

論文 高炉スラグ微粉末で高置換したコンクリートの物理的特性および物質移動抵抗性に関する検討

江口 康平*1・加藤 佳孝*2・池添 弘規*3・伊東 篤史*4

要旨：近年、高炉スラグを大量に置換したコンクリートの使用が試みられているが、その特徴には不明な点がある。そこで、本研究では高炉スラグ高置換コンクリートの物理的特性および物質移動抵抗性を検討した。その結果、高炉スラグを 80%以上置換した場合、材齢の経過によって水和反応が進行し、空隙を水で置換して測定される水置換空隙率が低下するが、材齢 14 日以降殆ど圧縮強度が増加しないことを確認した。また、物質移動性については、置換率が増加すると、塩化物イオン実効拡散係数は低下するが、表層透気係数は増加する結果となり、高炉スラグで置換したことで、気体が移動できる空隙が増加した可能性がある。

キーワード：高炉スラグ微粉末、高置換、圧縮強度、空隙特性、物質移動抵抗性、水和発熱量

1. はじめに

近年、地球規模で環境悪化が問題となっている。建設産業では、高炉スラグ微粉末（以下、高炉スラグ）やフライアッシュ等の産業廃棄物をセメントに混合した混合セメントを利用することで、資源の有効活用やセメント使用量削減による CO₂ 排出量低減といった環境負荷低減に努めている。混合セメントにはいくつか種類があるが、日本で最も使用されているのは高炉セメントである。高炉セメントに含まれている高炉スラグは潜在水硬性を有しており、セメントと併用した場合、コンクリートの水密性を高めることに加え、塩化物イオンの固定化量が増加する。その為、遮塩性に期待して高炉スラグ置換率 45% 程度の高炉セメント B 種相当のものが海洋構造物等で広く使用されている。一方、高炉スラグ置換率 60~70% の高炉セメント C 種は、低発熱性を期待してマスコンクリートに使用されることもあるが、同水結合材比の普通コンクリートに比べ、初期強度が低下することや、中性化抵抗性が劣ることが報告されている¹⁾。近年では、高炉

スラグで高置換したコンクリートの特性に関する検討^例え^ば2)がされ始めているが、特に C 種以上の高置換コンクリートの知見が十分に整備されているとは言い難い状況にある。

そこで、本研究では高炉スラグで置換したコンクリートの圧縮強度、空隙率、ピッカース硬さ、水和発熱量、細孔溶液の pH、表層透気係数および実効拡散係数を測定し、高炉スラグ高置換コンクリートの物理的特性と物質移動抵抗性に影響する要因を検討した。なお、本稿では高炉スラグで 70%以上置換したものを高置換コンクリートとして取り扱う。

2. 実験概要

2.1 実験供試体

実験供試体には、密度 3.15g/cm³、比表面積 3362cm²/g の普通ポルトランドセメント（以下、普通セメント:C）、高炉スラグ(GGBS)は密度 2.89g/cm³、比表面積 3909cm²/g の石こう無添加のものを使用した。また、細骨材は表乾

表-1 コンクリート供試体配合およびフレッシュ試験結果

供試体名称	W/B (%)	高炉スラグ置換率 (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					結合材あたりの質量百分率(%)		SL (cm)	Air (%)
				W	B		S	G	AE 剤	AE 減水剤		
					C	GGBS						
OPC	50	0	45	165	330	0	814	1033	0.0030	0.300	14.0	4.2
B50		50		165	165	165	876	1026	0.0040	0.250	14.0	4.7
B60		60		165	132	198	888	1024	0.0035	0.200	10.0	3.9
B70		70		165	99	231	900	1023	0.0040	0.300	12.5	3.9
B80		80		165	66	264	913	1022	0.0050	0.300	14.0	4.2
B90		90		165	33	297	925	1020	0.0055	0.325	14.0	3.7

