

高炉スラグ微粉末を大量に使用した環境配慮コンクリートの C-S-H の組成と構造

大成建設（株）技術センター 正会員 ○宮原茂禎 正会員 大脇英司
 正会員 岡本礼子
 大成建設（株）技術センター（現 四国支店） 正会員 荻野正貴
 東京工業大学 物質理工学院 正会員 坂井悦郎

1. はじめに

著者らは、建設産業における CO₂ 排出の削減を目的とし、膨張材および水酸化カルシウムを刺激材に用いて高炉スラグ微粉末を硬化させる環境配慮コンクリートの開発と実用化を進めている¹⁾。ポルトランドセメントを使用しない新たな結合材であるため、物性や耐久性だけでなく水和生成物についても、従来のセメントとの相違を明らかにする必要がある。本報告では、環境配慮コンクリートのペースト（配合名：環境配慮）の分析を行い、生成する C-S-H の組成や構造の特徴を、グリーン調達法の特定調達品目である高炉セメント B 種のペースト（BB）および Na₂CO₃ を刺激剤として高炉スラグを硬化させる alkali activated cement (Na-BFS) と比較して、明らかにした。

2. 試験方法

ペースト硬化体である環境配慮、BB、Na-BFS を試料とした。水結合材比は、それぞれのペーストを用いたコンクリート（呼び強度 24、管理材齢 28 日）と同じにした（表-1）。高炉スラグ微粉末（BFS）はブレーン 4000cm²/g の石こう添加品（SO₃ 換算：1.8%）である。膨張材（Ex）は標準使用量 30kg/m³ の石灰系のものを、水酸化カルシウム（CH）および Na₂CO₃ は試薬（特級）を使用した。高炉セメント B 種（BBc）は市販のものである。ペーストを練り混ぜて 50ml のスチロール瓶に成型し、水を張ったプラスチック容器内に静置して、20℃の室内で 91 日間湿空養生した。養生後、3mm の厚さに切断し、イソプロパノールに浸漬し、水和を停止した。

C-S-H の組成はエネルギー分散型元素分析器（EDX）を装備した、走査型電子顕微鏡（SEM）と透過型電子顕微鏡（TEM）により分析した。SEM-EDX は、D-dry 乾燥を 1 週間施した厚さ 3mm のスライス片を 10×10×3mm 程度に破砕し、エポキシ樹脂を含浸したのちに鏡面研磨して分析した。反射電子像を確認しながら未水和の粒子を避けて水和物について約 200 点の組成を分析し、C-S-H 組成を求めた（手順の詳細は文献 2）を参照）。TEM-EDX では、樹脂含浸後、ダイヤモンドカッターで 2×2×1mm に切断して、3μm の薄片に研磨し、分析に供した。C-S-H の構造は ²⁹Si-MAS NMR (²⁹Si-NMR) と ²⁷Al-MAS NMR (²⁷Al-NMR) により評価した。試料は 1 週間のアスピレータ乾燥を施したスライス片を微粉砕して分析した。なお、これらの分析に先立ち、粉末 X 線回折法で生成相の同定を行った。

表-1 ペーストの配合 (%)

配合名	W/B	水	Binder (%)				Na ₂ CO ₃
			BFS	BBc	Ex	CH	
環境配慮	39.2	39.2	84.4	-	7.6	8.0	-
BB	55.0	55.0	-	100	-	-	-
Na-BFS	50.0	50.0	100	-	-	-	10

BFS：高炉スラグ微粉末，BBc：高炉セメント B 種，
 Ex：膨張材，CH：水酸化カルシウム

3. 分析結果

粉末 X 線回折による結晶鉱物の同定結果を表-2 に示す。環境配慮にはエトリンガイトと CH が生成した。Na-BFS では刺激剤の炭酸イオンと BFS から溶出した Ca により多量の calcite を生成したが、CH は生成しなかった。BB の calcite はセメントの少量混合成分と考えられる。

SEM-EDX および TEM-EDX により分析した各配合の C-S-H の組成を表-3 に、環境配慮での分析結果を図-1 に示す。SEM-EDX と TEM-EDX による組成はほぼ一致しており、組

表-2 粉末 X 線回折による同定鉱物

鉱物	環境配慮	BB	Na-BFS
ettringite	○	○	—
AFm	—	○	○
hydrotalcite	—	○	○
Portlandite (CH)	○	○	—
calcite	—	△	○

○：存在する，△少量存在する，—：検出限界未満

キーワード：CO₂ 排出削減，高炉スラグ微粉末，C-S-H，SEM，NMR

連絡先：〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町 344-1 大成建設(株)技術センター社会基盤技術研究部

成は比較的簡便な SEM-EDX においても把握できる。Na-BFS の C-S-H は Ca/Si が顕著に低く、多くの Na を含有している。一方、環境配慮では高炉スラグ微粉末を大量に使用しているにもかかわらず、BB と同等以上の Ca/Si となった。Na-BFS はアブサンデン現象（表面の劣化）が発生することや中性化抵抗性が低いことを報告しているが³⁾、これは CH が生成せず C-S-H の Ca/Si が低いことと関連していると推察される。すなわち、

C-S-H に Ca が不足していることにより少量の Ca が逸脱すると容易に分解して結合力を失うこと、中性化過程での CaCO_3 の生成による空隙の充てん効果がないことが原因と考えられる。一方、環境配慮では、アブサンデン現象は生じず、中性化抵抗性は BB には劣るが、Na-BFS と比べると大幅に高い。このように、CH の生成や C-S-H の Ca/Si は耐久性に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

