

高炉スラグ微粉末を活用した次世代の環境負荷低減型建設材料の開発

九州大学大学院 工学研究院 社会基盤部門 助教 福永 隆之

1. はじめに

建設業界では地球温暖化への対策として、CO₂排出量が顕著であるセメントの一部または大部分を産業副産物である混和材に置換することで低炭素化を目指している。代表的な混和材として高炉スラグ微粉末（以下、BFS）が挙げられる。これまでにBFSは多数の研究が実施されている。BFSは、セメント中のアルカリ成分を有するセメント水和物によって反応し、優れた耐久性を持つことが明らかとなっている。しかし、初期強度が低いことが知られている。これは、BFSの反応開始はセメント水和物が生成した後に始まるためである。そのため、BFSを大量に使用した構造物は、初期強度が得られず実用化することが難しい現状がある。そこでBFSの反応を促進させ初期強度を改善することで、BFSの更なる普及につながると考えられる。BFSの反応を促進する方法として、アルカリ刺激剤などを添加し、セメント中のアルカリ成分を高める方法がある。しかし、別途費用がかかるため、経済的ではなく他の解決方法が望まれる。

一方、開発途上国では爆発的な人口増加、工業化および生活の質の向上により水の消費が急増している。そのため、2050年には50億以上の人々が1年に1ヶ月以上水不足の状態になると予測されている¹⁾。このような将来的な水不足時代を勘案すると、種々の分野において淡水の確保を検討しなければならない。コンクリート分野では、近年水資源不足の問題を改善するために、海水を練混ぜ水としたコンクリートに関する研究が行われている。審良ら²⁾は練混ぜ水に海水を用いたコンクリートの干満帯における長期耐久性を評価した。その結果、暴露26年のコンクリートの強度は材齢初期と同程度またはそれ以上の状態を保持している。また、鉄筋の腐食は、海水コンクリートと水道水コンクリートに比べて大きな差はない。竹田ら³⁾は海水を練混ぜ水として使用することで、コンクリートの初期強度が増加することを示している。しかし、塩素の影響で鉄筋の腐食が懸念されるために、鉄筋コンクリートを使用する場合は対策が必要であることを報告している。その上で、西田ら⁴⁾は高炉スラグと併用することで鉄筋の腐食を抑えることを報告している。しかしながら、以上の海水練りコンクリートについての研究にはBFS高含有コンクリートと海水の併用に関する検討は少ない。

上述したように海水を使用することにより、BFSを高含有したコンクリートの初期強度を促進する可能性がある。しかし、水和反応の機構およびコンクリートの耐久性はまだまだ明らかでない。

そこで本研究では、BFSを大量に混和したコンクリートと海水を組合せた、環境負荷が小さい建設材料の開発を目的とし、BFSと海水を組合せた供試体を作製し、強度性状、反応メカニズムおよび耐久性を明らかにし、建設材料として活用可能か検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

本研究では，セメントペースト，モルタルおよびコンクリートの三種類を作製した．表－1 に使用材料を示す．結合材として，普通ポルトランドセメント単味（N）とその質量の70%を BFS で置換したもの（以下，N70）とした．BFS は高炉スラグ微粉末 4000(石膏添加品)を利用した．細骨材はモルタル供試体にはセメント強さ試験用標準砂を，コンクリート供試体には除塩した海砂を使用した．粗骨材は碎石 2005 を利用した．練混ぜ水は水道水(W)および海水(SW)とした．海水の採水地は糸島市である．モルタル供試体は JIS R 5201 に準拠して水結合材比 $W/B=0.5$ ，標準砂と結合材比 $S/B=3$ として作製した．打設 24 時間後に脱型して養生した．海水練り供試体は 20℃封かん養生を施した．一方，水道水練りは標準水中養生とした．セメントペースト供試体の水セメント比，BFS 置換率および養生条件はモルタル供試体と同一である．コンクリートの配合を表－2 に示す．細骨材と全骨材の比 s/a は 42.9%として，水道水練りの N70(W)，海水練りの N70(SW)を作製した．混和剤は AE 減水剤および AE 剤を使用した．添加量はスランプ 10cm，空気量 3.0%となるように調整した．

