

論文 モルタル小片を用いた高炉スラグ細骨材および高炉スラグ微粉末の耐凍害性向上効果に関する検討

能勢 幸太郎*1・橋野 哲郎*2・藤井 隆史*3・綾野 克紀*4

要旨：高炉スラグ細骨材や高炉スラグ微粉末には、コンクリートの凍結融解抵抗性を高める効果がある。本研究では、高炉スラグによる凍結融解抵抗性の改善効果を、モルタル小片を用いた凍結融解試験、細孔径分布およびモルタルからのカルシウムイオンの溶出から検討した。高炉スラグ微粉末を結合材に用いた場合、凍結融解抵抗性を低下させる細孔量が減少し、凍結融解による組織劣化を軽減する細孔量が増加した。これに対し、高炉スラグ細骨材を用いた場合に凍結融解抵抗性が向上するのは、高炉スラグの反応によってモルタルから溶出するカルシウムイオン量が抑制されることが一つの要因であると考えられる。

キーワード：高炉スラグ細骨材、凍結融解抵抗性、モルタル小片、細孔径分布、カルシウムイオン

1. はじめに

鉄鉱石から銑鉄を製造する際に副産される高炉スラグは、その多くが高圧水によって急冷されて高炉水砕スラグとなる。高炉水砕スラグの多くは高炉スラグ微粉末に加工され、国内外でセメント用材料やコンクリート用混和材として用いられており、CO₂ 排出抑制の観点からも注目が集まっている。一方、高炉水砕スラグを軽破碎して粒度および粒径を整えた高炉スラグ細骨材は、1981年に JIS 規格が制定され、グリーン調達法の特定調達品目にも指定されるなど、環境保全の観点から天然骨材の代替品としても使用されている。さらに、高炉水砕スラグを細骨材として用いたコンクリートは、耐塩害性、凍結融解抵抗性、耐硫酸性などが向上することが報告されている¹⁾²⁾³⁾。また、高炉スラグ微粉末を併用することで凍結融解抵抗性はさらに高まるとも報告されている⁴⁾⁵⁾。

一般に、コンクリートの凍結融解抵抗性は、AE 剤等により、セメントペースト中に微細な空気を連行することで確保している。そのため、コンクリートの凍結融解抵抗性には、コンクリート内部の空隙構造が影響することが既往の研究で報告されている⁶⁾⁷⁾。また、セメントペーストと骨材界面には、セメントの水和反応で生成した水酸化カルシウムによって、脆弱な層（遷移帯）が形成されることが知られており、遷移帯の形成によって、細孔構造の変化やペーストと骨材界面の接合強度を下げることで、コンクリートの凍結融解抵抗性を低下させることが報告されている⁸⁾。これに対して、高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートでは、AE 剤等を用いない場合でも凍結融解抵抗性が得られる。これは、高炉スラグ細骨材がセメントペーストと反応することで結合し、骨

材界面の遷移帯が減少するためと考えられているが、まだ不明確な部分も多い²⁾⁹⁾。そこで本研究では、高炉スラグ細骨材および高炉スラグ微粉末による凍結融解抵抗性の改善効果について、細孔構造および遷移帯の主成分であるカルシウムに着目し、モルタル小片を用いた凍結融解試験結果と、細孔径分布およびモルタルからのカルシウムイオンの溶出との関係から検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

実験は、4 配合のモルタルを用いて行った。モルタルの配合は、JIS A 1146 に示される配合を参考に、水：結合材：細骨材を質量比で 1：2：4.5 の割合で用いた。結合材には、普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³，ブレン値：3,350cm²/g，以下，OPC）および高炉スラグ微粉末 6000（密度：2.91g/cm³，ブレン値：5,860cm²/g，石こう添加有り，以下，GGBS）を用いた。GGBS を用いる場合には、質量比で結合材の 50%に GGBS を用いた。細骨材には、硬質砂岩砕砂（表乾密度：2.61g/cm³，吸水率：2.98%，粗粒率：3.03，以下，砕砂）および高炉スラグ細骨材（表乾密度：2.73g/cm³，吸水率：0.30%，粗粒率：2.09，以下，BFS）を用いた。練混ぜ水には上水道水を用いた。なお、いずれのモルタルにも、AE 減水剤や AE 剤は用いていない。

