

論文 各種水和物が形成する空隙特性の違いが物質移動特性へ与える影響

白石 真由奈*1・伊代田 岳史*2

要旨：高炉スラグ微粉末を高置換した場合に懸念される自己収縮の増大など硬化体特性への影響は、三酸化硫黄量を調整することで抑制可能である。しかしそれにより水和生成物に変化し、空隙特性に依存する物質移動特性も変化することが考えられるが、それに関する検討は多くは行われていない。そこで本研究では、水和生成物と空隙特性、物質移動特性の関係性を把握することにより、セメント硬化体の空隙構造をより明確に表現することを目的とした。異なる物質移動試験を行った結果、三酸化硫黄量の増加によって生成された水和物が、気体の移動経路を阻害する一方、空隙径は大きくなった可能性があることが明らかとなった。
キーワード：空隙構造, 高炉スラグ微粉末, 三酸化硫黄, 物質移動特性, 透気試験, 水分浸透速度係数試験

1. はじめに

近年、環境負荷低減を目標として、高炉スラグ微粉末 (BFS) を普通ポルトランドセメント (OPC) に対して高置換した配合に関する検討^{1),2)}が多く行われている。その中で、BFS 高置換の場合、初期強度が低いことや自己収縮が大きいことが知られているが、三酸化硫黄 (SO₃) の含有量を増加させることでこれらが改善することが既往の研究において報告^{3),4)}されている。しかし、SO₃ 高含有 BFS を用いた上で、OPC に対する BFS の置換率を変化させた場合の物性は明らかとなっていない。そこで、BFS に含まれる SO₃ 量が増加した場合に硬化体特性へ及ぼす影響の把握を本研究の目的の一つとした。これにより、現在レディーミクストコンクリート工場において、あらかじめ OPC と BFS が混和された高炉セメント B 種を主体とするセメントサイロを利用し、高炉コンクリートを製造するのが主流となっているが、OPC と SO₃ 高含有 BFS のサイロを分けることで、様々なニーズに対応可能な高炉セメントの製造可能性が明らかとなると考えられる。

一方、BFS 置換率や SO₃ 量が増加すると、セメント硬化体の有する空隙の大きさや、空隙構造が異なるものとなると考えられる。また、BFS 高置換の場合、材齢も空隙構造が変化する要因の一つとして挙げられる。このように、セメント種類や配合、材齢が変化することで、生成される水和物が異なるため、それに依存する空隙特性、物質移動特性も変化する。しかしこれらの水和物と空隙、空隙と物質移動特性、物質移動特性と水和物の関係性は明確には示されておらず、水和生成物が増加した場合に物質移動特性がどのように変化するかなどは明らかとなっていない。そこで本研究では、セメント硬化体の空隙をより明確に表現し、その評価方法の検討を二つ目の目的とした。

表-1 モルタルの配合

	BFS中 SO ₃ (%)	結合材中 SO ₃ (%)	W/B (%)	質量割合(%)			
				OPC (%)	BFS (%)	石こう (%)	
N		2.01	50	100	0	0	
B20	2%	1.98		80		19	1
	5%	2.55				18	2
	8%	3.11				17	3
B50	2%	1.95		50		48	2
	5%	3.36				46	4
	8%	4.77				43	7
B70	2%	1.92		30		68	2
	5%	3.90				64	6
	8%	5.88				60	10
B85	2%	1.90		15		82	3
	5%	4.30				78	7
	8%	6.71			73	12	

2. BFS の石こう量が硬化体特性へ及ぼす影響

2.1 試験概要

本検討において作製したモルタルの配合を表-1 に示す。水結合材比は 50%とし、結合材：細骨材の質量比は 1:3 で一定とした。セメントは普通ポルトランドセメント (OPC, 密度 3.16g/cm³, 粉末度 3080cm²/g, SO₃ 2.01%) を使用し、それに対し高炉スラグ微粉末 (BFS, 密度 2.91g/cm³, 粉末度 3940cm²/g, 石こう添加なし) の置換率を 20, 50, 70, 85%とした。また、BFS の SO₃ 含有量を変化させるため、BFS に対し無水石こう (石こう, 密度 2.93g/cm³, 粉末度 3680cm²/g) を内割添加した。石こうの添加率は、結合材の SO₃ 含有量で現行の 2%に加え、JIS R 5211 の規格内、規格外となる値で検討を行うため、SO₃ 換算で、2, 5, 8%とした。細骨材は混合砂 (S, 表乾密度 2.60g/cm³, 吸水率 2.21%,

