



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## 環境負荷を低減する汎用型高炉セメントの創生 (平成25年度 共同研究プロジェクト成果)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学地域共同研究開発センター 公開日: 2016-07-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐川, 孝広, 濱, 幸雄, 菅田, 紀之, 岸本, 嘉彦 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00008990">http://hdl.handle.net/10258/00008990</a>

## 環境負荷を低減する汎用型高炉セメントの創生（平成25年度 共同研究プロジェクト成果）

著者	佐川 孝広, 濱 幸雄, 菅田 紀之, 岸本 嘉彦
雑誌名	室蘭工業大学地域共同研究開発センター研究報告
巻	25
ページ	1-5
発行年	2015-02
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00008990">http://hdl.handle.net/10258/00008990</a>

# 環境負荷を低減する汎用型高炉セメントの創生

佐川 孝広\*<sup>1</sup>, 濱 幸雄\*<sup>2</sup>, 菅田 紀之\*<sup>2</sup>, 岸本 嘉彦\*<sup>2</sup>

## 1 はじめに

高炉セメントは CO<sub>2</sub> 排出量削減、産業副産物の有効利用の観点から利用拡大が望まれている。現在、我が国では高炉スラグ微粉末(以下、スラグ)を 40~45%程度混合した高炉セメント B 種が主に使用され、セメント全使用量の 20%程度を占める。しかし、普通ポルトランドセメント(OPC)と比較すると初期の強度発現が遅いこと等から、OPC と同等に使用することは一般に難しい。他方、混和材料を「広く薄く」使用することを想定した、OPC の少量混合成分の増量やスラグ混合率が 5~30%である高炉セメント A 種の検討の必要性について議論が進められている<sup>1)</sup>。例えば、日本建築学会 建築工事標準仕様書・同解説 JASS 5 鉄筋コンクリート工事では、高炉セメント A 種は OPC と同等に扱ってよいとされている。全セメント使用量の大半を占める OPC の代替として高炉セメント A 種を用いることができれば、CO<sub>2</sub> 排出量は全セメントとして大幅に抑制できるものと考えられる。このような観点から、近年では高炉セメント A 種に関する研究が盛んになりつつある<sup>2~7)</sup>が十分ではなく、スラグ混合率に応じた強度特性等、基本的な物性に関する情報も十分ではない。さらに、スラグの反応は未解明な部分も多く、スラグの反応メカニズムや空隙構造の微細化、長期強度の増進といった高炉セメント硬化体の特徴的な現象を説明するメカニズムを解明する研究の必要性が指摘されている<sup>8)</sup>。高炉セメント A 種を対象とした詳細な水和反応解

析が行われた事例は少なく、スラグが共存した際のセメント鉱物の反応性の変化<sup>9)</sup>や、スラグの反応に及ぼす石灰石微粉末の影響<sup>10,11)</sup>、石こうの影響<sup>12)</sup>などは高炉セメント B 種領域でのスラグ混合率で行われた実験結果であり、これらのスラグ混合率の影響は必ずしも明確になっていない<sup>8)</sup>。

そこで本研究では、現在 JIS 規格はあるがほとんど生産されていない高炉セメント A 種に着目し、建築分野を含め、寒冷地でも利用可能な OPC 代替となる新たな汎用型高炉セメントの材料開発を最終目標とする。本報告では、高炉セメント A 種の強度発現に及ぼすスラグ混合率や無水石こう、石灰石微粉末の影響について検討を行い、さらに一部の水準で詳細な水和反応解析を実施した。

## 2 実験概要

### 2.1 使用材料

本研究では、研究用普通ポルトランドセメント(OPC)、高炉スラグ微粉末 4000(BFS、石こう混和なし)、無水石こう(CS)および石灰石微粉末(LSP)を用い、モルタル圧縮強度およびセメントペーストによる水和反応解析を行った。結合材の化学組成を表 1 に示す。

