

論文 高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの物性に及ぼす SO₃ 量の影響

和地 正浩^{*1}・米澤 敏男^{*2}・三井 健郎^{*3}・井上 和政^{*4}

要旨: 本論文では、高炉スラグ微粉末を 60%程度含有するセメントに対して、SO₃量が圧縮強度、乾燥収縮、自己収縮、中性化等に及ぼす影響を実験的に検討した。強度発現特性においては、SO₃量が初期強度を増進させる一方で長期強度を抑制した。乾燥収縮は SO₃量の増加に伴い減少する傾向であり、その要因の一つとして、細孔径分布の影響が考えられた。また、SO₃量の増大は膨張特性を付加するため、自己収縮の抑制効果を導く。中性化特性には SO₃量よりも W/C が大きく影響し、W/C の範囲によっては一般構造物に適用可能であると推定された。

キーワード: 高炉スラグ、高炉スラグ高含有セメント、圧縮強度、乾燥収縮、中性化、細孔径分布

1. はじめに

地球温暖化の問題に対応するため、国ごとに CO₂削減目標を定めるなど、国際的な動きが加速しつつある。セメント製造時のエネルギーと材料由来の CO₂は国内 CO₂排出量の約 4%と言われており、これら CO₂の削減が必要とされている。一方、ポルトランドセメントを高炉スラグ微粉末に置き換えることは、クリンカーの使用量を低減できることから、CO₂の発生量を大きく削減するための有効な手段の一つであり、高炉セメントはグリーン調達品目を選定されるなど、地球環境保護の観点から利用拡大が期待されている。一般的に、高炉スラグ微粉末を混入したセメントは、初期強度の発現が普通セメントに比べ遅れる傾向にあるが、セメントの比表面積を大きくすること、SO₃量を増加させることにより強度発現特性を大きく改善できることが知られている¹⁾。また、SO₃量の増大は、乾燥収縮や自己収縮、水和熱を低減させる効果を持ち、高炉セメントを用いたコンクリートの性能を向上させるのに有効である^{2), 3)}。

しかし、これらの知見は、高炉セメント B 種に相当する、高炉スラグ微粉末の含有率が 60%以下のセメントを主な対象としている。そこで、本論文では、クリンカーの使用量をより減少させ、高い CO₂削減効果を得ることを目的として、高炉スラグ微粉末を 60%以上と多く含有

するセメントを対象に、SO₃量と高炉スラグ微粉末の比表面積、および水セメント比がコンクリートの圧縮強度や乾燥収縮、自己収縮、中性化速度に及ぼす影響を実験的に検討し、各物性を把握するとともに、建築部材への適用の可能性について検討したものである。

2. 使用材料および実験方法

2.1 使用材料

試作セメントに用いた原材料の化学成分を表-1 に示す。試作セメントは高炉スラグ微粉末と普通セメント、無水石膏の混合セメントであり、高炉スラグ微粉末の含有率は 60~66.5%に調製した。高炉スラグ微粉末は比表面積の異なる 2 種類を使用した。セメントの物理的性質と化学成分を表-2 に示す。比表面積が 6150cm²/g の高炉スラグ微粉末 1 を 60~66.5%含有し、無水石膏の添加量によって SO₃量を 0.75~6.30%とした試作セメント B1~B4 を得た。また、SO₃量が 4.37%の水準において、比表面積が 4600cm²/g の高炉スラグ微粉末 2 を 60~66.5%含有した B5 を試作し、高炉スラグ微粉末の比表面積がコンクリートの物性に及ぼす影響を把握することとした。比較用とした、普通セメント (N)、高炉セメント B 種 (BB) は市販のセメントを 3 社等量混合にて使用した。コンクリートの使用材料は表-3 に示すとおりである。

表-1 試作セメント原材料の化学成分

名称	比表面積 cm ² /g	化学成分 (%)					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
高炉スラグ微粉末1	6150	33.86	14.58	0.32	42.66	5.97	-
高炉スラグ微粉末2	4600	34.15	14.36	0.32	42.32	6.35	-
普通セメント	3550	20.79	5.59	3.14	63.49	1.94	2.25
無水石膏	4080	1.60	0.50	0.10	40.20	0.20	56.30

