

論文 高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートの中性化とその機構

盛岡 実^{*1}・山本 賢司^{*2}・坂井 悦郎^{*3}・大門 正機^{*4}

要旨：高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートは石灰石微粉末を混和した高流動コンクリートと同等の強度発現性を示し、中性化しにくいことを明らかにした。高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートは石灰石微粉末を混和した高流動コンクリートと比較して、中性化過程での空隙量の減少が著しく、それに伴い強度増進も大きく緻密化する。このため、その後の中性化を抑制することが明らかとなった。また、中性化により高炉徐冷スラグの主成分であるメリライトや $-CS$ が反応していることも判明した。

キーワード：高炉徐冷スラグ，石灰石微粉末，高流動コンクリート，中性化，反応

1. はじめに

施工の良否の影響を受けにくく、耐久的なコンクリート構造物を造れる高流動コンクリートには、高炉水砕スラグ微粉末や石灰石微粉末などが多量に使用される。これは単位粉体量を確保することにより材料分離抵抗性を与えるためである。材料分離抵抗性を高めることは健全なコンクリート躯体を構築する観点から重要である。この場合、単位粉体量の確保が不可欠となる一方で、過剰強度の防止の観点から、また、それに伴う水和発熱や自己収縮を抑制する観点から、単位セメント（結合材）量が多くなりすぎないように配慮しなければならない。そこで、石灰石微粉末が注目され高流動コンクリートに多く利用されている。すなわち、当初は単なるフィラーと考えられていた石灰石微粉末であるが、過剰強度の防止と材料分離抵抗性の両立を可能にする機能性の材料として脚光を浴びるようになったのである。石灰石微粉末は今後も機能性の無機粉末として高流動コンクリートへの適用が進められるものと思われる。だが、日本では石灰石は貴重な天然資源であることより、

これに替わる環境負荷の小さい無機粉末を検討することも重要である。一方、高炉徐冷スラグ微粉末はコンクリート用混和材¹⁾として検討されたこともあるが、強度発現性に寄与しないことからその後は研究の対象となっていない。今日では路盤材としての利用²⁾が主たる用途になっている。しかしながら、再生骨材が路盤材へ優先的に利用される状況から、高炉徐冷スラグの新たな用途を見出すことが急務となっている。著者らは従来の用途を失いつつある高炉徐冷スラグに着目し、これを粉砕して微粉末化した高炉徐冷スラグ微粉末を高流動コンクリートへ利用することを検討した³⁾。その結果、高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートは、石灰石微粉末を混和したものと比較して流動性の保持性能に優れ、強度発現性や水和発熱、ならびに自己収縮はほぼ同等であることを認めた。一方、コンクリートの耐久性を議論する上で中性化挙動を把握することも極めて重要となる。ところが、高炉徐冷スラグ微粉末を混和したコンクリートの中性化については報告がない。本研究では、高炉徐冷スラグ微粉末を混和したコ

*1 電気化学工業(株) 青海工場 セメント・特混研究所 リーダー 工博 (正会員)

*2 電気化学工業(株) 青海工場 セメント・特混研究所 工修 (正会員)

*3 東京工業大学大学院助教授 理工学研究科 材料工学専攻 工博 (正会員)

*4 東京工業大学大学院教授 理工学研究科 材料工学専攻 工博 (正会員)

コンクリートの耐久性データの収集を目的とし、高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートの中性化学動とその機構について、石灰石微粉末を混和した同一配合で同等の硬化体物性を有する高流動コンクリートと比較検討した。

2. 実験

2.1 使用材料

図 - 1 に高炉徐冷スラグの粉末 X 線回折法 (XRD) による測定結果を示した。図中には比較のために、急冷されてガラス化している高炉水砕スラグ (BFS) の測定結果も併記している。

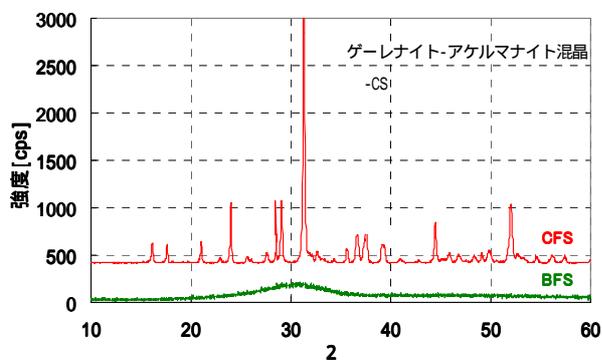


図 - 1 高炉徐冷スラグの XRD 測定結果

図より、高炉徐冷スラグはメリライト (ゲーレンナイト $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ とアケルマナイト $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ の固溶体) を主要な化合物としている。わずかに $-\text{CS}$ ($-\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) の存在も認められたが、その他の化合物の存在は XRD では認められない。なお、本研究で用いた高炉徐冷スラグのガラス化率は 5.7% である。つまり、ガラス相の含有量は極めて少ない。

