

論文 高炉スラグ微粉末およびフライアッシュの置換率によるコンクリートの耐凍害性の変化

野口 巧巳*1・丁 振朝*2・金 志訓*3・濱 幸雄*4

要旨：本研究では高炉スラグ微粉末およびフライアッシュ置換率の異なるコンクリートの置換率による細孔構造変化と耐凍害性の変化について検討した。その結果、空隙率や細孔径分布では高炉セメントとフライアッシュセメントで異なる傾向を示したのに対し、耐凍害性は Non-AE コンクリートでは置換率が増加するにしたがって耐久性指数が低下し、十分な空気量を確保した AE コンクリートでは耐凍害性が向上するという共通の結果であった。さらに、CIF 試験によるスケリング量は混和材の種類によらず、混和材の置換率が増加するにしたがって増加することが確認された。

キーワード：高炉スラグ微粉末, フライアッシュ, 置換率, 耐凍害性, 細孔構造変化

1. はじめに

近年、環境負荷低減の観点からセメント生産時に発生するCO₂の削減や産業副産物の有効利用が求められている。そこで、混和材として高炉セメント微粉末 (Blast Furnace Slag, 以下 BFS) やフライアッシュ (Fly Ash, 以下 FA) を使用することにより、コンクリートの単位あたりのセメント量を低減し、セメント由来のCO₂を削減することができる高炉セメントおよびフライアッシュセメントの研究が進められてきた。高炉セメントはJISでBFS置換率によりA種(5~30%), B種(30~60%), C種(60~70%)の3種類に分類される。高炉セメントの特徴として普通ポルトランドセメント (Ordinary Portland Cement, 以下 OPC) と比べ低発熱性、長期強度の増大などの長所と、初期強度発現の遅延や中性化抵抗性が低いと言った短所が挙げられる^{1),2)}。同様にフライアッシュセメントにおいてもJISでFA置換率によりA種(5~10%), B種(10~20%), C種(20~30%)に分類される。フライアッシュセメントは低発熱性、長期強度の増進、初期強度発現の遅延や中性化抵抗性の低下といった高炉セメントと同様の特徴のほか、水密性の向上や空気連行性の低下といった特徴も有している^{1),3),4)}。

一方で、寒冷地のコンクリートでみられる凍害は、強度の低下や美観の悪化などを引き起こす重大な劣化現象である。したがって、寒冷地における高炉セメントコンクリートやフライアッシュコンクリートの利用拡大のためには耐凍害性の把握は必要不可欠である。また、凍害への対策としてAE剤による空気連行が有効であり、高炉セメントコンクリートやフライアッシュコンクリートにおいてもAE剤の効果を確認することは極めて重要で

ある。さらに、凍害は細孔構造と密接な関係性があると言われており、細孔構造を明らかにすることは耐凍害性の変化の原因を把握する一助となると考えられる。

筆者ら⁵⁾はBFS置換率の異なる高炉セメントコンクリートを対象に凍害と中性化の複合劣化を検討しており、その中で標準水中養生4週における耐凍害性の特徴も示しているが、細孔構造に関しては示していない。一方で、フライアッシュコンクリートにおいてはフライアッシュセメントB種相当やC種の以上の置換率の物の耐凍害性の検証は数多く行われているが、JISの置換率の範囲内において耐凍害性におよぼす影響の検証は少ない。

そこで、本研究では、JISの置換率範囲内での置換率の異なる高炉セメントコンクリートおよびフライアッシュコンクリートを用いて混和材の置換率の変化に伴う細孔構造変化と耐凍害性の変化を検討することを目的とする。

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。空気量の異なる高炉セメントコンクリートおよびフライアッシュコンクリートを対

