

◇論文◇

保管環境の温湿度条件がセメントの品質に及ぼす影響

Influence of Temperature and Humidity During Storage on Quality of Cement

中川 裕太*, 黒川 大亮**,
内田 俊一郎***, 平尾 宙****

NAKAGAWA, Yuta*; KUROKAWA, Daisuke**;
UCHIDA, Shunichiro***; HIRAO, Hiroshi****

本論文は、セメント・コンクリート論文集, Vol.73, No.1(2020)に掲載された論文を転載したものである。

要旨

セメントは製造後の輸送や貯蔵の工程で、周囲の温度や湿度等の環境条件の影響を受け、品質が変化することがある。本報では温度・湿度が異なる環境でセメントを保管し、保管環境条件がセメントのキャラクターおよびプロパティーに及ぼす影響を調査した。高湿度環境では、温度によらず吸湿により風化度が増加し、強さ低下、凝結遅延が発生した。高温低湿度環境では、未風化時の半水化率が低いセメントにおいて半水化率が大きく上昇し、凝結遅延が発生した。セメントの保管においては、保管環境のみならず、セメントのキャラクターも大きく風化に影響を及ぼすことが確認された。

キーワード：風化、保管環境、石膏半水化率、調湿方法、圧縮強さ、凝結時間、温湿度

*中央研究所セメント・コンクリート研究部 セメント化学チーム

Cement Chemistry Team, Cement & Concrete Research Department

**中央研究所セメント・コンクリート研究部 固化・不溶化技術チーム

Solidification & Immobilization Technology Team, Cement & Concrete Research Department

***中央研究所研究開発推進部 部長

General Manager, Research & Development Promotion Department

****カーボンニュートラル技術開発プロジェクトチーム リーダー

General Manager, Carbon Neutral Technology Development Project Team

ABSTRACT

Cement is affected by temperature, humidity and other conditions during transportation and storage after manufacture, possibly causing change in quality. In this study, the influence of storage conditions on the properties and characteristics of cement was evaluated, using cement specimens stored in different temperature and humidity conditions. Measurement was taken on two characteristics: the mass ratio of hemihydrate to total of gypsum and hemihydrate (ratio of hemihydrate) and the degree of prehydration of each specimen. The latter is the weight lost when heated to 500°C and is not due to the dehydration of gypsum. Compressive strength and setting time were also measured for each specimen as typical properties. It was found that cement stored in the high humidity conditions absorbed moisture, causing the degree of prehydration to increase. This resulted in a decreased compressive strength and a delayed setting time. The specimens stored in the low humidity and high temperature condition exhibited no change in the degree of prehydration, but the ratio of hemihydrate in them increased, especially when the initial ratio of hemihydrate was low. This change caused a delay in the setting time. Those stored in the low humidity and low temperature condition showed no change in properties or characteristics. These results indicate that the prehydration of cement is affected not only by storage conditions but also by the initial characteristics of the cement.

Keywords : Prehydration, Storage conditions,
Ratio of hemihydrate to gypsum and hemihydrate,
Humidity control methods, Compressive strength, Setting time,
Temperature and humidity

1. はじめに

セメントは製造された後、サイロやタンクでの保管、輸送工程を経て使用される。保管や輸送の間に、強熱減量(ig. loss)の上昇等のキャラクター変化や、強さ低下等のプロパティーの変化が起きる可能性があり、この様な現象は風化と呼ばれている。国内工場ではサイロ入り温度を管理し、保管期間にも留意しているため、風化は起りにくいか、上記の管理が不十分な場合は、風化の発生が懸念される。風化は外気に含まれる外来の水分や、石膏の脱水などにより生じる内來の水分との水和が主な原因だと考えられている¹⁾²⁾³⁾。したがって、保管環境の温度や湿度が、セメントのキャラクターおよびプロパティーに及ぼす影響を明確にすることは、風化現象を把握するうえで重要である。しかし、風化に関しては、各セメント鉱物単体に対して、吸湿性や水和に関する検討を行った例はあるが⁴⁾⁵⁾、保管環境条件とセメントのキャラクター変化およびプロパティー変化を

