

論文 高炉スラグ微粉末とクリンカ細骨材を用いたモルタルの基礎物性と耐酸性

大庭 大^{*1}・細田 暁^{*2}・江口政孝^{*3}・樋口隆行^{*4}

要旨: 高炉スラグ微粉末を用いたクリンカ細骨材モルタルの基礎物性と耐酸性を検討した。逸散水量と収縮ひずみの関係, EPMA 分析, MIP 測定から, 高炉スラグ微粉末がクリンカ細骨材モルタルの組織構造へ与える影響を分析し, 塩酸浸漬試験により耐酸性を評価した。その結果, クリンカ細骨材モルタルに高炉スラグ微粉末を用いると, C-S-H がより多く生成され, 緻密性と耐酸性に優れることが分かった。一方で, クリンカ細骨材を用いたモルタルに, マイクロクラックの発生が確認され, クリンカ細骨材が含有する遊離石灰の膨張反応が一因であるとの考察を行った。

キーワード: クリンカ細骨材, 高炉スラグ微粉末, 逸散水量, 収縮ひずみ, CaO/SiO₂ モル比, 耐酸性

1. はじめに

モルタル・コンクリート中の微細なひび割れ, 骨材周囲の遷移帯などの粗雑な部分は劣化因子の移動経路となる。凍害や化学的侵食等の厳しい環境条件下では, これらの欠陥がコンクリートの劣化を促進させ, コンクリートの耐久性を支配する要因になる場合もあると考えられる。筆者らは, これらの欠陥を抑制する手法として, セメントの中間生成物であるクリンカ細骨材の活用に着目し, モルタルの緻密化と微細ひび割れの治癒機能について報告した¹⁾。

既往の研究で, 筆者らが使用したクリンカ細骨材は, 吸水率が6%以上と大きく¹⁾, 細骨材の全量をクリンカ細骨材とした場合のモルタルのフレッシュ性状の管理に難があった。しかし, コンクリートにおける細骨材の部分置換はもちろんのこと, モルタル補修材としての活用方法等も考えられ, 全量置換したモルタルの基本特性を調べてきた。

クリンカ細骨材をモルタルに活用する場合, 酸劣化や溶脱が生じる環境においては, クリンカ細骨材を用いない場合に比して劣化抵抗性が低下する可能性がある。そこで, 本研究では, クリンカ細骨材を用いたモルタルに, さらに高炉スラグ微粉末を活用することで, 酸劣化や溶脱等への抵抗性を高めることを検討する。クリンカ細骨材や高炉スラグ微粉末を活用し, 環境負荷低減効果を高めつつ, モルタルの高機能化を図ろうとするものである。

本研究では, モルタル供試体に対して, 逸散水量と収縮ひずみの関係, EPMA分析, MIP測定による細孔分布, 質量濃度2%の希塩酸に浸漬することによる耐酸性の評価を行う。さらに, クリンカ細骨材を全量置換したモル

タルにおいて, 材齢経過後にマイクロクラックが発生することを確認したため, その原因分析を行う。

2. 使用材料とモルタルの配合

2.1 使用材料とクリンカ細骨材の粒径について

モルタルに使用した材料を表-1に示す。また, 図-1に使用した細骨材の粒度分布を示す。本研究では, クリンカ細骨材の粒径を6水準に分けた。0.15mm以下, 0.15~0.3mm, 0.3~0.6mm, 0.6~1.2mm, 1.2~2.5mm, 2.5~5.0mmのものを組み合わせて, 粒度分布が普通砂と同程度になるように調整した。本研究で用いるクリンカ細骨材は, セメント製造過程におけるクリンカを所定の粒径に破砕し, 粒度調整をして細骨材として使用したものである。表-3に各粒径の鉱物組成を示す。クリンカを所定の粒径に破砕する過程で, 鉱物組成が異なることも考えられたが0.15~0.3mmの粒径でC₂Sの割合が高いことを除いて, 大きく変わらないことを確認している。

表-1 使用材料

普通セメント (C)	密度:3.15g/cm ³
クリンカ細骨材 (S _{CL})	表乾密度: 2.73g/cm ³
	吸水率: 6.11%, F.M.=2.55
普通砂(山砂) (S _N)	表乾密度: 2.61g/cm ³
	吸水率: 1.84%, F.M.=2.57
高炉スラグ微粉末 (BFS)	密度: 2.88g/cm ³
	ブレン値: 5270cm ² /g
高性能 AE 減水剤 (SP)	ポリカルボン酸エーテル系

