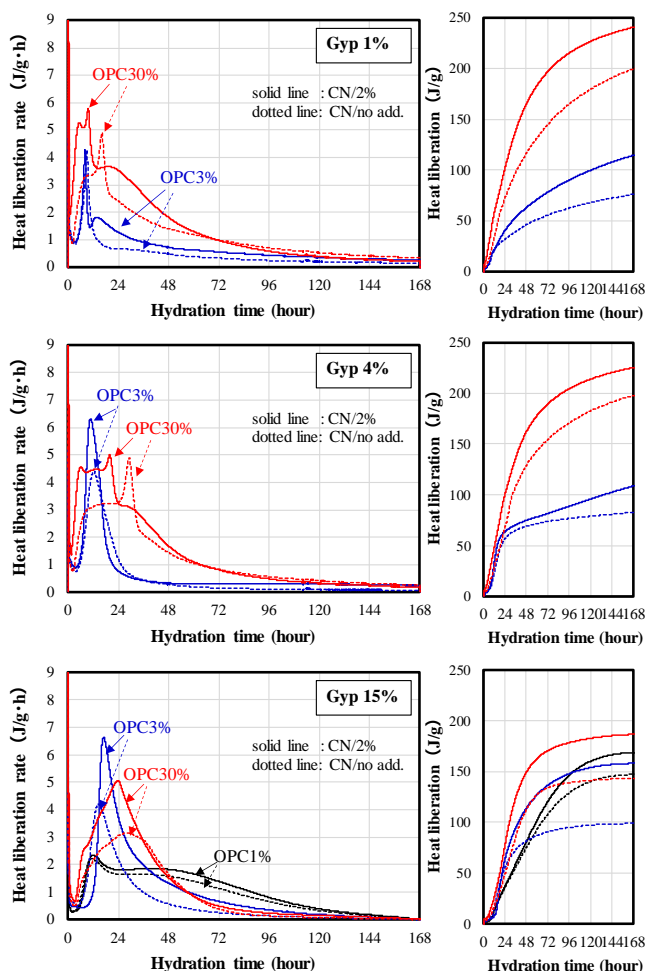


図4 水和発熱速度および水和発熱量 (上: Gyp1%、中: Gyp4%、下: Gyp15%)

合調整やCNを添加することで高炉セメントC種相当の強度まで補完可能であることが示唆された。

3.4 BFS高含有セメントの水和発熱速度に及ぼすGypおよびCN添加の影響

図4に、CC無添加系においてGyp配合量を1、4、15%とし、それぞれOPC配合量を1~30%とした際の水和発熱速度および積算発熱量を示す。

まず、OPC3% (青) では、Gypが1%および4% (図4、上図、中図) にて、10h付近で水和発熱速度が最大値を示した後、48h以内に停滞した。また、CN添加 (実線) によって水和発熱速度は大きくなるが、CN無添加 (破線) と同じく48h程度で停滞し、積算発熱量も材齢7日 (168h) で100J/g程度と低かった。

一方、Gyp15%の場合、OPC3%およびOPC30%のCN無添加では水和発熱速度の最大ピーク後、すぐに反応が停滞したが、CN2%添加により最大ピークが大きくなると共に72hを超えるまで水和発熱が持続した。特に高い圧縮強さが得られたOPC1%+Gyp15%の条件 (図4下図、黒) では顕著であり、水和反応は120h程度まで緩やかに進み、積算発熱量はCN無添加で145J/gおよびCN2%添加で170J/gとOPC3%未満の領域では比較的高かった。

OPC30%の条件 (赤) では、24h以内に見られるシャープな水和発熱速度のピークは、エトリングイト (Et) 生成によるものが主体と思われるが、CN無添加ではGyp15%と多い系よりも、Gyp4および1%と少ない方が7日の水和発熱量は大きかった。また、CN添加により水和発熱量は全体的に大きくなるが、Gyp15%では72h程度で水和発熱速度は停滞するのに対して、Gyp1および4%添加では72hを超えて水和発熱速度が持続した。

一方、OPC3%の条件 (青) では、OPC配合量が極めて少ないことにより、供給されるOPC由来のCH量が大幅に減少し、かつBFSの相対的な割合が多くなる。そのため、水和発熱のほとんどがBFSによる反応に依存するため、Gyp15%と硫酸塩の供給量を多くさせることで、水和発熱量が増加したと考えられる。ただし、Gyp1%から4%に増加した場合では、発熱量は168hでほぼ同等となっている。これは、Gyp4%でCN添加に関わらず24h以内に水和発熱速度が急激に低下して停滞することに起因しており、原因は3.1節で述べたBFS表面に

