

論文 高炉スラグ高含有セメントに含まれる少量混合材がマス養生下でのコンクリートの熱特性に与える影響に関する一考察

溝渕 利明^{*1}・石関 浩輔^{*2}・佐川 孝広^{*3}・関田 徹志^{*4}

要旨：本研究は、高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートに用いる結合材に含まれる石こうおよび炭酸カルシウムの少量混合材が、コンクリートの断熱温度上昇特性および見掛けの熱膨張係数などの熱特性にどのような影響を与えるのか検討するために、簡易断熱温度上昇試験および水和反応解析を行った。その結果、本検討の範囲内ではあるが、石こう添加に伴うエトリンガイトやモノサルフェートの生成が断熱温度上昇特性および見掛けの熱膨張係数に影響を及ぼしており、炭酸カルシウムの添加が熱特性に及ぼす影響は小さいことが明らかとなった。

キーワード：高炉スラグ高含有セメント、石こう、石灰石微粉末、熱特性、水和反応解析

1. はじめに

高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、長期強度の増進が大きいこと、耐海水性や化学抵抗性に優れていること、アルカリシリカ反応抑制に効果があることおよび多量添加すれば水和熱抑制に効果があるといわれている。また、クリンカー量を低減することができることから、CO₂ 排出量を削減することが可能となり、環境負荷低減にも効果がある。さらに、高炉スラグ自体が産業副産物であることから、高炉スラグ微粉末の使用は資源の有効利用にも貢献しているといえる。このように多くの利点を有する高炉スラグ微粉末であるが、暑中時では同一配合条件において、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートよりも部材内部の温度が高くなる場合があり、温度応力によるひび割れが生じやすくなっていることや、熱膨張係数が大きくなること、自己収縮や中性化速度が普通ポルトランドセメントよりも大きいなどの課題を有している。

近年、上記に示した課題のうち、セメントの水和発熱に伴う温度ひび割れや自己収縮ひび割れなどの体積変化に伴うひび割れを抑制するために、高炉スラグ微粉末を高含有した高炉セメントC 種に石こうおよび炭酸カルシウムの添加量を適切に選定することによって、若材齢時での膨張ひずみによる温度ひび割れ抵抗性を向上させたコンクリートが開発されている(以後ECMコンクリートと称する)^{1) ~3)}。ただし、石こうおよび炭酸カルシウムの少量混合材が熱特性や力学特性にどの程度効果があるのか明らかになっていない。また、温度ひび割れ等に最も効果のある最適な混合割合も十分明らかとなっていない。

そこで、本研究では ECM コンクリートに用いる結合材に含まれる石こうおよび炭酸カルシウムの少量混合材がコンクリートの熱特性にどのような影響を与えるのか検討するために、簡易断熱容器を用いて、少量混合材の添加率を変化させて、マス養生下での発熱特性、見掛けの熱膨張係数の比較を行った。さらに、各ケースについてマス養生下においてどのような水和物が生成されるのか検討するために、XRD/Rietveld 法による水和反応解析を行った。本報文は、これらの実験結果について報告するとともに、水和生成物と熱特性との関連性についてとりまとめたものである。

2. 研究の概要

本研究は、ECM コンクリートに用いられている結合材に含まれる石こうおよび炭酸カルシウムの少量混合材の最適添加率を選定するための検討の一環として、それぞれの少量混合材が発熱特性や温度変化に伴う変形特性にどのような影響を与えるのか検討を行ったものである。ECM コンクリートの適用対象の多くは、マッシブなコンクリート部材であり、比較的高温での温度履歴となることから、20℃のような標準養生下とは異なった水和生成物が形成されると予想される。特に、石こうや石灰石微粉末は発熱特性や水和初期の体積変化に影響を与えることが既往の研究で報告されている^{4), 5)}。そこで、本検討では簡易断熱容器を用いて、実際のマスコンクリート構造物の内部温度に近いマス養生下での温度およびひずみの測定を行った。また、ほぼ同様の養生条件下での水和反応解析を実施し、水和生成物と発熱特性および見掛けの熱膨張係数について比較検討を行った。

*1 法政大学 デザイン工学部都市環境デザイン工学科 教授 博士(工学) (正会員)

*2 鹿島建設 技術研究所 (正会員)

