## 高炉スラグ細骨材を使用したモルタルの 遮塩性向上メカニズムに関する基礎的研究

皆川 浩1・藤田 亮2・宮本 慎太郎3・久田 真4

<sup>1</sup>正会員 東北大学大学院准教授 土木工学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06) E-mail: hiroshi.minagawa.c5@tohoku.ac.jp

2正会員 元東北大学大学院(現電源開発株式会社)

<sup>3</sup>正会員 東北大学大学院助教 土木工学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06) E-mail: shintaro.miyamoto.b8@tohoku.ac.jp

<sup>4</sup>正会員 東北大学大学院教授 土木工学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06) E-mail: makoto.hisada.b4@tohoku.ac.jp

高炉スラグ細骨材を使用したモルタルの遮塩性を評価することを目的として、製造元の異なる高炉スラ グ細骨材7種類を使用したモルタルの塩分浸透抵抗性を検討した.その後、高炉スラグ細骨材の粒度と非 晶質度がモルタルの遮塩性に及ぼす影響を検討した.さらに、高炉スラグ細骨材を使用したモルタルの遮 塩性の向上メカニズムを検討するために、空隙率、微細構造、塩化物イオンの固定化に関する検討を行っ た.その結果、高炉スラグ細骨材を使用することによるモルタルの遮塩性の向上は、高炉スラグ細骨材の 反応によって高炉スラグ細骨材の界面が緻密化したことが主要因であると考えられた.

## *Key Words* : granulated blast furnace slag fine aggregate, diffusivity, interfacial transition zone, porosity, percentage of glass content

#### 1. はじめに

#### (1) 本研究の背景と着眼点

飛来塩分や凍結防止剤に含まれる塩化物イオンは塩害 を引き起こすだけでなく、凍結融解による劣化を助長す る.したがって、塩化物イオンの作用が厳しい環境下の コンクリート構造物の耐久性を確保するためには、コン クリート自身に高い遮塩性を付与することが必要になる. コンクリートの遮塩性を向上させるためには、水セメ

ント比の低減や、高炉スラグ微粉末等の混和材の使用が 考えられるが、さらに遮塩性の向上を図るためには、コ ンクリートの体積の約 7~8 割を占める骨材に着目する 必要がある.近年、クリンカー骨材 <sup>11</sup>やカルシウムアル ミネート系骨材 <sup>3</sup>などの人工骨材は、骨材界面で生じる 反応に寄与して、コンクリートの遮塩性を向上させるこ とが指摘されている.本研究では、高炉スラグ微粉末と 同原料である高炉スラグ細骨材に着目した.

高炉スラグ細骨材は、1981年にJIS化されており、その後、土木学会、日本建築学会が制定する施工指針も整備され、コンクリート用骨材として広く用いられている.

また,高炉スラグ細骨材は,人工の細骨材であることから比較的自由に所定の粒度を有するものを製造できるため,現在は,普通骨材と混合して,細骨材の粒度を調整するために用いられている<sup>3,4</sup>.

近年の研究によると、高炉スラグ細骨材を使用するこ とで、コンクリートの遮塩性の向上、耐凍害性の向上、 乾燥収縮の低減、アルカリ骨材反応の抑制への寄与など、 コンクリートの耐久性を向上させる効果を有することが 明らかとなっている <sup>9-9</sup>. したがって, 高炉スラグ細骨 材を細骨材の粒度調整の目的だけでなく,硬化コンクリ ートの性能を積極的に改善する目的で使用できる可能性 がある. 耐久性を改善するメカニズムとしては、高炉ス ラグ細骨材の反応に伴う空隙構造の緻密化が、既往の研 究10で指摘されている.一方で、高炉スラグ細骨材を使 用しても、必ずしも硬化コンクリートの性能が向上しな い場合も報告されている <sup>11, 12</sup>. したがって, コンクリー トの性能の向上を企図して高炉スラグ細骨材を使用する のであれば、どのような物性の高炉スラグ細骨材が硬化 コンクリートの性能を向上させるのかについて明確にす る必要がある.

#### (2) 高炉スラグ細骨材の概要

#### a) 製造方法と利用状況

高炉スラグは、溶鉱炉で鉄鉱石から銑鉄を製造する際 に銑鉄1t当たり310kg程度発生する産業副産物である. 高炉スラグは、溶鉱炉から取り出された直後は1500℃ 程度の高温溶融状態にあり、その後、大気中で徐冷した 結晶質で塊状のものを高炉徐冷スラグ、大量の水で急冷 した非晶質で粒状のものを高炉水砕スラグと呼ぶ<sup>13,14</sup>. 高炉徐冷スラグは、破砕した後に粒度調整され高炉スラ グ粗骨材として利用されている.高炉水砕スラグには、 さらに、気孔が多く軽い軟質水砕スラグと、粒子の気孔 が少なく緻密な硬質水砕スラグの2種類があり、前者は 高炉スラグ微粉末として、後者は高炉スラグ細骨材とし て用いられている.高炉水砕スラグが硬質であるか、軟 質であるか、また、粒径が大きいか小さいかは、溶融状 態の高炉スラグの温度や冷却する際の水量、水圧等、製 造条件によって異なる<sup>4</sup>.

高炉スラグ細骨材は、北海道、京葉、中京、関西、瀬 戸内および北九州に立地している製鉄工場で製造されて いる<sup>4</sup>. JIS A 5011 では高炉スラグ細骨材の粒度を 4 種 類に区分している.しかしながら、1 つの製造所で JIS で規格化した全ての粒度の高炉スラグ細骨材が製造され ているわけではなく、製造所が地域の骨材事情に応じた 粒度の高炉スラグ細骨材を製造している. すなわち, 細 めの山砂が採取できる関東地方では、粗目の高炉スラグ 細骨材が製造されている.一方,海砂の洗浄砂や砕砂の ように粗粒分の多い細骨材が使用される中国地方では、 中目, または, 粒径を改善した細目の高炉スラグ細骨材 が製造されている. このように、高炉スラグ細骨材とい っても、製造所周辺の細骨材の実情に応じて製造工程が 調整されているのが現状で、その物性も製造所ごとに異 なる. そのため、高炉スラグ細骨材を硬化コンクリート の性能を改善することを目的として使用する場合は、 JIS は勿論のこと、改善したい性能に対応した適切な物 性を有する高炉スラグ細骨材を選定する必要がある.

#### b) 高炉水砕スラグの反応

高炉水砕スラグは、潜在水硬性やポゾラン反応性を有 するとされている<sup>15)</sup>.加えて、高炉スラグ微粉末におい ては、それ自体の反応だけでなく、混和することでセメ ントの水和が促進するフィラー効果<sup>10,17</sup>があると考えら れている.

フィラー効果のメカニズムとしては、新たな水和スペ ースの形成と核生成の促進の2つが主に考えられている。 前者は、フィラーはセメントの水和の初期において水和 物を形成しないので、同じ水結合材比であれば、フィラ ーを混和していないものよりも、混和したほうが水セメ ント比は高くなり、クリンカー相の水和物が析出するス ペースを作り出せる、というものである。後者は、混和 材の表面がクリンカー相の水和物の核生成サイトとなり, 水和が進行しやすくなると考えるものである.

本研究で対象とする高炉スラグ細骨材は、高炉スラグ 微粉末と比較して比表面積は小さいので、高炉スラグ細 骨材が溶解・反応する面積も少なくなる.しかし、高炉 スラグ細骨材の表面にも高炉スラグ微粉末と同様の現象 が生じ、骨材界面に生じる遷移帯が改質されて、硬化コ ンクリートの性能の向上に寄与することが予想される.

#### (3) 本研究の目的と構成

本研究では、高炉スラグ細骨材を使用したコンクリートの遮塩性向上メカニズムについて、その基礎的知見 を収集することを目的とし、モルタル供試体を用いて以 下の項目を実施した.

## a) 製造元の異なる高炉スラグ細骨材が遮塩性に及ぼす 影響(検討))

検討 I では、高炉スラグ細骨材のどの物性がモルタル の遮塩性の向上に寄与するのかを把握するために、現在 操業中の複数の工場で製造された高炉スラグ細骨材を使 用したモルタル供試体を作製し、製造元の異なる高炉ス ラグ細骨材がモルタルの塩化物イオン拡散係数に及ぼす 影響を評価した.

