

論文 混合セメントの水和反応解析

井元 晴丈^{*1}・坂井 悦郎^{*2}・大門 正機^{*3}

要旨：混合材として高炉水砕スラグ，高炉徐冷スラグおよび石灰石微粉末を置換した混合セメント中のエーライトの水和反応について定量的な検討を行った。その結果，普通ポルトランドセメントの主要構成化合物であるエーライトは混合材の置換により初期水和が促進されるが，その促進効果は，同程度の粉末度の混合材を用いた場合で，石灰石微粉末で最も顕著に現れることを定量的に明らかにした。

キーワード：高炉水砕スラグ，高炉徐冷スラグ，石灰石微粉末，エーライト，反応率

1. はじめに

地球温暖化対策と関連して，様々な産業において環境負荷低減への対応が求められている¹⁾。特に二酸化炭素排出量の削減は国際的な取り決めにより各国での削減目標が設定されている¹⁾。セメント産業における二酸化炭素排出量削減対策としては，クリンカー生産量を低減できる混合セメントが有効である²⁾³⁾⁴⁾。

欧州においてセメント品質規格 EN-197 が制定され，近い将来 ISO として認定される可能性が高い⁵⁾。欧州では，この中の 32.5 クラスや 42.5 クラスのセメントを用いて，水セメント比の低いコンクリートとしたほうが耐久性が確保されとする意見が多くなっている⁶⁾。このようなセメントにも混合セメントが広範に利用されている。したがって，環境負荷低減と健全な社会資本の構築という両者の観点から，混合セメントは非常に有用な材料であるといえる。

一方，コンクリート構造物の設計・施工体系の性能照査型への移行と関連して，セメントの水和や組織形成に基づく数値シミュレーションなどによりコンクリートの性能を予測する手法が検討されている⁷⁾。その際，セメントの水和率などに関する定量的なデータが求められている。そのためには，セメント水和反応率や相組成変

化を明らかにする水和反応解析は重要である。また，このような設計・施工体系が確立されると，要求性能を満足する材料を迅速にかつ安定して提供すること可能なセメント系材料の材料設計手法の確立も要求される。このような材料設計手法確立のためにもセメントの水和反応解析は重要である。

混合材がセメントの水和反応に及ぼす影響については数多くの研究がなされ⁸⁾，混合材の置換よりエーライトの初期水和が促進されることは数多く報告されている⁹⁾¹⁰⁾。しかし，混合材の種類を変えた場合の影響についての定量的な検討はほとんどなされていない。ここでは，各種混合材が，普通ポルトランドセメントの主要構成化合物であるエーライトの水和反応に及ぼす影響について定量的な検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では，高炉水砕スラグ微粉末 (BFS)，高炉徐冷スラグ微粉末 (CFS) および石灰石微粉末 (LSP) を混合材として使用した。使用したセメントおよび混合材の化学組成を表-1 に，粉末 X 線回折図形を図-1 に示した。BFS はガラス質であるのに対し，CFS は，メリライト (ゲーレンナイト-

*1 東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻 工博 (正会員)

*2 東京工業大学大学院助教授 理工学研究科材料工学専攻 工博 (正会員)

*3 東京工業大学大学院教授 理工学研究科材料工学専攻 工博 (正会員)

アケルマナイト固溶体)を主要な化合物とし、わずかに α -CSを含有している。塩基度を $(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ としたとき、BFSおよびCFSの塩基度はそれぞれ1.89および1.90であった。普通ポルトランドセメント(OPC)は、粉末度 $3160\text{cm}^2/\text{g}$ (ブレン値)のものを、BFSは粉末度 $4200\text{cm}^2/\text{g}$ (BFS-42)および $6100\text{cm}^2/\text{g}$ (BFS-61)、CFSは粉末度 $4500\text{cm}^2/\text{g}$ (CFS-45)および $7800\text{cm}^2/\text{g}$ (CFS-78)、LSPは粉末度 $4730\text{cm}^2/\text{g}$ (LSP-47)および $8380\text{cm}^2/\text{g}$ (LSP-84)に調製したものをを用いた。OPCに混合材をLSPおよびCFSの場合で、10、20および30mass%、BFSの場合で、20および50mass%置換して混合セメントを調整した。

