論文 エコセメントを用いたコンクリートの長期強度発現性に及ぼす高炉 スラグ微粉末の影響

長塩 靖祐*1·鵜澤 正美*2·桝田 佳寛*3

要旨:エコセメントを用いたコンクリートの長期強度発現性に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響について,高炉スラグ微粉末の混合率および養生条件を変化させて,普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を混合した場合との比較検討を行った。その結果,高炉スラグ微粉末を50%混合した場合には,養生条件によらず,エコセメントの方が普通ポルトランドセメントよりも,長期強度発現性が良好な結果になった。水酸化カルシウム生成量は,エコセメントに高炉スラグ微粉末を混合した場合の方が,普通ポルトランドセメントに混合した場合よりも,やや少ない結果になった。

キーワード: エコセメント, 高炉スラグ微粉末, 圧縮強度, 細孔径分布, 水酸化カルシウム

1. はじめに

都市部で発生する都市ごみの処理は、埋立て処分地の逼迫などから深刻な環境問題となっている。このような都市ごみ問題の有効な解決策の一つとして、都市ごみ焼却灰を主原料とするエコセメントが開発され、2002年にJIS R 5214「エコセメント」としてJIS 規格が制定された。このJIS 化されたエコセメントは、速硬エコセメント、普通エコセメントとして2種類に大別されており、そのうちの普通エコセメント(以下、エコセメント)については、2003年にJIS A 5308「レディーミクストコンクリート」の材料として追加規定されるなど、コンクリート構造物への適用が期待されている。

エコセメントを鉄筋コンクリート造建築物へ適用するためには、エコセメントを使用した建築用コンクリートの性状について明確にする必要があると考えられる。これまでエコセメントを使用した建築用コンクリートの性状については多くの報告^{1),2)}が行われている。今後はこれまでに蓄積されたデータに加えて、長期に関するデータの蓄積を進めていくことも、エコセメントの建築物適用にあたり必要であると考えられる。特に、エコセメントを使用したコンクリートの長期強度発現性は小さいと報告³⁾されており、長期強度発現性を改善させる方策について検討しておくことは、エコセメントの建築物適用のために重要であると考えられる。

筆者らは、エコセメントの長期強度発現性を改善させるために、高炉スラグ微粉末を混合した場合について検討を行っており、高炉スラグ微粉末の混合はエコセメントの長期強度発現性の改善に効果があることを確認している⁴⁾。一方、高炉セメントの強度発現性に及ぼす要因としては、ベースとなるセメントの鉱物組成やセメント中の SO₃ 量が影響を及ぼすことが報告されている^{5),6)}。エコセメントは、普通ポルトランドセメントと比較すると、鉱物組成や SO₃ 量が異なってい

ることから, 高炉スラグ微粉末を混合した場合, エコセメントと普通ポルトランドセメントでは, 長期強度発現性に及ぼす影響が異なることも考えられる。

本報告は、エコセメントを用いたコンクリートの長期強度 発現性に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響について、高炉スラ グ微粉末の混合率および養生条件を変化させて、普通ポルト ランドセメントに高炉スラグ微粉末を混合した場合との比較 検討を行ったものである。

2. 実験概要

2.1 実験要因と水準

表-1 に実験の要因と水準を示す。高炉スラグ微粉末(以下, BFS)の混合率は、0、25 および50%(重量比)の3 水準とし、セメントへの内割混合とした。養生条件は標準水中養生および20℃封かん養生の2 水準とした。水結合材比は50%の1 水準とした。

2.2 使用材料

表-2 に使用材料を示す。セメントにはエコセメント(以下、EC)および普通ポルトランドセメント(以下、OPC)を使用した。細骨材には陸砂を粗骨材には砕石を使用した。混和剤にはリグニンスルホン酸系の AE 減水剤を使用した。表-3 にセメントの化学成分を、表-4 にセメントの鉱物組成を、表-5 にセメントの物理的性質を示す。 EC は OPC と比較すると,化学成分としては Al_2O_3 量, Fe_2O_3 量および SO_3 量が多く,鉱物組成としては C_3S 量, C_3A 量が多く, C_2S 量が少ないものであった。図-1 には,レーザ回折式粒度分布計にて測定した EC、OPC および BFS の粒度分布を示す。EC は OPC と比較すると,ブレーン比表面積の高い EC の方が, 10μ m 以下の微粉が多い傾向にあった。BFS は EC や OPC と比較するとブロードな傾向にあったが, 10μ m 以下の微粉が多く,