表－1 使用材料

材料区分	材料名	備考
セメント	OPC：普通ポルトランドセメント	密度 3.16g/cm ³ ，比表面積 3340cm ² /g
混和材	BFS：高炉スラグ微粉末 4000	密度 2.91g/cm ³ ，比表面積 3960cm ² /g 石膏添加品
細骨材	S：標準砂	絶乾密度 2.64g/cm ³ ，吸水率 0.42% JIS R 5201 で指定された細骨材
	SS：海砂(除塩)	表乾密度 2.53g/cm ³ ，吸水率 1.37%
粗骨材	G：碎石 2005	表乾密度 2.87g/cm ³ ，吸水率 0.68%
水	FW：水道水	
	SW:海水	採水地：糸島市
混和剤	AE 減水剤	標準形（I種）
	AE 剤	標準形（I種）

表-2 コンクリートの配合

配合名	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m³)						スランプ (cm)	空気量 (%)
			W		B		SS	G		
			FW	SW	OPC	BFS				
N70(FW)	50	42.9	170	-	102	238	728	1100	12.0	3.4
N70(SW)			-	170	102	238	728	1100	8.5	2.0

2.2 試験項目

(1) フロー試験および圧縮強度試験

モルタル供試体は JIS R 5201 に準拠してフロー試験と圧縮試験を実施した。圧縮強度の測定材齢は 3 日, 7 日, 28 日, 56 日, 91 日および 168 日である。コンクリートの圧縮強度は JIS A 1108 に準拠して材齢 7 日, 28 日で実施した。

(2) 細孔径分布

細孔径分布の測定は、水銀圧入式ポロシメーターを使用した。材齢に達したモルタル供試体を約 5.0mm の立方体片に切り出し、試料とした。切り出した試料をアセトンで水和停止させた後、真空凍結乾燥機を用いて 2 日間乾燥させた。測定材齢は 3 日および 8 日とした。

(3) XRD 分析

セメントペースト供試体の反応生成物の経時変化を粉末 X 線回折法（以下、XRD）により測定した。試料はアセトンによる水和停止を実施したのち、150 μ m 以下に微粉砕した。生成物同定のため、粉砕した試料に対して、内部標準試料として MgO を内割りで 10% 置換した。測定材齢は 3 日とした。

(4) BFS 反応率

高島らの提案した選択溶解法⁵⁾を用いて BFS の反応率を算出した。この方法はサリチル酸アセトンメタノール溶液を用い、未反応スラグを定量することで BFS 反応率を算出した。式(1)で高炉スラグの反応率を算出した。OPC の不溶残分は文献⁶⁾より不溶残分率を 21.1%として補正を行った。また、BFS と EC の不溶残分率を測定し、95%と 18.2%とした。

$$\alpha(t) = 100 - \frac{x(t) \cdot (100 - Ig'(t)) - mk_1 k_2 (100 - Ig(t))}{mk_3 k_4 (100 - Ig(t))} \times 100 \quad (1)$$

ここに

$\alpha(t)$: 高炉スラグ微粉末の反応率

t : 水和時間(日)

$x(t)$: 不溶残分量(mg)

m : 試料量(mg)

$I_g(t)$: 水和試料の $ig.loss(\%)$

$I_g'(t)$: 不溶残分の $ig.loss(\%)$

k_1 : 無水物換算した OPC/EC の含有率(%)

k_2 : OPC/EC のみの不溶残分率(%)

k_3 : 無水物換算した高炉スラグの含有率(%)

k_4 : 高炉スラグのみの不溶残分率(%)

