論文　膨張材を混和した高炉セメントの水和反応

佐川　孝広[*1]・名和　豊春[*2]

要旨：X 線回折リートベルト法を用い，高炉セメントの水和反応に及ぼすカルシウムサルホアルミネート系膨張材の影響について検討した。膨張材の混和により，高炉セメント中の C_3S の反応は遅延し，スラグの反応は著しく促進した。膨張材自身の反応は，スラグの共存により f-CaO の反応は促進し，アウインの反応がやや遅延した。膨張材の混和により，硬化体の毛管空隙量が増大した。モルタルの乾燥収縮量は，膨張材の混和により低減した。実験結果はスラグに混和している石こう量の影響も認められ，膨張材を用いる際の材料設計は，セメント中の石こう量を勘案して行う必要があると考えられた。

キーワード：高炉セメント，膨張材，リートベルト法，反応率，水和物，空隙率，膨張量，乾燥収縮

1. はじめに

近年，資源の有効活用･環境負荷低減の観点から，コンクリートに多種多様な混和材料が用いられている [1)]。そのなかでも，製鉄所からの副生物である高炉スラグ微粉末(以下，スラグ)を混和した高炉セメントは，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用いられている。

一方で，高炉セメントを使用したコンクリートは普通セメントを用いた場合よりも発熱量や自己収縮量が大きくなったり，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スラグの水和反応に強く依存すると考えられ，筆者らはこれまでに X 線回折リートベルト法を用い，高炉セメントの水和反応を明らかにすることを目的に検討を行ってきた [3,4)]。

また，乾燥収縮ひずみを低減するための対策として膨張材を用いることが有効とされており [2)]，スラグを混合したセメントへの適用も検討されている [5)]。膨張材の水和反応および膨張材-C_3A-石こう系，膨張材-C_3S 系の水和反応については，詳細な検討が行われているが [5)]，ポルトランドセメントに膨張材を混和した系や，さらにスラグが共存する系での膨張材やセメント鉱物，スラグの水和反応は十分に明らかにされていない。

そこで本研究では，膨張材にカルシウムサルホアルミネート系膨張材を選定し，X 線回折リートベルト法を用いてポルトランドセメント-膨張材系および高炉セメント-膨張材系の水和反応について定量的な検討を行った。

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(N)，高炉スラグ微粉末 4000(BFS4000)および 6000(BFS6000)，カルシウムサルホアルミネート系膨張材(EX)を用いた。使用材料のリートベルト法により求めた鉱物組成，化学組成および物性を**表―１**に示す。BFS4000，BFS6000 はそれぞれ半水石こう，無水石こうが混和されている。

実験に用いたセメントは，N および N に BFS4000, BFS6000 をそれぞれ内割で 45%置換した高炉セメント B4, B6 とし，各セメントに外割で膨張材を 10%添加した NE, B4E, B6E の合計 6 種類とした。**表―２**にセメントの種類と配合を示す。

表―１　使用材料の鉱物組成，化学組成および物性

	Blaine (cm^2/g)	Density (g/cm^3)	Mineral composition determined by Rietveld method(%)							
			C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Gypsum	Hemihydrate	K_2SO_4	MgO
N	3180	3.16	61.2	16.7	3.9	13.6	0.3	3.2	0.5	0.6

	Blaine (cm^2/g)	Density (g/cm^3)	Mineral composition determined by Rietveld method(%)					
			Lime	Hauyne	Anhydrite	C_3S	C_4AF	MgO
EX	2830	2.93	26.4	18.0	50.3	1.7	2.7	0.9

	Blaine (cm^2/g)	Density (g/cm^3)	Chemical composition(%)						
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SO_3
BFS4000	4370	2.91	33.02	14.44	0.79	42.03	6.06	0.41	1.81
BFS6000	5810	2.91	32.70	14.57	0.42	42.17	5.35	0.45	3.65

*1 日鐵セメント(株)　研究開発部　研究開発グループ　博士(工学)　(正会員)
*2 北海道大学大学院　工学研究科教授　環境循環システム専攻　博士(工学)　(正会員)

