

高炉スラグ高微粉末を用いた低発熱 高強度コンクリート

堺 孝司¹・渡辺 宏²・下林清一³

¹正会員 工博 北海道開発局開発土木研究所 材料研究室室長 (〒062 札幌市豊平区平岸1-3)

²正会員 北海道開発局開発土木研究所 材料研究室副室長 (〒062 札幌市豊平区平岸1-3)

³日鐵セメント株式会社 研究開発部 部長 (〒060 室蘭市仲町64)

高炉スラグ高微粉末、シリカフューム、高性能AE減水剤および低熱タイプのセメントを用いたコンクリートの基礎的な発熱・強度特性について広範な検討を行った。その結果、これらの材料が有する性能を適切に発揮させることで、初期材齢においても著しく高強度となる低発熱高強度コンクリートの製造が可能であることが明らかとなった。また、このコンクリートは低温環境においても従来のコンクリートより著しく高強度となることも示した。これら低発熱性および高強度発現のメカニズムについて、水和生成物、細孔構造及び結合水量によって包括的に説明した。

Key Words: adiabatic temperatur rise, Admixtures, blast furnace slag, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, carbonation, combined water content, concrete, freeze and thaw resistance, high strength, porosity, shrinkage.

1. まえがき

これまで高炉スラグ、フライアッシュおよびシリカフュームなどは、潜在水硬性やポゾラン活性を有することからコンクリートの混和材として広く用いられてきた。高炉スラグとフライアッシュは、一般にセメントにブレミックスした形で用いられている。また、欧米の一部ではシリカフュームを混和したセメントも市販されているようである。これらの混和材は何れも産業副産物であり、これまで省資源・省エネルギーの観点からその有効活用が図られてきた。近年、地球環境問題が深刻になってきたことから、大量の資源を使い捨てにする浪費型の産業社会を循環型にすることが強く求められるようになり、いろいろな試みがなされつつある。この意味では、コンクリート技術は一步先んじていたとも言える。

一方、これら混和材は、コンクリートに対する高度な要求性能を実現するための材料としての役割りが重要となってきた。これら混和材の利用がこのように一般化してくると、製造側はこれらが産業副産物であるというよりは、コンクリートの性能を変える重要な一つの材料であると認識するようになり、実際高付加価値をつけるための努力がなされている。

混和材に関する研究は古くから行われてきたが、情報の集積という点で、CANMET/ACIによる国際會議^{1)~5)}が大きな役割りを果してきた。

日本における高炉セメントの歴史は古く、大正時代の初期まで遡る⁶⁾。1994年には、全セメント生産量の約21%が高炉セメントとなっている⁷⁾。また、高炉スラグの生産量は、約2300万tonでその内約63%がセメント用混和材として用いられている⁷⁾。このような実績に基づいて、土木学会の「高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの設計施工指針(案)」⁸⁾が制定されたのは1988年のことである。ちなみに、この指針(案)の基礎となった資料編では、532編の論文が引用されている。この指針(案)は現在改訂作業が進められている。また、日本建築学会では、1992年に「高炉スラグ微粉末の技術の現状」⁹⁾に関するとりまとめを行っている。

上述した多くの既往の研究から、高炉スラグをコンクリートの混和材として用いることの利点として、単位水量の低減、粉末度の大きいものにおけるブリーディングの抑制、長期材齢における強度増進、セメントに対する置換率の増加による水和熱の抑制、水密性・耐久性の向上、アルカリ骨材反応の抑制などが明らかにされている。しかしながら、これまで

表-1 セメントの物理的性質

セメントの種類	比重	比表面積(ブレーン)(cm ² /g)	凝結			圧縮強さ(kgf/cm ²)				水和熱(cal/g)		
			水量(%)	始発(h-m)	終結(h-m)	3日	7日	28日	91日	7日	28日	91日
中庸熱ポルト	3.21	3,310	29.2	2-30	3-50	127	172	350	430	65	75	85
低熱ポルト	3.24	3,450	27.6	2-54	4-05	68	105	327	561	51.5	66.2	76.0

表-2 セメントの化学成分および鉱物組成

セメントの種類	化 学 成 分 (%)												鉱 物 組 成 (%)			
	ig-loss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O	C _l	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
中庸熱ポルト	0.5	0.0	23.1	4.2	3.6	64.1	1.8	2.4	0.17	0.32	0.38	0.004	43	34	5	11
低熱ポルト	0.7	0.2	25.2	3.6	3.7	62.6	0.9	2.0	0.17	0.40	0.43	0.003	28	51	3	11

用いられてきた高炉スラグの粉末度は、ブレーン比表面積で4,000cm²/g前後のものがほとんどであり、上述した土木学会指針(案)もその適用範囲を粉末度が2,750～6,000cm²/gのものとしている。

前述したように、コンクリートの性能に対する要求は益々高度化している。コンクリートの性能は、一般に流動性、発熱性、強度、体積変化、各種の作用に対する耐久性によって評価される。高流動コンクリートに関する研究は近年特に活発に行われており¹⁰⁾高炉スラグ微粉末も利用されている。また、構造物の大型化に伴ない、低発熱コンクリートや高強度コンクリートに関する研究も盛んに行われている。例えばビーライト系の低発熱セメントも開発されている¹¹⁾。建設省の総合技術開発プロジェクト¹²⁾では高性能(AE)減水剤を用い、低水結合材比の超高強度コンクリートを実現している。

しかしながら、これらのコンクリートにはそれぞれ大きな問題が残されている。増粘剤系以外の高流動コンクリートおよび低水結合材比による高強度コンクリートは結合材の量が多くなるのが一般的である。したがって、発熱が著しいものとなる。また、ビーライト系コンクリートは初期強度発現性に劣る。このように、一般にコンクリートの性能における高強度と低発熱は相反する性質であり、これまでのコンクリート技術ではこの両方の特性を有するコンクリートの開発は困難とされてきた。著者らは、これまで、低発熱と高強度という二律背反的な要求を満足させるコンクリートの開発を試み、これらの要求の実現は必ずしも不可能でないことを示してき

た^{13)～15)}。しかしながら、これまでの研究は、必ずしも可能な性能の極限まで踏み込んだものではなく、更なる検討が必要であった。また、低発熱性と高強度発現のメカニズムに関して十分な説明がなされていなかった。

このような背景に基づいて、本研究では、より高性能な低発熱・高強度コンクリートの開発に向けて、高炉スラグ高微粉末、シリカフューム、中庸熱ポルトランドセメント、および低熱ポルトランドセメントを用いたコンクリートの発熱・強度特性および強度発現と組織構造の関係などについて詳細な検討を行った。本論文はそれらの結果について述べるものである。

2. 実験概要

(1) 使用材料

セメントは、中庸熱ポルトランドセメントおよび低熱ポルトランドセメントを用いた。各セメントの物理的性質および化学成分・鉱物粗成を、それぞれ表-1および表-2に示す。

高炉スラグ微粉末は、ブレーン比表面積(以後、スラブ粉末度と呼ぶ)で8,690cm²/gおよび16,120cm²/gの2種類を用いた。表-3にその物理的性質および化学成分を示す。また、図-1にその粒度分布を示す。

石膏は二水石膏を用い、SO₃は、結合材に対して内割で4%添加した。すなわち、添加量はセメントに含んでいる石膏と新たに添加した石膏を合わせたものである。なお、X線回折によるエトリンガイトの

表-3 高炉スラグ微粉末の物理的性質および化学成分

比表面積 (ブレーン) (cm ² /g)	平均粒径 (μm)	比重	化 学 成 分 (%)								
			ig-loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	塩基度
8,690	2.8	2.90	0.2	34.2	15.0	0.6	41.7	6.2	0.9	0.3	1.84
16,120	1.6	2.87	0.3	33.9	15.1	0.8	41.4	6.2	0.9	0.3	1.85

表-4 細骨材試験結果

種別	比重	吸水率 (%)	単位容積質 量(kg/m ³)	実績率 (%)	洗い損失 量(%)	有機 不純物	安定性試験 損失量(%)	塩分含有 量(%)	粒 度 分 布(残留率%)					粗粒率	
									5.0	2.5	1.2	0.6	0.3		
樽前産 海砂	2.68	1.17	1,780	67.1	0.37	合格	0.3	0.000	0	6	30	56	83	92	2.67

表-5 粗骨材試験結果

種別	粗骨材の 最大寸法 (mm)	比重	吸水率 (%)	単位容積質 量(kg/m ³)	実績率 (%)	洗い損失 量(%)	すりへり 損失量(%)	安定性試験 損失量(%)	粒 度 分 布(残留率%)					粗粒率
									25	20	15	10	5	
見晴産 碎石	25	2.68	1.58	1,560	58.1	0.25	11.3	0.7	0	23	47	74	100	6.97

表-6 シリカフュームの物理的性質および化学成分

比表面積 (B E T法) (cm ² /g)	平均粒径 (μm)	比重	かさ 密度 (kg/m ³)	化 学 成 分 (%)							
				ig-loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
200,000	0.15	2.2	300	0.37	98.7	0.30	0.01	0.14	0.01	0.09	0.01