*1 横浜国立大学大学院 都市イノベーション学府 都市地域社会専攻 (学生会員)

*2 横浜国立大学大学院 都市イノベーション研究院 准教授 (正会員)

*3 電気化学工業(株) 青海工場 分析解析室

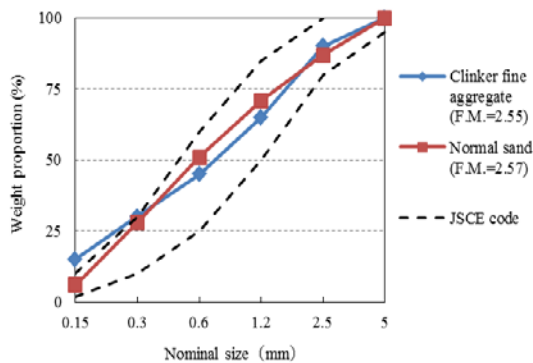
*4 電気化学工業(株) セメント・特混研究部 グループリーダー (正会員)

表－ 2 モルタルの配合

供試体名	W/C (W/B) (%)	S/C (S/B)	単位量 (kg/m ³)					SP (kg/m ³)
			W	C	BFS	S _{CL}	S _N	
CL	50	3.0	258.3	521.8	-	1565.7	-	2.6
CL-BFS			258.9	258.9	258.9	1553.4	-	0.52
N			254.2	508.4	-	-	1525.3	-
N-BFS			252.3	252.3	252.3	-	1513.8	-

表－ 3 クリンカ細骨材の鉱物組成

粒度 (mm)	～0.15	～0.30	～0.6	～1.2	～2.5	～5.0
C ₃ S (%)	59.4	52.0	58.2	60.0	60.5	60.9
C ₂ S (%)	26.7	33.1	24.3	23.1	23.0	23.8
C ₃ A (%)	7.6	7.9	8.7	9.0	7.0	8.4
C ₄ AF (%)	5.7	6.8	8.7	7.2	9.1	6.8



図－ 1 細骨材の粒度分布

2.2 実験に使用したモルタルの配合

表－2 にモルタルの配合を示す。水セメント比および水結合材比を 50% とし、骨材界面に遷移帯が生成されやすい条件とした。また、加藤らにより、細骨材の体積割合の増加に伴って遷移帯の細孔量と遷移帯厚さが増加することが知られており²⁾、S/C(S/B)=3.0 と高めに設定した。CL と CL-BFS においては、流動性確保のために高性能 AE 減水剤を使用した。

クリンカ細骨材は吸水させた状態で保管すると、練混ぜ前に水和反応が進行してしまう可能性がある。そこで本研究では、乾燥状態で保管し、練混ぜ直前に吸水率分(6.11%)の水を 90 秒間モルタルミキサーでかき混ぜ、表乾状態になると仮定して使用した。

3. 高炉スラグ微粉末がクリンカ細骨材モルタルの組織構造に与える影響

3.1 実験概要

表－2 の各配合のモルタルに対して、逸散水量と収縮ひずみの関係を計測した。さらに、EPMA 分析による反射電子像と元素マッピング、MIP 測定を行った。クリンカ細骨材が骨材周囲の遷移帯やマトリックスに

与える影響は既往の研究¹⁾により検討されている。本研究では、さらに高炉スラグ微粉末がクリンカ細骨材の界面性状やマトリックスへ与える影響を調べる。

3.2 逸散水量と収縮ひずみの計測の計測方法

(1) モルタルの作製と乾燥条件

40mm×40mm×160mm のモルタル供試体を打込み、材齢 7 日まで 20℃の室温で封緘養生、その後材齢 14 日まで 20℃の水中養生を行った。材齢 14 日以降、室温 20±1.5℃、湿度 60±5%RH の環境で乾燥させた。既往の研究¹⁾と同様に、乾燥中の供試体は、等間隔の 3 点を三角形の面木で支持し、供試体全面から乾燥するようにし、自重による曲げ変形を極力低減した。

(2) 逸散水量の計測方法

水中養生終了後に、モルタル供試体の各辺の寸法をノギスで計測し、供試体の初期体積を算出した。その後、後述する収縮ひずみ計測用のコンタクトチップを貼り付けた後、1/100g の精度の秤で質量を測定した。これを初期の質量とし、その後は所定の時期に、各配合とも 3 体の質量を計測して平均し、質量減少量を全て水分の逸散として、単位体積当たりの逸散水量を求めた。