### 2.2 モルタル圧縮強度

表 2 に実験計画を示す。シリーズ I、シリーズ II で作製した試験体を用いて圧縮試験を行った。シリーズ I ではポルトランドセメントの少量混合成分量が現行の JIS 規格の 5%から 10%に拡大されることを想定し、少量混合成分量を 10%一定とした条件において BFS と LSP の混合率を変化させた。シリーズ II では A 種相当の混合率において、表 2 に示すようなベースセメ

\*1：日鉄住金セメント株式会社

\*2：くらし環境系領域建築ユニット

表1 使用材料の化学組成

	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>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
OPC	3.16	3490	20.94	5.45	2.83	64.96	1.54	2.05	0.27	0.32	0.48
BFS	2.91	3930	34.03	14.36	0.83	43.28	6.51	-	0.46	0.18	0.31
CS	2.96	3030				40.50	55.68				
LSP	2.73	4640	51.67								

ント, BFS, LSP, CS の混合率をパラメーターとした実験水準とした. モルタル圧縮強度は, 表乾密度 2.57 g/cm<sup>3</sup> の天然砂を結合材砂比 1:3 としてモルタルを作製し, JIS A1108 により測定した. 試験体はφ5×10 cm の円柱とし, 5 °C および 20 °C の封緘養生とした. 測定材齢は, いずれの養生温度ともに積算温度で 30, 90, 210, 840, 2730°D・D (20 °C 養生で 1, 3, 7, 28, 91 日) とした.

### 2.3 ペースト試料の調製と水和反応解析

表3 に示す調査のセメントペーストをハンドミキサーにて 2 分間混練し, ブリーディングを抑制するため 7 時間程度練り置き後, 10 cm<sup>3</sup> のスチロール棒瓶に成型した. 以降の養生は 20 °C 封緘とし, 材齢 1, 3, 7, 28, 91 日にて強熱減量および粉末 X 線回折(XRD)の測定を行った. 材齢の経過した試料は脱型後粗砕し, 多量のアセトンにて水和停止後, 40 °C, 24 時間の乾燥を行った.

乾燥後の試料は, 振動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強熱減量とし, OPC の強熱減量は 950°C にて測定した.

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 5-70 deg.2θ, 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. 水和試料と同条件にて, 平均粒径 3 μm のコランダム(α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の XRD 測定を行い, これを外部標準試料としたリートベルト解析の外部標準法<sup>13~16)</sup>にてセメント解鉱物およびスラグ反応率, 水和生成物量を測定した. 解析における定量対象相は, 存在が認められた鉱物に応じて C<sub>3</sub>S(mono, tri), βC<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A(cubic, ortho), C<sub>4</sub>AF, Periclase(MgO), Lime(CaO), 2 水石こう, 半水石こう, 無水石こう, Portlandite(CH), Calcite(CaCO<sub>3</sub>), エトリンサイト(Aft), モノサルフェート(AFm), Katoite(C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>), モノカーボネート(Mc), ヘミカーボネート(Hc), ハイドロタルサイト(HT), 加熱処理試料は Gehlenite(C<sub>2</sub>AS), Akermanite(C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub>), Merwinite(C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>) を選定した. 未反応スラグ量は, C<sub>2</sub>AS, C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub> 定量値の合算量とした. 上

表2 実験計画

シリーズ名	セメント種類	W/B (%)	内割(%)		
			BFS	LSP	CS
シリーズI	OPC HPC	50	0	10	
			5	5	
			6	4	0
			7	3	1
			8	2	2
			10	0	
シリーズII	OPC HPC	50	0	0	
			15	2	0
			20	3	2
			25	4	
				5	
				0	
シリーズII	HPC	50	10	0	0
			15	3	1
			20		
			25		

表3 セメントペーストの調査

Sample	W/B (%)	Binder(%)			
		OPC	BFS	CS	LSP
OPC		100	-	-	-
BA	50	80			
CS		78	20		
LSP		74		2	4

記鉱物の結晶構造は, リートベルト解析ソフトウェアにプリセットされたデータを基本とし, Mc, HT については ICSD データベース<sup>17)</sup>の値を, Hc については文献<sup>18)</sup>の値をそれぞれ用いた.

