

論文 高温養生したセメント硬化体の強度発現に及ぼすセメント中の SO_3 量の影響

坂部 大*¹・名和豊春*²・市村高央*³

要旨：高ビーライト系セメントの高温養生下における強度発現機構を調べるため、普通セメント中の SO_3 量が高温養生したセメント硬化体の圧縮強度発現に及ぼす影響を検討した。高ビーライト系セメントを用いた硬化ペーストの場合、ペーストの圧縮強度とシリケート相の水和量との関係はほぼ直線で示された。一方、普通セメントでは、エトリングイトからモノサルフェートへの転化が C_3S および C_2S のシリケート相の水和より早い場合に、シリケート相の水和による強度増進が停滞し、この停滞はセメント中の SO_3 量の増加により減少することが判明した。

キーワード：高ビーライト系セメント、高温養生、 SO_3 量、強度発現性

1. はじめに

高ビーライト系セメントは高温養生下でも優れた強度発現性を有することから、最近では設計基準強度 $60\text{N}/\text{mm}^2$ 以上の高強度コンクリートへの適用が多くなってきている。しかし、その高温養生下での強度発現機構は不明な点も多い。

著者らは、既報[1]において、セメント硬化体の初期高温養生下での圧縮強度（以下、強度と略記する）発現と微細構造の関係がセメントの種類で異なり、普通セメントを用いた場合は、同一空隙率での強度は高ビーライト系セメントを用いた硬化ペーストより小さいことを示した。さらに、この傾向は、最高温度 80°C において水和初期に生成したエトリングイト（AFt）が高温で分解し、モノサルフェート（AFm）に転化する場合は、より顕著となることを明らかにした。

一方、高炉セメントの高温での AFm への転化には、セメント中の SO_3 量が大きく影響することが知られており[2]、高温養生下の普通セメントにおける AFm への転化においても SO_3 量が影響するものと考えられる。

本研究は、高ビーライト系セメントの高温養生下における強度発現機構を調べるため、高温養生したセメント硬化体の強度発現における AFt から AFm への転化の影響を明らかにすることを目的としたもので、普通セメント中の SO_3 量を変化させた時のシリケート相およびアルミネート相の水和性状と、高温養生下での強度発現の関係を検討したものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは、市販の普通ポルトランドセメント（記号：N）および高ビーライト系ポルトランドセメント（記号：HF）を使用した。普通セメント中の SO_3 量は二水石膏（純葉特級）を添加し、2.0%（記号：N2.0）、2.9%（記号：N2.9）、3.5%（記号：N3.5）に調整した。混和剤には市販のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用い、練混ぜ水にはイオン交換水を使用した。表-1 にセメントの物性値を示す。

*1 秩父小野田(株) 中央研究所 開発第5グループ (正会員)

*2 北海道大学助教授 大学院工学研究科、工博 (正会員)

*3 秩父小野田(株) 中央研究所 開発第5グループ

2. 2 実験方法

(1) ペーストの混合作成方法

実験に用いるセメントペーストは、既報[1]と同一配合で水セメント比35%とした。混和剤添加量はHFセメントで $C \times 1.35 \text{wt}\%$ 、Nセメントで $C \times 2.50 \text{wt}\%$ とした。試料の練混ぜには、モルタルミキサ(回転数:141回転/分、容量10ℓ)を使用し、全材料を投入後60秒間練混ぜ、途中かきおとしを行い、さらに120秒間練混ぜた。ペーストの練上がり温度は20℃とした。

(2) 高温養生条件

高温養生条件は、既報[3]と同様に前養生0時間、昇温速度は18℃/hr、最高温度は80℃とし、最高温度到達後は所定の材齢まで一定保持とした。養生中の湿度は95%以上とした。

