

論文 スラグ基盤ジオポリマーコンクリートの強度発現特性と耐久性評価

李侖暉*1・金圭庸*2・濱幸雄*3・曹倬碩*4

要旨: 最近、環境保存のためスラグなどの産業副産物を積極的に活用することが検討されている。本実験では鉄鋼スラグの一種である高炉スラグ微粉末と溶銑予備処理スラグ、無水石膏の組合せによってスラグ基盤ジオポリマーコンクリートを製造し、強度発現特性と耐久性を評価した。その結果普通強度領域のスラグ基盤ジオポリマーコンクリートの製造が可能であり、エトリングライトが長時間存在する特徴が現われた。また、セメントを活用したコンクリートに比べて塩化物イオン浸透抵抗性は向上したが、凍結融解抵抗性は低下して、これを凍結融解作用を受ける箇所に適用するためには微細空隙構造の改善が必要であると判断される。

キーワード: スラグ基盤ジオポリマーコンクリート、圧縮強度、塩化物イオン浸透抵抗性、凍結融解抵抗性

1. はじめに

最近、炭素排出低減型建設材料に関する研究報告が活発に行われており、その一環として、セメントの使用を可能な限り抑制し、スラグなどの産業副産物を積極的に活用することが検討されている。

一般的に高炉スラグ微粉末は、潜在水硬性を持っているため、圧縮強度の発現のためにはアルカリ、硫酸塩などの水和反応を促進させる刺激剤が必要である¹⁾。このような刺激剤の場合、その添加量によって強度特性が異なり、均一な品質確保が難しく、従来のレミコン製造施設との互換性が低下するなどの問題が生じる。

本実験で高炉スラグ微粉末の水和反応刺激剤として用いた溶銑予備処理スラグは、製銑工程で溶銑に含まれている硫黄を除去するための生石灰投入後、硫黄と生石灰の反応によって得られたものを破碎、磁力選別、粉砕の過程を通じて微粉末化したものである。

溶銑予備処理スラグは塩基性であるCa(OH)₂と硫酸塩であるCaSO₄などが一緒に含まれているために、図-1に示すような高炉スラグ微粉末の水和反応刺激剤として活用できる可能性がある。本研究の予備実験で刺激剤の種類別圧縮強度発現特性を示した図-2のように、溶銑予備処理スラグはNaOH、Ca(OH)₂、Na₂SO₄などのアルカリ及び硫酸塩刺激剤と比較して、モルタル調合の条件

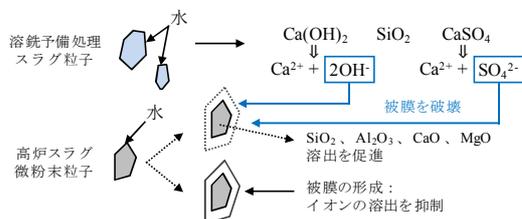


図-1 高炉スラグ微粉末の水和反応に与える溶銑予備処理スラグの影響

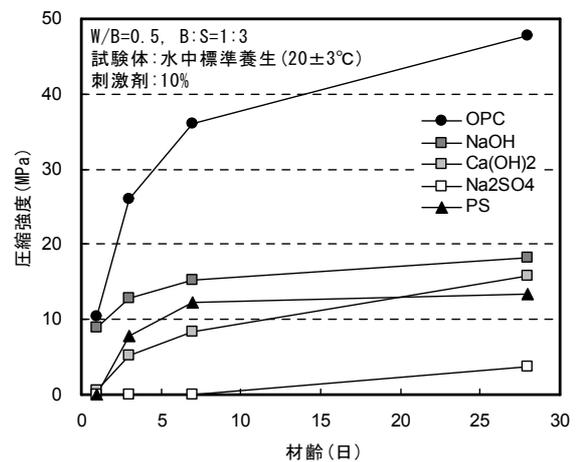


図-2 刺激剤の種類による高炉スラグ微粉末モルタルの圧縮強度

で高炉スラグ微粉末の水和反応刺激剤として活用が可能であることを確かめた。

本実験では、産業副産物である溶銑予備処理スラグを高炉スラグ微粉末の水和反応刺激剤としての可能性を検討するために、従来から使用されているアルカリ系刺激剤や硫酸塩系刺激剤などを用いた場合との強度発現特性を比較検討した後、スラグを基盤としたジオポリマーコンクリートの強度発現特性と耐久性を評価した。