## 3 実験結果および考察

### 3.1 モルタル圧縮強度

シリーズ I およびシリーズ II で得られた圧縮強度試験のうちの一部を以下に示す。図 1 には、シリーズ I のうち、OPC ベース、CS 0% で 20℃ 養生での圧縮強度を示す。ベースセメントが OPC で混合材量が 10% 一定の条件では、BFS や LSP を単独使用するよりも、両者を併用した方が圧縮強度は高くなった。

図 2 には、シリーズ II のうち、OPC ベースで 20℃ 養生での圧縮強度を示す。スラグ混合率の増加に伴い、圧縮強度は低下する傾向にあるが、CS の添加により材齢 1 日での圧縮強度は増大した。

図 3 および図 4 には、シリーズの II の実験結果を OPC 単独での圧縮強度との強度比として示す。図 3 は OPC ベース、図 4 は HPC ベースである。OPC ベースでは、CS の添加により材齢 1 日強度は OPC と同等以上となり、以降の材齢でスラグ混合率の増加に伴い強度はやや低下する傾向となった。またベースを HPC に変更することで、スラグを混合した場合でも材齢 1 日強度は OPC を上回り、以降の材齢ではスラグ混合率の影響は小さく、OPC と同程度の圧縮強度を示した。

### 3.2 反応率および水和生成物量

図 5 には各調合のセメント全体としての反応率とスラグ反応率を示す。一般に、主要なセメント鉱物である  $C_3S$  に比較してスラグ反応率は低く、その結果、高炉セメントの系全体としての反応率は OPC に比較して低くなった。スラグの反応率は BA の材齢 91 日で 63.7% となった。スラグ置換率が反応率に及ぼす影響については、既往の研究ではスラグ置換率が低下すると反応率は高くなることが報告されている<sup>19)</sup>。本研究ではスラグ置換率が 20% のみ実験を行ったが、筆者らの高炉セメント B 種を対象とした既報でのスラグ反応率は材齢 91 日で 40-50% 程度であり<sup>9)</sup>、これと比較すると高炉セメント A 種でのスラグ反応率は高くなった。また、CS や LSP の影響は、材齢 7 日までは CS、LSP の混和によりスラグの反応は促進し、材齢 28 日以降では無混和に比較して停滞する傾向が認められた。

図 6 には  $C_3S$  および  $C_2S$  の反応率を示す。スラグ共存時のセメント鉱物の反応は、 $C_3S$  は促進し、 $C_2S$  は遅延することが報告されている<sup>9,19,20)</sup>。OPC と BA を比較すると、本研究では  $C_3S$ 、 $C_2S$  のいずれもスラグの共存で反応率は同程度かやや促進したが、高炉セメント B 種と比較するとスラグの影響は小さい。また、CS の混和や CS と LSP が共存した場合、 $C_3S$  の初期水和反応は促進し、CS と LSP を併用した場合は  $C_2S$  の水和反応は抑制される傾向にあった。