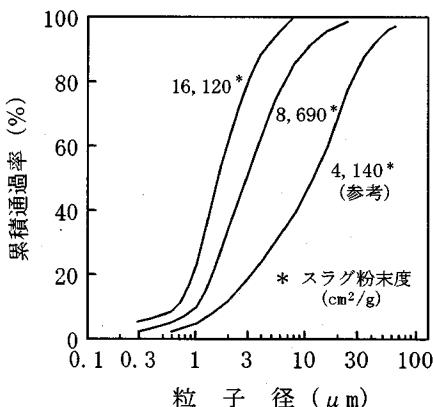


図-1 スラグの粒度分布

ピーク強度の計測に関しては、S₀₃として2%と6%の場合も検討した。

骨材は、苦小牧市樽前産の海砂と小樽市見晴産の碎石を用いた。表-4および表-5に、細骨材および粗骨材の各種試験結果を示す。

シリカフュームは、粉末度が200,000cm²/gのもの

を用いた。表-6にその物理的性質および化学成分を示す。

高性能AE減水剤は、芳香族アミノスルホン酸系高分子化合物を主成分とする試作品を用いた。合わせて、空気量調整のためのAE助剤を用いた。なお、高性能AE減水剤は、コンクリートが材料分離を起さない範囲で最大量を用いた。

(2) コンクリートの製造および配合

コンクリートの練混ぜは、容量100lのパン型強制練りミキサを用い、練混ぜ時間は結合材および細骨材投入後1分、加水後3~12分、粗骨材投入後3分とした。コンクリートの目標スランプおよび目標空気量は、それぞれ8±1cmおよび3.5±1%とした。コンクリートの練混ぜ温度は20°Cとし、養生温度は20°C、5°Cおよび断熱温度とした。養生は、供試体作製直後から脱型までの1~2日間を封かん養生とし、その後所定の材齢まで水中養生を行った。

表-7に、コンクリートの配合および養生温度を示す。水結合材比(W/B)は、20%，25%，30%，35%の4

表-7 コンクリートの配合および養生温度

水結合 材比 (%)	空気量 (%)	セメン トの 種類 (cm ² /g)	スラグ 粉末度 (%)	スラグ 置換率 (%)	石膏 添加率 (%)	シリカ フューム 置換率 (%)	高性能AE 減水 剤 添加 率 (%)	細骨 材率 s/a (%)	単位 量 (kg/m ³)						養生
									水 W	結合材 B	細骨材 S	粗骨材 G	高性能AE 減水剤 (kg)	A E 助 剤 (ml)	
35	3.5	中庸熱	8,690	60	0	1.9	42	113	323	833	1,158	6.14	29.1	20°C	
			16,120	50	1.9	1.9		115	329	828	1,144	6.25	52.6	20°C, 5°C	
		低熱	8,690	10	2.5	1.9		117	334	822	1,139	8.35	66.8	20°C	
			16,120	1.9	2.5	1.9		117	334	822	1,142	6.35	53.4		
			8,690	2.5	2.5	2.5		117	334	822	1,139	8.35	66.8		
	3.0	中庸熱	8,690	60	0	2.2	41	108	360	812	1,171	7.92	43.2	20°C, 5°C, 断熱	
			16,120	50	2.2	2.2		108	360	809	1,166	7.92	36.0		
		低熱	8,690	10	2.8	2.8		109	363	806	1,163	10.16	72.6	20°C, 断熱	
			16,120	2.2	2.8	2.8		109	363	806	1,166	7.99	36.3	20°C, 5°C	
			8,690	4	2.8	108		360	809	1,166	10.08	72.0	20°C, 断熱		
25	2.5	中庸熱	8,690	60	0	2.3	40	107	428	774	1,163	9.84	85.6	20°C	
			16,120	50	2.3	2.3		106	424	772	1,163	9.75	84.8	20°C, 5°C	
		低熱	8,690	10	3.0	3.0		107	428	769	1,158	12.84	85.6	20°C	
			16,120	2.3	3.0	2.3		104	416	780	1,171	9.57	70.7		
			8,690	10	3.0	3.0		105	420	774	1,168	12.60	84.0		
	2.0	中庸熱	8,690	60	2.5	2.5	39	99	495	740	1,163	12.38	49.5	20°C, 5°C	
			8,690	50	2.5	2.5		101	505	734	1,155	12.63	50.5	20°C	

種類とした。また、高炉スラグの置換率は、50%と60%の2種類とし、シリカフュームの置換率は10%とした。

(3) 検討項目

a) 単位水量

単位水量に及ぼすスラグ粉末度およびセメントの種類の影響について検討した。

b) 圧縮強度

圧縮強度試験は、 $\phi 10 \times 20\text{cm}$ の供試体を用い、JIS A1108-1993に準拠して行った。試験材齢は、3日、7日、28日および91日とした。なお、断熱養生供試体は、コンクリート打設直後から、断熱温度上昇試験のコンクリート温度と同じ温度に制御できる装置により水中で養生した。

c) 断熱温度上昇

断熱温度上昇試験の供試体寸法は $\phi 44 \times 29\text{cm}$ であり、試験装置は空気循環式のものを用いた。なお、終局温度上昇量は材齢7日の温度上昇量とした。

d) モルタル簡易断熱温度上昇

モルタルの配合は、コンクリートの配合から粗骨材を除いたものとした。モルタルの練混ぜは、容量20lのモルタルミキサを用い、練混ぜ時間は全材料投入後低速（自転回転数:160rpm）および高速（自転回転

数:216rpm）とも3分とした。モルタル簡易断熱温度上昇試験は、断熱材で囲った $\phi 22 \times 20\text{cm}$ の容器にモルタルを入れ、その中心に埋設した白金測温抵抗体（精度:0.03°C）・精密温度計（精度:0.01°C）を用いて行った。測定間隔は1分間とした。なお、用いた白金測温抵抗体は、白金素子の焼き鈍し、リード線端子の金メッキ、および4線式結線の採用などにより0.03°Cの精度が保証されている。

e) 細孔構造

コンクリート中のセメントペースト硬化体の細孔分布の測定は水銀圧入法により行った。測定に用いた試料は、圧縮強度試験終了後の供試体内部のコンクリートを5~2.5mmになるように破碎およびふるい分けし、アセトン溶液中で20分間攪拌、洗浄した後D-dryで3日間乾燥させて作製した。

f) 結合水量

コンクリート中のセメントペースト硬化体の結合水量の測定は熱質量分析(110°Cと700°Cの質量変化率の測定)により行った。

g) Ca(OH)₂量

コンクリート中のセメントペースト硬化体のCa(OH)₂量は、示差熱分析、すなわち450°C付近のDTA吸熱ピーク面積を測定し、検量線より求めた。

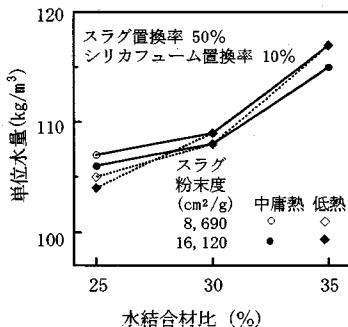


図-2 単位水量と水結合材比の関係

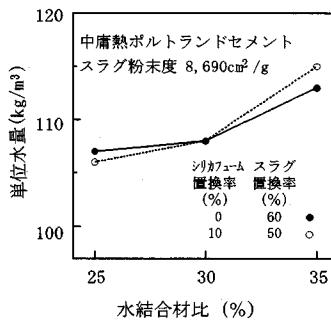


図-3 単位水量に及ぼすシリカフューム置換率の影響

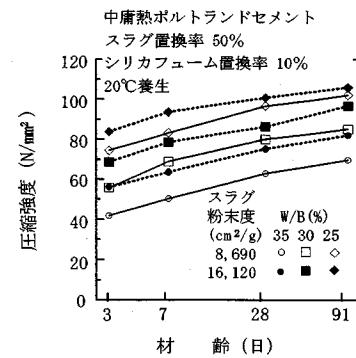


図-4 圧縮強度に及ぼすスラグ粉末度の影響

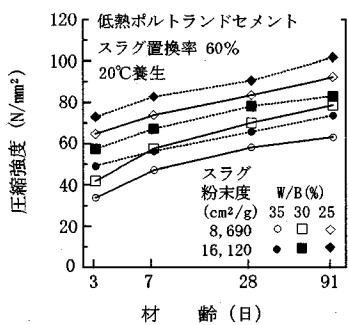


図-5 圧縮強度に及ぼすスラグ粉末度の影響

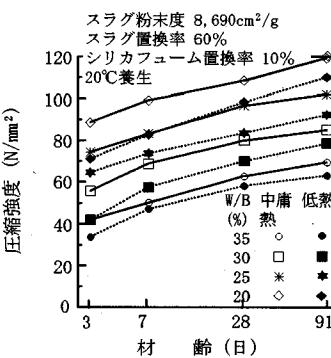


図-6 圧縮強度に及ぼす水結合材比の影響

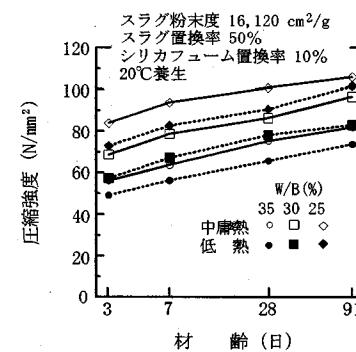


図-7 圧縮強度に及ぼすセメントの種類の影響

h) X線回折によるエトリンガイトの半定量分析

コンクリート中のセメント硬化体のX線回折によるエトリンガイトの半定量分析¹⁶⁾を行った。

i) SEM観察およびEDSによる化学成分の定量分析

コンクリート中の結合材硬化体のSEM観察およびEDSによる化学成分の定量分析を行った。なお、EDS分析は、コンクリートの基本配合から粗骨材を除いたモルタルを用いて行った。

j) 乾燥収縮ひずみ

コンクリートの乾燥収縮ひずみの測定は、 $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ の供試体を用いて、コンパレーターにより温度20℃および相対湿度60%の環境下で行った。

k) 凍結融解抵抗性

コンクリートの凍結融解試験は、 $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ の供試体を用い、土木学会規準JSCE-G 501-1986に準拠して行った。試験開始材齢は28日とした。

l) 炭酸化

コンクリートの炭酸化促進試験は、 $\phi 10 \times 20\text{cm}$ の供試体を用いて、温度30°C、相対湿度60%、およびCO₂濃度10%の環境下で行った。試験開始材齢は28日とした。フェノールフタレン溶液による炭酸化深さは、