表-1 実験計画

種類	置換率 [%]	目標 Air [%]	試験項目
高炉セメント コンクリート	0	1.0 ± 1.0	圧縮強度試験 アルキメデス法 水銀圧入法 水中凍結融解試験 CIF 試験
	15(A種相当)		
	45(B種相当) 65(C種相当)		
フライアッシュ コンクリート	0	4.5 ± 1.5	
	7.5(A種相当)		
	15(B種相当) 25(C種相当)		

*1 室蘭工業大学大学院 工学研究科環境創生工学系専攻 (学生会員)

*2 室蘭工業大学大学院 工学研究科環境創生工学系専攻

*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)

象に実験を行った。高炉セメントコンクリートに関しては既往研究⁵⁾で行った実験の標準水中養生4週の結果(以下 BFS 実験)を用い、フライアッシュコンクリートでも同様の内容で実験を行った(以下 FA 実験)。それぞれの実験において圧縮強度試験とアルキメデス法による全空隙率測定、水銀圧入法による細孔径分布測定と水中凍結水中融解試験、RILEM CIF 試験⁶⁾(Capillary suction, Internal damage and Freeze-thaw test)を行った。

2.2 使用材料および調査

表-2 に使用した材料の物性を示す。結合材は OPC,

BFS および FA を使用した。細骨材は白老産陸砂、粗骨材は敷生川水系安山岩を両実験とも使用したが、採取時期の違いにより粗粒率や吸水率などの物性値に差異が生じている。BFS 実験による結合材の BFS 置換率は、0% (OPC : N_B), 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、FA 実験による結合材の FA 置換率は、0% (OPC : N_F), 7.5% (フライアッシュセメント A 種相当 : FA), 15% (フライアッシュセメント B 種相当 : FB), 25% (フライアッシュセメント C 種相当 : FC) と

表-2 使用材料

	BFS 実験	FA 実験
材料種類	分類および物性	
セメント	普通ポルトランドセメント 密度 : 3.17[g/cm ³]	
混和材	高炉スラグ微粉末 4000Blaine 密度 : 2.91[g/cm ³] 比表面積 : 3930[cm ² /g]	フライアッシュ 密度 : 2.29[g/cm ³] 比表面積 : 4010[cm ² /g]
細骨材 (S)	白老産陸砂 表乾密度 : 2.67[g/cm ³] 絶乾密度 : 2.63[g/cm ³] 粗粒率 : 2.76[%] 吸水率 : 1.57[%]	白老産陸砂 表乾密度 : 2.68[g/cm ³] 絶乾密度 : 2.62[g/cm ³] 粗粒率 : 2.66[%] 吸水率 : 2.17[%]
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] 絶乾密度 : 2.49[g/cm ³] 粗粒率 : 6.53[%] 吸水率 : 2.98[%]	敷生川水系安山岩 最大寸法 : 20[mm] 表乾密度 : 2.68[g/cm ³] 絶乾密度 : 2.63[g/cm ³] 粗粒率 : 6.59[%] 吸水率 : 1.78[%]
化学混和剤	AE 減水剤 (リグニンスルホン酸化合物と ポリオール複合体) 密度 : 1.23~1.27[g/cm ³]	AE 剤 (アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤) 密度 : 1.04~1.08[g/cm ³] (AE-N _F のみに使用) フライアッシュ用 AE 剤 (高アルキルカルボン酸系陰イオン界面活性剤と 非イオン界面活性剤の複合体) 密度 : 1.02~1.06[g/cm ³]

表-3 調合表

実験	供試体記号	W/B [%]	s/a [%]	結合材構成比率 [%]		単位量 [kg/m ³]					AE 減水剤 [ml/m ³]	フレッシュ性状	
				OPC	BFS	W	OPC	BFS	S	G		Air (%)	SL (cm)
				BFS 実験	Non-N _B Non-BA Non-BB Non-BC AE-N _B AE-BA AE-BB AE-BC	55	44.7	OPC	BFS	W	OPC	BFS	S
FA 実験	Non-N _F Non-FA Non-FB Non-FC AE-N _F AE-FA AE-FB AE-FC	55	44.7	OPC	FA	W	OPC	FA	S	G	0	0.4	19.4
	92.5	7.5	193	325	26	818	1012	0.4	18.0				
	85	15	193	298	53	813	1006	0.2	19.5				
	75	25	193	263	88	808	999	0.2	19.8				
	100	0	184	335	0	779	991	13	5.7	18.6			
	92.5	7.5	185	311	25	785	971	101	5.2	19.7			
	85	15	181	280	49	788	975	148	5.6	19.7			
	75	25	178	242	81	790	977	194	4.9	18.9			

