

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

依田 侑也 寺本 篤史 黒田 泰弘

(技術研究所)

(技術研究所)

(技術研究所)

Basic Property and Simple Method for Evaluating the Quality of Imported Cement

by Yuya Yoda, Atsushi Teramoto and Yasuhiro Kuroda

Abstract

In this study, the authors clarified the characteristic features of imported cement and develop a simple method for evaluating the quality. First, the chemical composition and mineral composition was analyzed using x-ray fluorescence, x-ray diffraction, and others. Next, the heat of hydration was determined using a conduction calorimeter. Finally, the correlation between the strength and the heat of hydration was evaluated. The results show that imported cement contains different kinds of plasters and admixtures, such as lime stone, blast furnace slag, fly ash, and natural pozzolan. The results also show a clear correlation between the early strength and the early heat of hydration. The strength after 28 days and the quantity of SiO₂ also correlated. Therefore, the early to long-term compressive strength of imported cement can be accurately estimated by measuring the heat of hydration at an early stage.

概要

本研究では海外で製造されたセメントの特徴と簡易な品質評価手法を検討するため、化学組成、鉱物組成を分析ののち、物理試験と水和発熱量測定を行い、物理特性と水和発熱量の相関について検討を加えた。その結果、石膏の種類、混合材の種類が異なる海外のセメントにおいて、初期の圧縮強さと総発熱量、圧縮強さ比と SiO₂ 量の間には相関があることが明らかとなり、材齢初期の水和発熱量を測定することで、初期から長期のセメントの圧縮強さが予測できる可能性が示された。

§1.はじめに

現在、アジア地域において、全世界のコンクリートの3/4が生産されていることからわかるとおり、アジア新興国における建設需要は旺盛であり、今後こうした地域で建設工事を行う機会が増えることが予想される。工事実績のない土地で、コンクリート工事を進めるにあたっては、現地で入手可能な材料を評価し、選別することが必要であり、特にコンクリートの品質に多大な影響を与えるセメントの評価は重要であると考えられる。

ところで、JIS規格ではセメントの強さは一定であり、強さに上限がないのに対し、例えば表-1にEN規格を示すが、海外では強さクラスごとにセメントの強さの範囲が存在する。現在、日本や北米では、EN規格で52.5Nに該当するセメントが広く流通しているが、欧州では32.5Nクラスのセメントが最も多く使われている。一方、中国や東南アジアに目を向けると、

最新の工場では日本とほぼ同じ品質のセメントが製造されているが、現地規格に則り、環境負荷やコスト削減の観点から、様々な混合材(石灰石微粉末・高炉スラグ微粉末・フライアッシュ・天然ポズランなど)を添加した42.5Nクラスのセメントを製造している場合も多い²⁾。また、これらの国では、同じ42.5Nクラスのセメントでも、このように制御されて製造している場合と、設備上問題があり、制御されていないプロセス

表-1 EN197-1:2000 圧縮強さに基づく分類¹⁾

強さクラス		圧縮強さ			
		初期強さ		標準強さ	
		2日	7日	28日	
32.5	N	-	16.0	32.5	42.5
	R	10.0	-		
42.5	N	10.0	-	42.5	52.5
	R	20.0	-		
52.5	N	20.0	-	52.5	-
	R	30.0	-		

で製造されている場合があり、セメントの強さは同じでも、安定性や耐久性の観点からは異なる品質のセメントが流通していることが指摘されている²⁾。

そのため、現地でコンクリート工事を行う際には、事前にセメントの品質について調査を行うことが必要となり、日本にサンプルを持ち帰って評価しなければならない場面も少なくない。さらに、この場合、少ない試料で、迅速に試験結果を出すことを求められることが多い。

本研究では、実際に海外で使用されているセメントを用いて、セメントの化学組成と基本的な物理試験に加えて、コンダクションカロリメーターによる水和発熱量の測定を行い、それらの特徴について検討するとともに、少量のサンプルからセメントの強さを予測する手法について検討を行った。

§2.実験概要

2.1 使用材料

日本のセメントは、社団法人セメント協会の研究用セメント(以下 R)、普通ポルトランドセメント(以下 N)、中庸熟ポルトランドセメント(以下 M)、高炉セメント B 種(以下 BB)の 4 種とし、海外のセメントは国や産地の違う 9 銘柄(No.1~9)とした。本検討では、R を海外のセメントの比較基準として用いた。

強熱減量(以下 ig.loss)は 950°C 強熱における減量値であり、酸不溶残分(以下 insol.)は JIS R 5202 : 2010 「セメントの化学分析方法」に準じて測定した。遊離石灰(以下 f-CaO)量は JCAS I-01 : 1997 「遊離酸化カルシウムの定量方法 B 法」に準じ、海外のセメントについて試験を行った。その他の化学成分は、

