

論文 リン酸マグネシウムセメントの発熱性状と練上がり温度が力学特性に及ぼす影響

藤森 繁^{*1}・丸山 一平^{*2}・黒川 善幸^{*3}・大森 博司^{*4}

要旨：本研究では、主に耐火用補修材として利用されてきた超速硬セメントの一種である、リン酸マグネシウムセメントについて、練上がり温度が圧縮強度に及ぼす影響について実験的に検討した。その結果、打設直後から保温箱にて養生し、若材齢時に高温履歴下にあった供試体については、20℃恒温室内で気中養生した供試体に比べて、材齢7日において最大28%程度の圧縮強度の低下が確認された。そこで、擬似断熱温度上昇試験と2次元熱伝導有限要素解析を実施し、その結果を比較検討することで、リン酸マグネシウムセメントの断熱温度上昇式を推定した。

キーワード：リン酸マグネシウムセメント、発熱性状、練上がり温度、圧縮強度

1. はじめに

近年、頻発している既存コンクリート構造物における、コンクリート塊の落下事故や、外装タイルの剥落事故などを受けて、既存建築物の補修・補強に関する関心が高まっている。事故発生時に要求されるのは、発生箇所の安全確保と早期復旧である。これまでも、アルミナセメントや超速硬セメントなど、緊急時の補修材料に関しては、様々な研究・開発が行われており、実際に多くの利用実績がある。

リン酸マグネシウムセメントは、多くは耐火材料として、1970年代より利用されているもので、硬化時間が極めて短く、打設後1時間程度で20N/mm²程度の圧縮強度を発現するとされる超速硬セメントの一種であり、道路や滑走路などの極めて短時間での復旧が望まれるコンクリート舗装などについて、補修事例が報告されている^{1),2)}。これまでも、その物性に関しては少なからず研究がなされている^{例えば3),4)}ものの、未知の部分も多く、また、補修材としての適用を試みたものは数少ない^{5),6)}。

筆者らはこれまでに、水結合材比の違いによる、可使時間と初期の基礎物性について報告している^{7),8)}が、リン酸マグネシウムセメントは、極めて短時間で凝結・硬化する過程で急激な発熱を伴い⁹⁾、気温20℃下であっても、可使時間が極めて短いなど問題点も多い。通常のコンクリートにおいても、材料の急激な発熱は、温度応力による内部ひび割れの発生など、硬化後の物性に少なからず影響を及ぼすものと推測されるため、本報では、リン酸マグネシウムセメントモルタルを対象にして、その発熱性状と練上がり温度が、初期の力学特性のうち、圧縮強度に及ぼす影響について検討した。

2. 練上がり温度が圧縮強度に及ぼす影響

2.1 実験の概要

(1) 試料と調合

本実験に使用したリン酸マグネシウムセメントの成分を表-1に、試料の調合を表-2に示す。本実験で用いたリン酸マグネシウムセメントモルタルは、リン酸アンモニウムおよび酸化マグネシウムを主成分とする粉末に、細骨材結合材比3.0の割合でけい砂をプレミックスした試料である。調合は、水結合材比W/Bを0.40, 0.50の2水準とし、目標練上がり温度を5, 10, 20℃の3水準とした。

(2) 実験の方法

圧縮強度測定用供試体は、φ5×10cmの円柱供試体を

表-1 リン酸マグネシウムセメントの成分

成分	含有率
STTP	0.071
MAP	0.637
MgO	0.292

[註] STTP：トリポリリン酸ソーダ, MAP：リン酸アンモニウム, MgO：酸化マグネシウム

表-2 試料の調合

W/B	W	MgPh	S
0.40	204	511	1533
0.50	243	486	1458

[註] W/B：水結合材比, W：水(g/L), MgPh：リン酸マグネシウム(g/L), S：砂(g/L)

*1 名古屋大学 大学院環境学研究科非常勤研究員 博士(工学) (正会員)

*2 名古屋大学 大学院環境学研究科准教授 博士(工学) (正会員)

*3 名古屋大学 大学院環境学研究科助教 博士(工学) (正会員)

*4 名古屋大学 大学院環境学研究科教授 工博

各材齢につき3本とし、測定材齢は、注水・練混ぜ開始から3時間、1日、7日、28日の4水準とした。供試体の打設と養生は、20℃の恒温室内で実施した。但し、材齢7日については、発泡スチロール製保温箱の中で圧縮試験1時間前まで養生したシリーズも加えた。1回の練混ぜ量は円柱供試体6本分で、1.3Lとした。練混ぜは手練りによったため、同じ調合・目標練上がり温度の試料であっても、練混ぜバッチが異なる。