2. 実験計画及び方法

2.1 実験計画及びコンクリートの調合

表-1と表-2に本実験の実験計画及びコンクリートの調合を示す。本実験では高炉スラグ微粉末の置換率を0, 40, 70, 100%で設けて、高炉スラグ微粉末の刺激剤とし溶銑予備処理スラグと無水石膏の使用量と調合を考慮した。高炉スラグ微粉末の水和活性反応のため置換率

*1 大韓民国 忠南大学校 大学院 建築工学科 博士課程 (正会員)

*2 大韓民国 忠南大学校 工科大学 建築工学科 教授 工博 (正会員)

*3 室蘭工業大学 大学院 工学研究科 教授 工博 (正会員)

*4 大韓民国 浦項産業科学研究院 スラグ活用研究チーム 責任研究員 工博 (正会員)

表-1 実験計画

| 試験体種類 ¹⁾ | スラグの置換率 (wt. %) | f_{ck} (MPa) | 目標スランブ (mm) | 目標空気量 (%) | 評価項目 |
|---------------------|-----------------|----------------|----------------|-------------|--|
| CC100 | - | 24 | 180 ± 30 | 4 ± 1 | ・ 圧縮強度 ・ 空隙率 ・ 塩化物拡散係数 ・ 相対動弾性係数 ・ 質量減少率 |
| SC40 | 40 | | | | |
| SC70 | 70 | | | | |
| SC100 | 100 | | | | |

1) CC: 普通ポルトランドセメントコンクリート, SC: スラグコンクリート

表-2 コンクリートの調合

| 試験体種類 | W/B (%) | S/a (%) | 単位量 (kg/m ³) | | | | | | | SP ⁵⁾ (B _{wt} %) |
|-------|---------|---------|--------------------------|-----------------|--------------------|------------------|------------------|-----|-----|--------------------------------------|
| | | | W | C ¹⁾ | GGBS ²⁾ | PS ³⁾ | AG ⁴⁾ | S | G | |
| CC100 | 60 | 49 | 202 | 337 | - | - | - | 816 | 880 | - |
| SC40 | 60 | 49 | 202 | 202 | 128 | 7 | - | 812 | 874 | - |
| SC70 | 53 | 49 | 179 | 101 | 225 | 11 | - | 838 | 902 | 0.1 |
| SC100 | 45 | 49 | 180 | - | 312 | 60 | 28 | 804 | 866 | 0.3 |

1) C: 普通ポルトランドセメント, 2) GGBS: 高炉スラグ微粉末,
3) PS: 溶銲予備処理スラグ, 4) AG: 無水石膏, 5) SP: 高性能減水剤

表-3 使用材料の物理的性質と化学組成

| 使用材料 (記号) | | セメント (C) | 高炉スラグ微粉末 (GGBS) | 溶銲予備処理スラグ (PS) | 無水石膏 (AG) |
|-----------|--------------------------------|----------|-----------------|----------------|-----------|
| 基本物性 | 密度 (g/cm ³) | 3.12 | 2.91 | 2.83 | 2.90 |
| | 比表面積 (cm ² /g) | 3,500 | 4,500 | 4,000 | 3,550 |
| 化学組成 (%) | SiO ₂ | 20.70 | 32.75 | 15.35 | 0.73 |
| | Al ₂ O ₃ | 6.20 | 15.61 | 1.21 | 0.17 |
| | Fe ₂ O ₃ | 3.10 | 0.50 | 2.40 | 0.16 |
| | CaO | 62.20 | 43.51 | 69.71 | 41.57 |
| | MgO | 2.80 | 4.41 | 1.52 | - |
| | Na ₂ O | 0.10 | 0.25 | 0.10 | 0.02 |
| | K ₂ O | 0.84 | 0.49 | - | 0.03 |
| | SO ₃ | 2.10 | 0.04 | 4.20 | 55.50 |
| LOI | 1.96 | 2.44 | 5.51 | 1.82 | |

