

論文 高炉セメント中のスラグ粉末度と石こう量が水和発熱と自己収縮特性に与える影響

伊代田 岳史^{*1}・兼安 真司^{*2}・檀 康弘^{*3}

要旨：最近の高炉セメントを使用したコンクリートは、従来と比較して発熱や自己収縮が大きくなりつつあるといわれる。そこで、高炉セメントの構成材料であるスラグ微粉末の粉末度と石こう量を変動させ、高炉セメントの持つ発熱特性と自己収縮特性に与える影響を把握することを目的に検討を行った。その結果、スラグ置換率は発熱性状に大きな影響を与え、スラグ粉末度は初期における自己収縮量に大きな影響を与えることが確認できた。さらに、含有する SO_3 量により初期の膨張量を決定することができ、それぞれ反応度との関係性を明らかにした。この結果から水和発熱や自己収縮を考慮した高炉セメント設計が可能となった。

キーワード：スラグ置換率、スラグ粉末度、石こう添加量、発熱特性、自己収縮

1. はじめに

高炉セメントは1900年代初頭より国内で生産が始まり、およそ1世紀もの間に様々な構造物に利用されてきた材料である。普通ポルトランドセメント（以下Nと略す）と比べ低価格であったこと、製造時の CO_2 排出が少ないため環境負荷低減材料であること、さらに流動性が高く施工性が上がることや外部浸透物質の遮蔽性などの耐久性が向上するなどといった理由から特に公共土木工事に使用されてきた。当初、高炉セメントは、地中構造物や海洋構造物などの初期強度をそれほど必要としない大型構造物に積極的に適用されてきた。セメントの粉末度が低い当時のセメント¹⁾であれば、水和発熱が抑制できマスコンクリートへの適用が容易であったことと推測される。しかし近年、Nと同様な用途で使用・拡販されてきたことを背景に初期強度が重視され、初期強度を上げるためにスラグ微粉末の粉末度の上昇や置換率の低減などを行った結果、水和発熱や自己収縮が大きくなってきたともいわれる²⁾。さらに温度依存性が高いとされる高炉スラグ微粉末は水和発熱のためにコン

クリートが高温環境にさらされると、初期材齢における反応が促進され、早期に反応が停止することも確認されている³⁾。また、近年一般に市販されている高炉セメントB種を利用した構造物で、使用時期や適用箇所によりひび割れが発生するとの報告⁴⁾もある。

そこで、本研究ではマスコンクリートへ積極的に適用していた当時のセメントの特徴を考慮し、高炉セメント特有の本質的な特徴を把握するために、高炉スラグ微粉末の粉末度・置換率・ SO_3 含有量を調整した試製セメントによる水和発熱と自己収縮特性に与える影響を調査した。

2. 実験概要

2.1 試験水準

実験は普通ポルトランドセメント(N)に高炉スラグ微粉末(BFS)ならびに無水石こう(石こう)を混合して試製セメントを作成して行った。試験水準として、置換率・スラグ粉末度・石こう添加量を調整しセメント中の SO_3 量を変化させた。表-1に試製セメントの一覧表を示す。なお、石こう添加はスラグ微粉末に対して置換した。

*1 新日鐵高炉セメント（株） 技術開発センター 博士（工学）（正会員）
 *2 新日鐵高炉セメント（株） 技術開発センター 工修
 *3 新日鐵高炉セメント（株） 技術開発センター（正会員）

