

# 論文 X線回折リートベルト法による高炉スラグ量の定量評価

佐川 孝広\*1・名和 豊春\*2

**要旨:** 加熱試料を用い、X線回折リートベルト法により高炉セメント中のスラグ量を測定した。スラグ混合率が10%から60%の範囲で、セメント鉱物組成、スラグ粉末度によらずスラグ混合率を精度よく測定できた。結晶化スラグの鉱物組成から逆算してスラグの化学組成を求めた結果、結晶化による酸化プロセスは共存クリンカー鉱物の影響を受けるものの、スラグの定量分析への工学的利用は可能と考えられた。同様の手法を高炉セメント硬化体中のスラグ反応率測定に適用した結果、スラグの反応プロセスにおいて各化学成分は一律に溶解せず、Alの溶解は速く、Mgの溶解は遅い傾向にあることが示唆された。

**キーワード:** 高炉セメント, 高炉スラグ微粉末, 混合率, 結晶化, リートベルト法, 反応率

## 1. はじめに

近年、環境負荷低減材料として高炉セメントの使用が推進されている。現在、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。また、高炉セメントは一般に長期強度発現性や塩化物イオンの固定化能力に優れ、アルカリ骨材反応の抑制に有効とされており、コンクリートの高性能化、高耐久化を可能とする材料でもある<sup>1)</sup>。

高炉セメントを用いたコンクリートの硬化特性は、高炉スラグ微粉末(スラグ)の混合率の影響を受けることが考えられる。JIS R5211に規定される高炉セメントB種のスラグ混合率は、30%を超え60%以下とその値の範囲は広く、スラグ混合率が上限値と下限値程度の高炉セメントでは、その硬化特性は相当に異なることが考えられ、高炉セメントの硬化特性を適切に評価するためには、高炉セメント中のスラグ混合率を正確に求めておくことが非常に重要と考えられる。

高炉セメントのスラグ混合率は、土木学会基準JSCE-D501-2006 高炉スラグ微粉末の混入率および混合率試験方法(案)に示されるEDTA-トリエタノールアミン混合溶液を用いた選択溶解法や、スラグの結晶化によるエンタルピー変化の測定による手法<sup>2)</sup>が提案されているが、これらの手法は高炉セメントの混合前のポルトランドセメントやスラグを別途必要とする。

筆者らはスラグは非晶質であるが、900°C程度に加熱するとメリライト(ゲーレンナイト-オケルマナイト固溶体)およびメルビナイトへ結晶化することを利用し、混合前のポルトランドセメントやスラグを別途必要とせず、X線回折リートベルト法を用いて高炉セメント中のスラグ混合率を正確に測定できることを既報にて示した<sup>3)</sup>。しかし、ここでの検討は普通セメントに粉末度4000

クラスのスラグを用いた場合に限定されていた。

そこで本研究では、スラグの結晶化による高炉セメント中のスラグ量の定量を、汎用的な分析手法として確立することを目的に、より詳細な検討を行うこととした。具体的には、ベースポルトランドセメントの鉱物組成やスラグ粉末度を変化させた際のスラグ量の定量性や、繰り返し測定精度、加熱によるクリンカー組成への影響について検討した。また、結晶化スラグの鉱物組成から化学組成を逆算し、結晶化による酸化プロセスに及ぼす共存クリンカー量の影響について考察した。

さらに、同様の手法を高炉セメント硬化体中のスラグ反応率測定に適用し、未反応スラグの化学組成について検討を行った。

## 2. 高炉セメント中のスラグ量の測定

### 2.1 実験概要

#### (1) 使用材料

本実験では、高炉セメントの試製用として混合材を含まない普通セメント(N)、中庸熱セメント(M)および高炉スラグ微粉末4000、8000を用いた。また、スラグ量の繰り返し測定精度評価用として、実機製造の高炉セメントB種(BB)をそれぞれ用いた。使用材料の化学組成および物性を表-1に示す。

表-1 使用材料の化学組成および物性

	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Blaine* (cm <sup>2</sup> /g)	Chemical composition (%)					
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
N	3.16	3250	21.5	5.5	2.9	64.3	1.9	1.8
M	3.24	3100	23.1	4.5	4.2	63.3	1.0	2.1
BB	3.05	3880	26.3	9.5	1.8	54.6	3.5	2.1
BFS 4000	2.91	4010	34.4	16.1	0.4	41.4	5.8	-
BFS 8000	2.91	7300	33.7	16.2	0.6	42.1	5.4	-