セメントペーストの水セメント比は 50%とし，膨張材は外割添加で結合材に含めず，内割添加に換算すると膨張材を混和したセメントの水セメント比は 45.5%，膨張材の置換率は 9.1%となる。セメントペーストの混練は JIS R5201 により行い，4×4×16cm の鋼製型枠に成型し 20℃で 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。各測定の材齢は 3, 7, 28 日とした。

2.2 反応率および水和生成物量の測定

試料は，X 線回折(XRD)および強熱減量を測定し，セメント鉱物，スラグおよび膨張材構成相の反応率と水和生成物量の測定を行った。試料は所定の期間水和させた後，多量のアセトンにて水和を停止させ，40℃にて 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。リートベルト法によるスラグ反応率測定用の試料は，微粉砕後の試料を 900℃で 30 分の加熱処理を行い未反応スラグを結晶化させた。このときの強熱後の質量に対する減量を高炉セメント系の強熱減量とし，普通セメント系の強熱減量は，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，内部標準物質として平均粒径 3μm のコランダム(α-Al_2O_3)を内割 10%添加して行った。XRD の測定条件は，ターゲット CuKα，管電圧 45kV，管電流 40mA, 走査範囲 5-70deg.2θ, ステップ幅 0.02deg.とした。リートベルト解析は SIROQUANT Ver3.0 を用い，定量対象相の粒径を直径 10μm と仮定して micro absorption の補正を行った。解析の対象とした鉱物は $C_3S(M_3)$，$C_2S(\beta)$，C_3A(立方晶，斜方晶)，C_4AF，および内部標準物質のコランダムに加え，試料中に含まれる相に応じて 2 水，半水，無水石こう，K_2SO_4，MgO，膨張材構成相であるアウイン($3CaO\cdot3Al_2O_3\cdot CaSO_4$)および f-CaO, 水和物相として水酸化カルシウム(CH)，エトリンガイト(AFt)，モノサルフェート(AFm), 炭酸カルシウム(カルサイト)を適宜設定した。加熱処理試料では，結晶化したスラグであるゲーレナイト($2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$)，オケルマナイト($2CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$)，メルビナイト($3CaO\cdot MgO\cdot 2SiO_2$)および C_3S の分解により生成した $C_2S(\alpha')$相を加え解析した。

セメント鉱物，スラグ，膨張材構成相の反応率は，得られた定量値を内部標準物質量，強熱減量で補正し，未水和試料中の鉱物量との比により算出した。

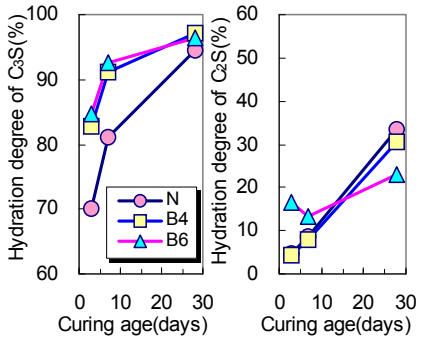
2.3 吸水率およびモルタル長さ変化の測定

4×4×16cm 試験体を 3mm 厚に切断したペースト試料の表乾質量から 40℃24 時間乾燥質量の減量を吸水率として測定し，ペースト硬化体の空隙率を算出した [3]。

また, JIS A1129 のモルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法でのダイヤルゲージ法に準じ，モルタルの長さ変化を測定した。膨張材を混和したセメントでは，脱型時を基長として材齢 7 日までの水中自由膨張量を，全てのセメントで材齢 7 日水中養生後を基長として 20℃ 60%RH 環境下での乾燥収縮量をそれぞれ測定した。モルタルの配合は JIS R5201 に従い，膨張材は外割 10%添加とした。

表―２　セメントの種類と配合

Sample name	Mixing ratio(%)			
	N	BFS4000	BFS6000	EX
N	100	-	-	-
B4	55	45	-	-
B6	55	-	45	-
NE	100	-	-	10
B4E	55	45	-	10
B6E	55	-	45	10



