セメントの断熱温度上昇特性に及ぼす間隙相組成 および高炉スラグ微粉末の影響†

丸 屋 英 二* 坂 井 悦 郎**
萩 原 清 市*** 大 門 正 機**

Influence of Interstitial Phase Composition and Granulated Blast-Furnace Slag on the Adiabatic Temperature Rise of Cement

by

Eiji MARUYA *, Etsuo SAKAI **, Seiichi HAGIWARA *** and Masaki DAIMON **

When the utilization volume of industrial wastes and by-products in cement plants are increased, it is necessary to control the adiabatic temperature rise of cement containing a large amount of the interstitial phase. As previously reported, we produced an adiabatic calorimeter in order to evaluate the adiabatic temperature rise using about 30mL of mortar sample only. In this study, we investigated the influence of interstitial phase composition and ground granulated blast-furnace slag on the adiabatic temperature rise of the cement mortar using the advanced calorimeter. Changes in adiabatic temperature rise were negligible even when the amount of interstitial phase of cement was increased from 18mass% to 21mass%. It was confirmed that the adiabatic temperature rise of cement containing the interstitial phase of more than 21mass% was improved by a 20mass% replacement of blast-furnace slag.

Key words : Adiabatic temperature rise, Adiabatic calorimeter, Small sample, Interstitial phase, Blast-furnace slag

1 緒 言

セメント産業では、多様な産業廃棄物や副産物を原料あるいは燃料として利用し、資源のリサイクルに貢献している。しかし、近年では原料としての廃棄物の利用が飽和状況にある上、セメントの需要の増大が見込めない状況にある。したがって、今後どのように廃棄物使用量を増加させるかが重要な課題となっている。^{1), 2)}

一般に、原料として使用される石炭灰や汚泥等の廃棄物類は、普通ポルトランドセメントよりも Al_2O_3 成分を多く含んでおり、³⁾セメントの間隙相量 (C_3A と C_4AF の合計量)を増加することにより、廃棄物使用量を増大できる。この場合、セメントの物性の変化が懸念されるが、著者らは既に、流動性に係る基礎データの収集を進めている。^{4), 5)}

一方、コンクリートの初期のひび割れ抑制の観点から、断熱温度上昇量の制御技術に対する関心が高まっている。コンクリートの断熱温度上昇はセメントの水和反応に伴うものであり、これまでに高炉スラグ微粉末の添加や石こう量の影響などが検討されている。^{6)~9)}しかし、通常のポルトランドセメントより間隙相量が多いセメントについて、セメントの間隙相組成と断熱温度上昇特性との関係を検討した例は見当たらない。また、セメントの間隙相量の増加に伴い断熱温度上昇量が増大した場合、少量

の混和材料の添加で温度上昇が抑制できれば、実用性の向上が期待できる。将来の廃棄物利用の拡大に向け、この種のセメントの品質を把握することは重要である。

従来、セメントの断熱温度上昇特性に係る体系的な調査は十分になされていないが、これは、コンクリートの断熱温度上昇試験が、多大な労力を要することも一因である。著者らはこれまで、簡便に断熱温度上昇特性を評価する手法を開発するため、30mL 程度のモルタルサンプルで測定が可能な断熱熱量計を試作し、その実用性について検討を進めてきた。¹⁰⁾その結果、断熱制御に若干の不足が認められるものの、これを補正することは可能であり、品質管理を行ううえで十分な精度と実用性があることを報告している。

本報告では、開発した断熱熱量計を利用して、間隙相量の異なる種々の試製セメントを対象にモルタルの断熱温度上昇量を評価し、セメントの断熱温度上昇特性へ及ぼす間隙相組成および高炉スラグ微粉末の影響について検討を加えた。

2 実 験

2・1 供試材料

電気炉を用い、ボグ式で求められる C_3A 量および C_4AF 量が 9% である基準品と、間隙相量を 3% ~ 5% 増大したクリンカーを試製した。基準品の間隙相量は、現

† 原稿受理 平成 20 年 2 月 8 日 Received Feb. 8, 2008 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 宇部興産(株) 〒105-8449 東京都港区芝浦, UBE Ind., Ltd., Minato-ku, Tokyo, 105-8449

