

メタカオリン含有人工ポゾランを利用したコンクリートの  
品質改善に関する基礎的研究

Fundamental Study on Quality Improvement of Concrete by Using  
Artificial Pozzolan Based on Metakaolin

2014年3月

江口 康平



メタカオリン含有人工ポゾランを利用した  
コンクリートの品質改善に関する基礎的研究  
Fundamental Study on Quality Improvement of Concrete  
by Using Artificial Pozzolan Based on Metakaolin

— 目 次 —

第1章 序論	1
1.1 本論文の背景と目的	1
1.2 本論文の構成と概要	3
<第1章の参考文献 >	
第2章 メタカオリン含有人工ポゾランの特徴	5
2.1 概説	5
2.2 メタカオリンとは	5
2.2.1 メタカオリンに関する既往の研究	5
2.2.2 メタカオリンの問題点	8
2.3 メタカオリン含有人工ポゾランについて	9
2.3.1 開発の経緯	9
2.3.2 製造方法	9
2.3.3 反応メカニズム	10
2.4 メタカオリン含有人工ポゾランのセメント混和材としての特性	10
2.4.1 物性および化学組成	10
2.4.2 SEM 画像	13
2.4.3 粒度分布状況	14
2.4.4 流動性	14
2.4.5 凝結時間	15
2.5 セメント中での反応特性	16
2.5.1 水酸化カルシウム消費量に関する検討	16
2.5.1.1 実験方法	17
2.5.1.2 CH 量の測定方法	18
2.5.1.3 実験結果および考察	19
2.5.2 反応に伴う細孔構造の変化	21
2.5.2.1 実験方法	21
2.5.2.2 実験結果および考察	21
2.6 コンクリート混和材に関する既往の研究とその問題点	25
2.6.1 高炉スラグ微粉末について	25
2.6.1.1 高炉スラグ微粉末の生成	25
2.6.1.2 セメント用混和材としての高炉スラグ微粉末の特徴	26
2.6.1.3 高炉スラグ微粉末を混合したコンクリートの特徴	27

2.6.1.4 高炉セメントコンクリートの問題点	32
2.6.2 フライアッシュについて	32
2.6.2.1 フライアッシュの製造方法	32
2.6.2.2 セメント用混和材としてのフライアッシュの特徴	33
2.6.2.3 フライアッシュを混合したコンクリートの特徴	35
2.6.2.4 フライアッシュセメントコンクリートの問題点	38
2.7 本章のまとめ	39
<第2章の参考文献>	
第3章 メタカオリン含有人工ポゾラン混合コンクリートの物理的特性	42
3.1 概説	42
3.2 使用材料	43
3.3 石こう添加量に関する検討	43
3.3.1 実験方法	43
3.3.2 実験結果	44
3.4 MKPを混合したコンクリートの強度特性	45
3.4.1 実験概要	45
3.4.2 実験結果および考察	46
3.4.2.1 普通セメントに対するMKPの効果	46
3.4.2.2 高炉セメントに対するMKPの効果	47
3.4.2.3 フライアッシュセメントに対するMKPの効果	49
3.5 コンクリートの細孔構造に与える影響	50
3.5.1 実験概要	50
3.5.2 試験結果	50
3.5.2.1 高炉セメント系MKPコンクリートの細孔構造	50
3.5.2.2 フライアッシュセメント系MKPコンクリートの細孔構造	53
3.5.3 圧縮強度と細孔構造の関係	53
3.6 セメントペースト供試体を用いた配合検討	56
3.6.1 実験概要	56
3.6.2 実験結果および考察	57
3.7 本章のまとめ	59
<第3章の参考文献>	
第4章 メタカオリン含有人工ポゾランが収縮特性に与える影響	61
4.1 概説	61
4.2 乾燥収縮抵抗性に関する検討	61
4.2.1 実験概要	61
4.2.1.1 使用材料	61
4.2.1.2 供試体概要	62

4.2.1.3 乾燥収縮試験方法	63
4.3 実験結果および考察	63
4.3.1 乾燥収縮ひずみと質量変化率	63
4.3.1.1 普通セメントに MKP を混合した場合	63
4.3.1.2 混合セメントに MKP を混合した場合	64
4.3.2 収縮ひずみと細孔構造の関係	67
4.3.3 MKP 置換率に関する検討	72
4.4 本章のまとめ	74
< 第 4 章の参考文献 >	
第 5 章 塩害と中性化が複合作用する環境下での耐久性	75
5.1 概説	75
5.2 MKP 混合二成分系コンクリートの耐久性	75
5.2.1 実験概要	75
5.2.1.1 使用材料	75
5.2.1.2 実験供試体	76
5.2.1.3 試験方法	77
5.2.2 実験結果および考察	77
5.2.2.1 塩分浸透抵抗性	77
5.2.2.2 中性化抵抗性	78
5.3 塩害と中性化が複合作用する環境での耐久性	79
5.3.1 実験概要	79
5.3.1.1 使用材料	79
5.3.1.2 実験供試体	79
5.3.1.3 試験方法	81
5.3.1.4 測定項目および測定方法	81
5.3.2 実験結果および考察	83
5.3.2.1 中性化抵抗性	83
5.3.2.2 塩分浸透特性	88
5.3.2.3 鉄筋防食効果	91
5.4 本章のまとめ	95
< 第 5 章の参考文献 >	
第 6 章 実海洋環境下での防食効果	97
6.1 概説	97
6.2 実験概要	97
6.2.1 実験供試体	97
6.2.2 暴露環境	98
6.2.3 測定項目および測定方法	100

6.3 実験結果および考察	102
6.3.1 圧縮強度	102
6.3.2 細孔構造	103
6.3.3 中性化進行状況	103
6.3.4 塩分浸透状況	104
6.3.5 鉄筋腐食状況	107
6.4 本章のまとめ	109
<第6章の参考文献>	
第7章 化学的侵食に対する抵抗性	111
7.1 概説	111
7.2 硫酸塩に対する抵抗性	111
7.2.1 実験概要	111
7.2.1.1 使用材料	111
7.2.1.2 実験供試体	111
7.2.1.3 硫酸塩浸せき試験方法	112
7.2.1.4 検討項目	113
7.2.2 実験結果および考察	114
7.2.2.1 供試体外観	114
7.2.2.2 質量変化率	115
7.2.2.3 動弾性係数	116
7.2.2.4 圧縮強度	116
7.3 硫酸に対する抵抗性	117
7.3.1 実験概要	117
7.3.1.1 使用材料	117
7.3.1.2 実験供試体	117
7.3.1.3 硫酸浸せき試験方法	117
7.3.1.4 検討項目	117
7.3.2 実験結果および考察	119
7.3.2.1 供試体外観	119
7.3.2.2 質量変化率	120
7.3.2.3 動弾性係数	120
7.3.2.4 細孔構造	121
7.3.2.5 残存水酸化カルシウム量と質量変化率の関係	123
7.4 本章のまとめ	124
<第7章の参考文献>	
第8章 結論	126
謝辞	131
付録	137

# 第1章

## 序論

### 1.1 本論文の背景と目的

人類の歴史は、その時代に入手しうる建設材料・施工法・力学によって、構造物の大きさと形が決められて来た。B.Cの建設材料は、土・石・木などの天然素材であった。その後、天然材料を加工したものを利用し始め、メソポタミヤ文明のB.C4000年ごろには日干しレンガ、B.C2000年ごろに建設されたバビロニアの宮殿跡には焼成レンガによるアーチ構造物が見られた<sup>1)</sup>。現代においても、入手しうる建設材料・施工法・力学によって、構造物の大きさと形が決定される。現在、最も大量に使用される建設材料は、土・コンクリート・鉄鋼であり、産業革命以降あまり変化が無いように見える。しかし建設材料・施工法・力学の進歩は目覚しく、多種多様な性能をもつ建設材料が供給されている。ここで、コンクリートに注目してみると、「ポルトランドセメント」という名称のセメントが初めて出てきたのは1824年と言われている<sup>2)</sup>。日本では、1875年に当時工部省技術官だった宇都宮三郎が国産セメントの製造に成功し、その後、我が国においてもセメントの生産が始まった。それに伴いコンクリートが製造され始め、それから120年が経過した現在でも、コンクリートは安価かつ堅固な土木構造物の基幹材料として広く使用されている。

しかし、日本社会の高度経済成長期(1973年)の終了を転換点に、それまでの大量生産・大量消費・大量廃棄のシステムが疑問視され始め、また、度重なる台風・豪雨による洪水や阪神淡路大震災(1995年)において、安全といわれてきたコンクリート構造物が甚大な被害を受けたことにより、コンクリート神話が崩壊した<sup>3)</sup>。その他にも、沿岸部のコンクリートにおいて、外部からの塩化物イオンの供給によって内部の鉄筋が腐食し、構造物の性能や景観が損なわれる事例が報告される等、コンクリート構造物に求める性能として、安価で堅固であることに加え、耐久性も重要視されるように変遷してきた<sup>4)</sup>。また、日本の産業が活性化したことによって産業廃棄物の処理方法も問題となってきており、建設産業の分野でも産業廃棄物の有効利用に対して積極的に取り組むことが求められている<sup>5),6)</sup>。

コンクリート分野においては、高炉スラグ微粉末とフライアッシュと呼ばれる産業廃棄物が広く使用されている。高炉スラグ微粉末は製鉄の副産物であり、リサイクル材料である。製鉄過程において、鉄鉱石・コークス・石灰石を  $1500^{\circ}\text{C}$  に加熱し、そのときに浮かびあがってくる不純物を急冷し、粉砕を行ったものが高炉スラグ微粉末である<sup>7)</sup>。また、フライアッシュは石炭火力発電所で発電を行う際に排出される焼却灰を収集したものであり、これも産業廃棄物として有効な処理方法が検討されてきた。そして様々な研究が行われた結果、潜在水硬性、あるいはポズラン反応によってコンクリートを緻密化し、長期強度の向上や、塩化物イオン等の劣化因子の浸透を抑制する高耐久なコンクリートを作製可能であることが判明した。そのため、これらの産業廃棄物は現在では産業副産物として広く使用されている。しかし、これらの材料を使用したコンクリートにおいては、セメントの一部として置換使用するため、普通コンクリートに比べて初期強度が低下し、乾燥収縮等の初期欠陥によってコンクリートの性能が低下してしまうことが問題となっており、その品質改善が求められている<sup>8)</sup>。

一方で、現在急成長している中華人民共和国では、各地に点在する小型の高炉から排出される高炉ガスといわれる排気ガスが大気汚染を引き起こすとして問題視されている。おりしも、近年、建設業界ではゼロエミッションを目指した産業廃棄物などの再生材料が推奨されており、高炉ガスを集塵・洗浄した除塵灰の有効活用法についても検討が行われている。除塵灰は、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  からなるメタカオリンと呼ばれる鉱物を含んでおり、これがセメント中の水酸化カルシウムと水和初期にポズラン反応を生じ、内部を緻密化することでコンクリートの初期強度改善効果が見込まれるものである<sup>9)</sup>。そして、現在までの検討により、除塵灰を高炉セメントに混合することで高炉セメントの初期強度を改善でき、また、耐酸性にも優れていることが確認されている。しかし、中国の近代化に伴い小型高炉が減少しており、将来的には除塵灰は供給されなくなる可能性があった。そこで新たに炭鉱ボタや炭質頁岩、石炭灰等の産業副産物を利用し、除塵灰を模して人工的に製造されたメタカオリン含有人工ポズランも建設材料として使用できないか検討されている<sup>9)</sup>。しかしながら、そのためには建設材料としての性能を満足している必要があるため、本研究はその先駆けとして、メタカオリン含有人工ポズランを使用したコンクリートの強度特性、収縮特性について検討を行った。次に、メタカオリン含有人工ポズランの水和初期に起こる急速なポズラン反応に期待して、高炉セメントあるいはフライアッシュセメントの初期強度改善効果、収縮抵抗性の向上効果について検討を行った。また、これらのセメントが元来有している遮塩性等の長所を喪失していないことを確認するため、塩害と中性化、あるいはそれらが複合作用する環境での耐久性能について検討した。それに加え、メタカオリン含有人工ポズランを混合したことで化学的侵食に対しても品質が向上することが予想されるため、本研究ではメタカオリン含有人工ポズラン使用コンクリートの更なる適用環境拡大を図り、硫酸塩および硫酸浸せき試験を実施し、その耐久性および、最適配合について検討を行うものとした。



## 1.2 本論文の構成と概要

「第1章 序論」では、過去から現在までのコンクリートに要求される性能の変遷を時代に沿って記述し、コンクリートの性能を向上出来る可能性を有するメタカオリン含有人工ポゾランの開発の経緯について述べ、セメントにこの材料を混合する有意性を説明することで背景と目的とした。

「第2章 メタカオリン含有人工ポゾランの特徴」では、本論文で使用した、メタカオリン含有人工ポゾランおよびその前身となった除塵灰の製造方法および、物性・化学組成等の諸性能について検討を行い、コンクリート中での反応メカニズムについて検討を行った。また、現在、コンクリート用混和材料として広く使用されている高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを用いたコンクリートの特徴について既往の研究を整理し、それらが有する長所と欠点をそれぞれ提示した。

「第3章 メタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートの強度特性」では、コンクリートの品質を表す重要なパラメーターの一つである圧縮強度に着目して、メタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートを作製し、品質改善効果が得られる配合バランスについて検討を行った。

「第4章 メタカオリン含有人工ポゾランが収縮特性に与える影響」では、コンクリートに生じる初期欠陥の中でも、耐久性に与える影響度の大きい乾燥収縮特性についての検討を行った。そこで、メタカオリン含有人工ポゾランを混合することでコンクリートの緻密化を図り、メタカオリン含有人工ポゾランの品質向上効果を乾燥収縮試験の結果を基に評価した。

「第5章 塩害と中性化が複合作用する環境下での耐久性」では、塩害環境を想定した塩害と中性化の複合作用する促進環境を作製し、塩分浸透、中性化および防食効果について検討を行った。また、その際のパラメーターとして結合材の配合バランスや初期養生期間を変化させその影響についても確認した。

「第6章 実環境下での防食効果に関する検討」では、第5章で行った塩害と中性化の促進試験の結果を踏まえ、メタカオリン含有人工ポゾランを高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュセメントと併用した三成分系コンクリートを実海洋環境に暴露することでコンクリート中に埋設された鋼材の防食効果に関して検討を行った。

「第7章 化学的侵食に対する抵抗性に関する検討」では、下水道や温泉環境で見られる酸性地帯での適用性を検討するため、配合バランスや初期養生条件を変化させたメタカオリン含有人工ポゾラン混合コンクリートを作製し、硫酸塩に浸せきすることでその適用性および抑制メカニズムについて検討を行った。

「第8章 結論」では、これら一連の結果を総括し、本論文の結びとした。

<第1章の参考文献>

- 1) 竹村和夫ほか：建設工学シリーズ 建設材料, 森北出版, pp.1-9. 1998.
- 2) 内山久雄ほか：ゼロから学ぶ土木の基本 コンクリート, オーム社, pp.2-11. 2012.
- 3) 平成 16 年度国土交通省建設白書, <http://www.mlit.go.jp>.
- 4) 武若耕司ほか：塩害に対するコンクリート構造物の耐久性照査の現状と将来—コンクリート標準示方書への提案に向けて, コンクリート工学, 日本コンクリート工学協会, vol.47, No.11, pp.23-33. 2009.
- 5) 新大軌ほか：環境負荷低減のためのセメント系材料の開発, コンクリート工学, Vol.45, No.5, pp.153-158. 2011.
- 6) 土木学会：混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会(333 委員会)No.2, pp.1-7. 2010.
- 7) 鐵鋼スラグ協会ホームページ, <http://www.slg.jp/index.html>.
- 8) 日本フライアッシュ協会ホームページ, <http://www.japan-flyash.com/>.
- 9) 沼田晋一：多機能特殊ポゾランを使用したコンクリートの施工ガイドマニュアル(私案), pp.1-21. 2007.

## 第 2 章

### メタカオリン含有人工ポゾランの特徴

#### 2.1 概説

本章では、まず、本論文で使用したメタカオリン含有人工ポゾランおよびその前身となった除塵灰の開発の経緯や製造方法について述べ、それらの物性および化学組成等の諸性能について整理した。また、現在、コンクリート用混和材料として広く使用されている高炉スラグ微粉末およびフライアッシュといった材料に関する既往の研究について調査し、それらの有効性と問題点をそれぞれ整理する。

#### 2.2 メタカオリンとは

メタカオリンは、焼成カオリンとも呼ばれ、非晶質のポゾラン材料の一種である。メタカオリンをコンクリートに混合することで、材齢初期に生じるポゾラン反応により水和物を生成し、緻密化することでコンクリートの性能を向上することが明らかとなっている。そのため、米国では ASTM C 618 の「焼成した天然ポゾラン」に属し、実際のコンクリート混和材料としてすでに使用されている。純正のメタカオリン( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )は  $\text{SiO}_2$  の質量比が 54% となっているが、本研究で使用する MKP は  $\text{CaO}$  を 30% 程度含んでいる変性メタカオリンである。

##### 2.2.1 メタカオリンに関する既往の研究

###### (1) メタカオリンの物性および化学組成

表 2.1 には、コンクリート用混和材として使用されているメタカオリンの化学組成を示す<sup>1)</sup>。メタカオリンの主要成分は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  が殆どを占めて

表 2.1 メタカオリンの化学組成(単位:mass%)<sup>1)</sup>

	ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Metakaolin A	0.9	51.8	44.7	0.5	0.1	-	-	0.1	0.1
Metakaolin B	0.7	52.2	44.0	0.4	-	-	0.3	0.2	0.2
Metakaolin C	1.5	54.4	40.3	0.6	0.1	0.2	-	0.1	2.5
Metakallin D	1.0	52.8	42.7	0.6	0.1	-	-	-	0.3
Metakallin E	2.0	54.1	39.1	1.8	0.2	0.2	-	-	1.1
Metakallin F	0.4	57.1	41.1	0.4	0.2	0.1	-	-	0.8
Metakallin G	4.3	50.2	39.5	3.1	1.9	0.5	0.2	0.6	0.5
Metakallin H	2.5	50.7	39.5	3.1	2	0.9	0.2	0.7	0.5
Metakallin I	0.9	51.3	39.9	3.1	1.9	0.9	0.1	0.7	0.5

おり、その合計の含有量は 90%となっている。また、このメタカオリンの密度は約 2.5g/cm<sup>3</sup>、BET 法による比表面積は 7~30m<sup>2</sup>/g と非常に細かい材料である<sup>12)</sup>。

## (2)セメント中におけるメタカオリンの反応性

メタカオリン(SiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)はセメント中の水酸化カルシウムとポゾラン反応を生じ、水和生成

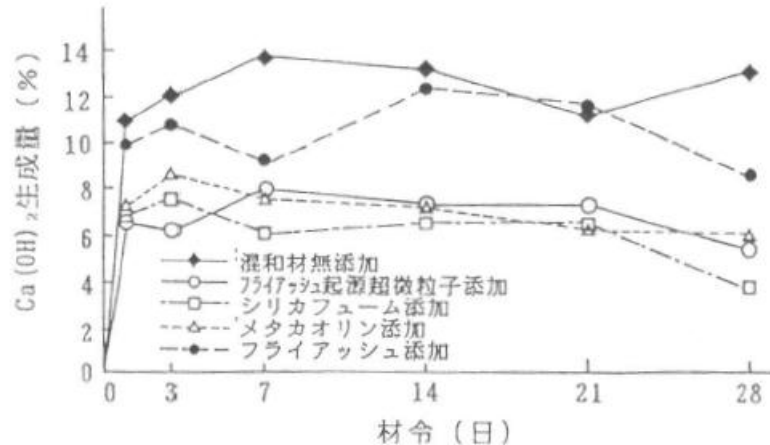


図 2.1 Ca(OH)<sub>2</sub>生成量(混和材置換率 20%)<sup>2)</sup>

物を生成するポゾラン材料である。そのため、硬化体中の水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>、以下、CH)を測定することで、メタカオリンの反応性を評価することが出来る。図 2.1 には河合らの行った、セメントとメタカオリンを混合したモルタル供試体中の CH 生成量を経時変化で示す<sup>2)</sup>。混和材を混合しない普通セメントモルタルは材齢初期から 10%を超える濃度の CH を生成していた。また、結合材中におけるセメントの 20%をフライアッシュで置換した硬化体の経過を見ると、初期における CH 生成量は 10%程度と普通モルタルと同程度であり、材齢の経過に伴い徐々に生成量は増加していた。その後、28 日経過した時点で CH の生成量が減少に転じている

ことから、フライアッシュのポズラン反応には 28 日以上の期間が必要であると考えられる。一方、同じくポズラン材料であるメタカオリンを 20% 混合した供試体は、初期における CH 生成量は 8% 程度となっており、材齢が経過するに伴い CH 生成量は減少している。また、28 日経過後の生成量で見ても、フライアッシュモルタルよりも、生成量は低いことから、メタカオリンの有するポズラン反応は、フライアッシュよりも反応速度が大きく、また、それに伴う CH の消費量が多い。

### (3) フレッシュ性状

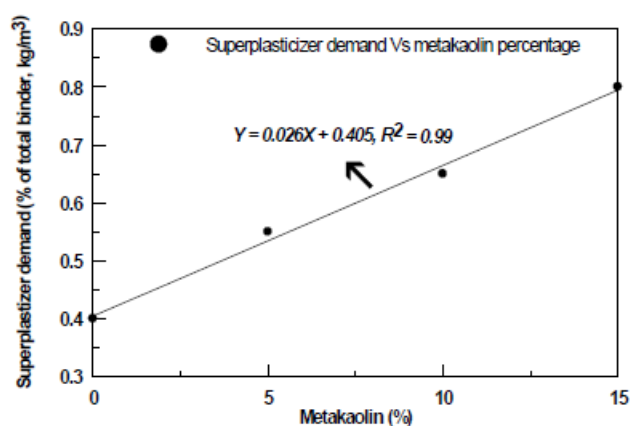


図 2.2 メタカオリン置換率とワーカビリティの関係<sup>3)</sup>

メタカオリンは前述したように比表面積が非常に大きいため、セメント材料として使用した場合、コンクリートのワーカビリティに影響を与える可能性がある。P. Dinakar らはメタカオリンを混合したコンクリートの流動性について検討を行い、その結果を図 2.2 に示す<sup>3)</sup>。メタカオリンの置換率が増加するに従って目標スランプ(10.0±2.5cm)を満足するために必要となる高性能 AE 減水剤の必要量が増加している。

#### (4) 強度特性

図 2.3 には、河合ら<sup>4)</sup>が行った、メタカオリンを混合したコンクリートの圧縮強度試験結果を示す。メタカオリンを混合したモルタル強度は材齢 7 日時点で普通セメントモルタルやシリカフェームを混合した供試体よりも大きく、長期となった場合も継続的にポズラン反応が生じることで強度が増進し、シリカフェーム供試体よりも高強度となっていた。

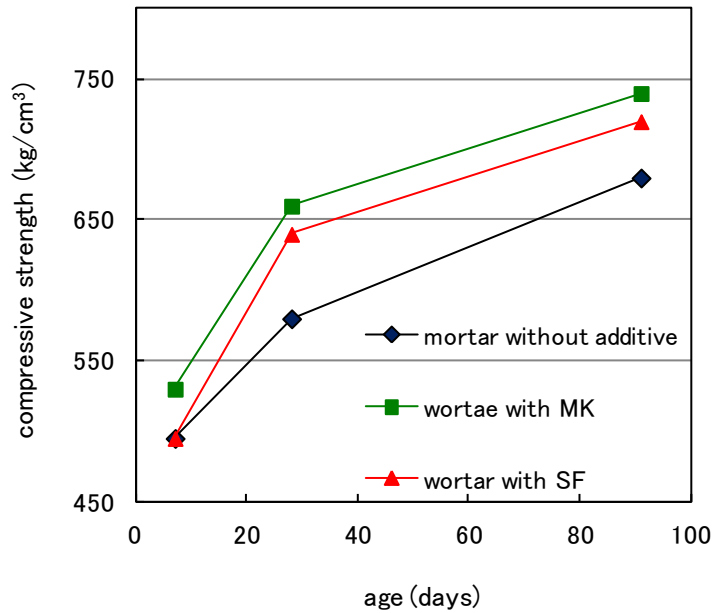


図 2.3 圧縮強度特性<sup>4)</sup>

#### 2.2.2 メタカオリンの問題点

メタカオリンは添加することで、初期におけるコンクリートの強度レベルを向上し、長期的にも良好な強度が得られる。また、ポズラン反応を生じることで緻密化することが予想されるため、コンクリートの耐久性に対しても向上効果が期待できる。ただし、メタカオリンの品質は原料として使用される粘土産地や、焼成する際の温度の影響を強く受け、期待される効果が得られない場合がある。また、比表面積の増加による流動性の低下から、要求の流動性を確保するのに必要となる混和剤が増加することや、ポズラン反応によって大量の CH を消費するため、中性化に対する抵抗性の低下が懸念される。

## 2.3 メタカオリン含有人工ポゾランについて

### 2.3.1 開発の経緯

中華人民共和国では、各地に写真 2.1 に示すような小型の高炉施設が点在しており、そこから排出される超微粒粉末が大気汚染を引き起こすため、その対策が求められていた。その対策として、超微粒粉末ダストを収集し洗浄するシステムが開発され、採取された除塵灰と呼ばれる微粉末の有効利用方法を模索したところ、水酸化カルシウムと反応し水和物を生成するポゾラン反応性を有していることが明らかとなった。



写真 2.1 小型の高炉施設

また、除塵灰は通常のパゾラン材料よりも迅速にポゾラン反応を生じる特徴を有していた<sup>5)</sup>。更に、除塵灰は 2 $\mu\text{m}$  以下の非常に細かな微粒分を多く含んでいるため、コンクリートに混合した場合、マイクロファイラ効果が期待できた。そのため、除塵灰をセメントの一部に置換したコンクリートを作製したところ、若材齢時におけるコンクリートの強度レベルを向上することが可能であり<sup>6),7)</sup>、コンクリート用混和材料としての使用価値があったが、中国の近代化に伴い小型の高炉施設が減少し除塵灰の採取が将来的には出来なくなると予想された。そのため、本研究で取り扱うメタカオリン含有人工ポゾラン(以下 MKP と称す)は、この除塵灰と同様な性能を有するように産業廃棄物を利用して、コンクリート用混和材として開発されたものである。

### 2.3.2 製造方法

このメタカオリン含有人工ポゾランの製造方法としては、まず、石炭脈石サンプルを炭酸カルシウムと混合し、写真 2.2 に示すようなロータリーキルンにより焼成する。その際の焼成条件は、焼成物の温度は 700~750 $^{\circ}\text{C}$ 、滞留時



写真 2.2 ロータリーキルン

間を 20～25 分となるよう設定する。その後、焼成試料にフライアッシュ、高炉スラグ微粉末、石こうを加え混合粉碎し製作した。

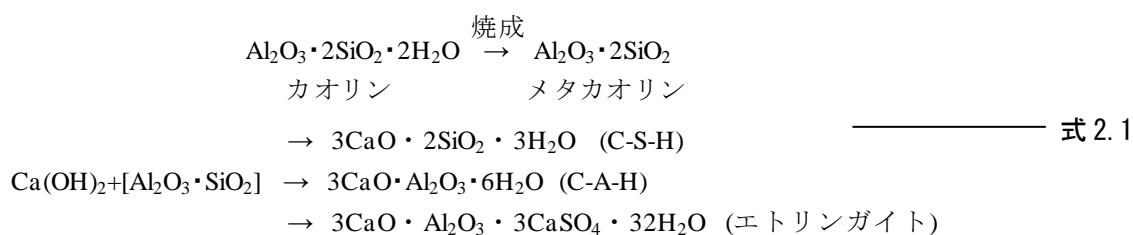
### 2.3.3 反応メカニズムの概要

本研究で使用するメタカオリン含有人工ポゾランは、炭鉱ボタや炭質頁岩、石炭灰を焼成・混合することで製造されており、CaO を多く含んだ変性メタカオリンとされる。これを、コンクリートに添加することでセメント中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と急速に反応し、水和生成物を作ることでコンクリートの初期強度向上を図るものである。メタカオリンのコンクリート中で生じると予想される反応メカニズムの概略式を式 2.1 に示す。

## 2.4 メタカオリン含有人工ポゾランのセメント混和材としての特性

### 2.4.1 物性および化学組成

本研究で使用したメタカオリン含有人工ポゾランの諸特性についての各試験方法および試験



結果を以下に示す。

**密度：**密度試験にはルシャテリエフラスコを用い、「セメントの物理試験方法(JIS R 5201-1997)」に規定される「セメントの密度試験方法」に準拠して行った。

**粉末度(ブレン値)：**セメントの粉末度試験方法は、ブレン空気透過装置を用いて「セメントの物理試験方法(JIS R 5201-1997)」に規定される「セメントの粉末度試験方法」に準拠して行った。

**電子走査顕微鏡(SEM)による観察：**粉末の様子を観察するために SEM による外観観察を行った。調査に際しては低真空走査電子顕微鏡装置を用い、粉末試料には Au イオン蒸着処理を施すものとした。



**粒度分布**：粒度分布の測定には、写真 2.3 に示すレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定を行った。なお、測定に際しては、粉末が凝集していることが予想されたため、測定時に超音波による分散処理を施した。



写真 2.3 粒度分布測定装置

**化学組成**：粉末試料の化学分析方法としては写真 2.4 に示す、波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いた成分含有量分析を行った。分析方法としては、試料を絶乾状態にした後に測定セル内に厚さにむらがないよう投入し、波長分散型蛍光 X 線装置で分析するものとした。



写真 2.4 蛍光 X 線分析装置

**凝結時間**：セメントおよび MKP を混合したペーストの凝結時間の測定に際してはビガー針装置を用い、「セメントの物理試験方法(JIS R 5201-1997)」に規定される「セメントの凝結試験」に準拠して試験を行った。セメントペーストの作製方法としては、機械練混ぜ用練混ぜ機を用い、標準軟度を得られるよう水量を調整し、セメントペーストを作製した。

**X 線回折法による分析**：MKP の鉱物組成を明らかにするために、X 線回折装置を用いて分析を行った。



写真 2.5 ビガー針試験機

表 2.2 物性および化学組成(成分含有量の単位 : mass%)

	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	ブレン値 (cm <sup>2</sup> /g)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
MKP	2.70	8233	36.60	14.70	1.95	31.00	8.73	4.75	0.87
除塵灰	2.63	6259	38.90	14.00	5.23	23.50	5.47	4.50	7.42
普通ポルトランドセメント	3.15	3370	18.00	4.53	4.32	66.90	1.56	3.49	0.58
高炉スラグ微粉末	2.90	4189	30.70	14.10	0.40	44.10	7.39	1.68	0.34
フライアッシュ	2.25	4113	66.90	19.60	5.50	3.56	0.83	0.69	1.14

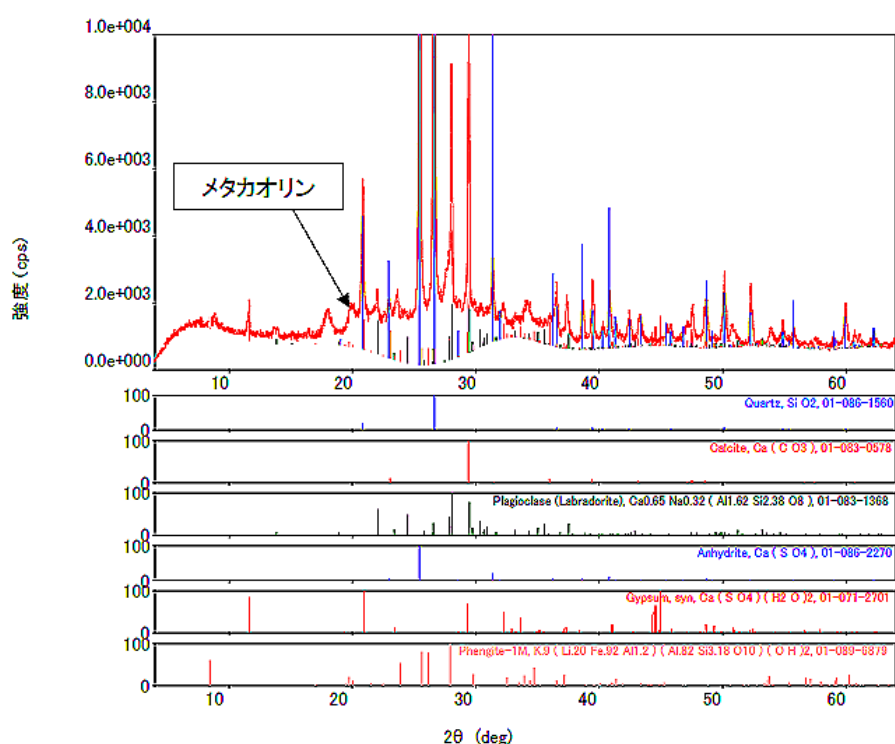


図 2.4 XRD 分析結果

表 2.2 に示す物性・化学組成をみると MKP は密度が 2.70g/cm<sup>3</sup> と普通ポルトランドセメントや高炉スラグ微粉末よりも軽く、フライアッシュに比べれば思い材料である。次に、ブレン値を見ると、普通ポルトランドセメントや高炉スラグ微粉末、フライアッシュよりもブレン値が 2 倍程度大きいことから非常に細かい材料であることが分かる。また、MKP は除塵灰を模して製造されたものであり、除塵灰と比較するとブレン値は 2000cm<sup>2</sup>/g 程大きくなっていった。

次に化学成分含有量を見ると、メタカオリンの主成分である SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を多く含み、同じポゾラン材料であるフライアッシュと比べると、SiO<sub>2</sub> は半分ほどしかないが、CaO を 31% 程含む特徴がある。除塵灰について見ると、MKP と同様な組成となっており、メタカオリンの成分と見られる SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が成分の約半分を占めていた。また、本研究で使用した除塵灰および

MKP は、CaO を 23~31% 含んでおり変性メタカオリンであることが蛍光 X 線による分析結果から確認できる。図 2.4 には X 線回折により得られた、MKP の鉱物組成を示す。MKP は石英や炭酸カルシウムを含んでいるほか、 $21^{\circ}$  付近に僅かではあるがピークがあり、メタカオリンを含有していることを確認した。

#### 2.4.2 SEM 画像

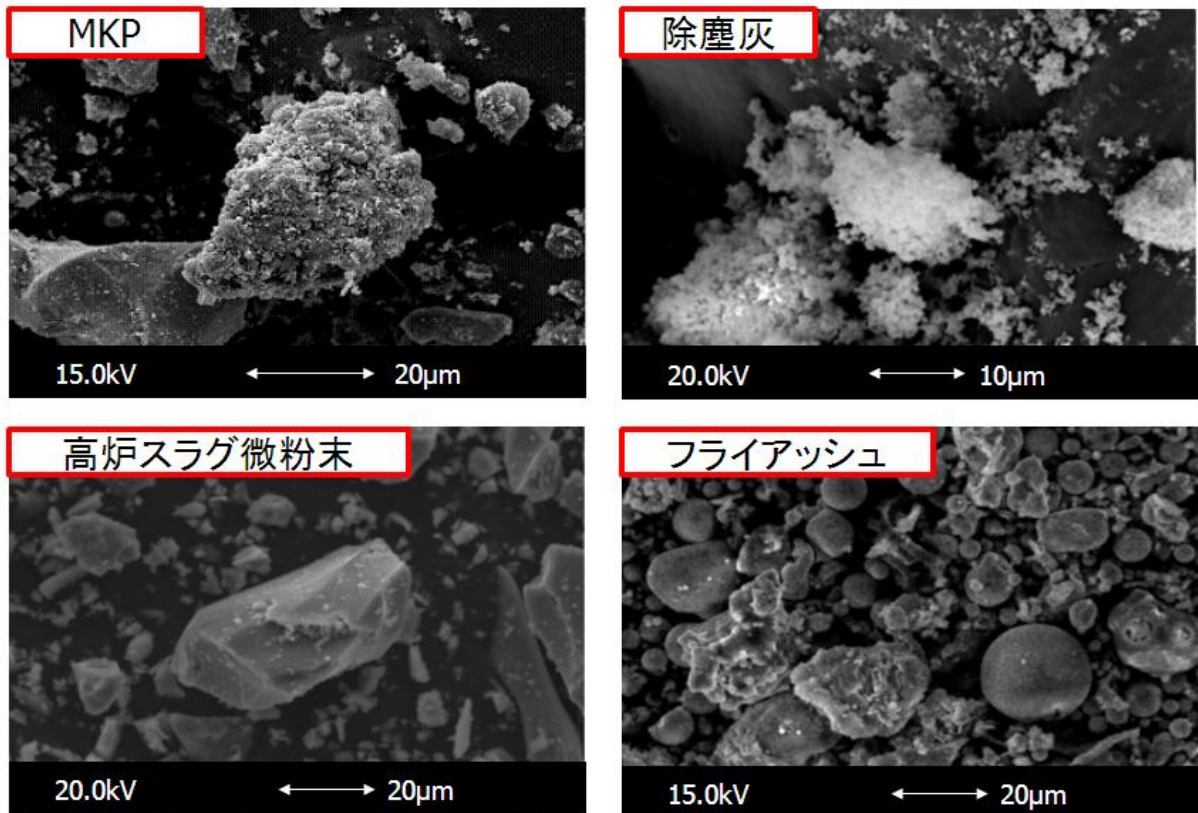


写真 2.5 SEM 画像

写真 2.5 には、MKP、除塵灰、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュの SEM 画像を示す。高炉スラグ微粉末は角ばった形状の粒子が多くみられ、フライアッシュは球状の粒子が多く存在していた。一方、MKP は非常に細かい粒子が凝集している状況があった除塵灰に比べ、比較的大きく、ごつごつした形状の粒子が多数存在している。ただし、写真 2.6 に示すように MKP を拡大してみると、 $2\mu\text{m}$  以下の非常に細かい丸みを帯びた粒子が凝集している状況が確認出来た。また、既往の研究から、メ

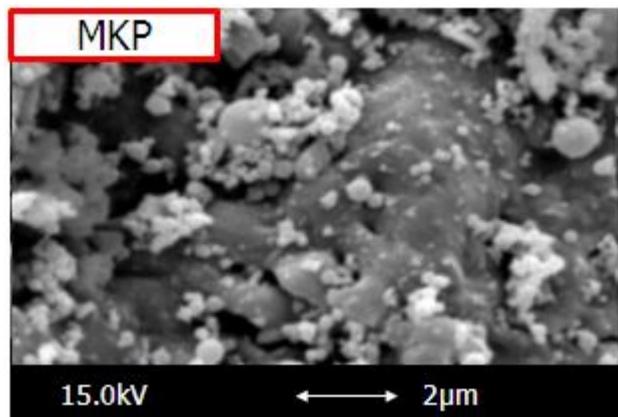


写真 2.6 MKP の拡大画像

タカオリンは非常に細かな材料であることが分かっているため、この微粒子がメタカオリンであると推察される。

### 2.4.3 粒度分布状況

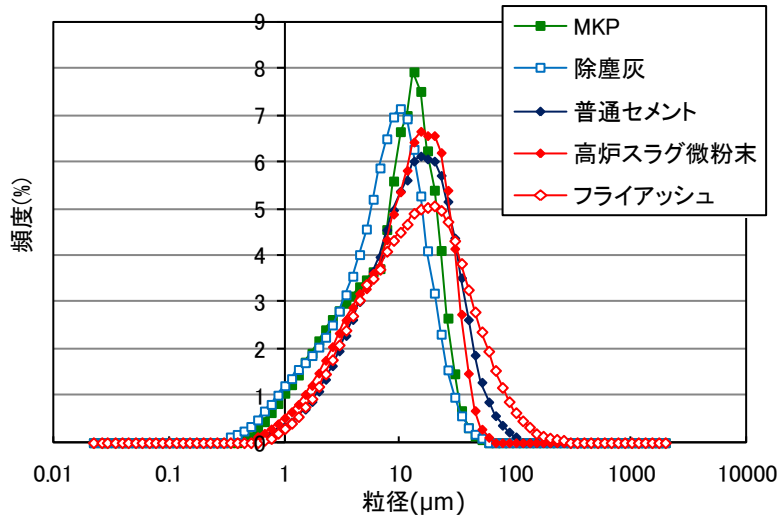


図 2.5 粒度分布

図 2.5 に示す粒度分布状況を見ると、普通セメント、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュは 20 $\mu\text{m}$  付近にピークがあるのに対し、MKP は僅かに細かな方へとピーク径が推移している。普通セメントやフライアッシュは 100 $\mu\text{m}$  以上の粒子もある程度存在していたのに対し、MKP および除塵灰は 1 $\mu\text{m}$  程度の非常に細かな粒子が存在しており、この結果は先ほどの SEM の結果と一致している。平均粒径で見ても高炉スラグ微粉末およびフライアッシュは、それぞれ 12.9 $\mu\text{m}$ 、17.7 $\mu\text{m}$  であったのに対し、MKP の平均粒径は 9.9 $\mu\text{m}$  と非常に細かい材料であることが確認され、コンクリートに混合した場合、反応面積が大きいことによる高い反応性や、微粒子による充填効果による緻密化が期待できる。

### 2.4.4 流動性

前述までの検討により MKP は非常に細かい材料であることが確認されている。この性質はコンクリート内部を緻密化させる効果が期待できる一方で、コンクリートのフレッシュ時における流動性の低下が危惧されるものである。そこで、「JIS R 5201 セメントの物理試験方法」に規定される方法でモルタル供試体を作製し、フロー試験を実施することで流動性を評価した。MKP を使用した供試体に関しては、普通セメントのみを使用した OPC 供試体、普通セメントの内割りで MKP を 10~30% 置換した供試体、普通セメントと高炉スラグ微粉末を同等量混合した BB 供試体に加え、フライアッシュをセメントの内割りで 20% 混合した FB 供試体。そして、BB および FB 相当とした配合に内割りで MKP を 10~30% 混合した三成分系モルタルを作製した。また、BB および FB に MKP を 30% 混合した配合に関しては、高性能 AE 減水剤を用いた場合につ

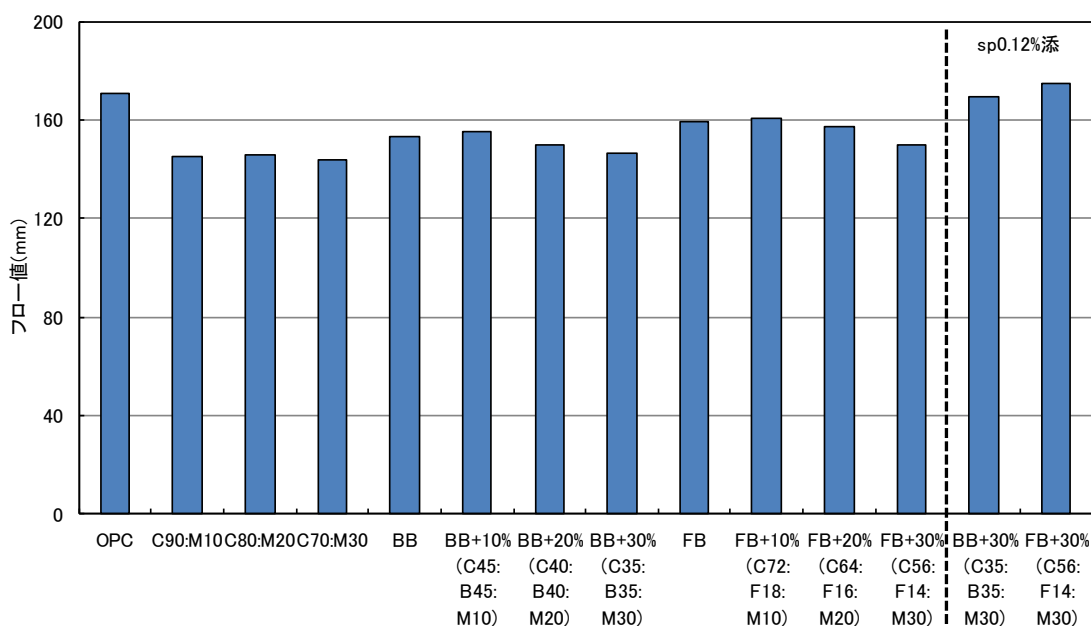


図 2.6 モルタルフロー試験

いても検討を行っており、それらの配合で作製したモルタルのフロー試験結果を図 2.6 に示す。

まず、普通セメントに MKP を混合した配合について見ると、MKP 置換率に関わらず OPC や BB、FB 供試体に比べフロー値が低下する結果となった。これは、予想された通り MKP には微粒分が多く含まれるため粘性が増加したためと考えられる。次に高炉セメント B 種相当あるいはフライアッシュセメント B 種相当としたセメントに MKP を混合した場合について見ると、この場合も MKP を混合した供試体の方が流動性の低下が確認された。ただし、BB あるいは FB 供試体に MKP を 30% 置換した配合に対して高性能 AE 減水剤を添加した場合のフロー試験値を見ると、0.12% 程度の添加量で OPC と同程度あるいはそれ以上のフロー値まで改善されていることから、高性能 AE 減水剤を利用することで通常のコンクリートと同等の感覚で施工できるものとされる。

#### 2.4.5 凝結時間

コンクリートにとって硬化速度は作業性の観点で重要なパラメーターの一つである。そこで、MKP をセメントに混合したセメントペースト供試体を作製し凝結始発時間の調査を行った。

図 2.7 に MKP を混合したセメントペーストの凝結試験結果を示す。普通セメントに MKP を混合した場合、置換率の増加に伴い、凝結始発時間が遅延しており、最大で 30 分ほど凝結開始時刻が遅れる場合がある。ただし、同じくポゾラン材料であるフライアッシュを 20% 置換したものと比べると幾分 MKP を 20% 置換したもののほうが凝結は早い。一方、高炉セメント B 種あるいはフライアッシュセメント B 種相当としたセメントに MKP を置換する場合、MKP を混合することによる凝結時間の遅延は殆ど見られなかった。同様に、FB 相当としたセメントに MKP

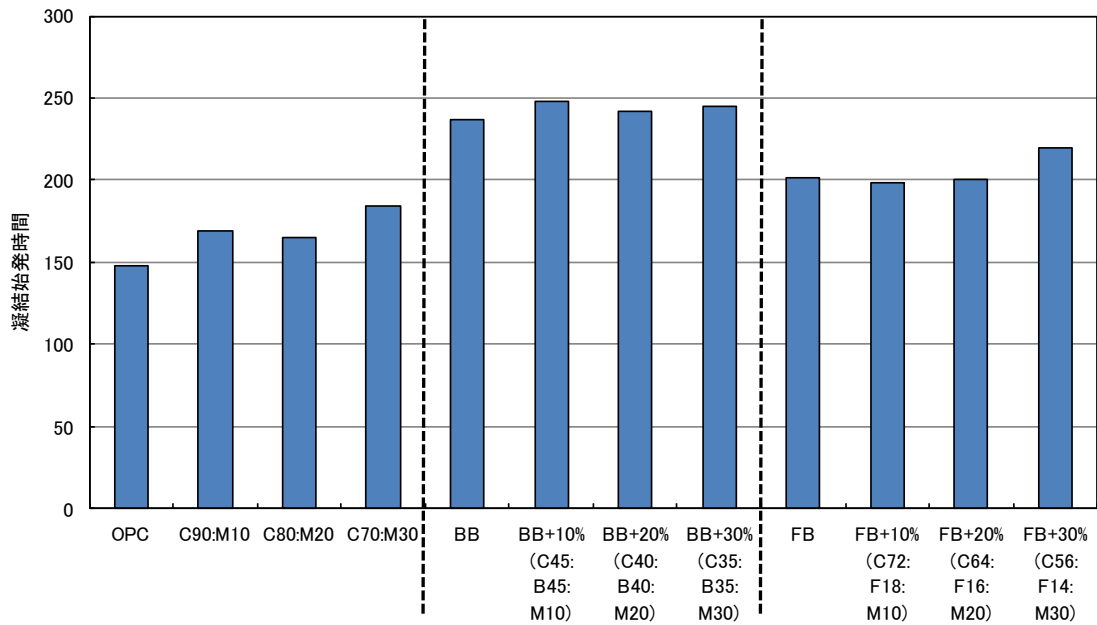


図 2.7 MKP を混合したセメントペーストの凝結始発時間

を混合した場合 30%置換した配合では凝結時間の遅延が見られるが、置換率を 20%以下とした配合ではFBと同程度の凝結時間となっていることから、MKPを凝結時間からもMKPを混合したコンクリートは通常の混合セメントコンクリートと同様なフレッシュ性状を有していると考えられる。

## 2.5 セメント中での反応特性

### 2.5.1 水酸化カルシウム消費量に関する検討

メタカオリン含有人工ポゾランはセメントに混合することで水和初期に急速なポゾラン反応を生じ、供試体内部を緻密にする効果が期待されているが、実際にその反応については十分な検討がなされていない。そこで本章では、メタカオリン含有人工ポゾランのセメント中における反応特性を把握するため、MKPを混合したセメントペーストを作製し、ペースト中の水酸化カルシウム(CH)量や細孔構造に着目して検討を行った。



### 2.5.1.1 実験方法

本検討で使用した供試体材料を表 2.3 に取りまとめて示す。

表 2.3 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント(太平洋セメント株式会社) 密度 $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ , ブレーン値 $3370\text{cm}^2/\text{g}$
混和材料	メタカオリン含有人工ポゾラン 密度 $2.70\text{g}/\text{cm}^3$ , ブレーン値 $8233\text{cm}^2/\text{g}$
	高炉スラグ微粉末(新日鉄セメント株式会社) 密度 $2.90\text{g}/\text{cm}^3$ , ブレーン値 $4189\text{cm}^2/\text{g}$
	フライアッシュ II 種(株式会社九州電力苓北発電所産) 密度 $2.29\text{g}/\text{cm}^3$ , ブレーン値 $4113\text{cm}^2/\text{g}$

表 2.4 セメントペースト供試体配合

結合材混合割合 C:GGBS/FA/MKP	W/B (%)	単位量( $\text{kg}/\text{m}^3$ )				
		W	C	FA	GGBS	MKP
C100(OPC)	40	558	1394	—	—	—
C90:M10		553	1243	—	—	138
C80:M20		548	1095	—	—	274
C70:M30		543	950	—	—	407
C60:M40		538	807	—	—	538
C50:M50		534	667	—	—	667
C90:B10		555	1250	—	139	—
C80:B20		553	1107	—	277	—
C70:B30		551	965	—	413	—
C60:B40		549	824	—	549	—
C50:B50		547	684	—	684	—
C90:F10		548	1233	137	—	—
C80:F20		538	1077	269	—	—
C70:F30		529	926	397	—	—
C60:F40		521	781	521	—	—
C50:F50		512	640	640	—	—

実験に使用した供試体配合を表 2.4 に示す。水結合材比は 40% で一定とした  $\phi 5 \times 10 \text{cm}$  の円柱セメントペースト供試体である。結合材の混合割合としては、普通セメントのみを使用した C100(OPC)供試体。そして MKP を混合した供試体に関しては、普通セメントの内割りで 10~50% を MKP で置換した 5 種類。そして比較用に高炉スラグ微粉末(GGBS), あるいはフライアッシュ(FA)を 10~50% までそれぞれ置換した配合についても供試体を作製した。全ての供試体は 24 時間後に脱型し、標準水中養生を開始した。その後、所定の材齢(3,7,14,28 日)経過した時点で養生を終了し試験を行うものとした。

### 2.5.1.2 CH 量の測定方法

水酸化カルシウム(以下, CH)に関する実験方法としては、養生が終了した供試体をカットし、供試体中央部から供試体片を採取する。その試験片を、水和反応を停止させるためアセトンに 24 時間浸せきさせた後、 $105 \pm 5^\circ \text{C}$  の電気炉で絶乾状態にする。その後、絶乾状態の試験片を  $100 \mu\text{m}$  の篩を全量通過するまで粉砕することで分析試料とする。



