

論文 高硫酸塩スラグセメントコンクリートの長期性状について

宮澤 祐介^{*1}・横室 隆^{*2}・吉葉 光雄^{*3}

要旨:本研究は、高硫酸塩スラグセメントを用いたコンクリートの養生条件を変化させた長期性状について、物性および化学分析から検討した。その結果、高硫酸塩スラグセメントを用いたコンクリートの圧縮強度・静弾性係数およびポアソン比は、長期間にわたり増進する。これは、いずれの養生条件においてもエトリンガイトの生成物が確認されているため、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べて長期にわたり強度が増進することが明らかとなった。

キーワード: 高硫酸塩スラグセメント, 高炉スラグ微粉末, 圧縮強度, 長さ変化率, 化学分析

1. はじめに

近年、地球温暖化防止の機運が高まる中、その原因とされるCO₂による温室効果ガス排出量の削減は急務となっている。我が国のCO₂の排出量は、年間12億万t程度であり年々増加傾向にある。セメント産業から排出されるCO₂は、総排出量の約4%を占めており、セメントを1t製造するに当たり、約0.8tのCO₂を排出していると言われている¹⁾。この原因はセメント製造のための原料である石灰石の焼成や、製造のための燃料である石油や石炭によるものである。

本研究は、我が国で発生する産業副産物のうち年間2,000万t程度と多量に副産される高炉スラグに着目し、スラグの有効利用を図る目的で実施した。

この高炉スラグは、CO₂排出量の削減および環境負荷の低減など環境問題に期待されているものである。

高炉スラグを高含有したコンクリートの研究^{2),3)}では、高硫酸塩スラグセメントとして、実際のコンクリート構造物等に使用できるかを検討している。筆者らは、これまでに高硫酸塩スラグセメントモルタルの基礎物性や調合および比表面積などについて報告してきた⁴⁾。さらには、これらの結果をもとに、高硫酸塩ス

ラグセメントを用いたコンクリートの基礎的性状についても検討している⁵⁾。

本研究は、高硫酸塩スラグセメントを基礎や地中梁などの地下躯体のコンクリート構造物、さらには、CO₂の影響を受けにくい箇所に使用できるものと考え、土の中に養生（以下土中養生と略す）した高硫酸塩スラグセメントコンクリートの長期性状について物性および化学分析などから検討したものである。

2. 高硫酸塩スラグセメント

高硫酸塩スラグセメントとは、水砕スラグを80%以上含み、刺激剤としてせっこうをSO₃として3%以上、さらにポルトランドセメントクリンカや水酸化カルシウムのようなアルカリ性を与える物質を4%以下として、きわめて微細に粉碎して造られるセメントとして知られている。このセメントは、硫酸塩や海水に対する化学抵抗性に優れており、コンクリート硬化時の水和熱も低く、長期強度も高いことなどが挙げられる。

また、高炉スラグを多量に使用しているため、初期強度が小さく、中性化速度も早いなどの問題点が指摘されている。

表-1 使用材料および品質

使用材料 (記号)	種類	品質
セメント (C)	普通ポルトランドセメント	密度 3.15g/cm ³ , 比表面積 3,390cm ² /g
高炉スラグ微粉末 (BF)	高炉スラグ微粉末 10000	密度 2.92g/cm ³ , 比表面積 11,060cm ² /g, 平均粒径 4.0μm
せっこう (Gy)	無水せっこう	密度 2.92g/cm ³ , 比表面積 4,800cm ² /g, 平均粒径 5.3μm, CaSO ₄ 97.4%
細骨材 (S)	鬼怒川産砂	表乾密度 2.56g/cm ³ , 吸水率 1.4%, f.m. 2.7
粗骨材 (G)	鬼怒川産砂利	表乾密度 2.61g/cm ³ , 吸水率 2.1%, Gmax 25mm
水 (W)	上水道水	—
化学混和剤	リグニンスルホン酸系 AE 減水剤	塩化物イオン量 0.065%, 全アルカリ量 0.9%

*1 足利工業大学 工学部創生工学科 建築・社会基盤学系 非常勤講師 (正会員)

*2 足利工業大学 工学部創生工学科 建築・社会基盤学系 教授 博士(工学) (正会員)

