

論文 高炉セメントの水和反応に及ぼす石灰石微粉末の影響

佐川 孝広^{*1}・名和 豊春^{*2}

要旨：X線回折リートベルト法および選択溶解法を用い、普通セメント、高炉セメント硬化体中のセメント鉱物、スラグの反応率、水和生成物量を測定し、高炉セメントの水和反応に及ぼす石灰石微粉末の影響について検討した。石灰石微粉末の共存により、セメント鉱物全体としての反応率はほとんど変化しないが、スラグの反応は促進した。石灰石微粉末共存でのモルタル圧縮強さは、高炉セメントにおいて顕著に増大した。このことから、高炉セメントの石灰石微粉末混和による強度の増大は、スラグの反応の促進に起因すると推測された。

キーワード：高炉セメント、セメント鉱物、石灰石微粉末、リートベルト法、反応率、強度

1. はじめに

近年、環境負荷低減材料として高炉セメントの使用が推進されている。現在、高炉セメントは全セメント使用量の25%程度を占め、汎用セメントとして一般的に使用されている。

JIS R5211に規定される高炉セメントB種のスラグ混合率は30を超え60%以下とその値の範囲は広く、スラグ混合率が上限値と下限値の高炉セメントでは、硬化体の物性は相当に異なると考えられる。市販される高炉セメントB種のスラグ混合率は一般に40%程度で、主に初期強度発現性を指向したものであり、アルカリ骨材反応抑制や温度ひび割れ対策としては十分なスラグ量ではないという指摘もある¹⁾。

しかし、アルカリ骨材反応抑制や温度ひび割れ対策としてスラグ混合率を高めると、初期強度の低下が懸念される。セメントの初期強度の改善には石灰石微粉末が有効であることが知られ、高炉セメントにおいてその効果が顕著であるとされている^{2,3)}。高炉セメントに石灰石微粉末を混合することで、十分なスラグ混合率と初期強度発現性を両立できる可能性があると考えられるが、高炉セメントの水和反応に及ぼす石灰石微粉末の影響は明確にはなっていない。

筆者らは、スラグは非晶質であるが、900℃程

度に加熱処理すると結晶化することを利用し、X線回折リートベルト法により高炉セメント中のスラグ混合率、スラグの反応率を算定可能であること、スラグの水和反応に及ぼす温度の影響について報告した^{4,5)}。

本研究では高炉セメントの水和反応に及ぼす石灰石微粉末の影響について明らかにすることを目的とし、普通セメント、高炉セメントペースト硬化体について、X線回折測定結果をリートベルト法により解析し、セメント鉱物の反応率、水和生成物量の定量を行うとともに、別途スラグを結晶化させた試料からリートベルト法を用いてスラグの反応率を算定した。これらの結果から高炉セメントの水和反応に及ぼす石灰石微粉末の影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と水和試料の調製

本研究では、混合材が混和されていない普通セメント(N)、高炉スラグ微粉末4000(無水石こう混和, BFS)およびブレン比表面積5040cm²/gの石灰石微粉末(LSP)を用いた。Nおよびスラグの化学組成と物性を表-1に示す。

実験に用いたセメントは、N、およびNにスラグを50%置換した高炉セメントB種相当(B)

*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 博(工) (正会員)

とし、N および B に LSP をそれぞれ内割 5%混和(NL, BL)した計 4 種のセメント用いた。各セメントの試料名および配合を表 2 に示す。セメントペーストの水セメント比は 50%とし、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、20℃の水中にて所定の材齢まで養生した。各測定 of 材齢は 3, 7, 14, 28, 91 日とした。

2.2 反応率の測定

試料は、X 線回折(XRD)および強熱減量を測定し、セメント鉱物、スラグの反応率を求めた。スラグ反応率は、選択溶解法による測定も合わせて行った。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 にて 24 時間の乾燥を行った。乾燥後の試料は遊星ミルにて微粉碎した。リートベルト法によるスラグの反応率測定用試料は、微粉碎後の試料を 900℃で 30 分加熱しスラグを結晶化させた。このときの強熱後の質量に対する減量を B の強熱減量とし、N の強熱減量は、1000℃での強熱後の質量に対する減量として求めた。