結び付けて、その関係を検討した例は少ない。この関係を解明すれば、風化の原因究明や、その対策および保管管理の検討への貢献、さらには、風化しにくいセメントの材料設計等が可能になると考えられる。本検討では、サイロ内環境を想定した恒温恒湿かつ静的な環境において、風化によるセメントのキャラクターおよびプロパティー変化の関係を明らかとすることを目的とした。

2. 試験方法

2.1 使用材料

Table 1に使用したセメントの未風化時における、ブレーン比表面積、石膏半水化率、風化度およびX-Ray Diffraction (XRD)/リートベルト解析⁶⁾により測定した鉱物組成を示す。セメントは市販品から石膏半水化率が異なるものを選定している。セメント名の括弧内の数値は半水化率を示している。**Table 1**の風化度とは、熱重量示差熱分析装置 (TG-

DTA) により測定した 500°Cまでの重量減少率から石膏の脱水による重量減少率を除いた値である。一般に風化の度合いは強熱減量から判断されることが多いが、高温環境にて二水石膏が脱水し、生じた水分をセメントが吸湿した場合、減量の内訳が変化するだけで、強熱減量での判断は困難である。Theisenらは上記のような補正熱重量減少率を求めて風化を評価している⁷⁾。

Table 1 Characteristics of cement before prehydration
(風化前のセメント特性)

Cement	Blaine specific surface area [cm ² /g]	Ratios of hemihydrate to the total (hemihydrate + gypsum) [%]	Degree of prehydration [%]	Mineral composition[%]			
				C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
N(90)	3300	88.9	0.37	67.2	8.1	4.9	12.2
N(60)	3350	62.8	0.51	68.2	7.5	4.8	12.1
N(10)	3350	12.0	0.18	66.8	9.0	7.1	10.8

Table 2 Storage condition and humidity control methods
(保管条件と調湿方法)

No.	Temp.[°C]	Relative humidity[%]	Humidity control methods	Cement
①	55	Low humidity (<Rh15%)	Seal	N(90,60,10)
②	90			
③	55	High humidity (Rh70%)	Saturated aqueous solution(NaCl)	N(90,10)
④	90		Saturated aqueous solution(KCl)	

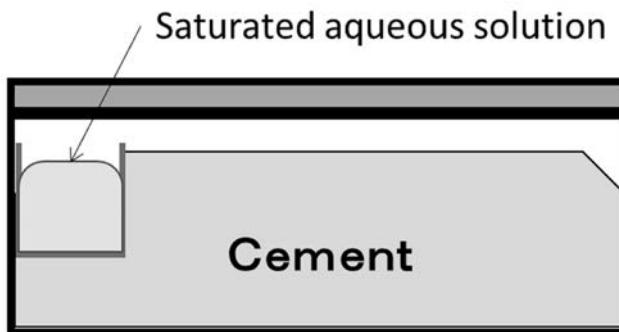


Fig. 1 Image of humidity control method
(調湿方法の概略図)

2.2 保管環境条件および試料調整

本研究で設定した保管環境条件を Table 2 に示す。55°Cの低温と90°Cの高温環境に対して、それぞれに低湿度と高湿度の環境を設けて、計4つの保管環境条件とした。温度に関して、55°Cは実際のサイロ内温度を測定した際の結果を参考にしており、90°Cは温度管理されていない場合のサイロ入り温度を想定している。湿度に関しては、湿分供給がない密閉系と、湿分供給がある高湿度系を設けた。高湿度系の

湿度設定は実際のサイロ内環境より高めであるが、明確な差を得るため相対湿度(Rh)70%とした。いずれも静的な保管方法を採用しており、密閉系はセメントを袋または密閉容器に入れ、所定の温度で保管した。密閉系の初期の湿度は55°CでRh15%, 90°CでRh3%であり、保管中外部からの湿分供給がないため低湿度環境と分類した。高湿度系では調湿法として飽和塩溶液法を採用了。Fig. 1に示すように、密

Table 3 Measured temperature and humidity in the conditions controlled by saturated aqueous solutions
(飽和塩溶液法により調整された環境の
温度と湿度)

