

論文 高炉スラグ微粉末の置換率が異なるセメント硬化体の圧縮強度・透気係数と空隙構造の関係

水野 浩平*1・吉田 亮*2・梅原 秀哲*3

要旨: 高炉スラグ微粉末の置換率および水結合材比(W/B)の条件を変えたセメントペースト硬化体を作製し、材齢 28 日の圧縮強度・透気係数と空隙構造の関係を検討した。高炉スラグ微粉末の置換率による圧縮強度への影響は、W/B によって異なる傾向が観察された。一方、透気係数では W/B によらず、高炉スラグ微粉末の置換率 60%において最小値が確認された。水銀圧入法により得た空隙径分布は高炉スラグ微粉末の置換率の増加に伴い小径側にシフトした。空隙構造と硬化物性の関係について検討を行ったところ、圧縮強度では、累積空隙量と比較的良好な相関が見られたが、空隙径との相関は見られなかった。透気係数については累積空隙量とある程度の相関が見られた。

キーワード: 空隙構造, 水銀圧入法, 高炉スラグ微粉末, 置換率, 透気係数

1. はじめに

セメント硬化体は多孔質材料であり、内部には空気泡、毛細管空隙、ゲル空隙といった大きさ、成因の異なる空隙を含む複雑な組織構造を有している。特に毛細管空隙は配合条件や養生条件により、量、寸法、形状および連結性等が大きく異なり、これらの違いがコンクリートの各種硬化物性に影響を与えると考えられる。一般に、コンクリートの空隙構造を評価する手法として、水銀圧入法が広く用いられている。しかし、水銀圧入法による空隙構造評価にはインクボトル空隙の影響が問題として指摘されている。この問題に対し、水銀の圧入を段階的に行うことによりインクボトル空隙を分離抽出し、インクボトル空隙を排除した連続性の高い空隙(連続空隙)を得ることのできる、水銀漸次繰返し圧入法が提案されている¹⁾。コンクリートの物質移動抵抗性にはセメントペースト部分における固有の空隙構造が影響を及ぼすと考えられており、特に連続空隙との相関が高いことが報告されている²⁾。連続空隙は物質の侵入・移動経路となり得ると考えられ、配合条件や養生条件によって変化する空隙構造を詳細に把握する必要があると考えられる。高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートは配合条件や養生条件により凍結融解や中性化に対する抵抗性が低くなることが指摘されており、高炉スラグ微粉末の混和により形成される特徴的な空隙構造が影響を及ぼしていると考えられる³⁾。高炉スラグ微粉末を混和したセメントペースト硬化体の空隙構造の特徴として、しきい空隙径の狭小化やインクボトル空隙量の増加などが報告されている²⁾。しかし高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートの耐久性と空隙構造との関係は、未だに統一的な見解が得

られていないのが現状である。

本研究では、高炉スラグ微粉末の置換率の違いがセメント硬化体の空隙構造に及ぼす影響を把握し、空隙構造と圧縮強度および透気係数との関係について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

表-1 に配合を示す。水結合材比を 30, 40, 50, 60% の 4 水準とし、白色ポルトランドセメント(密度 3.05 g/cm³)に対する高炉スラグ微粉末(密度 2.90 g/cm³)の置換率を 0, 10, 30, 45, 60, 70% の 6 水準分け、ペースト供試体を作製した。セメント粒子を分散させることを目的に減水剤(標準形)、ブリーディング抑制を目的に増粘

表-1 供試体配合

区別	W/B (%)	単位量(kg/m ³)			混和剤((C+Sg)×%)			空気量 (%)	MP
		W	C	Sg	減水剤	消泡剤	増粘剤		
30N	30	478	1593	0	1	0.05	0.5	0.1	○
		478	1433	151	1	0.05	0.5	0.0	
		478	1115	454	1	0.05	0.5	0.3	○
		478	876	681	1	0.05	0.5	0.3	
		478	637	909	1.5	0.75	0.5	0.6	○
		478	478	1060	1.5	0.75	0.5	1.0	
40N	40	550	1374	0	1	0.05	0.5	0.0	○
		550	1236	131	1	0.05	0.5	0.0	
		550	962	392	1	0.05	0.5	0.4	○
		550	756	588	1	0.05	0.5	0.4	
		550	550	784	1	0.05	0.5	0.0	○
		550	413	914	1	0.05	0.5	0.0	
50N	50	604	1208	0	1	0.05	0.5	0.5	○
		604	1087	115	1	0.05	0.5	0.0	
		604	846	345	1	0.05	0.5	0.0	○
		604	664	517	1	0.05	0.5	0.1	
		604	483	689	1	0.05	0.5	0.5	○
		604	362	804	1	0.05	0.5	0.0	
60N	60	647	1078	0	1.2	0.06	0.6	0.0	○
		647	970	102	1.2	0.06	0.6	0.0	○
		647	754	307	1.2	0.06	0.6	0.0	○
		647	593	461	1.2	0.06	0.6	0.1	○
		647	431	615	1.2	0.06	0.6	0.2	○
		647	323	717	1.2	0.06	0.6	0.3	○

