

論文 高炉スラグ細骨材がモルタルの塩分共存下の凍害複合環境の耐久性に及ぼす影響

高橋 克則*1・渡辺 圭児*2・高橋 晴香*3・羽原 俊祐*4

要旨：高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートは、配合条件を適切に整えることで高い凍結融解抵抗性が得られることが知られている。本研究では、高炉スラグ細骨材を用いたモルタルについて、塩分が共存する凍害劣化環境での耐久性を調査し、高炉スラグ細骨材とペースト界面との微構造を解析した。塩分共存下でのモルタルの凍害環境への耐久性は、標準砂を用いた場合には養生期間を延ばしても明確に改善しないのに対し、高炉スラグ細骨材を用いた場合、水中養生期間が延びるに従って改善することが分かった。微構造観察からは、骨材界面の反応と界面の緻密化によって内部への溶媒の浸透の抑制が起こっていると推定された。

キーワード：高炉スラグ細骨材、塩分、凍結融解、スケーリング、モルタル小片、微構造

1. はじめに

高度成長期に整備された高速道路など社会インフラの劣化が進行しており、高速道路では、その約4割が供用30年以上となっている¹⁾。特に山間部などの寒冷地においては、コンクリートが土砂化した激しい劣化も認められており、劣化原因評価によれば、重交通による疲労の影響はあまり大きくなく、内在塩分や凍結防止剤などによる塩分共存下での凍害との複合劣化が主要因と推定されている²⁾。

高炉スラグ細骨材は、高炉で発生する溶融状態の複合酸化物（高炉スラグ）を水流で急冷した、ガラス質の粒子を軽破碎して製造される。そのため、塩化物や有機物を含まないという長所がある一方で、適切な配合設計をしないとブリーディングが多くなるという短所があることが知られている³⁾。最近の研究では、ブリーディングを抑制した配合条件を整えることができた場合、乾燥収縮の低減などの優位な効果が期待でき^{4),5)}、加えて、凍結融解に対しても十分な性能があるとの知見が得られつつある^{6),7)}。乾燥収縮の改善メカニズムについては骨材の物理特性などから解析が進められているが⁸⁾、凍結融解の改善、特に、塩分共存下での凍害複合劣化に対する効果発現のメカニズムは明確になっていない。

本報では、複数の高炉スラグ細骨材を用いて、塩分共存状態での凍害劣化に対しての効果について調査し、高炉スラグの特性との相関を調査した。また、様々な微構造観察から、塩害-凍害環境でのモルタルの劣化挙動の調査と、これに対する高炉スラグ細骨材適用の効果について調査をした結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 実験材料および配合

細骨材は、高炉スラグ細骨材（以後、BFS砂）およびセメント強さ試験用標準砂（絶乾密度：2.64 g/cm³、吸水率：0.42%）を用い、セメントには、JIS R 5201に規定される市販の普通ポルトランドセメント（密度：3.15 g/cm³、比表面積 3350 cm²/g）を、試験用水はイオン交換水を用いた。BFS砂は、4つの製造工場で製造されたものを用い、これを2.26 mmで篩ったものを使用した。使用したBFS砂の基本特性を表-1に、X線回折結果を図-1に示す。4種類のうち1つは、溶融状態の高炉スラグをスラグ鍋で受け、ややスラグ温度が低下してから水砕処理をしたもので、硬質水砕と呼ばれるものを原料としたもの、残り3つは通常のスラグ樋から直接水砕した軟質水砕を原料としたものであり、軟質はほぼ非晶質であるが、硬質は非晶質のブロードなピークとあわせて5%以下のメリライトの結晶相のピークが存在している。

本実験に使用したモルタルの配合およびフレッシュ性状を表-2に示す。W/Cは、50%、40%とし、細骨材のみを入れ替えることとした。モルタルの配合は、JIS A 1146（骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（モルタルバー法））の規定配合をW/C 50%の標準砂の基本配合とし、BFS砂置換については、セメントに対する骨材の体積が同等となるよう、BFS砂4種の密度の平均値をもとに骨材量を決定した。混練したモルタルは、40 mm×40 mm×160 mmの型枠に打ち込み、20℃の室内で24時間後まで型枠内で養生を行った後脱型し、材齢14日、28日および91日まで水中養生を行った。一部のサンプルでは、強度試験を実施した。

