

論文 ポルトランドセメント中の石灰石微粉末置換率を増加させた場合における高炉セメントコンクリートの耐久性について

平本真也*1・植木康知*1・大塚勇介*1

要旨: 少量混合成分として高炉スラグ微粉末, 石灰石微粉末, フライアッシュ, シリカ質混和材はポルトランドセメントに対して5%まで置換が認められている。今後, CO₂排出量をさらに削減するためには少量混合成分の置換率を増加させる事も一つの方法として考えられる。そこで本研究ではベースとなるポルトランドセメントの石灰石微粉末置換率を増加させ, それを用いた場合の高炉セメントの強度や耐久性に与える影響を調査した。その結果, 石灰石微粉末置換率をベースセメントである普通ポルトランドセメントに対して, 10%程度まで増加させても, 高炉セメントの各種耐久性能を概ね保持できると確認できた。

キーワード: 少量混合成分, 高炉スラグ微粉末, 石灰石微粉末, 塩分浸透抵抗性, 中性化抵抗性

1. はじめに

地球温暖化対策の一つとして, セメント製造時におけるCO₂排出量の少ない混合セメントの利用が推進されている。高炉セメントB種(置換率40~45%)に関しては普通ポルトランドセメント(以下N)使用時と比較して, CO₂排出量を約40%低減可能であり, 温暖化対策に対して有効なセメントである。今後, さらなるCO₂排出量の削減を達成するためには, 少量混合成分の置換率を増加させる事も一つの方法として考えられる。現状, 少量混合成分として高炉スラグ微粉末, 石灰石微粉末, フライアッシュ, シリカ質混和材はNに対して5%まで置換が認められている。しかし, これらの少量混合成分を現状の5%以上置換した場合における影響を評価した事例^{例えば1)}は少ない。さらに, 少量混合成分の置換率を5%以上に増加させたNをベースセメントにした高炉セメントでは, 中性化や塩分浸透抵抗性などの耐久性が変化することも予測される。しかし, スラグ置換率の異なる各種高炉セメントへ適用した研究事例が少ないため, これらのデータを蓄積することは必要と思われる。

高炉セメントの初期強度改善を目的に石灰石微粉末を添加する方法が検討²⁾されているが, 石灰石微粉末の添加によって, モノサルフェート相がカルシウムカーボネート相に変移³⁾することも指摘されている。しかし, これが塩分固定性能にどのような影響を与えるのかを検討した事例も少ない。そこで本研究では, 石灰石微粉末の置換率を変化させたNをベースセメントとして使用し, 各種高炉セメントを試製することで, コンクリートとしての強度発現性や塩分浸透抵抗性, 中性化抵抗性といった耐久性を総合的に評価することを目的とした。

2. 試験概要

2.1 使用材料

本試験で使用した材料を表-1に示す。結合材は研究用普通ポルトランドセメント(N), 高炉スラグ微粉末(BFS, 二水石膏を添加してSO₃=2.0%に調整), 石灰石微粉末(LP)を用いた。骨材は海砂及び硬質砂岩を用いた。試験水準を表-2に示す。LPを0~15%置換したNに対してBFSを0~65%置換することで高炉セメントA, B, C種を試製し試験に供した。加えて, BFSを少量混合成分として用いた場合も想定し, Nに対して0~15%置換した場合の評価も行った。また, 全ての使用セメントは二水石膏を添加することで, SO₃=2.0%に調整した。

表-1 使用材料

材料名	記号	材料諸言
普通ポルトランドセメント	N	研究用、密度3.16g/cm ³ 、比表面積3300cm ² /g
高炉スラグ微粉末	BFS	SO ₃ =2.0%、密度2.89g/cm ³ 、比表面積4000cm ² /g
石灰石微粉末	LP	石灰石粉砕品、密度2.71g/cm ³ 、比表面積6200cm ² /g
細骨材	S	表乾密度2.57g/cm ³ 、FM2.68
粗骨材	G	表乾密度2.72g/cm ³ 、FM6.58

表-2 試験水準

試験水準	Nに対するLP置換率(%)				
	0	5	10	15	
BFS置換率(%)	0	○	○	○	○
	5	○	-	-	-
	10	○	○	○	○
	15	○	-	-	-
	25	○	○	○	○
	45	○	○	○	○
	65	○	○	○	○

