

高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの 断熱温度上昇と水和性状に関する研究

STUDIES ON ADIABATIC TEMPERATURE RISE AND HYDRATION OF PORTLAND CEMENT CONCRETE INCORPORATING GROUND GRANULATED BLAST FURNACE SLAG

國府勝郎*・村田芳樹**・高橋 茂***・安斎浩幸***

By Katsuro KOKUBU, Yoshiki MURATA, Shigeru TAKAHASHI and Hiroyuki ANZAI

This paper presents adiabatic temperature rise of portland cement concrete incorporating ground granulated blast furnace slag. The ground granulated blast furnace slag is intended to use as concrete admixture, but the temperature rise of concrete with slag and the hydration mechanism of slag and portland cement are not clear perfectly. Therefore adiabatic temperature rise of concrete effected by slag content in mixtures, concrete temperature at mixing, fineness, gypsum content and different blends of slags are tested. And hydration of slag depending on curing temperature are discussed through conduction micro calorie meter and other some chemical measures.

Keywords: ground granulated slag, cementitious admixture for concrete, adiabatic temperature rise, hydration of slag, heat of hydration

1. 緒 論

コンクリートのアルカリ骨材反応や温度上昇の抑制などを考慮して、高炉スラグ微粉末をコンクリート用の混和材として活用することが注目されている。JIS R 5211に規定されている高炉セメントは、高炉スラグの分量がA, B およびC種の3水準に定められているが、この範囲がそれぞれ広いために、使用目的に適切な高炉スラグが含有されているか否かが不明である。高炉スラグ微粉末を混和材として用いれば、任意の対応が可能であるが、使用者が高炉スラグ微粉末の特性を十分に把握し、目的とするコンクリートの品質が確実に得られることを試験などによって確認することが必要となる。

ポルトランドセメントと高炉スラグの混合比率やそれぞれの物理化学的性質が、その水和や強度発現性状に与える影響についての研究は多数行われているが、高炉スラグ微粉末をコンクリート用混和材として用いた研究は数少ない。しかし、1987年3月に土木学会で開催されたシンポジウムで多数の研究が発表され、高炉スラグ

微粉末を用いたコンクリートの性状が明らかにされつつある。

本論文は、高炉スラグ微粉末をマッシブな鉄筋コンクリート構造物の温度上昇抑制に用いることを想定し、高炉スラグ微粉末の水和発熱性状を明らかにしようとするものである。高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの配合条件として、単位結合材量および置換率に着目し、これを変化させてコンクリートの断熱温度上昇を試験した。一方、高炉スラグ微粉末を用いた結合材の水和熱および水和性状に関する化学的な検討を行った。これらの試験によって、高炉スラグ微粉末の水和の温度依存性を明らかにした。さらに高炉スラグ微粉末の品質として粉末度、石膏添加率および高炉スラグ微粉末の銘柄に着目し、これらの要因が発熱性状に与える影響をコンクリートの断熱温度上昇および微少熱量計によって検討した。また、コンクリートの練り上がり温度を変えた場合の温度上昇についても試験を行った。

2. 既往の研究

高炉スラグ微粉末を混和した結合材の水和熱は、高炉セメント製造技術の面から検討されたものが多いが、高炉スラグ微粉末自体の水和反応および高炉スラグ微粉末の使用がコンクリートの温度上昇に与える影響は、まだ

* 正会員 工博 東京都立大学助教授 工学部 (元・セメント協会研究所課長) (〒158 世田谷区深沢 2-1-1)

** 正会員 セメント協会研究所研究開発部コンクリート研究課 (〒114 北区豊島 4-17-33)

*** セメント協会研究所技術部セメント研究課 (同上)

十分にわかっているとはいいがたい。ここでは水和および発熱性状に関係の深い既往の報告をまとめておく。

高炉セメントの水和熱は、そのスラグの分量が増大するほど低減することが明らかにされている¹⁾。

高炉セメント中の石膏添加量の増大は水和熱を著しく低減し、初期強度を高めるが長期強度の発現が低下することが明らかにされている¹⁾。しかし、使用する石膏の種類によってその影響程度は変化し、2水石膏が最も大きく、半水石膏、可溶性無水石膏、不溶性無水石膏の順に影響が小さくなることも指摘されている²⁾。

スラグの粉末度の影響は、スラグ粒子が微粒化するほど強度および水和熱が漸増することが明らかにされている³⁾。また、高炉スラグ微粉末の粉末度は4500 cm²/g程度までは細かいほど水和熱が高くなるが、これ以上細かくしても材令3日以降では影響が小さくなると報告されている⁴⁾。

スラグの塩基度は、一般にこれが高いほど水和熱および強度が増大する傾向がある¹⁾。しかし、塩基度およびガラス量が同等のものであっても、その水和熱には著しい差異があることも指摘されており⁵⁾、この原因は明らかにされていない。

高炉セメントにおける使用クリンカー中のC₃SおよびC₃A量は、これが少ないものほど水和熱が小さくなり¹⁾、クリンカーの化学成分の影響はスラグの配合量が増大するほど小さくなる⁶⁾。高炉セメントの28日の水和熱に対してはC₃SよりもC₃A量の影響が大きく影響する⁶⁾ようである。

マスコンクリートに高炉セメントを用いた施工事例では、ベースに低発熱性のセメントを使用して、温度上昇の抑制に効果を挙げている^{7), 8)}ことが推察される。高炉スラグ微粉末を60%置換した場合の温度上昇は、普通セメントに対しては置換しない場合と同等であるが、中庸熟セメントの場合には著しく温度上昇が抑制されたという報告もある⁹⁾。このように使用セメントはC₃SおよびC₃A量の少ない中庸熟系のセメントを用いる方が、スラグの置換による発熱性状の抑制効果が大きいようである。

スラグの水和反応は3~7日までが比較的急激であるが、その後の反応は極度に遅延する傾向がある¹⁰⁾ことが明らかにされているとともに、養生温度が27°C以上では24時間以内にスラグの反応が認められ、スラグの反応はポルトランドセメントよりも温度に敏感で、水和熱が大となることが示されている¹¹⁾。高炉セメントに現在使用されている高炉スラグ微粉末12種を、普通セメントに50%置換した場合の水和熱は、20°Cの養生温度では使用セメント単味より小さいが、40°Cで養生した場合には材令7日および28日で同等となることが示さ

れている⁴⁾。著者らは、スラグ置換率を4種に変えた結合材ペーストの水和熱を養生温度を10~65°Cの範囲で5水準に変化させ、高炉スラグ微粉末の水和に対する温度依存性を明らかにした¹²⁾。

