

高炉セメントにシリカフェームを混合した  
3 成分系結合材コンクリートの遷移帯に着目した  
耐久性評価とその製造方法に関する研究

Study on Durability Evaluation Focused on the Interfacial  
Transition Zone in the Triple Blend Cement Concrete  
and its Production Method

2022年 3月

井貝 武史

新潟大学大学院 自然科学研究科



高炉セメントにシリカフェームを混合した3成分系結合材コンクリートの  
遷移帯に着目した耐久性評価とその製造方法に関する研究

～ 目 次 ～

第1章 序論

1.1 研究背景	2
1.2 課題の整理と本研究の目的	3
1.3 本論文の構成	4
〔第1章 参考文献〕	

第2章 既往の研究

2.1 はじめに	8
2.2 混和材がコンクリートの性質に与える影響	8
2.2.1 混和材の種類による影響	
2.2.2 3成分系結合材に関する報告	
2.3 水和生成物に関する報告	12
2.3.1 水和反応	
2.3.2 水和生成物に関する報告	
2.4 骨材がコンクリートの性質に与える影響	16
2.4.1 骨材資源の現状	
2.4.2 骨材の違いがコンクリートの性質に与える影響	
2.5 遷移帯の種々の特性に関する報告	19
2.5.1 遷移帯形成のメカニズム	
2.5.2 遷移帯の特徴	
2.5.3 遷移帯性状に与える種々の要因	
2.5.4 遷移帯がコンクリート性状に与える影響	
2.5.5 骨材表面の性状に関する報告	
2.6 コンクリートの製造に関する現状	27
2.6.1 コンクリートの製造方法・運搬に関する報告	
2.6.2 練混ぜ方法の違いによるコンクリートへの影響	
2.6.3 化学混和剤の後添加および分割添加に関する報告	
2.6.4 混和材の後添加に関する報告	
〔第2章 参考文献〕	

第3章 3成分系結合材コンクリートの諸性質

3.1 はじめに	38
----------	----

3.2	複数配合を用いた試験による3成分系コンクリート諸特性の評価	38
3.2.1	実験概要	
3.2.2	3成分系コンクリートのフレッシュ性状	
3.2.3	硬化コンクリートの特性（標準養生供試体）	
3.2.4	実構造物コンクリートの特性（コア供試体）	
3.3	3成分系結合材コンクリートの長期特性	54
3.3.1	実験概要	
3.3.2	3成分系結合材コンクリートの長期強度特性	
3.3.3	3成分系結合材コンクリートの長期耐久性	
3.3.4	3成分系結合材コンクリートの塩分浸透抵抗性の評価	
3.4	本章のまとめ	61
	[第3章 参考文献]	

#### 第4章 骨材種類および混和材が遷移帯性状に及ぼす影響の評価

4.1	はじめに	64
4.2	実験概要	65
4.2.1	使用材料	
4.2.2	配合	
4.2.3	供試体の作製	
4.2.4	実験方法	
4.3	骨材および混和材が遷移帯性状に与える影響	78
4.3.1	遷移帯構造特性（厚さ，細孔量）	
4.3.2	遷移帯相組成	
4.3.3	遷移帯の塩化物イオン拡散係数	
4.4	遷移帯の相組成および空隙構造に与える骨材および混和材の影響	87
4.4.1	骨材表面ゼータ電位が遷移帯相組成に与える影響	
4.4.2	水和生成物による遷移帯空隙構造評価	
4.5	本章のまとめ	98
	[第4章 参考文献]	

#### 第5章 遷移帯を含むセメント硬化体の拡散性状の評価とその推定

5.1	はじめに	103
5.2	モルタルの物質透過性に与える遷移帯性状の影響	103
5.2.1	実験概要	
5.2.2	塩化物イオン拡散係数に与える遷移帯性状の影響	
5.2.3	酸素拡散係数に与える遷移帯性状の影響	
5.2.4	電気抵抗率に与える遷移帯性状の影響	
5.3	遷移帯を考慮したコンクリートの塩化物イオン拡散係数の推定	121

5.3.1	推定方法の概要	
5.3.2	遷移帯厚さの推定	
5.3.3	塩化物イオン実効拡散の推定	
5.3.4	拡散係数推定に与える配合の影響	
5.3.5	拡散係数推定の精度向上に向けた検討	
5.4	本章のまとめ	143
	[第5章 参考文献]	

## 第6章 シリカフェュームの添加方法に関する基礎的検討

6.1	はじめに	148
6.2	シリカフェュームの添加・練混ぜ方法に関する基礎的検討	149
6.2.1	実験概要	
6.2.2	実験結果および考察	
6.3	シリカフェュームスラリーを後添加したモルタルの性状	151
6.3.1	実験概要	
6.3.2	SFS 後添加によるモルタルフレッシュ性状への影響	
6.3.3	SFS 後添加による硬化モルタルへの影響	
6.4	シリカフェュームスラリーを後添加したコンクリートの性状	156
6.4.1	実験概要	
6.4.2	SFS 後添加によるコンクリートフレッシュ性状への影響	
6.4.3	SFS 後添加による硬化コンクリートへの影響	
6.5	本章のまとめ	162
	[第6章 参考文献]	

## 第7章 トラックアジテータを用いたシリカフェュームスラリーの添加方法に関する検討

7.1	はじめに	164
7.2	シリカフェュームスラリーを内割置換した配合による検討	164
7.2.1	実験概要	
7.2.2	コンクリートフレッシュ性状への影響	
7.2.3	SFS を内割後添加したコンクリートの圧縮強度特性	
7.2.4	SFS を内割後添加したコンクリートの耐久性評価	
7.3	レディーミクストコンクリート工場の標準配合を用いた検討	176
7.3.1	実験概要	
7.3.2	室内試験結果および考察	
7.3.3	実機試験結果および考察	
7.4	本章のまとめ	187
	[第7章 参考文献]	

第 8 章 結論	
8.1 結論	190
8.2 今後の展望	193
〔第 8 章 参考文献〕	

〔付録 1〕 シリカフェームスラリーのトラックアジテータへの外割後添加手法による 3 成分系コンクリートの製造・施工のポイント

〔付録 2〕 シリカフェームスラリーのトラックアジテータへの外割後添加手法による 3 成分系コンクリートの製造・施工のポイントに基づいた施工事例

〔付録 3〕 3 成分系結合材を用いた高耐久コンクリートのライフサイクルコストの検討

〔謝辞〕

〔本研究に関する論文リスト〕

## 第 1 章

### 序 論

## 1.1 研究背景

2015年9月に採択された、国連の「持続可能な開発のための2030アジェンダ」に記載されたSDGs（Sustainable Development Goals：持続可能な開発目標）の17のグローバル目標<sup>1-1)</sup>の中で、「9. 強靱（レジリエント）なインフラ構築，包摂的かつ持続可能な産業化の促進及びイノベーションの推進を図る」や「11. 包摂的で安全かつ強靱（レジリエント）で持続可能な都市及び人間居住を実現する」のように，世界が持続可能な発展を遂げていくために社会インフラ整備の担う役割は非常に大きい。

日本国内においても，例えば，内閣府の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）の第1期（2014年度～2018年度）として，『インフラ維持管理・更新・マネジメント技術』について検討<sup>1-2)</sup>が行われており，インフラの高齢化が進む中でライフサイクルコストを最小化するマネジメント技術等，社会インフラ整備に関する多くの検討が進められている。

コンクリートは，社会インフラである土木構造物の築造に必要な主要建設材料のひとつである。鉄筋コンクリート構造は，コンクリートの引張りに弱い性質を鉄筋が補い，鉄筋の腐食しやすい性質をコンクリートの高いアルカリ性により保護する構造により，安全性，使用性および耐久性に優れた構造物となる。そのためコンクリートには，鉄筋の腐食原因となる塩分や水分等の劣化因子の浸入を抑制すること（耐久性）が求められている。

しかしながら，日本海に面し，日本国内屈指の豪雪地域である新潟県を含む北陸地方では，沿岸部においては冬期の季節風による飛来塩分の増大<sup>1-3,1-4)</sup>により，また山間部においては凍結防止剤の使用等によりコンクリート構造物の塩害による劣化事例<sup>1-5)</sup>が多く見られる。

一方で，環境負荷低減の観点から，銑鉄製造過程において副産される高炉スラグや石炭火力発電所から発生するフライアッシュなどの産業副産物を混和材料としてセメント原料に利用する混合セメントの利用が進められている<sup>1-6)</sup>。さらに，2050年カーボンニュートラル（脱炭素社会）の実現<sup>1-7)</sup>に向け，CO<sub>2</sub>発生量の低減を目的に，クリンカ焼成時にCO<sub>2</sub>を多量に発生するポルトランドセメントの代替として，高炉スラグ微粉末を大量使用したコンクリートの利用が進められている<sup>1-8,1-9)</sup>。混和材料の一種であるシリカフェームは，電子機器・通信機器等の半導体，太陽電池部品として用いられる金属シリコンや製鋼原料として用いられるフェロシリコン等を電気炉にて精錬する際に発生する排ガスを集塵することによって得られる産業副産物であり，日本国内においては，超高強度コンクリートの製造等に用いられている。これら混和材料を利用したコンクリートは，環境負荷低減だけでなく，アルカリシリカ反応の抑制<sup>1-10)</sup>や塩分浸透抵抗性の向上<sup>1-11,1-12,1-13)</sup>などに有効であり，コンクリートの耐久性を向上させる効果がある。特に，高炉セメントにシリカフェームを混合した3成分系結合材（普通ポルトランドセメント-高炉スラグ微粉末-シリカフェーム）を用いたセメント硬化体は，高い塩分浸透抵抗性を有すること<sup>1-11)</sup>から，その研究が進められている。

コンクリート構造物の設計体系は，1997年のコンクリート標準示方書<sup>1-14)</sup>の



改訂を皮切りに、仕様規定型設計から性能照査型設計へと移行が進められている。仕様規定型設計が、予め規定された材料や設計方法に従い設計を行うことに対し、性能照査型設計は要求性能を明確にし、その要求性能を満たすものであれば如何なる材料・施工方法を用いても良いとするものである。そのため、性能照査型設計では、設計の合理化・最適化、新しい知見・材料・技術適用の容易化、要求性能の多様化・高水準化への対応が可能となる。性能照査型設計を実現するためには、要求性能となる強度や耐久性などを、設計段階で定量的・高精度に評価する手法が求められている。コンクリートの耐久性設計<sup>1-15)</sup>を材料面から行う場合、これまでであれば W/C を下げる方法が主であったが、混和材を利用し水和物の組成を制御することによる材料配合設計が進むことにより、材料設計の選択肢の幅が広がるとともに、循環型社会の観点からも重要となる。

他方、コンクリートに用いられる骨材は、その多くがコンクリート構造物の建設される地域周辺で産出されたものであり、自由に選択することができないことから、骨材の種類がコンクリートの耐久性に与える影響を解明することはとても重要である。

また、3成分系結合材を用いたセメント硬化体は、高い塩分浸透抵抗性を有することから、塩害劣化の激しい地域では、その普及が望まれている一方で、昨今の経済状況の低迷から、レディーミクストコンクリート工場に新たな混和材添加設備を増設することは困難であり、また、人力による投入も少子高齢化による人口減少の中で、作業員を十分確保することが年々困難となっており、普及の大きな足枷となっている。

## 1.2 課題の整理と本研究の目的

以上の背景を基に、本研究では、高炉セメントにシリカフェームを混合した3成分系結合材コンクリートの普及を最終目標とし、遷移帯に着目した耐久性評価およびその製造方法について検討を行った。

コンクリートは、骨材、セメントや混和材といった結合材、その反応によって生成される水和物(相組成)および骨材界面(遷移帯)から成る建設材料である。コンクリートの性能は、セメントペースト部の水和物の量および物理的・化学的性質に影響を受けるとともに、遷移帯の影響を受ける。コンクリートの耐久性は、コンクリート中の空隙量やその連続性に依存している。特に、骨材まわりにある遷移帯は、他の部分と比較し Ca に富んだ水和物から成り、空隙量が多い部分であり、コンクリート中への劣化因子等の浸透を容易にし、物質透過性に大きな影響を与えるため、コンクリート中の弱点と言われている。したがって、遷移帯の影響を把握することはコンクリートの物性を理解する上で極めて重要である。また、K.L.Scrivener ら<sup>1-16)</sup>は、シリカフェームが遷移帯の微細構造に与える影響について、後方散乱電子(BSE)画像と定量的画像解析を組み合わせ、未水和セメント、0.5 μm 以上の細孔、および水酸化カルシウムの量と分布を測定し評価を行っている。その中で、同じ水結合材比のコンクリートの場合、シリカフェー

ムは、バルク部で測定された空隙率にはわずかな影響しか及ぼさないことに対し、遷移帯部ではシリカフェームを含まないコンクリートと比べ、遷移帯の密度がはるかに高く、マトリックスと同等の空隙率を有していることを示しており、3成分系結合材コンクリートの耐久性を評価する上で、遷移帯性状に着目した検討を行った。

遷移帯の形成に影響を及ぼす要因としては、コンクリート練混ぜ時に骨材周辺部に細孔空隙を形成する“Wall effect<sup>1-17)</sup>”や“ブリーディング”などがあると言われている。これらはセメントペースト側からの影響であるが、遷移帯は骨材とセメントペーストの境界相であることから、骨材側からの影響もある<sup>1-18)</sup>と言われている。しかしながら、骨材側からの検討をした事例はいまだ少ないのが現状である。この理由のひとつに、遷移帯が骨材近傍より50 $\mu\text{m}$ 程度と微小領域であり、測定・評価が困難であることが挙げられる。そこで、鉱物組成の異なる数種の骨材を用いて、骨材種類および混和材が遷移帯性状に与える影響および遷移帯が物質透過性に与える影響を評価することを目的に検討を試みた。

また、昨今の経済状況の低迷から、レディーミクストコンクリート工場に新たな混和材添加設備を増設することは困難であり、3成分系結合材コンクリートの製造の足枷となっている。そこで、3成分系結合材コンクリートの製造手法の1案として、スラリー状のシリカフェームを用い、レディーミクストコンクリート工場ではなく、トラックアジテータにて後添加する手法による製造方法の検討を試みた。

なお、本研究で対象とする3成分系結合材は、普通ポルトランドセメントに混和材として高炉スラグ微粉末およびシリカフェームを混和したものとす。

### 1.3 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第1章「序論」においては、本論文の背景、本研究の目的および構成について述べた。

第2章「既往の研究」においては、遷移帯の形成過程、遷移帯に与える影響、コンクリートの製造方法に関する既往の知見について、広範に整理した。

第3章「3成分系結合材コンクリートの諸性質」においては、高炉セメントにシリカフェームを混合した3成分系結合材の実造物への適用を目指し、複数の港湾構造物を対象に各種試験を実施し、3成分系結合材コンクリートの諸性質について検討を行った。

第4章および第5章をひとつのカテゴリーとして、『遷移帯に着目した3成分系結合材コンクリートの耐久性評価』として、鉱物組成の異なる数種の骨材を用いて、骨材種類および混和材が遷移帯性状に与える影響および遷移帯がセメント硬化体の物質透過性に与える影響を評価することを目的に検討を行った。

第4章「骨材および混和材が遷移帯の性質に与える影響の評価」においては、練混ぜ中の骨材表面ゼータ電位に着目し、骨材の違いが遷移帯へ与える影響につ

いて検討を行った。

第5章「遷移帯を含むセメント硬化体の拡散性状の評価とその推定」においては、遷移帯性状がセメント硬化体の物質透過性に与える影響について検討を行った。また、混和材種類や配合、骨材種類の異なる場合の拡散性状の推定方法の構築を目指し、検討を行った。

第6章および第7章をひとつのカテゴリーとして、『3成分系結合材コンクリートの製造方法』として、スラリー状のシリカフェームを用いて、トラックアジテータでの後添加による製造方法に関する検討を行った。

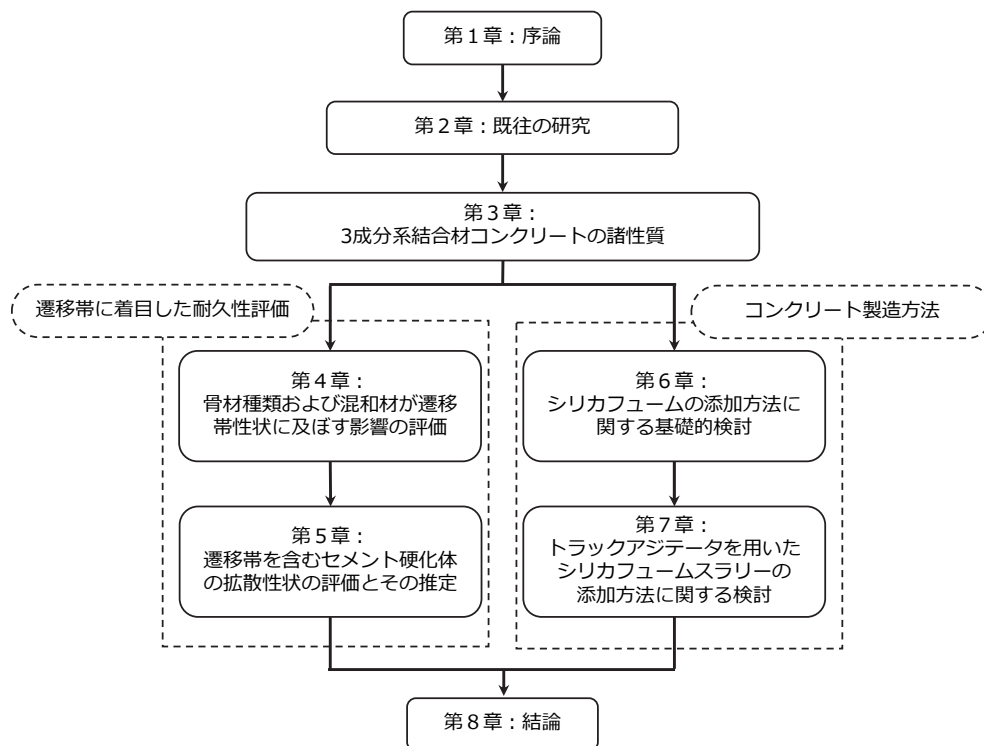
第6章「シリカフェームの添加方法に関する基礎的検討」においては、スラリー状のシリカフェームを用いて、シリカフェームを後添加した場合のセメント硬化体に与える影響について検討を行った。

第7章「トラックアジテータを用いたシリカフェームスラリーの添加方法に関する検討」においては、トラックアジテータを用いて、実機によりシリカフェームスラリーの後添加・攪拌状況について検討を行った。

第8章「結論」においては、本研究を通じて得られた知見を総括するとともに、今後の展望について述べた。

また、[付録]として、第6章および第7章のコンクリート製造方法に関する検討結果を取りまとめた「シリカフェームスラリーのトラックアジテータへの外割後添加手法による3成分系コンクリートの製造・施工のポイント」、同製造・施工のポイントに基づいた施工事例および3成分系結合材コンクリートのライフサイクルコストの検討結果を載せている。

本論文の構成の概略図を図-1.3.1に示す。



〔第1章 参考文献〕

- 1-1) 国際連合総会：SDGs (Sustainable Development Goals：17の持続可能な開発目標)  
(<https://sdgs.un.org/goals>：2022.2.1確認)
- 1-2) 内閣府政策統括官(科学技術・イノベーション担当)：戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)インフラ維持管理・更新・マネジメント技術研究開発計画(2018)
- 1-3) 例えば、佐藤國雄，笠原隆祐，塩野計司：移流沈降領域における飛来塩分量と風速の関係，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.851-856(2003)
- 1-4) 川上英男：北陸地方の環境塩害危険度分布について，コンクリート工学年次講演会論文集，第8巻，pp.81-84(1986)
- 1-5) 石川裕夏，久保善司，横山広，出口一也：凍結防止剤がコンクリート構造物に及ぼす影響に関する実態調査，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.766-771(2012)
- 1-6) 田中敏嗣：廃棄物・副産物のセメント産業における使用とコンクリート用混和材の有効利用における課題，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp.476-479(2014)
- 1-7) 環境省：脱炭素ポータル([https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon\\_neutral/](https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/)：2022.2.1確認)
- 1-8) 伊代田岳史：高炉スラグ微粉末を大量使用したコンクリート，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp.409-414(2014)
- 1-9) 野口貴文，渡辺博志，鹿毛忠継，中村英佑：委員会報告 混和材を大量使用したコンクリートのアジア地域における有効利用に関する研究委員会，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.20-25(2015)
- 1-10) 田中康司，速水悠二，須藤卓哉：混和材の組み合わせがアルカリシリカ反応抑制効果に及ぼす影響，セメント・コンクリート論文集，No.64，pp.406-412(2010)
- 1-11) 真島耕平，川原真一，菊地道生，佐伯竜彦：高炉スラグ微粉末およびシリカフェームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性，セメント・コンクリート論文集，Vol.66，pp.452-459(2012)
- 1-12) 佐藤道生，蓮見亮，皆川浩，久田真：フライアッシュの混和によるコンクリートの遮塩性能の向上について，土木学会論文集 E2，Vol.67，No.2，pp.309-321(2011)
- 1-13) 品田健太，佐伯竜彦：混和材を用いたモルタルの塩化物イオン拡散性状と内部組織，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.697-702(2005)
- 1-14) 社団法人土木学会：コンクリート標準示方書(1997)
- 1-15) 公益社団法人土木学会：2017年制定コンクリート標準示方書【設計編】，pp.148-164(2018)
- 1-16) K. L. Scrivener, A. Benturf and P. L. Pratt：Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes, *Advances in Cement Research*, Vol.1, No.4, pp.230-237(1988)
- 1-17) E.J.Garboczi and D.P.Bentz：Digital Simulation of the Aggregate-Cement Paste Interfacial Zone in Concrete, *Journal of Materials research*, Vol.6, pp.196-201(1991)
- 1-18) W.A Tasong, J.C Cripps and C.J Lynsdale：Aggregate-cement chemical interactions, *Cement and Concrete Research*, Vol.28, No.7, pp.1037-1048(1998)

## 第 2 章

### 既往の研究

## 2.1 はじめに

本章では、本研究に関する既往の知見（文献）を調査した。具体的には、混和材がコンクリートの性質に与える影響に関する文献、骨材（遷移帯）に関する文献およびコンクリートの製造方法に関する文献等について、広くその知見の整理を行った。

## 2.2 混和材がコンクリートの性質に与える影響

### 2.2.1 混和材の種類による影響

近年、コンクリートの高性能化や要求性能の多様化、地球環境への負荷低減や産業副産物の有効利用などの様々な観点から、多くのコンクリート用混和材料（混和材）が利用されている。

以下に、代表的な混和材の特徴をまとめた。

#### 2.2.1.1 高炉スラグ微粉末

高炉スラグ微粉末は、高炉方式による銑鉄製造過程において副産される高炉スラグを水により急冷（高炉水砕スラグ）し、粉砕したものであり、これにポルトランドセメントを混合したものを高炉セメントという。普通ポルトランドセメントのCO<sub>2</sub>排出量はセメント1トンあたり757.9 kgであるのに対し、高炉スラグ微粉末は1トンあたり24.1 kgであり、およそ1/40である。これは、高炉スラグが副産物であるため、副産されるまでのCO<sub>2</sub>はカウントされず、その後の粉砕や輸送に際して排出される分が高炉スラグ微粉末の排出量となるためである。一般に使用されている高炉セメントB種を普通ポルトランドセメントと比較すると、ほぼ同じ水セメント比で材齢28日における強度は同程度となり、初期強度発現はやや遅いものの、アルカリシリカ反応の抑制や耐塩害、水密性などで非常に優れた性能を示し、耐久性に優れたセメントであり、環境にやさしい材料として、その利用が積極的に進められてきている<sup>2-1)</sup>。

高炉スラグ微粉末は、高炉水砕スラグを粉砕し粒度を調整したものである。高炉水砕スラグの反応性は一般に潜在水硬性と呼ばれ、単純に水と練混ぜても硬化しないが、pH12程度以上のアルカリなどの刺激剤が共存する場合に高炉スラグ中のガラスが分解し、CaやSiなどが溶出し水和反応が進行する。高炉水砕スラグの品質は化学成分とガラス化率によってほぼ定まる。反応性の大小は、式(2.2.1)に示す塩基度によって示され、塩基度が大きいほど反応性が高い、すなわち強度発現が大きいとされる。また、ガラス化率とは非結晶質の割合のことである。国内で生産されている高炉水砕スラグの場合、塩基度1.70以上、ガラス化率95%以上であり、同一製鉄所であれば、その品質も安定しておりばらつきは小さい<sup>2-1)</sup>。

$$\text{塩基度} = \frac{(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)}{\text{SiO}_2} \quad (2.2.1)$$

近年、地球環境保全を考慮し、また、2050年カーボンニュートラルの実現を目指し、混和材を大量に置換したコンクリートの研究<sup>2-2, 2-3)</sup>がなされている。高炉スラグ微粉末を大量に使用したコンクリートの場合、コンクリート温度上昇の抑制<sup>2-4)</sup>や緻密なコンクリートが得られることによる水密性・塩分遮蔽性の向上など高炉スラグ微粉末の特徴的な性能を十分に発揮することが可能となる一方で、初期強度発現や中性化抵抗性の低下<sup>2-5)</sup>、養生温度の影響<sup>2-6)</sup>など、置換率が高くなることで変化が大きくなる可能性があることが示されており、使用に際しては注意が必要である<sup>2-7)</sup>。

### 2.2.1.2 シリカフューム

シリカフュームは、電気炉によるフェロシリコンや金属シリコンの製造時に発生する排ガスを集塵することによって得られる産業副産物である。シリカフュームをコンクリートに混和した場合、材料分離に対する抵抗性、強度発現性、水密性、耐久性が改善できることが明らかにされるにつれて、高強度コンクリート等シリカフュームの需要が拡大しつつある<sup>2-8)</sup>。

シリカフュームの生産量として、2000年代中頃に調査された世界のシリカフューム副生能力と実際の生産量は、副生能力で年間175万トン程度、実際の生産量は約50万トンとされており、現在では当時の2倍以上の副生能力があると言われている。過去には日本国内にもシリカフュームを副生する工場が稼働していたが、2014年現在は存在しない。現在、日本国内で流通するシリカフュームは、全量を輸入で賄っている状態である<sup>2-9)</sup>。

シリカフュームの性状とコンクリートへの効果<sup>2-10)</sup>として、シリカフュームは、非晶質の二酸化けい素( $\text{SiO}_2$ )を主成分として構成されており、その純度は90~95%程度が多い。比表面積は $130,000\sim 300,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 、密度は約 $2.2\text{ g/cm}^3$ である。平均粒子径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下とセメント粒子径 $45\text{ }\mu\text{m}$ の約100分の1以下の超微粒子で、強固な球体微粒子であり、セメント粒子間を充てんするマイクロファイラー効果やベアリング効果を持つ。また、ポゾラン反応性が高く、初期の段階から反応が盛んに起こり、セメントの水和反応で生成する水酸化カルシウムと反応してC-S-Hの強固な結晶体を生成するとされる。

また、シリカフュームを置換したコンクリートでは、ブリーディングが著しく減少し、材料分離もほとんど生じない。これは、シリカフュームの置換率が増大すると著しく粘性が増大することと、セメント粒子間に存在するシリカフュームの粒子と水酸化カルシウムが極めて短時間に反応して水和生成物であるゲル層を作り、このゲル層がブリーディング水の移動を抑制することよると言われている<sup>2-11)</sup>。

久田ら<sup>2-12)</sup>は、複数銘柄のシリカフュームを用いて、シリカフュームの練混ぜ時の形態(粉末、顆粒およびスラリー)ならびに発生源(FeSi系、SiMet系)がモルタルの圧縮強度ならびにフロー値に与える影響について検討を行っている。その結果、図-2.2.1に示すように、練混ぜ時の形態が顆粒状のものは、粉末状あるいはスラリー状のものに比べて圧縮強度、フロー値が低く、これは、練混ぜ時

の形態によってモルタル中におけるシリカフュームの分散性状に違いが生じ、顆粒状のシリカフュームの場合、その他の品質が同程度であっても粉末状あるいはスラリー状のものよりも練混ぜに十分な配慮が必要であることを示している。

Lizarazo-Marriaga ら<sup>2-13)</sup>は、シリカフュームの添加がコンクリートの塩化物イオン移動特性及ぼす影響について検討を行っており、シリカフュームの添加量が増すに連れ、塩化物イオンの拡散係数が低減することを示している。また、併せて電気抵抗率の測定を行っており、シリカフュームの添加量が増すに連れ、電気抵抗率が大きく増大することを示している。

佐伯ら<sup>2-14)</sup>は、JIS A6207 コンクリート用シリカフュームの規格を満足せず、未利用資源となっているシリカフュームを有効活用してコンクリートの耐塩害性の向上を図ることを目指し、低 SiO<sub>2</sub> 量や比表面積が小さいなど JIS 規格を満足しない7種類のシリカフュームを用いて、モルタルの塩化物イオン実効拡散係数の検討を行っている。図-2.2.2に配合別の塩化物イオン実効拡散係数を示す。図中配合は、水結合材比（45%一定）、高炉スラグ微粉末置換率（0, 40%）、シリカフューム置換率（0, 4%）およびシリカフュームの種類（A~G）を示してい

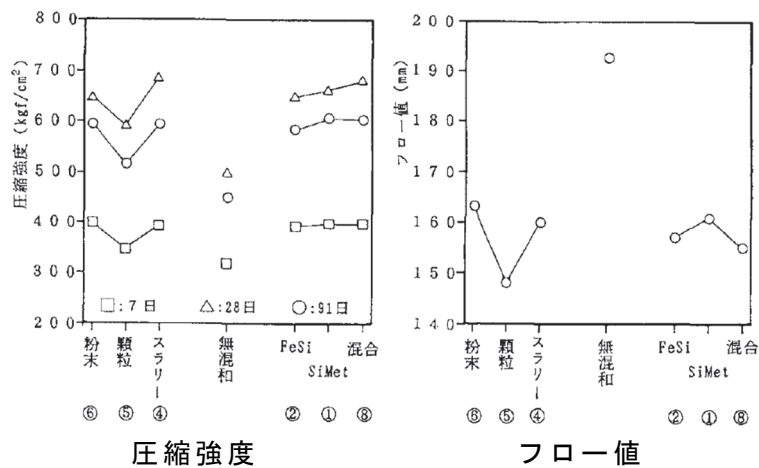


図-2.2.1 シリカフュームの形態ならびに発生源が及ぼす影響<sup>2-12)</sup>

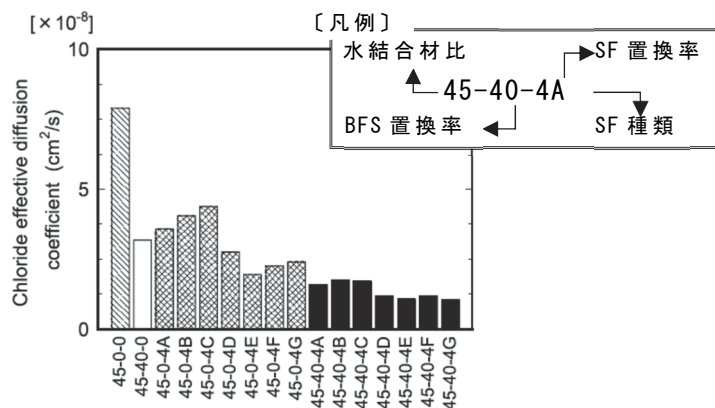


図-2.2.2 シリカフュームを混和したセメント系硬化体の塩化物イオン実効拡散係数<sup>2-14)</sup> (※凡例加筆)



る。なお、シリカフェーム A は塩化物イオン量のみ JIS 規格を満足しないシリカフェームであるが、JIS 規格を満たすものと比較して塩害抵抗性に関して遜色ないことが確かめられている。普通ポルトランドセメントに対して、シリカフェームを混和することで塩化物イオン実効拡散係数は低下しており、3 成分系結合材を用いた配合で実行拡散係数はさらに低下した。実験の範囲で、JIS を満足するシリカフェームと比較して低  $\text{SiO}_2$  含有量であり比表面積の小さいシリカフェームであっても、塩化物イオン実効拡散係数を低下させるのに十分な効果が得られることを示唆している。

### 2.2.2 3 成分系結合材に関する報告

近年、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末、フライアッシュまたはシリカフェームなどの混和材を添加した 2 成分系結合材だけでなく、普通ポルトランドセメントに 2 種類の混和材を添加した 3 成分系結合材の研究が行われている。

小柳ら<sup>2-15)</sup>は、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを混和したセメント硬化体を用いて、空隙率測定試験・塩水浸せき試験等の測定を行っている。その結果、三成分系セメントを用いた配合では、水結合材比 (W/B) の違いにより空隙率に大きな差がみられるものの、塩化物イオン分布に差があまり見られなかった。このことから、三成分系セメントの特徴的な塩分遮断性能は、少なくとも硬化体の緻密さのみから説明することは出来ず、屈曲度等の空隙の幾何構造や空隙表面の電気的性状の変化といった水和物の物理・化学的性状の違いによるものである可能性が高いことを示唆している。

神崎ら<sup>2-16)</sup>は、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを混和したコンクリートおよび低熱ポルトランドセメントを用いて、材齢 5 年まで屋外および土中での暴露試験を行いその中性化深さ等の測定を、同様に材齢 5 年まで海中浸漬した供試体を用いて塩分浸透深さの測定を行っている。その結果、中性化深さについては、低熱、二成分系、三成分系の順に大きい結果となった。また、海水暴露におけるコンクリートの塩分浸透深さについては、低熱セメントと比べ、二成分系・三成分系セメントは極めて小さく、三成分系セメントは塩化物イオン濃度もより小さい低い結果であった。

また、真島ら<sup>2-17)</sup>は、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末およびシリカフェームを混和したセメント系硬化体を用いて塩化物イオン実効拡散係数の検討を行っている。図-2.2.3 に水結合材比と塩化物イオン実効拡散係数の関係を示す。図より、普通ポルトランドセメント (N) に対して、高炉スラグ微粉末 (40 %置換) を混和すること (NB) で塩化物イオン実効拡散係数は低下している。また、シリカフェーム (4 %置換) も混和すること (NBS) でさらに低下していることが分かる。真島らはこの要因として、シリカフェームを混和することにより、セメント硬化体中に生成する水和物の大部分を占める C-S-H の Ca/Si 比が低下し、C-S-H の比表面積が増加することで、空隙構造の屈曲度が増加したことによると示唆している。

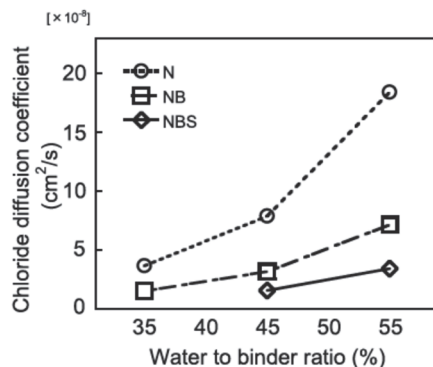


図-2.2.3 3成分結合材を用いた塩化物イオンの実効拡散係数<sup>2-17)</sup>

R. Bleszynski ら<sup>2-18)</sup>は、普通ポルトランドセメントに、高炉スラグ微粉末およびシリカフェームを混和した3成分系結合材の塩分浸透抵抗性、スケーリング抵抗性およびアルカリ骨材反応についての検討を行っている。その結果、高炉スラグ微粉末単味とシリカフェーム単味を混和した場合と比較し、3成分系結合材を用いた場合において、塩分浸透抵抗性およびアルカリ骨材反応の抑制効果が増加した。また、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を混和することでスケーリング抵抗性は低下したものの、3成分系結合材を用いた場合では、高炉スラグ微粉末単体を混和した場合と比較してスケーリング抵抗性は上昇した。

## 2.3 水和生成物に関する報告

### 2.3.1 水和反応<sup>2-19)</sup>

各クリンカー鉱物と水から生成する水和生成物およびその生成反応式を図-2.3.1に示す。エーライト  $C_3S$  (ケイ酸三カルシウム： $3CaO \cdot SiO_2$ ) およびビーライト  $C_2S$  (ケイ酸二カルシウム： $2CaO \cdot SiO_2$ ) は、水と反応して結晶性の低いカルシウムシリケート水和物  $C-S-H$  ( $CaO-SiO_2-H_2O$ ： $CaO/SiO_2$  モル比=1.2~2 (通常 1.7~2.0)) を生成させ、同時に水酸化カルシウム ( $Ca(OH)_2$ ) も副生させる。 $C-S-H$  の組成および形態は材齢、水セメント比、養生温度などの養生条件により変化する。間隙質であるアルミネート  $C_3A$  (カルシウムアルミネート： $3CaO \cdot Al_2O_3$ ) およびフェライト  $C_4AF$  (カルシウムアルミノフェライト： $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) は、せっこうが共存する場合、エトリンガイト  $AFt$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31-32H_2O$ ) を生成させ、せっこうが消失すると未反応の間隙質とエトリンガイトが再反応して、モノサルフェート水和物  $AFm$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ) が生成する。

エーライトおよびビーライトの水和反応過程は本質的に類似すると考えられており、反応速度に大きな相違があるとされている。図-2.3.2 にエーライトの水和反応の代表的な経時変化を示す。水和に伴う発熱速度曲線、練混水中の  $Ca$  イオン濃度変化および生成水和物の観察結果を示す。水和反応過程は、水和発熱

曲線より I から V までの 5 段階に分類され、注水から 2 時間までの I, II を早期, 48 時間までの III, IV を中期, それ以降の V を後期と分類されている。早期では主に結晶からの Ca イオンの溶脱が盛んであり, II の最後に Ca イオン濃度がピークとなり, III では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  や C-S-H の生成が始まる。生成する水和物を透過電子顕微鏡 (TEM) および走査電子顕微鏡 (SEM) による観察結果から分類する方法は比較的研究者間で受け入れられており, 表-2.3.1 に示すように分類されている。

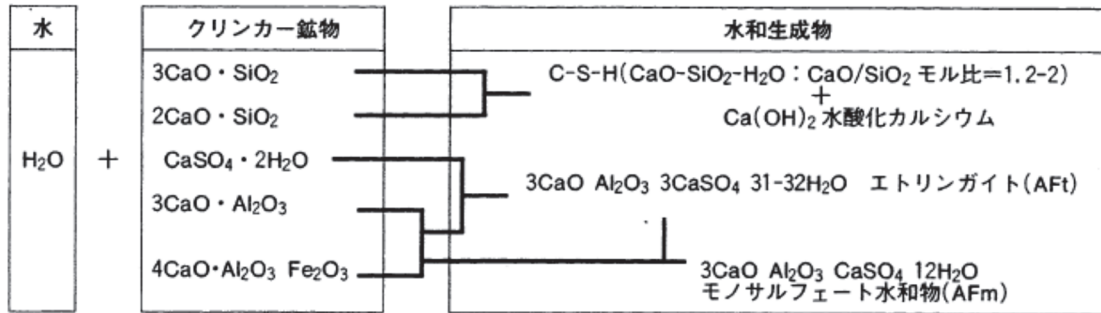


図-2.3.1 クリンカー鉱物と水から生成する水和生成物および生成反応式<sup>2-19)</sup>

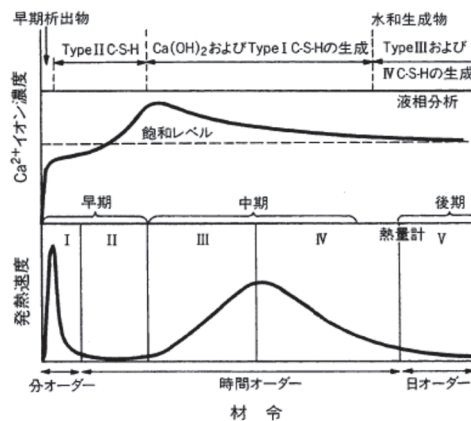


図-2.3.2 エーライトの水和反応の経時変化<sup>2-19)</sup>

表-2.3.1 水和生成物の分類<sup>2-19)</sup>

	材令(注水後)			水和生成物の大きさ
	初期 (数分)	中期 (数時間)	後期 (数日)	
水酸化カルシウム	六角板状 カードハウス構造		六角版状 積層構造	板径10数 μm
C-S-H*	Type II 網状	Type I 繊維状	Type III-等寸法状 Type IV-密実, (内部水和物)	1 μm 以下
エトリンガイト	針状			長辺数 μm 以下
モノサルフェート水和物		六角板状 カードハウス構造 (後, 積層構造)		板径数 μm 以下

## 2.3.2 水和生成物に関する報告

### 2.3.2.1 カルシウムシリケート水和物 (C-S-H)

C-S-H は非晶質の化合物で、セメントの水和反応において生成される水和物の中で最も多い生成物である。C-S-H がセメント硬化体に占める割合は、セメント系硬化体中で約 40%~50% である。また、C-S-H の物性は、CaO/SiO<sub>2</sub>モル比（以降、Ca/Si 比）によって変化することが分かっている。

カルシウムシリケート水和物には、主に C-S-H(I)と C-S-H(II)が存在する。一般的に Ca/Si 比が 0.8~1.5 のカルシウムシリケート水和物を C-S-H(I)と呼び、Ca/Si 比が 1.5~2.0 のカルシウムシリケート水和物を C-S-H(II)という区別をしている。C-S-H(I)は水和反応の初期に見られる低結晶性の水和物で、形状は薄片状物質の集合体である。その多くは C-S-H(II)に変化する。C-S-H(II)は C-S-H 類の中で代表的な水和物で、形状は繊維状の水和物である<sup>2-20)</sup>。

セメントの水和反応は粒子表面で起こる反応と粒子内部で起こる反応があり、それぞれ粒子表面より外に向けて発達する C-S-H を外部 C-S-H、粒子内部で発達する C-S-H を内部 C-S-H と呼ぶ。内部 C-S-H と外部 C-S-H とでは成長できる空間や液相濃度の違いから形態や組成が大きく異なる。水和初期には粒子表面でのみ反応が起こり、外部 C-S-H のみ生成される。外部 C-S-H の成長が急激に進み、液相での過飽和状態が低下すると C-S-H の成長速度は遅くなる。そして次第に水和反応は粒子内部で起こるようになり、内部 C-S-H が成長する<sup>2-20)</sup>。

須田ら<sup>2-21)</sup>は、合成 C-S-H および種々の材料・配合の水和試料を用いた実験により、C-S-H の組成と密度および比表面積などの物理的性質の測定を行っている。その結果、C-S-H の Ca/Si 比と密度は比例関係があり、Ca/Si 比が低下すると密度が低下することが確認された。また、C-S-H の Ca/Si 比と比表面積は反比例の関係があり、Ca/Si 比が低下すると比表面積が増加することが確認された。また、材料・配合・養生条件の違いに依らず、C-S-H の Ca/Si 比と比表面積との間に関係が無いことを明らかにしている。

### 2.3.2.2 水酸化カルシウム

水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) は、三方晶系結晶で Ca(OH)<sub>6</sub> 8面体の層構造を持つ。通常の硬化体中では、初期材齢において六角柱状の外形を持つが、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、単一結晶ではなく、結晶方位の等しい薄い六角板状結晶の集合体であることが確認されており、長期材齢では層状の積層構造を形成する。水和の進行により生成する水酸化カルシウムの形態は、養生温度および W/C によって変化する。養生温度が低くなると核生成の時期は遅れるが、一旦生成するとこの結晶は急速に大きく成長する。特に C 軸に平行な方向への成長が顕著である。また、W/C = 0.5 以上の場合は、初期には主に C 軸に沿って成長するが、後にこの方向の成長はほとんど停止し、C 軸に垂直な方向の成長が穏やかに起こる。一方、W/C = 0.5 以下の場合は、注水直後の短い期間には C 軸に平行な方向へ急激に成長するが、その後はあらゆる方向へ均等に成長するようになる<sup>2-22)</sup>。

水酸化カルシウムは、回折ピークのはっきりとした結晶相として、数  $\mu\text{m}$  の大きさの六角板状結晶として析出し、その密度は  $2.30 \text{ (g/cm}^3\text{)}$  である<sup>2-20)</sup>。

上原ら<sup>2-23)</sup>は、セメント水和時に生じる水酸化カルシウム ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) の形態的な特徴に着目し、水酸化カルシウムの大きさと W/C との相関から W/C を推定する方法の検討を行っている。その中で、W/C が大きい場合、水和時に生じる水酸化カルシウムの (001) 面 (C 軸と直行する面) が発達した平板状の大きな結晶が生成することから、粉末 X 線回折分析 (XRD) することにより、結晶の特徴から W/C の推定が可能であると述べている。粉末 X 線回折の結果から、W/C が大きいほど (001) 面ピークと (101) 面ピークの比が大きく、結晶が一定方法に並ぶ (配向) 傾向があることを報告している。

佐川ら<sup>2-24)</sup>は、X 線回折リートベルト法を用いて、水酸化カルシウムの生成携帯評価を試みている。その結果、養生温度が  $50^\circ\text{C}$  と高い場合、六角板状結晶の底面が成長した微細な結晶が材齢初期に生成し、経時で生成する結晶形態も同様であったことに対して、養生温度が  $5, 20^\circ\text{C}$  では、材齢初期に粗大な水酸化カルシウムが生成し、材齢の経過とともに六角板状結晶の底面が成長した微細な結晶が生成することが確認され、リートベルト法により水酸化カルシウムの形態を評価することが可能であることを示唆している。

安江ら<sup>2-25)</sup>は、 $\text{CaCl}_2\text{-NaOH}$  系水溶液反応による合成時の各種条件が、水酸化カルシウム結晶粒形などに与える影響について検討を行っている。その中で、温度と濃度のいずれも高い条件では厚み  $0.1 \mu\text{m}$  程度の (001), (010) および (100) 面の発達した微結晶となり、濃度と温度とを低下させると、過飽和度は低下し、水酸化カルシウムの結晶が C 軸方向に成長する傾向があると報告している。

遷移帯では、ペースト部分と比較して  $\text{Ca(OH)}_2$  量は増加し  $30\sim 40\%$  となり、その結晶は大型となり、遷移帯がポーラスな構造を形成する要因となる。

## 2.4 骨材がコンクリートの性質に与える影響

### 2.4.1 骨材資源の現状

JIS A5308 レディーミクストコンクリートには、『レディーミクストコンクリートの運搬時間は、生産者が練混ぜを開始してから運搬車が荷卸し地点に到着するまでの時間とし、その時間は 1.5 時間以内とする。』とある。このように、コンクリートは接水練混ぜ後に長時間運搬することができないため、地域ごとにレディーミクストコンクリート工場が存在する。