試験開始後、2, 4, 8, 13および26週で測定した。また、透過法による顕微鏡観察も行った。

3. 実験結果および考察

(1) 単位水量

図-2および図-3は、単位水量と水結合材比の関係を示す。水結合材比が小さくなると、添加できる高性能AE減水剤の量も増加し、その結果単位水量は著しく減少し、表-7に示すように水結合材比が35%と20%の場合の単位水量の差は最大で約16kg/m³にも上った。しかしながら、スラグ粉末度、シリカフュームの有無、およびセメントの種類が単位水量に及ぼす影響は比較的少なく、最大で数kg/m³であった。シリカフュームは、水結合材比が25%の場合に、若干単位水量を少なくすることに寄与したと見ることができる。実際、シリカフュームを用いた場合、コンクリートの性状は良くなり、コンクリートの練混ぜ時間は、シリカフュームを用いた場合には8分15秒、これに対して用いない場合には14分30秒であった。

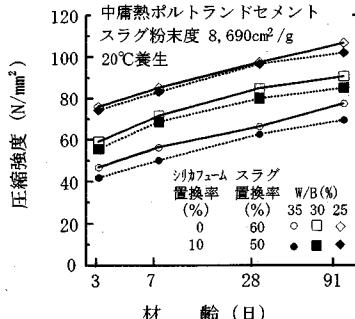


図-8 圧縮強度に及ぼすシリカフューム置換率の影響

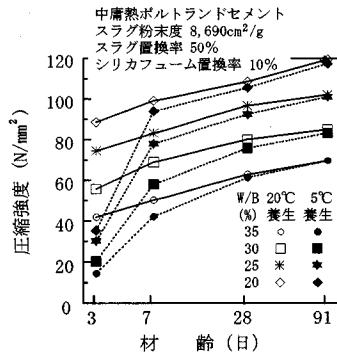


図-9 圧縮強度に及ぼす養生温度の影響

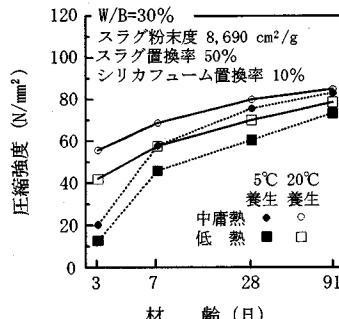


図-10 圧縮強度に及ぼす養生温度の影響

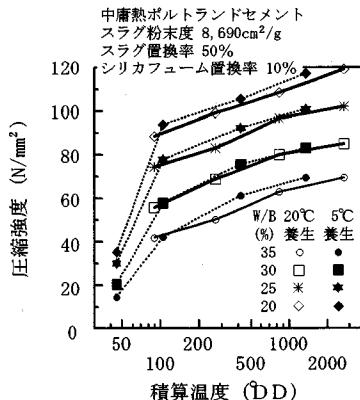


図-11 圧縮強度と積算温度の関係

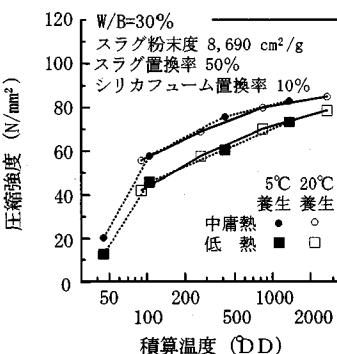


図-12 セメントの種類別による圧縮強度と積算温度の関係

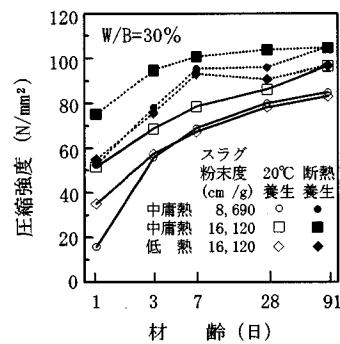


図-13 断熱養生下における圧縮強度と材齢の関係

(2) 圧縮強度

図-4および図-5は、中庸熱ポルトランドセメントおよび低熱ポルトランドセメントを用いたコンクリートの圧縮強度と材齢の関係を、スラグ粉末度および水結合材比を変数として表わしたものである。何れの場合も、スラグ粉末度が大きい程、また水セメントが小さい程、圧縮強度は増加した。材齢3日における最大圧縮強度は 83.8 N/mm^2 となった。

図-6は、スラグ粉末度が $8,690 \text{ cm}^2/\text{g}$ の場合の圧縮強度と材齢の関係を、水結合材比とセメントの種類を変数として表わしたものである。何れの水結合材比においても、中庸熱ポルトランドセメントを用いたものが、低熱ポルトランドセメントを用いたものより大きな強度発現となった。図-7に示すように、スラグ微粉末が $16,120 \text{ cm}^2/\text{g}$ の場合もそれらの関係は同じである。材齢91日における最大圧縮強度は、水結合材比が20%の場合で 119 N/mm^2 となった。

ここで得られた圧縮強度に関する特徴は、初期強度発現が著しく大きいことと、材齢の経過に伴なう強度発現がほぼ直線的に増大することである。これらの強度発現メカニズムに関する考察は後述する。

図-8は、圧縮強度に及ぼすシリカフュームの影響を、水結合材比を変数として示したものである。圧縮強度は、シリカフュームを用いた場合の方が用いない場合より小さくなつた。しかしながら、明らかにそれらの差は水結合材比の低下とともに小さくなっている。

図-9は、中庸熱ポルトランドセメントを用いた場合の圧縮強度に及ぼす養生温度の影響を、水結合材比を変数として示したものである。養生温度が 5°C の場合、材齢3日における圧縮強度は 20°C 養生の場合と比べて著しく小さくなつたが、材齢7日までの間に極めて大きな強度の回復があり、材齢91日では 20°C 養生の場合とほぼ同じ強度発現となつた。これらの傾向は、水結合材比が小さいほど顕著である。養生温度が 5°C の場合の材齢3日における圧縮強度は、水結合材比が35%および20%においてそれぞれ 14.5 N/mm^2 および 35.2 N/mm^2 であり、通常のコンクリートと比べると著しく高性能であるといえる。図-10は、低熱ポルトランドセメントを用いた場合の圧縮強度に及ぼす養生温度の影響を中庸熱ポルトランドセメントを用いた場合との比較において示したものである。

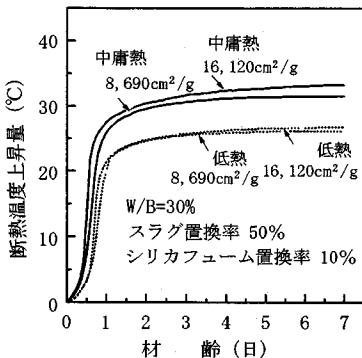


図-14 断熱温度上昇量に及ぼすスラグ粉末度及びセメントの種類の影響

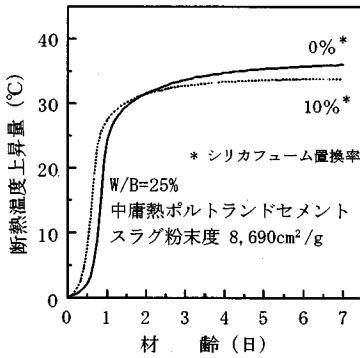


図-15 断熱温度上昇量に及ぼすシリカフューム置換率の影響

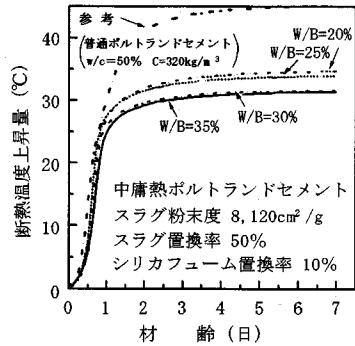


図-16 断熱温度上昇量に及ぼす水結合材比の影響

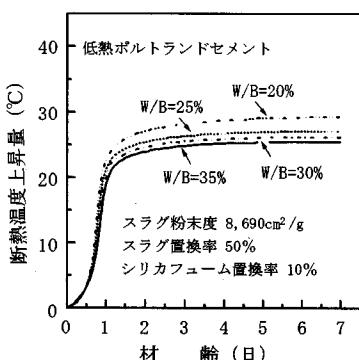


図-17 断熱温度上昇量に及ぼす水結合材比の影響

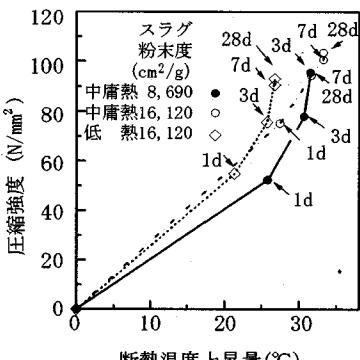


図-18 圧縮強度と断熱温度上昇量の関係

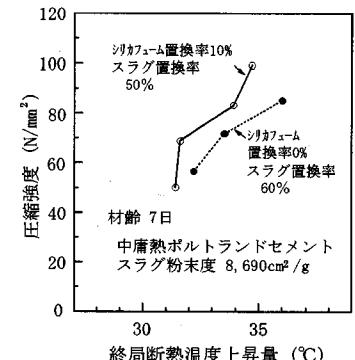


図-19 圧縮強度と終局断熱温度上昇量の関係に及ぼすシリカフュームの影響

図-11は、圧縮強度と積算温度との関係を、水結合材比と養生温度を変数として表わしたものである。図から、積算温度によって圧縮強度を評価できることがわかる。図-12に、セメントの種類ごとの圧縮強度と積算温度の関係を示す。何れの場合も、その特性は異なるが積算温度によって圧縮強度を算定することができることは明らかである。

