

研究助成実施報告書

助成実施年度	2019 年度
研究課題（タイトル）	初期反応性を高めた高炉スラグ固化体の創製
研究者名※	胡桃澤 清文
所属組織※	北海道大学大学院工学研究院 准教授
研究種別	研究助成
研究分野	建築技術
助成金額	120 万円
発表論文等	

※研究者名、所属組織は申請当時の名称となります。

() は、報告書提出時所属先。

大林財団 2019 年度研究助成実施報告書

所属機関名 北海道大学大学院工学研究院

申請者氏名 胡桃澤清文

研究課題	初期反応性を高めた高炉スラグ固化体の創製
<p>(概要) 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った。最終的には製造した固化体の乾燥収縮量を測定するために乾燥収縮試験を行った。この結果より収縮量の少ない高炉スラグ固化体の製造方法の提案を行うことができた。</p>	

1. 研究の目的

地球温暖化への影響を低減するため地球規模での CO₂ 排出削減が必要とされており、建設業界においても積極的にその取り組みがなされている。その中でコンクリート製造時に使用されるセメントは、セメント製造時に高温で焼成を行なうため石灰石由来の CO₂ 排出が避けられない。そのため高炉スラグ微粉末やフライアッシュをセメントの一部で置換した混合セメントのさらなる利用が必要とされる。これらの混合セメントは長期の耐久性はセメントのみを使用したコンクリートよりも耐久性に優れていることがよく知られているが、初期の強度発現はセメントのみと比べると低く、比較的長い養生が必要とされる。その改善策として硬化促進剤を使用して初期強度発現を行うことが可能である。著者らはいくつかの無機塩を用いて高炉スラグセメント硬化体の初期強度発現を改善することが可能であることを報告している。これらの無機塩は初期にアルミネート系の水和物の生成を促進し、それが主として初期強度発現に寄与していることを明らかにした¹⁾²⁾。一方、これらのアルミネート水和物が初期に多く生成された際に強度発現は改善することができたが、その耐久性に関する検討はなされていない。そこで本研究では、硬化体の耐久性に影響を及ぼす要因の一つである乾燥収縮量に着目し検討を行った。すなわち高炉スラグ固化体に無機塩を添加した際にその乾燥収縮量がどのように変化するかを明らかにすることを目的とした。

2. 研究の経過

2. 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 φ50×100 mm 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、乾燥収縮用の試験体は 40×40×160 mm の角柱試験体を用いて測定を行った。

2. 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。乾燥収縮測定では、材齢 3 日で脱型後封緘養生を材齢 7 日まで行い、材齢 7 日から温度 20℃、相対湿度 60% の環境下にてダイヤルゲージ法にて測定を行った。

3. 研究の成果

図 1 に圧縮強度試験の結果を示す。無混和の試験体と NS₂ 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 2 に超音波伝播速度の経時変化を示す。こちらは無機塩を加えた試験体ではすべて同様の速度であった。これは圧縮強度と異なる傾向であり、NS₂ の試料で強度発現が低かった点について検討が必要である。

