高炉水砕スラグの使用が遅延エトリンガイト生成(DEF)の発現に及ぼす影響と

そのメカニズムに関する研究

橋本 涼太 福岡大学 エ学部 社会デザインエ学科

概要:遅延エトリンガイト生成(DEF)に伴う膨張劣化に対し,高炉スラグ細骨材(BFS)およびBFS と高炉スラグ微粉末(GGBS)の併用の効果を検討した。DEF 促進条件下において,BFS モルタルお よびBFS と GGBS の併用モルタルは膨張が抑制され,曲げおよび圧縮強度は材齢91日でも十分に維

持された。SEM 観察より、BFS や GGBS はエトリンガイトの生成を妨げることが示唆された。

1. はじめに

遅延エトリンガイト生成(以下,DEF)はコ ンクリートの硫酸塩劣化の一種であり,長い年 月をかけてコンクリートに異常膨張を伴うひび 割れを引き起こす¹⁾。DEFの問題はかつて欧米 諸国を中心に注目されていたが,近年では国内 のコンクリート構造物でも DEF が疑われる事 例がいくつか存在する。一般に,DEFの生起条 件は,①過剰な硫酸塩,②高温履歴,③十分な 水分供給の3つの状況が重なった場合と考えら れている。そのため,特に,高温蒸気養生を受 けるプレキャスト製品や水和熱の大きいマスコ ンクリートにおいて DEF のリスクが懸念され ている。

一方,既往研究^{例えば 2),3}では,高炉水砕スラ グを起源とする高炉スラグ微粉末(以下, GGBS)や高炉スラグ細骨材(以下,BFS)をコ ンクリートの混和材や細骨材に用いることで DEF 膨張を大幅に軽減できることが示されてい る。しかし,上述した既往研究のうち,GGBS を用いた検討は複数あるものの,BFSを用いた 検討はきわめて限定的であり,より一層のデー タの蓄積が望まれる。また,BFS と GGBS を併 用したケースに関する報告は現時点で見当たら ない。加えて,DEF の作用を受けた際の強度特 性の変化に対するBFS および GGBS の効果につ いても知見に乏しい。

そこで、本研究では、BFS および BFS と GGBS の併用がコンクリートの DEF 膨張と DEF に起 因する強度特性の変化に及ぼす影響について明 らかにすることを目的とした。BFS を用いたモ ルタルおよび BFS と GGBS を併用したモルタル を DEF 促進条件下にて作製し、各種モルタルの 経時的な膨張挙動と所定材齢での曲げ強度およ び圧縮強度を調べた。さらに、各種モルタルの 外観および内部組織の変状やエトリンガイトの 生成状況の違いを比較した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と物性

結合材は, 普通ポルトランドセメント (密度: 3.15 g/cm³) および GGBS (密度: 2.91 g/cm³, 比 表面積: 4060 cm²/g) とした。結合材の SO₃ 量を 統一するために, GGBS を置換した配合には無 水石膏(CaSO4)を少量添加した。細骨材は、 BFS-a (表乾密度: 2.77 g/cm³, 吸水率: 0.47%, 実積率: 61.4%, 粗粒率: 2.46), BFS-b (表乾密 度: 2.72 g/cm³, 吸水率: 1.80%, 実積率: 57.3%, 粗粒率: 3.23) および天然山砂(表乾密度: 2.55 g/cm³, 吸水率: 2.60%, 実積率: 60.4%, 粗粒率: 2.27)を用いた。細骨材の粒度分布を図1に示 す。また,図2は、一例として BFS-aの XRD 分析を行った結果である。図2より, BFS の回 折チャートにおいてガラス質の特徴であるブロ ードなピークが確認された。混和剤には、増粘 剤一液型高性能 AE 減水剤 (SP) を用いた。DEF の3つの生起条件のうち1つは「過剰な硫酸塩」 である. そこで、DEF 促進条件下のモルタルに は硫酸カリウム(K2SO4)を添加した。

2.2 モルタルの配合条件

表1は、本実験におけるモルタルの配合条件である。水結合材比(W/B)を一律50%に設定し、細骨材の種類、GGBS置換の有無、DEF促進の有無をパラメータに計7配合のモルタルについて検討した。DEF促進条件下の山砂、BFS-aおよびBFS-bを用いたモルタルのうち一つずつには、結合材全体の質量に対して50%となるようにGGBS(CaSO4)をセメントに置換した。K₂SO4の添加量は、SO3換算で結合材全体の質量の4%となるように調整した。なお、K₂SO4を添