表-1 実験要因と試製セメントの配合一覧

変動	配合No.	名称	Blaine (cm ² /g)	置換率 (%)	SO ₃ 量 (%)	配合割合(%)		
						N	BFS	石こう
置換率	1	ベースN	-		2.0	100.0	0.0	0.0
	2	BA (N+BS30)	4,000		2.0	69.3	29.7	1.0
	3	BB (N+BS50)	4,000		2.0	50.0	48.3	1.7
	4	BC (N+BS70)	4,000		2.0	29.3	68.4	2.3
粉末度	5	BB (2000Blaine)		46.6	3.0	50.0	46.6	3.4
	6	BB (3300Blaine)		46.6	3.0	50.0	46.6	3.4
	7	BB (4000Blaine)		46.6	3.0	50.0	46.6	3.4
	8	BB (6000Blaine)		46.6	3.0	50.0	46.6	3.4
SO ₃ 量	9	BB (SO ₃ _1%)	4,000	50.0		50.0	50.0	0.0
	10	BB (SO ₃ _2%)	4,000	48.3		50.0	48.3	1.7
	11	BB (SO ₃ _3%)	4,000	46.6		50.0	46.6	3.4
	12	BB (SO ₃ _4%)	4,000	44.9		50.0	44.9	5.1

表-2 使用した各種粉体の化学分析結果

	比表面積 (cm ² /g)	化学成分(%)													
		ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	Total
N	3150	1.17	21.1	5.6	2.94	63.9	1.67	0.36	0.08	1.80	0.26	0.43	0.28	0.016	99.6
BFS	4150	1.00	34.0	14.8	0.19	42.7	5.62	0.59	0.16	-	0.31	0.27	0.01	0.005	99.6
石こう	4560	0.14				40.5				57.2				0.002	97.8

表-3 Nの鉱物組成 (Rietveld解析結果)

(単位: %)

	C3S	C2S	C3A	C4AF
N	66.8	11.4	6.2	11.4

2.2 使用材料と配合

試験は試製セメントと細骨材として玄界灘産の海砂(密度 2.56g/cm³)を用いたモルタルによって行った。圧縮試験ならびに自己収縮の測定では、水粉体比(W/B)は35%でコンクリートから抽出したモルタルを模擬して S/C は 1.5 とした。一方、水和発熱試験では W/B を 50%, S/C を 1.5 とし、使用した普通ポルトランドセメント(N)、高炉スラグ微粉末(BFS)ならびに無水石こう(石こう)の化学分析結果を表-2 に、XRD-Rietveld 解析による OPC の鉱物組成を表-3 に示す。

2.3 試験概要

作成したモルタルで以下の試験を実施した。

(1) 圧縮強度

40×40×160mm の角柱試験体を打込み後 24 時間で脱型し標準養生を施し、材齢 3,7,28 日で JIS に準拠して圧縮強度を測定した。なお、SO₃ 量の影響を確認する試験体では、脱型直後と 3,7 日の強度を測定し 28 日の強度は省略した。

(2) 発熱性状

既報⁵⁾の通り、φ150×200mm の円柱試験体を厚さ 200mm の発泡スチロール断熱材で包含し、

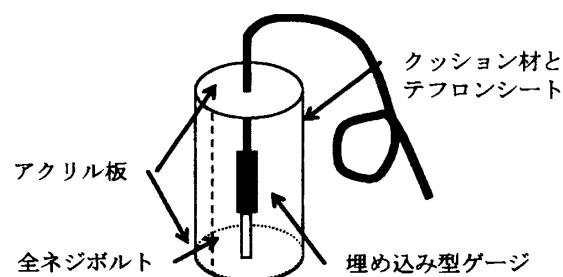


図-1 簡易型自己収縮測定装置の概要

熱伝対を試験体中心に埋め込むことで試験体の発熱性状を確認した。試験は放熱を加味した試験方法であるが試験期間の短縮や簡便化のために採用しており、相対比較値として評価することとしている。

(3) 自己収縮

図-1 に示すようにφ100×200mm のサミットモールドの底と全周をクッション材とテフロンシートにより縁を切り、試験体の中心部に埋め込み型ゲージを設置した。埋め込み型ゲージは底板に固定した全ネジボルトにより試験体の中

