

論文

[1112] 高炉水砕スラグ粉末を用いたコンクリートの耐久性

正会員 ○ 鯉渕 清 第一セメント技術開発室
 西川直宏 名古屋工業大学工学部
 石川陽一 第一セメント技術開発室
 鈴木一孝 名古屋工業大学工学部

1. はじめに

近年、塩害やアルカリ骨材反応によるコンクリートの早期劣化が社会問題となり、コンクリートの耐久性が改めて問われている。高炉水砕スラグ粉末（以下スラグ粉末または単にスラグと言う）は、これらの劣化の抑制に効果があることから、これをコンクリート混和材として用いた研究¹⁾が数多くなされているが、強度および中性化の観点から長期にわたり研究した例は少ない。

そこで、本研究では、スラグ粉末を0、20、40および60%混和したコンクリートの強度および中性化についての長期性能を明らかにすることを目的とし、10年間にわたり標準水中養生、屋外水中養生および屋外自然暴露（以下自然暴露と言う）を行ない比較検討したものである。また、材令10年時のコンクリート硬化体の水和組織を粉末X線回折および走査型電子顕微鏡で観察し、2、3の新たな知見を得たので、ここに報告する。

2. 実験

2.1 使用材料

表1に、実験に使用したスラグ粉末と普通ポルトランドセメント（記号OPC）の物理的性質と化学成分を示した。また、表2に、骨材および混和剤の品質を示した。

表1 スラグ粉末およびセメントの物理的性質と化学成分

記号	比重	ブレン (cm/g)	化 学 成 分 (%)									
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	S	Na ₂ O	K ₂ O	
スラグ	2.90	3820	33.1	16.4	1.1	40.2	5.7	0.0	1.0	0.29	0.42	
OPC	3.16	3120	21.4	5.2	3.5	63.9	1.7	2.1	0.0	0.40	0.46	

表2 骨材および混和剤の品質

粗骨材	相模川産川砂利	FM=6.73	比重: 2.65	粗骨材最大寸法: 25mm
細骨材	相模川産川砂	FM=2.75	比重: 2.60	細骨材最大寸法: 5mm
混和剤	A E減水剤	リグニンスルホン酸系		

2.2 配合

表3に、コンクリートの配合を示した。コンクリートの配合は、水セメント比55%、スランブ18cm、空気量4%の1水準とし、スラグの置換率を0、20、40および60%の4水準とした。

表3 コンクリートの配合

スラグ置換率 (%)	目 標スランブ (cm)	目 標空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	1 m ³ 当りの使用材料 (kg/m ³)				
					水	結合材*	細骨材	粗骨材	混和剤
0	18	4	55	45	179	325	793	988	0.813
20					174	316	801	998	0.790
40					172	313	802	999	0.783
60					169	307	806	1004	0.768

* 結合材 = スラグ + OPC

2.3 実験方法

(1) 練り混ぜと成型方法

コンクリートの練り混ぜは、容量50ℓの傾胴式ミキサーを用い、1バッチを40ℓとし、3分間練り混ぜた。成型方法は、材令6ヶ月までの供試体については、10φ×20cmモールドを用い、材令が1年以上の場合には、15φ×30cmモールドに成型した。

(2) 養生方法

コンクリートの養生は、成型後材令1日で脱型し、20℃の標準水中養生、屋外水中養生および自然暴露の3種類とした。なお、自然暴露は、脱型後3日間標準水中養生したのちに暴露を開始した。打設時期は昭和51年11月であり、川崎市で実験したものである。