### b) 高炉スラグ細骨材の粒径が遮塩性に及ぼす影響(検 討II)

検討 II では、検討 I の結果から、モルタルの遮塩性に 影響を及ぼす高炉スラグ細骨材の物性が粒度と非晶質度 が主因であるとの仮説をたて、この仮説を検証するため に、高炉スラグ細骨材の粒径がモルタルの塩化物イオン 拡散係数に及ぼす影響を評価した。

## c) 高炉スラグ細骨材の非晶質度が遮塩性に及ぼす影響 (検討Ⅲ)

さらに、検討 Ⅲ では、高炉スラグ細骨材の非晶質度 がモルタルの遮塩性に及ぼす影響を評価した.

# d) 高炉スラグ細骨材を使用することによるモルタルの 遮塩性向上メカニズムに関する考察(検討Ⅳ)

検討 IV では、検討 I~III の結果を踏まえ、高炉スラ グ細骨材の使用によるモルタルの遮塩性の向上のメカニ ズムを考察した.ここでは、モルタル供試体による検討 に加え、後述する模擬細孔溶液と細骨材の混合溶液の攪 拌試験を実施し、その結果も考慮した考察を実施した.

#### 2. 実験概要

#### (1) 使用材料

#### a) 細骨材

細骨材は、国内の7工場で製造された高炉スラグ細骨 材8種類と比較用として山砂(宮城県黒川郡大和町鶴巣 産)を使用した.





表-1 細骨材(有姿試料)の物性

絶乾密度 表乾密度 吸水率 種類 粗粒率  $(g/cm^3)$  $(g/cm^3)$ (%) 2.73 2.71 0.37 2.51 А 2.70 2.68 0.71 3.82 В 2.72 С 2.70 0.80 2.72 2.70 D 2.68 0.69 2.63 Е 2.75 0.70 2.77 331 G 2.73 2.72 0.32 2.55 2.69 3.16 Κ 2.66 1.07 2.90 2.27 K 2.41 6.07 2.56 2.49 2.49 2.49 Ν

高炉スラグ細骨材 8 種類の内 7 種類は, JIS A 5011-1:2013 を満足する品質の高炉スラグ細骨材の製造プロセスによ って製造されたものである. つまり, 各工場の通常の高 炉スラグ細骨材製造プロセスによって製造されたもので ある.残り1種類は、通常、水砕製造から1週間ヤード で養生した後に、細骨材用に磨鉱、粒度調整を行う所を、 水砕製造から1ヵ月ヤードで養生した後に、細骨材用に 磨鉱、粒度調整したものであり、吸水率と絶乾密度が JIS A 5011-1 を満たしていない細骨材(特注品)である. 以下,各製造所で製造された JIS A 5011-1 を満足する高 「炉スラグ細骨材を A, B, C, D, E, G, K とし, 不満 足の高炉スラグ細骨材を K′、山砂を N と表記する.表-1 に細骨材の絶乾密度, 表乾密度, 吸水率, 粗粒率を, 図-1 に細骨材の粒度曲線を示す. なお,本研究では細 骨材の粒度の影響も実験パラメータとなっている.細骨 材の粒度調整に関する内容は表-2に示す通りである.

さらに、図-2 に各工場で製造された高炉スラグ細骨 材をふるい分けて得た粒径 0.6~1.2 mmの試料の XRDの チャートを、図-3 にふるいで分級した高炉スラグ細骨 材 A, B, E, Kの XRD のチャートを示す.

表-1 より,JIS A 5011-1 を満足しない K'を除き,高炉 スラグ細骨材は山砂と比較して絶乾密度,表乾密度が大 きく,吸水率が小さいことがわかる.また,K'を除いた 高炉スラグ細骨材にこれらの物性値に大差がないことも わかる.一方,図-1より,BとEは粒径が比較的大きい 細骨材が多いことがわかる.

表-2 使用した細骨材の種類と粒度の調整内容

Ι	N:山砂 A, B, C, D, E, G, K: 高炉スラグ細骨材(正規品) K': 高炉スラグ細骨材(JIS規格外・特注品) ※全水準,有姿試料(粒度調整なし)あるいはAと同 一粒度に調整(粒度調整あり)
П	N:山砂(有姿試料) K(all): 山砂(有姿試料)と同じ粒度に調整したK K(fine): 山砂(有姿試料)の細粒分(0.6 mm以下)をKの 細粒分(0.6 mm以下)で置換したもの K(coarse): 山砂(有姿試料)の粗粒分(0.6~5.0 mm)をKの 粗粒分(0.6~5.0 mm)で置換したもの
Ш	B(2.5-5.0): Bの粒径 2.5~5.0 mmの試料を採取して破砕し, 0.15~0.3 mmに粒度調整したもの B(0.6-12): Bの粒径 0.6~12 mmの試料を採取して破砕し, 0.15~0.3 mmに調整したもの N(0.6-12): Nの粒径 0.6~12 mmの試料を採取して破砕し, 0.15~0.3 mmに調整したもの
IV	N:山砂 A, B, C, D, E, G, K: 高炉スラグ細骨材(正規品) K': 高炉スラグ細骨材(JIS規格外・特注品) ※全水準,粒径0.6~1.2 mmの試料を採取して使用 K(-0.6mm): 粒径0.6 mm以下の試料を採取して使用 K(0.6-5.0 mmの試料を採取して使用



図-2 各工場で製造された高炉スラグ細骨材をふるい分けて得た 0.6~1.2 mm の粒径の試料の XRD チャート

また、一般に、高炉スラグは非晶質であり、XRD チャートでは  $2\theta = 30^{\circ}$  付近のブロードなハローしか 観察されないが、図-2 に着目すると、B と E は、非 晶 質 の ブ ロ ー ド な ハ ロ ー に 加 え て melilite

(åkemanite: Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> と gehlenite: Ca<sub>2</sub>Al(AlSi)O<sub>7</sub> を 端成分とする固溶体. melilite 固溶体は正方晶系に属 す光学的一軸性結晶)のピークが確認できる. melilite は結晶であり,結晶の量が多くなると相対的に高炉 スラグ中の非晶質,つまり非晶質の割合(以下,非 晶質度)が小さくなる. したがって, B と E は非晶 質度が小さいと推測される. また, 図-3 より, A と K は,粒径の違いによって非晶質度はそれほど変わ らないが, B と E は粒径が大きいほど非晶質度が小 さいことが推察される. さらに, 図-2 より, G は他 の試料と比較して, ハローがよりブロードであるこ とが確認できる. このチャートから, G は他の試料 と比較して非晶質度が高いと考えられ,反応性が比 較的高いと推察される.

#### b) その他の材料

結合材として普通ポルトランドセメント (JIS R 5210) を,練混ぜ水はイオン交換水を使用した.また,化学混 和剤は,モルタルの流動性を確保する目的で,ポリカル ボン酸エーテル系高性能減水剤を適宜使用するとともに,



図-3 ふるいで分級した高炉スラグ細骨材 A, B, E, K の XRDのチャート

材料分離を低減する目的で,アルキルスルホン酸塩とア ルキルアンモニウム塩を主成分とする2液混合型増粘剤 を使用した.

#### (2) モルタル供試体の作製

#### a) モルタルの配合

表-3 に本研究で使用したモルタル供試体の配合を示 す.供試体番号は、「細骨材種類-水セメント比」で表 記した.配合は、それぞれの検討においてモルタル中の 細骨材の体積を一定とした.モルタル中の細骨材の体積 を一定としたのは、細骨材の体積の変化が実験結果に及 ぼす影響を極力排除するためである.なお、水セメント

		W/C	単位	立量(kg/i	m <sup>3</sup> )*
		(%)	W	С	S
	A-50		295	590	1415
	B-50				1400
	C-50				1410
検	D-50				1400
討	E-50	50			1436
Ι	G-50				1415
	K-50				1394
	K′-50				1249
	N-50				1327
	N-30**		249	851	1215
	K(fine)-30**	20			1246
拎	K(coarse)-30)**	- 50			1246
1円 ⇒↓	K(all)-30**				1277
討	N-65***		227	542	1215
Ш	K(fine)-65***	65			1246
	K(coarse)-65))-65***		337	545	1246
	K(all)-65***				1277
検	B(2.5-5.0)-50****				952
計	B(0.6-1.2)-50****	50	369	793	952
Ш	N(0.6-1.2)-50****				902

**表-3** 配合

\* : この配合は空気量を含まないバッチ配合である.

\*\* : AE 減水剤を 7.66%vs cement 添加

\*\*\* : 増粘剤を 14.12 kg/m<sup>3</sup>, 消泡材を 1.77 kg/m<sup>3</sup>添加

\*\*\*\* : AE 減水剤を 27.76 %vs cement 添加

比 30 %の供試体や,検討 Ⅲの供試体を作製する際には, モルタルの流動性を確保するために高性能減水剤を使用 した.また,水セメント比 65 %の供試体には,材料分 離を防ぐために増粘剤を使用した.

