

高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究

綾野 克紀¹・藤井 隆史²

¹フェロー 岡山大学教授 大学院環境生命科学研究科 (〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中3-1-1)

E-mail: toshiki@okayama-u.ac.jp

²正会員 岡山大学准教授 大学院環境生命科学研究科 (〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中3-1-1)

E-mail: t-fujii@okayama-u.ac.jp

蒸気養生を行ったコンクリートは、AE剤を用いても、必ずしも高い凍結融解抵抗性を得ることはできない。しかし、高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートは、AE剤を用いることなく凍結融解抵抗性を高めることが可能なため、蒸気養生を行っても、高い凍結融解抵抗性を得ることができる。一般のコンクリートでは、骨材界面に多くの水酸化カルシウムが析出する。低温下では、骨材界面に析出した水酸化カルシウムが水に溶け易くなり、その間に水が溜まる。本論文では、水酸化カルシウムの溶け出した間に溜まる水が凍ることで膨張圧が生じ、粗骨材の周辺にひび割れが生じること、また、反応性の高い非晶質な高炉スラグ細骨材を用いた場合には、骨材界面に析出する水酸化カルシウムの量が少なくなるために凍結融解抵抗性が向上することを示す。

Key Words : freeze-thaw resistance, blast furnace slag sand, interface between aggregate and paste, calcium hydroxide, temperature dependent solubility

1. はじめに

AE剤によりコンクリート中に連行する独立した微細な空気泡は、コンクリート中でボールベアリングの役割を果たし、フレッシュコンクリートの流動性を改善し、打込み時の欠陥を減少させる等の効果がある。また、硬化後のコンクリート中の水分の凍結融解の繰返し作用に対する抵抗性、すなわち、凍結融解抵抗性を著しく増大させる。AE剤は、コンクリートの施工性能および凍結融解抵抗性を向上させるために不可欠なコンクリートの混和剤である¹⁾。しかし、プレキャスト製品のように、蒸気養生を行う工場製品においては、AE剤を用いても、期待する凍結融解抵抗性を得られず、低温の環境下では、現場打ちのコンクリートに比べて、早期に劣化する可能性がある。供用中の橋梁におけるコンクリート床版の取替え等においては、一般の交通に支障を及ぼさないよう、プレキャスト製品の活用が望まれる場合も多く、蒸気養生を行うプレキャスト製品の凍結融解抵抗性の改善が望まれている。

高炉スラグは、鉄鉱石から銑鉄を製造する過程で発生する副産物である。銑鉄を製造する工程では、より多くの銑鉄を製錬するために、銑鉄の品質管理と同時に、高

炉スラグの品質管理も同時に行われている。その結果、溶融状態の高炉スラグを水で急冷した高炉水砕スラグは、製品と呼べる程に品質が一定しており、コンクリートの結合材として用いることが可能な材料である²⁾。高炉スラグを微粉末とし、結合材として用いたコンクリートの凍結融解抵抗性は、適切な空気量を確保することで一般的なAEコンクリートと同程度になる報告がある³⁾。また、高炉スラグを細骨材として用いたコンクリートでは、適切な強度および空気量を確保できれば、一般のAEコンクリートと同程度になるという報告もある⁴⁾。

これに対して、本論文では、反応性の高い非晶質な高炉スラグを細骨材として用いれば、粗骨材とモルタルとの界面に水酸化カルシウムが析出しにくくなり、AE剤を用いることなく、また、蒸気養生を行っても、高い凍結融解抵抗性のあるコンクリートを製造できることを示す。さらに、高炉スラグ細骨材を用いることの効果は、高い塩分濃度の塩水中においても認められることを示す。一方、一般の細骨材を用いたコンクリートでは、粗骨材の界面に多く析出する水酸化カルシウムが水に溶けることで、その間に水が溜まり、その水が凍ることで膨張圧が生じ、粗骨材周辺のモルタルにひび割れが生じることが示す。

表-1 塩水を用いた凍結融解試験用コンクリートの配合

G _{max} (mm)	W/B (%)	GGBF/B (%)	BFS/S (%)	空気量の 設計値(%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					HRW RA (B×%)	AE (B×%)	De-F (B×%)	空気量の 測定値(%)	圧縮強度 (N/mm ²)										
						W	B		S						G	7日	28日								
							OPC	GGBF	CS	BFS															
20	40	0	0	4.5	50.0	175	438	0	849	0	878	0.004	0.000	3.6	39.5	52.4									
		60					175	263	840		868	0.009		4.8	36.1	46.4									
	25	0	100				4.5	50.0	175	700	0	739		0	764	0.018	0.000	3.6	64.2	69.9					
		60								280	420	723			748	0.060		3.4	66.4	70.7					
	40	0	100				2.0	50.0	175	438	0	0		862	878	0.006	0.000	5.5	47.9	57.3					
		60								175	263			852	868	0.006		0.006	5.1	46.9	54.7				
	25	0	100				2.0	50.0	175	700	0	0		750	764	1.0	0.000	3.8	66.8	77.0					
		60								280	420			734	748	0.006		0.000	4.3	69.9	74.4				
	40	40	0				0	2.0	50.0	175	438	0		883	0	913	0.000	0.000	2.2	50.6	59.6				
			20								350	88		879		909			0.5	2.4	48.6	64.0			
			40								263	175		876		906			0.4	2.5	42.1	48.5			
			60								175	263		873		902			0.3	2.2	37.3	46.7			
		25	0	100	2.0	50.0					175	700	0	772		0			798	0.9	0.000	1.1	84.7	101.5	
			20									560	140	767					793	0.8		1.6	90.5	102.8	
			40									420	280	762					787	0.7		2.0	78.4	94.8	
			60									280	420	756					782	0.6		0.8	72.2	88.7	
		40	0	100	2.0	50.0					175	438	0	0		896			913	0.5	0.000	0.300	2.1	58.2	76.6
			20									350	88			893			909	0.5		3.5	48.2	60.8	
			40									263	175			889			906	0.4		4.2	45.8	55.0	
			60									175	263			886			902	0.3		4.1	42.6	57.3	
	25	0	100	2.0	50.0	175	700	0	0	784	798	1.0	0.000	0.300	2.4	45.6	68.0								
		20					700	0		784	798	1.2		0.000	4.1	70.2	78.2								
		40					280	420		768	782	0.6		0.300	2.5	65.0	77.9								
		60					280	420		768	782	0.8		0.000	4.3	68.8	86.5								
40	40	33	67	2.0	50.0	175	263	175	590	290	906	0.4	0.000	2.6	41.3	63.3									
		292					593	3.3	44.1	69.1															

OPC: 普通ポルトランドセメント, GGBF: 高炉スラグ微粉末, CS: 硬質砂岩砕砂, BFS: 高炉スラグ細骨材, HRWRA: 高性能減水剤, AE: AE剤, De-F: 消泡剤