*3 前橋工科大学 工学部社会環境工学科 准教授 博士(工学) (正会員)

*4 鹿島建設 技術研究所 Ph.D. (正会員)

2.1 検討の概要

(1) 検討ケース

本検討では、混和材（高炉スラグ微粉末、石こう、炭酸カルシウム）の置換率を70%とし、石こう、炭酸カルシウムは内割で添加することとした。石こうとしては、無水石こう(CaSO₄)を用い、炭酸カルシウムとしては石灰石微粉末を用いた。なお、本論文では無水石こう(CaSO₄)の添加量をSO₃量として表すこととする。検討ケースとしては、石こう、炭酸カルシウムを添加しないケースをベースとして、石こうを0%～5%変化させて、石こうの添加による影響を検討するシリーズ1と、石こうの添加量を標準添加量(3.5%)として、炭酸カルシウムの添加量を0～3.5%変化させて、炭酸カルシウムの添加による影響の検討を行ったシリーズ2に分けて実験を行った。さらに、石こうおよび炭酸カルシウムの最大添加量である5%ずつ添加した場合についても検討を行った。検討ケースを表-1に示す。

(2) 使用材料およびコンクリート配合

本検討で用いた材料を表-2に示すとともに、各混和材の構成成分を表-3に示す。なお、本研究で用いた普通ポルトランドセメント(OPC)には、少量混合成分としての石灰石微粉末は含まれていない。また、各ケースの配合を表-4に示す。本検討での配合条件は、目標スランプ18cm、目標空気量4.5%とし、水結合材比は一定とした。

2.2 簡易断熱温度上昇試験

簡易断熱温度上昇試験は、図-1に示す簡易断熱容器を用い、容器中央に直径250mm×高さ200mmのコンクリートを打込み、その周囲にφ100mm×高さ200mmを10本配置した。中央の供試体に熱電対および埋め込み式ひずみ計（見掛けの弾性係数：40N/mm²）を設置し、温度およびひずみの測定を行った。周囲に設置した供試体は圧縮強度試験およびヤング係数試験に用いた。測定は、コンクリート打込み後14日間とし、測定間隔は6分とした。設置状況を写真-1に示す。

2.3 水和反応解析

水和解析用のセメントペースト供試体は、表-1に示すセメントおよび結合材の構成割合に従い、表-2の材料を用いて練り混ぜた。水結合材比は0.50で化学混和剤は使用していない。混練ぜは、JIS R5201に準じて20℃の環境下で行い、練上り後4×4×16cmの鋼製型枠に成型し、図-2に示すように前養生として混練ぜ後6時間まで静置した後、蒸気養生槽にて最高温度60℃の高温養生に供した。養生槽では、20から60℃の温度上昇を24時間かけて行った後、最高温度を24時間保持し、その後徐冷して材齢3日で脱型後3mm厚に切断し、アセトンに3時間浸漬して水和を停止した後、解析を行った。

表-1 検討ケース

No	セメントの種類	混和材の組成の割合(%)		混和材(粉体)の割合(%)		
		SO ₃	CaCO ₃	BFS	CaSO ₄	CaCO ₃
1	普通ポルトランドセメント	0.0	0.0	70.0	0.0	0.0
2		2.5	0.0	65.5	4.5	0.0
3		5.0	0.0	61.1	8.9	0.0
4		3.5	3.5	60.5	6.0	3.5
5		3.5	2.5	61.5	6.0	2.5
6		3.5	0.0	64.0	6.0	0.0
7		5.0	5.0	56.1	8.9	5.0

表-2 使用材料

使用材料	種別	摘要
セメント	OPC	普通ポルトランドセメント 密度3.16g/cm ³
混和材	BFS	高炉スラグ微粉末 密度2.90g/cm ³ 、比表面積4,580cm ² /g
	CaSO ₄	無水石こう 密度2.90g/cm ³ 、比表面積4,100cm ² /g
	LSP	石灰石微粉末 密度2.71g/cm ³ 、比表面積7,420cm ² /g
細骨材	陸砂(S1)	千葉県君津市吉野 表乾密度2.58g/cm ³ 、吸水率2.79%、微粉分量0.7%、粗粒率(FM)2.0
	砕砂(S2)	栃木県佐野市仙波 表乾密度2.65g/cm ³ 、吸水率2.30%、微粉分量2.4%、粗粒率(FM)3.2
粗骨材	砕石(G1)	栃木県佐野市仙波 表乾密度2.70g/cm ³ 、吸水率0.96%、実積率59.6%
	砕石(G2)	埼玉県秩父郡横瀬町 表乾密度2.70g/cm ³ 、吸水率0.52%、実積率59.7%
混和剤	AE	AE減水剤標準型(1種) 密度：1.09g/cm ³