#### b) 供試体の作製手順

JISR 5201 に準拠して材料を練り混ぜ,内寸法40×40× 160 mmの角柱鋼製型枠または $\phi$ 50×100 mmのプラスチ ック製使い捨て型枠にモルタルを打ち込んだ.打込みは 2 層に分け,1層当たり突き棒で10回突いた後,テーブ ルバイブレータで 60秒間の振動をかけることによって 締め固めた.その後、2 時間程度で表面を仕上げ,成形 面をアクリルプレートとガラス板で覆い,さらにその上 に濡れたウエスとビニールシートで覆い、24±2時間後 に脱型した.脱型後の供試体は、20±2  $^{\circ}$ の飽和 Ca(OH)<sub>2</sub>溶液中で所定材齢まで養生した.飽和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液中に養生したのは、モルタル中の Ca<sup>2+</sup>の溶脱を防ぐ ためである.

#### (3) 測定項目およびその測定方法

#### a) モルタルのフロー値

モルタルのフロー値は JIS R 5201 に準拠して測定した.

b) モルタルの圧縮強度

モルタルの圧縮強度は40×40×160 mmの供試体を使用して JIS R 5201 に準拠して測定した.

#### c) モルタルの塩化物イオンの見かけの拡散係数

モルタルの塩化物イオンの見かけの拡散係数は JSCE-G 572-2013 に準拠して測定した. 浸せき期間は 3 ヶ月を



図-4 拡散セル試験装置の外観

標準とし、水セメント比 30 %の供試体については、浸 せき期間を6ヶ月とした.浸せき後、乾式コンクリート カッタを用いて、開放面から深さ方向に約5mmずつ5 回切断し、試験片を採取した.この試験片中の全塩化物 イオン濃度はJISA1154に準拠して測定した.

#### d) モルタルの塩化物イオンの実効拡散係数

本研究では、拡散セル試験により塩化物イオンの実効 拡散係数を測定した.養生終了後の40×40×160mmの 供試体から、湿式のモルタルカッタを用いて25×25×80 mmの角柱を切り出し、気中に静置して1時間程度乾燥 させた後、25×25mmの1面以外をメタクリル樹脂で被 覆した.下面をポリプロピン製の養生テープによって覆 った内寸法φ56×100mmの塩化ビニル管の中央に被覆後 の供試体を非被覆面を下にして設置してからメタクリル 樹脂で包埋し、12時間以上室内に静置してメタクリル 樹脂を硬化させた.メタクリル樹脂が硬化した後、湿式 のモルタルカッタを用いて下面より端部10mmを切り 落として廃棄した後、厚さ6mmにスライスした.この スライスされた試料を研磨機および研磨紙を用いて厚さ 5mmまで研磨して拡散セル試験用供試体とした.拡散 セル試験用供試体は1配合に対して3つ採取した.

拡散セル試験用供試体は 24 時間, 飽和 Ca(OH)<sub>2</sub> 溶液 中に浸せきした. 浸せき後の拡散セル試験用供試体をゴ ム環で挟み, アクリル樹脂製のセルを取り付けた. 図4 に, 拡散セル試験の外観を示す. 作用溶液側セルには 0.4 mol/Lの塩化ナトリウム溶液を封入し, イオン検出側 セルには飽和 Ca(OH)<sub>2</sub>溶液を封入した. 溶液の体積は, 作用溶液検出溶液ともに 120 mL とした. 24±2時間毎に 検出セル内溶液を採取し, サプレッサ方式のイオンクロ マトグラフ法を用いて,塩化物イオンの濃度を測定した. なお,検出セル側溶液は溶液を採取するたびに全量交換 した.試験は温度 20±2℃の室内で行った.

塩化物イオンの実効拡散係数は式(1)に示す Fick の第 一法則に基づき算定した.

$$D_{\rm e} = \frac{L}{C_0 \cdot A} \cdot \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} \cdot V \tag{1}$$

ここで、De: 拡散セル試験より得られた塩化物イオンの

実効拡散係数( $m^2$ s), L:拡散セル用供試体の厚さ (m),  $C_0$ :作用溶液側セルの溶液の塩化物イオンの濃 度( $mol/m^3$ ), A:供試体の断面積( $m^2$ ), dC/dt:検出 側セルの溶液の塩化物イオンの濃度変化( $mol/(m^3 s)$ ), V: セル中の溶液の体積( $m^3$ ) である.

dC/dr は、定常状態での塩化物イオンの積算濃度変化 の近似式の導関数より算出した.なお、本研究では、定 常状態を「各測定日の塩化物イオン濃度の増加量の測定 日毎の差が、3 日連続で 0.2 mmol/L 以内となった状態」 と定義した.さらに、拡散セル試験の試験期間は 28 日 を標準とし、dC/dr を求めるための導関数は試験開始 24 日後から 28 日後に得られた測定結果をフィッティング して得た.ただし、水セメント比が 30 %の配合につい ては、試験期間 28 日においても検出セル側溶液の塩化 物イオン濃度が低く、モルタル中に塩化物イオンが浸透 しているかどうかを判断するのが困難だったため、試験 期間を 56 日とした.

各配合につき3つの拡散セル試験用供試体を用い、そ れぞれで塩化物イオンの実効拡散係数を算出した。そし て、その平均値を測定結果とした。なお、試験期間中、 明らかに塩化物イオンの透過量が大きくなったものにつ いては、試料あるいは試料と樹脂の間の欠陥から塩化物 イオンがリークしたと見なし、測定結果から排除した。

#### e) 空隙率

モルタルの空隙率と真密度の測定は、重量差法(アル キメデス法)により行った. 試料は40×40×5 mmの寸 法で、湿式モルタルカッタを用いて40×40×160 mmか ら採取し、次の手順で空隙率を測定した.

- i) 24 時間,真空ポンプ脱気装置にて試料を脱気し, 飽水状態にする.
- ii) 試料に付着した余剰水を清潔なウェスで拭き取り, 試料を表乾状態にする.
- iii) 表乾状態試料の気中・水中質量を測定する
- iv) 48 時間, 105 ℃の乾燥炉中で試料を乾燥させ, 絶乾 状態にする.
- v) 絶乾状態試料の絶乾質量を測定する.
- vi) 式(2)を用いて空隙率を算出する.

$$\varepsilon = \frac{(W_2 - W_1)/\rho_{\rm W}}{(W_2 - W_3)/\rho_{\rm W}}$$
(2)

ここで、 $W_1$ :絶乾状態における試料の気中質量(g)、 $W_2$ :表乾状態における試料の気中質量(g)、 $W_3$ :表乾状態における試料の水中質量(g)、 $\rho_w$ :水の密度(g/cm<sup>3</sup>).

#### f) 微細構造観察

電界放出形走査電子顕微鏡(以下,FE-SEM)を用いて,材齢28日のK-30と,材齢91日のN-30の微細構造を観察するとともに,FE-SEMに付属するEDSにより元



図-5 攪拌試験の様子

素分布を評価した.測定時の加速電圧は 15.0 kV である. なお、微細構造の観察は破断面と研磨面で行った. 試料 の調整は次のように実施した.

まず,研磨面の試料の調整方法について示す.養生終 了後の 40×40×160 mm の角柱供試体を湿式のモルタル カッタにより 5×5×5 mm の寸法に切断加工する.次に, 切断後の供試体をアスピレーターによる減圧下でアセト ン中に 15 分間・2 回浸せきし,水和停止処理を実施し た.その後,その試料を 10 日以上,真空乾燥処理した. さらに,その試料を減圧環境下でエポキシ樹脂に包埋し, 60 ℃ の乾燥炉で 1 日放置して樹脂を硬化させ,再度, 常温に戻した後に試験面が露出するまで 180 番の研磨紙 を用いて乾式で研磨し,さらに,400 番,800 番,1200 番 2400 番の研磨紙を用いて研磨した.最後に,3 µm, 1 µm のダイヤモンド粉末の研磨剤を使用して研磨した.

次に,破断面の測定用試料の作製手順を示す.養生終 了後の 40×40×160 mm の角柱供試体を湿式のモルタル カッタにより 40×40×5 mm の寸法に切断加工する.次 に,切断後の供試体をハンマー打撃にて破壊し,5×5 ×5 mm 以下とした.その試料をアスピレーターによる 減圧下でアセトン中に 15 分間・2 回浸せきし,水和停 止処理を実施した.

