論文　高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの中性化による細孔構造と耐凍害性の変化

三輪　真也[*1]・金　準鎬[*2]・崔　亨吉[*3]・濱　幸雄[*4]

要旨：高炉スラグ微粉末を多量に用いたコンクリートの中性化と凍害の複合劣化に関する研究は少ない。そこで本研究では，高炉スラグ微粉末の置換率の異なるコンクリートを対象として，促進中性化前後の細孔構造の変化を把握するとともに，中性化による耐凍害性の変化について実験的検討を行うことを目的とする。その結果，普通ポルトランドセメントでは中性化により全空隙率が減少するとともに細孔構造が緻密化するのに対して，高炉セメントでは中性化により全空隙率は減少するものの細孔径分布が粗大径側へ移動することが分かった。また，セメント種別によらず中性化により耐凍害性が変化することを確認した。

キーワード：高炉スラグ微粉末，複合劣化，中性化，耐凍害性，細孔構造変化

1. はじめに

セメント生産時には，多量のCO_2を排出する。そこで，環境負荷低減や産業副産物の有効利用の観点で，高炉スラグ微粉末（BFS）やフライアッシュを混和材とする高炉セメントやフライアッシュセメントの研究が進められてきた。これらのセメントは，コンクリートの単位あたりのセメント量を低減させるため，セメント由来のCO_2を削減する 1 つの手段として注目されている。なかでも高炉セメントは，JIS 規格で BFS 置換率により A 種（5 を超え 30%以下），B 種（30 を超え 60%以下），C 種（60 を超え 70%以下）の 3 種類に分類される。その特徴として，普通ポルトランドセメント（OPC）と比較して低発熱であり長期強度が大きいこと，初期の湿潤養生を十分に行うと優れた耐凍害性を有することなどの長所がある一方で，BFS 置換率が高くなるほど中性化抵抗性が低下することや初期の強度発現が遅く，温度依存性が高いことなどが短所として報告されている[1), 2)など]。

近年，高炉セメントにおいても複合劣化に関する研究が見られるが，中性化と凍害の複合劣化に関するものは極端に少ない。寒冷地でのコンクリートの劣化現象として凍害が代表的であるが，実構造物では当然年間を通して中性化が進行している中で，寒冷期に凍結融解作用を受けており，凍害に及ぼす中性化の影響を把握することは重要である。竹田ら[3)]は OPC について中性化と凍害が相互に与える影響は小さいことを報告しているが，中性化抵抗性の低い高炉セメントについての知見はない。コンクリートの耐凍害性は細孔構造に影響を受けることはよく知られている。また，OPC と高炉セメントでは中性化による細孔構造変化が異なり，BFS 置換率の増加にともない細孔構造が粗大化するという報告がある[4)]。このような細孔構造変化は耐凍害性に変化をもたらすと考えられる。そこで著者ら[5)]は，BFS 置換率の異なるモルタルを対象として中性化と凍害の複合劣化を検討し，凍害は中性化抵抗性を低下させるが影響は小さく，中性化は耐凍害性を変化させることを報告している。

本研究では，モルタル実験に引き続き，BFS 置換率の異なるセメントを用いて促進中性化前後の細孔構造の変化をセメントペーストで把握するとともに，コンクリートの中性化による耐凍害性の変化について検討を行った。

2. 実験計画および方法

2.1　実験計画

表－1 に実験計画を示す。実験は 2 つのシリーズで構成されている。シリーズ 1 では，セメントペーストを対

表－1　実験計画

<table>
<tr><th colspan="4">シリーズ1</th><th colspan="6">シリーズ2</th></tr>
<tr><td rowspan="2">養生方法</td><td colspan="3">標準水中養生2W or 4W</td><td rowspan="2">養生方法</td><td rowspan="2">標準水中養生4W</td><td>気中養生4W</td><td>促進中性化13W</td><td rowspan="2">吸水1W</td><td rowspan="2">⇨</td><td rowspan="2">凍結融解</td></tr>
<tr><td>標準水中養生2W</td><td>⇨</td><td>促進中性化6W</td><td colspan="2">気中養生17W</td></tr>
<tr><td>測定項目</td><td colspan="3">全空隙率，細孔径分布</td><td>測定項目</td><td colspan="6">圧縮強度，中性化深さ，全空隙率，相対動弾性係数，長さ変化率，質量変化率，下面吸水率，スケーリング量</td></tr>
</table>

