

論文 リートベルト法及び選択溶解法による高炉スラグの反応率測定

佐川 孝広*1・名和 豊春*2

要旨: X線回折リートベルト法及び選択溶解法により, 試製高炉セメント中のスラグ混合率, 硬化ペースト中の高炉スラグの反応率を測定した。リートベルト法によるスラグの定量は, 試料を加熱処理しスラグを結晶化させて行い, 未水和セメントでは内部標準物質を添加し非晶質量として求める方法も併せて行った。その結果, リートベルト法, 選択溶解法ともに未水和セメント中の高炉スラグ混合率を精度よく求めることができた。高炉スラグの反応率は, 材齢初期で選択溶解法により求めた値が低くなる傾向にあり, 未水和スラグ粒子表面に形成される溶脱層の影響が考えられた。

キーワード: 高炉スラグ, リートベルト法, 選択溶解法, スラグ混合率, 反応率, 溶脱層

1. はじめに

製鉄所からの副生物である高炉スラグは, 古くから混合セメント用原料やコンクリート用混和材として利用されている。このうち, 高炉スラグ微粉末を混和した高炉セメントは, 二酸化炭素排出量削減対策として近年特に注目されている。

一方, コンクリートの性能は結合材であるセメントの水和反応に強く依存しており, セメント鉱物の反応率に立脚したコンクリートの配合設計手法や物性予測法の確立が求められている。

高炉セメントはポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を混和した混合セメントであり, 高炉セメントの水和反応解析にはセメント鉱物に加え高炉スラグ微粉末の水和反応解析が併せて必要である。しかし, 高炉スラグ微粉末の反応や生成物に関する検討は少なく, 選択溶解法^{1,2)}や試料を加熱処理し, 結晶化した Melilite (Gehlenite-Akermanite 固溶体)を X線回折内部標準法により定量する方法^{3,4)}で高炉スラグの反応率を求めた結果が報告されている。しかし, 選択溶解法は定量操作が煩雑であり, X線回折による定量は高炉スラグ-水酸化カルシウムペースト系で報告されているものの, 高炉セメント硬

化体への適用例はない。

筆者らは X線回折リートベルト法を用いた各種ポルトランドセメントの水和反応解析⁵⁾について報告している。リートベルト法による鉱物の定量はパターンフィッティング法であり, 回折プロファイルのオーバーラップがあっても定量が可能である。また, 試料調製等も比較的容易であること等から, 高炉セメントのスラグ混合率や高炉セメント硬化体のスラグ反応率を簡便に測定できることが考えられる。

そこで本研究では, リートベルト法により高炉セメントのスラグ混合率, 高炉セメントペースト中のスラグ反応率を測定し, 同様に選択溶解法により求めた値と比較することでリートベルト法による定量結果の妥当性を検討した。

なお, 以下ではセメント鉱物であるエーライト($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), ビーライト($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ をそれぞれ C_3S , C_2S , C_3A および C_4AF の略記号を用いて表した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と未水和セメントのスラグ混合率測定

本研究では, 混合材が混和されていない普通

*1 日鐵セメント(株) 研究開発部 研究開発グループ (正会員)

*2 北海道大学大学院 工学研究科教授 環境循環システム専攻 工博 (正会員)

ポルトランドセメント(N)および粉末度 4000 の高炉スラグ微粉末(BFS)を用いた。使用材料の化学組成および物性を表-1に示す。

高炉セメントのスラグ混合率は、NにBFSを0~60%まで混合した試料を用い、リートベルト法および選択溶解法にて測定した。

選択溶解法はJSCE-D 501-1999 高炉スラグ微粉末の混入率および混合率試験方法のEDTA・トリエタノールアミン混合溶液を用いる方法に準じて溶解残分量を求め、NおよびBFS単独の溶解残分量を補正してスラグ混合率を求めた。

リートベルト法による定量は、セメント試料を900℃で30分加熱しスラグを結晶化させX線回折の測定を行い、定量されたGehlenite, Akermanite, Merwiniteの合計量をスラグ混合率として求めた。さらに、加熱処理を行わない試料に内部標準物質として平均粒径3μmのコランダムを内割10%添加してX線回折の測定を行い、リートベルト法により求めた非晶質量からセメントに含まれる非晶質量を差し引いたものをスラグ量として、スラグ混合率を求めた。