図-13は、断熱養生下における圧縮強度を20°C養生との比較において示した。断熱養生の場合の圧縮強度は、20°C養生の場合のそれより著しく大きくなつた。しかし、断熱養生の場合、強度は材齢7日でほぼピークに達し、その後の伸びがほとんどなかつた。

(3) 断熱温度上昇量

図-14に、断熱温度上昇量に及ぼすスラグ粉末度およびセメントの種類の影響の一例を示す。スラグ粉末度が高くなると断熱温度上昇量は若干大きくなることがわかる。他の水結合材比の場合もほぼ同じ特性を示した。図-15は、断熱温度上昇量に及ぼすシリカフュームの影響を示す。試験開始後1日程度までは、シリカフュームを用いた場合の断熱温度上昇

量は用いない場合より大きくなった。このことはシリカフュームが初期において水和を促進させることを意味するものである。しかし、最終的な断熱温度上昇量は、シリカフュームを用いたものが用いないものより若干小さくなつた。図-16および図-17は、それぞれ中庸熱ポルトランドセメントおよび低熱ポルトランドセメントを用いた場合の断熱温度上昇量に及ぼす水結合材比の影響を示したものである。水結合材比を35%から20%にすることで結合材量が170kg/m³程度増加したが、それにも拘わらず、温度上昇は、3, 4°C程度と小さなものであった。

このように、本研究で用いたコンクリートは、従来の水結合材比の小さな高強度コンクリートと比べると断熱温度上昇量が極端に小さなものとなつた。

(4) 圧縮強度と断熱温度上昇量の関係

図-18に、圧縮強度と断熱温度上昇量の関係を示す。なお、圧縮強度は断熱温度下におけるものであり、28日の断熱温度上昇量は7日のものを用いている。セメントの種類およびスラグ粉末度によって異なるが、単位温度上昇量当りの圧縮強度はある材齢

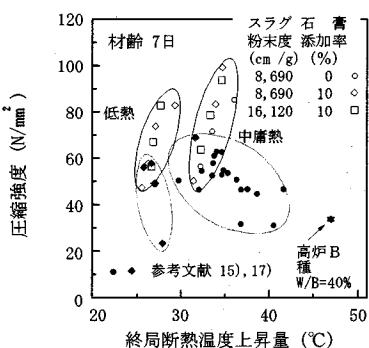


図-20 圧縮強度と終局断熱温度上昇量の関係

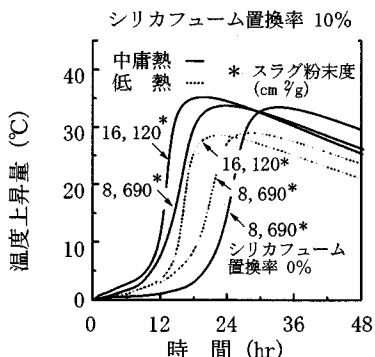
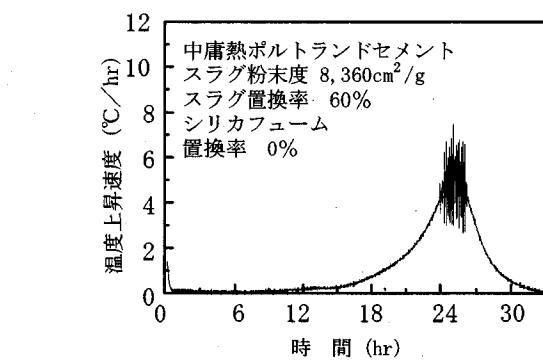
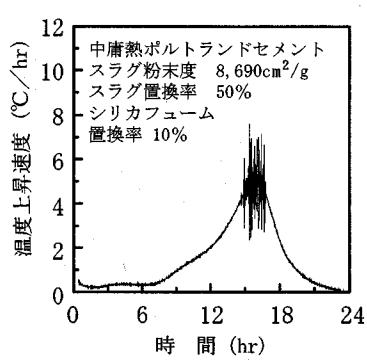


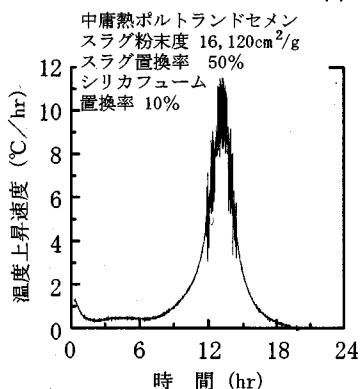
図-21 モルタル簡易断熱温度上昇量



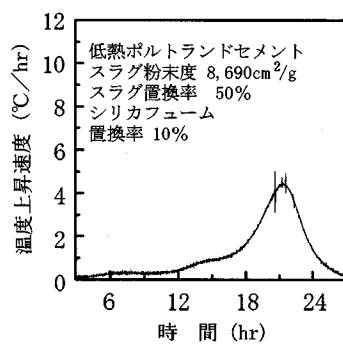
(a)



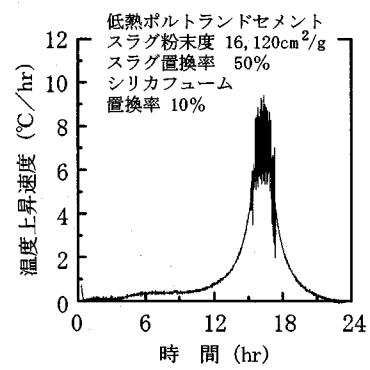
(b)



(c)



(d)



(e)

図-22 温度上昇速度

以降著しく大きくなっていることがわかる。図-19は、圧縮強度と終局断熱温度上昇量の関係におけるシリカフュームの影響を示したものである。シリカフュームは同じ圧縮強度を得るに必要な終局断熱温度上昇量を低下させることがわかる。図-20は、圧縮強度と終局断熱温度上昇量との関係をセメントの種類別に示したものである。同図には、別の実験シリーズでの水結合材比が35%および40%の場合の種々の配合の結果^{15), 17)}についても示した。これら

の結果は、用いる材料およびその形態などを変えることによって、終局断熱温度上昇量を低減させて圧縮強度を増加させることが可能であることを示した。水結合材比を更に小さくした本実験結果では、終局断熱温度上昇量は再び増加する傾向となった。しかしながら、本研究におけるコンクリートが、従来のコンクリートと比べて、著しく低発熱かつ高強度となっていることは明らかである。

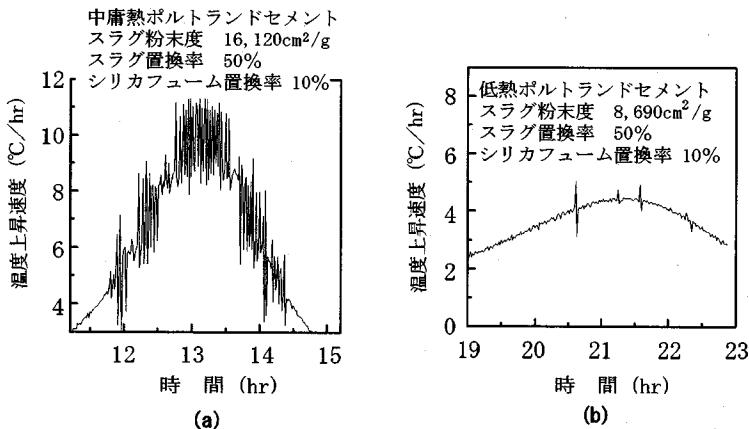


図-23 モルタル簡易断熱温度上昇速度の拡大図

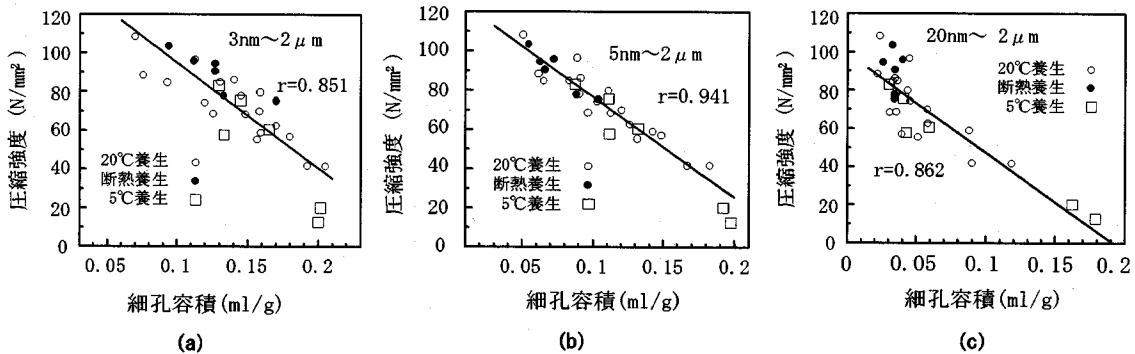


図-24 圧縮強度と細孔容積の関係

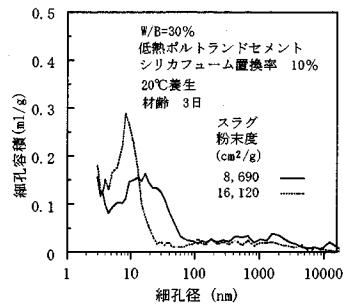
(5) モルタル簡易断熱温度上昇量

図-21に、モルタルの簡易断熱温度上昇試験結果を示す。これらの結果は、基本的にはコンクリートの断熱温度上昇試験の結果と同じである。初期の水和の程度を見るために、測定された温度の変化量をその間の時間で除した温度上昇速度を算定した。図-22はその結果である。中庸熱ポルトランドセメントを用いた場合、温度上昇速度がピークになるまでの時間は、シリカフュームを用いた場合が、用いない場合と比べて早くなつた。また、スラグの粉末度が高くなると、温度上昇速度も大きくなつた。低熱ポルトランドセメントを用いると、温度上昇速度のピークまでの時間は、中庸熱ポルトランドセメントを用いた場合よりも遅くなつた。図-23(a)および(b)は、図-22(c)および(d)を拡大して示したものである。前者では温度上昇速度は著しく変化しており、激しい水和反応が起つていることがわかる。このように温度上昇速度は水和反応の状態を評価するのに有効であることが示された。

