論文 高炉セメントの若材齢の水和反応に練上り温度と初期高温履歴が及 ぼす影響

全 培糊*1·丸山 一平*2

要旨:本研究では,材齢初期の練上り温度と水和熱による高温履歴が高炉セメントの若材齢水和反応に及ぼ す影響について検討を行った。高炉セメント硬化体中の C₃S の反応が 90%を超えた時点から C₂S の反応が活 性化される傾向が確認された。高炉セメント硬化体中の C-S-H の CaO/SiO₂ モル比は,温度履歴に拘わらず BFS の反応により一緒に低下する傾向が確認された。このことから,C₃S の析出物である CH からの反応とと もに,C-S-H の層間にあるカルシウムイオンとの反応性が生じ,結果として C-S-H の平均 CaO/SiO₂ が低下し たと考えられる。その傾向は温度履歴によらず高炉スラグ微粉末の反応率によって決定されると考えられる。 キーワード:高炉セメント,温度履歴,水和反応,若材齢,相組成

1. はじめに

産業副産物である高炉スラグ微粉末を混合した高炉セ メントは、アルカリ骨材反応の制御,化学抵抗性の向上 効果などの利点から様々な構造物に適用されており、今 後も利用拡大が見込まれている。

一方で,近年では,初期強度の改善のために高炉スラ グ微粉末の粉末度を大きくした高炉セメントを用いたコ ンクリートは,普通ポルトランドセメントを用いた場合 より発熱量や自己収縮が大きくなることや,また材齢初 期に乾燥収縮ひび割れが発生する事例が報告されている ^{1,2)}。

このことから、本研究では、高炉セメントを使用した コンクリートの若材齢に生じる水和発熱による温度上昇 を想定した温度履歴をセメントペースト試験体に与え、 材齢初期に受ける高温履歴が高炉セメントの水和反応に 及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び調合

本実験で使用した結合材は、市販されている高炉セメ ント B 種(記号 BFSC)である。表-1 に高炉セメントの物 性を示し、表-2 は本研究の水和反応分析に使用したセ メントペーストの調合条件を示す。水セメント比は 0.55 としセメントペーストは20℃環境で練混ぜた。

2.2 温度履歴条件

試験体の温度履歴は、コンクリートの打込み時期とし て冬期、中間期、夏期を想定し、それぞれ10℃一定条件 (以下、10℃条件、記号:10-10)および20℃一定条件(以 下、20℃条件、記号:20-20)並びに30℃一定条件(以下、 30℃条件、記号:30-30)と設定した。また、一定温度に 対して、水和発熱による温度上昇を模擬した+40℃の温 度履歴を与え、最大温度50℃の山型の履歴条件(以下、 10-50℃条件、記号:10-50)および最大温度60℃の山型の 履歴条件(以下、20-60℃条件、記号:20-60)並びに最大温 度70℃の山型の履歴条件(以下、30-70℃条件、記号:30-70) を与えた。この温度上昇量はコンクリート部材の中央部 を想定して設定したものである³。

実部材における水和発熱性状は高炉セメント種類や 練上り温度により差があると考えられるが、本研究では 温度履歴の相互比較を行う目的で、すべての条件で温度 上昇開始材齢を10時間とした。温度上昇開始後は一定温 度勾配で昇温を行い、材齢22時間で最高到達温度に達し

表-2 セメントペーストの調合

	W/B		
10℃シリーズ	20℃シリーズ	30℃シリーズ	(-)
BFSC10-10	BFSC20-20	BFSC30-30	0.55
BFSC10-50	BFSC20-60	BFSC30-70	0.55

	密度	ブレーン	LOI	化学成分 (%mass)								
	(g/cm ³)	(cm^2/g)	(%)	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO_3	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻
BFSC	3.05	3090	2.14	24.63	8.94	1.88	55.23	3.38	2.06	0.2	0.35	0.023

表-1 高炉セメントの物性

*1 名古屋大学大学院 環境学研究科 大学院生 (学生会員)

*2名古屋大学大学院 環境学研究科 都市環境学専攻 准教授・博士(工学) (正会員)

