論文　高炉スラグセメントコンクリートの収縮特性に水和生成物が及ぼす影響に関する実験検討

閑田　徹志[*1]・百瀬　晴基[*2]・石関　浩輔[*3]・佐川　孝広[*4]

要旨：高炉 A 種セメントコンクリートを対象に，石こう，炭酸カルシウムを少量混合成分として増加させた場合の強度，収縮に及ぼす影響を環境温度 30℃の夏期高温時を想定して実験的に検討し，これら少量混合成分による水和生成物がコンクリート性能に及ぼす影響を明らかとした。石こうを増加させることで，モルサルフェートに転位することなくエトリンガイトが安定して生成し，その結果強度向上に加え収縮が抑制されることを見出した。また，本実験の範囲である SO_3 使用率で 4.5%までは石こうの残存による遅れ膨張などの懸念は少ないことが分かった。

キーワード：高炉スラグ，石こう，圧縮強度，収縮，エトリンガイト

1. はじめに

環境負荷低減に向け高炉セメントコンクリート（以下 BFS コンクリート）への期待は大きいが，特に夏期高温時における収縮の増大と収縮ひび割れへの懸念が普及の阻害要因のひとつとなっている[1)2)]。筆者らは，夏期高温時における高炉 B 種セメントコンクリートの収縮，ひび割れ挙動について詳細に検討し，無水石こうなどの少量混合成分による前記阻害要因の抑制対策について提案したが，コスト，効果の点で必ずしも汎用的に用いるレベルには達していない[3)]。

高炉セメント B 種（BB）に代わり高炉スラグの使用率が低い A 種(BA)を用いれば，普通ポルトランドセメント（N）コンクリートに性状が近づき，BFS コンクリートを普遍的に利用できるとともに，対策がより実用的，経済的となり，N コンクリートに比べてひび割れ抵抗性がむしろ優れる BFS コンクリートが実現できる可能性がある[4)]。

これらを受け，本研究では BA を対象に，収縮が小さくかつひび割れ抵抗性に優れる低収縮型のコンクリートを実現すべく，夏期高温時を模擬した環境にて添加する少量混合成分および硬化時に生じる水和生成物の種類が収縮性状に及ぼす影響について考察すべく実験を行う。

2. 実験計画

2.1 自由収縮実験

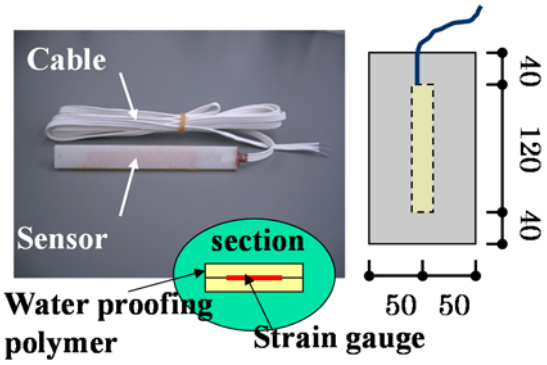
(1) 実験の概要および試験方法

本研究では，自由収縮実験と水和解析実験を実施する（**表－1**）。自由収縮実験では，SO_3 使用率，$CaCO_3$ 使用率が BA コンクリートの自由収縮ひずみ挙動に及ぼす影響を把握することを目的とし，**表－1** に示すように BFS 使用率，SO_3 使用率，$CaCO_3$ 使用率の 3 つを実験要因とする。SO_3 使用率は，市販品の BA コンクリートに近いレベルの 2.5%に加え，3.5 と 4.5%について実験を行う。これらを低収縮高炉 A 種（以下，BLS(A)と表記）と呼び市販品の BA，BB，N と比較する。$CaCO_3$ 使用率は，無混入から最大 7%の 3 水準とする。

自由収縮実験では，自由収縮試験および圧縮強度試験を実施する。自由収縮試験では，**図－1** に表すφ100×200mm の円柱供試体に埋込みひずみゲージを埋設し，コンクリート打込み後からの自由ひずみを計測する。試験

