

論文 水和発熱量を用いた高炉セメント硬化体の強度推定

依田 侑也*1・黒田 泰弘*2・新 大軌*3・坂井 悦郎*3

要旨: 本研究では、研究用普通ポルトランドセメントと、高炉スラグおよび石膏の混合率を変えた高炉セメントを用い、水和発熱量の測定、圧縮強度と空隙率の測定、反応率と相組成の分析を行い、相互の関係について考察した。その結果、水和発熱量と硬化体の強度の関係は高炉スラグの混合率によって異なること、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ゲル空隙を含むCSHの強度が異なることを示した。また、普通ポルトランドセメントおよび高炉スラグ由来の積算発熱量の分配を行い、CSHの強度の違いに起因する補正を行うことで、水和発熱量から高炉セメント硬化体の圧縮強度が推定可能であることを示した。

キーワード: 高炉セメント, 伝導熱量計, 水和発熱量, 圧縮強度, 空隙率, 反応率, 相組成

1. はじめに

近年、低炭素化を背景に、産業副産物を利用した混合セメントの研究開発が進んでいる。特に高炉スラグを用いた高炉セメントは、強度発現性の観点から、その他の混合セメントと比較して、混合率を高置換率とできるため、低炭素化に有効であり、その利用が促進されている。

ところで、高炉セメントの規格では、種別によって高炉スラグの混合率には範囲が与えられているため、セメント工場によって、同じ種別でも規格の範囲内で混合率は様々であると想定される。また、高炉スラグの混合率は、セメントの性能や、さらにはコンクリートの性能に直接的に関わるため、一定であることが望ましいが、ロット毎に変動することも考えられる。

そのため、高炉セメントの品質は、同じ種別でもセメント工場毎あるいはロットによって異なる可能性があり、簡易に高炉セメントの品質を評価できる品質評価方法を確立することは重要である。本研究では水和発熱量に着目した。伝導熱量計による水和発熱量の測定は簡易な試験であるが、注水直後から任意の時間にわたる反応の知見が継続して得られ、セメント鉱物や混合材の反応機構、混和剤の作用機構を考察する上で総合的な情報を与えるため、混合セメントの品質評価を行う上で、大変有効である¹⁾。

しかし、高炉セメントの反応解析の手法として伝導熱量計を使用している例は多い^{例えば2),3)}が、水和発熱量と物性の関係を同一の装置や手法で体系的に整理している例

は少なく、データの蓄積が十分ではない。

そこで、本検討では、高炉スラグの混合率と石膏量をパラメータとし、水和発熱量の測定に加え、圧縮強度と空隙率の測定、反応率と相組成の分析を行い、相互の関係について比較検討することで、水和発熱量から高炉セメント硬化体の強度を推定するための基礎検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは、研究用普通ポルトランドセメント(以下C)を使用し、混合材は、高炉スラグ微粉末(以下BFS)、無水石膏(以下CS)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に示す通りである。BFSを混合した水準は、CSをBFSの質量に対し、あらかじめ2%および3.5%混合したものをを用いた。以下では、例えば、CSを2%混合したBFSをCに対して40%置換した水準は、BFS-2-40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。材料の保管、練混ぜおよび測定は20±2℃の恒温室内

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)	化学成分 (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	合計
C	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

*1 清水建設 技術研究所構造生産技術センター 修士(工学) (正会員)

*2 清水建設 技術研究所構造生産技術センター 博士(工学) (正会員)

*3 東京工業大学 理工学研究科 材料工学専攻 博士(工学) (正会員)