図―１　C_3S および C_2S の反応率

3. 実験結果および考察

3.1 セメント鉱物およびスラグの反応率

図―１に膨張材無混和系での C_3S および C_2S の反応率を示す。既往の研究と同様に，スラグの共存により C_3S の反応は促進した [3]。また，C_3S の反応に及ぼすスラグ粉末度の影響は認められなかった。C_2S の反応は，BFS4000 の共存によりやや遅延したが，BFS6000 では材齢初期に促進し，材齢 28 日で遅延する傾向にあった。

図―２に膨張材共存時の C_3S 反応率を，膨張材無混和系と比較して示す。普通セメントでは，膨張材の共存により材齢 3, 7 日での C_3S の反応は促進した。高炉セメント系では傾向が異なり，BFS4000 では C_3S の反応率は同程度かやや遅延し，BFS6000 では大きく遅延した。BFS6000 には多量(SO_3 量で 3.65%)の無水石こうが混和されており，水和生成物量は後述するが，膨張材共存時には多量の AFt が生成していた。石こう混和量が多い場合，拡散した SO_4 イオンが CH などの水和物と反応して微細な AFt などを多量に生成し，未水和界面への水の拡散が阻害されることで C_3S の反応は遅延することが指摘されている [6]。したがって本研究での C_3S の反応が遅延した原因のひとつは，スラグに混和される石こうの影響と考えられる。

図―３には各高炉セメントのスラグ反応率を示す。い

ずれのセメント，材齢においても BFS4000 に比較して BFS6000 のスラグ反応率は高かった。スラグに混和している石こう量の差異の影響もあるが，粉末度を高くすることでスラグの反応は促進するといえる。また，膨張材とスラグの水和反応はこれまでにも指摘されているが [5]，膨張材の共存によりスラグの反応は著しく促進した。

ここで，スラグ粉末度と反応性との関係について，スラグ粒子の反応層厚さで考察する。スラグ粒子の反応層厚さは，反応率とスラグの粒度分布より求めることができる。スラグ粒子を球形と仮定し，スラグ粒子の代表粒径(半径)を r とすると，反応層厚さ x は r≦x では，その粒径までのスラグは全て反応している。r>x では，その粒子の反応量は

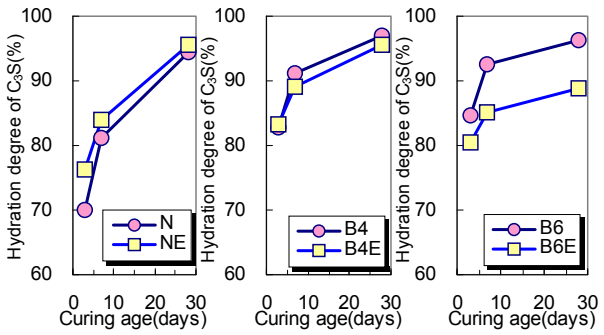
$$(\text{その粒径の体積百分率})\times\left(1-\left(\frac{r-x}{r}\right)^3\right) \qquad (1)$$

となる。各粒度範囲の反応量を累加するとスラグ全体の反応率が算定される。**図―４**にレーザー回折式粒度分布測定装置により求めたスラグの粒度分布測定結果と，(1)式により求めたスラグ反応率と反応層厚さとの関係についてそれぞれ示す。BFS4000，6000 の平均粒径はそれぞれ 13.5μm，6.9μm であり，同一反応層厚さにおけるスラグ反応率は，BFS6000 で高くなった。

