

論文 高炉徐冷スラグ細骨材を用いた硬化体の DEF 膨張挙動の把握

澁谷 亜香里*1・石井 咲弥*2・伊代田 岳史*3

要旨: 徐冷スラグ細骨材は、硫黄を多く含むため膨張のおそれがあり、コンクリート用細骨材として JIS 化されていない。そのため、徐冷スラグ細骨材を用いた硬化体に関する物性や耐久性の知見はあまり報告されていない。本研究では、近年の骨材事情を鑑みて、徐冷スラグ細骨材を用いたモルタルにおいて、高温養生を実施し、エトリンガイトの遅延生成 (DEF) による膨張挙動を実験的に考察した。細骨材種類、硫酸カリウム添加による SO₃ 量、高炉スラグ微粉末の置換率の DEF 膨張への影響を検討した。その結果、徐冷スラグ細骨材を使用した場合、大幅な DEF 膨張は生じなかった。

キーワード: 徐冷スラグ細骨材, DEF, DEF 膨張, 高温養生, 高炉スラグ微粉末, SO₃ 量

1. はじめに

近年、建設業界では循環型社会への取り組みがなされており、コンクリートの材料において、資源の有効活用が考えられている。銑鉄製造工程で発生する高炉スラグは、建設材料に再利用されることが多い。高炉スラグは、冷却方法によって高炉徐冷スラグ、高炉水砕スラグの二つに分類される。高炉水砕スラグは、コンクリート細骨材に用いられているほか、潜在水硬性を有するため、微粉砕して混和材として用いられることが多い。一方、高炉徐冷スラグは、コンクリート粗骨材、路盤材に使用されているが、コンクリート細骨材として JIS 化されていない。近藤の文献¹⁾において「コンクリート骨材に徐冷スラグを用いる場合に多量のセッコウができ、これがセメントと反応し異常膨張を生じコンクリートが破壊することがある」という懸念があるためである。高炉徐冷スラグは、黄色水の色や臭気を消失させるエージングと呼ばれる安定化処理を実施しているが、硫黄が酸化し SO₃ として存在する。本研究では、徐冷スラグ砂をコンクリート用細骨材として利用することを目的として、SO₃ の影響が懸念される DEF に着目して実験的考察を行った。

DEF は、過剰な高温養生が行われたコンクリートにおいて、後に水分が供給されるとエトリンガイトが再生成される現象であり、国内ではプレキャストコンクリートで事例が報告されている。本研究では、徐冷スラグ細骨材を用いた硬化体の DEF 膨張挙動を把握するため、試験・分析を行った。徐冷スラグ細骨材と標準砂をそれぞれ用いて、高温養生を行ったモルタルにおいて、長さ変化、質量変化、曲げ・圧縮強度、エトリンガイト量を計測し、比較した。また、既往の研究²⁾より、高炉スラグ微粉末を用いることで、DEF 膨張の発生を抑制できることが報告されているため、徐冷スラグ細骨材を用いた硬化体においての高炉スラグ微粉末の効果も検討した。

DEF 促進のため、硫酸カリウムを添加し、SO₃ 量が異なることによる影響も検討した。

2. 実験概要と結果

2.1 使用材料および試験体諸元

表-1 に材料の物理的性状と化学成分を、図-1 に標準砂と徐冷スラグ細骨材の XRD プロファイルを示す。使用したセメントは、普通ポルトランドセメント (OPC)、細骨材は徐冷スラグ細骨材 (J)、比較のために標準砂 (S) を用いた。標準砂に比べて、徐冷スラグ細骨材は吸水率が大きく、硫黄が多く含まれている。

表-2 に作製したモルタルの配合を示す。水セメント比 50%，結合材:細骨材の質量比 1:3 で (JIS R 5201 に準拠) 一定とした。そのため、細骨材は絶対乾燥状態に調整して用いた。高炉スラグ微粉末の置換率を 0%，45%，

表-1 材料の物理的性状と化学成分

		密度 (絶乾) (g/cm ³)	吸水 率 (%)	化学 分析値(%)	
				SO ₃	S
細骨材	S(標準砂)	2.64	0.42	-	-
	J(徐冷スラグ細骨材)	2.79	2.16	0.5	1.0
セメント	OPC	3.16	-	2.07	-
混和材	GGBFS	2.91	-	2.02	-