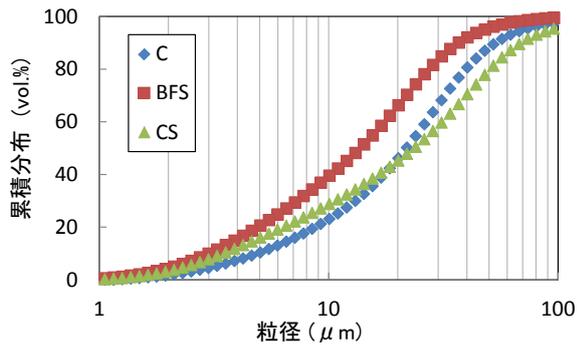


図-1 使用した材料の粒度分布

表-2 使用した結合材の組成

種類	結合材の組成 (mass%)						
	100	80	60	40	80	60	40
C	100						
BFS	0	19.6	39.2	58.8	19.3	38.6	57.9
CS	0	0.4	0.8	1.2	0.7	1.4	2.1
備考	Cのみ	CS2%混合 BFS			CS3.5%混合 BFS		

で行い、測定温度は20℃一定とした。また、ベースラインを安定化させる目的で、リファレンスには同一容器内で、1年間以上水和させた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、材齢1時間からの水和発熱量のデータを用いた。

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分間練混ぜ後、φ50×100mmの円柱型枠に打設し、封かん状態とした。練混ぜおよび試験体の養生は、20±2℃の恒温室で行った。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。

2.4 セメント硬化体の全空隙率の測定

全空隙率は、文献4)に準じ、アルキメデス法により算出した。2.3節と同じペーストを封かん状態とし、所定の材齢(1, 3, 7, 14, 28日)でアルミナ乳鉢にて約1g程度に砕き、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。飽水状態にした後、試験体の表面の水膜をふき取り、表面乾燥飽水状態質量を測定した。その後、多量のアセトン中で減圧し、空隙中の水を置換した後、アセトンを揮発させ、塩化リチウム飽和溶液を乾燥剤としたRH11%環境下のデシケータ内で試料質量が恒量になるまで乾燥させ、乾燥後、質量を計測し、空隙率を算出した。本研究では、RH11%乾燥時の空隙率を全空隙率と定義した。

2.5 反応率および相組成の同定

2.3節で使用したものと同一ペーストを、スチロール瓶を用いて封かん状態とし、所定の材齢(1, 3, 7, 14,

28日)でアルミナ乳鉢内にて粉末状に粉碎した。その後、アセトンを用いて水和を停止し、RH11%環境下のデシケータ内で試料質量が恒量になるまで乾燥した。

乾燥後、JIS R 5202に準じて950±25℃恒量時における強熱減量値を求め、これを結合水量とした。BFSを使用した系においては、950℃で強熱した場合、質量が増加することが指摘されている⁵⁾為、850℃での質量減少を結合水量とした。

さらにX線回折装置を用いて、粉末X線回折測定(以下XRD)を行い、得られた回折チャートにおいて、XRD/Rietveld解析により、水和試料の反応率および水和物量を定量し、相組成を求めた。測定試料には内部標準物質としてα-Al₂O₃を内割りで10mass%添加した。定量に際しては、C₃S, C₂S, C₄AF, cubic-C₃A, orthohombic-C₃A, Ca(OH)₂(CH), C₃A·3CaSO₄·32H₂O (AFt), C₃A·CaSO₄·12H₂O (AFm), Anhydrite(CS), α-Al₂O₃を定量対象とし、測定条件および、解析条件、定量に用いた各鉱物の結晶構造に関するパラメータは既報⁶⁾と同じものを用いた。なお、XRD/Rietveld法の定量では、結晶相のみが定量できるが、CSHやBFSなどの非晶質は直接定量できない。しかし、試料に内部標準を所定量混合した場合、結晶相中に含まれるα-Al₂O₃の割合は、実際の混合量と比べて多く定量され、その定量値は式(1)に示すように非晶質量と一定の関係を持つことになるため、非晶質量はα-Al₂O₃の定量値から式(1)によって算出した。一方、内部標準法により求めたセメントクリンカーの組成中には、非晶質が存在しているとの報告がある⁷⁾ため、あらかじめ既知量の非晶質としてBFSを混合して作成した検量線を用いて、その量を補正した。