*3 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター 化学・資源チーム 主任研究員

3. 実験概要

3.1 使用材料

本実験で使用した材料および品質を表-1に示す。また、高炉スラグ微粉末の化学成分を表-2に示す。

3.2 高硫酸塩スラグセメントの混合割合

高炉スラグを高含有したコンクリートについて検討した論文として、長尾²⁾らの報告がある。また、これまでに筆者らは、高硫酸塩スラグセメントの混合割合について圧縮強度から検討してきた⁴⁾。

その結果、本研究では高硫酸塩スラグセメントの3成分の混合割合を以下の調合で実験することとした。

C : BF : Gy = 0.05 : 0.80 : 0.15 (質量比)

3.3 実験に供したコンクリート

コンクリートは材齢28日で圧縮強度24N/mm²を超える強度を目標とした。そのため、試し練りによって調合を定めた。なお、水結合材比(W/(C+BF))は、普通ポルトランドセメントコンクリート(以下Nと略す)では50%、高硫酸塩スラグセメントコンクリート(以下Sと略す)では54%とした。スランブは18±2.5cm、空気量は4.0±1.0%を目標とした。

なお、これら実際に得られたコンクリートの調合を表-3に示す。

3.4 コンクリートの練混ぜ

コンクリートの練混ぜは、容量100ℓの一軸強制ミキサに細骨材、粗骨材、結合材としてのセメント、高炉スラグ微粉末、無水せっこうの順に投入し、1分間空練りし、そこに水とAE減水剤標準形を加えて合計3分間練り混ぜた。

3.5 土中養生したコンクリート

土中養生したコンクリートは、コア強度試験用として80×80×80cmおよび60×60×60cmの供試体、圧縮強度用として10φ×20cm、長さ変化用として10×10×40cmの各供試体を作製した。

なお、前養生は、コア強度試験用のものは、コンクリート打設後、材齢28日まで屋内養生した。その後、試験材齢まで図-1に示すような、土の中に養生した。その他の供試体は、コンクリート打設後、材齢7日ま

表-2 高炉スラグ微粉末の化学成分

高炉スラグ微粉末の化学成分(%)		
ig.loss	0.55	3.0以下
insol	0.64	—
SiO ₂	32.7	—
Al ₂ O ₃	13.4	—
Fe ₂ O ₃	0.5	—
CaO	41.6	—
MgO	6.9	10以下 ¹⁾
SO ₃	0.34	4.0以下 ¹⁾
Cl	0.0003	0.02以下 ¹⁾

1) JIS A 6206の規定

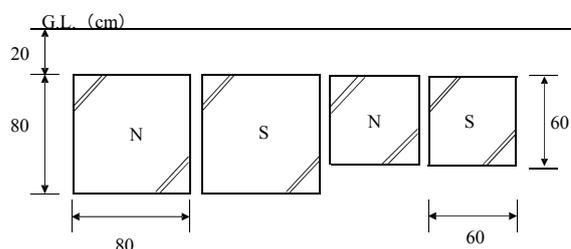


図-1 土中養生したコンクリート供試体の状況

で20℃水中養生した後、材齢28日まで20℃・90%R.H.の恒温恒湿室にて封かん養生した後、同様に土の中に養生した。また、土中養生の環境は、平均外気温が14.8℃(-4.1~36.4℃)、年間降水量は、1011mm、土中の平均含水率は19.8%(18.7~20.9%)である。

3.6 実験項目および試験方法

(1) フレッシュコンクリートの試験方法

1) スランブ

スランブ試験は、JIS A 1101(コンクリートのスランブ試験)によった。

2) 空気量

空気量試験は、JIS A 1128(フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法)によった。

3) コンクリートの練上がり温度

コンクリートの練上がり温度は、棒状温度計を用い

表-3 コンクリートの調合とフレッシュ性状

コンクリートの種類	W/(C+BF) (%)	スランブ (cm)	空気量 (%)	細骨材率 (%)	単位水量 (kg/m ³)	結合材 (kg/m ³)			コンクリート温度 (℃)	最終ブリーディング量 (cm ³ /cm ²)	凝結 (h-m)		ワーカビリティ
						C	BF	Gy			始発	終結	
N	50	19.5	4.1	37.3	162	324.0	—	—	13.5	0.26	8-10	12-10	良
S	54	19.5	4.1	37.3	162	16.2	240.1	45.1	12.3	0.00	10-50	14-50	良

