

論文 高炉スラグ微粉末とカルシウム系刺激材を使用した環境配慮型コンクリートの物性について

岡本 礼子^{*1}・宮原 茂禎^{*2}・坂本 淳^{*3}・丸屋 剛^{*4}

要旨：高炉スラグ微粉末を主たる結合材とした環境配慮型コンクリートの開発を行った。開発したコンクリートは、石灰系膨張材と水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) を刺激材としており、焼成セメントは使用していないため、CO₂排出量は高炉セメント B 種を用いたコンクリートの約 40%に削減可能である。このコンクリートは、材齢 28 日で圧縮強度が約 30N/mm²であり、フレッシュ性状、初期強度や収縮特性、アルカリシリカ反応に関しては、高炉セメント B 種を用いたコンクリートと同程度の性能を持つことが分かった。

キーワード：高炉スラグ微粉末、膨張材、水酸化カルシウム、初期強度、収縮、アルカリシリカ反応抵抗性

1. はじめに

コンクリート製造においては材料由来のCO₂排出量の90%以上をセメントが占めている¹⁾。近年、環境配慮の観点からCO₂排出量を削減することを目的とした高炉スラグやフライアッシュなどの混和材を大量使用したコンクリートの研究が盛んに行われている^{2)・3)}。ただし、セメントの大部分を混和材で置換したコンクリートに関する研究開発は温度応力低減を目的とした2成分系あるいは3成分系低発熱性結合材の研究として1980～1990年代に盛んに実施された経緯がある⁴⁾。また、セメントを使用せず高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどの産業副産物を単独または組み合わせて主たる結合材とする硬化体の研究開発も行われている^{5)・6)}。このうち、石炭灰やメタカオリンなどの非晶質粉体をアルカリ溶液と混合し、重合化させて硬化体を得るジオポリマー法と呼ばれる技術の研究開発、実用化が図られている⁶⁾。ただし、この方法では安定した強度発現を得るために養生初期段階で加熱養生をすることが推奨されている。

本研究では主たる結合材に焼成セメントを使用せず、高炉スラグ微粉末を使用し、現在一般に使用されている高炉セメントB種コンクリートと同等の品質を持つコンクリートを開発することを目的とした。以降、本研究の対象であるコンクリートを環境配慮型コンクリート（環境配慮型）と称することとする。高炉スラグ微粉末は潜在水硬性を有し、アルカリの刺激により水和し硬化することが知られている。筆者らは既報^{7)・8)}においてアルカリ刺激剤として炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) を使用した環境配慮型コンクリートの開発を行っているが、Na₂CO₃をアルカリ刺激剤とした場合、練混ぜ時に結合材中に含まれるカルシウムイオンが炭酸イオンと結合して、炭酸カル

シウムとして析出してしまう。このために硬化体中のカルシウム水和物の生成が阻害され、中性化が促進される可能性がある。またアルカリとしてナトリウムイオンを大量に添加することから、アルカリシリカ反応への抵抗性が小さくなる可能性がある。本研究においては、カルシウムイオンを溶出する膨張材を刺激材の一つとして選定することで水和物中のカルシウム水和物の確保を試みた。また、同じくカルシウムイオンを溶出する水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) を刺激材として選定し、2種類の刺激材で高炉スラグ微粉末の潜在水硬性を刺激することとした。さらに、強度発現性を高めるために石灰石微粉末⁹⁾を一定量添加したコンクリート材料とし、この材料のフレッシュ性状、硬化後の基礎物性および耐久性試験による性能の確認を行った。

2. 使用材料および配合

2.1 使用材料

使用した材料の規格、品質等は表-1 に示した通りである。高炉スラグ微粉末は3種類について検討した。ブレン値が4500cm²/gで石こうを含有しないBFS-noSO₃、ブレン値が4460cm²/gで石こうをSO₃換算で約2%含有するBFS、ブレン値が6380cm²/gで石こうをSO₃換算で約2%含有するBFS-6000の3種類である。

刺激材である膨張材 (EX) は酸化カルシウム (CaO) を主成分とした石灰系膨張材であり、粉末度は3500cm²/gである。

同じく刺激材である水酸化カルシウム (CH) は市販の特号消石灰とし、600μmのふるいを全通する粒径のものを使用した。

石灰石微粉末 (LS) は市販の石灰石微粉末とし、600μm

*1 大成建設 (株) 技術センター 土木技術研究所 土木構工法研究室 研究員 (正会員)

