

論文 高炉セメントの水和発熱速度と自己収縮に及ぼす無水石こうと石灰石微粉末の影響

佐川 孝広*1・清野 竜雅*2・茂木 裕晃*2

要旨: 高炉セメント B 種(BB)の水和発熱速度と自己収縮に及ぼす無水石こう(CS)と石灰石微粉末(LSP)の影響について検討した。水和発熱速度の測定結果から高炉スラグ(BFS)の水和由来の発熱速度を分離することで、BFS の微粉末効果を確認した。BFS の微粉末効果に CS や LSP の影響は認められなかった。CS および LSP の混和で BB の発熱量は増大し、CS は特に材齢初期での発熱量増大に寄与した。材齢 3 日での BFS 水和由来の積算発熱量とモルタル圧縮強度に高い相関が認められ、初期の強度発現や反応性の高い BB の組成で硬化後の自己収縮が大きくなる傾向にあった。

キーワード: 高炉セメント, 水和発熱速度, 自己収縮, 無水石こう, 石灰石微粉末

1. はじめに

高炉セメントは CO₂ 排出量削減, 産業副産物の有効利用の観点から利用拡大が望まれている。現在, 我が国では高炉スラグ微粉末(以下, スラグ)を 40-45%程度混合した高炉セメント B 種が主に使用され, 全セメント使用量の 20%程度を占め, 汎用セメントとして一般的に使用されている。一方で, 高炉セメントを用いたコンクリートは, 普通ポルトランドセメントを用いたものと比べ, 初期の強度発現が遅いことや早期に乾燥収縮ひび割れが発生する場合もあることが指摘されている¹⁾。これらコンクリートの硬化特性は, 結合材であるポルトランドセメントやスラグの水和反応に強く依存していると考えられ, 筆者らは既報において高炉セメント B 種の強度発現と水和反応に及ぼす無水石こうと石灰石微粉末の影響について報告している²⁾。

本研究では, 既報と同一配合の高炉セメント B 種にて等温熱量計による水和発熱速度の評価および自己収縮の測定を行い, これらに及ぼす無水石こうおよび石灰石微粉末の影響について検討するとともに, 既報で得られた圧縮強度や水和反応解析結果と比較することで硬化体特性との関係について考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では, 研究用普通ポルトランドセメント(OPC), 高炉スラグ微粉末 4000(BFS), 無水石こう(CS)及び石灰石微粉末(LSP)を用いて高炉セメント B 種を作製し, セメントペーストの水和発熱速度およびモルタルの自己収縮の測定を行った。高炉セメントの材料構成を表-1 に示す。高炉セメントの配合設計は, CS 及び LSP を BFS に置換する方法(OPC 量固定)と OPC に置換する方法(BFS

表-1 高炉セメントの材料構成

No.	Composition(%)				SO ₃ (%)	JIS
	OPC	BFS	CS	LSP		
1	55	45	0	0	1.28	
2	53			2	1.23	
3	51			4	1.18	×
4	49			6	1.14	×
5	53	45	2	0	2.38	
6	51			2	2.33	
7	49			4	2.29	×
8	47			6	2.24	×
9	51	45	4	0	3.48	
10	49			2	3.44	
11	47			4	3.39	×
12	45			6	3.34	×
13	49	45	6	0	4.59	×
14	47			2	4.54	×
15	45			4	4.49	×
16	43			6	4.45	×

量固定)あるいは OPC と BFS の比率を一定とする方法とがあるが, 本研究では, CS や LSP の混和が BFS の反応に及ぼす影響について主に議論することとし, BFS 量を固定する配合設計法とした。なお, 高炉セメント B 種の JIS 規格では, SO₃ 量の上限值及び少量混合成分としての石灰石微粉末量の上限值がそれぞれ 4.0%以下, 5%以下と定められている。本研究での高炉セメントの材料構成では, LSP 量 4,6%, CS 量 6%の水準で高炉セメント B 種の JIS 規格を満足せず, 表中の×印にて示した。なお, 既報と本研究に用いた OPC および BFS は同一ではないが, その材料特性に大きな差異はなく, 既報で得られた硬化特性と比較することに問題は生じないと判断した。