*1 室蘭工業大学大学院　工学研究科環境創生工学専攻　博士前期課程　(学生会員)
*2 室蘭工業大学大学院　工学研究科工学専攻　博士後期課程　(正会員)
*3 室蘭工業大学大学院　工学研究科　助教　博士(工学)　(正会員)
*4 室蘭工業大学大学院　工学研究科　教授　博士(工学)　(正会員)

象に促進中性化前後の細孔構造変化および標準水中養生・材齢の違いによる細孔構造変化を検討するため，空隙率および細孔径分布を測定した。また，シリーズ 2 では，コンクリートを対象に中性化による耐凍害性の変化を検討するため，促進中性化と同一期間気中養生した供試体を用いて水中凍結融解試験および CIF 試験を行った。

2.2 使用材料および調合

表－2 に使用した材料の物性を示す。結合材は OPC および BFS を使用し，細骨材は白老産陸砂，粗骨材には敷生川水系安山岩を用いた。結合材の BFS 置換率は，0%（OPC：N），15%（高炉セメント A 種相当：BA），45%（高炉セメント B 種相当：BB），65%（高炉セメント C 種相当：BC）とした。

表－3 にシリーズ 1 のセメントペーストの条件を示す。シリーズ 1 では，BFS 置換率の異なる N，BA，BB，BC の 4 種類の結合材を用いて，化学混和剤や増粘剤を無添加とした水結合材比（W/B）65%のセメントペーストを混練した。なお，試料の中性化を早めるために W/B を高く設定したが，材料分離を抑制するために 1 時間おきに練り返しを行い，7 時間練置きした後に試料を作製した。

表－4 にシリーズ 2 のコンクリートの調合とフレッシュ性状を示す。シリーズ 2 では，シリーズ 1 と同様に N，BA，BB，BC の 4 種類の結合材を用いて，目標スランプを 18cm，目標空気量を 1.0%とし，W/B55%，細骨材率（S/A）44.7%の non-AE コンクリートを混練した。ここで non-AE コンクリートを用いた理由は，凍結融解試験で確実に劣化させることを意図したためである。スランプ，空気量のフレッシュ性状は，目標値を満足している。

2.3 実験項目および方法

(1) 空隙測定

シリーズ 1 の空隙測定では，空隙率および細孔径分布の測定を行った。混練後 40×40×80mm の角柱供試体を作製し，材齢 2 週および 4 週まで標準水中養生した。次いで，供試体の材料分離の影響を避けるために打接面から 5mm は切断して排除し，5mm 角程度に粉砕したものを試料とした。また，促進中性化させる試料は，標準水中養生・材齢 2 週後に供試体の打接面から 5mm を上記と同様の理由で排除し，供試体を 5mm 厚に切断してから 20℃・60%RH・CO_2 濃度 5%の条件下で 6 週間の促進中性化を行い，5mm 角程度に粉砕した。すべて試料は，1 日間のアセトン置換による水和停止および D-dry 法による乾燥を行なった上で保管した。

空隙率は，D-dry 後に試料を水に浸漬し，真空脱気した後に，毛細管空隙と全空隙をアルキメデス法によりそれぞれ算定し，全空隙率から毛細管空隙率を引いたものをゲル空隙率とした。また，アルキメデス法による空隙率の測定では，既往研究[6),7)]の方法と同様に 40℃および 105℃乾燥重量から算出した空隙率をそれぞれ毛細管空隙率，全空隙率として評価を行なった。また，105℃乾燥および D-dry 乾燥では，同程度の乾燥状態になると考え，ゲル水の逸散量も同程度とみなし，それぞれを評価した。

水銀圧入法による細孔径分布は，D-dry した試料を Micromeritic's Auto-pore9200 を用いて測定した。

シリーズ 2 では，標準水中養生後に 13 週間の促進中性化および同一期間気中養生したφ100×200mm の円柱供試体を用いて，アルキメデス法によって空隙率を算定した。試料は，各条件の供試体を割裂し 20mm 厚に切断した半円形状のものをシリーズ 1 同様に水和停止および