*1 (株) 竹中工務店技術研究所 建設技術研究部材料部門研究員 工修 (正会員)

*2 (株) 竹中工務店技術研究所 リサーチフェロー Ph.D (正会員)

*3 (株) 竹中工務店技術研究所 建設技術研究部材料部門マネージャー 博士 (工学) (正会員)

*4 (株) 竹中工務店技術研究所 建設技術研究部材料部門グループリーダー 博士 (工学) (正会員)

表-2 セメントの物理的性質と化学成分

記号	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学成分(%)								混合した 高炉スラグ微粉末 の比表面積 (cm ² /g)
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	MnO	
B1	2.98	5160	26.71	10.48	1.14	48.66	4.18	6.30	0.52	0.24	6150
B2	2.98	5200	27.65	10.83	1.19	49.06	4.33	4.37	0.54	0.25	6150
B3	2.99	5240	28.64	11.24	1.23	49.34	4.49	2.42	0.57	0.25	6150
B4	2.99	5280	29.48	11.57	1.26	49.64	4.62	0.75	0.58	0.26	6150
B5	2.98	4240	27.83	10.70	1.19	48.85	4.56	4.37	0.48	0.25	4600
N	3.16	3300	-	-	-	-	1.28	2.10	-	-	-
BB	3.04	3900	-	-	-	-	3.24	1.91	-	-	-

表-3 使用材料

分類	名称	概要
細骨材	千葉県君津産山砂	表乾密度:2.61g/cm ³ , 吸水率:1.53% 粗粒率:2.62%, 実積率:68.9%
粗骨材	東京都八王子産 硬質砂岩碎石	表乾密度:2.68g/cm ³ , 吸水率:0.63% 粗粒率:6.75%, 実積率:59.5%
水	上水道水	-
混和剤	高性能減水剤	ポリカルボン酸系

2.2 コンクリートの調合とフレッシュ性

コンクリートの調合とフレッシュ試験結果を表-4に示す。セメント B1, N, BB は水セメント比 50~30% の範囲, B2, B3 は W/C50~20% の範囲にて試験体を作製した。セメント B4, B5 は W/C50%のみ練り混ぜ、試験体を作製した。コンクリートのスランプ試験、フロー試験、空気量試験はそれぞれ JIS A 1101, JIS A 1150, JIS A 1128 に準拠して実施し、目標とするフレッシュ性状のコンクリートを得た。

2.3 試験項目と測定方法

(1) 圧縮強度

圧縮強度試験は JIS A 1108 に準拠して実施した。養生は標準養生とし、試験材齢は 1, 3, 7, 28, 91 日とした。

(2) 乾燥収縮

乾燥収縮は JIS A 1129-2 に準拠し、材齢 7 日まで標準養生を行った後、基長を測定し、20±2℃, 60±5%RH

の環境にて試験を行った。

(3) 自己収縮

高流動コンクリートの自己収縮試験方法⁴⁾に準拠した。10×10×40cm の試験体に埋め込んだ低弾性ひずみゲージにより、コンクリートを打設した直後から材齢 28 日までのひずみを測定した。

(4) 中性化深さ

中性化試験は JIS A 1153 の促進中性化試験に準拠した。10×10×40cm の試験体を作製後、材齢 4 週まで標準水中養生, 材齢 4 週から材齢 8 週まで 20±2℃, 60±5%RH の環境にて養生し, 材齢 8 週に CO₂ 濃度 5±0.2%, 20±2℃, 60±5%RH の環境に試験体を移動し促進中性化試験開始した。中性化深さの測定は JIS A 1152 の中性化深さ測定方法に準拠した。

(5) 細孔径分布

フレッシュ状態のコンクリートから、5mmふるいを用いてモルタルを採取し試験体を作成した。試験材齢まで標準養生した試験体を粉砕し、ふるいにて 2.5~5mm の試験片を採取し、アセトンに 24 時間含浸することで水和停止を行った。その後凍結乾燥器にて 1 日以上乾燥させた後、目視で確認できる細骨材を取り除いて試料とし、水銀圧入式ポロシメータにて測定を行った。

