

論文 高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性

坂井 悦郎^{*1}・井元 晴丈^{*2}・大門 正機^{*3}

要旨: 水和反応解析に基づき相組成モデルより求めた高炉セメント硬化体の空隙率は材齢 91 日においても OPC の場合に比べ小さいが、圧縮強度は同等の値を示した。水和反応解析に基づく相組成モデルから、ゲル空隙比説に基づき水和物量と空隙量の比で表されるゲル空隙比と圧縮強度の関係について検討をしたところ、水和物のうち水酸化カルシウムを水和物としないで未反応物とした場合に高炉セメントと OPC の場合で仮想強度が同等となった。高炉セメントの場合では水酸化カルシウム量が少なくなることも高炉セメントの長期強度発現性が良好である理由のひとつであることが推察された。

キーワード: セメント, 高炉水砕スラグ, 水和物, 相組成, ゲル空隙比, 強度

1. はじめに

二酸化炭素排出量削減対策として高炉セメントが注目されている。一方、性能照査型設計・施工体系への移行に伴いセメント系材料についても性能評価可能な材料設計手法の確立が求められている。

ここでは、高炉セメントの材料設計手法確立のための基礎的研究として、水和反応解析を基にした相組成モデル¹⁾の適用により硬化体の相組成変化を推定し、高炉セメントの相組成と強度発現性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

使用した高炉水砕スラグ微粉末 (以下 BFS) ならびに普通ポルトランドセメント (OPC) の化学組成を表-1に示した。BFSおよびOPCは、比表面積をブレン値で $4200\text{cm}^2/\text{g}$ および $3160\text{cm}^2/\text{g}$ に調製したものをを用いた。

2.2 水和反応解析

(a) 水和試料の調製

OPC および OPC に BFS を 20 および 50mass% 混和したものについて、反応温度 20°C 、水粉体

比 0.5(質量比)で練り混ぜ、密封容器内で所定時間反応させた後、大量のアセトンを用いて水和停止を行い水和試料とした。

(b) 水和反応解析

BFS の反応率の定量は、サリチル酸アセトンメタノール溶液を用いた選択溶解法により未反応スラグ量を定量することにより求めた²⁾。エーライト、ビーライト、 C_3A および C_4AF の反応率は、粉末 X 線回折内部標準法により、未反応化合物量を定量することにより求めた。エトリンガイト (以下 Ett) 生成量は、粉末 X 線回折内部標準法により未水和セメントに対する無水物換算の生成質量として求めた。測定試料に内部標準物質としてマグネシアを内割りで 10mass% 添加した。X 線源には $\text{Cu-K}\alpha$ を用いた。定量に用いた結晶の面指数、およびピーク位置を表-2に示した。なお、未反応セメント構成化合物を定量する際には、ビーライトの 021 に AFm にピークが重なるため、 200°C で 6 時間熱処理を施し、その影響を取り除いた後、測定を行った³⁾。回折ピークの面積は、最小二乗法により XRD で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。水酸

*1 東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻助教授 工博 (正会員)

*2 (財)電力中央研究所 地球工学研究所バックエンド研究センター 博士(工学) (正会員)

*3 東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻教授 工博 (正会員)

表－１ 使用した OPC および BFS の化学組成値

	化学分析値 (mass%)															密度 g/cm ³
	insol	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	S	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cl	
OPC	0.1	0.6	21.6	5.3	2.3	64.5	2.1	1.8	-	0.22	0.59	0.31	0.09	0.23	0.008	3.15
BFS	-	0.02	33.9	15.3	0.40	43.0	5.5	-	0.84	0.23	0.30	0.59	0.01	0.18	0.004	2.90

化カルシウム生成量の定量は、TG-DTA の 405-515℃の減量から求めた。

2.3 水和収縮率

水和収縮率の測定は、(社)日本コンクリート工学会に設置された自己収縮委員会により提案された測定法に準じて測定した⁴⁾。

2.4 圧縮強度

JIS R5201 に準じてモルタルを作成し、φ50×100mm の円柱型枠中で 24 時間養生後脱型し、20℃で所定時間湿空養生を行ったものについて、圧縮強度の測定を行った。