写真 2.7 示差熱重量分析装置

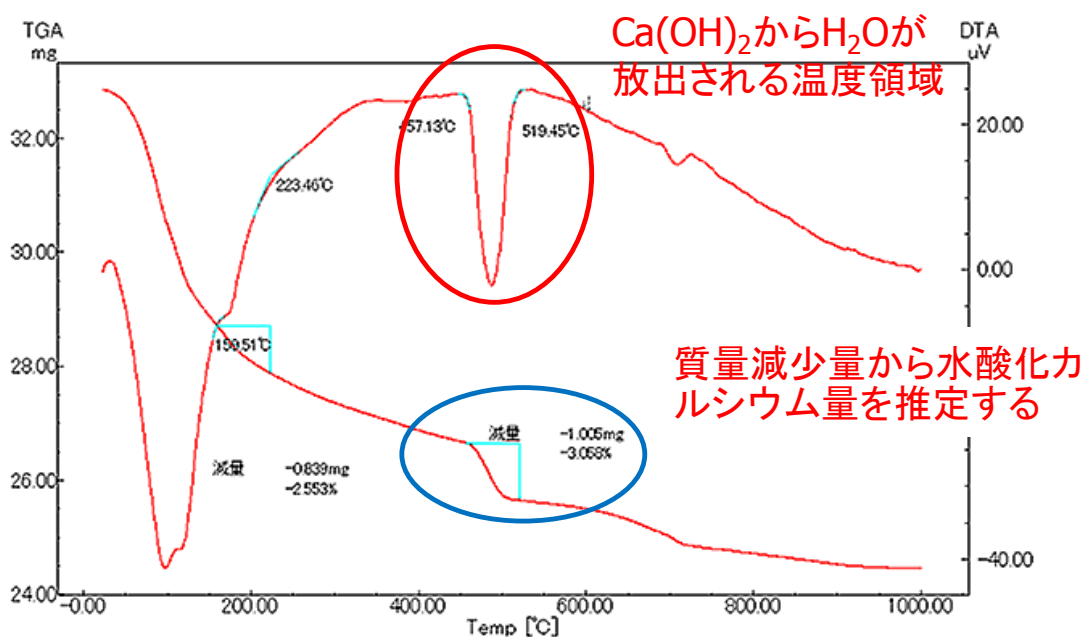


図 2.8 示差熱重量分析試験の分析結果の例



分析に際しては写真 3.1 に示す示差熱重量分析(TG-DTA)を利用してセメントペースト内部の水酸化カルシウム量を測定した。図 2.8 には示差熱分析結果の例を示す。示差熱分析の原理としては粉末試料を室温～1050℃まで加熱することでDTA 曲線が得られる。この曲線中における約 400℃と 450℃付近にある二つの変局点は水酸化カルシウムから H<sub>2</sub>O が放出された際のものであり、変局点間で生じた質量変化が H<sub>2</sub>O の放出量である。この質量減少量から水酸化カルシウムの量を推定しセメントペースト 1g 当たりの CH 量とした。

### 2.5.1.3 実験結果および考察

混和材置換率を変化させたセメントペースト 1g 中の CH 量を各試験材齢に取りまとめて図 2.9 に示す。図中に示す破線は各試験材齢時における OPC 供試体の CH 量を基に、結合材中の普通ポルトランドセメントの割合から推定した CH 量である。この破線よりもプロット点が下にある場合、各混和材料によって CH が消費されたとされる。先ず、材齢 3 日時点の結

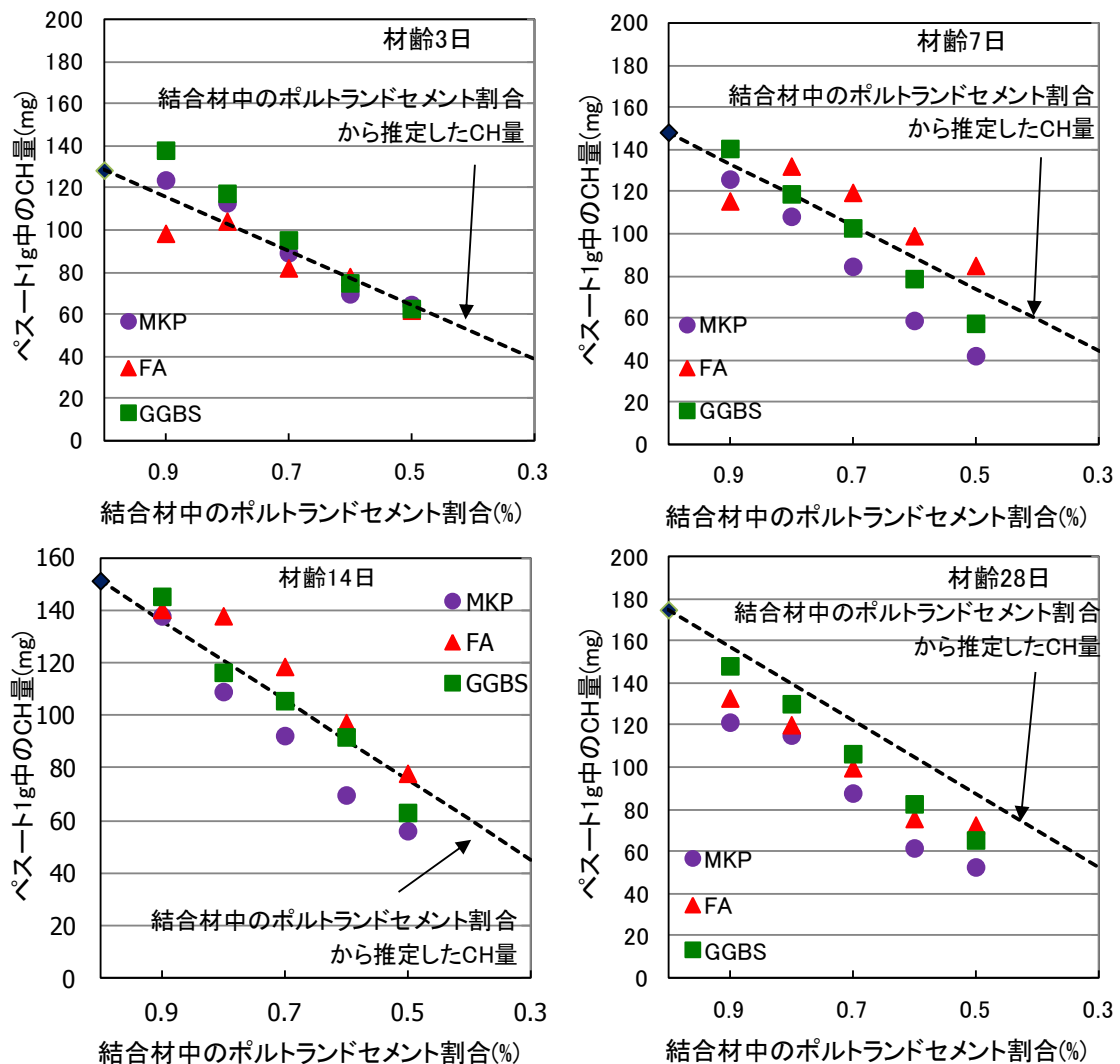


図 2.9 セメントペースト 1g 中の水酸化カルシウム量

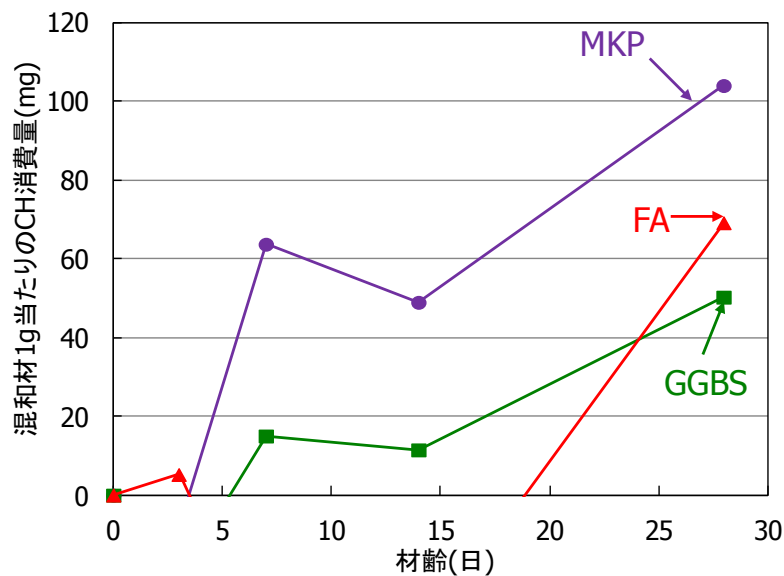


図 2.10 混和材 1g 当たりの CH 消費量の経時変化

果をみると、いずれの材料を使用した場合でも OPC から推定 CH と同程度となっていることから反応が生じていないと予想される。次に材齢 7 日経過した後の結果を見ると、GGBS および FA を混合した供試体では未だ推定 CH 量と同程度であるが、MKP を混合した供試体において置換率の増加に伴い CH 量の低下が見られ MKP のポゾラン反応による CH の消費が生じていると考えられる。材齢が 14 日となった場合も同様な状況となっている。材齢 28 日後の結果を見ると、いずれの混和材を用いた場合でも推定 CH 量を下回っており CH を消費するポゾラン反応が生じている予想される。

図 2.10 には、図 2.9 の結果から算出した混和材 1g 当たりの CH 消費量を経時変化で示す。MKP は材齢 3 日後から CH の消費が始まっているのに対し、GGBS では 7 日以降、FA では 28 日で CH 消費量が増加しており、MKP はこれらの材料よりも反応速度が高いことが確認出来る。また、全期間中の消費量で見ても MKP が最も大きいことから、MKP は従来のポゾラン材料と異なり材齢 3 日と若材齢時から急速なポゾラン反応を生じる材料であることが確認された。

### 2.5.2 反応に伴う細孔構造の変化

前述の CH 消費量の検討によって、MKP は材齢 3 日以降に急速なポゾラン反応によって CH を消費することを確認した。そのためポゾラン反応による生成物で緻密化が生じていることが予想されるため細孔構造の変化からも MKP 混合セメントの反応性を確認した。

### 2.5.2.1 実験方法

細孔構造の調査に使用した供試体は、2.5.1.1と同様の供試体である。試験片の調整に際しては円柱供試体中央部のペーストをカットすることで5mm角の試験片を採取し、アセトンに24時間浸せきする。その後、 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ の電気炉で絶乾状態まで乾燥させ、水銀圧入式ポロシメーターを用いて細孔構造を調査する。なお、測定条件は大気圧から30000psiまで油圧をかけ、所定の圧力をかけた時の水銀侵入量から細孔径を同定するものである。試験に使用した水銀ポロシメーターを写真2.8に示す。



写真 2.8 水銀圧入式ポロシメーター

### 2.5.2.2 実験結果および考察

図 2.11 には、混和材置換率を変化させたセメントペースト供試体の総細孔量を試験材齢ごとにとりまとめて示す。まず、材齢1日時点での総細孔量を見ると、MKP および FA を置換した供試体は置換率が増加するに従い総細孔量が増加している状況が確認された。これは、

現在までの所明らかかなことは言えないが、MKP は  $2\mu\text{m}$  程度の微粒子を多く含む材料である。そのため、それらの微粒子とセメントや水との界面に遷移帯の様な空隙が形成されたことが考えられる。ただし、いずれの配合でも材齢が長期となることで総細孔量は減少している。また、材例が28日とより長期となった場合に着目してみると、MKPを混合した供試体は、反応性が優れていたことから緻密化が予想されたが、いずれの置換率でも GGBS を置

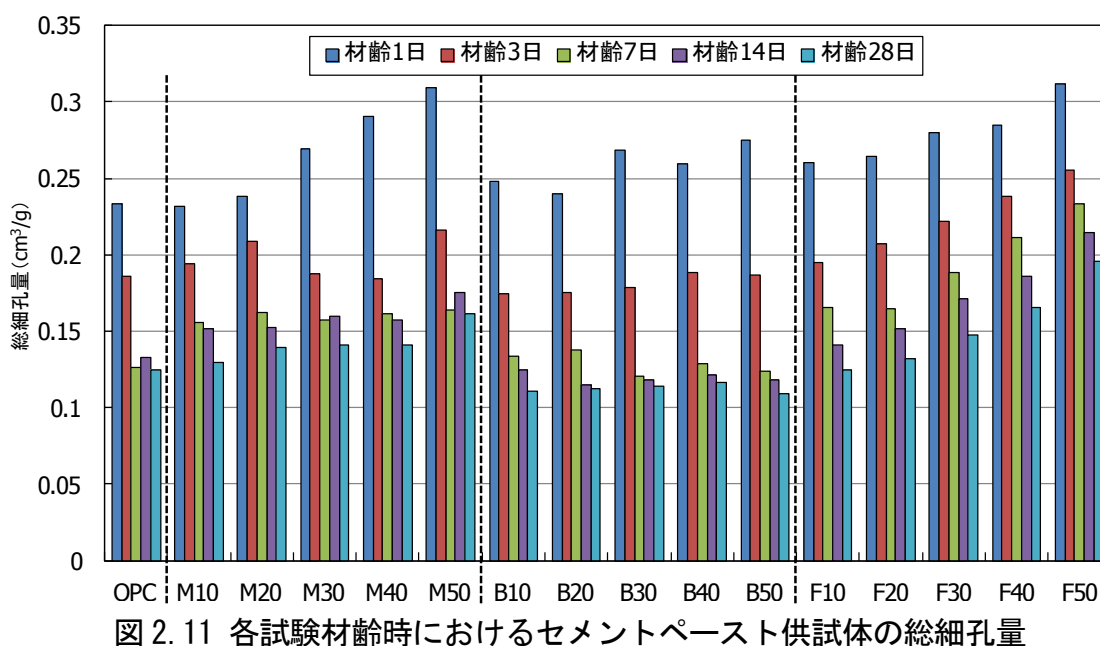


図 2.11 各試験材齢時におけるセメントペースト供試体の総細孔量

換した供試体よりも総細孔量が多くなっていた。ただし、これについて各試験材齢時における細孔量を細孔径ごとに区分して表したものを図 2.12 に示す。まず、材齢 3 日の結果について見ると MKP, FA を置換した供試体は置換率が増加するに従い、100-1100nm の毛細管空隙に相当する細孔が多くなるような状況が見られた。その後、材齢が長期となるに従っていずれの材料を使用した場合でも 50-100nm 以上の空隙が減少しているが、材齢が 28 日となった場合の結果を見ると、MKP を置換した場合、置換率が増加するに従い総細孔量に占める 50nm 以下のゲル空隙に相当するような非常に細かい空隙量が増加している。それに対して、GGBS, FA を置換した供試体は材例がある程度長期化した場合でも 50nm 以上の比較的粗大な空隙が残存していた。これは、先述した MKP 粒子の周りの空隙が、材齢 3 日以降に MKP の有する急速なポゾラン反応によって充填されたためだと予想される。この 50nm 以下の空隙はゲル空隙とされるが、ゲル空隙は水和生成物の層の中に取り込まれた非常に微細な空隙なため、物質移動に寄与した内とされている。一方、GGBS 供試体は試験期間中最も細孔量が少なかったが 50nm 以上のゲル空隙と毛細管空隙の中間の空隙が多く存在しており、OPC, FA 供試体に関しても同様な傾向を示していた。このため、MKP を混合した供試体は GGBS や FA を置換した場合よりも供試体内部を緻密にする効果が期待できるため、MKP を置換することでコンクリートの初期強度を改善させる働きや、塩化物イオンや硫酸イオンの等の劣化因子侵入を抑制する効果が期待できるものである。

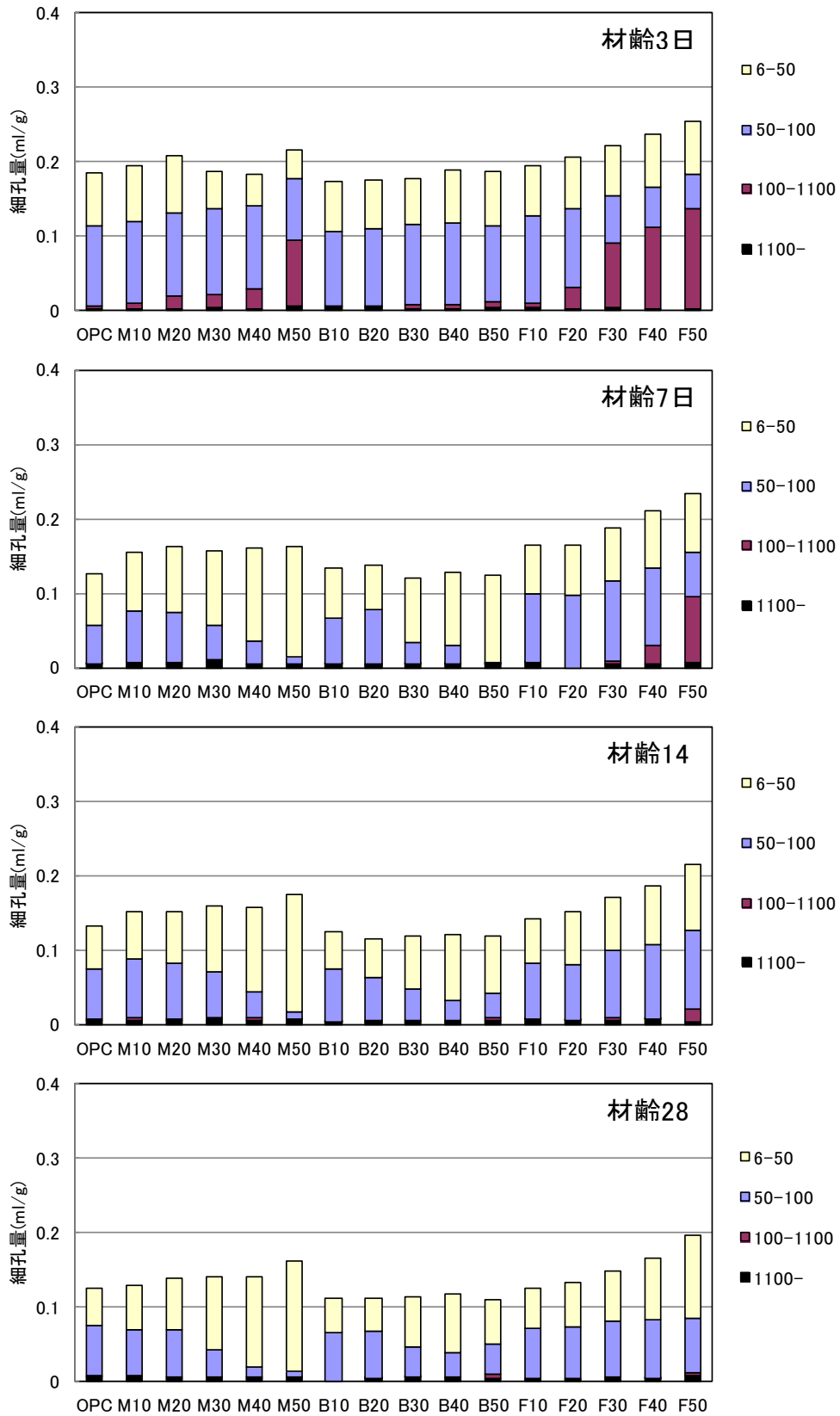


図 2.12 各試験材齢時における細孔の内訳

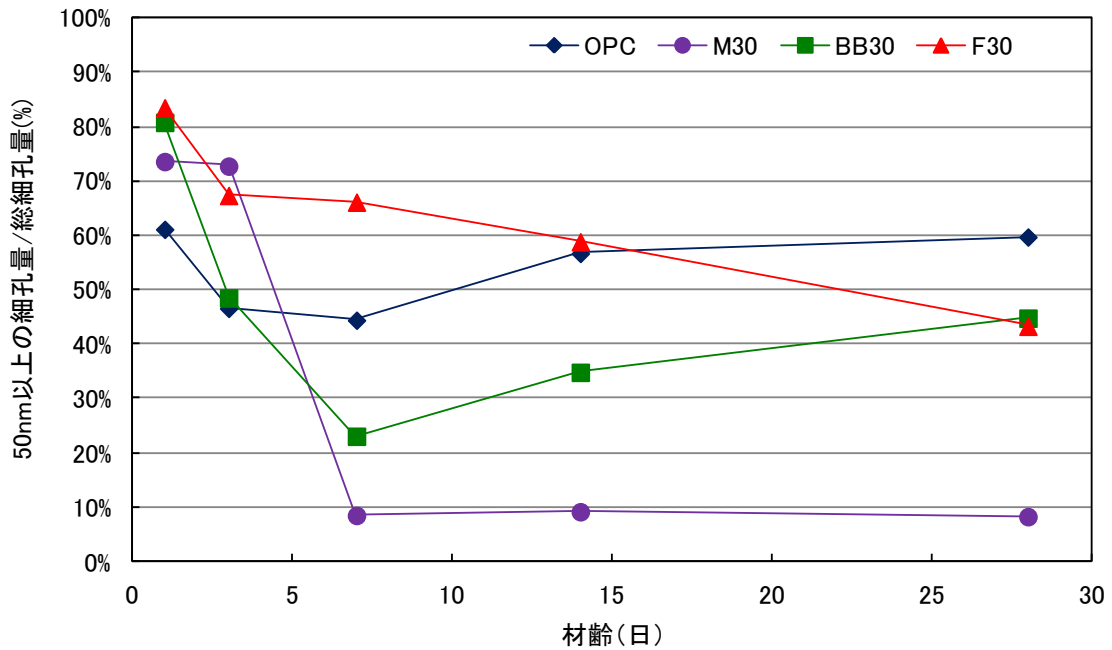


図 2.13 総細孔量に占める 50nm 以上の空隙割合の経時変化

図 2.13 には一例として、各混和材を 50% 置換した供試体の総細孔量に占める 50nm 以上の空隙割合を経時変化で示す。このグラフの縦軸の値が小さい場合 50nm 以下の空隙割合が大きいということであり、緻密であるといえるが、MKP を混合した供試体は材齢 3 日から 7 日にかけて急速にその値が小さくなっており、毛細管空隙を MKP のポズラン反応による水和生成物で充填し、生成物中の 50nm 以下のゲル空隙が急速に増加したことが予想される。また、この反応時期は CH 消費量の開始時期と一致しており、細孔構造の変化から見ても MKP は材齢 3 日と、一般的なポズラン材料と比べてより急速にポズラン反応を生じる特性を有していることが確認された。その他の材料を使用した場合、材齢の経過に従い 50nm 以上の空隙割合は低下しているが 28 日時点の結果を見ても 50% 程度となっていた。

## 2.6 コンクリート混和材に関する既往の研究とその問題点

### 2.6.1 高炉スラグ微粉末について

#### 2.6.1.1 高炉スラグ微粉末の生成

高炉による製鉄プロセスは、鉄鉱石、石灰石、コークスなどを原燃料とし、鉄鉱石類とコークスとを層状に交互に高炉上部から炉内に装入し、高炉スラグ微粉末下部の羽口から 1200°C程度に加熱し熱風を吹き込み、コークスを燃焼させる。図 2.14 に高炉の内部概念図を示す<sup>8)</sup>。焼成して発生した還元性のガス(CO)で鉄鉱石を還元し、溶解させ熔融状態の銑鉄とスラグに生成分離させるものである。高炉に装入された原料は 1500°Cの銑鉄とスラグの液体となっ

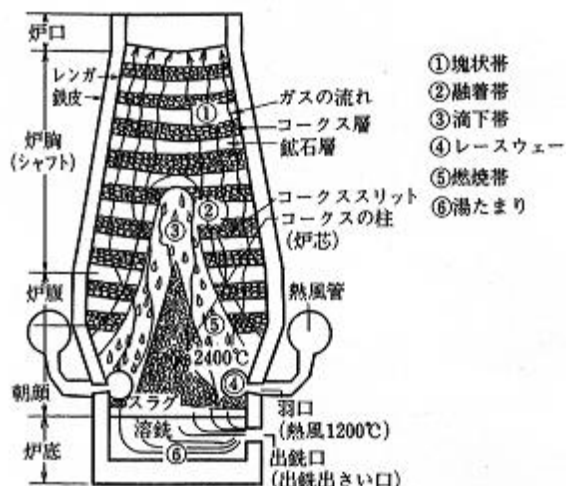


図 2.14 高炉内部概念図<sup>8)</sup>

て炉外に排出し、炉下部の湯だまり部に比重の大きい銑鉄は下層に、比重の小さいスラグは上層に比重差によって分離しとどまり、一定時間ごとに出鉄口から取り出し、U字型の樋を流入させる。この樋の中にはスキマーと称する比重差分離堰を設けて、スラグと銑鉄を分離する。また、スラグは銑鉄 1t あたり 320kg 程度を生成することから、スラグ 1t あたり 57kg 原料炭を消費する。表 2.5 には近年の我が国における高炉スラグの製造量を示す。鉄鋼スラグの製造量は 30 年間の間で僅かに減少しているが、その生成量は 2005 年時においても約 3800 万トンと莫大な量が生成されている。現在ではほぼ全量が利用されており、用途としては道路床版の基礎や、セメント原料などに使用されている<sup>8)</sup>。

表 2.5 鉄鋼製造量および鉄鋼スラグ生成量の推移<sup>8)</sup>

(単位: 1000t)

鉄鋼生産量		高炉スラグ					製鋼スラグ			鉄鋼スラグ 合計
年度	粗鉄	銑鉄	徐冷スラグ	急冷スラグ	計	水砕化率 (%)	転炉スラグ	電気炉スラグ	計	
1975	101,613	85,966	25,470	1,872	27,342	6.8	11,368	1,306	12,674	40,016
1980	107,386	84,893	16,723	10,143	26,866	37.8	11,348	2,079	13,427	40,293
1995	103,758	73,253	13,706	11,687	25,393	46	9,247	2,500	11,747	37,140
1990	11,710	80,835	10,514	15,234	25,748	59.2	10,236	2,807	13,043	38,791
1995	100,023	74,637	8,732	14,748	23,479	62.8	10,439	3,549	13,988	37,467
2000	80,701	80,701	6,625	16,874	23,498	71.8	10,640	3,467	14,107	37,605
2005	82,937	82,937	4,928	19,830	24,758	80.1	9,933	3,494	13,427	38,185

水砕化率%=急冷スラグ/高炉スラグ計

### 2.6.1.2 セメント用混和材としての高炉スラグ微粉末の特徴

一般に、製造したままの水砕スラグの密度は  $1.89\sim 2.77\text{g/cm}^3$  とばらつきが大きいですが、セメント原料用に  $74\mu\text{m}$  以下に粉砕すれば高炉スラグ微粉末の密度は  $2.85\sim 2.94\text{g/cm}^3$  の範囲の値

表 2.6 高炉スラグ微粉末の化学成分の一例<sup>8)</sup>

化学成分	高炉スラグ	(参 考)	
		安 山 岩	普通セメント
CaO	41.7	5.8	64.2
SiO <sub>2</sub>	33.8	59.6	21.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	3.1	2.8
MgO	7.4	2.8	1.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.4	17.3	5.2
S	0.8	—	2.0*
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0.2
MnO	0.3	0.2	0.1

注) \*はSO<sub>3</sub>

をとり、ポルトランドセメントよりも小さい。また、セメント材料としての細かさの指標であるブレーン値に関しては、用途に合わせて  $4000, 6000, 8000\text{cm}^2/\text{g}$  等の種類を使い分けることが出来るが、主にコンクリート混和材として使用されるのは  $4000\text{cm}^2/\text{g}$  のものである。

表 2.6 に我が国の高炉スラグの化学成分を示す<sup>8)</sup>。主成分は SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO および MgO の 4 成分で 96%(質量比)を占めている。高炉スラグ中の主要酸化物である SiO<sub>2</sub> の結合は、イオン結合の共鳴状態にある中間的な複結合性のもと考えられている。また、高炉セメントは普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を所定量混合して製造されたセメントである。前述した高炉スラグ微粉末は、セメントの水和反応で生成される水酸化カルシウムなどのアルカリ性物質や、石膏などの刺激により水和・硬化する「潜在水硬性」と呼ばれる性質をもっている。このため、高炉セメントでは配合された高炉スラグ微粉末の潜在水硬性が長期にわたり発揮され、緻密で安定な硬化体組織を形成し、長期強度発現性や化学抵抗性に優れたコンクリートを製造することができる。高炉セメントは混合される高炉スラグ微粉末の分量により、A 種 (5 を超え 30%以下)、B 種 (30 を超え 60%以下)、C 種 (60 を超え 70%以下) の三種類に分類され、その中でも B 種が最も多く生産されており、幅広い分野で使用されている。

### 2.6.1.3 高炉スラグ微粉末を混合したコンクリートの特徴

表 2.7 高炉セメントの種類

種類	セメントに対する 高炉スラグの分量(質量%)
高炉セメントA種	5%を超え30%以下
高炉セメントB種	30%を超え60%以下
高炉セメントC種	60%を超え70%以下



(1) 強度特性

図 2.15 には高炉スラグ微粉末を利用したセメントである高炉セメント B 種を用いたコンクリートの強度発現特性を示す<sup>9)</sup>。材齢 14 日までの比較的若材齢時においては普通ポルトランドセメントに比べて高炉セメント B 種コンクリートは強度が低い。ただし、材例が 28 日以上長期となると潜在水硬性により高炉スラグ微粉末に含まれる  $\text{SiO}_2$  が水和反応を生じ、普通ポルトランドセメントと同程度以上の強度が得られる<sup>9)</sup>。また、

依田らは<sup>10)</sup>、高炉スラグ微粉末の粉末度を大きくすることで、高炉スラグ微粉末の反応速度を向上し、コンクリートの強度や水密性を向上出来ることを明らかにしている。

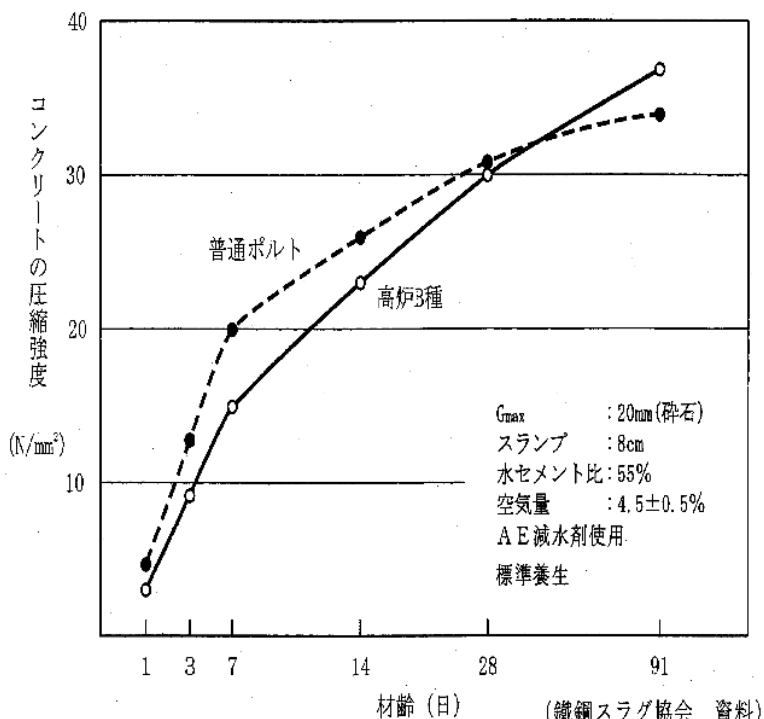


図 2.15 高炉セメントコンクリートの圧縮強度特性<sup>9)</sup>

## (2) 細孔構造

李らは<sup>11)</sup>、高炉スラグ微粉末の比表面積および置換率に着目してモルタル供試体を作製し、細孔構造に関する検討を行った。その結果を図 2.16 に示す。例として、図中の BF4 は高炉スラグ微粉末の比表面積が  $4000\text{cm}^2/\text{g}$  の事を表す、まず、置換率が一定の場合、高炉スラグ微粉末の比表面積を大きくするに従い、モルタルの細孔量は減少し、細孔分布も小さい孔径側に推移している。ただし、一般にセメント原料として使用されている比表面積  $4000\text{cm}^2/\text{g}$  の高炉スラグ微粉末を使用した場合、総細孔量は無混入の普通ポルトランドセメントよりも大きく、細孔径も大きい空隙が増加している、一方、比表面積が  $8000\text{cm}^2/\text{g}$  以上とすることで、高炉スラグ微粉末を混入したモルタルの細孔量と細孔径は小さくなる。

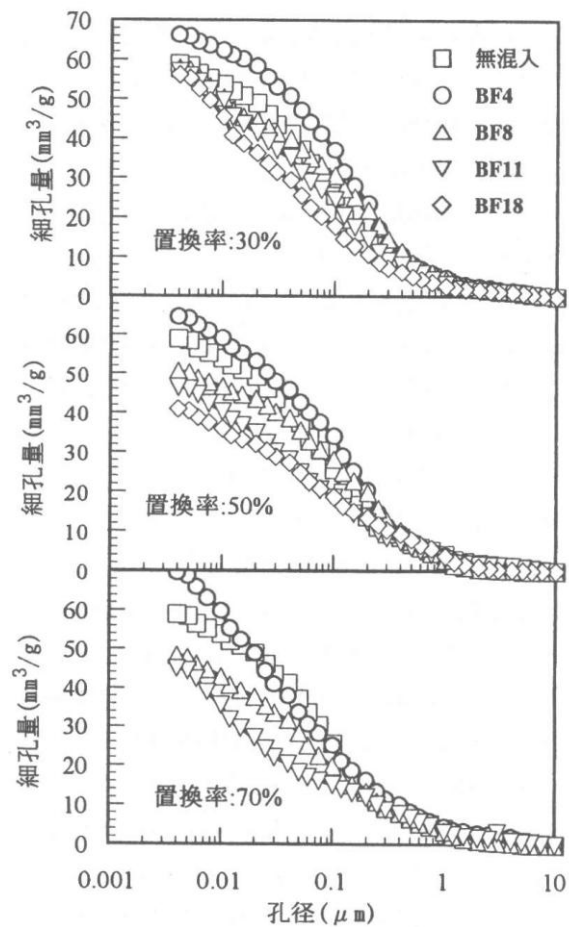


図 2.16 高炉スラグ微粉末混合モルタルの細孔分布<sup>11)</sup>

## (3) 収縮特性

図 2.17 に、比表面積  $4000\text{cm}^2/\text{g}$  の高炉スラグ微粉末の置換率を、普通セメントに 30~60% 置換したコンクリートの乾燥収縮ひずみの経時変化を示す。なお、併せて、比表面積  $8000\text{cm}^2/\text{g}$  の高炉スラグ微粉末を 50% 置換したコンクリートの結果を示す。松元らの研究<sup>12)</sup>にも言われているように、高炉スラグ微粉末を混合したコンクリートはその置換率に拘わらず、普通ポルトランドセメントコンクリートよりも乾燥収縮ひずみが大きくなる。これは、高炉スラグ微粉末を混合することでコンクリ

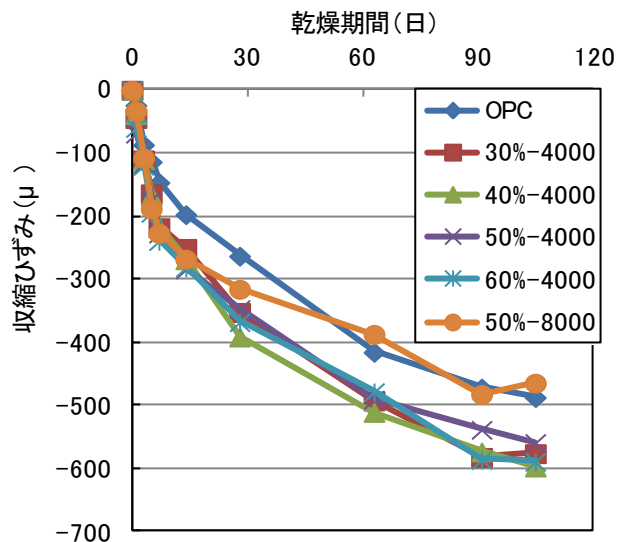


図 2.17 高炉スラグ微粉末混合コンクリートの乾燥収縮特性<sup>12)</sup>

ート中の細孔構造が緻密化し、それによって僅かな内部水の発散でも、メニスカスが增大することで大きな張力が生じてしまったためと考えられている。ただし、高炉スラグ微粉末の比表面積を  $8000\text{cm}^2/\text{g}$  と非常に大きくすると、内部水の発散を大きく減少させ、普通セメントコンクリートと同程度の収縮ひずみとなる。

#### (4) 塩分浸透特性

松元らによる高炉スラグ微粉末を混合したコンクリートの塩分浸透状況を図 2. 18 に示す<sup>13)</sup>。高炉スラグ微粉末を混合したコンクリートは、W/B の如何に拘わらず、普通セメントコンク

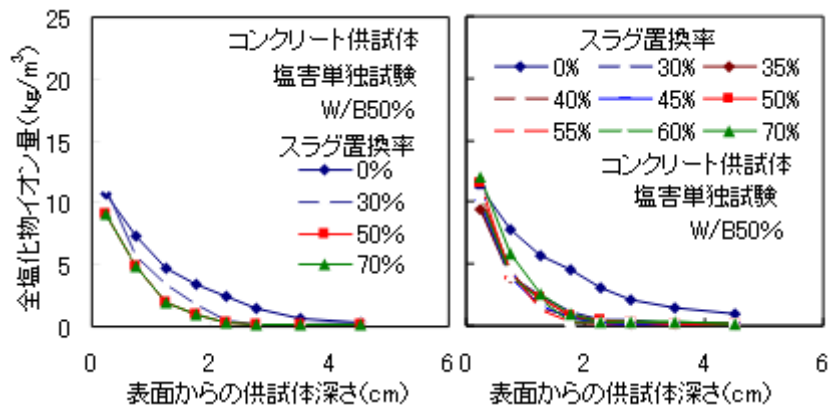


図 2. 18 高炉スラグコンクリートの塩分浸透特性<sup>13)</sup>

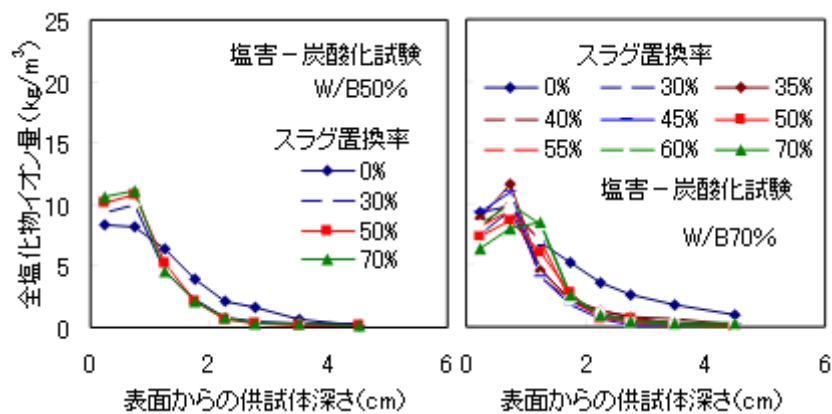


図 2. 19 塩害と中性化が複合作用する場合

の

リートよりも塩分の浸透を抑制している。これは、高炉スラグ微粉末を混合することでコンクリート内部が緻密化することで、塩化物イオンの浸透を抑制したとされる。

図 2. 19 には、松元ら<sup>14)</sup>によって検討された高炉スラグ微粉末混合コンクリートに塩害と中性化が複合作用した場合の塩分浸透状況を示す。いずれの供試体においても、塩害のみが生じる場合に比べ、供試体表層部よりも 1cm 程度内部の方が、塩化物イオン濃度が高くなっている状況が確認できる。これは、供試体表層部に固定化されている塩化物イオンが炭酸ガス

によって遊離し、濃度拡散により内部へと移動したためとされる。特に、高炉スラグ微粉末を混合したコンクリートは、結合材中におけるセメント量が低下するため中性化の影響を受けやすく、高炉スラグ微粉末を70%置換した供試体においては1.75cm位置において、普通セメントコンクリートより高い塩化物イオンが確認されている。このような状況から、松元らは、塩害対策として高炉スラグ微粉末を使用する場合、中性化の影響を受ける環境下ではその最適な置換率は45~55%であると提唱している<sup>14)</sup>。

### (5) 中性化抵抗性

高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、中性化速度が大きいと言われている。郭らの検討によると<sup>17)</sup>、一般の粉末度の高炉スラグ微粉末でつくったコンクリートは、水中養生を7日行なった後でも、水結合材比を同一にした普通セメントの場合よりも透気性が大きく、中性化深さも大きくなる事が確認できる。

入念に施工された高炉スラグ微粉末を用いた結合材の水和物は、緻密で水密的なものであって、炭酸ガスなどの侵入を抑制するものである。しかし、いったん組織内に炭酸化が起ると、結合材中のCaO量が少ないこと、水和物中のCa(OH)<sub>2</sub>量が少ないため、これが容易に

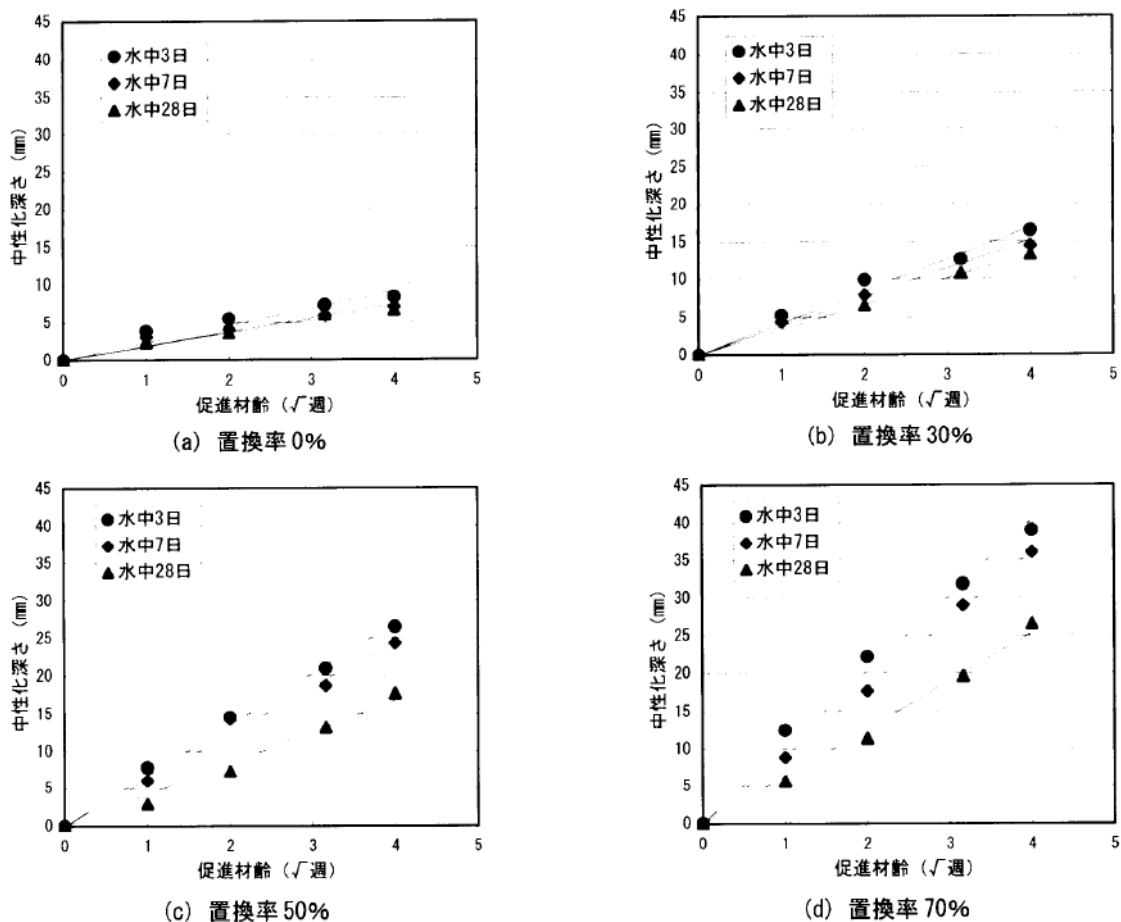


図 2.20 中性化深さと高炉スラグ微粉末の置換率の関係<sup>17)</sup>

消費され中性化が促進されやすい。このため、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの中性化抑制のためには施工の良否、特に初期材齢における乾燥雰囲気からの保護、すなわち十分な湿潤養生が大切である。

## (6) 化学抵抗性

ポルトランドセメントを高炉スラグ微粉末で置換すると、その希釈効果により、ポルトランドセメントの水和時に生成する水酸化カルシウムや、硫酸塩に抵抗力の小さいアルミネートの水和物が減少する<sup>18)</sup>。また、さらに十分に養生がなされ、十分な水和度の場合は細孔径が小さくイオン透過性の小さい緻密な組織の水和物が得られた場合、海水や温泉水、硫酸塩の溶液などの化学的浸食は改善される<sup>19)</sup>。

また、塩化物イオンおよび溶存または気体酸素あるいは空気の拡散速度を小さくし、高炉スラグ中に含まれる硫化物は、セメント硬化体中では空気中の炭酸ガスによる中性化の前に多量に存在する O<sub>2</sub> ガスによ

って硫化物への酸化が先行し安定化することから、鉄筋を保護する性能も劣るものではない。(社)日本コンクリート工学協会では、耐海水性に対しては置換率 60~70%のコンクリートを推奨している。しかし、水和初期の高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは透気性や透水性は必ずしも良好でなく、置換率 60~70%以上となると乾燥の影響による劣化を受け

やすいので、所要の耐久性を発揮させるためには配合を吟味し十分な養生を行うことが大切である<sup>19),20),21)</sup>。

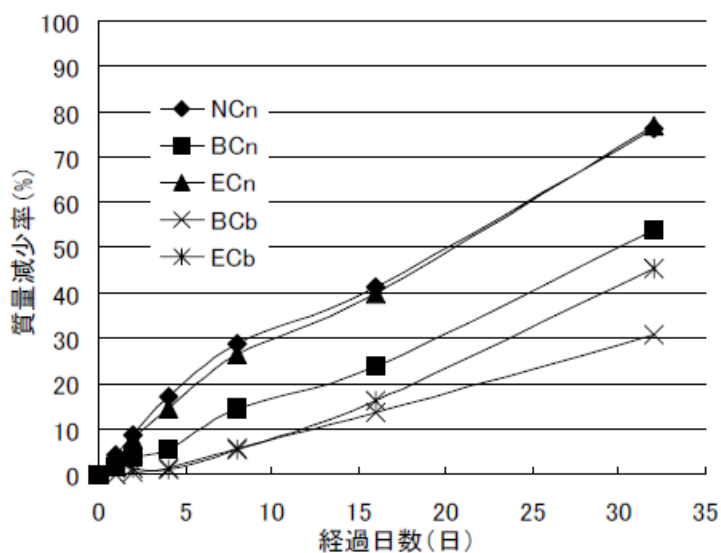


図 2.21 硫酸による質量減少率<sup>18)</sup>

### 2.6.1.4 高炉セメントコンクリートの問題点

高炉セメントは、前節で述べたような性質を有しているため、高い耐久性を要する構造物に広く使用されている。しかしながら、その反面で材齢初期での強度が低いことや、中性化の影響を受けやすいという欠点もある。そのため、スラブのような構造物の断面が厚くできない場合や中性化の影響を強く受けるような箇所では使用に適さない。この原因としては、セメント量が少ないことや、空隙構造に変化が

生じたことに起因している。高炉スラグ微粉末でセメントを置換することにより、長期強度は増進するかわりに、材齢初期での強度発現が遅れ、また、若材齢時に乾燥の影響を強く受けるためである。

## 2.6.2 フライアッシュについて

### 2.6.2.1 フライアッシュの製造方法

フライアッシュ (fly ash) とは石炭火力発電所で石炭を燃焼したときに生成される石炭灰の一種である。石炭火力発電所の仕組みは、まず微粉碎した石炭をボイラー内で燃焼させて高温・高圧の蒸気を作る。そして、その蒸気で蒸気タービンを回転させることによって発電を行う。この燃焼の際に高温となった燃焼ガス中を浮遊する灰の粒子を電気集塵器で回収したものがフライアッシュである。一方、ボイラーの炉底に落下した石炭灰を採取したものがクリンカアッシュである<sup>22)</sup>。コンクリートまたはモルタルの混和材料として用いられるフライアッシュは、日本工業規格 (JIS) の「コンクリート用フライアッシュ」(JIS A 6201) によって品質が規定されている。

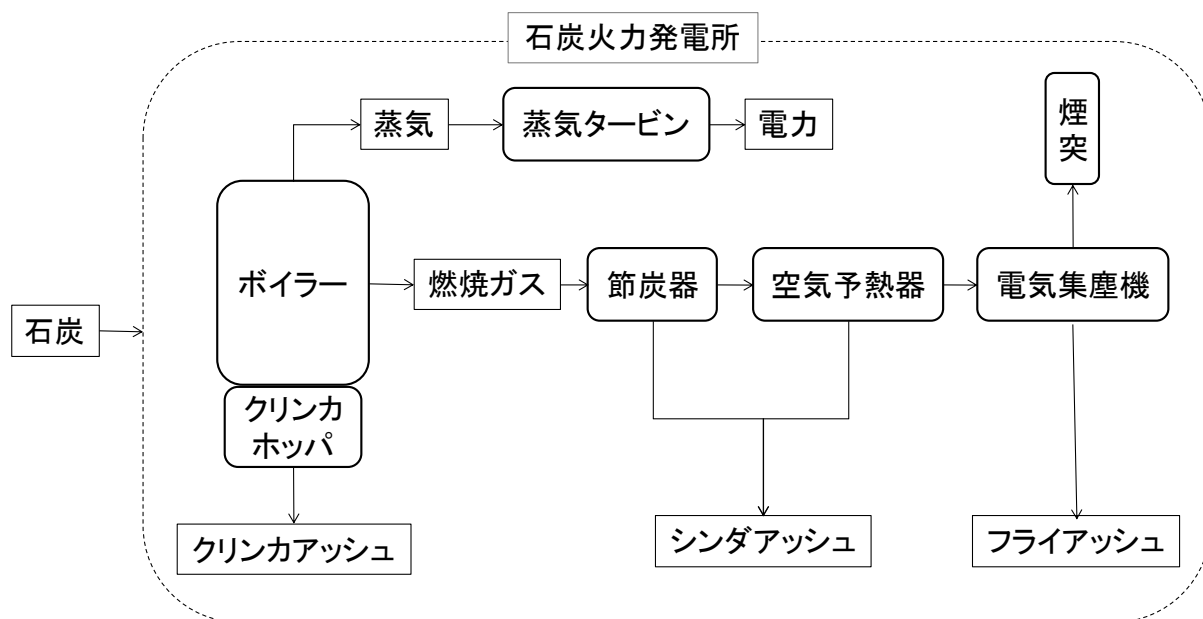


図 2.22 火力発電所におけるフライアッシュの生成フロー

図 2.23 には、近年の我が国におけるフライアッシュの生成量を示す。生成量の推移をみると、フライアッシュの製造量は年々増加しており、また、2011 年に発生した大地震の影響で原子力発電所が停止し、代替として火力発電所の需要が高まっていることから、フライアッシュの排出量は更に増加することが予想される。そのため、建設産業においても、フライアッシュの有効利用が高まり、その有効な適用方法は活発に模索されている。

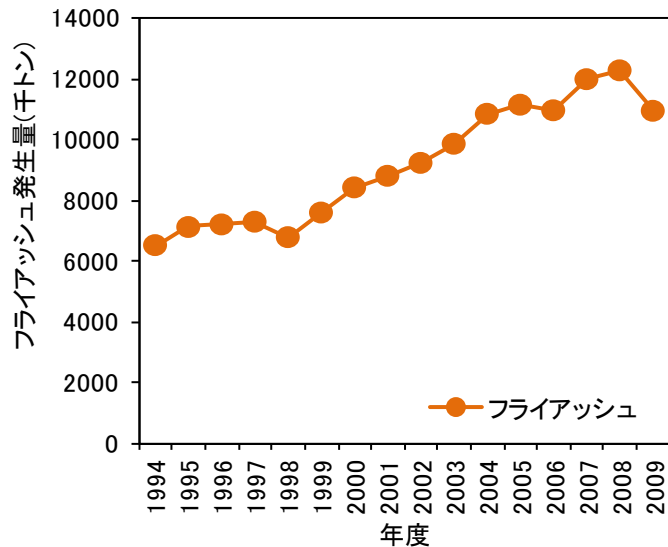


図 2.23 近年の我が国におけるフライアッシュの生成量

表 2.9 フライアッシュセメントの区分

種類	フライアッシュの分量(%)
フライアッシュセメントA種	5を超え10%以下
フライアッシュセメントB種	10を超え20%以下
フライアッシュセメントC種	20を超え30%以下

