論文　選択溶解組み合わせ法によるセメント及びペースト中の高炉スラグの定量と反応の検討

二戸　信和[*1]・羽原　俊祐[*2]・伊藤　匡[*3]・小山田　哲也[*4]

要旨：従来単独で行われた選択溶解法を組み合わせることにより，セメント中の高炉スラグの含有量の直接定量が可能となった。サリチル酸－メタノール法で溶解後，続けてKOH－サッカロース法で溶解する方法である。水和高炉セメントペースト中の高炉スラグの定量も，補正が必要であるが，可能である。この方法により、高炉スラグの反応率が測定できる。高炉スラグの粉末度とSO_3量を変えた高炉セメントを用いて，高炉スラグの反応率を測定した。高炉スラグの粉末度を3000cm^2/gまで粗くし，SO_3量を4%に増量すると，高温養生条件においても高炉スラグの水和反応が抑制された。

キーワード：選択溶解，高炉セメント，高炉スラグ，粉末度，SO_3量，反応率

1. はじめに

混合材の利用は，コンクリートの耐久性向上のみならず CO_2 排出抑制に繋がる環境負荷低減の重要な取り組みである。欧州を中心に，汎用セメントに占める混合セメントの割合は，50%以上になっており，混合材の種類も国や地域毎に，地域の状況に合わせて異なる。我が国においても，グリーン購買の観点から高炉セメントがオイルショック以降，徐々にポルトランドセメントと置き換わって使用され，現在では全セメント量の20%以上を占め，今後も混合セメントの使用割合は増加すると予見される。

適正な混合セメントの材料設計を行うためには，混合材の反応率，つまり，セメント及び硬化体中の未水和の混合材の定量方法が必要である。また，混合材の定量方法は，規格と仕様の観点からも必要な技術である。

高炉スラグの定量方法として，**表－1** に示すようにX線回折法，選択溶解法，顕微鏡法がある。スラグはガラス相であることから，X線回折では定量することができない。したがって，電気炉を用いて，600-900℃の範囲で加熱し，スラグを結晶化（失透）させ，メリライトを定量しようとするものが，失透法であり，問題点としては，メリライト以外の結晶の定量が難しいこと，失透条件の検討を行なわなければならないことが挙げられる。また，混合セメント中のスラグと同一のスラグ入手が必要である。

近年適用されはじめたX線回折法のリートベルト法は，すべての回折線を利用して，セメント鉱物の含有量をもとめセメントの含有量を除外することにより，間接的に高炉スラグの含有量を定量する方法である。問題点としては，装置が汎用ではないため，一般の試験所での測定には不向きであること，X線回折法はスラグを直接定量する方法ではない間接法であり，そのため誤差も生じやすい。

顕微鏡法は，20μm以上に篩分けした混合セメントから，スラグの粒の和を計測し，全粒中の割合をもとめるものであるが，測定手間（時間）と粒度分布などの影響が問題となる。現在の定量方法では，適切に混合セメント中のスラグ（混合材）を定量するには不十分である。

選択溶解法は，混合材以外を溶解させて，残渣から混

表－1　スラグの定量方法

定量方法	問題点	精度
X線回折（間接法） ・失透法 ・ﾘｰﾄﾍﾞﾙﾄ法	-失透条件 -同じスラグの入手が必要	△ ○-△
選択溶解法（直接法）[2)] ・ｻﾘﾁﾙ酸-ｱｾﾄﾝｰﾒﾀﾉｰﾙ法[1)] ・ﾄﾘｴﾀﾉｰﾙｱﾐﾝ法	-残渣の補正 -スラグの部分溶解	○-△ ○-△
顕微鏡法（直接法）	篩分け、粒度分布の影響	○-△

精度　△：10-5%、○：5%以下

表－2　選択溶解法の特徴（○：溶解、▲：残渣）

	ｻﾘﾁﾙ酸-ﾒﾀﾉｰﾙ法[3)]	KOH-ｻｯｶﾛｰｽ法[4)]
C_3S	○	▲
C_2S	○	▲
C_3A	▲	○
C_4AF	▲	○
石こう	▲	○
高炉ｽﾗｸﾞ	▲	▲