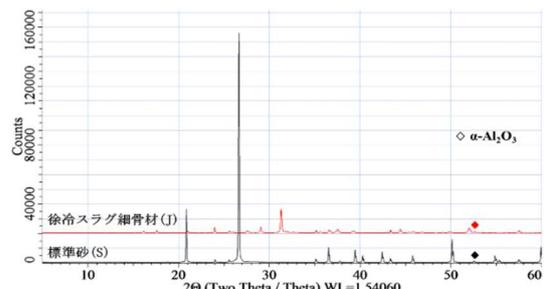


図-1 各細骨材の XRD プロファイル

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

*2 芝浦工業大学 工学部土木工学科

*3 芝浦工業大学 工学部土木工学科 教授 博士(工学) (正会員)

70%とし、促進のために結合材に対してSO₃量が2%、4%の硫酸カリウムを水に溶かして添加した。

モルタルの試験体寸法は40×40×160mmで、打込み後型枠のまま図-2に示すように前置き4時間、20°C/hrで昇温、90°Cで12時間保持、10°C/hrで降温とした高温養生を行い、その後脱型した後、図-2の写真のように20°Cの水中で養生した。水中養生に用いる水は4週間毎に交換をした。

2.2 曲げ・圧縮強度試験

(1) 試験概要

モルタル供試体の物性を把握するために、JIS R 5201に準拠し、水中養生28日において曲げ・圧縮強度試験を行った。

(2) 試験結果

図-3に曲げ強度、図-4に圧縮強度を示す。徐冷スラグ細骨材を用いた供試体は、標準砂を用いた場合よりも強度が大きいことが明らかとなった。これは、徐冷スラグ細骨材の吸水率が大きいことにより、絶対乾燥状態の細骨材の練り混ぜ水の吸水が生じたことから、実質の水セメント比が小さくなっていた可能性がある。曲げ強度においては、B70の場合に徐冷スラグ細骨材の方が標準砂よりも小さい結果となった。これは、スラグが高置換されていることでガラス化し、曲げ強度が圧縮強度のように大きくならなかったと考えられる。また、S-K4の強度が小さい傾向がみられているため、調査中である。

2.3 長さ変化と質量変化

(1) 試験概要

JIS A 1129に準拠しダイヤルゲージ法により長さ変化試験を行った。脱型時を初期値とし、1週間毎に長さや質量を測定した。なお、試験体は水中から取り出した後、表面の水を軽く拭き取って計測した。

(2) 長さ変化試験結果

図-5にモルタル供試体の膨張率の経時変化を高炉スラグ微粉末の置換率毎に、【A】B0、【B】B45、【C】B70に分けて示す。【A】で明らかなようにB0の標準砂を用いた供試体において大きな膨張を示した。84日程度から徐々に膨張を示し、112日程度から急激に膨張した。また、徐冷スラグ細骨材では、SO₃量が4%の供試体において若干の膨張を示したが、140日で0.1%程度の膨張にとどまっている。一方で、図-5の【B】、【C】で示されたように、B45、B70は、膨張がほとんど見られなかった。84日においても、置換したすべての供試体で、0.05%以下であった。また、高炉スラグ微粉末70%置換の供試体は140日においても膨張を示していない。高炉スラグ微粉末を用いることで、DEF膨張を大幅に抑制することが明らかとなった。徐冷スラグ細骨材は、懸念されたような膨張は100日程度では生じなかった。

表-2 モルタルの配合

	K ₂ SO ₄ (SO ₃ %)	質量割合(%)		細骨材
		OPC	BFS	
B0-S-K2	2	100	0	S
B0-S-K4	4			
B0-J-K2	2			J
B0-J-K4	4			
B45-S-K2	2	55	45	S
B45-S-K4	4			
B45-J-K2	2			J
B45-J-K4	4			
B70-S-K2	2	30	70	S
B70-S-K4	4			
B70-J-K2	2			J
B70-J-K4	4			

