

ポルトランドセメント－高炉スラグ系の水和反応－微細構造形成と乾燥収縮

HYDRATION-MICROSTRUCTURAL EVOLUTION AND DRYING SHRINKAGE OF PORTLAND CEMENT-BLAST FURNACE SLAG SYSTEM

佐川孝広*, 名和豊春**
Takahiro SAGAWA and Toyoharu NAWA

Using several types of Portland cement and blast furnace slag powder(BFS), relationship between the hydration of BFS blended cement and the microstructural evolution were studied. The rate of consumed calcium hydroxide from BFS hydration do not have the constant value, gradually decreases as hydration progresses. The capillary pore volume of BFS blended cement is larger in lower region of hydration degree, and remarkably decreases as hydration progresses. The amount of drying shrinkage of Portland cement and BFS blended cement mortar can be explained by the volume fraction of C-S-H gel in solid phases, the larger shrinkage of mortar with the lager amount of C-S-H.

Keywords : Blast furnace slag, Rietveld method, Hydration, Microstructure, C-S-H, Drying shrinkage
高炉スラグ微粉末, リートベルト法, 水和反応, 微細構造, C-S-H, 乾燥収縮

1. はじめに

近年, コンクリートの高性能化ならびに資源の有効活用・環境負荷低減の観点から, 多種多様な混和材料が用いられている。そのなかでも, 製鉄所からの副生物である高炉スラグ微粉末(以下, スラグ)を混和した高炉セメントは, 全セメント使用量の 25 %程度を占め, 汎用セメントとして一般に使用されている¹⁾。

一方で, 高炉セメントを使用したコンクリートはポルトランドセメントを用いた場合よりも自己収縮量が大きくなったり, 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²⁾。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る。特にスラグの水和反応はセメント鉱物とは全く異なった反応プロセスを示し, 水和物相組成や微細構造形成がポルトランドセメント単体の系とは異なった様相を呈すると推測され, スラグの水和反応によりもたらされる水和物相組成や C-S-H ゲルのキャラクターと硬化体の微細空隙構造形成との関係に着目した研究がこれまでにいくつか報告されている³⁻¹⁴⁾。これら高炉セメントの反応メカニズムと空隙構造形成との関係を明らかにすることは, 例えばひび割れ発生の原因分析やメカニズムの解明といった観点からも非常に重要と考えられる。

以上の背景から, 本研究は高炉セメント硬化体を対象とし, 高炉セメントの水和反応と硬化体物性を体系的に結びつけることを目指

している。筆者らは, スラグは非晶質であるが, 900℃程度に加熱処理すると結晶化することを利用し, X線回折(XRD)リートベルト法により高炉セメント中のスラグ反応率を算定可能であることを示した¹⁵⁾。本実験では, 普通, 中庸熱, 低熱ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末 4000 および 6000 をそれぞれ混和したセメント鉱物組成およびスラグ粉末度の異なる高炉セメントを試製し, 高炉セメントの水和反応と硬化体の微細構造形成との関係について定量的に検討を行い, これら水和反応・微細構造形成と硬化体の乾燥収縮量との関係について考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と水和試料の調製

本研究では, 混合材を含まない普通ポルトランドセメント(N)および中庸熱(M), 低熱ポルトランドセメント(L), JIS A6206 に規定される高炉スラグ粉末度 4000 および 6000(以下, スラグ, BFS)を用いた。各セメントおよびスラグの物性, 化学組成, リートベルト法により求めた鉱物組成を表 1 に示す。セメントのアルカリ量の差異がセメント鉱物およびスラグの水和反応に影響を及ぼす可能性もあるが, 本研究ではセメント鉱物組成の差異に着目し, その影響は考慮しないこととした。セメントペーストの調合は, 各ポルトランドセメント単体の 3 種類およびそれぞれのポルトランドセメントにスラ

本論文の一部は, 文献34), 41)で発表した。

* 日鐵セメント(株)技術部研究開発グループ 博士(工学)

** 北海道大学大学院工学研究院環境循環システム専攻
教授・博士(工学)

Research Scientist, Development Dept., Nittetsu Cement, Co., Ltd., Dr. Eng.
Prof., Graduate School of Engineering, Division of Solid Waste, Resources and
Geoenvironmental Engineering, Hokkaido University, Dr. Eng.

グを 45%置換した高炉セメント 6 種類を用い、水結合材比を 50%とした。表 2 にセメントの種類と調合を示す。以降では、ポルトランドセメントの総称として PC、高炉セメント系の総称として BB、スラグ粉末度を区別せず、ベースセメントが異なる高炉セメントを N-BFS、M-BFS、L-BFS の略記号を用いてそれぞれ表すこととする。

セメントペーストの混練は、ハンドミキサにて 2 分間行い、ブリーディングを抑制するために練り置き後、4×4×16 cm の型枠に成型し 1 日間(L, L-BFS 系は 2 日間)封緘養生を行った。脱型後厚さ 3 mm に切断し、20 °C 水中にて所定の材齢まで養生した。各測定の間は 3, 7, 28, 56 日とした。薄片試験体を水中養生した場合、長期材齢でのカルシウムの溶脱の影響も考えられるが、一方で大型試験体を用いた場合には、内外部で湿度勾配が生じることが懸念される。これらの影響を鑑み、本研究では、水酸化カルシウムの溶解率は小さいことからその影響は小さいものと判断し、薄片試験体を用いることとした。また、成型直後にペースト成型面を密封し水の逸散を抑制していること、脱型後の供試体の切断はペースト成型面と鉛直方向に行い、ペーストの沈下等の不均一性の影響を排除したことで均一なペースト硬化体が得られたものとした。

2.2 結合水量および反応率の測定

試料は X 線回折(XRD)および結合水量を測定した。結合水量の定義は様々であり、本研究では後に詳述するが、105 °C 乾燥試料の強熱減量を結合水量とし、40 °C から 105 °C 乾燥での逸散水量をゲル水量と定義した。

水和試料は多量のアセトンに 2 時間程度含浸することで水和停止を行い、40 °C 24 時間の乾燥を行った。40 °C 乾燥器内の相対湿度は 10 %程度であった。乾燥後の試料は振動ミルにて粗砕後、遊星ミルにて平均粒径 10 μm 程度に微粉砕した。スラグ反応率測定用試料は、900 °C にて 30 分の加熱処理を行い、未反応スラグを結晶化させた。結晶化の条件は既往の報告¹⁶⁻¹⁸⁾を参考とし、予備実験によりスラグの結晶化が完全に行われ、かつセメント鉱物の分解¹⁹⁾が最小限となる 900 °C 30 分の加熱条件とした。高炉セメント系の強熱減量は一般には 700 °C 程度にて行われるが、900 °C でのスラグ結晶化の際の増量は小さいものと判断し^{1, 20)}、このときの減量を高炉セメント系の結合水+ゲル水量とした。ポルトランドセメント系の強熱減量は JIS R5202 に従って行い、結合水+ゲル水量は 1000 °C での強熱後の質量に対する減量として求めた。また、次項に示す 40 °C と 105 °C 乾燥での吸水率の差分をゲル水量とした。

