

# 論文 高炉セメント使用コンクリートの高温下における歪み特性

原田 克己<sup>\*1</sup>・松下 博通<sup>\*2</sup>・後藤 貴弘<sup>\*3</sup>・三小田 典史<sup>\*3</sup>

**要旨:**ベースセメントが普通、中庸熱及び低熱ポルトランドセメントの各高炉セメントを使用したコンクリートの、高温下におけるひずみ特性を把握するために、断熱温度上昇試験機を利用して熱膨張及び自己収縮ひずみを測定した。その結果、ベースが中庸熱及び低熱の場合、温度上昇中にも関わらず膨張ひずみが収縮方向に反転する現象が認められ、それとほぼ同じ時点で急激な自己収縮が起こっていること、細孔の小径化が起こっていること及び水和生成物のエトリンガイトが、モノサルフェートに急激に転化していることが確認された。また、石膏量増加により自己収縮が低減可能なことをペースト試験で確認した。

**キーワード:**高炉セメント、自己収縮、エトリンガイト、モノサルフェート、細孔径分布

## 1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性を確保するためには、ひび割れの発生を極力抑える必要がある。コンクリートのひび割れの原因には、材料、施工、使用環境、外力など様々な要因が考えられるが、その中で温度ひび割れ対策のひとつとして、低発熱型セメントの使用が考えられる。低発熱型セメントには、クリンカーカー鉱物の中で比較的水和熱の低いビーライト( $C_2S$ )量を増加した、いわゆる中庸熱あるいは低熱ポルトランドセメントがある。また、ポルトランドセメントを一部高炉スラグ微粉末やフライアッシュ等に置換した、2成分セメントや3成分セメント等もあり、現在これらのセメントは、大型土木工事を中心としてコンクリートの温度ひび割れ低減に十分な成果を発揮している。

しかし、近年使用頻度が高まってきた高強度コンクリートや高流動コンクリートのように、水結合材比が小さかったり単位結合材量が多くなりすると、コンクリートの自己収縮が大きくなることが報告<sup>1,2)</sup>されており、ひび割れ制御には自己収縮の影響も考慮する必要がある。

筆者らは、高炉セメントの自己収縮が大きいこと<sup>3,4)</sup>に着目し、そのベースを普通、中庸熱及び低熱ポルトランドセメントとした各場合について、温度上昇を考慮してコンクリートのひずみ特性を調べた。その結果、中庸熱及び低熱ポルトランドセメントをベースとした場合に、温度上昇中にも関わらず膨張ひずみが収縮方向へ反転する現象が見られた。本報告は、この反転現象と水和生成物及び細孔構造の変化との関係について検討したものである。

また、20℃環境下で、 $SO_3$ 量の水準を振った場合のペーストの自己収縮ひずみを測定し、石膏添加量の影響も検討した。

## 2. 試験概要

### 2. 1 使用材料

本実験に使用した材料は、セメントはベースがそれぞれ普通、中庸熱及び低熱ポルトランドセメントの、市販されている高炉セメント（以下BB、MB、LBと略す）、細骨材は、福岡県西の浦と藍島2:1（質量比）の混合海砂（表乾密度2.55g/cm<sup>3</sup>、粗粒率2.13）と、福岡県船尾産砕

\*1 (株) 宇部三菱セメント研究所黒崎センター 主席研究員（正会員）

\*2 九州大学大学院工学研究院教授 工博（正会員）

\*3 (株) 宇部三菱セメント研究所黒崎センター

表-1 セメントの分析値

セメント	分析値(%)								鉱物組成割合 (%)			
	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	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
BB	25.32	9.07	1.84	55.02	3.93	2.15	0.30	0.31	-	-	-	-
MB	28.17	10.60	1.78	50.71	4.70	2.30	0.28	0.31	-	-	-	-
LB	29.35	10.66	1.68	49.44	4.60	1.90	0.26	0.30	-	-	-	-
N	21.34	5.40	2.60	65.14	1.59	2.04	0.35	0.36	57	18	10	8
M	24.31	3.51	3.36	63.20	1.24	2.44	0.32	0.39	37	42	4	9
L	25.94	3.25	3.23	62.46	1.03	2.02	0.26	0.31	25	56	3	10

