

論文 示差走査熱量計 (DSC) によるセメントの高炉水砕スラグ置換率の測定

井元 晴丈^{*1}・坂井 悦郎^{*2}・福井 令以^{*3}・大門 正機^{*4}

要旨：示差走査熱量計を用いた高炉水砕スラグの結晶化熱の測定による，セメント中のスラグ量の定量に関して検討を行った。普通ポルトランドセメントで認められている 5%以下のスラグ置換率では，セッコウと思われる吸熱ピークと重なるため定量精度が得られない。置換率が 20%以上の高炉セメントでは，適切に検量線を引くことによりスラグ置換率の定量が簡便に行えることを明らかにした。

キーワード：高炉セメント，高炉水砕スラグ，示差走査熱量計，置換率，定量

1. はじめに

JIS R5210：2003 に規定される普通ポルトランドセメント（以下，OPC）は，5%以下の混和材の置換が可能となっている。しかし，成績試験表には，混和材の置換率は明記されず，セメント全体での化学組成値が与えられるのみである。この値をもとにボーグ式等でセメントの鉱物組成を計算した場合，セメントクリンカ自体の鉱物組成よりも大きく値がずれる。また，高炉セメントに関しても，高炉水砕スラグ（以下，BFS）の置換率は明記されず，A 種(5%超～30%以下)，B 種(30%超～60%以下)および C 種(60%超～70%以下)と置換率の範囲のみ情報が与えられる。

近年，数値シミュレーション等を利用した物性予測手法の研究などが行われているが，この場合，高炉セメント中の BFS の置換率を正確に明らかにする必要がある。BFS の置換率を測定に関して，さまざまな手法が提案されている¹⁾。しかし，これらは実験に熟練が求められることや測定に長時間費やすことから，品質管理や性能照査に用いるためには，簡便に計測できる方法が必要である。

BFS は，熔融した BFS を急冷させたガラスであり，900℃程度でガラス相からメリライト（ゲ

ーレナイトーオケルマナイト固溶体）への結晶化によるエンタルピー変化を示す。

ここでは，示差走査熱量計（以下，DSC）を用いて，BFS の結晶化にともなうエンタルピー変化を測定する BFS の定量手法について検討を行った。なお，硬化体中の BFS の反応率の定量への適用性についても合わせて検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究で使用した，OPC および BFS の化学組成を表 1 に示した。BFS の定量性の検討に際しては，OPC と BFS を混合した高炉セメントのほかに，無機粉末としてアルミナ粉末（ α - Al_2O_3 試薬特級），および試作したエーライトを用いた場合についても検討した。エーライトは，Yamaguchi et al. により報告されている $\text{Ca}_{105}\text{Mg}_2\text{Al}(\text{AlSi}_{35})\text{O}_{180}$ の組成²⁾をもとに，炭酸カルシウム，酸化マグネシウム，酸化アルミニウムおよび二酸化ケイ素を用い，電気炉での 1500℃焼成，粉碎混合を繰り返し合成し，比表面積をブレン値で 3,500 cm^2/g に調整したものを使用した。

*1 (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)

*2 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)

*3 元東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻 修士(工学)

*4 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 OPC ならびに BFS の化学組成値

	比表面積 cm ² /g	化学組成値 /mass%							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	MnO
OPC	3160	21.6	5.3	2.3	64.5	2.1	1.8	0.31	0.09
BFS	4200	33.78	15.3	0.4	43.0	5.5	-	0.59	0.18

2.2 実験操作

(1) 試料調整

DSC における BFS 定量の可能性を検討するため、酸化アルミニウム、エーライトおよび OPC に BFS を置換して測定用の試料を調整した。なお、混合方法は、アセトン（試薬特級）を用いた湿式混合とした。混合した試料は、D 乾燥³⁾を 24 時間実施し、アセトンを完全に揮発させた。

(2) 結晶化熱量の測定

BFS のガラス質は図－1 に示したように、結晶化に伴い発熱を起こす。BFS の結晶化熱量の測定は、熱流束 DSC（ブルカー エイエクセス社製、DSC3300）を用いた。