*1 名古屋工業大学大学院 創成シミュレーション工学専攻 (学生会員)

*2 名古屋工業大学大学院 社会工学専攻 助教 (正会員)

*3 名古屋工業大学大学院 創成シミュレーション工学専攻教授 Ph.D. (フェロー)

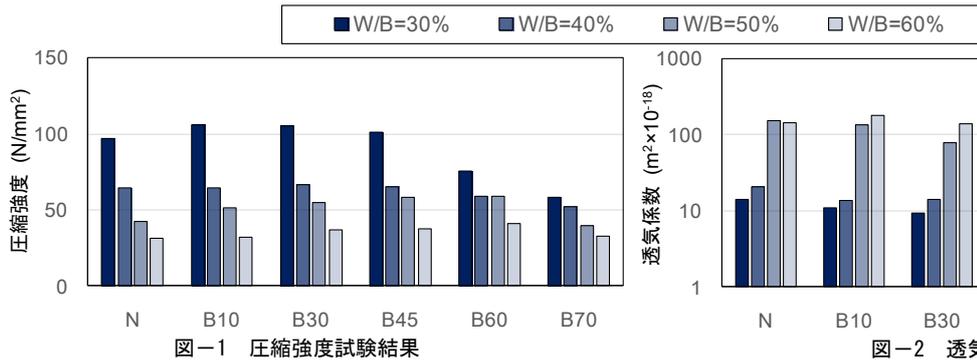


図-1 圧縮強度試験結果

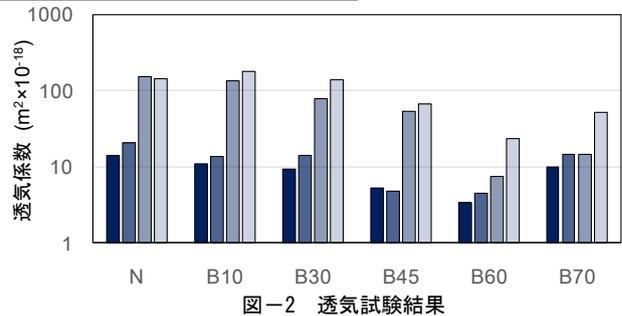


図-2 透気試験結果

剤、フレッシュ時の目標空気量 1.0%以下達成を目的に消泡剤を使用し打設した。練り混ぜにはモルタルミキサーを用い、全材料を投入した後に 60 秒間低速で練り混ぜ、掻き落とした後に 60 秒間高速で練り混ぜブリーディングが認められなくなるまで練り置きし、下記で示す各種試験用供試体に対応した型枠に打ち込んだ。いずれの供試体も材齢 3 日の時点で脱型し、20 °C の水中で材齢 28 日まで養生した。

2.2 実験項目

(1) フレッシュ時のペースト空気量

フレッシュ時のペースト空気量は JIS A 1116 に準拠し、質量法にて実施した。

(2) 圧縮強度試験

φ50×100 mm の円柱供試体を作製し、JIS A 1108 に準拠して材齢 28 日で試験を実施した。

(3) 透気試験

φ50×10 mm の円盤供試体を作製し、前処理として養生後、アセトンに 48 時間浸漬させた後 20 °C、R.H.20% の環境下のソーダ石灰を敷き詰めたデシケータ内にて、2 ヶ月真空乾燥させた。試験は負荷圧力を 0.3~0.5 MPa とし、水上置換法により透気量の測定を行った。

