

# 論文 高炉スラグ細骨材 (BFS) を用いたモルタルの DEF および DEF 膨張特性

羽原 俊祐\*1・武田 悠夏\*2・山本 英和\*3・田中 悠登\*4

**要旨:** コンクリートの耐久性向上から、高炉スラグ細骨材を使用する取り組みが行われている。本研究では、高炉スラグ細骨材と通常の細骨材の混合比率を変え、エトリンタイトの遅延生成 (DEF) による膨張が起こりやすいアルカリ、硫酸塩量に調整し、材齢初期に 90°C の蒸気養生を与えたモルタルの DEF および DEF 膨張特性について調べた。すべての硬化体に材齢 50 日から DEF が認められた。高炉スラグ細骨材の混合比率が低い場合、材齢 80 日より DEF 膨張が開始し、材齢とともに膨張が増加する。高炉スラグ細骨材の混合比率が高い場合、DEF 膨張せず、DEF 膨張に対する高炉スラグ細骨材の抑制効果が認められる。

**キーワード:** 高炉スラグ細骨材, DEF, DEF 膨張, ひび割れ, エトリンタイト, エトリンタイトの遅延生成

## 1. はじめに

高炉スラグ細骨材 (以下 BFS) を使用したコンクリートは凍結融解抵抗性、硫酸塩抵抗性および硫酸抵抗性が向上する<sup>1,2)</sup>と報告されている。また、筆者らは小片供試体による試験法を用い、BFS の凍結融解抵抗性、硫酸塩抵抗性および硫酸抵抗性への影響について検討することを目的に、骨材の一部あるいは全部を BFS に置き換えたモルタルについて実験を行い、その効果を調べた。BFS 表面でのポゾラン反応による組織的な緻密化などは捉えることができなかったが、BFS の混合比率を高くすることにより、耐久性が向上すること<sup>3)</sup>が確認された。本研究では、BFS と通常の砕砂細骨材を単独または混合して使用し、90°C の蒸気養生および 20°C 養生を行った場合の DEF、DEF 膨張特性および硬化体の解析などを行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料およびモルタルの作成

セメントは早強ポルトランドセメント (太平洋セメント: 密度 3.14g/cm<sup>3</sup>) を使用した。細骨材として BFS (JFE 製鉄所: 表乾密度 2.62g/cm<sup>3</sup>) および通常の細骨材 (角閃岩質砕砂, 表乾密度 2.85g/cm<sup>3</sup>) を用い、いずれも 1.2mm 篩下のものを表乾状態 (JIS A 1109 に準拠) で使用した。BFS は X 線回折プロファイルより、ほとんど非晶質であることが確認された。細骨材の質量に対する BFS の混合比率は、表-1 に示すように、0、25、50、75、100%とした。水セメント比は 0.55、細骨材セメント比は 2.5 とした。長さ測定用プラグ付き型枠を用い、JIS R 5201 に準拠し、モルタル供試体 (40×40×160mm) に成形した。90°C の蒸気養生を行う場合には、前養生 4 時間、20°C/hr.

で昇温し、90°C で 12 時間保持し、-20°C/hr で降温した。比較の 20°C 養生のものは 1 日 20°C 霧室で養生し、翌日脱型と長さ測定をし、20°C 水中にて養生保管した。DEF を生起させるため、セメントに対して二水石膏を 2.4% 添加し (セメント中の SO<sub>3</sub> 4.0%)、水酸化ナトリウムを 1.6% 添加した (セメント中の R<sub>2</sub>O 1.7%)。エトリンタイトの定量や組織観察用の小片供試体は、材齢 1 週間後、湿式のダイヤモンドカッターで小片 (8mm 角) に切り出したものを使用した。小片は長さ測定用のモルタルと同一の養生槽に保管した。

### 2.2 エトリンタイトの定量

エトリンタイトの 9.1° の主ピークを用いた標準添加法により、エトリンタイトの定量を行った。合成エトリンタイトの合成方法は文献<sup>4)</sup>に従い、図-1 に示すように XRD で他の共存相がないことを確認した。XRD の測定条件は表-2 に示す。所定の材齢をむかえた小片試験体は、40°C で 24 時間乾燥し、振動ミルで粉碎し、XRD 用試料とした。