XRD の測定は、上記の微粉砕試料に平均粒径 3 μm のコランダム(α -Al₂O₃)を内部標準物質として、遊星ミルを用いて内割 10 %混合して行った。XRD の測定条件は、ターゲット CuK α 、管電圧 45kV、管電流 40mA、走査範囲 5-70 deg.2 θ 、ステップ幅 0.02 deg.とし、半導体型高速検出器を用いた。リートベルト解析は SIROQUANT Ver3.0 を用いた。多相試料のリートベルト法による定量では、各相の線吸収係数の差異に起因する吸収効果(micro absorption)が定量値に影響を及ぼすことが知られており、測定試料の平均的な線吸収係数と各相の線吸収係数の差異および各相の粒子サイズを用いた補正法が提案されている²¹⁻²³⁾。本研究では、定量対象相の粒径を直径 10 μm と仮定して micro absorption の補正を行った。セメント系材料においては、CuK α の特性 X 線を用いた場合、C₄AF 相および f-CaO の線吸収係数が大きく、これらの定量値は小さく見積もられ、

表 1 使用材料の物性、鉱物組成と化学組成

	Mineral composition determined by Rietveld method(mass%)									
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypsum	Hemihydrate	Anhydrite	K ₂ SO ₄	MgO	Total
N	61.2	16.7	3.9	13.6	0.3	3.2	0.0	0.5	0.6	100
M	47.2	28.9	1.5	16.9	2.1	2.0	0.0	0.6	0.8	100
L	34.0	46.0	2.0	13.0	0.0	0.0	4.0	0.2	0.8	100

	Blaine (cm ² /g)	Density (g/cm ³)	Chemical composition(mass%)								
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Total	
BFS4000	4370	2.91	33.02	14.44	0.79	42.03	6.06	0.41	1.81	98.56	
BFS6000	5810	2.91	32.70	14.57	0.42	42.17	5.35	0.45	3.65	99.31	

	Blaine (cm ² /g)	Density (g/cm ³)	Chemical composition(mass%)												
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Total	
N	3180	3.16	20.87	5.25	2.85	64.83	0.10	1.87	0.30	0.29	0.20	0.35	2.26	99.17	
M	3100	3.23	21.37	4.16	4.07	62.44	0.05	1.89	0.22	0.23	0.19	0.35	2.25	97.22	
L	3390	3.26	24.80	3.62	3.42	62.97	0.05	1.38	0.17	0.23	0.19	0.30	2.49	99.62	

表 2 セメントの種類と調合

Symbol		Mixing ratio (mass%)		
		PC	BFS4000	BFS6000
N	PC	100		
M		100		
L		100		
NB4	N-BFS	55	45	
NB6		55		45
MB4	M-BFS	55	45	
MB6		55		45
LB4	L-BFS	55	45	
LB6		55		45

一方で MgO(Periclase)は線吸収係数が小さく、定量値は大きく見積もられることが報告されている²⁴⁾。また、各種石こうや内標準に用いるコランダム(α -Al₂O₃)も線吸収係数が小さく、定量値は大きく見積もられる。未水和セメント中の鉱物量と水和試料中の鉱物残存量との比により求められる反応率の値は、この micro absorption の影響は小さいが、非晶質を含む試料にコランダムを内標準とした際のリートベルト解析においては、コランダムの線吸収係数は小さいために、平均粒径が直径 3 μm の場合で 6%程度定量値が大きく見積もられ、非晶質量の算定時に影響が現れる。

本実験での解析の対象とした鉱物は C₃S(M₃)、C₂S(β)、C₃A(立方晶、斜方晶)、C₄AF、および内部標準物質のコランダムに加え、試料中に含まれる相に応じて 2 水、半水、無水石こう、K₂SO₄、MgO、水和物相として水酸化カルシウム(CH)、エトリンサイト(Aft)、モノサルフェート(AFm)、炭酸カルシウム(カルサイト)、ハイドロタルサイト(HT)を適宜設定した。スラグによる HT の生成はこれまでも報告されているが^{7, 25-29)}、生成量の定量的な検討は行われていない。本研究では、材齢 28, 56 日の試料において HT の生成が認められ、生成量は最大 2.9%程度でスラグ反応率と高い相関が認められた。HT やアルミネート系水和物の生成量に関しては今後の検討課題とする。

試料は全て水中養生を供しており、炭酸カルシウムの生成が認められた試料は、試料調製中に CH が炭酸化したものと判断し CH に換算した。セメント鉱物のうち C₂S については、中庸熟、低熟系のセメントにおいて α 相を定量対象相に加えることで、より詳細にセメントのキャラクターや水和反応性を評価できるという報告も存在するが^{30, 31)}、本研究ではクリンカー絶対量が少ない高炉セメントの水和反応の評価を主眼とすることから、C₂S(β)相のみを定量対象相

とした。

加熱処理試料では、結晶化したスラグであるゲーレンナイト($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$)、オケルマナイト($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$)、メルビナイト($3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$)および C_3S の分解により生成した $C_2S(\alpha)$ および $f\text{-CaO}$ を加え解析した。

セメント鉱物の反応率は、非加熱試料で得られた定量値を内標準量、強熱減量で補正して無水物換算し、未水と試料中の鉱物量との比により算出した。加熱処理によるスラグの結晶化は酸化プロセスであり、増量を伴うことも考えられるが、これを考慮せずとも未水とセメント中のスラグ量を正確に測定できたことを既報にて報告している^{15,19)}。したがって、未水と高炉セメント中のスラグ混合率測定において、実際のスラグ混合率となるようにリートベルト解析設定がキャリブレーションされ、同様な手法にて硬化体中の未反応スラグ量を算定できるものと考えた。試料中の未反応スラグ量は3鉱物定量値を内部標準物質質量で補正した値とし、式(1)に示すように未水と高炉セメント中のスラグ混合率測定値との比によりスラグ反応率を算定した。

$$\text{スラグ反応率(\%)} = 100 - \left(A \times \frac{100}{100 - Q} \times \frac{Q}{R} \times \frac{1}{B} \right) \times 100 \quad (1)$$

ここに、A: 結晶化スラグ3鉱物(ゲーレンナイト、オケルマナイト、メルビナイト)量の合計値(%), Q: 内標準物質混和量(%), R: 内標準物質定量値(%), B: 未水と高炉セメントのスラグ混合率定量値(%)