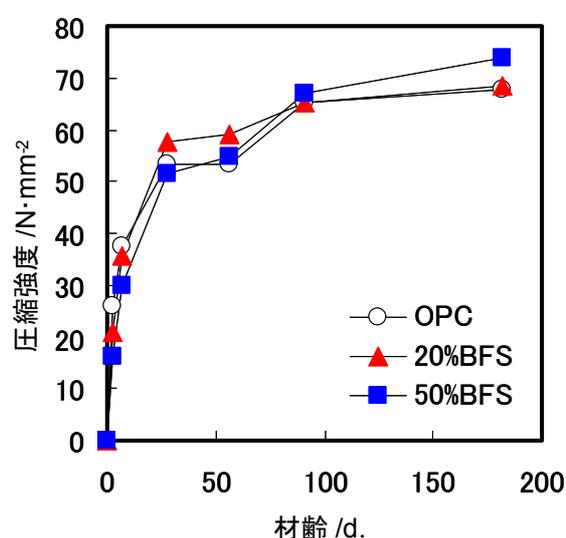
3. 結果・考察

3.1 BFS を混和したセメントの強度発現性と BFS の反応率

BFS を混和したセメントの長期強度発現性について、「高炉セメント中のスラグは普通ポルトランドセメントに比べて水和反応が徐々に進行し長期に渡って反応を持続する性質があるといわれている。したがってスラグ量の多い高炉セメントでは、セメントの初期強さは小さくても、長期材齢では、普通ポルトランドセメントの強さを上回るようになる⁵⁾」⁵⁾とされている。図－1 に OPC および OPC に BFS を 20 および 50mass%混和した場合の、モルタル硬化体の圧縮強度を示した。材齢 7 日までは、BFS の混和率の増加に伴い圧縮強度は減少している。しかし、BFS を 50%混和した場合、材齢 28 日から 91 日程度で OPC と同等の圧縮強度を示し、材齢 180 日では、OPC の場合よりも BFS を混和した場合のほうが圧縮強度は高い値を示している。このように、従来一般に述べられているように BFS を混和した場合には OPC に比べ初期強度発現性は低下するが、長期的な強度発現性状は向上している。なお、20%混和の場合には初期強度は

表－２ 定量で使用した回折ピーク

	hkl	2θ (CuKα)
エーライト	620, 040	51.7, 51.9
ビーライト	021	31.0
C ₃ A	224	33.2
C ₄ AF	020	12.2
Ett	100	9.9
マグネシア	200	42.9



図－１ BFS を混和したモルタル硬化体の圧縮強度

OPC より小さな値を示すが、28 日以降は、ほぼ同等の圧縮強度を示している。

図－2 に、OPC に BFS を 20 および 50mass%混和した場合の、硬化体中の BFS の反応率を示した。BFS の反応は、28 日までは急激に進行するが、それ以降の反応はほとんど進行しない。これは、図－1 に示した BFS を 50%混和した場合に長期での強度が OPC より大きくなっている長期強度発現性と矛盾している。このように BFS の反応率のみから強度発現性状を説明することはできない。ここでは、相組成モデル¹⁾の BFS を混和したセメントへの適用を試み、推定

した硬化体の相組成変化から、BFS を混和したセメントの強度発現性状について考察を行った。

3.2 BFS を混和したセメントへの相組成モデルの適用

BFS を混和したセメントへ適用した相組成モデルの概要を図-3に示した。ポルトランド系セメント構成化合物の計算については前報¹⁾によっているが、BFS の反応経路については、BFS の成分のうち、 Al_2O_3 はエトリンガイト、モノサルフェートあるいは C_4AH_{13} などのアルミネート系水和物を形成し、そのほかの成分に関しては物質収支計算から、C-S-H を形成すると仮定した。

相組成モデルでは、セメントの化学組成をもとに鉱物組成を決定させる。セメントの化学組成から鉱物組成を決定する方法としては、Bogue式や山口・高木式⁶⁾、藤井・高橋式⁷⁾などの鉱物組成計算式が提案されている。表-3に各鉱物組成計算式を用いて得られたセメントの鉱物組成を示した。いずれの鉱物組成計算式を用いた場合でも、 C_3A や C_4AF といった間隙質量はあまり変化が見られない。しかし、 C_3S 量と C_2S 量は、鉱物組成計算式により大きく異なる。従って、使用する鉱物組成式で、相組成モデルを適用した場合の出力情報が大きく異なってくるのが予想される。各鉱物組成計算式を用いた場合の相組成モデルで得られた OPC 硬化体の材齢 91 日における C-S-H の CaO/SiO_2 モル比は、Bogue式で 1.27、山口・高木式で 1.45、藤井・高橋式で 1.50 を示した。OPC における C-S-H の CaO/SiO_2 モル比は 1.5 程度の値をとることが報告されており⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾、今回の検討では、相組成モデルに使用する鉱物組成計算式は藤井・高橋式とした。

