

論 文

UDC 669.162.275.2 : 669.054.82

種々の刺激剤による高炉水砕スラグの潜在水硬性*

近 藤 連 一**・宋 宗 澤***
後 藤 誠 史**・大 門 正 機**

The Latent Hydraulic Property of Granulated Blast
Furnace Slag by Various Activators

Renichi KONDO, Chong Tak SONG
Seishi GOTO, and Masaki DAIMON

Synopsis:

The latent hydraulic property of granulated blast furnace slag was studied by measuring the rate of heat liberation and the amount of combined water. The experiments were performed using different kinds and amounts of activators. Three activators, lime, gypsum+lime, and sodium hydroxide, promoted remarkably the hydration of slag.

A small amount of lime or portland cement was used in super sulfated slag cement, as an activator together with calcium sulfate. It was found that the only small portion of slag hydrated when the amount of lime was too little, and that the reaction rate became very slow when too much lime existed.

On the basis of these results, it will be interesting to study the above reaction in detail for the purpose of clarifying the kinetics and the mechanisms of the hydration of super sulfated slag cement, which may lead to the wider utilization of granulated blast furnace slag.

1. 緒 言

高炉水砕スラグ（以下スラグと記す）は刺激剤の存在下で水和反応および硬化現象を示す、いわゆる潜在水硬性物質であり、高炉セメント¹⁾、高硫酸塩スラグセメント²⁾あるいは湿式スラグセメント³⁾などの混合スラグセメントとして利用されている。高炉セメントはわが国においてもマスコンクリート用、海中工事用などを中心として広く使用されており、さらにポルトランドセメントにスラグなどを5%以内の混合が認められようとしている。他のスラグセメントはわが国においては使用されていないが、一方コンクリート用の細骨材、粗骨材としての利用が広がっている。特に資源、エネルギーの大部分を輸入にたよっているわが国においては、スラグの潜在水硬性を最大限に利用することは今後の重大な課題である。

刺激剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどアルカリ性のものの他、石膏も反応を促進させる

45)。また $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ による刺激の場合でも、耐硫酸塩ポルトランドセメント中における水酸化カルシウムおよび石膏による刺激の場合でも、表面およそ $0.35\mu\text{m}$ 反応すると、スラグは急激に反応が遅延することを近藤ら⁴⁾は報告している。しかし、刺激剤の役割はいまだに十分理解はされておらず、刺激剤の作用機構、スラグの水和機構をより明らかにすることは、高炉セメント、高硫酸塩スラグセメントの欠点とされている初期強度、あるいは表面の脆弱化を改善するのに役立つと同時に、スラグを骨材として使用した場合の安定性への知見を与えてくれるものと考えられる。

室温におけるスラグの水和反応に対する添加剤の種類、添加量の影響を明らかにするための実験を行った。その結果にもとづきスラグの潜在水硬性を利用する種々の方法を検討し、それらに対してどのような基礎研究を今後進めるべきか考察を行った。本研究において結合水量の測定を行ったのは、次のような理由で結合水量と水和硬化体の強度とが深い関係にあると考えられるため

* 昭和54年2月8日受付 (Received Feb. 8, 1979)

** 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

*** 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)

Table 1. Chemical composition of granulated blast furnace slag (%).

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Mn ₂ O ₃	TiO ₂	S	P ₂ O ₅	Na+K	T.Fe
41.4	32.9	14.2	7.4	0.7	1.2	0.9	0.028	0.69	0.57

ある。

水硬性物質を水と混練，成型した後，これが水和反応により硬化したものを一般に水和硬化体と呼ぶ。硬化体内では，もともと水で満たされていた空隙が，水和反応生成物によつて減少しながら残っている。水和硬化体は典型的な多孔体である。多孔体の強度に関してはさまざまな理論的あるいは，経験的解析方法があるものの，Knudsen の式⁷⁾がよく用いられていることからわかるように空隙率が最も重要な要素となつている。したがつて水和物の生成による空隙率の減少が水和硬化体の強度を大きく支配していると考えられる。水和反応により固相中にとりこまれた結合水量は空隙の減少量と大きな相関関係をもっているはずである。もちろん，水和生成物と未反応物との容積差と反応量との積が空隙減少量であり，その容積差は場合によつて異なる。さらに水和硬化体の強度⁹⁾は水和生成物の形態，表面張力，あるいは生成物間の結合力などに支配されており，空隙率が同じでも硬化体強度は場合によつて大きく異なることが予想される。しかしながら，広い範囲から実用の可能性が高い系を選び出すための実験方法としては結合水量の測定はかなり有効と考えられる。