表-3 混和材の構成成分

種類	ig-loss	構成成分(%)											塩基度
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ti ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	
高炉スラグ微粉末	0.09	33.9	14.2	0.30	42.9	6.24	—	0.19	0.32	0.72	0.02	0.23	1.87
無水せっこう	1.10	0.90	0.20	0.10	39.7	0.10	58.0	—	—	—	—	—	—
石灰石微粉末	43.4	—	0.08	—	55.3	0.23	—	—	—	—	—	—	—
普通ポルトランドセメント	0.94	20.9	5.57	3.06	64.1	1.71	2.27	0.33	0.36	0.29	0.32	0.06	—

表-4 各ケースのコンクリート配合

No.	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)								混和剤 (%)	
			水	セメント	混和材			細骨材		粗骨材		
					BFS	CaSO ₄	CaCO ₃	S1	S2	G1		G2
1	42.0	44.6	173	124	288	—	—	377	377	481	481	1.0
2					270	19	—					
3					252	37	—					
4					249	25	14					
5					253	25	10					
6					264	25	—					
7					231	37	21					

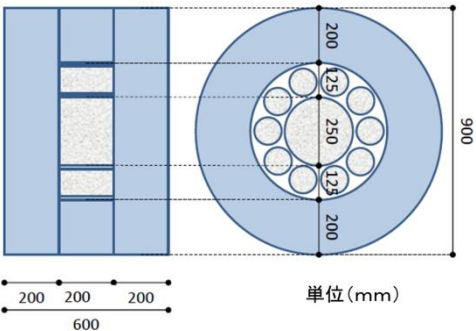


図-1 簡易断熱容器の概要

上記の供試体を用いて、XRD 測定およびリートベルト解析を行った。XRD の測定は、ターゲット $\text{CuK}\alpha$ 、管電圧 40 kV、管電流 15 mA、走査範囲 $5\sim 70^\circ(2\theta)$ 、ステップ幅 0.02° を条件とし、回転試料台と高速半導体検出器を用いた。リートベルト解析は SIROQUANT Ver.3 を用いた。その他 XRD 測定およびリートベルト解析における詳細については、参考文献 6 を参照されたい。

3. 実験結果および考察

3.1 断熱温度上昇特性について

簡易断熱温度上昇試験によって得られた各ケースの温度履歴を図-3 および図-4 に示す。図-3 から、石灰石微粉末無添加の条件において、石こう量の増加に伴い温度上昇時の速度が大きくなる結果となった。一方、石こう量を標準添加とした条件で石灰石微粉末量を変化させた場合、図-4 に示すように各ケースともほとんど同様な温度履歴を示す結果となった。

図-3 および図-4 に示す温度測定結果から、断熱温度上昇式の推定を行った。石こう量と終局断熱温度上昇量および上昇速度に関する係数との関係を図-5 に示すとともに、石灰石微粉末と終局断熱温度上昇量および上昇速度に関する係数との関係を図-6 に示す。

図-5 から、石こう量の増加に伴い、終局断熱温度上昇量が低下し、上昇速度に関する係数が大きくなる傾向を示した。これは、既往の研究とほぼ同様な傾向を示すものである⁵⁾。石灰石微粉末の添加に伴う影響については、図-6 に示すように石こうの添加に伴うような傾向は特に見られず、石灰石微粉末の添加の影響は小さいものと思われる。ケース 1～ケース 6 までの断熱温度上昇特性を図-7 および図-8 に示す。

石こうおよび石灰石微粉末の添加の有無については、図-9 に示すように、両者が無添加の場合に比べて終局断熱温度上昇で約 3°C 低下し、上昇速度に関する係数が約 2 倍になる結果となった。