### 2.6.2.2 セメント用混和材としてのフライアッシュの特徴

フライアッシュは焼却灰であるため、産地によって性能が異なる場合があるが、その多くが 10~30 $\mu$ m 程度の微細粒子であり、写真 2.7 に示すような球形である。また、密度は 1.9~2.4g/cm<sup>3</sup> と普通ポルトランドセメントよりも軽い。平均的なフライアッシュの化学成分を表 2.8 に示す。フライアッシュの主成分は二酸化ケイ素 SiO<sub>2</sub> と酸化アルミニウム Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、セポゾラン反応の概略式

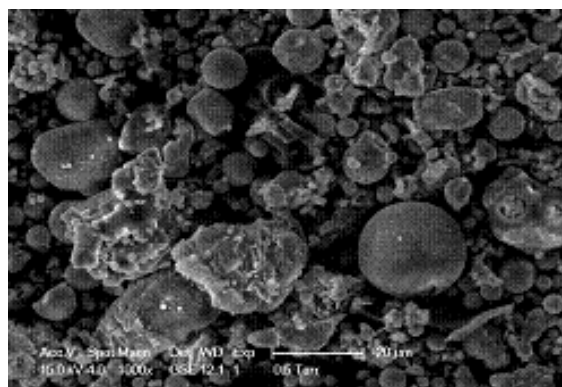


写真 2.9 フライアッシュ (SEM)

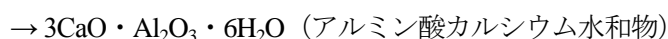
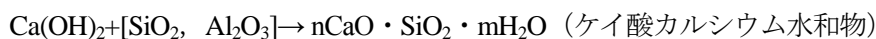


表 2.8 フライアッシュの化学組成<sup>23)</sup>

成分 \ 炭種	国内炭	海外炭	土 壌 (山土の一例)
SiO <sub>2</sub> (%)	50~55	40~75	62.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	25~30	15~35	24.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4~7	2~20	1.6
CaO (%)	4~7	1~10	0
MgO (%)	1~2	1~3	0.3
Na <sub>2</sub> O (%)	1~2	1~2	0
K <sub>2</sub> O (%)	0~1	1~4	1.4

メントに混和させるとポズラン反応を起こす。ポズラン反応とはセメントの水和反応によって生成された水酸化カルシウム Ca(OH)<sub>2</sub> が二酸化ケイ素 SiO<sub>2</sub> などと徐々に反応し、ケイ酸カルシウム水和物などを生成する。この水和物は不溶性で安定しており、コンクリートを緻密化させて耐久性を高めることが知られている<sup>23)</sup>。

フライアッシュセメントとは、普通セメントとフライアッシュを混合したセメントである。日本工業規格 (JIS) による分類では JIS R5213 で規定されており、混入するフライアッシュの分量によって A 種・B 種・C 種の 3 種類に分類される。その種類を表 2.9 に示す。

フライアッシュセメントも高炉セメントと同様にリサイクル材料を使用した製品であるので、10% を超える分量のフライアッシュを使用したフライアッシュセメントはグリーン購入法に指定された製品となっている。



### 2.6.2.3 フライアッシュを混合したコンクリートの特徴

#### (1) フレッシュ性状

大賀らの検討<sup>24)</sup>により、良質なフライアッシュの粒子は微細で表面が滑らかな球形であり、コンクリート用の混和材料として使用すると、ボールベアリングのような作用をしてコンクリートの流動性を改善し、ワーカビリティが向上するとともに同一スランプを得るために必要な単位水量を減らすことが可能である。また、普通コンクリートよりも初期強度は低いものの、ポズラン反応により長期的な強度は増進する。

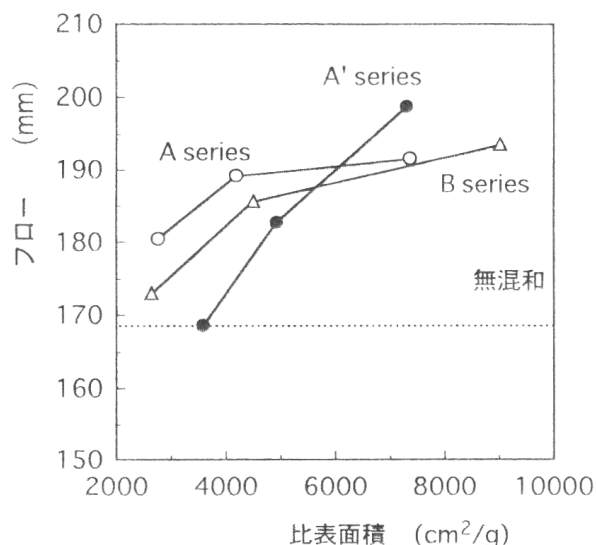


図 2.24 フライアッシュの比表面積がモルタルフローに及ぼす影響<sup>24)</sup>

#### (2) 強度特性

大賀はフライアッシュモルタルの強度特性についても検討を行っており<sup>24)</sup>、その結果を図

2.25 に示す。フライアッシュを混合したモルタルは材齢初期の強度が普通ポルトランドセメントよりも低下しているが材齢が長期となると、ポズラン反応によって強度が増加している状況が確認できる。また、養生温度の違いについて見ると、普通ポルトランドセメントを使用したモルタルは養生温度が高い方が初期強度は大きいですが、材齢が長期となった場合温度20°Cで養生した供試体の方が高い強度が得られている。次に、フライアッシュを混合したモルタル供試体の強度を見ると、初期・長期共に養生温度が高い方が高い強度が得られていた。

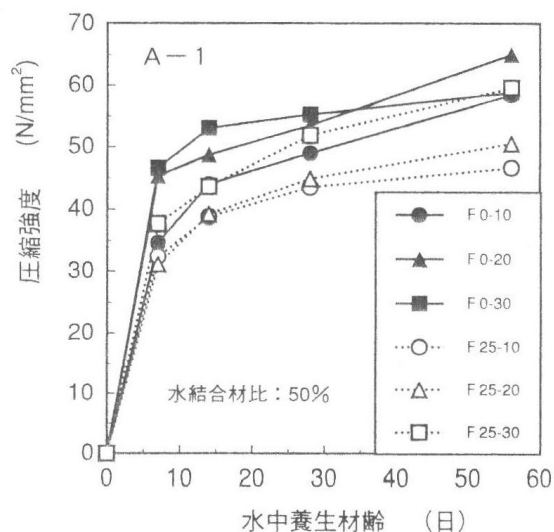


図 2.25 フライアッシュモルタルの圧縮強度特性<sup>24)</sup>

#### (3) 収縮特性

フライアッシュをセメントに混合した場合、同程度の流動性を確保しようとする、フライアッシュ粒子のボールベアリング効果によって流動性が向上するため、必要な単位水量を低減することができる。その結果、フライアッシュを混合したコンクリートは乾燥収縮ひずみを低減できるとされている。図 2.26 にフライアッシュを混合したコンクリート供試体の収縮ひずみの経時変化を示す。安田らの検討<sup>25)</sup>によると、フライアッシュを混合したコンクリート供試体は、材齢初期における自己収縮ひずみは普通モルタルに比べ小さい。自己収縮終了後の乾燥による収縮ひずみを見ると、フライアッシュを混合したコンクリートは普通セメントコンクリートよりも収縮ひずみを低減できていることを確認している。

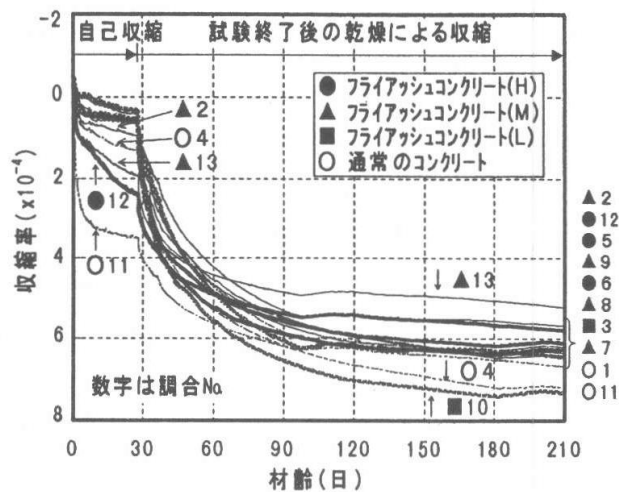


図 2.26 フライアッシュコンクリートの収縮ひずみの経時変化<sup>25)</sup>

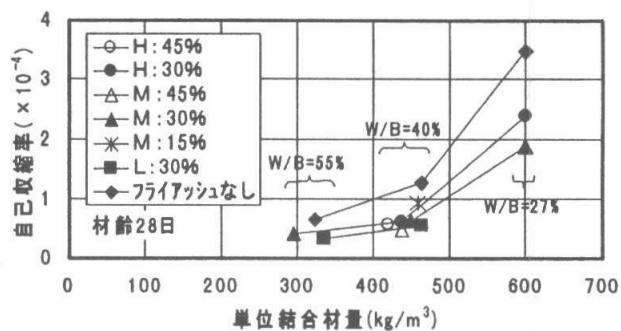


図 2.27 フライアッシュ混合率と自己収縮ひずみの関係<sup>25)</sup>

#### (4) 塩分浸透抵抗性

図 2.28 には、岸らの検討<sup>26)</sup>により得られたフライアッシュ混合コンクリートの塩化物イオン分布状況を示す。塩化物イオン分析は護岸をコア抜きした供試体を使用している。フライアッシュを混合した供試体は F2 と F1 であり、B0 はフライアッシュを混合していない普通セメントコンクリートである。コアの採取位置が海面に最も近い low の結果を見ると、普通セメントコンクリートは暴露 8.75 年時において約 6cm 位置まで塩化物イオンの浸透が確認されたが、フライアッシュを混合した F2 供試体を見ると、供試体表面から 2cm の位置までしか塩化物イオンの浸透が確認されていない。また、図 2.29 に示す全塩化物イオン分布状況から算出した見掛けの拡散係数の経時変化を見ると、普通セメントコンクリートは暴露 1.5 年から 8.5 年までの間で拡散係数が大きく下がっているが、フライアッシュを混合した供試体は拡散係数に大きな変化がない。これは、フライアッシュを混合した場合、供試体内部の液状水

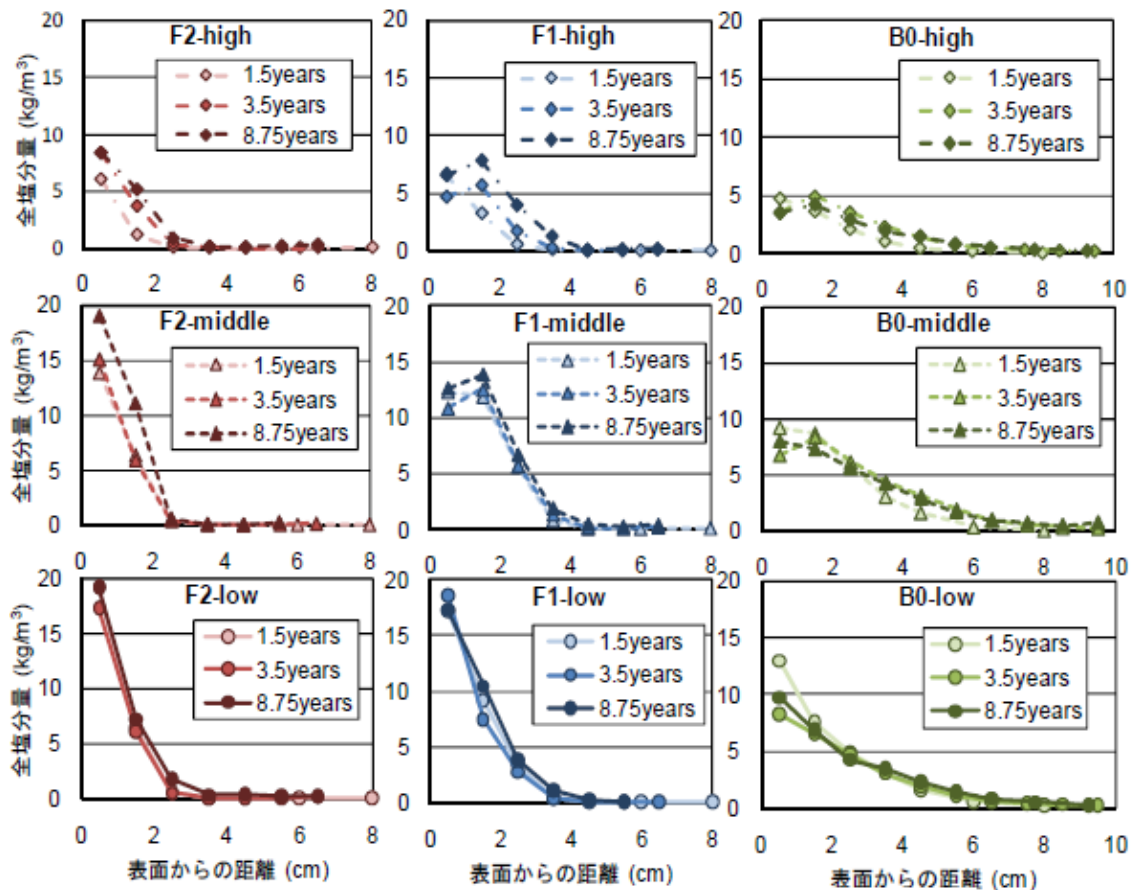


図 2.28 フライアッシュを混合した護岸コンクリートの塩分浸透状況<sup>26)</sup>

が非常に少なくなる境界があり、それよりも深い位置での濃度勾配による塩化物イオンの移動が行われなくなっている可能性が示唆されている。

#### (5) 中性化抵抗性

フライアッシュは水酸化カルシウムと反応して水和生成物を生じるポゾラン材料である。ポゾラン反応は、セメント中の水酸化カルシウムを消費するため、フライアッシュを混合したコンクリートは普通セメントコンクリートよりも供試体内部のpHは低下する。また、フライアッシュは一般に普通セメントの一部に置換することで使用されており、フライアッシュを置換する分、結合材中の相

対的にセメント量が低下するため、更に供試体内部のアルカリは低下することが考えられる。

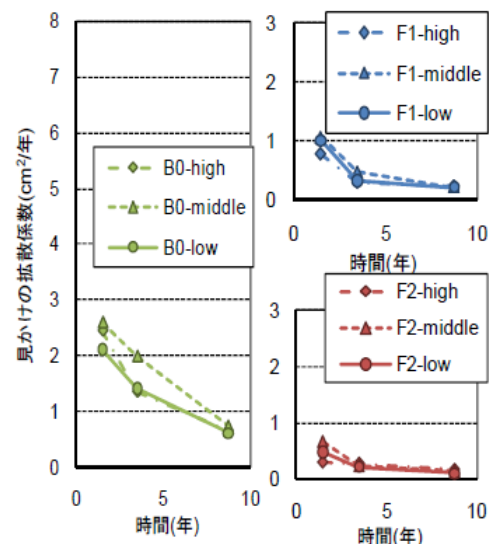


図 2.29 フライアッシュコンクリートの拡散係数の経時変化<sup>26)</sup>

そのため、フライアッシュを混合したコンクリートは中性化抵抗性が低下するといわれている。一例として、図 2.30 に和田らが行った<sup>26)</sup>フライアッシュコンクリートの中性化速度の算出結果を示す。図中の 40-N-0 は普通セメントコンクリート、その他の供試体にはフライアッシュを 30% 置換して中性化促進試験を行ったものである。その結果、フライアッシュコンクリートは普通コンクリートの 2.8~3.7 倍の中性化速度となるような結果が得られており、フライアッシュを使用する場合は中性化の影響を考慮した設計をしなくてはならない。

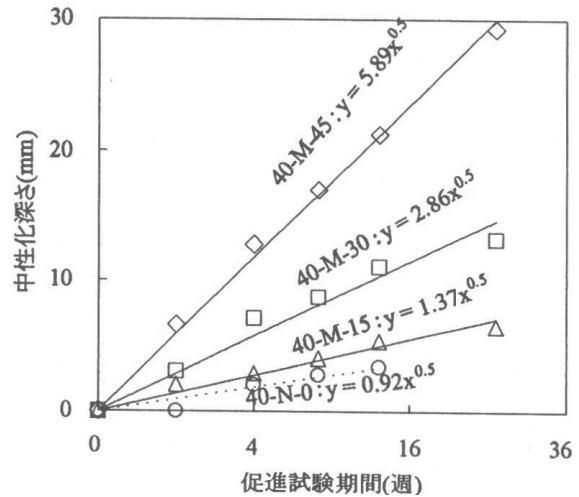


図 2.30 フライアッシュコンクリートの中性化速度<sup>27)</sup>

#### 2.6.2.4 フライアッシュセメントコンクリートの問題点

フライアッシュをセメント用材料として使用した場合、ポゾラン反応によって長期的に強度が増進することや、ボールベアリング効果によって必要となる単位水量を減少させ乾燥収縮を低減させることができる。一方で、フライアッシュの置換率に比例して初期強度が低下することや、未燃カーボンによって AE 減水剤の効果が低下し、十分な空気量が得られないことがある。

## 2.7 本章のまとめ

本章では、まず、メタカオリン含有人工ポズラン(MKP)のコンクリート混和材料としての特徴を調査し、高炉スラグ微粉末やフライアッシュ等の既存の混和材料との違いを明らかにした。また、MKP をセメントに混合した場合における、コンクリートのフレッシュ性状に与える影響や、セメント中での反応特性について実験的に検討を行い以下の結論が得られた。

- MKP はメタカオリンの主成分である  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に加え  $\text{CaO}$  も 30%程度含む変性メタカオリンとされる人工ポズランである。
- 高炉スラグ微粉末やフライアッシュ等と比べて比表面積が  $8000\text{cm}^2/\text{g}$  以上と倍程度細かく、平均粒径も  $9.8\mu\text{m}$  程度と微粒子を多く含む材料である。
- MKP は細かい粒子を多く含むため、普通セメントのみを使用したモルタルに比べて流動性は幾分低下するが、その程度は高炉スラグ微粉末やフライアッシュを同等量混合した場合と同等であり、高性能 AE 減水剤を用いることで通常のコンクリートと同様な感覚で施工可能と考えられる。
- MKP を混合した場合でも、凝結始発時間に大きな変化は生じない。
- 水酸化カルシウム量の変化に着目して検討を行った結果、MKP は通常のポズラン材料と異なり材齢 3 日と極めて早期に水酸化カルシウムを消費するポズラン反応を生じることを確認した。
- MKP を混合した硬化体は、材齢 1 日程度の初期において総細孔量が増加する傾向があるが、その後の急速なポズラン反応によって、毛細管空隙以上の空隙を充填し、最終的には高炉セメントやフライアッシュセメントよりも緻密な空隙構造となる。
- MKP を使用することで、材齢初期の空隙構造を緻密なもののため、初期強度の改善効果が期待できる。また、残存する空隙も殆どが物質移動に寄与しないとされる  $50\text{nm}$  以下のゲル空隙であり、劣化因子の侵入に対しても高い抵抗性が得られることが予想される。

## < 第 2 章の参考文献 >

- 1) 野村幸治ほか：メタカオリンを用いた混合セメントの水和特性, *Cement Science and Concrete Technology*, No.54, pp.55-62,2000.
- 2)河合研至ほか：特殊メタカオリンのポズラン反応性に関する研究, *セメント・コンクリート論文集*, No.45, pp.258-263, 1991.
- 3)P. Dinakar et al., Development of high strength high performance concrete using Indian metakaolin, *SCMT3*, e529.
- 4)河合研至ほか：各種混和材を含むモルタルの諸特性に関する検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.14, No.1 pp.297-302, 1992.
- 5) 沼田晋一：多機能特殊ポズランを使用したコンクリートの施工ガイドマニュアル(私案), pp.1-21. 2007.
- 6) 梅木真理ほか：海洋環境下に曝された高炉フェームを用いたコンクリートの耐久性に関する検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.32, No.1, pp.743-748, 2010.
- 7)梅木真理ほか：高炉フェームを用いたコンクリートの物理特性と耐久性に関する基礎的研究, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.31, No.1, pp.193-198, 2009.
- 8)鉄鋼スラグ協会：鉄鋼スラグの高炉セメントへの利用, pp.14-15. 2007.
- 9)依田彰彦ほか, 高炉スラグ微粉末のコンクリート混和材への適用研究, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.17, No.1, pp343-348, 1995.
- 10)李長江ほか：高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの細孔構造と乾燥収縮, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.20, No.2, pp187-192, 1998.
- 11)李長江ほか：セメントペーストの細孔構造および圧縮強度に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響, *日本建築学会構造系論文集*, No.506, pp.1-6, 1998.
- 12)松元淳一ほか：高炉スラグ微粉末使用コンクリートの乾燥収縮特性, 第 63 回セメント技術大会概要集, pp.260. 2009.
- 13)松元淳一ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート構造物の複合劣化に関する実験的検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.27, No.1, pp.163-168. 2005.
- 14)松元淳一ほか：塩害, 炭酸化あるいは複合劣化の各種環境下における最適な高炉スラグ微粉末置換率に関する実験的検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.31, No.1, pp.211-216, 2009.
- 15)佐伯竜彦ほか：混和材が塩害と中性化の複合劣化に及ぼす影響, *コンクリート年次論文集*, Vol.24, No.1, pp.729-734. 2002.
- 16)松元淳一ほか：塩害と炭酸化の複合劣化が高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート構造物に与える影響, *コンクリート構造物の補修・補強・アップグレード論文報告集・日本材料学会*, Vol.7, pp.265-270. 2007.
- 17)松元淳一ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート構造物の塩害と炭酸化の複合劣化機

- 構に関する研究, 土木学会論文集, Vol.65, No.3, pp.378-391 2009.
- 18)大賀宏行ほか：物質移動特性によるコンクリートの耐久性評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.1, pp.239-244. 1998.
- 19)郭度連ほか：高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの中性化速度の評価, 土木学会論文集, No.802, V-69, pp.49-59. 2005.
- 19)吉田行ほか：高炉スラグ微粉末を用いたビーライトセメントコンクリートの耐硫酸性, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.291-296. 2007.
- 20)魚本健人：コンクリート構造物のマテリアルデザイン, オーム社, pp.186-201. 2007.
- 21)市坪誠ほか：各種モルタルの耐硫酸性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.1119-1124. 2004.
- 22)佐藤幸恵ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの初期養生条件が強度発現に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.152-157. 2005.
- 23)日本フライアッシュ協会ホームページ：<http://www.japan-flyash.com/>.
- 24)大賀宏行：フライアッシュや石炭灰を持ちいたコンクリート, 資源の有効利用とコンクリート, 技術フォーラム, Vol.36, No.6, pp.69-73. 1996.
- 25)大賀宏行ほか：フライアッシュの潜在的品質とモルタルの諸特性, コンクリート工学年次論文集 Vol.18, No1, pp.339-344. 1996.
- 26)高橋佑弥ほか：フライアッシュコンクリートの塩分浸透抑制現象と液状水浸潤限界の関与, 土木学会第 65 回年次学術講演会, V177, pp.353-354. 2010.
- 27)和田真平ほか：フライアッシュコンクリートの中性化, 水密性および遮塩性に関する実験, コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.1, pp.121-126. 1998.

## 第3章

# メタカオリン含有人工ポゾラン混合コンクリートの

## 物理的特性

### 3.1 概説

近年、環境負荷低減やコンクリート構造物の耐久性向上の観点から、高炉スラグ微粉末や、フライアッシュ等の産業副産物を混合したセメントが広く使用されているが、これらのセメントを使用した場合、普通セメントコンクリートに比べ、若材齢時における強度レベルが低下する欠点がある。特に、材齢28日までの強度は設計基準強度として用いられるため重要性が高い。また、十分な初期強度が確保出来る場合、型枠の早期脱型が可能となり、型枠転用の迅速化、引いては工期の短縮につながるため、コンクリートの性能としても経済的にも優位となる。

そこで本章では、コンクリートの品質を表す重要なパラメーターの一つである圧縮強度に着目して、メタカオリン含有人工ポゾランの水和初期における急速なポゾラン反応に期待し、コンクリートの初期強度向上を目指して検討を行った。また、同時にコンクリート内部の細孔構造にも着目し、本章ではメタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートを作製し、この材料を混合することにより得られる強度特性および細孔構造への影響について検討した。



### 3.2 使用材料

本章での検討に用いた使用材料を表 3.1 に示す.

表 3.1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント(太平洋セメント株式会社) 密度 $3.15\text{g/cm}^3$ , ブレーン値 $3370\text{cm}^2/\text{g}$
細骨材	富士川産川砂 密度 $2.64\text{g/cm}^3$ , 吸水率 $1.76\%$
粗骨材	鹿児島県始良産碎石 密度 $2.63\text{g/cm}^3$ , 吸水率 $0.61\%$
混和材料	メタカオリン含有人工ボゾラン 密度 $2.70\text{g/cm}^3$ , ブレーン値 $8233\text{cm}^2/\text{g}$
	高炉スラグ微粉末(新日鉄セメント株式会社) 密度 $2.90\text{g/cm}^3$ , ブレーン値 $4189\text{cm}^2/\text{g}$
	フライアッシュ II 種(株式会社九州電力苓北発電所産) 密度 $2.29\text{g/cm}^3$ , ブレーン値 $4113\text{cm}^2/\text{g}$
	除塵灰 密度 $2.63\text{g/cm}^3$ , ブレーン値 $6259\text{cm}^2/\text{g}$
	無水石こう 密度 $2.90\text{g/cm}^3$
混和剤	チューポールHP8 (ポリカルボン酸系高性能AE減水剤)

### 3.3 石こう添加量に関する検討

MKP には予め硫酸カルシウムが添加されているが、コンクリートの用途によっては硫酸カルシウムの量が滴量でない場合がある。このため、硫酸カルシウムを混和材とし補充する必要がある場合がある。混和材としての硫酸カルシウムには、三酸化硫黄成分の多い無水石こう粉末の混和が適しているとされており、特に、フライアッシュや高炉スラグ微粉末を併用する MKP の初期強度改善には無水石膏を数%混合することが効果的とされている。そこで、まず、MKP を混合する供試体に対して、無水石こうの添加量に関する検討を行った。

#### 3.3.1 実験概要

石こう添加量に関する検討にはモルタル供試体を使用した。表 3.2 に供試体配合を示す。水結合材比(W/B)を 50%, およびペースト容積比を 0.45 で一定とした。結合材中の材料混合割合に関しては、結合材中の普通セメント(OPC)の割合を 20%で固定し、MKP の混合割合を 20%ならびに 40%とし、残りは高炉スラグ微粉末(GGBS)を混合するものとした。また、石こうに関しては、無水石こうを使用し、高炉フュームに対する内割り添加とし、粉体量の 3~7%の範囲でそれぞれ練り混ぜ時に添加して供試体を作製した。なお、モルタルは  $4 \times 4 \times 16\text{cm}$  の角柱供試体とし、打設 2 日後に脱型し、その後水温  $20^\circ\text{C}$  の恒温水槽で水中養生を行った。その後、材齢 7, 28 日し

表 3.2 石膏添加量に関する供試体の配合

W/B (%)	ペースト容積比	結合材混合割合 OPC:GGBS:MKP	石こう添加率(%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )								
				W	C	GGBS	MKP	s	sp			
50	0.45	C20:B60:M20	3	266	107	320	107	1452	0.25%			
			5									
			7									
		C20:B40:M40	3	264	106	212	212					
			4									
			5									
			6									
					7							

その後「セメントの物理試験方法(JIS R 5201-1997)」に準拠して、曲げ強度試験および圧縮強度試験を実施した。

### 3.3.2 実験結果

石こう添加量の異なった供試体の材齢7日および28日における曲げ強度ならびに圧縮強度を図3.1に示す。これより、曲げ強度では、材齢7日の場合、石こう添加量が多くなるにつれ、強度が増す傾向も認められたが、材齢28日では、添加量の如何に拘らずほぼ同程度であった。これに対して、圧縮強度について見てみると、多少ばらつきはあるものの、材齢の如何に拘らず、石こう添加率5%程度で圧縮強度が概ね最大となっていることから、以下の検討では、石こう添加率をMKPの内割り5%とした。

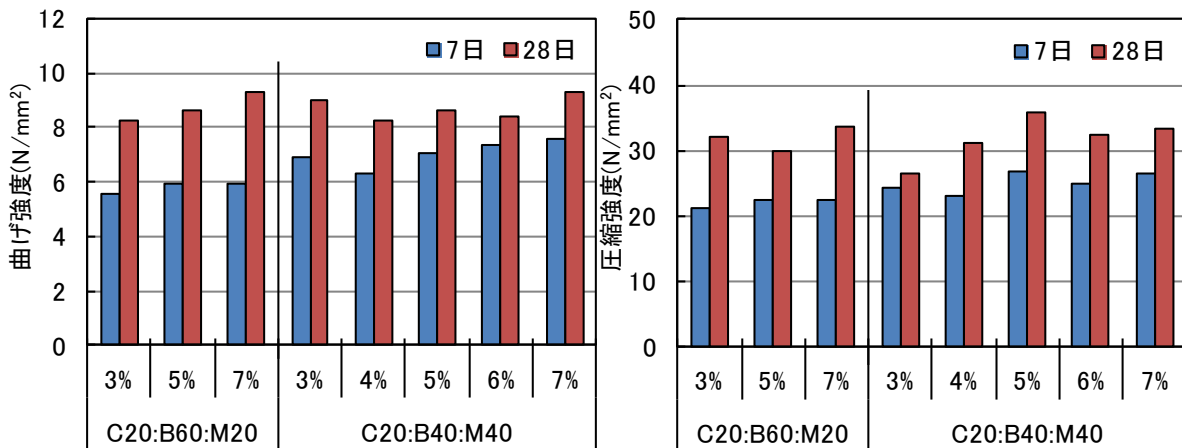


図 3.1 石こう添加量の違いによる曲げ強度および圧縮強度

### 3.4 MKP を混合したコンクリートの強度特性

#### 3.4.1 実験概要

表 3.3 コンクリート供試体の示方配合

結合材混合割合 OPC:GGBS/FA:MKP	W/B (%)	s/a (%)	石こう 添加割合(%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )						
				W	C	GGBS	FA	MKP	s	G
OPC	50	45	-	175	350	-	-	-	824	996
BB					175	175	-	-	818	989
FB					280	-	70	-	808	987
C95:M5	50	47	-	175	333	-	-	18	860	948
C90:M10					315	-	-	35	859	946
C85:M15					298	-	-	53	858	945
C80:M20					280	-	-	70	856	944
C45:B45:M10	50	45	5%	175	158	158	-	33	808	991
C40:B40:M20					140	140	-	67	806	989
C35:B35:M30					123	123	-	100	805	987
C50:B40:M10					175	140	-	35	809	992
C50:B30:M20					175	175	-	70	808	991
C50:B10:M40					175	35	-	140	805	988
C20:B40:M40					70	140	-	133	802	984
C20:B60:M20					70	210	-	66.5	804	987
C40:B40:M20 (除塵灰)					140	140	-	70	816	994
C20:B40:M40 (除塵灰)					70	140	-	140	813	990
C20:B60:M20 (除塵灰)	70	210	-	70	814	991				
C72:F18:M10	50	45	-	175	252	-	63	33	807	986
C64:F16:M20					224	-	56	67	805	984
C56:F14:M30					196	-	49	100	804	983

実験に使用したコンクリート供試体の示方配合を表 3.3 に示す。コンクリート供試体は W/B および単位水量を 175kg/m<sup>3</sup> で一定とした。s/a に関しては、45% を基準とするが、途中で粗骨材が変更となったため、一部 s/a を調整して供試体を作製している。また、いずれの供試体も目標スランプ:9±2cm, 目標 air:2±1% を満足するよう高性能 AE 減水剤を使用し流動性を調整した。

結合材混合割合に関しては、OPC 供試体は普通ポルトランドセメントのみを使用した。MKP コンクリートに関しては、結合材中の普通セメントを内割りで 5~20% まで置換するものとした (C95:M5, C90:M10, C85:M15, C80:M20)。BB 供試体は普通セメントの 50% を高炉スラグ微粉末(GGBS)で置換し、高炉セメント B 種相当となるようにし、FB 供試体は普通セメントの 20% をフライアッシュ(FA)で置換しフライアッシュセメント B 種となるようにした。メタカオリン含有ポゾラン(MKP)を混合した供試体については、高炉スラグ微粉末と併用する場合、普通セメントと高炉スラグを同等量混合し高炉セメント B 種相としたものに、MKP を内割りで 10% ずつ

30%まで混合した3種類の配合(C45:B45:M10, C40:B40:M20, C35:B35:M30). 結合材中の普通セメントの割合を50%で固定し, 残りを高炉スラグ微粉末とMKPで置換した3種類(C50:B40:M10, C50:B30:M20, C50:B10:M40). そして, 環境負荷を低減することを目的とした低セメント系の2種類(C20:B40:M40, C20:B60:M20)の計8種類の供試体を作製した. また, C40:B40:M20, C20:B40:M40 および C20:B60:M20 供試体に関しては, MKP との比較を行うことを目的に, MKP のベースとなった除塵灰を用いた供試体についても併せて作製した. フライアッシュセメントに混合する場合, 普通セメントの20%をフライアッシュで置換したものに, MKP を内割りで10~30%まで混合した(C72:F18:M10, C64:F14:M20, C56:F14:M30). 圧縮強度試験用供試体はφ10×20cmの円柱供試体とし, 所定の期間, 標準水中養生を施した後に, 「JIS A 1108:2006 コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠し試験を行った.

### 3.4.2 実験結果および考察

#### 3.4.2.1 普通セメントに対するMKPの効果

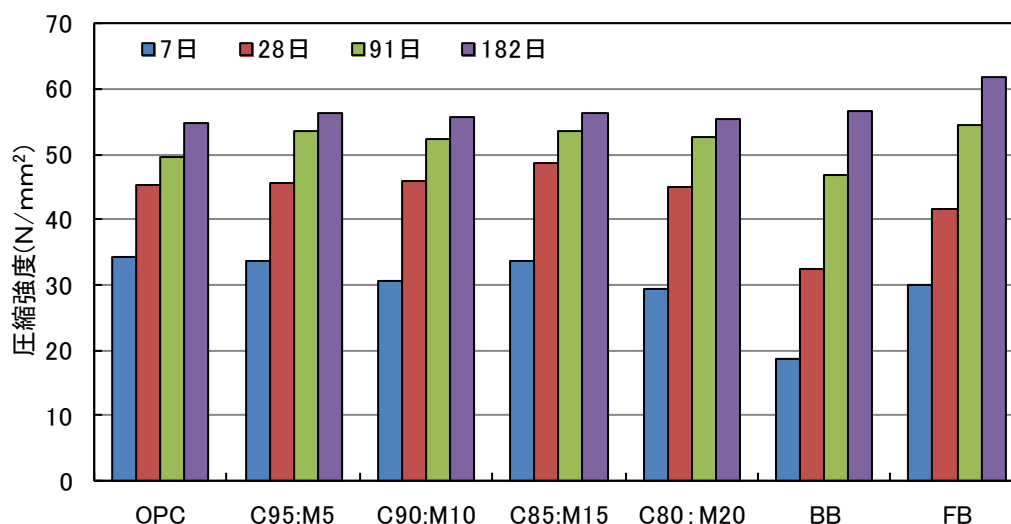


図 3.2 二成分系 MKP コンクリートの圧縮強度

図3.2にMKPを普通セメントに置換したコンクリートの材齢182日までの圧縮強度を示す. 比較用にBBおよびFB供試体の圧縮強度も併せて示す. まず, 材齢初期の強度をみると, BB供試体およびFB供試体はOPCよりも強度が低下しており, 特に高炉スラグ微粉末で50%置換したBB供試体は半分程度の強度になっていたが, MKPを5%, 15%混合した供試体はOPCと同等の強度を確保していた. そして, 材齢が28日となった場合を見ると, C80:M20供試体を除く全ての供試体でOPCを上回る強度となっており, また, C80:M20についても28日で同程度, 材齢91日でOPCを上回る強度が得られている. 一方, BBおよびFB供試体を見ると, FB供試体でOPCを上回る強度が得られるまで要する養生期間は91日, BB供試体に関しては養生182日となっていることから, MKPはこれらの材料よりも活性度の高い材料で

あるといえる。

### 3.4.2.2 高炉セメントに対する MKP の効果

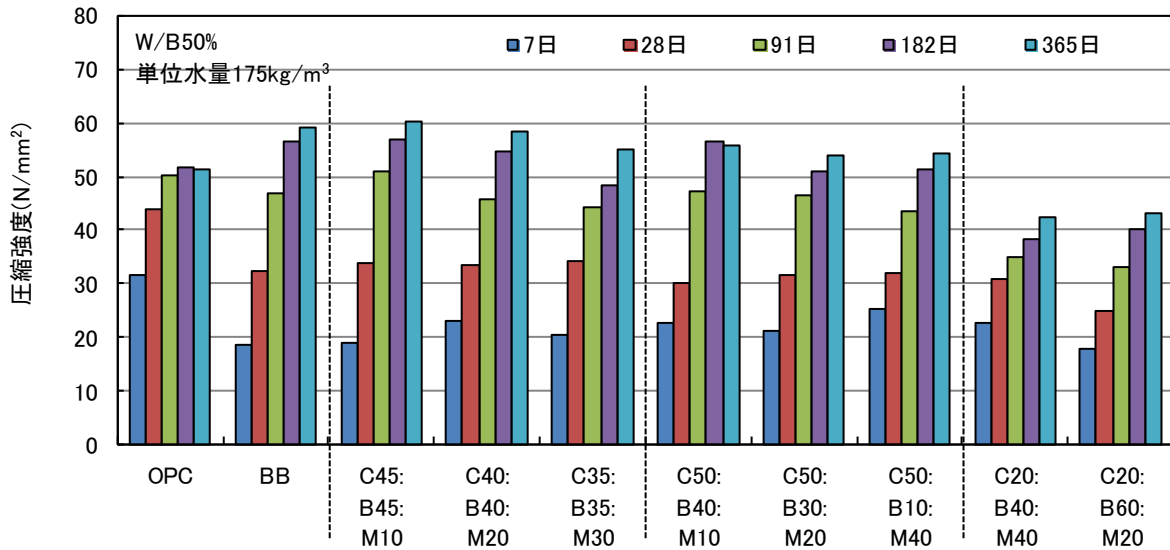


図 3.3 高炉セメント系 MKP コンクリートの圧縮強度

図 3.3 に高炉スラグ微分末と MKP を混合した三成分系コンクリートの圧縮強度を示す。先ず、高炉セメント B 種相当としたものに MKP を混合した場合の強度を見ると、MKP を混合した供試体は材齢 7 日程度の初期強度が BB よりも高くなっており、特に C40 : B40 : M20 供試体は  $5\text{N/mm}^2$  ほどの強度改善効果が確認された。また長期強度についても MKP コンクリートは OPC を上回り、長期強度の優れる BB と同程度の高い強度が得られた。次に、セメントを 50% とした供試体について見ると、初期強度は全ての配合で BB を上回っていた。特に MKP 含有量が最も高い C50 : B10 : M40 は三成分系セメントの中で最も高い初期強度が得られた。ただし、長期的にみると C45 : B45 : M10 供試体が長期強度は最も高くなっていった。また、セメント量を 20% で固定した低セメント比の供試体をみると、MKP 混合量の多い C20 : B40 : M40 供試体は材齢 7 日強度が BB を上回っていたが、長期的にみると  $40\text{N/mm}^2$  程度しか強度の発現は見られなかった。これは、水和初期に急速なポゾラン反応を起こすことでセメント中の水酸化カルシウム(CH)の殆どを消費しきってしまうため長期的な水和が生じないことが予想され、強度に関して最適な配合バランスがあることが示唆された。

図 3.4 には、高炉スラグ微粉末と MKP を併用した場合の、MKP 置換率と BB に対する強度比の関係を試験材齢ごとに取りまとめて示す。材齢 7 日の強度から得られた近似線を見ると、MKP を置換することで BB の強度を 10% 以上向上でき、置換率が増加するに従い改善効果も高くなっていった。材齢が 28 日以上と長期となった場合、材齢が増加するほど、また MKP 置換率が増加するほど BB に対する強度比が低下していた。ただし、いずれの供試体におい

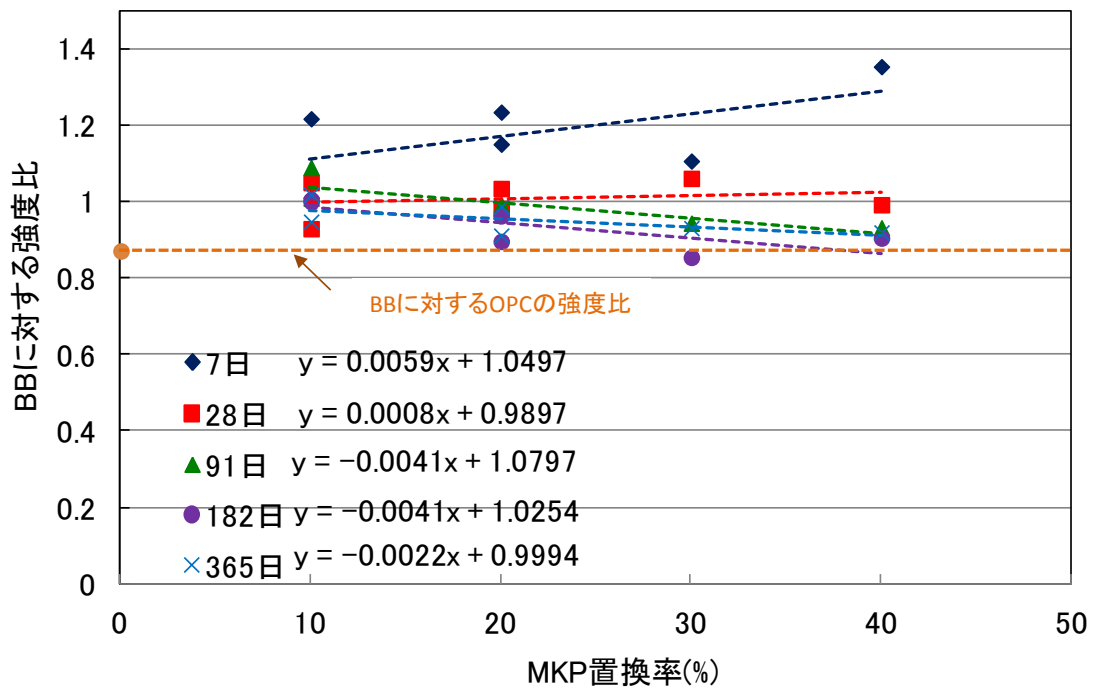


図 3.4 MKP 置換率と BB に対する強度比の関係

でも OPC の BB に対する強度比よりも高くなっていた。

図 3.5 には、高炉スラグ微粉末と MKP あるいは除塵灰を混合したコンクリートの一年までの強度試験結果を示す。MKP は除塵灰を模して作製した人工ポズラン材料であるが、材齢 7 日程度の初期強度を見ると、いずれの配合においても MKP を混合すよりも除塵灰を混合したコンクリートの方が強度は高くなっていた。また、材齢が長期となった場合の結果について見ても、結合材中のセメント割合を 20% とした供試体は除塵灰を用いたコンクリートの方が、良好な強度が得られている。ただし、セメント割合を 40% とした供試体に関しては、材齢 91 日以降、MKP を用いた方が高強度となっていた。これについては、実験供試体が既に廃棄されているため十分な検証が出来ないが、MKP と除塵灰のポズラン反応に消費する CH の消費量や、その速度が影響していると考えられる。

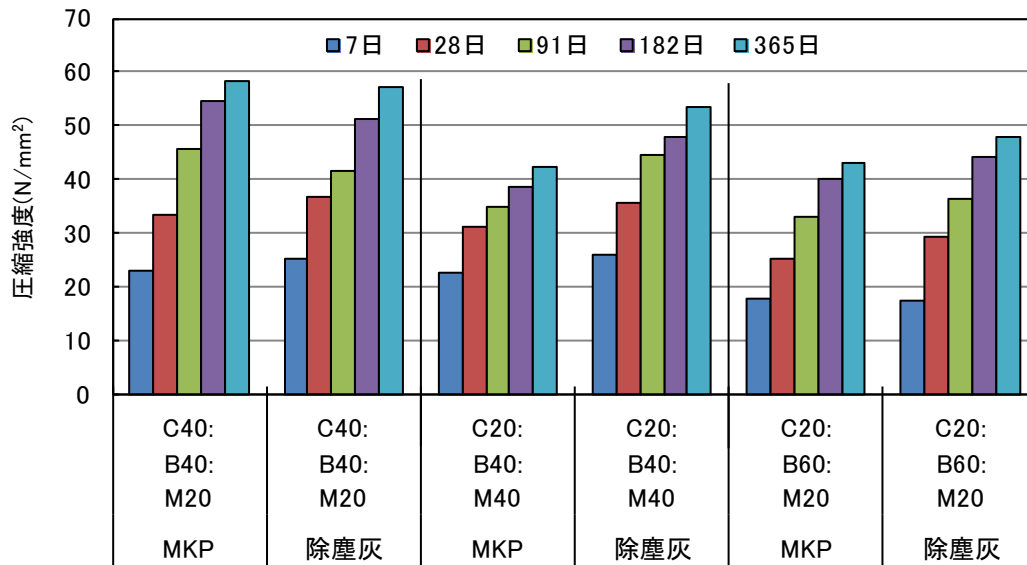


図 3.5 MKP と除塵灰の強度改善効果の違い

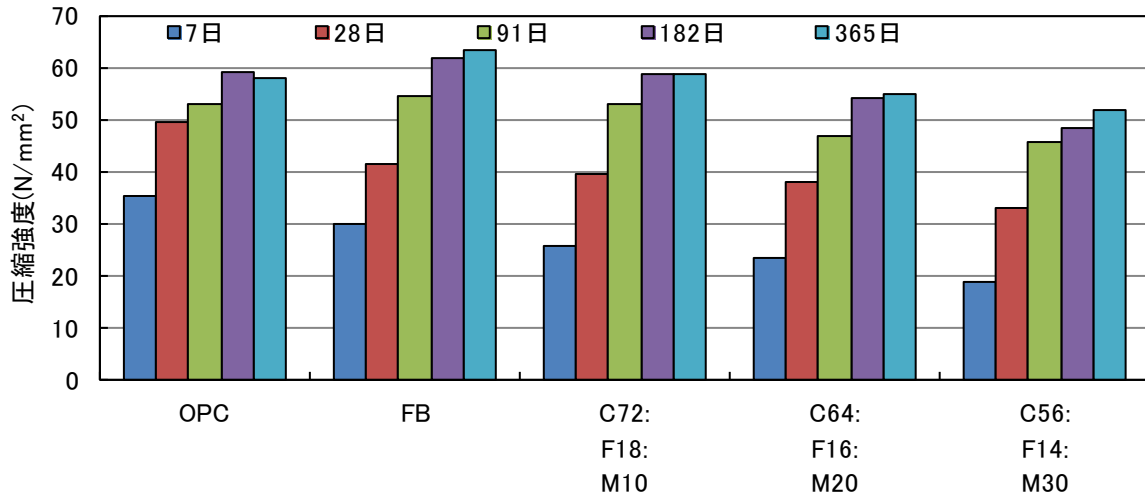


図 3.6 フライアッシュセメント系 MKP コンクリートの圧縮強度

### 3.4.2.3 フライアッシュセメントに対する MKP の効果

図 3.6 にフライアッシュセメント B 種相当としたものに MKP を混合したコンクリートの圧縮強度試験結果を示す。フライアッシュセメントに MKP 混合した場合、MKP 置換率が増加するに従って初期強度、長期強度ともに低下していた。これは、MKP を混合することで相対的にセメント量が低下したことや、フライアッシュと MKP はいずれもポズラン材料であるためコンクリート内部の水酸化カルシウムが多量に消費され、反応に必要な CH が不足したことが考えられ、フライアッシュと併用する場合は、セメント量のある程度確保して使用する必要があると考えられる。

### 3.5 コンクリートの細孔構造に与える影響

#### 3.5.1 実験概要

細孔構造の調査に使用した供試体は、圧縮強度試験を行った後のコンクリートから、1cm 角の試験片を採取し、写真 3.1 に示すような水銀圧入式ポロシメーターを用いてコンクリート内部の細孔構造を調査した。測定に際しては、採取した試験片を一時間以上アセトンに浸漬した後、105°Cで2時間以上炉乾燥し、デシケーター中で室温になるまで静置してから測定を行った<sup>1)</sup>。

#### 3.5.2 試験結果

##### 3.5.2.1 高炉セメント系 MKP コンクリートの細孔構造

図 3.7 には、高炉セメント B 種相当としたものに MKP を混合したコンクリートの、水中養生 7, 28, 91, 365 日経過後の細孔分状況および累積細孔量を示す。養生 7 日後に測定した結果について見ると、OPC 供試体は 60nm 付近で大きなピークが確認されたのに対し、BB 供試体は約 200nm と比較的大きな細孔径でピークが確認された。

一方、MKP を混合した場合、20%以上 MKP を混合した供試体において 100nm 以上の空隙量が減少しており、10nm 以下のゲル空隙に相当する非常に細かな空隙量が増加している状況が確認出来る。これは、MKP は 2 $\mu$ m 以下の粒子を多く含んでいるため、マイクロファイラー効果が生じたことや、メタカオリンの水和初期の急速なポゾラン反応によって空隙を充填したことが考えられた。また、累積細孔量の結果を見ても、BB 供試体は 100nm 以上の細孔量が最も大きくなっていた。その後、材齢の経過に伴い、いずれのものも細孔量は減少しており、高炉セメントに MKP を混合したコンクリートは長期間にわたって水和反応が生じていることが示唆された。