2. 塩水中における凍結融解抵抗性

(1) 実験概要

a) 使用材料および配合

結合材には、普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³，ブレン値：3,350cm²/g）および高炉スラグ微粉末（密度：2.89g/cm³，ブレン値：4,150cm²/g）を用いた。細骨材には、硬質砂岩砕砂（表乾密度：2.65g/cm³，吸水率：1.70%，粗粒率：3.04）および高炉スラグ細骨材（表乾密度：2.69g/cm³，吸水率：0.61%，粗粒率：2.51）を用いた。粗骨材には、硬質砂岩砕石（最大寸法：20mm，表乾密度：2.74g/cm³，吸水率：0.64%，粗粒率：6.87）を用いた。混和剤には、ポリカルボン酸系高性能減水剤，変性アルキルカルボン酸化合物系陰イオン界面活性剤を主成分とするAE剤およびポリオキシアルキレンアルキルエーテル系消泡剤を用いた。

表-1に、コンクリートの配合，練混ぜ直後の空気量および標準水中養生を行ったコンクリートの圧縮強度を示す。コンクリートの水結合材比は、AE剤を用いなくても凍結融解抵抗性が得られる⁹⁾といわれる25%と、一般的なプレキャスト製品に用いられる40%とした。単位水量および細骨材率は、それぞれ、175kg/m³および50.0%の一定とした。また、高性能減水剤は、スランプが21cm

程度となるように添加し、AE剤を用いる場合には、空気量の設計値を4.5%とした。高炉スラグ細骨材を用いた場合に巻き込まれるエントラップトエアがコンクリートの凍結融解抵抗性に与える影響を調べるために、消泡剤を用いてエントラップトエアを取り除いた配合も用いた。

b) 凍結融解試験

凍結融解試験は、JIS A 1148: 2010に規定される水中凍結融解方法（A法）に準拠して行った。ただし、本実験では、強度の高いコンクリートを用いるために、供試体を浸漬する水には、凍結融解作用による劣化が促進されるように、塩化ナトリウム水溶液を用いた⁹⁾。塩化ナトリウム水溶液の濃度は、JSCE-G 572-2003「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法（案）」を参考に質量パーセント濃度で10%とし、供試体の浸漬に用いた塩水は測定毎に全量入れ替えた。

実験には、蒸気養生または標準水中養生を材齢14日まで行った100×100×400mmの角柱供試体を用いた。蒸気養生は、2012年制定土木学会コンクリート標準示方書〔施工編〕に示される方法⁷⁾に従い、打設後3時間型枠内に静置した後、1時間あたりに20℃の速さで65℃まで昇温させ、その後4時間保持した後、自然冷却によりコンクリートの温度を下げた。蒸気養生後は、水中養生を材齢14日まで行った。標準水中養生を行った供試体は、コ

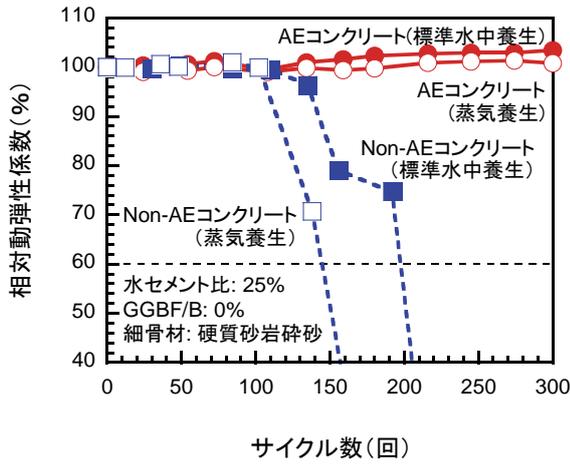


図-1 蒸気養生の影響 (W/C=25%)

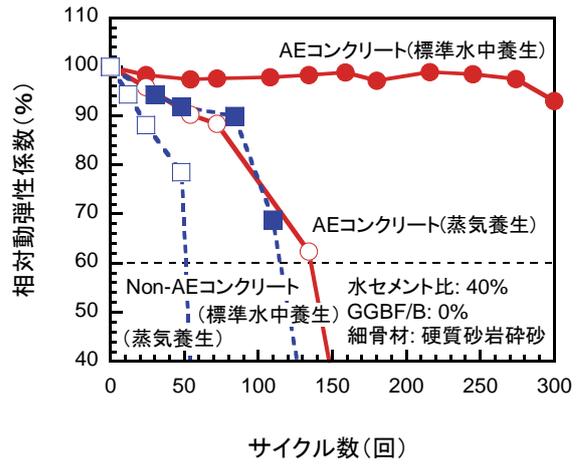


図-2 蒸気養生の影響 (W/C=40%)

		W/C=25%	W/C=40%
AEコンクリート	標準養生	DF=103, W ₃₀₀ =0.6%	DF=93, W ₃₀₀ =5.9%
	蒸気養生	DF=101, W ₃₀₀ =4.5%	DF=28, W ₃₀₀ =66.3%
Non-AEコンクリート	標準養生	DF=48, W ₃₀₀ =76.3%	DF=25, W ₂₂₁ =69.0% (192サイクル)
	蒸気養生	DF=33, W ₃₀₀ =48.2%	DF=13, W ₁₈₀ =95.1% (180サイクル)

図-3 凍結融解試験終了後における硬質砂岩砕砂を用いた供試体の外観 (GGBF/B=0%)

		W/B=25%	W/B=40%
AEコンクリート	標準養生	DF=103, W ₃₀₀ =0.2%	DF=103, W ₃₀₀ =2.0%
	蒸気養生	DF=102, W ₃₀₀ =0.3%	DF=103, W ₃₀₀ =2.7%
Non-AEコンクリート	標準養生	DF=101, W ₃₀₀ =0.1%	DF=59, W ₃₀₀ =2.4%
	蒸気養生	DF=97, W ₃₀₀ =0.0%	DF=92, W ₃₀₀ =1.3%

図-4 凍結融解試験終了後における硬質砂岩砕砂を用いた供試体の外観 (GGBF/B=60%)

ンクリート打込み後、24時間常温で型枠内で養生を行った後に脱型し、材齢14日まで水中養生を行った。

(2) 実験結果および考察

a) 蒸気養生の影響

図-1および図-2は、それぞれ、細骨材に硬質砂岩砕砂を用いた水セメント比が25%および40%のコンクリートの凍結融解試験結果を示したものである。結合材には、普通ポルトランドセメントのみを用いている。図中の●および○は、それぞれ、AE剤を用い標準水中養生および蒸気養生を行ったコンクリートの結果を、また、■および□は、AE剤を用いず標準水中養生および蒸気養生を行ったコンクリートの結果を示している。強度の高い水セメント比が25%のコンクリートであっても、AE剤を用いない場合には、200サイクル程度で相対動弾性係数がJISA 1148:2010で試験終了とされる60%を下回っている。一方、水セメント比が40%のコンクリートにおいては、蒸気養生を行ったものは、AE剤を用いても150サイ