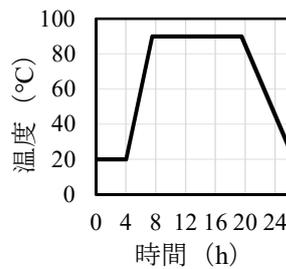


図-2 高温養生と水中養生の様子

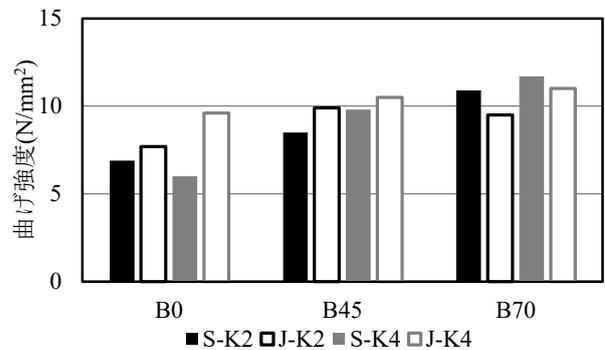


図-3 曲げ強度

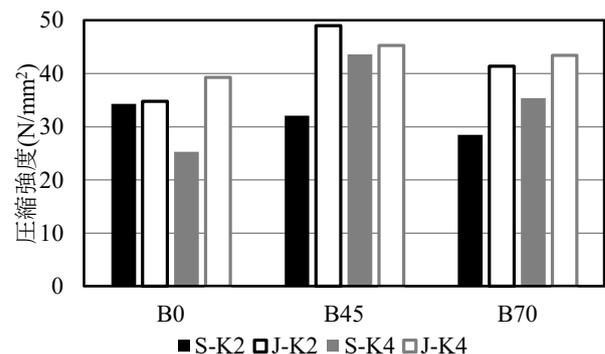
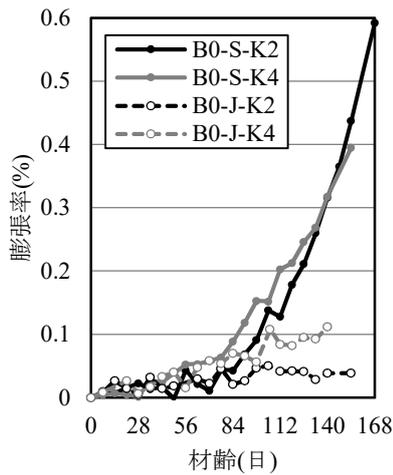
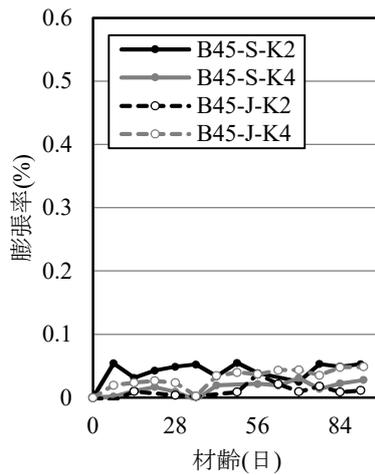