ZSXprimus II(株式会社リガク製)を用い、JIS R 5204:2002「セメントの蛍光 X 線分析方法」(以下 XRF)に準じて定量を行った。

また、前章で示した通り、海外のセメントは混合材が混合されている場合が多く、その混合材は基本的には不明である。しかし、混合材はセメントの水和に大きく影響を及ぼすため、全自動水平型多目的 X 線回折装置(株式会社リガク製)を用いて、粉末 X 線回折(以下 XRD)により混合材の同定を行うこととした。測定試料に内部標準物質としてコランダムを内割りで 10mass% 添加した。X 線源には Cu-K α を用い、管電圧 45kV、管電流 200mA、走査範囲 $2\theta=3\sim 90^\circ$ 、ステップ幅 0.01 $^\circ$ 、スキャンスピード 8 $^\circ$ /min の条件で測定を行った。加えて、得られた測定チャート全体に対してソフトウェア PDXL ver.2.1.3.4 により、XRD リートベルト解析を行った。定量に際しては、C₃S、C₂S、C₄A_F、C₃A、Pericrace(MgO)、Lime(CaO)、Calsite(CaCO₃)、Quartz(SiO₂)、Gypsum(CaSO₄·2H₂O)、Bassanite(CaSO₄·0.5H₂O)、Anhydrite(CaSO₄)を定量対象とし、定量に用いた各鉱物の結晶系、結晶構造に関するパラメーターは、C₃S、C₂S、C₄AF、C₃A、については NIST Technical Report³⁾と同様にし、その他の鉱物については ICSD データベース⁴⁾と同様とした。

2.2 セメントの物理試験

密度、比表面積は、JIS R 5201 : 1997 「セメントの物理試験方法」に準じて測定した。また、JIS R 5201 に準じて 13 種のセメントのモルタルを練り混ぜ、モルタルフローを測定した後、 $\phi 50 \times 100$ mm の円柱型枠に打設した。材齢 1 日で脱型し、所定の材齢まで 20°C に管理された水中で養生を行い、圧縮強さの測定を

表 - 2 密度、比表面積、化学組成

セメント	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学組成(wt%)												
			ig.loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	f-CaO	Cl ⁻	
R	3.16	3,310	0.62	0.10	21.56	4.68	2.98	65.63	1.30	1.90	0.33	0.39	-	0.005	
M	3.21	3,320	0.57	0.08	23.80	3.70	3.90	63.80	1.00	2.55	0.26	0.35	-	0.005	
N	3.14	3,400	1.80	0.15	20.68	5.28	2.91	64.25	1.40	2.10	0.28	0.40	-	0.015	
BB	3.04	3,950	1.39	0.17	25.71	8.79	2.10	55.70	2.66	2.14	0.30	0.38	-	0.014	
No.1	3.09	3,440	3.19	1.60	21.65	5.34	3.12	59.97	2.36	2.75	0.15	0.83	0.90	0.006	
No.2	3.16	2,670	0.64	0.26	20.29	6.28	3.57	64.86	1.09	2.10	0.15	0.50	1.20	0.001	
No.3	3.09	3,150	2.33	2.22	22.12	5.17	2.98	62.90	1.30	1.91	0.32	0.61	1.40	0.003	
No.4	3.13	3,200	1.99	0.42	20.32	4.90	3.10	63.75	1.56	3.19	0.37	0.50	1.90	0.004	
No.5	3.12	3,580	0.96	0.44	20.92	5.09	2.88	64.76	1.26	2.88	0.74	0.37	2.00	0.011	
No.6	3.11	3,620	2.91	3.03	21.70	5.36	3.52	61.72	1.60	2.36	0.21	0.39	0.60	0.019	
No.7	3.14	3,840	2.38	0.28	18.54	5.18	3.62	62.24	3.61	2.93	0.11	0.96	1.30	0.001	
No.8	3.10	4,300	5.57	0.54	17.80	4.66	3.16	61.46	3.51	2.56	0.12	0.99	1.50	0.007	
No.9	2.96	4,250	1.55	0.36	32.14	6.06	1.62	49.59	5.56	2.44	0.31	0.69	0.40	0.008	

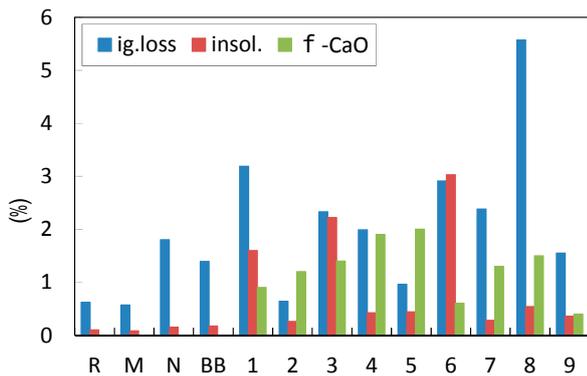


図 - 1 ig.loss、insol.、フリーライム量

行った。さらに、海外のセメントと R については、JIS R 5201:1997「セメントの物理試験方法」に準じて凝結試験を行った。

2.3 コンダクションカロリメーターによる水和発熱量測定

セメントをそれぞれ 15g 計量し、水セメント比を 0.5 とし、手練りで 3 分間練混ぜた後、6 点式コンダクションカロリメーター(株式会社東京理工製)にセットし、20°C 定温時の水和発熱速度、総発熱量を測定した。本研究では、測定のばらつきを少なくするため、同じセメントを使用して水和発熱量を 2 点測定し、その平均値をとった。