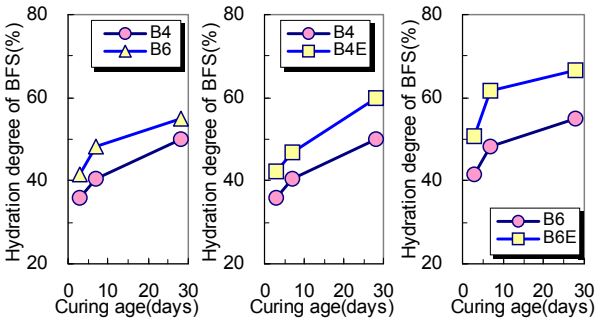
図―５に，**図―３**でのスラグ反応率から(1)式を用いてスラグ反応層厚さを算定した結果を示す。なお，粒度分布測定結果は，スラグに混和している石こうを含むことから，反応層厚さ算定におけるスラグ反応率は，石こうを含む形に再計算した。膨張材の有無によらず，BFS6000 の反応層厚さは BFS4000 よりも小さく，スラグの反応は粉末度を高くすることで促進するが，反応層厚さで考えるとむしろスラグ粒子表面の反応は低下していた。この傾向は，井元ら [7]の報告と一致していた。また，膨張材によるスラグの反応促進効果は，反応層厚さで見ると粉末度の小さい BFS4000 でより顕著であった。なお，材齢 28 日の BFS4000，6000 の膨張材無混和での反応層厚さは，それぞれ 1.26μm, 0.83μm となり，井元ら [7]の報告した 1.21μm, 0.76μm とほぼ一致した。

3.2 膨張材構成相の反応率

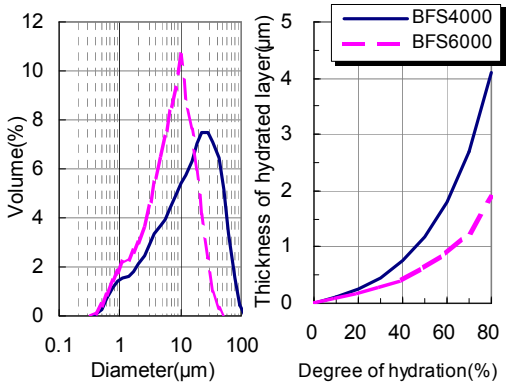
図―６に膨張材の構成相である無水石こう，アウインおよび f-CaO の反応率を示す。なお，BFS6000 と膨張材中の無水石こうは区別できないため，B6E のみ無水石こうの反応率はスラグおよび膨張材中の合算量から求めた。膨張材の構成相である無水石こう，アウイン，f-CaO のうち，無水石こうの反応性が最も高く，材齢 3 日で 90%以上，材齢 7 日で 95%以上の反応率となった。この無水石こうの反応性が著しく高いこと，f-CaO の反応性も高く，アウインが比較的ゆっくりと反応が進行するという



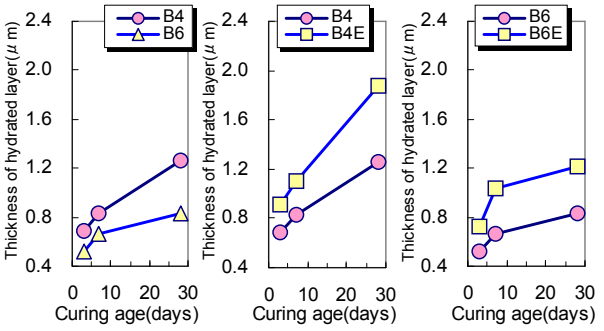
図―２　膨張材共存時の C_3S 反応率



図―３　スラグ反応率



図―４　スラグの粒度分布および反応層厚さ



図―５　スラグの反応層厚さ

傾向は，既往の研究での C_3S-膨張材系の水和反応と同様であった [5]。スラグの影響については，f-CaO の反応はスラグの共存により促進され，アウインの反応は材齢 3,7 日で同程度かやや促進するが，材齢 28 日では遅延する傾向であった。

以上のセメント鉱物，スラグ，膨張材の反応率から，普通セメント，高炉セメント全体としての反応率を算定したものを**図―７**に示す。普通セメント，高炉セメントのいずれも膨張材を混和することでセメント全体としての反応は促進した。膨張材の影響は，普通セメントでは C_3S の反応の促進に寄与し，高炉セメントでは C_3S の反応は遅延するものの，スラグの反応が著しく促進されることから高炉セメント全体としての反応率は高くなったといえる。