(3) 強度発現性

供試体は、キャッピングを必要としない横打ちの5×10cm六角柱型枠を用いて成型し、JIS A1108に準じて圧縮強度を測定した。

(4) 水和性状の解析

高温養生したペーストは、所定材齢において多量のアセトンに1日間浸漬して水和停止を行い、40℃で1時間乾燥した後粉碎し測定に供した。水和による結合水量は1000℃の強熱減量より求めた。カルシウムアルミネート水和物の同定は、示差走査熱量分析(DSC)およびX線回折により行った。また、シリケート相は、水和停止試料を600℃で60分仮焼した後、内部標準物質として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を内割で10%添加し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1.74Å ($2\theta=52.5^\circ$)、エーライト: 1.76Å ($2\theta=51.7^\circ$)、ビーライト: 2.28Å ($2\theta=39.4^\circ$)のX線回折ピークからシリケート相の水和反応率を求めた。すなわち、標準物質の回折強度(積分値)に対する未水とおよび水和試料中のシリケート相の各回折ピークの回折強度の比率を求め、その比率にペーストの強熱減量による補正を行い水和反応率を求めた。

3. 実験結果および考察

3. 1 強度発現性

図-1に、各セメントの高温養生下におけるペースト圧縮強度を示す。HFセメント、Nセメントとも材齢12時間から16時間にかけて急激に強度が発現し、その後ゆるやかに強度が増進する傾向にある。HFセメントは、材齢が20時間に満たないとNセメントより強度が小さい傾向にあるが、その後の強度の増進は良好で、材齢48時間以降ではNセメントと同等以上の強度を発現した。一方、Nセメントの同一時間材齢における強度発現性は、図-2に示すように、セメント中の SO_3 量によって大きく異なる結果となった。すなわち、 SO_3 量2.6%程度を境にして、材齢16時間までの初期においては SO_3 量が少ない方が強度が大きい傾向にあるが、材齢が進むと SO_3 量が多い方へシフトしていき、材齢36時間以降は SO_3 量が多い方が強度が大きくなる傾向を示した。

したがって、本実験の範囲においてNセメントでは、 SO_3 量により水和の進行とともに強度発現性が異なる傾向にあ

表-1 セメントの物性値

セメントの種類	比重	比表面積 (cm^2/g)	SO_3 (%)	構成化合物(%)			
				C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
HF	3.22	4080	2.7	35	46	3	9
N	3.16	3380	2.0	56	19	9	9

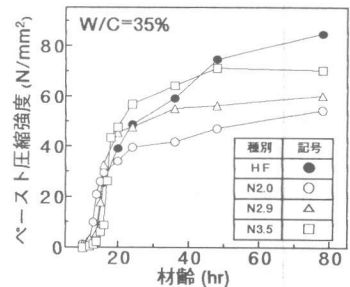


図-1 ペースト圧縮強度

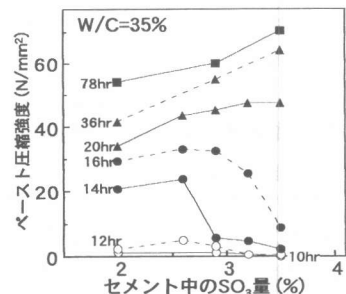


図-2 セメント中の SO_3 量とペースト圧縮強度の関係

ることが判明した。次に、この原因についてセメントの水和性状から検討することとした。

3. 2 セメントの水和性状

(1) シリケート相の水和

図-3に、各セメント硬化体のエーライト(C_3S)の水和率を示す。各セメントともに材齢20時間程度まで急激に C_3S の水和率が増大し、その後ゆるやかに増大する傾向を示した。HFセメントでは材齢78時間において、ほぼすべての C_3S が水和している。一方、Nセメントでは、 SO_3 量によって若干の差異は見られるが、 C_3S の水和率は約80%程度であった。

