

論文 高炉スラグ微粉末及びフライアッシュを混和したセメント硬化体の材料物性・塩分浸透性状の経時変化に関する検討

小柳 翔平*1・高橋 佑弥*2・石田 哲也*3

要旨: 高炉スラグ微粉末, フライアッシュ及びそれらを併用したセメント硬化体を用い, 塩水浸せき試験による塩分分布を精緻に分析すると共に, 圧縮強度や空隙率測定結果を用いて, 混和材の使用が塩分遮蔽性能に及ぼす影響を検討した。混和材を併用した場合に塩分浸透性状は W/B の影響を受けにくく養生条件の影響を大きく受けること, 高炉スラグ微粉末及びフライアッシュを単独で用いた場合に低 W/B で塩分浸透が停滞し得ることを示した。また, 見掛けの拡散係数と圧縮強度の関係を整理することで, 塩分遮蔽性能は強度のみでは評価できず, 浸せき期間や結合材種類により両者の関係が大きく変わることを示した。

キーワード: 塩化物イオン, 高炉スラグ微粉末, フライアッシュ, 三成分系セメント, 見掛けの拡散係数

1. はじめに

近年, 震災復興に関わる構造物などをはじめとして, 高耐久なコンクリートが求められる場面は極めて多い。需要増加による良質な骨材の不足や厳しい施工・供用環境の中でコンクリートの要求性能を満たすために, 材料や施工についての高度な技術的配慮が求められている。これら技術的要請への方策の一つとして, 高炉スラグ微粉末(以下, BFS とする)やフライアッシュ(以下, FA とする)等の混和材の使用が挙げられる。混和材を用いたコンクリートに関しては, 高い塩分遮蔽性能があると数多く報告されており^{例えば 1)}など, 近年には, 材齢が経過しても塩分の分布が変化しない²⁾等, その特徴的な塩分遮蔽性能についても報告がされている。しかし, それら混和材の使用による塩分遮蔽性能の特徴的な変化と, 強度などの種々の物性変化との関係については十分に明らかではない。また, BFS と FA を併用した三成分系セメントは各々の利点を併せ持つ材料として期待され得るが, 塩分浸透性状に着目した精緻な検討は未だ不十分である。

以上より, 本研究は, 混和材の戦略的有効利用に向けて, 混和材を用いたセメント硬化体の塩分浸透性状を種々の物性変化との関係のもとに明らかにすることを目的とした。BFS, FA をそれぞれ個別に, もしくは併用して供試体を作製し, 塩水浸せき試験を行った。複数の材齢で塩分分布を詳細に検討すると共に, 圧縮強度, 空隙率といった種々の指標の測定を行うことで, 塩分遮蔽性能に及ぼす諸要因の影響を検討した。

2. 実験概要

複数の結合材種類で供試体を作製し, 圧縮強度試験,

空隙率測定試験, 塩水浸せき試験を行った。結合材種類は普通ポルトランドセメント(以下, OPC とする)を用いた N シリーズ, OPC に BFS を混和した NB シリーズ, FA を混和した NF シリーズ, BFS と FA を併用した NBF シリーズの 4 種類とした。本研究で使用した材料の物性値を表-1 に示す。なお, 実験によって異なる OPC を用いる場合があるが, それら成分に大きな差はなく, 用いる OPC の違いによる結果の差異は小さいと考える。

2.1 圧縮強度試験

φ5cm×10cm の円柱モルタル供試体を作製し, 圧縮強度試験に供した。供試体の配合を表-2 に示す。N, NB シリーズは水結合材比(以下, W/B とする)を 20%, 30%, 40%, 50% の 4 水準とし, 材料として表-1 中 OPC-1 及び砕砂-1 を用いた。NF, NBF シリーズは W/B を 40% と 55% の 2 水準とし, それぞれ, FA をセメント質量の 15% 置換した供試体(シリーズ名末尾に-I と記載)及び砂質量の 15% を置換した供試体(シリーズ名末尾に-O と記載)を用意した。材料としては表-1 中 OPC-2 及び砕砂-2 を用いた。単位体積中のセメントペースト体積をほぼ一定に保つために, FA 混和前の細骨材の体積を一定とした。供試体は, 材齢 1 日で脱型後, 測定材齢まで水中養生とし, 材齢 3 日, 7 日, 28 日, 91 日で圧縮強度を測定した。