2.2 水和試料

2.1で調製した混合セメントを反応温度 20°C 、水粉体比0.5(質量比)で練り混ぜ、スチロール瓶で密封養生を行った。所定時間反応させた試

料は、多量のアセトンを用いて水和停止を行った後、 200°C で6時間乾燥させた¹¹⁾。

2.3 実験操作

(1)エーライトの反応率

エーライトの反応率は、粉末X線回折内部標準法により未反応量を定量し計算により求めた。得られた水和試料についてD-Dryを24時間施した試料を作成し、内部標準試料はMgOとし、内割りで10mass%添加した。X線源にはCu-K α を用いた。定量に用いた回折ピークは、 2θ で以下のとおりである。

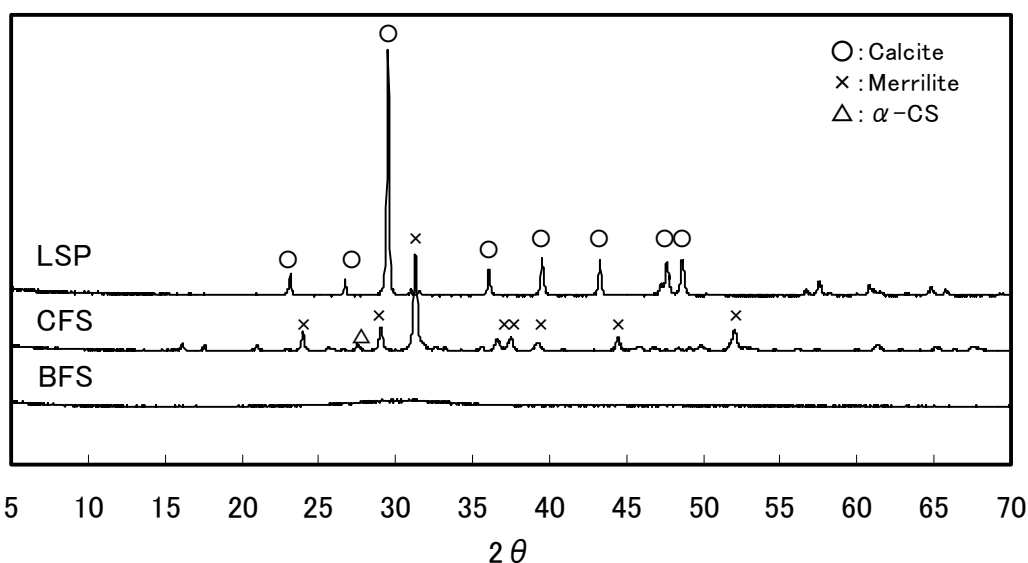
エーライト： 51.7° [040]、 51.9° [620]

MgO： 42.9° [200]

回折ピークの面積は最小二乗法により、XRDにより得られたピークのプロファイルをフィッティングした関数を数値積分することにより求めた。反応率は、式(1)から算出を行った。

表－1 使用したOPCおよび混合材の密度および化学組成

試料名	Density (g/cm^3)	Chemical composition (mass%)											
		SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	S	TiO_2	Na_2O	K_2O	MnO	P_2O_5
BFS	2.90	33.8	0.4	15.3	43.0	5.5	—	0.84	0.6	0.23	0.30	0.18	0.01
CFS	3.00	33.3	0.6	15.4	41.8	6.3	—	0.67	0.4	0.17	0.22	0.14	0.03
LSP	2.79	0.47	0.1	0.09	54.9	0.5	0	—	—	0.00	0.02	—	—
OPC	3.15	21.6	2.3	5.3	64.5	2.1	1.8	—	0.31	0.22	0.59	0.09	0.23



図－1 各種混合材の粉末X線回折図形

$$\alpha_i(t) = 100 - \frac{\frac{S_i(t)}{S_{MgO}(t)} \times \frac{100}{100 - Ig.loss(t)}}{\frac{S_i(0)}{S_{MgO}(0)} \times \frac{100}{100 - Ig.loss(0)}} \times 100 \quad (1)$$

ここに t : 水和時間

$\alpha_i(t)$: t 時間水和させた試料の i の反応率 (%)

$S_i(t)$: t 時間水和させた試料の X 線回折で得られた i のピークの面積

$Ig.loss(t)$: t 時間水和させた試料の 1000°C で 30 分保持した場合の強熱減量 (%)