表-2 セメントの物理性状

セメント種別	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ブレーン (cm <sup>3</sup> /g)	始発 (h-m)	終結 (h-m)	圧縮強さ (N/mm <sup>2</sup> )			
					3日	7日	28日	91日
					20.3	31.5	59.5	64.5
BB	3.04	4120	2-45	4-37	20.3	31.5	59.5	64.5
MB	3.04	3800	4-03	6-00	9.0	19.4	46.3	63.8
LB	3.03	4720	4-10	6-15	10.6	24.2	44.2	59.7
N	3.16	3300	2-50	3-40	27.7	46.2	64.8	68.6
M	3.21	3670	2-45	4-20	19.7	28.1	59.5	78.8
L	3.24	3280	2-40	6-05	8.2	11.3	43.1	76.8

砂（表乾密度 2.66g/cm<sup>3</sup>、粗粒率 2.69）を 1:1 (質量比) で混ぜたもの、粗骨材は遠賀郡岡垣町三吉産碎石 2013 (表乾密度 2.73g/cm<sup>3</sup>、粗粒率 7.02) と、1305 (表乾密度 2.73g/cm<sup>3</sup>、粗粒率 6.16) を 7:3 (質量比) で混ぜたものである。また混和剤は、リグニン系の AE 減水剤を使用した。セメントの分析値及び物理性状を表-1、表-2 に示す。なお、高炉スラグ微粉末のブレーン値とベースセメントへの置換率は、BB が 4000 cm<sup>2</sup>/g・40%，MB が 4000cm<sup>2</sup>/g・55%，LB が 6000 cm<sup>2</sup>/g・60%である。

表-3 コンクリートの配合

セメント種別	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			AE 減水剤 C*0.25%
			セメント	水	細骨材	
BB						
MB	46.1	41.9	330	152	757	1100
LB						
L					764	1111

目標スランプ 8±2.5cm、目標空気量 4.5±1.0%

## 2. 2 コンクリートの配合

コンクリートの配合を表-3 に示す。比較的富配合なマスコンクリートを想定した。

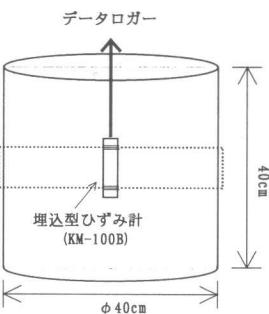


図-1 熱膨張ひずみ測定用供試体

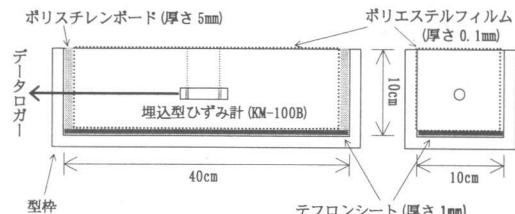


図-2 自己収縮ひずみ測定用供試体

## 2. 3 ひずみ測定

コンクリートの熱膨張ひずみは、図-1 に示すように供試体内部に埋め込み型ひずみ計を設置し、空気循環式の断熱温度上昇試験機を使い測定した。自己収縮ひずみは、図-2 に示す型枠内にコンクリートを打設し、温度上昇を考慮するケースについては、熱膨張ひずみ測定中に同試験槽の中で封緘養生した。また、20℃ 80%RH 室内で封緘養生した場合についても測定した。脱型は材齢 2 日でおこない、その後アルミ箔粘着テープでシールしそれぞれ前記の養生を続けた。

自己収縮の基準点は凝結始発時間と考える<sup>5)</sup>が、温度上昇過程での凝結試験が出来なかつたので、実際には打設直後からの任意時間における

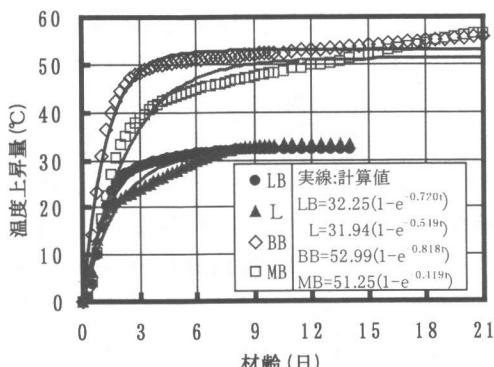


図-3 断熱温度上昇曲線

る温度上昇によるひずみ増分が、その直前の増分よりも少なくなる最初の時点を、セメント硬化体の骨格が形成されたと見なし基準点とした。本論を展開する上で問題はないと考える。断熱試験槽内の測定は、コンクリートの温度上昇量がほぼ収束する時点で試験機を停止しその後自然冷却した。但し BB, MB については、一旦収束しかけた温度が再度上昇し始めたため、材齢 21 日で停止した。温度上昇曲線を図-3 に示す。