上述した相組成モデルを用いて推定を行った BFS を混和したセメント硬化体の相組成変化を図-4に示した。ここで、blank とは計算により生じた反応前の体積と反応後の体積の差であり、硬化体の水和収縮量を表している。なお、空隙量は未反応水(f-water)と Blank の和であらわされる。相組成モデルにより推定された水和収縮量と実測でもとめた水和収縮量との関係を図-5

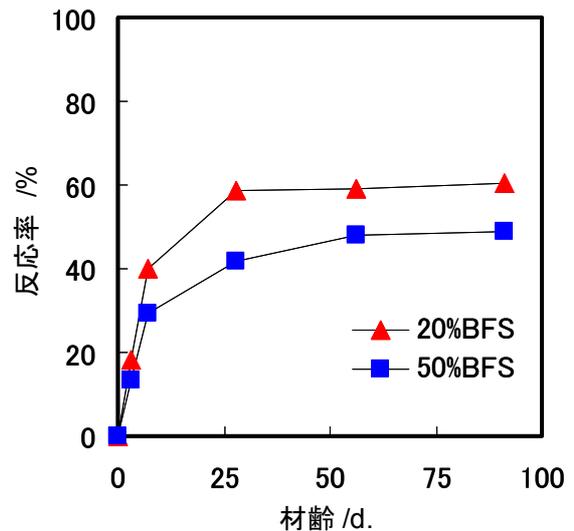


図-2 BFS の反応率

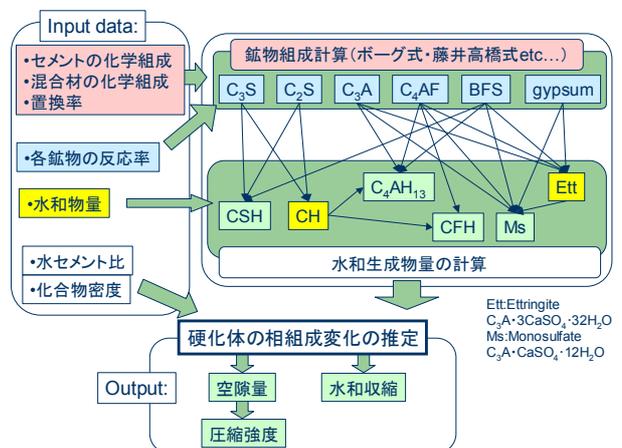


図-3 BFS を混和したセメントへ適用した相組成モデルの概要

に示した。水和収縮量は推定値のほうが実測値のよりもわずかに高い値をとっているが、BFS の混和率に係らず同一の傾向を示している。実測値の方が高い値をとる理由としては、JCI 法による水和収縮率の測定方法でセメントペースト上面に水酸化カルシウム飽和溶液を満たすが、これによりセメントの水和が若干促進されることによると思われる。

3.3 相組成変化と強度発現性

相組成モデルにより推定した相組成変化を図-4に示したが、空隙率 (blank+f-water) を見ると、50%BFS を混和した場合のほうが、同一材齢において空隙率は大きく、圧縮強度が同等で

表-3 各鉱物組成計算式を用いて得られたセメント鉱物組成(mass%)

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	gypsum	f-CaO
Bogue	51.7	22.9	10.2	7.0	3.9	0.68
山口・高木	60.0	18.2	11.1	4.4	3.9	0.68
藤井・高橋	62.4	16.8	11.1	5.4	3.9	0.68

