

論文 普通または早強セメントを混合したビーライト系セメントの特性

廣瀬 哲^{*1}・岡本 享久^{*2}・寺田 了司^{*3}・堺 孝司^{*4}

要旨：ビーライト系セメントに普通または早強セメントを混合したセメントの強度発現性と発熱特性を測定し、ビーライト系セメントへの異種セメント混合の効果を検討した。初期強度の向上には早強セメントの混合が有効であり、またビーライト系セメント特有の長期材齢での強度の伸びは混合系セメントも発揮した。一方、水和熱、断熱温度上昇値は、各セメントの C_3S 含有率の影響を強く受けた。ビーライト系セメントに普通または早強セメントを混合して鉱物組成を調整することで、異なる強度発現性と発熱特性を有するセメントが調製できることが示唆された。

キーワード：ビーライト系セメント、 C_3S 含有率、強度発現性、水和熱、断熱温度上昇

1 はじめに

ビーライト系セメントは、低発熱コンクリート用に製造され始めたが、水和熱が少ないという本来の特徴の他に、流動性が良い、長期材齢での強度の伸びが大きいなどという特性が注目され、高強度、高流動コンクリートの分野への応用も進んでいる。しかし、ビーライト系セメントは普通または中庸熱ポルトランドセメントに比べ、初期での強度発現性が低いという短所も有する。特に低温ではその傾向が顕著であるため[1]、気温が低い地域でのマスコンクリート工事などでは、工期の長期化の懸念される。

この問題に対する一つの解決案として、セメントクリンカの製造時に原料組成を変えることで、セメント中の C_3S 含有率をやや高くし、低発熱用のビーライト系セメントと中庸熱ポルトランドセメントの中間に近い鉱物組成を有するセメントが開発され、高流動コンクリートへの応用が試みられている[2]。しかし、特殊なセメントを特定の用途に供給するには生産規模が小さく、安価で安定した品質のセメントを供給するにはさまざまな困難が伴うと予想される。一方、著者らは既報[3]で、ビーライト系セメントの一部を、市場に広く流通している早強ポルトランドセメントで置換するという比較的簡単な方法で、低温での初期強度が向上することを報告し、これらの組合せの効果について指摘してきた。

本研究では、上記の既報をふまえて、ビーライト系セメントに普通または早強ポルトランドセメントを混合したセメントの強度発現性と発熱特性を、低温および常温の両環境で検討した。

2 実験概要

2.1 使用したセメント

実験にはビーライト系セメント (BC と略記) およびこれに普通 (NC) または早強 (HC) ポルトランドセメントを内割で 20、30、40%混合したものをを用いた。比較として中庸熱ポルトランドセメント (MC)、普通ポルトランドセメント (NC) をを用いた。表-1に、使用した BC、NC、

* 1 日本セメント(株)セメント・コンクリート研究部 主任研究員、工修 (正会員)

* 2 日本セメント(株)セメント・コンクリート研究部 主席研究員、工博 (正会員)

* 3 日本セメント(株)コンクリート試験技術センター (正会員)

* 4 北海道開発局開発土木研究所構造部材料研究室 室長、工博 (正会員)

HC、MC および試製セメントの粉末度と鉱物組成を示す。なお図表中では、BC と NC の混合系を BN、BC と HC の混合系を BH と略記する。

2. 2 実験温度

低温条件として 5°C、標準条件として 20°C で実験を行なった。ただし、コンクリートの断熱温度上昇の測定では、練上がり温度が 20°C ± 1°C となるように調整した。

2. 3 測定項目および方法

(1) モルタルの圧縮強さ

水/セメント：0.5、砂/セメント：3 で 4×4×16cm の大きさに成形した。砂は、相馬砂 3 号、相馬砂特 4 号、豊浦標準砂を質量比で 1：1：1 に混合したものをを用いた。成形後、5°C では 72 時間、20°C では 24 時間まで湿空養生し、その後脱型して各温度の水中で所定の材齢まで養生した。

(2) 水和熱

JIS R 5203-1987 に準拠して測定した。ただし、5°C で養生した試料は、測定前に 5°C の養生槽より 20°C の恒温室に移し、試料温度を 20°C で安定させてから測定した。