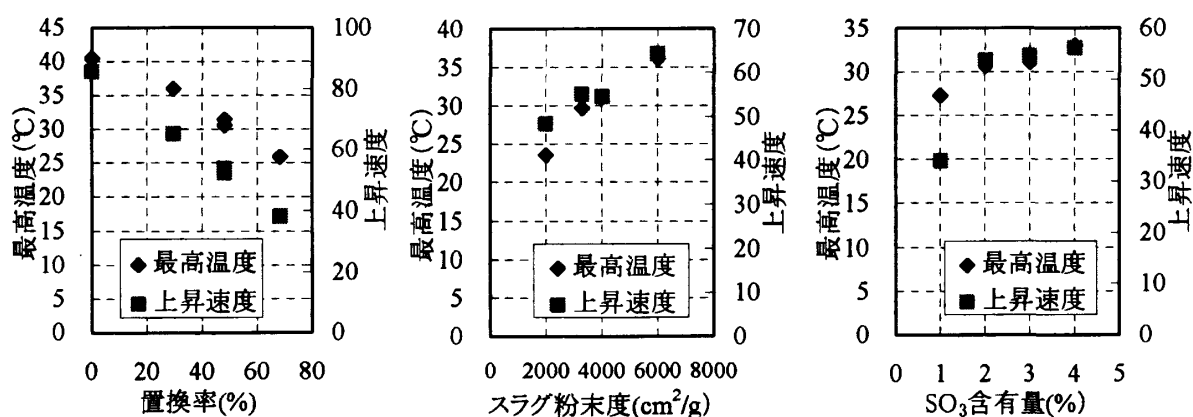


図-2 簡易断熱試験装置によるモルタルの発熱性状比較

心に固定した。試験体内にモルタルを打込み後、直ちに同心円のアクリル製の蓋で包含し水分の蒸発を防ぐためガムテープを用いて密閉した。測定はモルタルの凝結始発をゼロとして測定している。

3. 実験結果と考察

3.1 圧縮強度試験結果

表-4 に標準養生における各配合の圧縮強度を示す。それぞれ既往の研究でも数多く報告^{例えは}されているような傾向が再現できている。置換率においては高置換 (No.1 から No.4) になるほど材齢 3 日の強度が低くなり、初期強度発現性が低くなる。しかし、材齢 28 日では高置換ほど強度発現が高く、N を用いた No.1 を上回る結果となっている。次にスラグ粉末度の影響では、粉末度が高くなるほど (No.5 から No.8) 初期強度の発現が高く高粉末度スラグを用いることで初期強度発現を確保できることがわかる。さらに SO₃ 量を調整した系では、SO₃ が 3% までは初期の強度発現が高いが、4% 混入した No.10 では強度の発現が若干ではあるが低くなった。このように、今回の試験水準とした置換率・スラグ粉末度・SO₃ 混入量が変動することで初期ならびに長期における圧縮強度をコントロールできることが示された。

3.2 発熱性状試験結果

発熱性状試験結果を図-2 に示すように置換率

表-4 各要因と圧縮強度

		配合 No.	圧縮強度 (N/mm ²)			
			1日	3日	7日	28日
置換率 (%)	0	1	-	52.6	65.8	77.5
	30	2	-	42.6	59.1	82.1
	48	3	-	33.8	48.6	79.7
	68	4	-	30.9	52.4	71.3
粉末度 (cm ² /g)	2,000	5	-	28.9	40.3	66.6
	3,300	6	-	30.2	43.7	69.1
	4,000	7	-	37.0	54.1	78.5
	6,000	8	-	48.4	69.5	90.4
SO ₃ 量 (%)	1.0	9	7.7	29.6	46.7	-
	2.0	10	12.7	33.8	48.6	-
	3.0	11	11.9	37.0	54.1	-
	4.0	12	10.1	35.9	49.9	-