*1 日鉄住金高炉セメント(株)技術開発センター(正会員) 工修

2.2 コンクリート配合

表-3に本研究で用いたコンクリート配合を示す。セメント種類の記号は粉体種類の割合を表しており、例えばN55LP5の場合、Nに対してLPを5%置換した粉体を55%でBFSを45%という割合で組合した意味である。配合はW/C55%で単位水量を一定とし、セメント種類を変化させた。目標スランプは12cm、空気量は4.5%とした。

2.3 試験項目

試験項目は圧縮強度、塩分浸透深さ、促進中性化深さの測定を実施した。圧縮強度試験は打ち込みから材齢3, 7, 28, 91日にJIS A1108に準拠して測定を行った。

塩分浸透試験はJSCE-G572-2010を参考にし、10%NaCl水溶液に浸漬させ、浸漬期間1年において測定を実施した。また、JSCE-G572では塩分測定用の試験片を採取する際、塩化物イオンの溶出を防ぐため、乾式カッターを用いるとあるが、既往の知見⁴⁾より湿式カッターを用いても影響が無いと考えられたため、本試験では湿式カッターを用いて試験片の採取をした。促進中性化試験はJIS A 1153に準拠して行い、CO₂濃度5%、湿度60%の環境に静置し、促進材齢1, 4, 8, 13, 26週にて中性化深さの測定を行った。

また、各種耐久性と空隙及び水和物の関係性を評価するために、コンクリート供試体からモルタル部を採取し、水銀圧入式ポロシメーターを用いて細孔径分布の測定を実施した。水和物の調査に関しては、養生環境を調整したセメントペースト供試体を作成し、水和物の同定及び積分強度比を算出するため、内部標準物質として、コランダムを10%測定試料に添加し粉末X線回折を実施し、Ca(OH)₂生成量の調査のため示差熱重量測定を実施した。

3. 結果及び考察

3.1 圧縮強度試験

図-1に各種セメントを用いた場合におけるコンクリート供試体の圧縮強度試験結果を、図-2にNの少量混合成分としてLPとBFSをそれぞれ5, 10, 15%置換した場合における強度の比較結果を示す。

(A) 普通ポルトランドセメント(N100)

図-1より、LP置換率の増加に伴い各材齢での強度が

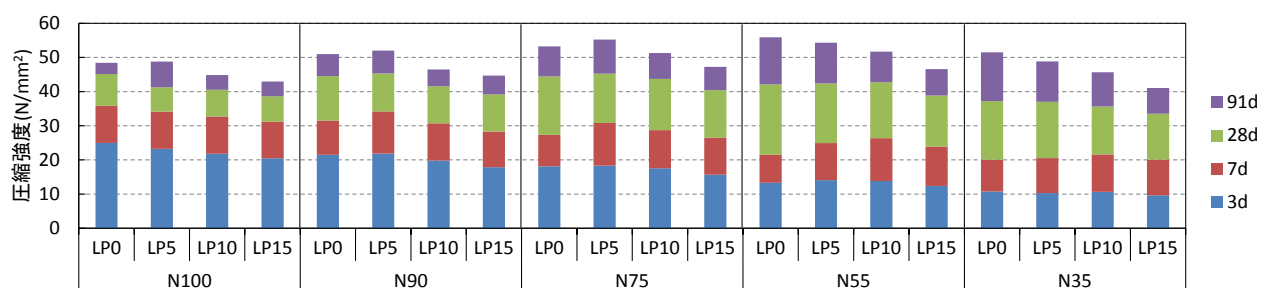


図-1 圧縮強度試験結果

表-3 コンクリート配合

セメント種類	W/C (%)	s/a (%)	(kg/m ³)						SL (cm)	Air (%)	
			W	N	BFS	LP	S	G			
N100LP0	55.0	47.5	173	315	0	0	0	833	975	10.0	4.3
N95LP0				299	16	0	0	833	974	11.0	4.5
N90LP0				283	31	0	0	832	973	10.5	4.4
N85LP0				267	47	0	0	831	973	10.0	4.9
N75LP0				236	79	0	0	830	971	11.0	4.1
N55LP0				173	142	0	0	828	969	12.0	4.4
N35LP0				110	204	0	0	826	966	14.0	4.5
N100LP5				299	0	16	0	832	973	14.0	4.5
N90LP5				269	31	14	0	831	972	12.0	3.6
N75LP5				224	79	12	0	830	970	12.5	3.9
N55LP5				164	142	9	0	827	968	13.0	4.0
N35LP5				105	204	6	0	825	966	12.0	3.4
N100LP10				283	0	31	0	831	972	11.0	3.6
N90LP10				255	31	28	0	830	971	13.5	4.5
N75LP10				212	79	24	0	829	969	13.5	4.3
N55LP10				156	142	17	0	827	967	13.0	3.9
N35LP10				99	204	11	0	825	965	13.5	3.6
N100LP15				267	0	47	0	830	971	13.0	3.3
N90LP15				241	31	42	0	829	970	12.0	4.0
N75LP15				201	79	35	0	828	969	13.5	4.3
N55LP15				147	142	26	0	826	967	13.5	4.2
N35LP15				94	204	17	0	825	965	11.5	3.2