*2 大成建設 (株) 技術センター 土木技術研究所 土木構工法研究室 副主任研究員 工修 (正会員)

*3 大成建設 (株) 技術センター 土木技術研究所 土木構工法研究室 主席研究員 工博 (正会員)

*4 大成建設 (株) 技術センター 土木技術研究所 土木構工法研究室 室長 工博 (正会員)

のふるいを 80%通過するものを使用した。

環境配慮型においては、BFS、EX、CHを結合材（B）とし、これにLSを加えたものを粉体（P）と定義した。

細骨材は山砂を使用し、粗骨材は碎石を使用した。

コンクリート用混和剤は、ポリカルボン酸系高性能AE減水剤（SP）等を使用した。

2.2 配合

環境配慮型の配合は、目標とする水結合材比 55%の高炉スラグセメント B 種コンクリート（以後 BB コンクリートとする）と同程度のフレッシュ性状（スランプ 12cm、空気量 4.5%）および強度特性を持つ配合を検討した結果、水結合材比（W/B）を 39%とし、EX を BFS 質量に対して 9%、CH を BFS 質量に対して 9.5%添加した。LS は BFS 質量に内割で 10%の添加率とした。配合表を表-2 に示す。

2.3 CO₂ 排出量

既往の文献^{1), 10)} に示されている CO₂ 排出量の値を基にした、環境配慮型と一般的な BB コンクリートの 1m³

あたりの CO₂ 排出量を図-1 に示す。算出にあたり、EX についてはセメントと同じ CO₂ 排出量と仮定した¹⁾。CH については、焼成時 CO₂ 排出量¹⁰⁾を用いた。その結果、環境配慮型の CO₂ 排出量は BB コンクリートの約 40%となった。

3. 高炉スラグ微粉末の選定

3.1 検討項目

高炉スラグ微粉末において石こう添加の有無及びブレン値の違いがコンクリートの自己収縮量へ影響を与えることが考えられた。このため、表-2 に示した配合 1 および BFS を BFS-SO₃ または BFS-600 で容積置換した配合で試験体を作製し、自己収縮量を測定して高炉スラグ微粉末の違いによる影響を確認した。自己収縮量の測定については、100 mm×100 mm×400 mmの角柱試験体内にひずみゲージを埋込み、密封して水分の逸散のないように密封し、室温 20℃の室内に静置して約 4 カ月間ひずみ履歴を測定した¹¹⁾。

表-1 使用材料

使用材料	記号	適合規格, 品質	CO ₂ 排出量 ^{1),10)} (kg/t)
高炉セメントB種	BB	JIS A 5211, 密度3.04g/cm ³ , 比表面積3780cm ² /g	458.7
高炉スラグ微粉末	BFS-noSO ₃	JIS A 6206, 密度2.90g/cm ³ , 比表面積4500cm ² /g	26.5
石こう添加型 高炉スラグ微粉末	BFS	JIS A 6206, 密度2.89g/cm ³ , 比表面積4460cm ² /g	26.5
高比表面積 高炉スラグ微粉末	BFS-6000	JIS A 6206, 密度2.91g/cm ³ , 比表面積6380cm ² /g	26.5
膨張材	EX	JIS A 6202, 密度3.14g/cm ³ , 比表面積3500cm ² /g	765.5
消石灰	CH	JIS R 9001, 密度2.8g/cm ³ , 600 μ m全通	593.8
石灰石微粉末	LS	JIS A 5008, 密度2.65g/cm ³ , 75 μ m80%通過	16.1
細骨材	S	JIS A 0203, 山砂, 表乾密度2.63g/cm ³ , 吸水率1.58%	3.7
粗骨材	G	JIS A 5005, 碎石, 表乾密度2.66g/cm ³ , Gmax20mm	2.9
高性能AE減水剤	SP	JIS A 6204, 高性能AE減水剤, ポリカルボン酸エーテル系, 密度1.04g/cm ³	
AE減水剤	Ad	JIS A 6204, AE減水剤, リグニンスルホン酸化合物, 密度1.04g/cm ³	
遅延性減水剤	Ad-R	JIS A 6204, 減水剤遅延形, 変性リグニンスルホン酸化合物, 密度1.09g/cm ³	
水	W	水道水	

