

論文 セメント種類がモルタルの強度増進の温度依存性に及ぼす影響

谷口 円^{*1}・桂 修^{*2}・濱 幸雄^{*3}

要旨： 鉱物組成の異なる市販の 8 種類のセメントを使用し、養生温度を 5~50℃の 4 水準としたモルタルの強度増進実験を行い、セメント種類別の温度依存性を検討した。モルタルの強度増進の温度依存性は、セメントにより大きく異なり、中庸熱、低熱ポルトランドセメントでは従来の積算温度が適用できないが、Arrhenius 式による等価材齢では強度増進を一義的に表すことができた。また、等価材齢算定に必要な見かけの活性化エネルギーの値は、使用したセメントの Bogue 式による鉱物組成に依存することを示した。

キーワード： セメント種類、鉱物組成、等価材齢、見かけの活性化エネルギー、ロジスティック曲線

1. はじめに

コンクリートの強度増進過程を知ることはコンクリートの施工やプレキャスト部材の製造においてもっとも重要な問題となる。コンクリートの強度増進は、セメントの水和反応によるものであり、養生温度と材齢に依存する。実用的な強度予測の観点からは、温度時間関数として積算温度や等価材齢(equivalent age)を用い、温度時間履歴の異なるコンクリートの強度増進を一義的に表し、成長曲線を適用し、強度予測手法として利用される。わが国では日本建築学会「寒中コンクリート施工指針・同解説」の中で、基準温度を-10℃とした積算温度と圧縮強度の推定方法としてロジスティック曲線による標準曲線が示されている¹⁾。

また、既報²⁾では、低熱ポルトランドセメントを用いたコンクリートは、基準温度を-10℃とした積算温度は適用できないが、Arrhenius 則による等価材齢により一義的に表すことができ、等価材齢の算定に必要な見かけの活性化エネルギーの値がセメントの鉱物組成に依存することを示した。ただし、ここでは普通ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントそれぞれ 1 種類の計 3 種類の限られた範囲の実験であった。

コンクリートの圧縮強度発現をになうセメントの水和反応は、その主要鉱物であるエーライト、ビーライト、アルミネート、フェライト（以下、 C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF とする）の反応によるものであり、強度発現は、大半を占める C_3S, C_2S の反応の影響を大きく受ける。既往の研究では、 C_2S の反応は C_3S に比べ温度依存性が高いこと³⁾が示されている。中庸熱や低熱ポルトランドセメントの鉱物組成は、中庸熱の C_3S 量は 50% 以下、低熱の C_2S 量は 40% 以上と JIS に定められ、普通・早強ポルトランド

セメントと大幅に異なる。したがって、これらのセメントの強度増進の温度依存性が異なることは容易に推定される。

以上のことをふまえ、本研究では、セメント種類を拡大し、鉱物組成の異なる市販の 8 種類のセメントを使用し養生温度を変えたモルタルの圧縮強度増進実験によって、強度増進の温度依存性について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

細骨材はセメント強さ試験用標準砂を使用した。これは今後の追試験による比較を容易にするためである。

セメントは、市販のセメントとし、普通ポルトランドセメント 1 種類 (N)、中庸熱ポルトランドセメント 3 種類 (M1~M3)、低熱ポルトランドセメント 4 種類 (L1~L4) の計 8 種類とした。表-1 に各セメントのブレン比表面積、密度、混合材量を補正し Bogue 式により算出した鉱物組成を示す。また、セメントはレーザー回折粒度分布測定装置によって、粒度分布を測定した。計算された平均粒径もあわせて示す。セメント種類別にみると同じ中庸熱、低熱ポルトランドセメントの種類の中でもメーカーにより鉱物組成が異なり、ブレン比表面積、粒度

