

# 論文 断熱温度上昇に及ぼす高炉セメントの水和反応の温度依存性の影響

二戸 信和\*<sup>1</sup>・羽原 俊祐\*<sup>2</sup>・鯉淵 清\*<sup>3</sup>・坂井 悦郎\*<sup>4</sup>

**要旨:** 高炉セメントは、水和熱が低いにもかかわらず、断熱温度上昇は普通セメントと変わらないという事象がある。本研究では、高炉セメントの養生温度を変えたセメントペーストの結合水量、水和熱および高炉スラグ微粉末の反応率の測定により温度依存性を検討した。高温で高炉スラグ微粉末の水和が著しく促進することが、高炉セメントの断熱温度上昇を高める原因となっている。高温での高炉スラグ微粉末の反応を抑制する(高炉セメントの水和反応および水和熱の温度依存性を低減する)ためには、高炉スラグ量の増加、高炉スラグ微粉末の粉末度の低減と無水石こうの添加が有効である。

**キーワード:** 高炉セメント, 高炉スラグ微粉末, 高温養生, 結合水量, 水和熱, 粉末度, SO<sub>3</sub>量

## 1. はじめに

従来より、高炉スラグ微粉末を用いた混合セメントである高炉セメントは、普通ポルトランドセメントに比べ、水和熱の低減、長期強度の増進、化学抵抗性の向上などの特徴があり、普通ポルトランドセメントと差別化されその特性を生かし、主に、マスコンクリートに広く使用されてきた。1970年代のオイル・ショックを契機に、高炉スラグの有効利用が推進され、2000年には高炉セメントの全セメントに占める割合は20%を上回った。

近年、高炉セメントは、高炉スラグ微粉末の微粉末化、高炉セメント中のスラグ混合量の低減によるセメントの初期強度の増進が功を奏し、普通ポルトランドセメントと置き換わって利用されてきた。その結果、従来の高炉セメントとは異なり、初期強度の増進により、水和発熱が大きくなった。断熱温度上昇などにおいては、28日の標準養生の強度を同一にした配合で普通ポルトランドセメントと比較すると、高炉セメントB種を用いた配合が、普通ポルトランドセメントを用いた配合を上回ることもあると報告している<sup>1,2,3)</sup>。したがって、従来マスコンクリートに適した高炉セメントの特徴である低発熱という長所が失われつつある。最近では、粒度と化学成分調整し、発熱と収縮を抑制した高炉セメントが一部

で使用されている<sup>4)</sup>。

高炉セメントが、普通ポルトランドセメントに比べ水和熱が低下するにもかかわらず、断熱温度上昇量が普通ポルトランドセメントを上回る場合が生じる理由は、高温下での高炉スラグ微粉末の水和反応が促進したとする指摘<sup>5)</sup>がある。

本研究では、普通ポルトランドセメントと高炉セメントの養生温度を変えたセメントペーストの結合水量、水和熱および高炉スラグ微粉末の反応率の測定により高炉セメントの水和反応の温度依存性を検討した。また、高炉スラグ微粉末の粉末度の低減と無水石こう添加によるSO<sub>3</sub>量の増加による温度依存性もあわせて検討した。

## 2. 使用材料および実験方法

### 2.1 使用材料

使用した材料は、表-1に示す普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末、無水石こうを用いた。普通ポルトランドセメントは、混合材を含有しない実機で製造した普通ポルトランドセメントを用いた。高炉スラグ微粉末は、粉末度(3090, 4300cm<sup>2</sup>/g)の異なる2種類を用いた。粉末度が細かい4300cm<sup>2</sup>/gの高炉スラグ微粉末が高炉セメントB種に用いられているものである。無水石こ

表-1 母体材料の化学成分(%)

	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
セメント	3240	21.00	5.28	3.14	63.75	1.92	2.15	0.36	0.40
高炉スラグ 1	4300	34.17	14.31	0.39	42.87	5.83		0.20	0.34
高炉スラグ 2	3090	33.69	14.05	0.39	43.24	6.13		0.22	0.34
無水石こう	3450	0.40	0.10	0.00	36.90	0.00	57.10		