2. 実験方法

実験に使用したスラグ粉末はブレン値が 3 600 cm²/g で偏光顕微鏡下では，ほとんどガラスからなつており，化学分析値は Table 1 に示す。添加物としては，試薬特級の LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O, Na₂SO₄ および試薬一級 CaCl₂ を用いた。

スラグに添加物を所定量混合し，水/固体比は 0.5 とし 20°C で反応させた。コンダクションカロリメータ¹⁰⁾による水和発熱速度ならびに強熱減量による結合水量を測定した。コンダクションカロリメータはセメントあるいはセメント化合物の水和反応を長時間にわたり連続的と追跡することができる便利な実験手段であり¹⁰⁾今回用いた多点式カロリメータは水和反応に及ぼす添加物の影響を測定するには特に有用な装置である¹¹⁾。

強熱減量は各水和試料を 105°C で 1 h 乾燥後，750°C で 15 min 間加熱し，その減量よりスラグ量に対する結合量を求め，スラグの水和の程度を調べた。計算に際し，Ca(OH)₂ あるいは CaSO₄·2H₂O の結合水として初め

から固相中に存在していた水量は差引いた。NaOH は 750°C 加熱では脱水せず，石膏は 105°C 乾燥で半水塩となつている。つぎにその計算方法を示す。

(1) Ca(OH)₂ を添加した系

$$H = \frac{x - b \times \frac{\text{H}_2\text{O の分子量}}{\text{Ca(OH)}_2 \text{ の分子量}}}{(100 - x) \times \frac{100 - b}{100 - b \times \frac{\text{H}_2\text{O の分子量}}{\text{Ca(OH)}_2 \text{ の分子量}}}} \times 100$$

(2) CaSO₄·2H₂O を添加した系

$$H = \frac{x - \frac{b}{4} \times \frac{2(\text{H}_2\text{O の分子量})}{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O の分子量}}}{(100 - x) \times \frac{100 - b}{100 - b \times \frac{2(\text{H}_2\text{O の分子量})}{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O の分子量}}}} \times 100$$

