セメントの粉砕助剤 (Ⅳ)

Grinding Aid of Cement

岩 渕 俊 次*

Toshitugu Iwabuchi

13. 粉砕助剤によるセメントの品質改良

粉砕助剤がセメントの諸品質に及ぼす影響に関しては Kennedy²³⁾, Sweitzer ら¹⁶⁾の報告や Bechtold による米国特許²³⁾中に記載されている。Kennedy は TDA を粉砕助剤にしてつくったセメントを用いたコンクリートの強度が高く、耐久性がよく、ワーカビリティがすぐれ、ブリージングが少なく、水密性がすぐれており、この種のセメントが貯蔵中に風化しがたいといっている。Sweitzer らはカーボンブラックを粉砕助剤にして細かく粉砕したセメントの強度が高く、コンクリートの凍結融解に対する抵抗性は、助剤無添加セメントを用いた場合と同じであると述べている。Bechtold の特許明細書中には、グリコール類を添加して、無添加の場合と同じ時間ボールミルで粉砕してつくったポルトランドセメントの凝結、強度、安定性試験結果を記している。グリコール類を粉砕助剤にするとセメントの強度が向上するが、この原因が粉砕助剤にした物質の作用によるのか、粉末が細くなったことによるのかは明らかでない。

Schneider¹⁵⁾ は、粉砕助剤を用いるとセメントの粒子径分布が変わり、そのためセメントの品質も影響を受ける可能性があることを示唆している。またエチレングリコールを粉砕助剤にしたセメントの初期強度が、助剤無添加のものより、わずかに高いことがしばしば確認されているが、この原因がセメントの粒子径分布の変化か、ク

リンカーと粉砕助剤との間の反応にあるのか、現在まで実証されていないと述べている。

筆者は、粉砕助剤によるセメントの品質改良に関する研究も行ない、原因やメカニズムも究明できた^{17,20,35,45)}

13.1 セメントの粒度分布

13.1.1 粒度分布に及ぼす諸因子の影響

ボールミルを用い、粉砕媒体の種類、せっこうの形態と配合量、粉砕助剤（ジエチレングリコール）の添加量などの条件を変えて、比表面積が $3,200 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ のポルトランドセメントをつくった。これらのセメントの、風ふるいによる限界粒子径 15, 20, 30, 40 μ 残分を測定し、これが Rosin-Rammler 分布

$$R=100\exp(-kx^n) \quad \dots\dots(9)$$

に従うものとして、最小2乗法によって n , k を求めた。ここで R は限界粒子径残分 (%), x は限界粒子径 (μ), n は分布定数である。粉砕条件と n の値を表 6 に示す。

二水せっこう系は β 型半水せっこう系よりも分布定数が大きい。二水せっこう系, β 型半水せっこう系ともせっこうの配合量が多いと分布定数が小さくなるが、この影響は半水せっこう系で顕著である。粉砕助剤を添加すると分布定数が大きくなり、特に β 型半水せっこう系に対する効果が大きい。シルペップのみを粉砕媒体とした

表 6 ポルトランドセメントの粉砕条件と分布定数 n

粉砕媒体の種類		ボールとシルペップ				シルペップ	
せっこうの配合量 $\text{SO}_3(\%)$		1.5		2.5		1.5	
粉砕助剤の添加量 (%)		0	0.05	0	0.05	0	0.05
分布定数	二水せっこう系	0.97	1.07	0.92	1.02	0.84	1.00
	半水せっこう系	0.86	1.04	0.60	0.82	0.68	1.02

昭和46年7月28日受理

* 日鉄セメント(株) (〒050 室蘭市仲町64)

