

論文 積算発熱量に基づく養生温度の異なる高炉セメントの反応が圧縮強度に及ぼす影響因子に関する検討

依田 侑也*1・黒田 泰弘*2・新 大軌*3・坂井 悦郎*4

要旨: 本研究では、少量混合材が使用されていない普通ポルトランドセメントに対し、無水石膏入りの高炉スラグ微粉末を所定の割合で置換した高炉セメントを試製し、養生温度を 10,20,30℃とした場合の水和発熱量、アルキメデス法による全空隙率、圧縮強度の測定を行い、養生温度の異なる高炉セメントの反応が圧縮強度に及ぼす影響因子について考察した。その結果、普通ポルトランドセメントは養生温度が高いほど同一の反応率でも硬化体の強度が低くなる傾向にあること、高炉セメントの傾向は高炉スラグ微粉末の置換率で関係が変化することを示した。

キーワード: 高炉スラグ微粉末、伝導熱量計、水和発熱量、圧縮強度、空隙率、温度依存性

1. はじめに

COP21 では、新たに「パリ協定」による CO₂ の削減に関する法的枠組みが採択され、国内外において継続して CO₂ 削減が求められている。我が国のセメント・コンクリート業界における CO₂ の削減手法としては、セメントクリンカーの低温焼成技術や、混合セメントを使用することでコンクリート製造時の CO₂ を削減する検討が行われている。特に、高炉セメントは CO₂ 削減量に関して利点が大きいと見られ、検討が盛んである。

一方、高炉セメントの反応の強度発現性に及ぼす影響については、その反応解析の難しさから、未だ明らかでない点がある。具体的には、高炉セメントの反応に伴う強度発現機構については、水銀圧入法による空隙構造の分析結果や、Powers のゲル空隙比理論¹⁾を用いて議論がなされているが、水銀圧入法による空隙構造の分析には、試料の前処理時に乾燥工程を経ており、圧縮強度試験時とは異なる状態の試験体を用いる必要があるため、事象を完全に説明できない場合があること、ゲル空隙比と圧

縮強度の関係が普通ポルトランドセメント硬化体と高炉セメント硬化体では異なる場合²⁾があることなどである。さらに温度履歴が異なる場合には、高炉セメントの反応と強度発現性に関する知見が少ない課題もある。

筆者らは、高炉セメントの反応解析手法として、水和発熱量に着目した検討を継続して行っており^{3),4)}、様々な高炉スラグ微粉末を利用した系において、伝導熱量計を使用した反応性の評価が有効であることを報告している。

本検討では、高炉スラグ微粉末の置換率と養生温度をパラメータとし、水和発熱量の測定に加え、圧縮強度と全空隙率の測定を行い、相互の関係について比較検討することで、養生温度が異なる場合の普通ポルトランドセメントや高炉スラグ微粉末に起因する水和反応が、圧縮強度に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは、一般社団法人セメント協会の研究用の普

表-1 セメントの物性

材料	密度 (g/cm ³)	ブレン比表面積 (cm ² /g)	化学組成 (mass %)													
			Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl	Total
PC	3.16	3310	0.62	21.56	4.68	2.98	65.63	1.30	1.90	0.33	0.39	0.23	0.27	0.14	0.01	100.04
BFS	2.91	4630	0.23	33.97	14.62	0.44	43.08	6.00	1.95	0.24	0.34	0.58	-	0.30	-	101.75
CS	2.91	4090	-	-	-	-	40.28	-	58.07	0.01	0.04	-	-	-	-	98.40

表-2 使用した結合材の組成

材料	結合材の組成 (mass%)			
PC	100	80	60	40
BFS	0	19.3	38.6	57.9
CS	0	0.7	1.4	2.1
記号	C	BFS20	BFS40	BFS60
養生温度	10, 20, 30℃			

表-3 PCの鉱物組成 (XRD/Rietveld 解析)

材料	鉱物組成 (mass %)					
	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	Gypsum	Bassanite
PC	65.7	18.1	8.5	4.7	2.1	0.2

*1 清水建設(株) 技術研究所 建設基盤技術センター 修士 (工学) (正会員)

*2 清水建設(株) 技術研究所 建設基盤技術センター 博士 (工学) (正会員)

*3 島根大学 大学院 総合理工学研究科 准教授 博士 (工学) (正会員)