2.2 空隙率測定試験

セメントペースト供試体を作製し, 空隙率測定試験に供した。W/B は 40% と 55% の 2 水準とし, 材料は表-1 中 OPC-3 を用いた。φ5cm×10cm の円柱供試体を作製し, 材齢 1 日で脱型後, 2cm 厚さに湿式切断し, 20°C の水中で保管した。所定の材齢(1 日, 7 日, 14 日, 28 日)で取り出し, 24 時間真空飽和处理を行った。その後, 供試体

*1 東京大学大学院 工学系研究科 社会基盤学専攻 (学生会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科 社会基盤学専攻 助教 博士(工学) (正会員)

*3 東京大学大学院 工学系研究科 社会基盤学専攻 教授 博士(工学) (正会員)

表-1 材料物性値

| | | | |
|-------|--|-------|--|
| OPC-1 | 密度 3.15[g/cm ³], 比表面積 3400[cm ² /g] | OPC-2 | 密度 3.13[g/cm ³], 比表面積 3320[cm ² /g] |
| OPC-3 | 密度 3.16[g/cm ³], 比表面積 3310[cm ² /g] | — | — |
| BFS | 密度 2.88[g/cm ³], 比表面積 4430[cm ² /g] | FA | 密度 2.23[g/cm ³], 比表面積 3940[cm ² /g] |
| 砕砂-1 | 絶乾密度 2.60[g/cm ³], 吸水率 1.28% | 砕砂-2 | 絶乾密度 2.53[g/cm ³], 吸水率 2.29% |

表-2 圧縮強度試験・塩水浸せき試験用のモルタル供試体の配合・実験水準

| 記号 | W/B (%) | 単位体積質量(kg/m ³) | | | | | SP/B* ¹ (%) | 水中養生期間 | | | 測定浸せき期間 | | |
|---------|---------|----------------------------|------|-----|-----|------|------------------------|--------|------|---------|---------|-----------------|-----|
| | | W | C | BFS | FA | S | | 28 日 | 91 日 | 28 日→乾燥 | 3 ヶ月 | 1 年 | 2 年 |
| N20 | 20 | 233 | 1165 | - | - | 1000 | 3.5 | ○ | - | - | ○ | ○ | ○ |
| N30 | 30 | 293 | 976 | - | - | 1000 | 3.0 | ○ | - | - | ○ | ○ | ○ |
| N40 | 40 | 336 | 840 | - | - | 1000 | 0.0 | ○ | - | - | ○ | ○ | ○ |
| N50 | 50 | 369 | 737 | - | - | 1000 | 0.0 | ○ | - | - | ○ | ○ | ○ |
| NB20 | 20 | 227 | 682 | 455 | - | 1000 | 3.0 | ○ | - | - | - | ○ | ○ |
| NB30 | 30 | 287 | 574 | 383 | - | 1000 | 0.0 | ○ | - | - | - | ○ | ○ |
| NB40 | 40 | 330 | 495 | 330 | - | 1000 | 0.0 | ○ | - | - | - | ○ | ○ |
| NB50 | 50 | 363 | 436 | 290 | - | 1000 | 0.0 | ○ | - | - | - | ○ | ○ |
| NF34-O | 34 | 324 | 812 | - | 150 | 850 | 0.0 | ○ | ○ | - | ○ | ○* ² | - |
| NF40-I | 40 | 321 | 683 | - | 120 | 1000 | 0.0 | ○ | ○ | - | ○ | ○* ² | - |
| NF45-O | 45 | 369 | 672 | - | 150 | 850 | 0.0 | ○ | ○ | - | ○ | ○* ² | - |
| NF55-I | 55 | 367 | 567 | - | 100 | 1000 | 0.0 | ○ | ○ | - | ○ | ○* ² | - |
| NBF34-O | 34 | 320 | 480 | 320 | 150 | 850 | 0.0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○* ³ | - |
| NBF40-I | 40 | 317 | 404 | 269 | 119 | 1000 | 0.0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○* ³ | - |
| NBF45-O | 45 | 365 | 398 | 265 | 150 | 850 | 0.0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○* ³ | - |
| NBF55-I | 55 | 363 | 337 | 224 | 99 | 1000 | 0.0 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○* ³ | - |