\*1 (株) デイ・シイ 技術情報室主務 (正会員)

\*2 岩手大学 工学部社会環境工学科准教授 博士(工学) (正会員)

\*3 (株) デイ・シイ 執行役員 技術情報室長 (正会員)

\*4 東京工業大学大学院 理工学研究科材料工学専攻教授 工博 (正会員)

表-2 混合セメント試験水準

	スラグ粉末度 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	スラグ量 (%)	$\text{SO}_3$ 量 (%)
No1	—	—	2.2
No2	4300	40	2.2
No3	3090	40	2.2
No4	3090	60	0.9
No5	3090	60	4.0

うは天然のものを実機で粉砕した粉末を用いた。

表-1の材料を用いて5種類の試製のセメントとした。試製したセメントの試験水準を表-2に示す。表-2の試料No1が表-1の普通ポルトランドセメントのみである。試料No2は、高炉スラグ微粉末  $4300\text{cm}^2/\text{g}$  のものを用いて、スラグ量40%で  $\text{SO}_3$  量が2.2%となるように試製した。試料No2が従来の高炉セメントB種(JIS R 5211)に相当する。試料No3は、試料No2の高炉スラグ微粉末の粉末度が  $3090\text{cm}^2/\text{g}$  のものを用いてスラグ量40%で  $\text{SO}_3$  量が2.2%となるように試製した。試料No2と試料No3は高炉スラグ微粉末の粉末度が異なるのみである。試料No4は、高炉スラグ微粉末の粉末度が  $3090\text{cm}^2/\text{g}$  のものを用いてスラグ量60%となるように試製した。ここでは無水石こうは添加していない。試料No5は、高炉スラグ微粉末の粉末度が  $3090\text{cm}^2/\text{g}$  のものを用いてスラグ量60%、 $\text{SO}_3$  量が高炉セメントB種のJIS規格の上限である4.0%となるように試製した。試料No4と試料No5はスラグ量が同一で  $\text{SO}_3$  量が異なる。

## 2.2 実験方法

### (1) セメントペーストの作製

セメントペーストは W/C=50%で練り混ぜた。養生温度は  $20^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ および  $60^\circ\text{C}$ の3水準で行った。 $40^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ の養生は、ペーストを練り混ぜてから6時間後から開始した。セメントペーストの養生は、円筒状のシリコーン瓶に成型して封緘で行った。材齢7日、28日、91日までそれぞれ養生を行い、所定の材齢後(7日、28日、91日)取り出し、 $105^\circ\text{C}$ 乾燥によって水和停止を行った。乳鉢を用いて粉末状にした。

$950^\circ\text{C}$ での強熱減量によってセメントペーストの結合水量を求めた。高炉スラグの反応率は、サリチル酸-メタノール法によりセメント鉱物中のシリケート相を溶解させてから、KOH-サッカロース法でセメント中の間隙質相と二水石こうを溶解させる選択溶解法の組み合わせ方法<sup>6,7)</sup>によってセメントペースト中の未反応の高炉スラグの定量により求めた。

### (2) 水和熱の測定

水和熱の測定は、JIS R 5203「セメントの水和熱測定方

法(溶解熱方法)」に準拠した。材齢は1日、3日、7日、28日、91日で行い、養生温度は  $20^\circ\text{C}$ と  $60^\circ\text{C}$ で行った。 $60^\circ\text{C}$ の養生は、セメントペーストを練り混ぜてから6時間後から開始した。セメントペーストを練り混ぜてから6時間後とした理由は、マスコンクリート構造物の内部温度が上昇開始するまでの時間を考慮したためである。

### (3) 断熱温度上昇の測定

断熱温度上昇は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠したモルタルを作製して、空気循環式の断熱温度上昇装置にて材齢7日まで測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 結合水量に及ぼす養生温度の影響