40, 70 の場合, 溶銲予備処理スラグを刺激剤で加えた。また, セメントを一切用いない高炉スラグ微粉末 100% の場合は溶銲予備処理スラグと無水石膏を刺激剤とし併用してスラグ基盤ジオポリマーコンクリートを製造した。

コンクリートの耐久性は圧縮強度及び空気量と密接な関連があるため, 同一水準の強度領域と空気量で耐久性を評価した。目標スランブと目標空気量を満たすため, 高性能減水剤と AE 剤の添加量を調節した。評価項目として, 圧縮強度は材齢 1 日で脱型した後に水中標準養生 (20±3°C) を行い, 所定の材齢で行った。圧縮強度を測定した後, 水銀圧入法により空隙率を測定し, 走査電子顕微鏡を用いてコンクリート内部の微細空隙構造を観察した。

一方, 塩化物イオン浸透抵抗性及び凍結融解抵抗性を検討するため, 塩化物拡散係数及び相対動弾性係数の変

化と質量減少率を測定した。

2.2 使用材料

表-3 に本実験で用いた普通ポルトランドセメント, 高炉スラグ微粉末, 溶銲予備処理スラグ, 無水石膏の基本物性と化学組成を示す。一方, 適用した骨材は, 骨材は密度 2.56g/cm³, 最大寸法 5mm, 吸水率 1.01% の細骨材と密度 2.67g/cm³, 最大寸法 25mm, 吸水率 1.39% の粗骨材を用いた。

2.3 試験方法

(1) コンクリートの圧縮強度試験

コンクリートの圧縮強度試験は KS F 2405 「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準じて行った。φ100×200mm 試験体を作製し, 打設約 24 時間後に脱型し, 20±3°C で標準水中養生を行った後, 材齢 3, 7, 14, 28, 56, 91, 365, 910 日に測定した。

(2) 塩化物イオン浸透抵抗性試験

塩化物イオン浸透抵抗性試験は NT Build 492 に準じて材齢 56, 91, 365 日に塩化物拡散係数を算定した²⁾。φ100×200mm 試験体の中央部を 50mm の厚さで切断した後, 試験体を陽極に接続した 0.3N NaOH 水溶液に浸漬し, 10% の NaCl 水溶液を陰極として, 初期電圧 30V を与えた時の初期電流値を基準にし, 加圧電圧と試験時間を設定した。試験後, 試験体を切断し, 0.1N AgNO₃ を噴霧して変色した部位まで塩化物浸透深さを測定した。

(3) 凍結融解抵抗性試験

凍結融解抵抗性試験は ASTM C 666/C 666M に準じて行った。□100×100×400mm 試験体の空隙内に水が十分に満たされるように水中養生した後, 試験体の中心温度は -18~4°C に設定し, 1 サイクルは 3 時間 30 分とし, 材齢 14 日から凍結融解抵抗性試験を行った。30 サイクルごとに相対動弾性係数と質量減少率を算出し, 300 サイクルまで試験を行った後, 耐久性指数を算出した。凍結融解抵抗性試験のための凍結水は淡水と海水条件を考慮し, 海水は ASTM D 1141 に準じて製造した。

3. 実験結果及び考察

3.1 コンクリートの圧縮強度及び微細構造

スラグ基盤ジオポリマーコンクリートとそれぞれスラグを置換したによるコンクリートの圧縮強度の測定結果を図-3 に示す。SC100 試験体であるスラグ基盤ジオポリマーコンクリートの場合, 材齢 28 日での圧縮強度は 21.2MPa となっており, セメントを使わずに高炉スラグ微粉末と溶銲予備処理スラグを用いることで普通強度領域のコンクリートの製造が可能であった。

図-4 にスラグ基盤ジオポリマーコンクリートの圧縮強度発現率を示す。材齢 28 日の圧縮強度を基準とした材齢 3 日の圧縮強度発現率は, CC100 試験体の場合約 44%,

