

高炉セメントの水和反応-相組成と強度発現

日鐵セメント(株) 正会員 ○佐川 孝広
北海道大学大学院工学研究院 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、BFS)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。筆者らは、高炉セメント硬化体の空隙構造形成モデルに対して、C-S-H ゲルの保有空隙率をスラグの水和の進行とともに増加させる新たなパラメーターを導入することで、高炉セメントの空隙構造の微細化や長期強度の増進に関する現象を、定量的に再現できることを示した¹⁾。

本研究では、高炉セメント硬化体の水和反応に伴う相組成変化を示し、強度発現性との関係について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料と水和試料の調製

本研究では、普通セメント(OPC)、および高炉セメントB種(BB)を用い、セメントペーストの水セメント比を50%とした。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、ブリーディング抑制のため7時間程度練り置きした後、4×4×16cmの型枠に成型し1日間封緘養生を行った。脱型後厚さ3mmに切断し、20℃水中にて所定の材齢まで養生した。各測定材齢は3, 7, 14, 28, 91日とした。

2.2 反応率および水和生成物量

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℃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。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℃での強熱後の質量に対する減量として求めた。

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 空隙量およびモルタル圧縮強度

4cm×4cm×3mmペースト試料の表乾質量から40℃および105℃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。ここで、毛管空隙は40℃乾燥逸散水のもつ空隙、ゲル空隙は40℃では逸散しないが105℃乾燥で逸散する水のもつ空隙とそれぞれ定義した^{1,2)}。また、JIS R5201に準じてモルタル圧縮強度を測定した。測定材齢はペースト供試体と同様とした。

3. 実験結果および考察

図1にOPCおよびBBのモルタル圧縮強度を示す。一般にBBの初期強度は低く、長期でOPCの強度を上回ることが知られており³⁾、本研究でも同様の結果が得られた。このBBの強度発現性は、一般にはスラグの水和反応は長期

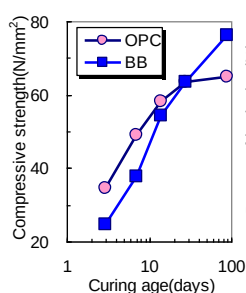


図1 圧縮強度

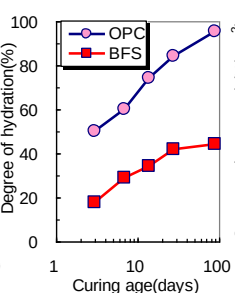


図2 反応率

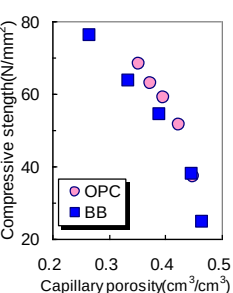


図3 毛管空隙と強度

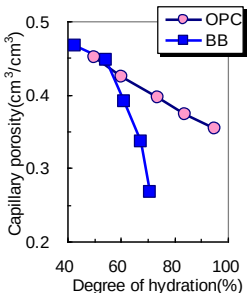


図4 反応率と毛管空隙

キーワード 高炉セメント、水和反応、相組成、強度発現

連絡先 〒050-8510 北海道室蘭市仲町64 日鐵セメント(株) 技術部 研究所 TEL 0143-44-1697

に渡り継続するためであると説明される場合が多い³⁾。しかし、一方でスラグ反応率は材齢 28 日以降ほとんど進行しないことも報告されており⁴⁾、図 2 に示すように本研究においても、同様の結果が得られた。したがって、BB の強度発現性はセメントやスラグの反応率の推移とは一致しない。

一般に、セメント硬化体の圧縮強度は粗大な空隙である毛管空隙量と相関があり、セメントの種類を問わず毛管空隙量にてモルタル圧縮強度を概ね評価できる¹⁾。本研究にお

いても、図 3 に示すように毛管空隙量と圧縮強度には相関が認められ、その関係は OPC と BB ではほぼ等しかった。このことは、BB でのセメント水和反応と空隙構造形成との関係は、OPC 単体との系とは大きく相違することを意味し、図 4 に示すように BB は、セメント水和反応の僅かな進行で毛管空隙量が大きく減少す