写真 3.1 ポロシメーター



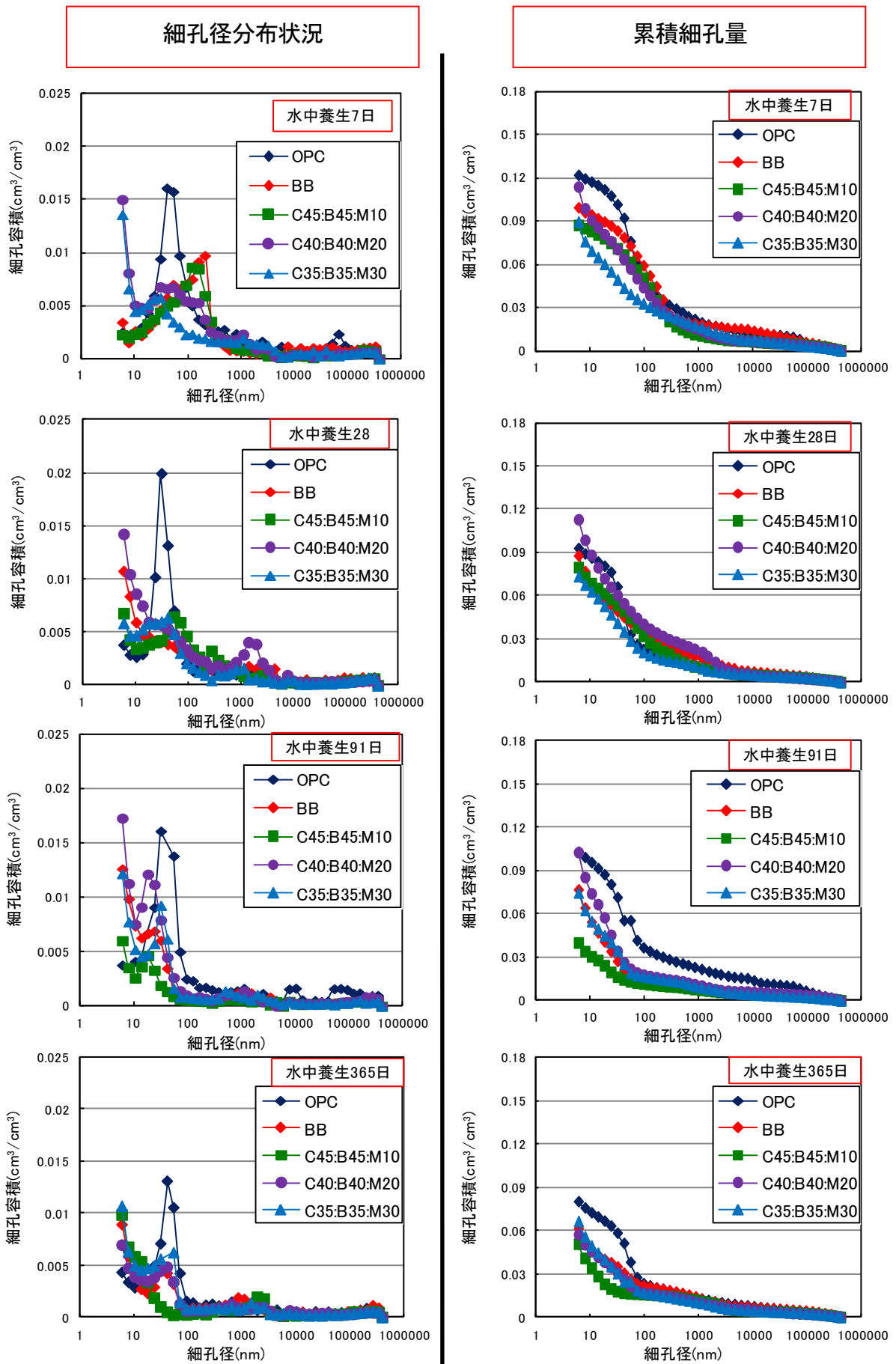


図 3.7 高炉セメント系三成分系コンクリートの細孔分布状況

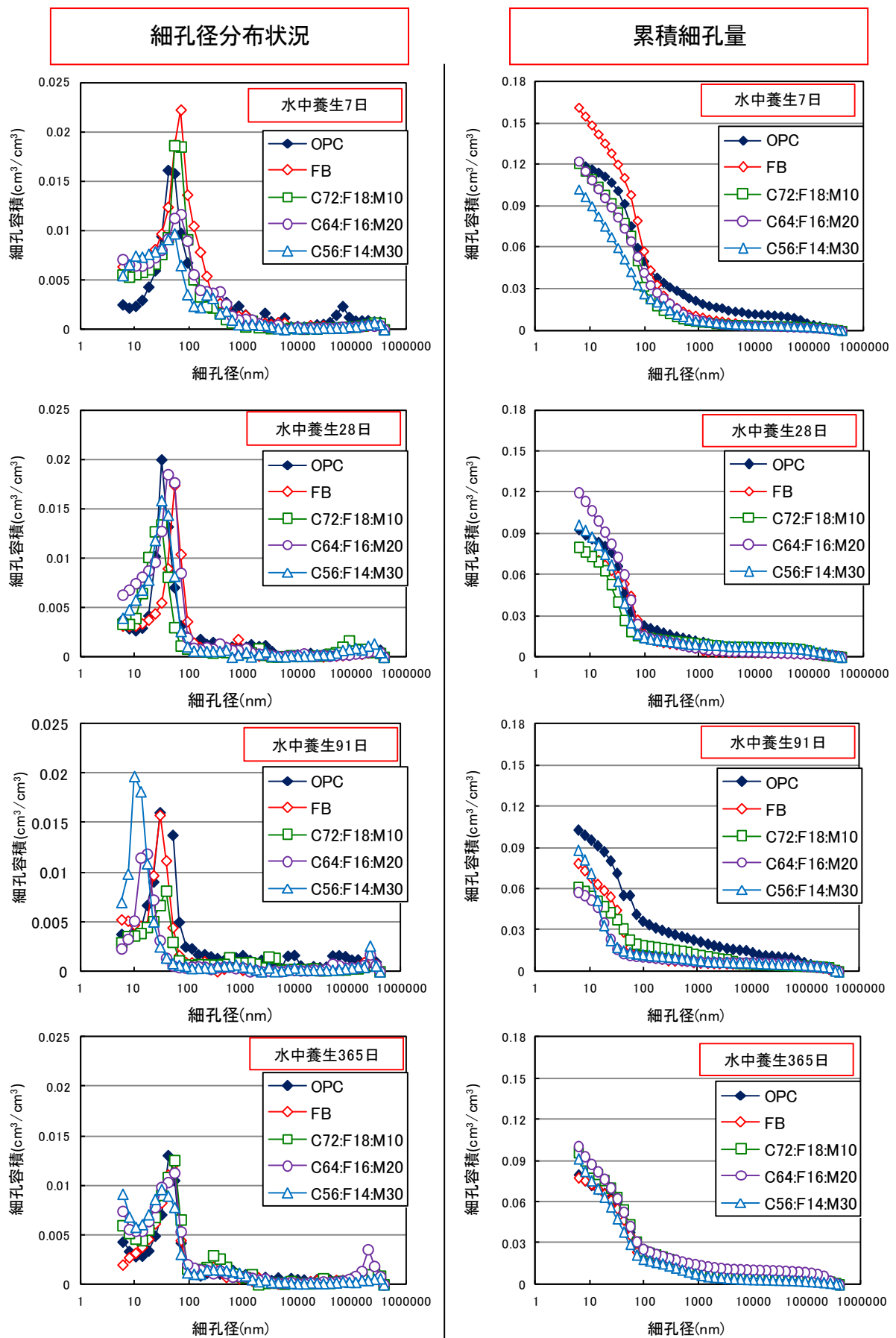


図 3.8 フライアッシュセメント系 MKP コンクリートの細孔分布状況

### 3.5.2.2 フライアッシュセメント系 MKP コンクリートの細孔構造

図 3.8 には、フライアッシュセメント B 種相当としたものに、MKP を内割りで混合したコンクリートの水中養生 7, 28, 91, 365 日経過後の細孔分布状況および累積細孔量を示す。まず、初期養生を 7 日とした場合の細孔径分布状況を見ると、FB 供試体は 100nm 付近で非常に大きなピークが見られた。MKP を混合した供試体についても同様に 100nm 付近でピークが見られたが、高炉セメントに混合した場合と同様に 10nm 付近の非常に細かな細孔も多く存在していることが確認されている。総細孔量を見ても、FB 供試体は養生 7 日時点で、最も細孔量は大きいことが確認出来るが、MKP を混合することで、OPC と同程度あるいはそれ以下の細孔量となっており、MKP を混合することによる緻密化効果が確認出来る。その後、いずれの供試体も材齢の経過に伴って緻密化が進んでいるが、水中養生 365 日後の結果を見ると、MKP を混合した供試体は総細孔量が OPC や FB 供試体よりも大きくなっていった。これは、MKP とフライアッシュはいずれもポゾラン材料であり、特に MKP は水和初期に急速なポゾラン反応によって多量の水酸化カルシウムを消費するため、材齢初期では MKP のポゾラン反応と非常に細かな粒子が空隙を充填するマイクロフィラー効果によって緻密化したが、長期となると、フライアッシュの特徴である、長期的なポゾラン反応に必要な水酸化カルシウムが減少したため、十分な緻密化効果が得られなかったことが考えられる。

### 3.5.3 圧縮強度と細孔構造の関係

硬化したコンクリートは各セメント鉱物が僅かに結晶化したゲル、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  結晶体、未水和セメント、フレッシュ時にペースト中で水が占めていた空間の残存、および MgO やアルカリなどの微量成分から構成されている。この残存した空間は毛細管空隙と呼ばれ、ゲル中にもゲル空隙が存在する。このように形成された空隙構造は硬化セメントペーストならびにコンクリートの力学的特性や物理的特性に大きく影響を与えるとされている<sup>23)</sup>。

MKP は水和初期にポゾラン反応を生じて、コンクリート中に存在する毛細管空隙を水和生成物で充填し、緻密化することで強度が向上すると考えられている。しかしながら、前節までの検討により、高炉セメントに MKP を混合した場合は緻密化と圧縮強度の増加が確認されたが、フライアッシュセメントに混合した場合、強度は低下し、長期的な緻密化効果は確認できなかった。そこで、各コンクリート内部の細孔量と

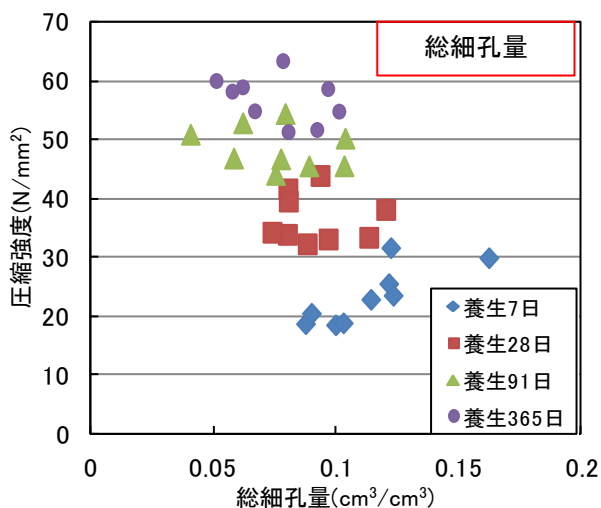


図 3.9 総細孔量と圧縮強度の関係

圧縮強度の関係に着目し、前節までの検討で得られた供試体の各材齢経過時点における圧縮強度と総細孔量との関係を図 3.9 に示す。養生期間が経過するごとに圧縮強度は増加し、総細孔量は減少している状況が確認できる。また、全体的な傾向として結合材混合割合および材例に拘わらず、圧縮強度は総細孔量とほぼ線形関係にあり、コンクリート内部の細孔構造と圧縮強度の間には負の相関があることを確認した。次に、前述したようにコンクリート中には、様々な径を持つ空隙が存在しているため、それらの空隙のうち、どの空隙がコンクリート強度に強く影響を与えているかを把握することは重要なことであるといえる。

そこで、細孔が出来るメカニズムに着目し、それらの要因でできる細孔径で区分して、細孔量と圧縮強度の関係を再整理した結果を図 3.10 に示す。先ず、ゲル空隙に相当する 6~10nm および、ゲル粒子管空隙に相当する 10~100nm の範囲における細孔量と圧縮強度の間には相関関係は認められない。次に、毛細管空隙に相当する 100~400nm の範囲の細孔量と圧縮強度との関係を見ると、多少のばらつきが見られるが比較的高い相関性を得ることが出来た。また、400nm 以上の粗大な毛細管空隙やエントラップドエアに相当するような細孔径においては、細孔量と圧縮強度との間に関係性は見られない。そのため、コンクリートの圧縮強度と最も影響を与える細孔径は 100~400nm の範囲の毛細管空隙に相当する細孔であると考えられる。

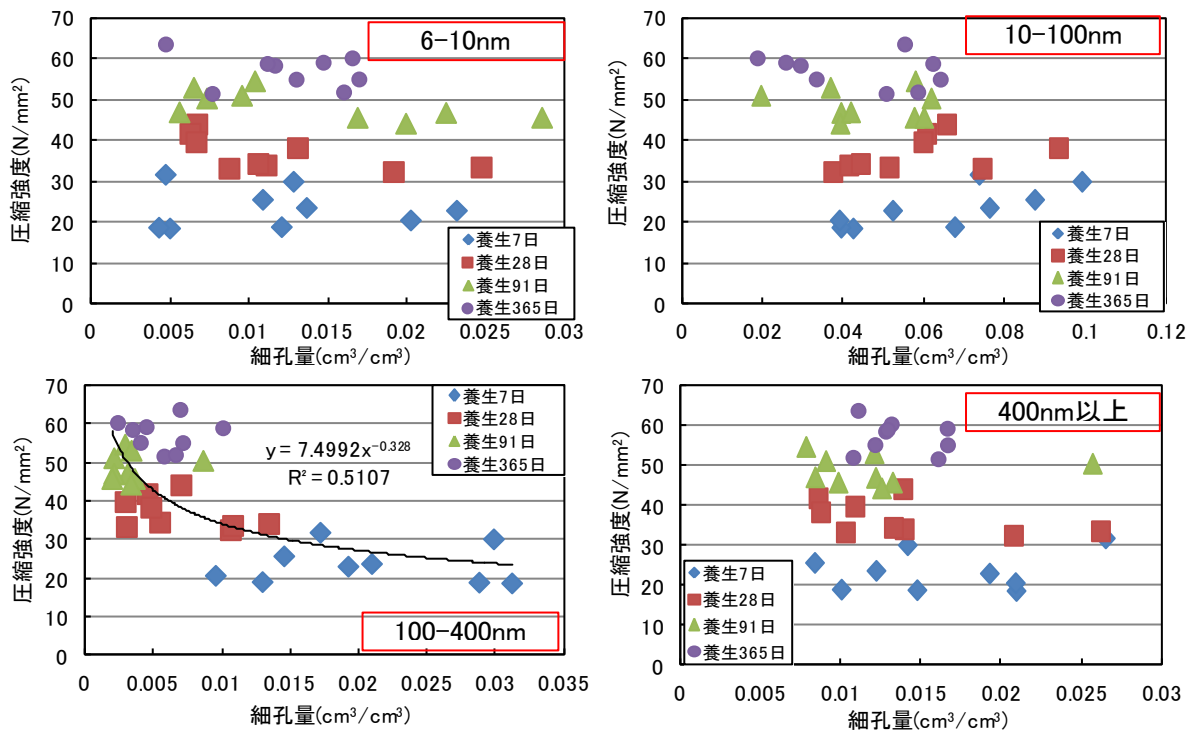


図 3.10 細孔径で区切った細孔量と圧縮強度の関係

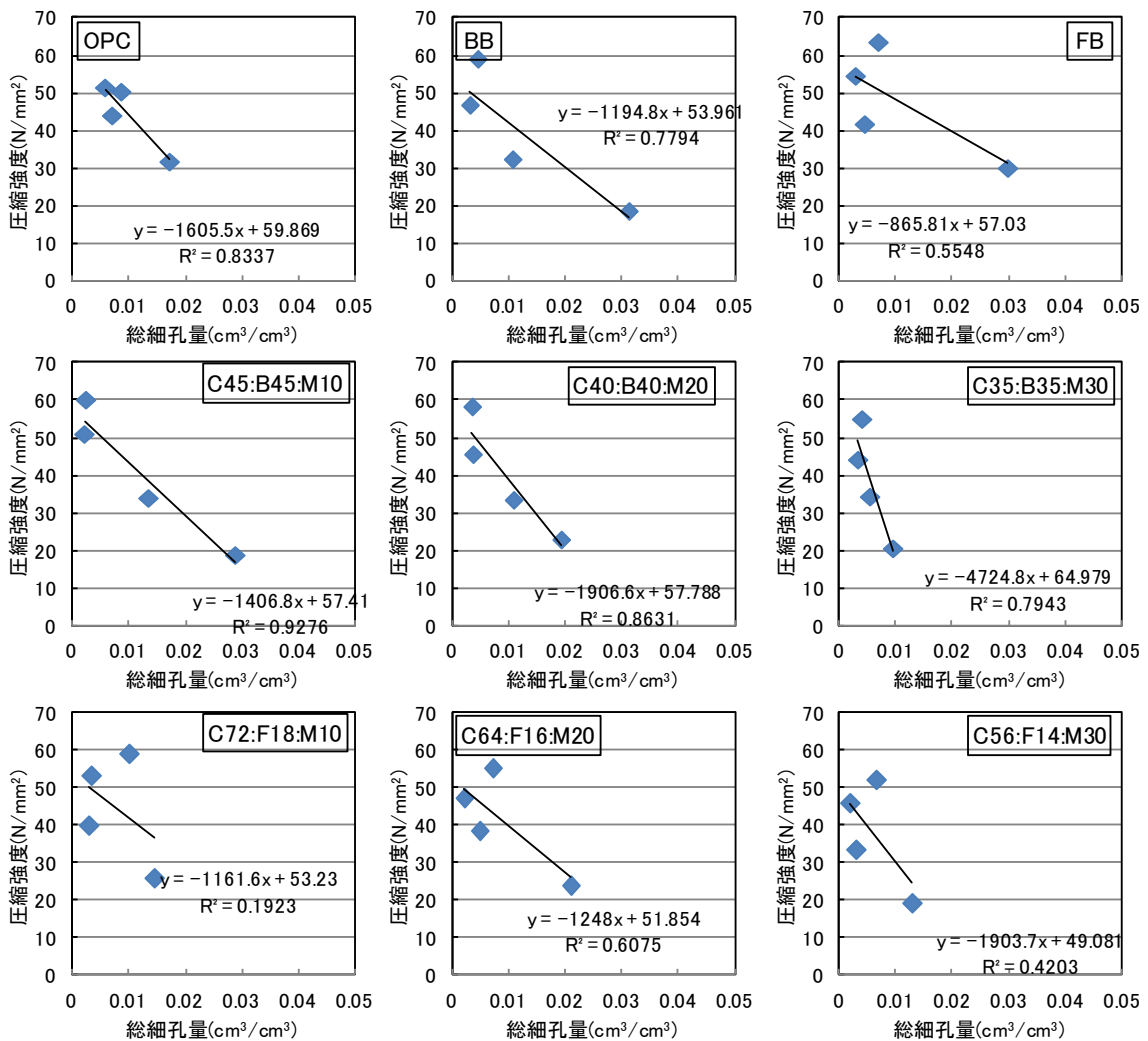


図 3.11 100-400nm の細孔量と圧縮強度の関係

図3.11には、細孔径が100~400nmの細孔量と圧縮強度の関係を配合ごとに取りまとめて示す。先ず、OPC および BB 供試体を見ると、100~400nmの細孔量が減少するに伴い、圧縮強度が増加していた。高炉セメントにMKPを混合したコンクリートの結果を見ると、MKPの混合量が増加するのに伴い、低強度時の細孔量が減少し、強度と細孔量の関係から算出した近似線の傾きが大きくなっていった。

一方で、フライアッシュを混合したFB供試体およびフライアッシュセメント系MKPコンクリートを見ると、その他の供試体と異なり、細孔と強度の間に明確な関係が見られない。フライアッシュを使用したコンクリートは30N/mm<sup>2</sup>の比較的強度が低い時から、40N/mm<sup>2</sup>に強度増加する際に急速に細孔量が減少している。更に、材齢が進み、十分に水和反応が進行したと考えられる時の値を見ると、強度は増加しているのにも拘らず細孔量は増加していた。

### 3.6 セメントペースト供試体を用いた配合検討

#### 3.6.1 実験概要

本論文で実施したフライアッシュセメント系供試体の配合は、フライアッシュセメント B 種に

表 3.4 セメントペースト供試体配合

	W/B (%)	C/B	FA/B	BFF/B	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			
					W	C	FA	MKP
OPC	40	1	0	0	558	1394	0	0
C95:F5:M0		0.95	0.05	0	553	1313	69	0
C90:F10:M0		0.9	0.1	0	548	1233	137	0
C85:F15:M0		0.85	0.15	0	543	1154	204	0
C80:F20:M0		0.8	0.2	0	538	1077	269	0
C95:F0:M5		0.95	0	0.05	555	1319	0	69
C90:F0:M10		0.9	0	0.1	553	1245	0	138
C85:F0:M15		0.85	0	0.15	551	1172	0	207
C80:F0:M20		0.8	0	0.2	549	1099	0	275
C90:F5:M5		0.9	0.05	0.05	551	1239	69	69
C85:F10:M5		0.85	0.1	0.05	546	1160	136	68
C85:F5:M10		0.85	0.05	0.1	549	1166	69	137
C80:F15:M5		0.8	0.15	0.05	541	1082	203	68
C80:F10:M10		0.8	0.1	0.1	544	1088	136	136
C80:F5:M15		0.8	0.05	0.15	547	1093	68	205
C75:F15:M10		0.75	0.15	0.1	539	1011	202	135
C75:F10:M15		0.75	0.1	0.15	542	1016	135	203
C75:F5:M20		0.75	0.05	0.2	545	1021	68	272

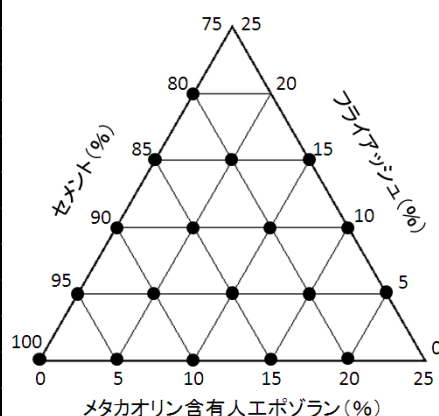


図 3.12 三成分系相関図

MKPを混合することを想定しており、MKP混合量が増加するのに伴い、セメント量が減少し、メタカオリンの反応に必要なCa(OH)<sub>2</sub>が不足したため、強度が低下したと考えられた。そこで、ある程度のセメント量を確保し、フライアッシュとメタカオリンの混合割合を変化させ、図3.12

の三成分系図に示す 18 配合でセメントペースト供試体を作製し強度試験を行なった。尚、供試体の W/B を 40% とし初期水中養生 7, 28, 91 日の試験結果について報告する。

### 3.6.2 実験結果および考察

図 3.13 に養生 7, 28 および 91 日経過後のセメントペースト供試体の強度を三成分系相関図で示す。また、図 3.14 に養生 7, 28, 91 日供試体の OPC との強度比をマッピングして示す。まず、養生 7 日時点での強度をみると、メタカオリンとセメントの二成分系とした全ての供試体で OPC を上回り、メタカオリンを 15% 混合した供試体でピークが見られた。養生期間が 28 日となった場合もメタカオリン混合量が増加するに伴い強度も増加していた。一方で、フライアッシュとセメントの二成分系とした供試体は養生 28 日経過時に OPC を超える強度が得られたが、フライアッシュ混合量が増加するに従い強度は低くなっていた。フライアッシュとメタカオリンおよびセメントの三成分とした場合についてみると、セメント量が減少するに従い強度も低下しているが、セメント量を固定しフライアッシュをメタカオリンで置き換えていくと強度が増加する傾向にある。これは、第 2 章で述べた様に、材齢初期においては、MKP はフライアッシュよりも水和速度が卓越しているため、材齢初期の強度は FB を MKP に置き換えた方が圧縮強度は増加する。

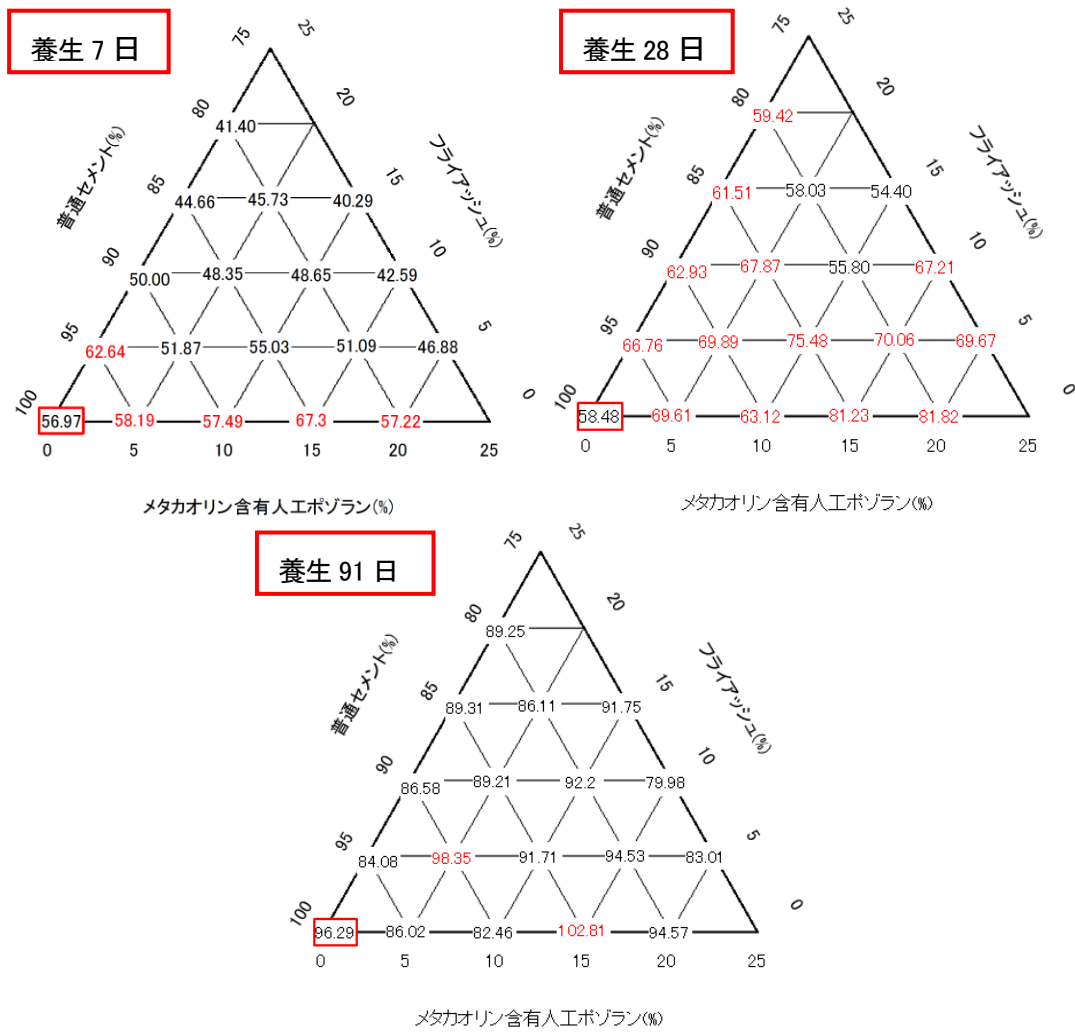


図 3.13 各材齢時における圧縮強度の分布

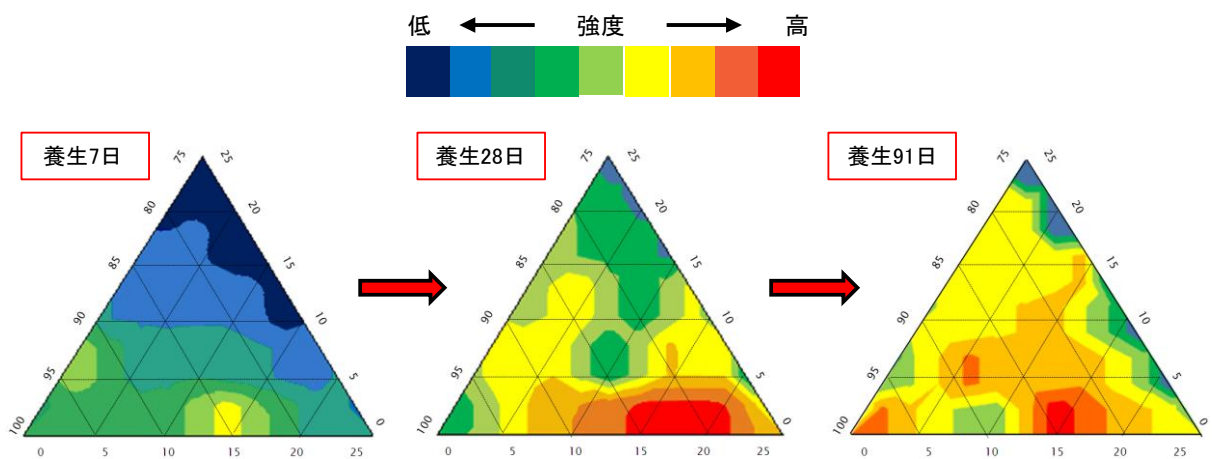


図 3.14 普通セメントに対する圧縮強度比のマッピング



### 3.7 本章のまとめ

本章では、メタカオリン含有人工ポゾランと普通セメント、高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュの結合材中の割合を変更したコンクリート供試体を作製し、圧縮強度や細孔構造に注目して検討を行い、以下の結果が得られた。

- **MKP**、普通セメント、高炉スラグ微粉末を適切な割合で混合することで高炉セメント **B** 種コンクリートの長所である長期強度を損なうことなく初期強度を改善できる。また、**MKP** 置換率が増加するほど初期強度改善効果は向上し、10%程度の置換でも **BB** の初期強度を 10%以上改善し、40%置換した場合には 30%向上出来る。ただし、長期強度は置換率と負の相関があるが、40%置換した場合でも **OPC** 以上の強度を確保出来る。
- コンクリートの圧縮強度は細孔構造と相関性があるといわれており、本検討でも総細孔量と圧縮強度の間には相関関係が確認された。また本検討結果では、特に 100~400nm の細孔径と圧縮強度には比較的高い相関関係があり、**MKP** を混合したコンクリートはそれらの範囲の空隙を減少させることで強度が向上したと考えられる。
- フライアッシュセメントに適用した場合、初期・長期共に強度改善には至らなかった。これは、フライアッシュ、**MKP**、いずれの材料もポゾラン材料であることから、セメント中の水酸化カルシウムが不足し、十分な反応が生じなかったことが原因と考えられる。ただし、セメントペーストを用いた検討を行った結果、セメント量を 80%以上確保しすることで、初期・長期共に普通セメントペーストよりも優れた強度が得られる配合があることを確認した。
- 強度改善を目的に **MKP** を使用する場合、高炉セメントに対して 10~40%の範囲、フライアッシュ併用する場合、セメント量を 80%以上確保することで、ある程度の長期強度を確保しつつ、コンクリートの初期強度を確保出来る。これにより、コンクリートの性能面だけでなく、実施工において型枠の早期脱型が可能となり、工期の短縮が図れることや、セメント使用量の低減等の建設費用の効率化についても期待できるものである。

<第3章の参考文献>

- 1) 魚本健人：コンクリート構造物のマテリアルデザイン，オーム社，pp.85-86，2007.
- 2) 吉田潤平ほか：フライアッシュを用いたコンクリートの強度・細孔構造特性とCO<sub>2</sub>削減効果に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.173-178，2010.
- 3) 陶山悠木ほか：無機粉体を外割混合したコンクリートの力学性状に及ぼす細孔空隙構造の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.231-236，2007.

## 第4章

# メタカオリン含有人工ポゾランが収縮特性に 与える影響

### 4.1 概説

コンクリートは水とセメントの水和反応によって硬化するものであり、その反応や余剰水の散逸により収縮することが知られている。収縮によってひずみが生じ、ひずみが一定以上となるとコンクリートにひび割れが生じてしまう。そして、ひび割れが生じると、ひび割れ部から劣化因子がコンクリート内部へと容易に侵入するようになるため、コンクリートの耐久性能の観点からも対策を施す必要がある。乾燥に起因する収縮に対する対策としては、高炉スラグ微粉末やフライアッシュを混和材として使用することが一般的とされてきたが、近年高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートにおいて、かえって収縮ひずみが増大し、ひび割れが生じるといった事例が報告されており、期待する耐久性が得られない場合がある。そこで本章では、メタカオリン含有人工ポゾランを混合することでコンクリートの緻密化を図り、高炉セメントコンクリートの収縮抵抗性を改善し、また、フライアッシュセメントに関しても、更なる乾燥収縮抵抗性向上を図るものとした。

### 4.2 乾燥収縮抵抗性に関する検討

#### 4.2.1 実験概要

##### 4.2.1.1 使用材料

実験に使用した材料を表 4.1 に取りまとめて示す。

表 4.1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント(太平洋セメント株式会社) 密度 $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ , ブレーン値 $3370\text{cm}^2/\text{g}$
細骨材	富士川産川砂 密度 $2.64\text{g}/\text{cm}^3$ , 吸水率 $1.76\%$
粗骨材	鹿児島県始良産碎石 密度 $2.63\text{g}/\text{cm}^3$ , 吸水率 $0.61\%$
混和材料	メタカオリン含有人工ポゾラン 密度 $2.70\text{g}/\text{cm}^3$ , ブレーン値 $8233\text{cm}^2/\text{g}$
	高炉スラグ微粉末(新日鉄セメント株式会社) 密度 $2.90\text{g}/\text{cm}^3$ , ブレーン値 $4189\text{cm}^2/\text{g}$
	フライアッシュ II 種(株式会社九州電力苓北発電所産) 密度 $2.29\text{g}/\text{cm}^3$ , ブレーン値 $4113\text{cm}^2/\text{g}$
	無水石こう 密度 $2.90\text{g}/\text{cm}^3$
混和剤	チューポールHP8 (ポリカルボン酸系高性能AE減水剤)

表 4.2 供試体配合

結合材混合割合 OPC:GGBS/FA:MKP	W/B (%)	s/a (%)	単位量( $\text{kg}/\text{m}^3$ )								
			W	C	GGBS	FA	MKP	s	G		
OPC	50	45	175	350	-	-	-	-	824	996	
BB				175	175	-	-	-	818	989	
FB				280	-	70	-	-	808	987	
C95:M5		47		175	333	-	-	18	-	860	948
C90:M10					315	-	-	35	-	859	946
C85:M15					298	-	-	53	-	858	945
C80:M20					280	-	-	70	-	856	944
C45:B45:M10		45		175	158	158	-	33	-	808	991
C40:B40:M20					140	140	-	67	-	806	989
C35:B35:M30					123	123	-	100	-	805	987
C72:F18:M10					252	-	63	33	-	807	986
C64:F16:M20					224	-	56	67	-	805	984
C56:F14:M30	196		-		49	100	-	804	983		

#### 4.2.1.2 供試体概要

乾燥収縮試験に使用したコンクリート供試体配合を表 4.2 に示す。W/B を 50%, 単位水量を  $175\text{kg}/\text{m}^3$  で一定とし、目標スランプ:  $9\text{cm} \pm 2\text{cm}$ , 目標 air:  $2 \pm 1\%$  を満足するよう、高性能 AE 減水剤を用いて流動性を調整した。

結合材混合割合に関しては、普通ポルトランドセメントのみを使用した OPC 供試体、普通セメントの 50% を高炉スラグ微粉末で置換し高炉セメント B 種相当とした BB 供試体、そして FB 供試体は普通セメントの 20% をフライアッシュで置換するものとした。MKP を混合したコンクリートに関しては、普通セメントの 5~20% を置換した二成分系コンクリート (C95:M5, C90:M10, C85:M15, C80:M20) とした。高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュ

を置換したコンクリートに関しては、セメントと各混和材との割合を一定として、MKPを内割りで10~30%まで置換するものとした。

乾燥収縮試験に使用したコンクリート供試体本実験に使用したコンクリートの供試体種類および乾燥試験環境を表4.3に示す。また、各供試体種類の配合は3.2.2で使用したコンクリートと同様なものである。

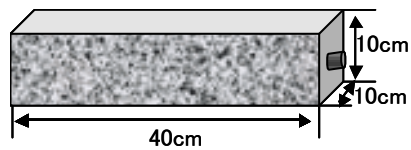


図 4.1 供試体形状・寸

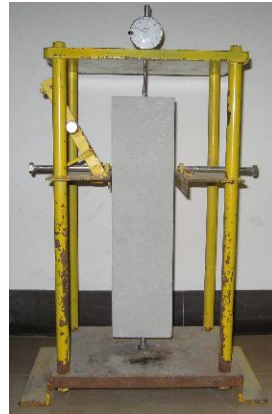


写真 4.1 ダイヤルゲージ

#### 4.2.1.3 乾燥収縮試験方法

実験方法としては、「モルタルおよびコンクリートの長さ試験方法(ダイヤルゲージ法)JIS A 1129-3」に準じて行った。供試体は図4.1に示すような、端部にゲージプラグを埋設した10×10×40cmの角柱供試体とし、初期水中養生は7日間とした。その後、

温度20±2%、相対湿度60±5%の環境に供試体を設置し、所定の期間ごとに写真4.1に示すダイヤルゲージを用いて長さ変化を測定した。また、同時に質量変化率についても検討を行うものとする。

表 4.3 供試体種類および試験環境

要因	水準		
W/B	50%		
初期水中養生	7日		
供試体種類	<ul style="list-style-type: none"> <li>・OPC</li> <li>・C95:M5</li> <li>・C90:M10</li> <li>・C85:M15</li> <li>・C80:M20</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・BB</li> <li>・C45:B45:M10</li> <li>・C40:B40:M20</li> <li>・C35:B35:M30</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・FB</li> <li>・C72:F18:M10</li> <li>・C64:F16:M20</li> <li>・C56:F14:M30</li> </ul>
乾燥条件	温度20±2℃ 湿度60±5%		

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 乾燥収縮ひずみと質量変化率

##### 4.3.1.1 普通セメントにMKPを混合した場合

図4.2には普通セメントにMKPを置換したコンクリートの収縮ひずみと質量変化の乾燥91日までの経時変化をそれぞれ示す。なお、比較用にBB、FB供試体の経時変化も併せて示す。

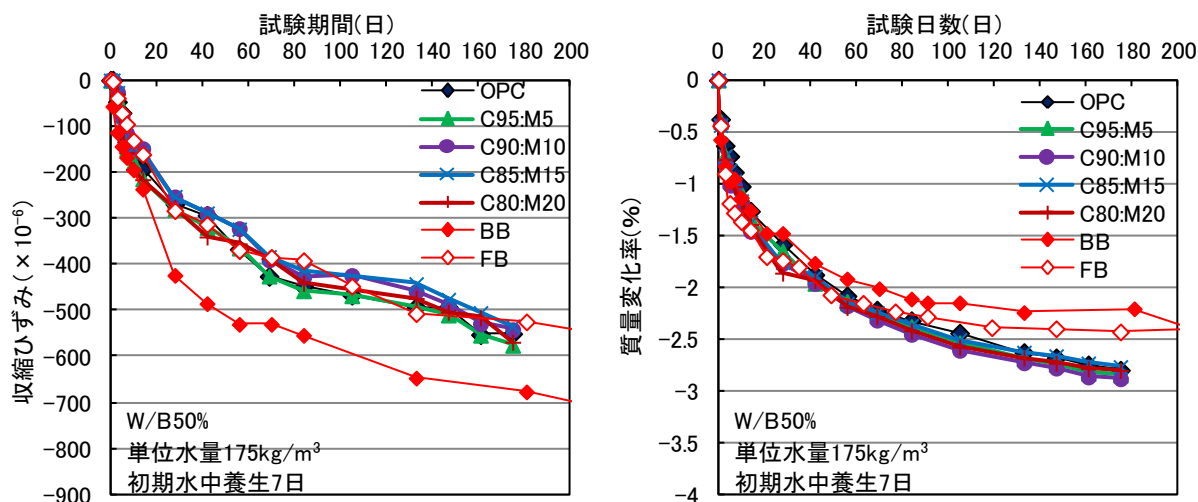


図 4.2 二成分系 MKP コンクリートの収縮ひずみおよび質量変化率の経時変化

結果をみると、MKP を混合した供試体は BB 供試体よりも収縮ひずみは小さく、OPC、FB 供試体と同程度であった。質量変化率についていずれの供試体も同様な傾向を示している。

#### 4.3.1.2 混合セメントに MKP を混合した場合

次に、図 4.3 に示す高炉スラグ系三成分系コンクリートの結果をみると、乾燥約 1 年で BB は 770 $\mu$  程度の収縮ひずみが確認されたが、MKP を混合した三成分系コンクリートは収縮ひずみを抑制しており、MKP20%以上とした供試体は OPC と同程度まで収縮ひずみを低減することが可能であった。また、その期間中の質量変化率をみると、MKP を混合した供試体は質量変化率も OPC、BB 供試体よりも質量変化率を抑制していた。このことから、MKP を混合した配合はコンクリート内部を緻密化することで、初期における自由水が減少したことに加え、乾燥期間中の水分の逸散を防いだことで収縮ひずみを低減出来たと考えられる。次に、図 4.4 に示すフライアッシュと MKP を併用した場合についてみると、僅かではあるが収縮ひずみを抑制出来ており、MKP を 30% 混合することで OPC よりも収縮ひずみを低減出来た。これについて図 4.5 に示す質量変化率と収縮ひずみの相関を見ると、いずれの配合も質量変化率を抑制しており、このことから MKP を混合することで供試体内部を緻密化し、内部水の発散を抑制したことで収縮ひずみを低減したと考えられる。

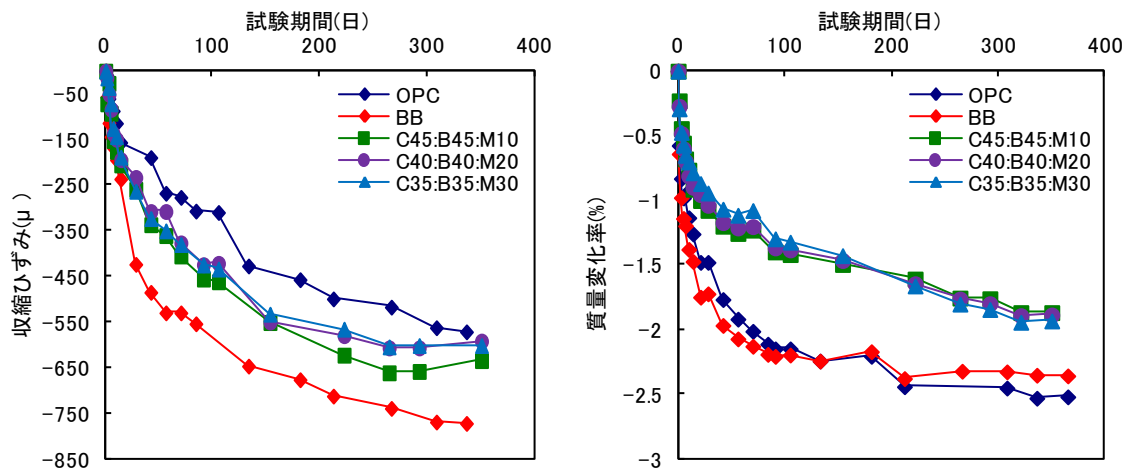


図 4.3 高炉スラグ系三成分系コンクリートの収縮ひずみおよび質量変化率の経時変化

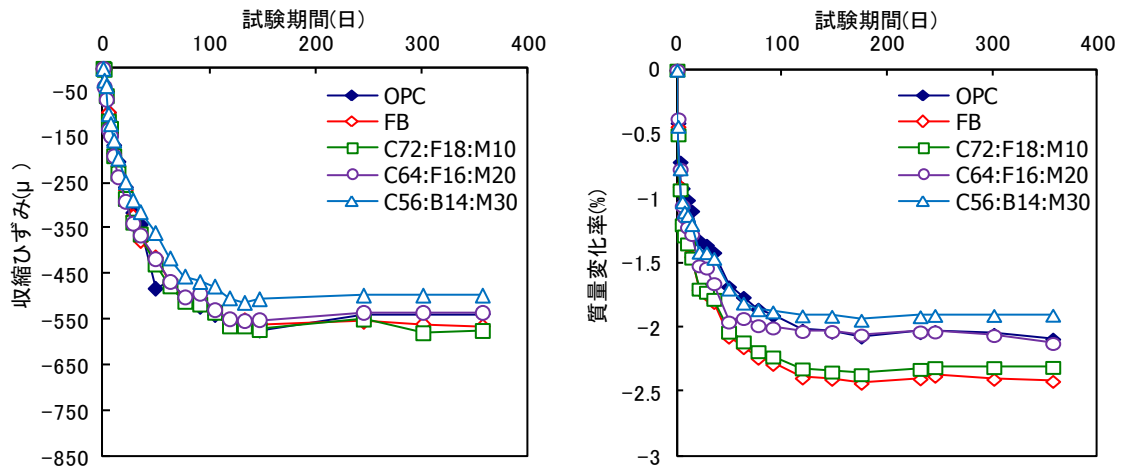


図 4.4 フライアッシュ系三成分系コンクリートの収縮ひずみおよび質量変化率の経時変化

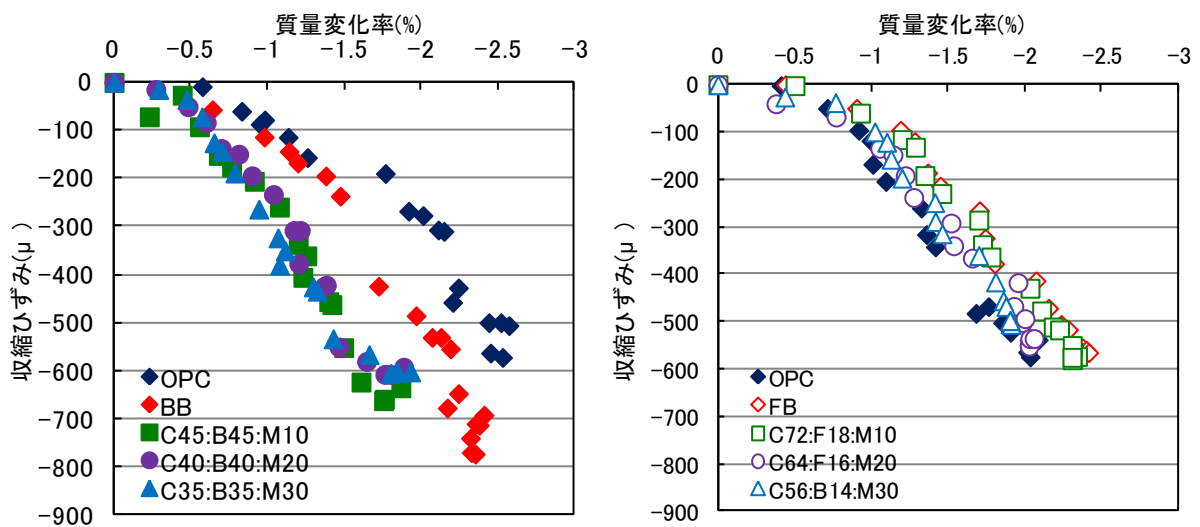


図 4.5 乾燥収縮ひずみと質量変化率の関係

図 4.6 には、一例として高炉スラグ微粉末と MKP を併用した三成分系コンク

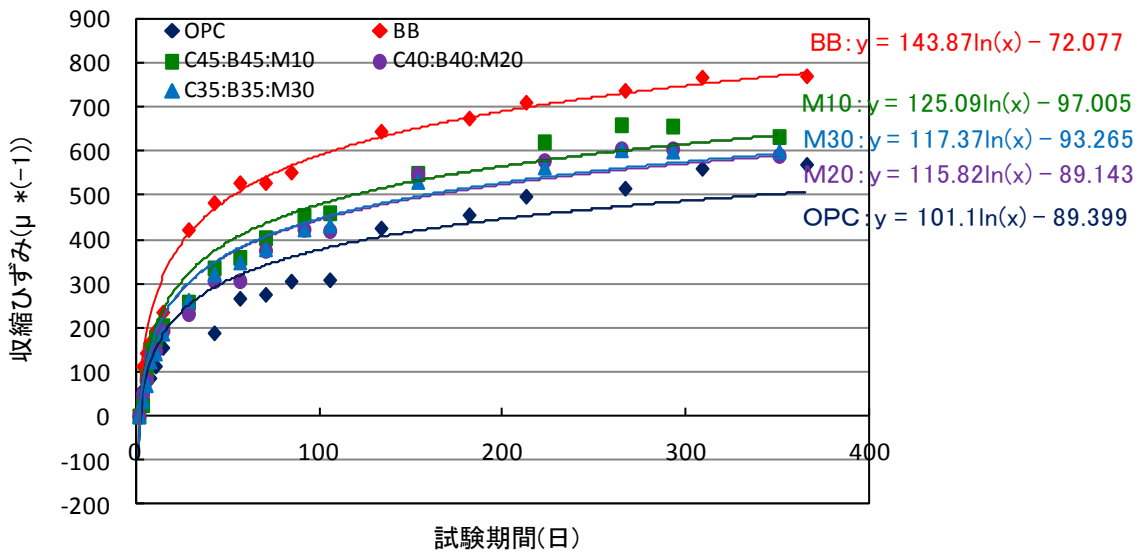


図 4.6 高炉スラグ系三成分系コンクリートの収縮ひずみ近似曲線

表 4.4 乾燥収縮ひずみの予測式

乾燥収縮予測式

OPC: $y=101.1\ln(x)-89.399$	C45:B45:M10: $y=125.09\ln(x)-97.005$	C72:F18:M10: $y=118.43\ln(x)-51.503$
BB: $y=143.87\ln(x)-72.077$	C40:B40:M20: $y=115.82\ln(x)-89.143$	C64:F16:M20: $y=107.45\ln(x)-16.932$
FB: $y=118.66\ln(x)-60.322$	C35:B35:M30: $y=117.37\ln(x)-93.265$	C56:B14:M30: $y=104.1\ln(x)-44.94$

ここで,  $y$ : 予測乾燥収縮ひずみ

$x$ : 乾燥期間(日)

リートの収縮ひずみの経時変化から近似させた収縮ひずみの対数近似曲線を示す。表 4.4 にその他の供試体種類の結果についても取りまとめて示す。算出結果をみると MKP を混合した場合、普通セメントに MKP を混合した供試体種類は混入量に拘わらず殆ど変化が見られないが、高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュと併用した配合は基となるセメントよりも収縮ひずみの増加速度は低下する結果となっていた。



#### 4.3.2 収縮ひずみと細孔構造の関係

図 4.7, 図 4.8, 図 4.9 には, 乾燥収縮試験を行った全供試体の初期水中養生直後, 乾燥収縮試験 365 日終了直後のコンクリート内部の細孔分布状況を示す. 結果を見ると, OPC 供試体は試験開始直前と試験終了後でほとんど細孔構造に変化が見られなかったが, 殆どの供試体は, 養生終了後, 乾燥試験を行った後の細孔構造はより緻密な方へと変化していた. ただし, BB 供試体は乾燥開始前に比べ, 乾燥終了後の細孔径のピークが粗大な方へと推移していた. これは, 養生 7 日後に乾燥を開始したことで水和反応が十分にされなかったことや, 乾燥により毛細管空隙が引張られて管径が増加したと考えられる. 一方, MKP を混合した場合, 養生後乾燥を開始し, 材例が経過することで細孔量は全体的に減少している. これは, MKP の持つポズラン反応が材齢初期に生じることや, それによってコンクリート内部が緻密化し, 内部水の発散を抑制することで長期的に内部養生が行われたことが示唆された.