表-1 セメントの物理性状と鉱物組成

セメント種類	Blaine (cm^2/g)	Density (g/cm^3)	Average particle diameter (μm)	鉱物組成(Bogue) (%)			
				C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
N	3460	3.16	17.84	59.3	15.1	9.6	8.6
M	M1	3030	3.23	18.24	42.7	34.5	2.7
	M2	3710	3.21	14.25	34.9	43.4	5.2
	M3	3080	3.23	21.12	43.7	32.7	5.1
L	L1	3330	3.24	17.26	26.2	54.4	2.3
	L2	3420	3.23	15.61	25.2	56.2	2.1
	L3	3590	3.24	14.74	22.6	56.8	3.2
	L4	3500	3.22	15.15	26.6	52.0	4.4

*1 北海道立北方建築総合研究所 生産技術部技術材料開発科 研究職員 工修 (正会員)

*2 北海道立北方建築総合研究所 生産技術部技術材料開発科 科長 博士 (工学) (正会員)

*3 室蘭工業大学建設システム工学科 准教授 博士 (工学) (正会員)

分布も異なっていた。

2.2 試験体の作製

モルタル試験の調合および作製は、JIS R 5201-1997「セメントの物理試験方法 10.強さ試験」に準じて行った。ただし、モルタルの混練は混練バッチ間の誤差をなくするため、1種類のモルタルの必要量を45リットル傾胴形ミキサにより一回で練るものとした。型枠の脱型は1日で行い、直ちに所定の材齢までそれぞれの養生温度にて水中養生を行った。

2.3 実験方法

表-2に実験計画を示す。

作製した試験体は5,20,35および50℃で所定の材齢まで水中養生し、圧縮強度を測定した。測定材齢は脱径直後の20℃1日のほか、5℃は7, 14日の2材齢、20℃は3,7,28日の3材齢、35℃は2,3,14,35日の4材齢、50℃は2,3,7,28日の4材齢とした。

すべてのモルタルで養生条件ごとに中心部分にTC熱電対を埋め込んだ試験体を用意し、打設直後から10分間隔で温度を測定しデータロガーに記録した。

3. 試験結果

図-1に圧縮強度と材齢の関係をセメント種類ごとに示す。セメント種類によって強度増進の温度依存性が異なることが確認された。普通ポルトランドセメントに比べ、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントでは、5℃での圧縮強度の増進が極めて緩慢であった。35℃から50℃へと高温になるにつれ、強度増進が促進され、養生温度による強度増進の違いが明確に示されていた。

また、中庸熱ポルトランドセメント(M1~M3)、低熱ポルトランドセメント(L1~L4)の同じ種類のセメント

の中で比較すると、20℃28日で得られる強度は大差ないが、中庸熱ポルトランドセメントでのM3や低熱ポルトランドセメントのL4のように、低温での強度増進が他の同種のセメントに比べると早い傾向を示すものもあった。セメント種類が同じでも、使用するセメントによって強度増進の温度依存性が異なることが認められ、これは因幡ら⁴⁾によって指摘された結果と一致する。

4. 考察

4.1 セメント種類の異なるモルタルの強度増進と積算温度

既報²⁾において、低熱ポルトランドセメントコンクリートの強度増進は基準温度を-10℃とした積算温度によって温度依存性が表せないことを示した。しかしながら、既報では低熱ポルトランドセメントは1種類の検討であった。本研究の実験結果に示したとおり、中庸熱、低熱ポルトランドセメントの中でもセメントにより強度増進の温度依存性が異なる傾向が認められた。ここでは、セメントの種類を増やしたモルタルの結果において、既往の積算温度方式が適合するかどうかについて、検討を行う。

図-2に基準温度を-10℃とした積算温度と圧縮強度

表-2 実験計画

セメント種類	記号	養生温度(℃)	試験材齢(日)
普通ポルトランドセメント	N	5	7,14
中庸熱ポルトランドセメント	M1	20	1,3,7,28
	M2		
	M3	35	2,3,14,35
低熱ポルトランドセメント	L1	50	2,3,7,28
	L2		
	L3		
	L4		