2.2 実験結果と考察

恒温室内 20℃気中養生の各材齢における圧縮強度と練上がり温度の関係を図-1に示す。これらの図より、水結合材比が $W/B=0.50$ の試料では、材齢1日および7日においては、練上がり温度の上昇とともに圧縮強度が減少する傾向が観察される。また、水結合材比が $W/B=0.40$ の試料でも、材齢3時間の場合を除いて、同様の傾向が観察できる。

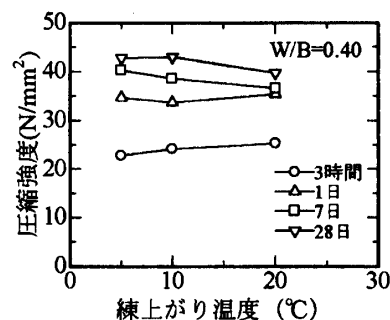
図-2は、材齢7日において、20℃恒温室内気中養生と、発泡スチロール製保温箱で養生したものとで、圧縮強度と練上がり温度の関係について比較したものである。図より、いずれの水結合材比 W/B の場合についても、打設後、保温箱内で養生することで、高温履歴を受けた供試体については、20℃気中養生の供試体よりも強度が小さくなるのがわかる。水結合材比 W/B が0.40の試料で8.1~19.4%、 W/B が0.50の試料では、22.8~28.4%と圧縮強度の減少率が非常に大きい。

次に、図-3に、保温箱、20℃恒温室内のそれぞれで養生した場合の、打設直後から約20時間までの供試体中心部の温度変化について、水結合材比 $W/B=0.50$ 、目標練上がり温度20℃の場合の例を示す。以上のことから、7日程度までの材齢においては、若材齢時に比較的長期間にわたって、高温履歴を受けることで、圧縮強度が低下する可能性が疑われる。

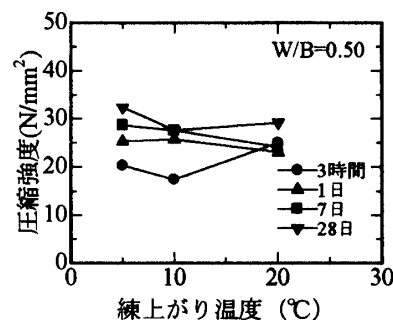
3. リン酸マグネシウムセメントの発熱性状の検討

3.1 擬似断熱温度上昇実験

リン酸マグネシウムセメントの発熱性状を検討するため、発泡ポリスチレンフォーム製断熱材を用いて断熱容器を作製し、擬似的な断熱温度上昇試験を実施した。調合は、圧縮強度供試体と同様に、水結合材比 W/B を0.40、0.50の2水準、目標練上がり温度を5、10、20℃の3水準とし、練混ぜ量は1.3Lとした。但し、断熱容器の形状は $\phi 10 \times 9 \text{ cm}$ であるため、擬似断熱温度上昇試験に用いた試料は706.5 cm^3 となる。試料、断熱材および気温の測定にはT型熱電対を用いた。計測時間は、注水・練混ぜ開始より約40時間とした。本実験の概要を図-4に、実験結果の一例を図-5に示す。



(a) $W/B=0.40$



(b) $W/B=0.50$

図-1 圧縮強度と練上がり温度の関係

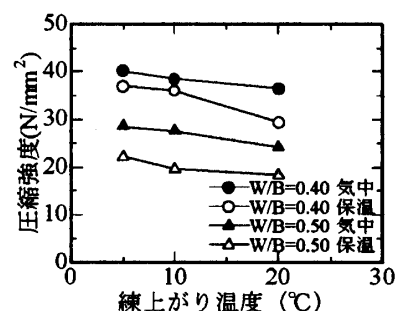


図-2 養生方法の違いによる影響

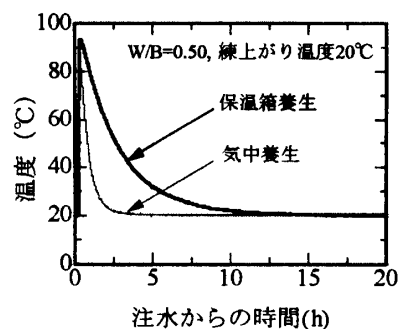


図-3 供試体中の温度変化

3.2 熱伝導解析による断熱温度上昇式の推定

(1) 熱伝導解析の概要

断熱容器の上下については、十分に断熱されているものと仮定し、平面方向の2次元熱伝導解析を実施した。本解析に用いた解析モデルを図-6に示す。また、解析に用いた材料定数を表-3に示す。材料定数は、文献¹⁰⁾。