高炉セメントB種中の結合水量に及ぼす養生温度の影響を検討した。図-1と図-2に普通ポルトランドセメントと高炉セメントB種のセメントペーストの結合水量を示す。普通ポルトランドセメントでは、養生温度によらず結合水量の値が18~19%程度と変わらなかった。高炉セメントB種では、 $20^\circ\text{C}$ 養生での結合水量が15.9%と普通ポルトランドセメントと比較して小さい値であった。しかし、 $40^\circ\text{C}$ 養生と  $60^\circ\text{C}$ 養生における結合水量は18~19%であり普通ポルトランドセメントと同等であった。普通ポルトランドセメントで養生温度によらず値が変わらなかったこと、および高炉セメントB種で  $20^\circ\text{C}$ より  $40^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 養生の結合水量が高いことから、普通ポルトランドセメントより高炉セメントB種が高温養生での反応が大きいことが示唆される。

つぎに、高炉セメントB種中の高炉スラグ微粉末の反応率(図-3)は、養生温度  $20^\circ\text{C}$ において、材齢7日が42%

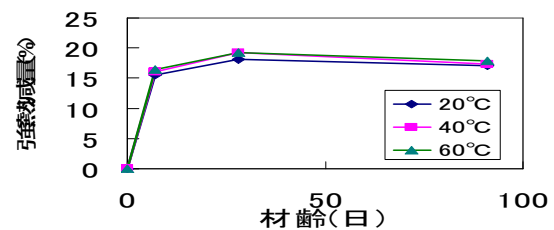


図-1 セメントペーストの強熱減量(No1)

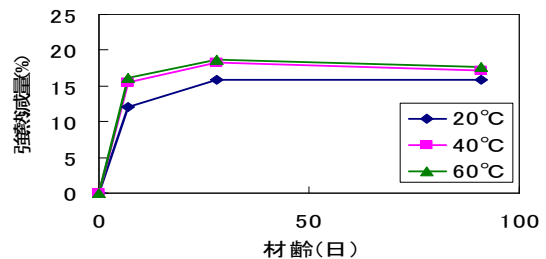


図-2 セメントペーストの強熱減量(No2)

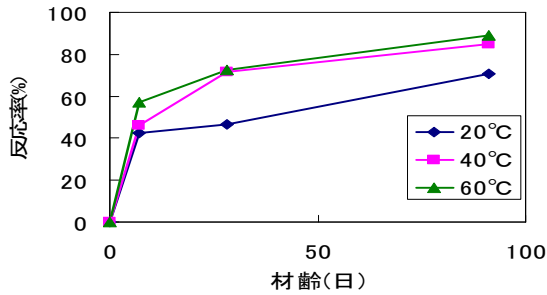


図-3 養生温度の異なる高炉スラグ微粉末の反応率 (No2)

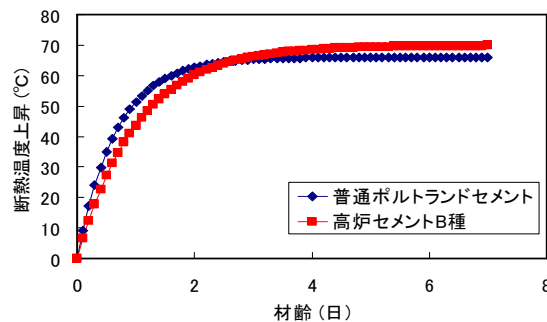


図-4 モルタルの断熱温度上昇

程度、材齢 28 日が 47%程度、材齢 91 日が 70%程度である。養生温度が 40°C、60°Cでは、養生温度が 20°Cと比較して反応率が高くなるが、40°Cと 60°Cでの養生における反応率は材齢 28 日以降変わらず材齢 91 日の反応率が 85%前後となった。ここで、サリチル酸-アセトン-メタノール法によって求められる高炉スラグの反応率が材齢 91 日で 50%程度<sup>8)</sup>と比較して高い値となった。セメントペーストの溶解残渣の量が小さくなったためと考えられる。