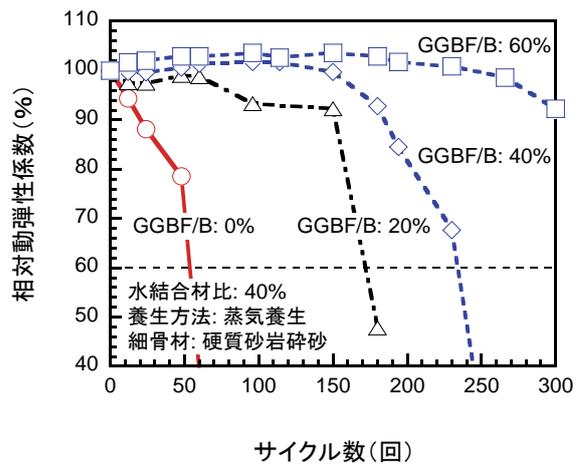


図-5 高炉スラグ微粉末の効果

クル程度で相対動弾性係数が60%を下回っている。

図-3は、凍結融解抵抗試験終了後におけるコンクリートの外観を撮影したものである。供試体の写真にサイクル数が示されていないものは、凍結融解の繰返しを300

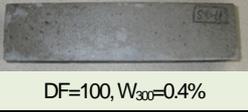
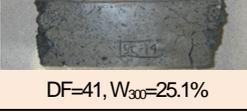
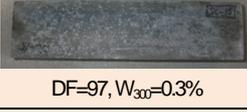
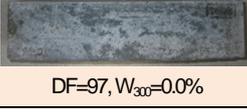
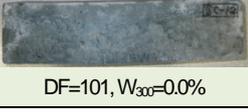
GGBF/B	硬質砂岩砕砂	高炉スラグ細骨材
0%	 DF=33, W ₃₀₀ =48.2%	 DF=100, W ₃₀₀ =0.4%
20%	 DF=41, W ₃₀₀ =25.1%	
40%	 DF=97, W ₃₀₀ =0.3%	
60%	 DF=97, W ₃₀₀ =0.0%	 DF=101, W ₃₀₀ =0.0%

図-6 高炉スラグ細骨材の効果 (W/B=25%)

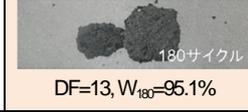
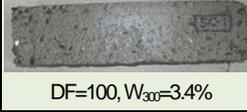
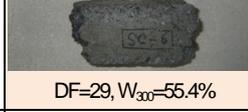
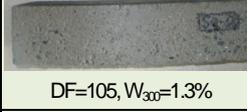
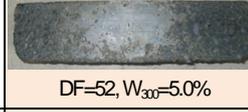
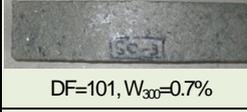
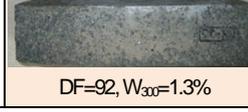
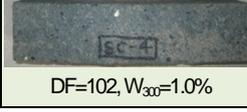
GGBF/B	硬質砂岩砕砂	高炉スラグ細骨材
0%	 DF=13, W ₁₈₀ =95.1%	 DF=100, W ₃₀₀ =3.4%
20%	 DF=29, W ₃₀₀ =55.4%	 DF=105, W ₃₀₀ =1.3%
40%	 DF=52, W ₃₀₀ =5.0%	 DF=101, W ₃₀₀ =0.7%
60%	 DF=92, W ₃₀₀ =1.3%	 DF=102, W ₃₀₀ =1.0%

図-7 高炉スラグ細骨材の効果 (W/B=40%)

サイクル与えた後の写真である。図中のDFおよびW_nは、耐久指数およびnサイクル後における質量減少率で、式(1)および式(2)により計算して求めた値である。

$$DF = \frac{P \times N}{300} \quad (1)$$

ここに、DFは、耐久指数で、Pは、凍結融解をNサイクル繰り返した後の相対動弾性係数(%)で、Nは、相対動弾性係数が60%になるサイクル数または300サイクルのいずれか小さい方のサイクル数である。

$$W_n = \frac{w_0 - w_n}{w_0} \times 100 \quad (2)$$

ここに、W_nは、凍結融解をnサイクル繰り返した後の質量減少率(%)で、w_nおよびw₀は、それぞれ、凍結融解をnサイクル繰り返した後および凍結融解試験前の供試体の質量(g)である。

水セメント比が25%のものであっても、塩水を用いた試験では、AE剤を用いなければ、凍結融解の繰返しを300サイクル行う前に破壊に至っている。一方、水セメント比が40%のものは、標準水中養生を行ったAEコンクリートを除き、全てが破壊に至っている。

b) 高炉スラグ微粉末の効果

図-4は、高炉スラグ微粉末を結合材の60%用いたコンクリートに凍結融解の繰返しを300サイクル与えた後の外観を示したものである。水結合材比が25%および40%においては、高炉スラグ微粉末を結合材の60%用いることで、AE剤を用いることなく、蒸気養生を行っても、高い凍結融解抵抗性が得られていることが分かる。添田らによっても、結合材に高炉スラグ微粉末を用い、高流動コンクリートとすれば、100μm以下の細孔が増加するために凍結融解抵抗性が向上する⁸⁾と報告されている。しかし、硬質砂岩砕砂を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性に、高炉スラグ微粉末の使用量が与える影響を示した図-5から明らかなように、高流動コンクリートでな

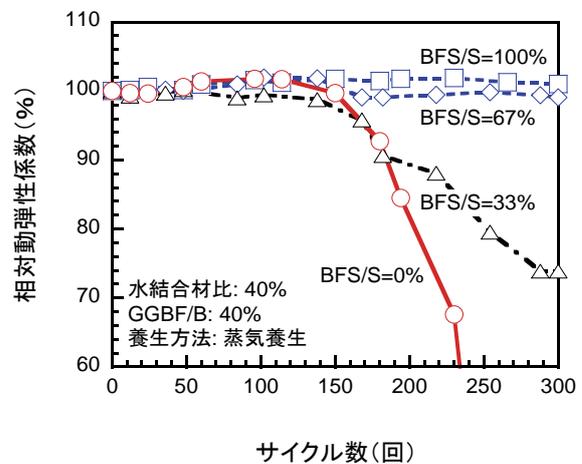


図-8 高炉スラグ細骨材の効果

くても、高炉スラグ微粉末の使用量が多くなるにつれ、凍結融解抵抗性は向上しており、高炉スラグ微粉末を質量比で結合材の60%用いると、AE剤を用いなくても十分な凍結融解抵抗性が得られることが分かる。なお、図-5に示した結果は、AE剤は用いず、細骨材には硬質砂岩砕砂を用い、蒸気養生を行ったものである。

c) 高炉スラグ細骨材の効果

図-6は、水結合材比が25%のコンクリートにおいて、細骨材の種類がコンクリートの凍結融解抵抗性に与える影響を示したもので、細骨材の全てに硬質砂岩砕砂を用いた場合と、高炉スラグ細骨材を用いた場合とを比較している。凍結融解の繰返しを300サイクル与えた後の外観からも、高炉スラグを細骨材に用いることで、結合材に高炉スラグ微粉末が用いられていない場合においても、高い凍結融解抵抗性が保たれていることが分かる。一方、図-7は、水結合材比が40%のコンクリートにおいて、細骨材の種類がコンクリートの凍結融解抵抗性に与える影響を示したものである。水結合材比が40%の場合においても、高炉スラグを細骨材として用いた場合には、高炉