選択溶解法によるスラグ反応率の測定は、JSCE-D 501-2006 高炉スラグ微粉末の混入率および混合率試験方法(案)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た。ただし、溶解残分に含まれる水和物を考慮し、溶解残分量は強熱後の質量とした。スラグの反応率は、スラグ単独の溶解残分量、同一材齢の N 硬化体の溶解残分量、さらに Lumley ら⁶⁾が示したスラグ中の MgO 1g から Hydrotalcite が 2.35g 生成するとの仮定から、選択溶解液に不溶なスラグの水和物である Hydrotalcite 量を補正し、次式により求めた。

$$\alpha(t) = \frac{\left\{ mk_3 k_4 (100 - Ig(t)) - [x(t) - mk_1 k_2 (100 - Ig(t))] \right\}}{(100 - MgO \times 2.35 \times M_{HU} / M_H)} \quad (1)$$

ここに、t: 時間(日)

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	3.14	3440	21.2	5.5	2.7	64.4	1.7	1.9
BFS	2.91	4000	33.1	14.5	0.2	43.0	5.4	2.0

*Blaine specific surface area

表 2 セメントの種類と配合

Sample name	Mixing ratio(%)		
	N	BFS	LSP
N	100	-	-
NL	95		5
B	50	50	-
BL	47.5	47.5	5

$\alpha(t)$: 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(%)

k_1 : 無水物換算した N の含有率(%)

k_2 : N 硬化体の溶解残分率(%)

k_3 : 無水物換算したスラグの含有率(%)

k_4 : スラグのみの溶解残分率(%)

MgO: スラグの MgO 含有率(%)

M_H : Hydrotalcite($Mg_5Al_2(CO_3)(OH)_{14}$)の分子量

M_{HU} : 無水物換算した hydrotalcite の分子量

XRD の測定は、内部標準物質として平均粒径 3 μ m のコランダム(α -Al₂O₃)を内割 10%添加して行った。XRD の測定条件は、ターゲット CuK α , 管電圧 45kV, 管電流 40mA, 走査範囲 5~70deg. 2 θ , ステップ幅 0.02deg.とした。リートベルト解析は、SIROQUANT Ver.3 を使い、定量対象鉱物の粒径を直径 10 μ m として micro absorption を補正した。解析の対象とした鉱物は、エーライト(C₃S(M₃)), ビーライト(C₂S(β)), C₃A(立方晶, 斜方晶), C₄AF のセメント鉱物および内部標準物質である α -Al₂O₃ を基本とし、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'), 結晶化したスラグである Gehlenite, Akermanite, Merwinite を加え解析した。水和試料は水酸化カルシウム, 炭酸カルシウム

(カルサイト), モノサルフェート, モノカーボネートを加え解析した。なお, BL 硬化体にはヘミカーボネートの生成が認められたが, リートベルト解析における公表されたヘミカーボネートの結晶構造データは存在しないことから, 定量対象外とした。

セメント鉱物およびスラグの反応率は, 得られた定量値を内部標準物質質量, 強熱減量で補正し, 未水和鉱物の定量値との比により算出した。また, 本実験では未水和セメント中に含まれる非晶質量はリートベルト法により 8%程度と定量されたが, 反応率の算定において基準となるセメントの鉱物組成は結晶相のみで 100%とし, 水和試料中には未水和セメント由来の非晶質は含まれないものとして反応率を算出した。

2.3 吸水率およびモルタル圧縮強さ

4×4×16cm 供試体を 3mm 厚に切断したペースト試料の表乾質量から d-dry での 24 時間乾燥質量の減量を吸水率として測定した⁵⁾。

また, JIS R5201 に規定されるセメントの強さ試験に準じて 4×4×16cm のモルタル供試体を作製し, セメントペーストと同様の養生条件にてモルタル圧縮強さを測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 リートベルト法の定量精度

リートベルト法は, 解析の設定等で得られる定量値は異なる可能性が指摘されている¹⁾。筆者らは, 既報⁷⁾において未水和セメント試料の繰り返し測定によるセメント鉱物定量値の平均値および標準偏差を示し, リートベルト法によるセメント鉱物の定量値は一定の精度を有していることを確認した。また, リートベルト法により求めた水酸化カルシウムの定量値は, 熱分析により求めた値とほぼ一致することを報告した⁵⁾。