(3) 収縮ひずみの計測方法

逸散水量を計測した同一のモルタル供試体の相対する 2 つの側面に基長 100mm として、JIS A 1129-2 を参照してコンタクトチップを貼り付けた。精度 1/1,000mm のコンタクトゲージを用いて、両面のチップ間の長さを 2 回以上測定してその平均値を求め、基調で除して収縮ひずみを求めた。各配合につき 3 体測定し、その平均値を用いている。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 逸散水量と収縮ひずみの関係

図－2 のグラフは逸散水量と収縮ひずみの計測結果である。図中の数字は乾燥開始後の時間(日)である。N に対して、CL は 91 日までの逸散水量が約 5 割程度、収縮ひずみが約 8 割程度まで減少し、N-BFS に対して、CL-BFS は逸散水量と収縮ひずみ共に約 5 割程度まで減少している。CL と CL-BFS おいて、計測 70 日前後で収縮ひずみが減少に転じているが、これについては

5章で詳しく考察する。

既往の研究¹⁾では、クリンカ細骨材は吸水率が約6%と高いにも関わらず、逸散水量が減少しているのは、骨材周囲の界面が水和反応により緻密化され、骨材内部に水分が閉じ込められたことによると考察しているが、本実験でも同様の傾向が見られている。高炉スラグ微粉末を含むCL-BFSとN-BFSで逸散水量が相対的に小さいのは、主として高炉スラグ微粉末が水和反応により多くの水分を消費することによると考えられる。

図-2のグラフの初期の勾配に着目すると、CLとCL-BFSは同程度であるが、CL-BFS、CL、N-BFS、Nの順に傾きが小さくなる。一般に、より小さな空隙から水分が逸散すると、毛細管においてより大きな表面張力が働き、収縮の駆動力が大きくなるとされている。従って、クリンカ細骨材を用いた場合には、遷移帯などの欠陥部の少ない緻密な組織構造になったものと推察される。

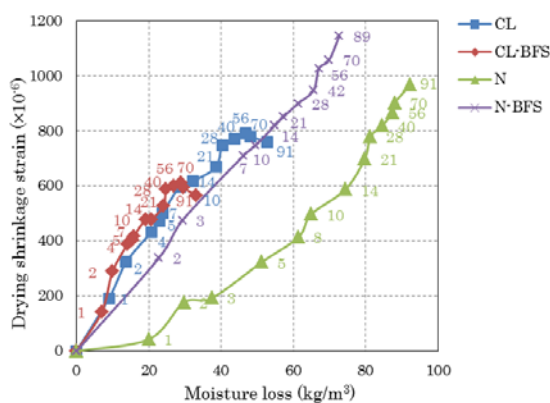


図-2 逸散水量と収縮ひずみの関係

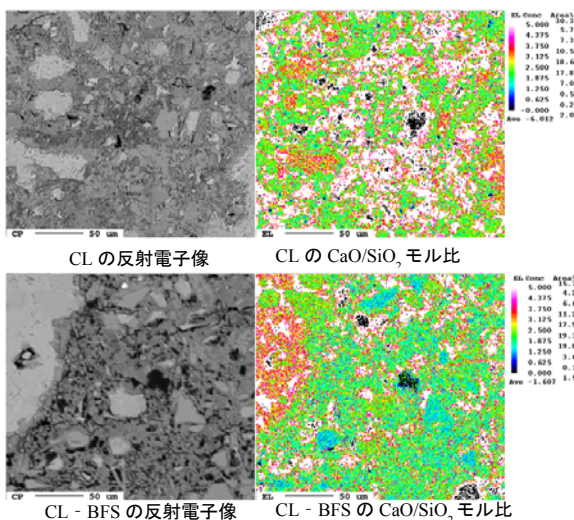


図-3 反射電子像とCaO/SiO₂モル比マッピング

高炉スラグ微粉末を用いたモルタルやコンクリートでは、細孔分布が小さい細孔径側へ移動し、収縮の駆

動力となる小さな細孔径が増加することで、収縮量が大きくなるという報告がされている³⁾。図-2のグラフにおいて、NとN-BFSでは、その傾向が見られるが、CLとCL-BFSについては、逆の傾向が見られた。

