

高炉セメント系硬化体の若材齢の水和反応と体積変化に関する研究
(Study on Early Age Volume Changing and Hydration Reaction of Hardened Blast
Furnace Slag Cement Paste)

全 培糊
(JEON, Baeho)

名古屋大学大学院環境研究科 博士 (工学)

2015 年

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	2
1.2 本研究の目的	9
1.3 本研究の概要	11
1.4 1章の参考文献	13
第2章 既往の研究	15
2.1 セメント系硬化体の水和反応	16
2.1.1 ポルトランドセメント系硬化体の水和反応	16
2.1.2 高炉セメント系硬化体の水和反応	20
2.1.3 膨張材がセメント系硬化体の水和反応に及ぼす影響	27
2.2 セメント系硬化体の体積変化	30
2.2.1 セメント系硬化体の体積変化に関する研究	30
2.2.2 膨張材がセメント系硬化体の体積変化に及ぼす影響	36
2.3 2章のまとめ	42
2.4 2章の参考文献	43
第3章 高炉スラグ微粉末と石灰系膨張材を混和した硬化体の若材齢の水和反応	45
3.1 概論	46
3.2 実験概要	47
3.2.1 使用材料および調合	47
3.2.2 温度履歴条件	48
3.2.3 水和停止および強熱減量	49
3.2.4 粉末 X線回折およびリートベルト解析	51
3.2.5 高炉スラグおよび膨張材の反応率	54
3.3 温度条件と石灰系膨張材が高炉セメントペーストの水和反応に及ぼす影響	55
3.3.1 リートベルト解析および相組成評価の精度評価	56
3.3.2 セメント鉱物、高炉スラグ、膨張材の水和反応率分析	58
3.3.3 結合水量の経時変化分析	61

3.3.4	水和反応の相関関係比較.....	63
3.4	3章のまとめ.....	66
3.5	3章の参考文献.....	68
第4章	高炉スラグ微粉末と石灰系膨張材を混和した硬化体の若材齢の体積変化.....	70
4.1	概論.....	71
4.2	実験概要.....	72
4.2.1	使用材料および調合.....	72
4.2.2	温度履歴条件.....	74
4.2.3	線膨張係数およびひずみ測定方法と線膨張係数の算出方法.....	76
4.3	温度条件と石灰系膨張材が高炉セメント系モルタルの体積変化に及ぼす影響.....	79
4.3.1	全ひずみ.....	79
4.3.2	線膨張係数の経時変化.....	84
4.3.3	温度ひずみ.....	91
4.3.4	自己収縮ひずみ.....	93
4.4	4章のまとめ.....	99
4.5	4章の参考文献.....	100
第5章	結論.....	102
5.1	本研究のまとめ.....	103
5.2	今後の展望.....	108

第 1 章 序論

- 1.1 本研究の背景
- 1.2 本研究の目的
- 1.3 本研究の概要
- 1.4 1 章の参考文献

1.1 本研究の背景

近年、環境問題において代表的な温室効果ガスである二酸化炭素(以下、CO₂)排出量の削減は、世界的に喫緊の問題になっている。また、日本は、世界4位のCO₂排出国となっており、国民1人当たりのCO₂排出量は世界平均の2倍であり¹⁾、CO₂排出量の削減に関する対策が必要である。

一方、建設分野において、建設工事に用いられる主な材料であるセメント、高炉鋼、電炉鋼の年間使用量はそれぞれ、約7000万トン、1500万トン、1000万トンにのぼり、これに伴う年間CO₂排出量は、合計約8000万トンになる。これは、2006年度の日本全体のCO₂排出量の約8%に推定し、建設分野は大きな環境負荷を生み出している(図1-1)^{1),2)}。また、この中の日本のセメント産業は、日本の温室効果ガス総排出量の約4%に相当するCO₂を排出している産業であり、その排出削減対策は重要な課題であることがわかる³⁾。

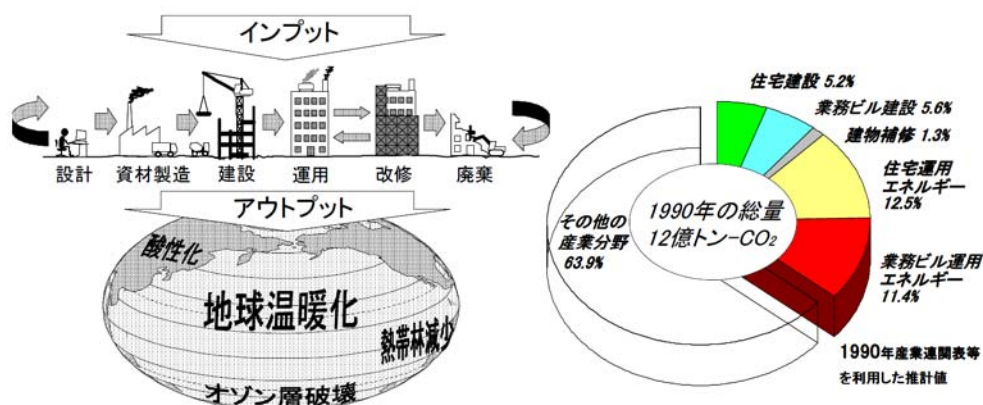


図1-1 建築が環境に与える影響及び日本の建築関連CO₂排出量の割合¹⁾

表1-1 普通ポルトランドセメントと高炉セメントB種のCO₂排出源単位^{3),4)}

	石灰石脱炭酸起源	化石エネルギー起源	廃棄物等燃焼起源	合計
普通ポルトランドセメント (a)	468.4 g/kg	296.0 g/kg	54.6 g/kg	819 g/kg
高炉セメントB種 (b)	267.7 g/kg	176.3 g/kg	31.2 g/kg	475.2 g/kg
CO ₂ 削減量 (a - b)	200.7 g/kg	119.7 g/kg	23.4 g/kg	343.8 g/kg
CO ₂ 削減率 (a - b) / a)	42.8%	40.4%	42.8%	41.9%

注1: 計算範囲は原料採掘~セメント製造までとした(輸送分を含まない)。

注2: 購入電力分を含まない。

注3: データは、セメント協会の「セメントのLCIデータの概要」(2013年7月)を引用。

このことから、建設分野で産業副産物である高炉スラグおよびフライアッシュならびにシリカフェームの活用は、セメントの製造時に普通ポルトランドセメントに比べてCO₂の発生抑制効果が期待できる。この産業副産物の中で高炉スラグを混和した高炉セメントは、

日本内で生産・使用される混和セメントの95%以上を占めている³⁾。表1-1は、普通ポルトランドセメントと高炉セメントB種のCO₂の排出源単位を示したものであり^{3),4)}、普通ポルトランドセメントに比べて産業副産物を用いた高炉セメントの、CO₂排出量の削減効果が期待できることが考えられている。

高炉スラグ微粉末を混和した高炉セメントの材料的特徴を見ると、「耐海水性や化学抵抗性が大きい」、「アルカリ骨材反応の抑制効果がある」、「水密性・耐摩耗性が高い」、「発熱速度が小さい」、「長期強度の増進が大きい」、「地盤改良工事に使用しても六価クロムの溶出が少ない」などのメリットを持っている。このような高炉セメントの利点の中で、耐海水性や化学抵抗性およびアルカリ骨材反応の抑制効果ならびに水密性・耐摩耗性が高い理由は、高炉セメントの硬化体が普通ポルトランドセメントの硬化体に比べて、全空隙率が小さく、毛細管空隙の孔径分布が小径側にあり緻密化しているため、それぞれ、塩素イオンおよび硫酸塩などの拡散が小さくなり、アルカリ金属イオン(Na⁺, K⁺)の拡散や水分の移動が小さくなり、水密性および耐摩耗性がよくなるためである³⁾。

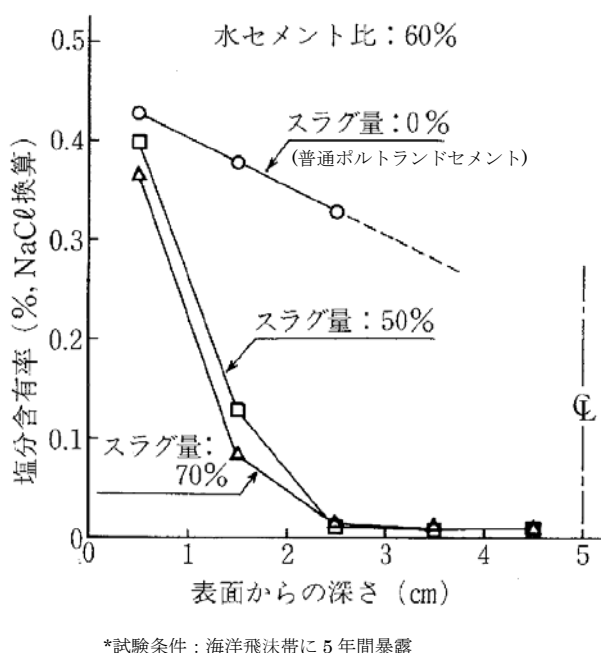


図1-2 高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートの塩化物の浸透⁵⁾

図1-2は、高炉セメントの硬化体が普通ポルトランドセメントの硬化体に比べて高い耐海水性を示したものである⁵⁾。このように、高炉セメントの大事なメリットである、耐海水性、化学抵抗性およびアルカリ骨材反応の抑制効果ならびに水密性、耐摩耗性などが効果的に発揮されるためには、理想的にひび割れがないことが前提となっていなければならない。したがって、ひび割れの低減対策により高炉セメントを適用した構造体のひび割れを最小

化することは、設計で期待した性能を発揮させる上で重要である。

このような利点から、日本では高炉セメントを様々な構造物に適用されており⁶⁾、また、2000年に制定されたグリーン購入法(「国等による環境物品等の調達の推進等に関する法律」)で、公共工事の資材として、製造時にCO₂排出量の少ない高炉セメントが2001年に特定調達品目に指定されて、国および独立行政法人などの機関での高炉セメントの使用が増加している(表1-2、表1-3)⁷⁾。このような理由から、高炉セメントは今後も利用拡大が見込まれている。

表1-2 日本の国などの機関における高炉セメントの調達実績⁷⁾

機関名	年度	適用品目数量 (高炉セメント)	類似品目数量 (他セメント)	合計数量	適用品目% (高炉セメント)
国土交通省	2013	668,731	101,574	770,305	87%
		4,346,305	75,959	4,422,264	98%
農林水産省	2013	17,138	37	17,177	100%
		399,367	14,113	413,480	97%
防衛相	2013	1,382	0	1,382	100%
		146,330	43,117	189,447	77%
鉄道建設・運輸施設整備 支援機構(JRTT)	2013	7,946	0	7,946	100%
		427,674	932	428,606	100%

*上段：セメント(ton)、下段：生コンクリート(m³)

表1-3 日本の地方公共団体における高炉セメントの調達実績⁷⁾

団体名	年度	品目名	数量	単位	グリーン調達率
石川県	2012	高炉セメント	43,743	ton	-
		生コンクリート(高炉セメント等)	145,810	m ³	-
福井県	2013	高炉セメント	25,893	ton	99%
		高炉生コンクリート	143,105	m ³	95%
横浜市	2010	高炉セメント	69,028	ton	100%
		生コンクリート(高炉セメント)	61,439	m ³	100%
川崎市	2009	高炉セメント	466,804	ton	100%

一方で、近年では、高炉スラグ微粉末の大量使用、初期強度の改善などの施工の合理化から、高炉スラグ微粉末の粉末度が増加することによって(図 1-3, 図 1-4), 高炉セメントを用いたコンクリートが、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べて発熱量や自己収縮が大きくなる場合があること、また、材齢初期に乾燥収縮ひび割れが生じやすくなる傾向が報告されている⁸⁾。

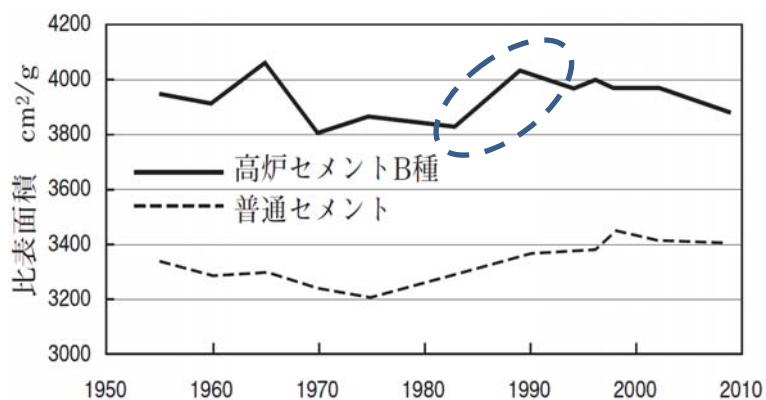


図 1-3 高炉セメント B 種の比表面積の変化推移⁶⁾

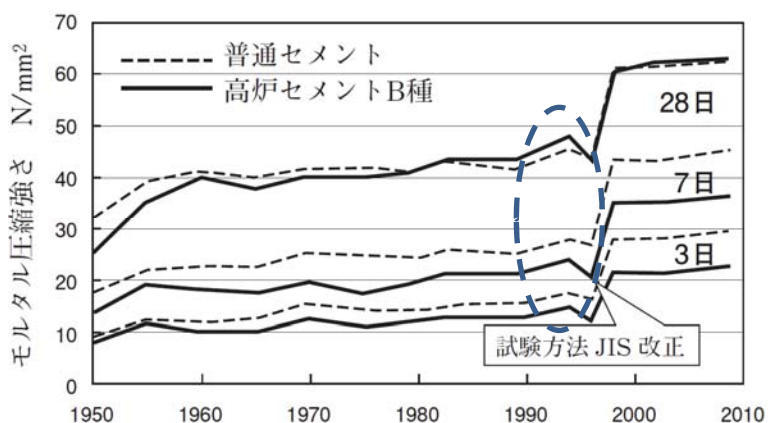
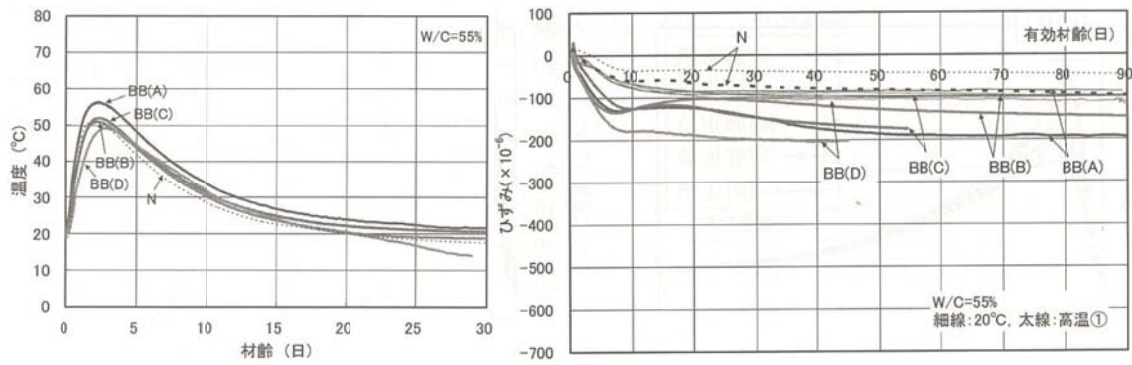
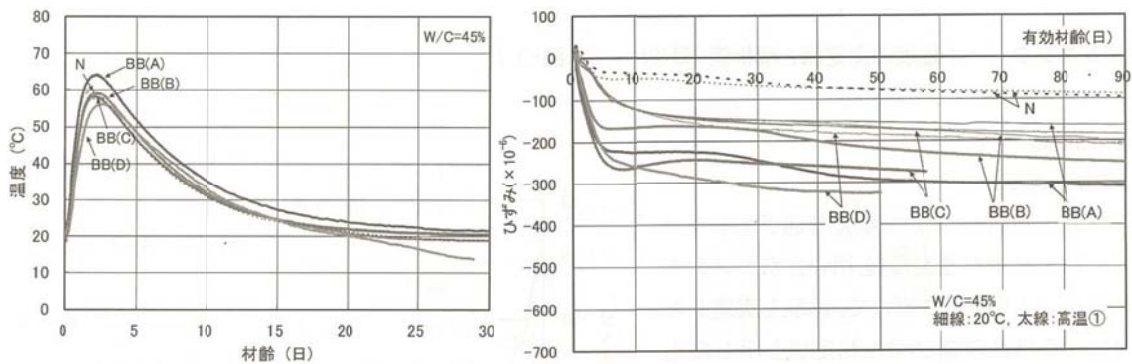


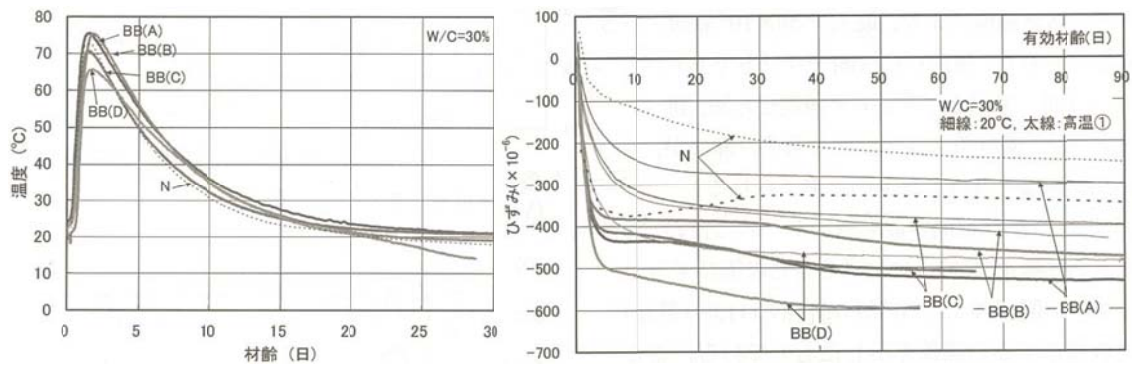
図 1-4 高炉セメント硬化体の圧縮強度の変化推移⁶⁾



(a) W/C=55%



(b) W/C=45%



(c) W/C=30%

N: 普通ポルトランドセメント(比表面積 3480, 3300, 3240cm²/g の3種類混合)

BB(A): 高炉セメント B種(比表面積 3970cm²/g), BB(B): 高炉セメント B種(比表面積 3730cm²/g)

BB(C): 高炉セメント B種(比表面積 3700cm²/g), BB(D): 高炉セメント B種(比表面積 3740cm²/g)

図 1-5 マスコンクリートの温度および自己収縮の経時変化¹¹⁾

加えて、水和発熱による初期高温履歴を受けるマスコンクリートに高炉セメントを用いた場合に、普通ポルトランドセメントを用いた場合よりも高炉セメントを用いたコンクリート方のひび割れリスクが大きくなる場合があることが報告されている^{9),10),11)}。このような傾向は、図1-5¹¹⁾に示したマスコンクリートの各水セメント比条件の温度および自己収縮の経時変化で、水セメント比によらず高炉セメントを用いたコンクリートの方が普通ポルトランドセメントを用いた場合より、最高到達温度が高く収縮の傾向が大きいことから確認できる。コンクリートに若材齢の水和発熱による温度ひずみおよび自己収縮ひずみなどの水和反応に伴って発生する体積変化は、他の部材や鉄筋によって拘束された場合コンクリート構造体内部に応力を発生させる¹²⁾。このように、材齢初期の水和発熱や水和反応に伴って発生する体積変化は、コンクリート構造体の強度が十分に発現していない若材齢に発生するため、ひび割れのリスクを増加させる^{12),13),14)}。

このような原因からコンクリート構造体に生じるひび割れは、それ自体の構造物の美観の低下に繋がるだけでなく、二酸化炭素、塩化物イオンなどの劣化因子の侵入が容易になって^{15),16)}、鉄筋の腐食¹⁷⁾、錆汁の流出、更なるひび割れの拡大などの構造体全体の劣化を促進して、結果的に構造体の耐久性低下させる。

しかしながら、高炉セメントを用いたコンクリート方のひび割れの要因は、ベースセメントの水和促進、スラグを混和した場合の水和物の特性、高温時特有の水和生成物の存在、引張強度の低下、クリープの減少、などさまざまな要因が考えられているが、適切な基礎データが蓄積されておらず、メカニズムに基づき抑制対策を合理的に行うための基盤的知見が十分に無い状態となっている。この観点から、高炉セメントの温度依存性に関わる水和反応速度および相組成の経時変化に関わるデータは、現象を理解する上で重要な基礎資料となるが、いまだ包括的なデータが少ないのが現状である。特に初期水和発熱を考慮した温度履歴下での水和についての知見は現状のところ皆無である。

また、材齢初期に生じる水和発熱によって発生するコンクリートの体積変化に伴うひび割れの低減対策の一つとして、膨張材を用いてコンクリートに発生する体積変化を低減する方法が提案されている^{18),19),20)}。現在、適用されている膨張材は、カルシウムサルホアルミネート系膨張材(遊離石灰・アウイン・無水セッコウ、CSA系)と石灰系膨張材(遊離石灰・エーライト(C₃S固溶体)・無水セッコウ、FLE系)の2種類がある。しかしながら、膨張材の化学反応および反応生成物による各膨張材の水和反応に関する検討、膨張材を用いた体積変化の報告の多くは、普通ポルトランドセメントをベースセメントとした場合の報告が多く、高炉セメントに膨張材を添加した場合、特に、石灰系膨張材を添加した場合の水和反応および体積変化に関する検討事例は多くない。また、膨張材については、20℃一定温度条件下のデータの蓄積は多いものの、実環境下で利用する場合に重要となる温度依存性のデータは極めて少ない状況にある。

このことから、現在、高炉セメントを建築分野にも合理的に適用するためには、高炉セメント系硬化体について、石灰系膨張材により若材齢の高温履歴条件下での体積変化を効

果的に低減可能な手法に対する検証およびデータの構築が必要である。

1.2 本研究の目的

先述した1.1節の研究背景を基にして本研究では、産業副産物である高炉スラグを混和した高炉セメントを建築分野で合理的に利用することを目的として、若材齢の高炉セメント系硬化体に水和発熱による初期高温履歴から起因する体積変化に伴うひび割れの低減対策として、石灰系膨張材を適用する方法に着目した。このように、石灰系膨張材により若材齢の温度履歴条件下での高炉セメント硬化体の体積変化(収縮)を合理的に低減する手法について検証するためには、材齢初期の高温履歴条件下での水和反応および体積変化の観点からの検討が必要である。それは、水和反応の検討から得られる水和反応速度および含水率の経時変化から体積変化の傾向予測が可能である。

このことから、本研究では、高炉セメントに適用した石灰系膨張材の体積変化(収縮)の低減効果をセメントペーストの水和反応とモルタルの体積変化から把握するために、実験的検討を行う。

実験的検討の具体的な内容は、以下に示す。

高炉セメントと石灰系膨張材を混和したセメントペーストの若材齢の水和反応の把握

高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したセメントペーストに対して、コンクリートの打込み時期として冬期、中間期、夏期を想定し、それぞれ異なる温度履歴を与えた上で、水和反応の分析を行い、両者の違いや両者に共通の特徴的な水和反応の傾向およびメカニズムについて把握し、考察を行う。この水和反応の検討から、各温度条件、特に高温履歴下での石灰膨張材が高炉セメント硬化体の体積変化に影響を及ぼす、主要鉱物の水和反応率・結合水量などの水和反応の特徴を理解する。

高炉セメントと石灰系膨張材を混和したモルタルの若材齢の体積変化の把握

高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したモルタルに対して、コンクリートの打込み時期として冬期、中間期、夏期を想定し、それぞれ異なる温度履歴を与えた上で、体積変化の分析を行い、膨張材および温度履歴による高炉セメントモルタルの特徴的な体積変化の傾向およびメカニズムについて把握し、考察を行う。この体積変化の検討から、各温度条件および高温履歴下での石灰膨張材が高炉セメント系硬化体の体積変化に影響を及ぼす、線膨張係数・自己収縮などの体積変化の特徴を理解する。本検討でモルタル試験体を用いた理由は、まず、コンクリート試験体は粗骨材が混入されるために、試験体の断面が大きくなって、若材齢の線膨張係数に関する実験的検討が容易ではなく¹²⁾、セメントペースト試験体は、セメントペーストの温度膨張が生じるため、実際のコンクリートのように、セメントペーストの温度膨張を骨材が抑制する挙動が反映されたデータを得

られない¹²⁾。このことから、本検討では、実験的検討が容易であり、骨材によってセメントペーストの温度膨張が抑制されるモルタル試験体を用いた。

本論文の研究から確認される、実施工を想定した高温履歴下で高炉セメンおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和した硬化体の、実験的検討による水和反応および体積変化に関わるデータは、初期水和発熱を考慮した高温履歴下での水和反応および体積変化に関する現象を理解する上で重要な基礎資料になると考えられる。また、本研究のデータは、石灰系膨張材により若材齢の温度履歴条件下での高炉セメント硬化体の体積変化(収縮)を合理的に低減する手法について検証するデータであり、このデータは高炉セメントの建築分野で合理的な利用において、効果的に活用できる。

以上に説明した本研究の目的に到達する過程の全体流れを図1-6に示す。

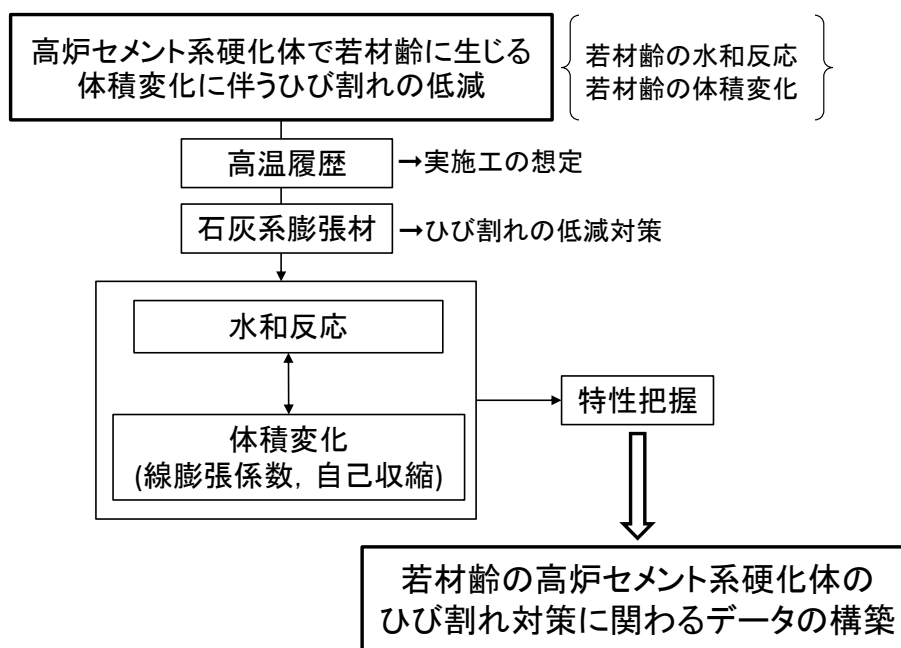


図 1-6 本論文の全体流れ

1.3 本論文の概要

本論文は、産業副産物を利用した混和材の一つである高炉スラグ微粉末を用いて、温度履歴条件および膨張材並びに高炉スラグの混和率が高炉スラグを混和した硬化体に及ぼす影響を検討し、高炉スラグをコンクリート構造部材に効果的に適用するための合理的な方法を明らかにすることが本論文の最終的な目標である。

図 1-7 に本研究の構成を示す。本論文は、本章も含めて 5 章で構成されている。以下に各章の概要を示す。

「第 1 章 序論」では、本研究の背景及び目的、概要について記述した。

「第 2 章 既往の研究」では、セメント系硬化体の水和反応および体積変化における普通ポルトランドセメント系硬化体、高炉セメント系硬化体、膨張材を混和した硬化体の水和反応および体積変化に関する既往の研究について取りまとめて、本論文の方向について決定する。

「第 3 章 高炉スラグ微粉末と石灰系膨張材を混和した硬化体の若材齢の水和反応」では、高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したセメントペーストに対して、コンクリートの打込み時期として冬期、中間期、夏期を想定した一定温度条件と、一定温度に対して、水和発熱による温度上昇を模擬した $+40^{\circ}\text{C}$ の温度履歴を与えた上で、実験的な検討を通じた水和反応の分析を行い、温度履歴や石灰系膨張材の混和による特徴的な水和の傾向について抽出し、考察を行う。

「第 4 章 高炉スラグ微粉末と石灰系膨張材を混和した硬化体の若材齢の体積変化」では、高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したモルタルに対して、コンクリートの打込み時期として冬期、中間期、夏期を想定した一定温度条件と、一定温度に対して、水和発熱による温度上昇を模擬した $+20^{\circ}\text{C}$ 、 $+40^{\circ}\text{C}$ の温度履歴を与えた上で、実験的な検討を通じた線膨張係数や自己収縮などの体積変化の分析を行い、高炉セメントモルタルの体積変化に石灰系膨張材および温度履歴が及ぼす影響について抽出し、考察を行う。

「第 5 章 結論」では、本研究で得られた知見および成果を取りまとめ、今後の展望について記述する。

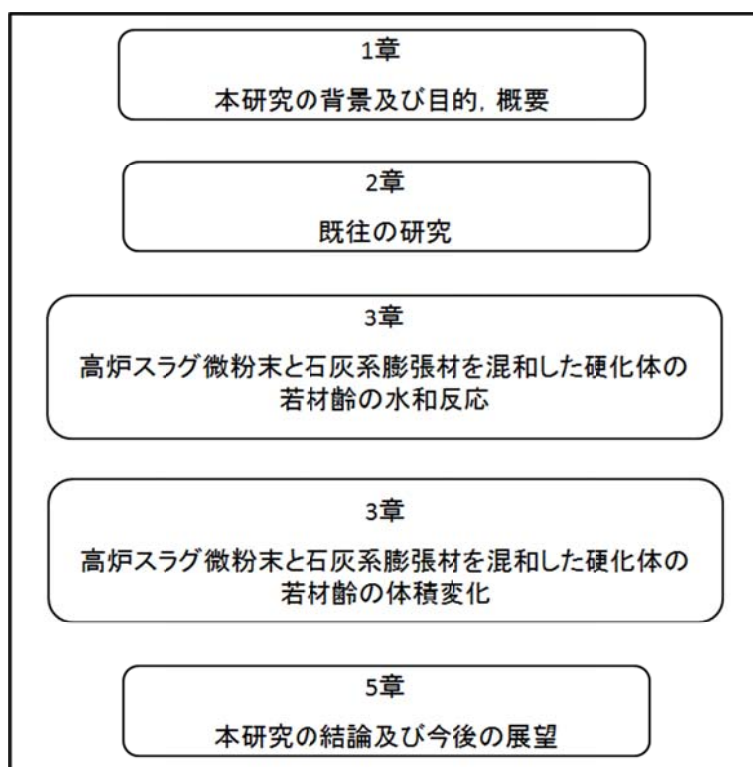


図 1-7 本研究の構成

1.4 1章の参考文献

- 1) 日本建築学会：建築の LCA 指針，2006.11
- 2) 坂井孤児，増田裕，高野剛，石井光裕，竹中佳：フライアッシュを用いた環境負荷低減コンクリートに関する研究，土木学会論文集 E，Vol.65 No.3，332-342，2009.8
- 3) 経済産業省製造産業局住宅産業窯業建材課：セメント産業における非エネルギー起源二酸化炭素対策に関する調査－混合セメントの普及拡大方策に関する検討－報告書，2008
- 4) セメント協会：セメントの LCI データの概要，2013
- 5) 小林一輔，白木亮司，星野富夫：高炉セメントコンクリートの塩化物遮へい性能(I)-EPMAによる面分析結果-，生産研究，41 巻，6 号，1989.6
- 6) 鐵鋼スラグ協会：高炉セメント百年史，2010
- 7) 鐵鋼スラグ協会：鐵鋼スラグの高炉セメントの利用，2015
- 8) 二戸信和，大澤友宏，鯉渕清，宮澤伸吾：高炉セメントの発熱と収縮に及ぼすスラグ粉末度と SO₃の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.2，pp.121-126，2008
- 9) 佐川孝広，名和豊春：膨張材を混和した高炉セメントの水和反応，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.181-186，2009
- 10) 寺本篤史，丸山一平：人工軽量骨材による高炉セメントコンクリートの線膨張係数制御の検討，セメント・コンクリート論文集，No.63，pp. 107-113，2009
- 11) 日本コンクリート工学協会：マスコンクリートのひび割れ制御指針 2008，pp.93-114，2008
- 12) 寺本篤史：セメント系材料の水和反応に依存する体積変化に関する研究，名古屋大学博士論文，2012
- 13) 丸山一平，佐藤良一：超高強度コンクリートを用いた RC 部材中の鉄筋近傍における微細ひび割れの発見，日本建築学会構造系論文集，No.617，pp1-7，2007.7
- 14) 早野博幸，丸山一平，野口貴文，棚木隆：擬似完全拘束下における高強度コンクリートの自己収縮によるひび割れポテンシャル評価に関する研究，日本建築学会構造系論文集，No.622，pp9-16，2007.12
- 15) 伊代田岳史，失島哲司，魚本健康人：コンクリートのひび割れは中性化速度に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.20，No.2，pp.979-984，1998
- 16) 氏家勲，浅井文貴，佐藤良一：ひび割れ表面粗さとひび割れ部の透気・透水性に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.21，No.2，pp.841-846，1999
- 17) 柳濟峻，大野義照，飯田隆史：鉄筋腐食に及ぼすコンクリートのひび割れと中性化の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.1，pp.187-192，2000
- 18) 田澤栄一，宮澤伸吾：セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材および配合の影響，土木学会論文集，No.502/V-25，pp.43-52，1994.11
- 19) Ei-ichi Tazawa, Shingo Miyazawa: Influence of Cement and Admixture on Autogenous Shrinkage of Cement Paste, Vol.25, No.2, pp.281-287, 1995.2