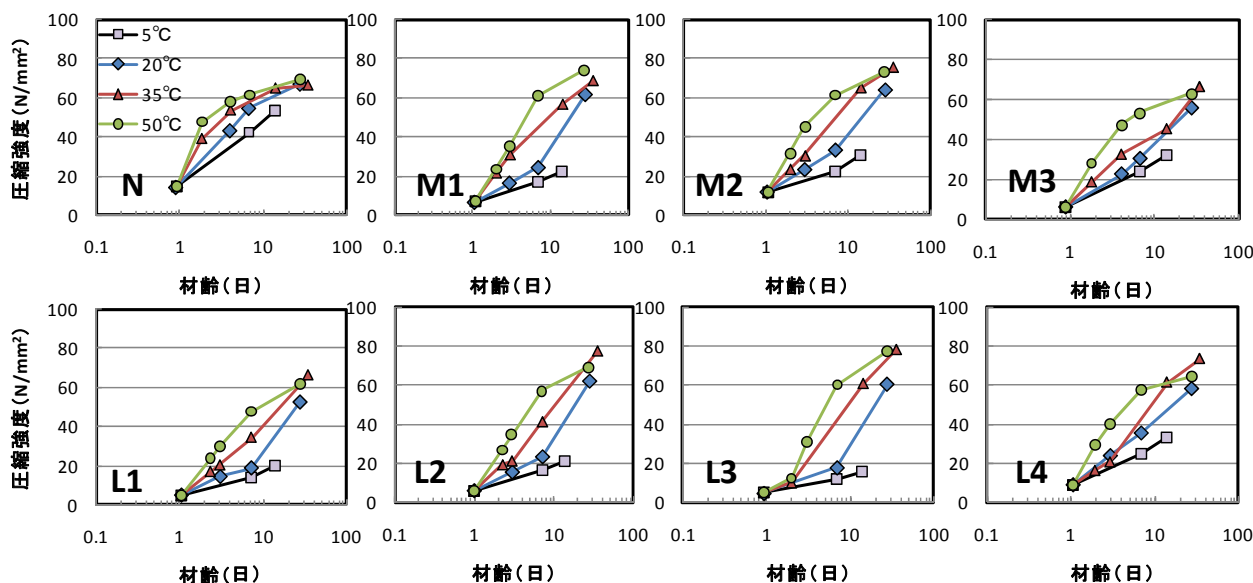


図-1 材齢と圧縮強度

の関係を使用したセメントごとに示す。普通ポルトランドセメントでは、初期強度は温度によりややばらつくものの、積算温度により表すことで、異なる養生温度の強度増進が一義的に表されていることが確認された。中庸熱ポルトランドセメントでは、得られたデータの範囲では、5℃の結果は20℃の結果とほぼ同様に表されており、M3では35℃の結果も20℃の結果とほぼ一致していた。M1,M2は35, 50℃の結果は20℃の結果と一致しなかった。低熱ポルトランドセメントでも、5℃の結果は得られた材齢の範囲では、20℃の結果とほぼ一致していた。L1~L3では35, 50℃の結果は20℃の結果とは一致しなかった。L4の結果は、5~35℃の結果は20℃の結果と一致するが、50℃の結果は一致しなかった。このように、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントの中には、温度が5~35℃の範囲であれば、積算温度が温度時間関数として有効であると考えられるものがあった。しかし、50℃の結果を含めると、中庸熱、低熱ポルトランドセメントでは、養生温度の異なる強度増進が積算温度によって一義的に表現されなかった。

以上のことから、従来の基準温度を-10℃とした積算温度は中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントに適用できる温度時間関数ではないことが確認された。

4.2 等価材齢と見かけの活性化エネルギー

Arrhenius 式による等価材齢は既報²⁾において中庸熱、低熱ポルトランドセメントコンクリートの強度増進の温度時間依存性をよく表していた。ここでも、同様に等価材齢による検討を行い、強度増進の温度依存性を表すセメントの見かけの活性化エネルギーとあわせて考察する。

Arrhenius 式による等価材齢の式を以下に示す。

$$\tau t_e = \sum \exp \left(\frac{-E}{R} \times \left(\frac{1}{273.15+T} - \frac{1}{293.15} \right) \right) \Delta t \quad (1)$$

ここに、 τt_e ：温度 T(K) の等価材齢(日)

E ：見かけの活性化エネルギー(J/mol)

R ：気体定数(J/mol K)

T ：コンクリート温度 (K)