(2) 粒度分布

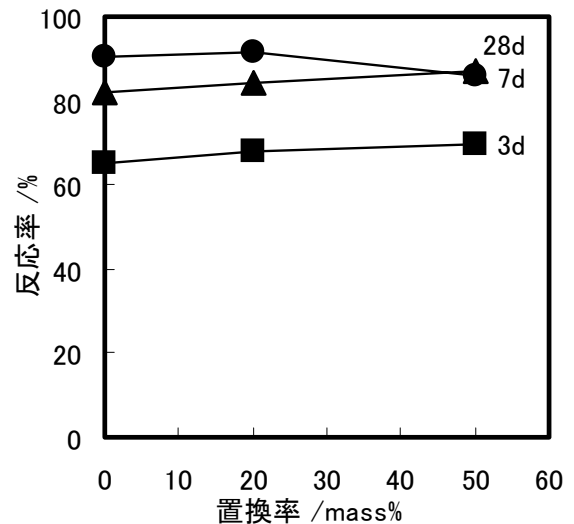
OPC および各種混合材の粒度分布を測定粒度分布計 (Heneywell 製, MICROTRAC HRA Model: 9320-X100) を用いて測定した。

3. 結果・考察

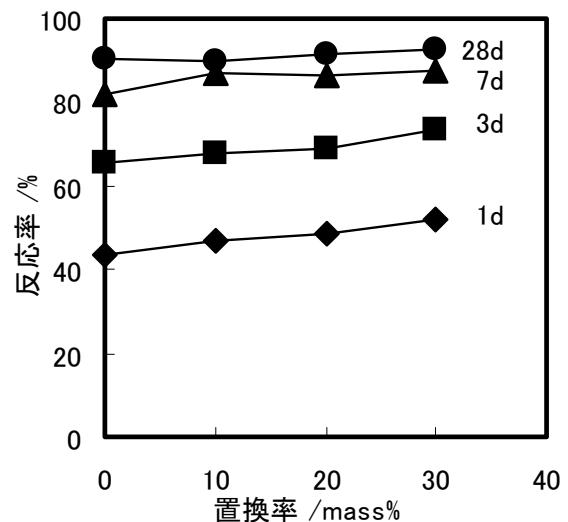
3.1 エーライトの水和に及ぼす混合材の影響

図 - 2 に、各種混合材を置換したセメントの、混合材の置換率とエーライトの反応率の関係を示した。いずれの混合材を置換した場合においても、材齢 3 日までは、混合材の置換によりエーライトの反応は促進されている。これは、一般に微粉末効果と呼ばれており、既に報告されているように¹⁰⁾、混合材粒子表面が、エーライトから生成する水和物の析出サイトになることで、エーライト粒子表面に生成する水和物相の厚さが薄くなり、イオンの拡散が容易となるためである。なお、いずれの混合材を置換した場合においても、材齢 7 日以降では、エーライトの反応率が 80% 以上であり、微粉末効果によるエーライトの反応促進はほとんど見られない。

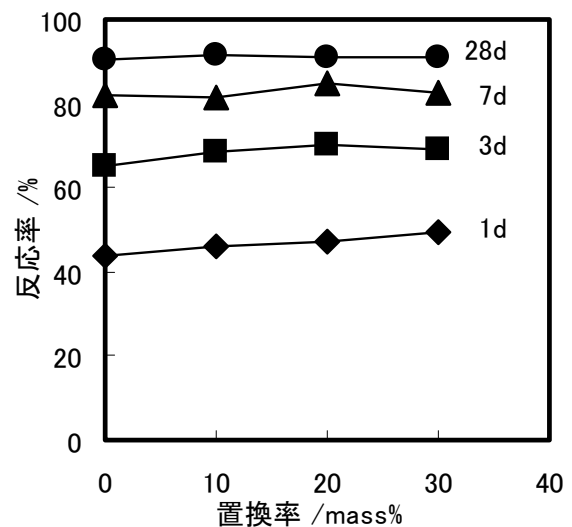
ここで、各種混合材を置換した場合の微粉末効果によるエーライトの反応促進について検討を行った。図 - 3 に材齢 3 日での混合材の置換率と、混合材を置換したセメントの場合のエーライトの反応率と OPC の場合のエーライトの反応率の差 (増加した反応率 / %) の関係を示した。この差が、既に説明したように微粉末効果による