このように、高炉スラグ微粉末の水和反応が 20°Cより 40°Cおよび 60°Cの高温で活性化される。高炉スラグ微粉末の水和反応が高温で活性化することにより、普通ポルトランドセメントより高炉セメントが水和反応の温度依存性が大きくなった。断熱温度上昇による持続的な温度上昇によって高炉スラグ微粉末の水和活性化をさらに促進したと考えられる。したがって、図-4 より普通ポルトランドセメントより高炉セメント B 種の断熱温度上昇が高くなった。

### 3.2 水和熱に及ぼす養生温度の影響

高炉セメント B 種と普通ポルトランドセメントの養生温度を変えた水和熱の検討をした。図-5 に普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種の 20°C養生での水和熱と 60°C養生での水和熱の結果を示す。20°C養生での水和熱は高炉セメント B 種より普通ポルトランドセメントの方が材齢によらずに高い。しかし、60°C養生での水和熱は、材齢 3 日までは高炉セメント B 種より普通ポル

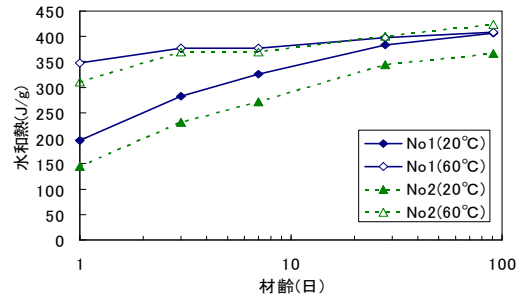


図-5 養生温度別の水和熱 (No1, No2)

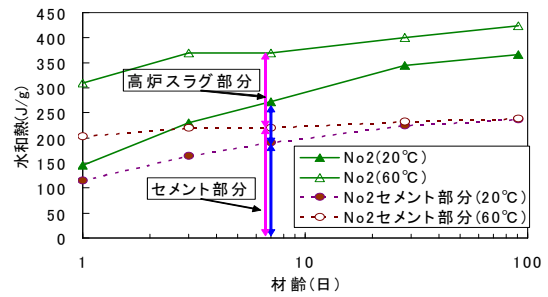


図-6 試料 No2 の母体セメント部分と高炉スラグ微粉末部分の水和熱

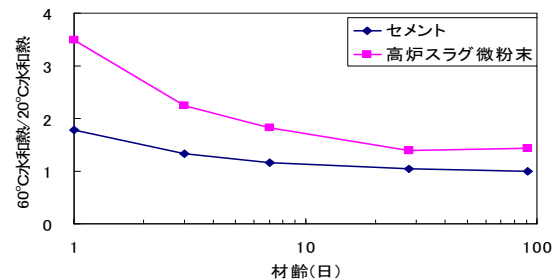


図-7 普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末における 60°C養生と 20°C養生の水和熱の比

トランドセメントの方が高く、材齢 28 日以降では逆に高炉セメント B 種の方が普通ポルトランドセメントよりやや高い。

普通ポルトランドセメントの材齢 28 日と材齢 91 日における 20°C養生と 60°C養生の水和熱の差がほとんどないため、普通ポルトランドセメントの水和反応が材齢 28 日以降ではほぼ終了したものとみなせる。したがって、高炉セメント B 種の水和熱の温度依存性は、高炉スラグ微粉末の水和反応が活性化することで高くなったと考えられる。

ここで、高炉スラグの共存によりセメントの反応性が変化しないと仮定して高炉セメント B 種の水和熱を普通ポルトランドセメント由来と高炉スラグ微粉末由来による水和熱の分離を試みた。普通ポルトランドセメント由来の水和熱の推定方法は、普通ポルトランドセメントの水和熱に高炉セメント B 種中の普通ポルトランドセメントの割合を乗じることにより算出した。この値を高炉