モルタルの強度増進は、以下に示すロジスティック曲線を近似した。

$$F = \frac{F_{inf}}{(1 + \exp(a \times \log_{10}(t) + b))} \quad (2)$$

ここに、 F ：積算温度 M での圧縮強度 (N/mm²),

F_{inf} ：最終到達強度(N/mm²),

t ：材齢(日),

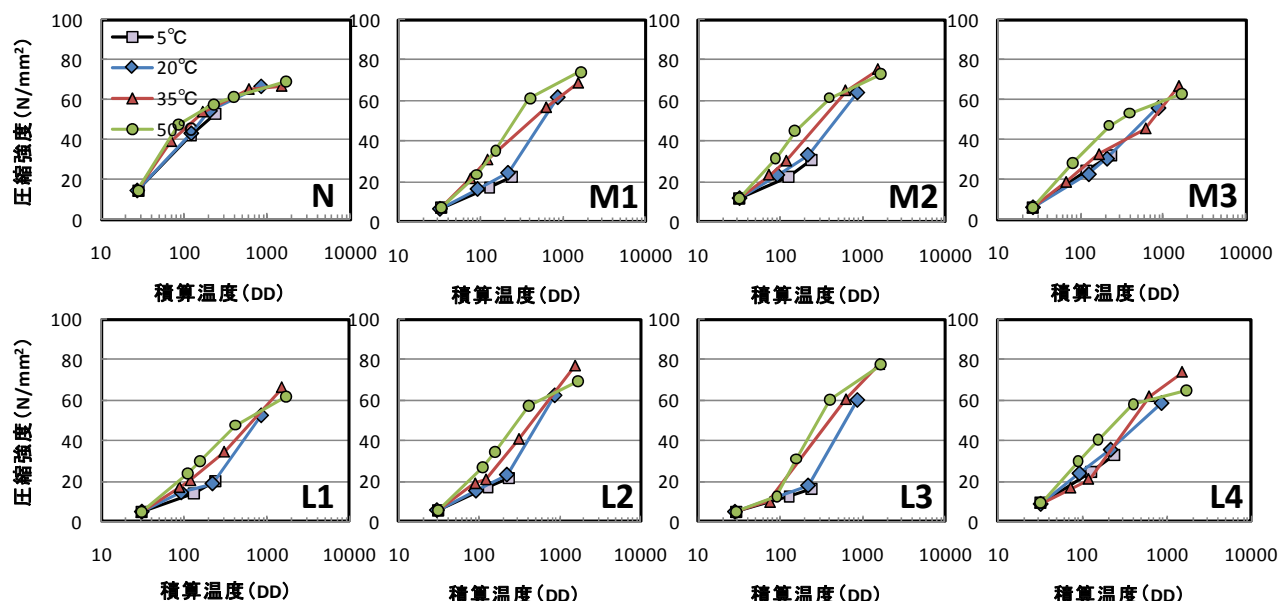
a, b ：実験定数

ただし、 F_{inf} は補外となる値を推定することとなるため、以下の関係を満たすものとする。

$$F_{inf} = {}_{20}F_{28} \times (1 + \exp(a \times \log_{10}(28) + b)) \quad (3)$$

ここに、 ${}_{20}F_{28}$ ：20℃における材齢 28 日での圧縮強度(N/mm²)

なお、長期強度は初期の温度履歴の影響を受け、高温で低下することが知られている⁵⁾。杉山ら⁶⁾によれば最も初期の高温履歴の影響を受けやすいとされる普通ポルトランドセメントでも、0.5 日までの履歴温度の影響が著しいとしている。その報告の中で前養生 20℃24h の後に高温履歴を受けると、温度 45℃では 365 日強度が 20℃の強度に対し 97%であった。本研究では打設後 24 時間は 20℃一定とし、その後高温での養生を開始している。そのため、長期強度に及ぼす高温の影響は大きくないとして養生温度によらず最終到達強度は(3)式により