形成される緻密な水和物層の影響と考える。

3.5 圧縮強さと水和発熱量の関係

図5に材齢7日時点における水和発熱量と圧縮強さの関係を示す。条件ごとに関係性を整理した結果、以下に記すように、OPC、Gyp および CNの配合条件によってその関係性は異なることがわかった。

OPC1~3%で Gyp15%では水和発熱量と圧縮強さとの関係は図中“A”のように傾きの大きい直線関係で表され、水和発熱量の割に圧縮強さが高いといった特異な現象を示す。

一方で、OPC5~30%で Gyp15%の系は発熱量の割に圧縮強さが低い図中“B”に位置付けられる。

また、OPC30%で Gyp が 1%および 4%と少ない条件では、CN 添加によって水和発熱量と圧縮強さは共に増加し、図中“C”の関係線上に位置付けられる。

これらの水和発熱量と圧縮強さの関係の違いは生成する水和物の量、種類、構成およびその形状の違いによると推察している。なお、長期的に圧縮強さが伸びるものは、72h である程度の水和発熱速度が確認されるものと言える。

3.6 XRD測定結果およびSEM画像による考察

図6にOPC、GypおよびCN添加量を変えたBFS高含有セメントおよびCC添加についてはOPC3%+Gyp15%水準のXRD測定結果を示す。

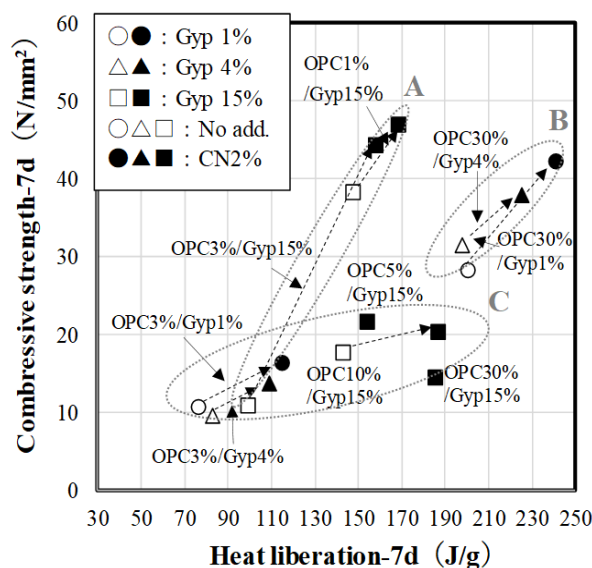


図5 材齢7日でのBFS高含有セメントのモルタル圧縮強さと発熱量の関係

図5の“A”範囲内に位置付けられる、水和発熱量が低めであるが高い圧縮強さを示した、“OPC1%+Gyp15%”、および“OPC3%+Gyp15%+CN2%”(図6左図)の条件について確認した。その結果、水和生成物はCN無添加(上段)では多量のEtとモノサルフェート(Ms)、CN添加では同じく多量のEtと亜硝酸型AFm(Ni)の生成が見られた。しかし、

OPC3%の系においては、CN無添加では材齢7日でEt生成およびGyp消費がともに停滞しているのに対して、CN添加ではGypのピークが28日まで継続して低下していること分かる。ここにCCを添加した場合は、CN無添加であってもGyp消費は継続的に続いているが、原因は定かではない。