高炉スラグ微粉末の水和反応により、空隙中の自由水が減少して、材齢14日以降の収縮量が小さくなった可能性が考えられるが、詳細は今後の検討課題である。

3.3.2 EPMA分析

図-2の計測を行ったCLとCL-BFSに対して、主に高炉スラグ微粉末の使用による組織構造の違いを見るため、EPMA分析による反射電子像と元素マッピングを観察した。分析時の材齢は約6ヶ月である。

図-3は反射電子像とCaO/SiO₂モル比のマッピングである。反射電子像はグレースケールで表わされ、平均原子番号が大きい物質ほど明るく表示されている。CaO/SiO₂モル比は、CaOとSiO₂のそれぞれのモル濃度マップの比であり、CLとCL-BFSで生成されたC-S-Hの分布の違いを観察するために測定した。

反射電子像において、既往の研究¹⁾と同様に、クリンカ細骨材周囲の界面で緻密化された箇所や、クリンカ細骨材の内部が未水和で残存していることも観察されたが、CLとCL-BFSでクリンカ細骨材周囲の界面に大きな違いは認められなかった。反射電子像においてマイクロクラックが観察されたが、この原因については5章で考察する。

一方で、CaO/SiO₂モル比では違いが見られた。図-3において、濃度比5.0以上の白色部分がCH、濃度比1.25~2.50の緑色-水色の箇所がC-S-Hに相当すると考えられる。CL-BFSにおいて、濃度比1.25~2.50の箇所は未水和の高炉スラグである可能性もあるが、CLとCL-BFSの91日時点での圧縮強度はそれぞれ59.3MPa、67.7MPaを記録しており、ほとんどがC-S-Hに相当すると考えられる。

表-4 CaO/SiO₂モル比のマッピングの面積比率

供試体名	白色部分 (%)	緑色-水色部分 (%)
CL	30.3	24.8
CL-BFS	15.7	39.1

表-4にそれぞれの面積比率を記した。CL-BFSでより多く緑色-水色部分が観察され、CHがスラグの水和に消費され、C-S-Hに変質したと考えられる。C-S-Hは難溶性の緻密な水和生成物であるので、CL-BFSは酸劣化や溶脱等の化学抵抗性に優れると考えられる。ただし、クリンカ細骨材内部や未水和セメントも緑色

—水色に表示される部分もあることに留意する必要がある。

3.3.3 MIP 測定

図-2 の計測を行った供試体に対して、細孔分布を測定するため、MIP 測定を用いて計測を行った。測定時の材齢は約 6 ヶ月であった。

図-4 は計測結果である。3.3.1 で細孔分布は CL-BFS, CL, N-BFS, N の順に小さい細孔径側に分布していると考察したが、MIP 測定からは異なる結果が得られた。CL と CL-BFS で、10 μ m 前後の細孔径が多く計測されている。これは、マイクロクラックであると考えられる。図-2 で CL と CL-BFS の収縮ひずみが計測 70 日前後で減少に転じていることや、図-5 の CL の反射電子像においてマイクロクラック（図中丸印）が観察されていることも、MIP 測定の結果を支持している。図中の S_{CL} はクリンカ細骨材である。マイクロクラックが発生する原因については、5 章で考察する。