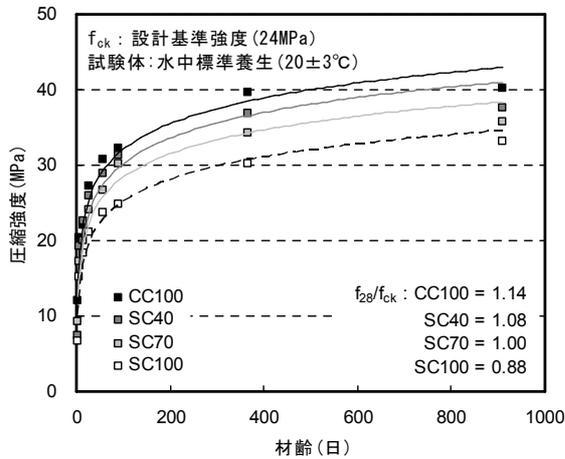


図-3 スラグ基盤ジオポリマーコンクリートとスラグを置換したコンクリートの圧縮強度

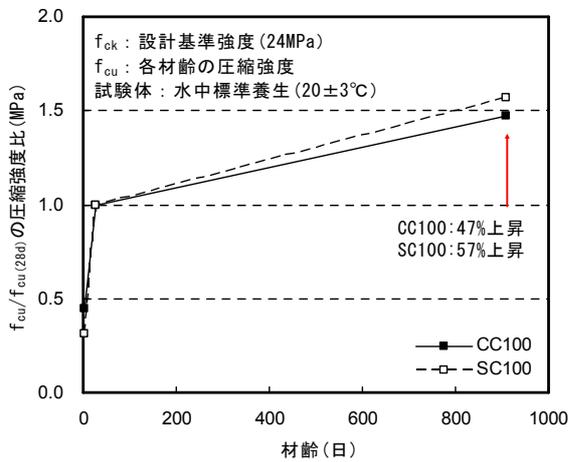
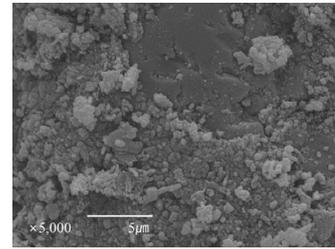


図-4 スラグ基盤ジオポリマーコンクリートの圧縮強度の発現率

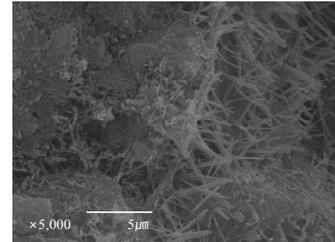
SC100 試験体の場合約 32%で、初期材齢での圧縮強度発現率はスラグ基盤ジオポリマーコンクリートの方が低い結果であった。しかしながら、材齢 910 日の圧縮強度発現率は材齢 28 日の圧縮強度に比べて CC100 試験体の場合約 47%、SC100 試験体の場合約 57%上昇し、スラグ基盤ジオポリマーコンクリートは、セメントを用いたコンクリートと比べ、長期強度発現率が上昇することが確かめられた。

写真-1 に走査電子顕微鏡で観察したコンクリートの微細構造を示す。材齢 14 日でコンクリート内部の微細構造を観察した結果、セメントを用いたコンクリートに比べてスラグ基盤ジオポリマーコンクリートの方が針状形のエトリンサイトが多く生成されることが確認できた。

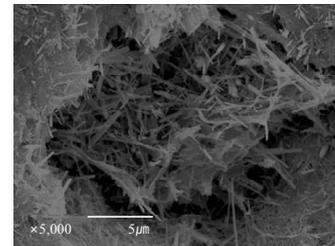
図-5 に微細空隙径による累積細空隙容積を示す。写真-1 の結果のようにスラグ基盤ジオポリマーコンクリートはエトリンサイトが多く生成され、微細空隙径による累積微細空隙容積はスラグを置換したコンクリートに



(a) CC100 (材齢 14 日)



(b) SC100 (材齢 14 日)



(c) SC100 (材齢 910 日)