*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 工学部先進国際課程 (兼務 土木工学科) 教授 博士 (工学) (正会員)

粗粒率 2.64) を用いた。また、試験体はすべて恒温恒湿室 (温度 : 20±1°C, 相対湿度 : 60±5%) にて 7, 28 日間の封緘養生を施した。

2.2 試験方法

(1) 圧縮強さ試験

40×40×160mm の試験体を作製し、養生終了後、JIS R 5201 に準拠し試験を実施した。

(2) 空隙率試験

圧縮強さ試験実施後、同一試験体から 40×40×20mm 程度の破片を採取した。試験片を乾燥炉 (温度 : 40°C, 相対湿度 : 30%) に静置し恒量になった点を乾燥質量とし、その後真空環境にて飽水処理を行い飽水質量、水中質量を計測することにより、これらの値を用いてアルキメデス法より空隙率を算出した。

(3) 透気試験

φ100×200mm の円柱供試体を作製し、養生終了後に切断し φ100×25mm の試験体を採取した。試験は空隙中の水分を含まない絶乾状態で実施するため、40°C の乾燥炉で質量が恒量となるまで静置し、乾燥処理を行った。その後 0.1MPa の一定圧力で空気を透過させ水上置換法 (図-1 参照) により透気量を計測し、その値から下記の式(1)を用いて透気係数を算出した。

$$K = \frac{2LP_2}{P_1^2 - P_2^2} \cdot \frac{Q}{A} \quad (1)$$

ここで、K : 透気係数(cm⁴/(N・s))

L : 試験体厚さ(cm)

Q : 透気量(cm³/s)

A : 透気面積(cm²)

P₁ : 透過圧力(N/cm²)

P₂ : 流出側圧力(N/cm²)

とし、P₂は大気圧として 0.1(N/cm²)とした。

2.3 試験結果

(1) 圧縮強さ試験

圧縮強度試験の結果を図-2 に示す。BFS 置換率が大きくなるほど圧縮強度が小さくなることが確認された。これは OPC の使用量が減少したためである。また、BFS 置換率に関わらず、全配合において SO₃ 含有量が増加した場合でも圧縮強度に大きな差は確認されず、BFS 中の SO₃ 量の変動は、セメント硬化体の圧縮強度へは影響を及ぼさないことが明らかとなった。また、B20, B50 は N と比べて材齢 7 日での圧縮強度は小さいに関わらず、材齢 28 日では同程度もしくは N よりも大きな値となったことから、BFS を用いた場合の長期材齢における強度増進も確認された。