図1 細骨材の粒度分布



図2 BFS-aのXRD 結果

No.	細骨材 種類	W/B (%)	GGBS	SO3 查 置換率 (%)	1 バッチ当たりの使用量 (g)						CD	EI
			置換率		W	В			C.	K SO	SP	FL (mm)
			(%)			С	GGBS	CaSO ₄	2	K 2 SU 4	(× D %)	(11111)
1	山砂 BFS-a BFS-b	50	0	0	990	1980	-	-	2970	0	0	206
2			0	4			-	-		172.2	2.5	220
3			50			990	949.2	40.8			1.5	222
4			0			1980	-	-			2.5	249
5			50			990	949.2	40.8			1.5	200
6			0			1980	-	-			2.5	265
7			50			990	949.2	40.8			1.5	246





図3 モルタルの練混ぜ方法

加しない No. 1 の配合は標準条件 (DFF 促進な し), K₂SO₄ を添加した No. 2~No. 7 の配合は DEF 促進条件である。

2.3 供試体の作製

モルタルの練混ぜにはホバート型モルタルミ キサを使用し、図3に示す方法で行った。モル タルの材料は、セメント、混和剤を含んだ水、 細骨材の順序で投入した。事前に試練りを実施 した際、K₂SO₄を投入した直後にモルタルが瞬 結する現象がみられたため、K₂SO₄は後半に(図 3における180~240秒の練混ぜ時)に投入する ことにした。 各種試験に用いる供試体は,鋼製3連型枠に より40×40×160 mmの角柱を作製した。長さ変 化試験に用いる供試体はゲージプラグに触れな いように突き棒(丸鋼)で突固めを行い,曲げ 強度および圧縮強度試験に用いる供試体はテー ブルバイブレータで締固めを行った。打設面を 均した後,上からガラス板でキャッピングした。

2.4 供試体の養生

モルタルの打設後,一次養生として高温養生 (写真 1)を行った。高温養生には,温度変化 をプログラム制御できる恒温恒湿試験機を用い た。Famy⁴⁾は,高温養生の前置き時間が短い場



写真1 一次養生(高温養生)の様子



写真2 二次養生(水中養生の様子)

合も長い場合も DEF の膨張が小さくなる傾向 にあることを指摘し、その上で DEF の膨張が最 大となる前置き時間は4時間が適切としている。 また、高温に暴露する時間が6時間以下ではエ トリンガイトの分解が不十分であり、6~12時 間とすることで DEF の膨張が大きくなるとし ている。これを参考に、本実験では図4のよう に温度プログラムを設定し、高温養生における 前置き時間を4時間、高温に暴露する時間を12 時間とした。なお、最大温度は90℃とした.高 温養生の終了後、供試体が常温に戻るまで2時 間ほど静置してから供試体を脱型した。

測定期間中は、二次養生として気温 20℃の室内にて水中養生を行った。環境のばらつきを防ぐために、すべての供試体を1つのコンテナ容器で管理した(写真 2)。また、コンテナ容器の底面と供試体の表面との摩擦を考慮し、コンテナ容器の中に丸鋼を入れ、その上に供試体を置くようにした。

2.5 長さ変化試験

長さ変化試験は,JIS A 1129-3⁵⁾に準拠して実施した。各種モルタルにおいて供試体を3本ずつ用いた。モルタルの打設前に,あらかじめ型



図4 高温養生の温度プログラム

枠の両端に設置したゲージプラグ間の長さ(基 長)を測定した。モルタルの脱型後に,供試体 の初期値を測定した。その後,水中養生にて管 理された供試体について材齢180日まで定期的 に測定し,各種モルタルの経時的な膨張挙動を 記録した。なお,長さ変化の測定と並行して質 量変化の測定も行った。質量の測定の際には, 供試体の水分やゲージプラグに付着しているも のを丁寧に拭き取った。

