

# 論文 高炉スラグ微粉末の置換率と少量混合成分量がモルタルの凍結融解および中性化の複合劣化に与える影響

長谷川 諒\*1・塚本 康誉\*2・佐川 孝広\*3・濱 幸雄\*4

**要旨:** 本研究は、高炉スラグ微粉末の置換率および少量混合成分として石灰石微粉末と無水石膏の添加が高炉スラグ微粉末を混和したモルタルの強度性状および中性化と凍害の複合劣化に及ぼす影響について検討した。その結果、高炉セメント A 種相当のセメントに少量混合成分を添加することで圧縮強度、中性化抵抗性、耐凍害性が改善できる可能性がある。また、高炉スラグ微粉末の置換率および少量混合成分によらず凍害劣化により中性化抵抗性が低下すること、中性化を受けることで耐久性指数に一定の関係は認められなかったが、質量減少率は低下する傾向が確認できた。

**キーワード:** 高炉スラグ微粉末, 石灰石微粉末, 無水石膏, 中性化, 凍害, 複合劣化

## 1 はじめに

環境負荷低減や産業副産物の有効利用の観点から高炉スラグ微粉末 (BFS) をコンクリート用混和材として利用する高炉セメントの研究が進められている<sup>1)</sup>。高炉セメントは BFS を 40~45% 程度混合した B 種が主に土木分野で使用されており、全セメント使用量の 20% 程度で推移している。高炉セメント B 種の長所としては、普通ポルトランドセメント (OPC) と比較して低発熱であること、長期強度増大や初期の湿潤養生を十分に行うと優れた耐凍害性を有する<sup>2)</sup>などがある。今後も BFS の利用拡大が望まれているが、置換率の増大に伴う中性化抵抗性の低下、初期の強度発現が遅く強度発現の温度依存性が大きいこと<sup>3)</sup>などの観点から、現状では高炉セメント B 種のさらなる利用拡大は困難である。

そこで BFS を広く薄く使用するため、BFS 混合率を 5~30% 程度とした高炉セメント A 種の研究が行われている<sup>4)7)</sup>。高炉セメント A 種は OPC と同様の用途で用いることができると言われているが、B 種と同様に初期強度や中性化抵抗性が劣ることが指摘されている。既往研究で谷田貝らは、化学成分を調整した高炉セメント A 種相当のコンクリートを用いた場合、水セメント比を 2-3% 程度低下させることで、OPC と同等の中性化速度とすることができることを示している<sup>7)</sup>。しかしながら寒冷地では、中性化抵抗性のみならず耐凍害性の低下が懸念される。中性化と凍害の複合劣化は、それぞれ単独の場合とは異なり、凍害によるひび割れが中性化を促進させる可能性や、中性化による細孔構造の変化が耐凍害性に影響を及ぼす可能性がある。中性化と凍害の複合劣化については、竹田らによって OPC の場合の結果が報告されてい

るが<sup>8)</sup>、高炉セメントを用いた研究は少なく、より詳細な検討が必要である。

そこで本研究では、高炉セメントにおける BFS 置換率が中性化と凍害の複合劣化に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、検討を行った。

## 2 実験概要

### 2.1 使用材料および試験体条件

表-1 に実験計画を、表-2 に使用材料を、セメントと混和材の化学組成を表-3 に示す。実験は、少量混合成分を含まない研究用普通ポルトランドセメント (OPC) および高炉スラグ微粉末 4000 (BFS) を使用し、少量混合成分として石灰石微粉末 (LSP, 密度 2.73g/cm<sup>3</sup>) と無水石膏 (CS, 密度 2.96g/cm<sup>3</sup>) を使用した。細骨材に表乾密度 2.66g/cm<sup>3</sup> の白老産陸砂を用い、水結合材比 (W/B) 55%, 結合材 (B) : 砂 (S) を 1 : 3 としたモルタルを混練し、40×40×160mm の角柱試験体を作製した。試験体種類は、混和材を含まない N, BFS をそれぞれ 15% および 45% を置換した BA (A 種相当), BB (B 種相当), ならびに BA に LSP および CS を添加した BA1, BA2, BA3 の 6 種類とした。LSP と CS の添加率は、既往研究から BFS を 15% 混和した条件で LSP を 4%, CS を 2% 添加した場合に最も強度発現性が優れていることが報告されており<sup>9)</sup>、本研究ではこの条件を基準とした。なお、表-2 にはフレッシュ性状の測定結果も合わせて示している。化学混和剤を使用していないが、フレッシュ性状は、空気量が 4.2±1.0%, フローが 180±10 mm の範囲である。