(a) BFS-42 置換



(b) CFS-45 置換



(c) LSP-47 置換

図 - 2 各種混合材を置換したセメントのエーライトの反応率

エーライトの反応率の増加である。ここで、BFS-42、CFS-45およびLSP-47は、粉末度が $4500\text{cm}^2/\text{g}$ 程度であり、同等の粉末度を有するものとしてみなせる。このような、粉末度が $4500\text{cm}^2/\text{g}$ 程度の混合材を置換した場合のエーライトの反応率の増加は、BFS-42の場合で、置換率50 mass%で4%程度であるのに対して、CFS-45の場合では置換率30 mass%で4%程度、LSP-47の場合では8%程度である。このように、同等の粉末度の混合材で比較した場合、微粉末効果によるエーライトの反応率の増加は、LSPを用いた場合で最も大きく、CFS、BFSの順番で小さな値を示した。粉末度を $2000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度高くしてもBFSを置換した場合では、エーライトの反応率はほとんど増加していない。また、CFSの場合において、粉末度を $4000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度高くしても、置換率30 mass%で2%程度のエーライトの水和率の増加が見られる程度である。一方、他の混合材に比べて、LSPで粉末度を高くした場合は、エーライトの反応率は著しく増加している。なお、この混合材の種類の違いによるエーライトの水和促進効果の違いについては、混合材の結晶構造などの違いによ

り、エーライトの水和生成物が混合材表面への析出しやすさがあると思われるが、今後詳細な検討が必要である。

図-4に各種混合材の粒度個数分布を示した。ここで、個数分布は、混合材を球と仮定し、測定した粒度体積分布と混合材の密度を用いて、混合材1 gあたりの個数として求めた。粉末度が $8380\text{cm}^2/\text{g}$ のLSP-84は、粉末度が $7800\text{cm}^2/\text{g}$ と同程度であるCFS-78と比較して、細かい粒子が多く存在している。したがって、LSPの粉末度を高くした場合にエーライトの初期の水和率が著しく増加しているのは、粒度分布の影響もあるものと思われる。したがって、混合材の材料設計としては、ブレン値などの粉末度による品質管理とあわせて、粒度分布の管理も必要であるといえる。