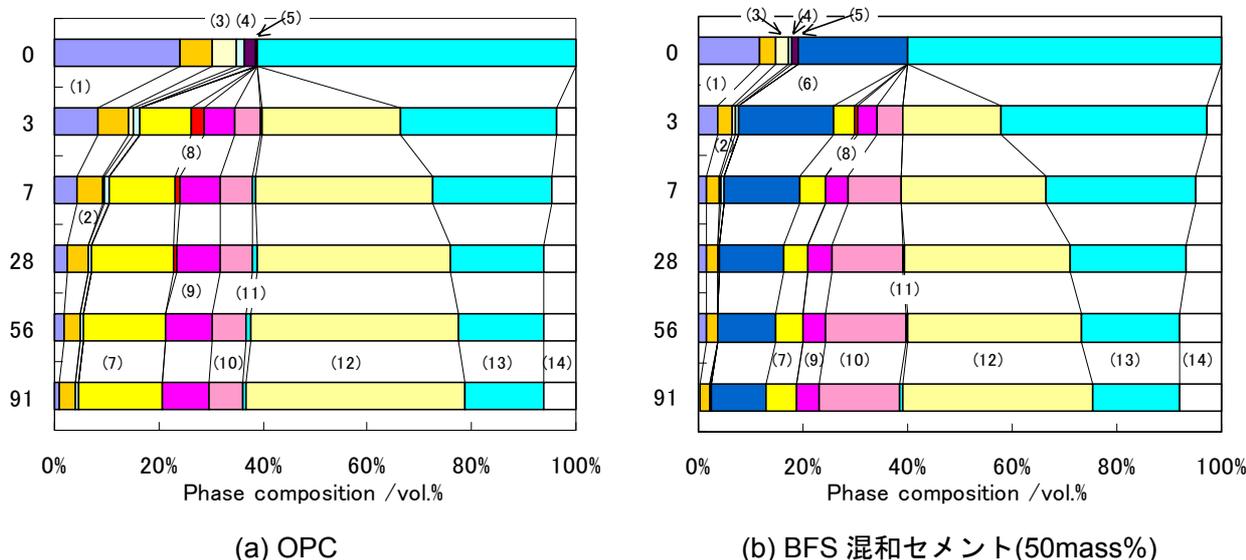


図-4 相組成モデルにより推定された OPC および BFS 混和セメント硬化体の相組成変化

- (1) C₃S, (2) C₂S, (3) C₃A, (4) C₄AF, (5) gypsum, (6) BFS, (7) CH, (8) Ett,
 (9) Ms, (10) C₄AH₁₃, (11) C-F-H, (12) C-S-H, (13) f-water, (14) blank

ある材齢 91 日でも空隙率は OPC よりも大きい。ここで、推定した空隙率と圧縮強度の関係を図-6 に示した。20%BFS を混和した場合には、OPC の場合と同一の曲線で表されており、20%程度の BFS の混和においては、OPC の場合と空隙と圧縮強度の関係は同等であるといえる。しかし、50%BFS を混和した場合には、OPC および 20%BFS 混和の場合と比較して、同一の圧縮強度が得られる空隙率は大きな値を示している。つまり、50%程度 BFS を混和した場合、水和物による空隙の充填が OPC の場合より少なくとも強度発現性が良好な結果となっている。50%BFS を混和した場合で圧縮強度と空隙率の関係が OPC の場合と異なる曲線上にあり同一強度を得られる空隙率が大きいことについては、BFS の反応によって生成する水和物が空隙を充填することによって空隙構造が変化するためによると推察される。今後、空隙構造とあわせた詳細な検討が必要であると思われる。