TEL 0143-4-5121

図 36 ポルトランドセメントの分布定数 n と曲げ強さおよび圧縮強さとの関係

時の分布定数は、ボールとシルペップを用いた時よりも小さい。

高炉セメントの分布定数に関しても上述のとおりであることが判明した。

なお、 α 型半水せっこうを用いた時の分布定数は二水せっこうを用いた時よりも大きいこともわかった⁴⁶⁾。

13.1.2 セメントの強さに及ぼす諸因子の影響

ポルトランドセメントの強さに及ぼすせっこうの形態と配合量、粉砕助剤の添加の有無の3因子の3元配置の実験計画で強さ試験を行なった。

(1) 二水せっこう系セメントは β 型半水せっこう系セメントよりも高強度を発現する。せっこうの形態の影響は粉砕助剤を添加すると、差が小さくなる。

(2) せっこうの配合量が多いと材令7日までは高強度を発現するが、材令28日以降は逆に強さが低下する。

(3) ジエチレングリコールを粉砕助剤にするとセメントの強さが向上し、特に半水せっこう系で顕著である。また効果は初期材令において大きい。

以上のことは、高炉セメントの場合にも確認できた。

図 37 ポルトランドセメントの分布定数 n と凝結水量との関係

13.1.1 分布定数と強さとの関係

材令3日、7日の強さに及ぼすせっこうの配合量の影響以外は分布定数と強さとの間に並行関係がある。それゆえ、分布定数の大きいセメントは高強度を発現すると期待できる。図36は、試製したポルトランドセメントの分布定数 n に対する各材令における曲げ強さと圧縮強さとの関係を示したものである。 n と強さとの間に直線関係があるとして、最小2乗法によって回帰式を求めた。分布定数が大きくなると、曲げ、圧縮強さも高くなるが、ばらつきが大きい。この原因は実験誤差のほか、次のことが考えられる。

ジエチレングリコールを粉砕助剤にしてつくったセメントの n が大きくなって強さが向上するほか、混和剤として練り混ぜ時に添加しても高くなる⁴⁵⁾から、化学的にセメントの水和を促進する作用も起こる。

せっこうの配合量が多いと n が小さくなって強さを低下させる。一方、配合量が多いほど $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ を多く生成して初期強度を高くするが、長期強度を低くする。

粉砕助剤無添加の β 型半水せっこう系セメントの n が小さく、強さは低いが、粉砕助剤を用いると n が大きくなり、強さも高くなる。またクリンカーを単独粉砕し、これに二水せっこうや β 型半水せっこうの粉末を配合してつくったセメントの強さは等しい⁴⁶⁾。それゆえ、セメントの強さはせっこうの形態の影響を直接に受けるのではなく、せっこうの形態が分布定数に影響する結果、強さも変るのである。

高炉セメントの場合にも同様な関係が認められた。

13.1.4 分布定数と凝結水量との関係

標準軟度のセメントペーストを得るに要する水量（凝結水量と呼ぶ）とセメントの分布定数との間には図37に示したように直線関係がある。

ジエチレングリコールを粉砕助剤にすると分布定数が

大きくなり、凝結水量が多くなることが明らかである。この点はセメントの品質の改良でも改悪でもない。セメントとして必要なのはコンクリートの単位水量を減少できるものである。コンクリートの単位水量と、セメントの凝結水量との間には何らの関係もない⁴⁷⁾。

なお、凝結始発および終結時間に対して、粉砕助剤としてのジエチレングリコールは大きな影響を及ぼさない。

13.2 セメントの風化を遅延する作用

セメントの粉砕に際して特殊な物質を添加し、粒子破砕表面に水を透さぬ膜を形成させ、風化しがいセメントをつくる研究が行なわれており、オレイン酸⁴⁸⁾、ステアリン酸⁴⁹⁾、その他の合成脂肪酸、ナフテン酸⁵⁰⁾、ナフテン酸ナトリウム^{50, 51)}、酸化ペトロラタム⁵¹⁾、ナフサせっけん⁵⁰⁾、プロデューサータール⁴⁹⁾、L Z G F (この本質不明)⁵¹⁾などが用いられている。これらの風化遅延剤は水に溶けないから、モルタルやコンクリートをつくる時練り混ぜを十分に行なって、セメント粒子表面の不透過性膜を破壊しなければならない欠点がある。

筆者は、添加剤がセメントの風化に及ぼす影響に関する試験方法について追究し、風化を遅延する粉砕助剤とその添加量の最適値を見出し、風化を遅延するメカニズムを究明した^{20, 45)}。

13.2.1 風化遅延効果の試験方法

20°C の恒温室の水槽上に木製のすの子を渡し、クラフト紙を1枚敷き、その上にセメントを厚さ 1.5~2cm に広げて強制風化した。強制風化の時間は24時間と48時間の2水準とした。

予備実験の結果、風化試験用セメントは、クリンカー・二水せっこう系に0.10%の粉砕助剤を添加して比表面積が $3,200 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ まで粉砕したポルトランドセメントを用いることにした。風化遅延効果は、助剤無添加セメントを同じ条件で風化させたものの強さと比較した。