表－2　使用材料

材料種類	記号	分類および物性
セメント	OPC	普通ポルトランドセメント 密度：3.17(g/cm^3) 比表面積：3500(cm^2/g)
混和材	BFS	高炉スラグ微粉末4000Blaine 密度：2.91(g/cm^3) 比表面積：3930(cm^2/g)
細骨材	S	白老産陸砂 表乾密度：2.67(g/cm^3) 絶管密度：2.63(g/cm^3) 吸水率：1.57(%)
粗骨材	G	敷生川水系安山岩 最大寸法：20(mm) 表乾密度：2.57(g/cm^3) 絶管密度：2.49(g/cm^3) 吸水率：2.98(%)

表－3　シリーズ 1 調合表

供試体記号	W/B (%)	結合材構成比率(%)	
		OPC	BFS
N	65	100	0
BA		85	15
BB		55	45
BC		35	65

表－4　シリーズ 2 調合表

供試体記号	目標Air (%)	目標SL (cm)	W/B (%)	S/A (%)	結合材構成比率(%)		単位質量(kg/m^3)					フレッシュ性状	
					OPC	BFS	W	OPC	BFS	S	G	SL(cm)	Air(%)
N	1.0	18	55	44.7	100	0	204	371	0	769	973	18.5	1.9
BA					85	15	202	312	55	770	975	19.0	1.4
BB					55	45	200	200	164	770	975	18.0	1.7
BC					35	65	198	126	234	772	977	18.5	1.7

乾燥処理をして保管し，水に浸漬させて真空脱気した後に，各空隙率を測定した。

(2) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は，φ100×200mm の円柱供試体を用いて，標準水中養生・材齢 4 週で，JIS A1108「コンクリートの圧縮試験方法」に準じて測定を行った。なお，同一条件の供試体数は 3 本とした。

(3) 促進中性化試験

促進中性化試験は，φ100×200mm の円柱供試体を用いて，JIS A 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」に準じ，20℃・60%RH・CO_2 濃度 5%の条件下で促進中性化を行い，促進材齢 13 週で割裂断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧して中性化深さを測定した。なお，同一条件の供試体数は 1 本とした。

(4) 凍結融解試験

水中凍結融解試験は，100×100×400mm の角柱供試体を用い，JIS A 1148 A 法「コンクリートの凍結融解試験方法」に準じて測定を行い，CIF 試験は，φ100×200mm の円柱供試体を用い，RILEM 法に準拠して測定を行った。

水中凍結融解試験は，内面に突起部を有するゴム製の容器に供試体を入れ，供試体の上面より 5～10mm 程度の高さまで注水し，一定の温度条件（-18℃～5℃）において常時水中で凍結融解繰り返しを行う。また，促進中性化による凍結融解時の内部劣化の抵抗性を評価するために供試体全面を中性化させたものを用いた。

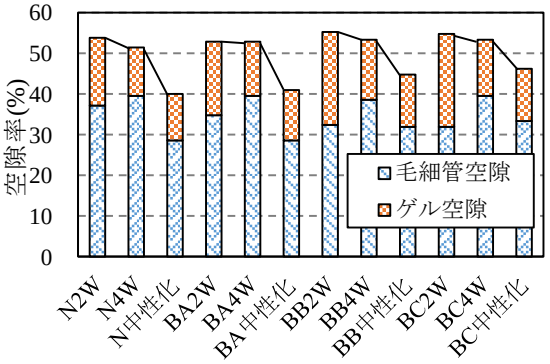
CIF 試験は，試験容器の中で供試体の下面 5 ㎜が水に浸された状態で，一定の温度条件（-20℃～20℃）において一面凍結融解の繰り返しを行う。そこで，一面のみを中性化させた供試体を用い，表面のみから受ける劣化を評価した。これら両試験の比較対象には，促進中性化させずに 20℃・60%RH での気中養生を行ったものを用意し，同一条件の供試体数は 2 本とした。