*¹SP/B は高性能 AE 減水剤の添加量（結合材質量%）を示している。

*²NF シリーズの 1 年浸せき期間測定は 91 日間水中養生のみ行っている。

*³NBF シリーズの 1 年浸せき期間測定は 28 日間水中養生のみ行っている。

の飽和質量及び体積を測定し、加えて 105 °C で 24 時間炉乾燥させて絶乾質量を測定し、体積空隙率を算出した。

2.3 塩水浸せき試験

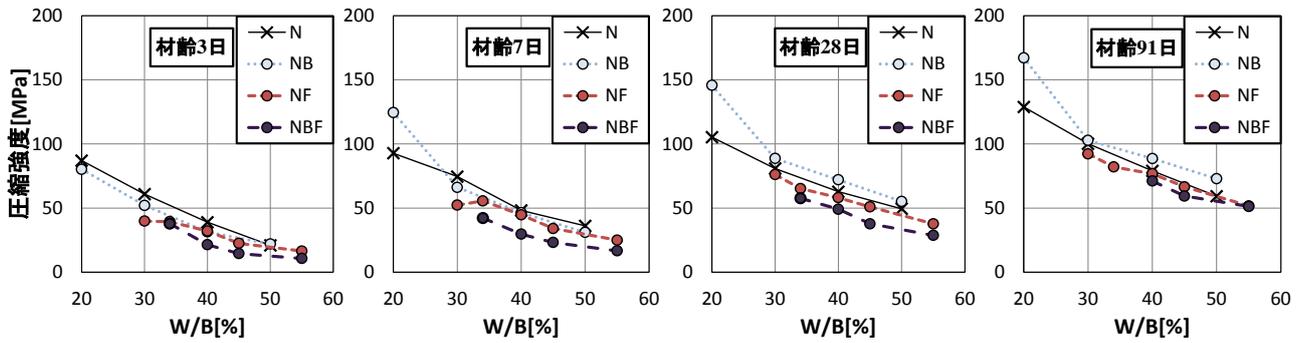
鋼製型枠を用いて 4×4×16cm の角柱モルタル供試体を作製した。供試体の配合、養生、測定材齢を表-2 に示す。配合は 2.1 節に示した圧縮強度試験の供試体と同一である。FA を混和した NF シリーズと NBF シリーズにおいては十分なポズラン反応を確保する意図で、91 日間水中養生を行う供試体を用意した。また、NBF シリーズにおいては供試体内の水分状態の影響を確認することを目的として、28 日間水中養生後に 28 日間 20°C、RH60% 環境で気中養生を行った供試体を用意した。表-2 に示す養生終了後、浸せき面を除く 5 面に対してエポキシ被覆を行った。供試体は 3%NaCl 水溶液中に垂直に設置し、下面から塩分を浸透させた。浸せき水の水位は供試体の浸せき面から 7cm で一定とした。所定の浸せき期間で供試体を取り出して、塩化物イオン分布を測定した。測定の際には、ディスクグラインダーを用いて、表層 0-5mm

は 1mm ごと、以降は 3mm ごとに研削して粉体を順次採取した後に、電位差滴定装置を用いてそれぞれ全塩分量を測定した。浸せき期間 3 ヶ月、1 年、2 年のうちそれぞれの供試体で表-2 に示す期間に測定を行った。

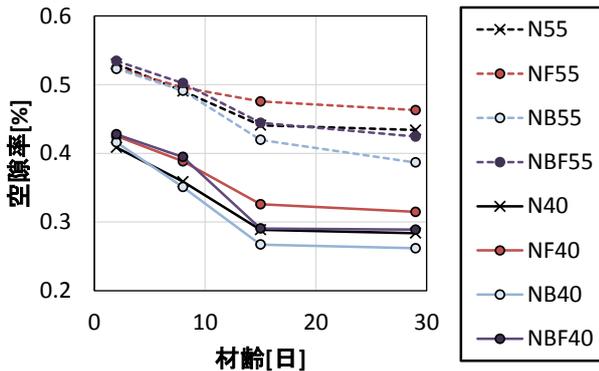
3. 試験結果及び考察

3.1 圧縮強度試験

図-1 に圧縮強度試験の結果を示す。材齢ごとに横軸を W/B として結果を整理し、結合材種類による結果の違いを比較した。結果より、3 日材齢では、N シリーズと比較して他のシリーズの強度は低い、NB シリーズは 7 日時点で N シリーズの強度に到達し、それ以降は N シリーズを上回っている。また NF シリーズは 91 日材齢において概ね N シリーズの強度に到達している。一方、NBF シリーズは 91 日材齢でも N シリーズと比較して強度が低い。強度発現の伸びが OPC 及び高炉セメントと比較してやや低いことは既往の研究と同様の傾向であり³⁾、BFS と FA を併用した場合、反応に使用できる Ca(OH)₂ 量が