*1 JFEスチール（株） スラグ・耐火物研究部 博士（工学）（正会員）

*2 JFEスチール（株） スラグ・耐火物研究部長 博士（工学）

*3 太平洋コンサルタント（株） 解析技術部（正会員）

*4 岩手大学大学院 工学研究科社会環境工学専攻教授 博士（工学）（正会員）

2.2 モルタル小片を用いた凍結融解試験

モルタル小片を用いた凍結融解試験は、ASTM C672 法と相関が認められると報告されており⁹⁾、既報の方法に準じて試験を行った。水中養生しているモルタルから 10mm の立方体のモルタル小片を切り出して試験片とし、ガラスピーカーに入れて試験溶媒として 3 % NaCl 水溶液を所定液固重量比となるように加えた(図-2)。凍結融解時の供試体への膨張圧の均一性配慮は小片で難しいため、ピーカーサイズ、液固重量比=10 を一定とし、1 回のサンプル数を複数個としてその平均値(5 個、約 14g)での評価とした。塩水の濃度は、RILEM CDF、JSCE K 572 を参考とした。塩水環境での凍結融解のサイクルを図-3 に示す。温度条件は、-10℃以下まで下げれば効果が同

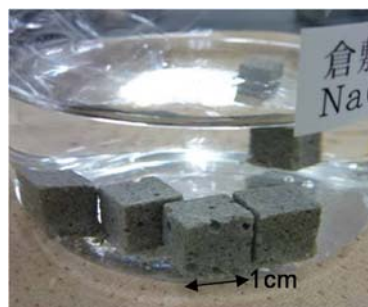


図-2 モルタル小片での凍結融解試験の状況
(3% NaCl 水溶液)

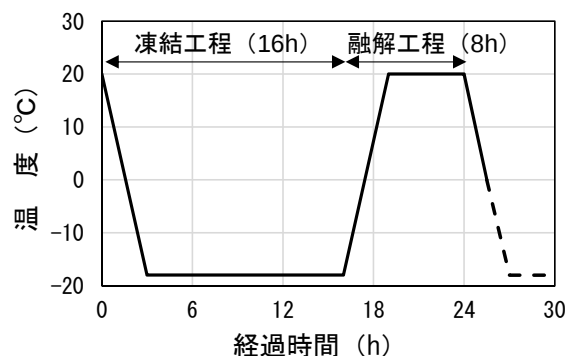


図-3 モルタル小片での凍結融解試験の温度条件

表-1 使用した高炉スラグ細骨材の基本特性

サンプル名		軟質A	軟質B	軟質C	軟質D
化学成分	CaO (%)	41.9	41.8	43.4	41.0
	S (%)	0.9	0.7	0.8	0.5
	SO ₃ (%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	FeO (%)	1.0	0.3	0.3	0.3
絶乾密度 (g/cm ³)		2.64	2.77	2.73	2.65
表乾密度 (g/cm ³)		2.68	2.78	2.75	2.69
吸水率 (%)		1.46	0.21	0.69	1.35
単位容積質量 (kg/L)		1.55	1.63	1.58	1.56
微粒分量 (%)		2.0	3.9	3.1	1.3

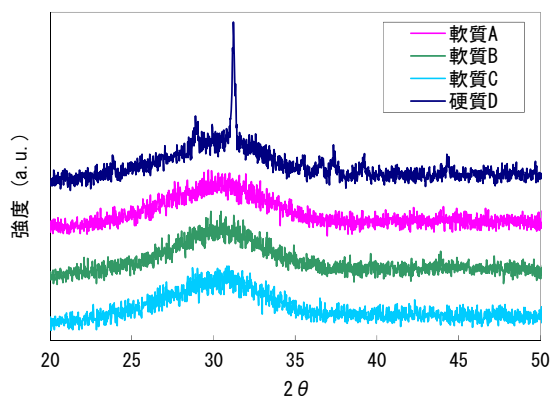


図-1 高炉スラグ細骨材のX線回折チャート

表-2 モルタルの配合

	W/C (%)	単位量 (kg/m³)				フ ロー (mm)	単位容 積質量 (kg/m³)
		W	C	S			
				NS	BFS		
軟質A	40	274	684		1390	140	2.25
軟質B					1390	142	2.30
軟質C					1390	136	2.29
硬質D					1390	132	2.27
標準砂				1350		195	2.27
軟質A	50	300	600		1390	168	2.20
軟質B					1390	171	2.24
軟質C					1390	160	2.24
硬質D					1390	148	2.21
標準砂				1350		218	2.21

