

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                                 |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | 伝導型熱量計による混合セメントの品質評価手法に関する研究                                                                                                                                                                    |
| Title(English)    | Quality evaluation method for blended cement by using conduction calorimeter                                                                                                                    |
| 著者(和文)            | 依田 侑也                                                                                                                                                                                           |
| Author(English)   | Yuya Yoda                                                                                                                                                                                       |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第10441号,<br>授与年月日:2017年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:宮内 雅浩,中島 章,岩波 光保,生駒 俊之,松下 祥子,坂井 悦郎                                                                    |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第10441号,<br>Conferred date:2017/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                            |
| Type(English)     | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                                 |

# 伝導型熱量計による混合セメントの品質評価手法 に関する研究

Quality evaluation method for blended cement  
by using conduction calorimeter

依田 侑也

|                                         |          |
|-----------------------------------------|----------|
| 1 章 序論                                  | ・ ・ ・ 1  |
| 1. 1 本研究の背景                             | ・ ・ ・ 1  |
| 1. 2 伝導型熱量計と水和発熱量を用いた既往の研究および本研究の目的     | ・ ・ ・ 7  |
| 1. 2. 1 伝導型熱量計の開発と反応解析への利用に関する既往の研究     | ・ ・ ・ 7  |
| 1. 2. 2 水和発熱量と物性の関係に関する既往の研究            | ・ ・ ・ 10 |
| 1. 2. 3 本研究の目的                          | ・ ・ ・ 12 |
| 1. 3 本論文の構成                             | ・ ・ ・ 14 |
| 参考文献                                    | ・ ・ ・ 16 |
| 2 章 混合セメントおよび混合材のキャラクタリゼーション技術          | ・ ・ ・ 19 |
| 2. 1 混合セメントの材料組成の分析手法                   | ・ ・ ・ 19 |
| 2. 1. 1 画像解析による混合セメント中の混合材種類および混合量の定量   | ・ ・ ・ 19 |
| 2. 1. 2 リートベルト解析によるポルトランドセメントの鉱物組成の定量   | ・ ・ ・ 24 |
| 2. 2 ポルトランドセメントや混合材の水和反応の解析手法           | ・ ・ ・ 28 |
| 2. 2. 1 水和熱の測定                          | ・ ・ ・ 28 |
| 2. 2. 2 X線回折-内部標準法、リートベルト解析             | ・ ・ ・ 28 |
| 2. 2. 3 結合水量                            | ・ ・ ・ 29 |
| 2. 2. 4 選択溶解法による高炉スラグ微粉末とフライアッシュの反応度の定量 | ・ ・ ・ 30 |
| 2. 2. 5 画像解析による反応度の定量                   | ・ ・ ・ 31 |
| 2. 2. 6 伝導型熱量計およびリートベルト解析の定量精度の検証       | ・ ・ ・ 33 |
| 2. 3 混合セメントの物性および混合材の反応性の迅速判定手法         | ・ ・ ・ 45 |
| 2. 3. 1 混合セメントの物性の迅速判定手法                | ・ ・ ・ 45 |
| 2. 3. 2 混合材単体の反応性の迅速判定手法                | ・ ・ ・ 52 |
| 2. 4 まとめ                                | ・ ・ ・ 60 |
| 参考文献                                    | ・ ・ ・ 61 |

|         |                                 |           |
|---------|---------------------------------|-----------|
| 3 章     | 伝導型熱量計による混合セメントの凝結特性の推定         | ・ ・ ・ 63  |
| 3. 1    | はじめに                            | ・ ・ ・ 63  |
| 3. 2    | ペーストの見かけ粘度の変化と水和反応の関係           | ・ ・ ・ 64  |
| 3. 2. 1 | 実験概要                            | ・ ・ ・ 64  |
| 3. 2. 2 | 実験結果および考察                       | ・ ・ ・ 66  |
| 3. 3    | 凝結特性と水和反応の関係                    | ・ ・ ・ 72  |
| 3. 3. 1 | 実験概要                            | ・ ・ ・ 72  |
| 3. 3. 2 | 結果および考察                         | ・ ・ ・ 74  |
| 3. 4    | まとめ                             | ・ ・ ・ 81  |
|         | 参考文献                            | ・ ・ ・ 82  |
| 4 章     | 伝導型熱量計による混合セメントの強度特性の推定         | ・ ・ ・ 83  |
| 4. 1    | はじめに                            | ・ ・ ・ 83  |
| 4. 2    | 伝導型熱量計による鉱物組成の異なるセメントの強度特性の推定   | ・ ・ ・ 85  |
| 4. 2. 1 | 実験概要                            | ・ ・ ・ 85  |
| 4. 2. 2 | 結果および考察                         | ・ ・ ・ 87  |
| 4. 3    | 混合セメント中の混合材由来の反応熱の分離手法          | ・ ・ ・ 94  |
| 4. 3. 1 | 実験概要                            | ・ ・ ・ 94  |
| 4. 3. 2 | 実験結果および考察                       | ・ ・ ・ 96  |
| 4. 4    | 伝導型熱量計による混合セメントの強度特性の推定         | ・ ・ ・ 101 |
| 4. 4. 1 | 実験概要                            | ・ ・ ・ 101 |
| 4. 4. 2 | 結果および考察                         | ・ ・ ・ 103 |
| 4. 5    | 伝導型熱量計による養生温度の異なる場合の強度特性の推定     | ・ ・ ・ 110 |
| 4. 5. 1 | 実験概要                            | ・ ・ ・ 110 |
| 4. 5. 2 | 実験結果および考察                       | ・ ・ ・ 110 |
| 4. 6    | 伝導型熱量計による混合材の化学組成が異なる場合の強度特性の推定 | ・ ・ ・ 118 |
| 4. 6. 1 | 使用材料                            | ・ ・ ・ 118 |
| 4. 6. 2 | 実験結果および考察                       | ・ ・ ・ 119 |
| 4. 7    | 水和発熱量から算定したゲル空隙比を用いた考察          | ・ ・ ・ 122 |
| 4. 8    | まとめ                             | ・ ・ ・ 131 |
|         | 参考文献                            | ・ ・ ・ 132 |

|                                           |           |
|-------------------------------------------|-----------|
| 5 章 水和反応モデルを利用した混合セメントの品質予測               | ・ ・ ・ 134 |
| 5. 1 はじめに                                 | ・ ・ ・ 134 |
| 5. 2 粒度分布を考慮した水和反応モデル                     | ・ ・ ・ 136 |
| 5. 3 水和反応モデルを用いた鉱物組成が異なる場合の反応の定式化         | ・ ・ ・ 139 |
| 5. 3. 1 使用材料                              | ・ ・ ・ 139 |
| 5. 3. 2 数値解析結果                            | ・ ・ ・ 141 |
| 5. 4 水和反応モデルを用いた混合セメントの反応の定式化             | ・ ・ ・ 144 |
| 5. 4. 1 20℃の水和反応の定式化                      | ・ ・ ・ 144 |
| 5. 4. 2 10℃および30℃の水和反応の定式化                | ・ ・ ・ 149 |
| 5. 5 水和反応モデルを用いた混合材の化学組成が異なる場合の反応の定式化     | ・ ・ ・ 152 |
| 5. 5. 1 使用材料                              | ・ ・ ・ 152 |
| 5. 5. 2 数値解析結果                            | ・ ・ ・ 153 |
| 5. 5. 3 迅速判定手法の結果を利用した化学組成が異なる混合材の物理定数の推定 | ・ ・ 156   |
| 5. 6 水和反応モデルを利用した3成分系モルタルおよびコンクリートの強度予測   | ・ ・ ・ 157 |
| 5. 6. 1 標準養生を行ったモルタルの強度予測                 | ・ ・ ・ 157 |
| 5. 6. 2 標準養生を行ったコンクリートの強度予測               | ・ ・ ・ 164 |
| 5. 7 まとめ                                  | ・ ・ ・ 170 |
| 参考文献                                      | ・ ・ ・ 170 |
| 6 章 結論                                    | ・ ・ ・ 172 |
| 英文要約(Summary)                             | ・ ・ ・ 175 |
| 本研究に関連する研究報告                              | ・ ・ ・ 178 |
| 謝辞                                        | ・ ・ ・ 180 |

## 1 章 序論

### 1. 1 本研究の背景

我が国は、2010 年の 1 億 2806 万人をピークに人口減少が始まり、さらに極めて速いスピードで高齢化も進みつつある。2030 年までの 20 年間、貴重な労働力である生産年齢人口は毎年 1% 近く減少していくことが見込まれている。

建設業の建設投資額は国内総生産の約 1 割を占める基幹産業であり、全就業者数の約 8% を占めるものである。一方、「建設ハンドブック 2015」<sup>1</sup>によれば、Fig.1-1-1 に示すように、現在の投資額は平成 4 年度（1992 年度）のピーク時の 61% 程度、建設業の許可業者数は平成 11 年度（1999 年度）のピーク時の 79% 程度と、低迷している。

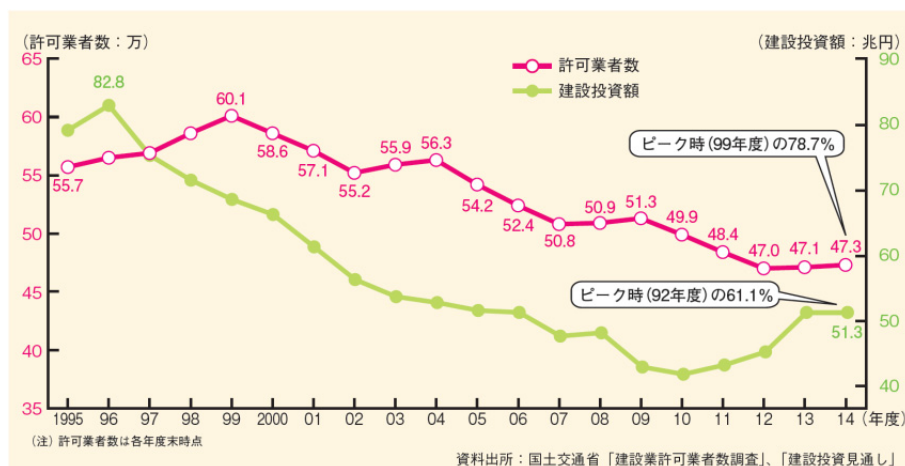


Fig. 1-1-1 Trends in construction investment and number of authorized trader

国内の建設需要の低下も一つの要因となり、建設企業は海外需要に目を向け始め、我が国の建設企業の海外における工事受注高は Fig.1-1-2 に示す通り、2009 年度から年々増加傾向にあり、2014 年度には過去最高額の受注額となっている。また、その地域別の割合は、Fig.1-1-3 に示す通り、アジアが最も多く、北米、中東の順に続く<sup>2</sup>。

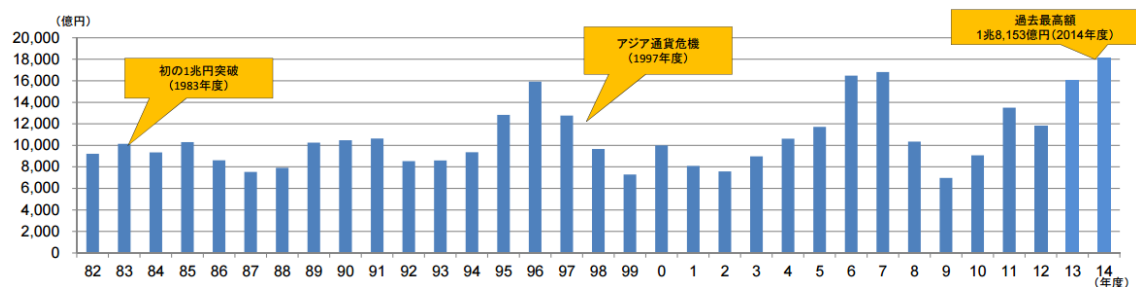


Fig. 1-1-2 Construction orders of Japanese construction company in overseas

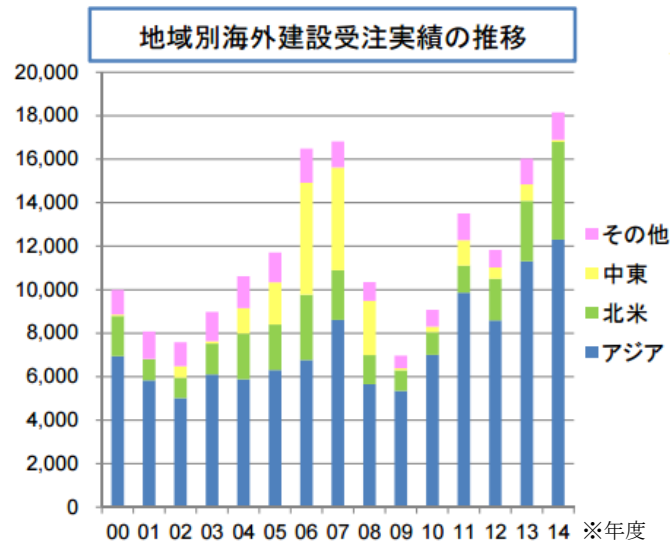


Fig. 1-1-3 Change of overseas construction order experience of Each region

このように、海外において建設工事を行う機会は増加している。海外において建設工事を行う場合の基幹材料となるコンクリートに使用するセメント・水・骨材などの材料は、ほぼすべて現地で調達し、「地産地消」を行う必要がある。一方、海外における材料の規格は国によって様々であるため、場合によっては日本で使用したことのない材料を使用して、コンクリート工事を行う必要が生じる。

ここで、結合材であるセメントに目を向ける。COP21 では、新たに「パリ協定」による CO<sub>2</sub> の削減に関する法的枠組みが採択され、国内外において継続して CO<sub>2</sub> 削減が求められている。我が国のセメント・コンクリート業界における CO<sub>2</sub> の削減手法としては、セメントクリンカーの低温焼成技術<sup>例えば3,4,5</sup>がある一方、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末などの混合材をポルトランドセメントに混合した、混合セメントを使用することでコンクリート製造時の CO<sub>2</sub> を削減する検討も行われている。しかし、Fig.1-1-4 に示す通り、国内における混合セメントの使用割合は全体の約 2 割にとどまっている<sup>6</sup>。

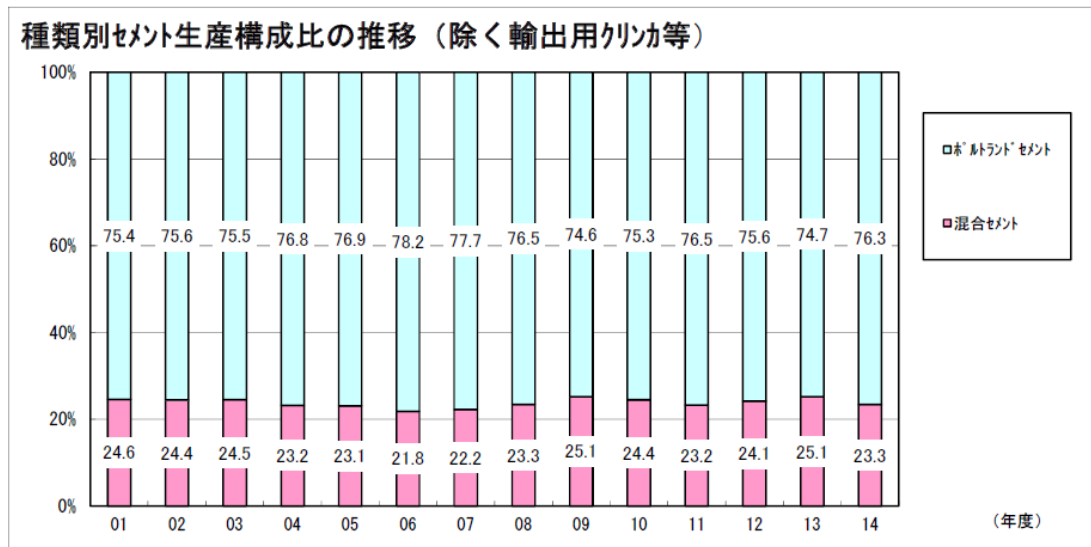


Fig. 1-1-4 Current status of blended cement use in Japan

海外に目を向けると、コンクリートの配調合設計における粉体量の考え方の違いから、日本と同じようなセメント単味で高い強度を発現する製品が、汎用強度レベルのコンクリートで使用される場合が少ない。汎用強度レベルのコンクリートに使用するセメントは、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末などの混合材をポルトランドセメントに混合することでセメントの強度を調整するとともに、CO<sub>2</sub>の削減を行っていることが多い。

この事例として、まず、欧州の混合セメントの利用の現状を Fig.1-1-5 に示す。CEM II ～ CEM V の混合セメントの利用が多いことが読み取れる。また、欧州のセメントの規格である、EN 197-1 を Table 1-1-1 に示す。この規格は、Admixture の欄に示される通り、ポルトランドセメントに対する混合材の置換量の幅が大変広い規格となっている。次に、世界各国のセメントに混合している混合材の量のデータ<sup>7</sup>を Fig.1-1-6 に示す。混合材の使用量は年々増加していることが確認でき、Fig.1-1-4 の日本のデータと比較すると混合材の使用量が多いことが確認できる。

以上の理由から、市場に出ているほとんどのセメントが混合セメントとなっている国もあり、海外で建設工事を行う際には混合セメントを利用することが多い。参考例として、Table 1-1-2、Fig.1-1-7～1-1-9 に、海外で実際に販売されているセメントの材料組成および物性値の例を示す<sup>8</sup>。比較対象として、R は混合材の入っていない普通ポルトランドセメント、M は市販の中熟ポルトランドセメント、N は市販の普通ポルトランドセメント、BB は市販の高炉セメント（何れも日本の製品）を併記した。セメント中の鉱物組成や材料組成が異なることが確認でき、それにより発現する流動性・凝結特性・強度特性がそれぞれ異なることが確認できる。このように、海外のポルトランドセメントおよび混合セメントは、

国内での使用経験が少ないため、従来の日本で使用している経験則からは、コンクリートとしての性能の推定が困難である。

そこで、実務においては、通常と異なる結合材や混和剤をコンクリートに用いる場合、実際の材料を用いた「試験練り」により性能の確認を行う。材料には骨材を含め様々な組み合わせがある一方、工事の準備期間には限りがあるため、通常は、最低限のセメント水比の異なるコンクリートを製造し、強度試験を行うことで配調合の妥当性を確認する。しかし、この方法では、ある地域のコンクリートの基本的な強度特性を確認するには十分であるが、耐久性に関する情報がほとんど得られないことや、地域や国が異なった場合、再度同一の確認を行わなければならない、作り上げた経験則を次の工事に生かすことができないことに問題がある。

この問題の解決のため、混合セメントの水和反応に関する情報を利用し、物性の発現する原理を考慮することでコンクリートの配調合の決定を行う技術を構築する。混合セメントの水和反応から硬化体の組織を推定し、物性や耐久性を推定・予測する統一的な指標が設定できれば、あらゆる地域で過去の水和反応と物性の関係を活かした合理的な配調合設計が可能となる。

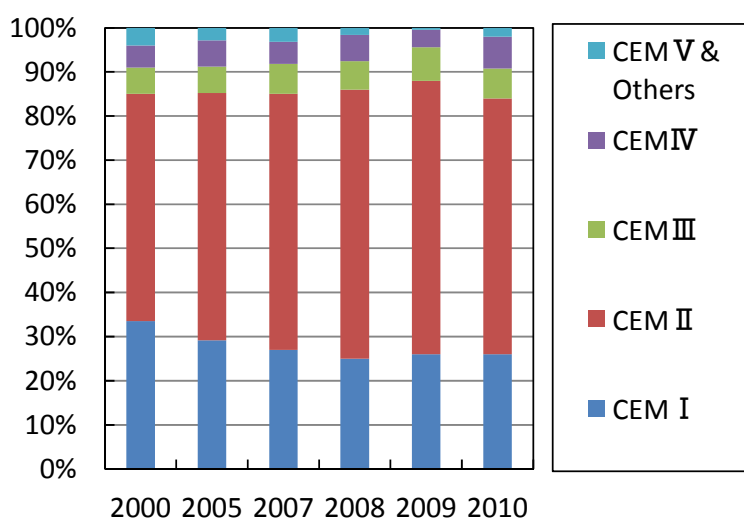


Fig. 1-1-5 Domestic deliveries by cement type CEMBUREAU 2000-2010

Table 1-1-1 Composition of common cements on EN 197-1:2011 (mass%)

| Main types | Name                      | Symbol     | Clinker | Admixture                 | Minor additional constituents |
|------------|---------------------------|------------|---------|---------------------------|-------------------------------|
| CEM I      | Portland cement           | CEM I      | 95-100  | —                         | 0-5                           |
| CEM II     | Portland-composite cement | CEM II/A-Δ | 80-94   | 6-20(Δ)                   | 0-5                           |
|            |                           | CEM II/B-Δ | 65-79   | 21-35(Δ)                  | 0-5                           |
| CEM III    | Blast furnace cement      | CEM III/A  | 35-64   | 36-65(S)                  | 0-5                           |
|            |                           | CEM III/B  | 20-34   | 66-80(S)                  | 0-5                           |
|            |                           | CEM III/C  | 5-19    | 81-95(S)                  | 0-5                           |
| CEM IV     | Pozzolanic cement         | CEM IV/A   | 65-89   | 11-35(D,P,Q,V,W)          | 0-5                           |
|            |                           | CEM IV/B   | 45-64   | 36-55(D,P,Q,V,W)          | 0-5                           |
| CEM V      | Composite cement          | CEM V/A    | 40-64   | 18-30(S)+18-30(D,P,Q,V,W) | 0-5                           |
|            |                           | CEM V/B    | 20-38   | 31-49(S)+31-49(D,P,Q,V,W) | 0-5                           |

Δ : Granulated blast furnace slag (S), Pozzolanic materials (P : Natural, Q : Industrial), Fly ashes (V : Siliceous, W : Calcareous), Burnt shale (T)  
Limestone (L : TOC < 0.50%, LL : TOC < 0.20%), Silica fume (D), Someone(M)

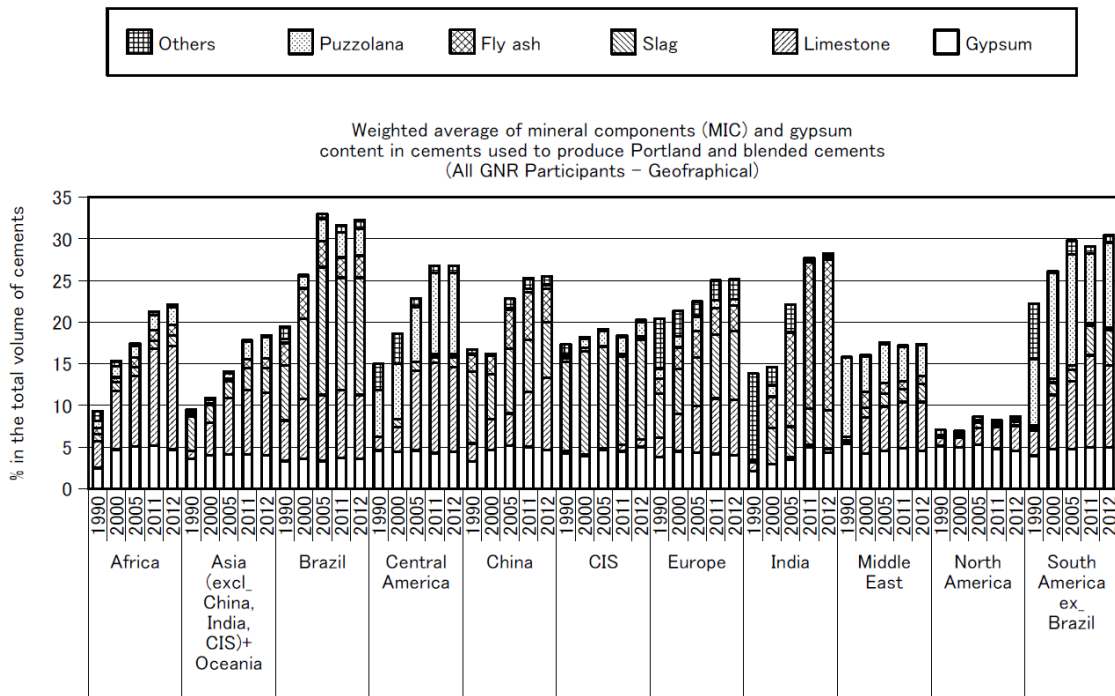


Fig. 1-1-6 Weighted averages of mineral components (MIC) in cements used to produce Portland and blended cements

Table 1-1-2 Mineral composition (manufactured overseas factories)

| No. | C <sub>3</sub> S | C <sub>2</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>3</sub> A | Calcite | Quartz | Pericracc | Gypsum | Bassanite | Anhydrite | Amorphous |
|-----|------------------|------------------|-------------------|------------------|---------|--------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|
| R   | 64.9             | 17.2             | 9.7               | 5.0              | 0.0     | 0.0    | 0.4       | 0.3    | 2.3       | 0.0       | 0.0       |
| 1   | 52.2             | 16.3             | 9.0               | 3.4              | 4.6     | 0.3    | 1.7       | 0.4    | 0.2       | 2.5       | 9.4       |
| 2   | 62.1             | 16.4             | 8.1               | 10.1             | 0.0     | 0.2    | 0.2       | 0.0    | 2.2       | 0.2       | 0.6       |
| 3   | 60.7             | 16.3             | 8.7               | 4.3              | 2.3     | 0.2    | 0.6       | 0.8    | 1.7       | 0.0       | 4.3       |
| 4   | 59.7             | 17.6             | 9.7               | 4.9              | 3.0     | 0.1    | 0.6       | 0.0    | 4.3       | 0.0       | 0.2       |
| 5   | 64.6             | 13.6             | 7.0               | 8.8              | 0.0     | 0.1    | 0.9       | 0.1    | 4.2       | 0.2       | 0.5       |
| 6   | 60.0             | 12.1             | 10.1              | 4.3              | 5.4     | 1.2    | 0.5       | 1.4    | 1.5       | 0.0       | 3.4       |
| 7   | 68.2             | 9.4              | 11.3              | 3.8              | 2.2     | 0.1    | 2.4       | 0.3    | 1.9       | 0.0       | 0.4       |
| 8   | 60.2             | 8.9              | 8.9               | 4.7              | 11.9    | 0.1    | 3.3       | 0.1    | 1.7       | 0.0       | 0.2       |
| 9   | 18.8             | 3.9              | 3.5               | 1.8              | 0.9     | 0.1    | 1.1       | 0.3    | 2.3       | 0.3       | 67.1      |

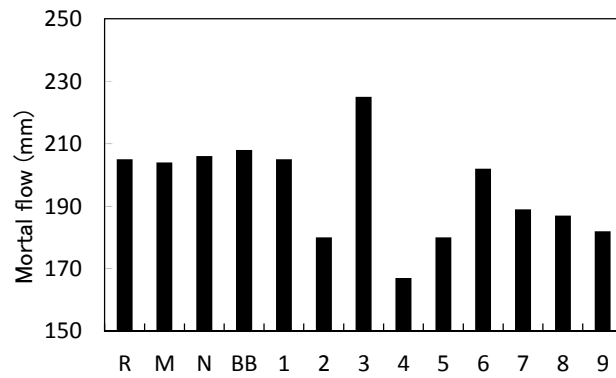


Fig. 1-1-7 Results of mortal flow (manufactured overseas factories)

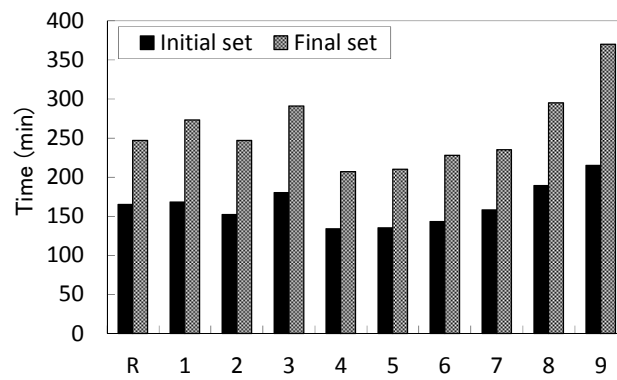


Fig. 1-1-8 Results of setting time (manufactured overseas factories)

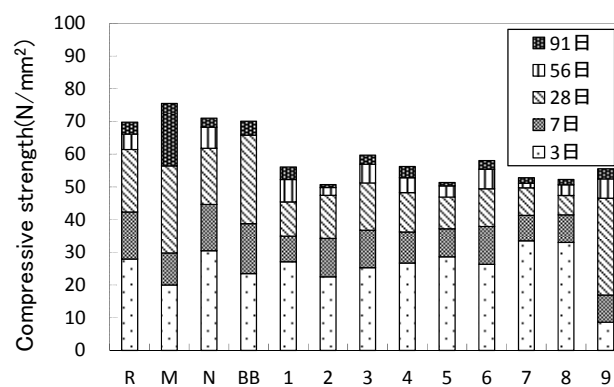


Fig. 1-1-9 Compressive strength on hardened samples (manufactured overseas factories)

## 1. 2 伝導型熱量計と水和発熱量を用いた既往の研究および本研究の目的

本論文の目的は、混合セメントの水和反応の情報から、発現する主物性である凝結特性および強度特性を推定・予測できる技術の構築である。水和反応の情報を取得する方法としては、伝導型熱量計の利用に着目した。伝導型熱量計による水和反応熱の測定は、再現性が良く、多点測定や養生温度の制御が可能であり、測定者によって差違も生じにくい<sup>9</sup>。この特徴は、気温が日本と異なり、技術者が不足しがちな海外においては、極めて有効な手段となり得る。なお、近年、海外では、溶解熱法と比較して精度や再現性のよい方法であることが認められ、ASTM C 1702:2015、CEN/TR 16632:2014などで伝導型熱量計による測定方法が規格化されてきている。

1.2 項では、セメントの水和発熱量測定方法の変遷と水和発熱量を利用した既往の研究について記述した後、既往の研究において検討されていない課題を示し、本研究の特色を示す。

### 1. 2. 1 伝導型熱量計の開発と反応解析への利用に関する既往の研究

ポルトランドセメントの水和によって発生する水和発熱量を利用して水和反応解析を行う研究は数多く行われている<sup>10</sup>。例えば、1913年に開発された Beals による真空瓶熱量計は、長時間にわたる測定ができないことに問題があり、溶解熱熱量計を使用した溶解熱法が開発された。溶解熱法は、ヘスの法則によって水和前後の溶解熱によって水和発熱量を求める方法であり、1930年代前半に、Woods ら<sup>11</sup>や Davis ら<sup>12</sup>により提案され、水和発熱量とセメント組成との関係が調べられた。50年代の Verbeck ら<sup>13</sup>の研究は、20種のセメントについて13年までの水和発熱量を測定し、水和発熱量に対する各化合物の分担係数を計算した。1960年代の W.J.McCoy<sup>14</sup>や鈴川ら<sup>15</sup>の論文に、溶解熱法の方法について詳しくまとめられているが、溶解熱法は間接的に熱量を測定する方法であることや、測定方法に熟練の技術が必要なこと、測定値のバラつきが大きいことに問題がある。

また、溶解熱法で行うことのできない、連続的かつ直接的な熱量の測定を行うことを目的に、伝導型熱量計の開発が始まった。Carlson<sup>16</sup>は、1937年に最初に伝熱熱量計を自作した。その後、Leach<sup>17</sup>が1946年に、Carlsonの助言によって伝導型熱量計を試作し、ポルトランドセメントの石膏の添加量を決める研究に利用している。しかし、この熱量計では使用する試料量が多く、定温測定が主目的にも関わらず、温度上昇が大きいことに問題があった。

そこで、各国の研究者が1960年代から伝導型熱量計の改良・試作をそれぞれ開始した。Danielsson<sup>18</sup>は、装置全体を恒温水槽につけることで定温測定が実現できる方法を考案し、Stein<sup>19</sup>はアルミニウムブロックを恒温槽とする熱量計を試作した。Monfore ら<sup>20</sup>は、Stein 型の試料容器を恒温水槽に浸漬し、少量のセメント試料でも、注水直後から数日にわたるセメントの発熱速度を測定できる熱量計を報告している。

日本では、森ら<sup>21</sup>、Kondo ら<sup>22</sup>、Kawada<sup>23</sup>らによる Leach 型の改良伝導型熱量計の報告がある。また、藤井ら<sup>24</sup>は、1964年に、注水直後の水和発熱量を測定する機構および手法を開

発している。Leach 型の改良伝導型熱量計における研究例として、Kondo らは  $C_3S$  の水和速度と反応機構について X 線回折装置、双子型伝導型熱量計等を用いて測定している研究<sup>25</sup>や、 $C_2S$  の水和反応過程について 24 時間までの発熱測定を行い、水和発熱量の変化から  $C_3S$  の水和過程を考察している研究<sup>26</sup>などを報告している。また、1960 年から 1967 年までに発表された基礎的な研究を総括し、合わせて反応機構と速度を基礎的に解明するため主として純粋物の水和についての研究結果を示している<sup>27,28</sup>。川田らは、カルシウムシリケート相の初期水和過程を測定し、石膏や塩化カルシウム添加による凝結促進による初期強度増進の研究<sup>29</sup>を行っている。また、鉱物質微粉末としてフライアッシュをポルトランドセメントに添加したときの初期におけるポルトランドセメントの水和率の増加の過程を発熱速度により考察している<sup>30</sup>。

近藤らは、その後も伝導型熱量計の改良に精力的に取り組み、1968 年に、Monfore らの装置を改良して、任意温度の測定を行う機構を実装し、測定精度を向上させている。この熱量計を使用して、 $C_3S$  の発熱速度の温度依存性に関して研究を行っている<sup>31</sup>。また、1975 年に、1 点のみの測定であった伝導型熱量計を、基準用サーモモジュール（熱量検出体）を 1 つ別に用いることで、多点測定ができるように改良している<sup>32</sup>。さらに坂井ら<sup>9</sup>はこの流れを汲み、1997 年に多点測定はできるが、試料のセットを同時にしなければならない従来の熱量計を改良し、比較セルと測定セルを独立した双子型にし、サーモモジュールをそれぞれに配置することで、最大 12 点の任意の時間における測定開始を可能としている。その後は、サーモモジュールの高機能化により 2005 年にナノワットレベルまで測定可能な伝導型熱量計が開発されたが、セメント化学の分野で主に使用されている装置は、概ね 1997 年に開発された熱量計と同等の熱起電力を持つサーモモジュールを用いたものである。2010 年には、これまで使用されていた熱量計から空気恒温槽をなくすことで小型化し、ペルチェ素子による電氣的な制御を取り入れることで温度を一定に制御できるように改良した製品が販売された。この熱量計は、空気恒温槽がないため、若干ベースラインの精度が落ちるが、価格が抑えられるため、汎用型の熱量計として近年セメント・混和材・混和剤の反応解析における基本的なツールの位置づけで広範に使用されている。例えば、Atarashi ら<sup>33</sup>は、コンクリートのスラッジ水中に含まれる未水和セメントの再利用を目的に、グルコン酸ナトリウムを遅延剤として添加した場合の水和反応の変化や、硝酸マグネシウムを加えた場合の水和反応の再活性化について、汎用型の熱量計を用いて検討している。

熱量計の心臓部となるサーモモジュールの開発年度、熱起電力性能、使用されている熱量計のタイプの例を Table1-2-1 に示す<sup>34</sup>。本研究で主に使用している伝導型熱量計は、Fig. 1-2-1 に示す 2010 年に開発された汎用型の 6 点式のものであり、サーモモジュールの熱起電力が 29.8(mV/K)のものを使用している。3 章の凝結試験の検討では、Fig.1-2-2 に示す、注水直後からの水和発熱量を測定するための内練り機構を有した伝導型熱量計を使用し、サーモモジュールの熱起電力は 53.3(mV/K)のものを使用している。

Table 1-2-1 Transition of accuracy of thermo-module

| Year | Amount of detecting element (n) | Sensitivity (mV/K) | Calorimeter in use       |
|------|---------------------------------|--------------------|--------------------------|
| 1961 | 8                               | 3.2                |                          |
| 1965 | 16                              | 6.5                |                          |
| 1968 | 71                              | 29.8               | 6-point type Calorimeter |
| 1972 | 127                             | 53.3               | 3-point type Calorimeter |
| 1984 | 330                             | 135                |                          |
| 2005 | 418                             | 176                | 1-point type Calorimeter |



Fig. 1-2-1 Outer mixing type conduction calorimeter (Six-point type)



Fig. 1-2-2 Inner mixing type conduction calorimeter

## 1. 2. 2 水和発熱量と物性の関係に関する既往の研究

次に、セメントの水和発熱量と発現する物性の関係を検討している既往の研究について整理する。

F.Keil<sup>35</sup>は、1957年に高炉セメントはポルトランドセメントにくらべて強度発現が遅いが、溶解熱法により得られた水和発熱量もこれに比例して低いことを示している。

後藤ら<sup>36</sup>は、1961年に9種のポルトランドセメントに対して高炉スラグ微粉末をB種相当、C種相当に置換した高炉セメントを試製し、圧縮強度と水和発熱量を溶解熱法により取得している。また、1962年には、同様に化学成分、石膏の影響について検討している。

L.E. Copeland and D.L. Kantro<sup>37</sup>は1962年に溶解熱法で得られた水和発熱量とモルタル強さ、セメント組成の間に高度の相関が認められ、各セメント化合物の水和発熱量の大きさは $C_3A, C_4AF, C_3S, C_2S$ の順であったことを報告している。

P.Brzakovic<sup>38</sup>は、1962年にユーゴスラビアの16種類のセメントの水和発熱量を溶解熱法で測定した結果、強さとの相関はみられなかったが、化学成分、原料との相関は大きいことを報告している。また、高炉セメント、ポゾランセメントの水和発熱量は予想値との差が大きいことを示している。

W.J.McCoy<sup>14</sup>は、1963年に溶解熱法により種々のポルトランドセメントの水和発熱量、I～V型セメントの水和発熱量と強度との関係について検討している。

H.Lehmann and W.Roesky<sup>39</sup>は、1965年にポルトランドセメントおよび高炉セメント硬化体( $W/C=0.4$ )について材令3~90日および養生温度1、5、20℃における圧縮強さ、化学結合水、水和発熱量、比表面積、体積収縮の諸性質を調べ、水和生成物をX線で同定している。水和発熱量については溶解熱熱量計を使用して測定し、同一の圧縮強さにおける水和発熱量は高炉セメントがポルトランドセメントより低い、いずれの場合も上記材令および養生温度の範囲において水和発熱量と非蒸発水量との間に直線関係が成り立ち、類似の水和過程および生成物を得ることを示唆している。

花田ら<sup>40</sup>は、1966年にガラス量の異なる高炉スラグを作成し、高炉セメントを試製し、ガラス量の異なる高炉スラグの溶解熱の違いはほとんどないこと、圧縮強度はガラス量によって異なることを示している。

和田ら<sup>41</sup>は、1966年に、粉末度の異なる高炉セメントを試製し、圧縮強度や水和発熱量を取得することにより、粒子径ごとに高炉スラグの強度や水和発熱量への寄与度を評価している。

戸谷ら<sup>42</sup>は、1980年に、伝導型熱量計を用いて、6種類の高炉スラグを30%置換した場合の水和発熱量の測定を行っている。また、置換率を20~80%にした場合の測定も併せて行い、低置換率の高炉セメントの水和発熱量が普通ポルトランドセメントより高くなる理由について考察している。

Uchikawaら<sup>43</sup>は、1984年に石膏の量と種類が異なる普通ポルトランドセメントにおいて、セメントの初期水和発熱量と凝結特性の関係を検討し、発熱速度の立ち上がりから最大の

発熱速度を示す時間の間で、始発および終結の時間がくすることを示している。また、1985年<sup>44</sup>に微量成分量が異なる普通ポルトランドセメントの場合について、1995年<sup>45</sup>に普通ポルトランドセメントに4種の混和剤を添加した場合について、同様の凝結のタイミングについてのデータを示している。

内田<sup>46</sup>は、1986年に伝導型熱量計を用いて、20~60℃の様々な養生温度における発熱速度と積算発熱量の連続的なデータを用いて、コンクリートの断熱温度上昇量を推定する手法について提案している。

Uchikawa ら<sup>47</sup>は、1992年に伝導型熱量計を用いて、ポルトランドセメント6種、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、混和剤2種を用いた系において、初期水和発熱量とペーストのフローの経時変化の関係を示している。

中野<sup>48</sup>は、1994年にマスコンクリート用に開発されたフライアッシュや高炉スラグ微粉末を高置換した様々な超低発熱セメントの既往の研究をまとめ、強度と溶解熱法により求められた水和発熱量の関係を検討している。その結果、クリンカー30~50%、高炉スラグ20~60%、フライアッシュ10~30%の範囲の3成分セメントは、同一の強度発現性を得るための水和発熱量が小さく、低発熱型セメントとして優れていると評価している。

Viviana F.ら<sup>49</sup>は、1994年に普通ポルトランドセメントに対して10~90%、天然ポゾラン、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末を置換した場合の圧縮強度、曲げ強度、溶解熱法により求めた水和発熱量を報告している。

Zelic.J ら<sup>50</sup>は、2004年に伝導型熱量計を使用して算出した水和度と、様々な置換率のシリカフェームを含んだモルタルの強度発現性について検討し、水和度と強度発現性の関係は、シリカフェームの置換率によって異なるため、個別に補正が必要だとしている。

Ioan.M ら<sup>51</sup>は、2007年にBFSを10~20%程度置換したセメント70点において、半断熱熱量計と反応促進剤( $\text{CaCl}_2$ )を使用して、最大温度上昇量から求められた水和発熱量と強度発現性の関係について検討し、強度発現性を迅速に求められるとしている。

坂井らは<sup>52</sup>、2007年にアルミネート相量の異なるセメントに高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末を添加した系について、注水直後から60分までの結合材の反応熱に対して、熱電対を検出素子とした熱量計により測定することで、混和剤と結合材の相互作用を含めた流動性について推定する手法を提案している。

新ら<sup>53</sup>は、2008年に粉末度の異なる高炉スラグ微粉末を添加した系において、注水直後から60分までの結合材の反応熱に対して、熱電対を検出素子とした熱量計により測定することで、混和剤と結合材の相互作用を含めた流動性について推定する手法を提案している。

D.P.Bentz ら<sup>54</sup>は、2012年に既往の研究の様々な伝導型熱量計で得られたセメントの発熱量とモルタルの圧縮強度の関係について検討している。粉末度の異なるポルトランドセメントと、ほぼ同じ組成のポルトランドセメントの積算発熱量と圧縮強度の関係は大きいのが、石灰石微粉末を混合した系ではその関係性はやや小さくなり、フライアッシュの混合された系については、積算発熱量と圧縮強度の関係がさらに小さくなることを報告している。

また、単位セメント量あたりではなく、単位水量あたりの積算発熱量で整理することにより、水セメント比が異なる場合でも積算発熱量と圧縮強度の関係が同一の関係で整理できることを示している。

### 1. 2. 3 本研究の目的

1.2.2 項における既往の研究の調査から、水和発熱量と凝結特性・強度特性の関係に関して既に検討されている範囲および未解決の問題を示す。

凝結特性に関しては、通常の急結が起こらない範囲のポルトランドセメントに関しては、Uchikawa らの研究により、伝導型熱量計で得られる誘導期の終わりから、発熱速度の最大値を示すまでの時間までの間のどこかのタイミングで、始発および終結となることが様々なポルトランドセメントの場合で示されている。一方、凝結特性に及ぼす水和物の影響としては、エトリンガイトと水酸化カルシウムの影響があることが示されているが、乾燥を行った試料での反応解析の結果であり、乾燥を行うと本来は析出していない水和物が、乾燥時に析出している可能性があり、適切な評価が出来ていない可能性があると思われる。また、特に高炉セメント系では検討がないことが問題である。

強度特性に関しては、溶解熱法により求められた混合セメント系の水和発熱量と強度特性のデータは多い。しかしながら、溶解熱法は間接的に熱量を求める方法であること、元々熟練の技術を要するのに加えて、混合材が使用されている場合は、より分析が難しくなること、測定者によってデータが異なる可能性があることに問題がある。そのため、混和材の置換率によって水和発熱量が変化するという報告や、同一の強度を発現するために必要な水和発熱量の範囲を提示するにとどまっており、水和発熱量から強度特性を評価する手法の提案がないことが問題である。

一方、伝導型熱量計を使用した既往の研究は、まず、材齢 7 日以降の比較的長期の測定を行い、強度特性に関して検討した事例がない。また、高炉スラグ微粉末の置換率が 30% 以上の領域の水和発熱量と強度発現性の関係については検討がない。30% 以下を検討している Ioan.M らの検討においては、伝導型熱量計ではなく半断熱熱量計と呼ばれる特殊な熱量計を用いた結果である。また、この方法においては、ある材齢における熱量から強度を推定することが示されているが、判定をする材齢の記述が無く、早期判定を行うタイミングが試験体によって異なる場合、熱量が装置外に放出されている期間が異なるため、同一の熱量で評価ができていない可能性がある。D.P.Bentz らの検討においては、鉱物組成が同程度で粉末度が異なるポルトランドセメントおよび、CEM I 相当のポルトランドセメント系では水和発熱量と圧縮強度の関係はほぼ同一の関係となるデータが示されているが、石灰石微粉末を用いた系や、特にフライアッシュを混合した系においては、水和発熱量と圧縮強度の関係は異なっており、同一の評価直線上で評価できていないことが問題である。加えて、ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末、フライアッシュが同時に存在している 3 成分系セメントの場合の検討が存在しない点などが問題である。

本論文の目的は、「混合セメントにおいて水和反応から発現する主物性である凝結特性および強度特性を推定・予測できる技術の構築」であり、既往の研究の調査によって検討されていない事項を考慮すると、本論文で詳細に検討すべき項目および本研究の主な特色となる点は次の3点であり、主に3～5章で検討を行う。

- 3 章      特に高炉スラグ微粉末を使用した場合の、凝結特性に及ぼす水和反応および水和物の影響度を明らかにし、伝導型熱量計を用いて材齢 1 日までの水和発熱量の取得を行い、凝結特性の推定を可能とする。
- 4 章      様々な粉末度、化学組成、材料組成、養生温度の混合セメント系全般において、伝導型熱量計を用いて材齢 28 日までの水和発熱量の取得を行い、強度特性の推定を可能とする。
- 5 章      様々な粉末度、化学組成、材料組成、養生温度の混合セメントを用いた場合の反応をモデル化し、市販の混合セメントを使用した場合に反応モデルから一般的なコンクリートの強度特性を予測できる仕組みを構築する。

### 1. 3 本論文の構成

本論文は、「伝導型熱量計による混合セメントの品質評価手法に関する研究」と題し、6章から構成されており、Fig. 1-3-1 にその構成を示す。

**第1章「序論」**では、本研究を行うに至った社会的な背景を述べ、国内のセメントと異なる物性発現傾向を持つ海外の混合セメントの品質評価方法の必要性について述べる。また、既往の研究の調査および課題の整理を行い、本研究の目的および特色を示す。

**第2章「混合セメントおよび混合材のキャラクタリゼーション」**では、市販の混合セメントは規格値内でも材料組成に関してはある程度幅を持っており、現状、ユーザーには材料組成が判別不可能である背景から、まず、混合セメント中の混合材種類、混合材量、ポルトランドセメントの鉱物組成を決定する手法を検討する。次に、実際のコンクリートプラントに納入される混合セメントや混合材の日常的な品質管理や選別を目的に、1日以内に規格値内であるかどうかを判定する迅速法について検討する。

**第3章「伝導型熱量計による混合セメントの凝結特性の推定」**では、材齢10時間程度までのごく初期材齢の物性である凝結特性と水和反応の関係について検討する。凝結特性は、施工計画や配調合設計において必要であるにも関わらず、通常の試験法では膨大な時間と手間がかかることにも課題がある。そこで、凝結特性と水和反応の関係の解明のため、伝導型熱量計による測定および In-situ XRD による水和生成物の分析を行い、水和生成物が凝結性状に及ぼす影響度を整理する。また、間接的に水和生成物の量を示す水和発熱量により、凝結に至るタイミングを簡易的に推定する手法を検討する。

**第4章「伝導型熱量計による混合セメントの強度特性の推定」**では、既往の研究では伝導型熱量計で測定されることのなかった材齢7日以降の水和発熱量を取得し、水和発熱量と強度特性の関係性を明らかにする。強度特性は、設計・品質管理において必要不可欠な物性であるが、混合セメント系の強度発現メカニズムの解明は十分になされていない。そこで、簡易かつ正確に多種多様の混合セメントの強度特性を推定することを目的に、ポルトランドセメントの種類、混合材の種類、粉末度、化学組成、混合材量、養生温度をパラメータとし、材齢1日から材齢28日までの伝導型熱量計で得られた積算発熱量から圧縮強度を推定する手法を構築する。

**第5章「水和反応モデルを利用した混合セメントの品質予測」**では、市販の混合セメントの水和反応を予測する手法を検討する。混合セメントの水和反応の予測には、相川らが提案した粒度分布を考慮した水和反応モデルを用い、混合セメントのベースセメントの構成化合物、混合材の種類や量およびセメントや混合材の粉末度を用いて混合セメントの品質を予測する手法や、材料組成が不明な場合には材齢1日程度の水和発熱量の測定から強度特性を予測する手法を検討する。

**第6章「結論」**では、本論文の結論を述べ、評価システムを実行するに際のフローを示す。

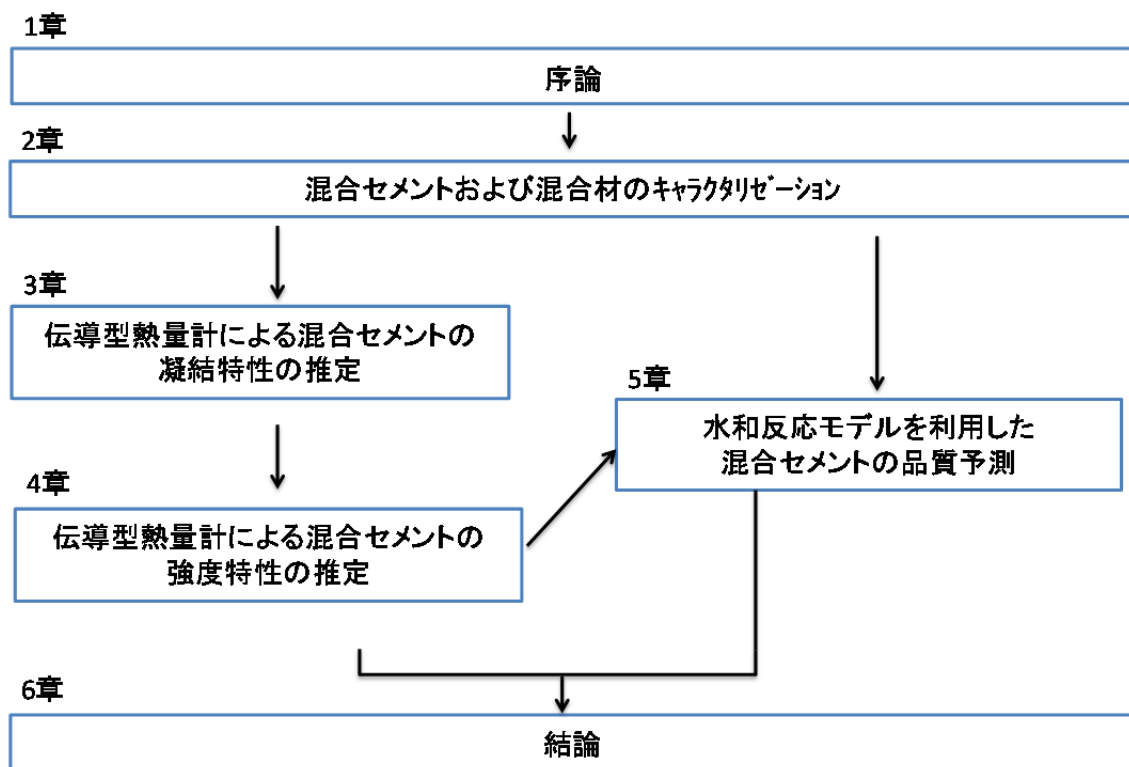


Fig. 1-3-1 Configuration on this thesis

本論文では、セメント科学の慣例に従いセメント構成化合物、セメント鉱物の化学式は次の略記号を用いて表記している。

$\text{CaO} = \text{C}$ 、 $\text{SiO}_2 = \text{S}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$ 、 $\text{SO}_3 = \bar{\text{S}}$ 、 $\text{CO}_3 = \bar{\text{C}}$ 、 $\text{H}_2\text{O} = \text{H}$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$

また、混合材のうち、高炉スラグ微粉末は BFS、フライアッシュは FA、石灰石微粉末は LSP と略記することがある。

## 参考文献

- <sup>1</sup> 日本建設業連合会：建設業ハンドブック 2015、  
<http://www.nikkenren.com/publication/handbook.html>
- <sup>2</sup> 国土交通省：建設業を取り巻く情勢・変化 参考資料  
<http://www.mlit.go.jp/common/001121700.pdf>
- <sup>3</sup> 吉川知久：鉱化剤を用いたセメントクリンカーの低温焼成、無機マテリアル、No.18、  
pp.20-24 (2011)
- <sup>4</sup> 安藝朋子、新島瞬、黒川大亮、平尾宙：省エネルギー型汎用セメントの開発、セメント・  
コンクリート論文集、Vol. 68、pp. 103-109 (2014)
- <sup>5</sup> 茶林敬司、新見龍男、永田宏志、加藤弘義：低温焼成型クリンカーの実機キルン焼成試験  
結果および試製セメントの物性、セメント・コンクリート論文集 Vol.69、pp.124-130 (2015)
- <sup>6</sup> セメント協会ホームページ <http://www.jcassoc.or.jp/cement/>
- <sup>7</sup> GNR Project Reporting CO<sub>2</sub>  
[http://www.wbcsdcement.org/GNR-2012/geo/GNR-Indicator\\_3219-geo.html](http://www.wbcsdcement.org/GNR-2012/geo/GNR-Indicator_3219-geo.html)
- <sup>8</sup> 依田侑也、寺本篤史、黒田泰弘、新大軌：コンダクションカロリメーターを使用した海外  
セメントの品質評価手法、セメント・コンクリート論文集、Vol.67、pp.116-122 (2013)
- <sup>9</sup> 坂井悦郎、堤健児、大門正機：多点式サンドイッチ型カロリメーターによるセメントの水  
和反応の測定、セメント・コンクリート論文集、No.51、pp.68-71 (1997)
- <sup>10</sup> 内田清彦：水和熱と強さ発現 Appendix:セメントの水和発熱測定方法、わかりやすいセメ  
ント科学、セメント協会、pp.34-36 (1993)
- <sup>11</sup> H.Woods et al : Ind.Eng. Chem., 84, pp.1207-1214 (1932)
- <sup>12</sup> R.E.Davis et al : J.Amer. Concrete Inst., 5, pp.485-497 (1934)
- <sup>13</sup> G.J.Verbeck and C.W.Foster : Proc.ASTM,50,pp.1235-1262 (1950)
- <sup>14</sup> W.J.McCoy : Significance of Tests for Heat of Hydration of Cement, ASTM Proceedings, 63,  
pp.861~865 (1963)
- <sup>15</sup> 鈴川論一：セメントの水和熱、セメント・コンクリート、No253、pp.78-80 (1968)
- <sup>16</sup> R.W.Carlson : Proc. Highway Reseach Board, 17, pp.350-367 (1937)
- <sup>17</sup> W.Leach,Proc.Am.Soc, Testing Materials 46, p.1252 (1946)
- <sup>18</sup> U.Danielsson, 4<sup>th</sup> intern. Symp. Chem. Cement, Washington, pp.519-526 (1960)
- <sup>19</sup> H.N.Stein: J. Appl chem. 11, pp.474-490 (1961)
- <sup>20</sup> G.E.Monfore,Borje Ost : An Isothermal Conduction Calorimeter for Study of the Early Hydration  
Reactions of Portland Cements, J. of the PCA Res & Dev. Lab.,8 [2] ,pp.13-20 (1966)
- <sup>21</sup> 森、赤石：セメント技術年報、8、pp.60-66 (1954)
- <sup>22</sup> R.Kondo: Proc. 4<sup>th</sup> Intern. Symp. Cement, Washington, pp.973-975 (1960)
- <sup>23</sup> N.kawada and Y.nemoto : Z.K.G.56.2, pp.65-71 (1967)
- <sup>24</sup> 藤井欽二郎、渡辺正、萩原清一：ポルトランドセメントの接触水和熱について、セメン  
ト技術年報、Vol.18、pp120-125 (1964)
- <sup>25</sup> R.Kondo,S.Ueda : Kinetics and Mechanisms of the Hydration, Proc.5<sup>th</sup> Int.Symp. Chem. Cement,  
Tokyo, The Cement Association of Japan, II , pp.203-255 (1968)
- <sup>26</sup> 近藤連一、植田俊郎、小玉正雄：3CaO・SiO<sub>2</sub>の水和反応過程、セメント技術年報, XXI,  
pp.83-91 (1967)
- <sup>27</sup> 近藤連一、植田俊郎：セメントの水和反応の機構と速度(その1)、セメント・コンクリー  
ト、No268、pp.2-11 (1968)
- <sup>28</sup> 近藤連一、植田俊郎：セメントの水和反応の機構と速度(その2)、セメント・コンクリー  
ト、No269、pp.15~26 (1969)
- <sup>29</sup> 川田尚哉、根本明洋：カルシウムシリケート相の初期の水和過程、セメント技術年報、XX、  
pp.68-74 (1966)

- <sup>30</sup> 川田尚哉、根本明洋：フライアッシュを添加した時のポルトランドセメントの初期水和過程、セメント技術年報、XXII、pp.124-128 (1968)
- <sup>31</sup> 近藤連一、大門正機、秋葉徳二：コンダクションカロリメーターによるセメントの水和に関する研究、セメント技術年報、Vol.22、pp.73-78 (1968)
- <sup>32</sup> 近藤連一、大門正機、坂井悦郎、岩崎孝：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.29、pp.57-60 (1975)
- <sup>33</sup> D. Atarashi, Y. Aikawa, Y. Yoda, M. Miyauchi, E. Sakai : Cement Recycling System Using Sodium Gluconate, Proceedings of the 11th CANMET/ACI International Conference Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete vol.:ACI SP-302, pp.437-448 (2015)
- <sup>34</sup> 株式会社東京理工：熱量計 やさしい解説とかしこい利用法、p.3
- <sup>35</sup> F.Keil : Slag Cement, Proc. 3rd Int. Symp. Chem. Cement, London, Cement and Concrete Association, pp.530-571 (1954)
- <sup>36</sup> 後藤一夫、花田光雄、宮入英彦：高炉セメントに関する研究－主としてクリンカーの化学成分の影響、セメント技術年報、pp.82-87 (1961)
- <sup>37</sup> L.E. Copeland, D.L. Kantro : Chemistry of Hydration of Portland Cement, II , Kinetics of the Hydration of Portland Cement, Proc, 4th Int. Symp.Chem. Cement, Washington, N.B.S. Monograph No.43, pp.443-453 (1962)
- <sup>38</sup> P.Brzakovic : Heat of Hydration of Sixteen Yugoslav Cements, Chem. Abst., p.56 (1962) 8303c
- <sup>39</sup> H.Lehmann, W.Roesky : Festigkeitsentwicklung und Hydratation von Portland-und Huttzementen bei 20°, 5° und 1°, Tonind.-Ztg., 89 [15/16] ,pp.337~350 (1965)
- <sup>40</sup> 花田光雄、宮入英彦、河内廸：高炉セメントに関する研究、セメント技術年報、pp.171-175 (1966)
- <sup>41</sup> 和田定雄、井川健：高炉セメントの品質におよぼすスラグ粉末粒度構成の影響、セメント技術年報、pp.176-180 (1966)
- <sup>42</sup> 戸谷陽一、斉藤豊、片山哲哉、田中弘文：高炉セメントの水和熱の研究、セメント技術年報、pp.74-77 (1980)
- <sup>43</sup> H. Uchikawa, S. Uchida, K. Ogawa, S. Hanehara: Influence of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaSO}_4$  on the initial hydration of clinker having different burning degree, Vol.14, pp.645-656 (1984)
- <sup>44</sup> H. Uchikawa, K. Ogawa, S. Uchida: Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.561-572 (1985)
- <sup>45</sup> H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara: Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.25, pp.353-364 (1995)
- <sup>46</sup> 内田清彦、榊原弘之、斉藤豊：積算発熱量に基づくセメントの水和発熱速度の定式化と温度上昇の予測、コンクリート工学論文集、Vol.24、No.4、pp.105-113 (1986)
- <sup>47</sup> H. Uchikawa, S. Hanehara, T. Shirasawa, D. Sawaki, : Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.22, pp.1115-1129 (1992)
- <sup>48</sup> 中野錦一：概説/超低発熱セメント、セメント・コンクリート、No.563、pp.2-12 (1994)
- <sup>49</sup> Viviana F., Oscar R. : Mineral admixtures contribution to the development of heat of hydration and strength, American Society for testing and materials, pp.150-158 (1994)
- <sup>50</sup> Zelic, J., Rusic, D., Krstulovic, R., A Mathematical Model for Prediction of Compressive Strength in Cement-Silica Fume Blends, Cement and Concrete Research, Vol. 34, pp.2319-2328, (2004)
- <sup>51</sup> Ioan, M., Radu, L., and Mandoiu, C., Software-Enhanced Method for Rapid Determination of the Early Heat of Hydration of Cement CEM II/A and B-S to Predict the 28-day Compressive Strength,

---

Proceedings of the 1st International Proficiency Testing Conference, Sinaia, Romania, Oct. 11-13, pp.355-362 (2007)

<sup>52</sup> 坂井悦郎、山田貴之、新大軌、丸屋英二：アルミネート相量の異なるセメントの流動性に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響、セメント・コンクリート論文集、No. 61、pp.8-13 (2007)

<sup>53</sup> 新大軌、丸屋英二、濱幸雄、坂井悦郎：粉末度の異なる高炉スラグ微粉末を混和したセメントペーストの流動特性、セメント・コンクリート論文集、No. 62、pp.33-38 (2008)

<sup>54</sup> Bentz DP, Barrett T, De la Varga I, Weiss WJ. : Relating compressive strength to heat release in mortars. Adv Civ Eng Mater, 1(1), 14, pp.1-16 (2012)

## 2章 混合セメントおよび混合材のキャラクタリゼーション技術

### 2. 1 混合セメントの材料組成の分析手法

混合セメントは、各国・各地域のセメントの規格に従って製造されるが、市販のセメントに混合できる混合材の量・性能の規格値には幅があり、その量は使用するユーザーには通常開示されない。

また、セメントの製造ロットやセメントメーカーが異なると、同じ規格値の製品でも、発現する物性が異なる場合がある。そのため、混合セメント中の材料組成を分析する手法について検討を行った。

#### 2. 1. 1 画像解析による混合セメント中の混合材種類および混合量の定量

##### 2. 1. 1. 1 使用材料および分析方法

使用した材料は市販の普通ポルトランドセメントに対し、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを混合したセメントである。試料をエポキシ樹脂と練り混ぜ、硬化させた。これについて、鏡面研磨薄片を作製し、表面に電気の導通を付与する目的で炭素を蒸着した。これを、分析試料とした。

反射電子（BSE）検出器およびエネルギー分散型 X 線分析装置（EDS）を付属した走査電子顕微鏡（SEM）を用い、試料の粒子解析を行った。これにより得られた粒子ごとの半定量分析結果（質量濃度）を基に、各粒子をセメントと混合材に分類し、各相に分類された粒子の面積割合から、各材料の構成割合を求めた。なお粒子解析とは、二次電子像や反射電子像について行う画像解析である。画像から評価対象の粒子を分離・抽出し、粒子の円相当径、面積、周囲長、円形度、アスペクト比などの幾何学的特性値を求めることができる。これに、EDS による化学組成分析を併用することで、形状の特徴だけでなく、化学組成の特徴からも粒子を分類することが可能であり、鉄鋼などの介在物の分析・抽出などに用いられている<sup>1</sup>。使用装置と観察および粒子解析の条件を Table 2-1-1-1 に示す。

Table 2-1-1-1 Used equipment and particle analysis conditions

| 使用装置                   |                      |
|------------------------|----------------------|
| 電界放出形走査電子顕微鏡           | JSM-7001F（日本電子(株)）   |
| 付属装置/粒子解析ソフト           | BSE検出器：SM-54060RBEI  |
| EDS検出器：INCA PentaFETx3 |                      |
| 粒子解析：INCA Feature      |                      |
| 観察条件                   |                      |
| 加速電圧                   | 15keV                |
| 照射電流                   | 700pA（ファラデーカップにより計測） |
| 観察倍率                   | 2000倍                |
| 粒子解析条件                 |                      |
| 取得画像                   | BSE像                 |
| BSE解像度                 | 1024×960             |
| 最小Featureサイズ           | 10ピクセル               |
| 粒子1点に対する分析時間           | 5秒                   |

分析対象の粒子数は約 5000 点とした。粒子をセメント、高炉スラグおよびフライアッシュそれぞれに分類するための閾値は、粒子解析を実施した視野の一部を反射電子像で観察し、そこに認められたセメント、高炉スラグおよびフライアッシュの EDS 半定量値を（質量濃度）参考にした。

## 2. 1. 1. 2 結果および考察

各相に分類するために使用したセメント、高炉スラグおよびフライアッシュの EDS 半定量値を Table 2-1-1-2～2-1-1-5 に、粒子解析に用いた反射電子像の一例を Photo 2-1-1-1 に示す。比較的明るく（白く）表示されている多角形の粒子がセメント、円形の粒子がフライアッシュであり、セメントに近い色調で表示されているより四角に近い粒子が高炉スラグである。

それぞれの化学組成において、セメントは Ca 濃度、高炉スラグは Mg 濃度、フライアッシュは Si 濃度が、他の相とと比較して質量濃度が高い。これらの質量濃度を閾値として用いれば、粒子を分類できるものと判断した。ただし、フライアッシュは粒子によって化学組成が異なり、ヘマタイト（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）やルチル（ $\text{TiO}_2$ ）を含有する粒子では Fe 濃度や Ti 濃度が高く、Si 濃度は低い。このほかに、Ca（カルシウム）や P（リン）をやや多めに含むものも認められている（フライアッシュ 2）<sup>2</sup>。フライアッシュの閾値は、これらを抽出できるよう複数の閾値を設けた。詳細な閾値は 2-1-1-6 に示す。

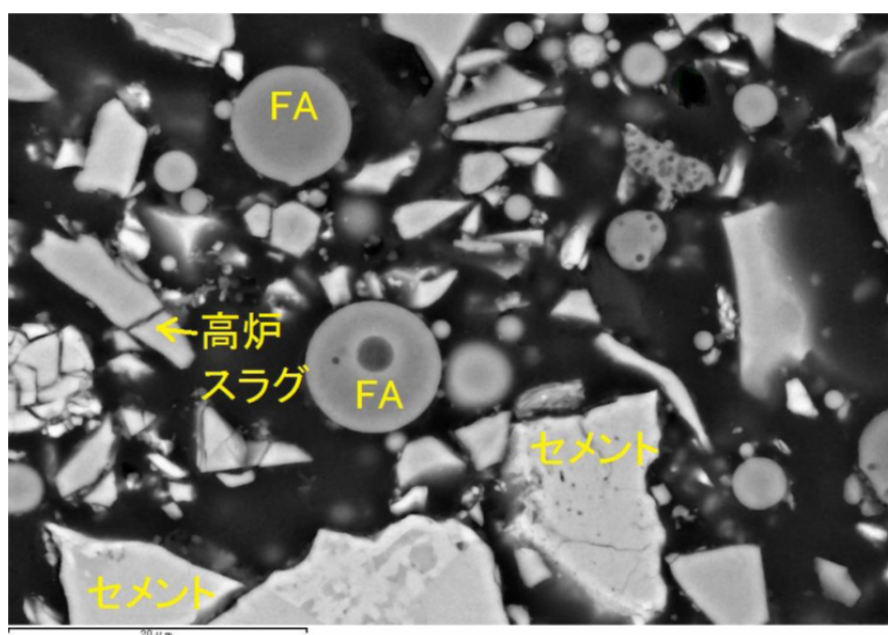


Photo 2-1-1-1 Back scattered electron image (one example)

Table 2-1-1-2 Determined by EDS Semi-quantitative value (mass %): Cement

| No.  | O    | Na  | Mg  | Al   | Si   | P   | S   | K   | Ca   | Ti  | Fe  |
|------|------|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| 1    | 35.1 | 0.0 | 0.9 | 3.0  | 10.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 50.7 | 0.0 | 0.0 |
| 2    | 34.7 | 0.0 | 0.0 | 0.9  | 11.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 53.4 | 0.0 | 0.0 |
| 3    | 35.2 | 0.0 | 0.0 | 1.5  | 11.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 51.7 | 0.0 | 0.0 |
| 4    | 34.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 12.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 53.0 | 0.0 | 0.0 |
| 5    | 36.9 | 0.0 | 0.0 | 1.3  | 14.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 46.9 | 0.0 | 0.0 |
| 6    | 34.8 | 0.0 | 1.2 | 7.8  | 7.2  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 42.3 | 0.0 | 6.7 |
| 7    | 35.6 | 0.0 | 0.8 | 2.4  | 11.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 49.6 | 0.0 | 0.0 |
| 8    | 34.4 | 0.0 | 1.8 | 7.9  | 6.7  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 39.7 | 0.0 | 9.6 |
| 9    | 36.6 | 0.0 | 0.0 | 2.3  | 13.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 47.4 | 0.0 | 0.0 |
| 10   | 35.6 | 0.0 | 0.9 | 2.9  | 12.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 43.7 | 0.0 | 3.9 |
| 11   | 34.7 | 0.0 | 1.2 | 8.4  | 6.8  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 41.6 | 0.0 | 7.3 |
| 12   | 35.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 12.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 52.5 | 0.0 | 0.0 |
| 13   | 35.0 | 0.0 | 0.0 | 2.4  | 10.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 51.9 | 0.0 | 0.0 |
| 14   | 35.4 | 0.0 | 1.1 | 3.1  | 10.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 49.8 | 0.0 | 0.0 |
| 15   | 35.4 | 0.0 | 0.0 | 0.9  | 12.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 51.4 | 0.0 | 0.0 |
| 16   | 34.9 | 0.0 | 0.0 | 0.8  | 11.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 52.7 | 0.0 | 0.0 |
| 17   | 40.2 | 0.0 | 2.6 | 6.2  | 15.5 | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 34.4 | 0.0 | 0.0 |
| 18   | 34.2 | 0.0 | 1.8 | 11.8 | 3.9  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 38.5 | 0.0 | 9.9 |
| 19   | 34.6 | 0.0 | 1.6 | 6.2  | 7.7  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 44.2 | 0.0 | 5.7 |
| 20   | 35.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 12.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 52.5 | 0.0 | 0.0 |
| Ave. | 35.4 | 0.0 | 0.7 | 3.5  | 10.7 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 47.4 | 0.0 | 2.2 |
| Min. | 34.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 3.9  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 34.4 | 0.0 | 0.0 |
| Max. | 40.2 | 0.0 | 2.6 | 11.8 | 15.5 | 0.0 | 1.0 | 1.0 | 53.4 | 0.0 | 9.9 |