表-4 コンクリートの調合とフレッシュ試験結果

No	記号	セメント種類	W/C (%)	目標スランプ【フロー】(cm)	目標空気量 (%)	細骨材率 (%)	粗骨材かさ容積 (m ³ /m ³)	単位容積質量 (kg/m ³)				フレッシュ試験の結果				
								水	セメント	細骨材	粗骨材	コンクリート温度 (°C)	空気量 (%)	スランプ (cm)	スランプフロー (cm)	
1	B1-50	B1	50	18±2.5	4.5±1.5	49.2	0.58	165	330	872	925	21.0	4.4	19.0	32.8	
2	B1-40		40						413	800	925	21.0	4.7	19.0	30.0	
3	B1-30		30						550	711	893	22.0	5.7	-	52.8	
4	B2-50	B2	50	49.2	0.58	330	872		925	21.0	5.0	20.5	34.5			
5	B2-40		40	413	800	925	21.0		4.4	18.0	26.5					
6	B2-30		30	550	711	893	22.0		5.0	-	41.8					
7	B2-20	20	825	501	861	22.5	1.9		-	49.5						
8	B3-50	B3	50	18±2.5	4.5±1.5	49.2	0.58		330	873	925	21.5	4.5	20.0	32.5	
9	B3-40		40						413	801	925	22.0	4.0	18.0	29.8	
10	B3-30		30						550	712	893	23.0	3.7	-	43.3	
11	B3-20	20	825	503	861	22.5	1.2		-	70.3						
12	B4-50	B4	50	4.5±1.5	49.2	0.58	330		873	925	21.5	4.0	20.5	32.0		
13	B5-50	B5	50				330		872	925	21.5	4.4	20.5	34.0		
14	N-50	N	50				49.7		0.58	330	889	925	21.5	4.2	20.0	31.3
15	N-40		40				413		820	925	22.0	3.5	19.5	30.8		
16	N-30		30				550	738	893	22.0	4.4	-	40.5			
17	BB-50	BB	50				49.4	0.58	330	878	925	21.0	4.2	20.5	38.5	
18	BB-40		40				413	807	925	20.5	5.5	19.5	31.8			
19	BB-30		30				550	720	893	21.5	5.2	-	41.5			

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強度

W/C50%でのセメント種類と圧縮強度の関係を図-1に示す。比表面積 6150cm²/g の高炉スラグ微粉末を用いて SO₃ 量に変化をつけた B1~B4 のセメントでは、材齢 3 日、7 日強度に大きな変化が確認でき、SO₃ 量 6.30% の B1 セメントにおいては材齢 3 日強度において N, BB を上回り、初期強度発現特性を改善できていることが確認できる。材齢 91 日強度では SO₃ 量によって異なるものの、N と比較して若干小さい強度にとどまった。SO₃ 量 4.37% とし、比表面積 6150cm²/g の高炉スラグ微粉末を用いた B2 と比表面積 4600 cm²/g とした B5 で比較すると、比表面積の小さい B5 の方が材齢 28 日までの強度発現が若干遅れる傾向であった。

比表面積 6150cm²/g の高炉スラグ微粉末を用いて SO₃ 量に変化をつけた B1~B4 セメントを用いたコンクリートの、SO₃ 量と圧縮強度の関係を W/C50%, 40%, 30%ごとに図-2、図-3、図-4に示す。W/C50%の場合 SO₃ 量は材齢 3 日および 7 日強度に大きな影響を及ぼし、SO₃ 量の増大に伴って、材齢 3 日および 7 日強度が増大する傾向であった。一方で SO₃ 量が大きいほど材齢 28 日から 91 日までの強度増進が小さくなる傾向であり、SO₃ 量が最も小さい 0.75% の水準で材齢 91 日強度が最も大きくなった。W/C40%では、材齢 3 日、7 日強度は SO₃ 量の増加に伴い向上する傾向で W/C50%の場合と同じ傾向であるが、材齢 28 日、91 日強度は SO₃ 量に因らずほぼ一定であり、この傾向は W/C50%の場合と傾向が異なる。W/C30%では、材齢 3 日、7 日強度は SO₃ 量に因らずほぼ一定であり、材齢 28 日、91 日強度は SO₃ 量の増加とともに減少する傾向であった。