### 2.2 試験項目および方法

試験項目はフレッシュ性状 (フロー, 空気量), 圧縮強

\*1 室蘭工業大学大学院 工学研究科工学専攻 (学生会員)

\*2 室蘭工業大学大学院 工学研究科 (学生会員)

\*3 前橋工科大学大学 工学部社会環境工学科准教授 博士(工学) (正会員)

\*4 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域教授 博士(工学) (正会員)

表-1 実験計画とフレッシュ性状

記号	W/B (%)	B:S	結合材構成比率(%)				測定項目	フレッシュ性状	
			OPC	BFS	少量混合成分量			空気量 (%)	フロー (mm)
					LSP	CS			
N	55	1:3	100	-	-	-	フレッシュ性状 一次共鳴振動数 中性化深さ(13週) 圧縮強度 細孔径分布 全空隙率	5.1	176
BA			85	15	-	-		5.0	177
BB			55	45	-	-		3.4	189
BA1			79	15	4	2		4.1	188
BA2			83		-	2		4.2	181
BA3			81		4	-		4.2	189

度、凍結融解、促進中性化および空隙構造（全空隙量、水銀圧入法による細孔構造測定）を測定した。

圧縮強度試験は、材齢1日で脱型した後、標準水中養生（20±2℃）を行い、JIS R 5201 に準じて材齢28日で行った。

凍結融解試験は、JIS A 1148A 法（水中凍結融解試験）に準じて、一次共鳴振動数を測定し動弾性係数を算出した。促進中性化試験は、JIS A 1153（CO<sub>2</sub>濃度5%、室温20℃、相対湿度60%RH）に準じて、中性化促進材齢13週までの中性化深さから中性化速度係数を算出した。

空隙構造の測定は、凍結融解試験中にはセメントの水和反応はないものと仮定して、標準水中養生4週および凍結融解60cyc後の試験体から5mm角の立方体試料を切り出し、エタノール置換による水和停止を1週間行なった後D-dry乾燥を行った試料を用いて、水銀圧入法による細孔構造、水銀圧入と排出を2回行い、その差分から求めるインクボトル細孔量とアルキメデス法により、全空隙率を測定した。

2.3 複合劣化試験

表-4に複合劣化試験の条件を示す。複合劣化試験は、JIS A 1148A 法による凍結融解作用を12, 30, 60サイクル与えた凍害劣化の程度の異なる試験体を用いて促進中性化試験を行うシリーズ1と、促進中性化を材齢7週間行なった後に凍結融解試験を行うシリーズ2のふたつの条件とした。なお、比較のために、凍結融解試験および促

表-2 使用材料

種類	記号	物性
セメント	OPC	研究用普通ポルトランドセメント
細骨材	S	白老産陸砂(表乾密度2.66g/cm <sup>3</sup> )
混和材	BFS	高炉スラグ微粉末4000
	LSP	石灰石微粉末
	CS	無水石膏

進中性化試験単独の条件についても検討を行った。

3 実験結果および考察

3.1 基礎性状

図-1に圧縮強度試験結果を示す。N, BA, BBとBFS置換率の増加とともに圧縮強度は低下している。また、少量混合成分としてLSPとCSを添加した場合には、既往研究<sup>9)</sup>と同様に、Nと同程度まで圧縮強度が改善されていることが確認できた。

図-2に中性化単独の場合の結合材種類による中性化速度係数を比較して示す。BFS置換率が増加するほど中性化速度係数が大きくなっていることが確認できた。高炉A種相当の条件では、最も圧縮強度の高いBA1が最も中性化速度係数が高くなっているが、これはLSPとCS