図一 各材齢における圧縮強度試験結果



図二 空隙率測定試験結果

低減する為に FA の反応が十分に行われていない可能性がある。本試験では、FA を内割もしくは外割で添加することによるセメントペースト量の違いが圧縮強度に与える影響はほぼ見られなかった。

3.2 空隙率測定試験

図二に空隙率測定結果を示す。養生槽から取り出した後の24時間飽和处理中も水和は進むものと考え、計測結果は2日、8日、15日、29日の位置にプロットした。結果を見ると、NBシリーズは8日時点でNシリーズと同等の空隙率であり、以降は小さくなっている。NFシリーズは29日時点でも他のシリーズに比べて空隙率は大きい。これらNB及びNFシリーズの空隙率のNシリーズとの位置関係は、低い空隙率と高い強度が対応すると考えると、圧縮強度の推移と整合する。NBFシリーズの結果を見ると、7日時点では空隙率が大きいものの、14日時点ではNシリーズと同程度まで小さくなっている。しかし、図一に示したように圧縮強度は28日時点でも依然小さい。他の結合材種類とは挙動が異なり、三成分系セメントではBFSとFAが共存することで、水和物の生成過程や生成物の特性が異なる可能性がある。

3.3 塩化物イオン分布

(1) 混和材種類の影響

各材料・養生条件による塩分浸透性状の概要を示すとともにW/Bによる違いに着目するため、浸せき期間3ヶ月、1年における塩化物イオン分布を結合材および養生条件ごとに、それぞれ図三、図四に示す。結合材の

種類に着目して比較を行うと、NBシリーズ(図四(ii))の塩化物イオン分布は、全てのW/BでNシリーズ(図四(i))と比較して浸透深さが小さく、BFSの混和により高い塩分遮蔽性能を持つことが確認された。表層部の塩分量の増加は固定塩分量が多いこと、塩化物イオンの拡散速度が遅く表面付近に滞留しやすいことが原因であると考えられる。NBFシリーズ(図四(iii))の結果を見ると、NBシリーズ同様に浸透深さは小さく、非常に高い塩分遮蔽性能を持つことが分かるが、他のシリーズと異なり、W/Bによる差が極めて小さい。NFシリーズ(図三(ii))においては、28日水中養生を行った供試体ではNシリーズ(図三(i))と塩分浸透性状がほぼ変わらない結果となった。

(2) 養生期間及び種類による影響

NFシリーズにおいて91日水中養生を行ったもの(図三(iii))を28日水中養生を行ったもの(図三(ii))と比較すると、浸透深さが小さく、塩分遮蔽性能が向上している。養生期間を増やすことでFAのポズラン反応が十分に行われたものと考えられる。NBFシリーズ(図三(iv,v))も91日水中養生を行うことで塩分遮蔽性能の向上が見られるが、NFシリーズ程の大きな変化はない。これは、初期に既にBFSの反応により高い塩分遮蔽性能を持つこと、FAのみと比較してポズラン反応が遅延していることが考えられる。28日間水中養生後に28日間気中乾燥を設けたシリーズ(図三(vi))では、少量の塩分が深部まで浸透しているような塩化物イオン分布が得られた。乾燥後の移流による塩分浸透が卓越したものと考えられるが、数cmも連続した水の浸透経路があるかは議論の余地があり、乾燥期間中に供試体側面に微細ひび割れが発生し、連続した水の浸透経路が形成された可能性も考えられる。このように、FAを混和したセメントや三成分系セメントの塩分浸透性状は養生期間・方法の影響を大きく受ける結果となった。また、気中養生供試体で内部の気体の存在により塩水の侵入が阻害される可能性もあるが、本実験の範囲内ではその影響は明確には見られず、上述した他の要因の影響の方が支配的であった。