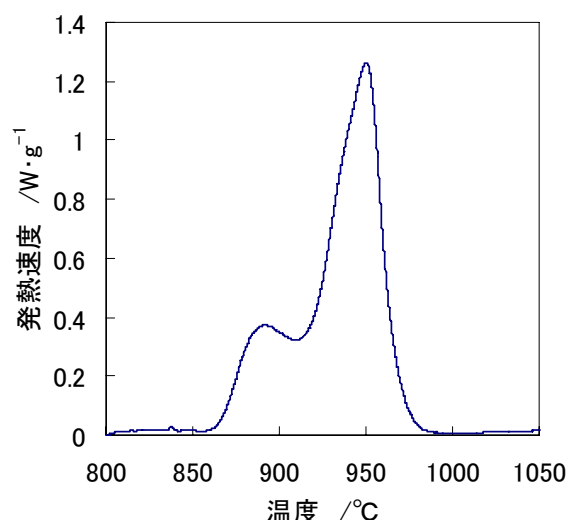
(3) TG-DTA

BFS を 700℃ から 1000℃ まで昇温させた場合の重量変化を熱重量示差熱分析装置（TG-DTA：ブルカーエイエクセス社製、TG-DTA2000S）により測定を行った。測定の際は N₂ ガスをフローさせた。

(4) 硬化体試料の調整と反応率の定量

BFS の反応率の定量への適用性を検討するために、BFS を OPC に混合した場合のペースト硬化体を調整した。BFS の置換率は 50% とした。ペーストの水粉体比は質量比で 0.5 とした。ペーストは、反応温度 20℃ で所定材齢まで密封容器中で封緘養生を行った。所定材齢に達したペーストは、アセトンで水和停止処置を施したのち、D 乾燥を 24 時間実施した。乾燥させた試料は全量が 150 μm のふるいを通過するまで粉碎して、水和試料とした。

調整した水和試料の BFS の反応率は、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測定を行った⁴⁾。サリチル酸 2.5g、アセトン 35ml およびメタノール 15ml の溶液に試料



図－1 DSC で測定した BFS のガラス相の結晶化に伴う発熱速度（昇温速度：20℃・min⁻¹）

を約 0.5g 正確に秤量し、1 時間攪拌後、23 時間静置し不溶残分を得た。BFS の反応率は次式から算出した⁴⁾。

$$\alpha(t) = 100 - \frac{X(t)(100 - Ig'(t)) - mX_{OPC}(1 - x)(100 - Ig(t))}{mxX_{slag}(100 - Ig(t))} \times 100 \quad (1)$$

ここに t ：水和時間、 $\alpha(t)$ ：BFS の反応率(%), $X(t)$ ：水和試料の不溶残分率 (g/g), X_{OPC} ：OPC の不溶残分率 (g/g), X_{slag} ：BFS の不溶残分率 (g/g), m ：試料量 (g), $Ig(t)$ ：水和試料の 1000℃ の強熱減量 (g/g), $Ig'(t)$ ：不溶残分の 1000℃ の強熱減量 (g/g), x ：BFS の置換率(g/g)

なお、不溶残分率の測定の際には不溶残分を 105℃ で恒量が得られるまで乾燥させた。また、BFS の強熱減量を測定する際は、硫化物硫黄などの酸化の影響を排除するため N₂ ガス雰囲気下で強熱した。 X_{OPC} は 0.202, X_{slag} は 0.975 (ともに

実測値)を用いた。

3. DSC の測定条件に関する検討

3.1 測定に影響をおよぼす因子

DSC は、入力補償型 DSC と熱流束型 DSC との 2 つに大別される。前者は、試料と基準物質の温度差をゼロに保ち、そのために必要なそれぞれの熱流をモニターする方式である。一方、後者はヒートシンクの温度を制御し、試料と基準物質の温度差をニュートンの冷却則により熱流の出入りの差に換算する方法である。本実験で用いた DSC は、熱流束型 DSC であり、昇温速度、測定雰囲気、試料量などの測定条件が測定される熱量に影響を及ぼすことが懸念される。昇温速度は、ピーク出現の位置や強度に影響を与える因子である。測定雰囲気は、雰囲気ガスと試料との反応や分解ガスの分圧に影響を及ぼす。試料量や粒度は、系内の温度分布に影響する因子であり、試料量が多くなるほど系内の温度が不均一となる。

