

論文 高間隙相型セメントの初期水和反応と硬化体組織

荻野 正貴^{*1}・新 大軌^{*2}・丸屋 英二^{*3}・坂井 悦郎^{*4}

要旨: 現在セメント産業の課題として、二酸化炭素排出の削減・原料中の廃棄物使用量の増大がある。この場合、セメントの鉱物組成の変化に伴う品質の変化が問題となる。本研究ではセメント中の $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ とともに $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を増加させ、廃棄物使用量を増大したセメントの材料設計を行うため、流動性、断熱温度上昇及び硬化体の空隙構造を評価し、セッコウ量や石灰石微粉末添加の影響を検討した。その結果、間隙相を増大させたセメントに対し、石灰石微粉末を 10%、 SO_3 を 4% 加えると流動性は著しく改善し、断熱温度上昇特性、空隙構造ともに既存のセメントと同等の性質を確保できることが明らかとなった。

キーワード: 間隙相, 空隙構造, 石灰石微粉末, 断熱温度上昇

1. はじめに

近年わが国では、循環型社会形成を目的に、持続可能な循環型の産業システムや廃棄物の最終処分の減量に取り組んでいる。セメント産業でも、他産業からの廃棄物・副産物などを原料やエネルギー源として活用している。しかし、セメントの製造量は年々減少傾向にあり、廃棄物処理量を維持するためには、セメントの 1t あたりの廃棄物使用量をより増大させる必要がある¹⁾²⁾。

一般に、セメント原料として使用される、高炉スラグ・フライアッシュ・汚泥などの廃棄物は普通ポルトランドセメントと比較して Al_2O_3 分が多い。このため、廃棄物使用量を増大させたセメントでは、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 C_3A) または $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (以下 C_4AF) などの間隙相が多く含まれることになり、初期水和が激しいことから流動性が悪化すると指摘されている³⁾。

著者らはこれまで C_3A を増大させたセメントについて流動性改善の観点から検討しており、 C_3A 量を 12% にしたセメントに関しては、セッコウや石灰石微粉末(以下 LSP)を混和材することで流動性を OPC と同等まで改善できることを報告している⁴⁾⁵⁾⁶⁾。一方、 C_3A を 15% 程度としたセメントでは、石灰石微粉末やセッコウの添加量を調整しても、流動性を OPC と同じレベルまで改善するのは困難であり、 C_3A を 15% 以上まで増大させることは流動性の観点から難しいことを明らかにしている³⁾。したがって、 C_3A 量を 12% 程度としたセメントよりもさらに廃棄物使用量を増大させるためには、 C_4AF を既存のセメントよりも増加させる必要があることになるが、 C_4AF の影響についてはあまり報告されていないのが現状である。

また、廃棄物使用量を増大したセメントを設計する上

では、流動性以外の物性も、既存の普通セメントと同等に用いることができる性能を持つ必要がある。例えばセメント中の間隙相(特に C_4AF)は反応が長期的に進行しないと予想され、強度や耐久性を考慮するうえで空隙構造の形成過程を把握しなければならない。

また、間隙相を増加させると、セメントの断熱温度上昇が上がり、マスコンクリートなどの初期のひび割れの原因になると報告されている⁷⁾。このため、廃棄物使用量を増大させたセメントについても、断熱温度特性が重要となる。

以上より本研究では、廃棄物使用量を増大させた次世代のセメントとなる高間隙相型セメントの材料設計について検討することを目的に、 C_3A 量 12%、 C_4AF 量 13% としたセメントを試製し、流動性や断熱温度上昇、細孔径分布に及ぼすセッコウ量や石灰石微粉末添加の影響を検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

工業原料を用い、ボーグ式で求められる C_3A 量と C_4AF 量を普通ポルトランドセメントと同等である 9% としたもの、 C_3A 量を 12% で C_4AF 量を 9% にしたもの、 C_3A 量を 12% で C_4AF 量を 13% にしたセメントの 3 種類を電気炉で試製した(以下それぞれ A9F9, A12F9, A12F13)。表—1 に使用セメントクリンカーの化学組成および化合物組成を示す(化学成分は mass%)。ブレン値は 3400, 3200, 3440 cm^2/g である。セッコウは二水と半水セッコウを 1:1 で混合したものをセメントクリンカーに対して内割りで置換し、混和材としては LSP (ブレン値 4940 cm^2/g) を内割りでセメントに対して 10%

