# ◇論 文◇

# 低塩基度高炉スラグの水和反応と 強度発現に対する温度の影響

# Influence of Curing Temperature on the Hydration and Strength Development of Cements Containing Blast Furnace Slag with Various Chemical Components

久我龍一郎\*, 兵頭 彦 次\*

KUGA, Ryuichiro\*; HYODO, Hikotsugu\*

# 要 旨

塩基度が1.63、1.64、および1.90の3種の高炉スラグ微粉末(GGBS)を用いて、10、20、および30℃における高炉セメントの強度発現性を評価するとともに、水和生成物の定量、C-S-Hの化学組成分析、空隙径分布の定量などの水和解析を実施した.その結果、塩基度が1.6程度のGGBSを用いたセメントは、温度が高く材齢が長期になるほど塩基度の高いGGBSとの強度の差は小さくなり、環境温度が強度発現性に及ぼす影響が大きかった.塩基度の低いGGBSを用いたセメントペーストは、水和物全体に占める C-S-Hの割合が多く、C-S-Hの生成が強度増進に大きく寄与したことが推察された.

キーワード:高炉スラグ、塩基度、強度、養生温度、水和反応

# ABSTRACT

Cement is a material used for bonding other materials together, and as a binder in The term cement is most commonly used to refer more specifically to powdered concrete. materials, which develop strong adhesive qualities when combined with water. These materials are more properly known as hydraulic cements. Portland cement is by far the most common and most important hydraulic cement in modern construction. Gypsum plaster and common lime are not hydraulic cements. Using ground granulated blastfurnace slag (GGBS) with three different levels of basicity ranging from 1.63 to 1.90, this study evaluated cement strength development at 10, 20, and 30°C and analyzed the hydration products. The hydration analysis was made by XRD/Rietveld, chemical composition of C-S-H was determined by SEM-EDS, and pore size distribution was measured by MIP. The strength development of cement with lower basicity GGBS was found to improve at higher temperatures and longer ages of curing, showing its higher temperature-dependency compared to that with higher basicity GGBS. The cement paste with lower basicity GGBS was found to have a higher proportion of C-S-H in its hydrates, which suggested a significant contribution of C-S-H formation to the strength enhancement in lower basicity GGBS cement.

*Keywords* : Portland cement, Lime, Ground Granulated Blast-furnace Slag, Basicity, Strength development, Temperature, Hydration

# 1. はじめに

我が国の高炉スラグ微粉末(GGBS)はJISA 6206 「コンクリート用高炉スラグ微粉末」に定められる 塩基度(Ca0+Mg0+Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)/SiO<sub>2</sub>で1.6以上と定められて おり,一般的には1.8程度のものが選別されて用い られている<sup>1)</sup>.塩基度は高いほど強度発現性に優れ ることが知られている一方で,CO<sub>2</sub>削減に対する社会 的要請を背景として混合セメントの利用拡大が求め られており,より広範な GGBSを活用するための技術 は,副産物の利用拡大に向けて重要になると考えら れる.

GGBS の化学組成が高炉セメントの活性に及ぼす影響については、近年、塩基度式に用いられる各構成 元素の寄与度や、TiやMnなどの忌避成分の影響が検 討され、活性度に対してより相関性の高い改良塩基 度なども提案されている<sup>1-3)</sup>.また、高炉セメントの 強度発現には温度が影響することが広く知られてお り、その影響について水和反応解析等を含めた様々 な研究が行われている<sup>4-8)</sup>.例えば佐川ら<sup>4)</sup>は、GGBS を最大で 65% 置換し、養生温度 20℃ および 40℃ に

おける高炉セメントの水和反応と空隙構造形成を検 討した.その結果,強度発現に及ぼす養生温度の影 響はGGBSの置換率が高いほど大きく,特に初期材齢 での温度依存性が大きいことを明らかとした. また 依田ら<sup>5)</sup>は、粉末度や化学組成の異なるGGBSを用い て, 養生温度 10℃ から30℃ における積算発熱量と 強度との関係を整理しており、GGBSの粉末度や化学 組成によらず圧縮強度の推定を可能とする手法を提 案している.ただしこの時,養生温度の影響を検討 する際は塩基度が1.89(論文から著者らが計算)の もののみを使用している. 一方, Ogirigboら<sup>8)</sup>は化学 組成の異なる2種類のGGBSを用い、養生温度20℃ および38℃における材齢180日までの強度発現性 や水和反応を評価した. その結果, 塩基度によらず 38℃では20℃と比べて初期強度が増大する一方で, 長期強度は停滞することを示した.加えて、20℃で は長期強度は GGBSの塩基度によらず同等であった のに対して、38℃では塩基度による強度差は長期材 齢まで継続したと報告している.ただし、この時使 用した GGBS の塩基度は 1.61 および 1.37 といずれも 低く,特に低塩基度のものはJISでは規格外のもので

ある.