一方、コンクリートの断熱温度上昇は、置換率が70%以下ではポルトランドセメント単味の場合と同等で、置換率を90%にすれば発熱が著減することが示されている¹³⁾。高炉スラグ微粉末を用いたローラ転圧コンクリートにおいても、ポルトランドセメントの場合に比べて、材令7~10日までの温度上昇は比較的低く、それ以後はむしろ高くなる傾向があると述べられている¹⁴⁾。また、コンクリートの断熱温度上昇における発熱速度は、スラグ置換率の増大とともに遅延する傾向にあることが認められている^{12), 15)}。

以上に述べた既往の研究をまとめれば、高炉スラグ微粉末を混和した結合材の水和熱は、20°Cのもとでは置換率および石膏添加率の増大、粉末度および塩基度の低下などとともに減少するが、より高い温度条件のもとでは必ずしも水和熱の減少が現われるとは限らない。また、塩基度やガラス化率が同等のスラグであっても、水和熱に著しい相違が認められることもある。断熱条件下のコンクリートは温度が上昇する中で水和するので、高炉スラグ微粉末の水和の温度依存性のために、高炉スラグ微粉末の混和によって温度はかえって増大することがある。このような高炉スラグ微粉末の水和に関する温度条件の影響は詳細には明らかにされていない状況にある。

3. 研究の概要

本文は高炉スラグ微粉末をコンクリート用の混和材として用いる場合の発熱性状を明らかにすることを目的とし、配合条件として結合材の単位量およびスラグ置換率(シリーズⅠ)を、高炉スラグ微粉末の品質として粉末度(シリーズⅡ)、石膏添加率(シリーズⅢ)および銘柄(シリーズⅣ)を、施工条件としてコンクリートの練りませ時の温度の影響(シリーズⅤ)を検討した。さらに高炉スラグ微粉末の水和発熱性状を検討するための化学的な試験として、①スラグの水和の温度依存性を検討した溶解熱法による水和熱試験、②高炉スラグ微粉末を用いた結合材の養生温度、および石膏添加率を変えた場合の初期水和発熱性状の検討を行った微少熱量計試験、③スラグの水和率試験、および④水酸化カルシウム生成残存量を測定した熱分析試験が行われている。

なお、本文は著者らがすでに発表した報告¹²⁾に、その後の追加試験を含めて取りまとめたものである。

4. 使用材料

(1) 結合材

実験に用いたセメントは、市販の普通ポルトランドセメント（以後、普通セメントという）3銘柄（OP-1, OP-2, OP-3 とよぶ）を等量混合したものである。ただし、高炉スラグ微粉末の銘柄に関する試験（シリーズⅣ）では普通セメント1銘柄（N）を使用した。

高炉スラグ微粉末Bは1製鉄所で製造された塩基度1.95以上、ガラス化率98.5%以上のもので、これを粉砕して比表面積3290, 4500および5580 cm²/g（それぞれB3, B4, B5という）に調整し、石膏をSO₃で1.8%添加したもの（G2という）を用いた。なお、石膏添加率を試験要因にした試料には、SO₃で0.5および2.4%のもの（それぞれG0, G3という）も用いた。材令7日および28日におけるB4G2の土木学会規準による活性度指数は、それぞれ70および79、またB5G2はそれぞれ81および85である。高炉スラグ微粉末の銘柄については、B4, C, D, EおよびFの5種を試験した。セメントおよび高炉スラグ微粉末の化学分析などを表—1に、また使用したセメントの物理試験成績を表—2に示す。

(2) 骨材

使用した骨材は良好な品質を有したものであり、細骨材は粗粒率2.93の陸砂、粗骨材は最大骨材寸法20 mm、粗粒率6.70の硬質砂岩碎石を用いた。これらの物理的性質および粒度分布は表—3に示すとおりである。

(3) 混和剤

混和剤はAE減水剤標準形および空気量の調整のためAE助剤を用いた。

5. 試験方法

(1) コンクリートの配合

シリーズⅠでは単位結合材量を270, 320および370 kg/m³とし、スラグ置換率を0, 35および55%とした。高炉スラグ微粉末はB4G2を使用した。シリーズⅡで

は単位結合材量を320 kg/m³、スラグ置換率を35および55%とし、高炉スラグ微粉末はB3G2, B4G2およびB5G2を用いた。シリーズⅢは単位結合材量320 kg/m³、スラグ置換率を55%とし、高炉スラグ微粉末はB4G0, B4G2およびB4G3を用いた。なお、シリーズⅡおよびⅢは、シリーズⅠのB4G2の場合とともに考察を行った。シリーズⅣでは単位結合材量を320 kg/m³、スラグ置換率を55%とし、5種の銘柄を試験した。シリーズⅤは単位結合材量320 kg/m³、スラグ置換率55%で、コンクリートの練りませ温度を20および10°Cとし、B3G2およびB4G2を試験した。

これらのコンクリートの配合は表—4に示すとおりであり、スランブは8±1 cm、空気量4.0±0.5%、練り上がり時のコンクリート温度は全体にわたって20°Cを目標にし、一部に10°Cとしたものがある。

(2) 断熱温度上昇

a) 練りませおよび測定試料

コンクリートの練りませは容量50 lの強制練りミキサーを用い、1練りの量を35 lとした。材料はあらかじめ20°Cの恒温室に貯蔵し、コンクリート練り上がり時の温度は20°Cを目標としたが、19.6~24.3°Cの範囲にある。なお、練り上がり温度10°Cを目標にしたものは10.0および10.5°Cであった。断熱温度上昇測定試料は、練りませた1練りのコンクリートの全量を鋼製容器に詰め、内部振動機で締固めた。この際試料の中心および側面の2か所に銅-コンスタンタン熱電対を埋め込み、容器に蓋をして断熱温度上昇測定装置に格納した。

b) 断熱温度上昇の測定

コンクリートの断熱温度上昇の測定装置は、空気循環式（圓井製作所製）で、検知された試料の中心温度に等しい温度の空気流を、荒精度および高精度水槽で作

表—2 セメントの物理試験結果

記号	比重	粉末度 (ml/g)	凝 結				圧縮強度 (kgf/cm ²)			
			水量 (%)	始発 (h-m)	終結 (h-m)	フロー 値	3日	7日	28日	
OP-1	3.16	3350	28.6	2-24	3-41	263	174	263	413	
OP-2	3.17	3210	27.0	2-39	3-39	252	135	235	400	
OP-3	3.13	3420	28.4	2-12	3-43	258	142	228	368	
N	3.17	3580	27.6	2-26	3-22	236	187	266	388	