** 正 会 員 東京工業大学大学院理工学研究科 〒152-8552 東京都目黒区大岡山, Graduate School of Sci. and Eng., Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152-8552

*** (株)東京理工 〒202-0003 西東京市北町, TOKYO RIKO Co., Ltd., Kita-machi, Nishitokyo, 202-0003

在の普通ポルトランドセメントクリンカーと同程度とした。

クリンカーの試製には、石灰石、珪石、石炭灰、高炉スラグおよび鉄精鉱の工業原料と、 Na_2O 、 K_2O および SO_3 量の調整として特級試薬の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 および CaSO_4 を使用した。これらを所定の割合で混合し、水を加えて練り混ぜ、乾燥させた後で電気炉に投入した。原料は最高温度 1550°C で 30 分間焼成した後、 1350°C まで降温して炉外へ取り出し、大気中で送風急冷してクリンカーを得た。Table 1 に試製したクリンカーの鉱物組成を示す。なお、いずれのクリンカーも、鉱物組成に影響を及ぼす少量成分 (MgO 、 Na_2O 、 K_2O および SO_3 量) は同等であった。

クリンカーは、鉄製ボールミルを用いてブレン比表面積が $3200 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ となるまで粉碎した。これに、 SO_3 量が 2.0% となるよう二水石こうおよび半水石こうを添加し、セメントを調製した。全石こう量に対する半水石こうの質量割合 (半水化率) は、いずれの試料も 50% とした。なお、半水石こうは二水石こう (特級試薬) を大気中で加熱調製したものを使用し、熱分析および X 線回折より、純度が 95% 以上であることを確認した。

高炉スラグ微粉末 (以下、BFS と表記) は、ブレン比表面積が $4240 \text{ cm}^2/\text{g}$ である試料を用い、セメントに対する置換率を 0、20% とした。

上記の試製セメントのほか、参考として市販の普通、早強および中庸熱ポルトランドセメントを供試した。モルタルの細骨材は、JIS R 5201-1997「セメントの物理試験方法」で規定される標準砂を使用した。

2・2 モルタルの調製

モルタルは水セメント比 (質量比) を 0.5、砂セメント比 (質量比) を 2.5 一定とした。調製は手練りで行い、モルタルの練上がり量を 50mL として所定量の水およびセメントを 2 分間練り混ぜた後、砂を加えて 3 分間練り混ぜた。調製は、 20°C に設定した実験室内で行った。なお、セメントの品質評価を行う上で、コンクリートと同等の温度履歴を与えることは重要である。砂セメント比がコンクリートより小さいモルタルは、セメントからの発熱量に対し砂の熱容量が小さいため、断熱温度上昇量がコンクリートより大きくなると予想される。しかし、前報で示したとおり、開発した断熱熱量計は容器熱容量の影響を大きく受け、試料量が多い場合よりも温度上昇は低い。そのため、上記条件で調製したモルタルでも、汎

用的な普通コンクリートと同等の温度履歴を与えることができる。¹⁰⁾

2・3 断熱温度上昇の測定

断熱熱量計は、前報と同じ装置 (恒温槽温度および循環水温度制御タイプ) を使用した。調製後のモルタルをフィルムケース (容量 30mL) に入れ、穿孔した蓋に試料温度測定用および温度制御用の T 熱電対 (クラス 1) を挿入した。熱電対の挿入部周囲には、水の蒸発を防止するためシリコングリースを塗布した。断熱材としてポリウレタンを詰めた断熱容器内にフィルムケースを設置し、予め 20°C に保持した試験槽内に入れ、断熱温度上昇を測定した。測定時間は、温度上昇が概ね収束する 3 日間以上とした。なお、本装置は断熱性が若干不足しているため、前報と同様、全ての測定点ごとに次式で表わされるニュートンの冷却則により温度低下量を求め、測定データを補正した。

$$\frac{dT}{dt} = -k \cdot (T - T_0) \quad (1)$$

ここで、 T : 試料温度 ($^\circ\text{C}$)、 T_0 : 周囲温度 ($^\circ\text{C}$)、 t : 時間 (h)、 k : 熱損失の係数 (h^{-1}) である。熱損失の係数は、前報で求めた $0.0013 (\text{h}^{-1})$ を適用した。