2.2 試験方法

(1) 小片試験体の作製方法

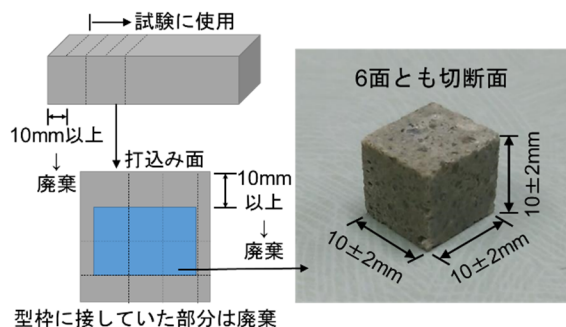
試験には、JSCE-C507「モルタル小片試験体を用いた塩水中での凍結融解による BFS の品質評価試験方法（案）」に示されるモルタル小片試験体を用いた試験方法で行っ

*1 岡山大学大学院 環境生命科学研究科社会基盤環境学専攻 (正会員)

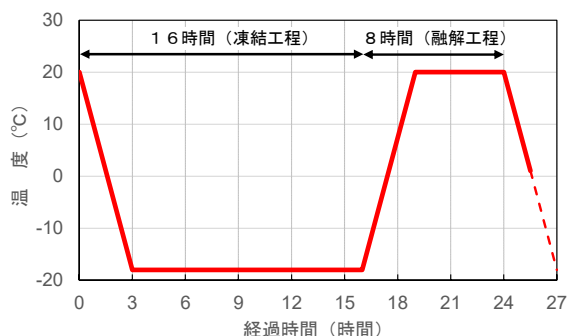
*2 (株)ピーエス三菱 大阪支店土木技術部 (正会員)

*3 岡山大学 学術研究院環境生命科学学域准教授 博(工) (正会員)

*4 岡山大学 学術研究院環境生命科学学域教授 博(工) (正会員)



図－1 小片試験体の作製方法

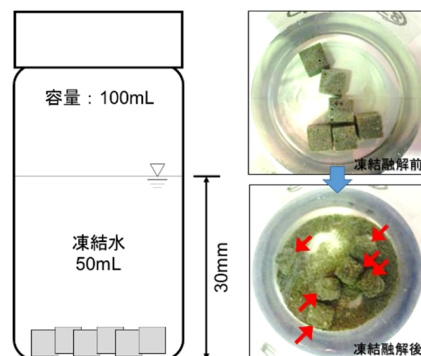


図－3 凍結融解の温度履歴

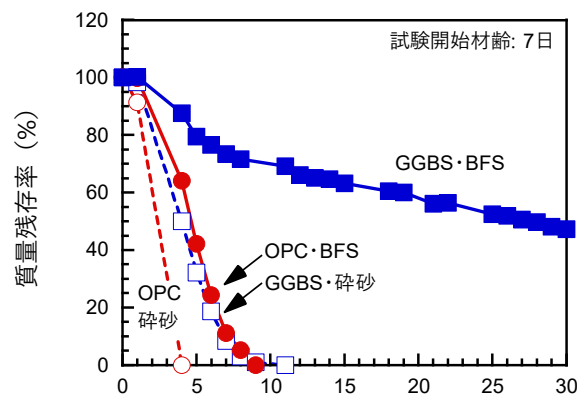
た。モルタルは、練混ぜ後、 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ の型枠に打ち込んだ。打込み後、18 時間で脱型し、脱型後は温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の条件で水中養生を行った。水中養生を行ったモルタルを、湿式ダイヤモンドカッターを用いて 1 辺が $10 \pm 2\text{mm}$ となる小片試験体を作製した。この時、材料の均質性を確保するため、図－1 に示すように、モルタル供試体の端部から 10mm と、打込み面から 10mm の部分は破棄した。また、型枠に接している側面および底面から 5mm 程度の部分も廃棄し、6 面全てが切断面になるようにした。