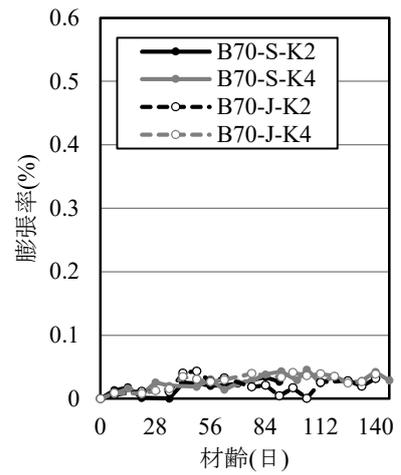
図-4 圧縮強度



【A】 B0 の長さ変化

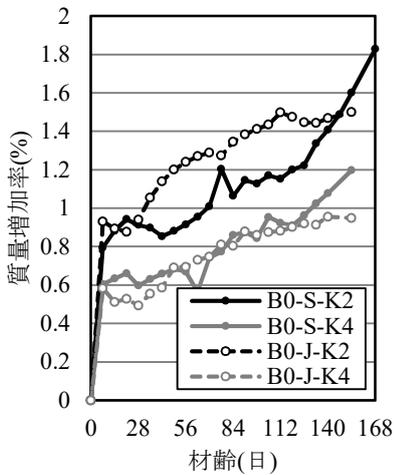


【B】 B45 の長さ変化

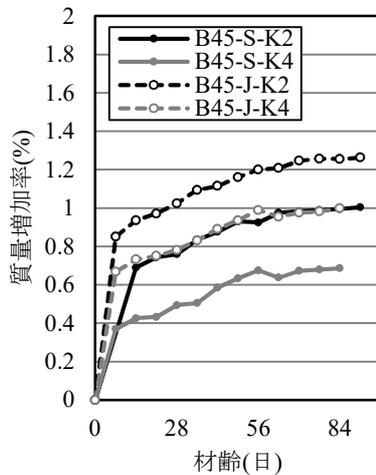


【C】 B70 の長さ変化

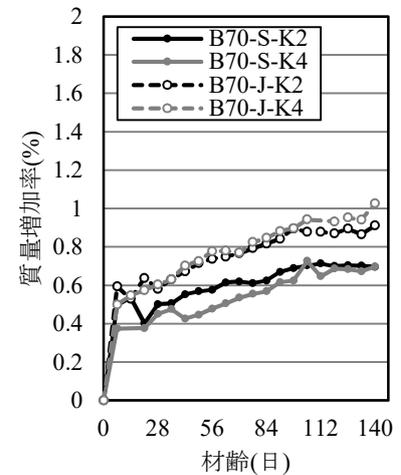
図-5 膨張率の経時変化



【A】 B0 の質量変化



【B】 B45 の質量変化



【C】 B70 の質量変化

図-6 質量増加率の経時変化

(3) 質量変化試験結果

図-6 に質量増加率の経時変化を高炉スラグ微粉末の置換率毎に示す。大きな膨張を示した B0-S-K2, B0-S-K4 においては、徐々に質量増加の速度が大きくなり、膨脹挙動を示した 84 日程度より大幅な増加挙動を示している。徐冷スラグ細骨材を用いた場合は大幅な膨脹をしていないにもかかわらず、B0, B45, B70 すべてにおいて初期の質量増加率が大きい。徐冷スラグ細骨材の吸水率が大きいため、初期に吸水したためであると考えられる。

(4) 質量変化と長さ変化の関係

図-7 に材齢 91 日における質量増加率と膨脹率の関係を示す。同程度の質量増加率の範囲において、大幅な膨脹を示す供試体と、ほとんど示さなかった供試体が存在し、質量増加率と膨脹率には関係性がないことが明らかとなった。

2.4 強度と膨脹率の関係

図-8 に材齢 28 日の圧縮強度と材齢 91 日における膨脹率の関係を示す。DEF の明らかな膨脹がみられない

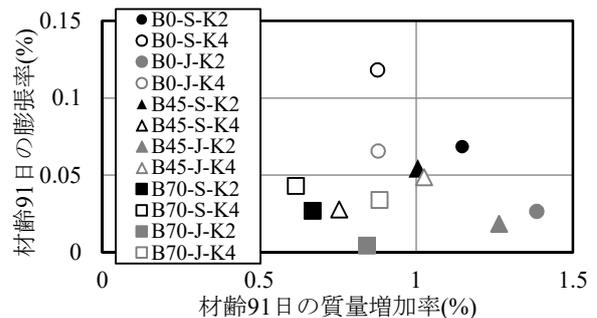


図-7 質量増加率と膨脹率の関係

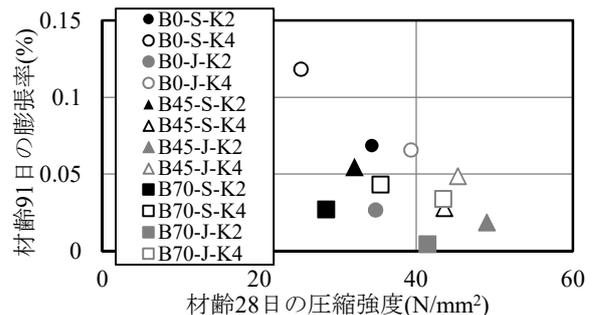


図-8 圧縮強度と膨脹率の関係

時点での比較である。圧縮強度が小さいほど膨張しやすい傾向にある。エトリンガイトが遅延生成される際に、膨張をするかどうかは、ペースト部分の強度が影響する可能性がある。しかしながら、おおよそ等しい強度でも膨張を示す場合と膨張しない場合があることから、すべての場合で強度が膨張に影響するとはいきれない。