現場ミル製フレッシュセメント中には、せっこうは β 型半水物またはこれと β 型可溶性無水物の形態で存在しているから、風化試験用セメント中のせっこうの形態は吟味を要することである。実験の結果、 β 型半水せっこう系に粉砕助剤を添加すると二水せっこう系の場合よりも分布定数の増加が大きくなって強さが向上するほか、半水せっこう系セメントを強制風化すると助剤の有無を問わず、まず半水せっこうが二水せっこうに変化してからクリンカー粉末の風化が起こることがわかった。それで、強制風化しても助剤無添加のフレッシュセメントよりも高強度を発現するものもあるので、ボールミルで試

製するセメントには二水せっこうを SO_3 にして1.5%配合することにした。

13.2.2 セメントの風化遅延剤

粉砕助剤を用いた風化セメントの強さは、粉砕助剤がセメントの強さ発現に及ぼした影響と、粉砕助剤がセメントの風化を遅延または促進する作用による影響が混じっている。ここでは、風化時間を同じにした場合、無添加のものより強さが高ければ風化を遅延する作用があると判定した。

20種類の粉砕助剤について試験した結果、レゾルシン、安息香酸、ジエチレングリコール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾールはセメントの風化を遅延することがわかった。プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、*o*-クレゾール、キシレノール、ヒドロキノンなどの効果は小さいが、セメントの風化遅延剤である²⁰⁾。

製品に色やにおいがつかず、セメントと水との練り混ぜが容易で凝結特性を乱さない風化遅延剤になる粉砕助剤として、ジエチレングリコール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンが残る。

13.2.3 セメントの風化を遅延するメカニズム

水に溶けない粉砕助剤がセメントの風化を遅延するメカニズムは、粉砕過程中に粒子破砕表面に水をはじく添加剤の被膜が形成されるためである。これに対し、ある種の水溶性化合物がセメントの風化を遅延するメカニズムは、粒子破砕表面に吸着される粉砕助剤の分子の親水基と疎水基の粒子表面に対する位置によって説明できる。

(1) ベンゼン核をもった粉砕助剤

疎水基 C_6H_5- 、または $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$ に親水基 $-\text{OH}$ または $-\text{COOH}$ がついている化合物、すなわちフェノール、クレゾール類、安息香酸がセメントの粒子破砕表面へ吸着される際、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ のH原子が双極子の正端となってセメントの粒子破砕表面のOイオンと水素結合をする。そうすると疎水基はセメント粒子に対して外側に並び、セメント粒子は水をはじく膜に囲まれるため、水の浸入を防いで風化を遅延する。

(2) ジエチレングリコール

エチレングリコールがセメントの風化する作用は微弱であるが、そのエーテルであるジエチレングリコールはすぐれた風化遅延剤である。

エチレングリコールの2個の $-\text{OH}$ がセメントの粒子破砕表面の O^{2-} のサイトと水素結合をするならば、セメントの粒子は疎水基の被膜におおわれて風化しがた

いはずである。実験の結果は風化遅延効果が小さいから、この仮定は間違っており、2個の —OH のうち、1個だけが反応サイトの O^{2-} と結合していると推定できる。ジエチレングリコールはエーテル結合を間にはさんでいるため、分子の両端にある2個の —OH は互いに干渉し合うことなく自由回転できる。それゆえ、2個の —OH とも粒子破砕表面の O^{2-} と水素結合ができ、粒子の外側に疎水性のエーテル結合や $\text{—CH}_2\text{—}$ が位置し風化を遅延する。

プロピレングリコール、ジプロピレングリコールがセメントの風化を遅延する効果は小さい。これらの粉砕助剤による被膜の外側を、すべて疎水基で占めることができず、親水基 —OH も外側に向いているためである。

(3) エタノールアミン類

エタノールアミン類がセメントの風化を遅延する効果は卓越している。

エタノールアミン類は3角錐構造をしており、頂点にN原子が位置し、他の3個の隅には $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ または —H が位置している。これらの基のH原子が双極子の正端になり、セメントの粒子破砕表面の O^{2-} と水素結合をすると、疎水性の原子群は粒子の外側を向き、上述のベンゼン核をもった粉砕助剤やジエチレングリコールと同じメカニズムで風化を遅延する。