B2, B3 を用いたコンクリートの C/W と圧縮強度の関係を図-5に示す。C/W の増加とともに圧縮強度が向上し、C/W5.0 (W/C20%) の材齢 91 日強度が 100N/mm² を上回り、B2, B3 セメントを用いたコンクリートで、高強度レベルを達成可能であることを確認した。

3.2 乾燥収縮

W/C50%における乾燥期間と乾燥収縮率の関係を図-6に示す。セメント種類によって乾燥収縮率が大きく異なり、B4-50 以外はすべて N, BB の乾燥収縮率を下回った。SO₃ 量が乾燥収縮率に影響を与えていることが確認できる。また、図-7 の質量減少率におけるセメント種類ごとの傾向は、図-6 の乾燥収縮率におけるセメント種類ごとの傾向に相似であることから、水分の逸散による質量変化が乾燥収縮率に影響を及ぼす一因であると考えられる。

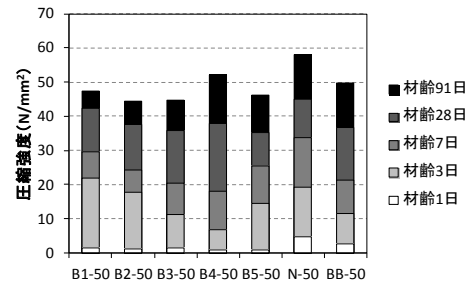


図-1 セメント種類と圧縮強度 (W/C50%)

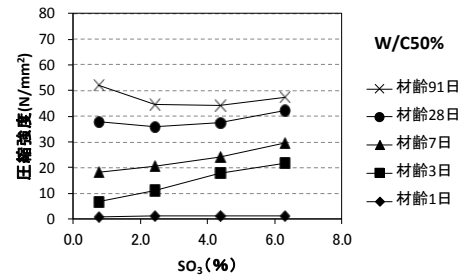


図-2 SO₃ 量と圧縮強度の関係 (W/C50%)

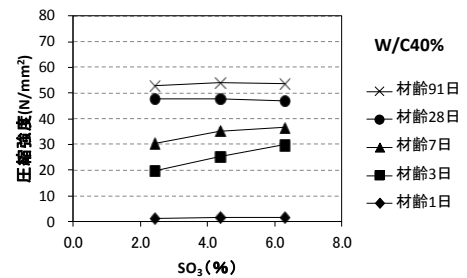


図-3 SO₃ 量と圧縮強度の関係 (W/C40%)

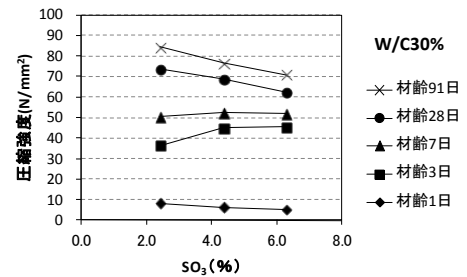


図-4 SO₃ 量と圧縮強度の関係 (W/C30%)

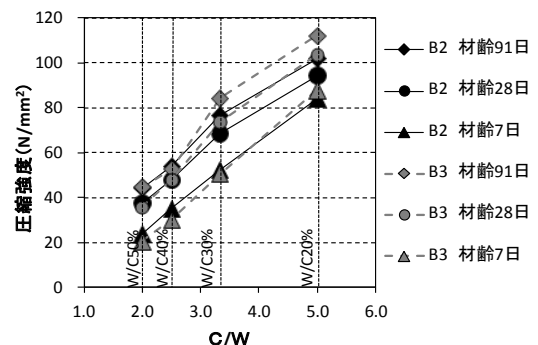


図-5 C/W と圧縮強度の関係 (B2, B3)