表-3 OPC, BFS, LSP および CS の化学組成

Sample	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Chemical composition (%)										
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
OPC	3.16	3490	20.94	5.45	2.83	0.27	0.08	64.96	1.54	2.05	0.32	0.48	0.31
BFS	2.91	3930	34.03	14.36	0.83	0.46	-	43.28	6.51	-	0.18	0.31	-
LSP	2.73	4640	-	-	-	-	-	51.67	-	-	-	-	-
CS	2.96	3030	-	-	-	-	-	40.5	-	55.68	-	-	-

表-4 促進劣化の条件

		劣化付与条件		
シリーズ 1	凍結融解	なし	➡	促進中性化
		12cyc.		
		30cyc.		
		60cyc.		
シリーズ 2	促進 中性化	7w	➡	凍結融解
	気中 養生	7w		

の添加により BFS の反応が促進され、CH の消費と BFS の自己中性化が生じたためと考えられる。

図-3 に 50-10000nm の毛細管空隙量と中性化速度係数を示す。一般に、高炉セメントの中性化抵抗性が劣る理由として、BFS の反応速度が遅く、BFS 置換率が高くなると中性化試験を開始する材齢では水和組織の緻密化が十分に進行していないことや、直径 50-10000nm 以上の毛細管空隙量が多いほど中性化が進行しやすいことが指摘されているが<sup>10)</sup>、図-3 では BFS 置換率の増加にともない 50-10000nm 以上の毛細管空隙は減少しており、上記の指摘とは対応しておらず、本研究の範囲では中性化速度係数の差を細孔構造の緻密化の差では説明できない。BA1 ではアルカリ源として LSP を置換しているが、OPC 量の低下と BFS の潜在水硬性の進行によって CH 量が減少することも BFS 置換率の増加にともなう中性化速度の増加の一因と考えられる。

図-4 に凍結融解を単独で行った場合の耐久性指数を比較して示す。全ての試験体で耐久性指数 60% を下回る結果となった。また、BFS 置換率が増加するほど耐久性指数も低下している。一方、少量混合成分の混入条件により耐久性指数に大きな差が見られ、CS のみを混入した BA2 が LSP を混入した BA1、BA3 よりも耐久性指数は高く、N と同程度の値を示している。

図-5 に空気量と耐久性指数の関係を示す。本研究では、化学混和剤を用いておらず、空気量は  $4.2 \pm 1.0\%$  (コンクリート換算で 2.5% 程度の non-AE) の条件であるが、空気量が多いほど耐久性指数が高くなる傾向が見られる。しかしながら、少量混合成分の混入条件の異なる BA1、BA2、BA3 は空気量がほぼ同じであるにもかかわらず、耐久性指数に差が見られた。コンクリートの耐凍害性は細孔構造の影響が大きいことは良く知られており、直径 40-2000nm の細孔量が増加すると耐凍害性が低下するといわれている<sup>11)</sup>。そこで、上記の高炉 A 種相当で少量混合成分の混入条件の異なる BA1、BA2、BA3 および BA の直径 40-2000nm の細孔量と耐久性指数の関係を図

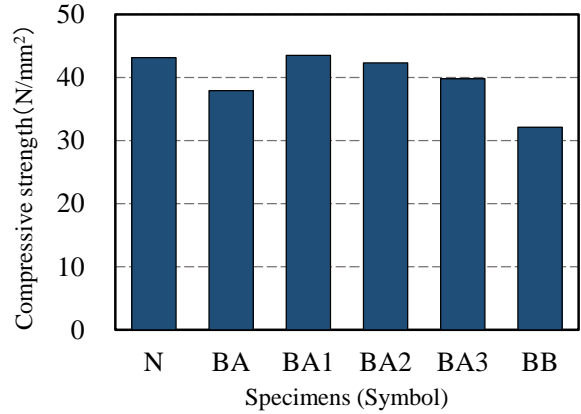


図-1 各区試験体の圧縮強度 (材齢 28 日)