以上のように、GGBSの化学組成がセメントの強度 発現性や水和反応に与える影響に関しては様々な検 討があるものの、JISの範囲内での塩基度の違いが もたらす環境温度の影響については未解明の部分が 多い.そこで本研究では、塩基度の異なる GGBSを用 いたセメントの10,20、および30℃での強度発現性 を検証するとともに、それらの硬化体に対して水和 解析を行うことで、GGBSの化学組成と温度が強度発 現性と水和反応に与える影響を検討した.

#### 2. 実験概要

#### 2.1 使用材料

本研究では、普通ポルトランドセメント(N)、お よび化学組成と粉末度の異なる3種のGGBS(SA,SB, SC)を用いた.なお、Nには少量混合材として石灰石 微粉末が添加されているものを用いた.Table 1に、 NおよびGGBSの物理的性質と化学組成を示す.また、 GGBSの化学組成と強度の関係を整理した既報<sup>1)</sup>に提 案されている改良塩基度も併記した.なおGGBSの LOIは700℃の強熱による重量減少で、SO<sub>3</sub>について はJIS R 5202に定められる三酸化硫黄の定量方法で 評価した.SAは国内で広く用いられているGGBSと同 等の化学組成を有する.SBはSAと比較してJIS塩基 度、改良塩基度ともに低く、ブレーン比表面積は高 い.SCのJIS塩基度はSBと同等であるが、改良塩基 度ではSBより高くSAよりやや低い.Table 2にXRD/ リートベルト法で求めた鉱物組成を示す.SCはカルサ イトが僅かに定量されたものの,LOIは0.0%であっ た.一般にGGBS中には硫化物硫黄が含まれており<sup>9</sup>, これが酸化して三酸化硫黄になると重量が増加する. 本研究で用いた GGBSの硫化物硫黄量は評価してい ないものの,上記の要因が作用した結果として SCの LOIが0.0%になったと考えられる.

#### 2.2 強度発現性

強度発現性の評価は、JIS A 6206の活性度指数試 験方法に準じ、所定のモルタルの圧縮強度を測定し た.モルタルの練混ぜ、供試体成形および養生は10, 20または30℃の恒温環境下にて実施した.供試体は 24時間封緘養生した後に脱型し、所定材齢まで水中 養生を実施した.なお後述するセメントペーストの 調整では所定の材齢まで封緘養生を行っており、両 者で養生方法が異なるものの、強度試験の養生水は アルカリ性であるため、溶出の影響は軽微と考えら れる. 圧縮強度の測定材齢は7,28,91日とした.

#### 2.3 硬化セメントペーストの調製

水和反応性の評価には,硬化セメントペーストを 用いた.セメントペーストの配合はGGBS(50mass%) -N(50mass%),水結合材比50%とした.ブリーディン グおよび空気の連行を抑制する目的で増粘剤および 消泡剤をそれぞれ結合材に対して1.0mass%使用し た.セメントペーストは,ケミカルミキサを用いて 4分間練り混ぜ,PP容器に封入して密閉し,材齢28

Table 1 Physical properties and chemical composition of cement and GGBS (セメントと GGBS の物理特性と化学組成)

Sample	Density	Blaine		Chemical Composition (%)									Basicity				
	$(g/cm^3)$	$(cm^2/g)$	LOI	SiO <sub>2</sub>	$AI_2O_3$	$Fe_2O_3$	Ca0	Mg0	$SO_3$	$Na_2O$	$K_20$	$TiO_2$	$P_2O_5$	Mn0	CI	JIS	Ref. <sup>1)</sup>
Ν	3.15	3250	1.7	20.6	5.1	2.9	64. 2	2.3	1.90	0.19	0.34	0.27	0.19	0. 05	0.030	-	-
SA	2.91	4390	0.0	34.0	14.8	0.3	43.2	6.5	0. 04	0. 21	0. 39	0.56	0. 00	0. 21	0.000	1.90	1. 77
SB	2.91	5000	0.1	36.6	12.5	0.4	39.9	7.5	0. 04	0.36	0. 74	0.64	0. 01	1.67	0.010	1.64	1.45
SC	2.90	4320	0.0	37.2	15. 2	0.7	44.3	1.2	0. 04	0.36	0. 28	0.64	0.00	0. 24	0.010	1.63	1.59