3.2 温度-ひずみ関係について

各ケースの温度変化量とひずみ変化量との関係を図-10 および図-11 に示す。図-10 から、石灰石微粉末無添加の条件において、石こう量の増加に伴い温度上昇時のひずみ（温度ひずみ+自己収縮ひずみ）が増大する結果となり、温度変化量が最大の時のひずみ変化量は無添加の場合に比べて 2.5% 添加で約 2 倍、5.0% 添加で約 3.3 倍であった。

一方、図-10 に示すように石こうの添加の有無に関わらず温度変化量が 4°C 程度まではひずみ変化量がほぼ同様であった。温度変化量 4°C 前後は練上り後 8 時間程度であり、凝結始発時間（硬化原点）とほぼ一致する結果であった。その後のひずみ増加は、図-10 に示すように



写真-1 簡易断熱温度上昇試験の概要

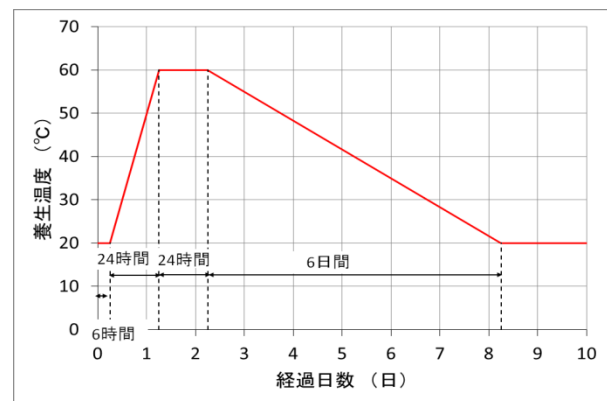


図-2 水和反応解析用供試体の養生温度履歴

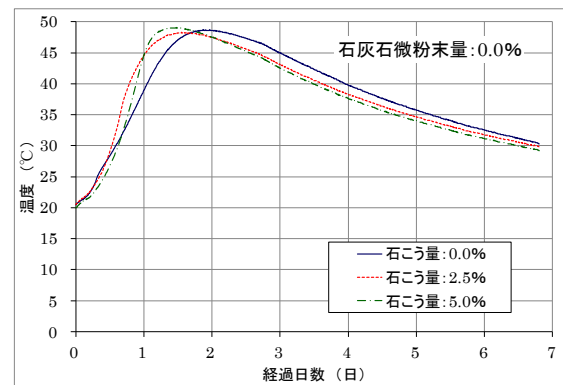


図-3 温度履歴（石灰石微粉末量：0.0%）

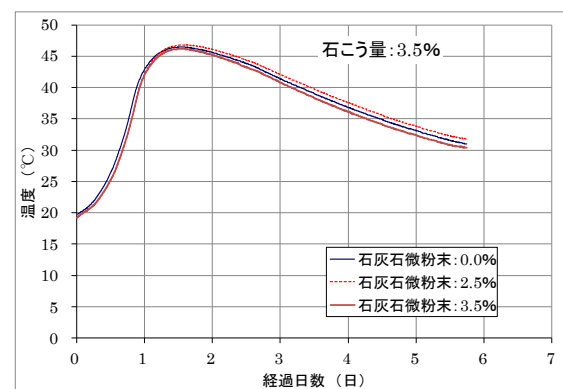


図-4 温度履歴（石こう量：3.5%）

石こう添加の有無の違いにより、上昇勾配が大きくなる結果となり、石こう添加率2.5%の場合温度変化量が16℃程度以降で上昇勾配が緩やかになる結果となった。石こう添加率5.0%の場合には、上昇勾配が大きい範囲が23℃程度まで続き、その後は石こう添加率2.5%と同様に上昇勾配が緩やかになる結果となった。

一方、石こう量の添加率を標準の値とした条件で、石灰石微粉末を変化させた場合、図-11に示すように石灰石微粉末の添加率の増加に伴い最大ひずみ量が若干低下する傾向にあるものの、各ケースともほぼ同様な挙動を示す結果となった。