§3 結果

3.1 セメントの密度、比表面積、化学組成

セメントの密度、比表面積と化学組成を表 - 2 に示す。また、ig.loss と insol. および f-CaO 量を図 - 1 に示す。今回分析した海外のセメントは、R と比較すると総じて密度がやや低く、混合材の混合が考えられた。比表面積は R と比較すると、No.2 のセメントでは非常に小さく、No.5、6、7、8、9 のセメントについてはやや大きい結果となった。

一般に、Calcite(CaCO₃) や Magnesite(MgCO₃)は 600~800°C 付近で CO₂ が揮散するため、混合材に Calcite や Magnesite を含んでいるセメントは ig.loss 値が高い値となる。No.1、3、6、8 のセメントは N と比べて高い ig.loss 値を示したため、Calcite もしくは Magnesite を含む混合材の混合が考えられる。さらに、フライアッシュ(以下 FA)や天然ポゾランは酸に溶解しにくいいため、それらを含んでいるセメントは insol. 値が高い値となる。そのため、No.1、3、6 のセメントには FA もしくは天然ポゾランの混合が考えられる。一方、f-CaO 量が 1% を超えるセメントは焼成条件が悪く、原料由来の SiO₂ が insol. となる場合もある⁵⁾。

表 - 3 NIST 標準試料との解析値の比較(wt%)

試料	NIST2686		NIST2687		NIST2688	
	理論値	解析値	理論値	解析値	理論値	解析値
C ₃ S	58.6	56.97	71.24	72.35	64.95	62.26
C ₂ S	23.3	23.02	12.57	12.66	17.45	20.93
C ₄ AF	14.1	12.29	11.82	11.52	4.99	4.75
C ₃ A	2.3	3.98	2.81	2.17	12.2	12.01
Periclase	3.3	3.73	-	-	-	-
Arcanite	-	-	0.92	0.80	-	-

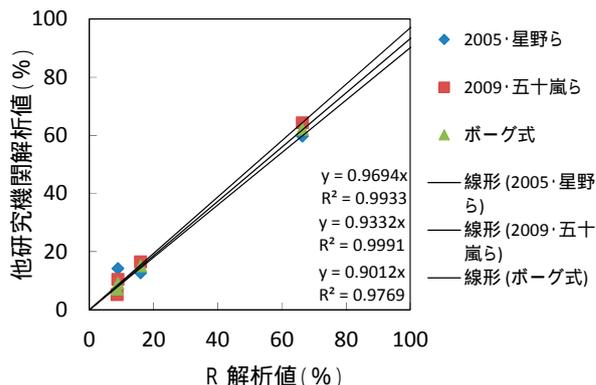


図 - 2 R 解析値の他研究機関との比較

また、No.1、7、8、9 のセメントには Periclase(MgO) が R と比較して多量に定量された。焼成した際に生じる過剰な Periclase は、セメントの遅れ膨脹を起こすことが知られているため、注意が必要である⁶⁾。

加えて、No.5、7、8 の全アルカリ量(Na₂Oeq)は、それぞれ 0.98%、0.75%、0.77%とやや多いため、アルカリシリカ反応性の抑制効果のある混和材を併用するか、「無害」と判定された骨材を選定する必要があると考えられる。

3.2 XRD リートベルト解析による結晶鉱物の定量

今回の解析では、表 - 3 に示す通り、NIST の標準試料を 3 種用いて標準試料と同等の定量値となることを確認した。また、図 - 2 に R の C₃S、C₂S、C₄AF、C₃A の定量値と、ボーグ式での計算値、星野らの解析値⁷⁾、五十嵐らの解析値⁸⁾との比較を示す。ボーグ式により計算した値とはずれがあったが、星野ら、五十嵐らの解析値とはほぼ一致したため、本解析での定量精度は十分であると判断した。

XRD リートベルト解析により定量した海外のセメントの鉱物組成を表 - 4 に示す。なお、標準試料を用いて非晶質の定量も試みたが、今回の検討では混合材由来の非晶質の含有量が No.9 を除いて少なく、十分な精度であるとの確証を得られなかったため、結晶鉱物のみの定量とした。

表 - 4 リートベルト解析による結晶鉱物の定量(wt%)

No.	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	Periclase (MgO)	Lime (CaO)	Gypsum (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	Bassanite (CaSO ₄ ·0.5H ₂ O)	Anhydrite (CaSO ₄)	Calcite (CaCO ₃)	Quartz (SiO ₂)
R	66.0	18.0	8.4	4.7	0.6	0.0	0.2	2.2	0.0	0.0	0.0
No.1	57.5	18.1	9.9	3.8	1.9	0.0	0.5	0.2	2.8	5.0	0.4
No.2	62.4	16.5	8.2	10.2	0.2	0.0	0.0	2.2	0.2	0.0	0.0
No.3	63.4	17.0	9.1	4.5	0.6	0.0	0.8	1.8	0.0	2.5	0.3
No.4	59.9	17.6	9.7	4.9	0.6	0.0	0.0	4.3	0.0	3.0	0.0
No.5	64.9	13.7	7.0	8.9	0.9	0.0	0.1	4.2	0.2	0.0	0.0
No.6	62.0	12.6	10.4	4.4	0.6	0.0	1.5	1.6	0.0	5.7	1.3
No.7	68.4	9.5	11.4	3.9	2.4	0.0	0.3	1.9	0.0	2.3	0.0
No.8	60.2	9.0	8.9	4.7	3.3	0.0	0.1	1.7	0.0	11.9	0.2
No.9	57.0	11.8	10.6	5.5	3.5	0.0	0.8	7.0	0.8	2.8	0.0