図 7 には AFt および AFm 生成量を示す。ここでの

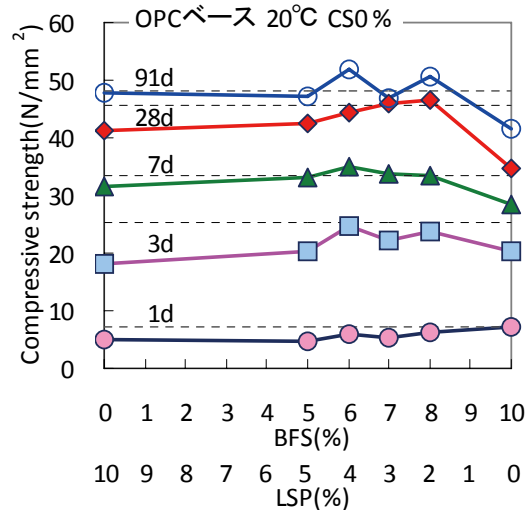


図 1 シリーズ I 圧縮強度

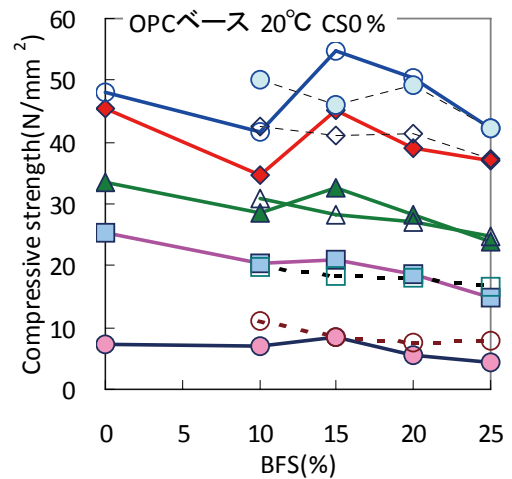


図 2 シリーズ II 圧縮強度  
(点線は CS 2%)

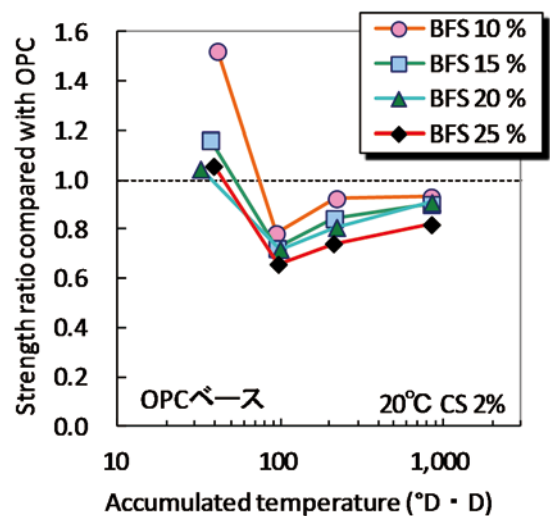


図 3 OPC に対する強度比(OPC ベース)

生成量は、測定試料あたりとした。AFt 生成量は OPC に比較して BA で少なく、またいずれも材齢 1 日での生成量が最も多く、長期材齢では消失した。CS では AFt の生成量は著しく増大し、材齢の経過とともに減少するが材齢 91 日においても残存した。LSP も同様に AFt 生成量は増大したが、材齢 91 日での残存量は CS よりも多くなった。

AFm の生成量はいずれの調査ともに材齢の経過により増大する傾向となった。OPC と BA を比較すると BA での AFm 生成量は多く、スラグの反応による AFm の生成が示唆された。また、図示はしていないが、LSP では AFm は生成せず Mc と Hc が生成し、Mc に比較して Hc の生成量が多かった。高炉セメントに石灰石微粉末が共存した系では AFm はほとんど生成せずにカーボネート系の水和物が生成すること、Mc よりも Hc の生成が卓越する結果は、スラグ置換率が 40% での既往の研究<sup>11)</sup>と、高炉セメント A 種を対象とした本研究で同様の傾向であった。

以上の水和反応解析の結果と、シリーズ II での OPC ベースのモルタル圧縮強度との関係を考察すると、CS の混和による材齢 1 日での圧縮強度の増大は、C<sub>3</sub>S およびスラグの水和反応の促進、AFt 生成量の増大等の影響が考えられる。以降の材齢では、水和反応の観点からは、CS や LSP の混和によるセメント鉱物やスラグの反応性の変化、水和生成物種類や量の変化が認められたが、これらが複合的に作用した結果として圧縮強度の変化は顕著には認められなかったと推測される。