*1　（株）デイ・シイ　技術情報室　修士(工学)　(正会員)
*2 岩手大学　工学部建設環境工学科　准教授　博士(工学)　(正会員)
*3 岩手大学　工学部建設環境工学科
*4 岩手大学　工学部建設環境工学科　助教　博士(工学)　(正会員)

合材を定量しようとする直接法であるが，現在のスラグの定量方法として提案されているサリチル酸－アセトン－メタノール法[1)]では，残渣中に間隙質相（C_3A, C_4AF）及び石こうなどが残り，これについて，別に求めたセメント残渣成分の補正が必要となる。EDTA・トリエタノールアミン法では，スラグの一部が溶解するので、この条件の決定や補正が必要となる。

その他の選択溶解方法として，カルシウムシリケートを溶解させ，間隙質相及び石こう（含硫酸アルカリ）を残すサリチル酸－メタノール法は再現性の高く，精度の高い方法[3)]として認められている。W. A. Gutteridge により開発された KOH-サッカロース（スクロース）法[4)]は，煮沸した KOH-サッカロース水溶液でセメントを処理し，間隙質及び石こうを溶解させ，ケイ酸カルシウム相（C_3S、C_2S）を残す方法であり，サリチル酸－メタノール法の逆手法である。概要を**表－2** に示す。

一方，高炉スラグの粉末度を低下させた高炉セメントをコンクリートに適用させた場合に発熱と収縮が抑制されたと報告[5)]がある。このメカニズムを含め，粉末度の低い高炉スラグの反応について十分な解析がされていない。

これまで単独で行なわれた 2 つの選択溶解法を組み合わせ，ポルトランドセメント構成成分のみを溶解し，混合材を定量する方法を検討した[6)]。また，参考にフライアッシュを混合したセメントの混合材の定量についても検討した。さらに，混合材の定量方法を高炉セメントのセメントペーストに適用させた[7)]。本報告では，粉末度の小さい高炉スラグの水和反応を検討した。

2. 実験

2.1 混合セメント中の混合材の定量

(1) 使用材料

フライアッシュ，高炉スラグ（ブレーン比表面積 3800cm^2/g），研究用普通ポルトランドセメントを用い，またフライアッシュ及び高炉スラグをそれぞれ 25%混合した混合セメントを調整した。

(2) 実験方法

フライアッシュ，高炉スラグおよび調整した混合セメントを用いて，選択溶解方法を行った。選択溶解方法の詳細は**表－3** に示す。溶解試験は各試験について 3 回行い，それらの平均値をもって溶解残渣とした。

表－3　選択溶解法の詳細

	ｻﾘﾁﾙ酸-ﾒﾀﾉｰﾙ法[3)]	KOH-ｻｯｶﾛｰｽ法[4)]
試料量	0.5 g	0.5 g
処理液	ｻﾘﾁﾙ酸　8 g ﾒﾀﾉｰﾙ　40ml	KOH　1 g サッカロース 3 g 水　30ml
処理時間	室温　1 時間攪拌	90℃　2 分攪拌
分離の方法	吸引ろ過　ろ紙５B	吸引ろ過
強熱温度	950℃	950℃

表－4　選択溶解法のステップ

	ｻﾘﾁﾙ酸-ﾒﾀﾉｰﾙ法	KOH-ｻｯｶﾛｰｽ法
ステップ A	①	
ステップ B		①
ステップ C	①	②
ステップ D	②	①

①、②は操作の数と順番

また，選択溶解の方法の組み合わせ方法を**表－4** に示す。サリチル酸-メタノール法(ステップ A)のみ，KOH－サッカロース法(ステップ B)のみ，サリチル酸－メタノール法で処理後に，KOH－サッカロース法の実施(ステップ C)，KOH－サッカロース法で処理後に，サリチル酸－メタノール法の実施(ステップ D)の 4 種類とした。ステップ C 及びステップ D は手法の順番が入れ替わる。混合材だけを残存するために，KOH－サッカロース法では，KOH 量を文献より低くする工夫を行った。

2.2 高炉セメントペースト中の高炉スラグの定量

(1) 使用材料

表－5 に使用したセメント，高炉スラグ微粉末，無水石こうの比表面積，化学成分を示す。セメントは，混合材を含有しない実機で製造した普通ポルトランドセメントを用いた。高炉スラグ微粉末は，ブレーン比表面積