(2) 凍結融解試験方法

試験は、材齢 7 日または 14 日まで養生を行った小片試験体を用い、JSCE-C507「モルタル小片試験体を用いた塩水中での凍結融解による高炉スラグ細骨材の品質評価試験方法 (案)」に示されるモルタル小片試験体を用いた試験方法を参考に行った。図－2 に示すように、容量が 100mL のポリプロピレン製の容器に小片試験体 6 個と凍結水を 50mL 入れ、図－3 に示す 16 時間の凍結工程と、8 時間の融解工程の計 24 時間を 1 サイクルとする温度履歴を与えた。凍結水には、濃度 5% の塩化ナトリウム水溶液（以下、塩水）を用いた。融解工程が終了後、モルタル小片を取り出し、表面の水分をペーパータオルで吸い取り、崩れ落ちた部分を取り除き、5mm のふるいに留まるものの質量を測定した。



図－2 小片凍結融解試験に用いた容器と凍結融解試験中の小片の状態



凍結融解の繰返し回数（サイクル）

図－4 材齢 7 日のモルタルの凍結融解抵抗性

(3) 細孔径分布の測定

モルタルの細孔径分布は、水銀圧入法により測定を行った。試験には、材齢 42 日まで養生を行った凍結融解作用を受けていないモルタル小片を、 $2.5 \sim 5\text{mm}$ の大きさに粉砕して用いた。モルタル片をアセトンに 24 時間浸漬させ、真空乾燥を行った後に、水銀ポロシメータによって $3\text{nm} \sim 90\mu\text{m}$ の細孔容積を測定した。

(4) モルタル中の水酸化カルシウム量の測定

モルタル小片に含まれる水酸化カルシウム量は、熱重量示差熱同時測定装置によって測定した。試験には、材齢 42 日まで養生を行った凍結融解作用を受けていないモルタル小片をメノウ乳鉢ですりつぶして、粉末の状態にした試料を用いた。試料を昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 600°C まで昇温し、 450°C 付近の水酸化カルシウムの脱水反応による反応域を示差熱の測定結果から読み取り、その間に生じた質量減少量を用いて水酸化カルシウムの含有量を算出した。

(5) モルタル小片から溶出するカルシウムイオン量の測定方法

試験には、図－1 で作製したモルタル小片を用いた。材齢 7 日または材齢 14 日まで養生を行った凍結融解作

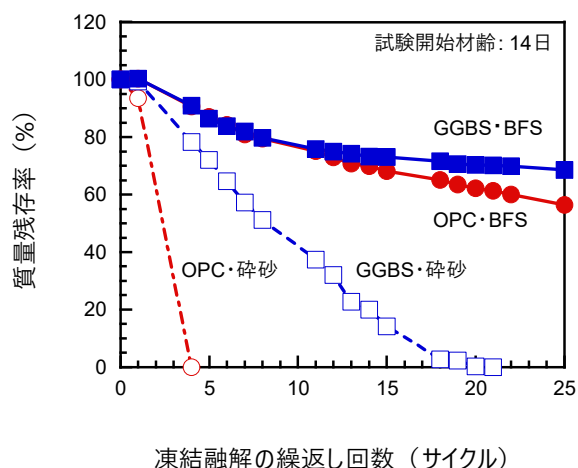


図-5 材齢 14 日のモルタルの凍結融解抵抗性

用を受けていないモルタル小片 6 個を約 50mL の塩水に浸漬させた。なお、塩水とモルタル小片の液固比を統一するために、塩水の量は、モルタル小片質量の 4.2 倍となるように調整している。浸漬期間 7 日ごとに塩水を全量抜き取り、新しい塩水に入れ替えた。抜き取った塩水中に含まれるカルシウムイオン量を原子吸光光度計により定量した。浸漬期間は 28 日とし、試験時の温度は、 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ とした。