表-2 環境配慮型の配合

	W/BFS (%)	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)							SP (P×%)	Ad-R (P×%)	
				W	粉体 (P)			S	G				
					結合材 (B)								
					BFS	EX	CH						
配合1	47	39	43	155	333	30	32	37	714	958	0.7		
配合2	47	39	43	155	333	30	32	37	714	958	0.5	0.3	

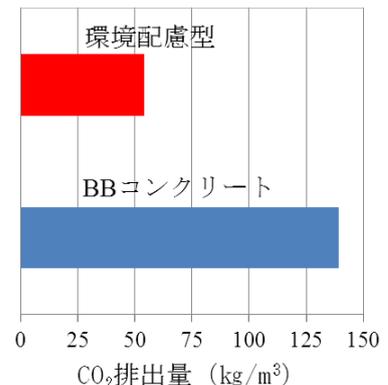


図-1 コンクリートの CO₂ 排出量

3.2 高炉スラグ微粉末の違いが自己収縮に与える影響

自己収縮ひずみの測定結果を図-2 に示す。BFS への石こう添加の有無で比較すると、BFS は収縮量が BFS-noSO₃ の約 1/2 まで小さくなった。また、石こうが添加されていても、ブレン値の大きい BFS-6000 の収縮量は BFS と比較して大きくなった。以上のことから、本研究では高炉スラグ微粉末はブレン値が 4460cm²/g、石こうを SO₃ 換算で約 2% 添加した BFS を使用することとした。

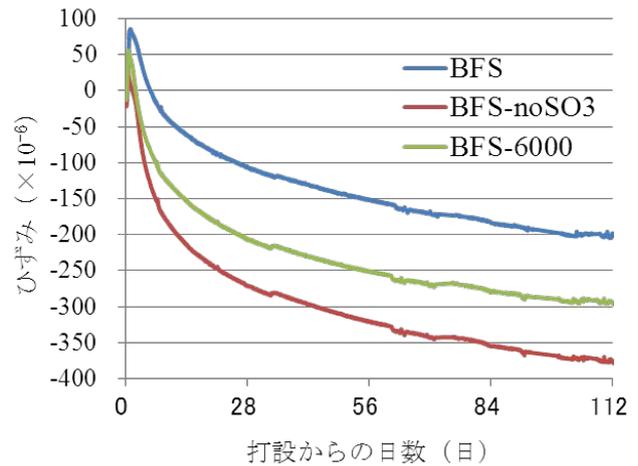


図-2 自己収縮測定結果

4. コンクリートの諸物性検討

3. で選定した高炉スラグ微粉末を使用した配合について、表-3 に示すフレッシュ性状、硬化後特性、耐久性などを評価した。表-4 に示す高炉セメント B 種を使用した BB コンクリートについても同様に試験を実施し、諸物性を比較した。

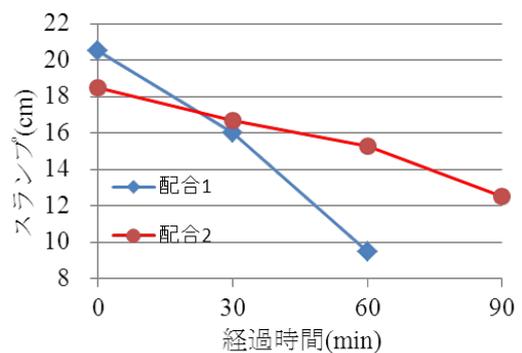


図-3 混和剤種類が異なる場合のスランプの経時変化

4.1 フレッシュ性状試験結果

本研究の対象である環境配慮型は単位粉体量が多く、経時によるスランプの低下が大きい材料であることが、3. の BFS 選定時にわかった。このため、表-2 の配合 1 と、配合 2 に示す遅延性減水剤 (Ad-R) を添加する 2 種類のフレッシュ性状の比較検討をした。練混ぜは室温 20°C、湿度 80% の室内で行い、待機中は練り舟にコンクリートを静置し、ビニールシートをかぶせて水分の逸散を防止した。測定時はコンクリート試料全体を手動で十分攪拌してから測定を行った。SP のみを添加した配合 1 は、図-3 に示すように練上り後 60 分までのスランプの低下が大きく、90 分では測定不能であった。図-4 に示すように空気量も同様に経時変化が大きかった。以上の結果から、SP と Ad-R を組合せた配合 2 とすることで、経時変化を抑制することが出来たため、以後の諸物性の