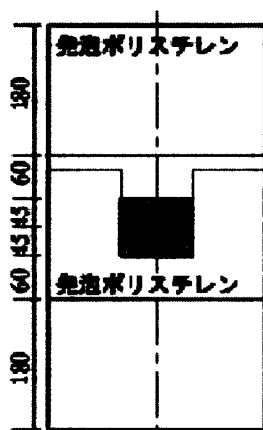


図-4 断熱容器の概要

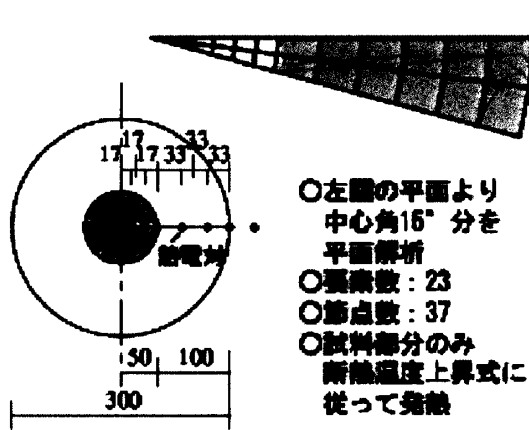


図-6 解析の要素分割

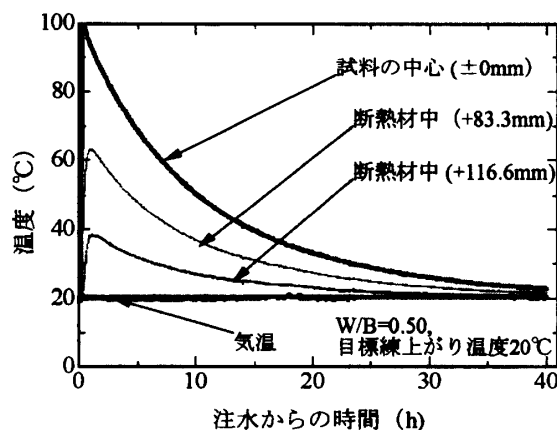


図-5 実験結果の一例 (W/B=0.50, 目標練上がり温度 20°C)

¹¹⁾等を参考に定めたが、実験では熱伝導以外に擬似断熱容器の隙間などから熱が逃げる事が予想されるため、発泡スチレンフォームの比熱を約3倍に定めている。

コンクリートの断熱温度上昇式は、多数提案されているが、一般に、式(1)で表されるものが、広く利用されている¹²⁾。しかしながら、本研究が対象とするリン酸マグネシウムセメントは、図-5にも示したとおり、打設直

後から、指数関数的に温度上昇するため、新たに、式(2)を仮定して用いることとした。

$$Q(t) = K \{1 - \exp(-at)\} \quad (1)$$

$$Q(t) = K \{1 - \exp(-at^b)\} \quad (2)$$

ここに、 $Q(t)$: 断熱温度上昇量 (°C), K, a, b : 調合および練上がり温度等によって変化すると考えられる回

表-3 解析に用いた材料定数

	熱伝導率 (W/mK)	比熱 (KJ/kgK)	密度 (kg/m ³)	熱伝達率 (W/m ² K)
リン酸マグネシウムセメントモルタル	1.10	1.05	2200	—
発泡ポリスチレンフォーム	0.095	3.00	15.9	18.0

表-4 各試料の回帰係数

	W/B=0.40			W/B=0.50		
Ts(°C)	13.4	18.7	39.3	13.5	17.6	36
K()	72.3	68.8	55.8	76.8	70.8	63.9
a()	6.5×10^{-9}	6.5×10^{-9}	6.5×10^{-9}	8.0×10^{-9}	7.0×10^{-9}	5.5×10^{-9}
b()	2.62	2.73	3.5	2.61	2.77	3.3