て測定した。

4) ワーカビリティ

ワーカビリティについては、スランブ試験の際、スランブしたコンクリートの形状や、くずれ方などから目視によって判断した。

5) ブリーディング量

ブリーディング量試験は、JIS A 1123 (コンクリートのブリーディング試験方法) によった。

6) 凝結

凝結試験は、ASTM C 403 (Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance) によった。

(2) 硬化コンクリートの試験方法

1) 圧縮強度・静弾性係数およびポアソン比

圧縮強度の供試体は、JIS A 1132 (コンクリートの強度試験用供試体の作り方) によった。10φ×20cm の供試体を作製した。なお、圧縮強度試験は JIS A 1108 (コンクリートの圧縮強度試験方法) により、強度試験をおこなった。なお、材齢は、7日、28日、91日、1年、3年、5年および10年で試験した。

また、圧縮強度時にコンプレッソメータを用いて、ひずみを測定し、最大荷重の1/3のヤング係数およびポアソン比を求めた。

2) コア強度

コア強度試験は、土中養生した80×80×80cm および60×60×60cm の供試体から、コア採取機を用いて10φのコアを抜き取り、JIS A 1107 (コンクリートからの採取方法及び圧縮強度試験方法) により強度試験をおこなった。なお、材齢は、1年、3年、5年および10年で試験した。

3) 長さ変化

長さ変化試験は、10×10×40cm の供試体を用い20℃水中養生、土中養生したものを JIS A 1129 に定められているコンパレータ法により測定した。なお、基長は材齢28日とし、養生期間10年までの長さ変化を測定した。

また、参考のため JIS A 1129-1 (モルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法) により20℃・60% R.H. の恒温恒湿室に放置した長さ変化についても測定した。

なお、基長は材齢7日とし、乾燥期間10年までの長さ変化を測定した。

4) 中性化深さおよび鉄筋の発錆

中性化深さおよび鉄筋の発錆試験は、10×10×40cm の供試体を用い、供試体の中心に10φの磨き鉄筋を配筋し、屋外自然暴露した材齢1年、3年、5年および10年の中性化深さと鉄筋の発錆について試験した。

なお、中性化深さの測定は、長て方向に10cm厚に切断し、その断面にフェノールフタレイナルコール

溶液(1%)を噴霧し、両側面計20ヶ所をノギスを用いて測定し、平均中性化深さを求めた。

また、鉄筋の発錆については、この供試体からコンクリートを研り、鉄筋を取り出し錆を肉眼で観察した。

(3) 化学分析

材齢10年における生成物の確認と微細組織の観察をするため、以下の項目の化学分析を行った。

1) X線回折(XRD)

X線回折試験は、粉末X線回折法により、マック・サイエンス製 MXP-3A を用い生成物の確認をした。

2) 走査型電子顕微鏡(SEM)

走査型電子顕微鏡による表面観察は、日本電子製 JSM-6510LA を用い、微細組織の観察をおこなった。

なお、1)～2)の試料調整については、サンプリング直後アセトンに浸せきして反応を停止した試料を溶液から取り出し、2mm以下の大きさに圧縮粉碎し、デシケータに入れ、真空ポンプを接続し1時間以上吸引してから実施した。

4. 実験結果と考察

4.1 フレッシュコンクリートの性状

フレッシュコンクリートの実験結果を表-3に示し、以下に検討する。

(1) ワーカビリティ

ワーカビリティは、スランブ試験の際に目視で観察したが、いずれのコンクリートとも化学混和剤を用いて調整しているため、高炉スラグ微粉末が増加しても問題はなく、全て良好であった。

(2) ブリーディング量

最終ブリーディング量は、Nが0.26cm³/cm²に対して、Sは高比表面積の高炉スラグ微粉末とせつこうを用いたためか、最終ブリーディング量は認められない。なお、Nの最終ブリーディング量は、JASS5の目標値0.50cm³/cm²以下となっている。