表-1 モルタルの配合および養生条件

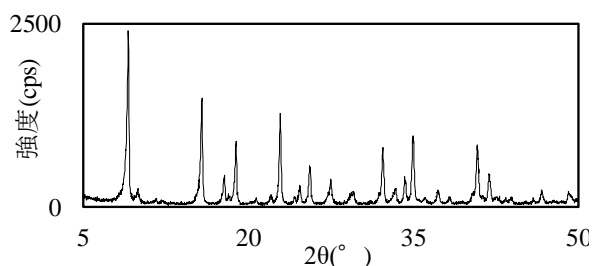
| 水準名            | 砕砂   | 高炉スラグ細骨材 | 養生温度 |
|----------------|------|----------|------|
| c100-s0        | 100% | 0%       | 90°C |
| c75-s25        | 75%  | 25%      | 90°C |
| c50-s50        | 50%  | 50%      | 90°C |
| c25-s75        | 25%  | 75%      | 90°C |
| c0-s100        | 0%   | 100%     | 90°C |
| c100-s0 (20°C) | 100% | 0%       | 20°C |
| c0-s100 (20°C) | 0%   | 100%     | 20°C |

\*1 岩手大学 理工学部 システム創成工学科 社会基盤・環境コース 教授 博士(工) (フェロー会員)

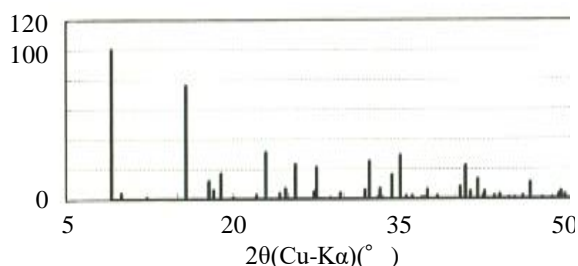
\*2 岩手大学 工学部 社会環境工学科

\*3 岩手大学 理工学部 システム創成工学科 社会基盤・環境コース 准教授 博士(理)

\*4 岩手大学 大学院 工学研究科 機械・社会環境システム工学専攻 修士(工) (学生会員)



(a)合成エトリンガイトのXRD プロファイル



(b)エトリンガイトの相対強度

図-1 合成エトリンガイトのXRD プロファイル（実測値）とエトリンガイトの相対強度（文献値）

### 3. 実験結果

表-2 XRD の測定条件

| X線源   | 走査範囲   | サンプリング幅 | スキャンスピード  | 電圧   | 電流   |
|-------|--------|---------|-----------|------|------|
| Cu-Kα | 8°~10° | 0.02°   | 0.25°/min | 40kV | 30mA |

#### 3.1 モルタル中のエトリンガイト量

図-3 に、材齢 150 日におけるモルタルのエトリンガイトの XRD プロファイルを示す。9.1° にエトリンガイトの主ピークが認められ、骨材の種類や、BFS の混合比率が変わっても、90°C の蒸気養生を行った場合、硬化体

中に同程度のエトリンガイトが認められる。90°C の蒸気養生直後では、材齢初期に生成したエトリンガイトは完全に分解するが、水中保管（養生）中に、エトリンガイトの再生成（エトリンガイトの遅延生成）が骨材の種類に関わらず、生起していることが理解できる。

図-4 に、標準添加法で定量した材齢にともなうエトリンガイト量の変化を示す。砂セメント比が 2.5 と、骨材含有量が多いため、得られるエトリンガイトのピーク強度は低くなる。90°C 蒸気養生を行った試料の材齢初期において含有量がマイナスを示した。このことは、標準添加法による合成エトリンガイトの添加量ピッチが影響していると考えられる。本研究では、9.1° 付近でのピーク強度に関わらず、合成エトリンガイトの添加量を 0, 3, 6, 9, 12% と一律にしており、図-3 の XRD プロファイルにおいて 9.1° 付近にピークが見られない材齢初期の試料に関しても多量に添加した。そのため、測定誤差が大きくなり、エトリンガイト含有率がマイナスとなった可能性がある。今後、エトリンガイト含有率を標準添加法により測定する場合、含有率が低いと想定される試料に関しては、添加量ピッチを細かくすることにより測定精度が向上すると考えられる。