表－5　母体材料の化学成分

	比表面積 (cm^2/g)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
セメント	3240	21.00	5.28	3.14	63.75	1.92	2.15	0.36	0.40
高炉スラグ 1	4300	34.17	14.31	0.39	42.87	5.83		0.20	0.34
高炉スラグ 2	3090	33.69	14.05	0.39	43.24	6.13		0.22	0.34
無水石こう	3450	0.40	0.10	0.00	36.90	0.00	57.10		

表－6　混合セメント試験水準

	高炉スラグ ブレーン(cm^2/g)	スラグ量 (%)	SO_3量 (%)
No1	－	－	2.2
No2	4500	40	2.2
No3	3000	40	2.2
No4	3000	60	0.9
No5	3000	60	4.0

(3090，4300cm^2/g)の異なる 2 種類を用いた。粉末度が細かい方の比表面積が 4300cm^2/g の高炉スラグ微粉末が高炉セメント B 種に用いられているものである。石こうは天然の無水石こうの粉末を用いた。

表－5 の材料を用いて 5 種類の試製のセメントを作成した。試製したセメントの試験水準を**表－6** に示す。**表－6** の試料 No1 が**表－5** の普通ポルトランドセメントのみである。試料 No2 は、高炉スラグ微粉末 4300cm^2/g のものを用いて, スラグ量 40%で SO_3 量が 2.2%となるように試製した。試料 No2 が従来の高炉セメント B 種(JIS R 5211)に相当する。

試料 No3 は, 試料 No2 の高炉スラグ微粉末の粉末度が 3090cm^2/g のものを用いてスラグ量 40%で SO_3 量が 2.2%となるように試製した。試料 No2 と試料 No3 は高炉スラグ微粉末の粉末度が異なるのみである。

試料 No4 は，高炉スラグ微粉末の粉末度が 3090cm^2/g のものを用いてスラグ量 60%となるように試製した。ここでは無水石こうは添加していない。試料 No5 は，高炉スラグ微粉末の粉末度が 3090cm^2/g のものを用いてスラグ量 60%，SO_3 量が高炉セメント B 種の JIS 規格の上限である 4.0%となるように試製した。試料 No4 と試料 No5 はスラグ量が同一で SO_3 量が異なる。

表－7　高炉スラグ及びフライアッシュの溶解残渣

	高炉スラグ微粉末	フライアッシュ
ステップ A	99.3%	98.5%
ステップ B	97.9%	95.7%

表－8　混合セメントの溶解残渣

	25％高炉セメント	25％フライアッシュセメント
ステップ A	37.5%	38.0%
ステップ B	84.2%	82.9%
ステップ C	25.3%	25.5%
ステップ D	30.9%	33.4%

(2) 実験方法

表－6 で示した 5 種類の材料を用いてセメントペーストは W/C=50%で練り混ぜた。養生温度は 20℃，40℃および 60℃の 3 水準で行った。60℃における養生は，マスコンクリート構造物の内部温度が断熱温度上昇により 60℃程度となることから設定した。ただし，60℃養生の開始時間はペーストを練り混ぜてから 6 時間後とした。所定の材齢まで養生を行い，所定の材齢後(7 日，28 日，91 日)取り出し，105℃乾燥によって水和停止を行った。高炉スラグの定量方法は，前項の混合材の定量方法で検討した最もよい方法で選択溶解法の組み合わせで行った。セメントペーストの強熱減量は 950℃で行った。