さらに本研究では, 非晶質が多く含まれる際のセメント鉱物の定量精度の確認として, スラグ微粉末共存時での各セメント鉱物の含有量を測定した。図-1 には, N にスラグを混和した場合のスラグ混合率と各セメント鉱物の定量値

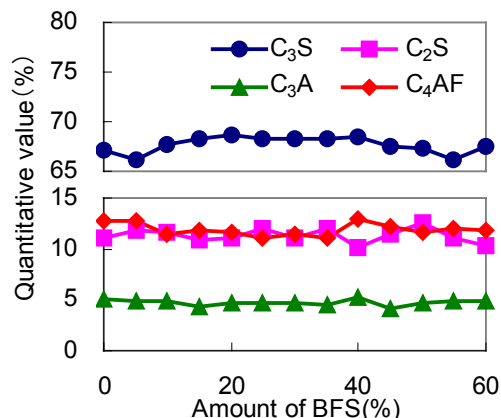


図-1 スラグ共存時の定量値

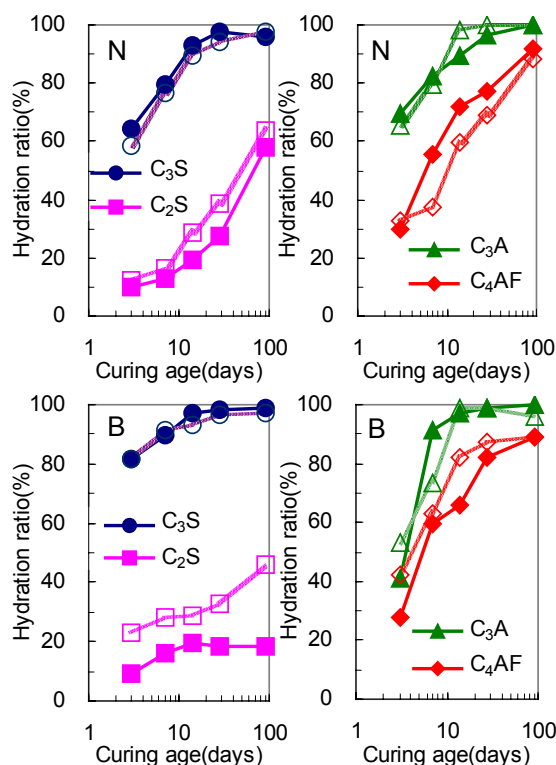


図-2 セメント鉱物の反応率
(白抜きが LSP 混和)

との関係を示す。なお, N はセメントペーストの混練に用いたものとは異なるロットである。

各セメント鉱物の定量値は, 非晶質であるスラグの含有量に依存されずに, 一定の精度を持って定量されることが示された。したがって, 非晶質が含まれる水和試料においても, 各セメント鉱物は一定の精度を持って定量可能であると考えられる。なお, C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 定量値の標準偏差はそれぞれ 0.83%, 0.69%, 0.27%, 0.63%であった。

3.2 セメント鉱物およびスラグの反応率

図-2に各セメント中のセメント鉱物の反応率を示す。なお、図中の白抜きが LSP を混和したセメントである。LSP 混和量が多い場合には、 C_3S の水和反応は促進されるといわれているが⁸⁾、本研究のように 5% 程度の混合率では、N、B ともに C_3S の反応率はほとんど変化しなかった。この結果は、LSP を外割で 4% 混和した既往の研究結果³⁾と同様の傾向であった。また、 C_2S の反応は LSP 混和により促進され、特に B でその傾向が顕著であった。 C_3A の反応は、N、B ともに LSP の影響はほとんど認められなかった。 C_4AF の反応は、LSP の共存により N でやや抑制され、B でやや促進された。

図-3には、N および B 中のセメント鉱物全体としての反応率、スラグおよび高炉セメント全体としての反応率をそれぞれ示す。図-2には、LSP の共存が各セメント鉱物の反応に及ぼす影響について示されているが、N のセメント鉱物全体としての反応率は、その大部分を占める C_3S の反応率とほぼ同様の傾向であり、LSP の影響はほとんど認められなかった。B 中のセメント鉱物部分の反応率についても同様である。