X線回折の測定条件は、ターゲットCuKα、走査範囲10~70deg. 2θ、ステップ幅0.02deg.とした。リートベルト解析は、泉の配布するRIETAN-2000⁶⁾を用い、定量対象鉱物の粒径を適宜設定しmicro absorptionを補正した。解析の対象とした鉱物は、C₃S(MIII)、C₂S(β)、C₃A(立方晶)、C₄AFのセメント鉱物および内部標準物質であるα-Al₂O₃とし、未水和セメントについては石こうなど各種の少量鉱物、加熱処理を行った試料はLime, Anhydriteなどの少量鉱物およびC₃Sの分解により生成したと思われるC₂S(α'L)⁷⁾、結晶化したスラグであるGehlenite, Akermanite, Merwiniteとした。セメント鉱物は主要成分を扱うこととし、他の変態、固溶体については考慮しないこととした。セメント鉱物の結晶構造データの初期値は、既報⁵⁾と同様とした。

2.2 水和試料の調製

セメントペーストの配合は水セメント比50%とし、普通ポルトランドセメントおよび高炉ス

表-1 使用材料の物性および化学組成

| | Density (g/cm ³) | Blaine* (cm ² /g) | Chemical composition (%) | | | | | |
|-----|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-----------------|
| | | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ |
| N | 3.16 | 3250 | 21.5 | 5.5 | 2.9 | 64.3 | 1.9 | 1.8 |
| BFS | 2.91 | 4010 | 34.4 | 16.1 | 0.4 | 41.4 | 5.8 | - |

*Blaine specific surface area

ラグ微粉末を40%置換した高炉セメントB種相当(BB)の2種類のセメントを用いた。セメントペーストの混練はJIS R5201により行い、4×4×16cmの鋼製型枠に成型し20℃で2日間封緘養生を行った。脱型後厚さ3mmに切断し、5℃および20℃水中養生にて所定の材齢まで養生した。測定材齢は3,7,14,28,91日とした。

2.3 高炉スラグの反応率測定

ペースト試料は所定の期間水和させた後、多量のアセトンにて水和を停止させ、D-dry乾燥を行った。乾燥後の試料は遊星ミルにて微粉碎した。高炉スラグの反応率は、選択溶解法およびリートベルト法にて求めた。選択溶解法は、未水和セメントのスラグ混合率測定と同様の操作にて溶解残分量を求め、次式により反応率を算定した。

$$\alpha(t) = 100 - \frac{x(t) - mk_1k_2(100 - Ig(t))}{mk_3k_4(100 - Ig(t))} \times 100 \quad (1)$$

ここに、t: 時間(日)

α(t): 高炉スラグの反応率(%)

x(t): 不溶残分量(g)

m: 試料量(g)

Ig(t): 水和試料の強熱減量(%)

k₁: 無水物換算したNの含有率(%)

k₂: Nの溶解残分率(%)

k₃: 無水物換算したBFSの含有率(%)

k₄: BFSのみの溶解残分率(%)

リートベルト法による高炉スラグの反応率測定は、未水和セメントのスラグ混合率測定と同様に、微粉碎後の試料を900℃で30分加熱しスラグを結晶化させX線回折の測定を行った。このときの減量を強熱減量とした。X線回折の測定条件およびリートベルト解析の定量対象鉱物

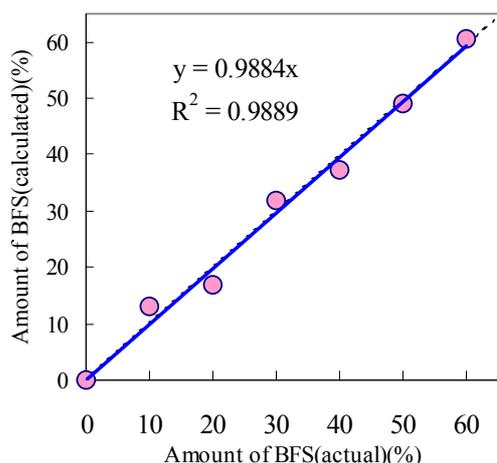


図-1 選択溶解法により求めた高炉セメントのslag混合率

は、未水和セメントの加熱処理試料の測定と同一とした。高炉slagの反応率は、得られた定量値を内部標準物質で補正し、未水和セメントのslag混合率定量値との比により算出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 未水和セメントのslag混合率

