

論文 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの内部組織の形成に及ぼす置換率の影響

郭度連^{*1}・國府勝郎^{*2}・李昌洙^{*3}・李奎東^{*4}

要旨：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、養生条件に敏感であり、入念な湿潤養生が要求されている。本研究は、高炉スラグ微粉末の置換率による養生期間ごとの細孔径分布を測定するとともに、示差熱質量分析による水酸化カルシウム量と結合水量を測定し、置換率による細孔構造、結合水量および水酸化カルシウム量の変化を調べたものである。

キーワード：高炉スラグ微粉末、置換率、細孔構造、結合水量、水酸化カルシウム量

1. はじめに

高炉セメントを用いたコンクリートは、水和熱の抑制、アルカリ骨材反応の抑制、耐硫酸塩性、海水に対する抵抗性等に優れている。一方、中性化に関しては、高炉スラグの置換によりポルトランドセメント量が減少し、セメントの水和生成物である水酸化カルシウム量が低下する上に、さらに高炉スラグの潜在水硬性で水酸化カルシウムが消費され、中性化しやすいという課題が存在する。また、高炉セメントは養生条件に敏感であり、湿潤養生期間によって、その内部構造は大きく変化する。高炉スラグによる細孔組織の緻密化は入念な湿潤養生によってのみ達成され、置換率によってその状況は変化するものと考えられる。一方、水酸化カルシウム量は、強度、耐海水性、中性化等に影響を及ぼし、その量は置換率によって異なることになる。このような、高炉セメントの特徴は、置換率によって大きく異なることが予想され、置換率による細孔構造の変化および結合水量、水酸化カルシウム量の変化を調べることは、高炉スラグの反応性、耐久性等を把握する上で重要であると考えられる。

そこで本研究では、高炉スラグ微粉末の置換率による養生期間ごとの細孔径分布を測定するとともに、示差熱質量分析による水酸化カルシ

ウム量と結合水量を測定し、高炉スラグ微粉末の置換率による細孔構造の形成性状および高炉スラグ微粉末の反応に関する考察を行っている。

2. 実験概要

2.1 配合および養生条件

本研究で使用したモルタルの配合を表-1に、コンクリートの配合を表-2に示す。結合材は、普通ポルトランドセメント及び密度 2.89g/cm^3 、比表面積 $4180\text{cm}^2/\text{g}$ の高炉スラグ微粉末を用い、粗骨材は密度 2.65g/cm^3 の碎石を、細骨材は密度 2.64g/cm^3 の砕砂と密度 2.63g/cm^3 の山砂を質量比4:1で混合し使用した。モルタルの配合は、水セメント比50%、単位水量 171kg/m^3 一定のコンクリートのモルタル分を想定した配合になっており、高炉スラグ微粉末の置換率は、30、50お

表-1 モルタルの配合

W/C (%)	置換率 (%)	単位量 (kg/m^3)				
		W	C	B	S(粗)	S(細)
50	0	283	567	-	1039	260
	30	282	395	169	1034	259
	50	281	281	281	1030	258
	70	280	168	392	1026	257

表-2 コンクリートの配合

W/C (%)	置換率 (%)	単位量 (kg/m^3)					
		W	C	BFS	S(粗)	S(細)	G
50	0	171	342	-	628	157	998
	50	171	171	171	630	157	1003

*1 東京都立大学大学院 工学研究科 土木工学専攻 工博 (正会員)

*2 東京都立大学大学院 工学研究科教授 土木工学専攻 工博 (正会員)

*3 ソウル市立大学 都市科学大学院教授 土木工学専攻 工博

*4 ソウル市立大学 都市科学大学院 土木工学専攻 工修

表 - 3 高炉スラグ微粉末の化学成分試験結果

化学成分 (%)												
Ig.Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ Oeq.	Cl-
1.60	32.85	12.71	0.25	43.18	6.02	1.80	0.52	0.27	0.21	0.36	0.45	0.005