セメントB種の水和熱からの差を求めることにより高炉スラグ微粉末由来の水和熱とした。高炉セメントB種の水和熱を普通ポルトランドセメント由来と高炉スラグ微粉末由来による水และ熱の分離した結果を図-6に示す。養生温度による高炉スラグ微粉末の水和熱の差は、普通ポルトランドセメントよりも材齢に拠らずに大きい。図-7に普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末の60℃養生での水และ熱と20℃養生での水和熱の比を示す。図-7から高炉スラグ微粉末の方が普通ポルトランドセメントより60℃養生での水和熱と20℃養生での水和熱の比が大きくなった。60℃と20℃の水和熱の比は、高炉スラグ微粉末の方が大きくかつ初期材齢において大きい値を示す。これは、高炉スラグ微粉末の温度依存性が初期に大きく長期においても普通ポルトランドセメントの1.4倍となる。ただし、高炉スラグによってピーライトの反応が遅延するとの報告<sup>8)</sup>があるため厳密な算出

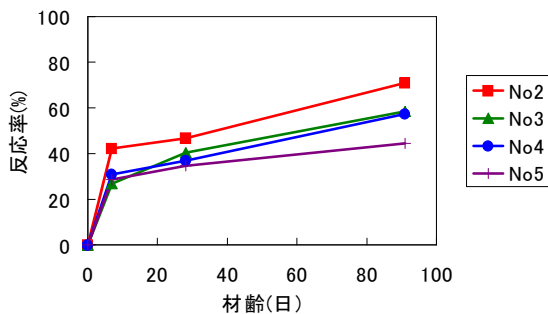


図-8 高炉スラグ微粉末の反応率(20℃)

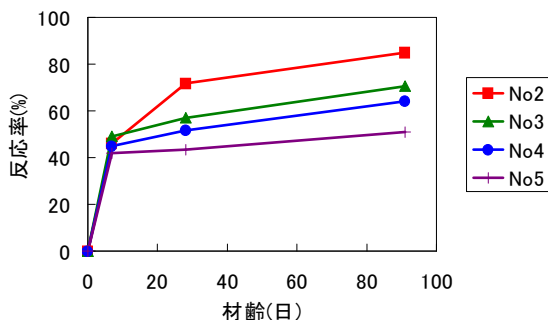


図-9 高炉スラグ微粉末の反応率(40℃)

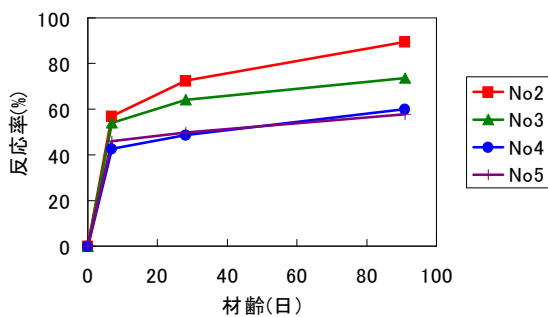


図-10 高炉スラグ微粉末の反応率(60℃)

は今後の課題である。水และ熱の結果からも同様に高炉スラグ微粉末の温度依存性が大きいことが、高炉セメントが普通ポルトランドセメントより高い温度依存性を生じた。図-4に示すとおり普通ポルトランドセメントよりも高い断熱温度上昇を示す結果を導く。

### 3.3 高炉スラグの粉末度の低減と無水石こうの添加による高炉セメントの温度依存性

図-8から図-10に試料No2から試料No5までの高炉スラグ微粉末の反応率を養生温度別にそれぞれ示す。高炉スラグ微粉末の粉末度が異なる試料No2と試料No3では、養生温度によらず高炉スラグ微粉末の粉末度が小さい試料No3の方が反応率が小さくなった。また、高炉スラグ微粉末の粉末度が同じでスラグ量異なる試料No3と試料No4では、スラグ量が多い試料No4の方が反応率が小さくなった。さらに、試料No4よりSO<sub>3</sub>量を増加した試料No5では、養生温度20℃、40℃において試料No4と比べて長期材齢で反応率が小さくなった。高炉スラグ微粉末の粉末度を小さくして、無水石こうを添加してSO<sub>3</sub>量を増加すると高炉スラグ微粉末の水和反応がとくに長期材齢で抑制される結果であった。硬化体の組織形成等と関連しているとも考えられ、長期材齢で抑制された詳細なメカニズムは今後の検討課題である。