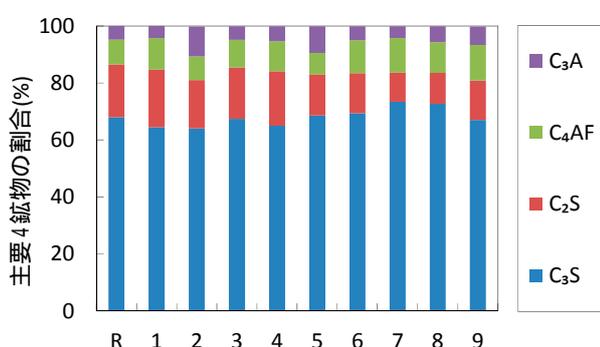


図 - 3 クリンカー中の主要4鉱物の割合

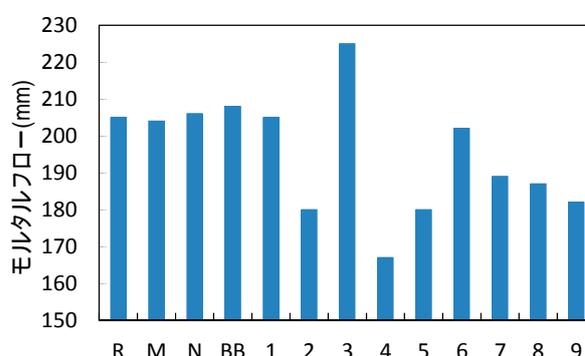


図 - 4 モルタルフロー試験結果

まず、No.1のセメントはGypsumとAnhydriteが使用されており、その他のセメントはBassaniteとGypsumが主体であった。特にNo.4、5、9のセメントではRと比較してBassaniteが多く定量された。

次に、3.1節でig.lossの多いセメントのほとんどは、Calciteが多く定量された。なお、No.7、8、9のセメントには、CalciteとMagnesiteの複塩であるDolomiteのピークが確認されたが、少量であったため、今回はCalciteの定量値に加えている。

さらに、insol.値が高かったNo.1、3、6のセメントでは、Quartzが定量され、FAもしくは天然ポゾランの混合が考えられた。

一方、No.9のセメントでは、BBと同位置に大きな非晶質ハローが見られ、XRFによる分析においてもMgOの量が特に多いことから、BFSが混合されていると考えられた。

表 - 4から、石膏と混合材を除いた、セメントクリンカー中の主要4鉱物(C₃S、C₂S、C₄AF、C₃A)の割合を計算した結果を図 - 3に示す。Rと比較して、No.5、6、7、8ではC₃Sの量が多かった。また、間隙相(C₄AF、C₃Aの和)の量はRと比較してすべてのセメントで多く、その分C₂Sの量が少ない結果となった。

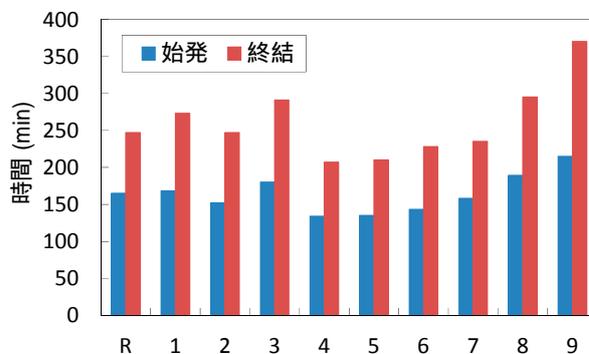


図 - 5 凝結試験結果

3.3 モルタルフローおよび凝結試験

図 - 4にモルタルフロー試験結果を示す。日本のセメントのフロー値はほぼ一定であるのに対し、海外のセメントのフロー値はそれぞれ異なる値を示していた。Rと比較して、No.2、4、5、7、8、9のフロー値は小さかったのに対し、No.3のフロー値は大きくなった。

次に海外のセメントの凝結試験の結果を図 - 5に示す。Rと比較して、No.2、7はほぼ同等であり、No.1、3、8、9は、始発、終結がともに遅延した。また、No.4、5、6は始発、終結がともに早くなった。

3.4 圧縮強さ

圧縮強さの試験結果を図-6に示す。概して、海外のセメントの材齢7日までの圧縮強さはRと同等であったが、No.2、9のセメントではRと比較して小さな圧縮強さを示した。一方、海外のセメントの材齢28日以降の圧縮強さの伸びは、Rやその他の日本のセメントと比較して全てのセメントで小さく、材齢91日で10 N/mm²程度小さい値を示した。