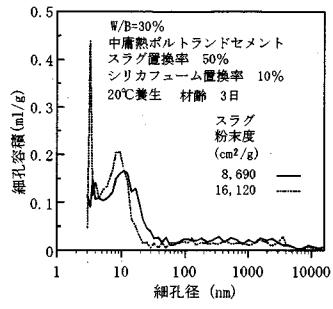
(6) 細孔構造

コンクリートの細孔構造は、その強度に直接関係する。内川ら¹⁸⁾は、ある領域の細孔容積が圧縮強度に大きく影響することを指摘し、高炉スラグ微粉末を用いた通常のコンクリートを対象に細孔径20nmを圧縮強度に影響する一つの限界値として提示している。本研究では、細孔径測定範囲3nm～2μmを圧縮強度に影響するいくつかの領域に分けるために広範な検討を行った。図-24は圧縮強度と細孔径3nm～2μm、5nm～2μm、および20nm～2μmの範囲の細孔容積との関係を示す。これらの図から、細孔径の範囲が5nm～2μmの方が3nm～2μmより相関が高いこと、および20nm～2μmの範囲では高強度の部分のデータではらつきが大きいことがわかる。したがって、本研究では、細孔径の範囲を3nm～5nm、5nm～20nm、および20nm～2μmに分けて圧縮強度との関係について検討することとした。なお、図-24には、材齢3日および28日の全てのデータが用いられている。

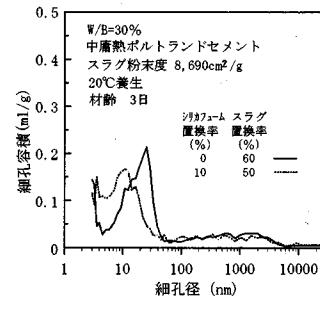
図-25は、低熱ポルトランドセメントを用いた場合の細孔径分布に及ぼすスラグ粉末度の影響、およ



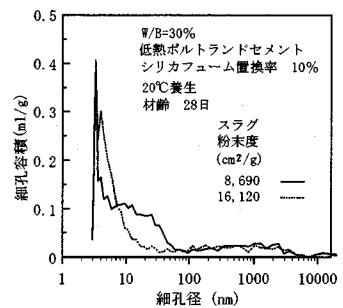
(a)



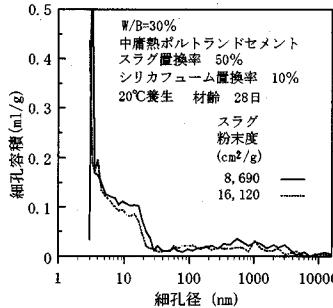
(a)



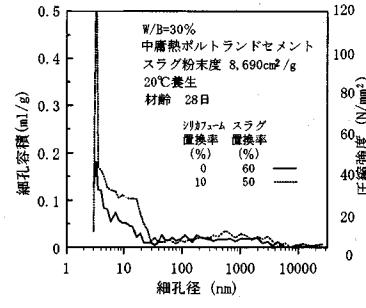
(a)



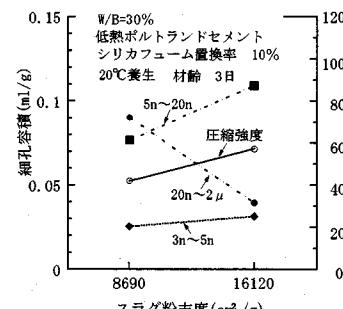
(b)



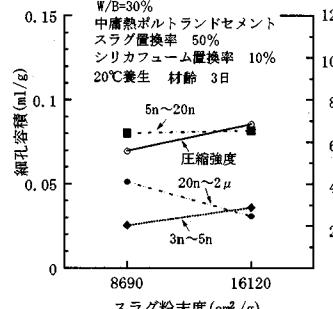
(b)



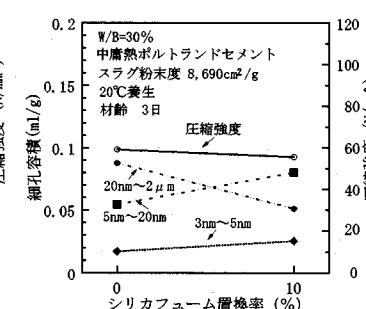
(b)



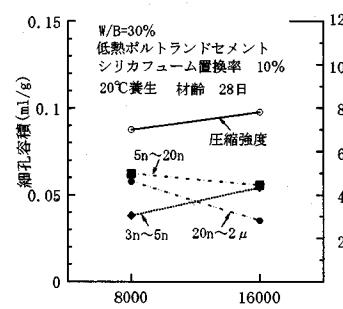
(c)



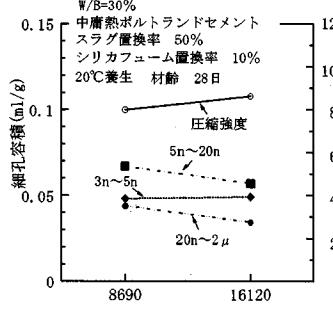
(c)



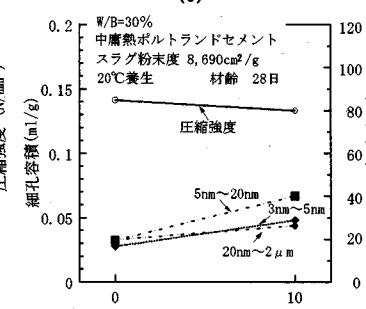
(c)



(d)



(d)



(d)

図-25 細孔径分布に及ぼすスラグ微粉末の影響および細孔容積と圧縮強度との関係

図-26 細孔径分布に及ぼすスラグ微粉末の影響および細孔容積と圧縮強度との関係

図-27 細孔径分布に及ぼすシリカフューム置換率の影響および細孔容積と圧縮強度との関係

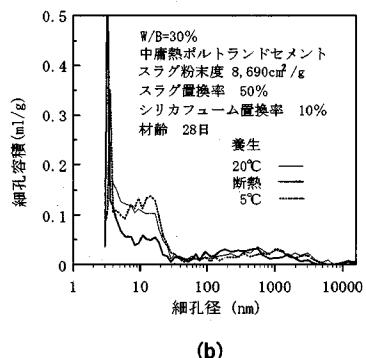
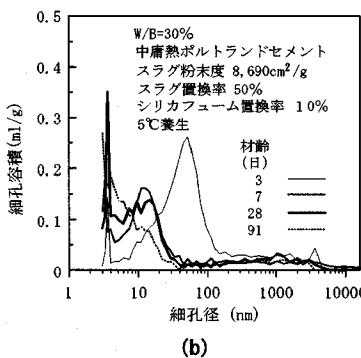
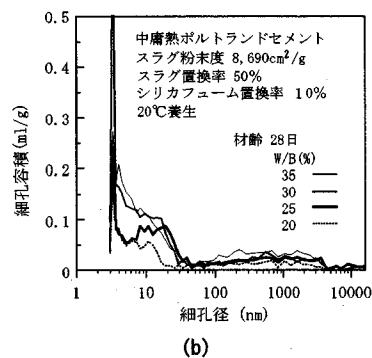
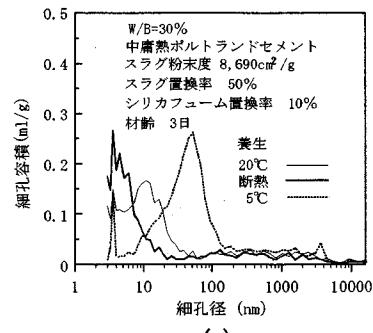
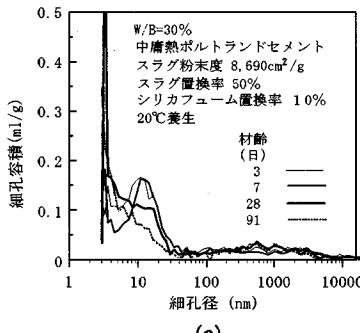
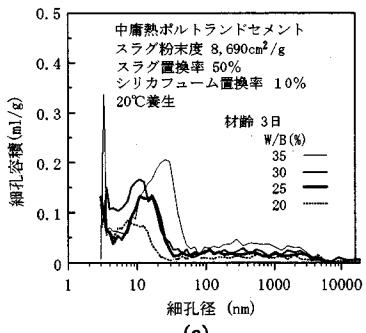