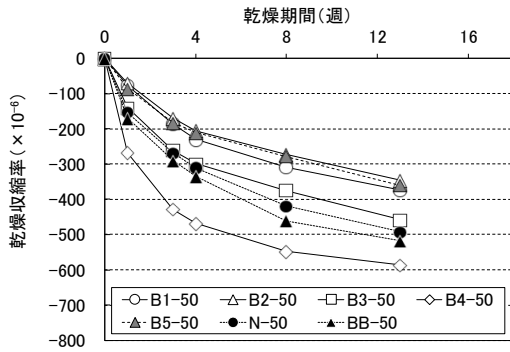


図-6 乾燥材齢と乾燥収縮率

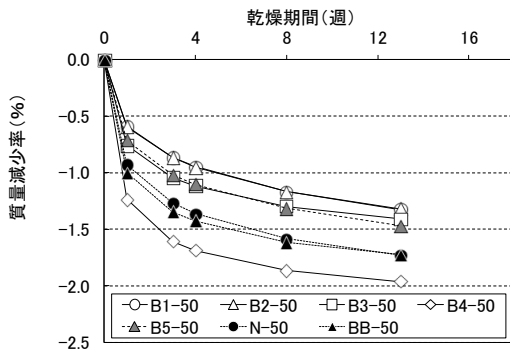


図-7 乾燥材齢と質量減少率

SO₃量と乾燥期間13週収縮率の関係を図-8に示す。SO₃量は乾燥収縮率に影響を与え、SO₃量が多いほど乾燥収縮率が小さくなる傾向であった。図-8からSO₃量2%程度でN、BBの乾燥収縮率を下回ると想定できる。高炉スラグ微粉末の比表面積、6150cm²/gと4600cm²/gを比較すると乾燥収縮率はほぼ同等であった。乾燥収縮には比表面積よりもSO₃量の影響が大きく、適切なSO₃量とすることによって乾燥収縮を制御できることを確認した。

SO₃量と細孔容積比の関係を図-9に示す。ここで示す細孔容積比とは、全細孔容積に占める図-9の凡例に示す範囲の細孔直径の容積比を示す。SO₃の増大とともに10nm以下の細孔容積の割合が減少する傾向であった。一般的に、乾燥収縮は細孔に存在する水分の逸散によって生じる毛細管張力と、コンクリートの収縮抵抗性、すなわちコンクリートの強度や弾性率の兼ね合いによって決まると言われる^{5)~6)}。毛細管張力は細孔直径が小さいほど大きくなるため、SO₃量の増大によって生じる10nm以上の比較的大きな径の空隙が増大したことも、乾燥収縮率を低減させた一つの要因であると想定される。また、SO₃の増大による初期強度の増進効果によって、コンクリートの収縮抵抗性が向上したことも乾燥収縮率の低減に寄与していると考えられる。

3.3 自己収縮

W/C50%におけるセメント種類と自己収縮の関係を図

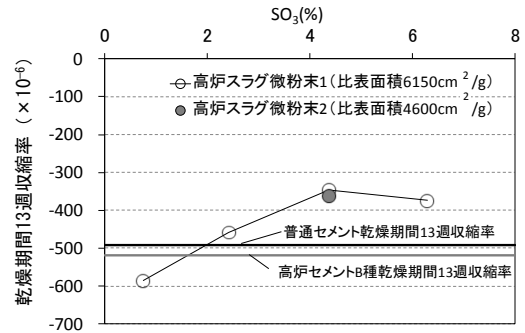


図-8 SO₃量と乾燥材齢13週収縮率 (W/C50%)

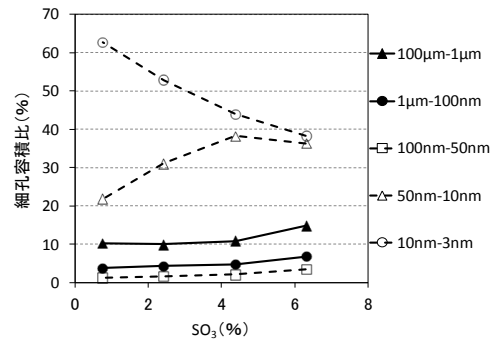


図-9 SO₃量と細孔容積比の関係 (材齢13週)

