

# 論文 高炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化体の若材齢体積変化と水和反応に関する研究

高松 伸之<sup>\*1</sup>・丸山 一平<sup>\*2</sup>・五十嵐 豪<sup>\*1</sup>・寺本 篤史<sup>\*3</sup>

**要旨:** 本研究では、高炉スラグセメントを用いたコンクリートのひび割れ問題に資する知見を得るため、高炉スラグ微粉末を混和したセメント硬化体の体積変化と水和反応について検討を行った。その結果、高炉スラグ微粉末を添加した系ではセメント硬化体の反応がそれぞれの鉱物で促進すること、材齢 168 時間までの範囲では線膨張率は普通ポルトランドセメントと高炉セメントに大きな差がないこと、自己収縮は材齢 24 時間までの範囲の膨張を別にすれば、その後の収縮量は材齢 168 時間において温度履歴に関わらず同等となることがわかった。

**キーワード:** 高炉スラグ微粉末, セメント硬化体, 水和率, 体積変化, 高温履歴

## 1. はじめに

環境問題への関心の高まりから、コンクリート関連分野における CO<sub>2</sub> 排出量低減の試みが様々に議論されるようになりつつある。すでにグリーン購入法により、様々な製品、材料が開発されるようになって久しい。そのような流れの中で高炉セメントは、副産物の有効利用という観点から国策的に普及の一途をたどった。一方で、高炉セメントを用いたコンクリートはひび割れが生じ易いとの意見も一部には見られ、日本工学協会のマスコンクリート指針では、高炉セメントの線膨張率や自己収縮量が、普通コンクリートよりも大きいことを反映した設計用値を示した<sup>1)</sup>。

一方で、近年では低収縮型を打ち出したセメント等も出荷されるようになり、高炉セメントも様々な品質改良が行われている<sup>2),3)</sup>。

しかしながら、そのような流れの中で、現在までにセメント硬化体レベルで高温履歴を経た場合の自己収縮量や線膨張率の経時変化および量の評価は行われてきていない。特に温度履歴を経た場合の自己収縮の評価は、線膨張率の評価の上で適切に成分分離を行った上で評

価しなくては、現象を間違っているとらえかねない。そこで、本研究では、セメント硬化体を対象に 20°C 一定、および最高到達温度 60°C の水和発熱による温度履歴を模擬した高温履歴を経た試験体について、体積変化、線膨張率、水和反応等に関する実験データをもとに高炉セメントと普通ポルトランドセメントの相違について検証を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料及び調合

本実験で使用した結合材は、研究用普通ポルトランドセメント (記号 N)、高炉スラグ微粉末 (記号 BFS)、無水石膏である。セメントおよび高炉スラグ微粉末の物性を表-1、表-2 に示す。このセメントを水セメント比 0.40 のセメントペーストとしてブリージングがなくなるまで繰り返しを行ってから、試験体を作製した。

結合材は、無水石膏を高炉スラグ微粉末の質量に 3.4% 内割りで置換したものを、普通ポルトランドセメントに対して、内割りで 0, 30, 45% を置換した 3 種類を用いた。

表-1 セメントの物性

	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ブレン (cm <sup>2</sup> /g)	ig.loss (%)	化学成分 (%mass)								
				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	Cl
N	3.16	3110	0.64	21.8	4.49	2.90	63.9	1.84	2.26	0.20	0.38	0.007

表-2 高炉スラグ微粉末の物性

	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ブレン (cm <sup>2</sup> /g)	ig.loss (%)	化学成分 (%mass)										
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	S	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	Cl
BFS	2.90	4050	0.05	33.88	15.34	0.34	42.65	5.81	0.65	0.28	0.31	0.57	0.16	0.004

\*1 名古屋大学 工学部社会環境工学科 (正会員)

\*2 名古屋大学大学院 環境学研究科都市環境学専攻 准教授 工博 (正会員)

\*3 名古屋大学大学院 環境学研究科都市環境学専攻 (正会員)

練混ぜにはオムニミキサを使用し、注水後に3分、掻き落しを行った後に更に3分練混ぜた。試験体は作製直後から、アルミ粘着テープにより封緘を施し、 $20\pm 1^\circ\text{C}$ の恒温室と温度履歴プログラムを有するチャンバーに分けてそれぞれ静置した。初期高温履歴を与えた試験体は、7日目に $20\pm 1^\circ\text{C}$ の恒温室に移動させた。