材齢初期ではエトリンガイトの生成が見られず、90°C の高温でエトリンガイトは分解していることを示している。材齢 50 日では、エトリンガイトの再生成（DEF）が認められ、材齢 150 日では、生成量は多くなり、モルタル中で 1.1-2.2%、ペースト換算で 2.6-5.7% となる。骨材の種類や BFS の混合比率に関わらず、材齢初期には高温に曝されることでエトリンガイトが消失し、その後エトリンガイトの再生成（DEF）が認められる。20°C 養生では、材齢 14 日でエトリンガイトの生成が認められ、材齢 50 日で 2-3% のエトリンガイトの生成が認められる。こ

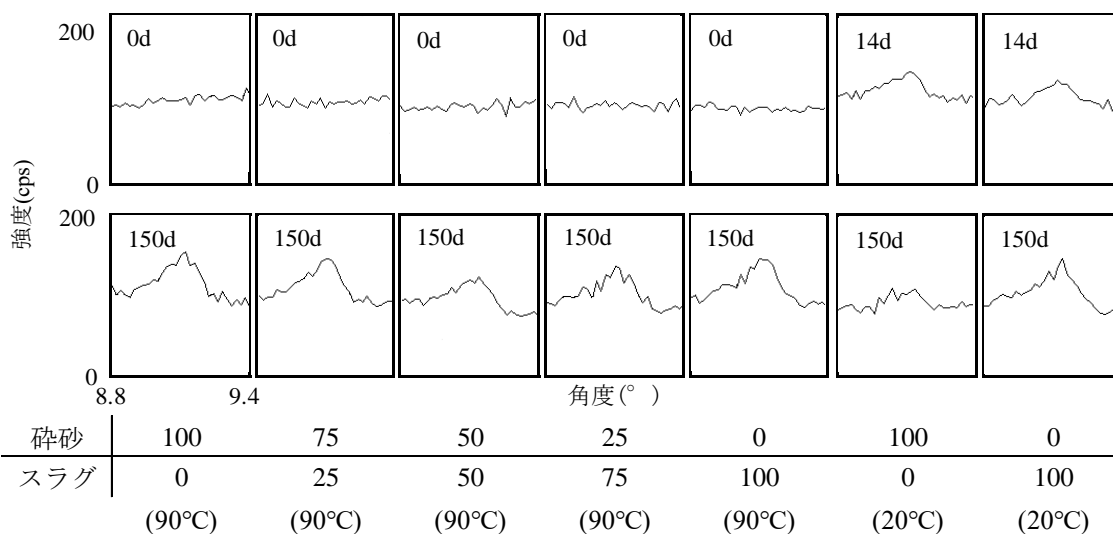


図-3 砕砂/高炉スラグ細骨材比別のエトリンガイトのXRD プロファイル（上段材齢初期，下段材齢 150 日）

れは、セメント中の  $\text{SO}_3$  量が多いことが関係している。

### 3.2 モルタルの長さおよび質量変化

90℃の蒸気養生および 20℃養生を行ったモルタルの長さ変化を図-5 に示す。20℃養生のモルタルは材齢 150 日においても膨張量は 0.05% 以下である。 $\text{SO}_3$  量が 4.0% であっても、膨張はほとんど見られない。

一方、90℃の蒸気養生を与えた供試体のうち、BFS の混合比率が 50% 以下の場合、BFS の混合比率が低いものほど、大きな膨張量を示す。BFS の混合比率が 50% より高い場合には、BFS の混合比率に応じて、膨張量は減少している。また、供試体の膨張は、材齢 80 日程度から始まり、180 日で 1% 程度に達する。BFS の混合比率が 50% のもので、材齢 180 日における膨張量は 0.35% となる。