各ケースの温度変化量とひずみ変化量との関係から、石こうの添加の有無で温度上昇域を図-12に示すような区間に区分して見掛けの熱膨張係数の算定を行った。石こう無添加の場合、図-12に示すように温度上昇時において見掛けの熱膨張係数は、凝結始発時間前後（本検討では練上り後8時間程度で、以後硬化原点までの区間と称する）と最高温度に達するまでの2つの区間に分類した。一方、石こうが添加された場合には、温度上昇時において凝結始発時間前後（硬化原点までの区間）までの区間と熱膨張係数が増大する区間（膨張ひずみに起因するエトリングイトやモノサルフェートなどの水和物が生成されると推定される区間、以後生成活性化区間と称する）および膨張ひずみの増加が停滞する区間（石こうが消費されてしまった区間で、以後膨張停滞区間と称する）の3つの区間に分類した。また、温度降下時は石こうの添加の有無に関係なく2つに分類した。

各ケースの温度変化量とひずみ変化量との関係から、熱膨張係数を算定した結果を図-13～図-15に示す。図-13から、石こう無添加の場合温度上昇時において硬化原点以降の見掛けの熱膨張係数が $6.4 (\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ であるのに対して、石こう添加率2.5%における生成活性化区間において見掛けの熱膨張係数が約4倍、石こう添加率5.0%で約5倍の結果となった。また、生成活性化区間は、練上り後1日までに終了する結果であった。さらに、温度降下域への移行時期については、石こうの添加率の増加によって早くなる結果となっており、無添加で2.1日、2.5%添加で1.6日、5.0%添加で1.4日となり、無添加の場合よりも約0.7日早い結果となった。温度降下時においては、各ケースで多少ばらつきがあるもののほぼ同様な値を示す結果となった。

石こう量の添加率を標準の値とした条件で石灰石微粉末を変化させた場合、図-14に示すように各ケースとも生成活性化区間での見掛けの熱膨張係数はほぼ同様な値となり、石こう添加率が同じであることから、その区間の継続時間もほぼ同様であった。また、温度降下時においても、多少ばらつきはあるものの、見掛けの熱膨張