2.6 曲げおよび圧縮強度試験

曲げおよび圧縮強度試験は,JIS R 5201⁶に準拠して実施した。各種モルタルにおいて供試体を3本ずつ用い,材齢28日と91日で測定した。 試験時の載荷速度は,JIS R 5201⁶の規定(曲げ 強度試験:0.05±0.01 kN/sec,圧縮強度試験:2.4 ±0.2 kN/sec)に基づいて曲げ強度試験では0.05 kN/sec,圧縮強度試験では2.4 kN/sec に設定した。

2.7 SEM 観察

材齢 180 日が経過した各種モルタルについて モルタル内部の SEM 観察を実施した。長さ変化 試験に用いた供試体 (代表的なものを一つ選定) 中央の断面から 20 mm×20 mm×10 mm の寸法で カットしたものをサンプルとした。SEM 観察を 行う前日に,サンプルの表面を研磨し,それを 24 時間ほど脱水処理した。

3. 実験結果

3.1 膨張率および質量の経時変化

各種モルタルの膨張率の経時変化を図5に示 す。標準条件下の山砂モルタル(黒色の実線) は測定期間で膨張しなかった。DEF 促進新条件 下において、山砂モルタル(橙色の実線)は測 定期間の序盤から著しく膨張した。Ba モルタル (青色の実線)および Bb モルタル(黄色の実 線)は山砂モルタルよりも日数が経過した後か ら著しく膨張し、そのタイミングは Bb モルタ



図5 膨張率の経時変化



図7 曲げ強度の比較

ルよりも Ba モルタルの方が遅かった。一方, GGBS を併用したケースの山砂+GGBS50%モル タル(橙色の点線), Ba モルタル+GGBS50%モ ルタル(青色の点線)および Bb モルタル +GGBS50%モルタル(黄色の点線)はGGBS を 併用していないケースに比べて,いずれも長期 的に膨張が抑制された。また,細骨材の種類と GGBS の組合せは,山砂の場合よりも BFS の場 合に膨張が小さくなった。これらの結果から, DEF による膨張に対し, BFS の種類で抑制の効 果に差が生じること, BFS と GGBS を併用する ことで抑制の効果が向上することがわかった。

各種モルタルの質量変化を図6に示す。最も 早期に著しい膨張をみせた DEF 促進条件下の 山砂モルタルは測定期間の途中から急激に質量 が増加した。また,次に膨張のタイミングが早 かった Bb モルタルでも質量が増加していく兆 候がみられる。しかし,いずれのモルタルにお いても質量が増加した時期は膨張を開始した時 期よりも遅かった。一方,その他のモルタルで は質量の増加はみられなかった。

3.2 曲げ強度および圧縮強度試験

図7および図8は、材齢28日と91日におけ



図6 質量の経時変化



図8 圧縮強度の比較

る各種モルタルの曲げ強度および圧縮強度の比 較である. 両図より, いずれの材齢においても 各種モルタルの曲げ強度および圧縮強度の大小 関係は概ね同様の傾向にある。標準条件下の山 砂モルタルを基準とした場合, DEF 促進条件下 の山砂モルタルの強度は小さく、その差は材齢 28 日に比べて材齢 91 日の方が大きい。これに 関して, DEF 促進条件下の山砂モルタルでは著 しい膨張が強度に影響を及ぼしていることが考 えられる。一方, Ba モルタルおよび Bb モルタ ルの強度は、標準条件下の山砂モルタルと同等 以上となった。また、GGBS を併用したケース の山砂+GGBS50%モルタル, Ba モルタル +GGBS50% モルタルおよび Bb モルタル +GGBS50%モルタルはGGBSを併用していない ケースに比べて、いずれの細骨材でも強度が大 きかった。すなわち, DEF 促進条件下のモルタ ルであっても BFS や GGBS を併用することで強 度を標準条件下の山砂モルタルと同等以上に維 持できることがわかった。

3.3 供試体の外観

写真3は、材齢400日以上が経過した各種モルタルの外観である。最も早期に著しい膨張を



写真3 材齢400日以上が経過した各種モルタルの外観

みせた DEF 促進条件下の山砂モルタルには明 瞭な網目状のひび割れが生じた。また,次に膨 張のタイミングが早かった Bb モルタルでも一 部にひび割れが生じた。一方,その他のモルタ ルではひび割れはみられなかった。