(3) 表層部における全塩分量の低下に関する考察

混和材を用いたシリーズにおいて塩化物イオン分布の

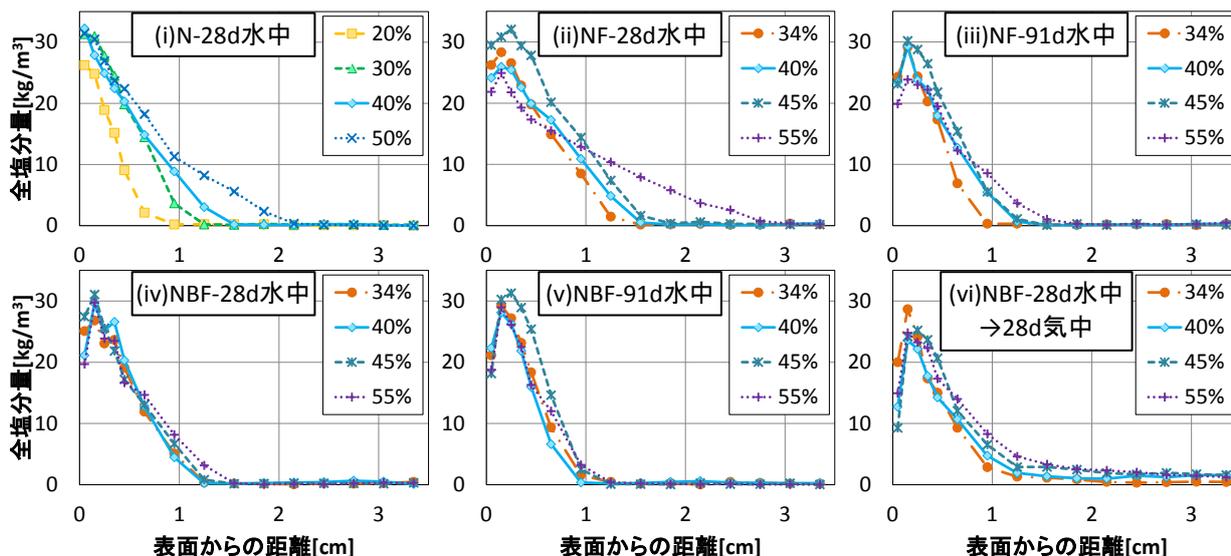


図-3 浸せき3ヶ月における塩化物イオン分布

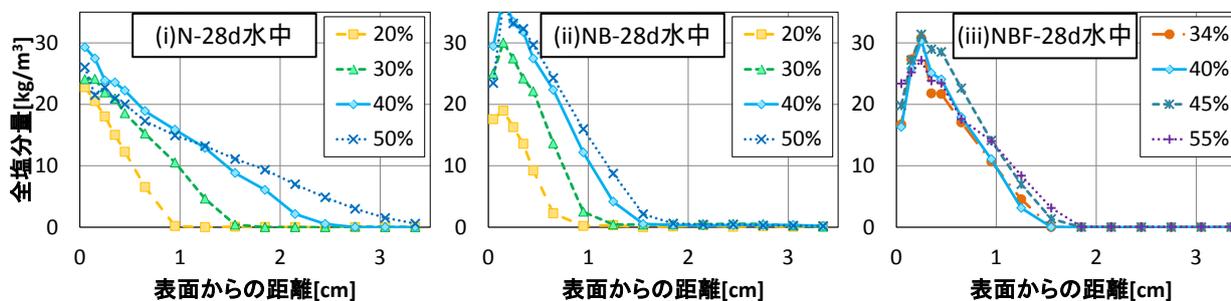


図-4 浸せき1年における塩化物イオン分布

極表層 1~2mm 部分に着目すると、塩分量が内部に比べて小さい。この極表層部の全塩分量低下の要因について検討するため、ガラス電極を用いて浸せき水の pH を測定した。表-3 に測定結果を示す。初期の塩化ナトリウム水溶液の pH 測定結果は 7.9 であり、供試体を浸せきすることで浸せき水の pH は上昇している。この結果より、表層部における全塩分量低下の原因として、表面からの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶脱により細孔溶液中の pH が低下して、フリーデル氏塩が分解したことが考えられる。

表層部における全塩分量の低下を詳細に見ると、浸せき期間が増えることでより大きく低下している(図-3(iv), 図-4(iii))。また、どの結合材種類においても W/B が低いほど表層部の全塩分量の低下の度合いは小さい。これは硬化体組織が密実になることで溶脱及びフリーデル氏塩の分解が起こりにくくなったためと考えられる。さらに、結合材種類で比較を行うと、全塩分量の低下は N, NF, NB, NBF シリーズの順に後者程大きい。NF シリーズでは FA のポゾラン反応により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費さ

れるため pH が低下しやすく、NB シリーズでは固定塩分量が多い為、逆にフリーデル氏塩の分解量も多いことが理由だと考えられる。そして、NBF シリーズではそれらの相乗効果により、著しく低下したと考えられる。