Table 2-1-1-3 Determined by EDS Semi-quantitative value (mass %): BFS

| No.  | O    | Na  | Mg  | Al  | Si   | P   | S   | K   | Ca   | Ti  | Fe  |
|------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| 1    | 40.8 | 0.0 | 3.0 | 8.0 | 15.5 | 0.0 | 0.9 | 0.0 | 31.7 | 0.0 | 0.0 |
| 2    | 40.9 | 0.0 | 3.3 | 6.5 | 15.9 | 0.0 | 1.3 | 0.0 | 32.0 | 0.0 | 0.0 |
| 3    | 40.9 | 0.0 | 3.4 | 7.8 | 15.4 | 0.0 | 1.1 | 0.0 | 31.5 | 0.0 | 0.0 |
| 4    | 41.2 | 0.0 | 3.4 | 7.4 | 16.0 | 0.0 | 1.2 | 0.0 | 30.7 | 0.0 | 0.0 |
| 5    | 40.4 | 0.0 | 3.2 | 7.2 | 16.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 32.6 | 0.0 | 0.0 |
| 6    | 41.3 | 0.0 | 3.3 | 7.0 | 16.4 | 0.0 | 1.2 | 0.0 | 30.7 | 0.0 | 0.0 |
| 7    | 40.9 | 0.0 | 3.6 | 8.1 | 15.2 | 0.0 | 1.1 | 0.0 | 31.1 | 0.0 | 0.0 |
| 8    | 41.0 | 0.0 | 2.9 | 6.9 | 16.7 | 0.0 | 0.9 | 0.0 | 31.6 | 0.0 | 0.0 |
| 9    | 40.7 | 0.0 | 3.5 | 6.8 | 15.7 | 0.0 | 1.1 | 0.0 | 32.3 | 0.0 | 0.0 |
| 10   | 40.9 | 0.0 | 3.4 | 7.1 | 15.9 | 0.0 | 1.1 | 0.0 | 31.7 | 0.0 | 0.0 |
| Ave. | 40.9 | 0.0 | 3.3 | 7.3 | 15.9 | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 31.6 | 0.0 | 0.0 |
| Min. | 40.4 | 0.0 | 2.9 | 6.5 | 15.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 30.7 | 0.0 | 0.0 |
| Max. | 41.3 | 0.0 | 3.6 | 8.1 | 16.7 | 0.0 | 1.3 | 0.0 | 32.6 | 0.0 | 0.0 |

Table 2-1-1-4 Determined by EDS Semi-quantitative value (mass %): Fly ash 1

| No.  | O    | Na  | Mg  | Al   | Si   | P   | S   | K   | Ca  | Ti  | Fe  |
|------|------|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1    | 48.2 | 0.0 | 0.8 | 15.5 | 28.0 | 0.0 | 0.0 | 2.5 | 0.0 | 0.0 | 5.0 |
| 2    | 50.4 | 0.0 | 0.0 | 12.6 | 32.8 | 0.0 | 0.0 | 1.5 | 1.2 | 1.5 | 0.0 |
| 3    | 49.5 | 0.0 | 0.0 | 15.7 | 28.7 | 0.0 | 0.0 | 1.2 | 2.8 | 2.2 | 0.0 |
| 4    | 50.1 | 1.0 | 0.7 | 13.1 | 32.6 | 0.0 | 0.0 | 2.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 5    | 50.2 | 0.0 | 0.0 | 14.3 | 31.8 | 0.0 | 0.0 | 1.2 | 2.5 | 0.0 | 0.0 |
| 6    | 50.9 | 0.0 | 0.0 | 10.2 | 36.2 | 0.0 | 0.0 | 2.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 7    | 49.6 | 0.0 | 0.0 | 20.4 | 26.5 | 0.0 | 0.0 | 1.1 | 2.4 | 0.0 | 0.0 |
| 8    | 48.9 | 0.0 | 0.0 | 13.7 | 30.2 | 0.0 | 0.0 | 2.7 | 4.5 | 0.0 | 0.0 |
| 9    | 51.0 | 0.0 | 0.0 | 11.5 | 34.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.8 | 0.0 | 0.0 |
| 10   | 48.9 | 0.0 | 0.0 | 10.2 | 33.0 | 0.0 | 0.0 | 2.2 | 2.2 | 0.0 | 3.5 |
| Ave. | 49.8 | 0.1 | 0.2 | 13.7 | 31.5 | 0.0 | 0.0 | 1.8 | 1.8 | 0.4 | 0.8 |
| Min. | 48.2 | 0.0 | 0.0 | 10.2 | 26.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Max. | 51.0 | 1.0 | 0.8 | 20.4 | 36.2 | 0.0 | 0.0 | 2.7 | 4.5 | 2.2 | 5.0 |

Table 2-1-1-5 Determined by EDS Semi-quantitative value (mass %): Fly ash 2

| No.  | O    | Na  | Mg   | Al   | Si   | P    | S   | K   | Ca   | Ti  | Fe  |
|------|------|-----|------|------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|
| 1    | 38.9 | 0.0 | 0.0  | 3.2  | 4.3  | 10.9 | 0.0 | 0.0 | 42.6 | 0.0 | 0.0 |
| 2    | 36.9 | 0.0 | 16.6 | 0.0  | 1.3  | 1.3  | 4.8 | 0.0 | 39.1 | 0.0 | 0.0 |
| 3    | 49.1 | 0.0 | 0.0  | 14.2 | 29.6 | 0.6  | 0.0 | 2.9 | 3.5  | 0.0 | 0.0 |
| 4    | 47.8 | 0.0 | 0.0  | 17.1 | 23.8 | 1.4  | 0.0 | 1.3 | 8.7  | 0.0 | 0.0 |
| 5    | 45.5 | 0.0 | 1.2  | 15.4 | 22.0 | 0.5  | 0.0 | 1.1 | 8.1  | 0.0 | 6.2 |
| Ave. | 43.6 | 0.0 | 3.6  | 10.0 | 16.2 | 3.0  | 1.0 | 1.1 | 20.4 | 0.0 | 1.2 |
| Min. | 36.9 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 1.3  | 0.5  | 0.0 | 0.0 | 3.5  | 0.0 | 0.0 |
| Max. | 49.1 | 0.0 | 16.6 | 17.1 | 29.6 | 10.9 | 4.8 | 2.9 | 42.6 | 0.0 | 6.2 |

Table 2-1-1-6 Determined by EDS Semi-quantitative value (mass %)

| Classification | Threshold (Determined by EDS Semi-quantitative value) |                                                  |                                                 |
|----------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Cement         | $34\text{mass}\% \leq \text{Ca}$                      | $0\text{mass}\% \leq \text{P} < 2\text{mass}\%$  | $0\text{mass}\% \leq \text{P} < 2\text{mass}\%$ |
| BFS            | $2\text{mass}\% \leq \text{Mg} \leq 4\text{mass}\%$   | $25\text{mass}\% \leq \text{Ca} < 34$            |                                                 |
| Fly ash 1      | $17\text{mass}\% \leq \text{Si}$                      | $0\text{mass}\% \leq \text{Ca} < 5\text{mass}\%$ |                                                 |
| Fly ash 2      | $2\text{mass}\% \leq \text{P}$                        | -                                                | -                                               |
| Fly ash 3      | $20\text{mass}\% \leq \text{Fe}$                      | $0\text{mass}\% \leq \text{Ca} < 5\text{mass}\%$ | -                                               |
| Fly ash 4      | $20\text{mass}\% \leq \text{Ti}$                      | $0\text{mass}\% \leq \text{Ca} < 5\text{mass}\%$ | -                                               |

※Fly ash 3 and 4 assumes the particle including a rutile or hematite or magnetite

Table 2-1-1-6の閾値により各相に分類された粒子の数および、それら粒子の合計面積と面積率をTable 2-1-1-7に示す。なお、設定した閾値では識別できない粒子も存在したため、これらは「未クラス」とした。

「未クラス」となった粒子は755個と個数としては15%程度であるが、面積率としては5%程度であり、構成割合に大きく影響を与えないものと判断した。

次に、未クラスを除いた粒子の総面積に対し、各相に分類された粒子の面積率を求めた。この面積率は、試料の単位体積あたりの体積率と等しいと仮定し、これに各材料の一般的な密度を乗じて、質量率を算出した。使用した密度および質量率をTable 2-1-1-7に併せて示す。

本項の観察条件およびTable 2-1-1-6に示した閾値をもって粒子解析を実施した範囲では、本試料はセメント31.8%、高炉スラグ51.3%、フライアッシュ11.7%の比率で混合されているものと推察される。この値は、表中の最後の列に示す初期混合量と比較すると、非常に近い値であることが確認された。以上より、本手法を用いることで、未知の混合セメントの組成を判別することが可能と考えられる。

Table 2-1-1-7 Result of analysis

| Classification | Density (g/cm <sup>3</sup> ) | Number of particles (n) | Area (μm <sup>2</sup> ) | Area ratio (%) | Mass ratio (%) | Initial mixing (mass %) |
|----------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------------|-------------------------|
| Cement         | 3.16                         | 1511                    | 8479.5                  | 28.8           | 31.75          | 30                      |
| BFS            | 2.91                         | 1826                    | 14860.7                 | 50.5           | 51.27          | 55                      |
| Fly ash        | 2.22                         | 960                     | 4457                    | 15.1           | 11.69          | 10                      |
| Others (LSP)   | 2.7                          | 755                     | 1656.4                  | 5.6            | 5.27           | 5                       |
| Total          |                              | 5052                    | 29453.6                 | 100            | 100            | 100                     |

## 2. 1. 2 リートベルト解析によるポルトランドセメントの鉱物組成の定量

2.1.1 項で、混合セメント中の材料組成を求める事が出来たが、ポルトランドセメント中の鉱物組成までは判別できない。そこで、本項では、鉱物組成を求める手法として、リートベルト解析に着目した。

リートベルト解析では得られた X 線回折図に対して、理論的な回折プロファイルを最小二乗法で精密化し、各鉱物の結晶構造パラメータを決定する。これにより結晶構造を精密化することが可能となり、最近では各種混合材を含むセメントの鉱物組成解析や水和セメントペーストの反応解析など、非晶質を含むセメント系材料の定量法としても積極的に検討されている<sup>3,4,5</sup>。

一方、リートベルト解析は非線形最小二乗法によるプロファイルフィッティングから材料中の全含有相を一括で定量する手法である。式[2-1-2-1]に、回折プロファイルを求める式を示す。リートベルト解析は、 $S_n$ (スケール因子：ピークの大きさを決める因子)を最終的に精密化することを目的としパラメータを精密化してゆく。各結晶の格子定数(Fig. 2-1-2-1 a、b、c、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ )、結晶構造は  $I$ 、 $\theta$  項の関数となり、プロファイルのほとんどを決定するので、初期値が重要となる。A、P、 $\Phi$  の項は、X 線回折の原理に起因するものであり、非対称パラメータ(Fig. 2-1-2-2 U、V、W)や、配向による特定ピークが大きくなる現象を補正するものである。

$$y_i^{\text{cal}} = A(2\theta_i) \sum_n s_n \sum_h P_{n,h} I_{n,h} \Phi_n(2\theta_i - 2\theta_h - T(2\theta_i)) + y_b(2\theta_i) . \quad [2-1-2-1]$$

パラメーター編集

データセット名:

OPC\_3dpm

関数名:

分割型擬Voigt関数

精密化パラメーター一括設定

☒ S
☐ TF
☒ a
☒ b
☒ c
☐  $\alpha$ 
☒  $\beta$ 
☐  $\gamma$

| 結晶相名           | パラメーター名 |                | 値           | 最小値 | 最大値 |
|----------------|---------|----------------|-------------|-----|-----|
| Hatrurite, syn | スケール因子  | s              | 46.2000     |     |     |
|                | 温度因子    | TF             | 0.0000[固定]  |     |     |
|                | 格子定数    | a(Å)           | 33.1884     |     |     |
|                |         | b(Å)           | 7.0494      |     |     |
|                |         | c(Å)           | 18.5579     |     |     |
|                |         | $\alpha$ (deg) | 90.0000[固定] |     |     |
|                |         | $\beta$ (deg)  | 94.1200     |     |     |
|                |         | $\gamma$ (deg) | 90.0000[固定] |     |     |

Fig. 2-1-2-1 Lattice constant and parameters to refine

パラメーター編集

データセット名: OPC\_3dpm

関数名: 分割型擬Voigt関数

精密化パラメーター一括設定

☒ U ☒ V ☒ W ☒ a0 ☒ a1 ☒ ηL0/mL0 ☒ ηL1/mL1 ☐ ηL2/mL2  
☒ ηH0/mH0 ☒ ηH1/mH1 ☐ ηH2/mH2

| 結晶相名           | パラメーター名         | 値               | 最小値 | 最大値 |
|----------------|-----------------|-----------------|-----|-----|
| Hatrurite, syn | U               | 0.0497          |     |     |
|                | V               | -0.0359         |     |     |
|                | W               | 0.0193          |     |     |
|                | a0              | 0.1943          |     |     |
|                | a1              | 1.0678          |     |     |
|                | ηL0/mL0         | 0.8896          |     |     |
|                | ηL1/mL1         | 0.0000          |     |     |
|                | ηL2/mL2         | 0.0000[固定]      |     |     |
|                | ηH0/mH0         | 0.7768          |     |     |
|                | ηH1/mH1         | -0.0620         |     |     |
|                | ηH2/mH2         | 0.0000[固定]      |     |     |
|                | 結晶子形状           | 球形              |     |     |
|                | 結晶子サイズ          | 0.0000[固定]      |     |     |
|                | P0              | 0.0000e+000[固定] |     |     |
|                | P1              | 0.0000e+000[固定] |     |     |
|                | P2              | 0.0000e+000[固定] |     |     |
|                | P3              | 0.0000e+000[固定] |     |     |
| P4             | 0.0000e+000[固定] |                 |     |     |
| P5             | 0.0000e+000[固定] |                 |     |     |

Fig. 2-1-2-2 Profile functions and parameters to refine

解析における問題としては、パラメータが多いため、計算条件の設定によっては、誤った値へ収束してしまう可能性などがある。このため、初期値として設定すべき鉱物や、計算手順を決めるための事前検討を行う必要がある。

そこで本検討では、混合セメントの中の鉱物組成の定量を目的に、NIST 標準試料を用いて定量精度の検証を行った。

## 2. 1. 2. 1 使用材料および解析条件

NIST 標準試料は、NIST2686、2687、2688 の3種類を用いた。それぞれの試料を、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)を行った。X 線源には Cu-Kα を用い、管電圧 45kV、管電流 200mA、走査範囲 2θ=5~70°、ステップ幅 0.02°、スキャンスピード 5°/min の条件で測定を行った。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、セメント鉱物として C<sub>3</sub>S、C<sub>2</sub>S、C<sub>4</sub>AF、C<sub>3</sub>A 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は、C<sub>3</sub>S、C<sub>2</sub>S、C<sub>4</sub>AF、C<sub>3</sub>A、については NIST Technical Report<sup>6</sup>と同様とした。

解析の手順に関しては、基本的に以下の手順で解析を行った。

- 1) XRD 装置そのものに起因する誤差を修正 (バックグラウンド補正、ピークシフト補正)

- 2) 結晶の高さを補正 (s (スケールファクター、尺度因子)) ※尺度因子は定量値に比例する。尺度因子を最適化することが定量の目的となる。
- 3) 結晶ピークの場所の補正 (格子定数 a、b、c、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ )
- 4) 結晶形状の補正 (配向、非対称パラメータ、U、V、W)

下にいくほど数値の発散確立が大きいパラメータである。リートベルト解析は、最初は発散しにくいパラメータからフィッティングしていき、徐々に真値に値を収束させていくように解析を行うことが重要である。

## 2. 1. 2. 2 実験結果

解析のための様々な計算条件を検討し、定量値やフィッティング精度を検証した。社団法人セメント協会の研究用セメントを解析した際に、最終的に得られた解析プロファイルを Fig. 2-1-2-3 に示す。測定プロファイルに対して、解析プロファイルから計算される残差は小さく、良好に回折プロファイルをフィッティングできていることが確認された。

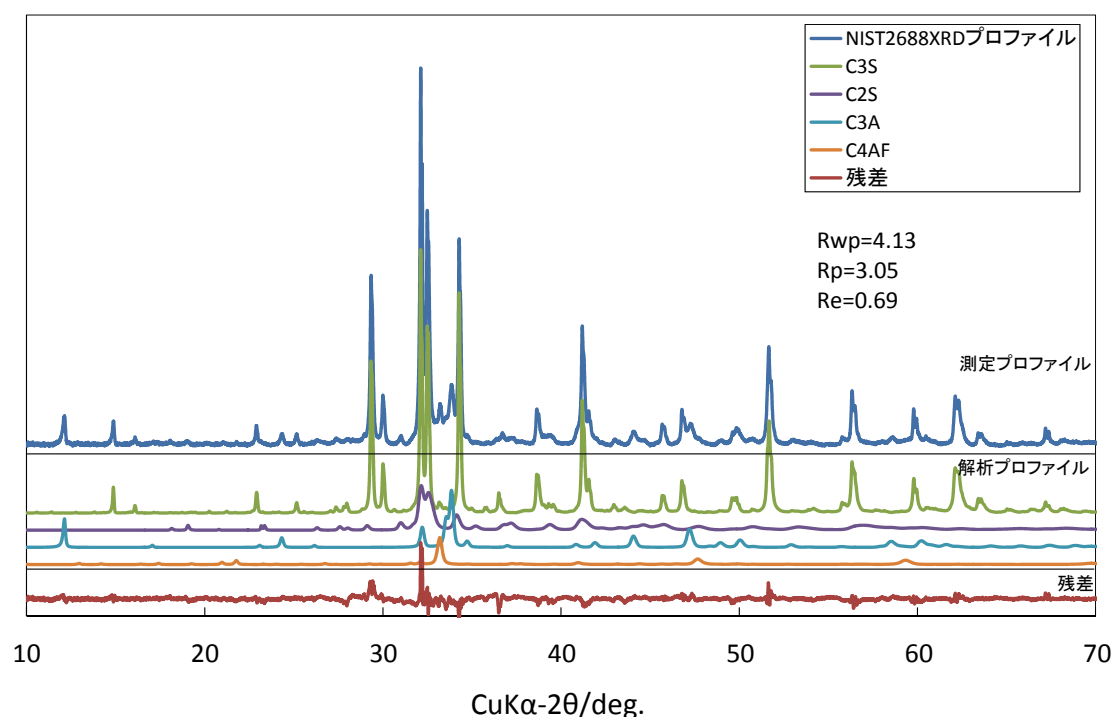


Fig. 2-1-2-3 Analysis result example

次に、NIST の標準試料を解析した結果を Table 2-1-2-1 に示す。標準試料は鉍物の含有量の割合が一定となるように調整されている試料である。3 種類の標準試料における解析値と理論値を比較す

ると、理論値と解析値は誤差が小さく、正確な解析ができていると考えられ、セメント中の鉱物組成の決定に使用可能と考えられる。

Table 2-1-2-1 NIST sample analysis result

| Mineral           | NIST2686    |          | NIST2687    |          | NIST2688    |          |
|-------------------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
|                   | Theoretical | Analysis | Theoretical | Analysis | Theoretical | Analysis |
| C <sub>3</sub> S  | 58.6        | 56.97    | 71.24       | 73.35    | 64.95       | 62.26    |
| C <sub>2</sub> S  | 23.3        | 23.02    | 12.57       | 12.66    | 17.45       | 20.93    |
| C <sub>4</sub> AF | 14.1        | 11.29    | 11.82       | 11.52    | 4.99        | 4.75     |
| C <sub>3</sub> A  | 2.3         | 4.98     | 2.81        | 2.17     | 12.2        | 12.01    |
| Periclase         | 3.3         | 3.73     | -           | -        | -           | -        |
| Arcanite          | -           | -        | 0.92        | 0.80     | -           | -        |

## 2. 2 ポルトランドセメントや混合材の水和反応の解析手法

セメント系材料の水和反応の解析には、様々な手法が提案されている。それぞれの分析手法には、分析する材料によって適する場合とそうでない場合があるため、分析手法の特性を把握しておくことが必要である。本項では、初めにセメント系材料の既往の反応解析手法および反応率の算定方法をまとめ、次に、本論文で主に使用する手法である、伝導型熱量計とリートベルト解析による反応解析手法において、定量精度の検証を行った。

### 2. 2. 1 水和熱の測定

#### 2. 2. 1. 1 溶解熱法

溶解熱法<sup>7)</sup>はヘスの法則に基づいて、未水和セメントと水和したセメントの酸に溶解する際の溶解熱を求め、その差から水和熱を求める方法である。溶解熱法は日本をはじめ、アメリカや欧州など主要なセメント生産国でセメントの水和熱の標準測定法として規格化されている。セメントの水和熱の差異を比較するには簡便な方法であり、品質管理上のデータとしては良く利用されているが、厳密に言えば、水和熱を直接測定しているものではなく、測定にも熟練を要する。また、材齢1日以前の水和熱を測定することはできない。

#### 2. 2. 1. 2 伝導型熱量計

伝導型熱量計は、所定の温度に保たれた恒温槽に試料を入れ、水和熱の変化（反応容器から外部に放出される熱量）を注水直後から連続的に測定することによって発熱量を測定する方法である。既に1章で述べたとおり、様々な研究者によって、セメントの水和反応の研究に用いられている。

#### 2. 2. 1. 3 反応率の計算式

水和熱によって反応率を求める場合は、式[2-2-1-1]によって求める。

$$\alpha(t)=Q(t)/Q(\infty) \times 100 \quad [2-2-1-1]$$

ここに

$\alpha(t)$  : 時間  $t$  における反応率

$Q(t)$  : 時間  $t$  における発熱量

$Q(\infty)$  : 終局発熱量

## 2. 2. 2 X線回折-内部標準法、リートベルト解析

### 2. 2. 2. 1 内部標準法

内部標準法による手法は、文献<sup>8)</sup>に詳細にまとめられている。内部標準法は、回折線の積分強度比を使用する手法であり、適切な標準物質を一定量添加し、それとの強度比を使って検量線を作製することで各鉱物を定量する。しかし、セメントには様々な鉱物が含まれており、回折線が単独のピークを示している箇所はほとんどないため、非常にピークが小さい位置のものを使用することが多く、定量が困難であり、測定者によって定量値が異なる場合があることが問題である。

井元ら<sup>9,10)</sup>の研究における各鉱物の回折ピークは、 $C_3S=51.7-51.9^\circ$ 、 $C_3A=33.2^\circ$ 、 $C_4AF=12.2^\circ$ 、 $C_2S=31.0^\circ$ 、 $CaCO_3=48.5^\circ$ 、内部標準物質  $MgO=42.9^\circ$ （ビーライトのピークは、AFm ピークと重な

るため 200℃で 6 時間熱し、AFm ピークを消失させて測定によって行われており、水和生成物の定量に関しても AFt=8.9°、AFm=11.6°などのピークを用いて定量が試みられている。

#### 2. 2. 2. 2 リートベルト解析

リートベルト解析による手法<sup>11</sup>は、セメントの反応解析の手法として、近年着目されている手法である。最大の特徴は、C-S-H に代表される非晶質の量を、既知量の内部標準物質を入れることで定量できる点であり、様々な研究で利用されている。定量に使用する結晶構造は、NIST Technical Report や ICSD データベース<sup>12</sup>などから引用可能である。

リートベルト法は 2. 1. 2 項で示した通り、計算条件の設定によっては、誤った値へ収束してしまう可能性などがある。このため、初期値として設定すべき鉱物や、計算手順を前もって検討しておく必要がある。

なお、非晶質の質量は内部標準  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の定量値から式 [2-2-2-1] に従い算出できる<sup>13</sup>。

$$A = \{100 \times (S_R - S)\} / \{S_R \times (100 - S) / 100\} \quad [2-2-2-1]$$

ここに  
A : 非晶質量  
S<sub>R</sub> :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の混合率  
S :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の定量値

#### 2. 2. 2. 3 反応率の計算式

各鉱物の時間 t における反応率  $\alpha(t)$  は、得られた定量値から強熱減量値を用いて無水物換算とし、式[2-2-2-2]に従い算出できる。

$$\alpha(t) = \{a(t) \times (1 - L(0))\} / \{a(0) \times (1 - L(t))\} \times 100 \quad [2-2-2-2]$$

ここに  
a(t) : 時間 t の鉱物の定量値  
L(t) : 時間 t の強熱減量値

### 2. 2. 3 結合水量

#### 2. 2. 3. 1 電気炉による方法

電気炉を用いた結合水量の測定は、950±25℃で 1g の試料をアルミナるつぼ内で強熱し、恒量となった時の値を求める<sup>14</sup>。ただし、高炉スラグ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<sup>15</sup>為、一般的には 750～850℃での質量減少を結合水量とする。

#### 2. 2. 3. 2 TG-DTA による方法

TG-DTA(熱重量分析装置)は、物質を加熱または冷却した時の物質の質量変化を温度または時間の関数として測定し (TG)、同時に基準物質との温度差(DTA)を温度または時間の関数として測定す

る方法である<sup>16</sup>。N<sub>2</sub>などのガス雰囲気で行える点が2.2.3.1と異なり、温度スキャン時に試料の酸化などを防ぐことができ、高温で重量が増加してしまう高炉スラグ微粉末などの結合水量を求めるのに便利である。

#### 2. 2. 3. 3 結合水量による反応率の間接的な計算

あらかじめ結合材の終局結合水量が解っている場合、結合水量から間接的に反応率を求める際には、式[2-2-3-1]によって求める。

$$\alpha(t)=W(t)/W(\infty) \times 100 \quad [2-2-3-1]$$

ここに  $\alpha(t)$  : 時間  $t$  における反応率  
 $W(t)$  : 時間  $t$  における発熱量  
 $W(\infty)$  : 終局結合水量

#### 2. 2. 4 選択溶解法による高炉スラグ微粉末とフライアッシュの反応度の定量

##### 2. 2. 4. 1 高炉スラグ微粉末の反応度の定量方法

高炉スラグ微粉末(BFS)の定量方法には、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<sup>17</sup>が用いられることが多い。この方法は、未反応の BFS を選択的に溶解させ、前後の重量変化から未反応の BFS 量を求め、反応度を求める方法である。

反応度の算定には、式[2-2-4-1]を用いる。

$$\alpha=100-[X(100-Ig')-mk_1k_2(100-Ig)-mk_5k_6(100-Ig)]/[mk_3k_4(100-Ig)] \times 100 \quad [2-2-4-1]$$

ここに  $\alpha$  : 高炉スラグ微粉末の反応度(%),  
 $X$  : 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(%),  
 $k_1$  : 無水物換算した PC の含有量、  
 $k_2$  : PC のみの不溶残分率、  
 $k_3$  : 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

#### 2. 2. 4. 2 フライアッシュの反応度の定量方法

フライアッシュの反応度の定量には、塩酸 - 炭酸ナトリウム法による選択溶解法<sup>18</sup>が用いられることが多い。この方法は、未反応のフライアッシュ以外を選択的に溶解させ、前後の重量変化から未反応のフライアッシュ量を求め、反応度を求める方法である。反応度の算定には、式[2-2-4-2]を用いる。

$$F_b = \left[ 1 - \frac{X'(1-Ig')/k_2}{(1-Ig)k_1} \right] \times 100 \quad [2-2-4-2]$$

ここに

- Fb : フライアッシュの反応度 (%)
- X' : 水和試料の不溶残分 (%)
- k1 : フライアッシュの置換率 (%)
- k2 : 未反応のフライアッシュの不溶残分 (%)
- Ig : 水和試料の不溶残分の強熱減量 (%)
- Ig' : 水和試料の強熱減量 (%)

#### 2. 2. 5 画像解析による反応度の定量

近年、画像解析による反応度の解析や、水和物量などを評価する手法が提案されている<sup>19,20,21</sup>。画像解析には、2.2.1 項で示したように、セメント硬化体の破断面を、鏡面研磨を行ったのち、SEMで撮影した反射電子像(BSE)を用いることが多い。BSE の情報は、試料に電子ビームが照射されて発生する反射電子がそれぞれの原子番号効果を持っており、重元素ほど明るく表示される。表に示す通り、セメントペーストを構成する物質は化合物のため、それぞれの平均原子番号に対応した明るさで表示される。図に示すように、硬化セメントペースト中では、大きく4つの山に分かれ、細孔空隙が黒色、C-S-H が暗灰色、水酸化カルシウムが明灰色、未水和セメントが白色で観測され、それぞれ閾値を設定して、材齢前後の定量値から反応度の定量を行うことが一般的である。すなわち、反応率は式[2-2-5-1]で算定される。なお、算定されるのは研磨した平面の面積率であるが、既往の研究では、ステレオロジーの原則に従って各相の面積率は体積率に等しいとしている<sup>22</sup>。

$$\alpha(t) = (V_0 - V(t)) / V_0 \times 100 \quad [2-2-5-1]$$

ここに

- $\alpha(t)$  : 時間 t における反応率
- $V_0$  : 初期鉱物の画像面積率 (vol.%)
- $V(t)$  : 材齢(t)における鉱物の画像面積 (vol.%)

Table 2-2-5-1 Average atomic number for each compound

|             |         |
|-------------|---------|
| $C_3S$      | 12.67   |
| $C_2S$      | 12.29   |
| $C_3A$      | 12.18   |
| $C_4AF$     | 13.22   |
| Ettringite  | 5.26    |
| Monosulfate | 6.08    |
| C-S-H       | 7.1~8.2 |
| 空隙          | 0       |

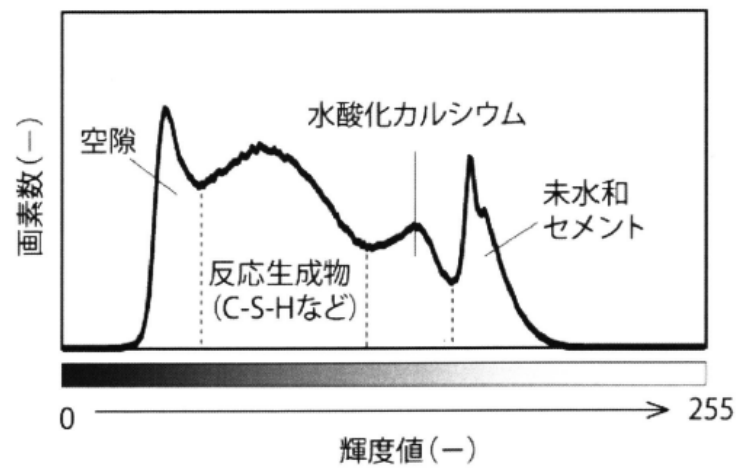


Fig. 2-2-5-1 Example of histogram obtained from a Backscattered electron image

## 2. 2. 6 伝導型熱量計およびリートベルト解析の定量精度の検証

### 2. 2. 6. 1 伝導型熱量計の定量精度の検証

セメントを 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、双子型伝導型熱量計 CHC-OM6R（東京理工製）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  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  の恒温室内で行い、測定温度は  $20^{\circ}\text{C}$  一定とした。また、測定値を安定化させる目的で、リファレンスと測定セルの熱容量差を少なくするため、リファレンスには同一容器内で、C を用いて 1 年間以上水和させた、反応熱が測定されない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。

まず、測定セルである Ch1～5 にリファレンスと同じ硬化体を入れ、実測した際の測定値を Fig. 2-2-6-1 に示す。同一の硬化体を測定した場合、測定される熱量は 0 となるはずであるため、本検討で用いた伝導型熱量計の発熱速度の機器誤差は  $0.02(\text{J/g/h})$  以下であり、100 時間の測定に機器誤差として検出された積算発熱量は、一番値の大きな測定セルで  $0.03(\text{J/g})$  であり、通常の普通ポルトランドセメントで材齢 1 日までに発生する水和発熱量が  $180\text{J/g}$  であることを考えると、非常に小さい誤差で再現性の良い試験が可能であると考えられる。

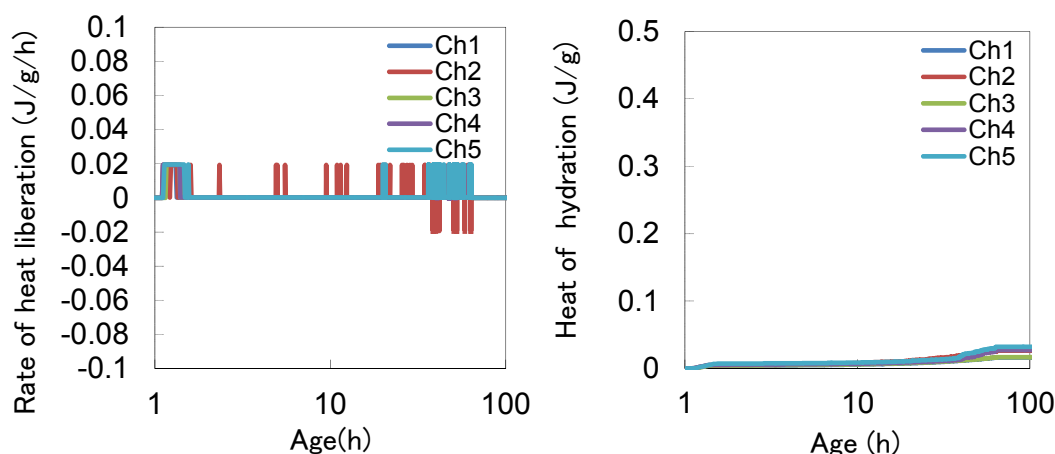


Fig. 2-2-6-1 The baseline of conduction calorimeter

次に、JIS R 5203 の溶解熱法による水和発熱量と、本研究で使用した伝導型熱量計による測定値の比較を Fig. 2-2-6-2 に示す。Fig. 2-2-6-2 に示す通り、材齢の早い時期で溶解熱法と 1 対 1 の関係をやや外れるが、材齢後期においては、ほぼ同値を示した。本データから、伝導型熱量計により、材齢 28 日までの積算発熱量の測定は可能であると判断した。

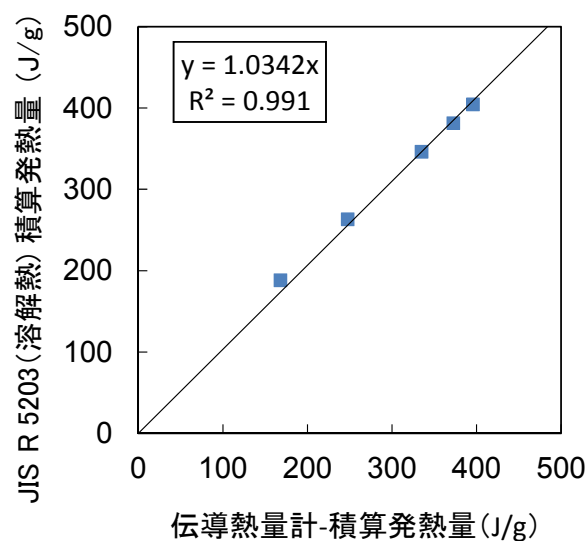


Fig. 2-2-6-2 Comparison of dissolution heat method and conduction calorimeter

さらに、同一のセメントを用いて、3 回の材齢 28 日までの繰返し測定を行った結果を Fig. 2-2-6-3 に示す。それぞれの凡例は、試験を行った日時を示している。Fig. 2-2-6-3 に示す通り、異なる 3 回の測定において、非常に良い一致を示し、材齢 28 日までの測定データは、非常に良い再現性があると判断される。

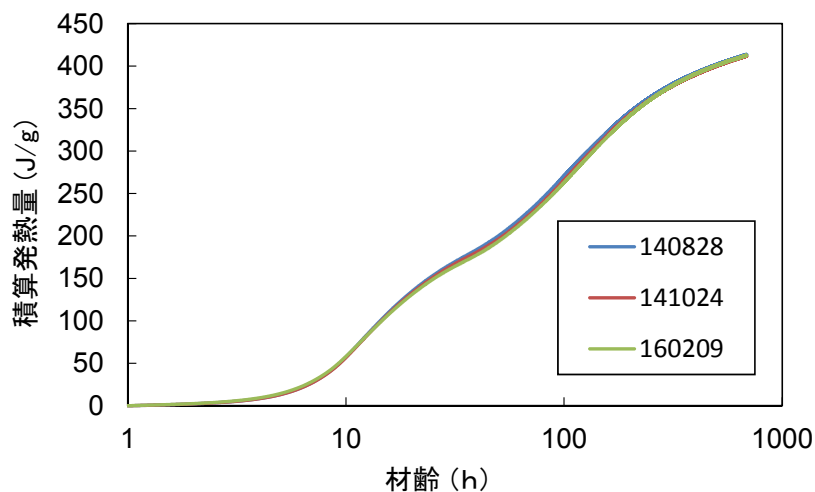


Fig. 2-2-6-3 Results of repeated measurements on the same cement

## 2. 2. 6. 2 リートベルト解析の定量精度の検証

### (1) 使用材料および実験方法

定量精度の検証用セメントとして、研究用普通ポルトランドセメント（以下 C）、早強ポルトランドセメント（以下 H）、中庸熱ポルトランドセメント（以下 M）、低熱ポルトランドセメント（以下 L）を使用した。密度、比表面積、化学組成を Table 2-2-6-1 に示し、リートベルト解析による鉱物組成

を Table 2-2-6-2 に示す。また、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置 MT3300 II(日機装社製)を用い、各セメントの粒度分布を測定した。その累積分布を Fig. 2-2-6-4 に示す。

各セメントを 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、伝導型熱量計 CHC-OM6R (東京理工製) 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。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。

同じペーストを封緘状態とし、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、試料を多量のアセトンに浸漬し、1 時間減圧環境下で静置し、その後吸引濾過を行い、アセトンと試料を分離した。その試料を、再び減圧環境下でアセトンを揮発させ、RH11% 環境下のデシケーター内で試料質量が恒量になるまで乾燥した。

乾燥させた後の試料において、JIS R 5202 : 2010 「セメントの化学分析方法」に準じて  $950 \pm 25^{\circ}\text{C}$  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。

また、空隙率をアルキメデス法により算出した。同じペーストを封緘状態とし、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。飽水状態で質量を測定した後、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、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ー内で試料質量が恒量になるまで乾燥させた。乾燥後、重量を計測し、空隙率を算出した。なお、ばらつきを考慮し、測定結果は同一試料の 3 試験体の平均値とした。

加えて、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 線回折測定 (以下 XRD) を行い、リートベルト解析により水和試料の相組成の同定を行った。測定試料には内部標準物質として  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を内割りで 10mass% 添加した。X 線源には Cu-K $\alpha$  を用い、管電圧 45kV、管電流 200mA、走査範囲  $2\theta=5\sim 70^{\circ}$ 、ステップ幅  $0.02^{\circ}$ 、スキャンスピード  $5^{\circ}/\text{min}$  の条件で測定を行った。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、リートベルト解析を行った。定量に際しては、 $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$ 、cubic- $\text{C}_3\text{A}$ 、orthorhombic- $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{CH})$ 、 $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (AFt)、 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (AFm)、Calcite (CC $^-$ )、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (W2.0)、 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (W0.5)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  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は、 $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$ 、については NIST Technical Report と同様にし、その他の鉱物については ICSD データベースと同様とした。なお、非晶質量は  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の定量値から式 [2-2-6-1] によって算出したのち、Fig. 2-2-6-5 に示す、あらかじめ既知量の非晶質を混合して作成した検量線を用いて、その量を補正した。

$$G = [100 (A - R) / A] \cdot [100 / (100 - R)] \quad [2-2-6-1]$$

ここに

G : 非晶質量 (%)

R :  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の添加量 (%)

A :  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の定量値 (%)

また、各鉱物の時間  $t$  における反応率  $\alpha(t)$  は、得られた定量値から強熱減量値を用いて無水物換算とし、式[2-2-6-2]に従い算出した。

$$\alpha(t) = \{a(t) \times (1-L(0))\} / \{a(0) \times (1-L(t))\} \times 100 \quad [2-2-6-2]$$

ここに  $a(t)$  : 時間  $t$  の鉱物の定量値  
 $L(t)$  : 時間  $t$  の強熱減量値

Table 2-2-6-1 Property of cements

| Cement | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |      |                 |                   |                  |                 |
|--------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|-----------------|
|        |                                 |                                | Ig. loss                      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Cl <sup>-</sup> |
| C      | 3.16                            | 3310                           | 0.62                          | 21.56            | 4.68                           | 2.98                           | 65.63 | 1.30 | 1.90            | 0.33              | 0.39             | 0.005           |
| H      | 3.13                            | 4570                           | 1.03                          | 20.42            | 5.07                           | 2.67                           | 65.36 | 0.97 | 2.99            | 0.31              | 0.30             | 0.005           |
| M      | 3.21                            | 3220                           | 0.47                          | 23.58            | 3.61                           | 4.28                           | 63.62 | 0.98 | 2.06            | 0.29              | 0.41             | 0.006           |
| L      | 3.22                            | 3470                           | 0.67                          | 26.77            | 2.58                           | 2.95                           | 63.06 | 0.58 | 2.37            | 0.18              | 0.30             | 0.003           |

Table 2-2-6-2 Mineral composition from Rietveld Analysis

| Cement | Mineral composition (mass %) |                  |                   |                  |      |      |                 |
|--------|------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------|------|-----------------|
|        | C <sub>3</sub> S             | C <sub>2</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>3</sub> A | W2.0 | W0.5 | CC <sup>-</sup> |
| C      | 65.7                         | 18.1             | 8.5               | 4.7              | 2.1  | 0.2  | -               |
| H      | 67.7                         | 12.3             | 6.0               | 8.2              | 2.2  | 2.6  | 1.1             |
| M      | 48.1                         | 36.4             | 11.0              | 2.3              | 0.4  | 1.6  | -               |
| L      | 26.5                         | 60.8             | 6.9               | 1.9              | 0.8  | 3.1  | -               |

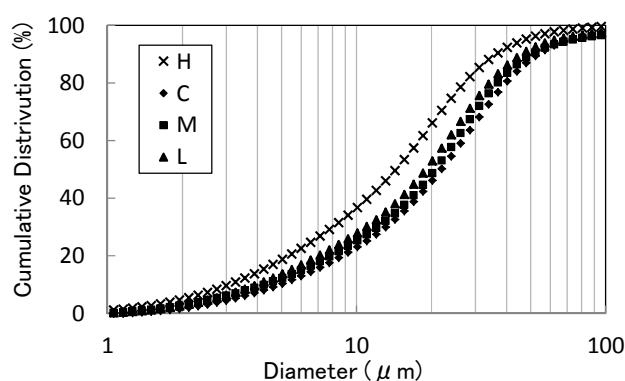


Fig. 2-2-6-4 Particle size distribution

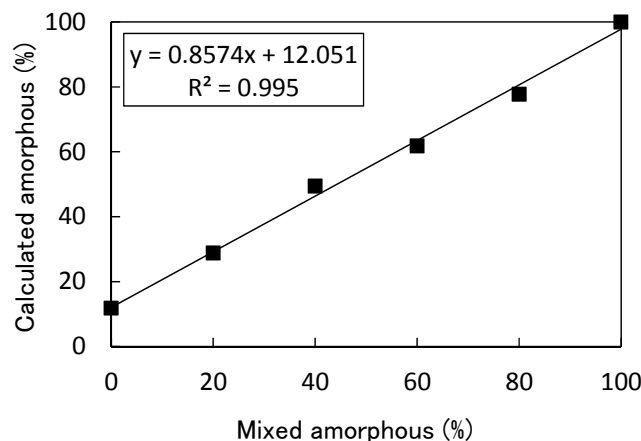


Fig. 2-2-6-5 Amorphous calibration curve

## (2) 解析値の妥当性の確認

解析値の妥当性の確認は、内部標準法で求めた反応率、結合水量、全空隙率と比較することにより行った。なお、セメント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水和率を評価した。

まず、リートベルト解析の解析値と内部標準法により得られた定量値の整合性について検討した。各セメントの主要4鉱物の内部標準法により求めた反応率の定量値と、リートベルト解析によって求めた反応率の定量値を Fig. 2-2-6-6 に示す。内部標準法に用いた各鉱物のピークは、Table 2-2-6-3 に示す位置のピークを用いた。

Fig. 2-2-6-6 に示す通り、 $C_2S$  の定量値や材齢後期の  $C_3A$  の定量値にややばらつきがあるものの、概ね1対1の関係となっていることが確認できた。 $C_2S$  のピークや、 $C_3A$  の材齢後期のピークは非常に小さいため、内部標準法において誤差となった可能性がある。また、Ig.loss 値とリートベルト法で求めた反応率の関係を Fig. 2-2-6-7 に示す。ほぼ同一の直線上にデータが位置し、反応度の解析としてリートベルト解析が使用できることを示している。

次に、リートベルト解析によって得た、各セメントの反応率を Fig. 2-2-6-8 に、反応率にセメント鉱物の含有量を乗じて平均値としたものを Fig. 2-2-6-9 に示す。また、反応率及び生成した水和物量から、相組成を算出した。相組成の算出には、五十嵐ら<sup>23)</sup>の検討を参考に、セメントの水和物として Table 2-2-6-4 の組成、結合水を仮定し、セメントの反応量及び水和生成物量を用いて、物質収支から C-A-H、C-F-H、C-S-H の生成量および、C-S-H の C/S モル比を算出した。また、Table 2-2-6-4 に示す密度の値を使用して、体積ベースでの相組成を得た。C-S-H の組成及び密度については、須田ら<sup>24)</sup>の研究を参考にし、結合水量及び密度が C/S モル比によって異なるとした。その結果を Fig. 2-2-6-10 に示す。

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 Fig. 2-2-6-11 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 Fig. 2-2-6-12 に示す。計算値の空隙率と実測値は概ね 1 : 1 で対応する結果が得られた。

以上より、本検討でのリートベルト解析による反応解析の結果は概ね正しいと考え、本研究では X 線回折により反応度を求める場合には、リートベルト解析を用いた。

Table 2-2-6-3 Used Peak on internal method<sup>9)</sup>

| Mineral                      | C <sub>3</sub> S | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------------------------------|
| Used Peak (2 $\theta$ -deg.) | 51.4-52.2        | 40.8-42.0        | 33.1-33.5        | 11.0-12.3         | 52.2-52.9                                |

Table 2-2-6-4 Composition of hydrated products

|       | Drying condition | Composition                                    | Density (g/cm <sup>3</sup> ) | Reference |
|-------|------------------|------------------------------------------------|------------------------------|-----------|
| C-S-H | 11%RH、20°C       | C <sub>x</sub> SH <sub>x+0.47</sub>            | 0.453x+1.36                  | 10)       |
| CH    | 11%RH、20°C       | CH                                             | 2.24                         | 10)       |
| AFt   | 11%RH、20°C       | C <sub>6</sub> AS <sub>3</sub> H <sub>32</sub> | 1.78                         | 11)       |
| AFm   | 11%RH、20°C       | C <sub>4</sub> ASH <sub>12</sub>               | 1.99                         | 11)       |
| C-A-H | 11%RH、20°C       | C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>                | 2.05                         | 11)       |
| C-F-H | 11%RH、20°C       | C <sub>3</sub> FH <sub>6</sub>                 | 2.81                         | 10)       |

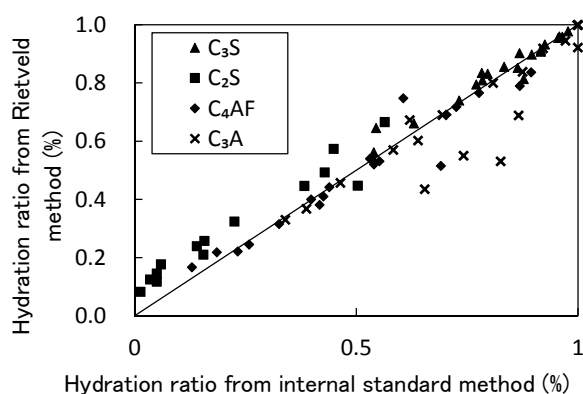


Fig. 2-2-6-6 Comparison between internal standard method and Rietveld method

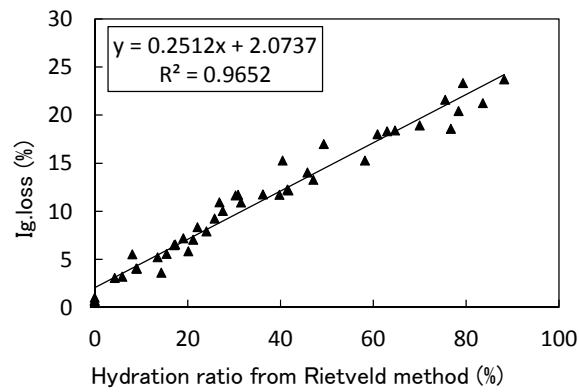


Fig. 2-2-6-7 Comparison between Ig.loss and hydration ratio from Rietveld method

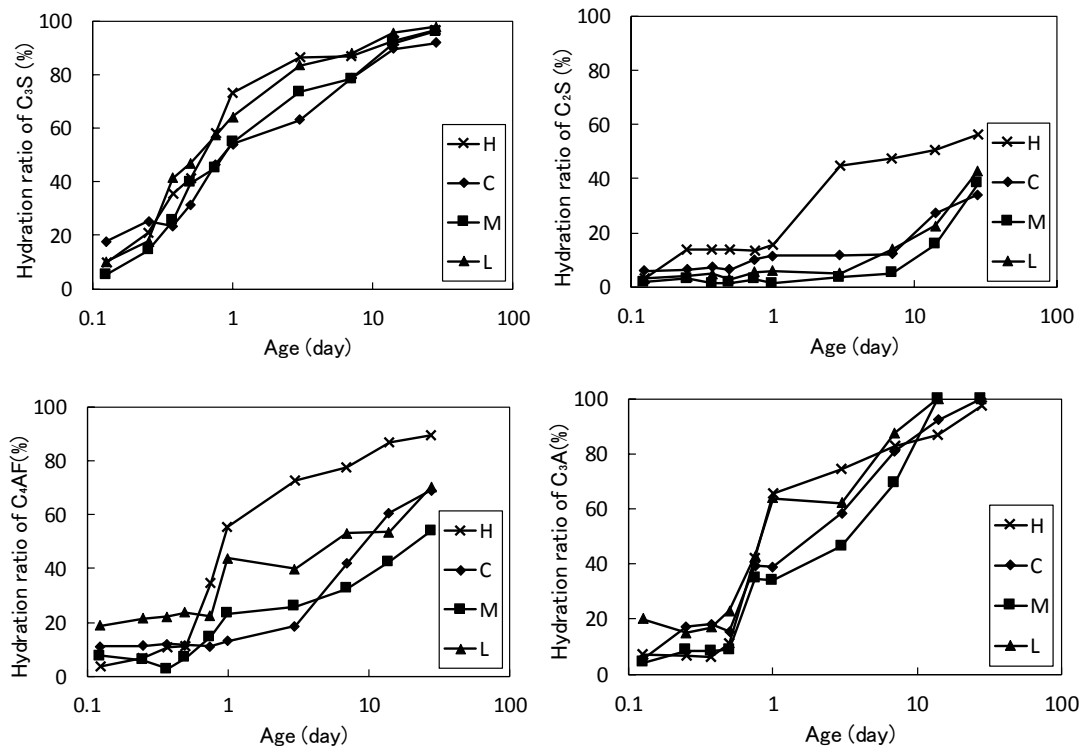


Fig. 2-2-6-8 Hydration ratio of each minerals

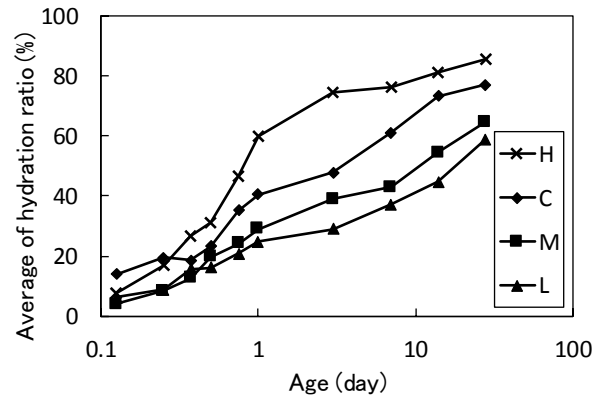


Fig. 2-2-6-9 Average of hydration ratio

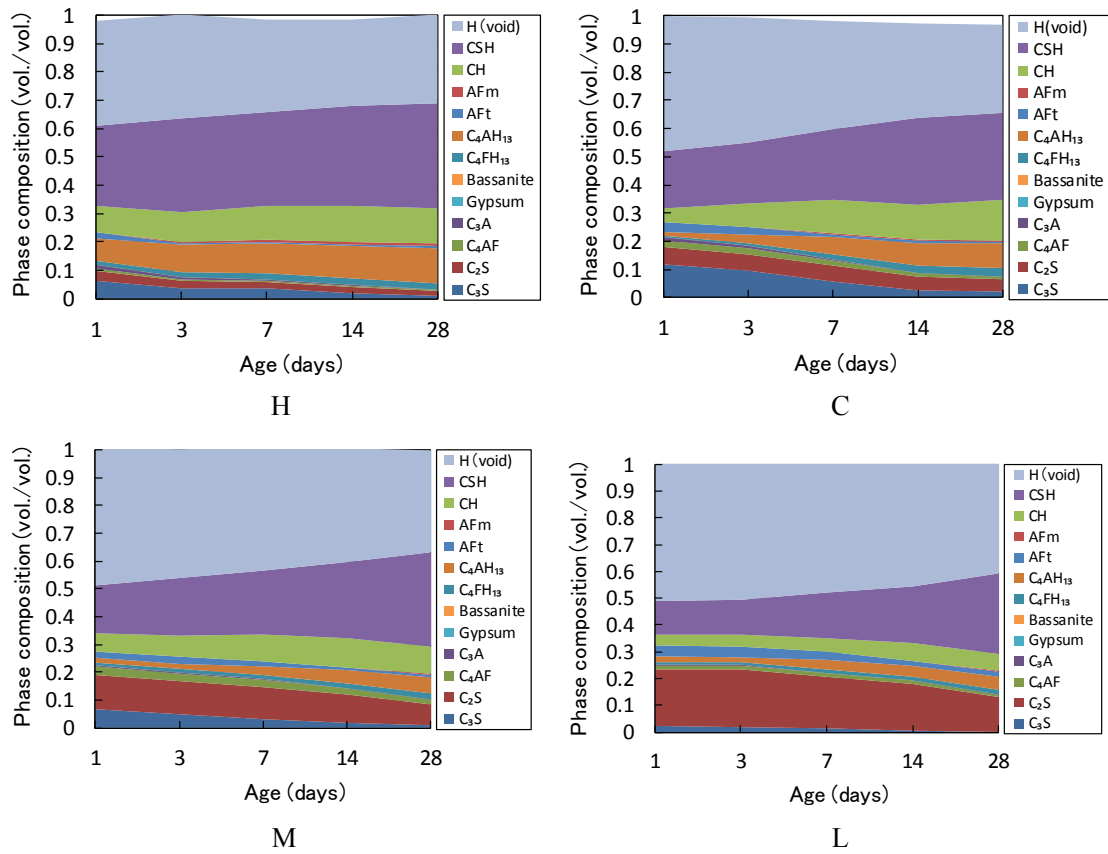


Fig. 2-2-6-10 Phase composition

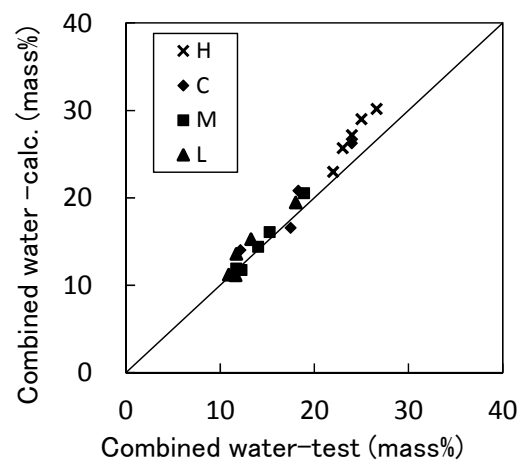


Fig. 2-2-6-11 Comparison between test value and calculation value of combined water

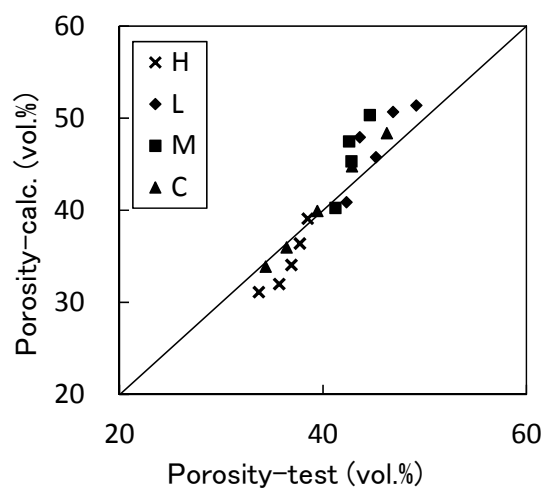


Fig. 2-2-6-12 Comparison between test value and calculation value of porosity

### 2. 2. 6. 3 反応度と積算発熱量の関係に関する検討

2.2.6.2 項において、反応度をリートベルト解析によって求めることができることを示した。本項では、水和発熱量から反応度を求める事が可能かどうか検討した。

水和発熱量は、水和物の生成過程で生じているものであるため、様々な組成のセメントを溶解熱法により水和熱を求め、重相関により各鉱物の反応エンタルピーとして示している報告はいくつかある。ここでは、Table 2-2-6-5 に示す Taylor の終局発熱量の数値を基準値として用いて、セメントの反応率から各鉱物の反応熱を算出し、積算発熱量の実測値との比較を行った。その結果を、Fig. 2-2-6-13～2-2-6-16 に示す。なお、積算発熱量の実測値を実線で示している。

Fig. 2-2-6-13～2-2-6-16 のすべての水準において、Stage V にあたる材齢 3 日以降においては、実測値と計算値がほぼ一致した。一方、Stage IV にあたる材齢 1 日の積算発熱量の実測値は、計算値とずれが生じた。

Table 2-2-6-5 Standard enthalpy of cement<sup>26</sup>

|          | C <sub>3</sub> S | C <sub>2</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>3</sub> A |
|----------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| -ΔH(J/g) | 517              | 262              | 418               | 1144             |

この理由は、積算発熱量の大部分を占める C<sub>3</sub>S の反応熱が Stage IV 以前においては、Table 2-2-6-5 の値と異なるためであると考えられる。Diamond<sup>27</sup>によれば、Stage II までは網状の Type II の C-S-H が生じ、Stage III、IV では繊維状の Type I の C-S-H、Stage V では等寸法状の Type III 及び密実な Type IV の C-S-H が生成するとしている。また、服部ら<sup>28</sup>)によれば、C-S-H の前駆体である intermediate phase が材齢 100 時間程度までは多く生成することが示されている。つまり、これらの C<sub>3</sub>S の反応により生成する形態の異なる C-S-H の生成熱が、最終的に生成する C-S-H の生成熱と異なることが主な原因であると考えられる。

そこで、Table 2-2-6-5 の値を使用できる範囲を、2.2.6.2 項の検討で算出した、Fig. 2-2-6-17 に示す C/S モル比の経時変化を用いて考察する。既往の研究<sup>29</sup>)においては、C-S-H の C/S モル比は流動的な値をとり、最終的に C/S=1.7 程度で安定となるとされている。そのため、C/S モル比が 1.7 に近くなるほど、セメントの反応熱は基準発熱量に近くなると考えられる。一方、C/S モル比が 1.7 と大きく異なる領域では、反応熱が異なると考えられる。

Fig. 2-2-6-17 に示す通り、材齢 1 日での C/S モル比は H、C で 2.0 以上の値を示し、M、L においてもやや高い値となった。そのため、材齢 1 日では、実測値と計算値が合致しなかったと考えられた。M、L において、C/S モル比が一度低下した後、材齢 28 日でやや C/S モル比が上がっているが、この理由は本検討では不明である。

ここで、水和発熱量からセメントの反応率を考える際には、鉱物毎の反応を考慮するのは難しいため、セメント全体の平均水和率で整理を行った。なお、平均水和率とは、各材齢における、各鉱物の反応率×含有率の総和である。

積算発熱量と平均水和率の関係を Fig. 2-2-6-18 に示す。破線の円で示した回帰直線から乖離している水準は、材齢 1 日、3 日の H と、材齢 1 日の C、材齢 14 日、28 日の L であった。それ以外の点については、概ね回帰直線上に位置し、明確な線形関係が得られた。

以上より、鉱物ごとの含有率と基準発熱量が解っている場合、積算発熱量を用いて概ね平均水和率を算定可能であるが、C-S-H の C/S が異なる可能性がある場合には誤差が大きくなる可能性があることが考えられた。

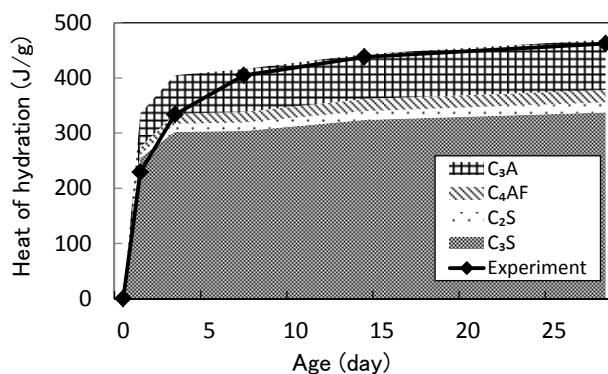


Fig. 2-2-6-13 Calculated heat of hydration of H

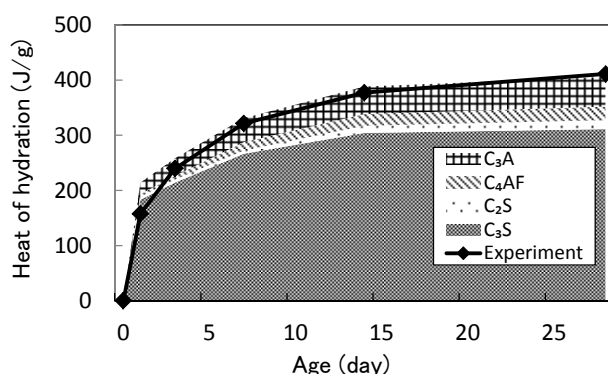


Fig. 2-2-6-14 Calculated heat of hydration of C

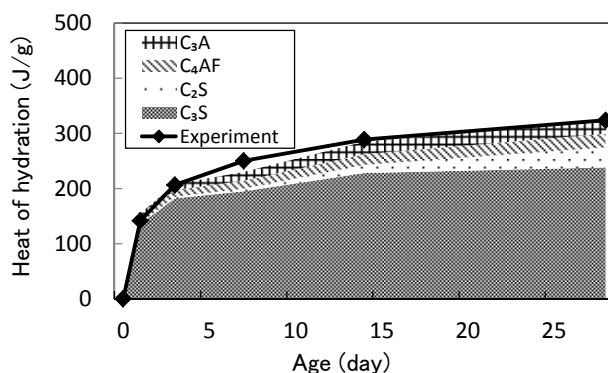


Fig. 2-2-6-15 Calculated heat of hydration of M

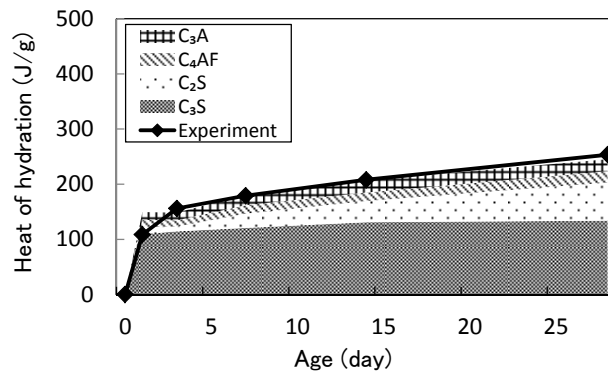


Fig. 2-2-6-16 Calculated heat of hydration of L

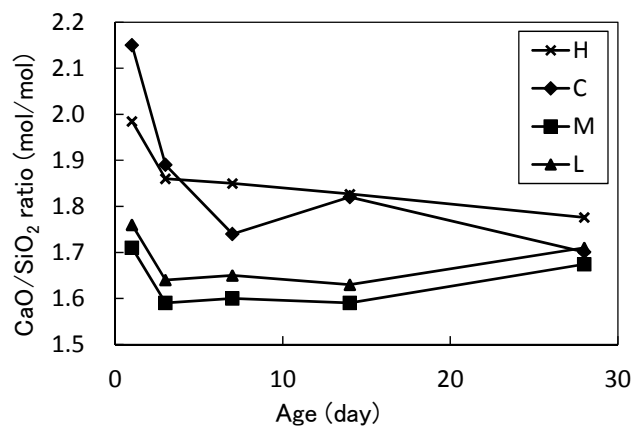


Fig. 2-2-6-17 Change of CaO/SiO<sub>2</sub> molar ratio

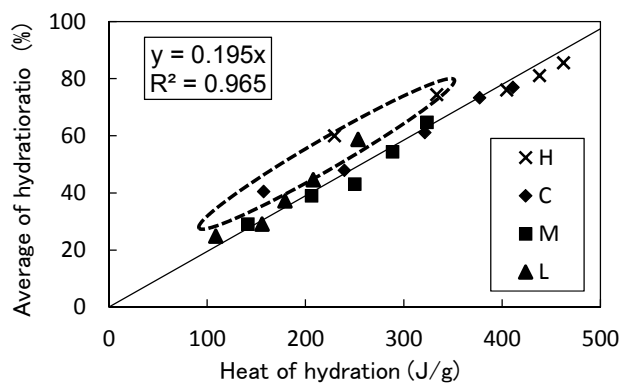


Fig. 2-2-6-18 Relationship between heat of hydration and average of hydration ratio

## 2. 3 混合セメントの物性および混合材の反応性の迅速判定手法

海外においては、セメントの規格が日本国内と異なるのに加えて、物性として許している規格値の範囲が広いことがあるため、事前にセメントや混合材の品質を評価し、選別しなければならない場合がある。一方、現地には十分な試験設備がない場合もあり、自国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。

本項では、まず実際に海外で使用されているセメントの化学組成と基本的な物理性状を確認した。さらに伝導型熱量計を使用して水和発熱量の測定を行い、少量のサンプルから混合セメントの強度特性や、混合材単体の反応性を評価する手法について検討した結果を報告する。

### 2. 3. 1 混合セメントの物性の迅速判定手法

#### 2. 3. 1. 1 使用材料

試験を行ったセメントの密度、比表面積、化学組成の一覧を Table 2-3-1-1 に示す。密度はルシヤテリエフラスコを用いて測定し、比表面積は、ブレーン空気透過装置を用いて測定した。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.*)とともに、ISO 29581-1 に準じて測定した。遊離石灰(以下 *f-CaO*)量は JCA S I-01:1997「遊離酸化カルシウムの定量方法 B 法」に準じ、国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、ISO 29581-2「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。

収集したセメントは、都市部で一般的に使用されているものとし、収集した国の数は 10 カ国である。比較試料として、日本の早強、普通、中庸、低熱タイプのセメント、高炉スラグ微粉末の置換率を 20、40、60 とし、普通タイプに混合したもの、フライアッシュの置換率を 10、20、30 とし、普通タイプに混合したものを用意した。これらの日本のセメントは No.0 と表記した。特に、混合材が入っていない普通セメントを Reference(R)とし比較に用いた。

日本以外のセメントは、国ごとに No.1~10 で分けて表記した。セメントは、各国の規格に従って製造されているが、参考に、その規格が許している混合材の量や種類、強度などから、EN 197-1:2011 に相当する規格に直した後、Table 2-3-1-1 にまとめた。

#### 2. 3. 1. 2 実験方法

ISO 679 に準じて 13 種のセメントのモルタルを練り混ぜ、JIS R 5201 に準じてモルタルの 15 打ローを測定した後、φ50×100mm 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、圧縮強さの測定を行った。

加えて、セメントをそれぞれ 15g 計量し、水セメント比を 0.5 とし、6 点式の伝導型熱量計(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、積算発熱量を材齢 7 日まで測定した。