*1 東京理科大学 理工学部土木工学科助教 博士（工学）（正会員）

*2 東京理科大学 理工学部土木工学科教授 博士（工学）（正会員）

*3 東京理科大学 理工学部土木工学科（学生会員）

*4 東京理科大学 理工学部土木工学科

表-2 セメントペースト供試体配合

供試体 名称	W/B (%)	高炉ス ラグ置 換率 (%)	単位量(kg/m ³)		
			W	C	GGBS
OPC	50	0	612	1223	0
B50		50	601	601	601
B60		60	599	479	719
B70		70	597	358	836
B80		80	595	238	952
B90		90	593	119	1067

密度 2.63g/cm³, 吸水率 1.94%の富士川産川砂, 粗骨材は表乾密度 2.71g/cm³, 吸水率 0.70%の秩父産砕石を使用した。コンクリート供試体配合は, 水結合材 (以下, W/B) は 50%, 単位水量は 165kg/m³, s/a は 45%で一定とした。また, 目標スランプ, 目標空気量はそれぞれ 12±2.5cm, 4±1.0%とし, 目標値を満足するように化学混和剤を添加した。結合材は, 普通セメントのみを使用した OPC, 高炉スラグを使用するものに関しては, 高炉スラグを 50~90%まで 10%ずつ置換する 5 配合の計 6 配合とした。なお, 高炉スラグを混合した供試体の名称は「B 置換率」と表記する (例えば, 置換率 60%のものは, B60)。コンクリート供試体配合およびフレッシュ試験結果を表-1 に, 細孔溶液の pH およびビッカース硬さ試験用のセメントペースト供試体配合を表-2 に示す。

2.2 試験項目

(1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は JIS A 1108 を参考にした。供試体形状は φ10×20cm の円柱供試体とした。養生方法は 20℃の水中に浸せきする標準養生とし, 試験材齢は 7, 14, 28, 56, 91, 182 日とした。

(2) 空隙率試験

空隙率の測定に用いた供試体は圧縮強度試験と同じ期間, 標準養生を施した φ10×20cm の円柱供試体 3 本から, それぞれ 1cm 程度の円盤を採取した。その後, アルキメデスの原理に基づき, 空隙を水で置換し, 水中質量, 表乾質量, 105℃での絶乾後の質量から空隙率を算出した。また, 今回は水を用いて測定した空隙を水置換空隙率と称す。なお, 空隙率測定用の供試体材齢は 7, 14, 28, 56, 91 日である。

(3) 水和発熱量

水和発熱量の測定には, 装置内温度 20℃一定に制御できるコンダクションカロリメーターを用いて測定した。測定試料はセメントペーストとし, 普通セメントのみとした OPC に加え, 高炉スラグを置換したものに関しては置換率 50~90%の計 6 水準とした。測定は試験装置内に

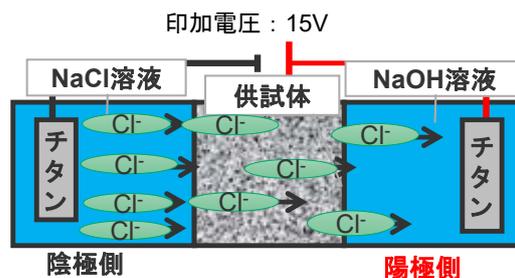


図-1 電気泳動試験の概念図

粉末試料を温度一定となるまで静置した後, 注水直後から約 2 週間の発熱量を測定した。

(4) 細孔溶液の pH

置換率による内部 pH の変化を検討するため, 表-2 に示すセメントペースト供試体を用いて, 細孔溶液の pH を測定した。測定方法は高圧荷重による細孔溶液を抽出する方法で, 飽水状態の標準養生 217 日以上施した φ5×10cm の円柱供試体を細孔溶液抽出装置にセットし, 最大 1400kN の荷重を繰り返し荷重することで細孔溶液を採取した。採取した溶液は直ちにデジタル pH メーターで測定する。今回の検討では, 各配合 2 本ずつ測定し, 平均値をその配合の pH とした。