NS : 標準砂, BFS : 高炉スラグ細骨材

様との知見¹⁰⁾および ASTM C672, JIS A 1148A を参考に -18℃と 20℃の温度条件とし、低温恒温恒湿器(いすゞ製作所製)により昇降温に各 3 時間、1 サイクル 24 時間で実施した。所定サイクルの融解工程終了後に、モルタル小片を取り出し、崩れ落ちた部分を取り除いて質量を測定して推移を調査した。

2.3 モルタルの微構造観察

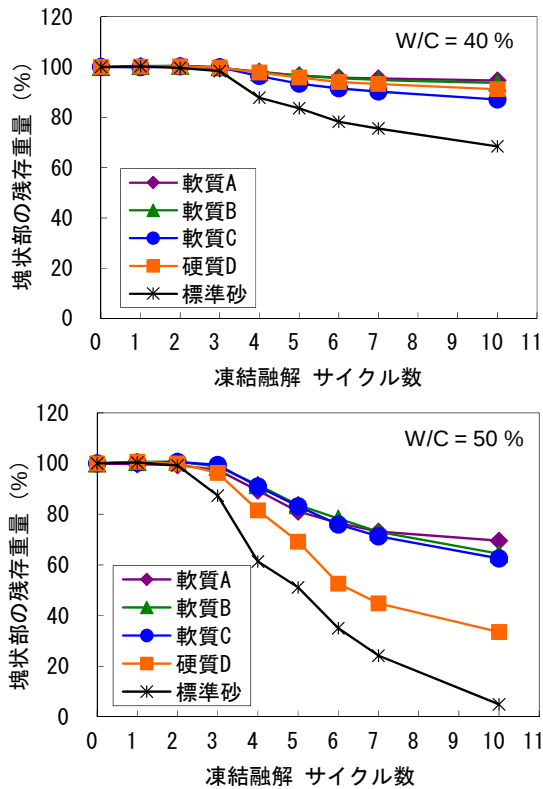
塩水環境での凍結融解 5, 10 サイクル後のサンプルの残余物について、樹脂に埋め込んだのち薄片にした偏光顕微鏡観察を行った。また、埋め込み研磨品について走査型電子顕微鏡(以降、SEM。日立製 SU5000)による骨材反応状況の観察および各種元素の EPMA 分析(日本電子製 JXA-8100)を実施した。一部は、SEM に付属のエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)での分析とした。

また、BFS 砂を用いたモルタルでの養生中の変化を調査するため、養生期間を変えたサンプルでのモルタル破断面の SEM 観察および水銀圧入法による細孔径分布(Micrometrics 製 AutoPoreIV9520)を測定した。

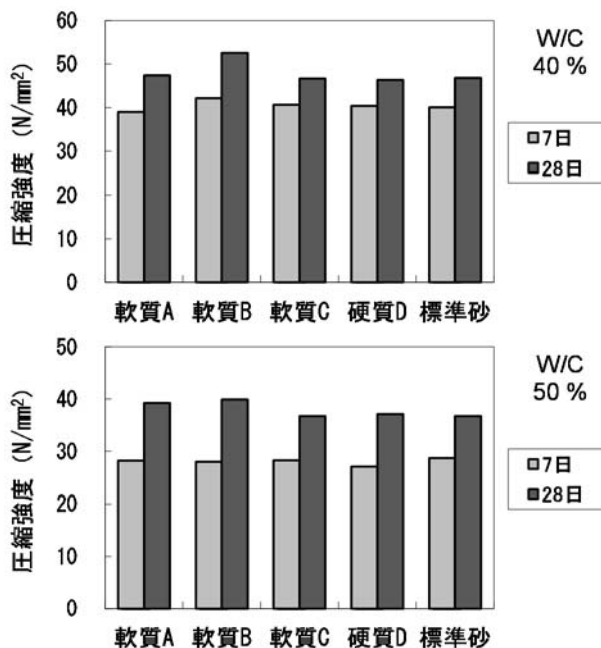
3. 実験結果および考察

3.1 骨材種類とモルタル小片での凍結融解試験の関係

28 日養生後の各種 BFS 砂および標準砂を用いたモルタルでの塩水凍結融解サイクル試験後の残存重量推移を図-4 に示す。水セメント比 40 % と 50 % とでは、40 % のほうが全般に良好な結果となっており、従来知見と良く一致している。いずれの水セメント比においても BFS