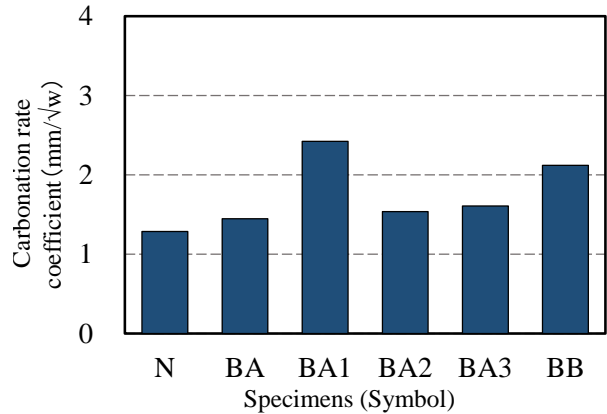


図-2 各試験体の中性化速度係数 (13 週)

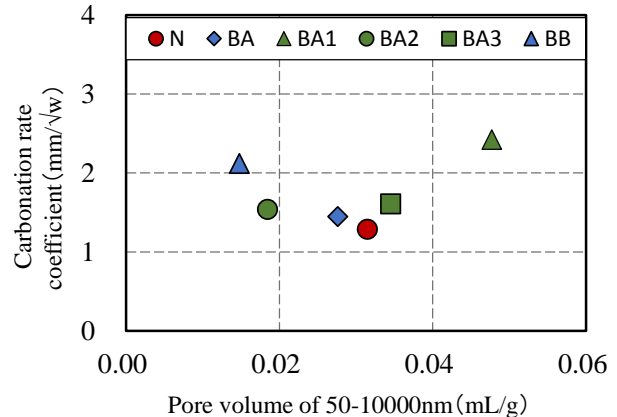


図-3 毛細管空隙量と中性化速度係数の関係

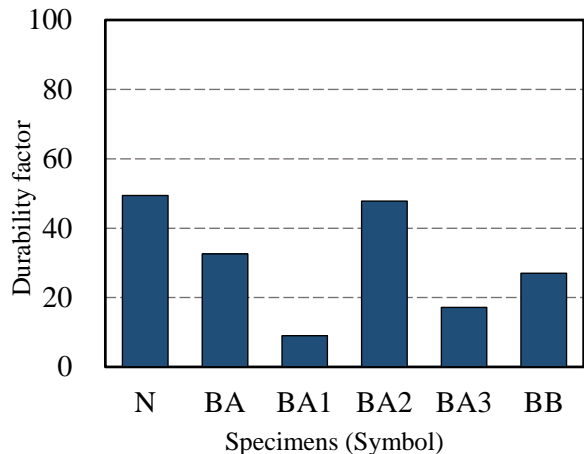


図-4 各試験体の耐久性指数

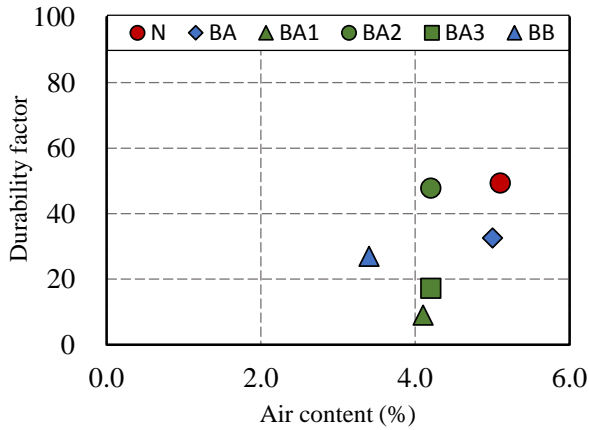


図-5 各試験体の空気量と耐久性指数

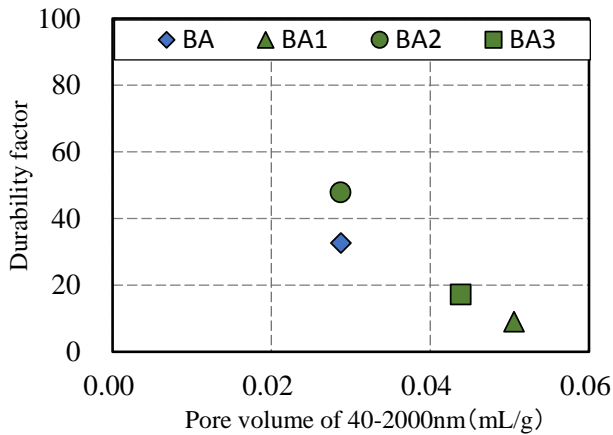


図-6 BAにLSPおよびCSを添加した試験体の40-2000nm細孔量と耐久性指数

図-6に、差分細孔容積を図-7に示す。この場合においても、直径40-2000nmの細孔量が増加するほど耐久性指数が低下しており、BA1では細孔直径60と2000nm付近に、BA3では400nm付近の細孔量にBA、BA2と異なるピークが存在し、直径40-2000nmの細孔量がBAとBA2より増加しているため、細孔構造の粗大化が耐凍害性低下の一因であると考えられる。

### 3.2 凍害劣化程度が中性化抵抗性に及ぼす影響

図-8に凍結融解作用を60サイクル与えた試験体を用いて凍害劣化の有無による中性化速度係数の変化を示す。図中に表示した破線よりプロットが上に来ているBA、BA2、BA3およびBBでは凍害劣化を受けることで中性化速度係数が大きくなる傾向を示している。図-9、図-10に相対動弾性係数(RDM)と中性化速度係数の関係を示す。OPCを対象とした既往の研究では、凍結融解作用による劣化が進行すると、内部に微小なひび割れが発生するため中性化進行が早くなる場合があるが、同時に相対動弾性係数が80%以上では凍結融解繰り返しによる劣化が中性化の進行に及ぼす影響は小さいという報告<sup>8)</sup>がある。本実験においても、凍結融解による劣化程度がBA1を除いて相対動弾性係数75~90%程度であり、中性化速度係数に大きな変化は認められず、相対動弾性係数