の相違による最高温度上昇量ならびに上昇速度は、置換率と直線的な関係を示し、高置換率であるほど発熱を抑制できる。また、スラグ粉末度では、低粉末度のスラグ微粉末を用いることで発熱を抑制できることが確認できた。さらに、SO₃ 含有量では発熱抑制への寄与は他の要因と比較して大きくないことが確認できる。既報⁵⁾でも報告したが、初期強度と発熱には一定の関係が認められ、発熱抑制には低粉末度を高置換することが望ましいが、初期強度とのバランスを考慮して適切な設計を行う必要がある。

3.3 自己収縮試験結果

図-3 にそれぞれの水準における自己収縮の経時変化を示す。置換率では、極初期における収縮量では 0%(N)は大きいですが、その後は高炉系の収縮量が大きくなり No.2,3 では収縮量が N と比較して大きくなっている。ただし置換率が高い

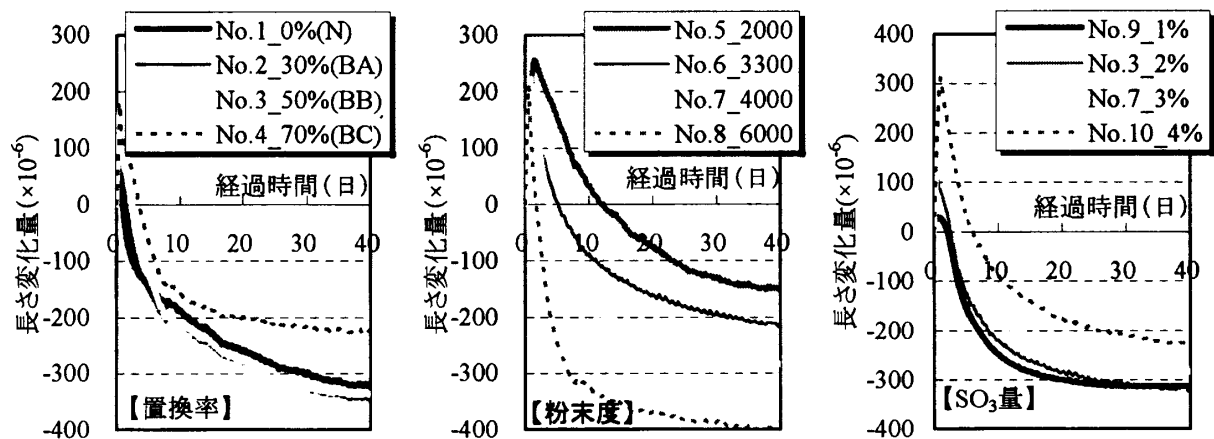


図-3 各種要因におけるモルタル自己収縮ひずみの経時変化

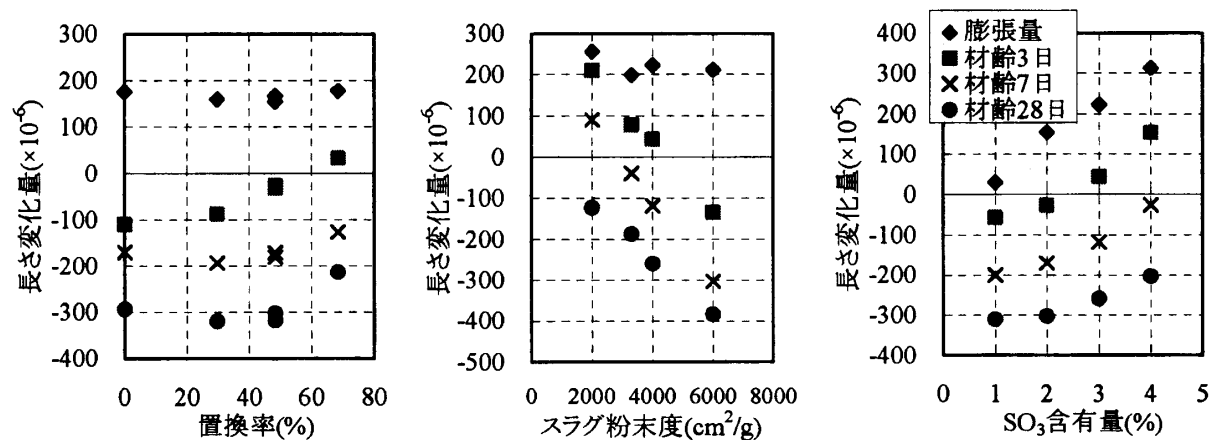


図-4 各種要因ごとの自己収縮ひずみの影響

