

論文 高炉スラグ粉末が急結性に及ぼす影響

中島 康宏^{*1}・石田 積^{*2}・高橋 光男^{*3}・安藤 哲也^{*4}

要旨：普通ポルトランドセメントと高炉スラグ粉末からなる高炉セメントにカルシウムサルフォアルミネート系急結剤を加えて急結性を評価し、次の結果が得られた。(1) 20℃において、高炉セメントは、普通ポルトランドセメントと同等以上の急結性を有しており、材齢 28 日の強度発現性はほぼ同じである。(2) 高炉スラグ粉末の置換率が 25%から 65%の範囲では、スラグの置換率が急結性に及ぼす影響は少ない。(3) 比表面積の大きい高炉スラグ粉末を用いた場合、急結性は変わらないが、材齢 1 日から 7 日にかけての強度発現性は向上する。

キーワード：トンネル、吹付け、急結剤、高炉スラグ、耐久性

1. はじめに

従来から、トンネル建設に使用する吹付けコンクリートには、普通ポルトランドセメントが用いられているが、近年、高炉セメントを使用した硬化体の高い耐久性や、環境負荷低減の流れから副産物の再利用やリサイクル材の採用を奨励するグリーン調達の指定品目として高炉セメントが挙げられたことなどから、トンネルの吹付でも高炉セメントを使用した吹付けが提案されている^{1~3)}。しかしながら、実質の単位ポルトランドセメント量が減少することから、初期の急結性を従来の普通ポルトランドセメントを使用した場合と同等にするためには、自硬性を有するカルシウムアルミネートを使用した急結剤が有効であることが報告されている⁴⁾。ただし、カルシウムアルミネートと無機塩を主成分とする汎用急結剤では、高炉スラグ微粉末等の水和活性の低い無機粉末をセメントに置換して使用した場合、その置換率の増加とともに急結性が低下することが報告されている⁵⁾。今後、吹付けコンクリートに高炉セメントを本格的に導入するにあたり、急結性

の優れた急結剤が求められており、このような材料設計において、急結剤の担う役割は大きいと考えられる。

本研究では、高炉セメントと急結性能や強度発現性を高めたカルシウムサルフォアルミネート系急結剤を使用して材料設計する基礎的研究として、急結剤量、高炉スラグ粉末のセメントへの置換率、および高炉スラグ粉末の比表面積等がモルタルの急結性や強度発現性に及ぼす影響を検討した。

2. 試験方法

2.1 使用材料、配合

新日鐵高炉社製の高炉水砕スラグ（以下、BFS）を使用して高炉セメントを試製した。普通ポルトランドセメント（以下、OPC）への BFS の置換率は 25%、45%、および 65%であり、それぞれ高炉セメントの A 種、B 種、および C 種相当品とした。また、B 種相当品については、スラグの比表面積が急結性に及ぼす影響を確認するため、ボールミルを使用して、ブレン比表面積で 1000、4000、および 7000±50cm²/g に

*1 電気化学工業(株) セメント・特混研究所 工修 (正会員)

*2 電気化学工業(株) セメント・特混研究所主任研究員 学博(正会員)

*3 電気化学工業(株) セメント・特混研究所部長

*4 電気化学工業(株) セメント・特混研究所所長 (正会員)

調整したスラグを使用した。使用材料の物性を表-1 に示す。各種の物性はモルタルにて評価した。モルタルの配合はセメント/砂比が 1/3, 水/結合材 (OPC+BFS) 比が 55%である。ポリカルボン酸系高性能減水剤を使用し, JIS R 5201 に準拠した測定方法にてモルタルの初期フローを 190±10mm に調製した。各配合における結合材に対する減水剤の使用量を表-2 に示す。急結剤は, カルシウムサルフォアルミネート系急結剤を結合材に対して外割で 6~10%使用した。