## 2.2 高温履歴条件

初期高温履歴を与える試験体は、水和発熱による温度上昇を模擬した $+40^\circ\text{C}$ の温度履歴を与えた。この温度上昇量は、1m角の実大模擬柱部材を用いた実験において、部材の中央部で測定された実際の温度履歴を参考に設定したものである。

実部材における水和発熱性状は高炉スラグ置換率や練上り温度により異なると考えられるが、本実験では温度依存性の相互比較を行うことを目的としており、すべての条件で温度上昇開始材齢を10時間とした。温度上昇開始後は一定温度勾配で昇温を行い、材齢22時間で最高到達温度に達し材齢32時間まで一定温度、その後、材齢144時間に $20^\circ\text{C}$ となるよう降温した。実際の供試体の温度履歴を図-1に示す。

以後、試験体で $20^\circ\text{C}$ 一定の場合を $20^\circ\text{C}$ 条件と称し、個別の試験体はN-20, BB30-20, BB45-20と記号BBを高炉スラグ微粉末を混和したものとし、置換率をBB30という形でBBの後の二桁で示し、末尾二桁で養生温度を示すこととする。同様に高温履歴を与えた試験体を高温履歴条件とし、N-60, BB30-60, BB45-60として標記することとする。

## 2.3 水和停止

水和反応率、結合水量の測定には、水和停止を行った試料を用いた。所定の材齢において、ハンマーで20mm以下の小片に粉砕した後、ミキサーミルを用いて微粉砕した試料をアセトンに30分程度浸漬させ、吸引濾過により粉末試料とアセトンを分離、再度アセトンに6時間浸漬後、分離作業を行い、水和停止した後、 $20^\circ\text{C}$ 環境下で飽和水酸化カルシウム水溶液により調湿されたデシケーター内で2週間乾燥を行った。湿度に関しては、理論値は7%RHであるが、実測値は15%RHであった。水和反応に関わる試料は材齢1, 3, 7, 28日において水和を停止した。

## 2.4 測定項目とその方法

### (1) リートベルト解析及び水和率の評価

粉末X線回折の測定は、Hoshinoらの手法に準じて行った<sup>4)</sup>。X線源Cu-K $\alpha$ 、管電圧50kV、管電流250mA、走査範囲 $2\theta=5\sim 65^\circ$ 、ステップ幅 $:0.02^\circ$ 、スキャンスピード $:2^\circ/\text{min}$ の条件で行い、リートベルト解析ソフトはTOPAS(BrukerAXS)を使用した。定量に際しては、 $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ , cubic- $\text{C}_3\text{A}$ , orthorhombic- $\text{C}_3\text{A}$  (総量を $\text{C}_3\text{A}$ )、

