

# 論文 高炉セメントコンクリートの高耐久化を目指した人工ポゾランの品質改善効果

江口 康平\*1・武若 耕司\*2・山口 明伸\*3・久徳 貢大\*4

要旨：本研究では、高炉セメントコンクリートの高品質化を目的として、中国から排出される産業廃棄物を焼成することで製造された人工ポゾランを混合した高炉セメントコンクリートの強度発現性、乾燥収縮特性、塩分浸透抵抗性、中性化抵抗性などを把握することを試みた。その結果、人工ポゾランを高炉セメントと適切に混合使用することで、初期強度や乾燥収縮といった高炉セメントコンクリートの問題点を改善することが可能であることが確認された。

キーワード：高炉スラグ微粉末、人工ポゾラン、初期強度、乾燥収縮、塩分浸透、中性化

## 1. はじめに

現在、人類の活発な産業活動による CO<sub>2</sub> 排出量が増加しており、温暖化や気候変動のような地球規模での環境悪化が危惧されている。建設産業においても、産業廃棄物の有効利用や CO<sub>2</sub> 排出量の削減などが強く求められており、鉄鋼を精製する際に生じる高炉スラグ微粉末や、石炭火力発電所から排出されるフライアッシュなどの産業廃棄物は建設材料としての有効利用法が確立されている。その中でも高炉スラグ微粉末は、入手のし易さや、コンクリート用混和材料として使用した場合に遮塩性を得られること、さらにアルカリ骨材反応に対して高い抑制効果が期待できることから、沿岸環境下のみならず、様々な構造物に利用されてきた<sup>1),2)</sup>。しかし、高炉セメントを使用することで高い耐久性が得られる一方で、セメント量の減少による初期強度の低下や、乾燥収縮によってひび割れが発生するといった問題点があり、その改善が求められている。

一方、中華人民共和国では小型高炉の炉頂から排出されるガスによる環境汚染の問題が新たに発生し、その対策として現在では排出されるガスを洗浄し、集塵するシステムが開発され、得られた超微粒粉末ダストである除塵灰と呼ばれるポゾラン材料の有効活用が望まれている。この除塵灰については、これまでの著者らの検討によって、普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末および石膏と併せて使用することで、除塵灰の急速なポゾラン反応による材齢初期での強度発現と、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性による長期強度の増進を併せ持つ配合設計が可能であることや、塩分浸透に対しても高い抵抗性を有していることが確認されている<sup>3),4)</sup>。その

ため、コンクリート混和材料としての除塵灰の高い有効性が期待されたが、中国における除塵灰の産出量は、鉄鋼製造状況の地域的あるいは技術的な変化により大きく変動するため、その安定供給性の確保が懸念される。そこで、近年、新しいコンクリート混和材料として、除塵灰と同様の性能を有するように炭坑ボタ、炭質頁岩、石炭灰等の産業副産物を主原料とし製造した人工ポゾラン材料の積極的な開発が進められている。

そこで本研究では、人工ポゾランの耐久性向上性能を確認すると同時に、人工ポゾランによる高炉セメントコンクリートの品質改善を目指し、高炉スラグ微粉末を混合したコンクリートに人工ポゾランを使用することで三成分系としたコンクリートの強度発現特性、乾燥収縮特性、中性化抵抗性、塩分浸透抵抗性について実験的に検討を行うものとした。

## 2. 実験概要

### 2.1 人工ポゾランの物性・化学組成

本研究で検討した人工ポゾランの密度およびブレン値を表-1に示す。また、比較用に高炉スラグ微粉末の結果についても併せて示す。人工ポゾランは、密度は高炉スラグ微粉末に比べ幾分か小さいものの、ブレン値は大きく、極めて細かい材料であることが分かる。

表-1 人工ポゾランの物性値

	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)
人工ポゾラン	2.70	7309
高炉スラグ微粉末	2.90	4189

\*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科海洋土木工学専攻 (正会員)

\*2 鹿児島大学大学院 理工学研究科海洋土木工学専攻 教授 工博 (正会員)

\*3 鹿児島大学大学院 理工学研究科海洋土木工学専攻 准教授 博(工) (正会員)

\*4 鹿児島大学大学院 理工学研究科海洋土木工学専攻 (非会員)