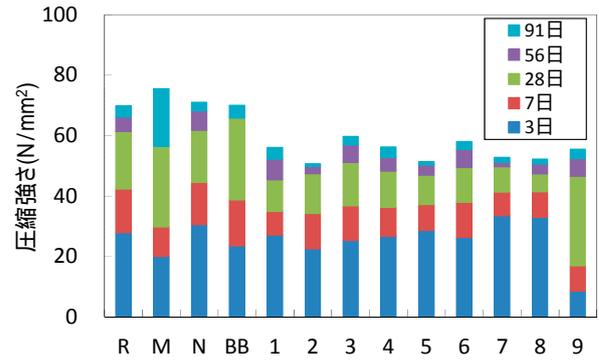


図-6 圧縮強さ試験結果

§4.考察

4.1 コンダクションカロリメーターによる水和反応に関する考察

図-7にコンダクションカロリメーターで得られる発熱速度曲線の例を示す。近藤らの研究⁹⁾を参考に、セメントの誘導期が終わり、加速期が開始する時間をTi、加速期の最大発熱速度を示した時間をT1、その時の最大の発熱速度をK1とした。

図-7に示すT1のピークは主にC₃Sの反応であるとされており¹⁰⁾、Ti、T1およびK1はC₃Sの反応の指標となると考えることができる。なお、C₃Sの反応に影響を及ぼす因子としては、①C₃Sに固溶するMgO量やアルカリ量¹⁰⁾、②水和物の析出サイトとなる混合材の種類と粉末度¹¹⁾、③液相中の最高Ca(OH)₂飽和比の到達速度¹¹⁾が挙げられる。今回のように鉱物組成、混合材の種類、混合量が様々である場合、①、②、③の要因が複雑に絡み合っセメントの反応を決定すると考えられる。したがって、反応を総合的に判断できるコンダクションカロリメーターでの水和発熱量の測定は、このような混合セメントの反応を考える際には特に有効であると考えられる。

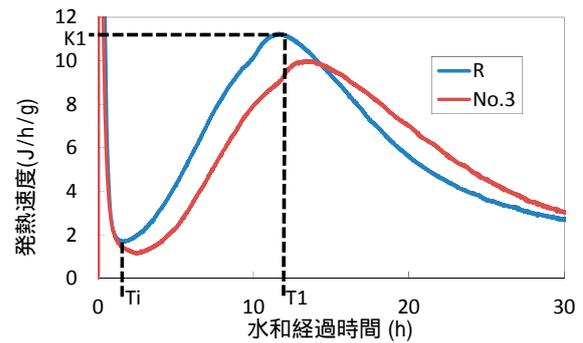


図-7 水和発熱速度の例

図-8にそれぞれのセメントで実測した、水和発熱速度のTi、T1、K1の値を示す。No.3において、TiとT1が共に遅延した原因としては、②の要因であるAlやCaを溶出しやすいポズラン物質が誘導期を遅延したことが推察される。

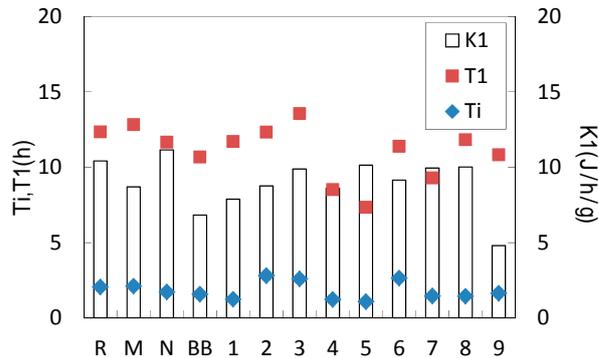


図-8 各セメントのTi、T1、K1の値

また、No.2、6において、Tiは遅延するが、T1は同等であった原因として、No.2では比表面積が小さいことから、C₃SからのCa(OH)₂の溶出が遅くなり、③の要因が支配的となることで誘導期が長くなったことが推察される。他方、No.6については②の要因であるFAの混合による誘導期の遅延が考えられる。

さらに、No.1、4、5、7、8においてTiとT1が促進された原因として、②の要因である水酸化カルシウムの析出を促進する混合材であるカルサイトの存在と、③の要因である最高Ca(OH)₂飽和比の到達時間がf-CaOの量が多い影響で早まった¹²⁾ことによる複合

効果が考えられる。

次に、図-9に材齢1日、3日、7日における総発熱量を示す。No.5、7、8のセメントは、全ての材齢でRの総発熱量を上回っていた。また、No.9を除いたセメントは材齢7日でRと同等の総発熱量を示した。No.5、7、8はクリンカー中のC₃Sの量が多かったことで総発熱量が大きくなったと考えられるが、その他のセメントはK1がRに対して小さかったのに対し、総発熱量が同じであることから、C₃AやC₄AFの反応に起因する発熱の可能性はある。