^{*1} 太平洋セメント株式会社 中央研究所 技術企画部 調査・企画チーム (正会員)

^{*2} 太平洋セメント株式会社 中央研究所 技術企画部 調査・企画チームリーダー 博士(工学) (正会員)

^{*3} 宇都宮大学工学部建設学科 教授 工博 (正会員)

 $10 \mu \, \mathrm{m}$ 以下の微粉が約50%を占めていた。表-6 に BFS の化学成分および物理的性質を示す。BFS は,JIS 規格の高炉スラグ微粉末4000 の品質に適合するものを使用した。なお,本実験での BFS は石こうが添加されているものを用いた。EC は $\mathrm{SO_3}$ 量が多いことから,石こう無添加の BFS を混合した場合には,結合材(EC+BFS)としての $\mathrm{SO_3}$ 量が BFS の混合率により大きく異なるものとなる。BFS を混合した場合の結合材料(セメント+BFS)としての $\mathrm{SO_3}$ 量は,前述したようにその量の多少が強度発現性に影響を及ぼすことが報告のされている。本検討において,EC に BFS を混合した場合の $\mathrm{SO_3}$ 量の影響については,できるだけ小さくすることが必要と考え,石こう添加品を用いることとした。

2.3 コンクリート調合

表-7にコンクリート調合を示す。コンクリート調合はW/B =50%とし、単位粗骨材かさ容積 $(0.63 \text{m}^3/\text{m}^3)$ 一定および AE 減水剤添加量 $(C+BFS) \times 0.25\%$ 一定とし、目標スランプ $18\pm 2.5 \text{cm}$,目標空気量 $4.5\pm 1.5\%$ となるように、単位水量の調整により決定した。

2.4 試験項目とその方法

(1) 圧縮強度および静弾性試験

圧縮強度試験はJIS A 1108 に準拠して行った。材齢は7, 28 および91 日とした。

表-1 実験の要因と水準

要因	水準		
BFS 混合率	0, 25, 50%のセメント内割混合		
養生条件	標準水中養生,20℃封かん養生		

表一2 使用材料

セメント(C)	EC:エコセメント OPC:普通ポルトランドセメント				
細骨材(S)	静岡県河東産陸砂 (密度:2.61g/cm³, F.M:2.87)				
粗骨材(G)	茨城県桜川産砕石 (密度:2.64g/cm³, F.M:6.70, 実積 率:59.5%)				
AE 減水剤(Ad)	リグニンスルホン酸系				
空気量調整剤(AE)	界面活性剤				

表一3 セメントの化学成分

セメ	化学成分(%)								
ント	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃ CaO		MgO	SO_3	Cl		
EC	17.2	6.9	4.0	61.7	2.3	3.6	0.031		
OPC	21.7	4.8	3.1	64.6	1.8	2.0	0.018		

表-4 セメントの鉱物組成

セメント	鉱物組成(%)						
ヒノント	C ₃ S	C ₂ S	C_3A	C ₄ AF			
EC	58	6	12	12			
OPC	56	20	8	9			

(2) 細孔径分布

細孔径分布は水銀圧入式ポロシメーターにより測定を行った。試料はコンクリート練混ぜ後、ウエットスクリーニングにより採取したモルタルとした。モルタルを φ5×10cm の型枠に詰め、試験体の作製を行った。モルタルを所定の材齢まで養生を行った後ダイヤモンドカッターで約5mm角に切断し、アセトンにて水和停止後、D-dry 乾燥を行い測定を行った。測定材齢は7,28 および91 日とした。

(3) 水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) 生成量

BFS の影響を把握するために、Ca(OH)2量の測定を行った。 Ca(OH)2量の測定にはセメントペーストの試験体を試料に用いた。セメントペーストの試料作製においてのBFS 混合率

表-5 セメントの物理的性質

	セメント	比表	凝	結	圧縮強さ			
		面積	(h-r	nin)	(N/mm^2)			
		(cm^2/g)	始発	終結	3d	7d	28d	
	EC	4100	2-40	4-10	31.2	44.0	53.0	
	OPC	3150	2-35	4-10	25.9	42.3	62.8	