表—1 セメントおよび高炉スラグ微粉末の化学成分、比重および粉末度

記号	化 学 成 分 (%)										比重	粉末度 (ml/g)
	ig.loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O		
OP	1.1	0.3	21.4	5.1	2.9	64.3	1.6	2.1	0.33	0.60	—	3.15
N	0.6	0.3	21.5	5.3	2.8	63.6	2.0	2.0	0.46	0.62	—	3.17
B3G2	0.0	—	32.2	14.8	0.6	42.4	6.0	1.6	0.23	0.45	1.96	2.89
B4G0	+0.2	—	32.4	14.4	0.5	43.3	5.9	0.5	0.23	0.45	1.97	2.90
B4G2	+0.1	—	32.2	14.5	0.4	42.5	6.0	1.8	0.22	0.45	1.96	2.89
B4G3	0.0	—	31.8	14.7	0.4	42.3	5.8	2.4	0.24	0.45	1.98	2.89
B5G2	+0.1	—	31.8	14.8	0.5	42.5	5.7	2.1	0.24	0.45	1.98	2.89
C	—	—	34.0	12.3	0.7	42.8	6.5	0.0	—	—	1.81	2.90
D	—	—	32.6	14.4	0.3	40.7	6.7	2.2	—	—	1.90	2.87
E	+0.2	0.2	33.4	15.5	0.5	43.1	6.4	0.1	—	—	1.95	2.92
F	—	—	31.9	13.8	0.7	41.3	6.0	2.0	—	—	1.92	2.89

表—3 骨材の物理試験およびふるい分け試験結果

区 分	表 乾 比 重	吸 水 率 (%)	単 位 積 重 (kg/m ³)	実 積 率 (%)	洗 い 試 験 損 失 重 量 (%)	安 定 性 試 験 損 失 重 量 (%)	産 地
粗骨材	2.65	0.51	1580	59.8	0.2	3.3	奥多摩
細骨材	2.62	1.37	1690	65.3	1.6	1.3	浜 岡
区 分	ふ る い 通 過 量 (%)						粗粒率
	20	15	10	5	2.5	1.2	
粗骨材	94	76	36	1	—	—	6.70
細骨材	—	—	—	100	83	56	2.93

表-4 コンクリートの配合

区分	C+Sg (kg/m ³)	r (%)	スラグ	W/C+Sg (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)							スラン (cm)	空気 量 (%)
						W	C	Sg	S	G	Ad			
単位結合材量・置換率	270	0	—	64.1	45.0	173	270.0	0.0	827	1023	0.675	7.5	3.9	
		35	B4-G2	63.3	44.5	171	175.5	94.5	817	1031	0.675	7.5	4.0	
		55		62.2	44.0	168	121.5	148.5	809	1042	0.675	8.0	4.5	
	320	0	—	54.4	44.0	174	320.0	0.0	789	1016	0.800	9.0	4.5	
		35	B4-G2	53.4	43.5	171	208.0	112.0	780	1025	0.800	8.5	4.0	
		55		52.8	43.0	169	144.0	176.0	771	1034	0.800	8.5	4.1	
	70	51.6	42.5	165	96.0	224.0	765	1047	0.800	8.5	4.3			
	370	0	—	47.3	42.0	175	370.0	0.0	735	1027	0.925	8.5	3.9	
		35	B4-G2	46.5	41.5	172	240.5	129.5	725	1034	0.925	9.0	4.3	
		55		45.9	41.0	170	166.5	203.5	716	1043	0.925	8.0	4.5	
	粉未度	320	35	B3-G2	53.1	44.5	170	208.0	112.0	797	1005	0.800	7.5	4.0
			55	B5-G2	53.1	43.0	170	208.0	112.0	772	1035	0.800	7.0	4.0
55			B3-G2	52.2	44.0	167	144.0	176.0	791	1019	0.800	7.5	4.5	
320		35	B5-G2	52.5	42.5	168	144.0	176.0	763	1045	0.800	8.0	4.4	
		55	B4-G0	50.0	43.0	160	144.0	176.0	781	1048	0.800	8.5	4.5	
		55	B4-G3	52.5	43.0	168	144.0	176.0	772	1035	0.800	8.0	4.5	
銘柄	320	55	C	51.6	43.0	165	144.0	176.0	777	1041	0.800	8.0	4.5	
			D	52.5	43.0	168	144.0	176.0	772	1035	0.800	8.0	4.2	
			E	51.6	43.0	165	144.0	176.0	777	1041	0.800	7.5	4.0	
			F	52.5	43.0	168	144.0	176.0	772	1036	0.800	7.5	4.0	

試料とその雰囲気との間に温度差を生じないようにして、コンクリートを断熱状態に保持するものである。この装置は2試料が独立で、同時に測定できるようになっている。

測定期間はコンクリートの温度上昇が認められなくなる約14日を目標とし、この間の試料中心温度は所定の間隔で自動記録されている。

c) 試験結果の表示

コンクリートの練り上がり時の温度から、温度上昇が認められなくなるまでの増分を、本文では温度上昇量 K とよぶ。所定の測定期間を経過しても温度上昇が認められる場合、最終温度の決定には、 n 日および $(n+1)$ 日の試料中心温度をそれぞれ座標軸とする図を描き、一連の打点が図上の 45° 線と交差する値を最終温度とした¹⁶⁾。また、測定値を式(1)によって近似し、発熱速度の指標とみなすことのできる実験定数を γ 値とよぶ。

$$T = K(1 - \exp(-\gamma t)) \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 T ：断熱温度上昇 ($^\circ\text{C}$)、 K ：温度上昇量 ($^\circ\text{C}$)、

t ：経過時間 (日)、 γ ：実験定数

なお、式(1)は温度上昇測定結果を良好に近似できることが一般に認められているものであるが、温度上昇の開始時および材令4～5日における曲線の変化部がわずかながら誤差を生じやすい。しかし、高炉スラグ微粉末の反応性状を示す発熱速度に関する指標が得られ、検討に都合がよいので、式(1)における K および γ 値を用いた。ただし、本文に示す温度上昇曲線は、すべて実測値である。

また、この一連の実験を完了するには1年程度を要しているため、使用材料の変質と温度上昇測定装置の安定性の問題が懸念された。そこで実験の開始時に行った単位結合材量 320 kg/m^3 の置換率0%と高炉スラグ微粉末B4G2を用いた置換率55%の温度上昇を7か月後に再試験し、図-1に示す試験結果を得ており、試験の再