その後、伝導型熱量計により得られた水和発熱速度、積算発熱量のデータと、圧縮強さ試験における実測値と比較し、考察を行った。

Table 2-3-1-1 Property of Cements

| Country No. | Classification on EN197-1:2011 | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (mass %) |        |                  |                                |                                |       |      |                 |                   |                  |       | Na <sub>2</sub> Oeq |                 |
|-------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|-------|---------------------|-----------------|
|             |                                |                                 |                                | ig.loss                       | insol. | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | f-CaO |                     | Cl <sup>-</sup> |
| R           | CEM I -52.5                    | 3.16                            | 3310                           | 0.62                          | 0.10   | 21.56            | 4.68                           | 2.98                           | 65.63 | 1.30 | 1.90            | 0.33              | 0.39             | 0.60  | 0.005               | 0.59            |
| 0           | CEM I -52.5                    | 3.14                            | 4570                           | 1.03                          | 0.20   | 20.42            | 5.07                           | 2.67                           | 65.36 | 0.97 | 2.99            | 0.31              | 0.30             | 0.40  | 0.005               | 0.51            |
| 0           | CEM I -52.5                    | 3.16                            | 3430                           | 0.71                          | 0.10   | 21.31            | 5.09                           | 3.16                           | 65.44 | 1.01 | 2.02            | 0.32              | 0.41             | 0.50  | 0.006               | 0.59            |
| 0           | CEM I -52.5                    | 3.15                            | 3340                           | 2.67                          | 0.10   | 20.53            | 5.16                           | 3.08                           | 63.90 | 0.91 | 2.11            | 0.33              | 0.34             | 0.50  | 0.019               | 0.55            |
| 0           | CEM I -42.5                    | 3.21                            | 3220                           | 0.47                          | 0.20   | 23.58            | 3.61                           | 4.28                           | 63.62 | 0.98 | 2.06            | 0.29              | 0.41             | 0.50  | 0.006               | 0.56            |
| 0           | CEM I -32.5                    | 3.22                            | 3470                           | 0.67                          | 0.10   | 26.77            | 2.58                           | 2.95                           | 63.06 | 0.58 | 2.37            | 0.18              | 0.30             | 0.40  | 0.003               | 0.38            |
| 0           | CEM II /A-S                    | 3.11                            | 3572                           | 0.54                          | 0.20   | 23.91            | 6.61                           | 2.47                           | 61.11 | 2.22 | 2.13            | 0.31              | 0.38             | 0.48  | ND                  | 0.56            |
| 0           | CEM III /A                     | 3.06                            | 3834                           | 0.46                          | 0.15   | 26.25            | 8.54                           | 1.96                           | 56.59 | 3.13 | 2.37            | 0.29              | 0.37             | 0.36  | ND                  | 0.53            |
| 0           | CEM III /A                     | 3.01                            | 4096                           | 0.38                          | 0.10   | 28.60            | 10.47                          | 1.45                           | 52.07 | 4.05 | 2.60            | 0.27              | 0.36             | 0.24  | ND                  | 0.51            |
| 0           | CEM II /A-S                    | 3.11                            | 3570                           | 0.54                          | 0.20   | 23.80            | 6.57                           | 2.47                           | 61.10 | 2.20 | 2.30            | 0.31              | 0.38             | 0.48  | ND                  | 0.56            |
| 0           | CEM III /A                     | 3.06                            | 3830                           | 0.46                          | 0.15   | 26.05            | 8.45                           | 1.96                           | 56.57 | 3.10 | 2.71            | 0.29              | 0.37             | 0.36  | ND                  | 0.53            |
| 0           | CEM III /A                     | 3.01                            | 4091                           | 0.38                          | 0.10   | 28.29            | 10.34                          | 1.45                           | 52.04 | 3.99 | 3.11            | 0.27              | 0.35             | 0.24  | ND                  | 0.50            |
| 0           | CEM II /A-V                    | 3.07                            | 3362                           | 0.82                          | 9.50   | 24.69            | 7.36                           | 3.08                           | 59.36 | 1.25 | 1.75            | 0.41              | 0.44             | 0.54  | ND                  | 0.69            |
| 0           | CEM II /A-V                    | 2.97                            | 3414                           | 1.01                          | 19.00  | 27.82            | 10.05                          | 3.18                           | 53.08 | 1.21 | 1.61            | 0.48              | 0.49             | 0.48  | ND                  | 0.80            |
| 0           | CEM II /B-V                    | 2.88                            | 3466                           | 1.21                          | 28.50  | 30.94            | 12.73                          | 3.28                           | 46.81 | 1.16 | 1.46            | 0.56              | 0.54             | 0.42  | ND                  | 0.91            |
| 1           | CEM II /A-M-42.5               | 3.09                            | 3440                           | 3.19                          | 1.60   | 21.65            | 5.34                           | 3.12                           | 59.97 | 2.36 | 2.75            | 0.15              | 0.83             | 0.90  | 0.006               | 0.70            |
| 2           | CEM I -42.5                    | 3.16                            | 2670                           | 0.64                          | 0.26   | 20.29            | 6.28                           | 3.57                           | 64.86 | 1.09 | 2.10            | 0.15              | 0.50             | 1.20  | 0.001               | 0.48            |
| 2           | CEM I -42.5                    | 3.19                            | 3390                           | 1.88                          | 2.66   | 21.26            | 4.09                           | 5.82                           | 60.37 | 1.29 | 2.61            | 0.55              | 0.42             | 1.30  | 0.019               | 0.83            |
| 2           | CEM I -42.5                    | 3.17                            | 3020                           | 1.70                          | 0.90   | 21.72            | 4.76                           | 3.60                           | 63.96 | 1.09 | 1.62            | 0.21              | 0.42             | 0.90  | 0.001               | 0.49            |
| 2           | CEM I -42.5                    | 3.14                            | 3240                           | 4.05                          | 1.93   | 20.68            | 4.54                           | 4.21                           | 61.82 | 1.21 | 1.81            | 0.20              | 0.50             | 1.50  | 0.027               | 0.53            |
| 2           | CEM I -42.5                    | 3.17                            | 2930                           | 1.53                          | 2.05   | 21.76            | 4.73                           | 4.90                           | 62.12 | 1.11 | 2.00            | 0.27              | 0.36             | 1.40  | 0.011               | 0.51            |
| 3           | CEM I -42.5                    | 3.13                            | 3200                           | 1.99                          | 0.42   | 20.32            | 4.90                           | 3.10                           | 63.75 | 1.56 | 3.19            | 0.37              | 0.50             | 1.90  | 0.004               | 0.70            |
| 3           | CEM I -42.5                    | 3.12                            | 3580                           | 0.96                          | 0.44   | 20.92            | 5.09                           | 2.88                           | 64.76 | 1.26 | 2.88            | 0.74              | 0.37             | 2.00  | 0.011               | 0.98            |
| 3           | CEM I -42.5                    | 3.09                            | 3550                           | 2.45                          | 0.24   | 20.37            | 4.80                           | 2.91                           | 63.68 | 1.66 | 2.59            | 0.46              | 0.58             | 1.80  | 0.009               | 0.84            |
| 3           | CEM II /A-P-42.5               | 3.09                            | 3150                           | 2.33                          | 2.22   | 22.12            | 5.17                           | 2.98                           | 62.90 | 1.30 | 1.91            | 0.32              | 0.61             | 1.40  | 0.003               | 0.72            |
| 4           | CEM II /A-M-42.5               | 3.11                            | 3620                           | 2.91                          | 3.03   | 21.70            | 5.36                           | 3.52                           | 61.72 | 1.60 | 2.36            | 0.21              | 0.39             | 0.60  | 0.019               | 0.47            |
| 4           | CEM I -52.5                    | 3.18                            | 3570                           | 2.37                          | 0.20   | 19.82            | 5.06                           | 3.24                           | 64.39 | 1.08 | 2.84            | 0.14              | 0.41             | 0.60  | 0.015               | 0.41            |
| 4           | CEM I -52.5                    | 3.18                            | 3350                           | 2.28                          | 0.21   | 19.75            | 5.07                           | 3.34                           | 64.57 | 1.08 | 2.72            | 0.15              | 0.41             | 0.60  | 0.012               | 0.42            |
| 4           | CEM I -52.5                    | 3.15                            | 5750                           | 2.40                          | 0.28   | 19.68            | 4.84                           | 3.03                           | 62.78 | 1.79 | 4.07            | 0.30              | 0.52             | 1.00  | 0.016               | 0.64            |
| 5           | CEM I -42.5                    | 3.14                            | 3840                           | 2.38                          | 0.28   | 18.54            | 5.18                           | 3.62                           | 62.24 | 3.61 | 2.93            | 0.11              | 0.96             | 1.30  | 0.001               | 0.74            |
| 5           | CEM II /A-LL-42.5              | 3.10                            | 4300                           | 5.57                          | 0.54   | 17.80            | 4.66                           | 3.16                           | 61.46 | 3.51 | 2.56            | 0.12              | 0.99             | 1.50  | 0.007               | 0.77            |
| 5           | CEM III /B-32.5                | 2.96                            | 4250                           | 1.55                          | 0.36   | 32.14            | 6.06                           | 1.62                           | 49.59 | 5.56 | 2.44            | 0.31              | 0.69             | 0.40  | 0.008               | 0.76            |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 3.05                            | 3410                           | 5.53                          | 2.87   | 20.38            | 5.14                           | 3.20                           | 62.33 | 0.75 | 1.59            | 0.23              | 0.49             | 2.40  | 0.002               | 0.55            |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 3.10                            | 3830                           | 3.87                          | 0.78   | 19.16            | 4.69                           | 2.89                           | 62.41 | 3.38 | 2.18            | 0.18              | 0.65             | 1.40  | 0.002               | 0.61            |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 3.14                            | 3490                           | 2.20                          | 0.39   | 19.65            | 5.34                           | 3.29                           | 63.70 | 2.19 | 2.10            | 0.14              | 0.57             | 2.40  | 0.024               | 0.52            |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 3.13                            | 3660                           | 2.83                          | 0.52   | 19.50            | 5.37                           | 3.26                           | 63.84 | 1.98 | 2.07            | 0.13              | 0.55             | 2.20  | 0.016               | 0.49            |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 3.12                            | 3490                           | 4.07                          | 0.68   | 18.97            | 4.80                           | 3.01                           | 61.99 | 3.32 | 2.39            | 0.16              | 0.60             | 0.50  | 0.011               | 0.55            |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 3.13                            | 3780                           | 3.75                          | 0.85   | 19.19            | 5.24                           | 2.91                           | 61.58 | 3.60 | 2.32            | 0.15              | 0.66             | 1.10  | 0.016               | 0.58            |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 3.12                            | 3760                           | 4.14                          | 0.52   | 19.17            | 4.98                           | 2.83                           | 61.77 | 3.74 | 2.26            | 0.14              | 0.64             | 1.20  | 0.003               | 0.56            |
| 6           | CEM II /A-M-32.5               | 3.04                            | 4020                           | 9.23                          | 2.52   | 18.84            | 4.89                           | 3.11                           | 61.03 | 0.72 | 1.19            | 0.15              | 0.37             | 0.50  | 0.001               | 0.39            |
| 6           | CEM II /A-M-32.5               | 3.01                            | 3740                           | 5.74                          | 8.54   | 23.42            | 5.61                           | 3.02                           | 58.71 | 0.71 | 1.34            | 0.36              | 0.60             | 1.00  | 0.007               | 0.75            |
| 6           | CEM II /A-M-32.5               | 3.00                            | 4340                           | 7.92                          | 6.40   | 20.16            | 5.22                           | 2.84                           | 56.77 | 3.66 | 1.80            | 0.33              | 0.81             | 1.40  | 0.009               | 0.86            |
| 6           | CEM II /A-M-32.5               | 2.90                            | 3950                           | 7.85                          | 12.98  | 23.53            | 7.35                           | 3.80                           | 51.77 | 1.51 | 2.48            | 0.43              | 0.72             | 1.30  | 0.011               | 0.90            |
| 6           | CEM II /A-M-32.5               | 3.08                            | 4220                           | 5.97                          | 1.36   | 19.54            | 5.38                           | 3.20                           | 62.74 | 0.80 | 1.24            | 0.18              | 0.45             | 0.90  | <0.001              | 0.48            |
| 6           | CEM II /A-M-32.5               | 3.04                            | 3780                           | 5.03                          | 2.85   | 19.56            | 5.28                           | 3.19                           | 61.05 | 1.88 | 2.19            | 0.25              | 0.61             | 1.90  | 0.019               | 0.65            |
| 7           | CEM I -42.5                    | 3.17                            | 3780                           | 1.01                          | 0.39   | 21.84            | 4.75                           | 3.17                           | 64.16 | 1.43 | 2.22            | 0.11              | 0.83             | 0.80  | 0.007               | 0.66            |
| 7           | CEM II /A-LL 42.5              | 3.22                            | 3980                           | 2.72                          | 1.84   | 21.60            | 4.83                           | 3.26                           | 62.19 | 1.64 | 2.21            | 0.18              | 0.80             | 0.60  | 0.005               | 0.71            |
| 8           | CEM I -42.5                    | 2.99                            | 4170                           | 1.56                          | 0.64   | 20.31            | 4.70                           | 2.89                           | 64.87 | 2.07 | 2.77            | 0.05              | 0.27             | 2.20  | 0.008               | 0.23            |
| 8           | CEM I -52.5                    | 3.14                            | 3380                           | 2.46                          | 0.36   | 19.65            | 4.93                           | 3.24                           | 63.71 | 2.06 | 2.97            | 0.08              | 0.59             | 1.50  | 0.004               | 0.47            |
| 8           | CEM I -52.5                    | 3.11                            | 3760                           | 1.88                          | 0.37   | 20.03            | 4.90                           | 4.01                           | 63.58 | 1.83 | 2.82            | 0.10              | 0.48             | 3.00  | 0.017               | 0.42            |
| 8           | CEM II /A-M-32.5               | 3.03                            | 3660                           | 1.60                          | 0.36   | 22.48            | 6.41                           | 2.98                           | 59.38 | 2.69 | 3.41            | 0.10              | 0.43             | 2.20  | 0.003               | 0.38            |
| 8           | CEM II /B-LL 32.5              | 3.12                            | 3670                           | 10.97                         | 3.32   | 18.34            | 4.52                           | 2.80                           | 59.09 | 1.13 | 2.44            | 0.05              | 0.38             | 1.40  | 0.002               | 0.30            |
| 9           | CEM I -52.5                    | 3.12                            | 3320                           | 2.67                          | 0.10   | 20.35            | 5.65                           | 2.98                           | 64.58 | 0.86 | 1.75            | 0.19              | 0.39             | 0.90  | 0.017               | 0.45            |
| 9           | CEM I -52.5                    | 3.13                            | 3560                           | 2.55                          | 0.13   | 20.27            | 5.42                           | 2.69                           | 64.62 | 1.22 | 1.89            | 0.26              | 0.45             | 1.00  | 0.019               | 0.56            |
| 9           | CEM I -52.5                    | 3.13                            | 4030                           | 2.18                          | 0.27   | 20.39            | 4.14                           | 2.92                           | 62.16 | 3.90 | 2.70            | 0.34              | 0.37             | 1.20  | 0.004               | 0.58            |
| 9           | CEM I -52.5                    | 3.13                            | 3470                           | 2.41                          | 0.22   | 20.43            | 5.38                           | 2.78                           | 64.08 | 1.28 | 2.40            | 0.26              | 0.39             | 0.80  | 0.013               | 0.52            |
| 10          | CEM I -52.5                    | 3.15                            | 3700                           | 1.70                          | 0.64   | 19.92            | 5.10                           | 3.27                           | 64.55 | 1.13 | 3.07            | 0.17              | 0.60             | 2.00  | 0.005               | 0.56            |
| 10          | CEM I -52.5                    | 3.12                            | 3850                           | 3.20                          | 0.72   | 19.75            | 4.44                           | 3.18                           | 63.66 | 0.99 | 3.39            | 0.23              | 0.64             | 1.90  | 0.002               | 0.65            |
| 10          | CEM II /B-V 42.5               | 2.82                            | 3520                           | 3.06                          | 25.06  | 30.01            | 10.01                          | 4.52                           | 45.48 | 1.62 | 2.70            | 0.46              | 1.38             | 1.00  | 0.004               | 1.37            |
| 10          | CEM II /B-V 42.5               | 2.90                            | 4590                           | 2.29                          | 24.90  | 30.53            | 9.93                           | 4.95                           | 45.51 | 1.24 | 3.21            | 0.47              | 1.21             | 1.50  | 0.004               | 1.27            |

## 2. 3. 1. 3 実験結果および考察

### (1) 密度・比表面積・化学組成

Table 2-3-1-1 に使用したセメントの、密度、比表面積、化学組成の一覧を示す。今回収集した産地のセメントは、R と比較すると総じて密度がやや低いため、ベースセメントの密度(約 3.16)より小さい密度の、LSP (約 2.7)や FA (約 2.3)、BFS (約 2.9)などの混合が考えられた。また、比表面積の値は、国や産地によって様々な値を示した。

ここで、良くセメントの品質の指標とされる、強熱減量(ig.loss)、酸不溶残分(insol.)、フリーライム(f-CaO)量の値を Table 2-3-1-1 から抽出し、CEM I、CEM II-LL、CEM II-M、CEM II-S+CEM III (GGBS と表記)、CEM II-V、P(FA と表記)毎に分類し、整理したものを Fig. 2-3-1-1 に示す。一般的に、混合材に Calcite や Magnesite を含んでいるセメントは ig.loss 値が高い値となるため、CEM II-LL グループは高い値を示した。一番大きなもので、11%程度の ig.loss が認められ、これは強度レベルで 32.5 にあたるセメントであった。insol.は、セメント中の  $\text{SiO}_2$  分や、 $\text{SiO}_2$  を含む混合材(FA、NP など)の量の指標となる。そのため、CEM II-P、V グループで特に高い値を示した。

f-CaO 量は、セメントの焼成度の指標となり、多いほど  $\text{C}_3\text{S}$  になりきれなかった CaO が多い、「生焼け」の状態であるとされている。f-CaO 量が多い場合、流動性や安定性に影響を及ぼすため、注意が必要となる。セメント種によって傾向は認められないが、多いもので3%の f-CaO 量が認められた。このように、産地や規格によって、様々な化学組成であること、多様な混合材が使用されていることが確認された。

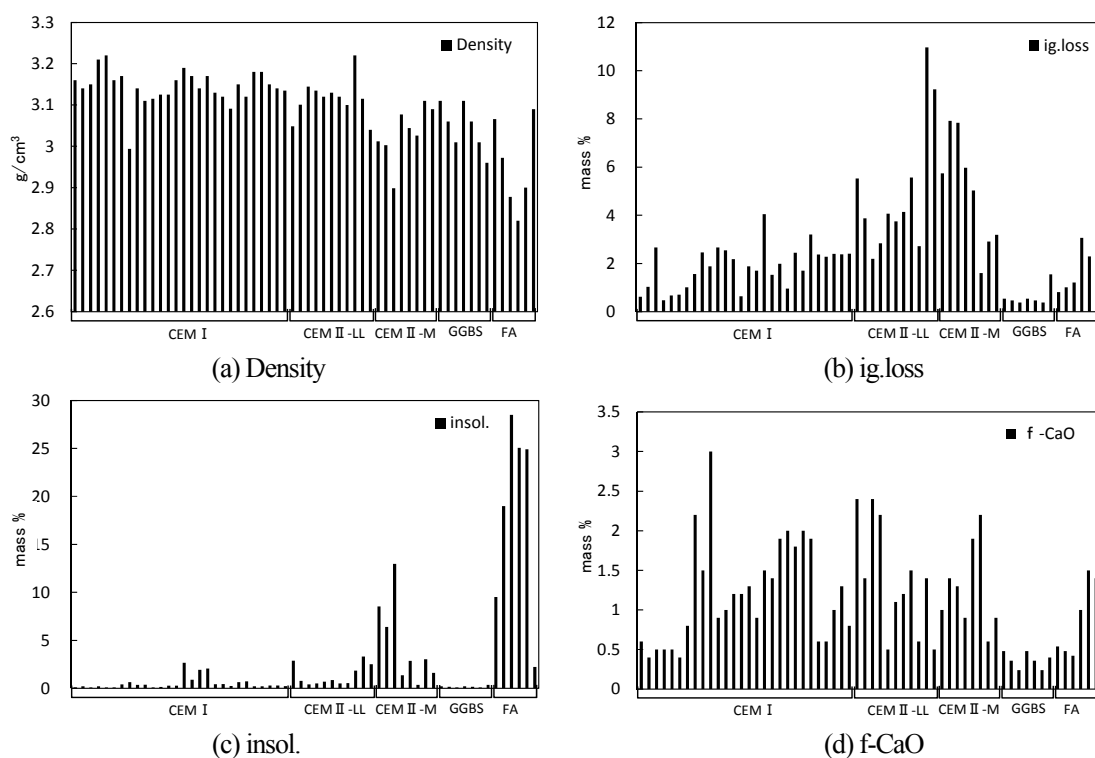


Fig. 2-3-1-1 Difference between density, ig.loss, insol. and f-CaO

Table 2-3-1-2 に物性試験により得られた全データを示す。この中で特に強度特性と水和発熱量の関係を整理した。

まず、積算発熱量と、圧縮強さの関係を考察した。Fig. 2-3-1-2 に今回の様々な産地のセメントの各材齢における積算発熱量と同材齢のモルタルの圧縮強さの関係を示すが、積算発熱量と強度発現性には非常に高い相関が認められた。そこで、早期に品質の評価を行うことを目的に、材齢 1 日の積算発熱量から各材齢の圧縮強さの予測可能性を検討した。

Fig. 2-3-1-3 に、材齢 1 日の積算発熱量と各材齢の圧縮強さの関係を示す。材齢 7 日までは相関の良い関係があり、1 日までの積算発熱量から強度特性の品質変動を把握するには十分な精度で推定できる。材齢 28 日においては材齢 7 日までと比較すると、小さい相関となった。このため、材齢 28 日の強度を推定するためには、別の指標も必要と考えられた。

そこで、材齢 7 日以降の圧縮強さの精度を向上させる手法を検討するため、今回の分析で得られた様々な分析値と圧縮強さの関係性を検討した。その結果、Fig. 2-3-1-4 に示す、 $\text{SiO}_2$  量と材齢 7 日に対する材齢 28 日の圧縮強さの比の關係に高い相関が得られ、その関係性は概ね混合材の規格値毎に異なる結果となった。なお、 $\text{SiO}_2$  量は長期の圧縮強度発現に寄与する鉱物量の指標になると考えられる。

以上の結果より、化学組成と規格値がわかっている場合には、Fig. 2-3-1-3 の関係と、Fig. 2-3-1-4 の関係を利用し、材齢 1 日の積算発熱量から材齢 3 日、7 日、28 日の圧縮強さが概ね予測できる可能性があると考えられた。

Table 2-3-1-2 Results of Physical property and heat of hydration

| Country No. | Classification on EN197-1:2011 | Mortar frow (mm) | Setting time (h) |       | Compressive strength (N/mm <sup>2</sup> ) |       |        |        | Heat of hydration (J/g) |       |       |       |
|-------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------|-------------------------------------------|-------|--------|--------|-------------------------|-------|-------|-------|
|             |                                |                  | Initial          | Final | 3days                                     | 7days | 28days | 91days | 10 minutes              | 1day  | 3days | 7days |
| R           | CEM I -52.5                    | 164              | 1.8              | 3.6   | 27.5                                      | 42.7  | 61.0   | 69.8   | 7.6                     | 143.8 | 226.0 | 307.7 |
| 0           | CEM I -52.5                    | 163              | 1.8              | 3.0   | 42.2                                      | 54.5  | 64.0   | 65.0   | 11.9                    | 211.4 | 316.4 | 388.0 |
| 0           | CEM I -52.5                    | 170              | 1.8              | 3.6   | 24.1                                      | 39.5  | 56.3   | 66.0   | 11.6                    | 150.0 | 233.6 | 329.2 |
| 0           | CEM I -52.5                    | 179              | 2.2              | 3.5   | 25.9                                      | 39.0  | 58.6   | 63.8   | 9.5                     | 141.6 | 225.8 | 303.9 |
| 0           | CEM I -42.5                    | 173              | 2.4              | 4.1   | 17.6                                      | 26.6  | 49.3   | 66.6   | 10.3                    | 130.6 | 195.7 | 239.6 |
| 0           | CEM I -32.5                    | 173              | 2.9              | 5.0   | 9.2                                       | 13.3  | 46.5   | 73.8   | 9.9                     | 95.0  | 141.8 | 164.8 |
| 0           | CEM II /A-S                    | 169.0            | 1.9              | 3.6   | 22.0                                      | 33.6  | 55.7   | 66.1   | 9.5                     | 138.1 | 215.8 | 296.3 |
| 0           | CEM III /A                     | 172              | 2.3              | 4.4   | 17.2                                      | 26.5  | 54.5   | 71.1   | 7.4                     | 120.1 | 196.6 | 272.5 |
| 0           | CEM III /A                     | 173              | 2.5              | 4.8   | 12.4                                      | 24.4  | 49.6   | 68.4   | 5.9                     | 96.2  | 172.6 | 247.1 |
| 0           | CEM II /A-S                    | 173              | 2.0              | 3.6   | 22.0                                      | 33.1  | 55.0   | ND     | 8.5                     | 143.5 | 222.1 | 303.1 |
| 0           | CEM III /A                     | 174              | 2.3              | 4.3   | 17.1                                      | 27.8  | 54.6   | ND     | 7.5                     | 127.0 | 204.6 | 278.4 |
| 0           | CEM III /A                     | 173              | 2.5              | 4.6   | 14.2                                      | 27.6  | 50.9   | ND     | 5.5                     | 148.3 | 178.6 | 247.2 |
| 0           | CEM II /A-V                    | 179              | 2.2              | 3.7   | 21.4                                      | 35.7  | 54.9   | ND     | 9.1                     | 145.0 | 218.2 | 299.7 |
| 0           | CEM II /A-V                    | 194              | 2.7              | 3.9   | 19.1                                      | 29.7  | 49.3   | ND     | 8.3                     | 133.1 | 202.1 | 273.3 |
| 0           | CEM II /B-V                    | 197              | 2.7              | 4.4   | 16.8                                      | 26.7  | 43.4   | ND     | 7.7                     | 120.2 | 185.9 | 246.8 |
| 1           | CEM II /A-M-42.5               | 205              | 2.7              | 4.6   | 27.1                                      | 34.9  | 45.4   | 56.1   | 6.9                     | 145.7 | 251.7 | 306.9 |
| 2           | CEM I -42.5                    | 180              | 2.5              | 4.1   | 22.5                                      | 34.2  | 47.4   | 50.7   | 12.9                    | 132.8 | 214.2 | 301.4 |
| 2           | CEM I -42.5                    | 184              | 3.1              | 4.5   | 18.9                                      | 28.2  | 39.4   | 50.7   | 4.2                     | 126.7 | 207.0 | 243.5 |
| 2           | CEM I -42.5                    | 180              | 2.3              | 4.2   | 22.8                                      | 36.9  | 61.0   | 69.4   | 5.9                     | 126.4 | 195.9 | 253.8 |
| 2           | CEM I -42.5                    | 175              | 3.9              | 5.8   | 19.4                                      | 29.8  | 44.8   | 53.1   | 3.4                     | 108.4 | 204.4 | 256.8 |
| 2           | CEM I -42.5                    | 173              | 2.9              | 4.6   | 21.4                                      | 32.8  | 53.7   | 65.2   | 4.8                     | 119.1 | 199.7 | 241.3 |
| 3           | CEM I -42.5                    | 167              | 2.2              | 3.5   | 26.7                                      | 36.2  | 48.2   | ND     | 10.9                    | 143.6 | 244.9 | 302.2 |
| 3           | CEM I -42.5                    | 180              | 2.3              | 3.5   | 28.6                                      | 37.2  | 46.9   | ND     | 12.0                    | 161.5 | 270.8 | 341.7 |
| 3           | CEM I -42.5                    | 180              | 2.3              | 3.8   | 25.4                                      | 34.6  | 46.5   | 52.9   | 4.7                     | 153.7 | 259.8 | 315.7 |
| 3           | CEM II /A-P-42.5               | 225              | 3.0              | 4.9   | 25.3                                      | 36.7  | 51.2   | ND     | 5.4                     | 142.5 | 232.8 | 310.1 |
| 4           | CEM II /A-M-42.5               | 202              | 2.4              | 3.8   | 26.3                                      | 37.9  | 49.4   | ND     | 8.2                     | 154.5 | 244.4 | 314.3 |
| 4           | CEM I -52.5                    | 157              | ND               | ND    | 28.0                                      | 40.1  | 52.7   | ND     | 8.6                     | 164.2 | 246.5 | 340.1 |
| 4           | CEM I -52.5                    | 154              | ND               | ND    | 27.8                                      | 40.8  | 54.6   | ND     | 9.1                     | 155.4 | 250.3 | 339.2 |
| 4           | CEM I -52.5                    | 153              | 1.6              | 2.7   | 42.8                                      | 52.0  | 61.5   | ND     | 9.6                     | 255.9 | 348.4 | 379.2 |
| 5           | CEM I -42.5                    | 189              | 2.7              | 3.9   | 33.5                                      | 41.3  | 49.7   | ND     | 11.6                    | 164.6 | 289.1 | 342.2 |
| 5           | CEM I /A-LL-42.5               | 187              | 3.2              | 4.9   | 33.0                                      | 41.4  | 47.3   | ND     | 13.3                    | 171.1 | 280.6 | 337.3 |
| 5           | CEM III /B-32.5                | 182              | 3.7              | 5.6   | 8.6                                       | 16.9  | 46.5   | ND     | 9.6                     | 78.5  | 152.7 | 219.4 |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 167              | 2.1              | 3.4   | 19.1                                      | 30.2  | 43.2   | 49.3   | 5.3                     | 119.7 | 191.9 | 252.6 |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 168              | 1.7              | 3.1   | 28.3                                      | 37.1  | 46.0   | 49.7   | 10.1                    | 165.1 | 258.5 | 316.4 |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 168              | 1.7              | 3.3   | 23.0                                      | 33.5  | 45.2   | 49.7   | 10.6                    | 155.0 | 227.9 | 293.4 |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 164              | 1.5              | 3.3   | 23.7                                      | 36.3  | 46.4   | 54.5   | 11.0                    | 159.0 | 232.2 | 298.8 |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 171              | ND               | ND    | 20.5                                      | 32.6  | 44.7   | 51.5   | 10.2                    | 118.7 | 207.4 | 325.1 |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 169              | ND               | ND    | 24.8                                      | 35.4  | 46.0   | 52.0   | 10.7                    | 159.2 | 210.6 | 326.8 |
| 6           | CEM II /A-LL 42.5              | 175              | 1.8              | 3.5   | 26.4                                      | 37.1  | 48.6   | ND     | 10.4                    | 172.0 | 251.7 | 317.2 |
| 6           | CEM II /A-M-32.5               | 197              | 2.8              | 4.8   | 18.9                                      | 20.9  | 37.2   | ND     | 6.6                     | 118.1 | 204.0 | 263.6 |
| 6           | CEM II /A-M-32.5               | 166              | 1.8              | 3.0   | 18.5                                      | 28.9  | 40.7   | 45.7   | 4.8                     | 123.3 | 193.4 | 253.1 |
| 6           | CEM II /A-M-32.5               | 166              | 1.9              | 3.8   | 25.5                                      | 32.9  | 41.8   | 45.5   | 6.3                     | 144.0 | 227.9 | 290.2 |
| 6           | CEM II /A-M-32.5               | 193              | 2.5              | 4.2   | 15.6                                      | 23.9  | 38.4   | 50.2   | 4.0                     | 103.2 | 209.2 | 261.2 |
| 6           | CEM II /A-M-32.5               | 171              | 2.3              | 3.6   | 18.7                                      | 32.6  | 45.7   | 51.0   | 5.2                     | 105.6 | 181.4 | 248.1 |
| 6           | CEM II /A-M-32.5               | 166              | 2.1              | 4.1   | 24.4                                      | 34.3  | 42.6   | 49.5   | 7.8                     | 151.2 | 229.5 | 284.9 |
| 7           | CEM I -42.5                    | 191              | 2.2              | 3.4   | 27.8                                      | 34.1  | 58.6   | ND     | 5.0                     | 61.5  | 136.5 | 186.6 |
| 7           | CEM II /A-LL 42.5              | 175              | 2.5              | 4.2   | 28.7                                      | 34.8  | 59.9   | ND     | 5.9                     | 94.4  | 164.0 | 208.9 |
| 8           | CEM I -42.5                    | 151              | ND               | ND    | 20.8                                      | 32.2  | 53.3   | 57.8   | 7.2                     | 152.4 | 246.7 | 304.7 |
| 8           | CEM I -52.5                    | 174              | 1.7              | 3.4   | 27.1                                      | 37.8  | 53.3   | 63.5   | 7.7                     | 159.2 | 271.8 | 332.2 |
| 8           | CEM I -52.5                    | 185              | 1.8              | 3.0   | 24.6                                      | 33.1  | 52.7   | 65.0   | 8.5                     | 170.3 | 242.4 | 298.1 |
| 8           | CEM II /A-M-32.5               | 169              | ND               | ND    | 16.6                                      | 24.0  | 44.1   | 57.9   | 6.7                     | 125.6 | 228.2 | 288.2 |
| 8           | CEM II /B-LL 32.5              | 169              | ND               | ND    | 14.7                                      | 20.5  | 32.4   | 40.0   | 6.1                     | 132.0 | 207.0 | 249.7 |
| 9           | CEM I -52.5                    | 178              | 2.7              | 4.0   | 51.9                                      | 63.5  | 76.9   | 81.2   | 6.4                     | 132.2 | 212.5 | 298.5 |
| 9           | CEM I -52.5                    | 177              | 2.5              | 4.2   | 27.7                                      | 43.0  | 56.2   | 59.8   | 5.6                     | 155.9 | 238.4 | 324.4 |
| 9           | CEM I -52.5                    | 184              | 2.7              | 4.3   | 32.4                                      | 43.5  | 55.6   | 57.8   | 5.1                     | 161.1 | 276.1 | 338.5 |
| 9           | CEM I -52.5                    | 171              | 2.2              | 3.8   | 29.0                                      | 44.4  | 55.9   | 64.2   | 5.4                     | 168.0 | 246.0 | 310.1 |
| 10          | CEM I -52.5                    | 179              | 2.3              | 3.1   | 33.0                                      | 42.1  | 56.4   | 64.3   | 9.5                     | 209.4 | 308.1 | 372.4 |
| 10          | CEM I -52.5                    | 179              | 2.2              | 3.3   | 34.8                                      | 43.9  | 57.2   | 64.4   | 9.7                     | 203.6 | 301.0 | 347.5 |
| 10          | CEM II /B-V 42.5               | 186              | 2.5              | 4.2   | 21.4                                      | 28.2  | 44.1   | 61.6   | 11.1                    | 148.6 | 242.0 | 301.2 |
| 10          | CEM II /B-V 42.5               | 187              | 2.6              | 4.3   | 25.8                                      | 33.0  | 47.2   | 67.9   | 8.3                     | 183.8 | 256.1 | 288.7 |

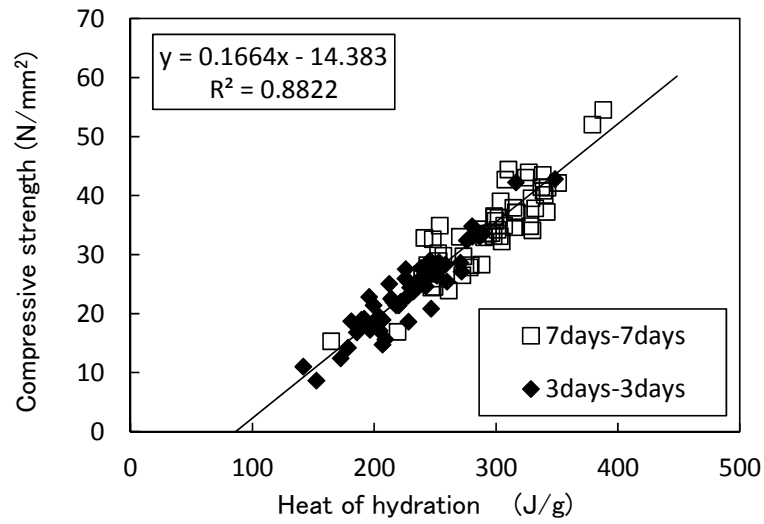


Fig. 2-3-1-2 Relationship between each age heat of hydration and compressive strength

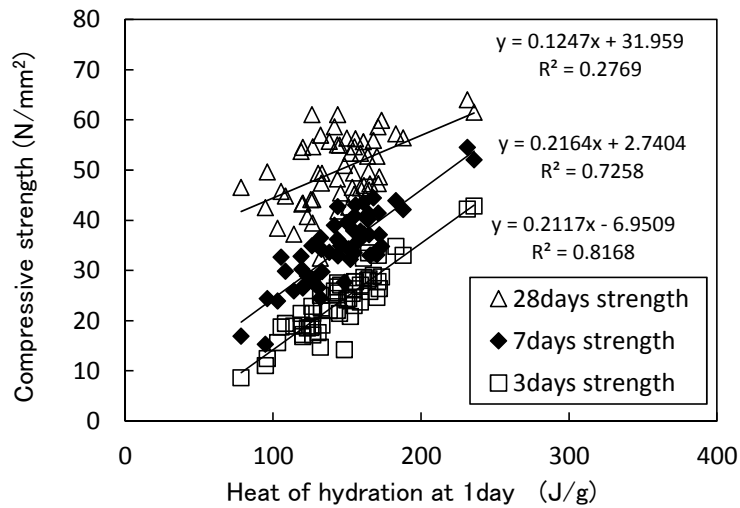


Fig. 2-3-1-3 Relationship between heat of hydration at 1day and compressive strength

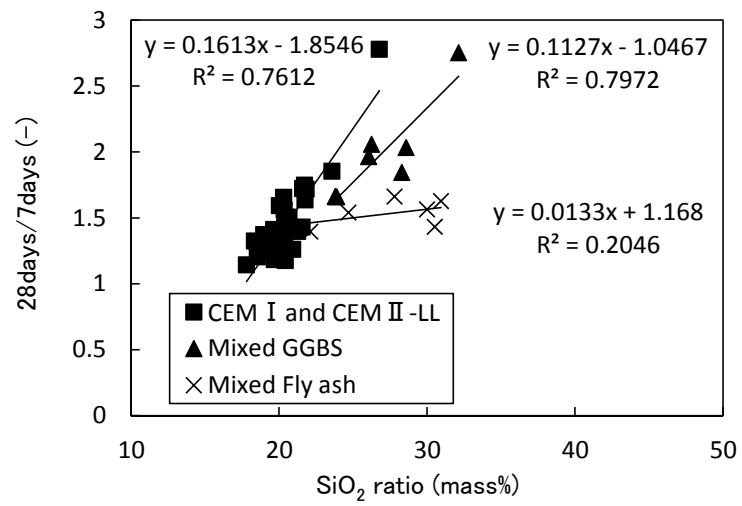


Fig. 2-3-1-4 Relationship between  $\text{SiO}_2$  ratio and compressive strength at 28days to 7days ratio

## 2. 3. 2 混合材単体の反応性の迅速判定手法

混合セメントの物性の迅速判定手法を 2.3.1 項で検討したが、国や地域によっては、コンクリートプラントで混合材単体をポルトランドセメントに対して別途混合し、コンクリートとして出荷する場合がある。また、バッチャープラントを現場に建設し、コンクリートを製造する方法を選択した場合に、ベースセメントと混合材から混合セメントを製造して使用する際は、ベースセメントや混合材の管理は、コンクリートの製造者となる建設業者が自ら行う必要がある。このような場合、混合材単体の評価手法も必要となるため、本項で検討を行った。

### 2. 3. 2. 1 実験概要

#### (1) 使用材料

使用材料は、Table 2-3-2-1 に示す 10 種類の BFS および、Table 2-3-2-2 に示す 14 種類の FA を用いた。BFS については、3000、4000、6000 の記号のものは日本のものを用い、その他の記号のものは、海外産の BFS を用いた。FA については、国や産地の異なる 14 種類を用いた。Table 2-3-2-3 には、化学組成から BFS の活性度の指標として  $(\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO})/\text{SiO}_2$  で求められる活性度(Basicity)<sup>30</sup>を付記した。また、Table 2-3-2-4 には、FA の化学組成からみた活性度の指標として提案されている<sup>31</sup>、 $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{R}_2\text{O})/\text{SiO}_2$  で求められる、M 値を付記した。

混合材の密度、比表面積、化学組成うち、密度・比表面積は JIS R 5201 に準じて測定した。強熱減量(以下 ig.loss)は 950℃強熱における減量値であり、酸不溶残分(以下 insol.)とともに、ISO 29581-1 に準じて測定した。その他の化学成分は、ISO 29581-2「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。

#### (2) 活性度試験

BFS の基準セメントに対する置換率は、JIS A 6206:コンクリート用高炉スラグ微粉末に準じ、50%とした。FA の基準セメントに対する置換率は、JIS A 6021:コンクリート用フライアッシュに準じ、25%とした。JIS R 5201 に準じてモルタルを練混ぜ、モルタルの 15 打フローを測定した後、φ50×100mm 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℃に管理された水中で養生を行い、圧縮強さの測定を行い、式[2-3-2-1]によって活性度指数を算定した。

$$As = C2/C1 \times 100 \quad [2-3-2-1]$$

ここに                      As : 活性度指数 (%)  
                                 C1 : 各材齢における基準モルタルの圧縮強度 (N/mm<sup>2</sup>)、  
                                 C2 : 各材齢における試験モルタルの圧縮強度 (N/mm<sup>2</sup>)

#### (3) 伝導型熱量計を用いた混合材単体の促進反応試験

混合材単体と水を混合しただけでは、混合材の反応は活性化しない。特に促進試験を行う手法としては、温度による促進、刺激剤による促進が考えられる。本検討では、促進温度を 50℃、刺激剤として水酸化カルシウムの粉体を用い、検討を行った。

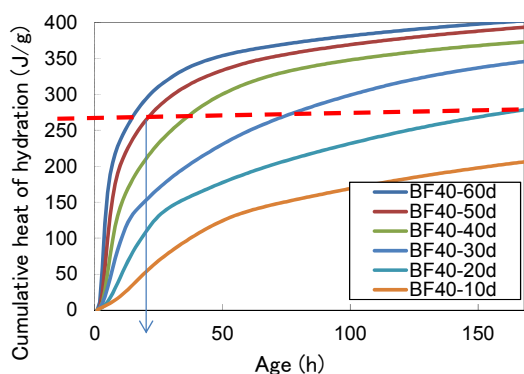
それぞれの混合材を 15g 計量し、内割で試薬特級の水酸化カルシウム粉体（和光純薬製）を 10% 混合し、水粉体比 0.6 で練混ぜ、伝導型熱量計(株式会社東京理工製)にセットし、50℃定温時の水和発熱速度、積算発熱量を材齢 7 日まで測定した。材料の保管および練混ぜは、50℃の恒温槽中で行い、素早く伝導型熱量計にセットした。なお、促進温度を 50℃に選定した理由は、BFS をポルトランドセメントに対し 40%置換した事前検討において、Fig. 2-3-2-1 に示す通り、20℃養生における材齢 7 日の積算発熱量が、50℃養生ではおおよそ 1 日の積算発熱量相当することから、単体の促進方法として高温養生が有用であると考えたためである。

Table 2-3-2-1 Property of BFS

| Materials | Density              | Blaine               | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |       |                 |                   |                  |                  |                               |      |      | Basicity  |
|-----------|----------------------|----------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|------|-----------|
|           | (g/cm <sup>3</sup> ) | (cm <sup>2</sup> /g) | lg.loss                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | Cl   | (C+A+M)/S |
| 3000      | 2.89                 | 3380                 | 0.14                          | 34.58            | 13.92                          | 0.42                           | 42.96 | 6.33  | 0.04            | 0.22              | 0.33             | 0.54             | -                             | 0.23 | -    | 1.83      |
| 4000      | 2.88                 | 4230                 | 0.03                          | 33.63            | 14.88                          | 0.50                           | 42.15 | 6.52  | 0.26            | 0.22              | 0.30             | 0.57             | -                             | 0.25 | -    | 1.89      |
| 6000      | 2.89                 | 5420                 | 0.15                          | 33.96            | 14.42                          | 0.71                           | 42.53 | 6.34  | 0.04            | 0.23              | 0.34             | 0.51             | -                             | 0.25 | -    | 1.86      |
| L         | 2.90                 | 3730                 | 0.00                          | 31.16            | 16.11                          | 0.43                           | 38.02 | 11.28 | 0.02            | 0.37              | 0.36             | 1.77             | 0.01                          | 0.41 | -    | 2.10      |
| E         | 2.89                 | 4040                 | 0.81                          | 31.30            | 15.52                          | 0.42                           | 40.25 | 7.75  | 1.40            | 0.30              | 0.46             | 1.21             | -                             | 0.20 | -    | 2.03      |
| P         | 2.87                 | 3910                 | 0.74                          | 34.36            | 14.46                          | 0.34                           | 39.60 | 8.57  | 0.10            | 0.36              | 0.58             | 0.76             | -                             | 0.33 | -    | 1.82      |
| S         | 2.92                 | 4750                 | 0.00                          | 37.27            | 11.65                          | 0.50                           | 40.06 | 8.00  | 0.11            | 0.34              | 0.69             | 0.99             | -                             | 0.77 | 0.01 | 1.60      |
| B         | 2.91                 | 4200                 | 0.23                          | 36.16            | 13.80                          | 0.36                           | 42.44 | 4.23  | 2.10            | 0.23              | 0.46             | 0.59             | 0.02                          | 0.36 | -    | 1.67      |
| C         | 2.91                 | 4370                 | 0.28                          | 32.37            | 13.8                           | 0.34                           | 43.17 | 5.93  | 2.58            | 0.24              | 0.35             | 0.51             | -                             | 0.23 | -    | 1.94      |
| N         | 2.91                 | 4100                 | 0.12                          | 33.50            | 14.60                          | 0.30                           | 43.30 | 5.40  | 1.92            | 0.27              | 0.33             | 0.55             | 0.01                          | 0.15 | 0.00 | 1.89      |

Table 2-3-2-2 Property of FA

| Materials | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |      |                 |                   |                  |                  |  | M value<br>(C+M+R <sub>2</sub> O)/S |
|-----------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|--|-------------------------------------|
|           |                                 |                                | lg.loss                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> |  |                                     |
| 1         | 2.75                            | 3800                           | 1.91                          | 58.72            | 22.34                          | 7.44                           | 3.85  | 1.18 | 0.27            | 0.91              | 1.34             | 1.13             |  | 0.12                                |
| 2         | 2.37                            | 4180                           | 0.30                          | 39.01            | 16.18                          | 14.74                          | 15.56 | 7.02 | 0.99            | 2.07              | 1.30             | 0.78             |  | 0.67                                |
| 3         | 2.30                            | 3950                           | 2.10                          | 57.44            | 24.70                          | 8.22                           | 2.33  | 0.94 | 0.22            | 0.49              | 1.20             | 1.55             |  | 0.09                                |
| 4         | 2.22                            | 3830                           | 2.58                          | 52.84            | 31.51                          | 3.99                           | 2.90  | 0.84 | 0.43            | 1.08              | 0.89             | 2.01             |  | 0.11                                |
| 5         | 2.57                            | 3910                           | 1.06                          | 45.99            | 19.86                          | 11.66                          | 10.95 | 3.75 | 1.00            | 2.59              | 1.09             | 0.76             |  | 0.40                                |
| 6         | 2.55                            | 6540                           | 1.07                          | 44.17            | 26.42                          | 8.64                           | 15.01 | 1.52 | 1.35            | 0.23              | 0.52             | 1.04             |  | 0.39                                |
| 7         | 2.77                            | 5210                           | 4.41                          | 27.86            | 14.24                          | 4.94                           | 28.56 | 1.19 | 12.48           | 0.89              | 0.48             | 0.70             |  | 1.12                                |
| 8         | 2.24                            | 2960                           | 5.26                          | 53.33            | 20.86                          | 7.86                           | 4.79  | 2.08 | 0.64            | 1.20              | 2.38             | 0.89             |  | 0.20                                |
| 9         | 2.30                            | 3260                           | 4.97                          | 52.47            | 21.21                          | 7.92                           | 4.60  | 2.02 | 0.67            | 1.18              | 2.80             | 0.89             |  | 0.20                                |
| 10        | 2.43                            | 3720                           | 2.43                          | 47.06            | 21.00                          | 9.91                           | 10.40 | 3.33 | 1.06            | 2.50              | 1.36             | 0.85             |  | 0.37                                |
| 11        | 2.61                            | 3890                           | 4.82                          | 29.68            | 7.88                           | 3.79                           | 34.65 | 4.35 | 9.64            | 0.09              | 4.64             | -                |  | 1.47                                |
| 12        | 2.23                            | 4370                           | 2.63                          | 55.13            | 31.82                          | 2.32                           | 1.89  | 1.11 | 0.15            | 1.01              | 0.59             | 1.67             |  | 0.08                                |
| 13        | 2.36                            | 3760                           | 1.39                          | 56.46            | 22.56                          | 6.02                           | 6.15  | 1.30 | 0.68            | 0.61              | 0.59             | 1.07             |  | 0.15                                |
| 14        | 2.70                            | 3430                           | 2.10                          | 32.72            | 13.16                          | 8.51                           | 36.23 | 2.61 | 1.46            | 0.30              | 0.86             | 0.63             |  | 1.22                                |



7日の反応を1日に  
短縮できる可能性がある

Fig. 2-3-2-1 Promotion of reaction rate by temperature

## 2. 3. 2. 2 実験結果および考察

### (1) 高炉スラグ微粉末

様々な化学組成の BFS の促進試験における発熱速度および積算発熱量を Fig. 2-3-2-2 に示す。BFS の種類によって、それぞれ異なる発熱速度曲線と積算発熱量を示しており、BFS の化学組成が異なる場合、反応性には違いが確認された。特に、同程度の粉末度の BFS を比較すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の量が多いほど反応熱が大きい傾向にあると考えられる。

Table 2-3-2-3 に、材齢 28 日および 91 日の活性度指数と、材齢 1、3、7 日の積算発熱量を示す。また、このデータを用いて、材齢 1 日の積算発熱量と材齢 28 日の活性度の関係および、材齢 7 日の積算発熱量と材齢 91 日の活性度の関係を取った結果を Fig. 2-3-2-4 に示す。Fig. 2-3-2-4 に示す通り、促進試験における短期の積算発熱量と長期材齢の活性度の間には相関があり、本手法によって BFS の活性度を概ね評価できると考えられる。

最後に、Table 2-3-2-1 に示した、従来の化学組成から算出する活性度(Basicity)と活性度指数の関係を Fig. 2-3-2-5 に示す。相関があることが確認されるが、Fig. 2-3-2-4 と比較すると相関が低いことが確認できる。このことから、海外の BFS のように化学組成や材料組成が広い場合、本検討で示した迅速判定手法は、従来法に対してより有効である可能性が示唆された。

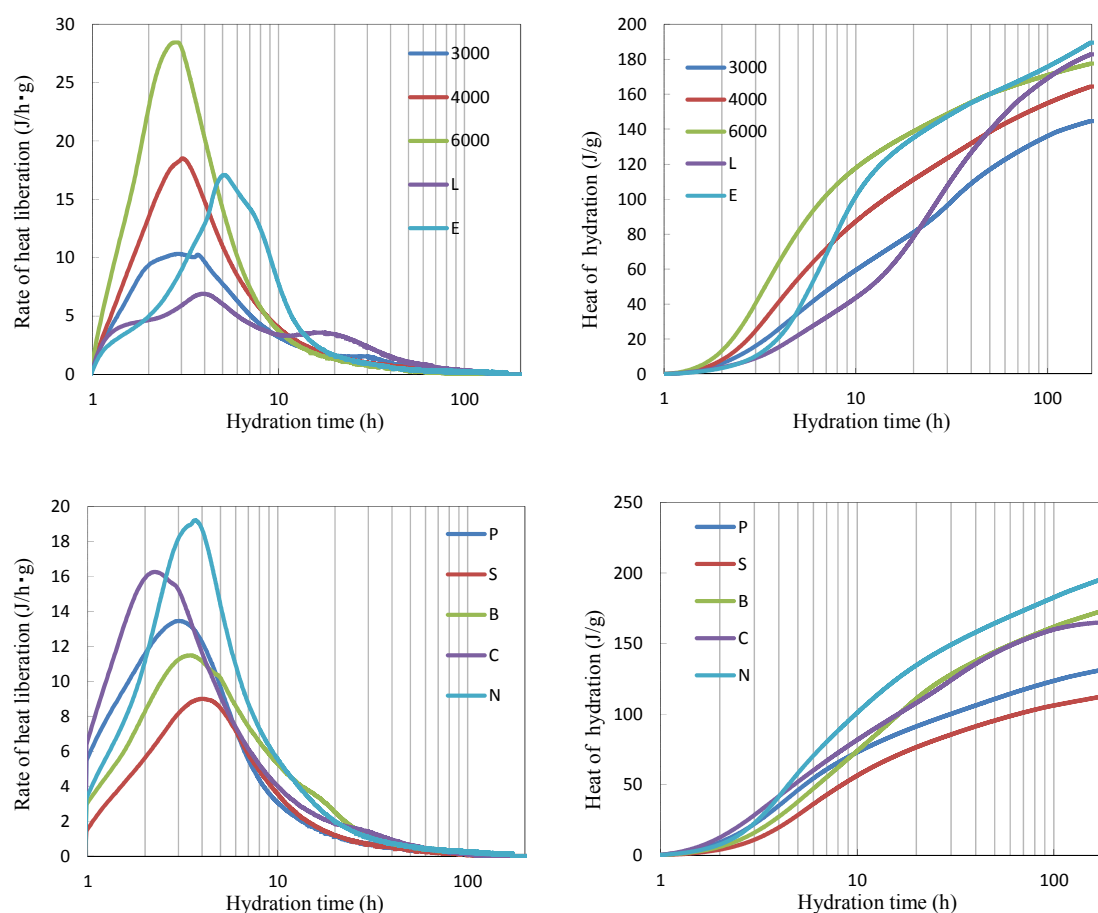


Fig. 2-3-2-2 Heat liberation and cumulative heat of hydration in accelerating test (BFS)

Table 2-3-2-3 Activity index data of various BFS in accelerating test

| Materials | Activity index (%) |        | Cumulative heat (J/g) |       |       |
|-----------|--------------------|--------|-----------------------|-------|-------|
|           | 28days             | 91days | 1day                  | 3days | 7days |
| 3000      | 79.0               | 95.5   | 87.2                  | 127.8 | 144.6 |
| 4000      | 92.6               | 114.5  | 116.7                 | 147.6 | 164.4 |
| 6000      | 110.3              | 114.9  | 143.3                 | 166.1 | 177.5 |
| L         | 107.3              | 120.3  | 120.0                 | 157.1 | 182.7 |
| E         | 99.3               | 121.4  | 140.8                 | 168.0 | 189.5 |
| P         | 78.3               | 98.1   | 94.6                  | 116.9 | 129.8 |
| S         | 65.3               | 82.5   | 81.4                  | 102.4 | 112.9 |
| B         | 85.6               | 118.8  | 119.6                 | 154.0 | 172.4 |
| C         | 86.3               | 106.1  | 115.0                 | 153.2 | 164.9 |
| N         | 106.0              | 127.2  | 141.6                 | 174.2 | 194.9 |

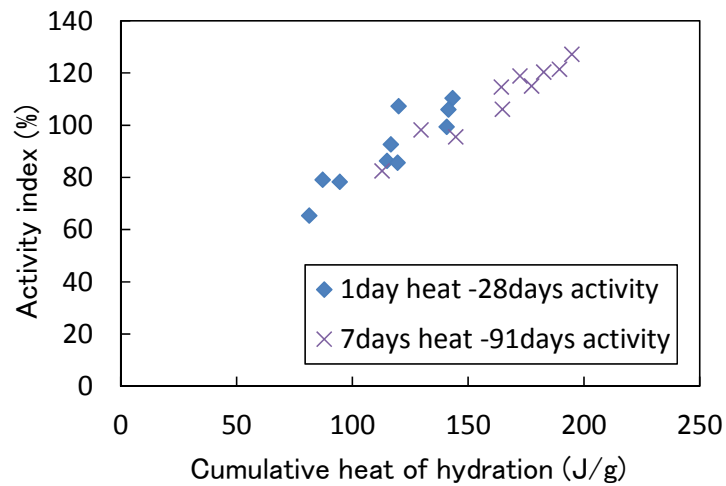


Fig. 2-3-2-3 Relationship between cumulative heat of hydration (accelerating test) and activity index of BFS

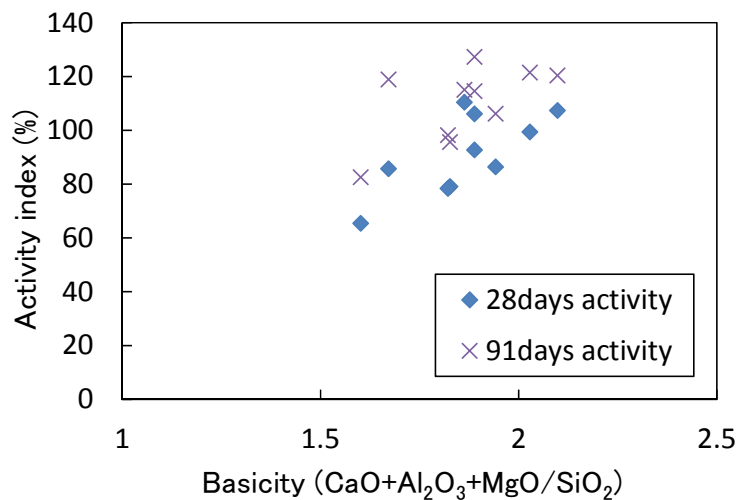


Fig. 2-3-2-4 Relationship between basicity and activity index

## (2) フライアッシュ

次に、様々な化学組成のFAの促進試験における発熱速度および積算発熱量をFig. 2-3-2-5に示す。FAの種類によって、それぞれ異なる発熱速度曲線と積算発熱量を示しており、FAの化学組成が異なる場合、反応性に違いが確認された。特に、CaO量の多いNo.11、No.14のFAは、非常に大きな積算発熱量を示していることが確認できた。

Table 2-3-2-4に、材齢28日および91日の活性度指数と、材齢1、3、7日の積算発熱量を示す。また、このデータを用いて、材齢1日の積算発熱量と材齢28日の活性度の関係および、材齢7日の積算発熱量と材齢91日の活性度の関係をFig. 2-3-2-6に示す。Fig. 2-3-2-6に示す通り、促進試験における短期の積算発熱量と長期材齢の活性度の間には相関があり、本手法によってFAの活性度を概ね評価できると考えられる。

最後に、Table 2-3-2-5に示した、従来の化学組成から算出するM値と活性度指数の関係をFig. 2-3-2-7に示す。相関はあるが、BFSと同様、Fig. 2-3-2-6の相関と比較すると低いことが確認できる。このことから、海外のFAのように化学組成や材料組成が広い場合、本検討で示した迅速判定手法は、従来法に対してより有効である可能性が示唆された。

本検討においては、50℃、水酸化カルシウム10mass%の促進材のみの結果を示したが、本手法のさらなる改善のためには、今後、最適な養生温度や最適な促進材の検討を行う必要があると考えられる。

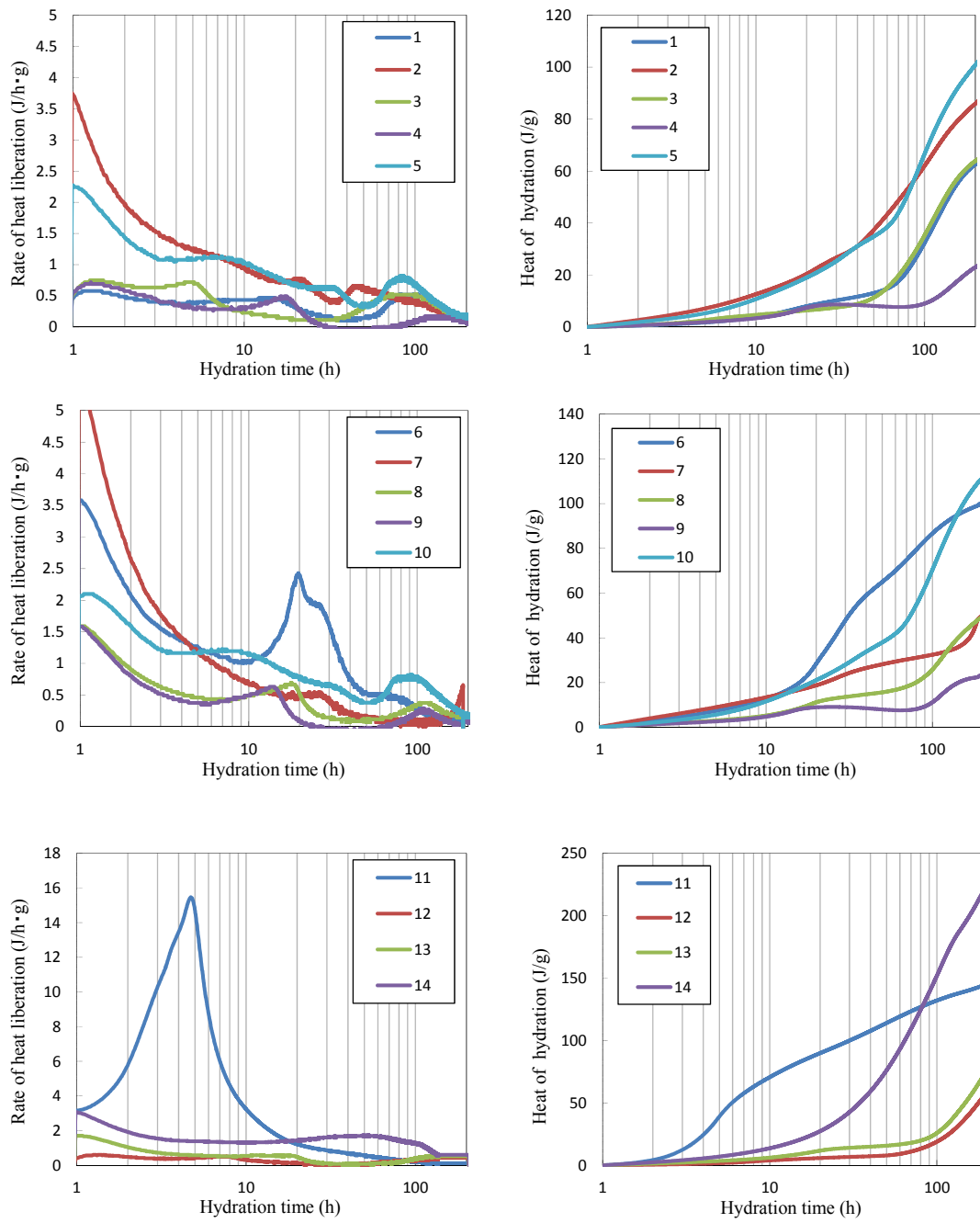


Fig. 2-3-2-5 Heat liberation and cumulative heat of hydration in accelerating test (FA)

Table 2-3-2-4 Activity index data of various FA in accelerating test

| Materials | Activity index (%) |        | Cumulative heat (J/g) |       |       |
|-----------|--------------------|--------|-----------------------|-------|-------|
|           | 28days             | 91days | 1day                  | 3days | 7days |
| 1         | 80.8               | 86.2   | 9.1                   | 18.4  | 57.8  |
| 2         | 84.9               | 91.4   | 23.4                  | 49.6  | 81.2  |
| 3         | 80.8               | 87.7   | 6.9                   | 20.7  | 59.5  |
| 4         | 81.5               | 89.1   | 8.3                   | 7.7   | 19.3  |
| 5         | 92.2               | 101.1  | 21.6                  | 45.4  | 94.6  |
| 6         | 88.6               | 97.9   | 36.8                  | 75.8  | 97.7  |
| 7         | 90.4               | 93.5   | 20.7                  | 30.5  | 40.2  |
| 8         | 78.9               | 91.2   | 12.6                  | 18.5  | 45.0  |
| 9         | 84.0               | 91.2   | 9.1                   | 7.7   | 21.8  |
| 10        | 86.9               | 101.5  | 24.0                  | 48.7  | 104.5 |
| 11        | 99.1               | 100.8  | 94.4                  | 124.2 | 138.1 |
| 12        | 81.1               | 92.7   | 6.3                   | 11.5  | 32.9  |
| 13        | 80.8               | 87.2   | 13.2                  | 18.4  | 44.5  |
| 14        | 94.6               | 121.4  | 33.3                  | 112.6 | 188.0 |

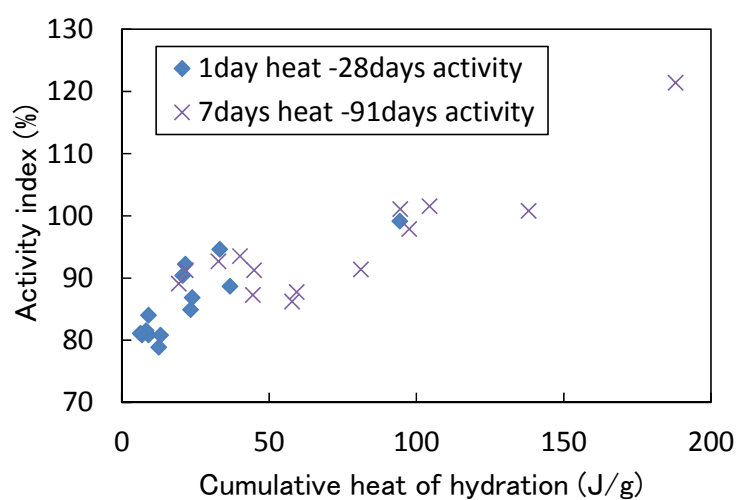


Fig. 2-3-2-6 Relationship between cumulative heat of hydration (accelerating test) and activity index of FA

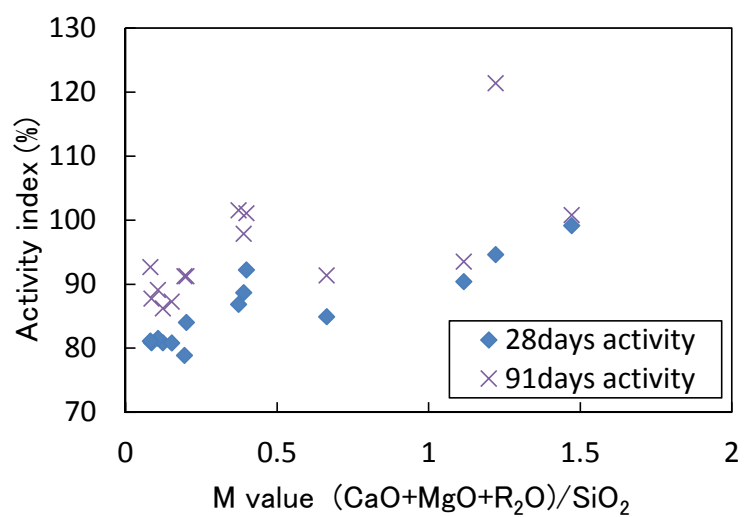


Fig. 2-3-2-7 Relationship between M value and activity index

## 2. 4 まとめ

本章では、市販の混合セメントおよび混合材のキャラクタリゼーション技術に関して検討を行った。以下に本章のまとめを示す。

2. 1項では、市販混合セメント中の混合材種類、混合材量、ポルトランドセメントの鉱物組成を判別する手法を検討した。ポルトランドセメント・高炉スラグ・フライアッシュを混合した3成分系のセメントに対して、電子顕微鏡による元素分析と粒子解析法の併用により、元素の閾値を設定することで、概ねそれぞれの含有量を決定できることを示した。また、ポルトランドセメント中の鉱物組成に関しては、リートベルト解析を行うことで決定する手法を提案し、材料組成の不明な市販混合セメントの材料組成を判別する手法を提案した。

2. 2項では、結合材の反応率を求めるための既往の様々な反応解析手法を整理し、特に本研究で反応解析を行う際に使用する、リートベルト解析および伝導型熱量計の定量精度、再現性の検証を行った。所定の材齢で、4種類の鉱物組成を持つポルトランドセメントの反応率をリートベルト解析で求め、反応率から計算される結合水量や全空隙率が、強熱減量により求めた結合水量およびアルキメデス法により求めた全空隙率の実測値と比較してほぼ1対1の関係となることから、定量精度を確認した。また、反応率から終局発熱量を用いて計算される水和発熱量は、概ね伝導型熱量計で得られた水和発熱量と等しいことを示し、双方の分析手法の精度を確認した。

2. 3項では、伝導型熱量計を使用して、日常的な混合セメントおよび混合材の迅速判定手法を検討した。混合セメントにおいては、規格が異なる約60種類のセメントの短期の水和発熱量と強度発現性の関係に関して検討し、材齢1日までの積算発熱量を用いることで、日々のセメントの物性値の変動を概ね把握でき、異常値を示すセメントを選別できることを示した。また、混合材単体の迅速判定手法についても検討し、50℃養生と反応刺激材として水酸化カルシウムを混合することにより、短期の水和発熱量の実測から、活性度指数を推定できることを示した。

## 参考文献

- <sup>1</sup> B.G.Kuchko, A.G. Kim : Fly ashi Charactarization by SEM-EDS, Fuel, 85, pp.2537-2544 (2006)
- <sup>2</sup> P.J. William, J. Biernacki, C.J. Rawn, J. Bai : Microanalytical and Computational Analysis of Class F fly ash, ACI Material Journal, 103, pp.316-326 (2006)
- <sup>3</sup> S. Hoshino, K. Yamada, and H. Hirao : XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and limestone Blended Cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.4, No.3, pp.357-367 (2006)
- <sup>4</sup> 丸山一平、野口貴文、松下哲郎 : 水和反応モデル (CCBM) によるポルトランドセメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇予測、日本建築学会構造系論文集、No.600、pp.1-8 (2006)
- <sup>5</sup> K.L.Scrivener, T.Fullmann, E.Gallucci, G.Walenta, E.Bermejo : Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods, Cement and Concrete Research, 34, pp.1541-1547 (2004)
- <sup>6</sup> P. Stutzman and S. Leigh : “NIST Technical Note1441-Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction”, pp.34-43 (2002)
- <sup>7</sup> JIS R 5203 : 2015 「セメントの水和熱測定方法 (溶解熱方法)」
- <sup>8</sup> 日本コンクリート工学協会 : コンクリートの試験・分析マニュアル, p.117 (2000)
- <sup>9</sup> 井元晴丈、坂井悦郎、大門正機 : 石灰石-フィラーセメントの水和反応解析、セメント・コンクリート論文集、No.56、pp.42-49 (2002)
- <sup>10</sup> 井元晴丈、坂井悦郎、宮原茂禎、大門正機 : 混合セメントの水和反応に及ぼす混合材の種類とキャラクターの影響、セメント・コンクリート論文集、No.57、pp.30-37 (2003)
- <sup>11</sup> H.M.Rietveld : A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, Journal of applied Crystallography, vol.2, pp.65-71 (1969)
- <sup>12</sup> Fachinformationzentrum Karlsruhe and National Institute of Standards and Technology : Inorganic Crystal Structure Database, ICSD (2006) <http://icsd.ill.fr/icsd/index.html>
- <sup>13</sup> 中井泉・泉富士夫 編著 : 粉末X線解析の実際 (第2版)、朝倉書店
- <sup>14</sup> JIS R 5202 : 2015 「セメントの化学分析方法」
- <sup>15</sup> 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)
- <sup>16</sup> 日本熱測定学会編 : 熱量測定・熱分析ハンドブック、pp.78-80 (2010)
- <sup>17</sup> Kondo, R. and Ohsawa, S. : Studies on a method to determine the amount of granulated blast-furnace slag in cement, In: Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo. IV, pp.255-262 (1969)
- <sup>18</sup> 大沢栄也、坂井悦郎、大門正機 : フライアッシュ-セメント系水和におけるフライアッシュの反応率、セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.96-101 (1999)
- <sup>19</sup> Scrivener, K.L.: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, Cement and Concrete Composites, Vol.26, pp.935-945, 2004
- <sup>20</sup> 胡桃澤清文、Teamkhajornkit Pipat、名和豊春 : 反射電子像とエネルギー分散型 X 線分析により測定した元素分布像によるフライアッシュ混入セメントペーストの観察例、日本建築学会構造系論文集、第 603 号、I-7, pp.1-8 (2006)
- <sup>21</sup> Igarashi S., Kawamura M., Watanabe A. : Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscattered-based SEM image analysis and calculation based on the Powers model, Cement and Concrete Composite, Vol.26, pp.977-985 (2004)
- <sup>22</sup> 五十嵐秀明、大崎雅史、吉田孝三郎 : エーライト・ビーライト・高炉スラグ系混合物の水和反応特性、セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.46-51 (1993)
- <sup>23</sup> 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)

- 
- <sup>24</sup> 須田裕哉、斎藤豪、佐伯竜彦：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、pp159-166 (2012)
- <sup>25</sup> 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)
- <sup>26</sup> H.F.W.Taylor：Cement Chemistry 2<sup>nd</sup> Edition (1997)
- <sup>27</sup> S. Diamond：Hydraulic Cement Paste, Cement and Concrete Association, Slough, pp.2-30 (1976)
- <sup>28</sup> 服部廉太、湊大輔、後藤卓、名和豊春：C-S-H 形成過程における intermediate phase の定量および C<sub>3</sub>S 水和反応解析への応用、セメント・コンクリート論文集、No.65、pp.46-53 (2011)
- <sup>29</sup> B. Osbaeck：Prediction of Cement Properties from Description of the Hydration Processes, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, pp.504-510 (1992)
- <sup>30</sup> JIS A 6206:2013 「コンクリート用高炉スラグ微粉末」
- <sup>31</sup> 大塚拓、森慎一郎、石川元樹、坂井悦郎：フライアッシュの鉱物組成とポゾラン反応性、セメント・コンクリート論文集、No.63、pp.16-21 (2009)

### 3章 伝導型熱量計による混合セメントの凝結特性の推定

#### 3. 1 はじめに

COP21 では、新たに「パリ協定」による CO<sub>2</sub> の削減に関する法的枠組みが採択され、国内外において継続して CO<sub>2</sub> 削減が求められている。我が国のセメント・コンクリート業界においての CO<sub>2</sub> の削減手法としては、セメントクリンカーの低温焼成技術<sup>例えば1,2,3</sup>や、混合セメントを使用することでコンクリート製造時の CO<sub>2</sub> を削減する検討が主に行われている。混合セメントは、CO<sub>2</sub> 排出量がほぼ 0 とみなせる産業副産物をポルトランドセメントに混合することで、CO<sub>2</sub> を削減でき、利用が進みつつあるが、その利用に際しては、流動性、凝結特性、耐久性などの材料特性を理解した上で使いこなすことが肝要となる。

特に凝結特性（貫入抵抗値）に関しては、Table 3-1-1 に示す通り、施工計画や配調合設計において重要な指標となる情報であるにも関わらず、通常の試験法では膨大な時間と手間がかかることに問題があり、代表とする配調合のみで確認試験が行われることが多い。そのため、簡易に凝結特性を把握できる技術が確立できれば、凝結特性に関してパラメトリックスタディが可能となり最適な凝結時間の配調合を得ることができると考えられる。

一方、水和反応が凝結特性に及ぼす既往の検討では、通常の急結が起こらない範囲のポルトランドセメントに関しては、Uchikawa らの研究<sup>4,5</sup>により、伝導型熱量計で得られる誘導期の終わりから、発熱速度の最大値を示すまでの時間までの間のどこかのタイミングで、始発および終結となることが様々なポルトランドセメント系で示されている。また、凝結特性に及ぼす水和物の影響としては、エトリンガイトと水酸化カルシウムの影響があることが示されているが、乾燥を行った試料での反応解析の結果であり、乾燥を行うと本来は析出していない水和物が、乾燥時に析出している可能性があり、適切な評価が出来ていない可能性があると思われる。また、既往の研究においては、混合セメント系の検討がほとんどなく、特に高炉セメント系では検討がないことが問題として挙げられる。

そこで、本章では、混和剤を使用しない系において、高炉スラグ微粉末（以下 BFS）、フライアッシュ（以下 FA）、石灰石微粉末（以下 LSP）の見かけ粘度で示される流動性の経時変化と水和反応の関係について検討した。その後、高炉セメントに焦点を当て、フレッシュな状態から硬化に至るまでの凝結性状を把握した。また、水和反応を水和生成物の分析と、伝導型熱量計により取得した水和発熱量から考察し、凝結性状との関係について検討した。さらに、凝結性状を伝導型熱量計により評価する手法について検討を加えた。