よび70%である。単位水量を一定にすることによって潜在的に空隙になるスペースが一定になり、置換率の異なる供試体の細孔構造に対する置換率の影響を明らかにすることができる。コンクリート供試体は10×10×40cmの角柱供試体を、モルタル供試体は4×4×16cmのモルタル用3連型枠を用い、打設後24時間で脱型した後、20±1 の水中で3,7および28日まで水中養生を行った。所定の水中養生後、細孔径分布および熱質量分析を行った。一方、水中養生後脱型による細孔構造の変化を調べるためのコンクリート供試体は、水中養生7日終了後、1面からの乾燥になるように、打設方向側面の1面を除いてエポキシ樹脂とシリコンでシールし、温度20℃、相対湿度60%の気中に28日まで曝露した。曝露前後の表面から5cmまで1cmごとにスライスし、細孔径分布の測定を行った。

2.2 細孔径分布

細孔径分布の測定は、測定範囲6nm～500μmの水銀圧入式ポロシメータを用いた。試料は断面内の2.5mm以上5mm以下の粒子をランダムに採取し、アセトンに2回浸漬して水和を停止した後、真空乾燥させ、試験に供した。

2.3 示差熱質量分析

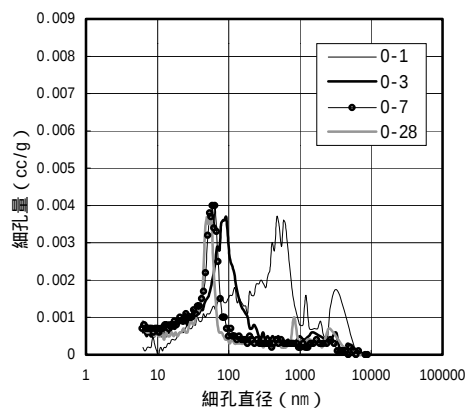
最大温度1500℃の複合型熱分析装置(TG-DTA)を使用し、水酸化カルシウム量および結合水量を測定した。細孔径分布測定用の試料と同様に水和を停止させたモルタルの小塊をセメント硬化体部分と細骨材部分を分けるため、乳鉢を用いて微粉碎し、40μmふるいを通るものを試料として用いた。水酸化カルシウム量は、460～510℃付近で脱水反応が生じ、DTAのピークから脱水反応域を読み取ってその範囲の減量から求めた。なお、600℃を越えると炭酸カルシウムの一部が脱炭酸するおそれがあることから、600℃までの減量を結合水量とした。