なお、リートベルト法でのセメント系材料の定量分析において、未水とセメント中の各鉱物の定量精度、非晶質が共存する系での各セメント鉱物の定量精度、ならびに高炉セメント硬化体でのスラグ以外の鉱物や水和物からスラグが結晶化した際と同一の鉱物が生成する可能性は低いことをそれぞれ既報にて示しており²⁹⁾、本研究でのリートベルト法による高炉セメントの水和反応解析は一定の精度を有しており、セメント鉱物およびスラグの反応の定量的な検討ができるものと考えられる。

2.3 空隙率の測定

$4 \times 4 \times 16$ cm 試験体を 3mm 厚に切断したペースト試料の表乾質量から 40 °C または 105 °C 乾燥質量を測定し、式(2)により硬化体の空隙率を算定した。

$$V_{\text{pore}} = \frac{(w_1 - w_2) / \rho_w}{\frac{w_2}{1 + Ig/100} (WC + 1 / \rho_c)} \quad (2)$$

ここに、 V_{pore} : 空隙率(cm^3/cm^3), w_1 : 表乾質量(g)
 w_2 : 40 °C または 105 °C 乾燥質量(g)
 Ig : 40 °C または 105 °C からの強熱減量(%)
 WC : 水結合材比, ρ_c : セメントの密度(g/cm^3)
 ρ_w : 水の密度($1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$)

表乾質量は、ペースト試料を水中から取り出し、目で見える水膜を拭き取った後直ちに測定した値とし、40 °C または 105 °C 乾燥質量の測定は異なる試験体を用い、乾燥時間は 24 時間とした。

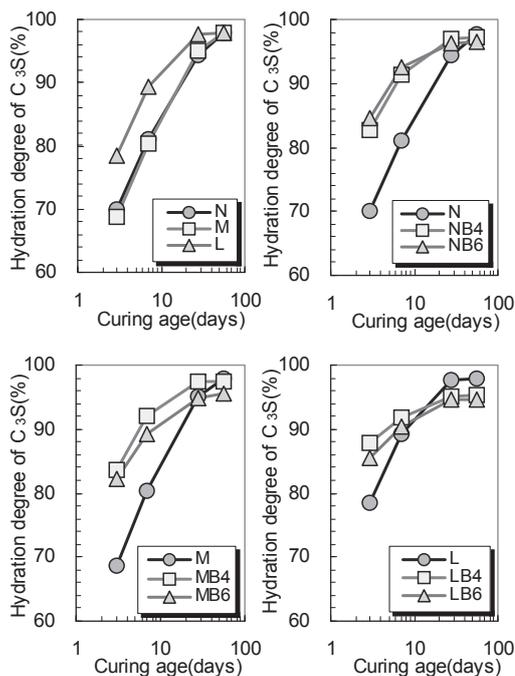


図 1 C_3S 反応率

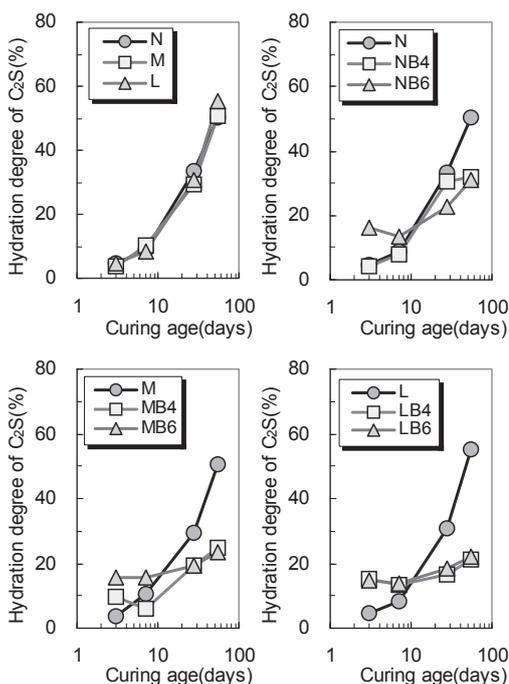


図 2 C_2S 反応率

2.4 モルタル長さ変化

JIS A1129 のモルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法でのダイヤルゲージ法に準じ、モルタルの長さ変化を測定した。モルタルの調査は JIS R5201 に従い、材齢 7 日水中養生後を基長として 20 °C 60 %RH 環境下での乾燥収縮量を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 セメント鉱物およびスラグ反応率

図1に各セメントのC₃Sの反応率を示す。各ポルトランドセメント(PC)中のC₃Sの反応率は低熱ポルトランドセメントで材齢28日まで高く、既報³²⁾に示す通り、粉碎されにくいC₂S含有量の多い低熱セメントは、粉碎されやすいC₃Sが選択的に微粉碎された影響と考えられる。中庸熱ポルトランドセメントでのC₃S反応率の値は中間的とはならないが、C₃Sの粒径の影響は、低熱ポルトランドセメントで卓越するものと推測される。また、スラグの混和によりC₃Sの反応は初期で促進されるが、低熱セメント系で長期で停滞する傾向にあった。

図2にC₂Sの反応率を示す。C₂Sの反応率は各PCではほぼ同程度であった。各鉱物の反応速度は、鉱物の粒径および毛管空隙量の影響を受ける³²⁾。低熱ポルトランドセメントでは、C₃Sの選択的な微粉碎の影響でC₂S粒径が大きくなっている可能性もあるが、一方で同一材齢での毛管空隙量は他のセメントと比較して多く、反応速度が低下しにくいことが相殺された結果として、各ポルトランドセメント中のC₂Sの反応率は同程度となったと推測される。スラグの混和により長期のC₂Sの反応率は低かった。粉末度の高いBFS6000の混和で、材齢7日までのC₂Sの反応は促進した。

図3には各高炉セメントのスラグ反応率を示す。いずれのベースセメント、材齢においてもBFS4000に比較してBFS6000のスラグ反応率は高く、初期材齢ではスラグに混和している石こう量の影響³³⁾も含まれるが、粉末度を高くすることでスラグの反応は促進した。また、ベースセメントのC₃S含有量が少ないほどスラグの反応率は低くなるが、スラグ粉末度が高いとその差異は小さくなり、スラグ粉末度を高める効果は、低熱セメント系の方が顕著となる傾向にあった。

3.2 水和生成物

図4には材齢の経過に伴う生成水酸化カルシウム(CH)量を示す。ここで、生成CH量は無水物のCaOとして結合水を除いた固体に対する質量割合に換算し、BB系のCH量は高炉セメント中のポルトランドセメント含有率である55%で除し、等しいポルトランドセメント量に換算して示した。

BB系では、ポルトランドセメント量を等しく換算した場合でも生成CH量は少なく、スラグの水和によりCHが消費されていると考えられる。一般に、このポルトランドセメントと高炉セメントの生成CH量の差分をスラグの反応により消費されたCH量とみなす場合が多いが³³⁾、図1および図2に示すように、スラグの共存によりC₃S、C₂Sの反応性は大きく変化しており³⁴⁾、厳密には単純にCH生成量の差分をスラグの反応による消費量とみなすことはできない。この点は筆者らが既報²⁹⁾においても指摘しているが、実験値のばらつきが大きく、スラグの消費するCH量について定量的な検討を行うことはできなかった。本研究では、スラグ共存によるC₃S、C₂Sの反応性変化を考慮したうえで、スラグの消費するCH量について検討することとした。