#### 4 まとめ

本研究では、現在 JIS 規格はあるがほとんど生産されていない高炉セメント A 種に着目し、高炉セメント A 種の強度発現に及ぼすスラグ混合率や無水石こう (CS)、石灰石微粉末(LSP)の影響について検討するとともに、詳細な水和反応解析を実施した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) ポルトランドセメントの混合材量を 10% 一定としてスラグおよび LSP 量を変化させた際の圧縮強度は、スラグや LSP を単独で使用するよりも両者を併用した方が高強度を示した。
- 2) 普通ポルトランドセメント(OPC)をベースセメントとした場合、スラグ混合率が 10~25% の範囲で混合率が高いほど圧縮強度は低下する傾向にあった。CS の混和により材齢 1 日での圧縮強度は増大し、OPC 以上の強度を示した。

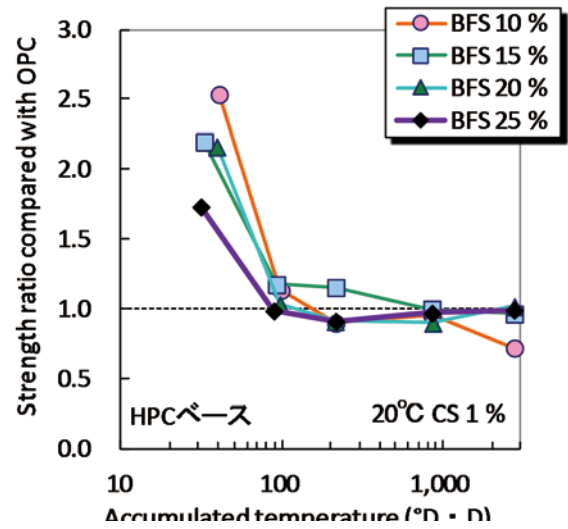


図 4 OPC に対する強度比(HPC ベース)