した。また、BFS 実験において、化学混和剤として AE 減水剤を使用しているが、FA は空気連行性を低下させることから、通常の AE 剤の効果が期待できないため、FA 実験では化学混和剤として AE-FA、AE-FB、AE-FC においてはフライアッシュ用 AE 剤を使用し、それに合わせて N_F では減水作用を持たない AE 剤を使用した。

表-3 にコンクリートの調合とフレッシュ性状を示す。BFS 実験、FA 実験共に水結合材比 (W/B) 55%、細骨材率 (s/a) 44.7%、目標スランプを 18.0±2.0cm とし、目標空気量 1.0±1.0% の Non-AE コンクリートと 4.5±1.5% の AE コンクリートを混練した。混練した結果、全ての水準において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) 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 A 1108 に準じて測定を行った。

(2) 凍結融解試験

水中凍結融解試験は、75×75×400mm の角柱供試体を用いて JIS A 1148 の A 法に準じ、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、常時水中で凍結融解を与えた。凍結工程は-18℃を 2 時間半、融解工程は 5℃を 1 時間半とし、測定した一次共鳴振動数から計算により相対弾塑性係数を求め、評価した。

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。供試体には試験容器の中で下面 (打設面) 5mm 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与えた。

(3) 空隙量測定

空隙量測定では、アルキメデス法による空隙率の測定と水銀圧入法による細孔径分布の測定を行った。

アルキメデス法は標準水中養生を 4 週行った φ100×200mm の円柱供試体を、20mm 厚の半円形状に切断したものを用いて行った。真空吸水後に 40℃乾燥および 105℃乾燥を行い、既往研究^{7,8)}の方法と同様に 40℃乾燥重量から毛細管空隙率、105℃乾燥重量から全空隙率を算出し、評価した。なお、ゲル空隙率は全空隙率から毛細管空隙率を差し引くことにより算出した。

水銀圧入法は、混練したコンクリートにウェットスクリーニングを施して粗骨材を除いたモルタルを用いて JIS R 1655 に準じて測定した。試料として 40×40×160mm の角柱供試体で標準水中養生を 4 週行い、5mm 角に切断し、1 週間のエタノール置換による水和停止および F-dry 法による乾燥を行ったものを用いて Quantachrome 社製 PoreMaster 33 を用いて細孔径分布を測定した。なお、材