3. 実験結果および考察

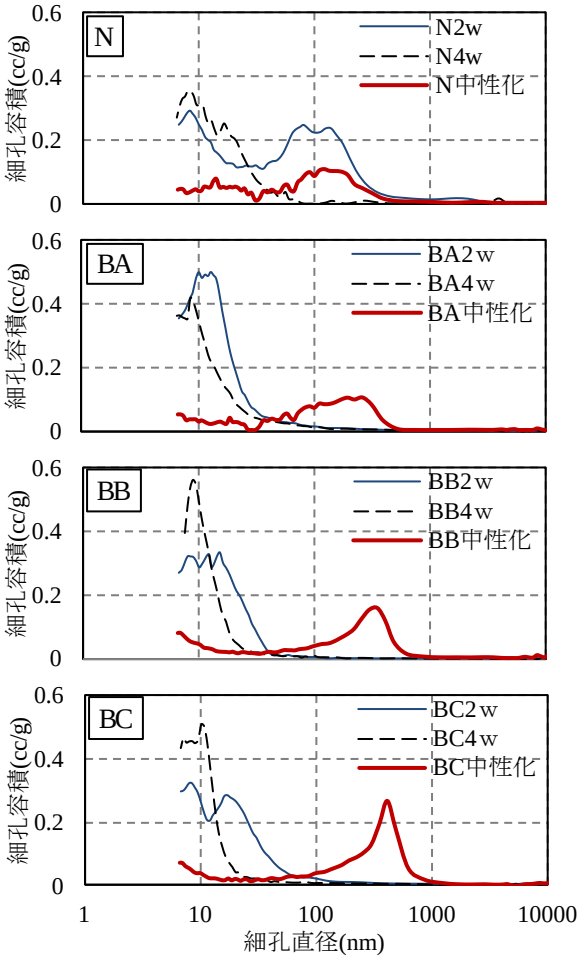
3.1 中性化による細孔構造変化(シリーズ 1)

(1) 全空隙率

図－1 に標準水中養生・材齢 2 週，4 週および促進中性化 4 週後のセメントペーストの全空隙率を示す。それぞれのセメントにおける材齢 2 週の全空隙率を基準とすると，材齢 4 週ではセメント種別によらず，材齢の経過とともに毛細管空隙が増加し，全空隙率が減少している。しかし，その結果は，水和が進行すると毛細管空隙が減少するという一般的な傾向とは異なった。一方，中性化によってもセメント種別にかかわらず全空隙率が大幅に減少しており，N，BA での減少量が大きい。また，N，BA では毛細管空隙とゲル空隙の両方が減少しているが，BB, BC では毛細管空隙の減少はほとんど認められない。



図－1　セメントペーストの全空隙率



図－2　細孔径分布

(2) 細孔径分布

図－2 に標準水中養生・材齢 2 週，4 週および促進中性化 4 週後のセメントペーストの細孔径分布をセメント種別ごとに示す。N では，材齢 2 週に対して，材齢 4 週では水和の進行により細孔容積のピークが小径側に移動している。また，中性化ではピークの変化はなく細孔容積が減少し，緻密化しているのがわかる。この結果は，OPC において中性化前後の細孔構造変化については比較的小さい直径の 7～150nm の範囲において緻密化することが報告されている既往研究[8]の結果と一致している。一方，高炉セメントでも，材齢 2 週に比べて，材齢 4 週では水

和の進行により細孔容積のピークが小径側に移動している。また，BA，BB，BC の中性化による細孔径分布は，いずれも N の変化とは異なり，既往研究[5]の結果と同様に細孔容積のピークが粗大径側へ移動し，粗大化している。この結果に対し，セメント硬化体中のカルシウムシリケート水和物（C-S-H）の Ca/Si 比が低いとき，炭酸化による C-S-H の骨格変化が細孔構造の粗大化を顕著に引き起こすことが既往研究[9),10)]で報告されており，OPC に比べて Ca/Si 比の低い C-S-H を持つ高炉セメントでは，粗大化が顕著に現れたと考えられる。

3.2 コンクリート供試体の基礎性状（シリーズ 2）

(1) 圧縮強度

図－3 に BFS 置換率と標準水中養生・材齢 4 週の圧縮強度の関係を示す。BFS 置換率が高くなるほど圧縮強度は低下しているが，BA の圧縮強度は，N と同等である。

(2) 中性化深さおよび中性化速度係数

図－4 に BFS 置換率と促進中性化 13 週および 20℃・60%RH 気中養生 13 週での中性化深さの関係を示す。促進中性化，気中養生のいずれにおいても，BFS 置換率が高いほど中性化深さは大きくなっている。