(2) 空隙率と圧縮強さの関係

図-3 に空隙率と圧縮強さの関係を示す。これより、空隙率が大きくなるほど圧縮強さが小さくなる傾向が

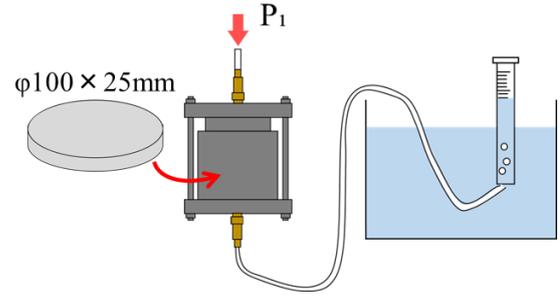


図-1 透気試験概要

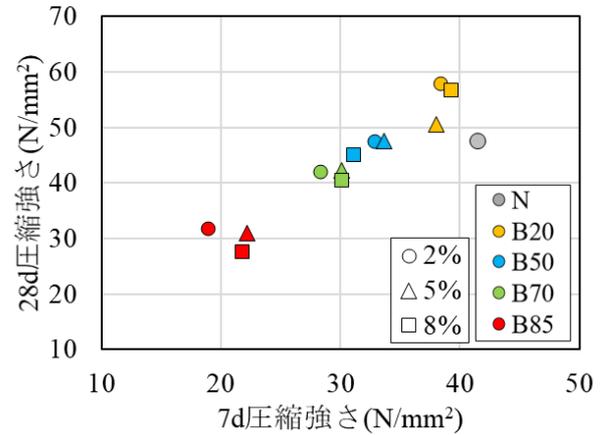


図-2 材齢 7, 28 日での圧縮強さ

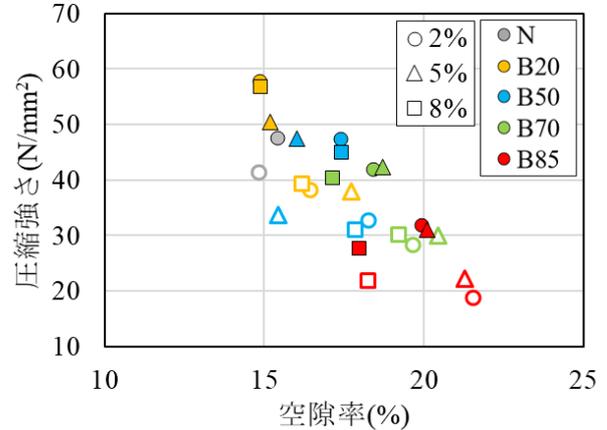


図-3 空隙率と圧縮強さの関係

(白塗り : 材齢 7 日, 中塗り : 材齢 28 日)

確認された。この両者の関係はセメント硬化体の特性として一般的に知られている関係であり、このことから SO₃ が BFS 中に多く含まれる場合でも、空隙率と圧縮強さの関係が保たれることが明らかとなった。また、圧縮強さと同様に、SO₃ 含有量の変化は空隙率に大きな影響を及ぼすことはないことが確認された。

(3) 透気試験

図-4 に材齢 7 日での試験結果を示す。数値は養生後に採取した試験体 3 体の平均値を用いた。これより、BFS 置換率 50%以上では、SO₃ 量が多くなるほど透気

係数が小さくなり、硬化体が緻密であることを示す結果となった。B85 では特にその傾向が顕著に確認された。これは、B85 はBFS 置換率が高いため Al_2O_3 含有量が極端に多く、 Al_2O_3 と反応する SO_3 量が変化するとその影響を大きく受け、水和物が生成されたためであると考えられる。一方、置換率の低い B20 では Al_2O_3 が他の配合に比べて少ないため、 SO_3 量が多いほど透気係数が小さくなる傾向は確認されなかったと考えられる。これらの水和物に関しては4章で検討を行う。

(4) 空隙率と透気係数の関係

図-5 に、材齢 7 日での空隙率と透気係数の関係を示す。B85 に SO_3 を 2% 添加した際の透気係数が他配合と比較して極端に大きいため、それを省いたものを示す。これより、各配合において、空隙率が小さくなるほど透気係数が小さくなるという正の相関が確認された。一方、全配合を総じて見ると、相関がなく、空隙率と透気係数の間には一定の関係が認められないと言える。このように全配合で総じて見た場合、各配合で確認された空隙率と透気係数の関係が見られないのは、OPC や BFS、石こうなどの使用材料の配合が変化することにより、硬化体内部で生成される水和物が異なるものであるからだと考えられる。

3. 物質移動試験を用いた空隙構造解明の一考察

3.1 試験概要

本検討では、2章において明らかとなった、BFS 中の SO_3 量により圧縮強さや空隙率は大きな変化が確認されない一方で、透気係数は大きな差が生じるという結果から、その理由を明らかにし、硬化体の空隙構造をより明確に表現することを目的とした。澁谷ら⁵⁾が複数の物質移動試験を実施することで空隙構造をおおまかに捉えることが可能であると示していることから、本検討では水分浸透速度係数試験を実施した。