また, 養生温度の 20℃と 60℃の 2 水準については，JIS R 5203「セメントの水和熱測定方法（溶解熱方法）」に準拠し，水和熱を測定した。

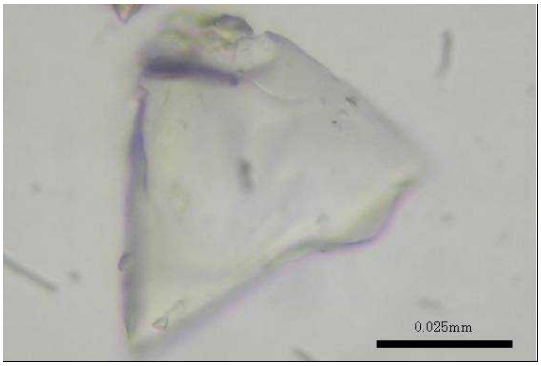
3. 結果および考察

3.1 混合セメント中の混合材の定量

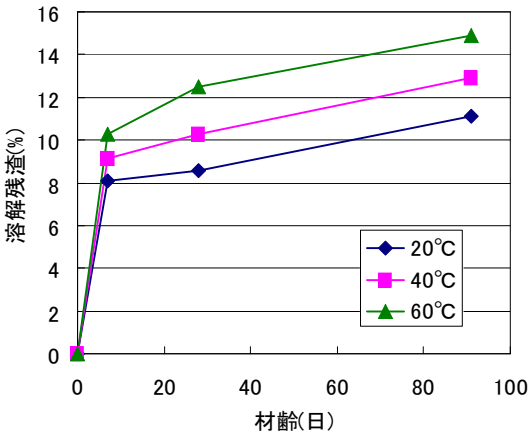
ステップ A,B により求めた強熱後の溶解残差の定量結果を**表－7** に示す。スラグ及びフライアッシュは，ともにサリチル酸－メタノール法及び KOH－サッカロース法ではほとんど溶解しないことがわかる。

次に，スラグ微粉末及びフライアッシュをそれぞれ質量比で 25%を含む混合セメント（25%高炉セメント，25%フライアッシュセメント）を用い，溶解残渣を定量

図－1　高炉スラグ写真



図－2　ステップ C 処理後 25%高炉セメント中の高炉スラグ粒子



図－3　普通セメントペーストの溶解残渣

表－9　3 段階目の選択溶解の組み合わせによる溶解残渣

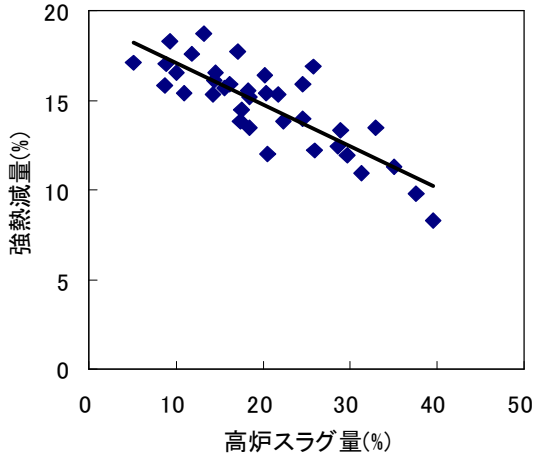
方法	セメントペースト(%)	高炉スラグ微粉末(%)
CA-SK 法	18.1	100
CA-CA-SK 法	14.1	74.1
CA-SK-CA 法	3.6	36.1

CA･･･サリチル酸-メタノール法
SK･･･KOH-サッカロース法

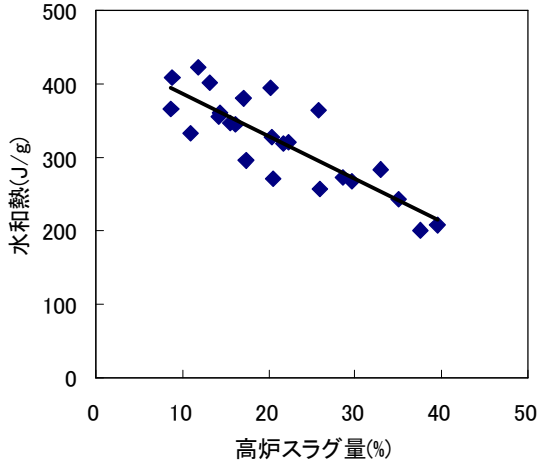
した。結果を**表－8** に示す。ステップ A では，間隙質相+混合材が残渣になり，ステップ B ではケイ酸カルシウム相+混合材が残渣となる。サリチル酸－メタノール法処理後に，KOH－サッカロース法を実施するステップ C では，残渣は混合材混合量 25.0%をわずかに上回るが，残渣を顕微鏡（**図－1,図－2**）で観察し，ほとんどが混合材であることを確認した。逆に，KOH－サッカロース法を実施した後に，サリチル酸－メタノール法を実施するステップ D では，ステップ C に比べ，5～8%高い値となり，ケイ酸カルシウム，混合材が未溶解であることがわかる。これは，ろ過の操作，攪拌の不均一性，ステップ B での溶解残渣が大きいことなどによるものであり，今後の検討が必要である。ここでは，ステップ C に従い，サリチル酸－メタノール法後に，KOH－サッカロース法を組み合わせて，連続実施することにより，混合セメント中のスラグ及びフライアッシュの混合量の定量ができることがわかる。