2.2 測定項目および測定方法

試験の環境温度は 20℃と 5℃とした。

(1) プロクター貫入抵抗試験

結合材, 砂, 水, および減水剤をモルタルミキサーにて混練して初期フロー値を調整したモルタルを便宜上, ベースモルタルとする。ベースモルタルに急結剤を添加して JSCE D 102 に準拠したプロクターの貫入抵抗試験を行った。5℃の環境下でも同様に試験した。

(2) 圧縮強度試験

JIS R 5201 に準じて各材齢にて測定した。20℃環境下の試験では, モルタルの型枠への詰め込みを容易にするために, 5℃に冷却した材料を使用した。供試体は 24 時間で脱型し, 以後, 各材齢まで 5℃, および 20℃の水中養生とした。

(3) ペーストの液相分析

20℃の試験環境下にて, OPC や各スラグ置換率の高炉セメントを使用して W/C=55%のペーストを調製した。水と結合材を 2 分間攪拌した後, 吸引濾過によってペーストから液相を抽出し, 得られた液相中に含有される Ca, Al, および S の溶出量を ICP 発光分析 (セイコーインスツルメンツ社製: Vista-PRO) にて定量した。

3. 実験結果および考察

(1) 急結剤の影響

OPC の 45%を BFS にて置換した高炉セメント (以下, BB) にて急結剤の添加量が, モルタルの急結性や強度発現性に及ぼす影響について検討した。試験の環境温度は 20℃である。高炉

表-1 各種使用材料の物性

材料	密度 (g/cm ³)	ブレン比表面積 (cm ² /g)
普通ポルトランドセメント (OPC)	3.15	3600
細砂 (FM 値=2.76)	2.61	—
高炉スラグ粉末 (BFS)	2.91	1000
		4000
		7000
カルシウムサルフォアルミネート系急結剤 (CaO:42.6%, Al ₂ O ₃ :22.3%, SO ₃ :28.6%)	2.93	5600

表-2 各配合における減水剤使用量

配合	置換率		BFS のブレン比表面積 (cm ² /g)	減水剤使用量 (%)
	OPC	BFS		
OPC	100	—	—	0.6
BA	75	25	4000	0.5
BB	55	45	4000	0.5
BC	35	65	4000	0.5
B1000	55	45	1000	1.0
B7000	55	45	7000	0.3

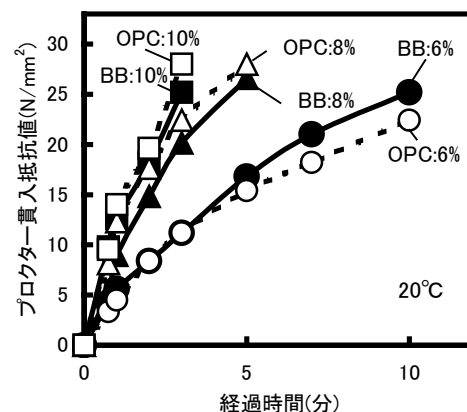


図-1 各急結剤量での BB と OPC の急結性

スラグ粉末はブレン比表面積が 4000cm²/g のものを使用し, 水/結合材比は 55%である。急結剤の添加量は結合材に対して外割で 6, 8, および 10%である。また比較のため, OPC を使用したモルタルでも同様に試験した。急結性を図-1 に, 強度発現性を図-2 にそれぞれ示す。

図-1 に示すように、OPC 系、BB 系のいずれにおいても、急結剤の添加量の増加とともに、同一の経過時間あたりの貫入抵抗値は増加した。セメントの種類で比較すると、いずれの急結剤量においても、ほとんど差異は認められない。

強度発現性に関しては、いずれの急結剤量においても、OPC と比較して BB は、材齢 7 日までの初期材齢での強度発現性が低く、スラグの水和活性が高まる材齢 7 日から 28 日にかけての強度発現性が高い。材齢 28 日において各急結剤量で OPC と BB で比較すると、急結剤量 6% と 8% では同等であるが、10% では BB の方が高い強度を示した。