図-1に選択溶解法により求めたslag混合率を示す。実際のslag混合率とは数%の誤差が生じた場合もあるが、選択溶解法によりほぼ正確にslag混合率を測定することが可能であった。

図-2にslag混合率が0~60%の加熱試料のX線回折プロファイルを示す。高炉slagは非晶質であるが、加熱処理することでMelilite (Gehlenite-Akermanite 固溶体)へ結晶化することが知られており^{3,4)}、図-2に示すとおりslag混合率が増すごとに31.4deg.付近のMeliliteのピークが増大し、29.4deg.付近のC₃Sの単独ピークが減少していることがわかる。図-3にリートベルト解析により得られたslag混合率を示す。本研究での手法により高炉slagの混合率を極めて正確に測定することが可能であった。

また、非加熱の高炉セメントにコランダムを内準した試料のリートベルト解析により得られたコランダム定量値から、非晶質をを求める

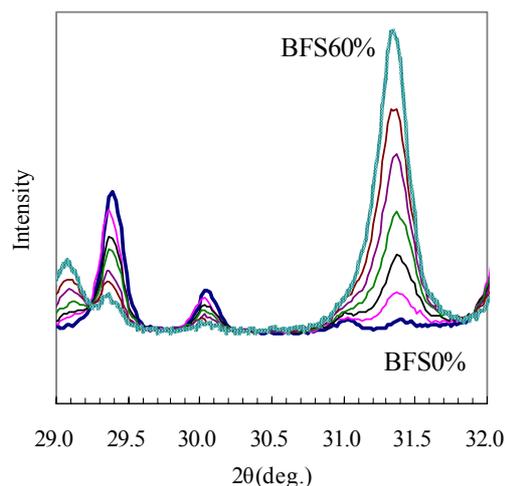


図-2 加熱試料のX線回折プロファイル

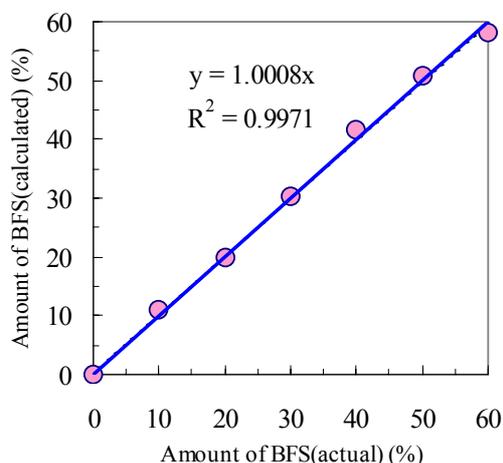


図-3 slagの結晶化により求めたslag混合率(リートベルト法)