\*Blaine specific surface area

\*1 日鐵セメント(株) 技術部 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)

## (2) スラグ混合率の測定

高炉セメントのスラグ混合率は、N に粉末度 4000 のスラグを 0～60%まで混合した試料(N-BS4), M に粉末度 8000 のスラグを 40～80%まで混合した試料(M-BS8)をそれぞれ用いた。繰り返し測定精度の確認として実機製造した高炉セメント B 種を用いた。試料はスラグを結晶化させるために 900℃で 30 分の加熱を行った後、XRD 測定に供した。

XRD の測定条件は、ターゲット CuK $\alpha$ , 管電圧 45kV, 管電流 40mA, 走査範囲 10-70 deg.2 $\theta$ , ステップ幅 0.02 deg. とし、半導体型高速検出器を用いた。リートベルト解析は SIROQUANT Ver3.0 を用いた。多相試料のリートベルト法による定量では、各相の線吸収係数の差異に起因する吸収効果(micro absorption)が定量値に影響を及ぼすことが知られており、測定試料の平均的な線吸収係数と各相の線吸収係数の差異および各相の粒子サイズを用いた補正法が提案されている<sup>46)</sup>。本研究では、定量対象相の粒径を直径 10 $\mu$ m と仮定して micro absorption の補正を行った。

本実験での解析の対象とした鉱物はポルトランドセメント由来として C<sub>3</sub>S(M<sub>3</sub>), C<sub>2</sub>S( $\beta$ ), C<sub>3</sub>A(立方晶, 斜方晶), C<sub>4</sub>AF, 無水石こう, MgO を設定した。これらに加え、結晶化したスラグであるゲーレンナイト(2CaO $\cdot$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\cdot$ SiO<sub>2</sub>), オケルマナイト(2CaO $\cdot$ MgO $\cdot$ 2SiO<sub>2</sub>), メルビナイト(3CaO $\cdot$ MgO $\cdot$ 2SiO<sub>2</sub>)および C<sub>3</sub>S の分解により生成した C<sub>2</sub>S( $\alpha'$ )相および f-CaO を加え解析した。

高炉スラグの混合率は、定量されたゲーレンナイト, オケルマナイト, メルビナイト 3 鉱物の合計量とした。厳密には、加熱に際しスラグの結晶化プロセスでの増量や、セメント中の 2 水石こうや半水石こうの脱水による減量が考えられるが、本研究での加熱による質量変化は最大で $\pm$ 0.5%程度であり、スラグ混合率の測定に及ぼす影響は小さいことから、工学的な利便性を考慮し、スラグ混合率は単純に 3 鉱物定量値の合算量とした。本研究の検討には含まれないが、例えば高炉セメント中に石灰石微粉末が混和された場合など、高炉セメントの強熱減量が大きい場合には質量変化の補正が必要と考えられる。

また、リートベルト法にて含有量の低い鉱物を定量する場合には、プロファイル関数, 格子定数, 選択配向等のパラメーターを全て精密化すると計算が無意味な値へ収束する可能性が高くなる。本研究での解析においては、C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S( $\beta$ )はプロファイル関数, 格子定数, 選択配向パラメーターを精密化し、C<sub>3</sub>S 含有量の少ない試料では格子定数のみを精密化した。C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, MgO についてはプロファイル関数, 選択配向パラメーター, 格子定数を一般的な値に固定した。無水石こう, Lime, ゲーレンナイト, オケルマナイト, メルビナイト, C<sub>2</sub>S( $\alpha'$ )はプロ