コンクリート体積のおよそ 70 %を占める骨材は、工場の近郊で入手できるものを使用することが主であるが、図-2.4.1 に示すように、骨材資源状況は地域により大きく異なる。例えば、新潟県における骨材資源<sup>2-26)</sup> に関しては、信濃川・阿賀野川・三面川・姫川の流域には川砂利・陸砂利が分布しており、新潟平野の周囲を取巻く丘陵は主に新第三紀の砂岩泥岩からなり、新潟丘陵や上越市の一部では厚い砂礫層が発達しており、有力な山砂資源となっている。これに対し、東京都における骨材資源に関しては、多摩川流域にはかつて豊富な川砂利・陸砂利資源が賦存したが、既に掘り尽くし、見るべき資源は残っていない状況となっており、近県および遠隔地より骨材が移入され、旺盛な需要を満たしている。このように多くの地域では、良好な天然骨材資源が枯渇してきたばかりでなく、環境保全の重要性の観点から、砕砂・砕石を中心とした骨材資源となっている<sup>2-27)</sup>。

このような骨材資源状況や、環境負荷抑制と資源の有効利用の観点から、産業副産物からの骨材として、高炉スラグ骨材、フェロニッケルスラグ骨材、銅スラグ骨材および電気酸化スラグ骨材が JIS A5011 として規格化されており、天然骨材の粒度調整用などに用いられている。高炉スラグ骨材<sup>2-28)</sup> は、高炉スラグ微粉末と同様に、高炉水砕スラグを加工したものであり、潜在水硬性を有することから、同等の配合の川砂コンクリートの圧縮強度よりも高い値を得られる特徴がある。他方、電気炉酸化スラグ骨材は、酸化鉄を多く含むため、その絶乾密度が 3.1 ~ 4.5 g/cm<sup>3</sup> 程度と一般的な骨材と比較して大きいことから、材料分離等に影響があることが報告されている<sup>2-29, 2-30)</sup>。

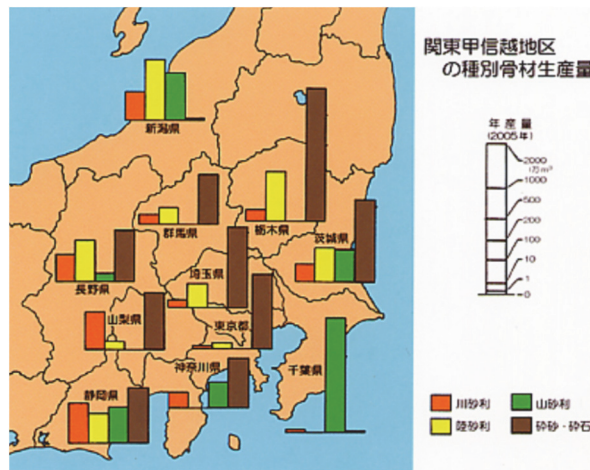


図-2.4.1 関東甲信越地方の骨材資源<sup>2-26)</sup>

## 2.4.2 骨材の違いがコンクリートの性質に与える影響

骨材は、一般にコンクリート中ではセメントと水のような化学反応を起こさない活性のない充填材として、発熱抑制や収縮抑制、コスト縮減等を目的に、コンクリート体積の約70%を占めており、骨材の粒形や粒度分布がフレッシュコンクリートの流動性に大きな影響を与えることが知られている<sup>2-31, 2-32)</sup>。

Jiříら<sup>2-33)</sup>は、建設から45年が経過した原子力発電所壁体の調査結果から、セメント水和物と長石類鉱物との長期的な反応について示唆している。さらに、常川ら<sup>2-34)</sup>は、90 μm以下に粉碎した曹長石と正長石の2種類の長石類を用いて、3種類の温度環境下(20, 50, 80℃)にて水酸化カルシウムと反応させ、熱減量分析およびXRD回折を行った。その結果、曹長石を80℃にて反応させたサンプルにおいて、XRDチャートおよびDTG曲線からアモルファスの生成が示唆されたことを報告している。

以下に、骨材がコンクリートに与える影響として代表的なものを示す。

### 2.4.2.1 圧縮強度に与える骨材の影響

材料の破壊は何らかの形で応力集中が起こり、そこが破壊の端緒となって全体の破壊が起こる。コンクリートの場合、このような応力集中を起こさせるものとして、コンクリート中に存在する空隙や気泡、あるいは骨材とマトリックスの界面における不完全さ(例えば、ブリーディングなど)がある。さらに、骨材とマトリックスの弾性係数の差が大きいこと自体も応力集中の原因となる。このような応力集中によって、まずマトリックスと骨材との付着面あるいはマトリックス内の空隙において局部破壊が起こり、それらが成長、連結して全体破壊が起こることになる<sup>2-35)</sup>。

川砂利と碎石を比較した場合、碎石は粒形が悪く、施工性(流動性)の観点では望ましくないが、圧縮強度の観点では有利に働く傾向にある。これは碎石の角ばった形状や粗な表面形状がモルタルと粗骨材の間のずれ変形に抵抗するためと考えられている。そのため、高強度コンクリート用粗骨材としては、河川砂利より碎石の方が適しており、碎石の中では、原石強度が大きく安定しており、比重が2.6~2.7で、骨材中に蛇紋岩など岩質の弱い骨材を含まないものがよく、緻密な硬質砂岩系がよいとする報告もある<sup>2-36)</sup>。また、渡邊ら<sup>2-37)</sup>は、高強度コンクリートに適した粗骨材選定手法の確立を目的に、粗骨材の物性値とコンクリートの圧縮強度特性との関係を実験的に検証している。その結果、コンクリート圧縮強度は用いる粗骨材の種類により差があり、その差は水結合材比が低くなるほど、また、材齢が進み強度が増進するほど大きくなる傾向にあることを示している。

また、森野ら<sup>2-38)</sup>は、複数種類の骨材を用いて、付着強度の測定を行っている。その結果、概して骨材表面粗さが粗ほど付着強度は高いが、骨材鉱物のへき開面や二次鉱物、多孔質な部分など骨材の欠陥箇所の影響を受け易いと報告している。

### 2.4.2.2 乾燥収縮に与える骨材の影響

コンクリートの収縮に影響を与える要因は多岐にわたるが、そのひとつに骨材の影響が古くから知られている。骨材は、セメントペーストの収縮を拘束し、コンクリートとしての乾燥収縮を見かけ上小さくする。そのため、コンクリート中に占める骨材の割合が乾燥収縮抑制において重要な項目とされてきた。このような中、石灰石骨材は、コンクリートの乾燥収縮を比較的小さくする骨材として認められており、有効な収縮抑制材料として期待されている<sup>2-39)</sup>。

また、山田ら<sup>2-40)</sup>や井上ら<sup>2-41)</sup>は、粗骨材の収縮特性がコンクリートの収縮特性に与える影響を評価するため、粗骨材粒子単体にひずみゲージを張り付け、粗骨材の長さ変化試験を行い、コンクリートの収縮特性との比較を行っている。その結果、粗骨材の乾燥収縮率とコンクリートの乾燥収縮率は高い相関を示し、粗骨材の影響が大きいことが示されている。さらに井上ら<sup>2-41)</sup>は、SEMによる粗骨材の微細空隙観察を行い、他の骨材種では粘土鉱物や微細な亀裂の存在を確認したが、石灰石骨材では微小空隙が極めて少なく均質な構造であったことを報告している。

### 2.4.2.3 アルカリシリカ反応

アルカリシリカ反応<sup>2-42)</sup>は、コンクリート細孔溶液中のアルカリ成分と骨材中に含まれるオパール、カルセドニー、クリストバライト、トリディマイトに代表されるシリカ鉱物や火山ガラスとの間に、式(2.4.1)に示すような化学反応が起こり、この反応によりアルカリシリカゲルが生成される。生成したアルカリシリカゲルは吸水性があり、外部から供給された水分を吸水すると膨張し、コンクリートのひび割れや剥離・剥落が発生する。

図-2.4.2にコンクリートのアルカリシリカゲルの生成状況を示す。

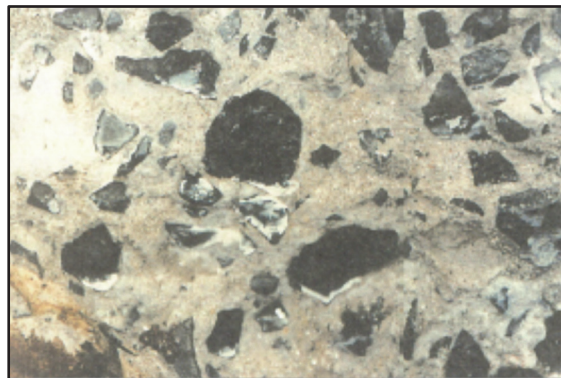
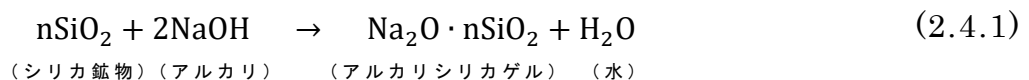


図-2.4.2 アルカリシリカゲル (写真)<sup>2-43)</sup>



## 2.5 遷移帯の種々の特性に関する報告

モルタルやコンクリートのように骨材を含むセメント硬化体には、骨材とセメントペーストとの界面にセメントペーストとは異なる性質を持つ領域が存在する。この領域のことを遷移帯 (Interfacial Transition Zone) といい、その厚さは約 20~50  $\mu\text{m}$  である。遷移帯厚さは骨材の量や粒径、セメントペーストの配合、水セメント比などによって変化する。遷移帯は、セメントペーストに比べて水酸化カルシウム  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を多く含んでおり、その量は骨材に近いほど多くなることが分かっている。これは、 $\text{Ca}^{2+}$  がセメントクリンカーに多量に含まれており、水に溶けやすく、イオン半径が小さく拡散抵抗が低いという特徴を持つためである。遷移帯は直径 50 nm 以上の空隙を多く有していることから、コンクリートおよびモルタルの弱点箇所と考えられている<sup>2-44)</sup>。加えて、遷移帯は連結性が高いため、連結箇所ではさらに空隙が多く脆弱な上に、物質移動抵抗性が低くなると言われている<sup>2-45)</sup>。本節では、遷移帯の特徴についてまとめる。

### 2.5.1 遷移帯形成のメカニズム

遷移帯形成に及ぼす影響要因には、“Wall effect”、“ブリーディング”、“One-side growth effect”が挙げられる。

“Wall effect” (壁効果) は、Scrivener ら<sup>2-46)</sup>、Garboczi ら<sup>2-47)</sup>、Escadeillas ら<sup>2-48)</sup> によって提唱されている現象であり、ペースト部分と比較して、骨材のごく近傍では、セメントの反応前における空隙量 (水) の分布を見ると、空隙量が多くなるというものである。これは、練混ぜ直後の未水和セメント粒子は、骨材表面を越えて存在することは出来ないため、骨材表面付近ではセメント粒子の存在量が少なくなる。

“ブリーディング”は、コンクリート打設後、水が分離上昇してコンクリート上面に浮いてくる現象のことである<sup>2-49)</sup>。鉄筋が存在する場合には、鉄筋の下部にブリーディングによって上昇した水が溜まることで空隙となることがある。骨材の下部に溜まった水は骨材周辺に拡散し、水膜を作り骨材周辺の水セメント比が上昇することで遷移帯を形成する。ブリーディングによる影響は細骨材と比べて粗骨材の方が多くなることが知られている<sup>2-50)</sup>。

“One-side growth effect”は、Garboczi ら<sup>2-47)</sup> によって提唱されている現象であり、セメントの水和のシミュレーションを用いることによって、反応後の骨材周辺の空隙量がペースト部分の空隙量よりも多くなることを説明している。

以上より、遷移帯はフレッシュコンクリートの状態で“wall effect”や“ブリーディング”の影響により形成される最大範囲が決定し、水和の進行とともに“one-side growth effect”によって水和物で埋められていくものと考えられている<sup>2-50)</sup>。

また Breton ら<sup>2-51)</sup> は、遷移帯の形成機構に関して、コンクリート練混ぜ時に骨材周辺部に未水和セメント粒子による細孔空隙が多数形成され、骨材周辺部に存在する液相の低イオン濃度とセメントペースト部液相部の高イオン濃度との間に濃度勾配が生じるため、この空隙構造とイオンの濃度勾配から骨材周辺への

イオン拡散により、セメントペースト部での初期水和反応で溶出した Ca, Al, SO<sub>4</sub> イオンが遷移帯領域に濃集し、形状や欠陥により形成される骨材表面の活性点を中心に水酸化カルシウム結晶等を析出するとしている。

菅谷<sup>2-52)</sup> は、遷移帯の形成機構を以下のようにまとめている。

- ① コンクリート混練時に、骨材周辺部に未水和セメント粒子による細孔空隙が多数形成される。
- ② 型枠充填後、骨材周辺部に存在する液相の低イオン濃度とセメントペースト部液相の高イオン濃度の間に濃度勾配が生じる。
- ③ ①の細孔空隙と②のイオン濃度勾配から生じるイオン拡散や骨材周辺への液相の移動によって、セメントペースト部でのセメント初期水和反応で溶出した Ca, Al, SO<sub>4</sub> イオンが遷移帯の領域へ濃集する。
- ④ 形状や欠陥によって形成される骨材表面の活性点を中心に、ポルトランドイトやエトリンガイトが析出する。

## 2.5.2 遷移帯の特徴

### 2.5.2.1 遷移帯のモデル模式図

遷移帯の構造モデルの模式図に関して、これまで図-2.5.1 に示すように複数の報告<sup>2-53, 2-54, 2-55, 2-56)</sup> がなされている。骨材表面には、六角板状のポルトランドイト（水酸化カルシウム）の結晶が析出する。析出状態はセメント種類で異なり、多くの場合は骨材表面にポルトランドイトの平板状の結晶面・(001)面が平

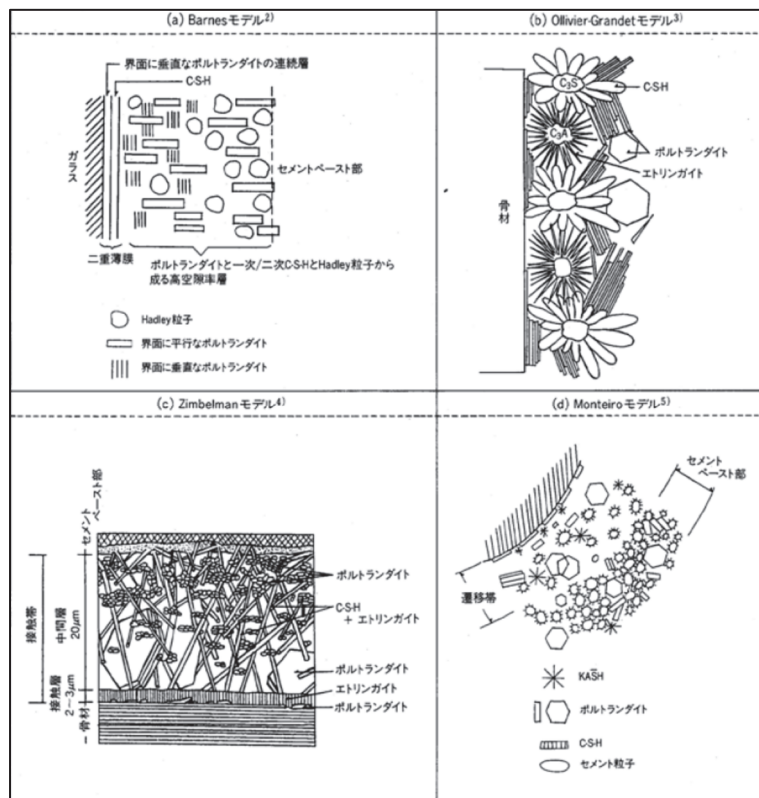


図-2.5.1 遷移帯の構造モデル模式図

行に配向するが、(001)面が垂直に配向する場合や配向が見られない場合もある。このポルトランドイトにより形成される領域は、骨材表面から 10~20 μm の厚さを有し、その結晶配向度は骨材表面で大きく、セメントペースト部に向かい少なくなる。さらにセメントペースト部に比べ、エトリンガイト (Ett)、モノサルフェート (AFm) 量が多い。一方、C-S-H は骨材表面からセメントペースト部に行くに従い多くなる。これらの遷移帯に生成する水和物の種類および析出量は、セメントと骨材の種類によって著しく異なる。例えば、高炉セメントでは、スラグのポゾラン反応によりポルトランドイトが消費されるためその量は少なくなる。また石灰石骨材を使用した場合では、骨材表面での骨材自身の水和も加わるため水和物の析出量は多くなる<sup>2-57)</sup>。

### 2.5.3 遷移帯性状に与える種々の要因

#### 2.5.3.1 打設方向が遷移帯に与える影響

コンクリートの打設時にブリーディングが生じると、粗骨材粒子の上面に小さなセメント粒子が集まり、逆に下面ではセメント粒子の数が少なくなり、骨材粒子の上下面間で水セメント比に差異が生じる。このことが両者間の遷移帯構造の形成に影響する。

これまでの研究<sup>2-29)</sup>から、コンクリートのブリーディング率とウエットスクリーンにより粗骨材を取り除いたモルタルのブリーディング率より、式(2.5.1)より算出した内在ブリーディング率を指標とすると、図-2.5.2のように、内在ブリーディング率が高いほど、蛍光観察により測定した骨材下面の空隙厚さが増しており、内在ブリーディングが骨材下面に多孔質欠陥部を形成していることが確認されている。

$$B_i = B_c - B_v \quad (2.5.1)$$

ここに、 $B_i$ ：内在ブリーディング率 (%)

$B_c$ ：コンクリート中で粗骨材が単にその絶対容積を占めるだけと仮定してモルタル分のブリーディング率から算出したコンクリートのブリーディング率 (%)  $B_c = B_{mv}(1 - v_g)$

$B_{mv}$ ：ウエットスクリーンにより粗骨材を取り除いたモルタルのブリーディング率 (%)

$V_g$ ：単位粗骨材量 ( $m^3/m^3$ )

また、田籠ら<sup>2-58)</sup>によると、ブリーディングと単位モルタル当たりの空隙率との関係より、試験体上面にブリーディングが上昇しない、つまり骨材下面に拘束される水が多いコンクリートほど、骨材界面に生成される空隙が大きくなることを報告している。

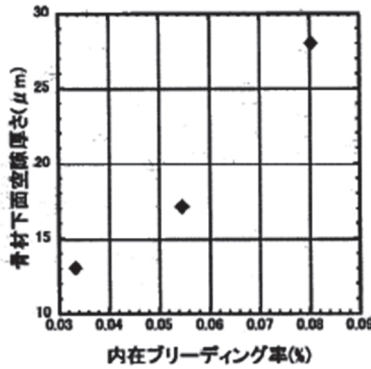


図-2.5.2 内在ブリーディング率と骨材下面空隙厚さ<sup>2-29)</sup>

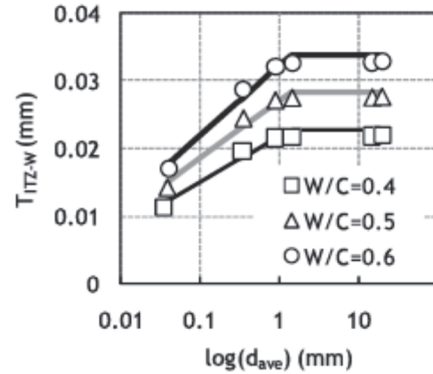


図-2.5.3 骨材径と遷移帯厚さ<sup>2-50)</sup>

### 2.5.3.2 骨材量および粒形が遷移帯に与える影響

加藤ら<sup>2-50)</sup>は、数値解析により、Wall effectの効果により形成される遷移帯厚さの検討を行っている。その中で、骨材径が小さい場合（骨材一辺の長さ  $d_{ave} = 0.35$  mm）は、骨材量の増加に伴い遷移帯厚さ ( $T_{ITZ-w}$ ) が減少する傾向があるが、その他の場合は、骨材量は遷移帯厚さにほとんど影響を及ぼさないことを示している。また、骨材径の影響に関しては、図-2.5.3のように、骨材径が約1 mm以上になると、wall effectにより形成される遷移帯厚さの計算値はほとんど同じ値となることを示している。

### 2.5.3.3 骨材の岩種の違いが遷移帯に与える影響

内川<sup>2-59)</sup>によると、遷移帯の形成には、 $\text{Ca(OH)}_2$ 結晶の析出サイトとなる骨材の表面構造も影響しているとされており、骨材の表面構造は、岩種により、同一岩種においてはその成因により異なることが報告されている。 $\text{Ca(OH)}_2$ 結晶の析出状態は骨材の種類により異なり、花崗岩では、 $\text{Ca(OH)}_2$ 結晶の析出方向は場所により異なり、骨材面に垂直にまたは平行に、あるいは放射状など種々の析出状態を示す。 $\text{Ca(OH)}_2$ 結晶の厚さや形状も一定ではなく、自形は認められない。珪岩では、析出する $\text{Ca(OH)}_2$ 結晶の厚さは他の骨材の場合に比べて均一で厚く、自形の発達した六角板状を示す。薄板状の $\text{Ca(OH)}_2$ 結晶は、骨材表面の多くの場所から同一方向に成長し、それらが集まり厚い板状組織を形成している様子が観察される。砂岩では、骨材表面の凹凸の先端部分から $\text{Ca(OH)}_2$ 結晶がセメントペースト方向へ成長しているが、セメントペースト部分にも析出した $\text{Ca(OH)}_2$ 結晶が認められる。 $\text{Ca(OH)}_2$ 結晶の厚さは比較的均一で、自形が発達し、六角板状を呈する。石灰岩では、 $\text{Ca(OH)}_2$ 結晶が析出し始める活性点の数が少なく、不定形板状の $\text{Ca(OH)}_2$ 結晶が、活性点から放射状にセメントペーストの方向へ成長し、先端部ほど、その厚さは薄くなる。また、微細な $\text{Ca(OH)}_2$ 結晶の析出も認められる。

2.5.3.4 シリカフュームが遷移帯に与える影響

K.L.Scrivener ら<sup>2-60)</sup> は、シリカフュームが遷移帯の微細構造に与える影響について、後方散乱電子 (BSE) 画像と定量的画像解析を組み合わせて、未水和セメント、 $0.5\ \mu\text{m}$  以上の細孔、および水酸化カルシウムの量と分布を測定し評価を行っている。その中で、同じ水結合材比のコンクリートの場合、シリカフュームは、バルク部で測定された空隙率にはわずかな影響しか及ぼさないことに対し、遷移帯部ではシリカフュームを含まないコンクリートと比べ、遷移帯の密度がはるかに高く、マトリックスと同等の空隙率を有していることを示している。また、遷移帯への影響は、材齢 1 日の段階ですでに現れており、シリカフュームの影響は、ブリーディングの減少や骨材近傍へのシリカフューム粒子の効率的な充填など、フレッシュコンクリートの特性への影響、すなわち微細構造の発達の初期段階で発生する要因に起因するとしている。

また、Goldman ら<sup>2-61)</sup> は、シリカフュームが遷移帯に与える影響について評価を行っている。シリカフュームを混入したコンクリートでは、遷移帯中に生成される  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は、シリカフュームのポゾラン反応により二次的な C-S-H ゲルとなり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  結晶が存在する層の厚さは骨材表面から数  $\mu\text{m}$  にまで減少する。その結果、シリカフュームを混入したコンクリートの遷移帯はより均質で密な構造が形成される。シリカフュームの混入により遷移帯の構造が緻密になるのは、シリカフュームのポゾラン反応性が高く、それが  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を消費して C-S-H ゲルを形成するためだけでなく、図-2.5.4 に示すように、骨材表面近くではシリカフューム粒子がより密に空間を充填し、ブリーディングを抑制するためであると示している。

Rossignolo<sup>2-62)</sup> は、遷移帯に与えるシリカフュームおよび SBR (スチレン - ブタジエンゴム - ラテックス) の影響について検討を行っており、その中で、SEM-EDS の測定により遷移帯厚さの測定 (組成分析結果より、Ca/Si 比が大きい範囲を遷移帯とした) を行っている。その結果、シリカフュームを 10 % 添加したコンクリートでは、遷移帯厚さが 36 % 減少していることを報告している。

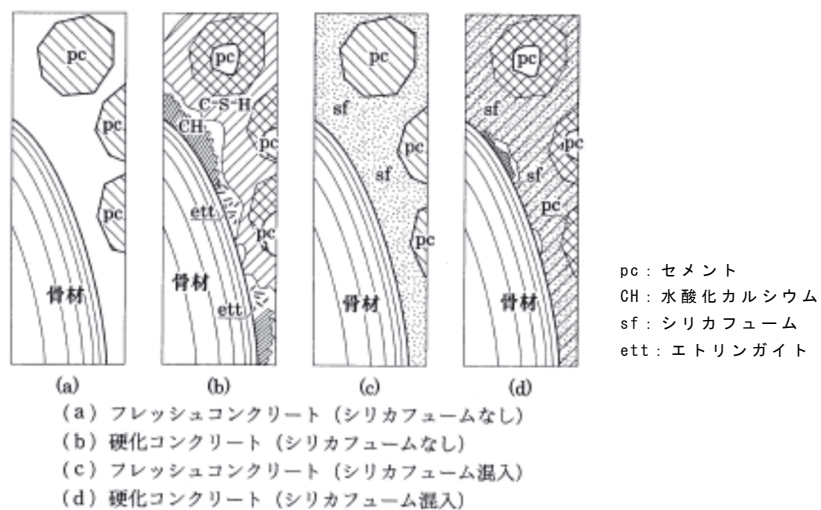


図-2.5.4 遷移帯の模式図<sup>2-61)</sup>

## 2.5.4 遷移帯がコンクリート性状に与える影響

### 2.5.4.1 遷移帯が圧縮強度に与える影響

岩崎ら<sup>2-63)</sup>は、コンクリートの内部ひび割れや破壊機構の解明を目的に、セメントペーストと骨材の界面の微視的構造を明らかとするため諸実験を行い、界面における結合機構や強度について考察している。その中で、セメントペーストと骨材などの被着物の界面は直接結合しているのではなく、結晶性の水和物の薄膜を介して結合しており、その結合強度には、被着物の強度、被着物と付着膜の結合力、付着膜の強度、付着膜とセメントペーストの結合力、および付着膜下側のセメントペーストの強度などが関係すると示している。ここで、付着膜は遷移帯を指していると考えられ、遷移帯の性状が骨材-セメントペーストの付着強度に影響していることを示唆している。

内川ら<sup>2-64)</sup>の行った実験報告によると、遷移帯厚さとセメントペーストの強度とコンクリートの強度との差をペーストの強度で除した値との関係は図-2.5.5のようになる。

モルタルとコンクリートの両方で、遷移帯が厚くなるにつれて強度差比が大きくなっている。すなわち、遷移帯が厚くなるほど強度発現が低くなっており、ペーストとの強度差が大きくなる。遷移帯厚さが同じ場合では、コンクリートの方がモルタルの強度よりも低い。これはコンクリートの方が、骨材粒径が大きく遷移帯でより粗大な空隙を多く形成しているためである。遷移帯が形成しない場合は、ペースト、モルタルおよびコンクリートの間に強度差は無い。

### 2.5.4.2 遷移帯が塩化物イオンの拡散係数に与える影響

大即ら<sup>2-65)</sup>は、骨材粒径や遷移帯厚さがCl<sup>-</sup>の拡散係数に及ぼす影響を把握することを目的として、水セメント比や単位水量、細骨材率を変化させた供試体を作製し、SEMによる遷移帯厚さの測定や微小拡散セル(5×5×0.5 mm 供試体)によるCl<sup>-</sup>拡散係数の測定を行っている。その結果、骨材粒径の増大に伴って遷移帯が厚くなることを確認している。また、遷移帯厚さの増大によってCl<sup>-</sup>拡散係数が増加することを明らかにした。そこで、骨材粒径の増大によってCl<sup>-</sup>拡散

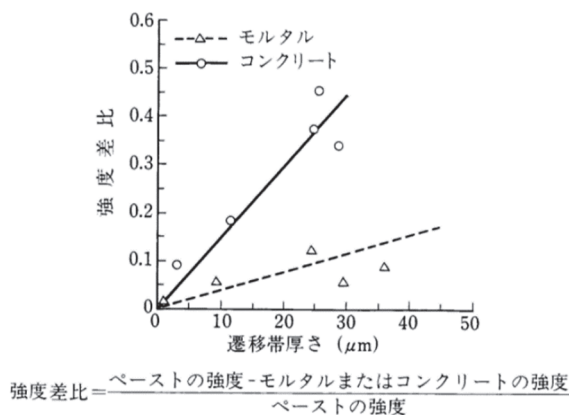


図-2.5.5 遷移帯厚さと強度差比との関係  
(W/C=0.5, 20°C)<sup>2-64)</sup>

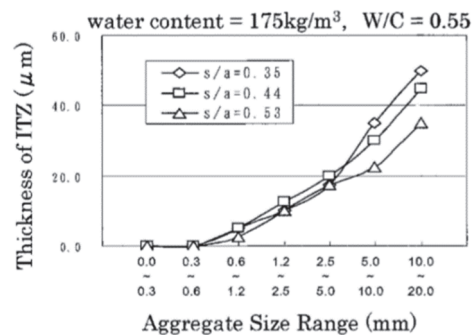


図-2.5.6 骨材粒径と遷移帯厚さの関係<sup>2-65)</sup>

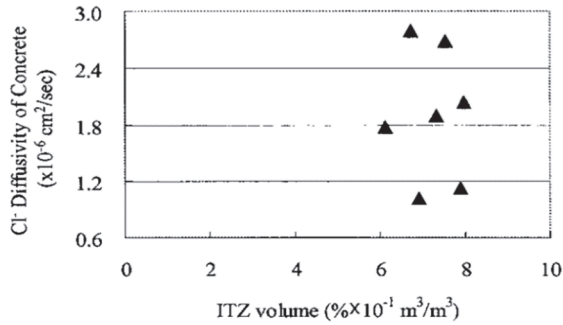


図-2.5.7 遷移帯量と拡散係数の関係  
(遷移帯厚さ 40 $\mu$ m 一定)

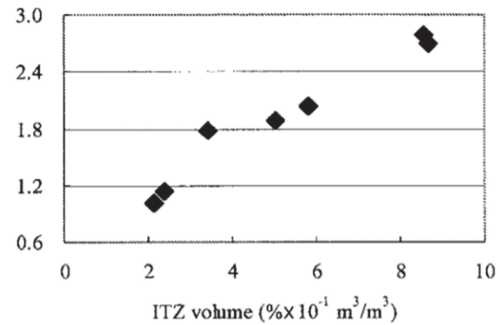


図-2.5.8 遷移帯量と拡散係数の関係  
(粒径による遷移帯厚さ変化)

係数が増加することを考慮することで、コンクリート全体の正確な Cl<sup>-</sup>拡散係数予測が可能になると報告している。

図-2.5.6 は、単位水量と水セメント比を一定とし、細骨材率を変化させた場合のグラフである。骨材粒径が増大するにつれて遷移帯厚さも増大することが分かる。図-2.5.7 は、粗骨材の遷移帯厚さが 40  $\mu$ m で一定とした場合の遷移帯量と Cl<sup>-</sup>拡散係数との関係を表したグラフである。対して図-2.5.8 は、遷移帯厚さが粒径によって変化することを考慮した場合のグラフである。この結果から Cl<sup>-</sup>拡散係数予測に、骨材粒径および遷移帯厚さの考慮が必要であることが分かる。

### 2.5.4.3 遷移帯の連結が拡散性状に与える影響

従来から、遷移帯は連結しやすく、また遷移帯同士の連結は物質移動現象に多大な影響を及ぼすと言われている。出口ら<sup>2-45)</sup>の報告によると、図-2.5.9 に示すように骨材体積率が 50 %前後で拡散係数が大幅に増加しており、この要因として遷移帯同士の連結による可能性を示唆している。また、Winslow ら<sup>2-66)</sup>は、骨材体積を変化させたモルタルを用いて水銀圧入法による細孔径分布の測定を行い、骨材体積が 48 %を超えた場合に急激に細孔径分布が変化することを示しており、骨材量が増加することにより遷移帯同士が連結し、連続した移動経路が形成されたためとしている。

他方、吉川ら<sup>2-67)</sup>は、コンクリート中の未水和セメント粒子の分散性を点過程統計量により評価し、骨材の壁効果が及ぼす影響をランダム性の観点から定量評価を試みている。その結果、遷移帯に相当する領域の有無にかかわらず、実際のコンクリート中のセメント粒子はランダムに分布し、点密度からもセメント粒子が骨材の壁効果により充填が不足し、粒子が排他的な分布を示すような特徴は認められず、コンクリート系材料における物質透過性の相違を遷移帯の存在のみに帰着することは適切ではないとしている。また吉川らは、厚さの異なるコンクリート供試体の電気伝導率を測定し、遷移帯のパーコレーション(連結)による連続経路の形成がコンクリートの物質透過性に及ぼす影響について検討を行い、電気伝導率測定において連続経路が卓越した電動経路として影響を及ぼすような特徴は確認されなかったとしている。また、Diamond<sup>2-68)</sup>は、骨材体積率を変化

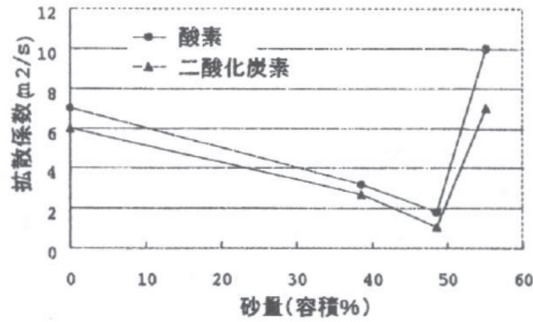


図-2.5.9 モルタルの砂量と拡散係数の関係<sup>2-45)</sup>

させたモルタルを対象に、反射電子像を用いた画像解析によってセメント粒子と空隙分布を詳細に調べた結果、遷移帯による連続経路の存在が指摘された骨材量のモルタルであっても、骨材表面には遷移帯のような連続した多孔質領域は認められなかったとしている。

また近年、遷移帯の改質による耐久性向上を目的に、ナノ粒子を骨材表面へコーティングする研究がなされている<sup>2-69)</sup>。その結果、スラグや nano-SiO<sub>2</sub> を骨材表面にコーティングすることにより、圧縮強度の増加や耐塩化物浸透性の向上の効果が得られることが報告されている。

### 2.5.5 骨材表面の性状に関する報告

コンクリート用骨材は、一般にセメントと水のような化学反応を起こさない活性のない充填材として、発熱抑制や収縮抑制、コスト縮減等を目的にコンクリート体積の約 70 %を占めている。

自然界における岩石の風化（特に化学的風化）や熱水変質作用は、初生鉱物の溶解や二次鉱物の沈殿や成長などいくつもの過程からなり、温度や水などの諸要因によっても大きく左右される複雑な現象である。小浜ら<sup>2-70)</sup>は、アンデシン組成の斜長石を出発物質に用い、異なる温度と溶液条件において、溶液組成と鉱物表面双方の時間変化を追跡した結果を報告している。その中で、溶液の pH の影響について、20℃酸性領域では、pH が低いほど溶解速度が大きくなっており、その pH 依存性は従来の研究における結果とほぼ調和的である。また、アルカリ性領域でのアンデシンの溶解速度データはないが、曹長石や石英などいくつかの鉱物でデータがあり、それらによると皆同じ pH 依存性を示し、pH が高くなると溶解速度も増加することを示唆している。また藤本<sup>2-71)</sup>は、珪酸塩鉱物の水溶液中への溶解について、様々な表面分析でとらえた性質を取りまとめている。その中で、主な鉱物の溶解と水溶液界面のキャラクタリゼーションとして、長石を対象に鉱物表面で反応をより細かく調べる研究が 25～100℃の温度範囲で、様々な pH のもとで行われ、それらの結果、pH の低いときには、Na, Ca, Al が溶脱し、水素を取り込んだ表面層が形成し、その厚さはおよそ 100 nm であるが、灰長石成分が増すと厚くなることが明らかとなったとしている。



## 2.6 コンクリートの製造に関する現状

### 2.6.1 コンクリートの製造方法・運搬に関する報告

コンクリートの製造には、レディーミクストコンクリート工場で製造されるものやコンクリート製品工場で製造されるもの、ダム工事やトンネル工事の建設現場において現場練りコンクリートとして製造されるものがあり、それぞれにおいて、経済的かつ所定の品質のコンクリートを製造することが求められる。

現在、我が国のレディーミクストコンクリート工場数は3,176工場（2021年9月末現在、全国生コンクリート工業組合連合会・全国生コンクリート協同組合連合会調べ）であり、出荷量もおおよそ7,800万 $\text{m}^3$ （2020年度、同連合会調べ）と、国内のセメント使用量の約70.5%（2020年度、セメント協会調べ）を占めるほどレディーミクストコンクリートは普及している。レディーミクストコンクリート工場の約88.0%は、JIS認定工場として、JIS A 5308の基準により管理されている。

コンクリートの製造方法は、現在ではバッチ計量方式による計量を行い、バッチミキサによる練混ぜが原則となっている。コンクリートの製造プラントは、一般に図-2.6.1に示すように、材料貯蔵設備、材料計量設備、練混ぜ設備からなり、これに、セメント、骨材、水等の材料供給設備が付随している<sup>2-72)</sup>。

柳谷ら<sup>2-73)</sup>は、近年主流となっている強制二軸型実機ミキサを用いて、形式の異なる試し練りミキサと実機ミキサにより製造されたコンクリートの品質比較を行っている。その結果、配合設計に影響するような差異は認められなかったと報告している。

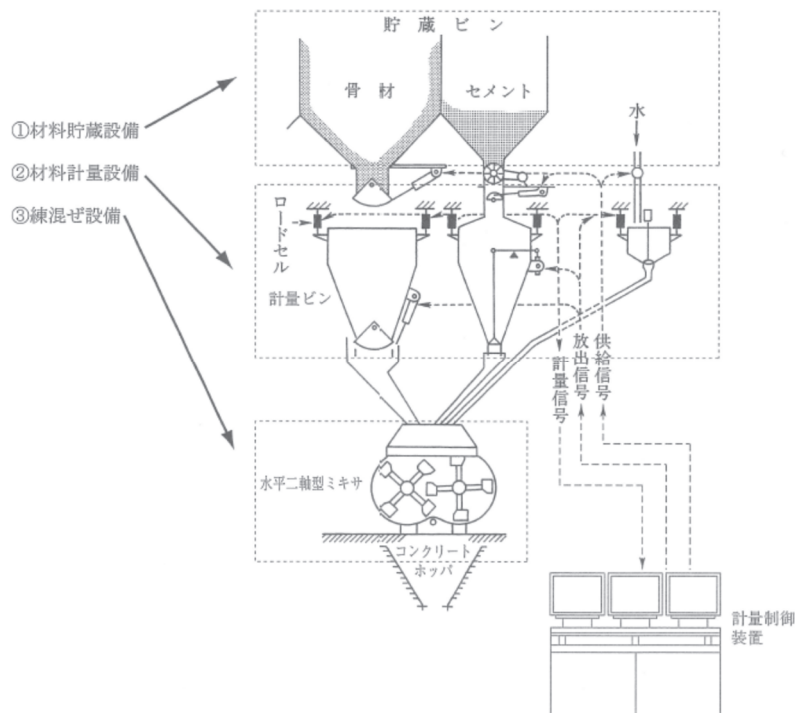


図-2.6.1 コンクリート製造設備の例<sup>2-72)</sup>

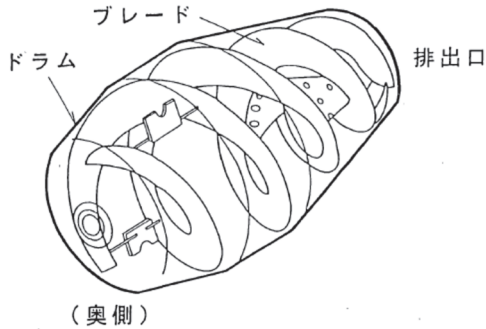


図-2.6.2 アジテータの透視図<sup>2-74)</sup>

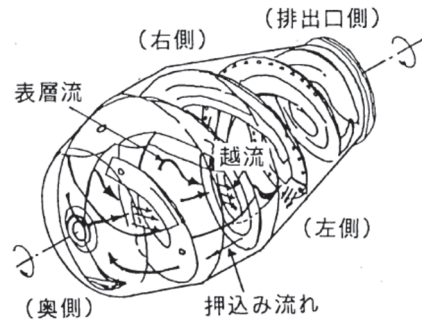


図-2.6.3 かくはん時のコンクリートの流れ<sup>2-74)</sup>

コンクリートの運搬に用いられるトラックアジテータは、JIS A5308において、「練り混ぜたコンクリートを十分均一に保持し、材料の分離を起こさずに、容易に完全に排出できるものでなければならない」とされている。

図-2.6.2に、アジテータの透視図<sup>2-74)</sup>を示す。アジテータの構造は、2枚のらせん状のブレードが $180^\circ$ の位相でドラム内壁に取り付けられており、アジテータが回転し、コンクリートがブレードに押されて流動することにより、アジテータ内のコンクリートが攪拌される。逆回転すると、ブレードがコンクリートを排出口の方へ押し出し、コンクリートを排出する。

林ら<sup>2-74, 2-75)</sup>は、アジテータ車のドラム内でのコンクリートの流動状態を観察、定量化するため、無色透明の亚克力樹脂を用いて縮小模型のモデルアジテータ、モデルコンクリート、撮影装置等から構成させる可視化実験装置を作製した。

林らの観察した攪拌時のアジテータ内でのコンクリートの流動状況<sup>2-74)</sup>を図-2.6.3に示す。大きく分けて、表層流、越流、押し込み流れの3種類の流れがあることが観察によって認められた。それぞれ、以下に示す流れである。

【表層流】攪拌中のコンクリートの自由表面は、排出口側が奥側より低く（前後の勾配）、また左側が右側より低く（左右の勾配）になっている。アジテータの奥側では左右の勾配の方が前後の勾配よりも大きいので、自由表面の近くのコンクリートは、ほとんど右側から左側へ流れている。一方、排出口側では前後の勾配の方が左右の勾配よりも大きくなり、ほとんど奥側から排出口側へ流れる。

【越流】排出口側に到達した表層流は、ブレードにせき止められ、流れが止まる。しかし、ブレードが奥側へ進むにつれて、コンクリートの自由表面が高くなり、ついにはブレードを乗り越えて排出口側へ落下する（越流という）。表層流の自由表面と越流したコンクリートの自由表面が同じ高さになると、越流は収まる。

【押し込み流れ】ドラムの内壁の近くにあるコンクリートは、ブレードに押されて、ドラムの回転に付随しながら奥側へ移動する。アジテータの右側では下部のコンクリートがアジテータの回転に付随して自由表面の方向へ進み、自由表面に到達すると表層流になる。左側では、アジテータの回転に付随して、表層流が下部に

もぐり込む。

表層流と押し込み流れは、アジテータ内の全体にわたる穏やかなコンクリートの動きであり、コンクリートを攪拌させる流れである。越流は最も排出口側にあるコンクリートの局部的で激しい動きであり、骨材と骨材、あるいは骨材とモルタルを混合させる流れである。

また、林らの観察の結果、攪拌性能が低下する要因として、以下のことが認められた。

- ① 積載量が多いとアジテータの奥側において、表層流がブレードによって阻害される。流動性の低い硬練りコンクリートの場合は、特に自由表面の勾配が大きいためその傾向が大きい。
- ② 硬練りコンクリートの場合、表層流の流れが遅いため、排出口側へ流れていくコンクリートの量が少なく、ドラムの右側から左側へ流れる量が多い。つまり、越流するコンクリートの量が少ない。また、変形性が小さく、越流によって粒子と粒子の混合があまり行われぬ。

### 2.6.2 練混ぜ方法の違いによるコンクリートへの影響

フレッシュコンクリートの施工性（ワーカビリティ）の良否は、ブリーディング等の材料分離やジャンカ・豆板等のコンクリート構造物の不具合につながるため、多方面より多くの検討がなされている<sup>2-76)</sup>。

近年、コンクリートの練混ぜ方法として、ダブルミキシング工法<sup>2-77)</sup>やSEC（Sand Enveloped with Cement）工法<sup>2-78)</sup>などの分割練混ぜ工法の検討がなされている。この工法は、図2-6.4に示すように、従来のコンクリートでは水（W）を一括で投入して練り混ぜるのに対し、分割練混ぜでは必要水量を一次水（W<sub>1</sub>）と二次水（W<sub>2</sub>）に分けて投入して練り混ぜる工法である。

このようにして練り混ぜられたコンクリートは、従来の一括練りで製造したコンクリートと比較して、ブリーディング量が顕著に減少するほか、材料の均質化が図られ、圧縮強度が5～10%程度増加することが確認されている。また、EPMAによる骨材周囲の分析評価から、SEC工法により遷移帯厚さが低減し、硬化コンクリートの水密性（緻密性）が向上することが示唆されている<sup>2-78)</sup>。

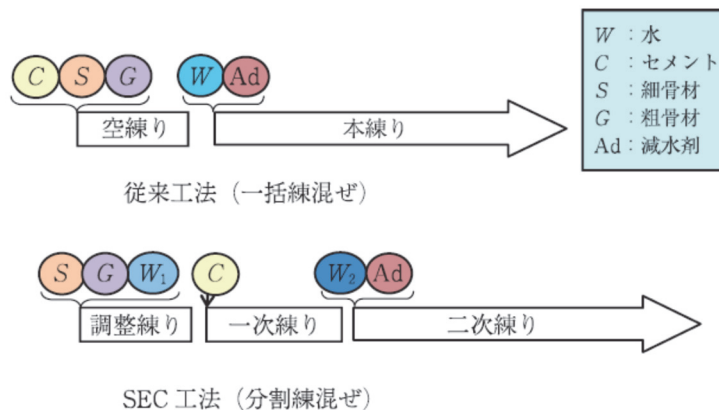


図-2.6.4 コンクリート練混ぜ手順の比較<sup>2-78)</sup>

### 2.6.3 化学混和剤の後添加および分割添加に関する報告

コンクリートは練上がりからの経過時間や細骨材の表面水率の変動により、スランプの低下を生じることがある。その対策としては、練混ぜられたコンクリートに所要のワーカビリティを得るために流動化剤を後添加することや AE 減水剤を分割添加することが挙げられる。練上がったコンクリートに後から化学混和剤を添加することでセメントの分散効果が得られ、コンクリートの流動性を回復することができる。これを後添加効果という。流動化コンクリートはこの原理を利用したものである。