(3) コンクリートの各種試験

- a. フレッシュコンクリートのスランプおよび空気量は、それぞれ JIS A 1101、JIS A 1128 によった。
- b. 圧縮強度試験は、JIS A 1108 に準じて試験を行なった。材令は7、28、91、180日および1、3、5、7、10年の9材令とし、試験は1材令3本行ない、その平均値を採った。
- c. 静弾性係数およびポアソン比の測定は、材令10年時の圧縮強度試験用供試体を用い、静弾性係数は、応力-歪み曲線の最大応力度の1/3における割線弾性係数とした。ポアソン比は、最大応力度の1/3における横歪みを縦歪みで除した値とした。
- d. 中性化試験は、自然暴露した材令5、7、10年の供試体(15φ×30cm)を用い、割裂面にフェノールフタレイン1%アルコール溶液を噴霧し、赤変した部分を未中性化領域とし、未中性化領域までの深さを、1供試体当たり10ヶ所測定した。平均中性化深さは、供試体3本の平均値とした。

(4) 水和生成物の同定とコンクリート組織の観察

- a. 水和生成物の同定は、材令10年時の標準水中養生した供試体と自然暴露した供試体について、粉末X線回折(XRD)分析で行なった。自然暴露した供試体については、健全と思われる供試体中心部と、フェノールフタレイン1%アルコール溶液で赤変しなかった中性化領域から、それぞれサンプルを採取し分析試料とした。分析試料の調整は、鈴木らの方法²⁾に準じ、粗骨材を取り除いた後、軽く粉砕し、篩分けして、88μ以下の微粉末とした。この微粉末中には、骨材からくる微砂などが含まれてるために、ブロムホルム-エタノール混液(比重:2.3~2.4)で重液分離し、浮遊物と沈澱物に分離し、水和組織部である浮遊物について、XRDで水和生成物の同定を行なった。
- b. コンクリート組織の観察には、10年時のスラグ置換率0および60%の供試体について、走査型電子顕微鏡(SEM)で調べた。SEM観察に用いた試料は、標準水中養生と自然暴露の健全な部分と中性化部分であり、XRD用試料とほぼ同じ個所より採取した。

3. 実験結果および考察

3.1 コンクリートの各種性能

(1) フレッシュコンクリートの性質と圧縮強度

表4にフレッシュコンクリートの性質と圧縮強度を示した。また、図1、2、3および4に、スラグ置換率0、20、40および60%のコンクリートの材令と圧縮強度との関係を示した。

スラグ置換率0%(OPC単味)の場合は、標準水中および屋外水中養生とも、材令1年以降の強度増進は小さく、自然暴露のみ材令5年まで強度が増進し、材令5年時から、すべて同程度の強度(370kgf/cm²)を維持していた。スラグ置換率20%の場合は、いずれの養生条件でも、OPC単味とほとんど同じような強度発現推移を示した。

スラグ置換率が40%以上になると、標準水中および屋外水中養生した場合には、材令180日以降から、OPC単味より高い強度を発現し、その後も強度は増進し、材令5年では450~480kgf/cm²

表4 フレッシュコンクリートの性質と圧縮強度

スラグ置換率 (%)	養生条件	フレッシュコンクリートの性質				圧縮強度 (kgf/cm ²)									
		スラグ (cm)	空気量 (%)	単重 (kg/m ³)	温度 (°C)	7日	28日	91日	180日	1年	3年	5年	7年	10年	
0	標準水中					214	314	351	358	382	380	370	388	375	
	屋外水中	18.5	4.6	2294	10.5	192	288	306	344	369	368	363	364	357	
	自然暴露					171	252	274	279	291	313	367	360	368	
20	標準水中					167	288	334	344	376	377	365	370	372	
	屋外水中	18.8	4.2	2305	10.2	137	212	205	342	367	378	371	360	373	
	自然暴露					141	212	235	245	280	302	350	360	368	
40	標準水中					125	280	351	401	451	460	468	445	465	
	屋外水中	18.0	4.8	2283	10.0	99	176	249	367	437	458	455	447	447	
	自然暴露					100	160	169	208	222	270	294	302	312	
60	標準水中					129	266	367	406	419	457	481	462	471	
	屋外水中	18.2	4.0	2298	10.0	74	155	267	355	417	467	483	472	486	
	自然暴露					89	139	154	162	201	221	255	265	266	