砕砂/高炉スラグ細骨材比と材齢 100 および 180 日の膨張量の関係を図-6 に示す。エトリンタイトの再生成は、90℃の蒸気養生を与えたモルタル内で材齢 50 日では認められるが、膨張は認められない。実際に膨張が現れるのは 80 日以降であり、100 日で、通常の砕砂単独および 50% 以下の BFS を用いた場合に、DEF 膨張が生起するが、50% より多く BFS を使用した場合には 0.05% 以上の膨張を示さなかった。エトリンタイトの遅延生成 (DEF) と DEF による膨張には、タイムラグがある結果となった。エトリンタイトの生成と、膨張の関係について議論した報告<sup>5)</sup> では、最初に生成するエトリンタイトは、気泡や空隙の充填に使われ、十分に密になった段階で生成するエトリンタイトにより膨張が生じるとしており、エトリンタイトの生成時期と硬化体が膨張する時期との間にはタイムラグがあるとしている。早坂は、普通骨材を用いた DEF 膨張の検討の中で、エトリンタイトの生成量とモルタルの膨張時期の関係を検討し、同様な結果を得ている<sup>6)</sup>。このようにタイムラグがあり、DEF の後、遅れて DEF 膨張が生じる。

### 3.3 質量変化、エトリンタイトの生成量と膨張量との関係

図-7 に、材齢にともなう質量変化を示す。90℃の蒸気養生を行った場合、180 日までの範囲で材齢の経過にともない、質量は次第に増加し、1% 程度増加する。DEF 膨張を示す BFS の混合比率が 50% 以下の水準と DEF 膨張を示さない水準間で質量変化に違いはない。DEF 膨張の生起と同時期に、硬化体の質量の著しい増加などは見られなかった。

材齢 180 日におけるモルタルの質量増加量と膨張量との関係を図-8 に示す。DEF 膨張を示す 90℃の蒸気養生をした砕砂 100, 75 および 50% のモルタルは 1.0%, 1.2%, および 1.1% の質量増加を示すが、その他の膨張を示さないモルタルの質量増加の範囲内にあり、質量増加と膨張との間に明確な関係はない。

材齢 150 日におけるモルタル中のエトリンタイトの生成量と膨張量との関係を図-9 に示す。膨張を示す水準のエトリンタイト生成量は、膨張を示さない水準の生成量の範囲内にあり、エトリンタイトの生成量と膨張量との間に明確な関係はない。DEF の生成量と DEF 膨張量との間には、明確な関係がないことが理解できる。