写真-1 走査電子顕微鏡活用して観察したコンクリートの微細構造

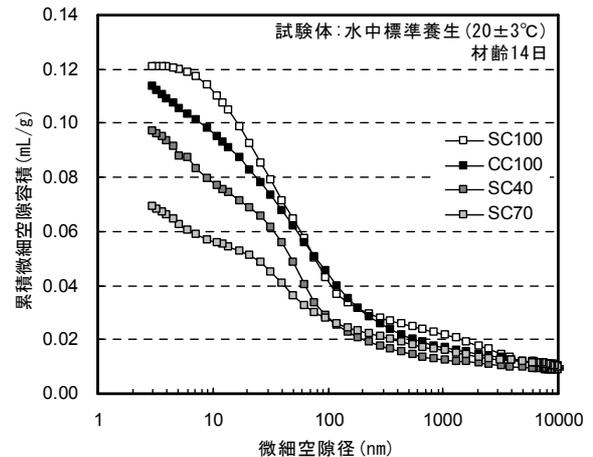


図-5 微細空隙径による累積微細空隙容積

比べて相対的に大きな値を示した。

一般的にコンクリート混和材料としてスラグを適用すると、セメントより相対的に低い密度と高い比表面積によって、コンクリート内部の微細空隙構造形成に有効に作用し、マトリックス充填効果によるコンクリート内部の毛細管空隙の容積を減少させると報告³⁾がある。本実験でもスラグを 0、40、70%置換したコンクリートの範囲で類似な結果が確認できた。

一方、スラグ基盤ジオポリマーコンクリートでは、長

期材齢においてもエトリンナイトが継続的に存在することが分かった。これは、スラグ基盤ジオポリマーコンクリートはセメントが全く含まれていないためにカルシウムシリケート水和物(C-S-H)の形成が難しく、溶銲予備処理スラグと無水石膏の混入したためエトリンナイトが他の試験体に比べて比較的多く生成されたと判断される。

3.2 塩化物イオン浸透抵抗性

図-6 に塩化物拡散係数とスラグ置換率の関係、写真-2 に塩化物イオン浸透深さを測定した試験体を示す。CC100 試験体に比べてスラグを用いた試験体は、塩化物拡散係数が低減しており、特に SC100 試験体の塩化物拡散係数は CC100 試験体の約 3%水準で、スラグ基盤ジオポリマーコンクリートの塩化物イオンの拡散抑制の効果を明確に確認できた。

一般的に、塩化物イオンはフリーデル塩による塩化物の化学的な固定化と微細空隙構造の幾何学的特性による静電的な固定化作用によって拡散が抑制され、この二つの固定化作用は高炉スラグ微粉末の置換率による塩化物イオンの拡散抑制効果に及ぼす影響が変わると報告されている^{4),5),6)}。

SC40 試験体の場合はフリーデル塩による化学的な固定化作用、SC70 試験体の場合は微細空隙構造の幾何学的特性による静電的な固定化作用が塩化物イオンの拡散抑制に支配的な影響を及ぼしたものと判断される。

特に、SC100 であるスラグ基盤ジオポリマーコンクリートの場合、図-5 に示すように SC70 試験体より微細空隙容積が大きいことに起因して、微細空隙構造の幾何学

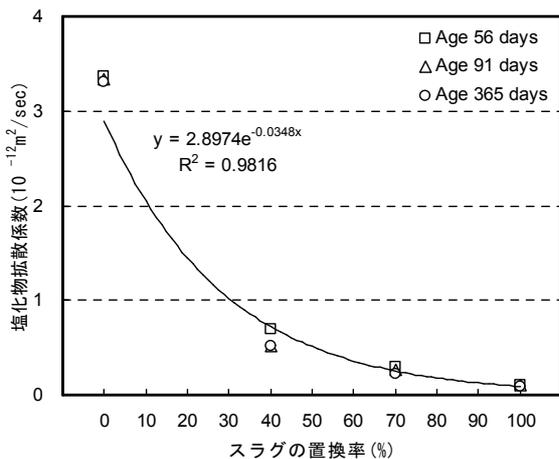


図-6 塩化物拡散係数とスラグの置換率との関係



(a) CC100 (材齢 365 日) (b) SC100 (材齢 365 日)