とOPC単味よりも約100kgf/cm²高い強度を示した。しかし、自然暴露の場合は、強度発現が遅く、かつ、長期においても水中養生した強度に及ばなかった。

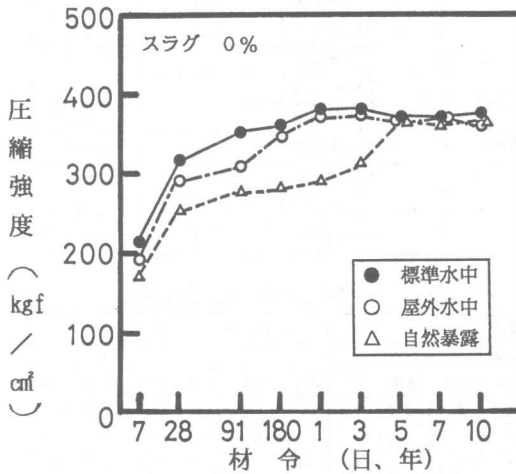


図1 材令と圧縮強度との関係

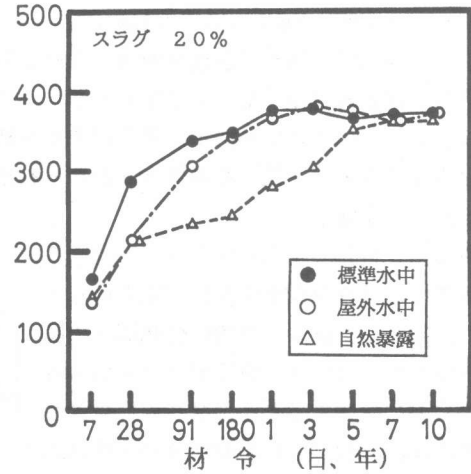


図2 材令と圧縮強度との関係

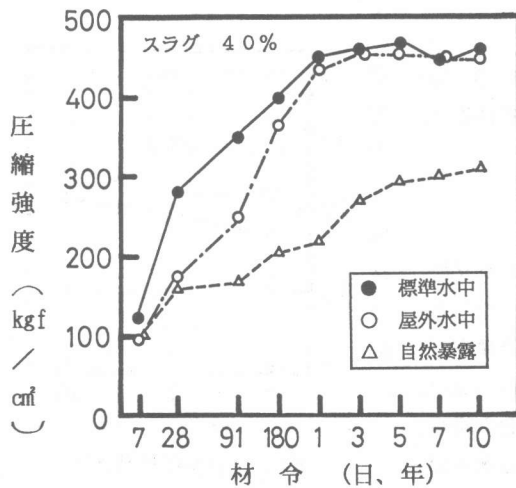


図3 材令と圧縮強度との関係

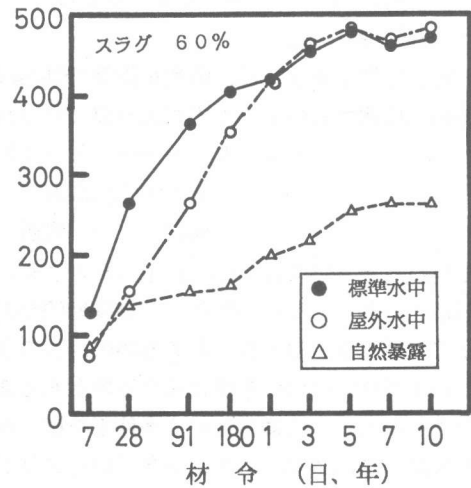


図4 材令と圧縮強度との関係

以上のことから、スラグ粉末を用いたコンクリートは、冬期に打設した場合でも、水中あるいは土中等の湿った養生条件であれば、短期の強度は低いものの長期においては、スラグ置換率の増加と共に高い強度を発現し、優れた耐久性を有していると言える。自然暴露の場合は、冬期打設であっても、スラグ置換率が20%までは、OPC単味と同等の長期強度を発現する。しかし、スラグ置換率が40%を越える場合には、水セメント比を小さくする等のコンクリートの配合および養生方法を考慮する必要がある。