註]Ts: 試験開始温度, K, a, b : 調合や試験開始温度によって変化する回帰係数

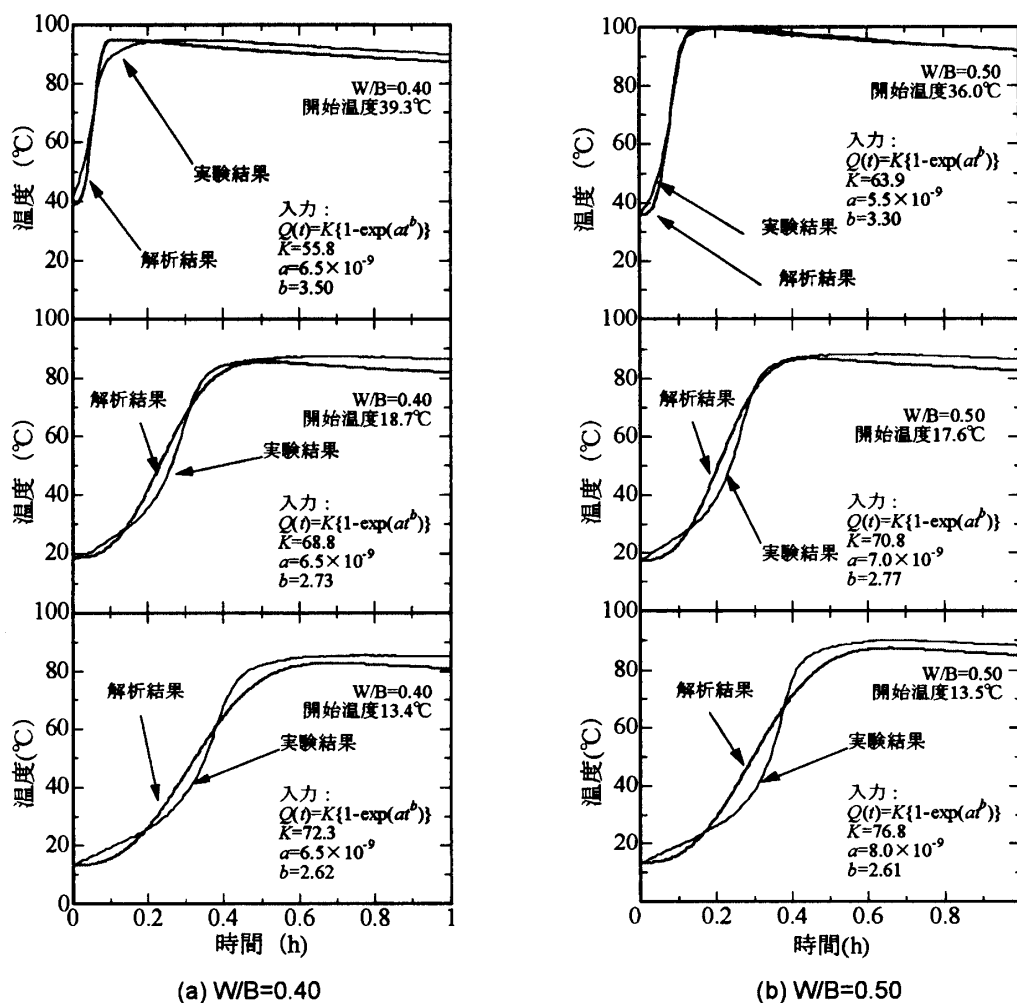


図-7 試料中心部の温度変化（温度上昇域）

帰係数である。実験結果から仮定した、式(2)の係数 K , a , b を表-4 に示す。

(2) 解析結果と考察

試料中心部の温度変化に関して、図-7 に、上昇域から最高温度を経て下降開始までの1時間について、図-8 には、打設から試験終了までの40時間の実験結果と解析結果との比較を示す。なお、図中の開始温度は、目標練上がり温度と大きく異なっている。これは、断熱容器中での練混ぜが困難であるため、断熱容器内に打設し、容器のふたを閉じた時点での試料中心の温度を試験開始温度 T_s としたためである。まず、図-7 から明らかに、いずれの水結合材比 W/B の試料でも、試験開始時の温度が低いものほど、最高温度および温度上昇勾配の差が少しずつ大きくなり、実験と解析とのフィッティングが困難となっている。一方、図-8 から、下降域では、実験と解析とで差異は見られるものの、温度の変化傾向はほぼ同様であることが観察される。本報では、解析値の方が、実測値よりも小さくなっている。前述したように、実験では、断熱材の熱伝導以外の方法で熱が逃げている可能性が予測できるため、発泡スチレンフォー