低下した。LPにはC₃Sの反応を活性化するという報告⁵⁾もあるが、今回の試験ではNの内割でLPを置換したため、N量が減少し、強度低下したと考えられる。LPによる反応促進よりもN量の方が強度発現性に寄与すると確認された。

図-2より、3, 7日強度ではLP及びBFSを0~15%置換した場合でも、混和材種類による差異は少なかったが、28, 91日強度ではBFSを用いた場合の方が大きくなる傾向であった。

(B) 高炉セメント(N90~N35)

図-1より、BFSを置換したN90~N35シリーズの場合、N100シリーズの傾向とは異なり、Nに対するLP置換率の最適値がBFS置換率ごとに存在した。Nに対してLPを5%置換した場合のN90LP5及びN75LP5の強度が他のLP置換率と比較して高くなり、LP15の強度が最も低くなった。N55シリーズでは、3日強度はLP置換率に関わらず同程度であり、7日強度はLP10の場合において、他のLP置換率と比較して高くなった。28日強度はLP0~10において同等であり、LP15では他と比較して低下した。91日強度はLP置換率の増加に伴い低下した。同様にN35シリーズの場合、28, 91日強度はNのLP置換率

の増加に伴い強度低下する傾向であった。

セメント種類に関わらず、N に対して LP を 15% 置換した場合の強度低下は顕著であり、概ね LP 置換率の増加によって 91d 強度が低下する傾向であった。しかし、N に対して LP を 10% 置換し、BFS を 45、65% 置換した条件では初期強度が高まる事と LP 置換率 5% と比較して大きく強度低下しない事から、N の LP 置換率は 10% まで配合条件などで対応できる範囲であると考えられる。

3.2 塩分浸漬試験

3.2.1 表面塩化物イオン濃度及び見かけの拡散係数

浸漬期間 1 年における供試体の開放面から深さ方向 1cm ごとに試験片を採取し、全塩化物イオン量を測定した結果から、Fick の拡散方程式を用いて最小二乗近似させることで、表面塩化物イオン濃度(C_0)及び見かけの拡散係数(D_{ap})を算出した。 C_0 及び D_{ap} の算出結果を図-3 に示す。また、図-4 に N の少量混合成分として LP と BFS をそれぞれ 0~15% 置換した場合における C_0 と D_{ap} の比較結果を示す。

(A) 普通ポルトランドセメント (N100)

図-3 より、LP 置換率の増加に伴い、 D_{ap} が小さくなる傾向であった。強度発現性では LP15 の強度低下が見られたが、塩分浸透抵抗性の低下は確認されなかった。

図-4 より、BFS を用いた場合、 C_0 は大きくなり、 D_{ap} は小さくなっており、BFS 置換率が少量の場合でも、ある程度の塩分浸透抵抗性は得られると考えられる。

(B) 高炉セメント (N90~N35)

図-3 より、BFS 置換率の増加に伴い、 D_{ap} が小さくなり、 C_0 が大きくなった。高炉セメントは N と比較して細孔空隙が緻密なため物質の拡散を抑制しやすく、加えて、モノサルフェート (AFm) の生成量が多いため、塩化物イオンを固定しフリーデル氏塩を生成しやすい事から塩分浸透抑制効果が大きくなったと考えられる。また、N90~N55 においては、N に対する LP 置換率が增加することで D_{ap} が小さくなるが、N35 では LP の影響が小さく、BFS 置換率ごとにベースセメントの N に対する LP 置換の影響は異なることが確認できた。また、N35LP15 が最も塩化物イオンの浸透を抑制した。