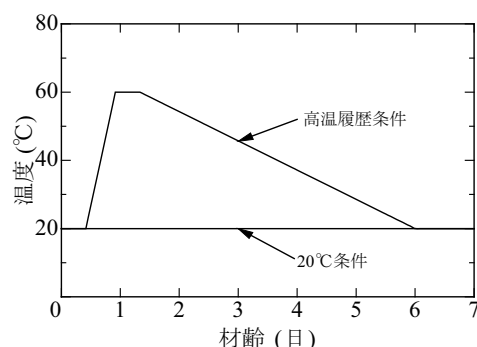


図-1 試験体にも与えた温度履歴

表-3 各乾燥状態における水和生成物の組成

水和物	乾燥状態	H/C	組成式	分子量 (g/mol)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
C-S-H	1000°C	0	$\text{C}_x\text{SH}_0$	155	-
	105°C	0.76	$\text{C}_x\text{SH}_{1.5}$	182	2.65
	15%RH20°C	1.18	$\text{C}_x\text{SH}_2$	191	2.40
	Saturated	1.18	$\text{C}_x\text{SH}_2$	191	2.40
AFt	1000°C	0	$\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_0$	678	-
	105°C	2.00	$\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{12}$	894	2.38
	15%RH20°C	5.30	$\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{31.8}$	1252	1.73
	Saturated	5.33	$\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$	1255	1.77
AFm	1000°C	0	$\text{C}_4\text{A}\hat{\text{S}}\text{H}_0$	406	-
	105°C	2.00	$\text{C}_4\text{A}\hat{\text{S}}\text{H}_8$	550	2.40
	15%RH20°C	3.00	$\text{C}_4\text{A}\hat{\text{S}}\text{H}_{11.6}$	622	2.01
	Saturated	3.50	$\text{C}_4\text{A}\hat{\text{S}}\text{H}_{12}$	658	1.90
C-A-H (N)	1000°C	0	$\text{C}_4\text{AH}_0$	326	-
	105°C	2.00	$\text{C}_4\text{AH}_8$	470	2.70
	15%RH20°C	3.25	$\text{C}_4\text{AH}_{13}$	561	-
	Saturated	3.25	$\text{C}_4\text{AH}_{13}$	561	2.02
C-A-H (BFS)	1000°C	0	$\text{C}_3\text{AH}_0$	271	-
	105°C	0.8	$\text{C}_3\text{AH}_{2.4}$	313	2.70
	15%RH20°C	1.25	$\text{C}_3\text{AH}_{3.75}$	337	-
	Saturated	2.00	$\text{C}_3\text{AH}_6$	379	2.52
C-F-H (N)	1000°C	0	$\text{C}_4\text{FH}_0$	384	-
	105°C	2.00	$\text{C}_4\text{FH}_8$	528	2.70
	15%RH20°C	3.25	$\text{C}_4\text{FH}_{13}$	618	-
	Saturated	3.25	$\text{C}_4\text{FH}_{13}$	618	2.23
C-F-H (BFS)	1000°C	0	$\text{C}_3\text{FH}_0$	327	-
	105°C	0.8	$\text{C}_3\text{FH}_{2.4}$	371	2.70
	15%RH20°C	1.25	$\text{C}_3\text{FH}_{3.75}$	395	-
	Saturated	2.00	$\text{C}_3\text{FH}_6$	436	2.52

ここに、C: CaO, S:  $\text{SO}_2$ , A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , F:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , H:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\hat{\text{S}}$ :  $\text{SO}_3$ ,  $\hat{\text{C}}$ :  $\text{CO}_2$ である。また、C-S-Hについては、 $x=1.7$ のときの値を記載した。

C<sub>4</sub>AF, MgO, Free-CaO, CaCO<sub>3</sub> (C $\hat{C}$ ), CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (C $\hat{S}$ H<sub>2</sub>), CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O (C $\hat{S}$ H<sub>0.5</sub>), Ca(OH)<sub>2</sub> (CH), C<sub>3</sub>A·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O (Aft), C<sub>3</sub>A·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (AFm)の各セメント鉱物・水和生成物及び内部標準試料として分析試料に混合した $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10wt%混合)を定量対象とした。定量に用いた各鉱物の結晶系, C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, cubic-C<sub>3</sub>A, orthorhombic-C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF の結晶構造に関するパラメータは Nist Technical Report と同様とし, MgO, C $\hat{C}$ , C $\hat{S}$ H<sub>2</sub>, C $\hat{S}$ H<sub>0.5</sub>, CH, Aft, Afm,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に関しては ICSD Database と同様とした。非晶質物質量は内部標準 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の定量値から式(1)に従い算出した。

$$A = \{100 \times (S_R - S)\} / \{S_R \times (100 - S) / 100\} \quad (1)$$

ここで,  $A$ : 非晶質質量(%),  $S$ :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合率(%),  $S_R$ :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の定量値(% )である。

セメントの各鉱物の反応率や相組成を評価するにあたり, 表-3に示されるような乾燥条件に応じた組成の仮定を用い, すべて無水物として評価した上で水和率を評価した。なお, ここで用いた仮定はCaO/SiO<sub>2</sub>比と後述する結合水量等との対応を考慮し, 結果としてNとBBの系でAおよびFが生成する水和生成物が異なるものと仮定した。すなわち, Nの系では, C<sub>4</sub>(A,F)H<sub>13</sub>を, BFSを用いた系では, C<sub>3</sub>(A,F)H<sub>6</sub>となる水和物を生成するものとしている。ただし, この仮定は坂井らのものとは異なっている<sup>5)6)</sup>。BBの系においてC<sub>3</sub>(A,F)H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>(A,F)H<sub>13</sub>をそれぞれ仮定した場合の材齢28日におけるCaO/SiO<sub>2</sub>比の値を表-4に示す。