次に、図5の“B”範囲内に位置付けられる

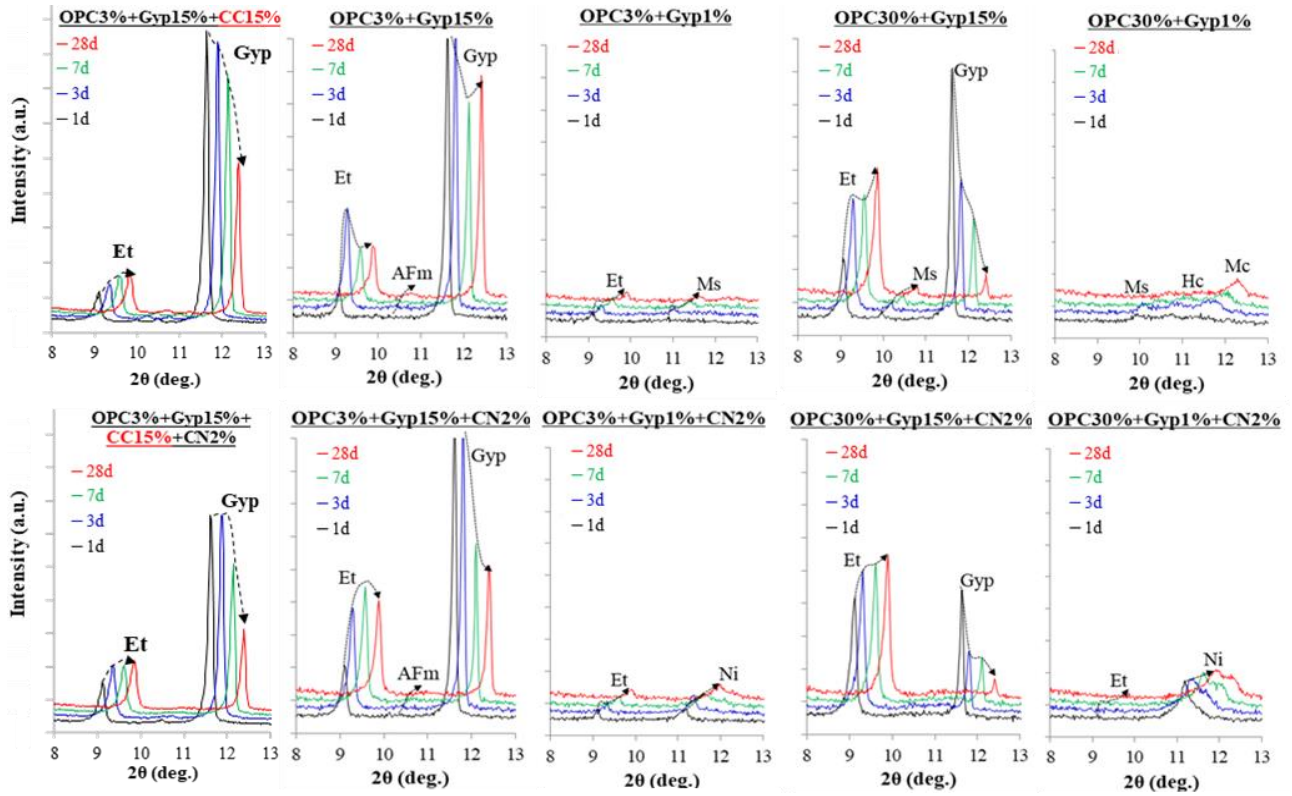


図6 BFS高含有セメントのペースト硬化体のXRD分析結果

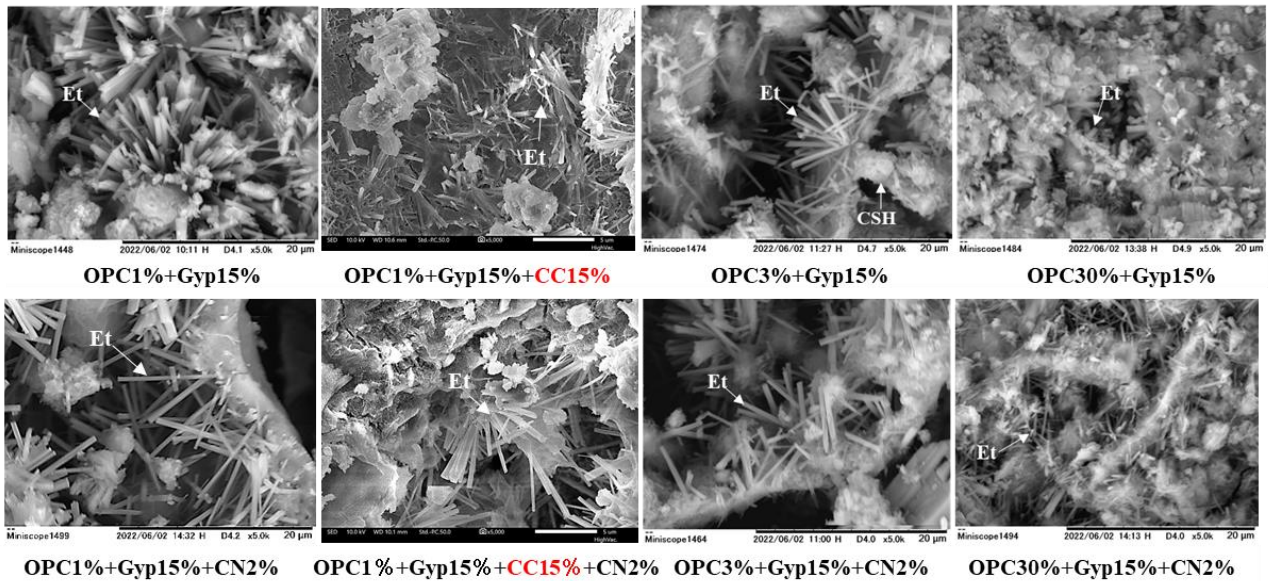


図7 材齢7日でのBFS高含有セメントのSEM画像

“OPC30%+Gyp1%” (図6右図) および“OPC30%+Gyp 4%”とGypが少ない系では、生成した水和物は、CN無添加でMs、ヘミカーボネート (Hc) およびモノカーボネート (Mc) であった。また、CN添加では主にNiであり、いずれもEtはほとんど生成していない。水和発熱の大きいアルミネート系水和物が少ない割に水和発熱量が大きな値を示すのは、OPCやBFSの反応によってC-S-H系の水和物が多く生成しているためと思われる。

次に、図5の“C”に位置付けられ”Gyp15%+OPC30%”の系 (図6右図) は、いずれもGypが多量消費され、Etが多量に生成している。図4でこの系が高い水和発熱量を示しているが、その大部分はEtの生成による発熱であり、BFS反応率自体はあまり高くないと推測される。また、図7 (右図) のSEM画像による水和生成物の形状観察結果から、生成したEtはCNの添加有無に関わらず短い形状であり、C-S-Hと思われる水和物相の間に生成した状態であった。

ここで、Gyp15%配合水準におけるOPC配合量の変化に伴うBFS高含有セメントの反応機構を考察する。

OPC配合量が多くなると、OPCから供給される水酸化カルシウム (CH) も増え、溶液中のCa飽和度も高まる。その場合、Etの形状は短くなることが知られており⁽¹¹⁾、またC/Sの高いC-S-Hが生成すると予想される。

このようなEtやC-S-Hの析出状態の違いで、BFS表面が緻密化して長期的な反応が抑制されると推察される。