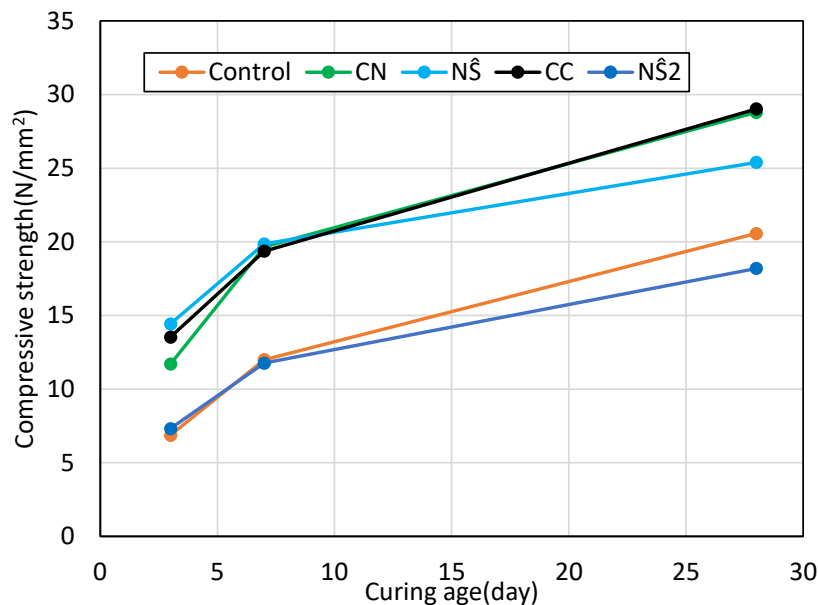


図 1 モルタル試験体の圧縮強度測定結果

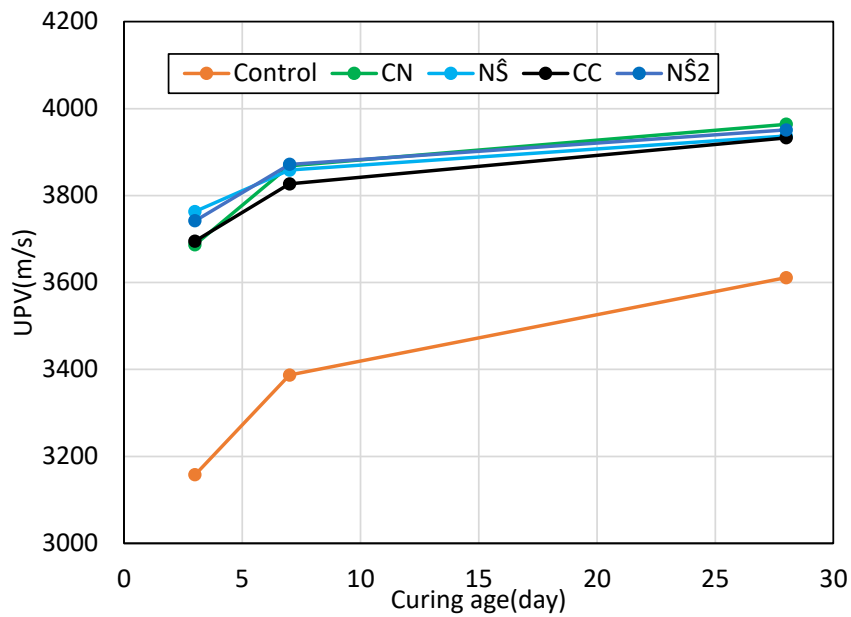


図2 モルタル試験体の超音波速度測定結果

図3に乾燥収縮量測定結果を示す。無混和の試験体に対して、CNとCCの試験体は初期に大きく収縮が生じその後緩やかに収縮している。一方、NSとNS2の試験体では初期は収縮量が低い値であるが、長期にわたって収縮量が増加していることが示された。しかしながらNSの試料では6か月後においても乾燥収縮量がかなり低減できることが示された。