2.2 水和発熱速度

表-1 に示す組成の高炉セメントを用い, 等温熱量計に

*1 前橋工科大学 工学部 環境・デザイン領域 准教授 博士(工学) (正会員)

*2 前橋工科大学 工学部 社会環境工学科

て材齢 6 日(144 h)までの水和発熱速度の測定を行った。セメントペーストの水セメント比は 50%とし、20 mL のプラスチック製測定容器内にて、ボルテックスミキサにより 2 分間混練した。高炉セメントの計量は 5 g とし、混練には蒸留水を用いた。測定温度は 20 °C 一定とし、水和発熱速度および積算発熱量を測定した。なお、上記の測定方法により同一の OPC6 試料を同時に測定した結果、材齢 7 日の積算発熱量は平均で 219 J/g となり、標準誤差は 0.89 J/g であった。したがって、本測定手法は高い測定精度と確度を有していると考えられる。

2.3 自己収縮

一部の水準について、モルタルの自己収縮を測定した。既報で水和反応解析を行っている表-2 に示す組成の高炉セメントを用い、モルタルの配合は水セメント比 35%、セメントと細骨材(5号珪砂)の質量比を 1:1 とし、ポリカルボン酸塩系減水剤にて流動性を調整した。自己収縮の測定は既往の文献^{3,4)}を参考とし、φ50×100 mm 試験体を用い、モルタルと型枠面との摩擦を除去するために底面および側面にフッ素樹脂シートを設置し、埋込型ひずみゲージ(弾性係数 2.75 GPa)を用いて測定した。モルタルの打設後、水分逸散を防ぐためにパラフィンフィルムにて被覆しアルミニウムテープで封緘した。測定環境は 20 °C 一定とした。測定はモルタル打込み直後から行い、これを長さ変化と定義し、自己収縮の硬化原点は最大膨張時とした。以上の長さ変化、最大膨張量および自己収縮量をそれぞれ評価、考察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 水和発熱速度

図-1 に水和発熱速度の測定例を示す。図示されるように、一定の CS あるいは LSP 量の下での LSP, CS の影響が示されているが、これらは CS や LSP の混和により OPC 量が減少した影響も含まれた結果である。そこで、依田ら^{5,7)}の研究を参考に、以下の手法により測定された水和発熱速度から、OPC と BFS の水和由来の発熱速度への分離を試みた。OPC 単独の水和発熱速度の値に BB 中の OPC 混合割合を乗じ、この値を BB の測定結果から減じることで BFS 水和由来の発熱速度を算定した。当該手法では、BFS が共存しても OPC の水和反応には影響を及ぼさない仮定条件となる。

図-2 には、上記の手法により算定した BFS の水和由来の発熱速度の算定例を示す。図示されるように、図-1 とは異なり、材齢 7 時間程度に発熱速度のピークが認められた。これは、BFS の水和由来の発熱ではなく、算定時には考慮しなかった BFS の共存による OPC の水和(ここではエーライト)の促進によるもので、いわゆる BFS の微粉末効果と考えられる⁸⁾。図-2 の BFS の微粉末効果に

表-2 自己収縮測定的水準

No.	Abbr.	Composition(%)				JIS
		OPC	BFS	CS	LSP	
1	COL0	55	45	0	0	
4	COL6	49		6	6	×
7	C2L4	49		2	4	×
11	C4L4	47		4	4	×
14	C6L2	47		6	2	×