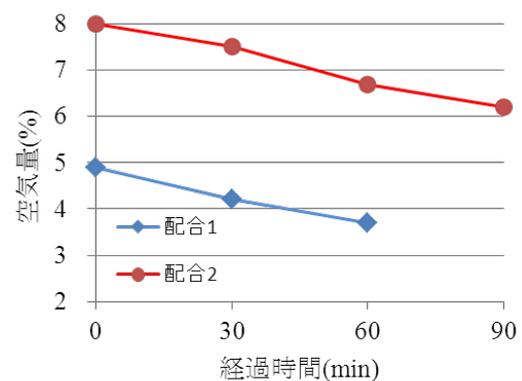


図-4 混和剤種類が異なる場合の空気量の経時変化

表-3 コンクリートの物性試験項目

フレッシュ性状	空気量 (JIS A 1101)
	スランプ (JIS A 1128)
硬化後特性試験	凝結試験 (JIS A 1147)
	圧縮強度 (JIS A 1108)
	自己収縮率測定
耐久性試験	促進中性化試験 (JIS A 1152)
	乾燥収縮率測定 (JIS A 1129)
	アルカリシリカ反応促進試験 (ASTM C 1260)

表-4 BB コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				Ad (BB×%)
		W	BB	S	G	
55	43	160	291	791	1060	0.7

環境配慮型 BBコンクリート
スランプ: 18.5cm スランプ: 17.5cm
空気量 : 8.0% 空気量 : 4.7%



図-5 スランプ、空気量試験結果

検討は、表-2 に示す遅延型減水剤を添加した配合 2 について行うこととした。

目標とするスランプと空気量は、練上り後 30 分でそれぞれ、 $15 \pm 3\text{cm}$ 、 $6 \pm 1.5\%$ とした。練上がり時のスランプ試験と空気量測定結果を図-5 に示す。

図-3 および図-4 に示すように、環境配慮型は練上り後 30 分で、スランプ 16.7cm 、空気量 7.5% となり、目標とした品質を満足した。

4.2 硬化後特性

(1) 凝結試験結果

凝結試験の結果を図-6 に示す。環境配慮型の始発-終結時間は 13 時間 40 分-17 時間 15 分と BB コンクリートと比較して約 8 時間程度始発時間が遅くなるのが分かった。また、始発から終結までにかかる時間も約 3.5 時間と、BB コンクリートと比べて長くなる傾向にあった。環境配慮型に使用している混和剤には、上述のように遅延性減水剤を添加している。混和剤の遅延効果で凝結が遅延していると考えられる。

フレッシュ性状の経時変化の抑制と凝結時間短縮の両立は、現状では困難であった。冬場などの施工時には養生期間、脱型までの期間を長く設定するなどの注意が必要である。

(2) 圧縮強度試験結果

環境配慮型と BB コンクリートの圧縮強度試験結果を図-7 に示す。材齢 7 日における強度の発現は環境配慮型の方が大きく、 24N/mm^2 であった。材齢 28 日の圧縮強度は BB コンクリートとほぼ同じ 30N/mm^2 程度であり、環境配慮型は水結合材比を BB コンクリートよりも小さく設定することにより、呼び強度 24N/mm^2 相当として使用するコンクリートとすることが出来る。

(3) 自己収縮量測定結果

環境配慮型と BB コンクリートの自己収縮量測定結果を図-8 に示す。環境配慮型は打設後 5 日程度膨張する傾向がある。これは EX の影響であると考えられる。初期の収縮ひずみは BB コンクリートと比較して小さいが材齢 44 日程度で同程度となった。しかし、環境配慮型は 56 日以降も収縮が継続しているため、今後の収縮の収束を確認する必要がある。

4.3 耐久性試験結果

(1) 促進中性化試験結果

促進中性化 4 週後の写真を図-9 に示す。環境配慮型は BB コンクリートの約 1.5 倍の中性化深さであった。焼成セメントを使用したコンクリートでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が多く生成しており、まず $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が外部からの二酸化炭素と反応して CaCO_3 となる。このため、高 pH を保持する液相中の Na^+ や K^+ と二酸化炭素との反応の進行が遅くなり、コンクリート内の pH 低下には時間がかかる。本研