高炉スラグ微粉末の水和反応率は, サリチル酸-アセトン-メタノール法により定量を行った。サリチル酸10g, アセトン140ml, メタノール60mlを混合した溶液に試料を2g加え, マグネチックスターラーで1時間攪拌した後24時間静置した。その後不溶残分を吸引ろ過により得, 850°Cの電気炉で15分間強熱し, ろ紙を灰化させ不溶残分量を測定した。

同一材齢の高炉スラグを含まないセメント硬化体についても同様の試験を行い, 普通セメントの場合の不溶残分量を差し引く補正を行った<sup>7)</sup>。

## (2) 結合水量, 水酸化カルシウム量

各試料に対して, 熱重量-示差熱重量分析(TG-DTA)を行い, 結合水量および水酸化カルシウム(CH)含有量の定量をおこなった。結合水量については, Nでは105°C~1000°C, BBでは105°C~850°Cまでの減量を結合水量とした。CH量は450°C付近の質量減少をCHの脱水による減量と仮定し, TG曲線の変局点を基に脱水範囲を設定して定量した。なお相組成の算定に際しては, リートベルト解析により得られたCH量の値を用いた。

## (3) 自己収縮および線膨張係数

本実験で用いた測定装置は文献<sup>8)</sup>と同様にレーザー変位計による非接触方式であり, 線膨張係数の測定手法及び算定方法についても文献<sup>8)</sup>と同様である。

自己収縮ひずみの算定に際し, 測定で得られた線膨張係数を式(2), 式(3)を用いて近似した。

$$t < t_0 \quad \alpha(t) = a \cdot \exp(b \cdot t) + c \cdot \ln(t) + d \quad (2)$$

$$t \geq t_0 \quad \alpha(t) = e \cdot \ln(t - f) + g \cdot t + h \quad (3)$$

ここで,  $t$ :材齢(時間),  $\alpha(t)$ :材齢 $t$ における線膨張係数( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ),  $t_0$ :近似式切替材齢(時間),  $a-h$ :実験により決まる定数であり, 回帰した結果を図-6中の実験結果と合わせて示した。上式の適用範囲は, 材齢0時間 $< t <$ 材齢168時間である。測定で得られた全ひずみと線膨張係数式を用いて自己収縮ひずみの算定を行った。自己収縮ひずみの算定は, 線膨張係数の時間依存性による自己収縮ひずみのゼロ点のシフトを考慮して式(4)に示す増分による手法を用いた。

$$\varepsilon_{aut,n} = \varepsilon_{total,n} - \frac{\alpha_n + \alpha_{n-1}}{2} \cdot (T_n - T_{n-1}) \quad (4)$$

ここで $\varepsilon_{aut,n}$ : $n$ ステップにおける自己収縮ひずみ( $\times 10^{-6}$ ),  $\varepsilon_{total,n}$ : $n$ ステップにおける全ひずみ( $\times 10^{-6}$ ),  $\alpha_n$ : $n$ ステップにおける線膨張係数( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ),  $T_n$ : $n$ ステップにおける試験体温度( $^{\circ}\text{C}$ )である。なお, 自己収縮の測定は材齢168時間までとした。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 水和反応

粉末X線回折/リートベルト解析によって得られた各鉱物の水和反応率を表したものが図-2である。ここに示されるように, 高温履歴条件の方が水和率が大きく推移する傾向がある。C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AFのいずれも, 高炉スラグを混和したものが, 28日における水和率は高くなる傾向を示した。特にC<sub>3</sub>Aは高炉スラグ微粉末に対応して添加した石膏の影響と考えられるが, 高炉スラグ微粉末を入れた系において, 非常に早いうちに反応が進んでおり, 20°C条件で材齢7日, 高温履歴条件で材齢3日はほぼ100%の水和率となっている。今回のこれらの傾向は, Hoshinoら<sup>4)</sup>の結果と一致したが, C<sub>2</sub>Sに関しては, スラグの存在により反応が遅延するという井元らの報告もある<sup>9)</sup>。これらの違いについては, 諸条件を考慮して, さらに検討する必要がある。