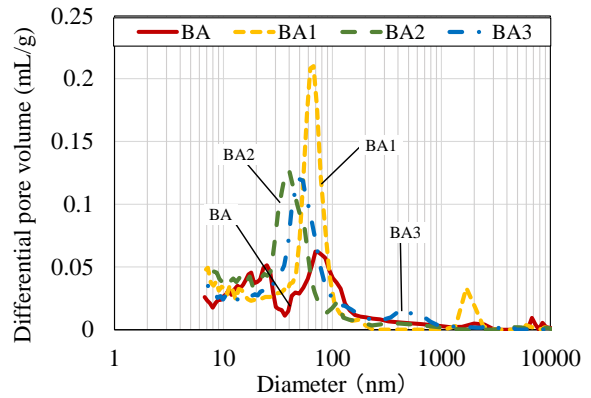


図-7 高炉A種にLSPおよびCSを添加した試験体の差分細孔容積

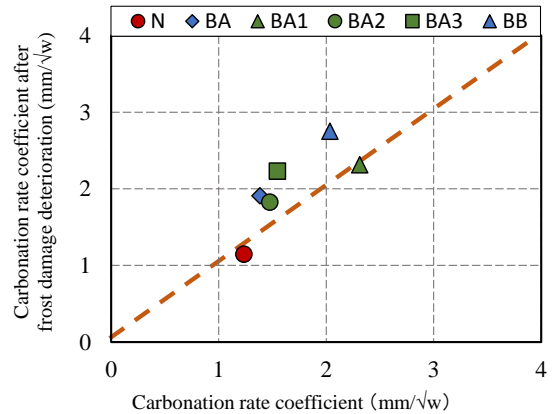


図-8 凍結融解60サイクル後の試験体を用いた凍害劣化の有無による中性化速度係数

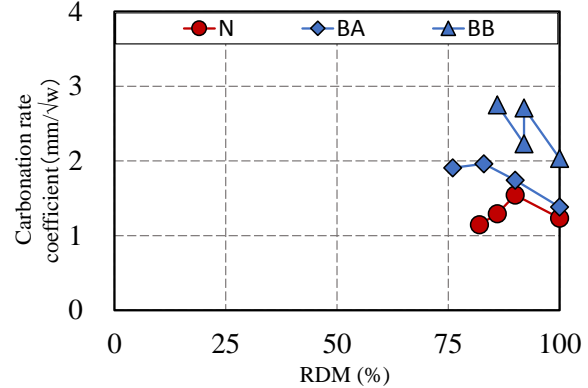


図-9 高炉セメント種別による凍害劣化程度と中性化速度係数の関係

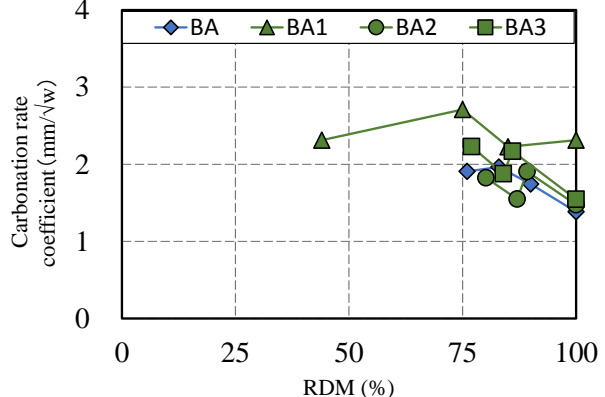


図-10 高炉A種にLSPとCSを組み合わせた試験体の中性化速度係数の関係

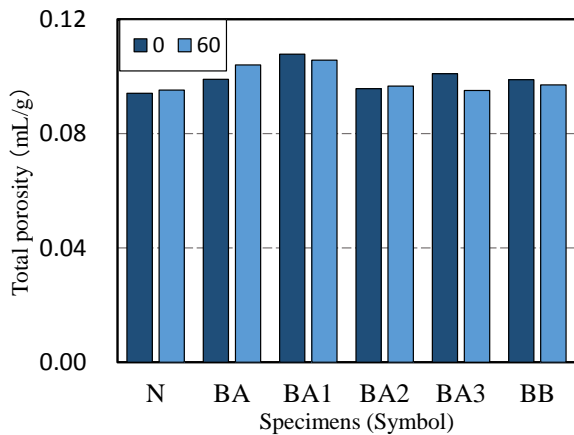


図-11 凍害劣化の有無による全空隙量

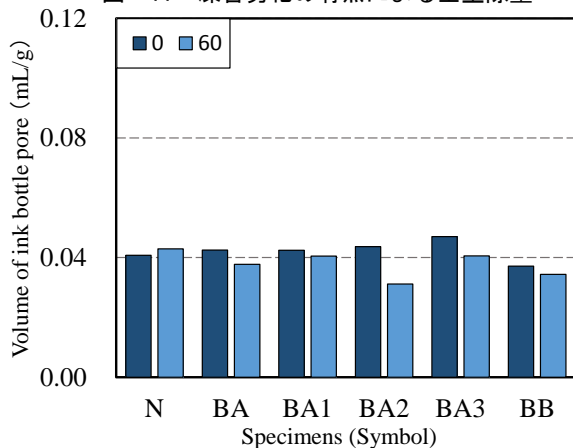


図-12 凍害劣化の有無によるインクボトル細孔量

が50%以下まで劣化したBA1においても同様である。

凍結融解による全空隙量の変化について、凍結融解回数0と60サイクル時の全空隙量を図-11に、インクボトル細孔量を図-12に示す。全ての試験体において凍結融解作用による全空隙量の変化は顕著ではない。しかしながら、凍結融解によって中性化速度係数が増加したN以外の試験体で凍結融解後にインクボトル細孔量が減少する傾向を示している。細孔内の水分は相対湿度によって乾燥する細孔直径が決まっているため、相対湿度60%RHで乾燥しない細孔を持つインクボトルの場合、その細孔径より奥にあるインクボトルに浸入、蓄積された水は、促進中性化環境においても乾燥しにくく、二酸化炭素の進入を阻害すると考えられる。N以外の試験体は、凍結融解作用によってインクボトル細孔量が減少したため、わずかに中性化速度係数が増加したと考えられる。