これらの試料は 10 日以上,真空乾燥処理し,その後, 真空状態で試料に白金を蒸着して観察に使用した.

#### g) 細骨材の攪拌試験

本研究では、高炉スラグ細骨材の水和反応性を検討す るために、高炉スラグ細骨材と模擬細孔溶液を混合・攪 拌し、所定の攪拌期間後に吸引濾過することで得られた 固形試料の結合水量を測定した. 模擬細孔溶液の組成は、 既報<sup>18,19)</sup>を参考にして、NaOH:130 mmol/L, KOH:480 mmol/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:0.31 mmol/L, Ca(OH)<sub>2</sub>:5.64 mmol/L とな るように試薬を純水に溶解させて、固液比を 1:2 とし、 攪拌期間は 3 日、28 日 56 日とした. なお、攪拌試験は 20 °C の恒温室内にて実施した.

攪拌には図-5 に示すようなミックスロータを用いた. 攪拌後, 試料を吸引ろ過し, アスピレーターによる減圧 下で, アセトン中に 15 分間浸せきさせる水和停止処理 を 2 回施した. その後, 水和停止処理済みの試料を, 11% RH.のデシケーター内で1週間以上保管し、メノウ 乳鉢を用いて150 µmの標準ふるい(JIS Z 8801)を全通 するように粉砕し、熱重量・示差熱同時分析(TG-DTA) を行った. 試料の粉砕は試料の炭酸化を防ぐ目的で測定 直前に実施した.また、TG-DTAの測定は、窒素ガス を用いて不活性ガス雰囲気下で行い、試料が炭酸化しな いように配慮した.測定温度範囲は 30~1050 ℃ とした が、800 ℃ 以上で DTA に発熱ピークが確認されたため、 105~800 ℃ の質量減少量を結合水量とみなして高炉ス ラグ細骨材の反応性の指標とした.

## 高炉スラグ細骨材の物性がモルタルの遮塩性 に及ぼす影響

# (1) 高炉スラグ細骨材がモルタルの塩化物イオンの拡散係数に及ぼす影響の要因分析

本節では製造元の異なる高炉スラグ細骨材7種類を使用したモルタルの塩分浸透抵抗性について検討した. さらに、高炉スラグ細骨材の粒度と非晶質度がモルタルの 遮塩性に及ぼす影響を検討した. なお、遮塩性だけでな く基礎的物性としてフロー値及び圧縮強度についても測 定した. これらの基礎物性については、図-6 と図-7 に 参考値として示す.

図-8 に試験開始材齢 28 日のモルタルの塩化物イオン の見かけの拡散係数と塩化物イオンの実効拡散係数の測 定結果を示す.ここで、「粒度調整あり」とは、粒度を Aと同一に調整した細骨材を使用して作製したモルタル 供試体のことを指す.後掲の図-9 および図-10 も同様で ある.図-8 より、吸水率が高い K'-50 を除く高炉スラグ 細骨材を使用した水準は、山砂を使用した水準と比較し て塩化物イオンの移動が抑制されており、塩化物イオン の見かけの拡散係数および塩化物イオンの実効拡散係数 はともに低下した(以降、"塩化物イオン拡散係数"と 記述する場合は、見掛けの拡散係数と実効拡散係数の両 者を指すものとして記述する).さらに、高炉スラグ細 骨材を使用した水準で比較すると、高炉スラグ細骨材 K'が最も塩化物イオン拡散係数が高かった.

表-1 に示すように、他の高炉スラグ細骨材の吸水率 が 0.32~0.80 %であるのに対して、K'は吸水率が 6.07 % と非常に大きいことから、以降では吸水率との関係を考 察する.細骨材はセメントペーストと比較して塩化物イ オンが浸透しにくいと考えられるが、既報<sup>20)-23)</sup>より、 細骨材の吸水率が高い場合は、細骨材中も塩化物イオン が浸透するため、コンクリートの物質移動抵抗性が低下 することが報告されている.

ここで,図-9 に単位細骨材体積を一定にして作製したモルタルの塩化物イオン拡散係数と吸水率の関係を示す.図-9 より,細骨材の吸水率が大きい K'は明らかに



図-7 製造元の異なる高炉スラグ細骨材を使用したモルタルの 圧縮強度

塩化物イオン拡散係数が大きいことがわかる.また,K' を除く高炉スラグ細骨材のケースでは、塩化物イオンの 実効拡散係数と吸水率との間に弱いながらも相関性が確 認された.さらに、図-2より、K'とチャートが似てい るDまたはEについて、あらためて図-9の拡散係数を 比較すると、K'の拡散係数はDやEよりも大きいこと が認められる.また、後に説明する図-16より、高炉ス ラグ細骨材の反応性を撹拌試験後の試料の結合水量で判 断した場合、K'の反応性は相対的に低いものの、高炉ス ラグ細骨材に期待される反応性は十分に有していると考 えられる.



図-8 塩化物イオン拡散係数の測定結果(試験開始材齢28日)

これらの結果と既報の結果<sup>20)-23)</sup>も踏まえると, K'の塩化 物イオン拡散係数が他の高炉スラグ細骨材を使用した水 準よりも大きくなった要因の一つとして,吸水率の高さ が推察される.さらに, K'の吸水率が大きいにもかかわ らず, K'の拡散係数が N よりも低くなったのは, K'が 反応性を有しているためと推測される.

なお、塩化物イオンの見かけの拡散係数と比較して、 塩化物イオンの実効拡散係数は塩化物イオンの固定化の 影響が小さく、試料中の空隙構造の影響が強く表れる物 性値となる.そのため、塩化物イオンの実効拡散係数の 方が吸水率の影響を強く受けて、両者の関係性がより明 瞭になったと考えられる.

また、図-8より、高炉スラグ細骨材を使用した水準



(b) 塩化物イオン実効拡散係数と吸水率の関係
 図-9 塩化物イオン拡散係数(試験開始材齢 28 日)と細骨材の吸水率の関係

で粒度調整なしのケースを比較すると、高炉スラグ細骨 材 B, E を使用した水準の塩化物イオンの見かけの拡散 係数が相対的に大きい. ここで、B, E の物性に着目す る. 図-1 と表-1 より、高炉スラグ細骨材 B, E は他の細 骨材と比較して有姿試料の粒度が粗い(それぞれ, F.M. 3.82, 3.31). そこで、図-10 に示すように、塩化物イオ ン拡散係数と有姿試料の粗粒率の関係を整理した. 図-10 より、吸水率の影響をできるだけ排除して考察する ために、山砂の N-50 と非 JIS 品で吸水率が高い K を除 いて、吸水率がほぼ同等の高炉スラグ細骨材で作製した モルタルの結果に着目すると、有姿試料の粗粒率が大き くなるほど、塩化物イオン拡散係数は大きくなり、その 傾向は塩化物イオンの実効拡散係数の方が明瞭であるこ



図-10 塩化物イオン拡散係数(試験開始材齢 28 日)と細骨材 の有姿試料の粗粒率の関係

とがわかる.

既報<sup>24,25)</sup>では、細骨材の粒度分布が細かくなると細骨 材の比表面積が大きくなるなどの影響で、細骨材とセメ ントペーストの界面の脆弱な部分である遷移帯が増加す ることや、それに伴って塩化物イオン拡散係数が増加す ることが指摘されている.しかしながら、今回の粒度調 整なしのケースでは、高炉スラグ細骨材 B や E は粒度 が粗く、かつ、小さな粒径の細骨材が少ないにもかかわ らず、他の高炉スラグ細骨材を使用した水準と比較して 塩化物イオン拡散係数が大きくなった.高炉スラグ細骨 材が反応して遷移帯を緻密化していると仮定すれば、粒 径が大きいほど、すなわち、高炉スラグ細骨材の比表面 積が小さいほど高炉スラグ細骨材とセメントペースト部



の界面が減少するので,高炉スラグ細骨材が溶解・反応 する面が減少し,結果として高炉スラグ細骨材による遮 塩性向上効果が割り引かれる可能性がある.

また、粗粒率が大きい、即ち粗目の高炉スラグ細骨材 は結晶量が多くなる傾向にあることが既報<sup>20</sup>で述べられ ており、粗粒率が大きい高炉スラグ細骨材は保有する反 応性が低い可能性もある.このことを端的に示している のが図-10の結果で、同等の吸水率の高炉スラグ細骨材 のケースに着目すると、有姿試料の粗粒率が大きいほど 塩化物イオンの実効拡散係数が大きくなっている.事実、 高炉スラグ細骨材 B, E の XRD チャートに着目してみ ると(図-2 と図-3)、高炉スラグ細骨材 B, E は他の高 炉スラグ細骨材と比較して結晶質の melilite のピーク強 度が大きく、高炉スラグ中の非晶質の割合である非晶質 度は高炉スラグの反応性に関係していることが報告され ており、高炉スラグの反応性の違いがモルタルの遮塩性 に影響を及ぼした可能性がある.