表－1　実験計画の概要

実験	実験要因		水準
自由収縮実験	BFS 使用率	(%)	0, 20, 42
	SO_3 使用率	(%)	2.5, 3.5, 4.5
	$CaCO_3$ 使用率	(%)	0, 3, 5, 7
水和解析実験	結合材種類		BLS(A), BB, BA, OPC
	環境温度	(°C)	30, 20, 10



図－1　自由収縮試験体の概要

*1 鹿島建設　技術研究所　主席研究員　Ph.D　(正会員)
*2 鹿島建設　技術研究所　建築生産グループ　主任研究員　博士（工学）（正会員）
*3 鹿島建設　技術研究所　建築生産グループ　研究員　工修　（正会員）
*4 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)

表－2　自由収縮実験に用いた配(調)合と実験結果概要

コンクリート	BFS 混和材構成*1)			養生条件		配(調)合(kg/m^3)*2)						実験結果			備考
						BFS 混和材									
	BFS使用率(%)	SO_3使用率(%)	$CaCO_3$使用率(%)	7日材齢まで	7日材齢以降	BFS1	$CaSO_4$	$CaCO_3$	OPC1	細骨材	粗骨材	28日材齢圧縮強度	最大膨張ひずみ(μ)	自由収縮率(μ)	
BLS(A)-2.5-3	20	2.5	3	30℃, 封かん	30℃, RH60%	56.0	4.43	10.5	279	810	955	45.6	21.0	-714	低収縮高炉A種
BLS(A)-2.5-5			5			56.4	4.71	17.5	271	810	954	45.0	19.0	-689	
BLS(A)-2.5-7			7			56.8	5.00	24.5	264	809	953	44.3	23.5	-663	
BLS(A)-3.5-3		3.5	3			56.4	10.6	10.5	273	810	954	46.5	41.5	-671	
BLS(A)-3.5-5			5			56.8	10.9	17.5	265	809	954	48.2	38.0	-652	
BLS(A)-3.5-7			7			57.1	11.2	24.5	257	809	953	46.2	42.5	-613	
BLS(A)-4.5-3		4.5	3			56.7	16.8	10.5	266	810	954	48.1	105	-581	
BLS(A)-4.5-5			5			57.1	17.1	17.5	258	809	953	49.3	79.0	-604	
BLS(A)-4.5-7			7			57.5	17.3	24.5	251	809	953	44.8	83.0	-594	
BA	20	2.2	-			55.4	2.14	-	292	811	955	42.2	13.5	-683	高炉A種
BB	42	2.2	-			137	5.29	-	208	808	952	35.6	36.0	-741	高炉B種
N	-	2.2	-			-	-	-	350	813	958	44.8	26.0	-652	普通ポルト

*1) 結合材の質量に対する比率で表す　*2)全配(調)合で共通：水結合材比 50%, 細骨材率: 46%, 単位水量: 175kg/m^3

体は 1 水準につき 2 体の供試体を作製する。試料は 2 層詰めで，打設直後から 30℃封かん養生とする。材齢 7 日まで 30℃封かん養生に供した後，材齢 7 日以降 30℃，相対湿度（RH）60%の気乾養生とする。ひずみ計測は，コンクリート打設前から，材齢 189 日（乾燥材齢 182 日）まで実施する。ひずみ計測の原点は凝結の始発を用いる。

圧縮強度試験の供試体は，打設直後から自由収縮試験の養生条件に合わせた養生とする。材齢 7 日まで 30℃封かん養生，材齢 7 日以降は 30℃，RH60%の気乾養生を施し，材齢 28 日で圧縮強度試験およびヤング係数試験を行う。

(2) 配(調)合および材料

表－2 に自由収縮実験に用いるコンクリートの配(調)合を示す。**表－1** の水準に従い，BLS(A)については SO_3 使用率と $CaCO_3$ 使用率をそれぞれ 3 水準にて変化させた全 9 種類の配(調)合を対象とする。全ての BLS(A)コンクリートにおいて水結合材比 50%, 単位水量 175kg/m^3 に統一し，比較用に加える BA，BB，N も同様とする。