$$G = [100(A-R)/A] \cdot [100/(100-R)] \quad (1)$$

ここに G: 非晶質量(%), R: α-Al₂O₃の添加量(%), A: α-Al₂O₃の定量値(%)である。

加えて、硬化体を粉碎した後に、目開き150μmの篩を全通させた試料を用い、BFSの反応率を測定した。測定は、サリチル酸アセトンメタノール溶液を用いた選択溶解法⁵⁾により行い、試料の不溶残分を求めた後、式(2)によってBFSの反応率を算出した。

$$\alpha = 100 - [X(100-Ig') - mk_1k_2(100-Ig) - mk_5k_6(100-Ig)] / [mk_3k_4(100-Ig)] \cdot 100 \quad (2)$$

ここに α: 高炉スラグの反応率(%), X: 不溶残分量, m: 試料量, Ig: 水和試料の強熱減量値(%), Ig': 不溶残分の強熱減量値(%), k₁: 無水物換算したCの含有量, k₂: Cのみの不溶残分率, k₃: 無水物換算したBFSの含有量,

k_4 : BFS のみの不溶残分率, k_5 : 無水物換算した CS の含有量, k_6 : CS のみの不溶残分率である。

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図-2 に示す。発熱速度のピークは何れの結合材においても材齢 10 時間付近に現れ、BFS の混合率が大きいほどピークは小さくなった。また、BFS を混合した系については、CS が 2% のものでは材齢 10 時間の最大ピークの後に、材齢 17 時間で C とは異なる発熱性状が確認され、CS が 3.5% のものでは材齢 20 時間で C とは異なる発熱性状が確認された。この反応は、C では確認されていないことから、BFS の反応に起因しているピークであると考えられ、さらに CS の影響を受けている反応であると考えられる。

伝導熱量計により測定した各結合材の積算発熱量を図-3 に示す。積算発熱量においては、C が最も大きく、BFS の混合率が大きくなるほど小さくなった。また、CS が 2% の系と比較して、3.5% の系の方が、材齢 3 日程度までの初期の発熱量が大きくなったが、長期の発熱量の増加量はやや小さくなる傾向にあった。これは CS の混合量が大きいほど、初期の BFS の反応を促進するためであると推察される。

3.2 圧縮強度と空隙率

圧縮強度試験の結果を図-4 に示す。材齢 7 日までは CS の混合量に関わらず、 $C > BFS20 > BFS40 > BFS60$ の順に圧縮強度は大きくなる傾向にあった。一方、材齢 14 日以降は、BFS を 20% および 40% 混合した系では C と比較して圧縮強度は同等もしくはそれ以上となった。なお、同一の BFS 混合量では、CS の混合量が多いほど、材齢 7 日までの初期の圧縮強度は大きくなったが、それ以降の強度の伸びは小さくなる傾向があった。

次に、アルキメデス法による、RH11% 乾燥下における硬化体の全空隙率の実測値と、圧縮強度の関係を図-5 に示す。同一の全空隙率において、BFS を混合した系の方が、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 を混合した系では異なる関係が見られた。これは、既往の研究^{8),9)}で指摘されている通り、BFS を混合した場合、空隙径が小径側に遷移すること、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 反応率と相組成

各結合材の各鉱物の反応率や相組成を評価するにあたり、各水和物は結合水量の実測値を用いて、無水物に換算した上で反応率を評価した。

図-6 に XRD/Rietveld 解析によって得た、結合材毎の

反応率を示す。BFS を混合した場合、主要 4 鉱物の反応率は、C 単体の場合より大きくなる傾向を示した。特に、 C_3A については、その反応率は C と比較すると高くなっており、材齢 7 日ではほぼ 100% の反応率を示した。