図－4 各種細骨材を用いたモルタルの塩水凍結融解試験での塊状部の残存重量の変化



図－5 各種細骨材を用いたモルタルの圧縮強度

砂のモルタルのほうが、標準砂を用いたモルタルに比べて残存重量が多くなっており、特に W/C=50%の条件では、標準砂を用いたモルタルでは 10 サイクルでほとんど塊状部が残っておらず崩壊してしまったのに対して、BFS 砂は塊が残存していることが確認された。このことから細骨材を BFS 砂に変えただけで、塩水環境での凍結融解に対して優位な特性になったと推定される。BFS 砂

間では、硬質水砕を原料とした細骨材 D で、やや抵抗性が劣っていたが、標準的な軟質水砕を原料とした細骨材 A～C では大きな差異は認められなかった。

図－5 に材齢 7 日および 28 日養生後の圧縮強度試験結果を示す。細骨材による違いは W/C によらず基本的には認められなかった。軟質 A, B を用いたモルタルの 28 日養生後では強度の伸びがわずかに大きく、W/C=50%の場合には、標準砂に対して 5～10%増進してた。

3.2 養生期間の影響

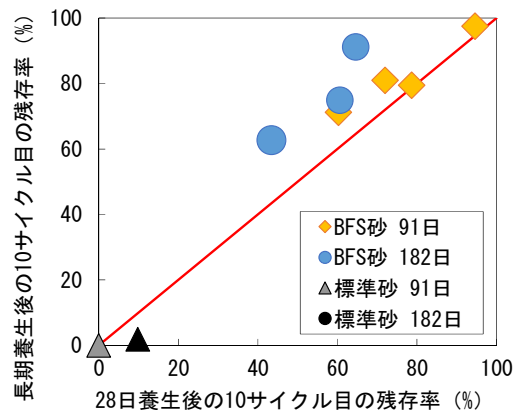
BFS 砂および標準砂を用いたモルタルについて、91 日養生後、182 日養生後に凍結融解試験を実施し、28 日養生時の 10 サイクル目の残存重量と比較した結果を図－6 に示す。BFS 砂は、養生期間が延びるほど特性が改善する傾向が認められた。一方、標準砂を用いたモルタルは、養生期間を延ばしても 10 サイクルに到達せずにすべてが崩壊した。

高炉スラグは、ガラス質であり、アルカリ環境でポゾラン反応を起こすことが知られており、微粉末化して高炉セメントの原料などに用いられている。高炉セメントは長期強度が高くなることが知られており、BFS 砂の場合も、化学的な性状は高炉スラグ微粉末と同様であることから、細骨材が反応等の何らかの化学的な作用をもたらすことによって、塩水環境での凍結融解特性が改善されたものと推定される。また硬質水砕は、製造時に高炉スラグの温度が少し低下してから水で急冷するため、部分的に結晶が析出している。これが反応性に影響を与え、軟質水砕を原料とした BFS 砂に比べて特性がやや劣位であったことの原因になったと推定される。

3.3 硬化体構造との関係

(1) 凍結融解試験後の劣化進展状況

5 サイクル後の残留部を埋め込み研磨した材料の顕微鏡写真を図－7 に示す。BFS 砂の種類による傾向に大きな違いは見られなかったため、以後、軟質 B の結果を代



図－6 28 日養生後と長期養生後の塩水凍結融解 10 サイクル目の残存重量の関係

表例として示した。凍結融解試験によってモルタル表面から内部に向かって亀裂が認められ、ペーストと骨材の界面に沿うように進展していることが確認される。亀裂深さは、BFS 砂の場合が、モルタルの最表面近傍に限定しているのに対して、標準砂を用いた場合には内部に深く亀裂が進展していることが確認される。

図-8に10サイクル終了後のBFS砂を使用したモルタルを薄片化し、溶媒接触面の周辺部を偏光顕微鏡で観察した結果を示す。表面で組織の脆化が起こっているが、亀裂周辺においても同様の劣化が確認される。10サイクルでは標準砂のモルタルは崩壊していたため直接比較はできないが、図-7の結果とあわせると、亀裂進展に伴って塩水が内部まで浸透し、組織の劣化を加速しているものと推定され、BFS砂と標準砂のモルタルにおける塩分共存下の耐久性の差異の原因の1つと推定される。