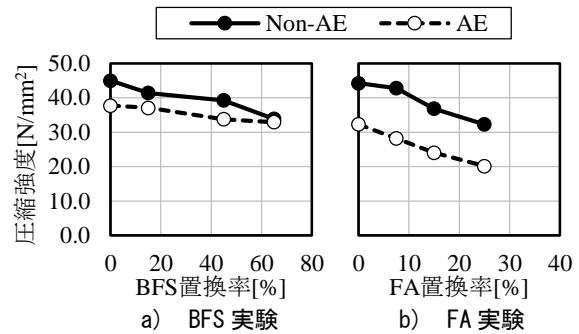


図-1 圧縮強度の比較

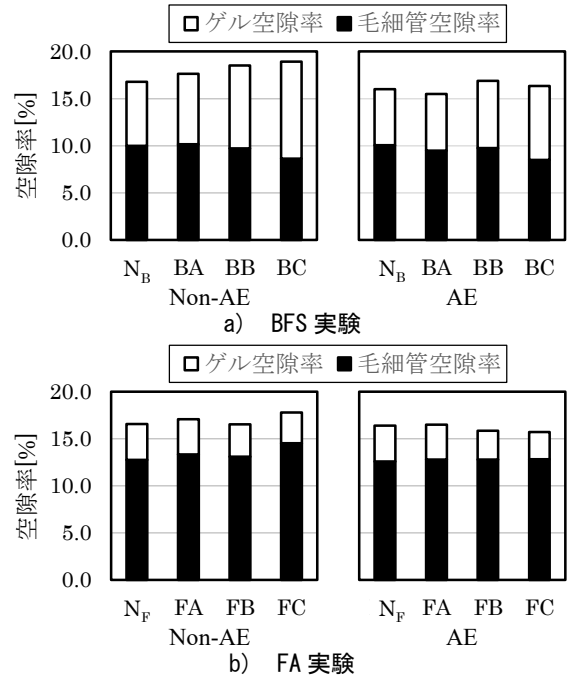


図-2 アルキメデス法による空隙率

料分離の影響を避けるため、打設面から 5mm は除いて試料を採取した。

3. 実験結果および考察

(1) 空気量

表-3 に示しているように Non-AE の水準において FA 実験における空気量は BFS 実験と比べ、少ない傾向を示した。N_F でもその傾向を示していることから、骨材の違いによる影響と考えられるが詳細は不明である。

(2) 圧縮強度試験結果

図-1 に置換率と圧縮強度の関係を示す。BFS, FA 共に置換率が高くなるほど圧縮強度が低下する傾向を示した。また、AE-N_B と AE-N_F を比較すると AE-N_F の圧縮強度の方が若干低い結果になっているが、これは空気量による影響と考えられる。

(3) 空隙量測定結果

図-2 にアルキメデス法による空隙率を示す。BFS 実験では、全水準において毛細管空隙が 10%程度であり、特に Non-AE では BFS 置換率が増加するにしたがってゲ