次に、各セメントの反応率および生成した水和物量から、相組成を算出した。ここでの BFS の反応率は、選択溶解法で求めた値を用い、各成分が均一に液相中に溶け

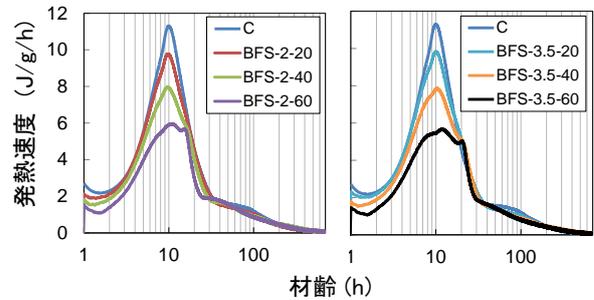


図-2 発熱速度の経時変化

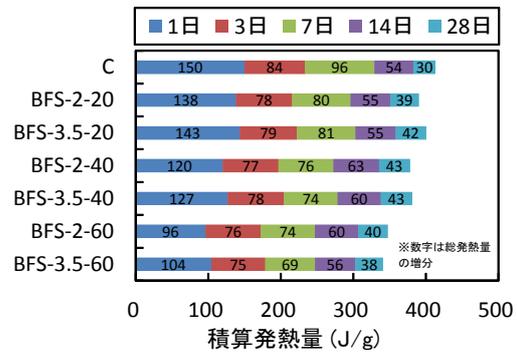


図-3 積算発熱量の経時変化

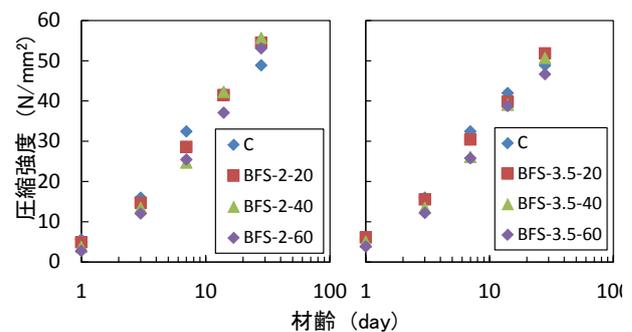


図-4 圧縮強度試験結果

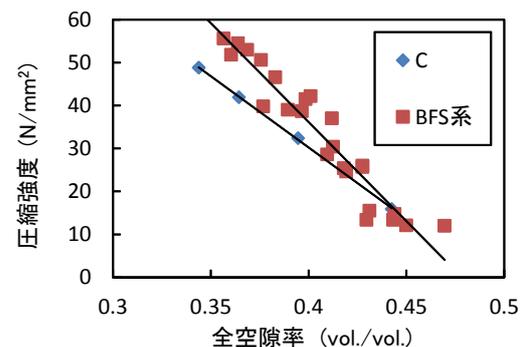


図-5 圧縮強度と全空隙率の関係

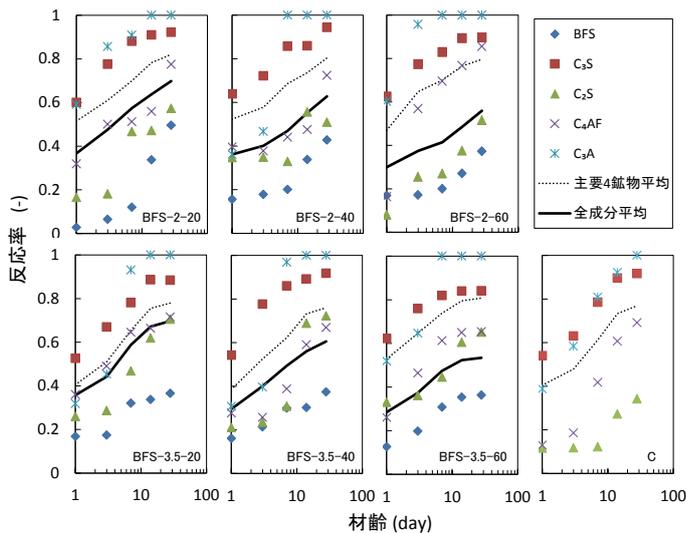


図-6 それぞれの結合材の反応率

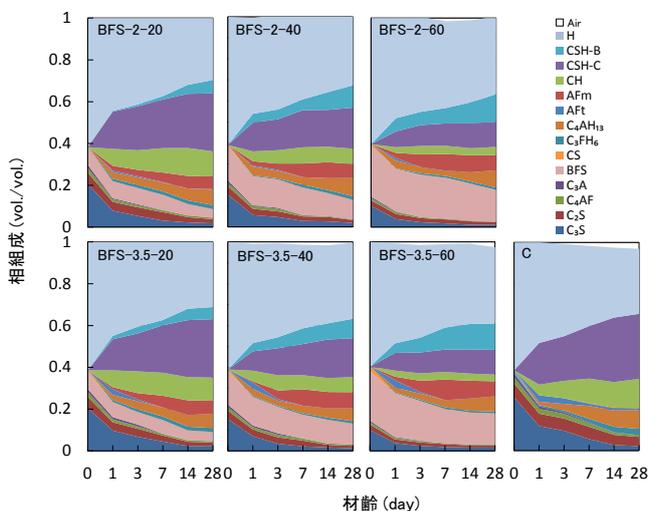


図-7 それぞれの結合材の相組成

出すとした。相組成の算出には、CSHのCa/Si比は固定せず、五十嵐ら¹⁰⁾の研究を参考に、結合材の水和物として表-3の組成、結合水を仮定し、次のような計算方法で算出した。まず、セメント各相を未水和物量に換算し、この時のCSHは暫定的な値を用いた。