また, BFSに目を向けると, 高温履歴条件で水和の停滞が確認される。BB45-60では材齢3日から, BB30-60では材齢7日以降に水和率の増進が見られない。しかし,

	$C_3(A,F)H_6$	$C_4(A,F)H_{13}$
BB3020	1.797	1.618
BB3060	1.869	1.699
BB4520	1.669	1.487
BB4560	1.764	1.598

表-4 各水和生成物を仮定した場合の材齢 28 日における  $CaO/SiO_2$  比の値

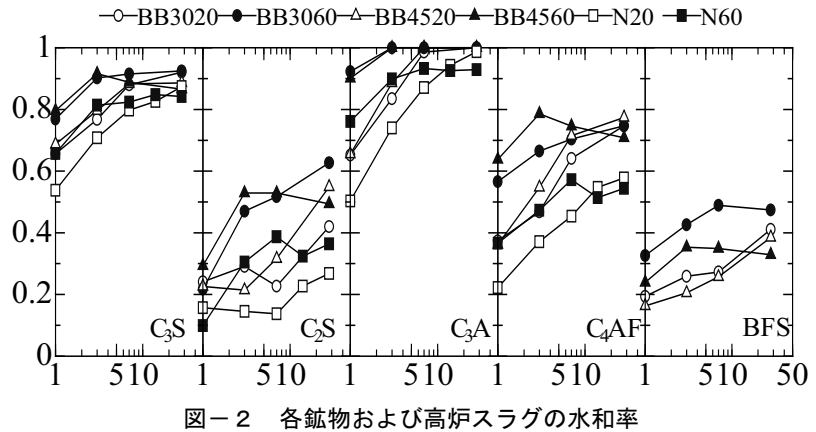


図-2 各鉱物および高炉スラグの水和率

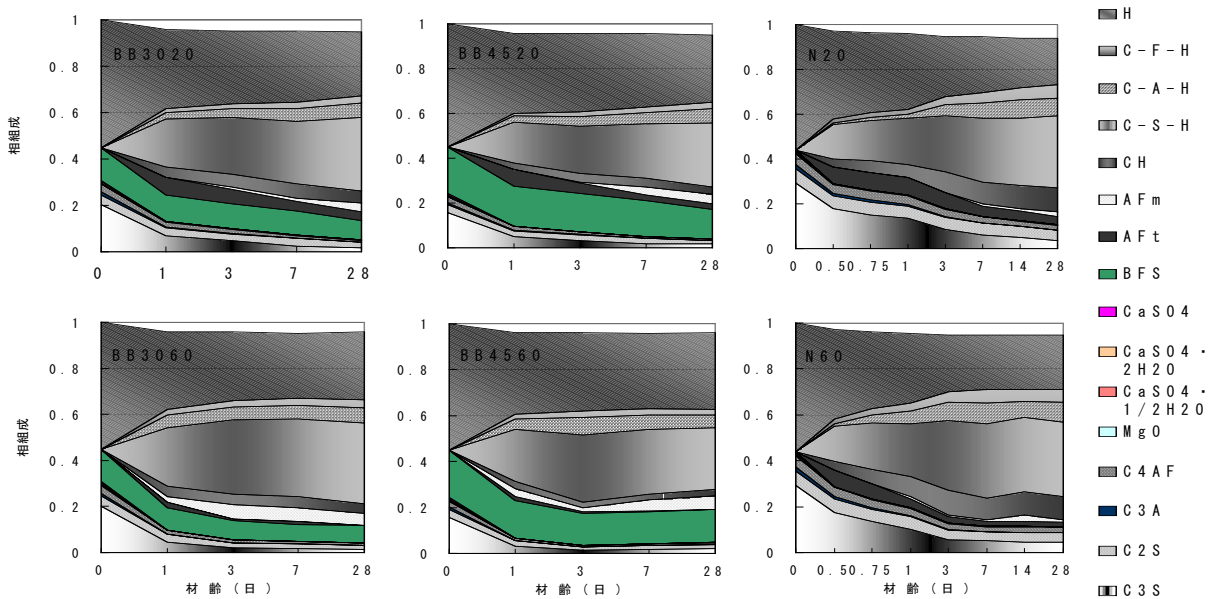


図-3 各セメント硬化体の相組成

20°C条件の場合には、いずれも材齢 28 日において、高温履歴条件の水和率を追い越しており、20°C条件の方が長期的な水和が進行する傾向が確認された。

これらの水和反応率から相組成を求めたが、その計算過程においては、C-S-H の  $CaO/SiO_2$  比は固定せず、変数として取り扱った。これは、水和反応中に  $CaO/SiO_2$  比が変化することが一般的に認知されているからである<sup>10)</sup>。

本検討では、以下のような繰り返し計算によって相組成を同定した。セメントの各相を水和前の未水和物量に換算する。このとき、C-S-H は暫定的な値を用いる。測定結果から各未水和物相の水和反応率を算出し、 $Al_2O_3(A)$  および  $Fe_2O_3(F)$  の収支を計算し、各々の非晶質中の存在量を計算する。このときの A および F はそれぞれ C-A-H、C-F-H 構造の水和物を形成していると仮定して、C-S-H の  $CaO/SiO_2$  比を算定し、非晶質を水和前のセメント量に戻す計算を更新する。この繰り返し計算を行うことで各相を同定することが可能になる。ここでは、

BFS の水和率は所与のものとして取り扱い、各成分が均一に溶解するものとしている。