4.2 水和反応と凝結試験に関する考察

図-10に凝結試験における、始発時間と終結時間の差と、4.1節に示したTiとT1の差との関係を示す。図-10に示す通り、これらの間には、相関の高い線形

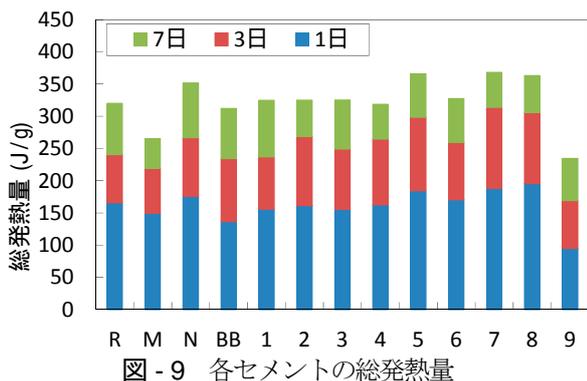


図 - 9 各セメントの総発熱量

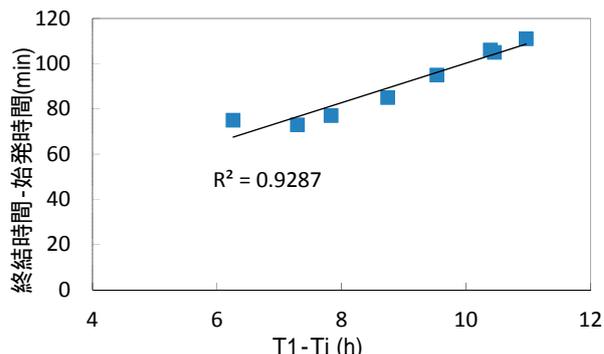


図 - 10 終結-始発と T1-Ti の関係

表 - 5 R と比較した海外のセメントの特徴

物性		セメント								
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
流動性		-	C ₃ A	CaCO ₃ FA	-	C ₃ A	-	比表面積	比表面積	比表面積
凝結		遅延 混合材量	-	遅延 混合材量	促進 f-CaO	促進 f-CaO	促進 不明	-	遅延 混合材量	遅延 混合材量
強度	初期	-	比表面積	-	-	-	-	C ₃ S比表面積	C ₃ S比表面積	× 混合材量
	長期	不明	C ₂ S 混合材	不明	C ₂ S 混合材	C ₂ S 混合材	不明	C ₂ S 混合材	C ₂ S 混合材	不明
耐久性	遅れ膨張 危険性	MgO	-	-	f-CaO	f-CaO	-	MgO	MgO	MgO
	アルカリ骨材 反応抵抗性	FA,ボゾラン	-	FA,ボゾラン	-	× アルカリ量	FA,ボゾラン	アルカリ量	アルカリ量	BFS
	塩化物イオン 抵抗性	-	-	-	-	-	-	-	-	BFS
	硫酸塩 抵抗性	-	C ₃ A	-	-	C ₃ A	-	-	-	BFS

Rと比較して、○：優れている（耐久性に関しては：期待できる）、-：同等、△：やや劣る、×：劣る

性がある。また、一般的には凝結の始発はTiとよく一致しているとされている¹⁰⁾が、今回の検討では、発熱速度から凝結試験の始発時間を推定するに十分な傾向がみられなかったため、凝結硬化特性全てを推定するには至らなかった。

4.3 セメントの特徴に関する考察

表 - 5 に、それぞれのセメントの R と比較した流動性、凝結硬化、強度、耐久性に関する特徴について、考えられる影響因子とともにまとめる。

流動性に関しては、C₃A 量が多い¹³⁾、f-CaO 量が多い¹³⁾、比表面積が大きい¹⁴⁾ことで、No.2、5、7、8、9のセメントはフロー値が小さかったと考えられる。一方、No.3のセメントのフロー値が大きい値を示している理由としては、混合材の Calcite、FA が流動性へ寄与している可能性が考えられる¹³⁾。凝結硬化特性に関しては、No.1、3、8、9においては混合材の量が多く、クリンカー量がその分少なくなった影響で凝結が

遅延したと考えられる。対して、No.4、5の凝結が促進された理由としてはf-CaOの量が多い影響¹²⁾が考えられるが、No.6に関しては明確な理由は不明であった。

強度性状に関しては、初期の圧縮強さは、比表面積の小さいNo.2で小さくなった。対して、比表面積が大きく、C₃Sの量が他のセメントと比較して多いNo.7、8で大きくなった。また、長期の圧縮強さがすべてのセメントで小さくなった理由としては、クリンカーのC₂Sの量が少ないことや混合材量の影響が考えられるが、反応性のある混合材が含まれていると考えられたものについては、不明とした。

クリンカーの成分が耐久性に与える影響として、MgO量やアルカリ量に関してはすでに3.1節で述べた。加えて、No.2、5のセメントはC₃Aが多く、硫酸塩に対する抵抗性は低くなる¹⁵⁾ため、周囲の環境を考慮して使用する必要がある。また、混合材の耐久性に与え

る影響としては、一般的にNo.1、3、6のようなFAや天然ポズランが含まれているものはアルカリ骨材反応抵抗性が期待できる。また、No.9のようなBFSが含まれているものはアルカリ骨材反応、塩化物イオン浸透、硫酸塩劣化に対して抵抗性が期待できる¹⁶⁾。

4.4 水和発熱量およびSiO₂量の測定結果を利用した圧縮強さの予測

1) 圧縮強さと総発熱量の関係

図-11に海外のセメントの圧縮強さと材齢1日の総発熱量の関係を示す。図-11に示す通り、材齢1日までの総発熱量と材齢7日までの初期の圧縮強さには、相関の高い線形性が認められたが、材齢28日以降の長期の材齢に対する相関は小さかった。