## (2) 高炉スラグ細骨材の粒径がモルタルの遮塩性に及 ぼす影響

#### a) はじめに

前節より,高炉スラグ細骨材の粒度と非晶質度がモル タルの遮塩性に影響を及ぼしたと考えられた.ここでは, さらに、高炉スラグ細骨材の粒径がモルタルの遮塩性に 及ぼす影響について検討した.この検討は前掲の表-2 に示す実験 II に相当する.なお、遮塩性だけでなく基 礎的物性としてフロー値及び圧縮強度についても測定した.これらの基礎物性を図-11と図-12に示す.

ここで図-12より,水セメント比が30%の場合には, 置換する粒径が小さい方が,圧縮強度は大きいことがわ かった.一方で,水セメント比が65%の場合には高炉 スラグ細骨材を使用した水準と山砂を使用した水準とで 圧縮強度には明確な差が生じなかった.これは,低水セ メント比では,セメントペースト部が高強度となるため に,モルタルの圧縮強度がセメントペースト部よりも骨 材や骨材界面の密実さに支配されることを示唆するもの である.一方で,高水セメント比では,セメントペース トの強度がモルタルの圧縮強度の支配的要因になったた めに,細骨材の種類の差異が生じなかったと推察される.

#### b) 遮塩性の評価結果と考察

図-13 にモルタルの塩化物イオン拡散係数を示す. 図 -13より,水セメント比が30%,65%の両方の場合にお いて, 普通細骨材を高炉スラグ細骨材に置換すると塩化 物イオン拡散係数が小さくなることが確認できる.また, 置換した細骨材の粒径が小さい方が、塩化物イオン拡散 係数は小さくなる傾向が得られた. 置換した細骨材の粒 径が小さいほど、すなわち高炉スラグ細骨材の比表面積 が大きいほど、細骨材とセメントペースト部の界面が増 加することにより高炉スラグ細骨材が溶解・反応する面 が多くなる. 高炉スラグ細骨材が反応し脆弱な部分であ る遷移帯が緻密化されると仮定すれば、高炉スラグ細骨 材の使用により緻密化した遷移帯が多くなったため、塩 化物イオン拡散係数が低下したと考えられる.また、塩 化物イオンの実効拡散係数は試験開始材齢が長くなると 低下する傾向がみられ、その傾向は高水セメント比では 高炉スラグ細骨材を使用したケースの方が顕著であった. 試験開始材齢が長くなると拡散係数が低下するのは、高 炉スラグ細骨材の反応が継続して進行し、材齢と共に遷 移帯が緻密になったためと推察される.

### (3) 高炉スラグ細骨材の非晶質度がモルタルの遮塩性 に及ぼす影響

ここでは高炉スラグ細骨材の非晶質度がモルタルの遮 塩性に及ぼす影響について検討した.本検討では XRD チャートで melilite の量が相対的に多い(2.(1) a)を参照) と判断された B の高炉スラグ細骨材を用いて検討を行 った.この検討は前掲の表-2 に示す実験 III に相当する.

図-14 に各水準のモルタルの塩化物イオンの実効拡散 係数を示す. なお、図-3 (b)より、高炉スラグ細骨材 B の粒径 2.5-5.0 mm は、高炉スラグ細骨材 Bの粒径 0.6-1.2 mm の XRD チャートと比較して結晶質の melilite のピー



図-13 高炉スラグ細骨材の粒度が塩化物イオン拡散係数に及 ぼす影響



図-14 高炉スラグ細骨材の置換の仕方が塩化物イオン実効拡 散係数に及ぼす影響

ク強度が大きいことがわかり,非晶質度が低いと言える. 図-14 より,高炉スラグ細骨材 B の粒径 0.6-1.2 mm を 0.15-0.30 mm に破砕して細骨材として使用した水準

(B(0.6-1.2)-50) は,高炉スラグ細骨材 B の粒径 2.5-5.0 mm を 0.15-0.30 mm に破砕して細骨材として使用した水 準(B(2.5-5.0)-50) と比較して,塩化物イオンの実効拡散 係数が低下していることがわかった.したがって,高炉 スラグ細骨材の非晶質度が高いほど塩化物イオンの実効 拡散係数は低下する傾向になると考えられる.

一方,図-14 より,高炉スラグ細骨材を使用した水準 は、山砂の粒径 0.6-1.2 mm を 0.15-0.30 mm に破砕して細 骨材として使用した水準(N(0.6-1.2)-50)と比較して塩化 物イオンの実効拡散係数が 2 倍程度低下していることが わかる.したがって、非晶質度が小さい高炉スラグ細骨 材 B の粒径 2.5-5.0 mm であっても、山砂と比較すると塩 化物イオンの浸透を抑制できているといえる.

## 高炉スラグ細骨材を使用することによるモル タルの遮塩性向上メカニズムの検討

#### (1) はじめに

前章で行った検討により、高炉スラグ細骨材を使用す ることでモルタルの遮塩性が向上することを改めて確認 した.その中で、高炉スラグ細骨材の粒度・粒径・非晶 質度が遮塩性に影響する傍証を得た.塩化物イオンの拡 散は、セメント硬化体の空隙率、微細構造の影響、水和 物の持つ塩化物イオンの固定化能、水和物表面の電気的 な影響、共存イオンの影響など<sup>38</sup>が考えられる.本章で は、さらに空隙率と微細構造、塩化物イオンの固定化に 着目し、モルタルの遮塩性について検討を行った.さら に、これらには高炉スラグ細骨材の水和反応性について 検討を行った.

#### (2) 細骨材の攪拌試験による水和反応性の検討

図-15 に細骨材の攪拌試験後の細骨材の様子を示す.

図-15より、高炉スラグ細骨材を模擬細孔溶液 (NaOH : 130 mmol/L, KOH : 480 mmol/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 0.31 mmol/L, Ca(OH)2: 5.64 mmol/L) 中で攪拌した場合, 攪 拌期間の経過に伴って高炉スラグ細骨材及び模擬細孔溶 液が青色を呈していることがわかる.また, 攪拌期間 28 日の細骨材の様子に着目すると. 非晶質度の小さい 高炉スラグ細骨材 B, E, 吸水率の高い高炉スラグ細骨 材 K'、 粒度の大きい高炉スラグ細骨材ほど、 青色の程 度が小さいことがわかった. 既報<sup>14</sup>より, 高炉水砕スラ グが水和すると、高炉水砕スラグ中に含まれている Fe や Mn が単独に水和物を形成したり、他の水和物中に固 溶したりするために、それらの含有量の多少によって発 色することが報告されている. このように青色の呈色の 程度は Fe や Mn の含有量に依存するため, 呈色の程度 で高炉スラグ細骨材の反応性を評価することは難しいが、 少なくとも青色を呈している高炉スラグ細骨材は非晶質 部が溶解するなどの反応が生じている可能性がある.

そこで、図-16 に攪拌試験後の細骨材の結合水量の測 定結果を示す. なお、本研究では 105 ℃ から 800 ℃ に おける質量減少量を結合水量とし、水和物量の相対的な 評価指標として用いることする. なお、結合水量を計算 するために基準とした質量は 105 ℃ としたが、これを 20 ℃あるいは 1050 ℃ としても、105 ℃の測定結果を用 いて実施した考察と同様の考察ができることを確認して いる.

図-16 より,高炉スラグ細骨材は山砂と比較して結合 水量が大きい.また,別途で,高炉スラグ細骨材 Kの 粒径 0.15-0.30 mm にて実施した攪拌試験の結果,攪拌期 間が 3,28,56 日と経過するに従い,結合水量は 0.29,



図-15 攪拌試験後の細骨材の様子



図-16 攪拌試験期間 28 日後の細骨材の結合水量



 図-17 塩化物イオン実効拡散係数(W/C=50%, 粒度調整有, 試験開始材齢28日)と攪拌試験後の細骨材の結合水量 (攪拌期間28日)の関係



図-18 N-30 材齢 91 日



図-20 N-30 材齢 28 日



図-19 N-30材齢91日

4.42, 11.3%となり, 結合水量は攪拌期間の増加に伴っ て増加していることがわかった. したがって、模擬細孔 溶液中において高炉スラグ細骨材は、攪拌期間の増加に 伴って反応し水和物を形成していると考えられる.また、 図-16 より、高炉スラグ細骨材 B, E は、同じ粒径の他 の高炉スラグ細骨材と比較して結合水量が小さいことが わかる. 前掲の XRD チャート (図-2 および図-3) より, 高炉スラグ細骨材 B, Eは,他の高炉スラグ細骨材と比 較して melilite のピークが大きく, 非晶質度が小さいこ とを踏まえると、非晶質度が小さいと考えられる高炉ス ラグ細骨材ほど水和物量が少ない可能性がある.また, 図-16より、高炉スラグ細骨材Gは、最も結合水量が大 きいことが確認できる.図-2において、高炉スラグ細 骨材 Gは、他の高炉スラグ細骨材と比較してチャート で確認されるハローがブロードであったことから非晶質 度が高く、反応性が高いと推察されていた. この結果は 図-16に示した結合水量の結果と一致するものである.