生成するCH量は、ポルトランドセメント中のC₃S、C₂Sの反応量の関数であるとして、測定されたCH生成量の値を用いて最小二乗法により次式中の係数を決定した。なお、C₃S反応量の少ない領域では、生成CH量は少なく、C-S-HのCaO/SiO₂モル比(C/S比)

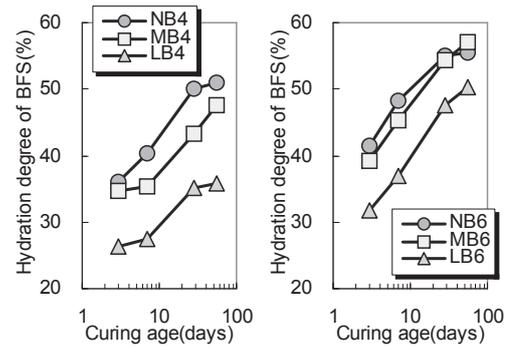


図3 スラグ反応率

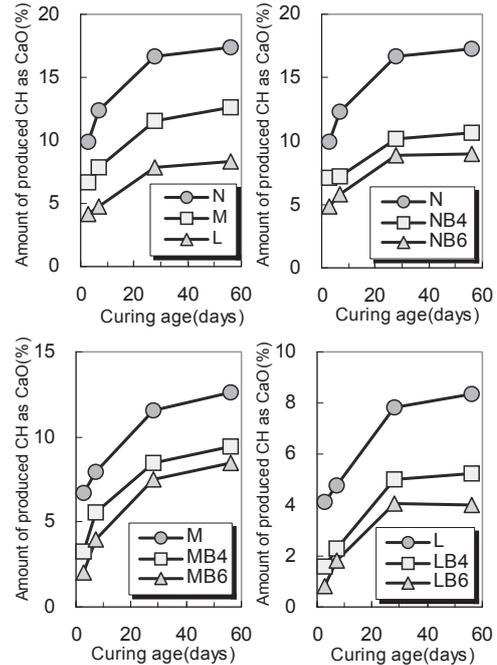


図4 生成CH量

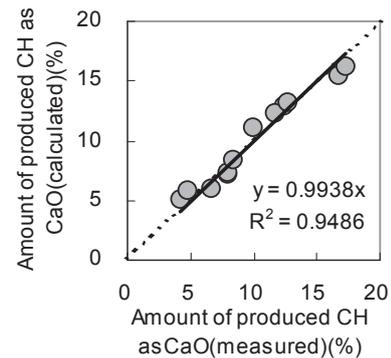


図5 生成CH量の測定値と計算値との関係

は高いと考えられることから、C₃S反応量に閾値を与え、各係数を求めた。



ここに、 C_3S : 単位セメント質量あたりの反応 C_3S 量(mol/g), C_2S : 単位セメント質量あたりの反応 C_2S 量(mol/g), CH: 単位セメント質量あたりの生成 CH 中の CaO 量(mol/g)

(3)式, (4)式は C-S-H の結合水は考慮せず, CaO の CH と C-S-H への案分をモル量として示した. 係数 a, b は次のように算定された.

$a=0.74, b=0.29$ (反応 C_3S 量が単位セメント質量あたり 40%未満)
 $a=1.04, b=0.30$ (反応 C_3S 量が単位セメント質量あたり 40%以上)

C_3S 反応量が少ない領域では生成 CH 量は少なく, C/S 比は高く見積られる傾向にあった. これは初期材齢での C/S 比は実際に高い可能性があること^{12,35)}, 初期材齢で生成する CH は結晶性が低く, XRD を用いた定量では CH 量は低く見積られる可能性があること³⁶⁾等の影響が考えられる.

図 5 には, 生成 CH 量の測定値と(3)式および(4)式を用いた算定値との関係を示す. 算定した CH 量は測定値とよく一致した. この結果を用い, 各高炉セメント中の C_3S , C_2S 反応量の測定値からスラグによる消費のない場合の生成 CH 量を算定し, 実測の生成 CH 量を減じることでスラグの反応により消費した CH 量を求めることとした. 算定にあたり, 図 1 より高炉セメント中の C_3S はスラグの共存により反応が促進することから, 高炉セメント中の C_3S から生成する CH 量の算定には(3)式, (4)式の係数 $a=1.04, b=0.30$ を用いることとした. 高炉セメントとポルトランドセメントでは, 水ポルトランドセメント比としては相違するが, 水セメント比 45~75% の範囲において普通セメントの水和発熱速度は工学的に大きな差は認められない³⁷⁾という既往の知見から(3)式, (4)式は異なる水ポルトランドセメント比においても適用できるものと考えた.

スラグの反応により消費した CH 量は, 既往の研究結果と比較するためにスラグ反応量あたりの CH 消費量として整理し, スラグ反応率との関係として図 6 に示す. ここでは, CH 量は無水物換算せずに $Ca(OH)_2$ 量として表した.

スラグ反応量あたりの CH 消費量は, Kishi らの複合水合発熱モデル³⁸⁾では 22 %の一定値を仮定しており, また Richardson ら⁷⁾, Goto¹⁴⁾によるスラグ水合反応の化学量論的な検討から導かれた化学反応式により CH 消費量を算定すると, スラグ反応量あたりの CH 消費量はそれぞれ 17.8%, 35.7%となった. 本研究では, 図 6 に示すように, ややばらつきも認められるが CH 消費量は一定値とならずに 50 %程度から 10 %程度まで直線的に減少する傾向が確認された. すなわち, スラグ反応率の低い初期材齢では CH 消費量が大きく, その後はあまり CH を消費せずにスラグの反応が進行していることを意味する.