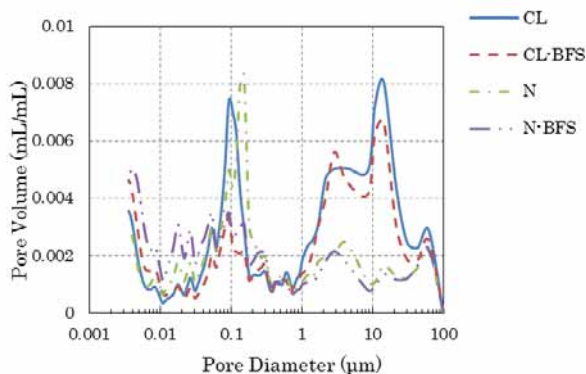


図-4 MIP 測定による各配合の細孔分布

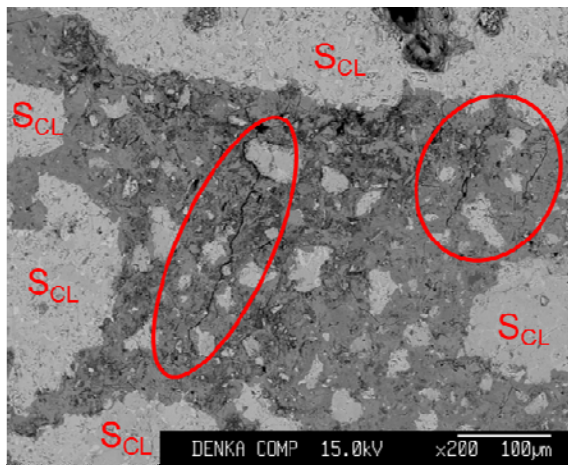


図-5 CL で観察されるマイクロクラック

4. 塩酸浸漬試験による耐酸性の評価

4.1 実験概要

表-2 の各配合で 40mm×40mm×160mm のモルタル供試体を作製し、打込みから 24 時間後に脱型し、材齢 28 日まで 20°C で水中養生を行った。その後、希塩酸に浸漬することで、酸に対する抵抗性を評価した。

評価の項目は外観、質量減少量、侵食深さであり、浸漬期間 2, 4, 8 週間後に計測した。JSTM C 7401 を参照⁴⁾して、質量濃度 2% に希釈し、供試体体積より十分に多い溶液に、CL と CL-BFS, N と N-BFS をそれぞれ対にして、二つの別の容器で浸漬した。希塩酸は浸漬開始 2 週間後と 4 週間後に交換している。浸漬終了後は、24 時間以上 40°C で炉乾燥を行い、ワイヤブラシで劣化部分を除去した。侵食深さは、打込み面を上面としたときの側面の幅を 3 か所以上計測し、元の寸法との差を 2 で除したものを侵食深さとし、その平均値を用いている。なお、各配合、各浸漬期間とも供試体は 1 体のみである。

4.2 実験結果と考察

写真-1 は浸漬終了後にワイヤブラシで、劣化した白色部分を除去した写真であり、左から 2 週間、4 週間、8 週間浸漬したものである。供試体表面の茶色部分は Fe, Al, Mg の濃縮部であると考えられる。

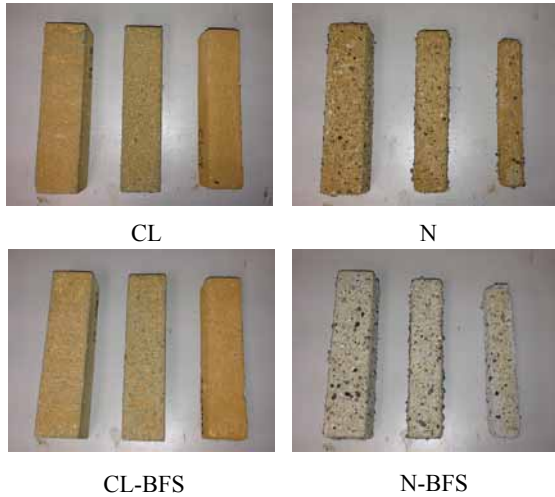
上田ら⁵⁾の研究では、コンクリートを酸に浸漬すると、表面の酸の侵食を受けやすい部分は、石膏やシリカゲルの生成により、強度が極端に低い白色劣化部分に変質するとしている。また、供試体内部は強アルカリであるので、酸に浸漬すると、供試体表面から内部まで pH の勾配が生じる。pH が約 1~2 で Fe, 約 2.5~3.5 で Al, 約 8~9 で Mg が安定して存在するので、白色劣化部分と内部の非劣化部分の界面に茶色の濃縮部分が生じる。本実験においても、表面から数 mm がワイヤブラシで除去した白色劣化部分、その内側に茶色の濃縮部分が見られた。

表-5 は塩酸浸漬による質量変化(Δm)と侵食深さ(ΔD)である。当初、CL は Ca 分が多いので、劣化を著しく受ける可能性があるかと予想していたが、N および N-BFS に比して、CL および CL-BFS とともに非常に小さい値を示した。これは、CL と CL-BFS の組織構造が緻密であることから、希塩酸が供試体内部まで侵食することに時間を要したためと考えられる。

さらに、CL-BFS では酸劣化の程度が CL よりも減少している。これは、高炉スラグ微粉末の水和反応により、図-3 で考察したように C-S-H がより多く生成されたことによると考えられる。