材齢 32 時間まで一定温度, その後, 材齢 144 時間に開始 温度となるように降温した。本研究で適用した温度履歴 を図-1 に示す。



表-3	各乾燥状態における水和生成物の組成

水和物	乾燥状態	H/C	組成式	分子量	密度
				(g/mol)	(g/cm ³)
	1000°C	0	C _x SH ₀	155	-
C-S-H	105°C	0.88	C _x SH _{1.5}	182	2.60
	11%RH20°C	1.47	C _x SH _{2.5}	200	-
	Saturated	1.47	C _x SH _{2.5}	200	2.41
	1000°C	0	$C_6A\hat{S}_3H_0$	679	-
AFt	105°C	2.00	$C_6A\hat{S}_3H_{12}$	895	2.38
	11%RH20°C	5.33	$C_6A\hat{S}_3H_{32}$	1255	-
	Saturated	5.33	$C_6A\hat{S}_3H_{32}$	1255	1.78
	1000°C	0	$C_4 A \hat{S} H_0$	406	-
AFm	105°C	2.00	$C_4 A \hat{S} H_8$	550	2.4
	11%RH20°C	3.00	$C_4 A \hat{S} H_{12}$	623	-
	Saturated	3.00	$C_4 A \hat{S} H_{12}$	623	1.99
	1000°C	0	C_4AH_0	326	-
С-А-Н	105°C	1.75	C_4AH_7	452	2.52
	11%RH20°C	3.25	C_4AH_{13}	560	-
	Saturated	3.25	C_4AH_{13}	560	2.05
	1000°C	0	C_4FH_0	384	-
C-F-H	105℃	1.75	C ₄ FH ₇	510	2.84
	11%RH20℃	3.25	C_4FH_{13}	618	-
	Saturated	3.25	C_4FH_{13}	618	2.16

ここに, C: CaO, S: SO₂, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃, H: H₂O, Ŝ: SO₃, Ĉ: CO₂ である。また, C-S-H については, x=1.7 のときの値を 記載した。

2.3 水和停止

高炉セメント硬化体の各材齢による水和反応率,結合 水量,高炉スラグ反応率の測定には水和停止を行った試 料を用いた。水和停止は,高炉セメント硬化体をハンマ ーで約5mm角以下に粉砕してすぐアセトンに30分程度 浸漬させてから,吸引濾過(アスピレータ)により試料と アセトンを分離させた。その後,再度アセトンに6時間 程度浸漬後,試料とアセトンの分離を行った。その後, 11%RH,20℃環境下で3週間乾燥を行った。試料は材齢 1,3,7日において採取した。

2.4 熱重量分析

強熱減量の測定は、TG-DTA 2010 SA (BrukerAXS 社 製)により、水和停止を行った粉末試料から質量 20±2mg を用い、室温から 1000℃まで昇温速度 10℃/min、N₂ フ ロー環境下で熱重量分析(TG)を行った。TG-DTA 分析結 果から算出した強熱減量(LOI)から結合水量を算出して、 各材齢による水和反応の分析に用いた。

2.5 粉末 X 線回折及びリートベルト解析

粉末 X 線回折の測定は, D8 ADVANCE (BrukerAXS 社 製)により, X線源 Cu-Kα, 管電圧 40kV, 管電流 40mA, 走査範囲 20=5~65°, ステップ幅: 0.02°, スキャンスピ ード:0.5°/min.の条件で行い⁴⁾, リートベルト解析はソフ トウェア TOPASver4.2 (BrukerAXS 社製)により行った。 定量に際しては、C₃S, C₂S, C₃A (cubic, orthorhombic), C_4AF , MgO (M), CaCO₃ (CĈ), CaSO₄·2H₂O (CŜH₂), CaSO₄·1/2H₂O (CŜH_{0.5}),Ca(OH)₂ (CH),C₃A·3CaSO₄·32H₂O (AFt), C₃A·CaSO₄·12H₂O (AFm), 内部標準試料として分 析試料に 10mass%混合した α-Al₂O₃を定量対象とした。 定量に用いた各鉱物の結晶系 C₃S, C₂S, C₃A (cubic, orthorhombic), C₄AF の結晶構造に関するパラメータは NIST Technical Report⁵⁾と同様とし, M, CĈ, CŜH₂, CŜH₀, AFt, AFm, α-Al₂O₃に関しては ICSD Database⁶と同様と した。非晶質物質は内部標準物質 α-Al₂O₃の定量値から 式(1)に従い算出した。

$$A = \{100 \times (S_R - S)\} / \{S_R \times (100 - S) / 100\}$$
(1)