3.2 セメントペースト中の高炉スラグの定量

未水和セメント中の混合材の定量は 3.1 で述べたステップ C が有効であることがわかった。**図－3** に No.1 の普通ポルトランドセメントペーストにおいて，サリチル酸－メタノール法後に KOH－サッカロース法を組み合わ



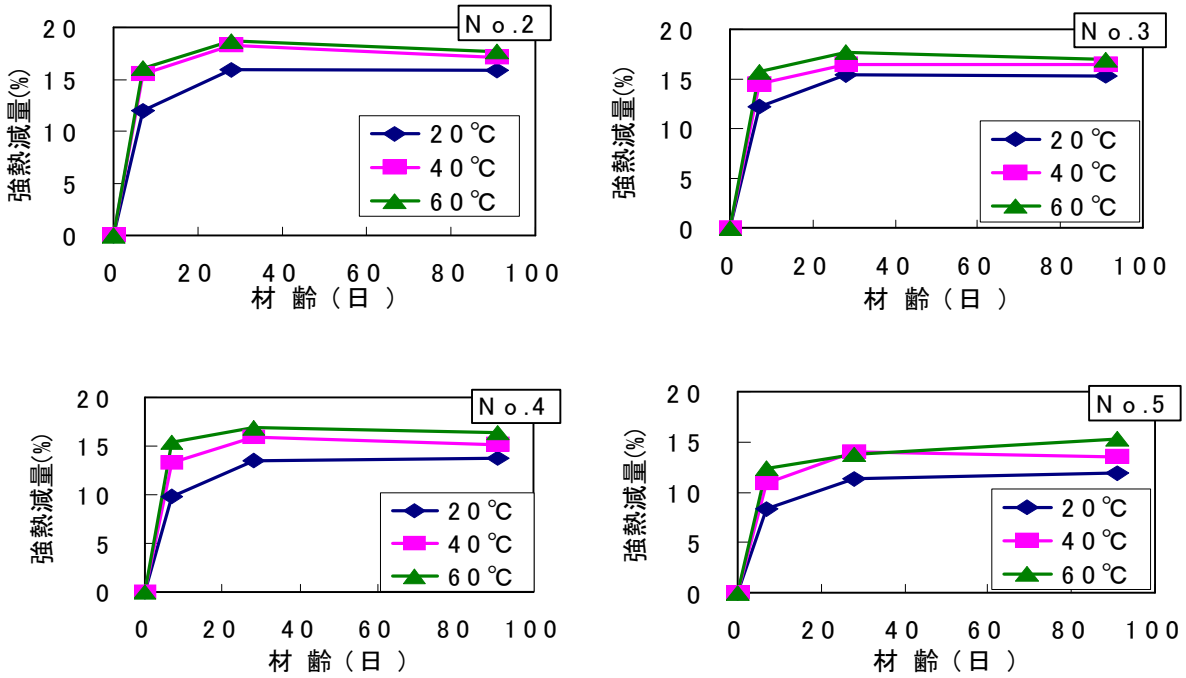
図－4　セメントペースト中の高炉スラグ量と強熱減量の関係



図－5　セメントペースト中の高炉スラグ量と水和熱の関係

せ(ステップ C)での方法での溶解残渣の結果を示す。材齢が長いほど，また養生温度が高いほど溶解残渣の量が多くなった。カルシウムシリケート水和物の一部が溶解残渣となったと考えられる。これは，水和物ではシリケートアニオンの重合が進むため，高温であるほど，材齢がたつほど残渣が多くなることが理解できる。

そこで，セメントペーストの溶解残渣の量を減少させるために，No.1 の 60℃養生での材齢 91 日のセメントペーストで選択溶解を 3 段階行った結果を**表－9** に示す。**表－9** 中の CA はサリチル酸－メタノール法を表し，SK は KOH－サッカロース法を表す。選択溶解を 3 段階に組み合わせることによりセメントペーストの溶解残渣を減少させることができたが，高炉スラグも溶解した。選択溶解を 3 段階以上組み合わせることは，高炉スラグも溶解となり，未反応高炉スラグの定量に適さない結果と