表－ 5 希塩酸に浸漬終了後の質量減少量と侵食深さ

浸漬期間 (week)	CL		CL-BFS		N		N-BFS	
	Δm (g)	ΔD (mm)	Δm (g)	ΔD (mm)	Δm (g)	ΔD (mm)	Δm (g)	ΔD (mm)
2	47.6	0.60	42.1	0.56	137.5	2.07	144.5	2.40
4	108.3	1.67	98.6	1.51	299.3	5.60	294.3	5.51
8	204.2	3.34	195.1	2.96	456.7	9.92	417.2	8.71



写真－ 1 浸漬後に白色劣化部分を除去した写真

このような材料を例えば水路等の断面修復材として活用する場合には、溶脱抵抗性を高めることも重要である。溶脱はコンクリート中の Ca 分が溶出される現象であり、本実験は塩酸に浸漬することでまず Ca 分が溶出される点で、溶脱の促進を模擬している。実験結果から、CL と CL-BFS は高い溶脱抵抗性を持つ可能性があると考えられる。

5. 材齢 1 年におけるクリンカ細骨材モルタルの性状

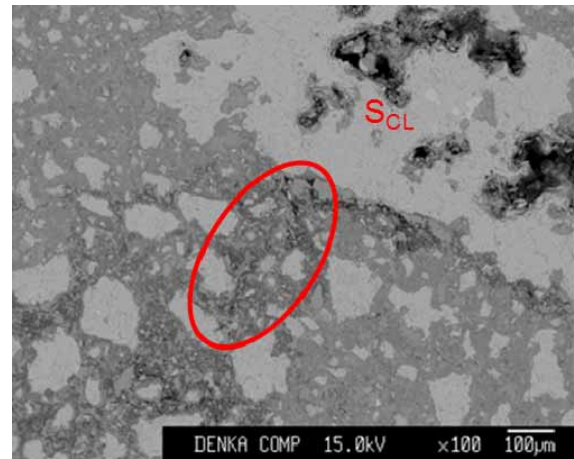
5.1 材齢 1 年における反射電子像

図－6 は材齢 1 年時点でのクリンカ細骨材モルタルである。表－2 の CL とは、使用材料の製造年月こそ違うが、同じ工場で製造されたクリンカ細骨材を使用しており、同じ配合条件である。

図中の S_{CL} はクリンカ細骨材である。図－6 から観察される通り、クリンカ細骨材の内部のほとんどは未水和で残存している。さらに、クリンカ細骨材が保持していた水分が、内部で水和反応を起こしている様子が観察されているが、それでも未水和部分が多いことが分かる。

このことから、水セメント比が 50% のクリンカ細骨材モルタルは、1 年程度材齢が経過しても、十分に水和反応のポテンシャルを保持し、新たに水が作用すれば、マイクロクラックを閉塞させるなどの治癒効果を期待できると考えられる。

図－6 の丸印はマイクロクラックが水和反応により閉塞した跡と考えられる。この供試体は材齢 1 年で分析する前に一度飽水させているため、治癒が生じたものと考えている。既往の研究¹⁾では、若材齢時のクリンカ細骨材モルタルの自己治癒性能について報じたが、材齢が経過した場合の自己治癒性能については今後も検討を続ける予定である。



図－ 6 材齢 1 年の CL の反射電子像

5.2 マイクロクラックとクリンカ細骨材中の遊離石灰

図－2 において CL と CL-BFS の収縮ひずみが減少に転じたことと、図－4 において 10 μ m 前後の細孔径が計測されたことについては、マイクロクラックが発生したことが原因と考えている。図－5 では、実際にクリンカ細骨材周囲に放射状のマイクロクラックを確認した。放射状のマイクロクラックは、クリンカ細骨材がマトリックスの収縮変形の拘束体となったことによると考えている。また、クリンカ細骨材中に含有される遊離石灰 (以下、f-CaO) の膨張反応も原因の一つと考えられ、本研究で用いたクリンカ細骨材に含まれる f-CaO 量の分析を、JCAS I-01-1997「遊離酸化カルシウムの定量方法」に準じて、各粒径毎に行った。表－6 は計測結果である。表－3 の鉱物組成や粒度との関係は認められなかったが、平均すると約 1.51% 含まれていた。ただし、表中の*印の粒度のものについては、本研究で用いていない同じ製造方法のクリンカ細骨材が少量混入している。