3.3 水和生成物

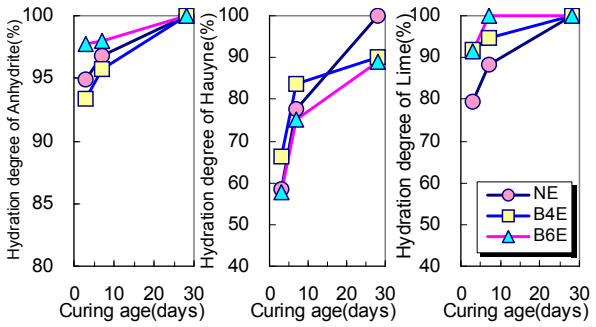
図―８に各セメントの AFm および AFt 生成量をそれぞれ示す。膨張材無混和のセメントでは，AFt の生成は認められなかった。AFm 生成量は，普通セメントで膨張材の共存により増大し，高炉セメントでは膨張材の共存により材齢 28 日で減少していた。B6E では AFt の生成が顕著に認められたが，スラグ粉末度の影響ではなく，スラグに混和した石こう量の差異に起因すると推測され，膨張材を用いる際の材料設計は，セメント中の石こう量を勘案して行う必要があると考えられる。

図―９には各セメントの生成 CH 量をそれぞれ示す。ここで，生成 CH 量は無水物の CaO として示した。高炉セメントの生成 CH 量は，普通セメントと等しいポルトランドセメント量に換算するために，普通セメントの含有率である 55%で除して求めた。試料中に炭酸カルシウムが認められた場合は，全て試料調製中に CH が炭酸化したものとみなし，CH と併せて CaO として計算した。

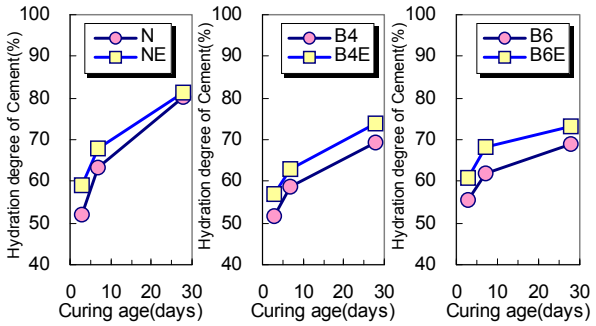
高炉セメント系では，普通セメントと等しいポルトランドセメント量に換算しているにも関わらず生成 CH 量は少なく，スラグの反応による CH の消費が示唆された。膨張材の影響については，膨張材は外割添加でセメント量は一定にも関わらず，NE および B4E の材齢 28 日での生成 CH 量はやや減少する傾向にあった。これは，初期に C_3S や膨張材から生成した CH がアウインの反応の進行に伴って AFm や AFt の生成に消費されたためと考えられる [5)]。しかし，B6E では傾向が異なり，材齢 3,7 日では膨張材の共存により生成 CH 量は増加し，材齢 28 日で同程度となった。この原因は明らかでないが，BFS6000 には BFS4000 よりも多量の石こうが混和されており，石こう混和量の差分，見かけ上の膨張材混和量が多くなったと考えることができる。そのために，**図―９**での B6E の生成 CH 量は膨張材混和量の差分，上にシフトしており，材齢 3,7 日では膨張材からの生成に起因して生成 CH 量が多く，材齢 28 日で生成した CH が AFm, AFt の生成に消費され，膨張材無混和と同程度となったと考えられる。

3.4 C-S-H の CaO/SiO_2 モル比

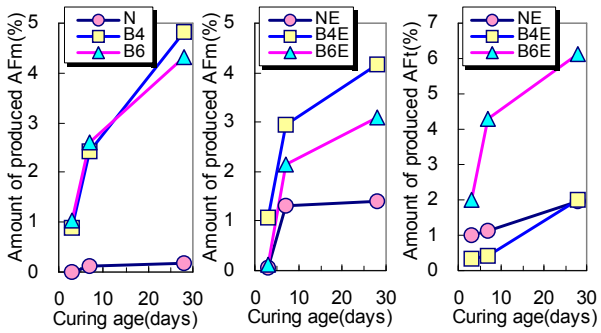
普通セメント，高炉セメントの水和反応に及ぼす膨張材の影響について検討するに際し，セメントの主要水和物である，C-S-H の CaO/SiO_2 モル比(以下，C/S 比)について着目することとした。普通セメント硬化体の C/S 比は，セメント鉱物組成，C_3S，C_2S の反応率，生成 CH 量から求められる CaO，SiO_2 の物質収支により求めることができる。高炉セメントについては，これらに加え，