- 20) 日本コンクリート工学協会:マスコンクリートのひび割れ制御指針 2008, pp.115-118, 2008

第2章 既往の研究

2.1 セメント系硬化体の水和反応

2.1.1 ポルトランドセメント系硬化体の水和反応

2.1.2 高炉セメント系硬化体の水和反応

2.1.3 膨張材がセメント系硬化体の水和反応に及ぼす影響

2.2 セメント系硬化体の体積変化

2.2.1 セメント系硬化体の体積変化に関する研究

2.2.2 膨張材がセメント系硬化体の体積変化に及ぼす影響

2.3 2章のまとめ

2.4 2章の参考文献

2.1 セメント系硬化体の水和反応

2.1.1 ポルトランドセメント系硬化体の水和反応

ここでは、既往の文献により、練上りおよび高温履歴条件などがポルトランドセメント系硬化体の水和反応に及ぼす影響について取りまとめる。

丸山ら^{1),2)}は、普通ポルトランドセメント(N)、低熱ポルトランドセメント(L)、普通エコセメント(E)を、水セメント比0.35と0.5、養生温度10、20、40°C条件に作製したセメントペーストを用いて、エーライト(C₃S)とビーライト(C₂S)の反応速度¹⁾およびアルミネート相(C₃A)とフェライト相(C₄AF)の反応速度²⁾について検討を行った。エーライトとビーライトの結果を図2-1および図2-2、アルミネート相とフェライト相の結果を図2-3に示す。

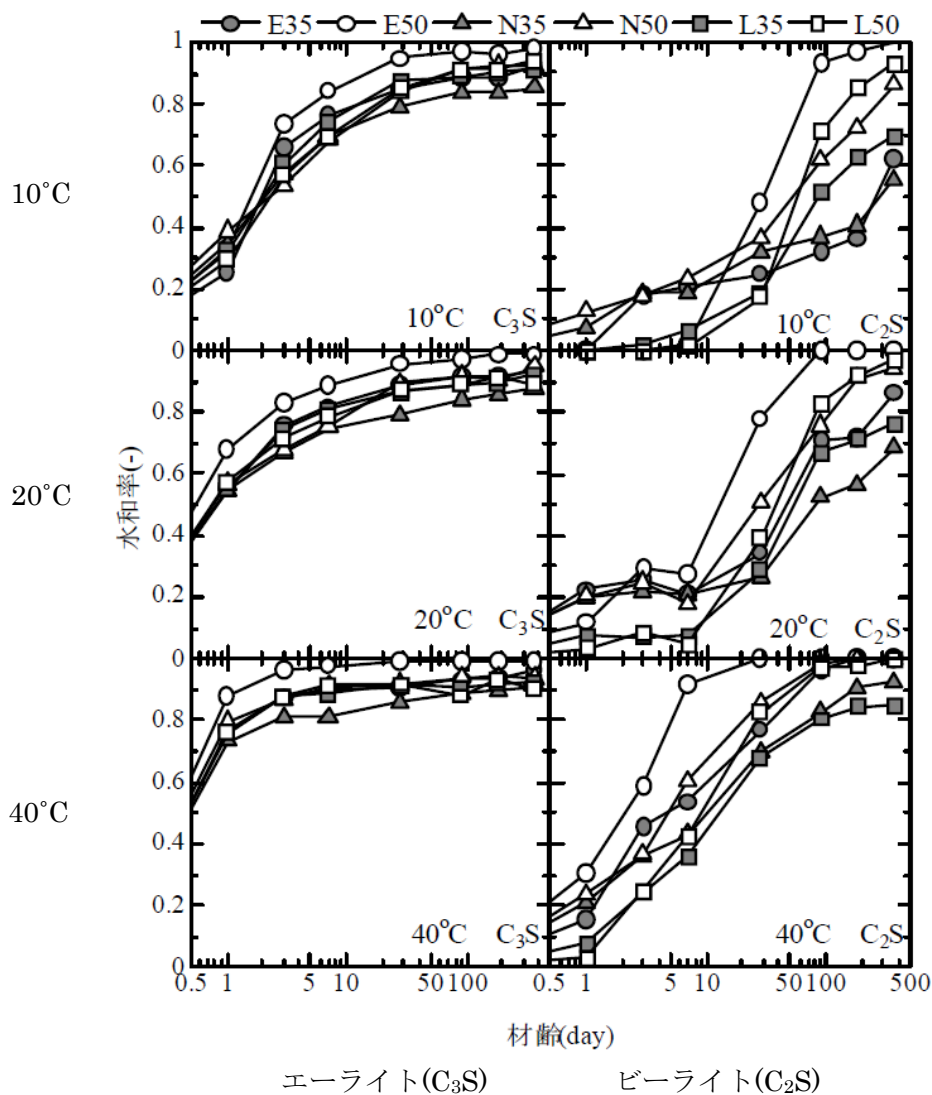


図 2-1 エーライト(C₃S)およびビーライト(C₂S)の水和反応率の経時変化¹⁾

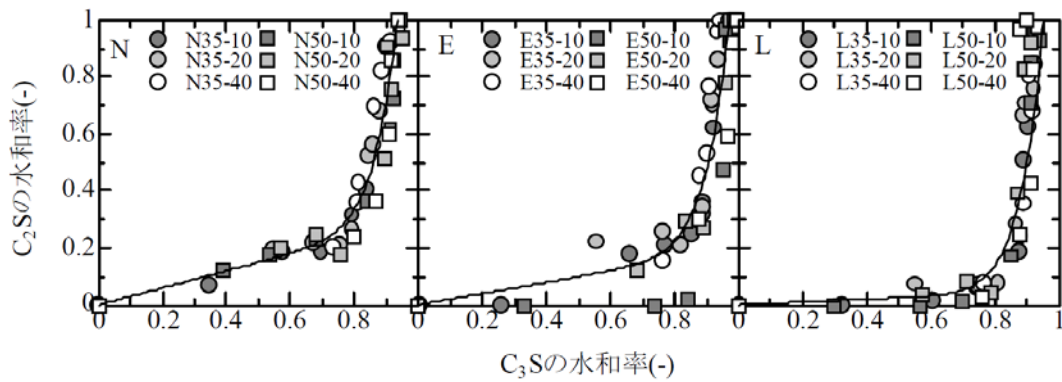


図 2-2 エーライト(C₃S)の水和率とビーライト(C₂S)の水和率の相関関係¹⁾

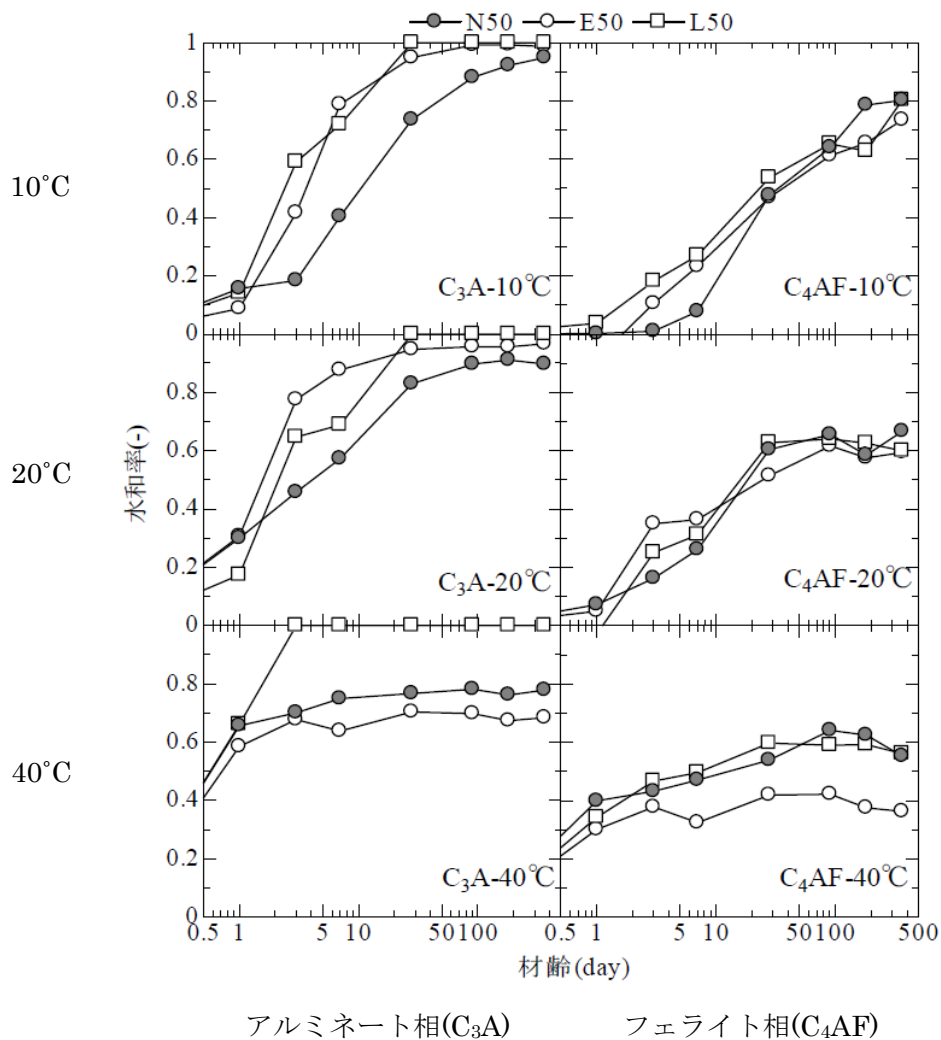


図 2-3 水セメント比 0.5 におけるアルミネート相(C₃A)とフェライト相(C₄AF)の水和反応率の経時変化²⁾

図 2-1 を見ると、エーライト(C_3S)の水和反応の場合は、水セメント比による差は大きくないが、ビーライト(C_2S)の場合はエーライトとは異なり、水セメント比やセメント種類によって異なる挙動を示している。また、図 2-2 に示したエーライト(C_3S)とビーライト(C_2S)の水和反応率の相関関係を評価すると、養生温度や水セメント比の影響はほとんどみられず、エーライト(C_3S)の水和反応が約 90%を超えた時点からビーライト(C_2S)の反応が活性になるという傾向が確認された。この傾向は、エーライト(C_3S)の反応中は液相の組成の関係から、ビーライト(C_2S)の反応が生じにくい状況が作られているためであると推察している¹⁾。

図 2-3 のアルミネート相(C_3A)とフェライト相(C_4AF)の水和反応率の結果を見ると、アルミネート相(C_3A)の場合は、 $10^{\circ}C$ および $20^{\circ}C$ の養生条件では普通エコセメント(E)と低熱ポルトランドセメント(L)の反応速度はほぼ同様であるが、普通ポルトランドセメント(N)は E と低熱ポルトランドセメント(L)より若干遅い傾向を示し、 $40^{\circ}C$ の養生条件で普通ポルトランドセメント(N)と普通エコセメント(E)の水和反応は停滞する傾向を示す。また、フェライト相(C_4AF)の場合は、 $10^{\circ}C$ および $20^{\circ}C$ の養生条件では、すべてのセメントがほぼ同様であり、 $40^{\circ}C$ の養生条件ではすべてのセメントが材齢 3 日以降から停滞する傾向を示すが、普通エコセメント(E)は普通ポルトランドセメント(N)と低熱ポルトランドセメント(L)に比べて低い水和率を示している。高温養生条件でのアルミネート相(C_3A)およびフェライト相(C_4AF)の水和反応が停滞する傾向の要因は、アルミネート相(C_3A)やフェライト相(C_4AF)の表面に生成する非晶質物質中のイオン移動の停滞によるものであると推察している²⁾。

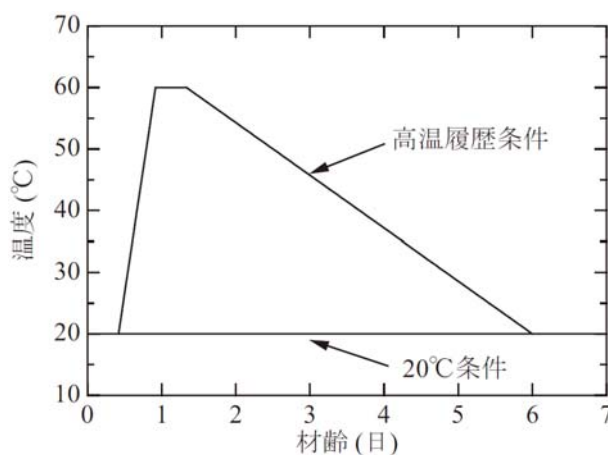


図 2-4 試験体に適用した温度履歴³⁾

また、五十嵐ら³⁾は、図 2-4 に示す高温履歴を適用して、普通ポルトランドセメントを用いてリートベルト解析および相組成モデルの精度について検討を行った。図 2-5 に示す TG-DTA(熱重量分析)による結合水量の実験値とリートベルト解析による推定値を比較した結果から、リートベルト解析および相組成モデルを用いて普通ポルトランドセメントの

結合水量を精度よく推定できることが確認できる³⁾。このようなリートベルト解析および相組成モデルは高温履歴を適用した他のセメントにも適用できると考えられる。

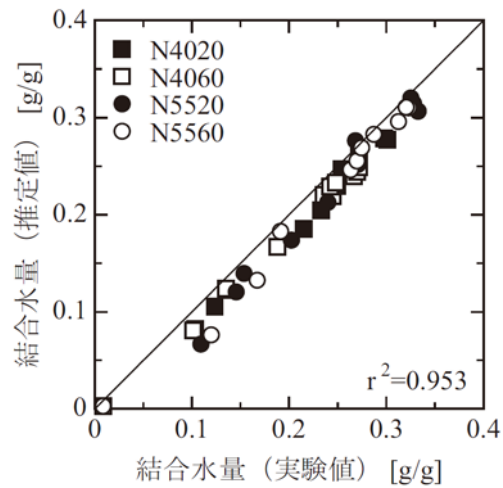
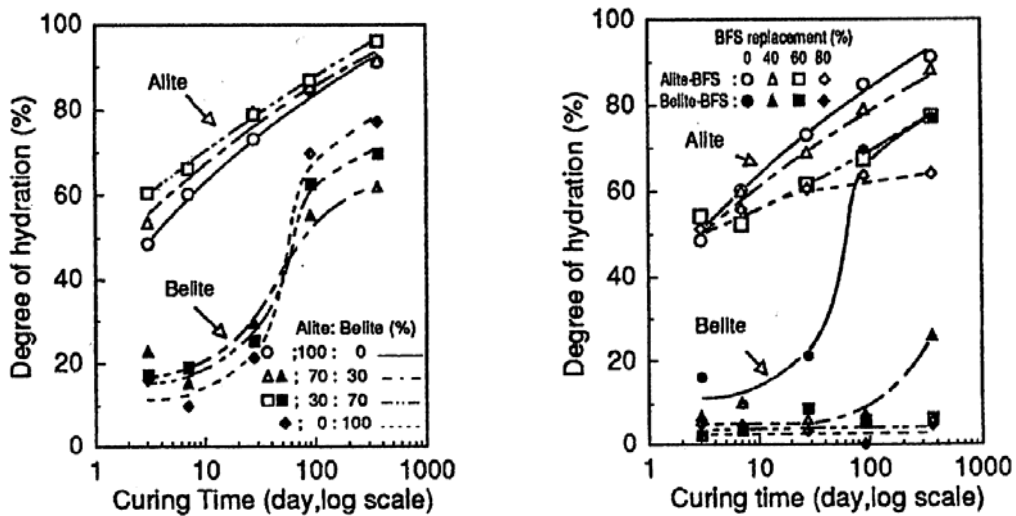


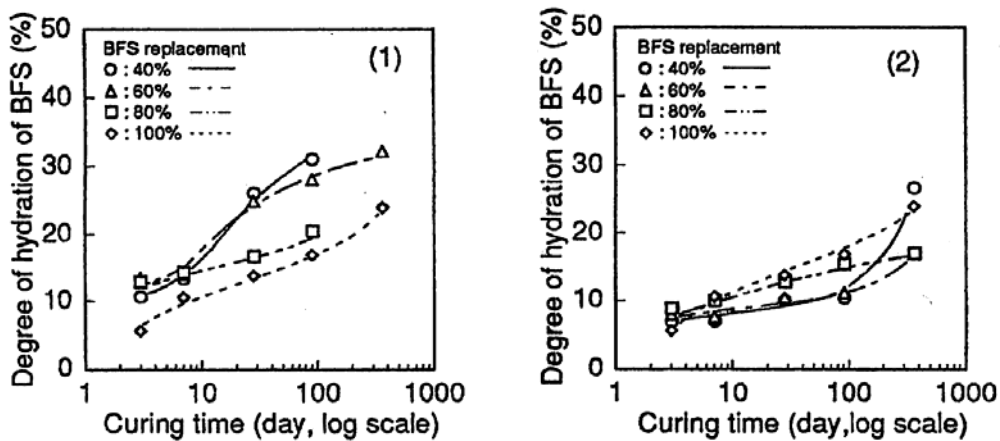
図 2-5 普通ポルトランドセメントのリートベルト解析及び相組成モデルに基づく結合水量の推定値と TG-DTA による実験値の比較³⁾

2.1.2 高炉セメント系硬化体の水和反応

高炉セメントのメリットを十分に発揮させて実際の構造体に効果的に適用するためには、高炉スラグ微粉末の置換率や水セメント比、養生条件などが高炉セメント硬化体に及ぼす影響について水和反応の観点からの分析による、高炉セメントの水和反応の特徴を明らかにする必要がある。ここでは、既往の文献により、高炉スラグ微粉末の置換率、水セメント比、養生条件などが高炉セメント硬化体の水和反応に及ぼす影響などに関して取りまとめる。



(a) C₃S-C₂S系のC₃SとC₂S水和反応率 (b) C₃S-BFS, C₂S-BFS系のC₃SとC₂S水和反応率



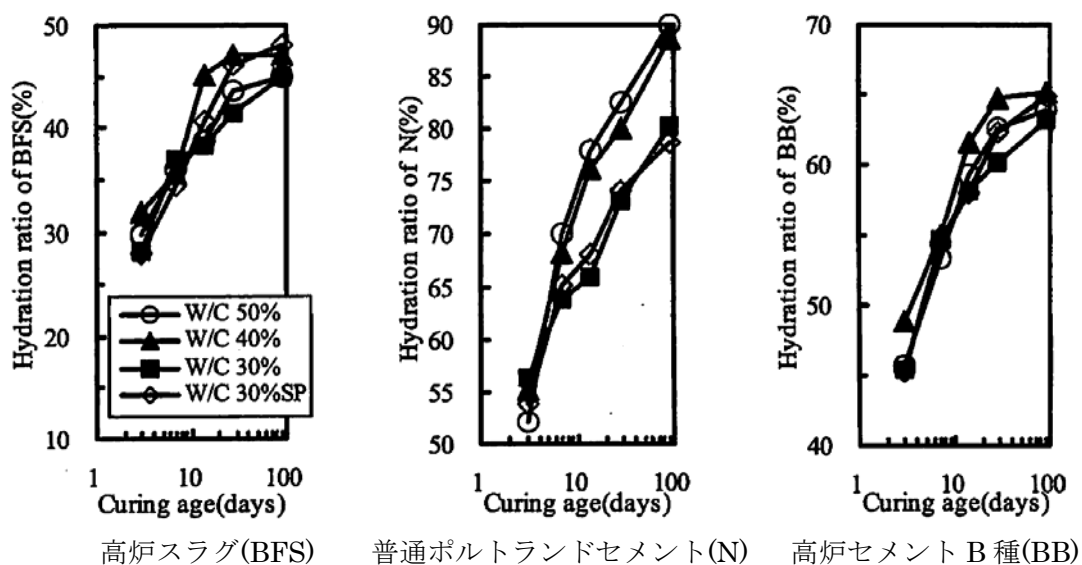
(c) C₃S-BFS系のBFS反応率

(d) C₂S-BFS系のBFS反応率

図2-6 エーライト(C₃S)-ビーライト(C₂S)-高炉スラグ(BFS)系の水和反応の結果⁴⁾

図2-6は、五十嵐ら⁴⁾のエーライト(C₃S)-ビーライト(C₂S)-高炉スラグ(BFS)系混合物の水和反応に関する研究である。図を見ると、(a)のエーライト(C₃S)-ビーライト(C₂S)系では、エーライト(C₃S)とビーライト(C₂S)の共存により、エーライト(C₃S)は初期材齢で水和反応

が促進されるが、ビーライト(C₂S)は長期材齢で水和反応が抑制される傾向があり、(b)のオーライト(C₃S)-ビーライト(C₂S)-高炉スラグ(BFS)系では、オーライト(C₃S)およびビーライト(C₂S)の水和反応率が、高炉スラグ(BFS)の共存により長期材齢で抑制される傾向を示す。また、高炉スラグの反応率は、(c)の場合はオーライト(C₃S)量の増大とともに高くなるが、(d)の場合は逆にビーライト(C₂S)量増大とともに低くなっている。これは、ビーライト(C₂S)の水和反応率が低いため、高炉スラグが主にセッコウと反応しているためであると推察している⁴⁾。



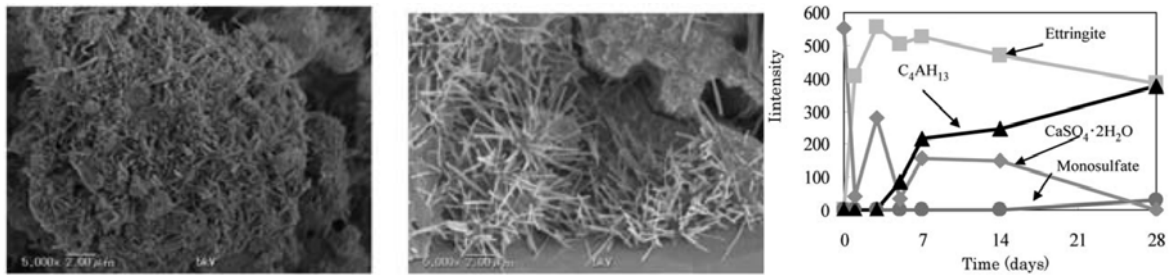
*W/C 30%SP : ポリカルボン系高性能 AE 減水剤(SP)を 0.5%添加した水セメント比 30%の硬化体

図 2-7 水セメント比が高炉スラグ(BFS)、普通ポルトランドセメント(N)、高炉セメント B 種(BB)の水和反応率に及ぼす影響⁵⁾

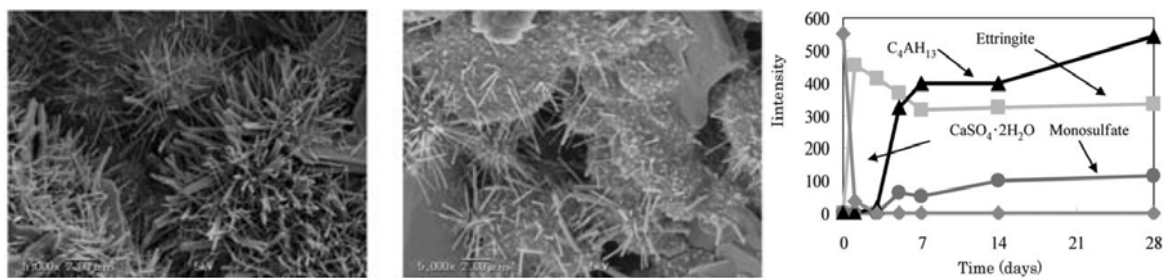
一方、高炉セメントペーストの水和反応に水セメント比が及ぼす影響について、佐川ら⁵⁾の研究結果を図 2-7 に示す。普通ポルトランドセメント(N)鉱物の水和反応は、水セメント比が低くなると停滞する傾向であるが、高炉スラグ(BFS)と高炉セメント B 種(BB)は、水セメント比が及ぼす影響が大きくないことが確認できる。

図 2-8 に示す齊藤ら⁶⁾の研究結果は、養生温度が高炉セメントの水和反応に及ぼす影響を示したものである。図を見ると(a)の養生温度 5°C 条件の場合は、(b)の養生温度 20°C および(c)の 40°C 条件と異なり、水和生成物であるエトリンガイトのみが生成し、材齢 28 日までモノサルフェートは生成されていない。これは、5°C における高炉スラグ中のアルミネート相の供給が少なかったためと、材齢 7 日まで二水石膏が残存しているために、液相中の SO₄²⁻イオンの濃度が低下せず、エトリンガイトがモノサルフェートに転化しなかったためと推察している⁶⁾。

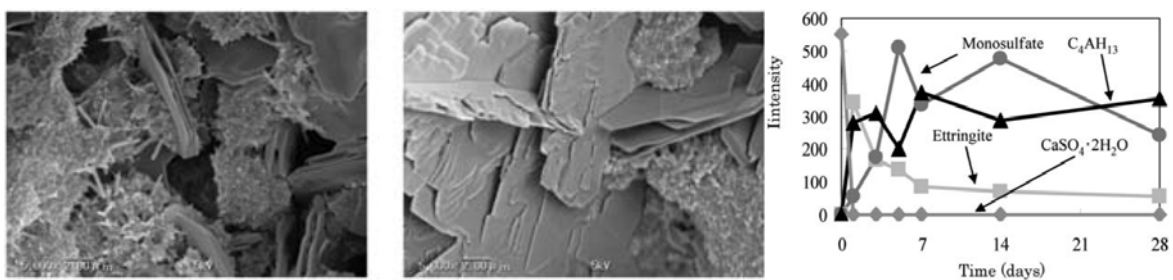
また、丸屋ら⁷⁾は、様々なセメントを対象にモルタルの断熱温度上昇量を評価し、セメントの断熱温度上昇特性へ及ぼす間隙相組成および高炉スラグ微粉末の影響について検討を行った。断熱温度上昇特性に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響は、セメントの間隙相組成によって異なり、間隙相量が多い場合には、高炉スラグ微粉末の置換により温度上昇量を低減できると報告している⁷⁾。



(a) 養生温度 5°C の SEM 撮影結果 (AFt・AFm 生成, 左:材齢 3 日, 右:材齢 7 日) (b) 5°C 条件のアルミニート系と二水石膏の XRD ピーク



(c) 養生温度 20°C の SEM 撮影結果 (AFt・AFm 生成, 左:材齢 3 日, 右:材齢 7 日) (d) 20°C 条件のアルミニート系と二水石膏の XRD ピーク

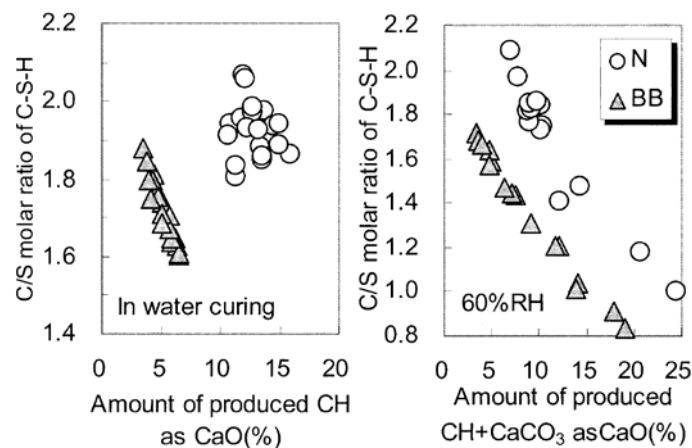


(e) 養生温度 40°C の SEM 撮影結果 (AFt・AFm 生成, 左:材齢 3 日, 右:材齢 7 日) (f) 40°C 条件のアルミニート系と二水石膏の XRD ピーク

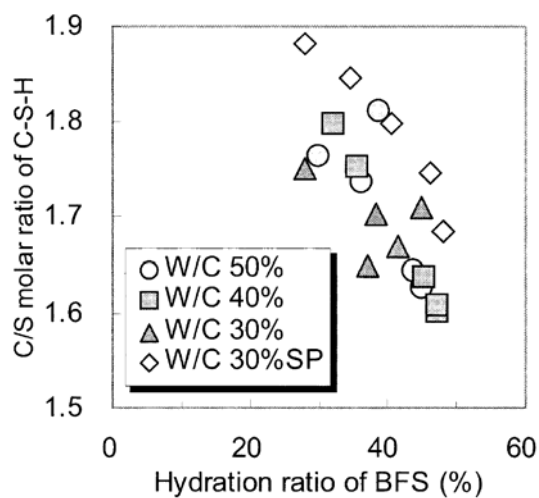
図 2-8 養生温度が高炉セメントの水和反応に及ぼす影響⁶⁾

佐川ら⁸⁾は、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を内割で 50mass%置換した水セメント比 30, 40, 50%のセメントペーストを用いて、図 2-9 に示すように C-S-H の CaO/SiO₂モル比について検討した。図を見ると、水中養生条件の硬化体では、水酸化カルシウム量の増加とともに C-S-H の CaO/SiO₂モル比は低下し、60%RH 養生条件の硬化体で

は、硬化体の炭酸化により C-S-H の CaO/SiO₂ モル比は 1.0 以下まで低下する傾向を示している。また、水中養生条件の硬化体は、高炉スラグの反応とともに C-S-H の CaO/SiO₂ モル比は低下する傾向を示している。



(a) C-S-H の C/S モル比と CH 量及び CH+CaCO₃ の関係



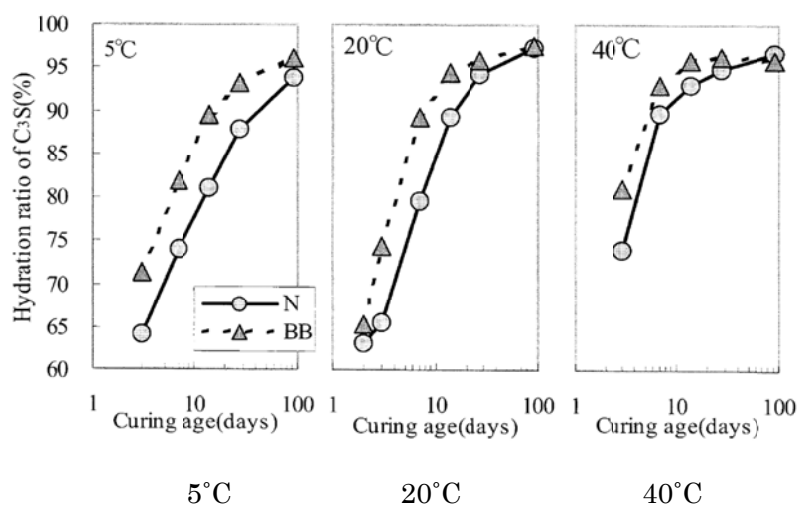
(b) C-S-H の C/S モル比と BFS 反応率の関係(水中養生)

図 2-9 C-S-H の C/S モル比との相関関係の分析⁸⁾

一般的に普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を混和した高炉セメントの場合は、高炉スラグの混合率によって水和特性が異なることが知られ、高炉セメントの水和特性を精度高く評価するためには、セメント系鉱物及び成分以外にも高炉スラグの混合率および水和反応による反応率を正確に把握するのが重要である。このような理由から、高炉スラグの混合率および水和反応率を分析する方法として、昔から適用されて来た選択溶解

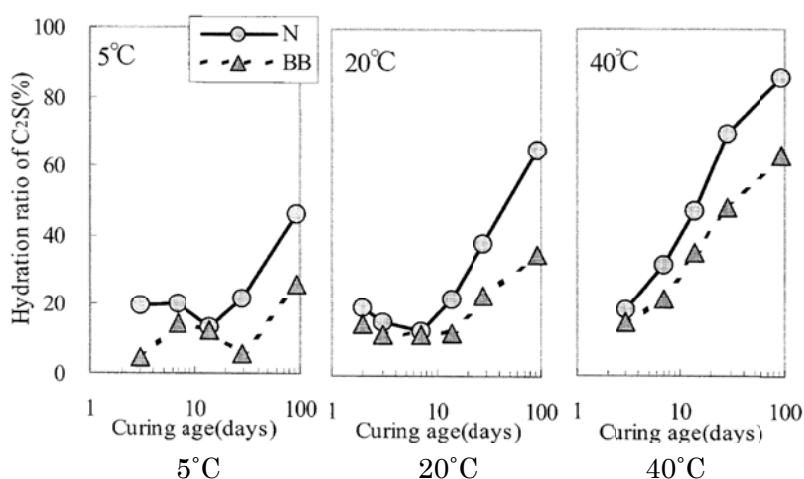
法以外に、示差走査熱量計(DSC)による方法も提案⁹⁾されているが、最近、選択溶解法に比べて簡便であり、精度よく測定できる X 線粉末解析/リートベルト解析による方法¹⁰⁾も適用されている。

図 2-10 から図 2-13 までは、水セメント比 50%を適用した普通ポルトランドセメント(N)および高炉セメント B 種(BB)を用いて、養生温度条件によるエーライト(C₃S)およびビーライト(C₂S) ならびに高炉スラグ(BFS)の水和反応率、圧縮強度の経時変化をそれぞれ示した佐川ら¹¹⁾の研究結果である。



*N：普通ポルトランドセメント，BB：高炉スラグを 40%置換した高炉セメント B 種相当のセメント

図 2-10 養生温度によるエーライト(C₃S)の水和反応率¹¹⁾



*N：普通ポルトランドセメント，BB：高炉スラグを 40%置換した高炉セメント B 種相当のセメント

図 2-11 養生温度によるビーライト(C₂S)の水和反応率¹¹⁾

まず、図 2-10 および図 2-11 に示すエーライト(C_3S)とビーライト(C_2S)の水和反応率を見ると、セメントの種類によらず若材齢での水和反応率は、養生温度が高いほど高い傾向を示している。また、エーライト(C_3S)の場合は、長期材齢で養生温度に関わらず同程度の水和反応率を示しているが、ビーライト(C_2S)の場合は、長期材齢で養生温度が高いほど高い水和反応率の傾向を示していることから、エーライト(C_3S)よりビーライト(C_2S)方が温度依存性の傾向が著しいことが確認された。さらに、エーライト(C_3S)およびビーライト(C_2S)の水和反応率に高炉スラグ(BFS)が及ぼす影響について見ると、エーライト(C_3S)は養生温度によらず高炉スラグ(BFS)が水和反応を促進する傾向を示しているが、ビーライト(C_2S)の場合は、養生温度によらず高炉スラグ(BFS)が水和反応を抑制する傾向を示している。