*4 東京工業大学 大学院 理工学研究科 教授 博士 (工学) (正会員)

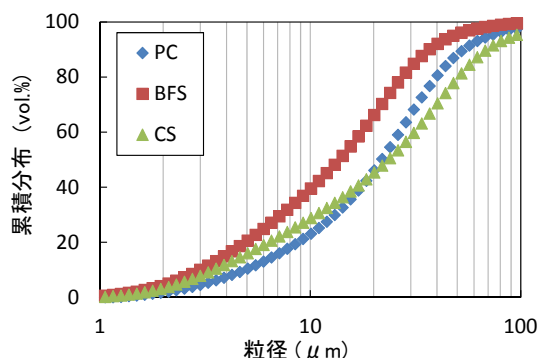


図-1 使用した材料の粒度分布

通ポルトランドセメント(以下 PC)を使用し、混合材は、無水石膏(以下 CS)を 3.5%置換した高炉スラグ微粉末(以下 BFS)を用いた。密度、ブレン比表面積は、JIS R 5201 に準じて測定した。化学成分は、JIS R 5204 に準じて測定した。その結果を表-1 に示す。また、レーザー回折・散乱式粒度分布計を用い、各セメントの粒度分布を測定した。その体積基準での累積分布を図-1 に示す。実験を行った結合材の組成は表-2 に示す通りであり、既報⁴⁾と同様の手法で XRD/Rietveld 解析により定量した PC の鉱物組成は表-3 に示す通りである。本研究では、PC が 100%の水準を基準として Control (以下 C) とし、例えば BFS を PC に対して 40%置換し、10℃で養生した水準は BFS40-10℃と表記する。

2.2 伝導熱量計による水和発熱量の測定

各結合材を 15g 計量し、水セメント比を 0.5 とし、手練りで 3 分間練り混ぜた後、6 点式双子型伝導熱量計にセットし、水和発熱量の測定を材齢 28 日まで連続で行った。測定温度は 10,20,30℃の 3 水準とした。また、測定時のベースラインを安定化させる目的で、リファレンスと測定セルの熱容量差を少なくするため、リファレンスには同一容器内で、C を用いて 1 年間以上水和させた、反応熱が測定されない同一質量のセメント硬化体を用いた。なお、データの解析は、外練りの装置の特性上、注水から 1 時間後からの水和発熱量のデータを用いた。

ここで、測定セルである Ch1~5 にリファレンスと同じ硬化体を入れ、実測した際の測定値を図-2 に示す。同一の硬化体を測定した場合、測定される熱量は 0 となる。そのため、本検討で用いた伝導熱量計の発熱速度の機器誤差は 0.02(J/g/h)以下であり、100 時間の測定に機器誤差として検出された積算発熱量は、一番値の大きな測定セルで 0.03(J/g)であることが確認された。

2.3 セメント硬化体の圧縮強度試験

強度試験体はペーストとし、各水準のセメントを水セメント比 0.5 でホバートミキサを用いて 3 分間練混ぜ、ブリーディングがなくなるまで十分な練返しを行った後、

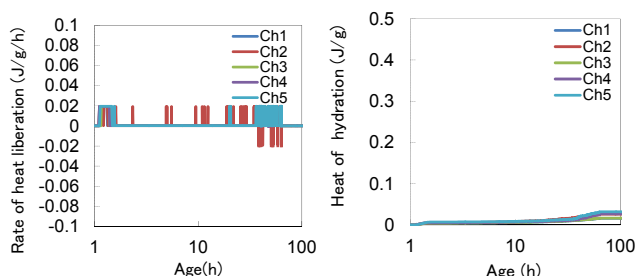


図-2 伝導熱量計の各測定セル (Ch1~5) のベースライン

φ50×100mm の円柱型枠に打込み、封かん状態とした。練混ぜおよび試験体の養生は、それぞれ 10±2℃、20±2℃の 30±2℃に温度を制御できる室内および養生槽で行った。

所定の材齢 (1, 3, 7, 14, 28 日) において、圧縮強度試験の直前に脱型を行い、試験体の上面と下面の研磨を行った後、圧縮強度試験に供した。圧縮強度は 3 本の試験体の平均値とした。なお、10℃養生の試験体においては、材齢 1 日では脱型が困難な水準があったため、圧縮強度試験は行わなかった。