表 - 1 に本研究で使用した材料の化学成分を示した。表中の OPC は普通ポルトランドセメントを示し、CFS は高炉徐冷スラグを示している。また、本研究では CFS の比較対象物として、石灰石微粉末を用いており、LSP と表記した。CFS および LSP は同程度の粉末度に粉砕して用いた。高性能 AE 減水剤は市販のポリカルボン酸塩系のものを用いた。なお、本研究で用いた骨材は新潟県姫川産であり、細骨材と粗骨材の表乾密度はそれぞれ $2.62\text{g}/\text{cm}^3$ と $2.64\text{g}/\text{cm}^3$ である。また、細骨材と粗骨材の FM についてはそれぞれ 2.82 と 7.43 である。

2.2 コンクリート配合および練り混ぜ³⁾

表 - 2 に本研究で検討した高流動コンクリート配合を示した。表中の P は粉体を表しセメントと混和材の合計である。

表 - 1 使用材料の化学成分、比重およびブレン比表面積

使用材料	化学成分 (質量%)									密度 g/cm^3	ブレン cm^2/g
	Ig.loss	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	R_2O		
OPC	2.2	20.9	2.9	5.4	64.7	0.9	0.1	1.8	0.5	3.14	3010
CFS	0.4	31.7	1.5	14.8	39.5	7.2	0.7	1.6	0.5	3.00	4500
LSP	43.5	0.1	0.1	0.1	55.3					2.71	4550

表 - 2 高流動コンクリートの配合

混和材の種類	スランブフロー (mm)	最大粗骨材寸法 (mm)	空気量 (%)	細骨材率 (%)	単 位 量 (kg/m^3)					高性能 AE 減水剤 ($\times P$)
					水 W	セメント C	混和材 Add.	細骨材 S	粗骨材 G	
CFS	650 ± 50	25	4.5 ± 1.5	48	165	350	200	770	840	1.4%
LSP	650 ± 50	25	4.5 ± 1.5	48	165	350	200	761	831	1.3%

混和材の種類によらず，単位セメント量 $350\text{kg}/\text{m}^3$ ，単位混和材量 $200\text{kg}/\text{m}^3$ として単位粉体量を $550\text{kg}/\text{m}^3$ に設定した。また，単位水量 $165\text{kg}/\text{m}^3$ (水 / 粉体比=30mass%) として細骨材率 48% のコンクリートを調製した。したがって，これらのコンクリートは各混和材の密度が異なるために単位骨材量が若干異なるものの，単位の観点からは同一配合のコンクリートと見なすことができる。コンクリートの調製は二軸強制練りミキサを用い，骨材，セメント，混和材を投入後 10 秒間空練りし，水と S.P. を同時添加して 180 秒間混練して行った。

2.3 試験項目および試験方法

(1) コンクリートの圧縮強度

コンクリートについては $100 \times 200\text{mm}$ の供試体を作製して JIS A 1108 に準じて測定した。

(2) モルタルの圧縮強度

モルタル(ウェットスクリーニングしてモルタルを採集)については $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ 供試体を作製して JIS R 5201 に準じて測定した。

(3) 促進中性化

コンクリート供試体およびモルタル供試体を 20 で材齢 28 日まで水中養生した後， $30 \cdot$ 炭酸ガス濃度 5%・相対湿度 60% の環境下で促進中性化させた。中性化深さは供試体断面にフェノールフタレイン 1% アルコール溶液を噴霧することにより確認した。

(4) 細孔量

表 - 2 のコンクリート配合に基づいて，骨材を除いたペーストを調製し，水銀圧入式ポロシメータにて細孔径分布を測定した。ただし，材料分離を防止するために，S.P. 添加量は粉体に対して 0.3mass% とした。ペースト供試体のサイズは $20 \times 20 \times 80\text{mm}$ とし，破碎後 5mm 前後のものを採集して試料とした。なお，ペーストの空気量は CFS 系 LSP 系共に約 2.0% であった。