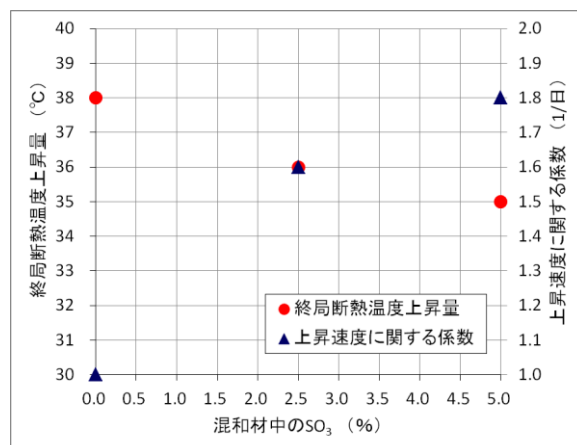


図-5 石こう量と断熱温度上昇特性との関係

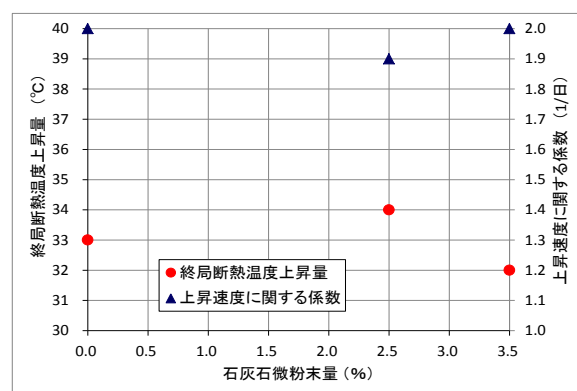


図-6 石灰石微粉末量と断熱温度上昇特性との関係

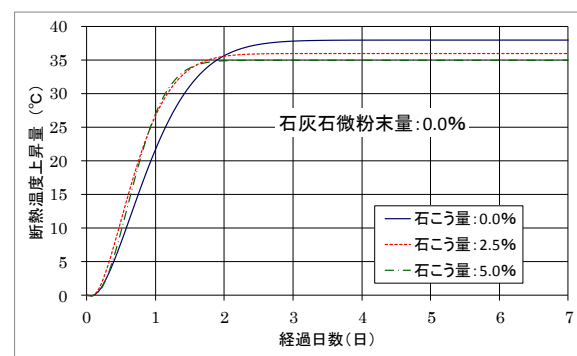


図-7 断熱温度上昇特性（石灰石微粉末量：0.0%）

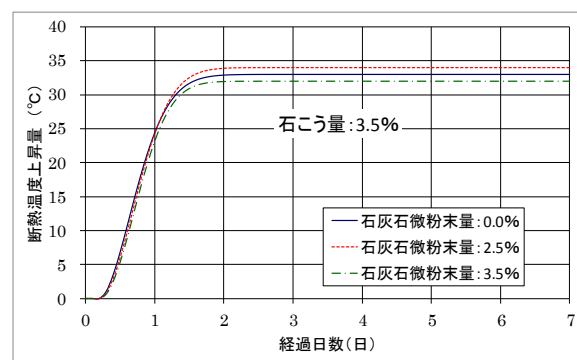


図-8 断熱温度上昇特性（石こう量：3.5%）

係数はほぼ同様な値を示す結果となった。

石こうおよび石灰石微粉末の添加の有無については、**図-15** に示すように石こうを添加した他のケースにおいて硬化原点に達するまでの区間が無添加の場合とほぼ同様であったのに対し、石こうおよび石灰石微粉末を添加したケースでは、無添加の場合に比べて3時間程度遅い結果となった。生成活性化期間は、0.44日であり、ケース3(石こう添加率5.0%, 石灰石微粉末添加率0.0%)とほぼ同様であった。見掛けの熱膨張係数は、ケース3に比べて若干小さいものの、無添加の場合に比べて約5倍の値を示した。また、温度降下域への移行は、ケース3と同様に無添加の場合に比べて0.7日程度早くなる結果となった。したがって、石こうおよび石灰石微粉末の添加の有無が見掛けの熱膨張係数に及ぼす影響については、ケース4~6と同様に石こうの添加が支配的であり、石灰石微粉末の影響は小さいと考えられる。

以上の点から、温度上昇特性および温度変化に伴う膨張特性において、石こうの添加が大きく影響しており、石灰石微粉末の添加の影響は小さいと考えられる。

3.3 水和生成物と熱特性との関連性について

各ケースの材齢3日における水和反応解析結果を**表-5**に示す。なお、水和生成物は試料の強熱減量後の質量当たりの生成量として表した。**表-5** から、石こうおよび石灰石微粉末が無添加の場合、エトリンガイトはほとんど生成されておらず、ハイドロガーネット($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)およびモノサルフェートが生成される結果となった。一方、石こう添加率2.5%の場合には、モノサルフェートが主生成系となっており、石こう添加率5.0%ではエトリンガイトが主生成系となっている。石灰石微粉末の添加量を変化させたケースでは、石灰石微粉末無添加の場合カーボネート水和物はほとんど生成していないが、石灰石微粉末の添加量が多くなるほどカーボネート水和物の生成量が増加する傾向にある。しかし、石こうおよび石灰石微粉末無添加であるケース1において、カーボネート水和物が生成している点については、再度検討する必要があると考えられる。

石こうおよび石灰石微粉末が無添加の場合、生成活性化区間がほとんど見られなかったのは、練上り後8時間程度(凝結開始時間)までに石こうの消費とエトリンガイトの生成が終了したためと推定される。一方、石こう添加率2.5%のケースでは、エトリンガイトおよびモノサルフェートが生成されており、生成活性化区間でエトリンガイトが生成されることによって膨張ひずみが生じたものと思われる。また、膨張停滞区間では、エトリンガイトがモノサルフェートに転移したことにより、見掛けの膨張ひずみが小さくなったと考えられる。石こう添加率5.0%の場合には、エトリンガイトが主生成系となってお

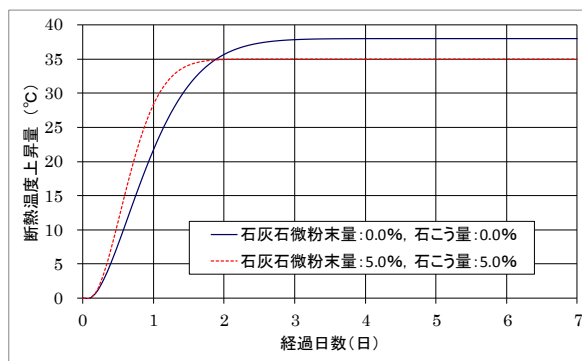


図-9 断熱温度上昇特性 (少量混合材の有無)

