

論文 エコセメントの水和反応の温度依存性に関する研究

松下 哲郎^{*1}・丸山 一平^{*2}・野口 貴文^{*3}・棚木 隆^{*4}

要旨：都市ゴミ焼却灰を主原料としたエコセメントの水和反応に与える養生温度の影響を確認するため、水和発熱・鉱物反応率・空隙構造等に関して実験を行い、普通セメントとの比較、検討を行った。エコセメントの水和反応の温度依存性は、空隙質相を多く含むことより高温履歴による長期の反応の停滞が普通セメントより早期に大きく現れることを実験より確認した。また、その影響は空隙構造にも現れており、エコセメントはしきい空隙径近傍の粗大な空隙が極端に大きくなっており、ペースト強度低下量も大きくなっていった。しかし、低温養生では普通セメントより反応が活発で強度も大きくなることが分かった。

キーワード：エコセメント、温度依存性、水和発熱速度、X線回折分析、空隙径分布

1. はじめに

2002年にJIS化されたエコセメント(JIS R 5214)は、環境保全への意識の高まりなどの社会的背景から今後の使用量の増大が望まれており、「高強度コンクリート」を除くレディーミクストコンクリートのセメントに追加されるなど、用途拡大へ向けての規格整備も進んでいる。そして、既往の研究ではエコセメントは普通ポルトランドセメントと比較して組成に若干の相違があるものの、物性に大きな相違はないと報告¹⁾されているが養生温度の影響や水和反応性に関する定量的なデータはまだあまりない。

一方、コンクリート構造物の性能検証型設計体系への移行の取組みに関連して、コンクリートの性能を予測するためのシミュレーションモデル²⁾などに関しても研究が進んでおり、モデル化を行う際にはセメントの化学的な水和反応解析によるセメントの水和率や水和物の生成などに関する定量的なデータが重要になってくる。

そこで本論文では、エコセメントの水和反応に与える養生温度の影響に関する実験を行い、反応の温度依存性を検討するとともに、エコセメントの水和を化学的に分析し、定量的なデータを取得したのでここに報告する。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本実験で使用した普通エコセメント(以下、EC)、普通ポルトランドセメント(以下、NC)の化学組成・密度・比表面積及び鉱物組成をTable 1に示す。ここで、鉱物組成はSO₃に関する補正の追加された修正Bogue式より求めた。

2種のセメントの化学組成は、CaO量には大きな差異はないが、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、SO₃量が異なるため、Bogue式より求めたECの鉱物組成は、NCよりC₂Sが少なく、C₃AやC₄AFの空隙質相が多くなっており、ECはその空隙質相の初期の水和を抑制するため、セッコウが2倍程度

Table 1 セメントの諸性質

Sample	Blaine [cm ² /g]	Chemical Composition[%]												Mineral Composition[%]			
		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	Cl		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
EC	4220	17.07	6.98	3.79	61.98	1.92	3.93	0.47	0.02	0.74	1.04	0.030		59.0	4.5	12.1	11.5
NC	3300	20.23	5.39	3.04	64.64	0.92	1.91	0.3	0.31	0.29	0.24	0.025		63.3	10.3	9.1	9.2

*1 東京大学 大学院工学系研究科建築学専攻 工修 (正会員)

*2 名古屋大学 大学院環境学研究科都市環境学専攻 助教授 博士(工学) (正会員)

*3 東京大学 大学院工学系研究科建築学専攻 助教授 博士(工学) (正会員)

*4 太平洋セメント(株) 中央研究所技術情報チーム チームリーダー (正会員)

添加されている。また、その他の成分に関しては Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 Cl などの微量成分に若干の違いがある。EC のブレン比表面積は $4220\text{cm}^2/\text{g}$ と NC の $3300\text{cm}^2/\text{g}$ と比較して大きく、レーザー回折式粒度分布計にて測定したセメントの粒度分布では、約 $10\mu\text{m}$ 以下の微粉が多く、約 $25\mu\text{m}$ 以上の粗粉が少ないといった特徴を有していた。