*1 東京工業大学 大学院理工学研究科材料工学専攻 大学院生(正会員)

*2 東京工業大学 大学院理工学研究科材料工学専攻 助教 博士(工学)(正会員)

*3 宇部興産(株) 技術開発研究所 セメント開発部 セメントグループ主席部員 博士(工学)(正会員)

*4 東京工業大学 大学院理工学研究科材料工学専攻 教授 工学博士(正会員)

表-1 使用セメントクリンカーの組成

	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	f-CaO
A9F9	0.21	22.80	5.34	3.01	65.38	1.11	52.7	25.8	9.1	9.2	0.2
A12F9	0.21	21.99	6.24	2.97	65.79	1.03	54.5	22.1	11.5	9.0	0.4
A12F13	0.05	20.11	7.25	4.31	65.16	1.02	57.6	14.4	11.9	13.1	0.1

または15%置換した。半水セッコウは二水セッコウ（特級試薬）を大気中で加熱調整したものである。分散剤はポリカルボン酸系のものを用いた。

2.2 流動性の検討・材料の混合比率

表-1のセメントについて、セッコウ量やLSPの混和量を変え、粘度の測定を行った。セメント中のSO₃(%)量は2, 3, 4%とし、S2, S3, S4のようにセメントの後に表記した。ペーストはW/C=0.32, 分散剤添加量を粉体に対し0.048mass%で作成し、手練りで10分混合した。ペーストの流動性は、共軸二重円筒型回転粘度計(Hakke社製 Rotovisco RV1)を用いて、せん断速度を0Paから200Paまで3分間で上昇させ、200Paにおける見かけ粘度を求め、測定温度は20°Cとした。

2.3 サンドイッチ型熱量計による水和発熱速度測定

W/C=0.5, 分散剤添加量0.048mass%としたペースト試料5gを2分手練り後、12点式サンドイッチ型コンタクションカロリメーターにセットして一週間測定した。測定温度は20°Cとした。

2.4 水銀圧入法による細孔径測定・XRD測定

W/C=0.32, 分散剤添加量0.048mass%としてペーストを作成し、7, 28日封緘養生した。その後約8mmの立方体に加工し、アセトンを用いて水和停止し、D-dry条件で24時間乾燥した。各硬化体について水銀圧入式ポロシメーターを用い、細孔径分布や密度を測定した。また、減圧後の水銀の侵入量から、式(1)を用いて貫通細孔量(ml/ml)を定義した。

$$V = V_{\max} - V_f \quad (1)$$

ここでV:貫通細孔量(ml/ml), V_{max}:最大圧における水銀の侵入量(ml), V_f:減圧後の水銀の侵入量(ml)である。

また、7日水和試料について粉末X線回折(XRD)により水和生成物の同定を行なった。内部標準としてMgOを用いた。

2.5 断熱温度上昇測定

断熱熱量計は既報⁷⁾で用いた少量サンプルでも測定可能な試作装置(東京理工製 ACM-202L)と同じものを使用した。この断熱熱量計は容器熱容量の影響を受け、従来の断熱温度上昇試験よりも試料の温度上昇が低く抑えられる。そのため、モルタルの砂セメント比を2.5とした。水とセメントのみで2分、細骨材を加え3分手練りし作成した。細骨材はセメント強さ試験用の標準砂を使用し

た。三日間測定した。測定開始温度は20°Cとした。得られた結果について全ての測定点ごとに熱損失による温度低下を求め、データを補正した。

3. 実験結果および考察

3.1 流動性測定結果

流動性におよぼすセッコウとLSPの影響の測定結果を図-1に示す。C₃A量が9%であるA9F9S3と比較してC₃A量が12%であるA12F9S3では見かけ粘度が上昇し、流動性が低下している。またC₃A量12%・C₄AF量13%としたA12F13S3では見かけ粘度はさらに上昇し、流動性の変化が著しかった。

著者らはこれまで、C₃A量を9%とし、C₄AF量を9~15%まで変化させた場合、流動性の変化は少なくOPCと同等の流動性が得られることを明らかにしている³⁾。しかしC₃A・C₄AF両者を増加させたA12F13S3では、C₃Aのみ増加したA12F9S3よりも流動性が悪化していた。