3. 実験結果および考察

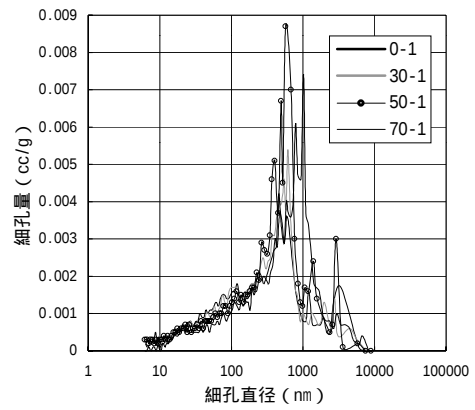
3.1 置換率による細孔構造の変化

図 - 1 に水中養生期間による細孔径分布の変化を置換率ごとに示す。凡例の第一の文字は置換率を、第二の文字は水中養生期間を表わしている。水中養生期間の経過にともない、置換率にかかわらず、細孔径分布は小さい細孔の方にシフトしている。これは、セメントの水和反応によって生成された水和生成物により、大きな細孔が充填され、より小さい細孔に変化することに起因すると考えられる。置換率によってそのシフトする状況は異なることになる。置換率0%の場合、脱型直後から水中養生3日の間、大幅にシフトし、その後、水中養生7日から28日の間は、それほど変化は認められなくなっている。一方、置換率30%の場合、各々の水中養生材齢において細孔量のピークは置換率0%に比べて若干大きく、置換率0%のような脱型直後から水中養生3日の間の大幅のシフトは観察されない。そして、水中養生7日から28日の間にも細孔径分布の変化が認められ、水和反応は継続していると考えられる。置換率50%および70%でその傾向はさらに顕著になり、置換率が高いほど、細孔量のピークの大きなシフトは見られず、脱型直後から水中養生28日にかけて徐々に変化を示している。すなわち、置換率0%の場合、水中養生7日にはある程度の細孔構造が形成され、その後水中養生28日まで大きな変化は認められない。一方、高炉スラグ微粉末を使用した場合、初期材齢では、未反応の高炉スラグ微粉末により粗大な空隙が卓越するが、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性の発揮によって水中養生では材齢28日まで反応が継続しており、水中養生期間による変化が顕著になる。なお、その傾向は置換率が高いほど著しくなる。