(4) 空隙構造分析

8×8×8 mm の供試体を作製し、前処理として養生後、アセトンに 48 時間浸漬させた後 20 °C、R.H.20% の環境下のソーダ石灰を敷き詰めたデシケータ内にて、2 ヶ月真空乾燥させた。空隙構造分析は水銀圧入式ポロシメーター(Themo Quest 社製 Pascal 140/240)を用い、水銀漸次繰返し圧入法により行った。加圧・減圧過程には、①0.2→0.1、②0.2→124→0.2、③0.2→180→0.2、④0.2→200→0.2 MPa のパターンを設定し測定を実施した。なお分析を実施した配合を表-1 に示す。

3. 水結合材比および高炉スラグ微粉末の置換率が硬化物性に及ぼす影響

3.1 圧縮強度試験

図-1 に圧縮強度試験結果を示す。はじめに高炉スラグ微粉末の置換率が同一のときの W/B による影響をみ

る。いずれの高炉スラグ微粉末の置換率においても、W/B が低いほど圧縮強度が高くなる傾向が観察される。

つぎに同一 W/B において高炉スラグ微粉末の置換率による影響をみる。W/B = 30%では、置換率 45%まで圧縮強度の変化は僅かである。そのなかでも置換率 10、30%の B10、B30 において最も圧縮強度が高くなっていることがわかる。高炉スラグ微粉末による置換率が 60%程度まで増加すると、圧縮強度は N の 3/4 程度まで減少する。特に、置換率を 70%まで上げた B70 では、圧縮強度は 52.4 N/mm²となり、N の圧縮強度 97.0 N/mm²に対して 1/2 程度となった。

W/B = 40%では、高炉スラグ微粉末の置換率による圧縮強度の変化が最も小さい。この水結合材比においては、置換率 30%においてピークが観察される。

W/B = 50、60%では、B60 まで緩やかに圧縮強度が高くなり、B70 で N と同程度の圧縮強度に低下する傾向が観察された。これらの傾向は水中養生材齢 28 日のコンクリート供試体における傾向とほぼ同様の結果である⁴⁾。

セメントにより形成される骨格構造および空隙構造と、そこに生成・充填される高炉スラグの潜在水硬性による水和物の割合が、これらの硬化物性に関係していることが考えられる。詳細な空隙構造分析を行い、検証をする必要がある。

3.2 透気試験

図-2 に透気試験結果を示す。はじめに同一置換率において W/B による影響をみる。いずれの置換率においても、W/B が低いほど透気係数が小さくなる傾向が観察された。置換率 45%までは、W/B = 40%と 50%の間で透気係数のオーダーが 10¹ も異なっている。圧縮強度では W/B に関して、このような大きな差は確認できていない。

つぎに同一 W/B において高炉スラグ微粉末の置換率による影響をみる。いずれの W/B においても、置換率 60%(N~B60)まで透気係数は低下し、置換率 70%(B70)において上昇に転じる傾向が観察された。N に対する B60 の透気係数の割合は、W/B = 30%で 0.24、W/B = 40%で 0.22、W/B = 50%で 0.05、W/B = 60%で 0.16 であることから、W/B が高いときにより高炉スラグ微粉末の置換