吉田[4]は、エーライト固溶体(C_3S_{ss})とビーライト固溶体(C_2S_{ss})の混合物を用いた $W/C=0.4$ のペーストについて、初期材齢では C_2S_{ss} が増加するほど C_3S_{ss} の反応率は増大することを示した。Berger[5]は、エーライト： β 型ビーライト=1:1の混合物を用いた $W/C=0.4$ のペーストでは、ビーライト(C_2S)の共存により材齢10日以前の C_3S の水和率は小さくなるが、それ以降の水和率は増大するとしており、岡村ら[6]も同様な結果を得ている。本研究においても、Berger等と同じく C_2S 含有率の高いHFセメントで、 C_3S の水和率は材齢12時間までの初期では低下したが、材齢16時間以降では大きい結果となった。また、図-4に示すように、 C_3S の水和率には SO_3 量も影響を及ぼし、 SO_3 量が増すほど初期の C_3S の水和が遅延する結果となった。

図-5に、各セメント硬化体の C_2S の水和率を示す。 C_2S の水和率はNセメントでは低く抑えられているのに対し、HFセメントでは高い水和率を示した。吉田[4]も C_3S_{ss} 量が少ないほど長期材齢での C_2S_{ss} の反応率が增大することを示しており、本研究の結果と一致する。なお、各セメント硬化体の結合水量はセメントの種類にかかわらず材齢78時間で約20%とほぼ一定であり、 C_3S と C_2S との比率にかかわらず水和に関与する水量は一定である。したがって、 C_2S の水和に及ぼす C_3S の影響は、 C_3S 水和により実質的な水和空間が減少することに起因するものと考えられる。また、 SO_3 量の効果は C_3S の傾向と同様であり、図-6に示すように SO_3 量が増すほど C_2S の水和が遅延する傾向が認められた。

(2) アルミネート相の水和

図-7に、高温養生をおこなった試料のDSC測定結果を示す。HFセメントでは、材齢にかかわらず生成するカルシウムアルミネート水和物は、ほとんどがAFtであり、AFmはごく少量が認められるのみであった。一方、Nセメントでは、 SO_3 量

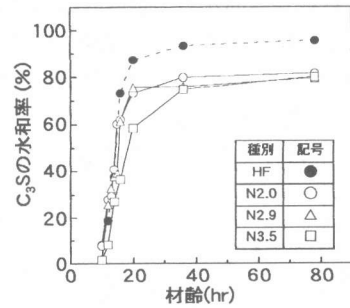


図-3 X線回折より求めた C_3S の水和率 (%)

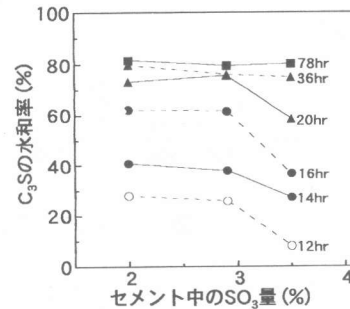


図-4 セメント中の SO_3 量とX線回折より求めた C_3S の水和率の関係

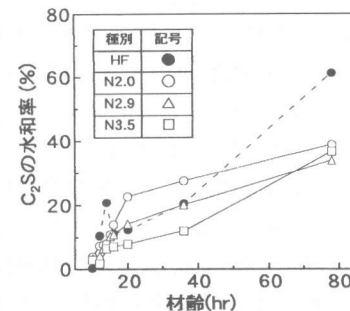


図-5 X線回折より求めた C_2S の水和率 (%)

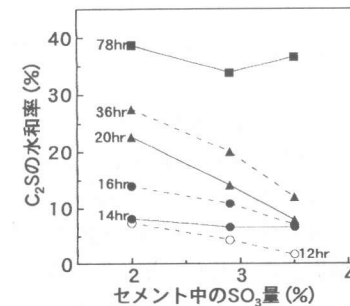


図-6 セメント中の SO_3 量とX線回折より求めた C_2S の水和率の関係

にかかわらずAFtからAFmへの転化が認められた。なお、その速度はSO₃量によって異なり、2.0%では、材齢10時間から多量のAFmが認められ、材齢36時間程度まで生成が認められるのに対して、SO₃量が増加すると同一材齢におけるAFm生成量は少なくなる傾向にあり、SO₃量3.5%の材齢12時間において認められるAFmは少量であった。さらにSO₃量が増加するとAFtからAFmへの転化が遅れる傾向にあった。