図－2 積算温度と圧縮強度の関係

表されるとした。

式(1)(2)(3)により、養生温度の異なる強度増進が一義的に表されるとして、実験結果に適合するよう非線形最小二乗法により実験定数 a, b および見かけの活性化エネルギー E の値を作製した 8 種類のモルタルごとに求めた。

表－3 に作製したモルタルそれぞれで得られた見かけの活性化エネルギー E および実測強度と近似式による計算強度の相関係数を示す。図－3 に実測強度と計算強度の関係をセメント種別ごとに示す。図に示した通り、実測強度と計算強度は良い対応を示し、相関係数もすべてのモルタルで 0.98 以上と高かった。また、最終到達強度の 20℃28 日強度に対する比は、実験結果からはずれる値を推定しているものの、同一のセメント種類では極端に異なる値を示したものはなかった。

このことから、ここで得られたロジスティック曲線を用いた強度増進の近似式は、それぞれのモルタルの強度増進をよく表すものと考えられる。

4.3 セメントの鉱物組成と見かけの活性化エネルギー

得られた見かけの活性化エネルギーとセメントの鉱物組成との関係を図－4 に示す。鉱物組成が見かけの活性化エネルギーの値に及ぼす影響を検討するため、見かけの活性化エネルギーと鉱物組成の関係を線形であるとして近似してその影響の有無を検定することとした。すなわち、帰無仮説を鉱物組成の影響はない、直線式の説明変数の係数が 0 となるとして検定を行った⁷⁾。図中の有意差はこれにより得られた結果を記した。

C_3S, C_2S, C_3A の割合を説明変数とした場合に、仮説は確率 5% で棄却された。本研究で使用了セメントの範囲では、見かけの活性化エネルギーの値には C_3S, C_2S, C_3A が影響を与えるものと考えられる。ただし、これらの値はお互いに相関が高く、それぞれを説明変数とした重回帰分析で表現することはできない。そこで、セメントの鉱物組成の違いを明確に表す指標値として C_2S に対する C_3S の比で表すこととした。図－5 に、 C_3S/C_2S 比と得られた見かけの活性化エネルギーの値の関係を示す。ここでも、この関係を線形で近似し、影響の有無を検定した。その結果、仮説は確率 1% で棄却され、その影響を明確に表すことができた。このことから、見かけの活性化エネルギーの値は以下で示される。

$$E = -4070 \times \frac{C_3S(\%)}{C_2S(\%)} + 38010 \quad (4)$$

ここに、 C_3S, C_2S : セメント中 Bogue 式による C_3S, C_2S それぞれの割合(%)

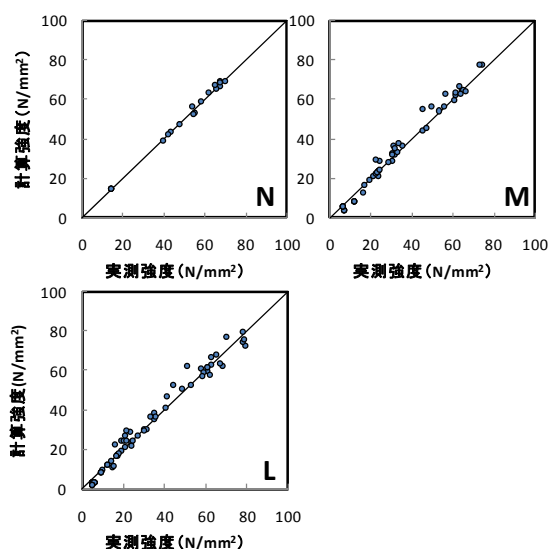
図－6 に実験から得られた見かけの活性化エネルギーの値と式(4)により算出された見かけの活性化エネルギーの関係を示す。重相関係数が 0.889, 決定係数 0.789 となり、実験から得られた見かけの活性化エネルギーの

