加熱試料を用いた X 線回折—リートベルト法による 高炉セメント中のスラグ反応率測定法の検討

石川玲奈^{*1} 名和豊春^{*1} 佐川孝広^{*2}

^{*1} 北海道大学 大学院工学研究院(〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

^{*2} 前橋工科大学 工学部(〒371-0816 群馬県前橋市上佐鳥町 460-1)

要旨：筆者らは試料を加熱処理し高炉セメント硬化体中の未反応スラグを結晶化させることで、X 線回折—リートベルト法によりスラグ反応率を測定することが可能であることを報告している。本研究では広範なスラグ混合率の高炉セメント硬化体を対象として、本手法の妥当性を検討した。同一の高炉セメント硬化体に対し、本手法並びに標準添加法を用いてスラグ反応率を測定し比較した。その結果、両手法により求めたスラグ反応率がよい一致を示したことから本手法の妥当性が示された。

キーワード：高炉スラグ、リートベルト法、反応率、外部標準法、標準添加法

1. はじめに

高炉セメントとはポルトランドセメントに製鉄の副産物である高炉スラグ微粉末(以下スラグ)を混合したものであり、環境負荷を低減する目的のみならず、アルカリシリカ反応の抑制に有効である、長期強度発現性を有する、化学抵抗性が高い、ことなどからその使用が促進されており、近年では使用されているセメント量の 4 分の 1 程度を占める。しかし、上述した利点がある一方で高炉セメントを使用したコンクリートはポルトランドセメントを利用したもの比べて自己収縮量が大きくなったり、乾燥収縮によるひび割れが発生したりする場合もあることなどが指摘されている¹⁾。その原因を究明し、対策手法を確立することで高炉セメントの適用範囲を拡大することが期待されており、そのためには高炉セメントの硬化特性を明らかにすることが必須である。

高炉セメントの水和反応はポルトランドセメント単体の系とは異なる反応を示すことは明白であり、またその反応プロセスはスラグの混合率や反応率に大きく影響を受けることが推測される。そのため高炉セメントの特性を理解するためには、スラグの混合率を精度よく測定すること、さらには高炉セメントそのものの水和反応解析が必要不可欠である。

高炉セメントにおけるスラグの混合率や反応率の測定には選択溶解法^{2, 3)}や示差走査熱量計(DSC)を用いた方法⁴⁾、粉末 X 線回折(XRD)を用いる方法^{5, 6)}など、多くの方法が提案されている。選択溶解法はスラグ以外の未水和セメント粒子や水和生成物を選択的に溶解する試薬を用いてその溶解量や残存量からスラグの反応率を求める手法であるが、この手法を用いるには混合前のポルトランドセメントおよびスラグを必要とするため、高炉セ

メント単一では反応率の算定ができない。DSC を用いる方法では、非晶質であるスラグが加熱により結晶化する性質を利用し結晶化の際のエンタルピー変化を測定することでスラグを定量するという手法であるが、正確な定量には混合前のセメントおよびスラグが必要である点や、硬化体においてはスラグの結晶化ピークと C-S-H の転移発熱ピークの適切な分離が必要であること、測定に用いる試料が少量でありサンプリング誤差が生じる可能性があることなどが課題として挙げられている。

一方、筆者らは非晶質であるスラグが 900 °C の加熱処理によって結晶化するという性質を利用し、未水和の高炉セメント中のスラグ混合率が精度よく測定可能であること、また高炉セメントペースト中の未反応スラグを結晶化することで反応率が算定できることを報告している^{7, 8)}。この手法は混合前のポルトランドセメントやスラグを必要とせず、高炉セメントのみでの測定が可能である。しかしながらこの手法は、試料を単独で加熱処理し測定を行う方法(以下単独測定法)しか検討されておらず、その妥当性の検証は不十分であった。

そこで本研究では、セメント硬化体試料を単独で試験に供して測定する方法の妥当性を検証するため、対象試料に既知量の未反応スラグを添加する標準添加法を導入して高炉セメントペースト中のスラグ反応率の算定を行い、比較を行った。これらの解析には XRD—リートベルト法を用いたが、鉍物量の定量には標準物質が必要である。本実験では標準物質単独で XRD 測定を行い、その結果を対照とする外部標準法を採用した。外部標準法は、従来用いられていた内部標準法と比較して簡便且つ摩擦などの機械的作用力により構造がゆがんだり破壊されたりするメカノケミカル効果の抑制などに有利であ

