論文 高炉セメント B 種の強度発現と水和反応に及ぼす無水石こうと石灰 石微粉末の影響

佐川 孝広*1·中島 航介*2

要旨:高炉セメントB種の強度発現と水和反応に及ぼす無水石こう(CS)と石灰石微粉末(LSP)の影響について 検討した。CS及びLSPの混和により,材齢3,7日でのモルタル圧縮強度は増大し,材齢28日での影響は小 さかった。CSとLSPを併用した場合,初期の強度発現に有効なLSPの混和率はCS量が多いほど低くなっ た。これらの強度変化は,CS及びLSPの混和により高炉スラグの反応が促進し,カルシウムアルミネート系 水和物の生成量が増すこと,C-S-Hの密度を高炉スラグ反応率の関数として仮定することで算定した毛管空 隙量の変化で良く説明できた。

キーワード:高炉セメントB種,圧縮強度,水和反応,無水石こう,石灰石微粉末,粉末X線回折

1. はじめに

高炉セメントは CO₂排出量削減,産業副産物の有効利 用の観点から利用拡大が望まれている。現在,我が国で は高炉スラグ微粉末(以下,スラグ)を40-45%程度混合し た高炉セメント B種が主に使用され,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。また,高炉セメントは一般に長期強度発現性 や塩化物イオンの固定化能力に優れ,アルカリシリカ反 応の抑制に有効とされており,コンクリートの高性能化, 高耐久化を可能とする材料でもある¹⁾。

一方で、高炉セメントを用いたコンクリートは、普通 ポルトランドセメントを用いたものと比べ、初期の強度 発現が遅いことや早期に乾燥収縮ひび割れが発生する場 合もあることが指摘されている²⁾。これらコンクリート の硬化特性は、結合材であるポルトランドセメントやス ラグの水和反応に強く依存していると考えられる。スラ グの水和反応は、少量混和される無水石こう^{3,4)}や石灰石 微粉末⁴⁰の影響を強く受けることが指摘されているが、 両者を併用した場合の影響やスラグと無水石こうや石灰 石微粉末との反応によりもたらされる水和物相組成や硬 化体の微細空隙構造形成に関する知見は少ない。また、 高炉セメントの温度ひび割れに関し、石こうと石灰石微 粉末量の添加量を適切に選定することで抑制できる可能 性も指摘されており⁷、このような観点からも高炉セメ ントの水和反応に及ぼす無水石こうや石灰石微粉末の影響の詳細を明らかにすることは重要と考えられる。

そこで本研究では、高炉セメント B 種の範疇のスラグ 置換率において、無水石こうと石灰石微粉末量を変化さ せたモルタル圧縮強度試験及びセメントペーストによる 水和反応解析を実施し、高炉セメントの水和反応-微細空 隙構造形成と強度発現との関係について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では、研究用普通ポルトランドセメント(OPC)、 高炉スラグ微粉末 4000(BFS)、無水石こう(CS)及び石灰 石微粉末(LSP)を用い、モルタル圧縮強度及びセメントペ ーストによる水和反応解析を行った。結合材の化学組成 を表-1に、高炉セメントの材料構成を表-2にそれぞれ示 す。配合設計は、CS及び LSP は BFS に置換する方法 (OPC 量固定)と OPC に置換する方法(BFS 量固定)あるい は OPC と BFS の比率を一定とする方法とがあるが、本 研究では、CS や LSP の混和が BFS の反応に及ぼす影響 について主に議論を行うことから、BFS 量を固定する配 合設計法とした。なお、高炉セメントの JIS 規格では、 SO3 量の上限値及び少量混合成分としての石灰石微粉末 量の上限値がそれぞれ定められている。本研究での高炉 セメントの材料構成では、LSP 量 4.6%、CS 量 6%の水