(5) ビッカース硬さ試験

ビッカース試験は表-2 に示すセメントペースト供試体を使用した。作製した供試体は所定の期間 (7, 14 日) 標準養生を施した後, 供試体中央部を極力平滑になるように切断した。切断面を試験面とし, JIS Z 2244 を参考に, ビッカース硬さ試験機 (島津製作所: HMV2000 型) を用いて測定した。荷重条件は 2000g を 10 秒間荷重するものとし, 圧痕の対角線長さを, 光学顕微鏡を用いて読み取った。一試験に供する供試体本数は 3 本とし, 一供試体当たり 25 点ずつ測定し, 式(1)からビッカース硬さ (HV) を算出した。

$$HV = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

ここで, HV: ビッカース硬さ(-)

F: 試験力(N)

d: 圧痕の対角線長さ(mm)

(6) 表層透気試験

表層透気試験は Torrent 試験機を用いた³⁾。供試体形状は 150×150×150mm のコンクリート供試体とし, 標準養生 28 日後, 気中環境で質量変化がなくなるまで乾燥させた後, 打込み側面を一面残してエポキシ樹脂を被覆し, 表層透気係数 (以下, kT) を測定した。

(7) 電気泳動試験

電気泳動試験は JSCE-G 571-2003 に準拠して行った。電気泳動試験の概念図を図-1 に示す。陰極側を NaCl 溶液 (0.5mol/L), 陽極側を NaOH 溶液 (0.3mol/L) とし, 印加

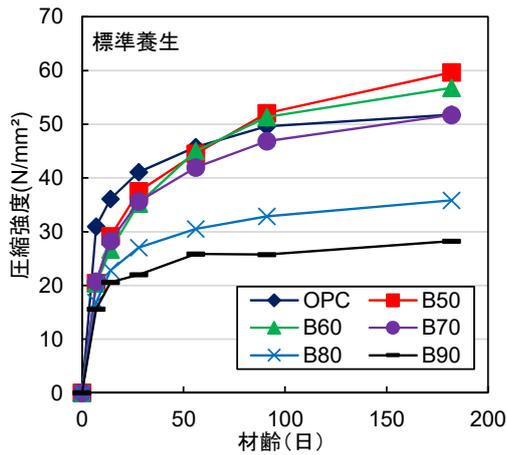


図-2 圧縮強度試験

電圧は15Vとした。通電期間中の陰極側の塩化物イオン濃度を測定し、増加割合が定常状態になるまで試験を継続した。1水準当たり4体試験を実施し、最低3体の試験結果から平均を求め、各配合の実効拡散係数とした。

3. 実験結果

3.1 圧縮強度試験

所定の期間、標準養生を施したコンクリートの圧縮強度試験結果を図-2に示す。高炉スラグを使用した供試体はいずれの置換率でもOPCより材齢28日強度が低い。その後、置換率60%以下では材齢56日、置換率70%では材齢182日程度でOPCと同程度の強度となった。一方で、置換率80%以上置換した場合、置換率70%以下のものに比べ材齢28日強度が顕著に低下し、その後の強度増進も少ない。

3.2 水置換空隙率

空隙を水で置換して測定した水置換空隙率の結果を図-3に示す。まず、養生7日の結果を見ると、B50、B60はOPCよりも水置換空隙率が小さいのに対して、高炉スラグを70%以上置換した供試体はOPCに比べて水置換空隙率が2~3%程度大きい。しかし、材齢14日の結果を見ると、OPC、B50、B60は緩やかに水置換空隙率が減少しているのに対して、70%以上置換した供試体は急激に水置換空隙率が減少している。養生28日以降は、OPC、B50、B60は緩やかに減少する傾向を示しているのに対し、70%以上置換した場合、あまり変化がなく、91日時点ではOPCと同程度かそれ以下の水置換空隙率となっている。

3.3 水和発熱量

高炉スラグ混合セメントペーストの水和発熱速度の経時変化を図-4に示す。高炉スラグ置換率が増加すると、水和発熱速度のピークが低下している。これは、水和初期に大きな発熱速度を示すセメント量が減少しているためと考えられる。発熱速度が最大になるまでの時間が僅