写真-2 塩化物イオン浸透深さを測定した試験体

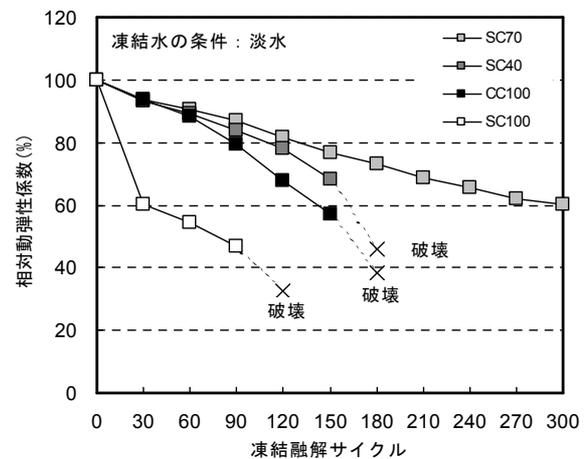
的特性によって固定化され、塩化物イオンの拡散抑制効果が最も大きいと判断される。

しかし、材齢の経過による塩化物拡散係数の差変化は大きくない。スラグを置換することによる塩化物拡散係数は、スラグを 40、70%置換した場合やスラグ基盤ジオポリマーコンクリートでも比例的に低下しており、約 0.98 の決定係数を表れ、塩化物拡散係数とスラグの置換率は高い相関関係があることを確かめた。

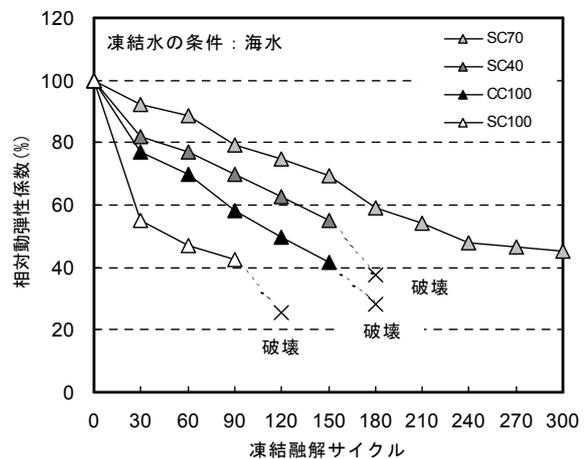
3.3 凍結融解抵抗性

図-7 に淡水と海水によって凍結融解作用を受けた試験体の相対動弾性係数の測定結果を示す。淡水と海水のいずれの条件でも、スラグ基盤ジオポリマーコンクリートの相対動弾性係数は 30 サイクルで約 60%以下で急に低下して凍結融解抵抗性に劣ることを確かめた。また、海水の条件の方が淡水に比べて相対動弾性係数の低下が大きく、スラグ 70%を置換した試験体の耐久性指数が最も大きかった。

表-4 に凍結融解作用を受けた試験体の様子を、図-8 に凍結融解作用を受けた試験体の相対動弾性係数と質量



(a) 凍結水の条件：淡水



(b) 凍結水の条件：海水

図-7 相対動弾性係数の測定結果

表-4 凍結融解作用を受けた試験体の様子

| | 凍結融解サイクル数 (凍結水：淡水) | | | | | | | | | | | 凍結融解サイクル数 (凍結水：海水) | | | | | | | | | | | |
|-------|--------------------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 210 | 240 | 270 | 300 | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 210 | 240 | 270 | 300 | |
| CC100 | | | | | | | | - | - | - | - | | | | | | | | - | - | - | - | |
| SC40 | | | | | | | | - | - | - | - | | | | | | | | - | - | - | - | |
| SC70 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SC100 | | | | | | - | - | - | - | - | - | | | | | | - | - | - | - | - | - | - |