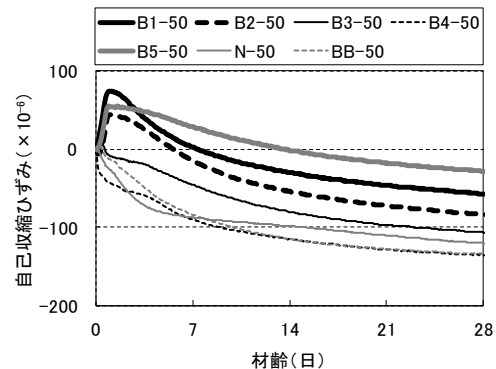


図-10 セメント種類と自己収縮

図-10に示す。SO₃量を4.37%以上としたB1, B2, B5では初期に膨張変形を示している。SO₃量と自己収縮ひずみの関係を図-11に示す。SO₃量は膨張ひずみの最大値および材齢28日の自己収縮率に影響を与え、SO₃量が多いほど膨張率が大きく、材齢28日の自己収縮率が小さくなる傾向であった。SO₃量2.5%程度以上で膨張挙動を示すことがわかり、同程度のSO₃量で材齢28日自己収縮がNを下回った。しかしながら、膨張率と材齢28日の収縮率の差はいずれのSO₃量においてもほぼ一定であるため、材齢28日の収縮率の低減は、初期の膨張変形により引き起こされたものと考えられる。高炉スラグ微粉末の比表面積4600cm²/gでは6150cm²/gに対し、膨張率

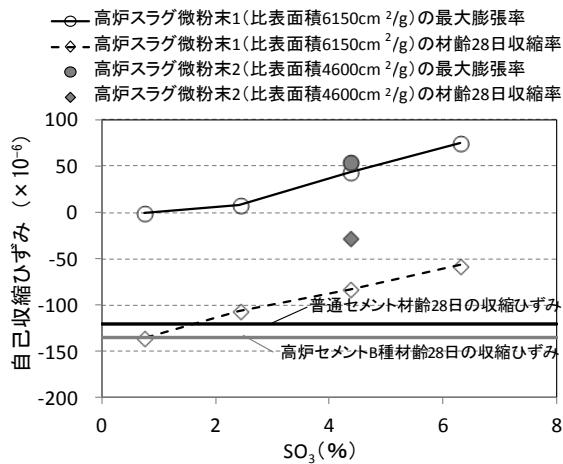


図-11 SO₃量と自己収縮ひずみの関係

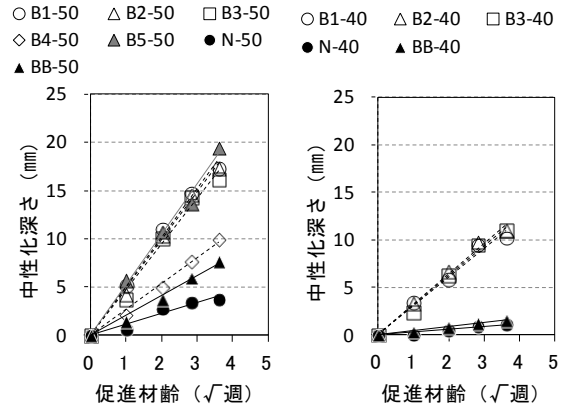
はほぼ同等か若干大きく、材齢 28 日の収縮率は小さくなる傾向であった。自己収縮の低減のためには比表面積の小さな高炉スラグ微粉末を用いること、SO₃量を過大な膨張量とならない範囲で増大させることが有効であると考えられる。