表－6 に、モルタルに含まれる f-CaO 量を示した。

f-CaO は現在市販されている低添加型の膨張材にも50%程度含まれ、一般的なコンクリートの配合である単位セメント質量 (300kg/m³) に対して膨張材を6.7%添加すると適切な膨張性能を得られる。表-2のNに対して、この添加率で使用した場合を想定すると、膨張材から供給される f-CaO 量は16.8kg/m³程度になる。

これに対し、CL および CL-BFS ではそれぞれ22.79 kg/m³, 22.61 kg/m³ となり、膨張材による標準的な添加量より f-CaO の含有量が多いことが分かった。

膨張材の量を一定にした場合、膨張材の最大粒径が大きくなるほど、モルタルの圧縮強度が低下することが過去の研究で報告されている⁶⁾。

本実験で使用したクリンカ細骨材は最大粒径5mmであり、一般的な膨張材の最大粒径である約100μmと比較して、約50倍の粒径である。粒径の大きなクリンカ細骨材の膨張作用が、マイクロクラックの原因の一つである可能性がある。

表-6 各粒径のクリンカ細骨材とモルタルに含有される f-CaO 量

粒度	f-CaO (%)	CL 中の f-CaO 量 (kg/m ³)	CL-BFS 中の f-CaO 量 (kg/m ³)
-0.15mm	1.41	3.31	3.29
0.15-0.3mm	2.05	4.81	4.78
0.3-0.6mm [*]	1.58	3.71	3.68
0.6-1.2mm	1.6	5.01	4.97
1.2-2.5mm	0.93	3.64	3.61
2.5-5mm [*]	1.47	2.30	2.28
計	-	22.79	22.61

※印：本実験で用いていないクリンカ細骨材が少量混入している

クリンカ細骨材をモルタルやコンクリートで活用していく際には、本研究で見られたマイクロクラックを極力抑制する必要がある。その方策として、使用するクリンカ細骨材の粒径を小さくすることや、f-CaO 量を製造段階から制御することが考えられる。

6. まとめ

- 1) 材齢14日からの逸散水量と収縮ひずみの関係から、クリンカ細骨材モルタルは普通細骨材モルタルより緻密な組織を形成していることが分かり、さらに高炉スラグ微粉末を用いると、高炉スラグ

の水和反応により、逸散水量と収縮ひずみが小さくなることが分かった。

- 2) クリンカ細骨材モルタルに高炉スラグ微粉末を用いた場合に、C-S-H がより多く生成されることを CaO/SiO₂ モル比のマッピングで示した。
- 3) クリンカ細骨材モルタルは普通細骨材モルタルに比べて、質量濃度2%の希塩酸に浸漬した場合の耐酸性に優れていた。さらに、高炉スラグ微粉末を用いると、耐酸性が向上した。
- 4) 材齢1年程度経過したクリンカ細骨材モルタルにおいて、未水和のクリンカ細骨材が確認された。
- 5) クリンカ細骨材を全量置換したモルタルにおいて、マイクロクラックが発生したことを確認した。クリンカ細骨材が含有する f-CaO の膨張反応が一因と推察される。

謝辞：本研究の一部は、総合科学技術会議の SIP(戦略的イノベーション創造プログラム「基幹的農業水利施設の戦略的なアセットマネジメント技術の開発」(管理法人 JST)によって実施されました。また、電気化学工業(株)の田原和司氏および庄司慎氏にもご助力頂きました。ここに深謝いたします。

参考文献

- 1) 細田暁, 渡辺優樹, 樋口隆行, 盛岡実: クリンカ細骨材によるモルタルの緻密化と自己治癒性能, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, pp.187-194.2013
- 2) 加藤佳孝, 魚本健人: 細骨材の量と比表面積が遷移帯形成に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.2, pp.775-780, 1998
- 3) 李長江, 依田彰彦, 横室隆: 高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの細孔構造と乾燥収縮, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.2, pp.187-192, 1998
- 4) 財団法人建材試験センター: JSTM C 7401 溶液浸せきによるコンクリートの耐薬品性試験方法, 1999.5.28 改正
- 5) 上田洋, 高田潤, 立松英信: 酸の影響を受けたセメントペーストの劣化メカニズム, コンクリート工学年次論文報告集 vol.18, pp.879-884, 1996
- 6) 盛岡実, 串橋和人, 坂井悦郎, 大門正機: 遊離石灰-アウイシー無水セッコウ系膨張材の膨張特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.19, No.1, 1997