ここで、膨張を示した B0-S-K2 と B0-S-K4 とわずかな膨張が見られている B0-J-K2 と B0-J-K4 の圧縮強度と膨張率の関係をみる。図-9 に 28 日圧縮強度と材齢 140 日の膨張率の関係を示す。B0-S-K2 と B0-J-K2 を比較すると、同程度の圧縮強度においても、B0-S-K2 は大幅な膨張を示すが B0-J-K2 は膨張をあまり示していない。したがって、エトリンガイトが遅延生成され膨張をする際に強度が影響しても、クラックが生じた後は、強度よりもエトリンガイトの結晶の成長や形状に影響されて膨張をすると考えられる。このことから明らかなように、エトリンガイトの量や形状が DEF 膨張に強く影響することが考えられたため、エトリンガイトの分析を行った。

3. 分析と考察

3.1 分析概要

(1) 粉末 X 線回析 (XRD)

生成したエトリンガイト量を比較するため、XRD を用いて分析した。モルタル供試体をアセトンで水和停止させ粉砕し、150 μm のふるいにかけて細骨材を取り除いた粉末で実施した。内部標準法³⁾によって、エトリンガイトの主ピークである 9.1° と、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の主ピークである 52.5° において定量分析を行った。また、ここでは細骨材をすべて取り除くことができていなかった場合を考え、試験体から得た粉体中に含まれる細骨材量を内部標準法によって定量を行い、細骨材以外つまりセメントペーストあたりのエトリンガイト量で比較を行った。

(2) 走査電子顕微鏡 (SEM)

生成したエトリンガイトの結晶形状や大きさを確認することを目的として、高温養生中の材齢 6 時間と、水中養生を十分に行い、図-5【A】で示したように大幅な膨張の傾向の供試体がみられた材齢 100 日以上において供試体の断面を反射電子像で観察した。

3.2 高温養生によるエトリンガイト量の変化

図-10 に高温養生中のエトリンガイト量の変化、および図-11 に B0-S-K4 と B0-J-K4 の XRD プロファイルを示す。ここでは、B0-S-K4 と B0-J-K4 に着目した。徐冷スラグ細骨材を用いた B0-J-K4 の方が前養生で生成されるエトリンガイトの量が多い。標準砂を用いた B0-S-K4 は、90°C に達した時点でエトリンガイトが計測されなかった。高温に達してエトリンガイトが消失したと考えられる。一方で、B0-J-K4 においては 90°C に保持している