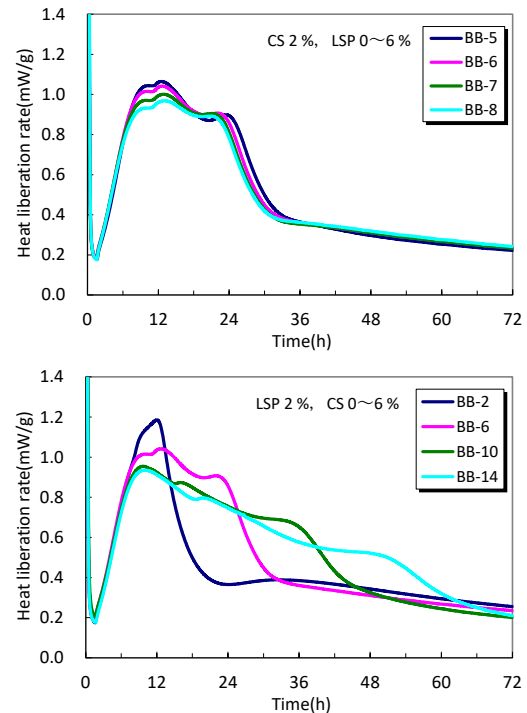


図-1 水和発熱速度の測定例

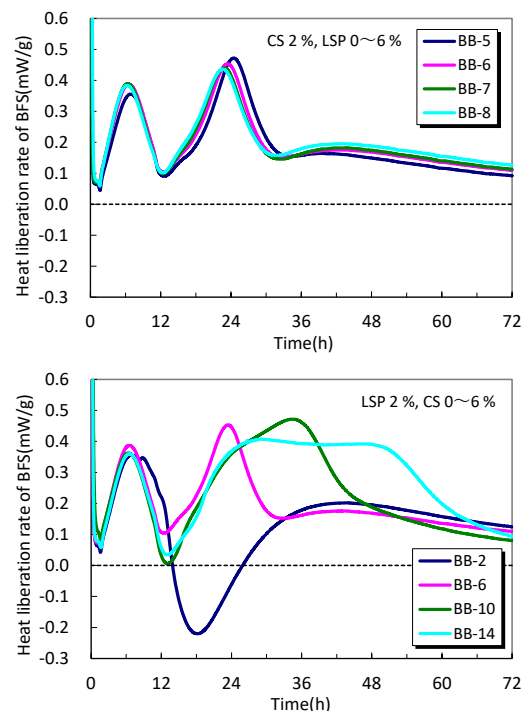


図-2 BFS 水和由来の発熱速度

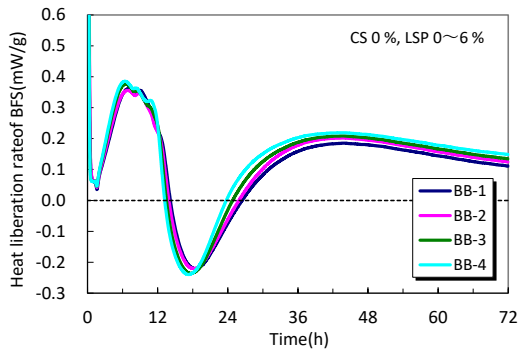


図-3 BFS 水和由来の発熱速度(CS 無混和)

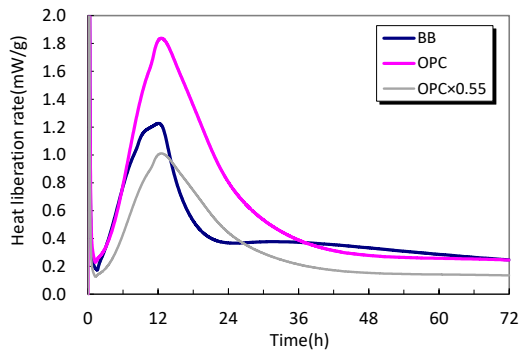


図-4 OPC と BB の水和発熱速度の比較例

よる発熱ピークは配合間で概ね同様であり、BFSの微粉末効果に及ぼす混和するCSやLSPの影響は小さいと考えられる。また、BB-2を除き、材齢24h程度以降に第2ピークが認められた。これは、BFSの水和由来の発熱と考えられ、LSP混和量の増大で第2ピークの発現が早期になること、CS混和量の増大で第2ピークの発現時期が遅延し、かつ、発熱量が増大する傾向が認められた。