Solute	Target		Measured value	
	Temp. [°C]	Rh[%]	Temp. [°C]	Rh[%]
KCl	90	70	91~95	68~70
NaCl	55	70	54~55	65~66

閉容器にセメントおよび飽和塩溶液を入れ、所定の温度で保管した。溶質にはTable 2に記すように、90°Cでは塩化カリウム(KCl), 55°Cでは塩化ナトリウム(NaCl)を用いた⁸⁾。上記の調湿方法で得られた、各温度における湿度の実測値をTable 3に示すが、おおむね目標どおりの環境条件が得られた。また、高湿度環境で長期間保管した水準では、部分的に固結が発生したため850 μmの篩で固結を除去したものを分析用の試料とした。

2.3 評価項目

セメントのキャラクターに関しては、石膏半水化率および風化度をTG-DTAの測定結果から算出した。半水化率は大気雰囲気で、室温から石膏の脱水が完全に完了する300°Cまで20°C/minで昇温し、二水石膏と半水石膏の脱水による重量減少量をそれぞれ△W₁、△W₂とし、式 [1]～[3]により石膏半水化率を算出した。

$$G = \Delta W_1 \times (80.06 / 27.01) \quad [1]$$

$$H = \Delta W_2 \times (80.06 / 9.01) \quad [2]$$

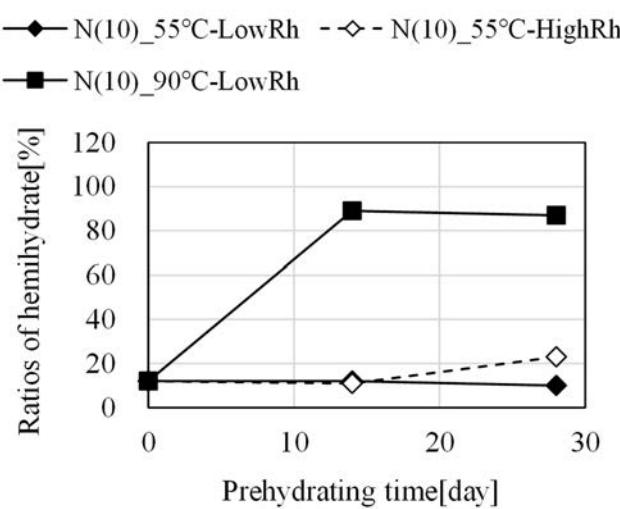
$$\text{石膏半水化率} = H/(G+H) \times 100 \quad [3]$$

ここに G: 二水石膏含有量 (SO₃換算)

H: 半水石膏含有量 (SO₃換算)