No.4 は自己収縮量が小さくなった。次にスラグ粉末度の影響では、高粉末度ほど自己収縮量が大い結果となっている。特に高粉末度では極初期材齢において急激な収縮が検出され、従来の報告¹⁾と同様の結果が得られた。さらに SO_3 量では、 SO_3 を高含有したものほど初期の最大膨張量が大きくなりその後の収縮性状には大きな影響は認められなかった。そこで、図-4 に各水準と自己収縮量との関係を示す。置換率ならびに粉末度を水準とした系では、最大膨張量は置換率や粉末度の影響を受けず、含有している SO_3 量により決定している。さらに、置換率では低置換率ほど初期における収縮量が大いだが、材齢経過後の収縮は小さい。粉末度を水準とした系では粉末度が大きくなるほど初期材齢時の収縮量が増大しその差が減少されないまま、材齢経過後も大きな収縮量を示すことがわかる。一

方、 SO_3 含有量では最大膨張量は混入量と直線関係であり、材齢経過後の収縮量の差は大きくない。このように個々の要因で分析すると、材齢初期の最大膨張量は SO_3 で決定づけられ、その後の収縮は粉末度に大きく依存するといえる。

4. 水和組織・強度と収縮量の関係

自己収縮は試験体内の水が反応により消費されて体積変化するものと考えられている。そのため高炉セメントの反応により形成される水和組織ならびに水和の進行により発現する圧縮強度との関係が強いと考えられる。そこで、水和組織の分析ならびに測定した圧縮強度との関係を調査した。