なお、BB-2のみ他の配合とは傾向が大きく異なり、材齢14-26h程度の間で発熱速度が負の値となった。この原因は明らかでないが、BB-2はCS無混和の配合であり、図-3に示すように、CS無混和の系ではLSP混和量に関わらず同様な傾向となった。したがって、CSを混和した系では、材齢12h程度以降からBFSとCSの反応によりエトリンナイト(Aft)が生成することで発熱速度が増大するのに対し、CS無混和でAftが生成しない系では、BFSの反応は遅延することが考えられる。また、図-4には、OPCとBBの水和発熱速度の比較例を示す。材齢12h程度以降のエーライト水和反応の拡散律速期で、反応速度の低下程度がOPCとBBで異なる傾向であった。以上から、CS無混和の系でBFSの水和由来の発熱速度が負の値をとる原因は明らかでないが、Aftを生成しない系でBFSの溶解は吸熱反応の可能性があり、BFSの共存がエーライト水和反応の拡散律速期初期の水和反応に影響を及ぼしていること等が考えられ、今後の詳細な

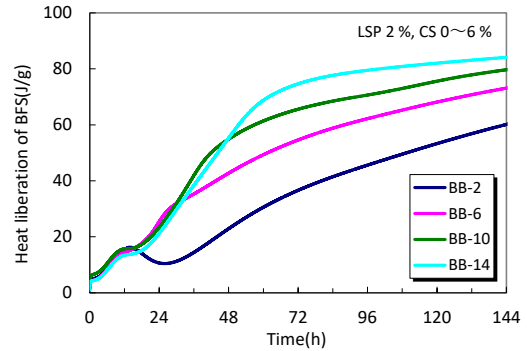
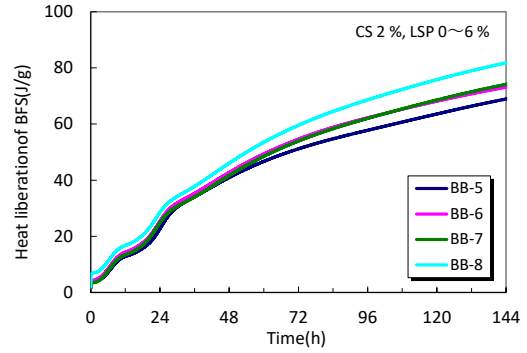


図-5 BFS 水和由来の積算発熱量

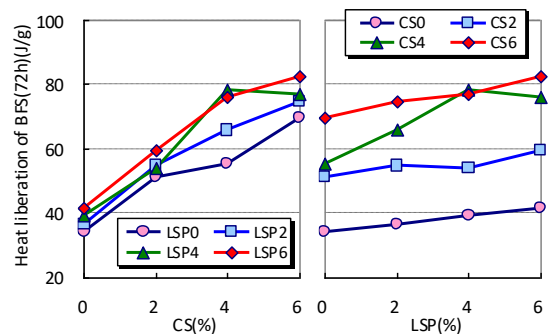


図-6 CS, LSP 混和量と積算発熱量の関係

評価が必要と考えている。

3.2 積算発熱量

積算発熱量についても、同様に OPC 水和由来と BFS 水和由来に分離し算定した。図-5には、BFS 水和由来の積算発熱量の算定例を示す。図示されるように、一定のCS混和量の下でLSP混和量が増すほど積算発熱量は増大すること、一定のLSP混和量の下でCS混和量が増すほど積算発熱量は増大する傾向がそれぞれ認められた。これらの関係を材齢72hでのBFS水和由来の積算発熱量の値を用い、CSおよびLSP混和量との関係で整理したものが図-6である。CSおよびLSPのいずれも、混和量が増すほど発熱量は増大するが、積算発熱量増大の効果はCSで大きく、CS0%とCS6%を比較すると、材齢72h時点での積算発熱量は2倍程度の差異があった。