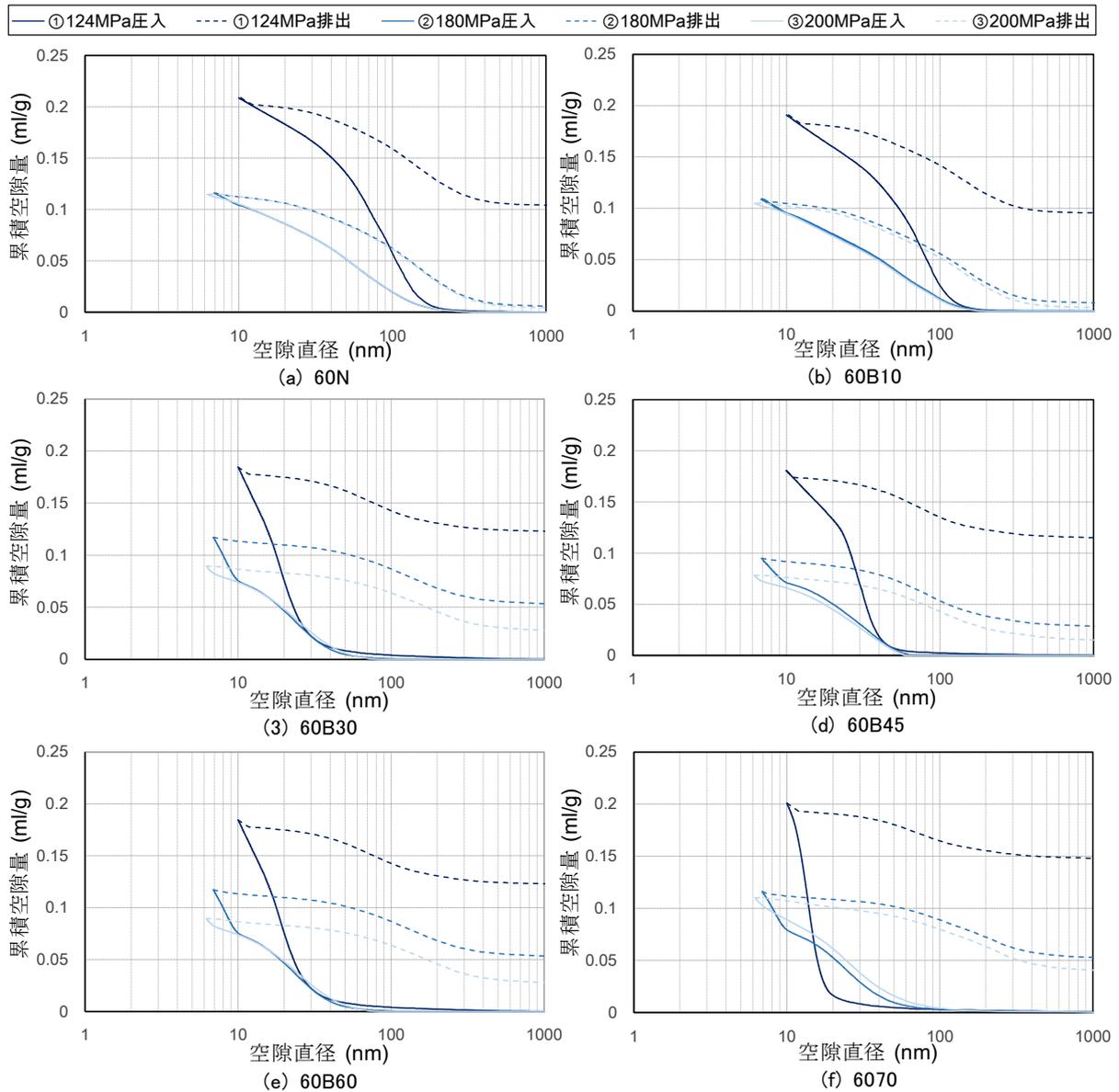


圖-3 水銀壓入試驗 空隙徑分布

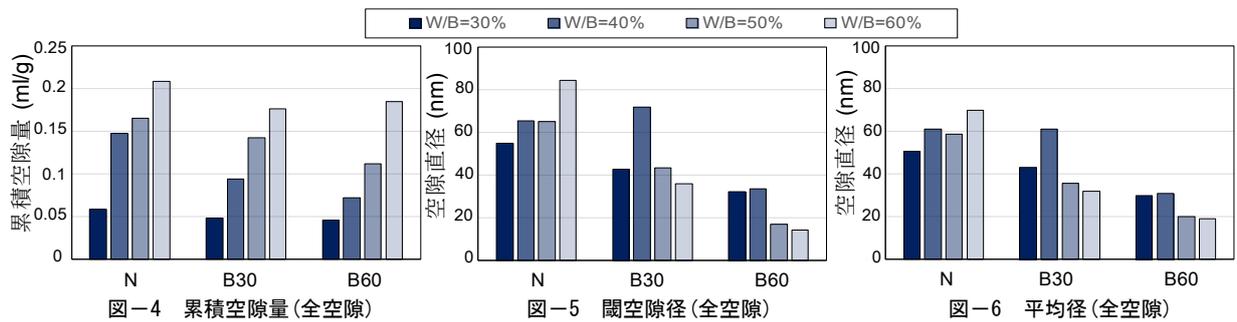


圖-4 累積空隙量(全空隙)

圖-5 闊空隙徑(全空隙)

圖-6 平均徑(全空隙)