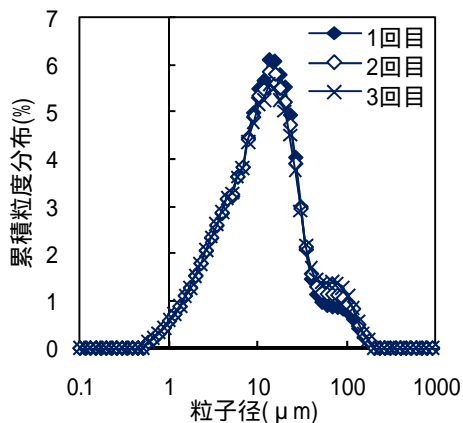


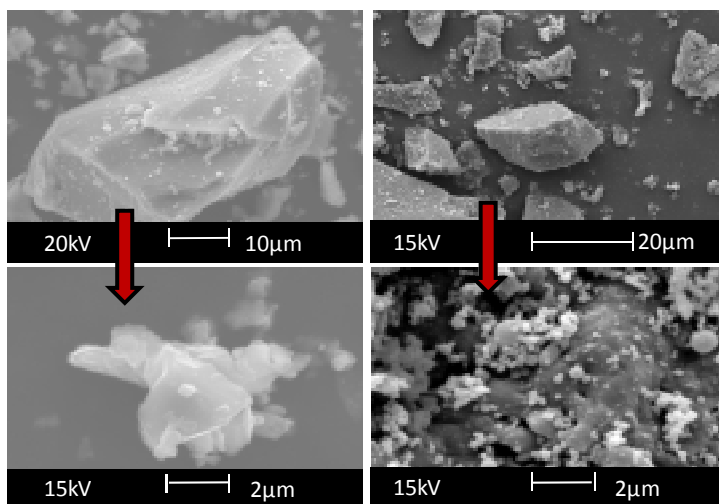
図 - 1 人工ポゾランの粒度分布

今回の検討に使用した人工ポゾランの粒度分布を図 - 1 に示す。なお、測定に際してはレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて数回測定を行った。測定結果をみると、人工ポゾランはばらつきが少なく、10 μm 程度の粒径が多く確認された。

人工ポゾランの粉末試料を用い、粒子形状、化学的特性について、低真空走査電子顕微鏡(SEM)および波長分散型蛍光 X 線装置(XRF)によりそれぞれ調査した。写真 - 1 に、人工ポゾランと比較用の高炉スラグ微粉末の SEM 画像を示す。人工ポゾランの粒子は、径の大きな粒子は角ばっているものの、微粒子レベルでは 2 μm 以下の丸みを帯びた形状のものが多く確認された。一方、高炉スラグ微粉末では微粒子レベルのものも角ばった形状を示していた。表 - 2 には、人工ポゾランの化学組成を測定した結果を示す。化学成分を普通ポルトランドセメントや高炉スラグ微粉末と比較すると、SiO<sub>2</sub> が多く、CaO は少ないことが確認されている。

## 2.2 供試体配合

実験に使用した供試体の示方配合を表 - 3 に示す。配合決定に際しては、目標スランプを 10 ± 2cm とし、水結



高炉スラグ微粉末

人工ポゾラン

写真 - 1 人工ポゾランおよび高炉スラグ微粉末の SEM 画像  
表 - 2 蛍光 X 線による成分含有量分析結果(単位: mass%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	NaO <sub>2</sub>
人工ポゾラン	32.70	10.90	2.71	37.80	8.65	4.79	1.09	0.78	0.23	0.23
普通ポルトランドセメント	20.99	5.26	2.67	65.21	2.13	2.05	0.56	0.35	0.06	0.26
高炉スラグ微粉末	22.70	14.20	0.43	46.80	0.33	1.76	0.31	0.67	0.33	0.13

合材比(以下、W/B と称す)、細骨材率、単位水量を一定の条件で、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いて流動性を調整した。使用材料としては、人工ポゾランは密度 2.70g/cm<sup>3</sup>、ブレン値 7309cm<sup>2</sup>/g、セメントとしては、普通ポルトランドセメント(密度 3.15g/cm<sup>3</sup>)、高炉スラグ微粉末については、密度 2.90g/cm<sup>3</sup>、ブレン値 4189cm<sup>2</sup>/g のもので石こう無添加のものを使用した。また、細骨材としては富士川産川砂(密度 2.61g/cm<sup>3</sup>、吸水率 1.76%)を、粗骨材に鹿児島県始良産砕石(密度 2.62g/cm<sup>3</sup>、吸水率 0.93%)を用いた。