3. 実験結果および考察

3.1 高炉スラグを用いたモルタルの凍結融解抵抗性

図-4 は、材齢 7 日まで水中養生を行ったモルタル小片の凍結融解試験の結果である。図中の○および●は、結合材に OPC を用い、細骨材に碎砂および BFS を用いた結果である。また、□および■は、それぞれ、結合材に GGBS を質量比で結合材の 50%用い、細骨材に碎砂および BFS を用いた結果である。結合材に OPC を用いた場合、細骨材に碎砂を用いたものは 4 サイクルで消失し、BFS を用いたものは 9 サイクルで消失した。結合材に GGBS を用いた場合、細骨材に碎砂を用いたものは 11 サイクルで消失したのに対し、BFS を用いたものは 30 サイクルで 50%程度が残存している。材齢 7 日では、結合材と細骨材の両方に、高炉スラグを用いることで、凍結融解抵抗性が向上することが分かる。これに対し、図-5 は、材齢 14 日まで水中養生を行った後に凍結融解試験を開始した結果である。結合材に OPC を用い、細骨材に碎砂を用いたものは、材齢 7 日で試験を開始した場合と同様に 4 サイクルで消失した。結合材に GGBS を用い、細骨材に碎砂を用いたものは、21 サイクルでモルタル小片が消失しており、材齢 7 日で開始した場合に比べて 2 倍程度、凍結融解抵抗性が向上している。細骨材に BFS を用いた場合には、結合材に関わらず 25 サイクル時点

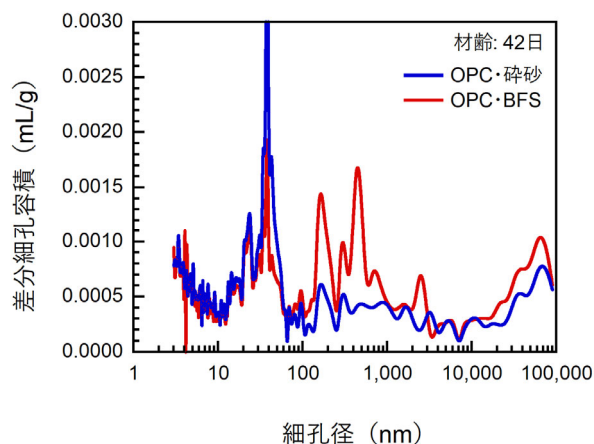


図-6 OPC を用いたモルタルの細孔径分布

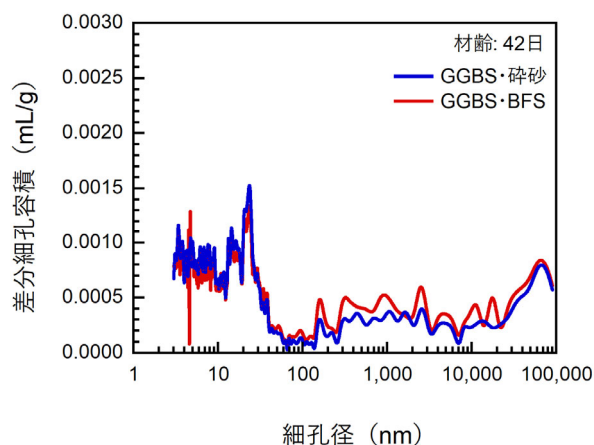
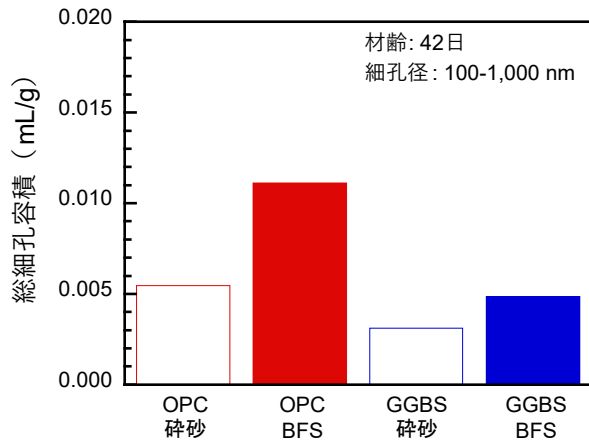


図-7 GGBS を用いたモルタルの細孔径分布

凍結融解抵抗性は、OPC のみを結合材に用いた場合でも、長く水中養生を行うことで向上することが分かる。なお、いずれのモルタル小片も、凍結融解 1 サイクル後では、ほとんど劣化は生じておらず、2 サイクル以降で劣化が生じ始めていた。