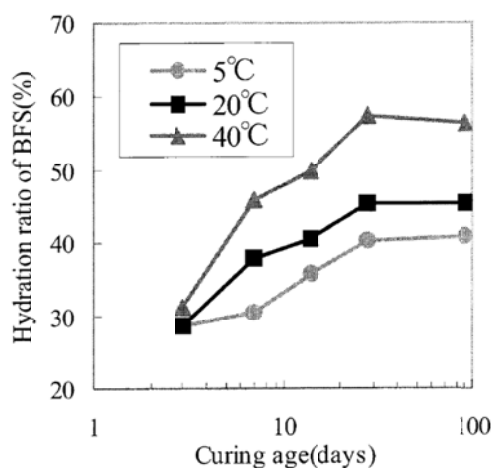


図 2-12 養生温度による高炉スラグ(BFS)の反応率 1)

図 2-12 は、X線粉末解析/リートベルト解析を用いて分析した、養生温度条件による高炉スラグ(BFS)の水和反応率を示したものである。図を見ると、高炉スラグ(BFS)の水和反応率は、材齢初期から養生温度が高いほど高い水和反応率を示している温度依存性の傾向を示しているが、材齢 28 日からは養生温度によらず停滞する傾向を示している。

また、図 2-13 は、普通ポルトランドセメント(N)および高炉セメント B 種(BB)を用いたモルタルの、養生温度による圧縮強度の経時変化の結果である。圧縮強度の経時変化は、セメントの種類に関わらず温度依存性の傾向を示している。普通ポルトランドセメント(N)は、材齢 91 日時点では養生温度による圧縮強度の差がほぼないが、高炉セメント B 種(BB)は、材齢 91 日時点から見ると、養生温度 20°C と 40°C は同程度の圧縮強度を示しているが養生温度 5°C は 20°C と 40°C より低い圧縮強度の傾向を示している。また、高炉セメント B 種(BB)の場合は、養生温度 40°C 条件では、材齢初期から圧縮強度が増大する傾向を示すが、養生温度 5°C 条件では、材齢初期から強度の発現が遅い傾向を示している。このこと

から、強度発現に影響を及ぼす温度依存性の傾向は、普通ポルトランドセメント(N)より高炉セメントB種(BB)で著しいことが確認された。

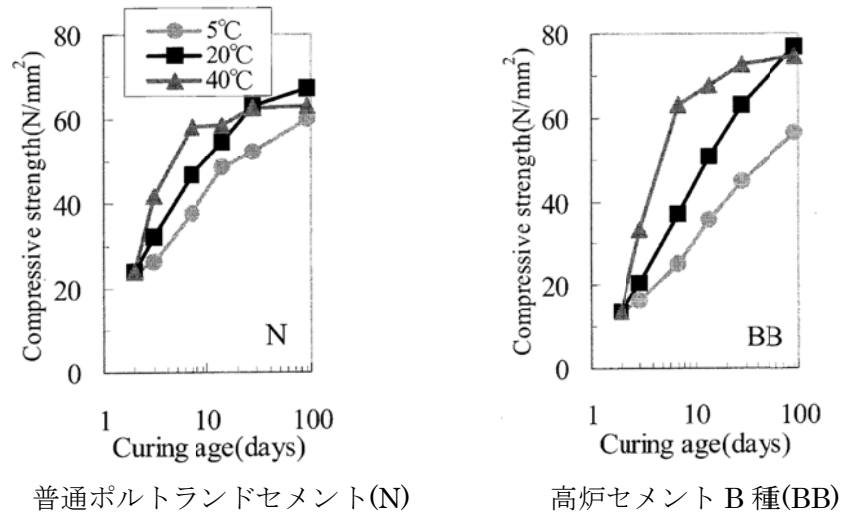


図 2-13 養生温度によるモルタルの圧縮強度の経時変化¹¹⁾

2.1.3 膨張材がセメント系硬化体の水和反応に及ぼす影響

コンクリートに発生する体積変化を低減する方法として適用されている膨張材がセメント系硬化体の水和反応に及ぼす影響に関する研究は、膨張材がコンクリートの体積変化を低減する現象を理解する上で重要な基礎資料となる。ここでは、既往の文献により膨張材がセメント系硬化体の水和反応に及ぼす影響などに関して取りまとめる。

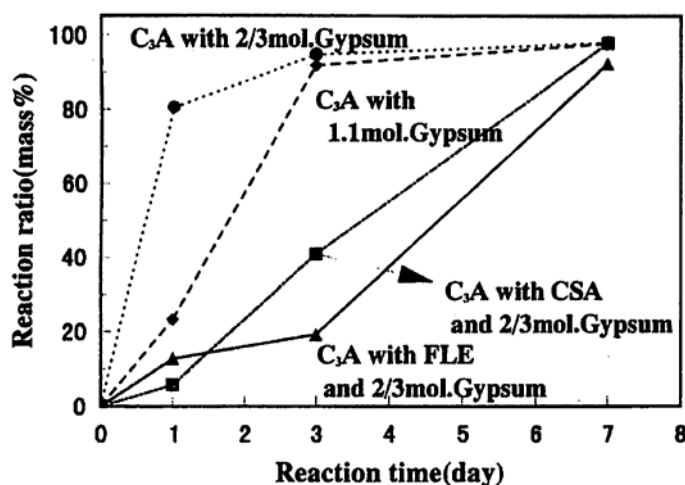
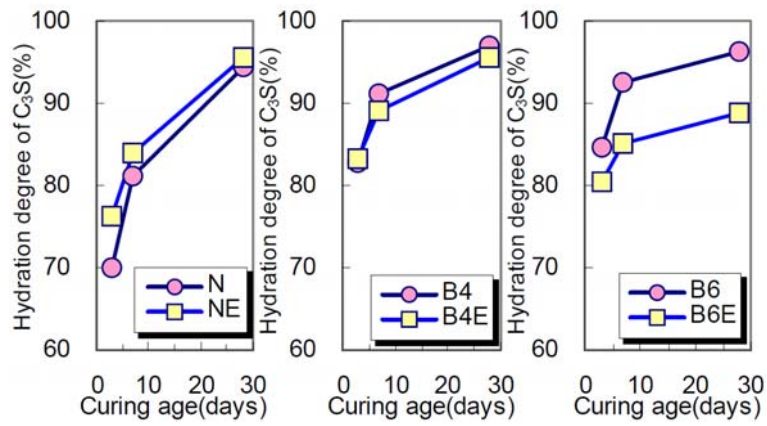


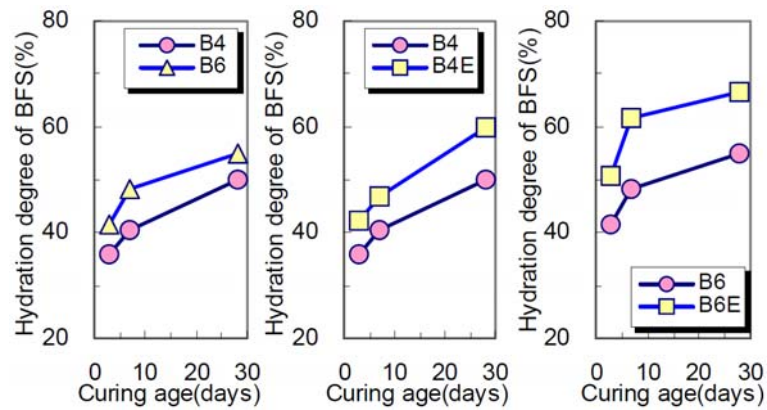
図 2-14 膨張材がアルミネート相(C₃A)の水和反応に及ぼす影響¹²⁾

盛岡ら¹²⁾は、アルミネート相(C₃A, CaCO₃とAlから合成)にカルシウムサルホアルミネート系膨張材(CSA)と石灰系膨張材(FLE)を、それぞれ外割で10mass%混和した水粉体比100mass%の硬化体を用いて、膨張材がアルミネート相(C₃A)の水和反応に及ぼす影響について、二水セッコウ(Gypsum)がアルミネート相(C₃A)の水和反応に及ぼす影響と比較して検討を行った。その検討結果を図2-14に示した。図2-14を見ると、アルミネート相(C₃A)-二水セッコウ(Gypsum)とアルミネート相(C₃A)-二水セッコウ(Gypsum)-膨張材系ではアルミネートの水和反応率は大きく異なり、アルミネート相(C₃A)-二水セッコウ(Gypsum)-膨張材系の方がアルミネート相(C₃A)の遅延効果が大きい。これは、膨張材中の無水セッコウが水和初期に急激に反応することにより、反応した化合物に対するSO₃/Al₂O₃モル比が値となったことに起因することと推察している¹²⁾。

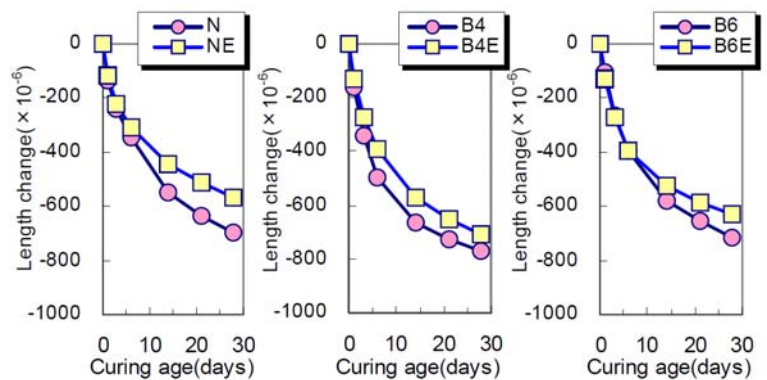
図2-15に示す佐川ら¹³⁾の研究は、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末4000(Blaine: 4370cm²/g)と6000(Blaine: 5810cm²/g)をそれぞれ内割で45mass%置換した高炉セメントに、外割でカルシウムサルホアルミネート系膨張材(EX)を10mass%添加した水セメント比50%の硬化体を用いて、膨張材が高炉セメントの水和反応および乾燥収縮に及ぼす影響を検討した結果である。結果を見ると、膨張材の混和により、高炉セメント中のエアライトの反応は遅延し、高炉スラグの反応は著しく促進される傾向が確認された。また、膨張材の混和により乾燥収縮が減少する傾向も確認された。



(a) 膨張材の添加時の C₃S の水和反応率



(b) 膨張材の添加時の BFS の反応率



(c) 膨張材の添加時の乾燥収縮の経時変化

図 2-15 膨張材が高炉セメント水和反応および乾燥収縮に及ぼす影響¹³⁾

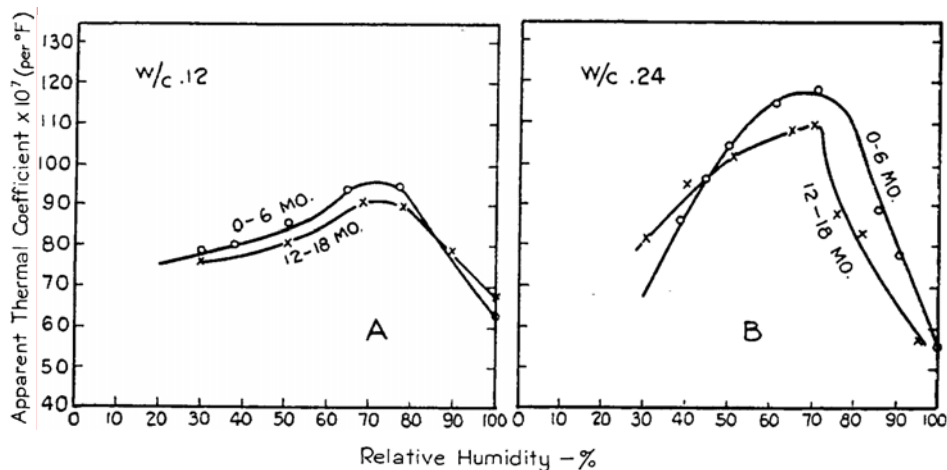
セメント系膨張材の水和反応に関する研究については、各種の膨張材単体の水和反応および膨張メカニズムに関する研究は、多数の報告がなされているが¹⁴⁾、各種の膨張材がセ

メント系硬化体の経時変化による水和反応に及ぼす影響に関する研究は多くないのが現状である。特に、実施工で適用される練上りおよび高温履歴下で、膨張材がメント系硬化体に及ぼす影響を考慮した検討事例は多くない。

2.2 セメント系硬化体の体積変化

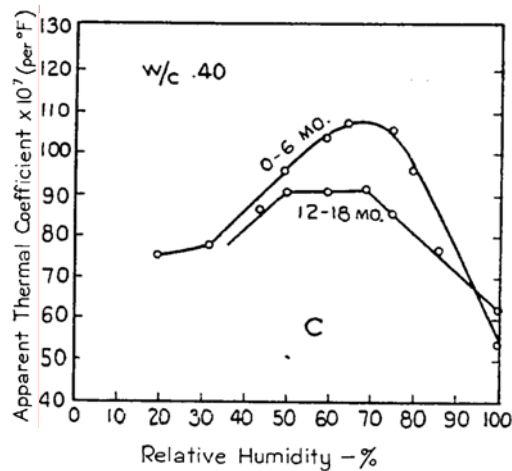
2.2.1 セメント系硬化体の体積変化に関する研究

若材齢時に水和発熱による高温履歴を受けるマスコンクリートでは、材齢初期に水和発熱による温度上昇に起因したコンクリートの内部と表層部で温度差が発生して、セメント系硬化体のひび割れ発生の原因の一つである温度応力が生じる。この温度応力を解析する手法として線膨張係数を用いた方法が今まで様々な研究を通して報告されてきた(15),16),17),18)。また、若材齢時に高温履歴を受けるセメント系硬化体では水和発熱や自己収縮、乾燥収縮などにより、材齢初期に温度ひずみおよび自己収縮ひずみなどの体積変化が生じる。ここでは、既往の文献により温度、湿度などの養生条件および結合材の種類・粉末度などがセメント系硬化体の線膨張係数や自己収縮などの体積変化に及ぼす影響などに関して取りまとめる。



水セメント比 12%

水セメント比 24%

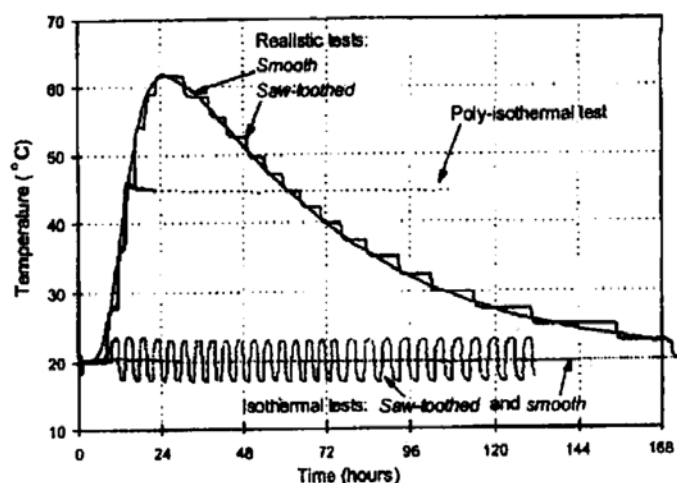


水セメント比 40%

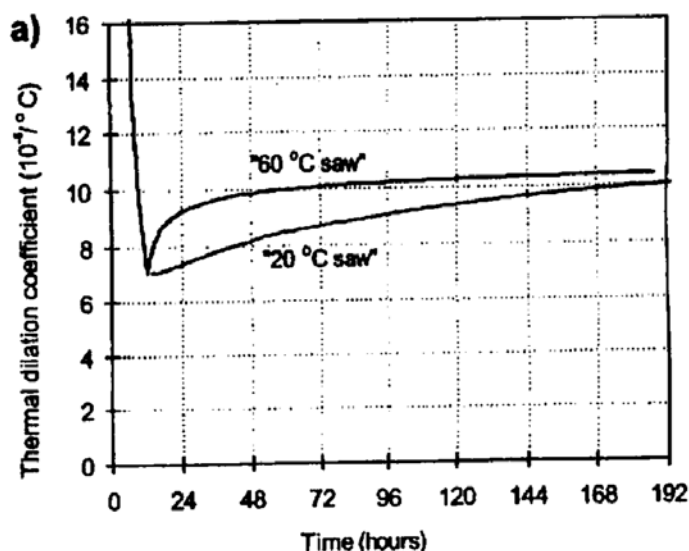
図 2-16 線膨張係数に及ぼす相対湿度の影響¹⁹⁾

図 2-16 は、線膨張係数に及ぼす相対湿度の影響について水セメント比別に検討した S.L.Meyers の研究結果であり¹⁹⁾、水セメント比によらず相対湿度によって線膨張係数が変化し、相対湿度 70%前後で最高値に到達することが確認された。

また、Bjøntegaard ら²⁰⁾は、温度履歴が線膨張係数に及ぼす影響について検討するために、水セメント比 40%のコンクリート試験体を用いて、一定温度 20°C 条件と材齢初期の水和発熱による高温履歴条件を模擬した最高到達温度 60°C の温度履歴条件において、階段形態の温度パルスを与えて線膨張係数を測定した。与えた温度履歴および得られた結果を図 2-17 に示す。



(a) 温度履歴条件



(b) 線膨張係数の経時変化

図 2-17 線膨張係数に及ぼす温度履歴条件の影響²⁰⁾

図 2-17 を見ると、材齢約 12 時間時点まで温度条件によらず、線膨張係数が急激に減少する傾向を示すが、このような傾向は、線膨張係数が約 $70 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の水の影響が大きい領域から、硬化体が硬化するに従って減少するために生じるものであり、これは、日本内の線膨張係数に関する研究においても確認されている。また、材齢約 12 時間以降からは、温度条件によらず線膨張係数が上昇する傾向が見られるが、この傾向は、一定温度 20°C 条件より 60°C の高温履歴条件で著しい。このような現象は、高温履歴の影響で水和反応が促進されて相対湿度の減少速度が早くなるためであると説明できる。

丸山ら²¹⁾は、高温履歴条件が高炉セメント硬化体の若材齢の線膨張係数や自己収縮などの体積変化に及ぼす影響を把握するために、高炉スラグ微粉末を内割でそれぞれ 0, 30, 45% 混和した水セメント比 40% および 55% のセメントペースト試験体を用いて、一定温度 20°C 条件と材齢初期の水和発熱による高温履歴条件を模擬した最高到達温度 60°C の温度履歴条件、一部の調合については最高到達温度 40°C の温度履歴条件において、温度履歴の最中に、線膨張係数測定用の $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の温度パルスを与えた。この実験から高炉セメント硬化体の全ひずみと線膨張係数を測定し、自己収縮と温度ひずみの成分分離を行い、体積変化に関する検討を行った。与えた温度履歴および線膨張係数や全ひずみ、温度ひずみ、自己収縮の結果を図 2-18、線膨張係数と体積含水率の関係を図 2-19 に示す。

図 2-18 を見ると、W/B0.55 の場合、 60°C 温度条件で N-55 の線膨張係数は、経時によって一定である傾向を示しているが、BB30-55 および BB45-55 の場合は、材齢 25 時間以降上昇する傾向を示している。このような傾向は、高炉スラグ微粉末を添加した系では自己乾燥が早期に生じていることを示唆すると説明している。また、W/B0.55 の自己収縮の経時変化を見ると、BB30-55 および BB45-55 の場合は、温度条件によらず膨張挙動の傾向を示し、膨張挙動内で温度依存性の傾向を示している。

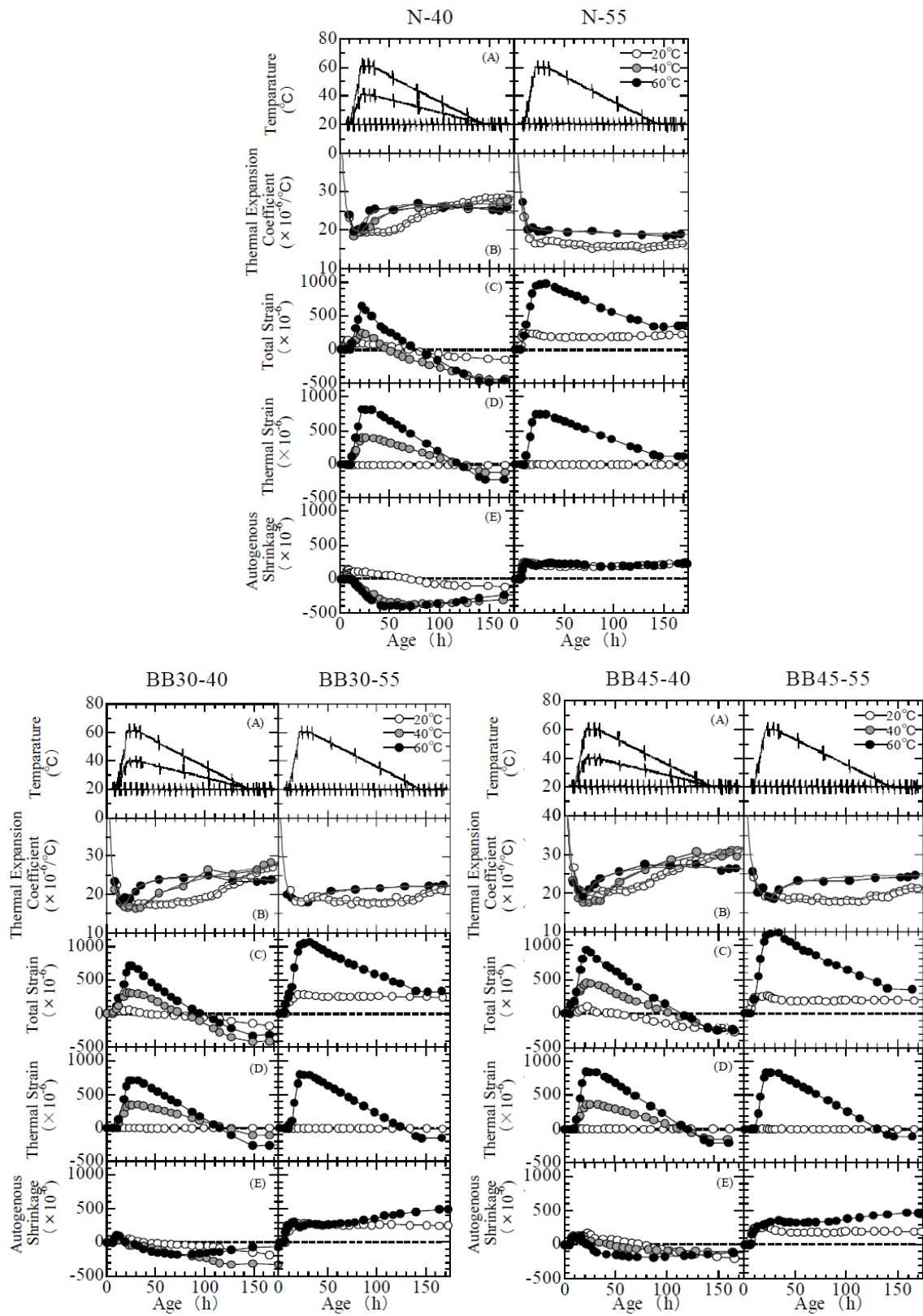
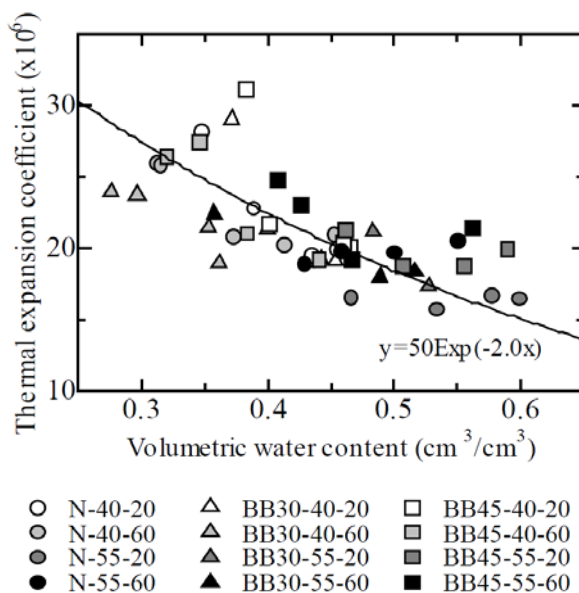


図 2-18 温度履歴条件による高炉セメント硬化体の体積変化²¹⁾

線膨張係数と体積含水率の関係を示した図 2-19 の結果を見ると、水セメント比によらず体積含水率の低下とともに線膨張係数が徐々に増大する傾向を示している。この結果は、線膨張係数は硬化体内部の含水率の影響を受けることを示唆する。



*N-40-20 で、N は普通ポルトランドセメント、40 は水セメント比、20 は温度条件を意味する。

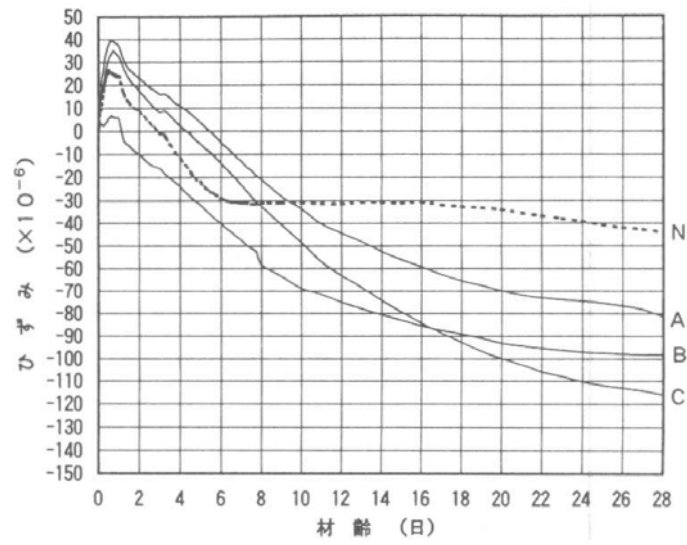
*BB30-40-20 で、BB は高炉スラグ微粉末、30 は高炉スラグの置換率、40 は水セメント比、20 は温度条件を意味する。

図 2-19 線膨張係数と体積含水率の関係²¹⁾

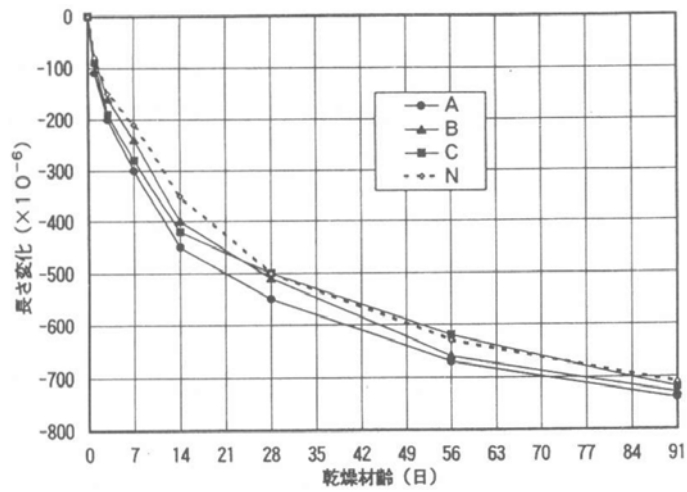
久保ら²²⁾は、粉末度が異なる高炉セメント B 種および普通ポルトランドセメントを使用した通常の強度レベルのコンクリートについて、体積変化に対する実験的検討を行った。その結果を図 2-20 に示す。図 2-20(a)の自己収縮は、高炉セメント試験体 A と C の場合は、若材齢で普通ポルトランドセメント試験体より高い膨張効果を示すが、粉末度が高い高炉セメント試験体 B は材齢初期から普通ポルトランドセメント試験体より高い収縮の傾向を示している。また、材齢約 10 日以降からはすべての高炉セメント試験体が普通ポルトランドセメント試験体より著しい収縮の傾向を示している。

図 2-20(b)の乾燥収縮の傾向は、若材齢では普通ポルトランドセメント試験体よりすべての高炉セメント試験体の乾燥収縮が若干大きい傾向を示すが、長期になるとその差は大きくない傾向を示している。

以上の結果から、若材齢での高炉セメントは、体積変化によるひび割れが生じる可能性が普通ポルトランドセメントより高いと予想される。



(a) 自己収縮結果



(b) 乾燥収縮結果

N : 普通ポルトランドセメント

A : 高炉セメントB種(比重 3.05, 比表面積 3710cm²/g)

B : 高炉セメントB種(比重 3.04, 比表面積 3920cm²/g)

C : 高炉セメントB種(比重 3.02, 比表面積 3770cm²/g)

図 2-20 高炉スラグ微粉末の粉末度による自己収縮および乾燥収縮の結果²²⁾

2.2.2 膨張材がセメント系硬化体の体積変化に及ぼす影響

コンクリートに膨張材の添加は、若材齢における膨張性水和物の生成による自己膨張の効果によって、材齢初期に生じる水和発熱により発生するコンクリートの体積変化に伴うひび割れを低減できることから、膨張材を用いてコンクリートに発生する体積変化を低減する方法が適用されている。このことから、膨張材がセメント系硬化体の体積変化に及ぼす影響に関する研究は、膨張材がコンクリートの体積変化を低減する現象を理解する上で重要な資料となる。ここでは、既往の文献により膨張材がセメント系硬化体の体積変化に及ぼす影響などに関して取りまとめる。

田澤ら²³⁾は、普通ポルトランドセメントに対して、収縮低減剤(D1, D2), CSA系膨張材(E1), 石灰系膨張材(E2, E3)をそれぞれ添加した硬化体を用いて、収縮低減剤および各膨張材が自己収縮に及ぼす影響について検討を行った。その結果を図2-21に示す。膨張材を無混和した硬化体と収縮低減剤を混和した硬化体より、膨張材を混和した硬化体の方が、若材齢での自己収縮の低減効果が大きいことを確認できる。また、膨張材を混和した硬化体の中でも、石灰系膨張材を混和した硬化体の方が著しい自己収縮の低減効果を示している。このことから、石灰系膨張材の適用による若材齢での自己収縮の低減効果を期待できる。

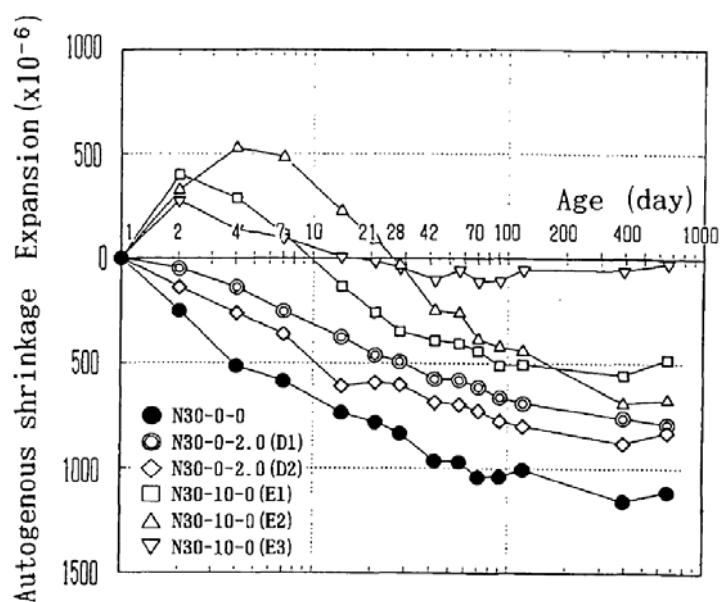
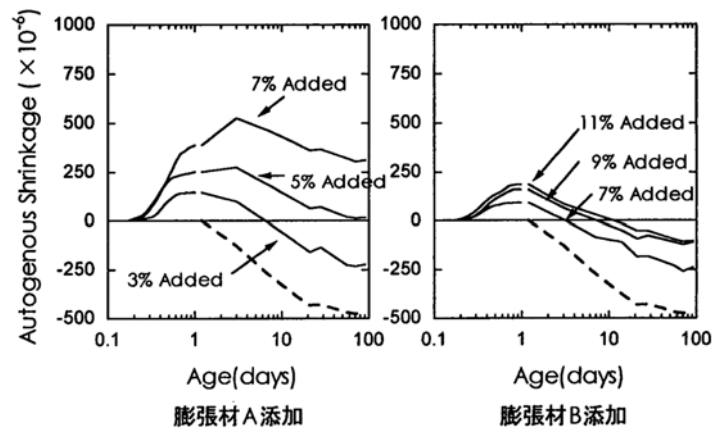
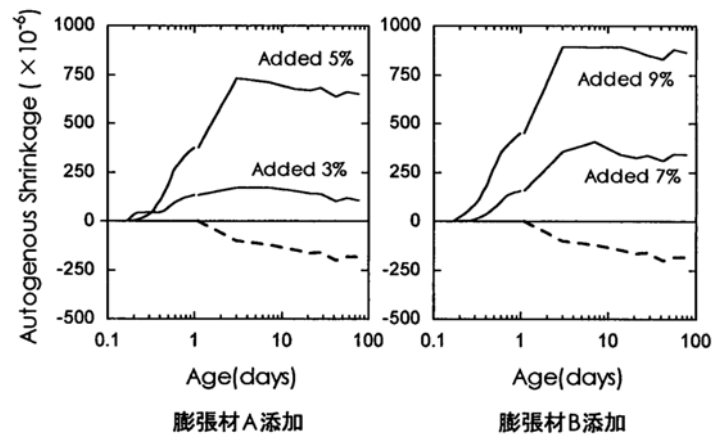