2.2 実験因子

本実験の実験因子を **Table 2** に示す。図中における試験体名は EC(セメント名)50(水セメント比)–40(養生温度)の形で表すものとする。

2.3 実験方法

(1) 水和発熱：コンダクションカロリメーターを使用し、所定の温度でセメント 20g に対して蒸留水を 10g 注水し、装置に備え付けられているプロペラにより 3 分間練混ぜを行い、注水直後からの水和発熱を材齢 5 日まで測定した。

(2) 水和反応分析：セメントペーストの練混ぜは JIS R5201 に準じて所定の温度(10, 20, 40℃)で行い、所定の材齢(1, 3, 7, 28, 91 日)まで封緘養生を行った。養生終了後はダイヤモンドカッターで適当な大きさに切断し、アセトンとともにディスクミルを用いて微粉碎し、吸引濾過により粉末試料とアセトンを分離後、2 週間程度 RH15% 乾燥を行い水和反応分析試料とした。練混ぜに際しては、設定した温度で練り上がるように使用材料やミキサを前日より所定の温度で保持し、所定の実験室で実験を行った。ただし、養生温度 40℃の試料は、40℃環境下での練混ぜが困難であるため、30℃で練混ぜを行い終了後すぐに 40℃養生とした。

A. 鉱物反応率：鉱物の反応率は、粉末 X 線回折内部標準法³⁾により未反応量を定量し計算により求めた。粉末 X 線回折の測定は、X 線源 Cu-K α 、管電圧 50kV、管電流 250mA、走査範囲 5～65°、ステップ幅：0.02°、スキャンスピード：2°/min の条件で行い、内部標準試料の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を 10wt% 混合し測定を行った。

B. 水酸化カルシウム生成量：水酸化カルシウム

生成量は TG-DTA による 415～515℃の減量分を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水による減量と仮定し算定した。

また、測定結果はすべて強熱減量で補正を行い、無水物換算での結果とした。

(3) 空隙構造：2.3 (2) と同様の条件で練混ぜ・養生を行った試料を、所定の材齢においてダイヤモンドカッターで約 5mm 角に切断し、アセトンに繰り返し浸漬して水和を停止後に D-dry 乾燥を行い、水銀圧入式ポロシメータを用いて空隙径分布を測定した。

(4) 圧縮強度：2.3 (2) と同様の条件で練混ぜ、 $\phi 5 \times 10$ のセメントペースト試験体を作成し、ペーストの圧縮強度を測定した。

3. 実験結果

3.1 水和発熱

EC, NC (W/C50%, 20℃) の注水直後から材齢 120 時間までの水和発熱速度曲線を **Fig.1** に示す。材齢 1 時間までのエトリンガイト(Aft)の生成及び f-CaO の水和に伴う発熱速度の第 1 ピークは、アルミネート相(C_3A)の多い EC が大きくなっており、潜伏期も 1 時間程度長くなっていた。その後のエーライト(C_3S)の活発な水和に伴う第 2 ピークは、セッコウ添加量などの影響から EC は 5 時間程度遅れて現れており、ピークの加速期・減速期の傾きも緩やかで材齢 120 時間

Table 2 実験因子

セメント	エコセメント(EC), 普通セメント(NC)
水セメント比	50%
養生温度	10, 20, 40℃
測定材齢	1, 3, 7, 28, 91 日

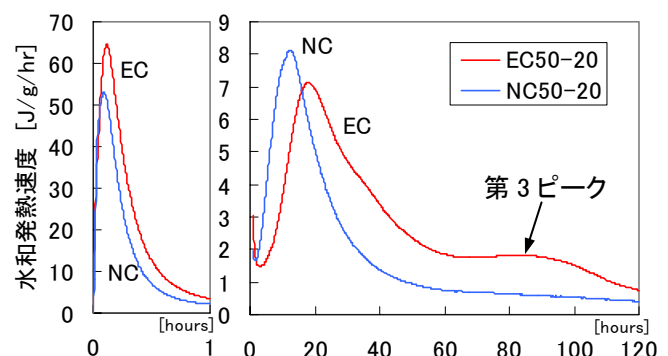


Fig.1 水和発熱速度(W/C=50%,20℃)