ることとなる。これは、BB の生成する水和物のうち、C-S-H のキャラクターが OPC 単体の系と大きく相違することが一因と考えられる。ここで、単位ペースト体積あたりの C-S-H 生成量を算定する。図 5 にはペースト相組成算定の概念図を示す。図中の未反応セメント体積、水和生成物体積(CH, AFm, C₃AH₆, HT(ハイドロタルサイト))はリートベルト解析により、毛管水、ゲル水量についてはペースト硬化体の吸水率によりそれぞれ測定している。したがって、図中の C-S-H 体積のみが未知量となり、単位ペースト体積からこれら測定値を差し引くことで C-S-H 体積が算定可能となる。なお、これは反応物と生成物を仮定し、物質収支により C-S-H 体積を求めた既報^{1,2)}での算定方法とは異なる。

図 6 には、OPC および BB 硬化体の材齢の経過に伴う相組成の変化についてそれぞれ示す。なお、BB ではスラグを含めた高炉セメントとしての体積変化とした。図 4 に示した傾向と同様に、BB では未反応セメントが多く残存しているにも関わらず毛管空隙量は長期で OPC よりも少なくなっている。ゲル水は C-S-H のみが保持するものと仮定すると、図示されるように、BB での毛管空隙量の著しい減少は C-S-H の保持するゲル水の寄与が大きく、BB では C-S-H の保持するゲル水量の割合が水和後期において増加すること¹⁾が、相組成図により定量的に示された。このことが、BB での長期強度の増大をもたらしているのである。ただし、本研究での測定・算定手法では非晶質のすべてを C-S-H として取り扱っており、非晶質の C₄AH₁₃等が含まれる形となるが、現象論的には BB のセメント水和反応と空隙構造形成との関係をよく説明できるものと考えている。

4. まとめ

高炉セメントの水和反応に伴う水和生成物量、空隙量の測定を行い、相組成図として示した。その結果、BB では C-S-H の保持するゲル水量の割合が水和後期において増加し、僅かな水和反応の進行で毛管空隙量が大きく減少することが明示された。この結果は、高炉セメント硬化体の長期強度の増進を矛盾なく説明することができる。

【参考文献】

- 1) 佐川孝広, 石田哲也, Yao Luan, 名和豊春: 土木学会論文集 E, Vol.66, No.3, pp.311-324, 2010
- 2) 佐川孝広, 名和豊春: 日本建築学会構造系論文集, Vol.75, No.652, pp.1029-1037, 2010
- 3) たとえば, 鉄鋼スラグ協会: 鉄鋼スラグの高炉セメントへの利用, 2009
- 4) たとえば, 坂井悦郎ほか: コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.135-140, 2004

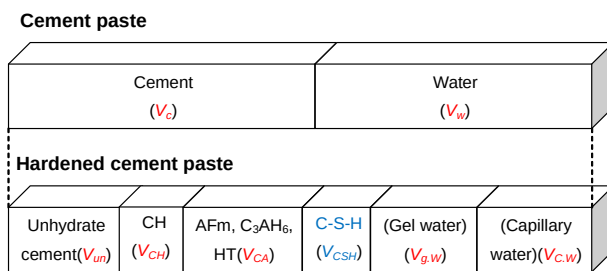


図 5 ペースト相組成算定の概念図

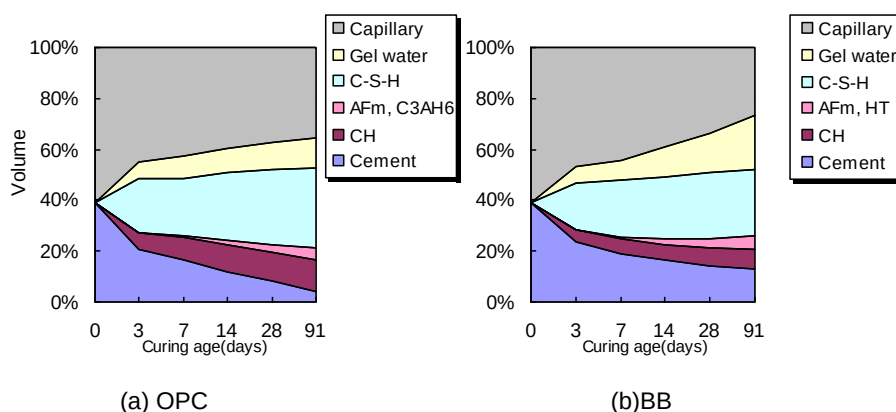


図 6 ペースト硬化体の相組成