供試体が温度変化を伴う場合の自己収縮ひずみは、自己収縮ひずみと温度ひずみの重ね合わせが成り立つ<sup>6)</sup>仮定し、 $10 \times 10 \times 40\text{cm}$  角柱供試体において中心部の温度変化分に相当するひずみを、線膨張係数  $10 \times 10^{-6}/\text{°C}$  として<sup>7)</sup>計算し全ひずみから差し引き補正した。

#### 2.4 細孔径分布

熱膨張ひずみ測定用供試体打設時に、コンクリートの一部を  $5\text{ mm}$  篩でウェットスクリーニングし、 $\phi 5 \times 10\text{cm}$  のモルタル供試体を別に作製した。それを熱膨張測定時に同験機内に入れ封緘養生した。その後、各所定材齢毎に供試体を取り出し水和を停止し、水銀圧入式ポロシメーターで  $5.5\text{ nm} \sim 10000\text{ nm}$  の細孔を測定した。

#### 2.5 水和生成物

LB について、コンクリート試験と同じ水セメント比 46.1%，同一混和剤 ( $C \times 0.25\%$ ) で  $\phi 5 \times 10\text{cm}$  のペースト供試体を作製して、環境温度 20°C 及び 40°C で封緘養生した。その後各所定材

齢ごとに水和を停止し、X線回折によって生成水和物を同定した。その際、石膏量の影響を調べるために、 $\text{SO}_3$  量を 1.5% から 5.0% まで変化させた。また、堀田等<sup>8)</sup>が提案している低弾性ひずみゲージを使用し、20°C一定温度下でペースト (W/C: 46.1%) のひずみを測定した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 ひずみ測定値

温度上昇環境下の熱膨張ひずみ測定結果を図-4、同環境下での  $10 \times 10 \times 40\text{cm}$  角柱供試体の自己収縮測定結果を図-5 に示す。ひずみは正の値を膨脹とし、試験機を停止するまでのデータを図示した。図-4 より、LB は温度上昇量 25°C 付近で、MB は同じく 40°C 付近で、昇温中にも関わらずひずみが収縮方向へ反転する現象が認められたが、L 及び BB にはその様な現象は起こらなかった。図-5 より、反転現象とほぼ同時期に、LB と MB の自己収縮ひずみが急増していることが分かる。L 及び BB の場合、自己収縮ひずみの急増領域は認められず、温度上昇に対するひずみ増加割合はほぼ一定だった。また、BB と L のひずみ増加割合は、ほとんど同じであった。

温度上昇下の自己収縮ひずみは、最終的には LB と BB がほぼ等しく約  $250 \times 10^{-6}$ 、MB が約  $200 \times 10^{-6}$ 、L が約  $100 \times 10^{-6}$  であった。

図-6 に 20°C 環境下における自己収縮測定結果を示す。温度上昇下の場合と異なり、LB, MB のひずみ増加速度は BB 並かそれ以下で、自己収縮ひずみは常に BB よりも小さい値を示した。また L の場合、20°C 環境下ではひずみの増加速度は非常に緩やかで最終的に自己収縮は最も小さかった。

以上市販高炉セメントでは、高炉スラグ微粉末の置換率、ブレーン値が大きく、ベースセメントの  $\text{C}_2\text{S}$  量が多いものほど温度上昇下で急激な自己収縮を示した。この原因は一般に自己収縮を大きくすると言われるスラグに拠るものなのか、ベースセメント種別の影響も考慮すべきなのか等について今後検討する必要がある。