図-7には、BFS水和由来の積算発熱量について、材齢72hと144hとの関係をCS混和量別に整理して示す。同一の凡例内はLSPの混和量が異なっており、それぞれ

の回帰線の傾きは概ね等しいことから、LSP 混和量の増大による材齢 72 h から 144 h での積算発熱量の増大比は CS 混和量の影響を受けないといえる。一方で CS については、混和量が増すほど回帰線は図の右側にシフトしており、CS の混和による積算発熱量の増大は、材齢 72 h までの初期材齢での影響が卓越するといえ、たとえば CS 6% で LSP 0% の場合、材齢 72 h および 144 h での積算発熱量はそれぞれ 69.8 J/g、74.5 J/g であり、材齢 72 h 以降の積算発熱量の増進は小さかった。

図-8 には、材齢 72 h(3d)での BFS 水和由来の積算発熱量と既報²⁾で得られた材齢 3 日のモルタル圧縮強度との関係を示す。図示される通り、両者の相関は高く、CS の混和量が増すほど材齢 72 h の積算発熱量は増大し、材齢 3 日のモルタル圧縮強度は高くなる傾向にあった。材齢 3 日の初期材齢においては、高炉セメントの組成に関わらず発熱量にて強度発現を評価できると考えられる。

3.3 自己収縮

図-9(a)には、初期の膨張を含む、打込み直後からのモルタルの長さ変化を、図-9(b)には、最大膨張時を硬化原点とした自己収縮の測定結果をそれぞれ示す。CS 混和量が 4%、6% の水準で初期の膨張ひずみが大きく、CS 混和量が 0%、2% の水準では初期の膨張ひずみの値は同程度となった。最大膨張以降の収縮ひずみは、配合により傾向が異なった。特に CS を混和しない COL0 では、経時での自己収縮の増大は小さく、石こうを混和しない系での高炉スラグの反応は、停滞することが一因と考えられる。

ここで、図-9 に示した最大膨張量や打込み直後からの長さ変化、自己収縮に影響を及ぼす要因を検討するため、既往の研究²⁾で得られた強度試験や水和反応解析の結果と比較した。表-3 には、最大膨張量、モルタルの打込み直後からの長さ変化(材齢 70 日)および最大膨張時を硬化原点とした自己収縮量(材齢 70 日)と各種特性値との相関をとった際の寄与率(R^2)との関係を示す。表中のセルは寄与率の数値に応じた色付けを行った。さらに、この中で寄与率が高かったものの中から、AFt 生成量(28d)と最大膨張量との関係および材齢 3 日の圧縮強度と硬化後の自己収縮量との関係を図-10 に示す。

CS 混和量の増大で認められる初期膨張は、AFt 生成量との相関が高く、この傾向は既往の研究結果と一致した⁴⁾。したがって、長期で AFt が残存する BB の組成で、初期の膨張量が増大すると考えられる。

硬化後の自己収縮については、材齢 3 日のモルタル圧縮強度や AFt 生成量、BFS 反応率との相関が高く、この傾向は既往の研究で指摘されている、初期水和反応性の高い高炉セメントほど、初期強度発現性の高い高炉セメントほど自己収縮は大きくなる傾向にある、という結果