図 2-21 自己収縮に及ぼす膨張材の影響²²⁾

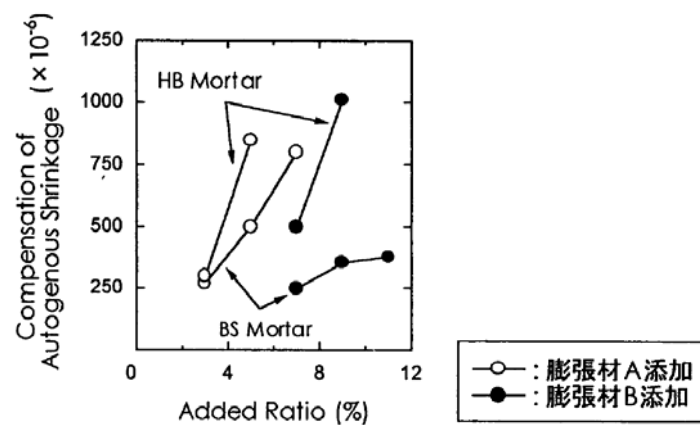


(a) 高炉スラグ微粉末を添加したモルタルの自己収縮



(b) 高ビーライト系セメントを使用したモルタルの自己収縮

図 2-22 膨張材を添加したモルタルの自己収縮²⁴⁾



*HB Mortar : 高ビーライト系セメントを使用したモルタル, BS Mortar : 高炉スラグ微粉末を添加したモルタル

図 2-23 膨張材の添加率と自己収縮補償量の関係²⁴⁾

保利ら²⁴⁾は、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を内割りで40%添加した結合材および高ビーライト系セメントにそれぞれ遊離石灰-アウイン-無水石膏系膨張材(膨張材A)とカルシウムサルホアルミネート系膨張材(膨張材B)を添加したモルタルを用いて、膨張材が自己収縮に及ぼす影響について検討した。膨張材の添加率による自己収縮の傾向および自己収縮の補償効果を、それぞれ図2-22および図2-23に示す。この研究結果から、膨張材の種類および添加率による自己収縮の傾向および異なる自己収縮の補償効果が確認した。また、高炉セメントに膨張材の添加による自己収縮の低減効果および自己収縮の補償効果を確認した。

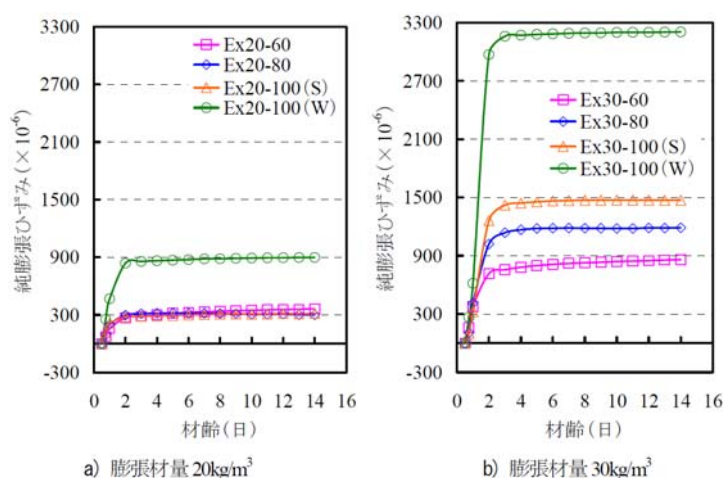


図 2-24 コンクリートの純膨張ひずみ²⁵⁾

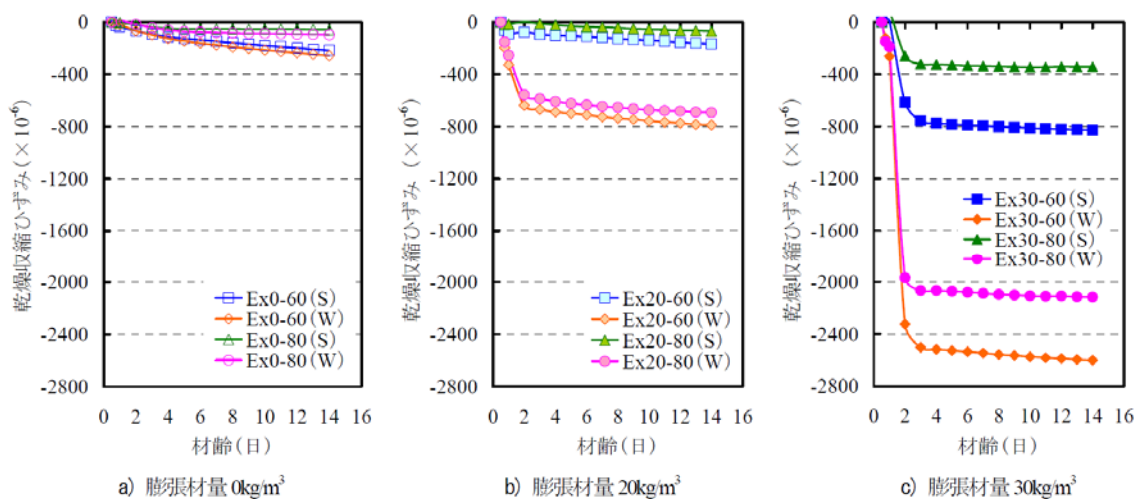


図 2-25 コンクリートの乾燥収縮ひずみ²⁵⁾

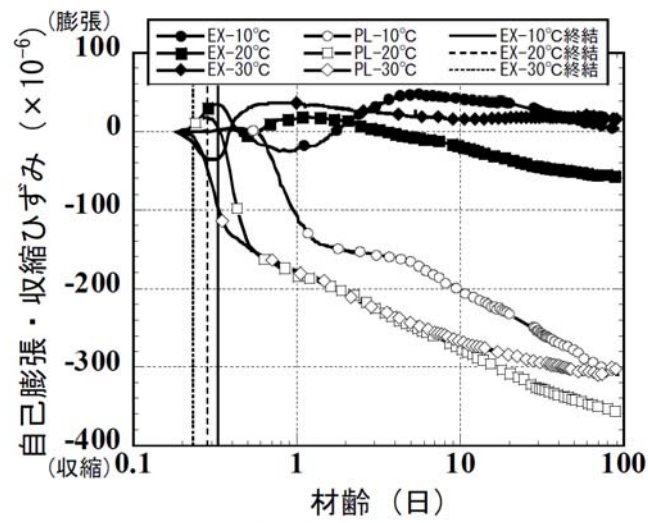
吉岡ら²⁵⁾は、低添加型膨張材の添加による若材齢のコンクリートのひずみ特性を把握するため、普通ポルトランドセメントに石灰系低添加型膨張材をそれぞれ 20kg/m³(標準添加

量), $30\text{kg}/\text{m}^3$ (標準添加量の1.5倍)添加した水セメント比55%コンクリートを用いて, 温度条件を 20°C とし, 湿度条件はR.H.60%, R.H.80%, 封緘(S), 水中(W)の4水準の環境条件下で, 長さ変化挙動を実験的に検討した。実験結果であるコンクリートの純膨張ひずみと乾燥収縮ひずみをそれぞれ図2-24および図2-25に示す。

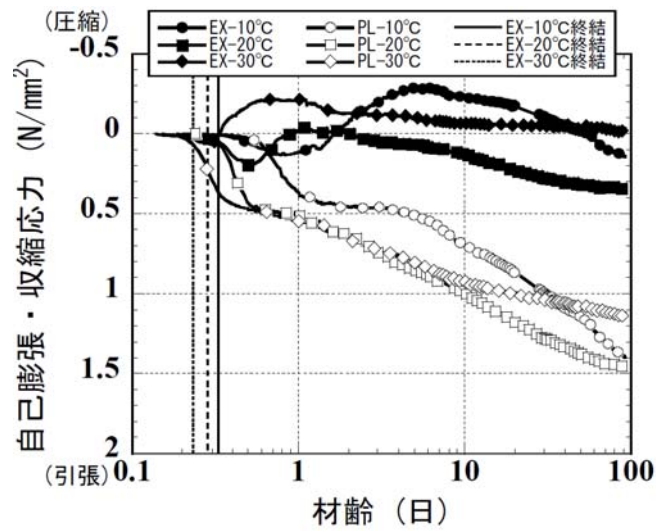
図2-24の純膨張ひずみは, 添加量 $20\text{kg}/\text{m}^3$ (標準添加量)を添加したコンクリートでは, 直接的に水分の供給がある場合以外には湿度の影響が大きいことが確認された。また, 図2-25示した乾燥収縮ひずみも純膨張ひずみと同様に, 膨張材の添加量が多いコンクリート順に湿度の影響が大きいことを確認した。

一方, 谷村ら²⁶⁾と三谷ら²⁷⁾は, 石灰系膨張材(EX)および収縮低減剤(PL)を混和した高強度コンクリートに対して, それぞれ練上り温度条件($10, 20, 30^\circ\text{C}$)のおよび高温履歴条件(最高到達温度 $45, 80, 90^\circ\text{C}$)・ 20°C 一定温度条件を与え上で, 自己収縮の温度依存性について検討を行った。谷村ら²⁶⁾の練上り温度条件の結果を図2-26, 三谷ら²⁷⁾の高温履歴条件および 20°C 一定温度条件の結果を図2-27に示す。

図2-26および図2-27を見ると, いずれの温度条件, 水セメント比においても, 収縮低減剤より石灰系膨張材の優秀な自己収縮低減効果が確認できる。このことから, 高温履歴条件下のセメント系硬化体に石灰系膨張材を適用する場合, 収縮によるひび割れの発生を最小化できると判断される。

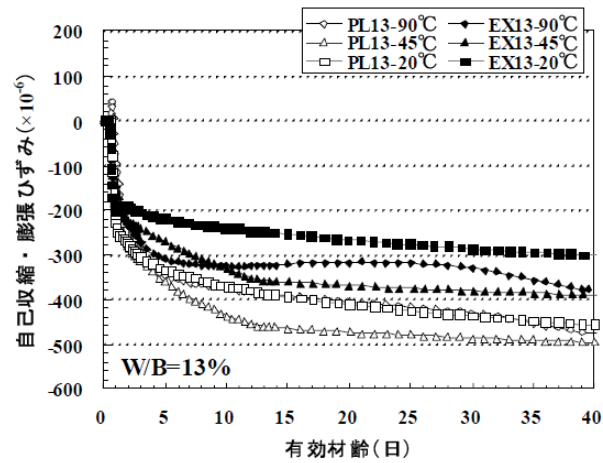


(a) 自己膨張・収縮ひずみ

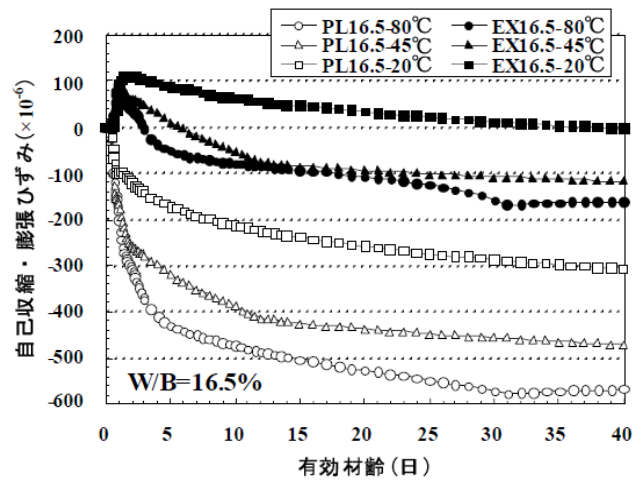


(b) 自己膨張・収縮応力

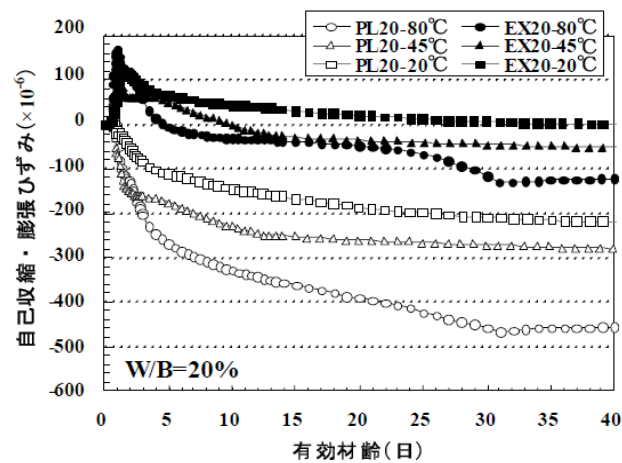
図 2-26 高強度コンクリートの練上り温度条件下での自己膨張・収縮ひずみおよび自己膨張・収縮応力²⁶⁾



(a) 水セメント比 13%



(b) 水セメント比 16.5%



(c) 水セメント比 20%

図 2-27 高強度コンクリートの高温履歴条件下での自己膨張および収縮ひずみ²⁷⁾

2.3 2章のまとめ

本章では、本論文で着目した高炉セメント系硬化体の若材齢のひび割れリスクを基にして、水和反応の観点から、養生条件(温度、湿度など)によるポルトランドセメント系および高炉セメント系硬化体の水和反応の傾向、膨張材の水和反応の傾向、膨張材が高炉セメント系の水和反応に及ぼす影響について取りまとめた。また、体積変化の観点から、養生条件(温度、湿度など)がセメント系硬化体の体積変化に及ぼす影響、高炉セメントの若材齢での体積変化によるひび割れの発生可能性、膨張材がセメント系硬化体に及ぼす膨張効果、高温履歴下での膨張材の膨張効果について取りまとめた。以下に得られた知見を纏める。

- 1) 水和反応において、ポルトランドセメント系および高炉セメント系硬化体の水和反応は、温度依存性の傾向など養生温度が及ぼす影響が確認されたが、高炉セメント系硬化体の場合は、まだ、実施工の高温履歴を想定して検討した研究は多くないことを確認した。また、膨張材の水和反応の傾向および膨張材がセメント系硬化体の水和反応に及ぼす影響も確認したが、石灰系膨張材が高炉セメント系硬化体の水和反応に及ぼす影響、特に、実施工の温度履歴下で検討した研究事例は少ないことを確認した。
- 2) 体積変化において、湿度と温度によるセメント系硬化体の体積変化の傾向および、一定温度下での普通ポルトランドセメントと高炉セメントの若材齢の体積変化を比較した結果は確認されたが、若材齢の高温履歴下での高炉セメント系硬化体の体積変化について検討した研究は多くないことを確認した。また、セメント系硬化体の収縮低減対策として適用されている膨張材が、一定温度および高温条件下でセメント系硬化体に及ぼす収縮低減効果は確認されたが、若材齢の高温履歴下で石灰系膨張材が高炉セメント系硬化体の体積変化に及ぼす影響について検討した研究事例が少ないことを確認した。

以上の既往の研究から、若材齢で高炉セメント系硬化体に生じる体積変化(収縮)に伴うひび割れのリスクや、セメント系硬化体に石灰系膨張材を添加して膨張効果による収縮低減効果は確認された。しかし、高炉セメント系硬化体について、石灰系膨張材により若材齢の高温履歴条件下での体積変化を効果的に低減可能な手法に対する、水和反応および体積変化の観点から検証した研究は確認できなかった。このことから、本研究では、材齢初期に水和熱による高温履歴の影響を受ける高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和した硬化体の水和反応および体積変化について、それぞれ実験的検討を行って、石灰系膨張材により若材齢の高温履歴条件下で高炉セメント系硬化体に生じる収縮を合理的に低減する手法について検証し、高炉セメントを建築分野で効果的に利用できる有用なデータを構築することを本研究の方向として決定した。

2.4 2章の参考文献

- 1) 丸山一平, 松下哲郎, 野口貴文, 細川佳史, 山田一夫: エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究-ポルトランドセメントの水和機構に関する研究 その1-, 日本建築学会構造系論文集, Vol.75, No.650, pp.681-688, 2010.04
- 2) 丸山一平, 松下哲郎, 五十嵐豪, 野口貴文, 細川佳史, 山田一夫: アルミネート相およびフェライト相の水和反応に関する研究-ポルトランドセメントの水和機構に関する研究 その2-, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, No.659, pp.71-78, 2011.01
- 3) 五十嵐豪, 丸山一平: 普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の相組成と力学的性質の関係, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, No.660, pp.213-222, 2011.02
- 4) 五十嵐秀明, 大崎雅史, 吉田考三郎: 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
- 5) 佐川孝広, 名和豊春: 高炉セメントの水和反応に及ぼす水セメント比の影響, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.82-88, 2006
- 6) 斉藤豪, 内田雄久, 李允燮, 大即信明: 養生温度が材齢初期の高炉スラグ微粉末混和セメント硬化体の水和生成相および空隙構造に及ぼす影響, Journal of the Society of Materials Science, Vol.58, No.8, pp.715-720, 2009.08
- 7) 丸屋英二, 坂井悦郎, 萩原清市, 大門正機: セメントの断熱上昇特性に及ぼす間隙相組成および高炉スラグ微粉末の影響, Journal of the Society of Materials Science, Vol.57, No.10, pp.999-1004, 2008.10
- 8) 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, 2007.09
- 9) 井元晴丈, 坂井悦郎, 福井令以, 大門正機: 示差走査熱量計 (DSC) によるセメントの高炉水砕スラグ置換率の測定, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.29-34, 2006
- 10) 佐川孝広, 名和豊春: X線回折リートベルト法による高炉スラグ量の定量評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.155-160, 2010
- 11) 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, 2006.9
- 12) 盛岡実, 萩原宏俊, 坂井悦郎, 大門正機: C_3A の水和におよぼす膨張材の影響, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.23-29, 1999
- 13) 佐川孝広, 名和豊春: 膨張材を混和した高炉セメントの水和反応, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.181-186, 2009
- 14) 日本建築学会: 膨張材・収縮低減剤を使用したコンクリートに関する技術の現状, pp.8-29, 2013
- 15) 国森亮平, 島崎磐, 六郷恵哲, 森本博昭: 若材齢コンクリートの熱膨張係数に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.1033-1038, 2000

- 16) 宮澤伸吾, 黒井登起雄: 若材齢におけるセメントペーストの熱膨張係数, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp215-220, 2000
- 17) 丁海文, 河野広隆, 渡辺博志, 佐藤重一: 高強度コンクリートの線膨張係数に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.955-960, 2000
- 18) 楊楊, 佐藤良一, 田澤栄一: 硬化過程にある高強度コンクリートの線膨張係数測定方法の一提案, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.961-966, 2000
- 19) Meyers, S. L. et al.: Thermal Expansion Characteristics of Hardened Cement Paste and of Concrete, 1 21Research Board Proceedings, Vol.30, pp. 193-203, 1950
- 20) Bjøntegaard, }, Sellevold, E.J : Interaction between thermal dilation and autogenous deformation in high performance concrete, Materials and Structure, Vol.34, pp.266-272, 2001.06
- 21) 丸山一平, 寺本篤史: セメント硬化体の若材齢体積変化と線膨張係数の経時変化, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp77-84, 2009
- 22) 久保証則, 青木茂, 新村亮: 高炉セメントを用いたコンクリートの自己収縮に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.19, No.1, pp.763-768, 1997
- 23) 田澤栄一, 宮澤伸吾: セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材および配合の影響, 土木学会論文集, No.502/V-25, pp.43-52, 1994.11
- 24) 保利彰宏, 盛岡実, 坂井悦郎, 大門正機: 膨張材を混和した各種高流動モルタルの自己収縮, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.2, pp.163-168, 1998
- 25) 吉岡国和, 吉武勇, 宮本圭介, 浜田純夫: 若材齢期における膨張コンクリートの膨張ひずみと乾燥収縮ひずみ, 土木学会論文集 E, Vol.62, No.4, pp.826-831, 2006.12
- 26) 谷村充, 三谷裕二, 鶴田昌宏, 佐藤良一: 高強度コンクリートの自己収縮応力の低減化における膨張材の効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.1013-1018, 2003
- 27) 三谷裕二, 中崎豪士, 谷村充, 丸山一平: 高温度履歴を受けた超高強度コンクリートの膨張材による自己収縮制御, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.1241-1246, 2010

第3章 高炉スラグ微粉末と石灰系膨張材を混和した硬化体の 若材齢の水和反応

3.1 概論

3.2 実験概要

3.2.1 使用材料および調合

3.2.2 温度履歴条件

3.2.3 水和停止および強熱減量

3.2.4 粉末 X 線回折およびリートベルト解析

3.2.5 高炉スラグおよび膨張材の反応率

3.3 温度条件と石灰系膨張材が高炉セメントペーストの水和反応に及ぼす影響

3.3.1 リートベルト解析および相組成評価の精度評価

3.3.2 セメント鉱物、高炉スラグ、膨張材の水和反応率分析

3.3.3 結合水量の経時変化分析

3.3.4 水和反応の相関関係比較

3.4 3章のまとめ

3.5 3章の参考文献

3.1 概論

近年、水和発熱による初期高温履歴を受けるマスコンクリートに高炉セメントを用いた場合に、普通ポルトランドセメントを用いた場合よりも高炉セメントを用いたコンクリート方のひび割れリスクが大きくなる場合があることが報告されている^{1),2)}。しかしながら、その要因としては、ベースセメントの水和促進、スラグを混和した場合の水和物の特性、高温時特有の水和生成物の存在、引張強度の低下、クリープの減少、などが考えられているが、適切な基礎データが蓄積されておらず、メカニズムに基づき抑制対策を合理的に行うための基盤的知見は十分に整っていない。この観点から、高炉セメントの温度依存性に関わる水和反応速度および相組成の経時変化に関わるデータは、現象を理解する上で重要な基礎資料となるが、いまだ包括的なデータが少ない。特に初期水和発熱を考慮した温度履歴下での水和についての知見は現状のところ皆無である。

また、ひび割れリスクを低減する対策の一つとして、膨張材を用いて、収縮の補償を行うことが提案されている³⁾。しかしながら、膨張材の化学反応および反応生成物による各膨張材の水和反応に関する検討、膨張材を用いた体積変化の報告の多くは、普通ポルトランドセメントをベースセメントとしており、高炉セメントに膨張材を添加した場合の水和反応に関する検討事例は多くない。また、膨張材については、20°C一定温度条件下のデータの蓄積は多いものの、実環境下で利用する場合に重要となる温度依存性のデータは極めて少ない状況にある。

本章では、こうした背景を鑑みて、高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したセメントペーストに対して、様々な温度履歴を与えた実験を行った上で、水和反応の分析を行い、両者の違いや両者に共通の特徴的な水和の傾向について抽出し、考察を行うこととした。本章の内容を下記に示す。

3.2節では、温度履歴および石灰系膨張材が高炉セメントの水和反応に及ぼす影響を検討するために行った、実験の方法および分析方法を述べる。

3.3節では、温度履歴および石灰系膨張材の影響による高炉セメントの水和反応を分析するために、本研究で適用したリートベルト解析および相組成評価の精度を検討、水和反応による各鉱物および主要成分並びに結合水量の経時変化分析、水和反応の相関関係について検討を行う。

3.2 実験概要

3.2.1 使用材料および調合

本実験で使用した結合材は、市販されている、高炉スラグの混和率が約40.8%(3.2.5節(1)の測定分析結果)の高炉セメントB種(記号BB)と石灰系の一般構造用膨張材(以下、膨張材、記号E)である。表3-1および表3-2にそれぞれ高炉セメントおよび膨張材の物性および化学組成を、表3-3に本研究の水和反応分析に使用したセメントペーストの調合条件を、表3-4にXRD/リートベルト解析(3.2.4節)によるベースセメントの鉱物組成を示す。膨張材を混和したセメントペーストは、膨張材を高炉セメントの質量に対して内割りで5.88%置換したものをを用いた。これは、一般的なコンクリートを想定して、単位使用量20kg/m³を想定した時の置換率である。水セメント比は0.55である。試験体の作製は、まず、円筒形のプラスチック容器(Ø24.94mm×L56mm)に10gの試料を入れて注水後、ディスクミルを用いて30/sの速度で約30秒間練混ぜを行った。その後、ブリーディングが発生した場合は、ブリーディングが見られなくなるまで練返しを行った。練混ぜてからプラスチック容器をさらにアルミ粘着テープによって封緘し、アルミバッグに入れた(密閉および温度維持が目的)後、温度履歴を制御可能な恒温槽(湿度：約30%)に試料を入れ、所定の温度履歴を与えた。

表 3-1 高炉セメントの化学組成

	Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	LOI (%)	Chemical composition (%mass)								
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻
BB	3.05	3090	2.14	24.63	8.94	1.88	55.23	3.38	2.06	0.2	0.35	0.023

表 3-2 膨張材の化学組成

	Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	LOI (%)	Chemical composition (%mass)						f-CaO
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	
E	3.16	3450	0.9	4.8	1.2	0.8	76.3	0.6	15.4	50.0

表 3-3 セメントペーストの調合

Notation			W/B (-)	E (%)
10°C series	20°C series	30°C series		
BB10-10	BB20-20	BB30-30	0.55	5.88
BB10-50	BB20-60	BB30-70		
BB-E10-10	BB-E20-20	BB-E30-30		
BB-E10-50	BB-E20-60	BB-E30-70		

表 3-4 ベースセメントの鉱物組成

Base Cement	Mineral composition (%mass)					
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C \bar{S} H ₂	C \bar{S} H _{0.5}
	31.81	9.04	6.06	4.25	1.51	1.25

3.2.2 温度履歴条件

試験体の温度履歴は、コンクリートの打込み時期として冬期，中間期，夏期を想定し，それぞれ 10°C 一定条件(以下，10°C 条件，記号：10-10)および 20°C 一定条件(以下，20°C 条件，記号：20-20)並びに 30°C 一定条件(以下，30°C 条件，記号：30-30)と設定した。また，一定温度に対して，水和発熱による温度上昇を模擬した+40°C の温度履歴を与え，最大温度 50°C の山型の履歴条件(以下，10-50°C 条件，記号：10-50)および最大温度 60°C の山型の履歴条件(以下，20-60°C 条件，記号：20-60)並びに最大温度 70°C の山型の履歴条件(以下，30-70°C 条件，記号：30-70)を与えた。この温度上昇量は，マスコンクリートを模擬して適用した解析および実験⁴⁾において，部材の中央部を想定して設定したものである。実部材における水和発熱性状，温度上昇開始時刻や温度上昇速度は高炉セメントの種類や練上り温度により差があると考えられるが，本研究では温度履歴の相互比較を行う目的で，すべての条件で温度上昇開始材齢を 10 時間とした。温度上昇開始後は一定温度勾配で昇温を行い，材齢 22 時間で最高到達温度に達し材齢 32 時間まで一定温度，その後，材齢 144 時間に開始温度となるように降温した。本研究で適用した温度履歴を図 3-1 に示す。

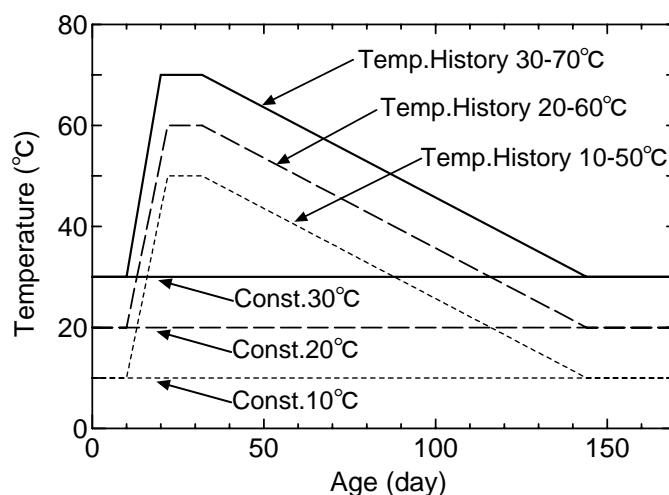
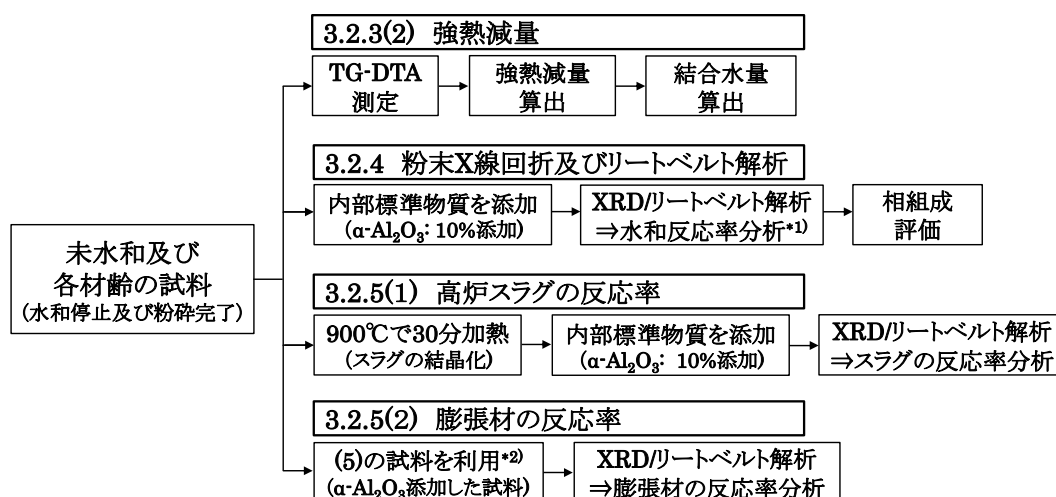


図 3-1 各試験体に与えた温度履歴

3.2.3 水和停止および強熱減量

(1) 水和停止

試料は材齢 1, 3, 7 日において採取し、水和反応、結合水量、高炉スラグ反応率、膨張材反応率の測定を行った。高炉セメントおよび高炉セメントに膨張材を混和した硬化体の各材齢の測定には水和停止を行った試料を用いた。まず、各材齢別に該当材齢の試料を、他の材齢の試料が温度変化による影響を受けないように、温度履歴中の恒温槽から迅速に出して、封緘状態で 20°C 一定条件になった後、以下の手順で水和停止を行った。硬化体をハンマーで約 5mm 角以下に粉砕し、アセトンに 30 分間浸漬させ、アスピレータにより吸引濾過を行ったのち、再度アセトンに 6 時間程度浸漬後、試料とアセトンの分離を行った。その後、20°C における飽和塩化リチウムの平衡蒸気圧環境下において 3 週間乾燥を行った。乾燥が終了された試料は粉砕して、実験および分析に用いた。また、図 3-2 は、本研究で行った実験および分析方法の要点を整理して示したものであり、実験および分析方法に関する詳細な説明は次節以降で行う。



*1): 3.2.3 節の(2)で算出された結合水量を適用した。

*2): 3.2.4 節で使用した試料(内部標準物質を添加した試料)を使用した。

図 3-2 実験方法の要点

(2) 強熱減量

強熱減量の測定は、TG-DTA 2010 SA (BrukerAXS 社製)により、水和停止を行った試料量を 20±2mg として試験に供した。測定は、室温から 1000°C まで上昇速度 10°C/min, N₂フロー環境下で実施した。TG-DTA により測定した室温から 1000°C までの質量減少量を用いて強熱減量(LOI)を算出した。この強熱減量を用いて結合水量を算出し、各材齢による水和反応率の分析に用いた。ここで、結合水量を算出する際には、TG-DTA による強熱

減量から、630°C 近傍の質量減量から算出できるカルサイトの生成量を差し引き、結合水量とした。

3.2.4 粉末X線回折およびリートベルト解析

粉末X線回折の測定は、D8 ADVANCE (BrukerAXS 社製)により、X線源 Cu-K α 、管電圧 40kV、管電流 40mA、走査範囲 $2\theta=5\sim 65^\circ$ 、ステップ幅: 0.02° 、スキャンスピード: $0.5^\circ/\text{min}$. の条件で行い、リートベルト解析はソフトウェア TOPASver4.2 (BrukerAXS 社製)により行った。定量に際しては、C₃S (Alite), C₂S (Belite), C₃A (Aluminate(cubic, orthorhombic 総量)), C₄AF (Ferrite), MgO (Periclase, M), CaCO₃ (Calcite, C \hat{C}), CaSO₄·2H₂O (Gypsum, C $\hat{S}H_2$), CaSO₄·1/2H₂O (Bassanite, C $\hat{S}H_{0.5}$), Ca(OH)₂ (Portlandite, CH), C₃A·3CaSO₄·32H₂O (Ettringite, AFt), C₃A·CaSO₄·12H₂O (Monosulphate, AFm), C₃A·CaCO₃·11H₂O (Monocarbonate, AFm(C)), C₃A·1/2CaCO₃·1/2Ca(OH)₂·12H₂O (Hemicarbonate, AFm(0.5C)), 3CaO·Al₂O₃·6H₂O (Hydrogarnet, C₃AH₆), Mg(OH)₂(Brucite, MH), Al(OH)₃ (Gibbsite, AH₃), 6MgO·Al₂O₃·CO₂·12H₂O⁵⁾ (Hydrotalcite, HT), 内部標準試料として分析試料に 10mass%混合した α -Al₂O₃ を定量対象とした。また、膨張材を混和した硬化体は石灰系膨張材の構成相である Free-CaO (Free Lime, f-CaO)および CaSO₄ (Anhydrite)を加えて定量対象とした。定量に用いた各鉱物の結晶系 C₃S, C₂S, C₃A (cubic, orthorhombic), C₄AF の結晶構造に関するパラメータは NIST Technical Report⁶⁾と同様とし, M, C \hat{C} , C $\hat{S}H_2$, C $\hat{S}H_{0.5}$, AFt, AFm, α -Al₂O₃ に関しては ICSD Database⁷⁾と同様とした。非晶質物質は内部標準物質 α -Al₂O₃ の定量値から式(3-1)に従い算出した⁸⁾。

$$A = \{100 \times (S_r - S)\} / \{S_r \times (100 - S) / 100\} \quad (3-1)$$

ここで、A:非晶質量(%), S: α -Al₂O₃の混合率(%), S_r: α -Al₂O₃の定量値(%)である。

セメントの各鉱物の反応率や相組成を評価するにあたり、各乾燥状態における H₂O/CaO 比(H/C 比)について、表 3-5 に示される組成や結合水量値を用い、すべて無水物に換算した上で水和率を評価した。