表-1	使用材料の粉末度及び化学組成
-----	----------------

	Blaine		Chemical composition(%)										
	(cm²/g)	ig.loss	SiO ₂	AI_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na ₂ O	K ₂ O	Ti ₂ O	MnO	P_2O_5
OPC	3500	0.84	21.28	5.09	3.15	65.36	1.01	2.01	0.32	0.41	0.25	0.10	0.14
BFS	4300	0.56	33.50	14.57	0.33	42.59	6.12	0.04	0.21	0.31	0.60	0.19	0.01
CS	4320	0.9	0.9	0.3	0.1	39.9	0.2	57.5					
LSP	7050	43.20	0.14	0.06	0.02	56.06	0.21		0.01	0.01		0.01	0.02

*1 前橋工科大学 工学部 社会環境工学科 准教授 博士(工学) (正会員)

*2 前橋工科大学 工学部 社会環境工学科

表-2 高炉セメントの材料構成

No		Compos	sition(%)		SO ₃	шс	
NO.	OPC	BFS	CS	LSP	(%)	112	
1	55			0	1.16		
2	53		0	2	1.11		
3	51		0	4	1.07	×	
4	49			6	1.03	×	
5	53			0	2.26		
6	51		2	2	2.22		
7	49		2	4	2.18	×	
8	47	46		6	2.14	×	
9	51	45	75		0	3.37	
10	49		Λ	2	3.33		
11	47		4	4	3.29	×	
12	45			6	3.25	×	
13	49			0	4.48	×	
14	47		6	2	4.44	×	
15	45		0	4	4.40	×	
16	43			6	4.35	×	

準で高炉セメント B 種の JIS 規格を満足せず,表中の× 印にて示した。

2.2 モルタル圧縮強度

表-2 に示す組成の高炉セメントを用い,水結合材比 50%,5号珪砂を結合材砂比1:2としてモルタルを作製 し,JIS A1108により圧縮強度を測定した。試験体はφ5 ×10 cmの円柱とし,20℃封緘養生にて材齢3,7,28日 の圧縮強度を測定した。

2.3 ペースト試料の調製と水和反応解析

一部の水準について、セメントペーストを用いた水和 反応解析を実施した。セメントペーストの作製は蒸留水 を用い、ハンドミキサにて2分間混練した。15 cm³のス チロール棒瓶に成型後、ブリーディングを抑制するため に注水後7時間程度まで、1時間程度の間隔で容器を振 とうさせた。以降の養生は20℃封緘とし、材齢3、7、 28日にて強熱減量及び粉末X線回折(XRD)の測定を行っ た。材齢の経過した試料は脱型後粗砕し、多量のアセト ンにて水和停止後、40℃24時間の乾燥を行った。乾燥 後の試料は、乳鉢にて微粉砕した。スラグ反応率測定用 試料は、900℃にて30分の加熱処理を行い未反応スラ グを結晶化させ、このときの減量を強熱減量の値とした。

XRDの測定条件はターゲット CuK α , 管電圧 40 kV, 管電流 15 mA, 走査範囲 5-70 deg.2 θ , ステップ幅 0.02 deg.とし, 半導体型高速検出器を用いた。リートベルト解 析は SIROQUANT Ver3.0 を用いた。水和試料と同条件に て, 平均粒径 3 μ m のコランダム(α -Al₂O₃)の XRD 測定 を行い, これを外部標準試料としたリートベルト解析の



図-1 モルタル圧縮強度

No	Stre	шс			
NO.	3d	7d	28d	112	
1	100	100	100		
2	97	100	108		
3	93	108	112	×	
4	107	108	104	×	
5	106	109	102		
6	117	127	111		
7	123	140	101	×	
8	122	126	107	×	
9	123	114	100		
10	120	125	90		
11	136	130	103	×	
12	132	120	108	×	
13	129	122	103	×	
14	138	130	107	×	
15	127	131	108	×	
16	124	122	97	×	