風化度はN₂ガスを200ml/minで流通させながら、室温から水酸化カルシウムの脱水が完了する500°Cまで20°C/minで昇温して測定した。

プロパティーの評価項目は圧縮強さ（3, 7, 28日）および凝結（始発、終結）時間とし、JIS R 5201に準拠し測定した。



(a) Low ratio of hemihydrate sample

3. 結果および考察

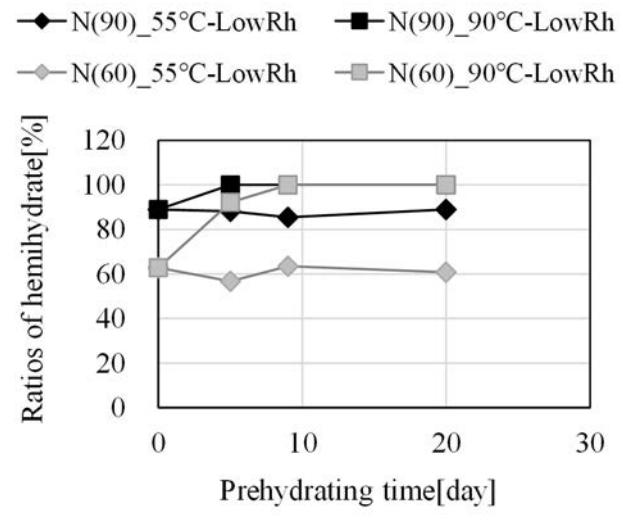
3.1 セメントキャラクターの変化

(1) 石膏半水化率の変化

半水化率の変化をFig. 2に示す。未風化時の半水化率によらず、55°Cの低温では半水化率の上昇は認められなかった。また、高湿度環境でも半水化率はほとんど変化しておらず、半水化率への湿度の影響はほとんどないと考えられる。一方、90°Cの高温環境では、保管10日程度で半水化率はほぼ100%まで上昇した。二水石膏は80°C程度から結晶水の脱水が起こるとされており⁹⁾、従来の結果と矛盾しない。また、当然ながら未風化時の半水化率が高い場合、高温環境でも半水化率の変化量は小さくなっている。

(2) 風化度の変化

次に、風化度の変化をFig. 3に示す。未風化時の半水化率や温度によらず、高湿度環境で風化度が上昇しており、セメントが雰囲気中の水分を吸収したものと推察される。一方、低湿度環境では風化度はほとんど増加していなかった。半水化率が大きく上昇した試料に関しては、石膏の脱水により生じた水分の吸収による、風化度の増加が予想されたが、本研究の結果では確認されなかった。低半水化率品を90°C-密閉で28日間保管した試料について、半水化率変化量から脱水量を求め、その水分が全量セメントに吸収されたと仮定すると、風化度の増加量は約



(b) High ratio of hemihydrate sample

Fig. 2 Change of ratio of hemihydrate
(石膏半水化率の変化) (a) 低半水化率サンプル (b) 高半水化率サンプル

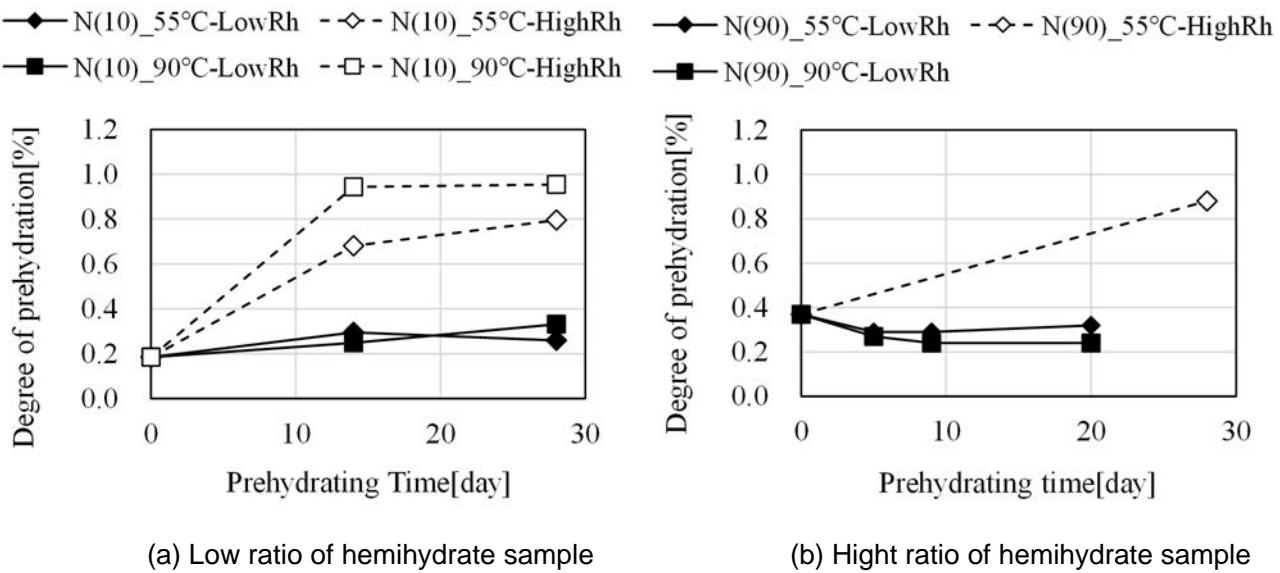


Fig. 3 Change of degree of prehydration
(風化度の変化) (a) 低半水化率サンプル (b) 高半水化率サンプル

0.3%と算出されるが、今回計算値ほどの増加は検出されなかった。これに関しては、実際に脱水由来の水分が吸収されていなかった可能性に加え、測定精度不足で検知されなかつた可能性が考えられるが、本研究の結果では不明確であった。