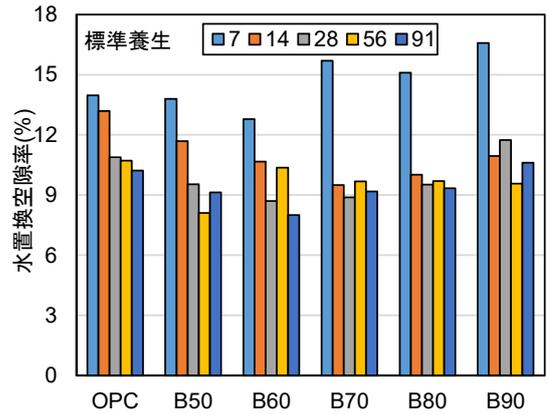


図-3 水置換空隙率

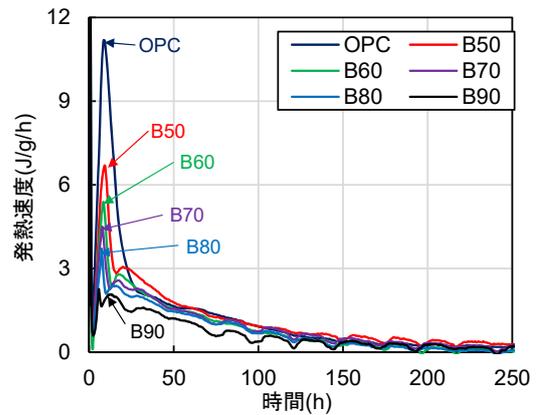


図-4 水和発熱速度

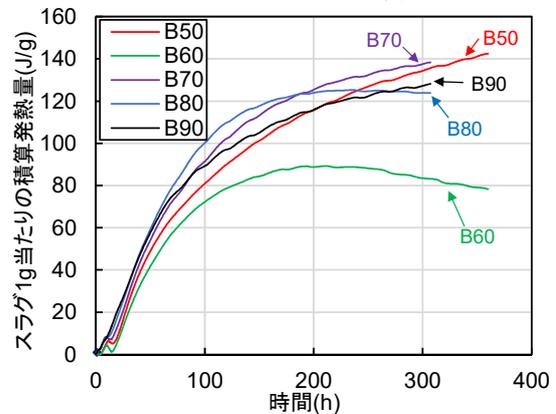


図-5 高炉スラグ1g当たりの積算発熱量

かに短くなっているのは、セメント量の低下に伴って石こうが減少したため、エトリンガイトの生成量が少なく、セメントや高炉スラグの反応が初期に生じたためと考えられる⁴⁾。その後は、徐々に発熱速度が低下するが、いずれの供試体も250時間程度まで発熱速度が0になっておらず、継続的に何らかの反応が生じていることが確認できる。図-5に、高炉スラグ1g当たりの積算発熱量を示す。なお、算出に際しては、試験体ごとの変動が大きい試験初期のデータを除外し、水和開始1時間以降のデータを用いた。また、配合中の普通セメント割合にOPCの発熱量を乗じた値を差し引くことで、高炉スラグ単体の

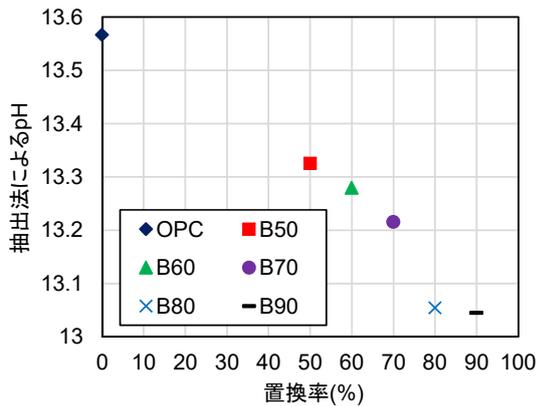


図-6 細孔溶液の pH

発熱量とした。結果を見ると、いずれの置換率でも、概ね同程度の発熱速度となっており、最終的な発熱量も同程度である。このことから、高炉スラグで高置換した場合でも、発熱を伴う反応は生じていると考えられる。但し、B60の試験結果はその他の配合に比べて明らかに小さい。この原因は分かっていないが、試験にミスがあった可能性があるため、今後、再検討する必要がある。