養生温度を変えた各種高炉セメントの水和熱の検討

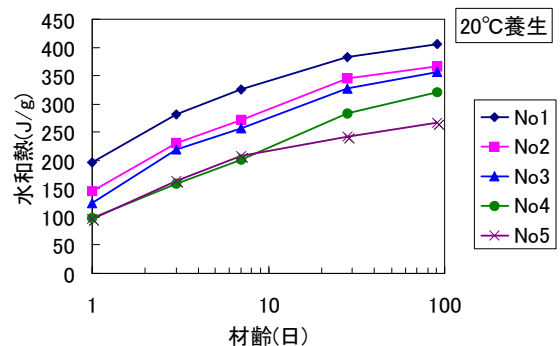


図-11 各種セメントの20℃養生での水和熱

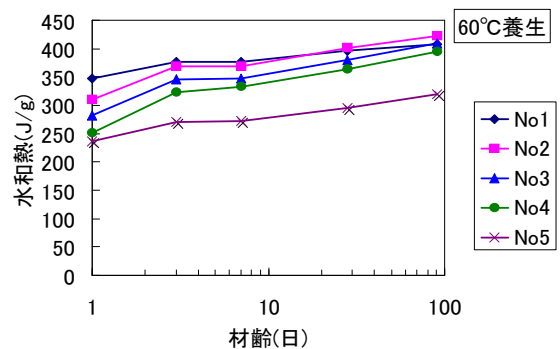


図-12 各種セメントの60℃養生での水和熱

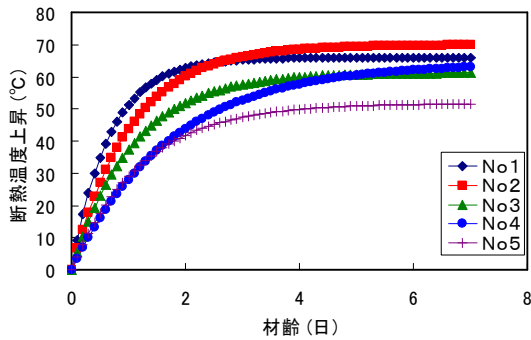


図-13 モルタルの断熱温度上昇

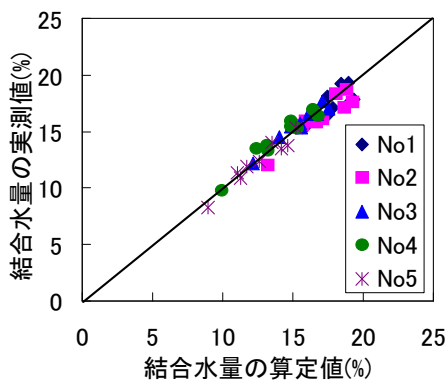


図-14 式(3)による算定値と実測値の比較

をした。図-11 に 20℃養生での水和熱の測定結果、図-12 に 60℃養生での水和熱の測定結果を示す。20℃養生において水和熱は、材齢 28 日、91 日では No1>No2>No3>No4>No5 の順に高くなった。普通ポルトランドセメントより高炉セメントの方が水和熱が小さい。試料 No2 と試料 No3 の結果により、高炉スラグの粉末度の減少により水和熱が抑制された。試料 No2, No3 と試料 No4, No5 より、高炉スラグの置換率の増加により水和熱が抑制された。また、試料 No5 は材齢 7 日まで No4 と同等の水和熱であった。