急結剤を 10% 添加した BB の方が高い強度発現性を示した理由としては、急結剤から供給されるサルフェート量が増したことが挙げられる。市販の高炉セメントでは、強度発現性の観点から、総じて、結合材中に含有される石膏量は OPC の場合とほぼ同等となっている。今回、試製した BB では、OPC に対して BFS を 45% 置換しているために、OPC と比較して含有される石膏量が 45% 減少している。したがって、この影響で潜在的であったスラグの水和活性が、急結剤から供給されるサルフェート量の増加によって高まり、結果、高い強度を示したと考えられる。急結剤の添加率が低く、強度発現性が低い場合でも、BB の石膏量を適量に調整することによって、より高い強度発現性を示すことが示唆された。

(2) 高炉スラグ粉末の置換率の影響

OPC への BFS の置換率が急結性や強度発現性に及ぼす影響について検討した。急結性を図-3 に示す。試験の環境温度は 20℃ である。BFS の各置換率は、25%、45%、および 65% であり、それぞれ図中の BA、BB、および BC に対応している。BFS のブレン比表面積は 4000cm²/g である。急結剤の添加量は結合材に対して外割で 8% である。また、比較のために、OPC を使用したモルタルについても試験した。

図-3 より、いずれの BFS の置換率において

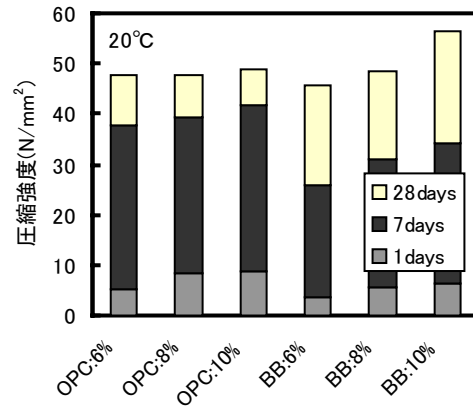


図-2 各急結剤量での BB と OPC の強度発現性

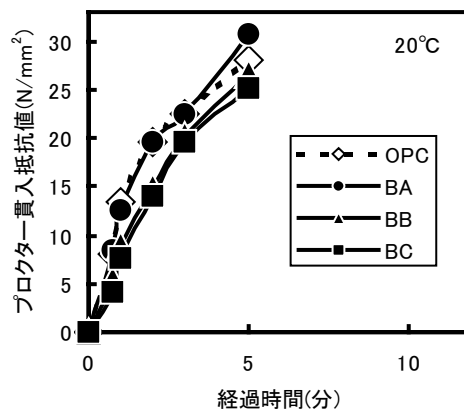


図-3 高炉スラグ粉末の各置換率での急結性

も、急結性にほとんど差異は認められなかった。BFS の置換率が 65% である図中の BC では、OPC が 35% しか混合されていないにもかかわらず、OPC のみのものと変わらない急結性を示した。

BFS の置換率に対して、急結性が変わらない理由として、水/結合材容積比の変化による物理的要因とベースモルタルの液相中に含有される溶出イオンの変化に伴って、急結剤の反応率が変化する化学的要因が理由として挙げられる。

物理的要因については、次のように考察される。BFS の密度は、OPC の 3.15 g/cm³ よりも小さい 2.91 g/cm³ である。したがって、BFS の置換率の増加に伴い、水/結合材容積比が小さくなり、これが急結性に有効に働いたと考えられる。各置換率における、水/結合材容積比を表-3 に示す。

一方、化学的要因について調査するために、

BFS の各置換率にて、ペーストの液相中に含有される Ca, Al, および S 等の主要な成分を分析した。ペーストの水/結合材比は、55%である。結果を図-4 に示す。

図-4 より、Ca 溶出量に着目すると、いずれの BFS 置換率においても、ほとんど差異は認められない。S 溶出量は、BFS の置換率 0%と比較して、25%では高くなるが、それ以降の置換率では減少に転じ、65%の置換率では 0%の置換率と同等の溶出量となった。一方、Al 溶出量は、BFS の置換率の増加に伴って減少し、BFS の置換率が 45%以降は収束した。

