

被粉碎性の異なる石灰石微粉末を混和した C₃A 相高含有セメントの流動性

荻野 正貴・新 大軌・丸屋 英二*・浅賀喜与志**・坂井 悦郎
(東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻, *宇部興産株式会社技術開発研究所
**帝京科学大学生命環境学部環境科学科)

Effect of Lime Stone Powder Having Different Crushability on the Fluidity of High C₃A Cement Pastes

Masataka OGINO, Daiki ATARASHI, Eiji MARUYA*, Kiyoshi ASAGA** and Etsuo SAKAI
(Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguroku, Tokyo, 152-8552; *Ube Industries. LTD, 1-6, Okinoyama, Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi, 755-8633; **Teikyo University of Science & Technology, 2525, Yatusawa, Uenohara, Yamanashi, 409-0193)

This paper describes the influence of lime stone powder (LSP) having different crushability on the fluidity of high-C₃A (3CaO·Al₂O₃) cement paste. High-C₃A cement can contain many waste disposals, but the reaction of C₃A is very early and the fluidity of this cement paste is worse. The cement having 12 mass% C₃A was prepared, and the apparent viscosity was measured using coaxial-cylindrical rotational type viscometer. The fluidity of cement paste was improved by adding of 10 mass% LSP. The fluidity of cement paste is related to the early hydration of cement paste.

And particle size of LSP is related to the crushability and microstructure of LSP. When LSP has large single crystal, the percent retained on 44 μm sieve of LSP is larger than other LSPs. By adding LSP, the initial hydration of cement was reduced. On the other hand, finer LSP accelerated on the early hydration of cement because of effect on fine powder. The reduction effect of LSP is related to the percent retained on 44 μm sieve of LSP.

(Received Oct. 27, 2010)

(Accepted Nov. 24, 2010)

Key words: Aluminate phase, Fluidity, Lime stone powder, Effect on fine powder

1 緒 言

セメント産業における廃棄物処理量は年々増加傾向にあり、循環型社会への貢献が社会に認識されつつある。しかし、近年ではセメント生産量の増加が期待できず、より多くの廃棄物処理のためにセメント1t当たりの廃棄物処理量を増加させる必要がある^{1),2)}。産業廃棄物の多くは、セメント成分と比べアルミネート成分(Al₂O₃)を比較的多く含んでおり、セメントの間隙相量を増加することで、これらの使用量を増大することができる。この場合、特にアルミネート相(3CaO·Al₂O₃, 以下 C₃A)量を増加したセメントでは、初期の流動性の低下が懸念される^{3)~5)}。

このようなセメントに対して、少量の混合材の置換により流動性を改善できれば、廃棄物利用の拡大と、

クリンカー焼成量の削減による CO₂ 排出量削減の両立が可能となる。著者らは既に、C₃A 量を現状の9%から12%まで増大させたセメントを対象に、石灰石微粉末(以下 LSP)を内割りして10%添加することにより、流動性が改善されることを明らかにしている⁶⁾。LSPはセメントに CO₃²⁻ を供給し、これがセッコウから供給される SO₄²⁻ とともに、C₃A の周囲を覆う水和物(C₃A·mCaCO₃·nCaSO₄·xH₂O)を生成し、水和を抑制し初期の流動性を改善する^{1),7)}。一方、LSPを3CaO·SiO₂に加えた場合、微粉末効果による水和反応の促進効果を起こすとも報告されている^{8),9)}。これは、LSPの周囲に水和物が析出して、C₃S表面にできる水和物の層が薄くなり水和反応が促進されるためとされており、これは微粉末効果と呼ばれている⁹⁾。C₃Aについても、この微粉末効果を検討する必要がある

ある。なお、石灰石の性質はその成因，すなわち産地または粉碎方法や石灰石の微細構造によっても変化する^{10),11)}。したがって、混和材として用いる LSP の物性が、C₃A の初期水和抑制効果と微粉末効果にどのように影響し、結果として C₃A 含有量の高いセメントの流動性にどのような影響を及ぼすか明らかにする必要がある。