図-28 細孔径分布に及ぼす水結合材比の影響

図-29 細孔分布の経時変化

図-30 細孔分布に及ぼす養生温度の影響

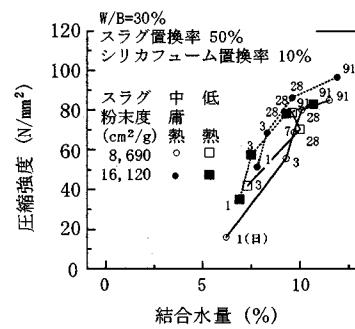
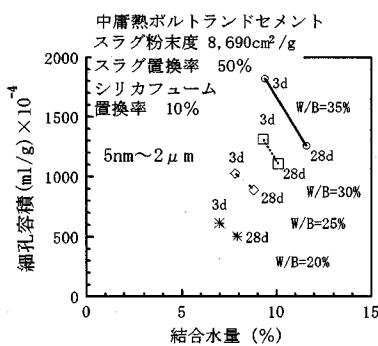
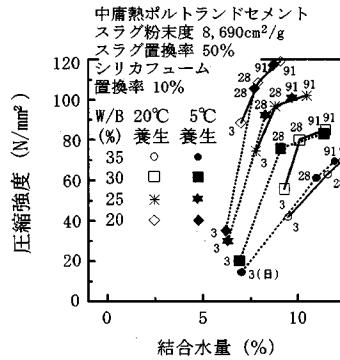


図-31 圧縮強度と結合水量の関係

図-32 細孔容積と結合水量の関係

図-33 圧縮強度と結合水量の関係に及ぼすスラグ粉末度の影響

び細孔容積と圧縮強度との関係を示したものである。スラグ粉末度が大きくなると細孔径分布は小さな細孔径の方へシフトし、材齢28日では小さな細孔径のものが著しく増加する。図-25(c)に示すように、材齢3日では、スラグ粉末度が大きくなると圧縮強度が大きくなり、この強度増加に対応する細孔径の範囲は20nm～2μmであると言える。5nm～20nmおよび3nm～5nmの範囲の細孔容積は増加しているが、これらの細孔は圧縮強度に影響しないことがわかる。これに対して、材齢28日では、細孔径の範囲5nm～20nmおよび20nm～2μmが圧縮強度の増加に関係していることがわ

かる。図-26は、中庸熟ボルトランドセメントを用いた場合の結果であり、基本的には同様なことがある。図-27は、シリカフューム置換の影響を示したものである。材齢3日では、細孔径分布および細孔容積と圧縮強度の関係については前述した様な明確な説明ができない結果となった。しかしながら、材齢28日では、シリカフュームを用いた場合、すべての細孔径範囲での細孔容積が増加し、その結果圧縮強度が低くなつたことがわかる。

図-28は、細孔径分布に及ぼす水結合材比の影響を示したものである。水結合材比が小さくなるにした

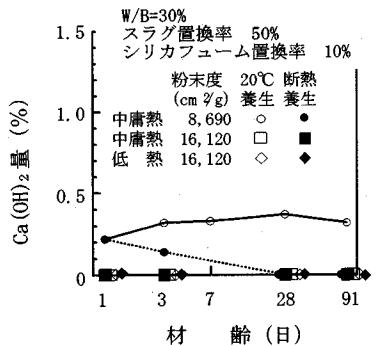
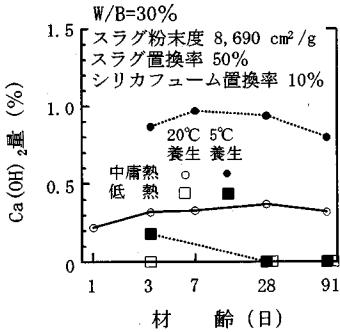
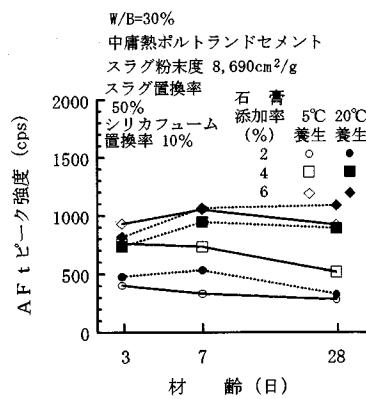
図-34 Ca(OH)₂量図-35 Ca(OH)₂量に及ぼす低温の影響

図-36 X線回折によるエトリンガイトのピーク強度

表-8 EDSによる化学成分の定量分析結果

試料条件	分析結果 (%)				CaO / SiO ₂ モル比	備考	
	No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO		
20°C養生	1	34.4	13.9	42.8	5.7	1.3	スラグ
	2	36.0	7.2	43.3	1.2	1.3	C-S-H
	3	31.7	7.4	44.4	1.9	1.5	C-S-H
	4	46.1	6.2	36.3	1.6	0.9	C-S-H
	5	33.6	14.0	42.1	5.7	1.3	スラグ
断熱養生	1	32.1	13.3	44.8	5.4	1.5	スラグ
	2	41.1	6.4	44.0	1.9	1.1	C-S-H
	3	37.5	6.4	47.3	2.5	1.4	C-S-H
	4	31.6	7.1	53.3	2.9	1.8	C-S-H
	5	34.0	4.0	52.3	1.1	1.6	C-S-H
	6	30.6	5.2	55.2	1.7	1.9	C-S-H

中庸熱セメント、スラグ粉末度: 8,690 cm²/g、材齢3日

がって細孔径分布が細孔径の小さな方へシフトしている。図-29は、材齢の増加に伴なう細孔径分布の変化を示したものである。図-30は、細孔径分布に及ぼす養生温度の影響を示したものである。材齢3日においては細孔径分布が著しく異なっている。これに対して、材齢28日では、20°C養生と5°C養生ではほぼ同じ分布となり、断熱養生ではこれらより小さな細孔径の方へシフトしたものとなっている。圧縮強度発現は、明らかに、これらの細孔分布を反映したものとなっている。

(7) 結合水量

図-31に、圧縮強度と結合水量の関係を示す。材齢の増加とともに結合水量は多くなっている。しかしながら、水結合材比が小さくなると、圧縮強度は著しく増大するが、結合水量は減少する傾向がある。これは、水結合材比が小さくなると、単位結合材量が増大し、結合材粒子間の水和可能領域の減少に

よって水和量、すなわち結合水量が相対的に少なくなることによるものと考えられる。水和そのものが少なくとも余剰水が極端に少ないと圧縮強度は増大する。このことは、細孔容積と結合水量の関係を示す図-32からも明らかである。すなわち、水結合材比が小さくなると、結合水量も少なく、かつ細孔容積も小さくなっている。細孔容積の低下は圧縮強度の増加を意味する。

図-33に、圧縮強度と結合水量の関係におけるスラグ粉末度の影響を示す。スラグ粉末度の高い方が結合水量が少なくなる傾向がある。すなわち、スラグ粉末度の高い方が同じ強度を得るに必要な水和量が相対的に少なくなることを意味する。

水結合材比が小さくなることによる単位結合材量の増大にも拘らず、水和量が相対的に少なくなれば当然発熱も抑制される。このようなことが、本研究で扱っているコンクリートが低発熱で高強度なものとなる大きな理由と考えられる。

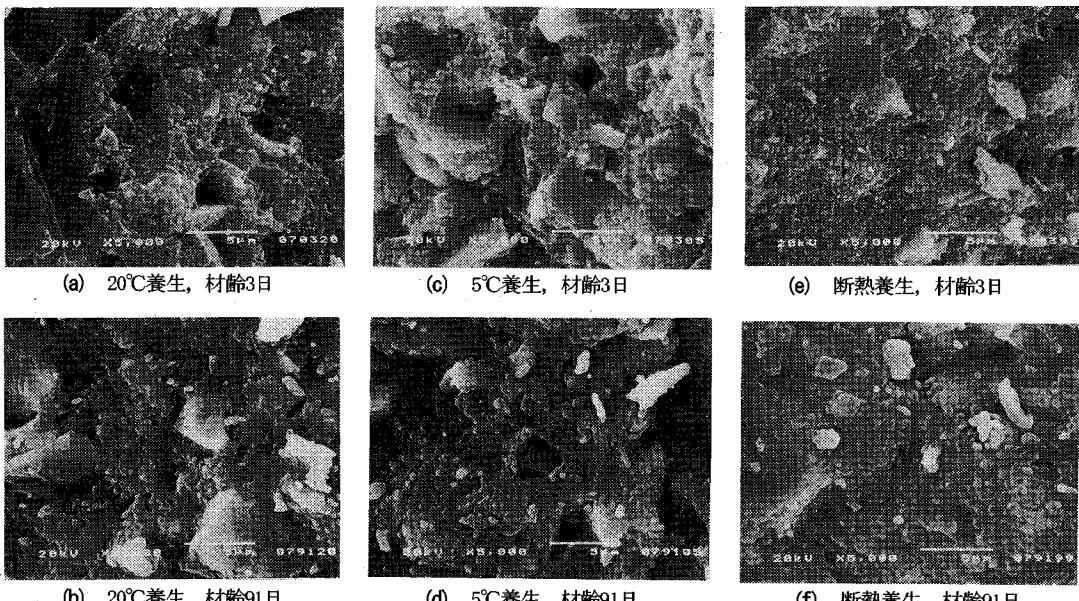


写真-1 SEM写真 (W/B=30%, 中庸熱ポルトランドセメント, スラグ粉末度 $8,690\text{cm}^2/\text{g}$,
スラグ置換率 50%, シリカフューム置換率 10%)

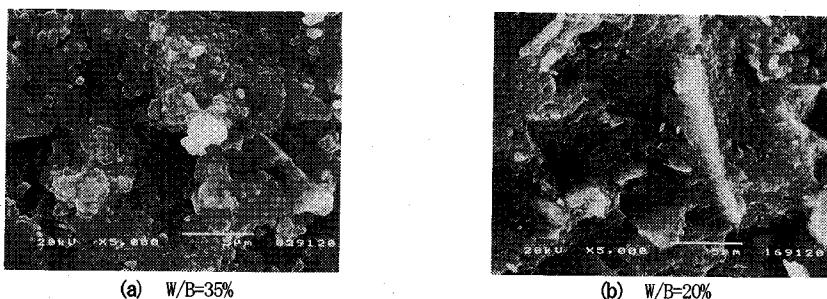


写真-2 SEM写真 (中庸熱ポルトランドセメント, スラグ粉末度 $8,690\text{cm}^2/\text{g}$, スラグ置換率 50%,
シリカフューム置換率 10%, 20°C養生, 材齢 91日)