(3) 凝結

凝結は、始発・終結時間ともSのほうがNより2時間40分遅くなっている。これは、高炉スラグ微粉末が多量に含まれているため、始発・終結ともに長くなったものと考えられる。

4.2 硬化コンクリートの性状

(1) 圧縮強度

1) 20℃水中養生

20℃水中養生した円柱供試体の圧縮強度結果を図-2に示す。圧縮強度は材齢の経過に伴ない、いずれのセメントとも強度が増進しているが、NよりSのほうが大きい値となっている。

ここで、Nに対するSの圧縮強度比を算出すると、

材齢 7 日では 1.02 倍、材齢 28 日では 1.07 倍、材齢 91 日では 1.02 倍、材齢 1 年では 1.09 倍、材齢 3 年では 1.09 倍、材齢 5 年では 1.13 倍、材齢 10 年では 1.18 倍となり、材齢の経過とともに N に対する S の圧縮強度比も大きな値となっている。

2) 土中養生

土中養生した円柱供試体とコア供試体の圧縮強度の結果を図-3 に示す。圧縮強度は材齢の経過に伴ない、いずれのセメントとも強度が増進しているが、N より S のほうが大きい値となっている。

同様に N に対する S の圧縮強度比を算出すると、円柱供試体の材齢 1 年では 1.03 倍、材齢 3 年では 1.08 倍、材齢 5 年では 1.08 倍、材齢 10 年では 1.14 倍となる。コア供試体 (80×80×80cm) の材齢 1 年では 1.13 倍、材齢 3 年では 1.11 倍、材齢 5 年では 1.15 倍、材齢 10 年では 1.17 倍となる。また、コア供試体 (60×60×60cm) の材齢 1 年では 1.07 倍、材齢 3 年では 1.18 倍、材齢 5 年では 1.17 倍、材齢 10 年では 1.20 倍となり、材齢の経過とともに N に対する S の圧縮強度比も大きな値となっている。

従って、いずれの養生においても S の値が大きくなっている。この理由としては、4.2 (5) 項に後述する通り、化学分析の結果からエトリングが確認されたため、長期間にわたり圧縮強度が増進したものと考える。

(2) 静弾性係数およびポアソン比

圧縮強度と静弾性係数の関係を図-4 に示す。また、圧縮強度とポアソン比の関係を図-5 に示す。N, S コンクリートの静弾性係数は、図-4 に示した通り、日本建築学会の「鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説」に示されている式をいずれのコンクリートとも上回っている。

一般にコンクリートの静弾性係数はコンクリートの圧縮強度および使用する粗骨材ならびに混和材の種類に影響され、強度が高いほど静弾性係数は大きな値を示すと考えられている。本実験での静弾性係数は 22.0 ~ 30.9kN/mm² の範囲にあり、圧縮強度が高いほど静弾性係数は大きな値となっている。

次に、各種コンクリートのポアソン比の値は 0.11 ~ 0.21 の範囲 (図-5 参照) にあり、材齢の経過に伴ない圧縮強度と同様に、強度が高いものほどポアソン比も大きな値を示している。従って、ポアソン比も S のほうが高い値となっている。

(3) 長さ変化率

20℃水中養生した供試体の長さ変化率の測定結果を図-6 に示す。材齢 10 年の膨張率は、N で 4.2×10⁻⁴、S で 4.9×10⁻⁴ となっており、若干 S のほうが大きな値を