本研究では、C₃A 量を 12% に増大したセメントに異なる LSP を置換した場合の流動性について、混合材の粉体特性や分散剤の吸着および初期の水和反応と関連させ検討を加えた。

2 実験の概要

2.1 使用材料

普通ポルトランドセメントおよび廃棄物を多く利用したセメントを想定し、実際に工場で利用されている原料および試薬を用いて、ボグ式で求められる C₃A 量を 9% と 12% に設定したクリンカーを電気炉焼成により試製した。ボグ式による鉱物組成を表 1 に示す。以下、前者を C₃A 9%、後者を C₃A 12% と表記する。これらをプレーン比表面積で 3200 ± 50 cm²·g⁻¹ に粉碎した。セッコウ量は既往の研究で有効とされるセメントに対し SO₃ 量が 3% となるように二水セッコウおよび半水セッコウを 1:1 で添加した¹²⁾。

石灰石微粉末 (LSP) は、日本の 4 つの鉱山で採掘され、ボールミルにより粒径 850 μm 以下に粗粉碎されたものを用いた。試料番号は A, B, C, D とした。これを遊星回転ポットミル (最大有効容量 150 ml, アルミナボール 20 個) で 5 分間、自転公転比は 1:1 で粉碎した。粉碎時の回転数は、120 rpm および 200 rpm とした。なお、粒子要素法シュミレーションによると、このときの衝突エネルギーはそれぞれ 66 J, 360 J となる¹³⁾。蛍光 X 線分析により求めた LSP の

化学組成を表 2 に示す。CaCO₃ はカルサイトであり、CaCO₃ 量は LSP-A が 98.7, B が 98.3, C が 99.0, D が 99.2% であり、高純度であった。

分散剤は、前報¹⁴⁾ で用いた分散剤と同様で、ポリエチレンオキシドをグラフト鎖とする櫛形高分子系分散剤 (以下 P-34 と記述) を使用した。

2.2 LSP とセメントの粉体特性

出発原料の LSP および、実験用遊星回転ポットミル (ITOH 製 LA-PO.4) の回転数 120 rpm と 200 rpm で 5 分間粉碎した LSP (計 LSP12 種類) をエタノール中に分散させ、レーザー回折散乱法粒度分布測定装置 (MICROTRAC 社製 マイクロトラック HRA) で粒度分布 (体積基準分布) を測定した。セメント粒子と 200 rpm 粉碎 LSP4 種類の SEM 写真を撮影し、粒子の周囲長と、面積を測定し、ポイントカウンタ法により形状係数 (円形度) を算出した。円形度の定義は 4π × (面積) / (周囲長)² とした。

また LSP の XRD パターンにおける、2θ = 39.4°, 面指数 (113) のピークの半値幅を求めた。

2.3 ペーストの流動性と分散剤吸着量

ペーストの流動性は二重円筒型回転粘度計 (Haake 社製 Rotovisco RT20) を用いて測定し、見かけ粘度により評価した。なお、せん断応力を 0 Pa から 200 Pa まで 3 分間で上昇させ、200 Pa における見かけ粘度を求めた。測定温度は 20°C とした。

高流動コンクリートの配合を想定して、セメントペーストの水セメント比 (W/C) は 0.32 とし、P-34 の添加量は、セメントに対して固形分換算 (未反応単量体を除く) で 0.048 mass% とした。また、LSP の置換率は 10% とした。ペーストの調製は手練りで行い、練混ぜ時間は 10 分間とした。

流動性を測定したペーストと同様に別途調製したペーストを 5000 rpm で遠心分離機により 10 分間固液分離し、上澄み液を採取した。全有機炭素計 (島津製作所製, TOC-5000A) を用いて液相中に残存する分散剤濃度を測定し、分散剤添加量と残存濃度から分散剤の吸着量を算出した。また、ペーストをアセトンに浸漬して水和を停止し、ろ過後、アスピレーターで 24 時間減圧乾燥した試料および未反応のセメント、LSP について、定容量型ガス吸着装置 (QUANTACHROME 製 NOVA-1000) を用いて BET 比表面積を測定した¹⁵⁾。この値を用いて、単位面積当たりの吸着量を算出した。

2.4 注水直後のセメント水和反応

注水直後のセメントの水和反応による 10 分の発熱速度を、反応速度測定装置 (東京理工製 IC-20) を用いて測定した⁵⁾。この装置では、初期の急激に進行する水和にともなう熱変化に対する迅速な応答を可能と

Table 1 Mineral composition of cement.