(2) 静弾性係数およびポアソン比

表5に材令10年時のコンクリートの静弾性係数およびポアソン比を示した。標準水中および屋外水中養生の静弾性係数は、スラグ置換率が多くなるほど大きな値となるが、自然暴露の場合は、水中養生とは逆に、スラグ置換率が多くなるほど静弾性係数は小さくなり、特にスラグ置換率が60%と多い場合には、水中養生の約1/2と小さい。

ポアソン比は、スラグ置換率が多くなってもOPC単味とほとんど差はないようであるが、いずれのコンクリートにおいても、水中養生の方が自然暴露より大きいポアソン比となる傾向が認められた。

(3) 中性化深さ

表6に、自然暴露した材令5、7および10年時の中性化深さの測定結果を示し、また、図5に、材令と平均中性化深さの関係を示した。スラグの置換率が20%の時は、OPC単味とほとんど同じ中性化深さであるが、スラグの置換率が40%を越えると、中性化は早まり、置換率40%ではOPCの約1.8倍、置換率60%でOPCの約2.2倍であった。

また、中性化の速さは、中性化期間(環境条件一定)の平方根に比例するので、下式が成り立つとされている³⁾。

$$X_c = b\sqrt{t} \dots\dots\dots (1)$$

X_c : 中性化深さ

t : 期間 b : 定数

しかし、本実験では、図5に示したように、スラグ置換率が40および60%の時は、暴露期間が長くなると僅かに中性化深さは大きくなるものの、スラグ置換率が20および0%の時の中性化深さはほとんど変わらない。このことから、自然暴露という条件下では、時折の降雨、気温の変化等により、セメントあるいはスラグの水和が促進したり停滞したりするため、(1)式が成り立ち難いと考えられる。

表5 静弾性係数およびポアソン比

スラグ置換率 (%)	養生条件	材令 10 年	
		静弾性×10 ⁴ (kgf/cm ²)	ポアソン比
0	標準水中	32.9	0.229
	屋外水中	31.0	0.201
	自然暴露	29.9	0.179
20	標準水中	36.6	0.218
	屋外水中	36.3	0.239
	自然暴露	31.4	0.186
40	標準水中	37.7	0.221
	屋外水中	37.6	0.238
	自然暴露	28.4	0.184
60	標準水中	41.0	0.200
	屋外水中	40.3	0.211
	自然暴露	20.3	0.180

表6 中性化深さ (自然暴露)

スラグ置換率 (%)	中 性 化 深 さ (mm)								
	5 年			7 年			10 年		
	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均
0	15.9	5.2	9.4	—	—	—	15.5	5.3	12.2
20	16.2	5.4	11.2	12.8	6.8	10.0	13.8	6.4	10.0
40	26.2	11.2	17.0	29.0	11.3	20.6	28.6	12.5	21.7
60	30.2	14.2	22.3	30.2	17.4	22.1	29.0	15.7	25.3

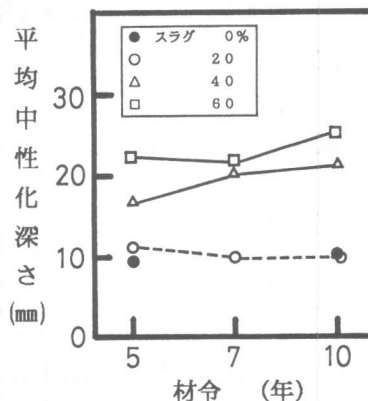


図5 平均中性化深さ

3, 2 水和生成物とコンクリート組織の観察

(1) 水和生成物

図6に、自然暴露のXRD図を示した。また、表7にXRDで同定された水和生成物の種類と回折ピーク高さの大小を示した。

標準水中養生の場合は、スラグ置換率が多くなるほど $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が少なくなり、置換率が60%ではほとんど検出されない。