3.4 細孔溶液の pH

図-6 に高圧荷重により抽出した細孔溶液の pH を示す。高炉スラグを使用したものは、置換率の増加とともに pH が低下しており、OPC と B90 を比較すると 0.5 程度 B90 が低い、いずれも pH=13 の高 pH であった。

3.5 ビッカース硬さ

材齢 7, 14 日経過後の、ビッカース硬さ試験の結果を図-7, 図-8 に箱ひげ図で示す。まず、材齢 7 日の結果を見ると、供試体内でばらつきはあるものの、高炉スラグ置換率が高いほど、ビッカース硬さは低下している。次に材齢 14 日の結果に関して、図-3 に示した水置換空隙率の結果を参照すると、高炉スラグを使用した配合は材齢 7 日から 14 日にかけて急激に水置換空隙率が減少していたため、ビッカース硬さも大きく増加すると予想していたが、ビッカース硬さは材齢 14 日になっても OPC 程には増加していない。

3.6 表層透気試験

標準養生 28 日後に、空气中で質量変化がなくなるまで乾燥させた供試体の表層透気試験の結果を図-9 に示す。高炉スラグ高置換コンクリートは材齢 28 日時点の水置換空隙率の測定結果より OPC と同程度以下の空隙率となっていたため、表層透気係数も小さくなると予想されたが、置換率 70%以上のコンクリートは、OPC と同程度、あるいはそれ以上の表層透気係数となっていた。また、置換率が増加すると透気係数も大きくなっている。

3.7 電気泳動試験

細孔溶液中のイオンの移動特性を検討する目的で行った電気泳動試験の結果を図-10 に示す。高炉スラグで置換したコンクリートの殆どは、OPC に比べて陽極側で塩

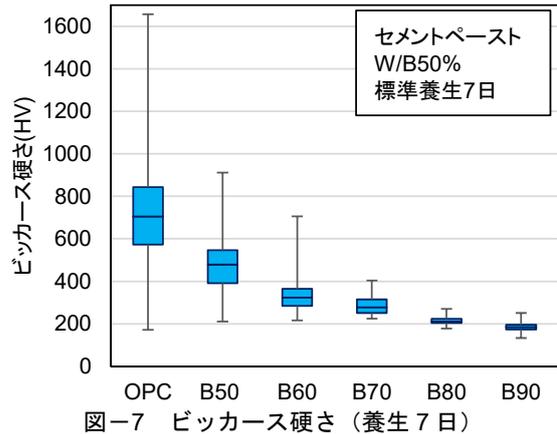


図-7 ビッカース硬さ (養生 7 日)

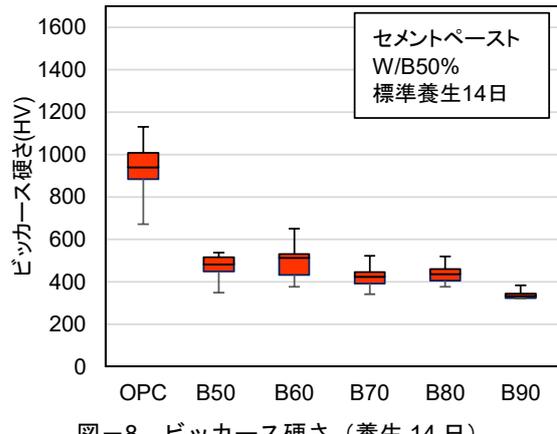


図-8 ビッカース硬さ (養生 14 日)