使用材料やモルタルの配合、養生方法はすべて「2.1 試験概要」と同様に実施し、材齢は 7 日とした。

3.2 試験方法

JSCE-G 582-2018 に準拠し、水分浸透速度係数試験を実施した。図-6 に試験概要を示す。φ50×100mm の円柱試験体を作製し、養生終了後、40℃の乾燥炉で 28 日間の乾燥処理を行った。その後側面をアルミテープでシールし上下面の二面開放とし、試験体下面から 1cm の高さまで浸漬し、浸漬後 5, 24, 48 時間で計測を行った。試験体の質量を測定後に割裂し、水指示粉末や溶剤を主成分としたスプレー式の水分検知剤を噴霧し、呈色した深さを水分浸透深さとして計測した。また、浸漬時間の平方根と浸透深さの関係を直線近似し、その傾きを水分浸透速度係数として算出した。

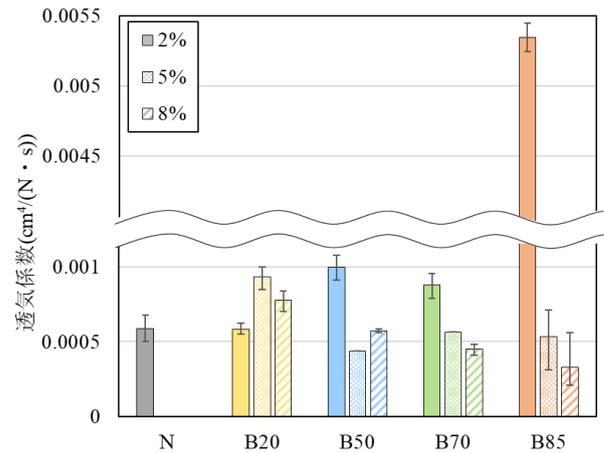


図-4 透気試験結果

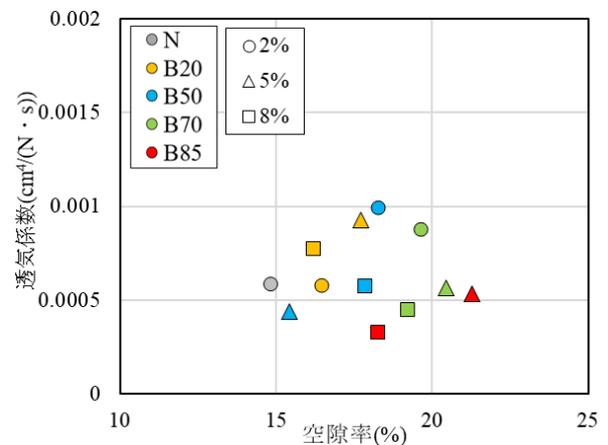


図-5 空隙率と透気係数の関係

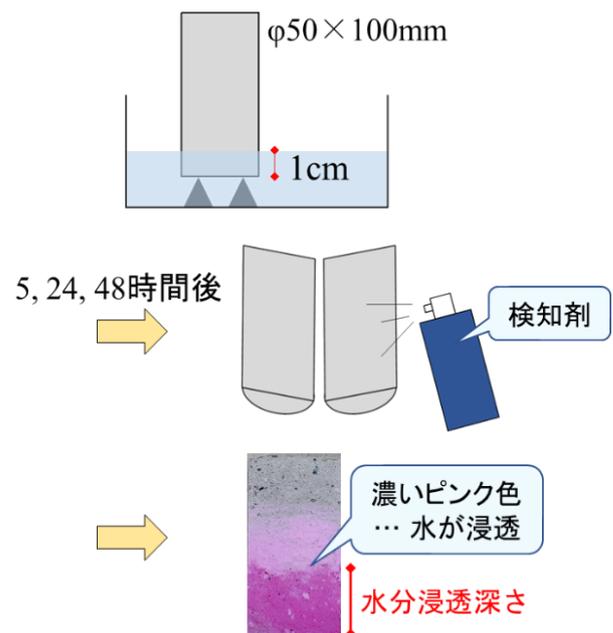


図-6 水分浸透速度係数試験概要

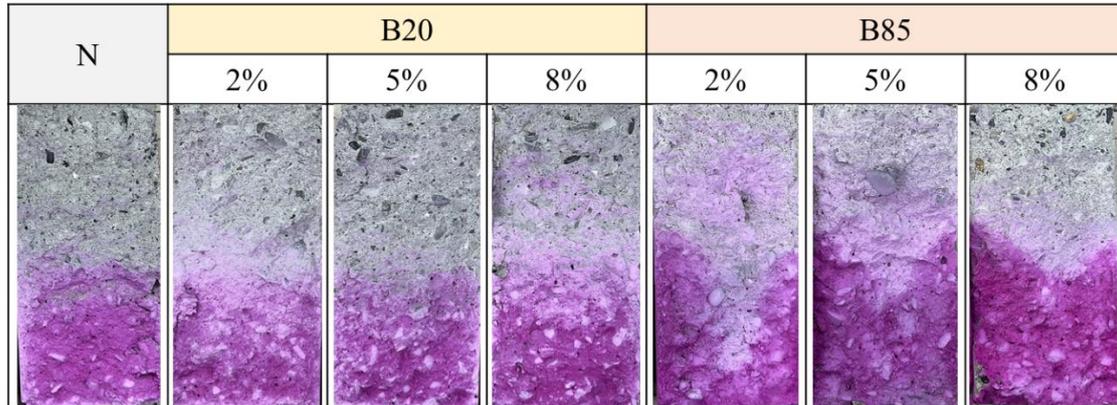


図-7 浸漬 48 時間後の様子

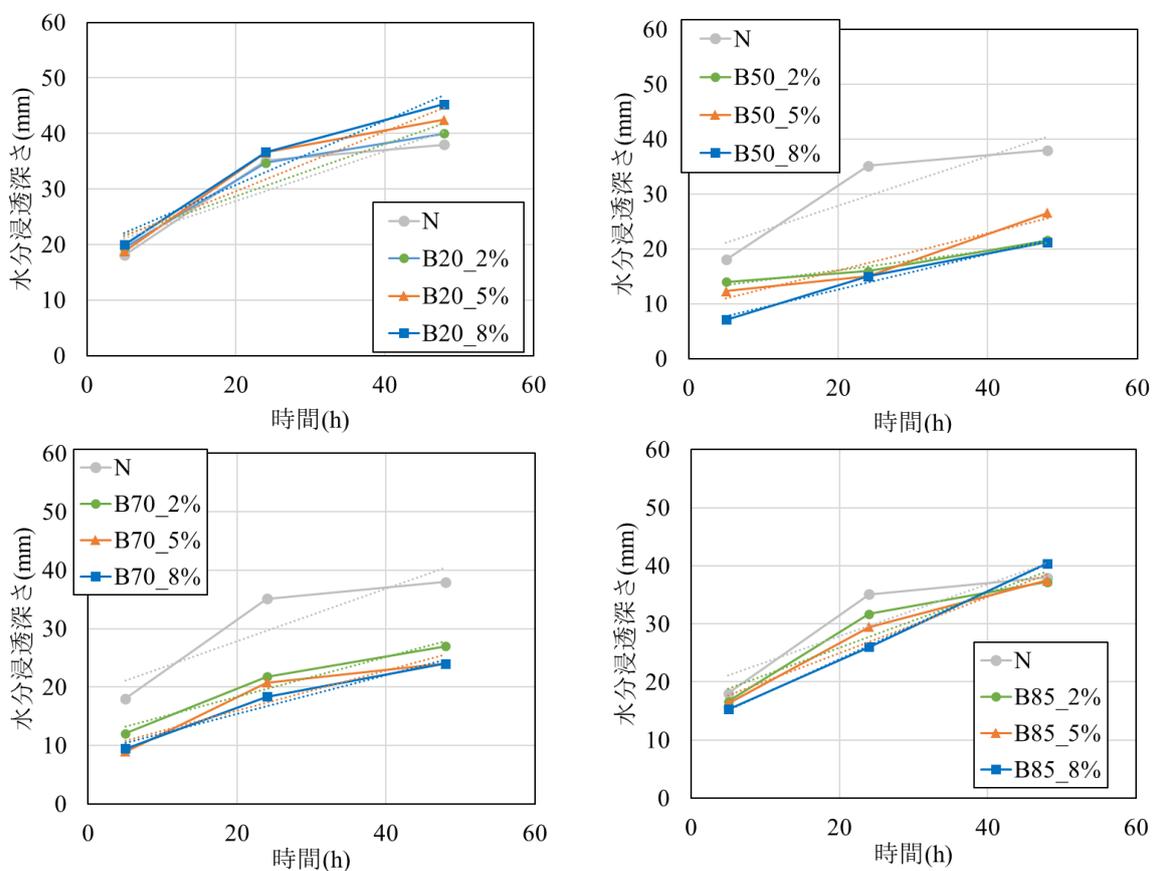


図-8 水分浸透深さ計測結果

3.3 試験結果

(1) 水分浸透深さ