乾燥収縮試験に用いた供試体の結合材における材料混合比(以下、材料混合比と称す)は、高炉セメント B 種と同等となるように普通ポルトランドセメント(OPC)と高炉スラグ微粉末(BFS)を混合したものに、人工ポゾラン(BFF)を 10 ~ 30% 混合し、三成分系としたもの(以下、人工ポゾランコンクリートと称す)である。また、塩水浸せき試験および中性化試験に用いた供試体は、結合

表 - 3 供試体配合

W/B (%)	s/a (%)	結合材の材料混合比 OPC:BFS:BFF	石こう添加率 (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )							スランプ (cm)	試験項目		
				W	C	BFS	BFF	S	G	SP (%)		強度	乾燥収縮	耐久性
50	45	OPC	-	175	350	-	-	815	1000	0.18	10.0			
		BB	-		175	175	-	810	993	0.18	10.5			
		45:45:10	5.0		158	158	35	808	991	0.18	10.0			-
		40:40:20			140	140	70	806	989	0.18	9.5			-
		35:35:30			123	123	105	805	987	0.18	8.0			-
		50:40:10			175	140	35	809	992	0.18	11.5			-
		50:30:20			175	175	70	808	991	0.18	10.5			-
		50:10:40			175	35	140	805	988	0.20	9.5			-

OPC: セメント, BFS: 高炉スラグ微粉末, BFF: 人工ポゾラン

材中のセメントを 50% で固定し、残りを高炉スラグ微粉末と人工ポゾランとした。また、いずれの配合においても、人工ポゾランの内割り 5% の無水石こうを刺激剤として添加している。なお、比較用に普通コンクリート（以下、OPC と称す）、セメントの 50% を高炉スラグ微粉末で置換した高炉セメントコンクリート（以下、BB と称す）についても併せて検討した。作製した供試体は、打設 2 日後に脱型し、20 の水中で養生を行い、材齢 7、28、91、182、365 日の時点で圧縮強度試験を実施した。また、水銀圧入式ポロシメータを用いて、材齢 7 日および 365 日時点における、コンクリートの細孔径分布を測定した。

## 2.3 試験方法

### (1) 乾燥収縮試験

乾燥収縮試験は図 - 2 に示す 100 × 100 × 400mm のコンクリート供試体とし、初期水中養生 7 日後に「JIS A 1129-3 モルタル及びコンクリートの長さ変化測定方法 第 3 部：ダイヤルゲージ方法」に準じて試験を行った。なお、試験環境は温度  $20 \pm 2$ 、湿度  $60 \pm 5\%$  の恒温恒湿環境とした。

### (2) 耐久性試験

耐久性試験として、中性化試験ならびに塩水浸せき試験を行った。実験に使用した供試体形状を図 - 3 に示す。作製にあたっては、まず 10cm × 20cm の型枠に、供試体の高さ方向中央から上下それぞれ 2cm の位置に鉄筋を 2 本配してコンクリートを打設した。初期水中養生を 7 日間施した後、供試体中央で 2 つに切断し、かぶり 2cm で鉄筋を配した供試体とした。なお、打設方向の影響をなくするために、切断面を試験面とし、試験面を除く側面および底面をエポキシ樹脂で被覆した。

試験環境は、温度  $20 \pm 5$ 、濃度 5% の NaCl 溶液に常時浸せきした塩水浸せき試験と、室温 30、湿度 70%、CO<sub>2</sub> 濃度 5% とした環境で中性化促進を行った中性化試験の 2 環境とした。なお、塩水浸せき試験に関しては、十分な容積の水槽に供試体を上向きに設置し、溶液の表面が試験面から 2cm 以上の高さとなるようにした。また、約 2 カ月に一回の頻度で塩水を交換するものとし、塩水の濃度が  $5 \pm 1\%$  の範囲から外れた場合も溶液の交換を行った。塩水浸せき試験および中性化試験いずれの場合においても 280 日間耐久性試験を行った後に解体調査を実施した。