流動化コンクリートはあらかじめ練混ぜられたコンクリートに流動化剤を添加し、これを攪拌して流動性を増大させたコンクリートであると定義されている。コンクリートの単位水量を増大させることなく、流動化剤の添加により、流動性を高めたコンクリートである。

増粘剤系高流動コンクリートの特徴の1つであるアジテータ車を用いて現場で増粘剤を添加する製造方法は、高流動コンクリートの少量施工に適用でき、経済性の向上や作業の効率化を図ることが期待されている。佐原ら<sup>2-79)</sup>や小野塚ら<sup>2-80)</sup>は、増粘剤、高性能 AE 減水剤および AE 助剤を分割添加する製造方法について、通常の練混ぜ方法で製造した高流動コンクリートのフレッシュ性状との比較検討を行った。その結果、増粘剤系高流動コンクリートは化学混和剤分割添加方式によって製造可能であることが示唆された。しかし、ベースコンクリートおよび高流動コンクリートの空気量の調整方法、ミキサやアジテータ車の攪拌能力によるフレッシュ性状の変動および品質管理方法など今後さらに検討が必要と考えられると述べている。

宮部ら<sup>2-81)</sup>は、高性能 AE 減水剤を分割添加（流動化コンクリート）の手法を応用して所要の流動性を得る高強度コンクリートを実用化するために各種検討を行っている。その中で、環境要因としてベースコンクリートの練混ぜから流動化を行うまでの経過時間（以下、二次添加時間）および環境温度（外気温）の違いがコンクリートの品質に及ぼす影響について述べている。試験の結果、二次添加時間が長いほど、また環境温度が高いほど、高性能 AE 減水剤の使用量が増加する傾向や添加後のスランプロスが増大する傾向があることを報告している。

### 2.6.4 混和材の後添加に関する報告

コンクリートの練混ぜは、一般に十分な練混ぜ性能を有するミキサを用いて、適切な時間練混ぜを行うことが必要となるが、化学混和剤と同様に、トラックアジテータの高速回転（攪拌）を利用して、混和材を後添加する方法に関する検討が行われている。

超速硬コンクリートなど特殊なコンクリートを製造する場合に、自走式のバッチャプラントなど特殊車両を用いる必要があり、補修工事等において適用条件が制限される場合がある。そこで、通常の JIS 生コンクリートに現場にて速硬性混和材を添加、アジテータ車の高速攪拌（3 分間）を行う方法により速硬コンクリートの製造が行われている<sup>2-82)</sup>。アジテータの高速攪拌による練混ぜ性能につい

て行った速硬コンクリートの実機試験結果を図-2.6.5 に示す。これは、30-12-20N をベースコンクリートに速硬コンクリート製造後、アジテータ車の前方部、中心部、後方部排出の3回採取した速硬コンクリートのスランプの経時変化および貫入抵抗値による凝結時間の測定結果である。結果より、上中下ともに可使用時間や凝結はほぼ同等であり、均一な速硬コンクリートが製造されていることが確認できる。

また、辻埜ら<sup>2-83)</sup>は、膨張材を収縮低減剤によってスラリー化した混和材料をアジテータ車に後添加する新しいひび割れ低減方法に関して検討を行っている。その結果、スラリーをアジテータ車で120秒間高速攪拌することにより、ベースコンクリートに均質に混ぜることができ、現場での膨張材の添加が可能であることを示唆している。ただし、後添加により空気量が増加する傾向があることから、空気量の調整に対する検討が必要であることを併せて示唆している。

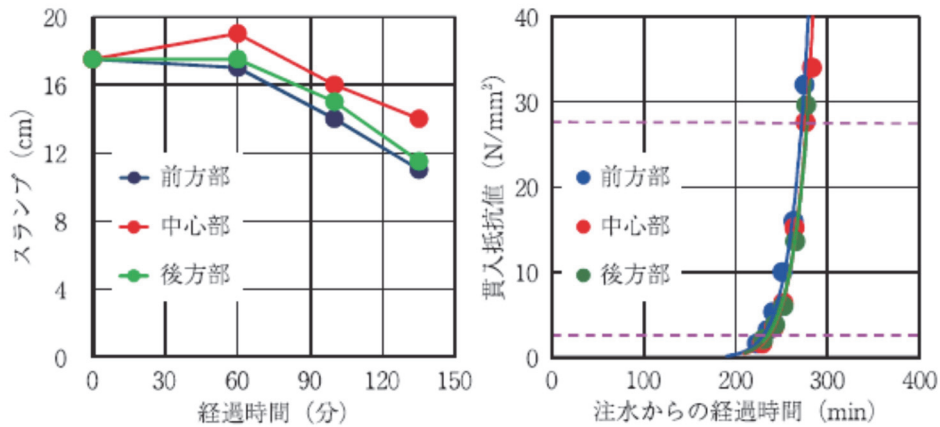


図-2.6.5 速硬コンクリート試験結果事例<sup>2-82)</sup>

〔第2章 参考文献〕

- 2-1) 檀康弘：高炉スラグ微粉末，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp. 387-392（2014）
- 2-2) 土木学会コンクリート委員会：コンクリートライブラリー152 混和材を大量に使用したコンクリート構造物の設計・施工指針（案），土木学会（2018）
- 2-3) 野口貴文，渡辺博志，鹿毛忠継，中村英佑：委員会報告 混和材を大量使用したコンクリートのアジア地域における有効利用に関する委員会，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.20-25（2015）
- 2-4) 閑田徹志，稲葉洋平，石関浩輔，小島正朗：高炉スラグ高含有セメントを用いたマスコンクリートの温度ひび割れ抵抗性に関する基礎検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，pp.1720-1725（2014）
- 2-5) 小林利充，竹田宣典，片野啓三郎，一瀬賢一：混和材を高含有したコンクリートの中性化に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，pp.112-117（2014）
- 2-6) 斎藤豪，内田雄久，李允燮，大即信明：養生温度が材齢初期の高炉スラグ微粉末混和セメント硬化体の水和生成相および空隙構造に及ぼす影響，材料，Vol.58，No.8，pp.715-720（2009）
- 2-7) 伊代田岳史：高炉スラグ微粉末を大量使用したコンクリート，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp. 409-414（2014）
- 2-8) 米倉重州夫：超微粒子シリカフュームのコンクリートへの利用，粉体工学会誌，Vol.26，No.7，pp.32-39（1989）
- 2-9) 陣内浩，佐伯竜彦，長瀧重義：シリカフューム，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp. 399-404（2014）
- 2-10) 吉澤啓典：シリカフュームを混和材として用いたコンクリート，アース&eco コンクリートマガジン，No.1，pp.66-69（2008）
- 2-11) P.K.Mehta：Pozzolanic and Cementitious By-products as Mineral Admixture for concrete--A Critical Review，ACI，SP-79，p.43（1983）
- 2-12) 久田真，長瀧重義，大即信明，北出啓一郎：シリカフュームの物理化学的性質がモルタルの諸特性におよぼす影響，土木学会第47回年次学術講演会，pp.678-679（1992）
- 2-13) JUAN LIZARAZO-MARRIAGA，LUCIO GUILLERMO LÓPEZ YÉPEZ：EFFECT OF SILICA FUME ADDITION ON THE CHLORIDE-RELATED TRANSPORT PROPERTIES OF HIGH-PERFORMANCE CONCRETE，Dyna，No.171，pp.105-110（2012）
- 2-14) 佐伯竜彦，真島耕平，菊地道生，斎藤豪：各種シリカフュームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性，セメント・コンクリート論文集，Vol.68，pp.352-359（2014）
- 2-15) 小柳翔平，高橋佑弥，石田哲也：高炉スラグ微粉末及びフライアッシュを混和したセメント硬化体の材料物性・塩分浸透性状の経時変化に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.109-114（2015）
- 2-16) 神崎隆男，廣島明男，依田彰彦，横室隆：各種低発熱型セメントを用いたコンクリートの長期耐久性，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.63-68（2004）
- 2-17) 真島耕平，川原真一，菊地道生，佐伯竜彦：高炉スラグ微粉末およびシリカフュー

- ムを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.452-459 (2012)
- 2-18) R. Bleszynski, Doug Hooton, M.D.A. Thomas and C.A. Rogers : Durability of Ternary Blend Concrete with Silica Fume and Blast-Furnace Slag : Laboratory and Outdoor Exposure Site Studies, ACI Materials Journal, Vol.99, No.5, pp. 499-508 (2002)
- 2-19) 羽原俊祐 : No.9 コンクリートの構造とその物性, わかりやすいセメント科学, 社団法人セメント協会, pp.78-104 (1993)
- 2-20) 荒井康夫 : セメントの材料化学, 大日本図書, pp.120-160 (1984)
- 2-21) 須田裕哉, 田中洋介, 佐伯竜彦 : C-S-H の組成と物理的性質に関する基礎的研究, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.4, pp.528-544 (2010)
- 2-22) 岡村隆吉 : セメント水和物の形態, C&C エンサイクロペディア, セメント協会, pp.22-26 (1996)
- 2-23) 上原元樹, 佐々木孝彦, 立松英信 : 水酸化カルシウムの形態的特徴による硬化コンクリートの水セメント比 (W/C) 評価法, 土木学会第 58 回年次学術講演会, pp.851-852 (2003)
- 2-24) 佐川孝広, 谷口円, 桂修 : ポルトランドセメントの水和反応における水酸化カルシウムの生成形態, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.47-52 (2011)
- 2-25) 安江任, 土田良明, 荒井康夫 : 六角板状水酸化カルシウムの合成, 石膏と石灰, No.189, pp.83-91 (1984)
- 2-26) 独立行政法人産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 : 平成 18 年度 骨材資源調査報告書 - 関東甲信越地方各都県の骨材資源 - (2007)
- 2-27) 國府勝郎 : コンクリート用骨材事情とその対応, コンクリート工学, Vol.46, No.5, pp.123-126 (2008)
- 2-28) 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)
- 2-29) 井貝武史 : ブリーディングによって生じる粗骨材下面欠陥に関する基礎的研究, 新潟大学大学院自然科学研究科 平成 16 年度修士論文 (2005)
- 2-30) 村西信哉, 井貝武史, 佐伯竜彦 : 電気炉酸化スラグ骨材を用いたコンクリートの中性化及び塩化物イオン浸透性に関する基礎的検討, 土木学会第 60 回年次学術講演会, pp.469-470 (2005)
- 2-31) 竹内輝典, 寺西浩司 : 骨材粒度が実積率およびフレッシュ性状に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.1131-1136 (2004)
- 2-32) 渡会正典, 寺西浩司, 野中寛之 : 骨材粒形がフレッシュモルタルおよびコンクリートの性質に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1210-1215 (2012)
- 2-33) Jiří Rymeš, Ippei Maruyama, Ryu Shimamoto, Atsushi Tachibana, Yoshihito Tanaka, Shohei Sawada, Yoshikazu Ichikawa, Osamu Kontani : Long-term Material Properties of a Thick Concrete Wall Exposed to Ordinary Environmental Conditions in a Nuclear Reactor Building: the Contribution of Cement Hydrates and Feldspar Interaction, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.17, pp.195-215 (2019)
- 2-34) 常川晃輝, Jiri Rymes, 栗原諒, 丸山一平 : 長石類の C-S-H 生成反応に関する基礎

- 的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.59-64 (2019)
- 2-35) 永松静也: 骨材の性質・性能—力学的性質—, コンクリート工学, Vol.16, No.9, pp.18-24 (1978)
- 2-36) 國府勝郎, 飛坂基夫: 高強度コンクリートと骨材, コンクリート工学, Vol.28, No.2, pp.14-22 (1990)
- 2-37) 渡邊悟士, 黒岩秀介, 陣内浩, 並木哲: 高強度コンクリートの圧縮強度に影響を及ぼす粗骨材物性に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 第 588 号, pp.21-27 (2005)
- 2-38) 森野奎二, 山口典良, 内藤幸雄: 各種岩石骨材とセメントペーストとの付着性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.2, pp.93-96 (1980)
- 2-39) 兵頭彦次, 谷村充, 藤田仁, 番地成朋: 石灰石骨材がコンクリートの収縮特性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.571-576 (2009)
- 2-40) 山田宏, 片平博, 渡辺博志: コンクリートの乾燥収縮率の粗骨材品質による推定, 土木技術資料, No.54-5, 一般財団法人土木研究センター, pp.18-21 (2012)
- 2-41) 井上真澄, 山崎新太郎, 猪狩平三郎, 岡田包儀: 各種粗骨材の品質がコンクリートの乾燥収縮特性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, pp.261-267 (2011)
- 2-42) 山田一夫: アルカリシリカ反応入門①アルカリシリカ反応の基礎～骨材の反応性と試験方法～, コンクリート工学, Vol.52, No.10, pp.912-919 (2014)
- 2-43) 公益社団法人日本コンクリート工学会: コンクリート診断技術`19 基礎編, p.43 (2019)
- 2-44) 加藤佳孝, 魚沼健人: 配合条件が遷移帯細孔構造に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.811-816 (1999)
- 2-45) 出口知史, 舘石和雄, 魚本健人: 骨材界面組織が物質拡散に与える影響についての解析的研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.763-768 (1998)
- 2-46) Scrivener Karen L. and Gartner Ellis M.: Micro-structural Gradients in Cement paste around Aggregate Particles, Proceeding, Materials Research Society symposium, V.114, pp.77-85 (1988)
- 2-47) Garboczi Edward J. and Bentz Dale P.: Digital Simulation of the Aggregate-Cement Paste Interfacial Zone in Concrete, Journal of Materials research, V.6, pp.196-201 (1991)
- 2-48) G.C.Escadeillas and J.C.Maso: Approach of the Initial State in Cement Paste, Mortar and Concrete, In Advances in Cementitious Materials, Mindess, S.Ed, pp.169-184 (1991)
- 2-49) 村田二郎, 長瀧重義, 菊川浩治 著, 鈴木一雄, 藤原浩巳, 久田真, 佐伯竜彦 改訂: コンクリート工学の基礎, 共立出版, p.103 (2012)
- 2-50) 加藤佳孝, 西村次男, 魚本健人: 骨材周囲の遷移帯厚さおよび空隙率の簡易算定手法の提案, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.308-315 (2009)
- 2-51) Dannys Breton, André Carles-Gibergues, Gérard Ballivy and Jacques Grandet: Contribution to the formation mechanism of the transition zone between rock-cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.23, No.2, pp.335-346 (1993)
- 2-52) 菅谷秀幸: 骨材-セメントペースト界面, C&C エンサイクロペディア, 社団法人セ



- メント協会, pp.113-115 (1996)
- 2-53) B.D.Barnes, S.Diamond, W.L.Dolch : The contact zone between portland cement paste and glass “aggregate” surfaces, *Cement and Concrete Research*, Vol.8, No.2, pp.233-243 (1978)
- 2-54) Ollivier.J.P and Grandet.J. : Processus de formation de l'aureole de transition, *Liaison pates de ciment materiaux associes*, Coll. , Int., Toulouse, France, pp.A-14~A-22 (1982)
- 2-55) Zimbelman.R : Contribution of cement-aggregate bond : *Cement and Concrete Research*, Vol.15, No.5, pp.801-808 (1985)
- 2-56) Monteiro.P.J.M : Improvement of the aggregate-cement paste transition zone by grain refinement of hydration products, 8th Int. Cong. On the Chem. of Cement, Rio, Brasilia, 3, pp.433-437 (1986)
- 2-57) 菅谷秀幸 : 骨材 - セメントペースト界面, *C&C エンサイクロペディア*, セメント協会, pp.113-115 (1996)
- 2-58) 田籠滉貴, 伊代田岳史 : ブリーディングによる空隙構造の違いが物質透過性に及ぼす影響, *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*, Vol.16, pp.189-194 (2016)
- 2-59) 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)
- 2-60) K. L. Scrivener, A. Benturf and P. L. Pratt : Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes, *Advances in Cement Research*, Vol.1, No.4, pp.230-237 (1988)
- 2-61) Goldman, A. and Bentur, A. : Bond Effects in High Strength Silica Fume Concretes, *ACI Materials Journal*, Vol.86, No.5, pp.440-447 (1989)
- 2-62) João Adriano Rossignolo : Effect of Silica Fume and SBR Latex on the Paste-aggregate Interfacial Transition Zone, *Materials Research*, Vol.10, No.1, pp.83-86 (2007)
- 2-63) 岩崎訓明, 富山泰全 : セメントペーストと骨材の界面の微視構造と強度, *セメント技術年報*, XXIX, pp.131-134 (1975)
- 2-64) 内川浩, 羽原俊祐, 沢木大介 : 硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移帯厚さと強度との関係の検討, *コンクリート工学論文集*, Vol.4, No.2, pp.1-8 (1993)
- 2-65) 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 Cl<sup>-</sup>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)
- 2-66) D.N.Winslow, M.D.Cohen, D.P.Bentz, K.A.Snyder and E.J.Garboczi : Percolation and pore structure in mortars and concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.24, No.1, pp.25-37 (1994)
- 2-67) 吉川峻生, 内藤大輔, 五十嵐心一 : 点過程統計量と電気伝導率にみる遷移帯の存在の可能性, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.38, No.1, pp.669-674 (2016)
- 2-68) S.Diamond : Percolation due to overlapping ITZs in laboratory mortars? A microstructural evaluation, *Cement and Concrete Research*, Vol.33, No.7, pp.949-955 (2003)

- 2-69) Kai Wu, Hao Han, Linglin Xu, Xiaojie Yang, Geert De Schutter : Supported ITZ Modification Efficiencies via Surface Coating Nanoparticles on Aggregate and its Influence on Properties, *Materials*, Vol.12, No.21 (2019)
- 2-70) 小浜夕子, 藤本光一郎, 中田正隆, 八田珠郎, 本間久英 : アンデシンの 20℃, 150℃ における酸およびアルカリ溶液中への溶解－溶液組成と鉱物表面の時間変化－, *鉱物学雑誌*, 第 28 巻, 第 1 号, pp.3-12 (1999)
- 2-71) 藤本光一郎 : 珪酸塩鉱物の水溶液中への溶解の速度と機構－鉱物－水溶液界面の性質とその役割－, *鉱山地質*, 41 巻, 227 号, pp.163-172 (1991)
- 2-72) 全国生コンクリート工業組合連合会 : 生コン工場品質管理ガイドブック (第 5 次改訂版) (2010)
- 2-73) 柳谷健三, 平井一夫, 吉田満広, 島弘 : 実機ミキサおよび試し練りミキサで製造されたコンクリートの品質比較, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.36, No.1, pp.346-351 (2014)
- 2-74) 林善弘, 橋本親典, 辻幸和 : アジテータ車のかくはん中のフレッシュコンクリートの流動に関する研究, *土木学会論文集 No.502, V-25*, pp.123-130 (1994)
- 2-75) 林善弘, 橋本親典, 辻幸和 : アジテータ車のコンクリートの排出性能に関する実験的研究, *コンクリート工学論文集*, 第 5 巻, 第 2 号, pp.87-94 (1994)
- 2-76) 森博嗣, 谷川恭雄 : フレッシュコンクリートの流動解析技術の現状, *コンクリート工学*, Vol.32, No.12, pp.30-40 (1994)
- 2-77) 田澤栄一, 笠原哲郎, 岡本修一 : ダブルミキシングで製造したコンクリートの圧縮強度, *土木学会論文集*, 第 408 号, pp.139-146 (1989)
- 2-78) 塩永亮介, 戸田勝哉, 伊藤祐二, 高橋晴香 : SEC 工法によるコンクリートの性能改善と微細構造の分析, *コンクリート工学*, Vol.53, No.10, pp.874-881 (2015)
- 2-79) 佐原晴也, 庄司芳之, 竹下治之 : アジテータ車を用いた高流動コンクリートの製造方法の検討, *土木学会第 47 回年次学術講演会概要集*, pp.604-605 (1992)
- 2-80) 小野塚剛, 松本典人, 其阿弥義嗣, 濱田秀則 : アジテータ車による増粘剤系高流動コンクリートの製造方法に関する実験, *土木学会第 51 回年次学術講演会概要集*, V-343, pp.686-687 (1996)
- 2-81) 宮部義章, 田中善久, 斉藤丈士, 關裕司, 西祐宜, 田村裕介, 吉田雪乃 : 高性能 AE 減水剤の分割添加により流動化する高強度コンクリートの実用化に関する実験的研究～二次添加時間と環境温度の影響～, *平成 22 年度日本大学理工学部学術講演会論文集*, pp.137-138 (2010)
- 2-82) 郭度連 : 急速施工を可能にする速硬コンクリート, *コンクリート工学*, Vol.54, No.1, pp.122-128 (2016)
- 2-83) 辻埜真人, 樋口隆行, 森岡実, 橋田浩 : 膨張材を収縮低減剤によってスラリー化した混和材料の基本特性, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.36, No.1, pp.454-459 (2014)

## 第 3 章

### 3 成分系結合材コンクリートの諸性質

### 3.1 はじめに

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、シリカフェームといった産業副産物を混和材料としてコンクリート構造物へ利用する取組みが進んでいる。

高炉セメント B 種に少量のシリカフェームを混合した 3 成分系結合材（セメントー高炉スラグ微粉末ーシリカフェーム）を用いることにより、コンクリートの塩分浸透抵抗性が大きく向上すること<sup>3-1)</sup>が報告されており、塩害劣化の激しい地域ではその普及が望まれている。しかしながら、3 成分系結合材を実構造物へ適用した事例<sup>3-2)</sup>はいまだ少なく、系統立った試験結果の報告は少ないのが現状である。

そこで本章では、複数の港湾構造物を対象に各種試験を実施し、3 成分系結合材コンクリートの諸性質について検討を行った。

### 3.2 複数配合を用いた試験による 3 成分系コンクリート諸特性の評価

#### 3.2.1 実験概要

対象構造物①では、3 成分系結合材を用いたコンクリート構造物の諸特性を明らかとするため、複数配合による標準養生供試体と実構造物から採取したコア供試体を用いて各種試験を実施した。

##### 3.2.1.1 対象構造物①の概要

対象構造物は、福岡県北九州市戸畑区に建設する物流倉庫の港湾防波壁であり、北東方向の海側壁面を対象とした。構造寸法は壁厚 0.2 m，壁高 1.80 m である。壁延長 2.7 m ごとに目地材により区分けを行った。配合ごとに 2 区画（5.4 m）分を打込み、比較を行った。

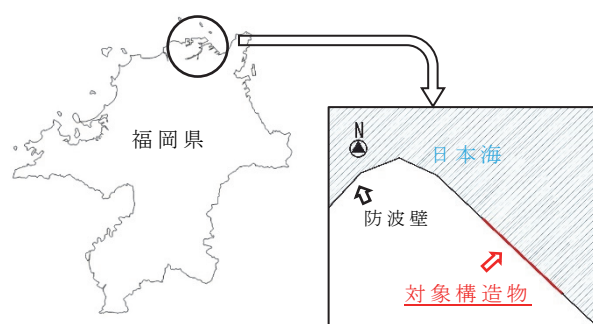


図-3.2.1 施工位置図



図-3.2.2 構造物①の外観



図-3.2.3 施工状況

表-3.2.1 使用材料

材料名		記号	適用	
結合材	普通ポルトランドセメント	OPC	密度 3.15 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 3,480 cm <sup>2</sup> /g	
	高炉スラグ微粉末	BFS	密度 2.91 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 4,290 cm <sup>2</sup> /g, 塩基度 1.82	
	シリカフェーム	SF	密度 2.20 g/cm <sup>3</sup> , SiO <sub>2</sub> 割合 92.0 %	
細骨材	海砂	S <sub>1</sub>	表乾密度 2.60 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.31 %	粗粒率 2.55
	混合砂	S <sub>2</sub>	表乾密度 2.61 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.72 %	
粗骨材	碎石	G	表乾密度 2.70 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 0.46 % 実積率 57.5 %, 粗粒率 6.72, 最大寸法 20 mm	
混和剤	高機能 AE 減水剤	Ad <sub>1</sub>	リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテル	
	AE 剤	Ad <sub>2</sub>	変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤	

表-3.2.2 高炉セメントの種類および高炉スラグの分量

種類	高炉スラグの分量(質量%)
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

図-3.2.1 に対象構造物①の位置図を，図-3.2.2 に対象構造物の外観を示す。併せて，図-3.2.3 に施工状況を示す。

### 3.2.1.2 使用材料および配合

使用材料およびその物性値を表-3.2.1 に示す。混合セメントは，含まれる混和材の分量により分類される。JIS A 5211 より，高炉セメントは高炉スラグの分量によって表-3.2.2 の 3 種類に分類される。一般に，レディーミクストコンクリートの呼び方において，セメントの種類『BB』は，高炉セメント B 種に該当する。B 種の高炉スラグの分量 (%) は，30 を超え 60 であるが，セメントメーカーへのヒアリングの結果，概ね 40～45 (%) 程度であるとの知見を得た。

配合を表-3.2.3 に示す。上記を踏まえ，配合は，水結合材比を 45, 55 %の 2 水準とし，混和材の置換率は，2 成分系配合では，高炉スラグ微粉末については，B 種相当の 40 %, C 種相当の 65 %, およびカーボンニュートラルの実現に向けた取組みを見据え，高炉スラグ高含有コンクリート<sup>3-3)</sup>を想定し，C 種を超える 85 %の 3 種類とし，シリカフェームについて既往の研究<sup>3-1)</sup>を参考に，4, 8 %の 2 種類とした。3 成分系では，シリカフェーム置換率を 3 %と固定し，高炉スラグ微粉末を 40, 65, 85 %の 3 種類とした。

目標スランプは 18±2.5 cm，目標空気量は 4.5±1.5 %とした。なお，必要に応じて AE 剤を用いて調整した。

表-3.2.3 配合表

水準	W/B (%)	BFS/ Binder (%)	SF/ Binder (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						Ad <sub>1</sub> (B×%)	Ad <sub>2</sub> (A※ <sup>1</sup> )	
					W	Binder: B			S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>			G
						OPC	BFS	SF					
45-0-0	45	0	0	44.0	175	389	0	0	451	302	993	0.90	7.0
45-40-0	45	40	0	44.0	175	233	156	0	448	300	987	0.80	7.0
45-65-0	45	65	0	44.0	175	136	253	0	446	299	983	0.75	7.0
45-85-0	45	85	0	44.0	175	58	331	0	445	298	980	0.70	7.0
45-0-4	45	0	4	44.0	175	373	0	15.6	449	301	989	1.20	7.0
45-0-8	45	0	8	44.0	175	358	0	31.1	448	300	986	1.60	7.0
45-40-3	45	40	3	44.0	175	222	156	11.7	447	299	984	1.00	7.0
45-65-3	45	65	3	44.0	175	124	253	11.7	445	298	980	1.05	7.0
45-85-3	45	85	3	44.0	175	47	331	11.7	444	297	977	0.90	7.0
55-0-0	55	0	0	47.0	175	318	0	0	498	333	972	1.10	9.0
55-40-0	55	40	0	47.0	175	191	127	0	495	332	967	0.90	9.0
55-0-4	55	0	4	47.0	175	305	0	12.7	497	332	969	1.30	7.0
55-40-3	55	40	3	47.0	175	181	127	9.5	494	331	965	1.10	7.0

※1 1A = B×0.001%

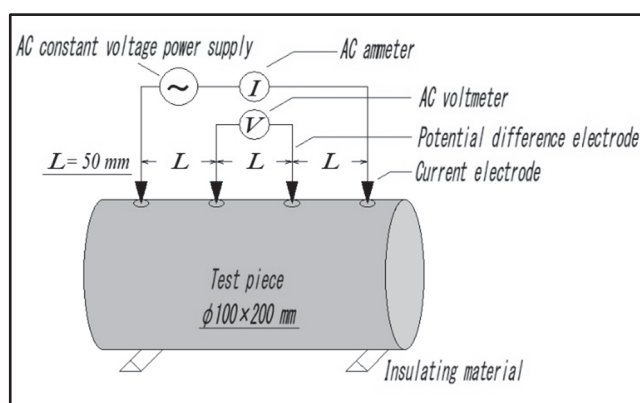


図-3.2.4 四電極法の電極間隔

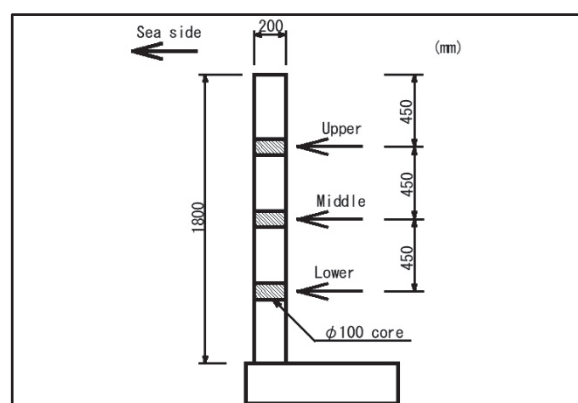


図-3.2.5 構造物断面図およびコア採取位置

### 3.2.1.3 施工方法および試験方法

構造物コンクリートは、打込み完了後、湿らせた養生マットにて材齢 10 日まで養生を行ったのち脱枠を行った。同時に作製した φ100×200 mm の円柱供試体は、材齢 3 日に脱型し、標準養生 (20±3 °C, 水中) を所定材齢まで行った。

コンクリートの試験項目は、フレッシュ性状については、スランプ試験 (JIS A 1101)、空気量試験 (JIS A 1128)、塩化物含有量試験 (モール法) およびブリーディング量の測定を行った。なお、ブリーディング量の測定は、18 l 容器 (蓋付き) に 12 l の試料を採取し、5 時間後のブリーディング量をスポイトで採取し、メスシリンダにて測定を行った。

標準養生を行った硬化コンクリートについては、圧縮強度試験 (JIS A 1108)、静弾性係数試験 (JIS A 1149) および四電極法 (Wenner 法) による電気抵抗率の

測定を行った。圧縮強度試験および静弾性係数試験は、材齢 7, 14, 28, 91 日, 1 年および 3 年にて、電気抵抗率の測定は、材齢 28, 91, 182 日, 1 年および 3 年にて測定を行った。図-3.2.4 に、四電極法による電気抵抗率の測定で使用した電極間隔および設置位置を示す。電極間隔は、 $L=50\text{ mm}$  とした。電気抵抗率  $\rho$  は電極間隔・設置位置および供試体の寸法・形状により変化することから、セル定数を用いて換算する必要がある<sup>3-4)</sup>。本研究では、JSCE-G581-2018 附表 1-1 より、円柱供試体 ( $\phi 100 \times 200\text{ mm}$ )・電極間隔  $50\text{ mm}$  の場合のセル定数  $k = 8.41\text{ m}^{-1}$  を用い、式 (3.2.1) により算出した。

$$\rho = \frac{1}{k} \cdot R \quad (3.2.1)$$

ここに、 $\rho$  : 電気抵抗率( $\Omega \cdot \text{m}$ ) ,  $k$  : セル定数 ,  $R$  : 電気抵抗( $\Omega$ )

実構造物コンクリートについては、材齢 1 年および 3 年が経過した段階で、図-3.2.5 に示すように、構造物の天端より  $450\text{ mm}$ ,  $900\text{ mm}$ ,  $1350\text{ mm}$  の高さから  $\phi 100\text{ mm}$  の貫通コアを採取した。上・下段のコア 2 本を用いて、圧縮強度試験 (JIS A1107)、静弾性係数試験および四電極法による電気抵抗率の測定を行った。なお、上・下段のコア 2 本は、飽水状態とするため試験前 48 時間以上の浸水を行った。

また、混和材の置換率が高く、中性化に対する懸念があったため、材齢 3 年の中段のコア 1 本を用いて、中性化深さ試験 (JIS A 1153) を行った。併せて、中性化深さ試験を行った材齢 3 年のコアを用いて、全塩化物イオン量の測定を行った。

### 3.2.2 3成分系コンクリートのフレッシュ性状

表-3.2.4 に、スランプ (SL)、空気量 (AC)、練上がり温度 (CT) および塩化物含有量 (Cl 量) を示す。また、式 (3.2.2) および式 (3.2.3) により算出したブリーディング率を表-3.2.4 に併せて示す。

$$B_r = \frac{V}{W_s} \times 100 \quad (3.2.2)$$

$$W_s = \frac{W}{C} \times S \quad (3.2.3)$$

ここに、 $B_r$ : ブリーディング率(%) ,  $V$ : ブリーディングによる水の容積( $\text{cm}^3$ )  
 $W_s$ : 試料中の水の容積( $\text{cm}^3$ ) ,  $C$ : コンクリートの単位容積質量( $\text{kg}/\text{m}^3$ )  
 $W$ : コンクリートの単位水量( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) ,  $S$ : 試料の容積( $\text{cm}^3$ )

表-3.2.4 試験結果（フレッシュ性状試験）

水準	SL (cm)	AC (%)	CT (°C)	Cl量 (kg/m <sup>3</sup> )	Br (%)
45-0-0	18.5	5.1	13.0	0.05	1.0
45-40-0	17.0	5.4	14.0	0.04	1.4
45-65-0	17.0	5.2	14.0	0.04	2.6
45-85-0	17.0	5.0	14.0	0.02	1.4
45-0-4	16.0	6.0	14.0	0.05	0.2
45-0-8	16.5	5.8	14.0	0.06	0.0
45-40-3	17.0	5.0	14.0	0.04	0.5
45-65-3	17.5	4.7	14.0	0.05	0.8
45-85-3	17.0	4.4	14.0	0.02	0.4
55-0-0	16.5	5.8	13.0	0.04	2.1
55-40-0	18.0	5.9	13.0	0.04	2.9
55-0-4	18.5	5.7	14.0	0.04	0.7
55-40-3	20.0	5.5	14.0	0.03	1.7

測定結果より、すべての配合でスランプおよび空気量は目標値を満足しており、3成分系結合材を用いたコンクリートにおいて所定のフレッシュ性状を有することが分かった。

表-3.2.3の配合表より、所定のフレッシュ性状を確保するための化学混和剤の添加量は、0.70～1.60 wt%程度であった。使用した高機能 AE 減水剤の標準的な使用量の範囲は、0.6～1.5 wt%とされており、3成分系結合材コンクリートにおいても、標準的な使用範囲内にてフレッシュ性状の調整が可能であることが示唆された。

また、シリカフュームを添加したコンクリートでは、所定のフレッシュ性状を確保するため、消泡剤が用いられる場合<sup>3-5)</sup>があるが、本実験の範囲では、消泡剤を用いずに所定のフレッシュ性状を確保することが可能であった。

図-3.2.6に、混和材置換率と高機能 AE 減水剤 Ad<sub>1</sub>の添加率の関係を示す。2成分系配合（高炉スラグのみ、またはシリカフュームのみ置換）では、高炉スラグ微粉末の置換率が増加すると高機能 AE 減水剤の量が減少する傾向が見られた。また、シリカフュームの置換率が増加すると所定の流動性を得るために必要な高性能 AE 減水剤の量が増加することが報告<sup>3-6)</sup>されており、本実験においても同様の結果あった。3成分系配合では、OPCのみの配合と同程度であることがわかった。

そこで、「W/B (%)、BFS 置換率 (%) および SF 置換率 (%)」を説明変数とし、「化学混和剤 Ad<sub>1</sub>」を目的変数とし、重回帰分析を試みた。重回帰分析結果を式(3.2.4)および表-3.2.5に示す。回帰分析より、全ての説明変数において、t値の絶対値が2以上であり、かつP値が0.05以下であることから、目的変数を説明する変数として意味があると判断できる。また、重決定係数 R<sup>2</sup>=0.970 と高い相関関係があることが分かった。



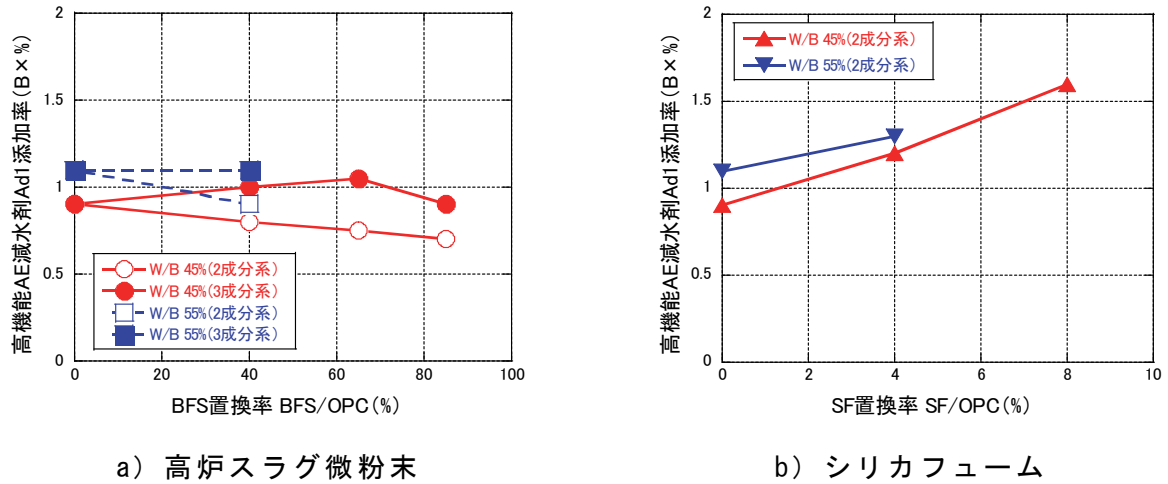


図-3.2.6 混和材置換率と高機能 AE 減水剤添加率の関係

表-3.2.5 重回帰分析結果（化学混和剤添加量）

	係数	標準誤差	t 値	P 値
切片	0.4951	0.1685	2.939	1.65.E-02
W/B (%)	0.0095	0.0032	2.927	1.68.E-02
BFS 置換率(%)	-0.0028	0.0005	-5.608	3.31.E-04
SF 置換率(%)	0.0784	0.0064	12.335	6.09.E-07

回帰分析結果より，シリカフューム置換率に起因する係数が，他の係数と比較し 8~28 倍と高く，シリカフューム置換率の影響が大きいことが示唆された。

$$Ad_1 = 0.4951 + 0.0095 \left( \frac{W}{B} \right) - 0.0028 \left( \frac{BFS}{Binder} \right) + 0.0784 \left( \frac{SF}{Binder} \right) \quad (3.2.4)$$

ここに， $Ad_1$ ：高機能 AE 減水剤の添加量(wt%) ，  $W/B$ ：水結合材比(%)  
 $BFS/Binder$ ：高炉スラグ微粉末置換率(%) ，  $SF/Binder$ ：シリカフューム置換率(%)

図-3.2.7 に，混和材置換率とブリーディング率  $Br$  の関係を示す．図より，2成分系配合では，高炉スラグ微粉末の置換率が増加するとブリーディング率が上昇する傾向が見られた．これは，高炉スラグ微粉末の置換率が増加することにより，凝結反応が遅くなること<sup>3-7)</sup>に起因していると考えられる．また，シリカフュームの置換率が増加するとブリーディング率が低下する傾向が見られた．シリカフュームは超微粒子であり，セメントと比較し比表面積の大きいことに加え，シリカフュームと水酸化カルシウムが練混ぜ後極めて短時間の間に反応してゲル相を形成し，水分の移動を拘束する作用が生じたため<sup>3-8)</sup>と考えられる．3成分

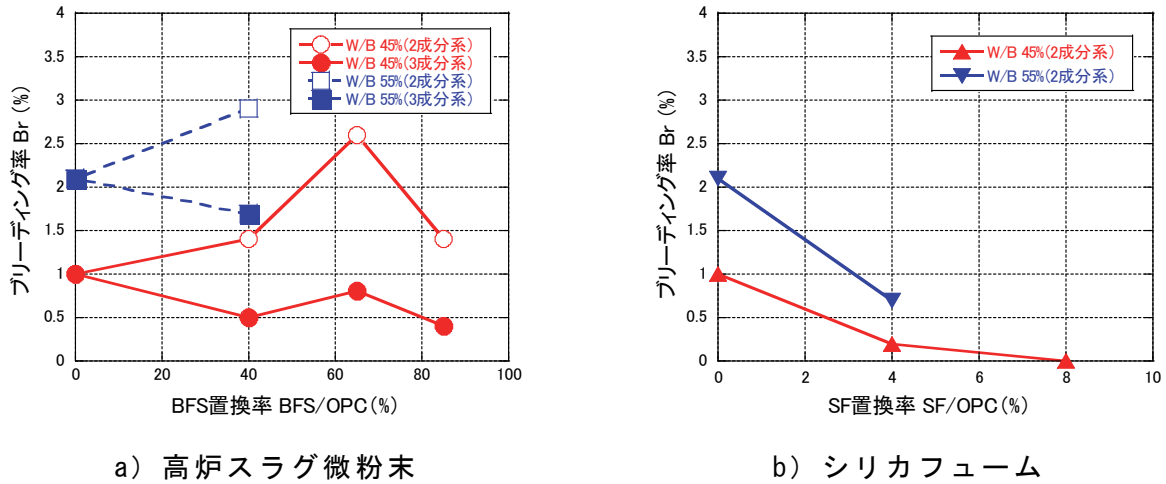


図-3.2.7 混和材置換率とブリーディング率の関係

表-3.2.6 重回帰分析結果（ブリーディング率）

	係数	標準誤差	t 値	P 値
切片	-2.738	1.807	-1.515	1.64.E-01
W/B (%)	8.931	3.486	2.562	3.06.E-02
BFS 置換率 (%)	0.472	0.531	0.888	3.98.E-01
SF 置換率 (%)	-23.926	6.821	-3.508	6.64.E-03

系配合では、シリカフュームの添加により、ブリーディング率の低減傾向が見られるが、概ね OPC のみの配合と同程度であることがわかった。

そこで、高機能 AE 減水剤の使用量と同様に、「W/B (%)，BFS 置換率 (%) および SF 置換率 (%)」を説明変数とし、「ブリーディング率  $Br$  (%)」を目的変数とし、重回帰分析を試みた。重回帰分析結果を式 (3.2.5) および表-3.2.6 に示す。回帰分析より、BFS 置換率の  $t$  値は 0.88 と低く、 $P$  値も 0.39 と高いため、説明変数として影響が小さいと考えられる。その他の説明変数において、 $t$  値の絶対値が 2 以上であり、かつ  $P$  値が 0.05 以下であることから、目的変数を説明する変数として意味があると判断できる。また、重決定係数  $R^2=0.745$  と相関関係があることが分かった。

回帰分析結果より、シリカフューム置換率に起因する係数が、他の係数と比較し高く、シリカフューム置換率の増加によるブリーディング率の低減効果が大きいことが示唆された。

$$Br = -2.738 + 8.931 \left( \frac{W}{B} \right) + 0.472 \left( \frac{BFS}{Binder} \right) - 23.926 \left( \frac{SF}{Binder} \right) \quad (3.2.5)$$

ここに、 $Br$ ：ブリーディング率(%)， $W/B$ ：水結合材比(%)

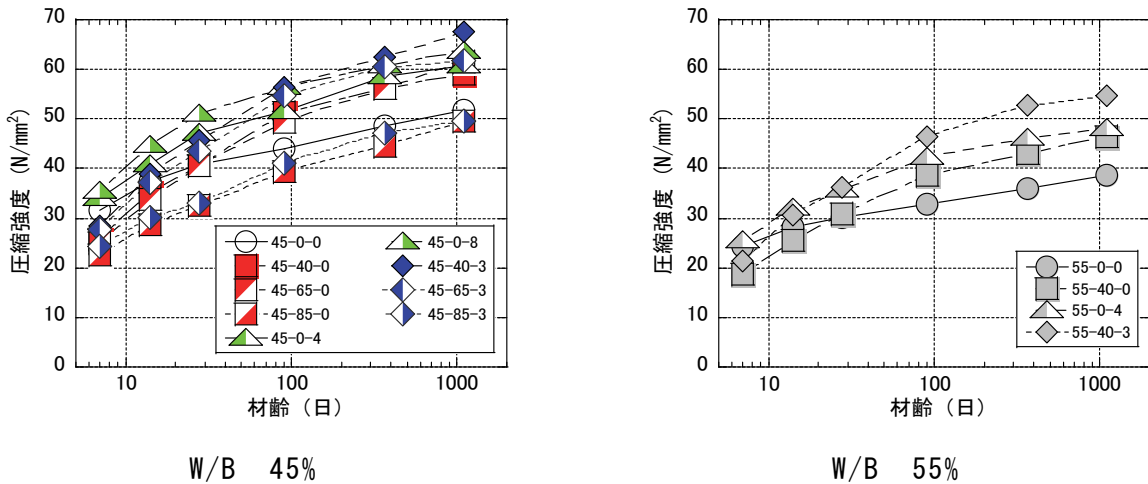


図-3.2.8 圧縮強度試験結果（標準養生供試体）

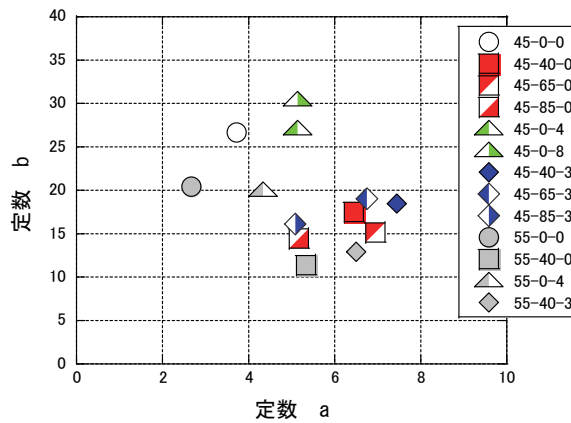


図-3.2.9 経過材齢と圧縮強度の近似式の定数

$BFS/Binder$  : 高炉スラグ微粉末置換率(%) ,  $SF/Binder$  : シリカフェーム置換率(%)

### 3.2.3 硬化コンクリートの特性（標準養生供試体）

#### 3.2.3.1 圧縮強度

図-3.2.8に、標準養生を行った供試体の圧縮強度の経時変化を示す。図より、各配合ともに材齢の経過に伴い圧縮強度の増進が見られる。混和材を用いることにより長期材齢の強度増進が大きいことが確認された。特に3成分系結合材では、高炉スラグ微粉末のみを置換した2成分系結合材が普通セメントのみに比べ初期強度（材齢7日および14日）が低下していることに対し、普通セメントのみと同程度の初期強度発現が見られ、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性およびシリカフェームのポゾラン反応による長期強度の増進も確認された。