次に、セッコウを増加した場合に着目すると、A12F13S3からA12F13S4で見かけ粘度は低下しており、流動性が改善していることがわかる。さらに、LSPを添加すると流動性は大幅に改善した。既往の研究で報告されているように、C₃Aは初期の水和反応が迅速であり、分散剤を水和物中に取り込み、流動性を悪化させてしまうが、セッコウやLSPを添加することにより、SO₄²⁻やCO₃²⁻の濃度が上昇し、C₃Aの周りにゲル状水和物を形成して水和を抑制すると考えられている⁴⁾。このセッコウやLSPの流動性改善効果が、C₃AとC₄AFの両者を増大させたセメントにおいても同様に作用していると考えられる。

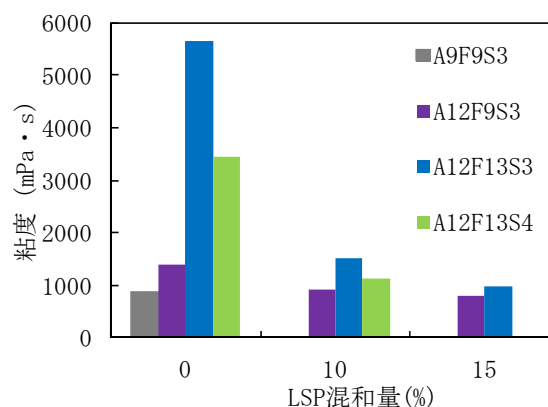


図-1 各セメントの流動性とLSP混和の影響

この結果から A12F13 の流動性を、普通セメントを想定した A9F9 と同等の流動性とするには、セッコウを 4%+LSP10%, またはセッコウを 3%+LSP15%を混和する必要がある。ただし、著者らはすでに LSP を 15%添加した際に、重金属の固定化に対し影響する可能性があることが報告しており⁶⁾, LSP の置換率としては 10%までが望ましいと考えられる。

3.2 水和発熱結果

図-2, 3 に初期 3 日間の水和発熱速度の測定結果, 表-2 に 7 日における積算発熱量の変化の結果を示す。L10, L15 はそれぞれ LSP10%混和, LSP15%混和を示す。

LSP を混和した系では発熱速度の最大付近で二段の山となっている。これは、初期において LSP の混和により水和が抑制された未反応の C_3A が、この 20~60 時間の間に反応して、モノカーボネートなどを生成したためであると考えられる⁸⁾。

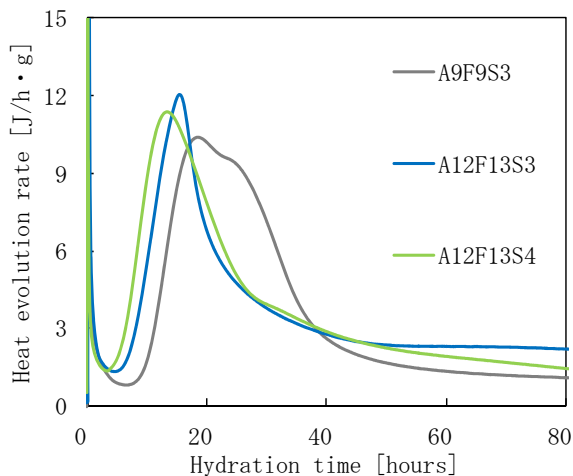


図-2 3日間の水和発熱量 (セッコウ量比較)

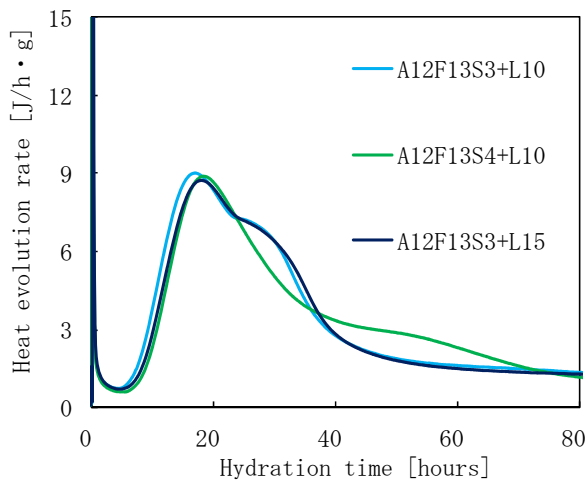


図-3 3日間の水和発熱量 (LSP 比較)