図-9に凍結融解試験後のモルタル表面近傍のSEM-EDX (Ca, Si)の結果を示す。標準砂では骨材界面に元素検出が希薄なエリアがみられ、遷移帯等の脆弱部の存在が示唆される。これに対してBFS砂の場合、溶媒に接触する表面側は低Ca域があるものの、数10 μ m程度深い位置では骨材周辺とマトリックスのCa, Si等にほとんど差がみられなかった。一般に、骨材-ペースト界面は、遷移帯が存在し、Ca(OH)₂が析出・存在する¹⁰⁾。今回の凍結融解試験後の界面観察の結果からは、BFS砂が反応して界面が強化され、浸透抑制、亀裂進展抑制がおり、塩分共存化での凍結融解抵抗性が改善された可能性が考えられる。

(2) 養生による骨材周辺部の変化

BFS砂の反応の可能性を調査するため、養生期間を変えたモルタルの凍結融解前の微構造について調査した。図-10に養生期間を変えたときのBFS砂(軟質B、硬質D)および標準砂を用いたモルタルの細孔径の変化を示す。標準砂を使用した場合、若材齢では毛細管空隙の細孔容積が多いが、BFS砂を使用した場合には、その容積が小さいことがわかる。全体の細孔容積量には大きな違いがないことから、細孔の構造が異なっていることが示唆され、サブミクロンレベルで骨材がマトリックスに対しても何らかの影響(反応)をしていると推定されるが、緻密化の効果とは言い切れない。

図-11に40mm×40mm×30mmのモルタルで塩水凍結融解試験を7サイクル実施した後の断面のClの浸透状況の観察結果を示す。7サイクル時点で、表面からの損傷量は標準砂の方が大きくなっていたが、残存部の塩分浸透深さについても明確な差が認められ、標準砂を用いた場合が平均16mm程度であったのに対し、BFS砂を用いた場合は9.5mm程度に抑制されていることが分かった。高炉セメントもしくは高炉スラグ微粉末を用い

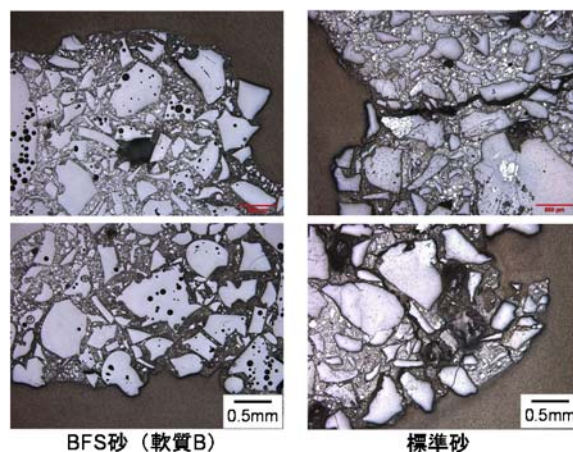


図-7 凍結融解試験時の残留部の亀裂状況 (W/C=50%)