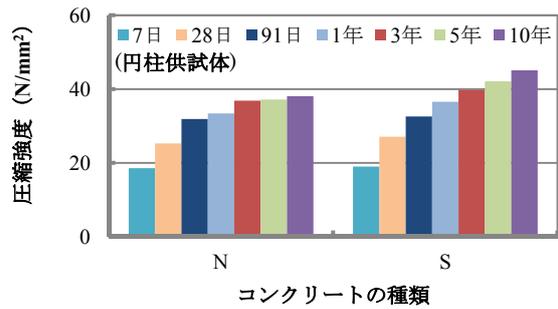


図-2 20℃水中養生した圧縮強度

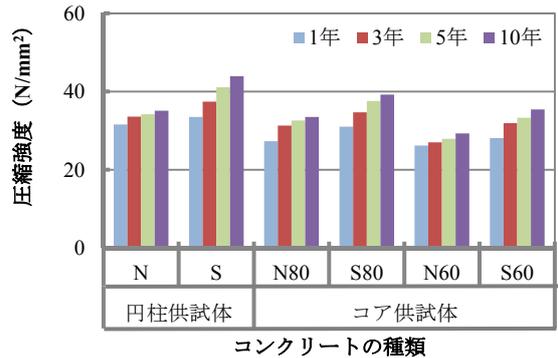


図-3 土中養生した圧縮強度

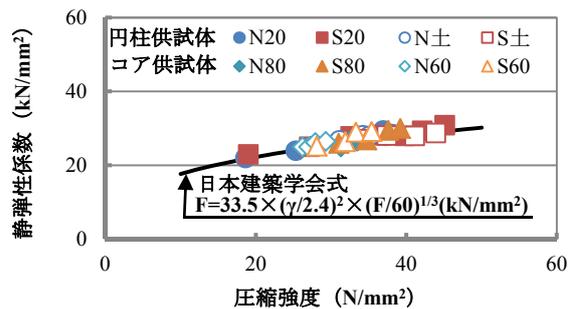


図-4 圧縮強度と静弾性係数の関係

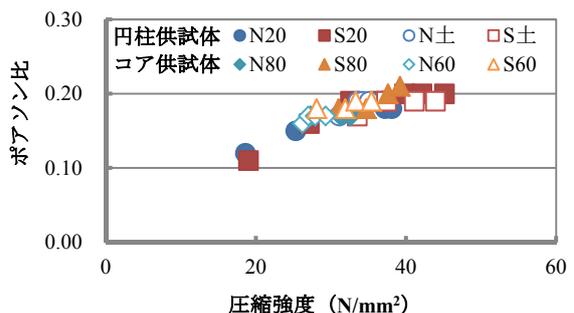


図-5 圧縮強度とポアソン比の関係

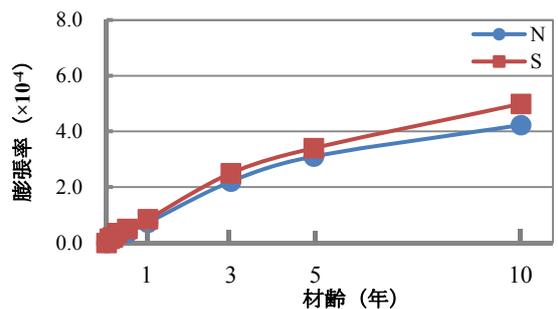


図-6 20℃水中養生における長さ変化

示している。

土中養生した供試体の長さ変化率の測定結果を図-7に示す。材齢10年の膨張率は、Nで 1.9×10^{-4} 、Sで 2.3×10^{-4} となっており、若干Sのほうが大きな値を示している。

従って、いずれの養生においても、Sの膨張率は大きくなるが、その差は小さい。

また、JIS法により測定した長さ変化率を図-8に示す。材齢10年では、Nで 8.1×10^{-4} 、Sで 8.7×10^{-4} となり、若干Sのほうが大きな値を示している。

この理由としては、高比表面積 $10,000\text{cm}^2/\text{g}$ の高炉スラグ微粉末を多量に使用しているため、収縮が大きくなったものと考えられる。

(4) 中性化深さおよび鉄筋の発錆

中性化深さの結果を図-9に示す。屋外自然暴露した材齢10年の平均中性化深さをみるとNは5.1mm、Sは16.8mmとなっている。これは高炉スラグ微粉末を多量に使用しているため、Sの中性化が早く進行したものと考えられる。また、土中養生した材齢10年の平均中性化深さをみるとNは0.4mm、Sは2.5mmとなっている。Nに比べてSのほうが大きくなっているが、その差は小さい。

また、屋外自然暴露した材齢10年における鉄筋の発錆について肉眼で観察した結果、Nでは確認されていないが、Sではわずかに錆が認められた。

(5) 化学分析

1) X線回折(XRD)