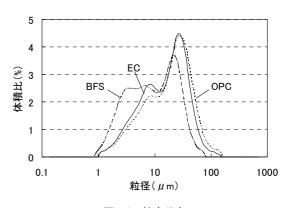


図-1 粒度分布

表-6 BFS の化学成分および物理的性質

		化学成	密度 (g/cm³)	比表面積 (cm²/g)		
ig.loss MgO SO		SO_3	Cl	2.89	4760	
	0.98	6.3	2.2	0.008	2.09	4700

表-7 コンクリート調合

	BFS		単位量(kg/m³)					
調合 名	混合 率 (%)	W/B (%)	W	С	BFS	S	G	Ad
EC	0		176	352	_	765	990	0.88
OPC			174	348		773	990	0.87
EB25	25	50	176	264	88	758	990	0.88
OB25		30	174	261	87	766	990	0.87
EB50	50		176	176	176	751	990	0.88
OB50			174	174	174	759	990	0.87

^{*)} 調合名:セメント種類-BFS 混合率, EB:EC+BFS, OB:OPC+BFS

および養生条件は表-1 と同様とした。セメントペーストの試験体作製はセメントペーストを練混ぜ後,ビニール袋に入れて密封して静置し,一定時間置きに練返しを行い,ブリーディングが停止した後に, ϕ 5×10cm の型枠に試料を詰め,試験体の作製を行った。セメントペーストの試験体を所定の材齢まで養生を行った後,ダイヤモンドカッターで約5mm角に切断し,アセトンにて水和停止後,RH-15%の環境下で乾燥を行い,ディスクミルを用いて微粉砕をした後測定を行った。Ca(OH)2 量の測定には,DSC(示差走査熱量計)を用いて、450°C付近の吸熱ピーク 7 により算出した。測定材齢は7,28 および91 日とした。なお Ca(OH)2 量は,結合材量に対して算出した。

3. 試験結果および考察

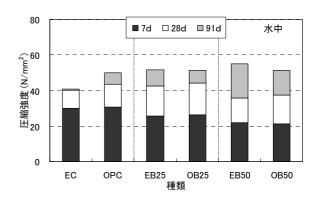
3.1 圧縮強度

図-2 に圧縮強度試験結果を養生条件別に示す。標準水中 養生の場合, BFS 無混合の EC は材齢 28 日から 91 日の強度 増進が小さく、材齢28日から91日の強度の伸びは2%程度 の結果にあった。一方, OPC は材齢28 日から91 日の強度の 伸びは17%程度にあった。BFS 混合の影響は、BFS 混合率25% の EB25 および OB25 は BFS 無混合の場合と比較して、材齢 7日ではやや低く、材齢28日では同程度かやや高い結果にあ った。材齢 91 目では、EB25 は EC よりも高い結果になり、 材齢 28 日から 91 日の伸びは 20%程度にあった。 材齢 91 日 の OB25 は、OPC とほぼ同程度で、材齢 28 日から 91 日の伸 びは17%程度にあった。BFS 混合率50%のEB50 およびOB50 では、BFS無混合の場合と比較して、材齢7日および材齢28 日ともに低くなった。材齢 91 日では、EB50 は EC よりも高 い結果になり、材齢28日から91日の伸びは50%程度にあっ た。材齢 91 日の OB50 は、OPC よりもやや高く、材齢 28 日 から 91 日の伸びは 30%程度にあった。EB50 は 28 日から 91 日の強度の伸びが大きく、材齢91日ではEB50はOB50より も圧縮強度が高い結果になった。

次に、20℃封かん養生では、BFS 無混合の EC は、材齢 28 日から 91 日の強度増進が標準水中養生の場合よりもやや大きくなる結果になり、材齢 28 日から 91 日の強度の伸びは 8%程度の結果にあった。一方、OPC は材齢 28 日から 91 日の強度の伸びは 10%程度にあった。EC の封かん養生における長期強度発現性は既往の報告 8,9 と同様な傾向にあった。EC の養生条件の違いによる長期強度発現性の違いについては明確にされていないが、EC は初期材齢から水和反応が活発であることが報告 10 されていることから、長期材齢においてはその反応が小さいことが考えられる。標準水中養生のように水和反応が十分進む環境下にある場合と、封かん養生のように外部環境下からの水分供給がほとんどない環境下の場合には、長期材齢での水和反応に小さいながらも差があるのではないかと考えられる。この差が強度の伸びの違いと関連している