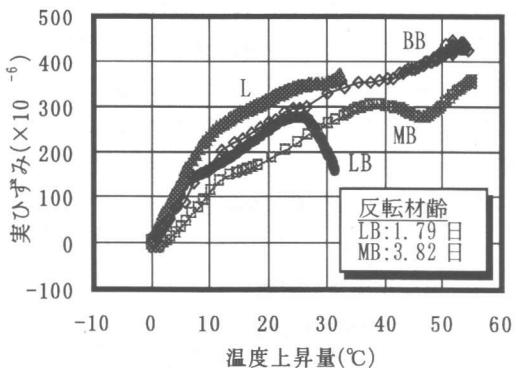


図-4 熱膨張ひずみ測定結果

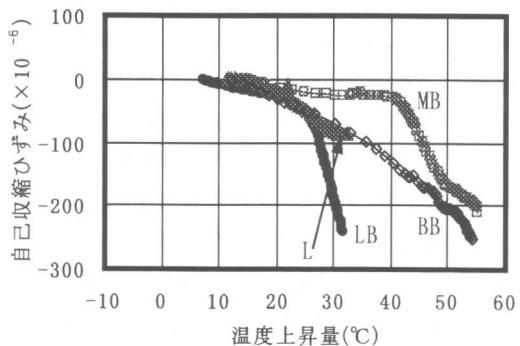


図-5 温度上昇下の自己収縮ひずみ測定結果

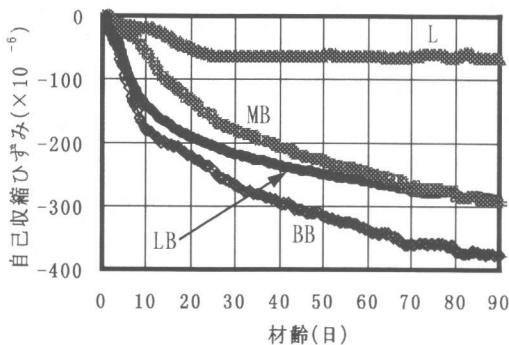


図-6 20°C環境下の自己収縮ひずみ測定結果

### 3.2 細孔径分布

各所定材齡における細孔径分布を測定し、その結果を図-7に示す。図より、L, MB 及び LB の細孔径ピークは、材齡1日では 500nm 付近に

存在するが、MB, LB の場合は材齡1日以降 100nm 以下の小径側へ移動していく。特に LB の場合は、材齡1日から2日の間で急激に小径化しており、明確なピークが 17nm の所に出現している。一方、MB の場合の小径化は LB に比べると緩やかで、材齡3日から4日の間により明確なピーク径 (14nm) が現れる。LB, MB の細孔が小径化しつつ明確なピークを示す材齡は、自己収縮が急激に大きくなり膨脹ひずみが収縮方向へ反転する材齡 (LB: 1.79 日, MB: 3.82 日) とほぼ同時期であり、小径化した細孔に働く毛細管張力の増大により、自己収縮が大きくなつたものと推察される。加藤等<sup>7)</sup>は、高強度コンクリートの空隙構造を測定し、50nm 以下の空隙構造の変化と自己収縮挙動は密接な関係にあり、空隙の小径化により自己収縮ひずみは増加するとしているが、今回の測定結果もほぼこれと一致している。L の場合は、より緩やかに小径化を示し、材齡7日時点で 40nm 付近に明確なピークが現れる。

BB の場合、材齡の進行に伴う細孔径分布の変化は、他のセメントとは異なる挙動を示している。つまり、材齡1日時点でのピーク径は 100nm 付近に在り、その後材齡の経過と共に小径化は進むが、他のセメントのように小径側での際立ったピークは示さなかった。

### 3.3 水和生成物

膨脹ひずみの反転が最も明確に現れた LB について、水和生成物を同定した結果、エトリンガイトとモノサルフェートの挙動が特徴的だったので、それを図-8 及び図-9 に示す。

20°C環境下で SO<sub>3</sub>量 2%以下の場合、材齡2日及び3日でエトリンガイトの回折ピークが認められなくなつておらず、その材齡とほぼ合わせるようにモノサルフェートの第一ピークが最大を示している。40°Cの場合もほぼ同じ動きを示すが、エトリンガイトの回折ピークは材齡1日で無くなつておらず、変化の様子は 20°C環境下よりも急である。