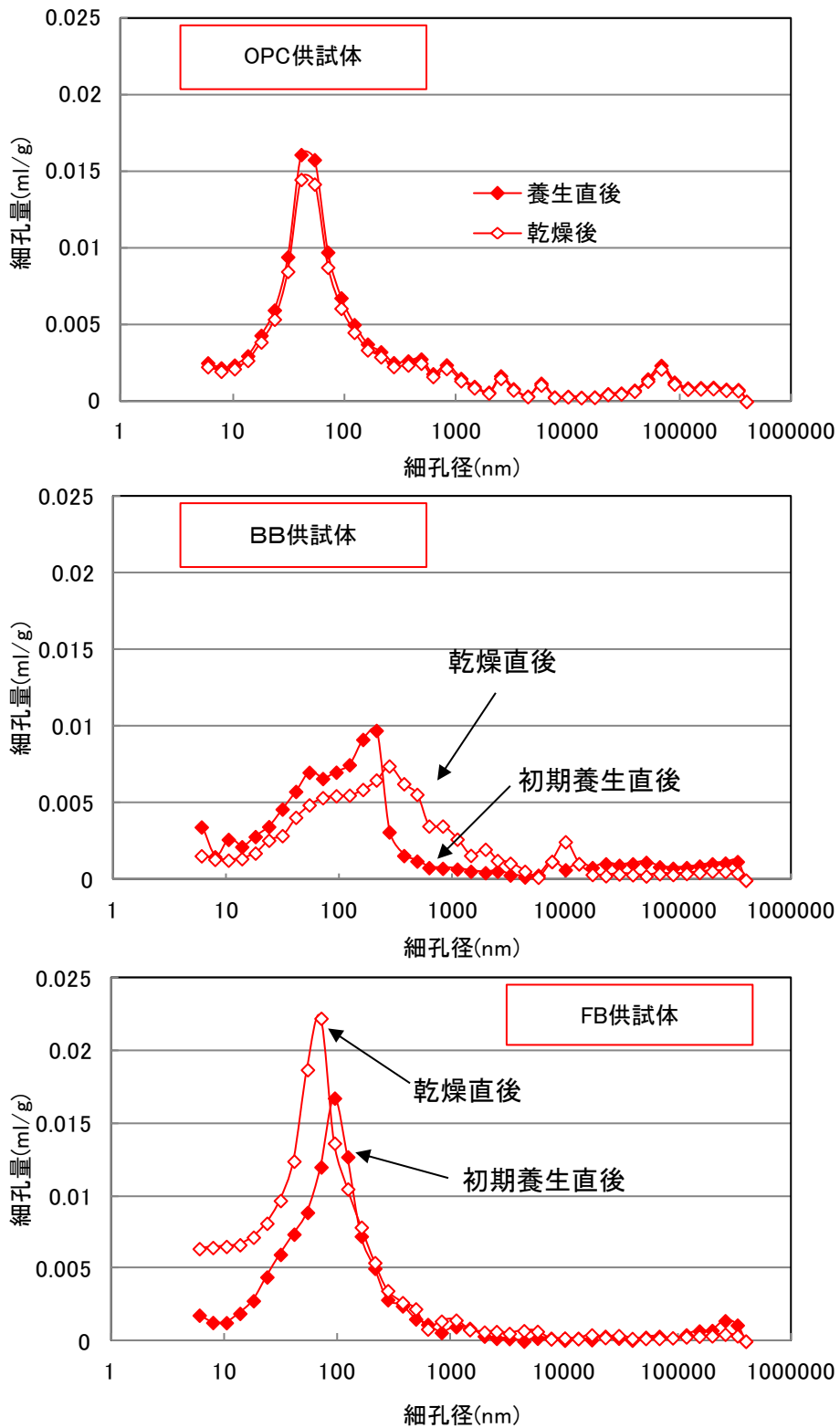


図 4.7 養生終了直後と乾燥終了直後の細孔径分布状況(OPC, BB, FB 供試

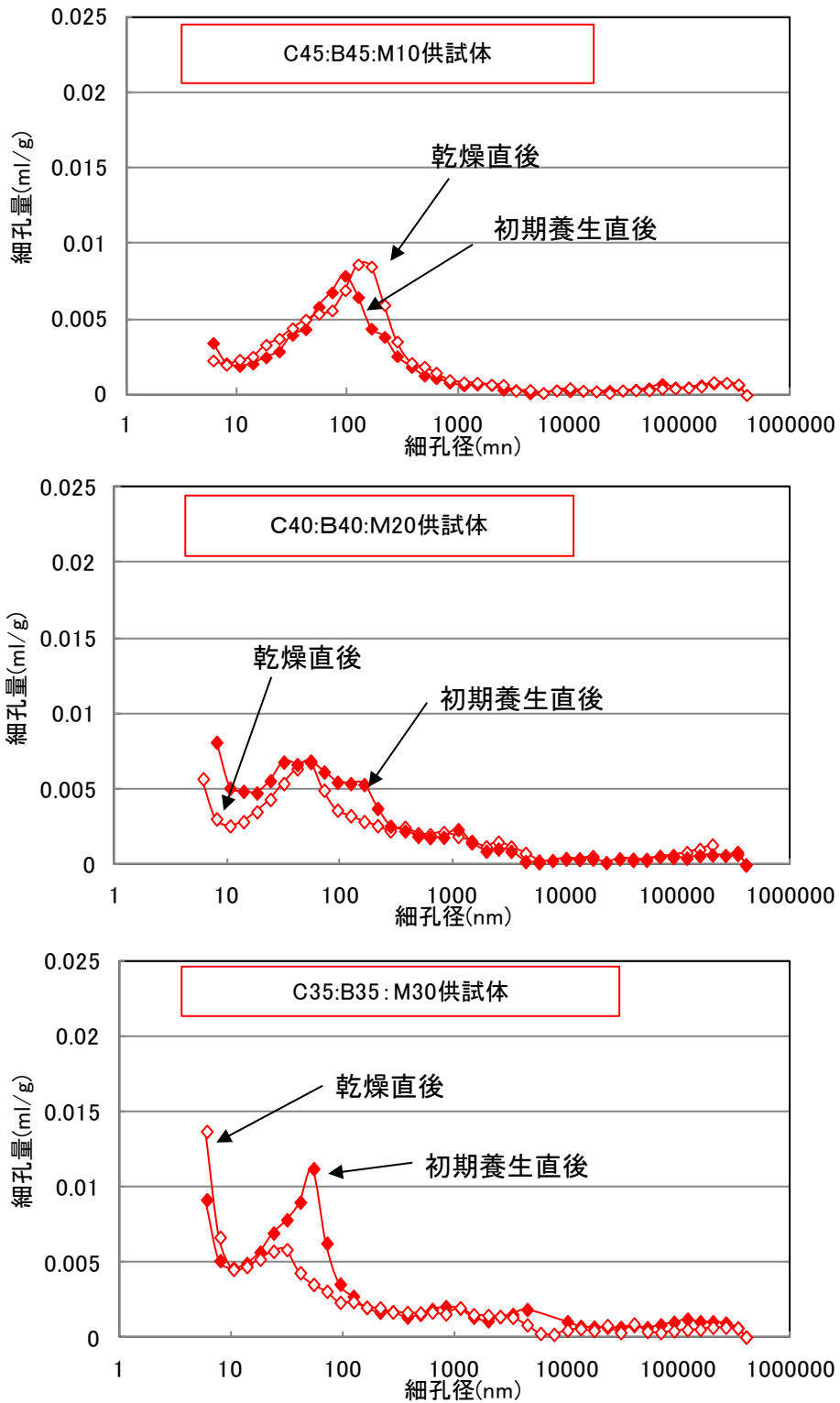


図 4.8 高炉セメント系 MKP コンクリートの養生終了後および乾燥終了後の細孔径分布状況

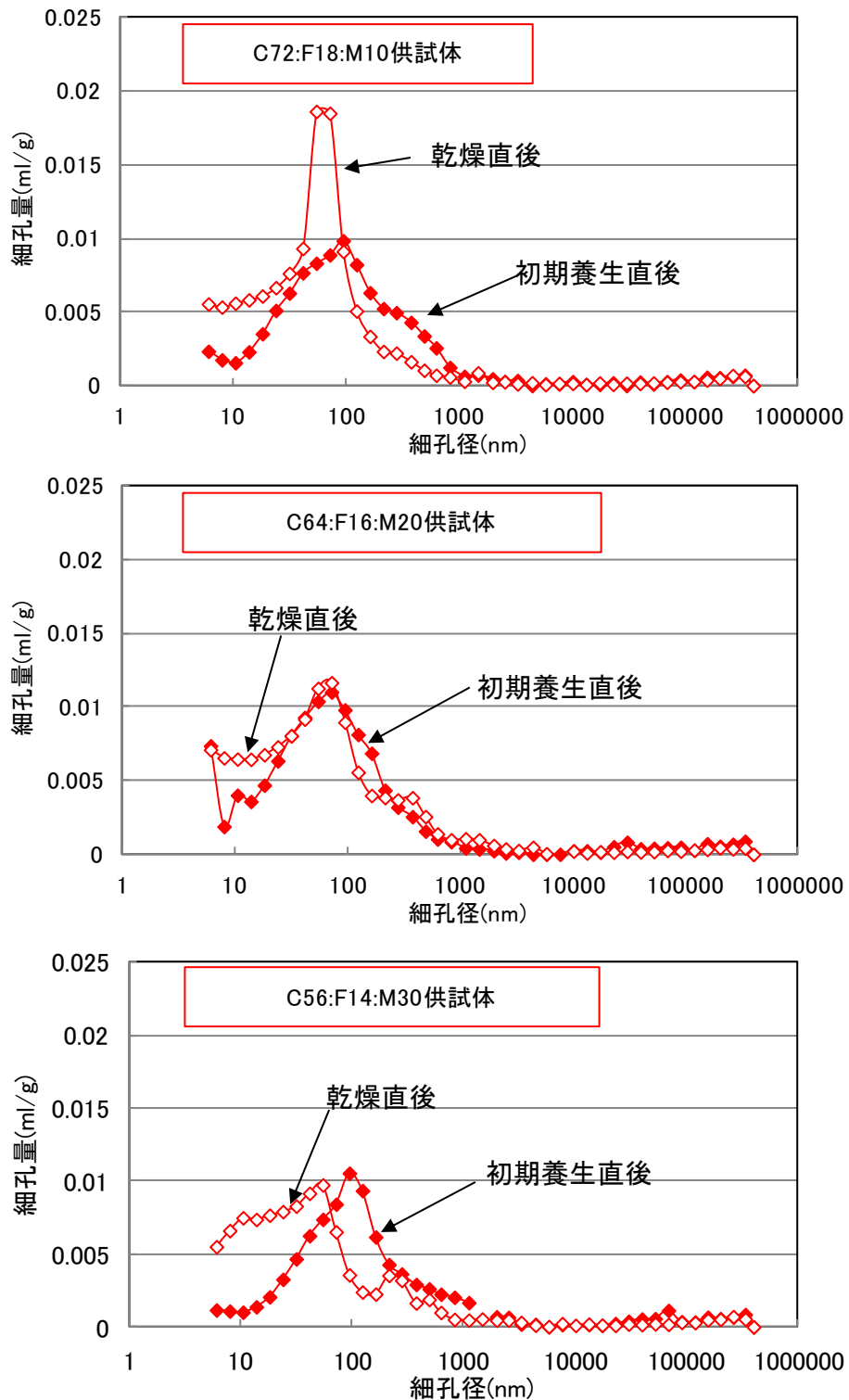


図 4.9 フライアッシュセメント系 MKP コンクリートの養生直後および乾燥終了後の細孔分布状況

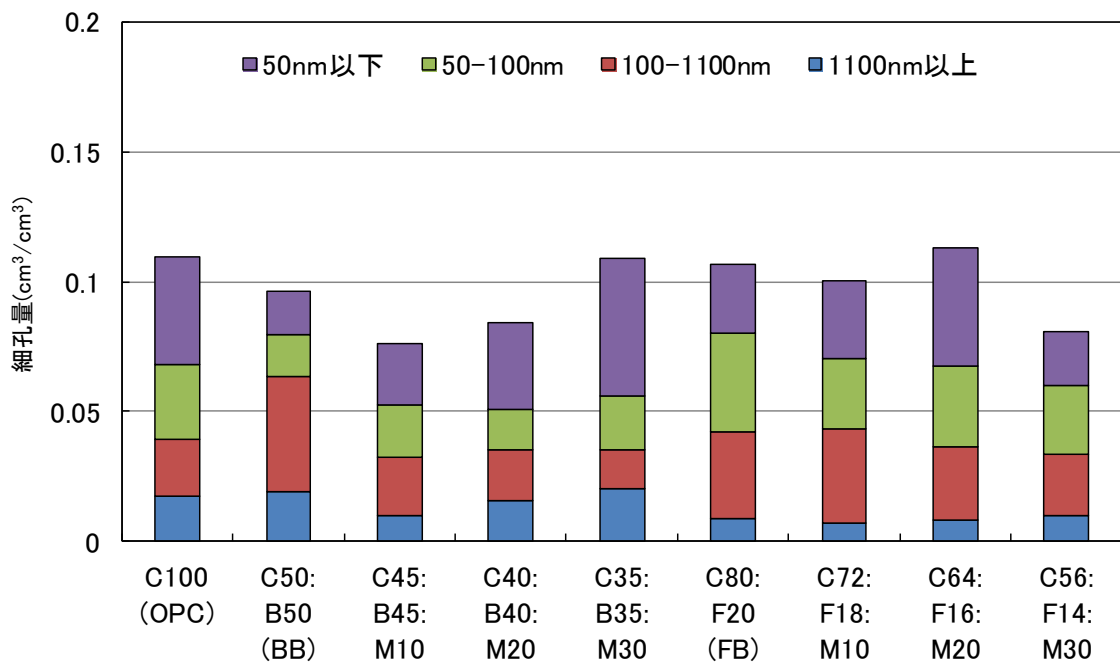


図 4.10 乾燥収縮試験前後の細孔量

図 4.10 には全供試体の乾燥直前(養生 7 日後)と乾燥試験終了後の細孔量と、細孔が出来るメ

カニズムごとに区分して表した結果を示す。乾燥直前に測定した結果を見ると、BB 供試体が全供試体中で 50nm 以上の比較的粗大な空隙最も多くなっていた。この結果から、乾燥による水分の逸散は 50nm 以上の細孔量が大きく影響していると考えられ、質量変化の多い BB 供試体が最も収縮ひずみが大きくなっていた可能性があった。そこで、図 4.11

には乾燥収縮試験終了後の 50nm 以上の空隙量と質量変化率の関係を示す。結果を見ると、質量変化の比較

的が大きかった BB, FB 供試体は乾燥後に空隙量が多く、それに伴い質量変化率も大きい。一方で、MKP を混合した供試体はそれらに比べて空隙量が少なく質量変化も少ない。このことから、BB 相当としたものに混合する場合置換率に関わらず高い効果が得られており、FB 相当としたものに MKP を混合する場合 20%以上混合することで緻密化効果が発揮され、内部水の発散を十分に抑制できる。

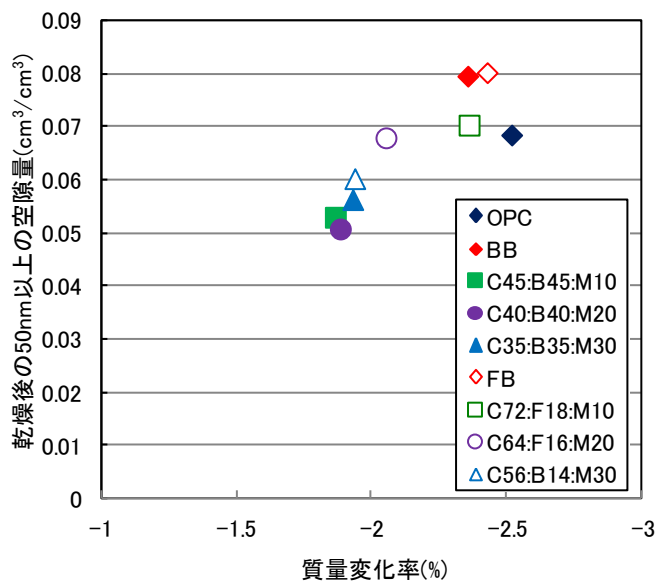


図 4.11 50nm 以上の空隙量と質量変化率の

### 4.3.3 MKP 置換率に関する検討

図 4.12, 図 4.13 には所定の試験期間行った時点における, 基となるセメントに対する収縮ひずみの変化率を置換率ごとに示したものである. 先ず, 上段に示す高炉セメントに MKP を混合

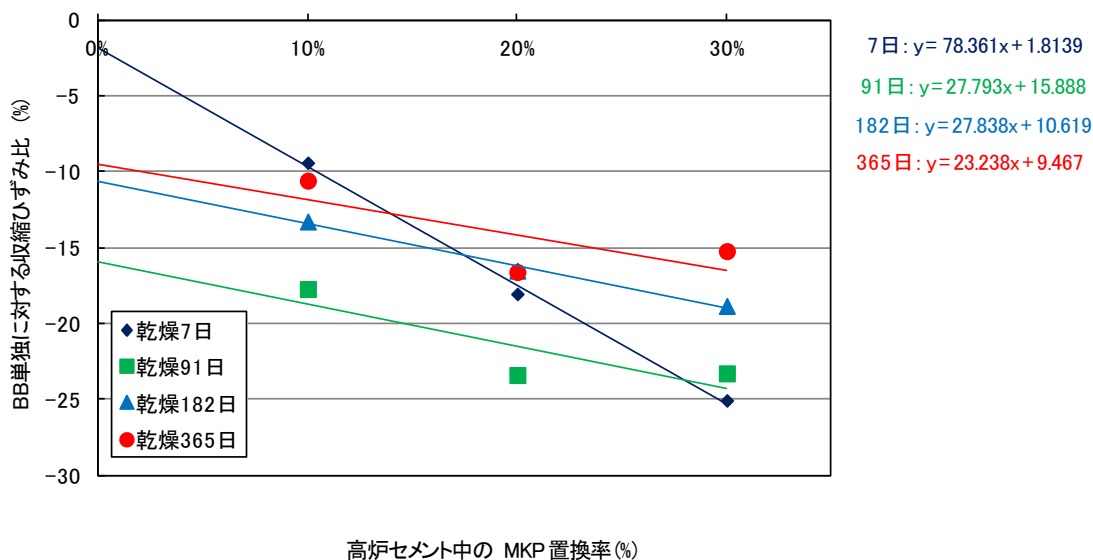


図 4.12 高炉セメントに対する MKP の置換率と乾燥収縮低減率の関係

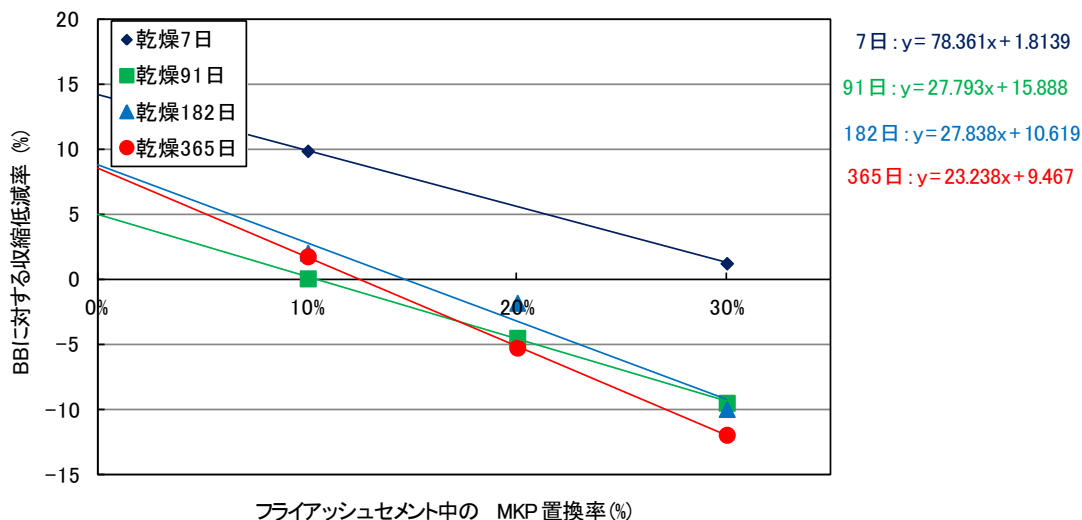


図 4.13 フライアッシュセメントに対する MKP の置換率と乾燥収縮低減率の関係

した場合の収縮ひずみ低減率を見ると, 試験期間7日と初期の低減率は傾きが大きい. これは, 試験期間7日程度ではひずみの絶対量が小さいためであるが, MKP 置換率が大きい方が収縮ひずみ抵抗性は向上していることが分かる. その後, 試験期間が 28, 182, 365 日と経過していくにつれ, 収縮低減率が低下しており, 試験期間 365 日では, MKP 置換率 20%と 30%は同等な低減率となっていた. 以上の結果から, 高炉セメントに MKP を混合することで収縮ひずみを低減することが出来ており, 特に 20%以上混合することで高炉セメントの収縮ひずみを 10~15%程度

減少することが可能である。

図 4.13 に示すフライアッシュセメントに MKP を混合した場合の収縮ひずみ低減率を見ると、高炉セメントに混合した場合と同様に MKP 置換率が増加するに従い、収縮ひずみは低減されている。ただし、置換率が 10%程度とした場合、乾燥初期のひずみは基となるフライアッシュセメントよりも大きくなっており、試験期間が 365 日と長期となった場合でも収縮ひずみ抑制効果が見られない。MKP 置換率を 20%以上とすることで、最終的な収縮ひずみ低減率が 5%となっており、30%置換した場合では 10%程度となっていた。これは、フライアッシュセメントはそもそも乾燥収縮に対して高い抵抗性を有しているため MKP を混合する効果が見られなかったことが考えられる。以上のことから、フライアッシュセメントに乾燥収縮低減効果を期待して MKP を混合する場合、少なくとも 20%置換する必要があるといえる。

#### 4.4 本章のまとめ

本章では、結合材中の配合割合を変化させたメタカオリン含有人工ポズランを混合したコンクリートを作製し、その乾燥収縮特性改善効果に関して検討を行った。それにより得られたまとめを以下に示す。

- MKP を混合することで高炉セメントの収縮ひずみを 10~15%程度低減でき、特に 20%以上混合すると収縮ひずみを OPC と同程度まで改善可能できる。
- 乾燥収縮に対する抵抗性が高いフライアッシュセメントに混合した場合、20%以上混合することで更に収縮抵抗性が向上する。
- 乾燥収縮ひずみと質量変化率にはある程度の相関関係があり、MKP を混合することで、50nm 以上の比較的粗大な空隙を充填し緻密化したことで、内部水の発散を抑制し、収縮ひずみを低減したと考えられる。
- 高炉セメントに対して MKP を混合することで乾燥収縮抵抗性の向上を図る場合、その置換率を 20%以上とすることが望ましい。また、元々乾燥収縮に対して高い抵抗性を有するといわれるフライアッシュセメントに対しても、MKP を 20%以上、特に 30%混合することで乾燥収縮ひずみを大きく抑制出来る。
- 第 3 章の結果を踏まると、メタカオリン含有人工ポズランは初期養生が十分に施せない、即ち、橋梁上部工等への使用に適してると考えられる。

#### <第 4 章の参考文献>

- 1) 李長江ほか：高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの細孔構造と乾燥収縮，コンクリート工学年次論文集, Vol.20, No.2, pp187-192, 1998.
- 2) 沼田晋一：多機能特殊ポズランを使用したコンクリートの施工ガイドマニュアル(私案), pp.1-21. 2007.



## 第5章

### 塩害と中性化が複合作用する環境下での耐久性

#### 5.1 概説

現在までの検討によって、高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュを混合したセメントは中性化による影響を受けやすいことが明らかとなっているが、塩分浸透に対して高い遮塩性を有しており、海洋構造物等の塩害と中性化が複合作用する環境において、現在でも広く使用されている。一方、メタカオリン含有人工ポゾランを混合した場合、緻密化による遮塩性の向上が期待される反面、メタカオリン含有人工ポゾランのポゾラン反応によって、水酸化カルシウムを消費し中性化を更に強く受けることが予想される。そこで本章では先ず、普通セメントにMKPを内割りで混合したコンクリートの塩害および中性化に対する耐久性を把握した。そして、沿岸環境を想定した塩害と中性化が複合作用する促進環境を作製し、メタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートの塩分浸透性、中性化抵抗性および防食効果について検討を行った。また、その際のパラメーターとして結合材の配合バランスや初期養生期間を変化させその影響について確認する。

#### 5.2 MKP 混合二成分系コンクリートの耐久性

##### 5.2.1 実験概要

###### 5.2.1.1 使用材料

本章での検討に用いた使用材料を表 5.1 に示す。

表 5.1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント(太平洋セメント株式会社) 密度 $3.15\text{g/cm}^3$ , プレーン値 $3370\text{cm}^2/\text{g}$
細骨材	富士川産川砂 密度 $2.64\text{g/cm}^3$ , 吸水率 $1.76\%$
粗骨材	鹿児島県始良産碎石 密度 $2.63\text{g/cm}^3$ , 吸水率 $0.61\%$
混和材料	メタカオリン含有人工ポゾラン 密度 $2.70\text{g/cm}^3$ , プレーン値 $8233\text{cm}^2/\text{g}$
	高炉スラグ微粉末(新日鉄セメント株式会社) 密度 $2.90\text{g/cm}^3$ , プレーン値 $4189\text{cm}^2/\text{g}$
	フライアッシュ II 種(株式会社九州電力苓北発電所産) 密度 $2.29\text{g/cm}^3$ , プレーン値 $4113\text{cm}^2/\text{g}$
	無水石こう 密度 $2.90\text{g/cm}^3$
混和剤	チューポールHP8 (ポリカルボン酸系高性能AE減水剤)

5.2.1.2 実験供試体

表 5.2 供試体配合

	W/C (%)	s/a (%)	単位量( $\text{kg/m}^3$ )						スランプ (cm)	air (%)
			W	C	MKP	S	G	sp(%)		
OPC	50	47	175	350	-	861	949	0.22	9.0	2.9
C95:M5				333	18	860	948	0.22	8.0	2.6
C90:M10				315	35	859	946	0.22	7.5	2.4
C85:M15				298	53	858	945	0.24	8.5	2.7
C80:M20				280	70	856	944	0.25	7.5	2.7

実験に使用した供試体配合を表 5.2 に示す。W/B および s/a は、それぞれ 50%および 47%で固定した。単位水量は  $175\text{kg/m}^3$  とし、目標スランプ:  $9\pm 2\text{cm}$ , 目標 air:  $2\pm 1\%$  を満足するように高性能 AE 減水剤を用いて流動性を調整した。結合材混合割合としては、普通セメントのみを使用した OPC 供試体, MKP コンクリートの配合としては、普通セメントの 5~20%を MKP で置換したコンクリート(C95:M5, C90:M10, C85:M15, C80:M20)計 5 水準とした。

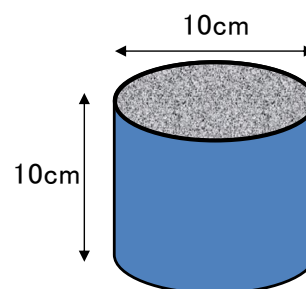


図 5.1 実験供試体

耐久性試験に用いた供試体形状を図 5.1 に示す。作製にあたっては、まず  $\phi 10\text{cm} \times 20\text{cm}$  の型枠に、供試体の高さ方向中央から上下それぞれ 2cm の位置に鉄筋を 2 本配してコンクリートを打設した。初期水中養生を 7 日間施した後、供試体中央で 2 つに切断して実験供試体とした。なお、打設方向の影響をなくするために、切断面を試験面とし、試験面を除く側面および底面をエポキシ樹脂で被覆した。

### 5.2.1.3 試験方法

試験環境は表 5.3 に示すように、温度  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 、濃度 5% の NaCl 溶液に常時浸せきした塩水浸せき試験と、室温  $20^\circ\text{C}$ 、湿度 60%、 $\text{CO}_2$  濃度 5% とした環境で中性化促進を行った中性化試験の 2 環境とした。なお、塩水浸せき試験に関しては、十分な容積の水槽に供試体を上向きに設置し、溶液の表面が試験面から 2cm 以上の高さとなるようにした。また、約 1 カ月に一回の頻度で塩水を交換するものとし、塩水の濃度が  $5 \pm 1\%$  の範囲から外れた場合も溶液の交換を行った。塩水浸せき試験および中性化試験いずれの場合においても 60 日間耐久性試験を行った後に解体調査を実施した。

表 5.3 実験供試体および試験環境

W/B		50%
初期水中養生		7日
供試体種類		<ul style="list-style-type: none"> <li>・OPC</li> <li>・C95:M5</li> <li>・C90:M10</li> <li>・C85:M15</li> <li>・C80:M20</li> </ul>
試験条件	塩水浸せき試験	水温 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ NaCl 濃度: 5%
	中性化促進試験	室温 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 湿度 60% $\text{CO}_2$ 濃度: 5%

## 5.2.2 実験結果および考察

### 5.2.2.1 塩分浸透抵抗性

図 5.2 には濃度 5% の塩水に 60 日間浸せきした後の塩分浸透状況を示す。いずれの供試体においても、表層部で塩分の濃縮が生じているが、MKP を混合した場合、5% と僅かな置換率でも、1cm 以降で OPC よりも塩分の浸透を抑制しており、10% 以上混合することでその効果は更に向上する。特に、圧縮強度でも良好な結果が得られた 15% 置換供試体は 1cm 以降殆ど塩分の浸透がなく、MKP を混合することで、塩分浸透抵抗性が向上することを確認した。図 5.3 には塩化物イオン浸透状況を基に算出した見掛けの塩化物イオン拡散係数を示す。なお、算出に際しては、土木学会規準の JSCE - G572 - 2003 で示されている方法に準拠し、全塩化物イオン量のデータを Fick の拡散方程式へフィッティングさせて求めた<sup>1)</sup>。拡散係数から見ても MKP を混合したコンクリートは全ての配合で OPC より値が小さく、また、その混入量が増加するに従って拡散係数は小さくなっていった。これは、メタカオリンを混合することで、ポゾラン反応が生じ、コンクリート内部を緻密化することで、塩化物イオンの浸透を抑制したと考えられる。

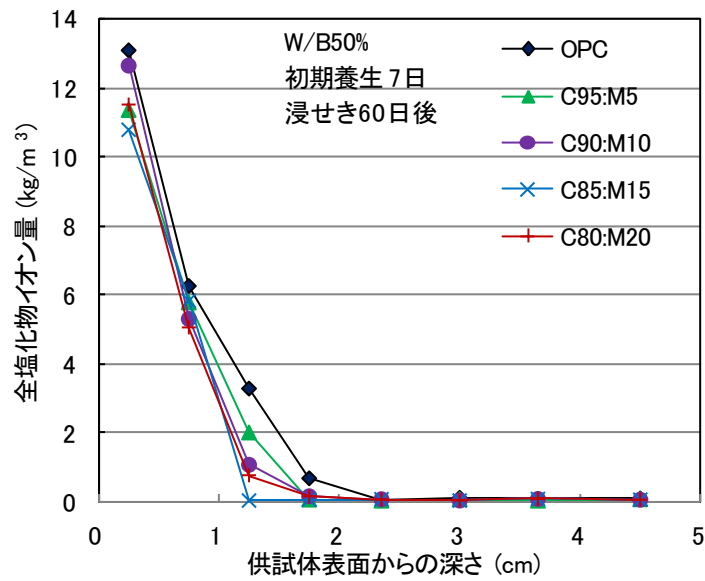


図 5.2 全塩化物イオン量分布状況

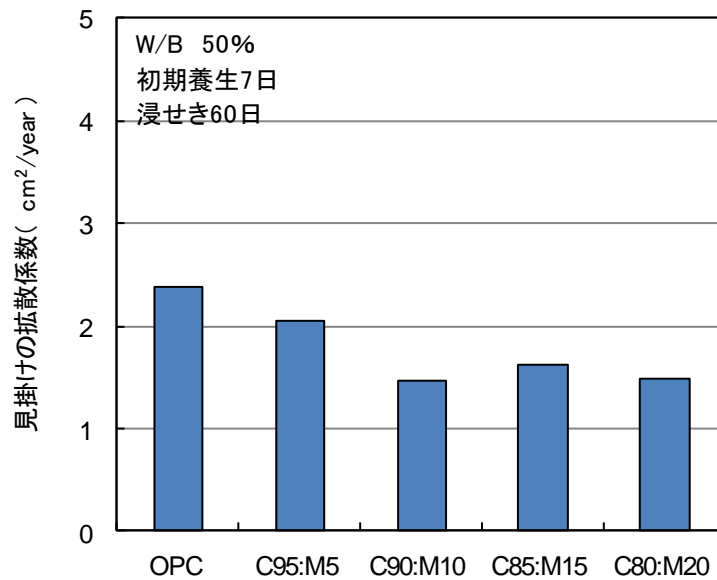


図 5.3 見掛けの塩化物イオン拡散係数

#### 5.2.2.2 中性化抵抗性

図 5.4 には MKP コンクリートに CO<sub>2</sub> 濃度 5% 環境で中性化促進を 60 日間行った後の中性化深さを示す。なお、測定に際してはフェノールフタレイン法を適用した。結果をみると MKP を混合した供試体はその混合量が増加するほど中性化深さが大きくなっていった。これは、MKP が増加するのに伴い、相対してセメント量が低下することや、ポズラン反応によって供試体内部の水酸化カルシウムが消費されたことによって中性化し易くなっていたことが推測できる。

以上の結果より、メタカオリン含有人工ポズランはフライアッシュと似た性質を持つ材料

として取り扱うことができる。ただし、強度の結果からフライアッシュよりも反応性が高く、混合セメントの問題点の一つである初期強度の低下を抑制できる材料である。

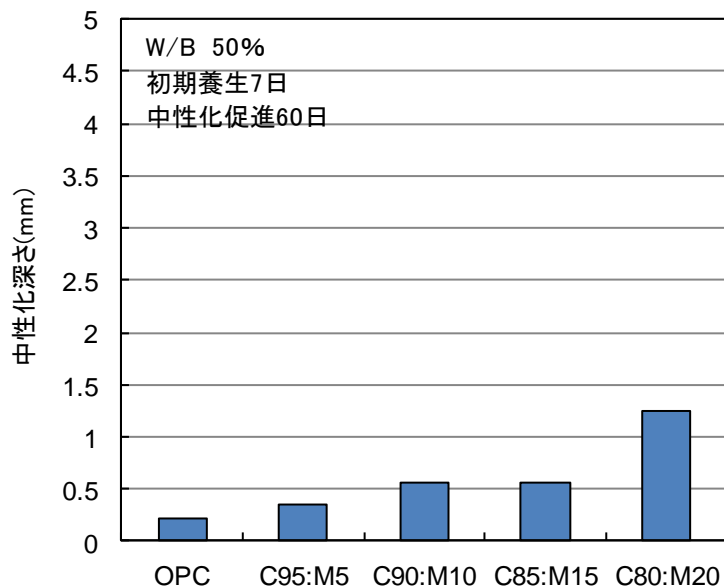


図 5.4 中性化深さ

### 5.3 塩害と中性化が複合作用する環境での耐久性

#### 5.3.1 実験概要

##### 5.3.1.1 使用材料

促進試験に使用した材料を表 5.4 に取りまとめて示す。

##### 5.3.1.2 実験供試体

塩害と中性化の複合劣化試験に使用した供試体配合を表 5.5 に示す。W/B, s/a および単位水量をそれぞれ、50%, 45%, 175kg/m<sup>3</sup> で一定とした。また、スランプは 8.0±2.0cm, air1.0±1.0% を満足するように高性能 AE 減水剤を用いて流動性を調整した。

表 5.4 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント(太平洋セメント株式会社) 密度 $3.15\text{g/cm}^3$ , ブレーン値 $3370\text{cm}^2/\text{g}$
細骨材	富士川産川砂 密度 $2.64\text{g/cm}^3$ , 吸水率 $1.76\%$
粗骨材	鹿児島県始良産碎石 密度 $2.63\text{g/cm}^3$ , 吸水率 $0.61\%$
混和材料	メタカオリン含有人工ポゾラン 密度 $2.70\text{g/cm}^3$ , ブレーン値 $8233\text{cm}^2/\text{g}$
	高炉スラグ微粉末(新日鉄セメント株式会社) 密度 $2.90\text{g/cm}^3$ , ブレーン値 $4189\text{cm}^2/\text{g}$
	フライアッシュⅡ種(株式会社九州電力苓北発電所産) 密度 $2.29\text{g/cm}^3$ , ブレーン値 $4113\text{cm}^2/\text{g}$
	無水石こう 密度 $2.90\text{g/cm}^3$
混和剤	チューポールHP8 (ポリカルボン酸系高性能AE減水剤)

表 5.5 複合劣化試験供試体配合

結合材混合割合 C:GGBS/FA:MKP	W/B (%)	s/a (%)	単位量( $\text{kg/m}^3$ )								スランプ (cm)	air (%)
			W	C	BB	FA	MKP	S	G	sp (%)		
OPC	50	45	175	350	-	-	-	824	996	0.18	7	1.7
BB				175	175	-	-	818	989	0.18	9	1.2
C45:B45:M10				158	158	-	33	808	991	0.63	8	1.4
C40:B40:M20				140	140	-	67	806	989	0.70	7.5	1.7
C35:B35:M30				123	123	-	100	805	987	0.70	8	1.7
FB				280	-	70	-	808	987	0.2	9	0.7
C72:F18:M10				252	-	63	35	813	983	0.26	10	1.3
C64:F16:M20				224	-	56	70	812	981	0.25	8	0.8
C56:F14:M30				196	-	49	105	811	980	0.24	7.5	0.6

供試体の形状を図 5.5 に示す。鉄筋は試験面からかぶり 3cm となるように D10 鉄筋を配筋する。作製にあたっては、 $\phi 10 \times 20\text{cm}$  の型枠へ打設し、脱型後、初期水中養生を行い、打設方向の影響をなくす為、両側から 10cm 位置となる供試体中央が試験面となるように切断した後、試験面を除く側面および底面をエポキシ樹脂にて被覆する。なお、初期水中養生については水温  $20^\circ\text{C}$  の恒温水槽で行い、初期水中養生の違いによるコンクリートの耐久性の相違も検討するため、初期養生期間 7, 28, 91 日の 3 種類について試験を行った。

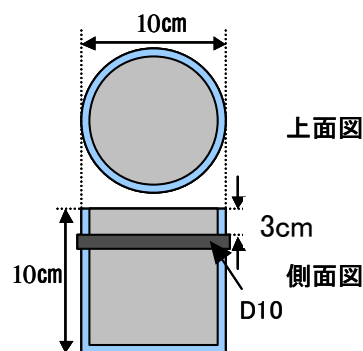


図 5.5 供試体形状

### 5.3.1.3 試験方法

試験方法としては、塩水浸せきと中性化促進を複合させた促進試験（以下、「塩害－中性化試験」と称す）は塩水浸せき装置を高 CO<sub>2</sub> 濃度環境に設置することによって実施する。また、比較用に、浸せき溶液を蒸留水とし中性化のみの影響を検討する場合（以下、「中性化試験」と称す）と、中性化促進

表 5.6 促進試験方法

1サイクル	浸せき時間	3.5日/サイクル
	乾燥時間	7.0日/サイクル
初期水中養生期間		7,28,91日
試験環境		温度30°C,湿度70~100%

表 5.7 促進試験環境条件

	塩害-中性化試験	中性化試験	塩害試験
浸せき方法	塩水(NaCl 5%) 浸せき	蒸留水 浸せき	塩水(NaCl 5%) 浸せき
乾燥方法	中性化促進 (CO <sub>2</sub> 濃度 5%)	中性化促進 (CO <sub>2</sub> 濃度 5%)	気中乾燥

を行わず一般環境で塩水浸せきと乾燥を繰り返し行った場合（以下、「塩害試験」と称す）も同時に行うものとする。促進試験方法を表 5.6 に試験環境の条件を表 5.7 に示す。各試験方法としては、いずれの場合も浸せき 3.5 日と乾燥 7.0 日を 1 サイクルとした。

#### 5.3.1.4 測定項目および測定方法

**中性化深さ**：中性化の測定にあたり供試体の断面に 1%フェノールフタレイン溶液を噴霧した後、赤色に呈色しなかった部分を中性化部分と判断し、供試体を中央から割裂を行い、試験上面からの深さを中性化深さとした。

**鉄筋腐食面積率**：鉄筋腐食部分をセロハンテープに書き写し、画像処理により鉄筋腐食面積率を算出した。



写真 5.1 自然電位測定機器

**自然電位**：鉄筋腐食の非破壊検査を検討するため、浸せきする直前と浸せき終了直後に定期的に自然電位の測定を行った。測定場所としては、供試体上面における鉄筋埋没位置を 3 点測定し、記録はその 3 点を平均した。測定器具は写真 5.1 に示すマルチメータを使用した。

**pH**：コンクリート表面から深さ方向に 2mm 間隔でドリルサンプリングを行い、得られた試料を化学分析用試料とした。粉末試料重量 0.35g と蒸留水を混合して全試料重量を 30g とし、スターラーで 24 時間攪拌することで可溶性イオンを溶出させ、pH の測定を行った。

全塩化物イオン量分布状況：ドリル孔径  $\phi 28\text{mm}$  のものを用い各供試体の表面から、垂直深さ方向 3cm まで 0.5cm 毎に、3cm～5cm まで 1cm 毎にドリルサンプリングし、粉末試料を得る。その後、粉碎により得られた試料を用い、「JIS A 1154：硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠して、硝酸銀滴定法により塩化物イオンの測定を行った。測定器具を写真 5.2 に示す。

可溶性塩化物イオン：可溶性塩化物イオンの測定に関しては、全塩化物イオン測定で使用したものと同様の粉末試料を用い、JCI SC-4 に準拠して測定を行った。測定の手順としては、粉末試料をポリプロピレン容器に投入し、それに蒸留水 200g を加えた後、 $50^{\circ}\text{C}$  の温水で 30 分間攪拌させることで、可溶性の塩化物イオンを溶出させる。その後、溶液を濾過し、透過した溶液を分取し、硝酸銀滴定試験によりコンクリート内部の可溶性塩化物イオンを測定した。



写真 5.2 全塩化物イオン滴定装置



## 5.3.2 実験結果および考察

### 5.3.2.1 中性化抵抗性

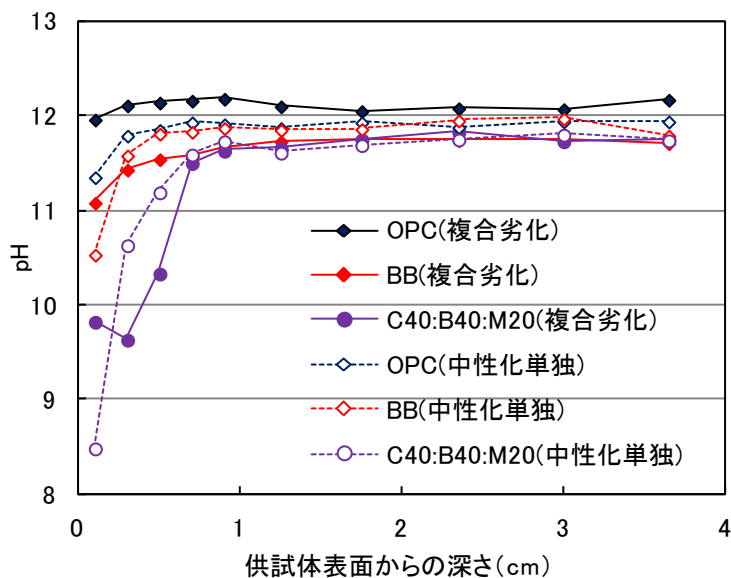


図 5.6 pH 分布状況

一例として、図 5.6 に初期養生 28 日供試体に複合劣化試験および中性化試験を 20 サイクル行った後の供試体内部の pH 分布状況を示す。まず、OPC 供試体に関しては、コンクリート表面から 5mm 程度の深さまで pH の低下が見られたが、それ以降の深さでは 12 程度の pH を保持していることが確認された。次に、結合材に混和材を使用したコンクリートについて見ると、いずれの供試体も表面から 7.5mm の位置まで pH の低下が確認された。ただし、BB 供試体と比べ、MKP を混合した C40:B40:M20 供試体の方が表面部における pH は低い。これは、セメント量が相対的に低下することや、ポズラン反応によって、供試体内部の水酸化カルシウムが消費されたためと予想できる。また、試験方法の違いについて見ると、いずれの供試体においても複合劣化試験よりも中性化単独試験の方が pH は低くなっていた。

促進試験 20 サイクル終了後の中性化深さを初期養生期間ごとに取りまとめて図 5.7, 図 5.8 にそれぞれ示す。高炉スラグと MKP を併用した供試体は、OPC や BB 供試体よりも炭酸化深さが大きくなる結果となった。これは、MKP を混合することで相対的にセメント量が低下することや、ポズラン反応によって内部の水酸化カルシウムが消費されてしまうため炭酸化の影響を受けやすいことが考えられる。特に MKP を 30% 混合した供試体はセメント量が 35% しかないことから中性化の影響を大きく受けていた。

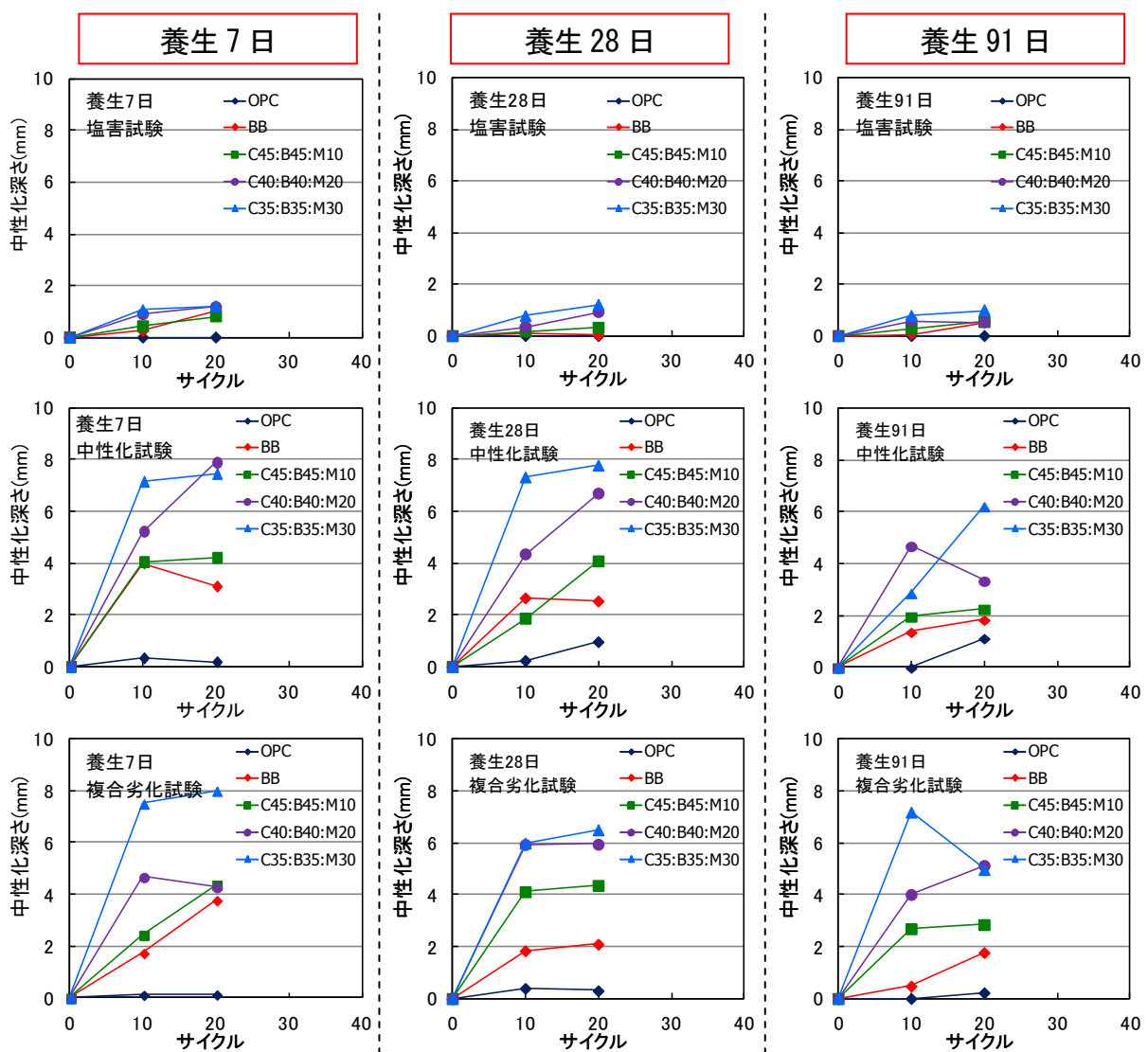


図 5.7 高炉スラグ系三成分系コンクリートの中性化深さの経時変化

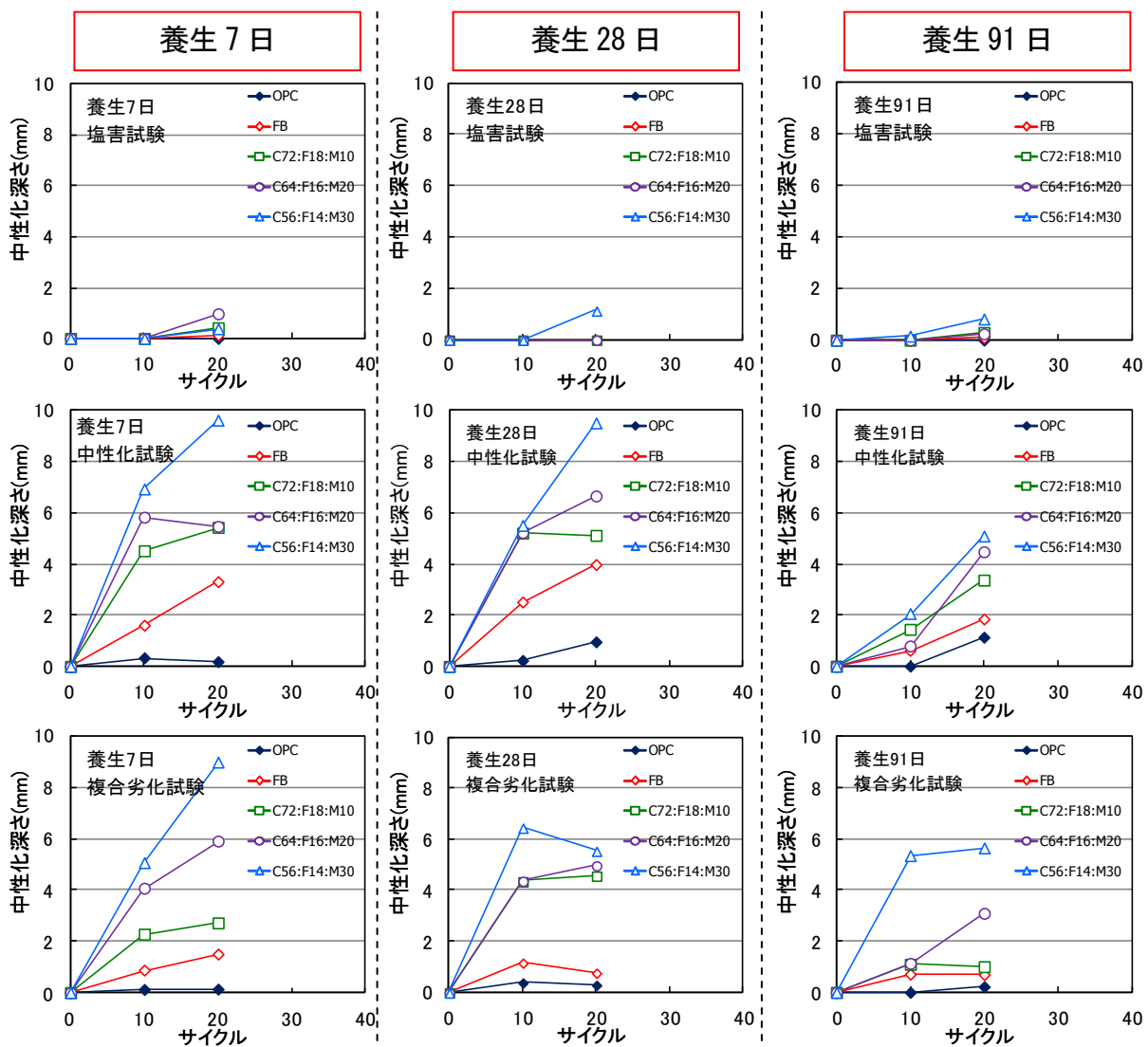


図 5.8 フライアッシュ系三成分系コンクリートの中性化深さの経時変化

フライアッシュセメントに MKP を混合した場合も高炉セメントの時と同様に、MKP を混合した供試体は中性化深さが大きくなるような状況が確認できた。これは、高炉スラグと併用した場合と同様に、MKP を混合することで相対的にセメント量が低下することや、ポズラン反応によって内部の水酸化カルシウムが消費されてしまうため炭酸化の影響を受けやすいためである。ただし、炭酸化は、本来長期間にわたって徐々に進行する劣化であり、今回の試験の様に養生 7 日や 28 日と比較的に空隙構造が粗大な状況で、5% という高濃度の  $\text{CO}_2$  に曝されたため急速に炭酸化が進行したことが考えられる。そこで、初期養生を 91 日間行い、十分に内部組織を緻密化させてから試験を行った場合について見てみると、MKP 混合割合を 20% 以下にすることで、いずれの環境でも中性化深さを 5mm 以下に留めることができおり、中性化の影響を考慮しなくてはならない環境では、フライアッシュセメントに MKP の混合する場合その割合は 20% 以下とすることが望ましいといえる。