4.1 硬化体組織と自己収縮の関係

(1) 硬化体組織の分析方法

水セメント比 50%のセメントペーストを別途

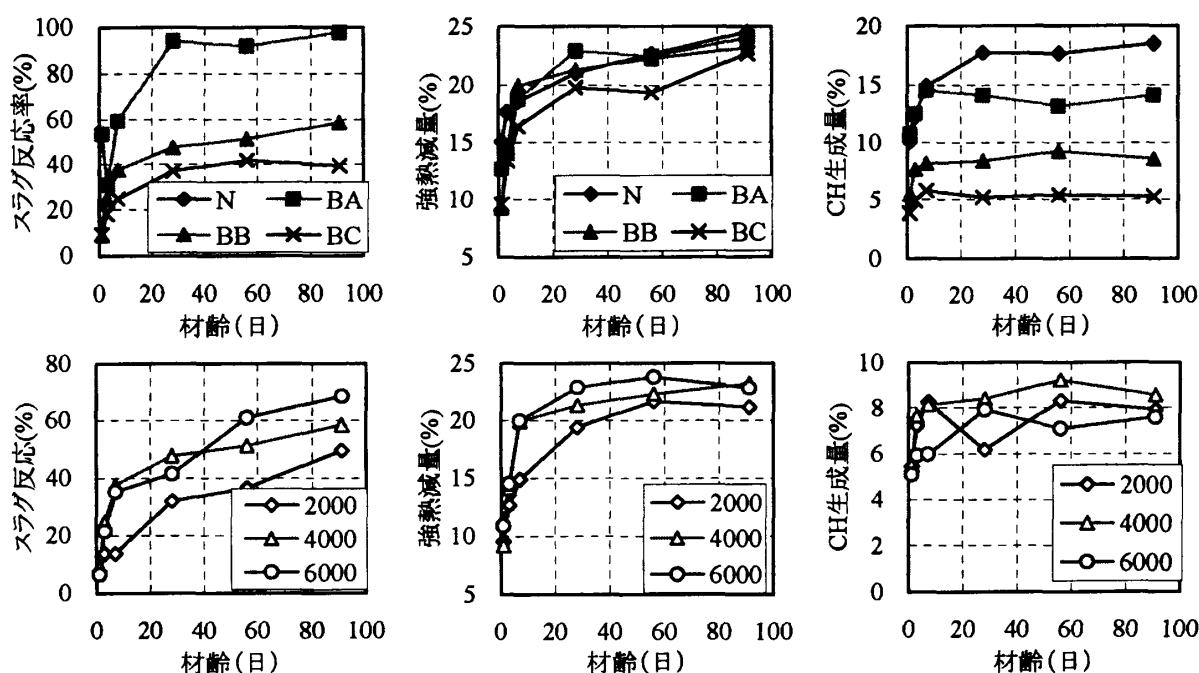


図-5 水和組織分析の結果

作成し、20℃に温度調節した試験室で練り混ぜ、30mlのガラス瓶に成型して即座に密栓し封緘養生を行った。所定材齢が経過した試験体を脱型後、試験体表面から数mm部を取り除き中心部から試験用試料を採取した。採取した試料は小さく破碎し、水和停止と自由水逸散を目的にアセトンに24時間浸漬し、3時間真空脱気を実施した。その後できるだけ炭酸化しないように注意を払いながら、卓上型の小型粉碎機で2分間微粉碎した試料を分析用の試料として用いた。

a) スラグ反応率の測定

サリチル酸アセトンメタノール溶液による選択溶解法を用いて、未反応スラグを定量しスラグ反応率を算出する方法を用いた。粉碎した試料(0.5g)をサリチル酸(2.5g)、アセトン(35ml)、メタノール(15ml)の溶液に入れ、1時間かく拌後、23時間静置し濾過して不溶残分を得て高炉スラグの反応率を算出した。なお、普通セメントならびに普通セメント硬化体においてもサリチル酸アセトンメタノール溶液により間隙層などの不溶残分が残るため、あらかじめ未水和の普通セメントからの不溶残分率を求め、不溶残分量

補正を行った。また、強熱減量 (ig.loss) の測定は高炉スラグ微粉末に含有するSの酸化による影響を考慮し700℃で行った。

b) 示差熱量計 (TG-DTA) を用いた定量

昇温速度 30℃/min、大気での測定条件によりTG-DTAを測定した。測定結果から①700℃までの脱水を強熱減量と仮定しセメント全体の反応、②DTG変曲点から求めたCa(OH)₂量を算出した。なお、測定中の炭酸化の影響を考慮して、同定されたCaCO₃が全量Ca(OH)₂であったと仮定して換算した。

(2) 硬化体組織測定結果

ここでは置換率とスラグの粉末度に着目し分析したセメントペーストのスラグ反応率、強熱減量ならびにCa(OH)₂量を図-5に示す。スラグの反応は、置換率が小さいほどまた粉末度が大きいほど早いといえる。強熱減量においても同様であるが、長期材齢時では置換率や粉末度の影響はさほど大きくない。またCa(OH)₂生成量では、供給がNからであることを考えると高置換率では生成量が小さくなり、粉末度では大きな差は認められなかった。

(3) 硬化体組織と自己収縮

図-6 は全要因におけるスラグ反応率と自己収縮の関係を示したものである。スラグ反応の進行に応じて自己収縮量は大きくなる傾向にあり、今回の取り上げた水準によらずある一定の関係が認められ、スラグ反応と自己収縮量の関係性が確認できた。図-7 は強熱減量と水中養生における圧縮強度の関係を示した図であるが、強熱減量が増加すると比例的に圧縮強度が発現することがわかり、硬化体組織の形成と強度発現には一義的な関係があるといえる。