(4) 三成分系セメントに関する一考察

図-3(iv), 図-4(iii)等の NBF シリーズにおいて W/B による塩化物イオン分布の差があまり見られない。また、図-5 に第二著者らによる電気泳動試験の結果⁴⁾を示すが、実効拡散係数も W/B による差は他の結合材種類と比較して非常に小さい。これらの結果が示すように、NBF シリーズの塩分遮蔽性能は W/B の影響を受けにくい。しかし、図-2 の空隙率測定試験が示すように、NBF シリーズにおいても他の結合材種類同様に W/B40% と 55% の

表-3 浸せき水溶液の pH

| 浸せき水 | NF | NBF | NB |
|---------|-----|-----|------|
| 測定浸せき期間 | 1年 | 1年 | 2年 |
| pH | 9.2 | 9.2 | 11.2 |

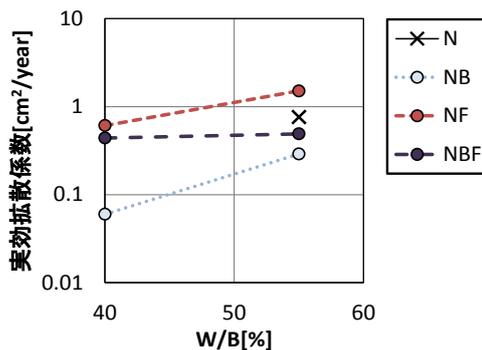


図-5 電気泳動試験結果⁴⁾

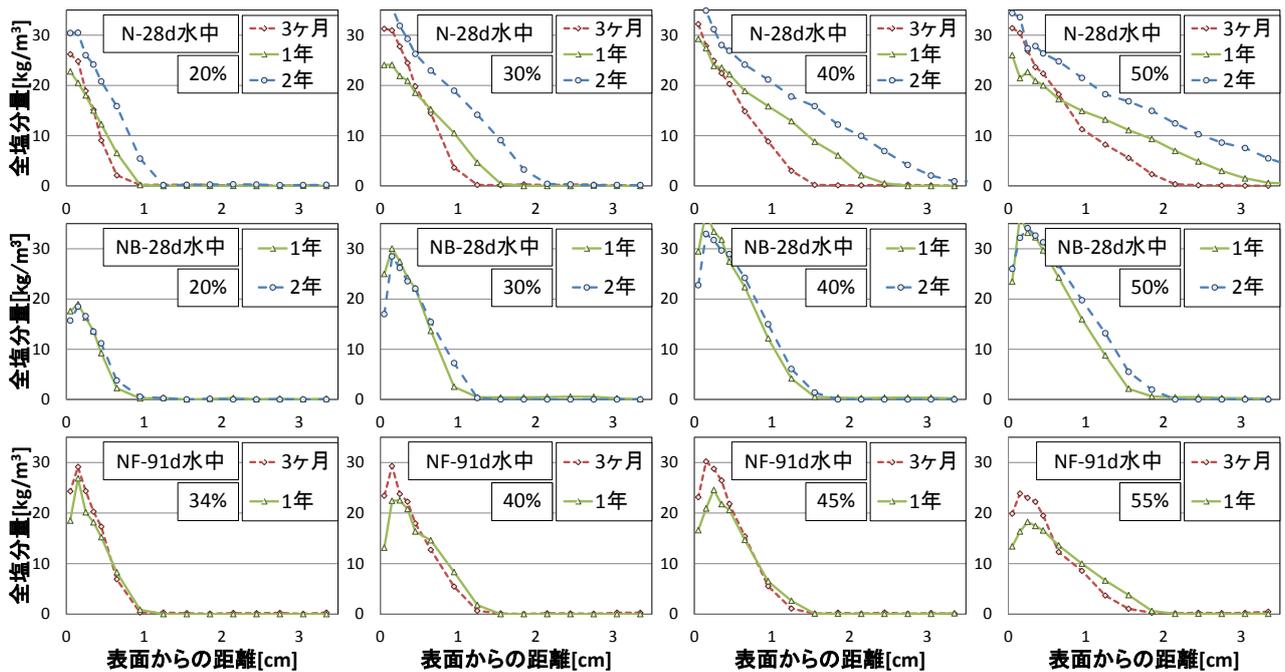


図-6 浸せき期間による塩化物イオン分布の変化

空隙率には大きな差がある。このことから、NBFシリーズの特徴的な塩分遮蔽性能は、少なくとも硬化体の緻密さのみから説明することは出来ず、既報⁹⁾でも検討されているように、屈曲度等の空隙の幾何構造や空隙表面の電気的性状の変化といった水和物の物理・化学的性状の違いによるものである可能性が高い。