図－5 に圧縮強度と中性化速度係数の関係を示す。促進中性化試験での中性化速度係数と圧縮強度の相関は既往文献[11)]でも認められているが，本実験においても圧縮強度が低いほど中性化速度係数が大きくなっている。これは，BFS 置換率が高いほど水和反応が遅く，同一養生期間では十分に組織の緻密化が進まないことや，元々の高炉セメント中の OPC の割合が低いこと，BFS の潜在水硬性により水酸化カルシウム（CH）が消費したこと[12)]が原因であり，セメント硬化体の pH が低くなるだけでなく，緻密化してない毛細管空隙から CO_2 がコンクリート内部に侵入したため中性化が助長されたと考えられる。

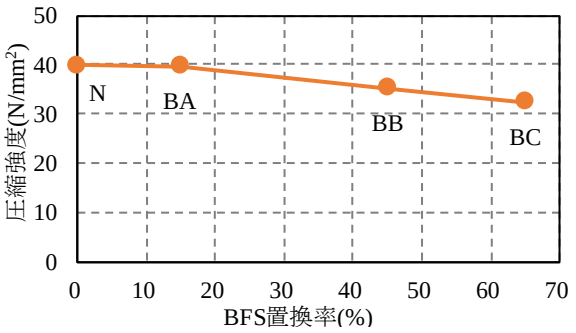
(3) 全空隙率

図－6に20℃・60%RHでの気中養生および促進中性化した供試体の全空隙率を示す。セメント種別によらず，気中養生よりも促進中性化の方が全空隙率は少なくなっている。これは，毛細管空隙の影響もあるが，特にゲル空隙の減少によるものと考えられる。また，BFS置換率が高いほど全空隙率が高くなる傾向も見られる．これらの傾向は、シリーズ1の結果と一致する部分も見られるが，セメントペーストでは完全に中性化させた試料と中性化していないものを比較しており，直接的な比較は難しい。

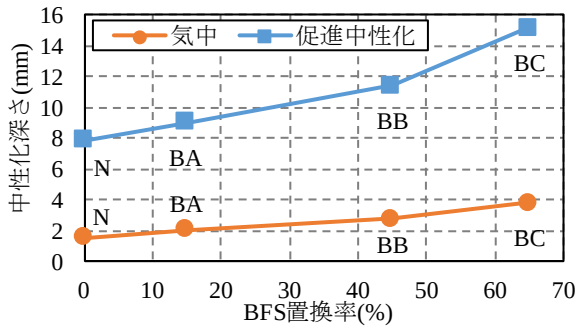
3.3 中性化による耐凍害性の変化(シリーズ 2)

(1) 水中凍結融解試験結果

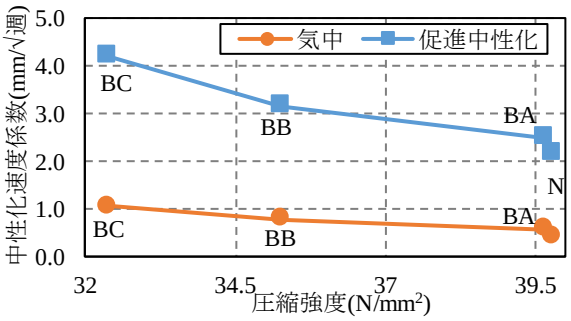
図－7 に水中凍結融解試験における相対動弾性係数の変化を示す。凍結融解試験前の養生が気中養生の場合，N と BA は 300 サイクルにおいてもほとんど劣化していないのに対して，BB，BC は 6 サイクルの段階で急激に