2.4 セメント硬化体の全空隙率の測定

2.3 節と同じペーストを、スチロール瓶を用いて封かん状態とし、同一の養生条件下に静置した。所定の材齢 (1, 3, 7, 14, 28 日) で封かんを解き、アルミナ乳鉢を使用して 1g 程度の質量に砕いたものを採取して、イオン交換水を満たしたビーカーに投入し、真空ポンプにより 1 時間減圧した。なお、10℃養生の材齢 1 日の試験体においては圧縮試験と同様、試験を行なわなかった。硬化体を飽水状態にした後、水中から取り出し、表面の水膜をふき取り、表面乾燥飽水状態質量およびアルキメデス法による見かけの密度を測定した。その後、多量のアセトン中に試験体を入れ、再び減圧し、空隙中の水を置換した後、105℃の乾燥炉を用いて試料質量が恒量になるまで乾燥させた。乾燥後、質量を計測し、式(1)より全空隙率を算出した。本研究では、105℃乾燥時の空隙率を全空隙率と定義し、測定誤差を考慮し、同時に 3 つの試験体について測定し、その平均値を用いた。

$$P_s = (W_s - W_d) / \rho_w \times \rho_s / W_s \quad (1)$$

ここに、 P_s : 全空隙率(cm^3/cm^3)、 ρ_s : 見かけの密度(g/cm^3)、 W_s : 表面乾燥飽水状態質量(g)、 W_d : 105℃乾燥後の質量(g)、 ρ_w : 20℃純水の密度(=0.998)(g/cm^3)である。