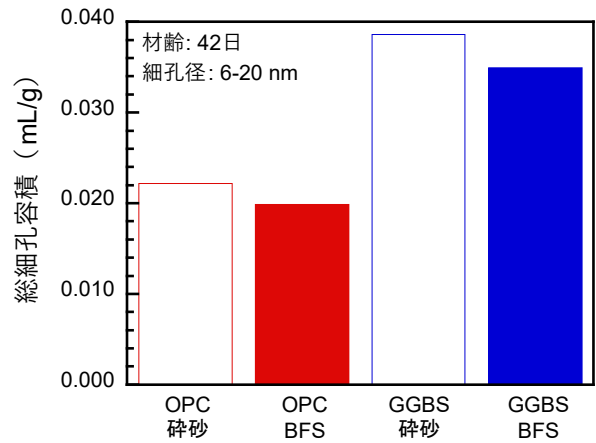
3.2 高炉スラグがモルタルの細孔径分布に及ぼす影響

図-6 は、結合材に OPC を用いたモルタル小片の材齢 42 日における細孔径分布の測定結果である。青色が細骨材に碎砂を用いたもので、赤色が細骨材に BFS を用いたものの結果である。BFS を用いたものの方が、碎砂を用いたものに比べて 100~1,000nm 付近の細孔容積が多いことが分かる。図-7 は、結合材に GGBS を質量比で 50%用いたモルタルの細孔径分布の測定結果である。結合材に GGBS を用いた場合も、BFS を用いたものの方が碎砂を用いたものに比べて 100~1,000nm 付近の細孔容積が多い。しかし、その差は、結合材に OPC を用いたものに比べて小さくなっている。凍結融解抵抗性に対して、100~1,000nm の空隙内部に存在する水は、凍結膨張により硬化体組織を破壊するといわれている^{6),7)}。一方で、10~



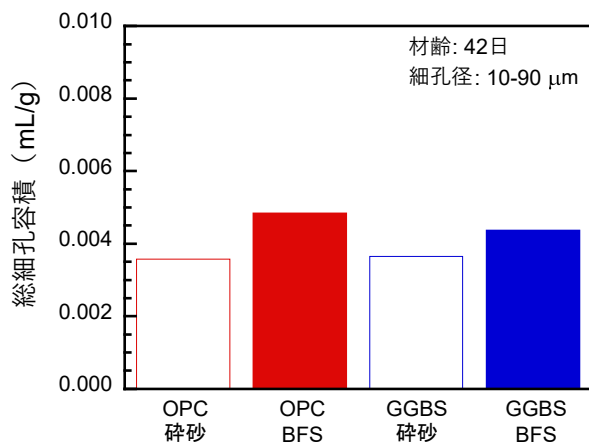
結合材および細骨材

図-8 100～1,000nm の総細孔量の比較



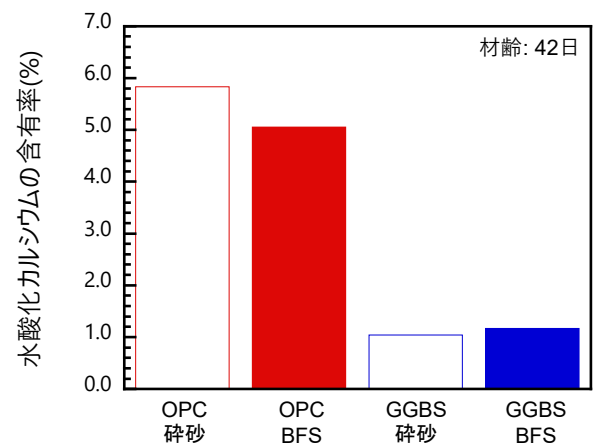
結合材および細骨材

図-9 6～20nm の総細孔量の比較



結合材および細骨材

図-10 10～90μm の総細孔量の比較



結合材および細骨材

図-11 モルタル中の水酸化カルシウム量

90μm の空隙は、100～1,000nm の空隙水の凍結膨張による応力を吸収し凍結融解による組織の破壊を低減するといわれ、また、6～20nm の空隙内にある水は-43℃まで凍結しないといわれている^{9,7)}。そこで、各モルタルの100～1,000nm、6～20nm および10～90μm の細孔量について比較を行った。