3.2 昇温速度、測定雰囲気の影響

BFS を昇温した場合、BFS に含まれる硫化物硫黄が 700℃以上で酸化する。この影響を除去するために測定雰囲気は N₂ ガス雰囲気とし、昇温速度と N₂ ガス流量が 700℃～1000℃での質量変化に及ぼす影響について検討を行った。図-2 に示すように、昇温速度が早いほど重量変化が小さくなっている。また、N₂ ガス流量を高くした場合の方が、重量増加が生じず減少する傾向がみられた。流量を上げることで BFS に含まれる硫化物硫黄の酸化が抑えられていることと思われる。

3.3 試料量の影響

DSC で測定する際の試料量が発熱量に及ぼす影響についても検討を行った。DSC 測定における試料量と発熱量の関係を図-3 に示した。なお 3.2 の検討では、昇温速度が早いものほど BFS に含まれる硫化物硫黄の酸化によると思われる重量の増大が見られないことから、DSC で測定する際の昇温速度と N₂ ガスの流量をそれぞれ

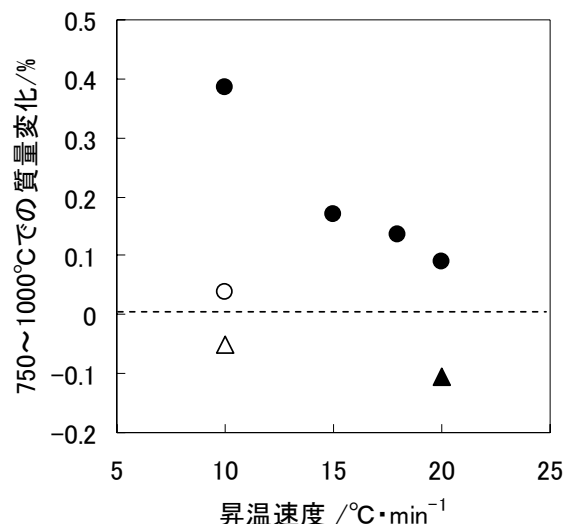


図-2 N₂ ガス流量と昇温速度が 750～1000℃での質量変化に及ぼす影響

● : 100 ml・min⁻¹, ○ : 200 ml・min⁻¹,
▲ : 250 ml・min⁻¹, △ : 300 ml・min⁻¹

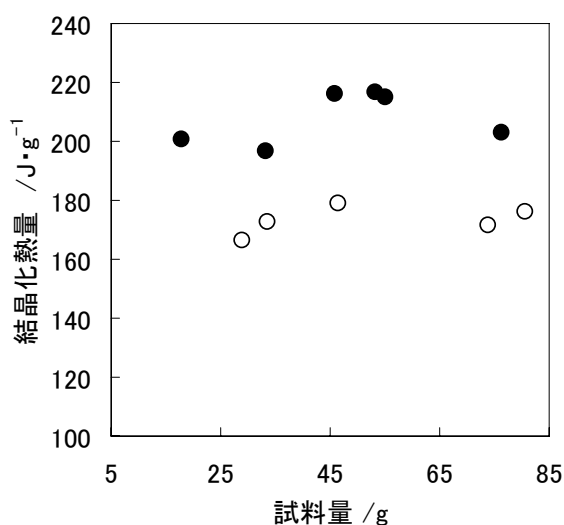
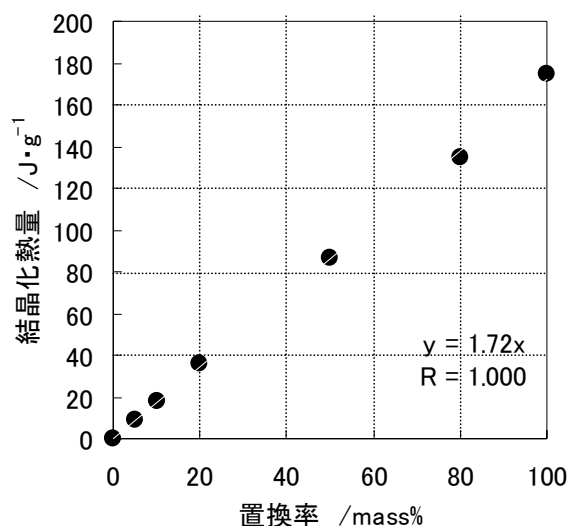