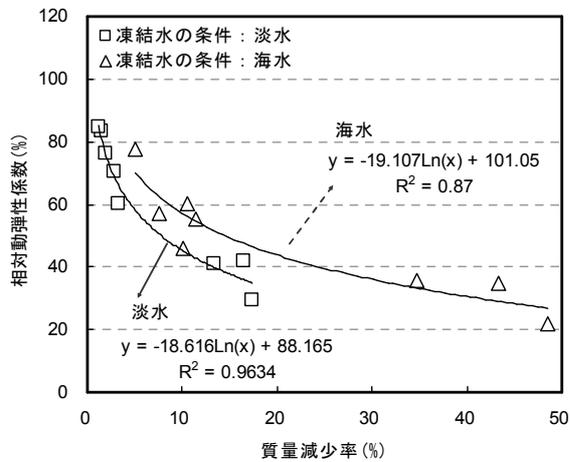


図-8 質量減少率と相対動弾性係数との関係

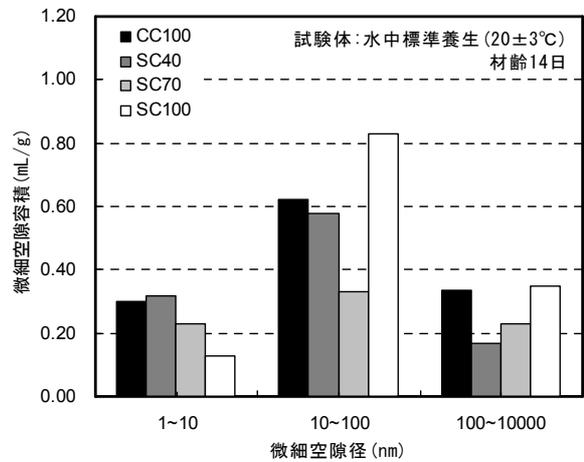


図-10 試験体の微細空隙径のサイズ微細空隙容積

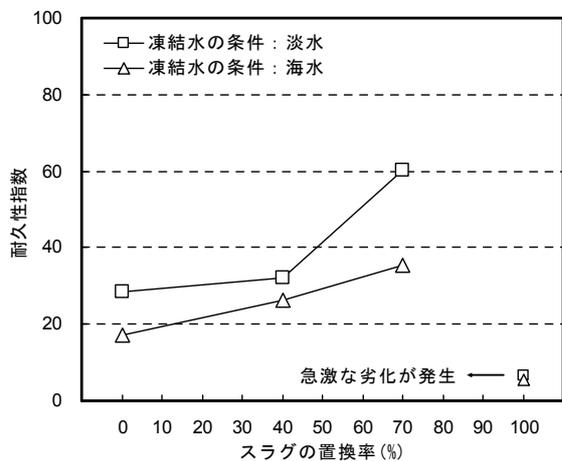


図-9 スラグの置換率と耐久性指数との関係

減少率の関係を示す。海水条件で質量減少率が淡水条件に比べ、急に低下しており、これは海水条件での凍結融解作用によって試験体表面の劣化が急激に進行し、質量が大きく減少したことが原因として考えられる。以上の実験結果に基づいて算出した耐久性指数とスラグ置換率の関係を図-9 に示す。スラグの置換率が 70%まで増加するほど耐久性指数が高くなり、淡水と海水条件での決定係数は各々0.81, 0.99 と高い相関関係があることを確かめた。

しかし、スラグ基盤ジオポリマーコンクリートの場合、耐久性指数が著しく低くなる傾向が見られた。これは、コンクリートの凍結融解抵抗性は同一圧縮強度及び空気量の範囲で 10~100nm サイズの毛細管空隙の影響を受け