以上の結果から、先の急結性と照らし合わせて、これらの溶出した成分の中でもっとも急結性に影響を及ぼす因子としては、とりわけ Al 溶出量であると考えられる。多量に Al を含む液相中に急結剤が混和された場合には、急結剤の表面に急激に $\text{Al}(\text{OH})_3$ ゲルが沈着し、その後の水和を緩慢にしていると考えられる。水和反応の初期段階で急結剤表面に $\text{Al}(\text{OH})_3$ ゲルが生成することにより、その後の急結剤の反応を抑制する考えは中川らによって報告されている⁶⁾。

以上の理由から、BFS の置換率の増加に伴い、液相中に溶出する Al 量が減少したために、急結剤の反応率が相対的に高まっていると推察される。この現象の解明については、急結剤の反応率の定量や水和生成物の同定等を行い、今後、更なる検討が必要である。

以上をまとめると、BFS 置換率の増加により単位 OPC 量が減少しても、急結性がほぼ一定であるのは、前記した物理的要因と化学的要因とが複合した結果であると推察される。したがって、OPC と置換することで、水/結合材容積比が減少し、さらに OPC から溶出する Al 量が減少すると予想される他の混合セメント、例えば、石灰石粉末の混合セメントやフライアッシュの混合セメントにおいても、同様の現象を呈すると予想される。

次に、BFS の各置換率が、強度発現性に及ぼす影響について検討した結果を図-5 に示す。

表-3 高炉スラグ粉末の各置換率での水/結合材容積比

	高炉スラグ置換率			
	0%	25%	45%	65%
水/結合材容積比	1.73	1.70	1.67	1.64

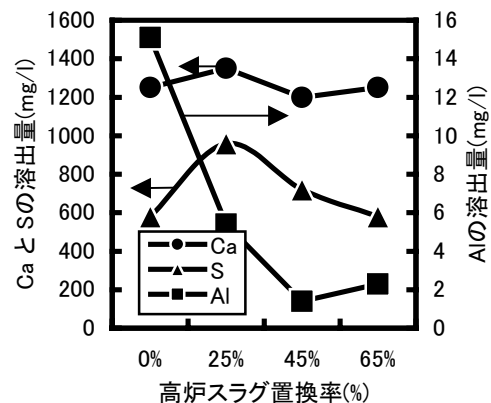


図-4 各成分の液相中への溶出量

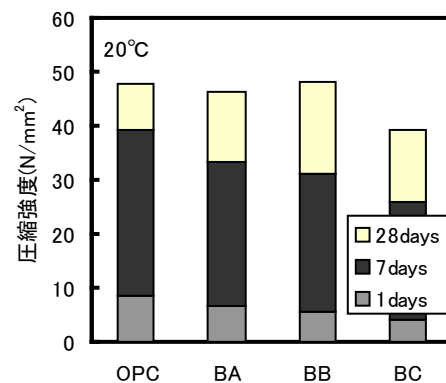


図-5 高炉スラグ粉末の各置換率での強度発現性

図-5 より、材齢 28 日の圧縮強度にて比較すると、BFS の置換率が 25%の図中の BA、置換率が 45%の BB は OPC と同等の強度であった。

BFS の置換率が 65%の BC では、OPC と比較して 2 割ほど強度が低下するが、さらに材齢が進むにつれ、両者間の差は小さくなることが予想される。

(3) 高炉スラグ粉末の比表面積の影響

BFS の比表面積がモルタルの急結性や強度発現性に及ぼす影響について検討した。BFS のブレン比表面積は、それぞれ 1000, 4000, およ

び $7000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であり、BFS の OPC への置換率は 45%である。急結剤量は、結合材に対して外割で 8%とした。試験の環境温度は 20°C である。急結性を図-6に、強度発現性を図-7にそれぞれ示す。