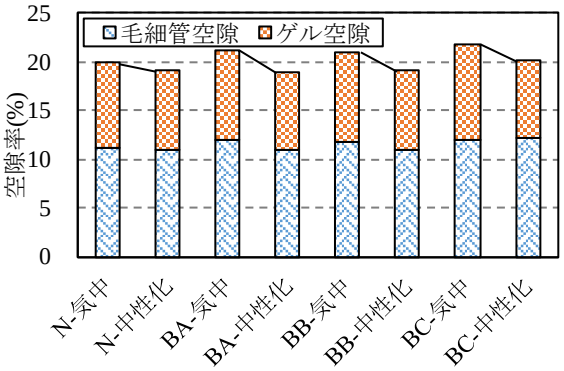
図－3　BFS 置換率と圧縮強度



図－4　BFS 置換率と中性化深さ

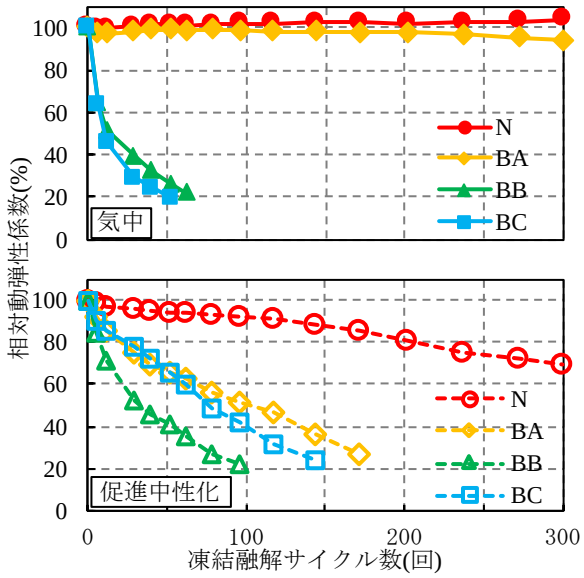


図－5　圧縮強度と中性化速度係数

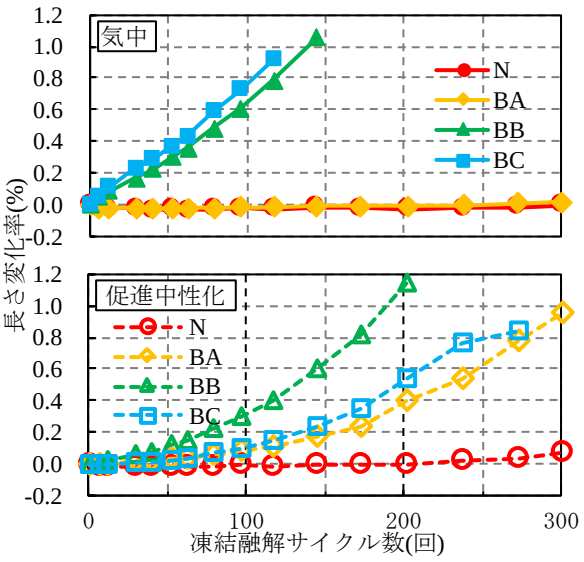


図－6　コンクリートの全空隙率

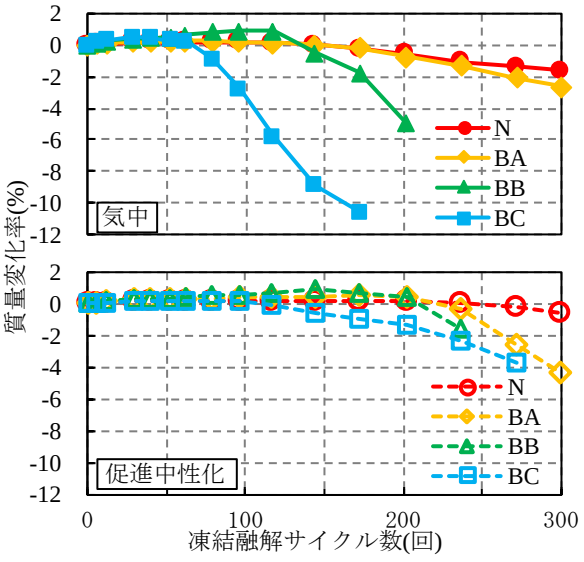
劣化を示している。それぞれの耐久性指数は，N：100，BA：94，BB：1，BC：1 である。それに対して，促進中性化の場合には，N と BA は劣化傾向を示し，BB と BC はわずかではあるが劣化が抑制されている。また，促進中性化の耐久性指数は，N：70，BA：13，BB：5，BC：12 に変化した。いずれのセメントにおいても，中性化によりコンクリートの耐凍害性は変化しているが，必ずしも BFS 置換率との相関は示していない。これは，コンクリートの耐凍害性は細孔構造の影響を受けるが，中性化