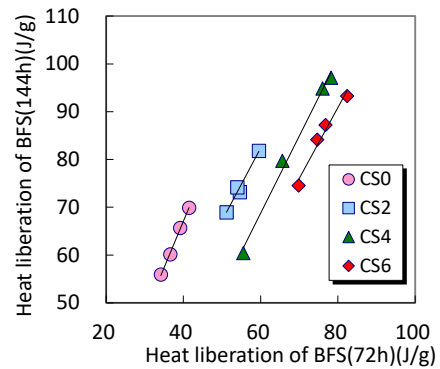


図-7 積算発熱量の材齢 72 h と 144 h との関係

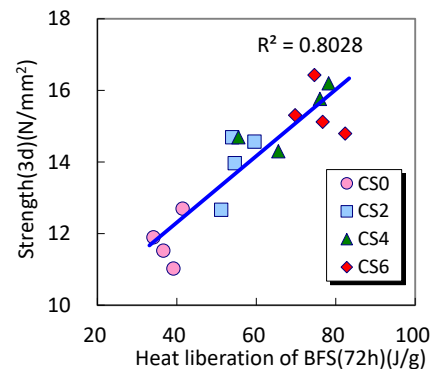


図-8 BFS 水和由来の発熱量(72 h)とモルタル圧縮強度(3d)との関係

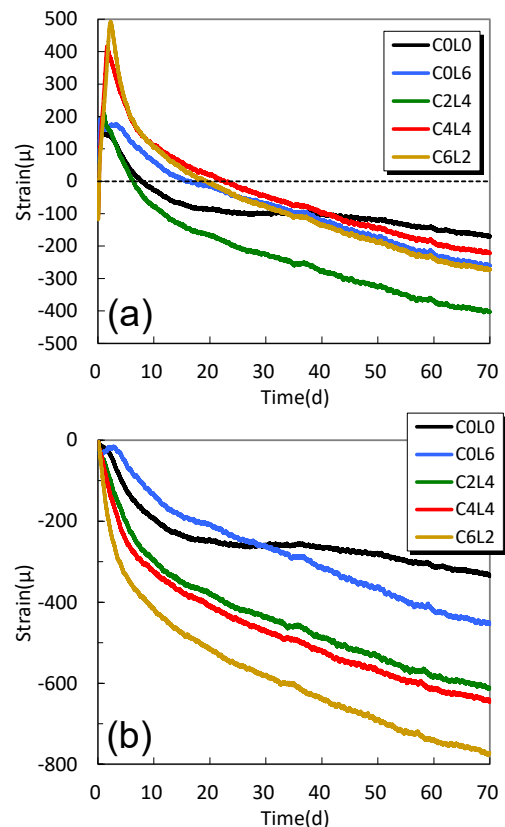


図-9 長さ変化(a)および自己収縮量(b)

と一致した⁹⁾。したがって、CS、LSPの混和によりBBの強度発現や水和反応は変化し、初期の強度発現や反応性の高い高炉セメントの組成で硬化後の自己収縮が大きくなる傾向を示すことが示唆された。

なお、図-11に示す通り、最大膨張量と自己収縮量にも相関が認められ、最大膨張量が多いほど、その後の自己収縮も大きくなる傾向が認められた。CSの混和量が多い場合には、CSは膨張材のように作用し、膨張材の混和は自己収縮の低減効果を有することも報告されていることから¹⁰⁾、自己収縮のみならず初期の自己膨張・収縮ひずみを含めた評価が必要と考えられる。表-3での長さ変化は、最大膨張量と自己収縮のバランスにより決定され、表に示されるように特定の特性値との相関は認められなかった。膨張性を示す組成の場合には、拘束膨張試験や拘束応力の評価が必要とも考えられ、この点については今後の検討課題と考えている。

4. まとめ

本研究では、高炉セメントB種(BB)の水和発熱速度と自己収縮に及ぼす無水石こう(CS)と石灰石微粉末(LSP)の影響について検討した結果、以下の結論が導かれた。

- 1) BBの水和発熱速度の測定結果から普通ポルトランドセメント由来の発熱速度を減じることで、高炉スラグ(BFS)の水和由来の発熱速度を分離できた。この手法により、材齢7h程度でBFSの共存によりエーライトの水和が促進される微粉末効果を確認した。
- 2) BFSの微粉末効果には、混和するCSやLSPの影響は認められなかった。
- 3) CSの混和量が増すほどBFSの水和による発熱速度が最大となる材齢は遅延し、発熱量は増大した。
- 4) CS、LSPのいずれも、混和量が増すほどBFS水和由来の発熱量は増大した。LSPによる発熱量増大の効果は、材齢144hまで一様に継続するのに対し、CSの混和による発熱量の増大は材齢72hまでの早期に卓越した。
- 5) 材齢72hでのBFS水和由来の積算発熱量と材齢3日のモルタル圧縮強度とに高い相関が認められた。
- 6) モルタルの最大膨張量とエトリングライト生成量に高い相関が認められた。
- 7) CS、LSPの混和によりBBの強度発現や水和反応は変化し、初期の強度発現や反応性の高い高炉セメントの組成で硬化後の自己収縮が大きくなる傾向が認められた。