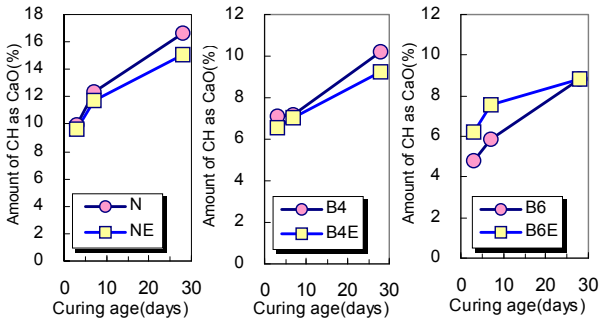
図―６　膨張材構成相の反応率



図―７　セメント全体の反応率



図―８　AFm, AFt 生成量



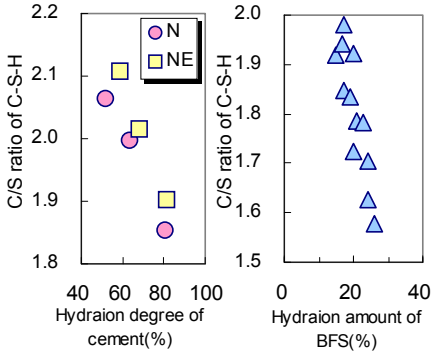
図―９　生成 CH 量

Taylor による高炉セメントの水和の相組成モデル [8]を参考に，スラグの反応による水和物は AFm，C-S-H，ハイドロタルサイト($Mg_5Al_2(OH)_{14}(CO_3)$)を仮定し，C-S-H に取り込まれる Al_2O_3/CaO モル比を仮定することで，スラグ反応率の値から算定することができる [4]。膨張材を混和した系での水和反応は非常に複雑であり，C_3S，C_2S 反応率，生成 CH 量やスラグ反応率の変化は考慮できるものの，膨張材自身による CH の生成や消費は考慮できず，より厳密なモデルでの検討は今後の課題である。

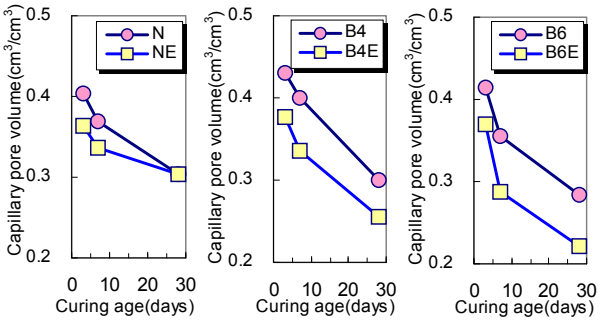
図—10 に C-S-H の C/S 比について，普通セメント系ではセメントの反応率と，高炉セメント系ではスラグ反応量との関係としてそれぞれ示す。高炉セメント系は，スラグ粉末度，膨張材の有無を区別せずにひとつの凡例とした。また，BFS4000 と BFS6000 に混和されている石こう量は異なり，厳密には同一反応率でのスラグ反応量は異なることから，スラグ反応率ではなく反応量として示した。普通セメントでは，セメントの反応の進行とともに C/S 比は低下し，材齢 28 日で 1.8～1.9 程度となった。NE は，やや C/S 比が高くなる傾向にあった。高炉セメントでは，膨張材の影響も考えられるものの，スラグの水和による CH の消費に起因した C/S 比の低下の影響が卓越し，スラグ反応量と高い相関が認められた。スラグ反応量の最も多い B6E の材齢 28 日で C/S 比は 1.58 となった。高炉セメントの C/S 比は 1.55-1.6 程度といわれており [8]，本研究での値は既往の研究結果とよく一致した。