X線回折の測定結果を図-10に示す。この図のNの回折パターンをみると、モノサルフェートの回折線が認められた。さらに、細骨材および粗骨材に由来する SiO_2 の回折線が認められている。また、Sの回折パターンをみると、細骨材および粗骨材に由来する SiO_2 以外にエトリンガイトの回折線が認められた。

そこで、確認されたSのエトリンガイトの回折線($2\theta = 9.09^\circ$ 付近)のピーク強度(Intensity)から、養生条件について考察すると、 20°C 水中養生(ピーク強度90) > 土中養生(同77) > コア80cm(同61) > コア60cm(同43)となる。このことから、エトリンガイトのピーク強度と圧縮強度に相関があるものと思われる。

なお、N、Sともに、せつこうのピークは確認されていない。

2) 走査型電子顕微鏡(SEM)

各試料について生成物の微細組織の観察を目的とした生成物のSEM像を写真-1(a)、(b)に示す。この写真-1(a)のNをみると、いずれの養生条件においても、特定の結晶は確認されていない。しかし、写真-1

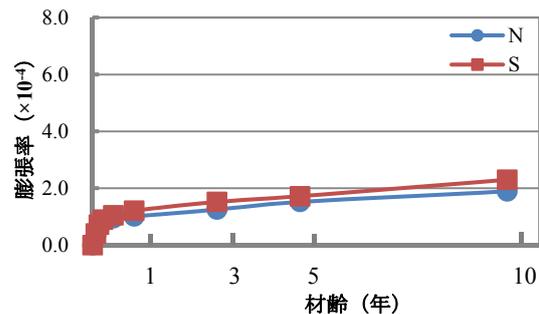


図-7 土中養生における長さ変化

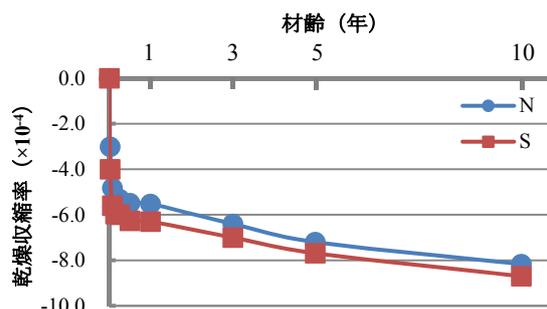


図-8 JIS法における長さ変化

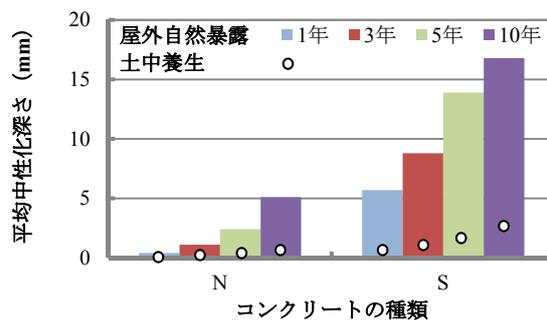


図-9 中性化深さ

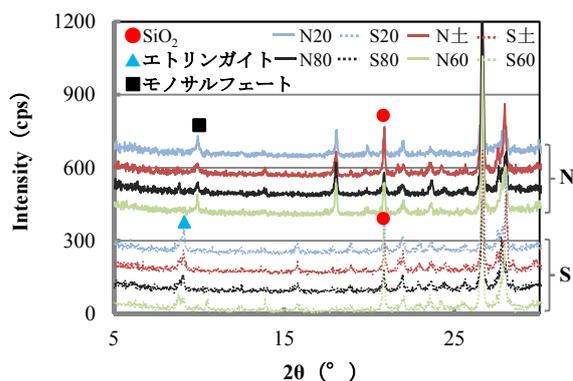
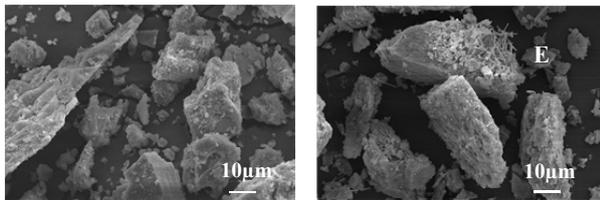