Table 2 Mineral composition of cement and GGBS (セメントと GGBS の鉱物組成)

Sample		Mineral Composition (Rietveld, %)												
	C <sub>3</sub> S	$C_2S$	C <sub>3</sub> A	C₄AF	f. MgO	f. CaO	$CaCO_3$	Gypsum	Bassanite	Gehlenite	Akermanite	Glass		
N	69.6	7.6	4.1	12.0	0.9	0.0	3.1	1.4	1.3	-	-	-		
SA	-	-	-	-	-	-	0.0	0.0	0.0	0.1	0. 7	99.3		
SB	-	-	-	-	-	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	99.4		
SC	-	-	-	-	-	-	0.8	0.0	0.0	0.1	0.6	98.5		

および91日まで封緘養生を行った.いずれの工程も 10,20または30℃の恒温環境で実施した.

#### 2.4 熱分析

養生終了後の硬化セメントペーストを粗砕後,多 量のアセトンを用いて水和反応を停止させ,11%R.H. のデシケーター内で7日間乾燥させた.その後,粗 砕した試料はディスクミルで測定に適した粒径にな るまで粉砕して試験に用いた.測定は示差熱熱重量 分析(TG/DTA)にて行い,水和物の結合水の脱水お よび炭酸カルシウムの脱炭酸による重量減少を定量 した.

#### 2.5 空隙径分布

養生終了後の硬化セメントペーストをダイヤモン ドカッターで5mm角に切断し,多量のアセトンで水 和反応を停止後,真空乾燥を3日間,D乾燥(ドライ アイスの凝固点-79℃の水蒸気分圧における乾燥) を7日間行った.水銀圧入式ポロシメータを用いて 空隙径分布を測定した.

#### 2.6 相組成

硬化セメントペーストの相組成の定量分析は既報<sup>10)</sup> に従って XRD/リートベルト法により行った.2.4 項と同様の調製を行った試料を用いて粉末X線回折 を測定した.測定条件は特性X線:CuK  $\alpha$ ,管電圧: 35kV,管電流:350mA,走査範囲:2 $\theta$  = 5~65° とした.エーライト(C<sub>3</sub>S),ビーライト(C<sub>2</sub>S),アルミ ネート相(C<sub>3</sub>A),フェライト相(C<sub>4</sub>AF),カルサイト, ポルトランダイト(CH),エトリンガイト(Ett),モ ノサルフェート(Ms),モノカーボネート(Mc),ヘ ミカーボネート(Hc)を定量した.なお,分析試料 には内部標準試料として $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を10%混合し,各 鉱物相の含有量を一括で定量した.非晶質の含有量 (mass%)は $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の定量値から式[1]に従い算 出した.

$$G = 100 \times \frac{(A-R) \times 100}{(100-R) \times A}$$
[1]

ここに G: 非晶質量 (mass%) R: α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加率 (mass%) A: α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の定量値 (mass%)

硬化セメントペースト中の未反応スラグの定量は 選択溶解法としてサリチル酸-アセトン-メタノー ル法<sup>11)</sup>で行った.式[1]に従い算出した非晶質の含 有量 (mass%) と, 選択溶解法で算出した未反応スラ グの含有量 (mass%) の差を, C-S-Hの含有量 (mass%) とした.

#### 2.7 C-S-HのSEM-EDS分析

養生終了後の硬化セメントペーストを粗砕後,多 量のアセトンを用いて水和反応を停止させた.水和 停止した試料にエポキシ樹脂を含浸し,観察面を鏡 面研磨して SEM 観察および SEM-EDS による測定を行 った.SEMの反射電子像で輝度や形状から未水和粒 子(N,GGBS)と水和物を判別し,水和物のみ EDS に より点分析をした.1試料につき10以上の視野を観 察し,1視野あたり約20点を分析し,合計200点以 上について未反応粒子を避けて分析した.