3.5 空隙率

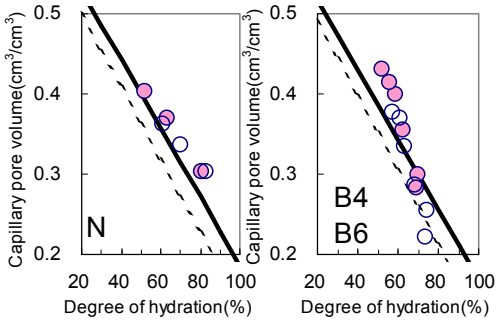
ペースト硬化体の吸水率から，空隙率を算定した [3]。ここで，40℃24 時間乾燥において水の逸散する空隙を毛管空隙と仮定した。材齢の経過に伴う毛管空隙量の変化を**図—11** に，**図—12** にセメントの反応率と毛管空隙量との関係について，Powers' model[9]により求めた毛管空隙量(直線)と併せて示す。**図—12** 中の白抜きおよび点線が膨張材混和系のセメントである。いずれのセメントともに材齢の経過に伴い毛管空隙量は減少し，膨張材を混和したセメントで空隙量が小さくなる傾向にあった。これは，膨張材混和によるセメントの水和の促進と，膨張材を内割添加と考えた場合には水セメント比は低下していることの影響と考えられ，**図—12** に示すように，膨張材無混和のセメントでは，算定した空隙量は Powers' model での毛管空隙量に比較的よく一致しているのに対し，膨張材を混和したセメントでは，算定した空隙量は Powers' model での毛管空隙量よりも多い傾向にあった。したがって，同一材齢での比較ではなく，セメントの反応率を考慮すると，膨張材の混和により毛管空隙は増大しているといえ，膨張材は毛管空隙を造り出しながら膨張現象をもたらすという膨張メカニズム [5]に合致するものであった。ただし，**図—12** での高炉セメント系では，



図—10　C-S-H の CaO/SiO_2 モル比



図—11　吸水率より求めた毛管空隙量の経時変化



図—12　セメント反応率と毛管空隙量との関係
(白抜きおよび点線が膨張材混和系)

この傾向は普通セメントと比較して明確でなく，スラグの水和による毛管空隙の緻密化の影響も考えられる。

3.6 モルタル長さ変化

図—13 に膨張材を混和したセメントの水中自由膨張量と，膨張材無混和のセメントの乾燥収縮量についてそれぞれ示す。一般に，スラグを混和したセメントは膨張材の膨張性は低下することが指摘されているが [5]，本研究での結果は高炉セメント系の膨張量が大きくなった。本研究では石こうを混和したスラグを用いており，石こう混和量の多い BFS6000 を用いた高炉セメントで特に膨張量が大きかった。したがって，**図—8** でも述べたように，膨張材を用いる際の材料設計は，セメント中の石こう量を勘案して行う必要がある。膨張材無混和の各セメントの乾燥収縮量は，N と B6 で同程度であり B4 でや

や大きくなった。B6 は，石こう混和量の増大により，B4 と比較し乾燥収縮量が低減したと考えられる。

図—14 には，乾燥収縮量に及ぼす膨張材の影響について，セメントごとに示す。普通セメント，高炉セメント系ともに，膨張材による乾燥収縮量の低減が認められ，普通セメント系でその効果が大きい傾向にあった。

以上，本研究ではカルシウムサルホアルミネート系膨張材を混和した高炉セメントの水和反応について定量的な検討を行った。しかし，ポルトランドセメント-スラグ-膨張材系の水和反応機構は非常に複雑であり，また生石灰系やエトリンガイト-石灰複合系等，組成の異なる膨張材では，異なった水和反応を示すと考えられ，より包括的な検討は今後の課題となる。

4. まとめ

X 線回折リートベルト法を用い，普通セメントおよび粉末度 4000, 6000 のスラグを混和した高炉セメントの水和反応に及ぼすカルシウムサルホアルミネート系膨張材の影響について検討した結果，以下の結論が導かれた。