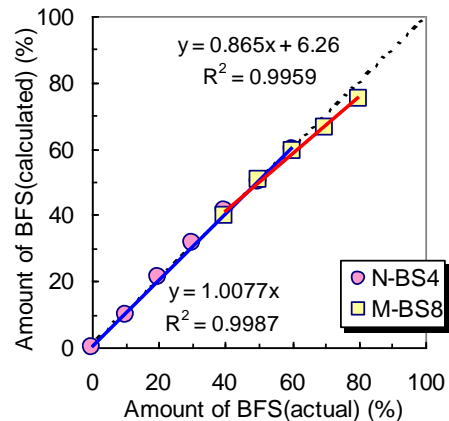


図-1 スラグ混合率

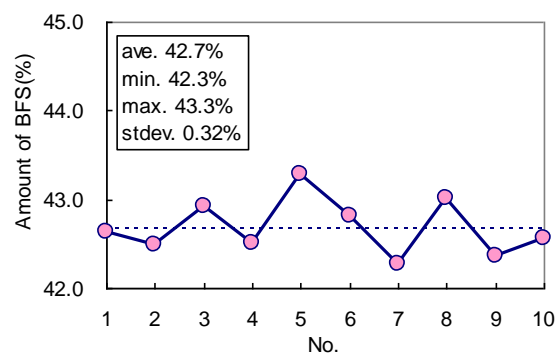


図-2 スラグ混合率の繰り返し測定結果

ファイル関数, 選択配向パラメーターを一般的な値に固定し、格子定数のみを精密化した。以上の設定を基本として、鉱物含有量およびフィッティングの状況に応じ各パラメーターを注意深く設定することで、本研究でのリートベルト解析は各可変パラメーターの無意味な値への収束は防がれていると考えられる。

## 2.2 実験結果および考察

### (1) スラグ混合率

図-1 に普通セメント+スラグ 4000(N-BS4)および中熱セメント+スラグ 8000(M-BS8)での高炉セメントのスラグ混合率測定結果をそれぞれ示す。N-BS4 では、リートベルト法により得られたスラグ混合率は実際の値とよく一致した。なお、スラグ混和のない N 単味の加熱試料からはゲーレンナイト等のスラグの結晶化により生成する鉱物は認められなかった。M-BS8 では、スラグ混合率が 60%までの範囲では定量されたスラグ混合率は実際の値とよく一致したが、スラグ混合率が 70%, 80%ではスラグ混合率は低く見積もられる傾向にあった。この原因は後に考察することとする。以上の結果から、スラグ混合率が 60%程度の範囲において、ベースセメントの鉱物組成やスラグ粉末度によらず、高炉セメント中のスラグ混合率を精度よく測定することができると考えられ

る。

実機製造した高炉セメント B 種について、10 回のサンプルホルダーへの試料充填、XRD 測定を繰り返し行い、リートベルト法によるスラグ混合率の定量精度を確認した。結果を図-2 に示す。得られた定量値の標準偏差は 0.32% と小さく、リートベルト法によるスラグ混合率の定量値は高い精度を有していることが確認された。

(2) 加熱によるセメントおよびスラグ鉱物組成の変化

高炉セメント試料の加熱により、 $C_3S$  の  $C_2S+Lime$  への分解が認められた。そこで、加熱試料中の  $C_2S$  量について、 $(C_3S+C_2S)$  合算量に対する  $C_2S$  の割合として整理し、高炉セメントのスラグ混合率との関係について示したのが図-3 である。ここで、 $C_2S$  量は  $\alpha'$ 、 $\beta$  相の合算量とした。スラグ混合率と試料中の  $C_2S$  の割合には非常に高い相関が認められ、N-BS4、M-BS8 のいずれもスラグ混合率が増すほど試料中の  $C_2S$  の割合は増加した。したがって、試料中のクリンカー量が少なくスラグ量が多いほど、 $C_3S$  の  $C_2S$  への分解が促進されるといえる。また、物質収支を考慮すると  $C_3S$  分解量に対する Lime の生成量は少なく、 $C_3S$  の分解により生成した  $CaO$  は一部スラグの結晶化に用いられているものと思われる。そこで、スラグの結晶化した鉱物であるゲーレンナイト、オケルマナイト、メルビナイト 3 鉱物の鉱物組成について検討することとした。

図-4 には、高炉セメントのスラグ混合率とスラグが結晶化した 3 鉱物中のメリライトの割合との関係を示す。ここで、メリライト量はゲーレンナイトとオケルマナイトの合算量とした。N-BS4、M-BS8 のいずれもスラグ混合率とメリライトの割合には非常に高い相関が認められ、スラグ混合率が高いほどメリライトの比率が高く、スラグ混合率が低いとメルビナイトの比率が増す傾向が確認された。したがって、スラグの結晶化プロセスは共存するクリンカー量の影響を受け、その鉱物組成は変化するといえる。また、図-4 より N-BS4 と M-BS8 は同一直線上にはなく、スラグの化学組成に応じて結晶化した際の鉱物組成は異なると考えられる。筆者らはこれまでも様々な化学組成のスラグを用いても高炉セメント中のスラグ混合率を正確に測定できることを示しており<sup>3,7)</sup>、スラグの化学組成に応じて結晶化後の鉱物組成が変化し、3 鉱物の合計量として評価することがスラグ化学組成に依存せずにスラグ混合率の測定が可能となる一因と考えられる。