# 3. 実験結果および考察

### 3.1 強度発現性とGGBSの反応率

GGBSを用いた結合材(以下,高炉セメント)のモ ルタル圧縮強度を**Fig.1**に示す.同図より,低温環 境では,7日を除いてGGBSの塩基度が低いほど高炉 セメントの強度発現性は低くなる結果となった.一 方で環境温度が高くなると,低塩基度のGGBSを用い た場合の強度は長期的には高塩基度のGGBSを用い た場合と同等となった.以下にその詳細を示す.

10℃の場合,材齢7日では塩基度の違いによらず 圧縮強度は同等であった.これは,既報<sup>6)</sup>に示される 通り,低温環境の初期ではGGBSの反応がそれほど進 行しないと推察されることから,塩基度の違いが表 れなかったものと考えられる.材齢28日以降になる と,塩基度の高いSAの強度がSBやSCを上回った. また,材齢91日の時点で,SCが最も強度が小さくな った.20℃においては,材齢によらず塩基度の高い



Fig. 1 Compressive strength of slag cement (スラグセメントの圧縮強度)





SAの強度が最も大きくなった.ただし,SBとSCは材 齢28日まではほぼ同等の強度発現性を示したもの の,材齢91日ではSCがSBを上回る結果を示した. これは、10℃とは異なる傾向であった.30℃の場合, 材齢7日と28日におけるSBの強度が他の2つより 小さく,材齢91日ではいずれの高炉セメントもほぼ 同等の強度となった.

SBとSCの塩基度が同程度であるにもかかわらず, 環境温度に応じて強度発現性が異なった理由として は、ブレーン比表面積とMn0等の忌避成分の影響が 考えられる. Table 1に示したとおり, SBはSCより もブレーン比表面積が大きく、忌避成分を考慮した 改良塩基度はSCを下回る.一方で強度発現性は, 10℃の材齢28日以降ではSBの方が、20℃の材齢91 日,および30℃ではSCの方が優れていた.すなわち, 比表面積の増大でGGBSの反応性は高まるものの,温 度依存性が高いため、10℃のような低温下で7日間 程度では、その効果が十分に発揮されなかったと考 えられる.一方である程度 GGBS の反応が進むと比表 面積の増大は反応促進に有効となる一方, Mn0等の 忌避成分によって次第に反応が停滞するようになり, 環境温度が高いほどその影響が顕著になると推測さ れる. Fig. 2に, GGBSの反応率を示す. GGBSの反応率 は概ね強度発現性と一致しており、それぞれの圧縮 強度に対する環境温度の影響が GGBSの反応に由来 することが示唆された.ただし,30℃の材齢91日に おけるモルタル圧縮強度は、GGBSの種類にかかわら ず同等であったのに対し、GGBSの反応率はSAがSB, SCよりも明らかに高かった.

GGBSの反応率と強度の関係を**Fig.3**に示す.反応 率と強度の関係の R<sup>2</sup> 値は 0.76~0.98と高い直線性 があり、GGBSの塩基度が低いほど、反応率に対する 高炉セメントの圧縮強度が高い傾向が認められた. 前述したように,30℃の材齢91日において,圧縮強 度は全てのGGBSで同等であるにも関わらず,GGBSの 反応率はSAのみが高かった.これらを踏まえると, 塩基度が低いGGBSは,同じ反応率であっても強度発 現に対する寄与が大きいことが示唆された.

以上より、塩基度の低いGGBSを用いた場合は、環 境温度が高いか、材齢が長期になるほど強度発現性 が向上する傾向であり、塩基度が高いGGBSを用いた 場合に比べて温度依存性が大きいことが確認された. またGGBSの粉末度を増大させることは、比較的低い 温度や初期材齢の強度増進に有効であることが示唆 された.