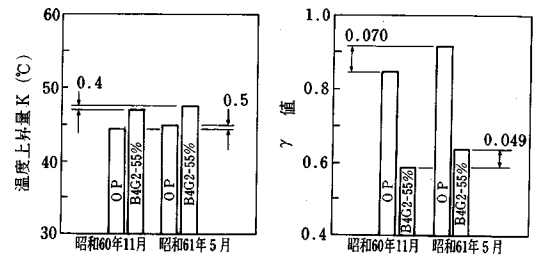


図-1 断熱温度上昇試験の再現性

現性は良好なものと判断された。

(3) 結合材の水和熱

断熱温度上昇試験に使用した3銘柄混合の普通セメントと高炉スラグ微粉末B4G2を所定の置換率で混合した結合材ペーストの水和熱を測定した。測定方法はJIS R 5203に規定する溶解熱方法に準じ、試験までの養生温度を変化させて試験を行った。すなわち、結合材ペーストを 20°C で練りまぜてガラス瓶に詰め密栓し、ただちに10, 20, 35, 50および 65°C の恒温水槽中に材令3日および7日まで保管した。所定材令に達した試料を取り出し、 20°C の恒温水槽に24時間保管して溶解熱試験の環境温度である 20°C に調整した。ここでは養生日数と試験材令とが1日相違しているが、養生材令で代表してよぶことにする。

(4) 微少熱量計による初期発熱性状

結合材の初期発熱性状は、水結合材比50%に相当する水量で、双子型微少熱量計によって測定した。測定環境の温度は20, 30および 40°C の3水準とし、48時間まで計測を行った。

(5) 高炉スラグ微粉末の水和率

前節に示した水和熱測定試料と同じものについて、高炉スラグ微粉末の水和率を選択溶解法¹⁰⁾によって試験した。すなわち養生材令3日および7日の試料をD-乾燥で水和を停止し、これを微粉砕して測定試料とした。サリチル酸2.5g、アセトン35cc、メチルアルコール15ccを混合した有機酸溶液を用い、0.5gの試料を 30°C の恒温槽で30分間攪拌して水和したスラグを溶解させ、1日静置した後ろ過した。この残分をメチルアルコールで十分に洗浄した後、 700°C で20分間強熱して秤量し、未水和スラグを定量した。水和率は試料中の高炉スラグ微粉末量に対する水和スラグ量の百分率であり、水和スラグ量はスラグ置換量と未水和スラグ量の差から計算した。なお、ポルトランドセメント中の C_3A 、 C_4AF および CaSO_4 もこの有機酸では溶解されないため、同一条件で養生した普通セメントペーストの不溶残分を測定して補正を行った。

(6) 結合材ペースト中の水酸化カルシウム量

高炉スラグ微粉末の水和反応を詳細に検討するため、D-乾燥後の水和率測定試料と同じものについて、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 量を熱分析によって測定した。450°C 近傍に生じる吸熱ピークは水酸化カルシウムの脱水によるので、このときの熱重量 (TG) 曲線からわかる重量の減少をもとにして水酸化カルシウム量を計算した。

6. 試験結果および考察

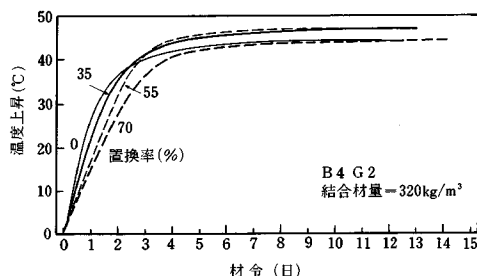
(1) 温度上昇に対する配合条件の影響

a) 置換率の影響

図—2は断熱温度上昇試験結果の代表例であり、単位結合材量 320 kg/m^3 、スラグ置換率 0~70 % の範囲のものである。置換率 55 % の範囲では高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの断熱温度上昇は、打込み直後では通常のコンクリートより小さいが、材令 3 日程度では大きくなる傾向が認められた。図—3は温度上昇量 K および実験定数 γ 値とスラグ置換率との関係を示したものである。単位結合材量 370 kg/m^3 の場合には、置換率の増大による温度上昇が顕著であるが、270 および 320 kg/m^3 の場合には、無添加の場合よりも 2.5~3.0°C 増加し、置換率の相違による差は明瞭ではなかった。置換率を 70 % にまで増大すれば普通セメント単味の場合と同等の温度上昇量となっている。一方、発熱速度はスラグ置換率の増大とともに直線的に減少した。

このような結果は太田ら¹³⁾および Wainwright ら¹⁵⁾の実験結果と同様であり、スラグ置換率の増大によって発熱速度の減少が認められるが、本実験に用いた高炉スラグ微粉末の場合、置換率を 70 % 程度以上にしなければ温度上昇量 K の抑制効果は現われなかった。

マッシュプであるが放熱の影響が無視できない壁状構造物のような場合、コンクリートに高炉スラグ微粉末を用いることによる発熱速度の減少と放熱の影響とが相乗的に作用し、部材の最高温度への到達時間が遅延する温度制御の効果が推察される。



図—2 断熱温度上昇試験の代表例

b) 単位結合材量の影響

図—4に温度上昇量に対する結合材量の影響を示す。単位結合材量 10 kg/m^3 当たりの温度上昇量は、普通セメント単味の場合約 0.9°C となった。この結果は、普通セメントを用いたコンクリートの単位セメント量 10 kg/m^3 当たり概略 1°C の温度上昇を生じるという¹⁷⁾一般的な値と一致している。

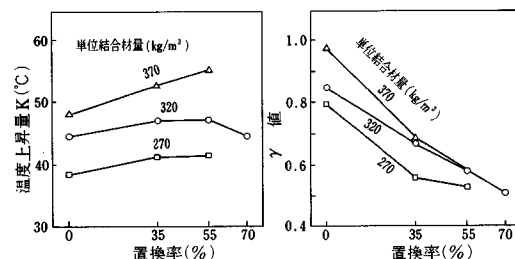
置換率 35 および 55 % の場合、単位結合材量 10 kg/m^3 の変化によってそれぞれ 1.1 および 1.4°C の温度上昇量が認められた。高炉スラグ微粉末を用いた本実験結果では、置換率 55 % までの範囲で単位結合材量が大きくなるほど温度上昇量が大きくなり、また発熱速度も大となる傾向が認められた。