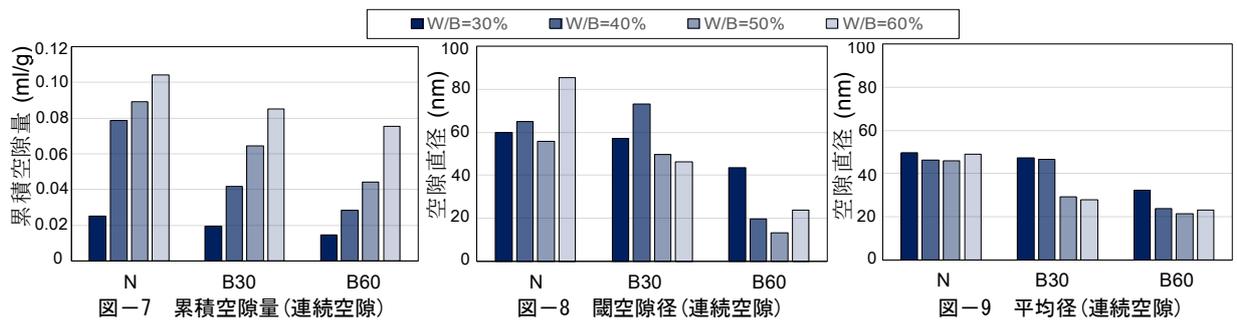


圖-7 累積空隙量(連續空隙)

圖-8 闊空隙徑(連續空隙)

圖-9 平均徑(連續空隙)

による透気性状改善の効果が発揮されたとと言える。高炉スラグ微粉末の置換による硬化物性の変化は、圧縮強度よりも透気係数においてより顕著に表れた。

4. 水銀圧入試験により得られる空隙構造と高炉スラグ微粉末の置換率との関係

図-3(a)～(f)に水銀漸次繰返し圧入法で得られる空隙径分布を示す。「全空隙」は124 MPaの第一圧入①で得られる10 nmまでの空隙とした。第一圧入①の後、大気圧程度まで除圧し、試料内のインクボトル空隙に水銀が残留した状態で、再圧入したとき(第二圧入②)の10 nmまでの空隙を「連続空隙」とした。なお紙面の都合によりW/B=60%の結果のみ示した。

図-3の空隙径分布の全空隙に着目すると、空隙径分布が高炉スラグ微粉末の置換率の増加とともに小径側にシフトしていることがわかる。これはW/B=30, 40, 50%においても同様の傾向が確認された。一方、連続空隙に着目すると、60B70において連続空隙が全空隙を上回る挙動が描かれている。これは60B70においてのみ確認された挙動であり、124 MPaの第一圧入①により試料に変形が起き、空隙が粗大化した可能性が考えられる。また、連続空隙も全空隙ほど顕著ではないものの、高炉スラグ微粉末の置換率の増加とともに空隙径分布が小径側にシフトしていることから、高炉スラグ微粉末の置換による空隙量の減少や空隙の狭小化が考えられる。以下「累積空隙量」「閾空隙径」「平均径」により、空隙量および空隙径に対する高炉スラグ微粉末の置換率の影響をみる。

図-4、図-7に全空隙、連続空隙における累積空隙量を示す。全空隙、連続空隙ともに高炉スラグ微粉末の置換率によらず、W/Bが高いほど累積空隙量も多くなっている。また、同一W/Bにおける高炉スラグ微粉末の置換率による影響をみると、全空隙、連続空隙ともに置換率が高くなるほど累積空隙量は減少している。高炉スラグ微粉末を置換したセメント硬化体のC-S-Hは高置換であるほどCaO/SiO₂(C/S)比が低いことが知られている⁵⁾。よってC/S比が低いC-S-Hは密度も低下し、C-S-Hの体積が増加することから、高炉スラグ微粉末の置換により空隙が充填され累積空隙量が減少したものと考えられる。

図-5、図-8に全空隙、連続空隙における閾空隙径を示す。「閾空隙径」は、酒井らの研究⁶⁾、五十嵐らの研究⁷⁾を参考として、空隙径分布の傾きが最大になる時点の空隙径とした。高炉スラグ微粉末の置換率が同一のときのW/Bによる影響をみる。全空隙、連続空隙ともにW/Bによる影響程度は累積空隙量ほど顕著ではなく、小さいことがわかる。つぎに同一W/Bにおける高炉スラグ微粉

末の置換率による影響をみる。40B30を除き、いずれのW/Bにおいても全空隙、連続空隙ともに置換率の増加にともない閾空隙径が小径化している。閾空隙径は空隙径分布の傾きが最大となる空隙径、すなわち水銀が急激に圧入される空隙径である。このことから高炉スラグ微粉末の置換により、水銀の圧入を妨げるような空隙壁面に水和物が生成され、閾空隙径の狭小化に寄与しているものと考えられる⁸⁾。