Fig. 3 Relationship between compressive strength of slag cement and reaction rate of GGBS (スラグセメントの圧縮強度と GGBS の反応率との関係) 96

3.2 水和反応

既報<sup>10</sup>に基づき算出した,配合時における各セメ ントペーストの総体積に対する水和物の理論実積率 を**Fig.4**に示す.また,SEM-EDSにより定量した C-S-Hの Si/Ca モル比,A1/Ca モル比を**Fig.5**に示す.なお 各水和物の体積は,XRD/リートベルト法で求めた含 有量(mass%)を**Table 3**に示したそれぞれの密度<sup>12)</sup> で除することで算出した.C-S-Hの密度については,

Table 3 Density (g/cm<sup>3</sup>) of hydrated products (水和物の密度)

Ett	Ms	СН	Mc	Hc		
1.78	2. 01	2. 24	2. 17	1.98		

既報<sup>13)</sup>を参考にEDS分析により定めたSi/Caモル比 を元に、C-S-HのSi/Caモル比と密度の関係に関する 既往の知見<sup>14)</sup>に基づき、式[2]に従って算出した.

$$\rho_{\rm C-S-H} = 1.71 + \frac{0.249}{\rm Si/Ca}$$
[2]

ここにPc-s-H:C-S-Hの密度 (g/cm<sup>3</sup>) Si/Ca:C-S-HのSi/Caモル比

解析の妥当性を検証するため、熱重量分析とXRD/ リートベルト法で、結合水と脱炭酸の合計量をそれ ぞれ算出した結果をFig.6に示す.同図より両者は 良く一致しており、解析の妥当性がわかる.また、 SEM- EDSにより定量した C-S-Hの Si/Caモル比、 A1/Caモル比は、XRD/リートベルト法の結果に基づ き物質収支から計算した値と同様の傾向となったこ とを確認した.なお、クリンカ鉱物の反応について は GGBS の種類による違いは確認されなかったこと から、以降は主に水和物の違いに着目して考察する.

水和生成物の総量は、いずれの GGBS でも高温にな るほど、あるいは長期材齢になるほど増加した.各 GGBS の温度による水和生成物量の変化を比較する と、10℃の材齢28日ではSAとSB、SCの水和生成物総 量の差は15%程度であるのに対し、30℃の材齢91日 ではSAとSB、SCの水和生成物総量の差は5%程度と なり、両者の差は小さくなった.このことは、低温 環境下のモルタル圧縮強度が、SAよりもSB、SCのほ うが小さくなる一方で、高温環境下や長期材齢では GGBS の種類によらずモルタル圧縮強度の差が小さ



くなった結果と整合する.

GGBSの違いによる水和物の構成に着目すると,SA はSB,SCよりもアルミネート系の結晶性水和物,す なわちEtt,Ms,Mc,およびHcの占める割合が比較 的多く,C-S-Hの占める割合が少なかった.この理由 として,GGBSの化学組成の違いが影響した可能性が ある.すなわち,GGBS中のAl<sub>2</sub>0<sub>3</sub>量は,SAが14.8%, SBが12.5%,SCが15.2%であり,SAはSCと同程度 であるもののSBよりは高く,GGBSの反応率は常に SAが最も高かった.一方で,C-S-HのAl/Caモル比は SAの30℃,91日のみ比較的高いものの,全体的には いずれも0.1を僅かに上回る程度で大きな違いはな かった.一般的にフライアッシュのガラス相は不均



Fig. 6 Relationship between combined water and CO<sub>2</sub> amount examined by TG and XRD/Rietveld method (TG および XRD/Rietveld 法で算出し た結合水と CO<sub>2</sub>量の関係)



ーであるのに対して<sup>15)</sup>, GGBSのガラス相は化学組成 としては均質であり<sup>16)</sup>,反応によって溶解する原素 は平均的な化学組成と基本的に同等と考えられる. 以上を踏まえると,C-S-Hに取り込まれるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割 合はGGBSの種類によらず同程度である一方で,GGBS から溶解したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量はSAが多くなり,結果的にア ルミネート系水和物の占める割合がSBやSCと比べ て高くなった可能性が考えられる.

SBとSCを比較した場合,SCの方がAl203量は多い にも関わらず,両者のアルミネート系水和物量には 大きな違いはなかった.このとき,C-S-HのAl/Caモ ル比はSBが0.10~0.12の範囲であったのに対して, SCでは0.12~0.13とわずかに高かった.このことが 両者のアルミネート系水和物量に違いが見られなか った一因と考えられるものの,詳細については更な る検証が必要と考える.

なお本研究で使用した Nの SO<sub>3</sub>量は 1.9%であり, 各 GGBS の SO<sub>3</sub>量は 0.04% と低い一方, Ett とMs の合計 量は最も多い SAで10% 程度が生成しており, SO<sub>3</sub>の 物質収支を算出すると結合材側の SO<sub>3</sub>量が不足して いる.推測される原因としては, GGBS に含まれる硫 化物硫黄<sup>9)</sup>が溶出し SO<sub>3</sub>となり,これがアルミネート 系水和物の原料となった可能性がある.