(5) 高炉徐冷スラグの構成化合物の反応率

図 - 1 より，CFS はメリライトを主成分とし，わずかに -CS を含んでいる。また，ガラス相の含有量が少ないことも確認されている。そこ

で本研究では，ペースト硬化体を用いて，CFS の主要化合物の反応率について，中性化させた場合とさせない場合で比較検討した。化合物の反応率は XRD の内部標準法によりメリライトおよび -CS の未反応量を定量して算出した⁴⁾。

3. 結果と考察

3.1 圧縮強度

図 - 2 に各種高流動コンクリートの圧縮強度を示した³⁾。

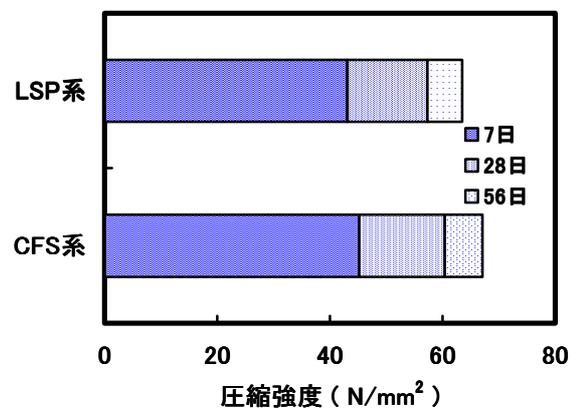


図 - 2 高流動コンクリートの圧縮強度

CFS および LSP を混和した高流動コンクリートは材齢 28 日で約 $60\text{N}/\text{mm}^2$ ，材齢 56 日では約 $65\text{N}/\text{mm}^2$ の強度が得られ，大差ない強度発現性を示すことが明らかとなった。LSP は水和核となってセメント中のエーライトの反応を促進する⁵⁾。また，アルミネート相とは反応する。しかしながら，その反応率は大きくないので長期的な強度発現性の面からは不活性の無機粉末と見なすことができるためである⁶⁾。このように，強度発現性への影響の小さい LSP を混和した系と CFS を混和した系が大差ない強度発現性を示したことから，CFS は LSP と同様に不活性な無機粉末と見なすことができる。なお，圧縮強度と深く関連する断熱温度上昇量や自己収縮挙動についても著者らは確認しており，LSP を混和した系と CFS を混和した系で同様の傾向を示すことを既に報告している³⁾。

3.2 促進中性化

図 - 3 に中性化深さを示した。

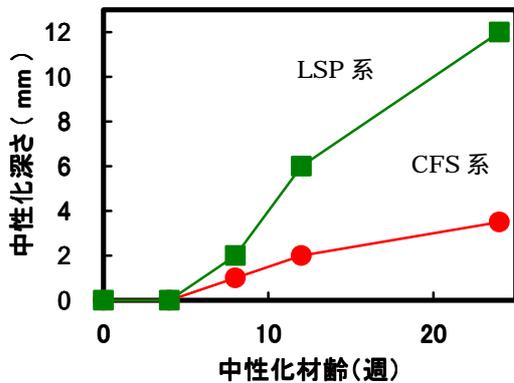


図 - 3 高流動コンクリートの中性化深さ

CFS を混和した高流動コンクリートはLSPを混和した高流動コンクリートと比較して中性化されにくいことが明らかとなっている。通常、コンクリートの中性化は、セメントの種類や配合によらず、中性化開始時の圧縮強度で整理できることが知られている⁷⁾。しかしながら、図 - 2 に示したように、CFS を混和した高流動コンクリートとLSPを混和した高流動コンクリートが大差ない強度を発現しているにもかかわらず、中性化挙動が大きく異なる結果となった。また、これらの高流動コンクリートが同一の単位セメント量、単位水量ならびに単位混和材量を有することより、中性化におよぼす混和材の種類の影響が大きいと考えられる。この原因を究明するために、中性化に伴う強度発現性について検討を加えた。著者らは、供試体の全断面積に対する中性化部分の面積割合で表される中性化の割合と圧縮強度には相関が認められることを明らかにしている⁸⁾。そこで、各種高流動コンクリートをウェットスクリーニングして得たモルタルを用いて、中性化期間中の強度発現と中性化の割合の関係を調べた。