3. 結果および考察

3.1 水和発熱量

伝導熱量計により測定した各結合材の発熱速度の経時変化を養生温度毎に整理した結果を図-3 に示す。発熱速度のピークの時間は養生温度が高くなるほど早くな

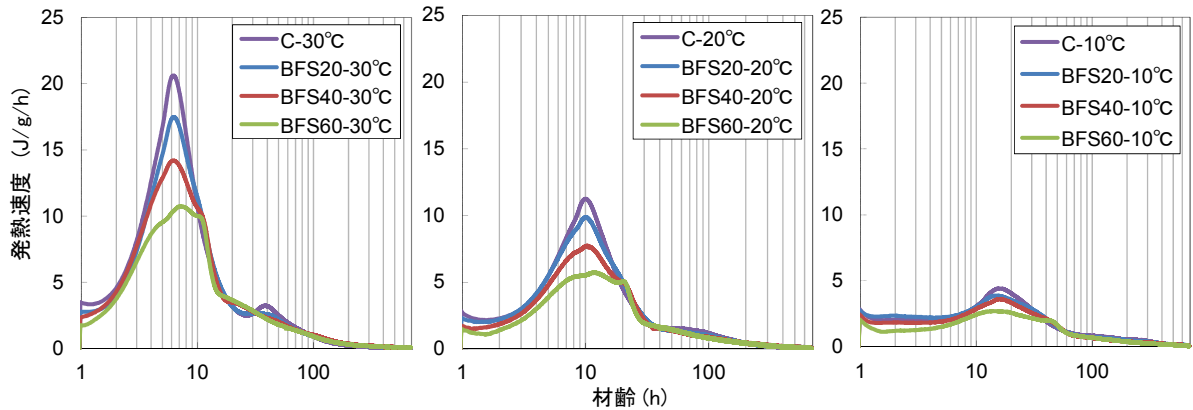


図-3 発熱速度の経時変化

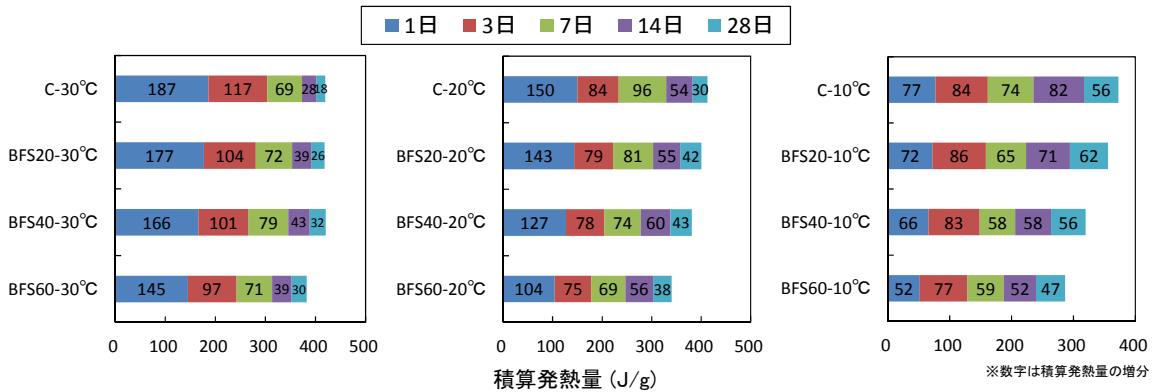


図-4 積算発熱量の経時変化

表-4 圧縮強度および全空隙率の試験結果

記号	圧縮強度 (N/mm ²)					全空隙率 (vol./vol.)				
	1日	3日	7日	14日	28日	1日	3日	7日	14日	28日
C-10°C	-	8.8	20.1	37.2	46.1	-	0.483	0.477	0.449	0.422
BFS20-10°C	-	6.7	15.1	28.5	40.5	-	0.493	0.494	0.458	0.433
BFS40-10°C	-	5.2	11.9	23.1	37.5	-	0.504	0.485	0.467	0.444
BFS60-10°C	-	3.4	9.4	18.9	32.0	-	0.518	0.491	0.481	0.463
C-20°C	5.5	15.9	32.4	37.9	45.5	0.496	0.471	0.441	0.429	0.406
BFS20-20°C	6.1	15.5	30.4	39.8	51.8	0.504	0.481	0.468	0.428	0.414
BFS40-20°C	5.0	13.4	26.0	39.0	50.6	0.510	0.483	0.459	0.434	0.424
BFS60-20°C	3.8	12.1	25.7	38.7	46.6	0.514	0.479	0.458	0.451	0.439
C-30°C	7.3	21.4	33.9	41.2	46.5	0.502	0.455	0.433	0.422	0.418
BFS20-30°C	7.7	18.9	30.0	41.7	47.1	0.499	0.464	0.452	0.432	0.426
BFS40-30°C	7.0	14.5	27.4	38.7	46.8	0.497	0.480	0.450	0.434	0.435
BFS60-30°C	5.5	13.0	28.5	41.9	46.0	0.526	0.490	0.461	0.445	0.449

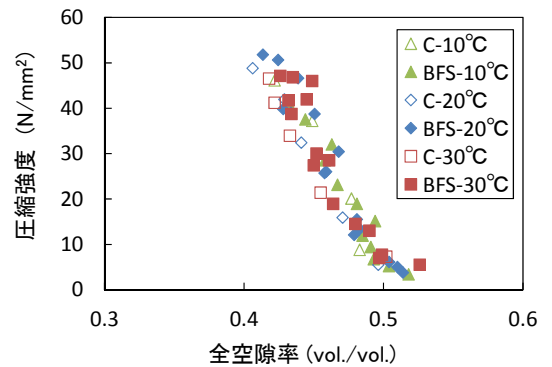


図-5 圧縮強度と全空隙率の関係

り、その大きさは養生温度が高くなるほど大きくなった。また、同じ養生温度でピークの大きさを比較すると、BFSの置換率が大きいほどピークは小さくなった。

次に、各結合材の積算発熱量の経時変化を養生温度毎に整理した結果を図-4に示す。10°Cと20°C養生の系の積算発熱量においては、何れの材齢においてもCの積算発熱量が最も大きくなり、BFSの置換率が大きくなるほど小さくなった。それに対して、30°C養生の系では、材齢14日まではCの積算発熱量が最も大きかったが、材齢28日になるとBFS40の水準において、Cよりも積算発熱量が大きくなった。これは、養生温度が高い場合BFS

の反応が促進され、反応熱の大きいAlを多く含んだ水和物が多く生成したためであると推察される。

3.2 圧縮強度と全空隙率の試験結果および考察

圧縮強度および全空隙率の試験結果を表-4に示す。圧縮強度については、材齢7日までは養生温度に関わらず、C>BFS20>BFS40>BFS60の順に圧縮強度は大きくなる傾向にあり、10°C養生の系ではその傾向は材齢28日まで同じであった。一方、20°Cと30°C養生の系においては、材齢14日以降ではBFSを置換した系でCと比較して圧縮強度が大きくなる傾向にあった。