(3) NaOH あるいは Na₂SO₄ を添加した系

$$H = \frac{x}{(100 - x) \times \frac{100 - b}{100}} \times 100$$

(4) スラグのみ

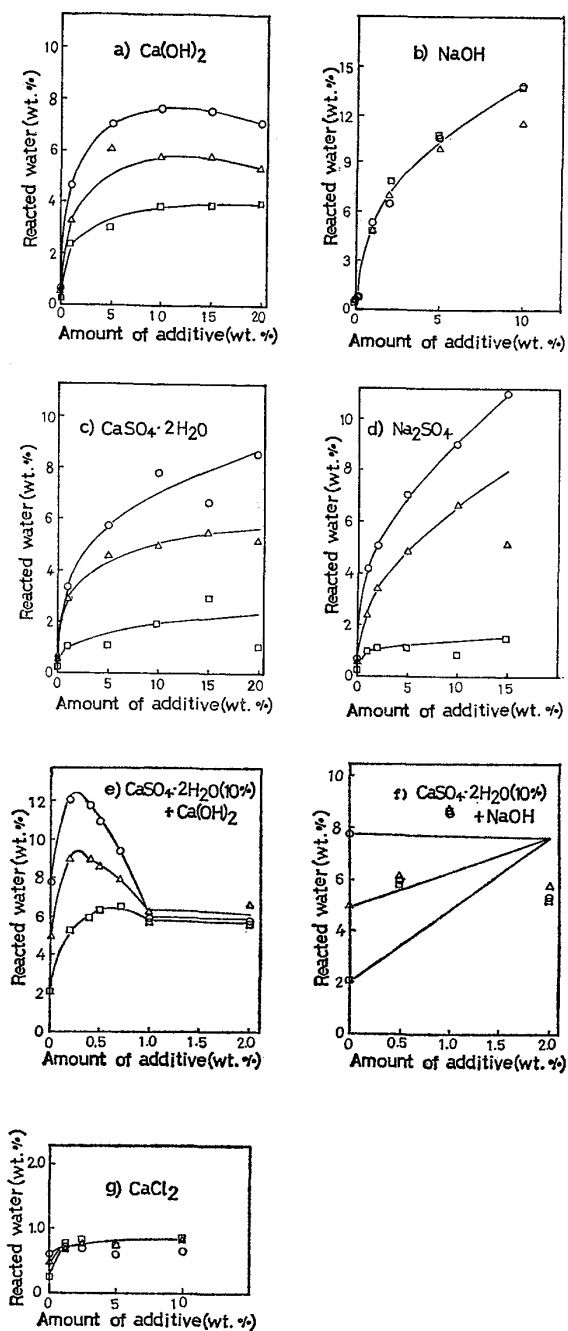
$$H = \frac{x}{100 - x} \times 100$$

それぞれの式中において，H%はスラグの水和反応による反応水量，x%は強熱減量の測定値（添加物の結合水も包含），b%は添加物の添加量%である。CaCl₂ 系では予備実験の結果ほとんど水和反応が進んでおらず大部分の CaCl₂ がそのまま残つていることがわかつた。CaCl₂ は非常に吸湿しやすく強熱減量の測定が難しいために 105°C で乾燥する前に水洗いをしたので，スラグのみと同様な計算で強熱減量を求めた。添加化合物中に結合水として含まれていた量を差し引いたのは，反応による結合水量の増加分が水和硬化体と関係すると考えられるためである。

3. 実験結果

3.1 結合水量の測定

種々の刺激剤の添加量を変えた時の反応水量の変化を Fig. 1 に示す。Ca(OH)₂ の場合，添加量依存性は少ない添加量で飽和してしまい，あまり強く現われないが，NaOH, Na₂SO₄, CaSO₄·2H₂O は添加量依存性が多いところまで現われる。NaOH では 1 日でかなり反応が



-□- 1d, -△- 3d, -○- 7d

Fig. 1. Amount of reacted water during the hydration of slag with various activators.

進み、3日、7日の差はほとんどない。CaSO₄·2H₂O、Na₂SO₄ では初期1日ではそれほど、添加の効果を示さないがその後徐々に反応はかなり進む。

CaSO₄·2H₂O 10% 添加したものに、アルカリ刺激として、Ca(OH)₂、NaOH を添加した場合、NaOH では NaOH 単独添加の場合同様、初期1日の反応が早く、3日、7日との差があまりない。Ca(OH)₂ の場合には極大点があり、Ca(OH)₂ 添加量には最適値が存在することがわかる。Ca(OH)₂ 量が大きすぎても小さすぎても

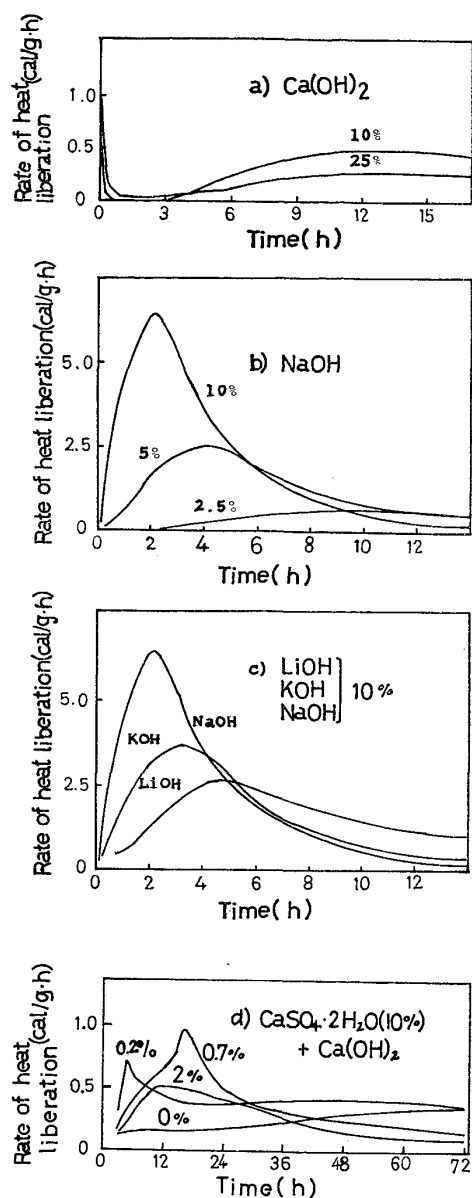


Fig. 2. Conduction calorimetric curves of slag hydrated with various activators.