C-S-HのSi/Caモル比は、SCがSAやSBより高い傾向を示した.一般にMgOはCaOに置換することが知られており<sup>12)</sup>, SCはSAやSBと比べてMgOが少ないことからSi/Caモル比は低くなることも想定されたものの、そのような傾向は確認されなかった.

GGBSの反応率と水和生成物の総量の関係をFig.7 に示す.また、GGBSの反応率とC-S-H生成量の関係 をFig.8に示す.反応率と水和生成物の総量にはい



Fig. 7 Relationship between amount of hydration products and reaction rate of GGBS (水和物生成量と GGBS の反応率との関係)



Fig. 8 Relationship between C-S-H volume and reaction rate of GGBS (C-S-H 量と GGBS の反応率との関係)

ずれの GGBS においても直線的な関係が認められ, い ずれも高い R<sup>2</sup>値を示した.同じ反応率における水和 生成物量は, SAが SBや SCよりわずかに少なく, 塩基 度が低いほど,反応率に対する水和生成物量が多い 傾向が示唆された.さらに,反応率と C-S-H生成量 の関係には正の相関が認められ,同じ反応率におけ る C-S-H生成量は, SAが SBや SCよりも少なく,塩基 度が低いほど,反応率に対する C-S-H生成量が多い 傾向が示唆された.この傾向は, **Fig.3**にて前述した, 塩基度が低いほど同じ反応率における強度発現性が 大きいという傾向を,水和生成物の側面から裏付け るものと言える.

3.3 空隙系分布



Fig. 9 Pore size distribution of mortar (モルタルの空隙径分布)



硬化セメントペーストの空隙径分布を示す. 温度が 高いほど、SBやSCはSAよりも5nm以下のゲル空隙 が占める割合が多かった. これは,前述したように SBやSCの水和物に占めるC-S-Hの割合が,SAよりも 多いことに起因すると考えられる.

強度が比較的大きく増大した10℃や20℃の材齢 28日から91日にかけては、いずれの GGBS においても 概ねセメントペーストの総空隙率は減少した. この とき、空隙径で5~50nmの毛細管空隙が主に減少し ており,総空隙量の減少と空隙径分布の小径化が強 度増進に寄与したことが示された.これに対して, 強度の増大が緩慢だった 30℃ における 28日から 91 日にかけては、いずれのGGBSにおいても総空隙量の 変化量は小さかった.このとき,空隙径分布はいず れの GGBS においても 5 nm 以下の占める割合が減少 しており、SBやSCでその傾向が顕著であった.ここ で、前述したように C-S-Hの体積は SEM-EDS より求 めたSi/Caモル比から既往の知見を元に密度を決定 して算出している.一方で、一般的に GGBS の反応は 温度依存性が高いため,高温下では水和物の析出が 促進され, GGBSの粒子周辺に密度の高い水和物が形 成し、その後の反応が緩慢になるとの報告<sup>17)</sup>がある. 本研究にて実施した 30℃ 程度の温度条件において も同様の傾向が生じるかは議論の余地があるものの, 10℃および20℃環境と30℃環境で空隙径分布に違 いが生じた一因である可能性がある.

以上、本検討により、GGBSの塩基度が強度発現性 に及ぼす影響は低温環境下や材齢初期において大き いこと、逆に高温環境下や長期材齢では塩基度の差 は相対的に小さくなることを明らかとした.本検討 に基づき、これまで国内では一般に使用されてこな かった塩基度の低いGGBSに対して、適切な温度環境 を考慮することで、従来のGGBSと同様に使用できる 可能性が示された.

### 4.まとめ

塩基度が1.63、1.64、および1.90の3種のGGBSを 用い,GGBSの置換率50%における10,20および 30℃での強度発現性,および水和反応を調査した. 得られた主な知見は以下の通りである.

(1) 塩基度の低い GGBSを用いた高炉セメントの強 度発現性は、10℃環境下では塩基度の高い GGBSに劣る一方、温度が高いほど、あるいは材 齢が長期になるほど強度発現性が向上する傾 向であり、塩基度が高い GGBS を用いた場合と 比べて異なる温度環境下における強度の差が 大きいことが判明した.