全空隙率については、同一の養生温度ではBFSの置換

率が大きいほど、同一材齢における全空隙率は大きくなる傾向にあった。一方、結合材別にみると、養生温度と全空隙率の材齢に伴う変化の傾向は結合材により異なった。

次に、全空隙率と圧縮強度の関係を図-5に示す。養生温度に関わらず、同一の全空隙率においては、BFSを置換した系の方が、Cよりも圧縮強度が大きくなる傾向があり、全空隙率と圧縮強度の間には、CとBFSを置換した系では異なる関係が見られた。これは、既往の研究⁵⁾で説明されている通り、BFSを置換した場合には空隙構造が変化し、強度に影響しにくい小径の空隙径が増加すること、もしくは水和物の強度が異なることに起因すると考えられる。

3.3 養生温度の異なる普通ポルトランドセメントの反応が圧縮強度に及ぼす影響

伝導熱量計により測定した積算発熱量と、セメント鉱物の反応率との相関について報告している論文はいくつかあり^{6),7)}、何れの検討においても良好な相関関係が報告されている。また、筆者らの既往の検討⁸⁾においても同様の傾向が認められている。

そこで、本検討では、3.1節で得られた積算発熱量は反応率に換算できるものとし、同じ組成の結合材においては、養生温度にかかわらず、水和発熱量を比較することで反応率を比較できるものと考えられる。

図-6にそれぞれの養生温度におけるCの積算発熱量と圧縮強度の関係を示す。同一の積算発熱量（反応率）において、圧縮強度は養生温度が高いほどやや低くなる傾向にあった。森本らの研究⁹⁾によれば、反応率が同一であっても、養生温度が高い場合、強度が低下する傾向にあるのは、空隙量は同一であるが、空隙径が大きい硬化体組織になるためであると説明されており、本研究における傾向の違いについても、その可能性があると考えられる。

3.4 養生温度の異なる高炉セメントの反応が圧縮強度に及ぼす影響

本節では、伝導熱量計で得られたデータから、養生温度の異なるBFSの反応が圧縮強度に及ぼす影響について考察を行う。

まず、図-7に本研究における全水準の積算発熱量と圧縮強度の関係を示す。図-6で示した通り、養生温度の違いにより、Cにおいては同一の反応率において圧縮強度に違いが生じた。また、図-7に示す通り、BFSを置換した系では、同じ養生温度のCと比較して積算発熱量が同一であっても、圧縮強度が同等以上となる傾向が得られた。この傾向は、積算発熱量が約250(J/g)以降からより顕著になった。この現象は、BFSの置換により、水和物が増加した影響が加わっているためであると考