図 7 には, 図 6 で得られた回帰式を用いて算定した消費 CH 量を示す. 図には併せて Kishi ら, Richardson ら, Goto による CH 消費量をそれぞれ示す. 本研究で得られた CH 消費量は既往の研究結果と比較すると多い傾向にあった. また, スラグ反応量あたりの CH 消費量は経時で減少していることから, スラグ反応率が 40%程度を境に CH 消費量は減少する傾向が算定された. この経時で CH 消費量が減少する原因は本研究の範囲内では明らかでなく, 測定精度や解析手法を含め, 今後の詳細な検討が必要である. しかしながら,

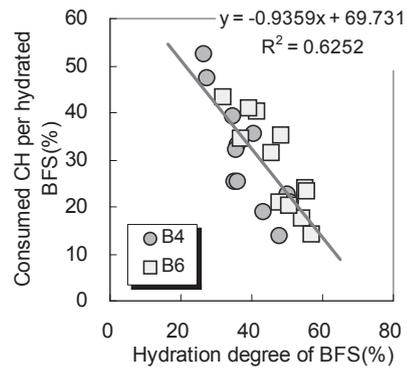


図 6 スラグ反応率とスラグ反応量あたりの CH 消費量との関係

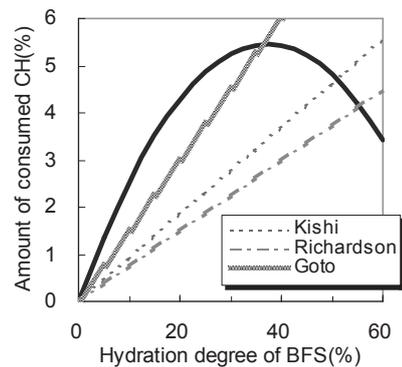


図 7 スラグ反応率と CH 消費量算定値との関係

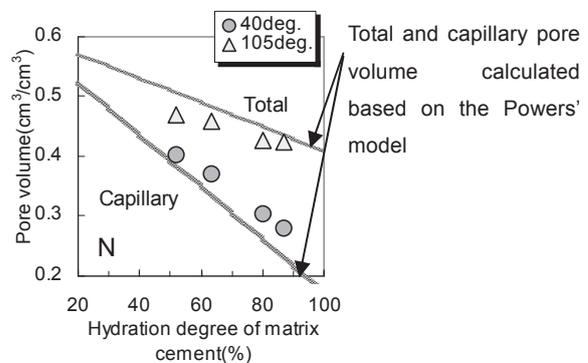


図 8 セメント反応率と空隙率との関係

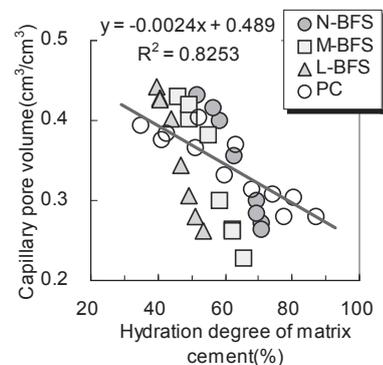


図 9 セメント反応率と毛管空隙量との関係

この CH 消費量が長期的には停滞する傾向は、スラグの水和反応はフライアッシュのように CaO をほとんど含有せず、反応が進行し C-S-H を生成するためには継続的な Ca²⁺イオンの供給が必要であるポゾラン反応とは異なり、継続的な Ca²⁺イオンの供給が必要なくとも初期のアルカリ刺激により反応が進行する、いわゆる潜在水硬性³⁹⁾であることをよく表すものと考えられる。

3.3 硬化体中の水分状態の定義

図 8 に普通セメントのセメントマトリクス全体の反応率(以下、セメント反応率)と 40 °C および 105 °C 乾燥にて求めた空隙量との関係を示す。図には併せて Powers' model⁴⁰⁾により求めた毛管空隙量(直線下部)とゲル空隙を含めた全空隙量(直線上部)をそれぞれ示す。両者の差の領域がゲル空隙量となる。なお、ここでのセメント反応率とは、次式のように C₃S, C₂S, C₃A および C₄AF の各セメント鉱物の合計反応率として求めた。

$$\text{セメント反応率(\%)} = 100 - \left(\frac{\text{水和試料中の残存セメント4鉱物量(\%)}}{\text{未水和セメント中のセメント4鉱物量(\%)}} \right) \times 100 \quad (5)$$

図示される通り、40 °C および 105 °C 乾燥にて求めた空隙量はそれぞれ毛管空隙、ゲル空隙を含めた全空隙量にほぼ一致した⁴¹⁾。厳密には、40 °C 乾燥での毛管水の残存やゲル水の逸散、105 °C 乾燥での結合水の逸散も考えられる等、硬化体中の空隙や水分状態を明確に区別することは困難であるが、本研究ではセメント硬化体中の空隙と水分状態を次のように定義することとし、以下で高炉セメントの水和反応と空隙構造形成との関係について考察することとする。

毛管水：40 °C 乾燥で逸散する水

ゲル水：40 °C から 105 °C での逸散水

結合水：105 °C 乾燥基点の強熱減量

3.4 水和反応と空隙構造形成

図 9 にセメント反応率と毛管空隙量との関係を示す。セメント反応率と毛管空隙量には高い相関が認められたが、その関係はセメント種類ごとに異なった。BB 系は PC 系に比較して反応率の低い領域で毛管空隙量が多いが、その後はセメントの反応の僅かな進行で毛管空隙量はポルトランドセメント以上に著しく減少した。このように PC 系、BB 系の毛管空隙量の変化はセメント反応率で一義的に表すことはできず、スラグを混和した系特有の空隙構造の変化は、スラグの水和物のキャラクターがポルトランドセメントとは異なることに起因すると推測される。また、毛管空隙量の減少とゲル空隙量の増大は相補的であり、ゲル空隙まで含めた空隙構造形成について検討する必要があると考えられる。

図 10 には PC 系、BB 系でのセメント反応率と結合水、ゲル水量との関係をそれぞれ示す。結合水量は、PC、BB 系問わずセメント反応率と同一直線上にあり、ある反応率での結合水量は、セメントの種類を問わずに同一である。厳密には、各セメント鉱物やスラグの水和生成物は異なることから、種類の異なるセメントの結合水量は、同一セメント反応率で等しくならないことも考えられる⁴²⁾。しかしながら、本実験の範囲内ではセメントの種類を問わずセメント反応率と結合水量との関係はほぼ同一であり、結合水量の終局値は 18.22% と Copeland⁴³⁾らが D-dry にて求めた普通ポルトランドセ

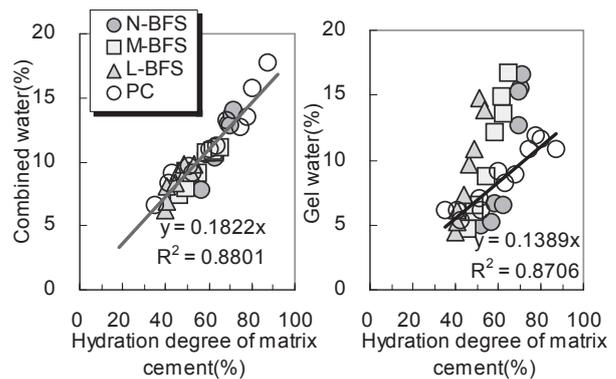


図 10 セメント反応率と結合水、ゲル水量との関係

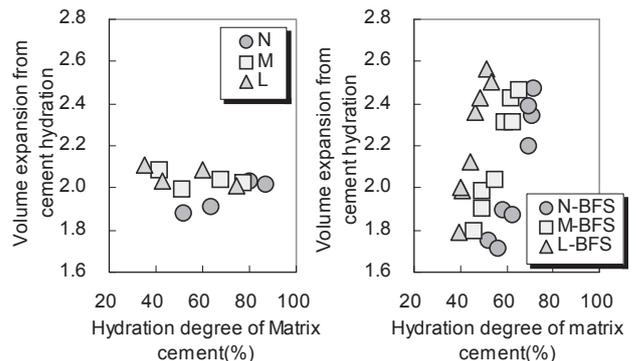


図 11 セメント反応率と体積膨張率との関係

表 3 反応物、水和物の密度(g/cm³)