- (2) 塩基度の高い GGBS を用いた硬化セメントペー ストは、塩基度が低い場合と比べ、相対的に水 和物に占めるアルミネート系水和物の割合が 多く C-S-Hの占める割合が少なかった.これは 元の GGBS における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および SiO<sub>2</sub>の量と、 生成した C-S-HのAl/Caモル比が影響している ものと推察された.
- (3) 10℃, 20℃ 環境においては, 28日から91日にかけてセメントペースト中の総空隙量の減少と空隙径分布の小径化が見られ, モルタル圧縮強度の発現性と符合した.一方, 30℃環境では総空隙量の変化は小さく, 空隙径分布の明確な小径化が認められず, 10℃, 20℃環境とは異なる傾向を示した.この傾向は塩基度の低い GGBSを用いた場合ほど顕著に認められた.

# 参考文献

- 二戸信和,植田由紀子,松澤一輝ほか.高炉スラ グ高含有セメントの水和と強度に及ぼす高炉ス ラグの化学組成の影響.セメント・コンクリー ト論文集. 2020,74(1), p. 15-21.
- 2) 當房博幸,奥山裕文,有馬啓介ほか.高炉スラグ 微粉末の活性度に及ぼす Mn0の影響.JFE 技法. 2017,(40), p. 75-79.
- 伊藤貴康,三隅英俊,高橋俊之. Ca0-A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-Si0<sub>2</sub>-Mg0 系スラグの活性度指数に及ぼす化学成分の 影響. セメント・コンクリート論文集. 2016, 70(1), p. 222-229.
- 4) 佐川孝広,小林日高. 高炉セメントの水和反応 と空隙構造形成に及ぼす養生温度の影響. コン クリート工学年次論文集. 2020, 42(1), p. 11-16.
- 5) 依田侑也,清村俊介,黒田泰弘ほか.伝導型熱量 計による結合材組成・水結合材比・養生温度の 異なる混合セメントペーストの圧縮強度の推定 手法の提案.セメント・コンクリート論文集. 2017,71(1),p.232-239.
- 6) 全培糊,丸山一平. 高炉セメントの若材齢の水
  和反応に練上り温度と初期高温履歴が及ぼす影響. コンクリート工学年次論文集. 2014, 36(1), p. 244-249.

- 7) 斎藤豪,内田雄久,李允燮ほか. 養生温度が材 齢初期の高炉スラグ微粉末混和セメント硬化体 の水和生成相および空隙構造に及ぼす影響.材 料. 2009,58(8),p.715-720.
- Okiemute Roland Ogirigbo;Leon Black. Influence of slag composition and temperature on the hydration and microstructure of slag blended cements. Construction and Building Materials. 2016, 126, p. 496-507.
- Heinz Schumache. Weiterentwicklung der Verhüttung des Salzgitter-Erzes. Stahl und Eisen. 1960, 80(22), p. 1458-1468. (German).
- Seiichi Hoshino;Kazuo Yamada;Hiroshi Hirao. XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement. Journal of Advanced Concrete Technology. 2006, 4(3), p. 357-367.
- 11) 近藤連一,大沢栄也. 高炉水砕スラグの定量お よびセメント中のスラグの水和反応速度に関す る研究. 窯業協會誌. 1969,77(882), p. 39-46.
- 12) H.F.W. Taylor. Cement chemistry. 2nd ed., ThomasTelford, 1997.
- 13) 坂井悦郎,梅津真見子,二戸信和ほか.各種添加 剤を添加した高炉スラグ高含有セメントの水和 物組成.セメント・コンクリート論文集.2020, 74(1), p. 38-43.
- 14) 田中洋介, 佐伯竜彦, 佐々木謙二ほか. C-S-Hの 密度に関する基礎的検討. セメント・コンクリ ート論文集. 2009, 63(1), p. 70-76.
- 15) 中居直人,引田友幸,細川佳史ほか.フライアッシュの反応性に及ぼす粒子特性の影響.2018, 72(1), p. 70-76.
- 16) Hiroshi UCHIKAWA. Effect of Blending Components on Hydration and Structure Formation. 8th International Congress on the Chemistry of Cement. 1986, 1, p. 249-280.
- 17) J. I. Escalante-García; J. H. Sharp. The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures. Cement and Concrete Research. 2001, 31(5), p. 695-702.