Cement	/mass%			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
C ₃ A 9%	55.4	23.6	9.1	8.9
C ₃ A 12%	54.5	22.1	11.5	9.0

Table 2 Chemical composition of LSP.

LSP	/mass%				
	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
A	43.8	0.12	0.02	0.13	55.3
B	43.7	0.30	0.10	0.12	55.1
C	43.8	0.07	0.02	0.07	55.5
D	43.8	0.12	0.04	0.05	55.6

するために、検出素子を熱電対にしている。また低水粉体比での練り混ぜを可能とするために、従来のプロペラ型かくはん子ではなく楕形かくはん羽根を採用している。

3 実験結果および考察

3.1 LSP の被粉碎性と粉体特性

出発原料および 120 rpm (66 J), 200 rpm (360 J) 粉碎における衝突エネルギーと LSP の 74 μm および 44 μm ふり残分との関係を図 1, 2 に示す。どの LSP も回転数を増加させ衝突エネルギーが大きくなるほど、74 μm および 44 μm ふり残分は減少し粒子が細かくなっている。また LSP-A の 74 μm ふり残分は、他のものと比べて衝突エネルギーが 66 J でも非常に小さな値を示している。66 J における 74 μm 残分は、B が最も大きく C, D, A の順となっており、粗粉碎の際には B が粉碎されにくい結果となっている。なお 360 J では全ての LSP で 74 μm 残分は 0 となっている。

各 LSP に関して、図 2 における 44 μm ふり残分の値を比較する。44 μm 残分でも衝突エネルギーが 66 J の際には 74 μm 残分と同様の傾向を示してい

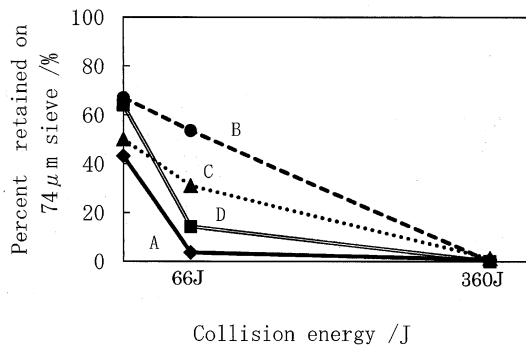


Fig. 1 Percent retained on 74 μm sieve.
—●—: A, —○—: B, —▲—: C, —■—: D

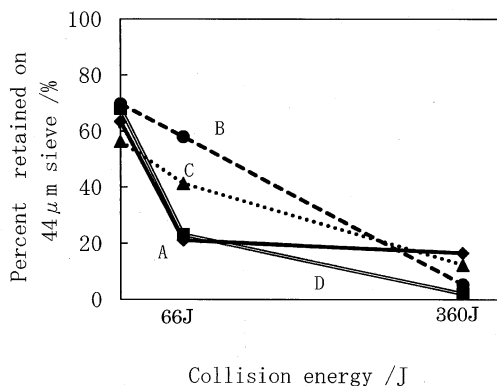


Fig. 2 Percent retained on 44 μm sieve.
—●—: A, —○—: B, —▲—: C, —■—: D

る。しかし、360 J では LSP-B と D の 44 μm 残分が急激に減少し 5% 程度以下になっているのに対し、LSP-A と C が 16.5% と 12.3% となっている。特に、LSP-A については 66 J から 360 J へ衝突エネルギーを増加させても 44 μm 残分ではほとんど減少していない。つまり 74 μm 残分での結果と併せて考えると LSP-A は粗粉碎の状態である程度まで粉碎されるが、その後は粉碎されにくくなっていることは明らかである。