Table3-1-1 部材ごとに推奨される打ち継ぎまでの貫入抵抗値<sup>6</sup>、振動限界、初期脆性状態

| 部材                     | 貫入抵抗値 N/mm <sup>2</sup> |
|------------------------|-------------------------|
| 打放しやその他重要な部材の場合        | 0.1                     |
| 一般部材                   | 0.5                     |
| 一般部材で内部振動その他適当な処置を行う場合 | 1.0                     |
| 硬化開始・振動限界              | 3.5                     |
| 初期脆性状態                 | 3.5~28.0                |

### 3. 2 ペーストの見かけ粘度の変化と水和反応の関係

まず、比較的簡単に測定が簡単な流動性試験によって、BFS、FA、LSP を混合した混合セメントにおいて、それぞれの見かけ粘度の変化と水和反応の関係を確認した。

#### 3. 2. 1 実験概要

##### 3. 2. 1. 1 使用材料

ベースとなるポルトランドセメントは研究用セメント(以下 PC)を使用し、混合材は FA、LSP、無水石膏 (以下 CS) を 3.5%混合した BFS を用いた。密度、ブレン比表面積は JIS R 5201 に準じ、化学成分は JIS R 5204 に準じて測定した。その結果を Table 3-2-1 に示す。Bogue 式により計算した PC の鉱物組成を Table 3-2-2 に示す。また、レーザー回折・散乱式粒度分布計(MT3300 II:日機装社製)を用い、各材料の粒度分布を測定した。その体積基準での累積分布を Fig. 3-2-1 に示す。

試製した混合セメントの材料組成は Table 3-2-3 に示す通りである。本研究では、PC が 100%の水準を比較水準として Control(以下 C)とし、例えば FA を C に対して 20%置換した水準は FA-20 と表記し、CS を 3.5%混合した BFS を C に対して 40%置換した水準は、BFS-40 と表記した。

Table 3-2-1 Properties of cementitious materials

| Materials | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |      |                 |                   |                  |                  |                               |      |       |        |
|-----------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|-------|--------|
|           |                                 |                                | lg.loss                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | Cl    | Total  |
| PC        | 3.16                            | 3500                           | 0.84                          | 21.28            | 5.09                           | 3.15                           | 65.36 | 1.01 | 2.01            | 0.32              | 0.41             | 0.25             | 0.14                          | 0.10 | 0.006 | 99.97  |
| FA        | 2.22                            | 3830                           | 2.58                          | 52.84            | 31.51                          | 3.99                           | 2.90  | 0.84 | 0.43            | 1.08              | 0.89             | 2.01             | 0.37                          | 0.02 | -     | 99.46  |
| LSP       | 2.71                            | 5800                           | 43.30                         | 0.02             | 0.06                           | 0.02                           | 55.54 | 0.34 | -               | -                 | -                | -                | 0.06                          | -    | -     | 99.34  |
| 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  |

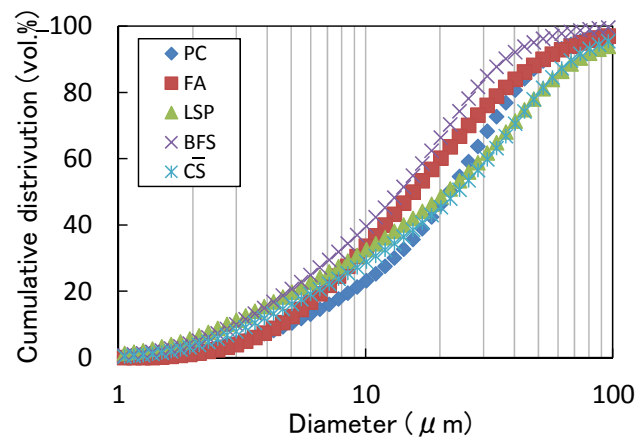


Fig. 3-2-1 Particle size distribution

Table 3-2-2 Mineral composition of PC (Bogue equation)

| Designation | Mineral composition (mass %) |                  |                   |                  |
|-------------|------------------------------|------------------|-------------------|------------------|
|             | C <sub>3</sub> S             | C <sub>2</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>3</sub> A |
| PC          | 60                           | 16               | 10                | 8                |

Table 3-2-3 Cement compositions

| Designation | Cement composition (mass %) |    |     |      |     |
|-------------|-----------------------------|----|-----|------|-----|
|             | PC                          | FA | LSP | BFS  | CS  |
| Control (C) | 100                         | -  | -   | -    | -   |
| FA10        | 90                          | 10 | -   | -    | -   |
| FA20        | 80                          | 20 | -   | -    | -   |
| FA30        | 70                          | 30 | -   | -    | -   |
| LSP5        | 95                          | -  | 5   | -    | -   |
| LSP10       | 90                          | -  | 10  | -    | -   |
| LSP15       | 85                          | -  | 15  | -    | -   |
| LSP20       | 80                          | -  | 20  | -    | -   |
| BFS-20      | 80                          | -  | -   | 19.3 | 0.7 |
| BFS-40      | 60                          | -  | -   | 38.6 | 1.4 |
| BFS-60      | 40                          | -  | -   | 57.9 | 2.1 |

### 3. 2. 1. 2 セメントペーストの流動性試験

各結合材を水セメント比 0.5 でホバートミキサを用いて 3 分間練り混ぜ、水分の逸散を防ぐためポリエチレン製の袋に打ち込んだ。ブリーディングの影響を低減するため、10 分おきに練返しを行い、二重円筒型回転粘度計(RT20:HAAKE 社製)を用いて材齢 1 時間から 1 時間おきに試験を行った。試験は 20±2℃の試験室で行った。

応力制御にて、ずり応力を 0.54Pa→100Pa→0.54Pa と 120 秒かけて変化させ流動性の測定を行い、ずり応力 100Pa における見かけ粘度を流動性の指標として評価した。測定は、ペーストの降伏値が 100Pa に達し、測定不可能になるまで行った。測定温度は 20℃とした。

### 3. 2. 1. 3 水和発熱量の測定

各結合材を 20g 計量し、水セメント比を 0.5 とし、内練り型の双子型伝導型熱量計 (MMC-5116: 東京理工社製) にセットし、水和発熱量の測定を注水直後から材齢 10 時間まで測定した。材料は 20℃に設定した装置内の空気恒温槽で 1 日保管し、定常状態となった後に測定し、測定温度は 20℃とした。

### 3. 2. 2 実験結果および考察

#### 3. 2. 2. 1 見かけ粘度の変化

ずり応力 100Pa におけるペーストの見かけ粘度の経時変化を Fig. 3-2-2～Fig. 3-2-4 に示す。

Fig. 3-2-2 の BFS の系では、材齢 2 時間程度までは、全ての結合材が概ね同等の見かけ粘度を示したが、材齢 3 時間を超えると全ての結合材の見かけ粘度が上昇し、特に、BFS-40 の見かけ粘度が他水準と比較するとやや増加量が多い傾向にあった。

Fig. 3-2-3 の FA の系では、材齢 3 時間程度までは FA の混合率 20%以上で、見かけ粘度が若干 C と比較して大きい。それ以降は、FA10 と FA20 の系は C と同程度の見かけ粘度で推移した。一方、FA30 の系は、材齢 4 時間以降も見かけ粘度の上昇量は小さかった。

Fig. 3-2-4 の LSP の系では、材齢 2 時間程度までは C と同等の見かけ粘度となったが、材齢 3 時間からは見かけ粘度が C と比較して大きくなる傾向にあった。

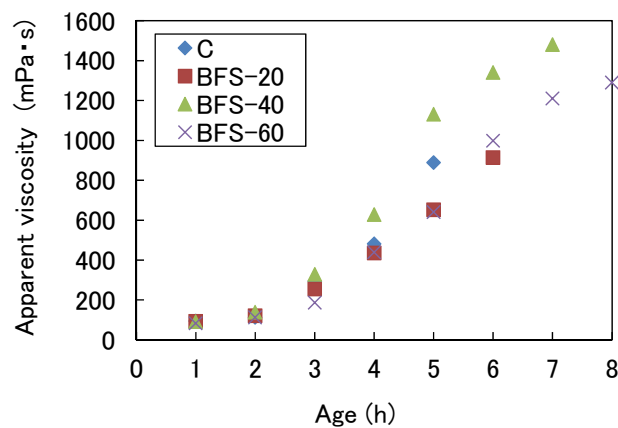


Fig. 3-2-2 Change in the apparent viscosity in BFS system

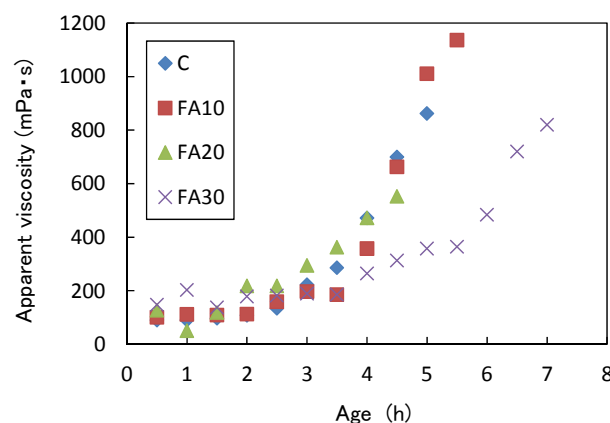


Fig. 3-2-3 Change in the apparent viscosity in FA system

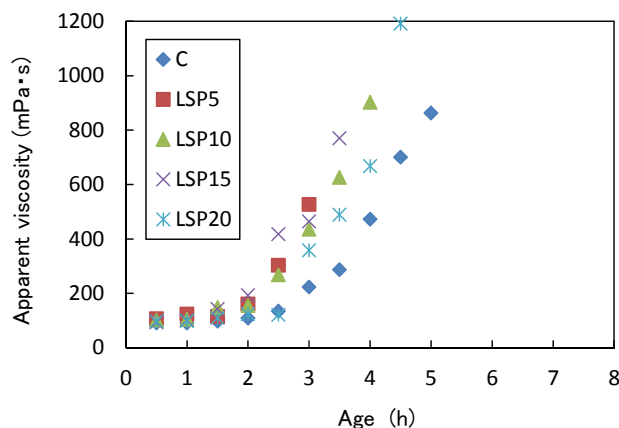


Fig. 3-2-4 Change in the apparent viscosity in LSP system

### 3. 2. 2. 2 水和発熱量

流動性に及ぼす水和反応の影響を考察するため、注水直後からの水和発熱量を測定した。注水直後から材齢 10 時間までの各結合材の発熱速度を Fig. 3-2-5～Fig. 3-2-10 に示す。

Fig. 3-2-5 において、C と比較して BFS の置換率が大きくなるほど、注水直後に現れる発熱速度のピークは小さくなった。このピークの発現に大きく寄与する遊離石灰や  $C_3A$  の含有量<sup>7</sup>が、BFS の存在によって見かけ上少なくなっているためであると考えられる。材齢 1 時間から 10 時間の発熱速度においては、C と比較して、BFS-20 の発熱速度の違いは材齢 7 時間程度までは少なかったが、それ以降では発熱速度が小さくなった。BFS-40、BFS-60 においては、BFS の置換率が大きくなるほど各材齢における発熱速度は小さくなり、材齢 9 時間程度に示した最大の発熱速度も小さくなった。ここで、C のピーク値を 1 として、ピーク値の比を取ると、BFS-20 で 0.92、BFS-40 で 0.73、BFS-60 で 0.50 であり、結合材の単位 PC 量よりも BFS を置換した系のピーク値の比は大きくなった。これは、BFS の微粉末効果による PC の反応促進、もしくは BFS の反応が起きていることを示唆している。Fig. 3-2-6 に BFS 系の各結合材の積算発熱量を示す。積算発熱量においては、いずれの材齢においても C が最も大きく、BFS の置換率が大きくなるほど小さくなった。

次に、Fig. 3-2-7 に FA 混合系の発熱速度を示す。C と比較して FA の置換率が大きくなるほど、注水直後に現れる発熱速度のピークは小さくなった。また、発熱速度の最大値を示す時間は FA の置換とともに遅くなり、発熱速度の最大値も FA の置換率に応じて小さくなった。Fig. 3.2.8 に FA 系の各結合材の積算発熱量を示す。積算発熱量においては、BFS の系と同様、いずれの材齢においても C が最も大きく、FA の置換率が大きくなるほど小さくなった。

最後に、Fig. 3-2-9 に LSP 系の発熱速度を示す。LSP の置換率が大きくなるほど、材齢 2 時間付近に示される誘導期の終わりが早くなり、発熱速度の最大値を示す時間も早くなる傾向にあった。一方、置換率が大きくなるほど、発熱速度の最大値は LSP の置換率に応じて小さくなった。Fig. 3-2-10 に LSP 系の各結合材の積算発熱量を示す。BFS 系や FA 系と異なり、LSP の置換率が 15% までは、置換率が大きいほど、材齢 10 時間における積算発熱量が大きくなった。

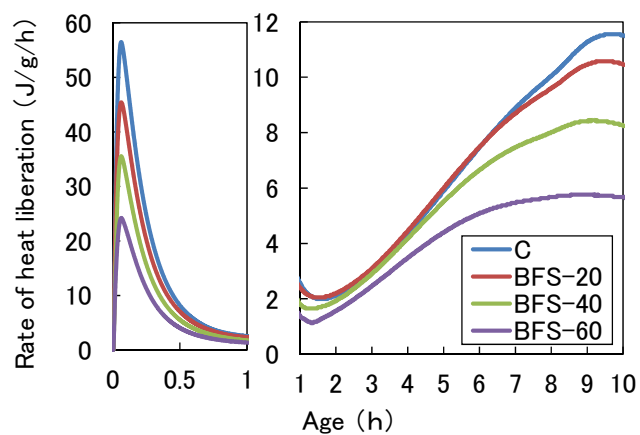


Fig. 3-2-5 Rate of heat liberation in BFS system

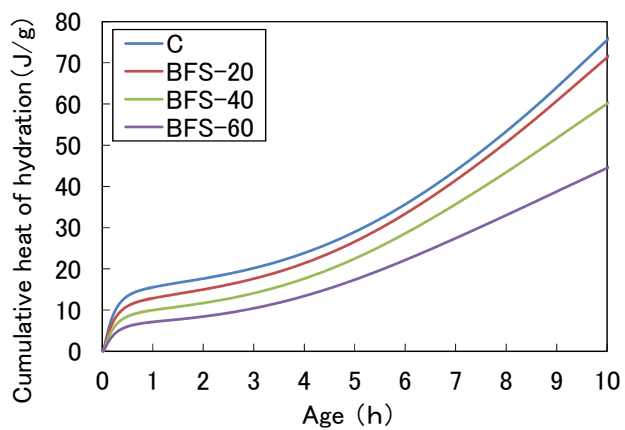


Fig. 3-2-6 Cumulative heat of hydration in BFS system

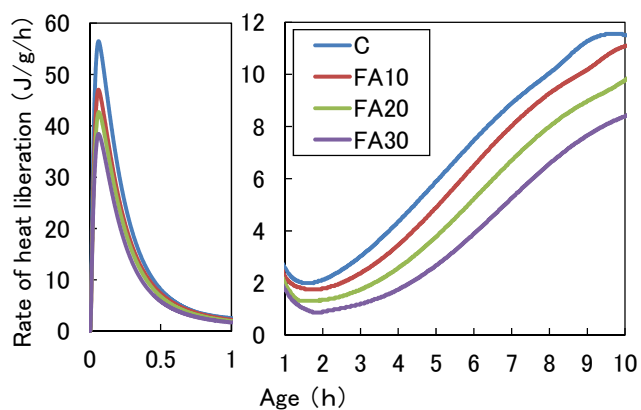


Fig. 3-2-7 Rate of heat liberation in FA system

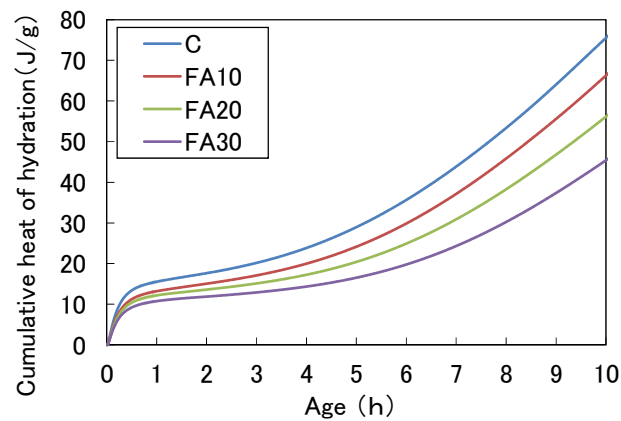


Fig. 3-2-8 Cumulative heat of hydration in FA system

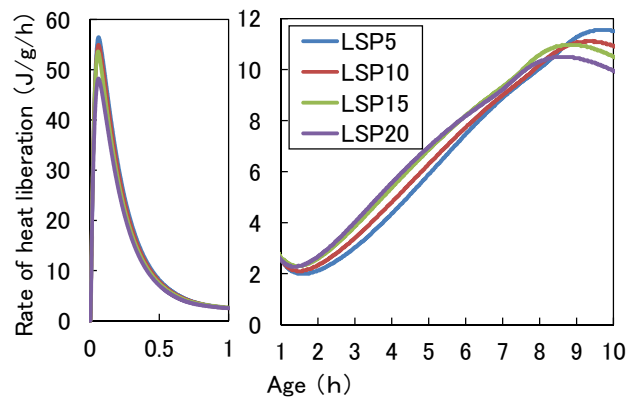


Fig. 3-2-9 Rate of heat liberation in LSP system

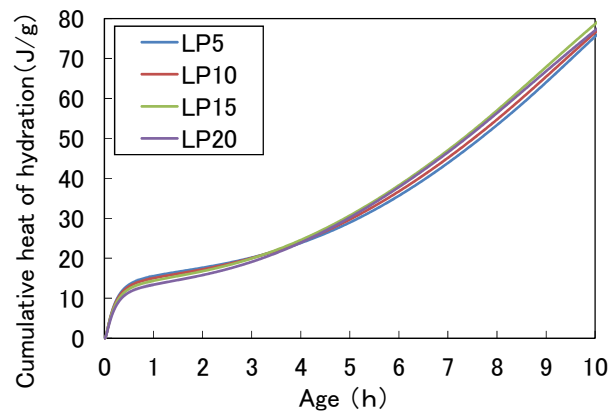


Fig. 3-2-10 Cumulative heat of hydration in LSP system

### 3. 2. 2. 3 水和発熱量と見かけ粘度の関係

Fig. 3-2-11 に BFS 系の積算発熱量と見かけ粘度の関係を示す。BFS-40 と BFS-60 の見かけ粘度は、同一の積算発熱量において、C や BFS-20 と異なる傾向を示した。この傾向は、既往の研究を参考

にすると、PC や BFS の表面電位の違い<sup>8, 9</sup>により凝集状態が異なることが要因と考えられ、詳細な要因の解明には、BET 比表面積の変化やゼータ電位の測定などの追加の検討を要する。

Fig. 3-2-12 に FA 系の積算発熱量と見かけ粘度の関係を示す。積算発熱量が 20J/g 程度までは、FA20 と FA30 の系で C と関係性が異なる傾向を示している。一方、その後は C と同様の傾向となり、降伏応力が 100Pa に達し、測定不能となった。

Fig. 3-2-13 に LSP 系の積算発熱量と見かけ粘度の関係を示す。LSP 系においては、積算発熱量と見かけ粘度の関係はほぼ同等であった。このことから、LSP 系の混合セメントにおいては、水和発熱量から同等となる見かけ粘度を推定することが可能と思われる。

また、FA 系の積算発熱量と見かけ粘度の関係においては、積算発熱量が 20J/g 程度まで FA20 と FA30 の水準で傾向が異なり、その後は概ね他の水準と同じ傾向となる。一方、BFS 系については、BFS の置換率が大きくなるほど、見かけ粘度と積算発熱量の関係が C と比較して異なってくることが明らかである。これは、水和反応が同等であっても、物性値である見かけ粘度が異なることを示している可能性がある。このことから、粘性と関連のある物性であると考えられる凝結特性と水和反応の関係も、BFS 系では C と比較して異なる可能性が大きいと推察されるため、3.3 項で生成する水和物を含めて詳細に検討を加えることとした。

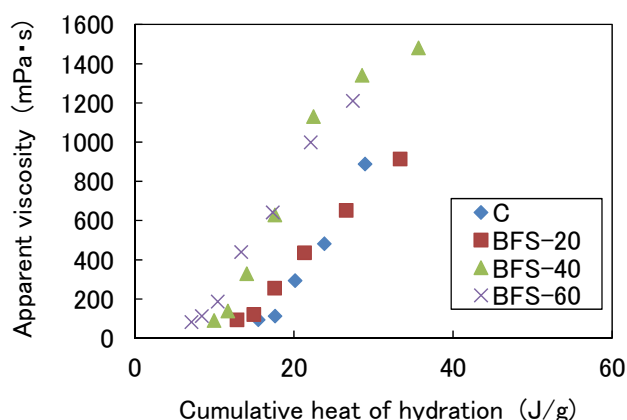


Fig. 3-2-11 Relationship between apparent viscosity and cumulative heat of hydration in BFS system

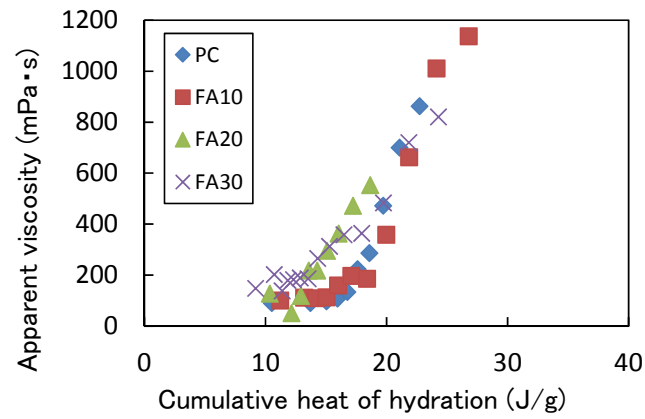


Fig. 3-2-12 Relationship between apparent viscosity and cumulative heat of hydration in FA system

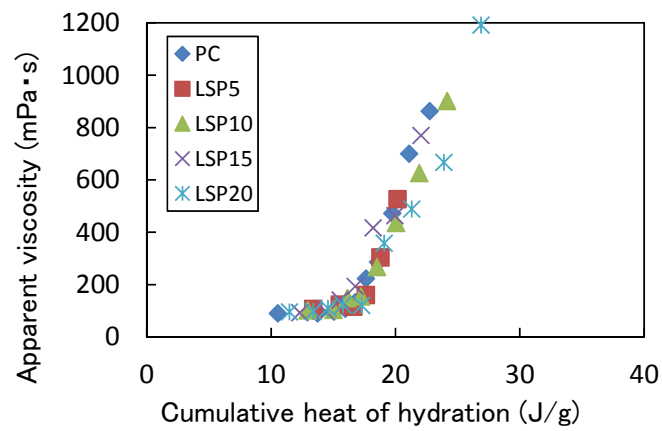


Fig. 3-2-13 Relationship between apparent viscosity and cumulative heat of hydration in LSP system

### 3. 3 凝結特性と水和反応の関係

#### 3. 3. 1 実験概要

##### 3. 3. 1. 1 使用材料

ベースとなるポルトランドセメントは、3.2 項と同じ、少量混合材を含んでいない PC、CS を内割で 3.5% 混合した BFS を用いた。密度、ブレン比表面積は JIS R 5201 に準じ、化学成分は JIS R 5204 に準じて測定した。その結果を Table 3-3-1 に示す。Bogue 式により計算した PC の鉱物組成を Table 3-3-2 に示す。また、レーザー回折・散乱式粒度分布計(MT3300 II:日機装社製)を用い、各材料の粒度分布を測定した。その体積基準での累積分布を Fig. 3-3-1 に示す。

試製した高炉セメントの材料組成は Table 3-3-3 に示す通りである。本研究では、PC が 100% の水準を比較水準として Control(以下 C)とした。高炉セメントについては置換率を BFS の記号の後の数字で表記し、例えば BFS を C に対して 40% 置換した結合材は、BFS-40 と表記した。

##### 3. 3. 1. 2 貫入抵抗による凝結試験

各結合材を、水セメント比 0.5、砂セメント比 3.0 でホバートミキサを用いて 3 分間練り混ぜ、1 辺 150mm の金属製の立方体型枠に打ち込んだ。砂は社団法人セメント協会のセメント試験用標準砂を用いた。試験は  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  の試験室で行った。

試験は JIS A 1147 に準じ、材齢 2 時間から 30 分おきに貫入抵抗値が  $28.0 \text{ N/mm}^2$  を超えるまで貫入試験を行った。試験体は 1 水準につき 2 体作成し、貫入抵抗値は平均値とした。

##### 3. 3. 1. 3 水和発熱量の測定

各結合材を 20g 計量し、水セメント比を 0.5 とし、内練り型の双子型伝導型熱量計 (MMC-5116: 東京理工社製) にセットし、水和発熱量の測定を注水直後から材齢 10 時間まで測定した。材料は  $20^{\circ}\text{C}$  に設定した装置内の空気恒温槽で 1 日保管し、定常状態となった後に測定し、測定温度は  $20^{\circ}\text{C}$  とした。

##### 3. 3. 1. 4 In-situ XRD による水和生成物の確認

2.2 節と同じ方法で練り混ぜたセメントペーストをスチロール瓶に打ち込み、封かん状態とした。試験は  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  の試験室で行った。乾燥状態によって、水和生成物のピーク強度が変化する可能性がある<sup>10)</sup>ため、本実験では、試料が乾燥しない状態(In-situ)で試験を行うことを試みた。材齢 1 時間から 7 時間まで 1 時間おきにスチロール瓶から取り出し、直ちにホルダーに詰め、乾燥を防ぐため厚さ  $7.5 \mu\text{m}$  のカプトンシートで覆った。X 線回折装置 (SmartLab: リガク社製) を用いて、X 線回折測定(以下 XRD)を行った。X 線源には Cu-K $\alpha$  を用い、管電圧 45kV、管電流 200mA、走査範囲  $2\theta = 5^{\circ} \sim 55^{\circ}$ 、ステップ幅  $0.02^{\circ}$ 、スキャンスピード  $10^{\circ}/\text{分}$  の条件で測定を行った。測定後、結晶性の水和生成物の同定を行い、バックグラウンドを差し引いた積分強度を算出した。

##### 3. 3. 1. 5 熱分析

2.2 節と同じ方法で練り混ぜたセメントペーストをスチロール瓶に打ち込み、封かん状態とした。試験は  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  の試験室で行った。熱分析に際しては、自由水を除いた結合水量を得ることを目的に、材齢 1 時間から 7 時間まで 1 時間おきにスチロール瓶から取り出し、多量のアセトンを用いて水和を停止させた。水和停止後、到達圧力  $6.6 \text{ kPa}$  のアスピレータを用いて 24 時間真空乾燥させた。乾

燥させた試料において、TG-DTA(2010SR:NETZSCH 社製)を用いて、N<sub>2</sub>フロー雰囲気下で 30～850℃における質量減少量を 10℃/分の速度で測定し、これを結合水量とした。結合水量は、未水和材料の強熱減量値を差し引いた値とした。BFS を使用した系においては、1000℃で強熱した場合、質量が増加する可能性がある<sup>11</sup>為、850℃までの測定とした。加えて、350～450℃の質量減少量を水酸化カルシウム(以下 CH)の脱水であると仮定し、定量を行った。

Table 3-3-1 Properties of cementitious materials

| Materials | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |      |                 |                   |                  |                  |                               |      |       |       |
|-----------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|-------|-------|
|           |                                 |                                | lg loss                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | Cl    | Total |
| PC        | 3.16                            | 3500                           | 0.84                          | 21.28            | 5.09                           | 3.15                           | 65.36 | 1.01 | 2.01            | 0.32              | 0.41             | 0.25             | 0.14                          | 0.10 | 0.006 | 99.97 |
| BFS       | 2.91                            | 4630                           | 0.23                          | 33.97            | 14.62                          | 0.44                           | 43.08 | 6.00 | -               | 0.24              | 0.34             | 0.58             | -                             | 0.30 | -     | 99.8  |
| CS        | 2.91                            | 4090                           | -                             | -                | -                              | -                              | 40.28 | -    | 58.07           | 0.01              | 0.04             | -                | -                             | -    | -     | 98.40 |

Table 3-3-2 Mineral composition of PC (Bogue equation)

| Designation | Mineral composition (mass %) |                  |                   |                  |
|-------------|------------------------------|------------------|-------------------|------------------|
|             | C <sub>3</sub> S             | C <sub>2</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>3</sub> A |
| PC          | 60                           | 16               | 10                | 8                |

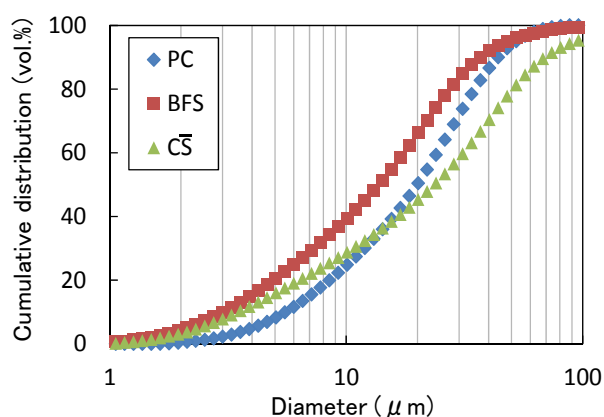


Fig. 3-3-1 Particle size distribution

Table 3-3-3 Cement composition

| Designation | Cement composition (mass %) |      |     |
|-------------|-----------------------------|------|-----|
|             | PC                          | BFS  | CS  |
| Control (C) | 100                         | -    | -   |
| BFS-20      | 80                          | 19.3 | 0.7 |
| BFS-40      | 60                          | 38.6 | 1.4 |
| BFS-60      | 40                          | 57.9 | 2.1 |

### 3. 3. 2 結果および考察

#### 3. 3. 2. 1 貫入抵抗による凝結試験

凝結時間を Table 4 に示す。また、貫入抵抗値の経時変化を Fig. 3-3-2 に示す。始発時間とされる  $3.5\text{N/mm}^2$  を示す時間は、BFS の置換率が多い結合材ほど、C と比較して若干遅くなることが確認された。また、終結時間とされる  $28.0\text{N/mm}^2$  を示す時間は、BFS の置換率が大きいほど、C と比較して明らかに遅くなり、特に BFS の置換率が 60% の結合材で終結時間の遅れが顕著であった。なお、始発の時間に関しては、3.2 項 Fig.3-2-2 の見かけ粘度が増加し始める時間に概ね対応した。

Table 3-3-4 Setting time

| Designation |         | C    | BFS-20 | BFS-40 | BFS-60 |
|-------------|---------|------|--------|--------|--------|
| Time        | Initial | 3:50 | 4:11   | 4:21   | 4:33   |
| (hour:min)  | Final   | 5:43 | 6:11   | 6:44   | 7:59   |

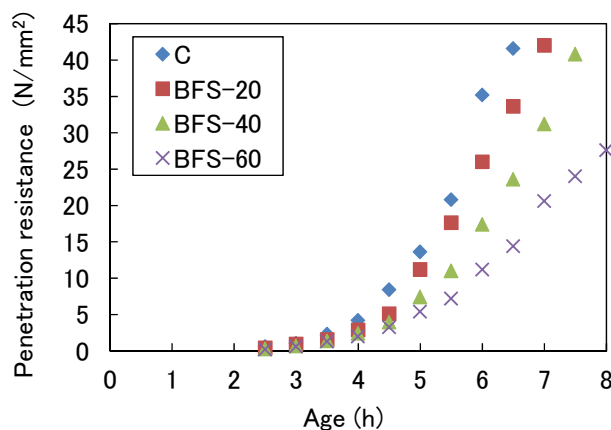


Fig. 3-3-2 Change in the penetration resistance

#### 3. 3. 2. 2 流動性試験で得られた見かけ粘度と貫入抵抗値の関係

ずり応力  $100\text{Pa}$  におけるペーストの見かけ粘度の経時変化を 3.2 項 Fig.3-2-2 に示したが、ここでは、見かけ粘度と貫入抵抗値の関係を整理した。

Fig. 3-3-3 に見かけ粘度と貫入抵抗値の関係を示す。結合材別でみると、見かけ粘度の増加と貫入抵抗値の間には相関があるが、結合材が異なると、見かけ粘度と貫入抵抗値の関係は特に見かけ粘度が大きくなる領域では見られなかった。このことから、見かけ粘度と貫入抵抗値に及ぼす影響因子はそれぞれ異なることが考えられた。

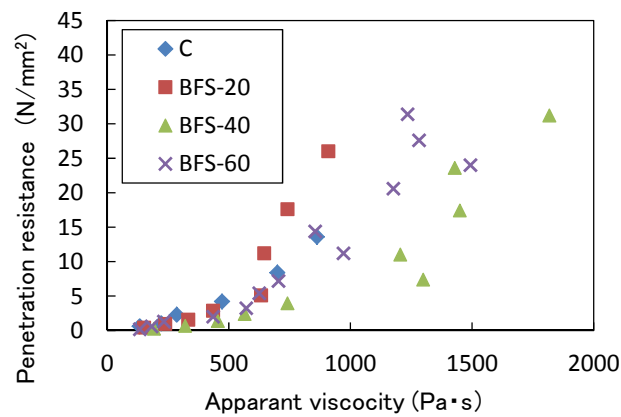


Fig. 3-3-3 Change in the penetration resistance

### 3. 3. 2. 3 水和発熱量

凝結性状と水和反応の影響を考察するため、注水直後からの水和発熱量を測定した。測定試料および測定データは、3.2 項で示したものと同一である。

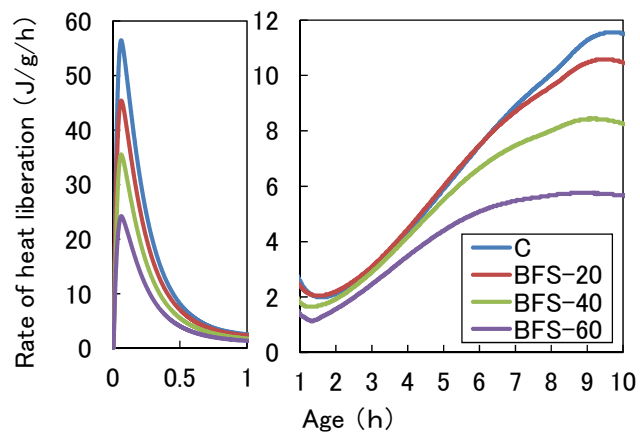


Fig. 3-3-4 Rate of heat liberation

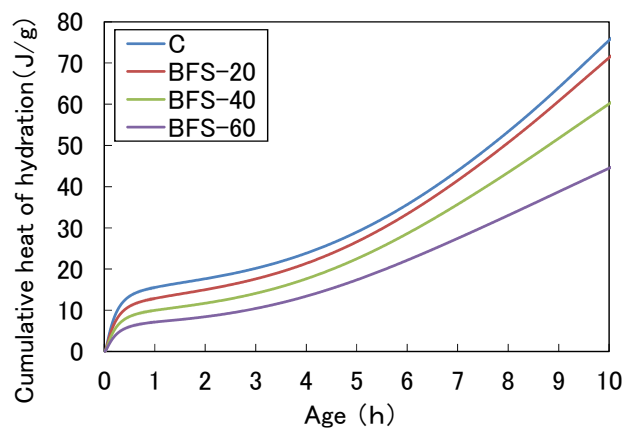


Fig. 3-3-5 Cumulative heat of hydration

### 3. 3. 2. 4 水和生成物

それぞれの結合材の結晶性の水和生成物を XRD により確認した結果を Fig. 3-3-6 に示す。ピークが確認された水和物は、エトリンガイト(以下 AFt)と CH のみであり、ハイドロガーネットやモノサルフェートのピークはいずれの結合材においても確認されなかった。XRD パターンにおける結晶性の水和物の積分強度の算出に使用したピークは、AFt( $2\theta=9.1^\circ$ )および CH( $2\theta=18.0^\circ$ )である。

Fig. 3-3-6 に示す通り、AFt においては、材齢 1 時間において明確なピークが存在し、それ以降も積分強度は、徐々に増加した。特に、材齢 6 時間程度から AFt の積分強度が BFS を混合した系で増加傾向にあり、材齢 7 時間においては、C の積分強度を上回った。大門らの研究では、水と BFS を水粉体比 10 で水和させた場合、注水直後から材齢 1 時間程度まで CaO および  $Al_2O_3$  の濃度が一度上昇し、さらに材齢 6 時間以降から再び CaO および  $Al_2O_3$  の濃度の上昇が認められている<sup>12</sup>。また、内川によれば、高炉セメントの場合、エーライトの反応が先行し、材齢 6 時間程度から BFS の粒子表面に水和層を形成するとしている<sup>13</sup>。本研究においても、材齢 6 時間まではエーライトの反応が先行し、その後 BFS から  $Al_2O_3$  の溶出が加速され、AFt の生成量が増加した可能性があると考えられる。次に、CH においては、材齢 2 時間までは全ての結合材でピークが確認されなかったが、材齢 3 時間で C と BFS-20 の水準でピークが確認され、材齢 4 時間で BFS-40 と BFS-60 の水準でピークが確認された。また、ピークが確認された後の CH の積分強度は、次第に大きくなることが確認された。

TG-DTA により測定した、 $350\sim 450^\circ C$ の質量減少値および  $30\sim 850^\circ C$ の質量減少値の経時変化を Fig. 3-3-7 に示す。それぞれの質量減少値の傾向は概ね同じであり、いずれの材齢においても C の質量減少値が最も多く、BFS の置換率が大きくなるほど質量減少値は少なくなった。一方、Fig. 3-3-6 の XRD の測定において、材齢 3 時間まで CH の存在は確認されなかったが、Fig. 3-3-7 の TG-DTA による測定では材齢 1 時間から CH の存在が確認された。このことから、材齢 2 時間程度までの CH は、主に非晶質として存在する<sup>14</sup>可能性が示唆された。

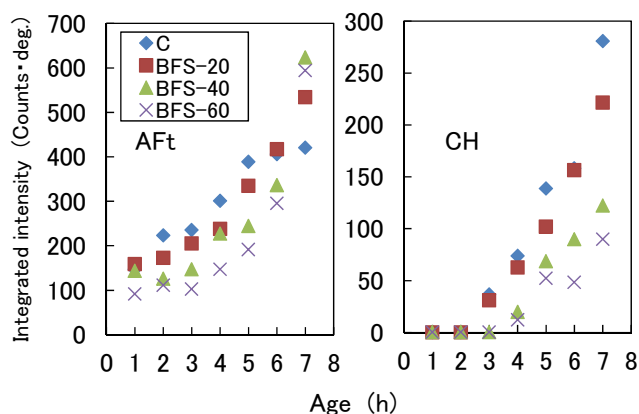


Fig. 3-3-6 Change in the integrated intensity of AFt and CH

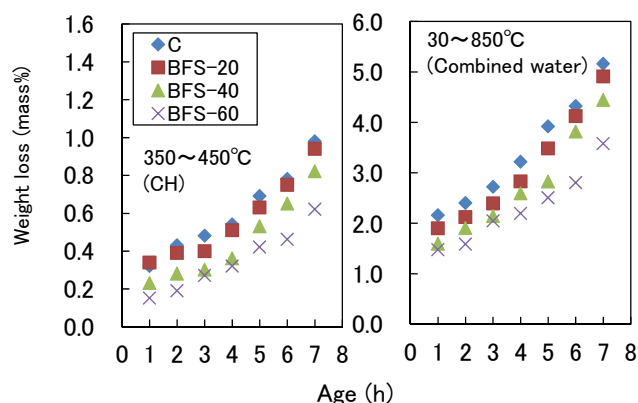


Fig. 3-3-7 Change in the weight loss of CH(350~450°C) and combined water(30~850°C)

### 3. 3. 2. 5 水和生成物と積算発熱量の関係

本項では、水和生成物と積算発熱量の関係について考察する。XRD における AFt の積分強度と積算発熱量の関係を Fig. 3-3-8 に示す。材齢 7 時間のデータを除くと、概ね同じ傾向を示していることから、材齢 6 時間までは結合材組成に関わらず、積算発熱量と AFt の生成量の関係は、概ね同じとなると考えられる。なお、材齢 7 時間においては、前節に示した通り、BFS から  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の溶出が加速され、異なる傾向を示した可能性が考えられる。

次に、XRD において確認された結晶性の CH の積分強度と積算発熱量の関係を Fig. 3-3-9 に示す。この関係は、Fig. 3-3-6 に示す通り、結晶性の CH が確認できる時間は材齢 3~4 時間であったため、原点を通過しなかった。いずれの結合材においても誘導期後の積算発熱量の値から CH の増加が確認され、誘導期後の水和発熱量は結晶性の CH の生成との関係性が深いと考えられた。

さらに、積算発熱量と結合水量の関係を Fig. 3-3-10 に示す。結合材組成に関わらず、明確な相関があることが確認された。この実験結果から、本実験範囲においては、結合材組成に関わらず、積算発熱量を比較することで反応度を比較できると考えられる。

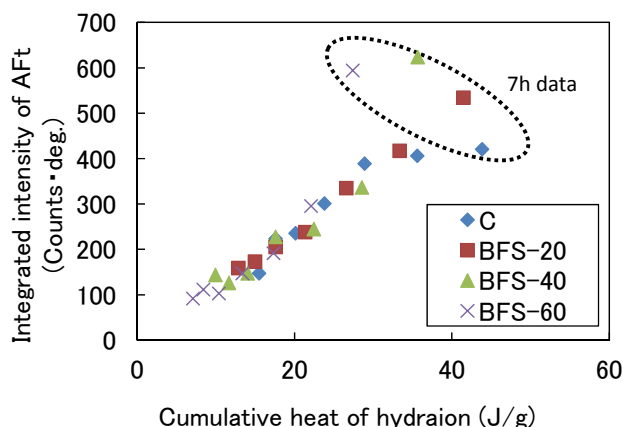


Fig. 3-3-8 Relationship between integrated intensity of AFt and cumulative heat of hydration

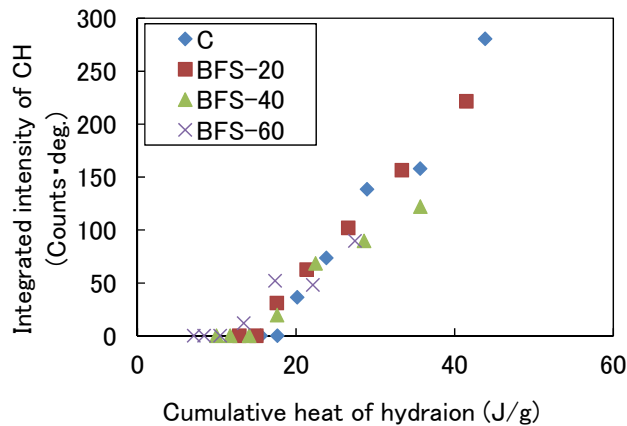


Fig. 3-3-9 Relationship between integrated intensity of CH and cumulative heat of hydration

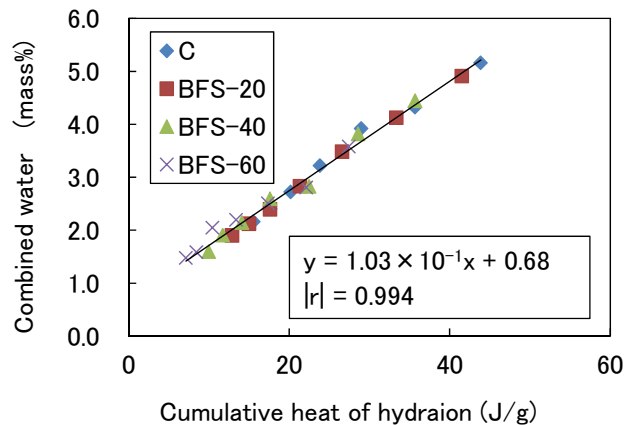


Fig. 3-3-10 Relationship between combined water and cumulative heat of hydration

### 3. 3. 2. 6 流動性および凝結性状と積算発熱量の関係

本項では、凝結性状と積算発熱量の関係について考察する。

Fig. 3-3-11 に積算発熱量と貫入抵抗値の関係を示す。結合材の BFS の置換率が増加するに従い、30J/g 程度までは傾向の違いが確認でき、特に始発となる 3.5N/mm<sup>2</sup> 付近においては、同等と考えられる反応度でも貫入抵抗値は異なることが明らかであった。一方、終結となる 28.0N/mm<sup>2</sup> の時間における積算発熱量は、全ての結合材で 34.0±1.0J/g の範囲で一致し、積算発熱量から終結時間を概ね推定できる可能性が示された。

ここで、Fig. 3-3-11 における始発時間の違いについて考察する。始発となった時間の積算発熱量は、C と BFS-20 では 23J/g であるが、BFS-40 では 19J/g、BFS-60 では 16J/g であり、それぞれ異なった。このときのそれぞれの積算発熱量と水和生成物との関連性を考察すると、Fig.3-3-8 に示す通り Af<sub>t</sub> の積分強度は積算発熱量に比例して大きくなるため、積算発熱量が大きい結合材ほど生成量が多いと考えられる。対して、Fig. 3-3-9 に示す通り、BFS が混合された結合材においては C と比較

するとやや積算発熱量が小さい場合でも結晶性のCHの生成が確認された。Fig. 3-3-12に示す通り、S.T. Bergoldらの検討において、In-situ XRD 外部標準法により定量したエーライトのCHとC-S-Hは、伝導型熱量計で示される誘導期の数時間後から急激に生成することが確認されている<sup>15</sup>。本研究においても、XRDで確認できた結晶性のCHの生成は、誘導期の数時間後に確認されている。このことから、誘導期後の発熱速度が急激に増加し始めるタイミングは、エーライトの反応による結晶性のCHとC-S-Hの生成が活発になる時期と一致し、これが凝結の始発に対して支配的な要因となることで物性に現れると考えられる。

そこで、CHやC-S-Hの生成速度と始発時間には関連が深い可能性が考えられるため、Fig. 3-3-13に始発時間の近傍となる、材齢2時間から5時間の発熱速度と貫入抵抗値の関係を示す。本実験範囲における始発時間帯の貫入抵抗値は、発熱速度との相関が高く、CHやC-S-Hの生成速度が支配的要因である可能性が示唆された。

最後に、水和反応と終結時間の関係について考察する。Fig. 3-3-8に示す通り、BFS-40やBFS-60ではAFtの生成量が終結を示した時間で異なる可能性があるが、AFtの生成量の違いが終結時間に及ぼす影響が大きいのであれば、Fig. 3-3-11の積算発熱量と貫入抵抗の関係が30~40J/g程度で大きく異なるはずである。本検討では、その傾向は確認できず、Fig. 3-3-9やFig. 3-3-10に示した関係も含めて考えると、AFtの生成よりも、CHやC-S-Hの生成が終結の時間を決める支配的な要因となっており、本実験範囲においては間接的に水和物の生成量を表す積算発熱量で整理できた可能性が考えられる。

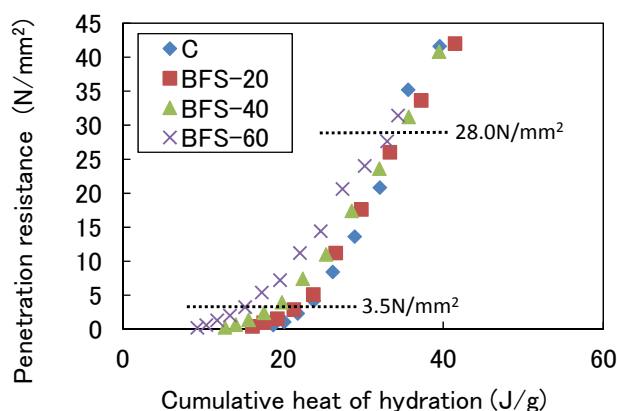


Fig. 3-3-11 Relationship between penetration resistance and cumulative heat of hydration

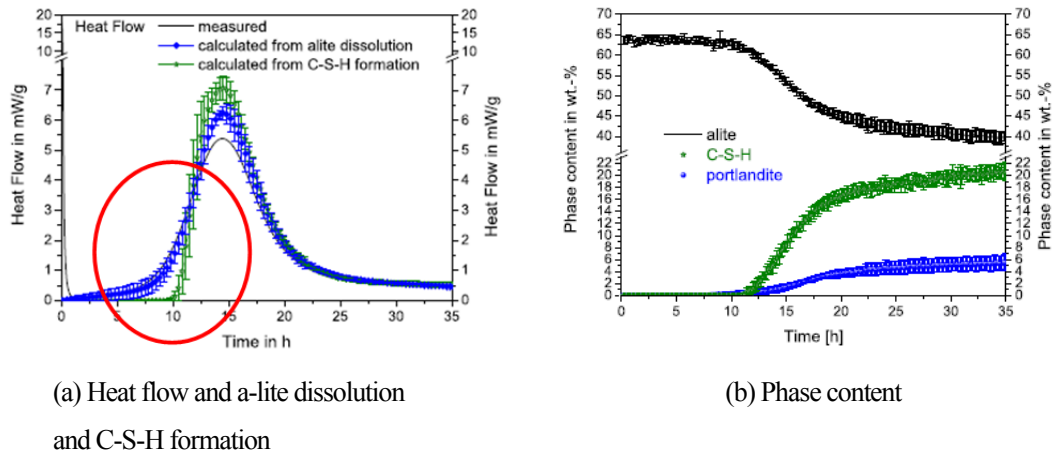


Fig. 3-3-12 Relationship between heat flow and C-S-H and CH formation<sup>13</sup>

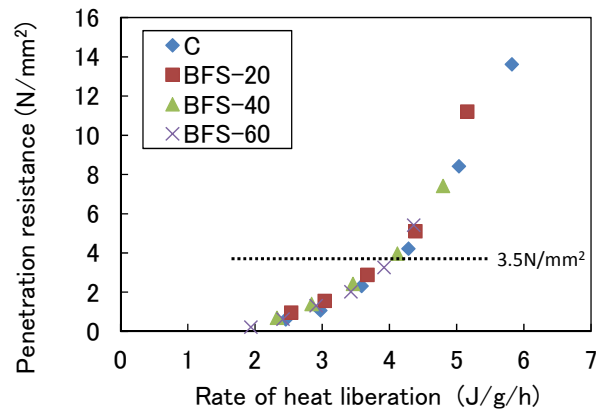


Fig. 3-3-13 Relationship between penetration resistance and rate of heat liberation (2h~5h)

### 3. 4 まとめ

混合材量および種類の異なる混合セメントを試製し、流動性および凝結性状を把握すると共に、反応と物性の関連性について検討した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 同一材齢における見かけ粘度に示される流動性は、混合材の種類や置換率によって異なる傾向を示した。
- (2) 伝導型熱量計で取得した水和発熱量と流動性の関係は、特に高炉セメント系で異なる傾向を示した。
- (3) 高炉セメント系での同一材齢における貫入抵抗値は高炉スラグ微粉末の置換率が大きいほど小さくなった。
- (4) 結合材組成に関わらず、材齢1時間までに In-situ XRD により確認された結晶性の水和生成物はエトリンガイトのみであり、誘導期後から結晶性の水酸化カルシウムの生成量の増加が見られた。
- (5) 結合水量と積算発熱量には結合材組成に関わらず明確な相関関係があった。
- (6) 本章の検討結果から、Fig.3-3-14 に示される凝結メカニズムを提案し、凝結性状は伝導型熱量計により測定した発熱速度や積算発熱量を用いて概ね評価可能であることを示した。

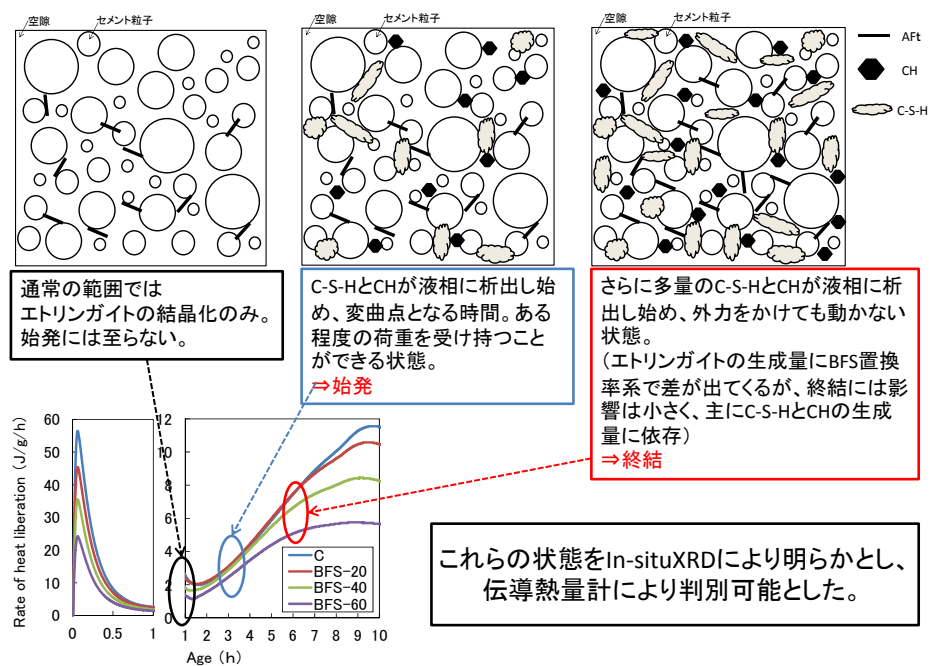


Fig. 3-3-14 Mechanism of setting

## 参考文献

- <sup>1</sup> 吉川知久: 鉱化剤を用いたセメントクリンカーの低温焼成、無機マテリアル、No.18、pp.20-24 (2011)
- <sup>2</sup> 安藝朋子、新島瞬、黒川大亮、平尾宙: 省エネルギー型汎用セメントの開発、セメント・コンクリート論文集、Vol. 68、pp.103-109 (2014)
- <sup>3</sup> 茶林敬司、新見龍男、永田宏志、加藤弘義: 低温焼成型クリンカーの実機キルン焼成試験結果および試製セメントの物性、セメント・コンクリート論文集 Vol. 69、pp.124-130 (2015)
- <sup>4</sup> H. Uchikawa, S. Hanehara, T. Shirasaka: Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.22, pp.1115-1129 (1992)
- <sup>5</sup> 内川浩: まだ固まらないフライアッシュセメントペーストの粘弾性とフライアッシュセメントの水和、セメント・コンクリート、No.445、pp.7-17 (1984)
- <sup>6</sup> コンクリート工学会: コンクリート技術の要点、p.60 (2014)
- <sup>7</sup> 藤井欽二郎、渡辺正、萩原清一: ポルトランドセメントの接触水和熱について、セメント技術年報、Vol.18、pp.120-125 (1964)
- <sup>8</sup> E. Nägele: The zeta-potential of cement, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.453-462 (1985)
- <sup>9</sup> I. Pointeau, P Reiller, N. Mace : Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.300, pp.33-44 (2006)
- <sup>10</sup> 社団法人セメント協会: セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討、pp.28-53 (2008)
- <sup>11</sup> 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)
- <sup>12</sup> 大門正機、宋宗澤、西田明生、山口修、金昌殷: 高炉水砕スラグ水和反応の液相分析による検討、Gypsum & Lime、No.176、pp.3-8 (1982)
- <sup>13</sup> 内川浩: 混合セメントの水和および構造形成におよぼす混合材の効果(その2): セメント・コンクリート、No.484、pp.81-93 (1987)
- <sup>14</sup> V. S. Ramachandran : Differential Thermal Method of Estimating Calcium Hydroxide in Calcium Silicate and Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol.9, pp.677-684 (1979)
- <sup>15</sup> S.T. Bergold, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer: Quantitative analysis of C-S-H in hydrating alite pastes by in-situ XRD, Cement and Concrete Research, Vol.53, pp.119-126 (2013)

## 4 章 伝導型熱量計による混合セメントの強度特性の推定

### 4. 1 はじめに

気候変動枠組条約や京都議定書締約国会議で議論されている通り、世界レベルで CO<sub>2</sub> の削減が求められており、我が国においても CO<sub>2</sub> の排出量取引制度をはじめとした CO<sub>2</sub> 削減に向けた枠組みの整備が進められている。セメント・コンクリート業界においての CO<sub>2</sub> の削減手法としては、セメントクリンカーの低温焼成技術が検討されている一方、混合セメントを使用することでコンクリート製造時の CO<sub>2</sub> を削減する検討も盛んである。

海外に目を向けると、EU では世界に先んじて 2005 年に CO<sub>2</sub> 排出量取引制度を導入した背景などから、ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末(以下 BFS)、フライアッシュ(以下 FA)、石灰石微粉末(以下 LSP)などの何らかの混合材を混合した混合セメントの出荷が増加傾向にある。また、欧州のセメントメーカーが世界各地に進出していること、混合セメントとするとポルトランドセメントを製造する場合と比べて製造コストが抑えられる場合があること、低強度のコンクリート製造の際の材料分離の観点からは粉体量が多くなる混合セメントの方が優れている<sup>1</sup>ことなどから、今後も大量のセメントの消費が見込まれているアジア地域においても、混合セメントの使用が一般的となってきた。

このような背景から、混合セメントを使用する機会は増えているが、混合セメントにおける混合材の割合は通常開示されることがなく、さらに世界各国および各地域においては混合されている混合材やベースとなるポルトランドセメントの性質が日本とは異なる<sup>2</sup>ため、日本と同じ経験則を用いた強度設計の考え方では目標とする圧縮強度の性能が得られない場合もあり、混合セメントの強度特性を簡易に評価することができる技術が望まれている。

そこで本章では、伝導型熱量計で取得した、材齢 1 日から 28 日の積算発熱量と強度特性について精査し、積算発熱量から強度特性を評価する手法について検討する。

水和熱を測定する手法としては、古くから溶解熱法が存在する。溶解熱法による混合セメント系の水和熱と強度特性の関係に関しては、中野<sup>3</sup>によって詳細にまとめられており、低発熱かつ強度発現性が良いセメントが提案されている。しかし、溶解熱法は、ヘスの法則によって反応前後の溶解熱から間接的に定量した熱量であること、測定には熟練の技術が必要であり、混合セメントに適用することは溶解時間の調整などが必要となること、材齢 1 日程度までの初期材齢は測定不可能なことなどに問題がある。

対して、伝導型熱量計は直接的に反応熱を測定する点、簡易な練混ぜのみで測定が可能で測定者によって差異が生じにくい点、連続的に測定が可能なため反応速度の情報も取得できる点において溶解熱法と比較すると利点大きい。一方、既往の伝導型熱量計を用いた研究では、混和剤や混合材の反応に及ぼす影響を考察するため、材齢 7 日程度までの比較的短い反応熱を取得して、反応速度の変化を考察している事例がほとんどであった。

この要因は装置に起因するものが大きいと、近年では高精度の空気恒温槽の開発や、サーモモジュールの高機能化により、より安定したベースラインが取れるようになり、装置によっては測定精

度が向上している。しかし、材齢 7 日～28 日の比較的長い材齢までの測定例は Kocaba らの研究<sup>4</sup>を除くと見られなく、強度特性との関係についての検討も見られない。

さらに、混合材から生成する水和物が圧縮強度に与える影響については、例えば坂井ら<sup>5</sup>、佐川ら<sup>6</sup>、須田ら<sup>7</sup>によって Powers が提唱したゲル空隙比理論<sup>8</sup>を用いて検討がなされているものの、それぞれの研究者によって計算の仮定や定数の値が異なるなど、混合セメントの反応度と強度特性の間には、未だ不明な点が多い。そこで本章では、次に示す 2 点を主目的に、Table4-4-1 に示す様々な種類のポルトランドセメント・混合セメントでの検討を行った。

- ① 伝導型熱量計による混合セメント中の混合材の反応度の推定を行う手法の提案
- ② 伝導型熱量計による材齢 28 日までの積算発熱量の実測値から、化学組成・材料組成・水セメント比・養生温度が異なる混合セメントの強度特性を評価する手法の提案

Table 4-1-1 Experimental level of Portland cement and LSP system

| Purpose               | Water to cement ratio | Cement type | Temperature | LSP mixing rate  |
|-----------------------|-----------------------|-------------|-------------|------------------|
| Temperature           | 50                    | C           | 10°C        | 0                |
|                       | 50                    | C           | 20°C        | 0                |
|                       | 50                    | C           | 30°C        | 0                |
| Mineral composition   | 50                    | H           | 20°C        | 0                |
|                       | 50                    | M           | 20°C        | 0                |
|                       | 50                    | L           | 20°C        | 0                |
| Water to cement ratio | 40                    | C           | 20°C        | 0                |
|                       | 50                    | C           | 20°C        | 0                |
|                       | 60                    | C           | 20°C        | 0                |
| Effect of LSP volume  | 50                    | C           | 20°C        | 5,10,15,20,40,60 |

Table 4-1-2 Experimental level of BFS system

| Purpose                         | Replacement rate | Water to cement ratio | BFS type | Temperature |
|---------------------------------|------------------|-----------------------|----------|-------------|
| Temperature dependence          | 20、40、60         | 50                    | 4000     | 10°C        |
|                                 | 20、40、60         | 50                    | 4000     | 20°C        |
|                                 | 20、40、60         | 50                    | 4000     | 30°C        |
| Chemical composition dependence | 20、40、60         | 50                    | L        | 20°C        |
|                                 | 20、40、60         | 50                    | E        | 20°C        |
|                                 | 20、40、60         | 50                    | B        | 20°C        |
| Fineness                        | 50               | 50                    | 3000     | 20°C        |
|                                 | 50               | 50                    | 4000     | 20°C        |
|                                 | 50               | 50                    | 6000     | 20°C        |
| Water to cement ratio           | 50               | 40                    | 4000     | 20°C        |
|                                 | 50               | 50                    | 4000     | 20°C        |
|                                 | 50               | 60                    | 4000     | 20°C        |

Table 4-1-3 Experimental level of FA system

| Purpose              | Replacement rate | Water to cement ratio | FA type | Temperature |
|----------------------|------------------|-----------------------|---------|-------------|
| Temperature          | 10、20、30         | 50                    | T       | 10°C        |
|                      | 10、20、30         | 50                    | T       | 20°C        |
|                      | 10、20、30         | 50                    | T       | 30°C        |
| Chemical composition | 10、20、30         | 50                    | T       | 20°C        |
|                      | 10、20、30         | 50                    | I       | 20°C        |
|                      | 10、20、30         | 50                    | K       | 20°C        |

## 4. 2 伝導型熱量計による鉱物組成の異なるセメントの強度特性の推定

初めに、ポルトランドセメントの鉱物組成が異なる場合に、反応により形成される組織や水和熱と強度特性の関係について検討を行った。

### 4. 2. 1 実験概要

#### 4. 2. 1. 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）、早強ポルトランドセメント(以下 H)、中庸熱ポルトランドセメント（以下 M）、低熱ポルトランドセメント（以下 L）を使用した。密度、比表面積、化学組成を Table 4-2-1 に示し、XRD/Rietveld 解析による鉱物組成を Table 4-2-2 に示す。また、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置 MT3300 II (日機装社製)を用い、各セメントの粒度分布を測定した。その累積分布を Fig. 4-2-1 に示す。

#### 4. 2. 1. 2 伝導型熱量計による水和発熱量の測定

各セメントを 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、伝導型熱量計 CHC-OM6R（東京理工製）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。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。

#### 4. 2. 1. 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 分間練り混ぜ、φ50×100mm の円柱型枠に打設し、封緘状態とした。練り混ぜ及び試験体の養生は、20℃ 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。

#### 4. 2. 1. 4 セメント硬化体の空隙率の測定

空隙率はアルキメデス法により算出した。4.2.1.2 項と同じペーストを封緘状態とし、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。飽水状態で質量を測定した後、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、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ー内で試料質量が恒量になるまで乾燥させた。乾燥後、重量を計測し、空隙率を算出した。なお、ばらつきを考慮し、測定結果は同一試料の 3 試験体の平均値とした。

Table 4-2-1 Properties of cement

| Cement | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |      |                 |                   |                  |                 |
|--------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|-----------------|
|        |                                 |                                | Ig.loss                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Cl <sup>-</sup> |
| C      | 3.16                            | 3310                           | 0.62                          | 21.56            | 4.68                           | 2.98                           | 65.63 | 1.30 | 1.90            | 0.33              | 0.39             | 0.005           |
| H      | 3.13                            | 4570                           | 1.03                          | 20.42            | 5.07                           | 2.67                           | 65.36 | 0.97 | 2.99            | 0.31              | 0.30             | 0.005           |
| M      | 3.21                            | 3220                           | 0.47                          | 23.58            | 3.61                           | 4.28                           | 63.62 | 0.98 | 2.06            | 0.29              | 0.41             | 0.006           |
| L      | 3.22                            | 3470                           | 0.67                          | 26.77            | 2.58                           | 2.95                           | 63.06 | 0.58 | 2.37            | 0.18              | 0.30             | 0.003           |

Table 4-2-2 Mineral composition from XRD/Rietveld Analysis

| Cement | Mineral composition (mass %) |                  |                   |                  |      |      |                 |
|--------|------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------|------|-----------------|
|        | C <sub>3</sub> S             | C <sub>2</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>3</sub> A | W2.0 | W0.5 | CC <sup>-</sup> |
| C      | 65.7                         | 18.1             | 8.5               | 4.7              | 2.1  | 0.2  | -               |
| H      | 67.7                         | 12.3             | 6.0               | 8.2              | 2.2  | 2.6  | 1.1             |
| M      | 48.1                         | 36.4             | 11.0              | 2.3              | 0.4  | 1.6  | -               |
| L      | 26.5                         | 60.8             | 6.9               | 1.9              | 0.8  | 3.1  | -               |

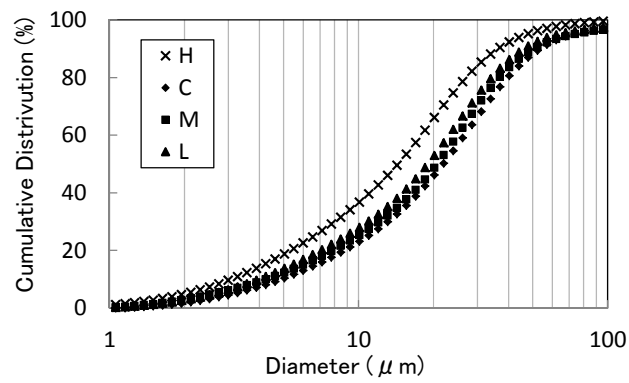


Fig. 4-2-1 Particle size distribution

## 4. 2. 2 結果および考察

### 4. 2. 2. 1 水和発熱量

伝導型熱量計によるセメントの発熱速度を Fig. 4-2-2 に、積算発熱量を Fig. 4-2-3 に示す。

本項においては Fig. 4-2-2 に示す通り、発熱速度曲線の誘導期を Stage II、加速期を Stage III、減速期を Stage IV、定常状態を Stage V と表記した。Stage I は注水直後に現れる大きな発熱速度を含む領域であるが、本項では検討の範囲外とした。

Stage III において、H については他のセメントと比較して発熱速度が大きく、また、M、L についても、C と比較すると Stage III の初期の発熱速度が大きくなっていることが確認された。C と M と L のブレン値はほぼ同じであったが、Fig. 4-2-1 に示した粒度分布を用いて考察すると、M と L は C に比較して粒径が小さい粒子の頻度が多いため、初期反応に関わる比表面積が大きい影響であると考えられる。

次に、Fig. 4-2-2 の Stage III から Stage IV に至る部分に見られるピークの発熱速度は、 $H > C > M > L$  の順に大きいことが確認され、Fig. 4-2-3 に示す積算発熱量も同順で大きかった。これは粒度分布の影響及び、セメントの主要 4 鉱物中で反応速度の速い  $C_3S$  および  $C_3A$  の含有量の影響が考えられる。

その後の Stage IV の反応においては、材齢 2 日～材齢 3 日にかけて、H、C でモノサルフェートの転化熱<sup>9</sup>と考えられる小さな発熱速度のピークが観測された。

Fig. 4-2-3 の Stage V にあたる、材齢 10 日以降の積算発熱量の傾きを見ると、L においては、他と比較して傾きが大きいたことが確認され、Stage V における反応が異なると考えられた。

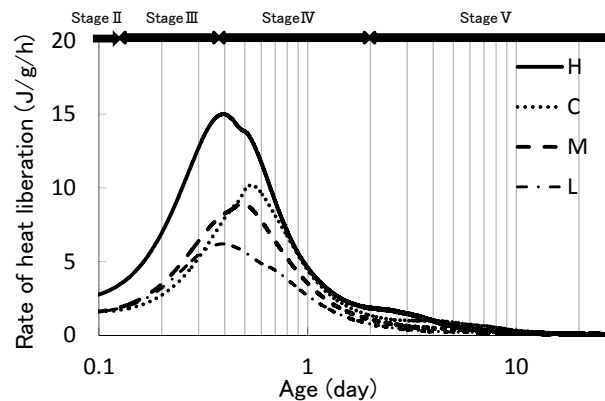


Fig. 4-2-2 Rate of heat liberation

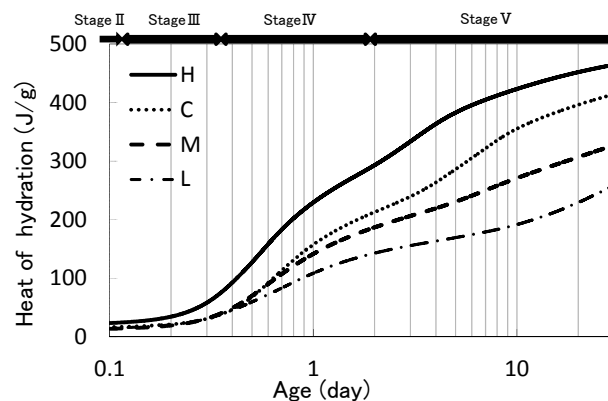


Fig. 4-2-3 Cumulative heat of hydration

#### 4. 2. 2. 2 圧縮強度と空隙率

圧縮強度試験の結果を Fig. 4-2-4 に示す。材齢に関わらず、 $H > C > M > L$  の順に、圧縮強度は大きな結果となり、M、L については H、C と比較して材齢 7 日からの圧縮強度の伸びが大きかった。

また、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 Fig. 4-2-5 に示す。

全空隙率と圧縮強度の間には相関が認められたが、その関係は鉱物組成により、やや異なる関係性が確認された。

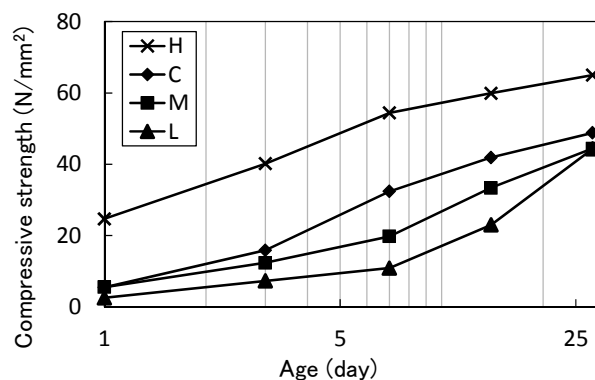


Fig. 4-2-4 Change in compressive strength at each age

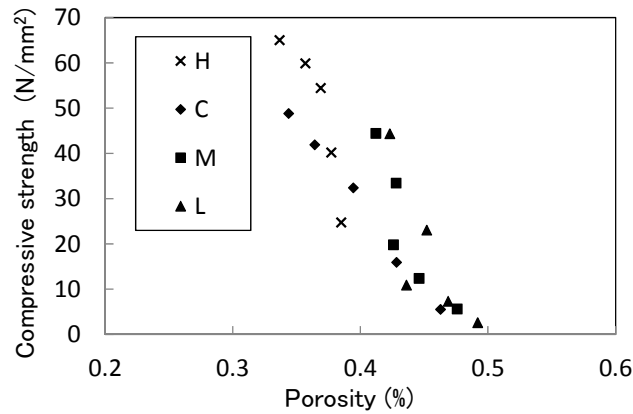


Fig. 4-2-5 Relationship between porosity and compressive strength

#### 4. 2. 2. 3 反応度と相組成

2章で定量精度を示したXRD/Rietveld解析によって得た、各セメントの反応度から、相組成を算出し、圧縮強度との関係について検討した。水和生成物は、低強度域、高強度域においても強度発現の重要な因子となるとの報告がある<sup>10</sup>。そこで、Fig.4-2-5 に示した空隙率と強度のみの関係と比較して、より本質的であると考えられる、水和物の影響も考慮した T.C.Powers<sup>8</sup> のゲル空隙比理論に基づき検討した。