と推察され、今後検討する必要があるものと考えられる。BFS 混合の影響は、BFS 混合率 25%の EB25 および OB25 は BFS 無混合の場合と比較して、材齢7日ではやや低く、材齢28日では同程度かやや高い結果にあった。材齢91日では、EB25は EC よりも高い結果になり、材齢28日から91日の伸びは12%程度にあった。材齢91日の OB25は、OPC よりやや高く材齢28日から91日の伸びは16%程度にあった。BFS 混合率50%の EB50 および OB50では、BFS 無混合の場合と比較して、材齢7日および材齢28日ともに低くなった。材齢91日では、EB50は EC よりも高い結果になり、材齢28日から91日の伸びは25%程度にあった。材齢91日の OB50は、OPC よりやや低く、材齢28日から91日の伸びは18%程度にあった。封かん養生においても、標準水中養生のように材齢91日ではEB50は OB50よりも圧縮強度が高い結果になった。

ECにBFSを混合した場合,無混合の場合と比較して,養生条件によらず,混合率の増加により材齢28日から91日の強度の伸びが大きくなる結果になった。一方,OPCにBFSを混合した場合,無混合と比較して,材齢28日から91日の強度の伸びは,標準養生の場合,25%混合は同程度,50%混合は大きくなり,封かん養生の場合,混合率の増加により大きくなる結果になった。ECおよびOPCにBFSを混合した場合の長期強度発現性は,ECとOPCで養生条件および混合率との組合せによりやや異なる結果となり,BFSを50%混合した場合には,養生条件によらず,ECはOPCより長期強度発現性が良好な結果になった。



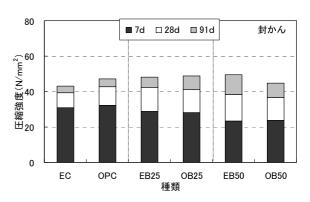


図-2 圧縮強度試験結果

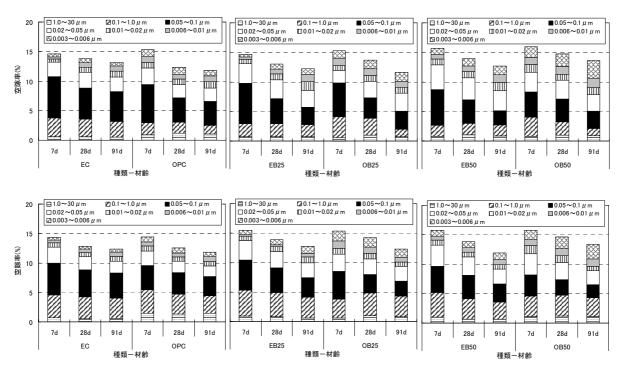


図-3 細孔径分布測定結果 (上段:標準水中養生,下段:封かん養生)

3.2 細孔径分布

図-3 には、細孔径分布の測定結果を示す。図中には、細 孔直径 (μm) を 7 段階に分けて示した。空隙率は BFS 混合 率および養生条件によらず、全空隙は減少する結果にあり、 組織が緻密化していることが確認された。BFS 混合の影響で は、BFS 無混合の EC は材齢の経過に伴い全空隙は減少して いる結果にあったが、OPC と比較すると、材齢 28 日以降の 大きな細孔区間 $(0.1\sim1.0\,\mu\,\mathrm{m}\,$ および $0.05\sim0.1\,\mu\,\mathrm{m})$ の空隙の 減少割合が少ない傾向にあった。BFS を25%および50%と混 合すると、EC および OPC ともに、材齢 28 日以降の大きな細 孔区間 (0.1~1.0 µ m および 0.05~0.1 µ m) の空隙の減少割合 が大きくなり、 $0.05 \mu m$ より小さい空隙の増加、特に $0.01 \mu m$ より小さい空隙の増加が見受けられ、BFS 混合率が大きくな ると、その影響が大きい結果にあった。また養生条件の影響 では、BFS の影響として封かん養生よりも標準水中養生の方 がその効果が大きい傾向にあり、標準水中養生の方が大きい 細孔区間 $(0.1\sim1.0\,\mu\,\mathrm{m}$ および $0.05\sim0.1\,\mu\,\mathrm{m})$ の減少割合が大 きい結果にあった。EC および OPC に BFS を混合すると全空 隙の減少とともに、大きな空隙の減少、小さな空隙が増加し ており,組織が緻密化していることが確認された。