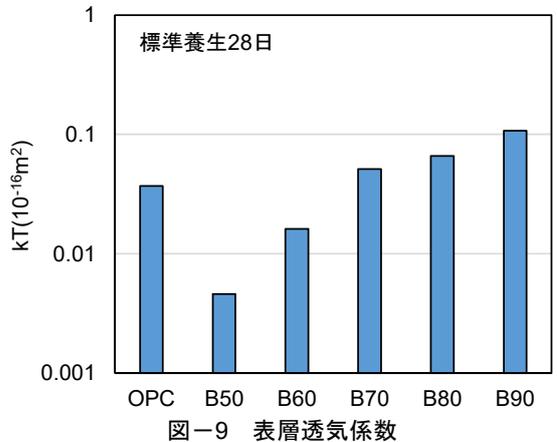


図-9 表層透気係数

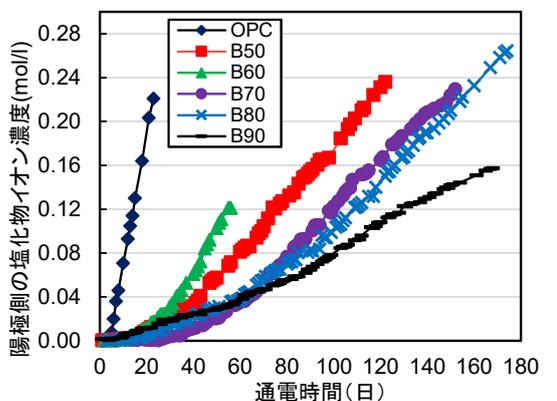


図-10 電気泳動試験の一例

化物イオンが検出するまでの期間が長く、その後の傾き

表-3 実効拡散係数

	OPC	B50	B60	B70	B80	B90
De (cm ² /年)	1.114	0.221	0.452	0.183	0.173	0.107

も小さい。電気泳動試験より算出した実効拡散係数を表-3 に示す。実効拡散係数の結果を見ると、高炉スラグで置換した供試体は、OPC よりも実効拡散係数が小さく、高い物質移動抵抗性を有しているといえる。また、置換率の違いを見ると、70%以上置換した供試体は、B50 よりも実効拡散係数が小さい。

4. 考察

4.1 反応性と物理的性質

以上の結果より、高炉スラグ微粉末で高置換した場合の、セメントおよび高炉スラグの水和反応による物理的性質の変化について考察する。まず、高炉スラグの反応が圧縮強度に与える影響を把握するために強度比を算出した結果を図-11 に示す。強度比の算出は、JIS A 6201 を参考に、OPC の圧縮強度に対する強度比として算出した。まず、各配合の強度比が配合中のセメント割合を上回った場合に、高炉スラグがコンクリートの圧縮強度に貢献していると考えられる。B80 を例にすると、B80 中にはセメントが 20%含まれているため、高炉スラグが反応していない場合、強度比は 20%となる筈である。しかし、今回の検討では養生 7 日時点で約 55%となっていた。つまり、20%を上回った部分は高炉スラグの反応により増加した強度と考えられる。それを踏まえて結果を見ると、いずれの配合でも材齢 7 日の時点で各々のセメント割合を上回る強度比となっており、高炉スラグが強度に寄与していることが分かる。材齢 14 日以降を見ると、置換率 70%以下の配合は強度比が材齢の経過とともに増加しており、高炉スラグの圧縮強度への寄与度が増加していると言える。一方、80%以上置換した場合、材齢 14 日以降、強度比が殆ど変化していない。これは、高炉スラグが材齢 14 日以降の強度増加に寄与していないことを示していると考えられる。この理由として、80%以上置換すると材齢 14 日以降高炉スラグが反応していない、あるいは反応はするが生成物の強度が低く、コンクリートの強度への貢献度が小さくなる可能性が考えられる。

このことを水和発熱量、pH および水置換空隙率の結果から考察する。まず、図-5 より高炉スラグ自体の発熱量も変化していないことから何らかの反応が生じていると考えられる。また、図-6 より、高炉スラグで 80%以上置換した場合でも、細孔溶液の pH は 13 以上の高アルカリ環境であることから、潜在水硬性が生じることでできる環境と推察できる。次に、水置換空隙率の結果を見