また、本研究では、水和反応に伴う CaO/SiO₂ モル比(以下、C/S 比)の変化を考慮して、リートベルト解析による分析値から以下のような繰り返し計算によって相組成を同定した^{9),10)}。

- 1) セメントの各相から結合水を除いた無水物量に換算する。このとき、C-S-H は暫定的な C/S 比の仮定値を用いる。
- 2) 測定結果から各未水和物相の水和反応率を算出し、結晶相から確認できる Al₂O₃ (A)および Fe₂O₃ (F)の収支を計算し、各々の非晶質中の存在量を計算する。このときの A および F はそれぞれ C₄AH₁₃, C₄FH₁₃ 構造の水和物を形成していると仮定する²⁰⁾。
- 3) 非晶質中の C₄AH₁₃ および C₄FH₁₃ で利用された CaO(C)量が計算されるので、セメント鉱物の反応量から算出された反応に利用されたはずの C を算出し、C-S-H の中で利用されている C を物質収支から計算し、C/S 比を算定する。

1)~3)を繰り返し計算によって C/S 比を収束させて計算を終える。なお、本検討の範囲では C/S 比の違いによる分子量の違いは考慮したが、データが不十分なので H/S 比および密度の変化はないものとした。

上記の繰り返し計算から相組成中の各相の物質量が同定される。さらに、封緘状態における各水和生成物の結合水量と密度を表 3-5 によって補完し、体積比での封緘状態における相組成を求めた。

表 3-5 各乾燥状態における水和生成物の組成^{9),10)}

Product	Drying Condition	H/C ratio	Composition	Molecular weight (g/mol)	Density (g/cm ³)	Ref.
C-S-H	1000°C	0	C _x SH ₀	155	-	※2
	105°C	0.88	C _x SH _{1.5}	182	2.60	11),12)
	11%RH20°C	1.47	C _x SH _{2.5}	200	2.41	12),13)
	Saturated	1.47	C _x SH _{2.5}	200	2.41	12),13)※3
AFt	1000°C	0	C ₆ AŜ ₃ H ₀	679	-	
	105°C	2.00	C ₆ AŜ ₃ H ₁₂	895	2.38	14),15)
	11%RH20°C	5.33	C ₆ AŜ ₃ H ₃₂	1255	1.78	15),16),17)
	Saturated	5.33	C ₆ AŜ ₃ H ₃₂	1255	1.78	15),16)
AFm	1000°C	0	C ₄ AŜH ₀	406	-	
	105°C	2.00	C ₄ AŜH ₈	550	2.4	15)
	11%RH20°C	3.00	C ₄ AŜH ₁₂	623	1.99	15)
	Saturated	3.00	C ₄ AŜH ₁₂	623	1.99	15)
C-A-H	1000°C	0	C ₄ AH ₀	326	-	
	105°C	1.75	C ₄ AH ₇	452	2.52	18),19)
	11%RH20°C	3.25	C ₄ AH ₁₃	560	2.05	15),18)
	Saturated	3.25	C ₄ AH ₁₃	560	2.05	15),18)※4
C-F-H	1000°C	0	C ₄ FH ₀	384	-	
	105°C	1.75	C ₄ FH ₇	510	2.84	※5
	11%RH20°C	3.25	C ₄ FH ₁₃	618	2.16	20)※6
	Saturated	3.25	C ₄ FH ₁₃	618	2.16	20)※4,6
C ₃ AH ₆	1000°C	0	C ₃ AH ₀	270	-	
	105°C	0.80	C ₃ AH _{2.4}	313	2.70	21)
	11%RH20°C	2.00	C ₃ AH ₆	378	2.52	16),19)
	Saturated	2.00	C ₃ AH ₆	378	2.52	19)
AFm (C)	1000°C	0	C ₄ AĈH ₀	326	-	
	105°C	2.00	C ₄ AĈH ₆	478	-	18)※7
	11%RH20°C	2.75	C ₄ AĈH ₁₁	568	2.21	16)
	Saturated	2.75	C ₄ AĈH ₁₁	568	2.21	16)
AFm (0.5C)	1000°C	0	C ₄ AĈ _{0.5} H ₀	326	-	
	105°C	1.63	C ₄ AĈ _{0.5} H _{6.5}	465	-	18)
	11%RH20°C	3.00	C ₄ AĈ _{0.5} H ₁₂	564	1.98	16)
	Saturated	3.00	C ₄ AĈ _{0.5} H ₁₂	564	1.98	16)

※1：ここに、C: CaO, S: SO₂, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃, H: H₂O, Ŝ : SO₃, Ĉ: CO₂である。

※2：C-S-Hの分子量については、x=1.7のときの値を記載した。

※3：一般的に11%RH以上の結合水は水の体積と同様に扱われることが多いので、ここでは11%RHと同様のものと扱うこととした。

※4：相対湿度88%以上ではC₄AH₁₉になるという報告もあるが、容易に脱水する条件であることから結晶としては安定なC₄AH₁₃を考えることとした。

※5：データが欠損しているため、C₄AH₇の結晶構造と同一とみなして密度を算出した。

※6：一般的にはFeはC-A-HのAlと一部置換した固溶体を形成すると推察されるが、この研究の解析では、全てが置換されるものとした。

※7：AFm(C)の105°C条件の組成式は、100°Cおよび130°C条件でC₄AĈH₆になるという報告を参考して、C₄AĈH₆を適用することとした。

3.2.5 高炉スラグおよび膨張材の反応率

(1) 高炉スラグの反応率

本研究では佐川と名和ら²²⁾の測定方法と同様にして、粉末 X 線回折およびリートベルト解析による定量で高炉スラグ(記号: BFS)の反応率を算出した。未水和高炉セメントおよび各材齢の高炉セメントペースト中のスラグを結晶化させるために 900°C で 30 分加熱した後、結晶化させたスラグを定量するために粉末 X 線回折およびリートベルト解析を行った。

粉末 X 線回折およびリートベルト解析は(5)項の方法と同様である。定量に際しては、C₃S, C₂S(β), C₂S(α), C₃A(cubic, orthorhombic), C₄AF, MgO, Free-CaO, CaSO₄, 結晶化したスラグである Gehlenite (2CaO·Al₂O₃·SiO₂), Akermanite (2CaO·MgO·2SiO₂), Merwinite (3CaO·MgO·2SiO₂), 内部標準試料として加熱後の分析試料 10mass%混合した α-Al₂O₃ を定量対象とした。未水和高炉セメント中の高炉スラグ混合率は、結晶された Gehlenite, Akermanite, Merwinite の 3 鉱物の合計量とし、各材齢の高炉セメントペースト中の高炉スラグ反応率は、佐川と名和ら²²⁾の算出方法を参考して式(3-2)に従い算出した。

$$\alpha_B = \{1 - (B_d / B_0)\} \times 100 \quad (3-2)$$

ここで、 α_B :高炉スラグの反応率(%), B_0 :未水和高炉スラグの Gehlenite, Akermanite, Merwinite の合計の定量値(%), B_d :各材齢による高炉スラグの Gehlenite, Akermanite, Merwinite の合計の定量値(%)である。

(2) 膨張材の反応率

膨張材の反応率は、未水和膨張材の粉末 X 線回折およびリートベルト解析を 3.2.4 節の方法と同様に行って未水和膨張材単体の構成鉱物である C₃S, C₃A (cubic, orthorhombic), C₄AF, Free-CaO, CaSO₄ の定量を確認した。この中で材齢による定量値の変化が確認された、膨張材の主成分である Free-CaO の量を膨張材の反応率に用いることとした。算出方法は、膨張材を混和した未水和高炉セメント中の Free-CaO の量を基準とし、各材齢の膨張材反応率は式(3-3)に従い算出した。

$$\alpha_E = \{1 - (E_d / E_0)\} \times 100 \quad (3-3)$$

ここで、 α_E :膨張材の反応率(%), E_0 :膨張材を混和した未水和高炉セメントの Free-CaO の定量値(%), E_d :膨張材を混和した高炉セメント硬化体の各材齢による Free-CaO の定量値(%)である。

3.3 温度条件と石灰系膨張材が高炉セメントペーストの水和反応に及ぼす影響

本節では、高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したセメントペーストに対して、10°C、20°C、30°C条件の一定温度条件と10-50°C、20-60°C、30-70°C条件の高温履歴条件の異なる温度条件を与えた上で、水和反応の分析を行い、両者の違いや両者に共通の特徴的な水和反応の傾向について実験的検討および分析を行って明らかにした結果および考察を示した。

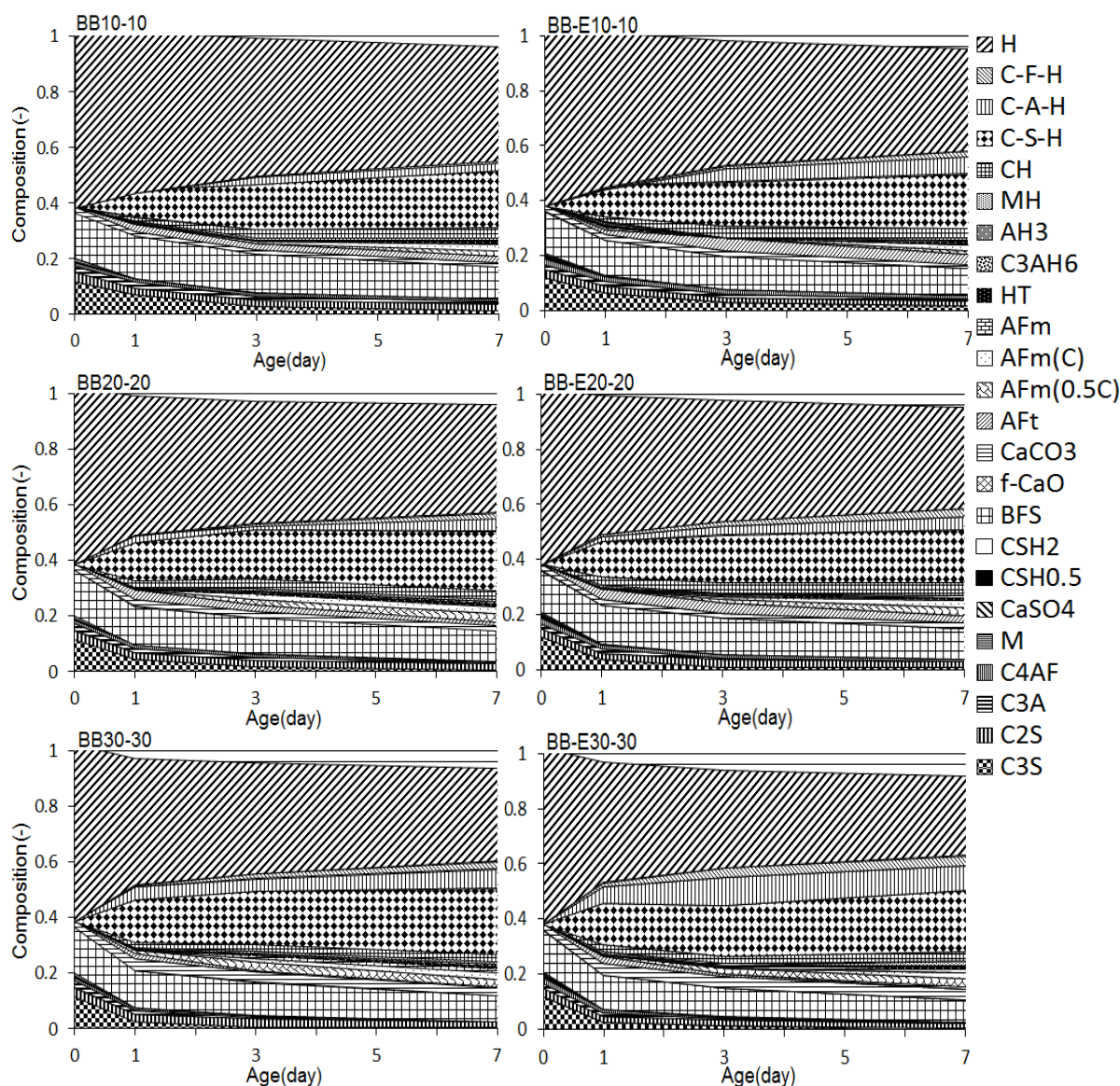


図 3-3 一定温度条件のセメント硬化体中の相組成

3.3.1 リートベルト解析および相組成評価の精度評価

本研究では、リートベルト解析の定量精度について相組成評価および実験で着目するデータの信頼性を評価する目的で、TG-DTAの測定による強熱減量(105°C~1000°Cまでの強熱減量採用)に対してリートベルト解析および相組成評価による推定値との相互比較を行った。リートベルト解析から結合水量を算出する際には、図3-3および図3-4に示した相組成から表3-5の各乾燥条件における各水和生成物の化学組成量の値を用いた。このように、リートベルト解析から算出した結合水量に、カルサイト量から算出したCO₂量を加えて強熱減量の推定値を算出した。

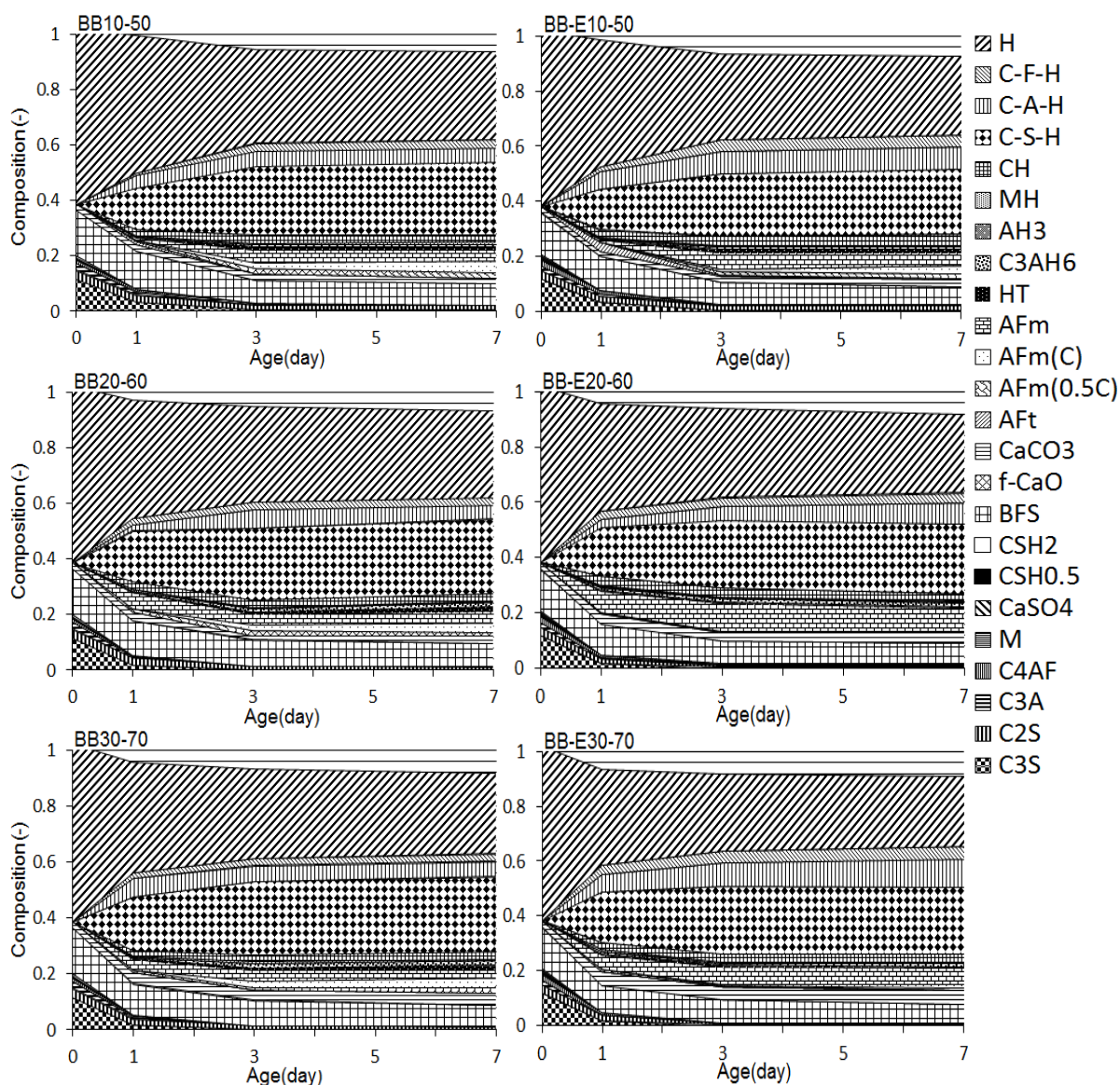


図 3-4 高温履歴条件のセメント硬化体中の相組成

図3-5に示されるように、決定係数が0.78、標準偏差0.14である、LOIの全域、すなわち対象とした反応率の全域にわたって、中央値はほぼ水和の傾向を再現しており、若干のばらつきが見られるものの、水和の分析を評価する上では傾向を捉えているものと考えられる。

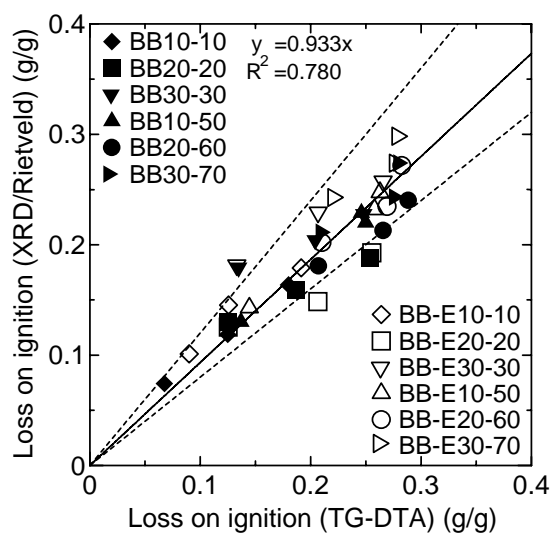


図3-5 XRD/リートベルト解析および相組成モデルに基づく強熱減量の推定値と実験値の比較

3.3.2 セメント鉱物、高炉スラグ、膨張材の水和反応率分析

粉末 X 線回折およびリートベルト解析によって得られた各硬化体の水和反応の経時変化について、一定温度条件および高温履歴条件における各鉱物の水和反応率をそれぞれ図 3-6 および図 3-7 に、高炉スラグおよび膨張材の水和反応率をそれぞれ図 3-8 および図 3-9 に示す。

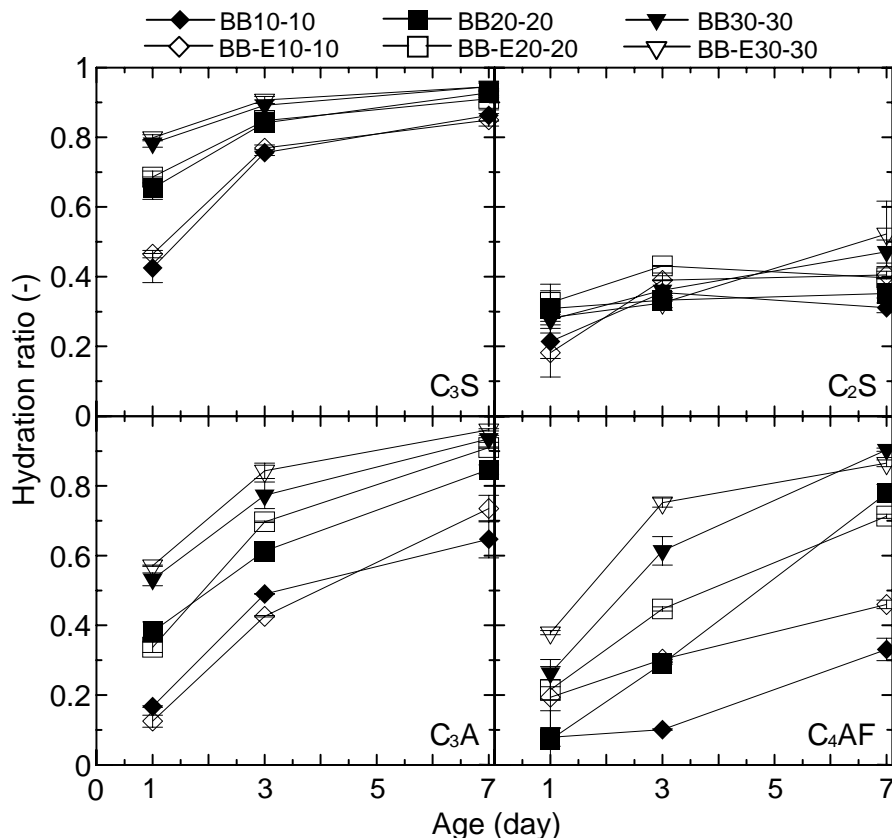


図 3-6 一定温度条件の鉱物の水和反応率

図 3-6 は、各硬化体の一定温度条件におけるエーライト(C₃S)、ビーライト(C₂S)、アルミネート相(C₃A)、フェライト相(C₄AF)の水和反応率の推移である。

一定温度条件における硬化体中のエーライト(C₃S)の水和反応は、温度条件に関わらず材齢 1 日では BB-E の試験体の方が早いですが、材齢 3 日から 7 日において BB-E と BB の差が小さくなる。温度上昇による水和の加速の程度は、既報⁹⁾と同様の傾向を示し、膨張材が及ぼす温度に関わるエーライト(C₃S)の水和への影響は確認されなかった。

ビーライト(C₂S)の水和反応率は材齢 7 日時点から見るとすべての温度条件で BB-E は BB よりも若干水和が進んでいる。ビーライト(C₂S)の定量誤差(標準偏差 0.053, 標準誤差 0.036, 実験誤差 0.038)であることを踏まえても、この傾向の再現性は有意であると考えられる。

アルミネート相(C₃A)の水和反応率は、水和反応率約50%まではBBの方が上回るが、水和が進行していくとBB-Eのアルミネート相(C₃A)の反応率の方が上回る傾向が示される。また、アルミネート相(C₃A)の水和反応率が膨張材の有無によらず材齢1日から7日まで緩やかに上昇する傾向は、普通ポルトランドセメントを適用した既存の研究²³⁾と同様の傾向を示している。

フェライト相(C₄AF)の水和反応率は、BB-Eの方が水和初期においてはBBの反応率よりも大きく、反応が早い傾向が確認される。しかし、材齢の進行とともに、反応率が一定程度進行すると、BBの反応率の方が上回る傾向を示す。これはアルミネート相(C₃A)の傾向と逆の傾向であり、これらのフェライト相(C₄AF)の挙動は、本検討の範囲ではメカニズムは不明であり、長期の強度増進にも影響すると考えられ、長期耐久性の観点から、今後、詳細な分析をすることが望ましい。

以上のように、膨張材の混和は、ビーライト(C₂S)とアルミネート相(C₃A)、フェライト相(C₄AF)の反応進行に若干の影響があることが確認された。

高温履歴条件における各試験体のエーライト(C₃S)、ビーライト(C₂S)、アルミネート相(C₃A)、フェライト相(C₄AF)の水和反応率を図3-7に示す。

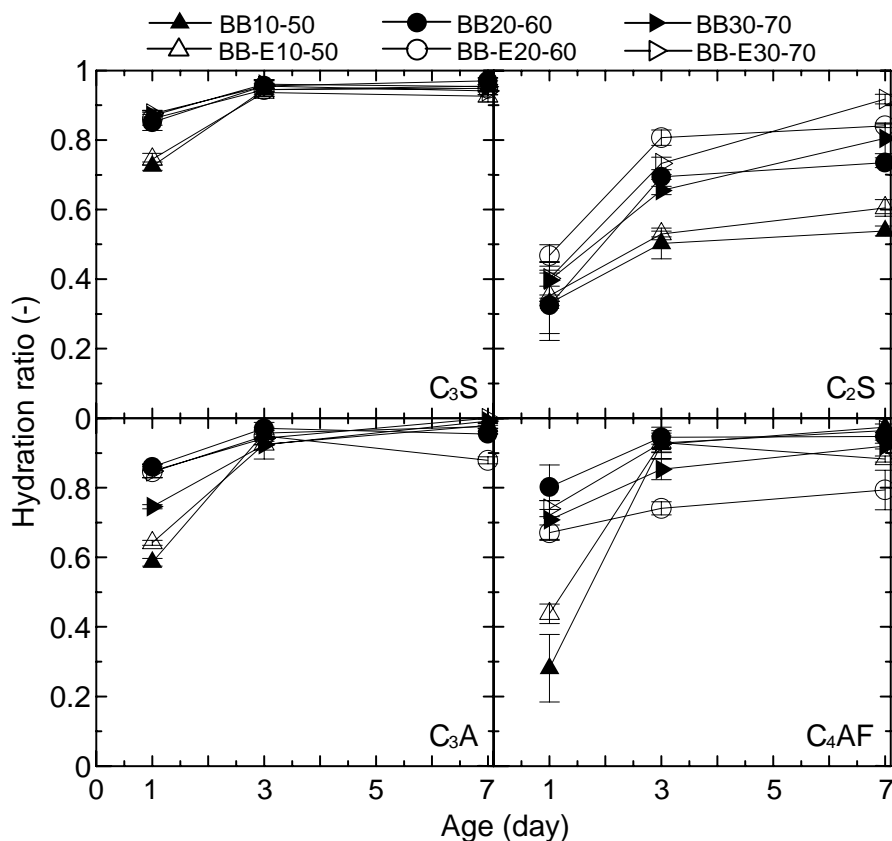


図 3-7 高温履歴条件の鉱物の水和反応率

図 3-8 に示した高炉スラグの水和反応率では、膨張材の混和によって高炉スラグの反応進行が促進されている傾向を示している。その大きさは大きくても 5%程度である。

図 3-9 は膨張材の水和反応率を示す。10°C 条件以外のすべての温度条件で材齢 1 日からほぼ完全水和の傾向を示した。

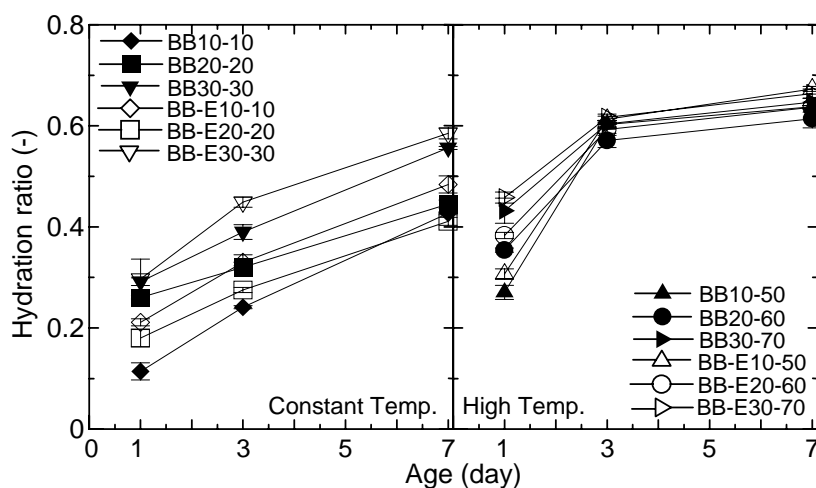


図 3-8 高炉スラグの水和反応率

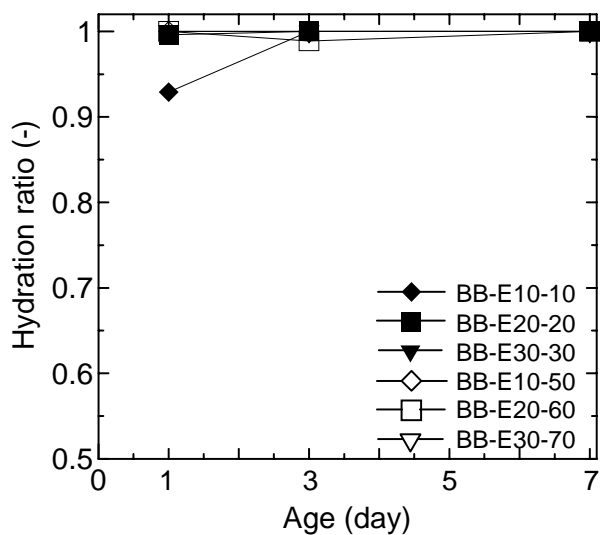


図 3-9 膨張材の水和反応率

3.3.3 結合水量の経時変化分析

図3-10は各硬化体の結合水量(室温~1000°Cまでの強熱減量採用)の経時変化を、図3-11は各硬化体の結合水量とセメントの平均反応率(スラグの反応率含む)の関係について示したものである。

結合水量の経時変化は、一定温度の場合、20°C条件では、膨張材の有無によらず材齢1日の時の結合水量が大きく、7日時点では30°C条件と同様の値になった。また、10°Cの条件では膨張材を混和しない方が反応率は大きい結果となった。これらの傾向は、温度による水和反応の促進と温度上昇による液相のカルシウムイオン濃度の低下のバランスによって、20°C条件の場合には初期のポルトランドセメントの水和が活性化され、10°Cの場合は膨張材の反応が抑制されたためではないかと推察される。

温度履歴を有する場合、練上り温度が20°CであるBB20-60とBB-E20-60はいずれも材齢1日の結合水率が高く、かつ、材齢7日時点の結合水が大きい結果となった。こちらもセメントやスラグの反応の温度活性と液相中のカルシウムイオン濃度の影響が大きいと考えられるが、すべてを合理的な説明をすることはできない。ただし、現象としては、膨張材の有無にかかわらず再現されているので再現性のある現象として考えられ、水和の観点からは興味深い課題である。

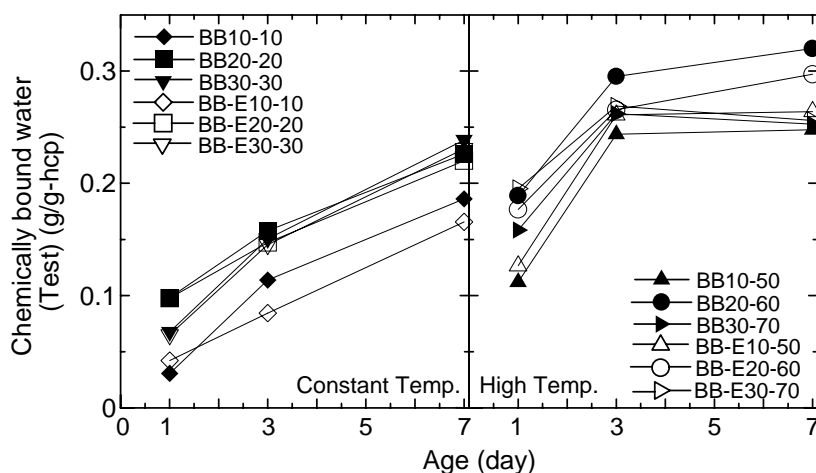


図3-10 結合水量の経時変化

図3-11を見ると、膨張材の有無によるセメントやスラグの反応率の差よりも、20°Cの条件では、他の温度条件と比較して同一の水和率の条件で結合水量が小さい傾向が確認された。これは生成するカルシウムシリケート水和物と水酸化カルシウムの割合が異なっていたり、カルシウムシリケート水和物のCa/Si比異なることによって、水酸基(-OH)が変化することによりもたらされると考えられる。後述する図3-15に示したように若干、20°C一定の条件では、Ca/Si比が高い傾向を示しており、水酸基量が小さいことを示唆している。今後、図3-10に関わる水和の促進条件とともに、検討を行う必要がある。

以上見てきたように、本研究で、一般的なコンクリートを想定して、単位使用量 20kg/m^3 を想定した時の置換率(約 5.88%)の範囲では、膨張材はスラグ、ポルトランドセメントの反応速度に及ぼす影響は限定的であることがわかった。

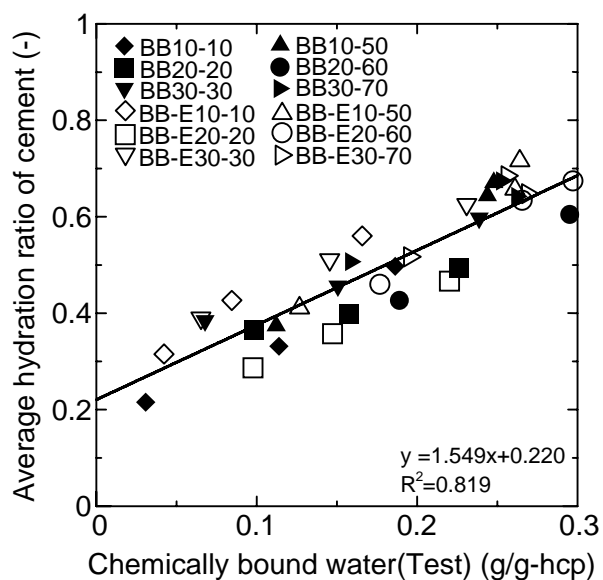


図 3-11 セメントの平均反応率と結合水量の比較

3.3.4 水和反応の相関関係比較

図 3-12 および図 3-14 は、3.3.2 節で検討した各鉱物の水和反応における鉱物相互の相関関係および水和成分と鉱物の相関関係に対して示したものである。これは、既往の研究⁹⁾においてエーライト(C_3S)とビーライト(C_2S)の水和反応が液相の溶解・析出平衡との関係を通じて相互依存性があったことや、今回の研究でもアルミネート相(C_3A)とフェライト相(C_4AF)には反応速度において相互依存性な挙動が見られたことから、スラグの反応などについて特徴的な点があるかどうかを把握し、反応の全体的な挙動について考察するために行った。