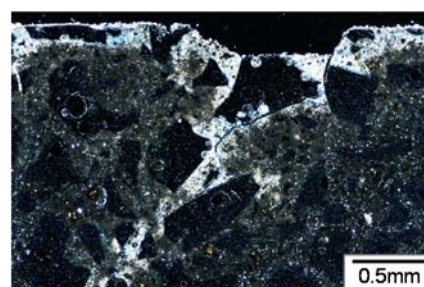


図-8 薄片化したBFS砂(軟質B)使用モルタル (W/C=50%)の10サイクル後の偏光顕微鏡写真

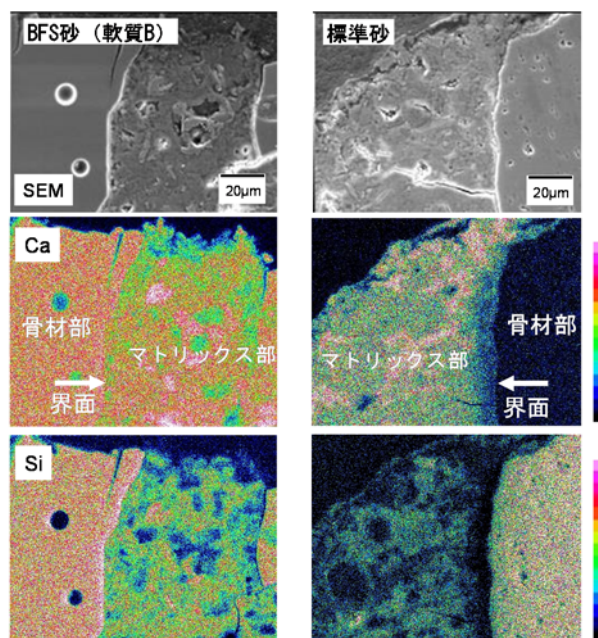


図-9 凍結融解試験時のモルタル表面近傍のSEM-EDX (Ca, Si) 観察結果 (W/C=50%)

た場合、モノサルフェート等がフリーデル氏塩に変化することでClの浸透を抑制することが知られている¹²⁾。高炉スラグ微粉末のような高い比表面積ではないものの、BFS砂を用いた場合でも同様な反応機構が作用することで、Clの浸透を抑制し、塩水-凍害複合劣化に対して耐

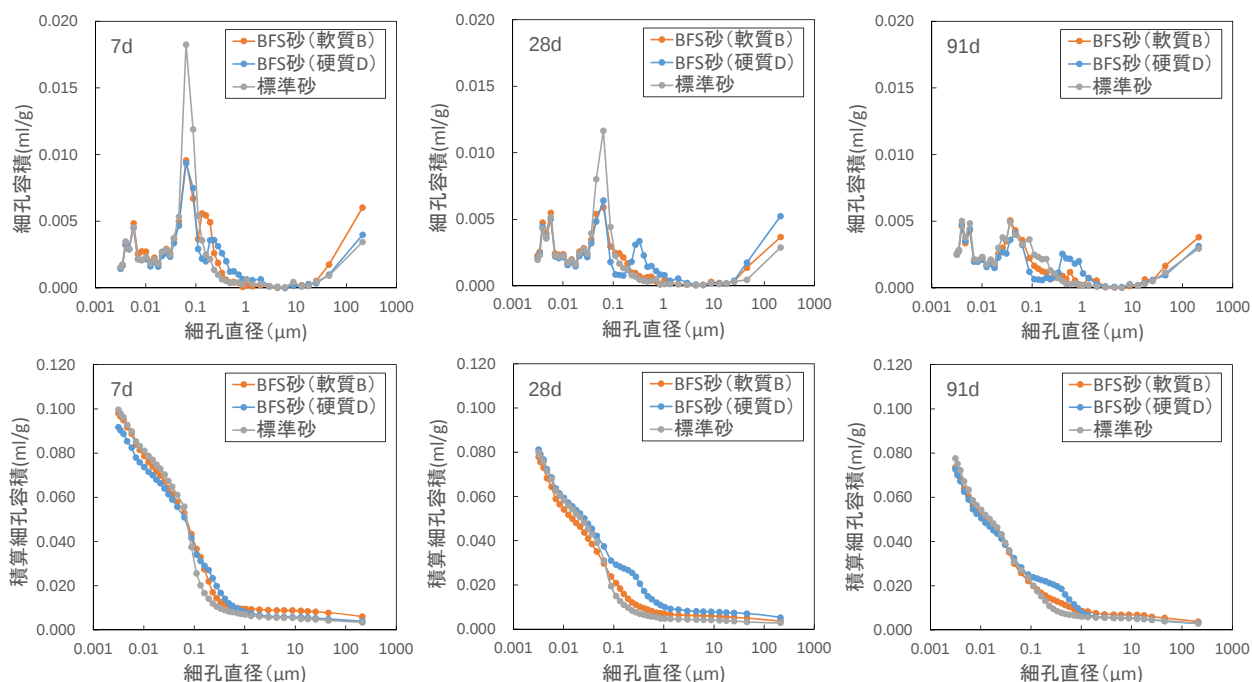


図-10 養生期間を変えたモルタル（W/C=50%）の細孔の変化（上段：細孔径分布，下段：積算細孔容積）

久性が向上した可能性が考えられる。

ここで、実際の反応が起こっているかを調査するため、モルタル研磨面および破断面の骨材近傍の観察を実施した。図-12 に 28 日養生後のモルタルの骨材界面近傍の偏光顕微鏡写真を示す。標準砂の周辺は特に変化は起こっていないのに対し、BFS 砂のペースト界面部は、明らかに明度が異なった厚さ 2 μm 程度の反応相が存在していることが確認される。上野らによれば、長期養生した BFS 砂の表面近傍にはリム相と呼ばれる反応層が形成されることが指摘されている¹³⁾。今回の評価では 28 日養生のレベルでもリム相が観察されており、従来考えられ