4.2 強度と自己収縮の関係

図-8 は水中養生による圧縮強度と同材齢時の収縮量（硬化体の所有する収縮ポテンシャルは最大膨張量以降の収縮量と仮定）との関係を示したものである。これより収縮量と圧縮強度との関係は今回の水準によらずほぼ一定の関係で表すことが可能であった。このことより今回の検討範囲内では硬化体の自己収縮量は、セメント中の SO_3 含有量と各材齢の圧縮強度から推定可能であるが、水和物と組織、収縮との関係は不明であり、今後さらなる検討が必要である。

5. まとめ

本検討により得られた結果を以下に示す。

- (1) 高炉セメント中の置換率、スラグ粉末度、 SO_3 含有量を変化することで圧縮強度、水和発熱、自己収縮をコントロールすることが可能であることが示された。
- (2) 自己収縮量はスラグの反応率、硬化体組織、圧縮強度との関係が大きいことが示された。
- (3) 今回の検討の範囲内では、初期膨張量は SO_3 含有量にて決定でき、材齢経過後の収縮量は圧縮強度から推定できる。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学協会：セメント系材料・骨材研究委員会報告書，2005
- 2) 日本コンクリート工学協会：マスコンクリートのひび割れ制御に関する研究委員会報告書，2006

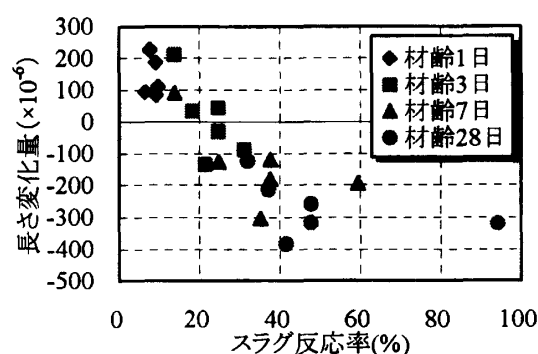


図-6 スラグ反応率と収縮量の関係

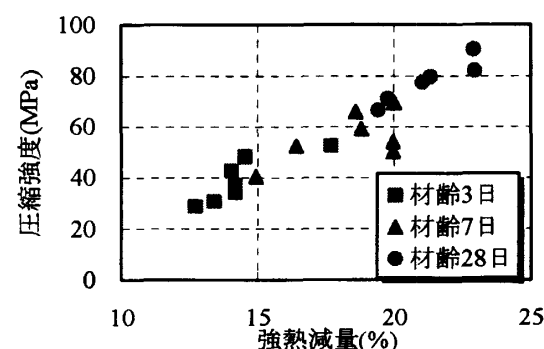


図-7 強熱減量と圧縮強度の関係

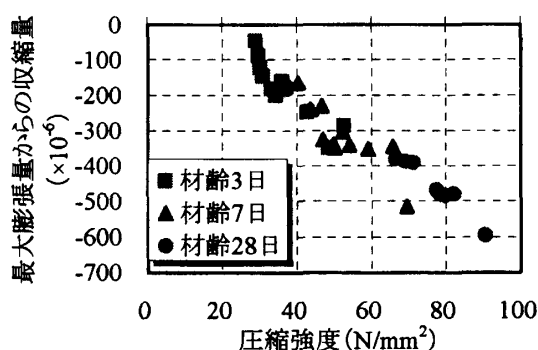


図-8 圧縮強度と収縮量の関係

- 3) 坂井悦郎，井元晴丈，大門正機：高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性，コンクリート工学年次論文集 26，pp.135-140，2004
- 4) 日経コンストラクション：実構造物で行った“ひび割れ実験”，pp.66-69，2006.4
- 5) 伊代田岳史，兼安真司，檀康弘：高炉スラグ微粉末混入セメントの発熱特性に及ぼす各種要因の把握，コンクリート工学年次論文集，2006
- 6) 赤津健，前田勝輔：強度発現性からみた高炉セメントの最適 SO_3 量，セメント技術年報 27，pp.80-82，1973