3.2 セメントプロパティの変化

(1) 圧縮強さの変化

圧縮強さに関しては、未風化時の強さを100%としたときの強さ比で評価した。保管期間と28日材齢の強さ比の関係をFig. 4に示す。90°C-Rh70%の高温高湿度環境では、保管期間28日で約30%程度の強さ低下がみられた。また、55°C-Rh70%では5~10%強さが低下していた。これらは風化度が上昇した試料である。ここで未風化時からの風化度の変化量と28日強さ比の関係をFig. 5に示すが、風化度の増加に伴い圧縮強さが低下する傾向が認められた。このことから、吸湿によってセメントが水和したことが、強さが低下の原因であると考えられる。一方、低湿度環境で保管した試料に関しても、一部で強さ低下がみられた。密閉保管における強さ低下に関しては、石膏の脱水による水和やセメント粒子の凝集が影響しているという報告や¹⁰⁾、無水石膏を用いた場合でも強さが低下することから、セメント粒子の活性が低下していると考察している報告もあるが¹¹⁾、本研究では保管温度および石膏の半水化率などの影響は不明確であった。

次に、28日風化させた試料の各材齢の強さ比をFig. 6に示す。28日強さをみると、55°C-Rh70%の低温高湿度環境で保管した試料は、密閉系の試料と同等の強さ比となっているが、3, 7日強さは密閉系の試料よりも強さ低下が大きくなっている。90°C-Rh70%においても28日材齢の強さ低下が30%であるのに対し、3, 7日材齢では約40%強さが低下していた。以上のことから、セメントが吸湿した場合、初期において強さ低下が大きくなると推定される¹⁾。この原因としては、吸湿はセメント粒子の表層で起きていると考えられ、これにより初期への影響が大きかったと推察される。

(2) 凝結時間の変化

Fig. 7に凝結(始発)時間変化を示す。凝結時間変化は未風化時との差をとり、変化量として評価した。風化度が上昇していた高湿度環境では、未風化時の半水化率によらず、凝結遅延がみられた。半水化率が低い試料(Fig. 7(a))の変化量は低温で40~50min、高温で90min程度であった。この凝結遅延もセメントの吸湿が原因であると考えられる。一方、低湿度環境では、高半水化率品においては凝結時間の変化はほとんどみられなったが、低半水化率品は高温環境において50min近く凝結が遅延した。高温低湿度環境で保管した試料は、風化度がほとんど変化していないが、石膏の半水化率が変化しているため、これが凝結に影響を及ぼした可能性がある。