(2) スラグの水和反応に関する検討

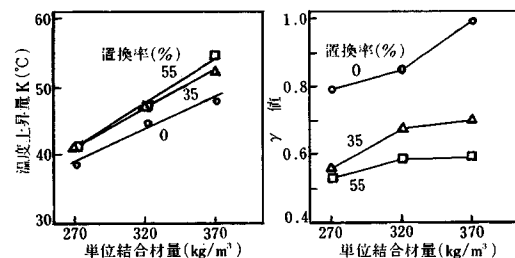
a) 水和熱に対する養生温度の影響

普通セメントの一部を高炉スラグ微粉末で置換した場合、コンクリートの発熱速度は小さくなるが、最終温度は大なることをさらに検討するため、コンクリートの試験に用いた結合材ペーストの水和熱を測定した。図—5はこの結果をスラグ置換率で、図—6は養生温度で整理したものである。

図—5に示すスラグ置換率に伴う結合材の水和熱の変化は、養生温度が 20°C および 10°C では森¹⁾および後藤ら⁶⁾の養生温度 20°C の実験結果と同様に、置換率の増加とともに直線的に減少することが認められる。しかし、養生温度が 35°C 以上では性状を異にし、材令 3 日および 7 日ともに置換率 35 % が実験の範囲で極大を示し、材令 7 日における置換率 55 % では普通セメントと同等



図—3 温度上昇量および γ 値に対する置換率の影響



図—4 温度上昇量および γ 値に対する単位結合材量の影響

程度になっている。置換率を70%とした場合には養生温度を高くしても水和熱の増大が認められない。

一方、図-6に示す水和熱に対する養生温度の影響は、普通セメントの場合養生温度の増大にほぼ比例して大きくなり、この増加の割合は10°Cの養生温度の変化によって5 cal/g程度である。高炉スラグ微粉末を用いた場合には、材令3日および7日ともに養生温度35°C程度を境にして、これより温度が低い範囲では10°Cの養生温度の変化について10 cal/g程度、温度が高い範囲では3.5 cal/g程度の割合で水和熱が大きくなっている。このように高炉スラグ微粉末を用いた結合材の発熱性状は、置換率70%の場合を除けば、10°Cから35°C程度の養生温度では水和熱の発生割合が普通セメント単味よりも大きくなることが認められたのである。

このような発熱性状は置換率50%について試験したRoyらの試験結果¹¹⁾とも一致している。刻々と環境温度が漸増するコンクリートの断熱温度上昇試験において、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの温度上昇量が置換しない場合よりも大きくなったのは、上述のように環境温度の上昇によって高炉スラグ微粉末の水和が促進

されるのが原因と考えられる。本実験で用いた普通セメントのように、広い温度範囲にわたって水和熱の温度依存性が一様なセメントについては、20°Cの養生温度による水和熱試験(JIS R 5203)結果でも、コンクリートの温度上昇性状を検討する参考資料になる。しかし、水和の温度依存性が大きい高炉スラグ微粉末の場合、養生温度を変えた水和熱試験を考慮する必要がある。

b) スラグの水和速度に対する養生温度の影響

高炉スラグ微粉末の添加による結合材の水和性状の変化を詳細に検討するため、微量熱量計による初期発熱速度を試験した。普通セメントの水和発熱は、接水直後の10分以内に発生する第1ピークの後、誘導期とよばれる発熱の少ない期間があり、接水後10~12時間程度でC₃Sの水和による第2ピークが現われる。

第1ピークの発生要因はC₃A、CaOなどの水和熱および吸着熱などが考えられているが、現在必ずしもこれらの区分は解明されていない。第1ピークに関する試験結果は省略するが、スラグの置換の有無にかかわらず、養生温度が大きいほどピークが高く、発熱速度が大で、ピーク発生時間も早くなる傾向があり、養生温度が高いほど水和反応が激しいことが示された。なお、高炉スラグ微粉末を置換した場合には、置換率が大きいほど第1ピークが減少する傾向が認められた。

図-7は第2ピークを示したものである。これからわかるように高炉スラグを用いた場合の第2ピークは、普通セメント単味の場合に比較して養生温度が低いほど遅延し、その発生時間は置換率にかかわらずほぼ一定である。これは養生温度40°C以上では高炉スラグ微粉末が普通セメントと同等の水和活性を有しているが、養生温度が低い場合には活性が低下していることを示している。スラグを置換したときの発熱速度曲線の形状が、普通セメント単味に比較して変化する時間は、20°Cで16時間、30°Cで12時間、40°Cで8時間程度であり、これらの時間では高炉スラグ微粉末の水和が進行しているものと推察される。

図-8は養生温度と高炉スラグ微粉末の水和率の関係を示したものである。これからわかるように養生温度10~20°Cの材令3日における水和率は約25%、20~35°Cでは反応が著しく促進されており、35~65°Cの範

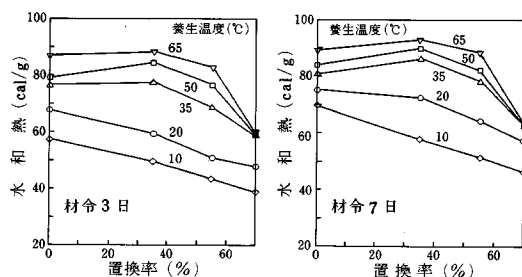


図-5 水和熱に対する置換率の影響

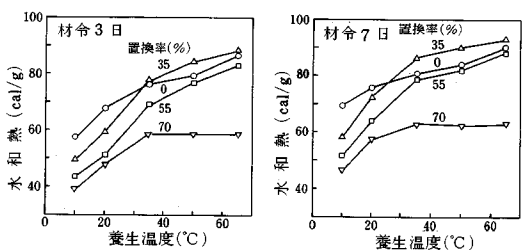


図-6 水和熱に対する養生温度の影響

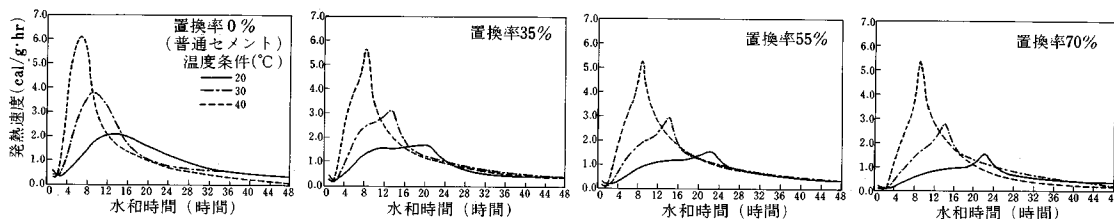


図-7 初期発熱速度に対する養生温度の影響

囲でもまた水和率の変化が緩慢となり、水和率は50%程度となる。材令7日になれば、35°C以下の全体にわたって水和率は養生温度に比例して増大するが、35°C以上では材令3日と同様に促進効果が小さく、スラグの水和率は50%程度にとどまっている。これらの結果は養生温度20°Cで行った近藤らの長期における結果¹⁰⁾と同等である。このように20~35°Cの温度範囲で、特に3日以後におけるスラグの水和は著しく養生温度に敏感であり、これがコンクリートの断熱温度上昇あるいは水和熱の増大現象の原因と考えられる。養生温度35°C以上でスラグの水和が促進されない理由は不明であるが、この結果は近田らが行った40°C養生のB種高炉セメントの強度が、7および28日ではほとんど変化しないこと¹⁸⁾と対応しているものと推察される。