エタノールアミン類は CO_2 の化学吸収剤として知られている。この化学反応は

で表わされる。エタノールアミンを吸着しているセメント粒子が水と炭酸ガスを受ける際、上の式に従ってエタノールアミンがある間はセメントの風化が進まない。エタノールアミン類を粉砕助剤にしたセメントを風化させると、セメントの ig. loss が多くなるにもかかわらず強さの低下が小さいのは、化学作用によって風化を防ぐからである。

13.2.4 風化遅延剤の添加量

風化を遅延する粉砕助剤としてジエチレングリコールを使用した。セメントの風化の程度を測る特性値として各材令におけるフレッシュセメントの曲げおよび圧縮強さに対する強制風化セメントの曲げおよび圧縮強さの比

をとった。強制風化時間は48時間とした。

ポルトランドセメント、A種高炉セメント、B種高炉セメントを強制風化させた場合の強さ比におよぼす諸因子として、せっこうの形態、粉砕助剤の添加量、強さ試験材令の3元配置の実験を行なった。その結果、粉砕助剤の添加量の主効果と、せっこうの形態と強さ試験材令との間の交互作用の影響が大きいことがわかった。

強制風化によるセメントの強さの低下は初期材令で著しく、長期材令における強さの低下は小さい。どのセメントでも風化によって、曲げ強さの低下よりも圧縮強さの低下が大きい。

半水せっこう系セメントは二水せっこう系セメントよりも風化しがたい。風化による ig. loss の増加は二水せっこう系および半水せっこう系セメントとも同じ程度であるが、半水せっこう系セメントの風化に際して吸収した水分はまず半水せっこうの水和に消費されるのに対し、二水せっこう系セメントではクリンカー粒子の水和に消費されるためである。

高炉セメントはポルトランドセメントよりも風化が遅い。水砕スラグ粉末の風化がクリンカー粉末の風化よりも遅いのが原因である。

図38は、ジエチレングリコールの添加量に対する強制風化セメントの強さ比の点推定値を描いたものである。

ジエチレングリコールは各種セメントの風化を遅延す

図 38 各種セメントの強制風化後の強さ比に及ぼすジエチレングリコールの添加量の影響

図 39 ポルトランドセメントモルタルの長さ重量の変化率に及ぼすセッコウの形態別ジェチレングリコールの影響

る効果がある。その効果はポルトランドセメント、A種高炉セメント、B種高炉セメントの順に小さくなる。換言すれば、助剤無添加の場合に風化しやすいセメントに添加すると効果が大きく現われる。また、圧縮強さの低下を防ぐ効果の方が、曲げ強さの低下を防ぐ効果よりも大きい。

ポルトランドセメントの場合、添加量が0.05%までは添加量に対して直線的に風化遅延効果が大きくなるが、それ以上添加しても効果は大きくならない。ブレン比表面積が $3,200\text{cm}^2/\text{g}$ のセメントに、ジェチレングリコールの単分子層を形成するに必要な量は0.06%である²⁰⁾。セメントの風化を十分に遅延するためには、ミクロクラックも含む粒子破砕表面にジェチレングリコールの単分子層を形成させる量を添加して粉砕すればよい。

高炉セメントのブレン比表面積が $4,000\text{cm}^2/\text{g}$ の時ジェチレングリコールの単分子層を形成させるに必要な添加量は約0.09%である。この実験では、単分子層を形成する量まで添加しなかったが、添加量がふえるにつれて曲げおよび圧縮強さとも一定値に収束するようであり、セメントの風化を十分に遅延させるための、ジェチレングリコールの適用な添加量のあることが推察できる。ジェチレングリコールの単分子層を形成した時に、風化遅延効果が極値に達する。この添加量は(2)式で与えられる。

13.3 セメントモルタルの長さ重量の変化

セメントモルタルの乾燥による長さ重量の変化率の試験方法は、日本セメント技術協会標準試験方法JCEAS H-12-1962 (モルタルの硬化乾燥による長さ変化測定試験方法) によった。供試体は水セメント比が60%の、豊浦標準砂を用いた1:2モルタルをJIS強さ試験用型枠に成形し、翌日脱型後材令7日まで標準養生を行な