も硬化体の強度発現は思わしくないであろう。

Ca(OH)₂、NaOH および石膏+Ca(OH)₂ を刺激として用いた場合に比較的低い添加量で、しかも短い時間でかなり大きな結合水量を示した。CaCl₂ 添加はスラグの水和にはあまり影響を与えない。同様な結果が TEOREANU ら¹²⁾により報告されている。

3.2 水和発熱速度の測定

カロリメータにより水和発熱速度曲線を Fig. 2 に示す。水酸化アルカリを 10% 添加した場合、刺激の大きさは NaOH > KOH > LiOH > Ca(OH)₂ であつた。Ca(OH)₂ の場合には注水直後の発熱ピークが現われたが、NaOH、KOH、LiOH は水溶液として添加したため、これらの溶解熱が現われなかつたものと思われる。

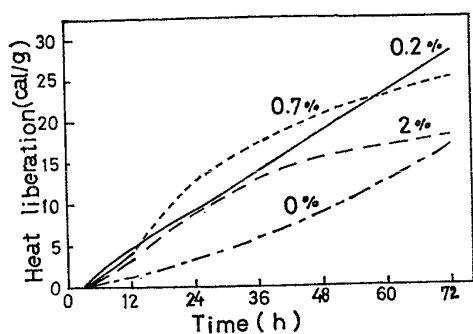


Fig. 3. Accumulated heat liberated during the hydration of slag in the presence of 10 wt. % of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and various amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 の場合は, 1日以内にこのようなはげしい発熱は現われない. NaOH では濃度が高いと反応は促進されるが, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ では反応の促進効果の添加量依存性は小さかった.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ と石膏を同時に添加した系では石灰添加量が少ないと水和発熱ピークは小さいが, ピークの位置は早い傾向が見られた. このことは結合水量の測定結果が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の最適添加量の存在を示したこととよく一致する. すなわち, Fig. 3 に示したように $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量が少なすぎると初期において反応は早く起こるが反応量が少なく, 添加量が多すぎると後期の反応速度が非常に遅くなってしまう.

NaOH , KOH および LiOH による刺激では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ あるいは石膏 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の場合と異なり, 水和反応に誘導期間¹⁹⁾¹⁴⁾が現われず, 注水後すぐに水和反応が加速度的に起こり始める. 水和反応機構が異なっていることが予想される.

4. 考 察

強度測定は行わなかったが, 結合水量の大きい場合に水和試料の硬化が著しい傾向が認められた. したがって実用の可能性の高い系を選び出す手段として結合水量の測定は有効と考えられる. 石灰, 石膏 + 石灰および NaOH が比較的低い添加量と短い水和時間で大きな強度発現を期待できそうなのがわかった. 前二者はすでに高炉セメント, 高硫酸塩スラグセメントとして広く利用されている. やはりこれらの混合スラグセメントがスラグをセメント材料として利用する最もよい方法であろう.

石膏 + 石灰の系において石灰添加量が少ないと初期の水和反応は早く起こるがその反応量は小さく, 添加量をふやしすぎると後期における反応が遅くなってしまう. 最適添加量は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.2~0.3% とかなり低い値を示

した. このため高硫酸塩スラグセメントにおいて, 石灰あるいはポルトランドセメントの添加量が低くおさえられてしまい¹⁵⁾, 空気中の炭酸ガスにより表面付近のアルカリ刺激剤が中和されてしまうために, 表面付近で水和反応が遅れてしまい, 表面硬度が低くなる結果を生んでいると思われる.

この点の改善が非常に重要であるが, なるべく反応性の乏しい石灰刺激剤を用いることにより, 添加量を多くすることができれば有効と考えられる. 反応性が低くなるように焼いた生石灰を用いたり, ポルトランドセメントをボゾランといつしよに使うことによりよい結果が得られるかも知れない. またポルトランドセメントの水和反応遅延剤が有効とも考えられる.

石灰添加量が大きすぎると反応が遅くなるのは, 高石灰条件では微細なエトリンガイトが未反応粒子表面にち密な生成物層を形成し物質移動を妨げるためと考えるのが妥当であろう^{16)~18)}. したがって少量のエトリンガイトを添加することにより生成形態を変化させ水和反応を促進する可能性もある. また石膏をどのような形態で添加するかによっても反応速度が変わるであろう. 以上のような観点から, 石膏 + 石灰の刺激によるスラグの水和反応の機構を求め, 最適条件を見付け出すための研究を進める必要がある.