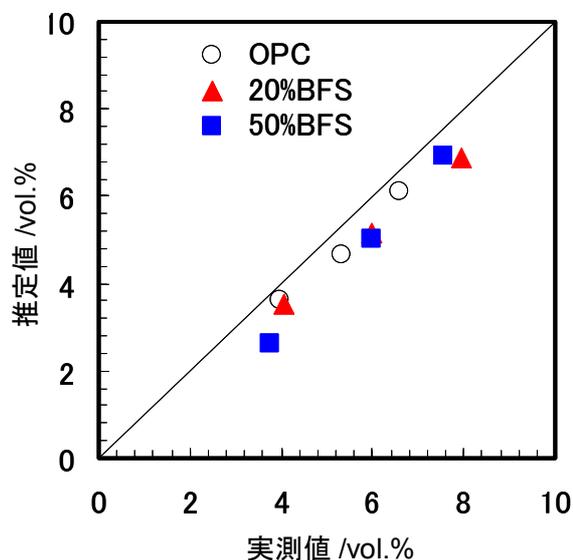


図-5 水和収縮値の比較

T.C. Powers ら¹¹⁾により提案されたゲル空隙比とそれを用いた強度式はそれぞれ(1)式と(2)式で表される。

$$X(t) = \frac{V_{hydrates}(t)}{V_{hydrates}(t) + V_{pore}(t)} \quad (1)$$

$$S(t) = S_0 X(t)^N \quad (2)$$

ここに、 $X(t)$ ：ゲル空隙比

$V_{hydrates}(t)$ ：硬化体の水和生成物量

$V_{pore}(t)$ ：硬化体の空隙量

$S(t)$ ：強度

S_0 ：定数

N ：定数

ゲル空隙比 $X(t)$ とは、空隙量と水和物量に対する水和物量の比で表される。定数である S_0 は水和物で空隙がすべて埋められたときの強度を示すものであり、セメントの種類や水和物の相組成により変化する¹¹⁾。つまり、 S_0 の値には水和物相組成が反映されると考えられる。また、 N 値は、強度の空隙依存性を示すものである。

水和反応解析に基づく相組成モデルにより得られたゲル空隙比と圧縮強度の関係を図-7に示した。ゲル空隙比と圧縮強度の関係は、BFSの混和によってそれぞれ異なる S_0 と N 値を持つ(2)式に近似された。 S_0 と N 値を表-4に示した。BFSを混和した場合、OPCの場合に比べ S_0 は大きな値を示している。また、 N 値は OPCの場合と 20%BFSを混和した場合で同等であるが、50%BFSを混和した場合には小さな値を示している。つまり、BFSを混和した場合には、水和生成物の強度が高いことが推測される。図-4より、高炉セメント硬化体の場合では、圧縮強度への寄与が高いと思われる C-S-H や AFm 相 (Ms や C_4AH_{13}) 量は、BFSの混和にともなって C-S-H は若干少なく、AFm相は若干多くなっているが、十数 μm 程度の比較的大きな結晶であり強度的にはほとんど寄与しないと思われる CH 量が、BFSの増加にともない著しく減少している。BFSを混和した場合の S_0 の増加は、BFSが混和されたことによる CH 生成量の著しい減少により生じているものと推察される。