図-7 に、浸漬後 48 時間経過した際に水分検知剤を噴霧した様子の一部を示す。B85 のように BFS 置換率が高くなるほど、円柱供試体の側面が水分を吸い上げ、割裂した際に確認できる水分浸透深さが、中心部よりも大きいことが分かる。これは既往研究^{5),9)}において、試験体の乾燥度合いによる影響であり、N は乾燥の影響を受けにくい一方、BFS 高置換の場合は前処理の乾燥により空隙構造が変化することが確認されている。

また B85 において、BFS 中の SO₃ 含有量を増やした場合に、試験体側面と中心部の水分浸透深さの差が小さくなることが確認された。これは SO₃ 含有量の変化による硬化体の乾燥度合いの違いを表していると考えられる。

また、図-8 に水分浸透深さを BFS 置換率ごとに整理した結果を示す。N と B85、B50 と B70 はそれぞれ同様の傾向を示し、B20、B85 は N とほぼ同等の水分浸透深さである一方、B50、B70 は N よりも浸透しない結果となった。水分浸透速度係数試験では、水分が

径の大きな空隙から浸透していくため、B50、B70はNよりも径の小さい空隙を多く有することを示していると考えられる。

(2) 水分浸透速度係数

図-9に水分浸透速度係数を算出した結果を示す。数値を算出する際、乾燥の影響を排除するため、側面で吸いあがった部分を除いた中心部の水分浸透深さをを用いて算出した。BFS中のSO₃含有量が多くなるほど水分浸透速度係数が大きくなる傾向が確認された。この結果からは、SO₃含有量が多いほど空隙が疎になるといえる。しかし、「2.3(3) 透気試験」での結果からはSO₃含有量が多くなるほど緻密になる可能性があることが示され、各試験の結果のみでは明言できないことが分かる。

3.4 各物質移動試験結果から表現する空隙構造