(3) コンクリートの圧縮強度および断熱温度上昇

コンクリートの配合条件を表-2 に示す。

細骨材には小倉産砕砂、粗骨材には門司産碎石を用いた。AE 減水剤としてポゾリス No.70、空気量の調整にはポゾリス No.303A を用いた。

圧縮強度試験では、JIS A 1132 に準拠し φ 10×20cm の供試体を用いた。モルタルの場合と同様に、5°C では 72 時間、20°C では 24 時間まで型枠中で湿空養生し、その後脱型して各温度の水中で所定の材齢まで養生した。

断熱温度上昇は、容積 40L の空気循環式断熱温度上昇試験装置を用いて材齢 14 日まで測定した。

表-2 コンクリートの配合条件

セメント量 (kg/m ³)	s/a (%)	G _{max} (mm)	空気量 (%)	スランプ (cm)
300	44	20	4.5 ± 1.5	12.0 ± 1.5

3 実験結果および考察

3. 1 モルタルの圧縮強さおよび水和熱

(1) 5°C での特性

図-1 に、5°C における各セメントのモルタル圧縮強さと C₃S 含有率の関係を材齢ごとに示す。また、図-2 に、水和熱と C₃S 含有率の関係を示す。なお図中の実線は、市販セメントである BC、MC、NC の測定値を結んだものである。

C₃S の含有率が高くなるにつれて圧縮強さも高くなるが、普通ポルトランドセメントを混合した BC-NC 混合系 (BN) の値は、材齢 28 日に至るまでは BC と MC の値を結んだ直線上にほぼ位置する。これに対して、早強ポルトランドセメントを混合した BC-HC 混合系 (BH) の結果は、この直線より材齢 3 日で 50%、7 日で 20~30% 高いという特徴を示す。材齢が 28 日まで経過すると、BC-HC 混合系特有の現象は認められなくなり、いずれの混合セメントも BC と MC の測定値を結んだ直線にほぼ乗り、C₃S 含有率の影響を強く受けることが示される。

表-1 セメントの配合および鉱物組成

セメントの種類	比表面積 (m ² /kg)	配合(mass%)			鉱物組成(mass%)			
		BC	NC	HC	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
BC	331				24	58	2	9
MC	326				46	32	3	12
NC	328				52	21	8	9
HC	453				64	10	8	7
BN20	338	80	20	-	29	51	4	9
BN30	335	70	30	-	32	47	4	9
BN40	334	60	40	-	35	43	5	9
BH20	349	80	-	20	32	49	4	9
BH30	368	70	-	30	36	44	4	9
BH40	380	60	-	40	40	39	4	9