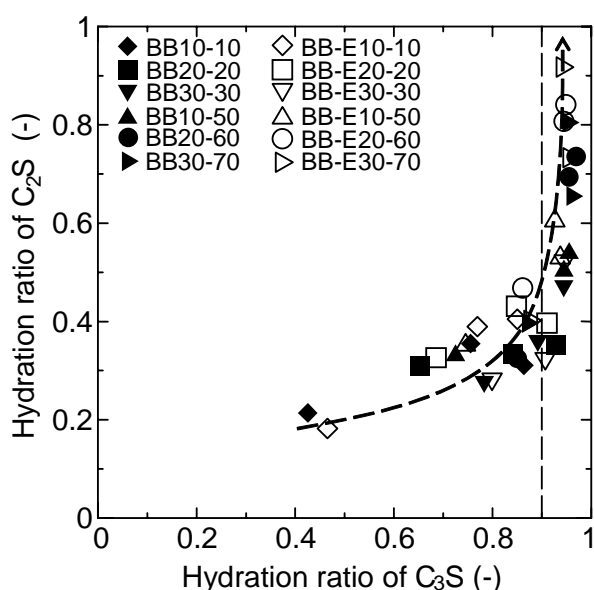


図 3-12 エーライト(C_3S)の水和反応率とビーライト(C_2S)の水和反応率の相関関係

図 3-12 は図 3-6 および図 3-7 に示した各温度条件のエーライト(C_3S)とビーライト(C_2S)の水和反応について着目し、エーライト(C_3S)の水和反応率とビーライト(C_2S)の水和反応率の関係を示す。図中の曲線は、エーライト(C_3S)とビーライト(C_2S)の反応率の相関が見やすいように記載したものである。図を見ると、ビーライト(C_2S)の水和反応率は、エーライト(C_3S)の水和反応率が 90%までの間は非常に緩やかに反応を継続していること、また、それ以降については、ビーライト(C_2S)の反応率が増加することを示している。また、そのビーライト(C_2S)の反応率の増加は、高温履歴条件で BB よりも BB-Eの方が著しい増加傾向を示し、BB と BB-E で異なる関係になっている。図 3-13 に示した既往の研究⁹⁾でもこれらのプロットにおいては、セメントの依存性があり、液相の PH や Ca 濃度の影響などが示唆されている。ビーライト(C_2S)の水和反応が活性化される前にビーライト(C_2S)の水和反応が遅延される傾向は、既往の研究⁹⁾で推察した通り、水和過程において細孔溶液中のエーライト(C_3S)の CaO および SiO_2 の濃度が高いためにビーライト(C_2S)の溶解および反応が遅延さ

れる状況が作られているためであるが、その後、エーライト(C_3S)の反応が終了した領域から CaO および SiO_2 の濃度が水和生成物の析出とともに低下し、この時点からビーライト(C_2S)の反応が促進され、この時点がエーライト(C_3S)の水和反応率が 90%前後に到達する時点と説明しているが、このような推察は、高炉セメントおよび高炉セメントに膨張材を混和した硬化体も適用できると考えられる。

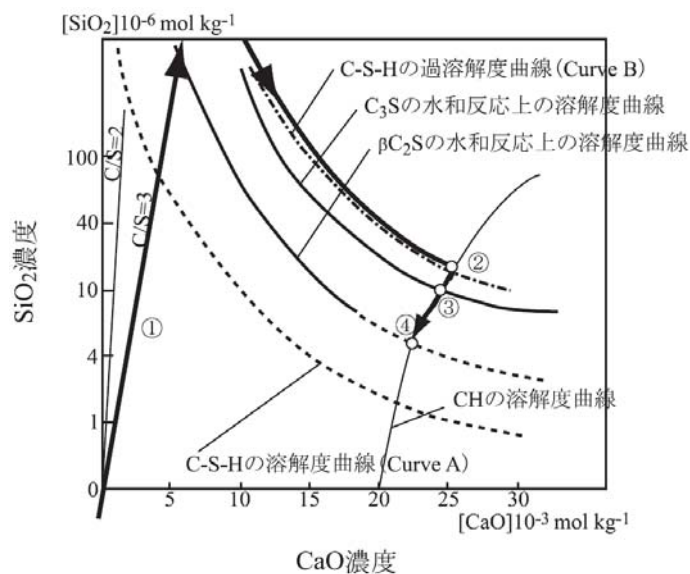


図 3-13 C-S-H およびエーライト(C_3S)、ビーライト(C_2S)の溶解度曲線と $CaO-SiO_2$ 図上における水和プロセスにおける液層の各イオン濃度⁹⁾

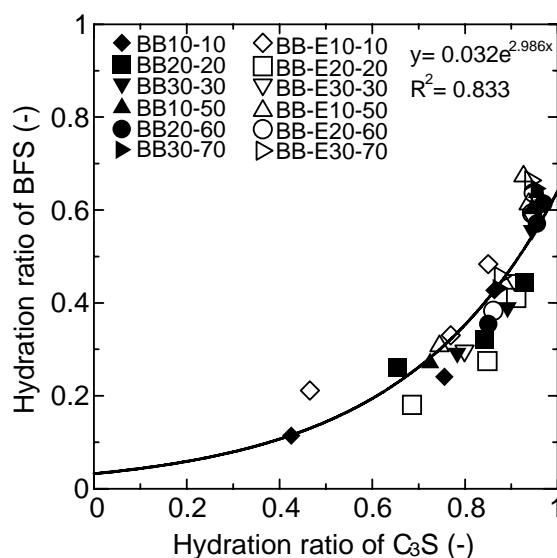


図 3-14 エーライト(C_3S)の水和反応率と高炉スラグ(BFS)の水和反応率の相関関係

図 3-14 は、図 3-6 および図 3-7 ならびに図 3-8 に示した各温度条件のエーライト(C_3S)

と高炉スラグの水和反応率の関係を示したものである。

図中の曲線は、全体の相関関係を視認しやすくする目的で、ここで想定されるメカニズムとは関係なく、示した曲線である。図から、温度履歴に関わらず、高炉スラグとエーライト(C₃S)の反応について相関があることが確認できる。エーライト(C₃S)が水和率 90%を超えた後に高炉スラグは高い反応率を示しているが、本研究の範囲では、ビーライト(C₂S)と同じように高炉スラグの反応を抑制されているのかどうかは確認できない。しかし、本来は別々の水和反応に関わる活性化エネルギーを有していると考えられていたエーライト(C₃S)と高炉スラグの反応が、このように異なる一定温度、あるいは、山形の高温履歴に対しても大局的にみて大きな相関を持っていることは、エーライト(C₃S)とビーライト(C₂S)の水和反応相互依存性と同じように、溶解平衡、析出平衡、および速度的には液相からの析出律速過程に反応が依存していることを示唆している。

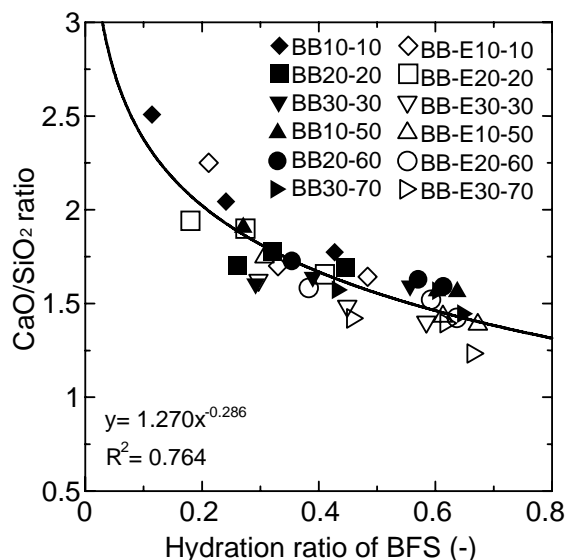


図 3-15 C-S-H の CaO/SiO₂ 比と高炉スラグ(BFS)の水和反応率の相関関係

図 3-15 はリートベルト解析から得られた高炉セメントおよび高炉セメントに膨張材を混和した硬化体の C-S-H の CaO/SiO₂ 比と高炉スラグ反応率との関係を示したものである。すべての硬化体で高炉スラグの水和反応により C/S 比が減少する傾向を示した。異なる温度履歴においても同一の曲線に存在するエーライト(C₃S)とスラグの反応率が高い相関関係を示したことから表裏の関係にある。系内にあるカルシウムシリケート水和物の平均 Ca/Si 比が低下するという事は、エーライト(C₃S)によって生成されたカルシウムシリケート水和物に対して、スラグが Si イオンを供給していることを意味している。今後、高炉スラグの液中への溶解速度について溶解平衡の観点において実施された実験から、これらの水和に関わる傾向が定量的に説明できたと考えられる。

3.4 3章のまとめ

本章では、高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したセメントペーストに対して、10°C、20°C、30°C条件の一定温度条件と10-50°C、20-60°C、30-70°C条件の高温履歴条件の異なる温度条件を与えた上で、水和反応の分析を行い、両者の違いや両者に共通の特徴的な水和反応の傾向に着目して考察を行った。

- 1) エーライト(C₃S)の水和反応は石灰系膨張材の添加によって若干促進され、アルミネート相(C₃A)の水和反応は初期に抑制される傾向が示されるが、最終的には高い反応率を示す傾向があること、フェライト相(C₄AF)はアルミネート相(C₃A)の反応と逆で、初期に促進される傾向があることが明らかになった。
- 2) 水和反応の相関関係について検討した結果、エーライト(C₃S)とビーライト(C₂S)の水和反応については、既報⁹⁾と同じように相互依存関係が再確認された。相互依存関係は、膨張材の有無で若干異なり、膨張材を混和した方がビーライト(C₂S)の初期の水和反応速度が高いことが確認された。
- 3) 高炉スラグの反応率とエーライト(C₃S)の反応率は、養生温度および温度履歴に関わらず高い相関を有しており、液相の溶解・析出平衡か、あるいは毛管水からの析出プロセスが律速して、両者の依存関係が生じている可能性が示唆された。異なる温度履歴条件下においても、Ca/Si比の低下傾向はスラグの反応率の関数として表されることが明らかになり、この事実は、C-S-HのSiO₂の供給源として高炉スラグが機能していると推察された。
- 4) 結合水量の観点からは、同一水和率においても20°Cの条件でのみ結合水量が大きくなる傾向が再現されており、特異な現象を有することがわかった。これらの結果は自己収縮に影響するかどうか、線膨張係数に影響するかどうかが懸念点である。水和の促進、養生温度に起因する液層のCa濃度の変化による水和物の変化など、さまざまな影響が考えられ、今後、さらに再現性も含めて詳細な分析が必要と考えられる。

以上の結果は、建築分野において、環境への対応を考慮して、高炉スラグの利用を拡大していく潮流の中で、特に地下構造物への利用を想定した時に問題として想定される、マスコンクリートのひび割れ抑制対策に関わる基礎的データを与えたと考えられる。すなわち、高炉スラグと石灰系膨張材を混合した場合には、石灰系膨張材によってスラグや母材セメントの水和は若干促進されることがあるが、その影響は非常に限定的である。また、水和反応とともに石灰系膨張材の主成分であるCaOが析出される際に水分の消費が大きくなって、自己乾燥による内部相対湿度の低下から起因する自己収縮や線膨張係数の増大が懸念されたが、石灰系膨張材の添加の影響は大きくないことが結合水の経時変化の結果で明らかになった。

一方、スラグの反応率については、温度依存性について不明瞭な点があることが本研究で明らかになった。特に練上り温度と水和熱による高温履歴は、硬化体の含水率すなわち

内部相対湿度の変化に影響を及ぼして、水和反応と結合水量すなわち自己乾燥に比較的大きな影響を有する可能性があることがわかったので、今後は、これらの水和反応過程の解明と物性面との関係について検討する必要があると考えられる。

3.5 3章の参考文献

- 1) 佐川孝広, 名和豊春: 膨張材を混和した高炉セメントの水和反応, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.181-186, 2009
- 2) 寺本篤史, 丸山一平: 人工軽量骨材による高炉セメントコクリートの線膨張係数制御の検討, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp. 107-113, 2009
- 3) 保利彰宏, 盛岡実, 坂井悦郎, 大門正機: 膨張材を混和した各種高流動モルタルの自己収縮, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.2, pp.163-168, 1998
- 4) 日本コンクリート工学協会: マスコンクリートのひび割れ制御指針, pp.22-40, pp.93-114, 2008
- 5) 須田祐哉, 斉藤豪, 佐伯竜彦: セメント系硬化体の水和物の水蒸気吸着等温泉に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp. 167-174, 2012
- 6) P.Stutzman, S.Leigh: NIST Technical Note 1441-Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction, pp.34-43, 2002
- 7) Fachinformationzentrum Karlsruhe and National Institute of Standards and Technology, Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, 2006, <http://icsd.ill.fr/icsd/index.html>, (accessed 2010-06-09)
- 8) R.C.Jones, C.J.Babcock, and W.B.Knowlton: Estimation of the Total Amorphous Content of Hawaii Soils by Rietveld Method, Soil Science Society of America Journal, Vol.64, pp.1100-1108, 2000
- 9) 丸山一平, 松下哲郎, 野口貴文, 細川佳史, 山田一夫: エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究-ポルトランドセメントの水和機構に関する研究 その1-, 日本建築学会構造系論文集, Vol.75, No.650, pp.681-688, 2010.04
- 10) 五十嵐豪, 丸山一平: 普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の相組成と力学的性質の関係, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, No.660, pp.213-222, 2011.02
- 11) H.F.W.Taylor: Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel, Journal of the American Ceramic Society, Vol.69, No.6, pp.464-467, 1986
- 12) H.M.Jennings: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.101-116, 2000
- 13) R.F.Feldman, V.S.Ramachandran: Microstructure of calcium hydroxide depleted portland cement paste I: Density and helium flow measurements, Cement and Concrete Research, Vol.12, pp.179-189, 1982
- 14) Q.Zhou, F.P.Glasser: Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <math><120^{\circ}\text{C}</math>, Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.1333-1339, 2001
- 15) P.D.Tennis, H.M.Jennings: A model for two types of calcium silicate hydrate in the

- microstructure of Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, p00p.855-863, 2000
- 16) B.Lothenbach, T.Matschei, G.Möschner, F.P.Glasser: Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, pp.1-18, 2008
 - 17) H.Poellmann, St.Auer, H.-J.Kuzel, R.Wenda: Solid Solution of Ettringites: Part II: Incorporation of $B(OH)_4^-$ and CrO_4^{2-} in $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, *Cement and Concrete Research*, Vol.23, pp.422-430, 1993
 - 18) R.Fischer, H.-J.Kuzel: Reinvestigation of the system $C_4A \cdot nH_2O - C_4A \cdot CO_2 \cdot nH_2O$, *Cement and Concrete Research*, Vol.12, pp.517-526, 1982
 - 19) H.J.H.Brouwers: The work of Powers and Brownyard revisited: Part 2, *Cement and Concrete Research*, Vol.35, pp.1992-1936, 2005
 - 20) M.Balonis, F.P.Glasser: The density of cement phases, *Cement and Concrete Research*, Vol.39, pp.733-739, 2009
 - 21) 高松伸之, 丸山一平, 五十嵐豪, 寺本篤史: 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
 - 22) 佐川孝広, 名和豊春: X線回折リートベルト法による高炉スラグ量の定量評価, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.32, No.1, pp.155-160, 2010
 - 23) 丸山一平, 松下哲郎, 五十嵐豪, 野口貴文, 細川佳史, 山田一夫: アルミネート相およびフェライト相の水和反応に関する研究-ポルトランドセメントの水和機構に関する研究 その2-, *日本建築学会構造系論文集*, Vol.76, No.659, pp.1-8, 2011.01

第4章 高炉スラグ微粉末と石灰系膨張材を混和した硬化体の 若材齢の体積変化

4.1 概論

4.2 実験概要

4.2.1 使用材料および調合

4.2.2 温度履歴条件

4.2.3 線膨張係数およびひずみ測定方法と線膨張係数の算出方法

4.3 温度条件と石灰系膨張材が高炉セメント系モルタルの体積変化に及ぼす影響

4.3.1 全ひずみ

4.3.2 線膨張係数の経時変化

4.3.3 温度ひずみ

4.3.4 自己収縮ひずみ

4.4 4章のまとめ

4.5 4章の参考文献

4.1 概論

水和発熱による初期高温履歴を受けるマスコンクリートに適用した場合は、普通ポルトランドセメントを適用した場合より、発熱量や自己収縮などの体積変化が大きくなる場合があること、また、材齢初期に乾燥収縮ひび割れが発生する事例などが報告されている^{1),2)}。

この観点から、高炉セメントの材齢初期の温度依存性に関わる経時変化による体積変化に関するデータは、現象を理解する上で重要な基礎資料となるが、実際の温度履歴を想定した実験および分析によるデータが少ないのが現状である。

一方で、材齢初期に生じる水和発熱によって発生するコンクリートの体積変化に伴うひび割れの低減対策の一つとして、膨張材を用いてコンクリートに発生する体積変化を低減する方法が提案されている^{3),4),5)}。しかしながら、高炉セメントに膨張材を添加した場合の材齢初期の高温履歴による体積変化に関する検討事例は多くない⁶⁾。

本章では、高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したモルタルに対して、異なる温度履歴を与えた上で、体積変化の分析を行い、高炉セメントモルタルの体積変化に石灰系膨張材および温度履歴が及ぼす影響について抽出し、考察を行うこととした。

4.2節では、温度履歴および石灰系膨張材が高炉セメントモルタルの体積変化に及ぼす影響を検討するために行った、実験の方法および分析方法を述べる。

4.3節では、高炉セメントモルタルの体積変化を分析するために、温度履歴および石灰系膨張材の影響による、全ひずみ、線膨張係数の経時変化、温度ひずみ、自己収縮の経時変化について、検討および分析・考察を行う。

4.2 実験概要

4.2.1 使用材料及び調合

本研究で使用した結合材は、市販されている、高炉スラグの混和率が約40.8%(測定分析結果⁷⁾)の高炉セメントB種(記号BB)と石灰系の一般構造用膨張材(記号E)であり、表4-1および表4-2にそれぞれ高炉セメントおよび膨張材の諸性状を示す。また、モルタルの作製に用いた細骨材は、甲州砕砂(表乾密度:2.63 kg/cm³, 吸水率:2.85%)を使用した。表4-3は本研究の体積変化実験に使用したモルタルの調合条件、表4-4はXRD/リートベルト解析⁷⁾によるベースセメントの鉱物組成、表4-5は高炉スラグの混和率(測定分析結果⁷⁾)から算出した高炉スラグの化学組成を示す。膨張材を混和したモルタルおよびセメントペーストは、膨張材を高炉セメントの質量に対して内割りで5.88%置換したものをを用いた。これは、一般的なコンクリートを想定して、単位使用量20kg/m³を想定した時の置換率である。水セメント比は0.55である。

モルタルの練混ぜにはモルタルミキサを使用し、注水後に3分、掻き落しを行った後に更に3分練混ぜた。その後、ブリーディングが発生した場合は、ブリーディングが見られなくなるまで練返しを行った。

また、セメントペースト試験体の作製は、まず、円筒形のプラスチック容器(Ø24.94mm×L56mm)に10gの試料を入れて注水後、ディスクミルを用いて30/sの速度で約30秒間練混ぜを行った。ブリーディングが発生した場合は、上記のモルタルと同様に、ブリーディングが見られなくなるまで練返しを行った。練混ぜてからプラスチック容器をさらにアルミ粘着テープによって封緘し、アルミバッグに入れた後、温度履歴を制御可能な恒温槽に試料を入れ、所定の温度履歴を与えた。

表 4-1 高炉セメントの化学組成

	Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	LOI (%)	Chemical composition (%mass)								
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻
BB	3.05	3090	2.14	24.63	8.94	1.88	55.23	3.38	2.06	0.2	0.35	0.023

表 4-2 膨張材の化学組成

	Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	LOI (%)	Chemical composition (%mass)						f-CaO
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	
E	3.16	3450	0.9	4.8	1.2	0.8	76.3	0.6	15.4	50.0

表 4-3 モルタルの調合

Notation			W/B (-)	S/B	Unit mass (kg/m ³)			
10°Cseries	20°Cseries	30°Cseries			W	C	E	S
BB10-10	BB20-20	BB30-30	0.55	3	303	551	-	1359
BB10-30	BB20-40	BB30-50						
BB10-50	BB20-60	BB30-70						
BB-E10-10	BB-E20-20	BB-E30-30			303	519	32	
BB-E10-30	BB-E20-40	BB-E30-50						
BB-E10-50	BB-E20-60	BB-E30-70						

表 4-4 ベースセメントの鉱物組成

	Mineral composition (%mass)					
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C \hat{S} H ₂	C \hat{S} H _{0.5}
Base Cement	31.81	9.04	6.06	4.25	1.51	1.25

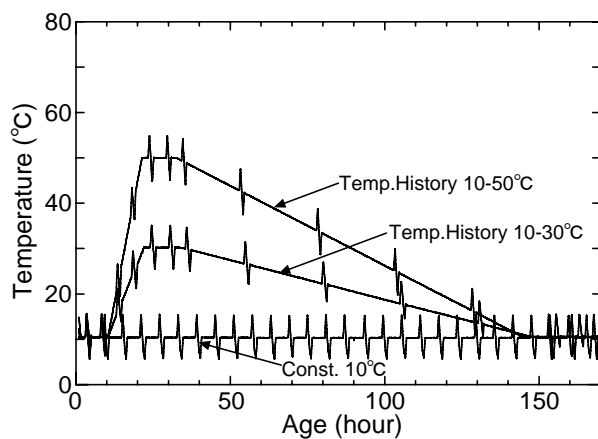
表 4-5 高炉スラグの化学組成

	Chemical composition (%mass)			
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Blast Furnace Slag	18.8	13.6	4.7	3.6

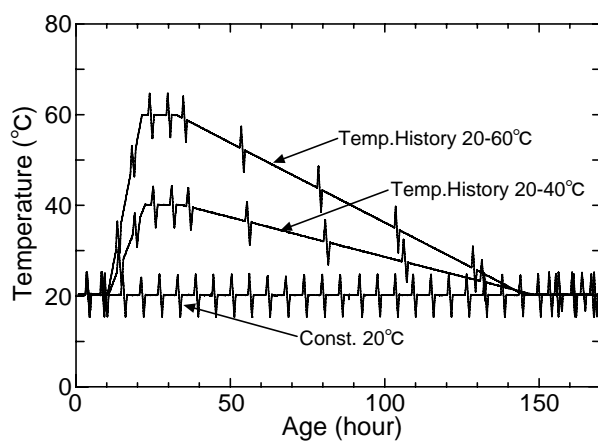
4.2.2 温度履歴条件

試験体の温度履歴は、膨張材混合の有無に拘わらず、コンクリートの打込み時期として冬期、中間期、夏期を想定し、それぞれ10°C一定条件(以下、10°C条件、記号:10-10)および20°C一定条件(以下、20°C条件、記号:20-20)並びに30°C一定条件(以下、30°C条件、記号:30-30)と設定した。また、一定温度に対して、水和発熱による温度上昇を模擬した+20、+40°Cの温度履歴を与え、10-30°C履歴条件(以下、10-30°C条件、記号:10-30)、10-50°C履歴条件(以下、10-50°C条件、記号:10-50)および20-40°C履歴条件(以下、20-40°C条件、記号:20-40)、20-60°C履歴条件(以下、20-60°C条件、記号:20-60)並びに30-50°Cの履歴条件(以下、30-50°C条件、記号:30-50)、30-70°Cの履歴条件(以下、30-70°C条件、記号:30-70)を与えた。この温度上昇量はマスコンクリート部材の端部と中央部を想定して設定したものである。

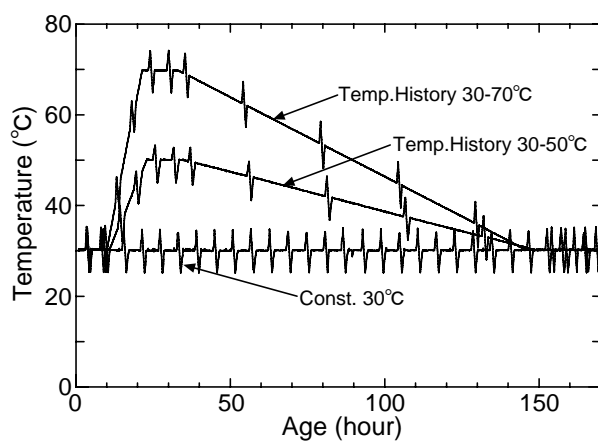
実部材における水和発熱性状は高炉セメント種類や膨張材混合率、練上り温度により差があると考えられるが、本研究では温度履歴の相互比較を目的で、すべての条件で温度上昇開始材齢を10時間とした。温度上昇開始後は一定温度勾配で昇温を行い、材齢22時間で最高到達温度に達し材齢32時間まで一定温度、その後、材齢144時間に開始温度となるように降温した。また、以上のようなベースとなる温度履歴の最中に、線膨張係数測定用の $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の温度パルスを与えた。温度パルスを与えた材齢は、一定温度条件では、5.7時間おきに、+20°Cおよび+40°C条件の温度履歴条件では、4、9、14、18、24、30、35、53、79、104、129、153、161、166時間である⁸⁾。本研究で適用した温度履歴を図4-1に示す。



(a) 10°C シリーズの温度履歴



(b) 20°C シリーズの温度履歴



(c) 30°C シリーズの温度履歴

図 4-1 各試験体に与えた温度履歴

4.2.3 線膨張係数およびひずみ測定方法と線膨張係数の算出方法

(1) 線膨張係数およびひずみ測定方法

本研究では文献^{2),9),10)}と同様の測定装置を用いて、適用した各温度履歴下における線膨張係数および全ひずみの実験的検討を行った。線膨張係数・全ひずみ測定用試験体は、試験体内の温度分布を考慮して、寸法を10×60×370mm(評点間距離約300mm)の薄肉試験体とし、試験体の長手方向の変形をレーザー変位計によって測定を行うとともに、試験体中央部と端部に熱電対を設置して温度履歴の測定を行った。線膨張係数およびひずみの測定装置の詳細は図4-2に示す²⁾。

型枠には熱伝導性に優れた銅板を用い、型枠と銅板の摩擦の低減、供試体内の水分の逸散を防ぐことを目的として、試験体をポリエステルフィルム(厚さ0.05mm)で覆った。試験体の温度制御は、銅板型枠内に温度制御を行った水を流すことで行った。また、銅板型枠は厚さ30mmの断熱材で覆い、外部との熱交換を極力少なくした。

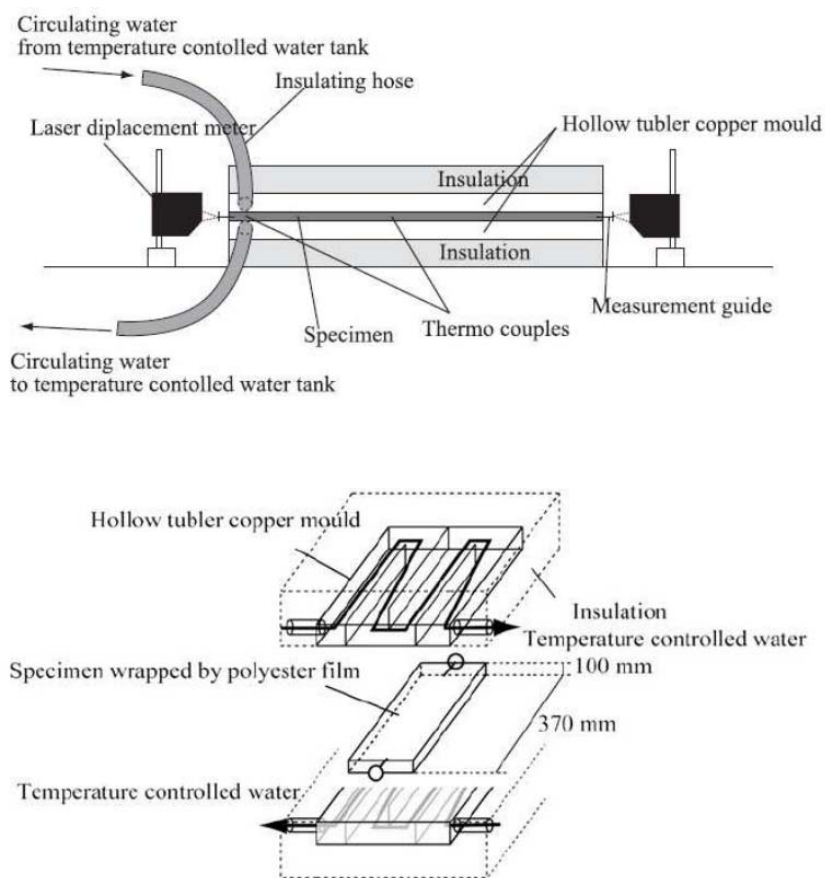


図4-2 線膨張係数の測定装置⁹⁾

(2) 線膨張係数の算出方法

本研究では寺本ら⁹⁾の算出方法と同様にして、4.2.2節に示した温度履歴のパルス区間である、【Step1】+5°Cの温度上昇、【Step2】-5°Cの温度降下(開始温度)、【Step3】-5°Cの温度降下、【Step4】+5°Cの温度上昇(開始温度)の4ステップの温度制御(昇温・降温速度は0.2°C/min)を与え(図4-1参考)、この温度パルス区間における温度変化量と温度ひずみから最小2乗法で回帰して算出した。

算出方法の詳細は、まず、温度制御パターン2中のStep1, Step2において自己収縮が単位時間あたり自己収縮ひずみ増加量 $a(\times 10^{-6}/\text{min})$ で線形に進行すると仮定した。ここで、Step1, Step2での全ひずみ量はそれぞれ式(4-1)および(4-2)に従い算出した。

$$\varepsilon_{1all} = \alpha \Delta T_{s1} + at_{s1} \quad (4-1)$$

$$\varepsilon_{2all} = \alpha \Delta T_{s2} + at_{s2} \quad (4-2)$$

ここで、 α :該当区間における線膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)、 ΔT_{s_i} :Step*i*における本温度変化量($^{\circ}\text{C}$)、 t_{s_i} :Step*i*の測定時間(分)である。本研究では、 $\Delta T_{s1} = 5(^{\circ}\text{C})$ 、 $\Delta T_{s2} = 5(^{\circ}\text{C})$ 、 $t_{s1} = t_{s2} = 25(\text{分})$ 、さらに昇温・降温速度が一定であることを考慮すると、式(1)から式(2)を差し引くことで、自己収縮ひずみの増加量 a を消去でき、結果として線膨張係数 α は a の値に関わらず、式(4-3)に従って算出することができる。

$$\alpha = \frac{\varepsilon_{1all} - \varepsilon_{2all}}{\Delta T_1 - \Delta T_2} \quad (4-3)$$

図4-3は、BB-E30-70のモルタル試験体の温度パルス区間の一部の測定結果を示したものである。図を見ると、(a)の材齢9時間では自己膨張の影響が著しい傾向、(b)の材齢153時間では自己膨張の影響が比較的小さい傾向を示している。このように、高炉セメントおよび高炉セメントに膨張材を混和したコンクリートは、材齢初期で急激に自己膨張が進行するため、温度変化量と温度ひずみの関係は線形にならない。従って、自己膨張はStep1とStep2の区間、Step3とStep4の区間でそれぞれ線形に進行すると仮定し、昇温過程と高温過程の平均を取ることで自己膨張の影響をキャンセルし、線膨張係数を算出した。また、本研究では、データのばらつきが少なくなるように、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の温度変化の範囲内で温度変化の端点 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 分を除外し、線形成の高い部分の値をもとに線形回帰を行った⁹⁾。

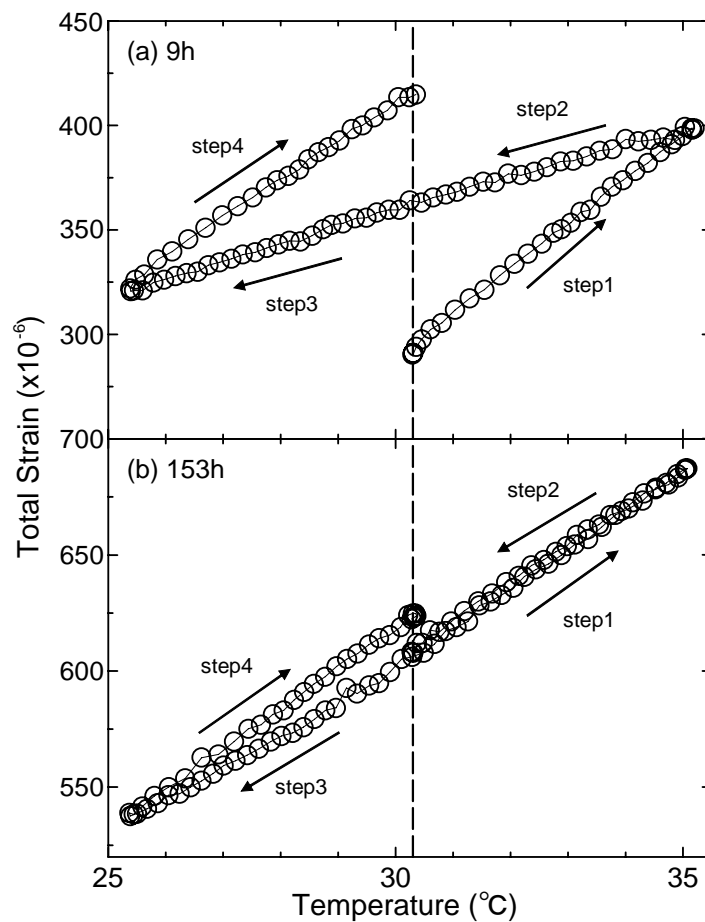


図 4-3 温度パルス区間中の全ひずみと供試体温度の関係

4.3 温度条件と石灰系膨張材が高炉セメント系モルタルの体積変化に及ぼす影響

本節では、高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したモルタルに対して、10°C、20°C、30°Cの一定温度条件および10-30°C、20-40°C、30-50°Cの+20°C温度履歴条件並びに10-50°C、20-60°C、30-70°Cの+40°C温度履歴条件の異なる温度条件を与えた上で、体積変化の分析を行い、両者の違いや両者に共通の特徴的な体積変化の傾向について実験的検討および分析を行って明らかにした結果および考察を示した。