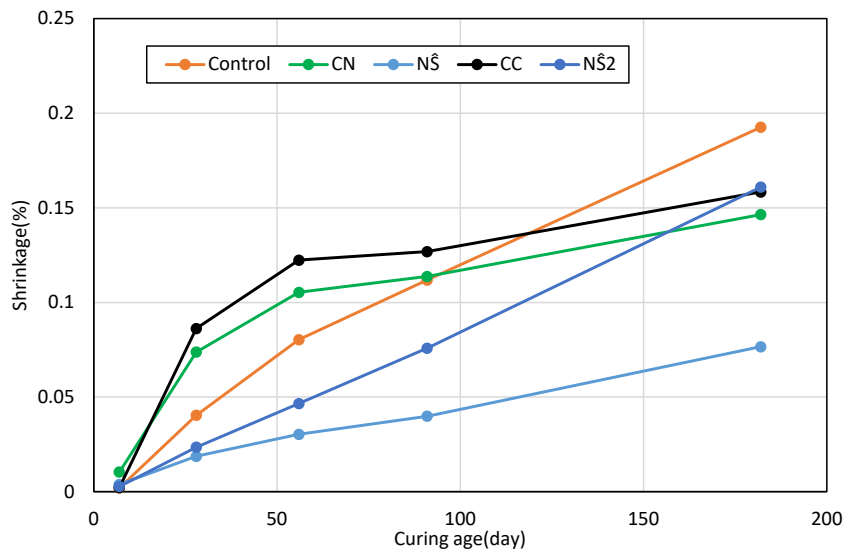


図3 モルタル試験体の乾燥収縮量測定結果

図4に乾燥収縮中の質量変化を示す。無混和の試験体に対して無機塩を混和した試料では質量減少が少ないことがわかる。しかしながら乾燥収縮と同様にCNとCCの試験体では初期の質量減少が大きいものに対して、NSとNS2の試験体では初期の質量減少が少ないものに対して長期的に質量減少が生じていることがわかる。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、NSではエトリンサイト、硫酸型のモノサルフェート、NS2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⁾。したがって初期における収縮の抑制はエト

リンガイトや U-phase の存在によるものであると考えられ、CC や CN における乾燥収縮の増大はフリーデル氏塩や亜硝酸型のモノサルフェートの乾燥による水分の逸散の影響が大きいと考えられる。長期にわたって NS や NS2 の収縮が増大するのはエトリンガイトや U-phase などの水和物からの水分逸散によるものであると考えられる。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乾燥収縮の挙動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乾燥収縮の挙動に影響を及ぼすか検討を行う予定である。

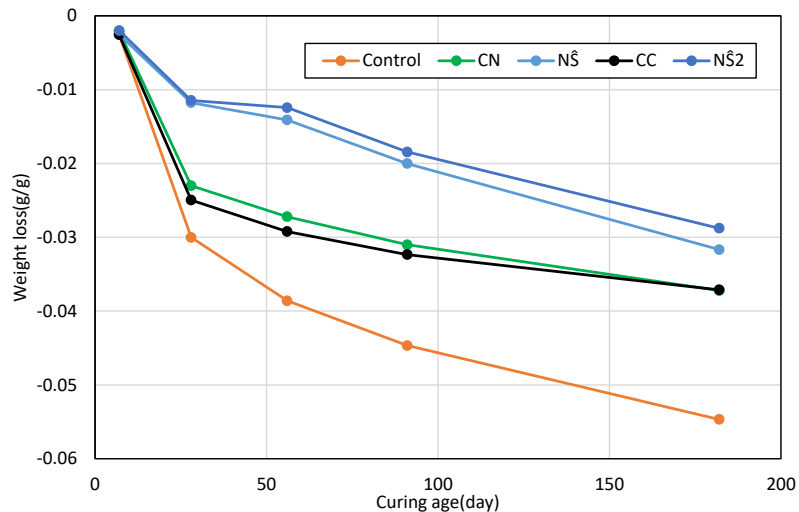


図4 モルタル試験体の質量変化

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。一方、超音波速度は無機塩の種類によって異ならず同様の傾向を示し、無混和のものよりも高い値を示した。

(2) 乾燥収縮量は加えた無機塩の種類によって異なる傾向を示し、硫酸系の試験体では初期の収縮量が無混和のものよりも低減された。一方、亜硝酸塩と塩化カルシウムでは初期に収縮量が増加したが、その後は大きく増加しないことを示した。

以上より、初期強度発現の改善を行い、収縮量を低減させるために適切な無機混和剤を選定する必要があることが示された。

【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

4. 今後の課題

本研究では、無機塩のみを使用して強度発現が行われるかを試みたが、今後有機物を使用してこのような結果が得られるか検討を行う必要がある。また、高炉スラグ微粉末はフライアッシュよりも反応性が高いためこのような結果が得られたが、フライアッシュにおいても同様の検討を行い反応が促進されるかを明らかにする必要がある。