まで NC よりも発熱速度は大きくなっていた。また間隙質相及びセッコウの多い EC では、材齢約 80 時間において、NC では確認できない AFt からモノサルフェート水和物(AFm)への転化に伴う第 3 ピークが確認された。

EC, NC の養生温度 10, 20, 40℃における水和発熱速度曲線を **Fig.2** に、積算発熱量を **Fig.3** に示す。また、水和発熱速度の第 2 ピークの値及び 10℃・40℃試料と 20℃試料との比較値を **Table 3** に示す。水和発熱速度の結果より、EC, NC とともに養生温度が高くなると、発熱ピークが早期に大きく現れ、逆に養生温度が低くなるとピーク発現が遅れ、波形もブロードになっているのが確認できる。また、養生温度 40℃における初期の水和は急激に進行しているが、材齢 100 時間以後ではほとんど水和による発熱が検出されなかった。次に、第 2 ピークの発熱速度・時間から初期水和反応への養生温度の影響を比較すると、EC と NC で発熱ピークの促進や遅延の現れ方が異なっており、ピーク発熱速度の $[10^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}]$ (20℃のピーク発熱速度に対する 10℃のピーク発熱速度の比) は EC と NC とともに 0.45 程度とほぼ同じ変化量であるが、 $[40^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}]$ は、EC が 2.76, NC が 3.5 となっており NC の変化量が大きくなっているのが分かる。また、ピーク

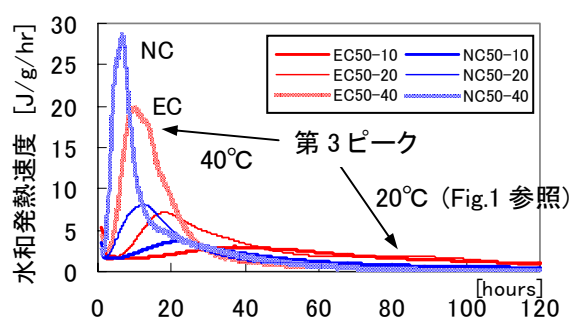


Fig.2 水和発熱速度の温度依存性

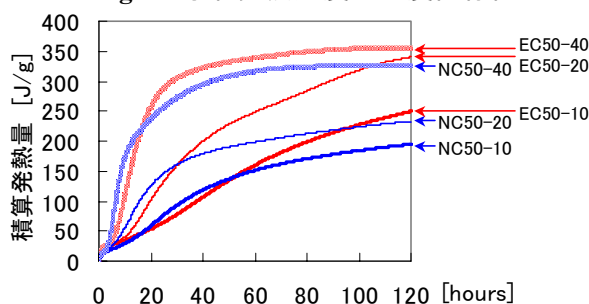


Fig.3 積算発熱量の温度依存性

発熱時間は、EC は NC より温度変化の影響が大きく現れており、 $20^{\circ}\text{C} \Rightarrow 40^{\circ}\text{C}$ で 8 時間程度反応が促進し、 $20^{\circ}\text{C} \Rightarrow 10^{\circ}\text{C}$ で 19 時間程度反応が遅延しているのが分かる。

各セメントの 10, 20, 40℃における積算発熱量は、EC・NC とともに材齢 5 日まで $40^{\circ}\text{C} > 20^{\circ}\text{C} > 10^{\circ}\text{C}$ という結果となっており、初期の水和反応の温度依存性が確認できる。しかし、120 時間におけるグラフの傾きを比較すると、その後の反応性は 10℃, 20℃試料が高いことが推測できる。また、EC は第 2 発熱ピークの発現時期が NC より遅いことなどから、第 2 ピークの発現までは NC より発熱量が小さくなっているが、それ以降の発熱量は全温度で大きくなっていた。特に、10℃, 20℃試料では前述の第 3 ピークの影響もあり、材齢 120 時間では EC は NC より 1.2 ~ 1.5 倍程度大きくなっていた。