ムの比熱を大きく定めている。そのため、図-8 に示す温度下降域においては、実験よりも解析の方が熱の逃げ量が過大となり、解析値が実験値を下回ったものと考えられる。

図-9に、それぞれの断熱温度上昇式に用いた係数 K , a , b と試験開始温度 T_s との相関について検討した結果を示す。図中の $|r|$ は、相関係数を示す。これらの図より、係数 a については、試験開始温度 T_s との相関は認められなかったものの、係数 K , b については、それぞれ相関係数が、約 0.93 および 0.99 となっており、強い相関が認められる。係数 a については、最初期の温度上昇勾配に影響を及ぼす係数であるものと考えられるが、累乗で温度上昇勾配に影響を及ぼす係数 b の影響が非常に大きいために、今回のシミュレーションの範囲内では、試料の活性に及ぼす影響が小さくなったものと予想される。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 試料の練上がり温度および初期の養生温度は、7日程度の若材齢時における、圧縮強度に影響を及ぼす。

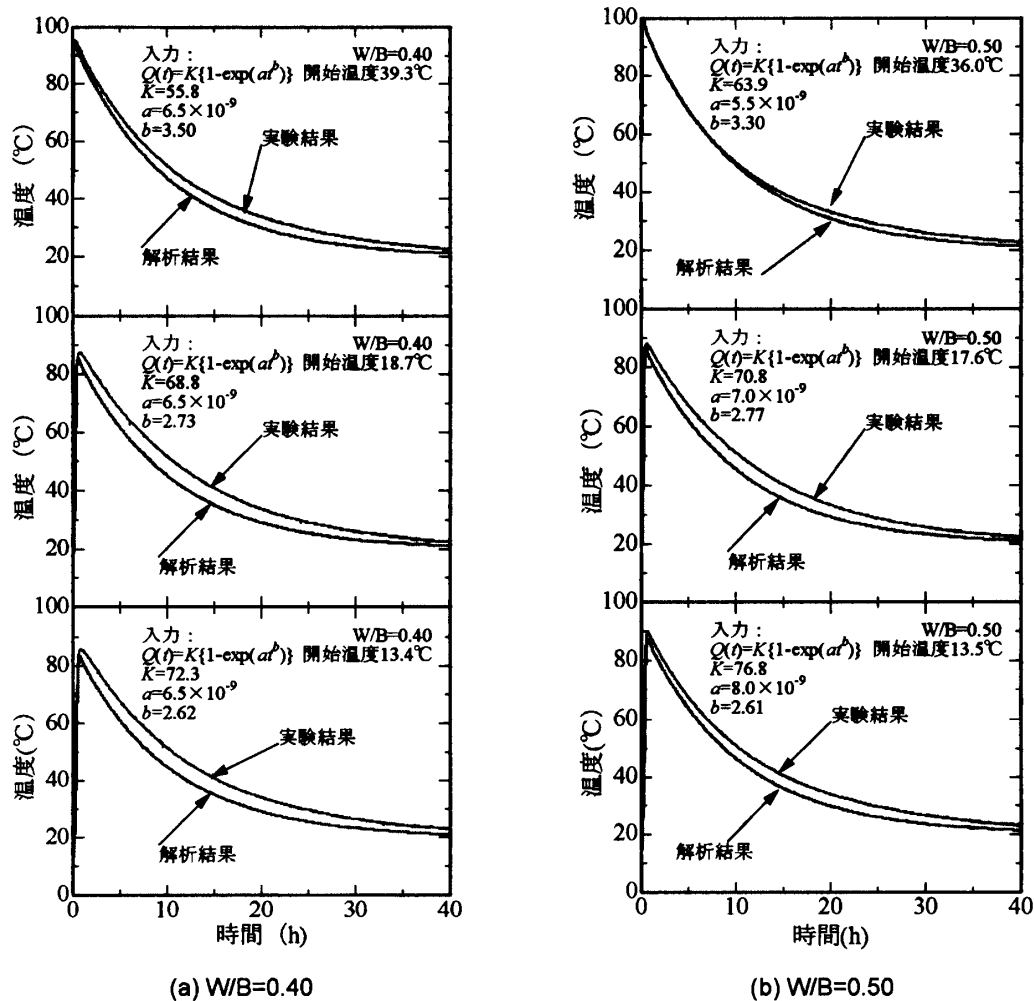


図-8 試料中心部の温度変化（全域 40 時間まで）

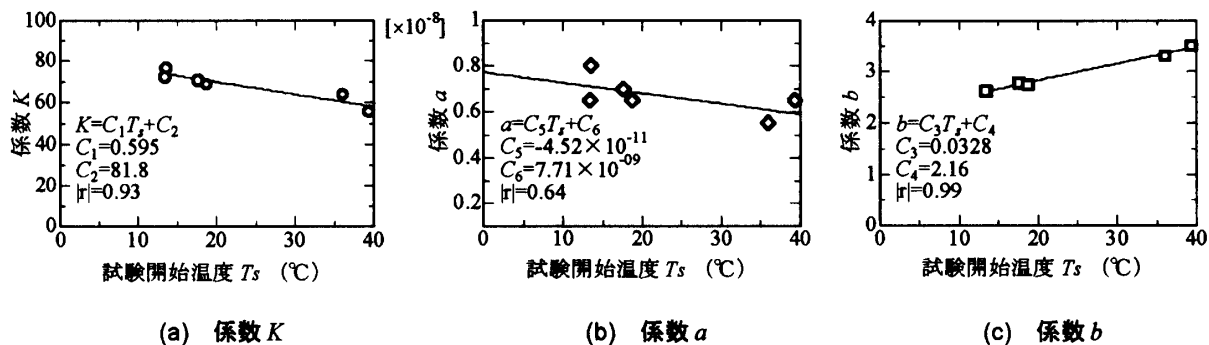


図-9 各回帰係数と試験開始温度 T_s の関係

特に打設直後から高温履歴を受けた供試体の圧縮強度は、材齢 7 日で最大 28% 程度低下した。

- 2) リン酸マグネシウムセメントの断熱温度上昇式は、式(2)で表すことができる可能性がある。

本研究で推定される範囲内ではあるが、例えば、水結合材比 0.50、練上がり温度 36.0°C の場合、それぞれ、 $K = 63.9$, $a = 5.5 \times 10^{-9}$, $b = 3.30$ と推定することができる。

謝辞 本研究に用いたリン酸マグネシウムセメントは、美松工業株式会社より提供いただいた。付記して、謝意

を表する。

参考文献

- 1) 植松祥示, 石正和夫, 荒井明夫: セメント系緊急補修材「スーパーセット 45」とその適用例, 日本道路協会第 18 回日本道路会議論文集, pp.754-755, 1989.10
- 2) Seehra, S, Gupta, S., Kumar, S.: Rapid Setting Magnesium Phosphate Cement for Quick Repair of Concrete Pavement - Characterisation and Durability Aspects, Cement and Concrete Research, Vol.23,