3.2.2 水和物との関係

LP を添加することで AFm ではなくモノカーボネート (Mc) やヘミカーボネート (Hc) が生成しやすくなるが、浸漬試験の結果から、LP 置換率が増加した場合でも、塩分浸透抵抗性の低下は認められなかった。つまり、Mc や Hc も AFm と同様な固定能力を有していると推察された。

図-5 に材齢 28 日間水中養生を行ったペースト供試体の水和生成物を XRD によって同定した結果を示す。N100、N90、N75 シリーズでは N に対して LP を 5% 以上置換すると、AFm は消失したが、Mc、Hc の生成を確認

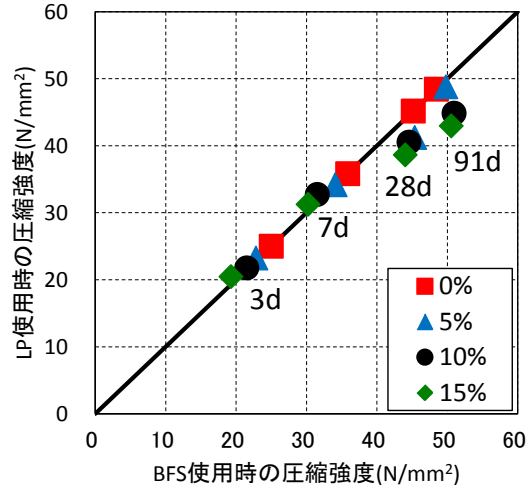


図-2 少量混合成分としての LP と BFS の比較 (強度)

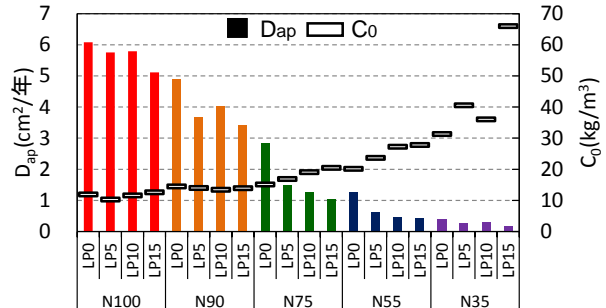


図-3 見掛けの拡散係数及び表面塩化物イオン濃度

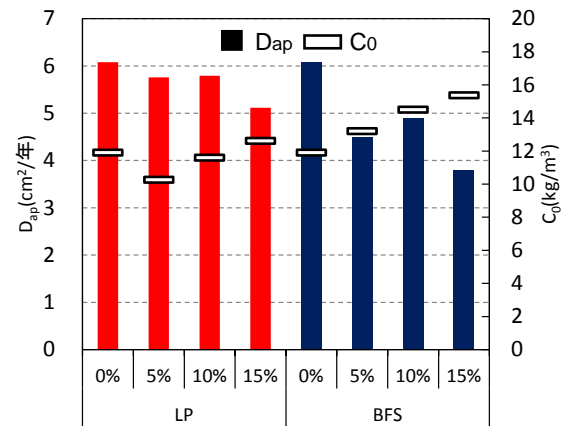


図-4 LP と BFS の塩分浸透抵抗性 (D_{ap} , C_0)

した。N55 シリーズでは、N に対する LP 置換率が 10% 以上で AFm は消失したが、Mc が増加する傾向となった。N35 シリーズでは他のセメントとは異なり、N に対する LP 置換率の増加に伴い AFm は減少するが、Mc は LP 置換率に関係なく同程度のピーク強度であり、BFS 置換率と LP 置換率の条件によって、AFm、Mc、Hc の生成傾向が異なると確認された。また、N35LP15 は塩分浸漬試験の結果から最も塩分浸透抵抗性に優れていたが、AFm、Mc のピーク強度は小さい傾向であった。

図-6 に示すように、28 日間標準養生後、材齢 91 日まで塩水養生を行った各種セメントペースト試験体を用い

て、水和物の変化について検討を行った。セメント種類によってピークの大きさは異なるが、標準養生期間 28 日時点では AFm, Mc, Hc のピークが確認された。しかし、標準養生後に塩水養生を行った場合には、AFm, Mc, Hc のピークが消失し、全ての水準においてフリーデル氏塩(F-salt)の生成が確認された。つまり、Mc, Hc も AFm と同様に塩化物イオンを固定⁶⁾すると考えられる。