3.4 中性化

各水セメント比の促進材齢の平方根と中性化深さの関係を図-12に示す。図中の回帰直線は、中性化深さ(C)が促進期間(t)の平方根に比例する \sqrt{t} 則を基に $C=A\sqrt{t}$ として導いた回帰直線である。W/C50%で比較すると、中性化深さはNが最も小さく次いでBB、B4となり、B1~B3とB5の中性化深さが同等で最も大きい傾向であった。SO₃の影響をみるとB1~B3の中性化深さがほぼ同等であり、SO₃量6.30~2.42%の範囲ではSO₃量が中性化深さに及ぼす影響がほとんどないと考えられる。しかし、SO₃量が0.75%のB4の中性化深さはB1~B3に比べて小さい傾向であった。比表面積4600cm²/gの高炉スラグ微粉末を用いたB5セメントの中性化深さは、比表面積6150cm²/gの高炉スラグ微粉末を用いたB2セメントと比較して同等か若干大きい傾向であった。W/C40%ではセメント種類による中性化深さの傾向はW/C50%と同様であった。W/C30%では、B1~B3の中性化深さは進行するものの、N、BBの中性化深さはほとんど進行しなくなり、さらに水セメント比を低減したW/C20%においてB2、B3の中性化深さはほとんど進行しなくなった。

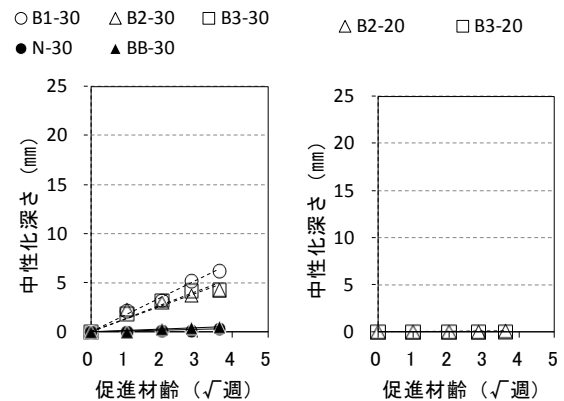
W/Cと中性化速度係数の関係を図-13に示す。ここに示す中性化速度係数は、図-12の $C=A\sqrt{t}$ の回帰式から求めた中性化速度係数(A)とW/Cの関係を示したものである。いずれのセメントもW/Cの低減とともに中性化速度係数も低下する。中性化速度係数がほぼゼロとなるW/CはB1、B2セメントにおいてW/C20%程度であり、N、BBでW/C30~40%であると想定される。

図-14にB2セメントを用いたコンクリートを一般的



(a) W/C50%

(b) W/C40%



(c) W/C30%

(d) W/C20%

図-12 促進材齢と中性化深さの関係

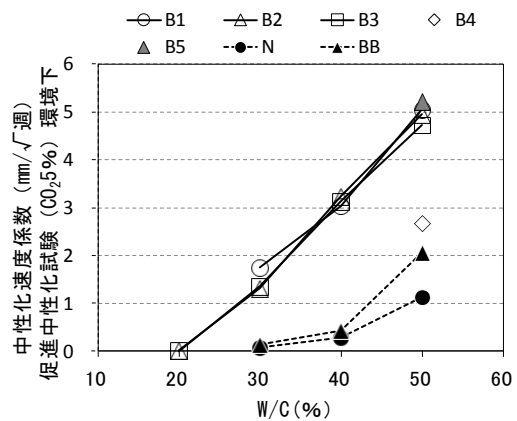


図-13 W/Cと中性化速度係数の関係

な建築物に適用した場合の中性化深さを、文献⁷⁾に示される式(1)を用いて試算した推定値を示す。A'は図-13に示す促進中性化試験によって得られた中性化速度係数とし、CO₂濃度は、一般的に室内のCO₂濃度として用いられる0.2%を用いた。その他の要因は促進中性化試験と同様と仮定した。例えば、B2セメントを用いたコンクリートをかぶり厚さ40mmの構造物に適用すること

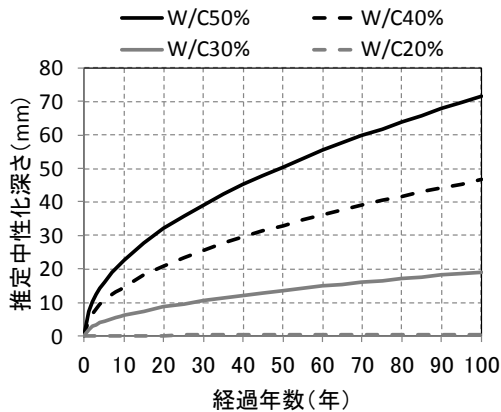


図-14 B2を用いたコンクリートの中性化深さ推定値

を想定し、鉄筋位置に中性化深さが到達する期間を推定すると、W/C50%で約30年、W/C40%で約70年であり、W/C30%では100年以上と推定できる。JASS5⁸⁾に定められる標準供用級（計画供用期間としておよそ65年）にはW/C40%程度で対応可能であると予測され、N、BBに比べて中性化速度が大きいものの、W/Cによって中性化速度を制御し、一般構造物に適用可能なW/Cの範囲があることを推定した。