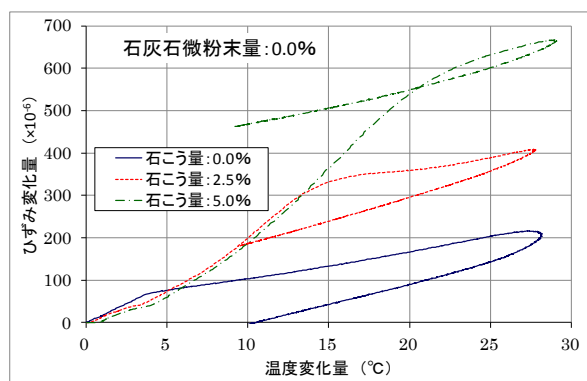


図-10 温度-ひずみ関係 (石灰石微粉末量 : 0.0%)

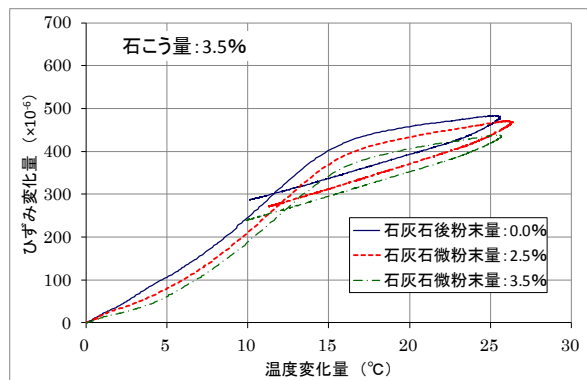


図-11 温度-ひずみ関係 (石こう量 : 3.5%)

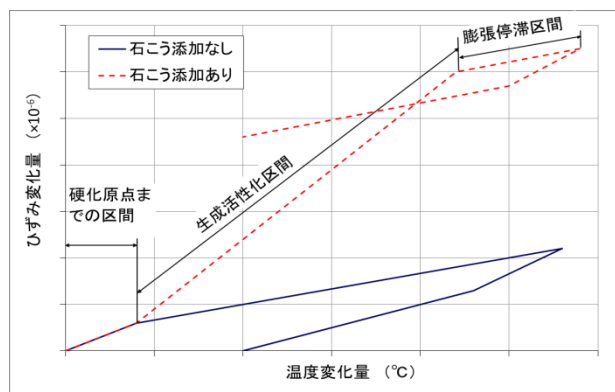


図-12 見掛けの熱膨張係数算定の概要

り、無添加の場合に比べて膨張ひずみが3倍以上生じたものと推察される。ただし、実際に生成活性化している材齢での解析結果がないことから、膨張ひずみが増大する区間での解析および石こうが消費されてひずみの増大が停滞する区間での水和反応解析を今後実施していく必要があると考えられる。

ケース 4～6 については、各ケースともエトリンガイトおよびモノサルフェートの生成量がほぼ同様であることから、熱膨張係数の挙動もほぼ同様になったものと推察される。

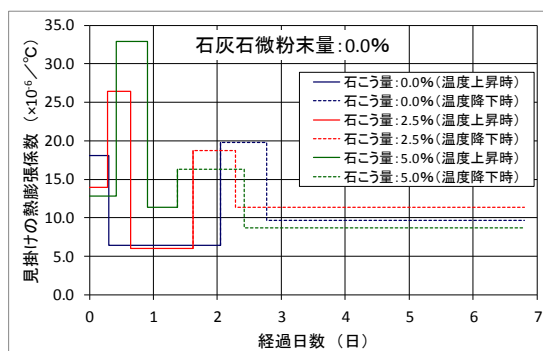
4. まとめ

本研究では、高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートに用いる結合材に含まれる石こうおよび炭酸カルシウムの少量混合材がコンクリートの熱特性にどのような影響を与えるのか検討するために、簡易断熱温度上昇試験および水和反応解析を実施した。その結果、本検討の範囲内ではあるが、石こう添加に伴うエトリンガイトやモノサルフェートの生成が断熱温度上昇特性および見掛けの熱膨張係数に影響を及ぼしており、石灰石後粉末の添加はそれらに対して影響の小さいことが明らかとなった。