3.4 SEM 観察

図9は、材齢400日以上が経過した各種モル タルの内部性状をSEMで撮影した画像である。 DEF 促進条件下の山砂モルタルでは、エトリン ガイトと思われる針状結晶が束になっているよ うな組織が確認された。一方、標準条件下の山 砂モルタルや DEF 促進条件下のBFS や GGBS を用いたモルタルでは、DEF 促進条件下の山砂 モルタルにみられたような組織は確認されなか った。

BFS や GGBS の起源である高炉水砕スラグは アルカリ環境下で長期的な潜在水硬性(ゲル状 の水和物を生成する性質)を有し、モルタルや コンクリートのセメントペースト部および骨材 界面の組織を緻密化する作用をもたらすことが 知られている⁷⁾。DEF 促進条件下の BFS および GGBS を用いたモルタルで DEF に起因する変状 がみられなかった理由について, BFS や GGBS の潜在水硬性でセメントペースト部および骨材 界面が緻密化し、モルタル内部がエトリンガイ トの生成あるいは生成されたエトリンガイトの 結晶成長圧に抵抗しやすい環境となったことが 推察される。それにより、DEF 促進条件下であ ってもモルタルの膨張が抑制され、材齢の経過 に伴う強度低下の改善につながったことが考え られる。

4. まとめ

- 以下に、本研究で得られた知見を述べる。
- DEF 促進条件下において、山砂モルタルで は測定期間の序盤から著しい膨張がみられた。Ba モルタルや Bb モルタルも日数が経 過すると膨張を開始した。しかし、BFS の 種類によって、そのタイミングは異なった。 一方、GGBS を併用した場合、山砂モルタ ルおよび BFS モルタルともに、膨張が大幅 に抑制された。
- 2) 最も早期に著しい膨張をみせた DEF 促進条件下の山砂モルタルでは、測定期間の途中から急激に質量が増加した。なお、質量が増加した時期は膨張を開始した時期よりも遅かった。
- 3) 材齢 28 日と 91 日における曲げ強度および 圧縮強度について, DEF 促進条件下の山砂 モルタルは標準条件下の山砂モルタルより も小さく, その差は材齢 28 日よりも材齢 91 日の方が大きかった。DEF 促進条件下の Ba モルタルおよび Bb モルタルは標準条件下 の山砂モルタルと同等以上の強度を維持し た。一方, GGBS を併用した場合, 山砂モ ルタルおよび BFS モルタルともに, より強 度低下が改善された。
- 4) 材齢 400 日以上が経過した各種モルタルの 外観に関して、比較的早期から膨張を示し た DEF 促進条件下の山砂モルタルや Bb モ ルタルにおいて網目状のひび割れがみられ た。しかし、その他のモルタルではひび割 れはみられなかった。



図9 材齢 400 日以上が経過した各種モルタルの内部性状

- 5) 材齢 400 日以上が経過した各種モルタルの 内部性状に関して, DEF 促進条件下の山砂 モルタルではエトリンガイトのような針状 結晶の組織が確認された。一方,その他の モルタルでは特に目立った組織の変状は確 認されなかった。
- 6) 上述した結果から,DEFの発現やDEFの膨 張劣化に対してBFSやGGBSが抑制効果を 発揮することが明らかとなった。この要因 として、高炉水砕スラグの有する潜在水硬 性によりモルタル組織の緻密化が生じ、エ トリンガイトの生成やエトリンガイトの結 晶成長を妨げられることが示唆される。

5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり,熊本大学の尾上 幸造教授に多大なご協力をいただきました。ま た,本研究は,一般社団法人 九州建設技術管理 協会による「令和 6 年度 建設技術研究開発助 成」のもとで実施されました。ここに記し,深 く謝意を表します。

6. 参考文献

- 吉田夏樹:エトリンガイト遅延生成(DEF) によるコンクリートの劣化現象、GBRC テ ーマ解説, Vol. 46, No. 1, pp. 31-40 (2021)
- 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. 36, No. 1, pp. 838-843 (2014)
- 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)
- 4) C Famy: Expansion of Heat-Cured Mortars, *Ph. D. Thesis*, University of London (1999)
- JIS A 1129-3「モルタル及びコンクリートの 長さ変化測定方法-第3部:ダイヤルゲー ジ方法」(2010)
- JIS R 5201「セメントの物理試験方法」 (2015)
- 近藤連一 ほか: 種々の刺激剤による高炉水 砕スラグの潜在水硬性, UDC (鉄と鋼), Vol. 13, pp. 1825-1829 (1979)