EC およびOPC ともに BFS を混合すると、大きな空隙の減少、小さな空隙が増加していることから、BFS 混合による強度発現性について比較するために、空隙率と圧縮強度の関係について整理を実施した。図-4 には空隙率と圧縮強度の関係を示す。図中では EC および OPC 全て含めており、細孔直径別にその関係を示した。ここでの細孔直径の選定は、強度が毛細管空隙と関連する11)と考えられることから、0.01 μ m

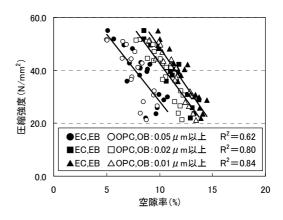


図-4 空隙率と圧縮強度の関係

以上を毛細管空隙 12 と考えて整理を実施した。図中では直線近似を行い,凡例の横の数字はその細孔直径での相関係数を示している。本検討結果では $0.01\,\mu$ m 以上の細孔直径が他の細孔直径より高い相関係数を示した。EC および OPC ともにBFS を混合した場合には, $0.01\,\mu$ m 以上の空隙の減少が長期強度発現性の向上に関連があることが示唆されたものと考えられる。図-3 から,BFS 無混合の場合と比較すると,ECにBFS を混合した場合には,OPCにBFS を混合した場合よりも,大きい細孔区間 $(0.1\sim1.0\,\mu$ m および $0.05\sim0.1\,\mu$ m) の減少割合が大きいことが伺える。しかしながら,その一方で,全体的な傾向として,EC に BFS を混合した場合よりも,OPC にBFS に混合した場合の方が,例えば,前述した $0.01\,\mu$ m 以上の空隙率が少ない結果が得られている。そのため,材齢 91 日の EB50 の強度が OB50 の強度よりも高いことを空隙率のみ

では説明できない。したがって、EC および OPC に BFS を混合した場合においても空隙率と圧縮強度の関係は一定の相関が得られることは判明したが、本実験内の EB と OB の圧縮強度試験結果の違いを空隙率のみで説明することは難しいと考えられることから、水和の観点からも検討が必要であるのではないかと考えられる。

3.3 水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) 生成量

図-5 には、Ca(OH)2生成量を示す。Ca(OH)2生成量は、BFS 無混合の EC および OPC はほぼ同程度の生成量であり、この 結果は松下ら 10) の報告と同様にあった。一方、BFS を混合し た場合には、EC および OPC ともに Ca(OH), 生成量が減少し ており、BFS 混合率の増加に伴い、その生成量も少ない結果 にあった。EC と OPC に BFS を混合した場合を比較すると、 その生成量にやや違いが見受けられ、EC に BFS を混合した 場合の方が、OPCにBFSを混合した場合よりも、Ca(OH)。生 成量はやや少ない結果になった。高炉セメントの長期強度発 現性が良好である理由として、Ca(OH)2 生成量が少なくなる こともその一つの要因であることが報告されている ¹³⁾。EB50 が OB50 よりも、長期強度発現性が良好な理由として、空隙 の減少に加え、Ca(OH)2 生成量が少ないことも影響している のではないかと考えられる。またBFS 無混合の場合にECと OPC で Ca(OH)₂ 生成量がほぼ同程度にあったことから、EC に BFS を混合した場合の方が、OPC に混合した場合よりも、 BFS の反応が高い可能性があるのではないかと考えられる。 後藤ら5は、鉱物組成の異なるポルトランドセメントクリン カーを用いて高炉セメントを製造し、モルタル強さを検討し た結果、C₃S 量および C₃A 量が多いクリンカーの強度発現性 が良好であることを報告している。また Metso ら 14)によると, 石こうにもBFSの刺激剤としての効果があることを報告して いる。本実験で用いた EC は、OPC と比較して、C3S 量およ びCA 量がいずれも高いため、OPC に混合した場合より BFS の影響を大きく受けたことが考えられる。また本実験では BFS に石こうが添加されているものを用いており、その影響 を少なくなるように検討したが、EC と OPC では、EC の方が セメント中の石こう量が多いために、本検討のBFS を混合し た場合で、計算上 EB25 は約3.2%、EB50 は約2.8%となり、 OB25 およびOB50 の約2.0%よりもやや多くなる。そのため、 BFS の刺激剤としての石こうの効果は、EC に BFS を混合し た場合の方が、OPC に混合した場合よりもその影響が大きい のではないかと考えられる。前述したように、EB と OB の強 度発現性の違いについて空隙率のみの説明では難しいと考え られることから、このBFSの反応が強度発現性に影響してい る可能性が高いことが示唆されたと思われる。今後はBFSの 反応率などについても測定し、EC と OPC に BFS を混合した 場合の影響について詳細に検討する必要があるものと考えら れる。また、EC に BFS を混合すると長期強度発現性が改善 されているが、BFS の混合率が増加した場合に懸念される事