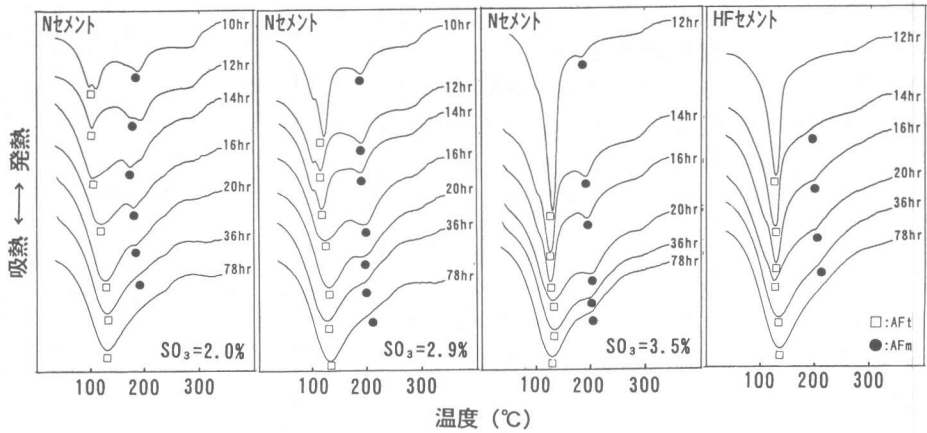


図-7 80°C高温養生を行ったセメントペーストのDSC曲線

3. 3 シリケート相の水和とペーストの圧縮強度発現

セメント硬化体の強度発現は、主としてC₃SやC₂Sなどのカルシウムシリケート相の水和に依存する。このため、シリケート相の水和から各ペーストの強度発現性の相違について検討した。また、シリケート相の水和は、図-3や図-5に示すように、C₃SおよびC₂Sの水和が同時に進行するため、両者の効果を考慮する必要がある。吉田ら[4]によれば、C₃SおよびC₂Sから生成するC-S-H組成は多少異なり、その比重および固有強度も多少変化するものと考えられるが、大略すれば1モルのC₃SまたはC₂Sから1モルのC-S-Hが生成し、空隙を充填し強度が発現するものと考えられる。この仮定条件に基づき、C-S-Hの生成量：A_{C-S-H}を求めると次式のように表される。

$$A_{C-S-H} = (C_a \alpha_a / M_a) + (C_b \alpha_b / M_b) \quad (1)$$

ここに、A_{C-S-H}：硬化ペースト中のC-S-H生成量(mol/セメントg)、C_a、C_b：未水和セメント中のC₃SおよびC₂S量(Cxwt%)、α_a、α_b：硬化ペースト中のC₃SおよびC₂Sの水和率(%)、M_a、M_b：C₃SおよびC₂Sの分子量(g/mol)

図-8に示すように、いずれのセメントにおいてもC-S-Hの生成量によってペースト強度は増大する傾向にあったが、単位C-S-H生成量あたりの強度はセメントの種類およびセメント中のSO₃量により大きく異なった。すなわち、HFセメントとセメント中のSO₃量2.9%のNセメントとは、C-S-H生成量に対する強度の増大はほぼ同じであった。一方、SO₃量3.5%ではC-S-H生成量に対す

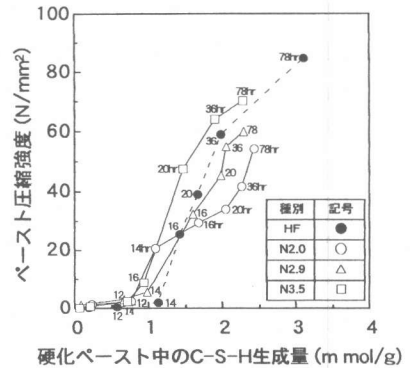


図-8 硬化ペースト中のC-S-H生成量とペースト圧縮強度の関係

る強度が増大する傾向が、 SO_3 量2.0%では低くなる傾向が認められ、C-S-H生成量のみではペーストの強度発現性の相違を説明できない結果となった。

3. 4 アルミネート相の水和とペーストの強度発現の関係

著者ら[3][7]は、高温下での強度発現について、シリケート相の水和と、カルシウムアルミネート水和物のAFtからAFmへの転化のバランスが密接に関連していることを示唆した。このため、次に、DSC測定結果から求めたAFm生成量が強度発現に及ぼす影響について前節で述べたC-S-Hの生成を考慮して検討した。

