ポルトランドセメント-高炉スラグ系の水和反応と結合水量

日鐵セメント(株) 正会員 〇佐川 孝広 北海道大学大学院工学研究科 正会員 名和 豊春

1. はじめに

近年、環境負荷低減対策として高炉セメントの使用が推進されている。高炉セメントを用いた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高炉スラグ微粉末(以下、スラグ)の水和反応に強く依存する。特にスラグの水和反応はセメント鉱物とは全く異なった反応プロセスを示し、水和物相組成や微細構造形成がポルトランドセメント単体の系とは異なった様相を呈すると推測される。高炉セメント硬化体の物性に関する研究は数多く行われているが、スラグの水和反応メカニズムは十分に明らかにされていない。セメント系材料の水和反応を評価する最も基本的な情報である結合水量においてすら、スラグ反応率やセメントマトリクス全体の反応率との関連で論じられている研究は少ない上、高炉セメントの結合水量はポルトランドセメントと比較して多くなるという報告 1.2)やポルトランドセメントと変わらないという報告 3)があり、統一見解がない。

本研究では普通・中庸熱・低熱セメントに粉末度 4000, 6000 のスラグをそれぞれ混和した広範な組成をもつ高炉セメントを 試製し、高炉セメントの水和反応と結合水量との関係に視点を据え、ポルトランドセメント単体の系と比較し検討を行った.

2. 実験概要

2.1 使用材料と水和試料の調製

本研究では、普通(N)、中庸熱(M)、低熱(L)セメントに粉末度 4000 および 6000 のスラグを用いた。セメントペーストの配合は各セメント単独の 3 種類および、それぞれのセメントにスラグを 45%置換した高炉セメント 6 種類を用い、水セメント比を50%とした。なお、本研究の考察において、各ポルトランドセメント単体はそれぞれ区別せずに、ポルトランドセメント(PC)として表し、スラグ粉末度についても区別せずにベースセメントの違いにより、N-BFS、M-BFS、L-BFSとしてそれぞれ表した。セメントペーストの混練は、ハンドミキサにて 2 分間行い、4×4×16cm の型枠に成型し 1 日間(L、L-BFS 系は 2 日間)封緘養生を行った。 脱型後厚さ 3mm に切断し、20°C 水中にて所定の材齢まで養生した。 各測定の材齢は 3、7、28、56 日とした。

2.2 反応率および結合水量

試料は X 線回折(XRD)および結合水量を測定した。水和試料は多量のアセトンにて水和停止し、 40° C 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砕した。スラグ反応率測定用試料は、 900° C にて 30 分の加熱処理を行い、未反応スラグを結晶化させた。このときの減量を高炉セメント系の結合水量とし、ポルトランドセメント系の結合水量は 1000° C での強熱後の質量に対する減量として求めた。また、2.3 に示す 40° C および 105° C 乾燥での吸水率の差分を 40° C から 105° C での逸散水量として、上で求めた 40° C 乾燥基点の結合水量を 105° C 基点に換算したものを併せて求めた。

XRD の測定は試料にコランダムを 10%内準し行い, リートベルト解析は SIROQUANT V.3 を用いた. セメント鉱物, スラグの反応率は, 得られた定量値を内準量および結合水量にて補正し, 未水和試料中の各鉱物量との比により算出した.

2.3 空隙率

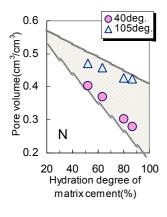
4cm×4cm×3mm ペースト試料の表乾質量から 40°C および 105°C 24 時間乾燥質量の減量を吸水率として測定し、ペーストの理論配合と結合水量から硬化体の空隙率を算定した.