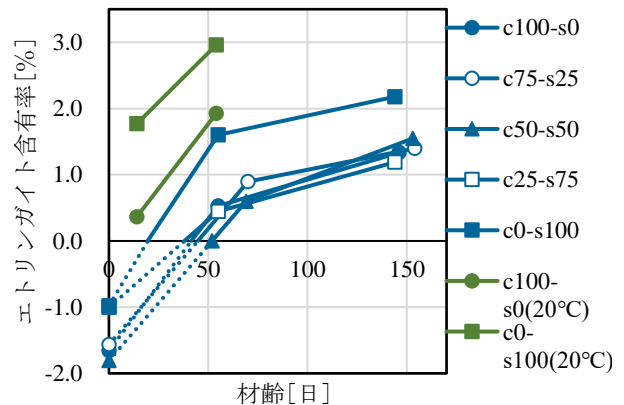


図-4 材齢にともなうエトリンタイト量の変化

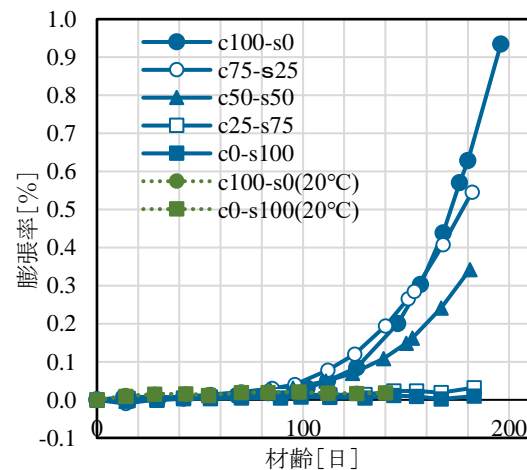


図-5 材齢にともなう長さ変化

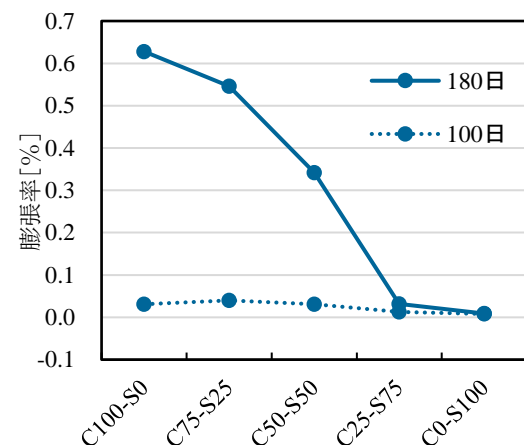


図-6 砕砂/高炉スラグ細骨材比別の材齢 100 日および 180 日の膨張

### 3.4 硬化体組織の観察

DEF 膨張を示す硬化体(砕砂 100%) および DEF 膨張を示さない硬化体(BFS100%)の研磨面の BEI(背面反射電子像)を図-10に示す。材齢 150 日であるが、DEF 膨張を示す砕砂 100%の高温養生を行った供試体では、骨材周辺および骨材と骨材を結ぶように、20-40 $\mu\text{m}$ の一定幅のひび割れが生成し、そのひび割れ内にエトリンガイトが析出していることが観察される。また、骨材を貫通するひび割れは認められない。この組織は、DEF 膨張を起こしたものの特徴である。イオウの面分析では、ひび割れ部にイオウが高濃度に存在することがわかる。一方、BFS100%の供試体の XRD ではエトリンガイトが検出されるが、エトリンガイトの集析した組織は観察されない。イオウは、ペースト部に均一に分布していることがわかる。DEF ひび割れについては、エトリンガイトの析出による結晶成長圧説とペースト膨張説がある。ペースト膨張説では、材齢初期に生成するエトリンガイトが高温で C-S-H の存在により分解が促進され、脱離した硫酸イオンが C-S-H に吸着し、供用時の水分供給により、再び硫酸イオンが放出され、微細なエトリンガイトとして C-S-H 相隣傍で析出が起こる。これにともない、ペースト全体が膨張し、ひび割れが起こる。ひび割れには、残余の硫酸イオンによるエトリンガイトの大型結晶が存在し、これは最初に析出した微細なエトリンガイトが消失しエトリンガイトの大型結晶に変わるオストワルド成長を行ったものであると考えられている。この観察結果から、膨張を示さない BFS モルタルでは、ペースト内に微細なエトリンガイトの析出(再生)はあるものの、膨張にいたらず、エトリンガイトのオストワルド成長が起こっていない状態にあるとみなすことができる。BFS を多量に使用した場合、ペースト膨張が進まず、DEF 膨張が生じないことについてのメカニズムは、いまだ、明確ではない。筆者らの先の報告<sup>3)</sup>では、BFS を使用しても、水酸化カルシウムの消費、骨材界面の空隙構造の緻密化などは生起しておらず、BFS とペーストの結合力が増した状況にはない。十分条件となる DEF 膨張の生起条件を把握するにはさらなる検討が必要である。

アルカリ骨材反応の生起条件と対比して、DEF の生起条件について、図-11に示すように、材齢初期の 70 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温熱履歴、十分な硫酸塩量、供用時の十分な水分供給の三条件を同時に満たす場合に DEF が生じる<sup>7)</sup>としている。DEF が生起すれば、必ず DEF 膨張が生じるわけではないこと<sup>6)</sup>は知られている。本実験結果から BFS の混合比率が高くなった場合に、DEF からの DEF 膨張が低減できる結果となった。DEF と DEF 膨張との関係をイメージにしたものが図-12である。DEF は DEF 膨張が生じるための必要条件であるが、DEF 膨張が生じるた