表－3 は使用材料の一覧である。自由収縮実験に用いるセメント OPC1 は、SO_3 を質量比で 2.2%，高炉スラグを製造時の少量混合成分として同じく 5%含有している。高炉スラグ微粉末 BFS1 は，**表－4** に示す品質で，SO_3 の含有量は無視できる程度としてあり，JIS A 6206 に定める 4000 級の規定を満足し，汎用的に用いられる範囲にある 4200cm^2/g 程度の比表面積を有している。**表－2** にあるコンクリートの BFS 使用率は，セメントに含有される分量を含んだ値で定めてある。また，同じく SO_3 使用率は，セメントに含まれる分量を勘案した値である。

2.2 水和解析実験

(1) 実験の概要と水和解析用供試体の製作方法

本実験では，コンクリートの結合材部分を模擬したペーストを練混ぜ，XRD/Rietveld 法による水和反応解析を実施する。対象とするセメントペーストは，**表－5** に表

表－3　使用材料

実験	項目	記号	材料	密度(t/m^3)	備考
自由収縮実験	セメント	OPC1	普通ポルトランドセメント	3.16	SO_3 を質量比 2.2%,高炉スラグを同5.0%含む
	混和材	BFS1	高炉スラグ微粉末4000	2.91	表-4参照
		$CaSO_4$	無水石こう	2.91	比表面積4320 (cm^2/g)
		$CaCO_3$	石灰石微粉	2.71	―
	細骨材*1	S1	硬質砂岩砕砂	2.64	―
		S2	山砂	2.61	―
	粗骨材	G	硬質砂岩砕石	2.65	―
	AE減水剤	SP	高機能型	1.02	―
水和解析実験	セメント*2	OPC2	普通ポルトランドセメント	3.16	
	混和材	BFS2	高炉スラグ微粉末4000	2.91	
		$CaSO_4$	自由収縮実験と同一	2.91	
		$CaCO_3$		2.71	

*1 S1:S2=8:2で混合　*2 セメント協会による化学分析用

表－4　高炉スラグ微粉末の品質

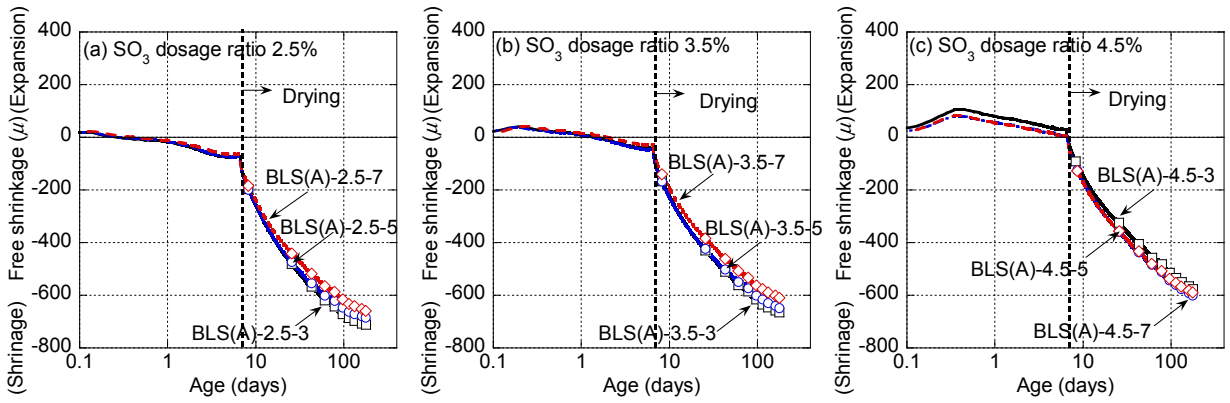
品質項目	BFS1	JIS A 6206 規定
密度 (g/cm^3)	2.91	≥2.8
比表面積 (cm^2/g)	4380	≥3000 and <5000
活性度指数 (%)	60 (7 days)	≥55 (7 days)
	88 (28 days)	≥75 (28 days)
	114 (91 days)	≥95 (91 days)
フロー値比 (%)	101	≥95
酸化マグネシウム (%)	6.29	≤10.0
三硫化硫黄(%)	0.04	≤4.0
強熱減量 (%)	0.32	≤3.0
塩化物イオン (%)	0.006	≤0.02
塩基度	1.89	≥1.6