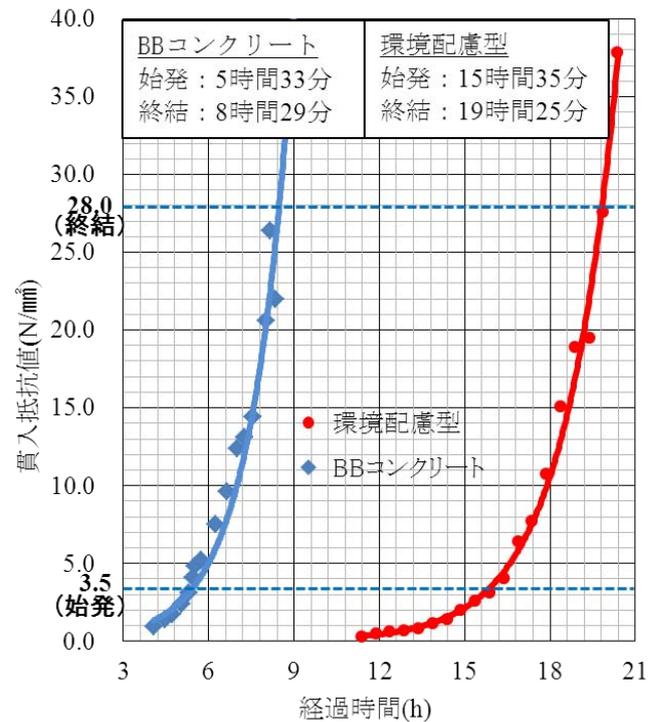


図-6 凝結試験結果

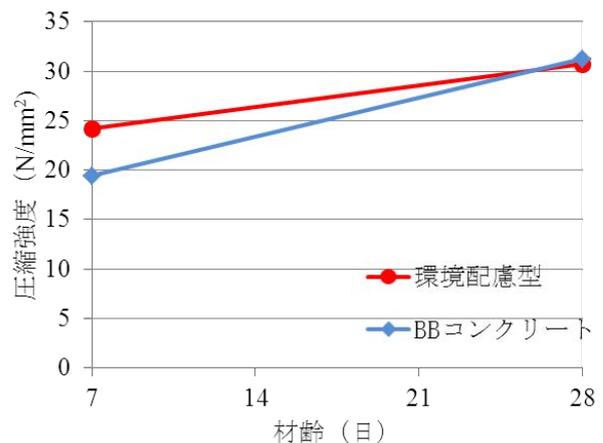


図-7 圧縮強度試験結果

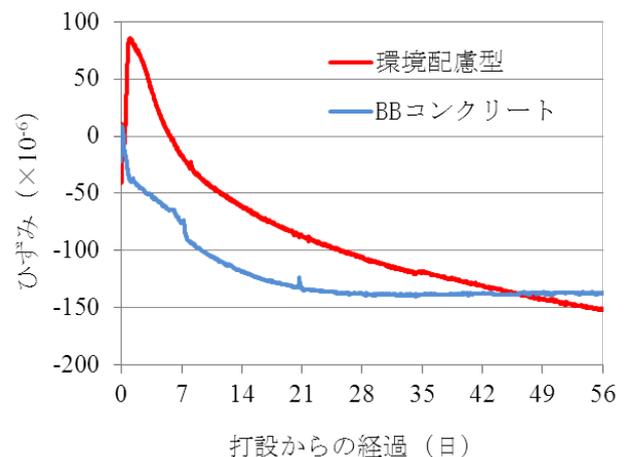
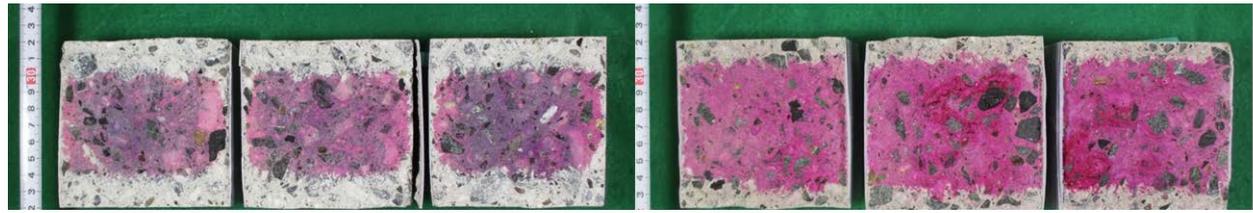


図-8 自己収縮量測定結果



環境配慮型：中性化深さ(4W)20.2mm (平均)

BBコンクリート：中性化深さ(4W)12.8mm (平均)