次に、経過材齢と圧縮強度の関係を、式(3.2.6)に示す対数式により近似した。

$$F_c = a \cdot \ln(t) + b \quad (3.2.6)$$

ここに、 $F_c$ ：圧縮強度(N/mm<sup>2</sup>)， $t$ ：経過材齢(日)， $a$ ， $b$ ：定数

図-3.2.9に、各配合の近似式の定数 $a$ ， $b$ の値を示す。なお、各配合の近似式の決定係数 $R^2$ 値は0.91～0.98と高く、近似式のあてはまりが良いことが確認できた。

材齢経過による圧縮強度増進の指標である定数 $a$ は、普通ポルトランドセメントのみの配合と比べ、混和材を置換した配合において、値が大きく、材齢経過による強度増進割合が高いことが分かった。これは高炉スラグ微粉末の潜在水硬性およびシリカフェームのポゾラン反応によると考えられる。シリカフェームのみを混和した配合に比べ、高炉スラグ微粉末のみを混和した配合において、定数 $a$ の値が大きく、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性の影響が顕著であった。また、3成分系結合材では、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性とシリカフェームのポゾラン反応との複合的な効果により高い強度増進割合であった。

また、初期の強度発現性の指標である定数 $b$ の値は、シリカフェームのみを混和した配合において、普通ポルトランドセメントのみの配合と比較し、同程度から大きい傾向が見られた。3成分系結合材においては、高炉スラグ微粉末のみを混和した配合と比較し、定数 $b$ の値が大きい傾向が見られた。

### 3.2.3.2 静弾性係数

図-3.2.10に、標準養生供試体の静弾性係数の経時変化を示す。静弾性係数の試験結果においても、圧縮強度試験結果と同様に、材齢の経過に伴う増進が確認された。

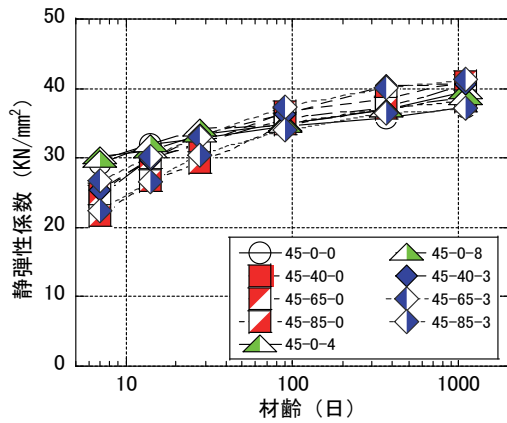
そこで、圧縮強度試験と同様に、経過材齢と静弾性係数の関係を、式(3.2.7)に示す対数式により近似した。

$$E_c = c \cdot \ln(t) + d \quad (3.2.7)$$

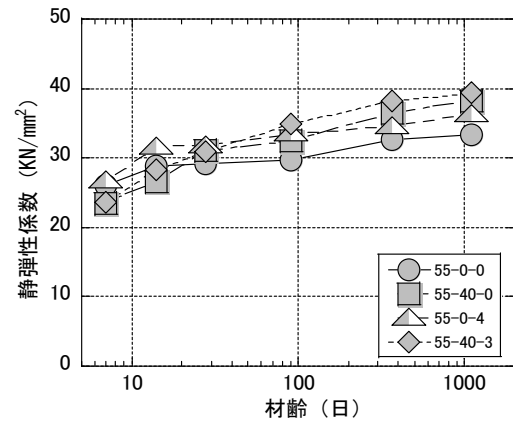
ここに、 $E_c$ ：静弾性係数(kN/mm<sup>2</sup>)， $t$ ：経過材齢(日)， $c$ ， $d$ ：定数

図-3.2.11に、各配合の近似式の定数 $c$ ， $d$ の値を示す。なお、各配合の近似式の決定係数 $R^2$ 値は0.83～0.99と高く、近似式のあてはまりが良好であることがわかった。

材齢経過に伴う静弾性係数増進の指標である定数 $c$ は、普通ポルトランドセメントのみの配合と比べ、高炉スラグ微粉末を置換した配合において値が大きく、材齢経過による静弾性係数の増進割合が高いことが分かった。これは高炉スラグ微粉末の潜在水硬性によると考えられる。シリカフェームのみを混和した配合および3成分系結合材配合では、定数 $c$ がシリカフェーム無混和配合と同程度から



W/B 45%



W/B 55%

図-3.2.10 静弾性係数試験結果（標準養生供試体）

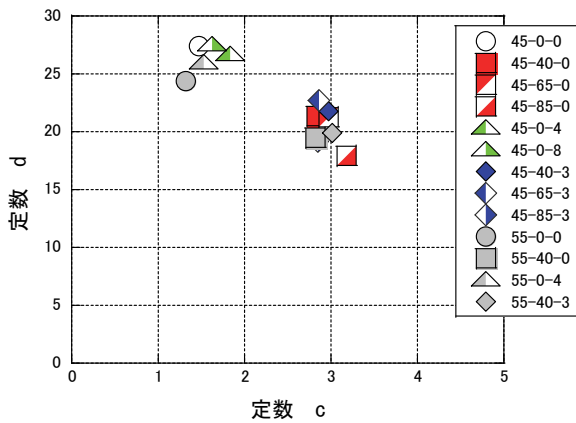


図-3.2.11 経過材齢と静弾性係数の近似式の定数

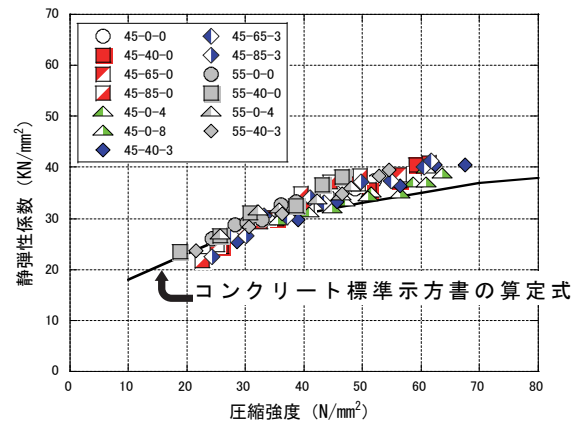


図-3.2.12 圧縮強度と静弾性係数の関係（標準養生供試体）

若干の増加であり、圧縮強度の材齢経過に伴う増進に与えるシリカフェームの影響に比べ、静弾性係数の材齢経過に伴う増進に与えるシリカフェームの影響が小さいことが確認できた。

また、初期の静弾性係数発現性の指標である定数  $d$  の値は、高炉スラグ微粉末を混和した配合において、普通ポルトランドセメントのみの配合と比較し小さい傾向が見られた。この傾向は圧縮強度の初期強度発現性の傾向と同様であった。また、シリカフェームのみの配合および3成分系結合材配合においては、シリカフェーム無混和配合と比較し、同程度であり、シリカフェームの影響が小さいことが確認できた。

図-3.2.12に、圧縮強度と静弾性係数の関係を示す。併せて以下のコンクリート標準示方書の算定式<sup>3-9)</sup>を示す。

$$E_c = \left(2.2 + \frac{f'_c - 18}{20}\right) \times 10^4 \quad f'_c < 30 \text{ N/mm}^2$$

$$E_c = \left(2.8 + \frac{f'_c - 30}{33}\right) \times 10^4 \quad 30 \leq f'_c < 40 \text{ N/mm}^2$$

$$E_c = \left(3.1 + \frac{f'_c - 40}{50}\right) \times 10^4 \quad 40 \leq f'_c < 70 \text{ N/mm}^2$$

$$E_c = \left(3.7 + \frac{f'_c - 70}{100}\right) \times 10^4 \quad 70 \leq f'_c < 80 \text{ N/mm}^2$$

ここに、 $E_c$  : コンクリートの静弾性係数(N/mm<sup>2</sup>)  
 $f'_c$  : コンクリートの圧縮強度(N/mm<sup>2</sup>)

図より、標準示方書の算定式と各配合の試験値との決定係数  $R^2$  値は 0.82~0.94 と高く、算定式のあてはまりが良いことから、3成分系結合材を用いたコンクリートに対し、構造設計等において、標準示方書の算定式を用いた材料設計が可能であることが示唆された。

日本建築学会の new RC 式<sup>3-10)</sup>においては、混和材料の種類による補正係数として、高炉スラグ微粉末・シリカフュームを用いた場合に 0.95 を乗算することとなっているが、本実験の範囲では、混和材を用いた配合においても普通ポルトランドセメントのみの配合と明確な差異は見られなかった。

### 3.2.3.3 電気抵抗率

図-3.2.13 に、標準養生供試体の電気抵抗率の経時変化を示す。水結合材比が低いほど電気抵抗率が高いことがわかる。また、混和材を用いることにより電気抵抗率が増加することがわかる。これは混和材を使用することで電気抵抗率が増加するという榎原ら<sup>3-11)</sup>の研究と一致する結果である。特に3成分系結合材では、2成分系結合材のものと比較して、長期の電気抵抗率の増加傾向が大きい。皆川ら<sup>3-12)</sup>によると、コンクリートの電気抵抗率が高いほど塩化物イオンの見掛けの拡散係数が低減する傾向が報告されている。本研究で電気抵抗率が高かった3成分系結合材配合は、既往の研究<sup>3-1)</sup>の同程度の配合において、塩化物イオン拡散係数が他の配合と比較し低減していることが報告されており、皆川らの傾向と合致する。

福安ら<sup>3-13)</sup>によると、材齢の経過とともにコンクリートの比抵抗が増加することが報告されている。そこで、経過材齢と電気抵抗率の関係を、式(3.2.8)に示す累乗式により近似した。

$$R_t = e \cdot (t)^f \quad (3.2.8)$$

ここに、 $R_t$  : 電気抵抗率( $\Omega \cdot m$ ) ,  $t$  : 経過材齢(日) ,  $e, f$  : 定数

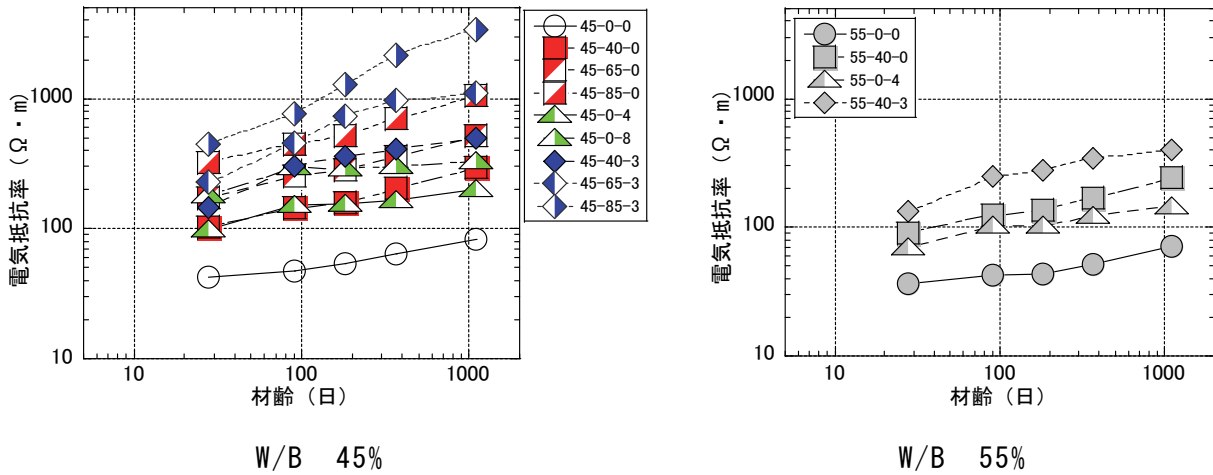


図-3.2.13 電気抵抗率試験結果（標準養生供試体）

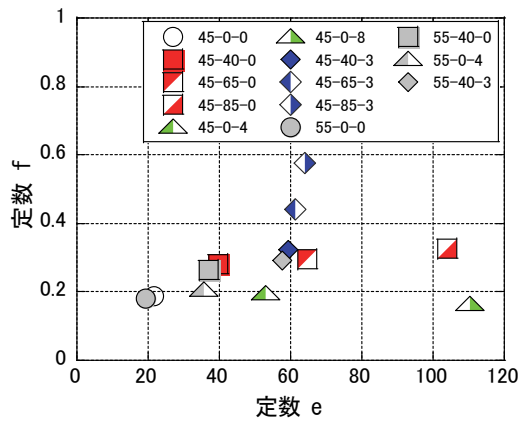


図-3.2.14 経過材齢と電気抵抗率の近似式の定数

図-3.2.14 に、各配合の近似式の定数  $e$ 、 $f$  の値を示す。なお、各配合の近似式の決定係数  $R^2$  値は 0.89~0.99 と高く、近似式のあてはまりが良いことがわかった。

材齢初期の電気抵抗率発現性の指標である定数  $e$  は、普通ポルトランドセメントのみの配合と比べ、混和材を置換した配合において、置換率が高い配合ほど大きくなる傾向が見られた。これは圧縮強度と同様に、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性およびシリカフェームのポゾラン反応の進行により、コンクリートの空隙構造が緻密化したことによると推察される。

また、材齢経過による電気抵抗率増加の指標である定数  $f$  は、普通ポルトランドセメントのみの配合と比べ、高炉スラグ微粉末を置換した配合では大きい傾向が見られた。特に3成分系結合材では、定数  $f$  の増大傾向が顕著であることが確認された。

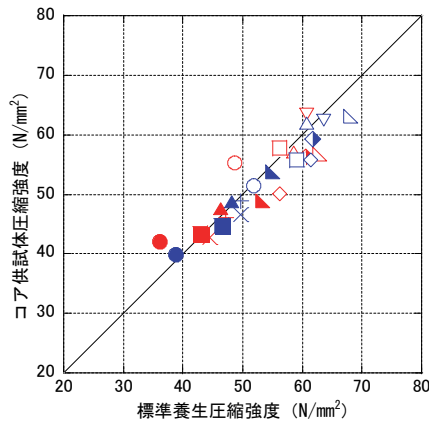


図-3.2.15 圧縮強度の比較

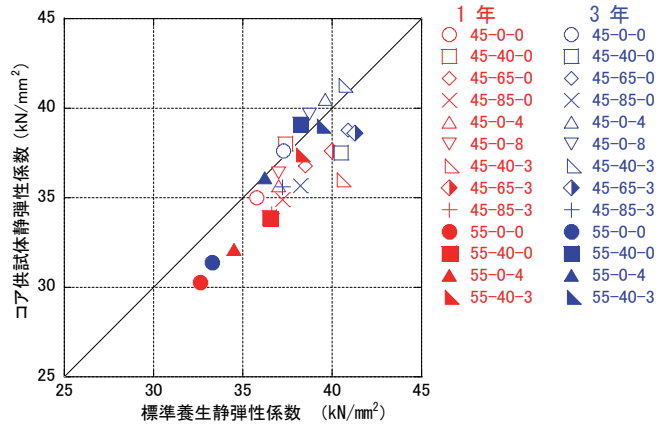


図-3.2.16 静弾性係数の比較

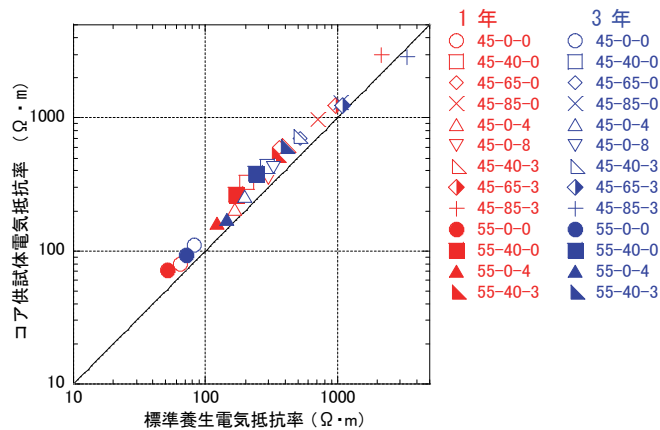


図-3.2.17 電気抵抗率の比較

### 3.2.4 実構造物コンクリートの特性（コア供試体）

#### 3.2.4.1 圧縮強度および静弾性係数

材齢1年および3年に実構造物コンクリートより採取したコンクリートコア供試体と標準養生供試体の結果を比較した。

図-3.2.15に圧縮強度を，図-3.2.16に静弾性係数を比較した結果を示す。

一般にコア供試体は，標準養生供試体と比べ圧縮強度の低下傾向<sup>3-14)</sup>が見られるが，本実験では標準養生供試体とコア供試体とで，圧縮強度に大きな差異は見られなかった。

また，静弾性係数においても圧縮強度試験結果と同様に，標準養生供試体とコア供試体とでは大きな差異は見られなかった。

#### 3.2.4.2 電気抵抗率

図-3.2.17に，標準養生供試体とコア供試体の電気抵抗率の比較を示す。コア供試体では，標準養生供試体と比べ，電気抵抗率が高い傾向が確認された。この一要因として，本研究では飽水処理として，48時間浸漬を行ったが，コア中心



まで十分に浸漬できず乾燥の影響があった可能性が考えられる。

### 3.2.4.3 中性化深さ

図-3.2.18に、材齢3年における中性化深さの測定結果を示す。試験結果より、2成分系結合材において、松元ら<sup>3-15)</sup>の研究と同様に、高炉スラグ微粉末の置換割合が増加するに従い中性化深さが増加傾向にあることが確認できる。また、3成分系結合材においても同様に高炉スラグ微粉末の置換割合の増加に伴い中性化深さが増加する傾向が確認された。図-3.2.19に、シリカフェーム無混和を1とした場合のシリカフェーム混和による中性化深さ変化割合を示す。図より、シリカフェーム混和による中性化深さの増加割合は小さく、3成分系結合材コンクリートの中性化深さは、高炉スラグ微粉末の置換による影響が支配的であることが分かる。

一般に中性化深さは、式(3.2.9)に示す経過時間の平方根に比例する式より回帰される。

$$D_c = k\sqrt{t} \quad (3.2.9)$$

ここに、

$D_c$ : 中性化深さ(mm) ,  $t$ : 経過材齢(年) ,  $k$ : 中性化速度定数(mm/ $\sqrt{\text{年}}$ )

図-3.2.20に、材齢28日の標準養生供試体の圧縮強度試験結果と中性化速度係数の関係を示す。図より、中村ら<sup>3-16)</sup>の研究と同様に、圧縮強度が大きいほど中性化速度係数が小さくなる傾向が確認された。また、圧縮強度が同程度である配合において、混和材の置換割合が高いほど中性化速度係数が大きい傾向が見られた。

3成分系結合材では、高炉スラグ微粉末のみを置換した配合と同様に、混和材置換割合が高いほど中性化速度係数が大きい傾向が見られ、高炉スラグ微粉末の置換割合が高いほど2成分系と比べ、中性化速度係数が大きくなる傾向が見られた。

次に、式(3.2.10)に示すコンクリート標準示方書に示されている中性化速度係数予測値 $\alpha_p$ の算定式<sup>3-17)</sup>との比較を行った。

$$\alpha_p = -3.57 + 9.0 \cdot W/B \quad (\text{mm/年}) \quad (3.2.10)$$

ここに、

$W/B$ : 有効水結合材比 =  $W/(C_p + k \cdot A_d)$

$W$ : 単位体積あたりの水の質量

$B$ : 単位体積あたりの有効結合材の質量

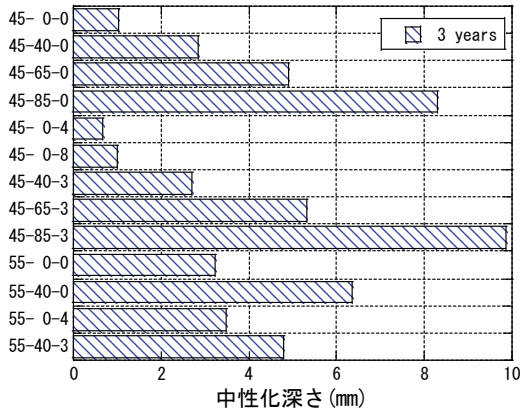


図-3.2.18 中性化深さ試験結果 (材齢3年)

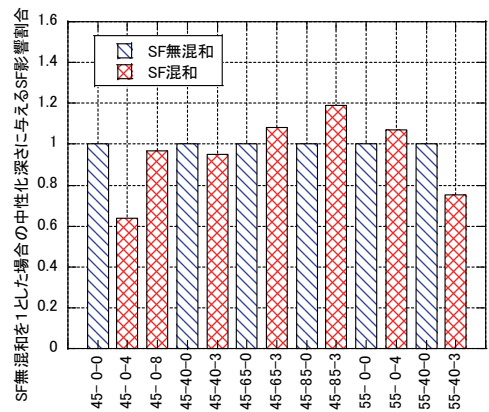


図-3.2.19 SF混和による中性化深さへの影響割合

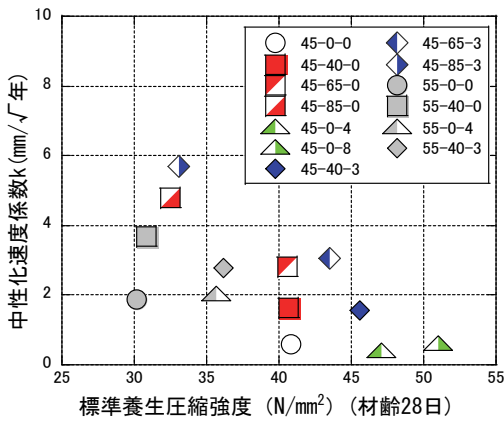


図-3.2.20 圧縮強度と中性化速度係数の関係

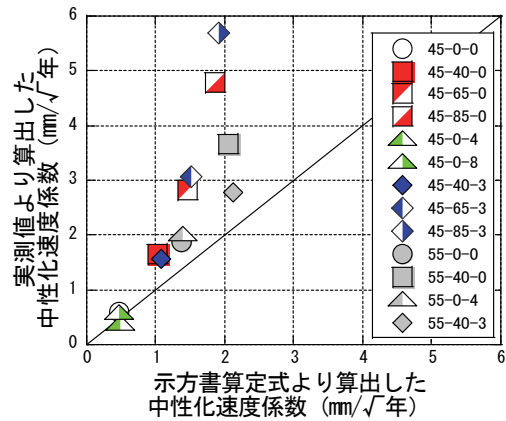


図-3.2.21 中性化速度係数の比較

- $C_P$ : 単位体積あたりのポルトランドセメントの質量
- $A_d$ : 単位体積あたりの混和材の質量
- $k$ : 混和材種類により定まる定数
  - フライアッシュの場合,  $k=0$
  - 高炉スラグ微粉末の場合,  $k=0.7$

シリカフェームに対する混和材種類により定まる係数  $k$  について、コンクリート標準示方書では示されていないことから、高炉スラグ微粉末と同等の  $k=0.7$  として算出した。

図-3.2.21 に、示方書の算定式より算出した中性化速度係数と実測値より算出した中性化速度係数の関係を示す。図より、高炉スラグ微粉末の置換率が高い配合において、示方書算定式より実測値より算定した中性化速度係数が高い傾向が見られた。高炉スラグ微粉末の置換率が低い配合や OPC のみ、シリカフェーム

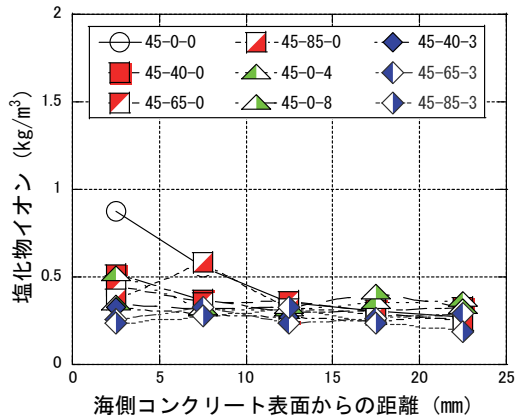


図-3.2.22 全塩化物イオン量測定結果

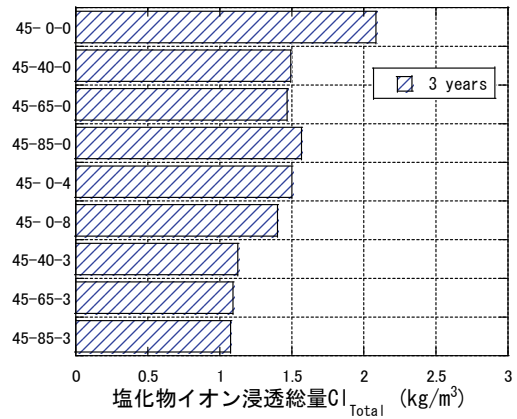


図-3.2.23 塩化物イオン浸透総量

のみ置換した配合においては、概ね標準示方書の算定式と実測値から算出した値が一致していた。3成分系配合においても、高炉スラグ微粉末の置換率が高い配合において、算定式の値と乖離する傾向が確認された。

### 3.2.4.4 塩化物イオン浸透量

測定試料の採取は、コンクリートコア供試体の海側表面から、5 mm ごとにコンクリートカッターにより切削し、ボールミルを用いて粉砕した後、90 μm ふるいを通したものを110 °C乾燥炉にて絶乾状態したものを試料とした。全塩化物イオン量の測定は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いた。測定は、全ての配合において全塩化物イオン量が一定となった深さ 20 mm まで行った。

図-3.2.22 に、水結合材比 45 %の材齢 3 年における海側コンクリート表面の塩化物イオン浸透分布を示す。図に示すよう各配合のコンクリート中の塩化物イオン濃度が低く、濃度分布に明確な差が見られなかった。この要因の一つとして、対象構造物が湾奥に位置しており、波浪による飛来塩分の影響を受け難い地形であることなどが考えられる。

全ての供試体において表面より 20 mm より深く塩化物イオンが浸透していないことから、そこまでの深さの浸透総量（測定値）による比較を行った。

塩化物イオンの浸透総量は、式 (3.2.11) に示すように 5 mm ごとの全塩化物イオン量の測定結果を総和することに算出した。なお、相対的に比較を行うため、全ての配合において表面から深さ 20 mm までの総和とした。

$$Cl_{Total} = \sum Cl_i \quad (3.2.11)$$

ここに、 $Cl_{Total}$ ：塩化物イオン浸透総量(kg/m<sup>3</sup>)

$Cl_i$ ：各層の全塩化物イオン量(kg/m<sup>3</sup>)

図-3.2.23 に、水結合材比 45 % の材齢 3 年におけるコア供試体の海側表面から深さ 20 mm までの塩化物イオン浸透総量を示す。図より、普通ポルトランドセメントのみの配合と比べ、混和材を置換した配合では塩化物イオン浸透総量が少なく、塩分浸透が抑制されていることが分かる。また、3 成分系結合材では、2 成分系と比べ、塩化物イオン浸透総量が少なく、より塩分浸透が抑制されていることが確認できた。

### 3.3 3成分系結合材コンクリートの長期特性

#### 3.3.1 実験概要

対象構造物②では、3 成分系結合材コンクリートの長期特性を明らかとするため、供用後 2, 8 年のコア供試体を用いて各種試験を実施した。

##### 3.3.1.1 対象構造物②の概要

対象構造物②は、新潟県佐渡市高千に建設する港湾防波壁であり、北方向の海側壁面を対象とした。構造寸法は天端壁厚 0.5 m、壁高 2.0 m である。壁延長 19.0 m を 2 区画に分け施工を行った。図-3.3.1 に対象構造物②の位置図を、図-3.3.2 に構造物の外観を、図-3.3.3 に断面図を示す。なお、本構造物は以前に報告<sup>3-2)</sup>された構造物の追跡調査となる。



図-3.3.1 位置図

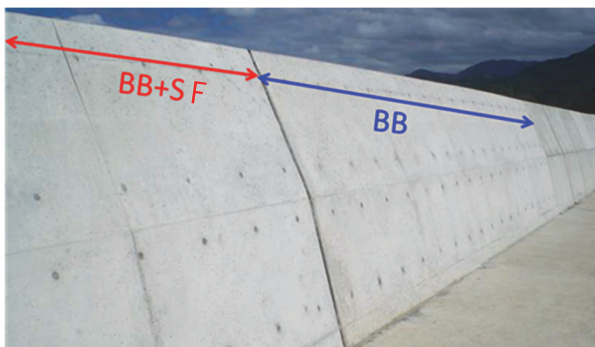


図-3.3.2 構造物②の外観

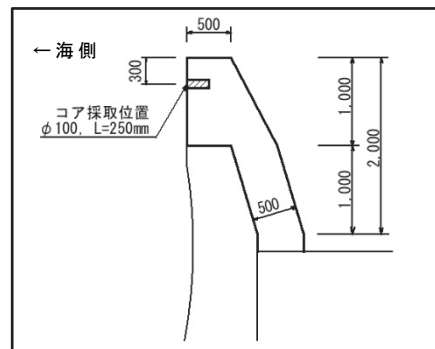


図-3.3.3 断面図およびコア採取位置

##### 3.3.1.2 使用材料および配合

使用材料およびその物性値を表-3.3.1 に示す。また、配合を表-3.3.2 に示す。配合は、BB のみの配合において水結合材比 60 % とし、シリカフェームの置換率は、セメント質量の 4 % (外割) とした。なお、表-3.3.2 には、内割換算した場合の水結合材比を示す。

表-3.3.1 使用材料

材料名		記号	適用
結合材	高炉セメント B 種	BB	密度 3.05 g/cm <sup>3</sup>
	シリカフェーム	SF	密度 2.20 g/cm <sup>3</sup> , SiO <sub>2</sub> 割合 96.5 %
細骨材	川砂	S <sub>1</sub>	表乾密度 2.58 g/cm <sup>3</sup> , 粗粒率 2.60
	砕砂	S <sub>2</sub>	表乾密度 2.64 g/cm <sup>3</sup> , 粗粒率 2.90
粗骨材	砕石	G	表乾密度 2.61 g/cm <sup>3</sup> , 実積率 59.0
混和剤	AE 減水剤	Ad	リグニンスルホン酸塩と特殊界面活性剤

表-3.3.2 配合表

水準	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						Ad (B×%)
			W	Binder: B		S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	G	
				BB	SF				
BB	60	41.7	166	277	0	530	227	1062	1.09
BB+SF	57.6	41.3	166	277	11	521	227	1062	1.11

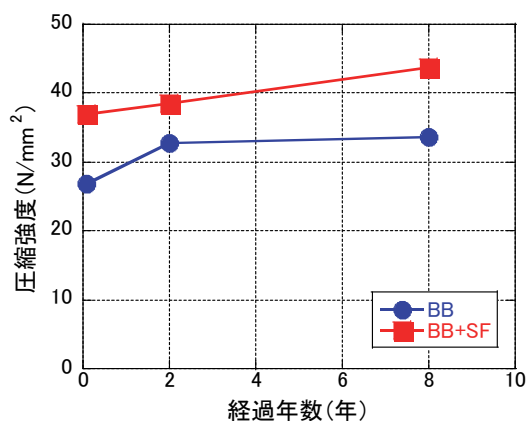


図-3.3.4 圧縮強度試験結果

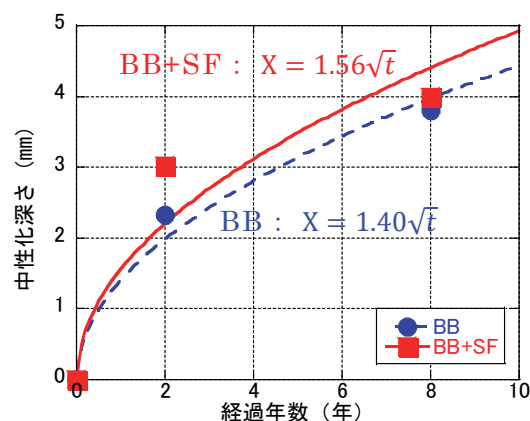


図-3.3.5 中性化深さ試験結果

### 3.3.1.3 試験方法

材齢 2 年および 8 年が経過した段階で、図-3.3.3 に示すコンクリート構造物の天端から 300 mm の高さより、φ100 mm のコアを 3 本採取した。採取したコアのうち、2 本を用いて圧縮強度試験 (JIS A 1107)、1 本を用いて中性化深さ試験 (JIS A 1153) および全塩化物イオン量の測定を行った。

### 3.3.2 3成分系結合材コンクリートの長期強度特性

図-3.3.4 に、材齢 2 年および 8 年はコア供試体の圧縮強度試験結果を示す。なお、併せて材齢 28 日の標準養生供試体の圧縮強度試験結果を示す。試験結果より、材齢 8 年においても圧縮強度の増進が確認された。これは、前節 3.2.3.1

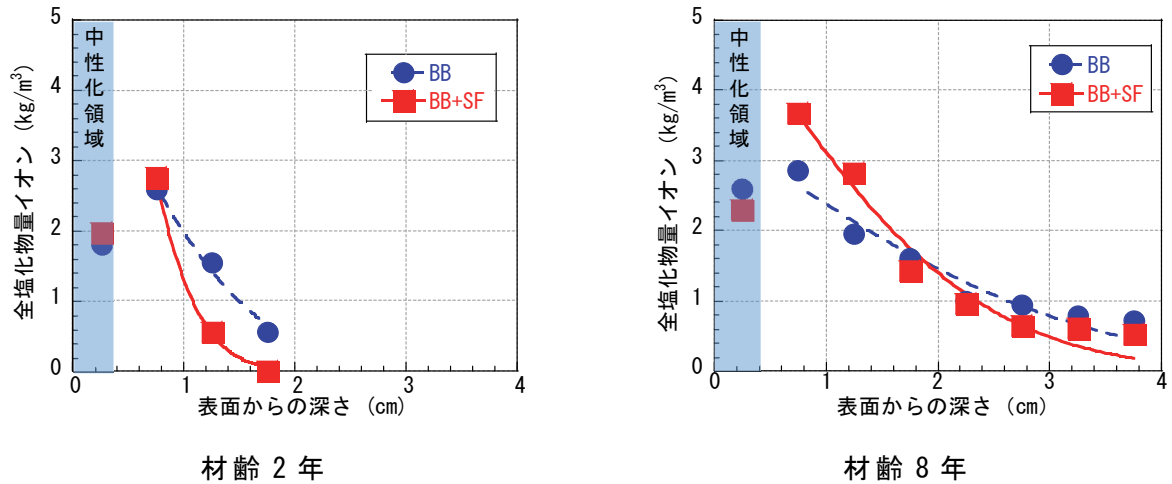


図-3.3.6 全塩化物イオン量測定結果

表-3.3.3 見掛けの拡散係数

水準	材齢 (年)	$C_0$ (kg/m <sup>3</sup> )	$D_a$ (cm <sup>2</sup> /年)
BB	2	5.09	0.33
	8	3.43	0.37
BB+SF	2	12.1	0.10
	8	5.47	0.19

の標準養生供試体の試験結果と同様であり、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性に加え、シリカフェームのポズラン反応により圧縮強度が長期的に増進したものと考えられる。

### 3.3.3 3成分系結合材コンクリートの長期耐久性

#### 3.3.3.1 中性化深さ

図-3.3.5 に中性化深さ試験結果を示す。中性化深さは、前節の式(3.2.9)に示す経過時間の平方根に比例するという式で表される。図中に各配合の中性化深さの回帰式を示す。試験結果より、混和材比率の高いBB+SF配合において中性化深さが若干大きい、ほぼ同程度の結果となった。

#### 3.3.3.2 塩化物イオン浸透量

図-3.3.6 に各材齢の全塩化物イオン量の測定結果を示す。併せて、式(3.3.1)に示すFickの第2法則に基づいた拡散方程式の解を用いて、供試体ごとに各深さ位置で測定された全塩化物イオン量の値を回帰分析し、コンクリート表面の全塩化物イオン( $C_0$ )ならびに塩化物イオンの見掛けの拡散係数( $D_a$ )を同時に算出した。なお、中性化による影響が見られたため、最表層部を除外して算出した。

$$C(x,t) = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_a \cdot t}} \right) \right\} \quad (3.3.1)$$

ここに、 $C(x,t)$  : 位置  $x(\text{cm})$ , 期間  $t(\text{年})$  の全塩化物イオン量( $\text{kg}/\text{m}^3$ )  
 $C_0$  : 見掛けの表面の全塩化物イオン量( $\text{kg}/\text{m}^3$ )  
 $D_a$  : 塩化物イオン見掛けの拡散係数( $\text{cm}^2/\text{年}$ )  
 $\operatorname{erf}$  : 誤差関数

算出した表面濃度および見掛けの拡散係数を表-3.3.3に示す. 表より, BBのみの配合と比較し, シリカフュームを置換した BB+SF 配合において, 見掛けの拡散係数が小さい結果となった. 一般に材齢経過とともに見掛けの拡散係数は小さくなるが, 本研究においては大きくなった. これは, 中性化の影響により最表層部の1層目の塩化物イオン濃度を除いて回帰したことにより, 材齢8年において表面濃度が小さくなり, その代わり拡散係数が大きくなったと考えられる.

### 3.3.4 3成分系結合材コンクリートの塩分浸透抵抗性の評価

#### 3.3.4.1 塩分浸透抵抗性の既存評価式による評価

図-3.3.7に W/B と見掛けの拡散係数の関係を示す. 併せて, コンクリート標準示方書<sup>3-17)</sup>に記載されている高炉セメント B 種相当, シリカフュームを使用する場合のコンクリートの W/C と見掛けの拡散係数  $D_k$  の関係式(3.3.2)を示す. 本構造物の W/B は, コンクリート標準示方書に示される関係式の適用範囲 ( $0.30 \leq W/C \leq 0.55$ ) を超えているが, BB 配合 (W/B=0.6) の見掛けの拡散係数は, 関係式の外挿線上に位置することから, 関係式による評価が可能と考える. 関係式より, BB+SF 配合の拡散係数は, SF 無混和の W/B が 5~14% 低い配合と同程度となることがわかり, 高い塩分浸透抵抗性を有することが確認できた.

$$\log_{10} D_k = 3.2 \times (W/C) - 2.4 \quad (3.3.2)$$

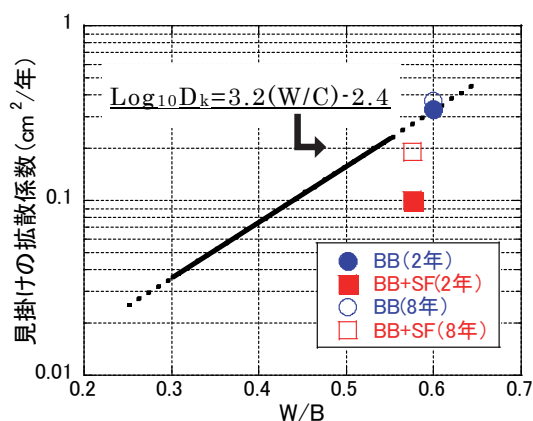


図-3.3.7 W/B と見掛けの拡散係数の関係

嶋ら<sup>3-18)</sup>は、シリカフェームを混和したコンクリートの実効拡散係数の比較を行っており、その中で、シリカフェーム無混和の水結合材比 35 %のコンクリートと、シリカフェームの置換率 4 %で水結合材比が 45 %のコンクリートの実効拡散係数が同程度であることを報告している。本研究では、シリカフェームを 4 %置換した配合において、水結合材比がおよそ 10 %低い SF 無混和の配合と同程度の塩化物イオンの拡散係数であり、高炉セメント B 種を用いた配合においても、既往の研究と同様の傾向があることが確認された。

### 3.3.4.2 初期ひび割れに対する検討

同程度の塩化物イオン浸透抵抗性を有する配合の初期ひび割れの危険性を評価するため、断熱温度上昇量および自己収縮ひずみによる検討を行った。

式 (3.3.2) より、3成分系結合材コンクリート（水結合材比 57.6 %）の拡散係数と同程度となる水結合材 47.6 %のシリカフェーム無混和コンクリートとの比較を行った。なお、シリカフェームを混和した配合に対する断熱温度上昇量や自己収縮ひずみの算定方法は、いまだ明らかとなっていない。そのため、直接両者を比較することは困難である。ここでは、3成分系結合材コンクリートと同程度の塩分浸透抵抗性を得るために水結合材比を低減した場合の影響を評価することを目的とし、評価を行った。

コンクリートの断熱温度上昇量は、ひび割れ制御指針<sup>3-19)</sup>に示される式 (3.3.3) より算出した。なお、終局断熱温度上昇量、断熱温度上昇速度に関する係数および発熱開始材齢は、セメントの種類、単位セメント量およびコンクリートの打込み温度により定まる値である。

$$Q(t) = Q_{\infty} \left[ 1 - \exp \left\{ -r_{AT}(t - t_{0,Q})^{S_{AT}} \right\} \right] \quad (3.3.3)$$

$$\varepsilon_{as,\infty} = 2350 \times \exp\{-5.8(W/C)\} + 80 \times (1 - \exp\{-1.2 \times 10^{-6} \times (T_{\max} - 20)^4\}) \quad (3.3.4)$$

ここに、 $t$ ：材齢（日）　， $Q(t)$ ：材齢  $t$  日までの断熱温度上昇量（℃）

$Q_{\infty}$ ：終局断熱温度上昇量（℃）

$r_{AT}$ 、 $S_{AT}$ ：断熱温度上昇速度に関する係数、 $t_{0,Q}$ ：発熱開始材齢（日）

算出の結果、終局断熱温度上昇量は水結合材比 47.6 %において 57.2 °C、水結合材比 57.6 %において 49.9 °Cと、7 °C程度の低減することが分かる。

また、高炉セメント B 種を用いたコンクリートの自己収縮ひずみの終局値  $\varepsilon_{as,\infty}$  は、式 (3.3.4) により近似される。この式より、水結合材比が 10%低減することにより、コンクリートの自己収縮ひずみの終局値は、45 %程度低減することがわかる。

嶋ら<sup>3-18)</sup>は、水結合材比 35 %のシリカフェーム無混和コンクリートに対して、



シリカフェームを4%置換した水結合材比45%のコンクリートの断熱温度上昇量および自己収縮量の測定を行っており、断熱温度上昇量は約10℃、自己収縮ひずみは概ね4割程度低減することを示しており、本検討結果と概ね合致することから、3成分系結合材コンクリートにおいても、同程度の低減効果があるものと推察される。

塩化物イオンの浸透抵抗性の面から水結合材比を決定する場合、シリカフェームを混和することにより、水結合材比を大きくすることが可能である。これにより、水和発熱量や自己収縮量を低減することが可能となる。初期ひび割れの発生には、温度履歴や拘束条件の影響が大きいので、一概には言えないものの、SF無混和の水結合材比47.6%の配合に比べて、水結合材比57.6%の3成分系結合材コンクリートの方が材料特性として、初期ひび割れのリスクが小さくなることが期待されると考えられる。

### 3.3.4.3 塩害環境下における鋼材腐食に対する耐用年数の評価

コンクリート標準示方書<sup>3-17)</sup>において、塩化物イオンの侵入に伴う鉄筋腐食の照査は、ある耐用年数に対して、式(3.3.5)に示すように、鋼材位置における塩化物イオン濃度の設計値 $C_d$ の鋼材腐食発錆限界濃度 $C_{lim}$ に対する比に構造物係数 $\gamma_i$ を乗じた値が、1.0以下であることを確認するものである。そこで、コンクリート標準示方書の関係式をもとに、鋼材位置における塩化物イオン濃度の設定値 $C_d$ が鋼材腐食発錆限界濃度 $C_{lim}$ に達するまでの期間(耐用年数)による評価を試みた。

$$\gamma_i \frac{C_d}{C_{lim}} \leq 1.0 \quad (3.3.5)$$

ここに、 $\gamma_i$ ：構造物係数(1.0とする)

$C_{lim}$ ：耐久設計で設定する鋼材腐食発錆限界濃度(kg/m<sup>3</sup>)

セメントの種類により以下の式より算出する。

普通ポルトランドセメント： $C_{lim} = -3.0(W/C) + 3.4$

高炉セメントB種相当： $C_{lim} = -2.6(W/C) + 3.1$

シリカフェームを用いた場合： $C_{lim} = 1.20$

$C_d$ ：鋼材位置における塩化物イオン濃度の設計値(kg/m<sup>3</sup>)

$$C_d = \gamma_{cl} \cdot C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{0.1 \cdot c_d}{2\sqrt{D_d \cdot t}} \right) \right) + C_i \quad (3.3.6)$$

ここに、 $\gamma_{cl}$ ：安全係数(1.3とする)

$C_0$ ：コンクリート表面の塩化物イオン濃度(kg/m<sup>3</sup>)

$c_d$ ：かぶりの設計値(mm)

表-3.3.4 耐用年数推定の設定値

配合	W/B (%)	$C_0$ (kg/m <sup>3</sup> )	$c_d$ (mm)	$D_d$ (cm <sup>2</sup> /年)	$C_{lim}$ (kg/m <sup>3</sup> )
N	57.6	9.0	70.0	0.85	1.67
BB				0.28	1.60
BB+SF				0.15	1.20

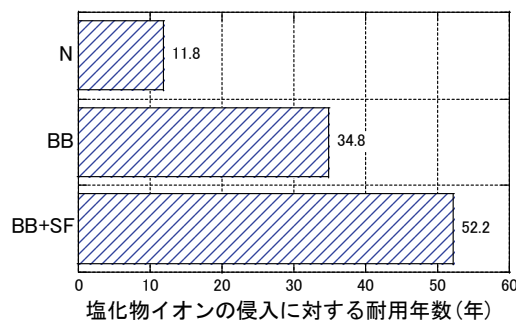


図-3.3.8 塩化物イオンの侵入に対する耐用年数の比較

$t$  : 塩化物イオンの侵入に対する耐用年数(年)

$D_d$  : 設計拡散係数(cm<sup>2</sup>/年)拡散係数の特性値  $D_k$  とする.

セメントの種類により以下の式より算出する.

普通ポルトランドセメント :  $\log_{10} D_k = 3.0(W/C) - 1.8$

高炉セメント B 種相当 :  $\log_{10} D_k = 3.2(W/C) - 2.4$

$C_i$  : 初期塩化物イオン濃度(kg/m<sup>3</sup>) 一般に, 0.3 kg/m<sup>3</sup> とする.