表-2 7日間の積算発熱量 (単位は J/g)

	A9F9S3	A12F13S3	A12F13S4
LSP 無添加	350	407	381
L10		352	340
L15		340	

表-2のセメント 1g 当たりの積算発熱量の大きさを比較すると、A12F13 は A9F9 よりも増加していた。これは間隙相が増加し、 C_3A と C_4AF の発熱量が増加したことや A12F13 中の C_3S 量が A9F9 よりも 5%ほど高く、より多くの C_3S が反応していることの影響だと思われる。

セッコウを加えた系で考えると、A12F13 においてはセッコウを加えるほど積算発熱量は減少している。これは既往の研究で報告されているように、 SO_4^{2-} イオンが多量に存在すると、硫酸塩水和物を生成して C_3S の水和が抑制されるためであると考えられる⁹⁾。

LSP を混和した際は、 C_3S が減り総発熱量もその分減少している。たとえば A12F13S4 と A12F13S4+L10 の総発熱量は、約 10% 減少している。これは LSP の混和率と一致しており、LSP を混和しても C_3S の反応率は変わっていない。

3.3 細孔径分布・XRD 測定結果

試料の細孔径分布を図-4, 5 に、全細孔量と貫通細孔量を表-3 に示す。既往の研究では、空隙率と強度には相関性があり、貫通細孔量が少ないほどイオンの拡散係数が小さくなると報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。7 日水和後硬化体について比較すると、A12F13 は A9F9 よりも全細孔量が減少していた。これは 3.1 で示したように、A12F13 の方が A9F9 よりも間隙相や C_3S が多く含まれ、反応量が多いためだと思われる。A12F13 間でセッコウ量・LSP 混和量を変えても、全細孔量や貫通細孔量には違いが見られなかった。28 日後においては、A12F13 の硬化体の全細孔量は 7 日後と変化せず、貫通細孔量が減少した。A9F9 は全細孔量が減少し、A12F13 とほぼ同等となった。これは、A9F9 に存在する C_3S が 7 日以降に反応し、空隙をうめたためだと思われる。

28 日間水和後の強度は、今回提案した A12F13S4+L10 セメントでも確保できるが、長期強度については今後の検討が必要だと考えられる。

図-6 に 7 日水和試料の XRD チャートを示す。すべての系で $Ca(OH)_2$ の生成が確認できた。また、31 度の C_2S のピークは、A9F9 と比較して A12F13 にはほとんど見られなかった。A9F9 の試料では、この C_2S が 7 日から 28 日にかけて反応したと思われる。これは空隙構造の結果とも一致している。

表-3 7, 28日後の貫通細孔量

	A9F9S3	A12F13S3	A12F13S4	A12F13S4+L10
7日水和後の全通細孔量(ml/ml)	0.25	0.14	0.16	0.18
7日水和後の貫通細孔量(ml/ml)	0.088	0.052	0.058	0.065
28日水和後の全通細孔量(ml/ml)	0.19	0.17	0.18	0.16
28日水和後の貫通細孔量(ml/ml)	0.068	0.043	0.047	0.040