値は式(4)によりほぼ表すことができていた。

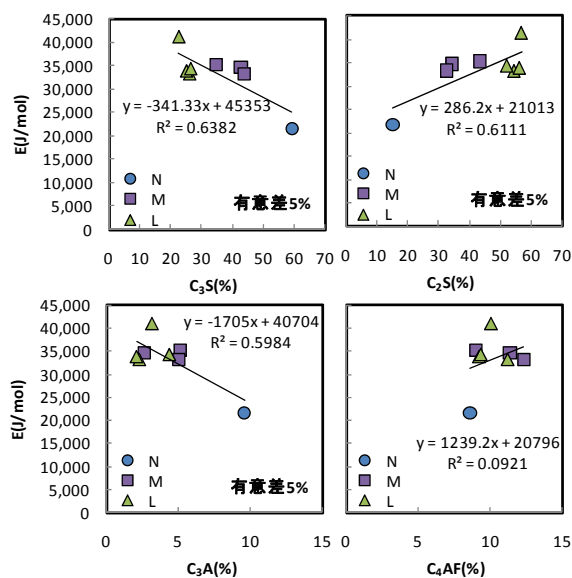
図－7 に式(4)により鉱物組成から計算された見かけの活性化エネルギーの値を用いて計算した等価材齢と実測強度の関係を示す。なお、図中の点線は「4.2 節」

表－3 見かけの活性化エネルギーと最終到達強度の比および実測強度と計算強度の相関係数

セメント種類	E (J/mol)	$F_{inf}/20F_{28}$	相関係数
N	21570	1.06	0.998
M1	34586	1.33	0.992
M2	35233	1.28	0.994
M3	33217	1.27	0.992
L1	33130	1.38	0.988
L2	33763	1.30	0.984
L3	41131	1.38	0.996
L4	34232	1.23	0.994



図－3 実測強度と計算強度の関係



図－4 セメントの鉱物組成割合と見かけの活性化エネルギーの値の関係

で得られた強度増進の近似曲線である。鉱物組成と養生温度の異なるモルタルの強度増進は、等価材齢でその温度時間依存性を表すことで、すべての温度条件を一義的に表すことができていた。また、普通ポルトランドセメントでは、積算温度で表した際には養生温度による初期強度発現のずれがあることが指摘されている¹⁾が、等価材齢による評価ではそれが認められなくなっていた。

本研究で得られた見かけの活性化エネルギーの値を既報²⁾のコンクリートで得られた値と比較する。既報の水セメント比 50% のコンクリートでは、普通ポルトランドセメントで 25.9kJ/mol、中庸熱ポルトランドセメントで 32.1kJ/mol、低熱ポルトランドセメントで 38.8kJ/mol であった。既報とほぼ同じ鉱物組成をもつセメントは普通ポルトランドセメント N と低熱ポルトランドセメント L1 であり、見かけの活性化エネルギーの値は N が 22,053J/mol、L1 が 35,912J/mol となった。モルタルでの値がコンクリートの値に比べて 1 割程度小さくなった。これは、養生温度がコンクリートでは 5~35℃、モルタルは 5~50℃ の範囲であり、20℃ 以上の高温側の水準が両者で異なることによるものと考えられる。

図-8 に積算温度と Arrhenius 式での等価材齢の比較を示す。積算温度も、以下の形で表すことで等価材齢として扱うことができる。

$$M t_e = \sum \frac{T_c + t_0}{20 + t_0} \Delta t \quad (5)$$

ここに、 $M t_e$ ：積算温度式での等価材齢(日)

T_c ：コンクリート温度(℃)

t_0 ：基準温度

また、小山ら⁸⁾は低熱ポルトランドセメントの強度増進の温度依存性は(5)式の基準温度を 0℃ とすることで表せるとしている。そのため、図には基準温度-10℃ とあわ

せて、0℃ の場合も示した。見かけの活性化エネルギーの値は、本実験で得られた範囲を代表する値とした。普通ポルトランドセメントでは、活性化エネルギーの値が 20,000J/mol 程度であり、これは基準温度を-10℃ とした積算温度からの等価材齢とほぼ一致していた。一方、見かけの活性化エネルギーの値が 35,000~40,000J/mol の中庸熱、低熱ポルトランドセメントは 20℃ より低い温度範