次に、図-6の反応率と生成したAFtおよびAFm量から、Al₂O₃およびFe₂O₃の収支を計算し、AFtおよびAFmとなっていないAl₂O₃およびFe₂O₃は、それぞれC₄AH₁₃、C₃FH₆の水和物を形成していると仮定して、使用されたCaO量を算出した。残りのCaO量から、結合材の反応により溶出したSiO₂との収支を計算し、CSHのC/S比を算定した。なお、Cから溶出したSiO₂はC由来のCSHを形成するとして、C-CSHと表記し、BFSから溶出したSiO₂はBFS由来のCSHを形成するとしてB-CSHと表記した。それぞれのCSHのC/Sモル比は同一として、C/S比を算出した。

また、表-3に示す密度の値を使用して、図-7に示す、体積ベースでの相組成を得た。CSHの組成および密

表-3 仮定した水和物の組成

	乾燥条件	化学組成	密度 (g/cm ³)	参考文献
CSH	RH11%, 20°C	C _x SH _{x+0.47}	0.453x+1.36	4)
CH	RH11%, 20°C	CH	2.24	4)
AFt	RH11%, 20°C	C ₆ AS ₃ H ₃₂	1.78	11)
AFm	RH11%, 20°C	C ₄ ASH ₁₂	1.99	11)
CAH	RH11%, 20°C	C ₄ AH ₁₃	2.05	11)
CFH	RH11%, 20°C	C ₃ FH ₆	2.81	4)