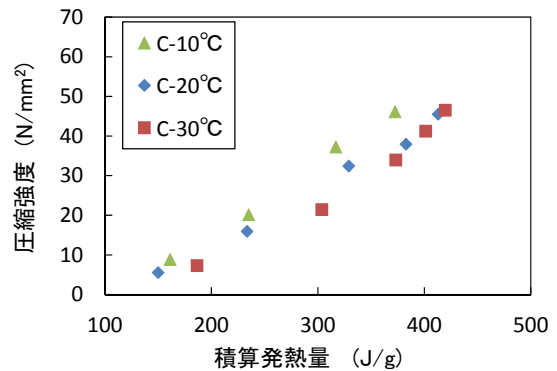


図-6 Cの積算発熱量と圧縮強度の関係

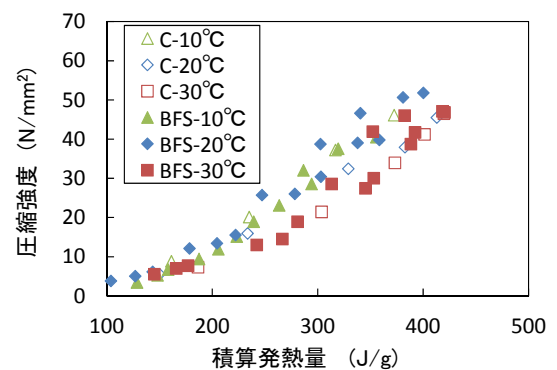


図-7 全水準の積算発熱量と圧縮強度の関係

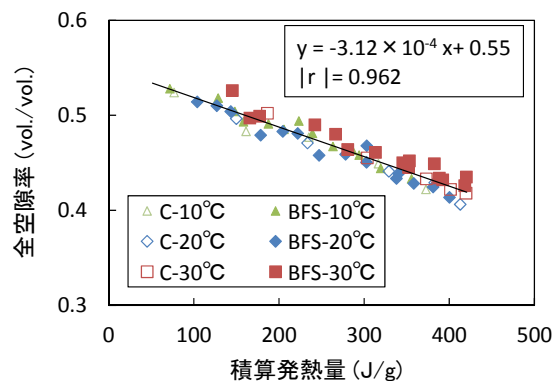


図-8 積算発熱量と全空隙率の関係

られる。

次に、図-8に積算発熱量と全空隙率の関係を示す。養生温度が30°Cの系で一部関係が外れる点があるが、同一の積算発熱量であれば、全空隙率は概ね同一であった。

ここで、図-5および図-8から、積算発熱量が同じであれば全空隙率は概ね同一である一方、全空隙率と圧縮強度の関係は異なるため、図-7で示した傾向の裏付けとなると考えられる。

以上より、高炉セメントの反応が圧縮強度に与える影響因子については、PCの養生温度、BFSの養生温度、BFSの反応による水和物の変化が考えられた。

3.5 積算発熱量の分配による反応が圧縮強度に与える影響因子に関する考察

本節では、PC と BFS がそれぞれ影響を及ぼす積算発熱量を求め、養生温度が異なる場合に、PC と BFS それぞれの反応が圧縮強度に与える影響因子の整理を行う。

(1) PC と BFS の積算発熱量の分配手法

BFS の反応を積算発熱量から比較するためには、BFS が影響を及ぼす積算発熱量を求めることが必要である。そこで、既報⁴⁾の仮定に基づき、積算発熱量の分配を行った。本仮定においては、BFS の微粉末効果¹⁰⁾や、CS のセメントの反応に及ぼす影響¹¹⁾などは考慮していないが、既報⁴⁾においてこの仮定が PC および BFS の単独の反応解析に概ね有効であることを確認している。分配における仮定の概要を次に示す。

高炉セメント中の PC 由来の積算発熱量(以下 H_c)は、高炉セメント中の PC の含有率に依存すると仮定する。すなわち、 $H_c = (\text{PC 単独で測定した積算発熱量}) \times (\text{高炉セメント中の PC の割合})$ であると仮定する。

H_c をそれぞれの高炉セメントの積算発熱量の実測値から差し引く。これが高炉セメント中の BFS 由来の積算発熱量(以下 H_{BFS})であると仮定する。

(2) 養生温度が異なる場合の PC と BFS それぞれの反応が圧縮強度に与える影響因子の算定手法

3.3 節、3.4 節の考察に基づき、高炉セメントの反応が圧縮強度に及ぼす影響因子には、PC の反応が強度に与える影響の温度係数(以下 β_1)、BFS の反応が強度に与える影響の温度係数(以下 β_2)、BFS の化学組成や粉末度により決まる材料定数(以下 γ)があると考えられる。これらの影響因子を(1)項の手法で分配した積算発熱量を使用して求める手法を次の a)~c)に示す。

a) 図-6 の PC 単独の系において、横軸を($\beta_1 \times H_c$)に換算し、C-20°Cの β_1 を 1.00 とする。このとき、10°C養生と 30°C養生の系を C-20°Cと同一の指数関数上で整理した際に、相関係数が最も高くなる値として各養生温度の β_1 を決定する。

b) 図-7 から 20°C養生の系を抽出し、横軸を($\beta_1 \times H_c + \beta_2 \times \gamma \times H_{BFS}$)に換算し、BFS-20°Cの系の β_2 を 1.00 とする。このとき、BFS-20°Cの系を C-20°Cと同一の指数関数上で整理した際に、相関係数が最も高くなる値として γ を決定する。なお、 γ は養生温度によって変化しない定数とする。

c) 図-7 から 10°C養生と 30°C養生の系を抽出し、横軸を($\beta_1 \times H_c + \beta_2 \times \gamma \times H_{BFS}$)に換算し、さらに a)で決定した β_1 と、b)で決定した γ の値を用いる。このとき、10°C養生と 30°C養生の系を、C-20°Cと同一の指数関数上で整理した際に、相関係数が最も高くなる値として、各養生温度の β_2 を決定する。