調査項目として、塩水浸せき試験を行った供試体は、供試体表面から所定の深さごとにドリル削孔を行い、得られた試料を用いて、「JIS A 1154：硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠し、全塩化物イオン量の測定を行った。中性化試験を行った供試体に関しては、試験終了後の供試体を割裂し、フェノール

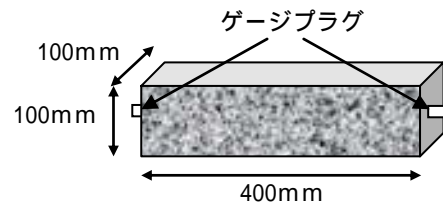


図 - 2 乾燥収縮試験用供試体形状

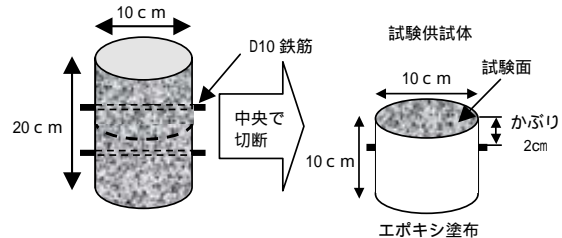


図 - 3 耐久性試験用供試体形状

フタレイン法により中性化深さを測定した。また、耐久性試験終了後のコンクリートから、所定の深さごとに採取したドリル削孔粉末試料を蒸留水に加え (30g の蒸留水に対して粉末 0.3g)、24 時間攪拌した後、溶液の pH を測定し、コンクリート中の pH を簡易的に推定した。なお、何れの耐久性試験を行った供試体に関しても、内部鉄筋の腐食面積率を測定しており、測定に際しては、実際の鉄筋の腐食状況を透明なフィルムに写し取り、画像処理を行うことで腐食面積を算出した。

## 3. 試験結果および考察

### 3.1 強度特性

図 - 4 には W/B を 50% とした供試体の、材齢 1 年までの圧縮強度試験結果を示す。材齢 7 日における強度をみると、いずれの配合でも OPC ほどの強度は得られていないが、材料混合比を 45 : 45 : 10 とした供試体を除く、全ての人工ポゾランを使用した供試体で BB 供試体を上回る強度が得られており、人工ポゾランを用いることで初期強度の改善が可能な配合が存在することが確認された。ただし、セメントを 50% で固定し、残りを高炉スラグ微粉末と人工ポゾランとした供試体の結果をみると、人工ポゾランの混入量が増加しても、強度が低下する場合があることから、最適な人工ポゾラン混入量が存在すると考えられる。

次に、材齢が 1 年と長期となった場合、いずれの配合でも OPC を上回る強度が得られており、特にセメントと高炉スラグを同等量混合し高炉セメント B 種相当としたものに人工ポゾランを混合した供試体では、BB 供試体よりもセメント量が減少しているにも拘わらず、BB 供試体と同程度、あるいはそれ以上の強度が得られた。図 - 5 には一例として、初期水中養生 7 日供試体の細孔径分布の測定結果を示す。BB に人工ポゾランを 10% 混合した供試体は BB と大きな違いはないが、20% 以上混合したコンクリートは 5nm 程度の非常に小さな細孔が多