図－6　セメントペーストの強熱減量

なった。したがって，セメントペースト中の未反応高炉スラグの定量は，前項で検討したステップ C を用いて溶解させる。溶解後の残渣を普通セメントのペーストの溶解残渣から補正することよって未反応高炉スラグ量を求めることにした。式(1)によって，セメントペースト中の未反応高炉スラグ量を求められる。ただし，各値は105℃乾燥した試料に対する質量%である。

$$S=S_{SL}-S_N\times C\div 100 \qquad (1)$$

ここに，S：未反応高炉スラグ量(%)

S_{SL}：溶解残渣(%)

S_N：普通セメントペーストによる溶解残渣(%)

C：普通セメントの割合(%)

式(1)によって求めた未反応高炉スラグ量とセメントペーストの強熱減量の関係を**図－4** に示す。また，式(1)によって求めた未反応高炉スラグ量と水和熱の関係を図－5 に示す。**図－4**，**図－5** よりセメントペースト中の高炉スラグ量と強熱減量と溶解水和熱の結果と対比した。強熱減量が高いほど，また水和熱の高い試料ほど未反応高炉スラグ量が小さく，強熱減量が低いほど，また水和熱の低いセメントほど，セメントペースト中の高炉スラグ量が低い結果となった。ここでは，ペーストの強熱減量の温度が 950℃とした。高炉スラグでは，硫化物の酸化により増量の可能性があるが，結果には大きな影響は認められなかった。したがって，提案した方法では，セメント水和物の一部は溶解しないことが確認されたが，未反応の高炉スラグの定量が可能となった。

3.3 高炉スラグの反応率

図－6 に No.2 から No.5 までのセメントペーストの強熱減量を示す。20℃での養生では，強熱減量が No.2>No.3>No.4>No.5 となった。高炉スラグの置換率が大きい No.4，No.5 が No.3 より小さくなった。セメントの種類によらず 20℃での養生より 40℃，60℃での養生の方が強熱減量が高くなった。

図－7 に No.2 から No.5 までのセメントペーストの高炉スラグの反応率を示す。ここで，高炉スラグの反応率は，3.2 項で求めたセメントペースト中の高炉スラグ量から各水準の高炉スラグ量の割合から式(2)によって求めた。

$$R_{SL}=(SL-S)\div SL\times 100 \qquad (2)$$

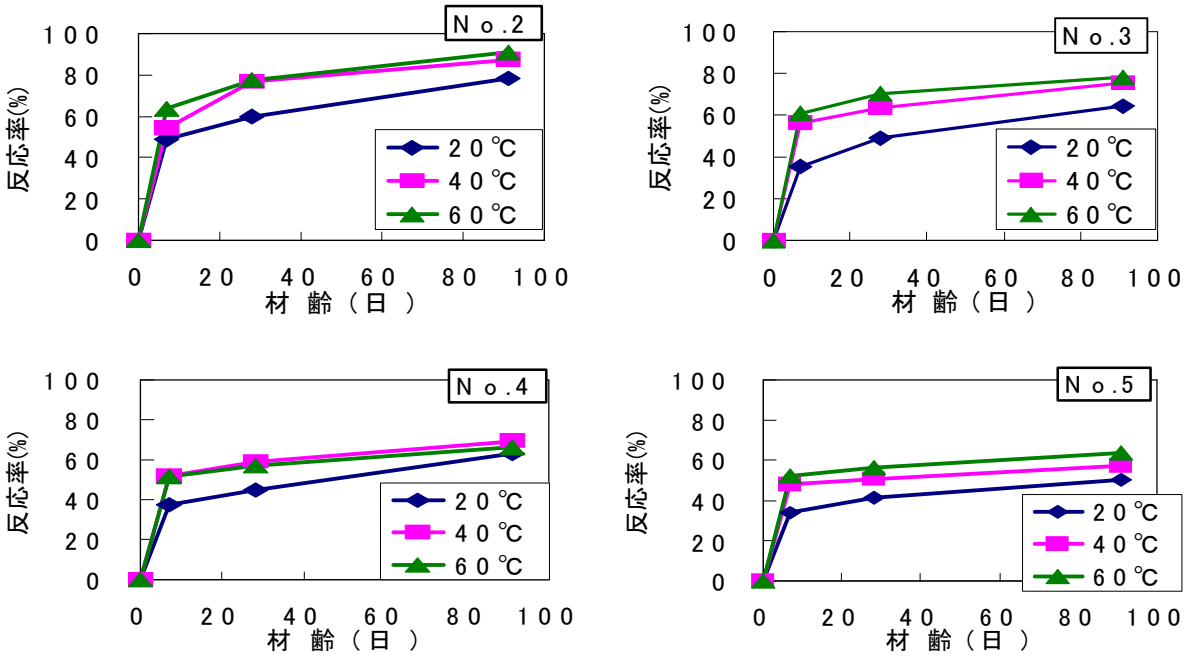
ここに，R_{SL}：高炉スラグ反応率(%)