(3) 影響因子に関する考察

まず、(2)項の a)の手法により、 β_1 の値について検討した結果を図-9 に示す。10°C養生の β_1 は 1.10 となり、30°C養生の β_1 は 0.95 となった。この結果から、10°C養生

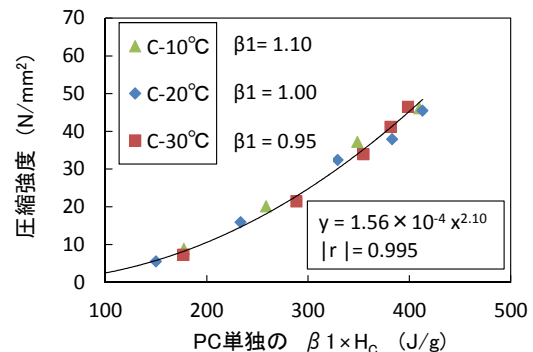


図-9 養生温度の異なるPCの反応が圧縮強度に及ぼす影響

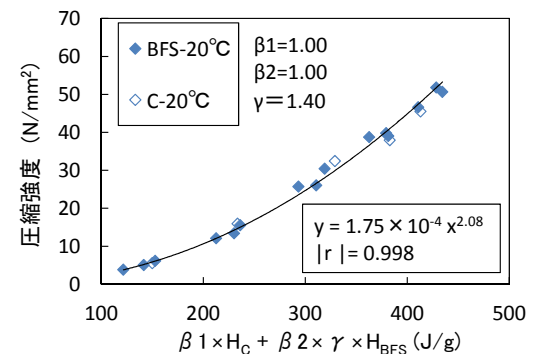


図-10 20°CのPCとBFSの反応が圧縮強度に及ぼす影響

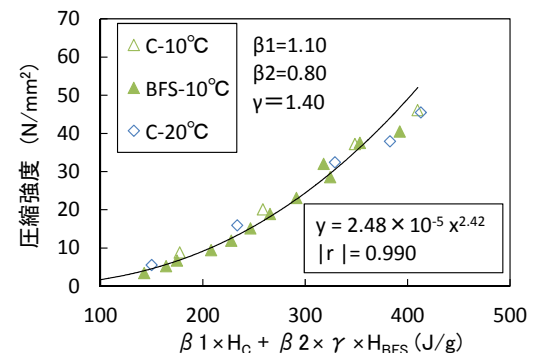


図-11 10°CのPCとBFSの反応が圧縮強度に及ぼす影響

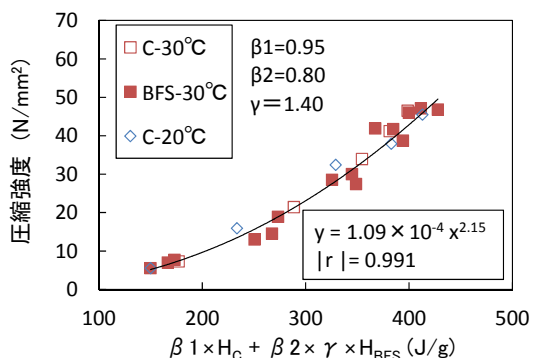


図-12 30°CのPCとBFSの反応が圧縮強度に及ぼす影響

生の PC の反応が圧縮強度に及ぼす影響は、概ね 20℃養生の場合の 1.10 倍であり、30℃養生の PC の反応が圧縮強度に及ぼす影響は、概ね 20℃養生の場合の 0.95 倍であると考えられた。

次に、(2)項の b)の手法により、材料定数 γ の値を検討した結果を図-10 に示す。図-10 に示す通り、本研究で使用した BFS の材料定数 γ は 1.40 と求められた。これは、BFS の反応が圧縮強度に及ぼす影響は PC の 1.40 倍であることを意味すると考えられた。

さらに、(2)項の c)の手法から、図-9 で求めた β_1 および図-10 で求めた γ ($=1.40$) を用いて β_2 を求めた結果を図-11、図-12 に示す。今回のように材料定数 γ を一定として考えた場合、 β_2 の値から、10℃養生の BFS の反応が圧縮強度に及ぼす影響は、20℃養生の BFS の反応が圧縮強度に及ぼす影響の 0.80 倍となることが明らかとなり、これは 30℃養生の系でも同等であった。