C-S-H は、OPC単味と比較してほとんど差はないようである。OPC単味の場合エトリンガイトが検出され、スラグ置換率20%ではモノサルフェート、スラグ40%置換率以上では $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ が、それぞれ僅かではあるが検出された。

自然暴露した場合には、中心部でもスラグ置換率40%以上になると、標準水中養生では検出されなかったカルサイトとバテライト(炭酸カルシウムの多形)が生成しており、炭酸化が起きている様子うかがえた。また、標準水中養生で検出されたエトリンガイト(OPC単味)およびモノサルフェート(スラグ20%)は消失したが、 $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (スラグ40、60%)は残存していた。

自然暴露した中性化部の場合には、スラグ置換率20%から、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は検出されず、置換率が40%まではカルサイトとバテライトが共存し、置換率60%になるとカルサイトのみであった。また、 $2\theta = 30^\circ$ 付近の

C-S-H とカルサイトの回折角度がほぼ同じであるため、炭酸化が進行した硬化体のC-S-Hを、XRD分析で検出するのは困難である。そこで、鈴木ら²⁾は、炭酸化による水和組織の変質を湿式化学分析と機器分析を駆使し、研究を行なっている。

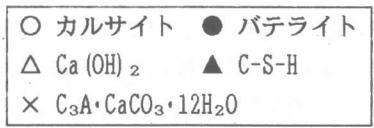
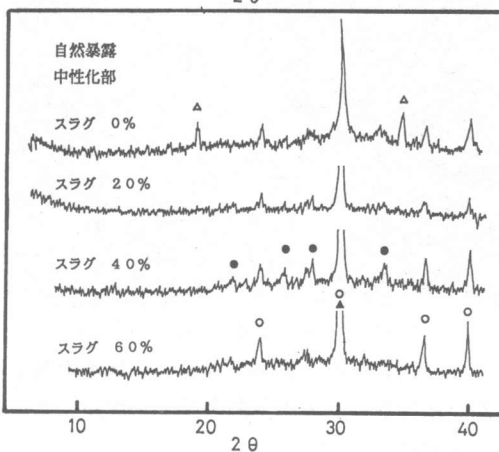
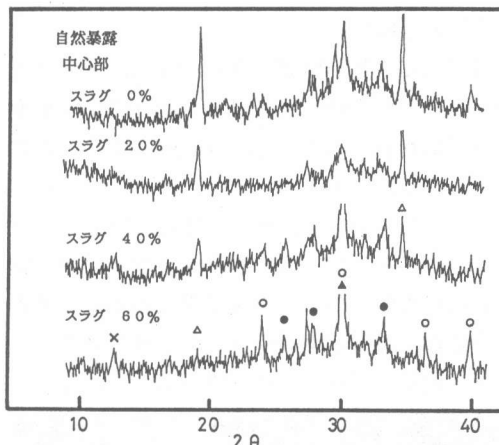


図6 水和生成物のXRD

表7 水和生成物と回折ピーク高さの大小

養生条件	スラグ置換率 (%)	水和生成物						
		カルサイト	バテライト	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	C-S-H	Et t ¹⁾	mono-S ²⁾	mono-C ³⁾
標準水中 (中心部)	0	-	-	VVS	H	V	-	-
	20	-	-	VS	H	trace	W	trace
	40	-	-	S	H	-	-	V
	60	-	-	trace	H	-	-	V
自然暴露 (中心部)	0	-	-	VVS	H	-	-	-
	20	-	-	VS	H	-	-	-
	40	trace	H	S	H	-	-	V
	60	H	H	trace	V	-	-	V
自然暴露 (中性化部)	0	VS	H	S	trace	-	-	-
	20	VS	H	-	trace	-	-	-
	40	VS	H	-	trace	-	-	-
	60	VVS	-	-	trace	-	-	-

1) $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{C}_2\text{S}\cdot \text{SO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