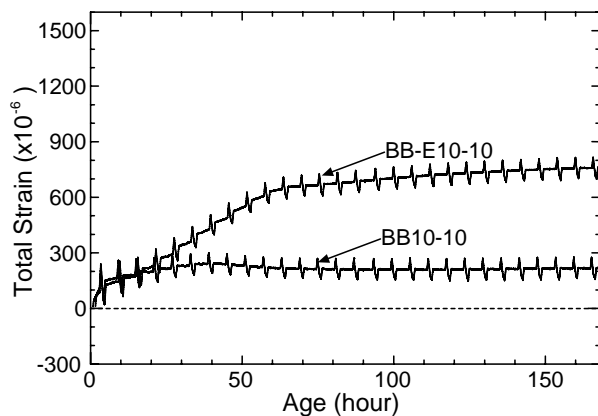
4.3.1 全ひずみ

図4-4から図4-6までは、各温度条件および膨張材の有無による全ひずみの経時変化について、実験結果を示したものである。すべての温度条件で膨張材の有無に関わらず、材齢7日時点の全ひずみは膨張側で挙動している。また、すべての温度条件で材齢初期から終了時点まで、高炉セメントより高炉セメントに膨張材を混和した方の全ひずみが大きい傾向を示している。このような傾向は、膨張材の添加による材齢初期の膨張効果の影響ためである。

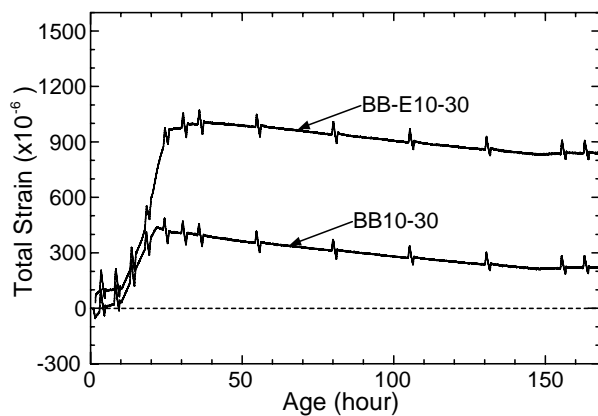
上記の知見から本研究では、膨張材が及ぼす膨張効果を定量的に評価するために、式(4-4)を適用して全ひずみから、材齢7日時点での膨張効果を算出した。

$$\Delta\varepsilon_{ex,eff} = \Delta\varepsilon_{tot,ex} - \Delta\varepsilon_{tot,nex} \quad (4-4)$$

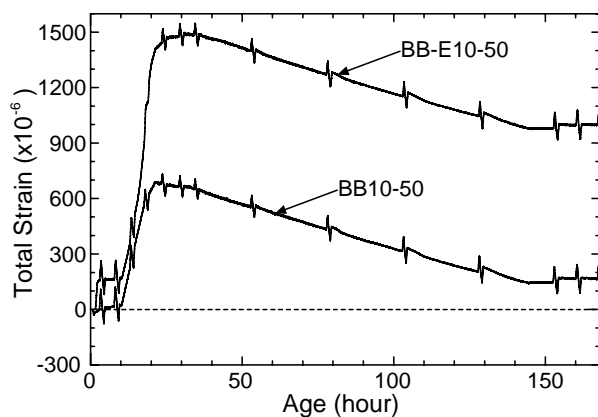
ここで、 $\Delta\varepsilon_{ex,eff}$: 膨張効果($\times 10^{-6}$)、 $\Delta\varepsilon_{tot,ex}$: 膨張材を混和した際の全ひずみ($\times 10^{-6}$)、 $\Delta\varepsilon_{tot,nex}$: 膨張材を無混和の場合の全ひずみ($\times 10^{-6}$)である。



(a) 10-10°C

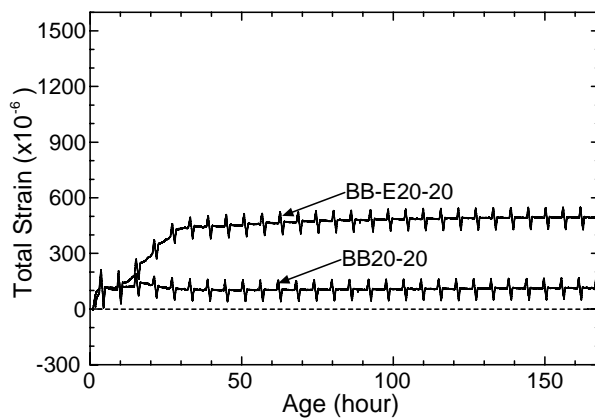


(b) 10-30°C

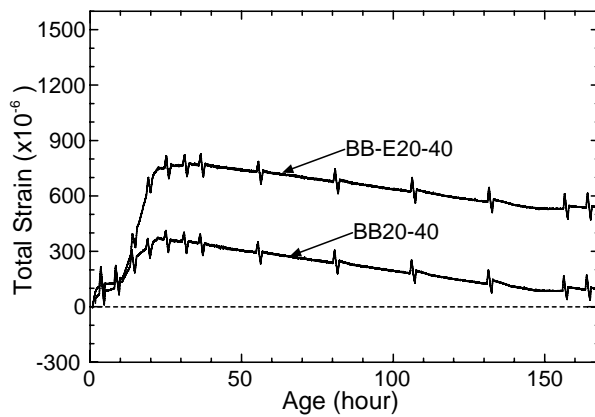


(c) 10-50°C

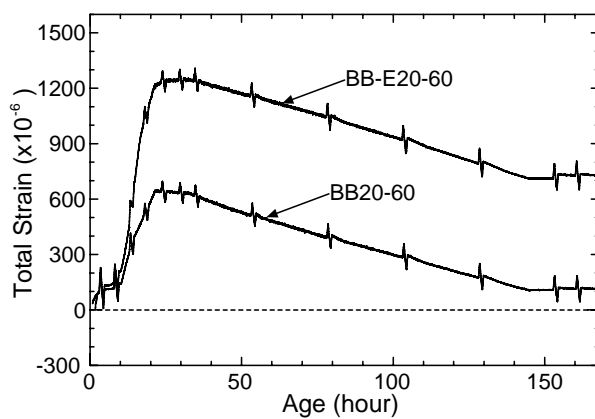
図 4-4 10°C シリーズの全ひずみの経時変化



(a) 20-20°C

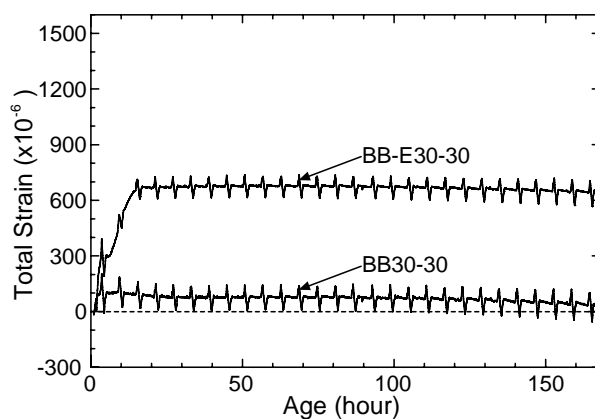


(b) 20-40°C

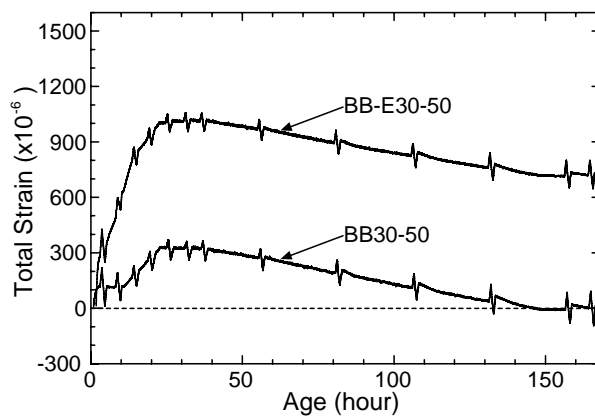


(c) 20-60°C

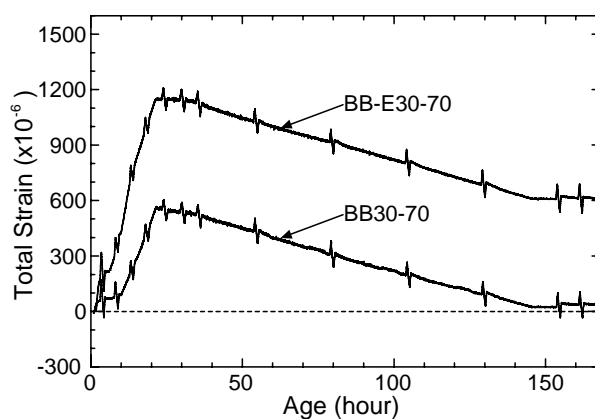
図 4-5 20°C シリーズの全ひずみの経時変化



(a) 30-30°C



(b) 30-50°C



(c) 30-70°C

図 4-6 30°C シリーズの全ひずみの経時変化

図 4-7 は、式(4-4)を適用して算出した、材齢 7 日時点の各温度条件による膨張効果を示したものである。図を見ると、一定温度条件および+20°C 温度履歴条件では 30°C シリーズ、+40°C 温度履歴条件では 10°C シリーズが、それぞれ著しい膨張効果を示している。特に、10°C シリーズでは、低い開始温度による低調な膨張効果が予想されたが、各温度履歴条件において膨張効果がひずみの観点からは大きいことが確認された。各温度履歴条件による膨張効果については、自己収縮成分と温度ひずみ成分に分け、次項以降で考察を行う。

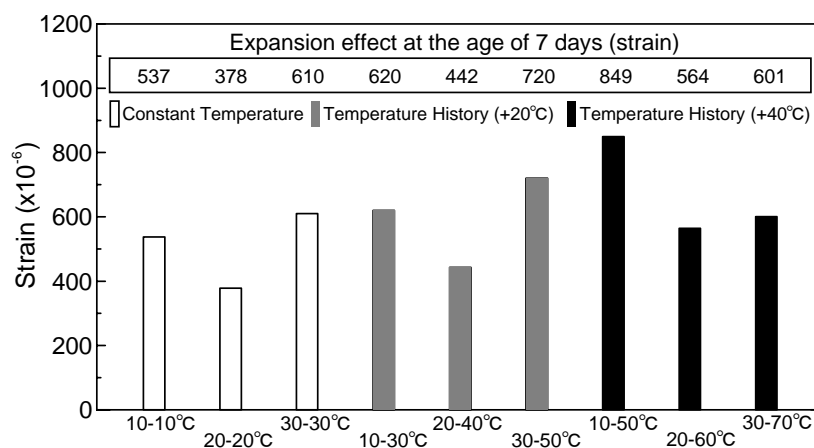


図 4-7 各温度条件における材齢 7 日時点の膨張効果

4.3.2 線膨張係数の経時変化

本節では、高炉セメントを用いたモルタルの体積変化に、膨張材および温度履歴が及ぼす影響について検討する。また、含水量が線膨張係数に及ぼす影響を把握するために、質量含水率の経時変化および質量含水率と線膨張係数の相関関係についても検討を行った。

図4-8から図4-10までは、各温度条件のモルタル試験体の経時変化による線膨張係数および式(4-5)、(4-6)による近似曲線ならびに高温履歴線を併せて示したものである。本研究は、線膨張係数の経時変化が温度履歴および膨張材の影響を受ける高炉セメントモルタル硬化体のひずみ挙動に与える影響を評価することである。そこで、得られた線膨張係数の測定値を式(4-5)、(4-6)を用いて最小2乗法によりフィッティングを行った⁹⁾。

$$t < t_0 \quad \alpha(t) = a \cdot \exp(b \cdot t) + c \cdot \ln(t) + d \quad (4-5)$$

$$t \geq t_0 \quad \alpha(t) = e \cdot \ln(t - f) + g \cdot t + h \quad (4-6)$$

ここで、 t : 材齢(hour), $\alpha(t)$: 材齢 t における線膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), t_0 : 表現式切替材齢(hour), $a-h$: 定数であり、適用材齢は $0 \leq t \leq 175$ である。実際に適用した定数を表4-6に示す。

表4-6 式(4-5)および(4-6)のフィッティング定数

	t_0	a	b	c	d	e	f	g	h
BB10-10	54.2	9	0.15	-3.5	24	42	2.4	0.04	6.2
BB10-30	41.1	60	0.19	-3.1	23.5	10	1.7	0.02	7
BB10-50	-	40	0.08	5.3	-10	-	-	-	-
BB20-20	-	18	0.13	0.3	11	-	-	-	-
BB20-40	25.7	40	0.34	-5	28	20	0	-0.03	11
BB20-60	-	22	0.08	3.0	0.05	-	-	-	-
BB30-30	86.8	28	0.27	0	14.5	55	0.8	-0.02	10
BB30-50	60.5	30	0.17	2	5	55	1	-0.02	10
BB30-70	-	35	0.22	1.6	6	-	-	-	-
BB-E10-10	-	22	0.09	0	12	-	-	-	-
BB-E10-30	-	40	0.16	0	13.5	-	-	-	-
BB-E10-50	78.6	43	0.08	5.6	-10	-11	1.4	-0.02	5.9
BB-E20-20	-	20	0.12	0.3	11	-	-	-	-
BB-E20-40	110.3	30	0.22	1.0	9.7	20	0	-0.03	11
BB-E20-60	-	30	0.13	3.3	0.05	-	-	-	-
BB-E30-30	91.1	30	0.26	0.4	11.6	55	1	-0.001	10
BB-E30-50	65.9	30	0.17	2	5	55	1	-0.01	10
BB-E30-70	129.1	35	0.22	1.8	6	50	0	-0.02	12.5

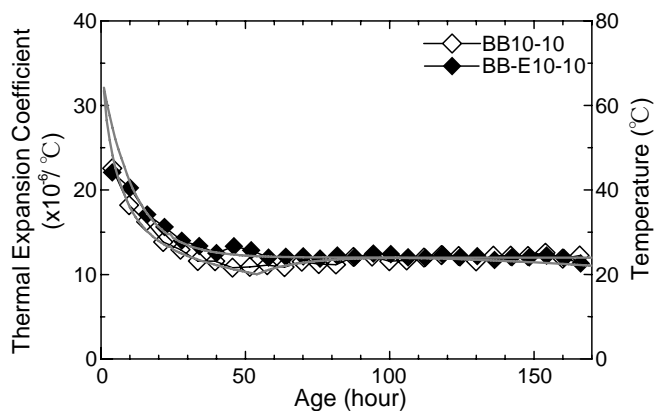
線膨張係数は、温度条件および膨張材の有無に関わらず、すべての試験体で材齢初期に急激に減少して最下点に到達する傾向を示した。この傾向は、既報^{11),12),13)}によると、線膨張係数が水の影響が大きい領域から、硬化体が硬化するに伴って減少するために生じると説明されている。線膨張係数の最下点の到達時点は、温度条件および膨張材の有無によら

ず、一定温度条件および+20°C 温度履歴条件並びに+40°C 温度履歴条件のそれぞれの温度条件中で、温度が高い順に早い傾向を示す。これは、温度条件が高いほど水和が促進することによって生じたものと考えられる。

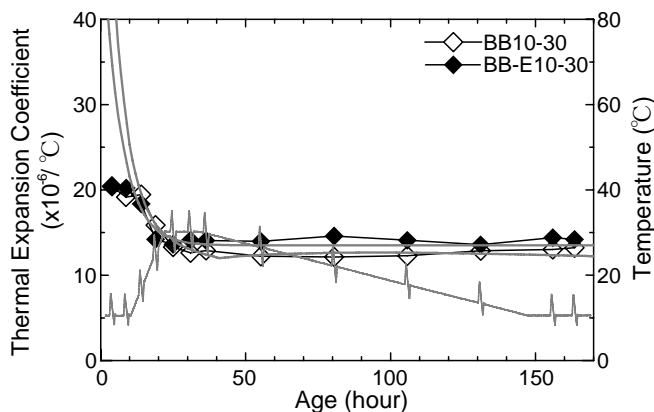
高炉セメントモルタルの温度条件による線膨張係数の経時変化は、図 4-8 の(a) 10-10°C 条件および(b) 10-30°C 条件並びに図 4-9 の(a) 20-20°C 条件では膨張材の有無に関わらず、線膨張係数が最下点に到達した後、線膨張係数は一定値を示した。このような傾向は、比較的低い温度条件の影響で水和反応が遅延され、そのため自己乾燥が発生しなくて、線膨張係数が上昇しなかったものと考えられる¹⁴⁾。

一方、図 4-10(a) 30-30°C 条件では膨張材の有無に関わらず、80 時間以降から緩やかに増加する傾向を示した。また、この以外のすべての材齢初期に高温履歴を受ける温度履歴条件では、膨張材の有無に関わらず、線膨張係数が最下点に到達した直後から緩やかに増加する傾向が確認された。

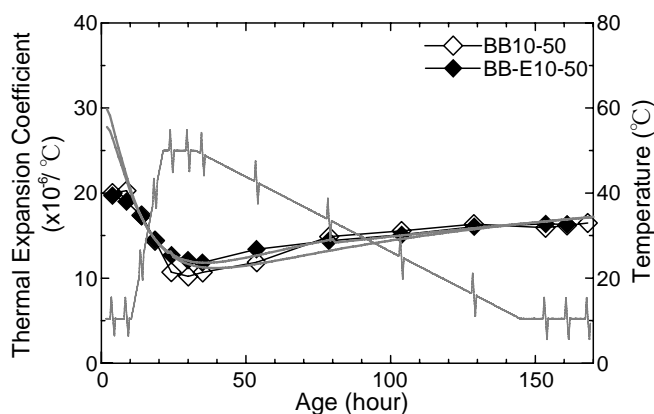
線膨張係数が最下点に到達した後上昇する傾向は、高炉スラグ微粉末を添加した系で自己乾燥が材齢初期に生じる状況が作られているためであると考えられる¹⁵⁾。



(a) 10-10°C

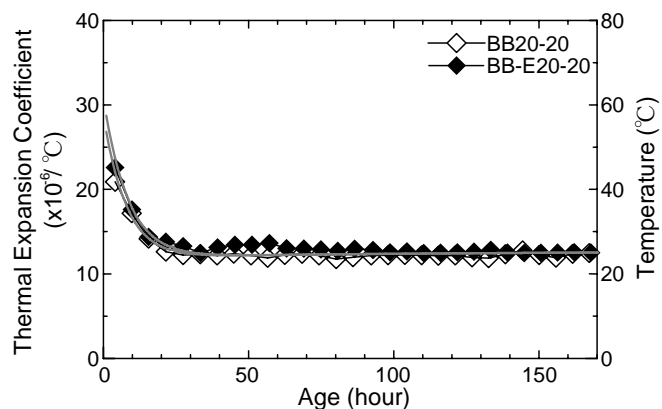


(b) 10-30°C

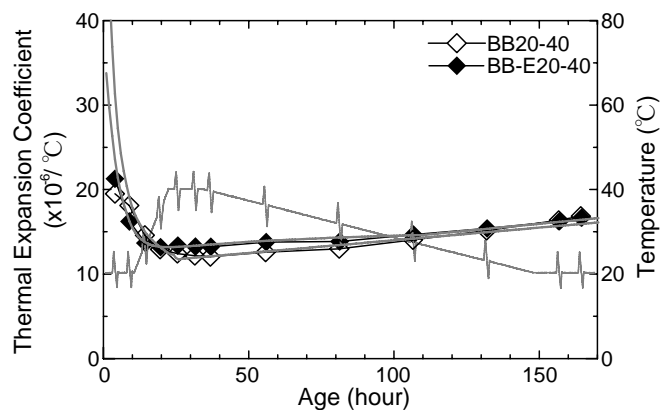


(c) 10-50°C

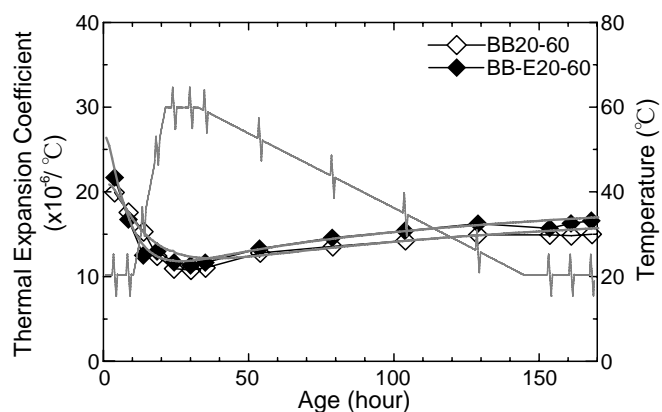
図 4-8 10°C シリーズの線膨張係数の経時変化



(a) 20-20°C

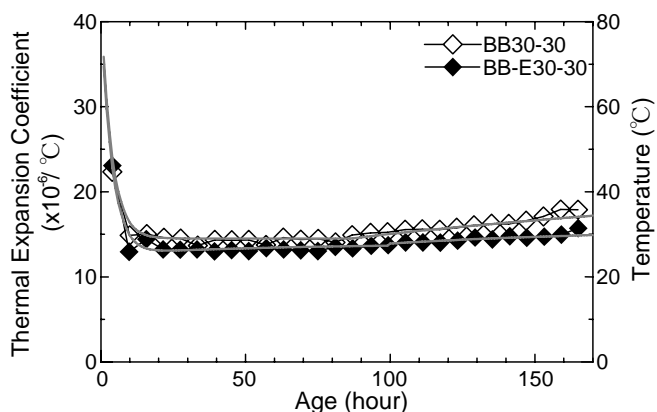


(b) 20-40°C

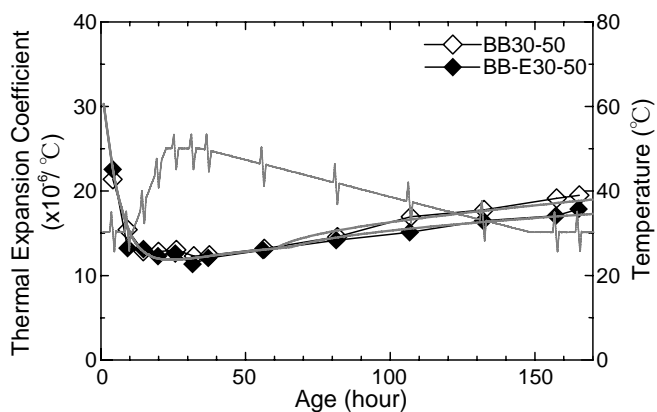


(c) 20-60°C

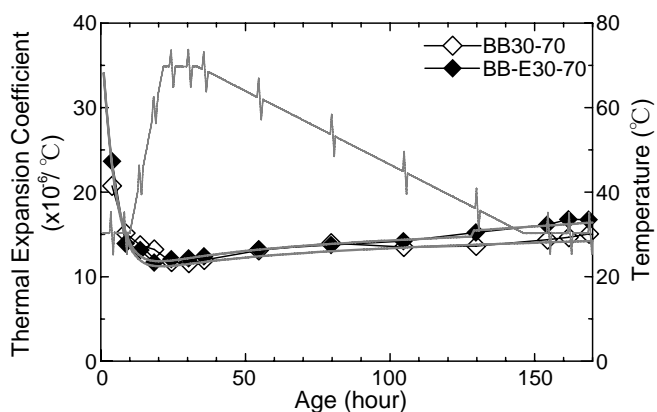
図 4-9 20°C シリーズの線膨張係数の経時変化



(a) 30-30°C



(b) 30-50°C



(c) 30-70°C

図 4-10 30°C シリーズの線膨張係数の経時変化

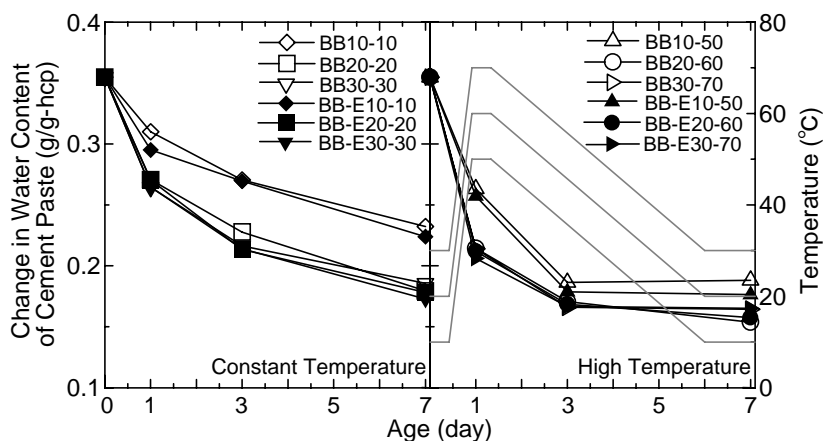


図 4-11 各温度条件の質量含水率の経時変化

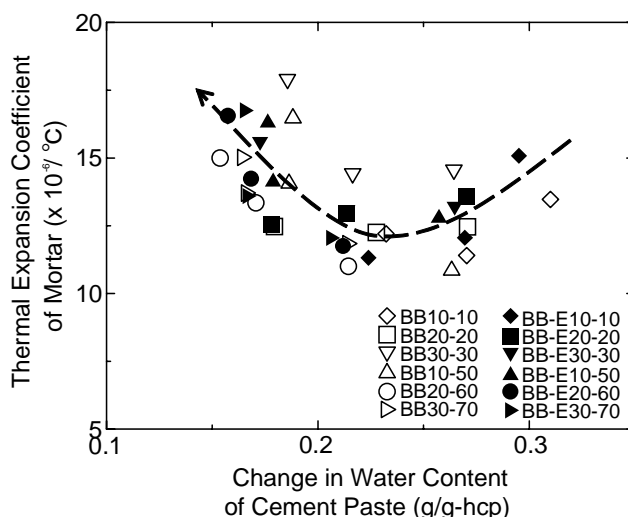


図 4-12 各温度条件における質量含水率と線膨張係数の相関関係

膨張材を混和した試験体の場合は、高温履歴時もしくは経時変化により、石灰系膨張材の主成分である CaO が析出される際に水分の消費が大きくなって、自己乾燥による内部相対湿度の低下によって線膨張が急激に大きくなると予測されたが¹⁶⁾、石灰系膨張材を混和した高炉セメントモルタルでは、そのような懸念がなく、膨張材の無混和のものと同程度だった。このような傾向の根拠は、後述する図 4-11 を通して確認できる。すべての温度条件で膨張材の有無によらず、同程度の結合水量および含水率を示しているところ、自己乾燥は同程度であり、線膨張係수에膨張材が及ぼす影響は、本研究の使用量以下では大きくないと判断できる。

一方、セメントペーストおよびモルタル並びにコンクリートの線膨張係数に対して含水率が及ぼす影響は、多数の既往研究^{13),14),15),17)}によって報告されてきた。本研究でも、一定温度条件および高温履歴条件(+40°C 条件)の試験体を対象として、含水率と線膨張係数の関

係を検討した。図 4-11 に長さ変化測定用のモルタルと同様の温度履歴を受けたセメントペースト中の自由水量の経時変化を示す。このデータをもとに、図 4-8 から図 4-10 までの線膨張係数と図 4-11 の含水率の関係についてとりまとめたものを図 4-12 にしめす。図 4-11 および図 4-12 に適用した含水率データは、3 章の強熱減量のデータを用いて算出したものである。

図 4-12 に示されるように、初期の線膨張係数の減少と、極小点をとった後の線膨張係数の硬化に伴う上昇傾向は、ばらつきはやや大きいものの、含水率の関数として表現できるという既往の研究¹³⁾と同様な挙動が確認された。以上のことから、温度履歴条件や膨張材の混和の有無にかかわらず、モルタルの線膨張係数は含水率の関数として評価可能なことが明らかとなった。

4.3.3 温度ひずみ

試験体の温度が変化している過程で、線膨張係数が変化する場合には、温度ひずみは増分で評価する必要がある^{13),18)}。そこで、式(4-7)に示す増分による温度ひずみの算出により、各試験体の温度ひずみを評価した。

$$\Delta\varepsilon_{thermal,i} = \frac{\alpha_i + \alpha_{i-1}}{2} \cdot (T_i - T_{i-1}) \quad (4-7)$$

ここで、 $\Delta\varepsilon_{thermal,i}$: i ステップにおける増分温度ひずみ($\times 10^{-6}$)、 α_i : i ステップにおける線膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)、 T_i : i ステップにおける試験体温度($^{\circ}\text{C}$)であり、1ステップは1時間として計算を行った。

図4-13は、 10°C シリーズ、 20°C シリーズ、 30°C シリーズのそれぞれの $+20^{\circ}\text{C}$ および $+40^{\circ}\text{C}$ の温度履歴条件に対して、膨張材の有無による各調合の温度ひずみの経時変化を示したものである。

すべての試験体で膨張材の有無によらず、開始温度から温度履歴の上昇・下降に伴って膨張・収縮の挙動を示しているが、線膨張係数の経時変化を考慮しているため、材齢144時間にもう一度開始温度に戻ってきた際に温度ひずみは、必ずしも開始時点の温度ひずみと一致しない。また、 20°C シリーズと 30°C シリーズの試験体中では、材齢7日時点の温度ひずみが収縮を示す傾向も見える。このような傾向は、水和による含水率の低下に伴い線膨張係数が増加し、温度上昇時点より温度下降時点で大きな線膨張係数を取ったためである。(a) $10-30^{\circ}\text{C}$ 条件、(d) $20-60^{\circ}\text{C}$ 条件、並びに(f) $30-70^{\circ}\text{C}$ 条件において、膨張材を混和しない高炉セメント試験体の方で温度ひずみが温度上昇域で増大したが、その量は微量であった。その他のすべての試験体で温度ひずみに膨張材混和の影響は確認されなかった。以上により、石灰系膨張材が高炉セメントモルタルの温度ひずみに及ぼす影響は、今回の添加量の範囲では生じないといえる。

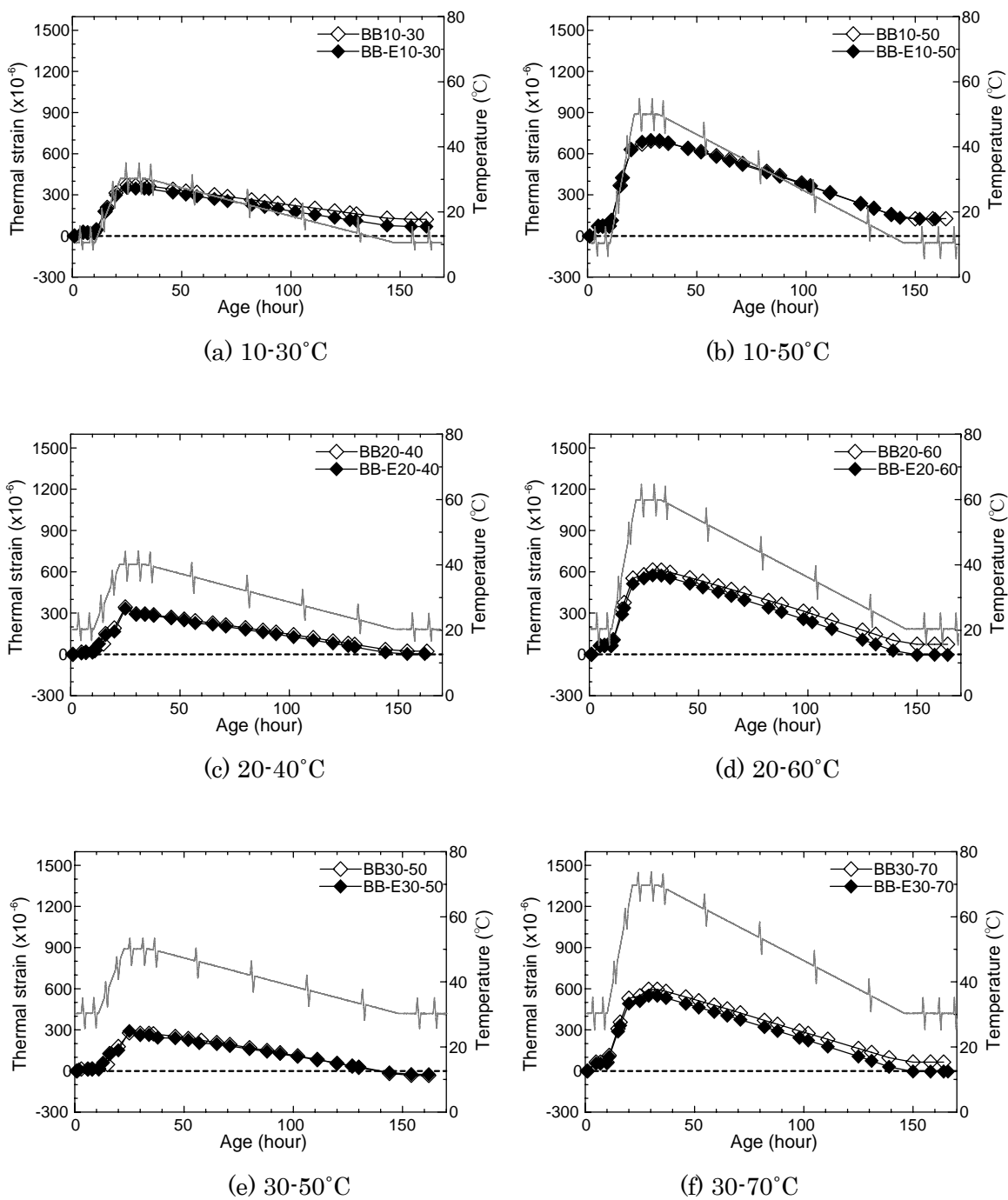


図 4-13 各温度条件の温度ひずみの経時変化

4.3.4 自己収縮ひずみ

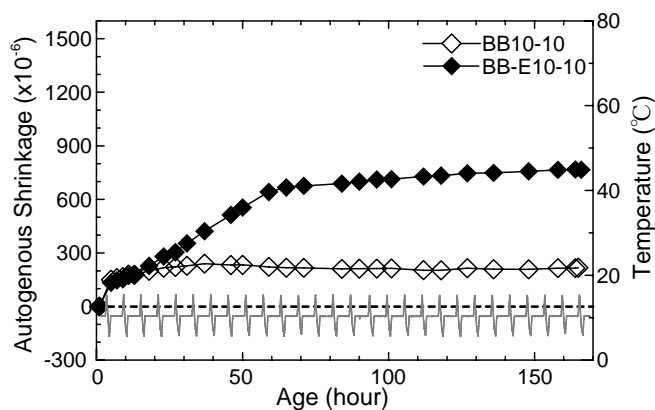
図 4-14 から図 4-16 までは、各温度条件および膨張材の有無による自己収縮ひずみの経時変化を示したものである。