図-8 は、凍結融解抵抗性を低下させるといわれている100～1,000nm の総細孔量を比較して示したものである。結合材の違いに着目すると、OPC を用いたものに比べて、GGBS を用いたものは、100～1,000nm の総細孔量が少なくなっていることが分かる。細骨材の違いに着目すると、砕砂を用いたものに比べて、BFS を用いたものの方が100～1,000nm の総細孔量は多くなっている。一方、図-9 は、-43℃まで空隙内にある水が凍結しないといわれている6～20nm の総細孔量を示したものである。結合材の違いに着目すると、OPC を用いたものに比べて、GGBS を用いたものの方が、6～20nm の総細孔量は多く

なっている。細骨材の違いに着目すると、砕砂を用いたものに比べて、BFS を用いたものは、少なくなる傾向にある。また、凍結融解抵抗性を改善させるといわれている10～90μm の総細孔量を図-10 に示す。結合材の違いに着目すると、OPC と GGBS の間にほとんど差はない。細骨材の違いに着目すると、BFS を用いたものの方が、砕砂を用いたものに比べて10～90μm の総細孔量が、若干多くなっている。しかし、その差は、0.0015mL/g 程度と、図-8 や図-9 の差に比べると小さいものである。以上のことから、結合材に GGBS を用いた場合には、凍結融解抵抗性を低下させる100～1,000nm の細孔が減少し、凍結融解抵抗性を改善するといわれる6～20nm が増加することで、凍結融解抵抗性が改善されたと考えられる。一方で、細骨材に BFS を用いた場合には、凍結融解抵抗性を改善するといわれる6～20nm や10～90μm の細孔に有意な差は認められず、凍結融解抵抗性を低下させるといわれる100～1,000nm の細孔は、砕砂を用いた場

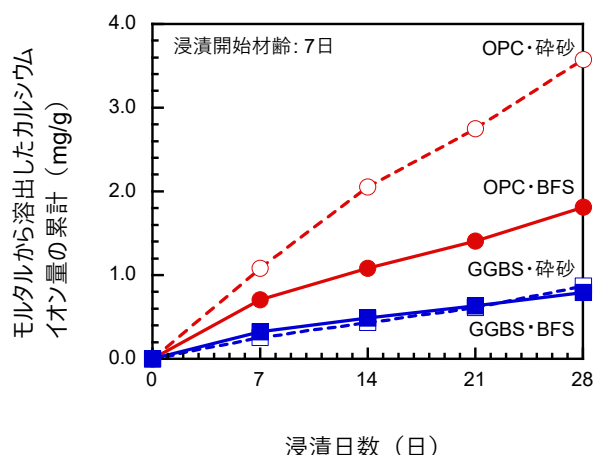


図-12 材齢 7 日のモルタルから溶出したカルシウムイオン量

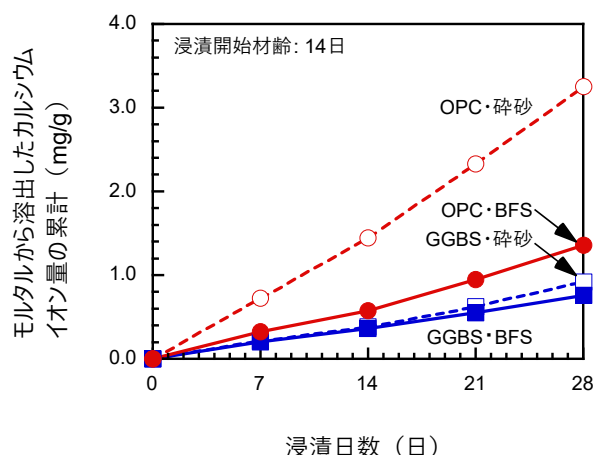


図-13 材齢 14 日のモルタルから溶出したカルシウムイオン量

合に比べて増加している。このように BFS を用いることによるモルタルの細孔構造の変化は、凍結融解抵抗性が低下する傾向を示している。したがって、BFS を用いた場合の凍結融解抵抗性の向上効果は、細孔構造の変化によるものではないと推察される。