### 3.3 中性化の有無による耐凍害性への影響

中性化の有無による耐久性指数の変化を図-13に、高炉セメント種別および高炉A種相当にLSPとCSを組み合わせた試験体の凍結融解による質量変化を図-14、図-15に示す。中性化による耐久性指数の変化には一定の傾向を認めることができなかった。一方、質量変化率は中性化によって減少する傾向が認められた。

一般に、中性化により細孔構造は緻密化するといわれ

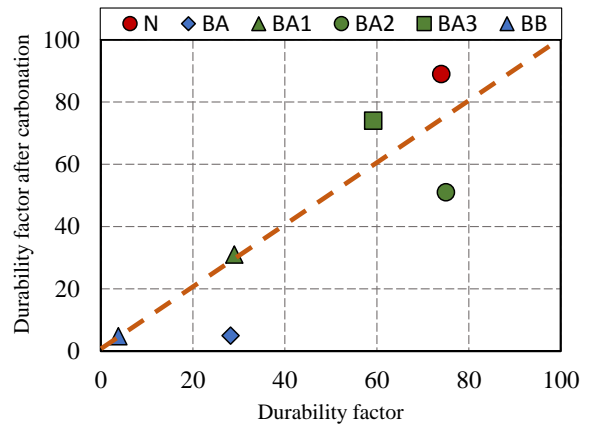


図-13 中性化の有無による耐久性指数

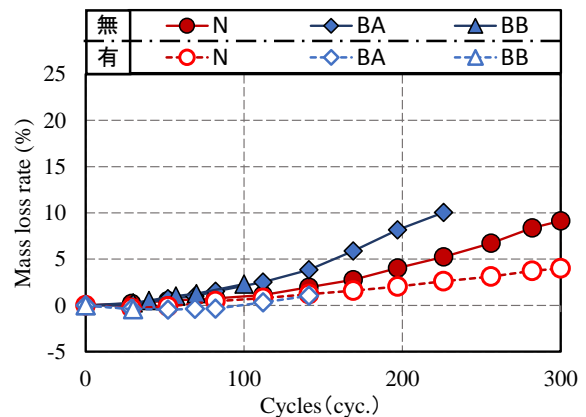


図-14 中性化の有無による高炉セメント種別の質量減少率

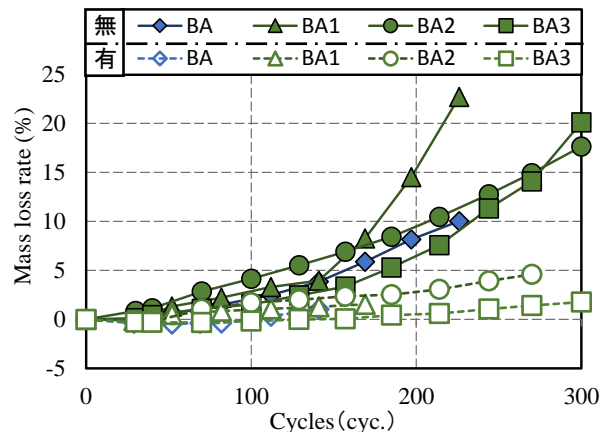


図-15 中性化の有無による高炉A種にLSPとCSを組み合わせた試験体の質量減少率

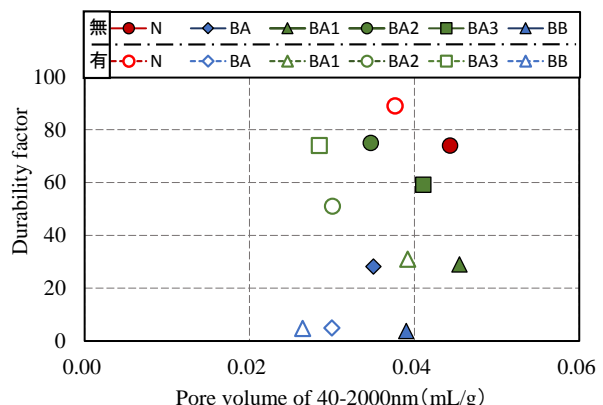


図-16 耐久性指数と40-2000nmの細孔量

ており、細孔構造の緻密化は耐凍害性の向上に寄与すると考えられる。そこで、耐凍害性に影響の大きいといわれている直径 40-2000nm の細孔量と耐久性指数の関係を中性化の有無と比較して図-16 に示す。全ての試験体で中性化を与えることで直径 40-2000nm の細孔量は減少しており、中性化による細孔構造の緻密化が確認できた。N, BA3 のように中性化によって耐久性指数が向上し、質量減少率が低下する場合には、中性化による細孔構造の緻密化でその理由を説明できるが、BA, BA2 のように耐凍害性に影響する直径 40-2000nm の細孔量が減少しているにもかかわらず耐久性指数が低下している理由については本研究の範囲では説明することができないため、今後の課題としたい。

#### 4 まとめ

本研究では、環境負荷低減を目指して BFS 置換率と少量混合成分の混入条件を変化させた高炉セメントの強度増進性状と耐久性について検討した。得られた知見を以下に示す。

(1) BFS 置換率が多くなるほど圧縮強度、中性化抵抗性、耐凍害性は低下するが、少量混合成分の適切な添加により改善できる可能性がある。

(2) 凍害劣化は中性化抵抗性を低下させるが、その影響程度はそれほど大きくない。また、凍結融解作用によるインクボトル細孔量の減少が、中性化抵抗性低下に影響している。

(3) 中性化によって耐凍害性に影響する直径 40-2000nm の細孔量は減少し細孔構造の緻密化するが、耐久性指数の変化には一定の関係が認められなかった。中性化により質量減少率が低下する傾向は確認できた。