図-9に、各時間材齢におけるC-S-H生成量とAFm生成量を示す。C-S-H生成量は、いずれのセメントにおいても材齢12時間から20時間にかけて急激に増大し、その後ゆるやかに増加する傾向を示した。AFm生成量は、セメントの種類によって大きく異なり、HFセメントでは、C-S-Hが十分に生成してからAFmがわずかに生成するのに対して、Nセメントでは、HFセメントに比べて6倍程度のAFmが生成し、また、生成する材齢も、セメント中の SO_3 量が増加すると遅れる傾向を示した。すなわち、 SO_3 量2.0%のNセメントではAFmへの転化はC-S-Hの生成以前に生じるのに対し、 SO_3 量2.9%のNセメントでもAFmへの転化はC-S-Hの生成以前に生じるが、生成時期の差異は SO_3 量2.0%の場合より小さい結果となった。 SO_3 量3.5%のNセメントでは、C-S-Hの生成と同時にAFmの生成が開始した。なお、AFmの生成量は、 SO_3 量が増大すると若干減少する傾向が認められた。

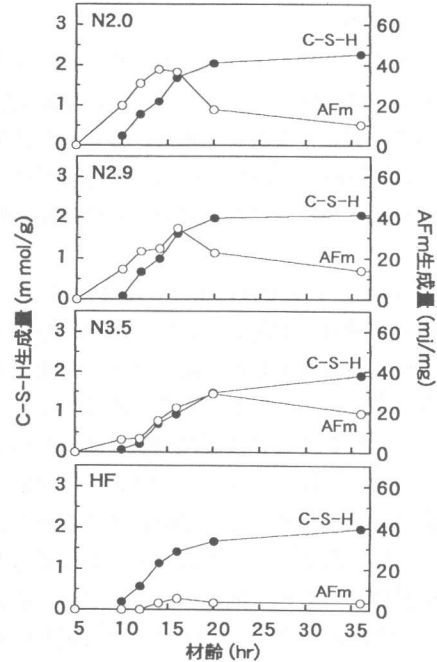


図-9 C-S-H生成量およびAFm生成量

内川ら[8]によれば、AFt同志の凝集力による強度は、C-S-H水和物同志の凝集力による強度とほぼ同じであるが、AFm同志の凝集力による強度は、C-S-H水和物同志の強度にくらべて著しく小さくなる。この考えに基づき、上記のAFm生成量および生成時期のセメントの種類による相違と、図-8に示したC-S-H生成量とペースト強度の結果を考え合わせると、AFmの生成が強度に及ぼす影響は、その転化反応がシリケート相の水和のどの時期に相当するかでペーストの強度発現が異なるものと考えられる。

すなわち、C-S-Hの生成に先立ちAFmが生成する SO_3 量2.0%のNセメントの場合には、先に生成したAFmにより強度的に弱い部分が形成されるため、C-S-Hが生成してもすぐには構造的欠陥を補えず強度発現が停滞する。一方、セメント中の SO_3 量を2.9%まで増大し、AFmの転化反応を遅延させた場合には、C-S-Hの生成による構造形成がAFm生成後すぐに生じるため、大きな構造欠陥部は生じず、強度発現の停滞は認められない。ただし、この場合もAFmの転化によって生じた欠陥をC-S-Hが構造的に補う必要がある。さらに、 SO_3 量を3.5%まで増大した場合には、C-S-Hの生成による構造形成がAFmの転化反応とほぼ同時期に進行するため、強度発現は基本的には生成したC-S-Hによる構造形成に依存し、強度発現の停滞は認められなくなる。なお、HFセメントにおいても、AFmはC-S-Hの生成とほぼ同時に進行しているが、同一C-S-H生成量における強度は、