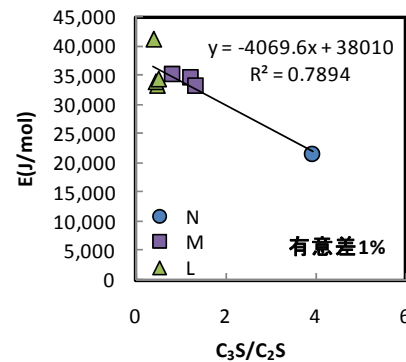


図-5 C_3S/C_2S 比と見かけの活性化エネルギーの値の関係

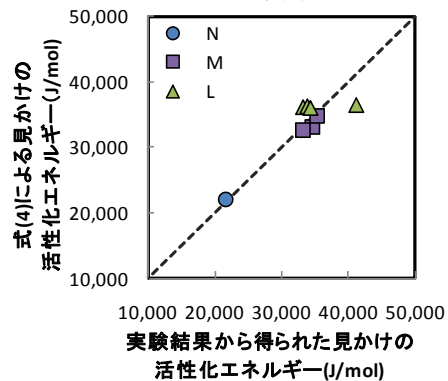


図-6 実験から得られた見かけの活性化エネルギーと式(4)による見かけの活性化エネルギーの関係

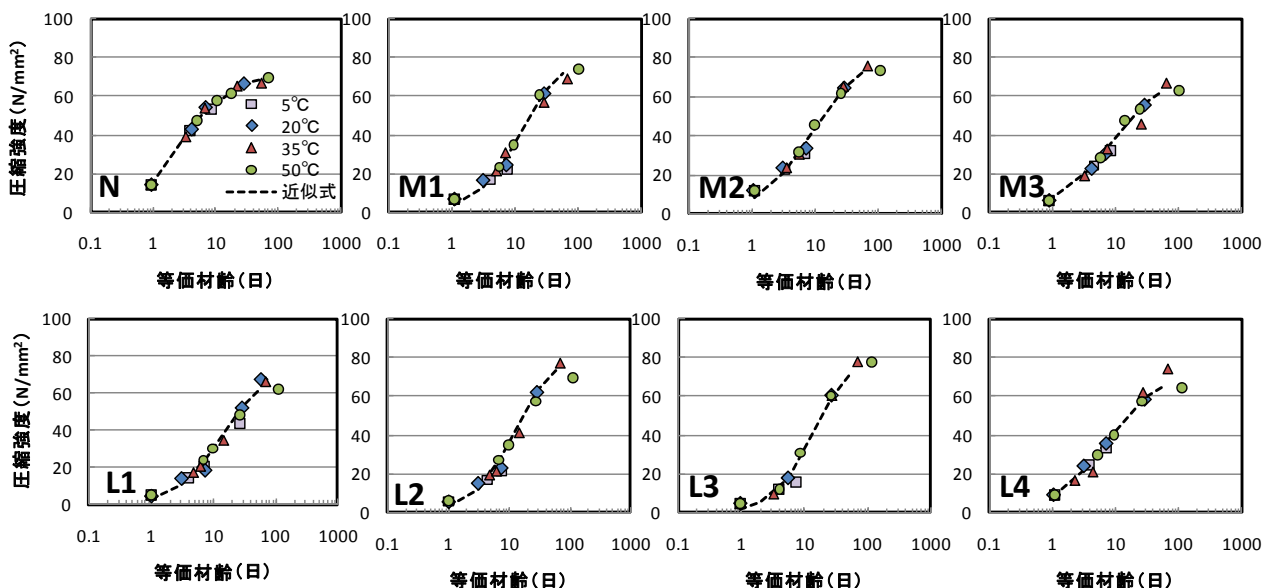
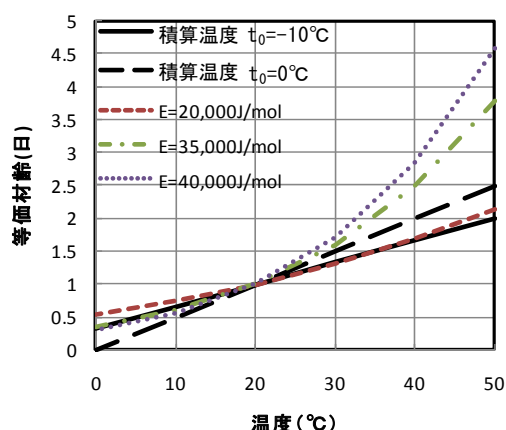