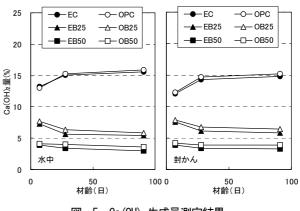


図-5 Ca(OH)₂生成量測定結果

項として、乾燥収縮や中性化深さの増大などが考えられる。 今後、この点についても検討していく予定である。

4. まとめ

本報告は、EC およびOPC にBFS を混合した場合の長期強度発現性について、BFS の混合率および養生条件を変化させて、比較検討を行ったものである。本実験結果をまとめると以下の通りである。

- (1) EC に BFS を混合した場合,無混合の場合と比較して, 養生条件によらず,混合率の増加により 28 日から 91 日 の強度の伸びが大きくなる結果になった。
- (2) OPC に BFS を混合した場合,無混合と比較して,28日から91日の強度の伸びは,標準養生の場合,25%混合は同程度,50%混合は大きくなり,封かん養生では混合率の増加により大きくなる結果になった。
- (3) EC および OPC に BFS を混合すると全空隙の減少とと もに、大きな空隙の減少、小さな空隙が増加しており、 組織が緻密化していることが確認された。
- (4) $Ca(OH)_2$ 生成量は、EC に BFS を混合した場合の方が、 OPC に BFS を混合した場合よりも、やや少ない結果になった。

参考文献

- 棚野博之ほか:普通エコセメントを使用したコンクリートの調合、力学特性および耐久性に関する研究、コンクリート工学、Vol.40、No.7、pp.16-24、2002
- 2) 独立行政法人建築研究所:エコセメントを使用したコンクリートの物理・力学特性ならびに調合設計・施工技術に関する研究,建築研究報告,No.144,2005
- 3) Park Kwangmin ほか: エコセメントを用いたコンクリートの長期強度特性に関する実験的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集(関東), pp.259-260, 2006
- 4) 三谷裕二,長塩靖祐ほか:高炉スラグ微粉末を混合した エコセメントコンクリートの基本性能に関する実験的 研究,その1,2,日本建築学会大会学術講演梗概集(九

- 州), pp.441-444, 2007
- 5) 後藤一夫ほか:高炉セメントに関する研究-主としてクリンカーの化学成分の影響-,セメント技術年報, Vol.15,pp.82-87,1961
- 6) 赤津健, 前田勝輔:強度発現性からみた高炉セメントの 最適 SO₃量,セメント技術年報, Vol.27, pp.80-82, 1973
- 7) 技術書院: コンクリートの試験方法(下), pp.14-17, 1993
- 8) 佐藤幸惠, 桝田佳寛: エコセメントを用いるコンクリートの強度発現と混和材による長期強度の改善, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.47-52, 2006
- 9) 徳村忠太,山田義智:普通エコセメントを用いたコンク リートの塩化物イオン浸透性状,コンクリート工学年次 論文集, Vol.28, No.1, pp.959-964, 2005
- 10) 松下哲郎ほか:エコセメントの水和反応性および硬化体

- 構造に及ぼす水セメント比の影響, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.126-133, 2006
- 11) 内川浩ほか:混合セメントモルタル及びコンクリートの 硬化体構造が強度発現に及ぼす影響,セメント・コンク リート論文集, No.44, pp.330-335, 1990
- 12) 田代忠一: セメント硬化体中の水分, コンクリート工学, Vol.32, No.9, pp.12-15, 1994
- 13) 坂井悦郎ほか:高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.135-140, 2004
- 14) J.Metso and E.kajaus: Activation of blast furnace slag by some inorganic materials, 1st international conference on the use of fly ash, silica fume slag and other mineral by-products in concrete, Vol. I, pp.519-537, 1994