セメント中の SO_3 量3.5%のNセメントに比べ低い傾向を示した。これは、生成したC-S-HのCa/Si比の相違[4]や、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量の相違[6]などに起因するものと考えられ、標準水中養生のモルタル強度とC-S-H生成量との関係でも確認されている[6]。

以上の結果より、高温養生を行ったセメント硬化体の強度発現は、シリケート相の水和によるC-S-Hの生成の他に、AFtからAFmへの転化が大きく影響を与え、さらにC-S-HおよびAFmの生成量と生成するタイミングにより、強度増進に与える影響の度合が異なることが示唆された。

4. まとめ

高ビーライト系セメント、およびセメント中の SO_3 量を変化させた普通セメントを用いて、高温養生した硬化セメントペーストの圧縮強度発現について、シリケート相およびアルミネート相の水和性状から検討を加えた。得られた結果をまとめると以下の通りである。

(1) 高温養生を行ったペーストの圧縮強度は、セメントの種類およびセメント中の SO_3 量により異なることが示された。なお、この強度発現性の相違はシリケートの水和のみからは説明されなかった。

(2) 普通セメントでは、セメント中の SO_3 量が増加するとエトリンガイトがモノサルフェートへ転化する材齢が遅延し、また、初期に転化するモノサルフェート量も減少する傾向を示した。これより、高温養生を行ったペーストの強度発現には、C-S-Hおよびモノサルフェートの生成量と、生成するタイミングが大きく影響することが示唆され、モノサルフェートの生成がC-S-Hの生成より先行すると、強度に脆弱な部分が形成されるものと推論された。なお、高ビーライト系セメントのように、セメントの構成化合物組成によって、明らかに高温でのモノサルフェートへの転化が抑制されることも同時に認められた。

以上より、高ビーライト系セメントの高温下での良好な強度発現は、モノサルフェートへの転化の抑制によるものと推論される。なお、モノサルフェートへの転化抑制メカニズムについてはいまだ不明な点も多く、今後の検討課題といえる。

[参考文献]

- [1] 坂部 大, 名和豊春, 大久保正弘: 初期高温養生したセメント硬化体の強度発現と微細構造に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 18, No. 1, pp. 501-506, 1996
- [2] 加藤和巳, 沢木省一郎, 深谷泰文: 高炉セメントの断熱温度上昇に及ぼすせっこうの影響、セメント・コンクリート論文集、No. 43, pp. 72-77, 1989
- [3] 田中洋一, 名和豊春: セメント中のシリケート相の水和に基づくモルタルの強度発現に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No. 50, pp. 38-43, 1996
- [4] 吉田孝三郎: 低発熱セメントの水和反応による組織形成と強度発現、東京工業大学博士論文、1994
- [5] Berger, R. L., Bentur, A., Milestone, N. B. and Kung, J. H.: Structural Properties of Calcium Silicate Pastes: I, Effect of the Hydrating Compound, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 62, No. 7-8, pp. 358-366, 1979
- [6] 岡村隆吉, 松浦 茂, 中野 卓, 宇智田俊一郎: 硬化モルタルの強度発現に及ぼす高ビーライト系セメントの水和の影響、コンクリート工学論文集、第7巻第2号、1996. 7
- [7] 名和豊春, 江口 仁, 大久保正弘, 坂部 大: 高ビーライト系ポルトランドセメントを用いたモルタル・コンクリートの流動性と蒸気養生下での強度発現性について、セメント・コンクリート論文集、No. 48, pp. 136-141, 1994
- [8] 内川 浩, 槻山興一: 超速硬セメント水和硬化体ペーストの組織と強さ、窯業協会誌、Vol. 83, No. 6, pp. 294-304, 1975