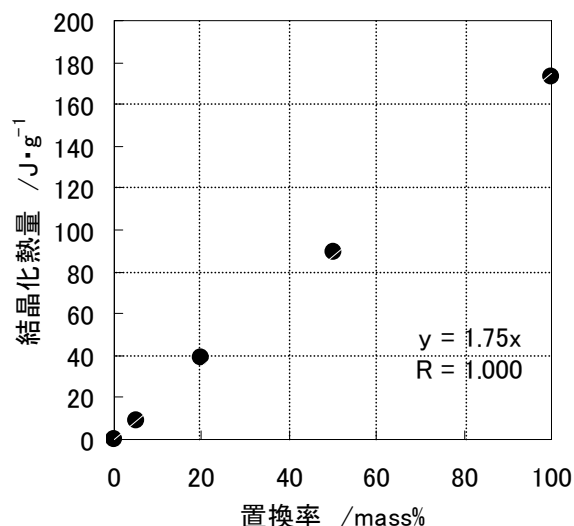
図-3 DSC の試料量と発熱量の関係

● : ふた使用, ○ : 開放 (ふた無し)

20℃/min, 250ml/min とした。また、通常の DSC の測定においては測定容器に蓋をするが、セメント系材料の場合、ガスの発生なども考えられるため、ふたの有りの影響についても測定をした。その結果、ふたをした場合では、試料量が増えると発熱量の増大が大きいことがわかった。ふたをしないことで、45～65mg 程度の試料量で発熱量が安定して測定できることが明らかとなった。



図－４ 酸化アルミニウム－BFS 系における BFS の置換率と結晶化熱量の関係



図－５ エーライト－BFS 系における BFS の置換率と結晶化熱量の関係

よって、N₂ ガス流量を 250ml/min, 昇温速度を 20℃/min とし、測定の際は、試料容器にふたをせず開放系で実施することとした。

4. BFS 含有量の定量

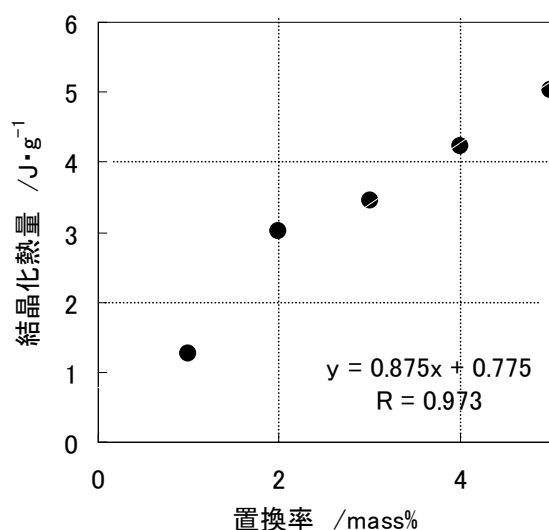
4.1 酸化アルミニウム－BFS 系

BFS の定量について、熱分析においてリファレンス側の試料として広く使われている酸化アルミニウムに BFS を所定割合添加した系において DSC で BFS の結晶化熱の測定を行い、酸化アルミニウム－BFS 系での BFS の置換率の測定への適用性について検討を行った。図－４に示すように、BFS の置換率と DSC で測定した結晶化熱は、相関係数が 1.000 と非常に高い一次相関を示した。このことから、粉体中の BFS の定量は、BFS の結晶化熱が既知の場合に、非常に高い精度で定量することが可能であることが示せた。

4.2 エーライト－BFS 系

OPC の主要構成化合物であるエーライト－BFS 系での結晶加熱の測定についても実施した。

エーライトに対する BFS の置換率を変化させた場合の結晶化熱量と置換率の関係を図－５に示した。BFS の置換率と結晶化熱量の関係は、エーライトの系においても相関係数が 1.000 と非常に高い一次相関を示した。このように、セ



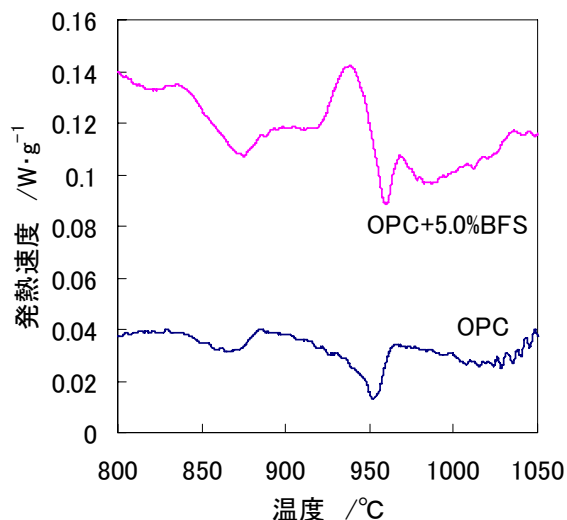
図－６ OPC-BFS 系における BFS の置換率と発熱量の関係(置換率 5%以下)