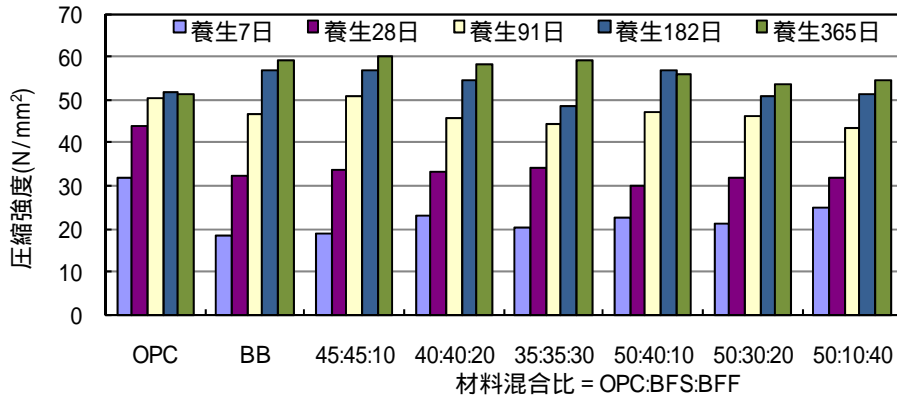


図 - 4 圧縮強度試験結果

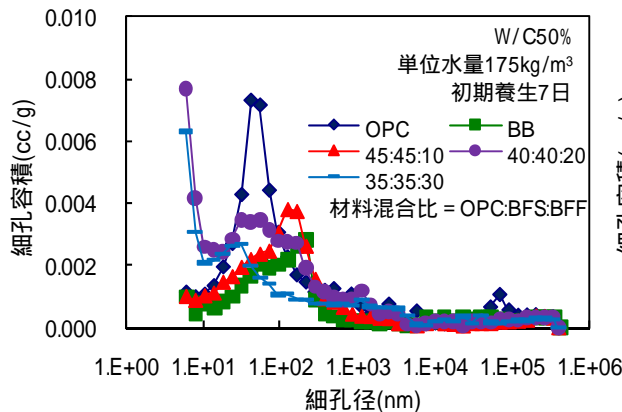


図 - 5 初期水中養生 7 日後の細孔径分布

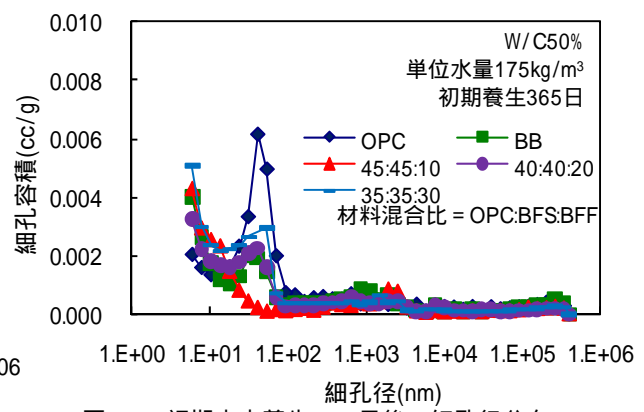


図 - 6 初期水中養生 365 日後の細孔径分布

くみられると同時に 100nm 程度の細孔が減少しており、人工ポズランによる空隙充填作用による効果が認められる。さらに、図 - 6 に示す水中養生 365 日後の細孔径分布では、人工ポズランコンクリートと BB は、いずれも細孔容積が減少し、ほぼ同様の緻密な細孔径分布を示しており、人工ポズランによる長期的な反応により、長期的にも BB と同程度かそれ以上の緻密な細孔構造が得られるものと考えられる。

### 3.2 乾燥収縮特性

図 - 7 には乾燥収縮ひずみの経時変化を示す。人工ポズランを使用した供試体は、いずれの配合においても BB 供試体よりも乾燥収縮ひずみを低減しており、特に、人工ポズランを 20% 以上混合したものでは、長期的な収縮ひずみが OPC 供試体と同程度まで低減されていた。また、図 - 8 に示す質量変化の経時変化をみると、人工ポズランコンクリートは OPC、BB 供試体に比べ質量変化を低減しており、人工ポズランコンクリートは内部水の発散を防ぐことで、収縮ひずみを低減したとされる。図 - 5 に示した細孔径分布から見ても、人工ポズランコンクリートは、BB 供試体よりも径が小さな細孔が多く、ゲル空隙に相当する 5nm 程度の細孔径が最も多く見られた。これらのゲル空隙中の水はほとんど蒸発しないため、人工ポズランコンクリートは内部水の発散を防ぐことで、収縮ひずみを低減したと考えられる。ただし、人工ポズ