図-3 (d)より、粒径によって非晶質度の変化が少ないと推察される K にて粒径の影響を評価すると、粒径の小さい高炉スラグ細骨材ほど結合水量が大きい傾向にあ



図-21 N-30 材齢 28 日

ることがわかる.これについては、非晶質度が同等であ れば、粒径が小さいほど細骨材の比表面積が大きくなり、 高炉スラグ細骨材が溶解・反応する面が増加したためで あると推察した.

図-17 に、塩化物イオンの実効拡散係数(W/C = 50%、 粒度調整有、試験開始材齢28日)と攪拌試験後の細骨 材の結合水量(攪拌期間28日)の関係を示す.ここで、 塩化物イオンの実効拡散係数を求めたモルタルの単位細 骨材体積は一定である.図-17より、吸水率が極端に大 きい K'(吸水率6.07%)を除いて、同等の吸水率(高 炉スラグ細骨材:0.32~0.80%、山砂:2.49%)のケース に着目すると、結合水量が多いほど塩化物イオンの実効 拡散係数は概ね低下する傾向にあることがわかる.この ことより、高炉スラグ細骨材の表面で生じる溶解・反応 が遮塩性の向上に少なからず寄与していることが推察さ れる.

#### (3) 高炉スラグ細骨材を使用したモルタルの微細構造

本節では、モルタルの切断・研磨面あるいは破断面に ついて、電解放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)により 取得した二次電子像(SE)及びエネルギー分散型 X 線 分析(EDX)により取得した元素マッピングを用いた観 察結果を示す.本研究で取得した二次電子像は反射電子 の影響も受けており,元素の原子番号が大きいほど反射 電子が多くなり明るく写る性質がある.そのため,セメ ントマトリックス部に存在する白色の部分は密度の大き い未水和のセメントだと判断できる.

図-18 に示す山砂を使用したモルタルの切断・研磨面の観察結果に着目すると、山砂とセメントペーストの間に不連続面が観察された.図-18 の四角で囲んだ部分を拡大した図-19 に着目すると、山砂とセメントペーストの間には1~2 µm 程度の隙間があることがわかる.このような隙間は試料の様々な箇所において確認できた.

また、表-4 に示す位置の元素の定量を行った.表-4 より、山砂近傍のセメントペースト(位置3)は、界面 から離れたセメントペースト(位置4および5)と比較 して Ca/Si (モル比) が大きいことが確認できる. 図-20 に山砂近傍の二次電子像を示す. この観察に用いた試料 は、供試体を養生終了時にハンマーで破壊し、その破片 をすぐに回収して水和停止処理を施し、10日間以上真 空乾燥したものである. 図-21 は図-20 の四角で示す部 分を拡大した像である. 図-21 より、山砂の近傍には六 角形状の水和物が確認できる. 既報 29より, 骨材とセメ ントペーストの界面には、層状のカルシウムアルミネー ト系水和物の相(以下, AFm 相)や大きな六角形状の 結晶であるポルトランダイト(以下, CH)が析出しや すいことが報告されていることを踏まえると、本研究で も骨材とセメントペーストの界面に CH 及び AFm 相が 析出した可能性がある.また,CH が多く析出したこと により、Ca/Si 比が大きく測定されたとも考えられる.

図-22 に示す高炉スラグ細骨材を使用したモルタルの 切断・研磨面の観察結果に着目すると、高炉スラグ細骨 材とセメントペーストの間には山砂のケースで見られた ような不連続面はほとんど認められなかった. さらに、 図-18 と図-22 をペースト部に着目して比較すると、山 砂を使用したケースでは、試料の前処理の乾燥工程に伴 ってセメントペーストが収縮し、それによって生じたと 考えられる幅の広いひび割れがセメントペースト中に並 行して離散的生じている. 一方、高炉スラグ細骨材を使 用したケースでは、多方向に細かいひび割れが生じてい ることが確認できる. 高炉スラグ細骨材を使用すると、 骨材界面とセメントペーストが山砂よりも強固に固着し、 セメントペーストの収縮を拘束するために、骨材周囲で はなくセメントペースト部に細かいひび割れが生じたも のと推測される.

また,高炉スラグ細骨材から近傍の固相の元素の違い を観察する目的で,山砂を使用した水準と同様に,高炉 スラグ細骨材の近傍の表-4 の(b)に示す点で元素の定量



図-22 K-30 材齢 28 日



図-23 K-30 材齢 28 日



図-24 K-30 材齢 28 日

を行った. 表4 (b)の材齢 91 日の高炉スラグ細骨材を使 用したモルタルにおける元素の定量結果に着目すると, 骨材界面のセメントペースト部(位置 4)は界面から離 れたセメントペースト(位置 5)と比較して, Ca/Si(モ ル比)が小さい傾向にあることや,山砂を使用した水準 の骨材近傍の元素分布(表-4 (a))と比較すると, Ca が 少ない傾向にあった.セメントと比較して高炉スラグ細 骨材は Si の量が多いことから,高炉スラグ細骨材から 骨材近傍の細孔溶液に Si が供給され,水和物が



 Stabular
 Stabular

図-25 K-30 材齢 91 日

図-26 K-30 材齢 91 日

						()
位置元素	1	2	3	4	5	単位
Mg	0.00	0.43	0.19	0.00	0.59	mass%
Al	21.78	21.66	1.19	13.7	2.08	mass%
Si	71.15	70.37	6.87	7.58	24.07	mass%
S	0.00	0.00	1.52	2.43	2.74	mass%
Ca	7.07	7.54	88.87	73.80	68.77	mass%
Fe	0.00	0.00	1.36	2.48	1.75	mass%
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	mass%
Ca/Si	0.07	0.08	9.07	6.82	2.00	mol ratio

表-4 骨材界面近傍の元素の質量比 (a) N-30(材齢 91 日)



位置元素	1	2	3	4	5	単位
Mg	7.18	7.24	8.46	9.36	1.48	mass%
Al	12.04	12.02	7.78	11.18	3.33	mass%
Si	30.60	30.96	26.27	28.75	20.51	mass%
S	2.21	2.21	2.53	1.78	3.05	mass%
Ca	47.98	47.57	54.96	48.94	71.63	mass%
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	mass%
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	mass%
Ca/Si	1.10	1.08	1.47	1.19	2.45	mol ratio

(b)K-30(材齢91日)



生成された可能性がある. 既報<sup>10,30,31)</sup>より,高炉スラグから供給されたイオンで主要なセメント水和物であるカルシウムシリケート水和物(以下,C-S-H)の組成が大きく異なることはないことが報告されていることを踏まえると,この近傍において Ca/Si 比の異なる C-S-H が生成した可能性は低いと考えられる.しかし,既報<sup>32)</sup>を考慮すると,C-S-H とは元素組成が異なる Hydrated Silicate Monomer (C-S-H の中間生成物)が生成し,その結果として骨材界面で C-S-H の生成量が増加している可能性がある.あるいは,CH や AFm 相,C-S-H,C-S-H の Si の一部が Al に置換した水和物(C-A-S-H)等のセメント水和物の存在比率が異なったことも考えられる.

図-23 と図-25 に骨材近傍の二次電子像(SE)を示す. さらに、図-24 と図-26 は図-23 と図-25 の四角で示す部 分を拡大した像である.これらの図より、高炉スラグ細 骨材を使用することで、図-21 で示した山砂とは異なる 形態の水和物が確認できた.ただし、既報<sup>10,33</sup>より、高 炉スラグ微粉末をセメントに混和した場合、高炉スラグ 微粉末の周囲に反応層が観察されたこと、高炉スラグ微 粉末の表面がクリンカー相の水和物の核生成サイトにな ること等が報告されており、これらの既報と本研究での 実験結果を踏まえると、モルタル中で高炉スラグ細骨材 の反応や、骨材表面でのクリンカー相の不均一核生成の 助長により、骨材界面が緻密化した可能性が指摘できる.