		W/C =25%	W/C =40%
AEコンクリート	標準養生	 DF=101, W ₃₀₀ =0.2%	 DF=103, W ₃₀₀ =1.2%
	蒸気養生	 DF=102, W ₃₀₀ =0.4%	 DF=102, W ₃₀₀ =4.1%
Non-AEコンクリート	標準養生	 DF=101, W ₃₀₀ =0.1%	 DF=27, W ₃₀₀ =47.8%
	蒸気養生	 DF=100, W ₃₀₀ =0.4%	 DF=100, W ₃₀₀ =3.4%
消泡剤添加	標準養生	 DF=101, W ₃₀₀ =0.2%	 DF=106, W ₃₀₀ =2.1%
	蒸気養生	 DF=101, W ₃₀₀ =0.1%	 DF=76, W ₃₀₀ =5.5%

図-9 凍結融解試験終了後における高炉スラグ細骨材を用いた供試体の外観 (GGBF/B=0%)

スラグ微粉末の使用に関係無く、高い凍結融解抵抗性が得られていることが分かる。

図-8は、高炉スラグ細骨材の使用量がコンクリートの凍結融解抵抗性に与える影響を示したものである。図中の○, △, ◇および□は、それぞれ、質量比で、高炉スラグ細骨材を全細骨材量の0%, 33%, 67%および100%用いた結果である。コンクリートの水結合材比は40%で、高炉スラグ微粉末の使用量は、質量比で結合材の40%であり、高炉セメントB種に相当する。なお、養生は蒸気養生を行い、AE剤は用いていない。この図より、高炉スラグ細骨材の使用量が多くなるほど、コンクリートの凍結融解抵抗性は向上し、細骨材の3分の1に高炉スラグ細骨材を用いると、凍結融解の繰返しを300サイクル与えても、コンクリートの相対動弾性係数は、60%を上回ることが分かる。

図-9は、細骨材の全てに高炉スラグ細骨材を、また、結合材の全てに普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに、凍結融解の繰返しを300サイクル与えた後の供試体の外観を示したものである。AE剤を用いていない標準水中養生を行った、水セメント比が40%のコンクリートのみ破壊に至っているが、それ以外のコンクリートにおいては、養生方法に係らず破壊に至っているものはない。高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートでは、エンラップトエアが巻き込まれ易い特徴がある⁹⁾。コンクリートの配合を示した表-1に示されるように、標準水中養生を行った水セメント比が40%のNon-AEコンクリ

		W/B=25%	W/B=40%
AEコンクリート	標準養生	 DF=102, W ₃₀₀ =0.1%	 DF=103, W ₃₀₀ =0.4%
	蒸気養生	 DF=102, W ₃₀₀ =0.0%	 DF=103, W ₃₀₀ =0.4%
Non-AEコンクリート	標準養生	 DF=102, W ₃₀₀ =0.1%	 DF=104, W ₃₀₀ =0.8%
	蒸気養生	 DF=101, W ₃₀₀ =0.0%	 DF=102, W ₃₀₀ =1.0%
消泡剤添加	標準養生	 DF=101, W ₃₀₀ =0.3%	 DF=95, W ₃₀₀ =1.6%
	蒸気養生	 DF=102, W ₃₀₀ =0.2%	 DF=105, W ₃₀₀ =1.7%

図-10 凍結融解試験終了後における高炉スラグ細骨材を用いた供試体の外観 (GGBF/B=60%)

ートでは、AE剤を用いていないにも係らず、空気量が4.4%と多いが、その凍結融解抵抗性は小さい。これに対して、消泡剤を用いて気泡を消し、空気量を2.1%としたものは、水セメント比が40%のコンクリートであっても、高い凍結融解抵抗性が得られている。すなわち、高炉スラグ細骨材を用いることによって巻き込まれるエンラップトエアは、コンクリートの凍結融解抵抗性を改善させる効果はなく、高炉スラグ細骨材を用いることによって巻き込まれるエンラップトエアは、消泡した方が凍結融解抵抗性を向上させることができるといえる。

図-10は、結合材に質量比で60%の高炉スラグ微粉末を用い、細骨材の全てに高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートに、凍結融解の繰返しを300サイクル与えた後の供試体の外観を示したものである。結合材に高炉スラグ微粉末を60%用いた場合は、水結合材比、養生方法、エンラップトエアの有無に係わらず、全ての場合において、AE剤を用いることなく、高い凍結融解抵抗性が得られている。

3. 淡水中における高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性

(1) 実験概要

a) 使用材料および配合

表-2に、コンクリートの配合、練混ぜ直後の空気量お

表-2 淡水を用いた凍結融解試験用コンクリートの配合

G _{max} (mm)	W/B (%)	GGBF/B (%)	BFS/S (%)	空気量の 設計値(%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					HRW RA (B×%)	空気量の 測定値(%)	圧縮強度 (N/mm ²)					
						W	B		S				G	蒸気養生		標準養生		
							C	GGBF	CS	BFS				気中 14日	水中 14日	28日	91日	
20	50	0	0	20	50.3	175	350	0	925	0	944	0.25	2.7	31.5	34.7	43.6	45.3	
			0						939	5.3			30.1	33.6	40.7	40.3		
		60	100					4.4	23.0	25.9			39.3	43.1				
		0	0					3.1	19.7	21.7			28.3	33.8				
	65	0	0				52.1	269	0	993			0	5.5	18.8	25.7	29.8	36.3
			0				100	0	1,008	5.1			14.7	18.1	30.3	37.5		
		60	0				51.8	108	162	0			996	5.1	14.7	18.1	30.3	37.5
			100				0	0	0	0			0	0	0	0	0	0

OPC: 普通ポルトランドセメント, GGBF: 高炉スラグ微粉末, CS: 硬質砂岩砕砂, BFS: 高炉スラグ細骨材, HRWRA: 高性能減水剤

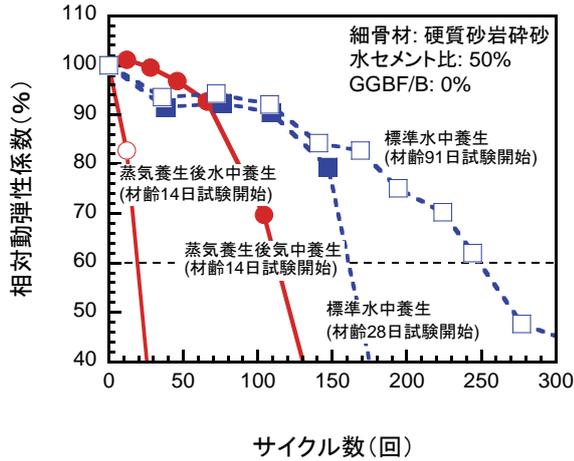


図-11 硬質砂岩砕砂を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性 (W/C=50%)