図-12 から 60℃養生では 20℃養生の水和熱より高い値が得られた。60℃養生での水和熱は、材齢 28 日以降で試料 No2 では普通ポルトランドセメントである試料 No1 より高くなった。60℃養生では、高炉スラグの反応が促進され、温度依存性が高いことによると考えられる。試料 No2 より高炉スラグの粉末度の小さい試料 No3 では養生温度、材齢によらず試料 No2 より 60℃養生での水和熱が小さい。高炉スラグの置換率が 60%である試料 No4 および試料 No5 では、高炉スラグの置換率が 40%の試料 No2 と試料 No3 より 60℃養生での水和熱が小さくなる。とくに、SO<sub>3</sub> 量が多い試料 No5 において材齢 1 日から 60℃養生でも水和熱が抑制されている。前項により無水石こうにより高炉スラグの水和反応が抑制されたこと

と関連付けられると考えられる。高炉スラグ微粉末の粉末度を小さくして、無水石こうを添加して SO<sub>3</sub> 量を増加した場合のセメント鉱物の水和反応の影響については今後の課題である。

図-13 に示す断熱温度上昇の結果から試料 No3 は試料 No2 より断熱温度上昇が小さく、試料 No5 は試料 No3 より断熱温度上昇が小さい。とくに、無水石こうが含有しない試料 No4 は、スラグ量が 40%の試料 No3 より断熱温度上昇が大きい結果となった。

ここで、化学反応の反応速度におよぼす温度の影響については、アレニウスの式(1)および式(2)で表される。

$$k_T = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\ln k_T = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (2)$$

ここに、 $k_T$ :反応速度定数

$E$ :見かけの活性化エネルギー(J/mol)

$R$ :気体定数(J/(mol·K))

$T$ :絶対温度(K)

$A$ :頻度因子

式(2)において反応速度の自然対数と絶対温度の逆数のプロットつまりアレニウスプロットにより見かけの活性化エネルギーが求められる。アレニウスプロットの傾きが大きいほど、見かけの活性化エネルギーが大きく反応速度の温度依存性が大きい。

普通ポルトランドセメントと高炉スラグを含めた高炉セメントのマトリックス全体の反応を評価するために、各試料 No1~No5 の結合水量の値からアレニウスプロットを試みた。結合水量の経時変化を式(3)にフィッティングした<sup>9),10)</sup>。

$$I_T = \frac{I_T^\infty t}{1 + a_r I_T^\infty t} \quad (3)$$

ここに、 $I_T$ :結合水量(%)

$I_T^\infty$ :結合水量の終局値(%)

$t$ :材齢(日)

$a_r$ :水和進行性を表す定数

式(3)中の  $I_T/I_T^\infty$  の比をセメントの反応率  $\alpha$  とした。ここで、材齢 7 日以降の結合水量の値を考慮して  $I_T/I_T^\infty$  の比  $\alpha$  を 0.9 とした。まず、式(3)による算定値と実測値の比較を図-14 に示す。算定値と実測値に近い値となった。各試料のアレニウスプロットの結果を図-15 に示す。結合水量の値を用いた理由は、試料 No1 が普通ポルトランドセメントであり全試料で評価できるためである。図-15 の傾きから気体定数(8.31 J/(mol·K))を乗じて算出した見かけの活性化エネルギーは、試料 No1 から試料 No5 までそれぞれ 2.38kJ/mol, 14.0kJ/mol, 16.0kJ/mol, 18.8kJ/mol,



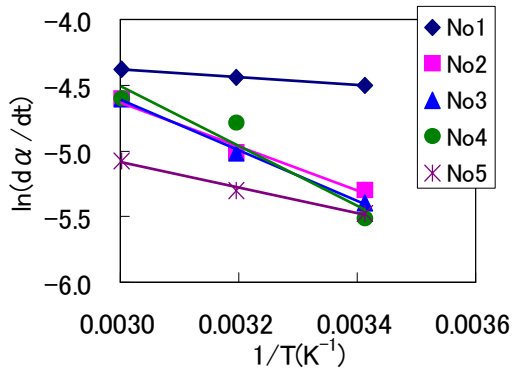


図-15 結合水量によるアレニウスプロット

8.19kJ/mol となった。50%高炉セメントで 51.3 kJ/mol<sup>10)</sup>との報告と比較して小さい値である。しかし、傾きの相対的な比較は可能と考えられる。図-15 から試料 No2 が試料 No1 よりグラフの傾きが大きく、普通ポルトランドセメントより高炉セメントの方が水和反応の温度依存性が大きいことが示された。高炉スラグ微粉末の粉末度を低減して無水石こうの添加により SO<sub>3</sub> 量を増加した試料 No5 では、グラフの傾きが他の高炉セメントより小さく、温度依存性が抑制された。