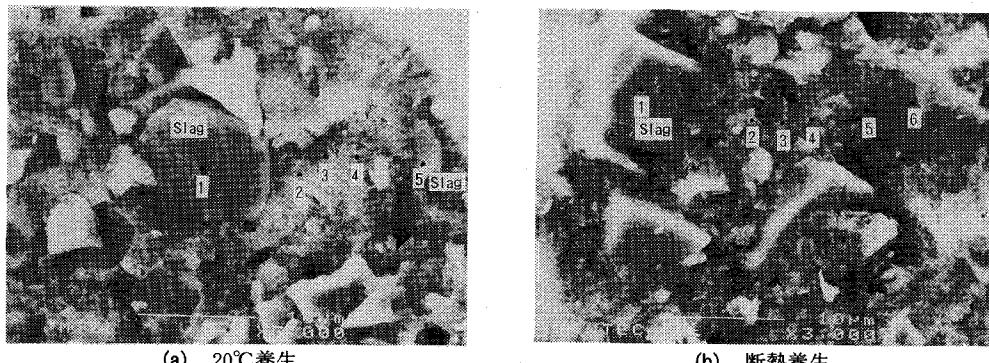


写真-3 SEM写真 (W/B=30%, 中庸熱ポルトランドセメント, スラグ粉末度 $8,690\text{cm}^2/\text{g}$,
スラグ置換率 50%, シリカフューム置換率 10%, 材齢 3日)

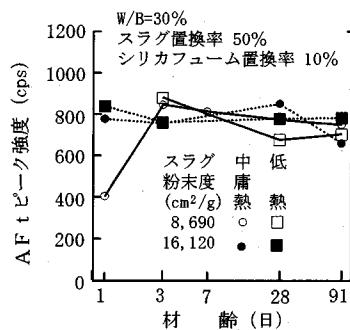


図-37 エトリンガイトのピーク強度に及ぼすセメントの種類とスラグ粉末度の影響

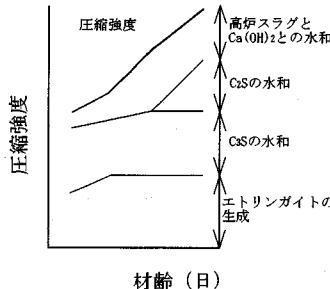


図-38 強度発現要因

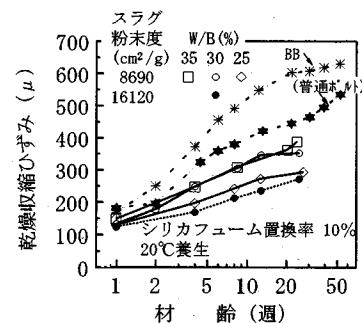


図-39 乾燥収縮ひずみの経時変化(週)

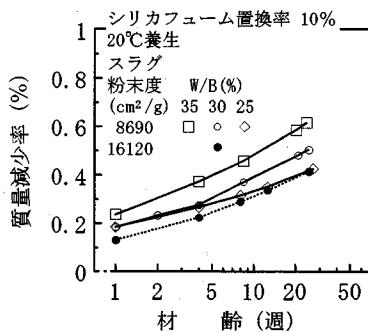


図-40 質量減少率の経時変化(週)

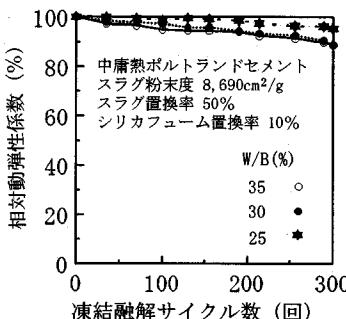


図-41 凍結融解試験における相対動弾性係数

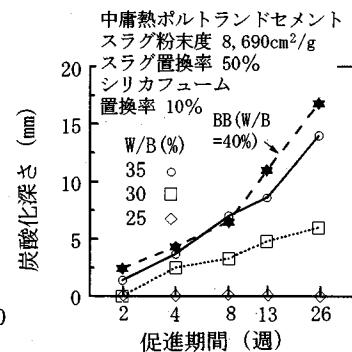


図-42 炭酸化深さに及ぼす水結合材比の影響

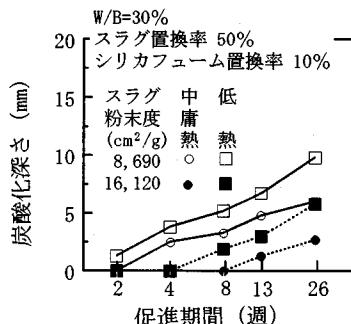


図-43 炭酸化深さに及ぼすスラグ粉末度の影響

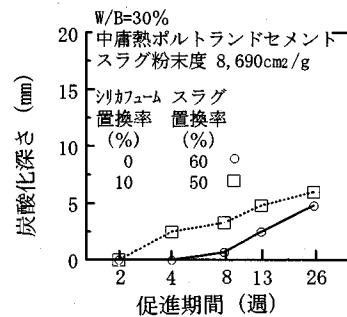


図-44 炭酸化深さに及ぼすシリカフュームの影響

(8) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量

図-34に、硬化セメントペースト当りの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の材齢に伴なう変化を示す。スラグ粉末度が $16,120\text{cm}^2/\text{g}$ の場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出量が少ないこととスラグとの反応によりほとんど $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が検出されない状態となっている。これに対して粉末度が $8,690\text{cm}^2/\text{g}$ の場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の供給と消費がほぼ釣り合っていると見なすことができる。また、断熱養生

の場合は、スラグの水和が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を著しく減少させていると言える。図-35は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量に及ぼす低温の影響を示したものである。中庸熱ポルトランドセメントを用いた場合、養生温度が低いと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費が抑制され、エトリンガイトの生成が支配的となるため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が比較的多くなり、 20°C 養生の場合にはある程度 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費がなされたと考えられる。低熱ポルトランドセメントを用いた場合には、

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量が基本的に少ない。

図-36は、X線回折によるエトリンガイトのピーク強度と材齢の関係を示したものである。全体として、低温養生の場合の方が、エトリンガイトの生成がC-S-H生成よりも相対的に活発になることがわかる。このことは、上述した低温養生の場合の残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が比較的多くなることの説明となる。

(9) SEM観察およびEDSによる

化学成分の定量分析

写真-1は、結合材硬化体のSEM写真である。材齢3日では、5°C養生の組織構造が最も粗く、断熱養生のものが最も緻密になっていることがわかる。また、材齢91日では、20°C養生と5°C養生の組織構造はほぼ同じであり、生成物は粒状であることがわかる。これに対して、断熱養生の場合、生成物は板状に形態変化していると見なすことができる。写真-2は、生成物の形態の水結合材比による違いについて示したものである。水結合材比が35%の場合は粒状となっているが、20%の場合は板状である。これら生成物の形態は、既に述べた細孔構造の測定結果および圧縮強度とよく対応している。

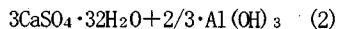
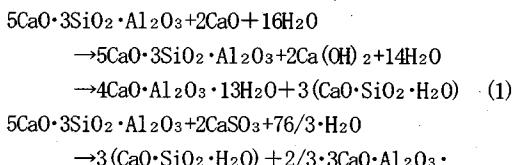
写真-3は、材齢3日における20°C養生と断熱養生の場合のSEM写真であるが、番号を付した点のEDS分析を行った結果を表-8に示す。この結果から、

Al_2O_3 や MgO を固溶したC-S-Hが生成されていることがわかる。また、 CaO/SiO_2 のモル比は0.9~1.9の間にあった。 CaO/SiO_2 のモル比が普通ポルトランドセメントを用いた場合より全体として小さな値となっているが、これは、 C_2S の多いセメントを用いたこと、高炉スラグ高微粉末を用いたこと、およびシリカフュームを用いたことによると考えられる。

(10) 強度発現および発熱特性に関する包括的考察

本研究で扱っているコンクリートの基本的な特徴は、低発熱および高強度である。特に初期材齢および低温環境においての著しい強度発現が特徴的である。

高炉スラグ系コンクリートの強度発現は、セメントクリンカーの水和と高炉スラグの水和による。高炉スラグの水和は、以下のような反応が考えられる¹⁹⁾。



式(1)は、いわゆる高炉スラグと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による水和を表わす。これに対して、式(2)は高炉スラグと石膏の反応によるエトリンガイトの生成を表わしている。

図-4~図-10に示すように、材齢3日において著しい強度発現が得られた。また、図-36から、石膏の量を増加させることによってエトリンガイトの生成量が増加していることがわかる。本研究で用いた石膏は SO_3 で4%であるが、この場合材齢3日における5°C養生と20°C養生の場合のエトリンガイトのピーク強度はほぼ同じ値となっている。これらのことを考えると、図-9の材齢3日における5°C養生の強度発現の多くはエトリンガイトによるもの、また20°C養生と5°C養生の圧縮強度の差はエトリンガイト以外の水和生成物によるものであると推察される。図-37は、エトリンガイトのピーク強度に及ぼすセメントの種類とスラグ粉末度の影響を示す。考慮した因子の影響は明確に現われていないが、ここで示されている大きな特徴は、通常のコンクリートと比べてエトリンガイトのピーク強度が著しく大きいこと²⁰⁾、および材齢が経過してもエトリンガイトがモノサルフェートに変化しないことである。