一方で、OPC配合量が少ないとBFSのアルカリ刺激に有効なOPC由来のCHの生成量が少なく、極少量のCHによってBFSが反応し、BFSから溶解したCaとAlとが反応してEtが生成するものと考えられる。この場合、Gypが十分あるのでBFSから溶解したAlが溶解度の低いEtを析出することにより、BFSの溶解を助ける働きを示す。Et生成によって結合水量が増加すると共に空隙を充填し、これによって強さが発現するため、せっこう量の多い方が、圧縮強さが大きくなるものと推察される。また、CHが少ない条件下での反応となるため、Etの生成はBFSの溶解 (CaおよびAlの溶出) が律速となり、ある程度BFSの溶解が進まない限り、Etの生成は遅れることとなる。その際のBFS表面での水和物の生成状態によって、BFSの反応が長期

的に継続するかどうかが決まると思われるが、そこは明確にできていない。

CNを添加することにより、BFSの溶解速度が速まり、より早期にEtの生成とBFS反応率の増加が生じるものと思われる。また生成するEtの形状は、図7左図のようにいずれも長い形状を示し、OPCを多く配合したものと異なる形状を示した。Ca飽和度が低いとEtは長径側に結晶成長することが知られ⁽¹²⁾、このことがBFS表面の水和組織を変化させ、長期的な反応や高い圧縮強さに関係しているかもしれない。

また、本研究におけるCC配合の影響としては、15%相当をBFSと置換しているため、アルカリ刺激により潜在水硬性を発揮するBFSの量が相対的に減少している。また、CCは他材料に比べて溶解度は著しく低いため、強度レベルは全体的に低下する傾向にあった。図7 (左図) のEtの形状としてはCC添加有無の影響は認められなかったが、CC添加分だけBFSが減少していることからEtの生成量は減少する傾向にあると考えられる。ただし、図6の結果からCNと併用することでGyp消費の増加に伴うEt生成量の若干の増加が見られ、圧縮強さも向上する傾向にあることが分かった。