図-10 X線回折(XRD)による回折パターン

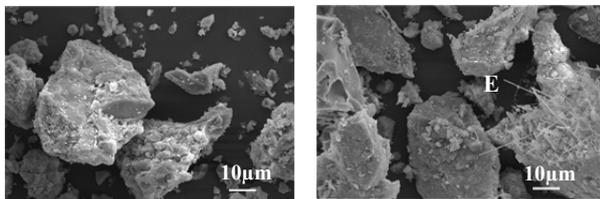
(b)のSみると、 20°C 水中養生、土中養生およびコア供試体のいずれの養生においても、エトリンガイト(E)の針状結晶が確認された。そこで、このエトリンガイトの幅および長さを測定したところ、S20の生成物の幅は $1\sim 3\mu\text{m}$ 、長さ $20\sim 25\mu\text{m}$ 、同様に、S土の

幅は1~3 μm 、長さ10~30 μm 、S80の幅は1~3 μm 、長さ5~10 μm 、S60の幅は1~3 μm 、長さ5~10 μm となった。

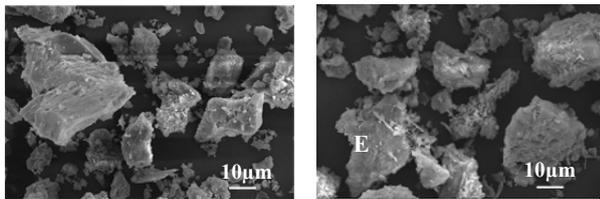
従って、XRDおよびSEMの観察結果から、いずれの養生条件においてもSのものは、エトリングaitが確認されているため、長期にわたり圧縮強度が増進したものと考える。



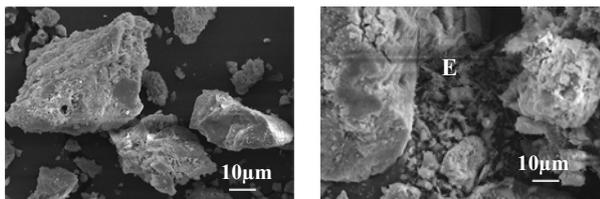
円柱供試体(N20) 円柱供試体(S20)
20°C水中養生



円柱供試体(N土) 円柱供試体(S土)
土中養生



コア供試体 80cm(N80) コア供試体 80cm(S80)
土中養生



コア供試体 60cm(N60) コア供試体 60cm(S60)
(a) N (b) S
土中養生
(倍率 1000倍)

写真-1 硬化体の電子顕微鏡(SEM)撮影画像

5. 結論

高硫酸塩スラグセメントを用いたコンクリートの養生条件を変化させた長期性状について、物性および化学分析から検討した結果、次のことがいえる。

- (1) 高硫酸塩スラグセメントの圧縮強度は、20°C水中養生および土中養生ともに高くなる。
- (2) 高硫酸塩スラグセメントの長さ変化率は、20°C水中養生および土中養生では同程度である。
- (3) 高硫酸塩スラグセメントの中酸化深さは、土中養生では普通ポルトランドセメントに比べて大きくなるが、その差は小さい。
- (4) 高硫酸塩スラグセメントの化学分析から、エトリングaitの生成物が確認されていることから、さらなる強度増進が期待できる。

参考文献

- 1) 樋口雅也, 落合研至: コンクリートの環境負荷評価における環境要因に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.2, pp.1531-1542, 2002.7
- 2) 長尾之彦, 近田孝夫, 富沢年道: 35年暴露したスラグ高含有セメントコンクリートの性状, コンクリート工学年次論文集, 12-1, pp.633-638, 1990.8
- 3) 山内俊吉, 近藤連一, 中島節治: 高硫酸塩スラグセメントの構成成分の粉末度がその性能におよぼす影響, 窯協 66, pp.77-82, 1958
- 4) 横室 隆, 宮澤祐介: 高硫酸塩スラグセメントモルタルの基礎的性状について, 硫酸と工業, Vol.64.No.10, pp.1-6, 2011.10
- 5) 宮澤祐介, 横室 隆, 鯉渕 清: 高硫酸塩スラグセメントを用いたコンクリートの基礎性状について, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.64-69, 2012.7