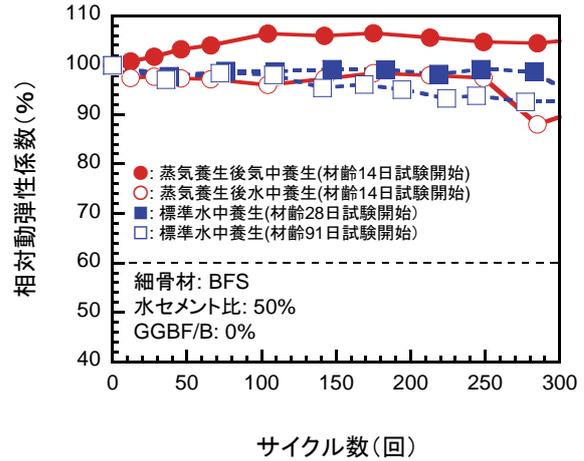


図-12 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性 (W/C=50%)

よび圧縮強度を示す。コンクリートの単位水量および単位粗骨材量は、それぞれ、175kg/m³および944kg/m³の一定としている。なお、いずれのコンクリートにおいても、AE剤は用いていない。また、結合材、細骨材、粗骨材および混和剤は、2.(1)の実験概要に示したものと同一である。

b) 凍結融解試験

凍結融解試験は、JIS A 1148: 2010に規定される水中凍結融解方法 (A法) に準拠して行った。なお、本実験には、一般的な強度のコンクリートの供試体を用いており、供試体を浸漬する水も、JIS A 1148: 2010に従い水道水を用いている。

(2) 実験結果および考察

図-11および図-12は、それぞれ、細骨材に硬質砂岩砕砂および高炉スラグ細骨材を用い、結合材には普通ポルトランドセメントを用いた、水セメント比が50%のコンクリートの凍結融解試験の結果を示したものである。硬質砂岩砕砂を用いたコンクリートにおいても、凍結融解抵抗性は、養生期間とともに上がる。ただし、標準水中養生を91日間行っても、300サイクルの凍結融解作用に対して、相対動弾性係数が60%を上回ることはいない。これに対して、高炉スラグ細骨材を用いた場合には、いず

れの養生を行ったコンクリートにおいても、300サイクルの凍結融解作用に対して、相対動弾性係数がほぼ100%に保たれている。

図-13および図-14は、それぞれ、細骨材に硬質砂岩砕砂および高炉スラグ細骨材を用い、結合材には普通ポルトランドセメントを用いた、水セメント比が65%のコンクリートの凍結融解抵抗性を示したものである。硬質砂岩砕砂を用いた場合は、100サイクルまでに全ての供試体が破壊に至っている。これに対し、高炉スラグを細骨材に用いた場合は、硬質砂岩砕砂を用いた場合に比べて、高い凍結融解抵抗性が得られていることが分かる。ただし、蒸気養生を行った後に水中養生を行ったものは、凍結融解の繰返しを300サイクル行った後も相対動弾性係数が60%を上回っているのに対し、蒸気養生を行った後に、気中養生を行ったものは、早期に劣化している。すなわち、水セメント比が大きい場合には、高炉スラグを細骨材に用いたコンクリートであっても、十分な水中養生を行わない場合には、期待する凍結融解抵抗性が得られないことが分かる。

図-15および図-16は、細骨材に高炉スラグ細骨材を用い、結合材に質量比で60%の高炉スラグ微粉末を用いた、水結合材比が、それぞれ、50%および65%のコンクリートの凍結融解抵抗性を示したものである。水結合材比が

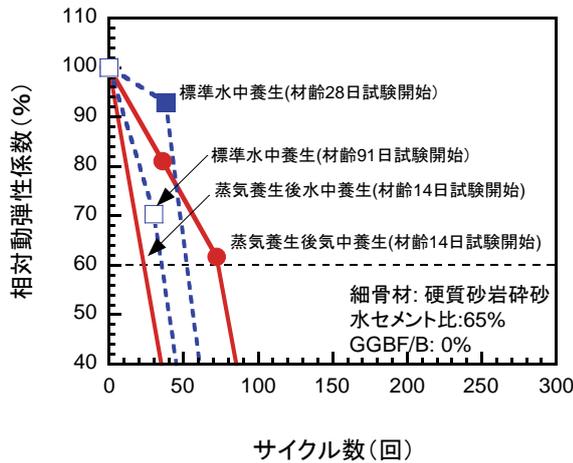


図-13 硬質砂岩砕砂を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性 (W/C=65%)

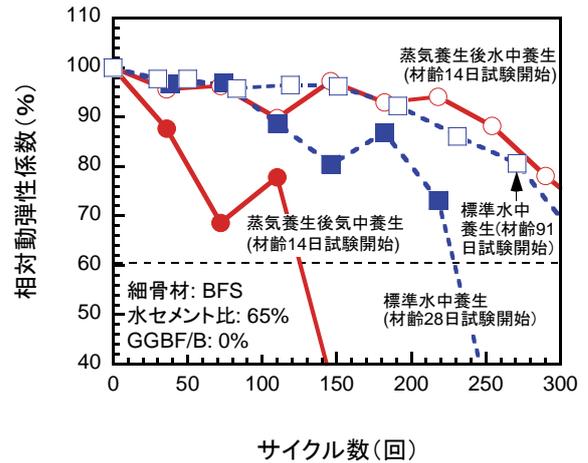


図-14 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性 (W/C=65%)

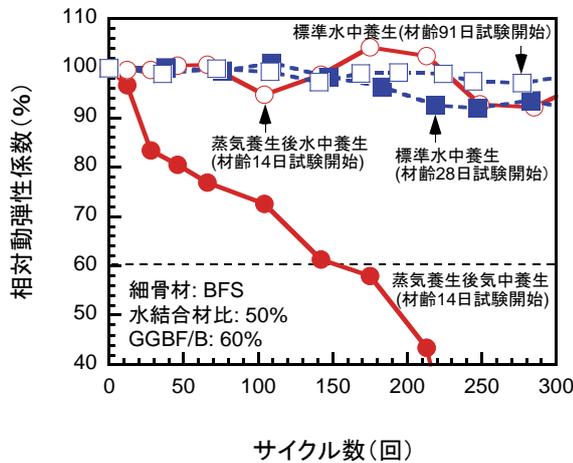


図-15 高炉スラグ細骨材と高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性 (W/B=50%)

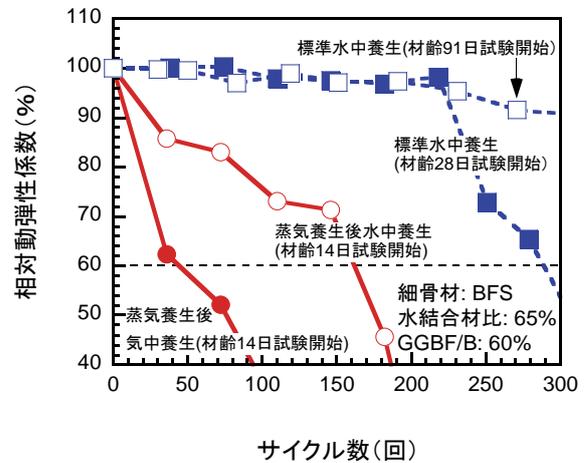


図-16 高炉スラグ細骨材と高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性 (W/B=65%)