図 - 4 に中性化の割合と圧縮強度の関係を示した。ここで、中性化の影響について把握するために、圧縮強度への経過時間の影響を出来る

限り排除する必要がある。図には、中性化材齢 24 週と同じ積算温度を与えた供試体の強度レベルを示した。

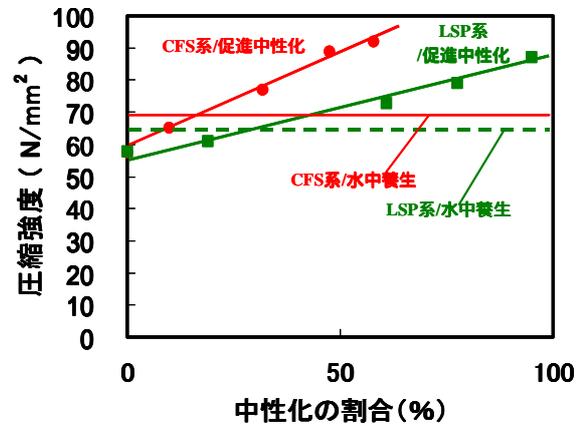


図 - 4 中性化の割合と圧縮強度の関係

図より、中性化の割合と圧縮強度には良い相関が認められ、中性化の割合が増すにつれ圧縮強度も大きくなっている。しかしながら、混和材の種類の影響について見ると、CFS を混和した系では中性化の割合に対する圧縮強度がLSP系と比べて大きいことがわかる。一方、中性化させずに同じ積算温度を与えた場合の強度レベルはLSP系もCFS系もあまりかわっていない。したがって、CFS を混和した系では中性化による強度増進が大きいことを示している。図 - 3 で示したように、CFS を混和した系がLSPを混和した系よりも中性化されにくい理由は、中性化による強度増進が大きく、その後の中性化が抑制されたためと考えることができる。

3.3 細孔径分布

図 - 5 に各種混和材を混和したペーストの積算細孔量と細孔径の関係を示した。図 - 5 (a) は中性化させずに水中養生を継続して行った場合の測定結果であり、図 - 5 (b) は促進中性化材齢 12 週の測定結果である。この際、 $20 \times 20 \times 80$ mm サイズのペースト供試体はCFS系およびLSP系ともに完全に中性化されていた。なお、水中養生供試体は中性化させた場合の供試体と同じ積算温度を与えている。

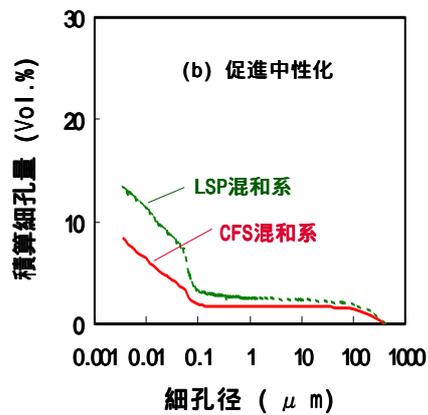
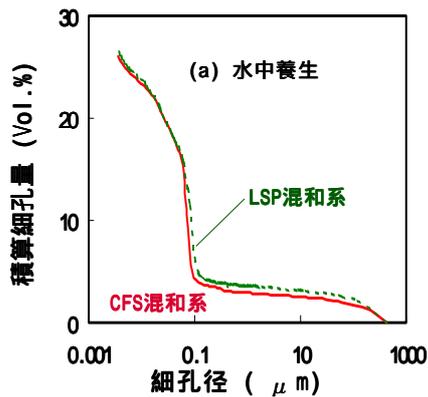


図 - 5 細孔径と積算細孔径の関係

図より、水中養生を行った硬化体の積算細孔量および細孔径分布には差は認められない。これは、図 - 2 の圧縮強度の結果とも一致している。一方、完全に中性化した硬化体の場合、CFS系はLSP系と比較して積算細孔量が小さい値となっている。これは、図 - 4 の中性化に伴う強度増進が大きいことと一致した結果である。以上のように、CFS系はLSP系と比べて中性化によって組織がより緻密化するので、その後の中性化が抑制されると考えることができる。

3.4 高炉徐冷スラグの構成化合物の反応率

図 - 6 および図 - 7 に中性化した供試体と水中養生を継続した供試体のメリライトおよび -CS の反応率をそれぞれ比較して示した。中性化した供試体と中性化させない供試体は同じ積算温度を与えてあるので、水中養生と乾燥養生の違いはあるものの、水和反応におよぼす経過時間の影響は小さい。