温度上昇下での水和反応に、より近い状態は 40°C環境下と考えると、反転現象（材齡1.79

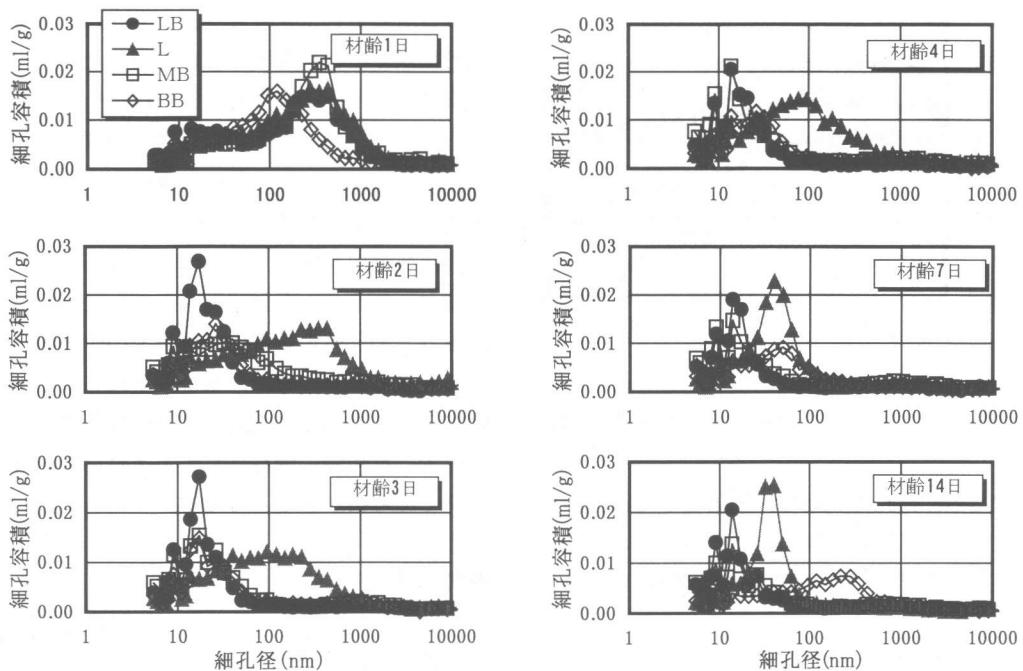
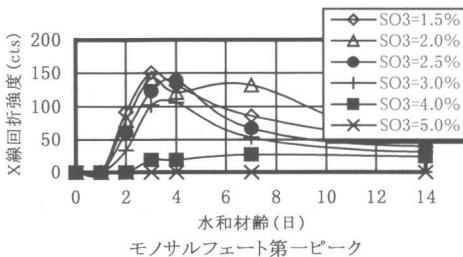
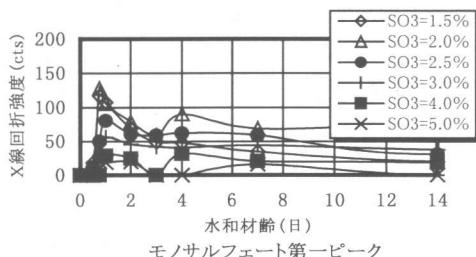


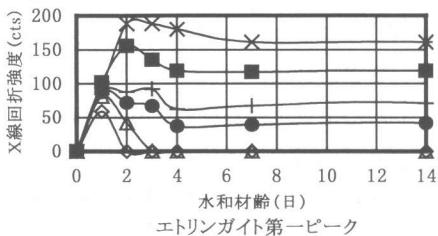
図-7 細孔径分布測定結果（温度上昇下）



モノサルフェート第一ピーク



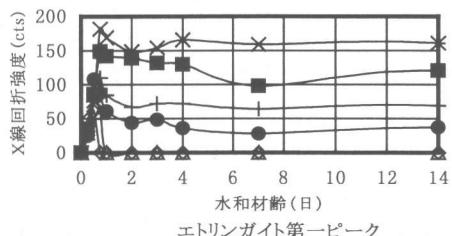
モノサルフェート第一ピーク



エトリンガイト第一ピーク

図-8 アルミニート系水和物のX線回折強度(20°C)

日)と細孔の小径化(材齢1~2日)に、本現象も何らかの形で関与していると思われる。高橋等<sup>9)</sup>は、ペーストの自己収縮ひずみとアルミニート系水和物量との関係を調べた中で、自己収縮に2つの屈曲点を見出し、第2屈曲点以降に急激な収縮を示すことを報告、その原因とし



エトリンガイト第一ピーク

図-9 アルミニート系水和物のX線回折強度(40°C)