上記の式を用いて, 3 成分系結合材コンクリートと同程度水結合材比 (W/B=0.576) のコンクリートを対象に, 普通ポルトランドセメント (N), 高炉セメント B 種 (BB) および 3 成分系結合材 (BB+SF) の塩化物イオンの侵入に対する耐用年数の比較を行った. なお, 上記の式の適用範囲 ( $0.30 \leq W/C \leq 0.55$ ) を超えているが, 前項同様に, 図-3.3.7 において BB (W/B=0.6) の見掛けの拡散係数は, 関係式の外挿線上に位置することから, 関係式による評価が可能と考えた.

表面塩化物イオン濃度  $C_0$  は, 飛来塩分の多い地域における汀線付近の値 9.0 kg/m<sup>3</sup> とした. また, 3 成分系結合材コンクリートの腐食発錆限界濃度  $C_{lim}$  は, シリカフェームを用いた場合の 1.20 kg/m<sup>3</sup> とした. また, 3 成分系結合材コンクリートの設計拡散係数  $D_d$  は, 前節にて実測値より算出した値の平均値を用いた. かぶりの設計値  $c_d$  は 70 mm とした. 表-3.3.4 に設定した数値を示す.

算出した耐用年数を図-3.3.8 に示す. 表-3.3.4 より, シリカフェームを混和した場合の鋼材腐食発錆限界濃度は高炉セメント B 種の場合と比べ低い値となっているが, 図-3.3.8 の耐用年数の算定結果より, 耐用年数は 1.5 倍程度に増加しており, 3 成分系結合材コンクリートが高い耐久性を有することが確認できた.

### 3.4 本章のまとめ

本章では、普通セメントに高炉スラグ微粉末およびシリカフュームを混合した3成分系結合材の普及に向け、実構造物への適用を行い、標準養生供試体ならびに実構造物から採取したコア供試体を用いて各種試験を実施した。本章の範囲で得られた結果を以下に示す。

- 1) 3成分系結合材コンクリートでは、シリカフュームの混和によりブリーディング率の低下が見られたが、所要のフレッシュ性状を確保することができた。
- 2) 3成分系結合材コンクリートでは、標準養生および長期材齢供試体において高炉スラグ微粉末の潜在水硬性やシリカフュームのポズラン反応により圧縮強度の増進が見られた。
- 3) 3成分系結合材を用いたコンクリートでは、標準養生およびコア供試体において、材齢の経過に伴い、電気抵抗率の増進が見られた。
- 4) 3成分系結合材を用いたコンクリートにおいても、コンクリート標準示方書の算定式を用いた静弾性係数の材料設計が可能であることが示唆された。
- 5) 3成分系結合材を用いたコンクリートでは、材齢3年において、高炉スラグ微粉末の置換割合が増加するに従い、中性化速度係数の増加が見られた。
- 6) 3成分系結合材を用いたコンクリートでは、材齢3年において、他の配合と比較し高い塩分浸透抑制効果が見られた。
- 7) 3成分系結合材コンクリートでは、長期材齢供試体において見掛けの拡散係数が小さく、高い塩分浸透抵抗性を有することが確認された。

### 〔第3章 参考文献〕

- 3-1) 佐伯竜彦，真島耕平，菊地道生，斎藤豪：各種シリカフュームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性，セメント・コンクリート論文集，No.68，pp.352-359（2014）
- 3-2) 陣内浩，佐伯竜彦，長瀧重義：シリカフューム，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp.399-404（2014）
- 3-3) 辻大二郎，小島正朗，檀康弘：二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）排出量を6割削減できる高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの実工事への適用，建設機械施工，Vol.69，No.3，pp.9-14（2017）
- 3-4) 皆川浩，駒井道哉，藤田亮，宮本慎太郎，久田真：4プローブ法をコンクリート供試体に適用した時のセル定数の数値解析による算定とその検証，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，Vol.17，pp.447-452（2017）
- 3-5) 佐藤正己，梅村靖弘，小泉公志郎：シリカフュームと高性能減水剤を用いた超高

強度セメント硬化体の水和反応，セメント・コンクリート論文集，No.64，pp.442-449（2010）

- 3-6) 長瀧重義，大即信明，久田真，水野和彦：シリカフェームの品質とその評価に関する研究，土木学会論文集 No.520/V-28，pp.87-98（1995）
- 3-7) 伊代田岳史：高炉スラグ微粉末を大量に使用したコンクリート，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp.409-414（2014）
- 3-8) Hjorth L.：Microsilica in Concrete, Nordic Concrete Research, Publ., No.2（1983）
- 3-9) 公益社団法人土木学会：2017年制定コンクリート標準示方書【設計編】，p.43（2018）
- 3-10) 一般社団法人日本建築学会：鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説，pp.50-52（2010）
- 3-11) 榎原彩野，皆川浩，久田真：モルタルの電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数との関係に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.789-793（2008）
- 3-12) 皆川浩，久田真，榎原彩野，齊藤佑貴，市川聖芳，井上浩男：コンクリートの電気抵抗率と塩化物イオンの見掛けの拡散係数との関係に関する基礎的研究，土木学会論文集 E，Vol.66，No.1，pp.119-131（2010）
- 3-13) 福安直幸，山田和夫：電気抵抗法を適用したコンクリートの含水量評価に及ぼす材齢の影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21，No.2，pp.709-714（1999）
- 3-14) 蓮尾孝一，松田拓：コア採取がコンクリート強度試験結果に与える影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，pp.409-414（2013）
- 3-15) 松元淳一，武若耕司，山口明伸，梅木真理：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 E，Vol.65，No.3，pp.378-391（2009）
- 3-16) 中村英佑，石井豪，渡辺博志：暴露試験と促進試験に基づく混和材を用いたコンクリートの中酸化抵抗性に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.97-102（2015）
- 3-17) 公益社団法人土木学会：2017年制定コンクリート標準示方書【設計編】，pp.148-164（2018）
- 3-18) 嶋毅，佐伯竜彦，吉澤啓典，山本佳城：シリカフェームコンクリートの塩分浸透抵抗性，セメント・コンクリート論文集，No.63，pp.414-420（2009）
- 3-19) 公益社団法人日本コンクリート工学会：マスコンクリートのひび割れ制御指針 2016，pp.43-52（2016）

## 第 4 章

骨材種類および混和材が遷移帯性状に及ぼす影響の評価

#### 4.1 はじめに

コンクリートは、骨材とセメントペーストから成る二相複合材料であり、これら二つの異なった相間には界面領域（遷移帯）が存在する。コンクリートの品質性能は、セメントペースト部の水和物の量および物理的・化学的性質に影響を受けるとともに、遷移帯の影響を受ける。

コンクリートの耐久性は、コンクリート中の空隙量やその連続性に依存している。特に、骨材まわりにある遷移帯は、CaOに富み他のバルク部分と不連続で、空隙量が多い部分<sup>4-1)</sup>であり、コンクリート中への劣化因子等の浸透を容易にし、物質透過性に大きな影響を与えるため、コンクリート中の弱点<sup>4-2)</sup>といわれている。したがって、遷移帯の影響を把握することはコンクリートの物性を理解する上で重要である。

既往文献<sup>4-3)</sup>を参考に、遷移帯の形成機構は、

- ① コンクリートの練混ぜ時に、骨材の周辺部に未水和セメント粒子による細孔空隙が多数形成される。
- ② 骨材の周辺部に存在する液相の低イオン濃度とセメントペースト部液相の高イオン濃度の間に濃度勾配が生じる。
- ③ ①の細孔空隙と②のイオン濃度勾配から生じるイオン拡散や骨材の周辺への液相の移動によって、セメントペースト部でのクリンカー鉱物から溶解した $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ が遷移帯の領域へ濃集する。
- ④ 形状や欠陥によって形成される骨材表面の活性点を中心に、水酸化カルシウムやエトリンガイトが析出する。

と考えられる。

遷移帯形成に影響を及ぼす要因としては、コンクリートの練混ぜ時に骨材周辺部に細孔空隙を形成する“Wall effect<sup>4-4)</sup>”や“ブリーディング”などがあると言われている。これらはセメントペースト側からの影響であるが、遷移帯は骨材とセメントペーストの境界相であることから、骨材側からの影響もある<sup>4-5)</sup>と言われている。しかしながら、骨材側からの検討をした事例はいまだ少ないのが現状である。この理由のひとつに、遷移帯が骨材近傍より50 $\mu\text{m}$ 程度と微小領域であり、測定・評価が困難であることが挙げられる。

コンクリートに用いられる骨材は、その多くが、コンクリート構造物が建設される地域周辺で産出されたものであり、自由に選択することができないことから、骨材種類が遷移帯ひいてはコンクリートの耐久性に与える影響を解明することは重要である。

他方、混和材として、高炉スラグ微粉末やシリカフュームを用いた場合、微細組織の緻密化などにより塩分浸透抵抗性が向上することが報告<sup>4-6)</sup>されており、混和材が遷移帯に与える影響を評価することは重要である。

本研究では、鉱物組成の異なる数種の骨材を用いて、骨材種類および混和材が遷移帯性状に与える影響を評価することを目的に検討を行った。

骨材種類および混和材が遷移帯性状に与える影響を評価する上で、骨材界面に着目した。一般に水溶液と接する固体または液体の界面は、電荷を帯びる。この

電荷による電場は、溶液側から反対符号のイオン（対イオン）を引き寄せ、表面近傍にイオン雰囲気（電気二重層）が形成され、電位差が生じる。この界面電位は、水溶液および固体の影響を受ける<sup>4-7)</sup>。

そこで、細孔溶液と骨材との界面電位（骨材表面ゼータ電位）に着目し、骨材表面ゼータ電位が遷移帯性状に与える影響を評価することを試みた。

## 4.2 実験概要

モルタル供試体を用いて直接遷移帯性状を測定するとともに、コンクリート中から遷移帯のみを採取することは困難であることから、破碎前の岩石より採取した石板を用いて、遷移帯を模擬的に生成する方法により実験を行った。また、材齢初期の細孔溶液と骨材との界面電位の測定を行った。

### 4.2.1 使用材料

実験に使用した結合材は、研究用普通ポルトランドセメント（OPC）、高炉スラグ微粉末（BFS）およびシリカフューム（SF）の3種類を用いた。各結合材の品質を表-4.2.1に示す。なお、シリカフュームは湿気による凝集（ダマ）の影響を小さくするため、使用する前に110℃炉乾燥および90μmふるいを全通したものをを用いた。ペーストの練混ぜ水はイオン交換水を用い、化学混和剤は使用していない。

実験に使用した細骨材は、ISO標準砂（Silica stone）、変成岩砕砂（Metamorphic rock）、安山岩砕砂（Andesite）および石灰岩砕砂（Lime stone）の4種類とした。骨材の物性を表-4.2.2に示す。また、実験に先立ち、XRD/Rietveld解析により骨材の鉱物組成を求めた。測定条件は、ターゲットCu-K $\alpha$ 、管電圧40kV、管電流40mA、走査範囲 $2\theta = 5\sim 70^\circ$ 、ステップ幅 $0.02^\circ$ とした。試料の定量分析は内部標準法を用い、解析ソフトは、Topas4.2（Bruker AXS社製）を使用した。内部標準物質には、特級試薬のコランダム（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）を試料質量に対し内割りで10%混合した。定量対象は、既往文献<sup>4-8)</sup>を参考に、火成岩および石灰岩の主要鉱物である石英（Quartz）、曹長石（Albite）、灰長石（Anorthite）、正長石（Orthoclase）、角閃石（Hornblende）、シャモス石（Chamosite）、白雲母（Muscovite）および方解石（Calcite）とした。XRD/Rietveld解析により算出した骨材の鉱物組成（酸化物換算）を表-4.2.3に示す。また、細骨材（砕砂）は、事前の微粒分量試験より2.7~4.9%程度の微粒分を含んでいたため、微粒分の影響を排除するため、75μmふるいを用いて微粒分を洗い流したものをを用いた。また、粒度分布の違いによる影響を排除するため、粒度分布をISO標準砂と同程度となるよう粒度調整を行った。調整後の粒度分布を図-4.2.1に示す。

表-4.2.1 結合材の物性値

結合材種類	記号	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	化学組成 (wt%)					
				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>
OPC	N	3.16	3440	20.91	5.45	2.94	65.18	1.54	2.08
BFS	B	2.91	4290	33.84	14.22	0.33	43.43	5.59	2.05
SF	S	2.20	—	96.50	0.46	0.13	0.18	0.37	—

表-4.2.2 使用骨材の物性値

骨材種類	記号	岩種	産地	表乾密度 (g/cm <sup>3</sup> )	絶乾密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸水率 (%)	実績率 (%)
標準砂	S	珪石	—	2.64	2.64	—	66.7
変成岩砕砂	M	変成岩 緑色片岩	新潟県魚沼	2.80	2.77	1.35	60.0
安山岩砕砂	A	安山岩	長野県長野	2.68	2.66	1.05	58.9
石灰岩砕砂	L	石灰岩	新潟県糸魚川	2.66	2.64	0.76	63.0

表-4.2.3 骨材の鉱物組成

骨材種類	鉱物組成割合 (wt%)							
	石英	斜長石		正長石	角閃石	シャモス石	白雲母	方解石
		曹長石	灰長石					
	Quartz	Albite	Anorthite	Orthoclase	Hornblende	Chamosite	Muscovite	Calcite
SiO <sub>2</sub>	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	※1	※2	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	
標準砂	99.0	—	—	—	—	—	—	—
変成岩	28.1	35.7	11.3	5.9	7.2	7.8	—	—
安山岩	—	14.9	49.5	7.2	—	—	28.1	—
石灰岩	8.5	—	—	—	—	—	—	91.5

※1 : Ca<sub>2</sub>(Mg, Fe, Al)<sub>5</sub>(Al, Si)<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>

※2 : (Fe<sup>2+</sup>, Mg)<sub>5</sub>Al(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub>

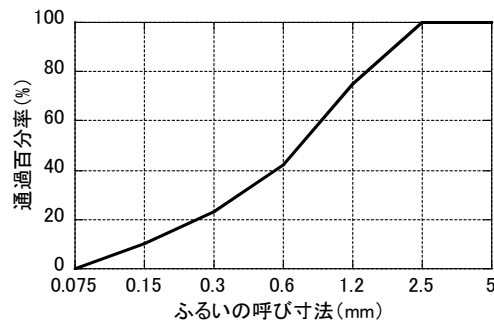


図-4.2.1 調整後の細骨材粒度分布



本研究に用いた骨材の主要鉱物について、その特徴<sup>4-8)</sup>を下記に示す。

#### 石英 (QUARTZ) : SiO<sub>2</sub>

最も普通の鉱物で、各種の産状のものがある。花こう岩・流紋岩・ペグマタイトなど過分に珪酸を含む火成岩の主成分鉱物をなす。この鉱物は物理的にも化学的にも浸されにくいので、石英を含んだ火成岩が風化すると、ほかの大部分の鉱物は分解して粘土その他に変わるが、石英はそのまま残って砂となり、それが固化して砂岩のような堆積岩をつくる。

常温では六方晶系偏六面体晶族に属する。硬度 7, 比重 2.65, へき開がなく、貝殻状断口を示す。透明または不透明で、通常無色または白色である。ときに不純物のために着色されるものがある。

純粋なものは Si : 46.7 %, O : 53.3 % よりなり、一般に不純物は少ないが、微量成分として Li, Na, K, Al, Fe, Mn などが含まれ、それによって物理性は著しく影響される。その上、結晶質、隠微晶質のものなどがあるので、化学成分ならびに物理性によって用途も異なる。用途上は SiO<sub>2</sub> の含有量で品位を決定するものと、物理性が優劣の条件になるものとに二大別される。純度で品位の決められるもののうち、塊状のものは白珪石といい、ガラス・カーボランダム・フェロシリコン・珪素・陶磁器などの原料、鋳物砂・研磨砂・精錬溶剤などに利用される。砂状のものは珪砂といい、ガラス・酸性炉床・鋳物砂・研磨砂・セメント標準砂などの用途がある。古期岩層中の珪質岩が風化して多少の粘土を混えるものは、軟珪石といって主としてセメント・耐火モルタルの原料に使われる。

#### 斜長石 (PLAGIOCLASE)

純粋な曹長石 NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> と純粋な灰長石 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> とがあらゆる割合に混溶した長石で、成分上ソーダ石灰長石 (soda lime feldspar) とも言われている。すなわち Na は Ca によって、またそれに相伴って Si は Al によって、あらゆる割合に置きかえられる。それを成分にしたがって次の六種に細分する。

			[曹長石分子]	[灰長石分子]
曹長石	albite	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	100~90 %	0~10 %
灰曹長石	oligoclase		90~70	10~30
中性長石	andesine		70~50	30~50
曹灰長石	labradorite		50~30	50~70
亜灰長石	bytownite		30~10	70~90
灰長石	anorthite	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	10~0	90~100

もとより、この分類は便宜上人為的に行われたもので、各長石の物理的性質は、その化学成分にしたがって連続的に変化する。造岩鉱物として、カリ長石よりも一層多量にかつ広範囲に分布する。火成岩・変成岩中に含まれるばかりでなく、

ときには堆積岩中にも発見される。曹長石は正長石・微斜長石とともにアルカリ長石 (alkali feldspars) といわれ、主として花こう岩・石英粗面岩などの酸性火成岩の成分鉱物である。一般にケイ酸に富み暗色鉱物の少ない火成岩ほど、ソーダ分の多い斜長石を含み、ケイ酸が少なく暗色鉱物の多い火成岩ほど、石灰分の多い斜長石を含む。したがって火成岩に含まれている斜長石の種類によって火成岩が分類される。

硬度 6，比重もその成分にしたがって曹長石の 2.62 から灰長石の 2.76 の間に連続的に変化するので，比重を正確に測定すれば，斜長石のおよその種類を知ることができる。色は無色・白色・灰色で，ややまれに帯緑・帯黄色または肉紅色でガラス光沢～真珠光沢をもち，透明～半透明。曹灰長石や中性長石では美しい遊色を示すものがある。

正長石 (ORTHOCLASE) :  $\text{KAISi}_3\text{O}_8$

マグマより直接結晶し，花こう岩その他の火成岩の主成分となり鉱化ガス の作用によってペグマタイト中に結晶し，まれには冷温熱水溶液から晶出することもある。また花こう岩質砂岩のような堆積岩中に含まれ，片麻岩その他の変成岩中にも産し，造岩鉱物として広く各種の岩石中に分布する。硬度 6，比重 2.57，ガラス光沢をもち，色は白色，灰色，肉紅色で条痕は白色。純粋なものは  $\text{K}_2\text{O}$  : 16.9 %， $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 18.4 %， $\text{SiO}_2$  : 64.7 %よりなり，微斜長石とともに，カリ長石 (potash feldspar) といわれる。カリウム K の一部はナトリウム Na によって置きかえられ，またまれにバリウム Ba によって置きかえられることがある。

角閃石 (HORNBLENDE) :  $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_4\text{Al}(\text{AlSi}_7\text{O}_{22})(\text{OH})_2$

火成岩および変成岩の成分として広く分布する。硬度 5～6，比重 3.2，ガラス光沢，繊維状のものは絹糸光沢をもつ。色は多くは緑褐色または黒色，半透明～不透明，薄い裂片は光を透す。Al を含むことが透角閃石との重要な相違点である。

白雲母 (MUSCOVITE) :  $\text{KA1}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

花こう岩・ペグマタイトなど酸性深成岩の成分鉱物として広く発見され，火成岩固結の末期に鉱化ガスの作用で生じたものである。また結晶片岩・片麻岩の成分鉱物としてもまれでない。硬度 2～2.5，比重 2.76～3.1，ガラス光沢，絹糸光沢または真珠光沢をもち，薄い裂片は無色透明，やや厚いものは半透明で少し黄色・褐色・緑色・赤色などを帯びる。

方解石 (CALCITE) :  $\text{CaCO}_3$

方解石は分布の最も広い鉱物の一つであり，その産地は全国各地にわたり，いろいろな岩石中に単独の脈をなしたり，金属鉱脈の脈石をなしたり，交代鉱床や接触鉱床中に産したり，層状硫化鉄鉱床の割れ目に産したり，石膏鉱床中に含まれたり，ペグマタイトの晶洞中に沸石に伴って出たり，火山岩や凝灰岩のすき間

をみたして沸石と供出したり，石灰岩中に分泌脈または塊をなしたり，温泉の沈殿物として産出したり，あるいはまた火成岩・堆積岩・変成岩の成分鉱物として産したり，その産出状態も多種多様である．堆積岩はそのうち80%が頁岩，15%が砂岩，5%が石灰岩であるが，この石灰岩は方解石を主成分とするもので，第三紀層・中生層とくに古生層中に層状またはレンズ状をなし，大規模なものは1,000万トン以上の埋蔵量をもっている．方解石は六方晶系に属するが，結晶に現われる結晶面の種類が非常に多く，また結晶面の発達する程度や組合せが異なるため，その形は千変万化きわめて種類に富む．硬度は2.5～3，比重2.72．ガラス光沢ないし土光沢で，色は多くは白色または無色であるが，灰・赤・緑・青・黄など着色されたものもあり，不純なものには褐色ないし黒色のものもある．純粹なものはCaO：65.0%，CO<sub>2</sub>：44.0%よりなるが，Caの一部がマンガンまたは鉄で置きかえられることがある．

#### 4.2.2 配合

配合を表-4.2.4に示す．水結合材比は45%一定とし，混和材置換率（質量比）は，普通ポルトランドセメントに混和材を1種類混合した2成分混合では，高炉スラグ微粉末は40%，シリカフェームは4%とし，普通ポルトランドセメントに2種類の混和材を混和した3成分混合では，高炉スラグ微粉末40%およびシリカフェーム3%とした．モルタル供試体の骨材体積率は50%一定とした．

なお，今後実験結果の配合の表記方法として，図-4.2.2に示すように結合材種類，水結合材比，混和材置換率および骨材種類の組み合わせにより表記する．

表-4.2.4 配合表

結合材種類	記号	水結合材比(%)	混和材置換率(%)	
			BFS	SF
N	N45	45	0	0
N+B	NB45-40	45	40	0
N+S	NS45-4	45	0	4
N+B+S	NBS45-40-3	45	40	3

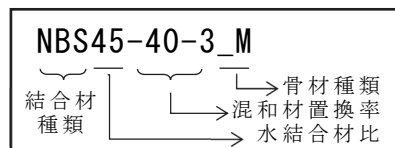


図-4.2.2 配合表記方法

表-4.2.5 供試体種類および実験・評価項目

試料種類 (供試体)	実験・評価項目
遷移帯の粉体試料	相組成, 細孔径分布
遷移帯薄板供試体	塩化物イオン拡散係数
モルタル供試体	SEM-EDS, ビッカース硬さ
水和初期段階の細孔溶液	骨材表面ゼータ電位

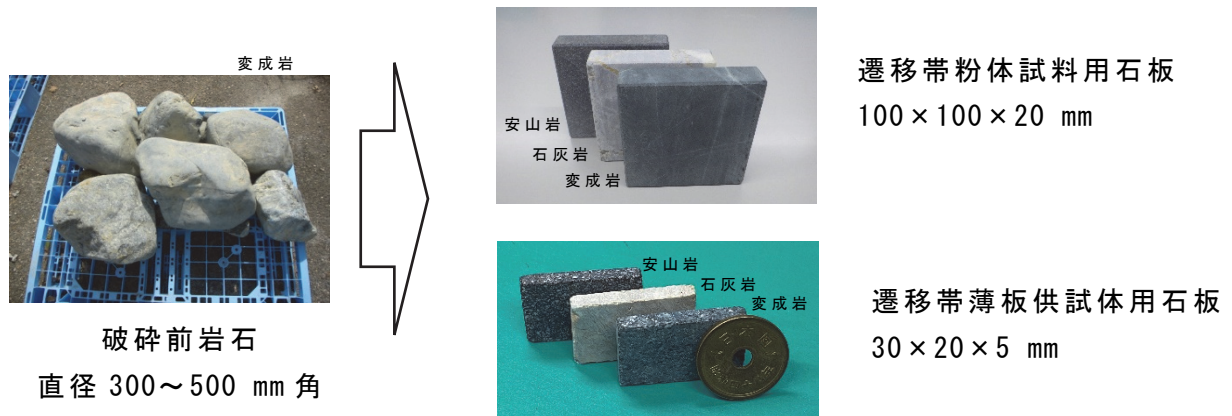


図-4.2.3 石板の採取方法

#### 4.2.3 供試体の作製

遷移帯の特性を把握するため、本実験に用いる供試体は、表-4.2.5 に示す遷移帯の粉体試料、遷移帯薄板供試体およびモルタル供試体を用いた。また、水和初期段階の細孔溶液を用いた。

また、標準砂を除く3種の骨材を対象に、遷移帯の粉体試料および遷移帯薄板供試体に用いる石板は、図-4.2.3 に示すように、砕砂破碎前の各種岩石（直径300～500 mm 角）より、所定寸法（100×100×20 mm および 30×20×5 mm）に切り出した。

##### (1) 遷移帯の粉体試料

遷移帯の粉体試料用の供試体は、以下の手順により作製した。なお、試験体によるバラツキを考慮し、1配合・1岩種あたり同一条件の30個の供試体より試料を採取した。

- ① 上面 85×85 mm, 高さ 45 mm のプラスチック製型枠に、予め高さ 15 mm の硬化モルタル台座を設置し、その上にセメントペースト試料を打ち込んだ。
- ② 破碎前の岩石をより切り出した 100×100×20 mm の石板を、打込み後速やかにセメントペースト試料に密着させた。なお、石板は事前に表面を研磨機により研磨し、超音波洗浄機で10分間洗浄したものをを用いた。（図-4.2.4）

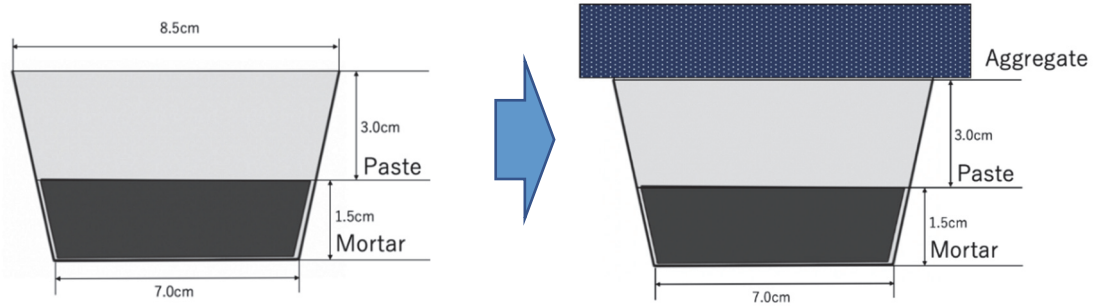
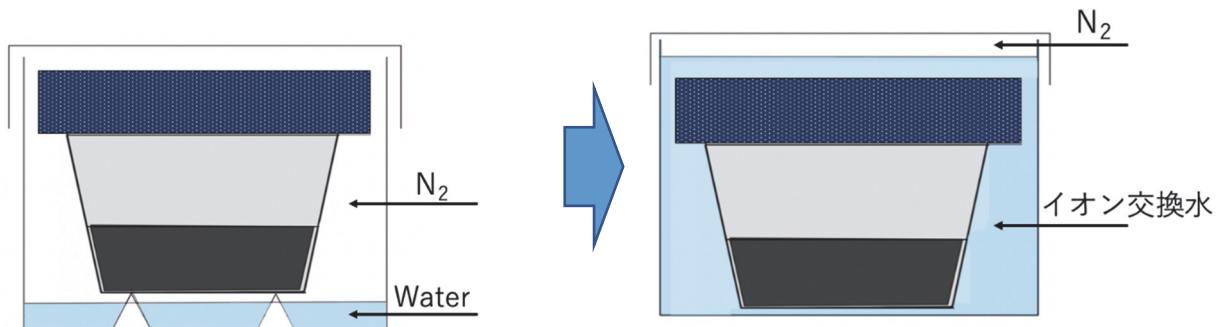


図-4.2.4 遷移帯粉体試料の打込み方法



打込み後 2 日まで

材齢 2~28 日まで

図-4.2.5 遷移帯粉体試料の養生環境

- ③ 材齢 2 日まで窒素封入した湿気箱内に静置し，その後型枠ごと 20 °C 恒温水槽内に静置し，材齢 28 日まで水中養生を行った。（図-4.2.5）
- ④ 養生期間終了後，グローブボックス内の窒素環境下において，石板-ペースト部を分離し，デジタル小型電子顕微鏡（Anmo 社製 Dino-Lite）により 200 倍でセメントペースト表面を観察しながら，小型スクレーパを用いてセメントペースト側より表面から 20  $\mu\text{m}$  ずつ 100  $\mu\text{m}$  まで 5 層，および骨材側表面（骨材近傍）の試料採取を行った（図-4.2.6，図-4.2.7）．試料採取は，厚さ 20  $\mu\text{m}$  を目標に行い，概ね 10~30  $\mu\text{m}$  の範囲であることを目視にて確認した．また，試料内に削った際の粗大なペースト片が混入しないよう，90  $\mu\text{m}$  ふるいを用いてふるい分けた．
- ⑤ ふるい分けた試料は同日中に各種測定を実施した．

## (2) 遷移帯薄板供試体

薄板供試体は，以下の手順により作製した．

- ① 破砕前の岩石より切り出した 30×20×5 mm の石板を，30×40×5 mm の型枠内へ設置した．なお，石板表面は遷移帯粉体試料用の石板と同様に研磨機により研磨したものをを用いた．
- ② 型枠の残り半分にはセメントペーストを打ち込み，材齢 2 日において脱枠した

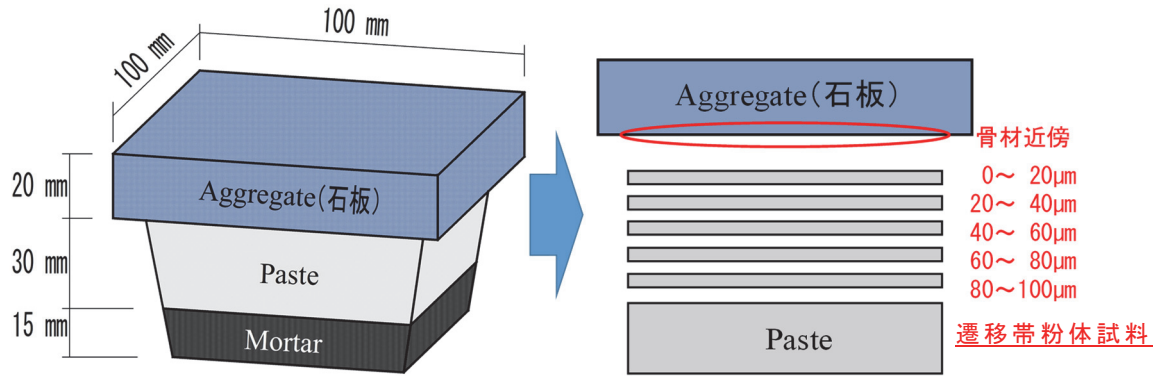


図-4.2.6 遷移帯粉体試料の採取方法

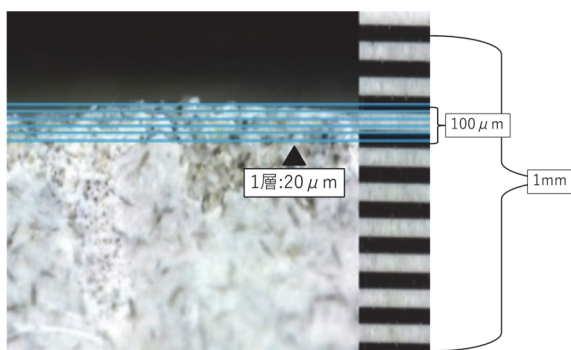


図-4.2.7 遷移帯粉体試料採取状況

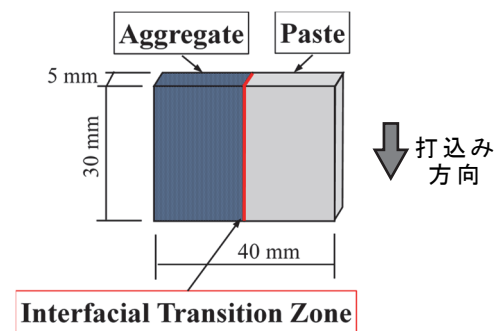


図-4.2.8 遷移帯の薄板供試体

後、20℃恒温水槽内に静置し、材齢28日まで水中養生を行った。(図-4.2.8)

### (3) モルタル供試体

モルタルの練混ぜは、JIS R 5201 に準拠した。試料は、スチロール棒瓶(10 ml)に打ち込んだ。全ての配合について材齢3~5日において脱型した後、湿布に包みポリ塩化ビニル袋内に密封し、20℃恒温槽内において材齢28日まで養生を行った。

所定材齢に達した試料は、10 mm 角程度に粗砕し、アセトン浸漬に2日間浸漬し水和停止した。その後、ガラスデシケータ内をアスピレータにて減圧し、アセトンを揮発させた。

### (4) 水和初期段階の細孔溶液

本研究では、骨材および混和材の影響を評価する指標として、水和初期段階の骨材表面ゼータ電位に着目し検討を行った。水和過程の発熱反応と  $\text{Ca}^{2+}$  濃度変化より、誘導期において  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の増加が見られることから<sup>4-9)</sup>、その前段階である初期反応期(溶解期)における細孔溶液を対象とした。

セメント硬化体中の空隙水を抽出する方法として、練混ぜ直後はフィルタや遠心分離により液相を分離する方法が、硬化後は高圧力をかけ空隙水を抽出する圧

搾抽出の方法が用いられている<sup>4-10)</sup>。

水和初期段階の細孔溶液のイオン組成測定は、練混ぜ後のセメントペースト試料を遠心分離（KUBOTA 社製 Model2410, 最大回転速度 4000 rpm, 最大遠心力  $2610\times g$ ）を用いて、回転速度 1000 rpm, 回転時間 30 分にて遠心分離を行い、その浮き水を試料として用いた。なお、遠心分離機へのセッティングは全配合に対して同一条件で測定するために、練混ぜ終了 10 分後に行った。

水和初期段階の細孔溶液イオン組成の定量について、本研究で定量対象としたイオンは、 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ である。水酸化物イオン  $\text{OH}^-$ の定量は中和滴定により、その他のイオンはイオンクロマトグラフィによって定量を行った。なお、細孔溶液中におけるイオン組成の定量は、試料採取を行った同日中に実施した。

骨材表面ゼータ電位の測定に用いたのは、上記で測定した水和初期段階の細孔溶液のイオン組成と同程度となるように水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムの 5 種類の純薬を用いて調整を行った模擬細孔溶液である。なお、確認のため、模擬細孔溶液も上記と同様にイオン組成の定量を行った。練混ぜから測定まで、 $20^\circ\text{C}$ 恒温室内にて行った。

試験時の圧力が細孔溶液の組成に及ぼす影響として、Laschenco ら<sup>4-11)</sup>は、水セメント比 1.0 で作製されたセメント-水系の懸濁液を振とうしながら各養生時間において種々の圧力下で抽出された溶液中の  $\text{CaO}$  と  $\text{R}_2\text{O}$  の濃度を測定しており、 $30\text{ N/mm}^2$  以上の圧力下で抽出された溶液は、圧力を加えないで得られた溶液よりかなり低い  $\text{CaO}$  濃度を示すことを報告している。本実験条件で遠心分離により、空隙水を分離する方法により試料にかかる圧力は、 $1\text{ N/mm}^2$  以下であり、影響は小さいと考える。

#### 4.2.4 実験方法

##### (1) 遷移帯厚さの測定

遷移帯厚さの測定方法には、電子顕微鏡により直接観察する方法<sup>4-12)</sup>や、モルタルあるいはコンクリートとセメントペーストの空隙径分布の測定値の差から算出する方法<sup>4-13)</sup>などがある。本研究では、小林らの手法<sup>4-14)</sup>を参考に、微小硬度による方法により測定を行った。

測定は、養生終了後のモルタル供試体を粒径 10 mm 程度に粗砕し、エポキシ樹脂に埋込み、研磨剤 #300～#3000 を用いてターンテーブル上で鏡面仕上げを行った後、骨材と硬化セメントペーストの界面近傍の微小硬度を測定した。微小硬度の測定は、マイクロビッカース硬さ試験機（アカシ社製、荷重  $9.81\times 10^{-2}\text{ N}$ , 載荷保持時間 15 秒）を使用し、セメントペースト部のビッカース硬さを骨材との界面からの距離が  $50\ \mu\text{m}$  までは  $10\ \mu\text{m}$  間隔、 $50\sim 100\ \mu\text{m}$  は  $25\ \mu\text{m}$  間隔、 $100\sim 200\ \mu\text{m}$  は  $50\ \mu\text{m}$  間隔で測定したものを 1 測線とし、遷移帯とペーストとの境目と考えられるビッカース硬度が大きく変化した測定点の近傍は  $5\ \mu\text{m}$  間隔でさらに測定した。図-4.2.9 に、ビッカース硬さ試験の測定例を示す。図のように骨材界面からビッカース硬度の低い範囲を遷移帯厚さとした。各試料に対し 5 測線測

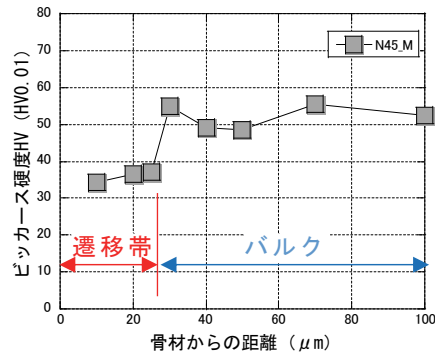
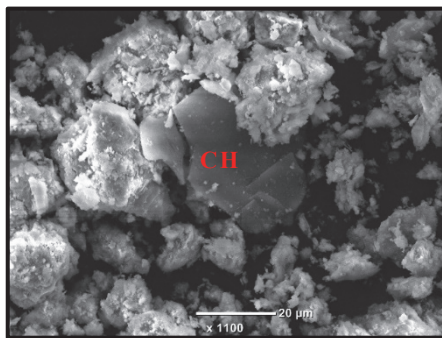
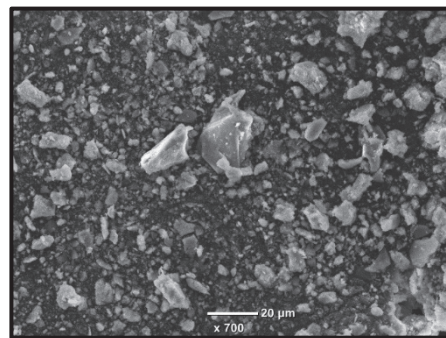


図-4.2.9 ビッカース硬さ試験 測定例



N45\_A 骨材近傍



S45-4\_A 骨材近傍

図-4.2.10 遷移帯粉体試料のSEM観察

定し，その平均をとった．

### (2) 遷移帯細孔径分布の測定

遷移帯細孔径分布の測定は，遷移帯粉体試料を用い，水銀圧入式ポロシメータ（hermo Scientific 社製 Mercury Porosimeter Pascal 440）により測定を行った．細孔径の測定範囲は，直径 7.4 nm～14.7 μm（最大圧力 200 MPa）とした．

遷移帯の粉体試料は，石板表面より削り取るため，その形状は図-4.2.10に示すような顆粒状または粉末状であり，さらに，粗大な水酸化カルシウム（CH）の結晶が含まれる．そのため，水銀圧入法による測定結果には，細孔径分布とともに粉体粒子間の空隙への水銀充填による粒度分布（粒子径）の情報が含まれている<sup>4-15)</sup>．そこで本研究では，各骨材種の N45 骨材近傍の累積細孔量を基準として，細孔量比による相対評価を行った．

### (3) 遷移帯相組成の測定

遷移帯相組成の測定は，遷移帯粉体供試体より採取した試料を用い，XRD/Rietveld 解析および熱重量分析（TGA）より算出した．

XRD/Rietveld 解析は，卓上型 X 線回折装置 Aeris（PANalytical 社製）を使用した．測定条件は，ターゲット Cu-Kα，管電圧 40 kV，管電流 15 mA，走査範囲 20



= 5~70°, ステップ幅 0.02°とした。また、定量分析は外部標準法<sup>4-16)</sup>を用い、解析ソフトは HighScore Ver.4.6 (PANalytical 社製) を使用した。標準物質はコランダム( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )を適用し、解析における定量対象は、既往の研究<sup>4-17)</sup>を参考に、エーライト( $\text{C}_3\text{S}$ )、ビーライト( $\text{C}_2\text{S}$ )、アルミネート( $\text{C}_3\text{A}$ )、フェライト( $\text{C}_4\text{AF}$ )、水酸化カルシウム( $\text{CH}$ )、エトリンサイト( $\text{Ett}$ )、モノサルフェート( $\text{Ms}$ )、ヒドロガーネット( $\text{HG}$ )、ヒドロタルサイト( $\text{HT}$ )、カルサイト( $\text{CaCO}_3$ )、ペリクリース( $\text{MgO}$ )、半水石膏( $\text{CSH}_{0.5}$ )、無水石膏( $\text{CS}$ )とした。

なお、硬化体中の水酸化カルシウムの一部は非晶質として存在しており、結晶質を定量する Rietveld 解析では、熱重量分析 (TGA) に比べ水酸化カルシウム量が少なく定量されることが報告<sup>4-18)</sup>されている。そこで、本研究では、水酸化カルシウム量は TGA の結果を用いることとし、TGA より測定した水酸化カルシウム量から Rietveld 解析の水酸化カルシウム量を差し引くことで、非晶質の水酸化カルシウム量を求め、その量を非晶質量全体から差し引くこととした。

全体 (100%) から各化合物の結晶量の合計を差し引いた値が試料中の非晶質相となる。非晶質相にはケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) だけではなく、カルシウムアルミネート水和物 (C-A-H) やカルシウムフェライト水和物 (C-F-H) も含まれていると考えられるが、本研究では、星野ら<sup>4-19)</sup>と同様に C-S-H が非晶質相の大半を占めると仮定し、非晶質相はすべて C-S-H として検討を行った。

また、C-S-H の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  モル比 (C/S 比) の算出を行った。C-S-H の C/S 比の算出手法として、セメントペーストのような均質な試料では、物質収支法<sup>4-20)</sup>による方法が用いられる。しかし、遷移帯の場合、骨材近傍の局所的領域であり、ブリーディングや Wall effect 等の影響を受け、均質ではないため、物質収支法の適用が困難である。そこで本研究では、Scrivener らの手法<sup>4-21, 4-22)</sup>を参考に、SEM-EDS (JEOL 社製, JCM-6000 with JED-2300) を用いて遷移帯化学組成の点分析を行い、C-S-H の C/S 比の算出した。

SEM-EDS は、試料に電子線を照射し、対象物から発生する二次電子などを検出することで試料の観察・分析を行うことが出来る電子顕微鏡である。EDS で照射される電子線は、試料に侵入した後、拡散し特性 X 線をはじめとする様々な情報を発生させる。その際、特性 X 線の発生領域は数立方  $\mu\text{m}$  となる。特性 X 線の拡散領域は、加速電圧や原子の種類などの要因によって異なる。分析領域は Castaing の式により、式 (4.2.1) のように表される<sup>4-23)</sup>。

$$Z_m = 0.033(E_0^{1.7} - E_c^{1.7}) \frac{A}{\rho Z} \quad (4.2.1)$$

ここに、 $Z_m$ : 分析領域,  $E_0$ : 加速電圧,  $E_c$ : 臨界励起電圧,  
 $A$ : 原子量,  $\rho$ : 密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $Z$ : 原子番号

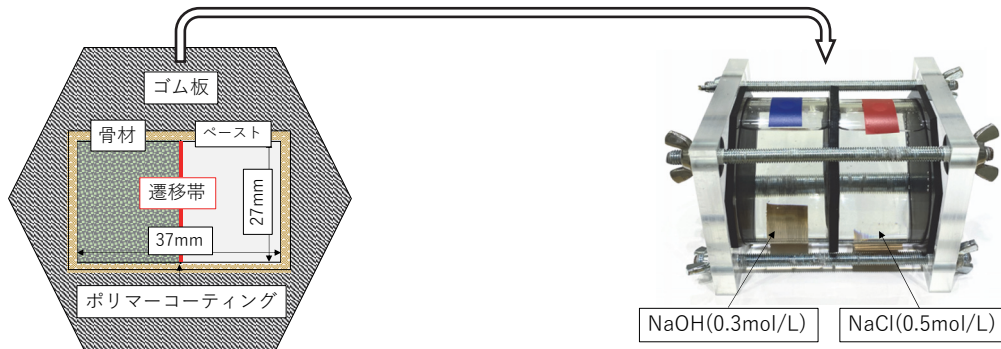


図-4.2.11 遷移帯（薄板）供試体および拡散セル外観

測定は、表面を研磨したモルタル供試体を用い、1 試料あたり 10 程度の視野を観察し、1 視野あたり 10 点程度の EDS 測定を行い、合計 100 点以上の組成データを収集し、傾向分析より C-S-H の C/S 比の算出した。

#### (4) 遷移帯塩化物イオン実効拡散係数の測定

塩化物イオンの実効拡散係数は、遷移帯薄板供試体を用いて拡散セル法により測定を行った。

本研究では、大即らの手法<sup>4-24)</sup>を参考に、遷移帯のみの塩化物イオン実効拡散係数を検討するため、薄板供試体（骨材+遷移帯+セメントペースト）の試験結果から、骨材のみ、セメントペーストのみの試験結果を差し引くことにより遷移帯のみの塩化物イオン実効拡散係数を求めた。そのため、同一形状寸法の骨材のみの供試体、セメントペーストのみの供試体を作製し、薄板供試体と同様に拡散セル法により測定を行った。

各供試体を、厚さ 5 mm のゴム板に装着し、供試体とゴム板との境界部をポリマー系接着剤にて完全にシールした。接着剤硬化後、供試体端部から 1.5 mm 残して余分なポリマーコーティング部を除去した後、拡散セル（内径  $\phi 79 \times 50$  mm）へ設置した。（図-4.2.11）

拡散セルの NaCl 水溶液および NaOH 水溶液の濃度は、それぞれ 0.5 mol/L および 0.3 mol/L とし、セル容器内には、それぞれの溶液を 0.24 L ずつ満たした。経時的に NaOH 側の溶液を採取し、イオンクロマトグラフィにより塩化物イオン濃度の測定を行った。各配合・石板毎に 2 供試体について測定し、結果を平均した。