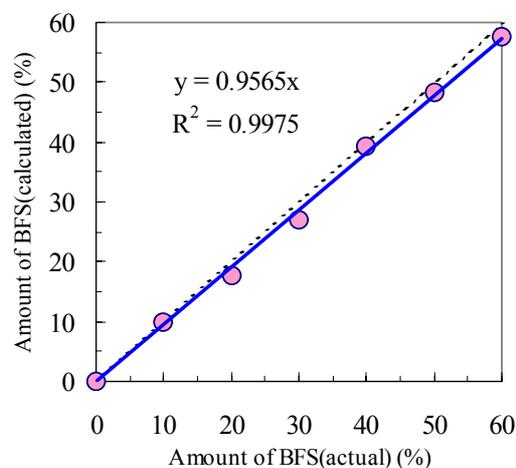
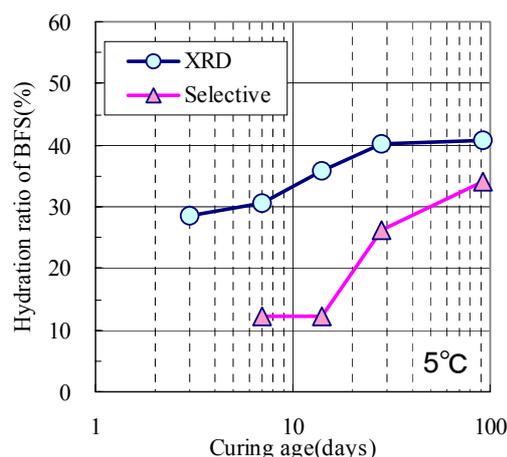
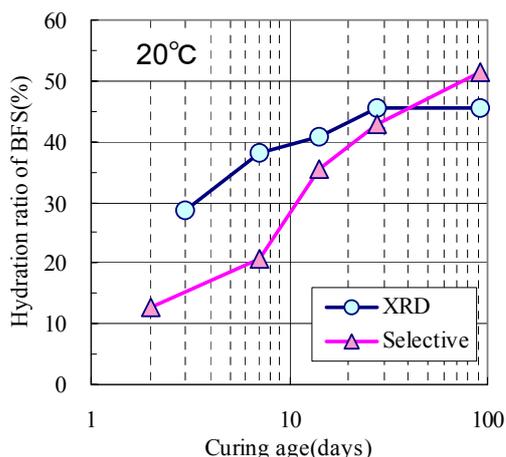


図-4 リートベルト-内部標準法により求めたslag混合率

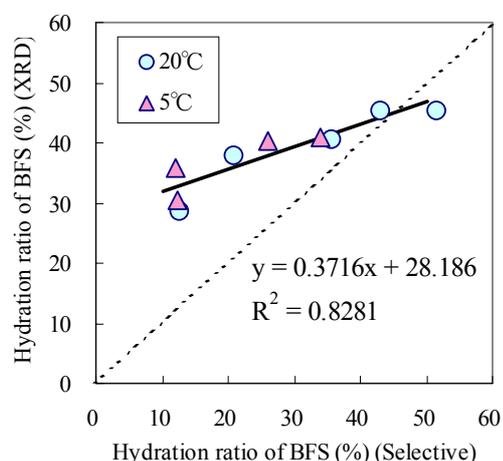


図－5 選択溶解法およびリートベルト法により求めた高炉スラグの反応率

ことができる。ここで得られた非晶質はポルトランドセメント中の非晶質も含まれることから、この量を差し引くことで高炉スラグ混合率を算出した。図－4にリートベルト-内部標準法により求めたスラグ混合率を示す。高炉スラグを結晶化させ定量した場合とほぼ同様に、スラグ混合率を正確に求めることが可能であった。ただし、水和試料についてはCSH等の非晶質水和物と非晶質である未水和スラグとの区別はできないことから、この手法を水和試料へ適用することはできない。

以上、選択溶解法、スラグの結晶化または内部標準物質混和によるリートベルト法により高炉セメント中のスラグ混合率を精度よく算出できることが明らかとなった。なお、選択溶解法や内部標準物質混和によるリートベルト法での高炉スラグ混合率の定量は、混合前のポルトランドセメントや高炉スラグ微粉末が別途必要となるのに対し、スラグの結晶化による方法は高炉セメントのみで定量可能である。本手法により、例えば混合前のポルトランドセメントや高炉スラグ微粉末の入手が困難な汎用の高炉セメントを用いた実験結果の評価精度の向上が期待される。

さらに、スラグの結晶化による手法でペースト水和試料の高炉スラグ反応率を求めることが可能と考えられ、従来行われてきた選択溶解法



図－6 選択溶解法とリートベルト法により求めた高炉スラグの反応率の関係

と比較することで、その定量性について検討することとした。

3.2 高炉スラグの反応率

図－5に選択溶解法およびリートベルト法により求めた高炉スラグの反応率を示す。いずれの定量法、養生温度ともに材齢の経過に伴い反応が進行し、20°C養生の場合、材齢56～91日で反応率は50%程度となり、既往の研究と同様の傾向を示した^{1,2)}。しかし、材齢初期では両手法で反応率は異なり、選択溶解法により求めた値が低くなる傾向にあった。