結果として、得られた相組成を図-3に示す。ここでは参考のため N に関しては材齢 1 日未満のものも示した。また、この相組成の妥当性として、リートベルト解析による CH 量の定量値と TG-DTA による値の比較と、相組成より算出される結合水量と実際の結合水量の比較を図-4、図-5に示す。ここに示されるように若干のばらつきはあるものの、CH 量、結合水量ともに、良好に評価できているものと考えられ、リートベルト解析に基づいて算出した相組成の妥当性を裏付けるものと考えられる。

### 3.2 体積変化

図-6に各試験体の温度履歴、線膨張率、全ひずみ、および全ひずみと線膨張率から算出した自己収縮ひずみを示す。ここでは参考のため最高到達温度 40°C の高温履歴を与えたものも示している。

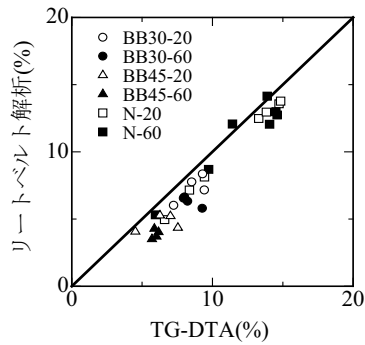


図-4 リートベルト解析と TG-DTA によって得られた CH 量の比較

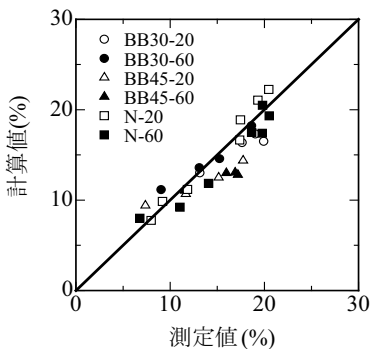


図-5 実測による結合水量とリートベルト解析に基づく相組成モデルから算出した結合水量の比較

線膨張率については、材齢 24 時間以内にいずれも極小値をとり、その後漸増する傾向を示した。線膨張率が極小値を取った後に上昇する速度は、高温履歴を受けるほど大きいですが、その後、一定の値にとどまる。一方で、20°C一定条件の場合、およそ材齢 70 時間近辺から、ゆるやかに線膨張率は増大し、材齢 168 時間では、高温履歴条件の値よりも大きくなる傾向を示した。線膨張率については、材齢 168 時間において、 $25\sim 30(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ の値となった。

N と BB30, BB45 を比較した場合には、いずれも同等の線膨張率になっており、本材齢の範囲では、線膨張率が大きくことなるという傾向は確認されなかった。

また、線膨張率が極小値を迎えたあとに変化するということは、線膨張率の変化のみで昇温・降温の履歴を経るとゼロ点がずれる。これは、マスコンクリートの応力に起因する温度ひずみと同様で、そもそも物性が変化することによって生じるひび割れリスクが存在することを意味する。つまり、温度ひび割れリスクは、ヤング率の経時変化による温度ひずみに起因するリスクに加え、