(5) 非定常電気泳動試験

本研究はコンクリート供試体に対して非定常方法で電気泳動試験⁷⁾を実施した。非定常方法は定常方法より実験期間が短期になる方法である。所定時間通電した供試体を割裂し、割裂面に硝酸銀溶液を噴霧し、呈色部分を塩分浸透深さとして測定を行い、この測定値と時間の関係から塩化物イオン拡散係数を求める方法である。拡散係数は通電時間と塩分浸透深さの関係から移動速度 k を求め、式(2)により算出した。印加電圧は 30V、溶液は 0.5mol/L の NaCl 水溶液および 0.3mol/L の NaOH 水溶液を使用した。材齢 28 日に試験を実施し、通電時間は 6 時間、24 時間および 48 時間とした。

$$D = k \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \frac{L}{\Delta \varphi} \quad (2)$$

ここに D : 塩化物イオン拡散係数 (cm²/year)

k : 通電時間と塩化物イオン浸透深さの関係より求まる移動速度

R : 気体定数 (8.31 J/ (mol・K))

F : ファラデー定数 (96,500 C/mol)

T : 絶対温度 (K)

L : 試験体厚さ (mm)

z : 価数

$\Delta \varphi$: 試験体に印加された電圧 (V)

3. 実験結果および考察

3.1 モルタルフロー試験

モルタルフロー試験の結果を図-1に示す。図より、ECのフロー値はOPCのフロー値より低い。これは、ECの比表面積がOPCより高いため、セメントペーストの粘性が増加し、流動性が小さくなったと考えられる。同一セメントの場合、BFSの置換がフレッシュ性状に与える影響は小さい。一方、練混ぜ水に海水を用いた配合のフロー値は、水道水練りのフロー値と比較して低下する傾向がある。これは、海水の密度が水道水の密度より大きい、モルタル供試体の単位体積当たりには占める練混ぜ水の量は海水練りの方が小さいため、フロー値が低下したと推察される。

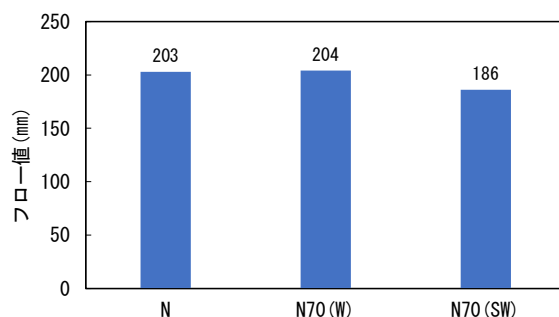


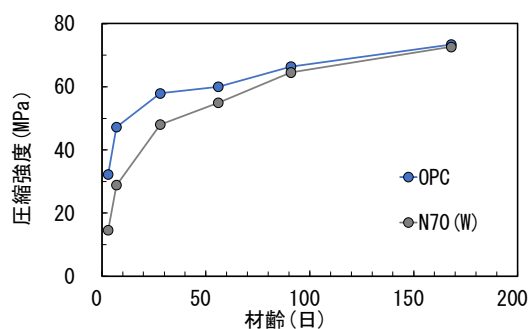
図-1 フロー試験結果

3.2 モルタル圧縮強度

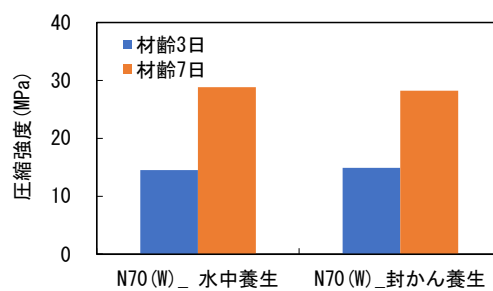
図-2に水道水練り供試体の圧縮強度を示す。図より、材齢初期の高炉スラグを大量に混和した供試体の圧縮強度は未混和の圧縮強度よりも低いことを確認した。これは、OPCの水和が進行したのち、BFSの反応が進むためである。これは、既往の研究と一致する。