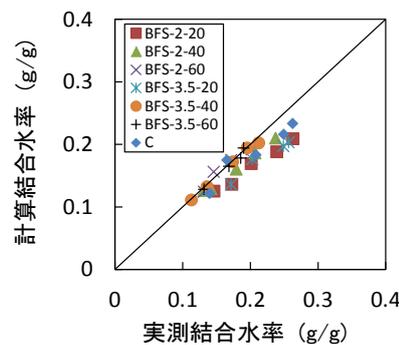


図-8 結合水率の比較

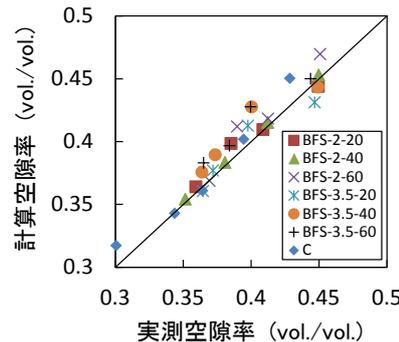


図-9 全空隙率の比較

度については、須田ら⁴⁾の研究を参考にし、結合水量および密度がC/Sモル比によって異なると仮定した。

ここで、結合水量の実測値と、上記の仮定に従って算出した水和物全体の結合水量の計算値の関係を図-8に示す。実験値と計算値は、概ね一致した。

また、算出した相組成より得た、未反応セメント鉱物の体積と、生成した水和物の体積を除いた体積を全空隙率とし、アルキメデス法による全空隙率の実測値と比較した。その結果を図-9に示す。図-9においても、実験値と計算値は概ね一致し、実験値および解析値が正しいと考えられた。

3.4 相互の関係

本節では、水和発熱量と全空隙率、強度発現性の相互の関係に関して、考察を行った。

図-10に水和発熱量と全空隙率の関係を示す。水和発熱量と全空隙率の間には、結合材種類に関わらず、相関の高い関係が得られた。これを、3.3節で示した反応率

から得た、相組成を用いて考察する。

図-11に積算発熱量と、生成した水和物の総量の関係を示す。水和発熱量は、硬化体中の空隙を埋める水和物の生成量と相関があった。そのため、積算発熱量と空隙率の関係は非常に相関が高くなったものと考えられる。

さらに、積算発熱量と圧縮強度の関係を図-12に示す。積算発熱量が200J/g程度までは、セメント種に関わらず一定の関係性があるが、その後はCの積算発熱量と圧縮強度の関係と比較して、BFSの混合率が大きいほど、積算発熱量が小さいにも関わらず、圧縮強度が大きくなる結果となった。また、この傾向は石膏量によって異なった。これは、前述したように、積算発熱量と水和物の生成量には相関があり、同一の積算発熱量における結合材の空隙の充填性はほぼ同等の関係となるが、CにBFSを混合した際に生成する、ゲル空隙を含む水和物の強度が異なるためであると考えられる。

3.5 水和発熱量を使用した圧縮強度の推定

本節では、CとBFSがそれぞれ寄与する積算発熱量と圧縮強度の関係について考察し、水和発熱量から圧縮強度を推定する手法について検討した。ここでは便宜的に、各材齢の結合材中のC由来の反応による積算発熱量(以下 H_C)は、(C単体で測定した積算発熱量) \times (結合材中のCの割合)であると仮定し、残りはBFSの積算発熱量(以下 H_{BFS})であるとした。

ここで、Cの反応率から初期のCの混合率を用いて、Cの反応量(反応率 \times 混合率)を計算した。反応量と H_C の関係を図-13に示す。結合材種類に関わらず、計算値と仮定値は一定の関係性があり、仮定が概ね正しいと考えられた。同様に、BFSの反応率から、初期のBFSの混合率を用いて、BFSの反応量(反応率 \times 混合率)を計算した。反応量と H_{BFS} の関係を図-14に示す。これらの間には、良い相関があり、本仮定によって、発熱性状を用いてBFSの反応量および反応率を概算できる可能性が示された。

さらに、図-12に示した、圧縮強度と積算発熱量の関係性を上記の H_C および H_{BFS} を用いて補正し、圧縮強度を推定する手法を検討する。

図-11において、積算発熱量と生成した水和物の総量の関係を示したが、ここでは、新たに、 H_C および H_{BFS} と、図-7に示したC-CSHとB-CSHの生成量との関係性について検討した。その関係を図-15に示す。この関係には明確な相関があり、 H_C および H_{BFS} は、それぞれから生成したと仮定したCSH量と強い相関があることが明らかとなった。そのため、本検討では、図-12の関係は、ゲル空隙を含むCSHの強度が異なることで、同一空隙量にもかかわらず強度発現性が異なると実験的に結論付けた。