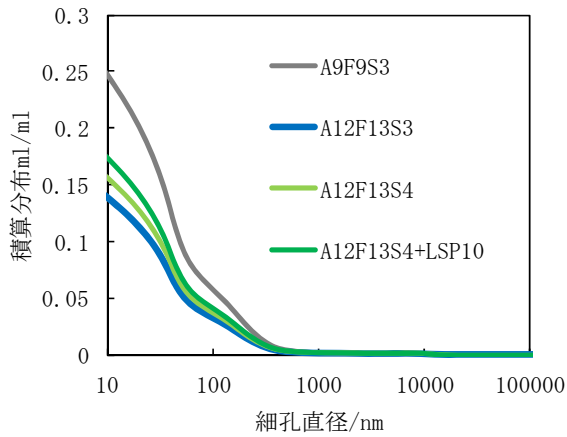


図-4 7日水和試料の細孔径分布

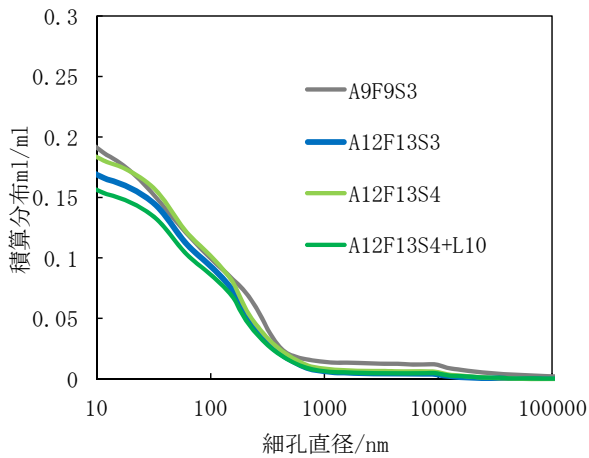


図-5 28日水和試料の細孔径分布

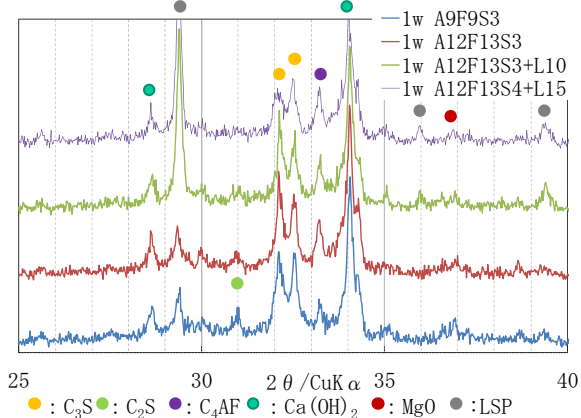


図-6 7日水和試料のXRDと水和生成物

3.4 断熱温度上昇速度の評価

図-7 に測定した断熱温度上昇結果を示す。また、断熱温度上昇曲線に、式(2)で示される土木学会の近似式を適用した Q_m と r の算出結果を表-4 に示す。

$$Q(t) = Q_m \{1 - \exp(-rt)\} \quad (2)$$

ここで $Q(t)$: 断熱温度上昇量(°C), Q_m : 終局断熱温度上昇量(°C), t : 材齢(d), r : 温度上昇速度に関する定数である。

LSPなしの系で比較するとA12F13はA9F9よりも Q_m が2~5°Cほど高くなっている。これは初期の水和発熱量の大きい間隙相の増加のためと思われる。また、S2からS4へとセッコウ量を増大させることにより、断熱温度上昇は低下しており、終局温度も低下している。これはセッコウ量を増やしたことで、間隙相の水和が抑制されモノサルフェートの生成が抑えられたためだと考えられる。

さらに、セッコウを4%としてLSPを添加した系では、24hまではセッコウのみの場合と比べて断熱温度上昇が低下しており、これは間隙相の反応がLSPによって抑制されているためであると考えられる。しかし、LSPを添加した系では、24h以降では断熱温度上昇が大きく、72hではA12F13S3と同程度の温度となっている。また、A12F13S4+L10とA9F9S3の終局温度はほぼ同等の温度となった。

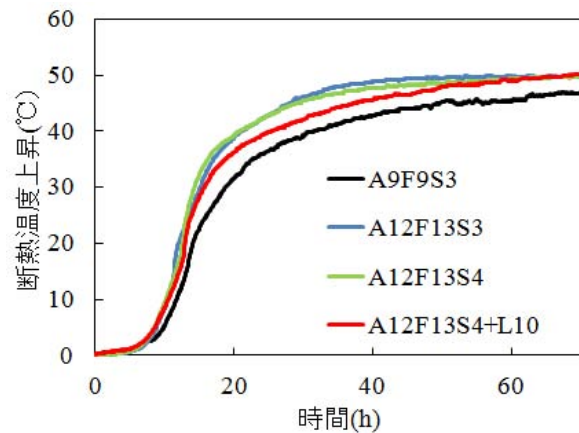


図-7 3日間の断熱温度上昇

表-4 断熱温度上昇の Qm と r

	A9F9S3	A12F13S2	A12F13S3	A12F13S4	A12F13S4+L10
最大温度 Qm(°C)	49.48	54.61	51.60	50.90	51.47
r	1.05	1.23	1.34	1.37	1.18