ここで, A:非晶質量(%), S: α -Al₂O₃の混合率(%), S_R: α -Al₂O₃の定量値(%)である。

セメントの各鉱物の反応率や相組成を評価するにあたり, 各乾燥状態における H₂O/CaO 比(H/C 比)について, 表-3 に示される組成や結合水量値を用い, すべて無水物に 換算した上で水和率を評価した⁷⁾。

2.6 高炉スラグの反応率

本研究では佐川と名和ら⁸⁾の測定方法と同様にして, 粉末X線回折およびリートベルト解析による定量で高炉 スラグ(記号:BFS)の反応率を算出した。未水和および水 和停止させた各材齢の高炉セメントペースト中のスラグ を結晶化させるために900℃で30分加熱した後,結晶化 させた成分を定量するために粉末X線回折を行った。粉 末X線回折およびリートベルト解析は2.5節の方法と同 様である。定量に際しては、C₃S、C₂S(β)、C₂S(α)、C₃A (cubic, orthorhombic)、C₄AF、MgO、Free-CaO、無水石膏、 結晶化したスラグである Gehlenite (2CaO·Al₂O₃·SiO₂), Akermanite(2CaO·MgO·2SiO₂),Merwinite(3CaO·MgO·2SiO₂), 内部標準試料として加熱後の分析試料に 10mass%混 合した α ·Al₂O₃を定量対象とした。未水和高炉セメント 中の高炉スラグ混合率は,結晶された Gehlenite, Akermanite, Merwinite の3鉱物の合計量とし,各材齢の 高炉セメントペースト中の高炉スラグ反応率は,結晶化 された3鉱物量を内部標準物質定量値で補正して,未水 和高炉セメント中の高炉スラグ混合率の定量値との比に より算出した⁸。

3. 実験結果及び考察

3.1 セメント鉱物および高炉スラグの水和反応率

図-2から図-6に高炉セメント硬化体の C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, 高炉スラグの反応率の経時変化を比較して それぞれ示す。

高炉セメント硬化体中の C₃S について,材齢1日で 10℃条件,20℃条件,10-50℃条件,30℃条件,20-60℃ 条件,30-70℃条件の順に高い水和率を示しているが,材 齢3日からは高松ら⁹⁾の研究と同様にすべての高温履歴 条件が一定温度条件より高い水和反応を示している。ま た,すべての温度条件で材齢1日から3日までは水和が 急激に進行し,また,材齢3日から7日までの水和反応 は,一定温度条件は徐々に増加する傾向であるが,高温 履歴条件では水和が停滞する傾向を示している。

高炉セメント硬化体中の C₂S については, 材齢1日は 一定温度条件と高温履歴条件の水和率は同程度であるが, 高温履歴条件が高温履歴を受けた後である材齢1日以降 から一定温度条件より高温履歴条件の水和率が大きくな る。これは既往の研究と同様¹⁰⁾である。また, 材齢7日 時点から見ると,20℃条件,10℃条件,30℃条件,10-50℃ 条件,20-60℃条件,30-70℃条件順に高い水和率を示し, 10℃条件と30℃条件,20-60℃条件と30-70℃条件は同程 度の水和率を示している。

C₃Aの水和率は,高温履歴条件の水和率が材齢1日から一定温度条件より高い水和率を示している。材齢3日からは高温履歴条件である10-50℃条件,20-60℃条件, 30-70℃条件がほぼ100%の水和反応を示し,20-60℃条件と30-70℃条件は材齢1日から7日まで同程度の水和を示した。一定温度条件の場合は,材齢1日から7日まで 温度が高いものほど高い水和率を示しているが,材齢7 日で20℃条件と30℃条件は同程度の水和率を示している。

高炉セメント硬化体中の C₄AF の水和反応は、一定温 度条件の場合は、材齢1日から材齢7日まで水和率が急 激に上昇する傾向を示し、この中で20℃条件の場合は、 材齢1日に10%以下の水和率を示しているが、材齢7日



図-4 高炉セメント硬化体の C₃A の水和率

時点では90%以上の水和率を示している。高温履歴条件 の場合,20-60℃条件と30-70℃条件は材齢1日から80% 前後の高い水和率を示し,材齢3日からほぼ100%の水 和反応示している。また,10-50℃条件は材齢1日に30% 以下の水和率であるが急激に上昇して材齢3日からほぼ 100%の水和反応示している。