V: Very S: Strong M: Medium W: Weak

(2) SEM観察

SEMによる形態観察を行なうと、スラグ置換率60%の中性化部とOPC単味の中性化部では違いが見られたので、代表的写真を、写真1、2、3に示した。

OPC単味の場合には、中性化部でもC-S-H、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および粒状のカルサイトなどの生成物が見られたのに対して、スラグ置換率60%の場合には、粒状のカルサイトしか観察されず、また、組織もポーラスな形態であった。

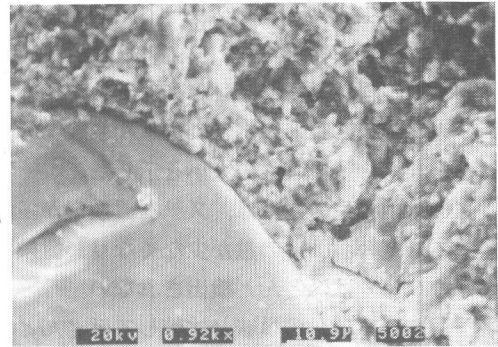


写真1 OPC中性化部

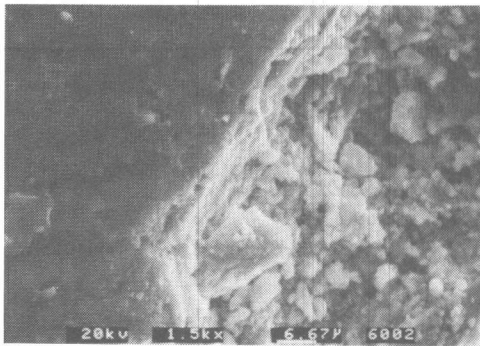


写真2 スラグ60%中性化部

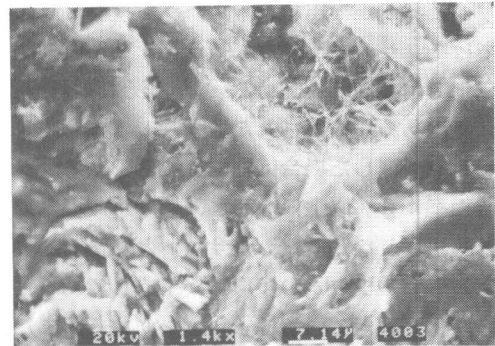


写真3 スラグ60%標準水中

しかし、スラグ置換率60%の標準水中養生した水和組織は、C-S-Hや、XRDで検出されなかったエトリングイトおよびモノサルフェートで空隙が埋まっており、非常に緻密であった。

4. まとめ

スラグ粉末を用いたコンクリートの長期性能を、水セメント比55%、スランプ18cmのコンクリートで、10年間にわたり調べた結果、次のことが明らかになった。

- (1) スラグ粉末を用いたコンクリートは、水中や土中などの場所を使用する場合には、冬期打設でも初期養生を入念に行なえばなんら問題なく、スラグ置換率の増加と共に強度が増大し、水和組織も緻密であり、普通ポルトランドセメント使用コンクリートより優れた耐久性を有している。
- (2) スラグ粉末の置換率が20%以内であれば、普通ポルトランドセメント使用コンクリートと同等の性能を有している。
- (3) 気中構造物の場合には、スラグ粉末の置換率が40%を越えると中性化が早くなり、中性化部は、炭酸カルシウムが大部分を占め、ポーラスな組織となる。

<参考文献>

- 1) 中村信行、鯉淵清、石川陽一、佐藤和義：高炉水砕スラグ微粉末を用いたコンクリートの耐久性、コンクリート工学年次論文報告集、1989、PP. 533~538
- 2) 鈴木一孝、西川直宏：水和組織の分析によるコンクリートの劣化の検討、コンクリート構造物の耐久性診断に関するシンポジウム論文集、1988、PP. 49~54
- 3) 長瀧重義、大賀、荒井：高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートの中性化、高炉スラグ微粉末のコンクリートへの適用に関するシンポジウム、1987、土木学会、PP. 143~150