図-4より、BFS中のSO₃含有量が多くなるほど透気係数は小さくなることが示された一方で、図-9ではSO₃含有量が多くなるほど水分浸透速度係数が大きくなることが示された。透気試験は試験体に対して加圧し空気を透過することから、空隙の大小に関係なく、連結する空隙を通ることでその試験体の物質移動抵抗性を評価する試験である。一方、水分浸透速度係数試験は毛細管力による吸い上げを評価する試験であり、径の大きな空隙から浸透する。よって、図-4はBFS中のSO₃含有量が多くなるほど、硬化体内で連結する空隙内に水和物が生成され、空隙の連結性が失われることを示し、図-9は、SO₃含有量が多くなるほど、径の大きな空隙が増加することを示していると考えられる。これらのことから、SO₃を添加することによる影響が特に顕著に表れたB85において、SO₃添加量を2%とした配合では、径の小さな空隙が連結した空隙構造を有しているといえる。そしてSO₃含有量を増加させBFSに対し8%添加した場合には、水和物が生成され空隙の連結性が失われ透気係数が小さくなる一方、針状結晶を有するエトリンガイト(Aft)が空隙を広げ、それにより空隙径が大きくなることで水分浸透速度係数が大きくなったと考えられる。したがって、図-7で確認された、B85においてSO₃含有量を増加させた場合に試験体の乾燥度合いが異なることは、径の大きな空隙が形成されることで試験体中心部の水分が逸散しやすくなり、試験体側面との水分浸透深さの差が小さくなったといえる。

これらのことから、セメント硬化体は大小さまざまな空隙が存在し、複雑な空隙構造を有するといわれているが、複数の物質移動試験を行うことにより、空隙構造を明確に表現することができると考えられる。今後は水分逸散試験や水銀圧入式ポロシメータを行うこ

