

水和に消費される水分量に着目した高炉セメントの水和反応解明

芝浦工業大学大学院 学生会員 ○亀山 敬宏
芝浦工業大学 正会員 伊代田 岳史

1. はじめに

土木分野において多く使用されている高炉セメントは、需要に伴い数多くの研究が行われ、高炉セメントコンクリートの特性の理解は進んでいる。さらに、この特性のメカニズムを水和反応の解明や水和生成物の変化などの観点から解明しようとする研究が、普通ポルトランドセメント同様に行われている。しかし、その特性のメカニズムについてはまだ不明な点がある。

高炉セメントは普通ポルトランドセメントの一部を高炉スラグ微粉末で置換したものであり、高炉スラグ微粉末の有する潜在水硬性は、水と反応を起こすとされる。つまり高炉セメントにおいては 2 つの結合材が同時に水と反応していることとなる。このことから各種特性または水和反応を解明するためには水がどのような割合でそれぞれの結合材の水和反応に使われているかを知ることが重要であると考えた。従来より水和反応を評価する基本的な情報として結合水量がある。これまで結合水量については多くの研究が行われているが、その多くは高炉セメント硬化体全体の結合水量を求めている。しかし、前述したように高炉セメントにおいては、2 つの結合材が水と反応し水和反応を起こしているため、それぞれの結合水量を把握することがさらなる水和反応の解明、または各種特性のメカニズム解明に重要であると考えられるが、このような知見はほとんど見当たらない。さらに水に関しては多くの研究が行われており、近年ではコンクリートの耐久性等と関連づけて検討されているものも多くある。このようにコンクリートの性能を考える上で水というものは考えなくてはならないものの 1 つであることがいえる。

そこで本研究では、高炉セメントの水和反応中での普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末の使用した水（以後、消費水分）を分離することを試みた。さらに経時的にこの消費水分量を把握することで、2 つの

結合材間での水の消費バランスやそのスピードを比較することを目的とした。そこで本研究では、消費水分量に着目し、高炉セメントの水和反応の解明を試みた。

2. 実験概要

2.1 供試体諸元および試料処理方法

本研究に使用した研究用普通ポルトランドセメント（以後 N と示す）と高炉スラグ微粉末（以後 BFS と示す）の化学成分を表-1 に示す。研究用普通ポルトランドセメントを使用した理由としては、石灰石微粉末の共存下ではセメント鉱物の反応率は変化しないが、スラグの反応が促進する^りという報告があり、このような影響を除くため少量混合成分のないセメントを使用した。また、表-2 に使用した試製セメント種類を示す。高炉セメントの A 種、B 種、C 種、とそれ以上の置換率となるように、N の一部に BFS を 20, 45, 70, 85% それぞれ置換した。供試体の水結合材比は 35, 55% とした。このように配合を選定した理由として、BFS の量の多少により N と BFS の水和反応に消費する水分量に変化があるのかを調べるために置換率を変化させた。また水結合材比に関しては水の量の大小により、N と BFS の消費水分量に変化が見られると想定したためである。セメントペーストの混練は、温度 20°C、RH60% の恒温恒湿室でハンドミキサにて 2 分間行い、ブリーディングを抑制するために練り置きし、薄手のシャーレに打ち込みをした。供試体の概要を写真-1 に示す。打ち込み後ガラス板を上に乗せ、同じく恒温恒湿室で 1 日間静置させ、翌日にシャーレから脱型せずにラップによる封緘を行い、所定の材齢まで養生した。水和度、消費水分量の測定に資するサンプルは材齢 4, 8, 12, 16 時間および 1, 2, 3, 5, 7, 14, 21, 28 日にて調整した。所定の材齢でシャーレから脱型し、ハンマーで粗粉砕し、多量のアセトンに入れ水和停止し、真空乾燥を行い、メ