スラグの反応率は、B において選択溶解法により求めた値はリートベルト法による値と比較して材齢 3 日でやや低く、長期材齢では両手法により求めた反応率は同程度となった。この傾向は筆者らの既往の報告と同様であった⁴⁾。BL では、選択溶解法により求めたスラグの反応率は材齢 28 日以降で低下する現象が認められた。これは、スラグと LSP の水和により生成した水和物が選択溶解液に不溶の可能性が考えられるが、各種水和物の選択溶解液への溶解性や生成する水和物の種類や生成時期など不明な点も多く、本実験の範囲内では反応率が低下した原因は明らかでない。したがって以降では、スラグの反応率はリートベルト法により得られた値にて考察することとした。

BL 中のスラグの水和反応は、LSP の共存により材齢初期から促進されるが、材齢 91 日で LSP

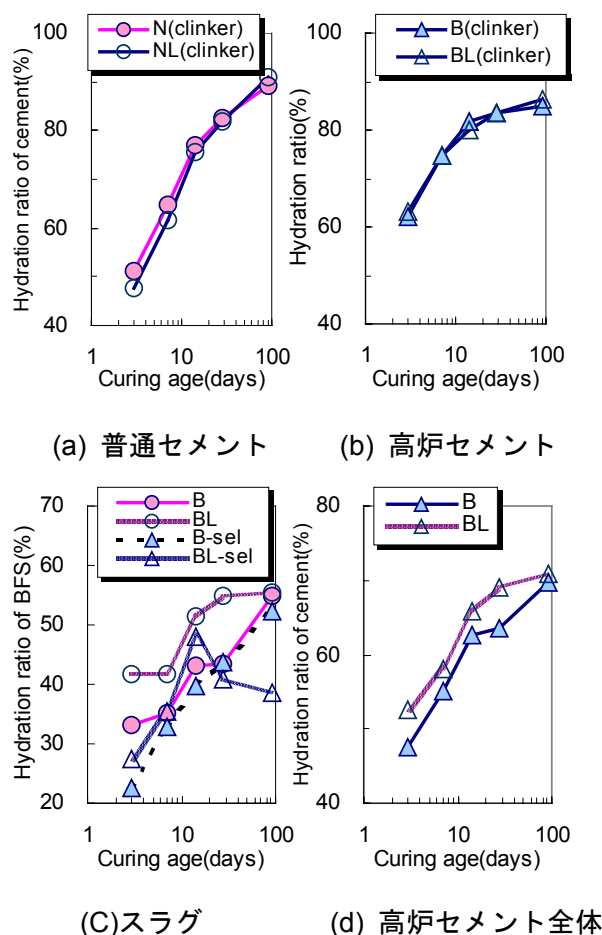


図-3 セメント全体およびスラグの反応率
(sel は選択溶解法)

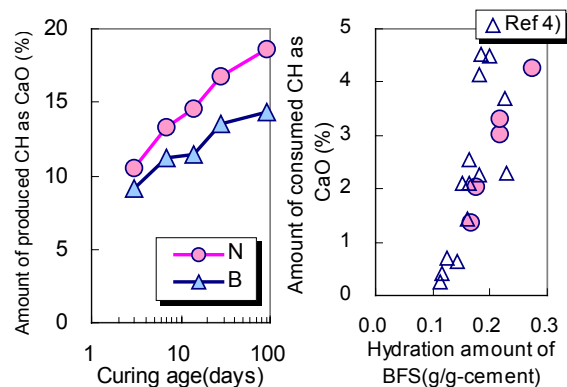


図-4 生成 CH 量とスラグに消費された CH 量

無混和と同程度となった。スラグの水和の促進により、セメント鉱物まで含めた高炉セメント全体としての反応率も、LSP の共存により促進した。この LSP の共存によるスラグの反応促進は、スラグ中の Al_2O_3 が炭酸カルシウムと反応し、カルシウムカーボネート系の水和物が生成していることが考えられるが、生成水和物量を含めた詳細な検討が今後必要と考えられる。