図-6 より、いずれの比表面積においても、急結性に差異は認められない。一方、図-7 に示されるように、強度発現性については、比表面積の増加に伴い、いずれの材齢においても強度は高くなった。とりわけ、材齢 1 日から 7 日にかけての強度発現性への寄与が大きくなる。

図-2 や図-5 に示されるように、OPC と比較して、高炉セメントは初期材齢の伸びが小さくなるが、BFS の比表面積を大きくすることで、初期の強度発現性の大幅な改善が期待される。

(4) 低温性状

これまでに、環境温度 20°C での一連の性状について記述してきたが、BFS はその水和活性の低さから、低温での強度発現性が憂慮されるところである。各急結剤量での急結性、および強度発現性について評価した。比表面積が $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ の BFS の OPC への置換率は 45%(以下、BB)であり、急結剤の添加量は結合材に対して外割で 6, 8, および 10%である。試験の環境温度は 5°C である。急結性を図-8 に、強度発現性を図-9 にそれぞれ示す。

図-8 より、OPC、BB とともに急結剤量の増加に伴い同一経過時間あたりの急結性は高くなった。OPC では急結剤量が急結性に及ぼす影響が大きく、添加量が 6%では、ほとんど急結性を示さない。一方、BB では、添加量が急結性に及ぼす影響は小さい。

急結剤の添加量 6%では、OPC と BB で明らかに急結剤の反応率が異なっていると考えられる。今後、市販の高炉セメントにおいても同様の現象を呈するか確認する必要がある。

一方、強度発現性に関しては、図-9 より、いずれの添加量でも OPC と比較して BB は、材齢 28 日までの強度発現性が小さい。急結剤の添加率の影響に着目すると、OPC は急結剤の添