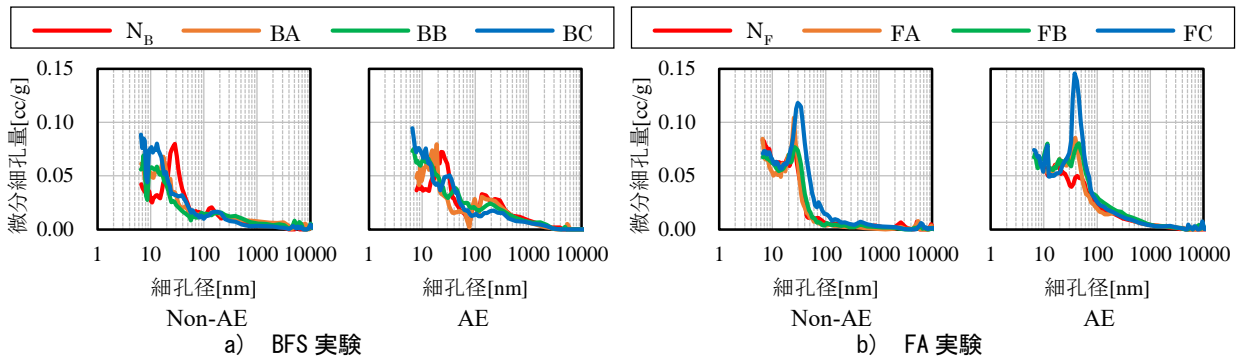


図-3 細孔径分布

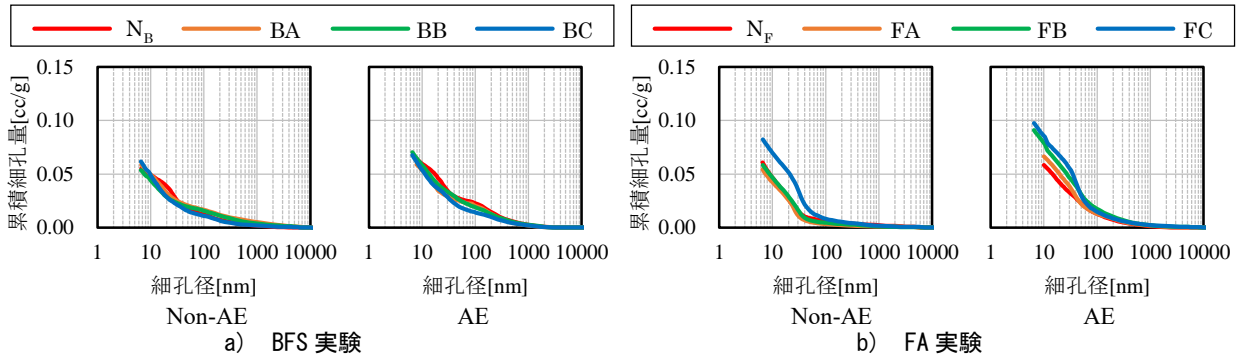


図-4 累積細孔量

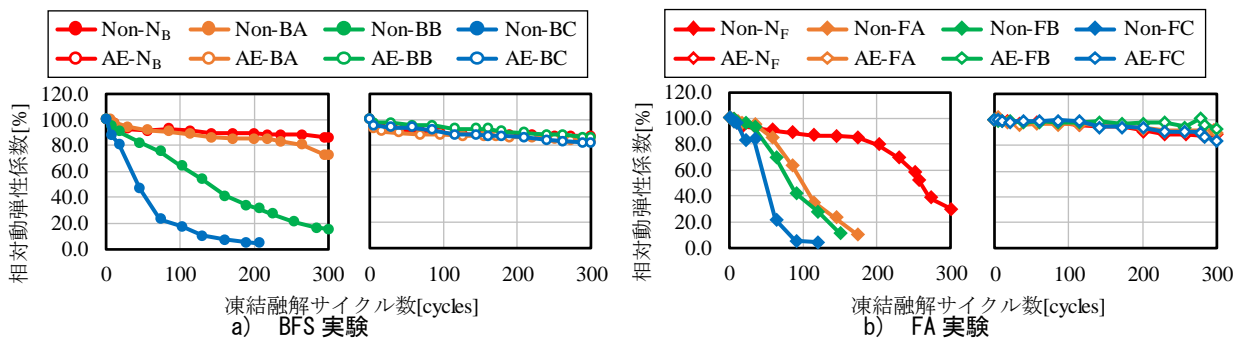


図-5 水中凍結融解試験における相対動弾性係数の変化

ル空隙率が増加している傾向を示した。一方で FA 実験では全空隙率に対して毛細管空隙の割合が多く、さらに Non-AE, AE 双方ともに置換率が増加しても全空隙率は大きく変化しない傾向を示した。

図-3 に水銀圧入法による細孔径分布を示す。BFS 実験においては BFS 置換率が増加するにしたがって細孔径のピークが緻密径側にシフトしていくのに対し、FA 実験ではピーク的位置は変わらずに FA 置換率の増加に伴いピーク径での細孔量が増加しているという違いが確認された。また、BFS 実験と FA 実験で共通して Non-AE と AE の間では類似した細孔径分布の傾向を示した。

図-4 に累積細孔量を示す。BFS 実験においては置換率による累積細孔量の差は小さく、Non-AE, AE の水準それぞれにおいて 0.01g/cc の範囲内に収まっている。一方で FA 実験においては Non-AE, AE 共に FA 置換率が増加すると累積細孔量も増加する傾向を示した。