表－5　水和実験に用いたペースト調合

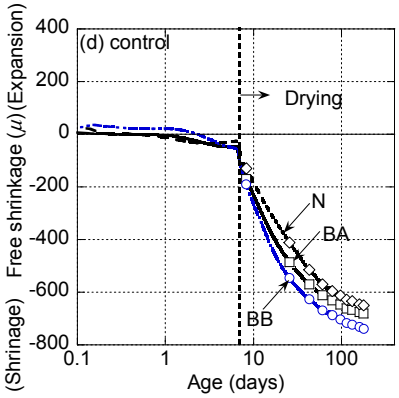
配(調)合	水結合材比B/W	SO_3使用率(%)	$CaCO_3$使用率(%)	質量比				
				水	結合材			
					OPC2	BFS2	$CaSO_4$	$CaCO_3$
N	50%	2.0	－	1.00	2.00	－	－	－
BA		2.0	－	1.00	1.59	0.40	0.01	－
BLS(A)		4.5	3.0	1.00	1.43	0.40	0.11	0.06

表－6　水和解析実験に用いた材料の化学成分

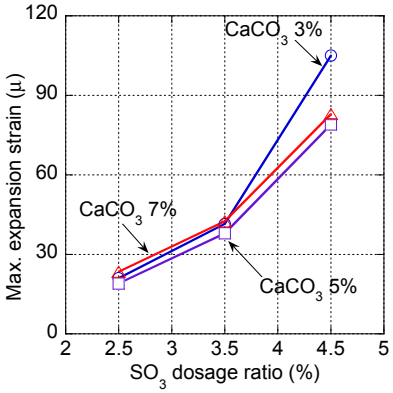
構成材料	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
OPC2	21.3	5.09	3.15	65.4	1.01	2.01	0.32	0.41
BFS2	33.8	14.4	0.37	42.6	6.15	0.03	0.21	0.29
$CaCO_3$	0.14	0.06	0.02	56.1	0.21	-	0.01	0.01
$CaSO_4$	1.20	0.30	0.10	39.3	0.20	57.9	-	-



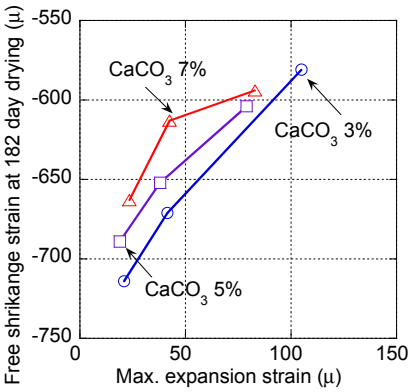
図－2　BLS(A)の自由収縮ひずみの実験結果（左：SO_3使用率 2.5%，中央：SO_3使用率 3.5%，右：SO_3使用率 4.5%）



図－3　N, BB, BA の自由収縮ひずみの実験結果



図－4　$CaCO_3$が最大膨張ひずみに及ぼす影響



図－5　乾燥期間 182 日における自由収縮ひずみに及ぼす最大膨張ひずみの影響

すように，自由収縮実験における BLS(A)-4.5-3 と同様の配(調)合に加え（本実験では BLS(A)と表記），普通ポルトランドセメントのみで自由収縮実験の N-2.2-0 に相当するもの（N），BA-2.2-0 と同様のもの（BA）を比較用として加える。

水和解析用のセメントペースト供試体は，**表－5** に示すセメントおよび結合材の構成割合に従い，**表－3** の材料を用いて練り混ぜる。使用するセメントは，セメント協会の化学分析用を用い，BFS は自由収縮実験と同様に石こうの添加がないものを選定する。各材料の化学成分を**表－6** に表す。混練ぜは，JIS R5201 に準じて 20℃の環境下で行い，練上り後には 10，20，30℃のそれぞれの温度条件に応じた気温下でブリーディングが収まるまで練返した後，4×4×16cm の鋼製型枠に成型する。翌日まで封かんした後に脱型し，厚さ 3mm に切断，その後に各温度にて水中養生とする。養生後には，材齢 3，7，28，91 日で水和解析に供すべく水中より取り出し，表乾質量を計測した後，アセトンに 3 時間浸漬して水和を停止する。供試体は 40℃で 3 時間乾燥させたのち粉砕して XRD 測定に供する。

