

論文 消費水分量に着目した高炉セメントの水和反応解明に関する一検討

原沢 蓉子*1・亀山 敬宏*1・伊代田 岳史*2

要旨: 高炉セメントの水和反応を解明するため、今まで結合材全体で測定・評価されていた結合水（水和消費水分）をNならびにBFSの結合した量に分離することを試みた。そのため、結合水量、セメント4鉱物の反応率の合計、CHの生成量および自由水を測定した。その結果、BFSの置換率に伴いBFSの消費水分量は増え、一方でNのそれは減少し、B70ではBFSの消費水分量の方が多くなる結果が得られた。また、BFSを置換した系ではNの反応が活性化されていることが確認でき、置換率が高い場合にはCHを消費している可能性が示唆された。自由水は置換率が高いほど空隙内に多く水を保持している結果が得られた。

キーワード: 高炉セメント, 水和反応, 結合水量, 消費水分, 水酸化カルシウム

1. はじめに

土木分野において多く使用されるようになった高炉セメントは、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¹⁾。

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、その多くは結合材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。このような試みは佐川ら²⁾により行われているが、このような知見は未だ少ない。

そこで本研究では、高炉セメントの水和反応中に普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末が結合している水（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。これらのことから本研究では、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³⁾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(研究用普通ポルトランド)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が水和反応により消費する水分量に変化があるのかを調べるためである。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、ハンマーで粗粉碎し、多量のアセトンに入れ水和停止し、真空乾燥を行い、メノー乳鉢を用いて微粉碎し試料とした。

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

*2 芝浦工業大学 工学部土木工学科 准教授 博士 (工学) (正会員)

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

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

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-Kα、管電圧 30kV、管電流 10mA、走査範囲 2θ=5~60°、ステップ幅 0.025°、スキャンスピード 0.025°/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⁴⁾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⁵⁾。

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

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²⁾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 (%) =

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

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°C/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、試験前の試料の質量に対する 105°C ~ 1000°C の減量値から結合水量を算出した。自由水は式 (3) より算出した。

$$\text{自由水}(\%) = \frac{(B \times W/B) - \text{結合水}}{\text{TG-DTA の試料の質量}(\text{mg})} \times 100 \quad (3)$$

ここで B: 1000°C 後の試料の質量 (試料が絶乾と考えられるため、結合材の質量と仮定した) (mg)

結合水: 105~1000°C までの減量値 (mg)

3. 高炉セメントの水和反応

3.1 結合水量

図-1 に各配合における TG-DTA より測定した結合水

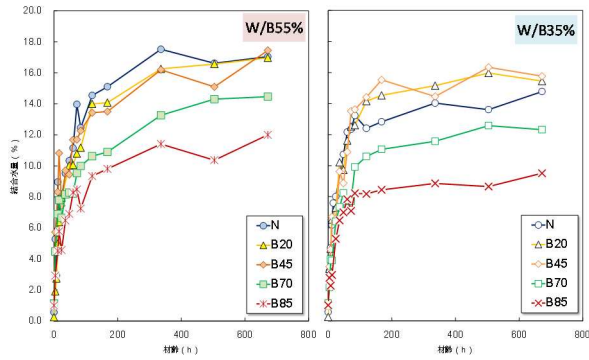


図-1 各配合における結合水量

量を示す。どちらの水結合材比においても概ね BFS 置換率の増加に伴い、結合水量が小さくなっていることがわかる。水結合材比で比べると水結合材比が高い方が結合水量の量が多く、材齢 7 日以降のグラフの傾きが緩やかであることから、長期にわたり穏やかに反応していると考えられる。一方で、低水結合材比では材齢 7 日までグラフの傾きが急であり、その後横ばいであるため、材齢 7 日程度まで急に反応し、その後は穏やかに反応していると考えられる。

3.2 セメント 4 鉱物の反応率の合計

図-2 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、W/B55% の B45 を除く全ての配合でセメント 4 鉱物の反応が活性化されていることが確認できる。この B45 のみ特異な結果が得られた原因については、実験誤差等が考えられるが、明確ではなく、今後も再実験、検討等が必要と考えている。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（材齢 7 日まで）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。