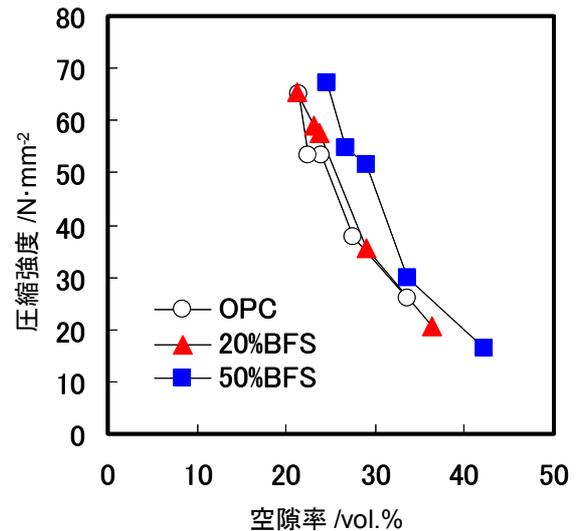


図-6 相組成モデルにより推定した空隙率と圧縮強度の関係

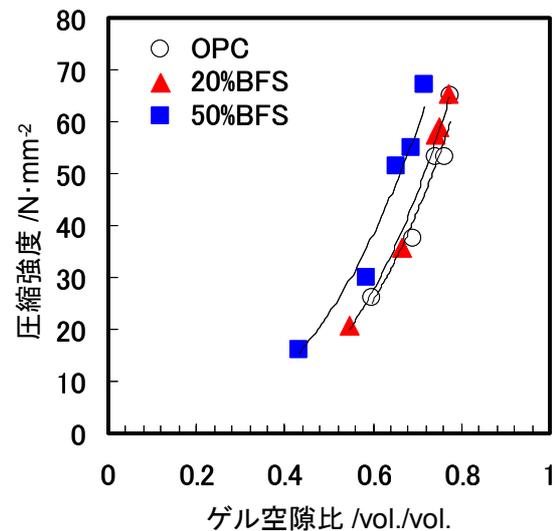


図-7 ゲル空隙比と圧縮強度の関係

表-4 $S(t) = S_0 X(t)^N$ に近似した場合の S_0 値および N 値

	S_0 (N/mm ²)	N
OPC	139	3.3
20%BFS	154	3.4
50%BFS	157	2.8

表-5 水酸化カルシウムを除いた場合の S_0 値および N 値

	S_0 (N/mm ²)	N
OPC	154	3.0
20%BFS	156	2.9
50%BFS	155	2.5

ここで、十数 μm 程度の比較的大きな結晶であり強度的には他の水和物ほど寄与しないと思われる CH を未反応セメント鉱物と同様の物質であると仮定し、CH 生成量を除いてゲル空隙比説の適用を試みた。この仮定をおいた場合のゲル空隙比と圧縮強度の関係は、BFS の混和によってそれぞれ異なる S_0 と N 値を持つ(2)式に近似された。この場合の S_0 と N 値を表-5 に示した。

CH 生成量を水和生成物量から除くことで、 S_0 値は BFS の混和にかかわらず OPC の場合と同程度の値を示している。これは、CH 生成量を水和生成物量から除くことで、水和生成物は BFS の混和の有無にかかわらず C-S-H と AFm 相の割合があまり変化しないことによると思われる。また、 S_0 は、CH を除く前と比較すると BFS を混和した場合ではほとんど変わらないのに対して、OPC の場合では著しく上昇している。これは、OPC では BFS を混和した場合に比べて CH 生成量が多いことに起因していると思われる。高炉セメントの材料設計手法としてゲル空隙比説を用いた強度推定などを行う場合には、強度発現にほとんど寄与しないと考えられる水和生成物を除いて計算を行うことにより、他の水和物組成がほとんど変わらない場合においては OPC の場合と同じ S_0 を用いることが可能となる。

また、 N 値はこのような仮定をおいた場合においても BFS の混和率の増加にともない減少している。このことは、既に述べているような空隙構造の違いによるものと推測され、空隙構造と N 値の関係について詳細な検討が今後必要であると思われる。

4. まとめ

高炉水砕スラグ微粉末を混和した普通ポルトランドセメントの強度発現性状について、水和反応解析に基づく相組成モデルから検討を行い、以下の知見を得た。

- (1) 高炉セメント硬化体の圧縮強度は初期では低いなが長期的に増大する。
- (2) 高炉スラグの反応率は 28 日目までは進行する

がその後の反応はあまり進行しない。相組成モデルから推定した空隙率も高炉スラグを混和した場合で高い値を示す。

- (3) 高炉セメントへの相組成モデルの適用について、水和収縮量の実測値との比較で高い相関関係が得られ、モデルとして妥当であると考えられる。
- (4) 長期強度発現性が OPC に比べ良好である理由としては、水和生成物の CH 量が著しく低いことと、ゲル空隙比説を用いた強度式を適用させた場合の N 値の低下から推測される空隙構造の変化によると推測される。

謝辞：

本研究を遂行するにあたり新日鐵高炉セメント(株)檀康弘氏に多大な協力をいただいた。付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 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，20，pp.101-106，1998
- 2) 近藤連一，大沢栄也：高炉水砕スラグ微粉末の定量およびセメント中のスラグの反応速度に関する研究，窯業協会誌，22，pp.39-46，1969
- 3) 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測定，セメント技術年俵，No.42，pp.40-43，1988
- 4) 日本コンクリート工学協会：自己収縮研究委員会報告書，pp.191-194，1996
- 5) 新日鐵高炉セメント：技術資料
- 6) Yamaguchi, G. and Takagi, S.: The Analysis of Portland Cement Clinker, Proc. 5th Int. Sym. Chem., 1, pp.181-217，1968
- 7) 藤井欽二郎，高橋茂：セメントクリンカーの鉱物組成の計算，セメント・コンクリート，No.536，pp.28-35，1991
- 8) H.F.W. Taylor：Cement Chemistry, Academic Press (1990), p.165
- 9) Asaga, K. et al.: Effect of Pozzolan Additives in the Portland Cement on the Hydration Ratio of Alite, 10th Int. Con. Chem. Cem., 3, 3ii107, 8pp, 1997
- 10) 藤井欽二郎：結合水の状態と性質，セメント・コンクリート，No.469，pp.2-9，1986
- 11) T.C. Powers：Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement, J. Amer. Ceram. Soc., 40, pp.1-6，1958