(2) 水和解析の方法

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う。XRD の測定は，ターゲット CuK α，管電圧 40 kV，管電流 15 mA，走査範囲 5～70deg.(2 θ)，ステップ幅 0.02 deg.を条件とし，回転試料台と高速半導体検出器を使用する。リートベルト解析は SIROQUANT Ver.3 を用いる。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5)を参照されたい。

3. 実験結果および考察

3.1 自由収縮実験の結果

表－2 に圧縮強度試験および自由収縮試験の結果概要を示す。**図－2** は，BLS(A)の自由収縮ひずみの経時変化を**図－3** の対照試験体と比較して表したもので，同図(a)から(c)はそれぞれ SO_3 使用率別にまとめてある。これら図から，$CaCO_3$ 使用率が自由収縮ひずみの経時変化に及ぼす影響は顕著でないこと，また SO_3 使用率は乾燥開始の材齢以前のひずみ挙動に明確な影響を及ぼし，これが増加するに従い乾燥開始材齢以前における自己収縮ひずみが小さいことが明らかである。

図－4，**図－5** は，ひずみ挙動に及ぼす SO_3 と $CaCO_3$ の使用率の影響を示している。**図－4** は最大膨張ひずみについて示しており，$CaCO_3$ 使用率による最大膨張ひずみに及ぼす影響が小さいのに対し，SO_3 使用率の増加に従

い，エトリンガイト生成量の増大に起因すると推測される最大膨張ひずみの増大が顕著であることがわかる。**図－5** は，乾燥期間 182 日の自由収縮ひずみに及ぼす最大膨張ひずみの影響について表し，後者が大きいほど前者は小さくなり，当然ながら初期膨張が長期の収縮ひずみの低減に寄与することがわかる。

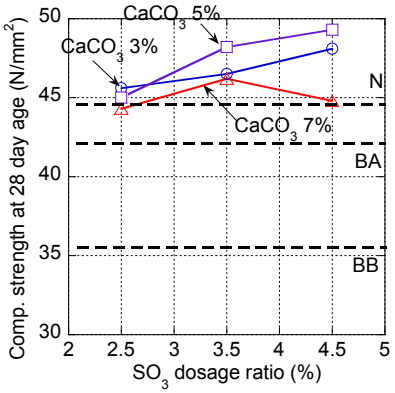
図－6 は，SO_3 使用量および $CaCO_3$ 使用量が圧縮強度に及ぼす影響を表している。N や BA に対し，SO_3 使用率および $CaCO_3$ 使用率を増やした BLS(A)では圧縮強度が増加していることがわかる。また，同図では $CaCO_3$ 使用量が'7%の場合を除き，SO_3 使用量の増加に従い圧縮強度が大きくなる傾向が示されている。通常より多い SO_3 によりエトリンガイト生成量が増加し，細孔組織の緻密化が促進されたことが考えられる。また，$CaCO_3$ 使用量の増加は強度低下につながる例があるが，本研究の範囲である SO_3 使用量が多い範囲では $CaCO_3$ 使用量が 5%程度まではむしろ圧縮強度の増加をもたらす結果となった。

3.2 水和解析実験の結果

図－7 は，セメントおよび高炉スラグの水和率に関する解析結果である。図中の凡例で，末尾の数字は環境温度を表している（以降の図において共通）。この図で，水和率は環境温度が高いほど向上する傾向がセメントおよび高炉スラグとも明確である。30℃の環境温度の場合，BA-30 と BLS(A)-30 ではセメント高炉スラグともに水和率の大きな差異は見られず，SO_3 および $CaCO_3$ が増えたことによる影響は無視できる程度であることが分かった。セメントに比べ高炉スラグの水和率は低いことが知られており [4]，本研究においても**図－7(a)**の 30℃におけるセメント水和率は 91 日で 90%を上回るのに対し，同図(b)の高炉スラグでは 70%程度に止まっている。