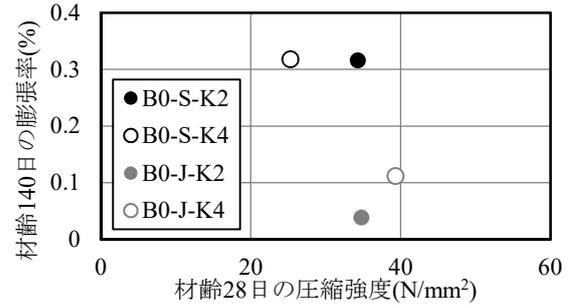


図-9 B0 の圧縮強度と膨張率の関係

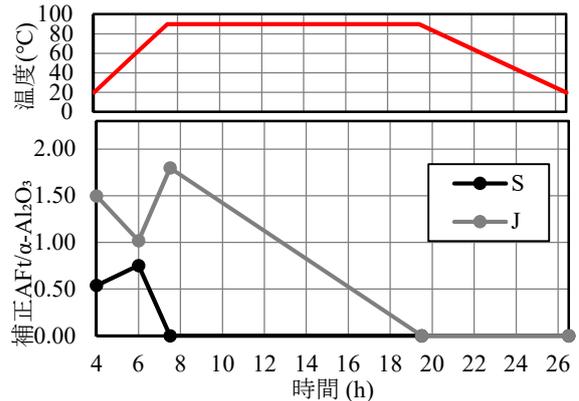


図-10 高温養生によるエトリンガイト量の変化

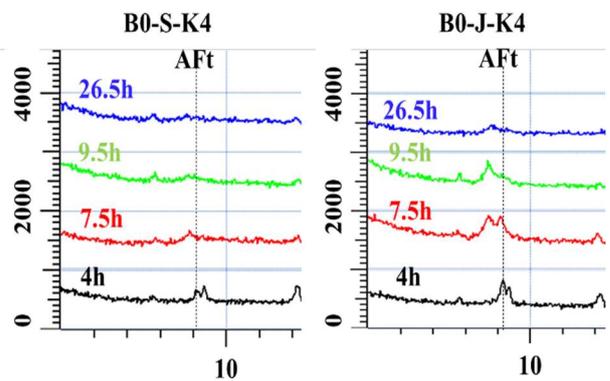


図-11 XRD プロファイル

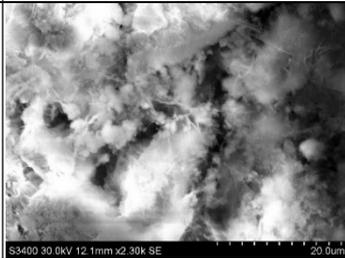
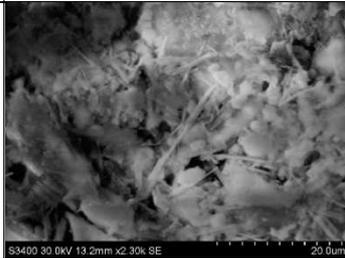
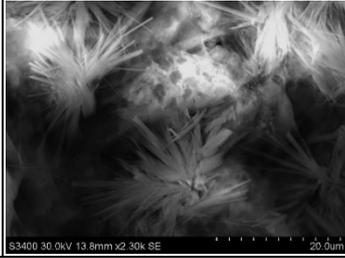
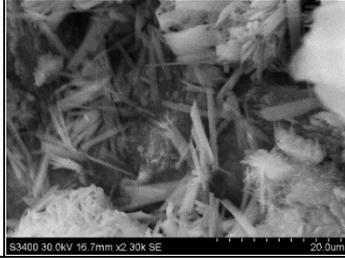
間に消失している。徐冷スラグ細骨材を用いることにより、標準砂よりもアルミニウムが多く存在するため、エトリンガイトが早い段階で生成されることが考えられる。

3.3 エトリンガイトの変化

(1) エトリンガイト量変化

表-3 に細骨材を除く補正をした $\text{AFt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と SEM による反射電子像を示す。水中養生を十分にした後の供試体においては、125 日において $\text{AFt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の値がほぼ等しいことから、おおよそ同量のエトリンガイトが再生成されていることが確認できる。エトリンガイトがおおよそ同量生成されたのにもかかわらず、B0-S-K4 が大幅な膨張を示し、B0-J-K4 はわずかな膨張でとどまってい

表-3 エトリンタイトの経時変化

	B0-S-K4		B0-J-K4	
	Aft/ α -Al ₂ O ₃	反射電子像	Aft/ α -Al ₂ O ₃	反射電子像
6h (高温養生中)	0.75		1.02	
125day	3.24		3.31	

ることから、DEF が起きても DEF 膨張が起きるとは限らないことが明らかとなった。

(2) エトリンタイト形状変化

表-3 に示した SEM による反射電子像を比較すると、高温養生中つまり初期に生成されるエトリンタイトは、細く小さいことが確認できる。また、標準砂を用いた B0-S-K4 の方がより細かいエトリンタイトが生成されている。125 日後つまり再生成されたエトリンタイトは、太く大きいことが明らかである。B0-S-K4 は一つの点から複数のエトリンタイトの針状結晶が花のように広がっており、一方で B0-J-K4 では、針状結晶個々が太く自立している様子が確認できる。再生成したエトリンタイトの生成の様子の違いが膨張を引き起こすか起こさないかの差を生み出した可能性がある。