SL：高炉スラグ置換率(%)

S：未反応高炉スラグ量(%)

20℃養生では，反応率が No.2>No.3>No.4>No.5 となった。高炉スラグの粉末度が小さい No.3，No.4，No.5 が No.2 より反応率が小さくなった。高炉スラグの置換率が大きい No.4，No.5 が No.3 より小さくなった。とくに，SO_3 量の多い No.5 の高炉スラグの反応率は他の水準より著しく小さくなった。

セメントの種類によらず 20℃での養生より 40℃での養生では反応率が高い傾向であった。40℃養生と 60℃養生の反応率は，変わらない結果となった。高炉スラグの粉末度が高い No.2 では，40℃養生において他の水準と比べ反応率が大きくなった。No.5 は高温での養生でも反応



図－7　高炉スラグの反応率

率が小さく，水和熱と同様の傾向を示した [8]。無水石こうの添加による SO_3 量の増加で高炉スラグの反応が抑制される理由は，極初期で水和反応が活発となりその後抑制されたと考えられる。しかし，材齢 7 日までの初期材齢における高炉スラグの水和反応は今後の検討課題である。

4. まとめ

複数の選択溶解法を組み合わせ，ポルトランドセメント構成成分のみを溶解し，残渣から混合材を定量する方法を検討し，高炉セメントのセメントペーストに適用させた。さらに，粉末度の小さい高炉スラグの水和反応を検討した。本研究で得られた結果を以下に示す。

(1) サリチル酸－メタノール法及び KOH－サッカロース法を組み合わせることによって，混合セメント中の混合量の直接の定量が可能となった。普通セメントのペーストの残分を補正すれば，セメントペースト中の高炉スラグの定量が可能となった。

(2) 高炉スラグの粉末度が小さい場合に高炉スラグの反応率が小さくなった。養生温度が高い場合も同様である。

(3) 養生温度によらず高炉スラグの粉末度が小さく SO_3 量が多い No.5 が最も高炉スラグの反応率が小さくなった。

謝辞

本研究は，社団法人セメント協会の研究助成によって行われたものである。ここに謝意を表する。

参考文献

1) 近藤連一，大沢栄也：高炉水砕スラグの定量及びセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究，窯業協会誌，Vol.77(2), pp.30-46, 1969

2) 土木学会：土木学会基準「高炉スラグ微粉末の混入率及び置換率試験方法」JSDE-D501-1996，1996.6

3) 高島三郎：有機酸溶液によるアリットの選択溶解，セメント技術年報，No.12, pp.49-55,1968.5

4) W.A.Gutteridge: On the dissolution of the interstitial phases in Portland cement, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.9, pp.319-324, 1979

5) 二戸信和ほか：トータルな性能を評価したマスコンクリート用高炉セメントの検討，セメント・コンクリート論文集，No.61，pp.255-260，2008.2

6) 小笠原霧子ほか：選択溶解法によるセメント中の混合材の定量方法の検討，第 62 回セメント技術大会講演要旨，pp.42-43，2008.5

7) 羽原俊祐ほか：選択溶解組み合わせ法によるセメント及び水和セメントペースト中の高炉スラグの定量の検討，第 35 回セメント・コンクリート研究討論会(旭川)論文報告集，pp.61-64，2008.10

8) 二戸信和ほか：高炉スラグの比表面積と SO_3 を変えた高炉セメントの水和熱特性，第 62 回セメント技術大会講演要旨，pp.40-41，2008.5