図-9 促進中性化試験(4W)結果

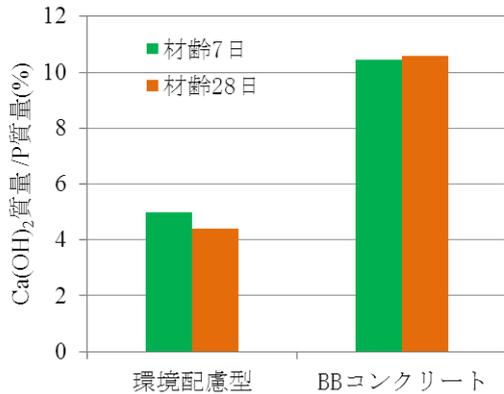


図-10 水酸化カルシウム含有率

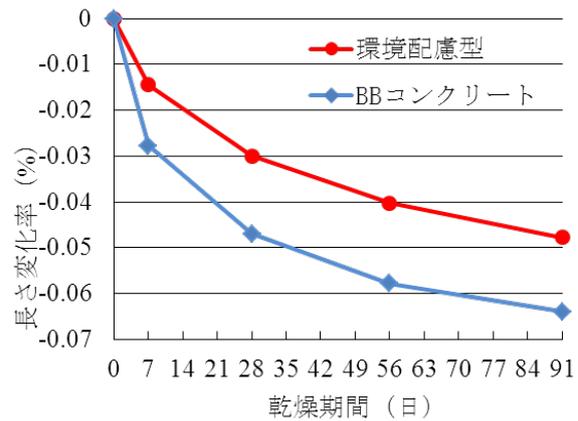


図-11 乾燥収縮測定試験結果

究の対象である環境配慮型と BB コンクリート内の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を TG-DTA により確認したところ、図-10 に示すように環境配慮型の結合材中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は BB コンクリートの約半分であった。このため、環境配慮型では BB コンクリートと比較して液相中の Na^+ や K^+ との間での中和反応が早く進行して pH の低下が早期に生じたと考えられる。

早期の中性化の進行は、混和材高含有配合全般の課題であると考えられるが、今後、水酸化カルシウム添加量の増加や、強度の増加など、さらなる改善努力が必要であると同時に、適用箇所の選定が必要である。

(2) 乾燥収縮率測定結果

乾燥収縮率測定 91 日までの結果を図-11 に示す。図に示すとおり、環境配慮型は BB コンクリートと比較して乾燥収縮率が小さく推移している。この乾燥収縮率は材齢 7 日以降の自己収縮量を含む変化率である。このため、環境配慮型では乾燥収縮も含めた収縮量が、BB コンクリートと同等以下となる。コンクリート標準示方書¹²⁾では見込みの収縮ひずみを 1200×10^{-6} 程度としているため、環境配慮型は十分この条件を満足すると考えられる。

(3) アルカリシリカ反応促進試験結果

ASTM C の方法に準拠して環境配慮型と BB コンクリートのアルカリシリカ反応抵抗性を測定した結果を図-12 に示す。本来、 80°C 、 1mol/l の水酸化ナトリウム溶液

への浸せきを行う本試験方法は、骨材の反応性を試験するものであるが、本研究においては結合材のアルカリシリカ反応への活性度を示す試験として用いた。なお、細骨材 (S) は JIS A 1145、JIS A1146 の各試験において無害と判定されている骨材である。図-12 に示すように、BB コンクリートは浸せき初期からアルカリシリカ反応による膨張が見られる。しかし、環境配慮型は初期ではほとんど膨張が見られず、56 日間の浸せき後も長さ変化率が 0.05% と非常に小さな膨張率となっている。図-13 に浸せき 56 日後のモルタル試験体の写真を示す。BB コンクリートでは浸せき 28 日を超えた時点で、図-13 に示すようなひび割れが発生したが、環境配慮型では見られなかった。環境配慮型では高炉スラグ微粉末が非常に多く含まれることから、水和物中の C-S-H がより多く Na イオンを取り込むことで骨材のアルカリシリカ反応を抑制していることが推察される。しかし、詳しい機構については水和物の詳細な分析等により確認する必要がある。この試験の結果から、環境配慮型はアルカリシリカ反応が心配される骨材、環境下において優れた抵抗性を示す材料として効果的であると考えられる。