以上より,前節の攪拌試験による結合水量の測定結果 や本節の微細構造の観察結果を踏まえると,高炉スラグ 細骨材を使用により,高炉スラグ細骨材の反応や,核生 成サイトの増加により骨材界面に水和物が生成すること で骨材界面近傍のセメントペーストが緻密化していると 推察される.さらに,この骨材界面近傍のセメントペー ストの緻密化が塩化物イオン浸透の抑制に寄与している と考えられる.

#### (4) 空隙率

図-27 と図-28 に、モルタルの空隙率を示す. 図-29 に、 空隙率と塩化物イオン拡散係数の関係を示す. 図-29 よ り、空隙率が減少するにしたがって、塩化物イオン拡散 係数が低下する傾向にあることがわかる.また、高炉ス ラグ細骨材を使用した水準は山砂を使用した水準と比較 して空隙率が小さく、塩化物イオン拡散係数も低下して いる. さらに、高炉スラグ細骨材の置換率が増加すると 空隙率が減少し、塩化物イオン拡散係数が低下している. さらに、図-27 と図-28 で空隙率の経時変化を見ると、 高炉スラグ細骨材を使用すると、また、粒径の小さい高 炉スラグ細骨材を使用するほど、材齢 28 日までの空隙 率の減少の時間変化(図中のデータの負の傾き)が大き くなることがわかる. つまり, 空隙率の減少の時間変化 はモルタルの単位体積当たりの高炉スラグ細骨材の表面 積に依存していると考えられる.この事象を踏まえると、 高炉スラグ細骨材の反応の進行により骨材界面の空隙が 緻密化し、遮塩性が向上した可能性がある. しかしなが ら、モルタルの空隙率は骨材部とセメントペースト部の 空隙であり、骨材はモルタルの体積の約6割程度を占め る. そのため、骨材の空隙がモルタル全体の空隙に影響 を及ぼしていることも考えられる. この点については, 前章で説明したとおりである.これらの結果より、山砂 を使用した時と比較して、高炉スラグ細骨材を使用した モルタルの空隙率が小さい原因は、骨材界面の緻密化と 細骨材自体の空隙率が低いことの少なくとも二つの要因 が影響していると推察される.



図-28 高炉スラグ細骨材の粒度が空隙率に及ぼす影響

#### (5) 塩化物イオン固定化能力

図-30 に,濃度 10 %の NaCl 溶液に一ヶ月浸せきした モルタルの全塩化物イオン量,固定塩化物イオン量,全 塩化物イオン量に占める固定塩化物イオン量の割合を示 す.ここで用いた試料は,材齢 28 日まで養生した 4×4 ×16 cmの角柱供試体から湿式カッタで1×1×1 cmに切 り出して成型したモルタル片である.なお,厳密には, 50 ℃ でかつ固液比が実際とは異なる温水で抽出される 可溶性塩化物イオンには,20 ℃ 常温下でセメントペー スト中にクーゼル氏塩やフリーデル氏塩として固定化さ れている塩化物イオンの一部も含まれていると予想され るが,ここでは.固定塩化物イオン量は,全塩化物イオ





図-30 可溶性塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の測定結果

ン量と可溶性塩化物イオン量の差と定義した. 図-30 よ り、山砂を使用した水準と比較して、高炉スラグ細骨材 を使用した水準は全塩化物イオン量に占める固定塩化物 イオン量の割合が小さいことがわかった. 細孔溶液中の 塩化物イオン濃度が高ければ、固定塩化物イオン量も大 きくなることが考えられる<sup>34</sup> が、本研究においては、 必ずしもそのような傾向にはならなかった.

ここで,丸屋<sup>35)</sup>が提案した式(3)の塩化物イオンの固定 化係数(固定塩化物イオン量と全塩化物イオン量の比) と本研究で得られた実験結果を比較する.

$$\alpha_{\text{fixed}} = 1 \qquad C_{\text{tot}} \le 0.1$$
  

$$\alpha_{\text{fixed}} = 1 - 0.35 \cdot (C_{\text{tot}} - 0.1)^{0.25} \qquad 0.1 \le C_{\text{tot}} \le 3.0$$
  

$$a_{\text{fixed}} = 0.543 \qquad 3.0 \le C_{\text{tot}}$$
(3)

ここで、 $C_{tot}$ : 全塩化物イオン量(wt % of cement),  $\alpha_{ixed}$ : 固定化係数( $\alpha_{ixed} = C_{ixed} / C_{tot} = (C_{tot} - C_{fice}) / C_{tot}$ ),  $C_{fixed}$ : 固定塩化物イオン量(wt% of cement),  $C_{fixe}$ : 自由 塩化物イオン量(wt% of cement), である.

本研究では、丸屋が示す可溶性塩化物量と自由塩化物 量の関係式(ただし、結合材が普通ポルトランドセメ



ントの場合の関係式)と本研究の実験で得られた可溶性 塩化物イオン量を用いて自由塩化物量を算出し、その自 由塩化物イオン量を実験で得られた全塩化物イオン量か ら差し引くことで、あらためて固定化塩化物イオン量を 算出した.その結果を図-31に示す.図-31より、本研 究で得られた固定化係数は、式(3)よりも同等かやや大 きめの値となった.なお、他研究<sup>36</sup>の結果においても、 固定化係数は式(3)よりよりも大きめになる傾向にあり、 このことを考慮すると、本研究で得られた固定化係数は 妥当な数値であると考えられる.

山砂を使用したケースよりも高炉スラグ細骨材を使用 したケースの方が固定化係数が小さくなった原因は不明 であり、今後の研究課題になるが、本研究の範囲では、 少なくとも高炉スラグ細骨材を使用したことで劇的に塩 化物イオン固定化能が向上することはないと考えられる. この理由としては、高炉スラグ細骨材の比表面積に対し て結合材の比表面積の方が圧倒的に大きく、したがって、 モルタルの塩化物イオンの固定化能は結合材が支配的で あると考えられるからである.

#### 5. 結論

本研究では、高炉スラグ細骨材を使用したモルタルの 遮塩性を評価することを目的とし、製造元の異なる高炉 スラグ細骨材7種類を使用したモルタルの塩分浸透抵抗 性を検討した.その後、高炉スラグ細骨材の粒度と非晶 質度がモルタルの遮塩性に及ぼす影響を検討した.さら に、高炉スラグ細骨材を使用したモルタルの遮塩性の向 上メカニズムを検討するために、空隙率、微細構造、塩 化物イオンの固定化に関する検討を行った.以下に、本 章で得られた実験結果と考察を整理する.

- (1) 単位細骨材体積を一定にしたモルタルで比較した 場合,塩化物イオン拡散係数は高炉スラグ細骨材 を使用したケースの方が山砂を用いたケースより も小さくなる.
- (2) 非晶質度の高い高炉スラグ細骨材を使用した方が

塩化物イオン拡散係数が低下するため,高炉スラ グ細骨材の遮塩性向上メカニズムの要因の一つと して,高炉スラグ細骨材の反応に伴う遷移帯の緻 密化が考えられる.

- (3) さらに、高炉スラグ細骨材を使用しても、吸水率 が高いほど、遮塩性向上効果は低下する.これは、 細骨材内部の空隙も塩化物イオンが透過する可能 性があるためと考えられる.
- (4) 骨材の攪拌試験より、高炉スラグ細骨材が反応し水和物を生成していると推察した.また、高炉スラグ細骨材の非晶質度が高く粒径が小さいほど攪拌後の結合水量は増加する傾向にあった.
- (5) 二次電子像より、山砂とセメントペーストの界面 には不連続面が確認できたのに対して、高炉スラ グ細骨材とセメントペーストの界面には水和物が 析出し、緻密化していることが確認できた.
- (6) 高炉スラグ細骨材を使用した水準は、山砂を使用した水準と比較して空隙率が小さかった.また、空隙率の減少に伴い、塩化物イオンの見かけの拡散係数及び塩化物イオンの実効拡散係数が低下する.
- (7) 本研究の範囲では、モルタルの塩化物イオン固定 化能は結合材が支配的要因となるため、高炉スラ グ細骨材を使用しても塩化物イオン固定化能は向 上しない.なお、本研究の範囲では、高炉スラグ 細骨材を使用すると山砂を使用した時と比較して 固定化係数が小さくなる傾向が確認された.