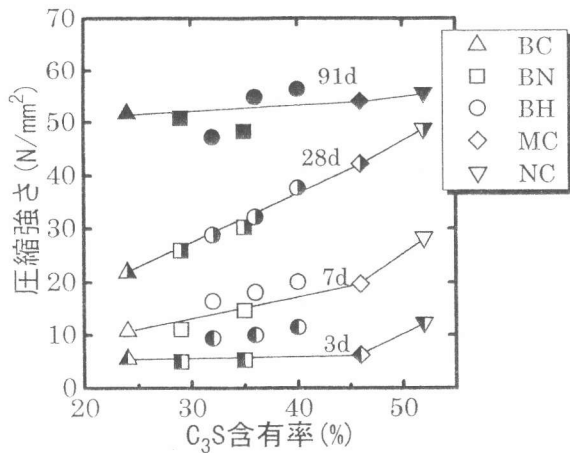


図-1 5°CのC₃S含有率と圧縮強さの関係

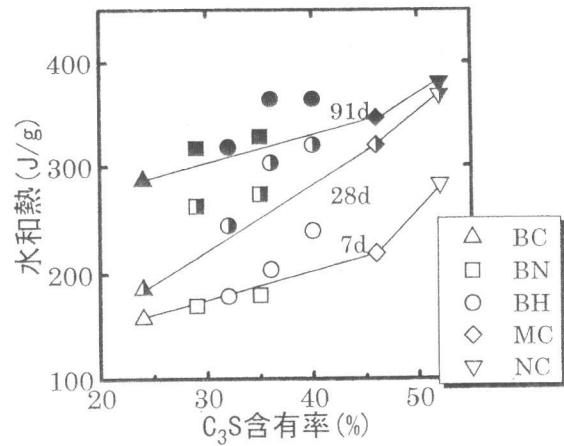


図-2 5°CのC₃S含有率と水和熱の関係

水和熱も圧縮強さと同様に、いずれの材齢においてもC₃S含有率に比例して高くなる傾向が明らかである。ただし、BC-NC混合系(BN)も、BC-HC混合系(BH)の両者とも、その水和熱は、BCとMCを結んだ直線より高い値を示す傾向がある。この現象は各セメントの水和反応速度に差があるだけでなく、混合セメントはC₃Aの割合が高いことも影響していると考えられた。しかし、材齢7日の結果に着目すると、BC-NC混合系、BC-HC混合系でC₃S含有率が低いものは、ほぼ前述の直線上にのる。これに対して、C₃S含有率の高いBH30、BH40の水和熱は、この直線の上方にある。このことより、ビーライト系セメントにC₃A含有率の高いポルトランドセメントを混合しても、初期材齢ではC₃S含有率の低い領域での水和熱は、C₃S含有率に支配されると考えられた。

Kantroらによると、5°CでのC₂S単独相の水和率は3日で約10%、7日で約15%、28日で約25%、91日で約75%である。一方、C₃Sの水和率は3日で約50%、7日で約65%、28日で約80%、91日で約90%である[4]。このことから、5°Cでは材齢28日までの水和を支配するのはC₃Sであり、C₂Sの効果は材齢28日以降に発揮されるといえる。本研究では、材齢28日までの圧縮強さおよび水和熱はC₃S含有率と比例しており、ここまでは両者ともC₃Sの水和に支配されていると考えられた。

以上より、材齢3日、7日において、BC-HC混合系(BH)の圧縮強さが、BCとMCの値を結んだ直線より高い値を示すのは、他のセメントと比べ初期のC₃Sの反応が強度発現に大きく寄与しているためと考えた。

しかし、水和熱を比較すると、BC-HC混合系(BH)においてもHCの割合が20%と一番少ないBH20は、前述のようにBCとMCを結んだ直線上に位置し、C₃S含有率から推定される程度と比べて差は認められない。BCに混合した2種類のポルトランドセメントを比較すると、HCは粉末度が高いことも特徴の一つである。そのため混合セメントとした場合、C₃S含有率は同一でもBC-HC混合系は含有されるC₃Sに微粉が多いといえることができる。

セメントの水和による組織形成の過程を考えると、分散したセメント粒子間またはセメント粒子と骨材との間が水和物で充填され、各粒子が相互に拘束することによって強度が発揮され、水和の初期段階では水和物による充填が十分でなく、粒子間の拘束が小さいため強度が低いといえることができる。このような状態に少量のC₃S微粉が存在すると、このC₃S微粉が早く水和して拘束力が向上し、初期強度の発現性が改善されると考える。すなわち、BC-HC混合系の初期強度が高く、かつHCの混合率が低い場合では水和熱もある程度までに抑制されるのは、少量のC₃S

微粉の反応により硬化組織が早く形成されるが、そこに寄与する C_3S がわずかであるため水和熱の大幅な上昇を伴わないことによると考えられた。

一方、材齢が経過してからの現象は以下のように考えられた。材齢 28 日では、 C_3S の大半が水和し、これに対して C_2S の水和は充分に進行していない。そのため、セメントの水和は主として C_3S に依存しており、 C_3S 含有率の高いものほどセメントの水和が進んでいる。そのため、圧縮強さはセメントの種類に関係なく、 C_3S 含有率に対する直線関係で表わされる。材齢がさらに経過すると、 C_2S の水和が進行し、 C_2S の水和による生成物が組織を形成し、圧縮強さによらず C_3S 含有率の影響はなくなる。