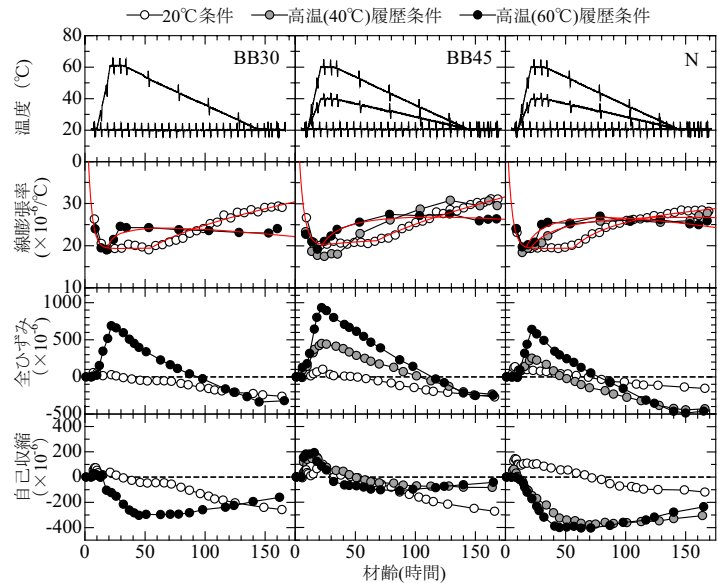


図-6 セメント硬化体の線膨張係数および、全ひずみ、自己収縮の推移

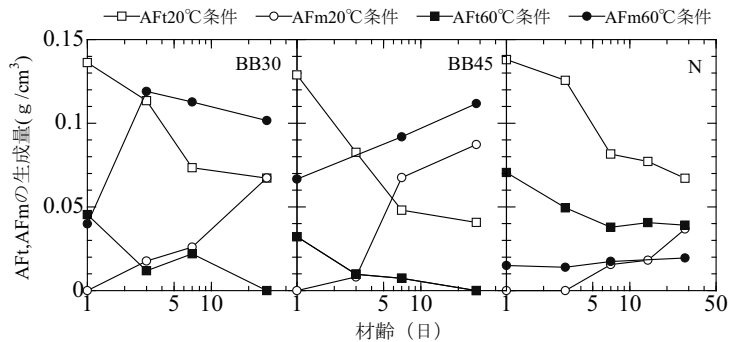


図-7 各セメント硬化体中のエトリンガイト (AFt) とモノサルフェート (AFm) 量の経時変化

線膨張率の経時変化によるひび割れリスク、自己収縮によって生じるひび割れリスクを独立に評価し、それぞれに異なる対策をとる必要があると言える。

全ひずみに着目すると、高温履歴条件および 20°C 条件において、材齢 168 時間においては、BB30 と BB45 ではほぼ同様のひずみを示しているが、N の場合には高温履歴を経た場合の方が収縮する傾向を示した。

次に自己収縮に着目すると BB30 と BB45 では高温履歴条件の自己収縮量は、20°C 条件の値よりも小さい傾向となった。BB30 は特に材齢 50 時間以降、緩やかに収縮から膨張に転じる傾向を示し、BB45, N の場合も同様の傾向が見られた。

BB45 の場合は、特に材齢 24 時間以前にみられる急激な膨張によって全体的な収縮量が高温履歴条件で小さくなる傾向があった。この膨張量を別にし、材齢 24 時間以降の収縮量を評価すると温度履歴によらず材齢 168 時間ではおよそ  $250\mu$  程度のひずみになる。