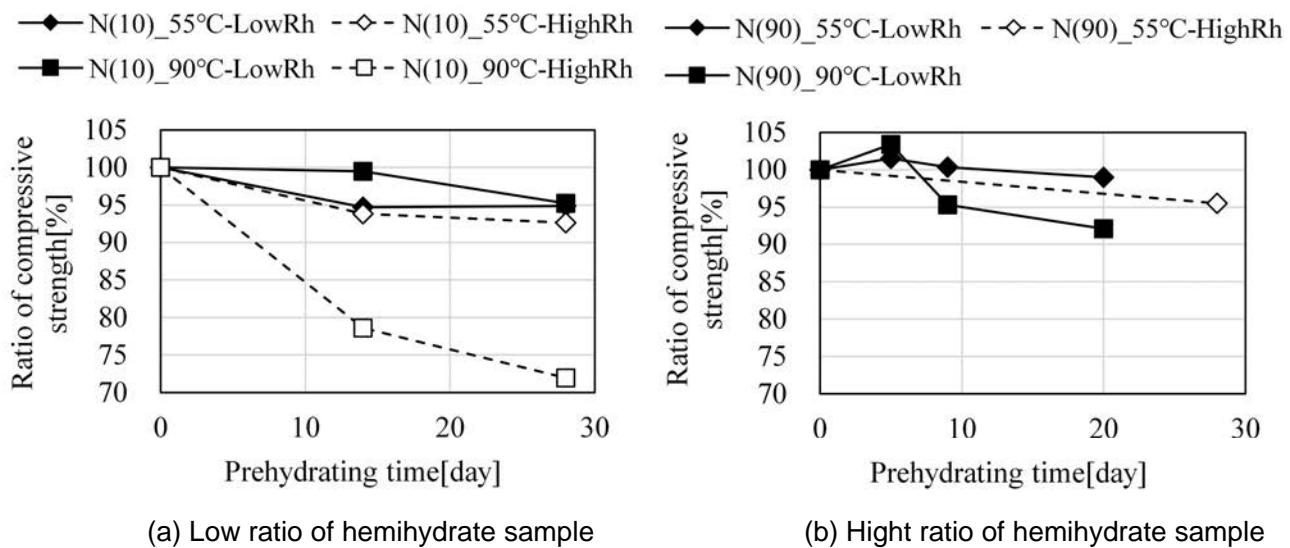


Fig. 4 Change of 28-day compressive strength
(28日材齢の圧縮強さ変化 (a)低半水化率サンプル (b)高半水化率サンプル)

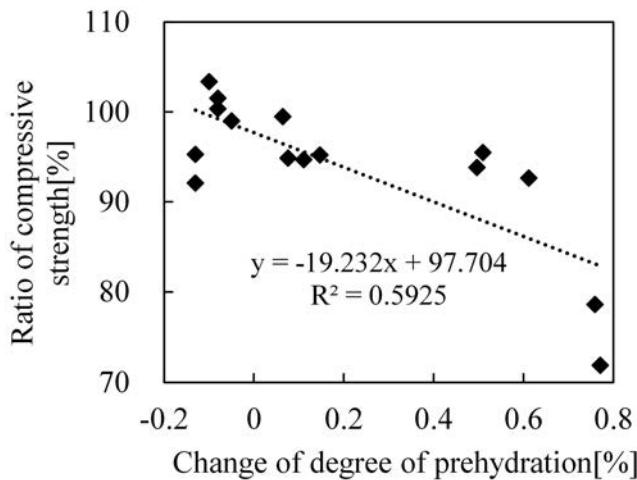


Fig. 5 Relationship between change of degree of prehydration loss and ratio of compressive strength
(風化度変化量と強さ比の関係)

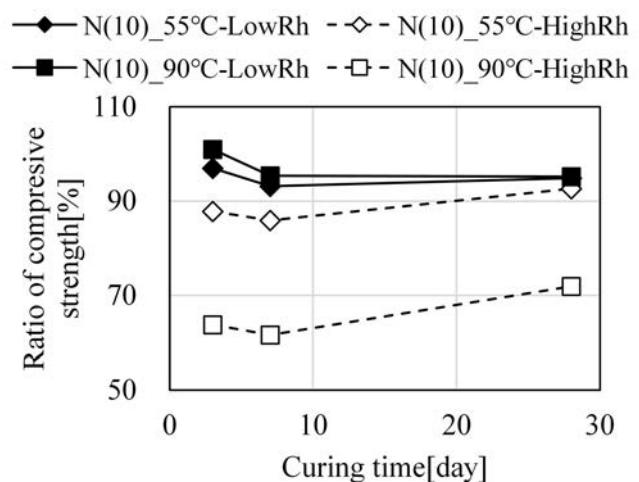


Fig. 6 Ratio of compressive strength of sample stored for 28 day
(28日保管したサンプルの強さ比)

そこで半水化率の影響を評価するために、各セメントを90°C-密閉で28日保管した場合の、未風化時の半水化率と半水化率変化量の関係および半水化率変化量と凝結時間変化の関係をそれぞれFig. 8および9に示す。未風化時の半水化率が高いセメントは半水化率の変化量が少なく、凝結時間もほとんど変化していない。一方、未風化時の半水化率が低いセメントは、半水化率の変化量が大きく、それにともない凝結時間が遅延していた。以上のことから、風化度の変化が小さくても、半水化率の変化が大きい場合は、凝結遅延が起こることが判明した。この原