N35LP15 は他の水準と比較して AFm, Mc, Hc の生成量が概ね少ない傾向であるが、塩分浸漬試験の結果から他のセメント種類と比較して塩分浸透抵抗性に優れていた。つまり、塩分浸透抵抗性はアルミネート系水和物の固定だけではなく、細孔径の微細化による拡散抑制⁷⁾や低 Ca/Si 比の C-S-H による塩化物イオンの吸着⁸⁾の影響も大きいと推察される。

3.2.3 空隙特性との関係

図-7 に 28 日間水中養生を行ったコンクリート供試体の細孔径分布及び平均細孔直径の測定結果を示す。N に対する LP 置換率の増加に伴い、N100~90 シリーズでは 50~100nm の空隙が増加し、N75~N35 シリーズでは 20~50nm の空隙が増加した。他の空隙には LP 添加による影響は確認されなかった。平均細孔直径に関しては、BFS 置換率の増加に伴い緻密化し、N に対する LP 置換率の増加に伴い粗大化する傾向であり、N35LP15 は N に対する LP 置換率が 0~10% の場合と比較して粗大化した。しかし、N35LP15 の塩分浸透抵抗性は優れており、空隙構造及び先述した水和物による固定だけではなく、C-S-H による吸着も塩分浸透抑制に対して重要な要因であると示唆された。

N に対して LP を置換する事で N 量が減少し、C-S-H の Ca/Si 比が低下すると予測され、塩化物イオンが C-S-H に吸着されたと推測される。つまり、塩分浸透抵抗性はこれらの要因の相互作用によって決定すると考えられる。また、それぞれの要因の抑制効果は BFS 置換率やその他の条件によって異なると考えられるため、塩分浸透抵抗性との関係性の評価は今後の課題である。

以上の結果より、N に対して LP を 15% まで置換して

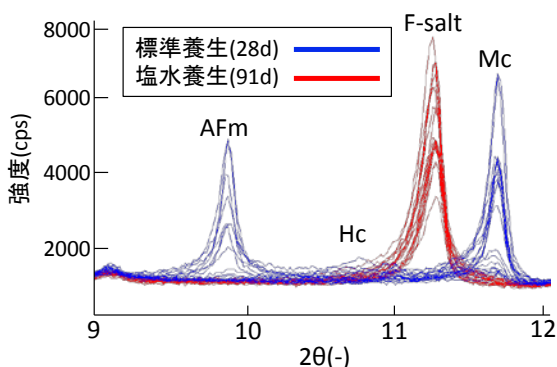


図-6 XRD チャート(ペーストで実施)

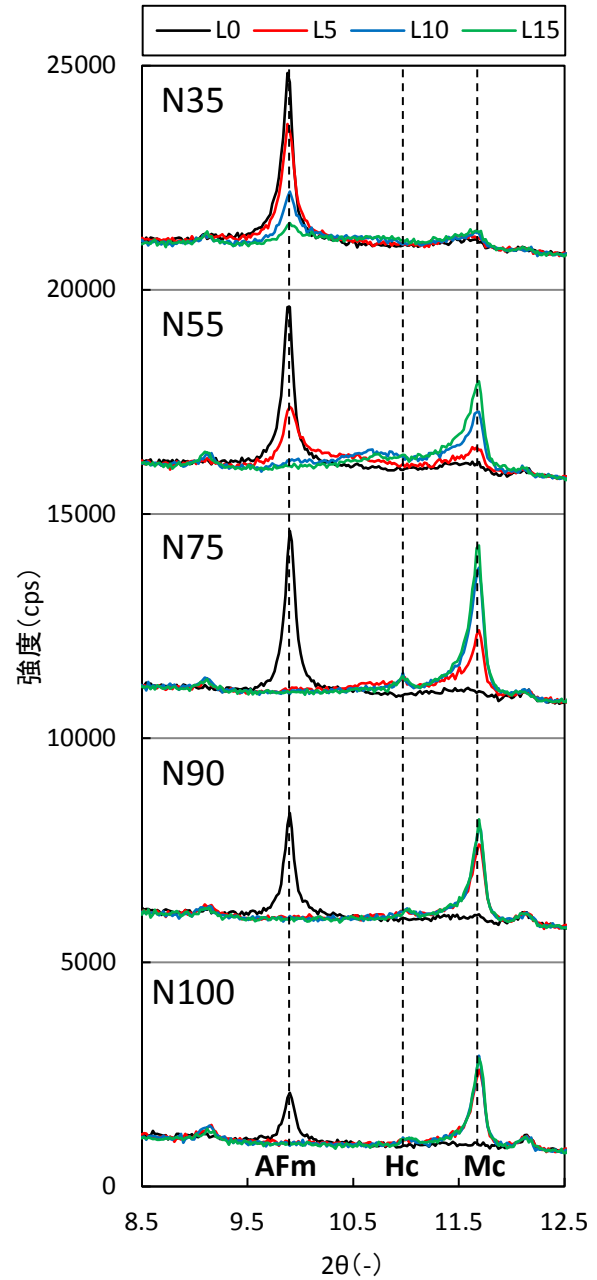


図-5 XRD チャート(水中養生 28 日, ペーストで実施)