図-7 式(4)から計算された見かけの活性化エネルギーによる等価材齢と圧縮強度の関係



図－8 温度と等価材齢の関係

図では、基準温度を-10℃とした積算温度と Arrhenius 式の値は大差がない。しかし、高温になるにつれ、その差は著しく大きくなり、50℃では基準温度を-10℃とした積算温度では 2 日、基準温度が 0℃では 2.5 日となるのに対し、見かけの活性化エネルギーを 35,000J/mol とすると、Arrhenius 式の等価材齢では 3.8 日と計算され、ほぼ 2 倍近い値となった。温度依存性の高い中庸熱、低熱ポルトランドセメントでは、積算温度はその温度依存性を表すことができず、基準温度を変えても、直線式である積算温度により温度依存性を表現するには温度範囲に限界があると考えられる。また、寒中コンクリート工事のように 0℃~20℃の温度範囲に限定されれば、図－7 の通り等価材齢と積算温度の違いはほとんど認められず、どちらの温度時間関数も有効な場合があると考えられる。しかしながら、寒中コンクリートでも部材断面の違いにより 20℃以上の温度履歴となることが想定される場合には、積算温度では温度時間依存性を表せないこととなるため、注意が必要である。

初期の高温履歴による長期強度への影響を無視できるとした実験条件において、モルタルの強度増進の温度依存性は、Arrhenius 則による等価材齢を温度時間関数として用いることで、異なる養生温度の強度増進が一義的に表現できた。さらに、直線式となる積算温度と比較してその有用性を示した。

また、本研究の範囲では、セメントの温度依存性をあらわす見かけの活性化エネルギーの値は、Bogue 式により求めた C_3S と C_2S 比の関数として得ることができた。

本実験は、標準砂を用いたモルタルにて行っており、同様の手法の追試験による比較が容易となる。今後は試験範囲をさらに拡大し、検討を行う予定である。

5. まとめ

- 1) 基準温度を-10℃とした積算温度は、中庸熱、低熱ポルトランドセメントに対応できる温度時間関数ではないことを示した。
- 2) Arrhenius 式による等価材齢は、普通ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントの温度時間関数として有効であることを示した。
- 3) モルタルの強度増進の温度依存性を表す見かけの活性化エネルギーの値は、使用したセメントの C_3S/C_2S 比から表すことができた。

謝辞

本実験の実施にあたり、太平洋セメント株式会社、宇部三菱セメント株式会社、日鐵セメント株式会社から材料のご提供を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) 日本建築学会：寒中コンクリート施工指針・同解説，pp. 218-226, 1998
- 2) 谷口円，桂修，松村宇，吉野利幸：各種セメントを使用したコンクリートの圧縮強度増進性状，コンクリート工学年次論文集，Vol. 30, No. 1, 2008
- 3) 浅賀喜与志，大門正機，小西和夫，吉田孝三郎：低熱セメントの各構成鉱物の水和反応に及ぼす養生温度の影響，セメント・コンクリート論文集，No. 45, pp. 58-63, 1991
- 4) 因幡芳樹，永田浩治，洪奎，嵩英雄：各種セメントを用いたコンクリートの強度発現に及ぼす養生温度の影響，コンクリート工学年次論文報告集，vol. 22, No. 2, pp. 475-480, 2000
- 5) A. M. Neville: Properties of Concrete -fourth edition, pp. 359-365, 2002
- 6) 杉山央，梶田佳寛：初期高温履歴を受けたコンクリートの長期強度発現性，日本建築学会構造系論文集，第 515 号，pp. 23-30, 1999
- 7) 養谷千風彦：回帰分析のはなし，東京図書，pp. 124-128, 1991
- 8) 小山宣幸，平田久則，上田厚元，小島利広：低熱ポルトランドセメントを用いたコンクリートの積算温度に関する一考察，コンクリート工学年次論文報告集，vol. 19, pp. 523-528, 1997