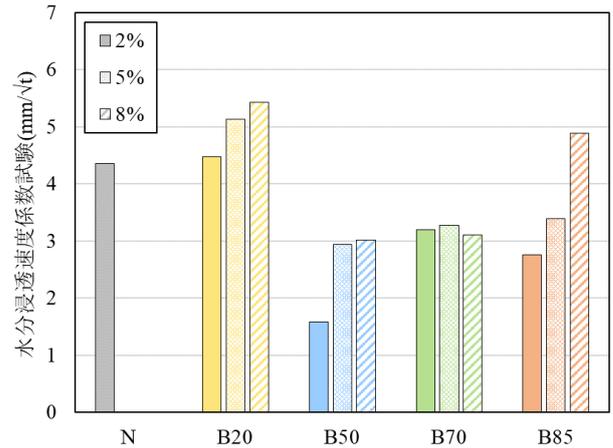


図-9 水分浸透速度係数

とで、より正確に空隙構造を捉えることが可能になると考えられる。

4. 粉末X線回折(XRD)を用いた考察

「3.4 各物質移動試験結果から表現する空隙構造」より、SO₃含有量を増加させた場合に、AFtなどの水和物が生成されることで物質移動試験結果が変わったと考えられ、それを確認するために粉末X線回折(XRD)を実施した。試料は、50×70mmのチャック付ポリ袋にセメントペーストを打設し作製した。配合は表-1と同様のW/B、質量割合としたセメントペーストを打設し作製した。7日間の封緘養生後、アセトンにて水和停止処理を行い、40℃の乾燥炉に静置した。そして質量が恒量となった後、微粉碎し測定試料とした。測定条件は管電圧を40kV、管電流を250mA、スキャン速度を0.25deg/min、サンプリング間隔を0.025degとした。

図-10に粉末X線回折結果を示す。全ての配合においてSO₃含有量が多くなるほどAFt量が多くなることが示された。また、B70とB85に対しSO₃を5、8%添加した場合は石こうが残存していることも確認された。よって、前項での考察の信憑性が確かめられた。一方B20、B50ではBFSに対しSO₃を8%添加した場合でも石こうの残存は確認されなかったが、これは結合材のSO₃含有量(表-1参照)が、B70、B85に対しBFSのSO₃量を増加させた場合と比較して少ないためであると考えられる。また、SO₃含有量を増加させた場合、カルサイト(CaCO₃)の増加が全配合で確認された。これはSO₃含有量が増えるほど炭酸化が進行しやすくなっている可能性を示しているのではないかと考えられ、今後の検討事項とする必要がある。それに加え、AFtとCaCO₃の生成量が増えたことが分かる一方でモノカーボネートのピークは確認されなかったため、これについても検討を行う必要があると考えられる。