めの十分条件は、いまだに未解明であり、BFS の利用などにより DEF 膨張が低減できるとすると、これらの解析を通して DEF 膨張の機構説明が進むことになる。

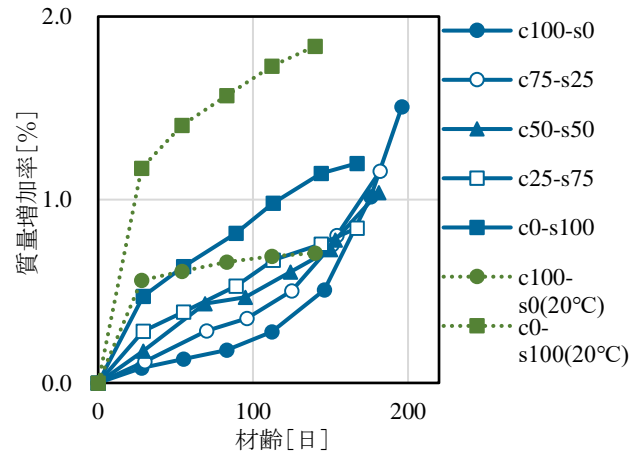


図-7 材齢にともなう質量変化

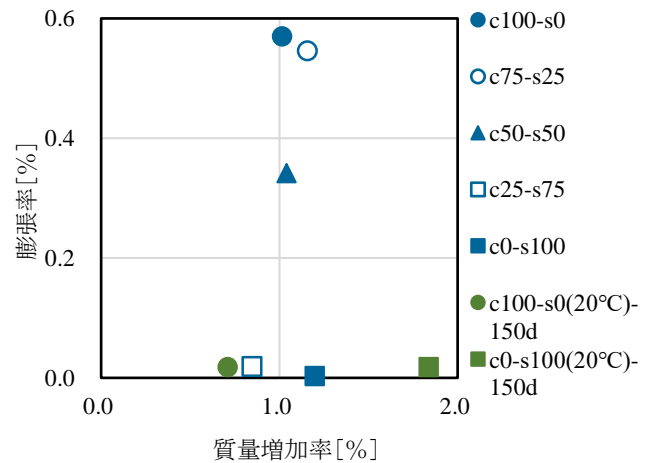


図-8 材齢 180 日における質量増加率と膨張率

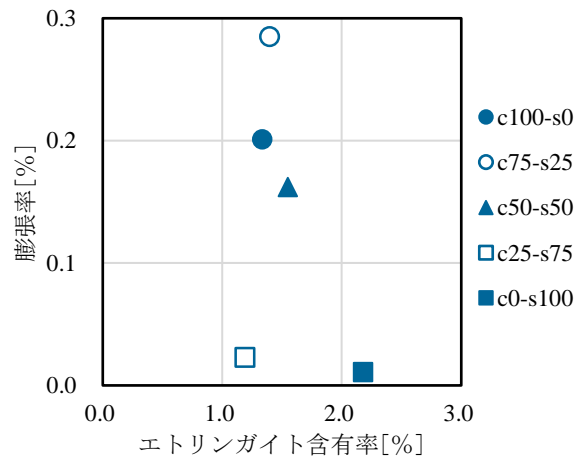
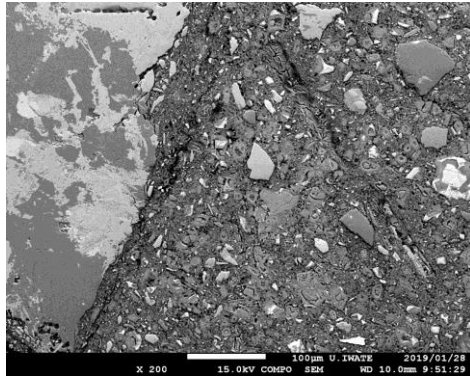
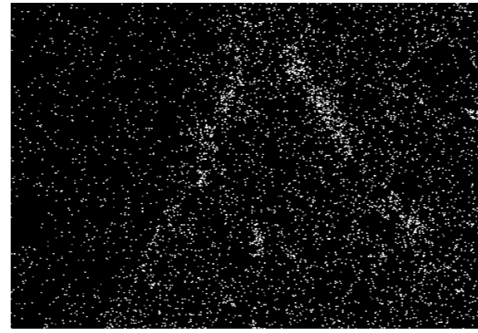