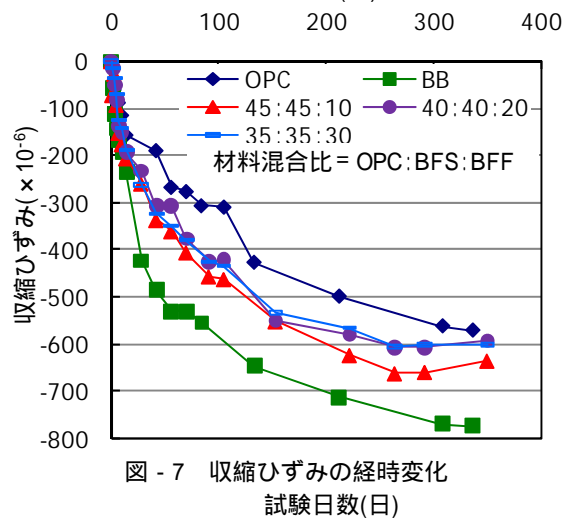


図 - 7 収縮ひずみの経時変化

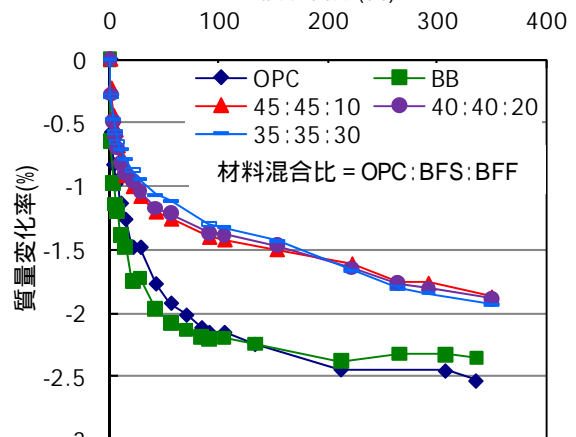


図 - 8 質量変化率の経時変化



ランコンクリートの場合は、OPC、BB よりも質量変化小さいにも拘わらず、OPC よりも大きな収縮ひずみとなっていた。OPC は人工ポゾランコンクリートよりも材齢初期における剛性が高く、同程度の引張り力でも生じる収縮ひずみは小さいが、人工ポゾランコンクリートは剛性が比較的低い上に、非常に小径の細孔空隙が多いことから、僅かな水の発散であっても生じる引張り力が大きく結果として収縮量が大きくなったものと考えられる。

### 3.3 耐久性試験

#### (1) 中性化抵抗性

図 - 9 には、初期水中養生 7 日後に、中性化促進を 280 日間行った供試体の中性化深さを示す。人工ポゾランコンクリートは、配合の如何に拘わらず 12mm 程度と OPC の約 2 倍の深さまで中性化が確認され、また、結合材中のセメント比率が同等な BB 供試体よりも中性化深さが大きくなる結果となった。これは、BB と同様に OPC 供試体よりもセメント量が少ないことに加え、人工ポゾランによるポゾラン反応によりコンクリート中の水酸化カルシウムを消費されるため、BB 供試体よりも中性化深さが大きくなったものと考えられた。また、図 - 10 に示すコンクリート内部の pH 値の分布状況をも、供試体内部では BB と同程度の pH 値となっているが、BB 供試体は 10mm 程度の深さまで pH 値が低下していたのに対し、人工ポゾランを使用した場合、鉄筋位置である 20mm 付近まで pH 値の低下が確認され、BB よりも中性化に対する抵抗性は劣る結果となった。

#### (2) 塩化物イオン浸透特性

図 - 11 には、初期水中養生 7 日供試体に塩水浸せきを 280 日間行った後の、供試体内部の全塩化物イオン量分布状況を示す。人工ポゾランコンクリートは、図 - 5 に示すようにコンクリート内部が緻密化することで塩分の浸透を抑制することから、表層部の塩分量が大きくなるような傾向が見られたが、表面から 10mm 以降では OPC よりも塩分の浸透を抑制しており、BB と同程度の塩分浸透抵抗性を確保していた。

図 - 12 には「見掛けの塩化物イオン拡散係数」を示す。なお、算出に際しては、土木学会規準の JSCE G572 2003 で示されている方法に準拠し、全塩化物イオン量のデータを Fick の拡散方程式へフィッティングさせて求めた<sup>5)</sup>。人工ポゾランを使用した供試体の見掛けの塩化物イオン拡散係数は BB 供試体と同程度であり、OPC の 1/2 以下の値となっていることから見掛けの拡散係数からも BB と同程度の塩分浸透抵抗性を有していることが確認できる。また、見掛けの拡散係数と同時に算出した図 - 13 に示す表面塩化物イオン量をみても、人工ポゾランコンクリートでは、いずれの配合でも BB よりも表面塩化物イオン濃度が大きくなっており、人工ポゾランを