キーワード 高炉セメント, 水和反応, 結合水量, 消費水分量

連絡先 〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5 芝浦工業大学 TEL. 03-5859-8356 Email : me13019@shibaura-it.ac.jp

表-1 物理特性および化学成分

| 材料 | 密度 (g/cm ³) | 比表面積 (cm ² /g) | ig.loss | 化学成分 | | | | | | | | | | | |
|-----|----------------------------|------------------------------|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|-------|
| | | | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | MnO | Cl |
| OPC | 3.16 | 3490 | 0.61 | 0.07 | 5.45 | 2.83 | 64.96 | 1.54 | 2.05 | 0.32 | 0.48 | 0.27 | 0.31 | 0.08 | 0.025 |
| BFS | 2.91 | 4230 | 0.34 | 35.29 | 14.53 | - | 43.85 | 4.64 | - | 0.22 | 0.34 | 0.53 | 0.01 | 0.12 | 0.007 |

表-2 試製セメント種類

| 供試体 名称 | 結合材 | | 備考 |
|-----------|-----|-----|--------------|
| | OPC | BFS | |
| N | 100 | - | 普通ポルトランドセメント |
| B20 | 80 | 20 | 高炉セメントA種 |
| B45 | 55 | 45 | 高炉セメントB種 |
| B70 | 30 | 70 | 高炉セメントC種 |
| B85 | 15 | 85 | 規格外品 |



写真-1 供試体写真

ノー乳鉢を用いて微粉碎し試料とした。

2.2 粉末 X 線回折/内部標準法

粉末 X 線回折の測定は、D2 PHASER (BrukerAXS 社製) により、水和停止を行った試料に内部標準物質としてコランダム (α -Al₂O₃) を内割り 10% 添加して行った。粉末 X 線回折の測定条件は、X 線源 Cu-K α 、管電圧 40kV、管電流 250mA、走査範囲 $2\theta = 5 \sim 60^\circ$ 、ステップ幅 0.025° 、スキャンスピード $0.025^\circ/\text{min}$ とした。解析には、ソフトウェア TOPAS4.2 により多重ピーク分離 (WPPF 法) を行い、分離された各鉱物ピークにおける回折線の積分強度 (波形面積) を算出した。

定量に関しては五十嵐らの研究²⁾を参考に、測定した全走査範囲から各鉱物に応じて解析範囲を限定し、隣接または重なっているピークの分離を行い、ピーク位置、積分強度を算出した。解析対象、定量対象としたピークを表-3 に示す。

得られた各鉱物の積分強度 (波形面積) から水和率を式(1)により算出した³⁾。

$$\alpha_i(t) = \frac{S_i(t)}{S_{Al_2O_3}(t)} \times \frac{100}{100 - Ig.loss(t)} \times \frac{S_i(0)}{S_{Al_2O_3}(0)} \times \frac{100}{100 - Ig.loss(0)} \quad (1)$$

ここで t : 材齢 (時間)

$\alpha_i(t)$: t 時間水和させた試料の i の反応率 (%)

$S_i(t)$: t 時間水和させた試料の X 線回折で得られた i のピーク面積

$S_{Al_2O_3}(t)$: t 時間水和させた試料の X 線回折で得られた Al₂O₃ のピーク面積

$S_i(0)$: 未水和試料の X 線回折で得られた i のピーク面積

$S_{Al_2O_3}(0)$: 未水和試料の X 線回折で得られた Al₂O₃ のピ

表-3 XRD/内部標準法における定量ピーク

| 鉱物 | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF | α -Al ₂ O ₃ |
|-------|------------------|------------------|------------------|-------------------|--|
| 定量範囲 | 51.4-52.2 | 40.8-42.0 | 33.1-33.5 | 11.0-12.3 | 52.2-52.9 |
| 使用ピーク | 51.6, 51.9 | 41.0, 41.6 | 33.2 | 12.2 | 52.2 |