本研究において海水練り供試体と水道水練り供試体の養生条件が異なるため、初期の強度に影響を与える可能性がある。そこで、養生条件を変更して圧縮試験を実施し、養生条件が初期強度に与える影響を検討した。図-3に水道水練りおよび海水練り供試体材齢初期の圧縮強度を示す。図より、封かん養生をした供試体の初期強度は水中養生の供試体の初期強度とほぼ一致した。そのため、材齢3日および7日において、養生条件の違いが強度へ与える影響は少ないと判断した。

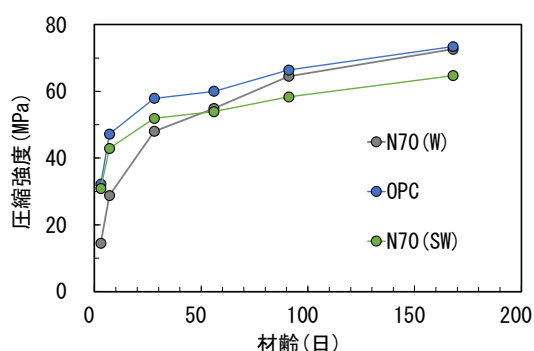
図-4に海水練り供試体の圧縮試験の結果を示す。図より、練混ぜ水に海水を利用した場合、モルタルの初期強度は顕著に高くなっている。OPCとN70(SW)を比較すると、材齢3日において強度はほぼ一致したが、3日以降にOPCの強度の伸びはN70(SW)より大きくなった。そのため、エコセメントと海水を併用することにより、初期強度をさらに増進できると考えられる。



図－2 水道水練り供試体の圧縮強度



図－3 養生条件による強度の比較



図－4 圧縮強度

3.3 細孔構造

図－5 に各供試体の累積細孔量を示す。海水練りと水道水練りを比較すると、材齢によらず海水練りの総空隙量は水道水練りより低い。また、材齢が経過するに伴い、総細孔量は、小さくなる。特に水道水練り供試体は、総空隙量の減少率が海水練り供試体の減少率よりも小さい。

図－6 に各供試体の細孔径分布を示す。材齢 3 日における水道水練り供試体は海水練りと比較すると、空隙径 100nm 以上の細孔量が多く、海水練りにより組織が緻密化したと考えられる。材齢 8 日における水道水練り供試体の 100nm から 1000nm の細孔量は減少する一方、10nm から 100nm の細孔量が増加した。これは、水和の進行に伴い、100nm から 1000nm の細孔量が埋まることにより、10nm から 100nm の細孔量が増加したと考えられる。材齢 3 日から材齢 8 日まで、水道水練りの細孔構造の変化が大きいのに対して、海水練りの方が小さい。