3.4 大幅な膨張とわずかな膨張

前述のように、本研究においては B0 の標準砂を用いた場合大きな膨張を生じ、一方徐冷スラグ細骨材を用いた場合はわずかな膨張に収まっている。その相違について以下のように考えた。標準砂を用いた場合は、「高温でモノサルフェート水和物へ変化したエトリンタイトが、その後常温に戻ると再び生成する現象」⁴⁾である DEF が生じ、大きな膨張を生じた。一方で、徐冷スラグ細骨材でのわずかな膨張は、残存した SO₃ による膨張であると考えられる。久我ら⁵⁾は、高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートにおいて、高温養生の前養生期間が短い場合、過剰に添加された SO₃ が高温養生後に残存することで、常温下でエトリンタイトが生成される DEF が発生するが、わずかな膨張しか示さず、DEF 膨張挙動とは異なるとしている。徐冷スラグ細骨材を用いた供試体のわずかな膨張は、徐冷スラグ細骨材や硫酸カリウムと

して添加した SO₃ が高温養生後に未反応で残存したことで、DEF は生じたものの大きな膨張挙動へは移行しなかったと考えるが、未解明なところが多いため、今後も長期の計測を行うとともにその原因について検討を加える予定である。

4. まとめ

- (1) 標準砂を用いたモルタルにおいて、高温養生後の水中養生により、大きな膨張が生じた。高炉スラグ微粉末を用いることによって大幅に膨張が抑制された。
- (2) 徐冷スラグ細骨材を用いて SO₃ 量 4% 添加したモルタルにおいて、高温養生後の水中養生により、わずかに膨張が生じた。この現象は高温養生後に残存した SO₃ がエトリンタイトを生成したためと考えられる。
- (3) 前置き 4 時間において、徐冷スラグ細骨材を用いた供試体は、標準砂を用いた供試体よりもエトリンタイトを多く生成し、90°C 保持後には消失していた。一方で標準砂を用いた供試体のエトリンタイトは、90°C に達する前に消失していた。
- (4) おおよそ同量のエトリンタイトが生成されていても膨張に差が生じた。エトリンタイトの遅延生成が起こっても膨張するとは限らないことが明らかとなった。
- (5) 再生成されたエトリンタイトの形状が異なっていたことから、エトリンタイトが生成されるタイミングや形状が、膨張に影響を及ぼすと考えられる。

謝辞

本研究は、鉄鋼スラグ協会よりご支援とご助言をいただきました。ここに謝意を示します。

参考文献

- 1) 近藤 連一：鉄鋼スラグの化学，石膏と石灰，Vol.1977，No.147，pp.13-21，1977
- 2) 川端 雄一郎，小川 彰一，高橋 晴香，渡邊 禎之：DEF 膨張に対する高炉スラグ微粉末の長期抑制効果，第 73 回セメント技術大会講演要旨 2019，No.3313，pp.262-263，2019
- 3) 佐川 孝広，名和 豊春：X 線回折外部標準法により測定したセメント系材料の水和反応と硬化体の相組成，セメント・コンクリート論文集，Vol.68，pp.46-52，2014
- 4) 平尾 宙：硫酸塩劣化事例 エトリンガイトの遅延生成(DEF)に関する研究，コンクリート工学，Vol.44，No.7，pp.44-51，2006
- 5) 久我 龍一郎，辻 大二郎，米澤 敏男，坂井 悦郎：高炉スラグ高含有セメントの DEF に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，pp.838-843，2014
- 6) 羽原 俊裕，武田 悠夏，山本 英和，田中館 悠登：高炉スラグ細骨材(BFS)を用いたモルタルの DEF および DEF 膨張特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.41，No.1，pp.575-580，2019
- 7) 小川 彰一，蔵永 萌，渡邊 禎之，川端 雄一郎：各種混合材置換したペースト試験体を用いた DEF 抑制効果の検討，第 73 回セメント技術大会講演要旨 2019，No.3315，pp.266-267，2019