また、図-12に圧縮強さと加速期の最大発熱速度K1の関係を示す。圧縮強さとK1の間にも、図-11と同様の傾向があることが認められた。4.1節で述べたとおり、K1は主にC₃Sの反応の指標と考えることができる。すなわち、図-11、図-12に示す関係から、C₃Sの反応が初期の圧縮強さの発現に関連する大きな要因であることがわかった。

2) SiO₂量と圧縮強さ比の関係

図-13、図-14に、XRFで測定されたSiO₂量と各材齢の圧縮強さ比の関係を示す。このように整理した理由は、圧縮強さ比は圧縮強さの伸びの指標であり、SiO₂量は、長期強度に関係するC₂S、BFS、ポズラン物質の量に関係することから、相関があると考えたためである。

図-13に示す通り、SiO₂量と圧縮強さ比との関係は、材齢3日に対する材齢7日の関係を除き、相関が高いことがわかった。これは、材齢3日から7日にかけての圧縮強さの伸びの要因はC₃Sが支配的であるが、材齢7日以降の圧縮強さの伸びの要因はC₂S、BFS、ポズラン物質であったためと考えられる。また、図-14のSiO₂量と材齢7日の圧縮強さに対する各材齢における圧縮強さ比との相関はより大きくなることがわかった。

以上の関係から、図-11の関係から材齢1日までの総発熱量で材齢7日の圧縮強さを推定し、図-14で得られたSiO₂量と材齢7日に対する各材齢の圧縮強さ比の関係を用いることで、材齢1日の総発熱量から、材齢3日、7日、28日、56日、91日の圧縮強さが予測できる可能性があることがわかった。ここで、図-15に材齢1日の総発熱量から予測した、材齢7日、28日、91日の圧縮強さの実測値と予測値の関係を示す。材齢7日までは予測値と実測値の間には対応関係が見られたが、材齢28日以降ではややばらつきが大きくなった。材齢7日での誤差は最大10%程度であり、この手法では材齢7日の誤差が大きいほど長期材齢の