一方、N の場合は、20°C 条件において材齢 24 時間以内に  $100\mu$  程度の膨張が見られ、それによって自己収縮は

小さくなる傾向があるが、やはり、材齢 24 時間以降の収縮を評価すると、温度履歴による差異はほとんど無い。

膨張を水和生成物の観点から見る目的で、エトリングイトとモノサルフェートの単位体積あたりの生成量について図-7に示す。いずれの結果も材齢1日時点では、エトリングイトの生成量は20℃条件の方が多。このことは温度履歴条件で、24時間以前でエトリングイトの生成量のピークがみられることを示唆するものであるが、前述した初期の膨張挙動を説明するようなデータはここからは得られない。また、エトリングイトは、いずれの温度履歴条件を経てもピークを迎えたあとは単調に減少する。このことから、高温履歴条件で材齢50時間以降にみられる緩やかな膨張挙動は、エトリングイトの生成とは関係ないことが明らかである。

#### 4. まとめ

本研究では、水結合材比を0.4とした、普通ポルトランドセメント、それに高炉スラグ微粉末を30%および45%置換したものについて、20℃一定および、最大60℃の水和熱による温度履歴を模擬した条件で水和反応と自己収縮に関する検討を行った。その結果以下の点について、実験的に明らかになった。

- 1)セメントの水和について、高炉スラグ微粉末を混和した系では、母材となるポルトランドセメントの水和反応率はいずれも大きくなる傾向を示した。
- 2)今回提案した相組成の評価手法は、X線回折/リートベルト解析にもとづくが、C-S-HのCaO/SiO<sub>2</sub>比を一定にせず収束計算によって相組成を定める形を取る。本相組成の仮定では、普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を混和した系でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成する水和物を異なるものとしたが、結合水量や物質収支の観点からは、矛盾のない結果となった。
- 3)セメント硬化体の線膨張率を実験によって得たところ、線膨張率は材齢24時間までに極小値をとり、その後徐々に大きくなる傾向を示した。この増加速度は、高温履歴を受けた試験体ほど大きい、すぐに頭打ちになる傾向を持ち、材齢168時間では20℃条件の線膨張率の方が大きくなる傾向を持つ。温度上昇・下降時の線膨張率の変化は、ゼロ点の移動、つまり収縮に等しく、線膨張率の変化によってもひび割れ危険性が生じることが理論上起こりうる。
- 4)セメント硬化体の自己収縮を実験によって得たところ、Nでは高温履歴を受けた試験体の方が自己収縮が大きく、BB30およびBB45ではその逆の傾向が見られた。これらの差異は主として材齢24時間以内に生じる初期の急激な膨張挙動に起因しており、それ以後収

縮量を比較した場合には、材齢168時間でほぼ同様の値となることがわかった。

謝辞：本実験の水和に関する分析については、太平洋セメント株式会社のセメント化学チーム・山田一夫博士、細川佳史博士、野崎隆人氏、高橋晴香氏らの助力を得ました。また、高炉スラグ微粉末および無水石膏については、新日鐵高炉セメント株式会社の檀康弘氏と伊代田岳史博士にご提供いただきました。付記して深甚なる謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 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指針2008, 2008.11
- 2) 二戸信和, 大澤友宏, 鯉渕清, 宮澤伸吾：高炉セメントの発熱と収縮に及ぼすスラグ粉末度とSO<sub>3</sub>の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.2, pp.121-126, 2008
- 3) 伊代田岳史, 兼安真司, 檀康弘：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, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.99-104, 2007
- 4) S.Hoshino, K.Yamada, and H.Hirao: XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and limestone Blended Cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.4, No.3, pp.357-367, 2006
- 5) 坂井悦郎, 井本晴丈, 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報告集, Vol.26, No.1, pp.135-140, 2004
- 6) 坂井悦郎, 加藤昌宏, 浅賀喜与志, 大門正機：セメント水和の相組成モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20, No. 1, 19
- 7) 近藤連一, 大沢栄也：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究, 窯業協会誌, Vol.77, No.2, pp. 39-46, 1969
- 8) 寺本篤史, 丸山一平：超低水セメント比シリカフェームコンクリートの自己収縮温度依存性に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol.634, pp.2069-2076, 2008.12
- 9) たとえば, 井元晴丈：高炉セメントの水和に及ぼす高炉スラグの粉末度および化学組成の影響, 第55回セメント技術大会講演要旨, pp. 40-41 2001
- 10) たとえば, T. Nishikawa, K. Suzuki: Chemical Conversion of C-S-H in Concrete, Cem. Comc. Res. Vol. 24, pp. 176-182, 1994