3 結果および考察

3・1 断熱温度上昇特性に及ぼす間隙相量の影響

同一配合のモルタルについて、市販セメントおよび試製セメント (BFS 無添加) の断熱温度上昇試験結果を Fig. 1 ~ Fig. 3 に示す。市販セメントの場合、材齢 3 日における断熱温度上昇量は早強セメントが 55°C と最も大きく、普通セメントは 48°C 、中庸熱セメントが 38°C であり、セメントの温度上昇特性の相違が明確に現れた。早強セメントや普通セメントの温度上昇は、この材齢で終局に近づいており、セメントの品質評価は材齢 3 日までの測定で十分に可能であると判断した。

試製セメントについて、 C_3A 量および C_4AF 量を 9% とした基準品の温度上昇曲線は、市販の普通セメントと同様であった。また、間隙相量の増加に伴う温度上昇の変化は、 C_3A 量を増大した系 (Fig. 2) と C_4AF 量を増大した系 (Fig. 3) とでは、異なる傾向が認められた。

C_3A 量を増大した場合、材齢 0.6 日 (約 14 時間) まで

Table 1 Mineral composition of cement clinker.

Symbol	Mineral composition (by Bogue)				$\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	
A9F9	59.2	19.6	9.4	9.0	18.4
A12F9	56.6	19.4	12.1	9.1	21.2
A15F9	57.9	15.5	15.2	8.6	23.8
A9F12	59.7	16.5	9.1	11.8	21.0
A9F14	58.2	15.4	9.1	14.4	23.5

Fig. 1 Adiabatic temperature rise of commercial cement.

Fig. 2 Effect of C_3A content on the adiabatic temperature rise of synthesized cement.

Fig. 3 Effect of C_4AF content on the adiabatic temperature rise of synthesized cement.

は基準品と同等の温度上昇量であるが、以降は C_3A 量に応じて温度が高くなった。特に C_3A 量を 15% とした試料は、材齢 1 日で基準品の材齢 3 日における温度上昇量に達し、終局に達する時期も早かった。一方、 C_4AF 量を増大した場合、材齢 0.6 日以降の温度上昇量は C_4AF 量に応じて高くなったが、試料間の差異はわずかであった。これらの図からわかるように、温度上昇は材齢 0.4 日を過ぎると一旦緩やかになり、その後材齢 0.6 日以降に再び急な温度上昇を示す。この時期の温度上昇は C_3A 量が多い試料ほど顕著であることから、 C_3A の反応に関連していると考えられる。

試製セメントの温度上昇曲線に、次式で表される土木学会の近似式¹¹⁾を適用した場合の Q_∞ と r について、 C_3A 量あるいは C_4AF 量との関係を Fig. 4 ~ Fig. 7 に示す。

$$Q(t) = Q_\infty \{1 - \exp(-rt)\} \quad (2)$$

ここで、 $Q(t)$: 断熱温度上昇量 (°C), Q_∞ : 終局断熱温度上昇量 (°C), t : 材齢 (d), r : 温度上昇速度に関する定数である。

基準品に対して C_3A 量を 3% 増加した試料は、 Q_∞ の上昇が 2°C 程度とわずかであるが、6% 増加した試料は Q_∞ の上昇が 8°C に達した。これは、市販の普通セメントと早強セメントとの差に相当する大きな上昇量である。 C_4AF 量については、5% の増加で Q_∞ が 3°C 上昇した。な

Fig. 4 Relationship between C_3A content and Q_∞ .

Fig. 5 Relationship between C_4AF content and Q_∞ .

Fig. 6 Relationship between C_3A content and r .

Fig. 7 Relationship between C_4AF content and r .