3.2 鉱物反応率

C_3S 及び C_3A の反応率の算定結果を **Fig.4** 及び **Fig.5** に示す。今回の実験では C_2S と C_4AF の反応率の定量も試みたが、他の鉱物・水和物の回折ピークとの重なりなどから定量には至らなかった。EC と NC の各養生温度における C_3S の反応率を比較すると、EC, NC とともに高温試料の反応率は低温試料に比べて初期材齢から大きくなっており、EC では材齢 28 日で、NC は材齢

Table 3 ピーク時間・ピーク発熱速度

名前		ピーク時間		ピーク発熱速度		
		[hour]	$[20^{\circ}\text{C}] - X$	[J/g/hr]	$X - [20^{\circ}\text{C}]$	$X/[20^{\circ}\text{C}]$
EC	40℃	9.83	+8.17	19.74	+12.60	2.76
	20℃	18.00	-	7.14	-	1
	10℃	37.17	-19.17	2.98	-4.16	0.42
NC	40℃	6.67	+5.83	28.49	+20.36	3.50
	20℃	12.50	-	8.13	-	1
	10℃	21.42	-8.92	3.63	-4.50	0.45

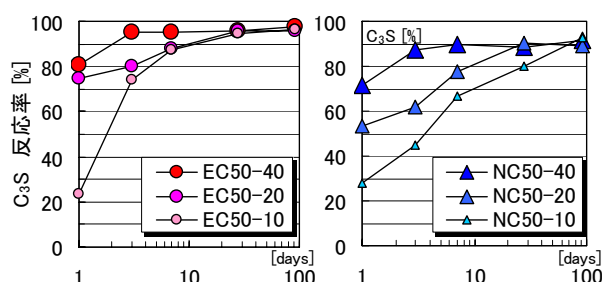


Fig.4 C_3S の反応率の温度依存性

91 日で温度による差異はほとんどなくなり、91 日における最終的な反応率は全試料で EC が 95%、NC が 90%の値に収束する結果となった。C₃A の反応率(Fig.5)と C₃S の反応率(Fig.4)を比較すると、C₃A の反応の温度依存性は C₃S と異なった傾向を示しているのが分かる。40℃試料の C₃A の反応率は EC、NC とともに材齢 1 日で 60-70% の反応率を示し、それ以後はほとんど反応率が増加しておらず、最終的な反応率は 10℃、20℃ の試料より小さくなっていた。

以上のように、水和発熱速度において確認された初期材齢からの高温履歴による反応の促進及び停滞は、C₃S や C₃A の反応率からも同様の傾向が確認された。そしてその傾向は C₃A において顕著に表れており、材齢 1 日以後ではほとんど反応の進行が確認できなかった。

3.3 水和生成物

水酸化カルシウム生成量を Fig.6 に示す。Ca(OH)₂ 生成量は C₃S の反応率との相関が確認でき、高温試料では材齢初期から生成量が多くなっており、材齢 91 日における生成量は NC の 40℃試料以外はほとんど温度による影響はなくなる結果となった。ここで、C₃S の水和率と水酸化カルシウム生成量の若干の差異は、本実験では定量できなかった C₂S の反応により生成された Ca(OH)₂ による増分だと考えられ、C₂S 量の多い NC は長期材齢まで Ca(OH)₂ 生成量が増加していた。

エコセメントの AFt と AFm の生成量を Fig.7 に示す。ただし、TG-DTA の測定結果から AFt と AFm のそれぞれの生成量を定量することはできなかったため、今回は XRD の AFt と AFm の