図-6、図-9に全空隙、連続空隙における平均径を示す。「平均径」は累積空隙量の50%に対応する空隙径である⁹⁾。ここでは、10 nm以上の累積空隙量を対象としている。全空隙は前述の閾空隙径とほぼ同様の傾向となった。一方、連続空隙では高炉スラグ微粉末の置換率0, 60%(N, B60)ではW/Bによらず平均径はほぼ一致し、置換率30%(B30)ではW/B=30, 40%がNと同程度、W/B=50, 60%がB60と同程度の平均径となった。いずれも、前述の閾空隙径に比べ、高炉スラグ微粉末の置換による変化の範囲が狭いことがわかった。

5. 硬化物性と空隙構造指標の関係

本章では硬化物性として圧縮強度および透気係数、空隙構造指標として累積空隙量、閾空隙径および平均径を設定し、硬化物性と空隙構造指標との関係を検討した。累積空隙量は10, 20, 30および40 nmを最小空隙径とし、硬化物性に影響する空隙径を検討した。W/Bが低い配合では50 nm以上の空隙量が極めて少なくなるため、50 nm以上は検討の範囲外とした。また124 MPaの第一圧入①により試料変形の可能性のある60B70について、全空隙は■マーカー、連続空隙は□マーカーで示した。

5.1 圧縮強度と空隙構造指標の関係

図-10(a)～(d)に圧縮強度と10～40 nmを最小空隙径としたときの累積空隙量の関係を示す。全空隙、連続空隙ともに10 nm以上の空隙径の範囲で比較的良好な相関が認められる。セメント硬化体において、圧縮強度と空隙率の間には関係性があることは周知の事実であるが、本研究で用いた水銀漸次繰返し法によってもその関係は示された。また最小空隙径を20 nm, 30 nm, 40 nmと限定していくにつれて相関が低くなっていく傾向が観察される。本研究で作製したペースト試料では、フレッシュ時の空気量が1.0%以内に収まっているため、空気泡はほぼ存在しない。よって水銀漸次繰返し圧入法により測定される10 nm以上の空隙はほぼ毛細管空隙だと考えられる。遷移帯がほぼ形成されない高強度コンクリートにおいて、より小径まで含めた空隙量と圧縮強度の相関が高いことから、ペースト試料においてもより小径な空隙を含めた毛細管空隙と圧縮強度の相関が高くなったと考えられる¹⁰⁾。