お、定数 r については、 C_3A 量あるいは C_4AF 量の増加に伴う大きな変化はみられなかった。

このように、断熱温度上昇特性に及ぼす間隙相量の影響は、間隙相の組成によって異なることが確認された。予想どおり、反応性の高い C_3A 量を増大した場合は、 C_4AF 量を増大した場合よりも断熱温度上昇量が多い。しかし、 C_3A 量を 3% あるいは C_4AF 量を 5% まで増大した場合の温度上昇の増加はわずかであり、品質改善は比較的容易であると考えられる。

一般に、セメントの発熱特性に係る品質は、JIS R 5203「セメントの水和熱測定方法 (溶解熱方法)」に規定されるように、一定温度で養生したペースト硬化体の酸溶液への溶解熱で評価されている。この水和熱は、次式のとおりセメントの鉱物組成から推定可能である。¹²⁾

$$H = a(C_3S) + b(C_2S) + c(C_3A) + d(C_4AF) \quad (3)$$

ここで、 H : 水和熱 (J/g), (化学式): Bogue 式から求めた鉱物の質量分率, a, b, c, d : 係数である。

Verbeck らの示す係数^{13), 14)}を Table 2 に示す。また、これを基に算出した管理材齢 7 日および 28 日における各試料の水和熱について、 C_3A 量あるいは C_4AF 量との関係を Fig. 8 に示した。図より、間隙相量の増加に伴う水和熱の増大傾向は、Fig. 4, 5 に示した Q_∞ の傾向と類似するものの、相対的に C_3A の影響が大きく現れている。これについてはより詳細な実験が必要であるが、従来の

Table 2 Coefficients of the hydration heat.

Age	Value of coefficient (J/g)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
7 days	222	42	1556	494
28 days	377	105	1377	494

Fig. 8 Relationship between C₃A (or C₄AF) content and heat of hydration (Calculated value).

規格による水和熱の測定では、環境温度の上昇に伴うセメントの水和反応の変化を捉えることはできず、断熱温度上昇特性を正確に判断することは難しいと考えられる。

3・2 断熱温度上昇特性に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響

C₃A量を増大した系およびC₄AF量を増大した系それぞれについて、BFSを20%置換した試料の断熱温度上昇試験結果をFig. 9～Fig. 11に示す。C₃A量およびC₄AF量を9%とした基準品は、BFSの置換により材齢1日の温度上昇が若干低くなるものの、材齢2日以降の温度上昇量は若干高くなった。これは、國府らの実験結果⁶⁾と符合している。これに対し、間隙相量を3%増大した試料(C₃A量12%あるいはC₄AF量12%の試料)は、BFSの有無に関わらず、材齢3日の温度上昇は同程度であった。また、C₃A量を15%あるいはC₄AF量を14%まで増大した試料は、BFSの置換により、いずれの材齢も温度上昇量が低下した。

BFSを20%置換した試料の温度上昇曲線について、ベースセメントのC₃A量あるいはC₄AF量とQ_∞、rとの関係

Fig. 9 Effect of BFS on the adiabatic temperature rise of cement (Control sample).

Fig. 10 Effect of BFS on the adiabatic temperature rise of cement (High C₃A samples).

をFig. 12～Fig. 15に示した。BFS無添加の場合(図中に併記)と比較すると、間隙相量の増大に伴うQ_∞の増加は小さいことがわかる。

このように、断熱温度上昇特性に及ぼすBFSの影響は、セメントの間隙相組成によって異なることが確認された。BFSの水和反応は温度依存性が大きいため、セメントに少量置換した場合、断熱温度上昇が増大することが報告されている。⁶⁾しかし、間隙相量が多いセメントにBFSを置換した場合は、希釈による温度上昇の抑制効果が大きくなると予想される。なお、断熱条件下におけるセメントの水和挙動は、鉱物間やBFSとの相互作用も含め十分に解明されておらず、今後の検討が必要である。

Fig. 11 Effect of BFS on the adiabatic temperature rise of cement (High C_4AF samples).

Fig. 12 Relationship between C_3A content and Q_{∞} .

Fig. 13 Relationship between C_4AF content and Q_{∞} .

Fig. 14 Relationship between C_3A content and r .

Fig. 15 Relationship between C_4AF content and r .