3.3 高炉スラグがモルタルの水酸化カルシウム含有量およびカルシウムの溶出に与える影響

図-11 は、材齢 42 日におけるモルタル中の水酸化カルシウム含有量を比較したものである。骨材の違いに着目すると、砕砂を用いたものも BFS を用いたものも、水酸化カルシウムの含有量に大きな差はない。結合材の違いに着目すると、GGBS を用いたものは、OPC のみを用いたものに比べて、水酸化カルシウムの含有量が大幅に少なくなっている。GGBS を OPC と置換して用いたため、OPC 量が少なくなり、それに伴って水酸化カルシウムの含有量も減少し、さらに高炉スラグ微粉末の水和反応によっても水酸化カルシウムが消費されたためと考えられる。

図-12 は、材齢 7 日まで水中養生したモルタル小片を、塩水に浸漬させ、塩水中に溶出したカルシウムイオン量の測定結果である。結合材の違いに着目すると、OPC を用いたものの方が、GGBS を用いたものに比べて、カルシウムイオンの溶出量が多くなっている。この差は、図-11 に示したように、水酸化カルシウムの生成量の違いによるもの大きいと考えられる。細骨材の違いに着目すると、結合材に GGBS を用いたものでは、細骨材の違いによるカルシウムイオン量の差は小さい。一方で、結合材に OPC を用いたものでは、細骨材に BFS を用いたものの方が、砕砂を用いたものよりもカルシウムイオン溶出量が半分程度にまで少なくなっている。モルタル中の水酸化カルシウムの含有量は、図-11 に示したように 1 割程度の差であるため、BFS によってモルタル中の

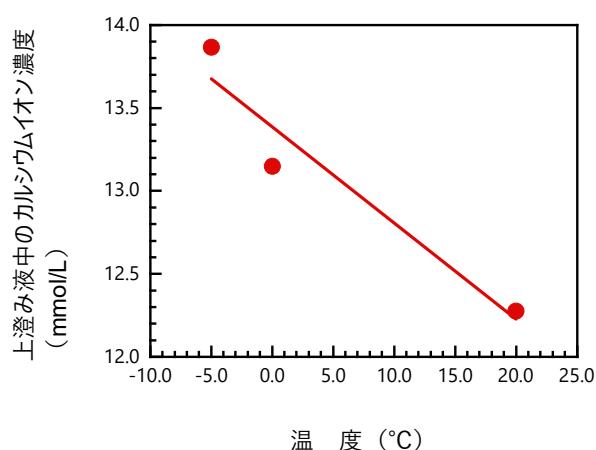


図-14 塩水中への水酸化カルシウムの溶解に与える温度の影響

カルシウムの溶出が抑制されていると考えられる。また、図-13 は、材齢 14 日まで水中養生したモルタル小片試験体を、塩水に浸漬させ、塩水中に溶出したカルシウムイオン量の測定結果である。図-12 と同様の傾向を示しているが、結合材に OPC を用いたもので比較した時に、細骨材に BFS を用いたもののカルシウムイオンの溶出が、材齢 7 日から浸漬を開始した場合よりも、さらに少なくなっている。砕砂を用いた場合には、セメントの水和反応で生じた水酸化カルシウムが骨材の周辺に集積し、脆弱な層を形成することが知られている⁸⁾。一方、高炉水砕スラグは微粉化して結合材としても用いられる材料であり、これを摩砕して粒度調整した BFS も水和反応によってセメントペーストと結合することで水酸化カルシウムが消費され、セメントペーストとの結合が強くなり、水酸化カルシウムの溶出が少なくなったと考えられる。