3.3 水酸化カルシウムの生成

図-3 に各配合における CH の生成量を示す。どちらの水結合材比においても N が最も多く CH が生成されており、置換率に伴い CH の生成量は少なくなっていることが確認できた。このことは N の量が影響していると考えられ、一般的に述べられているような結果となった。しかし、B70 や B85 のような高置換のものを比べると、水結合材比による差があまりないように見える。この結果は高水結合材比では、水が豊富にあるがそれと反応でき

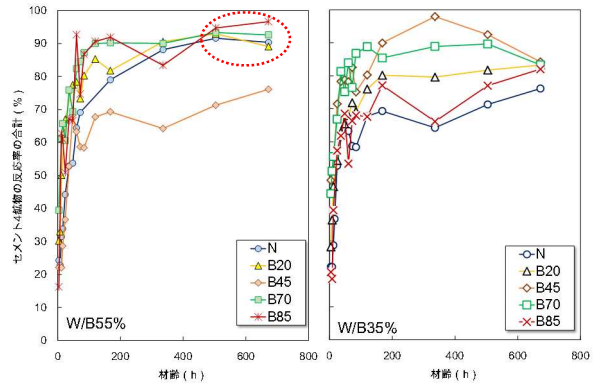


図-2 各配合のセメント 4 鉱物の反応率の合計

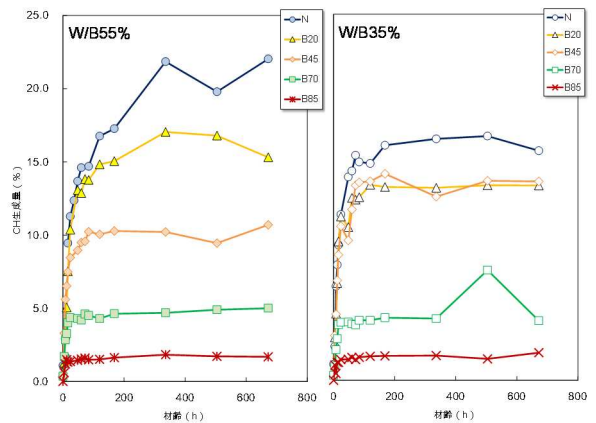


図-3 各配合の CH の生成量

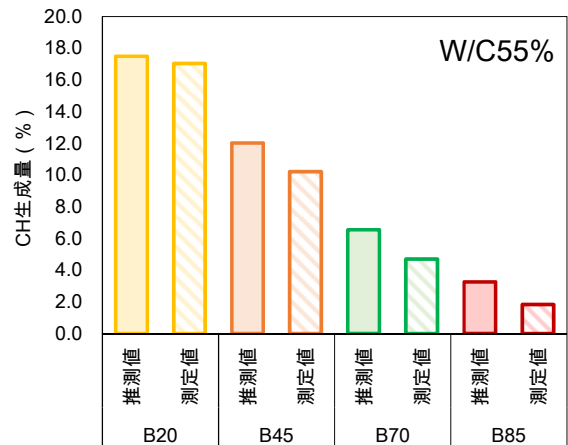


図-4 CH の推測値と測定値の関係（材齢 14 日）

る粉体量がないため、低水結合材比では反応できる粉体量はあるが、反応できる水が少ないため、反応して生成した量が同程度になったのではないかと考えられる。

郭らの研究⁶⁾によると、BFS は潜在水硬性により CH を消費し、さらにその量は置換率や水中養生期間によって変動すると報告されている。その一方で、CH は BFS を刺激するアルカリ刺激剤の役割であるから消費されていないという報告⁷⁾もあり、統一見解がない。そこで本研究においては得られた結果から CH 消費の有無の検討を行った。TG-DTA から得られた N 単体の各材齢での