コンクリートの中性化速度は、一般に式 5.1 に示すような $\sqrt{t}$ 則で表すことができる。

一例として、図 5.9 には初期養生を 28 日とした、高炉スラグ系三成分系コンクリートを、中性化促進を 20 サイクル行った後の結果を基に算出した中性化速度係数の算出結果を示し、表 5.8 に全水準の結果を取りまとめて示す。

試験環境、供試体種類に拘わらず、初期養生が長期となるほど中性化速度係数は小さくなり、また、MKP の混合量が増加するほど値も大きくなっている。また、C56:F14:M30 供試体はセメントが 56%含まれているにも拘らず、高炉スラグ系三成分供試体よりも値が大きくなる状況が確認された。これは、MKP、フライアッシュいずれもポゾラン材料であるため、セメント中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を大量に消費したことが予想される。

$$y=b\sqrt{t}$$

y: 中性化深さ(mm)

t: 時間(週)

b: 中性化速度係数(mm/ $\sqrt{\text{週}}$ )

#### 式 5.1 中性化進行の予測式

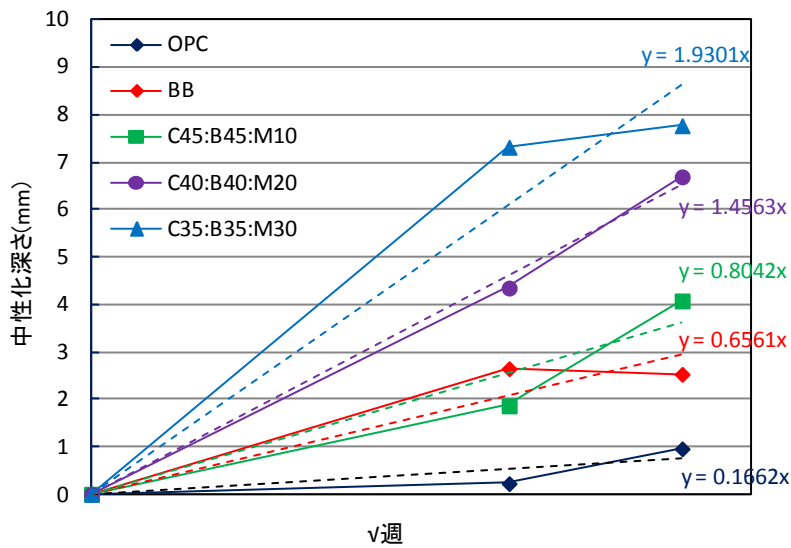


図 5.9  $\sqrt{t}$  則による中性化速度の推定  
(高炉スラグ系, 初期養生 28 日, 中性化試験)

表 5.8 推定中性化速度係数  $b$  (mm/ $\sqrt{\text{週}}$ )

試験環境	供試体種類	養生条件		
		養生7日	養生28日	養生91日
塩害	OPC	0.128	0.0117	0
	BB	0.1829	0.0197	0.0866
	C45:B45:M10	0.1682	0.0671	0.1115
	C40:B40:M20	0.2708	0.1762	0.1423
	C35:B35:M30	0.2916	0.2615	0.2339
	FB	0.0914	0.0515	0.0142
	C72:F18:M10	0.1442	0.0882	0.0443
	C64:F16:M20	0.2596	0.0832	0.0367
	C56:F14:M30	0.2142	0.2475	0.1388
複合劣化	OPC	0.0326	0.0858	0.3148
	BB	0.7457	0.5068	0.0329
	C45:B45:M10	0.9082	1.0849	0.7093
	C40:B40:M20	1.1305	1.5143	1.1892
	C35:B35:M30	1.9841	1.7886	1.5
	FB	0.3147	0.2382	0.1778
	C72:F18:M10	0.6422	1.1411	0.2652
	C64:F16:M20	1.3037	1.2034	0.5794
	C56:F14:M30	1.8653	1.5081	1.3995
中性化	OPC	0.0629	0.1662	0.1685
	BB	0.884	0.6561	0.4201
	C45:B45:M10	1.0553	0.8042	0.5446
	C40:B40:M20	1.7259	1.4563	0.9937
	C35:B35:M30	1.8644	1.9301	1.231
	FB	0.6623	0.8574	0.3393
	C72:F18:M10	1.2847	1.3105	0.6527
	C64:F16:M20	1.4281	1.542	0.7493
	C56:F14:M30	2.1623	1.9981	0.9743

5.3.2.2 塩分浸透特性

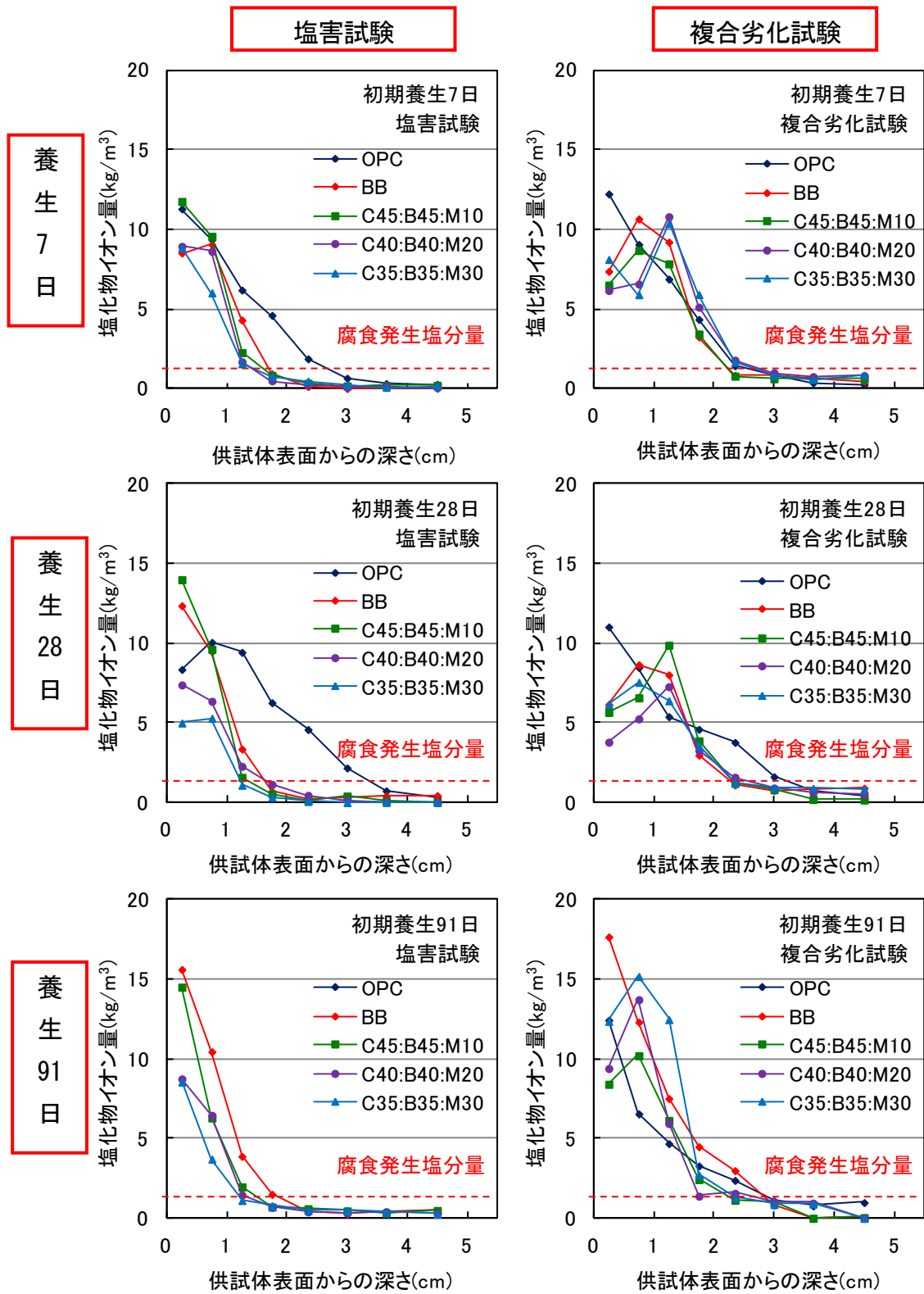


図 5.10 高炉セメント系 MKP コンクリートの塩分浸透状況(20 サイクル終了後)

図 5.10, 図 5.11 には一例として, 初期養生 7 日後 20 サイクル各促進試験

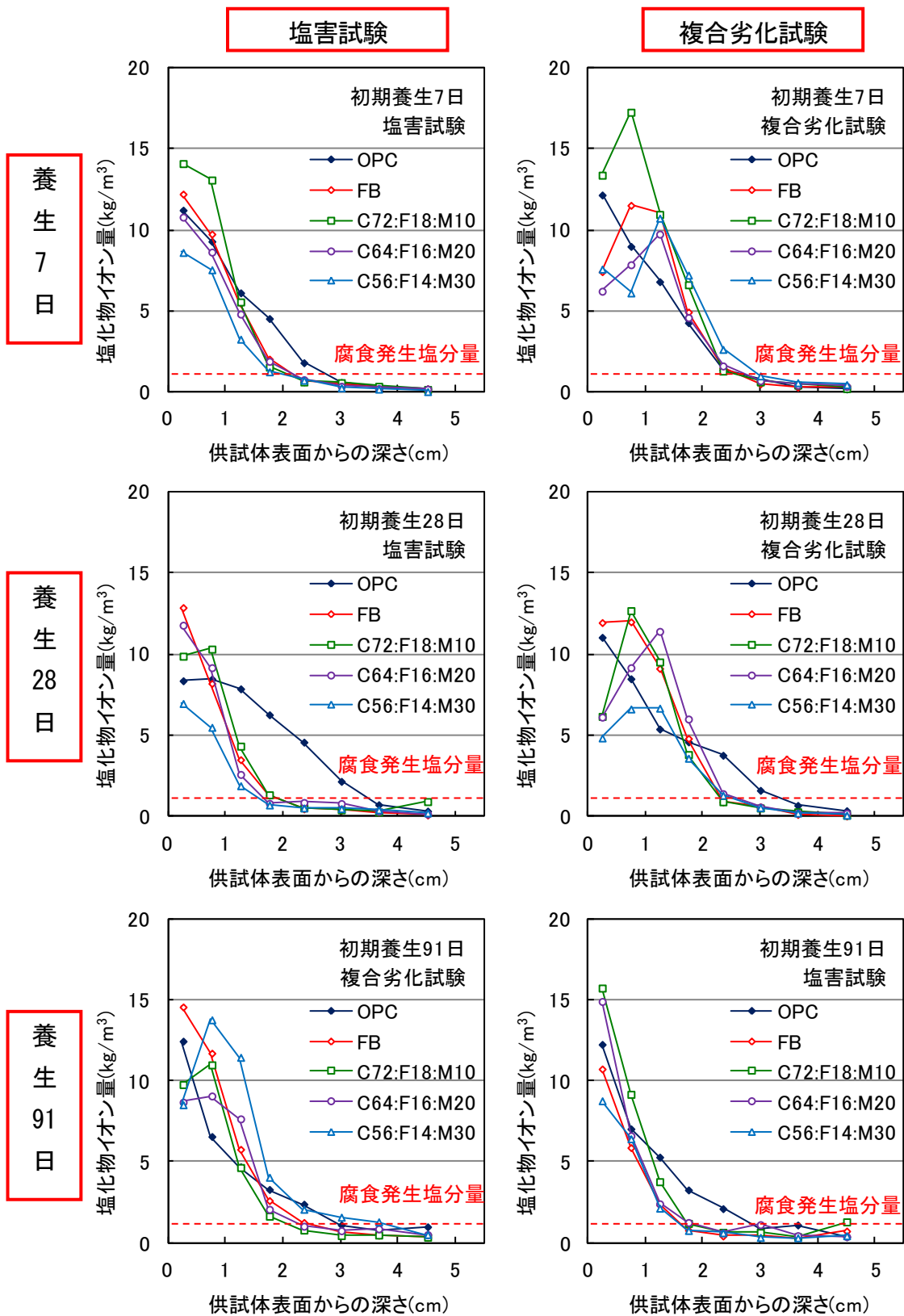


図 5.11 フライアッシュセメント系 MKP コンクリートの塩分浸透状況

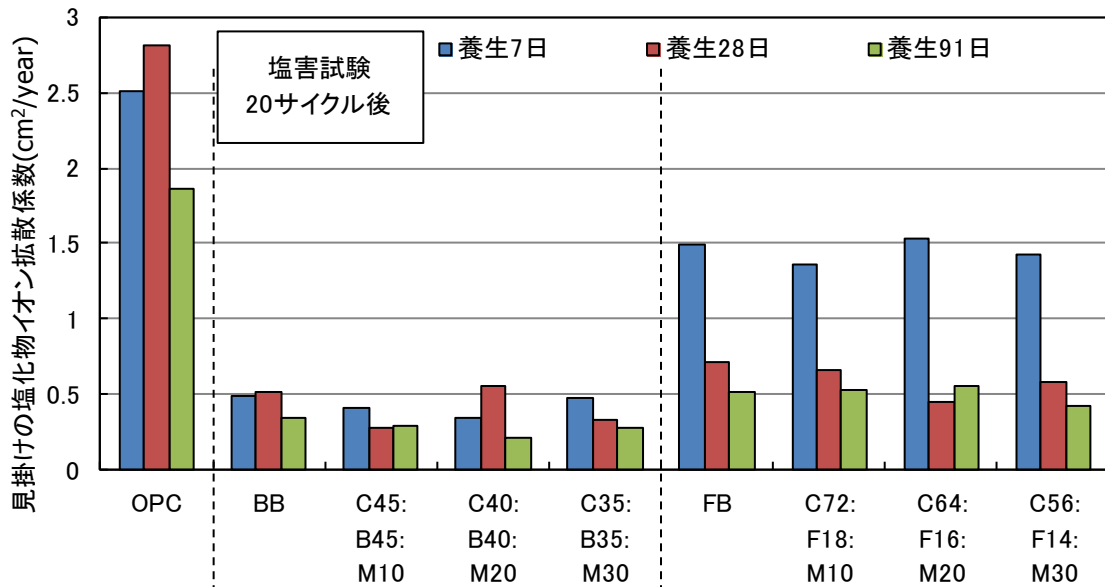


図 5.12 塩害試験 20 サイクル行った供試体の見掛けの塩化物イオン拡散係数

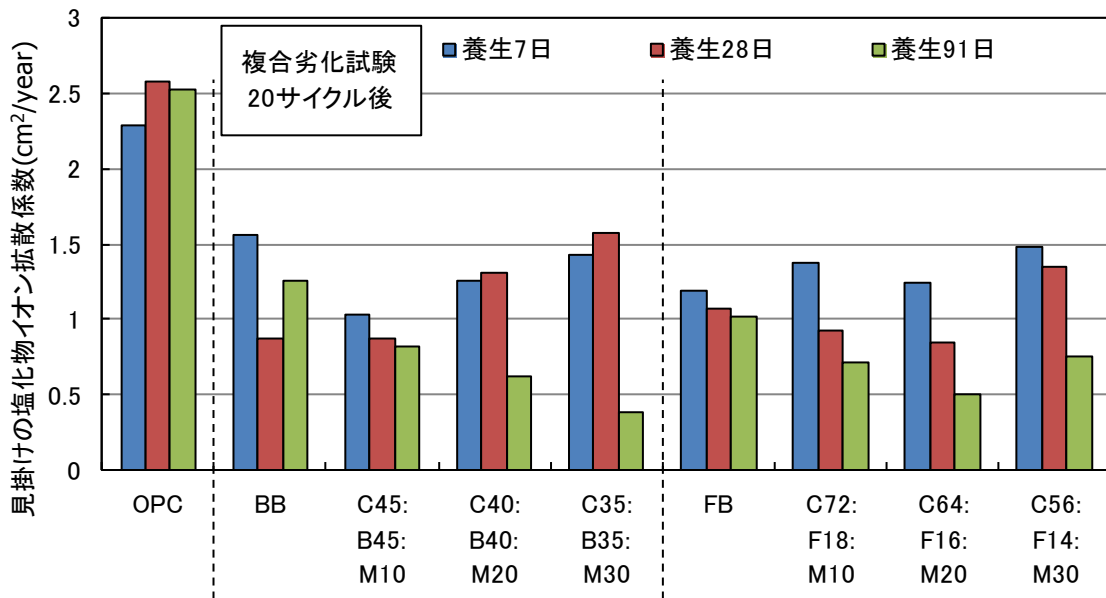


図 5.13 複合劣化試験 20 サイクル行った供試体の見掛けの塩化物イオン拡散係数  
 を実施した高炉セメント系あるいはフライアッシュセメント系 MKP コンクリートの全塩化物イオン量分布状況をそれぞれ示す。塩害単独試験を行った結果についてみると、いずれのセメント系に MKP を混合した場合も鉄筋位置である 3cm 位置での塩化物イオン量は、腐食発生限界値である  $1.2\text{kg/m}^3$  を下回っていた。次に複合劣化を行った後の分布状況を見ると、中性化によって表面の固定塩化物イオンが遊離し内部濃縮が生じている状況が確認出来る。ただし、MKP を混合した供試体は鉄筋位置での塩分量は腐食発生限界値を下回っており、この傾向は養生 28、91 日供試体においも同様であった。

図 5.12、図 5.13 には各種試験における見掛けの塩化物イオン拡散係数をそれぞれ示す。まず、塩害単独試験を行った場合についてみると、殆どの供試体で養生期間が増加するに従って拡散係数は低下していた。また、MKP を混合した供試体は混合量が増加するに従って拡



散係数も小さくなっていた。

次に複合劣化試験を行った後の拡散係数をみると、まず、BBにMKPを混合した場合、養生28日以下だとMKPが多くなるほど拡散係数も大きくなっていた。ただし、養生91日供試体においてはMKPを混合量が増加するに従って拡散係数は小さくなっていた。次にフライアッシュ系についてみると、塩害試験を行った場合、いずれの配合でもFB供試体より拡散係数は低くなっていたが、複合劣化試験を行った場合について着目するとMKPを30%混合するよりも20%程度とした供試体の方が拡散係数は小さくなっていた。これはC56:F14:M30供試体は中性化の影響を強く受けていたためであり、遮塩性の面から見てもフライアッシュセメントB種相当としたものにMKPを混合する場合、その混合量は20%以下とすることが適切であるといえる。

### 5.3.2.3 鉄筋防食効果

図5.14には一例として、初期養生28日行った後、各促進試験を20サイクル行った供試体の鉄筋腐食面積率を示したものである。まず、塩害単独試験の腐食状況をみると、OPC供試体において3%程度の腐食が確認されたほか、高炉セメントにMKPを30%混合した供試体において1%未満の腐食が確認された。この配合については中性化試験、複合劣化試験いずれの環境においても腐食が生じており、BB供試体よりも防食性が低下しているといえる。また中性化試験においてはフライアッシュ系にMKPを30%混合した供試体においても腐食が生じていた。次に複合劣化試験を行った後の腐食状況をみると、OPC、BB供試体で明らかな腐食が確認された。MKPを混合した供試体は塩分の浸透が確認されなかったC35:B35:M30、C64:F14:M20、C56:F14:M30供試体で腐食が生じていた。これについて、MKPを混合した供試体はセメント量が少なくなることから、供試体内部のpHが低下し、僅かな塩化物イオン量の侵入で不働態被膜が破壊され、腐食が生じたことが予想されたため、供試体内部の $[Cl^-]/[OH^-]$ を算出し、鉄筋腐食面積率との関係について検討を行い、次節にその検討結果を示す。

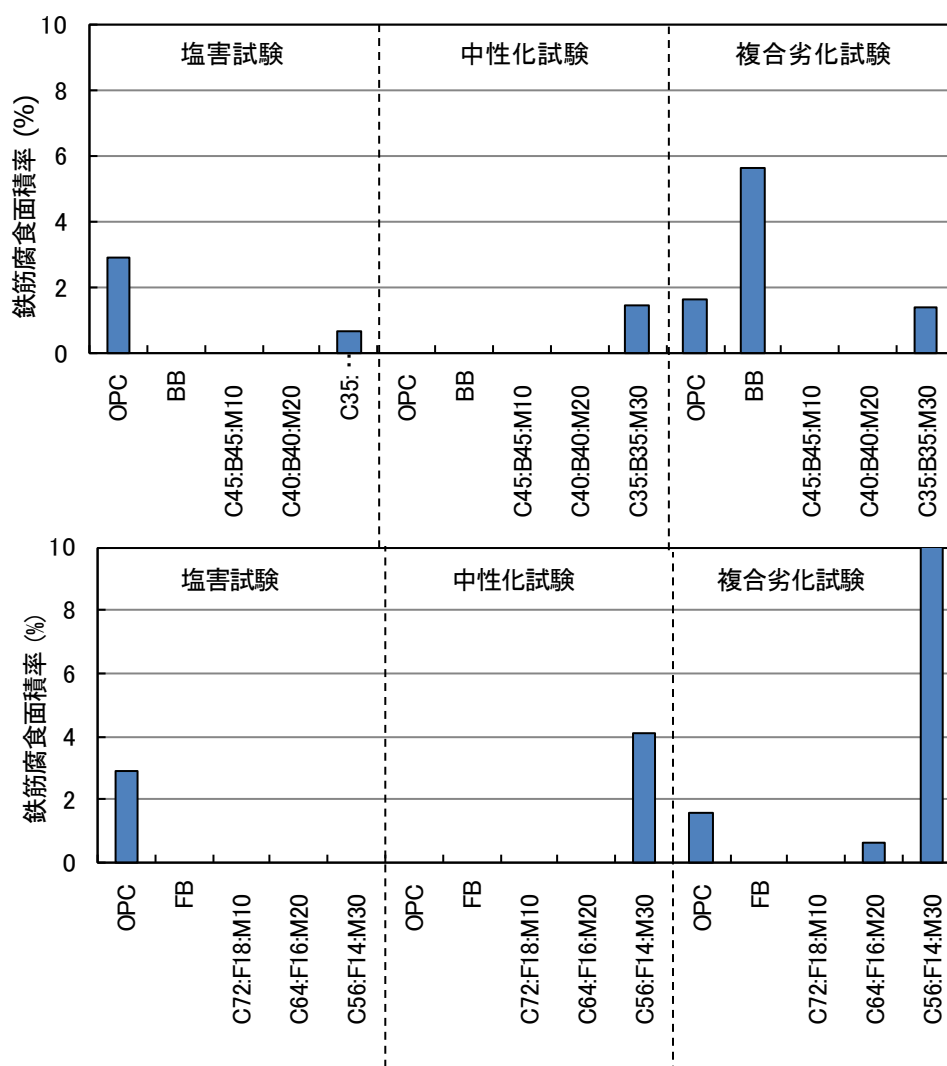


図 5.14 鉄筋腐食面積率

(上：高炉スラグ系 下：フライアッシュセメント系)

MKP を混合したコンクリートは、鉄筋位置における塩化物物イオン量は腐食発生限界量を下回っていたのにも拘らず、腐食が生じている供試体があった。この原因としては、MKP を混合した供試体は内部の pH が低いことから少量の塩分で腐食が生じたと考えられる。また、鉄筋の腐食には鉄筋位置での  $[Cl^-]/[OH^-]$  が重要なパラメーターと言われており、その値が 0.3 ないし 0.6 を上回ると不働態が破壊され、腐食が発生するといわれている<sup>2)</sup>。そのため、本研究においてもこの  $[Cl^-]/[OH^-]$  を算出し、MKP の腐食発生原因を精査した。検討方法としては、既往の検討に基づいて<sup>2),3)</sup>、可溶性塩化物量の測定し、細孔構造の調査により得られた細孔率から細孔溶液中の自由塩化物量  $Cl^-$  を推定した。また、図 5.6 に示した pH 分布から水酸基イオン量  $OH^-$  を算出し、鉄筋近傍での  $[Cl^-]/[OH^-]$  を算出した。表 5.7 に、鉄筋位置での各試験結果に基づいて算出した  $[Cl^-]/[OH^-]$  の結果を示す。結果を見ると、まず、塩害試験を 20 サイク

ル行った場合、OPC 供試体における養生 28, 91 日供試体で 0.6 を大きく上回る値となっており、養生 7 日供試体も 0.58 基準値に近いものとなっていた。次に、複合劣化試験を行った場合の $[Cl^-]/[OH^-]$ を見ると、MKP を混合した殆どの供試体で $[Cl^-]/[OH^-]$ の値が腐食判定基準とされる 0.6 を上回る値となっていた。これは、MKP を混合した供試体は前述するようにセメント量が少ないことや、ポズラン反応によってコンクリート内部の  $OH^-$ が減少することで中性化の影響を強く受け、結果的に僅かな塩化物イオンの浸透が $[Cl^-]/[OH^-]$ の値で表す際に非常に大きくなっていることが考えられる。

図 5.15 は、ここで算出した $[Cl^-]/[OH^-]$ と実際の鉄筋に生じていた鉄筋腐食面積率との関係を表したものである。 $[Cl^-]/[OH^-]$ の比が 0.6 以下の供試体では概ね腐食は生じておらず、0.6 を超えたものは腐食が生じていることを確認した。また、三角で示す MKP を 30%混合した

表 5.7 鉄筋近傍位置における $[Cl^-]/[OH^-]$

	塩害試験			複合劣化試験		
	養生7日	養生28日	養生91日	養生7日	養生28日	養生91日
OPC	0.58	2.06	1.08	0.38	1.65	0.17
BB	0.21	0.43	0.31	1.79	0.56	0.21
C45:B45:M10	0.06	0.59	0.59	0.87	0.75	0.83
C40:B40:M20	0.31	0.13	0.21	3.22	1.04	1.33
C35:B35:M30	0.49	0.00	0.53	2.23	0.67	0.78
FB	0.24	0.04	0.20	0.38	0.24	0.60
C72:F18:M10	0.04	0.11	0.54	0.89	0.47	0.30
C64:F16:M20	0.01	0.28	0.54	0.79	0.33	0.80
C56:F14:M30	0.12	0.15	0.29	1.58	0.51	1.84

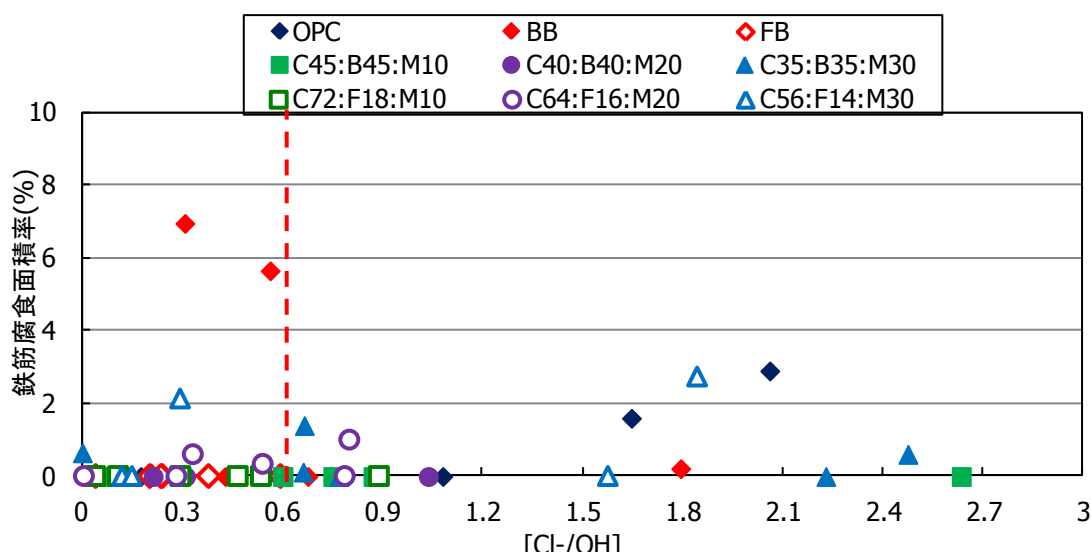


図 5.15 鉄筋腐食面積率と $[Cl^-]/[OH^-]$ の関係

供試体はセメント量の低下から、供試体内部の pH が低くなり $[Cl^-]/[OH^-]$ が 1.5 を超えるようなものがほかの供試体よりも多く見られた。一方で、MKP を混合したコンクリートに多くみ

られる $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の値が 1.0 を超えても腐食が生じていない供試体があるが、これは、MKP を混合することで、鉄筋位置における水や酸素が不足し、腐食が生じなかったことが考えられる。逆に BB 供試体においては $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が 0.6 以下でも大きな腐食が生じている場合もあった。これについては現在検討中であるが、高炉セメントを使用した場合、まだ十分に水和反応が起きていない時期に塩分が浸透し、腐食が生じた後に $[\text{OH}^-]$ が生成され、20 サイクル終了時点での $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の値が高くなっていた事が考えられる。

## 5.4 本章のまとめ

本章では、結合材中の混合割合および初期養生期間を変化させたコンクリートを用いて、塩害環境、中性化環境およびそれらが複合作用する環境下でのコンクリートの耐久性について検討を行い、以下の結論が得られた。

- 中性化の影響のない場合、メタカオリン含有人工ポズランを混合することで置換率に拘わらずコンクリートの遮塩性を向上出来る。
- **MKP** を混合する場合、相対的にセメント量が低下することや、ポズラン反応によりセメント中の水酸化カルシウムが消費されるため、中性化に対する抵抗性は低下する。
- 十分に養生を行い、コンクリート内部を緻密化させることで中性化抵抗性をある程度回復できる。
- 塩害と中性化が複合作用した場合、中性化によって表層部に濃縮していた塩分が内部へ移動し、コンクリートの防食効果が低下する可能性がある。特に、高炉セメントあるいはフライアッシュセメントいずれの場合でも、**MKP** 置換率を 30% とすると中性化の影響を大きく受けるため、塩害と中性化が複合作用するような海洋構造物(護岸・堤防や橋梁等)では、**MKP** 置換率を 20% 以下とすることが望ましい。

<第5章の参考文献>

- 1) 土木学会論文集：「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)(JSCE-G572-2003)」の制定, vol.767, No.5-64, pp.11-16. 2003.
- 2) 石田哲也ほか：異なる鉱物組成ならびにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性, コンクリート工学年次論文集, vol26, No.1, pp.849-854. 2004.
- 3) 石田健太ほか：鉄筋腐食発生限界塩化物イオン量の定量評価に関する実験的検討, コンクリート工学年次論文集, vol29, No.1, pp.1065-1070. 2007.

## 第 6 章

### 実海洋環境下での防食効果

#### 6.1 概説

第 5 章で行った検討により、メタカオリン含有人工ポズランを使用したコンクリートは、中性化に対する抵抗性が低下するが、塩分浸透に対し高い浸透抵抗性を有していることが判明している。ただし、促進試験で得られた結果と実環境下での性能は異なる場合があるため、MKP コンクリートの実用化を実現するためには実環境下での性能評価が必要と考えられる。そこで、本章では第 5 章で行った塩害と中性化の促進試験の結果を踏まえ、MKP を高炉セメントあるいはフライアッシュセメントに混合したコンクリートを実海洋環境に暴露し、中性化特性、塩分浸透特性および鋼材の防食効果に関して検討を行った。

#### 6.2 実験概要

##### 6.2.1 実験供試体

実験に用いた供試体は表 6.1 に示すように、W/B を 50% として、表に示す種類の供試体を作製した。配合に関しては表 3.2 に示したものと同様なものである。供試体形状は図 6.1 に示すような 10×10×40 cm の角柱コンクリートに、かぶり 2cm および 3cm 位置に鉄筋を 2 本ずつ埋設したものである。なお、圧縮強度試験用供試体 (φ10×20 cm) についても同時に作製した。

作製した供試体は、打設 2 日後に脱型し、20℃ の水中で 28 日間養生後、供試体の両端から 5cm 区間、および鉄筋の露出部分をエポキシ樹脂にて被覆を行い、1 年間の暴露試験を実施した。

表 6.1 実験供試体

要因	W/B	供試体種類		初期養生期間
水準	50%	・BB ・C45:B45:M10 ・C40:B40:M20 ・C35:B35:M30	・FB ・C72:F18:M10 ・C64:F16:M20 ・C56:F14:M30	28日

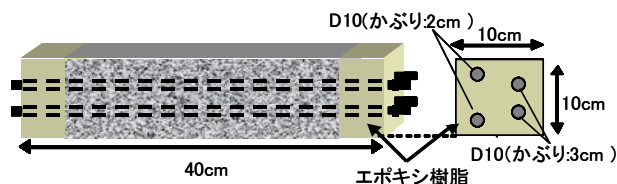


図 6.1 海洋暴露用供試体形状

## 6.2.2 暴露環境

暴露場所は鹿児島県鹿児島市谷山港南に設けた暴露場であり、干満帯環境で試験を行った。暴露場の試験場位置を図 6.2、試験場状況を写真 6.1 に示す。干満帯は L.W.L から 1.5m の位置にあり、干潮と満潮による乾湿繰り返しを受ける環境となっている。本論文は、干満帯暴露 1 年までの調査結果に基づいたものである。

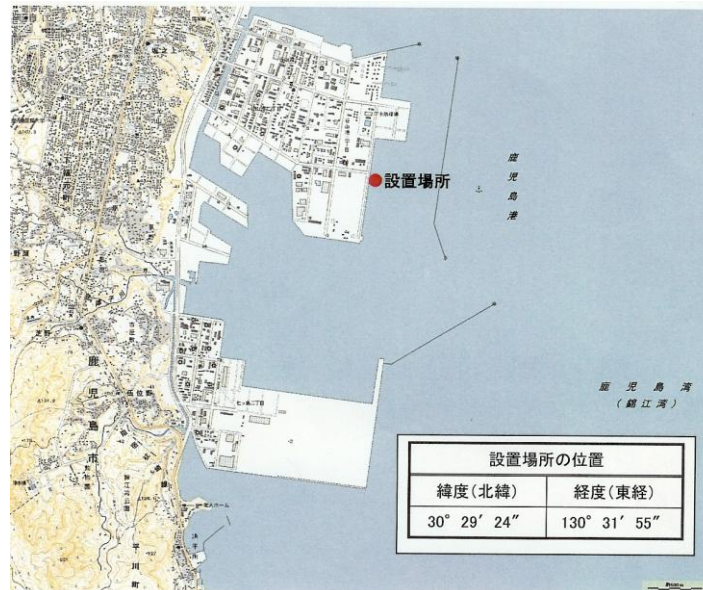


図 6.2 海洋曝露試験場位置



写真 6.1 海洋曝露試験場



今回の曝露試験では潮汐による影響を検討するため、供試体が常に海水中にある海中部および潮の満ち引きの影響を繰り返し受ける干満帯にて試験を実施した。

各曝露環境の高さ位置を以下に示す。

- ・飛沫滞ステージは、工事基準面の最低深さである L.W.L の上 3.1m に設定する。
- ・干満帯ステージは、ほぼ平均水面（M.S.L）にあたる L.W.L 上 1.5m に設定する。
- ・海中ステージは、冬季の最低低潮面より下の L.W.L 下 0.8m に設定する。

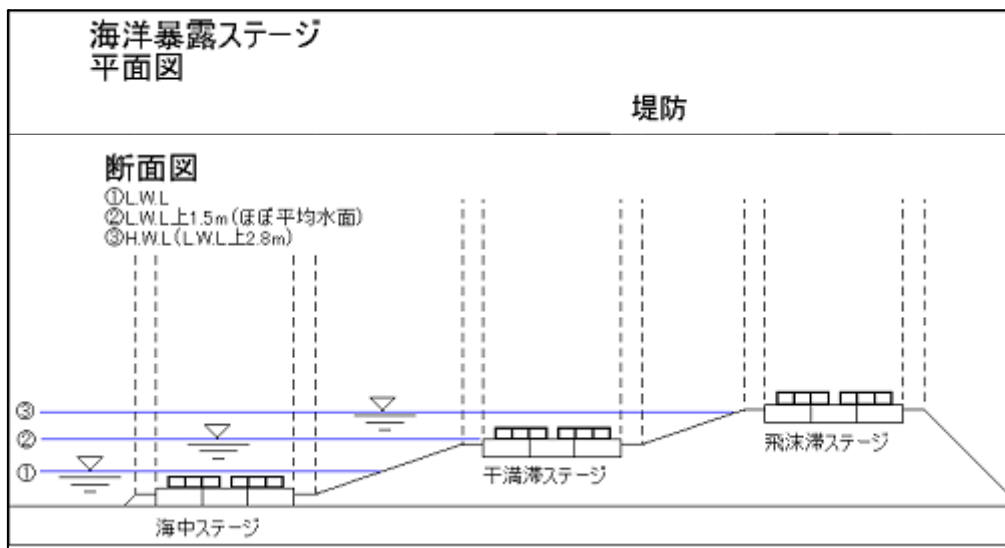


図 6.3 海洋曝露環境条件



写真 6.2 実際の干満帯の状況



写真 6.3 鉄筋入り角柱供試体

### 6.2.3 測定項目および測定方法

**圧縮強度試験および静弾性係数試験:** 圧縮強度ならびに静弾性係数の試験方法については、「コンクリートの圧縮強度試験方法 (JIS A 1108-2006)」および「コンクリートの静弾性係数試験方法 (JIS A 1149-2001)」に準拠し試験を実施した。

**自然電位測定:** 自然電位の測定は、曝露期間中に3ヶ月毎に干満帯環境下においては測定を行った。なお、解体直前にも自然電位の測定を干満帯および海中中部供試体において自然電位の測定を行った。測定場所としては、図6.4に示すように、5点で自然電位を鉄筋ごとに測定し供試体計20点測定を行った。なお、自然電位の測定は、JSCE-E-601-2000「コンクリート構造物における自然電位測定方法」に準拠し測定を行った。測定器具は写真6.4に示すマルチメータを使用した。

**鉄筋腐食面積率の測定:** 図6.5のように10×10×40cm 供試体の打設面と打設裏面においてコン

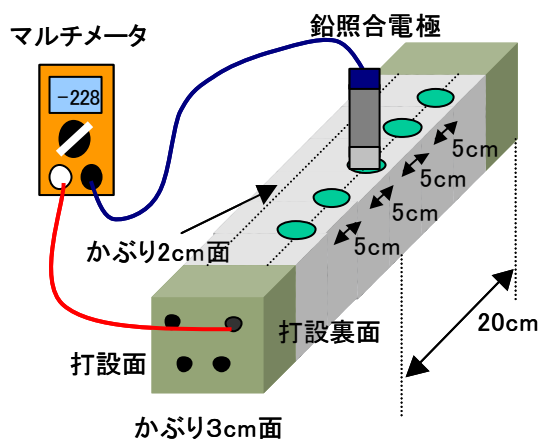


図 6.4 解体前自然電位測定



写真 6.4 自然電位測定機器

クリートカッターでかぶり3cmの鉄筋近くまで切れ込みを入れ、ノミとハンマー等を使用して、切れ込みからコンクリートを割裂し、鉄筋を傷つけないように鉄筋を取り出す。取り出した鉄筋は付着しているコンクリート片を除去して、透明テープを巻き、腐食部を写し取って画像処理により腐食面積率を測定する。

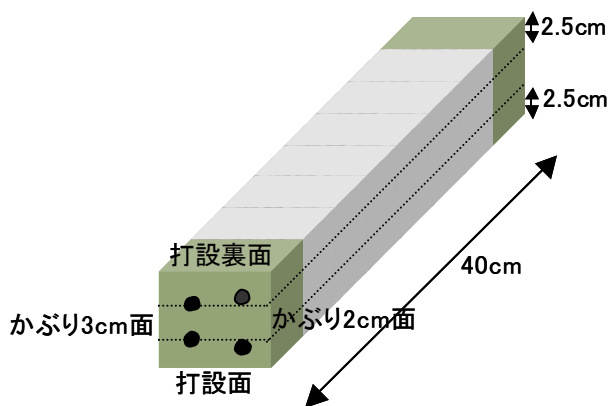


図 6.5 供試体解体

**全塩化物イオン量の測定:** 供試体は鉄筋を取り出した後、**図 6.6** に示すようにかぶり 2cm 面の表面から**①**0.5cm、**②**0.5cm～1.5cm、**③**1.5cm～2.5cm、**④**2.5～3.5cm、**⑤**3.5～4.5cm、**⑥**4.5～5.5cm にスライスし、150 $\mu$ mふるいを全通するまで粉砕し、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる全塩分の分析方法」に準拠して**写真 6.5** の滴定装置により塩化物イオン量を測定した。

**可溶性塩化物イオン量:** 可溶性塩化物イオンの測定に関しては、全塩化物イオン測定で使用したものと同様の粉末試料を用い、JCI-SC-4 法に準拠して測定を行った。測定の手順としては、粉末試料をポリプロピレン容器に投入し、それに蒸留水 200g を加えた後、50 $^{\circ}$ Cの温水で 30 分間攪

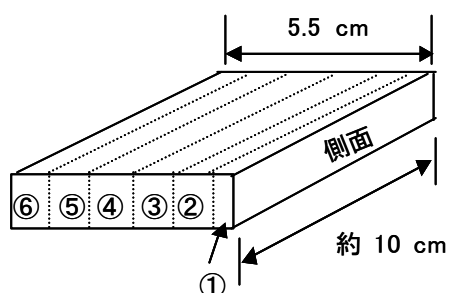


図 6.6 全塩化物イオン量測定用試料 (10 × 10 × 40cm 供試体)



写真 6.5 全塩化物イオン滴定装置

拌させることで、可溶性の塩化物イオンを溶出させる。その後、溶液を濾過し、透過した溶液を分取し、硝酸銀滴定試験によりコンクリート内部の可溶性塩化物イオンを測定した。

**中性化深さ:** 中性化の測定にあたり供試体の切断面に 1%フェノールフタレイン溶液を噴霧した後、赤色に呈色しなかった部分を中性化部分と判断し、中性化深さを測定した。

**pH:** 蒸留水 30g に粉末試料重量 0.35g を混合して、スターラーで 24 時間攪拌することで可溶性イオンを溶出させ、**写真 6.6** に示す機械において pH の測定を行った。

**細孔構造の調査:** 細孔構造の調査には水銀圧入式ポロシメータを使用した。試験に用いるサンプルは、10×10×40cm



写真 6.6 pH 測定装置

角柱供試体の表面からの深さ2~3cm位置から採取し、アセトンに24時間以上浸せきさせた後、105°Cの電気炉で2時間以上乾燥させた後、測定を行った。

### 6.3 実験結果および考察

#### 6.3.1 圧縮強度

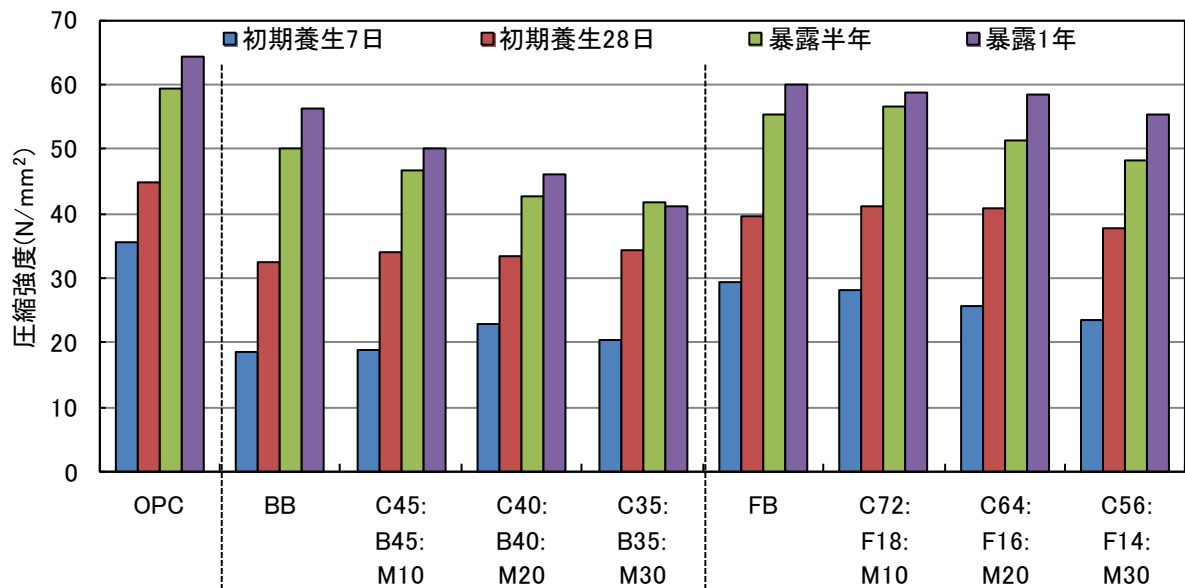


図 6.7 暴露供試体の圧縮強度

図 6.7 には実際の海洋環境(干満帯)に1年間暴露を行った後の圧縮強度の経時変化を示す。まず、MKPを高炉スラグと併用した場合の強度特性についてみると、暴露半年経過した時点でOPC、BB供試体よりも若干強度が低く、その後、暴露1年経過した時点では殆ど強度の増進が止まり、最も強度が高かったものでも50N/mm<sup>2</sup>に達しなかった。次に、フライアッシュセメントに混合した場合、高炉セメントの時とは異なり、暴露期間と共に強度が増加し、暴露開始から1年経過時点ではOPC程ではないが、FBと同程度までの強度が得られている。

### 6.3.2 細孔構造

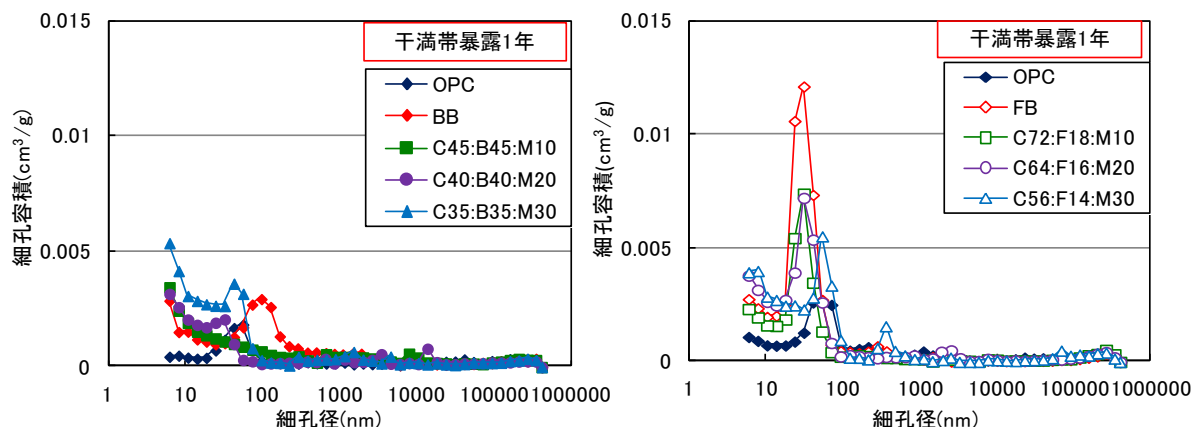


図 6.8 干満帯暴露 1 年終了時の細孔構造

図 6.8 には干満帯に暴露を 1 年間下の後の供試体内部における細孔径分布を示したものである(左:高炉セメント系 MKP コンクリート, 右:フライアッシュセメント系 MKP コンクリート). まず, 高炉セメント系の結果を見ると, BB コンクリートの細孔のピークは 100nm 程度だったものが, MKP を混合することで毛細管空隙に相当する 100nm 程度の空隙を減少させ, より細かな方へとピークが推移しており, 10nm 以下の非常に細かな細孔径でピークが見られた. 次に, フライアッシュセメント系に MKP を混合した場合も同様に, MKP を混合することで FB 供試体のピーク径の細孔量を減少させている. 以上のことから, 海洋環境における干満帯に暴露した場合でも, 混合セメントに MKP 混合することで, 基となるコンクリートよりも細孔構造を緻密にすることが可能であるといえ, それによる塩分浸透等に対する抵抗性向上効果が期待できる.

### 6.3.3 中性化進行状況

図 6.9 には暴露後の中性化深さを示す. 中性化深さの確認されたいずれの供試体においても, 1mm 以下とごくわずかなものであったが, MKP を混合した供試体は OPC, BB および FB 供試体に比べ若干ではあるが中性化し易い傾向があった.