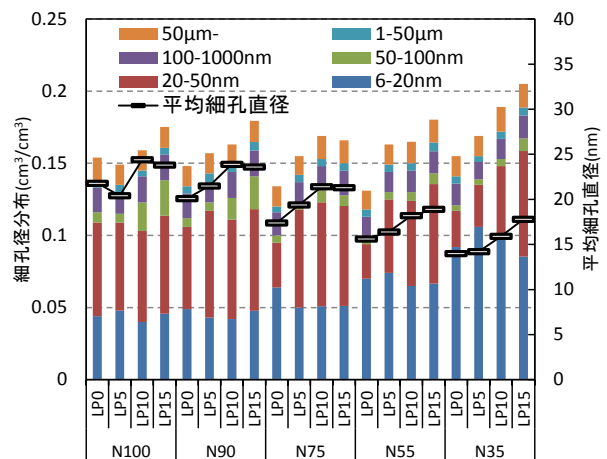


図-7 細孔径分布測定結果(水中養生 28 日)

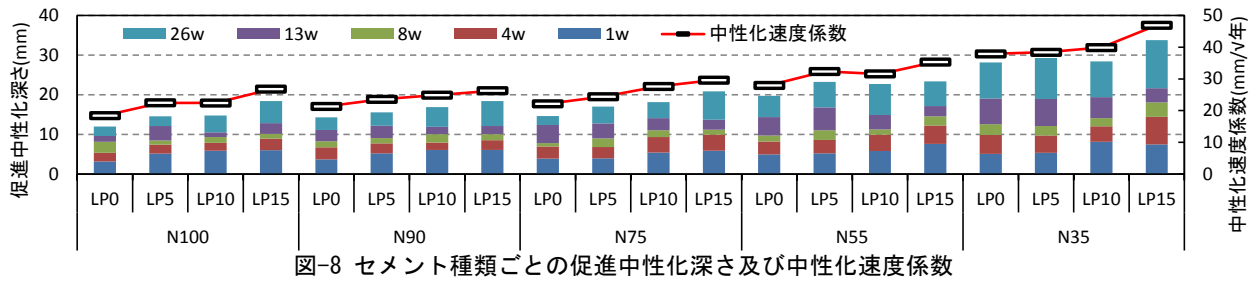


図-8 セメント種類ごとの促進中性化深さ及び中性化速度係数

も塩分浸透抵抗性は低下せず、セメント種類によって程度は異なるが、若干向上させる傾向であった。

3.3 促進中性化試験

図-8 に中性化深さと中性化速度係数の試験結果を示す。セメント種類に関わらず、N に対する LP 置換率の増加に伴い中性化の進行は大きくなる傾向であった。LP15 と LP0 の場合を比較すると、セメント種類によらず 26 週における中性化深さは 5mm 程度大きくなる傾向であり、中性化速度係数も LP15 は LP0 と比較して 10 程度増加した。LP10 は LP5 と比較して中性化抵抗性にあまり影響を与えなかったため、10%程度までであれば、配合条件などで対応できる範囲であると考えられる。

図-9 に N の少量成分として LP と BFS を 0~15%置換した場合における促進中性化深さの比較結果を示す。材齢 8 週までは BFS を用いた場合と比較して、LP を用いた場合の中性化深さが大きくなる傾向であった。しかし、13 週以降における LP 及び BFS の中性化深さの差が小さくなった。よって、26 週時点の中性化深さは混和材種類ではなく、混和材置換率が支配的であると考えられる。