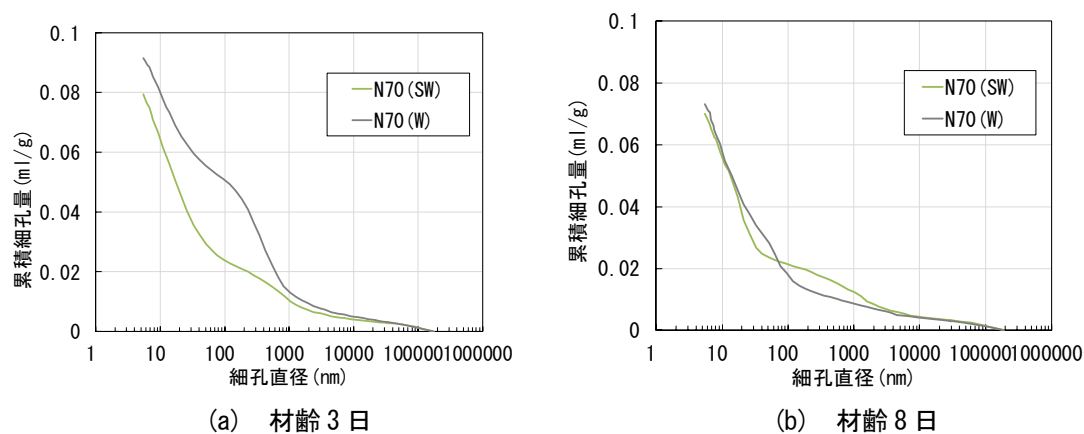


図-5 累積細孔量

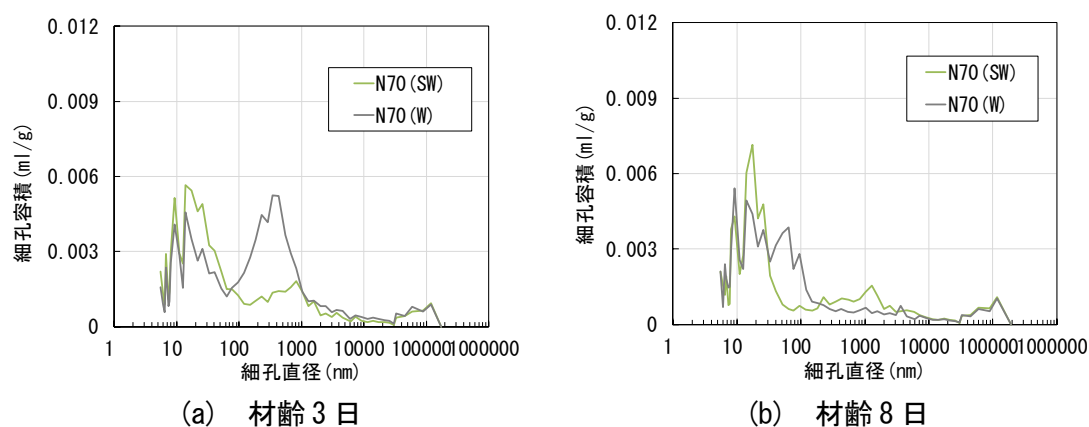


図-6 細孔径分布

一般的に、空隙径が $50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ の総細孔量がコンクリートの強度に影響を及ぼすと言われている⁸⁾。そこで、得られた実験データからこの範囲内の総細孔量を整理した。図-7に各配合の空隙径が $50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ の総細孔量を示す。図より材齢によらず N70(W)の空隙径 $50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ の細孔量は N70(SW)より多い。これより、N70(W)の初期強度は N70(SW)より低い結果となったと推察される。

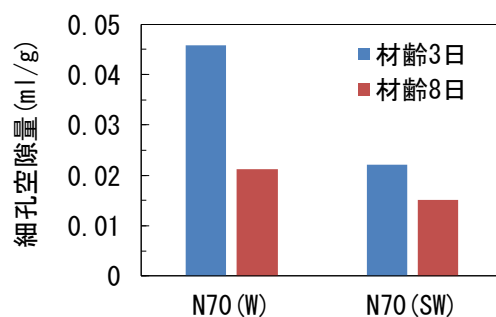
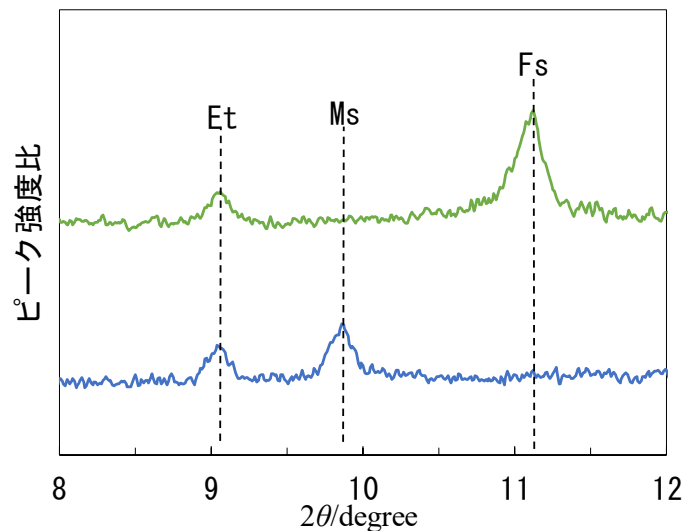
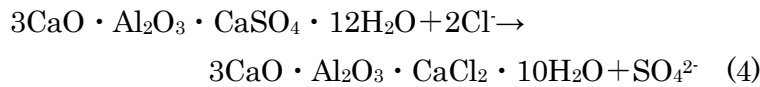
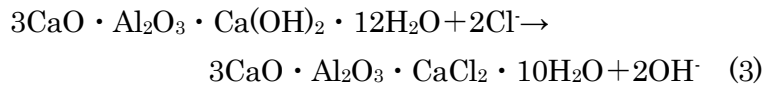