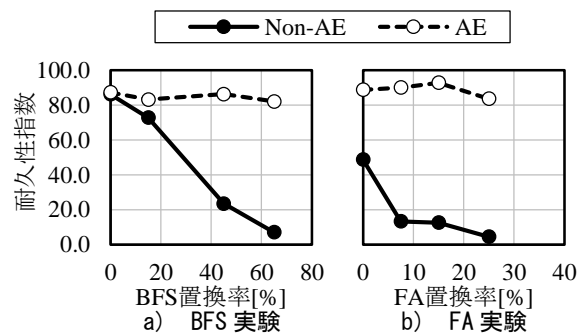


図-6 置換率と耐久性指数の関係

(4) 水中凍結融解試験結果

図-5 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。Non-N_B と Non-N_F を比較すると 150 サイクルまでは同様の劣化傾向を示しているが、200 サイクル以降において Non-N_F で相対動弾性係数の低下が生じている。その結果、図-6 に示すように、耐久性指数において Non-N_B と Non-N_F の間に 40 近くの差が生じている。

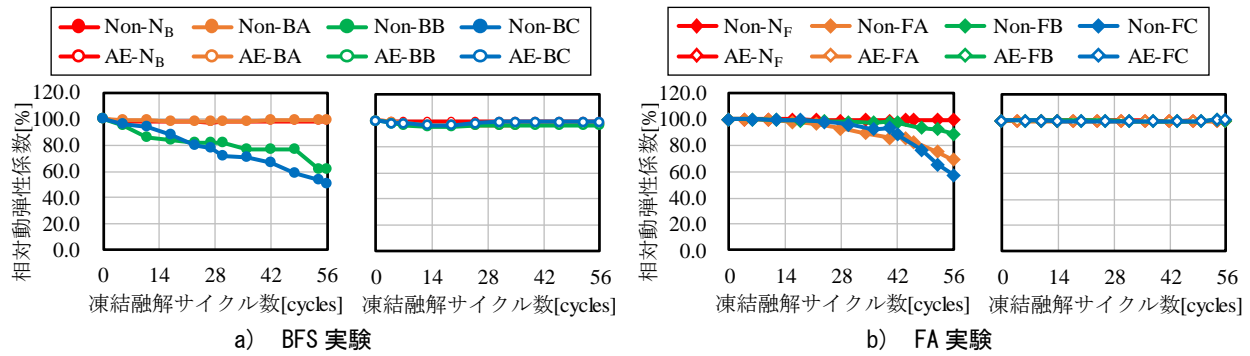


図-7 CIF 試験による相対動弾性係数の変化

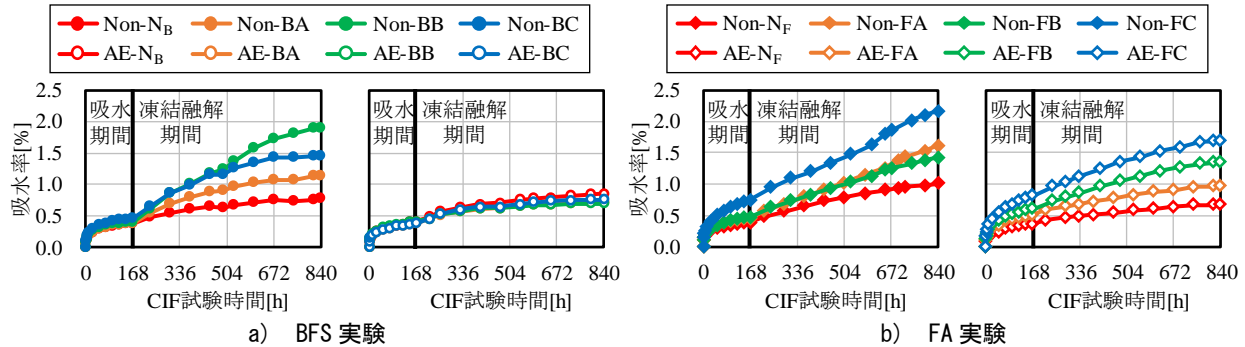


図-8 CIF 試験による吸水率の変化

これは先に示した使用材料の物性値や毛細管空隙率の違いによる影響と考えられる。また、BFS 実験においては BFS 置換率が増加するにしたがって耐久性指数が低下していく傾向を示した。一方、FA 実験においては Non-FA と Non-FB で類似した劣化傾向を示しており、Non-FC においては 50 サイクル前後で急激な劣化傾向を示した。耐久性指数に関しては置換率によらず FA を置換することにより低下し、BFS 実験の供試体よりも低い耐久性指数となる結果であった。これは基準となる Non-N_F の耐久性指数が低いことによる影響と考えられる。一方、AE 剤の使用による空気量の確保により、高炉セメントコンクリート、フライアッシュコンクリート共に相対動弾性係数の低下の抑制が確認された。このことから両者とも十分な空気量の確保により耐凍害性の向上が可能であるという結果であった。

(5) CIF 試験結果