3.3 水和生成物

図-4には、材齢と生成水酸化カルシウム(以下、CH)量との関係および、スラグの反応量とスラグの水和により消費されたCH量との関係をそれぞれ示す。スラグの水和により消費されたCH量は、既報⁵⁾の結果も合わせて示し、スラグ混合率が既報と本研究で異なることから、単位セメント量当たりの反応スラグ量として求めた。ここで、N、B硬化体については、炭酸カルシウムの生成が僅かに認められたが、これは試料調製中にCHが炭酸化したものと判断し、CHと合わせてCaOとして示した。また、図-4左のBが生成したCH量については、Nと等しいセメント量に換算するためNの含有率である50%で除した。なお、LSPを混和した系については、混和した炭酸カルシウムと試料調製中の炭酸化により生成した炭酸カルシウムの区別が困難であり、ここでは検討しないこととした。

材齢の経過に伴いN、Bとも生成CH量は増大した。また、Bの生成したCH量はNの含有率である50%で除したことから、このNとBの生成CH量の差がスラグの水和により消費したCH量と考えることができる。スラグの水和により消費されたCH量はスラグ反応量と相関が認められ、ややばらつきもあるが、既報⁵⁾で求めた関係とほぼ一致した。

3.4 反応率および空隙率と強度発現

図-5には、モルタル圧縮強さおよび圧縮強さ比を示す。N、BともにLSPの混和により材齢3日から28日において強度の増大が認められ、特にBでその傾向が顕著であった。ただし、材齢91日ではLSPの影響はほとんど認められなかった。また、普通セメント系と高炉セメント系の強度比に着目すると(B/NおよびBL/NL)，LSP無混和であるBの圧縮強さは、材齢28日においてもNの強度を下回っているのに対し、LSPを混和することで材齢28日までの全ての材齢で強度は改善され、材齢28日においてNLとBLの圧縮強さは同程度となった。

図-6には、材齢と空隙率との関係を示す。

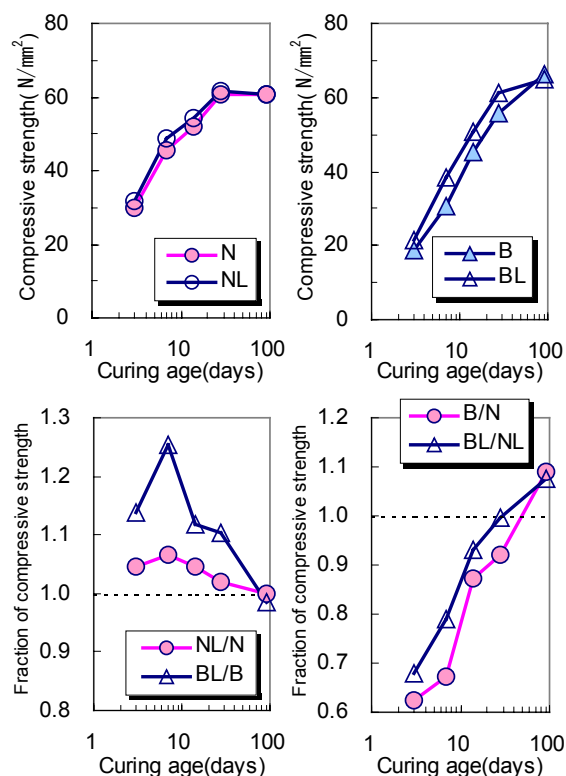


図-5 モルタル圧縮強さおよび強さ比

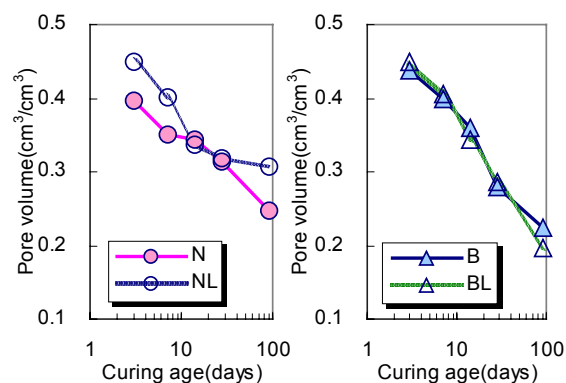


図-6 材齢と空隙率の関係

空隙率は硬化ペースト試料の吸水率より求めた⁵⁾。材齢の経過に伴う空隙率の減少が示されているが、NLは、Nに比較し空隙率が高い傾向にあった。本実験ではLSPは内割で混合しており、セメント量に対して自由水量が相対的に多くなり、かつ、セメントの反応率もLSPの影響を大きく受けないことから空隙率がやや高くなったと考えることができる。BLについては、同様に自由水量が多くなり空隙率が高くなる要因とスラグの反応の促進により空隙率が低くなる要因が相殺され、Bと同程度の空隙率となったと推測される。