以上の結果を踏まえると、高炉スラグ細骨材を使用す ることによるモルタルの遮塩性の向上は、高炉スラグ細 骨材の反応によって高炉スラグ細骨材の界面が緻密化し たことが主要因であると考えられる.

謝辞:本研究は、内閣府総合科学技術・イノベーション 会議の「SIP インフラ維持管理・更新・マネジメント技術」(管理法人:NEDO)によって実施されました.

#### 参考文献

- 宮本慎太郎,稲田晴香,皆川浩,久田真:細骨材として使用したセメントクリンカーがモルタルの物性に及ぼす影響,セメント・コンクリート論文集,Vol. 69,No. 1, pp. 169-175, 2016.
- 2) 伊藤慎也,盛岡実,伊代田岳史,丸山一平:カルシ ウムアルミネート系骨材による遷移帯の改質効果, 材料, Vol. 65, No. 11, pp. 787-792, 2016.
- 鉄鋼スラグ協会:鉄鋼スラグのコンクリート骨材への利用,2014.3.

- 5) 藤井隆史,細谷多慶,杉田篤彦,綾野克紀:高炉ス ラグを用いたコンクリートの中性化,塩化物イオン 浸透性および時間依存性変形に関する研究,コンク リート工学年次論文集, Vol. 37, No. 1, pp. 637-642, 2015.
- 6) 綾野克紀,藤井隆史:高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究,土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol. 70, No. 4, pp. 417-427, 2014.
- Yüksel, İ., Özkan, Ö. and Bilir, T.: Use of granulated blastfurnace slag in concrete as fine aggregate, *ACI Materials*, Vol. 103, Issue 3, pp. 203-208, 2006.
- Yüksel, İ., Bilir, T. and Özkan, Ö.: Durability of concrete incorporating non-ground blast furnace slag and bottom ash as fine aggregate, *Building and Environment*, Vol. 42, No. 7, pp. 2651-2659, 2007.
- Topçu, I. B. and Bilir, T.: Effect of non-ground-granulated blast-furnace slag as fine aggregate on shrinkage cracking of mortars, *ACI Materials*, Vol. 107, Issue 6, pp. 545-553, 2010.
- 10) Valcuende, M., Benito, F., Parra, C. and Miñano, I.: Shrinkage of self-compacting concrete made with blast furnace slag as fine aggregate, *Construction and Building Materials*, Vol. 76, pp. 1-9, 2015.
- 11) 石東昇,桝田佳寛,阿部道彦,鹿毛忠継:高炉スラ グ細骨材を使用したコンクリートの圧縮強度および 細孔構造に関する実験,日本建築学会構造系論文集, Vol. 76, No. 665, pp. 1199-1204, 2011.7
- 12) 山崎舞,千歩修,長谷川拓哉:高炉スラグ細骨材を 用いたコンクリートの耐凍害性に関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, Vol. 65, No. 65, pp. 406-412, 2011.
- 竹田重三:高炉スラグ骨材,コンクリート工学,Vol. 34,No.7,pp. 29-30, 1996.
- 山中量一:高炉スラグ骨材,コンクリート工学,Vol. 46, No. 5, pp. 90-94, 2008.
- 社団法人セメント協会:C&Cエンサイクロペディア, 2004.
- 16) Lothenbach, B., Scrivener, K. and Hooton, R. D.: Supplementary cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, pp. 1244-1256, 2011.
- 17) 社団法人セメント協会:わかりやすいセメント科学, 2001.2.
- 18) Brouwers, H. J. H. and van Eijk, R. J.: Alkali concentrations of pore solution in hydrating OPC, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 191-196, 2003.
- 19) 上仲壮,合田義,名和豊春:セメント硬化体中の塩 化物イオンの拡散におけるアルカリイオン濃度の影
   響,セメント・コンクリート論文集, Vol. 67, pp. 399-406, 2013.
- 20) 迫田恵三,竹田宣典,十河茂幸,山口一生:海洋環 境下に 10 年間暴露した低品質骨材コンクリートの性 質,コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 19, No. 1, pp. 343-348, 1997.
- 21) 伊達重之,室賀陽一郎,長谷川聖史:軽量コンクリートの力学的特性と耐久性に及ぼす骨材の影響,コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 25, No. 1, pp. 1313-1318, 2003.

- 22) 西田孝弘, 大即信明, 鬼塚良介, Wanchai Yodsudjai, 横倉順治:環太平洋地域の低品質粗骨材を使用した コンクリートの強度および物質透過抵抗性に関する 研究, 土木学会論文集, Vol. 61, No. 746, pp. 103-114, 2003.
- 23) 土木学会:電力施設解体コンクリートを用いた再生 骨材コンクリートの設計施工指針(案),コンクリート ライブラリー120, pp. 155-159, 2005.
- 24) 大即信明,西田孝弘, Pitiwat WATTANACHAI,陳 旭: 骨材周囲の境界相がコンクリートの CI 拡散係数 に与える影響に関する実験的研究,材料, Vol. 55, No. 10, pp. 899-904, 2006.
- 25) 加藤佳孝, 魚本健人:細骨材の量と比表面積が遷移 帯形成に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報 告集, Vol. 20, No. 2, pp. 775-780, 1998.
- 26) 當房博幸,渡辺圭児,桑山道弘,後藤滋明,後藤弘 樹,田中敏宏:高炉水砕スラグの粒度および密度に 及ぼす製造条件の影響,鉄と鋼, Vol. 100, No. 6, pp. 85-94, 2014.
- 27) 国府勝郎:高炉スラグ微粉末,コンクリート工学, Vol. 26, No. 4, pp. 25-31, 1988.
- 28) 後藤誠史,芝啓二郎,高木達雄,大門正機:セメン ト硬化体の細孔径分布とイオンの拡散,セメント技 術大会講演要旨, Vol. 36, pp. 40-41, 1982.
- 29) 内川浩:セメントペーストと骨材の界面の構造・組織がコンクリートの品質に及ぼす影響,コンクリート工学, Vol. 33, No. 9, pp. 5-17, 1995.
- 30) Richardson, I. G. and Groves, G. W.: Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag, *Journal of Materials Science*, Vol. 27, Issue 22, pp. 6204-6212, 1992.11.
- 31) Taylor, R., Richardson, I. G. and Brydson, R. M. D.: Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag, *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, pp. 971-983, 2010. 10.
- 32) 黒澤利仁, 湊大輔, 名和豊春, 服部廉太: C-S-H 構造 形成における水和シリケートモノマーの役割—<sup>29</sup>Si MAS NMR と<sup>2</sup>H NMR による考察, セメント・コン クリート論文集, Vol. 66, No. 1, pp. 63-70, 2012.
- 33) 浅賀喜与志:セメントペースト硬化体とシリカフュ ームまたは高炉スラグ微粉末のポゾラン反応に伴う 水和組織の変化,セメント・コンクリート論文集, Vol. 66, No. 1, pp. 2-8, 2012.
- 34) 石田哲也, 宮原茂禎, 丸屋剛: ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性, 土木学会論文集 E, Vol. 63, No. 1, pp. 14-26, 2007.1.
- 35) 丸屋剛:コンクリート中の塩化物イオンの移動に関 する解析手法の構築,東京大学学位論文, p. 38, 1995.
- 36) 大即信明,濱田秀則,竹田宣典,今本啓一,山路徹, 羽渕貴士,西田孝弘:コンクリート分野における海 水の有効利用研究委員会報告書,コンクリート工学 年次論文集, Vol. 36, No. 1, pp. 10-19, 2014.

(2018.6.26 受付)

## FUNDAMENTAL STUDY ON IMPROVEMENT MECHANISM OF RESISTANCE AGAINST CHLORIDE ION DIFFUSION OF MORTAR USING GRANULATED BLAST FURNACE SLAG FINE AGGREGATE

## Hiroshi MINAGAWA, Ryo FUJITA, Shintaro MIYAMOTO and Makoto HISADA

In order to evaluate the resistance of chloride ion penetration into mortar mixed with granulated blast furnace slag fine aggregate (BFS), the diffusivity of the mortar specimens mixed with several types of BFS produced by seven manufacturers were examined. In addition to this, the effects of the grain size and amorphousness of BFS on the diffusivity of chloride ions was investigated. Furthermore, the improvement mechanism of the diffusivity of chloride ions in mortar using BFS was discussed on from the point of view of porosity, microstructure and fixation of chloride ions. As a result, it was concluded that the improvement of the diffusivity of chloride ions in mortar using BFS was attributed mainly to the densification of the interfacial transition zone of the BFS due to reactions.