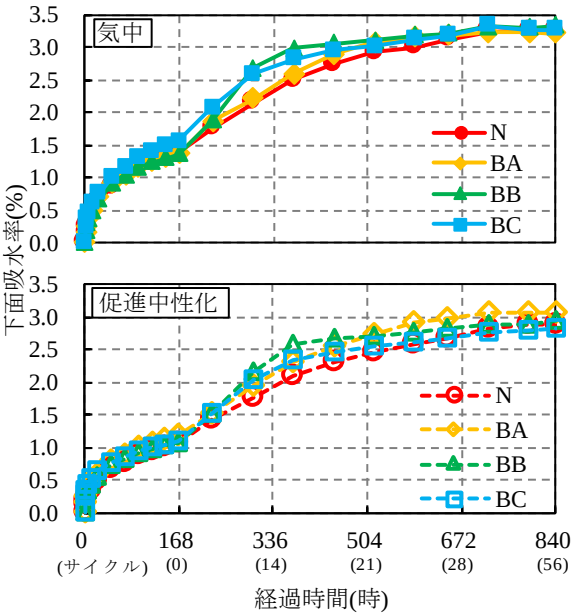
図－7　相対動段数係数(水中凍結融解試験)



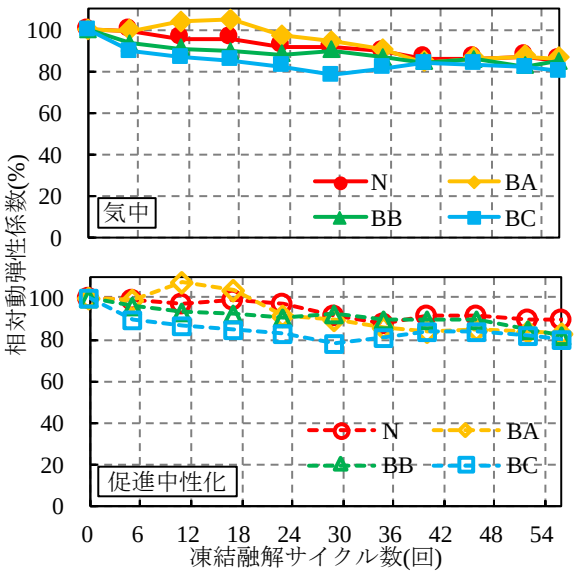
図－8　長さ変化率(水中凍結融解試験)



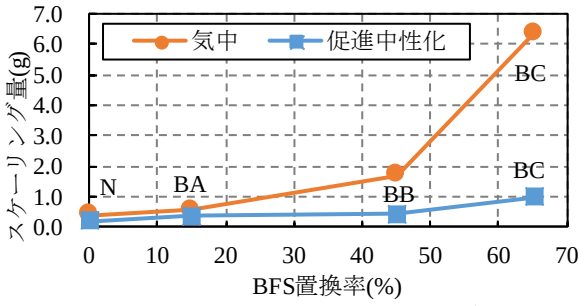
図－9　質量変化率(水中凍結融解試験)



図－10　下面吸水率(CIF 試験)



図－11　相対動弾性係数(CIF 試験)



図－12　BFS 置換率とスケーリング量

による細孔構造変化は，N では中性化により全空隙量が減少するとともに細孔構造が緻密化するのに対して，高炉セメント BA，BB，BC では中性化により全空隙量は減少するものの細孔径分布が粗大径側へシフトすることが原因のひとつとして考えられる。

図－8 に水中凍結融解試験における長さ変化率を示す。

長さ変化は，相対動弾性係数の低下と同様の傾向を示している。**図－9** に水中凍結融解試験における質量変化率を示す。気中養生では，N，BA はわずかな質量減少を示し，BB は 150 サイクル，BC では 60 サイクルから著しい質量減少が認められたが，促進中性化の場合には BB，BC での質量減少が大幅に抑制されているのがわかる。

(2) CIF 試験結果

図－10 に CIF 試験における下面吸水率の変化を示す。凍結融解前の 1 週間の下面吸水では，気中養生および促進中性化でセメント種別による吸水挙動に大きな差は認められないが，気中養生に比べて促進中性化の場合の吸水が抑制されているのがわかる。また，その後の凍結融解では，マイクロアイスレンズポンプ効果[13]による吸水率の増加が確認できる。