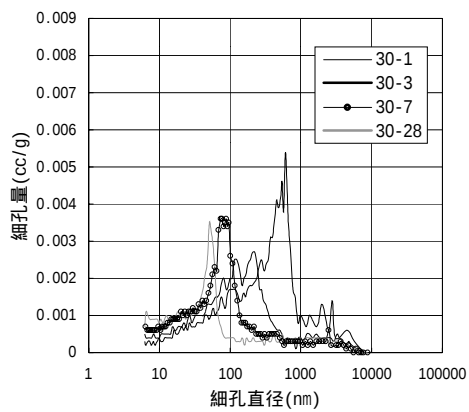
図 - 2 に置換率による細孔構造の変化を水中



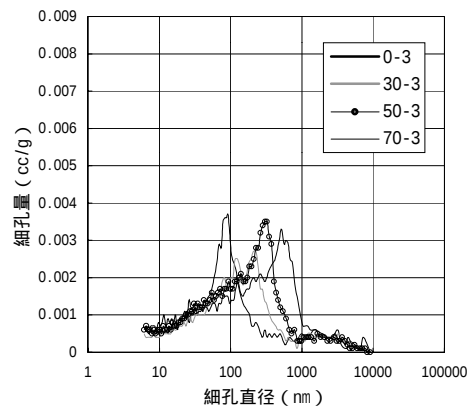
(a) 置換率 0%



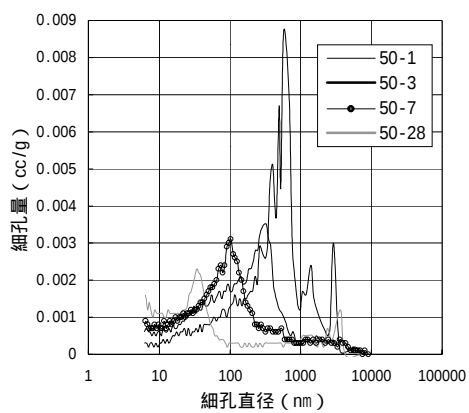
(a) 脱型直後



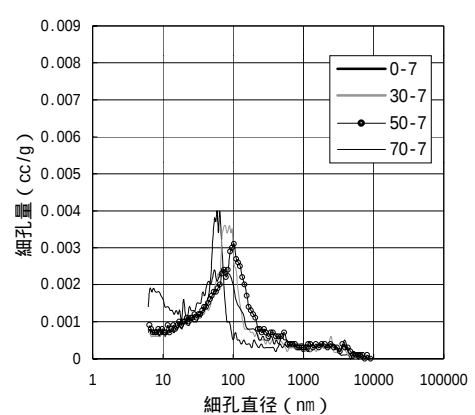
(b) 置換率 30%



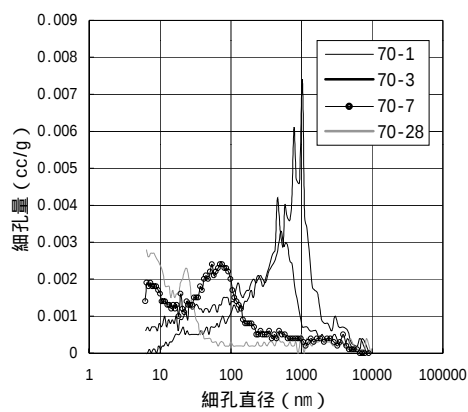
(b) 水中養生 3 日



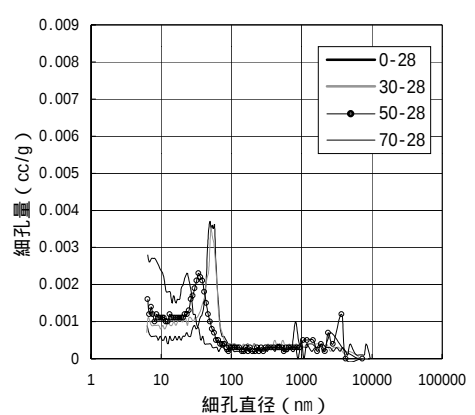
(c) 置換率 50%



(c) 水中養生 7 日



(d) 置換率 70%



(d) 水中養生 28 日

図 - 1 置換率による細孔構造の変化

図 - 2 水中養生期間による細孔構造の変化

養生期間ごとに示す。脱型直後の細孔径分布は、置換率が高いほど、ピーク径が大きくピーク径の細孔量也多くなり、高炉スラグ微粉末の置換による未反応の高炉スラグ微粉末の量に支配されていると考えられる。水中養生3日では、置換率0%が最も緻密であり、置換率が高いほど、ポーラスになっている。水中養生期間が短い場合、高炉スラグ微粉末の置換は細孔構造が粗大となりやすいことを示している。水中養生7日では、置換率0%が最も緻密であり、粗大空隙を如何に減少させるかが重要であるという立場から考えると、置換率70%、30%、50%の順に緻密になっており、置換率による相関は認められず、高炉スラグ微粉末の反応により、その効果が複雑になっていると考えられる。水中養生28日では、置換率70%が最も緻密であり、置換率が高いほど、緻密になっている。水中養生期間が長い場合、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性が十分発揮され、高炉スラグ微粉末の置換により細孔構造は緻密になる¹⁾。すなわち、高炉スラグ微粉末の置換により細孔構造が緻密になるのは、少なくとも7日以上十分な水中養生が行われた場合であり、置換率が高いほど、さらに入念な湿潤養生が必要である。

細孔構造が緻密になるということは、総細孔量が必ずしも減少することを表わすわけではなく、細孔径分布が全体的により小さい細孔にシフトする状態を表わしている。その考え方から

細孔径分布がよく表現できるのは、ピーク径であり、置換率による総細孔量の変化およびピーク径の変化を図-3および図-4に示す。置換率70%の総細孔量が最も多く、高炉スラグ微粉末を用いた場合、普通セメントを用いた場合より総細孔量は多くなっているが、その差は、水中養生28日では少なくなっている。一方、ピーク径は、水中養生3日までは置換率が高いほど大きい、水中養生7日では置換率にかかわらずほぼ同等になり、水中養生28日では逆転し、置換率が高いほど小さくなっている。この両方の図から、高炉スラグ微粉末による細孔構造の緻密化は総細孔量の減少ではなく、空隙を微細化する効果であると考えられる。このことはスラグが生成する結晶は、セメントの結晶の間に微細な結晶が析出していることに起因すると推察される。なお、置換率0%は脱型直後から水中養生3日までピーク径は直線的に減少することに対し、置換率30、50および70%は、水中養生7日まで直線的に変化しており、置換率が高いほど、ピーク径の変化が顕著で十分な湿潤養生が必要であることを改めて示している。

高炉スラグの潜在水硬性により水和が遅延することを考慮すると、初期水中養生後、脱型による乾燥環境下でも内部では水和が進行することが予想され、乾燥前後の細孔構造の変化を考察した。図-5に置換率50%のコンクリートの水中養生28日の細孔径分布と水中養生7日後28