ここで、ゲーレンナイト、オケルマナイト、メルビナイトの組成をそれぞれ  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 (C_2AS)$ 、 $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 (C_2MS_2)$ 、 $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 (C_3MS_2)$  と仮定し、得られた結晶化スラグの鉱物組成から化学組成を逆算して求めた。化学組成は上記仮定に従い、少量成分は考

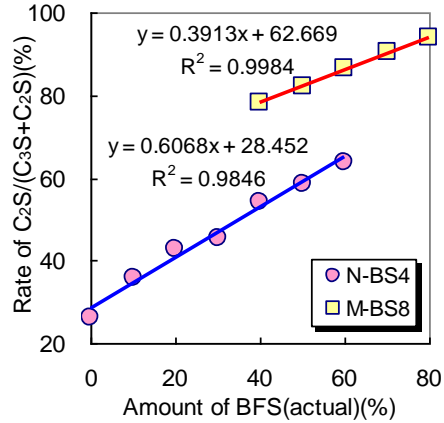


図-3 加熱による  $C_2S$  量の変化

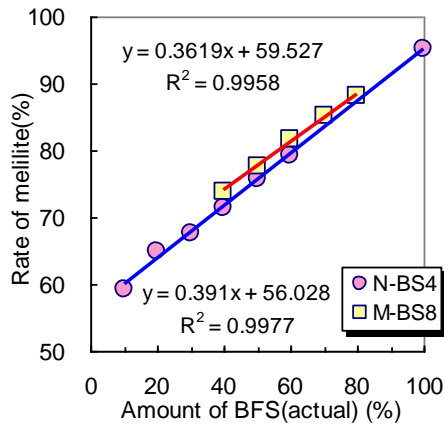


図-4 スラグ混合率と結晶化したスラグ鉱物中のメリライトの割合との関係

慮せずに  $CaO$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$  の合計で 100% とした。結晶化したスラグ鉱物組成から逆算して求めた化学組成について、表-2 には N-BS4、表-3 には M-BS8 の結果をそれぞれ示す。表中には実験に用いたスラグの化学組成を 4 成分で 100% となるように補正してあわせて示した。

表-2 より、N-BS4 については、各スラグ混合率におけるスラグの化学組成は実験に用いた元のスラグ化学組成と概ね一致したが、スラグに共存するクリンカー鉱物の影響により  $CaO$  量が増加し、 $SiO_2$  および  $Al_2O_3$  量が減少する傾向にあった。これは、先に述べたように  $C_3S$  の分解により生成した  $CaO$  がスラグ結晶化の際に一部取り込まれる影響と考えられる。

表-3 に示した M-BS8 についても同様な傾向にあったが、スラグ混合率測定値が低く見積もられた 70%、80% において結晶化スラグの化学組成のうち、 $SiO_2$  量および  $Al_2O_3$  量は元の化学組成とは大きく異なった。したがって、結晶化スラグの化学組成が元のスラグとは大きく異なる場合には、スラグ混合率を正確に測定されていない

ものと判断できる。

以上の検討から、加熱により非晶質であるスラグを結晶化し、リートベルト法によりスラグ混合率を測定する手法は、スラグの結晶化は酸化プロセスであり増量を伴うこと、共存するクリンカー鉱物から一部化学成分が取り込まれることが確認され、これらはスラグ混合率が高く見積もられる要因となる。一方で、スラグが結晶化する際に仮定した鉱物(ゲーレンナイト, オケルマナイト, メルビナイト)以外の鉱物が生成することも考えられる。本研究でのスラグ単体試料を加熱した場合には、 $C_2S(\beta)$ が2-3%程度定量され、これはスラグ混合率が低く見積もられる要因となる。この手法による高炉セメント中のスラグ混合率の測定では、スラグ混合率が10~60%の範囲においては、これら双方の要因が相殺され、結果としてスラグ混合率を正確に測定することができたものと思われる。したがって、前述のような問題も存在するものの、スラグの定量分析への工学的な利用は適用範囲を限定すれば十分に可能なものと判断され、より厳密な検討は今後の課題と認識している。