(2) 20°Cでの特性

20°Cにおけるモルタルの圧縮強さと各セメントの C_3S 含有率の関係を図-3に、水和熱と C_3S 含有率の関係を図-4に示す。図中の実線は、図-1、2と同様に、BC、MC、NCの測定値を結んだものである。

材齢の初期では、 C_3S 含有率が高くなるにつれて圧縮強さも大きくなり、特に BC-HC 混合系は、5°Cの結果と同様に BC と MC を結んだ直線よりかなり高いところに位置する。材齢 91 日では、逆に C_3S 含有率の少ないものほど強度が高くなる傾向がある。このことは、水和反応が遅い C_2S が多いほど長期材齢での強度の伸びが大きいというビーライト系セメントの特徴と良く一致し、ビーライト系セメントに異種ポルトランドセメントを混合しても、その特徴が発揮されることが明らかである。

一方水和熱については、BC-NC 混合系 (BN)、BC-HC 混合系 (BH) の両者とも BC と MC の測定値を結んだ直線より高いところに位置する。

モルタルの圧縮強さと水和熱の結果を比較すると、20°Cでは BC-NC 混合系も BC-HC 混合系も水和熱の増加を伴って強度が向上するということができる。

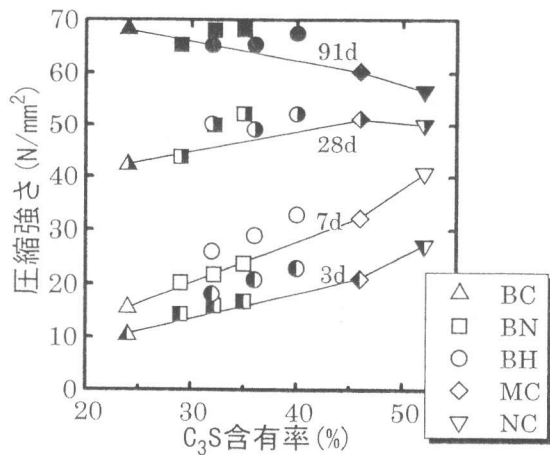


図-3 20°Cの C_3S 含有率と圧縮強さの関係

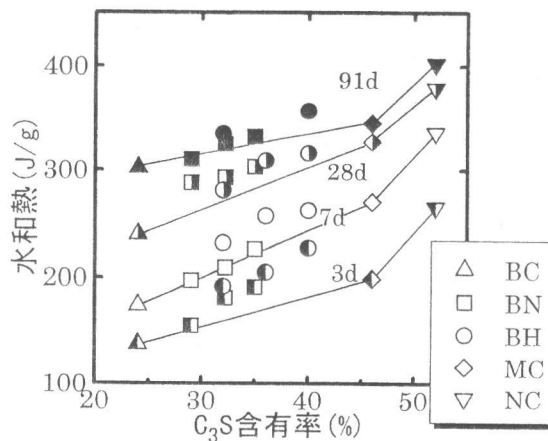


図-4 20°Cの C_3S 含有率と水和熱の関係

(3) 水和熱と強度発現性の関係

図-5、6にそれぞれ5°Cおよび20°Cの水和熱とモルタルの圧縮強さの関係を示す。

5°C、20°Cのいずれにおいても C_3S 含有率が低いほどその直線は左側にあり、 C_3S 含有率が低いほど単位発熱量当たりの強度発現性が良いことが示される。BC に HC を 20%置換混合した BH20 の C_3S 含有率は BC と MC の間にあるが、単位発熱量当たりの強度発現性も2種類のセメントの間に位置する。

以上のことから、強度発現性および発熱特性がビーライト系セメントと中庸熟ポルトランドセメントの間にあるセメントを得る方法として、ビーライト系セメントの一部を早強ポルトランドセメントで置換する方法も有望である。なお、早強に代えて普通ポルトランドセメントで置換しても同様な傾向が得られるが、低温での初期強度を向上する効果があることより早強ポルトランドセメントでの置換がより望ましい。