CHの生成量を真値としたとき、例えばB45ではCHの生成量はN単体の55%程度であると考えられることから、N単体のCHの生成量にNの含有率を乗じることで算出した。この手法では、BFSの共存によるセメントの反応性の変化を考慮していない。図-4にW/B55%のCHの推測値と測定値の関係を示す。なお、W/B35%においても同様な傾向であったため、W/B55%のグラフのみを記載する。B20は推測値と計測値に大きな差は確認されなかった。しかし、B45、70、85に関しては推測値よりも測定値の方が小さい値となった。このことから、本研究においてはBFSの置換率が高い場合、水和反応の過程でCHが消費されている可能性があることが示唆された。しかし、前述したように置換率によって消費量が変動すると報告があるが、本研究では置換率による変動は確認できず、置換率が変動してもその差はほぼ同程度であった。

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²⁾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、式(4)に示すように各配合の全体の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乗じることで、高炉セメント中のNの結合水量と仮定することが可能であると考えた。

$$\text{高炉セメント中のNの結合水量(\%)} = \text{全体の結合水量(\%)} \times \text{高炉セメント中のNの含有率} \quad (4)$$

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。

図-5に本研究で得られたW/B55%のNのセメント4鉱物の反応率の合計と結合水量の関係を示す。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。この結果を基準とし、上述したように結合水量にN含有率を乗じることで、各配合中のNの反応を仮定することが可能である。その結果を図-6に示す。これらから得られる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できる。

例えばB70の場合、実験より測定材齢でのB70のセメント4鉱物の反応率の合計およびB70の全体の結合水量が求まっている。また、図-6に示しているようにB70中のNの関係式が求まっている。よって関係式にセメント4鉱物の反応率の合計を代入することで、その測定材齢で