以上の実験結果は、この種のセメントに対し、BFSの利用が重要となることを示唆している。BFSは、粉末度や石こう添加量を調整することでも温度上昇を低減できることが報告されており、⁹⁾これらを適正化することで、間隙相量を増大したセメントでも、基準品と同程度の温度上昇特性を得ることが期待される。

4 結 言

将来の廃棄物利用の拡大に向け、開発した少量モルタルサンプル用断熱熱量計を利用して、間隙相量の異なる種々の試製セメントの断熱温度上昇特性を評価した。また、高炉スラグ微粉末の置換による断熱温度上昇の改善効果を検討した。本実験の範囲で得られた知見は以下のとおりである。

(1) 同一配合のモルタルの場合、セメントの C_3A 量を 9% から 12% まで、 C_4AF 量を 9% から 14% まで増大しても、断熱温度上昇量に及ぼす影響は僅かであることが確認できた。一方、 C_3A 量を 15% まで増大した場合は、断熱温度上昇量が顕著に増加した。

(2) 管理材齢 7 日および 28 日におけるセメントの水和熱を計算した結果、間隙相量の増大に伴う水和熱の増加傾向は、断熱温度上昇の傾向と類似するものの、相対的に C_3A の影響が大きく現れた。

(3) 断熱温度上昇特性に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響はセメントの間隙相組成によって異なり、間隙相量が多い場合には、高炉スラグ微粉末の置換により温度上昇量を低減できることがわかった。

参 考 文 献

- 1) E. Sakai and M. Daimon, "Technical strategy of cement industry in recycling system of wastes", *Ceramics Japan*, Vol.41, No.2, pp.94-99 (2006).
- 2) E. Sakai, "Current status of recycle technology in cement industry", *Expected Materials for the Future*, Vol.6, No.12, pp.38-43 (2006).
- 3) H. Igarashi, "Recent trend of research and development on waste recycle in cement industry", *Ceramics Japan*, Vol.34, pp.1023-26 (1999).
- 4) E. Maruya, M. Osaki, E. Sakai and M. Daimon, "Influence of C_3A and calcium sulfate on the fluidity of cement increasing interstitial phase", *Cement Science and Concrete Technology*, Vol.57, pp.38-44 (2003).
- 5) E. Maruya, M. Osaki and H. Igarashi, "Influence of minor components on the fluidity of cement increasing interstitial phase", *Cement Science and Concrete Technology*, Vol.59, pp.53-58 (2005).
- 6) K. Kokubu, Y. Murata, S. Takahashi and H. Anzai, "Studies on adiabatic temperature rise and hydration of Portland cement concrete incorporating ground granulated blast furnace slag", *Journals of the Japan Society of Civil Engineers*, No.396, V-9, pp.39-48 (1988).
- 7) K. Kato, S. Sawaki and Y. Fukaya, "Effect of gypsum on adiabatic temperature rise of slag cement", *CAJ Proceedings of Cement & Concrete*, No.43, pp.72-77 (1989).

- 8) S. Nagaoka, M. Mizukoshi and F. Hotta, "Effects of fineness and SO_3 content on strength development and adiabatic temperature rise of belite-rich cement", JCA Proceedings of Cement & Concrete, No.48, pp.124-129 (1994).
- 9) S. Miyazawa, T. Ohsawa, A. Hiroshima and K. Koibuchi, "Autogenous shrinkage and adiabatic temperature rise of Portland blast-furnace slag cement", Cement Science and Concrete Technology, No.58, pp.154-159 (2004).
- 10) E. Maruya, E. Sakai, S. Hagiwara and M. Daimon, "Development and application of adiabatic calorimeter used for small mortar sample", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.56, No.11, pp.1076-1080 (2007).
- 11) Japan Society of Civil Engineers, "Standard specifications for concrete structures-2002, materials and construction" (2002).
- 12) H. F. W. Taylor, "Cement Chemistry", 2nd Edition, p.216 (1997) Thomas Telford.
- 13) G. J. Verbeck and C. W. Foster, "Long-time study of cement performance in concrete. Chapter 6-The heats of hydration of the cements", Proceedings, American Society for Testing Materials, Vol.50, pp.1235-1262 (1950).
- 14) R. H. Bogue, "The Chemistry of Portland Cement", Second Edition, p.599 (1955) Reinhold Publishing Corporation.