#### (5) 骨材表面ゼータ電位

骨材表面ゼータ電位  $\zeta$  の測定は、電気泳動法の原理に基づくゼータ電位測定機器（Malvern 社製 Zetasizer Nano Z）により行った。各骨材を粉碎し、90  $\mu\text{m}$  ふるいを通過したものをを用い、この粉末試料をそれぞれの配合に対応する模擬細孔溶液に分散し、表面ゼータ電位測定試料とした。固液比（質量比）は 1 : 1000 とした。骨材表面ゼータ電位の測定値は、試料を変えて 3 回の平均値とした。

### 4.3 骨材および混和材が遷移帯性状に与える影響

#### 4.3.1 遷移帯構造特性（厚さ，細孔量）

遷移帯の構造的特徴を評価する指標として，遷移帯厚さおよび遷移帯細孔量について検討を行った。

##### 4.3.1.1 遷移帯厚さ

図-4.3.1に，測定した遷移帯厚さ  $t_{ITZ}$  の平均値とその標準偏差  $\sigma$  の範囲を示す。測定された遷移帯厚さは，ばらつきは見られるものの平均値で  $25 \sim 30 \mu\text{m}$  程度であり，この値は内川ら<sup>4-13)</sup>の測定結果と概ね一致する結果であった。骨材種類によりばらつきが見られるが，混和材を置換した配合において，遷移帯厚さの低減傾向がみられた。

また，SEM-EDSの線分析より，CaやSiの元素量やそのピーク位置から遷移帯部分を推定した。測定は，各供試体7～10カ所行い，その平均値を遷移帯厚さとした。図-4.3.2にSEM-EDSより算出した遷移帯厚さとビッカース硬度より求めた遷移帯厚さの関係を示す。図より，概ね測定方法による差異は小さいことがわかった。

なお，本測定は，材齢28日においてアセトン浸漬により水和停止を行った供試体を用いて行っている。参考として，図-4.3.3にN45・標準砂を対象に，各経過材齢における遷移帯厚さの測定結果を示す。図より，材齢の経過に伴い遷移帯厚さが減少していることが確認できる。これは，遷移帯がフレッシュコンクリートの状態で“wall effect”や“ブリーディング”の影響により形成される最大範囲が決定し，水和の進行とともに“one-side growth effect”によって水和物で埋められていくという既往の研究<sup>4-25)</sup>と合致する結果であった。

##### 4.3.1.2 遷移帯細孔量

図-4.3.4に，遷移帯細孔量の測定例を示す。遷移帯の粉体試料は，石板表面より削り取るため，その形状は顆粒状または粉末状であり，粗大な水酸化カルシウ

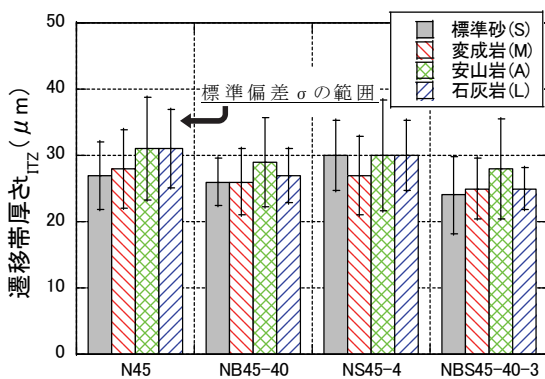


図-4.3.1 モルタル供試体の遷移帯厚さ測定結果

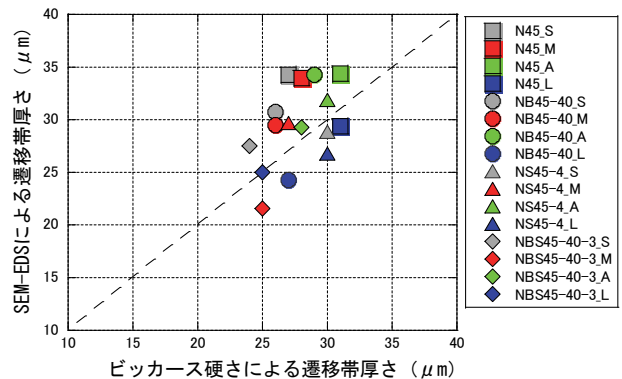


図-4.3.2 測定方法による遷移帯厚さの比較

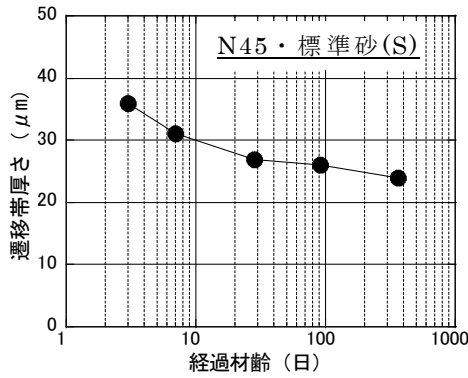


図-4.3.3 遷移帯厚さの経時変化

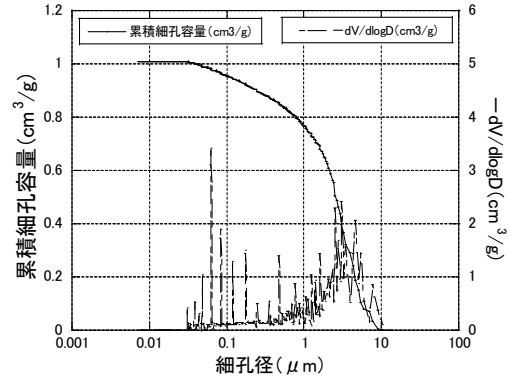


図-4.3.4 遷移帯細孔量測定例  
(N45 安山岩 骨材近傍)

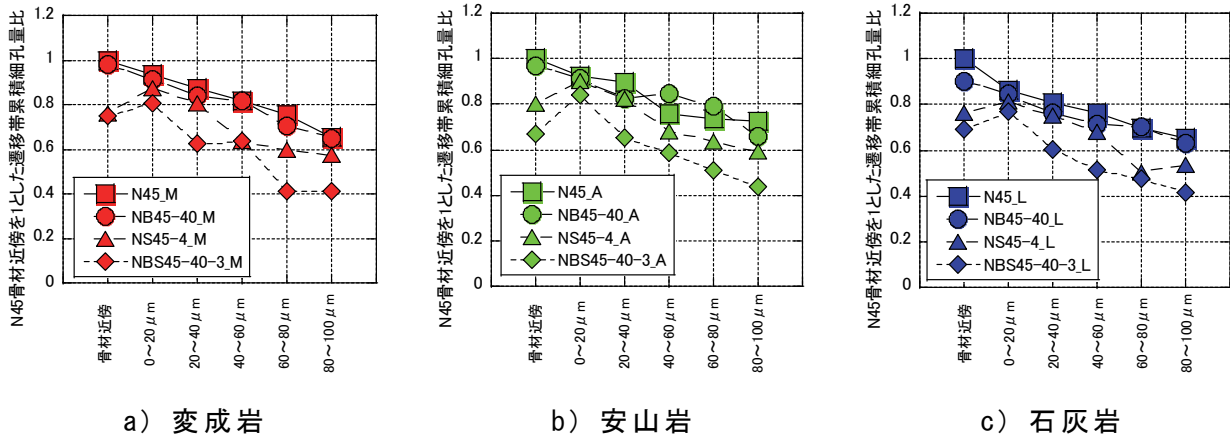


図-4.3.5 N45 骨材近傍を1とした遷移帯累積細孔量比

ム結晶が含まれる。そのため、水銀圧入法による測定結果には、細孔分布とともに粉体粒子間空隙への水銀充填による粒度分布(粒子径)の情報が含まれる<sup>4-15)</sup>。そこで、各骨材種の N45 骨材近傍の累積細孔量を1として、相対評価を行った。

図-4.3.5に、各骨材種の N45 骨材近傍を1とした遷移帯累積細孔量比を示す。図より、骨材種類による差異はほとんど見られなかった。N と NB 配合では、骨材近傍において遷移帯累積細孔量比が最も多く、骨材から離れ、バルク部に近づくに従い減少している。この要因として、骨材近傍ではバルク部と比べ、Wall effect やブリーディングの影響により広い空間が形成され、この広い空間に水和物が析出するため、その結晶は大型となり、大型水和物が絡み合って形成する水和組織の細孔量が増大したと考えられる。

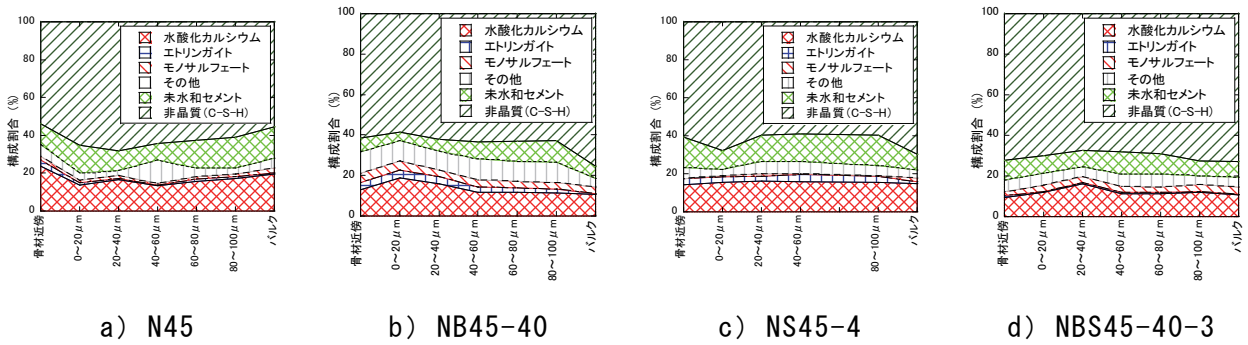
シリカフェームを置換した NS および NBS 配合では、全体的に累積細孔量比が低減している。また、骨材近傍において、累積細孔量比の低減が見られた。これは、セメント粒子と比べ粒子径の小さいシリカフェームが骨材近傍に効率的に充填されたためと考えられる。

### 4.3.2 遷移帯相組成

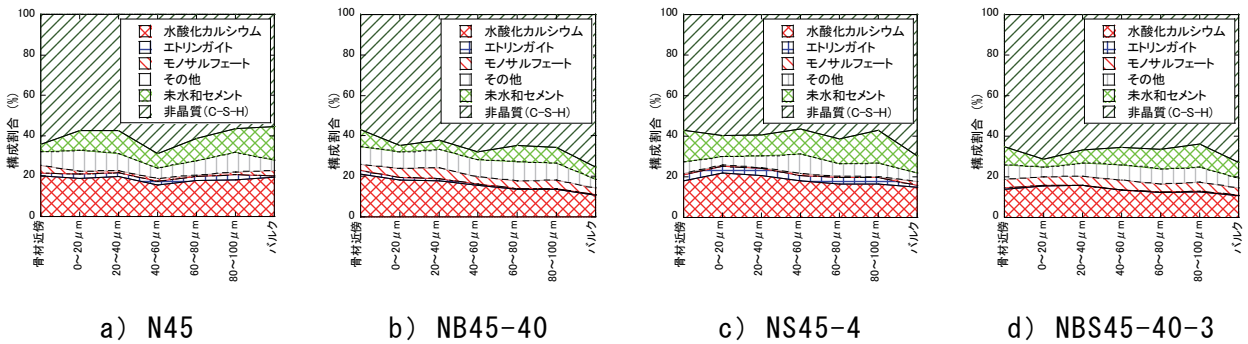
遷移帯の相組成，水酸化カルシウム，結晶形態および C-S-H の C/S 比について検討を行った。

#### 4.3.2.1 遷移帯相組成

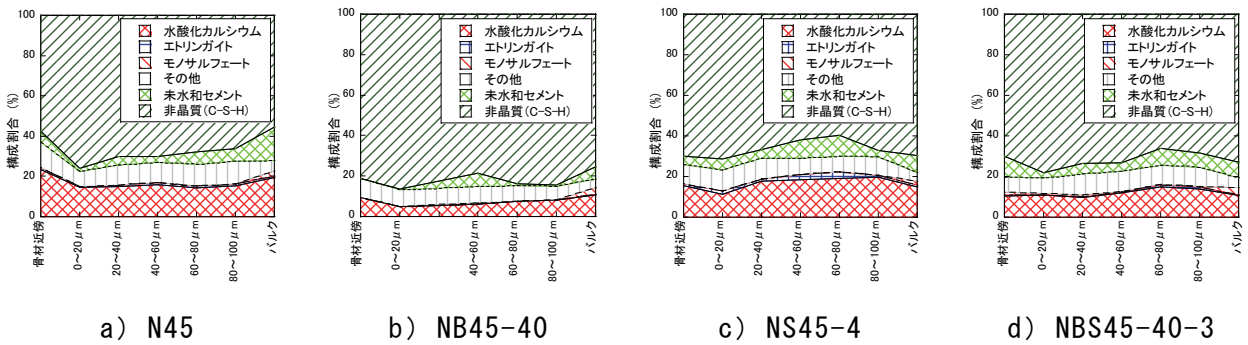
図-4.3.6 に，XRD/Rietveld 解析および熱重量分析（TGA）より算出した遷移帯の相組成の測定結果を示す。なお，定量対象のうち，構成割合の低いエーライト，ビーライト，アルミネート，およびフェライト，を「未水和セメント」と，ハイドロガーネット，ハイドロタルサイト，カルサイト，ペリクリース，半水石



(1) 変成岩



(2) 安山岩



(3) 石灰岩

図-4.3.6 遷移帯の相組成

膏，および無水石膏を「その他」としてまとめて表記する．また，骨材近傍および0～20 μm層を対象に，試料採取時の石板混入量を Rietveld 解析により確認したところ，変成岩および安山岩については最大で4%程度であり，遷移帯評価に影響ないと考える．なお，石灰岩については炭酸カルシウムの溶出により，骨材近傍および0～20 μm層だけでなく，80～100 μm層まで平均20%程度の炭酸カルシウムを含んでいた．これは，他の岩石と比べ石灰岩は溶解しやすい<sup>4-26)</sup>こと，XRDの結果から11.6°付近にモノカーボネートのピークが確認されたことから，炭酸カルシウムの溶解による影響と考え，組成割合の算出より除外した．

図より，遷移帯部分では，骨材近傍で水酸化カルシウム量が多く，骨材からの距離が離れるに従い，バルク部に近づく傾向が見られた．これは，遷移帯総空隙量の測定結果と同様であり，Wall effect やブリーディングの影響により，骨材周りのイオン濃度が漸次的にバルク部に近付くためと考えられる．

また，非晶質(C-S-H)が構成割合の半分を占めている．高炉スラグ微粉末を含む配合において非晶質の割合が高くなったが，これは非晶質の未水和高炉スラグを含むためと考えられる．

#### 4.3.2.2 水酸化カルシウムの選択配向度

##### (1) 水酸化カルシウムの選択配向度

次に，XRDの測定結果の一例を図-4.3.7に示す．水酸化カルシウムは六角板状結晶であり，遷移帯のようにWall effect やブリーディングにより水和物の析出空間が大きい場合には，数10 μmの大きさの結晶が析出・成長し，バルク部のように析出空間が小さい場合には，数 μm程度の結晶となる．粗大な板状結晶が生成した場合，結晶間の空隙は粗大となる．他方，粉末X線回折で用いる試料は微細結晶であり，試料ホルダーに充填した状態で，全体として結晶子の方位が完全に無秩序となっていることを前提としている<sup>4-27)</sup>．そのため，粗大な板状結晶が生成した場合，粉末試料を加圧成形し表面を平滑にすると，板状結晶の底面が平滑な試料表面に対して平行に配置しやすくなり，X線回折において特定の回折強

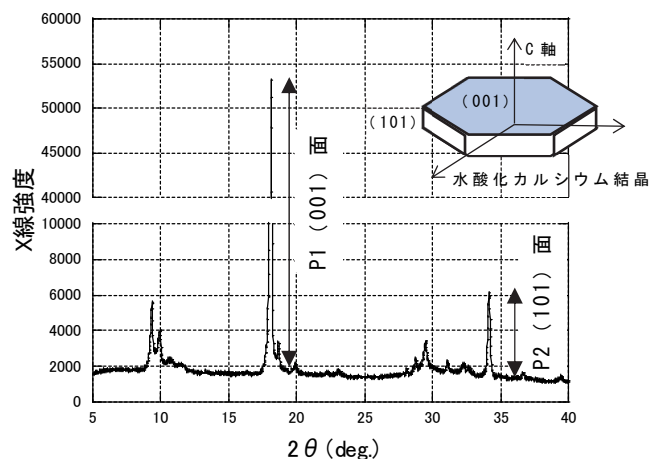


図-4.3.7 遷移帯のXRD測定結果

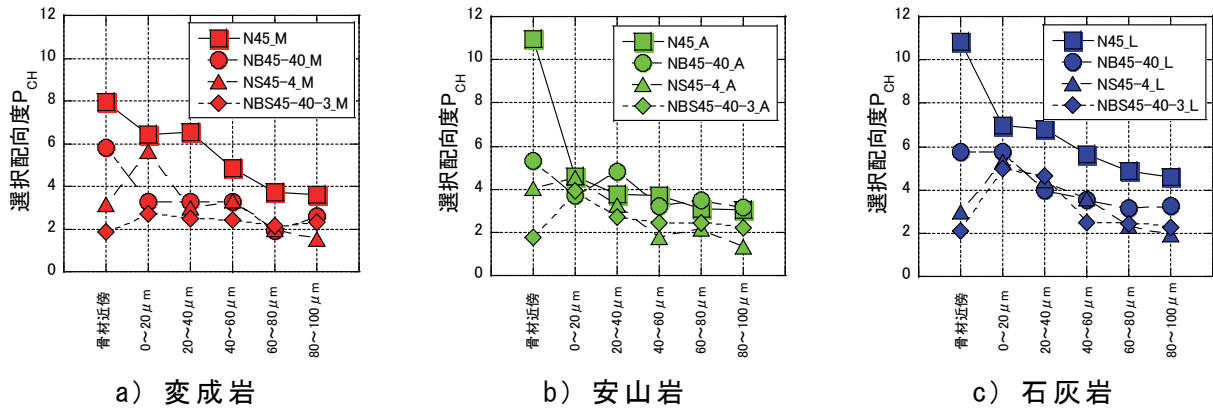


図-4.3.8 遷移帯水酸化カルシウムの選択配向度

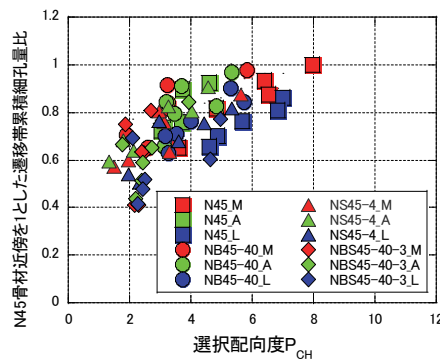


図-4.3.9 選択配向度と遷移帯細孔量比の関係

度が高く測定される．この現象は選択配向と呼ばれ，選択配向の程度により水酸化カルシウム結晶の大きさを推定することが可能となる<sup>4-28)</sup>．選択配向の指標として，各ピーク位置のバックグラウンドを除いたピーク強度より，式(4.3.1)に示すように水酸化カルシウム選択配向度を算出した．

$$P_{CH} = \frac{P1(001)}{P2(101)} \quad (4.3.1)$$

ここに、 $P_{CH}$ ：水酸化カルシウム選択配向度

$P1(001)$ ：(001)面 X線ピーク強度(18°付近)

$P2(101)$ ：(101)面 X線ピーク強度(34°付近)

算出した水酸化カルシウムの選択配向度  $P_{CH}$  を図-4.3.8 に示す．N と NB 配合では，遷移帯累積細孔量比の結果と同様に，骨材近傍において選択配向度が最も高く，骨材から離れるに従い低下している．シリカフェームを置換した配合では，全体に選択配向度が低い傾向を示している．また，骨材近傍において，選択配向度の低下が見られた．これは，セメント粒子と比べ粒子径の小さいシリカフ

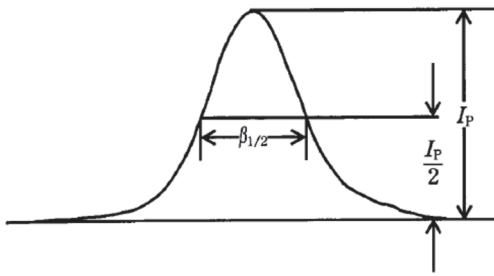


図-4.3.10 半値幅の算出方法<sup>4-27)</sup>

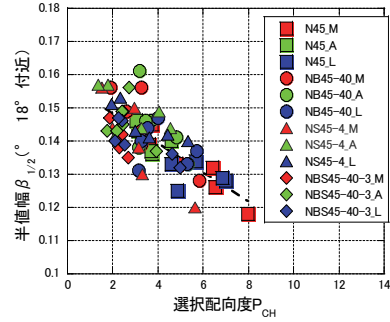


図-4.3.11 水酸化カルシウムの選択配向度と半値幅

ュームが骨材近傍に効率的に充填されたことにより、骨材近傍において水酸化カルシウムの成長する空間が狭くなったこと、シリカフェームのポズラン反応によって水酸化カルシウムが消費されたためと考えられる。

図-4.3.9 に、選択配向度と遷移帯累積細孔量比の関係を示す。図より水酸化カルシウムの選択配向度が高いほど遷移帯累積細孔量比が増加する傾向が見られた。選択配向度の高い水酸化カルシウムでは、水酸化カルシウムのカードハウス構造がより粗大となり、形成される細孔量が増大したと考えられる。

## (2) 遷移帯水酸化カルシウムの選択配向度と結晶子サイズについて

水酸化カルシウムは六角板状の結晶であり、数  $\mu\text{m}$  から数  $10 \mu\text{m}$  まで様々な大きさを呈する。本研究では、遷移帯水酸化カルシウムの評価指標として、選択配向度を用いた。

しかしこの選択配向は、試料ホルダーへの試料の充填方法により過度に選択配向を示す可能性がある。そこで、結晶子サイズを評価する指標として半値幅  $\beta_{1/2}$  による検証を行った。半値幅  $\beta_{1/2}$  は、図-4.3.10 に示すように対象となる回折線のバックグラウンドを除いたピーク強度  $I_p$  の半分のレベルにある2点を結ぶ線分の長さとして定義されており、結晶性が高く、結晶子の大きさが大きくなるにつれて半値幅は小さくなる<sup>4-27)</sup>。

図-4.3.11 に、水酸化カルシウムの選択配向度  $P_{CH}$  と半値幅  $\beta_{1/2}$  (001 面  $2\theta = 18^\circ$  付近) の比較結果を示す。図より、選択配向度と半値幅に相関関係 (決定係数  $R^2=0.531$ ) が確認でき、選択配向度が結晶サイズを表す指標として有効であると考えられる。以上より、本研究では選択配向度により評価を行った。

### 4.3.2.3 C-S-H の C/S 比

図-4.3.6 の遷移帯相組成の測定結果より、相組成全体として C-S-H の占める割合は大きく、その影響は大きいと考えられる。C-S-H の C/S 比は、セメント硬化体の物質透過性に影響を与えることが報告<sup>4-29)</sup> されている。そこで、SEM-EDS により C-S-H の C/S 比の算出を行った。各試料において、遷移帯部の化学組成



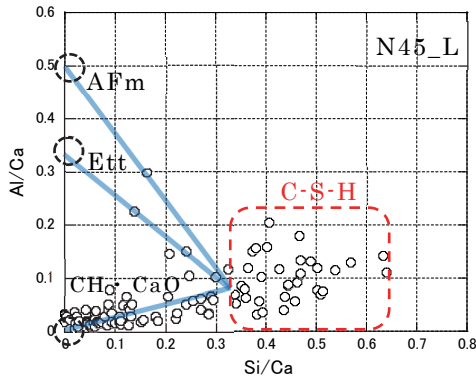


図-4.3.12 SEM-EDSによる点分析結果

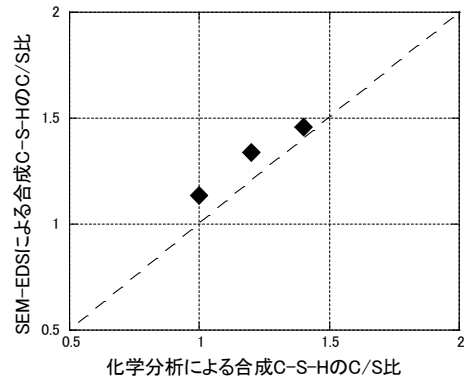


図-4.3.13 測定方法による差異

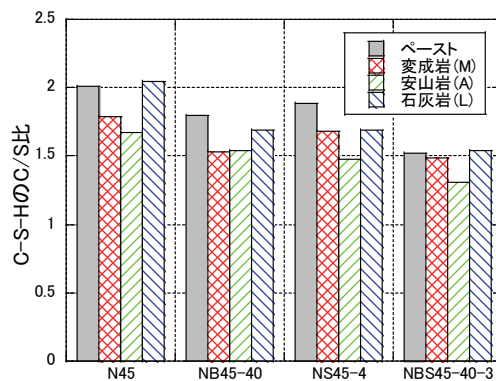


図-4.3.14 遷移帯およびバルク部の C-S-H の C/S 比 (SEM-EDS)

点分析を 100 点以上実施し，図-4.3.12 のようにプロットし，傾向分析より C-S-H の C/S 比の算出をした．測定元素は O, Na, Mg, Al, Si, Ca の 6 種類とした．これは，骨材に含まれる主要鉱石またはセメントペーストに多く含まれる元素から選んだ．点分析では測定範囲内の元素ごとの質量 (%) やモル比 (%) などが定量される．その中でも，モル比の値を用いて Si/Ca 比と Al/Ca 比を計算し，横軸 Si/Ca 比，縦軸 Al/Ca 比のグラフにプロットした．Scrivener らの方法<sup>4-22)</sup>では，Al 量から Mg を含む水和物であるヒドロタルサイト量を差し引くのが一般的ではあるが，本研究では，事前に行った熱重量分析や XRD/Rietveld 解析の結果からヒドロタルサイト量が極めて少なかったこと，Mg と Al との間に相関が見られなかったことからヒドロタルサイトの影響は無視した．また，点分析の中でも，分析範囲に骨材を含むものは，その他の点から大きく離れた位置にプロットされてしまう．そこで，Si/Ca 比=2.0 以上，Al/Ca 比=1.0 以上の点は骨材による影響が大きいと判断しプロットした点を削除した．さらに，グラフの (0, 0), (0, 0.33), (0, 0.50) の点からプロットした点を通る傾向線を引く．グラフ中の (0, 0) は水酸化カルシウムと炭酸カルシウムを，(0, 0.33) はエトリンガイトを，(0, 0.50) はモノサルフェートをそれぞれ表しており，純物質の場合はそれぞれこの 3 点にプロットされる．傾向線上は分析範囲に各種水和物と C-S-H が

混在していることを意味しており、C-S-H の割合が高くなるほど測定点は右に移動する。3本の傾向線の交点より右に存在する点の集合を C-S-H とし、平均 C/S 比を算出した。

また、小島らの手法<sup>4-30)</sup>を参考に、合成 C-S-H の加圧成形体を作成し、測定方法による C/S 比の差異を確認した。C-S-H の合成は、部分加水分解によるゾルゲル法により純薬合成した。C-S-H の目標 C/S 比は、1.00, 1.20, 1.40 の3種類とし、水酸化カルシウム飽和溶液とケイ酸エチルを所定の C/S 比になるように混合した。合成した C-S-H を R.H.11 %のもとで恒量となるまで乾燥させ、目開き 90  $\mu\text{m}$  のふるいを通したものを試料とした。乾燥後の試料を粉末成型機により金型一軸圧縮 ( $\phi 20 \text{ mm}$ ) で1次成型したのち、真空パッキングし、冷間静水圧成型機により2次成型して加圧成型体とした。1次成型圧力 30 MPa, 2次成型圧力 200 MPa とし、加圧時間はそれぞれ 60 秒の条件で作製した。合成 C-S-H の C/S 比の算出は、鈴木ら<sup>4-31)</sup>の手法を参考に化学分析により測定した。化学分析では、合成前後の液相 Ca 量をキレート滴定により、Si 量を分光光度計によりそれぞれ測定し、C/S 比を算出した。作製した加圧成形体を用いて、SEM-EDS により C-S-H の C/S 比の算出を行った。図-4.3.13 に、測定方法による C-S-H の C/S 比の差異を示す。図より、SEM-EDS による測定では、化学分析による測定と比較し、C/S 比が大きくなる傾向が見られるものの、概ね同程度であることが確認された。

図-4.3.14 に、SEM-EDS により測定した遷移帯およびバルク部の C-S-H の C/S 比を示す。遷移帯はバルク部と比較し、N, NB および NS 配合では 0.2~0.3 程度、NBS 配合では 0.1 程度 C-S-H の C/S 比が低い傾向が見られた。この要因として、遷移帯ではバルク部と比べ水酸化カルシウムの割合が高く、水酸化カルシウムの形成に  $\text{Ca}^{2+}$  が多く消費されたためと考えられる。また、骨材別では、石灰岩骨材を使用した配合において、他の骨材を使用した場合と比べ C/S 比が 0.1 程度高い傾向が見られた。Terrisse ら<sup>4-32)</sup>によると、液相中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度が上昇することで C-S-H の C/S 比が高くなることが報告されており、遷移帯では、石灰岩の主成分である炭酸カルシウムの  $\text{Ca}^{2+}$  が溶出し、液相中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度が高くなったことによると推察される。配合別では、混和材を置換した配合では普通ポルトランドセメントのみと比べ、C-S-H の C/S 比の低下が確認された。さらに、3成分系では混和材による影響がより大きくなった。Taylor の報告<sup>4-33)</sup>によると、ペーストにおいてフライアッシュや高炉スラグ微粉末、シリカフュームなどの混和材を置換することにより C-S-H の C/S 比が低下することが示されており、遷移帯においてもペーストと同様に C-S-H の C/S 比が低下することが明らかとなった。

#### 4.3.4 遷移帯の塩化物イオン拡散係数

遷移帯の物質移動抵抗性を評価する指標として、塩化物イオン実効拡散係数による評価を行った。

薄板供試体を用いた拡散セル実験において、経時的に拡散セルの NaOH 側溶

液を採取し、イオンクロマトグラフィにより塩化物イオン濃度の測定を行った。最低5回の測定でいずれもNaOH側の塩化物イオン濃度の増加割合が同じと認められた場合に、定常状態と判断し、式(4.3.2)および式(4.3.3)により各供試体の塩化物イオンの実効拡散係数を算出した。

$$D_{Cl} = J_{Cl} \times \frac{L}{C_n} \quad (4.3.2)$$

$$J_{Cl} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \times \frac{V}{A} \quad (4.3.3)$$

ここに、 $D_{Cl}$ ：塩化物イオンの実効拡散係数( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )， $L$ ：供試体厚さ( $\text{cm}$ )  
 $C_n$ ：NaCl側の塩化物イオン濃度( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )  
 $J_{Cl}$ ：塩化物イオンの定常状態における流束( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$ )  
 $V$ ：NaOH側の溶液体積(L)， $A$ ：供試体断面積( $\text{cm}^2$ )  
 $\Delta c/\Delta t$ ：NaOH側の塩化物イオン濃度の増加割合( $(\text{mol}/\text{L})/\text{sec}$ )

また、大即らの研究<sup>4-24)</sup>を参考に、遷移帯の塩化物イオン拡散係数を式(4.3.4)および式(4.3.5)より算出した。試験片中の遷移帯断面積の算出に用いた遷移帯厚さは、拡散セル試験終了後の薄板供試体を用いて、マイクロビッカース硬さ試験にて測定した。

$$D_{\text{total}} \times A_{\text{total}} = D_A \times A_A + D_P \times A_P + D_{ITZ} \times A_{ITZ} \quad (4.3.4)$$

$$D_{ITZ} = \frac{D_{\text{total}} \times A_{\text{total}} - D_A \times A_A - D_P \times A_P}{A_{ITZ}} \quad (4.3.5)$$

ここに、 $D_{\text{total}}$ ：試験片全体の拡散係数( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )， $D_A$ ：骨材の拡散係数( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )  
 $D_P$ ：ペーストの拡散係数( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )， $D_{ITZ}$ ：遷移帯の拡散係数( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )  
 $A_{\text{total}}$ ：試験片全体の断面積( $\text{cm}^2$ )， $A_A$ ：試験片中の骨材断面積( $\text{cm}^2$ )  
 $A_P$ ：試験片中のペースト断面積( $\text{cm}^2$ )， $A_{ITZ}$ ：試験片中の遷移帯断面積( $\text{cm}^2$ )

図-4.3.15に、セメントペーストおよび石板の塩化物イオン実効拡散係数を示す。セメントペーストの実効拡散係数は、既往の研究<sup>4-34)</sup>と同様に、混和材を置換することにより低減が見られ、3成分系結合材においてさらに低減する傾向が確認できた。石板のみの実効拡散係数 $D_A$ は、セメントペーストと比較し非常に小さいものの、塩化物イオンの拡散が確認された。特に、石灰岩は他の岩石と比較して大きい値となった。この要因として、石灰岩は堆積岩の一種であり、堆積方向に沿って亀裂(石目・節理)が存在するため、微細な亀裂を通して塩化物イ

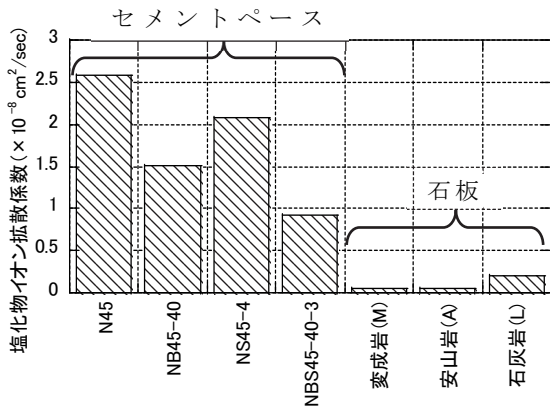


図-4.3.15 セメントペースト単独および石板単独の塩化物イオン拡散係数

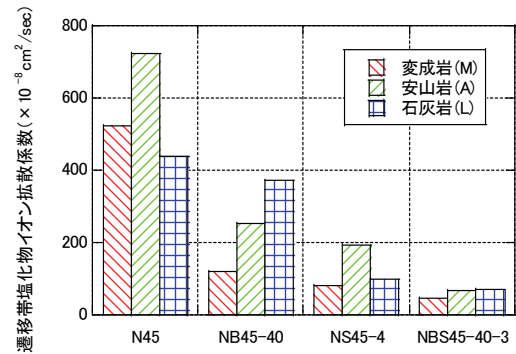


図-4.3.16 遷移帯の塩化物イオン拡散係数

オンが拡散したものと考えられる。

図-4.3.16に、式(4.3.4)および式(4.3.5)より算出した遷移帯の塩化物イオン実効拡散係数  $D_{ITZ}$  を示す。測定結果は、おおむね  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  程度であり、大即らの研究<sup>4-24)</sup>と同程度であった。また、セメントペーストの試験結果と比較し、40~280倍程度と遷移帯部の拡散係数が大きいことが分かった。セメントペーストの試験結果と同様に混和材を置換することによって塩化物イオンの拡散係数が低減している。特に、シリカフュームを置換したNS、NBS配合において、N、NB配合と比較し拡散係数の低減がより顕著に見られた。この要因として、セメント粒子と比べ粒子径の小さいシリカフュームが骨材近傍に効率的に充填されたことにより、骨材近傍の空隙が緻密となったと考えられる。Scrivenerら<sup>4-35)</sup>は、シリカフュームを混和した高強度コンクリートを対象に後方散乱電子画像解析(BSE)を用いて観察した結果、コンクリート中のシリカフュームは主に遷移帯の微細構造の緻密化に影響すると報告しており、本研究の結果も同様の傾向であった。

#### 4.4 遷移帯の相組成および空隙構造に与える骨材および混和材の影響

本節では、遷移帯の相組成に与える影響を評価するため、水和初期段階の骨材表面ゼータ電位に着目し、遷移帯相組成へ与える影響について検討を行った。

水和物の相組成よりセメント系硬化体の圧縮強度<sup>4-36)</sup>や物質移動抵抗性<sup>4-37)</sup>を評価することが検討されている。遷移帯も水和物より成る領域であることから、遷移帯の相組成を評価することにより、遷移帯の物質移動抵抗性を推定することが可能となると考えられる。

##### 4.4.1 骨材表面ゼータ電位が遷移帯相組成に与える影響

###### 4.4.1.1 表面ゼータ電位に与える骨材および混和材の影響

水溶液に接する固体の界面に生じる界面電位は、一般に測定が困難な量であるため、測定可能なすべり面における電位（ゼータ電位 $\zeta$ ）で近似する<sup>4-38)</sup>。本研究においても、ゼータ電位を用いて評価を行った。

各骨材を粉碎し、90 $\mu\text{m}$ ふるいを通じた粉末試料を、それぞれの配合に対応する模擬細孔溶液に分散し、電気泳動法により表面ゼータ電位の測定を行った。

細孔溶液組成は、骨材の影響を受けず、セメントペースト配合のみで決まっていると仮定した。測定に用いた模擬細孔溶液のイオン組成を表-4.4.1に示す。なお、存在しているイオンは完全に電離していると仮定した。

ゼータ電位は、一般的に水溶液のpHと関係があると言われている<sup>4-39)</sup>が、本研究で対象とした水溶液のpHの範囲は12~13と高く、ゼータ電位と明確な関係は確認できなかった。(図-4.4.1)

表-4.4.1 模擬細孔溶液のイオン組成

Symbol	Ca <sup>2+</sup> (mol/L)	Na <sup>+</sup> (mol/L)	K <sup>+</sup> (mol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mol/L)	OH <sup>-</sup> (mol/L)	pH	イオン 強度 I
N45	0.0014	0.0869	0.1868	0.1050	0.0666	12.8	0.383
NB45-40	0.0069	0.0805	0.1745	0.0492	0.1703	13.2	0.325
NS45-4	0.0067	0.1357	0.1922	0.0992	0.1429	13.2	0.447
NBS45-40-3	0.0113	0.0419	0.1007	0.0517	0.0618	12.8	0.228

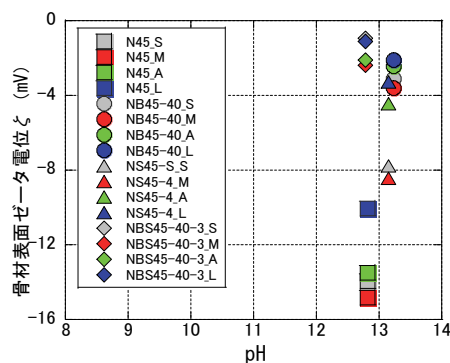


図-4.4.1 骨材表面ゼータ電位と pH の関係

水溶液中の強電解質は、希薄水溶液で完全解離し陽イオンと陰イオンに別れ、ある程度自由に運動することができるが、溶液濃度が高くなるにつれ、陽イオンと陰イオンの間に静電的作用が発生し、一部があたかも未電離のようにふるまう現象が生じる。ある濃度〔C〕の溶液に対して、その濃度を適当な方法で分析すると、測定される濃度は一般的に濃度 C より若干低くなる。この濃度を活量と呼び、活量  $a_i$  と濃度  $C_i$  は式(4.4.1)のような関係式で表される<sup>4-40)</sup>。

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (4.4.1)$$

ここに、 $a_i$ ：イオン種 i の活量(mol/l)

$\gamma_i$ ：イオン種 i の活量係数， $C_i$ ：イオン種 i の濃度(mol/l)

活量係数  $\gamma_i$  は、溶液中のイオン間引力の影響を補正する係数で、イオン総数およびそれらの電荷により変化する。希薄溶液では、活量係数  $\gamma_i$  は 1 となり活量  $a_i$  と濃度  $C_i$  は等しい。しかしながら、コンクリートの細孔のように濃厚で共存イオンが存在する溶液においては、活量係数  $\gamma_i$  は 1 より小さくなり、活量  $a_i$  は濃度  $C_i$  より小さくなる。

希薄溶液の活量係数  $\gamma_i$  は、Debye-Hückel 理論によるとイオン電荷とイオン強度に依存し、式(4.4.2)により近似できる。

$$-\log\gamma_{i\pm} = \frac{AZ_i^2\sqrt{I}}{1 + B\alpha\sqrt{I}} \quad (4.4.2)$$

ここに、 $\gamma_{i\pm}$ ：平均活量係数， $Z_i$ ：イオン種 i の電荷数

$I$ ：イオン強度(mol/l) =  $\frac{1}{2} \sum(C_i \cdot Z_i^2)$ ， $\alpha$ ：イオンサイズパラメータ(Å:  $10^{-8}$ cm)

$A$ ：定数 =  $1.825 \times 10^6 (\epsilon T)^{-\frac{3}{2}}$  (= 0.505 水 20°C)

$B$ ：定数 =  $50.3 (\epsilon T)^{-\frac{1}{2}}$  (= 0.328 水 20°C)， $\epsilon$ ：溶媒の誘電率， $T$ ：絶対温度(K)

Kielland<sup>4-41)</sup> は、130 種のイオンサイズパラメータ  $\alpha$  を求めている。表-4.4.2 に各イオンのパラメータ  $\alpha$  の値を示す。

しかしながら、Debye-Hückel 理論の適用範囲は、イオン強度  $I$  が 0.2 までであり、コンクリート細孔溶液のような濃厚溶液に対して適用できない。そこで、イオン強度  $I$  が 0.5 まで適用できる式(4.4.3)に示す Davies の拡張式<sup>4-42)</sup>により検討を行う。

$$-\log\gamma_{i\pm} = AZ_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + B\alpha\sqrt{I}} - 0.3 \cdot I \right) \quad (4.4.3)$$

表-4.4.2 イオンサイズパラメータ  $\alpha^{4-41}$

Charge 1	
9	H <sup>+</sup>
8	(CaH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCOO <sup>-</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>
7	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>
6	Li <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OHCOO <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClCOO <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCHCOO <sup>-</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
5	CHCl <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sup>+</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
4	Na <sup>+</sup> , CdCl <sup>+</sup> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , +NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
3	OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , CNS <sup>-</sup> , CNO <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , HCOO <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> (citrate) <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Charge 2	
8	Mg <sup>++</sup> , Be <sup>++</sup>
7	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (COO) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (COO) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , (congo red) <sup>+</sup>
6	Ca <sup>++</sup> , Cu <sup>++</sup> , Zn <sup>++</sup> , Mn <sup>++</sup> , Fe <sup>++</sup> , Ni <sup>++</sup> , CO <sup>++</sup> , Sn <sup>++</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COO) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
5	Sr <sup>++</sup> , Ba <sup>++</sup> , Ra <sup>++</sup> , Cd <sup>++</sup> , Hg <sup>++</sup> , S <sup>+</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>+</sup> , WO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Pb <sup>++</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>++</sup> , Fe(CN) <sub>5</sub> NO <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> C(COO) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , (CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , (CHOHCOO) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , (COO) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H (citrate) <sup>+</sup>
4	Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>+</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>+</sup> , SeO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>
Charge 3	
9	Al <sup>+3</sup> , Fe <sup>+3</sup> , Cr <sup>+3</sup> , Sc <sup>+3</sup> , Y <sup>+3</sup> , La <sup>+3</sup> , In <sup>+3</sup> , Ce <sup>+3</sup> , Pr <sup>+3</sup> , Nd <sup>+3</sup> , Sm <sup>+3</sup>
6	Co (ethylenediamine) <sub>3</sub> <sup>+3</sup>
5	Citrate <sup>-3</sup>
4	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-3</sup> , Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>+3</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>+3</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+3</sup>
Charge 4	
11	Th <sup>+4</sup> , Zn <sup>+4</sup> , Ce <sup>+4</sup> , Sn <sup>+4</sup>
6	Co(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(CN) <sub>5</sub> <sup>-4</sup>
5	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup>
Charge 5	
9	Co(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub> <sup>-5</sup>

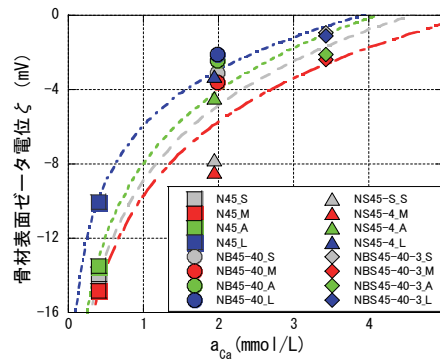
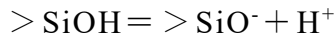


図-4.4.2 骨材表面ゼータ電位測定結果

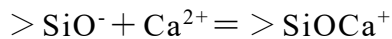
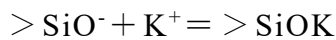
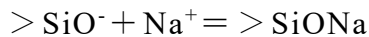
Davies の拡張式を用いて液相中の  $\text{Ca}^{2+}$  の活量  $a_{\text{Ca}}$  を算出した。図-4.4.2 に、骨材表面ゼータ電位と液相中の活量  $a_{\text{Ca}}$  の関係を示す。混和材を用いることにより骨材表面ゼータ電位は貴側に移行していることが分かる。また、液相中の活量  $a_{\text{Ca}}$  の増加とともに骨材表面ゼータ電位が上昇しており、各骨材の決定係数  $R^2$  は 0.88~0.98 と高く、活量  $a_{\text{Ca}}$  が骨材表面ゼータ電位に支配的な影響を与えていると考えられる。Terrisse ら<sup>4-32)</sup> によると、液相中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度の低下に伴い C-S-H のゼータ電位が低下する傾向（卑側に移行）が報告されており、本研究の結果と同様である。また、石灰石は他の骨材と比較し、同一活量  $a_{\text{Ca}}$  で骨材表面ゼータ電位が貴側の傾向を示した。ゼータ電位は物質の等電点 (IEP) よりアルカリ

性の時に卑となり，等電点から離れるほど大きくなる．各主要鉱物の等電点は，石英で約 2.5，変成岩および安山岩の主鉱物である斜長石で約 2.3 であるのに対し，石灰石の主鉱物である方解石は約 9.7 であると報告<sup>4-43)</sup>されており，石灰石の等電点がアルカリ側にあることによりゼータ電位が貴側となったと考えられる．

また，骨材の代表的な官能基であるシラノール基 ( $>SiOH$ ) は液相中において次式のように解離する．



この  $SiO^-$  基に液相中のイオンが吸着すると以下のようなになる



$Na^+$  や  $K^+$  に対して， $Ca^{2+}$  が吸着することからシラノール基は+に帯電する．各配合の違いにより液相中の  $Ca^{2+}$  濃度が異なることから  $SiO^-$  基に吸着する  $Ca^{2+}$  が異なり，表面ゼータ電位に差が生じたものと考えられる．