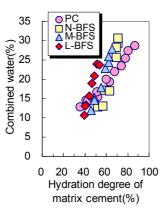
3. 実験結果および考察

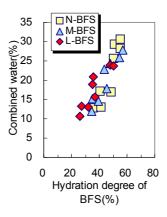
図 1 に普通セメントのセメントマトリクス全体の反応率(以下,セメント反応率)と 40°C および 105°C 乾燥にて求めた空隙量 との関系を示す。図には併せて Powers' model⁴⁾により求めた毛管空隙量(直線下部)とゲル空隙を含めた全空隙量(直線上部)をそれぞれ示す。図の網掛けで示した領域がゲル空隙量となる。図示されるとおり、40°C および 105°C 乾燥にて求めた空隙量はそれぞれ毛管空隙量、ゲル空隙を含めた全空隙量にほぼ一致した。したがって、本研究ではセメント硬化体中の

キーワード ポルトランドセメント, 高炉スラグ, リートベルト法, 水和反応, 結合水量

連絡先 〒050-8510 北海道室蘭市仲町 64 日鐵セメント(株) 技術部 研究開発グループ TEL0143-44-1697







O 20 40 60 80 100 Hydration degree of matrix cement(%)

図 1 セメント反応率と 空隙量との関係

図2 セメント反応率と 結合水量との関係

図3 スラグ反応率と 結合水量との関係

図4 セメント反応率と 結晶水量との関係

水分状態を次のように定義する. 結合水量:40°C 乾燥を基点とした強熱減量で,ゲル水を含む. 結晶水量:105°C 乾燥を基点とした強熱減量. ゲル水量:結合水量から結晶水量を減じた量.

図2にはセメント反応率と結合水量との関係について示す。PC は種類を問わずセメント反応率と結合水量に高い相関が認められた。高炉セメント系は、反応率の高い領域でPC と比較して結合水量が多くなる傾向にあった。また、高炉セメント系はベースセメントごとに反応率と結合水量の関係が異なるが、図3 に示すようにスラグ反応率との関係で整理するとベースセメントの影響は小さくなった。

図 4 にはセメント反応率と結晶水量との関係について示す. 結晶水量は、セメントの種類を問わずセメント反応率と同一直線上の関係にあり、図 2 の結果と併せ、高炉セメント硬化体は、ゲル水の領域の結合水量が増大することが示唆された.

図5にはPCの反応率と結合水・結晶水量との関係を示す。両者には高い相関が認められ、両近似直線の差分がゲル空隙量となる。この関係式を用い、高炉セメントの結合水、ゲル水量の実測値からPC由来の量を減じ、スラグの水和由来の結合水、ゲル水量を抽出した。両者の関係を図6に示す。ポルトランドセメント系では、結合水に占めるゲル水の割合は一定(図中の直線)であるが、高炉セメント系は材齢初期のスラグ反応率が低い領域ではゲル空隙をほとんど内包しない水和物が生成し、長期材齢ではわずかな水和の進行でゲル空隙を多く含む水和物が生成すると考えられる。この初期材齢での水和物は、既報5に示したスラグ粒子内に形成される溶脱層と関連があるものと推測され、硬化体の微細構造や物性との関連について今後詳細な検討を行う予定である。

35 Combined Chemically-bound

30 y = 0.3272x
R² = 0.97

5 y = 0.1883x
R² = 0.9325

0 20 40 60 80 100 Hydration degree of matrix cement(%)

0

図 5 ポルトランドセメントの反応 率と結合水・結晶水量との関係

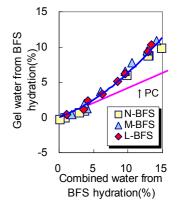


図 6 スラグの水和に由来する 結合水量とゲル水量との関係

4. まとめ

ポルトランドセメント-高炉スラグ系の水和反応と結合水、ゲル水量との関係について検 **結合水量** 討した結果、高炉セメントは、材齢初期ではゲル空隙をほとんど内包しない水和物の生成が、長期材齢ではわずかな水和の進行でゲル空隙を多く含む水和物の生成がそれぞれ示唆された.

謝辞:本研究の考察にあたり、東京大学 石田哲也准教授に貴重なご示唆を頂きました.ここに感謝の意を示します.

【参考文献】

- 1) 五十嵐秀明ほか:セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.46-51, 1993
- 2) 佐川孝広, 名和豊春:コンクリート工学論文集, Vol.17, No.3, pp.1-11, 2006
- 3) S. Hoshino et al.: Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.14, No.3, pp.357-367, 2006
- 4) T.C.Powers: 4th ISCC, Vol.2, pp.577-613, 1960
- 5) 佐川孝広, 名和豊春:日本建築学会学術講演梗概集 A-1, pp.1097-1098, 2008