表-3 モルタル圧縮強度比

外部標準法⁸⁻¹¹にてセメント鉱物及びスラグ反応率,水 和生成物量を測定した。解析における定量対象相は,存 在が認められた鉱物に応じて C₃S(mono, tri), β C₂S, C₃A(cubic, ortho), C₄AF, 2 水石こう, 半水石こう,無水 石こう, Portlandite(CH), Calcite(CaCO₃), エトリンガイト (AFt), モノサルフェート(AFm), Katoite(C₃AH₆), モノカ ーボネート(Mc), ヘミカーボネート(Hc), ハイドロタル サイト(HT), 加熱処理試料は Gehlenite(C₂AS), Akermanite(C₂MS₂), Merwinite(C₃MS₂), Periclase(MgO), Lime(CaO), α 'C₂S, Mayenite(C₁2A7), Ye'elimite を選定し た。未反応スラグ量は, C₂AS, C₂MS₂, C₃MS₂定量値の 合算量とした。上記鉱物の結晶構造は, リートベルト解



図-2 材齢3日での強度比

No.	Abbr		шс			
	ADDI.	OPC	BFS	CS	LSP	112
1	COLO	55		0	0	
4	COL6	49		0	6	×
7	C2L4	49	45	2	Л	×
11	C4L4	47		4	t	×
14	C6L2	47		6	2	×

表-4 水和反応解析の水準

析ソフトウェアにプリセットされたデータを基本とし, Mc, HT については ICSD データベース¹²⁾の値を, Hc に ついては文献 13)の値をそれぞれ用いた。なお, ポルトラ ンドセメント中に C₃S(triclinic)が存在するかについては 議論の余地があるが,本研究で使用したリートベルト解 析ソフトウェア開発者の報告¹⁴⁾に従い, monoclinic およ び triclinic の C₃S を定量対象相とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 モルタル圧縮強度

図-1 に配合 No.1 のモルタル圧縮強度試験結果を,表-3 にこれを基準としたモルタル圧縮強度比をそれぞれ示 す。表-3 により, CS 及び LSP の混和により材齢 3,7 日 での圧縮強度が増大する大まかな傾向が読み取れる。一 方で材齢 28 日では, CS, LSP 混和の影響は小さかった。

さらに詳細な検討を行うために、図-2には材齢3日に おける強度比について、CSの混和率毎に、LSP混和率が 変化した際のモルタル圧縮強度比の推移を示す。図示さ れるように、CSの混和率毎に強度比が最大となるLSP 混和率が異なる傾向を示した。無水石こう無混和のCS0 では、強度比が最大となるLSP混和率は実験水準で最も 多い6%となり、CS2、CS4ではLSP4%で、CS6では LSP2%で強度比が極大値となった。このように、初期の 強度発現に有効なLSPの混和率はCS量が多いほど低く



図-3 XRD プロファイルの例(材齢7日)

表-5 水和生成物量の定性分析結果

No	Abbr	Age	Hydration products					
NU.	ADDI.	(days)	AFt	AFm	Mc, Hc			
		3	Δ	Ô	×			
1	COLO	7	×	Ô	×			
		28	×	O	×			
		3	Δ	×	0			
4	COL6	7	Δ	×	O			
		28	Δ	×	O			
		3	0	х	0			
7	C2L4	7	0	×	O			
		28	0	×	O			
		3	0	×	0			
11	C4L4	7	0	×	0			
		28	O	×	O			
		3	0	×	×			
14	C6L2	7	Ô	×	×			
		28	O	×	0			

なった。

以上の各 CS 混和率で強度比が最大となった水準を図 中に〇印で示し、当条件にてセメントペーストによる水 和反応解析を行うこととした。

3.2 反応率及び水和生成物量

表-4 には高炉セメントの水和反応解析を行った水準 を示す。表中の略記号(abbr.)は CS 及び LSP の混和率を それぞれ C, L とそれに続く数値にて表すこととし, COLO は CS 及び LSP の混和率がいずれも 0 %の水準を示す。 基準となる COLO を除き,他の水準はいずれも CS 量或 いは LSP 量が JIS 規格値を満たさず,初期強度発現性の 観点からは,JIS の上限値を超える CS や LSP の混和が 望ましいことが示唆される。