#### 4.4.1.2 骨材表面ゼータ電位が遷移帯性状に与える影響

図-4.4.3 に，骨材表面ゼータ電位と遷移帯厚さの関係を示す．図より，骨材ごとに骨材表面ゼータ電位が卑となる配合ほど遷移帯厚さが増加する傾向が確認できた．しかし，その傾きは小さく，骨材表面ゼータ電位が遷移帯厚さに与える影響は小さく，配合の違いによる影響と考えられる．この要因として，骨材表面ゼータ電位は骨材近傍の数 nm 範囲の現象であり，数 10  $\mu m$  の遷移帯厚さ全体に与える影響は小さかったものと考えられる．

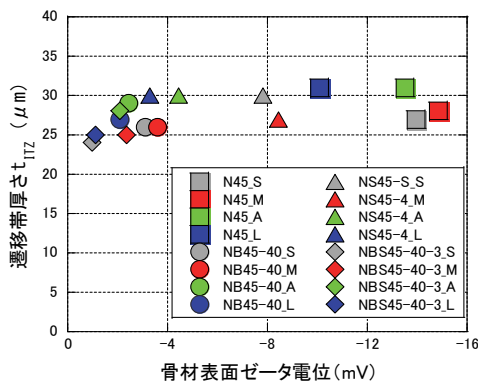


図-4.4.3 骨材表面ゼータ電位と遷移帯厚さ

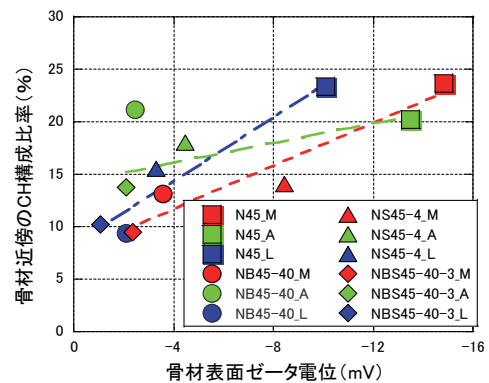


図-4.4.4 骨材表面ゼータ電位と骨材近傍の水酸化カルシウム構成比率



図-4.4.4 に、骨材種ごとの骨材表面ゼータ電位  $\zeta$  と骨材近傍の相組成における水酸化カルシウムの構成割合  $CH$  の関係を示す。また、式(4.4.4-a)から式(4.4.4-c)に両者の関係式を示す。また、骨材種全体の関係式を式(4.4.4-d)に示す。なお、NB45-40\_A は、大きく逸脱することから関係式を算出から除外した。

$$\begin{aligned} \text{変成岩 (M)} \quad CH_M &= 7.60 - 1.026 \times \zeta & (4.4.4-a) \\ \text{安山岩 (A)} \quad CH_A &= 14.17 - 0.473 \times \zeta & (4.4.4-b) \\ \text{石灰岩 (L)} \quad CH_L &= 8.33 - 1.515 \times \zeta & (4.4.4-c) \\ \text{全骨材種} \quad CH_{All} &= 11.51 - 0.787 \times \zeta & (4.4.4-d) \end{aligned}$$

骨材表面ゼータ電位が卑となるほど水酸化カルシウムの構成比率が高くなる傾向がみられる。決定係数  $R^2$  は 0.77~0.92 と高い相関関係を有することが分かる。内川<sup>4-44)</sup>によると、水酸化カルシウムの析出点として、骨材表面の電位が卑となる点を活性点として水酸化カルシウムが析出しやすいことが報告されており、水酸化カルシウムの構成比率が高かった N45 配合では、骨材表面ゼータ電位が卑となり、水酸化カルシウムが析出しやすいことが一要因として考えられた。

図-4.4.2 より、同一配合における骨材表面ゼータ電位の骨材種による差位は 1.4~5.1 mV であり、式(4.4.4-d)から、水酸化カルシウム構成割合に与える影響は 1.1~4.0% 程度であった。他方、図-4.4.4 より、配合の違いが水酸化カルシウム構成割合に与える影響は 7.4~14.2% であり、本研究の範囲では、配合の違いによる影響が大きく、骨材種による影響は小さいと考えられる。

#### 4.4.2 水和生成物による遷移帯空隙構造評価

##### 4.4.2.1 遷移帯の空隙率

須田ら<sup>4-36)</sup>は、水和物の相組成から空隙率を求める方法を提案している。この方法は、水和物の組成および密度を用い、自由水量（水結合材比－飽和状態の結合水量）より算出するものである。遷移帯の場合、骨材近傍の局所的領域であり、ブリーディング等の影響を受け、均質ではないため、困難である。

そこで、式(4.4.5)に示すように、モルタル全体の空隙率はモルタルを構成する骨材、セメントペーストおよび遷移帯それぞれの空隙率を足し合わせたものと考え、式(4.4.5)を変換し、式(4.4.6)より遷移帯の空隙率  $\varepsilon_{ITZ}$  を算出した。

$$V_m \cdot \varepsilon_m = V_A \cdot \varepsilon_A + V_P \cdot \varepsilon_P + V_{ITZ} \cdot \varepsilon_{ITZ} \quad (4.4.5)$$

$$\varepsilon_{ITZ} = \frac{V_m \cdot \varepsilon_m - V_A \cdot \varepsilon_A - V_P \cdot \varepsilon_P}{V_{ITZ}} \quad (4.4.6)$$

ここに、 $\varepsilon_{ITZ}$ ：遷移帯空隙率( $m^3/m^3$ )， $\varepsilon_m$ ：モルタル空隙率( $m^3/m^3$ )  
 $\varepsilon_P$ ：セメントペースト空隙率( $m^3/m^3$ )， $\varepsilon_A$ ：細骨材空隙率( $m^3/m^3$ )

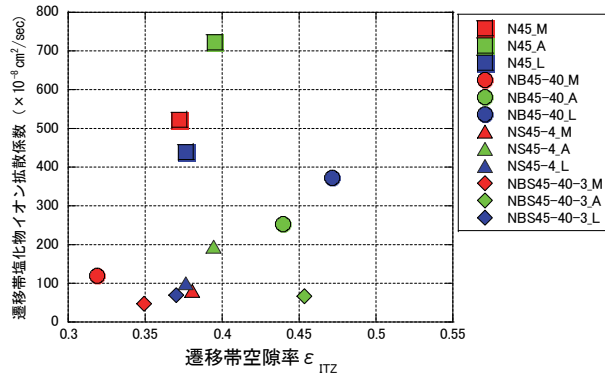


図-4.4.5 遷移帯空隙率と塩化物イオン拡散係数の関係

$V_{ITZ}$  : 遷移帯単位体積( $m^3/m^3$ ) ,  $V_m$  : モルタル単位体積( $m^3/m^3$ ) (= 1.0)

$V_P$  : セメントペースト単位体積( $m^3/m^3$ ) ,  $V_A$  : 細骨材単位体積( $m^3/m^3$ ) (= 0.5)

算出に用いたモルタルおよびセメントペーストの空隙率は、それぞれの供試体を 10 mm 角程度に粗砕した試験片を真空ポンプにより減圧し、減圧したまま注水し、飽水状態にした後、表面乾燥飽水状態質量を測定した。その後、乾燥炉にて 110 °C で試料の質量が恒量となるまで乾燥させ、絶対乾燥状態質量を測定し、アルキメデス法により空隙率を算出した。また、細骨材の空隙率は吸水率を用いた。なお、既往文献<sup>4-45)</sup>では、40 °C で C-S-H の一部が脱水することが報告されているが、本研究では C-S-H の脱水を含め空隙率として検討を行った。

細骨材の粒子形状を球とみなし、粒度分布からふるいとふるいとの間の骨材平均直径を  $D$  とすると、体積  $V$  および表面積  $F$  は、 $V=\pi D^3/6$  ,  $F=\pi D^2$  となり、単位体積あたりの表面積を体積比表面積  $b$  とすると、 $b=F/V=6/D$  となる。各ふるい間の体積比表面積  $b$  の積算値に遷移帯厚さを掛け、遷移帯の単位体積とした。また、細骨材の単位体積は、骨材体積率 0.5 とし、セメントペーストの単位体積は、モルタルの単位体積 (= 1.0) から細骨材の単位体積および遷移帯の単位体積を除いた値とした。

算出した遷移帯空隙率  $\epsilon_{ITZ}$  と遷移帯塩化物イオン拡散係数の関係を図-4.4.5 に示す。図より、遷移帯空隙率は 0.32~0.47 程度であった。加藤ら<sup>4-25)</sup>は、ふるい分けにより粒径を揃えた骨材を使用した実験結果および解析結果から遷移帯空隙率を推定する手法を提案しており、本研究で用いた細骨材の平均粒径を用いて加藤らの提案式より算出した空隙率は 0.41 と、本研究で求めた空隙率と同程度であることが分かった。図より、配合、骨材の違いによる明確な差異は確認できなかったことから、空隙率のみでは遷移帯拡散係数を評価することは出来ないことが確認された。これは、空隙率が同程度であっても配合や混和材置換の違いにより、遷移帯の空隙構造が異なるためと考えられる。

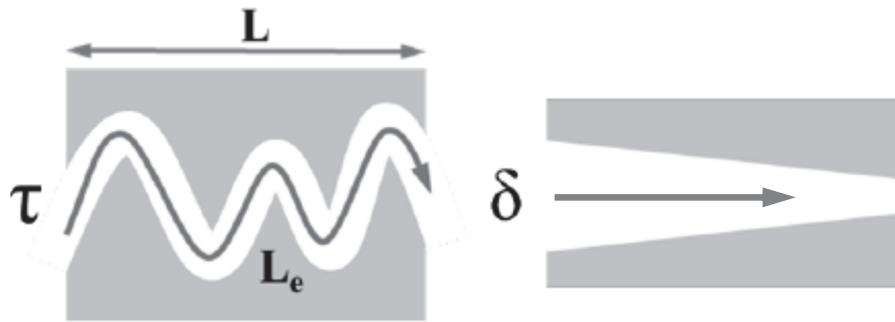


図-4.4.6 屈曲度  $\tau$  および収斂度  $\delta$  の概念図

#### 4.4.2.2 遷移帯空隙構造の定量化

多孔体中の空隙におけるイオンの移動は、気体の移動と同様に空隙構造の影響を受けると考えられており、空隙構造の複雑性を考慮するために空隙構造を表す指標として、空隙量の他に、図-4.4.6に示す屈曲度、収斂度などが考えられる。

屈曲度  $\tau$  は、空隙構造の屈曲性すなわち、複雑性を表すパラメータであり次式で定義される。屈曲度は、次式より見掛けの物質移動経路長  $L$  に対する実際の移動経路長  $L_e$  の比であることから、 $\tau > 1$  となる。

$$\tau = \frac{L_e}{L} \quad (4.4.7)$$

また、収斂度  $\delta$  は、図に示すように空隙が物質移動方向に向かって収斂していく度合や空隙表面とイオンとの相互作用および共存イオンの影響度合を表す指標であると考えられており、 $0 < \delta \leq 1$  とされる場合が多い。

屈曲度、収斂度を個別に定量評価することは困難である。塩化物イオン拡散係数は、自己拡散係数、空隙率、屈曲度、収斂度により、式(4.4.8)のように計算される。

$$D_{Cl} = \varepsilon \frac{\delta}{\tau^2} D^* \quad (4.4.8)$$

ここに、 $D_{Cl}$ ：塩化物イオン拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )， $D^*$ ：自己拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$\varepsilon$ ：空隙率， $\tau$ ：屈曲度( $\tau > 1$ )， $\delta$ ：収斂度( $0 < \delta \leq 1$ )

佐々木ら<sup>4-46)</sup>は、空隙構造の評価指標として、式(4.4.9)に示す拡散係数と空隙率から逆算した空隙形状補正係数  $\tau/\sqrt{\delta}$  を提案している。

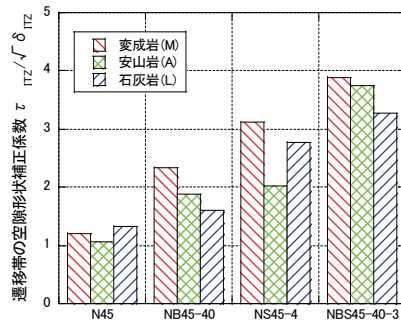


図-4.4.7 遷移帯の空隙形状補正係数

$$\frac{\tau}{\sqrt{\delta}} = \sqrt{\varepsilon \frac{D^*}{D_{Cl}}} \quad (4.4.9)$$

本研究では、塩化物イオン拡散係数  $D_{Cl}$  として遷移帯の塩化物イオン拡散係数  $D_{ITZ}$  を用いて、遷移帯の空隙形状補正係数  $\tau_{ITZ}/\sqrt{\delta_{ITZ}}$  を算出した。塩化物イオンの自己拡散係数  $D^*$  は、Einstein の理論式ならびに Debye-Hückel 理論を用いた補正項を乗じることにより、一般に、式 (4.4.10) のように計算される<sup>4-47)</sup>。また、空隙率  $\varepsilon$  は、式 (4.4.6) より求めた。

$$D^* = R \cdot T \cdot \frac{\lambda_{Cl}}{Z_{Cl}^2 \cdot F^2} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{Cl}}{\partial \ln C_{Cl}} \right) \quad (4.4.10)$$

ここに、 $D^*$ : 塩化物イオンの自己拡散係数 ( $m^2/s$ )

$R$ : 気体定数 ( $J/mol \cdot K$ ) ,  $T$ : 絶対温度 ( $K$ )

$\lambda_{Cl}$ : モル伝導率 ( $Sm^2/mol$ ) ,  $Z_{Cl}$ : イオンの価数 (=1)

$F$ : ファラデー定数 ( $C/mol$ ) ,  $\gamma_{Cl}$ : 平均活量係数

$C_{Cl}$ : 塩化物イオン濃度 ( $mol/L$ )

塩化物イオンのモル伝導率  $\lambda_{Cl}$  は、化学便覧<sup>4-48)</sup> より、 $25^\circ C$  における極限モル伝導率  $7.63 \times 10^{-3} Sm^2/mol$  を用いた。また、本研究で対象とした  $NaCl$  の濃度領域 ( $0.5 mol/l$ ) の場合、拡散移動に与える影響が微小であること<sup>4-49)</sup> から、Debye-Hückel 理論を用いた補正項の一部 ( $\partial \ln \gamma_{Cl} / \partial \ln C_{Cl}$ ) を無視した。なお、本研究の条件で算出した塩化物イオンの自己拡散係数  $D^*$  は、 $2.03 \times 10^{-9} m^2/s$  であった。

図-4.4.7 に、算出した遷移帯の空隙形状補正係数  $\tau_{ITZ}/\sqrt{\delta_{ITZ}}$  を示す。図より、混和材を置換した配合において、空隙形状補正係数が大きく、物質移動に対する抵抗性が向上していることが分かった。特に、シリカフュームを置換した NS、NBS 配合において、N、NB 配合と比較し空隙形状補正係数が高くなる傾向が見

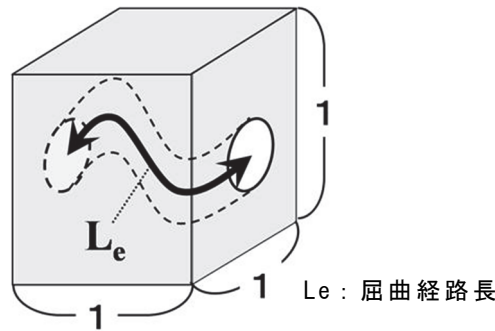


図-4.4.8 円筒空隙モデル

られた。これは、シリカフェームの混和により遷移帯が緻密になった<sup>4-50)</sup>ためと考えられる。また、変成岩を用いたケースにおいて、他の岩石と比べ空隙形状補正係数が高い傾向が見られたが、差異は小さく、配合の違いによる影響が支配的であったと考えられる。

#### 4.4.2.3 水和生成物が遷移帯空隙構造に与える影響

次に、遷移帯の空隙形状補正係数  $\tau_{ITZ}/\sqrt{\delta_{ITZ}}$  の増加メカニズムを検討するため、水和生成物の比表面積に着目した。菊地ら<sup>4-29)</sup>は、普通ポルトランドセメントや高炉スラグ微粉末を混和したセメント系硬化体において、屈曲度は、水結合材比や混和材置換率によらず C-S-H の生成量と比表面積によって評価できると報告している。遷移帯部において、同様の取扱いができるか検討を行った。

図-4.4.8 に示す  $1 \times 1 \times 1$  の単位体積の硬化体に、奥行き方向に関して断面積変化の無い1本の空隙が存在する円筒空隙モデルを仮定した。円筒空隙モデルにおいて、空隙の屈曲経路長は式(4.4.11)で表される。

$$L_e = \frac{S^2}{4\pi P} \quad (4.4.11)$$

ここに、 $L_e$  : 屈曲経路長， $S$  : 空隙表面積， $P$  : 空隙量

菊地ら<sup>4-29)</sup>は、空隙表面積  $S$  は全て C-S-H に依存すると仮定し、単位体積当たりの C-S-H の生成量および C-S-H の比表面積を用いて検討を行っている。そこで、遷移帯においても空隙表面積  $S$  は全て C-S-H に依存すると仮定し、検討を行った。

$$L_{eCSH} = \frac{S^2}{4\pi P} = \frac{\{\sum(S_{C-S-H} \cdot m_{C-S-H})\}^2}{4\pi \varepsilon} \quad (4.4.12)$$

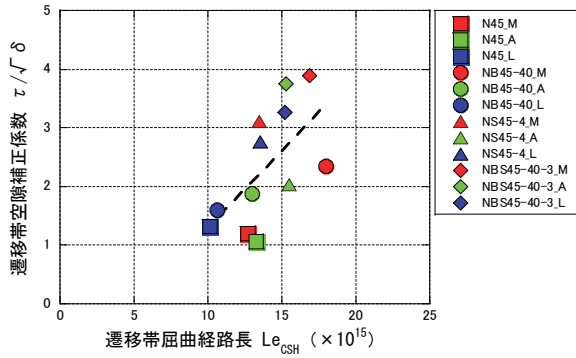


図-4.4.9 C-S-H から算出した屈曲経路長と空隙補正係数の関係

表-4.4.3 各種水和物の比表面積<sup>4-51)</sup>

CH (m <sup>2</sup> /g)	Ett (m <sup>2</sup> /g)	AFm (m <sup>2</sup> /g)
19.0	194.5	207.3

ここに、 $m_{C-S-H}$  : 単位体積当たりの C-S-H 生成量(g/m<sup>3</sup>)

$S_{C-S-H}$  : C-S-H の比表面積(m<sup>2</sup>/g) ,  $\epsilon$  : 空隙率

C-S-H の比表面積は、須田ら<sup>4-51)</sup> が提案した C-S-H の C/S 比と比表面積の式(4.4.13)を用いて、SEM-EDS より求めた各遷移帯の C/S 比を用いて算出した。また、空隙率  $\epsilon$  は式(4.4.6)より算出した値を用いた。

$$S_{C-S-H} = 269.3 - 325.1 \log(C/S) \quad (4.4.13)^{4-51)}$$

算出した屈曲経路長  $L_{eCSH}$  と遷移帯の空隙補正係数  $\tau_{ITZ}/\sqrt{\delta_{ITZ}}$  の関係を図-4.4.9 に示す。図より、両者の決定係数は  $R^2 = 0.374$  と低い結果となった。

この要因として、遷移帯部では、水酸化カルシウム量が多く、遷移帯の空隙構造に対して影響を及ぼしている可能性がある。そこで、空隙表面積  $S$  を各水和物の積算値とし、検討を行った。

$$L_e = \frac{S^2}{4\pi P} = \frac{\{\sum(S_h \cdot m_h)\}^2}{4\pi\epsilon} \quad (4.4.14)$$

ここに、 $m_h$  : 単位体積当たりの各水和物生成量(g/m<sup>3</sup>)

$S_h$  : 各水和物の比表面積(m<sup>2</sup>/g) ,  $\epsilon$  : 空隙率

算出に用いた水和物は、図-4.3.6 より、遷移帯の主な水和物である水酸化カルシウム (CH)、エトリンガイト (Ett)、モノサルフェート (AFm) および C-S-H を対象とした。各水和物の生成量は、図-4.3.6 より各配合の骨材近傍の相組成の値を用いた。水和物の比表面積は、表-4.4.3 に示す各合成水和物の水蒸気吸着試験によって得られた値<sup>4-51)</sup>を用いた。

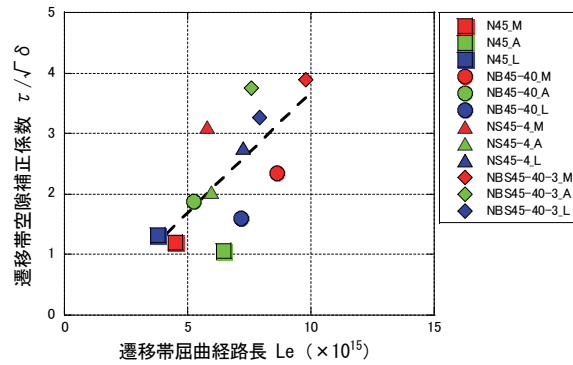


図-4.4.10 水和物を考慮した屈曲経路長と空隙補正係数の関係

算出した屈曲経路長  $L_e$  と遷移帯の空隙補正係数  $\tau_{ITZ}/\sqrt{\delta_{ITZ}}$  の関係を図-4.4.10 に、両者の関係式を式(4.4.15)に示す。

$$\frac{\tau_{ITZ}}{\sqrt{\delta_{ITZ}}} = -0.293 + 0.397 \times L_e \quad (4.4.15)$$

図より、決定係数  $R^2 = 0.478$  となった。C-S-Hに加え、他の水和物を考慮することで推定精度が向上することが確認できた。この値は、相関係数  $|R| = 0.691$  であり、一般的<sup>4-52)</sup>に、 $0.4 \leq |R| \leq 0.7$  で『かなり相関がある』とされており、遷移帯の屈曲経路長と空隙形状補正係数は、多少バラツキがあるものの、一定の相関関係を有することが確認できた。

以上より、本研究の範囲では、骨材および混和材の違いによる遷移帯の空隙構造補正係数  $\tau_{ITZ}/\sqrt{\delta_{ITZ}}$  の差異は、遷移帯水和物の量および比表面積の違いにより、物質の拡散経路長  $L_e$  に影響を及ぼしていることが要因と考えられる。

#### 4.5 本章のまとめ

本章では、鉱物組成の異なる数種の骨材を用いて、骨材表面ゼータ電位に着目し、骨材種類および混和材が遷移帯性状に与える影響を評価することを試みた。本章で得られた結果を以下に示す。

- 1) 遷移帯の塩化物イオン拡散係数  $D_{ITZ}$  は、混和材を置換することで低減することが可能である。特に、高炉スラグ微粉末およびシリカフェームを置換した3成分系配合が、塩化物イオン拡散係数の低減量が大きく、有効である。
- 2) 混和材を置換した配合において、遷移帯の空隙形状補正係数  $\tau_{ITZ}/\sqrt{\delta_{ITZ}}$  が大きく、物質移動に対する抵抗性が向上していることが分かった。特に、シリカフェームを置換した配合において、空隙形状補正係数が高くなる傾向が見られた。
- 3) シリカフェームを置換した配合では、骨材近傍において水酸化カルシウムの選択配向度の低減、および総細孔量が減少することが明らかとなった。
- 4) 骨材表面ゼータ電位は、液相中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度に影響を受ける。また、石灰石は他の骨材と比較しゼータ電位が貴側となる。骨材表面ゼータ電位が卑となるほど遷移帯相組成中の水酸化カルシウムの構成割合が増加する傾向が明らかとなった。
- 5) 本研究の範囲では、骨材種類の違いによる遷移帯への影響は小さかった。



〔第4章 参考文献〕

- 4-1) 羽原俊祐：コンクリートの構造とその物性，わかりやすいセメント科学，社団法人セメント協会，pp.78-104（1993）
- 4-2) 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）
- 4-3) 社団法人セメント協会：C&C エンサイクロペディア，pp.113-115，（1996）
- 4-4) E.J.Garboczi and D.P.Bentz：Digital Simulation of the Aggregate-Cement Paste Interfacial Zone in Concrete, Journal of Materials Research, Vol.6, pp.196-201（1991）
- 4-5) W.A Tasong, J.C Cripps and C.J Lynsdale：Aggregate-cement chemical interactions, Cement and Concrete Research, Vol.28, No.7, pp.1037-1048（1998）
- 4-6) 真島耕平，川原真一，菊地道生，佐伯竜彦：高炉スラグ微粉末およびシリカフェームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性，セメント・コンクリート論文集，Vol.66，pp.452-459（2012）
- 4-7) 古澤邦夫：ゼータ電位の測定，ぶんせき，2004，5，pp.247-254（2004）
- 4-8) 木下亀城，小川留太郎：エコロン自然シリーズ岩石鉱物，保育社（1995）
- 4-9) 荒井康夫：改訂2版セメントの材料化学，大日本図書，pp.125-129（1984）
- 4-10) 小早川真，山田一夫：圧搾抽出したセメント硬化体中の空隙水の化学成分，セメント工学，Vol.38，No.10，pp.51-55（2000）
- 4-11) Laschenko.V.A and Loganian.V.I：Investigation of the Phase of the Hydrated Cement, Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol.47, pp.645-647（1974）
- 4-12) R. Zimbelman：A contribution to the problem of cement-aggregate bond, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.801-808（1985）
- 4-13) 内川浩，羽原俊祐，沢木大介：硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移帯厚さと強度との関係の検討，コンクリート論文集，Vol.4, No.2, pp.1-8（1993）
- 4-14) 小林孝一，服部篤史，宮川豊章，藤井學：微粉末混和材を用いたセメントペーストと骨材の界面性状，材料，Vol.45，No.9，pp.1001-1007（1996）
- 4-15) 朝木美保，森本昌文，Carlos A. Leon y Leon：水銀圧入法（ポロシメトリー）による多孔性材料の特性評価，粉体工学会誌，Vol.35，No.8，pp.566-572（1998）
- 4-16) D. Jansen, Ch. Stabler, F. Goetz-Neunhoeffler, S. Dittrich and J. Neubauer：Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method, Powder Diffraction 26 (1), pp.31-38（2011）
- 4-17) 須田裕哉，田中洋介，佐伯竜彦：C-S-Hの組成と物理的性質に関する基礎的研究，土木学会論文集 E, Vol.66, No.4, pp.528-544（2010）
- 4-18) Bentur, A. and Berger, R.L.：Chemical Composition of C-S-H Gel Formed in the Hydration of Calcium Silicate Pastes, Journal of The American Ceramic Society, Vol.62, pp.117-120（1979）
- 4-19) 星野清一，山田一夫，平尾宙，山下弘樹：石灰石微粉末を添加したセメントの X線回折/リートベルト法による水和反応解析と強度発現機構に関する検討，セメン

- ト・コンクリート論文集, vol.60, pp.47-54 (2006)
- 4-20) 須田裕哉, 佐伯竜彦, 佐々木謙二: エーライトが生成する C-S-H の組成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.43-48 (2009)
- 4-21) K.L.Scrivener and H.F.W.Taylor: Delayed Ettringite formation: a microstructural and microanalytical study, *Advances in Cement Research*, Vo.5, No.20, pp.139-146 (1993)
- 4-22) Scrivener Karen L: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, pp.935-945 (2004)
- 4-23) 浜田忠平: 走査電子顕微鏡および X 線マイクロアナライザによる紙の形態観察と分析, 色材, 60 巻, 8 号, pp.426-444 (1987)
- 4-24) 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 Cl 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)
- 4-25) 加藤佳孝, 西村次男, 魚本健人: 骨材周囲の遷移帯厚さおよび空隙率の簡易算定手法の提案, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.308-315 (2009)
- 4-26) 高屋康彦, 廣瀬孝, 青木久, 松倉公憲: 室内試験における石灰岩の溶解特性に関する一考察, 地学雑誌, 115 巻, 2 号, pp.136-148 (2006)
- 4-27) 中井泉, 泉富士夫 編集: 粉末 X 線解析の実際 第二版, 朝倉書店 (2009)
- 4-28) 上原元樹, 佐々木孝彦, 立松英信, 水野清, 和泉意登志: 水酸化カルシウムの形態的特徴を利用した硬化コンクリートの水セメント比評価法, 日本建築学会, コンクリートの試験方法に関するシンポジウム報告集, pp.27-30 (2003)
- 4-29) 菊地道生, 須田裕哉, 佐伯竜彦: 酸素および塩化物イオンの実効拡散係数によるセメント系硬化体におけるイオン移動性状の評価, セメント・コンクリート論文集, Vol.64, pp.346-353 (2010)
- 4-30) 小島彩, 吉田泰崇, 佐伯竜彦, 斎藤豪: C-S-H の炭酸化が物質移動性状に及ぼす影響の評価, セメント・コンクリート論文集, Vol.71, pp.133-139 (2017)
- 4-31) 鈴木一孝, 西川直宏, 山出善章, 谷口幾哉: コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組成の分析手法に関する研究, コンクリート工学論文集, 第 1 巻, 第 2 号, pp.39-49 (1990)
- 4-32) H. V. Terrisse, A. Nonat, and J. C. Petit: Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.244, pp.58-65 (2001)
- 4-33) H. F. W. Taylor: *Cement Chemistry*, 2nd Edition, Thomas Telford (1997)
- 4-34) 佐伯竜彦, 真島耕平, 菊地道生, 斎藤豪: 各種シリカフェームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.352-359 (2014)
- 4-35) K. L. Scrivener, A. Benturf and P. L. Pratt: Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes, *Advances in Cement Research*, Vol. 1, No. 4 (1988)
- 4-36) 須田裕哉, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 各種セメント硬化体の相組成と圧縮強度に関する研究, セメント・コンクリート論文集, vol.66, pp.159-166 (2012)

- 4-37) 安齋正樹, 佐伯竜彦, 斎藤豪: 水和物がセメント系硬化体の物質移動抵抗性に及ぼす影響の評価, セメント・コンクリート論文集, No.74, pp.67-73 (2020)
- 4-38) 北原文雄: 界面・コロイド化学の基礎, 講談社, pp.91-102 (1994)
- 4-39) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行: ゼータ電位—微粒子界面の物理化学, サイエンス社, pp.93-151 (1995)
- 4-40) 山城博隆, 太田和宏, 岡田一興, 鳥取誠一: 水溶液とコンクリート細孔溶液における鉄筋防錆剤の防食に関する解析的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, pp.367-372 (2001)
- 4-41) J.Kielland: Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions, Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions, 59, pp.1675-1678 (1937)
- 4-42) 細川佳史, 山田一夫: 各種活量係数推定法が熱力学的相平衡に基づく液相組成の算定におよぼす影響についての一考察, 第61回セメント技術大会講演要旨, pp.248-249 (2007)
- 4-43) Junhyun Choi, Wantae Kim, Woori Chae, Sang Bae Kim and Hyunjung Kim: Electrostatically Controlled Enrichment of Lepidolite via Flotation, Materials Transactions, Vol.53, No.12, pp.2191-2194 (2012)
- 4-44) 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)
- 4-45) 佐川孝広, 石田哲也, YaoLUAN, 名和豊春: 高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.3, pp.311-324 (2010)
- 4-46) 佐々木謙二, 横澤良太, 佐伯竜彦: セメント系硬化体の塩化物イオン拡散性状に及ぼす炭酸化の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.1035-1040 (2007)
- 4-47) 石田哲也, Ho Thi Lan Anh: 非線形固定化モデルと濃度依存型拡散側の連成による塩分浸透解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.875-880 (2006)
- 4-48) 日本化学会: 化学便覧基礎編 (改訂6版), 丸善, pp.979-982 (2021)
- 4-49) Tang, L.: Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions, Cement and Concrete Research, 29, pp.1469-1474 (1999)
- 4-50) K. L. Scrivener, A. Benturf and P. L. Pratt: Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes, Advances in Cement Research, Vol.1, No.4, pp.230-237 (1988)
- 4-51) 須田裕哉, 土田詩織, 佐伯竜彦: セメント系硬化体の水和物の比表面積に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.103-110 (2011)
- 4-52) 川瀬雅也: 生物学のための統計学入門, 化学同人 (2009)

## 第 5 章

### 遷移帯を含むセメント硬化体の拡散性状の評価 とその推定

### 5.1 はじめに

本章では、遷移帯性状がコンクリートの耐久性に与える影響を評価するため、モルタル供試体を対象に、遷移帯性状がモルタルの物質透過性状に与える影響について評価するとともに、これまでの検討結果をもとに、遷移帯に着目したコンクリートの塩化物イオン拡散係数の推定を試みた。

### 5.2 モルタルの物質透過性に与える遷移帯性状の影響

#### 5.2.1 実験概要

遷移帯性状がモルタルの物質透過性状に与える影響を評価する手法として、モルタルの塩化物イオン拡散試験、空隙率、空隙径分布、酸素拡散試験およびインピーダンスの測定を行った。

##### 5.2.1.1 使用材料および配合

使用材料および配合は、前章 4.2.1 使用材料および 4.2.2 配合と同様である。なお、N45・標準砂（S）を用いた配合において、骨材体積率を 40%，60%とした配合（S<sub>40</sub>，S<sub>60</sub>）を加えた。表-5.2.1 に各配合の測定項目を示す。

表-5.2.1 各配合での試験項目

試験項目	N45						NB45-40				NS45-4				NBS45-40-3			
	S <sub>40</sub>	S <sub>50</sub>	S <sub>60</sub>	M	A	L	S	M	A	L	S	M	A	L	S	M	A	L
塩化物イオン拡散試験	-	-	-	○	○	○	-	○	○	○	-	○	○	○	-	○	○	○
酸素拡散試験	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	○	○	-	-	○	○	○	○
インピーダンス	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	○	○	-	-	○	○	○	○
空隙率(アルキメデス法)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
空隙径分布	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

##### 5.2.1.2 供試体作製

モルタルの練混ぜは、JIS R 5201 に準拠し行った。塩化物イオン拡散係数測定および細孔溶液抽出試験に用いる供試体は、φ 50×100 mm の円柱供試体とした。インピーダンス測定に用いるものは、図-5.2.1 に示すように、φ 50×100 の円柱状供試体の中心に φ 10×100 mm の丸鋼鉄筋を配置し、中央部 50 mm 幅を除き、端部をエポキシ樹脂でシールした。酸素拡散係数の測定は、30×40×5 mm の薄板状供試体を用いた。空隙率および細孔径分布の測定のための試料は、スチロール棒瓶（10 ml）に打設した。すべての配合について材齢 2～3 日において脱型した後、湿布で包みポリ塩化ビニル袋内に密封し、20℃恒温槽内において材齢 28 日まで養生を行った。

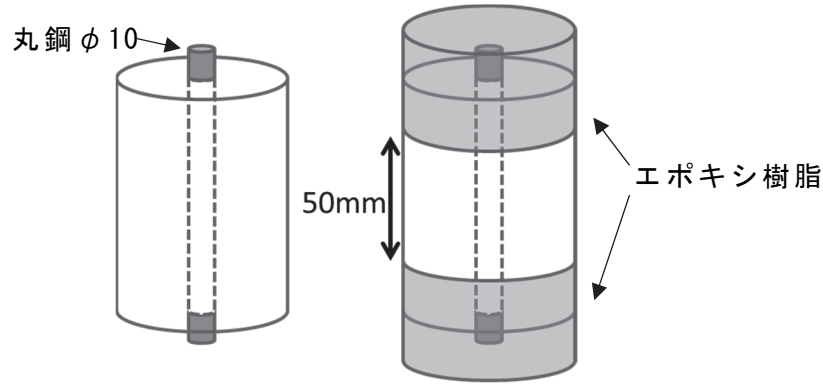


図-5.2.1 インピーダンス測定用ロリポップ型供試体

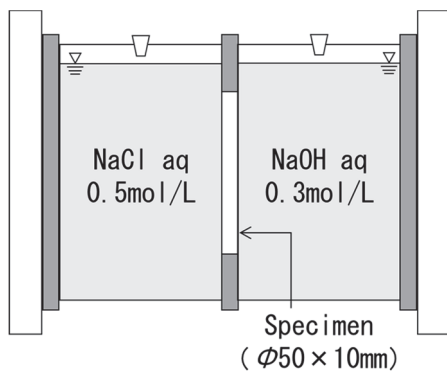


図-5.2.2 拡散セル模式図

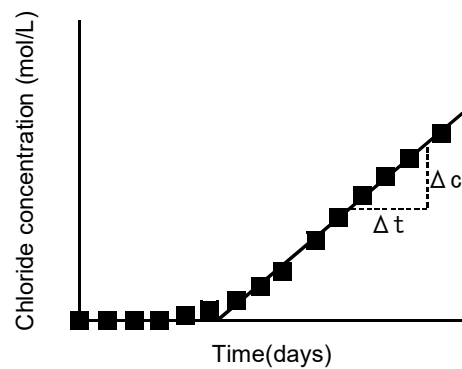


図-5.2.3 NaOH側溶液中の塩化物イオン濃度の経時変化の例

### 5.2.1.3 実験方法

#### (1) 拡散セル法による塩化物イオン実効拡散係数

モルタルの塩化物イオン実効拡散係数は、 $\phi 50 \times 100 \text{ mm}$  の円柱モルタル供試体中央部から、コンクリートカッターにて厚さ  $10 \text{ mm}$  に切り出した円板供試体 ( $\phi 50 \times 10 \text{ mm}$ ) を用いて拡散セル法により測定を行った。

円板供試体を、厚さ  $10 \text{ mm}$  のゴム板に装着し、薄板供試体と同様に供試体とゴム板との境界部をシールし、拡散セル (内径  $\phi 79 \times 50 \text{ mm}$ ) に設置した。拡散セルの NaCl 水溶液および NaOH 水溶液の濃度は、それぞれ  $0.5 \text{ mol/L}$  および  $0.3 \text{ mol/L}$  とし、セル容器内には、それぞれの溶液を  $0.24 \text{ L}$  ずつ満たした (図-5.2.2)。各配合・骨材毎に 2 供試体について測定し平均した。

経時的に NaOH 側の溶液を採取し、イオンクロマトグラフィにより塩化物イオン濃度の測定を行った。最低 5 回の測定でいずれも、図-5.2.3 に示すように NaOH 側の塩化物イオン濃度の増加割合が同じと認められた場合に、定常状態と判断し、式 (5.2.1) および式 (5.2.2) により、塩化物イオンの実効拡散係数を算出した。

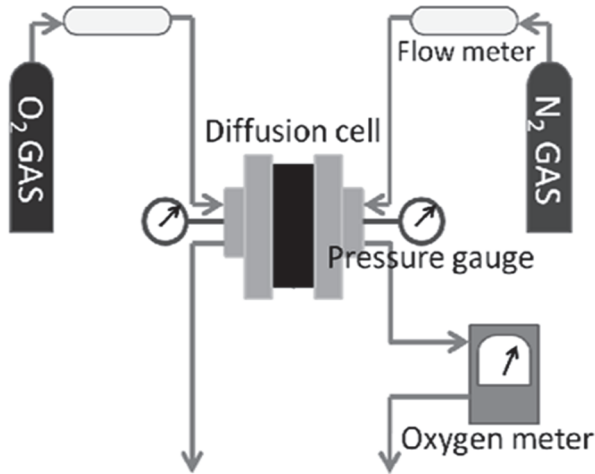


図-5.2.4 酸素拡散試験装置の概略図

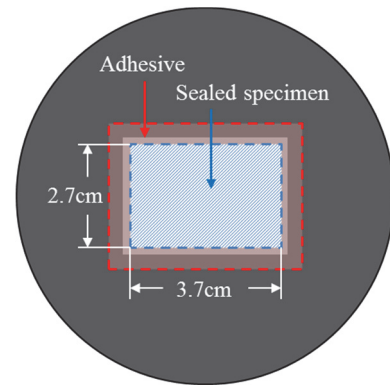


図-5.2.5 酸素拡散試験供試体(薄板供試体)

$$J_{Cl} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \times \frac{V}{A} \quad (5.2.1)$$

$$D_{Cl} = J_{Cl} \times \frac{L}{C_{Cl}} \quad (5.2.2)$$

ここに、 $J_{Cl}$ ：塩化物イオンの定常状態における流束( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ )

$V$ ：NaOH側の溶液体積(L)， $A$ ：供試体の断面積( $\text{cm}^2$ )

$\Delta c/\Delta t$ ：NaOH側の塩化物イオン濃度の増加割合( $(\text{mol}/\text{L})/\text{s}$ )

$D_{Cl}$ ：拡散セル法より得られる塩化物イオンの実効拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$L$ ：供試体厚さ(cm)， $C_{Cl}$ ：NaCl側の塩化物イオン濃度( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

## (2) 酸素拡散係数

セメント系硬化体の空隙構造複雑性を定量化することは、一般的に困難であるとされている。一方で菊地ら<sup>5-1)</sup>は、非帯電粒子である気体、特にセメント系硬化体を変質させない酸素ガスの拡散係数を測定することによって、空隙構造の複雑性による影響を抽出する試みを行っている。本研究では、遷移帯を含むセメント系硬化体の空隙構造特性を評価するため、濃度勾配を移動の駆動力とした酸素拡散試験を行い、酸素拡散係数を測定した。

セメント系硬化体における酸素の拡散係数は、硬化体の空隙構造と供試体の乾燥条件の影響を受ける。乾燥条件については、菊地の研究<sup>5-2)</sup>を参考に、供試体乾燥条件を50℃とした。

酸素拡散係数試験は、白川ら<sup>5-3)</sup>の方法を参考に、図-5.2.4に示す試験装置にて行った。供試体は、材齢28日の30×40×5 mmの薄板モルタル供試体を、温度50℃で恒量となるまで乾燥させたものを用いた。供試体を貼り付けたゴム板の

両側を金属製のセルで挟込み、供試体とセルをボルトで固定した。セルの片側には高純度の酸素ガスを、もう一方に高純度の窒素ガスを共に流量  $130 \text{ cm}^3/\text{min}$  で注入し、セメント系硬化体を透過して窒素ガス側セルに拡散してきた酸素ガスの濃度を、酸素濃度計 (Advanced Micro Instruments 社製, MODEL 1000RS) を用いて測定した。酸素濃度変化が確認されなくなった時点を実常状態とみなして酸素濃度を記録し、白川が提案した式 (5.2.3) を用いて酸素拡散係数を算出した。境界膜厚さは、窒素側、酸素側ともに、白川らと同じ  $2.1 \text{ mm}$  とした。式 (5.2.3) で求まる酸素拡散係数は、供試体の厚さ、断面積、ガス流量に依存しないものとなる。

$$D_{O_2} = \frac{R_N \cdot (C_N - C_b) \cdot (L + \delta_N + \delta_O)}{\left\{ 1 - \frac{R_N}{R_O} \cdot \left( \frac{M_O}{M_N} \right)^{1/2} \cdot (C_N - C_b) - C_N \right\} \cdot A_c} \quad (5.2.3)$$

ここに、 $D_{O_2}$  : 酸素拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ,  $C_N$  : 窒素ガス中の酸素濃度 (%)

$C_b$  : 窒素ガスボンベ中の酸素濃度 (%)

$R_N, R_O$  : 窒素および酸素のガス流量 ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$M_N, M_O$  : 窒素および酸素分子量 ( $\text{g/mol}$ )

$L$  : 供試体の厚さ ( $\text{cm}$ ) ,  $A_c$  : 供試体の断面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\delta_N, \delta_O$  : 窒素ガス側および酸素ガス側の境界膜の厚さ ( $\text{mm}$ )

### (3) インピーダンス測定

インピーダンス測定は、金属-溶液界面およびそこで起こる現象をすべて電気的回路に置き換えて解析を行う。電気的回路は抵抗、コンデンサー、コイルなどの電気回路素子の組み合わせ (等価回路) により表すことができ、これらの電気的な情報を得ることによって、金属-溶液界面の物性や反応に関する知見を得ることができる。たとえば、セメント硬化体の等価回路は図-5.2.6 で表すことができる<sup>5-4)</sup>。ここで、 $R_s$  は液抵抗 (セメント硬化体自体の抵抗)、 $C$  は電気二重層容量、 $R_p$  は電荷移動抵抗である。図-5.2.6 の等価回路において、低周波数の電圧が印加されると、金属-溶液界面での電気二重層の存在から、印加した電圧の周波数によって異なる振幅および位相差をもつ応答が得られる。すなわち、イン

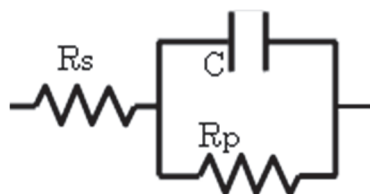


図-5.2.6 セメント硬化体の等価回路モデル



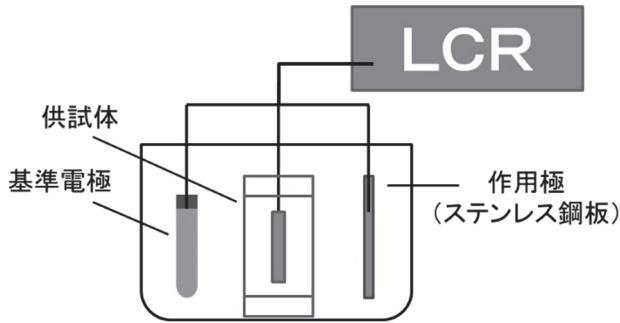


図-5.2.7 インピーダンス測定回路

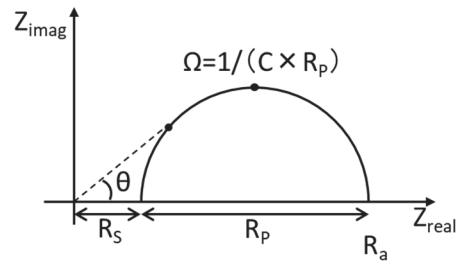


図-5.2.8 複素平面表示  
(Cole-Cole プロット)

ピーダンスは絶対値  $|Z|$  と位相差  $\theta$  によって特徴づけられ，さらに周波数の異なる交流を与えることで周波数に対する特性も得ることができる．図-5.2.6 の等価回路のインピーダンス  $Z$  は式 (5.2.4) で表される．

$$Z = R_s + \frac{R_p}{(1 + j\omega R_p C)} \quad (5.2.4)$$

ここで， $j$ ：複素数， $\omega$ ：角周波数

周波数が高い状態では，電気二重層容量のインピーダンス ( $1/\omega C$ ) は非常に小さくなるため電流は  $C$  側に流れ，全体のインピーダンスは  $Z \approx R_s$  となる．一方，低周波の状態ではコンデンサーのインピーダンスは無窮大となり，電流は  $R_p$  側を流れ，全体のインピーダンスは  $Z \approx R_s + R_p$  となる．このように，周波数の異なる交流を与えることで等価回路の各成分を分けて求めることができる．