因としては、石膏種の変化や石膏の脱水により生じた水分による水和などの影響が考えられる。高温保管により二水石膏の脱水が起きた場合、半水石膏以外にも不溶性無水石膏や、他の形態に変化することが報告されている¹²⁾¹³⁾。この石膏の形態の変化により硫酸イオンの溶解度や溶解速度が変化し、凝結時間に影響を及ぼした可能性がある。石膏の脱水による水和に関しては、今回、風化度変化には現われなかつたが、検出限界以下の微小な水和でも凝結に影響した可能性がある。

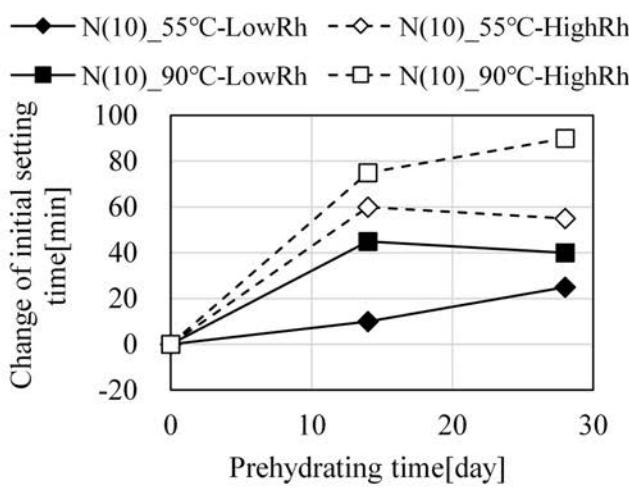
4. まとめ

本研究では、異なる保管環境におけるセメントのキャラクターおよびプロパティー変化の関係について調査した。得られた知見を以下にまとめる。

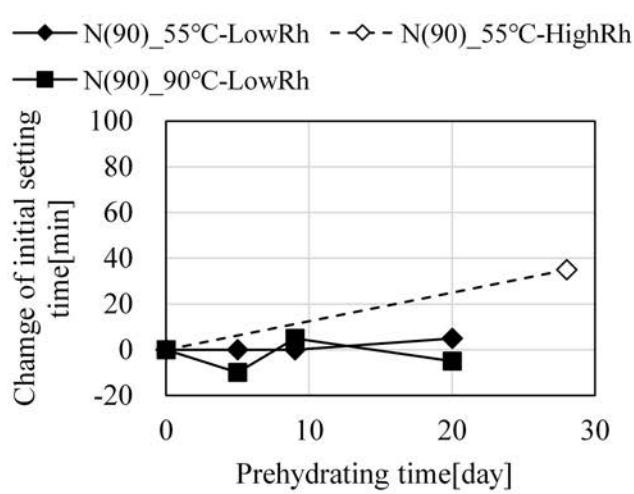
- (1) 低温低湿度環境では半水化率、風化度ともに変化はなく、強さと凝結にも大きな変化はみられなかった。
- (2) 低温高湿度環境では半水化率は変化しなかったが、風化度が増加した。また、強さ低下および

凝結遅延が発生した。

- (3) 高温低湿度環境では、風化度に大きな変化はみられなかつたが、半水化率が上昇した。未風化時の半水化率が低いセメントにおいて半水化率の変化が大きく、凝結が遅延した。圧縮強さはわずかに低下したが、保管時の温度および湿度条件との関係は不明確であった。
- (4) 高温高湿度環境では、風化度が増加し、強さ低下および凝結遅延が顕著であった。



(a) Low ratio of hemihydrate sample



(b) High ratio of hemihydrate sample

Fig. 7 Change of initial setting time
(凝結時間の変化 (a) 低半水化率サンプル (b) 高半水化率サンプル)