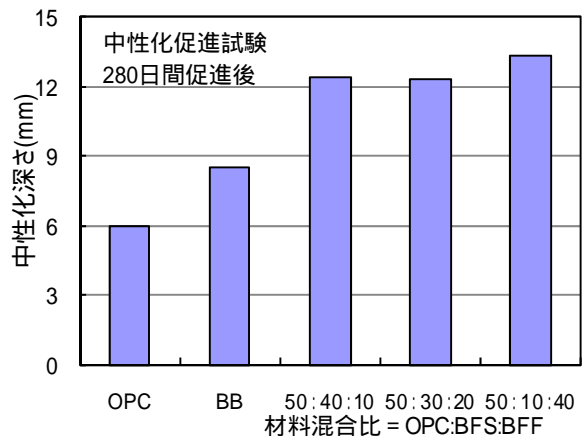


図 - 9 中性化深さ

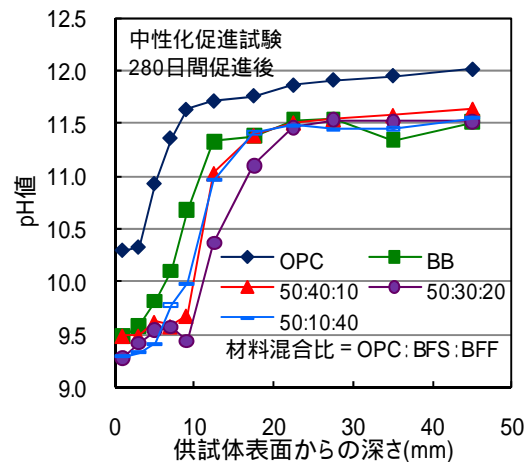


図 - 10 pH 値の分布

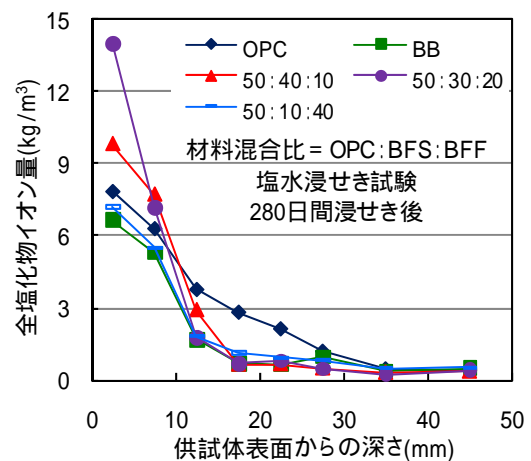


図 - 11 全塩化物イオン量分布

使用することでコンクリート内部が緻密となり、塩分の浸透を抑制していることが示唆された。

#### (3) 鉄筋防食性能

塩水浸せき試験および中性化試験をそれぞれ 280 日間行った後の内部鉄筋の腐食状況を図 - 14 に示す。まず、塩水浸せき試験を行った供試体中の鉄筋の腐食状況をみても、鉄筋位置である 20mm 付近まで塩化物イオンの浸透が確認された OPC 供試体においては 5% 程度の明らかな腐食が発生していたが、その他の供試体では塩