### 3. 高炉セメント硬化体中のスラグ反応率測定

前章にて、スラグの結晶化による高炉セメント中のスラグ混合率の測定は高い精度を有し、スラグの定量分析への工学的な利用が可能であることを示した。筆者らは、同様の手法を用いて高炉セメント硬化体中のスラグ反応率を測定し、EDTA-トリエタノールアミン混合溶液を用いた選択溶解法により求めたスラグ反応率と高い相関があり、反応率が40%程度以上で選択溶解法による値と同等となることを報告している<sup>3)</sup>。反応率が40%程度よりも低い領域では、リートベルト法により求めたスラグ反応率は選択溶解法と比較して高く見積もられる傾向にあり、両手法の定量値の差異は未水和スラグ粒子界面に形成される溶脱層<sup>8)</sup>の影響が考えられた。

また、スラグの結晶化により反応率を測定するためには、スラグ以外の鉱物や水和物が加熱によりスラグを結晶化した場合と同一の鉱物が生成しないことが必要である。この直接的な検証は難しいが、ポルトランドセメントおよびその硬化体の加熱試料では、スラグを結晶化した際に生成する鉱物は認められないこと、シリケートを含まないアルミネート系水和物やハイドロタルサイト系水和物(Mg-Al-OH-X)<sup>9-13)</sup>からスラグを結晶化した際と同一の鉱物を生成する可能性は低いものと判断し、スラグ反応率の定量的な検討ができるものと考えた<sup>14)</sup>。

ここでは、高炉セメント硬化体中の未反応スラグの定量に際し、前章で用いた結晶化スラグの鉱物組成から化学組成を算定する手法を用い、未反応スラグの化学組成について検討を行うこととした。

表-2 結晶化したスラグ鉱物組成から逆算した化学組成(N-BS4)

Amount of BFS(%)	Chemical composition (%)			
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
10	45	32	14	8
20	45	32	16	7
30	44	32	15	8
40	44	31	18	7
50	44	31	18	7
60	43	30	20	6
100	42	33	19	7
BFS4000	42	35	17	6

表-3 結晶化したスラグ鉱物組成から逆算した化学組成(M-BS8)

Amount of BFS(%)	Chemical composition (%)			
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
40	44	32	16	8
50	43	32	18	7
60	43	31	20	6
70	42	29	23	5
80	42	28	25	5
BFS8000	43	35	17	5

表-4 使用材料の化学組成および物性

	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Blaine* (cm <sup>2</sup> /g)	Chemical composition (%)					
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
N2	3.16	3180	20.9	5.3	2.9	64.8	1.9	2.3
M2	3.23	3100	21.4	4.2	4.1	62.4	1.9	2.3
L	3.26	3390	24.8	3.6	3.4	63.0	1.4	2.5
BFS 4000B	2.91	4370	33.0	14.4	0.8	42.0	6.1	1.8
BFS 6000B	2.91	5810	32.7	14.6	0.4	42.2	5.4	3.7

\*Blaine specific surface area

### 3.1 実験概要

#### (1) 使用材料と水和試料の調製

本実験では、前章とは異なるロットの混合材を含まない普通セメント、中庸熱セメント、低熱セメントおよび粉末度 4000, 6000 のスラグを用いた。使用材料の化学組成および物性を表-4 に示す。高炉セメントペーストの配合は、各ポルトランドセメントにスラグを内割 45% 置換した高炉セメント 6 種類を用い、水結合材比を 50% とした。以降では、ベースポルトランドセメントの種類を区別せずに、粉末度 4000 のスラグを用いた高炉セメントを B4, 粉末度 6000 を用いたものを B6 の略記号を用いて表すこととする。

セメントペーストの混練はハンドミキサーにて 2 分間行い、4×4×16cm の型枠に成型し 1 日間(低熱セメントベ

ースは2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。測定材齢は3, 7, 28, 56日とした。

### (2)スラグ反応率の測定

水和試料は多量のアセトンにより水和停止し、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と平均粒径3μmのコランダム( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の混合を行った。

XRDの測定条件、リートベルト解析設定および定量対象鉱物は前章と同様とした。ただし、硬化体の加熱試料中の非晶質または未知鉱物の存在の可能性を考慮し、XRDの測定は内部標準物質を内割10%混合して行った。スラグ反応率は、得られた結晶化スラグ3鉱物量を内標準物質定量値で補正し、未水和高炉セメント中のスラグ混合率測定値との比により算出した。なお、非加熱試料を用いたセメント鉱物反応率、水和生成物量の測定、および結合水量の測定も別途行っているが、本研究では検討対象外とした。