てエトリンガイトのモノサルフェートへの転化を提案している。本研究においても、エトリンガイトが、それよりもモル体積の小さいモノサルフェートへ急激に転化すること、さらに、その時点では材齢が十分に経過していないので、細孔を開んでいるマトリックス強度はまだ低く

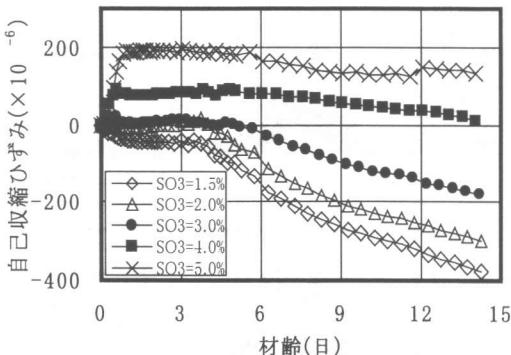


図-10  $\text{SO}_3$ 量と自己収縮ひずみの関係 ( $20^\circ\text{C}$ )

そのために細孔は収縮し、結果として細孔の小径化つまり巨視的には、コンクリートの自己収縮ひずみが増大したものと推察する。 $\text{SO}_3$ 量が2.0%を越えると、エトリンガイトのモノサルフェートへの急激な転化は抑制されている。

ペーストによる自己収縮測定結果を図-10に示す。 $\text{SO}_3$ 量が増えるにつれて自己収縮ひずみは小さくなり、4%以上では膨脹を示した。つまり、石膏の添加量を増加することは、自己収縮抑制の一手段となることが分かる。

#### 4. まとめ

ベースが普通、中庸熱及び低熱ポルトランドセメントの市販高炉セメントについて、それを使用したコンクリートの高温下におけるひずみ特性を調べた。以下に本試験から得られた結果をまとめる。

- (1) 中庸熱及び低熱ポルトランドセメントがベースの場合、温度上昇中にも関わらず膨脹ひずみが、収縮方向へ反転する現象が認められた。
- (2) 反転現象とほぼ同じ材齢で、急激な自己収縮が認められた。
- (3) 反転現象及び急激な自己収縮とほぼ同じ材齢で、コンクリートの細孔が小径化を示した。
- (4) 細孔の小径化には、エトリンガイトのモノサルフェートへの急激な転化が関与していると推察された。
- (5) セメント中の石膏量を増やすことで、工

トリンガイトのモノサルフェートへの急激な転化を抑制し、自己収縮が小さくなった。

本試験は市販の高炉セメントについて実施したもので、各セメントのスラグ置換率やブレン値、ベースセメント種別は異なる。従って、今回認められたひずみを反転させるほど急激な自己収縮の原因がスラグに起因するのか、またはベースセメントに起因するのかについては、高温下での反応性を考慮した上で今後の検討が必要と考える。また、本現象が起こっている状況下でのひび割れ抵抗性の評価等も実施する予定で、水和物の関与にしてもより定量的なデータでの考察が必要と考える。

#### 参考文献

- 1) (社) 日本コンクリート工学協会：超流動コンクリート研究委員会報告書 (II), 1994
- 2) 田澤栄一ほか：コンクリートの自己収縮、コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 14, No. 1, pp. 561-566, 1992
- 3) 桃谷智樹ほか：高流動コンクリートの力学特性・耐久性に関する研究、日本建築学会大会学術講演梗概, pp. 297-298, 1995
- 4) 久保征則ほか：高炉セメントを用いたコンクリートの自己収縮に関する実験的研究、コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 19, No. 1, pp. 763-768, 1997
- 5) (社) 日本コンクリート工学協会：自己収縮研究委員会報告書, 1996
- 6) Tazawa,E et al. : Effect of Autogenous Shrinkage on Self Stress in Hardening Concrete, Proc. of Int. RILEM Symp. On Thermal Cracking in Concrete at Early Ages, pp. 221-228, Munich, Germany, 1994. 10
- 7) 加藤弘義ほか：高強度コンクリートの自己収縮に及ぼす空隙構造の影響、セメント・コンクリート論文集, No. 52, 1998
- 8) 堀田智明ほか：セメントペーストの自己収縮に関する実験的研究、セメント・コンクリート論文集, No. 53, 1999
- 9) 高橋俊之ほか：コンクリート工学論文集, 第7巻, 第2号, 1996年7月