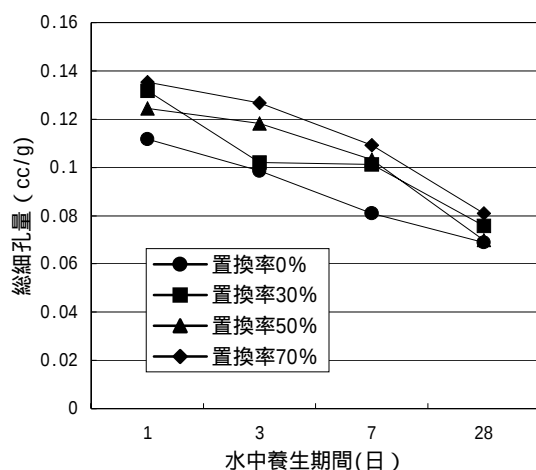


図-3 置換率による総細孔量の変化

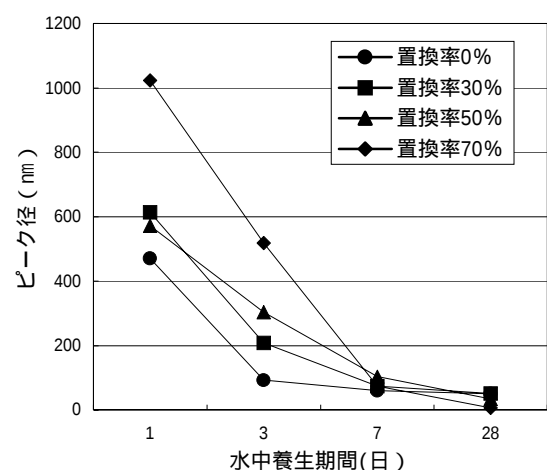


図-4 置換率によるピーク径の変化

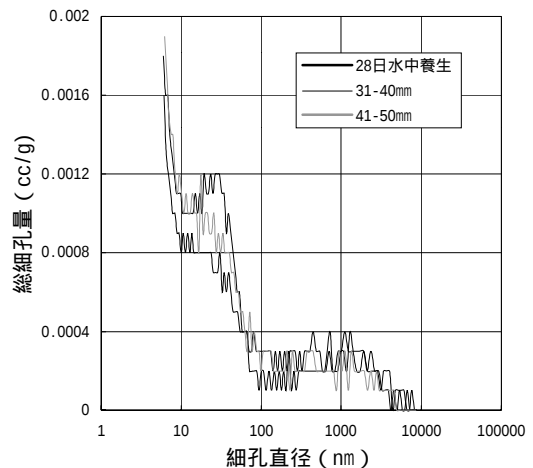
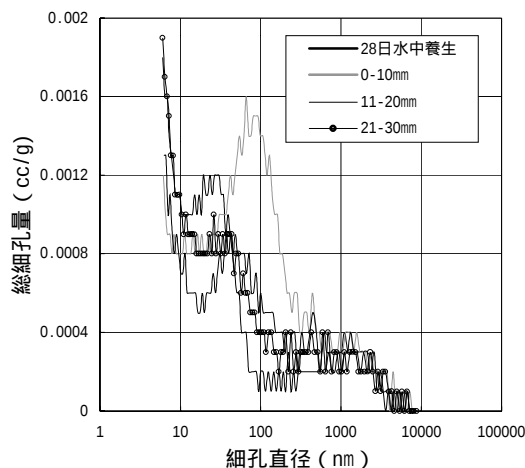


図 - 5 乾燥環境下の細孔構造の変化

日まで乾燥を受けたコンクリートの表面から5cmまでの細孔径分布を表層部の30mmまでと30mm以上の内部とを別々に示す。3cmより深い部位の細孔構造は、水中養生7日の後に乾燥を受けた材齢28日では、同じ材齢まで連続水中養生した供試体とほとんど変わらない細孔径分布を示している。乾燥環境下でも水中養生に比べ、内部では劣らない緻密な細孔組織を形成し、その深さは約30mm以上であることが分かる。