メントの主要構成化合物であるエーライト－BFS 系に関しても、BFS の結晶化熱が明らかであるならば、非常に高い精度で BFS の含有率を定量することが可能である。

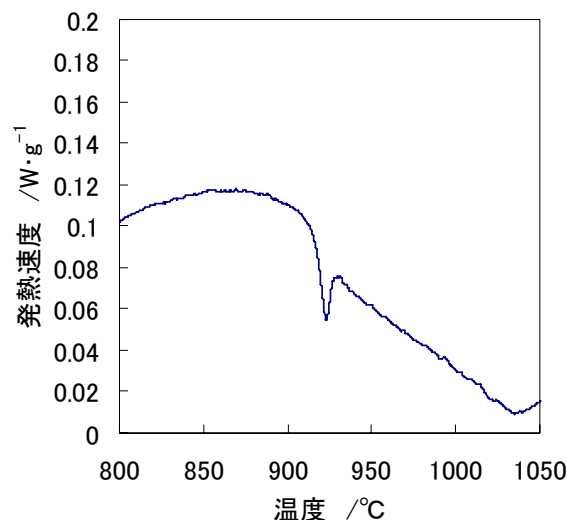
4.3 OPC－BFS 系

(1) 置換率 5 % 以下の場合

ここでは、5%まで BFS が置換されている OPC を想定して、その中の BFS の含有率の DSC による定量性について検討を行った。図－６に、BFS の置換率を 5%まで変化させた場合の結晶化熱



図ー 7 OPC 単独および OPC に BFS を 5%置換した場合の DSC 曲線



図ー 8 二水セッコウの DSC 曲線

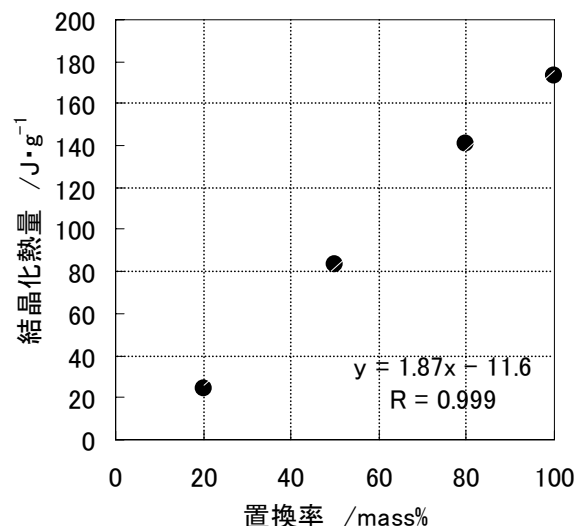
量と BFS の置換率の関係を示した。BFS の結晶化熱量と置換率の関係は、酸化アルミニウムやエーライトに BFS を置換した場合と異なり、一次近似した場合の相関係数が、0.973 と低下した。これは、図ー 7 に示したように、OPC の場合には 850℃から 1000℃付近に吸熱ピークが存在する。5.0%の BFS の置換では BFS の結晶化熱は小さく、OPC の吸熱のピークと重なってしまう。またピークの範囲を決定することも困難である。このため、5%以下の BFS の置換率を DSC で定量するのは難しいと考えられる。なお、この吸熱は、図ー 8 に示したような、二水セッコウの吸熱も含まれるものと推測される。