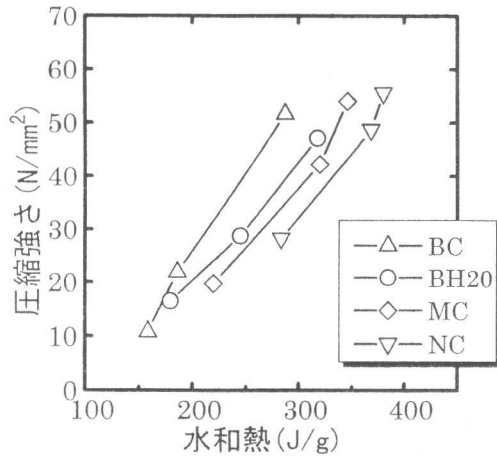


図-5 5°Cで圧縮強さと水和熱の関係

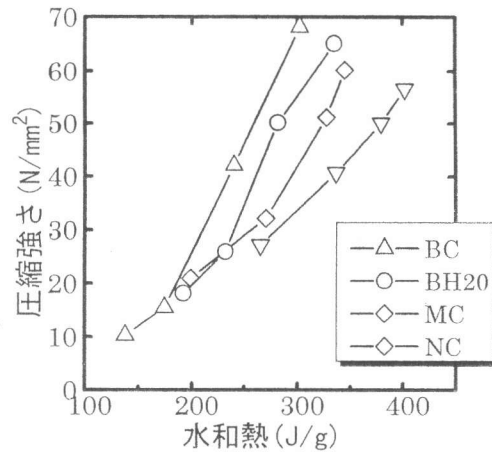


図-6 20°Cで圧縮強さと水和熱の関係

3. 2 コンクリートの圧縮強度および断熱温度上昇特性

前節までのモルタルの圧縮強さと水和熱の結果をもとに、BC、BH20、MC、NCのコンクリートの特性を検討した。表-3に、実際の単位水量およびフレッシュ性状を示す。図-7、8にそれぞれ5°Cおよび20°Cの強度発現性を、図-9に断熱温度の測定結果を示す。

ビーライト系セメントの20%を早強ポルトランドセメントで置換したBH20は、ビーライト系セメントに比べて単位水量がやや高くなる傾向があるが、材齢3日での強度が改善された。この現象はモルタルの結果で議論したと同じ

表-3 コンクリートの単位水量およびフレッシュ性状

試験温度 (°C)	セメントの種類	単位水量 (kg/m ²)	空気量 (%)	スランプ (cm)	練上がり温度 (°C)
5	BC	175	4.0	11.5	6.0
	BH20	181	3.8	12.5	6.0
	MC	178	3.7	12.0	6.0
	NC	173	4.8	12.8	6.5
20	BC	177	4.9	11.0	19.0
	BH20	180	5.1	11.9	18.5
	MC	178	4.6	11.0	20.0
	NC	175	4.3	11.5	19.5

ように、早強ポルトランドセメントの効果によると考えられた。またBH20はBCと同様に材齢28日、91日での強度の伸びが大きく、20°Cでは材齢91日でMC、NCを上回る強度を発揮する。

これらの結果より、ビーライト系セメントに早強ポルトランドセメントを置換混合することで、ビーライト系セメントの長所である長期材齢での良好な強度発現性を有し、かつ短所である初期強度を向上する可能性が示された。

材齢14日までの温度上昇量を比較すると、C₃S含有率に比例してBC < BH20 < MC < NCの順になったが、温度上昇速度はMC、NCが急であるのに対して、BH20はBCと同様にゆるやかであった。BCとBH20とを比較すると、材齢1日程度まではBH20がやや急速に温度上昇するが、その後の両者の上昇パターンは非常によく類似する。前節までで考察した様に、BH20は初期に微粉C₃Sが水和すると考えられ、その効果が初期材齢で顕われているものの、その後は多量に存在するC₂Sが徐々に水和するため、ゆるやかに温度が上昇すると考えられた。