図-7 に CIF 試験における相対動弾性係数の変化を示す。Non-AE の条件では、BFS 実験において、Non-N_B、Non-BA では劣化傾向を示しておらず、Non-BB、Non-BC では初期のサイクルから劣化傾向を示している。それに対し、FA 実験では、28 サイクル時点までは置換率によらず類似した劣化傾向を示しているものの、それ以降から相対動弾性係数が低下している。また、AE に関しては水中凍結融解試験と同様に、BFS 実験、FA 実験共々相対動弾性係数の低下が抑制され、高い耐凍害性を示した。

図-8 に CIF 試験における吸水率の変化を示す。凍結融解前の 1 週間の吸水期間に着目すると、BFS 実験では

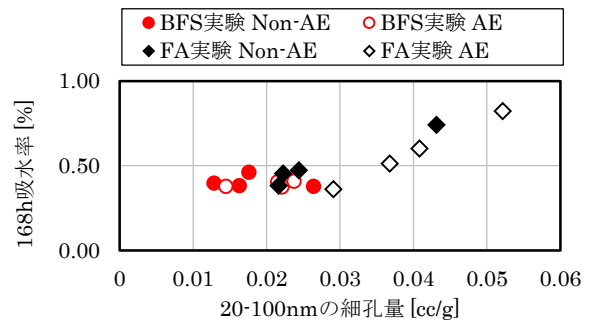


図-9 直径 20~100nm の細孔量と 168 時間吸水率の関係

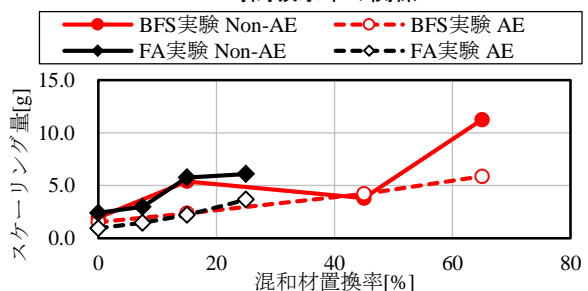


図-10 混和材置換率とスケーリング量の関係

BFS 置換率によらず吸水率はほぼ同様の結果になっているのに対して FA 実験では Non-AE、AE とともに FA 置換率が増加するにしたがって吸水率が増加する傾向が確認できた。ここで複数の範囲の細孔量と CIF 試験における 168 時間時点での吸水率の相関性を検証した結果、特に FA 実験において直径 20~100nm の細孔量が最も高い相関を示した。得られた相関を図-9 に示す。このことから FA 実験において見られた凍結融解前の吸水率の差は、直径 20~100nm の細孔量が FA 置換率の増加に伴って増

加したことに起因していると考えられ、相関性が得られた原因は明らかになっておらず、今後の課題である。また、凍結融解期間における吸水率変化に関しては BFS 実験と FA 実験で共通した傾向を示しており、Non-AE ではマイクロアイスレンズポンプ効果⁹⁾や劣化によるひび割れへの吸水などによる吸水率の増加が確認できる一方で、AE では凍結融解前の吸水期間における吸水率変化性状を維持しながら吸水率が増加していた。