- pp.254-266,1993
- 3) Yang, Q., Wu, X. : Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of Concrete, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.389-396, 1999
 - 4) Yang, Q., Zhu, B., Zhang, S., Wu, X. : Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete, Cement and concrete Research, Vol.30, pp.1807-1813,2000
 - 5) 吉崎芳郎, 榊田佳寛, 元売正美 : マグネシアリン酸塩セメントを用いたモルタルの基礎的性質に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, No.570, pp.7-12, 2003.8
 - 6) 吉崎芳郎, 榊田佳寛, 元売正美 : マグネシアリン酸塩セメントを用いた補修用モルタルの調合とその諸性質, 日本建築学会構造系論文集, No.582, pp.1-6, 2004.8
 - 7) 藤森繁, 黒川善幸, 丸山一平 : リン酸マグネシウムセメントモルタルの可使時間と若材齢時における基礎物性に関する実験的研究, 日本建築学会東海支部研究報告集, No.45, pp.29-32, 2007.2
 - 8) 藤森繁, 黒川善幸, 丸山一平 : リン酸マグネシウムセメントモルタルの可使時間に及ぼす温度の影響に関する実験的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集(九州), A-1, pp.455-456, 2007.8
 - 9) 盛岡実, 高木聡史, 田口尚彦, 石黒繁, 後藤精一 : 初期強度発現性に優れる超速硬モルタルの基礎物性と適用事例, 日本材料学会コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.5, pp.373-380, 2005.10
 - 10) 坂田勝編 : 伝熱工学第2版, 森北出版, p.179-p.181, 2005
 - 11) 国立天文台編 : 理科年表第80冊, 丸善, p.400, 2006
 - 12) 小野定 : マスコンクリートの温度上昇に及ぼす各種要因の影響およびコンクリート温度上昇計算法の提案, 土木学会論文集, No.348, V-1, pp.123-132, 1984.8