

セメント-高炉スラグ-フライアッシュ混合セメントの水和反応

住友大阪セメント 正会員 ○小田部裕一
 東京大学生産技術研究所 正会員 岸 利治

1. 目的

混合セメントとして、高炉スラグ微粉末やフライアッシュを用いることは、セメントの水和発熱抑制に有効であり、耐久性の面でも化学的侵食に対する抵抗性に優れる。更には、環境負荷低減としても高炉スラグやフライアッシュを混合セメントに用いることは有効であり、様々な面でこのような混和材の効果が期待される。そのような背景から、今後益々混合セメントの使用が増加すると思われる。そこで、セメント-高炉スラグ-フライアッシュの3成分系混合セメントの水和反応形態を実験的に検討し、複合水和発熱モデル^{1),2)}に反映させた。

2. 実験概要

高炉スラグおよびフライアッシュの反応は、それぞれを用いた2成分系混合セメントおよび両者を用いた3成分系混合セメントの水酸化カルシウム生成量に着目し、実験的に検討した。

2.1 使用材料

混合セメントに用いたベースセメントは低熱ポルトランドセメント（以下、LC）である。高炉スラグ（以下、SG）およびフライアッシュ（以下、FA）のブレン比表面積、化学組成は表1に示す通りである。

表1 高炉スラグおよびフライアッシュの化学分析結果

	ブレン値 (cm ² /g)	化学組成 (mass%)				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
SG	4250	33.4	15.0	0.5	43.1	6.6
FA	3400	49.5	31.8	4.7	5.6	1.8

表2 各材料の混合割合

種類	W/B (%)	混合割合 (mass%)		
		LC	SG	FA
LC	50	100	---	---
LC+SG	35	70	30	---
LC+FA	35	70	---	30
LC+SG+FA	27	54	23	23

2.2 実験方法

実験に用いた試料はセメントペーストである。各材料の混合割合は表2に示す通りであり、何れの種類においても水セメント比が一定となるように定めた(W/C=50%)。表2に示した混合割合で混練したセメントペーストは密閉容器に充填した後、図1に示す温度履歴を与え、材齢0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 10日で水酸化カルシウム生成量を測定した³⁾。水酸化カルシウム生成量は、熱分析装置(TG-DTA)を用いて450℃付近の強熱減量から求めた。

3. 実験結果

3.1 水酸化カルシウムの生成量

表2に示した各種セメントペーストの水酸化カルシウム生成量を図2に示す。図2から、LCのケースに比べて、LC+SGおよびLC+FAは水酸化カルシウムの生成量が少なくなっているのが分かる。つまり、LC+SGやLC+FAにおいてLCと比較した場合の水酸化カルシウムの減少量は、SGやFAの反応によって消費された水酸化カルシウム量であると考えられる。これらの結果より、SGの反応はFAに比べて早い段階から開始され、FAの反応速度は非常に緩やかであり⁴⁾、図1のような温度履歴を与えた場合でも、その反応が顕著に現れるのは、材齢3日以降であると推察される。一方、3成分系混合セメントの水酸化カルシウム生成量を見ると、材齢3日まではLC+SG+FAの水酸化カルシウム生成量はLC+SGのケースとほぼ同等であり、それ以降ではLC+SG+FAの水酸化カルシウムの生成量はLC+SGより少なくなっている。この現象は、材齢3

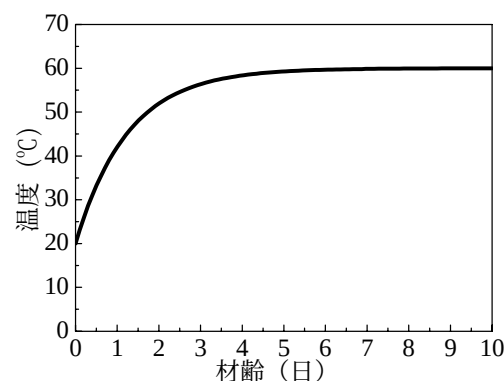


図1 温度履歴パターン

キーワード 高炉スラグ, フライアッシュ, 混合セメント, 水酸化カルシウム, 複合水和発熱モデル

連絡先 〒274-8601 千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所 TEL047-457-0185

日まで SG 主体の反応で水酸化カルシウムが消費され、FA の反応は材齢 3 日以降より生じ水酸化カルシウムの消費が開始されると考えられる。したがって、FA の反応は、2 成分系、3 成分系に関わらず緩慢であり、その反応が顕著となるのは何れも同時期であると考えられる。