50%の場合であっても、蒸気養生を行った後に気中養生を行った場合には、凍結融解の繰返しを300サイクル与えた後の相対動弾性係数は、60%を下回っている。また、水結合材比が65%の場合には、標準水中養生を91日間行ったもののみが、300サイクルで60%以上の相対動弾性係数を保っている。高い水結合材比においては、高炉スラグ細骨材に加え、結合材にも高炉スラグ微粉末を用いると、より長く水中養生を行わなければ、期待する凍結融解抵抗性を得られないことが分かる。

4. 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性改善のメカニズム

(1) 実験概要

a) 凍結融解作用によって生じる内部ひび割れの観察

試験には、2章および3章で凍結融解試験を行った供試体を用いた。凍結融解試験終了後の供試体から100×

100×20mmの試験片を切り出し、試験片表面に蛍光塗料を配合したシアノアクリレート系接着剤を含浸させた後、表面を研磨し、紫外線を照射し、デジタルカメラを用いて撮影した。

b) モルタル小片を用いた凍結融解試験

凍結融解試験に用いたモルタル小片は、一辺が10mmの立方体である¹⁰⁾。塩化ナトリウムによる水の凝固点降下が凍結融解抵抗性に影響を及ぼすことを示すために、塩化ナトリウムと同様に水の凝固点降下を生じさせるグリセリンも用いて試験を行った。試験には、20°Cの水中で14日間養生を行った後、塩化ナトリウム水溶液またはグリセリン水溶液中で1週間、-17°Cの冷凍庫内に置いた後、20°Cの室内に1日間置いた供試体を用いた。塩化ナトリウム水溶液は、質量パーセント濃度で0%、3%および10%のものを用い、グリセリン水溶液は、質量パーセント濃度で0%、25%および50%のものを用いた。なお、凍結期間の影響をみるために、質量パーセント濃度で50%のグリセリン水溶液を用いた試験では、20°Cの水中

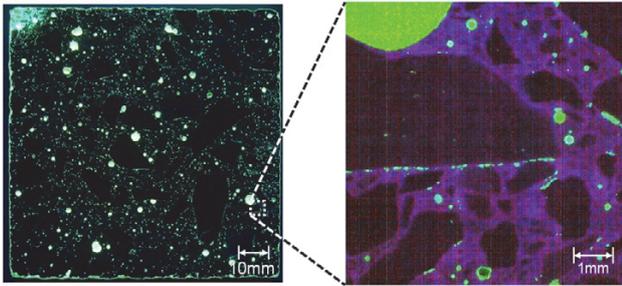


図-17 凍結融解試験前の Non-AE コンクリートの断面

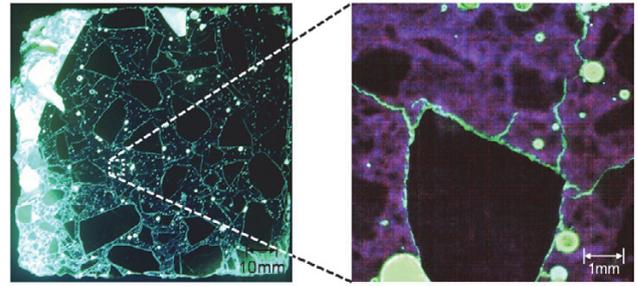


図-18 凍結融解の繰返しを 219 サイクル行った後の Non-AE コンクリートの断面

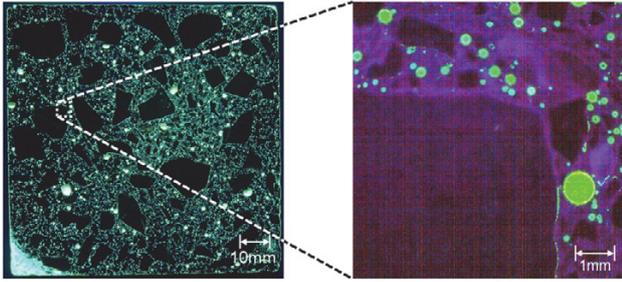


図-19 凍結融解試験前の AE コンクリートの断面

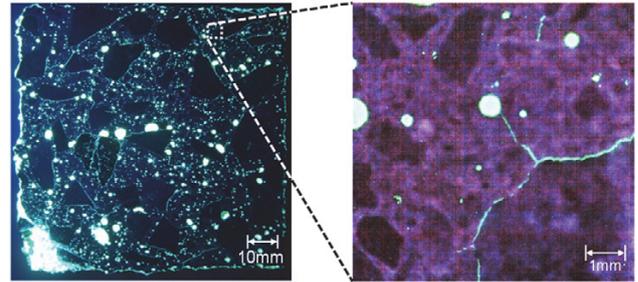


図-20 凍結融解の繰返しを 300 サイクル行った後の AE コンクリートの断面

で14日間養生を行った後に、 -17°C の冷凍庫に1週間、2週間および4週間置いたものも試験に用いた。1回の凍結融解試験では、試験片4個(約11g)に対し、蒸留水を50mlの割合で用いた。モルタル小片を用いた凍結融解試験は、 -17°C の冷凍庫に16時間静置後、 20°C の恒温槽に8時間静置するサイクルを1サイクルとした。モルタル小片は、融解後に蒸留水から取り出し、崩れ落ちた部分を除いて、質量を測定した。

モルタルのセメントには、普通ポルトランドセメントを用い、細骨材には、硬質砂岩砕砂および高炉スラグ細骨材を用い、AE剤は用いていない。なお、モルタルの水：セメント：細骨材の比は、質量比で、 $1:2:4.5$ である。本実験に用いた普通ポルトランドセメント、硬質砂岩砕砂および高炉スラグ細骨材は、2.(1)の実験概要に示すものと同じである。

(2) 実験結果および考察

a) 凍結融解作用によって生じる内部ひび割れ

図-17および図-18は、細骨材に硬質砂岩砕砂を用いた水セメント比が50%のNon-AEコンクリートの凍結融解試験前と凍結融解を219サイクル繰り返した後の断面を撮影したものである。写真中で白く光っている部分が空隙である。この供試体の結合材は普通ポルトランドセメントで、材齢28日まで標準水中養生を行ったものである。なお、219サイクルの凍結融解を繰り返した後の相対動弾性係数は22%である。凍結融解試験前の供試体には、

粗骨材とモルタルの間に白く光る部分が少ないのに対し、凍結融解後の供試体には、粗骨材とモルタルとの界面が白く光っていることが分かる。図-18の右図からも明らかのように、粗骨材とモルタルとの界面を起点とするひび割れが、モルタル部に、長く、多く生じていることが分かる。凍結融解試験後のひび割れの多くは、骨材の周辺に存在していることから、骨材界面の間に溜まった水が凍結し、膨張することで、モルタル部にひび割れを生じさせたものと考えられる。