図－8 は，C_3S と C_3A の水和率の経時変化を表している。同図(a)の C_3S の水和率は，BLS(A)で環境温度が高くなるにつれ増加する予想通りの結果である。環境温度 30℃における N,BA,BLS(A)の結果を比較すると，C_3S の水和率には顕著な差が見られない。これに対し，同図(b)の環境温度 30℃における C_3A の水和率については BLS(A)でやや遅延する傾向がみられる。これは，石こうが C_3A の水和を遅延させる働きがあることから，石こうを増量させた BLS(A)で遅延効果が助長されたと推測できる。この傾向は 20℃での実験における文献 4)の報告と整合している。

図－9 はエトリンガイト(AFt)とモノサルフェート(AFm)の生成量の経時変化を表している。同図縦軸は試料あたりの水和生成物量で示してある。同図(a)の AFt は環境温度によらず BLS(A)で安定して生成しているが，BA および N では生じていない。同図(b)の AFm は，AFt と対照的に BLS(A)で生成せず，BA および N で生じている。



図－6　SO_3 使用量および $CaCO_3$ 使用量が BLS(A)の圧縮強度に及ぼす影響

図－10 は，C_3A の試料あたりの残存量の経時変化である。この図で，BLS(A)の C_3A は材齢 3 日以降，材齢 28 日でも残存している。

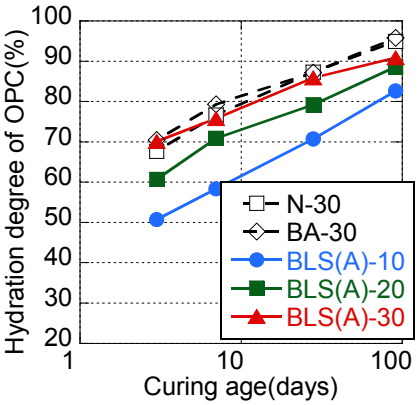
図－11 は，試料あたりの石こうの残存量の経時変化である。この図から，BLS(A)において 4.5%まで増加させた場合でも石こうは環境温度に依らず材齢 28 日までに消費されていることがわかる。石こうが未反応のまま多く残る場合には，エトリンガイトの遅れ生成（DEF）によりひび割れが生じるなどの不具合が懸念される。**図－11** で，リートベルト解析のエラーも考慮すると，石こうは完全には消失していない可能性もあるが，石こうが大量に残存し DEF を生じるリスクは少ないとの結果は，コンクリートの耐久性上重要な知見である。

3.3 水和生成物の構成が自由収縮に及ぼす影響

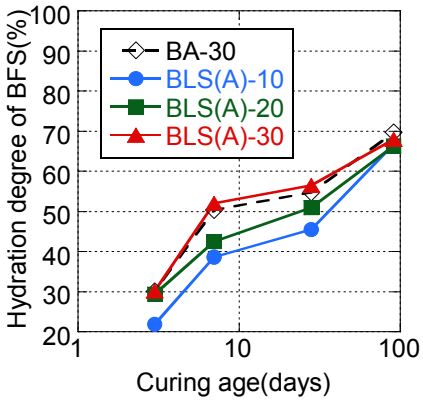
図－12 は，自由収縮実験から得られた乾燥期間 182 日における自由収縮ひずみに及ぼす SO_3 使用率の影響に加え，水和解析実験によるエトリンガイトおよびモノサルフェートの水和物の生成状況を合わせて示したものである。この図から，モノサルフェートが優勢な SO_3 使用率 2.5%近辺からエトリンガイトが支配的な同 5%に近づくにつれ，自由収縮ひずみが小さくなっていることがわかる。

この結果は，本研究における高炉 A 種相当を用いた夏期高温時において，水和生成物としてエトリンガイトを多く残存させることが自由収縮を低減することにつながり，石こうの増量によりその傾向が実現できることを表している。このことは，高炉 B 種を用いた 20℃における以下の既往の報告に整合する傾向となっている。

高炉セメントコンクリートにおいて，ポルトランドセメント中の C_3A や C_4AF(間隙相)，高炉スラグのカルシウムアルミネート成分と石こうの反応により硬化初期に生じるエトリンガイトは，石こうの枯渇に伴い，残存する間隙相と再反応することでモノサルフェートに変成する