#### 【謝辞】

本研究の一部は、公益財団法人鉄鋼環境基金から研究助成を受けて実施した。記して、謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) 鉄鋼スラグ協会：鉄鋼スラグの高炉セメントへの利用（2015年版），2015.3
- 2) 近松竜一，山本泰彦，長合友造：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの耐凍害性，コンクリート工学年次論文報告集，11-1，pp.355-360，1989
- 3) 松家武樹，鈴木康範，堺孝司，福留和人：フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を用いたローカーボンコンクリートに関する基礎的研究，セメント・コンクリート論文集，No.64，pp.295-302，2010
- 4) 伊代田岳史，村上拓：耐久性向上と環境負荷低減を目的とした高炉セメント A 種への少量混合材の適用検討，コンクリート工学論文集，第 25 巻，pp.125-134，2014
- 5) 百瀬晴基，閑田徹志，石関浩輔，今本啓一，清原千鶴：低収縮高炉セメントコンクリートに関する研究，鹿島技術研究年報，第 62 号，pp.111-118，2014.9
- 6) 谷田貝敦，二戸信和，宮澤伸吾，坂井悦郎：化学成分を調整した高炉セメント A 種のコンクリートの性質，JCI 混和材を積極的に使用するコンクリートに関するシンポジウム，pp.63-68，2011
- 7) 谷田貝敦，二戸信和，宮澤伸吾，坂井悦郎：鉱物組成を調整したクリンカーを用いた高炉セメント A 種の特長，セメント・コンクリート論文集，No.66，pp.338-345，2013
- 8) 竹田宣典，十河茂幸：凍結融解と中性化の複合劣化作用を受けるコンクリートの耐久性に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，24-1，pp.735-740，2002
- 9) 塚本康誉，濱幸雄，佐川孝広：高炉セメント A 種材料設計と強度発現，日本建築学会大会学術講演梗概集（近畿），pp.347-348，2014.9
- 10) 橋田浩：細孔空隙構造からのコンクリートの各種特性の形成機構に関する検討，清水建設研究報告，第 63 号，pp.1-10，1996
- 11) 鎌田英治：コンクリートの凍害と細孔構造，コンクリート工学年次論文報告集，10-1，pp.51-60，1988