図-3 には XRD プロファイルの例として材齢7日の結 果を,表-5 にはカルシウムアルミネート系水和物に着目 した定性分析結果をそれぞれ示す。表中の記号は,AFt, AFm, Mc, Hc の XRD 回折線について,回折線がほとんど 認められない場合を×,回折線の高さを◎,○,△の順



に定性的に示したものである。このように、少量混和している CS 及び LSP の影響により、生成するカルシウムアルミネート系水和物の種類は大きく相違した。CS, LSP 混和のない COL0 では AFm 主体の生成物であるのに対し、COL6 ではカーボネート系水和物、C2L4 及び C4L4 では AFt 及びカーボネート系水和物、C6L2 では AFt が 主体の生成物がそれぞれ認められた。

図-4(a)及び図-4(b)には C₃S 及び BFS 反応率をそれぞ れ示す。OPC と比較し, BFS の共存する高炉セメントで C₃S の反応が促進する傾向は, 筆者らの既往の報告 のと 同様であるが, CS や LSP の混和により, 材齢 3 日での C₃S の反応率はさらに増大した。また, CS 混和量の多い C4L4, C6L2 での材齢 28 日の C₃S 反応率はやや停滞する 傾向にあった。

BFS については, CS, LSP の混和により材齢3日での BFS 反応率は大きく増大した。特に CS の影響が顕著で あった。一方で材齢28日では, BFS の反応率に及ぼす CS や LSP の影響は小さかった。

カルシウムアルミネート(CA)系水和物の生成傾向に ついては表-5に示す通りだが,水和物の生成による空隙 充填の観点から,CA系水和生成物量はペースト単位体 積中の生成体積にて評価した。算定には水和物密度の情 報が必要であるが,既報¹⁵⁾と同様の値を用いた。算定結 果を図-4(c)に示す。図示されるように,基準となるCOL0 に比較し,CSやLSPの混和によりAFtやカーボネート 系水和物が生成することで,CA系水和物の生成量(体積) は大きく増大することが分かる。

以上の結果を俯瞰すると、CS や LSP の混和により材 齢初期でのモルタル圧縮強度が増大する原因は、定性的 には i) C₃S や BFS の反応率が促進し、ii) カルシウムア ルミネート系水和物の生成量が増すことに起因すると推 測される。一方で材齢 28 日については、高炉セメントの 水和反応に及ぼす CS や LSP の影響は小さく、圧縮強度



図-5 スラグ反応率と C-S-H の密度との関係



図-6 毛管空隙量とモルタル圧縮強度との関係

への影響も小さいと考えられる。より詳細には, C-S-Hを 含めた相組成や毛管空隙量との関係を定量的に検討する 必要があり,次項にて考察することとする。

3.3 空隙率と強度発現

これまでの実験結果により,高炉セメント B 種に CS 及び LSP を混和することで BFS の初期の水和反応は大きく促進し,カルシウムアルミネート系水和物の生成量が増大することが明らかとなった。一方で筆者らは,高



表-6 高炉セメントペーストの相組成算定値

Curing	Phase composition(vol./vol.)														
age	COLO				C0L6				C4L4						
(days)	BB	СН	CA	C-S-H	Capillary	BB	СН	CA	C-S-H	Capillary	BB	СН	CA	C-S-H	Capillary
0	0.397	0.000	0.000	0.000	0.603	0.399	0.000	0.000	0.000	0.601	0.399	0.000	0.000	0.000	0.601
3	0.219	0.048	0.037	0.221	0.475	0.210	0.040	0.072	0.244	0.433	0.183	0.033	0.079	0.310	0.395
7	0.158	0.048	0.058	0.367	0.369	0.165	0.047	0.139	0.298	0.351	0.145	0.033	0.112	0.410	0.299
28	0.135	0.049	0.087	0.459	0.271	0.139	0.039	0.231	0.328	0.262	0.127	0.036	0.166	0.427	0.245