ゲル空隙比はセメント硬化体の水和物生成量と空隙率の比によって表され、次の式[4-2-1]、[4-2-2]によって圧縮強度との関係が示される。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot X(t)^N \quad [4-2-1]$$

$$X(t) = V_{\text{hyd}}(t) / [V_{\text{hyd}}(t) + V_{\text{pore}}(t)] \quad [4-2-2]$$

ここに

- X(t) : ゲル空隙比
- V<sub>hyd</sub>(t) : 硬化体の水和物量
- V<sub>pore</sub>(t) : 硬化体の空隙量
- σ(t) : 圧縮強度 (N/mm<sup>2</sup>)
- σ<sub>0</sub>、N : 定数

得られたゲル空隙比と、圧縮強度の関係を Fig. 4-2-6 に示す。セメントの種類に関わらず、ゲル空隙比理論によって、概ね同一曲線上で圧縮強度を評価できることがわかるが、L についてはやや曲線から外れる傾向が見受けられた。これは、C<sub>2</sub>S は C<sub>3</sub>S と比較して単位質量あたりの C-S-H の生成量が多く、さらに C-S-H は強度性状に与える影響が CH と比較すると大きいとの報告があり<sup>11,12</sup>、L はこの影響を受けた可能性があると考えられる。

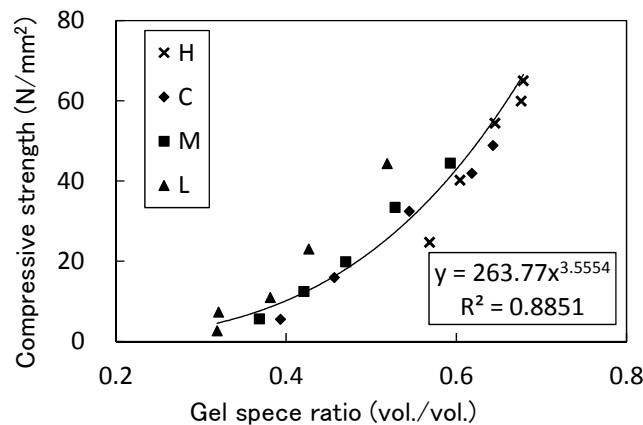


Fig. 4-2-6 Relationship between Gel-space ratio and compressive strength

#### 4. 2. 2. 4 水和発熱量と圧縮強度の関係

2章および4.2.2項～4.2.3項の結果を踏まえて、水和発熱量は、圧縮強度と一定の関係性があると考え、本項では水和発熱量から圧縮強度を推定する手法について検討を行う。

まず、水和発熱量と圧縮強度の関係を考察するに当たり、2章2.2.6.3項より、MとLの積算発熱量に占めるStage VのC<sub>2</sub>Sの反応熱の割合がHやCと比べて非常に大きくなることがわかった。そこで、C<sub>2</sub>Sの反応熱と圧縮強度の関係性に補正係数を設定する。

Fig. 4-2-7に、Hを除いた水準のStage Vにおける、発熱速度の微分値を示す。この微分は、発熱速度の変化量をより的確に捉える目的で行った。Mにおいては材齢15日から、Lにおいては材齢8日から、発熱速度の微分値がほぼ0になり、明らかにCと比較して発熱性状に変化が認められた。

そこで、厳密には異なるが、本検討では、Mについては材齢15日から、Lについては材齢8日からの反応熱の増分がすべてC<sub>2</sub>Sの反応に起因すると仮定した。

また、C<sub>2</sub>Sに対してのC<sub>3</sub>Sの基準発熱量はTable 4-2-3に示す通り1.97倍であることから、同じ反応熱においてC<sub>2</sub>Sの圧縮強度に与える影響はC<sub>3</sub>Sの1.97倍となるとし、所定の材齢からの水和熱の増分を1.97倍に換算した。ここでは、反応熱の違いのみを考慮し、生成するC-S-H、CHの強度、水和後の体積変化に関してはC<sub>3</sub>Sと同じと仮定した。

上記の仮定を導入した場合の、積算発熱量と圧縮強度の関係をFig. 4-2-8に示す。なお、仮定する前の値を、白抜きの記号で示している。Fig. 4-2-8に示す通り、積算発熱量と圧縮強度の関係は、相関の良い線形関係が得られた。また、この関係は2章で反応度と相関が得られなかった材齢1日の関係についても、良い相関が得られた。この点に関しては、本検討では理由は明らかではなく、例えば水和発熱量と水和物の比表面積の関係も併せて考察する必要があると考えている。

以上より、水和発熱量から圧縮強度が概ね推定可能であるが、Stage Vの反応において、発熱速度の微分値に明らかな変化が認められる場合には、積算発熱量にC<sub>2</sub>Sの補正が必要であると考えられた。

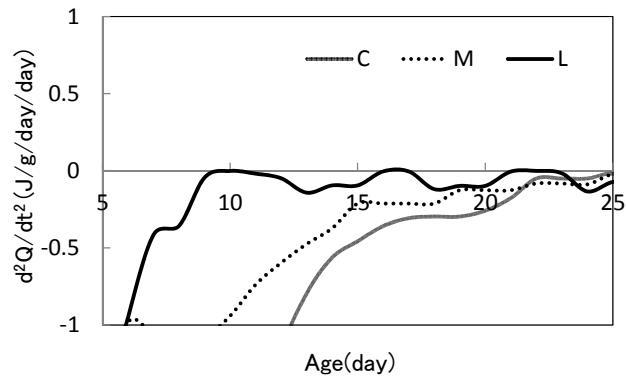


Fig. 4-2-7 Derivative value of rate of heat liberation

Table 4-2-3 Standard enthalpy of cement<sup>13</sup>

|          | C <sub>3</sub> S | C <sub>2</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>3</sub> A |
|----------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| -ΔH(J/g) | 517              | 262              | 418               | 1144             |

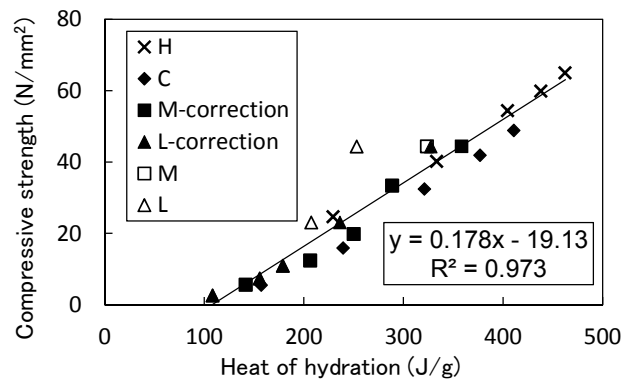


Fig. 4-2-8 Relationship between heat of hydration and compressive strength

#### 4. 2. 2. 5 水和発熱量から算定したゲル空隙比を用いた考察

反応度から算出したゲル空隙比と圧縮強度は密接な関係があることが 4.3.3 項より示された。そこで、本項では、積算発熱量からゲル空隙比を算定し、圧縮強度を推定可能か検討した。ここでは、積算発熱量は、式[4-2-3]に従い、それぞれのセメントの反応度に換算できるものとした。終局積算発熱量は、Table 4-2-2 の鉱物組成と Table 4-2-3 の基準発熱量を用いて計算すると、それぞれ次の Table 4-2-4 の値となる。

$$\alpha_C = H_C / H_{C\infty} \quad [4-2-3]$$

ここに  $\alpha_C$  : セメントの反応度(-)  
 $H_C$  : セメントの積算発熱量(J/g)  
 $H_{C\infty}$  : セメントの終局積算発熱量

Table 4-2-4 Ultimate calculation heat of hydration

| H     | C     | M     | L     |
|-------|-------|-------|-------|
| 500.9 | 476.4 | 416.5 | 347.1 |

Bruegel の調査<sup>14</sup>によると、水和生成物/反応したセメント体積比は、2.06～2.2 であるとされている。そこで本研究では、ポルトランドセメントの種類に関わらず、水和生成物/反応したセメント体積比を結合材に関わらず 2.2 と仮定し、初期の結合材の体積( $V_{C0}$ )と  $\alpha$  を用いて水和生成物量( $V_{hyd}$ )と残存セメント量( $V_C$ )、毛管空隙率( $V_{pore}$ )を表すと、式[4-2-4]、[4-2-5]、[4-2-6]のように表せる。なお、厳密には C/S 比が異なる場合、C-S-H の密度が異なる<sup>15</sup>可能性があるが、本検討では、この影響は考慮外とした。

$$V_{hyd} = 2.2 \times \alpha \times V_{C0} \quad [4-2-4]$$

$$V_C = (1 - \alpha) \times V_{C0} \quad [4-2-5]$$

$$V_{pore} = 1 - V_C - V_{hyd} \quad [4-2-6]$$

ここで、水セメント比と密度を用いて  $V_{C0}$  を求め、式[4-2-7]、[4-2-8]に示す、Powers のゲル空隙比を求めた。

$$X = V_{hyd} / (V_{hyd} + V_{pore}) \quad [4-2-7]$$

$$\sigma = \sigma_0 X^N \quad [4-2-8]$$

ここに  $X$  : ゲル/スペース比(vol./vol.)  
 $\sigma$  : 強度(N/mm<sup>2</sup>)、  
 $\sigma_0$  : 終局強度(N/mm<sup>2</sup>)

N : 材料定数

以上の仮定に従い、算出したゲル空隙比と圧縮強度の関係を Fig. 4-2-9 に示す。本仮定を利用することで、ポルトランドセメント系の水和反応と圧縮強度の関係を一つの評価式で算定可能であることが示された。

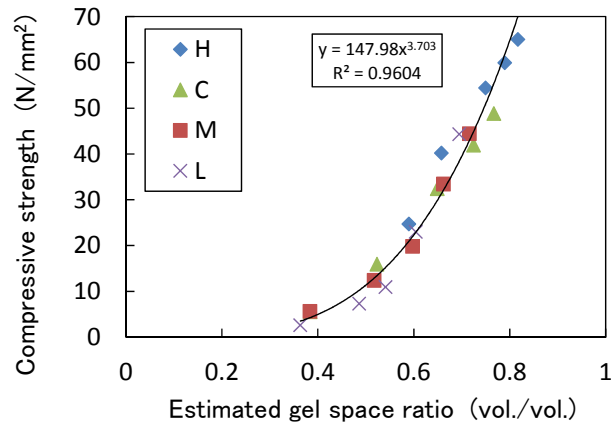


Fig. 4-2-9 Relationship between estimated gel space ratio and compressive strength

### 4. 3 混合セメント中の混合材由来の反応熱の分離手法

4.2 項では鉱物組成が異なる場合のセメントの反応と強度特性の関係について検討し、反応度や積算発熱量から算定したゲル空隙比理論を用いることで、強度特性がポルトランドセメントの種類に関わらず推定できることを示した。本項では、混合セメント系へ強度特性の推定範囲を拡張するための事前検討として、伝導型熱量計を用いた混合材の反応解析手法の検討を行う。

混合セメント中の混合材の反応は、ベースとなるポルトランドセメントと異なることは、様々な既往の研究により既知である。BFS の反応度の定量的手法としては、X 線回折法、選択溶解法、電子顕微鏡-画像解析法などがある。X 線回折法<sup>16</sup>では、電気炉を用いて BFS を結晶化させ、結晶化した BFS を定量するものであるが、BFS の結晶化条件の検討の必要や、定量値が解析ソフトによって異なることが問題として挙げられる。選択溶解法<sup>17,18</sup>は、BFS 以外を溶解させて、残渣から反応度を定量するが、残渣中に  $C_3A$ 、 $C_4AF$  及び石こうなどが残り、別に補正の必要があること、分析に熟練の技術を要することが問題である。電子顕微鏡-画像解析法<sup>19,20,21</sup>は、硬化体の精密な研磨が必要であること、装置やシステムが高額であること、画像解析における条件の設定方法が研究者によって異なることが問題である。

これらの問題の解決のため、本項では、伝導型熱量計を用いた反応度の定量を試みた。伝導型熱量計の測定方法は簡易であり、測定者による差違がほとんどないこと、再現性が良いことなどが他の手法と比較して利点となる。しかし、伝導型熱量計を使用した場合、ポルトランドセメントと混合材の反応は、積算した反応熱として現れるため、反応度の定量のためには、反応熱を分離する必要がある。そこで、本研究では、結合材の積算発熱量を PC 由来のものと BFS、FA、LSP などの混合材由来のものにそれぞれ分離する手法を検討し、反応度の定量を行う手法を提案した。

#### 4. 3. 1 実験概要

##### 4. 3. 1. 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 Table 4-3-1 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 Fig. 4-3-1 に示す。実験を行った結合材の組成は Table 4-3-2 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 3.5% 混合したものをを用いた。PC が 100% の水準を基準として Control（以下 C）とし、例えば BFS を PC に対して 40% 置換し、10℃ で養生した水準は BFS40-10℃ と表記する。

##### 4. 3. 1. 2 伝導型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 点式双子型伝導型熱量計にセットし、水和発熱量の測定を材齢 28 日まで連続で行った。PC が 100% の水準を control として、C と表記した。測定温度は 10、20、30℃ の 3 水準とし、試料の練り混ぜ時の温度は設定した測定温度と同じとした。練混ぜおよび試験体の養生は、それぞれ 10±2℃、20±2℃ の 30±2℃ に温度を制御できる室内および養生槽で行った。また、ベースラインを安定化させる目的で、リフ

アレック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。

#### 4. 3. 1. 3 反応度および相組成の同定

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 分間練混ぜた。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)まで 10、20、30℃で養生を行った。アルミナ乳鉢内に粉末状に粉碎した。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、TG-DTA を用いて 850℃恒量時における強熱減量値を求め、これを結水量とした。BFS を使用した系においては、1000℃で強熱した場合、質量が増加することが指摘されている<sup>22</sup>為、850℃までの加熱とした。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、2 章で定量精度を示したリートベルト解析により、水和試料の反応度および水和物量を定量した。BFS の反応度は、別途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により求めた。

Table 4-3-1 Properties of cementitious materials

| Type | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |      |                 |                   |                  |                  |                               |      |      |        |
|------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|------|--------|
|      |                                 |                                | lg loss                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | Cl   | Total  |
| PC   | 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 | -               | 0.24              | 0.34             | 0.58             | -                             | 0.30 | -    | 99.80  |
| CS   | 2.91                            | 4090                           | -                             | -                | -                              | -                              | 40.28 | -    | 58.07           | 0.01              | 0.04             | -                | -                             | -    | -    | 98.40  |

Table 4-3-2 Mineral composition of ordinary Portland cement (XRD/Rietveld analysis)

| Type | Mineral composition (mass %) |                  |                   |                  |        |           |
|------|------------------------------|------------------|-------------------|------------------|--------|-----------|
|      | C <sub>3</sub> S             | C <sub>2</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>3</sub> A | Gypsum | Bassanite |
| PC   | 65.7                         | 18.1             | 8.5               | 4.7              | 2.1    | 0.2       |

Table 4-3-3 Binder composition

| Type               | Binder composition (mass %) |      |      |      |
|--------------------|-----------------------------|------|------|------|
|                    | 100                         | 80   | 60   | 40   |
| PC                 | 100                         | 80   | 60   | 40   |
| BFS                | 0                           | 19.3 | 38.6 | 57.9 |
| CS                 | 0                           | 0.7  | 1.4  | 2.1  |
| Curing temperature | 10、20、30℃                   |      |      |      |

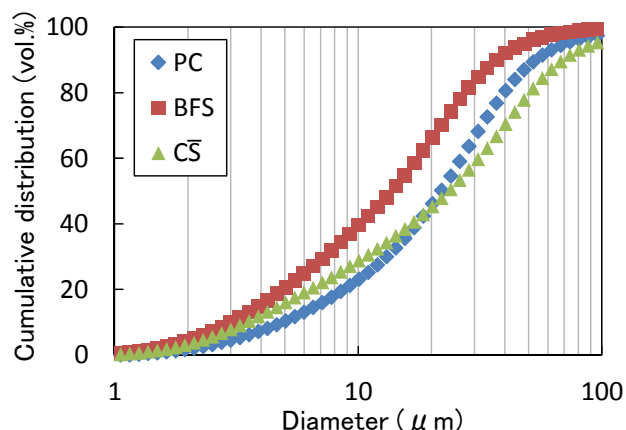


Fig. 4-3-1 Particle size distribution

#### 4. 3. 2 実験結果および考察

##### 4. 3. 2. 1 水和発熱量

伝導型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養生温度毎に整理した結果を Fig. 4-3-2 に示す。発熱速度のピークの時間は養生温度が高くなるほど早くなり、その大きさは養生温度が高くなるほど大きくなった。また、同じ養生温度でピークの大きさを比較すると、BFS の置換率が大きいほどピークは小さくなった。次に、各結合材の積算発熱量の経時変化を養生温度毎に整理した結果を Fig. 4-3-3 に示す。10℃と 20℃養生の系の積算発熱量においては、何れの材齢においても C の積算発熱量が最も大きくなり、BFS の置換率が大きくなるほど小さくなった。それに対して、30℃養生の系では、材齢 14 日までは C の積算発熱量が最も大きかったが、材齢 28 日になると BFS-40 の水準において、C よりも積算発熱量が大きくなった。これは、養生温度が高い場合 BFS の反応が促進され、反応熱の大きい AI を多く含んだ水和物が多く生成したためであると推察される。

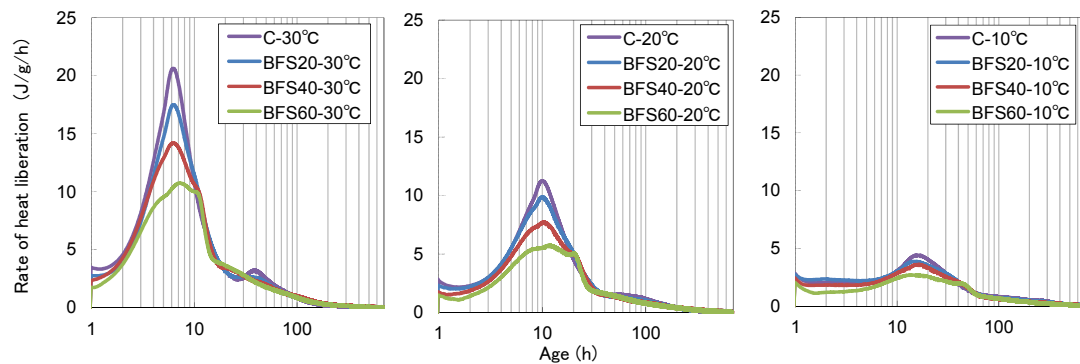


Fig. 4-3-2 Rate of heat liberation of each binder.

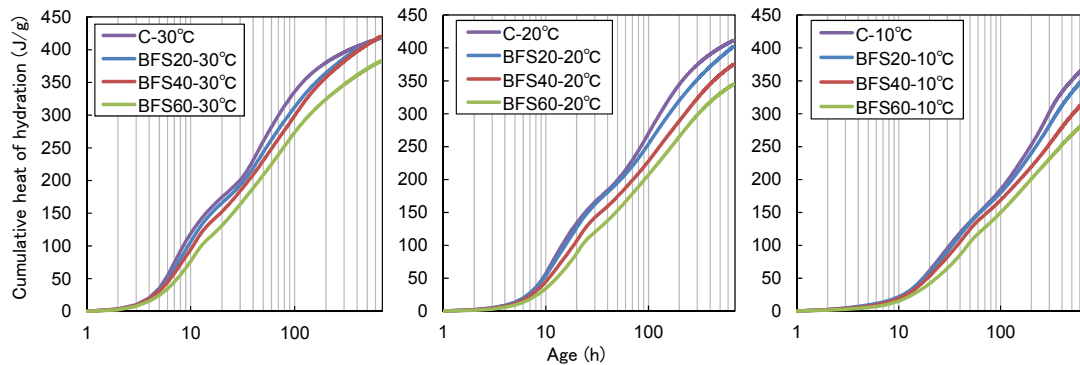


Fig. 4-3-3 Cumulative heat of hydration of each binder.

##### 4. 3. 2. 2 反応度

各結合材の各鉱物の反応度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度を評価した。

Fig. 4-3-4 にリートベルト解析および選択溶解法によって得た、各成分の反応度を示す。BFS を混合した場合、主要 4 鉱物の反応度は、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、その反応度は C と比較すると高くなっており、材齢 7 日ではほぼ 100% の反応度を示した。

また、養生温度が高いほどそれぞれの鉱物、BFS の反応が促進される傾向にあり、特にこの影響は材齢 3 日までに大きくみられた。

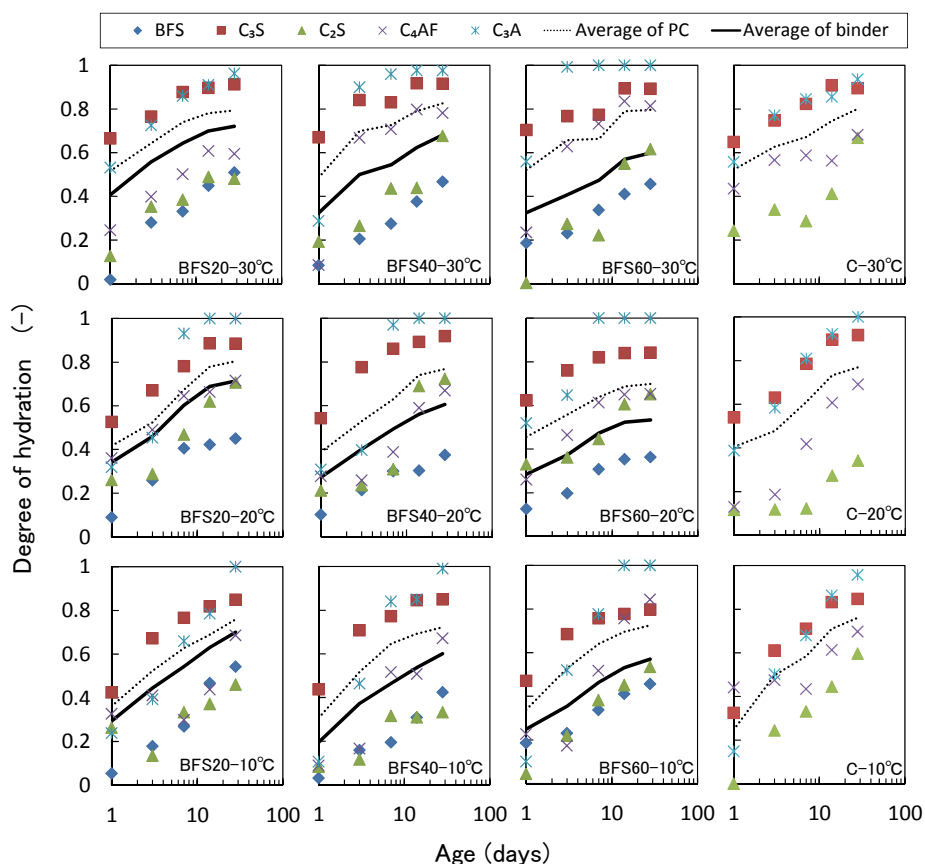


Fig. 4-3-4 Degree of hydration of each mineral in the PC and BFS.

#### 4. 3. 2. 3 積算発熱量の分配手法

BFS の反応度を積算発熱量から定量するためには、BFS 由来の積算発熱量を求めることが必要である。そこで、積算発熱量の分配を行った。本仮定においては、工学的な利用しやすさの観点から、BFS がセメントの反応に及ぼす影響である微粉末効果<sup>23</sup>や、CSのセメントの反応に及ぼす影響<sup>24</sup>などは考慮していない。BFS60-20°Cの分配における仮定の概念図を Fig. 4-3-5 に示し、詳細を次の①、②に示す。

- ① 高炉セメント中の PC 由来の積算発熱量(以下  $H_c$ )は、高炉セメント中の PC の含有率に依存すると仮定する。すなわち、 $H_c = (\text{PC 単独で測定した積算発熱量}) \times (\text{高炉セメント中の PC の割合})$ であると仮定する。
- ②  $H_c$  をそれぞれの高炉セメントの積算発熱量の実測値から差し引く。これが高炉セメント中の BFS 由来の積算発熱量(以下  $H_{\text{BFS}}$ )であると仮定する。

本仮定に従って分離した $H_{BFS}$ の各材齢における値をFig. 4-3-6に示す。同一のBFSの置換率では、養生温度が高いほど、 $H_{BFS}$ の値は大きくなった。また、同一の養生温度では、BFSの置換率が大きいほど、 $H_{BFS}$ の値は大きくなった。

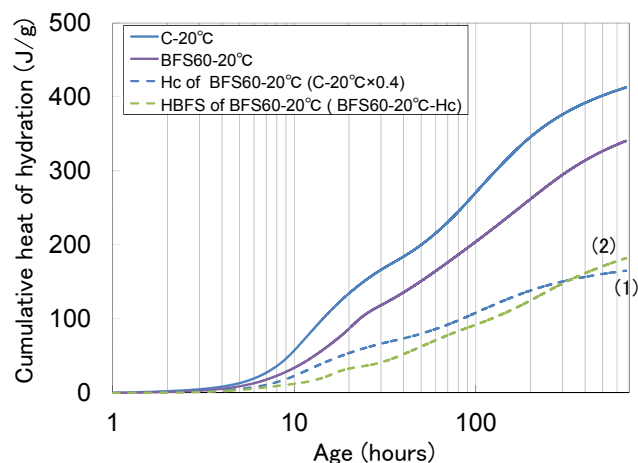


Fig. 4-3-5 Conceptual diagram for heat of hydration originating from PC and BFS.

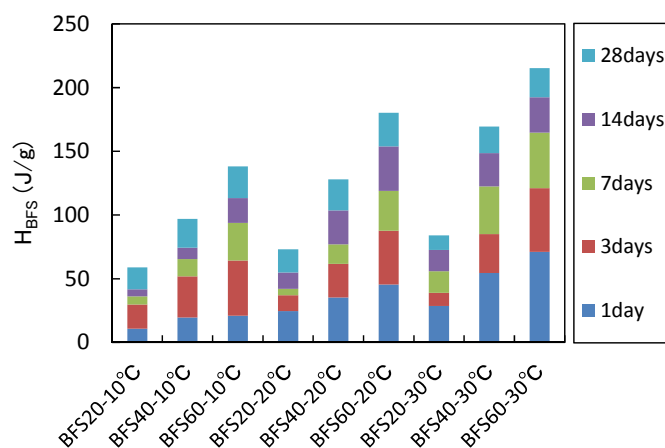


Fig. 4-3-6  $H_{BFS}$ -based classification of samples.

#### 4. 3. 2. 4 水和発熱量による反応度の推定

Fig.7 に示したCの反応度から初期のCの混合率を用いて、Cの反応量(反応率×混合率)を計算した。反応量と $H_C$ の関係をFig. 4-3-7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の反応度から、初期のBFSの混合率を用いて、BFSの反応量(反応率×混合率)を計算した。反応量と $H_{BFS}$ の関係をFig. 4-3-8に示す。これらの間には、良い相関があり、本仮定によって、水和発熱量を用いてBFSの反応量および反応度を概算できる可能性が示された。回帰直線が原点を通らない理由としては、本仮定では微粉末効果や石膏がPCの水和に与える影響を考慮していないことが考えられるが、本研究においては、反応量に対する良好な傾向が得られていることから、工学的な利用しやすさを重視して、この影響は無視し

た仮定とした。対して、BFS においては、すべての養生温度、置換率において、原点を通る良好な線形関係が得られ、水和発熱量を分離することで、BFS の反応度が推定可能であることを示した。

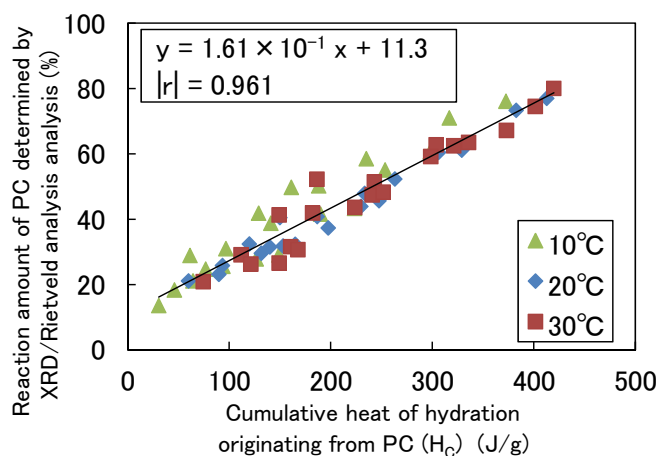


Fig. 4-3-7 Reaction amount of PC determined by XRD/Rietveld analysis vs.  $H_C$ .

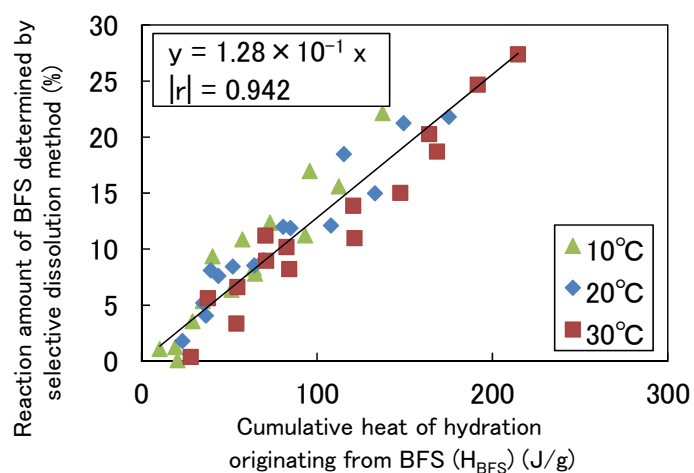


Fig. 4-3-8 Reaction amount of BFS determined by selective dissolution method vs.  $H_{BFS}$ .

最後に、FA 系で同様の仮定を利用し、反応度が推定可能か検討した。Table 4-3-4, 4-3-5 に材料組成を示す。記号については、例えば、FA20-30 は、FA を PC に対して 20% 置換したものを 30℃ で養生した水準であることを示す。選択溶解法を用いた FA の反応度から、初期の FA の混合率を用いて、FA の反応量(反応率×混合率)を計算した。反応量と  $H_{FA}$  の関係を Fig. 4-3-9 に示す。BFS と比較すると相関は劣るが、高い相関があり、本仮定を利用することで、水和発熱量を用いて FA の反応度を推定できる可能性が示された。

Table 4-3-4 Properties of cementitious materials

| Materials | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |      |                 |                   |                  |                  |                               |      |      |        |
|-----------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|------|--------|
|           |                                 |                                | Ig.loss                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | Cl   | Total  |
| PC        | 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 |
| FA        | 2.22                            | 3830                           | 2.58                          | 52.84            | 31.51                          | 3.99                           | 2.90  | 0.84 | 0.43            | 1.08              | 0.89             | 2.01             | 0.37                          | 0.02 | -    | 99.46  |

Table 4-3-5 Binder composition

| Type               | Binder composition (mass %) |    |    |    |
|--------------------|-----------------------------|----|----|----|
| PC                 | 100                         | 90 | 80 | 70 |
| FA                 | 0                           | 10 | 20 | 30 |
| Curing temperature | 10、20、30℃                   |    |    |    |

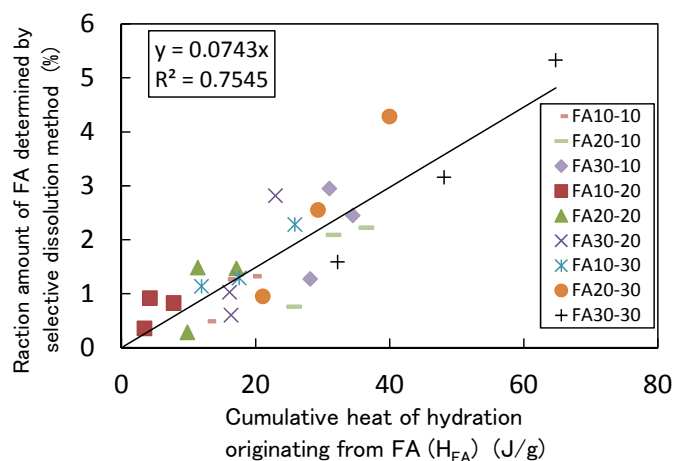


Fig. 4-3-9 Reaction amount of FA determined by selective dissolution method vs.  $H_{FA}$ .

#### 4. 4 伝導型熱量計による混合セメントの強度特性の推定

本項では、4. 3項で構築した積算発熱量をポルトランドセメント由来と混合材由来に分離する仮定を利用して、混合材の種類と混合量が異なる混合セメントにおいて、伝導型熱量計で得られた積算発熱量から、強度特性を推定する手法に関して検討を行った。

##### 4. 4. 1 実験概要

##### 4. 4. 1. 1 使用材料

ベースとなるポルトランドセメントは研究用セメント(以下 PC)を使用し、混合材はフライアッシュ(以下 FA)、石灰石微粉末(以下 LSP)、無水石膏が混合されていない高炉スラグ微粉末(以下 BFS)、無水石膏(以下 CS)を用いた。密度、ブレーン比表面積は JIS R 5201 に準じ、化学成分は JIS R 5204 に準じて測定した。その結果を Table 4-4-1 に示す。PC の鉱物組成を Table 4-4-2 に示す。また、レーザー回折・散乱式粒度分布計 MT3300 II(日機装社製)を用い、各材料の粒度分布を測定した。その体積基準での累積分布を Fig. 4-4-1 に示す。

試製した混合セメントの材料組成は Table 4-4-3 に示す通りである。BFS は、CS の混合量により反応が異なることが指摘されている<sup>13</sup>ことから、本項では CS を BFS の質量に対して 2%または 3.5% 内割で混合した水準を用意した。本研究では、研究用セメントが 100%の水準を比較水準として Control(以下 C)とし、混合セメントの水準については、例えば FA を C に対して 20%置換した水準は FA20 と表記し、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 と表記した。

Table 4-4-1 Properties of cementitious materials

| Materials | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |      |                 |                   |                  |                  |                               |      |      |        |
|-----------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|------|--------|
|           |                                 |                                | Ig loss                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | Cl   | Total  |
| PC        | 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 |
| FA        | 2.22                            | 3830                           | 2.58                          | 52.84            | 31.51                          | 3.99                           | 2.90  | 0.84 | 0.43            | 1.08              | 0.89             | 2.01             | 0.37                          | 0.02 | -    | 99.46  |
| LSP       | 2.71                            | 5800                           | 43.30                         | 0.02             | 0.06                           | 0.02                           | 55.54 | 0.34 | -               | -                 | -                | -                | 0.06                          | -    | -    | 99.34  |
| 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  |

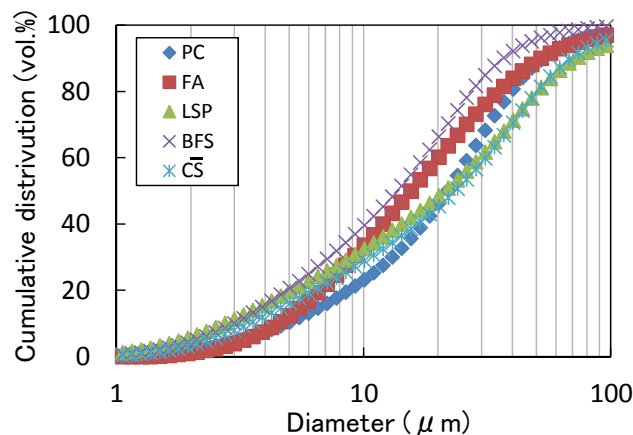


Fig. 4-4-1 Particle size distribution

Table 4-4-2 Mineral composition of PC (XRD/Rietveld analysis)

| Designation | Mineral composition (mass %) |                  |                   |                  |        |           |
|-------------|------------------------------|------------------|-------------------|------------------|--------|-----------|
|             | C <sub>3</sub> S             | C <sub>2</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>3</sub> A | Gypsum | Bassanite |
| PC          | 65.7                         | 18.1             | 8.5               | 4.7              | 2.1    | 0.2       |

Table 4-4-3 Cement compositions

| Designation | Cement composition (mass %) |    |     |      |     |
|-------------|-----------------------------|----|-----|------|-----|
|             | PC                          | FA | LSP | BFS  | CS  |
| Control (C) | 100                         | -  | -   | -    | -   |
| FA10        | 90                          | 10 | -   | -    | -   |
| FA20        | 80                          | 20 | -   | -    | -   |
| FA30        | 70                          | 30 | -   | -    | -   |
| LSP5        | 95                          | -  | 5   | -    | -   |
| LSP10       | 90                          | -  | 10  | -    | -   |
| LSP15       | 85                          | -  | 15  | -    | -   |
| LSP20       | 80                          | -  | 20  | -    | -   |
| LSP40       | 60                          | -  | 40  | -    | -   |
| LSP60       | 40                          | -  | 60  | -    | -   |
| BFS-2-20    | 80                          | -  | -   | 19.6 | 0.4 |
| BFS-2-40    | 60                          | -  | -   | 39.2 | 0.8 |
| BFS-2-60    | 40                          | -  | -   | 58.8 | 1.2 |
| BFS-3.5-20  | 80                          | -  | -   | 19.3 | 0.7 |
| BFS-3.5-40  | 60                          | -  | -   | 38.6 | 1.4 |
| BFS-3.5-60  | 40                          | -  | -   | 57.9 | 2.1 |

#### 4. 4. 1. 2 伝導型熱量計による水和発熱量の測定

各水準のセメントを 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、Fig に示す、双子型伝導型熱量計 CHC-OM6R（東京理工製）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℃の恒温室内で行い、測定温度は 20℃一定とした。また、測定値を安定化させる目的で、リファレンスと測定セルの熱容量差を少なくするため、リファレンスには同一容器内で、C を用いて 1 年間以上水和させた、反応熱が測定されない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。

#### 4. 4. 1. 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、各水準の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、ブリーディングがなくなるまで十分な練返しを行った後、φ50×100mm の円柱型枠に打込み、封かん状態とした。練混ぜ及び試験体の養生は、20±2℃の恒温室内で行った。所定の材齢（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。

#### 4. 2. 1. 4 セメント硬化体の全空隙率の測定

2.3 節と同じペーストを、スチロール瓶を用いて封かん状態とし、所定の材齢（3、7、14、28 日）で封かんを解き、アルミナ乳鉢を使用して 1g 程度の大きさに砕いたものを採取して、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。硬化体を飽水状態にした後、水中から取り出し、表面の水膜をふき取り、表面乾燥飽水状態質量およびアルキメデス法による見かけの密度を測定した。その後、多量のアセトン中に試験体を入れ、再び減圧し、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た。乾燥後、質量を計測し、式[4-4-1]より全空隙率を算出した。加えて本検討では、同一の試験体において乾燥条件を 105℃とした場合の空隙率も測定し、乾燥条件による全空隙率の違いを確認した。なお、以後の本文中では、RH11%乾燥時の全空隙率を RH11%全空隙率と定義し、105℃乾燥時の全空隙率は、105℃全空隙率と定義する。本研究ではバラつきを考慮し、同時に 3 つの試験体の全空隙率を測定し、その平均値を用いた。

$$P_s = (W_s - W_d) / \rho_w \times \rho_s / W_s \quad [4-4-1]$$

ここに  $P_s$  : 全空隙率( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )  
 $\rho_s$  : 見かけの密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  
 $W_s$  : 表面乾燥飽水状態質量(g)  
 $W_d$  : 乾燥後の質量(g)  
 $\rho_w$  : 20℃純水の密度(=0.998)( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

#### 4. 4. 2 結果および考察

##### 4. 4. 2. 1 水和発熱量

伝導型熱量計により測定した各水準の発熱速度を Fig. 4-4-2 に示す。Fig. 4-4-2 の(a)において、C と比較して FA の混合率が大きくなるほど、材齢 10 時間程度に現れる発熱速度のピークは小さくなり、かつピークに到達する時間は遅くなった。これは、FA はエーライトのカルシウムイオンの溶解速度を下げる効果があるためであるとされている<sup>23</sup>。また、Fig. 4-4-2 の(b)についても、C と比較して LSP の混合率が大きくなるほど、材齢 10 時間程度に現れる発熱速度のピークは小さくなったが、ピークに到達する時間は速くなった。これは LSP 表面へ水和物の析出を促進させるためであるとされている<sup>25</sup>。次に、Fig. 4-4-2 の(c-1)、(c-2)については、発熱速度のピークは何れの場合においても C と比較して殆ど変わることなく材齢 10 時間程度に現れ、BFS の混合率が大きいほどピークは小さくなった。また、(c-1)の CS が 2%のものでは材齢 10 時間程度の最大ピークの後に、材齢 17 時間程度で C とは異なる発熱性状が確認され、(c-2)の CS が 3.5%のものでは材齢 20 時間程度で C とは異なる発熱性状が確認された。この発熱性状は、C では確認されていないことから、BFS や CS の影響を受けた反応であると考えられる。

次に、伝導型熱量計により測定した各混合セメントの積算発熱量を Fig. 4-4-3 に示す。図中の数字は前の材齢からの積算発熱量の増分である。積算発熱量においては、何れの材齢においても C が最も大きく、混合材の混合率が大きくなるほど小さくなった。混合材別に見ると、C と比較して FA 系は混合率が大きくなると積算発熱量が減少した。LSP 系は材齢 3 日程度までは、LSP の混合率が 20%までであれば、FA 系と比較して積算発熱量の減少量は小さかった。発熱速度の考察と同様、LSP には水和物の析出を促進させる効果があるためであると考えられる。また、BFS 系では、CS が 2%の系と比較して、3.5%の系の方が材齢 3 日程度までの積算発熱量がやや大きくなったが、材齢 7 日

以降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の混合量が多いほど、初期のCやBFSの反応を促進する可能性があると考えられる。

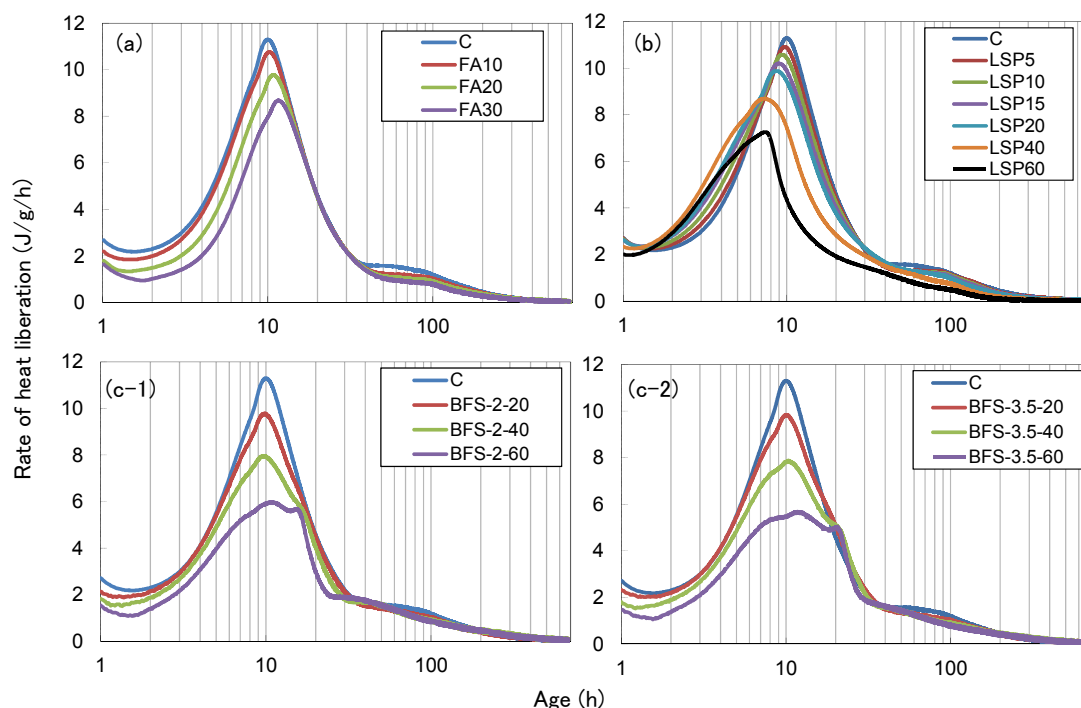


Fig. 4-4-2 Rate of heat liberation

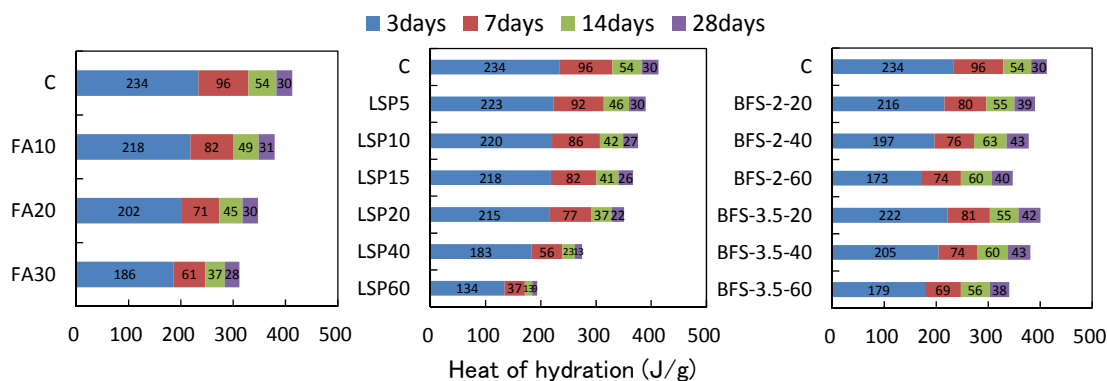


Fig. 4-4-3 Cumulative heat of hydration

#### 4. 4. 2. 2 圧縮強度と全空隙率の関係

圧縮強度および全空隙率の試験結果を Table 4-4-4 に示す。FA 系においては、C と比較して材齢に関わらず FA の混合率が大きくなるほど圧縮強度は小さくなった。LSP 系においては、C と比較して LSP の混合率が 5～20% の範囲では材齢 7 日までの圧縮強度は低下したが、FA 系と比較すると圧縮強度の低下量は小さかった。また、材齢 7 日以降では LSP の混合率が大きくなるほど圧縮強度は小さくなる傾向にあった。BFS 系においては、材齢 7 日までは CS の量に関わらず、BFS の混合率

が大きいほど C と比較して圧縮強度は小さ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 と比較して同等もしくはそれ以上の圧縮強度が発現した。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、それ以降の圧縮強度の伸びは小さくなる傾向があった。

次に、Table 4-4-4 の全データを用いて、RH11%乾燥下と 105℃乾燥下における硬化体の圧縮強度と全空隙率の実測値の関係を混合材の種類ごとに整理した結果を Fig. 4-4-4、Fig. 4-4-5 に示す。同一の全空隙率において、C や LSP 系と比較して、主に材齢後期の FA 系や、BFS 系の一部では圧縮強度が大きくなる傾向が見受けられた。図中では、傾向の違いを確認するため、代表して LSP 系と BFS 系について、式[4-4-2]に示す Ryshkewitch 式<sup>26</sup>を用いて圧縮強度と全空隙率の関係を近似した。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \times e^{-BP(t)} \quad [4-4-2]$$

ここに  $\sigma(t)$  : 圧縮強度 (N/mm<sup>2</sup>)  
 $\sigma_0$  : 空隙率が 0 の時の圧縮強度  
 $P(t)$  : 全空隙率  
 $B$  : 定数

近似式の傾向の違いは、既往の研究<sup>27</sup>で指摘されている通り、BFS や FA を混合した場合、空隙構造に変化が生じ、強度に影響しにくい小径の空隙量が多くなること、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。なお、この圧縮強度と全空隙率の関係性の違いは RH11%乾燥下と比較して、105℃乾燥下の全空隙率の方に影響がより顕著に見られた。

Table 4-4-4 Compressive strength and porosity

| Designation | Compressive strength (N/mm <sup>2</sup> ) |       |        |        | Porosity of RH11%-drying |       |        |        | Porosity of 105℃-drying |       |        |        |
|-------------|-------------------------------------------|-------|--------|--------|--------------------------|-------|--------|--------|-------------------------|-------|--------|--------|
|             | 3days                                     | 7days | 14days | 28days | 3days                    | 7days | 14days | 28days | 3days                   | 7days | 14days | 28days |
| C           | 15.9                                      | 32.4  | 37.9   | 45.5   | 0.443                    | 0.395 | 0.364  | 0.344  | 0.476                   | 0.437 | 0.412  | 0.402  |
| FA10        | 11.8                                      | 22.8  | 33.5   | 44.9   | 0.445                    | 0.423 | 0.388  | 0.374  | 0.486                   | 0.466 | 0.450  | 0.433  |
| FA20        | 9.8                                       | 18.9  | 29.2   | 37.8   | 0.442                    | 0.428 | 0.398  | 0.375  | 0.482                   | 0.467 | 0.444  | 0.427  |
| FA30        | 8.4                                       | 15.4  | 23.4   | 33.6   | 0.445                    | 0.431 | 0.437  | 0.400  | 0.482                   | 0.467 | 0.478  | 0.443  |
| LSP5        | 15.3                                      | 27.5  | 36.6   | 41.4   | 0.424                    | 0.399 | 0.369  | 0.366  | 0.454                   | 0.436 | 0.418  | 0.417  |
| LSP10       | 15.8                                      | 27.4  | 33.9   | 39.3   | 0.429                    | 0.412 | 0.375  | 0.373  | 0.458                   | 0.446 | 0.417  | 0.415  |
| LSP15       | 15.4                                      | 27.2  | 31.1   | 35.0   | 0.423                    | 0.403 | 0.376  | 0.375  | 0.462                   | 0.449 | 0.432  | 0.428  |
| LSP20       | 14.4                                      | 25.8  | 31.6   | 34.5   | 0.458                    | 0.415 | 0.406  | 0.389  | 0.498                   | 0.458 | 0.447  | 0.441  |
| LSP40       | 9.5                                       | 17.8  | 20.7   | 24.7   | 0.464                    | 0.428 | 0.422  | 0.414  | 0.497                   | 0.463 | 0.472  | 0.455  |
| LSP60       | 5.3                                       | 8.2   | 9.6    | 11.1   | 0.495                    | 0.467 | 0.471  | 0.454  | 0.520                   | 0.493 | 0.499  | 0.483  |
| BFS-2-20    | 14.7                                      | 28.6  | 41.5   | 54.5   | 0.444                    | 0.410 | 0.398  | 0.364  | 0.481                   | 0.454 | 0.445  | 0.429  |
| BFS-2-40    | 13.4                                      | 24.6  | 42.2   | 55.6   | 0.430                    | 0.419 | 0.401  | 0.357  | 0.480                   | 0.465 | 0.449  | 0.430  |
| BFS-2-60    | 12.0                                      | 25.4  | 37.0   | 53.0   | 0.470                    | 0.418 | 0.412  | 0.369  | 0.493                   | 0.461 | 0.463  | 0.449  |
| BFS-3.5-20  | 15.5                                      | 30.4  | 39.8   | 51.8   | 0.431                    | 0.412 | 0.377  | 0.360  | 0.481                   | 0.468 | 0.428  | 0.414  |
| BFS-3.5-40  | 13.4                                      | 26.0  | 39.0   | 50.6   | 0.443                    | 0.428 | 0.389  | 0.376  | 0.483                   | 0.459 | 0.434  | 0.424  |
| BFS-3.5-60  | 12.1                                      | 25.7  | 38.7   | 46.6   | 0.450                    | 0.428 | 0.397  | 0.383  | 0.479                   | 0.458 | 0.451  | 0.439  |

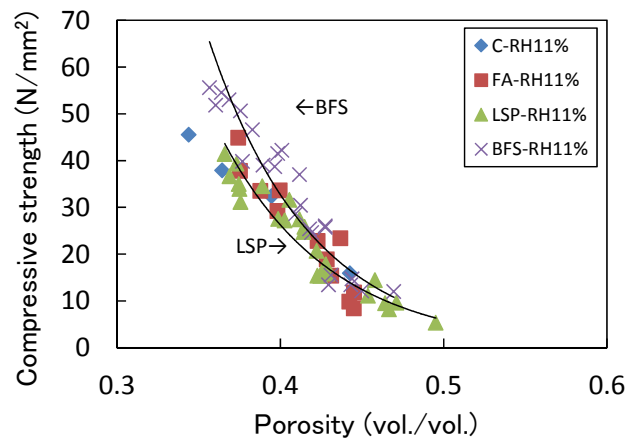


Fig. 4-4-4 Relationship between compressive strength and porosity at RH11% drying

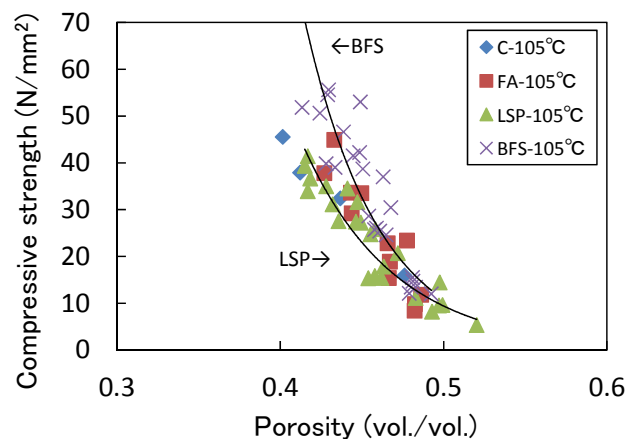


Fig. 4-4-5 Relationship between compressive strength and porosity at 105°C drying

#### 4. 4. 2. 3 水和発熱量と全空隙率と圧縮強度の関係

本項では、水和発熱量と全空隙率、圧縮強度の相互の関係に関して整理し、全空隙率と圧縮強度の関係を考察した。

Fig. 4-4-6 に積算発熱量と全空隙率の関係を示す。本実験の材齢の範囲では、水和発熱量と全空隙率の間には、混合材種類に関わらず相関の高い直線関係が得られた。この関係は乾燥条件が変わった場合でも、別の直線上で高い相関関係が得られた。これは、積算発熱量は混合材の種類に関わらず、空隙を充填する水和物の生成量と密接な関係があることを示唆していると考えられる。また、RH11%乾燥条件のほうが、105°C乾燥条件と比較して相関が大きくなった。この要因としては、105°C乾燥の場合、水和物の生成熱として計測された水和物中の一部のゲル水や一部の結晶水が、RH11%乾燥下と比較してより多く失われてしまう<sup>28</sup>ためであると考えられる。

積算発熱量と圧縮強度の関係を Fig. 4-4-7 に示す。材齢に関わらず、C や LSP 系の積算発熱量と圧縮強度の関係は概ね同等なのに対し、FA 系では材齢 28 日の積算発熱量の値においては、圧縮強度は C や LSP 系より大きな値を示し、BFS 系ではさらに積算発熱量の小さい、すなわち初期材齢から、同一の積算発熱量に対する圧縮強度が大きくなっていた。前述した通り、同一の積算発熱量の硬化体においては、混合材の種類に関わらず全空隙率はほぼ同一と見ることができることから、Fig. 4-4-7 の関係は、封かん養生後のセメント硬化体の水和物自体の強度が、FA 系や BFS 系では C や LPS 系とは異なることを示していると考えられる。これは、Fig. 4-4-4、Fig. 4-4-5 で示した通り、FA 系や BFS 系では同一の全空隙量における圧縮強度が C や LSP 系と比較して異なる事実を裏付けるものであると考えられる。

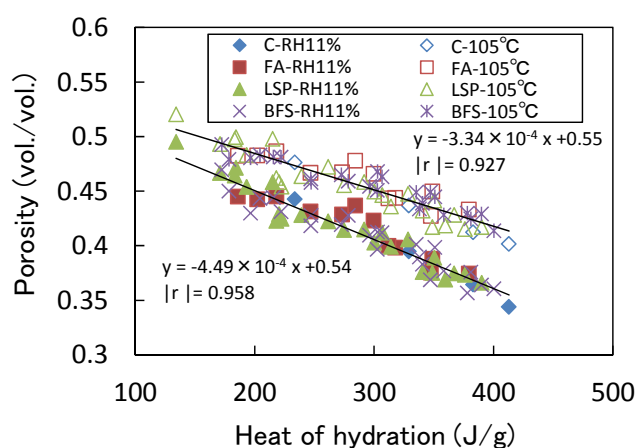


Fig. 4-4-6 Relationship between porosity and heat of hydration

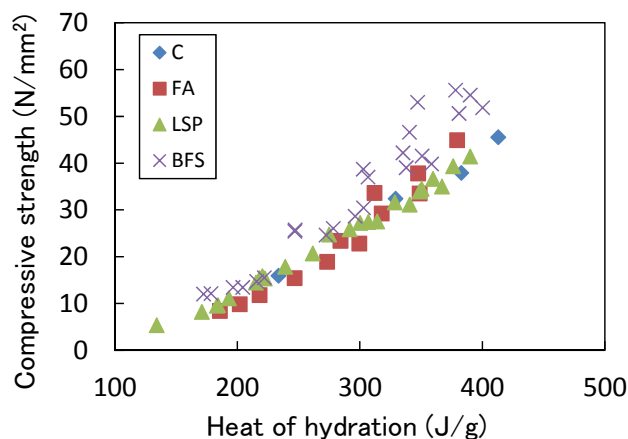


Fig. 4-4-7 Relationship between compressive strength and heat of hydration

#### 4. 4. 2. 4 積算発熱量を使用した混合セメントの圧縮強度の推定手法

本項では、4.3 項で示した混合セメント系の積算発熱量をポルトランドセメント由来のものと混合材由来のものに分配する手法を利用して、Fig. 4-4-7 の全ての関係が、ベースである C と同一の関係で示せるように整理する手法について検討した。その手法を以下に示す。

①4.3 項の積算発熱量の分配方法に基づき、混合セメント中の C 由来の積算発熱量(以下  $H_c$ )は、混合セメント中の C の含有率に依存すると仮定する。すなわち、 $H_c = (C \text{ 単独で測定した積算発熱量}) \times (\text{混合セメント中の C の割合})$ であると仮定する。

② $H_c$  をそれぞれの混合セメントの積算発熱量の 実測値から差し引く。これが混合セメント中の混合材由来の積算発熱量(以下  $H_a$ )であると仮定する。

③4.4.2.3 項の関係から、積算発熱量は空隙の充填性と相関があり、さらに混合材由来の水和物は水和物自体の強度が異なると考えられた実験的事実を考慮して、 $H_a$  が圧縮強度に与える影響については、 $H_c$  の  $\alpha$  倍であるとする。

④ Fig. 9 の横軸を  $H_c + \alpha H_a$  に換算し、関係を補正する。 補正係数  $\alpha$  は各混合材を用いた混合セメントを、それぞれ最小二乗法により C と同じ指数関数で近似した際に最も相関係数が高くなる値を選択する。

以上の手法に従い、補正後のデータを混合材ごとに指数関数により近似し、使用した補正係数  $\alpha$  を含めて整理したものを Fig. 4-4-8 に示す。また、全てのデータを改めてプロットし、指数関数により近似したものを Fig. 4-4-9 に示す。この結果、何れのデータにおいても極めて高い相関が得られ、混合材由来の積算発熱量を分配し、空隙構造の影響を含む水和物自体の強度の違いに起因する補正係数を乗じることで、混合セメントの圧縮強度と積算発熱量の関係をベースとなったポルトランドセメントと同一の指数関数の曲線上で評価することが可能である可能性が示された。

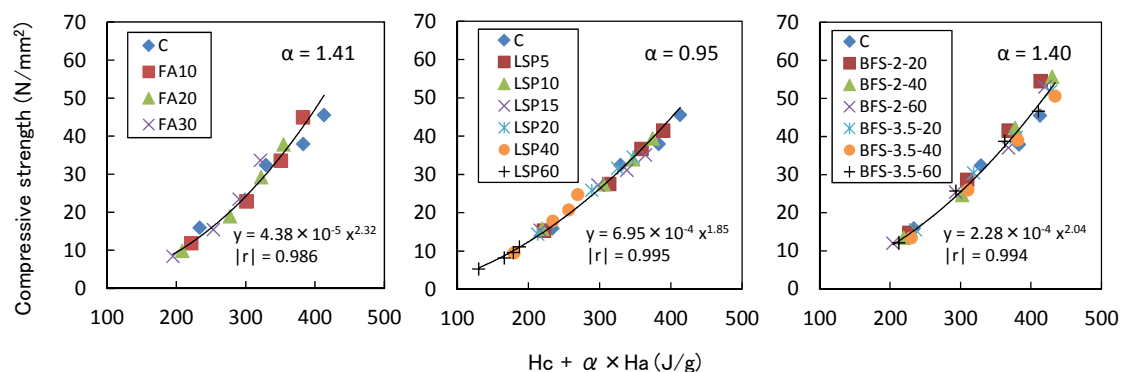


Fig. 4-4-8 Relationship between compressive strength and corrected heat of hydration for each admixture

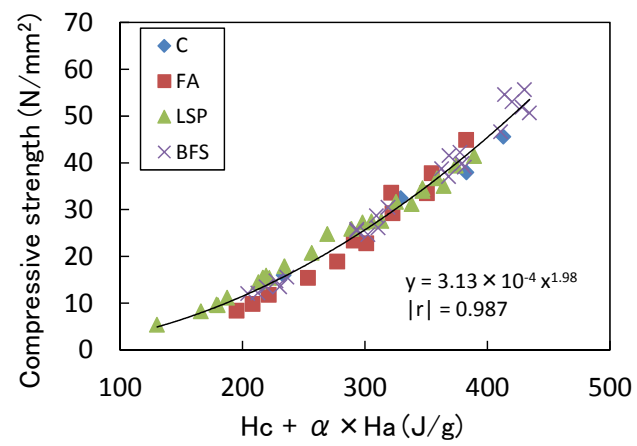


Fig. 4-4-9 Relationship between compressive strength and corrected heat of hydration for all data

#### 4. 5 伝導型熱量計による養生温度の異なる場合の強度特性の推定

Fig. 4-5-1 に、気象庁の調査<sup>29</sup>による、地球の平均気温の分布図を示す。国や地域の平均気温は、周囲の環境条件によって大きく異なる。それに伴い、規格により規定されるセメント・コンクリート試験体の標準的な養生温度が国や地域で異なる場合があり、標準的な養生を行った後の強度特性を評価するためには、養生温度が異なる場合の影響を考慮しなければならない場合がある。そこで本項では、一般的な養生温度の範囲である、10～30℃の養生温度の違いに対する強度特性の変化に関して検討した。

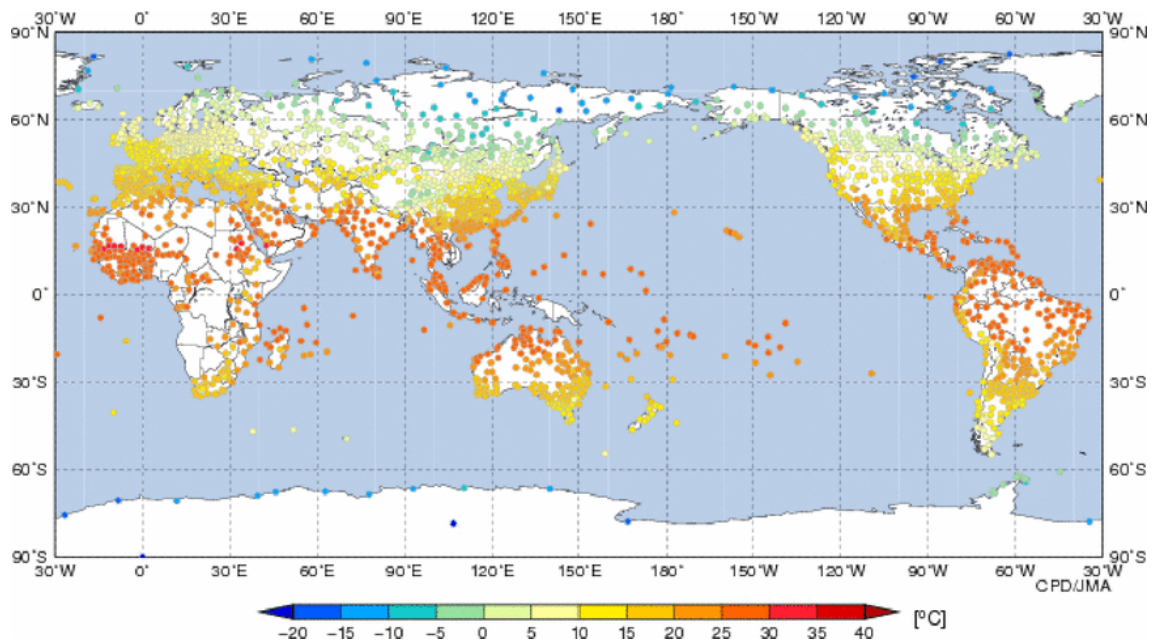


Fig. 4-5-1 Distribution map of the average temperature of the earth

##### 4. 5. 1 実験概要

使用材料、養生温度は 4.3 項と同じ水準である。また、4.4 項と同じ試験方法で全空隙率および圧縮強度、伝導型熱量計による反応熱の測定を行った。試験体水準の記号についても、4.3 項と同じであり、例えば、BFS20-30℃は、CSを 3.5%含む BFS を PC に対して 20%置換したものを 30℃で養生した水準であることを示す。

##### 4. 5. 2 実験結果および考察

###### 4. 5. 2. 1 圧縮強度・全空隙率・空隙構造

圧縮強度および全空隙率の試験結果を Table 4-5-1 に示す。圧縮強度については、材齢 7 日までは養生温度に関わらず、C>BFS20>BFS40>BFS60 の順に圧縮強度は大きくなる傾向にあり、10℃養生の系ではその傾向は材齢 28 日まで同じであった。一方、20℃と 30℃養生の系においては、材齢 14 日以降では BFS を置換した系で C と比較して圧縮強度が大きくなる傾向にあった。

全空隙率については、同一の養生温度では BFS の置換率が大きいほど、同一材齢における全空隙率は大きくなる傾向にあった。一方、結合材別にみると、養生温度と全空隙率の材齢に伴う変化の傾向は結合材により異なった。

次に、全空隙率と圧縮強度の関係を Fig. 4-5-2 に示す。養生温度に関わらず、同一の全空隙率においては、BFS を置換した系の方が、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 を置換した系では異なる関係が見られた。この関係を考察するため、材齢 28 日の BFS を混合した系において、水銀圧入ポロシメーターにより細孔構造を分析した。Fig. 4-5-3 に示す通り、BFS を置換した場合には置換率に応じて毛管空隙量が減少していること、また、養生温度が高くなると、0.1~1 $\mu$ m 付近の粗大な空隙径が増加していることが明らかであった。この空隙構造の違いが全空隙率と圧縮強度の関係性の違いに影響していると考えられた。

Table 4-5-1 Experimental result of compressive strength and porosity

| Materials  | Compressive strength (N/mm <sup>2</sup> ) |       |        |         |         | Porosity (vol./vol.) |        |        |        |         |
|------------|-------------------------------------------|-------|--------|---------|---------|----------------------|--------|--------|--------|---------|
|            | 1day                                      | 3days | 7 days | 14 days | 28 days | 1 day                | 3 days | 7 days | 14days | 28 days |
| C-10°C     | -                                         | 8.8   | 20.1   | 37.2    | 46.1    | -                    | 0.483  | 0.477  | 0.449  | 0.422   |
| BFS20-10°C | -                                         | 6.7   | 15.1   | 28.5    | 40.5    | -                    | 0.493  | 0.494  | 0.458  | 0.433   |
| BFS40-10°C | -                                         | 5.2   | 11.9   | 23.1    | 37.5    | -                    | 0.504  | 0.485  | 0.467  | 0.444   |
| BFS60-10°C | -                                         | 3.4   | 9.4    | 18.9    | 32.0    | -                    | 0.518  | 0.491  | 0.481  | 0.463   |
| C-20°C     | 5.5                                       | 15.9  | 32.4   | 37.9    | 45.5    | 0.496                | 0.471  | 0.441  | 0.429  | 0.406   |
| BFS20-20°C | 6.1                                       | 15.5  | 30.4   | 39.8    | 51.8    | 0.504                | 0.481  | 0.468  | 0.428  | 0.414   |
| BFS40-20°C | 5.0                                       | 13.4  | 26.0   | 39.0    | 50.6    | 0.510                | 0.483  | 0.459  | 0.434  | 0.424   |
| BFS60-20°C | 3.8                                       | 12.1  | 25.7   | 38.7    | 46.6    | 0.514                | 0.479  | 0.458  | 0.451  | 0.439   |
| C-30°C     | 7.3                                       | 21.4  | 33.9   | 41.2    | 46.5    | 0.502                | 0.455  | 0.433  | 0.422  | 0.418   |
| BFS20-30°C | 7.7                                       | 18.9  | 30.0   | 41.7    | 47.1    | 0.499                | 0.464  | 0.452  | 0.432  | 0.426   |
| BFS40-30°C | 7.0                                       | 14.5  | 27.4   | 38.7    | 46.8    | 0.497                | 0.480  | 0.450  | 0.434  | 0.435   |
| BFS60-30°C | 5.5                                       | 13.0  | 28.5   | 41.9    | 46.0    | 0.526                | 0.490  | 0.461  | 0.445  | 0.449   |

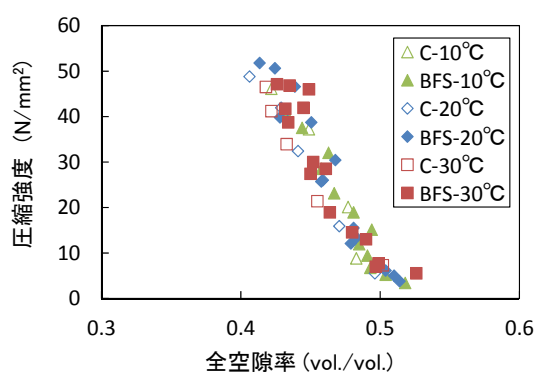
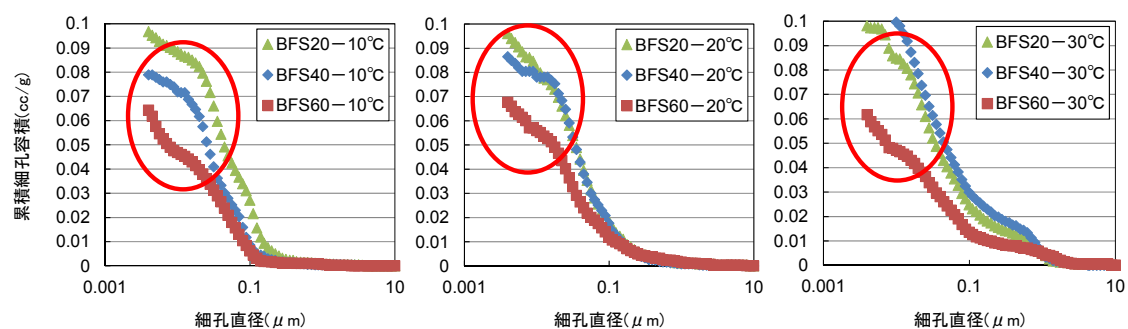
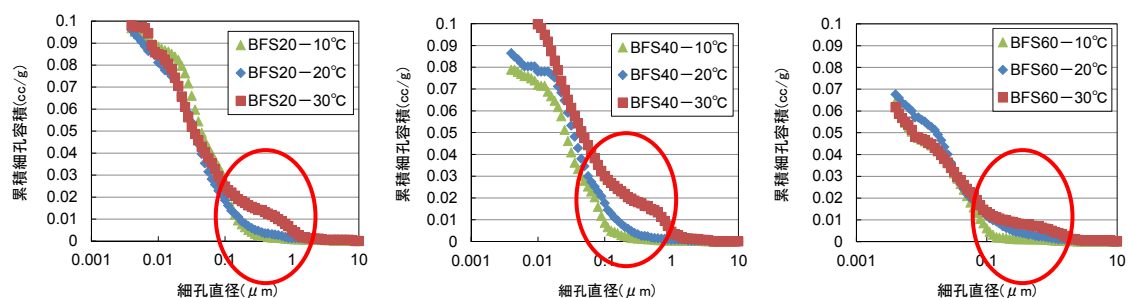