NaOH は劇薬である上に炭酸化しやすく, たいへん扱いにくい薬品であり, またスラグの水和反応に誘導期間がなくなってしまうので, 実用には多くの難点がある. しかし刺激効果は非常に大きいので, 湿式スラグセメントとして利用される可能性がある. スラグを乾燥することなく湿式で微粉碎し, ミキサー中でこのスラリーに刺激剤を加え, そのまま成型して2次製品を製造したり, 大規模なコンクリート工事現場で利用できる. 扱いにくい NaOH も, コンクリート製品工場内のように管理のゆきどどきやすい場合には使いこなされるであろうし, 誘導期間がなく反応がすみやかに進むのも湿式スラグセメントの場合にはかえって都合がよいであろう. NaOH は扱いにくいだけでなく, 比較的高価でもあるので, 他の刺激剤と組み合わせるなどして, その使用量を減らすべきである. またこの系は他に比べて単純な系なので, 基礎的な知見を得るための研究対象としては都合がよい.

5. 結 言

スラグの水和反応に対する刺激剤の種類, 添加量の影響を, 水和発熱速度および結合水量で測定することにより調べた. 石灰, 石膏 + 石灰および NaOH を刺激剤として用いた場合に, 低添加量, 短時間でも大きな強度発

現を期待できそうである。したがって、これまですでに利用されている高炉スラグセメント、高硫酸塩スラグセメント、湿式スラグセメントなどの混合スラグセメントがスラグの利用方法としてはよい方法と考えられる。

高硫酸塩スラグセメントでは少量の石灰またはポルトランドセメントを石膏とともに刺激剤として用いる。このような場合には石灰またはポルトランドセメントの添加量が少なすぎると反応量が小さくなり、添加量が多すぎると反応速度が小さくなってしまうことがわかった。

この結果にもとづき高硫酸塩スラグセメントの水和反応機構を明らかにするとともに、これを改善するための研究を今後進める必要がある。

終りに、本研究は日本鉄鋼協会、特定基礎研究会、スラグ有効利用に関する基礎研究部会から、研究費の助成をいただいた。また実験の一部を担当していただいた大島一男君に深く感謝致します。

文 献

- 1) V. I. SATARIN: Proc. 6th Intern. Symp. on the Chemistry of Cement, Moscow (1974)
- 2) H. G. MIDGLEY and K. PETTIFER: Cem. Concr. Res., 1(1971), p. 101
- 3) 近藤連一: 窯業協会誌, 69(1961), p. C129
- 4) R. W. NURSE: The Chemistry of Cements, 2, ed. by H. F. W. TAYLOR, (1964), p. 37 [Academic Press, London]
- 5) I. A. VOINOVITCH and R. DRON: Silic. Ind., 41(1976), p. 209
- 6) 近藤連一, 大沢栄也: 窯業協会誌, 77(1969), p. 39
- 7) 保坂義公, 大門正機, 後藤誠史, 近藤連一: 石膏と石灰, (1973) 122, p. 7
- 8) R. KONDO, M. DAIMON and S. OKABAYASHI: Proc. the 1971 Intern. Confer. on Mechanical Behavior of Materials, Japan, IV(1972), p. 193
- 9) 近藤連一, 後藤誠史: セラミックス, 8(1973), p. 797
- 10) 峯岸敬一, 大門正機: セラミックス, 11(1976), p. 408
- 11) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一: 日化, (1977), p. 208
- 12) I. TEOREANU and M. GEORGESCU: Zem.-Kalk-Gips, (1974), p. 308
- 13) R. KONDO and S. UEDA: Proc. 5th Intern. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokyo, II(1969), p. 203
- 14) R. KONDO and M. DAIMON: J. Amer. Ceram. Soc., 52(1969), p. 503
- 15) 田代忠一, 宇留島秀敏: 石膏と石灰, (1977)147, p. 66
- 16) M. OKUSHIMA, R. KONDO, H. MUGURUMA, and Y. ONO: Proc. 5th Intern. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokyo, IV(1969), p.419
- 17) P. K. MEHTA: Cem. Concr. Res., 3(1973), p.1
- 18) P. K. MEHTA: J. Amer. Ceram. Soc., 56(1973), p. 315