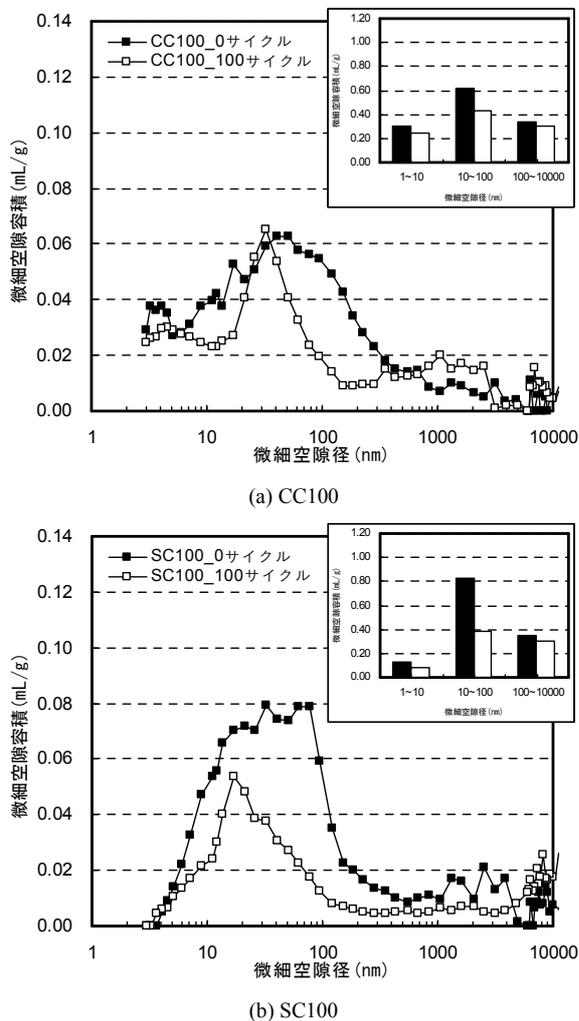


図-11 凍結融解作用を受けた試験体の微細空隙容積

るという報告があり⁷⁾、図-10のようにスラグ基盤ジオポリマーコンクリートの場合、10~100nm サイズの空隙容積が他の試験体に比べて多いため凍結融解抵抗性能が低下したと判断される。

また、図-11に示すような凍結融解作用を受けた試験体の微細空隙容積は10~100nm サイズの範囲で急に減少し、スラグ基盤ジオポリマーコンクリートの微細空隙容積の減少率が大きくなることが確認できた。

4. まとめ

スラグ基盤ジオポリマーコンクリートの強度発現特性及び耐久性を評価した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 高炉スラグ微粉末、溶銑予備処理スラグ、無水石膏の組合せによって普通強度領域のスラグ基盤ジオポリマーコンクリートの製造が可能であり、長期強度発現にも有効であることを確かめた。

- (2) 塩化物イオン浸透抵抗性はスラグ置換率が増加するほど向上し、特に、スラグの基盤ジオポリマーコンクリートの場合、化学的な塩化物固定化作用によって塩化物イオン浸透抵抗性が最も大きくなったと考えられる。
- (3) スラグ基盤ジオポリマーコンクリートはセメントを用いたコンクリートに比べ、エトリンガイトが長期間存在するため、毛細管空隙量が増加し、凍結融解抵抗性能が低くなったと判断される。従って、これを凍結融解作用を受ける箇所に適用するためには微細空隙構造の改善が必要であると判断される。

謝辞

本論文は教育科学技術部と韓国研究財団の地域革新人力養成事業(2012H1B8A2025606)の支援を受けて遂行された。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Fernandez-Jimenez, A. and Puertas, F.: Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements, *Advances in Cement Research*, Vol.15, No.3, pp.129-136, 2003
- 2) Tang, L. and Nilsson, L. O.: Rapid Determination of Chloride Diffusivity of Concrete by Applying an Electric Field, *ACI Materials Journal*, Vol.89, No.1, pp.49-53, 1992
- 3) Jianyong, L. and Yan, Y.: A study on creep and drying shrinkage of high performance concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.31, No.8, pp.1203-06, 2001
- 4) Maruya, T. and Tangtermsirikul, S. and Matsuoka, Y.: Modeling of movement of chloride ions in concrete surface layer, *Journal of Materials, Concrete Structures and Pavement*, Vol.38, No.585, pp.79-95, 1998
- 5) R, K, Dhir. and M, A, K, El-Mohr. and T, D, Dyer.: Chloride Binding in GGBS Concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.26, No.12, pp.1767-1773, 1996
- 6) Song, H. W. and Kwon, S. J. and Lee, S. W. and Byun, K. J.: A Study on Resistance of Chloride Ion Penetration in Ground Granulated Blast-Furnace Slag Concrete, *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol.15, No.3, pp.400-408, 2003
- 7) G, Fagerlund.: Determination of pore-size distribution from freezing-point depression, *Matériaux et Construction*, Vol.6, No.3, pp.215-225, 1973