図 40 高炉セメントモルタルの長さ重量の変化率に及ぼすセッコウの形態別ジェチレングリコールの影響

い、以後湿度44%の貯蔵箱中で乾燥した。

13.3.1 ポルトランドセメントモルタル

セッコウの形態と配合量および粉砕助剤(ジェチレングリコール)の添加の有無がモルタルの乾燥収縮と重量変化率に及ぼす影響を調べるために3元配置の実験を行った。

(1) セッコウの形態の影響

二水セッコウ系セメントモルタルはβ型半水セッコウ系セメントモルタルよりも乾燥収縮が小さい。重量変化率は長さ変化率とは逆に、半水セッコウ系セメントモルタルの方が小さい。

(2) セッコウの配合量の影響

乾燥収縮に対しては、この因子の影響が大きい。セッコウの形態に関係なく、セッコウの配合量を多くすると、乾燥収縮は著しく小さくなり、重量減少率は逆に大きくなる。

(3) 粉砕助剤の影響

長さ変化率に対して、セッコウの形態と粉砕助剤の添加の有無との間に交互作用がある。図39に示すように、二水セッコウ系にジェチレングリコールを粉砕助剤にしてつくったポルトランドセメントを用いたモルタルの乾燥収縮は助剤無添加の場合より大きく、重量減少は小さい。半水セッコウ系の場合、助剤添加セメントによるモルタルの乾燥収縮が小さく、重量減少も小さい。現場ミル製セメント中のセッコウの形態は半水物または半水物と可溶性無水物の混合物であるから、ジェチレングリコールを粉砕助剤にしたポルトランドセメントモルタルの乾燥収縮が小さくなると期待できる。

13.3.2 高炉セメントモルタル

水砕スラグの配合量、せつこうの形態および粉砕助剤の添加の有無の影響を調べるための実験を行なった。

(1) 水砕スラグの配合量の影響

この因子が高炉セメントモルタルの乾燥収縮および重量変化に及ぼす影響に有意差はない。

(2) せつこうの形態の影響

ポルトランドセメントの場合と同じく、二水せつこう系高炉セメントモルタルは半水せつこう系よりも乾燥収縮が小さく、重量減少が大きい。

(3) 粉砕助剤の影響

長さ変化率に対して、ジェチレングリコールの影響が大きく、他の因子との交互作用は小さい。一方、重量変化率に対しては、ジェチレングリコールの添加の有無とせつこうの形態との間の交互作用の影響が大きい。図40はせつこうの形態とジェチレングリコールの添加の有無別に、高炉セメントモルタルの長さ変化率と重量変化率を示したものである。

二水せつこう、半水せつこう系高炉セメントとも、ジェチレングリコールを粉砕助剤にすると、モルタルの乾燥収縮は小さくなる。モルタルの重量減少は、ジェチレングリコールを粉砕助剤にすることによって、二水せつこう系で大きくなり、半水せつこう系で小さくなる。

13.4 コンクリート材料としての助剤添加セメント

粉砕助剤を添加してつくったセメントがコンクリートの材料として適当か否かは、次の諸点から判定されなければならない。

(1) 一定コンシステンシーのコンクリートを得るための単位水量が、粉砕助剤を用いないセメントに比べて大差がないこと。好ましいのは、単位水量が減少できるものである。

(2) コンクリートに空気を連行しないこと。またAE剤の空気連行能力を妨げないこと。もし空気を連行するならば、エントレインドエアと同じように、コンクリートの凍結融解に対する耐久性、その他の性質が改善されること。

(3) 同じ水セメント比で比較した場合、コンクリートの強度が向上するか、最低限でも差が小さいこと。

(4) コンクリートの乾燥収縮は、助剤無添加セメントを用いた場合に比べて小さいか、大きい場合でも大差がないこと。

ジェチレングリコールを粉砕助剤にしてつくったポルトランドセメントおよびB種高炉セメントを用いたコンクリートの諸特性を調べる実験を行なって得た結果を要約すると次のようになる⁴⁷⁾。

13.4.1 まだ固まらないコンクリートの性質

一定コンシステンシーのコンクリートを得るに要する単位水量は、適量のジェチレングリコールを粉砕助剤にしてつくったセメントを用いると少なくなる。この添加量は、セメントの粒子表面に粉砕助剤の単分水層を形成させるに必要な量と一致し(2)式で与えられる。