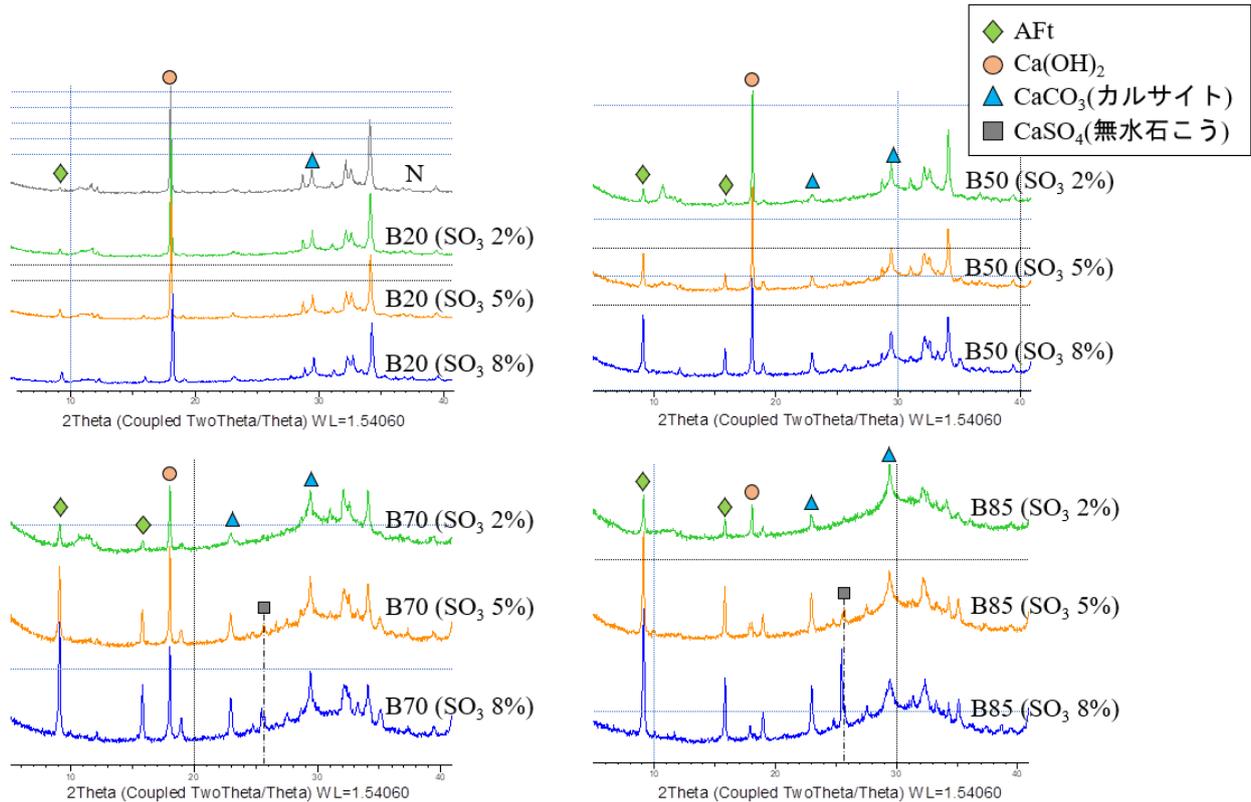


図-10 粉末X線回折結果

5. まとめ

本研究で得られた結果を下記に記す。

- (1) 今回の範囲の SO_3 含有量ならば、BFS に含まれる SO_3 量の変化は、圧縮強度と空隙率には影響を与えないことが確認された。
- (2) SO_3 高含有の場合でも、空隙率が大きくなるほど圧縮強度が小さくなるという一般的に知られている関係は保たれることが確認された。
- (3) 透気試験結果より、 SO_3 含有量が増加すると硬化体内部が緻密になる傾向が確認された一方、水分浸透速度係数試験では、 SO_3 含有量が増加すると疎になる傾向が確認され、異なる結果を示した。しかし水和物の分析を行うことによりそれらの結果が示された理由に関して考察することが可能となることが明らかとなった。
- (4) BFS 中の SO_3 含有量が多くなるほど、透気係数は小さくなり、水分浸透速度係数は大きくなる。これは SO_3 量が増加し水和物が生成され、空隙の連結性がなくなる一方、空隙径は大きくなることを示していると考えられる。

今後は、物質移動試験結果から考察できることの信憑性を確かめるため、空隙径の変化は水銀圧入式ポロシメータ、水和物の生成に関しては走査型電子顕微鏡などを用いることが重要である。

参考文献

- 1) 中本純次, 戸川一夫, 藤井豊: 高炉スラグ高含有コンクリートの強度発現特性に関する基礎的研究, 土木学会論文集, No.564, V-35, pp.121-131, 1997. 5
- 2) 和地正浩, 米澤敏男, 三井健郎, 井上和政: 高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.485-490, 2010
- 3) 二戸信和, 大澤友宏, 鯉淵清, 宮澤伸吾: 高炉セメントの発熱と収縮に及ぼすスラグ粉末度と SO_3 の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.2, pp.121-126, 2008
- 4) 辻大二郎: 高炉スラグ高含有セメント系材料を用いた低炭素型コンクリートの開発, 博士論文, 東京大学, 2021
- 5) 澁谷亜香里, 伊代田岳史: 物質移動試験に基づくセメント硬化体内の空隙ネットワークの理解, コンクリート工学年次論文集, Vol.43, No.1, pp.335-340, 2021
- 6) 土木学会: 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの品質・性能評価に関する調査研究小委員会成果報告書(コンクリート技術シリーズ 129), 土木学会, IV17-21, 2021.11