図－6に選択溶解法とリートベルト法により求めた高炉スラグの反応率の関係を示す。両手

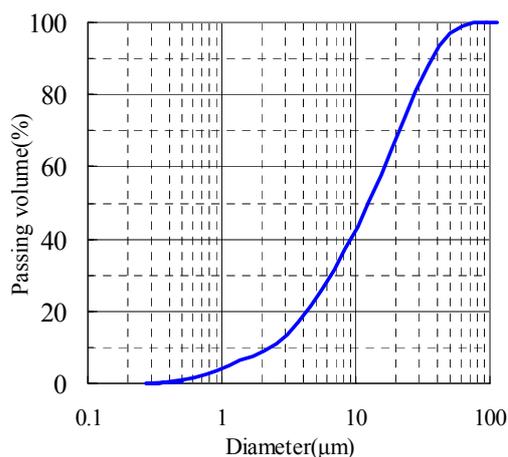


図-7 高炉スラグの粒度分布

法による定量値には高い相関が認められ、反応率が低い領域では選択溶解法による定量値は低く、反応率が 50%程度で両手法の定量値がほぼ等しくなる傾向にあった。

田中ら⁸⁾は、高炉セメント中の水和させたスラグ粒子界面と未水和部を観察し、スラグ粒子内部の未水和部との界面において、Ca など溶出しやすいイオンが溶脱して残った部分で、粗な構造である溶脱層の存在を指摘している。この溶脱層は、材齢の経過とともに内部水和物へと変化するとしている。選択溶解法とリートベルト法でスラグ反応率が異なる原因のひとつとして、溶脱層の影響が考えられる。

溶脱層は一部のイオンが溶脱して残った部分であり、その化学組成はスラグ水和物と比較すると未反応スラグに近いと考えられる。したがって、スラグ水和物は選択溶解液に溶解、未反応スラグは不溶であるのに対し、溶脱層は未反応スラグと同様に選択溶解液に不溶であると推測される。

一方、溶脱層は未反応スラグとは化学組成が異なるため、加熱処理を行った際に Melilite へ結晶化せず、水和部と判断されると考えられる。従って溶脱層の厚さが大きい材齢初期では両手法による定量値の差は大きいですが、溶脱層が内部水和物へと変化する長期材齢では定量値はほぼ等しくなると考えられる。

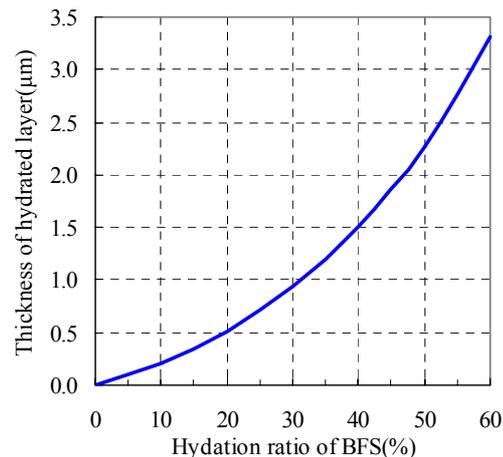


図-8 高炉スラグの反応率と反応層厚さとの関係

高炉スラグ粒子の反応層厚さは、得られた反応率と未水和高炉スラグの粒度分布により求めることができる。ここで、高炉スラグ粒子の代表粒径を r とすると、 r と反応層厚さ x は $r \leq x$ では、その粒径までのスラグは全て反応している

$r > x$ では、反応率は

$$\left(\text{その粒径の体積百分率} \right) \times \left(1 - \left(\frac{r-x}{r} \right)^3 \right) \quad (2)$$

となる。各粒度範囲の体積百分率を累加すると反応率が算定される。図-7 にレーザー回折式粒度分布測定装置により求めた高炉スラグの粒度分布測定結果を示す。

(2)式により、高炉スラグの反応率と粒度分布測定結果から、反応層厚さを算定した。図-8 に高炉スラグの反応率と反応層厚さとの関係を示す。高炉スラグ粒子の反応層厚さは、反応の進行とともに 2 次関数的に増加する傾向にあった。また、図-7 より粉末度 4000、平均粒径が $12 \mu\text{m}$ 程度の高炉スラグの反応層厚さは、反応率が 40% で $1.5 \mu\text{m}$ 程度となった。