図 3 に、マイクロトラックで測定した 200 rpm 粉碎における LSP の体積分布を示す。LSP-A の粒度分布は他よりも大きくなっており、上と同様の傾向を示している。

出発原料の LSP について偏光顕微鏡で観察した模式図を図 4 に示す¹¹⁾。LSP-A は 50~200 μm 程度のしっかりした結晶の集合体であり、結晶内部に他の微細結晶は観察されていない。LSP-B と C は大きさのそろった結晶の集合体であるが、結晶内部には微細結晶が観察されている。また LSP-D は B, C と類似しているが、結晶の大きさが不均一である。石灰石の微細構造から考えると、LSP-A は結晶面間の結びつきが弱いため 100 μm までは簡単に粉碎されるが、結晶の大きさ以上には粉碎されにくくなると考えることができる。LSP-B と C は他のものと比べて、結晶面間の結びつきは強く最初は割れにくい、結晶内部に微細結晶が含まれるため、結晶粒径程度になると粉砕さ

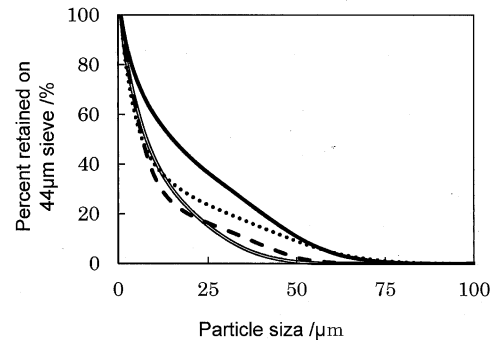


Fig. 3 Particle size distribution of LSP ground on 200 rpm.

—: A, - - : B, : C, — : D

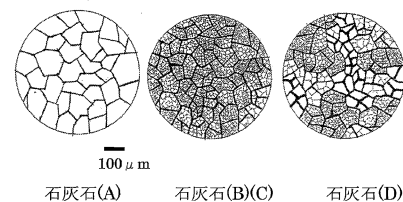


Fig. 4 Illustration of LSP observed by polarization microscope.

れやすくなると思われる。なお、LSP-Cは結晶面間の結びつきLSP-Dより強く、LSP-Bよりも44 μm残分が大きくなったと考えられる。LSP-Dは大きな結晶は内部に微細結晶を含み、小さな結晶でLSP-Aと同様であるためLSP-Aよりも細かく粉碎されやすいと考えることができる。表3に、LSPの円形度と面指数(113)における半値幅を示したが、いずれのLSPも円形度と半値幅はほぼ同等の値を示しており、差は見られない。

3・2 見かけ粘度と分散剤吸着量

200 Paにおけるペーストの見かけ粘度を図5に示した。図5中のA, B, C, DはC₃A 12%セメントにLSP-A, B, C, Dを内割りで10%混和したものである。いずれのLSPを添加してもC₃A 12%のセメントの流動性は改善されており、C₃A 9%のセメント(現状の普通ポルトランドセメント)と同等の流動性を示した。またLSPを10%混和したもので比較すると、LSP-Aが最も良い流動性を示した。

各ペーストにおける粒子表面への単位面積当たりの分散剤吸着量を表4に示す。いずれの系でも分散剤吸着量はほぼ同等であった。なお、この吸着量は水和物に取り込まれた分散剤と表面に吸着した量の合計である。水和物に取り込まれた分散剤は流動性に寄与しない。したがって、みかけの分散剤吸着量が同じでも初期水和物の生成量により分散に寄与する分散剤の量は異なるものと考えることができる。

3・3 注水直後のセメントの反応速度

注水直後から10分間の水和熱の測定結果を図6に

Table 3 Degree of circularity of cement and LSP crushed in 200 rpm and half width of LSP crushed in 200 rpm.

	Circularity	Half width
LSP-A	0.706	0.119
LSP-B	0.725	0.130
LSP-C	0.734	0.130
LSP-D	0.730	0.126
Cement	0.740	

Table 4 Influence of LSPs on adsorption of dispersant.