3.5 CO₂ 排出量および廃棄物使用量計算

著者らはすでに間隙相量を変更したセメントにおける CO₂ 排出量および廃棄物使用量の計算方法について検討している¹²⁾。これに基づいて計算すると、A12F13S4+L10 は、A9F9S3 と比較して CO₂ 排出量を 8%削減、廃棄物使用量を 33%増加できる。

4. まとめ

本研究は、廃棄物使用量を増やすため間隙相を増大したセメントについて、7 日間の水和発熱・細孔径分布・断熱温度上昇速度などを測定した。得られた結果から、間隙相増大セメントと LSP やセッコウの相互作用について得られた知見を以下に示す。

(1)A12F13 セメントの流動性は、セッコウを 4%+LSP10%、またはセッコウを 3%+LSP15%を混和することで普通セメントを想定した A9F9 セメントと同等まで改善できる。

(2)コンダクションカロリメーターにより測定した初期水和発熱量は、セッコウが多いほど小さくなり、LSP を混和するとその分小さくなった。

(3)A12F13 の 7 日間水和後の全細孔量はセッコウ添加量や LSP 混和量に変化してもほぼ同等となり、A9F9S3 セメントより小さい値を示した。これは 28 日水和後でも同様の傾向を示した。また、貫通細孔率も小さく、C₃S を増加した効果により 28 日後の強度は確保されていると思われる。

(4)断熱温度上昇は A12F13 セメントにおいて A9F9 セメントと比較し 2~5°C 上昇した。特にセッコウを 3%以上入れた系では温度上昇が 2°C 以内であり、断熱温度上昇を抑えている。

(5) 3.1~3.4 の検討から A12F13 にセッコウ 4%添加し、LSP を 10%混和したセメントが普通セメントを想定した A9F9S3 と同等の流動性および空隙構造をもち、断熱温度上昇も問題ないことが確認できた。このセメントは A9F9S3 と比較して CO₂ 排出量を 8%削減、廃棄物使用量を 33%増加できる。

参考文献

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

2) 社団法人セメント協会: セメント産業における環境対策
<http://www.jcassoc.or.jp/cement/1jpn/jg2.html>, 2008

3) 丸屋英二, 大崎雅史, 坂井悦郎, 大門正機: 間隙相量を増大したセメントの流動性に及ぼす C₃A 量およびセッコウの影響, セメント・コンクリート論文集, No.57, pp.38-44, 2003

4) 一瀬龍太郎, 坂井悦郎, 大門正機, 大門正機: 石灰石微粉末を置換したアルミネート高含有セメントの流動性, セメント・コンクリート論文集, No.62, pp.8-13, 2008

5) 李琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機: C₃A-CaCO₃-H₂O 系の水和反応, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.38-43, 1997

6) 丸屋英二, 一瀬龍太郎, 坂井悦郎: 混合材を添加したアルミネート相高含有セメントの流動性と水和特性, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.54-59, 2010

7) 丸屋英二, 坂井悦郎, 荻原清市, 大門正機: 少量サンプル用断熱熱量計によるセメントの品質管理手法の開発, セメント・コンクリート論文, No.61, pp.86-91, 2007

8) 大門正機・坂井悦郎編: 社会環境マテリアル, 技術書院, 2000

9) 牛山宏隆, 繁富吉幸, 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

10) 近藤連一・大門正機・岡林茂生: セメントの粒度分布がモルタル硬化体の細孔径分布と強度におよぼす影響, セメント・コンクリート論文, No.25, pp.82-87, 1971

11) 斎藤豪・大即信明・橋本勝文・坂井悦郎: 水銀圧入式ポロシメーターを用いたモルタル教師体の空けき連続性評価, Journal of the Society of Inorganic Materials Japan, 16, pp.158-164, 2000

12) 丸屋 英二・坂井 悦郎・大崎 雅史・加藤 昌宏・大門 正機: 廃棄物使用量の増大と CO₂ 排出量削減に向けたセメントの材料設計, Vol. 20, No. 1 pp.1-11, 2009