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	BFS
3.15	3.33	3.03	3.82	2.91
CH	AFm	HT		
2.24	2.02	2.13		

メントでの値である 19-20%程度と概ね一致することから、工学的な利用においてはセメント反応率の値から結合水量の算定が可能と考えられる。

一方、ゲル水量については各セメントごとに反応率とゲル水量には高い相関が認められるが、その関係は PC 系と BB 系では異なる傾向を示した。PC 系では、ゲル水量の終局値は 13.89% であり、図 10 での結合水量との合算量は 32.11% となる。この値は Feldman⁴⁴⁾ および Hoshino⁴⁵⁾が RH11% 乾燥で求めた値の 32%, 32.5% にほぼ一致しており、本研究での 40 °C 乾燥条件は、RH11% 乾燥とほぼ等価であり、また、リートベルト法により求めたセメント反応率は一定の精度を有しているものと思われる。

同一反応率におけるゲル水量に着目すると、BB 系は反応率の低い領域で PC と比較してゲル水量が少なく、セメント反応率の増大とともに PC を大きく上回るゲル水量を示した。このゲル水(ゲル空隙)の生成は、図 9 に示す毛管空隙の減少とよく対応しており、すなわち、BB 系はゲル空隙の生成が少ない材齢初期で毛管空隙はあまり減少せず、一方でゲル空隙を多く生成する長期材齢では毛管空隙の減少が著しい。

図 11 には、PC 系、BB 系のセメント反応率とセメントの反応に

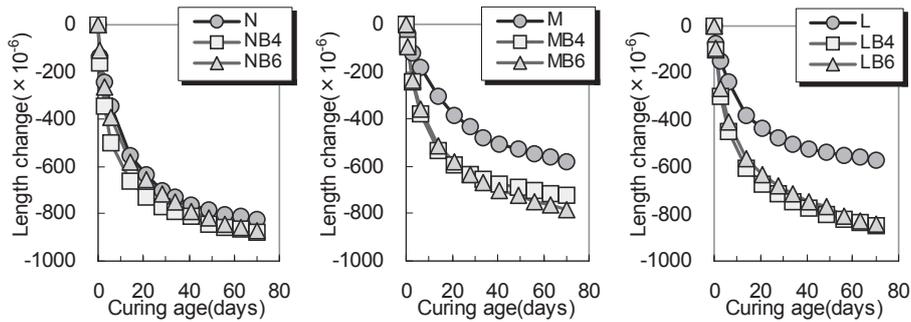


図 12 モルタル乾燥収縮

よる体積膨張率との関係を示す。ここで、体積膨張率は反応物に C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF の各セメント鉱物およびスラグを、水和生成物に CH , AFm および $C-S-H$ をそれぞれ仮定し、水和物体積を反応物体積で除することで求めた。 $C-S-H$ の体積は反応物に C_3S , C_2S およびスラグを、生成物に CH , AFm , HT および $C-S-H$ をそれぞれ仮定し、反応物と結合水およびゲル水量、水和生成物体積の物質収支から次式により求めた。

$$V_{C-S-H} = V_{reactants} + V_{c.w} + V_{g.w} - V_{hydrates} \quad (6)$$

ここに、 V_{C-S-H} : $C-S-H$ 体積 (cm^3/cm^3)、 $V_{reactants}$: 反応物 (C_3S , C_2S , スラグ) 体積 (cm^3/cm^3)、 $V_{c.w}$: 結合水体積 (cm^3/cm^3)、 $V_{g.w}$: ゲル水体積 (cm^3/cm^3)、 $V_{hydrates}$: 水和物 (CH , AFm , HT) 体積 (cm^3/cm^3)

体積算定に用いた反応物、水和物の密度を表 3 にそれぞれ示す。(6)式は C_3A および C_4AF から生成する水和物、反応前後の体積変化 (化学収縮) を考慮していないこと、ゲル水は $C-S-H$ のみが保持するものと仮定していること等から、 $C-S-H$ 体積の値は暫定的なものであり、その絶対値の議論には検討を要するが、PC 系、BB 系の相対的な比較は可能なものと考えた。

PC 系は水和反応により 2.0 倍程度の体積膨張を示し、既往の研究結果⁴⁶⁾と同等であった。一方 BB 系は、セメント反応率が低い領域では PC 系よりも低い 1.8 倍程度の体積膨張率となるが、反応の進行とともに体積膨張率は大きくなり、材齢 56 日までに 2.6 倍程度の値を示した。BB 系でベースポルトランドセメントの相違により体積膨張率が異なるが、これは、同一セメント反応率でのポルトランドセメントやスラグ反応率が異なることや、スラグの反応により生成するゲル水量がベースポルトランドセメント種類の影響を受けること等が考えられ、今後の詳細な検討が必要である。

3.5 モルタル乾燥収縮

図 12 に各セメントの乾燥収縮量を示す。普通ポルトランドセメントにスラグを混和した系では、スラグの混和により乾燥収縮量は 50μ 程度増大した。普通ポルトランドセメントの乾燥収縮量 830μ 程度に対して中庸熱、低熱ポルトランドセメントの乾燥収縮量は 570μ 程度とかなり小さくなるが、これらにスラグを混和した系の乾燥収縮量は大きくなった。換言すれば、ベースセメントの乾燥収縮量はその種類により大きく異なるが、スラグを混和した系では、ベースセメント自体の影響をあまり受けずに同程度の乾燥収縮量に

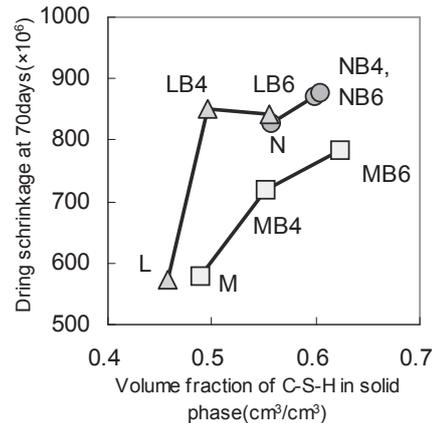


図 13 材齢 7 日時点での固相中の $C-S-H$ 体積割合と材齢 70 日での乾燥収縮量との関係

なるといえる。

これまで、セメント硬化体の乾燥収縮挙動に及ぼすセメント種類の影響について議論した報告は少なく、たとえば普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの乾燥収縮量に比較して、低熱ポルトランドセメントの乾燥収縮量は小さく、高炉セメントで大きくなることが報告されている⁴⁷⁾。