図-14 は、200g の塩水中に試薬特級の水酸化カルシウム 2g を入れ、-5°C、0°C および 20°C の環境下でスター

ラーを用いて 20 時間攪拌した後に 4 時間静置して上澄み液中に含まれるカルシウムイオン量の測定結果である。上澄み液は、5 種 B のろ紙で吸引ろ過した後に、直ちに原子吸光光度計でカルシウムイオン量を測定した。低温になるほど、上澄み液中のカルシウムイオン量が増加しており、水酸化カルシウムが塩水中に多く溶解していることが分かる。モルタル中からカルシウムイオンが溶出と、空隙が増加することが報告されている¹⁰⁾。3.1 節で示したように、モルタル小片の劣化は、早期に劣化する砕砂を用いたものであっても、2 サイクル目の凍結融解が作用した後からである。水酸化カルシウムは、低温ほど溶液中に溶解しやすくなるため、凍結融解作用を受けた際に、より多くの水酸化カルシウムが溶出する。細骨材に砕砂を用いたモルタルは、砕砂の周辺に水酸化カルシウムの脆弱な層が形成されやすく、凍結融解作用によって、その水酸化カルシウムが溶出し、できた空隙に新たな水分が入り込み、凍結膨張することでモルタルの劣化が生じることが考えられる。一方で、細骨材に BFS を用いたモルタルでは、BFS の水和反応によって BFS 周辺に水酸化カルシウムが集積することなく強固なものとなるため、凍結融解作用を受けても、骨材周辺の水酸化カルシウムが溶出することなく、劣化が生じにくくなったと考えられる。また、結合材に GGBS を用いた場合にも、細孔構造が変化することに加え、生成される水酸化カルシウムが減少することで溶出するカルシウムイオンも減少し、凍結融解抵抗性が向上したことも考えられる。BFS や GGBS を用いたものが高い凍結融解抵抗性を示すのは、高炉スラグの水和反応によって、モルタル中のカルシウムイオンの溶出が少ないことが、一つの要因であると考えられる。

4. まとめ

本実験によって得られた知見を以下に示し、本論文のまとめとする。

- (1) 細骨材に高炉スラグ細骨材を用いることで凍結融解抵抗性は向上する。結合材の 50% に高炉スラグ微粉末を用いることで凍結融解抵抗性がさらに向上する。
- (2) 結合材に高炉スラグ微粉末を用いた場合には、凍結融解抵抗性を低下させる 100~1,000nm の細孔量が減り、凍結融解による組織劣化を軽減する 6~20nm の細孔量が増加する。一方で、高炉スラグ細骨材を用いた場合に凍結融解抵抗性が改善されるのは、細孔構造の変化のみでは説明が難しい。
- (3) 高炉スラグ細骨材を用いた場合、モルタルからのカ

ルシウムイオンの溶出が少なくなる。高炉スラグ微粉末を用いた場合にも、モルタルからのカルシウムイオンの溶出が少なくなる。

- (4) 高炉スラグ細骨材を用いた場合に凍結融解抵抗性が改善するのは、高炉スラグの水和反応によって、モルタル中のカルシウムイオンの溶出が少なくなることが一つの要因として考えられる。

参考文献

- 1) 藤原斉, 堀水紀, 細谷多慶, 藤木昭宏: 高炉スラグがコンクリートの塩分浸透性に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.757-762, 2017. 6
- 2) 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 (材料・コンクリート構造), Vol. 70, No. 4, pp.417-427, 2014. 12
- 3) Paweena JARIYATHITIPONG, 細谷多慶, 藤井隆史, 綾野克紀: 高炉スラグ細骨材によるコンクリートの耐硫酸性改善に関する研究, 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造), Vol. 69, No. 4, pp.337-347, 2013. 10
- 4) 田中湧磨, 藤井隆史, 綾野克紀: 結合材の種類が高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの性能に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 41, No. 1, pp. 65-70, 2019. 7
- 5) 杉田篤彦, 白川輝, 藤井隆史, 綾野克紀: 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与える結合材および養生の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 38, No. 1, pp. 969-974, 2016. 6
- 6) 鎌田英治: セメント硬化体の微細構造とコンクリートの凍害, コンクリート工学, Vol.19, No.11, pp.36-42, 1981. 11
- 7) 羽原俊裕, 沢木大介: 硬化コンクリートの空隙構造とその物性, 石膏と石灰, Vol.1992, No. 240, pp.314-323, 1992. 9
- 8) 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
- 9) 土木学会: 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートに関する研究小委員会 (354 委員会) 成果報告書, コンクリート技術シリーズ, No.117, 2018
- 10) 青山琢人, 胡桃澤清文, 名和豊春: セメント硬化体の Ca^{2+} 溶脱に伴う拡散変化, セメント・コンクリート論文集, No.65 (2011), pp.161-167, 2012. 2