Fig. 4-5-2 Relationship between compressive strength and porosity (10°C~30°C)



(a) Influence of BFS on pore structure



(b) Influence of curing temperature on pore structure

Fig. 4-5-3 Factors influencing the difference in pore structure

#### 4. 5. 2. 2 養生温度の異なる普通ポルトランドセメントの反応が圧縮強度に及ぼす影響

伝導型熱量計により測定した積算発熱量と、セメント鉱物の反応度との相関について報告している論文はいくつかあり<sup>30,31</sup>、何れの検討においても良好な相関関係が報告されている。また、筆者らの既往の検討<sup>32</sup>においても同様の傾向が認められている。

そこで、本検討では、得られた積算発熱量は反応度に換算できるものとし、同じ組成の結合材においては、養生温度にかかわらず、水和発熱量を比較することで反応度を比較できるものとする。

Fig. 4-5-4 にそれぞれの養生温度における C の積算発熱量と圧縮強度の関係を示す。同一の積算発熱量（反応度）において、圧縮強度は養生温度が高いほどやや低くなる傾向にあった。森本らの研究<sup>33</sup>によれば、反応度が同一であっても、養生温度が高い場合、強度が低下する傾向にあるのは、空隙量は同一であるが、空隙径が大きい硬化体組織になるためであると説明されており、本研究における傾向の違いについても、Fig. 4-5-3 の空隙構造の分析から、その可能性があると考えられる。

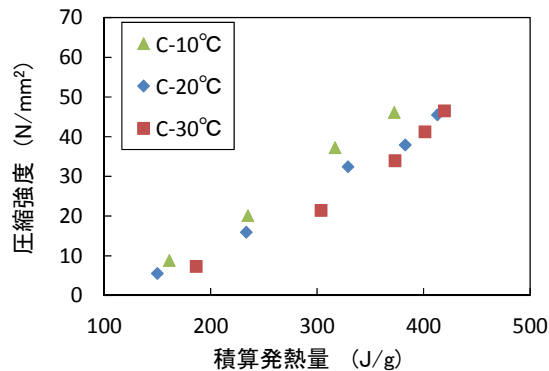


Fig. 4-5-4 Relationship between the cumulative heat of C and compressive strength at the different curing temperature

#### 4. 5. 2. 3 養生温度の異なる高炉セメントの反応が圧縮強度に及ぼす影響

本項では、伝導型熱量計で得られたデータから、養生温度の異なる BFS の反応が圧縮強度に及ぼす影響について考察を行う。

まず、Fig. 4-5-5 に本項における全水準の積算発熱量と圧縮強度の関係を示す。Fig. 4-5-4 で示した通り、養生温度の違いにより、C においては同一の反応度において圧縮強度に違いが生じた。また、Fig. 4-5-5 に示す通り、BFS を置換した系では、同じ養生温度の C と比較して積算発熱量が同一であっても、圧縮強度が同等以上となる傾向が得られた。この傾向は、積算発熱量が約 250(J/g)以降からより顕著になった。この現象は、BFS の置換により、水和物が変化した影響が加わっているためであると考えられる。

次に、Fig. 4-5-6 に積算発熱量と全空隙率の関係を示す。養生温度が 30°C の系で一部関係が外れる点があるが、同一の積算発熱量であれば、全空隙率は概ね同一であった。ここで、Fig. 4-5-2 および Fig. 4-5-6 から、積算発熱量が同じであれば全空隙率は概ね同一である一方、全空隙率と圧縮強度の関係は異なるため Fig. 4-5-5 で示した傾向の裏付けとなると考えられる。

以上より、高炉セメントの反応が圧縮強度に与える影響因子については、PC の養生温度、BFS の養生温度、BFS の反応による水和物の変化が考えられた。

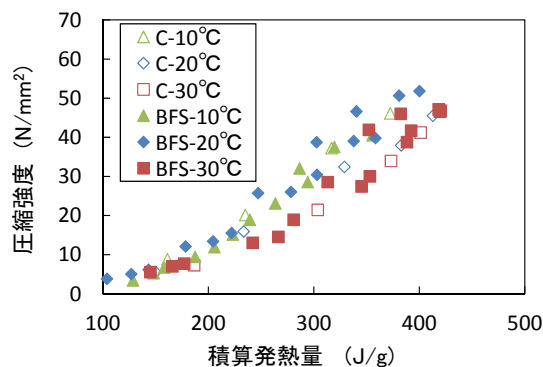


Fig. 4-5-5 Relationship between the cumulative heat and porosity at the different curing temperature

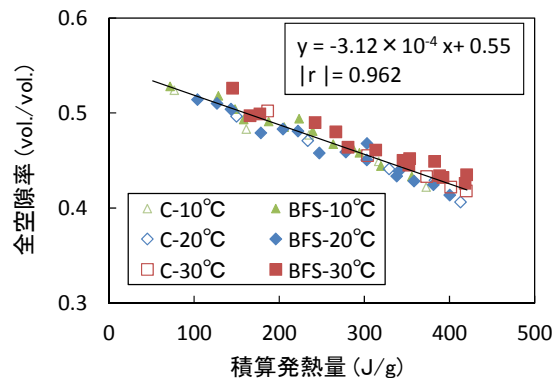


Fig. 4-5-6 Relationship between the cumulative heat and porosity at the different curing temperature

#### 4. 5. 2. 4 積算発熱量の分配による反応が圧縮強度に与える影響因子に関する考察

本項では、PC と BFS がそれぞれ影響を及ぼす積算発熱量を求め、養生温度が異なる場合に、PC と BFS それぞれの反応が圧縮強度に与える影響因子の整理を行う。本項でも、4.3 項で検討した積算発熱量の分配の考え方を用いて考察を行った。

4.5.2.2 項、4.5.2.3 項の考察に基づき、高炉セメントの反応が圧縮強度に及ぼす影響因子には、PC の反応が強度に与える影響の温度係数(以下  $\beta_1$ )、 BFS の反応が強度に与える影響の温度係数(以下  $\beta_2$ )、 BFS の化学組成や粉末度により決まる材料定数(以下  $\gamma$ )があると考え。これらの影響因子を 4.3 項の手法で分配した積算発熱量を使用して求める手法を次の a)～c)に示す。

- Fig. 4-5-4 の PC 単独の系において、横軸を( $\beta_1 \times H_c$ ) に換算し、C-20°Cの  $\beta_1$  を 1.00 とする。このとき、10°C養生と 30°C養生の系を C-20°Cと同一の指数関数上で整理した際に、相関係数が最も高くなる値として各養生温度の  $\beta_1$  を決定する。
- Fig. 4-5-5 から 20°C養生の系を抽出し、横軸を( $\beta_1 \times H_c + \beta_2 \times \gamma \times H_{BFS}$ ) に換算し、BFS-20°Cの系の  $\beta_2$  を 1.00 とする。このとき、BFS-20°Cの系を C-20°Cと同一の指数関数上で整理した際に、相関係数が最も高くなる値として  $\gamma$  を決定する。なお、 $\gamma$  は養生温度によって変化しない定数とする。
- Fig. 4-5-5 から 10°C養生と 30°C養生の系を抽出し、横軸を( $\beta_1 \times H_c + \beta_2 \times \gamma \times H_{BFS}$ ) に換算し、さらに a)で決定した  $\beta_1$  と、b)で決定した  $\gamma$  の値を用いる。このとき、10°C養生と 30°C養生の系を、C-20°Cと同一の指数関数上で整理した際に、相関係数が最も高くなる値として、各養生温度の  $\beta_2$  を決定する。

まず、a)の手法により、 $\beta_1$  の値について検討した結果を Fig. 4-5-7 に示す。10°C養生の  $\beta_1$  は 1.10 となり、30°C養生の  $\beta_1$  は 0.95 となった。この結果から、10°C養生の PC の反応が圧縮強度に及ぼす影響は、概ね 20°C養生の場合の 1.10 倍であり、30°C養生の PC の反応が圧縮強度に及ぼす影響は、概ね 20°C養生の場合の 0.95 倍であると考えられた。

次に、b)の手法により、材料定数 $\gamma$ の値を検討した結果を Fig. 4-5-8 に示す。Fig. 4-5-8 に示す通り、本研究で使用した BFS の材料定数 $\gamma$ は 1.40 と求められた。これは、BFS の反応が圧縮強度に及ぼす影響は PC の 1.40 倍であることを意味すると考えられた。

さらに、c)の手法から、Fig. 4-5-7 で求めた  $\beta_1$  および Fig. 4-5-8 で求めた  $\gamma$  ( $=1.40$ ) を用いて  $\beta_2$  を求めた結果を Fig. 4-5-9、Fig. 4-5-10 に示す。今回のように材料定数 $\gamma$ を一定として考えた場合、 $\beta_2$  の値から、10℃養生の BFS の反応が圧縮強度に及ぼす影響は、20℃養生の BFS の反応が圧縮強度に及ぼす影響の 0.80 倍となることが明らかとなり、これは 30℃養生の系でも同等であった。各係数を用いて全ての系を一つの図で整理した結果を Fig. 4-5-11 に示す。調合や養生温度に関わらず、基準となるセメントと同じ強度発現式で強度が推定できることが示された。

以上の結果より、PC は養生温度が高くなるほど、反応が圧縮強度に及ぼす影響は小さくなると考えられたが、BFS の場合は、20℃養生の場合に最も圧縮強度に及ぼす反応の影響が大きいと考えられる結果が得られた。この結果については、30℃養生の場合、PC と同様に空隙構造が変化する現象で説明ができると思われるが、10℃養生の傾向については、PC の傾向と異なる。この点に関しては、BFS の水和物の析出位置や水和物の化学組成などについて今後の検討が望まれる。

今回の検討結果より、今後、粉末度や化学組成の異なる系の反応と強度発現の関係を検討することにより、材料情報から $\gamma$ を推定することができる可能性がある。また、より広範な養生温度と圧縮強度の関係を求める事で、 $\beta_1$  や  $\beta_2$  に関しても工学的に有用な知見が得られると考えられる。

最後に、FA の系に対しても同様に試験体を作製し、養生温度の影響を整理した。その結果、Fig. 4-5-12 に示す通り、BFS と同じ手法で強度特性を推定できることが明らかとなった。

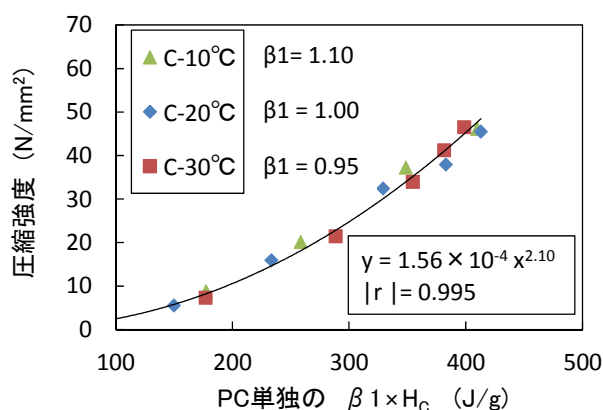


Fig. 4-5-7 Influence of reaction in different curing temperature on compressive strength

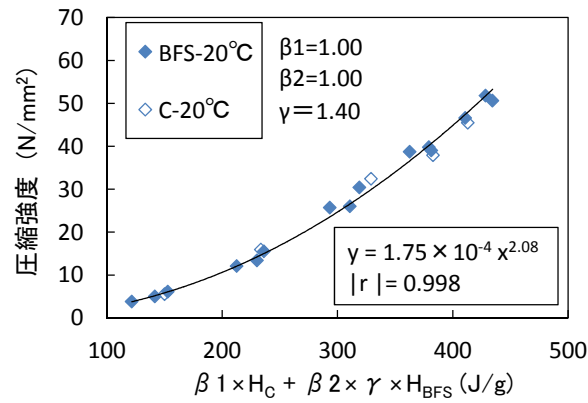


Fig. 4-5-8 Influence of reaction between PC and BFS at 20°C on compressive strength

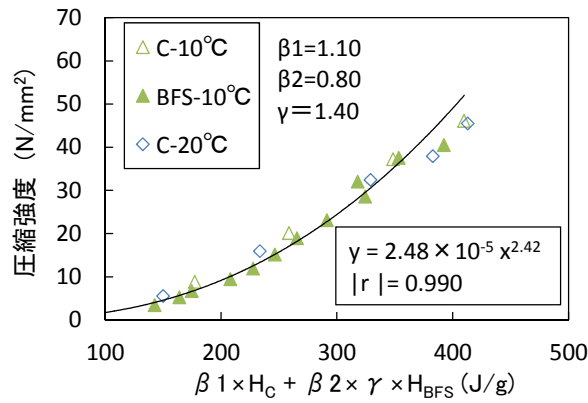


Fig. 4-5-9 Influence of reaction between PC and BFS at 10°C on compressive strength

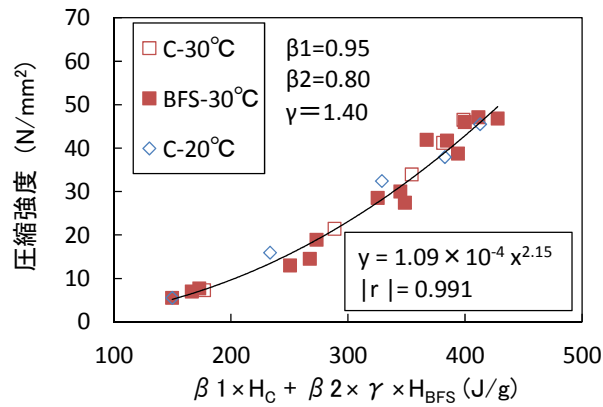


Fig. 4-5-10 Influence of reaction between PC and BFS at 30°C on compressive strength

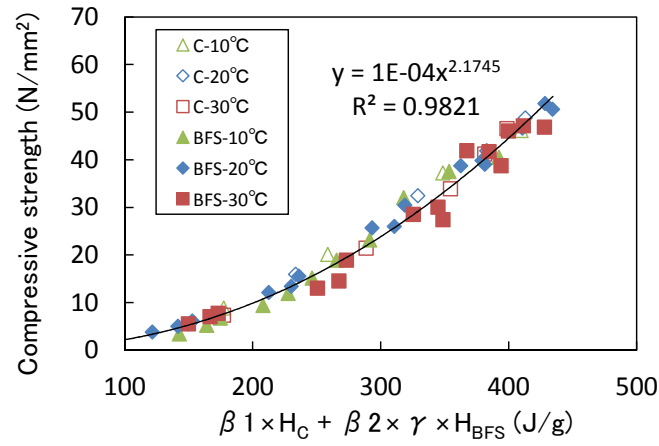


Fig. 4-5-11 Estimation of compressive strength in BFS system using temperature coefficient ( $\beta_1, \beta_2$ ) and material coefficient( $\gamma$ )

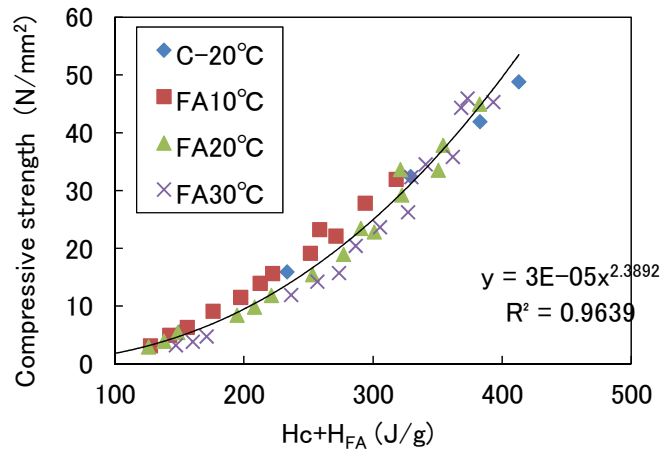


Fig. 4-5-12 Estimation of compressive strength in FA system using temperature coefficient ( $\beta_1, \beta_2$ ) and material coefficient( $\gamma$ )

#### 4. 6 伝導型熱量計による混合材の化学組成が異なる場合の強度特性の推定

4.5 までの検討では、BFS 1 種類 6 調査、FA 1 種類 3 調査の検討を行い、養生温度を考慮した伝導型熱量計による強度特性の推定手法を提案した。しかし、Table 4-6-1 に示す通り、国内と比較して国外の BFS の化学組成の幅は広い。そのため、化学組成が異なった場合にも、積算発熱量による強度特性の推定可能性に関する検討を行う必要があると考え、本項で検討をおこなった。

Table 4-6-1 Chemical composition of BFS in Japan and abroad

|               |      | Chemical composition (%) |                                |                                |       |       |                   |                  |                 |         |          |
|---------------|------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------------------|------------------|-----------------|---------|----------|
|               |      | SiO <sub>2</sub>         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | Ig.loss | Basicity |
| JAPAN<br>*1   | Max. | 34.41                    | 16.18                          | 0.18                           | 43.91 | 6.68  | 0.26              | 0.44             | 0.03            | 1.76    | 1.94     |
|               | Min. | 31.69                    | 13.80                          | 0.74                           | 40.70 | 3.86  | 0.15              | 0.20             | 2.92            | 0.00    | 1.81     |
|               | Ave. | 33.19                    | 14.45                          | 0.36                           | 42.43 | 5.78  | 0.22              | 0.31             | -               | 0.51    | 1.88     |
| Another<br>*2 | Max. | 42.20                    | 17.54                          | 2.75                           | 43.20 | 15.40 | 0.67              | 1.47             | 3.21            | 3.00    | 1.91     |
|               | Min. | 32.29                    | 5.85                           | 0.18                           | 33.90 | 0.66  | 0.01              | 0.15             | 0.04            | 0.00    | 1.25     |
|               | Ave. | 35.83                    | 11.31                          | 0.83                           | 39.69 | 7.91  | 0.29              | 0.57             | -               | 1.12    | 1.65     |

\*1:建築学会高炉スラグ微粉末の指針から

\*2:Investigation of CCR(Cement & Concrete Research Vol.37-43) & ACI(ACI Material Journal Vol.107-110)

##### 4. 6. 1 使用材料

BFS は、Table 4-6-2 に示す化学組成の BFS を用いた。3000、4000、6000 は、粉末度の違う日本の BFS である。また、B、L、E は海外産の粉末度が約 4000 のものである。これらの BFS を用いて、Table 4-6-4 に示す材料組成になるように、水結合材比 0.5 で材料を練混ぜ、4.4 項と同じ試験方法で圧縮強度、伝導型熱量計による反応熱の測定を行った。

FA は、Table 4.6.3 に示す化学組成の国や産地の異なる 4 種類を用いた。Table 4-6-5 に示す材料組成になるように水結合材比 0.5 で材料を練混ぜ、4.4 項と同じ試験方法で圧縮強度、伝導型熱量計による反応熱の測定を行った。なお、記号 K の FA は Ca 量が 10%を超えていることに特徴がある。

Table 4.6.2 Chemical composition of various BFS

| Type | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (%) |                  |                                |                                |       |       |                 |                   |                  |                  |                               |      |       |
|------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|-------|
|      |                                 |                                | Ig.loss                  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | Cl    |
| C    | 3.16                            | 3430                           | 0.71                     | 21.31            | 5.09                           | 3.16                           | 65.44 | 1.01  | 2.02            | 0.32              | 0.41             | 0.25             | 0.14                          | 0.1  | 0.006 |
| 3000 | 2.89                            | 3380                           | 0.14                     | 34.58            | 13.92                          | 0.42                           | 42.96 | 6.33  | 0.04            | 0.22              | 0.33             | 0.54             | -                             | 0.23 | -     |
| 4000 | 2.88                            | 4230                           | 0.03                     | 33.63            | 14.88                          | 0.50                           | 42.15 | 6.52  | 0.26            | 0.22              | 0.30             | 0.57             | -                             | 0.25 | -     |
| 6000 | 2.89                            | 5420                           | 0.15                     | 33.96            | 14.42                          | 0.71                           | 42.53 | 6.34  | 0.04            | 0.23              | 0.34             | 0.51             | -                             | 0.25 | -     |
| B    | 2.91                            | 4200                           | 0.23                     | 36.16            | 13.80                          | 0.36                           | 42.44 | 4.23  | 2.10            | 0.23              | 0.46             | 0.59             | 0.02                          | 0.36 | -     |
| L    | 2.90                            | 3730                           | 0.00                     | 31.16            | 16.11                          | 0.43                           | 38.02 | 11.28 | 0.02            | 0.37              | 0.36             | 1.77             | 0.01                          | 0.41 | -     |
| E    | 2.89                            | 4040                           | 0.81                     | 31.30            | 15.52                          | 0.42                           | 40.25 | 7.75  | 1.40            | 0.30              | 0.46             | 1.21             | -                             | 0.20 | -     |

Table 4.6.3 Chemical composition of various FA

| Materials | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |      |                 |                   |                  |                  |
|-----------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|
|           |                                 |                                | Ig.loss                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> |
| T         | 2.22                            | 3830                           | 2.58                          | 52.84            | 31.51                          | 3.99                           | 2.90  | 0.84 | 0.43            | 1.08              | 0.89             | 2.01             |
| K         | 2.43                            | 3720                           | 2.43                          | 47.06            | 21.00                          | 9.91                           | 10.40 | 3.33 | 1.06            | 2.50              | 1.36             | 0.85             |
| I         | 2.23                            | 4370                           | 2.63                          | 55.13            | 31.82                          | 2.32                           | 1.89  | 1.11 | 0.15            | 1.01              | 0.59             | 1.67             |
| R         | 2.36                            | 3760                           | 1.39                          | 56.46            | 22.56                          | 6.02                           | 6.15  | 1.30 | 0.68            | 0.61              | 0.59             | 1.07             |

Table 4.6.4 Cement compositions (BFS system)

| Designation | Cement composition (mass %) |          |
|-------------|-----------------------------|----------|
|             | PC                          | BFS      |
| Control (C) | 100                         | –        |
| 3000-50     | 50                          | 50       |
| 4000-50     | 50                          | 50       |
| 6000-50     | 50                          | 50       |
| B           | 80,60,40                    | 20,40,60 |
| L           | 80,60,40                    | 20,40,60 |
| E           | 80,60,40                    | 20,40,60 |

Table 4.6.5 Cement compositions (FA system)

| Designation | Cement composition (mass %) |          |
|-------------|-----------------------------|----------|
|             | PC                          | FA       |
| Control (C) | 100                         | –        |
| T           | 90,80,70                    | 10,20,30 |
| K           | 90,80,70                    | 10,20,30 |
| I           | 90,80,70                    | 10,20,30 |
| R           | 90,80,70                    | 10,20,30 |

#### 4. 6. 2 実験結果および考察

得られた積算発熱量および圧縮強度の実験値を用いて、4.3 項の積算発熱量の分離の考え方をを用い、さらに 4.4 項で得た BFS の材料定数( $\gamma=1.40$ )を用いて積算発熱量から強度特性を推定可能か検証した。

Fig. 4-6-1 に、BFS の粉末度が異なる場合および化学組成が異なる場合の検討結果を示す。また、すべてのデータをまとめたものを Fig. 4-6-2 に示す。粉末度や化学組成が変わった場合においても、本実験範囲においては、BFS の材料定数 $\gamma$ は概ね 1.40 で C と同等の関係となることが明らかとなった。なお、さらに広い範囲の化学組成の BFS や、置換率がさらに大きくなった場合は係数が異なる可能性があり、今後の課題であるが、本研究により、広範囲の BFS を積算発熱量から評価可能となったと考えられる。

次に、FA の種類が異なる場合の検討結果を Fig. 4-6-3 に示す。また、FA 系のすべてのデータをまとめたものを Fig. 4-6-4 に示す。BFS 系の検討結果と同様、化学組成が変わった場合においても、本実験範囲においては、FA の材料定数 $\gamma$ は概ね 1.40 で C と同等の関係となることが明らかとなった。

以上の結果より、本研究で提案した手法により、養生温度・粉末度・化学組成が異なる BFS、FA において、積算発熱量を分離し、材料定数を用いることで、ベースとなるポルトランドセメントと概ね同じ強度推定式で積算発熱量を用いて強度特性の推定が可能であることが示された。

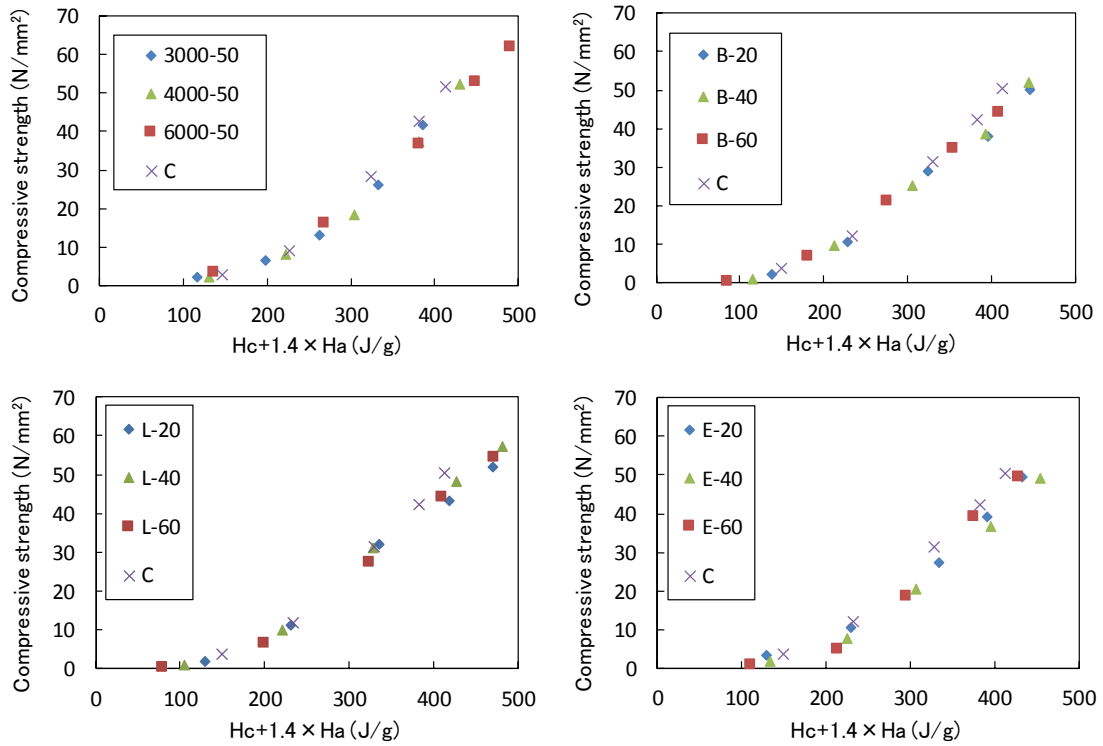


Fig. 4-6-1 Relationship between the cumulative heat and compressive strength at the different fineness and chemical composition of BFS

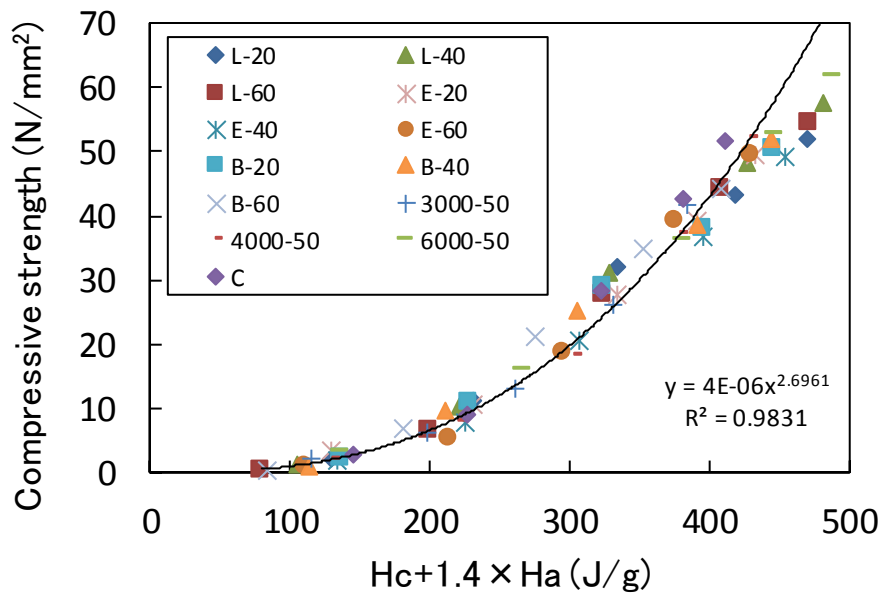


Fig. 4-6-2 Relationship between the cumulative heat and compressive strength at the different fineness and chemical composition for all data of BFS

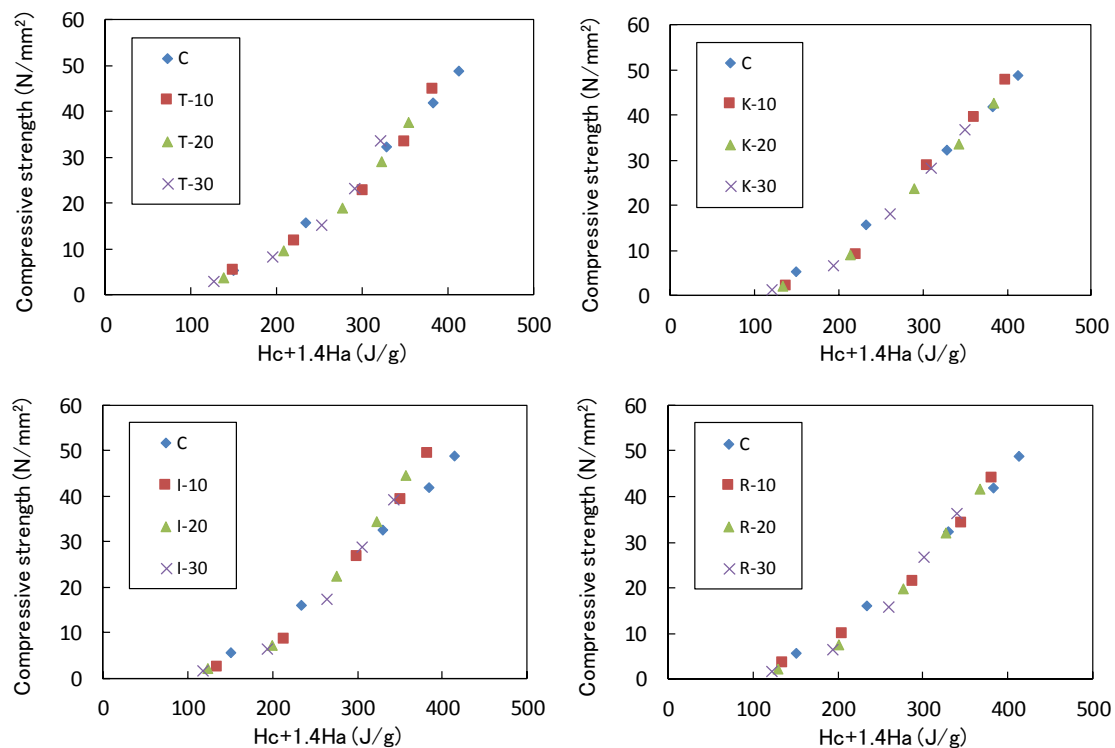


Fig. 4-6-3 Relationship between the cumulative heat and compressive strength at the different chemical composition FA

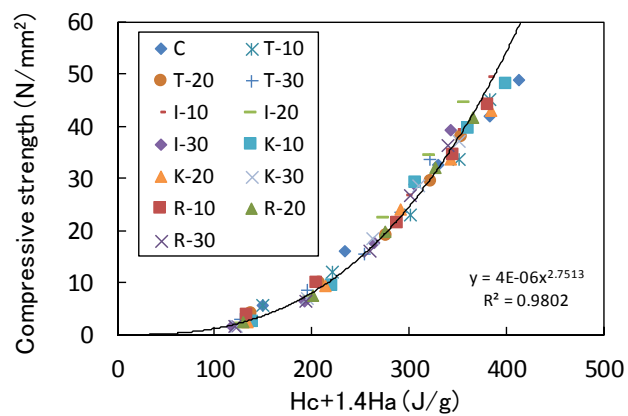


Fig. 4-6-4 Relationship between the cumulative heat and compressive strength at the different chemical composition for all data of FA

#### 4. 7 水和発熱量から算定したゲル空隙比を用いた考察

水結合材比の異なる系について強度特性を推定するためには、硬化体の組織を考慮することが必要となる。そこで、混合セメント系において積算発熱量からゲル空隙比を算定することで、強度特性が推定可能性が検討した。既往の研究を参照すると、高炉セメント系において、反応度から算出したゲル空隙比と強度の関係は、Fig. 4-7-1 に示す通り、やや異なる傾向にある。これは、空隙構造の違いであると既往の研究では説明されている。参考として、本研究においても、4.2 項の XRD/Rietveld 解析や選択溶解法で求めた高炉セメントの反応度を用いて相組成を算出し、圧縮強度と相組成の関係を求めた。その結果を Fig. 4-7-2 に示す。既往の研究と同様、本研究においても、BFS の置換率が大きくなるほど、反応度から求めたゲル空隙比と強度の関係性が異なることが確認された。

既往の研究での混合セメント系の微細構造と強度特性の関係を普通ポルトランドセメントと同一の関係性で整理する方法として、坂井らの検討によれば、CH が粗大な空隙を作るとして、CH の量を用いて補正を行っている。また、須田らは、圧縮強度は 50nm 以上の毛管空隙量と相関が高い<sup>34</sup> ことを利用して、提案した空隙構造モデルを用いて 50nm 以上の空隙量と強度の関係として再整理することで、評価が可能であるとしている。

しかし、どちらの方法においても、材料組成が変化した場合、相組成や空隙構造を再度分析し、再設定することが必要であるため、広範な材料に適用が難しいことに問題があった。

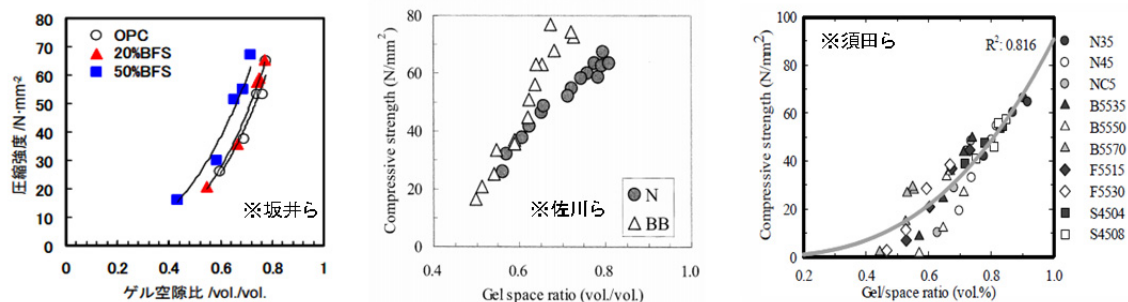


Fig. 4-7-1 Relationship between gel space ratio and compressive strength in past research

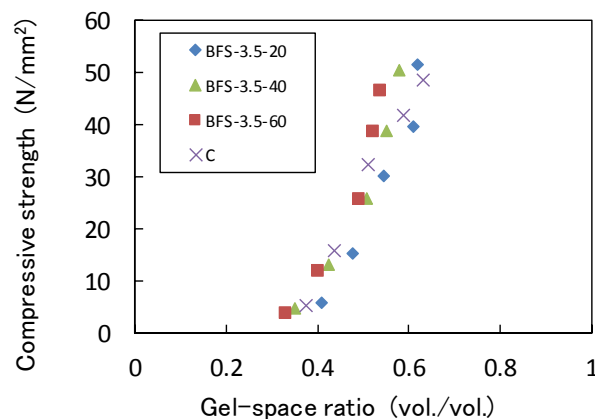


Fig. 4-7-2 Relationship between gel space ratio and compressive strength in this research

そこで、本項では、本章の混合セメント系の全てのデータを利用して、様々な材料組成の混合セメントの圧縮強度を水和発熱量から算出したゲル空隙比を用いて統一的に評価できる手法を検討した。

まず、簡単のため、式[4-7-1]に示す Ryshkewitch 式<sup>35</sup>を用いて圧縮強度と全空隙率の関係を考察する。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \times e^{-BP(t)} \quad [4-7-1]$$

ここに  $\sigma(t)$  : 圧縮強度 (N/mm<sup>2</sup>)  
 $\sigma_0$  : 空隙率が 0 の時の圧縮強度  
 $P(t)$  : 全空隙率  
 $B$  : 定数

Ryshkewitch 式によると、強度に及ぼす空隙率が同等であれば、圧縮強度は同等となる。そこで、式[4-7-2～4-7-8]により反応度を用いて水和物量を算出したのち、全空隙率を算定した。積算発熱量を用いた反応度の算定に用いるポルトランドセメント、混合材の終局発熱量は、Table 4-7-1 の通りとした。また、乾燥を経ない状態の水和生成物/反応したセメント体積比は、Breugel の調査によると、2.06～2.2 であるとされていることを参考に、本研究では、ポルトランドセメントの水和生成物/反応したセメント体積比は 2.2 と仮定し、式[4-7-4]とした。BFS を使用した場合にも、この時点では暫定で 2.2 と仮定し、式[4-7-5]とした。

算定した全空隙率と圧縮強度の関係を Fig. 4-7-3 に示す。また、4.3 項における、BFS 系の圧縮強度と全空隙率の実測値を Fig. 4-7-3 に示す。想定している乾燥条件が異なるため、X 軸のオーダーが異なるが、どちらの場合においても、圧縮強度と全空隙率の関係は、同様に異なる傾向が確認された。

$$\alpha_C = H_C / H_{C\infty} \quad [4-7-2]$$

$$\alpha_B = H_B / H_{B\infty} \quad [4-7-3]$$

$$V_{\text{hyd-C}} = 2.2 \times \alpha_C \times V_{C0} \quad [4-7-4]$$

$$V_{\text{hyd-B}} = 2.2 \times \alpha_B \times V_{B0} \quad [4-7-5]$$

$$V_C = (1 - \alpha_C) \times V_{C0} \quad [4-7-6]$$

$$V_B = (1 - \alpha_B) \times V_{B0} \quad [4-7-7]$$

$$V_{\text{pore}} = 1 - V_C - V_B - V_{\text{hyd-C}} - V_{\text{hyd-B}} \quad [4-7-8]$$

ここに ポルトランドセメント(c)と混合材(B)の反応度 ( $\alpha_C$ ,  $\alpha_B$ )

ポルトランドセメント(c)と混合材(B)の積算発熱量(J/g) ( $H_c$ ,  $H_B$ )  
 ポルトランドセメント(c)と混合材(B)の終局積算発熱量 ( $H_{c\infty}$ ,  $H_{B\infty}$ )  
 ポルトランドセメント(c)と混合材(B)水和物の生成量( $V_{hyd-c}$ ,  $V_{hyd-B}$ )  
 調合から求められる初期のセメントおよび混合材の体積割合 ( $V_{C0}$ ,  $V_{B0}$ )  
 残存ポルトランドセメント(c)量と残存混合材(B)量 ( $V_C$ ,  $V_B$ )  
 毛管空隙量( $V_{pore}$ )

Table 4-7-1 Ultimate calculation heat of hydration (J/g)

| H     | C     | M     | L     | BFS | FA  |
|-------|-------|-------|-------|-----|-----|
| 500.9 | 476.4 | 416.5 | 347.1 | 755 | 250 |

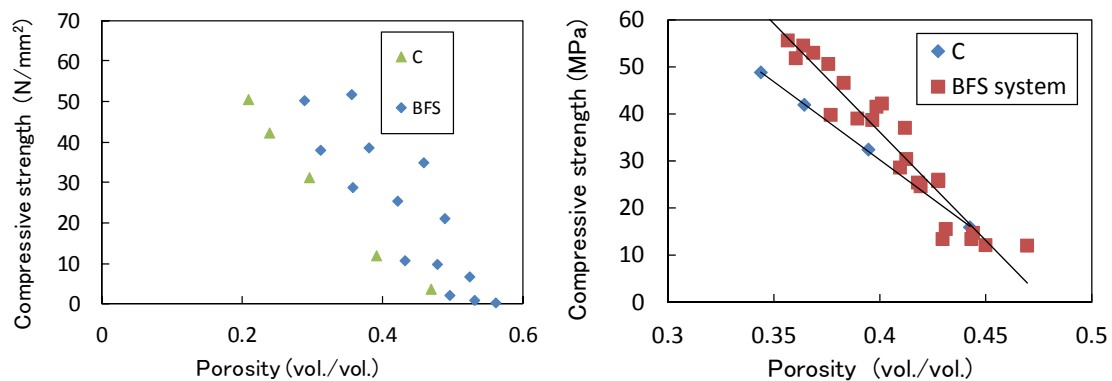


Fig. 4-7-3 Relationship between porosity and compressive strength

次に、この原因に関して考察する。既に 4.3 項に示した通り、BFS 由来に分離した積算発熱量と、補正係数( $\gamma=1.40$ )を用いることで、積算発熱量と圧縮強度の関係は結合材組成に関わらず、Fig. 4-7-4 の通り同等の関係とすることができる。この関係と上記の Ryshkewitch 式の Fig. 4-7-3 の関係の違いを考察する。 $H_B$  は式[4-7-3]から反応度を間接的に示すことができる。また、Fig. 4-7-4 において  $H_B$  に乗じられる材料定数 1.40 は、式[4-7-5]から、強度特性に与える水和物量  $V_{hyd-B}$  の量が、 $V_{hyd-C}$  と比較して 1.40 倍となっていると考えることができる。そこで、 $V_{hyd-B}$  を表す式[4-7-5]を、補正係数  $\gamma$  を用いて書き換えると、次の式[4-7-5]'の通りとなる。

$$V_{hyd-B} = \gamma \times 2.2 \times \alpha_B \times V_{B0} \quad [4-7-5]'$$

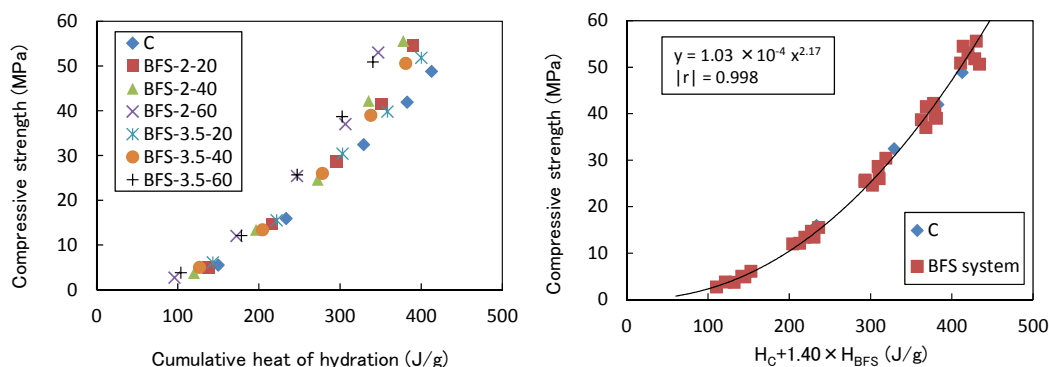


Fig. 4-7-4 Relationship between cumulative heat of hydration and compressive strength (4.3)

[4-7-5]式を使用して、Fig. 4-7-3 の全空隙率と圧縮強度の関係を書き換えると、次の Fig. 4-7-5 の通りとなる。

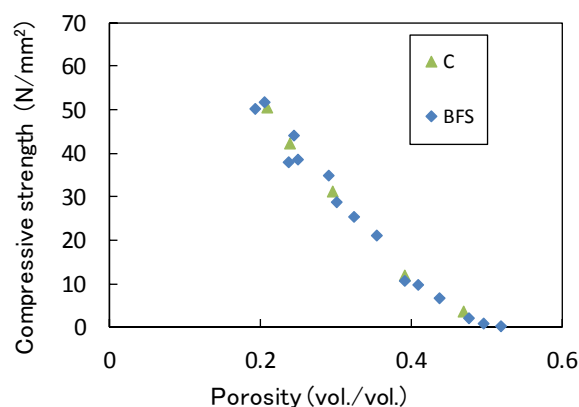


Fig. 4-7-5 Relationship between porosity and compressive strength calculated using material constants ( $\gamma$ )

Fig. 4-7-3 と比較すると、Fig. 4-7-5 に示す通り C と BFS で同等の関係性が得られた。そのため、4.3 項で求めた補正係数は、強度特性に与える水和生成物量の違い（毛管空隙量の充填能力の違い）を表していると考えられた。

ここまで、混合セメント系のセメント硬化体の全空隙率と圧縮強度の関係を示したが、セメント硬化体においては、全空隙率を算定する際もしくは空隙構造の分析を行う際には、乾燥工程を経た試料で行う必要があり、乾燥条件によりデータが異なることは、様々な研究によって言及されてきた。そのため、Fig. 4-7-6 に示した通り、乾燥条件によって全空隙率は異なり、特に混合セメント系では、RH11%のような比較的弱い乾燥条件では、ポルトランドセメント系と近い関係を示すが、105°C乾燥のように乾燥条件を強くすると、全空隙率と強度の関係は、ポルトランドセメント系と比較して大きく異なる傾向を示す。この点に関しては、混合材から生成する水和物のゲル的性質がポルトランドセメント系と比較して異なるためであると考えられるが、本研究において、この点は詳細に検討せず、実験値から、実質的に強度特性に及ぼす空隙率が異なるとして算定した。

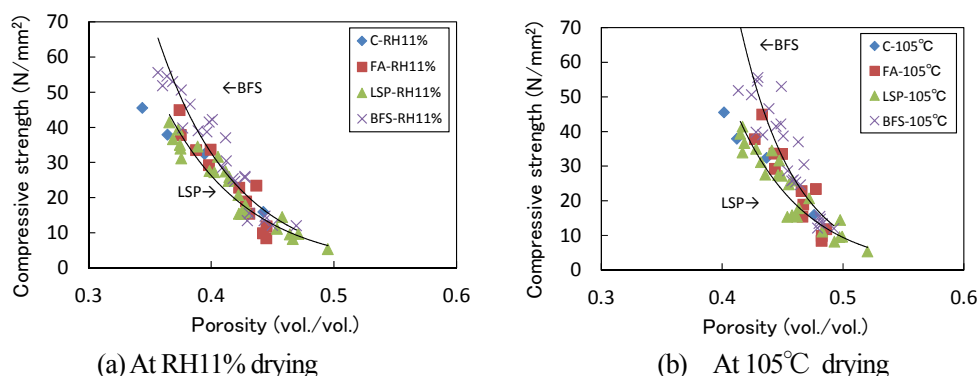


Fig. 4-7-6 Difference in porosity depending on drying conditions

さらに、水和物量も含めたより本質的な反応度と強度特性の関係について考察するため、式[4-7-9]、[4-7-10]に示す、Powers のゲル空隙比理論により、考察を行った。なお、ゲル空隙比を用いることで初期の水の量を空隙量として考慮できるため、水セメント比が異なる場合の圧縮強度も算定可能となる。そこで、C および BFS-50 の水準において、水セメント比が 40、50、60 と異なる系の積算発熱量と強度特性の検討も追加で実施し、ゲル空隙比と強度特性の関係を検討した。使用した材料定数  $\gamma$  は Table 4-7-2 に示す通りである。

$$X = \frac{V_{\text{hyd}}}{(V_{\text{hyd}} + V_{\text{pore}})} \quad [4-7-9]$$

$$\sigma = \sigma_0 X^N \quad [4-7-10]$$

ここに

$X$  : ゲル空隙比(vol./vol.)  
 $\sigma$  : 強度(N/mm<sup>2</sup>)、  
 $\sigma_0$  : 終局強度(N/mm<sup>2</sup>)  
 $N$  : 定数

Table 4-7-2 Used material constant ( $\gamma$ )

| Lime stone | Blast furnace slag | Fly ash |
|------------|--------------------|---------|
| 0.95       | 1.40               | 1.40    |

まず、強度特性に及ぼす水和生成物量の材料定数  $\gamma$  を用いない場合の結果を Fig. 4-7-7 群に示す。BFS や FA の置換率が大きくなるほど、それぞれの実験水準において、C の傾向とは異なる傾向となることが確認された。

次に、強度特性に及ぼす水和生成物量の材料定数  $\gamma$  を用いて、ゲル空隙比を算定した結果を Fig. 4-7-8 群に示す。BFS や FA の置換率、化学組成、水セメント比、ベースとなるポルトランドセメント種類に関わらず、混合セメント用に改良した材料定数を用いたゲル空隙比理論を用いることで同一の曲線で強度特性が推定可能となることが示された。

最後に、本実験で提案した推定式を用いて、強度特性を推定したすべての結果をまとめたものを Fig. 4-7-10 に、実測値と予測値の違いを Fig. 4-7-11 に示す。標準偏差が 3.5N/mm<sup>2</sup> の誤差で強度特性が推定できることが明らかとなり、混合セメントの品質評価および強度の推定に対して有用であることが示された。

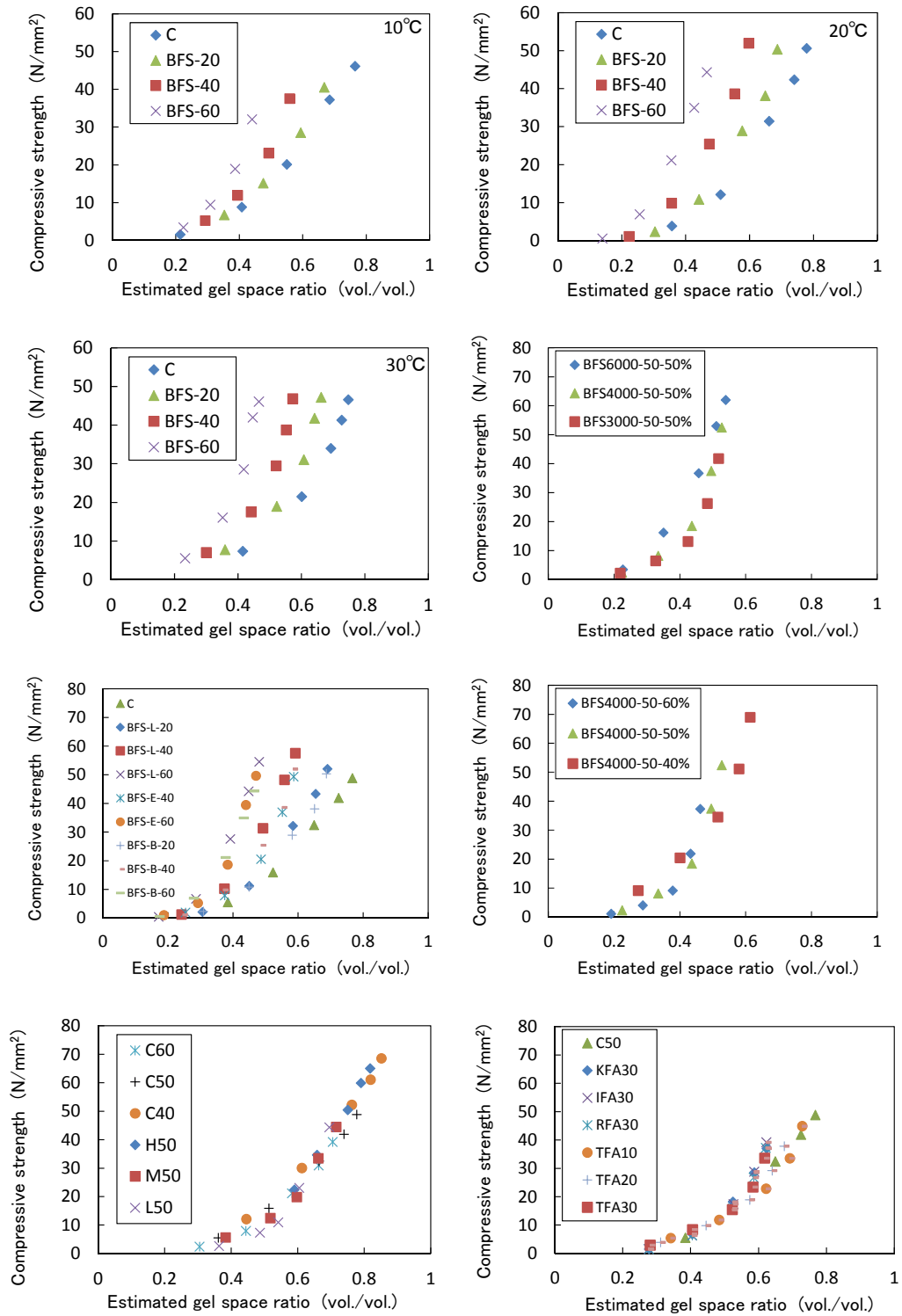


Fig. 4-7-7 Relationship between estimated gel space ratio and compressive strength  
(Not using material constant  $\gamma$ )

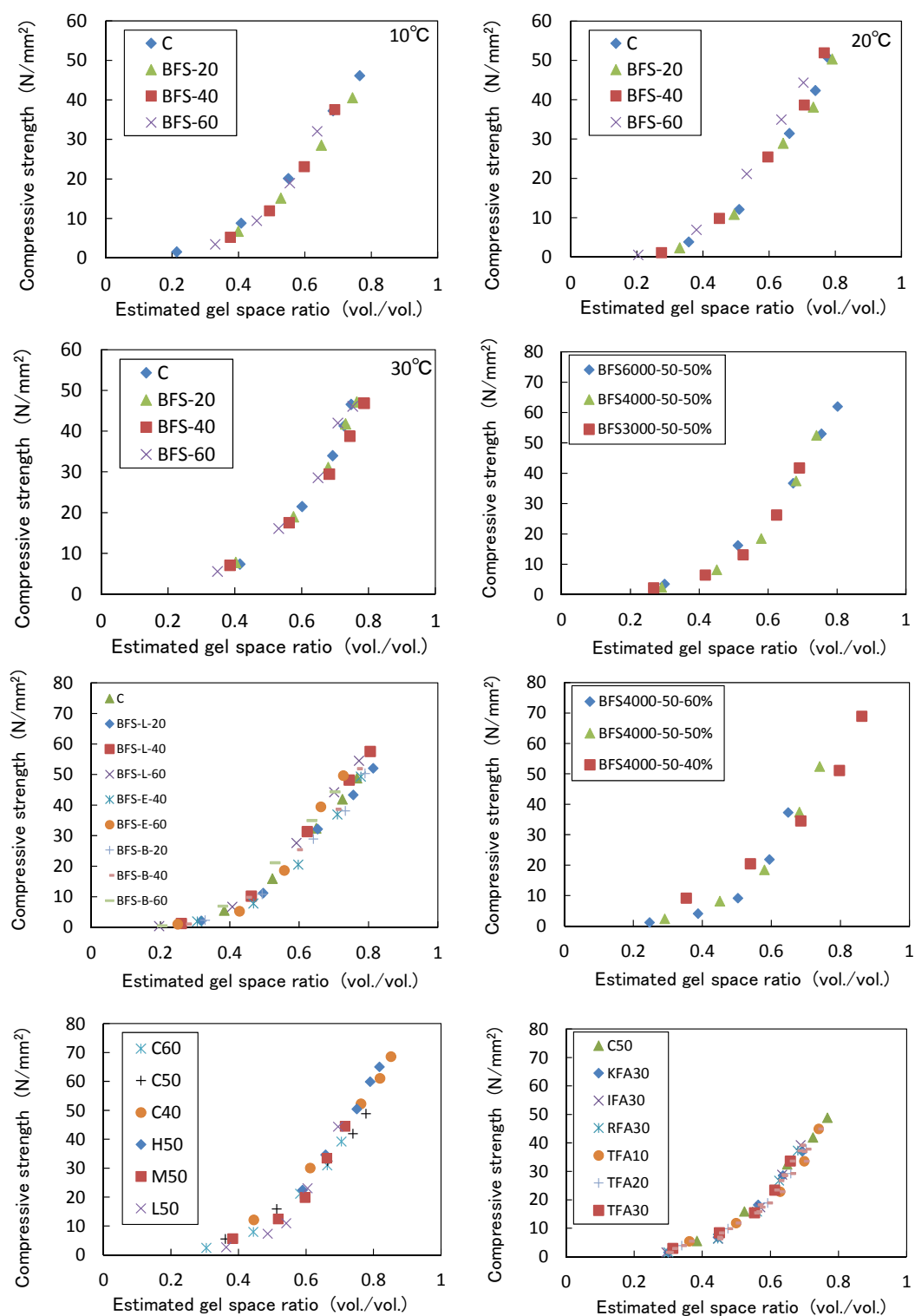


Fig. 4-7-8 Relationship between estimated gel space ratio and compressive strength  
(using material constant  $\gamma$ )

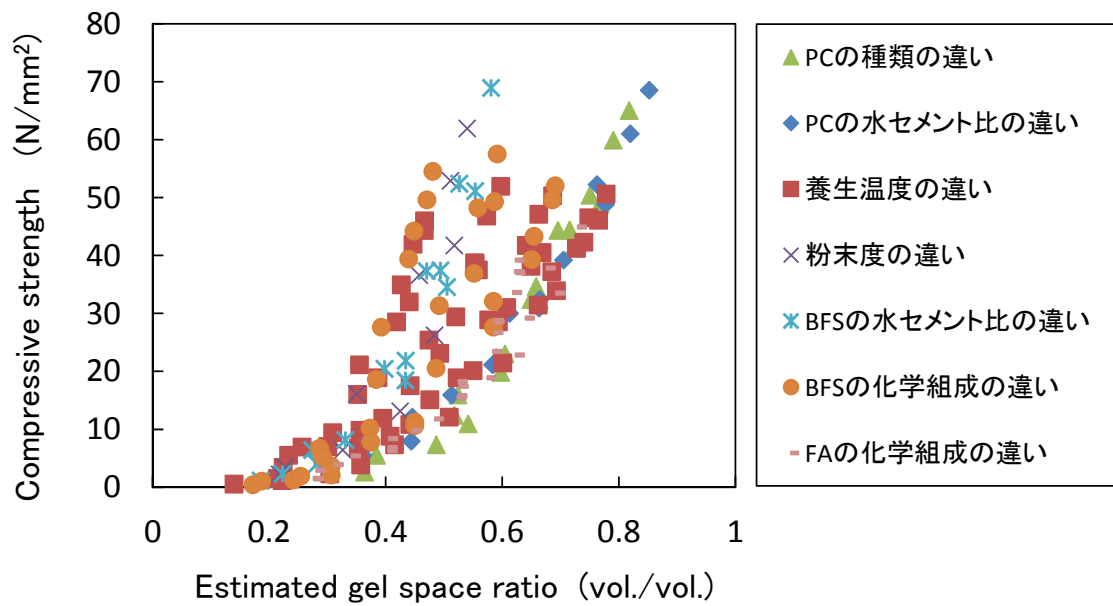


Fig. 4-7-9 Relationship between estimated gel space ratio and compressive strength for all data  
(Not using material constant  $\gamma$ )

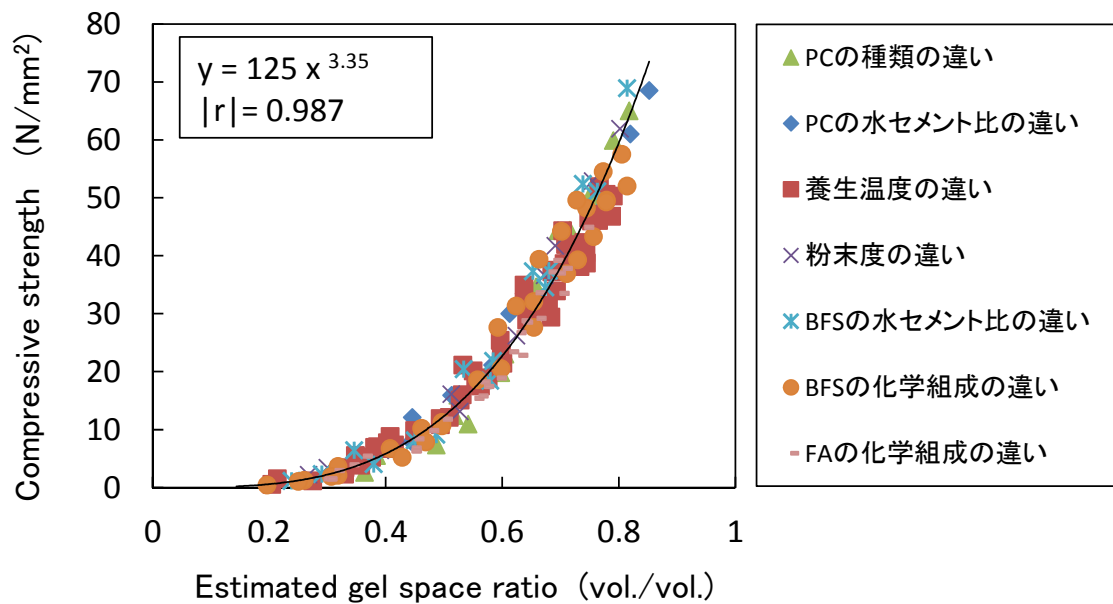


Fig. 4-7-10 Relationship between estimated gel space ratio and compressive strength for all data  
(using material constant  $\gamma$ )

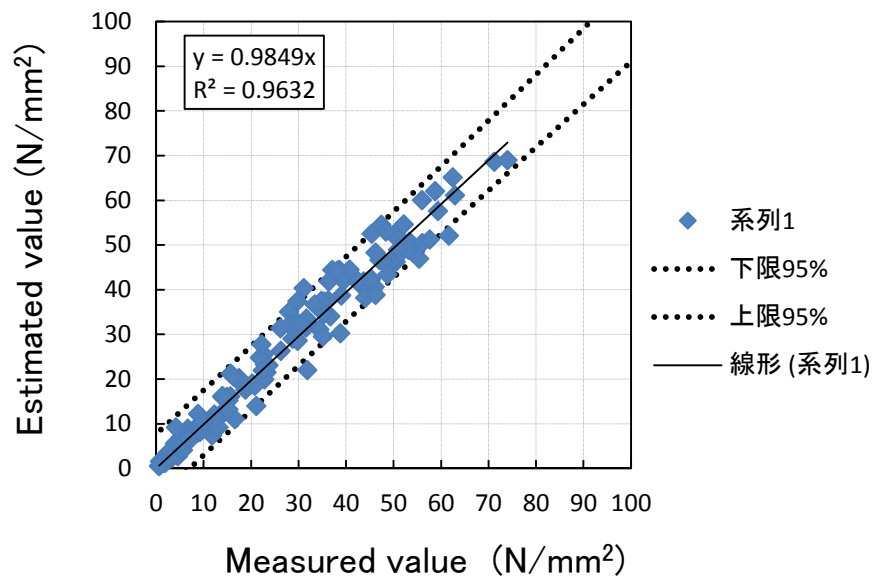


Fig. 4-7-11 Difference between measured value and estimated value

#### 4. 8 まとめ

本章では、既往の研究では測定がなされていなかった材齢7日以降の水和発熱量を伝導型熱量計により連続的に取得し、混合セメントの水和発熱量と強度特性の関係性を詳細に検討すると共に、積算発熱量から強度特性を評価する手法を構築した。以下にまとめを示す。

4. 2項では、鉱物組成の異なる4種類のポルトランドセメントを用い、水和発熱量の測定、圧縮強度と空隙率の測定、反応度と相組成の分析を行い、相互の関係について検討を加えた。その結果、空隙率と圧縮強度には相関関係があったが、相組成より決定したゲル空隙比を利用することでより相関が高い圧縮強度の推定が可能なことを示した。また積算発熱量からゲル空隙比を算定する手法を提案し、鉱物組成の違うポルトランドセメントにおいて、水和発熱量から圧縮強度が推定可能であることを示した。

4. 3項では、伝導型熱量計による連続測定 of データを利用して、混合セメントの反応をポルトランドセメント由来と混合材由来に分離する手法を提案した。分離した積算発熱量と、各材齢におけるポルトランドセメントおよび混合材の反応度を比較することで積算発熱量から混合材の反応度を推定できることを示した。

4. 4項では、4. 3項で構築した積算発熱量の分離方法を用い、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末をそれぞれ用いた混合セメントにおいて、材齢1日から材齢28日までの伝導型熱量計で得られた積算発熱量と圧縮強度の関係について検討した。その結果、混合材の種類に依存した圧縮強度への影響度の違いがあることが明らかとなり、影響度の違いを材料定数として定量化することで、積算発熱量から圧縮強度を推定可能とした。

4. 5項では、4. 4項の強度推定手法を、養生温度が異なる場合の積算発熱量が強度特性へ与える影響度を明らかにすることで拡張した。さらに4. 6項では、4. 4項の強度推定手法を、混合材の化学組成や粉末度が異なる場合に積算発熱量が強度特性に与える影響を明らかにすることでさらに拡張した。

4. 7項では、水セメント比の異なる場合にも水和発熱量から強度特性を推定可能とするため、従来、混合セメント系へは適用不可能であったゲル空隙比理論の改良を試みた。混合材を使用した場合、反応度に対する水和物の生成量がポルトランドセメント系よりも多いことを実験データから示し、その現象は4. 6項までに決定した材料係数で定量的に表せることを示した。その結果、ポルトランドセメントの種類、混合材の種類、粉末度、化学組成、混合材量、水セメント比をパラメータとした場合の混合セメントにおいて、同一の強度推定式で圧縮強度を推定可能とする手法を提案した。

## 参考文献

- <sup>1</sup> 羽原俊祐：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)
- <sup>2</sup> 依田侑也、寺本篤史、黒田泰弘、新大軌：コンダクションカロリメーターを使用した海外セメントの品質評価手法、セメント・コンクリート論文集、pp.116-122 (2013)
- <sup>3</sup> 中野錦一：概説/超低発熱セメント、セメント・コンクリート、No.563、pp.2-12 (1994)
- <sup>4</sup> V. Kocaba, E. Gallucci and K. L. Scrivener : Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, 42(3), pp.511-525 (2012)
- <sup>5</sup> 坂井悦郎、井本晴丈、大門正機：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)
- <sup>6</sup> 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)
- <sup>7</sup> 須田裕哉、斎藤豪、佐伯竜彦：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)
- <sup>8</sup> T.C.Powers : Structure and physical properties of hardened Portland cement, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.41, No.1, pp.1-6 (1958)
- <sup>9</sup> 内川浩：混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合材の効果<その2>、セメント・コンクリート No. 484、pp.81-93 (1987)
- <sup>10</sup> R.F.Feldman, J.J.Beaudoin: Microstructure and Strength of hydrated Cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.6, pp.389-400 (1976)
- <sup>11</sup> 根本裕規、梶田佳寛、杉山央、李榮蘭：セメントの鉱物組成がコンクリート強度発現に及ぼす影響に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.33、No.1 (2011)
- <sup>12</sup> John J. Hughes, Pavel Trtik: Micro-mechanical properties of cement paste measured by depth-sensing nanoindentation: a preliminary correlation of physical properties with phase type, *Materials Characterization*, No.53, pp.223-231 (2004)
- <sup>13</sup> H.F.W.Taylor : *Cement Chemistry* 2<sup>nd</sup> Edition (1997)
- <sup>14</sup> K.V.breugel : Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, Ph.D thesis 2nd ed., TU Delft (1997)
- <sup>15</sup> 須田裕哉、佐伯竜彦、斎藤豪：温度・湿度の変化がC-S-Hの組成および密度に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、Vol. 67、No. 1、pp.157-164 (2013)
- <sup>16</sup> R. Hooton and C. Rogers : Determination of slag and fly ash content in hardened concrete, *Cem. Concr. Aggr.* 17, pp.55-60 (1995)
- <sup>17</sup> Kondo R. and Ohsawa, S.: Studies on a method to determine the amount of granulated blast-furnace slag in cement Proc. of the 5th Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokyo. IV, pp.255-262 (1969)
- <sup>18</sup> K. Luke and F.P. Glasser : Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements, *Cem. Concr. Res.*, 17 (2), pp.273-282 (1987)
- <sup>19</sup> W.J. French, *Concrete petrography: a review*, *Quarterly Journal of Engineering Geology*, p.24 (1991)
- <sup>20</sup> A.R. Brough and A. Atkinson : Automated identification of the aggregate-paste interfacial transition zone in mortars of silica sand with Portland or alkali-activated slag cement paste, *Cem. Concr. Res.*, 30 (6), pp.849-854, (2000)
- <sup>21</sup> X. Feng, E.J. Garboczi, D.P. Bentz, P.E. Stutzman and T.O. Mason : Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure, *Cem. Concr. Res.*, 34(10), pp.1787-1793 (2004)
- <sup>22</sup> 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)
- <sup>23</sup> 内川浩、宇智田俊一郎、岡村隆吉：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)
- <sup>24</sup> 市川高央、榎木隆、名和豊春：石膏および硫酸アルカリ存在下におけるエーライトおよびC<sub>3</sub>Aの水和に及ぼす温度の影響、セメント・コンクリート論文集、Vol.52、pp.54-61 (1998)

- 
- <sup>25</sup> 日本コンクリート工学協会石灰石微粉末研究委員会：石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム委員会報告書・論文集、p14、(1998)
- <sup>26</sup> J.J.Beaudoin, V.S.Ramachandran: Cement and Concrete Research, Vol.5, pp.617-630 (1975)
- <sup>27</sup> 小早川真、羽原俊祐：フライアッシュのポゾラン反応による硬化体の空隙・組織の変化、コンクリート工学年次論文集、Vol.23、No.2、pp.97-102 (2001)
- <sup>28</sup> セメント協会：セメント硬化体研究委員会報告書、pp.273-290 (2001)
- <sup>29</sup> 気象庁ホームページ、「平年値 平均気温 (°C) 通年」、  
<http://www.data.jma.go.jp/gmd/cpd/monitor/climfig/?tm=monthly&el=TanmMIn>
- <sup>30</sup> A Boumiz et.al : Mechanical Properties of Cement Pastes and Mortars at Early Ages Evolution with Time and Degree of Hydration, Advances Cement Based Material, pp.94-106 (1996)
- <sup>31</sup> 松下哲郎、平尾宙、丸山一平、野口貴文：リートベルト解析によるセメントの水和反応の定量解析、日本建築学会構造系論文集、Vol.73、pp1-8 (2008)
- <sup>32</sup> 依田侑也、相川豊、新大軌、坂井悦郎：鉱物組成が異なるセメントの水和発熱量と圧縮強度の関係、セメント・コンクリート論文集、Vol.68、pp.118-125 (2014)
- <sup>33</sup> 森本丈太郎、魚本健人：初期高温養生したポルトランドセメントの水和に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.17、No.1、pp.651-654 (1995)
- <sup>34</sup> 石田哲也、R.P.Chaube、岸利治、前川宏一：微視的機構に基づくコンクリートの自己収縮、乾燥収縮及びその複合に関する解析的検討、土木学会論文集、Vol. 37、No. 578、pp. 111-121 (1997)
- <sup>35</sup> Ryshkewitch, E.: Composition and strength of porous sintered alumina and zirconia, Journal of the American Ceramic Society, Vol.36, pp.65-68 (1953)

## 5章 水和反応モデルを利用した混合セメントの品質予測

### 5.1 はじめに

セメント・モルタル・コンクリートは、時間や環境に依存して物性値を変化させる。時間依存で変化する物性値を予測するためには、メカニズムの解明が必要であり、化学反応の速度論を考えることが重要である。そのため、様々なセメントの反応度や結合水量、水和熱などの物性値の分析結果に基づき、セメントの反応のモデル化を本質的に行う試みが多く行われている。代表的な水和反応モデルの概要は次の通りである。

近藤：近藤モデル<sup>1,2</sup>

- ・定温のエアライトの反応をモデル化
- ・誘導期まで、加速期、減速期、および減速期以降に分けて、それぞれの領域を数式化
- ・水和生成物を内部生成物と外部生成物とに分けて考える先駆的な研究