	Adsorption of superplasticizer/mg·m ⁻²
No add	0.233
LSP-A	0.246
LSP-B	0.255
LSP-C	0.245
LSP-D	0.257

示す。図6中のLSP-A, B, C, DはC₃A 12%セメントにLSP-A, B, C, Dを内割りで10%混和した系を示す。水和熱が大きいほど初期に生成する水和物が多いと考えられる。反応速度の大きさはセメントのみ>LSP-B, LSP-C, LSP-D>LSP-Aの順となっている。図7に粘度と反応速度の最大値との関係を示す。最大発熱速度が小さいほど、すなわち初期の水和が抑制されているほどペーストの流動性は向上している。

注水直後の水和は、主にC₃Aの水和反応と考えることができる。C₃Aの反応に影響を与える要因としては、LSPによるCO₃²⁻の供給による抑制と微粉末効果による促進があげられる。いずれのLSPも半値幅は同じであり、今回用いたLSPのCO₃²⁻の溶出には、メカノケミカル効果による影響がないものと推定される。本実験でLSP-Aの添加により水和反応が他と比べて抑制されたのは、Aの粒径が大きく微粉末効果による水和促進の影響が小さかったためと思われる。図8にペーストの粘度とLSPの44 μmふるい残分との関係を示す。44 μm残分の多いほど、ペーストの流動性が向上している。また、44 μm残分の多いものほど初期水和が抑制されており、いずれのLSPも

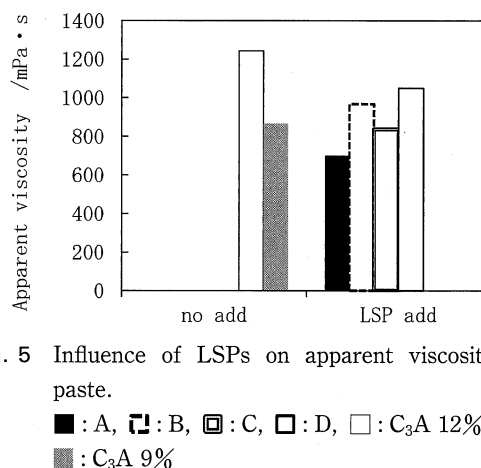


Fig. 5 Influence of LSPs on apparent viscosity of paste.

■ : A, ▨ : B, □ : C, □ : D, □ : C₃A 12%
 ■ : C₃A 9%

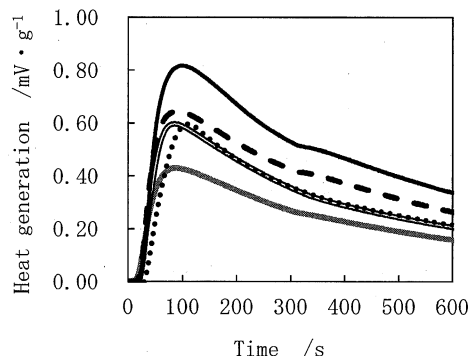


Fig. 6 Heat generation of initial hydration.

— : LSP-A, - - : LSP-B, : LSP-C
 — : LSP-D, — : C₃A 12%

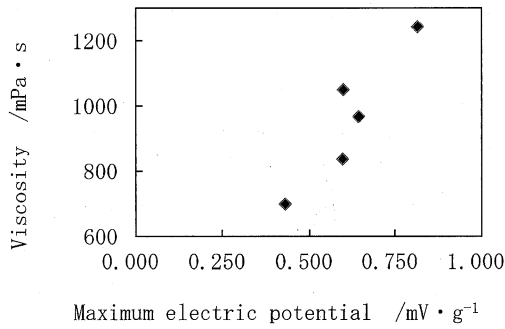


Fig. 7 Relationship between fluidity and heat generation of paste.

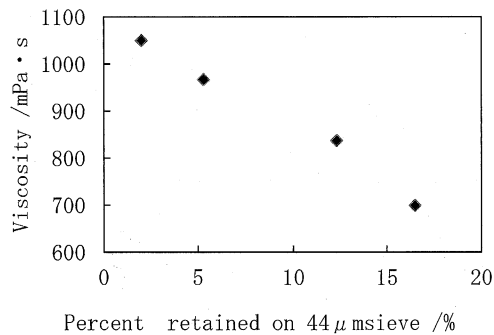


Fig. 8 Relationship between fluidity and 44 μm percent retained on sieve.