図－11 に CIF 試験における相対動弾性係数の変化を示す。水中凍結融解試験の結果とは異なり，セメント種別，気中養生と促進中性化とで劣化傾向の顕著な差は見られなかった。これは水中凍結融解試験に比べて CIF 試験では下面吸水のみであり供試体内部の含水率が低いため，内部劣化があまり進まなかったと考えられる。

図－12 に BFS 置換率と CIF 試験におけるスケーリング量の関係を示す。気中養生では，BFS 置換率が高いほどスケーリング量が多くなる傾向にあり，BC のスケーリング量が顕著に大きい。一方，促進中性化によりすべての条件でスケーリングは減少しており，BC でのスケーリングの抑制効果はきわめて大きい。このことから，中性化によりスケーリング抵抗性が向上するといえる。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

(1) OPC では中性化により全空隙量が減少するとともに細孔構造が緻密化するのに対して，高炉セメントでは中性化により全空隙量は減少するものの細孔径分布が粗大径側へシフトすることが分かった。

(2) BFS 置換率が高いほど圧縮強度，中性化抵抗性，耐凍害性は低下し，セメント種別によらず中性化により耐凍害性が変化することも確認した。

(3) CIF 試験において，促進中性化により，すべての条件でスケーリング量は減少しており，BC でのスケーリングの抑制効果はきわめて大きい。よって中性化によるスケーリング抵抗性は向上するといえる。

謝辞

本研究は，（公財）高橋産業経済研究財団より助成を受けて実施た。また，実験の実施に際しては，神林新氏（室蘭工業大学），小室信氏（室蘭工業大学）の協力を得た。記して，謝意を表す。

参考文献

1) 松家武樹,鈴木康範,堺孝司,福留和人：フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を用いたローカーボンコンクリートに関する基礎的研究,セメント・コンクリート論文集,No.64,pp.295-302,2010
2) 近松竜一,山本泰彦,長合友造：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの耐凍害性,コンクリート工学年次論文報告集,Vol.11,pp.355-360,1989
3) 竹田宣典,十河茂幸：凍結融解と中性化の複合劣化作用を受けるコンクリートの耐久性に関する研究,コンクリート工学年次論文報集, Vol.24, pp.735-740, 2002
4) 原沢蓉子,本多和博,伊代田岳史：異なる炭酸化環境が空隙特性および炭酸化生成物に与える影響,コンクリート工学年次論文集, Vol.36, pp.808-813, 2014
5) 長谷川諒,塚本康誉,佐川孝広,濱幸雄：高炉スラグ微粉末の置換率と少量混合成分量がモルタルの凍結融解および中性化の複合劣化に与える影響,コンクリート工学年次論文集,Vol.38,pp.1089-1094,2016
6) Gruyaert, E. and Heede, P.V. and Belie, N.D.: Carbonation of slag concrete: Effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient - Effect of carbonation on the pore structure, Cement & Concrete Composites, Vol. 35, pp.39-48, 2013
7) 佐川孝広,石田哲也,Yao, L. and 名和豊春:高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性,土木学会論文集 E, Vol. 66, No. 3, pp. 311-324,2010
8) 鄭載東,平井和喜,三橋博三：中性化速度に及ぼすコンクリートの調合及び細孔構造の影響に関する実験的研究,コンクリート工学論文集,Vol. 1, No. 1, pp.61-73,1990
9) 佐々木崇,島袋出,大下英吉：化学平衡論を導入したコンクリートの炭酸化モデルに基づく空隙率評価に関する研究,土木学会論文集 E, Vol. 62, No. 3, pp. 555-568, 2006
10) 須田裕哉,斎藤豪,佐伯竜彦：各種セメント硬化体の相組成と圧縮強度に関する研究,セメント・コンクリート論文集,Vol. 66, pp. 159-166,2012
11) 林瑞紀,兼松学,関田徹志,百瀬晴基：高炉セメントコンクリートの中性化評価に関する実験的研究，日本建築学会大会学術講演梗概集，pp.405-406, 2013
12) Borges, P.H.R. et al.: Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes containing high amounts of BFS, Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.284-292, 2010
13) Setzer, M.J.: Micro-Ice-Lens Formation in Porous Solid, Journal, of Colloid and Interface Science 243, pp.193-201, 2001