また、骨材の比表面積が乾燥収縮量に及ぼす影響が大きいことが後藤、藤原ら^{48, 49)}により報告されており、一方、比表面積の大きなセメント硬化体は乾燥収縮量が大きくなる傾向にあり、低熱ポルトランドセメント硬化体は普通ポルトランドセメントを用いた場合よりも比表面積が大きいため、乾燥収縮量は相対的に大きくなることが今本⁵⁰⁾、丸山ら^{51, 52)}により報告されている。本研究では硬化体の比表面積は測定していないが、生成する $C-S-H$ の体積が大きいほど比表面積も大きくなると考えられ、 $C-S-H$ の体積にて乾燥収縮量の評価を試みた。乾燥開始以降の気中養生下でのセメントの水和の進行程度は明らかでなく、乾燥開始材齢である材齢 7 日での水和解析値を採用することとした。

図 13 に固相中の $C-S-H$ 体積割合とモルタル乾燥収縮量との関係を示す。ここで $C-S-H$ 体積は図 11 での算定方法と同様であり、ゲル水を含む。また、乾燥収縮量は毛管空隙量にも影響を受けると考えられることから、 $C-S-H$ 体積での評価ではなく、ペースト体積から毛管空隙量を減じた固相中の $C-S-H$ 体積割合にて評価するこ

とした。

スラグ混和による乾燥収縮量の変化は、ベースセメントにより大きく異なるが、図示されるようにスラグ混和の影響は固相中の C-S-H の体積割合で概ね評価でき、固相中の C-S-H の体積割合が増すほど乾燥収縮量は大きくなる傾向にあった。ここで、水中 7 日養生を基点とした場合のベースセメントの影響について考えると、普通ポルトランドセメントでは材齢 7 日時点でセメント反応率は 63.2%と相応に進行しており、スラグを混和しても C-S-H 体積割合は大きく変化せずに乾燥収縮量もあまり変わらない。一方で中庸熱、低熱ポルトランドセメントの材齢 7 日でのセメント反応率はそれぞれ 51.1%、42.6%と低く、普通ポルトランドセメントと比較すると C-S-H 体積割合が小さくなる。スラグを混和すると C₃S の反応の著しい促進に加えスラグの反応による C-S-H 生成もあり、C-S-H 体積割合はベースセメントと比較すると増大し、乾燥収縮量が大きくなったと考えることができる。

ただし、本実験手法により得られた乾燥収縮量は、自己収縮を含む点に対して注意を要する。一般には、水セメント比が 50%で水中 7 日養生を基点とした乾燥収縮試験では、自己収縮の影響は卓越しないものと思われるが、スラグの水和反応は気中養生下においても C₃S の反応と比較すると進行するという実験事実もあり²⁹⁾、自己収縮の評価を含めたより包括的な検討が今後必要である。

また、同一の C-S-H 体積割合での乾燥収縮量はセメントの種類により異なるが、C-S-H 体積算定にあたっていくつかの仮定条件を含むこと、乾燥収縮挙動は硬化体の弾性率といった他の影響要因も考えられること、同一の C-S-H 体積でも、C/S 比により比表面積が異なる可能性があること等の影響が考えられる。しかしながら、第一次近似的には固相中の C-S-H 体積割合により乾燥収縮量を概ね評価できたことは、セメントの水和の進行程度で乾燥収縮量は異なることを意味する。乾燥開始材齢が変化した場合の乾燥収縮特性について、今後より詳細な検討を行う予定である。

4. まとめ

本研究では、セメント鉱物組成およびスラグ粉末度の異なる高炉セメントを試製し、高炉セメントの水和反応-微細構造形成と乾燥収縮との関係について実験的検討を行った。セメント鉱物の反応に及ぼすスラグの影響やスラグの反応に及ぼすベースセメントの影響および、スラグにより消費される水酸化カルシウム量について示した。セメントペースト硬化体において、40℃乾燥での逸散水のもつ細孔を毛管空隙と仮定すると、高炉セメント硬化体の毛管空隙量は、セメント反応率の低い領域ではポルトランドセメントと比較して多いが、反応の進行により毛管空隙量が著しく減少する傾向が示された。モルタルの乾燥収縮量に及ぼすスラグ混和の影響は、普通ポルトランドセメントにスラグを混和した場合は乾燥収縮量は 50 μ 程度の増大であるが、中庸熱、低熱ポルトランドセメントでは乾燥収縮量が著しく増大した。この傾向は固相中の C-S-H 体積割合で概ね評価でき、固相中の C-S-H 体積割合が増大するほど収縮量が大きくなる傾向にあることを示した。本研究で得られた結果はいくつかの仮説を含み、より詳細な検討は今後の課題である。また、コンクリートにおける本質的な課題はひび割れの発生であり、乾燥収縮量そのものではないことから、より包括的な検討が今後必要であると認

識している。

参考文献

- 1) 土木学会, 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報告書, 2007
- 2) 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
- 3) M. Regourd: Structure and behavior of slag Portland cement hydrates, Proceedings of the 7th ICCO, Vol.1, III/2, pp.10-26, 1980
- 4) H.F.W. Taylor, K. Mohan and G.K. Moir: Analytical Study of Pure and Extended Portland Cement Pastes-II, Fly Ash-and Slag-Cement Pastes, J. Am. Ceram. Soc., Vol.68, No.12, pp.685-690, 1985
- 5) A.M. Harrison, N.B. Winter and H.F.W. Taylor: An examination of some pure and composite Portland cement pastes using scanning electron microscopy with X-ray analytical capability, Proceedings of the 8th ICCO, Vol.4, pp.170-175, 1986
- 6) I.G. Richardson and G.W. Groves: Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag, J. Mater. Sci., Vol.27, pp.6204-6212, 1992
- 7) J.M. Richardson, J.J. Biernacki, P.E. Stutzman and D.P. Bentz: Stoichiometry of Slag Hydration with Calcium Hydroxide, J. Am. Ceram. Soc., Vol.85, No.4, pp.947-953, 2002
- 8) 坂井悦郎, 井元晴文, 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, Vol.26, No.1, pp.135-140, 2004
- 9) I.G. Richardson: Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, Cem. Concr. Res., Vol.34, pp.1733-1777, 2004
- 10) Wei Chen: Hydration of Slag Cement, Theory, Modeling and Application, PhD. Thesis, University of Twente, 2006
- 11) 佐伯竜彦, 佐々木謙二: 高炉スラグ微粉末-水酸化カルシウムが生成する C-S-H の組成に関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.39-46, 2006
- 12) 佐伯竜彦, 佐々木謙二: セメント-高炉スラグ微粉末系結合材が生成する C-S-H の Ca/Si 比の予測手法に関する検討, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.34-40, 2007
- 13) 高松伸之, 丸山一平, 五十嵐豪, 寺元篤史: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.187-192, 2009
- 14) S. Goto: Hydration of hydraulic materials - a discussion on heat liberation and strength development, Advances in Cement Research, Vol.21, No.3, pp.113-117, 2009
- 15) 佐川孝広, 名和豊春: リートベルト法による高炉セメントの水和反応解析, コンクリート工学論文集, Vol.17, No.3, pp.1-11, 2006
- 16) R. Kondo, Salah A. Abo-el-enein, M. Daimon: Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Reaction of Granulated Blast Furnace Slag, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.48, No.1, pp.222-226, 1975
- 17) 内川浩, 宇智田俊一郎, 羽原俊祐: セメント用混合材(スラグ, フライアッシュ, シリカフェーム, もみ殻灰)中の非晶質相の構造とその水和反応性, セメント技術年報, No.39, pp.36-40, 1985
- 18) P.Z. Wang, R. Trettin and V. Rudert: Influence of the structural change of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity, 11th ICCO, pp.1020-1026, 2003
- 19) 佐川孝広, 名和豊春: 高炉セメント中のスラグ混合率の測定, 日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1, pp.273-274, 2006
- 20) セメント協会, セメント規格がわかる本-JIS 解説書- JIS R5202:1999-「ポルトランドセメントの化学分析方法」編, 1999
- 21) G.W. Brindley: The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods,