表－5 水和反応解析結果（材齢3日）

No	少量成分の割合(%)		水和生成物量(%)							
	SO ₃	CaCO ₃	CH	Aft	Afm	Hc	Mc	HG	CC	
1	0.0	0.0	2.4	-	3.6	-	-	4.4	-	
2	2.5	0.0	1.7	2.3	8.1	-	-	0.5	-	
3	5.0	0.0	1.9	14.9	1.6	-	-	0.4	-	
4	3.5	3.5	2.1	8.5	4.0	3.9	3.0	0.7	3.0	
5	3.5	2.5	1.8	8.7	4.3	3.1	2.9	0.5	2.0	
6	3.5	0.0	1.9	7.6	6.2	-	-	0.3	0.4	
7	5.0	5.0	2.1	15.6	1.0	-	-	0.5	5.2	

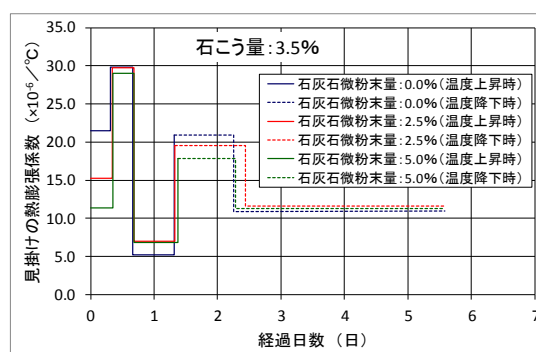
注：CH:水酸化カルシウム，Aft:エトリンガイト，Afm:モノサルフェート，Hc:ヘミカーボネート，Mc:モノカーボネート，HG:ハイドロガーネット，HT:ハイドロタルサイト，CC:カルサイト(炭酸カルシウム)



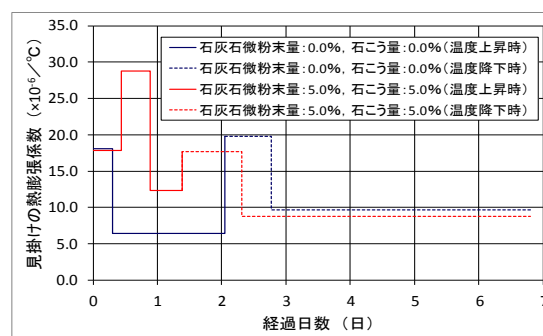
図－13 熱膨張係数履歴（石灰石微粉末量：0.0%）

謝辞

本研究は JSPS 科研費 No. 40416780 の助成を受けて実施した。実験に協力いただいた関係各位に謝意を表する。



図－14 熱膨張係数履歴（せっこう量：3.5%）



図－15 熱膨張係数履歴（少量混合材の有無）

参考文献

- 1) 溝渕利明，石関浩輔，関田徹志，新井淳一：高炉スラグ高含有セメントコンクリートのひび割れ抵抗性に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.38，No.1，pp. 531-536，2016.7
- 2) 関田徹志，稲葉洋平，石関浩輔，小島正朗：高炉スラグ高含有セメントを用いたマスコンクリートの温度ひび割れ抵抗性に関する基礎検討，コンクリート工学年次論文集，vol. 36，No. 1，pp. 1720-1725，2014. 7
- 3) 関田徹志，依田和久，米澤敏男，黒田萌：高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの構造体強度に関する実験検討，コンクリート工学論文集，Vol.35，No.1，pp.229-234，2013.7
- 4) 社団法人セメント協会：石灰石微粉末専門委員会報告書，2001.10
- 5) 二戸 信和，羽原 俊祐，鯉渕 清，坂井 悦郎：断熱温度上昇に及ぼす高炉セメントの水和反応の温度依存性の影響，コンクリート工学論文集，Vol.32，No.1，pp.59-64，2010.7
- 6) 佐川孝広，名和豊春：X線回折外部標準法により測定したセメント系材料の水和反応と硬化体の相組成，セメント・コンクリート論文集，Vol.68，pp.46-52，2014