図-7には、セメントの反応率および空隙率とモルタル圧縮強さとの関係をそれぞれ示す。全てのセメントで、セメントの反応率と圧縮強さには高い相関があり、反応率と強度の関係は、LSPの有無で変化しなかった。また、同一のセメント反応率で比較すると、反応率が低い領域では全てのセメントで同程度の圧縮強さであるが、反応の進行に伴い高炉セメント系(B,BL)の強度が高くなる傾向にあった。

空隙率と圧縮強さの関係についても相関が認められ、同一空隙率に対する圧縮強さはNとBでほぼ等しかった。本実験でのペーストの吸水率により求めた空隙率は、Powers⁹⁾のセメントの反応率とゲル空隙、毛管空隙との関係と比較すると、ほぼ毛管空隙量に一致し、d-dry24時間の乾燥条件ではゲル空隙水は逸散していなかった。一般に水銀圧入法等により得られる粗大な毛管空隙と圧縮強さには高い相関があると言われており、¹⁰⁾本実験での結果は同様な傾向を示していると考えられる。

また、LSPの影響については、同一空隙率に対する圧縮強さはLSP混和でやや高くなり、水和物強度の増大、細孔径分布の緻密化等の影響が考えられる。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1)石灰石微粉末の共存により、セメント鉱物全体としての反応率はほとんど変化しないが、スラグの反応は促進した。
- (2)石灰石微粉末を混和したセメントのモルタル圧縮強さは材齢3日から28日において増大し、高炉セメントでその傾向が顕著であった。

参考文献

- 1) 例えば土木学会：混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会報告書、2007
- 2) 下林清一，岩渕俊次：セメントの強さにおよぼす石灰石微粉末の影響，セメント技術年報

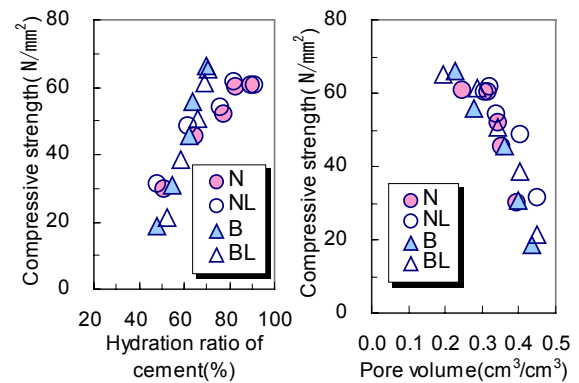


図-7 セメントの反応率および空隙率とモルタル圧縮強さとの関係

No.33, pp.84-87, 1979

- 3) S.Hoshino, K.Yamada and H.Hirao: XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.14, No.3, pp.357-367, 2006
- 4) 佐川孝広，名和豊春：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.28, No.1, pp.209-214, 2006
- 5) 佐川孝広，名和豊春：リートベルト法による高炉セメントの水和反応解析，コンクリート工学論文集，Vol.17, No.3, pp.1-11, 2006
- 6) J.S.Lumley et al.: Degrees of Reaction of the Slag in Some Blends with Portland Cements, Cement and Concrete Research, Vol.26, No.1, pp.139-151, 1996
- 7) 佐川孝広ほか：リートベルト法によるセメント鉱物および少量含有鉱物の定量性，第60回セメント技術大会講演要旨，pp.28-29, 2006
- 8) 日本コンクリート工学協会：石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム，1998
- 9) T.C.Powers: Physical Properties of Cement Paste, 4th ISCC, Vol.2, pp.577-613, 1960
- 10) 例えば内川浩ほか：FT-NMR, GPC, SFCにより解析したC-S-H中のシリケートアニオンの重合度とモルタル強度の関係，コンクリート工学論文集，Vol.4, No.1, pp.13-23, 1993