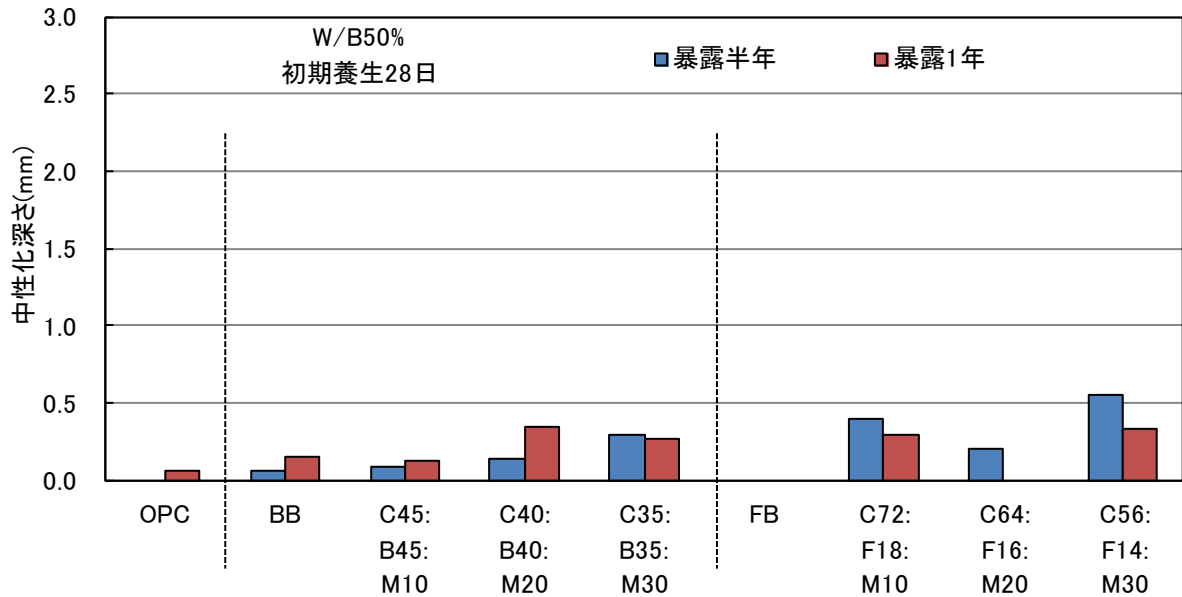


図 6.9 暴露後の中性化深さ

### 6.3.4 塩分浸透状況

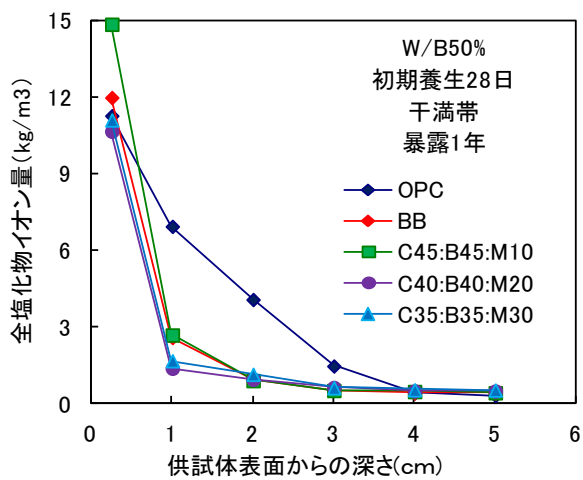


図 6.10 高炉スラグ系三成分コンクリートの塩分浸透状況

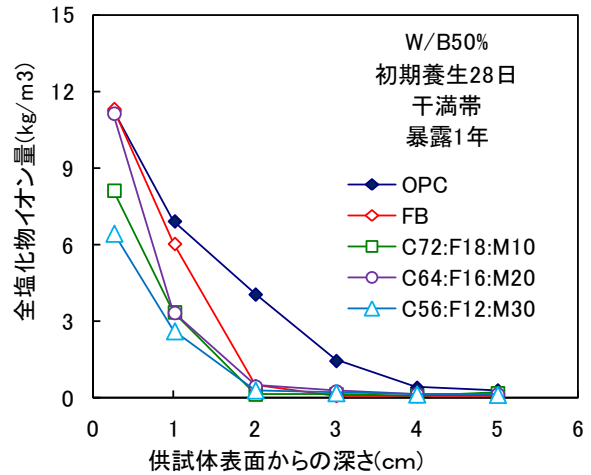


図 6.11 フライアッシュ系三成分コンクリートの塩分浸透状況

図 6.10 および図 6.11 には暴露 1 年経過後の全塩化物イオン量分布を示す。いずれの混合セメントに MKP を混合した場合でも基となるセメントよりも塩分の浸透を抑制しており、鉄筋位置である 2, 3cm 位置では殆ど塩分の浸透は確認されなかった。

また、供試体表面から鉄筋位置までの各測定点での、全塩化物イオン中における固定塩化物と可溶性塩化物の内訳について図 6.12 に取りまとめて示す。まず、塩分が最も深くまで浸透していた OPC 供試体についてみると、全塩化物イオン量の約 4 割程度を固定化しているが、かぶり 2cm 鉄筋の存在する 15~25mm の位置においても可溶性塩化物が  $1.2\text{kg/m}^3$  以上存在しており、



腐食の発生が予想される。次に高炉セメント系の供試体を見ると、BB 供試体は全ての測定点で全塩化物の約 5 割の塩化物イオンを固定化しており、緻密であることに加え、固定化能力が優れていることで塩害に対して高い抵抗性が得られているといえる。

一方、MKP を混合した場合、いずれの配合においても BB 供試体に比べ、固定塩の割合は低下していた。また、浸透している塩分量の高い表層部で見ると、MKP の混合割合が増加するほど固定化量は低下している。また、フライアッシュに MKP を混合した場合も同様に、MKP を混合した供試体は基となるセメントよりも固定化割合は低くなるような傾向が見られた。ただし、いずれの供試体においても MKP を混合した供試体は表層部以降の測定位置で、基となるセメントよりも浸透している全塩化物イオン量が低くなっていた。これは、図 6.8 に示したように、MKP を混合したコンクリートマイクロファイラー効果やポズラン反応によってコンクリート内部を極めて密な状態へとするため、緻密化のみで塩化物イオンの浸透を抑制したと考えられる。

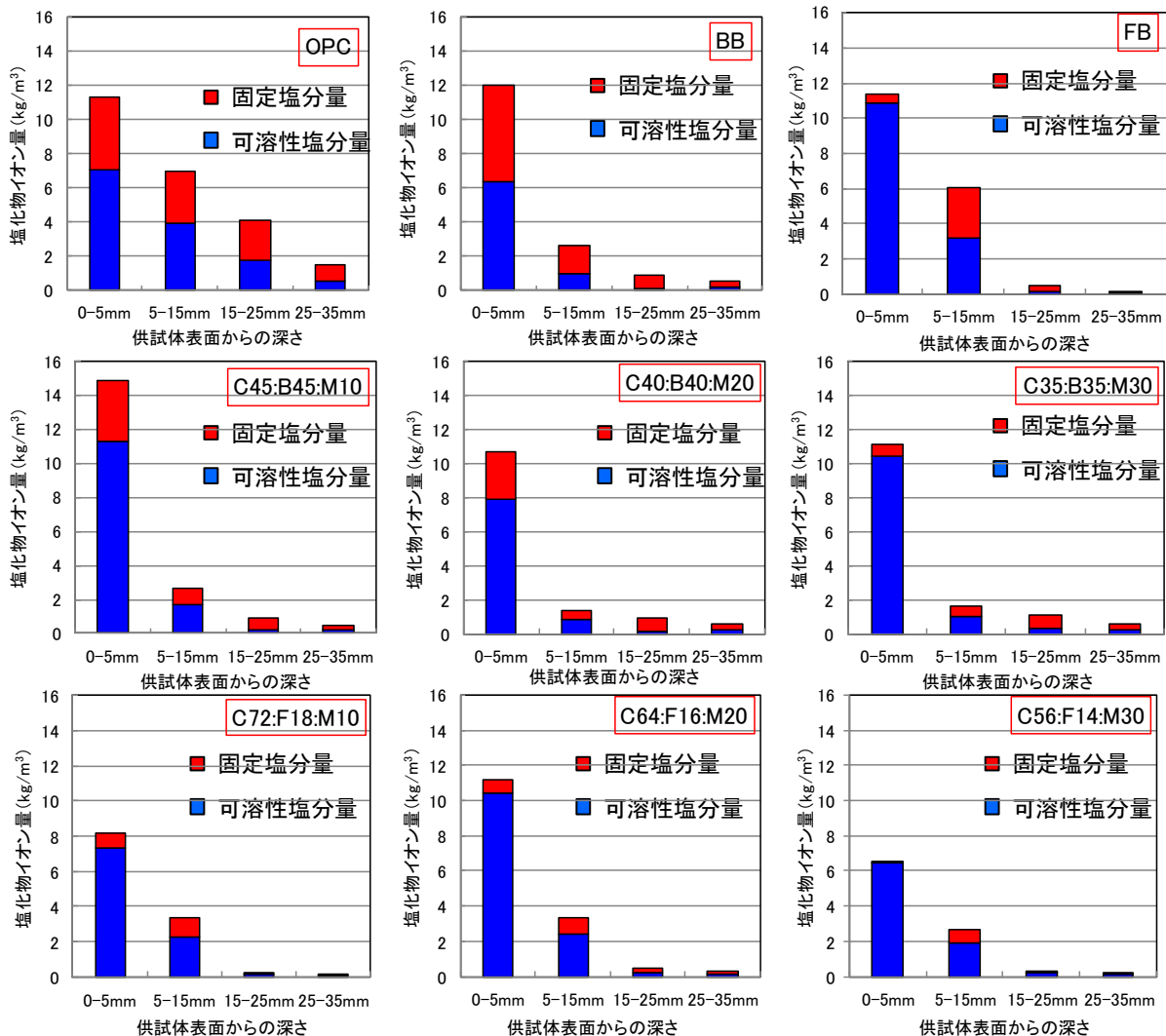


図 6.12 表面から鉄筋位置までの全塩化物イオンに対する固定塩分と可溶性塩分の内訳

図 6.13 には、全塩化物イオン量分布状況を基に算出した見掛けの塩化物イオン拡散係数を示す。なお、算出に際しては、土木学会規準の JSCE - G572 - 2003 で示されている方法に準拠し、全塩化物イオン量のデータを Fick の拡散方程式の解にフィッティングさせて求めた。結果をみると、MKP を混合した供試体はいずれも OPC の 1/3 以下となっており、ベースとなったセメントと比べても拡散係数は小さい。このことから、実環境では、促進試験の時のような中性化による著しい表面塩分の濃縮現象は生じにくく、塩害と中性化の複合劣化に対しても抵抗性を有していると考えられる。

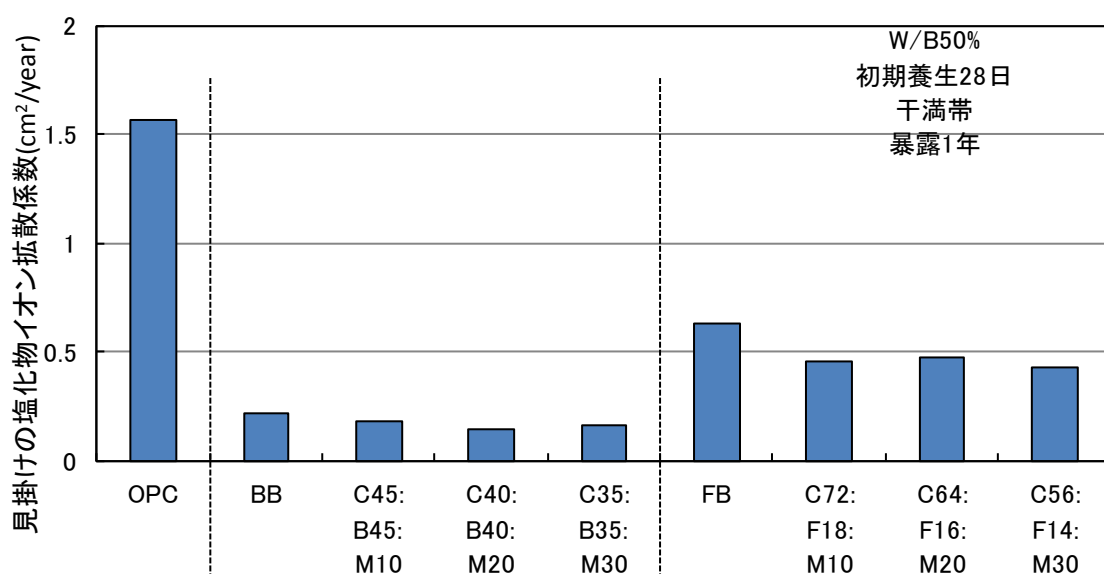


図 6.13 暴露1年経過後の見掛けの塩化物イオン拡散係数

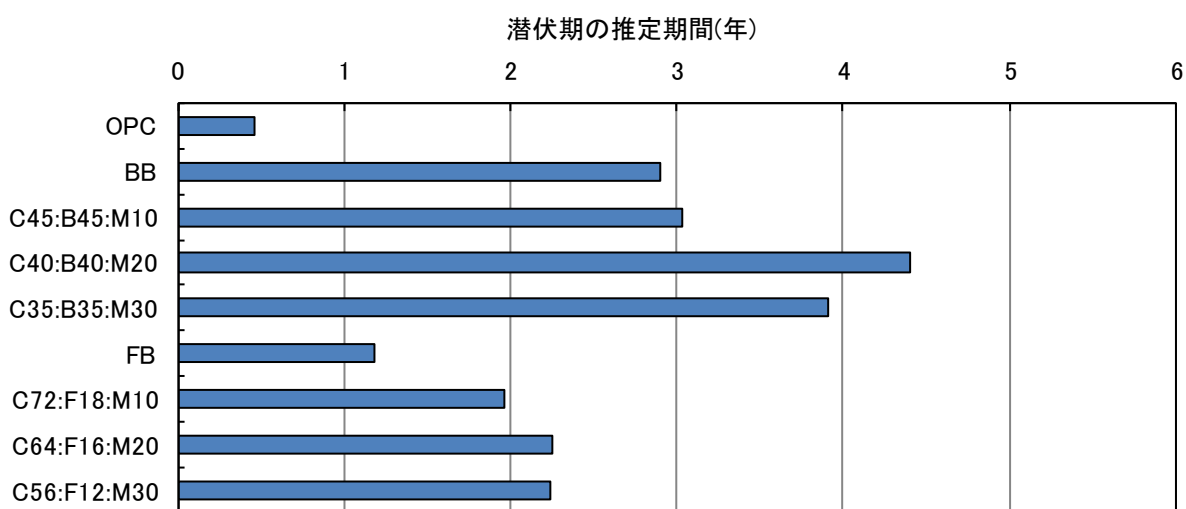


図 6.14 潜伏期の推定期間

図 6.14 には、暴露 1 年時の拡散係数から算出した、かぶり 2cm 位置での塩分量が、腐食発生



塩分量である  $1.2\text{kg/m}^3$  を超える年数を示したものである。この結果から見ても、MKP を混合した供試体は BB や FB 供試体よりも潜伏期を延長しており、BB や FB 供試体よりも塩分の浸透を抑えることが出来る結果となった。

### 6.3.5 鉄筋腐食状況

図 6.15 は、コンクリートに埋設していた鉄筋の実際の腐食状況を面積率で示したものである。フライアッシュに MKP を混合した供試体では殆ど腐食が確認されなかったが、高炉セメントに MKP を混合した場合の腐食状況をみると、BB 供試体はいずれのかぶり位置でも腐食がなかったのに対し、MKP を混合した供試体では 1%未満と僅かではあるが腐食が確認された。これらの供試体は塩分の浸透がなかったにも拘らず腐食が生じており、相対的にセメント量が低いことから供試体内部の pH が低下し、僅かな塩分の浸透で腐食が生じてしまった可能性があった。ただし、メタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートは塩分の浸透に対し極めて高い抵抗性を有していることから、これ以上の腐食の進展を抑制できると予想される。

図 6.16 には、干満帯暴露 1 年後の各供試体における鉄筋位置の  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  の算出結果を示す。結果を見ると、かぶり 2cm, 3cm いずれの鉄筋も明らかな腐食が生じていた OPC 供試体は、腐食発生の目安とされる 0.6 を上回る値となっていた。MKP を混合した供試体においても腐食が生じていた供試体は鉄筋位置の  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  が 0.6 程度となっていた。

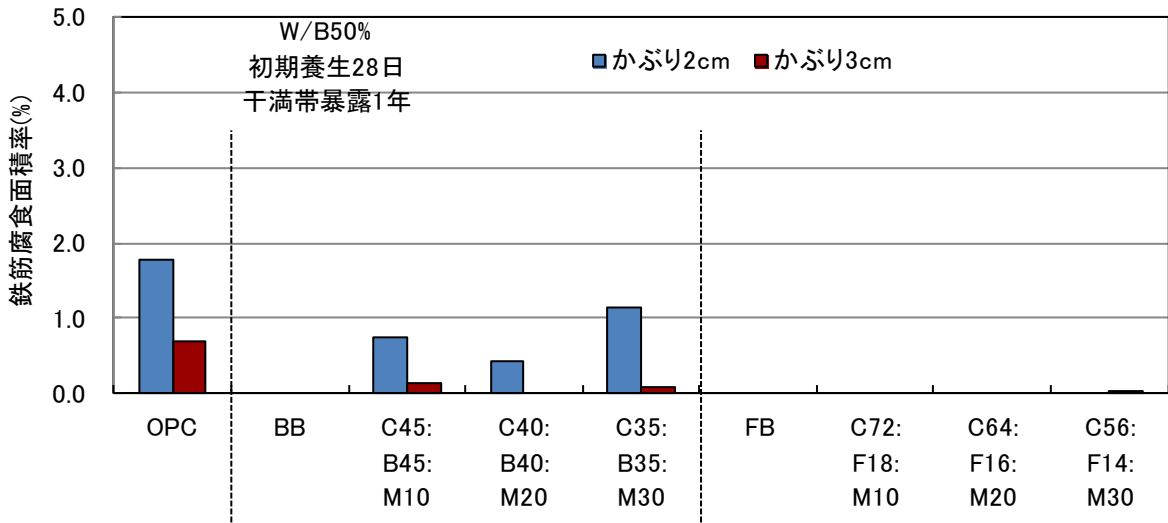


図 6.15 暴露終了後の鉄筋腐食状況

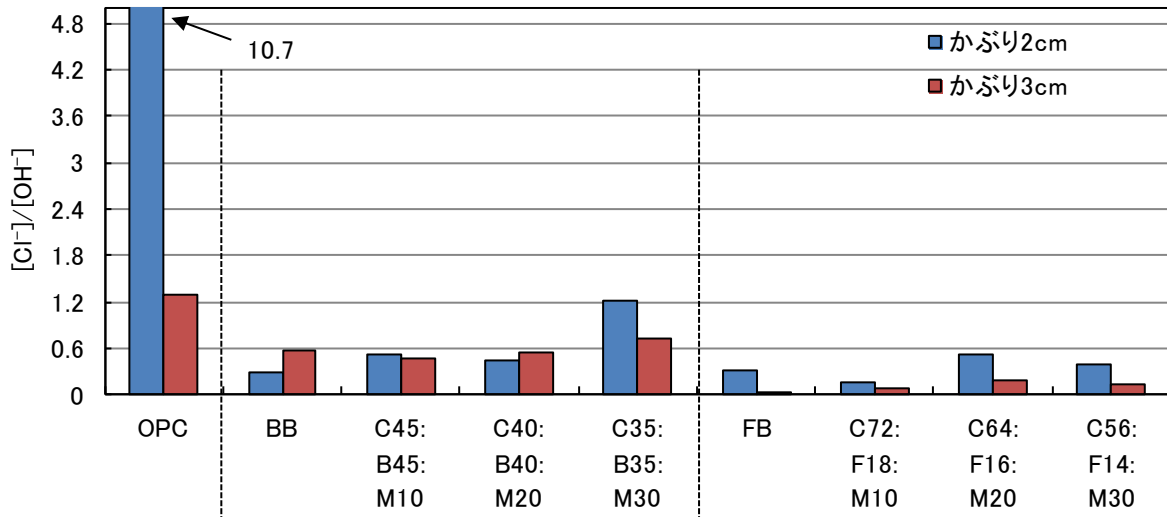


図 6.16 鉄筋位置における[Cl⁻]/[OH⁻]

## 6.4 本章のまとめ

本章では、高炉セメント B 種あるいはフライアッシュセメント B 種相当とした混合セメントにメタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートを作製し、実海洋環境下での、塩分浸透抵抗性、中性化抵抗性および鋼材防食効果に関する品質改善効果について検討した。以下にその結果を示す。

- MKP を混合した場合、実海洋環境下においても中性化抵抗性は幾分低下するが、1 年間暴露を行った場合でも中性化深さは 0.5mm 程度と非常に小さく、中性化は鉄筋腐食に寄与しないと考えられる。
- メタカオリン含有人工ポゾランを混合することで、塩分浸透抵抗性は大きく向上し、高炉セメントあるいはフライアッシュセメントいずれの場合でも、MKP 置換率 20%程度で、高い遮塩性が得られる。
- 防食効果を期待して混合セメントに MKP を混合する場合、MKP 置換率が増加すると、相対的にセメント量が減少し、供試体内部のアルカリ量が低下する。そのため、僅かな塩分の浸透でも腐食が生じてしまう危険性があるため、MKP 置換率は混合セメントの 20%以下にすることが推奨される。
- 以上のことから、防食効果を期待してメタカオリン含有人工ポゾランを使用する場合、混合セメントに対して 20%程度の置換とすること高い高い効果が得られる。そうすることで、初期強度や収縮抵抗性を向上させつつ、耐久性も得られるため、第 5 章でも述べたように、塩害環境に曝される護岸・堤防や橋梁等の構造物で使用が期待できる。

<第6章の参考文献>

- 1) 土木学会論文集:「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)(JSCE-G572-2003)」の制定, vol.767, No.5-64, pp.11-16. 2003.
- 2) 石田哲也ほか:異なる鉱物組成ならびにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性, コンクリート工学年次論文集, vol26, No.1, pp.849-854. 2004.
- 3) 石田健太ほか:鉄筋腐食発生限界塩化物イオン量の定量評価に関する実験的検討, コンクリート工学年次論文集, vol29, No.1, pp.1065-1070, 2007.

## 第7章

### 化学的侵食に対する抵抗性

#### 7.1 概説

コンクリートは、土壌、下水、工場排水、あるいは海水中の硫酸塩の作用でひび割れや表層の剥離、組織の脆弱化等の劣化を生じる場合がある。メタカオリン含有人工ポズランはセメントに混合することで緻密化が期待される材料であり、硫酸塩の内部への浸透を抑制し、化学的侵食に対する抑制効果が期待される。そこで本章では、下水道や温泉環境で見られる酸性環境での適用性を検討するため、配合バランスや初期養生条件を変化させたメタカオリン含有人工ポズラン混合モルタルを作製し、酸性溶液に浸せきすることで対酸性や反応メカニズムについて検討を行った。

#### 7.2 硫酸塩に対する抵抗性

##### 7.2.1 実験概要

###### 7.2.1.1 使用材料

本研究に使用した材料を表 7.1 に取りまとめて示す。

###### 7.2.1.2 実験供試体

実験に使用したモルタル供試体の配合を表 7.2 に示す。供試体種類は表に示す通りであり、W/B50%、ペースト容積比を 45% で一定として供試体を作製した。結合材の混合割合としては普通セメントのみを使用した OPC 供試体、普通セメントの 50% を高炉スラグ微粉末で置換し高炉セメント B 種相とした BB 供試体。

表 7.1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント(太平洋セメント株式会社) 密度3.15g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値3370cm <sup>2</sup> /g
細骨材	富士川産川砂 密度2.64g/cm <sup>3</sup> , 吸水率1.76%
混和材料	メタカオリン含有人工ポゾラン 密度2.70g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値8233cm <sup>2</sup> /g
	高炉スラグ微粉末(新日鉄セメント株式会社) 密度2.90g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値4189cm <sup>2</sup> /g
	フライアッシュⅡ種(株式会社九州電力苓北発電所産) 密度2.29g/cm <sup>3</sup> , ブレーン値4113cm <sup>2</sup> /g
	無水石こう 密度2.90g/cm <sup>3</sup>
混和剤	チューポールHP8 (ポリカルボン酸系高性能AE減水剤)

表 7.2 モルタル供試体配合

結合材混合割合 C:GGBS/FA:MKP	W/B (%)	ペースト 容積比 (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )						
			W	C	GGBS	FA	MKP	石膏	s
OPC	50	45	275	550	-	-	-	-	1452
BB			270	271	271	-	-	-	1454
FB			266	427	-	107	-	-	1454
C45:B45:M10			269	242	242	-	54	0.3	1453
C40:B40:M20			268	214	214	-	107	0.5	1453
C35:B35:M30			267	187	187	-	160	0.8	1452
C72:F18:M10			266	383	-	96	53	-	1453
C64:F16:M20			265	339	-	85	106	-	1453
C56:F14:M30			264	296	-	74	159	-	1453

BB 相当とした結合材の 10~30%を MKP で置換した三成分系モルタル. セメントの 20%をフライアッシュで置換しフライアッシュセメント B 種相当とした FB 供試体. フライアッシュセメント B 種相当とした結合材の 10~30%を MKP で置換した三成分系モルタルの計 9 配合で検討を行った. 供試体形状は φ5×10cm の円柱供試体および膨張量測定用に 4×4×16cm の角柱モルタル供試体を作製した. 初期水中養生期間は 7 日とした後に浸せき試験を開始した.

### 7.2.1.3 硫酸塩浸せき試験方法

円柱供試体および角柱供試体を用いて硫酸塩浸せき試験を行ものとし, 試験環境は室温 20°Cの室内に水槽を設置して行った. 浸せきに用いた溶液は水

温 20°C±2°Cの濃度 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液とした. また, 浸せき溶液は水槽内の濃度を一定に保つ



写真 7.1 硫酸塩浸せき状況

ため月 1 回の頻度で交換している。写真 7.1 に硫酸塩浸せき試験状況を、表 7.2 には試験概要を取りまとめて示す。

表 7.2 試験概要

W/B	50%	
供試体種類	BB	FB
	C45:B45:M10	C72:F18:M10
	C40:B40:M20	C64:F16:M20
	C35:B35:M30	C56:F14:M30
初期養生期間	水中養生7日	
浸せき環境	室温 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$	
浸せき溶液	水温 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ eq10%	

#### 7.2.1.4 検討項目

モルタル供試体を用いて浸せき試験を行い、所定の期間ごとに以下の検討項目について検討を行った。

**外観観察：**月一回の頻度で供試体の表面状況を観察し、変状がみられた場合はデジタルカメラにより撮影する。

**質量変化率：**1 ヶ月毎にモルタルの質量変化を測定し、浸せき開始直前(初期値)からの質量変化率を質量減少率として示している。

**動弾性係数：**動弾性係数の測定に関しては、「JIS A 1127:2010 共鳴振動によるコンクリートの動弾性係数、動せん断弾性係数及び同ポアソン比試験方法」を参考に、断超音波発生器(super-sonic)を用いて  $\phi 5 \times 10\text{cm}$  モルタル供試体の動弾性係数を測定した。なお、測定された値は浸せき開始直前の動弾性係数との比で整理する。

**圧縮強度：**圧縮強度試験は、試験開始直前および所定の期間試験を行った後の、 $\phi 5 \times 10\text{cm}$  のモルタル供試体を用い「JIS A 5201-1997 セメントの物理試験方法」に規定されるセメント強さ試験に準拠し試験を行った。

## 7.2.2 実験結果および考察

### 7.2.2.1 供試体外観



写真 7.2 浸せき 150 日経過後の供試体外観

硫酸塩浸せきを約 150 日行った後の供試体が外観を写真 7.3 に示す。供試体を見ると、OPC、FB およびフライアッシュセメント系 MKP 供試体は現在までのところ変状が確認されていない。一方で、BB 供試体は浸せき 60 日経過した段階で供試体端部が僅かに剥離し始め、浸せき 150 日経過した現在では、写真の様に明らかなモルタルの剥離が確認された。また、高炉セメントに MKP を混合した場合、MKP を 10% 置換した C45:B45:M10 供試体においては浸せき 90 日を経過した頃に、僅かに端部が剥離している状況があったが、20% 以上置換したモルタル供試体については、現在までのところ劣化は確認されていない。



### 7.2.2.2 質量変化率

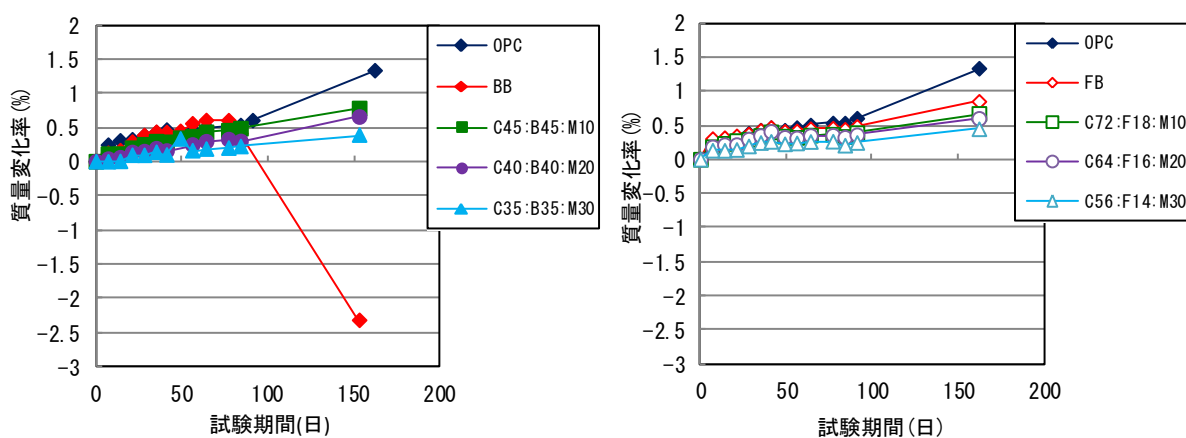


図 7.1 試験期間中の質量変化率(左：高炉セメント系，  
右：フライアッシュセメント)

初期養生を 7 日間施した後に浸せき試験を開始した供試体における，質量変化率の経時変化を図 7.1 に示す。殆どの供試体において吸水によるものと考えられる質量増加が見られた。一方，写真 7.3 に示すように供試体に明らかな欠損が生じていた BB 供試体の変化率を見ると，90 日経過まではほかの供試体と同様に，試験期間と共に徐々に増加していたが，一部測定がなされていない期間があり，どの段階で質量減少が生じたか不明となってしまったが，試験期間 150 日経過した時点では約 2.5% の質量減少が確認された。

### 7.2.2.3 動弾性係数

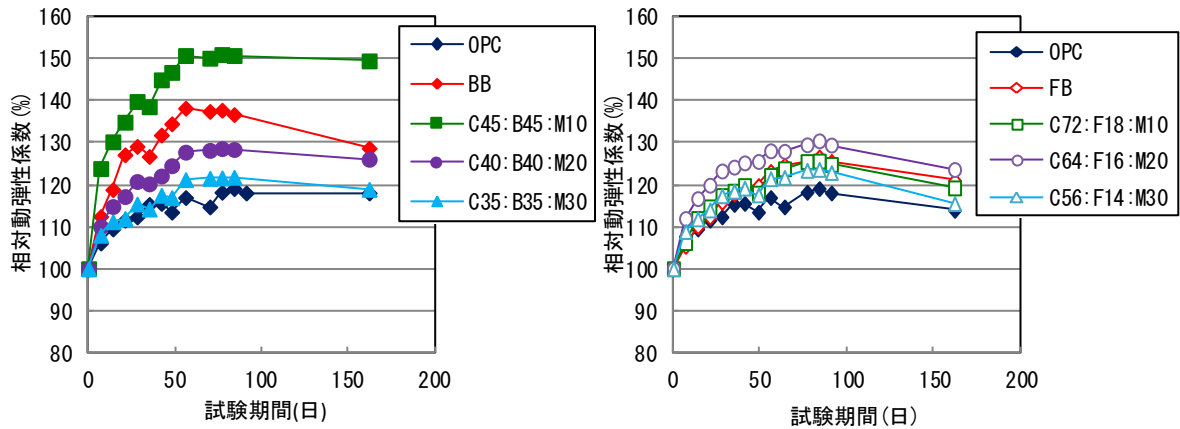


図 7.2 動弾性係数の経時変化

図 7.2 には、超音波法により求めた、試験期間中のモルタル供試体の相対動弾性係数を示す。結果を見ると、殆どの供試体で試験開始から動弾性係数は増加しており、50 日以降は大きな変化がない。ただし、供試体に明らかな劣化が見られた BB 供試体においては、約 60 日経過した段階で動弾性係数は低下しており、モルタルの構造が粗になった状況を動弾性係数の結果からも確認出来る。

### 7.2.2.4 圧縮強度

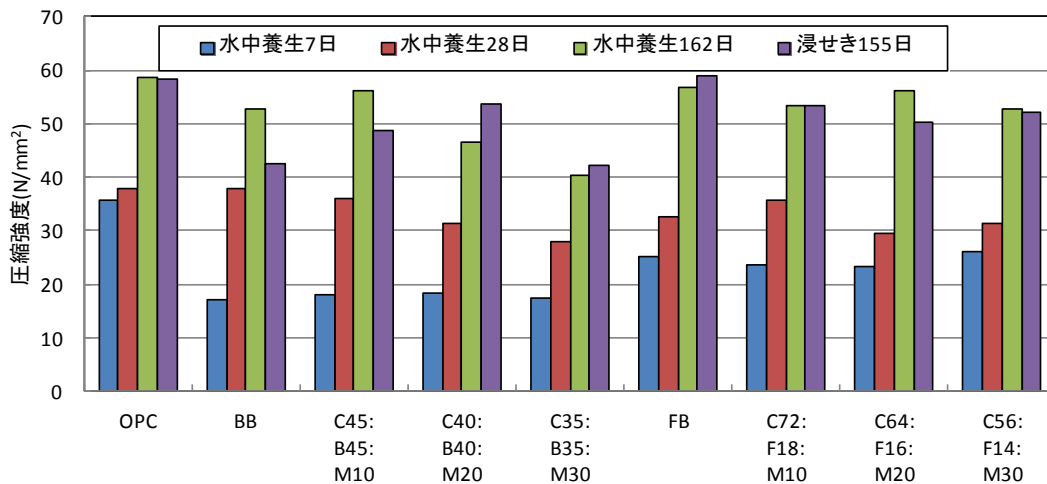


図 7.3 水中養生および硫酸塩浸せき 155 日後の圧縮強度

水中養生および硫酸塩浸せきを行った後の圧縮強度を図 7.3 に示す。いずれの供試体も水中養生が経過するに従い圧縮強度は増加している。硫酸塩浸せき試験を 155 日行った後の結果と水中養生 162 日行った後の結果を比較すると、殆どの供試体は水中養生した場合と浸せきをした場合で同程度の値となっていたのに対し、BB および C45:B45:M10 供試体は圧縮強度が低下していた。

## 7.3 硫酸に対する抵抗性

### 7.3.1 実験概要

#### 7.3.1.1 使用材料

使用した材料は7.2.1.1と同様な材料である。

#### 7.3.1.2 実験供試体

実験に使用した供試体は表7.1に示したものと同様なものとし、初期養生は水中養生28日間とした。

#### 7.3.1.3 硫酸浸せき試験方法

東京都下水道局，コンクリート改修技術マニュアル処理施設編を参考に，円柱供試体および角柱供試体を用いて硫酸浸せき試験を行ものとし，試験環境は室温20℃の室内に水槽を設置して行った。浸せきに用いた溶液は水温20℃±2℃の濃度10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液とした。また，浸せき溶液は水槽内の濃度を一定に保つため月1回の頻度で交換している。表7.3には試験概要を取りまとめて示す。

表 7.3 試験概要

W/B	50%	
供試体種類	BB	FB
	C45:B45:M10	C72:F18:M10
	C40:B40:M20	C64:F16:M20
	C35:B35:M30	C56:F14:M30
初期養生期間	水中養生28日	
浸せき環境	室温20±2℃	
浸せき溶液	水温20±2℃ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eq10% (東京都下水道局，コンクリート回収技術マニュアル処理施設編に準拠)	

#### 7.3.1.4 検討項目

モルタル供試体を用いて浸せき試験を行い，東京都下水道局，コンクリート改修技術マニュアル処理施設編を参考に浸せき28日ごとに以下の検討項目について検討を行った。

**外観観察：**月1回の頻度で供試体の表面状況を観察し，変状がみられた場合はデジタルカメラにより撮影する。

**質量変化率：**1ヶ月毎にモルタルの質量変化を測定し，浸せき開始直前(初期値)からの質量変化率を質量減少率として示している。

**動弾性係数：**動弾性係数の測定に関しては，「JIS A 1127:2010 共鳴振動によるコンクリートの動弾性係数，動せん断弾性係数及び同ポアソン比試験方法」を参考に，超音波発生器(super-sonic)

を用いて  $\phi 5 \times 10 \text{cm}$  モルタル供試体の動弾性係数を測定した。なお、測定された値は浸せき開始直前の動弾性係数との比で整理する。

**細孔構造**：細孔構造の調査には、浸せき試験後の供試体片を用い、水銀圧入式ポロシメーターを用いて測定を行った。

**供試体中の水酸化カルシウム量**：モルタル内部の水酸化カルシウム量を図る手法として、示差熱重量分析(TG-DTA)を用いた。これにより測定された  $\text{Ca(OH)}_2$  の脱水温度での質量減少量から、供試体中の水酸カルシウムの残存量を推定する。

### 7.3.2 実験結果および考察

#### 7.3.2.1 供試体外観

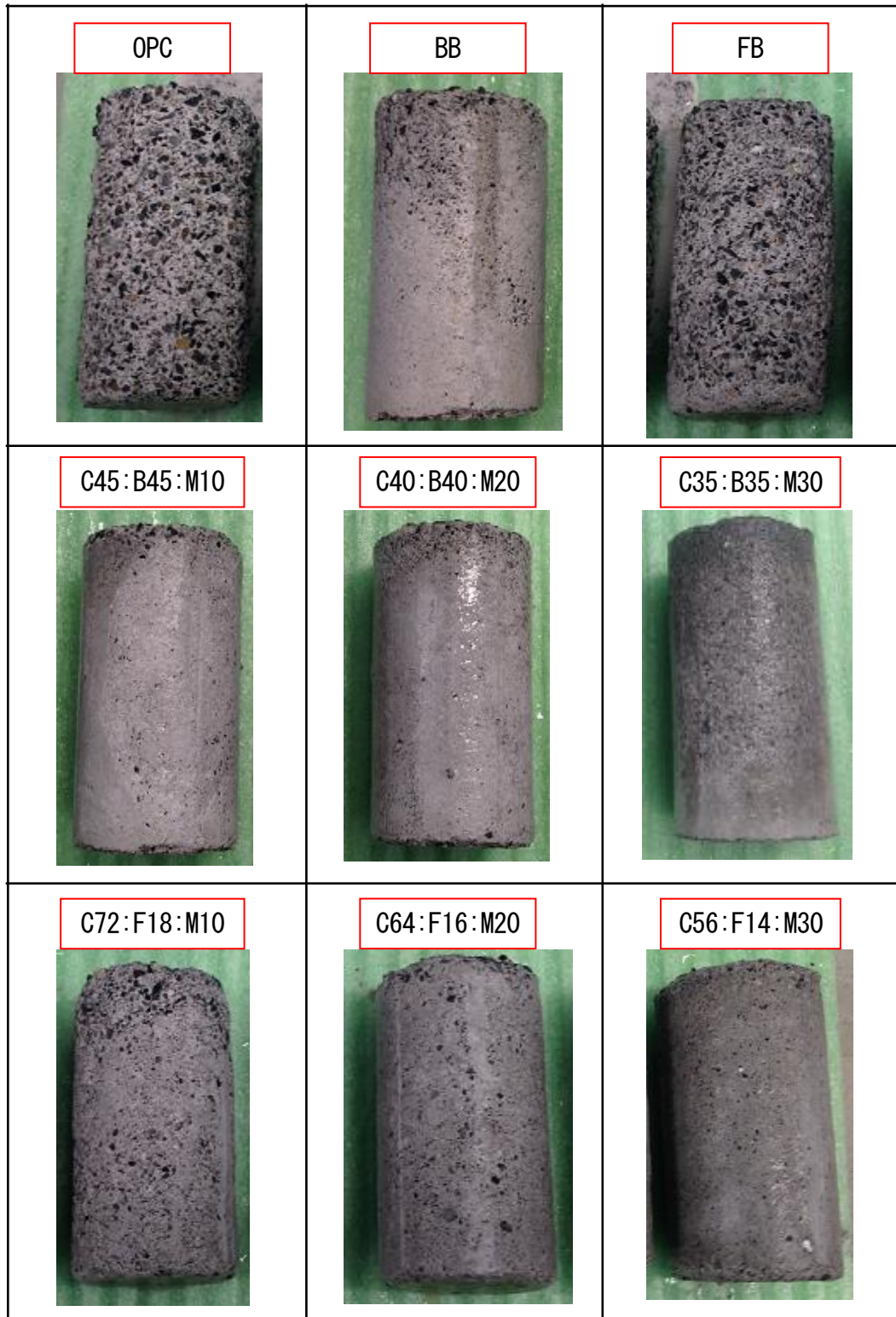


写真 7.3 硫酸浸せき 28 日後の供試体外観

供試体の浸せき試験 28 日終了後の供試体外観を写真 7.3 に示す。写真を見ると、いずれの供試体も硫酸による浸食をうけ表面の光沢がなくなっているが、OPC および FB 供試体は特に硫酸による浸食作用を受けているように見られる。これらの配合は、セメント量が多く、硬化体内部の水酸化カルシウムが多く、硫酸による影響をより受けたためだと考えられる。一方、BB 及び混合セメントに MKP を添加した供試体は OPC に比べ劣化の程度は少なく、MKP 混合率が増加するほど、外観上は劣化が少ないように見えた。また、BB に MKP を混合した供試体においては、モルタル表面に二水石こうと思われる層を形成しており、このことも硫酸溶液による劣化を防いでいたと考えられる。

### 7.3.2.2 質量変化率

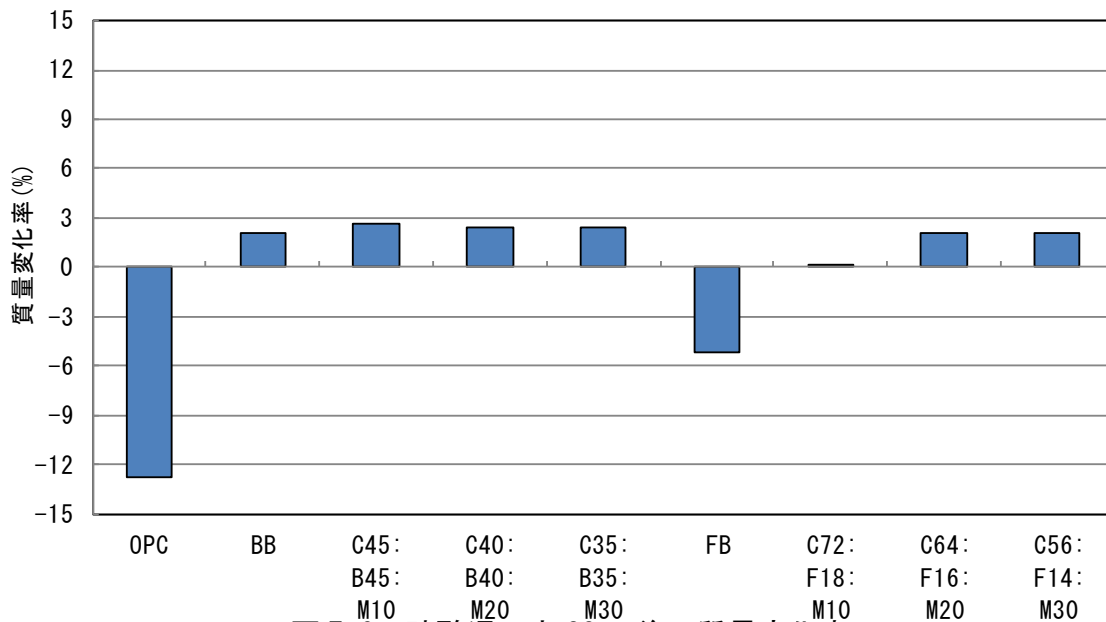


図 7.6 硫酸浸せき 28 日後の質量変化率

浸せき 28 日後の質量変化率を図 7.6 に示す。供試体外観でも明らかな変状の見られた OPC および FB 供試体は 5%を上回る質量変化が確認された。一方で、BB および MKP を混合した供試体に関しては、質量はかえって増加していた。これは、供試体表層に二水石こうが形成され、それが吸水したため質量が増加したと考えられる。

### 7.3.2.3 動弾性係数

図 7.7 には養生 28 日+水中浸せき 28 日の計 56 日水中に浸せきした供試体と、初期養生 28 日した後、硫酸浸せき 28 日間行った供試体の試験開始前の

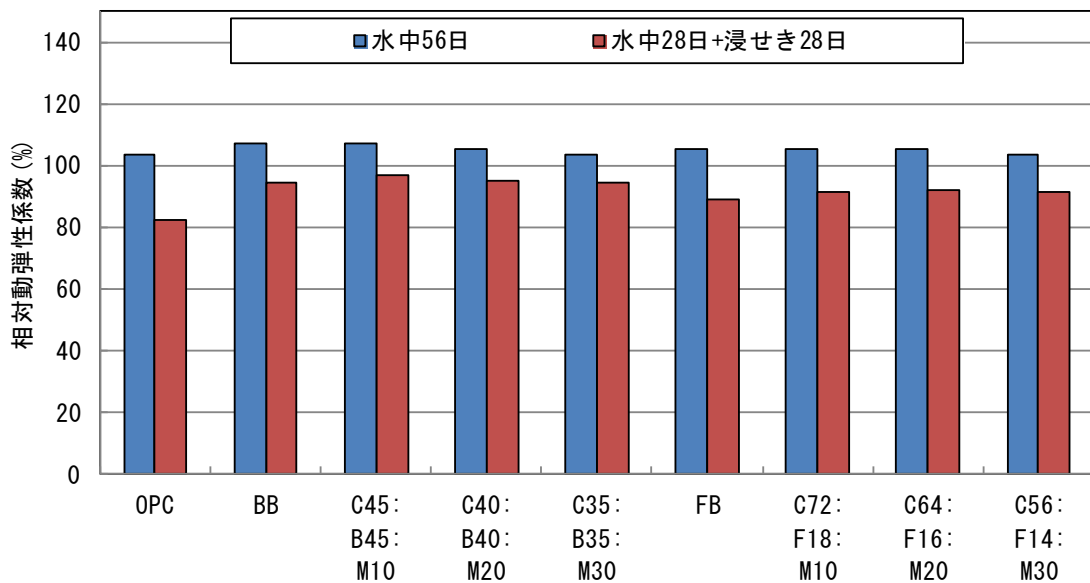


図 7.7 水中養生および硫酸浸せき後の相対動弾性係数

動弾性係数に対する相対動弾性係数を示す。先ず、水中 56 日とした場合について見ると、全ての供試体で相対動弾性係数は 100% を上回っており、養生が進むことで内部が緻密化している事が予想される。一方、硫酸浸せきを 28 日間した場合、全ての供試体で相対動弾性係数は 100% を下回っており、硫酸による侵食作用を大きく受けた OPC, FB 供試体はその中でも低い値となっていることから、相対動弾性係数の結果からもこれらの配合は硫酸に対する抵抗性は低い。BB あるいは FB に MKP を混合することで MKP を混合することで抵抗性が向上することができる。

#### 7.3.2.4 細孔構造

硫酸浸せき 28 日後の各供試体の細孔量を細孔径で区分して図 7.8 に示す。結果を見ると、硫酸による浸食を大きく受けていた OPC および FB 供試体は 50nm 以上の空隙が多く存在しており、侵食の少なかった BB 供試体はそれらに比べて 50nm 以上の細孔が少ない。また、外観観察による劣化が比較的軽微であった MKP を混合した供試体に関しては、総細孔量は増加している状況もみられるが、50nm 以上の細孔量を見ると、全ての配合で基となるセメントよりも減少しており、供試体内部が密なものとなっていた。

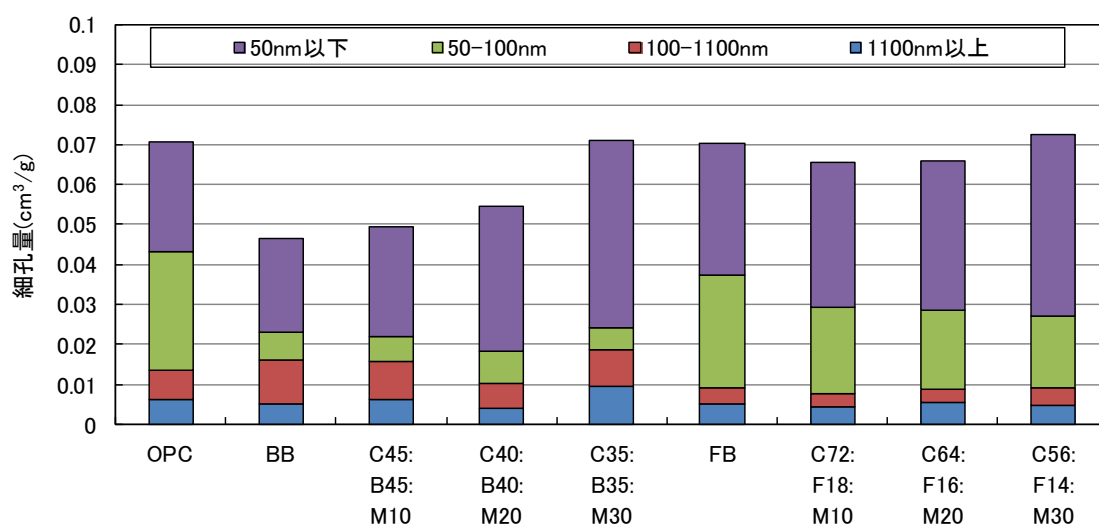


図 7.8 硫酸浸せき 28 日後の細孔構造

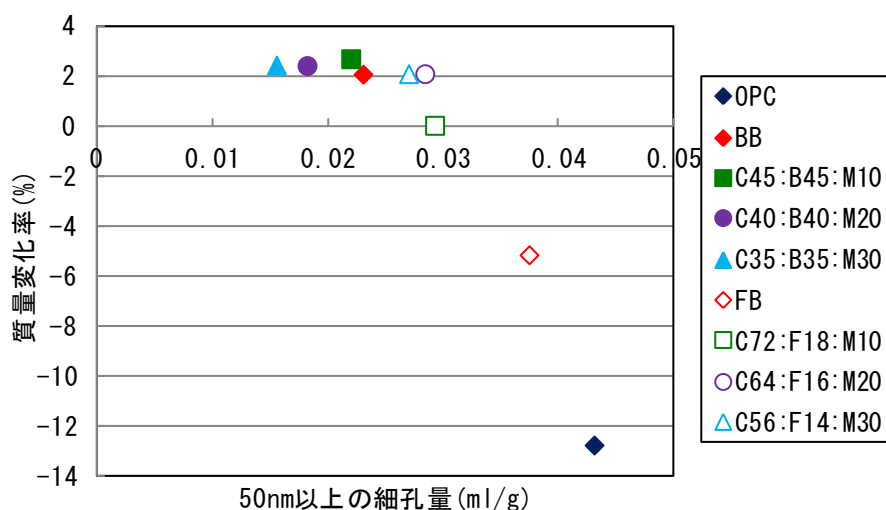


図 7.9 50nm 以上の細孔量と質量変化率の関係

図 7.9 には、50nm 以上の細孔量と質量変化率の関係を示す。グラフを見ると、質量変化率と 50nm 以上の細孔量には相関がみられ、質量が減少していた OPC おび FB 供試体はほかの供試体よりも細孔量は多くなっており、MKP を混合した供試体は元となるセメントよりも細孔量も少なく、質量減少も見られない。以上のことから、MKP を混合した供試体は、内部構造を緻密にすることで、硫酸の浸透を抑制し、抵抗性が向上したと考えられる。



### 7.3.2.5 残存水酸化カルシウム量と質量変化率の関係

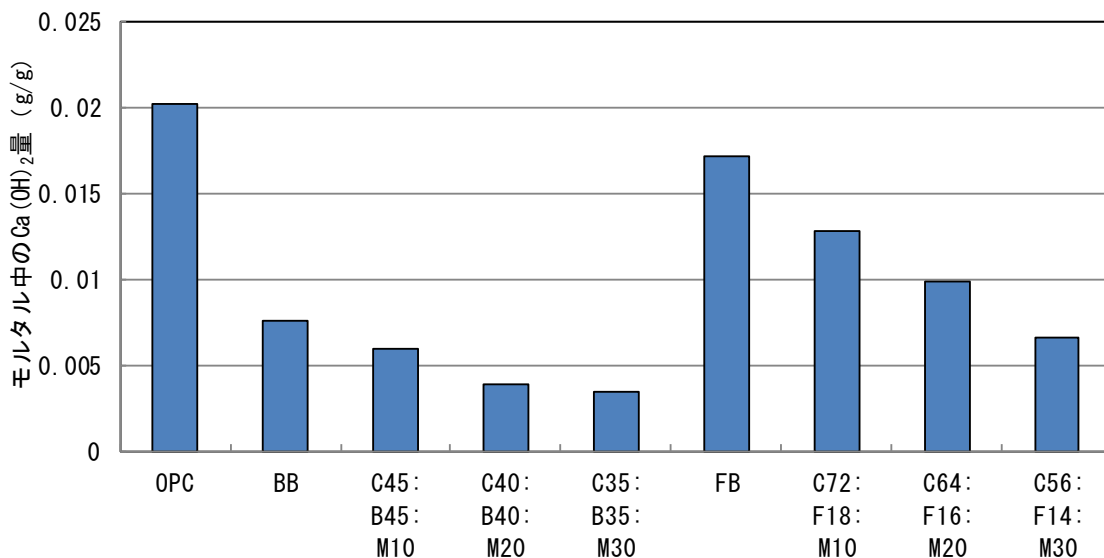


図 7.10 浸せき後の供試体中における  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

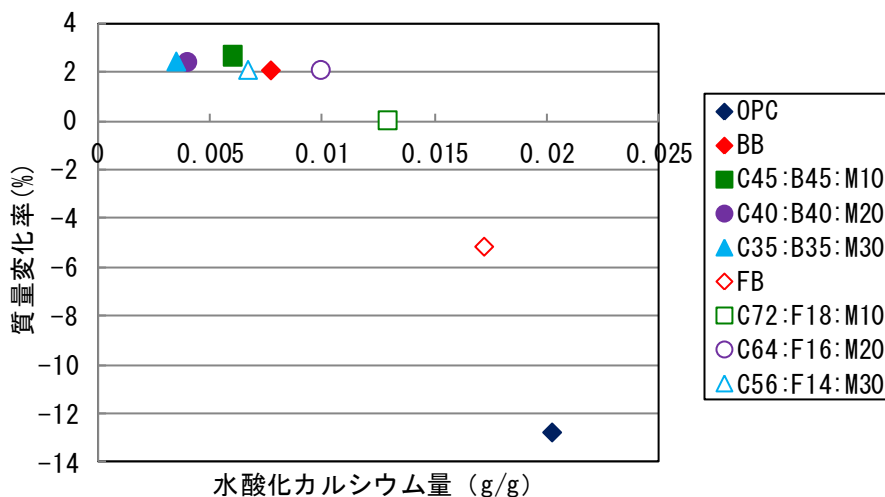


図 7.11 水酸化カルシウム量と質量変化の関係

示差熱重量分析の結果を基に算出した、浸せき終了モルタル供試体中の水酸化カルシウム量を図 7.10 に示す。MKP を混合したモルタルは、混合率が増加するほど 1g 当たりの水酸化カルシウム量が少なくなっていた。また、図 7.11 には、モルタル中の水酸化カルシウム量と質量変化率の関係を示す。

水酸化カルシウム量と質量変化の間にも相関関係が認められ、水酸化カルシウムが最も多い OPC 供試体が質量変化も最も大きくなっていた。これは、既往の研究<sup>1)</sup>でも言われているように、セメント量が多いことで劣化が激しくなったと考えられる。硫酸の劣化メカニズムとしては、セメントの主な水和生成物である水酸化カルシウム及びカルシウムシリケート水和物が硫酸と反応し、それらの反応によってモルタル中に二水石膏が増加するため、膨張圧が生じ剥離が生じてしまうものである。このことから、MKP を混合した場合、セメント量

が相対的に減少することやポゾラン反応により水酸化カルシウムが減少し、硫酸抵抗性が向上したと考えられる。

## 7.4 本章のまとめ

本章では、メタカオリン含有人工ポゾランを混合することによる緻密化効果に着目し、化学的侵食を受ける環境に対する適用性を確認した。結合材中の材料混合割合、初期水中養生を変化させたモルタル供試体を用いて、硫酸塩浸せき試験および硫酸浸せき試験を実施し、以下の結論が得られた。

- ・高炉セメントに **MKP** を混合することで硫酸塩に対する抵抗性を向上出来る。また、その効果は置換率に比例して抵抗性が向上すると考えられる。
- ・**MKP** 高炉セメント **B** 種あるいはフライアッシュセメント **B** 種に混合することで、硫酸侵食抵抗性を向上するが出来る。また、置換率が増加するほどその効果は顕著である。
- ・硫酸によるモルタルの質量減少率とモルタル内部の細孔構造には相関があり、50nm 以上の細孔が多いものほど侵食を受けやすい。また、**MKP** を混合したモルタルは50nm 以上の細孔を減少させることで、物理的に硫酸の浸透を抑制し、抵抗性を向上出来る。
- ・モルタル中の水酸化カルシウム量と質量変化率に関しては、既往の研究でも指摘されているように、富配合でモルタル中の水酸化カルシウム量が多い供試体ほど硫酸による影響が大きいように見られた。
- ・**MKP** を混合した供試体は、セメント量少なく、また、ポゾラン反応によって水酸化カルシウムが消費されるため硫酸による二水石膏の生成が少なく、硫酸に対する抵抗性が向上する。
- ・**MKP** を置換することで、高炉セメント **B** 種およびフライアッシュセメント **B** 種の化学的侵食抵抗性を向上出来る。特に激しい侵食が予想される場合にはその置換率を20%以上とすることで、高い抵抗性が得られる。
- ・以上のことから、高炉セメントやフライアッシュセメントに **MKP** を混合することで、これらのセメントの品質は向上し、第5章、第6章の様な塩害環境のみならず、温泉環境や下水構造物等の酸性環境にも適用範囲を拡大出来る。

<第7章の参考文献>

- 1) 山下弘樹ほか：セメントの耐硫酸塩性におよぼす混和材の複合効果，コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.621-626. 2008.
- 2) 魚本健人：コンクリート構造物のマテリアルデザイン，オーム社, pp.186-187. 2007.
- 3) 山本大介ほか：高炉フュームを用いたコンクリートの耐硫酸性能に関する検討，コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.1865-1870. 2010.