図-19および図-20は、それぞれ、細骨材に硬質砂岩砕砂を用いた水セメント比が40%のAEコンクリートの凍結融解試験前と凍結融解を300サイクル繰り返した後の断面を撮影したものである。この供試体の結合材は普通ポルトランドセメントで、材齢14日まで標準水中養生を行ったものである。なお、凍結融解を300サイクル繰り返した後の相対動弾性係数は93%である。凍結融解試験前の供試体では、AE剤を用いていないものと同様に、粗骨材とモルタルとの界面に白く光る部分は少ない。しかし、凍結融解の繰返しを行った後の断面では、粗骨材とモルタルとの界面に空隙が生じているものの、粗骨材とモルタルとの界面を起点とするひび割れは、Non-AEコンクリートに比べ、少ないことが分かる。

図-21および図-22は、それぞれ、細骨材に高炉スラグ細骨材を用いた水セメント比が50%のNon-AEコンクリートの凍結融解試験前と凍結融解を460サイクル繰り返した後の断面を撮影したものである。この供試体の結合材

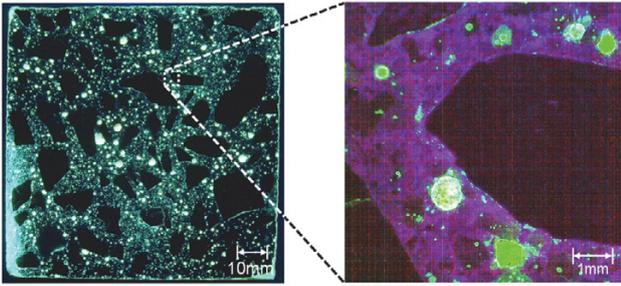


図-21 凍結融解試験前の高炉スラグ細骨材を用いた Non-AE コンクリートの断面

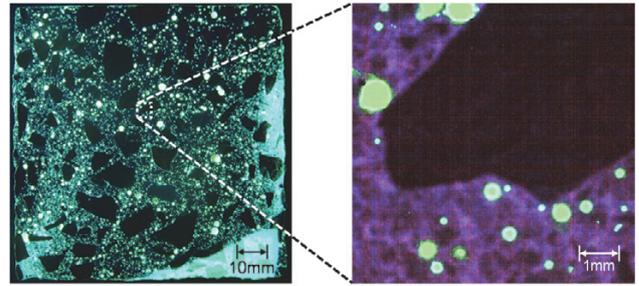


図-22 凍結融解の繰返しを460サイクル行った後の高炉スラグ細骨材を用いた Non-AE コンクリートの断面

NaCl 濃度	硬質砂岩砕砂	高炉スラグ細骨材
0%		
3%		
10%		

図-23 塩水に浸漬した後に凍結融解試験を実施したモルタルの破壊状況 (10サイクル後)

グリセリン濃度	硬質砂岩砕砂	高炉スラグ細骨材
0%		
25%		
50%		

図-24 グリセリン水溶液に浸漬した後に凍結融解試験を実施したモルタルの破壊状況 (10サイクル後)

は普通ポルトランドセメントで、材齢28日まで標準水中養生を行ったものである。なお、凍結融解を460サイクル繰返した後の相対動弾性係数は100%である。凍結融解の繰返しを与えた後も、ひび割れの進展の起点となる粗骨材界面の空隙は極めて少ない。また、凍結融解の繰返しを460サイクル与えた後においても、モルタル部のひび割れは少ない。図-22の右図からも、ひび割れ進展の起点となる粗骨材界面の空隙が極めて少ないことが分かる。すなわち、高炉スラグを細骨材として用いたコンクリートの凍結融解抵抗性が向上するのは、粗骨材とモルタルとの界面に析出する水酸化カルシウムの量が少ないために、水酸化カルシウムが溶け出した後にその間隙を埋める水が凍ることによって発生する膨張圧が少ないためと考えられる。

b) 水酸化カルシウムの影響

図-23は、-17°Cの冷凍庫内で、それぞれ、質量パーセント濃度で0%、3%および10%の塩水に1週間浸漬した、1辺が10mmの立方体のモルタル試験片を、蒸留水中で凍結融解の繰返しを10サイクル行った後の状況を撮影した

ものである。この図より、硬質砂岩砕砂を用いたモルタルは、塩分濃度が0%の蒸留水に浸漬させたもののみが破壊に至っておらず、高濃度の塩水に浸漬させたものほど、著しい劣化を生じていることが分かる。質量パーセント濃度で3%および10%の塩水の凝固点は、それぞれ、-2.0°Cおよび-7.1°Cであり、凝固点の低い溶液中に浸されたモルタルほど、早期に劣化が生じている。これに対して、高炉スラグ細骨材を用いたモルタル試験片は、いずれの条件においても、破壊に至っていない。

図-24は、-17°Cの冷凍庫内で質量パーセント濃度で0%、25%および50%のグリセリン水溶液に1週間浸漬したモルタル試験片を、蒸留水中で、凍結融解の繰返しを10サイクル行った結果である。なお、質量パーセント濃度で50%のグリセリン水溶液は、-17°Cでも凍結することはなく、25%のグリセリン水溶液でもシャーベット状になる程度で完全に凍結することはなかった。この図より、硬質砂岩砕砂を用いたモルタルは、高濃度のグリセリン水溶液に浸漬させた後に凍結融解試験を実施した場合にも、早期に凍結融解作用によって破壊に至ることが分かる。

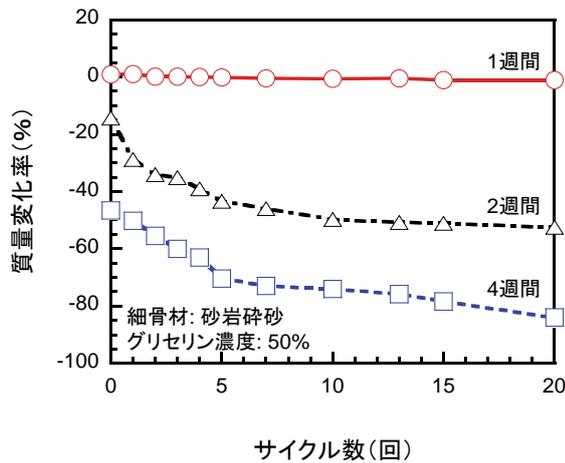


図-25 硬質砂岩砕砂を用いたモルタルの凍結融解抵抗性にグリセリン水溶液での浸漬期間が与える影響

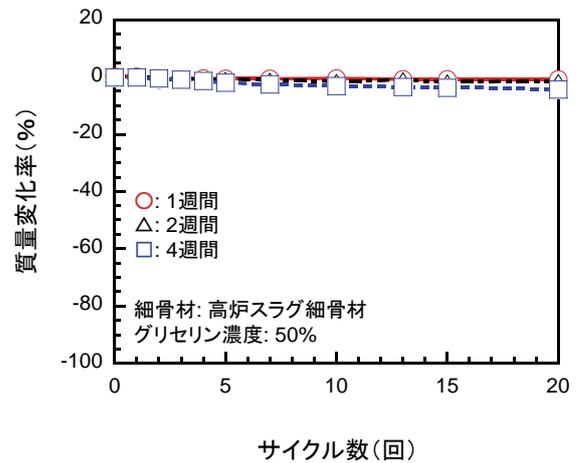


図-26 高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの凍結融解抵抗性にグリセリン水溶液での浸漬期間が与える影響