環境配慮の C-S-H では Ca/Si と Al/Si が共に高い。これは、Ca/Si が高くなるほど Al/Si が低くなるとする近年の C-S-H モデル⁴⁾と異なる。そこで、C-S-H 中での Si および Al の存在状態を NMR により評価した。²⁹Si-NMR (図-2) と ²⁷Al-NMR (図-3) の結果から、BB の C-S-H の Si は主に Q^1 で構成され、 SiO_4 四面体が 2 量体を形成しているようであった。Na-BFS の Si では $Q^2(1\text{Al})$ が卓越し、また、Al が 4 配位で C-S-H の架橋位置に多く存在することが確認された。このことから、 SiO_4 四面体が架橋サイトの AlO_4 で結合されて鎖長が長くなっていることがわかる。一方、環境配慮は、未水合の BFS を除けば Si では Q^1 が卓越し (図-2)、C-S-H 中に多く含まれる Al はカルシウムシリケートの層状構造の層間に存在する 5 配位の形態と、TAH (third aluminate phase) と呼ばれる C-S-H 表面に存在する 6 配位の形態⁵⁾で存在することが確認された (図-3)。したがって、環境配慮の C-S-H は、BB と同様に 2 量体を基本とするシリケート構造をとり、Al は C-S-H の層間に存在することで、高 Ca/Si かつ高 Al/Si となっていることが確認された。

4. まとめ

高炉スラグ微粉末を Ca を主成分とする刺激材（膨張材、水酸化カルシウム）で硬化させた環境配慮コンクリートの C-S-H の組成および構造について検討した。この材料では BB と同様に二量体のシリケート鎖を主体とする高 Ca/Si の C-S-H を形成していた。さらに多量の Al が C-S-H の層間や表面に存在することで高 Ca/Si かつ高 Al/Si の組成となっていることが確認された。

参考文献

- 1) 土木研究所・大成建設，低炭素型セメント結合材の利用技術に関する共同研究報告書 (VI)，共同研究報告書第 476 号，2016。
- 2) 宮原茂禎ほか，セメントコンクリート論文集，**69**，69-75，2015。
- 3) S. Miyahara, et al., *Jour. Ceram. Soc. Jap.*, **125**, 533-538, 2017。
- 4) I.G. Richardson et al., *Jour. Mater. Sci.*, **32**, 4793-4802, 1997。
- 5) M. D. Andersen et al., *Cem. Con. Res.*, **36**, 3-17, 2006。

表-3 SEM-EDX および TEM-EDX による C-S-H の組成 (mol 比)

試料	分析位置※	SEM-EDX			TEM-EDX	
		Ca/Si	Al/Si	Na/Si	Ca/Si	Al/Si
環境配慮	OP	1.62	0.32	0.04	1.66	0.33
Na-BFS	OP	1.10	0.27	0.55	—	—
	slag IP	1.08	0.24	0.63	—	—
BB	OP	1.55	0.13	0.05	1.52	0.13
	slag IP	1.47	0.13	0.05	1.53	0.10
	cement IP	1.53	0.11	0.03	—	—

※OP：外部水和物，slag IP：BFS の内部水和物，
cement IP：セメントの内部水和物

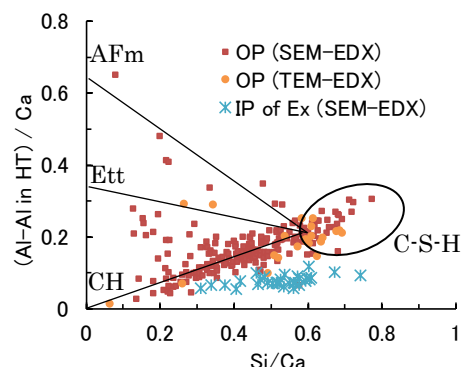


図-1 SEM-EDX, TEM-EDX による環境配慮ペーストの C-S-H の組成

(OP：外部水和物，IP：内部水和物，Ex：膨張材)

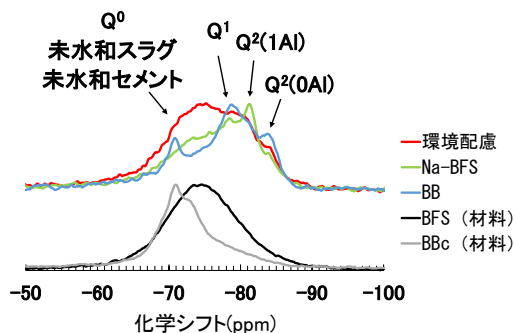


図-2 ²⁹Si-NMR による Si の結合状態

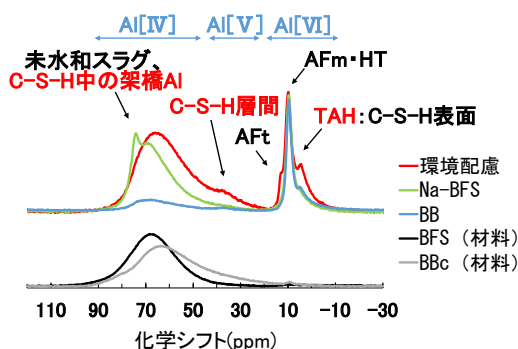


図-3 ²⁷Al-NMR による Al の結合状態