図-9 に 20°C 水中養生での、高炉スラグの反応層厚さの計算値を示す。材齢 91 日で関係が逆転しているが、リートベルト法により求めた反応層厚さから選択溶解法により求めた反応層厚

さを差し引いた値が、溶脱層厚さになると考えられる。

しかし、ここで求めた溶脱層厚さは材齢初期において相対的に極めて大きく、溶脱層厚さの値が定量的な妥当性を有しているかは、本研究の範囲では明らかでない。今後、電子顕微鏡により溶脱層を観察するとともに、両手法により得られた定量値との関係を詳細に検討する必要があると考えられる。

以上、本研究により材齢初期での反応率が選択溶解法での定量値と異なる傾向にあるものの、リートベルト法により高炉スラグの反応率を測定できることが明らかとなった。リートベルト法による定量は選択溶解法に比べ比較的簡便であることや、高炉スラグのみならずセメント鉱物の水和反応解析も併せて行えること等から、今後セメント鉱物、高炉スラグを含めた高炉セメントの水和反応解析を詳細に行うことで、たとえばセメントや高炉スラグの水和反応に基づくコンクリートの新たな材料設計手法等が確立できるものと考えられる。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1)加熱処理を行い高炉スラグを結晶化させることで、リートベルト法により未水和高炉セメント中のスラグ混合率を精度よく測定できた。
- (2)リートベルト法により求めた高炉スラグの反応率は、選択溶解法による定量値と比較し材齢初期で低くなる傾向にあった。その原因の一つとして、水和スラグ粒子に形成される溶脱層の影響が考えられた。

謝辞：

本研究を行うにあたり、日鐵セメント(株)灰原智氏にご助力頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1)近藤連一，大沢栄也：高炉水砕スラグの定量お

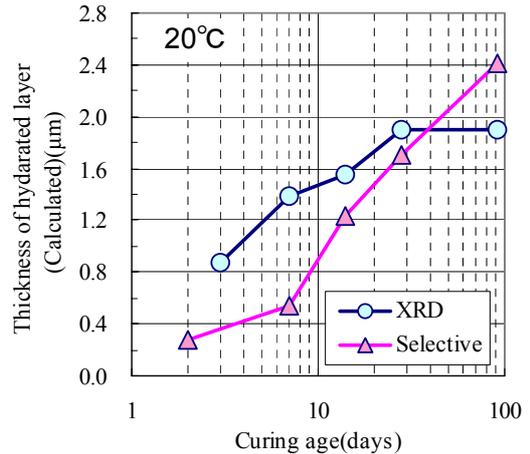


図-9 高炉スラグの反応層厚さ

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，Vo.77, No.2, pp.39-46, 1969

- 2)伊代田岳史ほか：高炉スラグ微粉末を高含有したセメントの温度依存特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.27, No.1, pp.139-144, 2005
- 3)R.Kondo, Salah A.Abo-el-enein, M.Daimon: Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Reaction of Granulated Blast Furnace Slag, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.48, No.1, pp.222-226, 1975
- 4)内川浩，宇智田俊一郎，羽原俊祐：セメント用混合材(スラグ，フライアッシュ，シリカフェーム，もみ殻灰)中の非晶質相の構造とその水和反応性，セメント技術年報，No.39, pp.36-40, 1985
- 5)佐川孝広ほか：粒度分布を考慮したセメント鉱物の反応速度と強度発現，セメント・コンクリート論文集，No.59, pp.45-52, 2005
- 6)F.Izumi, T.Ikeda, Mater.Sci.Forum,pp.321-324, 2000
- 7)宇田川重和，浦部和順：Ca₂SiO₄の多形の結晶構造と相転移の研究，セメント技術年報，No.32, pp.35-38, 1978
- 8)田中弘文，戸谷陽一，斉藤豊：ガラス状高炉スラグおよび合成スラグの水和，セメント技術年報，No.35, pp.53-56, 1981