● 全空隙 ○ 連続空隙 R^2 =全空隙の決定係数 R^2 =連続空隙の決定係数

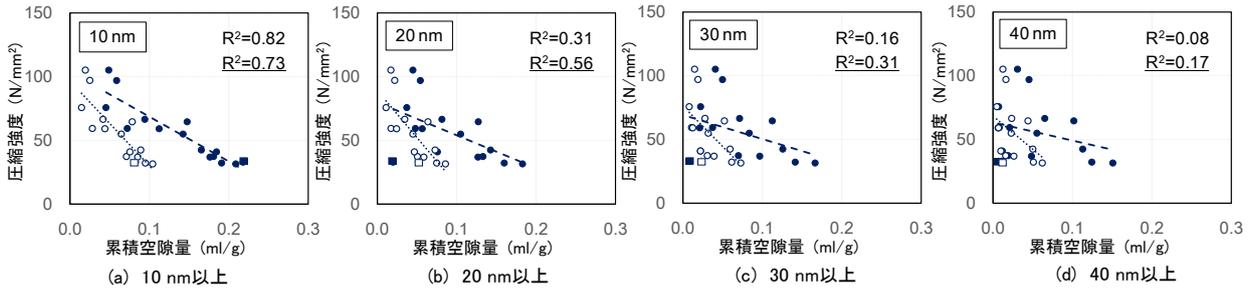


図-10 圧縮強度と累積空隙量との関係

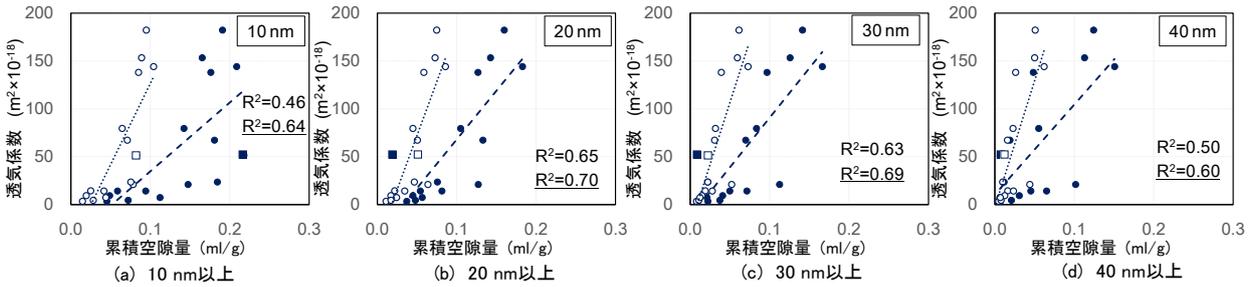


図-11 透気係数と累積空隙量との関係

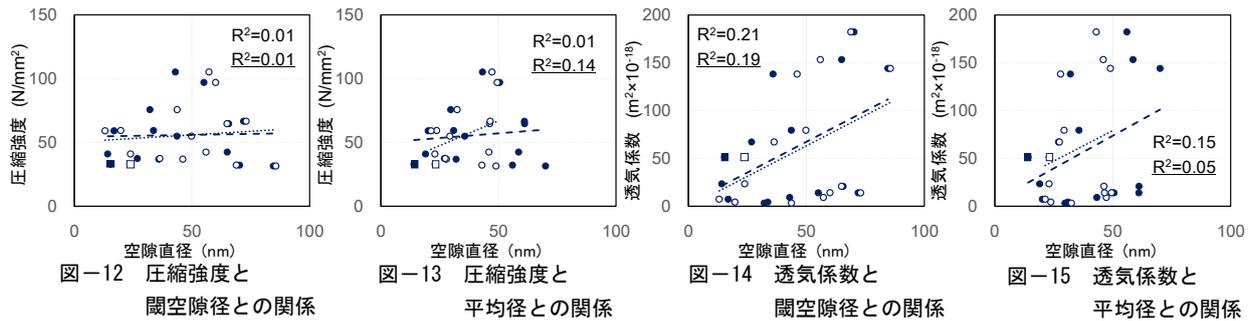


図-12 に圧縮強度と閾空隙径の関係、図-13 に圧縮強度と平均径との関係を示す。閾空隙径および平均径ともに圧縮強度との相関はほぼ観察されない。閾空隙径および平均径は、その空隙径に空隙量の情報が間接的に含まれているが、空隙率など量の情報に大きく影響を受ける圧縮強度を表す空隙指標にはなり難いものと考えられる。

5.2 透気係数と空隙構造指標の関係

図-11 に (a)~(d) に透気係数と 10~40 nm を最小空隙径としたときの累積空隙量との関係を示す。10~40 nm いずれの最小空隙径においても、全空隙、連続空隙ともにある程度の相関が認められる。しかし中性化に及ぼす影響は 40 nm 以上の空隙量が支配的であるという報告があり、40 nm 以上の累積空隙量との関係でより強い相関が期待されたが、それほどよい相関は観察されなかった¹¹⁾。これは W/B が低い配合や高炉スラグ微粉末の置換率が高い配合では 40 nm 以上の空隙量が極めて少ないことが影響し、透気性状と空隙量との関係が表れなかったものと考えられる。また、インクボトル空隙を排除した連

続空隙において、透気係数に及ぼす影響は支配的とまではいえない。これよりインクボトル空隙の一部も、気体の透気パスを増やすなど、透気性状に影響を及ぼしている可能性が考えられる。AE 剤により連行された空気泡は水銀圧入過程においてインクボトル空隙として振舞うことを示してきた¹²⁾。本研究で作成したペースト試料ではフレッシュ時の空気量が、いずれの高炉スラグ微粉末の置換率においても 1.0% 以内に収まっているため、インクボトル空隙に空気泡はほぼ含まれていない。よって本研究のペースト試料において、インクボトル空隙は高炉スラグ微粉末が形成するインクボトル空隙がその大半を占める。高炉スラグ微粉末が形成する特徴的なインクボトル空隙は、普通ポルトランドセメント硬化体の空隙よりも相対湿度の影響を受けやすい構造を持ち、セメントペースト試料の透気係数を大きく変化させることが報告されている¹³⁾。今後、空隙の幾何学的な構造を考慮したうえで、インクボトル空隙が透気性状に及ぼす影響程度について検討が必要と考えられる。

図-14 に透気係数と閾空隙径との関係を示し、図-15

に透気係数と平均径との関係を示す。閾空隙径および平均径ともに透気係数との相関はほぼ観察されない。

6. まとめ

高炉スラグ微粉末の置換率および水結合材比の条件を変えたセメントペースト硬化体を作製し、圧縮強度および透気係数と空隙構造の関係について検討を行った。本研究より得られた知見を以下に示す。