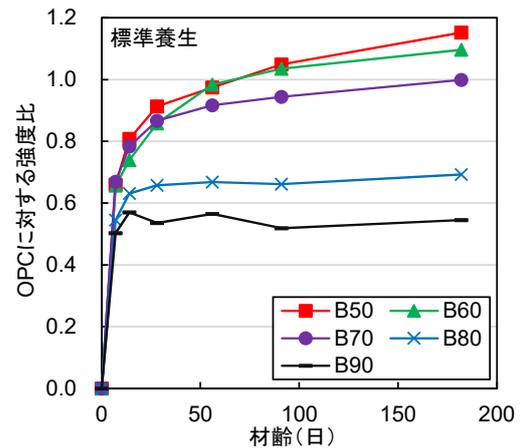


図-11 強度比の経時変化

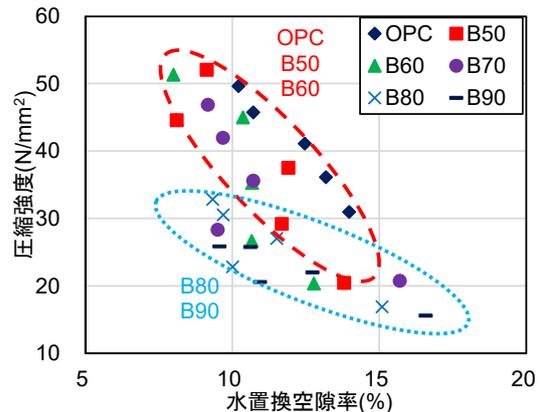


図-12 水置換空隙率と圧縮強度の関係

ても材齢の経過によって水置換空隙率が減少していることから、何らかの反応が生じていると言える。そこで、水置換空隙率と圧縮強度の関係を図-12 に示すが、OPC や B50、B60 に比べて、高炉スラグを 80%以上置換した場合、水置換空隙率が低下しても、強度があまり増加していない。これは、高炉スラグで 80%以上置換した場合、OPC や置換率 60%以下で生成される水和物よりも、水和物の強度が低い可能性を示唆している。そのため、よりミクロな視点からペースト部分の硬度を検討するために実施したビッカース硬さ試験の結果(図-7, 8)を参照すると、高炉スラグ置換率の増加に伴い、材齢 7 日のビッカース硬さは小さくなっている。材齢 14 日については、B90 は明らかに小さい。その他の配合は材齢 7 日ほどの差はないが、置換率の増加に伴い僅かに低下する傾向にある。ビッカース硬さには、載荷位置のセメントペーストの固相の硬さと空隙量が関係していると考えられるが、14 日時点の水置換空隙率を参照すると、70%以上置換した配合は B50 と同等以下であり、水和物により水が浸透できる空隙が充填されたと考えられる。それにも関わらず、置換率が大きいほどビッカース硬さが低下するということは、高置換したものはセメントペーストの固相の強度が低下していることが考えられる。ただし、アルキメデスの原理に基づく水置換空隙率は、水が浸透できる

範囲の空隙が対象である。その為、水が浸透できる空隙は水和物で充填されたと考えられるが、水が浸透できない空隙については明らかでない。これは後述する物質移動抵抗性の結果からも同様のことが考えられるため、今後、より詳細に検討する必要がある。

4.2 物質移動抵抗性

物質移動抵抗性に関して、高炉スラグで置換した供試体の材齢 28 日時点の水置換空隙率は、OPC と同程度以下であったため、物質移動抵抗性は OPC と同等以上と考えられた。しかし、表層透気係数の結果(図-9)を見ると、高炉スラグを 70%以上置換した場合、OPC よりも表層透気係数が大きい。既往の研究⁵⁾によると、空隙率の測定は、使用する媒体によって測定できる空隙径が異なることが報告されている。本検討での空隙率の測定方法は、水を媒体とし、飽水状態と絶乾状態の質量差によって空隙率を算出しているため、液状水が浸透できない空隙を測定できておらず、実際には水は浸透出来ないが気体は通過出来る空隙が存在したと考えられる。