5. まとめ

本研究では、高炉スラグ微粉末を主結合材として、刺激材に膨張材と水酸化カルシウムを使用した環境配慮型コンクリートの配合を検討するとともに、選定された配

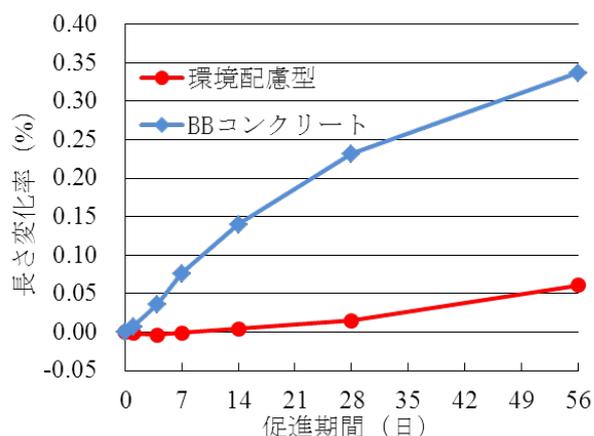


図-12 アルカリシリカ反応促進試験結果



図-13 アルカリシリカ反応促進試験後試験体

合について各種物性値の調査を実施した。得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 高炉スラグ微粉末の硬化に寄与する刺激材として、石灰系膨張材、水酸化カルシウムを使用することで、高炉セメント B 種を使用したコンクリートと同程度のフレッシュ性状、硬化後性状を持つコンクリート硬化体が得られ、CO₂ 排出量は BB コンクリートの約 40% に削減可能である。
- 2) 環境配慮型は BB コンクリートと比較して凝結時間が遅れる。これは、混和剤中に含まれる遅延成分が原因と考えられる。
- 3) 石こうを SO₃ 換算で 2% 添加した高炉スラグ微粉末を使用した環境配慮型の自己収縮量は、BB コンクリートとほぼ同程度であり、乾燥収縮率は BB コンクリートと比較して小さい。

4) 環境配慮型の中性化速度は BB コンクリートと比較して大きい。これは、コンクリート中の Ca(OH)₂ が少ないことが原因であると考えられる。

5) 環境配慮型はアルカリシリカ反応抵抗性が優れている。このため、アルカリシリカ反応が心配される骨材、環境下において優れた抵抗性を示す材料として効果的であると考えられる。

今後は、塩化物イオン浸透性への抵抗性の確認、凍結融解の耐久性確認を行い、実用化に向けての検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 土木学会コンクリート委員会：コンクリート技術シリーズ 62 コンクリートの環境負荷評価(その 2)，土木学会，2006.9
- 2) 魚本健人，小林一輔：高炉スラグ・排煙脱硫石こう系セメントを用いたコンクリートの圧縮強度，土木学会論文報告集，Vol.32，pp125-138，1980.10
- 3) 和地正浩，米澤敏男，三井健郎，井上和政：高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの性質，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.485-490，2010.6
- 4) 大友健，横井謙二，松岡康訓：混和材料を大量に添加した低発熱コンクリートの温度ひびわれ抑制効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.16，No.1，pp.1323-1328，1994.6
- 5) 齋藤賢，藤原浩已，丸岡正知，小倉恵里香：クリンカーフリーコンクリートの基礎性状に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.497-502，2010.6
- 6) 上原元樹，東原実，横川勝則：ジオポリマー法による環境負荷低減 PC まくら木の作成，土木学会第 64 回年次学術講演会公演概要集，V-369，pp.735-736，2009.9
- 7) 武田均，岡本礼子，宮原茂禎，丸屋剛：高炉スラグ微粉末の硬化性状に及ぼす各種アルカリ刺激剤の効果，第 66 回土木学会年次学術講演会概要集 V-502，pp.1003-1004，2011.9
- 8) 岡本礼子，武田均，宮原茂禎，丸屋剛：高炉スラグ微粉末を結合材とした環境配慮型コンクリートの強度特性および耐久性，第 66 回土木学会年次学術講演会概要集，V-502，pp.1005-1006，2011.9
- 9) 日本コンクリート工学協会 石灰石微粉末研究委員会：石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム委員会報告書・論文集，1998.5
- 10) 戒能一成：産業連関表・鉱工業統計を用いた石灰石起源 CO₂ 排出などの評価・検証，RIETI Discussion Paper Series 10-J-026，2010.4
- 11) 日本コンクリート工学協会 超流動コンクリート研究委員会：超流動コンクリート研究委員会報告書(II)，1993.5
- 12) 土木学会 コンクリート委員会：コンクリート標準示方書設計編，土木学会，2007.3