c) スラグの水和に対する置換率の影響

図-8に示す結果から、高炉スラグ微粉末の水和率は、置換率が増加するほど減少する傾向が認められる。この結果は図-6に示した水和熱の試験結果と一致した傾向である。

セメント水和生成物である水酸化カルシウム量の測定結果を図-9に示す。ポルトランドセメントの水和によって生成される水酸化カルシウムの増大によって、pHが12程度以上になると、スラグの水和が開始されるといわれている。普通セメント単味の場合の水酸化カルシウム生成量は、養生温度および材令の増大によって増加していることがわかる。一方、高炉スラグ微粉末を置換した場合には、養生温度の増大によって水酸化カルシウム残存量が全体として減少傾向にあるとともに、スラグ置換率の増大によって明瞭に残存量が減少している。また材令による水酸化カルシウム残存量の差異が認められない。これは普通セメントの水和によって生成された水酸化カルシウムが、スラグの水和によって消費さ

れたことを示していると考えられる。

高炉スラグ微粉末のCaO/SiO₂は、その水和生成物であるCSHゲルのCaO/SiO₂に比較して小さいので¹⁹⁾、スラグは普通セメントの水和によって生成される水酸化カルシウムを消費しているものと考えられる。そこで、スラグを置換した場合の普通セメントから供給される水酸化カルシウム量は、普通セメントの分量に応じて供給されるものと仮定して、スラグによる水酸化カルシウムの消費量を式(2)によって推定した。

$$A = \{C \times (1 - r) - S\} / r \quad \cdots \cdots (2)$$

ここに、A：スラグ1gが消費する水酸化カルシウム量 (mg)

C：普通セメント1gが生成する水酸化カルシウム量 (mg)

S：置換率rの結合材1gの水和後に残存する水酸化カルシウム量 (mg)

r：結合材のスラグ置換率

この計算結果を図-10に示す。この結果は多少ばらついているようであるが、養生温度10~35°Cの範囲では、3日から7日の材令経過によって水酸化カルシウム消費量の増加が認められるものの、置換率による差は顕著ではない。しかし、養生温度が35°C程度以上では、水酸化カルシウム消費量は全体に増加の傾向を示すが、置換率の増加による消費量の低下が顕著である。置換率70%の場合の水酸化カルシウム残存量はきわめて少なく、アルカリ度が低下し、養生温度を大にしても水和が進行しないことも考えられる。しかし、置換率35%と55%においても消費量に著しい差が認められることから、高温域あるいは水酸化カルシウム濃度の低い領域におけるスラグの水和反応は、低温域とその機構が異なっている可能性も検討する必要がある。このような置換率による水酸化カルシウム消費量の相違は、35°C以上に認め

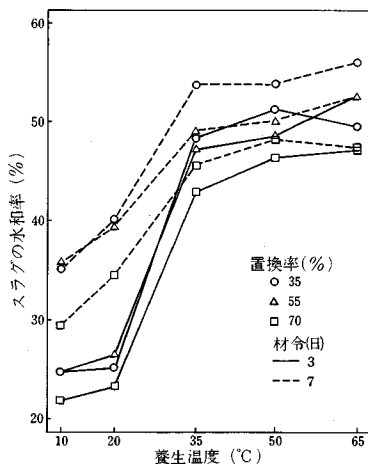


図-8 スラグの水和率に対する養生温度の影響

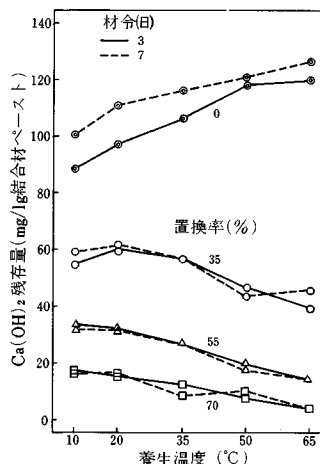


図-9 水酸化カルシウム残存量

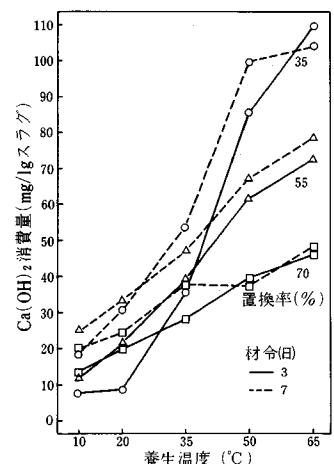


図-10 水酸化カルシウム消費量

られた養生温度に対する水和熱発生割合の低下と対応していると思われる。

(3) 温度上昇に対する高炉スラグ微粉末の品質の影響

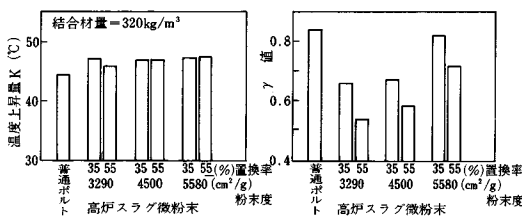
a) 高炉スラグ微粉末の粉末度の影響

図—11 は単位結合材量 320 kg/m^3 、高炉スラグ微粉末の置換率を 35 および 55 % とし、高炉スラグ微粉末の粉末度を変化させた場合の温度上昇量 K および γ 値を示したものである。高炉スラグ微粉末の粉末度が $3300 \text{ cm}^2/\text{g}$ から $5600 \text{ cm}^2/\text{g}$ に変化しても、温度上昇量への影響は大差ない結果である。和田らは 20°C の養生温度で水和熱を測定し³⁾、高炉スラグ微粉末の粉末度が粗いほどセメントの水和熱が減少する結果を得ている。しかし、コンクリートの温度上昇は環境温度の上昇による促進効果もあるため、粉末度の影響が現われにくいものと思われる。一方、図からわかるように発熱速度の指標になる γ 値は、粉末度が粗くなるほど小さくなり、この減少は置換率が高いほど顕著である。