炉セメントのモルタル圧縮強度はペースト硬化体の表乾 質量から 40 ℃乾燥質量の減量により算定した毛管空隙 量と高い相関のあることを明らかにしている¹⁶。本研究 では、ペースト硬化体の空隙量の測定は行っておらず、 これと同様の検討を行うことはできないが、リートベル ト解析により得られたペースト硬化体中の非晶質を C-S-H と見なし、既往の研究結果を用いて C-S-H の密度を 仮定することで硬化体の毛管空隙量の算定を試みること とする。

図-5には、筆者らの既往の研究¹⁷における高炉セメン トB種の水和反応解析結果から求めた、スラグ反応率と C-S-Hの密度との関係について示す。図示されるように、 スラグの反応の進行とともに C-S-Hの密度は低下し、両 者には高い相関のあることが分かる。本研究では、この 回帰式を用いてスラグ反応率から C-S-Hの密度を算定し、 硬化体の相組成及び毛管空隙量を算定した。

図-6には、算定した毛管空隙量とモルタル圧縮強度との関係を示す。図に示されるように、毛管空隙量とモルタル圧縮強度の相関は高く、本研究での毛管空隙量の算定手法は妥当であるとともに、高炉セメントB種の水和反応-水和物の生成-毛管空隙の減少といったプロセスの定量的な検討により、硬化体の強度発現をよく説明できることが明らかとなった。

表-4 の各水準での化合物の反応率,水和生成物量の推移を,材齢の経過によるペースト中の相組成変化として示すことができる。図-7 及び表-6 には,高炉セメントペ

ーストの相組成変化の例として COL0, COL6, C4L4 での 算定結果をそれぞれ示す。このような相組成の変化から, 高炉セメントの水和反応と空隙構造形成との関係を定量 的に検討することが可能となる。図示されるように,各 配合での水和物の相組成は異なるが,図-6に示すように, 硬化体の強度は水和生成物の種類を問わず,毛管空隙量 にほぼ依存する結果となった。この傾向は,既往の報告 と同様である^{11,16,18)}。

さらに、CS、LSP 混和の影響について着目すると、た とえば石灰石微粉末の内割混和で、高炉セメントB種の 材齢3~28日のモルタル圧縮強度は増大することが報告 されているがの, この傾向は図-7, 表-6の COL6 に示さ れるように、BFS の反応の促進により CA の生成量が増 すことで毛管空隙量が減少した結果と理解される。この CA 生成量の増大と毛管空隙の減少は、C4L4 も同様であ るが, CA 及び C-S-H 生成量の値は COL0 とはやや異な った。また、図-4に示す通り、CS、LSPの混和が材齢28 日での C3S やスラグの反応に及ぼす影響は小さく,その 結果、毛管空隙量、さらにはモルタル圧縮強度へ及ぼす 影響も小さかったと推測される。なお、各配合で C-S-H の生成量は異なるが、CSやLSPはOPCに置換して混和 しているため, COL6, C4L4 では OPC 量の減少により C-S-H 生成量が減少すること, LSP や CS の混和により BFS の反応は促進するが、CA 生成量が増すために C-S-H の 生成量は減少することを表していると考えられる。

4. まとめ

本研究では,高炉セメントB種の強度発現と水和反応 に及ぼす無水石こう(CS)と石灰石微粉末(LSP)の影響に ついて検討した結果,以下のことが明らかとなった。

- CS 及び LSP の混和により材齢 3,7日でのモルタ ル圧縮強度は増大し,材齢 28日での影響は小さか った。
- CS と LSP を併用した場合, CS の混和率毎に強度 が最大となる LSP 混和率は異なり,初期の強度発 現に有効な LSP の混和率は CS 量が多いほど低くな った。
- 3) CS 及び LSP の混和により、初期の高炉スラグの反応は大きく促進し、カルシウムアルミネート系水和物の生成量は増大した。
- 4) C-S-H の密度を高炉スラグの反応率の関数として 仮定することで算定した硬化体の毛管空隙量とモ ルタル圧縮強度には高い相関が認められた。