すなわち、塩水を用いた場合と同様に、凝固点の低い溶液中に置かれた後に、凍結融解の繰返しを行ったものほど、早期に破壊に至っているといえる。また、細骨材に高炉スラグを用いたモルタルでは、塩水を用いた場合と同様に、破壊に至っているものはない。

図-25は、 -17°C の冷凍庫内で、質量パーセント濃度で50%のグリセリン水溶液に1週間、2週間および4週間浸漬した後、蒸留水で凍結融解の繰返しを行った硬質砂岩砕砂を用いたモルタルの質量変化率を示したものである。この図より、グリセリン水溶液に長期間浸漬させた後に、蒸留水での凍結融解の繰返しを行ったものほど、その質量変化率が大きいことが分かる。とくに、グリセリン水溶液に、4週間浸漬させたモルタルは、凍結融解試験を開始する時点で、質量比で50%の質量損失が生じている。これに対して、細骨材に高炉スラグ細骨材を用いた試験結果を示した図-26からは、いずれの条件においても、20サイクルの繰返しまで質量変化を生じているものはない。

図-27は、水酸化カルシウムの水への溶解度と溶液の温度の関係¹⁾を示したものである。多くの溶質が、温度が高いほど、溶解度も高くなるのに対し、水酸化カルシウムは、温度が低いほど、溶解度が高くなる。図-27には、 0°C までの水温での水酸化カルシウムの溶解度しか示していないが、濃度が10%の塩水の場合は、 -7°C まで溶液が凍ることがないため、より水酸化カルシウムの溶解度が高いことが考えられる。すなわち、低温下の溶液に長期間浸漬した後、淡水で凍結融解の繰返しを作用させた硬質砂岩砕砂を用いたモルタルの凍結融解抵抗性が低下した理由は、硬質砂岩砕砂の界面に析出した水酸化カルシウムが溶出し、その後を満たした水が凍結することで、モルタル内部に膨張圧が生じ、破壊に至ったものと推察される。これに対して、高炉スラグ細骨材を用いたモルタルでは、細骨材の界面に水酸化カルシウムが

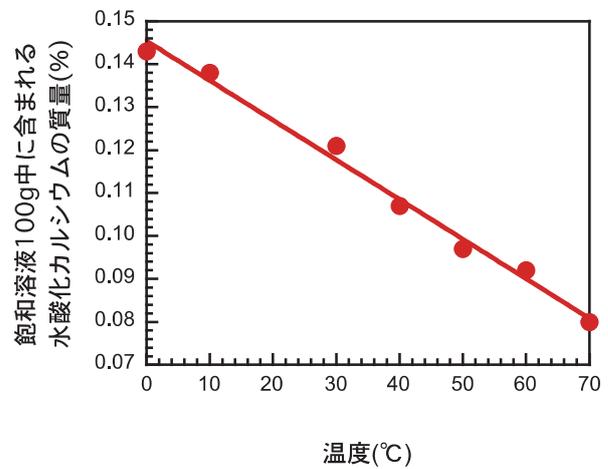


図-27 水酸化カルシウムの溶解度の温度依存性

析出しないために、低温下の溶液に長期間浸漬したものであっても、高い凍結融解抵抗性が保たれたものと考えられる。

5. まとめ

以下に本論文で得られた結論を示し、本論文のまとめとする。

- (1) 相対動弾性係数から判断すれば、高炉スラグを細骨材として用いることで、AE剤を用いることなく高い凍結融解抵抗性を得ることができる。このために、蒸気養生を行ったコンクリートにおいても、高い凍結融解抵抗性を得ることができる。
- (2) 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性が向上するのは、粗骨材とモルタルとの界面に析出する水酸化カルシウムが少ないためである。

参考文献

- 1) (社)日本材料学会編：コンクリート混和材料ハンドブック, pp. 92-104, エヌ・ティー・エス, 2004.4
- 2) 鉄鋼スラグ協会：鉄鋼スラグ統計年報（平成 23 年度実績）, 2012.7
- 3) 檀康弘, 伊代田岳史, 兼安真司, 植木康知：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの凍害および凍結防止剤に対する劣化抵抗性, 土木学会論文集 E, Vol. 65, No. 3, pp. 291-299, 2009.7
- 4) 上本洋, 阿部道彦, 鹿毛忠継, 浅野研一：高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解に関する実験, コンクリート工学年次論文集, Vol. 33, No. 1, pp. 119-124, 2011.6
- 5) 三浦律彦, 芳賀孝成, 中根淳：空気量, 気泡分布, 細孔分布が高強度コンクリートの耐凍結融解性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 12, No. 1, pp.679-684, 1990.6
- 6) 竹田宣典, 十河茂幸：凍害と塩害の複合劣化作用がコンクリートの耐久性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.427-432, 2009.6
- 7) 土木学会：2012 年制定コンクリート標準示方書 [施工編], p. 355, 2013.3
- 8) 添田政司, 大和竹史, 左東有次, 江本幸雄：高炉スラグ微粉末を用いた早強性を有する高流動コンクリートの耐凍害性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol. 18, No. 1, pp. 153-158, 1996.6
- 9) 日本建築学会：高炉スラグ細骨材を用いるコンクリート施工指針・同解説, p. 125, 1983.
- 10) 小山田哲也, 羽原俊祐, 高橋拓真, 高橋俊介：スケール劣化を考慮した新しい凍結融解試験法の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 33, No. 1, pp. 935-940, 2011.6
- 11) 日本化学会編：化学便覧基礎編 II 改訂 2 版, 丸善, p.784, 1975.

(2014. 4. 3 受付)

RESISTANCE TO FREEZING AND THAWING ATTACK OF CONCRETE WITH
BLAST FURNACE SLAG FINE AGGREGATE

Toshiki AYANO and Takashi FUJII

Concrete cured by steam can not have high resistance to freezing and thawing attack even if AE agent is added at mixing. However, the concrete with blast furnace slag fine aggregate can have high resistance to freezing and thawing attack even if AE agent is not mixed. That is why the concrete with blast furnace slag fine aggregate can have high resistance to freezing and thawing attack even if it is cured by steam. The calcium hydroxide deposits around the coarse aggregate in ordinary concrete. The calcium hydroxide is easier to dissolve in water at low temperature. The water is accumulated in a gap made by dissolved calcium hydroxide. The accumulated water expands when it freezes and cracks yields around aggregate. In this paper, it is shown that calcium hydroxide does not deposit around the aggregate and the resistance to freezing and thawing of concrete is improved when blast furnace slag is used as fine aggregate.