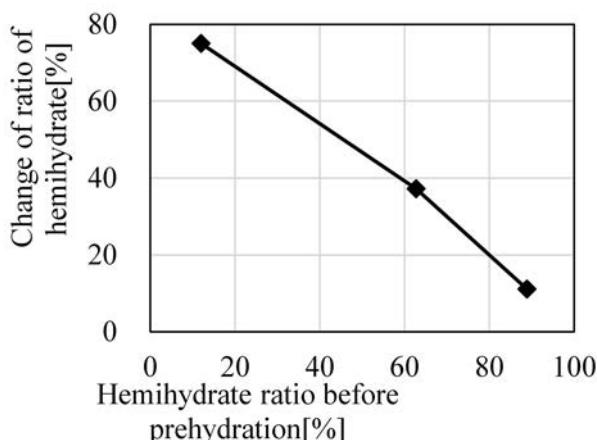


Fig. 8 Relationship between ratio of hemihydrate before prehydration and change of ratio of hemihydrate
(風化前の半水化率と半水化率変化量の関係)

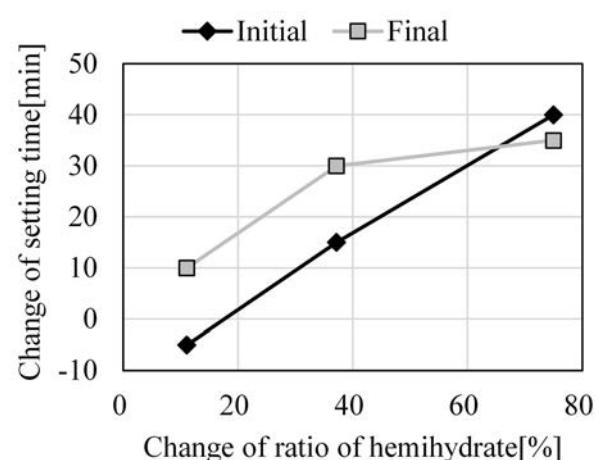


Fig. 9 Relationship between change of ratio of hemihydrate and change of setting time
(半水化率の変化量と凝結時間変化の関係)

- (5) 以上のことから、セメントが高湿度環境で吸湿した場合、強さ低下および凝結遅延が発生し、低湿度環境でも高温環境で半水化率が増加した場合は凝結遅延が発生する可能性があることがわかった。また、セメントの保管においては、保管環境のみならず、未風化時のセメントのキャラクターも大きく風化に影響を及ぼすことが確認された。
- 10) 市川牧彦, 桜井秀一, 高橋重松. セメントの風化と強度発現性について. セメント・コンクリート論文集. 1994, 48, p. 58-63.
- 11) 竹本国博, 金谷充博, 田代利明ほか. ポルトランドセメントの高温貯蔵による品質変化. セメント技術年報. 1965, 19, p. 137-142.

本論文は、セメント・コンクリート論文集 Vol. 73 に投稿した「保管環境における温湿度がセメントの品質に及ぼす影響」を再編したものである。

参考文献

- 1) 児玉武三, 鵜飼光夫, 後藤武夫. セメントの風化とコンクリート強度の関係. セメント技術年報. 1959, 13, p. 302-309.
- 2) 佐藤長光, 金谷充博, 小松晴彦. セメントの貯蔵条件がセメント中のセッコウの形態におよぼす影響. セメント技術年報. 1963, 17, p. 74-78.
- 3) 城安市, 井出和一, 志澤三明. 高石膏含有セメントの初期水和特性に及ぼす貯蔵条件の影響. セメント技術大会講演集. 1990, 44, p. 86-91.
- 4) O. Mejlhede Jensen; P. Freiesleben Hansen; E. E. Lachowski et al. Clinker mineral hydration at reduced relative humidities. Cement and Concrete Research. 1999, 29(9), p. 1505-1512.
- 5) 市川牧彦, 桜井秀一, 高橋重松. クリンカー構成鉱物の選択的風化性に関する研究. セメント・コンクリート論文集. 1993, 47, p. 34-39.
- 6) Bruker AXS. TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data, -User's manual. 2008.
- 7) Kirsten Theisen; Vagn Johansen. Prehydration and Strength Development of Portland Cement. American Ceramic Society Bulletin. 1975, 54(9), p. 787-789, 791.
- 8) Lewis Greenspan. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry. 1977, 81A(1), p. 89-96.
- 9) 無機マテリアル学会. セメント・セッコウ・石灰ハンドブック. 技報堂出版. 1995, p. 142.