3.2 置換率による結合水量および水酸化カルシウム量の変化

図 - 6 に置換率による結合水量の変化を水中養生期間ごとに示す。水中養生期間の経過とともに結合水量は増加しており、若干のばらつきはあるが、置換率が高いほど、結合水量は少なくなる傾向にある。置換率が高いほど水酸化カルシウム量は小さくなる傾向があり、同様に扱ってよいのかは疑問であるが、未反応のスラグの存在を考慮すると妥当な結果であると考えられる。

結合水量と総細孔量の関係を図 - 7 に示す。結合水量あるいは水和度と総細孔量の関係は、一般に逆比例の関係にあることが知られているが、高炉スラグ微粉末を使用しても、置換率にかかわらず、結合水量と総細孔量は逆比例の関係にあることが明らかである。

水酸化カルシウム量の湿潤養生期間による変化を置換率ごとに図 - 8 に示す。置換率0%の場合、水中養生中の水和の進行によって水酸化カ

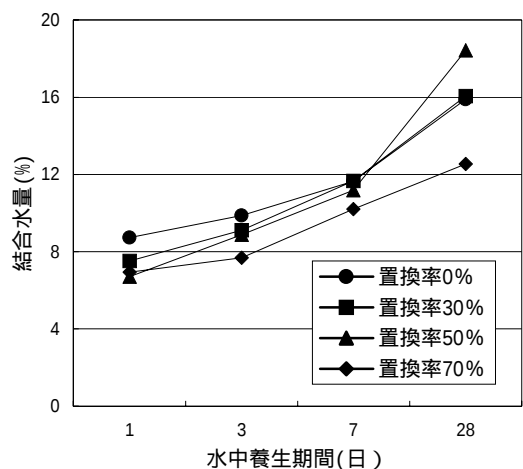


図 - 6 置換率による結合水量

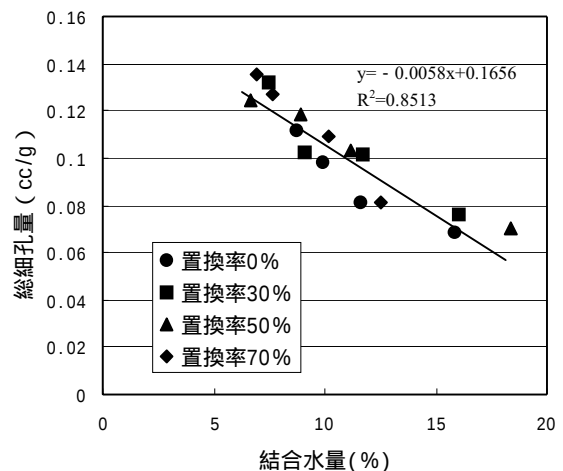


図 - 7 結合水量と総細孔量の関係

ルシウム量は増加している。一方、高炉スラグ微粉末で置換した場合、置換率30%の脱型直後から水中養生3日の間以外には、ほとんど増加を見せず、水酸化カルシウム量の材齢による変化が認められない。これは、結合材中の高炉スラグ微粉末の置換によるポルトランドセメントの水酸化カルシウム生成量の低下、さらに高炉ス