ているよりも早い段階から BFS 砂とペースト間の反応が進展し、その影響が表れているものと推定される。

図-13 に養生期間を変えたモルタルにおける破断面での骨材表面の観察結果を示す。標準砂を用いた場合、図-12 と同様に、骨材表面での特異な反応は認められない。これに対して BFS 砂を用いた場合、BFS 砂の本来の表面のガラス質のテクスチャーは認められず、細かい反応生成物が確認される。EDX で評価した結果、Ca-Al-(Si)-H 化合物と推定され、この反応生成物は、材齢が進むにつれて形態が明確になる傾向が見られた。

骨材表面が反応した場合、高炉スラグはセメントに比

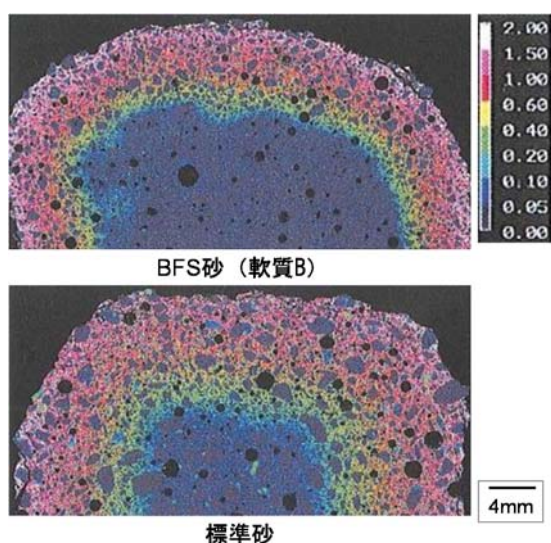


図-11 モルタル（W/C=50%）の塩水凍結融解試験（7 サイクル）後の Cl 浸透状況

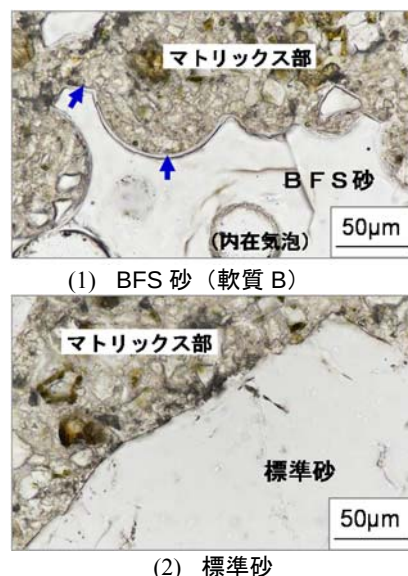


図-12 薄片化したモルタルでの骨材界面近傍の偏光顕微鏡写真（W/C=50%）

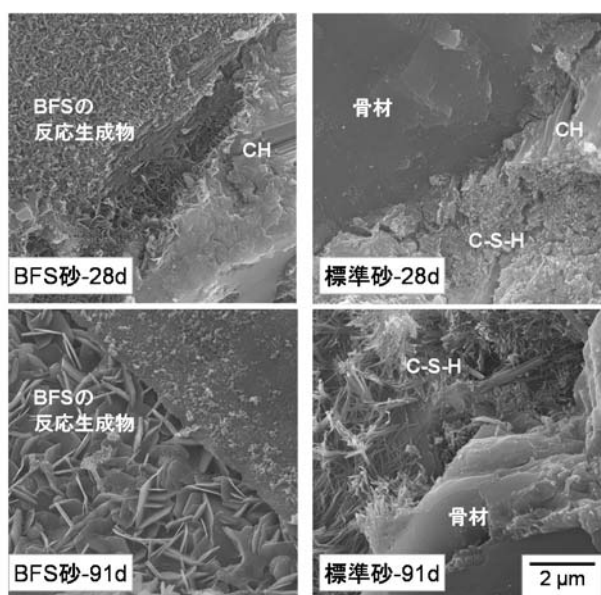


図-13 養生期間を変えたモルタル (W/C=50%) の破断面観察による骨材表面部の SEM 写真

べて Al_2O_3 含有量が高いことから、溶液反応に寄与する Al イオンの比率が増大することが考えられる。これによって Cl と関与するモノサルフェート、モノカーボネート等の生成増加の可能性があり、また、水和物形成による緻密化などで内部への塩分浸透を抑制した可能性がある。