図-10 に混和材置換率とスケーリング量の関係を示す。BFS 実験、FA 実験ともに AE に比べ Non-AE でのスケーリング量が多いことなど共通した傾向を示した。また、混和材置換率が 25%までの範囲内であれば、混和材の種類によらず混和材置換率とスケーリング量に相関が得られ、混和材置換率が増加するにしたがってスケーリング量も増加する結果であった。

4. まとめ

本研究では置換率の異なる Non-AE, AE の高炉セメントコンクリートとフライアッシュコンクリートを対象として、置換率が耐凍害性におよぼす影響を検討した。その結果、以下の結論を得られた。

- (1) 高炉セメントコンクリートでは置換率が増加するにしたがってゲル空隙率が増加したことや細孔径のピークが緻密径側に移動するなど、緻密化が生じている。フライアッシュコンクリートでは置換率による空隙率の変化は小さい一方で、ピークの細孔径の細孔量が増加する傾向を示した。
- (2) 標準養生 4 週における水中凍結融解試験の結果、高炉セメントコンクリート、フライアッシュコンクリートともに置換率が増加すると耐凍害性が低下する。また、双方共に十分な空気量を確保することによって耐凍害性の向上を図ることができる。
- (3) CIF 試験において Non-AE の高炉セメントコンクリートでは置換率が 45%以上であれば早期から劣化傾向を示し、Non-AE のフライアッシュコンクリートは 28 サイクル以降から劣化傾向を示す。また、CIF 試験においても空気量の確保により高い耐凍害性を示す。
- (4) CIF 試験における凍結融解前の吸水率に関しては、高炉セメントコンクリートでは置換率による差はない。一方、フライアッシュコンクリートでは置換率の増加に伴い吸水率が増加し、直径 20~100nm の細孔量との相関が得られた。
- (5) 高炉セメントコンクリート、フライアッシュコンクリートともに凍結融解中の吸水性状は Non-AE では劣化に伴いマイクロアイスレンズポンプ効果などにより吸水率が増加し、AE では凍結融解前の吸

水性状との変化は見られない。

- (6) 高炉セメントコンクリート、フライアッシュコンクリートともに混和材置換率が 25%までの範囲では、混和材の種類に関係なく混和材置換率が増加するにしたがってスケーリング量は増加する。

謝辞

本実験の実施に際しては小杉祥大氏（室蘭工業大学）と本学卒業生・田内伸一氏（現 株式会社フジタ）、同大学院修了生・三輪真也氏（現 鹿島建設株式会社）、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, 塚孝司, 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, 山本康彦, 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) 木村正彦, 愛甲安富, 市之瀬敏勝, 吉田彌智: フライアッシュを使用するコンクリートの諸性能について, コンクリート工学年次論文集, Vol. 23, No.1, pp.301-306, 2001
- 4) 千歩修, 浜幸雄: フライアッシュコンクリートの空気連行性・気泡組織と耐凍害性, 日本建築学会構造系論文集, No.558, pp.1-6, 2002
- 5) 佐藤亮太, 野口巧巳, 金準鎬, 濱幸雄: 高炉スラグ微粉末の置換率が異なるコンクリートの耐凍害性に及ぼす中性化の影響, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文集, No.18, pp.431-436, 2018
- 6) Setzer, M. J., et al.: Test methods of frost resistance of concrete: CIF-Test: Capillary suction, internal damage and freeze thaw test—Reference method and alternative methods A and B, Materials and Structures, Vol.37, pp.743-753, 2004
- 7) Gruyaert, E., 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
- 8) 佐川孝広, 石田哲也, Yao, L., 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
- 9) Setzer, M. J. : Micro-Ice-Lens Formation in Porous Solid, Journal of Colloid and Interface Science 243, pp.193-201, 2001