- Phil. Mag., Vol.36, pp.347-369, 1945
- 22) J.C. Taylor and C. Matulis: Absorption Contrast Effects in the Quantitative XRD analysis of Powders by Full Multiphase Profile Refinement, *J. Appl. Cryst.*, Vol.24, pp.14-17, 1991
- 23) 中井泉, 泉富士夫編集: 粉末 X 線解析の実際第二版, 朝倉書店, pp.131-133, 2009
- 24) P. Stutzman and S. Leigh: NIST technical Note 1441-Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction, 2002
- 25) 五十嵐秀明, 大崎雅史, 吉田孝三郎: エーライト-ビーライト-高炉スラグ系混合物の水和反応特性, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.46-51, 1993
- 26) K. Luke and F.P. Glasser: Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements, *Cem. Concr. Res.*, Vol.17, pp.273-282, 1987
- 27) K. Luke and F.P. Glasser: Internal chemical evolution of the constitution of blended cements, *Cem. Concr. Res.*, Vol.18, pp.495-502, 1988
- 28) J.S. Lumley, R.S. Gollop, G.K. Moir and H.F.W. Talor: Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland cements, *Cem. Concr. Res.*, Vol.26, pp.139-151, 1996
- 29) 佐川孝広, 名和豊春: 高炉セメントの水和反応に及ぼす養生条件と炭酸化の影響, コンクリート工学論文集, Vol.18, No.3, pp.23-35, 2007
- 30) 伊藤貴康, 弓削祐夫: 少量成分および冷却条件がビーライトの多形および強度発現性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.22-29, 2005
- 31) 川上博行, 藤澤純之介, 名和豊春, 胡桃澤清文: XRD リートベルト法によるカルシウムシリケート相の水和解析, セメント・コンクリート論文集, No.62, pp.39-46, 2008
- 32) T. Sagawa, O. Katsura and M. Taniguchi: Hydration Model of Cement Minerals Considering Available Space for Hydration, *ConMat'09*, Nagoya, Japan, pp.1211-1218, 2009
- 33) たとえば, 井元晴丈, 坂井悦郎, 大門正機: 高炉スラグの定量手法と高炉セメントの水和反応解, セメント・コンクリート, No.667, pp.58-63, 2002
- 34) 佐川孝広, 小倉東, 西村信二, 名和豊春: 高炉セメントの水和反応に及ぼすセメント鉱物組成とスラグ粉末度の影響, 第 63 回セメント技術大会講演要旨, pp.36-37, 2009
- 35) 須田裕哉, 佐伯竜彦, 佐々木謙二: エーライトが生成する C-S-H の組成に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.43-48, 2009
- 36) J.I. Escalante-Garcia, G. Mendoza and J. H.Sharp: Indirect determination of the Ca/Si ratio of the C-S-H gel in Portland cements, *Cem. Concr. Res.*, Vol.29, pp.1999-2003, 1999
- 37) 内田清彦, 榎原広幸, 齊藤豊: 積算発熱量に基づくセメントの水和発熱速度の定式化と温度上昇の予測, コンクリート工学, Vol.24, No.4, pp.105-113, 1986
- 38) K. Maekawa, T. Ishida and T. Kishi: Multi-scale modeling of structural concrete, Taylor and Francis, 2008
- 39) Fritz Keil 著, 沼田晋一訳: 高炉スラグ, セメントジャーナル社, pp.59-85, 2001
- 40) T.C. Powers: Physical Properties of Cement Paste, 4th ISCC, Vol.2, pp.577-613, 1960
- 41) 佐川孝広, 名和豊春: ボルトランドセメント-高炉スラグ系の水和反応と結合水量, 土木学会年次学術講演会, pp.575-576, 2009
- 42) H.J.H. Brouwers: The work of Powers and Brownyard revisited: Part 1, *Cem. Concr. Res.*, Vol.34, pp.1697-1716, 2004
- 43) L.E. Copeland, D.L. Kantro and G. Verbeck: Chemistry of Hydration of Portland Cement, 4th ISCC, Vol.1, pp.429-465, 1960
- 44) R.F. Feldman: Sorption and Length-Change Scanning Isotherms of Methanol and Water on Hydrated Portland Cement, 5th ISCC, Vol.3, pp.53-66, 1968
- 45) 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.14, No.3, pp.357-367, 2006
- 46) A.M. Neville: Properties of Concrete 4th edition, pp.26-37, 2002
- 47) セメント協会, 耐久性専門委員会ひび割れ分科会報告 H-23, コンクリートの乾燥収縮に及ぼす各種要因の検討, pp.16-23, 1992
- 48) 後藤幸正, 藤原忠司: 乾湿に伴う骨材の体積変化, 土木学会論文報告集, Vol.247, pp.97-108, 1976
- 49) 後藤幸正, 藤原忠司: コンクリートの乾燥収縮に及ぼす骨材の影響, 土木学会論文報告集, Vol.286, pp.125-137, 1979
- 50) 今本啓一: 比表面積と細孔量に基づくセメント系材料の収縮挙動に関する考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.603-608, 2007
- 51) 丸山一平, 岸直哉: セメント硬化体の収縮理論, 日本建築学会構造系論文集, Vol.74, No.642, pp.1395-1403, 2009
- 52) 丸山一平: セメントの鉱物組成が収縮特性に及ぼす影響に関する考察, 第 36 回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集, pp.99-104, 2009

(2009年10月29日原稿受理, 2010年3月9日採用決定)