(2) 20%以上の場合

図ー 9 に OPC に BFS を 20%以上置換した場合の、BFS の置換率と結晶化熱量の関係を示した。20%以上の置換率では DSC で測定した BFS の結晶化熱と置換率は、相関係数 0.999 で、原点を通らない次式のように近似された。

$$Q = 1.87r - 11.6$$

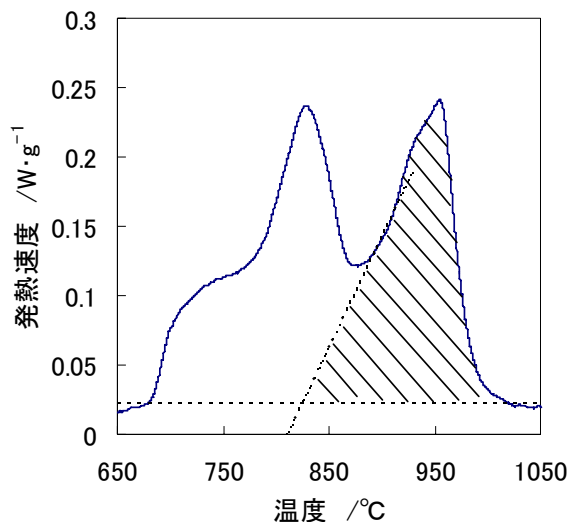
ここに、Q：BFS の結晶化熱量、r：BFS の置換率である。切片がマイナスを示す理由としては、図ー 7 に示したような OPC に存在する吸熱ピー



図ー 9 OPC-BFS 系における BFS の置換率と発熱量の関係（置換率 20%以上）

クの影響であると思われる。よって、20%以上の置換率の場合では、ベースセメントと BFS により検量線を適切に引くことで、BFS の定量が可能である。

なお、本方式によるセメントに含まれる BFS 量の定量は、使用している BFS の結晶化熱と置換されるセメントの 900℃付近の吸熱挙動が既知の場合について有効である。そのため、本方式を一般的に高炉セメント中の BFS 量の定量に適用させていくためには、BFS が副生する高炉の違いやロットの違いが、BFS の結晶化熱に及



図－10 OPCにBFSを50%置換した材齢91日硬化体のDSC曲線

ぶす影響の検討や、置換したセメントで観察された吸熱ピークとセメントクリンカが生産される工場やロットによる影響程度の検討などが必要であると考えられる。

5. 硬化体に含まれるBFSの反応率の定量

硬化体のBFSの反応率を定量する場合、サリチル酸アセトンメタノール溶液などを用いた選択溶解法が広く用いられている。しかし、選択溶解法は測定するのに時間がかかることや、熟練が必要なことから、簡便な方法として結晶化熱を測定する方法の適用性の検討を行った。

図－10にOPCにBFSを50%置換したペースト硬化体のDSC曲線を示した。700～900℃の発熱は、C-S-Hがワラストナイトなどに転位するピークであると考えられ、BFSの結晶化の発熱ピークと分離する必要がある。ここでは、図－10に示した斜線部分をBFSの結晶化の発熱ピークとし、この発熱は未反応BFSの結晶化によるものとし、未反応BFS量を計算により求め、そこからBFSの反応率を算出した。

表－2に選択溶解法とDSC法で定量したBFSの反応率を示した。両方の分析値は同等の値を示しており、BFSの反応率の測定にDSCが適用できる可能性が示されている。なお、DSC法を

表－2 定量したBFSの反応率(mass%)の比較

材齢 /d	3	7	28	56	91
選択溶解法	13.4	29.3	41.9	48.0	48.9
DSC	14.3	32.1	44.6	47.6	48.0

反応率測定に利用するためには、上述のピーク分離を適切に行う必要があり、その妥当性も含めて、さらに詳細な検討が必要と思われる。

6. まとめ

- (1) セメント中のBFS量をDSCで測定する手法は、BFSとベースセメントが既知のものである場合は、適切に検量線を引くことで、20%以上の置換率の場合では高い精度で置換率の定量が可能である。
- (2) DSCによって硬化体のBFSの反応率の定量は可能であるが、C-S-Hの転位の発熱ピークとBFS結晶化のピークを適切に分離する必要がある

なお、サンプリング誤差をなくするためには試料量を多くできるDSCの開発も必要である。

参考文献

- 1) 社団法人セメント協会, 化学分析専門委員会報告 (I-9), 普通ポルトランドセメント中の高炉スラグ, シリカ質混和材, フライアッシュ及び石灰石の含有率の推定方法, 1981
- 2) Yamaguchi, G., Takagi, S., : The analysis of portland cement clinker, 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.181-225, 1968
- 3) Copeland, L.E., Hayes, J.C., The Determination of non-evaporable Water in hardened Portland Cement Paste, ASTM Bulletin, No.194, pp 70-74, 1954
- 4) 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, 窯業協会誌, vol.77, No.2, pp.39-46, 1969