各材齢における自己収縮ひずみは、温度ひずみを、該当材齢際における全ひずみから差し引くことで得た。高温履歴条件(+40°C)の試験体で、自己収縮ひずみは温度が下降する区間やその後の区間で、膨張挙動の傾向が示される。これは、マスコンクリートように材齢初期に高温履歴を受ける硬化体で生じる特徴的な傾向であり、水和物の観点からの検討などがあるが、まだ原因は不明である¹³⁾。

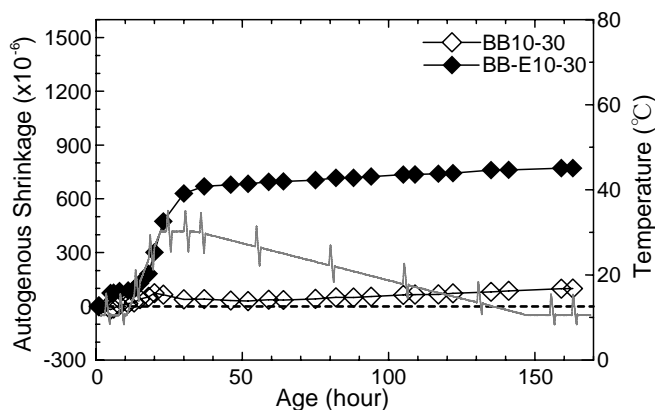
一方、膨張材を混和した結合材を用いる場合、膨張材の添加による効果の程度を定量的な数値で評価することが必要である。このことから本研究では、膨張材の添加による効果を定量化する目的で、式(4-8)を適用して自己収縮補償ひずみを算出した。

$$\Delta\varepsilon_{aut,com} = \Delta\varepsilon_{aut,ex} - \Delta\varepsilon_{aut,nex} \quad (4-8)$$

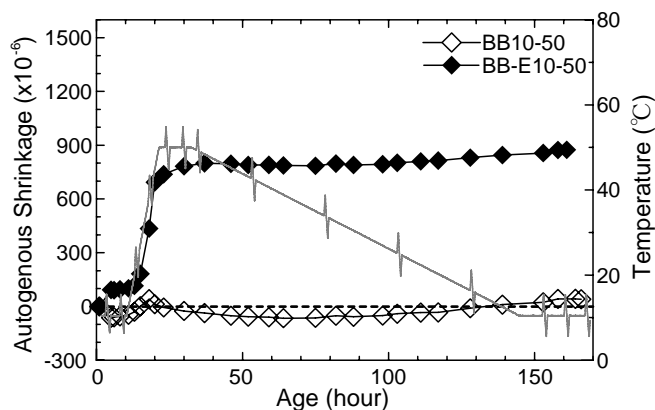
ここで、 $\Delta\varepsilon_{aut,com}$: 自己収縮補償ひずみ($\times 10^{-6}$)、 $\Delta\varepsilon_{aut,ex}$: 膨張材を混和した際の自己ひずみ($\times 10^{-6}$)、 $\Delta\varepsilon_{aut,nex}$: 膨張材を無混和の場合の自己ひずみ($\times 10^{-6}$)である。



(a) 10-10°C

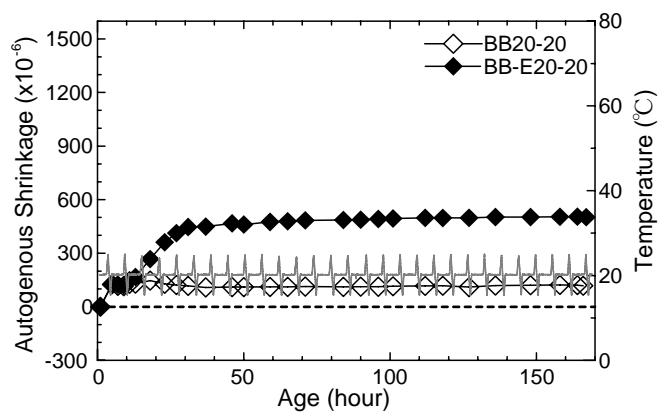


(b) 10-30°C

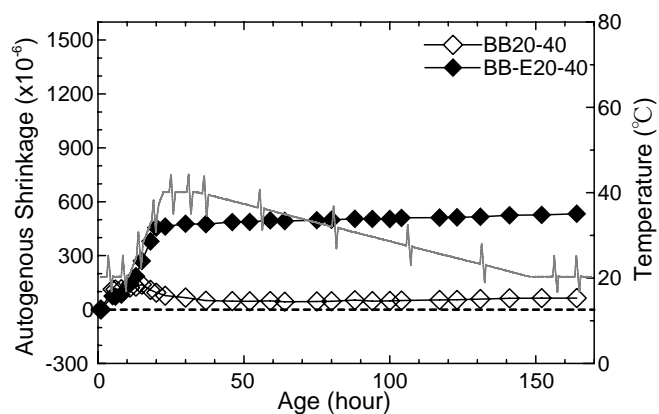


(c) 10-50°C

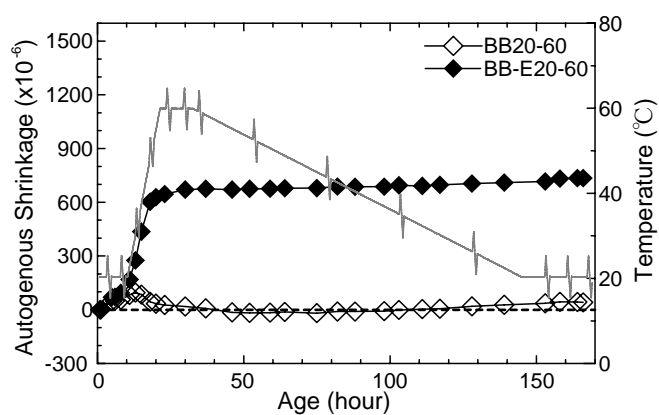
図 4-14 10°C シリーズの自己収縮ひずみの経時変化



(a) 20-20°C

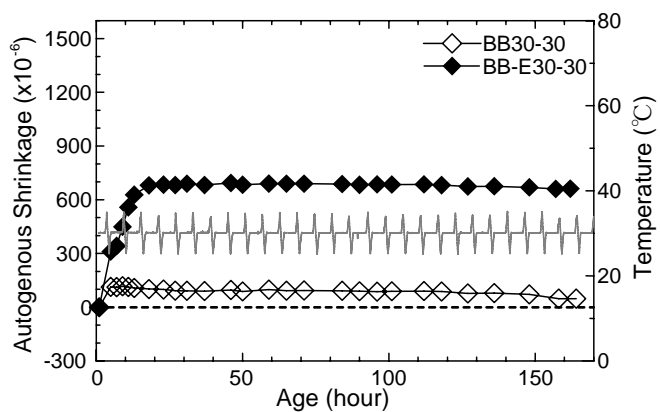


(b) 20-40°C

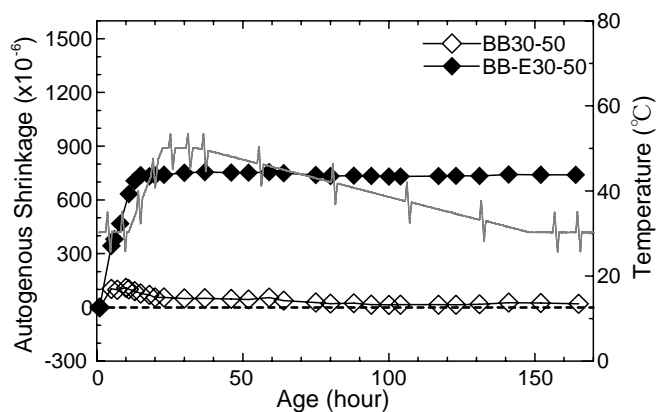


(c) 20-60°C

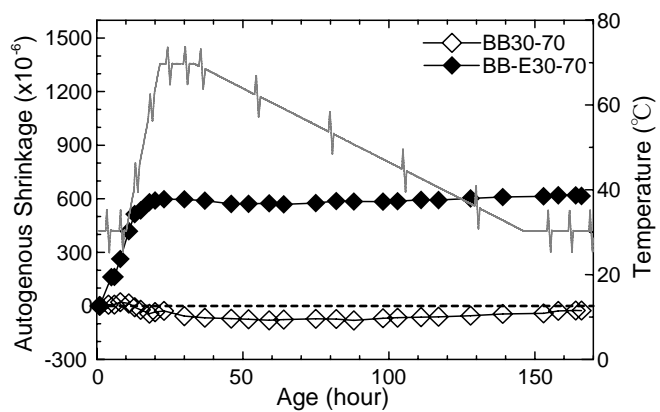
図 4-15 20°C シリーズの自己収縮ひずみの経時変化



(a) 30-30 $^{\circ}\text{C}$



(b) 30-50 $^{\circ}\text{C}$



(c) 30-70 $^{\circ}\text{C}$

図 4-16 30 $^{\circ}\text{C}$ シリーズの自己収縮ひずみの経時変化

図4-17は、式(4-8)を用いて算出した、各温度履歴条件による自己収縮補償量の経時変化を示したものである。図4-5にも示したが、ひずみの観点から見た膨張材の効果は本研究の範囲では、練上り温度が10°Cおよび30°Cの条件のものが20°Cのものをいずれも上回っている。この傾向は、10°Cの場合、母材のマトリクスの硬化速度が遅いため、膨張材の膨張反応が明瞭に発揮されたものと考えられ、30°Cの場合は、ライムの水和反応の活性が、母材のセメントの反応よりも大きく、それ故に、ライムの水和反応による石灰系膨張材の膨張機構である水酸化カルシウムの膨張効果の影響で、膨張ひずみが大きく発現したものと考えられる。このような傾向は、著者の研究¹⁹⁾のデータから整理した図3-18の水酸カルシウムの経時変化を通して、高炉セメントに膨張材を混和した硬化体が高炉セメント硬化体より、水酸化カルシウムの量が多いことから推察できる。膨張材の膨張ひずみは、膨張要因である膨張材の反応と、膨張を拘束しながら全体が膨らむ母材のセメントペースト中のセメントの反応のバランスが重要であり、本検討の範囲では鋭敏な温度依存性が確認された。これらの温度依存性は、スラグ微粉末の置換率によっても母材セメントペーストの剛性発現速度は変化すると考えられるため、精緻な検討には、スラグ微粉末の置換率を変化させたパラメータで、液層のカルシウム濃度なども含めた検討により明らかになると考えられる。また、こうした実験は、施工上の温度依存性による膨張材効果の精緻な予測に必要な検討であると考えられる。

なお、低温側の膨張効果は、拘束条件下で適切な圧縮力となって発現されるかも不明であるため、代表事例については拘束試験を実施することも重要な取り組みであるため、ここで指摘する。

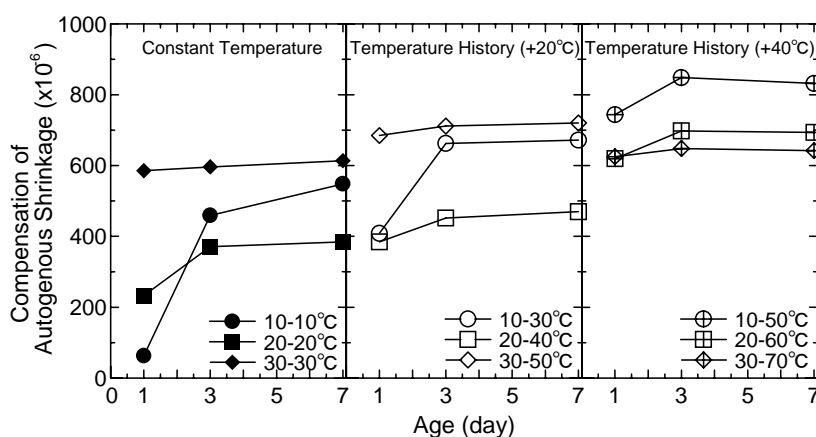


図4-17 各温度履歴条件における自己収縮補償量の経時変化

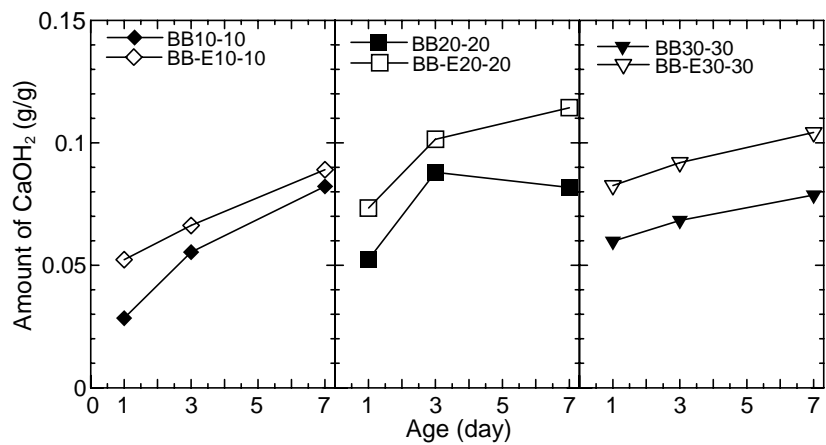


図 4-18 一定温度条件における水酸カルシウム量の経時変化

4.4 4章のまとめ

本章では、高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したモルタルに対して、 10°C 、 20°C 、 30°C の一定温度条件および $10\text{-}30^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{-}40^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{-}50^{\circ}\text{C}$ の $+20^{\circ}\text{C}$ 温度履歴条件並びに $10\text{-}50^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{-}60^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{-}70^{\circ}\text{C}$ の $+40^{\circ}\text{C}$ 温度履歴条件の異なる温度条件を与えた上で、体積変化の分析を行い、両者の違いや両者に共通の特徴的な体積変化の傾向に着目して考察を行った。主たる結論は以下の2項目となった。

- 1) 石灰系膨張材は、主成分であるCaOが析出される際に水分の消費が大きくなって、自己乾燥による内部相対湿度の低下によって線膨張係数が大きくなると予測されたが、本研究で検討した石灰系膨張材では、そのような懸念が無く、無混和のものと同程度の上、膨張傾向だけが保存される望ましい結果が確認された。その理由は、すべての温度条件で膨張材の有無によらず、同程度の結合水量および含水率を示しているところ、自己乾燥は同程度であるから、石灰系膨張材が線膨張係数に及ぼす影響は大きくないためであることが分かった。
- 2) 石灰系膨張材による自己収縮補償効果は、練上り温度の影響を強く受け、本研究の範囲では 10°C 、 20°C 、 30°C の練上り温度では 20°C の場合が最小の効果であった。実際の施工を考慮した場合の検討では、母材の剛性発現と膨張要因となる膨張材の反応のバランスを取ることが必要であり、今後、合理的な膨張挙動を評価する上での要因別の実験が重要になると考えられた。また、このことから、膨張挙動が自己収縮ところで確認できること、温度条件による膨張効果の違いについて確認し、石灰系膨張材を適用した時には、低温および高温の練上り温度でも効果的に発揮できることを明らかにした。

4.5 4章の参考文献

- 1) 佐川孝広, 名和豊春: 膨張材を混和した高炉セメントの水和反応, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp. 181-186, 2009
- 2) I.Mruiyama, A.Teramoto: Impact of time-dependant thermal expansion coefficient on the early-age volume changes in cement pastes, Cement and Concrete Research, No.41, pp. 380-391, 2011
- 3) 田澤栄一, 宮澤伸吾: セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材および配合の影響, 土木学会論文集, No.502/V-25, pp.43-52, 1994.11
- 4) E.Tazawa, S.Miyazawa: Influence of Cement and Admixture on Autogenous Shrinkage of Cement Paste, Vol.25, No.2, pp.281-287, 1995.2
- 5) 日本コンクリート工学協会: マスコンクリートのひび割れ制御指針, 2008
- 6) 三谷裕二, 谷村充, 佐久間隆司, 佐竹紳也: マス養生温度下における膨張コンクリートの膨張応力評価法について, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.225-230, 2004
- 7) 佐川孝広, 名和豊春: X線回折リートベルト法による高炉スラグ量の定量評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp. 155-160, 2010
- 8) 寺本篤史, 丸山一平: 線膨張係数の測定方法に関する検討, 日本建築学会大会学術講演梗概集(東北), pp.335-336, 2009.8
- 9) 寺本篤史, 丸山一平: 超低水セメント比シリカフェームコンクリートの自己収縮温度依存性に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol.73, No.634, pp.2069-2076, 2008.12
- 10) I.Mruiyama, A.Teramoto, G.Igarashi: Strain and thermal expansion coefficients of various cement pastes during hydration at early ages, Materials and Structures, vol.47, pp.27-37, 2014.1
- 11) 丁海文, 河野広隆, 渡辺博志, 佐藤重一: 高強度コンクリートの線膨張係数に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.955-960, 2000
- 12) 楊楊, 佐藤良一, 田澤栄一: 硬化過程にある高強度コンクリートの線膨張係数測定方法の一提案, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.961-966, 2000
- 13) 寺本篤史, 五十嵐豪, 丸山一平: 温度履歴を受ける各種ポルトランドセメントペーストの若材齢体積変化, 日本建築学会構造系論文集, Vol.77, No.672, pp.153-159, 2012.2
- 14) E.J.Sellevold, O.Bjøntegaard: Coefficient of Thermal Expansion of Cement Paste and Concrete: Mechanisms of moisture interaction, Materials and Structures, Vol.39, pp.809-815, 2006
- 15) 丸山一平, 寺本篤史: セメント硬化体の若材齢体積変化と線膨張係数の経時変化, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp. 77-84, 2009
- 16) 寺本篤史: セメント系材料の水和反応に依存する体積変化に関する研究, 名古屋大学博士論文, pp.39-49, 2012

- 17) S.L.Meyers: Thermal Expansion Characteristics of Hardened Cement Paste and Concrete, Highway Research Board Proceedings, Vol.30, pp.193-203, 1950
- 18) 寺本篤史, 丸山一平: 人工軽量骨材による高炉セメントモルタルの線膨張係数制御, 日本建築学会構造系論文集, Vol.77, No.677, pp.1007-1013, 2012.7
- 19) 全培糊, 丸山一平: 高炉スラグ微粉末と石灰系膨張材を混和したセメントペーストの若材齢水和挙動, 日本建築学会構造系論文集, Vol.80, No.712, pp. 841-850, 2015.6

第 5 章 結論

5.1 本研究のまとめ

5.2 今後の展望

5.1 本研究のまとめ

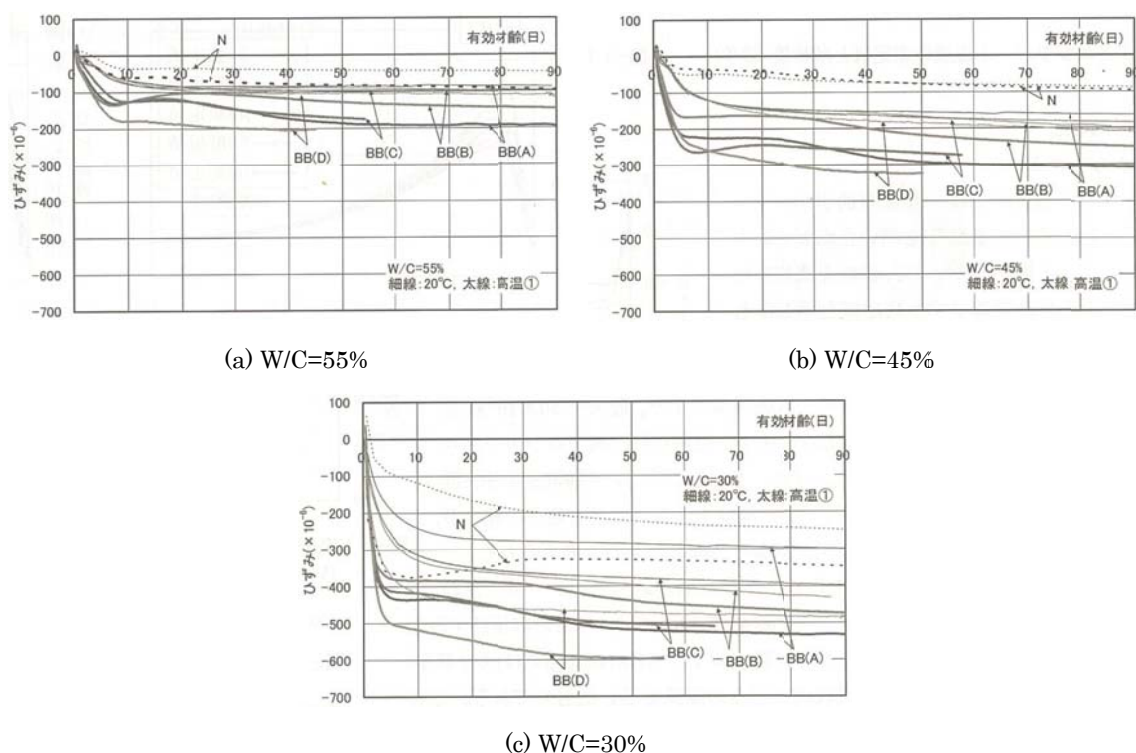
本研究では、高炉セメント系硬化体で材齢初期の高温履歴から起因する体積変化に伴うひび割れの低減対策として、石灰系膨張材を適用する方法に着目した。このことから、高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和した硬化体について、実施工を想定して模擬した練上り温度および若材齢の水和発熱による高温履歴下での、水和反応および体積変化の実験的検討を行った。この結果から、石灰系膨張材が若材齢の高炉セメント硬化体の体積変化に伴うひび割れの発生加減に及ぼす影響について分析および考察を行って、若材齢の高炉セメント系硬化体のひび割れ対策に関わるデータを構築することを研究の目的とした。以下に各章の結論をまとめる。

1章では、本研究の背景、目的、概要について示した。

産業副産物である高炉スラグ微粉末を混合した高炉セメントは、普通ポルトランドセメントに比べて製造時に二酸化炭素排出量の低減、水和熱の低減、アルカリ骨材反応の制御、化学抵抗性の向上効果などの利点から様々な構造物に適用されており、今後も利用拡大が見込まれている。しかし、近年では、図 5-1¹⁾に示すように、水和発熱による初期高温履歴を受けるマスコンクリートに高炉セメントを用いた場合に、普通ポルトランドセメントを用いた場合よりも高炉セメントを用いたコンクリート方のひび割れリスクが大きくなる場合があることが報告されている。しかしながら、若材齢の高温履歴によって高炉セメント系硬化体で生じる、体積変化に伴うひび割れの低減対策に関わる適切な基礎データが不足にあり、メカニズムに基づき抑制対策を合理的に行うための基盤的知見が十分に無い状態となっている。また、ひび割れリスクを低減する対策の一つとして、膨張材を用いて収縮を低減する方法が提案されているが、膨張材の化学反応および反応生成物による各膨張材の水和反応に関する検討、膨張材を用いた体積変化の報告の多くは、普通ポルトランドセメントをベースセメントとした場合の報告が多く、高炉セメントに膨張材を添加した場合、特に、石灰系膨張材を添加した場合の水和反応および体積変化に関する検討事例は多くない。また、膨張材については、20°C 一定温度条件下のデータの蓄積は多いものの、実環境下で利用する場合に重要となる若材齢の高温履歴下でのデータは極めて少ない状況にある。このような背景から、材齢初期の温度履歴条件による高炉セメントおよび高炉セメントに膨張材を混和した硬化体の水和反応や体積変化に関する実験的検討を行って、石灰系膨張材により若材齢の温度履歴条件下での高炉セメント硬化体の体積変化(収縮)を合理的に低減する手法について検証するデータは、産業副産物である高炉スラグ微粉末の建築分野で有効利用において、基礎データとして大事であることを示した。

5章の参考文献

- 1) 日本コンクリート工学協会：マスコンクリートのひび割れ制御指針 2008, pp.93-114, 2008



N: 普通ポルトランドセメント(比表面積 3480, 3300, 3240cm²/g の 3 種類混合)

BB(A) : 高炉セメント B 種(比表面積 3970cm²/g), BB(B) : 高炉セメント B 種(比表面積 3730cm²/g)

BB(C) : 高炉セメント B 種(比表面積 3700cm²/g), BB(D) : 高炉セメント B 種(比表面積 3740cm²/g)

図 5-1 マスコンクリートの自己収縮の経時変化 ¹⁾

2 章では、本論文で着目した高炉セメント系硬化体の若材齢のひび割れリスクを基にして、水和反応の観点から、養生条件(温度、湿度など)によるポルトランドセメント系および高炉セメント系硬化体の水和反応の傾向、膨張材の水和反応の傾向、膨張材が高炉セメント系の水和反応に及ぼす影響について取りまとめた。また、体積変化の観点から、養生条件(温度、湿度など)がセメント系硬化体の体積変化に及ぼす影響、高炉セメントの若材齢での体積変化によるひび割れの発生可能性、膨張材がセメント系硬化体に及ぼす膨張効果、高温履歴下での膨張材の膨張効果について取りまとめた。

以上の既往の研究から、若材齢で高炉セメント系硬化体に生じる体積変化(収縮)に伴うひび割れのリスクや、セメント系硬化体に石灰系膨張材を添加して膨張効果による収縮低減効果は確認された。しかし、高炉セメント系硬化体について、石灰系膨張材により若材齢の高温履歴条件下での体積変化を効果的に低減可能な手法に対する、水和反応および体積変化の観点から検証した研究は確認できなかった。このことから、本研究では、材齢初期に水和熱による高温履歴の影響を受ける高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を

混和した硬化体の水和反応および体積変化について、それぞれ実験的検討を行って、石灰系膨張材により若材齢の高温履歴条件下で高炉セメント系硬化体に生じる収縮を合理的に低減する手法について検証し、高炉セメントを建築分野で効果的に利用できる有用なデータを構築することを本研究の方向として決定した。

3章では、高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和した硬化体の若材齢の水和反応について実験的検討を行って、材齢初期の水和熱による高温履歴条件が高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和した硬化体の水和反応に及ぼす影響に関するデータを構築した。

高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したセメントペーストに対して、コンクリートの打込み時期として冬期、中間期、夏期を想定し、それぞれ10°C、20°C、30°C条件の一定温度条件と設定した。また、一定温度に対して、水和発熱による温度上昇を模擬した+40°Cの温度履歴を与え、それぞれ10-50°C、20-60°C、30-70°C条件の高温履歴条件の異なる温度条件を与えた上で、水和反応の分析を行い、両者の違いや両者に共通の特徴的な水和反応の傾向に着目して考察を行った。この温度上昇量はマスコンクリート部材の中央部を想定して設定したものである。

その結果、高炉スラグと石灰系膨張材を混合した場合には、石灰系膨張材によってスラグや母材セメントの水和は若干促進されることがあるが、その影響は非常に限定的である。また、水和反応とともに石灰系膨張材の主成分であるCaOが析出される際に水分の消費が大きくなって、自己乾燥による内部相対湿度の低下から起因する自己収縮や線膨張係数の増大が懸念されたが、石灰系膨張材の添加の影響は大きくないことが結合水の経時変化の結果で明らかになった。

一方、スラグの反応率については、温度依存性について不明瞭な点があることが本研究で明らかになった。特に練上り温度と水和熱による高温履歴は、硬化体の含水率すなわち内部相対湿度の変化に影響を及ぼして、水和反応と結合水量すなわち自己乾燥に比較的大きな影響を有する可能性があることがわかったので、今後は、これらの水和反応過程の解明と物性面との関係について検討する必要があると考えられる。

4章では、高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和した硬化体の若材齢の水和反応について実験的検討を行って、材齢初期の水和熱による高温履歴条件が高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和した硬化体の体積変化に及ぼす影響に関するデータを構築した。

高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したモルタルに対して、コンクリートの打込み時期として冬期、中間期、夏期を想定し、それぞれ10°C一定条件および20°C一定条件並びに30°C一定条件と設定した。また、一定温度に対して、水和発熱による温度上昇を模擬した+20、+40°Cの温度履歴を与え、10-30°C履歴条件、10-50°C履歴条件およ

び 20-40°C 履歴条件, 20-60°C 履歴条件並びに 30-50°C の履歴条件, 30-70°C の履歴条件を与えた上で, 体積変化の分析を行い, 両者の違いや両者に共通の特徴的な体積変化の傾向に着目して考察を行った。この温度上昇量はマスコンクリート部材の端部と中央部を想定して設定したものである。

石灰系膨張材は, 主成分である CaO が析出される際に水分の消費が大きくなって, 自己乾燥による内部相対湿度の低下によって線膨張係数が大きくなると予測されたが^{2),3)}, 本研究で検討した石灰系膨張材では, そのような懸念が無く, 無混和のものとはほぼ同等の上, 膨張傾向だけが保存される望ましい結果が確認された。その理由は, すべての温度条件で膨張材の有無によらず, 同程度の結合水量および含水率を示しているところ, 自己乾燥は同程度であるから, 石灰系膨張材が線膨張係数に及ぼす影響は大きくないためであることが分かった。

石灰系膨張材による自己収縮補償効果は, 練上り温度の影響を強く受け, 本研究の範囲では 10°C, 20°C, 30°C の練上り温度では 20°C の場合が最小の効果であった。実際の施工を考慮した場合の検討では, 母材の剛性発現と膨張要因となる膨張材の反応のバランスを取ることが必要であり, 今後, 合理的な膨張挙動を評価する上での要因別の実験が重要になると考えられた。また, このことから, 膨張挙動が自己収縮ところで確認できること, 温度条件による膨張効果の違いについて確認し, 石灰系膨張材を適用した時には, 低温および高温の練上り温度でも効果的に発揮できることを明らかにした。

本論文では, 若材齢の高炉セメント系硬化体に水和発熱による初期高温履歴から起因する体積変化に伴って生じるひび割れの問題点について, ひび割れの低減対策として石灰系膨張材を適用する方法に着目した。このことから実験的検討を行った。

実施工を想定した温度履歴下で, 高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したセメントペーストの水和反応について検討した。その結果, 石灰系膨張材を混和した硬化体では, 水和反応によって石灰系膨張材の主成分である CaO が析出される際に水分の消費が大きくなって, 自己乾燥による内部相対湿度の低下から起因する自己収縮や線膨張係数の増大可能性が懸念されたが, 石灰系膨張材の添加の影響は大きくないことが結合水の経時変化の結果で明らかになった。また, 実施工を想定した温度履歴下で高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和したモルタル硬化体の体積変化について検討して, 膨張材の影響による膨張挙動が自己収縮ところで確認できること, 温度条件による膨張効果の違いについて確認し, 石灰系膨張材を適用した時には, 低温および高温の練上り温度でも効果的に発揮できることを明らかにした。

以上の結果から, 実施工に適用可能な若材齢の高炉セメント系硬化体のひび割れ低減対

5章の参考文献

- 丸山一平, 寺本篤史: セメント硬化体の若材齢体積変化と線膨張係数の経時変化, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp77-84, 2009
- 寺本篤史: セメント系材料の水和反応に依存する体積変化に関する研究, 名古屋大学博士論文, pp39-49, 2012

策に関わる基礎データを構築した。また、このようなデータは、産業副産物である高炉スラグの建築分野での有効利用および利用拡大に有用なデータであると考えられる。

5.2 今後の展望

本論文では、産業副産物である高炉スラグ微粉末を混和した高炉セメントを適用したコンクリートにおいて、近年報告されている材齢初期に発生するひび割れリスクの原因把握に有用な基礎データを構築するために、高炉セメント硬化体および高炉セメントにひび割れリスクの低減対策の一つである石灰系膨張材を混和した硬化体を用いて、若材齢の水和反応および体積変化について検討を行った。

本論文で得られた、高炉セメントおよび高炉セメントに石灰系膨張材を混和した硬化体の若材齢の水和反応および体積変化に関するデータは、実施工に適用可能な若材齢の高炉セメント系硬化体のひび割れ低減対策に関わるデータとして意味があると考えられる。

今後、高炉セメントが有効に適用されるためには、本論文の検討結果を基にして若材齢の水和反応速度モデルの構築、そこから得られる硬化体物性予測式の提案、それらの水熱力学連成モデルへの組み込みによる部材性能予測評価モデルを構築することが必要であると考えられる。また、併せて、長期物性評価(強度、剛性低下、乾燥収縮およびクリープ)を実施し、なにゆえ高炉セメント硬化体において乾燥収縮ひび割れ抵抗性が低いかに関するメカニズムを解明し、それらを数値モデルに実装し、高炉セメントを用いたコンクリート部材における長期健全性予測モデルを構築する必要があると考えられる。