3.4 浸せき期間による塩化物イオン分布の変化

図-6 に浸せき期間による塩化物イオン分布の変化を示す。Nシリーズは浸せき期間3ヶ月、1年、2年の結果を、NBシリーズは1年、2年の結果を、NFシリーズは3ヶ月、1年の結果を示している。Nシリーズを見ると、低いW/Bでは塩分浸透が抑えられ浸透深さは非常に小さいものの、浸せき期間が長くなると浸透量・塩分浸透深さ共に大きくなっている。一方、NB、NFシリーズを見ると、50%や55%といったW/Bの高いものを除き、ある程度低いW/Bでは浸せき期間が経過しても塩化物イオン分布はほぼ同じであり、塩分浸透がほぼ停止しているように見える。塩分浸透の停滞位置は、W/Bによって異なり、W/Bが高いものほど停滞深さも大きい。

NBFシリーズ((図-3(iv),(図-4(iii)))に着目すると、塩分浸透深さは非常に小さいものの、材齢の経過と共に塩分は浸透しており、NB、NFシリーズのような停滞現象は見られない。ただし、測定が浸せき3ヶ月および1年という比較的短期間の為、塩分が停滞する深さまで達していない可能性や、未だ水和が十分に進んでいない可能性がある。今後も継続的な調査・検討が必要である。

NFシリーズやNBシリーズで見られたような塩化物イオン浸透の停滞現象は、示方書⁹⁾の耐久設計における

塩害に対する照査で扱われているような簡易な拡散則では説明がつかない。中村ら⁷⁾はナノスケールの流路を有するガラス製チップを用いた実験より、空隙壁面のゼータ電位が負であり、かつ不飽和な状態であれば塩化物イオンの侵入が抑制される可能性について示している。また、酒井ら⁸⁾は透過の際に通らざるを得ない最小の空隙半径と空隙率の関係について導出しており、最小空隙径以上の空隙が16%程度以上ないと、物質は試料を透過しないと示している。本試験の結果は、上記検討および既往の推察⁹⁾に合致していると考えられ、BFS及びFAを混和したセメント硬化体の表面電位が負であり、低W/B供試体に関しては塩分透過に関わる最小空隙径が空隙壁面の電気的影響が支配的になる程度に小さかったために、壁面の電気的影響により塩化物イオンの侵入が抑制されて停滞現象が起こっているのではないと思われる。

3.5 見掛けの拡散係数と圧縮強度の関係

前節までに示した塩化物イオン分布に対して、見掛けの拡散係数を、見掛けの拡散係数と表面塩化物イオン濃度が一定とした条件下でのFickの拡散方程式の解析解を用いて重回帰分析を行って算出した。この際、極表層部で塩分量が小さくなっている場合には、当該プロットを除外した。図-8に、見掛けの拡散係数を、性能評価指標として多く用いられる圧縮強度との関係として整理した結果を示す。結果は混和材種類ごとに示し、比較として同一浸せき期間のNシリーズも掲載した。圧縮強度は浸せき開始時の値を用いた。