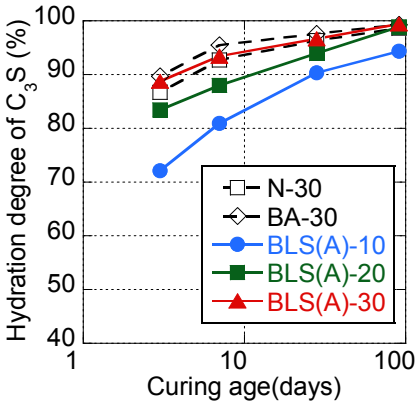


(a) ポルトランドセメントの水和率

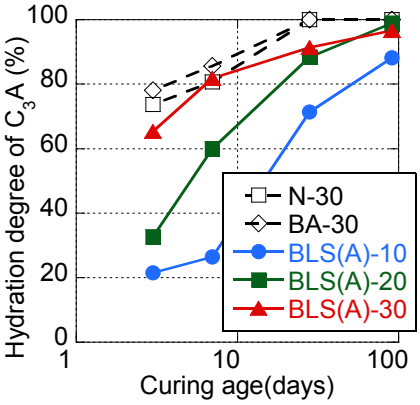


(b) 高炉スラグの水和率

図－7　セメントおよび高炉スラグの水和率の経時変化

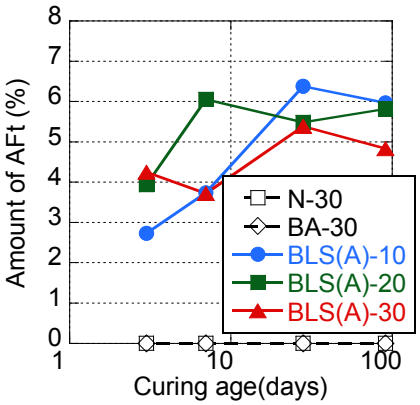


(a) C_3S の水和率

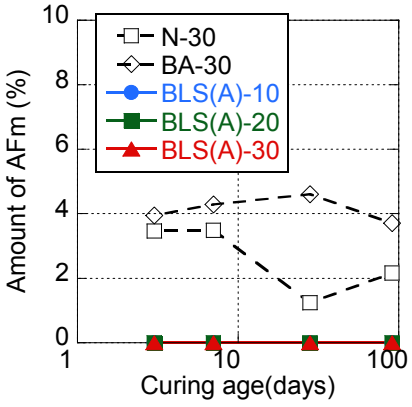


(b) C_3A の水和率

図－8　セメント鉱物の水和率の時間変化

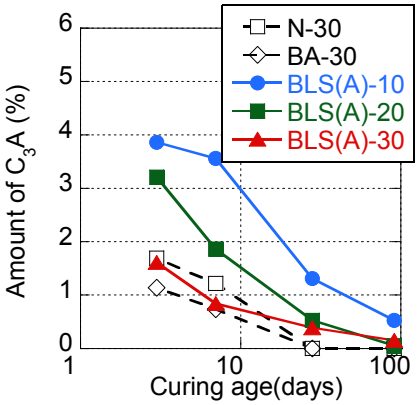


(a) エトリンガイトの生成量

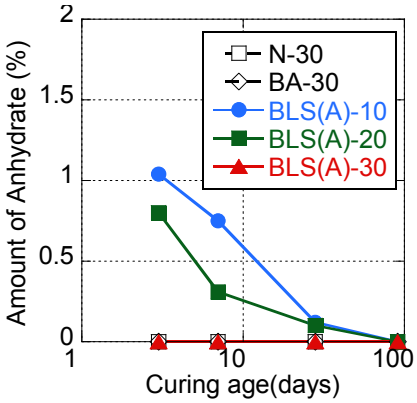


(b) モノサルフェートの生成量

図－9　サルフェート系水和物の生成量の経時変化



図－10　C_3A 残存量の経時変化



図－11　石こう残存量の経時変化

現象が知られている[6)7)]。高炉セメント B 種コンクリートでは，このエトリンガイトからモノサルフェートへの転化により急激な体積減少が起こり，顕著な自己収縮の増大を生じること，さらには石こうの増量によりこの転化が抑制されるとの報告がなされている[8)]。