- (1) 圧縮強度は $W/B = 30$ 、40%において高炉スラグ微粉末の置換率が 10、30%のときに高くなり、置換率を 60、70%まで高めると圧縮強度は低下する。一方、 $W/B = 50$ 、60%では、高炉スラグ微粉末の置換率が 60%までは圧縮強度が緩やかに高くなり、置換率を 70%まで高めると低下する傾向が観察された。
- (2) 透気係数はいずれの W/B においても、高炉スラグ微粉末の置換率が 60%までは低下し、置換率を 70%まで高めると上昇に転じる傾向が観察された。高炉スラグ微粉末の置換による透気性状改善の効果は、 W/B が高いときに顕著に表れた。
- (3) 空隙径分布は高炉スラグ微粉末の置換率の増加に伴い小径側にシフトする。また、全空隙において累積空隙量、閾空隙径および平均径は高炉スラグ微粉末の置換率の増加に伴い減少した。
- (4) 圧縮強度と累積空隙量の関係は全空隙、連続空隙ともに 10 nm 以上の空隙径の範囲で比較的良好な相関がみられ、最小空隙径を 20 nm、30 nm、40 nm と限定していくにつれて相関が低くなっていく傾向が観察された。
- (5) 透気係数と累積空隙量の関係は、10~40 nm いずれの最小空隙径においても、全空隙、連続空隙ともにある程度の相関がみられた。

謝辞

本研究で行った空隙構造分析は、名古屋工業大学 先進セラミックズ研究センター藤 正督教授、白井 孝准教授の御厚意により水銀圧入試験機を拝借し行うことができた。また、試験実施にあたり長谷川 博紀君に多大な御協力を頂きました。ここに記し、深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 吉田亮, 岸利治: 水銀の漸次繰返し圧入による空隙の連続性抽出と有効圧力範囲に関する研究, 生産研究, Vol.60, No.5, pp.516-519, 2008

- 2) 吉田亮, 岸利治: 水銀漸次繰返し圧入法によって観察される OPC・BFS ペースト硬化体の空隙構造の相違, 第 65 回セメント技術大会講演要旨, pp.38-39, 2011.5
- 3) 吉田行, 名和豊春, 田口史雄, 渡辺宏: 高炉スラグ微粉末を用いたビーライトセメントコンクリートの中性化に及ぼす細孔組織の影響, 土木学会論文集 E, Vol.64, No.1, pp.1-15, 2008.1
- 4) 依田彰彦: 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート, コンクリート工学技術フォーラム, Vol.34, No.4, pp.72-81, 1996.4
- 5) 須田裕哉, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 各種セメント硬化体の相組成と圧縮強度に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.159-166, 2012
- 6) 酒井雄也, 中村兆治, 岸利治: 透過抵抗を代表する空隙指標によるコンクリート中の透気・透水・湿潤現象の整理, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.709-714, 2013
- 7) 五十嵐心一, 西川友梨: 水銀圧入法と画像解析法により求めたセメントペーストの毛細管空隙構造の相関性, コンクリート工学論文集, 第 24 巻, 3 号, pp.183-191, 2013
- 8) 郭度連, 國府勝郎, 李昌洙, 李奎東: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.783-788, 2004
- 9) 氏家勲, 長瀧重義: コンクリートの透気性の定量的評価に関する研究, 土木学会論文集, No.396, V-9, pp.79-89, 1988
- 10) 橋田浩, 細孔空隙構造からのコンクリートの各種物性の形成機構に関する検討, 清水建設研究報告, Vol.63, pp.1-10, 1996.4
- 11) 郭度連, 宇治公隆, 國府勝郎, 上野敦: 養生条件によるコンクリートの組織変化と中性化を支配する細孔径の評価, 土木学会論文集, Vol.26, No.718, pp.59-68, 2002.11
- 12) 水野浩平, 吉田亮, 岸利治: 水銀圧入法が捉えるインクボトル空隙に関する一考察, 第 68 回セメント技術大会講演要旨, pp.162-163, 2014.5
- 13) 落合昂雄, 吉田亮, 岸利治, 梅原秀哲: 高炉スラグ微粉末を用いたセメントペースト硬化体の透気性状に湿度環境の変化が及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.655-660, 2013