CO₃²⁻の供給は十分で、抑制効果は発揮されていると考えられる。また、44 μm 残分が少ないと、微粉末効果による水和促進が生じると考えることができる。この水和促進により、水和生成物量が増大し、分散剤が水和物中に取り込まれ有効に作用する分散剤量が異なるため、流動性に差が生じたものと推察される。本研究の範囲では、LSP-A が最も初期水和抑制効果が大きく、流動性改善効果が顕著であった。

4 結 論

本研究では C₃A 量を増大したセメントに対して被粉砕性の異なる LSP を添加し、初期水和と関連させ、流動性制御について検討を行なった。本実験の範囲で得られた知見は以下のとおりである。

1) LSP は産地により結晶の大きさ・結晶面間の結びつきなどの微細組織が異なる。そのため被粉砕性が異なり、LSP の 44 μm 残分と LSP の微細構造とが密接に関連していた。

2) いずれの LSP を用いてもセメントペーストの流動性改善効果はある。また、セメントペーストの流動性と注水直後の水和反応速度は密接に関連しており、LSP 添加により初期水和反応速度は抑制され、流動性が改善された。

3) LSP はセメントの水和反応に対し、水和を抑

制する CO₃²⁻ 供給効果と水和を促進する微粉末効果の、二つの相反する効果をもつ。これは LSP の粒子径は CO₃²⁻ の供給量の観点からは粒径が小さいほど水和を抑制するが、微粉末効果は粒径が大きいくほど小さくなり、水和を促進させないものと推測される。この指標としては 44 μm 残分が有効であると考えられる。

文 献

- 1) 大門正機, 坂井悦郎編, “社会環境マテリアル—セメント系材料の使命と持続可能な社会—”, 技術書院(2009) p. 3-30, 57-63.
- 2) 坂井悦郎, 未来材料, 6, No. 12, 38-43 (2006).
- 3) T. C. Powers, “Properties of Fresh Concrete”, John Wiley & Sons Inc, (1968) p. 290-291.
- 4) 宇智田俊一郎, 岡村隆吉, 武広 実, 内川浩, セメント・コンクリート論文集, No. 44, 86-91 (1990).
- 5) 丸屋英二, 大崎雅史, 坂井悦郎, 大門正機, セメント・コンクリート論文集, No. 57, 38-44 (2003).
- 6) 一瀬龍太郎, 坂井悦郎, 大門正機, 丸屋英二, セメント・コンクリート論文集, No. 62, 8-14 (2008).
- 7) 李 琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎, セメント・コンクリート論文集, No. 51, 38-43 (1997).
- 8) 井元晴丈, 坂井悦郎, 大門正機, コンクリート工学年次論文集, No. 25, 41-46 (2003).
- 9) 後藤考治, 星野清一, 小野尚志, セメント・コンクリート論文集, No. 52, 42-47 (1998).
- 10) 石灰石鉱業協会編, “石灰石の用途と特性”, 石灰石鉱業協会, (1986) p. 3-16.
- 11) 浅賀喜与志, 石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム論文集, (1998) p. 135-140.
- 12) 青柳祐司, 丸屋英二, 一瀬龍太郎, 坂井悦郎, セメント・コンクリート論文集, No. 63, 9-16 (2009).
- 13) 清野恵一, “粒子要素法シミュレーションによる遊星ボールミル内の衝突エネルギー”, 鶴岡工業高等専門学校研究紀, 37-43 (2003).
- 14) 坂井悦郎, 川上 晃, 本多 進, 伊藤昭則, 大門正機, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 111, 117-121 (2003).
- 15) K. Yamada, S. Ogawa, S. Sudo, M. Yano, S. Hanehara, *J. Soc. Inorg. Master. Japan*, 7, 268-277 (2000).