ジェチレングリコールを粉砕助剤にしたセメントを用いてつくったコンクリートのエントラップドエアは、助剤無添加セメントによるものより幾分大目である。

13.4.2 コンクリートの強度

コンクリートの強度に最も大きい影響を及ぼす因子は水セメント比であり、この因子の影響に比べれば、粉砕助剤としてのジェチレングリコールの影響は非常に小さい。

(1) ポルトランドセメントコンクリート

コンクリートの圧縮強度は、材令28日までは助剤無添加セメントによるものが高いが、材令91日においては強度の差がなくなる。粉砕助剤の効果は水セメント比の小さいコンクリートに大きく現われる。

(2) B種高炉セメントコンクリート

材令91日までは粉砕助剤添加セメントによるものの強度が高く、水セメント比の小さいものに効果が大きく現われる。

13.4.3 凍結融解に対する耐久性

普通コンクリート(AE剤を用いないコンクリート)のエントラップドエアは、粉砕助剤添加セメントによるものが多い。しかし、凍結融解に対する耐久性は、ジェチレングリコールを粉砕助剤として添加の有無にかかわらず、ともにAEコンクリートに比べると非常に劣っている。

AEコンクリートの凍結融解に対する耐久性は粉砕助剤の添加の有無によって異ならない。したがって、粉砕助剤添加セメントを使用する場合にも、AEコンクリートの総空気量は粉砕助剤無添加セメントを用いる場合と同じにしてよいと結論できた。

14. セメント原料の被粉碎性

セメントの粉砕助剤について広範な研究を行なった結果、粉砕助剤は主としてアグロメレーションを遅延して粉砕を促進するものであると結論できた^{35,46)}。それゆえ、微粉砕段階でもアグロメレーションを起こさない砕料の粉砕に際しては粉砕助剤の効果を期待できない。このことがセメント原料の粉砕に際しても適用できるか否かを調べるために実験を行なった。

Scheibe ら⁵²⁾は、石灰石、セメントクリンカー、けい石の被粉碎性に及ぼす各種添加剤の影響に関する研究

図 41 石灰石の被粉砕性に及ぼす添加剤の影響

を行なっている。使用した添加剤は14種のアニオン活性剤、4種のカチオン活性剤、4種の非イオン活性剤、3種の非表面活性性無機試薬である。実験の結果、表面活性剤はいずれの砕料に対しても粉砕助剤になるが、効果は砕料の種類によって異なることを見出し、これらの添加剤は液体の状態で作作用するとの田中の説⁴⁰⁾を支持している。また、ミル壁に付着したコーティング量を測定し、コーティング量は砕料の結合様式がイオン結合から共有結合に移るにつれて減少することと、水分は石灰石とけい石の粉砕におけるコーティング量を増加させるが、クリンカーの粉砕におけるコーティング量を減少させること、および、粉砕助剤はコーティング量を減少させるなどの結論を得ている。

14.1 石灰石の被粉砕性に及ぼす添加剤の影響

使用した添加剤はカーボンブラック、れきせい炭、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、フェノール、四塩化炭素、ベンゼンである。カーボンブラックとれきせい炭の添加量は砕料に対して1%，その他の添加剤は0.1%とした。

14.1.1 アグロメーションに及ぼす影響

図41は添加剤を用いない場合およびカーボンブラック、トリエタノールアミン、ベンゼンを添加して粉砕した場合の88μふるい残分とコーティング量、比表面積を示したものである。

(1) 添加剤を用いないと粉砕の初期から粉砕媒体やライナーにコーティングが付着した。セメントの粉砕の場合とは異なって、コーティングはライナーに厚く付着した。添加剤を用いるとコーティングが付着し始める時の比表面

図 42 粘土による置き換え率が異なる場合の石灰石の被粉砕性

図 43 けい石の被粉砕性に及ぼすカーボンブラックおよびジエチレングリコールの影響

積が大きくなるが、いったんコーティングが付着すると、その増加速度は無添加の場合と同じである。

(2) 88μふるい残分の極小値(限界残分)は、添加剤を用いない場合は非常に大きい、添加剤を用いると小さくなる。また、アグロメーションは遅延される。自由粉末のふるい残分試験の結果、微粉砕段階でも2380μ残分は0%であるが、1190μ残分は2%程度に達する場合もあった。したがって、石灰石の粉砕におけるアグロメレートの大きさは1mm程度であるといえる。