次に、実効拡散係数(表-3)について考察すると、高炉スラグで置換したものはいずれも OPC より実効拡散係数が小さく、また、70%以上置換したものは B50 よりも更に小さい。前述したように、材齢 28 日時点の置換率 70%以上の供試体の水置換空隙率は OPC と同程度である。真島らは、高炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化体は C-S-H の比表面積が増加により、屈曲度が増加することを報告しており⁶⁾、今回の実効拡散係数が小さい原因は、空隙の屈曲度が増加したためと考えられる。また、表層透気試験の結果と傾向が異なる理由としては、透気試験は気体を媒体としているのに対し、電気泳動試験は溶液中のイオンの移動性を捉えたものであり、物質の移動場となった空隙径が異なるためと考えられる。但し、B90 に関しては、その他の高炉スラグを置換した供試体に比べ陽極側で塩化物イオンが検出される時期が早く、その原因は不明な為、今後検討する必要がある。

以上のことより、高炉スラグを高置換した場合、水を媒体とする物質の移動は抑制するが、気体は通過できる程度の空隙が多く存在していることが考えられるが、今回の検討では細孔構造を直接的には検討していない。その為、今後、液状水と気体が通過できる空隙構造の違いについて詳細に検討する必要がある。

5. 結論

本検討では、高炉スラグ高置換コンクリートの物理的特性、反応特性および物質移動抵抗性に関して検討した結果、次のことが明らかになった。

(1) 高炉スラグ微粉末置換率が増加すると圧縮強度は低下し、置換率 80%以上では急激に強度が低下する。

(2) 水を用いた水置換空隙率の測定結果より、高炉スラグを 70%以上置換した場合、材齢 7 日から 14 日にかけて水置換空隙率が大きく低下する。

(3) 置換率 80%以上のコンクリートは水和反応が生じることで水置換空隙率が減少しても、強度が殆ど増加しない。

(4) コンダクションカロリメーターにて、水和発熱量を測定した結果、置換率が大きいほど発熱速度のピーク値は減少する。また、高炉スラグを 90%置換した場合でも、水和反応は OPC と同程度の期間生じる。

(5) ビッカース硬さ試験より、置換率が増加するほど、セメントペーストの固相の硬さが低下する。

(6) 物質移動抵抗性に関して、高炉スラグで 70%以上置換すると表層透気係数は増加するが、塩化物イオンの実効拡散係数は低下する。

但し、本検討では高炉スラグの化学的性質を考慮していないため、今後、化学的な視点からも検討する必要がある。

謝辞：本研究の一部は、鐵鋼スラグ協会の助成を受けて実施した。関係各位に深く感謝する。また、発熱量の測定に協力していただいた、芝浦工業大学伊代田教授および研究室メンバーに深く感謝する。

参考文献

- 1) 土木研究所：低炭素型セメント結合材の利用技術に関する共同研究報告書(IV)－混和材を高含有した低炭素型コンクリートの設計・施工マニュアル(案)一、2016。
- 2) Azadeh Attari, Ciaran McNally, Mark G. Richardson: A combined SEM-Calorimetric approach for assessing hydration and porosity development in GGBS concrete, Cement and Concrete Composites, Vol.68, pp.46-56, 2016.
- 3) R.J.Torrent : A Two-chamber vacuum cell for measuring the coefficient of permeability to air the concrete cover on site, Material and Structures, Vol.25, No.6, pp.358-365, 1992.
- 4) 伊代田岳史, 兼安真司, 檀康弘, 前田悦孝: 高炉スラグを高含有したセメントの温度依存特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.139-144, 2005.
- 5) 後藤誠史: 多孔体の測定法と物性, 無機マテリアル学会論文集－石膏と石灰一, No.240, pp.299-307, 1992.
- 6) 真島耕平, 川原真一, 菊池道生, 佐伯竜彦: 高炉スラグ微粉末およびシリカフュームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.452-459, 2012.