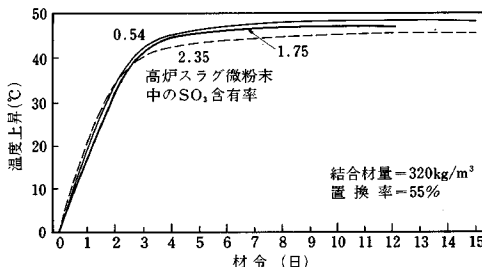
b) 石膏添加率の影響

図—12 は単位結合材量 320 kg/m^3 、置換率 55 % の配合で、石膏添加率を変えた場合の温度上昇試験結果を示したものである。高炉スラグ微粉末中の SO_3 含有率が增加するほど、温度上昇量は低減する傾向が認められるが、発熱速度には顕著な変化が認められない。温度上昇量の低下は森の水和熱試験結果¹⁾と一致した性状であり、また森¹⁾および魚本ら²⁰⁾の研究報告に示されているように強度の減少傾向と一致する。

図—13 は石膏の添加率を変えた場合の微少熱量計による発熱速度曲線を示したものである。第 1 ピークの表



図—11 スラグの粉末度による発熱性状の相違



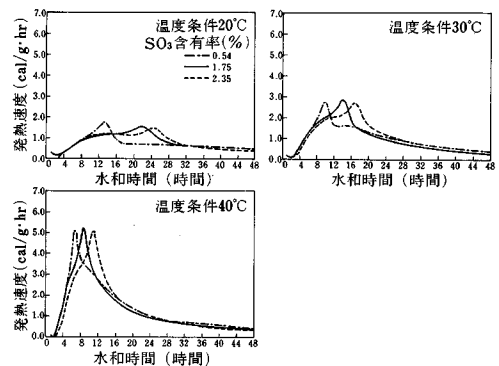
図—12 石膏添加率の影響

示は省略しているが、 SO_3 含有率の増大によって第 1 ピークの時間が早くなるとともにこのときの発熱速度は減少し、養生温度の影響は小さくなった。また、第 2 ピークの発生時間を見掛け上遅延する傾向を示すが、ピークの大きさで示される発熱速度はほとんど変化していない。

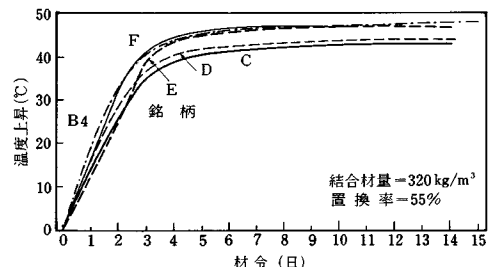
普通セメント単味における SO_3 含有率は 2.07 % であるので、高炉スラグ微粉末を 55 % 置換した結合材中の SO_3 含有率は、B4G0、B4G2 および B4G3 の場合それぞれ 1.23 %、1.89 % および 2.22 % となっている。一方普通セメントの分量に対する割合は、それぞれ 2.73 %、4.20 % および 4.93 % である。高炉スラグ微粉末における石膏の添加が発熱性状に対する影響を明確にするためには、普通セメントに対する SO_3 の緩結作用によるもので、スラグの水和に関係しないものであるか、セメントクリンカー、石膏、スラグ系の水和の相互作用に起因するものかを明らかにし、高炉スラグ微粉末における石膏添加量の影響を解明する必要がある。

c) 高炉スラグ微粉末の銘柄の影響

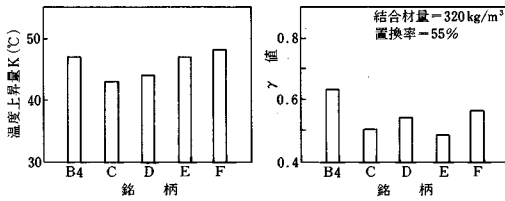
図—14 は単位結合材量 320 kg/m^3 、置換率 55 % の条件で高炉スラグ微粉末 5 銘柄の発熱性状を比較したものである。図—15 に温度上昇量 K および γ 値を示す。同一配合条件のもとにおける温度上昇量 K は $43.1 \sim 48.1$ の範囲にあり、銘柄間の差は 5°C で、 γ 値は $0.486 \sim$



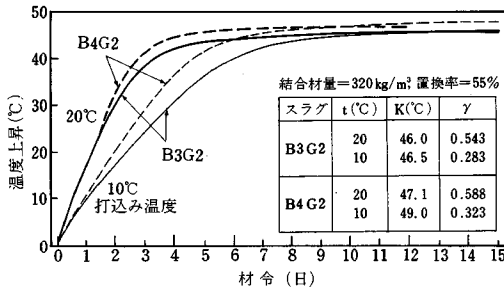
図—13 初期発熱速度に対する石膏添加の影響



図—14 高炉スラグ微粉末の銘柄の影響



図—15 スラグによる発熱性状の相違



図—16 打込み温度の影響

0.635 の範囲にあって差は約 0.15 である。高炉スラグ微粉末の発熱性状に影響する品質要因は、塩基度、粉末度、 SO_3 含有率などが考えられている。本実験に用いた試料数が少ないので要因分析を行うことはできないが、高炉スラグ微粉末の粉末度は概略 4 000～4 500 cm^2/g でこの影響を無視し、塩基度および SO_3 含有率に着目すれば、温度上昇量の高い B4、E および F の塩基度は 1.87～1.94 で他よりも高い方のグループにあり、発熱速度の指標 γ 値の高い B4、D および F は SO_3 含有率が 1.75～2.20 % で、他よりも高い方のグループにある。

(4) 温度上昇に対する打込み温度の影響

単位結合材量 320 kg/m^3 、置換率 55 % の配合の打込み時のコンクリート温度を 20°C および 10°C としたときの温度上昇試験結果を図—16 に示す。粉末度が 4 500 cm^2/g の場合、コンクリートの打込み温度を 20°C から 10°C に下げると、温度の絶対値は当然低下するが温度上昇量 K は 47.1°C から 49.0°C へ約 2°C 上昇した。粉末度 3 300 cm^2/g の場合は 46°C から 46.5°C へ 0.5°C の増大が認められた。このように粉末度が粗い方が温度上昇が抑制されている。発熱速度の指標は粉末度 4 500 cm^2/g の場合、打込み時の温度の低下によって 0.588 から 0.323 へ、粉末度 3 300 cm^2/g の場合は 0.543 から 0.283 へ、いずれの粉末度においても同等の減少を示している。

7. 結 論

高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの断熱温度上昇および結合材の水和および初期発熱性状などを試験し