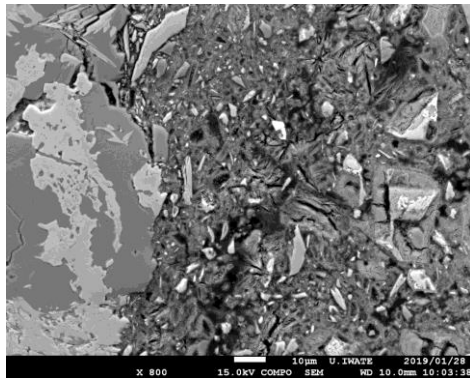
図-9 材齢 150 日における AFt 含有率と膨張率



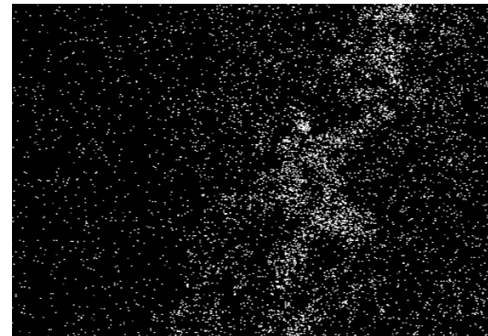
(a) C100-S0 BEI×200 (碎砂 100%)



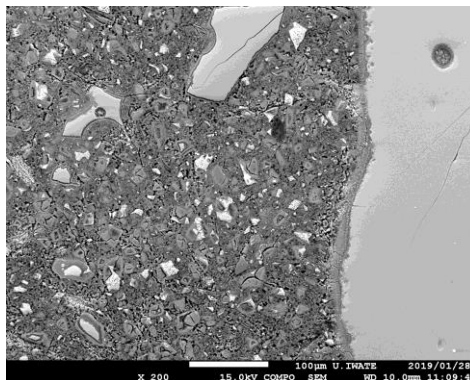
100  $\mu$  m (a') S の分布



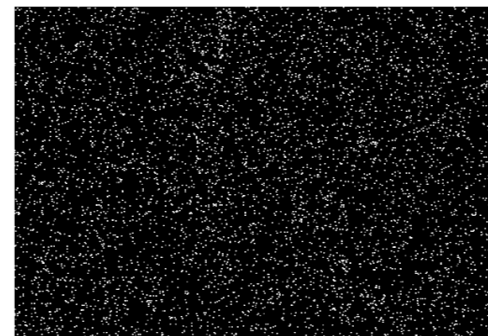
(b) C100-S0 BEI×800 (碎砂 100%)



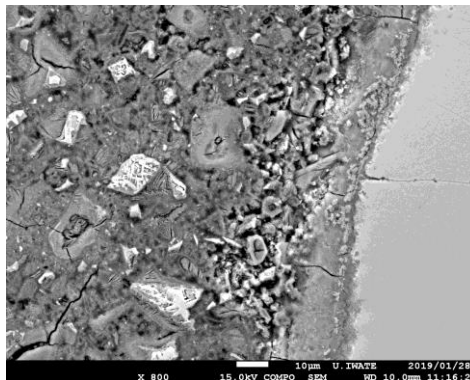
50  $\mu$  m (b') S の分布



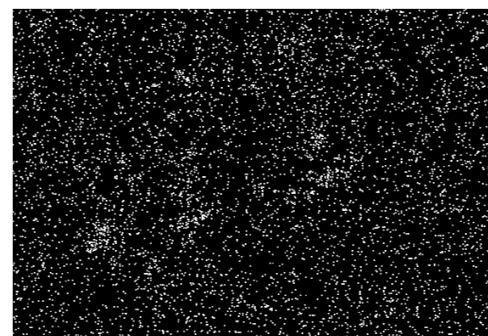
(c) C0-S100 BEI×200 (BFS100%)