ーク面積

$Ig.loss(t)$: t 時間水和させた試料の $Ig.loss$ 値

$Ig.loss(0)$: 未水和試料の $Ig.loss$ 値

さらに、佐川らの研究³⁾を参考にセメント 4 鉱物の反応率の合計を式 (2) より求めた。佐川らはリートベルト解析から得られた 4 鉱物の定量値から求めているが、本研究では 4 鉱物の積分強度の値を用いることとした。セメント 4 鉱物の反応率の合計 (%) =

$$\frac{\text{水和試料中のセメント 4 鉱物の積分強度の合計}}{\text{未水和セメント中のセメント 4 鉱物の積分強度の合計}} \times 100 \quad (2)$$

2.3 示差熱重量分析試験 (TG-DTA)

示差熱重量分析試験によって、水酸化カルシウム (CH) および強熱減量 ($Ig.loss$) の定量を行った。測定には TG-DTA (BrukerAXS 社製) により、室温から 1000°C まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、N₂ フロー環境下で行った。CH 生成量は DTA 曲線の変曲点から TG 曲線の重量変化量を用いて算出した。併せて、105°C~1000°C の減量値から結合水量を算出した。

3. セメント 4 鉱物の反応率の合計

図-1 に各配合における XRD より定量したセメント 4 鉱物の反応率の合計を示す。どちらの水結合材比においても BFS を置換することによって N 単体のものと比

べると、セメント 4 鉱物の反応が活性化されていることが確認できる。また、N 単体では水結合材比が小さい方がセメント 4 鉱物の反応率は低いという結果が得られた。高水結合材比では、BFS 置換された系で初期にセメント 4 鉱物の反応が活性化されているが B45 を除くと材齢 28 日 (672hr) 付近ではどの系においても同程度の反応率となった。一方、低水結合材比においては材齢 28 日で BFS 置換した系のセメント 4 鉱物の反応率に比べ、N 単体でのセメント 4 鉱物の反応率の方が低いという結果が得られた。

4. 消費水分量

4.1 消費水分量の分離方法

既往の研究結果⁴⁾より、2.2 で求めたセメント 4 鉱物の反応率の合計と結合水量には高い相関性があると報告されている。本研究はこのことに着目し、セメント種類が異なっても普通ポルトランドセメントの結合水量の関係性が一様であると仮定した。この仮定より、結合水量を高炉セメント中の普通ポルトランドセメント含有率で除すことで、高炉セメント中の N の結合水量を仮定することが可能である。これらのことから以下のように消費水分量の分離を行った。

本研究においても既往の研究結果と同様な結果が得られた。その結果より置換率ごとに N の量に換算したそれぞれの N の結合水量との関係を図-2 に示す。これらの近似式がそれぞれの配合の N の反応率と結合水量の関係式とすることが可能である。この関係式より例えば B70 の場合、測定材齢でのセメント 4 鉱物の反応率の合計が求まり、図-2 に示した関係式から、図-3 のように N 由来の結合水量を求めることができる。さらにそのときの B70 の全体の結合水量も求まっていることから、この全体の結合水量と N 由来の結合水量との差分が BFS 由来の結合水量とすることができると考えた。

4.2 消費水分量の相違

4.1 で行った分離方法で得られた各配合の N と BFS の消費水分量の結果を図-8 に示す。B20 では推定値がマイナスとなっているが、これは前述の仮定を用いて算出したためこのような結果となったと推測される。本検討においては、マイナスの場合 BFS は水分を消費していないと考えた。まず高水結合材比においては BFS の置換率の増加に伴い、BFS の消費水分量が増え、B70