高炉スラグの水和に関する上述の知見および用いたセメントの特性を考慮して本研究で扱ったコンクリートの強度発現要因を模式的に示すと図-38のようになる。各要因の圧縮強度に対する寄与の程度は使用材料および配合により異なる。なお、本コンクリートは高強度であることから、スラグとアルカリ水などによるC-S-Hの生成についてはここでは無視した。

本研究で扱ったコンクリートの低発熱性は、用いたセメントの C_3S が基本的に少ないと、単位セメント量が水結合材比の割りには少ないと、水和量が通常のコンクリートと比べて少ないとなどによると思われる。一般にエトリンガイトの生成には大きな発熱を伴うことが知られているが、初期材齢においては用いたセメントの特性からセメントクリンカーによる発熱が小さいため、そのことが終局断熱温度に大きく影響しなかったと考えられる。一般に初期材齢における発熱速度は大きくなる傾向を示したが、初期における断熱温度上昇は普通ポルトランドセメントを用いた一般的コンクリートとほぼ同程度と考えられる。

(11) 乾燥収縮ひずみ

図-39に、乾燥収縮ひずみの経時変化を示す。水結合材比が小さい程、またスラグ粉末度が高い方が

乾燥収縮ひずみは小さくなる傾向がある。比較のために、水セメント比が50%で高炉セメント(BB)を用いた場合および水セメント比が25%で普通ポルトランドセメントを用いた場合の結果も併せて示したが、本研究で用いたコンクリートの乾燥収縮ひずみがこれらの何れの結果よりも小さくなっている。図-40は、質量減少率の経時変化を示したものであるが、これらの結果は乾燥収縮ひずみにはほぼ対応していると見なすことができる。

(12) 凍結融解抵抗性

図-41は、凍結融解試験結果を示す。相対動弾性係数は何れも90%程度以上あり、凍結融解抵抗性に特別な問題はない。また、質量の変化はほとんどなかった。

(13) 炭酸化

図-42および図-43に、それぞれ炭酸化深さに及ぼす水結合材比およびスラグ粉末度の影響を示す。水結合材比が小さくなると、またスラグ粉末度が高くなると炭酸化深さは小さくなる。図-42には参考のため、高炉セメント(BB)を用いた水セメント比が40%の場合の結果について示してある。図-44は、炭酸化深さに及ぼすシリカフュームの影響を示す。シリカフュームを用いると炭酸化深さが大きくなっている。このことは、図-27で示した細孔分布の測定結果と対応するものである。また、図-34に示すようにスラグ粉末度が大きくなるとほとんど $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が検出されてないが、図-25および図-26に示すようにコンクリート組織が緻密化するため結果として図-43に示すように炭酸化深さは小さくなっている。

なお、顕微鏡観察による炭酸化深さは、フェノールフタレン法によるものとほぼ同じであった。

4. 結論

本研究では、高炉スラグ高微粉末、シリカフューム、および低熱タイプのセメントを用いたコンクリートの基礎的な発熱・強度特性について広範な検討を行い、従来の系とは全く異なる低発熱・高強度コンクリートを見い出した。本研究で得られた結果をまとめると以下の通りである。

- (1) 本研究で用いた高性能AE減水剤は、水結合材比が低い程、高炉スラグ高微粉末を含む結合材に対する分散性に優れ、結果として単位水量、したがって単位結合材量を著しく減少させた。
- (2) スラグ粉末度が高い程、また水結合材比が小さい程、圧縮強度は大きくなり、材齢3日および91日にお

ける最大圧縮強度は83.8N/mm²および119N/mm²となつた。初期材齢における著しい強度発現は、高炉スラグと石膏の反応によるエトリンガイトの生成によるものである。

(3) シリカフュームの利用は、フレッシュコンクリートの性状を良好にするが、圧縮強度は用いない場合より小さくなる傾向がある。

(4) 断熱養生のコンクリートが最も大きな強度発現を示した。5°C養生における材齢3日の最大圧縮強度は35.2N/mm²であった。

(5) 圧縮強度は、細孔径の範囲3nm～5nm、5nm～20nm、および20nm～2μmにおける細孔容積と関係づけることができる。

(6) 材齢の増加とともに結合水が多くなるが、水結合材比が小さくなると結合水量は減少する傾向にあり、結合水量の評価により、コンクリートの強度発現機構を類推することができる。

(7) セメントが低熱タイプであること、単位セメント量が少ないとこと、および各微粉末の良好な分散により水和量が比較的少ないことなどに起因して、断熱温度上昇量は従来の高強度コンクリートと比べて極端に小さい。

(8) 白金測温抵抗体精密温度計を用いたモルタル簡易断熱温度上昇試験における温度上昇速度は、水和反応の状態を評価するのに有効である。

(9) 残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は通常のコンクリートと比して小さい。

(10) 乾燥収縮ひずみ量、凍結融解抵抗性および中性化に対する耐久性については、特別な問題はない。

5. あとがき

セメントの製造技術が日本に導入されて高々100年余りであるが、この間コンクリート技術はいくつかの大きな節目を経てきた。特に最近では様々な性能のコンクリートの開発に果敢な挑戦がなされている。しかしながら、それらの実際の利用では多くの障害が立ち塞がるのが一般的である。その最大の問題はコスト・パフォーマンスである。コスト・パフォーマンスでユーザーを納得させるものは、ドラスティクな性能であり、この点を考慮して材料開発を進める必要がある。これを実現するためには、極限性能を求める基礎的な研究が欠かせない。

本研究は、低発熱で高強度という従来のコンクリートでは相矛盾すると考えられてきた性能を有するコンクリートを開発することを目標に進めてきた。本研究の実施により、われわれが挑戦すべき領域がまだ残されていることを強く実感した。今後も一層

の展開を図りたい。

なお、本研究を進めるにあたり、筆頭著者が主宰しているLHCL（低温環境用低発熱高強度コンクリート）研究会のメンバー（セメント・混和剤メーカー11社）との貴重な意見交換があった。また、日鐵セメント株式会社研究開発部の若杉伸一氏には各種の試験およびデータの整理に多大な協力を得た。ここに記して、深甚の謝意を表する。

参考文献

- 1) Malhotra, V. M. (Editor) : *Fly Ash, Silica Fume, Slag & Other Mineral By Products in Concrete*, ACI, SP79, 1983.
- 2) Malhotra, V. M. (Editor) : *Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI, SP91, 1986.
- 3) Malhotra, V. M. (Editor) : *Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI, SP114, 1989.
- 4) Malhotra, V. M. (Editor) : *Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI, SP132, 1992.
- 5) Malhotra, V. M. (Editor) : *Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI, SP, 1995.
- 6) 鐵鋼スラグ協会：鉄鋼スラグの高炉セメントへの利用について, 1991.
- 7) セメント協会：セメントハンドブック, 1995年度版。
- 8) 土木学会：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの設計施工指針(案), コンクリートライブラー第63号, 1988。
- 9) 日本建築学会：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの技術の現状, 1992。
- 10) 例えば、日本コンクリート工学協会：第2回超流動コンクリートに関するシンポジウム論文報告集, 1994。
- 11) 中野錦一：概説／超低発熱セメント, セメント・コンクリート, No. 563, pp. 2-12, 1994. 1.
- 12) 友澤史紀, 阿部道彦, 樹田佳寛：高強度コンクリートの開発, コンクリート工学, Vol. 32, No10, pp. 11-19, 1994. 10.
- 13) Sakai, K., Watanabe, H., Suzuki, M. and Hamazaki, K. : Properties of Granulatedst-Furnace Slag Cement Concrete, ACI, AP132, pp.1367-1384, 1992.
- 14) Sakai, K. and Watanabe, H. : Development of Low-Heat High-Strength Concrete, *Concrete 2000*, E & FN SPON, pp. 1539-1550, 1993.
- 15) Sakai, K. and Watanabe, H. : High-Performance Concrete : Low-Heat and High-Strength, ACI, SP149, pp. 243-268, 1994.
- 16) Monteiro, P. J. M. and Mehta, P. K. : Ettringite Formation on the Aggregate-Cement Paste Interface, *Cement and Concrete Research*, Vol.15, pp. 378-380, 1985.
- 17) 渡辺宏, 堀孝司：コンクリートの強度・発熱に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 18, No. 1, pp. 363-368, 1996.
- 18) 内川浩, 羽原俊祐, 沢木大介：混合セメント及びコンクリートの硬化体構造が強度発現性状に及ぼす影響, セメントコンクリート論文集, No. 44, pp. 330-335, 1990.
- 19) Daimon, M. : Mechanism and Kinetics of Slag Cement Cement Hydration, *Proceedings of 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol.1, pp. III -2/1-2/9, 1980. 1995.
- 20) Wakasugi, S. and Sakai, K. : Properties of Concrete with Highly Pulverized Blast-Furnace Slag, *Proceedings of International Conference on Concrete Under Severe Conditions*, E & FN SPON, pp.372-381, 1995.

(1995. 10. 12受付)

LOW-HEAT HIGH-STRENGTH CONCRETE WITH HIGHLY PULVERIZED BLAST-FURNACE SLAG

Koji SAKAI, Hiroshi WATANABE and Seiichi SHIMOBAYASHI

The basic properties in heat and strength of concrete with highly pulverized blast-furnace slag, silica fume, superplasticizer, and low-heat cement, are extensively studied. The results revealed that it is possible to produce low-heat, extremely high-strength concrete even at early age by properly exploiting the properties of the materials. The results in low temperatures also showed that concrete of this type has much higher strength than that of conventional types. The mechanism of low-heat and high-strength is comprehensively explained by hydrates, pore structures, and combined water content.