3.2 エーライト粒子に生成する外部水和物層厚さの微粉末効果による減少量の推定

3.1で述べたようにエーライトの初期水和促進は、混合材粒子表面が水和生成物の析出サイトになることで、エーライト粒子表面の水和物層

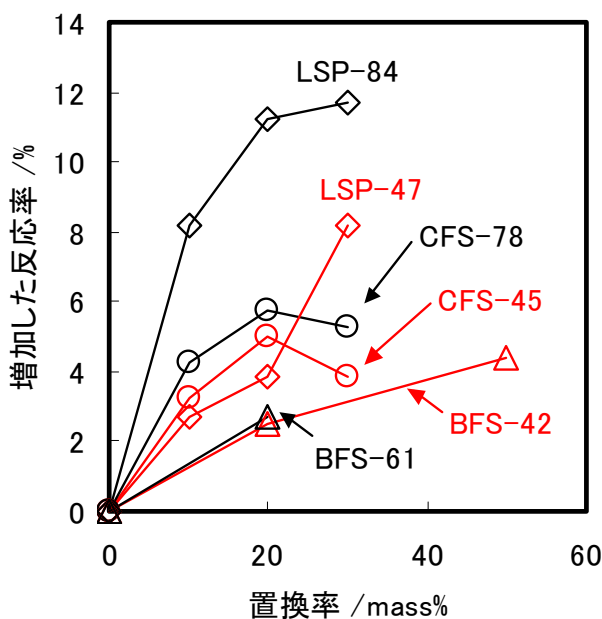


図-3 各種混合材を置換したセメントの材齢3日における微粉末効果によるエーライトの反応率の増加量

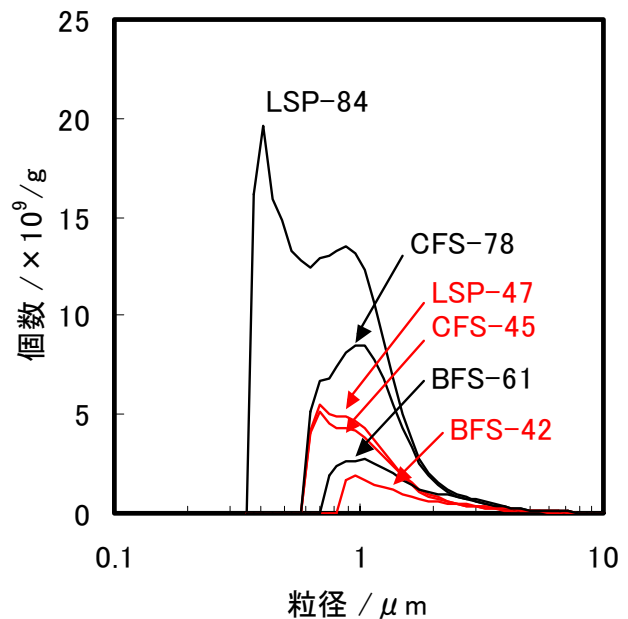


図-4 各種混合材の粒度個数分布

の厚さが減少することによると報告されている¹⁰⁾。ここでは、各種混合材の置換によりエーライト粒子表面に生成される水和物層の厚さがどの程度減少するのかについて推定を行った。図-5は、推定に用いたエーライトの球形モデルである。

ここで、エーライト粒子の水和物層の厚さ(内部+外部)は、同一材齢において、混合材の置換の有無やその置換率にかかわらず一定と仮定した。その際、式(2)が成り立つ。

$$r_{in}(i, R, t) + r_{out}(i, R, t) = r(t) \quad (2)$$

ここに、 i : 混合材の種類

R : 混合材の置換率 (mass%)

t : 材齢 (日)

$r_{in}(i, R, t)$: 混合材 i を R mass% 置換したセメントの材齢 t での内部水和物層の厚さ

$r_{out}(i, R, t)$: 混合材 i を R mass% 置換したセメントの材齢 t での外部水和物層の厚さ

$r(t)$: セメントの材齢 t 日での水和物層(内部+外部)厚さ

ここで、後藤らは水和物の体積が反応した体積の2.2倍であるした時、水和物層の厚さ(外部+内部)が内部水和物層の厚さ(反応厚さ)の関係は、反応率が80%程度まで約1.7倍となり、セメント硬化体の反応厚さとしきい細孔径の変化率とよく一致すると報告している¹²⁾¹³⁾。よって、混合材を置換していないOPCの場合で、外部水和物層の厚さは内部水和物層の厚さの0.7倍であるとした(式(3))。

$$r_{in}(0, 0, t) = 0.7r_{out}(0, 0, t) \quad (3)$$

各種混合材を置換した場合のエーライトの内部水和物層の厚さは式(4)であらわされる。

$$r_{in}(i, R, t) = r_0(1 - (1 - \alpha_{alite}(i, R, t))^{1/3}) \quad (4)$$

ここに、 $\alpha_{alite}(i, R, t)$: 混合材 i を R mass% 置換したセメントの材齢 t でのエーライトの反応率
 r_0 : エーライト粒子の半径

式(2)~(4)より各種混合材を置換した場合のエーライトの外部水和物層の厚さは、式(5)であらわされる。

$$\begin{aligned} r_{out}(i, R, t) &= 1.7r_{in}(0, 0, t) - r_{in}(i, R, t) \\ &= r_0(0.7 - 1.7(1 - \alpha_{alite}(0, 0, t))^{1/3} \\ &\quad + r_0(1 - \alpha_{alite}(i, R, t))^{1/3}) \quad (5) \end{aligned}$$