図-10 に促進中性化材齢 26 週における中性化深さと、促進中性化試験と同様な前養生を行ったペースト供試体の材齢 56 日における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量の関係を示す。26 週における促進中性化深さと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量の決定係数は 0.845 程度であり、比較的高い相関性であった。つまり、中性化抵抗性は N 量による影響が支配的であると考えられ、BFS 置換率と N に対する LP 置換率の増加により N 量が減少し、中性化抵抗性が低下すると推察される。本研究結果では、混和材含有量の増加に伴い、促進中性化深さは大きくなったが、実環境下における中性化深さはセメント種類の差が小さいとの報告⁹⁾もあることから、実環境下と促進環境下において、 CO_2 濃度や水分の影響によって中性化の進行過程が異なると考えられる。

図-11 に BFS 置換率及び N に対する LP 置換率と 3 形態の CaCO_3 の積分強度比との関係を示す。回折ピーク(カルサイト：約 29.4° ，バテライト：約 24.9° ，アラゴナイト：約 26.2° ，コランダム：約 25.6°) から積分強度比を算出した。測定は材齢 4 週まで水中養生を行った後、4 週間恒温(20°C, R.H60%)で乾燥させ、促進中性化槽に 13 週間静置したペースト供試体を用いた。LP 置換率

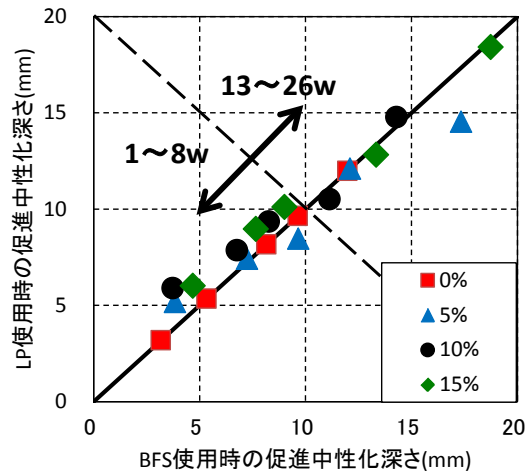


図-9 少量混合成分としての LP と BFS の比較 (中性化)

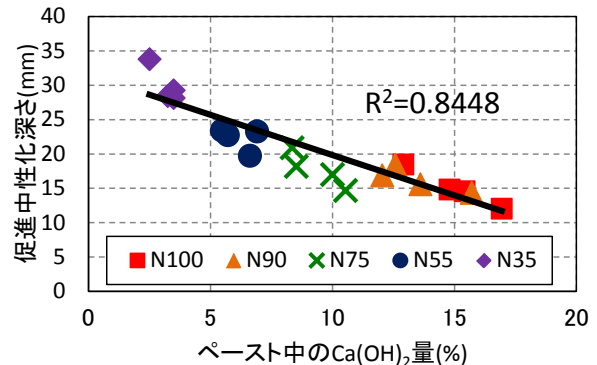


図-10 中性化深さと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量の関係

の増加に伴い、カルサイト量は増加しており、これは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化に加え、N に対して置換した LP の影響であると考えられる。BFS 置換率が増加することでカルサイトの生成量は減少しているが、高炉セメントは N と比較して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が少ないことと、N の内割で LP を置換しているため、BFS 置換率が高い場合では結合材中におけるカルサイトの絶対量が少ないためと考えられる。BFS 置換率の増加や LP 置換率の減少に伴いバテライトは増加する傾向であり、N100, N90 においてこの傾向が顕著であった。一方、アラゴナイトは LP 置換率の増加や BFS 置換率の減少に伴い増加する傾向であった。以上より、各配合条件においてカルサイト、バテライト、アラゴナイトの生成傾向は異なると考えられる。また、バテライトは高濃度の CO_2 環境下において、生成しやすい傾向にあるといった報告¹⁰⁾もあることから、実環境下及