しかしながら，前記の既往の知見と異なる点も本研究の結果には含まれている。**図－10** で，30℃の環境において BLS(A)-30 では，材齢 28 日であっても C_3A は試料中に未反応分が若干であるが残っているのに対し，**図－11** から同材齢で石こうは全て消費されている。このような状況であれば AFt が AFm へ転位する可能性もあるが，今回の実験では生じていない。夏期高温の条件で，高炉 A 種セメントコンクリートにおける石こう量がエトリンガイトの安定生成に及ぼす影響の詳細な解明は今後の課題としたい。

4. まとめ

本研究では，高炉 A 種セメントコンクリートを対象に，石こう，炭酸カルシウムを少量混合成分として添加した場合の強度，収縮に及ぼす影響を環境温度 30℃の夏期高温時を想定して明らかにし，さらには石こう，炭酸カルシウムを増量した場合の水和生成物について収縮との関

連において検討した。その結果を以下に示す。

(1) 石こう，炭酸カルシウムの増量により本研究の範囲では圧縮強度が向上した。この理由としてエトリンガイトの生成による細孔構造の緻密化効果が考えられる。

(2) 少量混合成分の増量により，初期膨張量の増加に伴う収縮低減効果が明らかとなった。

(3) この収縮低減には，少量混合成分が少ない通常の高炉 A 種セメントの場合に生じ，急激な体積収縮の起因となるモノサルフェートの生成が抑制されることも貢献していると推察される。

(4) 石こうを 4.5%に増量した場合でも，材齢 28 日では環境温度に関わらず大量に残存することはなく，DEF のリスクは少ないことが明らかとなった。

謝辞

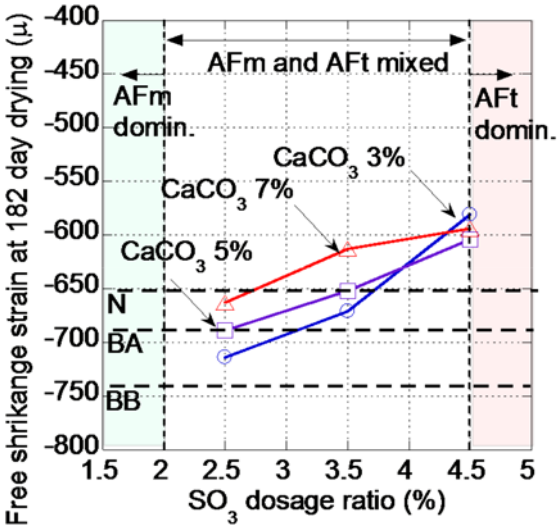
本研究の一部は JSPS 科研費 15H04084 の助成により実施したものである。本研究の遂行にあたり，グローバルマテリアルリサーチ社の鯉渕清博士，デイ・シイ社の二戸信和博士に多大なるご協力を賜った。ここに記して深謝する。

参考文献

1) Kanda, T. et al.: Shrinkage Cracking Resistance of Blast Furnace Slag Blended Cement Concrete - Influencing Factors and Enhancing Measures, J. of Advanced Concrete Technology, Vol. 13, No.1, pp.1-14, 2015

2) Kanda, T. et al.: Quantitative Evaluation of Crack Resistance Mechanism of Blast Furnace Slag Blended Cement Concrete via Restrained Shrinkage Stress Analysis, J. of Advanced Concrete Technology, vol. 13, pp. 421-437, 2015

3) Kanda, T. et al.: Impacts of trace additives and early-stage curing conditions on the shrinkage cracking resistance of blast-furnace slag cement concrete, J. of Advanced Concrete Technology, vol. 14, pp. 474-487, 2016



図－12　自由収縮ひずみに及ぼす水和生成物の影響

4) 佐川孝広ほか：高炉セメント A 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，セメント・コンクリート論文集，Vol.68, pp.239-245, 2014

5) 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

6) Taylor, H.F.W: Cement Chemistry, Second edition, Thomas Telford, 1997

7) Cement &Concrete エンサイクロペディア，セメント協会，1996

8) 原田克己ほか：水和熱を考慮した高炉セメントコンクリートの自己収縮ひずみ特性，コンクリート工学論文集，Vol. 14，No. 1，pp. 23-33，2003