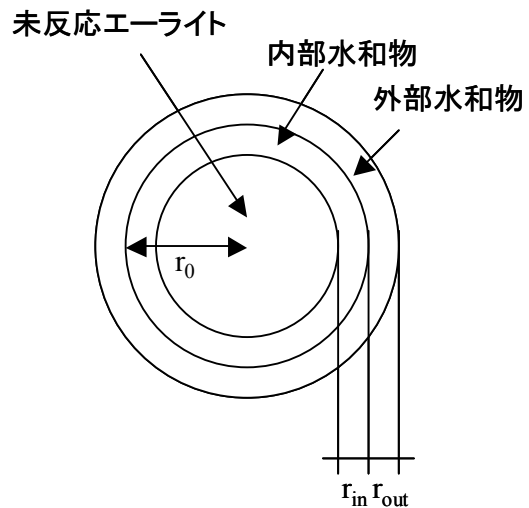


図-5 エーライト粒子の反応モデル図

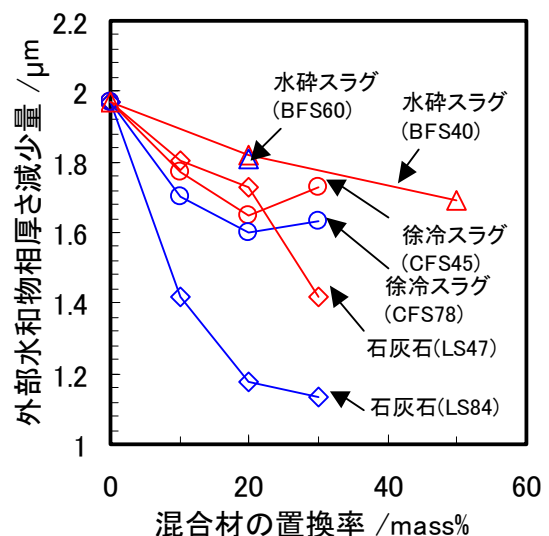


図-6 材齢3日における各種混和材を置換したセメントの外部水和物層の厚さ

式(5)に実測したエーライトの反応率を用いて材齢3日における各種混和材を置換したセメントのエーライト粒子表面の外部水和物層の厚さを推定し、図-6に示した。なお、エーライト粒子半径 r_0 はOPCの体積平均粒子半径を用いた。無添加のOPCの場合では、外部水和物層の厚さは $2.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、混合材を置換した場合では、置換率の増加にともない外部水和物層の厚さは減少している。特に、粉末度の大きなLSPを30mass%置換した場合で、外部水和物層の厚さの減少は $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 程度と推定された。

今後、硬化体の相組成変化や空隙率や空隙構造とあわせた検討が必要であると思われる。さらに、以上のような検討を、相組成モデル¹⁴⁾などと組み合わせることにより、強度や化学収縮などの推定が可能な材料設計支援システムや品質管理システムの確立が可能となると思われる。

4. まとめ

混合材として高炉水砕スラグ、高炉徐冷スラグおよび石灰石微粉末を置換した混合セメント硬化体のエーライトの水和反応について定量的な検討を行った結果、以下に示す知見を得た。

(1)混合材の置換により、エーライトの初期水和は促進される。その促進効果は、石灰石微粉末を置換した場合に顕著であり、高炉水砕スラグの場合では、促進効果は小さい。

(2)石灰石微粉末は、粉末度を大きくすると、エーライトの初期水和促進効果がより著しい。これは、石灰石の表面特性に加えて、粉末度の高い石灰石微粉末は、同程度の粉末度の他の混合材に比べて粒度分布は、小さい粒径のものが多くなっていることも影響している。

参考文献

- 1)環境省編：平成14年度版環境白書，2002
- 2)小沼栄一：セメント産業における二酸化炭素対策，秩父小野田研究報告，Vol.47，pp.120-137，1996
- 3)佐野奨ほか，セメントおよびコンクリートの

エコバランス，セメントコンクリート論文集，No.53，pp.697-704，1999

- 4)坂井悦郎，大門正機：材料-セメント-，コンクリート工学，Vol.39，No.1，pp.50-54，2001.1
- 5)後藤孝治，羽原俊祐：セメントの国際規格化，セメント・コンクリート，No.631，pp.1-8，1999
- 6)坂井悦郎ほか：32.5クラスセメントについて，第29回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集，pp.1-6，2002
- 7)日本コンクリート工学協会：反応モデル解析研究委員会報告書，1996.5
- 8)セメント協会：セメント硬化体研究委員会報告書，2001.5
- 9)久我比呂氏，浅賀喜与志：ポルトランドセメントの水和に及ぼす無機質微粉末の作用，セメント・コンクリート論文集，No.50，pp.62-67，1996
- 10)後藤孝治ほか：セメントの水和反応に及ぼす石灰石微粉末の影響，石灰石微粉末の特性とコンクリートの利用に関するシンポジウム論文集，pp.147-150，1998.5
- 11)石崎倫朗ほか：ポルトランドセメントの水和反応における各構成鉱物の反応率の定量，セメント技術年報，No.42，pp.40-43，1988
- 12)後藤孝治，魚本健人：ポルトランドセメントペースト硬化体の強度発現機構に関する研究，コンクリート工学論文集，Vol.5，No.1，pp.109-117，1994.1
- 13)後藤孝治，魚本健人：ポルトランドセメントの水和反応による硬化体細孔径構造のモデル化，土木学会論文集，No.520/V-28，pp.203-211，1995.8
- 14)坂井悦郎ほか：セメント水和の相組成モデル，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20，No.1，1998.6