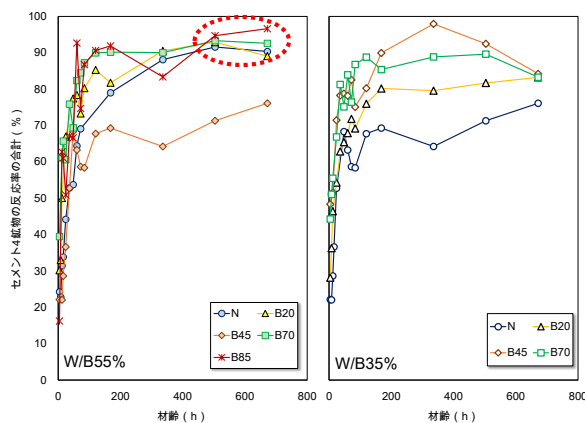


図-1 各配合のセメント 4 鉱物の反応率の合計

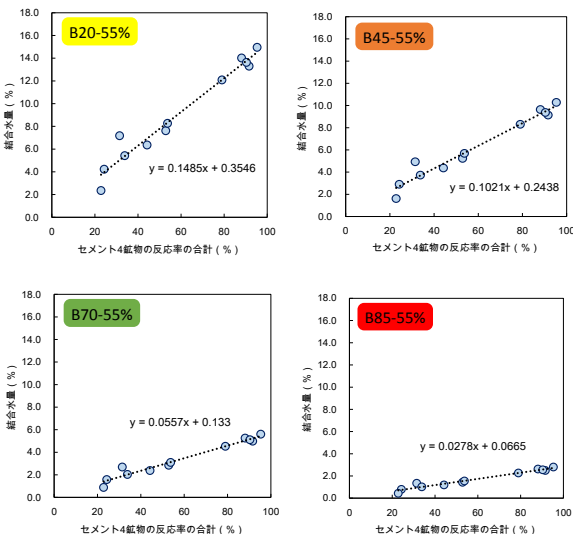


図-2 置換率ごとに換算した結合水量との関係

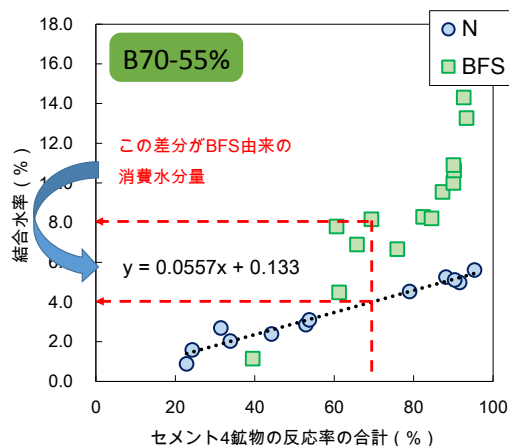


図-3 分離方法の一例

では N よりも消費水分量が多いという結果となった。B20 や B45 に関しては、初期に水を消費しその後はあまり水を消費していない。一方、B70 に関しては長期にわたり水を消費し続けていることがわかる。低水結合材比においては、高水結合材比と同様に置換率の増加に伴い、BFS の消費水分量も増えている。しかし、B70