以上の結果より、PC は養生温度が高くなるほど、反応が圧縮強度に及ぼす影響は小さくなると考えられたが、BFS の場合は、20℃養生の場合に最も圧縮強度に及ぼす反応の影響が大きいと考えられる結果が得られた。この結果については、30℃養生の場合、PC と同様に空隙構造が変化する現象で説明ができると思われるが、10℃養生の傾向については、PC の傾向と異なる。この点に関しては、BFS の水和物の析出位置や水和物の化学組成などについて今後の検討が望まれる。

今回の検討結果より、今後、粉末度や化学組成の異なる系の反応と強度発現の関係を検討することにより、材料情報から γ を推定することができる可能性がある。また、より広範な養生温度と圧縮強度の関係を求める事で、 β_1 や β_2 に関しても工学的に有用な知見が得られると考えられる。

4. まとめ

本研究では、養生温度が異なる場合の普通ポルトランドセメントや高炉スラグ微粉末に起因する水和反応が、圧縮強度に及ぼす影響の検討を行った。以下に得られた結論を示す。

- (1) 10℃と 20℃養生の系の積算発熱量においては、何れの材齢においても普通ポルトランドセメントの積算発熱量が最も大きくなり、高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなるほど小さくなったが、30℃養生ではその限りではなかった。
- (2) 圧縮強度は、材齢 7 日までは養生温度に関わらず、高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなるほど小さくなる傾向にあったが、材齢 14 日以降では養生温度によりその関係が異なった。
- (3) 養生温度が異なる場合、普通ポルトランドセメント

や高炉セメントがおおよそ同一の反応率と考えられる場合でも、圧縮強度が異なる傾向が見られた。

- (4) 高炉セメントの反応が圧縮強度に及ぼす影響因子は、普通ポルトランドセメントの養生温度、高炉スラグ微粉末の養生温度、高炉スラグ微粉末の材料定数があると考えられた。

参考文献

- 1) T.C.Powers : Structure and physical properties of hardened Portland cement, Journal of the American Ceramic Society, Vol.41, No.1, pp.1-6, 1958
- 2) 佐川孝広, 名和豊春 : リートベルト法による高炉セメントの水和反応解析, コンクリート工学論文集, 第 17 巻 3 号, pp.1-11, 2006
- 3) 坂井悦郎, 安齋剛史, 新大軌, 池尾陽作 : 初期水和性状を考慮した高炉スラグ高含有セメントの材料設計, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, pp.20-26, 2011
- 4) 依田侑也, 黒田泰弘, 新大軌, 坂井悦郎 : 水和発熱量を用いた高炉セメント硬化体の強度推定, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.199-204, 2015
- 5) 坂井悦郎, 井元晴丈, 大門正機 : 高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性, コンクリート工学年次論文集, pp.135-140, Vol.26, No.1, 2004
- 6) A. Boumiz, C. Vernet, F. Cohen Tenoudji : Mechanical Properties of Cement Pastes and Mortars at Early Ages Evolution with Time and Degree of Hydration, Advances Cement Based Material, pp.94-106, 1996
- 7) 松下哲郎, 平尾宙, 丸山一平, 野口貴文 : リートベルト解析によるセメントの水和反応の定量解析, 日本建築学会構造系論文集, Vol.73, No.623, pp1-8, 2008
- 8) 依田侑也, 相川豊, 新大軌, 坂井悦郎 : 鉱物組成が異なるセメントの水和発熱量と圧縮強度の関係, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.118-125, 2014
- 9) 森本丈太郎, 魚本健人 : 初期高温養生したポルトランドセメントの水和に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.17, No.1, pp.651-654, 1995
- 10) 内川浩, 宇智田俊一郎, 岡村隆吉 : セメント組成鉱物およびセメントの水和に及ぼす混合材の影響, セメント技術年報, No.41, pp.42-45, 1987
- 11) 市村高央, 榎木隆, 名和豊春 : 石膏および硫酸アルカリ存在下におけるエーライトおよび C_3A の水和に及ぼす温度の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.52, pp.54-61, 1998