謝辞:

本研究に用いた高炉スラグ微粉末,無水石こう,石灰 石微粉末は株式会社デイ・シイより提供頂きました。ま た,本研究は文部科学省科学研究費基盤(B)課題番号 16H04443において実施しました。記して謝意を表します。

参考文献

- 例えば土木学会コンクリート技術シリーズ 74, 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(333 委員会)報告書ならびにシンポ ジウム講演梗概集, 2007
- 例えば日本建築学会,鉄筋コンクリート造建築物収 縮ひび割れ制御設計・施工指針(案)・同解説,2006
- 3) 坂井悦郎,井元晴丈,宮原茂禎,大門正機:水和反応解析を利用した混合セメントの材料設計,セメント・コンクリート,No.694, pp.46-53, 2004
- 4) Whittaker, M. et al.: The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends, Cem. Concr. Res., Vol.66, pp.91-101, 2014
- Hoshino, S., Yamada, K. and Hirao, H.: XRD /Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement, J. Adv. Concr. Technol., Vol.14, No.3, pp.357-367, 2006
- 6) 佐川孝広,名和豊春:高炉セメントの水和反応に及 ぼす石灰石微粉末の影響,コンクリート工学年次論 文集,Vol.29,No.1,pp.93-98,2007

- 李琮一揆,大場陽子,坂井悦郎,大門正機:3CaO・ Al₂O₃-CaSO₄・2H₂O-CaCO₃系の水和反応に及ぼす二 水セッコウの影響,無機マテリアル, Vol.5, No.274, pp.194-199, 1998
- Jansen, D. et al.: Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method, Powder Diffr., Vol.26, No.1, pp.31-38, 2011
- Jansen, D. et al.: A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration, Cem. Concr. Res., Vol.41, pp.602-608, 2011
- Jansen, D. et al.: The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD, Cem. Concr. Res., Vol.42, pp.134-138, 2012
- 佐川孝広,名和豊春:X線回折外部標準法により測定したセメント系材料の水和反応と硬化体の相組成,セメント・コンクリート論文集,Vol.68, pp.46-52,2014
- 12) Fachinformationzentrum Karlsruhe and National Institute of Standards and Technology, Inorganic Crystal Structure Database, ICSD., 2006 http://icsd.ill.fr/icsd/index.html
- 13) Tomče Runčevski et al.: Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarbo aluminate from synchrotron powder diffraction data, Acta Crystallogr. B, Vol.68, pp.493-500, 2012
- 14) Taylor, J. C., Hinzak, I. and Matulis, C. E.: The importance of including a full crystallography of the major phase polymorphs, Powder Diffr., Vol.15, No.1, pp.7-18, 2000
- 15) 佐川孝広, 濱幸雄, 塚本康誉:高炉セメントA種の 強度発現と水和反応に及ぼす無水石こうと石灰石 微粉末の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.239-245, 2014
- 16) 佐川孝広,石田哲也,Yao Luan,名和豊春:高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性,土木学会論 文集 E, Vol.66, No.3, pp.311-324, 2010
- 17) 佐川孝広,名和豊春:収縮低減剤を混和した高炉セメントの物性変化と水和反応,日本建築学会学術講 演梗概集,A-1,pp.447-448,2011
- Kucharczyk, S., Deja, A. and Zajac, M.: Effect of Slag Reactivity Influenced by Alumina Content on Hydration of Composite Cements, J. Adv. Concr. Technol., Vol.14, pp.535-547, 2016