図-7 空隙径 $50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ の細孔空隙量

3.4 水和生成物

図－8 に材齢 3 日の供試体の XRD パターンを示す．なお，XRD パターンに C_3S のピークは検知されなかったため，本研究では全て反応したと推察した．図中の Et はエトリンガイト($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)，Ms はモノサルフェート($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$)，Fs はフリーデル氏塩($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$)である．図より，水道水練りの供試体はモノサルフェートが生成した．これは，既往の研究と一致する⁹⁾．一方，海水練りの供試体はフリーデル氏塩が生成された．これは，液相中の Cl^- 濃度が高いため，C3A 由来である $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ およびモノサルフェートが Cl^- と反応したと考えられる(式(3)，(4))．モノサルフェートの反応によって SO_4^{2-} が放出され，細孔溶液中の SO_4^{2-} 濃度が高くなり，エトリンガイトが生成したと推察される．エトリンガイトは針状結晶で，細孔空隙に充填することが報告されている¹⁰⁾．空隙径の緻密化と生成した水和物の関係から，本研究においても同様な現象が起きたと考える．これより，海水を利用した供試体の材齢初期の強度発現が大きくなったと推察した．



図－8 XRD パターン(材齢 8 日)

3.5 BFS 反応率

図-9 に材齢 3 日における BFS の反応率を示す．図より練混ぜ水が海水の場合，BFS の反応率は水道水練りより向上する結果になった．これは， C_3S および C_2S 由来の $Ca(OH)_2$ が C_3A と反応して，アルミネート水和物である $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ を生成した．その後，式 (3) のような反応により OH^- が放出され，細孔溶液中の OH^- 濃度が高くなった．これより細孔溶液中の pH が上昇し，BFS の反応を促進したと考えられる．

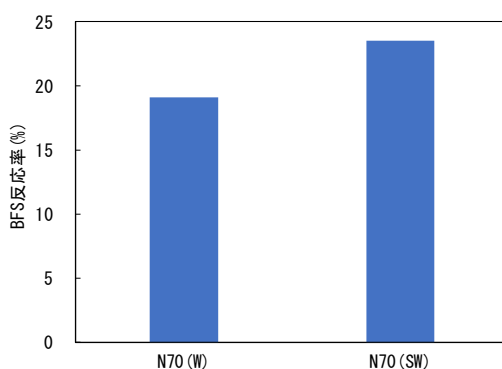


図-9 BFS 反応率

3.6 コンクリート圧縮強度

図-10 にコンクリートの圧縮強度を示す．水道水練りの供試体に比べて，海水練りの供試体の 7 日強度は顕著に促進されて，7 日から 28 日まで強度の伸びが小さい．そのため，海水を併用して，BFS 高含有コンクリートの初期強度を改善できると考えられる．