り、スラグの反応率測定への適用が可能であることも既に報告している⁹⁾。

2. 実験概要

2.1 試料の作製

ポルトランドセメントとスラグを既知の割合で混合した3種の高炉セメントを試製し実験を行った。使用したポルトランドセメントとスラグの化学組成を Table 1 に示す。スラグ混合率は 25 %、45 %、65 % であり、以下それぞれを A 種、B 種、C 種と呼称する。3 種すべてにおいて水セメント比 0.5、材齢 1 日、3 日、7 日、28 日、91 日の試料を作製した。なお、セメントペースト作製にあたっては、ハンドミキサーにて 3 分間攪拌後ブリーディングが収まるまで練り返しを行い、成型には $\phi 29\text{mm}$ の PP 製容器を用いた。20 °C で封緘養生し、所定の材齢が経過した試料は槌により粗砕し多量のアセトンに 3 時間以上浸漬することで水和停止、40 °C の炉で乾燥したのちメノウ乳鉢および乳棒にて粉末状になるまで粉碎した。以下 A 種で材齢が 1 日の粉末試料を A-1d と表記し、他種・他材齢でも同様の表記とする。

2.2 スラグの反応率測定

(1) 外部標準法

リートベルト解析においては、鉱物を定量するには標準物質が必要となる。これまでセメント試料のリートベルト解析においては内部標準法が一般に用いられていたが、試料に標準物質を混合する必要があることから測定に手間がかかることや、他の分析への転用がしにくいことなどが難点であった。外部標準法では標準物質の混合の必要がなく簡便であり、またメカノケミカル効果の抑制が可能であるなどの利点のため、本実験では外部標準法を採用した。

外部標準法では、まず標準物質のみで XRD 測定およびリートベルト解析を行い、得られたスケールファクターの値から標準物質の factor G を算定する。factor G の算定式は式[1]の通りである。なお、標準試料には平均粒径が $3\mu\text{m}$ であるコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を用いた。さらに同一測定条件にて試料の測定を行い、リートベルト解析によって算出されたスケールファクターを用いて、試料中の化合物 j について式[2]によって結晶量 c_j を算定する。

$$G = \frac{spV^2\mu}{c} \quad [1]$$

$$c_j = \frac{s_j \rho_j V_j^2 \mu_{\text{sample}}}{G} \quad [2]$$

ここに、 G ：標準物質の factor ($\text{cm}^5/\text{wt}\%$)

s ：スケールファクター

ρ ：密度 (g/cm^3)

V ：単位格子体積 (cm^3)

μ ：質量吸収係数 (cm^2/g)

c ：100 (wt%)

c_j ：化合物 j の結晶量 (%)

式[2]における添え字 j は化合物 j の値を示しており、添え字 sample は試料全体の平均値であることを示している。添え字のないものは標準物質の値である。平均質量吸収係数は試料の化学組成により求めており、したがってこの手法による測定には試料の化学組成が既知であることが条件となる。各化合物について式[2]により結晶量を算定したのち、その合計を 100 % から差し引いて残ったものが非晶質量となる。この手法においては、リートベルト解析によって得られるスケールファクターつまりは回折強度が定量値に大きく影響を及ぼすため、外部標準物質と試料の測定は同条件で行われる必要がある。X 線回折装置の管球の劣化等の回折強度の影響を小さくするため、既往の研究では週 1 回程度、標準物質単独での測定が必要であると述べられている¹⁰⁾。本実験では XRD 測定に 6 連のオートサンプルチェンジャーを使用しており、1 回の測定において初めと終わりに外部標準物質単独の供試体の測定を行い、そのスケールファクターを用いて factor G を算定した。算定された 2 つの factor G を平均した値を、同測定回に測定した試料の解析を行う際の factor G として計算に用いた。なお、測定の始めと終わりにおいた標準物質の測定においては回折強度の低下は認められず、この測定による factor G を扱うことは妥当であると考ええる。