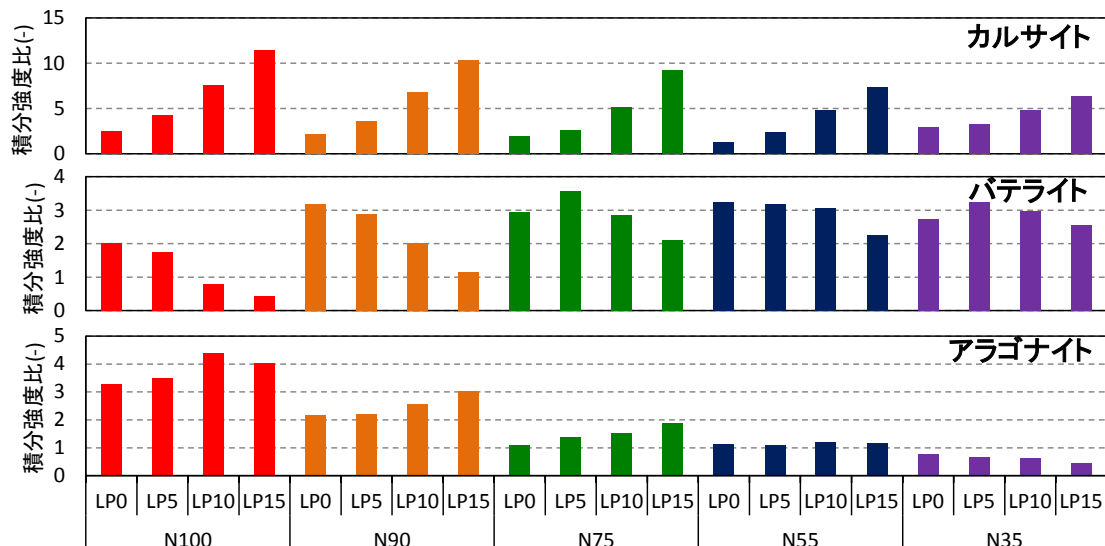


図-11 促進中性化養生を実施したペースト供試体の CaCO_3 の形態ごとの積分強度比と各混和材置換率の関係

び促進環境下において生成する CaCO_3 の形態と中性化の関係の調査は今後の検討課題である。

4. まとめ

N に対して LP を 0～15% 置換したセメントをベースとした各種セメントの物性を調査し、以下の知見を得た。

1. N100 の場合、LP 置換率の増加に伴い初期強度及び長期強度が減少した。高炉セメント(N90～N35)の場合、BFS 置換率によって、N に対する LP 置換率に最適値が存在した。
2. LP 置換率の増加によって、高炉セメントの塩分浸透抵抗性は空隙の粗大化や AFm が減少する影響で低下すると予測されたが、N に対する LP 置換率を 15% まで増加させても塩分浸透抵抗性は低下しなかった。Mc, Hc も AFm と同様に塩化物イオンを固定し F-salt に転移することに加えて、Ca/Si 比の低下によって C-S-H の吸着性能が向上したためと考えられる。
3. CO_2 濃度や LP, BFS 置換率ごとに、カルサイトやバテライト、アラゴナイトの生成傾向は異なると考えられるため、実環境下及び促進環境下において生成する CaCO_3 の形態と中性化の関係の調査は今後の検討課題である。
4. 少量混合成分として BFS 及び LP を 0～15% まで N に置換した場合、強度発現及び塩分浸透抑制に関しては BFS の方が効果的であった。中性化抵抗性に関しては BFS 及び LP の差は無かった。
5. 本研究の範囲内において、石灰石微粉末置換率をベースセメントである普通ポルトランドセメントに対して、10% 程度まで増加させても、各種高炉セメントの強度発現性及び耐久性を概ね保持できると確認できた。

参考文献

- 1) 西田豊一ほか：石灰石微粉末を利用した環境負荷低減型高炉セメントのコンクリートとしての諸物性，第 66 回セメント技術大会講演要旨，pp.282-283，2012
- 2) 佐川孝広ほか：高炉セメントの水和反応に及ぼす石灰石微粉末の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.93-98，2007
- 3) 星野清一ほか：X 線回折/リートベルト法によるセメントペーストの水和反応解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.41-46，2006
- 4) 田中秀和ほか：硬化コンクリートの塩化物イオン量に及ぼす切断方法等の影響，土木学会第 66 回年次学術講演会，V-308，pp.615-616，2011
- 5) 井元晴丈ほか：石灰石フィラーセメントの水和反応解析，セメント・コンクリート論文集，No.56，pp.42-49，2002
- 6) 平尾宙ほか：塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.855-860，2004
- 7) 石田哲也ほか：ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性，土木学会論文集 E，Vol.63，No.1，pp.14-26，2007
- 8) 菊地道生ほか：C-S-H の組成が塩化物イオン拡散性に及ぼす影響に関する基礎的検討，セメント・コンクリート論文集，No.63，pp.354-361，2009
- 9) 松田芳範ほか：実構造物調査に基づく中性化に与えるセメントおよび水分の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.629-634，2010
- 10) 豊村恵理ほか：異なる二酸化炭素濃度環境下における炭酸化メカニズムに関する一検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，pp.769-774，2013