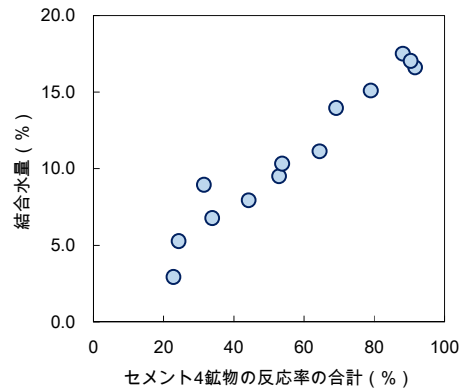


図-5 W/B55%のNのセメント4鉱物の反応率の合計と結合水量の関係

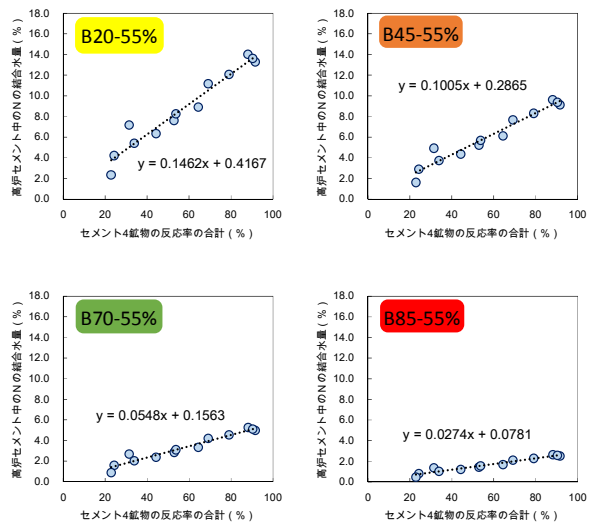


図-6 各高炉セメント中のNの結合水量とセメント4鉱物の反応率の合計の関係

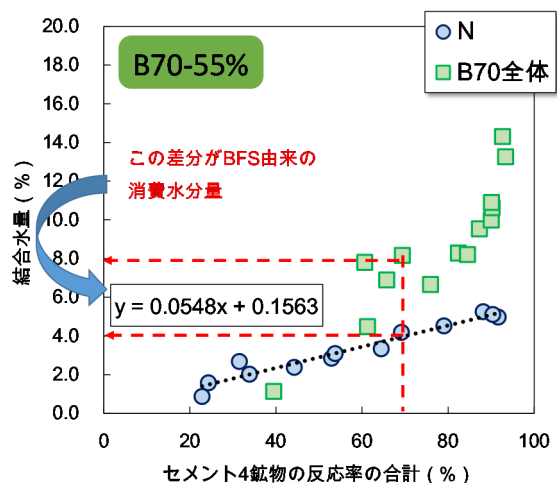


図-7 分離方法の一例

のB70中のNの消費水分量を算出することができ、下記に示す式(5)よりBFS由来の消費水分量を算出することができると考えた。

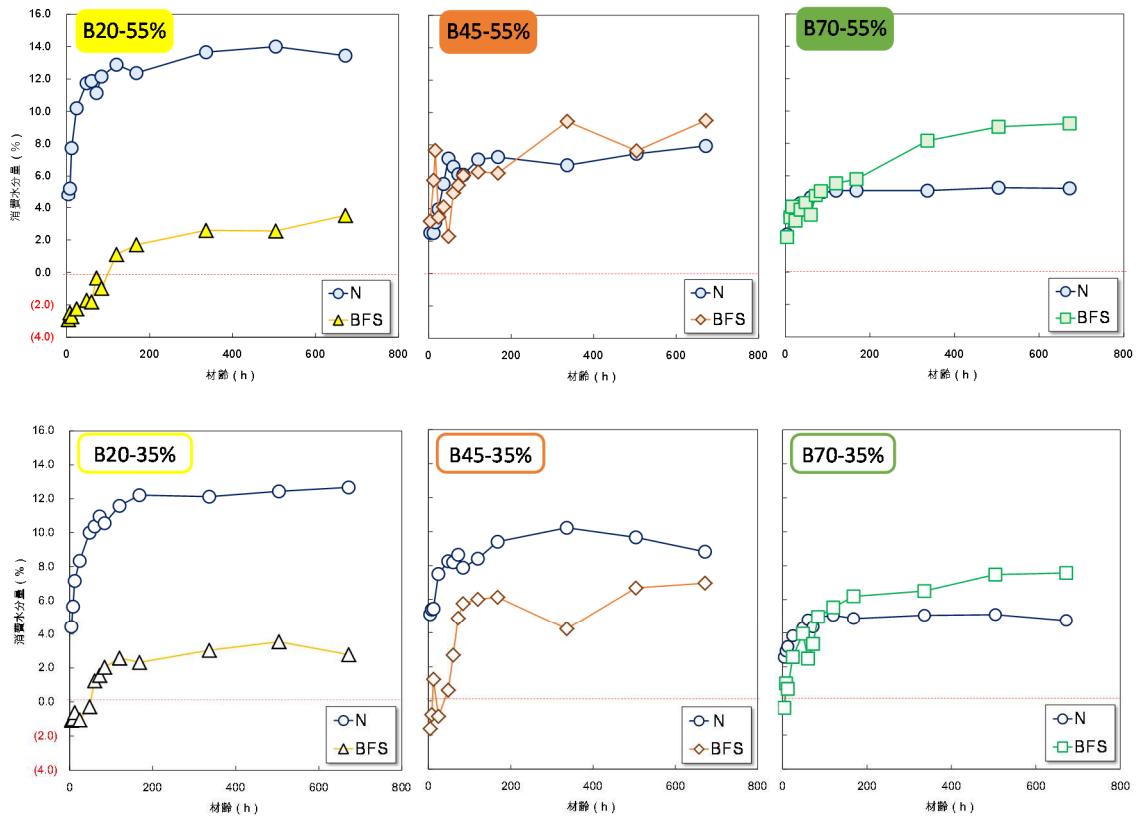


図-8 各配合における N と BFS の消費水分量の相違（上：W/B55% 下：W/B35%）

BFS由来の消費水分量(%) =
B70 全体の結合水量

– 高炉セメント中のNの消費水分量
(5)

この消費水分量という表記は、全体の結合水量と N、BFS に分離した際の結合水量の区別のために使用しているものである。

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、これは仮定のもと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 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 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 B70 のように BFS が長期的に水を消費していることから、BFS は N に抑制されることなく水を消費していると考えられる。このように高水結合材比では消費できる水が多く存在しているため、N、BFS ともに阻害することなく反応できているのではないかと考えられる。