謝辞：

本研究は日本スラグセメント・コンクリート技術研究

表-3 最大膨張量、長さ変化、自己収縮と各種特性値との寄与率

特性値	材齢	最大膨張量	長さ変化	自己収縮
圧縮強度	3d	0.812	0.100	0.929
	7d	0.273	0.567	0.715
	28d	0.542	0.008	0.495
AFt生成量	3d	0.827	0.089	0.926
	7d	0.951	0.007	0.838
	28d	0.965	0.013	0.875
BFS反応率	3d	0.481	0.429	0.900
	7d	0.041	0.009	0.050
	28d	0.284	0.012	0.172

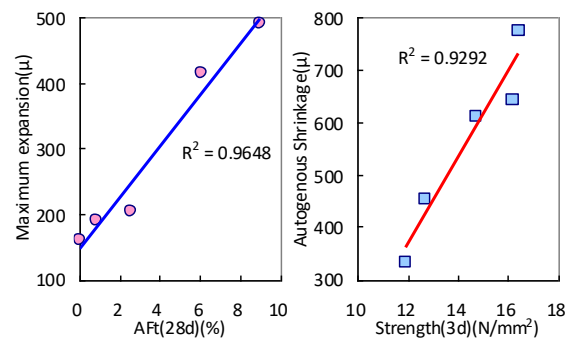


図-10 最大膨張量および自己収縮の影響因子の例

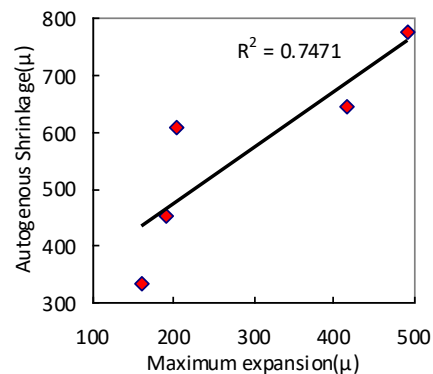


図-11 最大膨張量と自己収縮量との関係

会の助成により実施しました。また、本研究の考察にあたり、清水建設(株) 依田侑也博士に貴重なご示唆を頂きました。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 例えば日本建築学会，鉄筋コンクリート造建築物収縮ひび割れ制御設計・施工指針(案)・同解説，2006
- 2) 佐川孝広，中島航介：高炉セメントB種の強度発現と水和反応に及ぼす無水石こうと石灰石微粉末の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.39, No.1, pp.121-126, 2017
- 3) Ekaputri, J., Ishida, T. and Maekawa, K.: Autogenous Shrinkage of Mortars Made with Different Types of Slag Cement, コンクリート工学年次論文集，Vol.32, No.1, pp.353-358, 2010

- 4) Suntharalingam, S. and Takahashi, Y.: Experimental study on autogenous shrinkage behaviors of different Portland blast furnace slag cements, *Constr. Build. Mater.*, Vol.230, 2020
- 5) 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
- 6) 依田侑也, 清村俊介, 黒田泰弘, 坂井悦郎: 伝導型熱量計による結合材組成・水結合材比・養生温度の異なる混合セメントペーストの圧縮強度の推定手法の提案, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.71, pp.232-239, 2017
- 7) 依田侑也: 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, 東京工業大学博士論文, 2017
- 8) 坂井悦郎, 大門正機[編]: 新・社会環境マテリアル-セメント系材料の使命と持続可能な社会-, セメント新聞社, pp.67-69, 2017
- 9) 土木学会コンクリート技術シリーズ 89, 混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会(333委員会)No.2, 2010
- 10) 谷村充, 三谷裕二, 鶴田昌宏, 佐藤良一: 高強度コンクリートの自己収縮応力の低減化における膨張材の効果, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.25, No.1, pp.1013-1018, 2003