(2) 単独測定法

単独測定法では粉碎した試料をそのまま加熱処理し、XRD 測定へ供する。加熱においてはスラグの結晶化が完全に行われ、かつセメント鉱物の分解が最小であるとされる 900 °C 30 分間¹¹⁾を加熱の条件とし、30 分の加熱が終了したのちは空冷とした。XRD 測定の測定条件は、ターゲット Cu-K α 、管電圧 40KV、管電流 40mA、走査範囲 10-70deg. 2θ 、ステップ幅 0.02deg. である。リートベルト解析には SIROQUANT Ver. 3 を用いた。解析において対象とした鉱物は、ポルトランドセメント由

Table 1 Chemical composition of the materials

	Density (g/cm^3)	Blaine (cm^2/g)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
OPC	3.16	3,310	21.56	4.68	2.98	65.63	1.30	1.90	0.23	0.14	0.33	0.39	0.27
Slag	2.91	3,930	34.03	14.36	0.83	43.28	6.51	—	0.46	—	0.18	0.31	—

来の鉱物として C_3S (mono, tri)、 $C_2S(\beta)$ 、 C_3A (cubic, ortho)、 C_4AF 、無水石こう、Periclase(MgO)を、さらに加熱により C_3S から分解したと推察される $C_2S(\alpha')$ および $f-CaO$ を加えた。これに結晶化したスラグである Gehlenite(C_2AS)、Akermanite(C_2MS_2)、Merwinite(C_3MS_2)の 3 鉱物(以下スラグ鉱物)を加えた。以上の鉱物について、試料ごとに存在が認められる鉱物に応じて定量対象を設定し解析を行った。なお、ポルトランドセメント中に C_3S (triclinic)が存在するかは議論の余地があるが、本実験で使用したリートベルト解析ソフトウェアの開発者の報告¹²⁾に従い、monoclinic および triclinic の両方を解析対象とした。以上の条件により定量された 3 種のスラグ鉱物の合計値を試料中の未反応スラグ量とした。なお、結晶化後のスラグ鉱物の量比についてはスラグの化学組成や共存するセメント鉱物の影響を受けることが明らかとなっている¹³⁾。また、スラグの反応においてはスラグ中の各化学成分の溶解速度が異なることが指摘されており⁸⁾、高炉セメント硬化体における未反応スラグの化学組成は材齢の経過により変化することが考えられる。これらのことから 3 種のスラグ鉱物の比は一定にならず、各試料によって異なる値を取る。また、厳密にはスラグの加熱によっては 3 種以外の鉱物も生成する場合があります、実際に本実験に使用したスラグを単体で加熱した際には、 $C_2S(\beta)$ や無水石こうが数%程度存在することが確認された。これは未反応スラグ量の過小評価の要因となる。しかしながらスラグの結晶化が酸化過程であり増量を伴うことや、セメント鉱物からスラグ鉱物への成分の移動があることなどによる過大評価の要因も存在しており、3 鉱物の合計値を未反応スラグ量として扱うことは、工学的な利便性を考慮すれば十分に可能であるとされている¹⁴⁾ため、本実験でもそのように扱うこととする。本手法においてはスラグ以外の鉱物および水和物が加熱処理によりスラグ鉱物と同一の鉱物を生成しないことが前提となるが、OPC および OPC 硬化体の加熱試料においてスラグ鉱物が生成しないことは既報¹⁵⁾により確認されている。ただし、高炉セメント C 種のようなスラグ混合率が高い試料の場合、C-S-H 中の Al 含有量が増え、この Al を多く含んだ C-S-H の加熱により Gehlenite が生成することも考えられ、今後検討を行う予定である。

スラグの反応率は、定量された未反応スラグ量と未水和時の高炉セメント中のスラグ量との比により算出した。

Table 2 Fraction of additive slag

Cement Type	Ages	Fraction of additive slag		
Type A	ALL	10	20	30
Type B Type C	28days or more			
Type B Type C	14days or less	5	10	15