3.2 3 成分系混合セメントの水和発熱モデル

これまでの実験結果より、FA の発熱速度について再検討し、3 成分系混合セメントへの複合水和発熱モデル^{1),2)}の適用を試みた。まず、現状の複合水和発熱モデルで 3 成分系混合セメントの温度履歴を解析した場合、実測値と解析値の乖離が確認された。これは、水酸化カルシウムの不足による反応低減効果²⁾が過剰に作用しているのが原因であった。つまり、FA の基準水和発熱速度は、SG に比べて著しく小さな値であるが（図 3 参照）、今回の実験結果も合わせて判断すると、FA の発熱速度は過大であり、FA が SG に消費されるべき水酸化カルシウムを消費してしまい、反応低減効果が作用し SG の反応に相当する発熱量を損失したためと考えられる。FA は、材齢 3 年が経過した段階でも反応が継続されるといった知見⁴⁾から判断しても、長期にわたり緩やかな反応を表現する必要がある、その基準水和発熱速度を現状よりも小さな値にすることが妥当と思われる。更に、FA の反応が生起する以前においては、未反応 FA による鉱物微粉末効果⁵⁾を表現することも必要であると考えられる。そこで、今回は FA 本来の緩やかな発熱速度を再現するために基準水和発熱速度を修正し（図 3 参照）、反応初期の未反応フライアッシュによる鉱物微粉末効果を表現した。図 4 は、今回提案するモデルによる 3 成分系混合セメントの断熱温度上昇の解析結果である。提案モデルによる解析精度は、従来モデルを用いた場合に比べて向上する結果となった。また、FA を用いた 2 成分系混合セメントについても解析精度が確保されることを確認した。ただし、FA の反応について更に検討し、FA の物性値等の影響をモデルに反映させることが今後の課題である。

4. まとめ

SG, FA を用いた 2 成分系、3 成分系混合セメントの水酸化カルシウム生成量に着目した反応形態より、FA の反応速度は非常に緩やかであることが確認された。よって、複合水和発熱モデルにおける FA の基準水和発熱速度の修正と鉱物微粉末効果を表現することによって、3 成分系混合セメントに対する解析精度が向上した。

参考文献

- 1) 岸利治, 前川宏一: ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526, Vol.29, pp.97-109, 1995
- 2) 岸利治, 前川宏一: 高炉スラグおよびフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.550, Vol.33, pp.131-143, 1996
- 3) コンクリートの試験・分析マニュアル, 日本コンクリート工学協会, p.81, 2000
- 4) 五十畑達夫, 秋山達志, 狩野和弘, 松井淳: ポゾラン高含有セメントの水和特性, セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.50-57, 2002
- 5) Kishi T. and Saruul D. : Hydration Heat Modeling for Cement with Limestone Powder, IABSE COLLOQUIUM PHUKET, pp.133-138, 1999

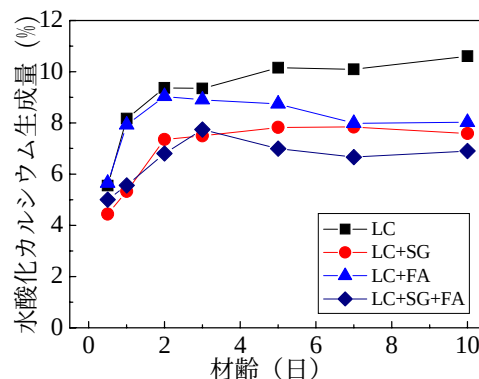


図2 水酸化カルシウムの生成量

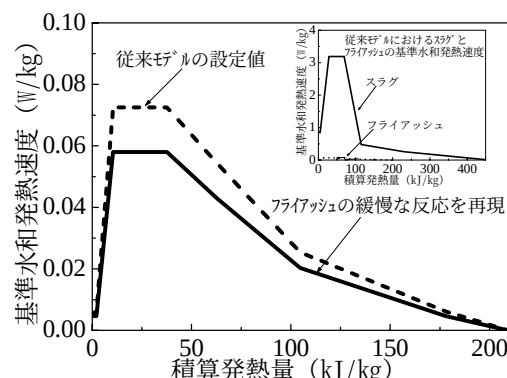


図3 フライアッシュの基準水和発熱速度

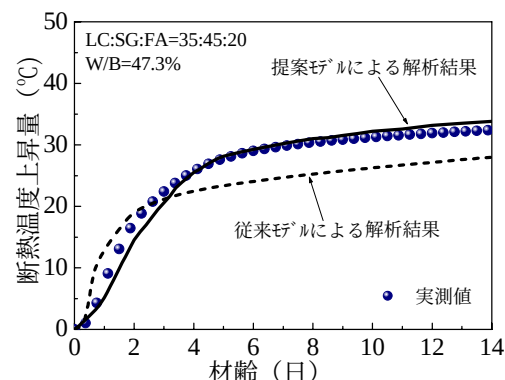


図4 3成分系混合セメントの断熱履歴解析結果