14.1.2 比表面積に及ぼす影響

実験に使用した添加剤は皆、石灰石の粉砕助剤になる

図 44 水砕スラグおよび徐冷スラグの被粉砕性に及ぼす添加剤の影響

ことが判明した。セメントの場合、ベンゼンや四塩化炭素は粉砕助剤にならないが、石灰石の粉砕助剤になる点興味がある。

14.1.3 粘土の配合量の影響

図42は石灰石の0, 5, 10%を粘土で置き換えた場合の粉砕実験結果である。粘土で置き換えると限界残分が小さくなり、アグロメレーションが遅延され、コーティング量が減少する。比表面積は粗粉砕段階では大きくなるが微粉砕段階では小さくなる。粘土分は容易に微粉末になり、これが微粉砕段階でアグロメレートをつくって粉砕を妨害すると推測できる。

14.2 けい石の被粉砕性に及ぼす添加剤の影響

図43は、けい石の粉砕に際して添加剤を用いない場合およびカーボンブラックやジエチレングリコールを添加した場合の比表面積、88μふるい残分およびコーティング量の測定結果を示す。

14.2.1 アグロメレーションに及ぼす影響

けい石は石灰石に比べるとアグロメレーションを起こしがたい。添加剤を用いない場合の400分粉砕した自由粉末の1190μふるい残分は0.4%であり、添加剤を用いると0%になった。それゆえ、けい石のアグロメレートの大きさは1mm以下であるといえる。

粉砕の初期における添加剤を用いないものの標準ふる

い残分は、添加剤を用いた場合より小さい。粉砕の初期において過剰の液体粉砕助剤は潤滑作用のためミルの有効落差を小さくするためである。カーボンブラックも碎製物の流動性をよくする¹⁶⁾から、液体粉砕助剤の場合と同じ機構である。

14.2.2 比表面積に及ぼす影響

カーボンブラック、ジエチレングリコールとも、けい石の粉砕を促進し、効果は微粉砕する場合ほど大きくなっている。

カーボンブラックはミクロンオーダーの微粒子とはいえ、けい石の粉砕過程に生成するミクロクラックの幅に比べると非常に大きく、クラックに入りこんでその再結合を防ぐくさび的作用をするとは考えられず、やはり粉砕の初期から生成する微粒子の再結合、すなわちアグロメレーションを防ぐ作用をすると考えざるを得ない。ふるい残分が減少している過程においてもアグロメレーションは起こり得る。

ジエチレングリコールの効果もアグロメレーションを防ぐ作用による。もしも、アグロメレーションを防ぐ作用の他にミクロクラックの再結合を防ぐ作用もするならば、粉砕の初期には、カーボンブラックを添加した場合よりも比表面積が大きくなるはずである。

14.3 高炉スラグの被粉砕性に及ぼす添加剤の影響

実験に使用した水砕スラグは工場のラピッドドライヤーで乾燥したものである。徐冷スラグは水砕スラグを電気炉で900°Cに3時間加熱後、室内で冷却して調製した。水砕スラグは原子の配列が不規則なガラス質物質であり、徐冷スラグは原子の配列が規則正しい結晶質物質であり、同じ化学成分をもつ。

14.3.1 アグロメレーションに及ぼす影響

(1) 徐冷スラグは水砕スラグよりもアグロメレーションを起こしやすい。図44で明らかなように、徐冷スラグの粉砕に際して限界残分が大きく、コーティングが附着し始める時の比表面積が小さい。徐冷スラグは結晶質であり、劈開破壊面が活性表面である可能性が大きいのに対し、水砕スラグはガラス質で原子の配列が不規則であるから、活性表面をもつ可能性は非常に小さい。

(2) カーボンブラックやジエチレングリコールが、アグロメレーションを遅延する効果は徐冷スラグの粉砕に際して大きく現われ、水砕スラグの場合には微粉砕段階にしか現われない。無添加の場合にアグロメレーションを起こさない碎料に対しては粉砕を促進する余地がない。

14.3.2 比表面積に及ぼす影響

(1) 添加剤を用いない場合、比表面積が2,000cm²/g

図 45 水砕スラグ・せっこう・ジエチレングリコール系の粉砕における比表面積増加率

程度までは徐冷スラグの方が粉砕しやすく、それ以上に微粉砕する際は水砕スラグの方が粉砕しやすい。粗粉砕段階で徐冷スラグが粉砕しやすいのは、アグロメレーションが起こらず、劈開破壊するためである。