以上の検討から、BFSは、Cと比較して、同一の積算

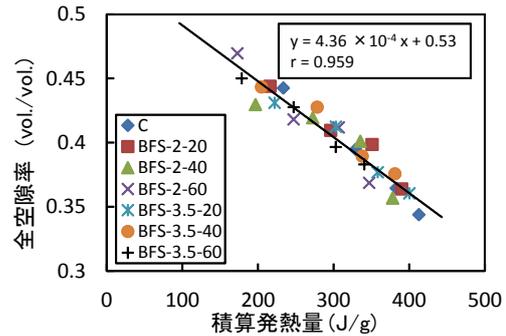


図-10 積算発熱量と全空隙率の関係

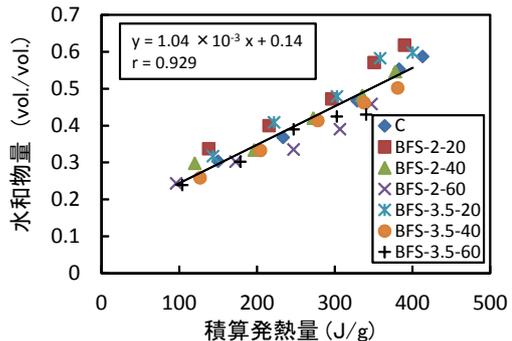


図-11 積算発熱量と生成した水和物量の関係

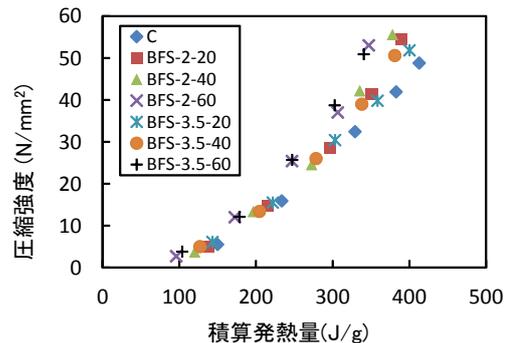


図-12 積算発熱量と圧縮強度の関係

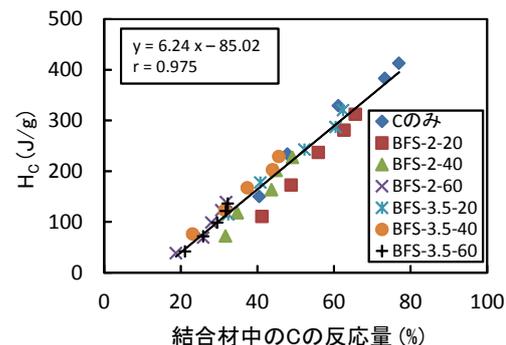


図-13 Cの反応量と H_C の関係

発熱量において、CSHの強度の違いに起因する、 α 倍の圧縮強度を持つとし、 H_C と H_{BFS} を使用することで、図-12の関係を補正した結果を図-16に示す。ここでの α は、圧縮強度との相関が最も高くなる数値である、1.40を使用した。この補正を行った積算発熱量を用いることで、高炉セメント硬化体の圧縮強度も、普通ポルトランドセメント硬化体と同じ曲線上で表すことができた。