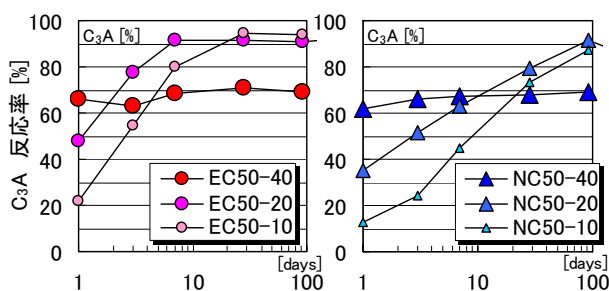


Fig.5 C₃A の反応率の温度依存性

回折ピークの回折強度比から AFt と AFm の生成比率を概算し、TG の 50-200℃の減少量からそれぞれの生成量を算定した。C₃A から生成する AFt と AFm の生成量も温度の影響を大きく受けており、養生温度が高くなるほど AFm への転化が早期に起こっているのが確認できる。また、C₃A の反応率と同様に、40℃試料では材齢 1 日以後の AFt と AFm の生成量の増大が確認できず、その時の水和生成物はほとんどが AFm となっているのが分かる。これは、エコセメントの 40℃試料の水和発熱速度において材齢 15 時間頃に AFm への転化のピークが生じていることがそれを裏付けており、材齢 1 日までに AFt から AFm への転化が起こりその後の反応が停滞するものと考えられる。

以上のように、材齢初期から高温養生を行うと、既往の文献⁴⁾で言われているセメント粒子の近傍に緻密で微細なゲル状水和物や結晶が析出しそれ以後の反応が阻害され、長期的な反応が停滞する傾向が、鉱物反応率及び水和生成物からも確認することができた。その影響は初期の水和反応が活発な C₃A を多く含む EC において顕著に現れており、材齢初期における高温養生が水和物の析出(C-S-H の形状・密度、AFt・AFm の生成・転化)や硬化体組織の骨格形成(AFt・AFm ⇌ C-S-H・Ca(OH)₂ の析出位置や距離)に影響を及

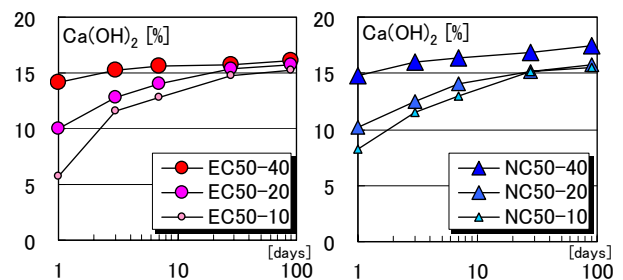


Fig.6 水酸化カルシウム生成量の温度依存性

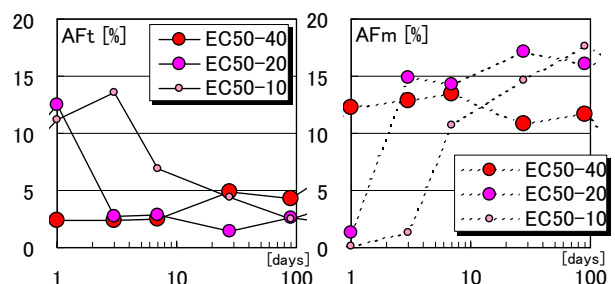


Fig.7 AFt と AFm の生成量の温度依存性 (EC)

ばし、材齢 3 日以後ほとんど C_3S 及び C_3A の反応が認められなくなることに繋がっているものと考えられる。

3.4 空隙構造

EC, NC の $10^{\circ}C$, $20^{\circ}C$, $40^{\circ}C$ 試料の空隙径分布 (3.0nm~10 μ m) の測定結果を Fig.8 に示す。各養生温度における空隙の減少過程は、EC, NC ともに材齢が進むにつれて粗大な空隙が減少し、組織が緻密化しているのが確認できる。養生温度の影響は、養生温度が高くなるほど 100nm 以上の大きな径の空隙が初期材齢から減少しており、早期における組織の緻密化が確認できるが、長期的な反応の進行が非常に少ないため、長期材齢になるとその差はほとんどなくなっていた。この傾向は水和反応分析と同様に、材齢初期に反応量の多い EC では材齢 7 日程度、NC では材齢 28 日程度で各養生温度における総空隙量がほぼ同程度となっていた。また、EC の最終的な総空隙量は、 $10^{\circ}C$, $20^{\circ}C$ 試料では NC より少なくなっていたが、 $40^{\circ}C$ 試料では逆に NC より多くなっており、EC の $40^{\circ}C$ 試料では全空隙に対する 20nm 以上の粗大な空隙の割合が極端に多くなっていることが確認できる。