浸せき期間や結合材種類を区別せずに全プロット点を概観すると、相関は低い。これは、塩化物イオンの拡散

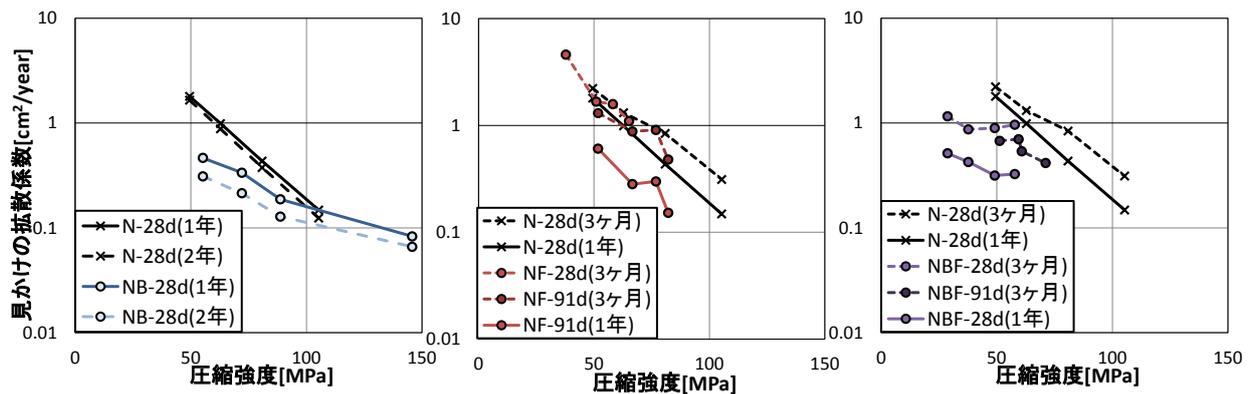


図-8 見掛けの拡散係数と圧縮強度の関係

が強度のみでは評価できないことを意味する。同一浸せき期間・結合材種類であれば、圧縮強度が高いほど見掛けの拡散係数は小さくなっており、両者の間には負の相関が見られる。しかし、圧縮強度の増加に対する見掛けの拡散係数の減少の度合いは結合材種類によって異なる。特に、NBF シリーズでは、圧縮強度の違いが見掛けの拡散係数の違いに及ぼす影響は低く、3.3 節(4)で述べた様に、硬化体の緻密さ以外の要因が優位であると考えられる。次に、浸せき期間の違いに着目すると、どのシリーズでも浸せき期間が大きいほど見掛けの拡散係数が小さく、経時的な減少が見られる。また、N シリーズと比較して、混和材系では浸せき期間の経過に伴い塩分浸透がより抑えられる為、経時減少が著しい。浸せき期間が1年を超える混和材系のシリーズでは、同一強度であっても明確にN シリーズに比べて見掛けの拡散係数が低く、同程度の見掛けの拡散係数を達成するために必要な圧縮強度は小さくなっている。

4. まとめ

本研究では、混和材を用いたセメント硬化体の塩分浸透性状を、塩水浸せき試験によって得られた塩化物イオン分布をもとに精緻に分析した。また、圧縮強度試験、空隙率測定試験などの実験結果から、塩分遮蔽性能に及ぼす諸要因の影響を検討した。

- (1) 三成分系セメントの強度発現の伸びが低いことを確認し、空隙率の測定結果から水和物の生成過程もしくは生成物の特性が他と異なる可能性を示した。
- (2) FA を混和したセメントや三成分系セメントを用いた硬化体の塩分浸透性状は養生期間・方法の影響を大きく受け、その影響はFAのみを混和したセメントにおいてより顕著であることを示した。
- (3) 三成分系セメントの塩化物イオン分布および拡散係数はW/Bによる影響を受けにくいことを示し、硬化体の緻密さのみからは説明出来ない、水和物の物理・化学的性状の違いによるものである可能性を改めて示した。
- (4) BFS 及びFA を混和したセメントにおいて、実構造物

で確認されていた塩分浸透の停滞現象を室内実験により確認した。停滞現象は特に低W/Bにおいてより顕著であることを示し、既往の推察に合致することに言及した。

(5) 見掛けの拡散係数を圧縮強度との関係で整理することで、塩分遮蔽性能は硬化体の強度のみではなく浸せき期間及び結合材種類の影響を強く受けることを明示した。

参考文献

- 1) (社)土木学会：混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会(333 委員会)No.2, コンクリート技術シリーズ 89, pp.243-251, 2010.5
- 2) 高橋佑弥ら：実構造物中のフライアッシュコンクリートへの塩分浸透性状と調査時材齢の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.803-808, 2010
- 3) 山路徹ら：高炉スラグとフライアッシュを混合した低発熱セメントを用いたコンクリートの材料特性及び耐久性, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.1, pp.145-150, 2000
- 4) 高橋佑弥ら：高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを用いたセメント硬化体の塩分遮蔽性能に関する実験的検討, 第68回セメント技術大会講演要旨, pp.296-297, 2014
- 5) 高橋佑弥ら：空隙壁面の電氣的性状を考慮した拡散モデルによるモルタルの塩分浸透解析, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.36, No.1, pp.898-903, 2014
- 6) (社)土木学会：2007 年度制定 コンクリート標準示方書「設計編」, pp.119-120, 2007.3
- 7) 中村兆治ら：コンクリートへの塩化物イオン浸透停滞の機構に関するガラス製マイクロ/ナノ複合チップを用いた光学的実験による検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.841-846, 2013
- 8) 酒井雄也ら：閾細孔半径に基づくコンクリート中の物質移動の定量評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.688-693, 2014