(3) 標準添加法

標準添加法では粉碎した試料を 3 点に分け、それぞれに既知量の未反応スラグを段階的に添加したのちに、加熱処理および XRD 測定を行う。未反応スラグの添加率を Table 2 に示す。標準添加法では未反応スラグを添加したのちに加熱処理を行うため、加熱による減量の影響から実際の添加率は Table 2 とは異なる値となる。加熱による質量変化はセメントの減量のほか、スラグの結晶化における増量も想定されるが、セメント硬化体の減量に比べスラグの増量が非常に小さいと考えられ、本実験においてはこの加熱による質量変化は全てセメントの減量によるものとして扱い、未反応スラグの添加率の補正を行った。加熱条件および測定条件、解析条件は単独測定法と同様である。なお、標準添加した未反応スラグは高炉セメント中に含まれるスラグと同一である。未反応スラグを添加した試料を加熱した場合、結晶化したスラグ鉱物は、元の試料中に含まれる未反応スラグ由来と添加したスラグ由来の合算となる。そのためスラグ添加量とスラグ鉱物定量値を図示し、標準添加した 3 点を直線回帰した切片を求めることで、元の試料中に含まれる未反応スラグ量が推定可能となる。反応率は単独測定法と同様に、定量された未反応スラグ量と未水和高炉セメント中のスラグ量との比により算定した。

3. 結果と考察

3.1 単独測定法

単独測定法により算定したスラグの反応率を Fig. 1 に示す。材齢 91 日における反応率は A 種で 57 %、B 種で 43 %、C 種で 33 %であり、スラグ置換率が高いほど反応率が低くなる傾向が見られた。この傾向は既往の研究結果とも一致している¹⁶⁾。一部の条件で材例の経過により反応率が低下しているが、XRD 測定の測定時間延長による精度の確保や、測定回数を増やすことによる精度の向上については検討の余地があると考えている。

Fig. 1 Hydration degree of slag determined by recrystallizing method by heat treatment (single method)

Fig. 2 Change in amount of unreacted slag determined by recrystallizing method with external addition of slag to hydrated slag cement paste

Fig. 3 Hydration degree of slag determined by combined crystallizing method and extrapolation methods using external addition of slag to hydrated slag cement paste (spiking method)

3.2 標準添加法

標準添加法では1試料の未反応スラグ量の算出に3点の測定が必要となる。標準添加法による未反応スラグ量の算定方法を Fig. 2 に示す。各材齢における A、B、C 種それぞれの定量結果とその回帰直線を示した。縦軸が3スラグ鉱物の合計値であり、横軸が未反応スラグの添加率である。未反応スラグの添加は内割で行っているため傾きは試料中のスラグ量の関数となる。試料中のスラグ量の真値はわからないため傾きの評価は難し

いが、いずれの試料においても添加率の増加とともに XRD により算定した未反応スラグ定量値も一直線上で上昇し、相関係数が1に近いことから、標準添加法において未反応スラグ量が精度よく測定できたことが示された。この3点を直線回帰した切片が試料中の未反応スラグ量と推定される。以上のように導かれた未反応スラグ量により算定したスラグの反応率を Fig. 3 に示す。若干の挙動の差はみられるものの、単独測定法による結果と同様にスラグ置換率が高いものほど反応率が低くなる傾向がみられた。また、91日における反応率は A 種で 58 %、B 種で 42 %、C 種で 35 % となっており、両手法で概ね一致した値となった。

3.3 両手法の比較

測定した全材齢について両手法を用いて算定したスラグの反応率の関係を比較したものを Fig. 4 に示す。両手法により算定されたスラグ反応率の差が最大であったのは A-28d であり、6 % の差が生じた。しかしながら A 種はスラグ混合率が 25 % であり、反応率における 6 % の差異は定量値として換算すると 1.5 % 程度であることから、リートベルト解析における定量誤差として扱ってよい程度の差であると考えられる。よって測定したすべての試料について、単独測定法および標準添加法により求めたスラグ反応率はよく一致し、外部標準法を用いた単独測定法によるスラグの反応率測定は妥当であることが確認された。

Fig. 4 Comparison of hydration degree of slag determined by the heat-treatment crystallizing method with and without external addition of unreacted slag (single method and spiking method)

4. まとめ

非晶質であるスラグを結晶化し、高炉セメントペースト中のスラグ反応率を測定する手法について検討を行った。

検討対象とした測定法は、測定試料そのものを加熱しXRD—リートベルト法により定量を行う方法であり、本実験においては単独測定法と呼称する。既知量の未反応スラグを添加する標準添加法を対照として用いることで単独測定法の妥当性を検証した。

実験の結果、標準添加法では未反応スラグの添加率とXRDによる定量値の相関が高く、未反応スラグ量を精度よく定量可能であることが示された。その3点を直線回帰した切片を試料中の未反応スラグ量として算定した高炉セメントペースト中のスラグの反応率は、単独測定法によって算定した反応率とほぼ一致した。以上によりスラグの反応率測定において単独測定法を用いることの妥当性が示された。