$$C = A' \sqrt{CO_2 / 5.0} \cdot \sqrt{t} \quad \dots (1)$$

C: 中性化深さ (mm)

CO₂: 炭酸ガス濃度 (%)

A': 促進中性化試験における中性化速度係数 (mm/√週)

t: 材齢 (週)

4. まとめ

高炉スラグ微粉末を60%程度含有するセメントを対象に主にSO₃量がコンクリートの物性に及ぼす影響を検討し、以下の知見を得た。

- 1) 圧縮強度の発現特性において、SO₃量を0.75~6.30%の範囲で増加させることにより、初期強度を増進させる効果がある。一方で、低水セメント比の場合、SO₃量の増加は長期強度を抑制する。目標とする強度発現特性に応じて適切なSO₃量を選定する必要がある。
- 2) B2、B3を用いたコンクリートでW/C20%とすることにより材齢91日強度が100N/mm²に到達することから、高強度コンクリートへの適用可能性がある。
- 3) SO₃量の増加に伴い、乾燥収縮率が減少する傾向であり、SO₃量2.0%程度で普通セメントの乾燥収縮率を下回る。また、その要因の一つとしてSO₃量の増大に伴って、10nm以下の細かい細孔容積の割合が減少することによ

り、毛細管張力が減少することが推定された。

4) SO₃量の増加は自己収縮を低減する傾向があり、SO₃量2.5%程度以上において膨張挙動を示すことがわかった。比表面積の小さな高炉スラグ微粉末を用いることでさらに自己収縮を抑制できる。

5) 同一水セメント比における中性化深さはN、BBに比べB1~B5が比較的大きい傾向であったが、水セメント比の低減によって中性化深さが低減し、B2、B3ではW/C20%で中性化深さがほぼゼロとなった。

6) 試作セメントは、N、BBに比べて中性化速度が大きいものの、W/Cによって中性化速度を制御し、一般構造物に適用可能なW/Cの範囲があることを推定した。

謝辞: 本研究は「エネルギー使用合理化技術戦略的開発/エネルギー有効利用基盤技術先導的研究開発/エネルギー・CO₂ ミニマム (ECM) セメントコンクリートシステムの研究開発」(NEDO)の一環として実施した。共同研究者である、東京工業大学、(株)デイ・シイ、竹本油脂(株)の関係各位に紙面を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 二戸信和：高炉セメントの発熱と収縮に及ぼすスラグ粉末度とSO₃の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol. 30, No. 2, pp121-126, 2008
- 2) 原田克己，松下博通，後藤貴弘：水和熱を考慮した高炉セメントコンクリートの自己収縮ひずみ特性，コンクリート工学年次論文集，Vol. 14, No. 1, pp. 23-33, 2003. 7
- 3) 宮澤伸吾，大澤友宏，廣島明男，鯉淵清：低発熱・収縮抑制型高炉セメントを用いたコンクリートの特性，コンクリート工学年次論文集，Vol. 27, No. 1, pp. 487-492, 2005. 6
- 4) コンクリート工学協会：超流動コンクリート研究委員会報告書(Ⅱ)，1994. 5
- 5) 郭度連：コンクリートの乾燥収縮に及ぼす水セメント比および養生条件の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol. 30, No. 1, pp57-62, 2008
- 6) 田沢栄一，寺本尚夫，森下全人：細孔構造の相違がコンクリートの乾燥収縮およびクリープに及ぼす影響，セメント技術年報，Vol138, pp409-412, 1984
- 7) 日本建築学会：鉄筋コンクリート造建築物の耐久設計施工指針(案)・同解説，2004
- 8) 日本建築学会：建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事，2009