### 3.2 実験結果および考察

図-5 および図-6 にスラグ反応率と結晶化した未反応スラグの鉱物組成から逆算して求めた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量、 $\text{MgO}$  量との関係をそれぞれ示す。ややばらつきもあるが、スラグ反応率と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量、 $\text{MgO}$  量には相関が認められた。また、スラグの種類により両者は異なる回帰式が得られたが、ベースポルトランドセメント種類の影響は認められなかった。このように経時で未反応スラグ中の化学組成が変化することは、スラグ中の各化学成分は均一に溶解していないことを意味する。スラグの反応の進行とともに未反応スラグ中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量は低下していることから、相対的に  $\text{Al}$  の溶解速度は速く、一方で  $\text{MgO}$  量は経時で増大していることから  $\text{Mg}$  の溶解速度は遅いことが考えられる。この傾向は、SEM および EDX 分析にて未水和スラグ粒子およびスラグ粒子内外部の水和物を観察した既往の研究<sup>8)</sup>と一致しており、この結果を裏付けるものと考えられる。また、粉末度4000と6000のスラグで傾向が異なるが、反応速度の差異やスラグの化学組成、石こう量等の影響が考えられる。さらに、図-4に示したように、未水和高炉セメントにおいては、スラグ混合率とメリライトの比率に高い相関が認められたが、硬化体中の未反応スラグではスラグ反応率とメリライトの比率に相関は認められなかった。これは、図-5、図-6に示したようにスラグ水和反応プロセスでスラグ中の各化学成分が均一に溶解せず、化学組成が経時で変化するためと推察される。

なお、既報において溶出しやすいイオンが溶脱して残った部分である溶脱層は、加熱により結晶化しないという仮説を立てたが<sup>3)</sup>、本研究では、結晶化スラグの鉱物組成より求めた未反応スラグの化学組成は、経時で変化

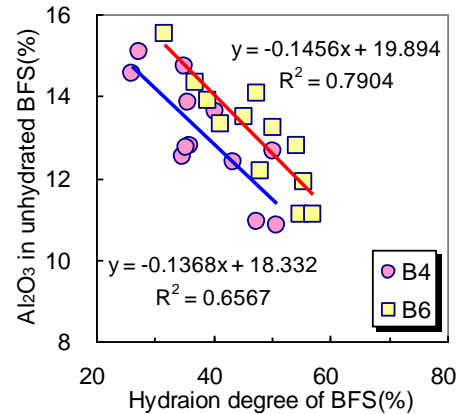


図-5 スラグ反応率と未反応スラグ中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量との関係

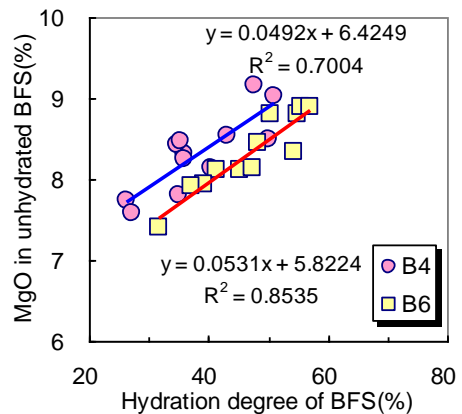


図-6 スラグ反応率と未反応スラグ中の  $\text{MgO}$  量との関係

する傾向が確認された。したがって、この仮説の検証にはさらに今後の検討が必要であると思われる。いずれにせよ、スラグの水和反応メカニズムは十分に明らかにされておらず、化学量論的な検討においてもスラグ中の各化学成分は均一に溶解するという仮定を取らざるを得ないのが現状であり<sup>13, 15-18)</sup>、特に  $\text{Al}$  および  $\text{Mg}$  の溶解、水和物生成プロセスを明らかにする必要があると考えられる。今後、このような観点からスラグの水和反応におけるカルシウムアルミネート系水和物、ハイドロタルサイト生成量について詳細な検討を行う予定である。

### 4. まとめ

スラグの結晶化による高炉セメント中のスラグ混合率および、高炉セメント硬化体中のスラグ反応率の測定をX線回折リートベルト法を用いて行い、その適用範囲や定量精度について検討した結果、以下の結論が導かれた。