温度履歴による高炉セメント硬化体中の高炉スラグ については,前のすべての鉱物の水和反応と同様に材齢



図-5 高炉セメント硬化体の C₄AF の水和率



7日時点から見ると,高温履歴条件の方が高い高炉スラ グ反応率を示している。すべての一定温度条件は材齢1 日から水和が徐々に上昇する傾向を示しているが,すべ ての高温履歴条件は,材齢1日から3日までは水和が急 激に進行するが,材齢3日から7日までは停滞する傾向 を示している。

この結果から,高炉セメント硬化体中の C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF の水和反応および高炉スラグの反応率は,材 齢初期の高温履歴より練上り温度が及ぼす影響が大きい と考えられる。

図-7は図-2と図-3に示した高炉セメント中の $C_{3}S$ と $C_{2}S$ の反応について、 $C_{2}S$ の反応率と $C_{3}S$ の反応率の 関係である。図を見ると、 $C_{3}S$ の反応率が 90%前後に到 達すると $C_{2}S$ の反応が活性化する傾向が確認された。こ のような傾向は、既往の研究¹¹⁾で推察した通り、 $C_{3}S$ の 反応中の液相の組成関係から、 $C_{2}S$ の反応が遅延される 状況が作られているためであると考えられる。

図-8は、図-2と図-6に示した C₃S と高炉スラグの 反応について、高炉スラグの反応率と C₃S の反応率での 関係である。図を見ると、C₃S の水和反応は、温度条件 に拘わらず、高炉スラグと高い相関性が確認された。



図-7 高炉セメント硬化体の C₃S 反応率と C₂S 反応率の関係



高炉スラグ反応率の関係

3.2 硬化体の相組成

本研究では、水和反応に伴う CaO/SiO2 モル比(以下、 C/S比)の変化を考慮して、リートベルト解析による分析 値から以下のような繰り返し計算によって相組成を同定 した。セメントの各相から結合水を除いた無水物量に換 算する。このとき, C-S-H は暫定的な C/S 比の仮定値を 用いる。測定結果から各未水和物相の水和反応率を算出 し、結晶相から確認できる Al₂O₃(A)および Fe₂O₃(F)の収 支を計算し、各々の非晶質中の存在量を計算する。この ときの A および F はそれぞれ C₄AH₁₃, C₄FH₁₃構造の水 和物を形成していると仮定して、非晶質中の C₄AH₁₃お よび C₄FH₁₃で利用された CaO(C)量が計算されるので, セメント鉱物の反応量から算出された反応に利用された はずの C を算出し、C-S-H の中で利用されている C を物 質収支から計算し、C/S比を算定する。この繰り返し計 算によって C/S 比を収束させて計算を行うことで各相 を同定することが可能になる 7),12)。高炉スラグについて



結合水量の比較

は, Gehlenite, Akermanite, Merwiniteの3鉱物の定量値 を基に CaO, SiO₂, Al₂O₃の溶出量を算出した。

結果として、得られた高炉セメント硬化体の相組成を 図-9に示す。また、算出された相組成の妥当性を検証 するために、リートベルト解析に基づく相組成モデルか ら算出した結合水量とTG-DTA による算出した結合水量 の比較を図-10に示す。比較結果を見ると、若干のばら つきはあるものの,比較的良好に対応することが確認さ れた。

3.3 C-S-HのCaO/SiO₂モル比

図-11 にリートベルト解析から得られた高炉セメン ト硬化体の C-S-H の CaO/SiO2 比について高炉スラグ反 応率との関係を示す。温度条件にかかわらず、すべての 高炉セメント硬化体で高炉スラグの水和反応により C/S 比が減少する傾向を示している。このことから、エーラ

イトの析出物である CH からの反応とともに、C-S-H の 層間にあるカルシウムイオンとの反応性が生じ、結果と して C-S-H の平均 CaO/SiO2 が低下したと考えられる。 その傾向は温度履歴によらず高炉スラグ微粉末の反応率 によって決定する。今後,異なる鉱物組成,高炉スラグ 置換率の結合材を用いて,同一曲線上で評価できるか検 討する予定である。