友澤：友澤モデル<sup>3,4</sup>

- ・セメントを単一組成として見なす
- ・近藤モデルの境界条件が不連続であったのに対し、反応の全ステージを4つのパラメータで一括で表す
- ・セメント粒子内の水濃度がFickの第一則を満たすとして、それに水和反応による水和物形成面と未反応面との境界層の速度を導入することで、反応速度を求める
- ・近藤モデルで困難であった温度依存性を導入

Breugel：HYMOSTRUC<sup>5,6,7</sup>

- ・鉱物組成や粒度分布、養生温度、調合
- ・経時的な水和発熱、水和率、空隙率、強度、自己収縮
- ・粒度分布をRosin-Rammler式、粒子の接触や含有、反応阻害等の粒子間の物理的相互作用を表現
- ・水和反応の温度依存性については、アレニウス則を利用

Bentz：CEMHYD3D<sup>8,9,10</sup>

- ・鉱物組成や粒度分布、調合や養生温度
- ・セルオートマトンの概念を用いた格子状モデル。セメント鉱物成分の溶解・拡散やセメント水和物の析出・成長を表現

前川、岸、石田：複合水和発熱モデル<sup>11,12,13</sup>

- ・基準水和発熱速度をあらかじめ成分ごとに規定し、これらを構成比率ごとに足し合わせる。任意の鉱物組成を持つセメントの水和反応速度を表現

- ・水和反応後期の反応速度の低減係数、粒度分布に応じた反応速度係数、各鉱物の温度依存性を実験結果との比較から工学的に設定
- ・セメント水和反応に寄与する各イオンの移動と反応について質量保存則を定式化

丸山：CCBM<sup>14,15</sup>

- ・鉱物組成、粒度分布、水セメント比および養生温度
- ・友澤モデルを基礎とし、粒度分布として Rosin-Rammler 式を利用し、セメント表面での水の反応、潜伏期における保護膜の形成・消失、水和生成物中の水とイオンの拡散の各律速項などを定式化
- ・粒子ごとにそれを囲む立方体を仮想し、立方体の中心にある球状のセメント粒子が水和反応により体積増加を起こすと、立方体表面に接触し、その後は粘土が変形するように立方体の隙間を埋めてゆくモデル

これらの水和反応モデルの中で、混合材も含めて反応をモデル化している事例としては、友澤モデルを拡張した玄ら<sup>16</sup>のモデル、複合水和発熱モデルを拡張した岸<sup>11</sup>や Luan ら<sup>17</sup>のモデル、Xiao ら<sup>18</sup>のモデルがある。一方、これらのモデルは混合材である高炉スラグ微粉末(以下 BFS)やフライアッシュ(以下 FA)の反応をあらかじめ仮定することで反応を推定しているが、混合材の化学組成が変わった場合や石灰石微粉末(以下 LSP)が混合された場合、再び反応度の実測値を求めて反応を仮定しなければならない。そのため、例えば様々な国や地域の化学組成の異なる BFS や FA、LSP に対応できないことに問題がある。

この問題に対して、本章では、混合材の粒度分布や化学組成の材料特性を初期値とし、混合セメントの反応を予測することで、物性の予測手法を提案する。また、混合材の化学組成が変化した場合には、2 章で提案した伝導型熱量計による混合材単体の促進反応試験の結果を利用して、混合材の水和反応モデルに及ぼす物理定数を再設定することで、混合セメントの物性の予測手法を提案する。

一方、実務においては、材料組成の不明な混合セメントを日々の工事で使用する必要がある。そこで、あらかじめ混合セメントの反応に及ぼす物理定数を把握し、初期値を設定する。また、日々の材料組成の微妙な違いに対しては、材齢 1 日程度の短期の水和発熱量を用いて、初期の材料組成の設定値を修正することで、長期の水和発熱量の予測を可能とする手法を提案する。

なお、既往のモデルにおいては、粒度分布は一定値もしくは、ロジックラムラー分布によって求めた値を使用しており、厳密には真値とは異なる。本論文では、相川らによって提案された粒度分布の実測値を直接使用できるモデルを用いて数値解析を行っている点にも特徴がある。

本章で提案する手法によって、コンクリートプラントに日常的に納入されるポルトランドセメントの組成や、混合材の組成がある程度変化した場合にも、本章で構築する水和反応モデルと 4 章で構築した強度評価式を利用することで、簡易的に強度特性が予測可能となる。

## 5. 2 粒度分布を考慮した水和反応モデル

本章で使用するベースとなる水和反応モデルについて記述する。ベースとなる水和反応モデルは、友澤が提案した式[5-2-1]によって示されるモデルを用いた<sup>3,4</sup>。

友澤のモデルは、Fig. 5-2-1 に示すような、初期半径  $r_0$ 、密度  $\rho_c$  のセメント粒子において、粒子内部の任意の  $r$  から反応面  $r_t$  に向かう水の流束を  $N_w(r)$ 、 $C_w(r)$  を水の濃度、 $D_e$  を有効拡散係数、 $k_r$  を反応速度係数とし、境界条件を  $r=r_t: C_w=C_{w\infty}$ 、 $r=R_t: C_w=C_{w\infty}$  とした場合に、フィックの第一法則と質量保存則を用いることで未反応率  $\alpha$  を用いた反応速度が導出される。

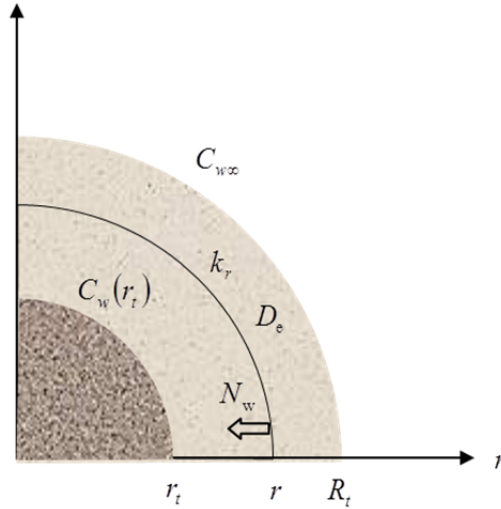


Fig. 5-2-1 Tomosawa model based on unreacted core model

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_c r_0^2} \frac{1}{\frac{1}{r_0\alpha^{2/3}} \left( \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) + \frac{\alpha^{-1/3} - (2-\alpha)^{-1/3}}{D_e}} \quad [5-2-1]$$

注水直後に、反応面で水の拡散を防ぐ層とその層の破壊が起こるとし、 $k_d$  を式[5-2-2]で現す。

$$k_d = \frac{B_d}{(1-\alpha)^{n_1}} + C_d(1-\alpha)^{n_2} \quad [5-2-2]$$

ここで、 $K_d$  : 保護層の物質移動係数

$B_d$  : 保護層で水の拡散を阻止する性質が形成されることを表す係数

$C_d$  : は保護層の破壊を表す係数

$D_e$  : 有効拡散係数

本検討では、ここで示した4つの定数を、水和反応モデル中の「物理定数」と表記する。なお、それぞれの係数は、20℃を基準としている。温度が異なる場合、絶対温度  $T(K)$  における各係数値は、アレニウス則を用いて[5-2-3]式により表現できるとする。

$$\begin{aligned}
k_r(T) &= k_r \exp\left[-\beta_2\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right] & B_d(T) &= B_d \sqrt{\frac{T}{293}} \\
C_d(T) &= C_d \exp\left[-\beta_1\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right] & D_E(T) &= D_E \exp\left[-\beta_3\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right]
\end{aligned} \quad [5-2-3]$$

さらに、有効拡散係数  $De$  はこのままでは反応後期における反応率が実測値よりも大きく計算される。これを修正するために、次のように  $De$  を  $\alpha$  の関数として、式[5-2-4]で現す。

$$D_e = D_E \left[ \ln \frac{1}{1-\alpha} \right]^2 \quad [5-2-4]$$

なお、反応率  $1-\alpha$  が  $1/e$  に達すると  $De$  は値  $D_E$  をとるように設定されている。

ここまでのモデルは、粒子径として一つの粒子径( $r_0$ )の反応を記述する式であるが、実際の粒子は、粒度分布をもつ。そこで、本研究では、セメント粒子の粒度分布  $f(r_i)$ を導入し、友澤モデルを拡張した、相川モデル<sup>9</sup>を利用した。相川モデルの概要を以下に示す。

粒度分布は、式[5-2-5]で規格化される。

$$\sum_i f(r_i) = 1 \quad [5-2-5]$$

ここで、 $r_i$  : 粒子  $i$  の半径

式[5-2-1]の友澤モデルを、粒度分布を考慮した系に適用するために、一般の粒度分布系に一般化する。すなわち、1 粒子のみの系から、粒度分布を持つ系に拡張した場合、式[5-2-6]で記述される。

$$-\sum_i f(r_i) \frac{d\alpha_i}{dt} = \frac{3C_{w\infty}}{\nu\rho_c} \sum_i \frac{f(r_i)}{r_i^2} \frac{1}{\frac{1}{r_i \alpha_i^{2/3}} \left( \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right) + \frac{\alpha_i^{-1/3} - (2-\alpha_i)^{-1/3}}{D_e}} \quad [5-2-6]$$

式[5-2-6]は、 $t$  について解くと、解は形式上、 $t = \text{func.}(-d\alpha/dt)$  となるが、 $t$  が  $\alpha$  の関数になっているので、異なる  $r_i$  のとき、同一の時間軸で重ねあわせることができない。

式[5-2-1]の粒子半径  $r_i$  の数値計算解は形式上次の式[5-2-7]の形で示すことができる。

$$-\frac{d\alpha(r_i, t)}{dt} \equiv \Phi(r_i, t) \quad [5-2-7]$$

$\Phi$ は形式上  $t$  の関数であるが、関数形で与えられているわけではない。 $\Phi$ を全ての粒子径  $r_i$  について重ねあわせることを可能とするため、Bessel 多項式による無限級数展開を行うことで、式[5-2-8]の通り近似を行った。式[5-2-8]は、円筒形状における拡散方程式の解析解<sup>20</sup>をもとに構成している。

$$\phi(r_i, t) = \frac{2}{t_m^2} \sum_{S=1}^{\infty} \frac{\nu_S^2 J_0\left(\frac{\nu_S}{t_m} t\right) \int_0^{t_m} \Phi(r_i, \lambda) J_0\left(\frac{\nu_S}{t_m} \lambda\right) \lambda d\lambda}{[J_0(\nu_S)]^2 (\nu_S^2 + h^2 t_m^2)} \quad [5-2-8]$$

ここで、 $\nu_S$  は式の[5-2-9]の解である。

$$\nu J_1(\nu) - h t_m J_0(\nu) = 0 \quad [5-2-9]$$

ここで  $h$  はフィッティングパラメータ、 $J_n(x)$  は Bessel 関数であり、式[5-2-10]で与えられる。

$$J_n(x) = \sum_{S=0}^{\infty} \frac{(-1)^S x^{n+2S}}{2^{n+2S} S! \Gamma(n+S+1)} \quad [5-2-10]$$

この手法により、 $\Phi(r_i, t)$  は  $t$  の関数となり、共通の時間軸  $t$  で重ねあわせることができるようになる。これにより、粒度分布をもつ場合のセメントの反応式は式[5-2-11]で表せる。

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^N f(r_i) \phi(r_i, t) \quad [5-2-11]$$

### 5. 3 水和反応モデルを用いた鉱物組成が異なる場合の反応の定式化

#### 5. 3. 1 使用材料

使用材料および発熱量のデータは、4.2 項で検討を行った 4 種類のポルトランドセメントを用いた。それぞれの材料の化学組成・鉱物組成・粒度分布・積算発熱量は次の Table 5-3-1～5.3.2、Fig. 5-3-1～5-3-3 に示す通りである。

なお、ポルトランドセメントは 4 つの鉱物組成( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ )を持つ。全体の反応速度は式 [5-3-1] で示される通り、それぞれの鉱物の反応速度の線形結合となり、反応速度から計算される積算発熱量についても同じく線形結合となると仮定した。反応率や積算発熱量の実測値と、水和反応モデルによる推定値を相互比較することで、水和反応モデルの物理定数を決定した。

$$-\frac{d\alpha_{All}}{dt} = -\frac{m_{C_3S}}{\rho_{C_3S}} \frac{d\alpha_{C_3S}}{dt} - \frac{m_{C_2S}}{\rho_{C_2S}} \frac{d\alpha_{C_2S}}{dt} - \frac{m_{C_3A}}{\rho_{C_3A}} \frac{d\alpha_{C_3A}}{dt} - \frac{m_{C_4AF}}{\rho_{C_4AF}} \frac{d\alpha_{C_4AF}}{dt} \quad [5-3-1]$$

ここで、 $m_i$  : それぞれの鉱物の質量

$\rho_i$  : それぞれの鉱物の密度

Table 5-3-1 Properties of cements

| Materials | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |      |                 |                   |                  |                 |
|-----------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|-----------------|
|           |                                 |                                | lg.loss                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Cl <sup>-</sup> |
| C         | 3.16                            | 3310                           | 0.62                          | 21.56            | 4.68                           | 2.98                           | 65.63 | 1.30 | 1.90            | 0.33              | 0.39             | 0.005           |
| H         | 3.13                            | 4570                           | 1.03                          | 20.42            | 5.07                           | 2.67                           | 65.36 | 0.97 | 2.99            | 0.31              | 0.30             | 0.005           |
| M         | 3.21                            | 3220                           | 0.47                          | 23.58            | 3.61                           | 4.28                           | 63.62 | 0.98 | 2.06            | 0.29              | 0.41             | 0.006           |
| L         | 3.22                            | 3470                           | 0.67                          | 26.77            | 2.58                           | 2.95                           | 63.06 | 0.58 | 2.37            | 0.18              | 0.30             | 0.003           |

Table 5-3-2 Mineral composition from XRD/Rietveld Analysis

| Materials | Mineral composition (mass %) |                  |                   |                  |      |      |             |
|-----------|------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------|------|-------------|
|           | C <sub>3</sub> S             | C <sub>2</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>3</sub> A | W2.0 | W0.5 | C $\bar{C}$ |
| C         | 65.7                         | 18.1             | 8.5               | 4.7              | 2.1  | 0.2  | -           |
| H         | 67.7                         | 12.3             | 6.0               | 8.2              | 2.2  | 2.6  | 1.1         |
| M         | 48.1                         | 36.4             | 11.0              | 2.3              | 0.4  | 1.6  | -           |
| L         | 26.5                         | 60.8             | 6.9               | 1.9              | 0.8  | 3.1  | -           |

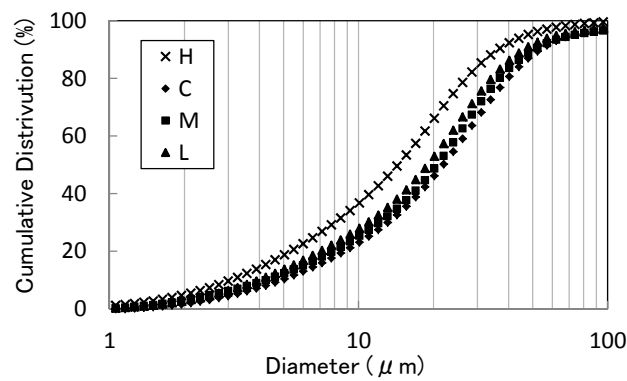


Fig. 5-3-1 Particle size distribution

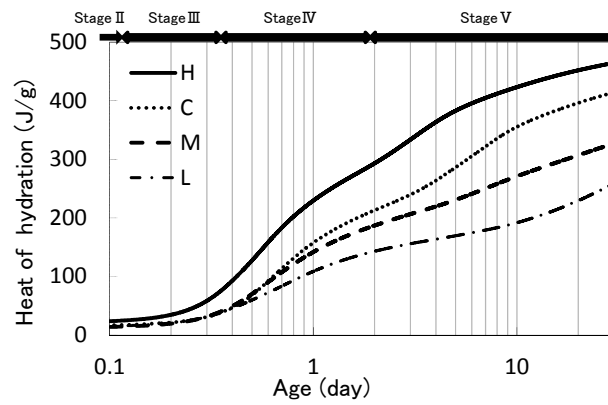


Fig. 5-3-2 Cumulative heat of hydration of Portland cement

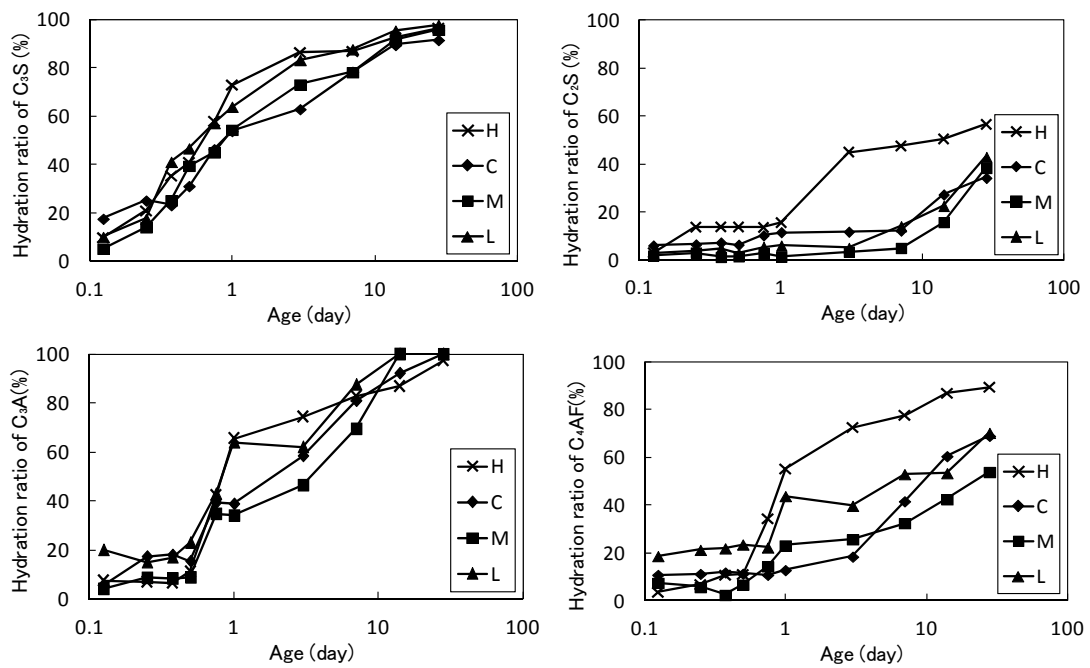


Fig. 5-3-3 Hydration ratio

### 5. 3. 2 数値解析結果

5.2 項で示した水和反応モデルを鉱物組成が異なる系に適用した。鉱物組成および粒度分布の実測値を初期値として用いて、鉱物組成の異なる 4 種のポルトランドセメントの反応を水和反応モデルにより数値解析し、実測値と重ね合わせて検証した結果を Fig. 5-3-5 に示す。全ての場合において、材齢 28 日までの解析値は、非常に実測値に近い値が得られた。また、Fig. 5-3-5~5-3-8 に、リートベルト解析によって求めた Fig. 5-3-3 の反応率の実測値と、今回の解析値を示す。反応率についても、H の  $C_2S$  と  $C_4AF$  においてやや違いが認められるが、実測値と解析値はよく一致し、本モデルを利用することで、精度良く求められていることが示された。

次に、鉱物毎の数値解析に用いた物理定数を Table 5-3-3 に示す。主に鉱物毎に、加速期以降の反応速度に影響を与える有効拡散係数 DE の値が大きく異なることが明らかとなった。ポルトランドセメントを構成する鉱物の中で、一般的に反応が最も早いとされる  $C_3A$  は最も DE 値が大きく、反応が最も遅いとされる  $C_2S$  が最も DE の値が小さくなった。

一方、既往の研究においては、鉱物組成が異なるポルトランドセメントの場合、同一材齢におけるそれぞれの鉱物の反応率は異なり、含有する鉱物量の影響を受けて反応率の時間依存性が変化することが示されている<sup>たとえば21</sup>。本研究では、工学的な使いやすさを重視し、この点においては既往の研究とやや違いがあるが、Fig. 5-3-4 に示した通り、反応に関わる鉱物の物理定数は変化せず、鉱物の反応速度は粒度分布によって変化するとした。その結果、同一の物理定数を使用しても非常に良い実測値と解析値の一致を示していることから、ポルトランドセメントの種類に関わらず、物理定数は同値を適用した。

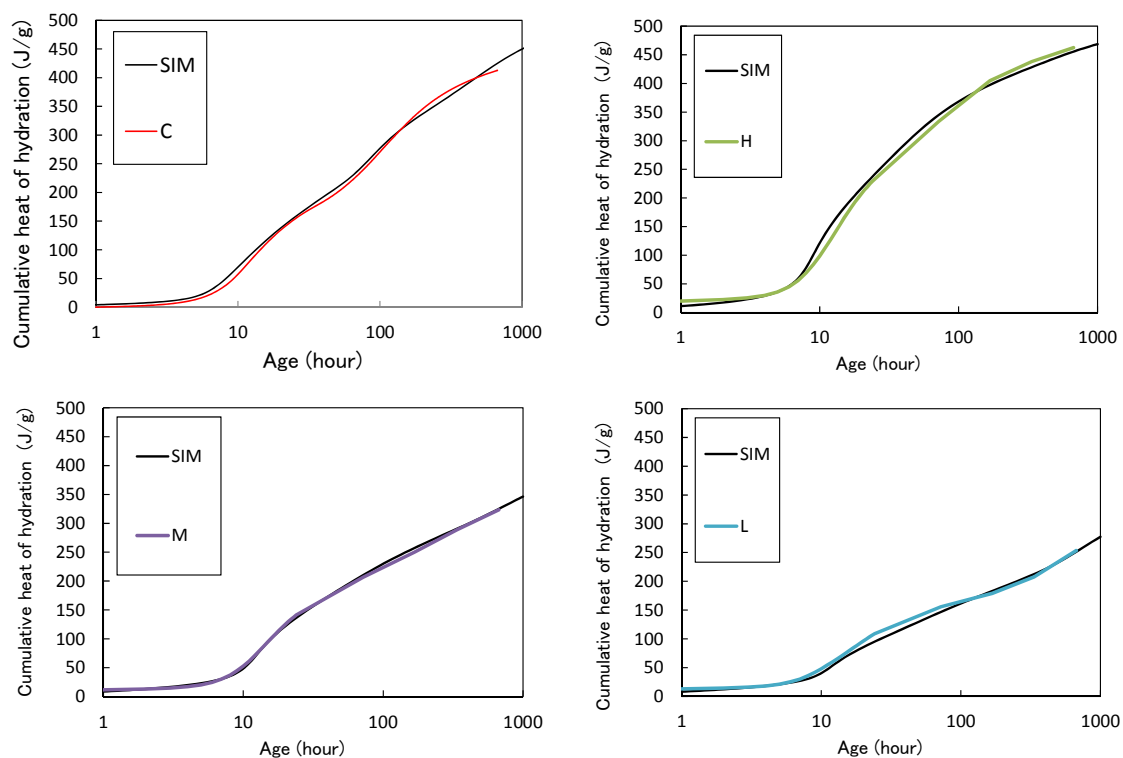


Fig. 5-3-4 Simulation results of different mineral composition systems

Table 5-3-3 Parameter for each mineral

| <Parameter>                                                                       | C <sub>3</sub> S      | C <sub>2</sub> S      | C <sub>3</sub> A      | C <sub>4</sub> AF     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Reaction rate coefficient $kr[\text{cm/hr}]$                                      | $7.0 \times 10^{-6}$  | $4.0 \times 10^{-6}$  | $1.0 \times 10^{-5}$  | $1.0 \times 10^{-5}$  |
| Describing the formation of a protective layer coefficient $Bd[\text{cm/hr}]$     | $1.0 \times 10^{-8}$  | $6.0 \times 10^{-9}$  | $2.0 \times 10^{-8}$  | $2.0 \times 10^{-8}$  |
| Expressing the destruction of the protective layer coefficient $Cd[\text{cm/hr}]$ | $9.0 \times 10^{-4}$  | $1.0 \times 10^{-7}$  | $1.0 \times 10^{-3}$  | $1.0 \times 10^{-5}$  |
| Effective diffusion coefficient $DE[\text{cm}^2/\text{hr}]$                       | $6.0 \times 10^{-10}$ | $1.0 \times 10^{-10}$ | $5.0 \times 10^{-10}$ | $5.0 \times 10^{-11}$ |
| Protective layer forming index $n1$                                               | 1                     | 1.5                   | 1.5                   | 1.5                   |
| Protective layer destruction index $n2$                                           | 2                     | 3                     | 3                     | 2                     |

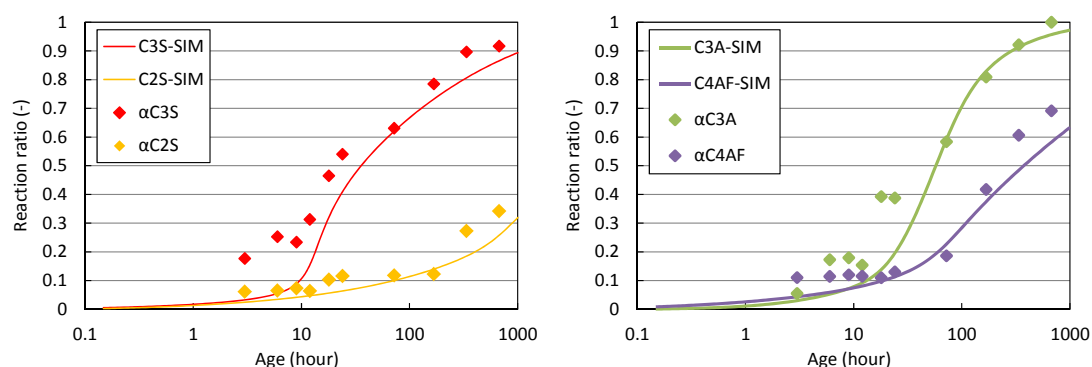


Fig. 5-3-5 Comparison of measured value of reaction rate of C and simulation value

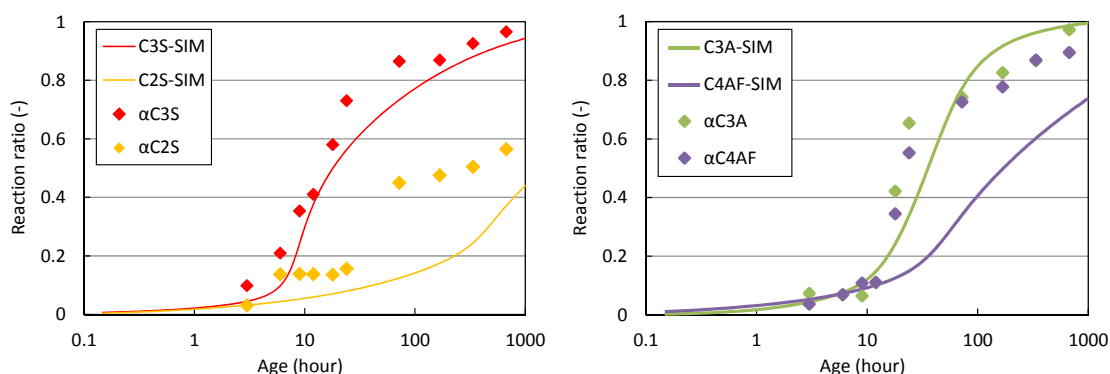


Fig. 5-3-6 Comparison of measured value of reaction rate of H and simulation value

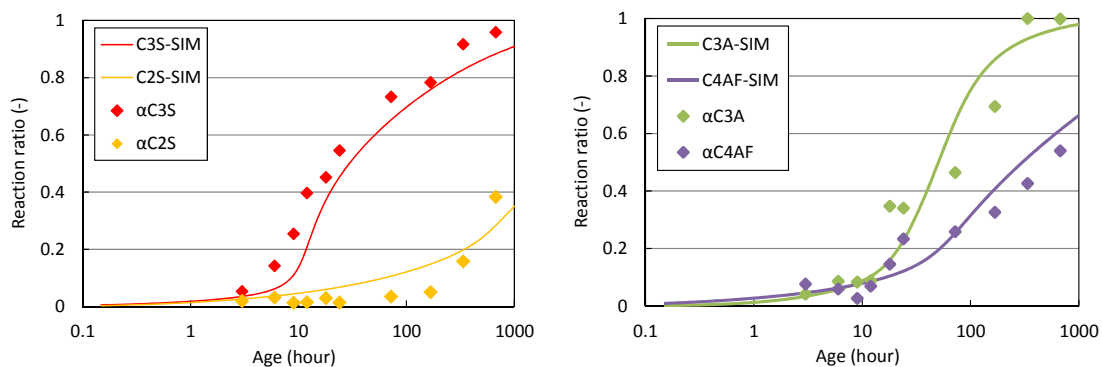


Fig. 5-3-7 Comparison of measured value of reaction rate of M and simulation value

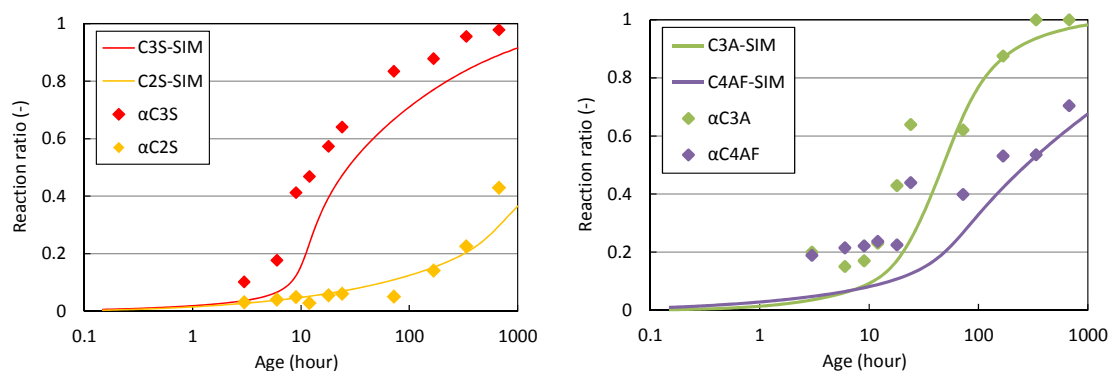


Fig. 5-3-8 Comparison of measured value of reaction rate of M and simulation value

## 5. 4 水和反応モデルを用いた混合セメントの反応の定式化

### 5. 4. 1 20℃の水和反応の定式化

#### 5. 4. 1. 1 使用材料

使用材料および発熱量のデータは、4.3 項で検討を行った BFS、FA、LSP を用い、混合セメントのベースとなるポルトランドセメントは、5.3 項の C を用いた。BFS、FA、LSP の物理定数を求める事を主目的としたため、C の物理定数は鉱物組成を考慮せず、1 粒子として解析した。

それぞれの数値解析のベースとなる化学組成・材料組成・粒度分布・積算発熱量の実測値は Table 5.4.1~Table 5-4-3、Fig. 5-4-1~5-4-4 に示す通りである。

なお、混合セメントの反応速度はそれぞれの材料の反応速度の線形結合となり、式[5-4-1]で示れるとした。また、反応速度から計算される積算発熱量についても、同じくそれぞれの材料の線形結合となると仮定した。

$$-\frac{d\alpha_{All}}{dt} = -\frac{m_C}{\rho_C} \frac{d\alpha_C}{dt} - \frac{m_{BFS}}{\rho_{BFS}} \frac{d\alpha_{BFS}}{dt} - \frac{m_{FA}}{\rho_{FA}} \frac{d\alpha_{FA}}{dt} \quad [5-4-1]$$

ここで、 $m_i$  : それぞれの鉱物の質量

$\rho_i$  : それぞれの鉱物の密度

Table 5-4-1 Properties of cementitious materials

| Materials | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Blaine<br>(cm <sup>2</sup> /g) | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |      |                 |                   |                  |                  |                               |      |      |        |
|-----------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|------|--------|
|           |                                 |                                | lg. loss                      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | Cl   | Total  |
| 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 |
| FA        | 2.22                            | 3830                           | 2.58                          | 52.84            | 31.51                          | 3.99                           | 2.90  | 0.84 | 0.43            | 1.08              | 0.89             | 2.01             | 0.37                          | 0.02 | -    | 99.46  |
| LSP       | 2.71                            | 5800                           | 43.30                         | 0.02             | 0.06                           | 0.02                           | 55.54 | 0.34 | -               | -                 | -                | -                | 0.06                          | -    | -    | 99.34  |
| 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  |

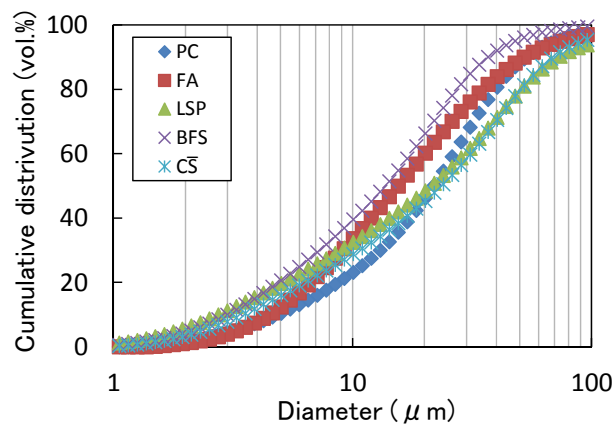


Fig. 5-4-1 Particle size distribution

Table 5-4-2 Mineral composition of PC (XRD/Rietveld analysis)

| Designation | Mineral composition (mass %) |                  |                   |                  |        |           |
|-------------|------------------------------|------------------|-------------------|------------------|--------|-----------|
|             | C <sub>3</sub> S             | C <sub>2</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>3</sub> A | Gypsum | Bassanite |
| PC          | 65.7                         | 18.1             | 8.5               | 4.7              | 2.1    | 0.2       |

Table 5-4-3 Cement compositions

| Designation | Cement composition (mass %) |    |     |      |     |   |
|-------------|-----------------------------|----|-----|------|-----|---|
|             | PC                          | FA | LSP | BFS  | CS  |   |
| Control (C) | 100                         | -  | -   | -    | -   | - |
| FA10        | 90                          | 10 | -   | -    | -   | - |
| FA20        | 80                          | 20 | -   | -    | -   | - |
| FA30        | 70                          | 30 | -   | -    | -   | - |
| LSP5        | 95                          | -  | 5   | -    | -   | - |
| LSP10       | 90                          | -  | 10  | -    | -   | - |
| LSP15       | 85                          | -  | 15  | -    | -   | - |
| LSP20       | 80                          | -  | 20  | -    | -   | - |
| BFS-2-20    | 80                          | -  | -   | 19.6 | 0.4 | - |
| BFS-2-40    | 60                          | -  | -   | 39.2 | 0.8 | - |
| BFS-2-60    | 40                          | -  | -   | 58.8 | 1.2 | - |

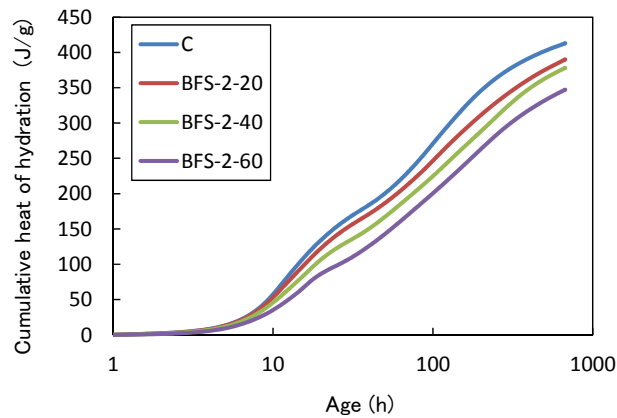


Fig. 5-4-2 Cumulative heat of hydration in BFS system

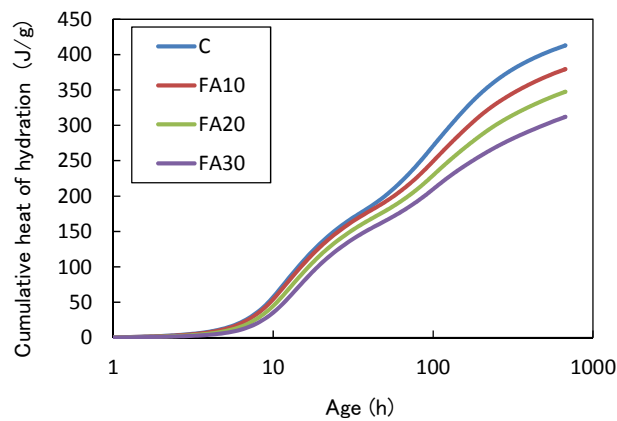


Fig. 5-4-3 Cumulative heat of hydration in FA system

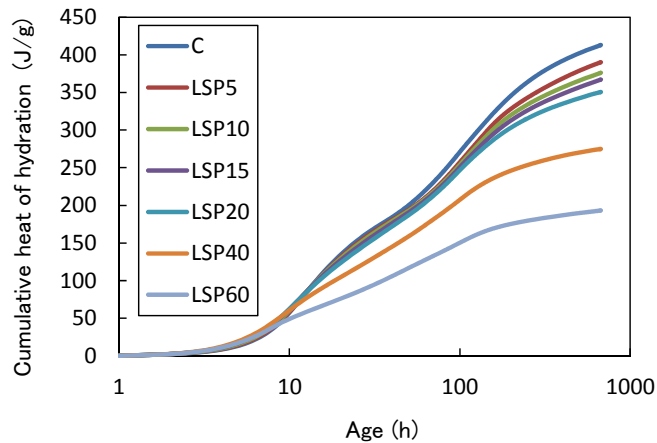


Fig. 5-4-4 Cumulative heat of hydration in LSP system

#### 5. 4. 1. 2 数値解析結果

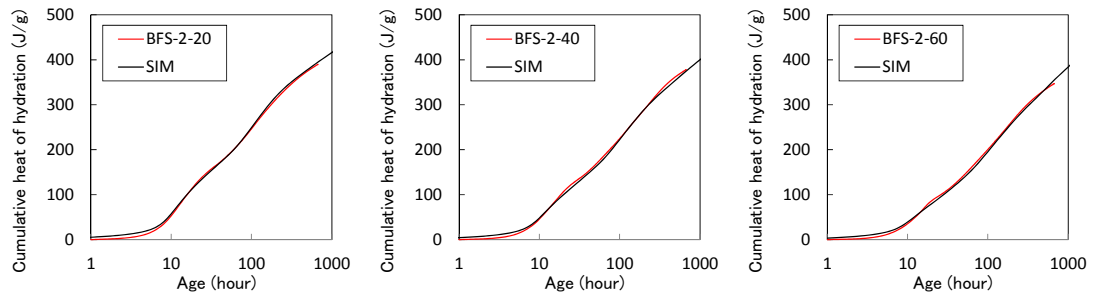
Fig. 5-4-5 に数値解析結果を示す。全ての水準の材齢 28 日までの積算発熱量に対して、水和反応モデルを用いて混合材の種類ごとに反応の物理定数を設定することで、非常に実測値に近い値が得られた。

4 章で求めた BFS の反応率の実測値と解析値の関係および、FA の反応率の実測値と解析値の関係を Fig 5-4-6 に示す。混合材の反応率についても、今回のモデルで非常に精度良く推定できていることが示された。

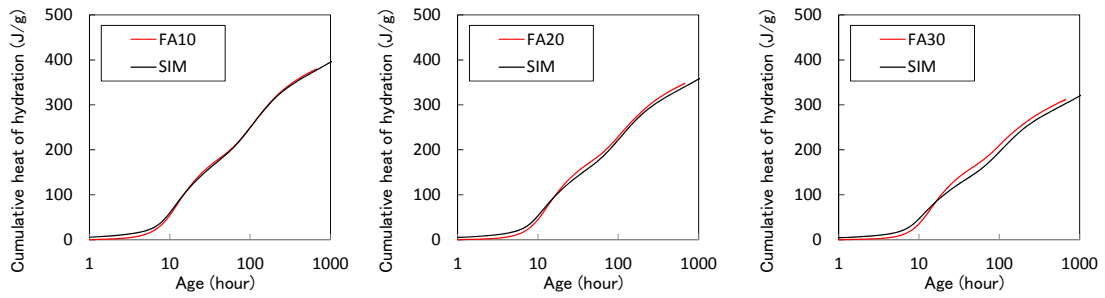
次に、混合材毎の数値解析に用いた物理定数を Table 5-4-4 に示す。BFS は C と比較して反応速度定数  $kr$  が小さく、有効拡散係数  $DE$  も小さいことがわかる。本モデルからは、主に物理定数のうち  $DE$  違いが、一般的に C と比較して BFS の反応が遅くなる要因と考えられる。

また、FA は C や BFS と比較すると、反応速度定数  $kr$  がさらに小さく、加えて有効拡散係数  $DE$  もさらに小さいことがわかる。 $DE$  が小さくなる理由については、C と比較すると粒子周辺に緻密な空隙構造の異なる水和物層を作っており、イオンや水の拡散速度が遅くなることで全体としての反応速度が遅くなっている可能性が考えられるが、詳細な理由は不明である。

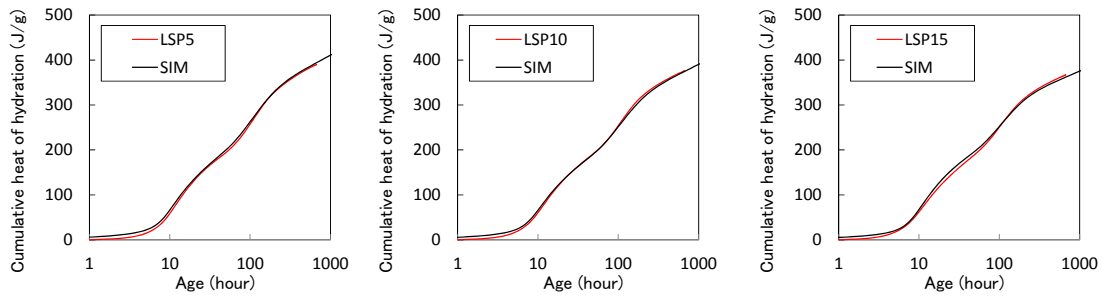
LSP については、LSP 自身がある程度反応するとする既往の研究<sup>22</sup>もあるが、本研究においては、LSP 自体は反応せず、C の物理定数を変化させると仮定したほうが、発熱速度や積算発熱量の解析値の一致が良くなった。LSP を混合した場合、水和反応モデルの C の物理定数のうち、 $Cd$  および  $DE$  が LSP の混合により変化した。 $Cd$  については、LSP の置換率が大きくなるほど、大きくなる傾向を示し、誘導期を支配する水和物の被膜を破壊しやすくなる効果があることを示している。また、 $DE$  についても、LSP の混合率が大きくなるほど、大きくなる傾向を示した。LSP の微粉末効果は、LSP 周辺に水和物を析出させることで、セメントの水和を促進する効果であると既往の研究では説明されている<sup>23</sup>。 $Cd$  や  $DE$  の増加は、この現象を間接的に表していると考えられる。



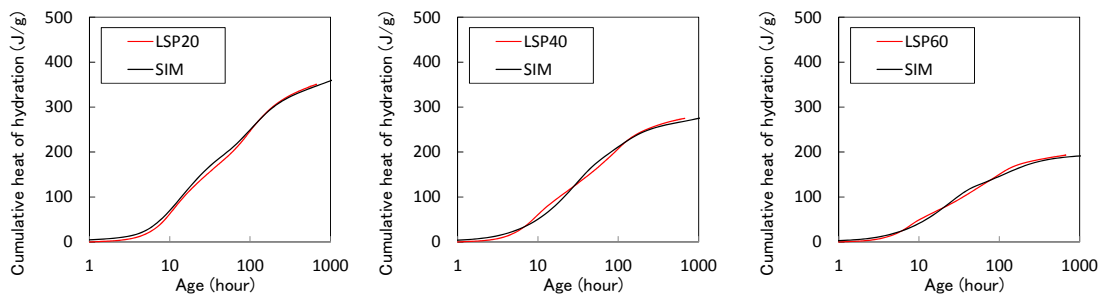
(a) BFS 20~60



(b) FA 10~30



(c) LSP5~15



(d) LSP20~60

Fig. 5-4-5 Simulation results in different admixture composition systems

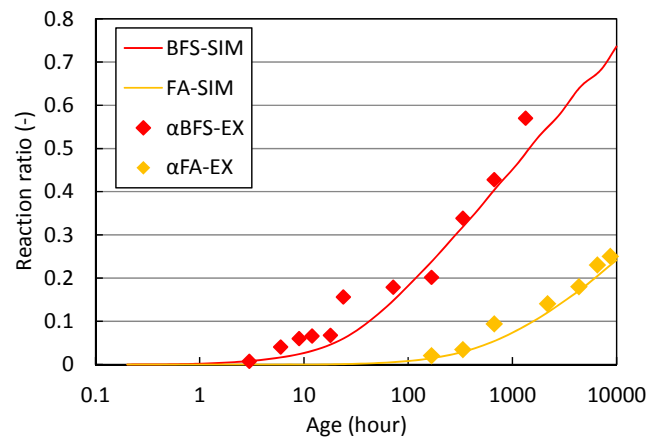


Fig. 5-4-6 Comparison of measured value of reaction rate of C and simulation value

Table 5-4-4 Parameter for BFS and FA

| <Parameter>             | C                    | BFS                   | FA                    |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| kr[cm/hr]               | $8.0 \times 10^{-6}$ | $4.0 \times 10^{-7}$  | $1.0 \times 10^{-8}$  |
| Bd[cm/hr]               | $2.8 \times 10^{-8}$ | $2.8 \times 10^{-8}$  | $2.8 \times 10^{-8}$  |
| Cd[cm/hr]               | $1.0 \times 10^{-3}$ | $5.3 \times 10^{-4}$  | $5.3 \times 10^{-4}$  |
| DE[cm <sup>2</sup> /hr] | $1.6 \times 10^{-9}$ | $7.0 \times 10^{-13}$ | $4.0 \times 10^{-14}$ |

Table 5-4-5 Parameter for LSP

| <Parameter>             | LSP5                  | LSP10                 | LSP15                 | LSP20                 | LSP40                | LSP60                |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| kr[cm/hr]               | $8.0 \times 10^{-6}$  | $8.0 \times 10^{-6}$  | $8.0 \times 10^{-6}$  | $8.0 \times 10^{-6}$  | $8.0 \times 10^{-6}$ | $8.0 \times 10^{-6}$ |
| Bd[cm/hr]               | $2.8 \times 10^{-8}$  | $2.8 \times 10^{-8}$  | $2.8 \times 10^{-8}$  | $2.8 \times 10^{-8}$  | $2.8 \times 10^{-8}$ | $2.8 \times 10^{-8}$ |
| Cd[cm/hr]               | $7.0 \times 10^{-4}$  | $8.0 \times 10^{-4}$  | $9.0 \times 10^{-4}$  | $1.0 \times 10^{-3}$  | $1.5 \times 10^{-3}$ | $2.8 \times 10^{-3}$ |
| DE[cm <sup>2</sup> /hr] | $4.0 \times 10^{-10}$ | $6.0 \times 10^{-10}$ | $9.0 \times 10^{-10}$ | $1.60 \times 10^{-9}$ | $4.0 \times 10^{-9}$ | $4.0 \times 10^{-9}$ |

## 5. 4. 2 10℃および30℃の水和反応の定式化

### 5. 4. 2. 1 使用材料

使用材料は、5.4.1 項と同じである。ただし、LSP 系については、5.4.1 項で明らかになった通り、LSP 自体の水和反応モデルは必要なく、ポルトランドセメントの物理定数を変化させる効果で反応を数値解析できたことから、温度依存性についても C とほぼ変化がないと考え、本項では検討しなかった。ここでは、本研究で最も BFS や FA の置換率が高い水準である、BFS-60 および FA30 の系で養生温度の影響に関する定式化の検討をした結果を示す。

それぞれの結合材の各養生温度における積算発熱量の実測値を Fig.5-4-7~5-4-9 に示す。

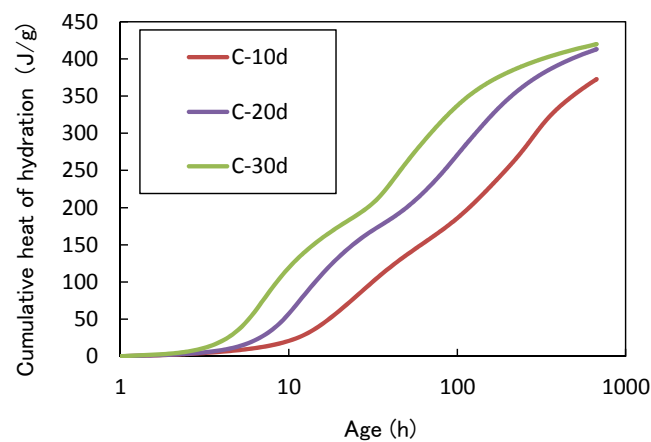


Fig. 5-4-7 Cumulative heat of hydration of C

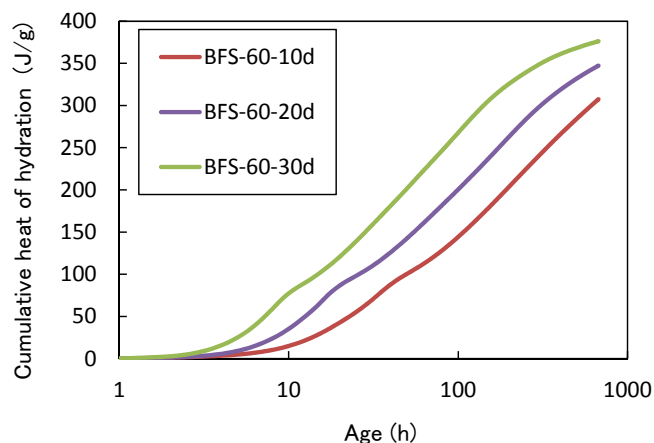


Fig. 5-4-8 Cumulative heat of hydration of BFS-60

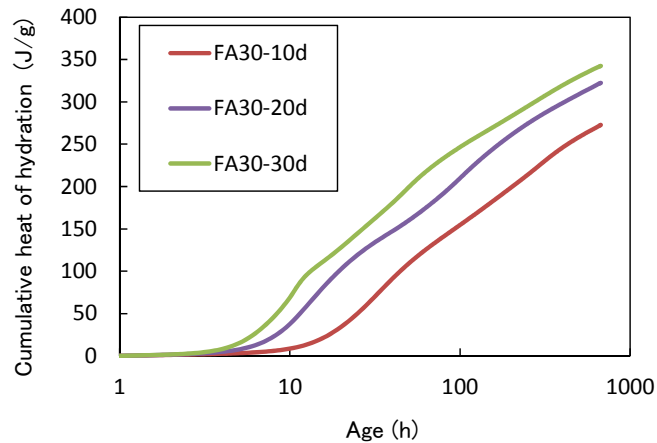
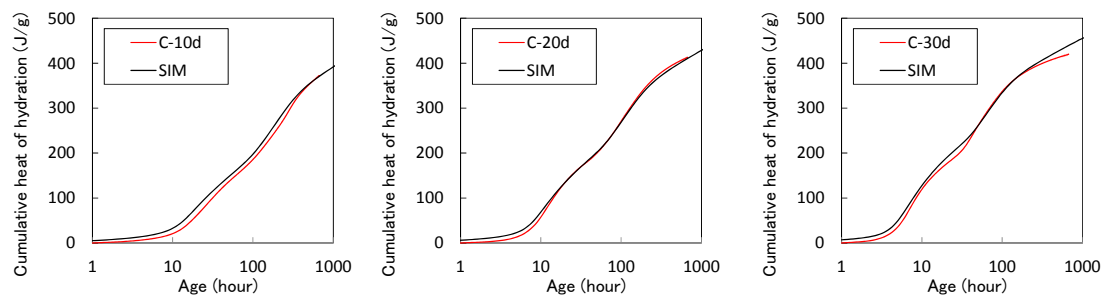


Fig. 5-4-9 Cumulative heat of hydration of FA

#### 5. 4. 2. 2 数値解析結果

Fig.5-4-10 に、養生温度を変化させた際の、数値解析結果を実測値と比較して示す。FA 系でやや実測値と異なる傾向となったが、概ね実測値と同等の値を示している。FA は、材齢 24 時間以下で C の水和を若干遅延させる（C の物理定数を変化させる）ため、今回はその影響を考慮していないことが原因と考えられる。

Table 5-4-6 に設定した温度活性の定数を示す。 $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$  の数値が大きいほど、それぞれの物理定数に及ぼす温度活性が高いことを示している。誘導期に及ぼす影響の大きい  $C_d$  の温度活性は、C が最も大きく、加速期に及ぼす影響が最も大きい  $k_r$  の温度活性は FA が最も大きく、減速期以降の反応に及ぼす影響が最も大きい DE の温度活性は BFS が最も大きく、次いで FA となることに特徴があった。BFS については、温度依存性が大きいとする既往の研究が多くあり<sup>たといは24</sup>、今回、数値解析によって得られた DE の温度活性の定数の結果はこの現象を反映していると考えられた。一方、今回の実験においては、比較的養生温度の範囲が狭いため、今後温度の幅を大きくした場合の検討を行い、係数の温度活性に関しては詳細な検討を行う必要があることが課題である。



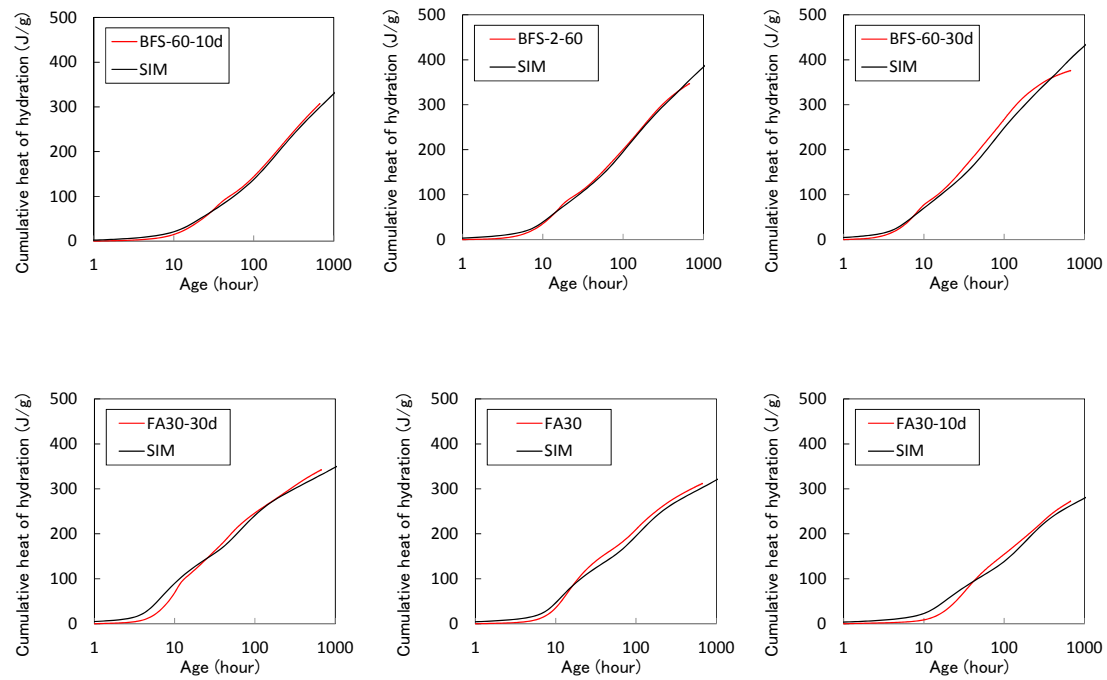


Fig. 5-4-10 Simulation results in different temperature systems

Table 5-4-6 Parameter for temperature in each mineral and admixture

| <Parameter>                     | C     | BFS  | FA    |
|---------------------------------|-------|------|-------|
| Cd( $\theta$ ) Factor $\beta_1$ | 10000 | 3000 | 3000  |
| kr( $\theta$ ) Factor $\beta_2$ | 4200  | 4200 | 12000 |
| DE( $\theta$ ) Factor $\beta_3$ | 4000  | 7000 | 9000  |

## 5. 5 水和反応モデルを用いた混合材の化学組成が異なる場合の反応の定式化

### 5. 5. 1 使用材料

本項では、国内の粉末度が異なる BFS および、海外の化学組成が異なる BFS の定式化を試みた。用いた BFS の化学組成・材料組成・粒度分布・積算発熱量の実測値を Table 5-5-1、5-5-2、Fig. 5-5-1~5-5-3 に示す。

Table 5-5-1 Properties of various BFS

| Materials | Density              | Blaine               | Chemical composition (mass %) |                  |                                |                                |       |       |                 |                   |                  |                  |                               |      |      |           | Basicity |
|-----------|----------------------|----------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|------|-----------|----------|
|           | (g/cm <sup>3</sup> ) | (cm <sup>2</sup> /g) | Ig.loss                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | Cl   | (C+A+M)/S |          |
| 3000      | 2.89                 | 3380                 | 0.14                          | 34.58            | 13.92                          | 0.42                           | 42.96 | 6.33  | 0.04            | 0.22              | 0.33             | 0.54             | -                             | 0.23 | -    | 1.83      |          |
| 4000      | 2.88                 | 4230                 | 0.03                          | 33.63            | 14.88                          | 0.50                           | 42.15 | 6.52  | 0.26            | 0.22              | 0.30             | 0.57             | -                             | 0.25 | -    | 1.89      |          |
| 6000      | 2.89                 | 5420                 | 0.15                          | 33.96            | 14.42                          | 0.71                           | 42.53 | 6.34  | 0.04            | 0.23              | 0.34             | 0.51             | -                             | 0.25 | -    | 1.86      |          |
| L         | 2.90                 | 3730                 | 0.00                          | 31.16            | 16.11                          | 0.43                           | 38.02 | 11.28 | 0.02            | 0.37              | 0.36             | 1.77             | 0.01                          | 0.41 | -    | 2.10      |          |
| E         | 2.89                 | 4040                 | 0.81                          | 31.30            | 15.52                          | 0.42                           | 40.25 | 7.75  | 1.40            | 0.30              | 0.46             | 1.21             | -                             | 0.20 | -    | 2.03      |          |
| P         | 2.87                 | 3910                 | 0.74                          | 34.36            | 14.46                          | 0.34                           | 39.60 | 8.57  | 0.10            | 0.36              | 0.58             | 0.76             | -                             | 0.33 | -    | 1.82      |          |
| S         | 2.92                 | 4750                 | 0.00                          | 37.27            | 11.65                          | 0.50                           | 40.06 | 8.00  | 0.11            | 0.34              | 0.69             | 0.99             | -                             | 0.77 | 0.01 | 1.60      |          |
| B         | 2.91                 | 4200                 | 0.23                          | 36.16            | 13.80                          | 0.36                           | 42.44 | 4.23  | 2.10            | 0.23              | 0.46             | 0.59             | 0.02                          | 0.36 | -    | 1.67      |          |

Table 5-5-2 Cement compositions

| Designation | Cement composition (mass %) |     |
|-------------|-----------------------------|-----|
|             | PC                          | BFS |
| Control (C) | 100                         | -   |
| 3000        | 50                          | 50  |
| 4000        | 50                          | 50  |
| 6000        | 50                          | 50  |
| L           | 40                          | 60  |
| E           | 40                          | 60  |
| P           | 30                          | 70  |
| S           | 30                          | 70  |
| B           | 40                          | 60  |

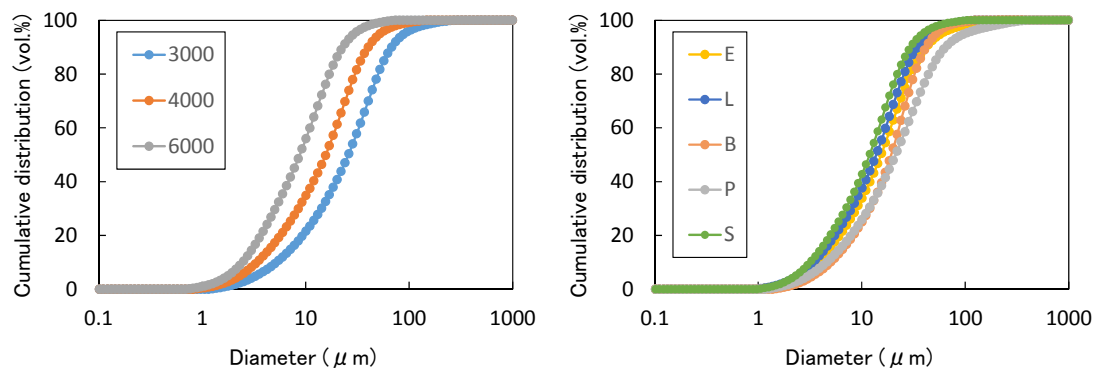


Fig. 5-5-1 Particle size distribution

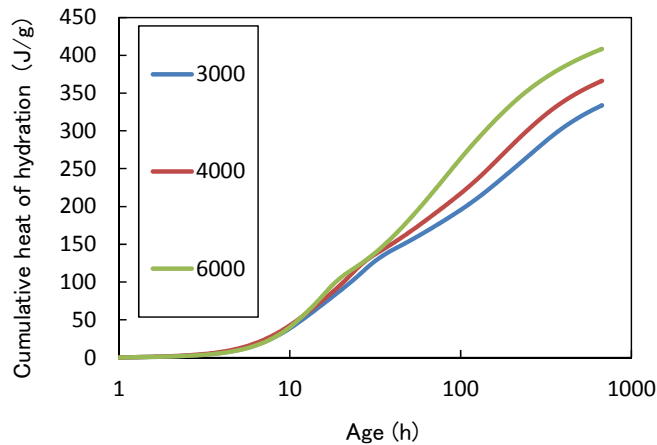


Fig. 5-5-2 Cumulative heat of hydration in different fineness

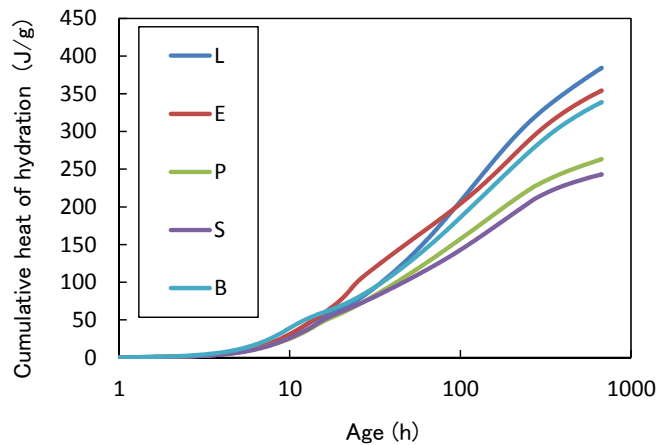


Fig. 5-5-3 Cumulative heat of hydration in different chemical composition

## 5. 5. 2 数値解析結果

解析値と実測値の比較を Fig. 5-5-4 に示す。また、決定した各スラグの反応の物理定数を Table 5-5-3 に示す。

水和物ゲル中の水およびイオンの拡散係数を示す DE の値が、それぞれの材料ごとに異なる物理定数が得られた。それ以外の反応を表す物理定数は、同等の値で数値解析可能であった。このことから、BFS の化学組成が変化した場合においては、BFS の反応が活性化するタイミングには余り変化がなく、拡散律速となる材齢後期の反応に影響することが明らかとなった。

次に、有効拡散係数 DE の値と、BFS の化学組成の関係を示す。ただし、粉末度が異なる系は、塩基度が同値であるが、拡散係数は明らかに大きくなっているため、除外して作図を行っている。Fig.5-5-5 に示す通り、塩基度が大きいほど、DE の値は大きくなる傾向があることが読み取れる。また、Fig.5-5-6 に示す通り、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が大きくなるほど、また、 $\text{SiO}_2$  の含有量が小さくなる

ほど、DE が大きくなる傾向にあることがわかる。このことから、粉末度が同程度であれば、化学組成の変化から、概ね DE を推定できる可能性があると考えられた。

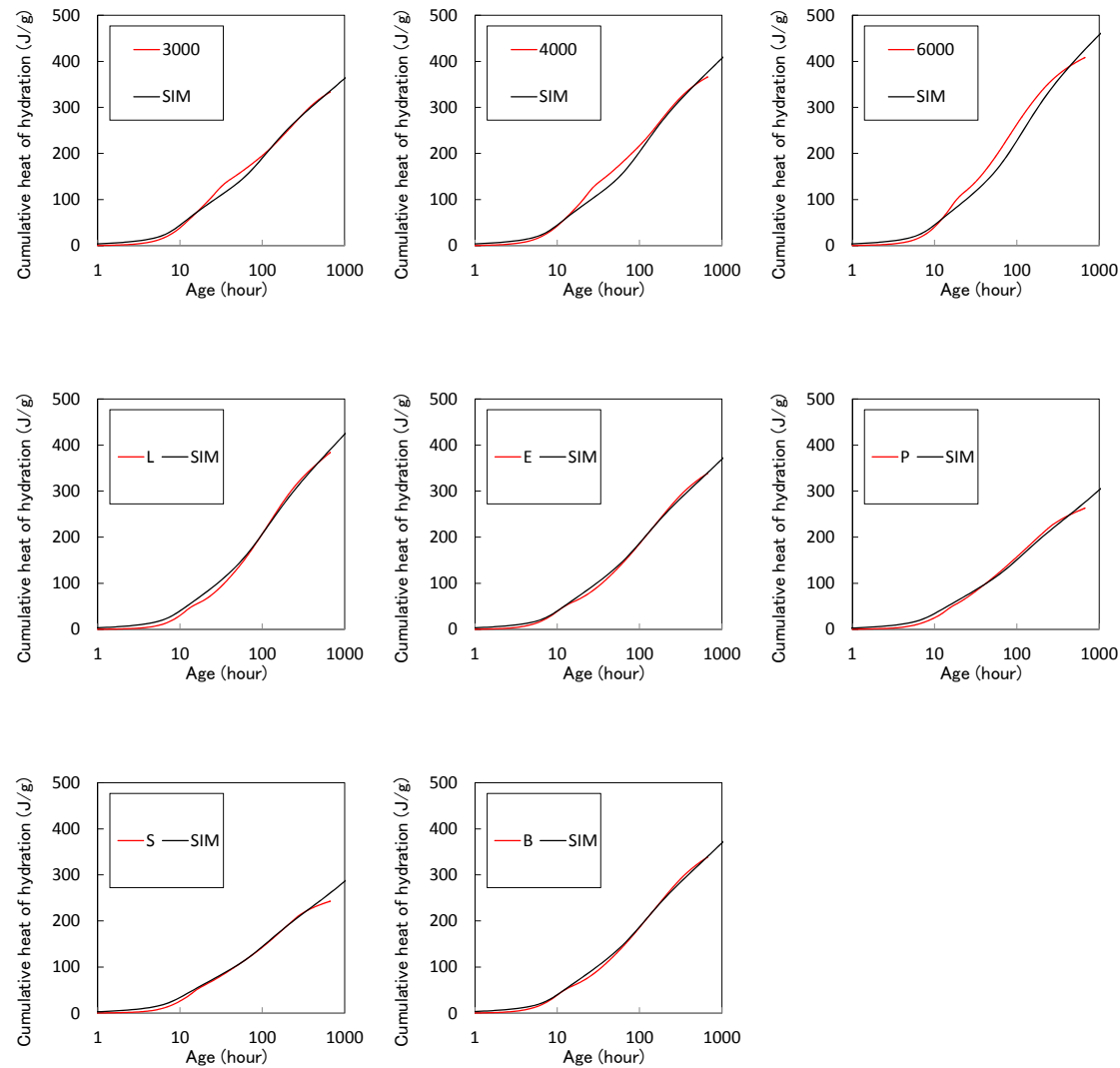


Fig. 5-5-4 Simulation results in various BFS systems

Table 5-5-3 Parameter for various BFS

|                          | 3000                  | 4000                  | 6000                  | L                     | E                     | P                     | S                     | B                     |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Kr [cm/hr]               | $4.0 \times 10^{-7}$  | $4.0 \times 10^{-7}$  | $4.0 \times 10^{-7}$  | $4.0 \times 10^{-7}$  | $4.0 \times 10^{-7}$  | $4.0 \times 10^{-7}$  | $4.0 \times 10^{-7}$  | $4.0 \times 10^{-7}$  |
| Bd [cm/hr]               | $2.8 \times 10^{-8}$  | $2.8 \times 10^{-8}$  | $2.8 \times 10^{-8}$  | $2.8 \times 10^{-8}$  | $2.8 \times 10^{-8}$  | $2.8 \times 10^{-8}$  | $2.8 \times 10^{-8}$  | $2.8 \times 10^{-8}$  |
| Cd [cm/hr]               | $5.3 \times 10^{-4}$  | $5.3 \times 10^{-4}$  | $5.3 \times 10^{-4}$  | $5.3 \times 10^{-4}$  | $5.3 \times 10^{-4}$  | $5.3 \times 10^{-4}$  | $5.3 \times 10^{-4}$  | $5.3 \times 10^{-4}$  |
| DE [cm <sup>2</sup> /hr] | $2.0 \times 10^{-12}$ | $4.0 \times 10^{-12}$ | $2.0 \times 10^{-11}$ | $9.0 \times 10^{-12}$ | $5.0 \times 10^{-12}$ | $1.0 \times 10^{-12}$ | $7.0 \times 10^{-13}$ | $3.0 \times 10^{-12}$ |

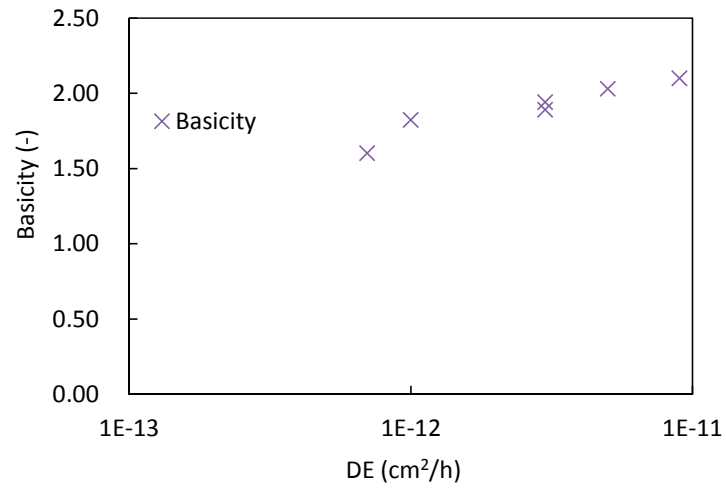


Fig. 5-5-5 Relationship between DE and Basicity

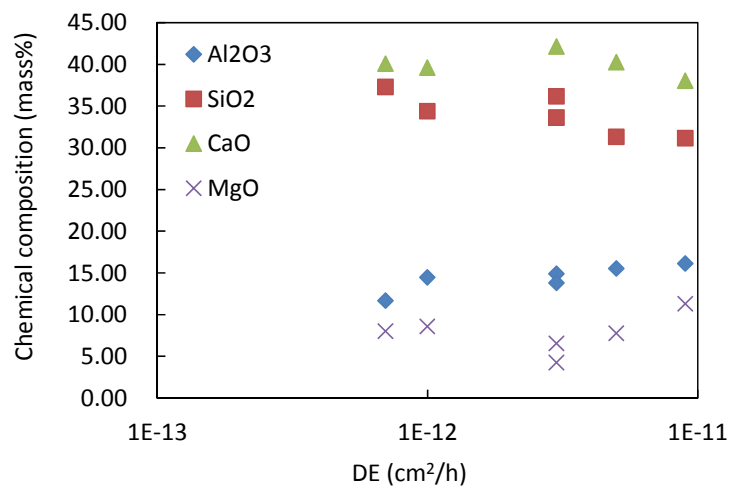


Fig. 5-5-6 Relationship between DE and chemical composition

### 5. 5. 3 迅速判定手法の結果を利用した化学組成が異なる混合材の物理定数の推定

本項では、2 章で検討した迅速判定手法におけるデータを利用することで、化学組成が不明な場合においても拡散係数を推定する手法を検討した。2 章の促進反応試験における BFS の発熱速度の最大値と、Table 5-5-3 の拡散係数の関係を Fig.5-5-7 に示す。この関係をとった理由は、促進反応試験における発熱速度が大きいほど、混合材の反応速度も大きくなると考え、数値解析における BFS の反応速度に与える影響が大きい有効拡散係数 DE と相関があると考えたためである。