各養生温度の材齢 28 日における空隙径分布と積算空隙量を Fig.9 に示す。図中には、空隙径分布の中で空隙量が急激に増大する径 (以下、しきい空隙径⁵⁾) も同時に示してある。材齢 28 日における積算空隙量は、ほぼ全試料で 30% 前後と同程度であるが、各養生温度における空隙径分布は、EC と NC で異なる傾向を示しているのが分かる。特徴としては、EC はしきい空隙近傍の 20-100nm の空隙が多く、それより微細な空隙は少なくなっており、NC は

しきい空隙近傍の空隙は EC より少ないがそれより微細な空隙は多くなっている。その傾向は $40^{\circ}C$ 試料で顕著に現れており、EC ではしきい空隙径近傍の 50nm 付近にある空隙量が全体の 60% 程度を占めていた。これは、前述の水和生成物による初期の骨格形成(未水和鉱物や水和生成物の凝集、析出・連結)がその後の反応の進行や空隙の減少に影響を及ぼすことを現しているものと考えられる。

3.5 圧縮強度

EC, NC のセメントペースト試験体にて行った圧縮強度の測定結果を Fig.10 に示す。既往の文献⁶⁾と同様に EC, NC の圧縮強度は材齢 28 日までは高温養生試料の強度が大きくなっているが、長期的な強度の増進量は小さく、材齢 91 日における強度は低温養生試料の強度が大きくなっていた。EC と NC の強度発現を比較すると、 $10^{\circ}C$, $20^{\circ}C$ 試料ではほぼ全ての材齢で EC が NC より大きくなっていた。しかし、高温養生によってその差異は小さくなり $40^{\circ}C$ 試料では EC と NC は同程度の強度となっていた。

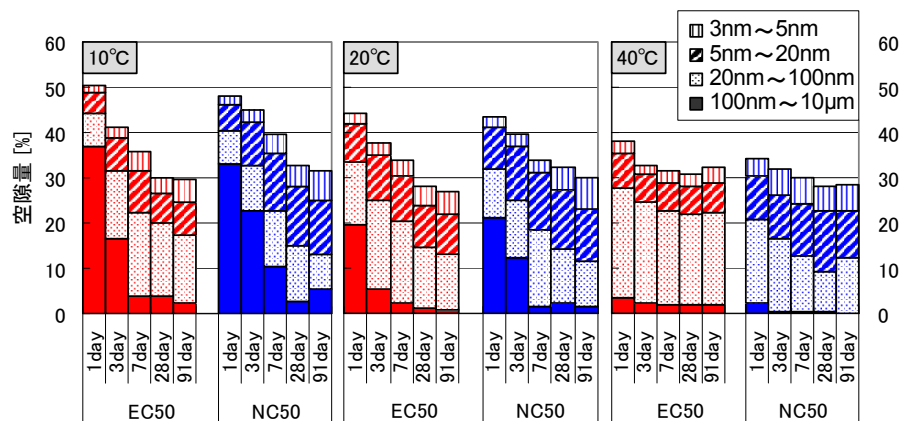


Fig.8 空隙径分布の温度依存性

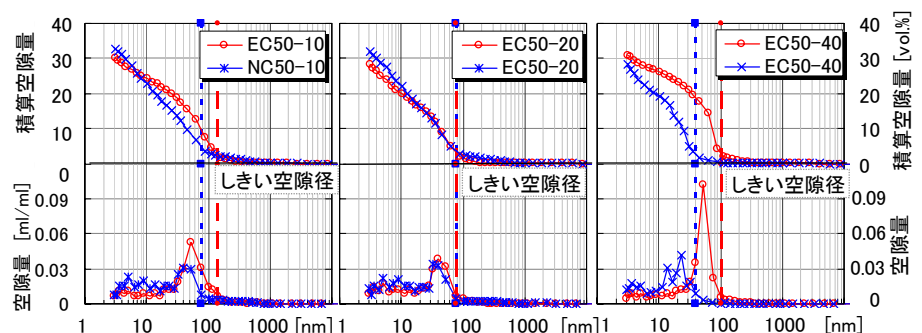


Fig.9 空隙径分布・積算空隙量 (28 日)