100  $\mu$  m (c') S の分布



(d) C0-S100 BEI×800 (BFS100%)



50  $\mu$  m (d') S の分布

図-10 DEF 膨張を示す硬化体 (碎砂 100%) および DEF 膨張を示さない硬化体 (BFS100%) の研磨面の BEI (背面反射電子像) と硫黄の分布 (材齢 150 日)

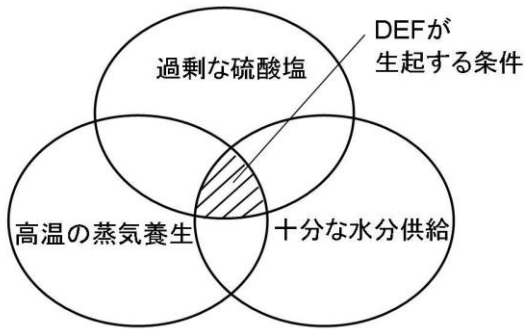


図-11 DEFの生起条件

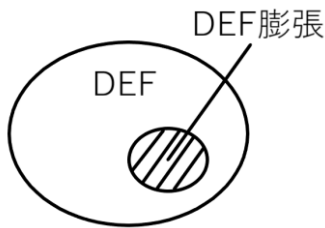


図-12 DEFとDEF膨張の関係

#### 4. まとめ

細骨材に BFS および砕砂細骨材を使用し、材齢初期に 90℃の蒸気養生を与えた場合のモルタルの DEF および DEF 膨張特性を調べ、次のような結論を得た。

- (1) 材齢初期の 90℃蒸気養生は、材齢初期に生成したエトリンガイトを分解し、材齢 50 日には、すべての供試体中にエトリンガイトの遅延生成(再生成:DEF)が認められる。
- (2) 砕砂 100%や BFS の混合比率が 50%以下の場合、材齢 80 日程度から DEF による膨張が認められ、180 日で 1%程度に達する。BFS の混合比率が 50%より高い場合 (75%以上) では 180 日においても、20℃養生を続けたものと同じように膨張を示さない。BFS の大量使用により、DEF 膨張を低減できる可能性がある。
- (3) BFS および砕砂を用いた材齢 150 日の硬化体観察から、膨張を示さない BFS を使用した硬化体では、ペースト部に比較的均一にイオウが分布しており、

XRD によりエトリンガイトの生成は確認されていることから、ペースト全体に微細なエトリンガイトが分布している。膨張を示す砕砂を用いた硬化体では、クラック近傍にイオウの分布が偏り、大型のエトリンガイトの析出相に一致する。DEF 膨張により、新たに発生した亀裂内に微細なエトリンガイトが消失し、大型のエトリンガイトにオストワルド成長した結果であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 依田彰彦:高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート, コンクリート工学, Vol.34, No.4, pp72-82, (1994)
- 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 2(材料・コンクリート構造), Vol.70, No.4, pp.417-427, (2014)
- 3) 中村大樹, 山本英和, 羽原俊祐, 小山田哲也, 田中 館悠登:凍結融解抵抗性, 硫酸塩抵抗性および硫酸抵抗性に及ぼす高炉スラグ細骨材の影響, Journal of MMIJ, Vol.133, No.7, pp.151-156, 2017
- 4) 橋本敦美, 伊藤靖, 佐藤道生, 羽原俊祐:合成したセメント水和生成物による微量元素(六価クロム, ヒ素, セレン, ホウ素, フッ素およびアルミニウム)の固定について, セメント・コンクリート論文集, No.66, pp.71-78, 2012
- 5) J. Bizzorero et al: Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate, Cement and Concrete Reseac, Vol.56, pp.190-202, 2014.
- 6) 早坂万葉:マスコンクリートにおけるエトリンガイトの遅延生成(DEF)膨張の可能性の検討, 岩手大学 修士論文, 2015.3
- 7) 羽原俊祐, 福田峻也:コンクリートのエトリンガイト遅延生成-DEF 劣化によるコンクリート製品のひび割れ現象と対策, コンクリートテクノ, Vol.26, No.3, pp.9-16, 2007.3