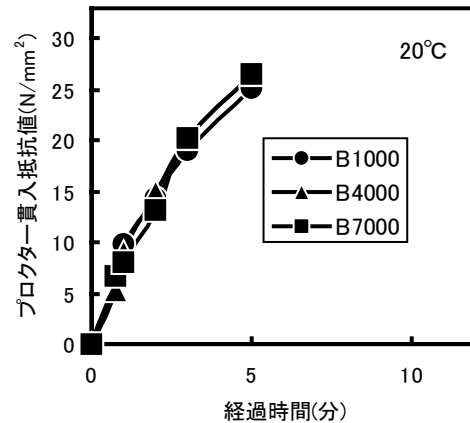


図-6 高炉スラグ粉末の各比表面積での急結性

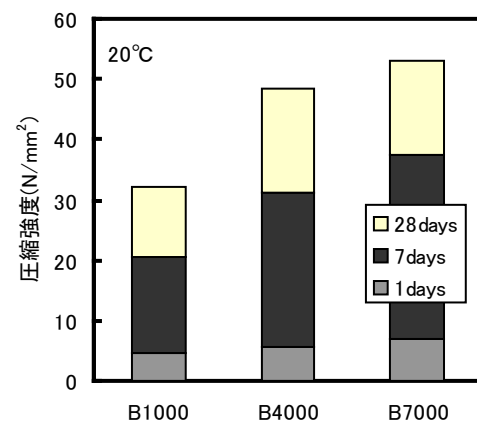


図-7 高炉スラグ粉末の各比表面積での強度発現性

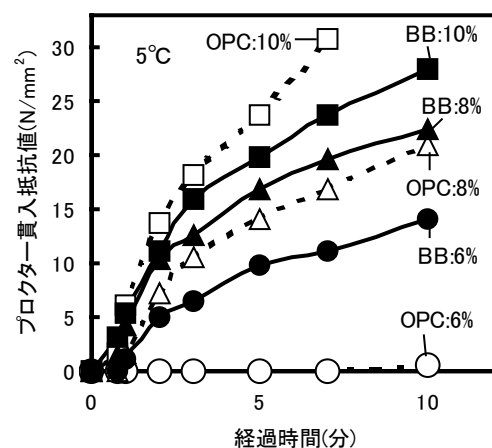


図-8 低温時の各急結剤量での BB と OPC の急結性

加量が 8%で頭打ちとなるが、BB では、 20°C の場合と同様に急結剤の添加量の増加に伴い、強度が高くなった。

実現場での吹付けにあたっては、石膏量が調整された市販の高炉セメントを使用することやトンネル抗内の最低温度が 10℃を下回ることが少ないこと等を勘案すると、OPC との強度差は本研究結果よりも小さくなることが予想される。いずれにせよ、高炉セメントを使用した吹付けでは、外気温の影響を受けやすい坑口での冬期施工に留意しなければならない。低温において初期材齢の強度発現性を改善するには、配合設計時に、W/C を低減することが望ましく、さらに、図-7 の結果より、混合される高炉スラグ粉末の比表面積を高めることも有効であると考えられる。

4. まとめ

普通ポルトランドセメントと高炉スラグ粉末からなる高炉セメントにカルシウムサルフォアルミネート系急結剤を加えて評価し、次の結果が得られた。

- (1) 20℃において、普通ポルトランドセメント（以下、OPC）と比較して OPC の 45%を高炉スラグ粉末で置換した高炉セメント（以下、BB）は、同等以上の急結性を有しており、材齢 28 日の強度発現性は、ほぼ同じである。
- (2) 高炉スラグ粉末の置換率が 25%から 65%の範囲では、スラグの置換率が急結性へ及ぼす影響は少ない。
- (3) 高炉セメントが OPC と同等の急結性を示すのは、OPC と比較して高炉セメントの方が水/結合材体積比が小さくなるためであり、さらに、同一の経過時間あたりの急結剤の反応率が高いためと推察される。
- (4) 比表面積の大きい高炉スラグ粉末を用いた場合、急結性は変わらないが、材齢 1 日から 7 日にかけての強度発現性は向上する。
- (5) 5℃において、OPC と比較して BB は急結剤量が急結性に及ぼす影響が少ない。強度発現性に関しては、材齢 28 日の強度が小さい結果となった。

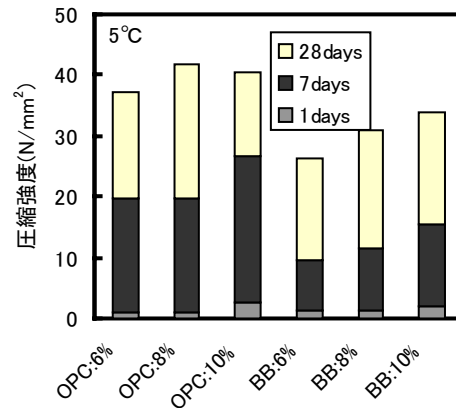


図-9 低温時の各急結剤量での BB と OPC の強度発現性

参考文献

- 1) 坂本全布, 松岡康訓, 志田亘: 高強度吹付けコンクリートの研究, 土木学会第 46 回年次学術講演会第 5 部, 46th, pp.630-631, 1991
- 2) 中島雅友ほか: 高炉スラグ微粉末を使用した高強度吹付けコンクリートに関する研究, 土木学会第 53 回年次学術講演会第 3 B 部, 53th, pp.192-193, 1998
- 3) 竹本光慶ほか: 高炉セメント B 種を用いた高強度吹付けコンクリートのモデル試験施工, 土木学会第 55 回年次学術講演会第 5 部, 55th, pp.442-443, 2000
- 4) 近藤光明, 富沢年道, 永渕強, 近田孝夫: 急結剤を添加した場合の高炉セメントの凝結, 硬化性状, 第 6 回コンクリート工学年次講演会論文集, pp.141-144, 1984
- 5) 山本賢司, 盛岡実, 寺村悟, 坂井悦郎: 環境負荷の小さい吹付けコンクリートの配合設計, セメント・コンクリート論文集, No56, pp.148-155, 2002
- 6) 中川晃次ほか: 非晶質カルシウムアルミネートの初期水和におよぼす結晶化率化学組成の影響, 石膏と石灰, No231, pp.10-15, 1991