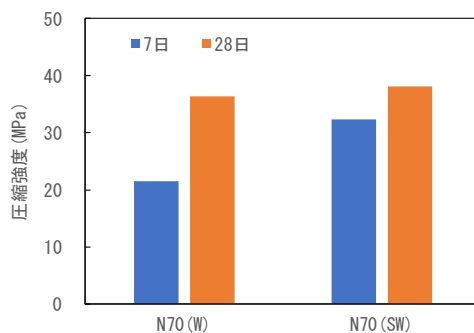
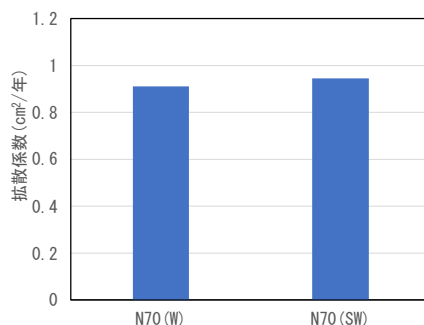


図-10 コンクリートの圧縮強度

3.7 塩化物イオン拡散係数

図-11 に塩化物イオン拡散係数を示す．図より，セメントの種類と練混ぜ水によらず，28 日時点でコンクリート供試体の塩化物イオン拡散係数はほぼ同等である．これより，BFS を高含有する場合，材齢 28 日において海水が塩化物イオン拡散係数に与える影響が

少ないと推察した。



図－11 塩化物イオン拡散係数

4. まとめ

本研究は、高炉スラグ高含有コンクリートについて、練混ぜ水に海水を使用し、海水が高炉スラグ高含有コンクリートの初期強度性状に及ぼす影響および強度増進のメカニズムを検討した。得られた結果を、以下に示す。

- (1)初期強度の増進方法について、BFS 高含有コンクリートの練混ぜ水に海水を用いると初期強度を改善できる。
- (2)海水練り供試体の圧縮強度が増加した理由として、組織の空隙量が減少し、緻密化したためと考えられる。
- (3)海水練り供試体において初期の細孔構造が緻密化した理由として、海水中の塩化物イオンがセメント鉱物である C_3A と反応することにより、細孔溶液中の pH が増加し、BFS 反応を促進したためと考えられる。
- (4)コンクリート供試体においても圧縮強度、塩化物イオン拡散係数ともに淡水練りと同等の性能を持つ。

以上より、本研究の範囲では BFS を高置換した海水練りコンクリートは活用できる可能性が高い。今後の課題として、長期耐久性について検討する必要がある。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2022 年度技術研究助成の支援のもとに実施されました。関係各位に謝意を示します。

参考文献

- 1) WMO : State of Global Water Resources, 2022
- 2) 審良 善和, 山路 徹, 小林 浩之, 濱田 秀則 : 練混ぜ水に海水を用いたコンクリートの干満帯における長期耐久性, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.820-825, 2012
- 3) 竹田 宣典, 大即 信明 : 海水練りコンクリート, コンクリート工学, Vol.56, No.5, pp.525-530, 2016
- 4) 西田 孝弘, 大即 信明, 小原 弘毅 : 練混ぜ水として海水を用いたコンクリートの物質移動抵抗性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.685-690, 2013
- 5) 高島 三郎 : セメント技術年報 XII, pp.49-55, 1958
- 6) 近藤 一, 大沢 栄也 : 高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究, 窯業協会誌 77 [2], pp.39-46, 1969
- 7) 土木学会 : コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向, コンクリート技術シリーズ 55, 2003
- 8) 齋藤 淳, 福留 和人, 古川 幸則, 庄野 昭 : 湿潤養生条件がコンクリートの細孔径分布に及ぼす影響評価手法に関する研究, 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造), Vol.69, No.3, pp.270-280, 2013
- 9) 齋藤 豪, 菊地 道生, 多田 直央, 佐伯 竜彦 : 海水練りセメントペースト供試体の水和反応解析, セッコウ・石灰・セメント・地球環境の科学/無機マテリアル学会編 Vol.21, No.371, pp.231-241, 2014
- 10) 坂井 悦郎, 安斎 剛史, 新 大軌, 池尾 陽作 : 初期水和性状を考慮した高炉スラグ高含有セメントの材料設計, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, No.1, pp.20-26, 2011