(2) 添加剤の粉砕促進作用は徐冷スラグの粉砕で大きく現われる。適当な添加剤を用いると徐冷スラグの被粉砕性が水砕スラグよりもよくなるのは、アグロメレーションが遅延されて劈開破壊をするからである。

14.3.3 せっこうの形態の影響

分離粉砕によって高炉セメントを製造する際、水砕スラグの被粉砕性も共存するせっこうの形態と量の影響を受ける⁵³⁾。図45は水砕スラグに二水せっこうまたはβ型半水せっこうを SO_3 にして1.5% 配合し、ジエチレングリコールを0.1% 添加して粉砕した場合の比表面積増加率を示す。

水砕スラグの単独粉砕の場合にはアグロメレーションが起こらないから粉砕助剤の効果が現われない。β型半水せっこうの活性表面がアグロメレーションの原因になるから、粉砕助剤の効果が現われる。

14.4 各種砕料の粉砕助剤とその作用

14.4.1 粉砕助剤の作用

アグロメレートとコーティングは本質的には同じものである。セメントの有効な粉砕助剤はアグロメレーションを防止または遅延して粉砕を促進する³⁵⁾。石灰石、けい

石、高炉スラグの粉砕においても、やはり、粉砕助剤はアグロメレーションを防止または遅延して粉砕を促進することがわかった。これは Seebach³⁹⁾ の研究の結論と一致する。この結論を敷衍すると、添加剤を用いないで粉砕した場合にアグロメレーションを起こさない砕料の粉砕助剤を探すのは無駄であるといえる。

14.4.2 結晶の化学結合様式とアグロメレーション

Scheibe ら³²⁾は、結晶の化学結合様式がイオン結合、共有結合、金属結合の順にコーティング量が減少すると、実験結果から結論している。

イオン結合による同じ結晶構造をもっているにもかかわらず、β型半水せっこうはアグロメレーションを起こしやすく、α型半水せっこうはアグロメレーションを起こしがたく、この原因は活性表面の有無によることを実証した⁴⁶⁾。Scheibe らの結論は、活性表面をもったイオン結合と訂正されなければならない。

けい石の結合様式はイオン結合と共有結合がほぼ半々ずつより成る。粒子破砕表面同士の原子間に共有結合を生成するためには、表面同士をイオン結合の場合よりもっと密着しなければならない。これが、けい石の粉砕においてアグロメレーションを起こしがたい理由である。

14.4.3 粉砕助剤になる添加剤

固体粉砕助剤は不活性表面をもったミクロンオーダの微粒子であり、代表として選んだカーボンブラックは、アグロメレーションを起こすすべての砕料の粉砕助剤になることがわかった。

液体粉砕助剤は、砕料が粉砕される条件で粒子破砕表面へ吸着されるものである。粉砕温度はかなり高いから、この吸着は化学吸着であることが必要である。砕料と液体有機物の組合せによっては化学吸着が起こらぬこともあるから、ある液体有機物が粉砕助剤になるか否かは吸着量を測定する実験的な方法³⁹⁾によって判定できる。

引用文献

- 46) 岩淵俊次：セメント技術年報，XXIV，139-147 (1970)
- 47) 岩淵俊次，岳上広光，佐波哲雄：セメント技術年報，XXIII，289-294 (1969)
- 48) Stoll, U. W.: ASTM Special Technical Publication, No. 205, 7-16 (1957)
- 49) Schlünz, F. K.: *Silikattechnik*, 10, 556-559 (1959)
- 50) Higerowitsch, M. I., Seljonow, K. G., Suikov, G. G.: *Baustoffind.*, 7, 206-207 (1964), *Ref., Tonind. u. Keram. Rdschau.*, 90, 186 (1966)
- 51) Lejbovic, Ch. M., Tararuzkij, G. M.: Zement-Kalk-Gips 文献カード, 1966年, p. 39
- 52) Scheibe, W., Dallmann, W., Rosenbaum, A.: *Silikattechnik*, 21, 11-17 (1970)
- 53) 斎藤直意，岩淵俊次：セメント技術年報，XIX，209-213 (1965)