したがって、高炉スラグ微粉末の粉末度の低減と無水石こうの添加による SO<sub>3</sub> 量の増加および高炉スラグ量の増加によって、セメントペーストの結合水量、高炉スラグ微粉末の反応率および水和熱が養生温度にかかわらず抑制された。また、高炉セメントの水和反応の温度依存性が抑制された。

#### 4. まとめ

普通ポルトランドセメントと高炉セメントの養生温度を変えたセメントペーストの結合水量、水和熱および高炉スラグの反応率を検討した。また、高炉スラグの粉末度の低減と無水石こう添加による SO<sub>3</sub> 量の増加による影響もあわせて検討した。

- (1) 養生温度を変えた場合のセメントペーストの結合水量は、普通ポルトランドセメントより高炉セメントの方が養生温度による差が大きい。
- (2) 養生温度を変えた場合のセメントペーストの水和熱は、普通ポルトランドセメントより高炉セメントの方が養生温度による差が大きい。材齢 28 日以降では、60℃養生において高炉セメントの方が普通ポルトランドセメントより水和熱が大きい。
- (3) 高炉スラグの反応率は、同一材齢において 40,60℃の

養生の場合が 20℃の養生の場合より大きい。したがって、40,60℃の養生により高炉スラグの反応が活性化することにより、高炉セメントの結合水量および水和熱が大きくなる。

- (4) 高炉スラグの粉末度の低減と無水石こうの添加による SO<sub>3</sub> 量の増加により、高温養生における高炉セメントの結合水量と水和熱の抑制ができる。また、高炉スラグの粉末度の低減かつ無水石こうの添加により、温度依存性も抑制できる。

#### 参考文献

- 1) 宮澤伸吾ほか：低発熱・収縮抑制型高炉セメントを用いたコンクリートの特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.487-492，2005.6
- 2) 大友健ほか：各種セメントを使用したコンクリートの異なる温度条件したでの自己収縮特性，第 57 回セメント技術大会講演要旨集，pp.176-177，2003.5
- 3) 二戸信和ほか：スラグ粒度と化学成分を調整した低発熱高炉セメントコンクリート及び膨張コンクリートの発熱・強度・体積変化，第 60 回セメント技術大会講演要旨集，pp.236-237，2006.5
- 4) 二戸信和ほか：高炉セメントの特性を活かす-低発熱・収縮抑制型高炉セメントを用いたコンクリートの性能と実施工-, セメント・コンクリート, No.722, pp.10-16, 2007.4
- 5) H.Uchikawa: Effect of blending components on hydration and structure formation, 8<sup>th</sup> ICCC (Rio de Janeiro), Vol.1, pp.249-280, Sep.1986
- 6) 小笠原霧子ほか：選択溶解法によるセメント中の混合材の定量方法に関する検討，第 62 回セメント技術大会講演要旨集，pp.42-43，2008.5
- 7) 二戸信和ほか：選択溶解組み合わせ法によるセメント及びペースト中の高炉スラグの定量と反応の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.49-54，2009.6
- 8) 石川元樹ほか：養生条件を変えた高炉セメントの水和反応解析と組織形成，第 59 回セメント技術大会講演要旨集，pp.22-23，2005.5
- 9) セメント協会：セメント硬化体研究委員会報告書，2001.5
- 10) 細川佳史，後藤孝治：セメントの水和に及ぼす養生温度の影響，セメントコンクリート論文集，No.53，pp.44-49，2000.2