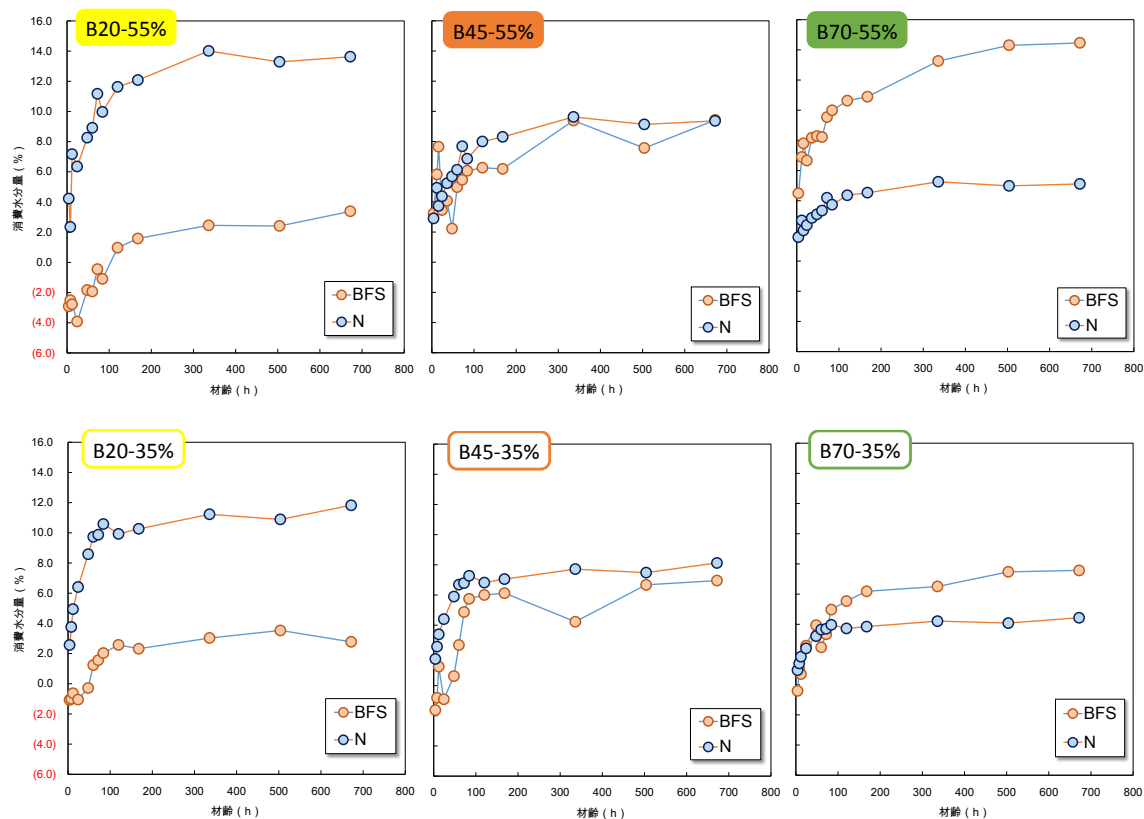


図-4 各配合における N と BFS の消費水分量の相違 (上 : W/B55% 下 : W/B35%)

に関しては高水結合材比の時とは異なり B20, 45 と同様な傾向を示しており, 初期に水を消費しその後はあまり水を消費していない. これは低水結合材比であるため結合できる水が少なく, N および BFS の反応が停滞し, 水を消費できていない可能性があると考えられる. 一方で, 高水結合材比の場合では消費できる水が多く存在しているため, N, BFS の両方が共存して反応できているのではないかと考えた.

6. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す

- (1) BFS と共存している場合, N 単体でのセメント 4 鉱物の反応率の合計に比べ, 高い値となったことより, BFS が N の反応を活性化させているという結果が得られた.
- (2) BFS の置換率の増加に伴い, 消費水分量も増加する傾向にある. また, 高置換の場合は N の消費水分量に比べ, BFS の方が多くなるという結果が得られた.
- (3) 高水結合材比の場合, 反応できる水が多く存在するため, N, BFS とともに共存して反応できていると

考えられる. 一方, 低水結合材比の場合は, 反応できる水が少ないため, 反応が停滞している可能性があると考えられる.

今後は温度や BFS の粉末度を変化させ, BFS の反応率が変化した場合, どのような挙動を示すかを実験し, より詳細な検討を行っていく.

参考文献

- 1) 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
- 2) 五十嵐豪, 丸山一平: 普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の相組成と力学的性質の関係, 日本建築学会構造系論文集, 76, pp.213-222, 2011.2
- 3) 井元晴, 坂井悦郎, 大門正機: 混合セメントの水和反応解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, 2003
- 4) 佐川孝広, 石田哲也, Yao LUNA, 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, Vol.66, No.3, pp.311-324, 2010.9