4. 水和反応性と空隙構造の温度依存性の考察

以上の実験結果より、初期材齢からの高温履歴によってセメントの水和反応が活性化し、早期に空隙が減少し組織が緻密化するが、長期的な反応性は大きく停滞することを水和発熱速度、鉱物反応率、強度発現性などの結果から再確認することができた。また、長期材齢における反応の停滞は反応の初期段階における C_3S や C_3A から生成する水和物による硬化体の骨格形成が影響していることが、水和生成物・空隙構造から伺えた。

EC における高温履歴による反応の停滞は NC より早期に大きく現れており、それは、 C_3A の反応低減率が NC より大きくなること、しきい空隙径近傍の粗大な空隙が多量に残存すること、圧縮強度の常温における強度に対する低減率が高いことなどから確認された。しかし、逆に 10°C の低温履歴を受けた場合は、EC の反応性の低下及び強度発現の遅延が NC より小さくなっており、これは EC の C_3S の反応率が 3 日で 70% 程度を示し、3 日以降の圧縮強度が 20°C の NC と同程度であることなどより確認された。また、低温養生によって EC の反応の進行が長期まで継続することにより、最終的な強度は低温試料が最も大きくなっていった。以上のことから、EC は水和発熱量が大きく高温履歴によって長期強度の増進量が低下する傾向が高いことを考えると、実構造物での使用に際しては、適切な温度管理をする必要があるものとする。

5. まとめ

本研究より以下の知見を得た。

(1) $W/C=50\%$ における EC の水和反応性は材齢 1 日まで NC より小さくなっているが、それ以降の反応は NC より大きく、最終的な鉱物の反応率も EC が大きくなることが明らかになった。

(2) EC, NC とともに一般的に言われている初期の高温履歴による反応の停滞が水和生成物や空隙構造から再確認することができ、特に EC ではその影響が大きくなることが明らかになった。

(3) アルミネートの反応率は初期の高温履歴によって材齢 1 日以後ほとんど反応が進行していないことが明らかになった。

(4) $10, 20^\circ\text{C}$ 養生試料のペースト強度は EC が NC より大きくなっていったが、高温養生によってその差はほとんどなくなり、高温履歴による強度増進量の低下は EC が NC より大きくなることが明らかになった。

謝辞：本研究は日本建築学会エコセメント研究小委員会の一環として行った実験である。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1)例えば、棚野博之ほか：普通エコセメントを使用したコンクリートの調合、力学特性および耐久性に関する研究、コンクリート工学、Vol.40, No.7, pp.16-24, 2002.7
- 2)丸山一平ほか：ポルトランドセメントの水和反応モデルに関する研究、日本建築学会構造系論文集、No.593, pp.1-8, 2005.7
- 3)日本コンクリート工学協会：コンクリートの試験・分析マニュアル、pp.117, 2000.5
- 4)例えば、小田部裕一ほか：温度ひび割れ照査の効率化・高精度化に向けた水和発熱・強度発現モデル、マスコンクリートのひび割れ制御方法とその効果に関するシンポジウム論文集、pp.27-34, 2005
- 5)P.K.Metha et al : Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Paste, 7thICCC, Vol.III, pp.VII-1-5, 1980
- 6)杉山央ほか：セメントの水和反応および微細組織形成に及ぼす初期高温履歴の影響、セメントコンクリート論文集、No.54, pp.638-645, 2000

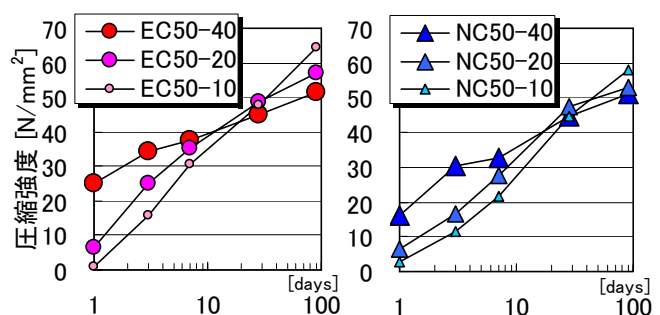


Fig.10 ペースト強度の温度依存性