5. スラッグの置換率と自由水の関係

図-9、10 に 2.3 に示した式から求めた自由水の量を示す。概ね、どちらの水結合材比に関しても BFS の置換率が増加するに伴い、自由水の量も増えていることが確認できる。つまり、BFS を置換した系に関しては多く水を空隙内に保持していることになる。また、高水結合材比に比べ、低水結合材比の方がその差が大きいことが図からわかる。既往の報告⁹⁾によると、普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートの乾燥収縮量に比較して、高炉セメントでは大きくなること がいわれている。また、佐川らの研究⁹⁾によると普通セメントと高炉セメントの乾燥収縮量は大きな相違はないと報告されている。このように統一な見解がないため、一概に高炉セメントを使用したコンクリートの乾燥収縮量が大きいとは言えないが、乾燥収縮量が

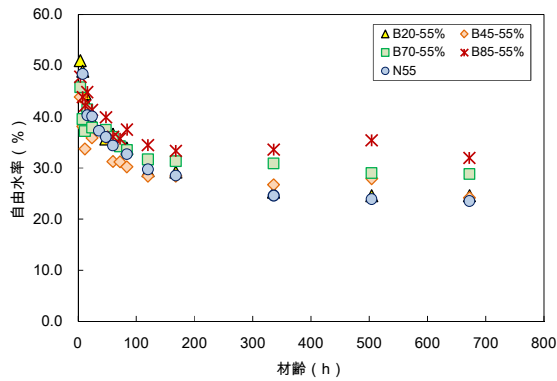


図-9 自由水 (W/B55%)

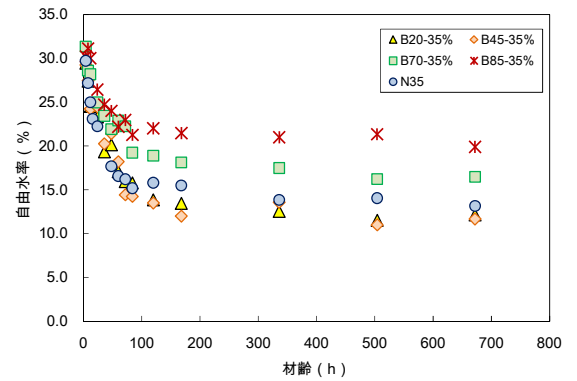


図-10 自由水 (W/B35%)

きくなる要因として、本研究結果の BFS を置換した系では多く水を空隙内に保持しているということを考えると、乾燥した場合毛細管空隙から多くの水が蒸発すると想定され、乾燥収縮量の増加が考えられる。しかし、これには毛管空隙径などの影響も考えられることから、より詳細な検討を行う必要である。

6. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す

- (1) 結合水量は置換率の増加に伴い、小さくなる。さらに高水結合材比に比べ、低水結合材比の方が若干小さい結果が得られた。
- (2) 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。
- (3) 水結合材比が異なっても、BFS の置換率が高い配合に関しては、CH の生成量は同程度である。さらに本研究の範囲では置換率が B 種以上の場合で BFS は CH を消費している可能性がある。
- (4) 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。
- (5) 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 ともに阻害することなく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。

自由水に関しては、置換率が増加するに伴い、多く保持しているという結果が得られ、その差は高水結合材比に比べ、低水結合材比の方が大きい。さらに、このことは乾燥収縮量と関係性がある可能性がある。

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) 伊代田岳史：高炉スラグ微粉末を大量使用したコンクリート，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp.409-414，2014.5
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 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，Vol.76，pp.213-222，2011.2
- 5) 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
- 6) 郭度連，國府勝郎，李昌洙，李奎東：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの内部組織の形成に及ぼす置換率の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.783-788，2004
- 7) セメント協会：クリップボード[セメント化学編]，pp.115-116，2008.1
- 8) セメント協会：耐久性専門委員会ひび割れ分科会 H-23，コンクリートの乾燥収縮に及ぼす各種要因の検討，pp.16-23，1992
- 9) 佐川孝広，名和豊春：ポルトランドセメントー高炉スラグ系の水和反応ー微細構造形成と乾燥収縮，日本建築学会構造系論文集，Vol.75，No.652，pp.1029-1037