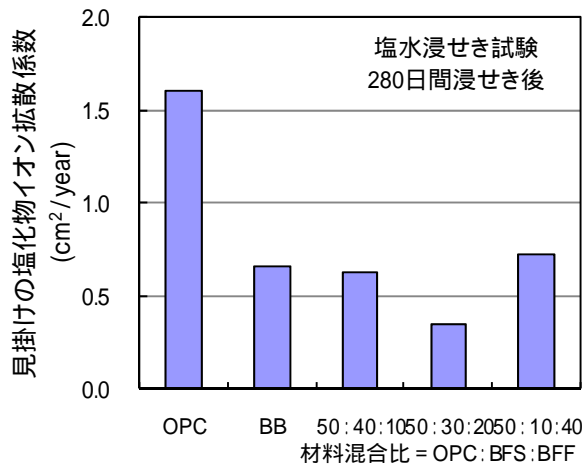


図 - 12 見掛けの塩化物イオン拡散係数

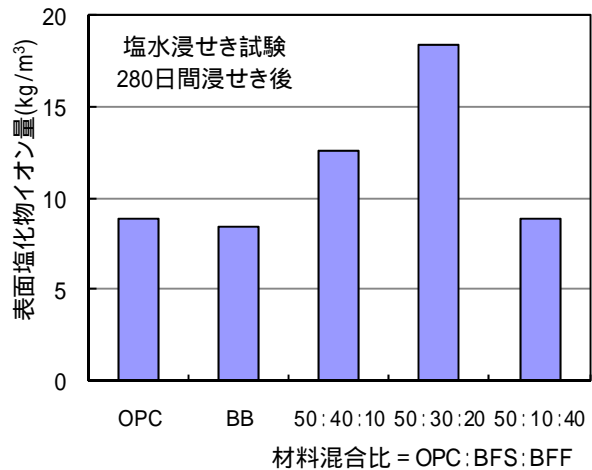


図 - 13 表面塩化物イオン量

分の浸透も確認されておらず、腐食も発生していなかった。次に、中性化試験を行った場合の腐食状況を見てみると、OPC、BB 供試体において極めてわずかな点錆が生じる程度であった。人工ポゾランコンクリートでは腐食は確認されなかったが、鉄筋位置である 20mm 程度まで pH 値の低下が確認されていたことから、腐食しやすい状態にあったと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、高炉セメントコンクリートの品質改善を目指して、高炉セメントに人工ポゾランを混合したコンクリートの強度特性、収縮特性、塩分浸透抵抗性や中性化に対する抵抗性について実験的に検討を行い、以下の結論が得られた。

- (1) 十分に配合を選定し、高炉セメントに人工ポゾランを混合することで、高炉セメントコンクリートの初期強度の改善が可能であり、長期強度も同程度、あるいはそれ以上の強度が得られる。
- (2) 人工ポゾランを混合したコンクリートの乾燥収縮ひずみは高炉セメントコンクリートよりも小さく、長期的には普通コンクリートと同程度まで収縮ひずみの低減効果が期待できる。
- (3) 高炉セメントに人工ポゾランを混合したコンクリートは、コンクリート内部が緻密となり、内部水の発散や、塩化物イオンの侵入を抑制できる。
- (4) 人工ポゾランを使用したコンクリートは、セメント量が同じ高炉セメントよりも中性化の影響を大きく受ける。
- (5) 初期養生期間が 7 日間と短い場合でも高炉セメントコンクリートと同程度の高い塩分浸透抵抗性を有していることが確認された。

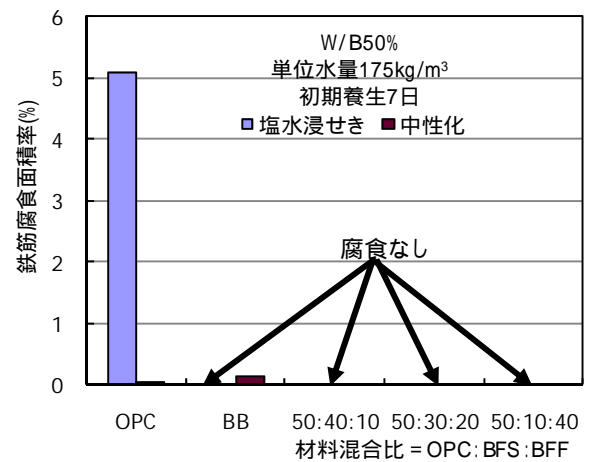


図 - 14 鉄筋腐食面積率

謝辞：本研究は、(株) 柏木興産との共同研究により実施した研究の一部である。関係者各位に心より感謝する。

#### 参考文献

- 1) 塩害と炭酸化の複合劣化が高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート構造物に与える影響, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文集, Vol.7, pp.265-270, 2007
- 2) 松元淳一ほか: 塩害と ASR の複合劣化に及ぼす高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの抑制効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.639-644, 2008
- 3) 沼田晋一: 多機能特殊ポゾランを使用したコンクリートの施工ガイドマニュアル(私案) - 耐久性照査型 - 多機能特殊ポゾランコンクリートの技術の現状 (2007)
- 4) 梅木真理ほか: 高炉フェームを用いたコンクリートの物理特性と耐久性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, vol31, No.1, pp.193-198, 2009
- 5) 土木学会論文集: 「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法(案)(JSCE-G572-2003)」の制定 vol767 巻-5-64 号 11-16 頁