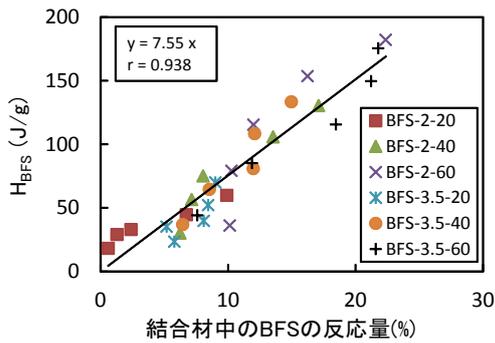


図-14 BFSの反応量とH_{BFS}の関係

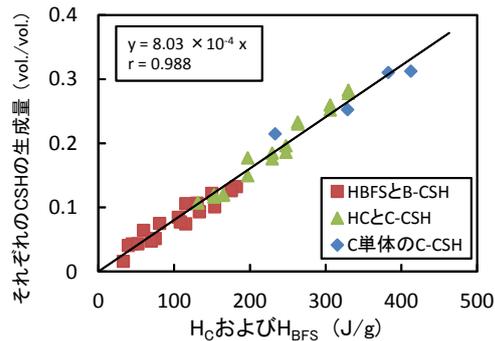


図-15 分配した積算発熱量とCSHの生成量の関係

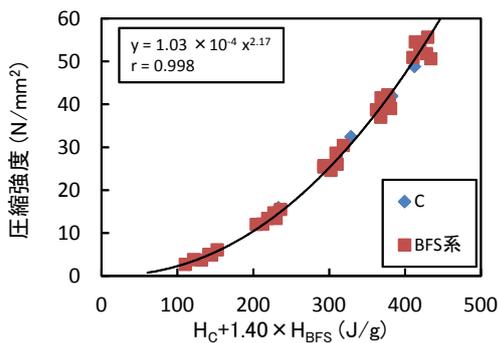


図-16 補正した積算発熱量による圧縮強度の推定

4. まとめ

本研究では、水和発熱量から高炉セメント硬化体の圧縮強度を推定するための基礎検討を行った。以下に、得られた結論を示す。

- (1) 20℃における積算発熱量は高炉スラグの混合率が大きくなるほど小さくなる。また、無水石膏の混合率の大きい方が初期の発熱量は大きくなるが、長期の発熱量の増加量は小さくなる傾向にある。
- (2) 高炉スラグの混合率が大きくなるほど、初期の圧縮強度は低下するが、長期の圧縮強度は大きく増進する。また、無水石膏の混合率が大きくなるほど、初期の圧縮強度は増加するが、長期の圧縮強度は小さくなる傾向にある。
- (3) 高炉セメントの全空隙率と圧縮強度の関係は、普通ポルトランドセメントの関係と異なる。
- (4) 積算発熱量と全空隙率の関係および生成する水和物

の総量は、普通ポルトランドセメントと高炉セメントは同じ関係性となるが、積算発熱量と圧縮強度の関係は異なる。これはゲル空隙を含む水和物の強度が異なることに起因すると推察される。

- (5) 高炉スラグの混合率を使用して、積算発熱量の分配を行い、高炉スラグ由来の水和発熱量と圧縮強度の関係を補正することで、圧縮強度を推定可能であった。

参考文献

- 1) 小川英生ほか：静的熱量測定の前線-静的熱量測定の基本と研究・開発への応用-, 熱測定, No.33, pp.148-159, 2006
- 2) 國府勝郎ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの断熱温度上昇と水和性状に関する研究, 土木学会論文集, 第396号, V-9, pp.39-48, 1988
- 3) 坂井悦郎ほか：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) 須田裕哉ほか：各種セメント硬化体の相組成と圧縮強度に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.159-166, 2012
- 5) 近藤連一, 大沢栄也：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究, 窯業協会誌, Vol.77, No.2, pp.39-46, 1969
- 6) 依田侑也ほか：海外セメントの基礎物性および簡易品質評価手法に関する検討, 清水建設研究報告, 第91号, pp.19-26, 2014
- 7) P.S.Whitfield, L.D.Mitchell: Quantitative Rietveld analysis of the amorphous content in cements and clinkers, Journal of Materials Science 38, pp.4415-4421, 2003
- 8) 坂井悦郎ほか：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
- 9) 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
- 10) 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, pp.213-222, 2011
- 11) P.D.Tennis, H.M.Jennings: A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.855-863, 2000