誤差も大きくなるため、このような傾向を示したと考えられる。

なお、今回の検討では、セメントの成分ごとの反応率や、混合材の含有量、硬化体の空隙率に関する検討を行っていないため、より正確な予測をするためには、

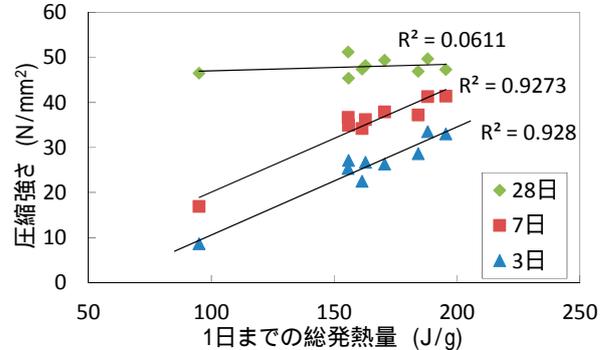


図-11 1日までの総発熱量と圧縮強さの関係

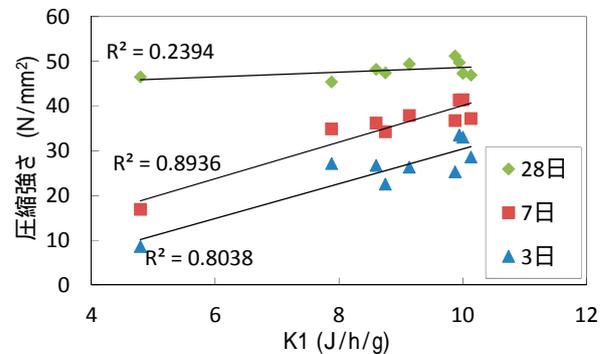


図-12 K1と圧縮強さの関係

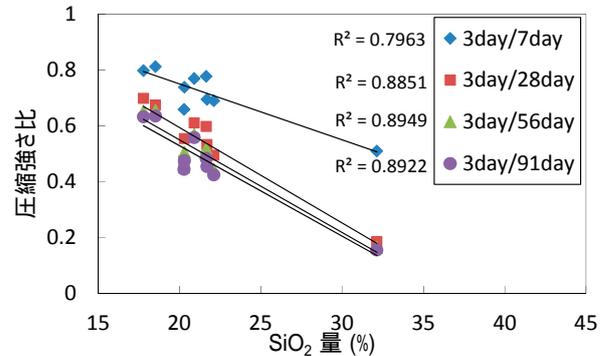


図-13 3日の圧縮強さ比とSiO₂量との関係

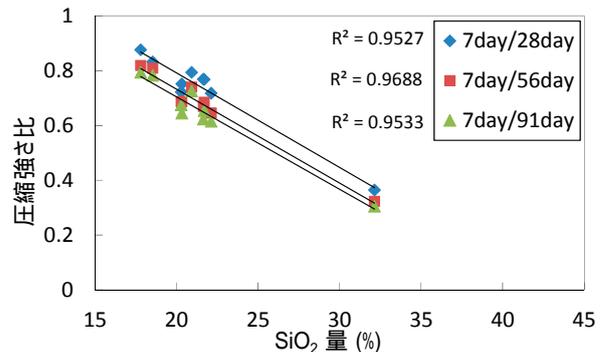


図-14 7日の圧縮強さ比とSiO₂量との関係

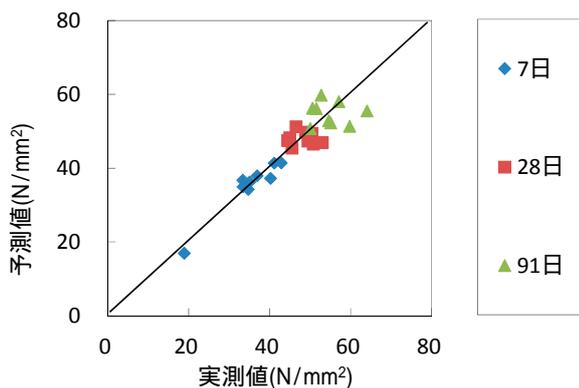


図 - 15 圧縮強さの実測値と予測値の関係

XRD リートベルト解析や水銀圧入法などにより、詳細な検討を行う必要があると考えられる。

§5.まとめ

海外のセメントの化学組成、鉱物組成を分析ののち、物理試験と水和発熱量測定を行い、これらの相関について検討を加えた。得られた知見は以下の通りである。

- 1) 海外のセメントのフリーライム量は1%を超えるものが多く、流動性や凝結硬化特性に影響を及ぼすものも見られた。また、MgO 量やアルカリ量

<参考文献>

- 1) 羽原俊裕：“国際規格(ISO)化の動きがわが国のセメント産業に与えるインパクトと対応”，研究技術計画，Vol.20，No.2，pp.153-165，2005
- 2) 大門正機，坂井悦郎編：“社会環境マテリアル”，技術書院，p.66，2009
- 3) P. Stutzman, and S. Leigh：“NIST Technical Note 1441-Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction”，pp.34-43，2002
- 4) “Fachinformationzentrum Karlsruhe and National Institute of Standards and Technology”，Inorganic Crystal Structure Database，ICSD. (2006) <http://icsd.ill.fr/icsd/index.html>
- 5) 大門正機編訳：“セメントの化学”，内田老鶴園，p.12，1989
- 6) 宗田義明ほか：“MgO によるセメントの長期強度低下について”，セメント技術年報，Vol.22，pp.62-66，1968
- 7) 星野清一ほか：“非晶質混和材を含むセメントの鉱物の定量における X 線回折/リートベルト法の適用”，セメント・コンクリート論文集，No.59，pp.14-21，2005
- 8) 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比表面積と水和反応に関する基礎的検討”，セメント・コンクリート論文集，No.64，pp.103-110，2011
- 9) 近藤連一ほか：“エーライトおよびセメントの水和反応速度に及ぼす無機電解質の作用機構”，セメント技術年報，Vol.22，pp.57-60，1975
- 10) 伊藤貴康ほか：“リートベルト法により得られるエーライトの量および結晶構造とセメント品質との関係”，セメント・コンクリート論文集，No.57，pp.2-9，2003
- 11) 内川浩ほか：“セメントの構成鉱物およびセメントの水和に及ぼす混合材の影響”，セメント技術年報，No.41，pp.42-45，1987
- 12) 内川浩ほか：“セメントの凝結，初期水和過程に及ぼす CaO の混合粉砕の効果”，窯業協会誌，No.93，pp.201-208，1985
- 13) 神尾哲治ほか：“廃棄物使用量を増大したセメントの酸化カルシウムによる流動性制御”，セメント・コンクリート論文集，No.65，pp.14-19，2011
- 14) 名和豊春ほか：“セメントペーストおよびモルタルの流動性におよぼすセメントの粉末度および粒度分布の影響”，土木学会論文集，No.433，pp.139-147，1991
- 15) 水上国男ほか：“コンクリート構造物の耐久性シリーズ・化学的腐食”，技術堂出版，p90，1986
- 16) (社)日本材料学会編：“コンクリート混和材料ハンドブック”，(株)エヌ・ティー・エス，p466，2004

に注意が必要なものも見られた。

- 2) 海外のセメントは石膏量や種類が異なることに加えて、石灰石、高炉スラグ、フライアッシュなど様々な混合材が使用されていたため、反応性や物理特性はそれぞれ異なった。
- 3) 今回の海外のセメントの材齢 28 日の圧縮強さは全て強度クラス 42.5 に相当し、材齢 28 日以降での伸びは研究用セメントと比較して小さかった。
- 4) 凝結の始発から終結までの時間と、発熱速度の加速期の開始から加速期のピークまでの時間には相関がみられたが、凝結の始発の時間と水和発熱量の相関は見られなかった。
- 5) 材齢 1 日の総発熱量と材齢 7 日までの圧縮強さには相関があった。また、圧縮強さ比と SiO₂ 量との間には長期強度と相関があったため、材齢 1 日の総発熱量で圧縮強さの品質評価ができる可能性が示された。

謝辞

本研究を行うに際しては、東京工業大学坂井悦郎教授ならびに新大軌助教にご指導・ご助言を頂いた。ここに記して謝意を表します。