(1) スラグ混合率が10~60%の範囲において、ベースポ

ルトランドセメントの鉱物組成やスラグ粉末度に依存せずに、高炉セメント中のスラグ混合率を正確に測定できた。

- (2) スラグ混合率が43%程度の高炉セメントB種における、スラグ混合率の繰り返し測定での標準偏差は0.32%と高い精度を示した。
- (3) 高炉セメント中の $C_3S$ は、加熱により $C_2S$ へと分解し、その程度は共存するスラグ量に依存した。
- (4) スラグの結晶化により生成したゲーレンナイト、オケルマナイト、メルビナイトの3鉱物に占める、ゲーレンナイトとオケルマナイトの合算量であるメリライト量の割合はスラグ混合率と非常に高い相関が認められた。
- (5) 結晶化したスラグの鉱物組成から逆算して求めたスラグの化学組成は、共存するクリンカー鉱物量によって変化し、スラグの結晶化の酸化プロセスにおいて $C_3S$ の分解により生成した $CaO$ がスラグ結晶化の際に一部取り込まれることが考えられた。
- (6) 結晶化によるスラグ量の定量分析は、厳密には定量値が増減する双方の要因があるが、実際にはこれらの要因が相殺することでスラグ混合率を正確に測定できるものと考えられ、工学的利用は可能と判断された。
- (7) 高炉セメント硬化体中の未反応スラグの化学組成は経時で変化し、スラグの反応プロセスにおいて各化学成分は一様に溶解せず、 $Al$ の溶解は速く、 $Mg$ の溶解は遅い傾向にあることが示唆された。

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

#### 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) 井元晴丈ほか：示差走査熱量計(DSC)によるセメントの高炉水砕スラグ置換率の測定，コンクリート工学年次論文集，Vol.28, No.1, pp.29-34, 2006
- 3) 佐川孝広，名和豊春：リートベルト法および選択溶解法による高炉スラグの反応率測定，コンクリート工学年次論文集，Vol.28, No.1, pp.209-214, 2006
- 4) G.W. Brindley: The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods, Phil. Mag., Vol.36, pp.347-369, 1945
- 5) J.C. Taylor and C. Matulis: Absorption Contrast Effects in the Quantitative XRD analysis of Powders by Full Multiphase Profile Refinement, J. Appl. Cryst, Vol.24, pp.14-17, 1991
- 6) 中井泉，泉富士夫編集：粉末X線解析の実際第二版，朝倉書店，pp.131-133, 2009
- 7) 佐川孝広，名和豊春：高炉セメント中のスラグ混合率の測定，日本建築学会大会学術講演梗概集(関東)，pp.273-274, 2006
- 8) 田中弘文，戸谷陽一，斉藤豊：ガラス状高炉スラグおよび合成スラグの水和，セメント技術年報，No.35, pp.53-56, 1981
- 9) K. Luke and F.P. Glasser: Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements, Cem. Concr. Res., Vol.17, pp.273-282, 1987
- 10) K. Luke and F.P. Glasser: Internal chemical evolution of the constitution of blended cements, Cem. Concr. Res. Vol.18, pp.495-502, 1988
- 11) J.S. Lumley, R.S. Gollop, G.K. Moir and H.F.W. Taylor: Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland cements, Cem. Concr. Res. Vol.26, pp.139-151, 1996
- 12) H.F.W. Taylor: Cement Chemistry 2nd. edition, Thomas Telford, pp.262-271, 1997
- 13) J.M. Richardson, J.J. Biernacki, P.E. Stutzman and D.P. Bentz: Stoichiometry of Slag Hydration with Calcium Hydroxide, J. Am. Ceram. Soc., Vol.85, No.4, pp.947-953, 2002
- 14) 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
- 15) Wei Chen: Hydration of Slag Cement, Theory, Modeling and Application, PhD. Thesis, University of Twente, 2006
- 16) 佐伯竜彦，佐々木謙二：セメント-高炉スラグ微粉末系結合材が生成するC-S-HのCa/Si比の予測手法に関する検討，セメント・コンクリート論文集，No.61, pp.34-40, 2007
- 17) 高松伸之，丸山一平，五十嵐豪，寺元篤史：高炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化体の若材齢体積変化と水和反応に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.31, No.1, pp.187-192, 2009
- 18) S. Goto: Hydration of hydraulic materials - a discussion on heat liberation and strength development, Advances in Cement Research, Vol.21, No.3, pp.113-117, 2009