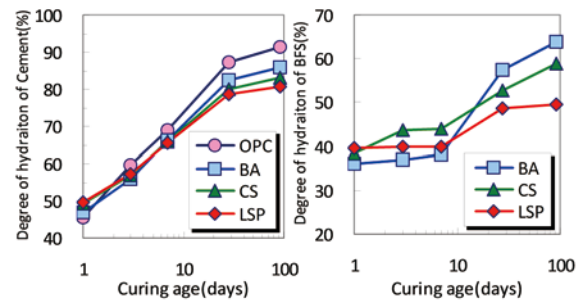


図 5 セメント全体およびスラグ反応率

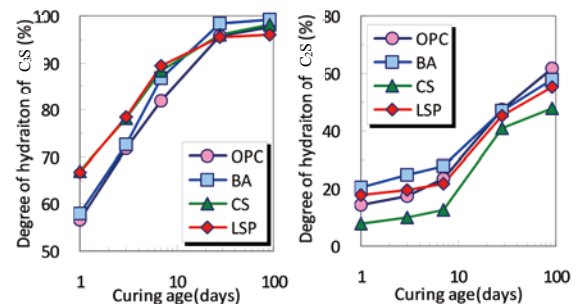


図 6 C<sub>3</sub>S および C<sub>2</sub>S 反応率

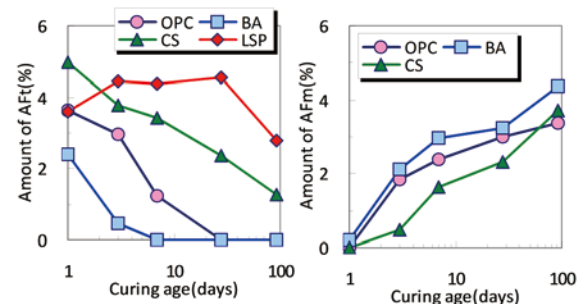


図 7 AFt および AFm 生成量

- 3) ベースセメントを早強セメントとした場合、材齢 1 日での圧縮強度は OPC を大きく上回り、以降の材齢では、スラグ混合率が 10~25 % の範囲で、スラグ混合率によらず圧縮強度は OPC と同程度となった。
- 4) OPC をベースセメントとし、スラグ混合率が 20 % の条件で水和反応解析を行った結果、CS の混和により材齢 1 日での C<sub>3</sub>S およびスラグの水和反応の促進、エトリンサイト生成量の増大が認められた。このことが圧縮強度が増大した要因と考えられた。
- 5) 材齢 3~91 日の範囲で、CS および LSP の混和により、高炉セメント A 種のセメント鉱物やスラグの反応性、水和生成物種や生成量は変化するが、これらが複合的に作用した結果として、圧縮強度の変化は顕著には認められなかったと推測された。

## 文 献

- 1) 福山智子：2013 年度日本建築学会大会(北海道)の概要報告，建築雑誌，Vol.20
- 2) 9，No.1654，p.43 (2014)
- 3) 宮澤伸吾ほか：化学組成を調整した高炉セメント A 種を用いたコンクリートの基礎性状，セメント・コンクリート論文集，No.64，pp.244-250 (2010)
- 4) 藤原浩巳ほか：低収縮型高炉セメント A 種を用いたコンクリートのひび割れ抵抗性に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.64，pp.265-271 (2010)
- 5) 谷田貝敦ほか：化学成分を調整した高炉セメント A 種のコンクリートの性質，日本コンクリート工学会，混和材を積極的に使用するコンクリートに関するシンポジウム論文集，pp.63-68 (2011)
- 6) 伊代田岳史ほか：高炉スラグ微粉末の特徴を最大限に活かした三成分系セメントの提案に向けた一考察，第 66 回セメント技術大会講演要旨，pp.284-285 (2012)
- 7) 谷田貝敦ほか：鉱物組成を調整したクリンカーを用いた高炉セメント A 種の特性，セメント・コンクリート論文集，Vol.66，pp.338-345 (2012)
- 8) 伊代田岳史，村上拡：耐久性向上と環境負荷低減を目的とした高炉セメント A 種への少量混合材の適用検討，コンクリート工学論文集，Vol.25，pp.125-134 (2014)
- 9) 伊代田岳史：高炉スラグ微粉末を大量使用したコンクリート，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp.409-414 (2014)
- 10) 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)
- 11) 佐川孝広，名和豊春：高炉セメントの水和反応に及ぼす石灰石微粉末の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.93-98 (2007)
- 12) S. Hoshino, K. Yamada and H. Hirao: XRD /Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement, J. Adv. Concr. Technol., Vol.14, No.3, pp.357-367 (2006)
- 13) 坂井悦郎ほか：水和反応解析を利用した混合セメントの材料設計，セメント・コンクリート，No.694，pp.46-53 (2004)
- 14) D. Jansen *et al.*: Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method, Powder Diffr. Vol.26, No.1, pp.31-38 (2011)
- 15) D. Jansen *et al.*: A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration, Cem. Concr. Res. Vol.41, pp.602-608 (2011)
- 16) D. Jansen *et al.*: The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD, Cem. Concr. Res. Vol.42, pp.134-138 (2012)
- 17) 佐川孝広，名和豊春：X 線回折外部標準法によるセメント系材料の水和反応解析，第 68 回セメント技術大会講演要旨，pp.42-43 (2014)
- 18) Fachinformationzentrum Karlsruhe and National Institute of Standards and Technology, Inorganic Crystal Structure Database, ICSD., 2006 <http://icsd.ill.fr/icsd/index.html>
- 19) Tomče Runčevski *et al.*: Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data, Acta Crystallogr. B, Vol.68, pp.493-500 (2012)
- 20) 坂井悦郎，井元晴丈，大門正機：高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.135-140 (2004)
- 21) 井元晴丈，坂井悦郎，大門正機：高炉スラグの定量手法と高炉セメントの水和反応解析，セメント・コンクリート，No.667，pp.58-63 (2002)