高炉スラグからどのような反応経路によってこの化合物が生成されるのか、S の反応への関与、反応リム相と生成化合物の関係などは、今後の研究課題である。

4. まとめ

高炉スラグ細骨材 (BFS 砂) の塩害-凍害複合劣化の改善効果について調査し、以下の結果を得た。

- (1) BFS 砂を用いることによって、モルタルの塩水環境での凍結融解特性が標準砂に比べて改善されることが確認された。
- (2) 塩水環境での凍結融解特性は、標準砂の場合には養生期間の影響はほとんど認められないのに対して、高炉スラグ細骨材を用いた場合には、養生期間が長くなるほど耐久性が高くなった。
- (3) 塩水環境での劣化は、骨材-ペースト界面の亀裂によって進展・助長される。
- (4) BFS 砂の添加効果は、界面部の構造の変化と、塩分浸透を抑制する反応生成物の存在によるものと推定される。

本研究は、内閣府総合科学技術・イノベーション会議の「SIP インフラ維持管理・更新・マネジメント技術」(管理人: NEDO) によって実施した。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) 高速道路資産の長期保全及び更新のあり方に関する技術検討委員会報告書 (委員長: 藤野陽三), 2014
- 2) 土木学会コンクリート委員会: 高炉スラグ骨材コンクリート施工指針, 土木学会, 1993
- 3) 日本建築学会: 高炉スラグ細骨材を使用するコンクリートの調合設計・施工指針・同解説, 日本建築学会, 2013
- 4) 齊藤和秀, 木之下光男, 伊原俊樹, 吉澤千秋, 高炉スラグ細骨材を使用した耐久性向上コンクリートの性質, コンクリート工学年次論文集, vol. 31, No. 1, pp. 139-144, 2009.6
- 5) 金子宝以, 今本啓一, 清原千鶴, 大和田紗織, 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの乾燥収縮ひび割れ特性, コンクリート工学年次論文集, vol. 36, No. 1080, 2014.6
- 6) 森雅聡, 藤井隆史, 綾野克紀, Jariythitipong Paweena, 高炉スラグ細骨材によるコンクリートの凍結融解抵抗性改善に関する研究, コンクリート技術大会, vol. 5, pp. 187-192, 2015.10
- 7) 綾野克紀, 藤井隆史, 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究, 土木学会論文集 E2, vol. 70, No. 4, pp. 417-422, 2014.4
- 8) 露木尚光, 木之下光男, 吉澤千秋, 齊藤和秀, 高炉スラグ細骨材を使用したコンクリートの収縮低減メカニズムの考察, 土木学会年次学術講演会, V-523, pp. 1045-1046, 2011.9
- 9) 小山田哲也, 羽原俊祐, 高橋拓真, 高橋俊介, スケーリング劣化を考慮した新しい凍結融解試験法の検討, コンクリート工学年次論文集, vol. 33, No. 1, pp. 935-940, 2011.6
- 10) 羽原俊祐, 小山田哲也, 我満俊文, 中村大樹, ソルトスケーリングにおよぼす冷却最低温度と凍結剤防止濃度及びモルタル配合の影響, セメント・コンクリート論文集, vol. 69, No. 1, pp. 433-439, 2015.1
- 11) 内川浩, セメントペーストと骨材の界面の構造・組織がコンクリートの品質に及ぼす影響, コンクリート工学, vol. 33, No. 9, pp. 5-17, 1995.9
- 12) 石田哲也, 丸屋剛, 宮原茂禎, 高炉スラグ微粉末とボゾランを使用したセメント硬化体の塩分平衡特性, コンクリート工学年次論文集, vol. 27, No. 1, PP. 673-678, 2005.6
- 13) 上野敦, 沢木大介, 下山善秀, 國府勝郎: 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの 30 年試験結果, セメント・コンクリート, No. 828, pp. 8-13, 2016.