4. まとめ

本研究では,結合材として高炉セメントB種について, 10℃一定条件, 20℃一定条件, 30℃一定条件および 10-50℃高温履歴条件, 20-60℃高温履歴条件, 30-70℃高 温履歴条件のコンクリートの若材齢に生じる水和発熱に よる温度履歴を模擬した条件で水和反応に関する検討を 行った。その結果以下のことが確認された。

- (1) 水和反応に伴う CaO/SiO₂モル比の変化を考慮して 検討した高炉セメント硬化体の粉末X線/リートベ ルト解析及び相組成モデルは,若干のばらつきはあ るが,比較的良好に評価できることを確認した。
- (2) 高炉セメント中のC₃SとC₂Sの水和の相関関係を検 討した結果,高炉セメント硬化体中のC₃Sの水和反応が 90%を超えた時点からC₂Sの水和反応が活性 化される傾向が確認された。
- (3) リートベルト解析から得られた高炉セメント硬化 体の C-S-H の CaO/SiO₂ モル比は、温度履歴に拘わ らず高炉スラグの反応により減少する傾向が確認 された。このことから、エーライトの析出物である CH からの反応とともに、C-S-H の層間にあるカル シウムイオンとの反応性が生じ、結果として C-S-H の平均 CaO/SiO₂が低下したと考えられる。その傾 向は温度履歴によらず高炉スラグ微粉末の反応率 によって決定されることが確認された。
- (4) 高炉セメント硬化体中の高炉スラグの反応率と母 材セメントのエーライトには温度履歴に拘わらず, 高い相関が確認された。

参考文献

- 二戸信和、大澤友宏、鯉渕清、宮澤伸吾:高炉セメントの発熱と収縮に及ぼすスラグ粉末度とSO3の影響、コンクリート工学年次論文集、Vol.30, No.2, pp. 121-126, 2008
- キ本篤史,丸山一平:人工軽量骨材による高炉セメントコクリートの線膨張係数制御の検討,セメント・コンクリート論文集, No.63, pp. 107-113, 2009
- (3) 寺本篤史,丸山一平:超低水セメント比シリカフュ ームコンクリートの自己収縮温度依存性に関する 研究,日本建築学会構造系論文集, Vol.73, No.634, pp.2069-2076, 2008.12
- 4) S.Hoshino, K.Yamada, and H.Hirano : XRD/ Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of

Slag and limestone Blended Cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.4, No.3, pp.357-367, 2006

- P.Stutzman, S.Leigh: NIST Technical Note 1441-Phase Composition Analysisof the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction, pp.34-43, 2002
- Fachinformationzentrum Karlsruhe and National Institute of Standards and Technology, Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, 2006, http://icsd.ill.fr/icsd/index.html, (accessed 2010-06-09)

nup://icsa.iii.if/icsa/index.ntmi, (accessed 2010-06-09)

- 7) 五十嵐豪,丸山一平:普通ポルトランドセメントを 用いたセメント硬化体の相組成と力学的性質の関係, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, No.660, pp.213-222, 2011.2
- 佐川孝広,名和豊春:X線回折リートベルト法による高炉スラグ量の定量評価、コンクリート工学年次 論文集, Vol.32, No.1, pp. 155-160, 2010
- 9) 高松伸之,丸山一平,五十嵐豪,寺本篤史:高炉ス ラグ微粉末を用いたセメント硬化体の若材齢体積変 化と水和反応に関する研究,コンクリート工学年次 論文集, Vol.31, No.1, pp. 187-192, 2009
- (10) 久我龍一郎,森寛晃,鵜澤正美:初期高温履歴を受けた高炉スラグ微粉末添加セメントの水和に及ぼす養生条件の影響,日本材料学会論文集,Vol.60, No.8, pp. 693-700, 2011.8
- 11) 丸山一平,松下 哲郎,野口 貴文,細川佳史,山田 一夫:エーライトおよびビーライトの水和反応速度 に関する研究ーポルトランドセメントの水和機構に 関する研究 その 1-,日本建築学会構造系論文集, Vol.75, No.650, pp.681-688, 2010.4
- 12) 五十嵐豪,丸山一平,高松 伸之,山田一夫:高温 履歴を受けるセメント硬化体中の普通ポルトランド セメントの水和反応と硬化体の物性,コンクリート 工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp. 715-720, 2009