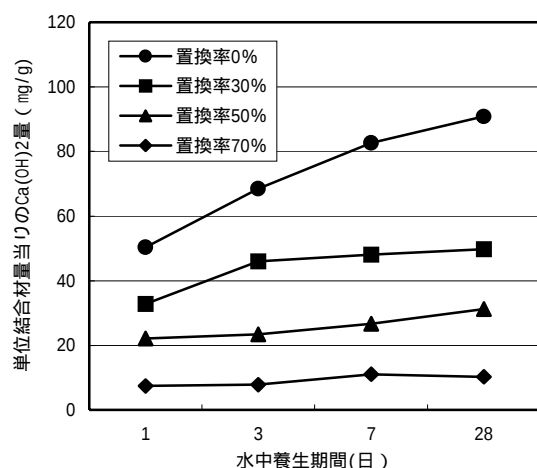


図 - 8 置換率による水酸化カルシウム生成量

ラグの水和による水酸化カルシウムの消費に起因すると考えられる。そこで、水酸化カルシウムの生成量は、普通ポルトランドセメントの量に比例して生成されると仮定し、スラグによる水酸化カルシウムの消費量を次式によって推定した²⁾。

$$A = \frac{\{C \times (1 - r) - S\}}{r} \quad (1)$$

A：単位スラグ量当りの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費量 (mg/g)

C：単位普通ポルトランドセメント量当りの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量 (mg/g)

S：単位結合材量当りの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 (mg/g)

r：結合材の高炉スラグ微粉末置換率

この式によって求められた単位スラグ量当りの水酸化カルシウム消費量を図 - 9 に示す。置換率が小さいほど、言い換えれば水酸化カルシウムの供給量が多いほど、単位スラグ当りの水酸化カルシウムの消費量は多くなっている。一方、置換率が大きいほど、水酸化カルシウムの供給は少なく、それにもなって消費量も少なくなっており、水中養生期間の経過によってそれほどの変化は認められない。このことから、高炉スラグ微粉末の水和によって消費される水酸化カルシウム量は、置換率および水中養生期間によって変化すると考えられる。

4. まとめ

高炉スラグ微粉末の置換率による養生期間ごとの細孔径分布を測定するとともに、示差熱質

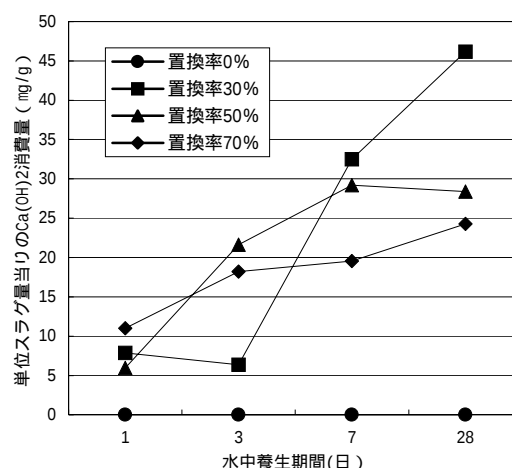


図 - 9 単位スラグ量当りの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費量

量分析による水酸化カルシウム量と結合水量を測定し、以下の知見が得られた。

- 1) 高炉スラグ微粉末の置換により細孔構造が緻密になるのは、少なくとも7日以上十分な水中養生が行われた場合であり、置換率が大きいほど、水中養生期間による変化が顕著で、さらに入念な湿潤養生が必要である。
- 2) 高炉スラグ微粉末による細孔構造の緻密化は総細孔量の減少ではなく、空隙を微細化する効果である。
- 3) 高炉スラグ微粉末の潜在水硬性の速度は小さく、水和の結果形成される細孔構造が緻密であるため、乾燥環境下でも内部には水分が残存しやすく、水和が長期間進行する。
- 4) 高炉スラグ微粉末の置換率にかかわらず、結合水量と総細孔量はよい逆比例の関係にある。
- 5) 高炉スラグ微粉末の水和によって消費される水酸化カルシウム量は、置換率および水中養生期間によって変化する。

参考文献

- 1) 郭度連，國府勝郎，宇治公隆，上野敦：水セメント比およびセメント種類が細孔構造ならびに中性化進行速度に及ぼす影響，セメント・コンクリート論文集，No.57，2004
- 2) 國府勝郎，村田芳樹，高橋茂，安斉浩幸：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの断熱温度上昇と水和性状に関する研究，土木学会論文集 No.369/V-9，pp.39-48，1988