## 第8章 結論

近年、建設産業において環境負荷低減の観点から、高炉スラグ微粉末やフライアッシュ等の産業副産物の積極的な利用が求められている。これらを利用した混合セメントコンクリートは塩害環境等で高い耐久性が得られる反面、初期強度が低下する等の問題点を抱えており、適用範囲を拡大するために改善が求められている。一方で、炭鉱ボタや石炭灰等の産業副産物に石こう等を加えて製造されるメタカオリン含有人工ポゾランの開発が進められている。この材料は、従来のポゾラン材料と異なり、材料に含まれるメタカオリンが材齢初期に急速なポゾラン反応を生じ、水和生成物によって硬化体内部を緻密化し、コンクリートの初期強度を向上させる効果が期待されるものである。ただし、現在までの所、その効果を明確にするような検討はなされておらず、最適な適用範囲など不明な点も多い。

そこで本研究では、まず、メタカオリン含有人工ポゾランのコンクリート混和材料としての特徴や、セメント中での反応特性を明らかにした。そして、高炉セメントやフライアッシュセメントにメタカオリン含有人工ポゾランを混合することによる、強度特性や収縮特性に与える効果を定量的に評価し、塩害環境や温泉環境、下水環境を想定した検討を行うことで、メタカオリン含有人工ポゾランの適用性を把握し、各種混合セメントに対する最適な適用方法について提言した。本章では、各章ごとの検討内容と得られた成果、課題を総括し、本論文結論とした。

「第1章 序論」では、まず、メタカオリン含有人工ポゾランが開発される経緯を示す。そして、現在使用されている混合セメントの有用性あるいは問題点を提示し、メタカオリン含有人工ポゾランに期待される効果について述べた上で、本研究の背景と目的とした。

「第2章 メタカオリン含有人工ポゾランの特徴」では、中国や欧米ではすでに使用されているコンクリート混和材料としてのメタカオリンの特徴および混和材として使用した場合の既往の研究に加え、現在コンクリート混和材料として広く使用される高炉スラグ微粉末やフライアッシュといった産業廃棄物を使用した混合セメントの長所や問題点を既往の研究を取りまとめてそれぞれ提言した。

また、本研究で使用したメタカオリン含有人工ポゾランのコンクリート混和材料としての特徴について検討を行った結果、メタカオリン含有人工ポゾランは  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に加え  $\text{CaO}$  も 30%

程度含む人工ポズラン材料であり、その粒径は非常に細かい。そのため、普通コンクリートに比べて流動性が若干低下するが、一般的な混合セメントと同様に AE 減水剤等を使用することで通常のコンクリートと同じように施工できることを確認した。水酸化カルシウムの消費量に着目したメタカオリン含有人工ポズランの反応性を検討した結果、従来のポズラン材料と異なり、材齢材齢 3 日と極めて早期に水酸化カルシウムを消費するポズラン反応を生じ、毛細管空隙以上の空隙を充填する緻密化効果が優れていることを確認した。

このことから、メタカオリン含有人工ポズランは混合セメントコンクリートに混合することで、初期強度の改善効果が期待されることや、耐久性に関しても向上効果を有していることが予想された。

「第 3 章 メタカオリン含有人工ポズランコンクリートの物理的特性」では、実際に普通セメントや高炉スラグ微粉末やフライアッシュとメタカオリン含有人工ポズランを併用した供試体を作製し強度試験を行い、メタカオリン含有人工ポズランの強度改善効果について定量的に評価を行った。まず、高炉セメントにメタカオリン含有人工ポズランを適用した場合、置換率が増加するごとに材齢 7 日程度の初期強度を向上させ、40%置換することで高炉セメントの初期強度を 30%向上出来ることを確認した。一方で、長期強度は幾分低下する傾向が見られたが、普通セメントコンクリートよりも低下することはないことを確認している。

一方、フライアッシュセメントに置換した場合、いずれの材料も反応に水酸化カルシウムを消費するポズラン材料であることから、供試体内部の水酸化カルシウムが不足し、高炉セメントに置換した時の様な改善効果が得られない倍がある。そのため、フライアッシュとメタカオリン含有人工ポズランを併用する場合、結合材に占めるセメント割合を 80%以上確保する必要がある。

また、今回の検討でも、既往の研究でも指摘されているようにコンクリートと圧縮強度にはある程度の相関がみられ、特に、100~400nm の細孔径と強い相関があることを確認した。メタカオリン含有人工ポズランを混合したコンクリートはそれらの範囲の空隙を減少させることで強度が向上したと考えられる。

以上のことから、コンクリートの強度改善を目的にメタカオリン含有人工ポズランを利用する場合、本論文の結果に基づき、混合セメントに適した最適置換率を選定することで良好な改善効果が得られることを明らかにした。

「第 4 章 メタカオリン含有人工ポズランが収縮特性に与える影響」では、メタカオリン含有人工ポズランの緻密化効果に期待し、メタカオリン含有人工ポズランを置換した混合セメントコンクリートを用いて乾燥収縮試験を実施した。その結果、収縮抵抗性の低い高炉セメントにメタカオリン含有人工ポズランを置換することで、収束ひずみ量を 10%以上改善でき、また、置換率を 20%以上とすることで普通セメントコンクリート同程度まで改善できる事を確認した。元来

収縮抵抗性の高いフライアッシュセメントに対しても改善効果があり 20%以上置換することで収縮抵抗性を向上できる。また、細孔構造の調査結果により乾燥収縮ひずみと質量減少率には相関があり、メタカオリン含有人工ポゾランを置換することで 50mm 以上の空隙を充填し、内部水の発散を抑制したことで収縮ひずみが低減できることを明らかにした。

以上のことから、第 3 章の検討結果を踏まえると、メタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートは材齢初期の強度が向上することに加えて、収縮抵抗性が向上することから、初期養生を十分に行えないコンクリート、即ち、橋梁上部工等への適用が考えられる。

「第 5 章 塩害と中性化が複合作用する環境での耐久性」では、塩害環境を想定して、塩害と中性化が複合作用する環境を再現し、結合材中の混合割合および初期養生期間を変化させたコンクリートを用いて、耐久性試験を行った。その結果、高炉セメントあるいはフライアッシュセメント、いずれのセメントにメタカオリン含有人工ポゾランを置換する場合でも、置換率に拘わらずコンクリートの遮塩性を向上出来ることを確認した。ただし、メタカオリン含有人工ポゾランはポゾラン材料であることに加え、置換率が増加するに従い、結合材中のセメント量が減少するため中性化に対する抵抗性は低下する。そのため、置換率が 30%とした供試体は、中性化の影響により表層部に濃縮していた塩化物イオンが遊離・内部拡散し、防食性能が低下する危険性があった。しかし、初期養生を十分に施すことである程度改善可能である。

また、メタカオリン含有人工ポゾランを混合した場合、塩分の浸透を抑制できるが、前述した理由でアルカリ量が少ないため、僅かな塩分でも腐食が生じてしまう可能性があることを確認した。具体的には、塩害環境下でメタカオリン含有人工ポゾランを適用する場合、その置換率を 20%以下とする必要があることを定量的に評価した。

以上のことから、第 3 章、第 4 章の結果を踏まえると、メタカオリン含有人工ポゾランはその置換率を 20%以下とすることで強度や収縮抵抗性を向上しつつ、防食効果を確保出来ることから、護岸や、橋梁等の塩害環境にさらされる構造物においても適用性があると考えられる。

「第 6 章 実海洋環境での耐久性」では、高炉セメント B 種あるいはフライアッシュセメント B 種相当としたセメントにメタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートを作製し、実海洋環境下での、塩分浸透抵抗性、中性化抵抗性および鋼材防食効果に関する品質改善効果について検討した。その結果、メタカオリン含有人工ポゾランを混合した場合、実海洋環境下においても中性化抵抗性は幾分低下するが、1年間暴露を行った場合でも中性化深さは 0.5mm 程度と非常に小さく、中性化は鉄筋腐食に寄与しないと考えられる。また、実環境下においても、塩分浸透抵抗性は大きく向上し、高炉セメントあるいはフライアッシュセメントいずれの場合でも、MKP 置換率 20%程度で、高い遮塩性が得られた。ただし、メタカオリン含有人工ポゾランの置換率が増加すると、相対的にセメント量が減少し、供試体内部のアルカリ量が低下する。

そのため、僅かな塩分の浸透でも腐食が生じてしまう危険性があるため、メタカオリン含有人工ポズラン置換率は混合セメントの20%以下にすることが推奨される。

以上のことから、防食効果を期待してメタカオリン含有人工ポズランを使用する場合、混合セメントに対して20%程度の置換とすること高い高い効果が得られる。そうすることで、初期強度や収縮抵抗性を向上させつつ、耐久性も得られるため、第5章でも述べたように、塩害環境に曝される護岸・堤防や橋梁等の構造物で使用が期待できる。

「第7章 化学的侵食に対する抵抗性」では、メタカオリン含有人工ポズランを混合することによる緻密化効果に着目し、化学的侵食を受ける環境に対する適用性の確認を目的とした。結合材中の混合割合、初期水中養生を変化させたモルタル供試体を用いて、硫酸塩浸せき試験および硫酸浸せき試験を行いメタカオリン含有人工ポズランの適用性を検討した。その結果、高炉セメントにメタカオリン含有人工ポズランを混合することで硫酸塩に対する抵抗性を向上出来る。また、その効果は置換率に比例して抵抗性が向上すると考えられる。また、硫酸に対しても同様に、高炉セメントB種あるいはフライアッシュセメントB種にメタカオリン含有人工ポズランを混合することで、硫酸侵食抵抗性を向上するが出来る。また、置換率が増加するほどその効果は顕著であった。

これは、メタカオリン含有人工ポズランを混合することで、50nm以上の細孔をを減少させることで、物理的に硫酸の浸透を抑制したことに加え、メタカオリン含有人工ポズランのポズラン反応によって水酸化カルシウムが消費されるため硫酸による二水石膏の生成が少なくなり、化学的な観点からも硫酸に対する抵抗性が向上したことを確認した。

以上のことから、メタカオリン含有人工ポズランは化学的侵食に対して非常に効果が高いこと

表 8.1 各要因に対するメタカオリン含有人工ポズランの最適置換率

	強度特性	乾燥収縮特性	塩害環境	化学的侵食
高炉セメントB種に混合する場合	置換率が増加するに従い初期強度増加	20%以上	10~20%	置換率によらず有効
フライアッシュセメントB種に混合する場合	改善効果なし ※セメントを80%以上確保することで改善可能	20%以上	10~20%	20%以上

が明らかとなり、高炉セメントやフライアッシュセメントの化学的侵食抵抗性を大きく向上出来る。そのため、メタカオリン含有人工ポズランを利用することで、これらの混合セメントが、現状ではあまり使用されていない温泉環境や、下水構造物等の酸性環境まで適用範囲を拡大することができると考えられた。

「第8章 結論」では、本章であり、本論文の総括であり、一連のう検討内容と得られた成果を総括した。

本論文の検討結果を総合的に判断して、各性能に対するメタカオリン含有人工ポゾランの最適とされる置換率を図 8.1 に示す。

最後に、現在地球規模で環境破壊が取りざたされている。建設産業はとりわけ環境に与える影響が大きいため、より積極的に環境保全や資源の有効利用が求められている。本研究で取り扱ったメタカオリン含有人工ポゾランは産業廃棄物を利用して製造されるが、本論文の研究成果やプロセスが、他のリサイクル材料の開発の一助になれば幸いであることをここに付記する。



# 謝 辞

本論文は、鹿児島大学大学院理工学研究科物質生産科学専攻建設システム工学講座コンクリート研究室において実施した研究を取りまとめたものです。

本論文の主旨導教員として、学部、修士課程および博士課程と6年間にわたり、多大なるご指導、ご鞭撻を受け賜りました鹿児島大学工学部海洋土木工学科 教授 武若耕司 先生には、心の底からの尊敬の念と感謝の意を申し上げます。第一志望で本研究室に配属されてから、知識の殆どない私を熱心に指導していただき、博士課程を修了することが出来たのは一重に武若先生のおかげです。また、学会などの際にもなかなか要領を得ない私に対して何度何度も発表練習に付き合っていていただきご迷惑をかけてしまいましたが、先生のおかげでたくさんの学会で発表でき、日本コンクリート工学会における九州支部長章を受賞することができました。この研究室で学んだ日々は私にとってかけがえのないものであり財産です。また、就職に関しましてもご尽力いただき本当に感謝しています。来年からは東京理科大学に就職いたしますが、鹿児島大学のコンクリート研究室で学位を取得したという誇りを胸に、少しでも武若先生に近付き、社会に貢献できるよう精進してまいりますので、今後ともよろしく申し上げます。

鹿児島大学工学部海洋土木工学科 教授 山口明伸 先生には指導教員として、ご指導受け賜りました。実験だけに限らず、それ以外のことに関しても広い知識を持ち、わたくしたちの疑問や質問にも即座に答えていただき本当にありがとうございます。先生には、日本での学会に限らず、NITK や ICDCS 等の国際学会で英語の出来ない私に、熱心に指導していただきました。海外から無事帰還出来たのは全て先生のおかげです。イギリスのスターバックスでの一件等、先生にはたいへんご迷惑をお掛けしましたが、今となってはいい思い出です。また、いつも提出物の遅い私に、注意しながらも最後まで面倒を見て頂き先生には本当に感謝しております。就職に関しましても、先生にはたいへんご尽力を頂き感謝の念が堪えません。来年からは、東京理科大学に就職致しますので、今後ともご迷惑おかけすると思いますが、どうぞよろしく申し上げます。早く先生に認められるような、一人前の社会人になれるよう精進いたしますので今後ともよろしく申し上げます。

鹿児島大学 北村良介 教授におかれましては、指導教員として、御指導賜りました。専門外のコンクリート工学に関しても、的確且つ重要な指摘を受け、研究や論文の作成を進める上で大変勉強になりました。また、顔を見かけると話しかけて頂きありがとうございました。来年から、私も教育に関わる仕事に就きますが、北村先生のような、学生だけでなく同僚からも尊敬されるような立派な先生になれるよう精進いたします。長い間ありがとうございました。

鹿児島大学工学部海洋土木工学科 准教授 木村至伸 先生には指導教員として、本論文の作成にあたってご指導賜り本当にありがとうございました。また、研究以外のことに関しましても、飲み会や喫煙所で気をかけて頂き本当にありがとうございました。来年からは就職で千葉に行きますが、鹿児島に帰ってきた時にご挨拶に伺いますのでよろしく申し上げます。ありがとうございました。

鹿児島大学 松本進 名誉教授におかれましては、時折研究室に来ていただき実験等に関する貴重な意見をいただき、また、礼節の心も教わりました。これからも、松本先生から教わった礼節を忘れずに過ごしていきたいと思えます。

東京理科大学理工学部土木工学科 准教授 加藤佳孝 先生におかれましてはたびたび学会等で発表練習に付き合っただき、多角的なご指摘を受け私にとって本当に勉強になりました。来年度からは助教として東京理科大学に就職致しますのでご迷惑をかけるかもしれませんが、誠心誠意取り組みますので、今後ともよろしく申し上げます。

鹿児島大学工学部 前村政博 技術専門職員におかれましては、わたしたちの突然の注文や、実験機材を壊してしまったりして迷惑をおかけしてしまい申し訳なく思っています。前村さんがいたからこそ今まで6年間つつがなく実験に集中できたと思います。長い間本当にありがとうございました。

大成建設株式会社 松元淳一 氏におかれましては、わたしが学部4年生でコンクリートに関してもまったくの素人の折、コンクリートのいろはを丁寧に、根気強く教えていただき本当にありがとうございます。博士課程3年のころの松元さんを見ていたから私も博士後期課程に進学する気になりました。来年度は、東京理科大学に就職致しますので、まだまだ社会人として未熟な私に、以前のような熱い指導をいただければ幸いです。今後ともお世話になると思いますが、どうかよろしく申し上げます。ありがとうございました。

福岡大学工学部 櫛原弘貴 助教授におかれましては、2年間にわたって研究に加え、その他様々なことをご指導いただきありがとうございました。現在は福岡大学にて教育に携わっておられるようですが、私も来年は東京理科大学で教職に就きますので、櫛原さんのお話は非常にためになります。またいつか飲みに行った際に櫛原さんの体験を聞かして頂ければ幸いです。

株式会社 安藤・間 坂本守氏におかれましては、坂本様が社会人ドクターとして、鹿児島大学にいられていた3年間、本当にお世話になりました。坂本さんからは、社会の大変さや後輩の指導の仕方など、ためになる話を聞かせていただき本当に感謝しています。

メタカオリン含有人工ポゾラン実用化共同研究会の前田建設工業株式会社、株式会社柏木興産、九州電力株式会社の皆様には、材料及び情報提供していただき、ありがとうございました。私は卒業しますが、この材料がコンクリート材料として広く使われた時に、本当の博士論文が完成するのだと思います。心から成功をお祈り申し上げます。

鹿児島大学工学部海洋土木工学科 4年 畠中優成 君には、本研究のパートナーとして、いつも熱心の実験を遂行していただき本当に感謝しております。実験はかなり大変でしたが、文句も言わず積極的に取り組んでいただきました。畠中君の物事の吸収の速さには驚かされました。来年度からは、博士前期課程1年に進学されるとのことですが、持ち前の行動力と周囲と打ち解ける人徳を生かして研究室を引っ張って行ってください。今後の益々のご活躍をお祈り申し上げます。

株式会社駒井ハルテック 梅木真理氏におかれましては、2年間にわたり直属の先輩としてご指導いただき本当に感謝しています。梅木さんとは長い研究の間、楽しいことや辛いこと様々ありましたが、今となってはいい思い出です。来年度からは私が就職で千葉に行くのでなかなか会うことはないかもしれませんが、また、いつの日か飲みにも行きましょう。

同級生の福留祐一氏におかれましては、実験が忙しいなか、いつも私のわがままに付き合わせてしまい本当に申し訳ありませんでした。私がいつも楽しく研究を行えるのは単衣に福留さんが私のサポートをしてくれたからだと思います。来年度は安藤ハザマに就職するとのことですが、機会がありましたら食事にも行きましょう。同じく同級生の湯地輝氏におかれましては、研究室全体の後輩に対する指導などで熱い指導を見せて頂き、とても勉強になりました。東京理科大学での学生に対する指導する際の参考にさせていただきます。6年間ありがとうございました。また、同期である入江隼輝氏、多々良勇輝氏、中島正志氏、宮原晃氏、森嶋尚也、劉娟氏におかれましては、修士修了までの3年間様々なことで力を貸していただき本当にありがとうございました。

した。私もようやく社会人として出発しますが、また集まるときに皆さんの話を聞けることを楽しみにしています。これからもよろしくお祈りします。

建設技術コンサルタント 壽祐太郎氏、前田建設工業株式会社 坂元貴之氏におかれましては、研究の手伝いおよびプライベートでも大変お世話になりました。二人のおかげでいつも楽しく頑張ることができました。同じ釜の飯を食べた仲間として、いつまでもお付き合いよろしくお祈りします。二人の益々のご活躍をお祈り申し上げます。

鹿児島大学大学院理工学研究科博士後期課程1年 小池賢太郎 君におかれましては、研究室の良き後輩として本当に感謝しております。本来は私がしなくてはならないことを小池君が手伝ってくれたり、代わりにしてくれたりとどれほど救われていたかわかりません。小池君はこれから二年間、研究室の長として研究室を牽引していくと思いますが、今よりももっと楽しく勤勉な研究室にしていって下さい。2年後の公聴会楽しみにしています。これから益々のご活躍を期待しています。ありがとうございました。

株式会社 PS 三菱 久徳貢大氏におかれましては、同じ高炉部門として約3年間共に研究できたことをうれしく思っています。久徳君のおかげで実験が大いに捗り、ここに感謝の意を表します。現在も日本全国を飛び回っていると思いますが、御身体に気をつけてください。ありがとうございました。

鹿児島大学大学院理工学研究科海洋土木工学専攻博士前期課程2年の、伊藤貴峰 君、佐土原志奈 さん、前藪祐也 君には、いつも私を支えていただき感謝しております。前藪君とは研究以外のことで、共有する話題が色々あり、私が充実した研究生活を送れたのは前藪君のような後輩がいたためです。来年からは株式会社竹中土木に就職されるようですが、機会がありましたら、また飲みにも行きましょう。伊藤君におかれましては、研究が行き詰った時に、軽快なダンスや持ち前の奔放さで、思考のリフレッシュをさせてもらいました。清水建設株式会社に就職とのことですが、就職してからも、伊藤君らしさで頑張ってください。佐土原さんに関しましては、私のディープな趣味にも付き合ってくれてありがとうございました。フローリックに就職されるとのことですが、来年度以降も持ち前の明るさで元気に頑張ってください。ここに、心から感謝を示すとともに、これからのご活躍をお祈り申し上げます。3年間ありがとうございました。

鹿児島大学大学院理工学研究科海洋土木工学専攻博士前期課程1年の小倉隆信君、酒井美奈さんにおかれましては、いろいろと不出来な私をサポートしていただき本当に感謝しております。来年からは、小池君のもと、研究室がよりよいものとなるように頑張ってください。また、分か

らないことがあったらそのままにせず、小池君や私を頼ってください。2年間本当にありがとうございました。

五洋建設株式会社の 上田尚道 様におかれましては、一年間と短い間ではありましたが、熱心に研究に取り組んでいただき、感謝の意をここに示します。現在は、現場でご活躍中と思いますが、また、機会を見つけて焼き肉でも行きましょう。ありがとうございました。

4年生の氏、大園理貴君、坂井公輔君、佐藤建志君、畑野貴洋君、福重耕平君、松木雄志君、松永凌馬君、村田純孝君、吉岡俊介君、皆様のおかげで本論文を執筆することができました。本当にありがとうございました。皆さんのこれからの成功を願っています。

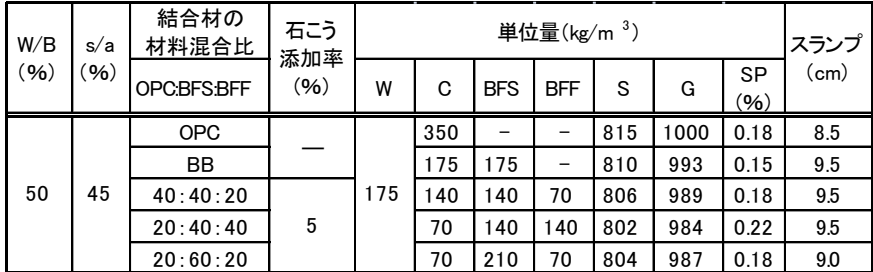
最後に、このコンクリート研究室で過ごした6年間はわたしにとって、多いに自己を高めることができ、生涯決して忘れることのできない6年間となりました。私が6年間、無事に過ごして来られたのは皆様に支えられていたからこそだと思い、ここに感謝の意を表します。

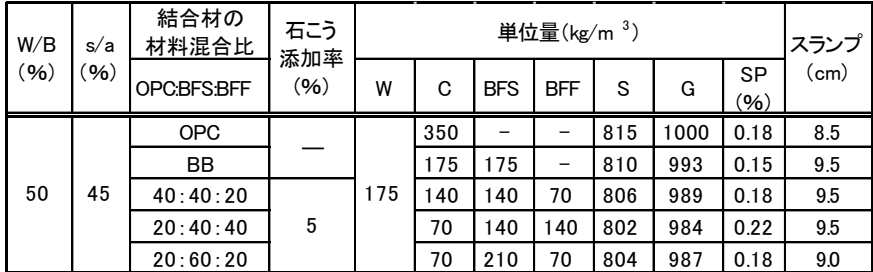
# < 付録 >

# 付録 実環境に長期間暴露した MKP 混合高炉セメントコンクリートの耐久性

## 1. 実験概要

### 1.1 供試体概要

実験に用いた供試体は、水結合材比（以下、W/B と称す）を 50% として、 に示すような 10×10×40

cm の角柱コンクリートに、かぶり 2cm および 3cm 位置に鉄筋を 2 本ずつ埋設したものである。なお、圧縮強度試験用供試体（φ10×20 cm）についても同時に作製した。使用したコンクリートの配合を  に示す。なお、これらの配合では、単位水量を一定とし、目標スランプ値を 9±2cm としている。

コンクリートに使用した材料は、メタカオリンが含有人工ポゾラン（以下、MKP）、高炉スラグ微粉末（以下、BFS）および普通ポルトランドセメント（以下、OPC）である。また、BFF に関しては、既往の研究を参考として、無水石こうを内割りで 5% 添加したものを

用いた。細骨材には富士川産川砂（密度 2.64g/cm<sup>3</sup>，吸水率 1.76%），粗骨材には鹿児島県始良産砕石（密度 2.55g/cm<sup>3</sup>，吸水率 0.93%）を用いた。混和剤は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した。

結合材は、OPC、BFS および MKP の三成分系とし、その材料混合比については、過去に著者らが行なった除塵灰コンクリートの圧縮強度試験結果を基に<sup>2)</sup>、OPC : BFS : MKP の割合を OPC : BFS : MKP = 40 : 40 : 20，20 : 40 : 40 および 20 : 60 : 20 の 3 水準とした。なお、比較用として、OPC 単独および、OPC に BFS を 50% 置

表-1 示方配合

W/B (%)	s/a (%)	結合材の材料混合比 OPC:BFS:BFF	石こう添加率 (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )							スランプ (cm)
				W	C	BFS	BFF	S	G	SP (%)	
50	45	OPC	—	175	350	—	—	815	1000	0.18	8.5
		BB			175	175	—	810	993	0.15	9.5
		40:40:20	5		140	140	70	806	989	0.18	9.5
		20:40:40	70		140	140	802	984	0.22	9.5	
		20:60:20	70		210	70	804	987	0.18	9.0	

※OPC:普通ポルトランドセメント BFS:高炉スラグ微粉末 BFF:人工ポゾラン



写真-1 暴露場写真

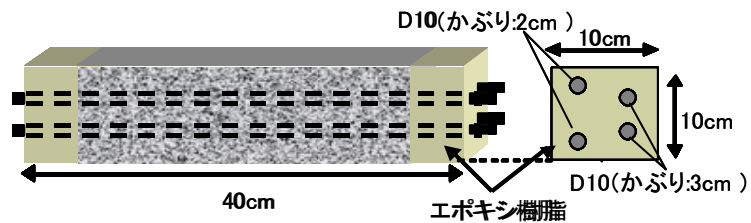


図-1 供試体形状

換したもの（以下、BBと称す）についても併せて検討した。

作製した供試体は、打設2日後に脱型し、20°Cの水中で28日間養生後、供試体の両端から5cm区間、および鉄筋の露出部分をエポキシ樹脂にて被覆を行い、3年間の暴露試験を実施した。

## 1.2 暴露環境

暴露場所は鹿児島県鹿児島市谷山港南に設けた暴露場であり、干満帯、海中部の2環境で試験を行った。暴露場の状況を写真-1に示す。なお、海中部はL.W.L（大潮平均干潮面）を基準として-0.8mの位置にあり、年間を通じて海中に没している。干満帯はL.W.Lから1.5mの位置にあり、干潮と満潮による乾湿繰り返しを受ける環境となっている。暴露期間は5年間で予定しており、本論文は、干満帯および海中部における暴露3年までの調査結果に基づいたものである。

## 1.3 試験方法

### (1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験に用いた供試体は、φ10cm×20cmの円柱とし、初期水中養生28日後、気中環境に移し、鉄筋入り角柱供試体と同時に暴露を開始した。試験時期は、水中養生7日、28日、および暴露期間1年、3年の時点であり、いずれも「コンクリートの圧縮強度試験方法（JIS A 1108-2006）」に準拠して実施した。

### (2) 細孔空隙分布状況

細孔分布の調査に関しては、干満帯および海中部に暴露を行った角柱供試体の表面から2~3cmの深さからコンクリート片を採取し、水銀圧入式ポロシメーターを用いて行った。

### (3) 中性化進行状況

中性化深さの測定は、干満帯および海中部に暴露を行った角柱供試体の割裂面に對し、暴露開始から1年、3年の時点で、フェノールフタレイン法により実施した。

また、コンクリート中のpH分布を把握するために以下の手順による簡易的なpH測定も実施した。すなわち、まず、暴露終了後のコンクリートを所定の深さごとにスライスし、150μmの篩を通過するまで微粉碎する。得られた粉末試料0.35gを30gの蒸留水に混入し、24時間攪拌する。その後、溶液中のOH<sup>-</sup>量が安定した状態でその濃度を測定し、これを基にpH値を求めた。



#### (4) 塩分浸透状況

全塩化物イオン量の測定に関しては、粉碎により得られた試料を用い、「JIS A 1154：硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠して、測定を行った。また、見掛けの塩化物イオン拡散係数についても検討を行うものとし、算出に際しては、土木学会規準の JSCE- G572- 2003 で示されている方法に準拠し、全塩化物イオン量のデータを Fick の拡散方程式の解にフィッティングさせて求めた。

#### (5) 鉄筋腐食状況

干満帯および海中部に暴露した供試体は、暴露終了後、供試体を割裂し、内部鉄筋をはつり出す。その後、鉄筋に付着したコンクリートを丁寧に除去し、腐食が生じている箇所を透明なフィルムに写し取り、画像処理することで鉄筋腐食面積率を算出した。

## 2. 結果および考察

### (1) 圧縮強度試験

図-2 には、干満帯および海中部に3年間暴露を行ったコンクリートの圧縮強度の経時変化を示す。まず、暴露開始前の初期水中養生7日における強度をみると、材料混合比を40:40:20および20:40:40とした供試体は、僅かではあるが、BB供試体を上回る強度を有しており、高炉セメントにメタカオリン含有人工ポゾランを混合することで、初期強度の改善効果が確認できた。干満帯に暴露後の供試体の長期強度についてみると、メタカオリン含有人工ポゾランを混合した供試体はいずれの配合でも、OPCほどの強度は得られていないが、材料混合比を40:40:20とした供試体は、BB供試体と同程度の強度を有していた。一方、結合材中のセメン

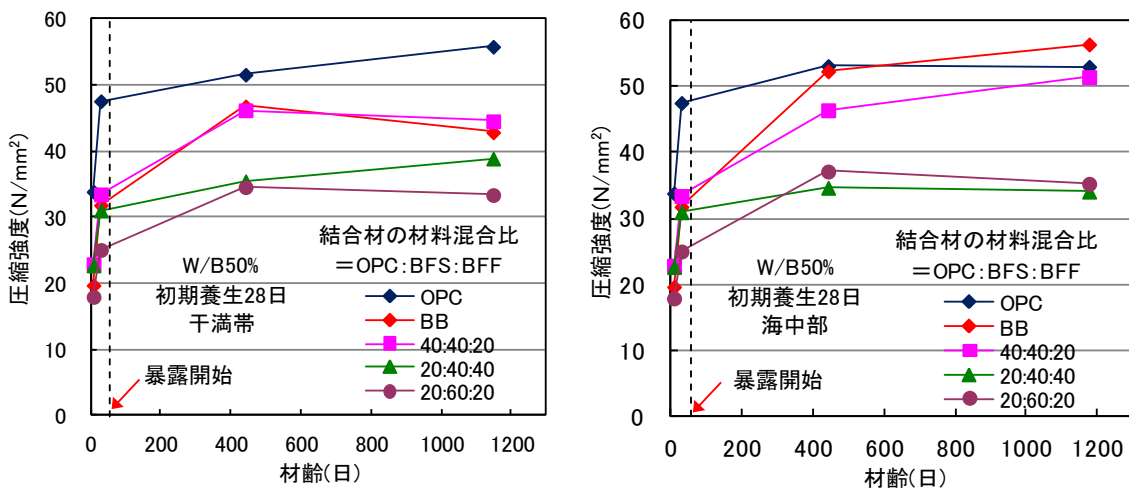


図-2 圧縮強度の経時変化

ト量を 20%とした供試体は、OPC や BB 供試体に比べ長期強度は大きく劣っていた。これは、結合材中のセメント量が少ないため、メタカオリン含有人工ポゾランが反応に必要な  $\text{OH}^-$  量が不足したことが原因だと考えられる。また、海中部に暴露した供試体についてみると、40 : 40 : 20 とした供試体は長期間にわたって強度の増加がみられ、OPC 供試体と同程度の強度が得られた。

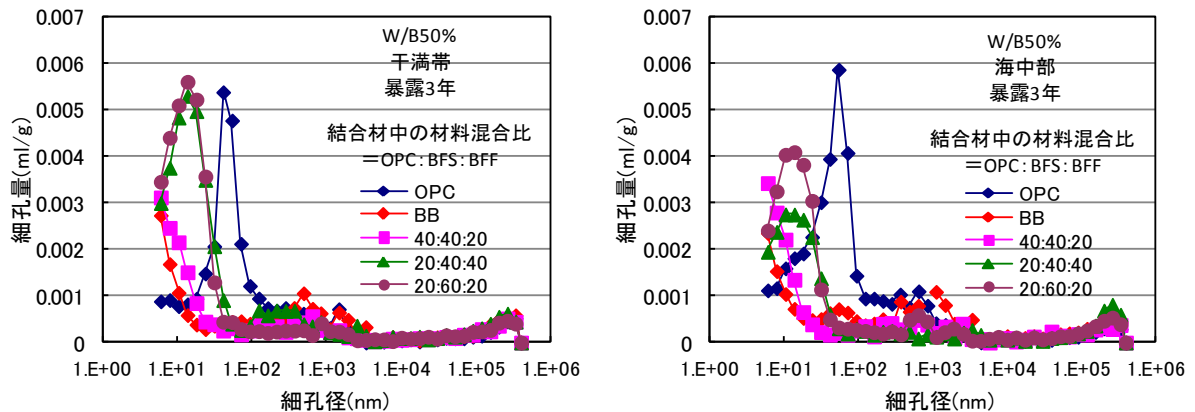


図-3 暴露 3 年経過した供試体内部の細孔分布状況

### (2) 細孔空隙分布状況

図-3 には、暴露 3 年経過時の供試体内部の細孔分布状況を示す。OPC 供試体は 100nm 程度の細孔径にピークがみられ、BB 供試体では 10nm 付近に一次ピークと、1000nm 程度の細孔径に 2 次ピークが確認できた。一方、メタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートは 100nm 以上の比較的大きな空隙が減少し、10nm 付近の非常に小さな径でピークが確認された。これにより、メタカオリン含有人工ポゾランが長期的に反応を起こすことで、緻密化が生じると考えられ、塩分等の劣化因子のコンクリート中への浸透に対し、BB と同程度あるいはそれ以上の抑制効果が期待された。

### (3) 中性化進行状況

図-4 は、干満帯および海中部に 3 年間暴露した供試体の中性化深さをフェノールフタレイン法により測定した結果である。いずれの供試体においても、中性化深さは 2mm 以下と小さいものであったが、海中部に暴露したものよりも干満帯に暴露した供試体の方が中性化深さは大きく、また、メタカオリン含有人工ポゾランを混合した供

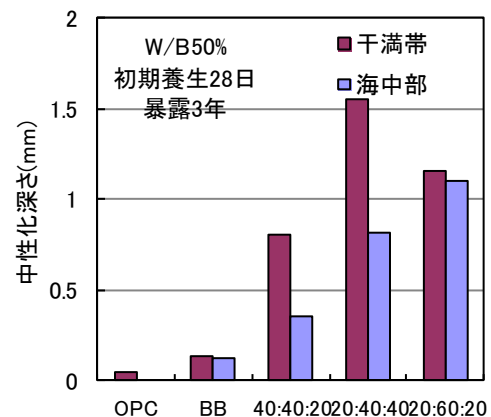


図-4 各環境に 3 年間暴露した供試体の中性化深さ

試体は、OPC および BB 供試体よりも大きな中性化深さとなっており、メタカオリン含有人工ポゾランを混合した供試体は中性化に対する抵抗性が幾分低下すると考えられた。この理由としては、メタカオリン含有人工ポゾランを混合することで、結合材中のセメント量が相対的に低下し、また、メタカオリン含有人工ポゾランのポゾラン反応によって、供試体内部の  $\text{OH}^-$  を消費したためと考えられる。

図-5 に、供試体内部の pH 分布状況を示す。いずれの環境に暴露した場合でも、メタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートは、供試体内部での pH が OPC や BB 供試体に比べ低くなっていた。特に、結合材中のセメント量を 20% とした 20 : 40 : 40, 20 : 60 : 20 供試体においては、鉄筋位置であるかぶり 2 および 3cm 位置で、OPC 供試体は pH が 12.4 程度、BB 供試体では pH 12.0~12.2 程度であったのに比べ、pH 11.6~11.8 程度と低い値を示した。

#### (4) 塩化物イオン浸透特性

図-6 に各暴露環境における全塩化物イオン量分布を示す。まず、各環境に暴露した OPC 供試体内部の塩分浸透状況を見てみると、干満帯に暴露した場合、鉄筋位置となるかぶり 2cm 位置で  $4.10\text{kg/m}^3$ 、かぶり 3cm 位置では  $2.13\text{kg/m}^3$  の塩分が確認された。また、海中部に暴露した供試体では、それぞれ  $3.01\text{kg/m}^3$  および  $1.54\text{kg/m}^3$  となっており、いずれの鉄筋位置でも腐食発生限

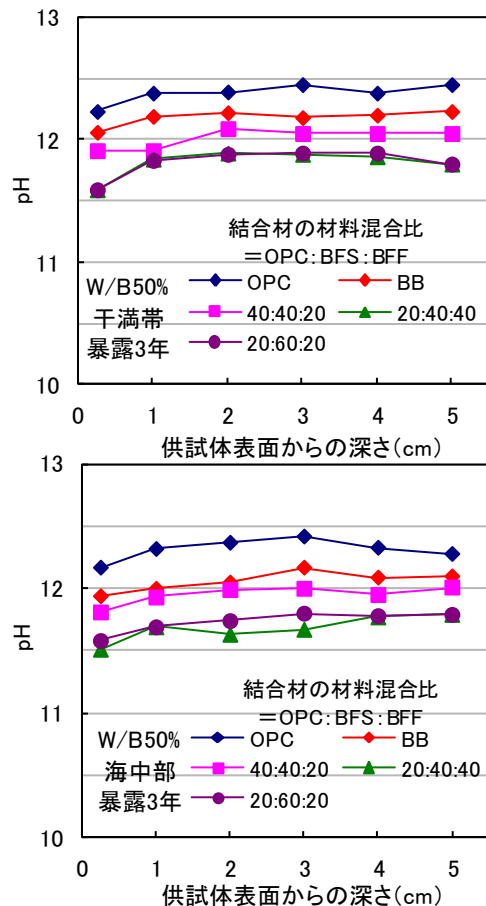


図-5 供試体内部の pH 分布

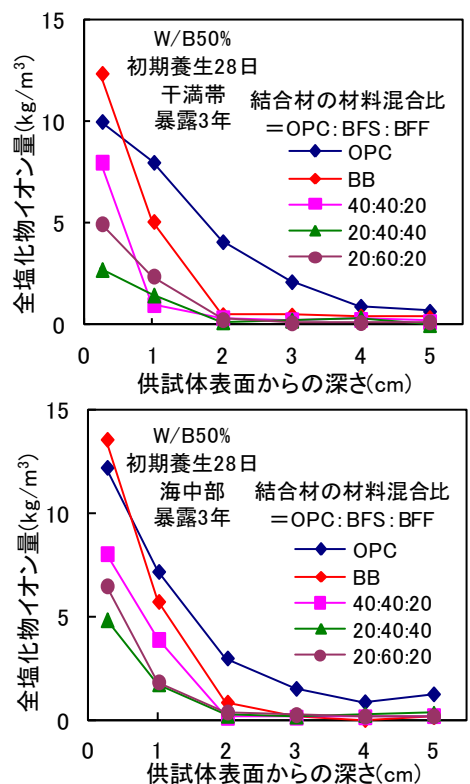


図-6 供試体内部の全塩化物イオン量分布

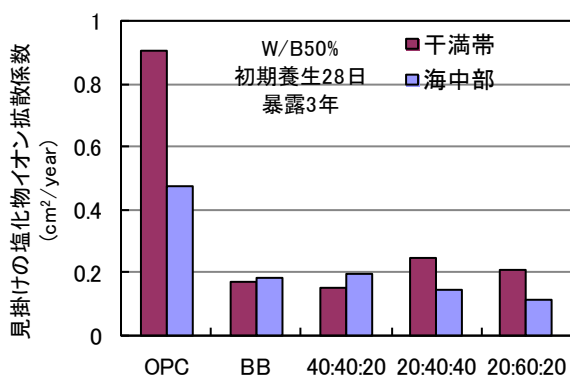


図-7 見掛けの塩化物イオン拡散係数

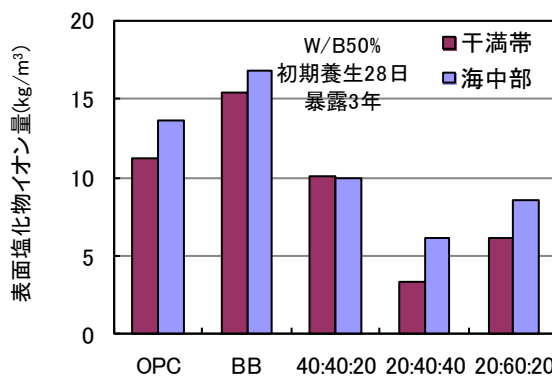


図-8 表面塩化物イオン量

界量とされる  $1.2\text{kg/m}^3$  を超える塩化物イオン量が確認された。一方、BB 供試体では、供試体表層において塩化物イオンが濃縮するような状況がみられたが、塩化物イオンの明確な浸透は、供試体表面から  $1\text{cm}$  までしか認められず、既往の研究結果と同様に、OPC 供試体に比べ極めて少ない結果となった。一方で、メタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートは、BB 供試体と同程度あるいはそれ以上の高い遮塩性を示し、特に、結合材の材料混合比を  $20:40:40$  および  $20:60:20$  とした供試体は供試体表層部においても塩分の浸透を抑制しており、メタカオリン含有人工ポゾランを高炉スラグ微粉末に併用することで、BB 供試体以上に塩化物イオンの浸透を抑制できることが確認された。

全塩化物イオン量分布を基に、見掛けの塩化物イオン拡散係数と表面塩化物イオン量を推定した結果を図-7 および図-8 にそれぞれ示す。このうち見掛けの塩化物イオン拡散係数については、人工ポゾランを混合したコンクリートは、配合による大きな違いは見られず、OPC に比べ  $1/3\sim 1/5$  程度の値となっており、BB と同程度の塩分浸透抵抗性を有していると考えられた。これに対して、表面塩分イオン量は、いずれのコンクリートにおいても海中部と干満帯でほぼ同程度か、若干海中部で大きくなる傾向を示し、また、人工ポゾランを混合したコンクリートは BB よりも表面塩分量は低く、特に、材料混合比を  $20:40:40$  とした供試体で最も表面塩分量が小さくなっていった。

## (5) 鉄筋の腐食状況

干満帯および海中部に3年間暴露した供試体の鉄筋腐食面積率を図-9に示す。まず、干満帯に暴露した供試体について見てみると、OPC供試体において、かぶり2および3cm位置の鉄筋に5%程度の明らかな腐食が見られ、また、メタカオリン含有人工ポズランを混合した20:40:40、20:60:20供試体においても5%を超える腐食が生じていた。一方で、結合材中の材料混合比を40:40:20とした供試体は1%未満の僅かな腐食が生じたのみでBB供試体と同程度の高い防食効果を有していると考えられる結果となった。ここで、結合材中の材料混合比を20:40:40および20:60:20供試体は、図-6に示したように鉄筋位置であるかぶり2cm位置に殆ど塩分の浸透がなかったにも拘らず激しい腐食が生じていたため、鉄筋の腐食原因について精査した。検討方法としては、既往の検討に基づいて<sup>6)</sup>、可溶性塩化物量の

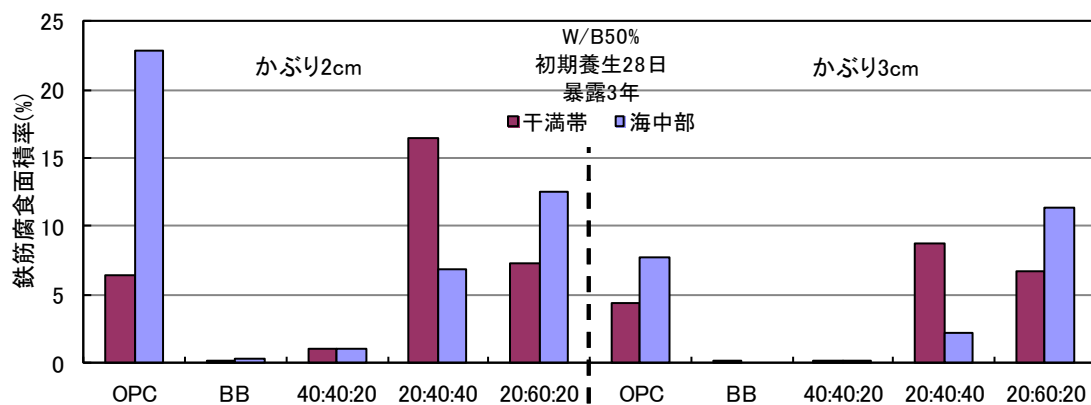
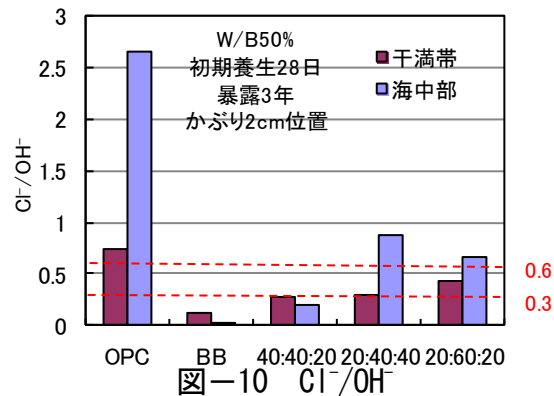


図-9 鉄筋腐食面積率

測定し、細孔構造の調査により得られた細孔率から細孔溶液中の自由塩化物量  $Cl^-$  を推定した。また、図-5に示したpH分布から水酸基イオン量  $OH^-$  を算出し、鉄筋近傍での  $Cl^-/OH^-$  を求めた。一例として、かぶり2cm鉄筋近傍での結果を図-10に示す。鉄筋腐食は一般に  $Cl^-/OH^-$  が0.3~0.6を超えると発生するといわれているが<sup>7)</sup>、OPC、20:40:40および20:60:20供試体は0.3を越えており、鉄筋は腐食環境にあると考えられ、この結果は、図-9に示したかぶり2cmにおける実際の腐食状況と概ね一致した。BBおよび40:40:20供試体の  $Cl^-/OH^-$  は0.3を下回っており、実際の鉄筋にも僅かな腐食が生じているのみだった。この結果より、メタカオリン含有人工ポズランを混合したコンクリートにおいても、 $Cl^-/OH^-$  を求めることで、腐食判定が可能であることが確認された。一方で、メタカオリン含有人工ポズランを混合したコンクリートでは、相対的にセメント量が少なくなることやポズラン反応により  $OH^-$  を多量に消費することから、 $Cl^-/OH^-$  が低下し少量の塩分でも容易に腐食が生じる可能性があると言える。今回検討を行った配合では、結合材中のメタカオリン含有人工ポズランがセメントと同等、あるいは人工ポズランの方が

混合割合の大きい 20 : 60 : 20, 20 : 40 : 40 供試体では明らかな腐食が生じており, メタカオリン含有人工ポゾランの 2 倍量のセメントを混合した 40 : 40 : 20 供試体では殆ど腐食が生じていないことから, 塩害に対し防食効果を期待して, メタカオリン含有人工ポゾランを使用する場合, その混入量をセメントの 1/2 程度以内とする必要があることが示唆された。



### 3. まとめ

本研究では, 産業副産物を利用して製造された人工ポゾランを用いたコンクリートを海洋環境の干満帯および海中部に 3 年間暴露し, その解体調査から, 以下の結論が得られた。

- (1) メタカオリン含有人工ポゾランを高炉セメントに混合したコンクリートは, 中性化に対する抵抗性は普通セメントコンクリートや高炉セメントコンクリートに比べ幾分劣るが, 適切な混合量を選定することで, 3 年間海洋環境下に暴露した場合でも中性化深さを 1mm 以下に抑えることが出来る。
- (2) 高炉セメントのように普通セメントと高炉スラグ微粉末が使用されるコンクリートにメタカオリン含有人工ポゾランを添加することで, 塩分浸透抵抗性を更に向上する効果があることが確認された。
- (3) メタカオリン含有人工ポゾランを混合したコンクリートは, その適切な混合割合を選定することで, 高炉スラグ微粉末使用コンクリート(高炉セメント B 種相当)と同程度の高い鉄筋防食効果が得られる。また, 今回の検討の範囲では, OPC : BFS : MKP=40 : 40 : 20 とした配合で, 強度, 耐久性ともに良好な結果が得られた。
- (4) メタカオリン含有人工ポゾランを使用したコンクリートは腐食発生限界塩分量による腐食状況の判定は難しいが, Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>を指標とすることで適切に評価出来る。