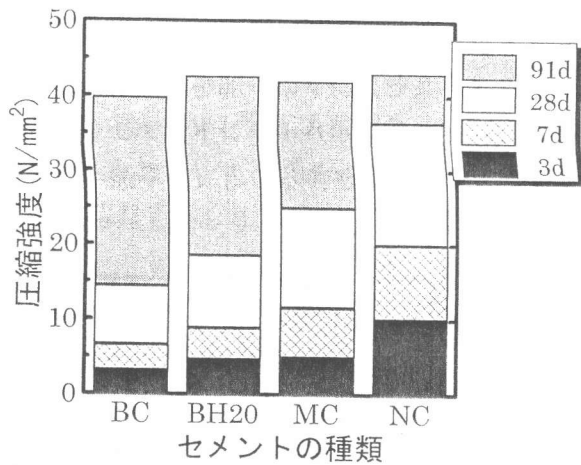


図-7 5°Cでの圧縮強度発現性

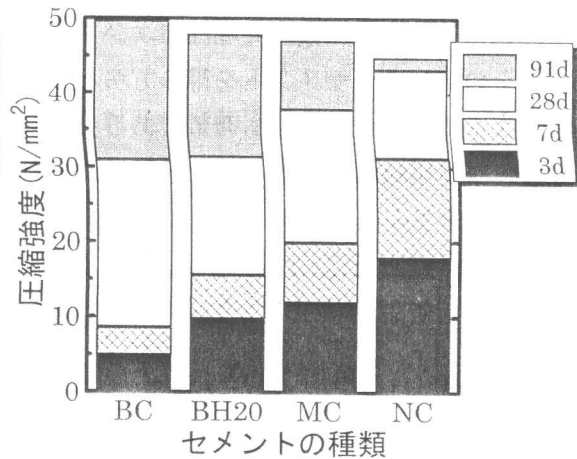


図-8 20°Cでの圧縮強度発現性

4 結論

本研究の範囲で得られた結果をまとめると以下のようになる。

(1) ビーライト系セメントに早強ポルトランドセメントを混合することで、 C_3S 含有率から期待される以上に、低温での初期強度を向上できる。この効果は、早強ポルトランドセメントに起源する少量の C_3S 微粉が早く水和することによると考えられた。

(2) ビーライトー普通／早強混合系セメントは、ビーライト系セメントと同様に、長期材齢での強度の伸びが大きい。この現象は、ビーライト系セメントに多く含まれる C_2S の水和が材齢後期まで継続するためと考えられた。

(3) ビーライトー普通／早強混合系セメントでは、ビーライト系セメントと中庸熱ポルトランドセメントの中間の発熱特性と強度発現性を示すものが得られる。 C_3S 含有率の非常に少ないビーライト系セメントを基材として、これに汎用ポルトランドセメントを混合することで、特殊なクリンカを製造することなく、異なる発熱特性と強度発現性を有するセメントが得られることが示唆された。

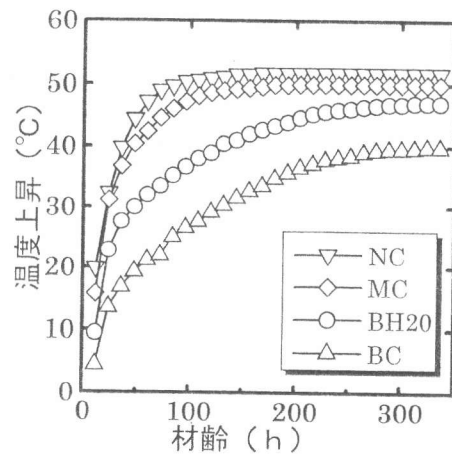


図-9 コンクリートの断熱温度上昇

参考文献

- [1] 曾根徳明：高ビーライトセメント・コンクリートの諸特性、日本学術振興会建設材料第76委員会第294回会議資料、pp.28-42、1993.5
- [2] 名和豊春、深谷泰文、鈴木清孝、柳田克巳：高ビーライト系セメントを用いた高流動・高強度コンクリートに関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.15、No.1、pp.143-148、1993.6
- [3] Hirose.S., Okamoto,T. and Sakai,K.: Belite-based cement for low temperature environments. Concrete Under Severe Conditions. Vol.1, pp.393-401. Aug.1995
- [4] Kantro.D.L., Brunauer.S. and Weise.C.H.: Development of surface in the hydration of calcium silicates. II. J.Physical Chemistry. Vol.66. pp.1804-1809. Oct.1962