参考文献：

- 1) 日本建築学会：鉄筋コンクリート造建築物収縮ひび割れ制御設計・施工指針(案)・同解説(2006)
- 2) 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)(2006)
- 3) R. Kondo and S. Ohsawa : Studies on a Method to Determine the Amount of Granulated Blastfurnace Slag and the Rate of Hydration of Slag in Cements, Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cem. Vol. 4, pp. 255-262

- (1968)
- 4) 井元晴文ほか：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, pp. 29-34 (2006)
- 5) G. Goswami, P. K. Panigrahy and J. D. Panda : Estimation of blastfurnace slag in blended cement by X-ray diffractometry, Adv. Cem. Res. Vol. 8, No. 30, pp. 67-71 (1996)
- 6) M. Yamashita and H. Tanaka : Determination of Slag Content in Blended Cement by XRD/Rietveld Method without Adding Internal Standard, 13th Int. Congr. Chem. Cem. (2011)
- 7) 佐川孝広、名和豊春：リートベルト法及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)
- 8) 佐川孝広、名和豊春：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、コンクリート工学年次論文集、Vol. 32, No. 1, pp. 155-160 (2010)
- 9) 佐川孝広、名和豊春：X線回折外部標準法により測定したセメント系材料の水和反応と硬化体の相組成、セメント・コンクリート論文集、Vol. 68, pp. 46-52 (2014)
- 10) 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)
- 11) 佐川孝広、名和豊春：ポルトランドセメント—高炉スラグ系の水和反応—微細構造形成と乾燥収縮、日本建築学会構造系論文集、Vol. 75, pp. 1029-1037 (2010)
- 12) J. C. Taylor, I. Hinzak and C. E. Matulis : The importance of including a full crystallography of the major phase polymorphs, Powder Diffr. Vol. 15, No. 1, pp. 7-18 (2000)
- 13) 田中弘文ほか：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)
- 14) 佐川孝広、名和豊春：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、コンクリート工学年次論文集、Vol. 32, pp. 155-160 (2010)
- 15) 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. 23-25 (2007)
- 16) Yao Luan et al. : Enhanced model and simulation of hydration process of blast furnace slag in blended cement, J. Adv. Concr Technol., Vol. 10, pp. 1-13 (2012)

A STUDY ON VALIDATION OF COMBINED METHOD OF CRYSTALLIZATION BY HEAT TREATMENT AND QUANTITATIVE XRD-REITVELD METHOD FOR DETERMINING HYDRATION DEGREE OF BLAST-FURNACE-SLAG IN SLAG-BLENDED CEMENT

Rena ISHIKAWA^{*1}, Toyoharu NAWA^{*1} and Takahiro SAGAWA^{*2}

*1 HOKKAIDO UNIVERSITY, Faculty of Engineering (North13-West8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628, Japan)

*2 MAEBASHI INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Faculty of Engineering (460-1, Kamisadori-machi, Maebashi-shi, Gunma 371-0816, Japan)

ABSTRACT : Slag-blended cement has chemical disadvantages needed to be overcome when used in various materials. Some of the disadvantages are due to difficulty in precisely understanding the hydration degree of BFS in slag-blended cement. Assessment of the hydration degree could provide deep understanding of properties of slag-blended cement. This study investigates the method which was suggested by Sagawa et al., to measure hydration degree of Blast-furnace slag (BFS) in slag-blended cement. They invented the method by combining crystallization by heat treatment and quantitative XRD-Reitveld method. According to their study, unreacted BFS can be crystallized by heat treatment, and determined quantitatively by XRD-Rietveld analysis using external standard method. However, because the method still needs more validation before it is routinely used, it should be compared to a different method. In this study, spiking method was used. Spiking method is also known as standard addition method, in which different amount of unreacted BFS is added in each division of slag-blended cement sample. From the results in this study, hydration degree of slag determined by spiking method was found to be similar to the one by the previous method. Therefore, the method established by Sagawa et al., has been proven to be useful to determine hydration degree of BFS.

KEY WORDS : Blast furnace slag, Reitveld analysis, Hydration degree, External standard method, Spiking method