Fig. 5-5-7 に示す通り、拡散係数 DE は、2 章の促進反応試験における最大の発熱速度を利用することで推定できる可能性があることが明らかとなった。これにより、材料組成もしくは促進反応試験を利用することで組成が異なる BFS の反応の予測が可能となると考えられた。

一方、今回の実験範囲では、様々な化学組成や粉末度を取りうる BFS を網羅できたわけではなく、今後はより広い範囲で促進反応試験と DE の関係の検討が必要と考えられる。また、FA については、材齢 28 日での反応率は概して 10%以下であり、FA の種類によって違いが少なかったため、詳細な検討ができておらず、今後の課題である。

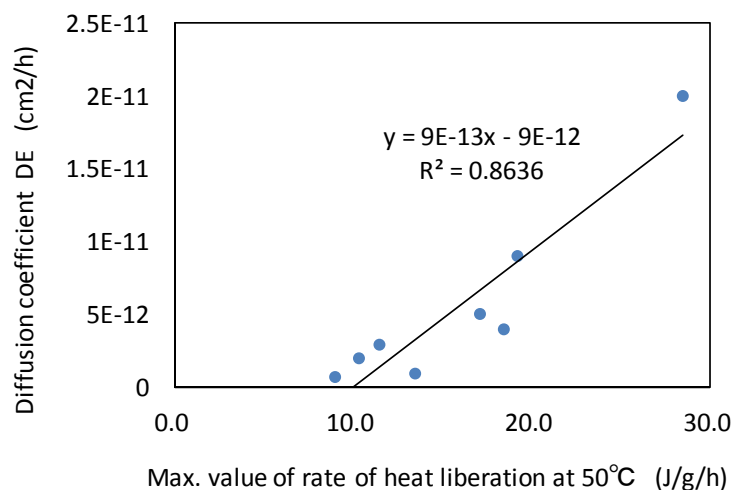


Fig. 5-5-7 Relationship between maximum rate of heat liberation at 50°C and DE

## 5. 6 水和反応モデルを利用した3成分系モルタルおよびコンクリートの強度予測

5.5 項までの検討において、様々な混合セメントを使用した場合のセメントの水和反応は、材料の鉱物組成、含有量、粒度分布などに代表される基本的な材料組成がわかれば、水和反応モデルの利用により水和反応を推定できることを示した。本項では、詳しい材料組成の不明な市販の材料を使用した場合に、短期の水和発熱量の実測値と水和反応モデルを利用することで、実際に製造されたモルタルやコンクリートの強度を予測する手法を構築した。

### 5. 6. 1 標準養生を行ったモルタルの強度予測

#### 5. 6. 1. 1 実験概要

##### (1) 使用材料

使用材料を Table 5-6-1 に、結合材の種類を Table 5-6-2 に示す。BBF は市販の高炉セメント B 種 80% とフライアッシュ 20% を混合したものであり、NBF は普通（研究用）ポルトランドセメント 30% と高炉スラグ微粉末 50% とフライアッシュ 20% を混合したものである。なお、C と M の鉱物組成や BB 中の材料組成は不明であるため、水和反応モデルによる予測の際には、暫定値を設定し、材齢 1 日程度までの実測値を用いることで修正を行う。

Table 5-6-1 Material used

| 材料                | 記号  | 品質                                                                                                                     |
|-------------------|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 水                 | W   | 上水道水                                                                                                                   |
| 研究用セメント           | C   | 密度: 3.16 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積: 3330 cm <sup>2</sup> /g                                                              |
| 中庸熱<br>ポルトランドセメント | M   | 密度: 3.21 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積: 3320 cm <sup>2</sup> /g                                                              |
| 高炉セメントB種          | BB  | 密度: 3.04 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積: 3950 cm <sup>2</sup> /g<br>強熱減量: 1.39 %、SO <sub>3</sub> 量: 2.14 %<br>高炉スラグ混入率は40%と仮定 |
| 高炉スラグ微粉末          | BFS | 密度: 2.90 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積: 3950 cm <sup>2</sup> /g<br>強熱減量: 0.82 %、SO <sub>3</sub> 量: 1.98 %                    |
| フライアッシュⅡ種         | FA  | 密度: 2.40 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積: 3910 cm <sup>2</sup> /g<br>強熱減量: 1.4 %、MB吸着量: 0.48 mg/g                              |
| 細骨材               | S   | セメント強さ試験用標準砂、<br>絶乾密度: 2.64 g/cm <sup>3</sup> 、吸水率: 0.42%                                                              |
| 化学混和剤             | Ad  | 高性能AE減水剤、ポリカルボン酸系                                                                                                      |

Table 5-6-2 Mix proportions

| 種類  | 混入割合 |     |     |     |    | 備考       |
|-----|------|-----|-----|-----|----|----------|
|     | C    | M   | BB  | BFS | FA |          |
| C   | 100  | —   | —   | —   | —  |          |
| M   | —    | 100 | —   | —   | —  |          |
| BB  | —    | —   | 100 | —   | —  | BFS量約40% |
| BBF | —    | —   | 80  | —   | 20 | BFS量約32% |
| NBF | 30   | —   | —   | 50  | 20 |          |

## (2) モルタルの練混ぜと圧縮強さ試験

水結合材比は 50%、38%および 30%とした。水結合比 50%の場合の砂結合材比を 3.0 とし、水結合材比 38%と 30%の場合については、ペーストと砂の容積比が水結合比 50%の場合と同じになるように計量し、適度な施工性が得られるように高性能 AE 減水剤の量を調整した。練混ぜは JIS R 5201 に準拠した。また、供試体の作製には、 $\phi 50 \times 100$  (mm) の軽量型枠を使用し、材齢 1 日で脱型した後、所定の材齢 (3 日、7 日および 28 日) まで標準養生を行い、3 体ずつを圧縮強さ試験に供した。

## (3) 水和反応モデルを利用した各材齢のゲル空隙比の算定

5.5 項までに決定した水和反応モデルと物理定数を用いて、暫定的に設定した材料情報から反応を予測した。この予測値に対し、材齢 1 日まで取得した積算発熱量の実測値にフィッティングすることで、それ以降の反応の予測を試みた。その後、予測した反応を使用して、ゲル空隙比を算定し、圧縮強さとの関係を比較することで、圧縮強さの予測可能性を検証した。

### 5. 6. 1. 2 結果および考察

#### (1) 圧縮強さ

Fig. 5-6-1 に各々のモルタルの圧縮強さを示す。水結合材比の低下に伴い、全ての水準でモルタルの圧縮強さは増加した。フライアッシュを混入した水準については、材齢 7 日以降の強度の伸びが大きく、また、水結合材比の低下に伴っても強度の増進が大きくなった。

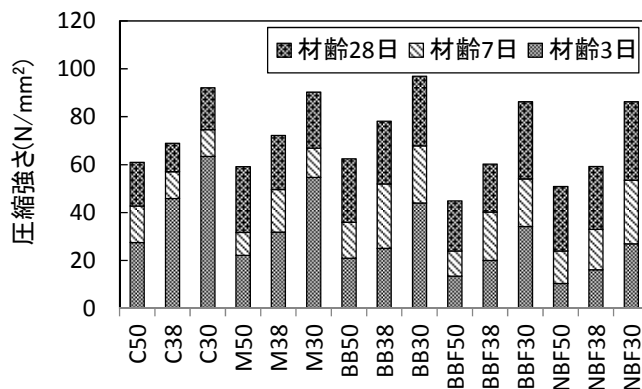


Fig. 5-6-1 Change in the compressive strength

#### (2) 水和反応モデルと短期の水和発熱量の実測値により推定した積算発熱量およびゲル空隙比

ここでは、特に材料組成が不明である BBF の反応を予測する手法を検討した例を示す。Fig. 5-6-2 に、本手法の概要図を示す。修正前の解析値は、暫定的な材料組成を使用しているため、BBF の実測値に対し、異なる値を示している。そこで、材齢 1 日程度までの水和発熱量の実測値を使用して、実測値にフィッティングするように材料組成の修正を行うことで、予測値を修正した。Fig. 5-6-3 に、実測値と数値解析による予測値の各材齢における関係を示す。材齢 14 日までの実測値において、精度よく水和発熱量の予測が可能であることが確認できた。

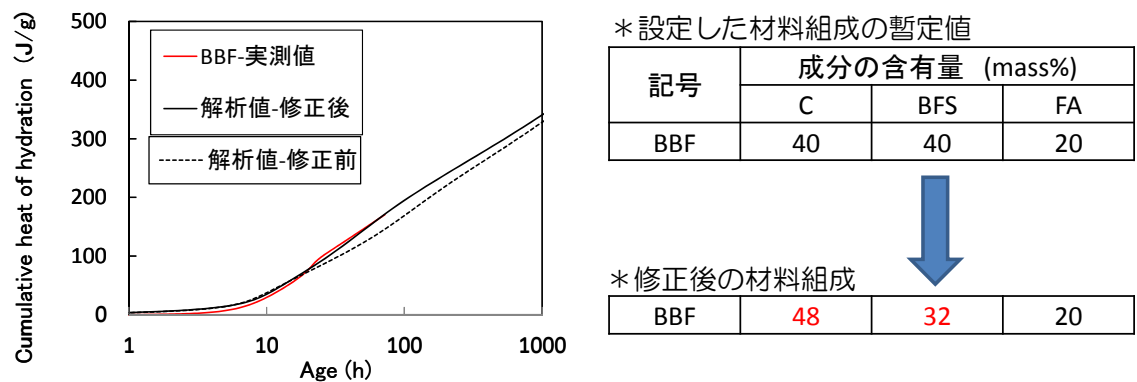


Fig. 5-6-2 Prediction based on reaction model and short term measured calorific value

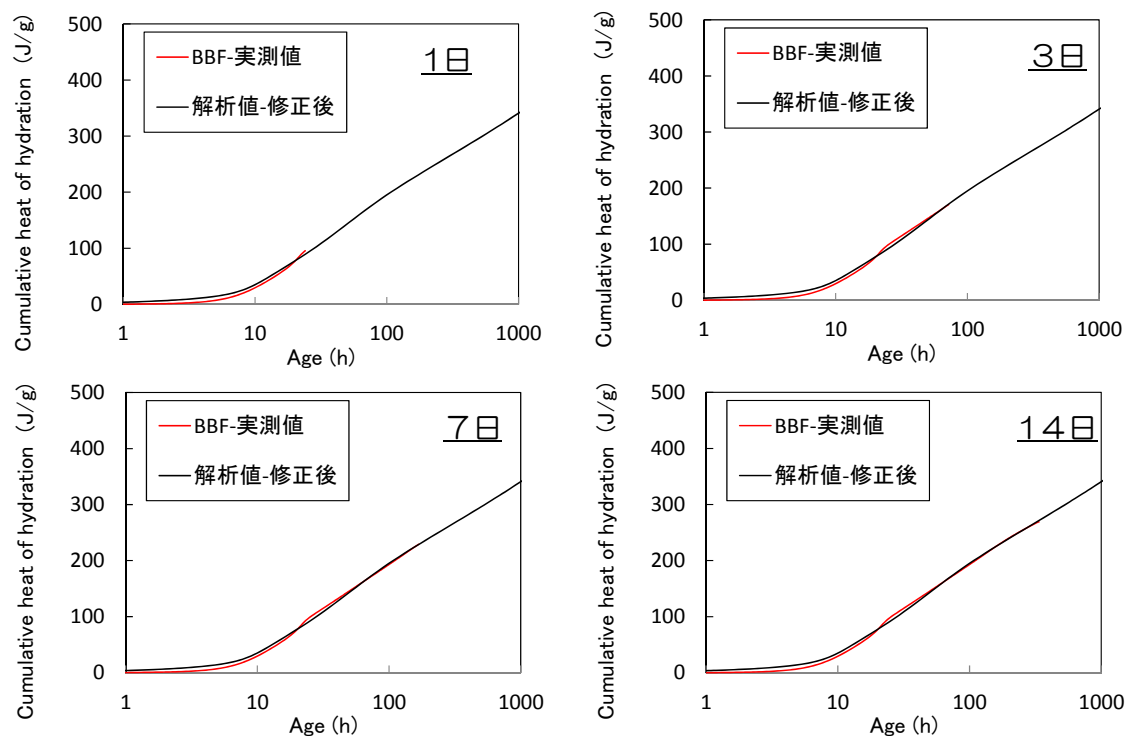


Fig. 5-6-3 Relationship between measured value and simulation value

Fig. 5-6-4 に 5.4 項で決定した BFS および FA の物理定数を用いて反応を数値解析した結果を示す。それぞれの材料の割合に依存して、反応熱の割合が変化する。なお、今回は C 単体と M 単体の鉱物組成も不明であるため、暫定値を用いているが、それぞれの単体の短期の実測値に対し、鉱物組成を修正するフィッティングを行うことで、鉱物組成の違いも修正可能と考えられる。

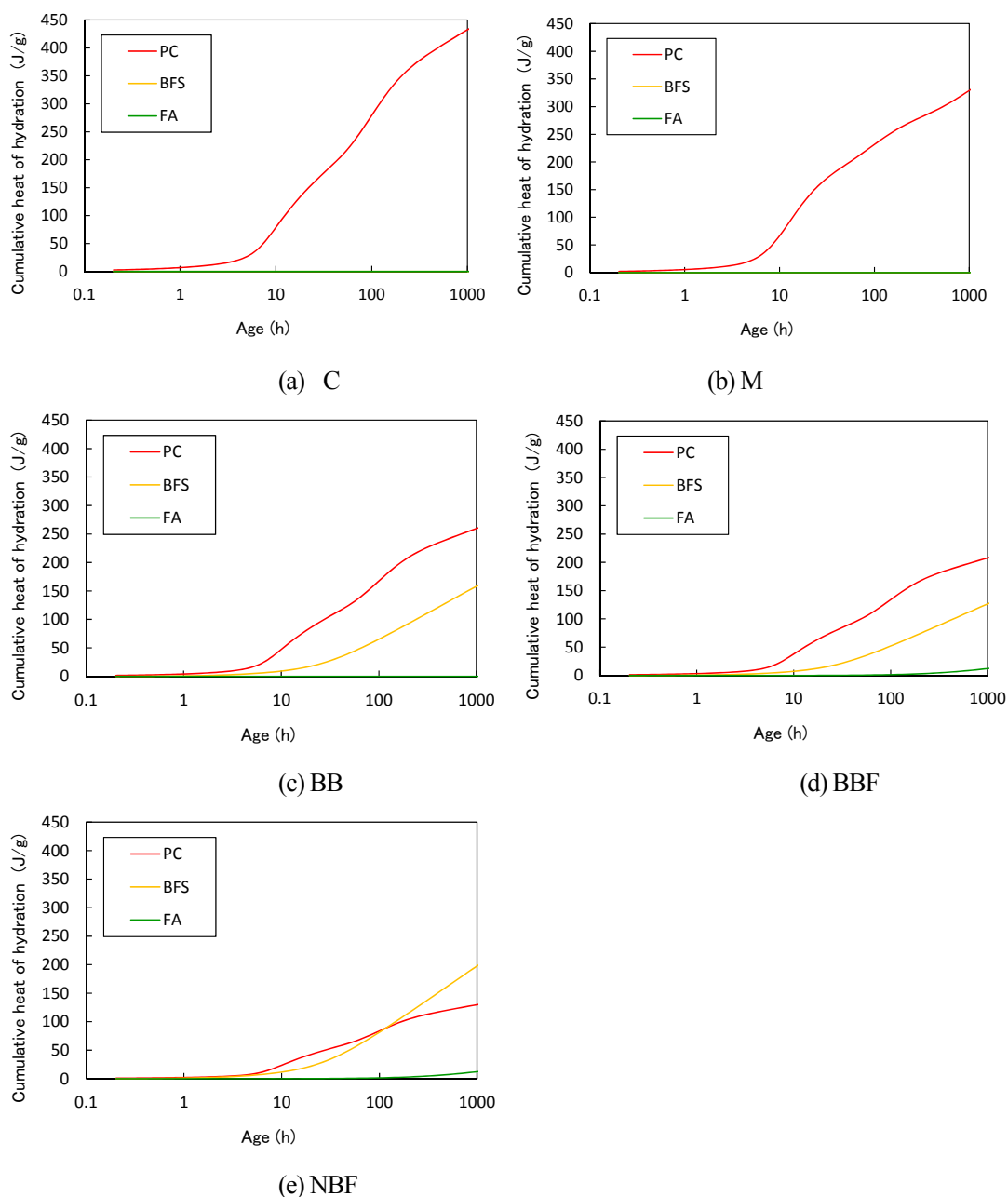


Fig. 5-6-4 Simulation results

Fig. 5-6-5~5-6-7 に、数値解析により求めた水和に伴う相組成の変化を示す。計算式は、4 章 4.7 項に示した、混合セメントの材料定数を考慮した式を用いている。なお、Fig.中の PC はポルトランドセメントの体積、Admix は混合材の体積、C-Gel は PC から生成した水和物の総量、Ad-Gel は混合

材から生成した水和物の総量、Pore は毛管空隙率を示している。このデータを用い、ゲル空隙比を算定し、強度の推定に用いた。

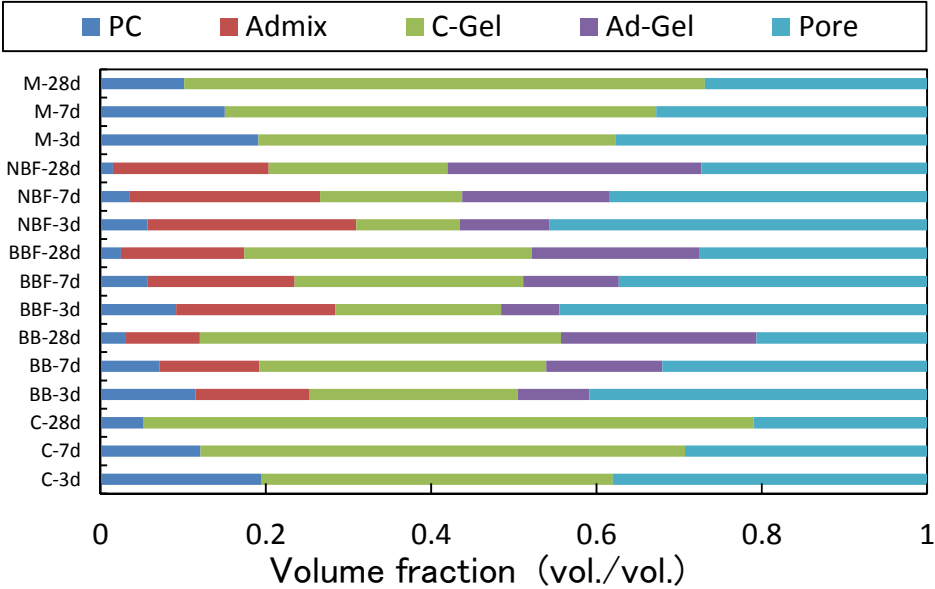


Fig. 5-6-5 Volume change of W/B=50%

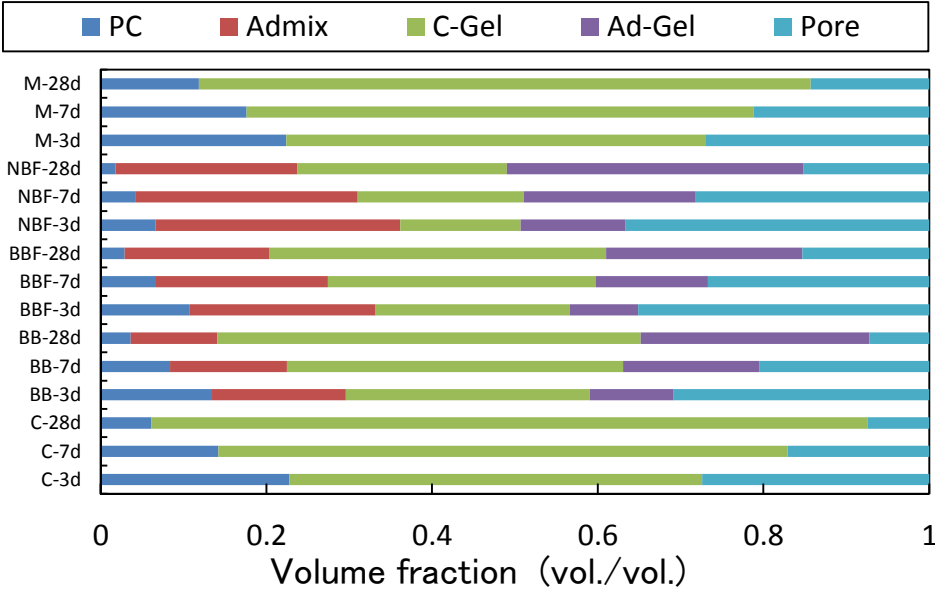


Fig. 5-6-6 Volume change of W/B=38%

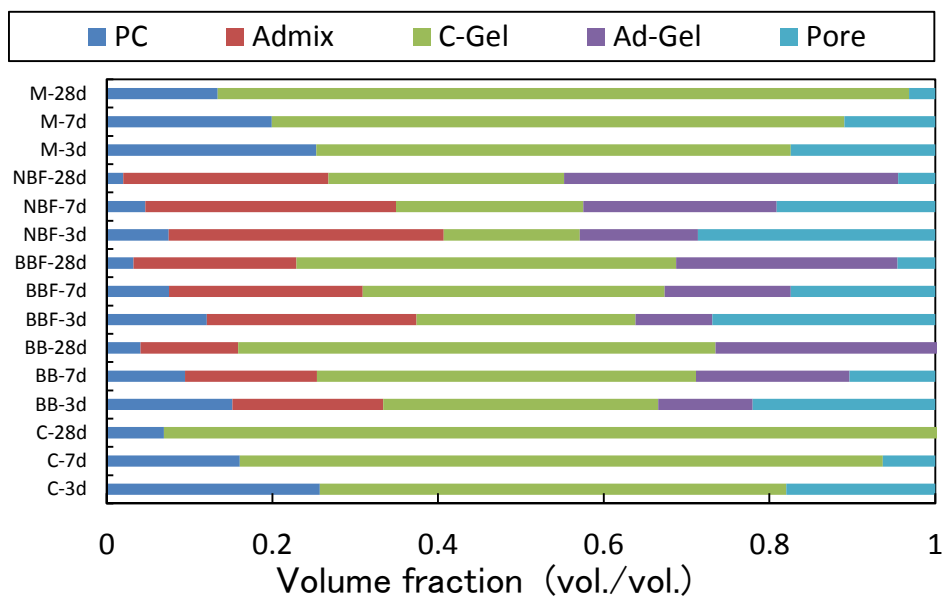


Fig. 5-6-7 Volume change of W/B=30%

### (3) 水和反応モデルによる圧縮強さの推定

(2)で算定したゲル空隙比と圧縮強さの関係を Fig. 5-6-8 に示す。5 種の結合材を使用したか、4 章の 4.7 項で構築した手法を用いることで、一つの評価式で圧縮強さを概ね推定できることが示された。また、Fig. 5-6-9 に圧縮強さの推定値と実測値の関係を示す。実測値と予測値は概ね一致していた。以上より、本手法は、標準養生を行った混合セメントモルタルの圧縮強さの予測に対して有用であることが示された。

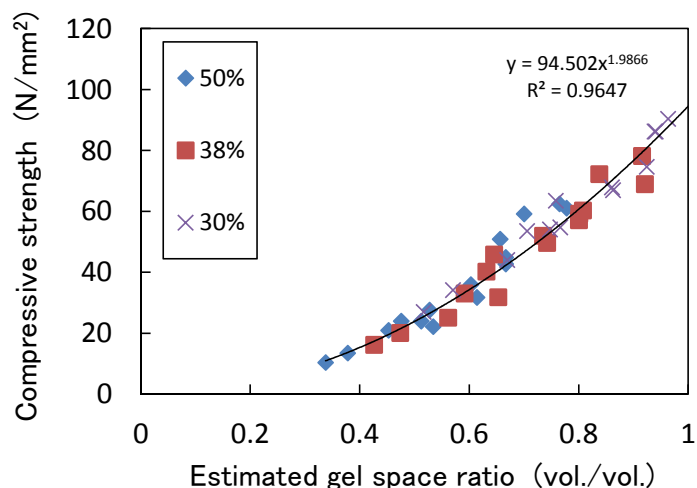


Fig. 5-6-8 Relationship between estimated gel space ratio and compressive strength in mortar

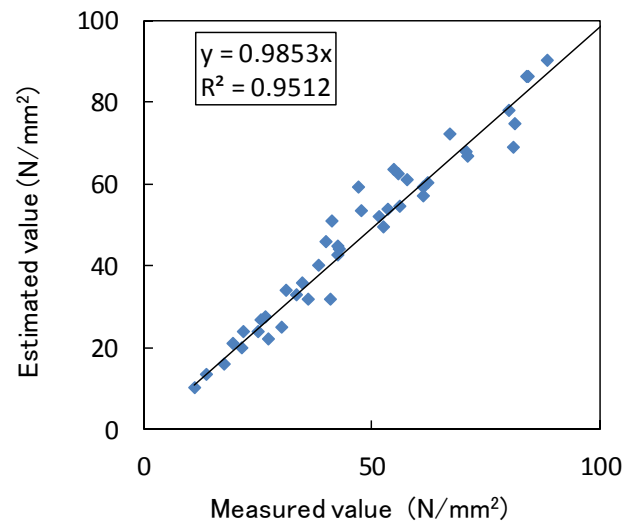


Fig. 5-6-9 Difference between measured value and estimated value in mortar

## 5. 6. 2 標準養生を行ったコンクリートの強度予測

### 5. 6. 2. 1 実験概要

#### (1) 使用材料

使用材料の一覧を Table 5-6-3 に示す。使用材料は、全て市販の材料を使用した。

Table 5-6-3 List of materials used

| 種類   | 略号  | 品名                           | 生産者・産地        | 品質                                                                                                        |
|------|-----|------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 水    | W   | 上水道水                         | —             |                                                                                                           |
| セメント | C   | 研究用セメント                      | (社) セメント協会    | 密度 3.16 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積 3330cm <sup>2</sup> /g<br>始 2-18、終 3-28                                   |
|      | M   | 中庸熟ポルトランドセメント                | 太平洋セメント (株)   | 密度 3.21 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積 3320cm <sup>2</sup> /g<br>始 2-33、終 3-55                                   |
|      | BB  | 高炉セメント B 種                   | 太平洋セメント (株)   | 密度 3.04 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積 3950cm <sup>2</sup> /g<br>始 2-45、終 4-30、強熱減量 1.39、SO <sub>3</sub> 量 2.14% |
| 混和材  | BFS | 高炉スラグ微粉末                     | 新日鉄高炉セメント (株) | 密度 2.90 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積 3950cm <sup>2</sup> /g<br>強熱減量 0.82%、SO <sub>3</sub> 量 1.98%              |
|      | FA  | フライアッシュ□種                    | (株) ジェイベック    | 密度 2.40 g/cm <sup>3</sup> 、比表面積 3910cm <sup>2</sup> /g<br>強熱減量 1.4%、MB 量 0.48mg/g                         |
| 細骨材  | S   | 山砂                           | 君津産           | 密度 2.63 g/cm <sup>3</sup> 、吸水率 1.68%<br>微粒分量 1.4%、FM2.60、実積率 68.6%                                        |
| 粗骨材  | G   | 碎石 (G <sub>max</sub> =20mm)  | 青梅産           | 密度 2.65g/cm <sup>3</sup> 、吸水率 0.63%<br>微粒分量 0.1%、FM6.56、実積率 62.0%                                         |
| 混和剤  | SP  | SF500S<br>Lot No.20120130K27 | (株)フローリック     | 高性能 AE 減水剤 標準系□種<br>W/B50%、38%で使用                                                                         |
|      | SP  | SF500S<br>Lot No.20120131K29 | (株)フローリック     | 高性能 AE 減水剤 標準系□種<br>W/B30%で使用                                                                             |
|      | AE  | AE-4                         | (株)フローリック     | AE 剤                                                                                                      |

#### (2) 調合条件

コンクリートの調合条件は Table 5-6-4 のとおりとした。スランプ 18 cm の場合の単位粗骨材嵩容積を 0.60、スランプ 21cm の場合の単位粗骨材嵩容積を 0.58、スランプ 23cm の場合の単位粗骨材嵩容積を 0.56 とした。

NBF に含まれるセメントクリンカーの量は 30% とし、BBF に含まれるセメントクリンカーの量は 48% として計算を行った。

Table 5-6-4 Design mix condition of concrete

| 結合材                     | 単位水量                 | 水結合材比     | スランプ                                                     | 空気量      |
|-------------------------|----------------------|-----------|----------------------------------------------------------|----------|
| M                       | 165kg/m <sup>3</sup> | 30、38、50% | W/B50:18.0±2.5cm<br>W/B38:21.0±1.5cm<br>W/B30:23.0±1.5cm | 4.5±1.5% |
| BBF (BB80%+FA20%)       | 150kg/m <sup>3</sup> |           |                                                          |          |
| NBF (N30%+BFS50%+FA20%) |                      |           |                                                          |          |

#### (3) 練混ぜ方法

水結合材比 38%、50% の調合は、容量 50L のパン型ミキサを用いて、空練りを 10 秒行い、注水後、60 秒練り混ぜた後、かき落としを行い、さらに 60 秒練り混ぜ、フレッシュコンクリートを排出した。水結合材比 30% の調合は、スランプの経時変化が少ない混和剤に変更した関係で、空練り

を 10 秒行い、注水後、60 秒練り混ぜた後、かき落としを行い、さらに 60 秒練り混ぜ、5 分静置の後、30 秒再び練り混ぜを行い、フレッシュコンクリートを排出した。

#### (4) 試験項目および試験方法

試験項目および試験方法を Table 5-6-5 に示す。

Table 5-6-5 Test list and test method

| No. | 項目       | 方法                                                                |
|-----|----------|-------------------------------------------------------------------|
| 1   | スランプ     | JIS A 1101 (参考までにフローも測定する)                                        |
| 2   | 空気量      | JIS A 1128                                                        |
| 3   | コンクリート温度 | JIS A 1156                                                        |
| 4   | 圧縮強度     | JIS A 1108 材齢 3、7、28、56、91 日 (標準水中)<br>材齢 3 日はアンボンドキャッピングをし、測定する。 |
| 5   | 静弾性係数    | JIS A 1149                                                        |

### 5. 6. 2. 3 実験結果および考察

#### (1) フレッシュ試験結果

調合およびフレッシュ試験結果を Table 5-6-6 に示す。化学混和剤を調整することで、BBF30 を除き、目標のスランプと空気量を確保することができた。なお、BBF30 は目標とするスランプを上回ったものの、状態は良好であり、材料分離も認められなかったため、他の調合と同様に試験体を採取した。

FA を 20% 利用した場合、M を使用したコンクリートと比べて、単位水量を  $15\text{kg/m}^3$  低減可能であった。なお、FA を利用した場合、空気量を確保しにくい傾向にあったため、AE 剤は FA 用のものを用いたが、通常の場合の 3～5 倍程度の添加率が必要となった。

Table 5-6-6 Design mix and fresh test results

| No. | 調合名   | スランプ<br>(cm) | Air<br>(%) | W/B<br>(%) | s/a<br>(%) | 単位量 ( $\text{kg/m}^3$ ) |     |     |     |     |     | 混和剤       |             |
|-----|-------|--------------|------------|------------|------------|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|-------------|
|     |       |              |            |            |            | W                       | C   | BFS | FA  | S   | G   | SP<br>(%) | AE 剤<br>(%) |
| 1   | M50   | 18           | 4.5        | 50         | 45.9       | 165                     | 330 | 0   | 0   | 829 | 986 | 0.6       | 0.0020      |
| 2   | M38   | 21           |            | 38         | 45.1       | 165                     | 434 | 0   | 0   | 776 | 953 | 0.8       | 0.0025      |
| 3   | M30   | 23           |            | 30         | 43.9       | 165                     | 550 | 0   | 0   | 714 | 920 | 1.0       | 0.0030      |
| 4   | BBF50 | 18           |            | 50         | 46.7       | 150                     | 240 | 0   | 60  | 866 | 986 | 0.7       | 0.0095      |
| 5   | BBF38 | 21           |            | 38         | 45.9       | 150                     | 316 | 0   | 79  | 812 | 953 | 0.9       | 0.0090      |
| 6   | BBF30 | 23           |            | 30         | 44.6       | 150                     | 400 | 0   | 100 | 749 | 920 | 0.9       | 0.0100      |
| 7   | NBF50 | 18           |            | 50         | 47.0       | 150                     | 90  | 150 | 60  | 858 | 986 | 0.7       | 0.0070      |
| 8   | NBF38 | 21           |            | 38         | 46.2       | 150                     | 118 | 198 | 79  | 802 | 953 | 0.9       | 0.0080      |
| 9   | NBF30 | 23           |            | 30         | 45.1       | 150                     | 150 | 250 | 100 | 736 | 920 | 1.1       | 0.0090      |

| No. | 調合名   | 試験結果     |         |        |          |       |
|-----|-------|----------|---------|--------|----------|-------|
|     |       | スランブ(cm) | フロー(mm) | 空気量(%) | 単質(kg/L) | 温度(℃) |
| 1   | M50   | 19.5     | 395×375 | 4.5    | 2320     | 18.7  |
| 2   | M38   | 21.0     | 365×365 | 5.2    | 2325     | 19.1  |
| 3   | M30   | 22.0     | 330×310 | 5.3    | 2347     | 20.3  |
| 4   | BBF50 | 19.5     | 306×300 | 4.8    | 2304     | 18.7  |
| 5   | BBF38 | 22.5     | 425×395 | 5.2    | 2301     | 18.9  |
| 6   | BBF30 | 25.5     | 540×515 | 5.0    | 2318     | 20.3  |
| 7   | NBF50 | 20.0     | 339×318 | 5.1    | 2295     | 19.2  |
| 8   | NBF38 | 22.0     | 380×377 | 4.3    | 2321     | 19.5  |
| 9   | NBF30 | 22.0     | 375×365 | 4.4    | 2338     | 20.5  |

## (2) 圧縮強度およびヤング係数の試験結果

圧縮強度およびヤング係数の試験結果を Table 5-6-7 に示す。中庸熱ポルトランドセメントを用いた調合に比べ、混和材を用いた調合の強度発現は低く、長期的にも差を生じた。また、混和材を用いた調合で比較した場合、BBF と比べて NBF の方が初期強度は幾分遅いものの、材齢 28 日以降の強度発現にはほとんど差がみられなかった。

Table 5-6-7 Compressive strength test result

| No. | 調合名   | 圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> ) |      |      |      |      | ヤング係数 (×10 <sup>4</sup> N/mm <sup>2</sup> ) |      |      |      |
|-----|-------|---------------------------|------|------|------|------|---------------------------------------------|------|------|------|
|     |       | 3 日                       | 7 日  | 28 日 | 56 日 | 91 日 | 7 日                                         | 28 日 | 56 日 | 91 日 |
| 1   | M50   | 13.0                      | 21.7 | 40.1 | 49.5 | 54.0 | 2.63                                        | 3.15 | 3.38 | 3.60 |
| 2   | M38   | 24.8                      | 36.2 | 57.1 | 66.8 | 72.1 | 3.11                                        | 3.5  | 3.60 | 3.87 |
| 3   | M30   | 40.0                      | 57.2 | 80.0 | 89.3 | 91.0 | 3.35                                        | 3.81 | 3.77 | 3.98 |
| 4   | BBF50 | 9.71                      | 18.5 | 29.9 | 37.4 | 43.2 | 2.53                                        | 3.02 | 3.15 | 3.68 |
| 5   | BBF38 | 18.6                      | 30.3 | 45.2 | 53.6 | 60.1 | 2.84                                        | 3.14 | 3.48 | 3.71 |
| 6   | BBF30 | 30.2                      | 48.7 | 71.8 | 79.2 | 86.0 | 3.09                                        | 3.7  | 3.84 | 4.01 |
| 7   | NBF50 | 6.80                      | 14.7 | 29.0 | 35.2 | 39.8 | 2.36                                        | 2.98 | 3.24 | 3.57 |
| 8   | NBF38 | 12.7                      | 26.8 | 46.2 | 55.2 | 61.8 | 2.65                                        | 3.29 | 3.63 | 3.87 |
| 9   | NBF30 | 23.3                      | 42.2 | 67.9 | 78.7 | 80.8 | 3.03                                        | 3.62 | 3.74 | 3.98 |

## (3) 水和反応モデルを用いた圧縮強度の推定

用いたモデルに関しては、5.6.1 項と同じで材料を使用しているため、同じである。Fig. 5-6-10~5-6-12 に、数値解析により求めた水和に伴う相組成の変化を示す。計算式は、4 章 4.7 項に示した材料定数を考慮した式を用いている。なお、Fig.中の PC はポルトランドセメントの体積、Admix は混合材の体積、C-Gel は PC から生成した水和物の総量、Ad-Gel は混合材から生成した水和物の総量、Pore は毛管空隙率を示している。

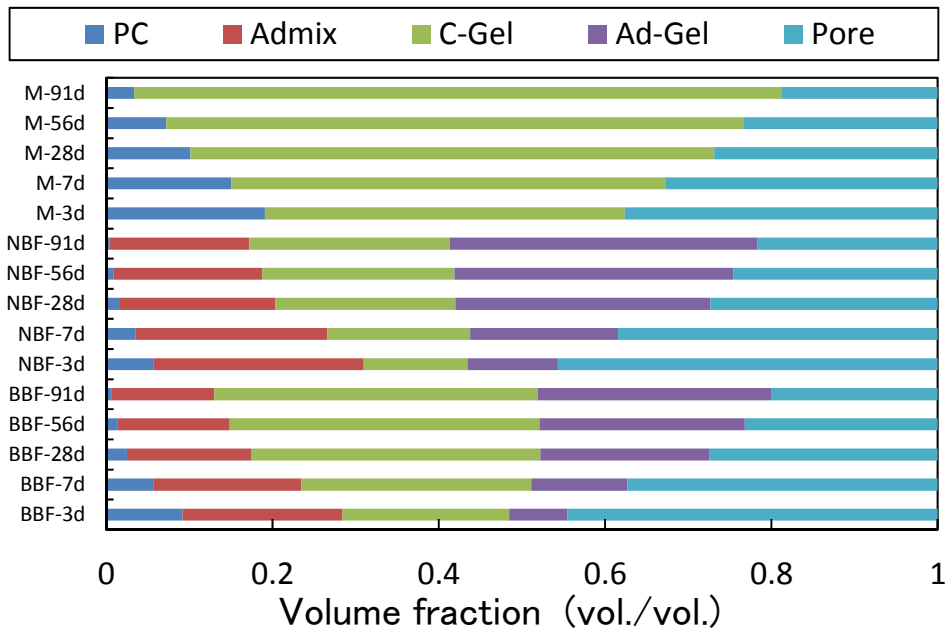


Fig. 5-6-10 Volume change of W/B=50%

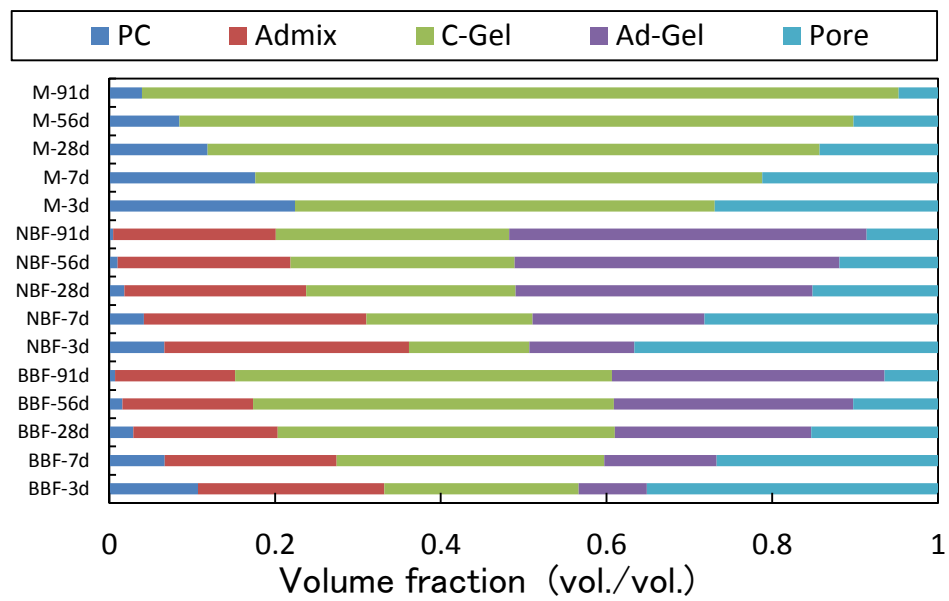


Fig. 5-6-11 Volume change of W/B=38%

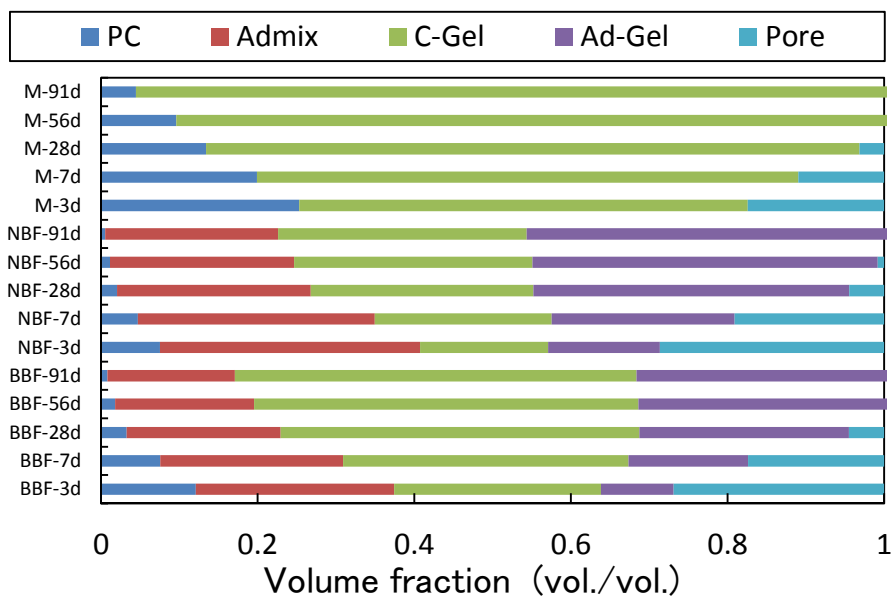


Fig. 5-6-12 Volume change of W/B=30%

次に、このデータを用い、ゲル空隙比を算定し、強度の推定に用いた。算定したゲル空隙比と圧縮強度の関係を Fig. 5-6-13 に示す。3 種の様々な材料組成の結合材を使用した。4 章 4.7 項に示した式を用いることで、同一の評価式で標準養生を行ったコンクリートの圧縮強度を推定できることが示された。また、Fig. 5-6-14 に圧縮強度の推定値と実測値の関係を示す。本手法は、標準養生を行った混合セメントコンクリートの圧縮強度の予測に対して有用であることが示された。

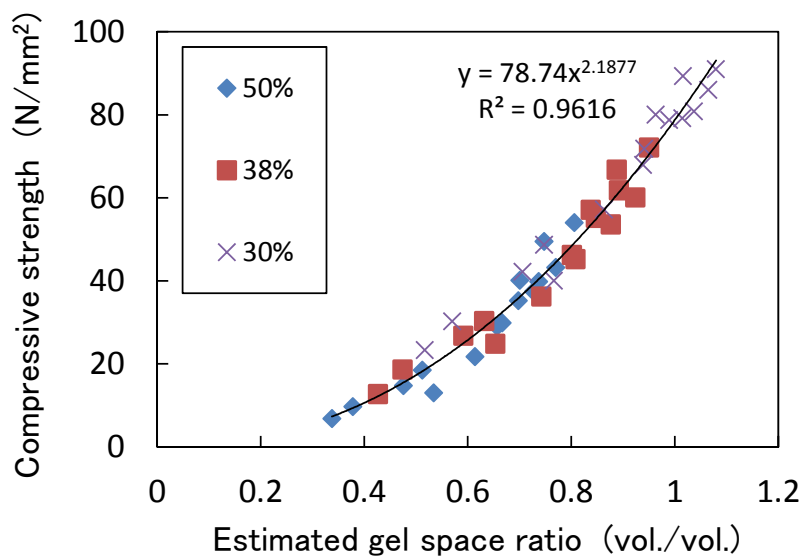


Fig. 5-6-13 Relationship between estimated gel space ratio and compressive strength in concrete

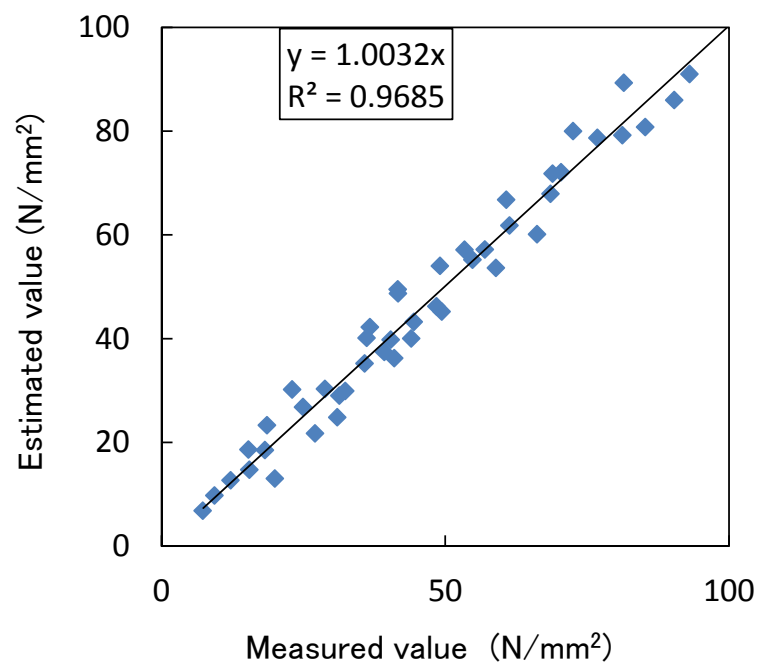


Fig. 5-6-14 Difference between measured value and estimated value in concrete

## 5. 7 まとめ

本章では、相川らが提案した粒度分布を考慮できる水和モデルを利用して、様々な混合セメントの反応に関する物理定数を決定し、決定した物理定数と短期の水和発熱量の実測値を用いて、混合セメントを用いたモルタルおよびコンクリートの圧縮強度の予測可能性を検証した。以下にまとめを示す。

5. 1項では、既往の水和反応モデルの概要を示し、混合セメント系へ適用する際の課題を示した。

5. 2項では、友澤モデル拡張し、粒度分布を考慮できるようにした相川モデルの概要を示した。

5. 3項では、相川モデルを鉱物組成の異なる4種類のポルトランドセメントに適用し、粒度分布と鉱物組成を初期値とすることで、反応に関わる物理定数をすべて同値として鉱物組成の異なるポルトランドセメントの反応を簡易に数値解析する手法を提案した。

5. 4項では、混合材として高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末を混合した混合セメントを、水和反応モデルにより定式化を行った。様々な組成の混合材セメントにおいて、反応に関わる物理定数を決定し、粒度分布と含有量から、反応を簡易に数値解析する手法を提案した。また、温度活性に関わる物理定数を決定し、養生温度が異なる場合においても反応を数値解析することを可能とした。

5. 5項では、混合材のうち、高炉スラグ微粉末の化学組成が異なる場合について検討を加え、化学組成が物理定数に与える影響について検討した。その結果、物理定数を決定するとともに、2章の促進反応試験の結果を用いることで物理定数が概ね推定可能であり、化学組成が異なる場合においても反応を数値解析することを可能とした。

5. 6項では、5. 5項までに決定した混合セメントの物理定数を用いることで、市販材料を用いて製造した3成分系のモルタルおよびコンクリートの圧縮強度を、水和反応モデルと材齢1日までの水和発熱量を用いて予測可能か検証した。その結果、構築した水和反応モデルと4章で示した混合セメント系へ拡張したゲル空隙比理論を用いることで、市販材料を使用したモルタル、コンクリートにおいて圧縮強度が予測可能となることを示した。

## 参考文献

- <sup>1</sup> 近藤連一、小玉正雄：水和反応速度に関する考察、セメント技術年報、pp.77-82 (1967)
- <sup>2</sup> R. Kondo and S. Ueda : Proceedings of The Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Part II Hydration of Cements (Vol II) Session II-4 Kinetics of Hydration of Cements, pp.203-248 (1968)
- <sup>3</sup> 友沢史紀：セメントの水和反応モデル、セメント技術年報、Vol.28、pp.53-57 (1974)
- <sup>4</sup> Tomosawa F. : Development of a kinetic model for hydration of Cement, Proceedings of the 10th International congress on the chemistry of cement, Gothenburg, Sweden, 2ii051 (1997)
- <sup>5</sup> Breugel K. van : Numerical Simulation of Hydration and Microstructure in Hardening Cement-Based Materials, Cement and Concrete Research, Vol. 25 No. 2, pp.319-331 (1995)
- <sup>6</sup> Breugel K. van : Numerical Simulation of Hydration and Structural Development of Cement-Based Materials: Proceeding of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi., pp.22-27 (1992)

- 
- <sup>7</sup> Breugel K. van: Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, Ph.D.thesis, TU Delft 1991. 2nd ed., TU Delft, p.35 (1997)
- <sup>8</sup> D.P.Bentz and E.J.Garboczi, Cement and Percolation of Phases in Three-Dimensional Cement Paste Microstructural model, Cement and Concrete Research, Vol.21, pp.325-344 (1991)
- <sup>9</sup> D.P.Bentz : Modeling cement microstructure: Pixels, particles, and property prediction, Materials and Structures, Vol.32, pp.187-195 (1994)
- <sup>10</sup> D.P.Bentz : Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development, Journal of the American Ceramic Society, 80[1], pp.3-21 (1997)
- <sup>11</sup> 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 V-29 pp.97-109 (1995)
- <sup>12</sup> 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反応モデル、土木学会論文集 No.550 V-33 pp.131-143 (1996)
- <sup>13</sup> 石田哲也、前川宏一：物質移動則と化学平衡論に基づく空隙水の pH 評価モデル、土木学会論文集、No.648/V-47、pp.203-215 (2000)
- <sup>14</sup> 丸山一平、野口貴文、松下哲郎：ポルトランドセメントの水和反応モデルに関する研究、日本建築学会構造系論文集、No.593, pp.1-8 (2005)
- <sup>15</sup> 丸山一平、野口貴文、松下哲郎：水和反応モデル(CCBM)によるポルトランドセメントを用いたコンクリートの断熱温度上昇予測、日本建築学会構造系論文集、No.600、pp.1-8 (2006)
- <sup>16</sup> 玄哲、友澤史紀、野口貴文：セメントの水和反応率によるコンクリートの温度応力予測に関する基礎研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.17、No.1、pp.1103-1108 (1995)
- <sup>17</sup> Yao Luan, Tetsuya Ishida, Toyoharu Nawa, Takahiro Sagawa : Enhanced model and simulation of hydration process of blast furnace slag in blended cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.10, pp.1-13 (2012)
- <sup>18</sup> Xiao-Yong Wang, Han-Seung Lee : Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag, Cement and Concrete Research 40 pp.984-996 (2010)
- <sup>19</sup> Y. Aikawa, D. Atarashi and E. Sakai, Journal of the Ceramic Society of Japan 122 [1] pp.93-95 (2014)
- <sup>20</sup> 小平吉男：物理数学 第二巻、現代工学社、pp.490-539 (1974)
- <sup>21</sup> 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、Vol. 45、pp. 58-63 (1991)
- <sup>22</sup> 坂井悦郎、中川晃次、三原敏夫、大門正機：フィラーセメント、わかりやすいセメント科学、セメント協会、pp.54-62 (1993)
- <sup>23</sup> 日本コンクリート工学協会石灰石微粉末研究委員会：石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム委員会報告書・論文集、p14 (1998)
- <sup>24</sup> 國府勝郎、村田芳樹、高橋茂、安斎浩幸：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)

## 6 章 結論

本論文では、混合材として高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末を用いた混合セメントの伝導型熱量計を使用した品質評価手法の構築を行った。我が国においては、混合セメントの利用割合は約 2 割であるが、海外においては、流通しているほとんどのセメントが混合セメントとなっている国も多い。そのため、海外の建設工事では混合セメントを利用する機会が増加する。一方、混合セメントは、国内での使用経験が少ないため、従来の経験で性能を予測することができないことや、混合セメントの品質の変動にどのように対応するかが大きな課題であった。本論文では、この課題の解決のため、混合セメントの物性を簡易に評価できる技術を構築した。Fig. 6-1 に本研究の評価技術を実行する際のフローを示す。本論文で提案した伝導型熱量計による混合セメントの品質評価手法を利用し、水和反応の原理に基づいた合理的な配調合設計を行い、さらに結合材の日常的な品質管理を行うことで、国内外において混合セメントを使用した場合に、健全なコンクリート構造物の構築に寄与できるものとする。本章では結論として、各章の概略を示す。

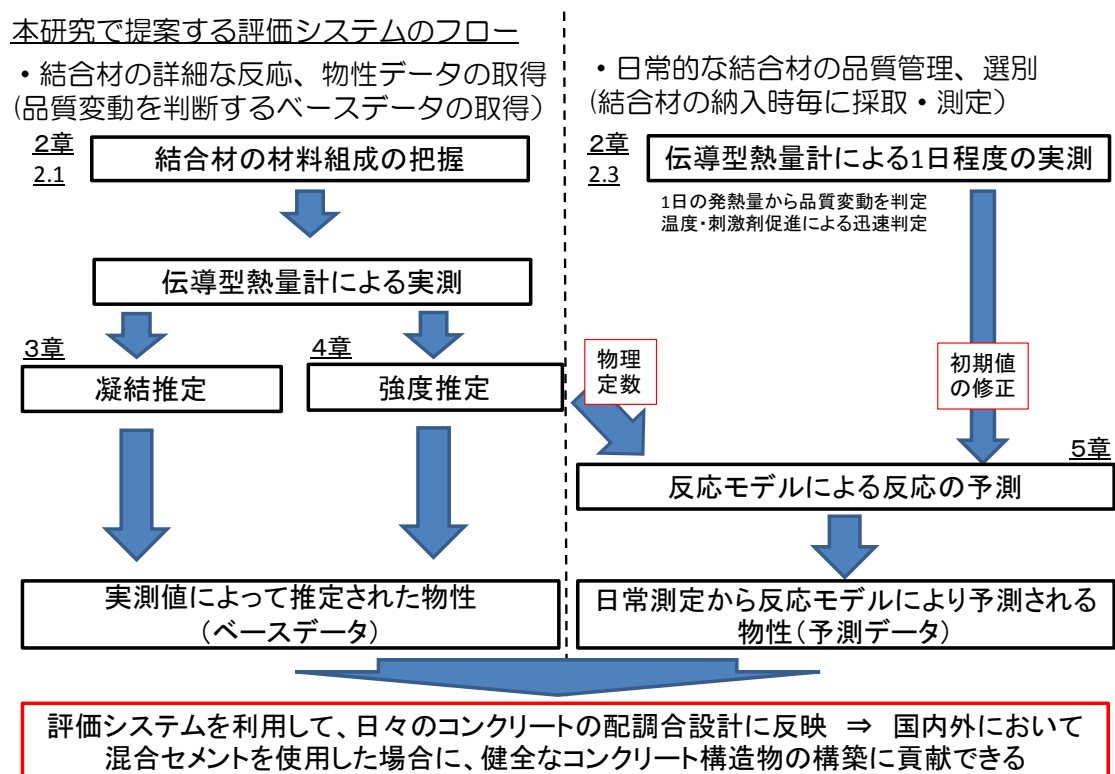


Fig.6-1 Evaluation quality system of blended cement by using conduction calorimeter

第 1 章「序論」では、既往の研究を整理するとともに、本論文の背景と目的を述べた。世界的に CO<sub>2</sub> 削減や産業副産物利用の観点から、混合セメントが一般的に使用されるようになってきており、特に将来はこれが主流になる可能性が高い。また、日本の建設会社の海

外における建設工事が増加傾向にあり、その際に混合セメントを使用する機会が増えていくことを述べ、国内のセメントと異なる性能の海外の混合セメントの品質評価手法の必要性について述べた。

**第2章「混合セメントおよび混合材のキャラクタリゼーション技術」**では、市販の混合セメントは規格値内でも材料組成に関しては幅があり、現状、ユーザーにはこれを判別することは不可能であるため、混合セメント中の混合材種類、混合材量およびポルトランドセメントの構成化合物を決定する手法を検討した。また、混合セメントの日常的な品質管理や選別を目的とし、伝導型熱量計を用いた簡易的なキャラクタリゼーション手法を検討した。その結果、伝導型熱量計で得られた材齢 1 日までの積算発熱量から結合材の強度特性の違いを判断でき、品質評価に使用できることを明らかにした。加えて、反応速度の遅い混合材の品質評価のため、50℃の高温養生と反応刺激材として水酸化カルシウムを用いた促進試験法を提案した。促進試験法を用いて材齢 1 日まで伝導型熱量計で実測することで、混合材の活性度指数の違いを判断でき、品質評価に使用できることを明らかにした。

**第3章「伝導型熱量計による混合セメントの凝結特性の推定」**では、材齢 10 時間程度までのごく初期材齢の物性である凝結特性と水和反応の関係について検討した。まず、セメントペーストの見かけ粘度から凝結特性を評価することは難しく、特に高炉セメントでは水和物の種類も考慮する必要があることを明らかにした。そこで、In-situ XRD により高炉セメントの水和生成物の変化を求め、凝結特性との関係を考察した。その結果、エトリングサイトの生成量は注水直後から一次直線的に増加してゆくが、水酸化カルシウムの生成量は、凝結の始発を示す時間から急激に増加することが明らかとなり、水酸化カルシウムの生成および C-S-H の生成が、凝結の始発と関連することを明らかにした。また、水酸化カルシウムおよび C-S-H が一定量生成すると終結に至ることも明らかにした。加えて、伝導型熱量計で得られた水和発熱量と、これらの生成量に相関があることを明らかにし、凝結特性を推定することを可能とした。

**第4章「伝導型熱量計による混合セメントの強度特性の推定」**では、材齢 28 日までの長期の水和発熱量を伝導型熱量計により連続的に測定し、水和発熱量と強度特性の関係を詳細に検討した。まず、伝導型熱量計により求めた混合セメントの水和反応に基づく発熱量をポルトランドセメント由来と混合材由来に分離し、それぞれの反応量の推定を伝導型熱量計で行う手法を提案した。この手法を用い、高炉スラグ微粉末、フライアッシュおよび石灰石微粉末をそれぞれ用いた混合セメントにおいて、材齢 1 日から材齢 28 日までの伝導型熱量計で得られた積算発熱量と圧縮強度の関係について検討した。その結果、混合セメント系において、基準となるポルトランドセメントと同一の積算発熱量と圧縮強度の関係を導くためには、混合材の種類によって定まる材料定数を利用することで可能となることを明らかにした。さらに、セメントの水和反応から強度特性を評価できるゲル空隙比説を、様々な養生温度・化学組成・水結合材比の混合セメントに適用できるように拡張した。拡張した評価式を使用することで、混合材の種類・混合量・養生温度・化学組成・水結合材

比が異なる混合セメントにおいて、積算発熱量から圧縮強度を精度よく推定できることを明らかにした。

**第5章「水和反応モデルを利用した混合セメントの品質予測」**では、相川らが提案した粒度分布を考慮した水和反応モデルを用い、混合セメントの品質予測手法を提案した。水和反応モデルにおける物理定数は材齢28日までの水和発熱量および反応度の実測値から決定した。前章までに材齢7日や28日の積算発熱量からそれぞれの材齢の強度特性の推定が可能なことを明らかにしたが、定常的な実際の品質管理時には、材齢1日程度の水和発熱量の測定から強度特性を予測する手法が必要となる。そこで、材齢1日の水和発熱量の測定値と水和反応モデルを利用して、それ以降の積算発熱量を予測でき、さらに強度特性を予測できる手法を提案した。提案した手法の適用性を、市販のポルトランドセメントや混合材を使用して試製したコンクリートに対して検証した結果、精度よくコンクリートの強度を推定できることを示した。

**第6章「結論」**は、本章であり、本論文の各章で得られた知見を取りまとめ、本研究を実行する際のフローを示した。

## **Quality Evaluation Method for Blended Cements Using Conduction Calorimeter**

### **Summary**

This paper proposes a quality evaluation method using a conduction calorimeter for blended cements prepared with ground granulated blast-furnace slag, fly ash, and fine limestone powder as admixtures. Such blended cements are in wide use overseas, where they find application in most construction work. Domestically in Japan, blended cement has only a 20% share of the market. With this limited usage of blended cement in Japan, it is not possible to predict its performance based on past experience. Coping with fluctuations in blended cement quality is also a challenge. In the six chapters that follow, the author discusses a technique that allows for the simple evaluation of the properties of blended cements.

Chapter 1 (Introduction) examines past research and explains the background and purpose of this paper. Against the background of a global trend to reduce carbon dioxide emissions and promote re-use of industrial byproducts, demand for blended cement is growing and it will most likely become the standard cement formulation in the future. Moreover, as use of blended cement increases in the many overseas construction projects overseen by Japanese contractors, a quality evaluation method that is applicable to overseas blends with performance that differs from domestic blends is required.

Chapter 2 (Characterization of Blended Cements and Admixtures) proposes a method to determine the types and quantities of admixtures contained in a blended cement as well as the constituents of the base Portland cement. Such a method will be of great assistance to users. Commercially available blended cements vary widely in composition even though they fall within the manufacturers' specifications, and it is not currently possible for users to distinguish them.

Further, a method intended for daily quality control and screening of blended cement is also proposed. Using this method, differences in the strength characteristics of binders can be assessed from the integrated calorific value of a blended cement paste during one day of aging in a conduction calorimeter. Further, the author proposes an accelerated test method using high temperature curing and the use of reaction stimulants that allows daily quality evaluation of individual admixtures with slow reaction rates.

Chapter 3 (Estimation of Setting Properties of Blended Cements Using Conduction Calorimeter) discusses the relationship between the blended cement's setting characteristics, meaning the

changing physical characteristics of the cement, and the hydration reaction up to around 10 hours of age.

It is difficult to fully evaluate setting properties from the apparent viscosity of cement pastes, so the actual hydrates produced need to be understood, especially in the case of a blended cement containing blast-furnace slag. The hydration products developed in blast-furnace cement as setting proceeds were identified using in-situ XRD. The amount of ettringite produced is found to increase linearly with time from the moment of water addition, whereas calcium hydroxide production surges when setting begins. Thus the formation of calcium hydroxide and C-S-H offers an indicator of initial setting. It is also found that setting terminates when certain amounts of calcium hydroxide and C-S-H have been formed.

Results from the conduction calorimeter show that the heat generation rate and integrated calorific value correlate with the amounts of calcium hydroxide and C-S-H produced, thereby making it possible to estimate the cement's setting characteristics.

Chapter 4 (Estimation of Strength Characteristics of Blended Cements Using Conduction Calorimeter) studies in detail the relationship between the calorific output of the hydration reaction and the strength characteristic. The conduction calorimeter was used to continuously measure the calorific output of blended cements up to 28 days of age.

By dividing the obtained hydration calorific values into contributions of Portland cement origin and admixture origin, the degree of hydration contributed by each can be quantitatively determined from the conduction calorimeter results. This method was applied to study the relationship between the integrated calorific value obtained by the conduction calorimeter and the compressive strength of blended cements containing ground granulated blast-furnace slag, fly ash, and ground limestone as admixtures. By considering the admixtures as material constants, it proved possible to obtain the same cumulative calorific value and compressive strength evaluation formula as for the base Portland cement.

Additionally, the theory by which the gel space ratio is used to evaluate strength characteristics from the cement hydration reaction was extended for application to blended cements of various chemical compositions and water-binder ratios. By using the extended evaluation formula, it is possible to accurately estimate compression strength from the integrated calorific value of blended cements with different admixture types and quantities, chemical compositions, and water-binder ratios.

Chapter 5 (Prediction of Blended Cement Quality Using Reaction Model) proposes a method to predict the quality of blended cements using the hydration reaction model developed by Aikawa et al, in which the particle size distribution is taken into account. The model is applied to the

constituents of the base cement in the blended cement, the types and quantities of admixtures, and the fineness of the cement and admixture powders. The physical constants for the hydration reaction model are determined from the hydration calorific values of the blended cement up to 28 days of age and the reaction rates.

It is demonstrated that if the types and quantities of admixtures in the blended cement, the constituent compounds of the base cement, and the fineness of the cement and admixture powders are known, then the strength characteristics of finished mortar and concrete can be predicted by numerical simulation.

Chapter 6 (Conclusion) summarizes the proposed quality evaluation method using the conduction calorimeter. This method of performance prediction and daily quality control of blended cements will contribute to the construction of sound concrete structures with blended cements at sites both in Japan and overseas.

## 本研究に関連する研究報告

### 査読付き論文

- ・ 依田侑也、寺本篤史、黒田泰弘、新大軌：コンダクションカロリメーターを使用した海外セメントの品質評価手法、セメント・コンクリート論文集、Vol.67、pp.116-122 (2013)
- ・ 黒田泰弘、依田侑也、片山行雄：高炉セメントとフライアッシュを混合使用した低炭素コンクリートに関する基礎的研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.35、No.1、pp.103-108 (2013)
- ・ 依田侑也、相川豊、新大軌、坂井悦郎：鉱物組成が異なるセメントの水和発熱量と圧縮強度の関係、セメント・コンクリート論文集、Vol.68、pp.118-125 (2014)
- ・ 依田侑也、相川豊、新大軌、坂井悦郎：混合セメントの水和発熱量と圧縮強度の関係、セメント・コンクリート論文集、Vol. 69、pp.191-198 (2015)
- ・ 依田侑也、黒田泰弘、新大軌、坂井悦郎：水和発熱量を用いた高炉セメント硬化体の強度推定、コンクリート工学年次論文集、vol.37、pp.199-204 (2015)
- ・ 依田侑也、黒田泰弘、新大軌、坂井悦郎：積算発熱量に基づく養生温度の異なる高炉セメントの反応が圧縮強度に及ぼす影響因子に関する検討、コンクリート工学年次論文集、vol.38、pp.195-200 (2016)
- ・ 依田侑也、黒田泰弘、新大軌、坂井悦郎：高炉セメントの凝結硬化性状に及ぼす結合材組成と水和反応の影響、セメント・コンクリート論文集、Vol.70、pp.2-8 (2016)
- ・ Y. Yoda, Y. AIKAWA, E. Sakai : Analysis of the hydration of Portland cement composition based on hydration equation, Journal of the Ceramic Society of Japan (印刷中)
- ・ Y. Yoda, D. Atarashi, Y. Kuroda, E. Sakai : Experimental demonstration of simple calorimetry method of estimating the degree of hydration of blast-furnace slag, Journal of Sustainable Cement-Based Materials (投稿中)

### 国際会議発表

- ・ D. Atarashi, Y. Aikawa, Y. Yoda, M. Miyauchi, E. Sakai : Cement Recycling System Using Sodium Gluconate, Proceedings of the 11th CANMET/ACI International Conference Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete vol.:ACI SP-302, pp.437-448 (2015)
- ・ Y. Yoda, Y. Kuroda, D. Atarashi, E. Sakai : Simple Method for Evaluating the Quality of Blended Cement Using Conduction Calorimeter, Proceedings the 14th International Congress on the Chemistry of cement, Beijing China, CD-ROM (2015)

#### その他公表

- ・依田侑也、黒田泰弘：3 成分系コンクリートの圧縮強度発現性と CO<sub>2</sub> 排出量の試算、混和材を積極的に使用するコンクリートに関するシンポジウム論文集、pp.153-158 (2011)
- ・湯浅竜貴、黒田泰弘、辻埜真人、依田侑也：結合材種類と水結合材比が異なる場合の初期水和発熱量と強度特性に関する検討、日本建築学会大会学術講演概要集(近畿)、pp.287-288 (2014)
- ・依田侑也、相川豊、新大軌、坂井悦郎：セメントの初期水和発熱量と反応率および圧縮強度の関係性に関する検討、第 68 回セメント技術大会、第 68 回セメント技術大会講演要旨集、セメント協会、pp.44-45 (2014)
- ・依田侑也、寺本篤史、黒田泰弘：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)
- ・依田侑也、黒田泰弘、新大軌、坂井悦郎：積算発熱量から算定したゲル空隙比を用いた養生温度の異なる高炉セメントの圧縮強度の考察、第 70 回セメント技術大会、第 70 回セメント技術大会講演要旨集、pp.88-89 (2016)

## 謝辞

本論文は、清水建設研究所において行った様々な混合セメントの水和反応解析、物理特性実験の実験結果を基礎として、混合セメントの水和反応のモデル化に関しては東京工業大学大学院 材料工学専攻にて行い、それらの成果を取りまとめたものです。

本研究を進めるにあたり、東京工業大学 物質理工学院材料系 教授 坂井悦郎 先生には、無機材料工学科に入学し、今日に至るまで 12 年間、大変長い期間お世話になりました。研究の実施から博士論文執筆・審査に至るまで、大変お忙しい中、工学的・実用的観点から、多くのご指導とご助言をいただきました。また、同教授 宮内雅浩 先生は、社会人となってから研究室に訪問させていただいた際には、先生の社会人経験を生かした仕事に関するアドバイスや、研究のアドバイスをいただくとともに、論文の審査をお引き受けいただきました。同教授 中島章 先生、同准教授 生駒俊之 先生、同准教授 松下祥子 先生には、論文の審査をお引き受けいただくとともに、無機材料工学科の学士・修士の際から、実験設備をお貸しいただき、貴重なご助言をいただいております。環境・社会理工学院 土木・環境工学系 教授 岩波光保 先生には、土木の幅広いご知見から論文を審査いただき、鋭いご指摘を多数いただきました。皆様に心より御礼申し上げます。

島根大学 准教授 新大軌 先生には、学士・修士の際から、常に学生に近い立場で研究や実験の実施方法に関してアドバイスを頂き、論文構成・論文の共著に多大なご協力をいただきました。また、東京工業大学 研究員 相川豊 博士には、反応モデルを利用した数値解析および論文の共著において、多大なご協力をいただきました。東京工業大学 名誉教授 大門正機 先生には、熱力学・セメント化学の基礎をご指導いただきました。山口大学 名誉教授 後藤誠史 先生には、研究室のゼミや居室でのディスカッション、分析機器の使用方法に関してご指導いただきました。深く感謝申し上げます。

清水建設技術研究所の橋田浩 博士、栗田守朗 博士には、研究所にリクルートいただく前から、現在まで至るまで、会社でのコンクリート化学分野の研究基盤を整えていただきました。黒田泰弘 博士、辻埜真人 博士、菊地俊文 氏、齊藤亮介 氏には、著者の入社以来 6 年間、厳しくも暖かくご指導・ご協力いただきました。分野の違いもあるなか、熱く研究の議論をしていただきましたこと、深く感謝申し上げます。片山行雄 氏、湯浅竜貴 氏、高橋圭一 氏、清村俊介 氏、岡本秀明 氏、菊地竜 氏には、いつも遅くまで熱心に実験のサポートをしていただくと共に、時には野球や宴会にご一緒いただき、人生を豊かにしていただきました。深く感謝申し上げます。

最後に、父・規男、母・恵美子には、決して経済的余裕があったわけではない中、大学院卒業まで多大なる学費や生活費の援助をいただいたこと、妹・さおりには、常に健康を気にかけていただいたこと、妻・由加、息子・匠叶には、仕事と学業の両立に関して衣食住の面で大きなサポートしていただいたこと、一同に深く感謝の意を表し、本論文の謝辞といたします。

2017 年 3 月 依田侑也