た本実験結果から、次のことがらが結論として得られたと考えられる。

(1) 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの断熱温度上昇量は、置換率によっては普通セメントを用いた場合よりも大きくなることもあるが、発熱速度は置換率が大きくなるほど減少する傾向が認められる。

(2) 養生温度を変化させた溶解熱法による水和熱試験においては、普通セメントの水和熱は養生温度に比例して直線的に増大する。しかし、高炉スラグ微粉末を用いた結合材の水和熱は、35°C 程度以下では養生温度の変化による水和熱の増大割合が普通セメントの場合よりも大である。特にスラグ置換率 35 % の場合、材令 3 日以降における水和熱は、絶対値においても普通セメントの値以上になった。

このようなスラグの水和発熱性状は、スラグを置換したコンクリートの断熱温度上昇が必ずしも小さくならないことの原因となっている。

(3) スラグ置換率 70 % の断熱温度上昇量は、普通セメントを用いた場合と同等程度に低下した。このことはスラグ置換率 70 % の結合材の水和熱が、養生温度を高くして水和反応を促進しても水和熱の増大が認められないことに対応し、スラグの水和率には大きな変化はないが、スラグの単位量が消費する水酸化カルシウム量は著しく低下することが認められた。

(4) 微少熱量計による初期発熱性状から、高炉スラグ微粉末の水和は 20°C で 16 時間、30°C で 12 時間、40°C で 8 時間程度で開始されていると推定される。またスラグの水和は特に材令 3 日以後で養生温度に敏感となる。水和率はその置換率によって若干変化するが、養生温度 20°C の材令 3 日および 7 日では 25 % および 40 % 程度である。養生温度 35°C 以上では、材令 3 日から 7 日で 45～55 % 程度に達する。

(5) 普通セメントペースト硬化体中の水酸化カルシウム量は、養生温度および材令の増大によって増加する。しかし、スラグを置換した場合には養生温度の増大とともにこれが減少し、また材令が進行しても水酸化カルシウムの生成残存量の変化が認められず、スラグの水和反応によって水酸化カルシウムが消費されていることがわかった。スラグの単位量が消費する水酸化カルシウム量は、実験の範囲で置換率を大きくするほど低下することが認められた。

(6) 高炉スラグ微粉末の粉末度を約 3 300 cm^2/g から 5 600 cm^2/g に変化させても、温度上昇量への影響はほとんど認められないが、粉末度が粗いほど発熱速度は小となる傾向が認められた。この効果は、コンクリートの打込み温度を下げた場合にさらに顕著に現われた。

(7) 高炉スラグ微粉末中の SO_3 含有率が大きいほ

ど、最終温度は低下する傾向が認められた。

(8) 単位結合材量 320 kg/m^3 、スラグ置換率 55 % の配合による市販の高炉スラグ微粉末 5 銘柄を用いた場合の温度上昇量は、 20°C の打込み温度の場合約 $43 \sim 48^\circ\text{C}$ の範囲にあり、一般に塩基度の異なるものほど温度上昇量が異なる傾向が認められた。また、発熱速度の指標となる γ 値は $0.49 \sim 0.64$ の範囲であった。

参 考 文 献

- 1) 森 仁明：高炉セメントの水和熱、強度に及ぼすスラグ配合量、セメント粉末度、セッコウ添加量などの影響について、セメント技術年報，Vol. 13, 1959.
- 2) 花田光雄・宮入英彦：高炉セメントに関する研究一主としてセッコウの影響について、セメント技術年報，Vol. 16, 1962.
- 3) 和田定雄・井川 健：高炉セメントの品質に及ぼすスラグ粉末粒度構成の影響，セメント技術年報，Vol. 20, 1966.
- 4) 沼田晋一・衣川英明：高炉スラグ微粉末の水和熱と諸特性，土木学会「高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム」論文集，1987. 3.
- 5) Totani, Y., Saito, Y., Kageyama, M. and Tanaka, H. : The Hydration of Blast Furnace Slag Cement, 5th International Congress on Chemistry of Cement, Paris, 1980.
- 6) 後藤一夫・花田光雄・宮入英彦：高炉セメントに関する研究一主としてクリンカーの化学成分の影響，セメント技術年報，Vol. 15, 1961.
- 7) 杉 正・山崎八郎：LNG 地下式貯槽のコンクリート工事，コンクリート工学，Vol. 22, No. 2, 1984. 2.
- 8) 加島 聡：本四連絡橋とコンクリート技術，セメントコンクリート，No. 443, 1984. 1.
- 9) 伊藤秀敏・藤木洋一：高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートについて，土木学会「高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム」論文集，1987. 3.
- 10) 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, 1969. 2.
- 11) Wu, X., Roy, D.M. and Langton, C. A. : Early Stage Hydration of Slag-Cement, Cement & Concrete Research, Vol. 13, No. 2, 1983.
- 12) 國府勝郎・村田芳樹・阿部立実：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの断熱温度上昇，土木学会「高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム」論文集，1987. 3.
- 13) 太田 実・小野金造・佐取一男：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの品質に関する一試験，土木技術資料，Vol. 19, No. 2, 1977. 2.
- 14) 鈴木徳行・近田孝夫・長尾之彦：高炉スラグ・高炉セメントを使用した RCD コンクリートの基本性状，セメント技術年報，Vol. 38, 1984.
- 15) Wainwright, P. J., Numata, S. and Al-Kaisi, F. A. : Properties of Slag Cement Concretes Subjected to Adiabatic Temperature Rise, 土木学会「高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム」論文集，1987. 3.
- 16) 柳田 力：マスコンクリートにおける上昇温度の実用的推定方法，土木技術資料，Vol. 11, No. 4, 1969. 4.
- 17) 平賀友晃・倉林 清：コンクリートの断熱温度上昇特性に関する既往の研究成果について，コンクリート工学協会「マスコンクリートの温度応力発生メカニズムに関するコロキウム」論文集，1982. 8.
- 18) 近田孝夫・阪本好史・長尾之彦：高炉スラグ微粉末を添加したモルタル・コンクリートの諸性状，土木学会「高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム」論文集，1987. 3.
- 19) 戸谷陽一・斉藤 豊・田中弘文：高炉スラグの水和反応と水和機構，第 1 回セメント協会研究所討論会要旨集，1982. 2.
- 20) 魚本健人・小林一輔・嶋 文雄：コンクリート混和材としての高炉水砕スラグ粉末の品質がコンクリートの圧縮強度ならびに乾燥収縮に及ぼす影響，コンクリート工学，Vol. 17, No. 5, 1979. 5.

(1987. 7. 24・受付)