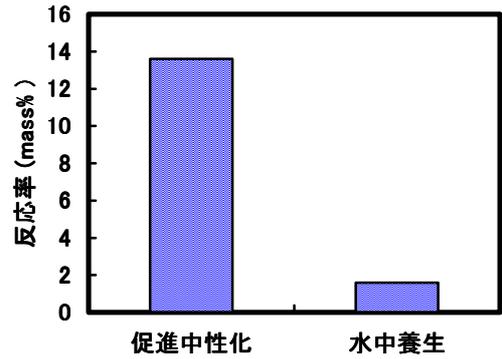


図 - 6 メリライトの反応率

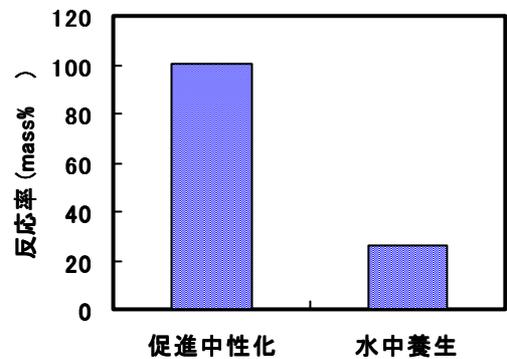


図 - 7 -CS の反応率

図 - 6 より、中性化させない場合にはメリライトはほとんど反応していないのに対して、中性化させた場合には約 14% が反応している。また、図 - 7 より、-CS についても中性化させない場合には 26% 程度しか反応していないのに対して、中性化させた場合には 100% 反応した。すなわち、CFS の構成化合物であるメリライトや -CS は中性化条件下で反応性を呈するのである。以上より、CFS を混和した高流動コンクリートが中性化されにくいのは、中性化によって CFS の主成分であるメリライトや -CS が反応するために、図 - 5 で示したように組織が緻密化して強度増進をもたらす(図 - 4)、その後の中性化を抑制するためである。

4. 結論

高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートの中性化とその機構について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートは石灰石微粉末を混和した同一配合で大差ない強度を有する高流動コンクリートよりも中性化されにくい。
- (2) 高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートは石灰石微粉末を混和した同一配合の高流動コンクリートよりも中性化に伴う強度増進が大きい。
- (3) 高炉徐冷スラグの主成分であるメリライトおよび $-CS$ は中性化によって反応して組織を緻密化させ、その後の中性化を抑制する。

今回の実験結果から、高炉徐冷スラグ微粉末は中性化が始まるまでは石灰石微粉末と同様に不活性の無機粉末としてふるまい、中性化が開始されると反応性物質としてふるまう賢い材料（インテリジェントマテリアル）であることが明らかとなった。

謝辞：

本研究を行うに当たり、電気化学工業（株）の中島康宏氏、樋口隆行氏、大橋寛之氏にご助力頂きました。また、材料の提供に際しては第一セメント（株）の鯉淵清氏、久保田賢氏、二戸信和氏にご協力頂きました。さらに、新日鐵高炉セメント（株）の近田孝夫氏、前田悦孝氏、檀康弘氏、植木康知氏には有益なご助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 依田彰彦・枝広英俊：高炉徐冷スラグ粉末を混和材として用いたコンクリートについて，セメント技術年報，No.34，pp.160-163，1980
- 2) 依田彰彦：高炉スラグのセメント・コンクリートへの利用，無機マテリアル，Vol.6，pp.62-67，1999
- 3) 盛岡実ほか：徐冷スラグ微粉末の高流動コンクリートへの検討，セメント・コンクリート論文集，No.54，pp.44-49，2000
- 4) 石崎倫朗・浅賀喜与志・大門正機：ポルトランドセメントの水和反応における各構成鉱物の反応率の測定，セメント技術年報，No.42，pp.40-43，1988
- 5) 久我比呂氏・浅賀喜与志：ポルトランドセメントの水和反応に及ぼす無機粉末の影響，セメント・コンクリート論文集，No.50，pp.62-67，1996
- 6) 坂井悦郎ほか：カルシウムアルミネートの水和反応におよぼす石灰石微粉末の影響，無機マテリアル，Vol.4，pp.126-131，1997
- 7) 和泉意登志ほか：コンクリートの中性化に及ぼすセメントの種類、調合および養生条件の影響について，コンクリート工学年次講演会論文集，Vol.7，pp.117-120，1985
- 8) 鯉淵清ほか：炭酸化養生による低熱セメントモルタルの強度発現性，コンクリート工学論文集，Vol.10，No.2，pp.65-71，1998