(1) 膨張材の共存により，普通セメント中の C_3S の反応は促進するが，高炉セメント中の C_3S の反応は遅延する傾向にあった。

(2) 膨張材の共存により，スラグの反応は著しく促進した。スラグ粒子の反応層厚さの算定結果から，膨張材によるスラグの反応促進効果は，粉末度 4000 のスラグでより顕著であった。

(3) 膨張材の水和反応は，無水石こうおよび f-CaO の反応性が著しく高く，アウインの反応が比較的ゆっくり進行した。スラグの共存により f-CaO の反応が促進し，アウインの反応がやや遅延する傾向にあった。

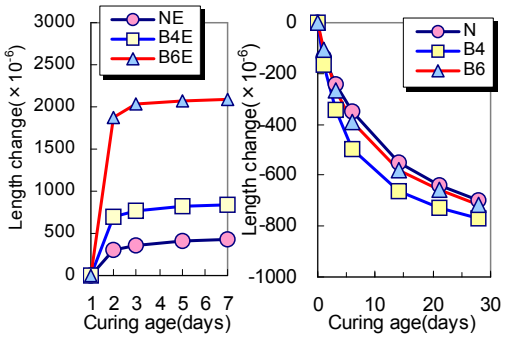
(4) 膨張材の水和により，モノサルフェートおよびエトリンガイトの生成が認められたが，生成量はセメント中の石こう量により異なり，膨張材を用いる際の材料設計は，セメント中の石こう量を勘案して行う必要があると考えられた。

(5) C-S-H の CaO/SiO_2 モル比は，普通セメントで膨張材の混和によりやや高くなり，高炉セメントでは膨張材混和の影響は小さく，それぞれセメント，スラグの反応の進行とともに低下した。

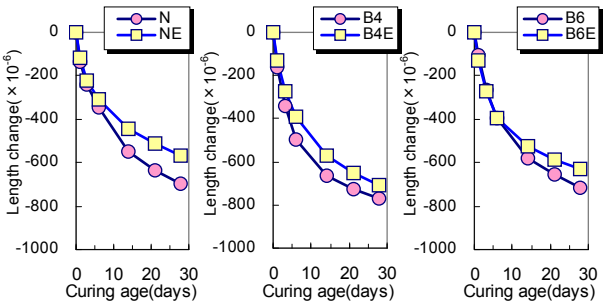
(6) ペースト硬化体の吸水率により求めた空隙量から，膨張材の混和による毛管空隙量の増大が示された。

(7) スラグ中の石こうの影響のため，膨張材混和によるモルタルの水中膨張量は，高炉セメント系が普通セメントと比較して高くなった。膨張材混和により普通，高炉セメントいずれも乾燥収縮量が低減した。

謝辞：本研究を行うにあたり日鐵セメント(株)灰原智氏，松本博氏にご助力頂きました。ここに感謝の意を表します。



図—13　水中膨張量および乾燥収縮量



図—14　乾燥収縮量に及ぼす膨張材の影響

参考文献

1) 土木学会：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報告書，2007

2) 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) 佐川孝広，名和豊春：リートベルト法による高炉セメントの水和反応解析，コンクリート工学論文集，Vol.17, No.3, pp.1-11, 2006

4) 佐川孝広，名和豊春：高炉セメントの水和反応に及ぼす養生条件と炭酸化の影響，コンクリート工学論文集，Vol.18，No.3，pp.23-35, 2007

5) 日本コンクリート工学協会：膨張コンクリートによる構造物の高機能化/高耐久化に関するシンポジウム委員会報告書･論文集，pp.1-34, 2003

6) 牛山宏隆，繁冨吉幸，井上保史：エーライト，ビーライト-石こう系の水和の研究，セメント･コンクリート論文集，No.50, pp.26-31, 1996

7) 井元晴丈ほか：混合セメントの水和反応に及ぼす混合材の種類とキャラクターの影響，セメント･コンクリート論文集，No.57, pp.30-37, 2003

8) H.F.W. Taylor: Cement Chemistry 2nd. edition, Thomas Telford, pp.262-271, 1997

9) T.C.Powers: Physical Properties of Cement Paste, 4th ISCC, Vol.2, pp.577-613, 1960