4 結 言

本研究では、OPCおよびGyp配合量の変化やCNおよびCC添加の有無によるBFS高含有セメントへの影響を確認した。得られた知見は以下である。

- (1) OPCおよびGyp配合量が圧縮強さに及ぼす影響は異なり、OPC1~3%ではGyp増、OPC20%以上ではGyp減により圧縮強さは増加する傾向にあった。
- (2) OPC1~3%でGyp15%とCN2%の併用、あるいはOPC30~50%でGyp1%とCN2%を併用とすることで、OPCやBBと同等以上の高い強度発現性が得られた。
- (3) OPC \leq 5%かつGyp15%の系では、適量のCN添加によって圧縮強さを向上させ、OPC配合量による著しい強度低下を抑制できる知見を得た。
- (4) CC添加は、15%配合のみの検討を行った結果、ほとんどの実験水準において圧縮強さが低下する傾向にあった。ただし、OPC1~3%添加系では、CNを併用することによってカーボンネガティブとなる高炉セメントC種相当の強

度を実現できることが分かった。

参考文献

- (1) 坂井悦郎、安齋剛史、新 大軌、池尾陽作：「初期水和性状を考慮した高炉スラグ高含有セメントの材料設計」、セメント・コンクリート論文集、No.65、pp.20-26 (2011)
- (2) 宮原茂禎、荻野正貴、大脇英司、中村 英：「高炉スラグ微粉末を大量使用した環境配慮コンクリートの曝露試験および室内試験における耐久性」、セメント・コンクリート論文集、No.70、pp.443-449 (2016)
- (3) 米澤敏男、坂井悦郎、鯉渕 清、木之下光男、釜野博臣：「エネルギー・CO₂ ミニマム (ECM) セメント・コンクリートシステム」、コンクリート工学、Vol.48、No.9、pp.69-73 (2010)
- (4) 坂井悦郎、井元晴丈、大門正機：「高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性」、コンクリート工学年次論文集、Vol.26、No.1、pp.135-140 (2004)
- (5) 坂井悦郎、植田由紀子、相川 豊、二戸信和：「亜硝酸カルシウムを添加した高炉スラグ高含有セメントの水和」、セメント・コンクリート論文集、Vol.71、pp.62-67 (2017)
- (6) 大崎修也、新 大軌、宋 玄眞、須藤裕司：「高炉スラグの水和反応に及ぼす亜硝酸カルシウムの影響」、セメント・コンクリート論文集、Vol. 73、pp.44-51 (2019)
- (7) 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、Vol.73、pp.111-117 (2019)
- (8) 伊藤貴康、原田奏也、新 大軌、大崎雅史：「塩基度と Al₂O₃ 量の異なるスラグの水和に及ぼす亜硝酸カルシウム添加の影響」、セメント・コンクリート論文集、Vol.74、pp.30-37 (2020)
- (9) 佐々木猛、八木利之：「エコタンカル® (軽質炭酸カルシウム) とその可能性」、セメント・コンクリート、No.900、pp.58-62 (2022)
- (10) 伊藤貴康、新 大軌、原田奏也、大崎雅史：「せっこう-亜硝酸カルシウム併用による低塩基度スラグの反応促進効果」、セメント・コンクリート論文集、Vol.75、pp.82-89 (2021)
- (11) 近藤連一、宋 宗澤、後藤誠史、大門正機：

「種々の刺激剤による高炉水砕スラグの潜在水硬性」、鉄と鋼、第 13 号、pp.1825-1829 (1979)

- (12) Hiroshi UCHIKAWA et al.: "INFLUENCE OF CaSO₄ · 2H₂O AND CaSO₄ ON THE INITIAL HYDRATION OF CLINKER HAVING DIFFERENT BURNING DEGREE", CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.14, pp.645-656 (1984)

原田奏也・はらだ そうや
研究所 セメント研究室
セメントグループ 研究員

伊藤貴康・いとう たかやす
技術戦略部 技術開発室 室長

新 大軌・あたらし だいき
島根大学 学術研究院環境システム科学系
准教授

大崎雅史・おおさき まさし
研究所 セメント研究室 室長