本研究では， $\phi 50 \times 100$  mm のロリポップ型供試体を用いてインピーダンス測定を行い，セメント硬化体の等価回路モデルを求めた．測定にはケミカルインピーダンスメータ（日置電機社製，3532-80）を用い，4～1 MHz の周波数領域でインピーダンスを測定した．基準電極は銀塩化銀電極を用い，計測時の供試体の浸漬溶液として，水酸化カルシウム飽和溶液を使用した．図-5.2.7 に測定回路を示す．

測定したインピーダンスを，図-5.2.8 に示すように複素平面表示（Cole-Cole プロット）し，図-5.2.6 のように仮定した等価回路と照らし合わせて解析することで各パラメータ値 ( $R_s$ ,  $R_p$ ,  $C$ ) を求めることができる．しかしながら，本研究では測定に用いたケミカルインピーダンスの周波数（4～1 MHz）の範囲では，各パラメータを明瞭に分離することが困難であったことから，電荷移動抵抗とコンクリート抵抗の和を，その硬化体の電気抵抗率であると仮定して，半円が実部軸と交わる点を供試体の交流インピーダンス  $R_a (= R_s + R_p)$  とした．この交流インピーダンスの値から，式 (5.2.5) を用いて電気抵抗率  $\rho_t$  を算出した<sup>5-5)</sup>．

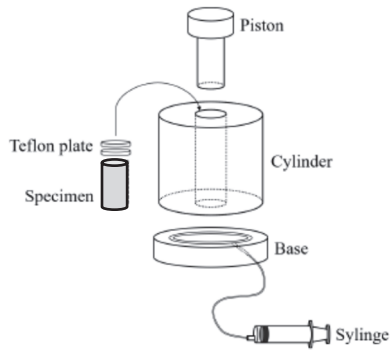


図-5.2.9 細孔溶液抽出装置

表-5.2.2 定量対象イオンとその分析方法

イオン種	測定方法	希釈倍率
Ca <sup>2+</sup>	イオンクロマト グラフィ	50
Na <sup>+</sup>		1000
K <sup>+</sup>		1000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		100
OH <sup>-</sup>	[H <sup>+</sup> ] から計算	—

$$\rho_t = \frac{R_a \cdot A}{L} \quad (5.2.5)$$

ここに、 $\rho_t$ ：供試体電気抵抗率( $\Omega \cdot m$ )， $R_a$ ：交流インピーダンス測定値( $\Omega$ )  
 $L$ ：電極間距離(m)， $A$ ：有効電極面積(m<sup>2</sup>)

#### (4) 細孔溶液の電気抵抗率およびイオン組成の定量

インピーダンス測定を行った配合を対象に、硬化体中の細孔溶液の電気抵抗率およびイオン組成の定量を行った。細孔溶液抽出試験は、図-5.2.9 に示す細孔溶液抽出装置を用いて行った。この装置は、シリンダに挿入された供試体にピストンにより高圧力を加え、供試体内部の細孔溶液を強制的に搾り出すものである。本試験方法を用いた研究報告は国内外で散見され、既にある程度実績がある<sup>5-6)</sup>。

養生期間終了後の  $\phi 50 \times 100$  mm の円柱状供試体をシリンダに入れ、その上部にテフロン板2枚とピストンをセットし、アムスラー型万能試験機により载荷を行った。载荷表示値 200 kN 時程度からシリンジをセットし細孔溶液を抽出した。最大荷重 1500 kN (約 700 MPa) とし、载荷速度は毎秒 2 kN 程度とした。

採取した細孔溶液中に存在する固形物や混入物の除去を目的とし、シリンジにディスポーザブルメンブランフィルタ (ジーエルサイエンス社製, GL クロマトディスク 13AI) を取付け、ろ過を行った。

細孔溶液の電気抵抗率  $\rho_{sol}$  の測定は、圧搾抽出装置によって抽出した細孔溶液を 1 ml 程度分取し、電気泳動法の原理に基づくゼータ電位測定機器 (Malvern 社製 Zetasizer Nano Z) により行った。測定温度は 20 °C 一定とした。

細孔溶液中イオン組成の定量について、本研究で定量対象としたイオンは、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、OH<sup>-</sup>である。定量対象イオン種およびその分析方法を表-5.2.2 に示す。陽イオン Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>および K<sup>+</sup>は、イオンクロマトグラフ (島津製作所製, PIA-1000) を用いて、陰イオン SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、イオンクロマトグラフ (Thermo Fisher Scientific 社製, ICS-1100) を用いて濃度の定量を行った。OH<sup>-</sup>濃度は、細孔溶液中イオンの電荷量の総和が 0 となるという電気的中性条件を仮定し、液相

中  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の定量値から算出した。

なお、抽出した細孔溶液中におけるイオン組成の定量は、抽出試験を行った同日中に実施した。これは、空気中の二酸化炭素により生じる細孔溶液中イオンの炭酸化などの悪影響を最小限にするためである。

## (5) 空隙率および細孔径分布

### a) アルキメデス法による空隙率の算出

空隙構造把握のため、アルキメデス法による空隙率および水銀圧入法による空隙径分布の測定を行った。

養生終了後の供試体を粒径 10 mm 程度に粗砕し、試料約 3 g についてイオン交換水で真空飽和処理を行った後、表面乾燥飽水重量および水中重量の測定を行った。その後、酸素拡散試験供試体と同様に、50 °C電気炉にて恒量となるまで乾燥し、乾燥前後の質量差を用い、アルキメデスの原理に基づき、式(5.2.6)により空隙率の算出を行った。

$$\varepsilon_{\text{cap}} = \frac{m_s - m_{50\text{C}}}{m_s - m_w} \times 100 \quad (5.2.6)$$

ここに、 $\varepsilon_{\text{cap}}$  : 毛細管空隙率(%),  $m_s$  : 表面乾燥飽水重量(g)

$m_{50\text{C}}$  : 50 °C乾燥重量(g),  $m_w$  : 水中重量(g)

### b) 水銀圧入法による細孔径分布の測定

細孔径分布の測定は、水銀圧入式ポロシメータ (Thermo Scientific 社製 Pascal 140/440) を用い行った。養生終了後の供試体について、アセトンに 2 日間浸漬を行い、水和停止処理を行った後、真空デシケータ内でシリカゲルを用いて恒量となるまで乾燥させた。乾燥試料を直径 5 mm 程度に粗砕し、3 g 程度の試料にて測定を行った。細孔径の測定範囲は、直径 5 nm ~ 2 μm (最大圧力 300 MPa) である。

## 5.2.2 塩化物イオン拡散係数に与える遷移帯性状の影響

### 5.2.2.1 拡散セル法によるモルタルの塩化物イオン実効拡散係数

図-5.2.10 に、測定した塩化物イオン濃度の経時変化をもとに、式(5.2.1)および式(5.2.2)により算出したモルタルの塩化物イオン実効拡散係数  $D_m$  を示す。図より既往の研究<sup>5-1)</sup>と同様に、混和材を混合することにより、モルタルの塩化物イオン実効拡散係数が低減していることが分かる。また、骨材種類による明確な差異は見られなかった。

そこで、次節にてモルタルの塩化物イオン実効拡散係数を、前章にて測定した骨材、遷移帯およびセメントペーストの拡散係数の組み合わせによる評価を試みた。

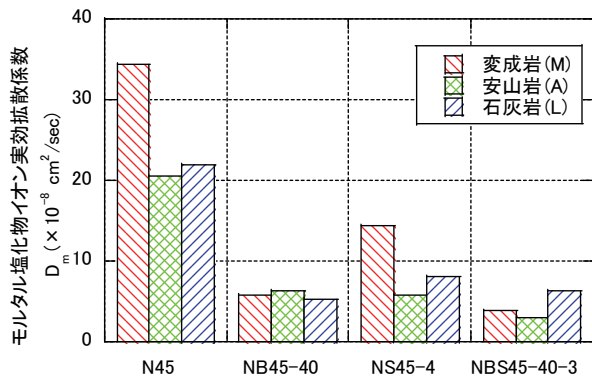
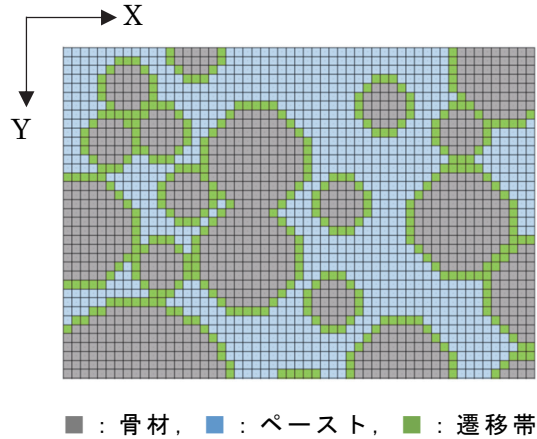


図-5.2.10 モルタルの塩化物イオン実効拡散係数



■ : 骨材, ■ : ペースト, ■ : 遷移帯

図-5.2.11 2次元モデル

### 5.2.2.2 モルタルの塩化物イオン拡散性状に与える遷移帯の影響

モルタルの塩化物イオン実効拡散係数を、骨材、遷移帯およびセメントペーストの拡散係数の組み合わせによる評価を試みるにあたり、簡易的にモルタル断面を図-5.2.11のような骨材、ペーストおよび遷移帯から成る2次元モデルとして捉え、その各要素の拡散係数を簡易的に合成することで、硬化体全体の拡散係数の算出を行った。

#### (1) 2次元モデルを用いた拡散係数の定量的評価

図-5.2.11のような不均質な断面においては、単純に各材料の拡散係数とその構成割合から、全体の拡散係数を算出することは困難である<sup>5-7)</sup>。

定常状態の物質の拡散は、Fickの第1法則より、拡散による濃度が時間に関して変わらない時、式(5.2.7)のように表される。

$$J = -D \cdot \text{grad } c \quad (5.2.7)$$

ここに、 $J$ : 拡散束,  $D$ : 拡散係数,  $c$ : 濃度

この関係は、定常熱流、定常電流、静電場、静磁場等の物理現象と同様に考えることが可能である。

図-5.2.11において、定常状態の浸透方向 $Y$ に対する塩化物イオンフラックスは、浸透方向に対して一定であると仮定すると、コンクリート中の塩化物イオンの浸透現象は図-5.2.12のように、浸透方向に層状の組み合わせ(多層平板)と考えることができる。ここで、各層の合成拡散係数 $\bar{D}$ とすると濃度分布は図-5.2.13のように表すことができる。定常状態であることから各層の拡散束 $J$ は一定であり、浸透方向について連続条件から、以下の式のように表すことができる。

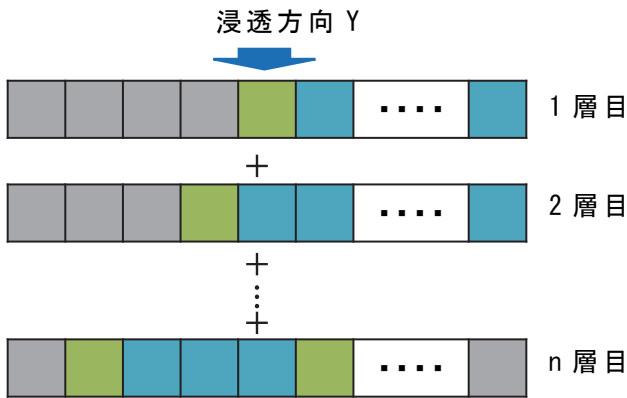


図-5.2.12 層状モデルの概念図

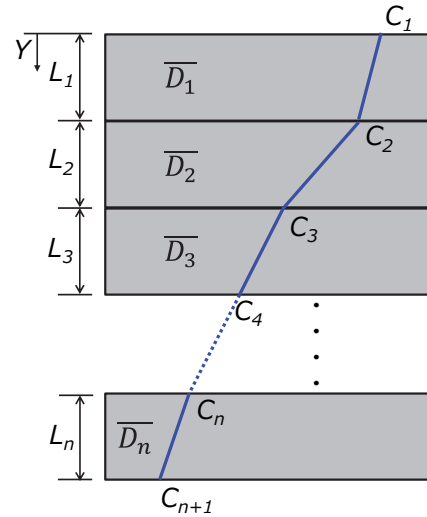


図-5.2.13 多層平板内の濃度分布



図-5.2.14 各層の拡散係数の合成

$$\left. \begin{aligned} J &= -\frac{\bar{D}_1}{L_1}(C_2 - C_1) \\ J &= -\frac{\bar{D}_2}{L_2}(C_3 - C_2) \\ &\vdots \\ J &= -\frac{\bar{D}_n}{L_n}(C_{n+1} - C_n) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &(C_{n+1} - C_1) \\ &= -J \left( \frac{L_1}{\bar{D}_1} + \frac{L_2}{\bar{D}_2} + \dots + \frac{L_n}{\bar{D}_n} \right) \\ &= -J \sum_{i=1}^n \frac{L_i}{\bar{D}_i} \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

合成拡散係数

ここに、 $\bar{D}_i$ ：各層の合成拡散係数， $C_i$ ：濃度， $L_i$ ：層厚さ

また、各層の合成拡散係数 $\bar{D}_i$ は、定常電流と同様に、並列に流れる箇所との総和が直列に流れる箇所と同じであることから、図-5.2.14に示す各要素の拡散係数および要素の幅より、次式のように表すことができる。

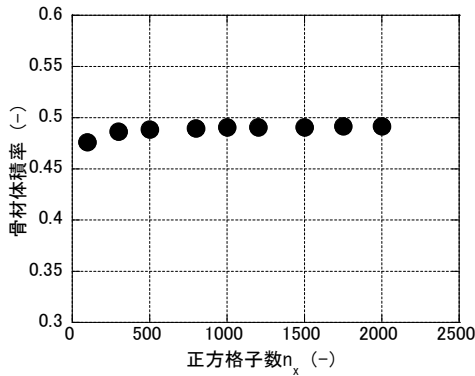


図-5.2.15 X方向の正方格子数

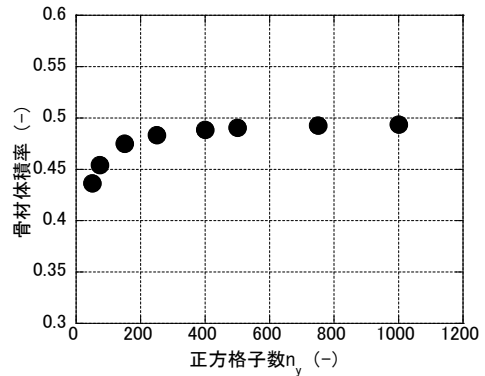


図-5.2.16 Y方向の正方格子数

$$\begin{aligned}
 (C_2 - C_1) &= -J \frac{1}{\left(\frac{D_1}{B_1} + \frac{D_2}{B_2} + \dots + \frac{D_n}{B_n}\right)} \\
 &= -J \frac{1}{\sum_{j=1}^n \frac{D_j}{B_j}} \quad \text{各層の拡散係数 } \bar{D}
 \end{aligned}
 \tag{5.2.9}$$

ここに、 $D$ ：各要素の拡散係数， $B$ ：各要素の幅

### (2) 2次元モデルにおける正方格子数の設定

図-5.2.15に、N45・骨材体積率50%のモルタル供試体を対象とした2次元モデルにおけるY方向の正方格子数 $n_y=500$ と固定し、X方向の正方格子数 $n_x$ を変化させた際の $n_x$ と解析モデルの骨材体積率の平均値の関係を示す。図より、 $n_x=800$ 程度から骨材体積率の変動幅が減少し、 $n_x=1000$ と $n_x=2000$ の骨材体積率の平均値の相対誤差は1%程度であった。このため、2次元モデルにおけるX方向正方格子数は全ての硬化体で $n_x=1000$ とした。次いで、 $n_x=1000$ と固定し、 $n_y$ を変化させた際の $n_y$ と解析モデルの骨材体積率の平均値の関係を、図-5.2.16に示す。図より、 $n_y=300$ 程度から骨材体積率の平均値の変動は小さくなり、 $n_y \geq 400$ ではほぼ一定値となり、 $n_y=500$ と $n_y=1000$ の骨材体積率の平均値の相対誤差は1%程度であった。以上より、以降の検討では2次元モデルの正方格子数を $(x, y)=(1000, 500)$ とし、拡散係数の算出シミュレーションを行った。

なお、シミュレーションの試行回数は、各硬化体について本研究では100回と設定し、二次元モデルは、試行ごとに生成し、拡散係数算出シミュレーションに用いた。

### (3) 2次元モデルにおける各要素の設定

2次元モデルの境界条件として、本モデルではモルタル（コンクリート）の一

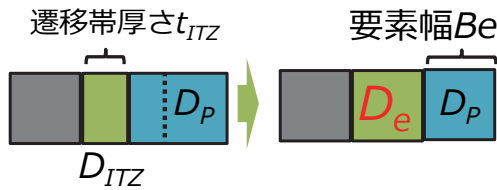


図-5.2.17 修正遷移帯拡散係数

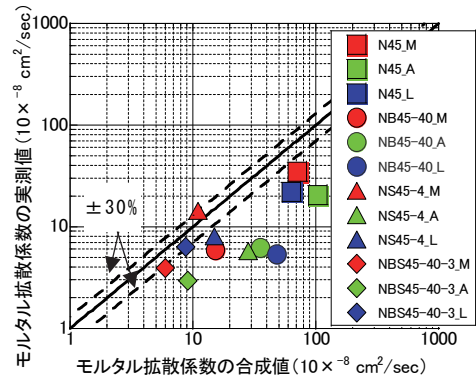


図-5.2.18 モルタル拡散係数の合成結果

部を抽出してモデル化しているため、コンクリートが連続していると仮定し、骨材粒子が上下左右面を超えて配置される条件とした。

骨材粒子形状を円とみなし、骨材の粒度分布よりふるいとふるいの中の骨材平均値を直径とした。骨材体積率は2次元モデル中の骨材要素数のモデル全体に占める割合により表し、骨材粒度分布は、各骨材粒子径の占める面積比により表した。骨材粒子の配置は、中心座標をランダムに発生させ、境界条件および骨材粒子同士が重ならないという条件を満たした場合のみ配置できるとした。配置できない場合は、再度座標をランダムに発生させ、配置が完了するまで繰り返し行った。骨材要素に隣接する1要素を遷移帯要素とした。2次元モデル中の骨材要素および遷移帯要素に該当しない要素をセメントペースト要素とした。

各要素に前章で算出したそれぞれの拡散係数を当てはめた。なお、遷移帯要素の拡散係数は、遷移帯厚さを考慮し、以下のように設定した。正方格子の2次元モデル1要素の大きさは2次元モルタルモデルで35 μm、コンクリートモデルで250 μmであり遷移帯厚さより大きい。そのため、遷移帯要素に遷移帯の拡散係数をそのまま適用すると過大評価となる。そこで、図-5.2.17および式(5.2.10)に示すように、遷移帯厚さを考慮した修正遷移帯拡散係数  $D_e$  を用いた。

$$D_e = \frac{D_{ITZ} \times t_{ITZ} + D_P \times (B_e - t_{ITZ})}{B_e} \quad (5.2.10)$$

ここに、 $D_e$ ：修正遷移帯拡散係数， $D_{ITZ}$ ：遷移帯拡散係数，  
 $D_P$ ：ペースト拡散係数， $t_{ITZ}$ ：遷移帯厚さ(μm)， $B_e$ ：要素幅(μm)

#### (4) モルタル拡散係数の2次元モデルを用いた合成

2次元モデルを用いて、モルタルの塩化物イオン実効拡散係数を、骨材、遷移帯およびセメントペーストの拡散係数の組み合わせによる評価を行った。図-5.2.18にモデルによる拡散係数の合成値と実測値の比較結果を示す。図より、

拡散係数の合成値は実測値と比較し、拡散係数が大きい結果であった。これは遷移帯の影響を過剰に評価しているためと考えられる。この要因として、次節の図-5.3.8にて、単粒径骨材を用いて遷移帯厚さを測定した結果、骨材径により遷移帯厚さが異なることが明らかとなっており、2次元モデルでは、モルタルの遷移帯厚さをすべての粒径で一定としていることから、比表面積の大きい粒径の小さい骨材の遷移帯を過大に評価したことが影響していると考えられる。

### 5.2.3 酸素拡散係数に与える遷移帯性状の影響

#### 5.2.3.1 モルタルの酸素拡散係数

図-5.2.19に、モルタルの酸素拡散係数  $D_{O_2}$  と毛細管空隙率  $\varepsilon_{cap}$  との関係を示す。小林ら<sup>5-8)</sup>は、モルタルおよびコンクリートについて、開放粗大空隙量と酸素拡散係数の間には、良好な相関が見られると報告している。しかし、本研究においては、空隙量のみで拡散係数を評価することは出来なかった。

また、図より既往の研究<sup>5-1)</sup>と同様に、混和材を混合することにより、モルタルの酸素拡散係数が低減していることが分かる。また、骨材種類による明確な差異は見られなかった。

#### 5.2.3.2 酸素拡散係数に与える遷移帯の影響

空隙量が同じであっても、結合材種類および骨材の違いによって酸素拡散係数に差異が生じた要因として、硬化体中の空隙構造が異なることが考えられる。そこで、空隙構造を表すパラメータとして、酸素拡散における屈曲度  $\tau_{O_2}$  を算出し、各種検討を行った。屈曲度  $\tau_{O_2}$  は、式(5.2.11)によって求めた<sup>5-9)</sup>。

$$D_{O_2} = \frac{1}{\tau_{O_2}^2} D \quad (5.2.11)$$

ここに、 $D_{O_2}$ ：酸素拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$\tau_{O_2}$ ：酸素拡散における屈曲度， $D$ ：孔内有効拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

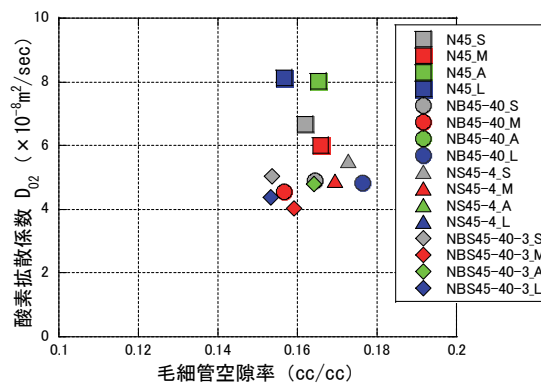


図-5.2.19 モルタルの酸素拡散係数と空隙率の関係



孔内有効拡散係数とは、硬化体中の細孔における酸素拡散係数の平均値を意味する。常温常圧における酸素の平均自由行程は約 50 nm であるため、硬化体中の酸素拡散は細孔直径 50 nm 以上の細孔では分子拡散が、細孔直径 50 nm 以下の細孔では Knudsen 拡散がそれぞれ支配的となる。したがって、様々な径の細孔を持つ硬化体中における孔内有効拡散係数を求めるには、Knudsen 拡散と分子拡散を細孔径 50 nm 以上と以下の細孔に分けて考える必要がある。セメント系硬化体のような多孔体における孔内有効拡散係数を推算するモデルとして、粗大な孔と微細な孔が並列に配置された形状をとる平行孔モデルがある。平行孔モデルに基づくと、孔内有効拡散係数は式 (5.2.12) で表される。50 nm 以上と以下について Knudsen 拡散係数を分けているのは、Knudsen 拡散係数が細孔径により変化するためである。

$$D = \frac{\varepsilon_a}{\left(\frac{1}{D_{Ka}} + \frac{1}{D_{ON}}\right)} + \frac{\varepsilon_i}{\left(\frac{1}{D_{Ki}} + \frac{1}{D_{ON}}\right)} \quad (5.2.12)$$

ここに、 $\varepsilon_a$  : 50 nm 以上の開放空隙率

$\varepsilon_i$  : 50 nm 以下の開放空隙率 ,  $D_{ON}$  : 相互分子拡散係数(cm<sup>2</sup>/s)

$D_{Ka}$  : 50 nm 以上の開放空隙における Knudsen 拡散係数(cm<sup>2</sup>/s)

$D_{Ki}$  : 50 nm 以下の開放空隙における Knudsen 拡散係数(cm<sup>2</sup>/s)

ある細孔径範囲における Knudsen 拡散係数は、式 (5.2.13) で表される。

$$D_K = 9700r \left(T/M_0\right)^{1/2} \quad (5.2.13)$$

ここに、 $r$  : 着目する細孔径範囲における開放空隙の平均細孔半径(cm)

$T$  : 絶対温度(K) ,  $M_0$  : O<sub>2</sub> の分子量(g/mol)

細孔径分布および開放空隙量により、50 nm 以上および 50 nm 以下の空隙における平均細孔半径を求め、細孔径 50 nm 以上および 50 nm 以下の空隙における Knudsen 拡散係数  $D_{Ka}$ 、 $D_{Ki}$  を、式 (5.2.13) により算出した。

相互分子拡散係数は、次式により算出される。

$$D_{ON} = \frac{0.001858 \cdot T^{3/2} \left(\frac{1}{M_O} + \frac{1}{M_N}\right)^{1/2}}{P\sigma_{ON}^2\Omega} \quad (5.2.14)$$

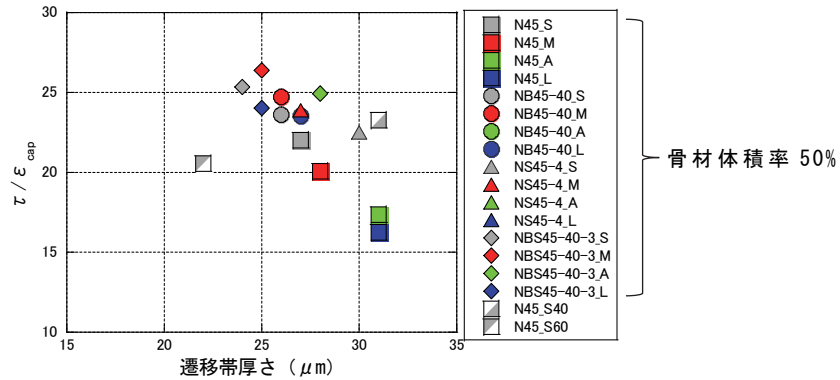


図-5.2.20 遷移帯厚さ  $t_{ITZ}$  と毛細管空隙率あたりの酸素拡散における屈曲度  $\tau_{O_2}/\varepsilon_{cap}$  の関係

ここに、 $M_N$  :  $N_2$  の分子量(g/mol) ,  $P$  : 圧力(atm)

$\sigma_{ON}$  : 2 分子間の分子衝突直径(A) ,  $\Omega$  : 2 分子間相互作用エネルギー関数

式 (5.2.14) より、相互分子拡散係数は  $D_{ON} = 0.202$  (cm<sup>2</sup>/s) と求められた。

遷移帯は、直径 50 nm 以上の空隙を多く有しており、コンクリートおよびモルタルの弱点箇所と考えられている<sup>5-10)</sup>。加えて、遷移帯は連結性が高いため、連結箇所ではさらに空隙が多く脆弱な上に、物質移動抵抗性が低くなると言われている<sup>5-11)</sup>。この特徴に着目し、毛細管空隙率  $\varepsilon_{cap}$  あたりの酸素拡散における屈曲度  $\tau_{O_2}$  が、間接的に遷移帯の影響を示すと考え評価を行った。毛細管空隙率あたりの屈曲度が大きいほど遷移帯の影響が少なく、毛細管空隙率あたりの屈曲度が小さいほど遷移帯の影響が大きいと考えられる。

図-5.2.20 に、遷移帯厚さと毛細管空隙率あたりの酸素拡散における屈曲度  $\tau_{O_2}/\varepsilon_{cap}$  の関係を示す。なお、N45・標準砂 (S) を用い、骨材体積率を 40%、60% とした配合 (S<sub>40</sub>, S<sub>60</sub>) においても、前章 4.2.4 と同様に、マイクロビッカース硬さ試験により遷移帯厚さの測定を実施した。図より、骨材体積率が同様の配合においては骨材種類によらず遷移帯厚さが厚くなるに従い  $\tau_{O_2}/\varepsilon_{cap}$  が小さくなる傾向が確認された。しかしながら、骨材体積率が異なる場合は、遷移帯厚さの増加に伴い  $\tau_{O_2}/\varepsilon_{cap}$  が大きくなる傾向が見られ、単に遷移帯厚さのみでの評価は困難であった。これは、骨材体積率が増加するに連れ、遷移帯厚さは減少するもの、単位体積中の遷移帯の占める割合が骨材の増加により増したためと考えられる。そこで、物質の移動経路となるバルク中における、遷移帯の体積比率  $\varphi_{ITZ}$  により評価を試みた。バルク中の遷移帯体積比率  $\varphi_{ITZ}$  は式 (5.2.15) より算出した。

$$\varphi_{ITZ} = \frac{V_{ITZ}}{(V_m - V_A)} \quad (5.2.15)$$

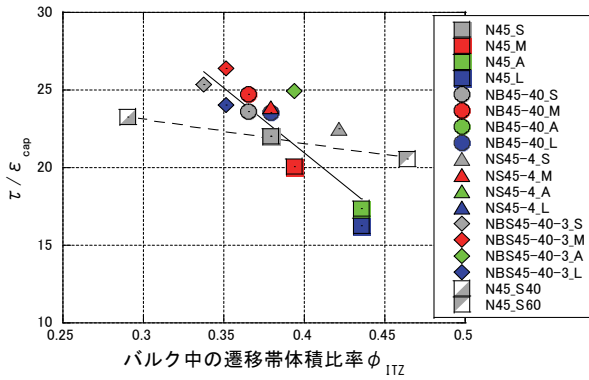


図-5.2.21 バルク中の遷移帯体積比率  $\phi_{ITZ}$  と  $\tau_{02}/\epsilon_{cap}$  の関係

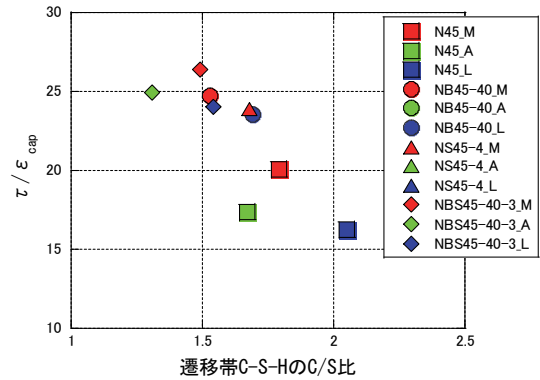


図-5.2.22 遷移帯 C-S-H の C/S 比と  $\tau_{02}/\epsilon_{cap}$  の関係

ここに、 $\phi_{ITZ}$  : バルク中の遷移帯体積比率 ( $m^3/m^3$ )

$V_{ITZ}$  : 遷移帯単位体積 ( $m^3/m^3$ ) ,  $V_m$  : モルタル単位体積 ( $m^3/m^3$ ) (= 1.0)

$V_A$  : 細骨材単位体積 ( $m^3/m^3$ )

細骨材の粒子形状を球とみなし、粒度分布からふるいとふるいとの間の骨材平均直径を  $D$  とすると、体積  $V$  および表面積  $F$  は、 $V=\pi D^3/6$ 、 $F=\pi D^2$  となり、単位体積あたりの表面積を体積比表面積  $b$  とすると、 $b=F/V=6/D$  となる。各ふるい間の体積比表面積  $b$  の積算値に遷移帯厚さ  $t_{ITZ}$  を掛け、遷移帯単位体積とした。また、細骨材単位体積は骨材体積率とした。

図-5.2.21 に、算出したバルク中の遷移帯体積比率との関係を示す。図より、遷移帯厚さと同様に、遷移帯体積比率が増加するに従い  $\tau_{02}/\epsilon_{cap}$  が減少する傾向が確認された。N45・標準砂 (S) においても、遷移帯体積比率の増加するに従い  $\tau_{02}/\epsilon_{cap}$  が減少する傾向が確認された。図中の破線で示した骨材体積率の違いによる傾きと比べ、実線で示した骨材体積率 50% における結合材・骨材種の違いによる傾きが大きく、バルク中の遷移帯体積比率といった物理的な量だけでなく、遷移帯の性質による影響があることが示唆された。

菊地ら<sup>5-1)</sup>は、C-S-H の C/S 比の低下に伴い屈曲度  $\tau_{02}$  が増大する傾向を示しており、両者には良好な相関関係があることを示している。これは、屈曲度  $\tau_{02}$  が C-S-H の C/S 比の変化による物理的性質の変化の影響を受け、大きく変化している可能性を示唆している。図-5.2.22 に、前章 4.3.2.3 にて求めた遷移帯 C-S-H の C/S 比と  $\tau_{02}/\epsilon_{cap}$  の関係を示す。図より、遷移帯 C-S-H の C/S 比が低下するに伴い、 $\tau_{02}/\epsilon_{cap}$  が増大する傾向を示しており、C-S-H の C/S 比の変化による物理的性質の変化の影響を受け、空隙構造が複雑化したと考えられる。

5.2.4 電気抵抗率に与える遷移帯性状の影響

5.2.4.1 モルタルの電気抵抗率

一般に電流は、電圧を掛けられた自由電子が特定の方向に動いていくことである。しかしながら、自由電子はスムーズに進むわけではなく、他の原子（陽イオン）などにぶつかりながら進むため、電流が流れにくくなり、この電流の流れにくさが電気抵抗である。

図-5.2.23 に、式(5.2.5)より算出した電気抵抗率  $\rho_t$  を示す。併せて、表-5.2.3 に硬化モルタルの細孔溶液組成および細孔溶液抵抗の測定値を示す。図より、骨材種によりばらつきがあるものの既往の研究<sup>5-12)</sup>と同様に、混和材を混合することにより、モルタルの電気抵抗率が増加していることが分かる。

塩化物イオンの実効拡散係数や酸素拡散係数の測定結果と異なり、骨材種の違いにより、電気抵抗率が異なる傾向が確認された。本研究では、骨材の体積率お

表-5.2.3 モルタルの細孔溶液組成および細孔溶液抵抗

Symbol	細孔溶液組成 (mmol/L)					細孔溶液抵抗 $\rho_{sol}$ ( $\Omega \cdot m$ )
	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	
N45 S <sub>50</sub>	0.789	121.670	183.812	1.207	304.7	0.130
N45 M	1.184	101.788	110.102	0.314	213.7	0.203
N45 A	0.616	125.434	123.133	0.205	249.4	0.179
N45 L	1.080	134.264	183.743	1.197	317.8	0.152
NB45-40 S	1.420	78.690	91.201	0.416	171.9	0.203
NB45-40 M	0.510	68.939	58.344	0.191	127.9	0.334
NB45-40 L	2.873	106.081	118.880	0.589	229.5	0.204
NS45-4 S	0.800	1.780	247.163	1.485	247.5	0.128
NS45-4 M	1.015	85.236	88.995	0.156	175.9	0.250
NBS45-40-3 S	0.492	93.734	144.473	0.815	237.6	0.208
NBS45-40-3 M	4.538	55.743	52.171	1.339	114.4	0.357
NBS45-40-3 A	0.730	82.391	57.528	2.446	136.6	0.342
NBS45-40-3 L	1.933	88.724	100.392	1.389	190.2	0.248
N45 S <sub>40</sub>	0.916	144.375	206.756	0.428	352.1	0.129
N45 S <sub>60</sub>	0.791	108.948	150.095	0.596	259.4	0.181

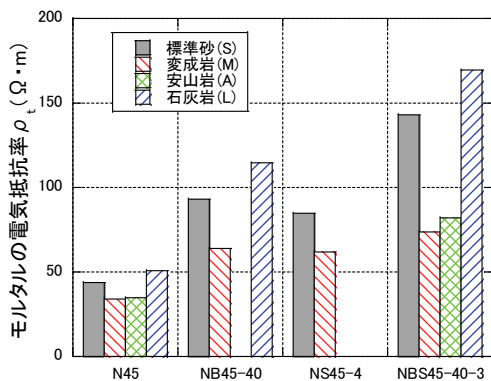


図-5.2.23 モルタルの電気抵抗率

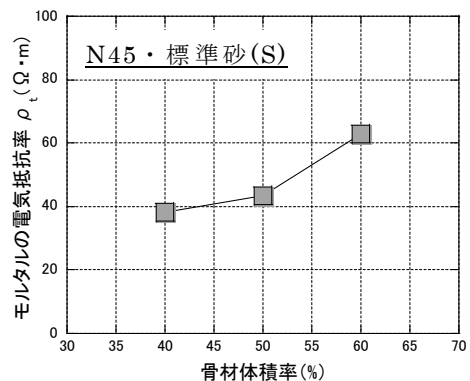


図-5.2.24 骨材体積率別の電気抵抗率

よび粒度分布を同一に揃えており、骨材種ごとの電気抵抗率の差は、骨材種自体の差異であると考えられる。一般に、岩石は絶縁材料として取り扱われ、石灰岩と同様に炭酸カルシウムから成る大理石の内部抵抗率<sup>5-13)</sup>は、 $10^7 \sim 10^9 \Omega \cdot m$ とされている。他方、トンネルやダム工事などの地山調査を中心に、電気探査が多く用いられており、岩石自体の電気抵抗率は岩種や風化の程度、有効間隙率により異なるものの、飽和状態において概ね  $10^2 \sim 10^3 \Omega \cdot m$  の値となること<sup>5-14)</sup>が報告されている。今回用いた骨材自体の電気抵抗率は、測定することが出来ず不明であるが、骨材自体の電気抵抗率がモルタルの電気抵抗率に影響している可能性が考えられた。また、要因の一つとして、塩化物イオンや電子は、硬化体中の空隙中を通り道として移動しているが、塩化物イオンのイオン半径  $1.81 \times 10^{-10} m$  と比較し、ローレンツ電子論<sup>5-15)</sup>において用いられる古典電子半径は  $2.818 \times 10^{-15} m$  であり、非常に小さいため、通過できる空隙径が小さく、骨材中の微細な空隙を電子が通過したことにより、骨材種の違いが生じた可能性が考えられた。

また、**図-5.2.24**に、N45・標準砂を対象とした骨材体積率ごとの電気抵抗率を示す。図より、骨材体積率の増加に伴い、電気抵抗率の増加が確認された。齊藤ら<sup>5-16)</sup>によると、同一結合材種において、骨材量が増加すると電気抵抗率が増加する傾向があることが報告されており、本研究においても同様の傾向が確認された。これは骨材量の増加に伴い、電子の通り道となる空隙量が減少することにより、電気抵抗率が大きくなったと考えられる。

#### 5.2.4.2 モルタルの電気抵抗率に与える遷移帯の影響

骨材種類と混和材の影響を評価する指標として、前章 4.4.1 にて測定した骨材表面ゼータ電位 $\zeta$ による評価を試みた。**図-5.2.25**に骨材表面ゼータ電位 $\zeta$ とモルタルの電気抵抗率 $\rho_m$ の関係を示す。骨材種類によらず、骨材表面ゼータ電位が卑の傾向にあるほど、電気抵抗率が低下する傾向が見られた。また、両者の間には決定係数  $R^2 = 0.833$  と高い相関関係があることが確認され、骨材表面ゼータ電位による電気抵抗率の評価の可能性が示唆された。

また、内藤ら<sup>5-17)</sup>は、セメント系硬化体の電気伝導率と反射電子像の画像解析により求められた毛細管空隙構造との対応性について検討しており、測定された硬化体の電気伝導率を細孔溶液の電気伝導率で除すことで正規化した電気伝導率と粗大毛細管空隙率の間には、二直線で近似できるような相関性が認められているとしている。そこで、**式(5.2.16)**に示すように測定した電気抵抗率の逆数（電気伝導率 $\sigma_m$ ）を細孔溶液抵抗の逆数（細孔溶液伝導率 $\sigma_{sol}$ ）により除したものを毛細管空隙率 $\varepsilon_{cap}$ により除すること正規化し、遷移帯の粗大空隙の連結による影響のみを取り出した。

$$\alpha_c = \frac{\sigma_m / \sigma_{sol}}{\varepsilon_{cap}} \quad (5.2.16)$$

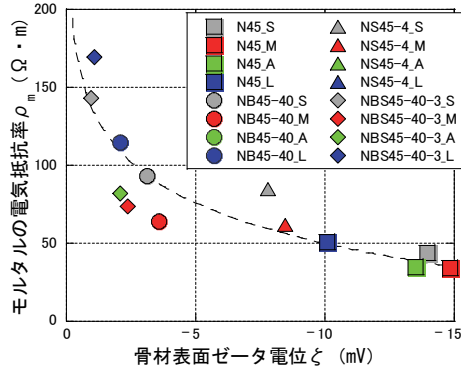


図-5.2.25 骨材表面ゼータ電位とモルタルの電気抵抗率

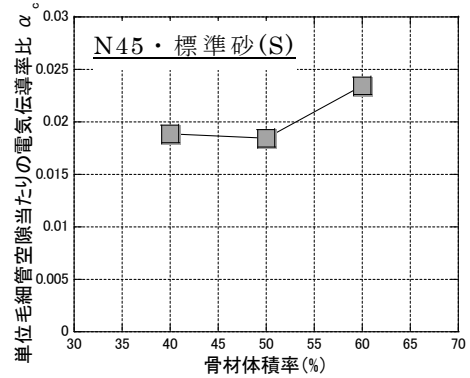


図-5.2.26 単位毛細管空隙当たりの電気伝導率比

ここに、 $\alpha_c$  : 単位毛細管空隙当たりの電気伝導率比(-)

$\sigma_m$  : モルタルの電気伝導率( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ) ( $=1/\rho_t$ )

$\sigma_{sol}$  : 細孔溶液の電気伝導率( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ) ( $=1/\rho_{sol}$ )

$\varepsilon_{cap}$  : 毛細管空隙率(cc/cc)

図-5.2.26に、N45・標準砂を対象とした骨材体積率と単位毛細管空隙当たりの電気伝導率比との関係を示す。骨材体積率 60%において単位毛細管空隙当たりの電気伝導率比の増加が見られた。出口ら<sup>5-11)</sup>によると、骨材体積率が50%を超えると拡散係数が大幅に増大することが報告されており、この要因として、遷移帯同士の連結による可能性を示唆している。本研究においても、骨材体積率60%において、電気伝導率比が増大しており、骨材体積率が増加したことによって骨材間の距離が縮まり、遷移帯同士が連結したことにより、電気が通りやすくなったことが要因であると考えられる。

### 5.3 遷移帯を考慮したコンクリートの塩化物イオン拡散係数の推定

コンクリートの設計体系がこれまでの仕様規定型から性能規定・性能照査型へと移行しており、コンクリート構造物の強度や耐久性、寸法安定性といった性能を定量的かつ高精度に把握することが求められている<sup>5-18)</sup>。コンクリート標準示方書<sup>5-19)</sup>においてコンクリートの材料設計は、塩化物イオンの侵入に伴う鉄筋腐食の照査として、ある耐用年数に対して、式(5.3.1)に示すように、鋼材位置における塩化物イオン濃度の設計値  $C_d$  の鋼材腐食発錆限界濃度  $C_{lim}$  に対する比に構造物係数  $\gamma_i$  を乗じた値が、1.0 以下であることを確認するものである。

$$\gamma_i \frac{C_d}{C_{lim}} \leq 1.0 \quad (5.3.1)$$

ここに、 $\gamma_i$ ：構造物係数（1.0 とする）

$C_{lim}$ ：耐久設計で設定する鋼材腐食発錆限界濃度(kg/m<sup>3</sup>)

$C_d$ ：鋼材位置における塩化物イオン濃度の設計値(kg/m<sup>3</sup>)

$$C_d = \gamma_{cl} \cdot C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{0.1 \cdot c_d}{2\sqrt{D_d \cdot t}} \right) \right) + C_i \quad (5.3.2)$$

ここに、 $\gamma_{cl}$ ：安全係数（1.3 とする） ，  $c_d$ ：かぶりの設計値(mm)

$C_0$ ：コンクリート表面の塩化物イオン濃度(kg/m<sup>3</sup>)

$t$ ：塩化物イオンの侵入に対する耐用年数(年)

$D_d$ ：設計拡散係数(cm<sup>2</sup>/年) 拡散係数の特性値  $D_k$  とする。

$C_i$ ：初期塩化物イオン濃度(kg/m<sup>3</sup>) 一般に、0.3 kg/m<sup>3</sup> とする。

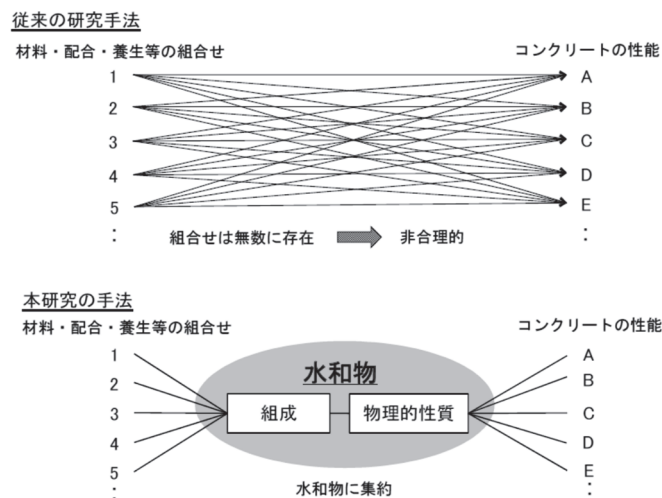


図-5.3.1 水和物の組成による性能評価の考え方<sup>5-20)</sup>

式 (5.3.2) に示すように、塩化物イオンの侵入に伴う鉄筋腐食に対するコンクリートの材料設計において、材料の塩化物イオン拡散係数が必要となる。示方書では、拡散係数の特性値について、実験あるいは既往データに基づいて定めることを原則としており、材料・配合・養生等の組み合わせにより、その数は無数に存在する。

これに対し須田<sup>5-20)</sup>は、図-5.3.1に示すように、材料や配合等の影響を全て生成される水和物や C-S-H の組成に集約することで、将来的にはそれらの違いを意識することなく水和物の性質からコンクリートの性能評価を行うことが可能となるものと考え、検討を行っている。

これまで本研究では、遷移帯性状がコンクリートの耐久性に与える影響を評価するため、モルタル供試体を対象に、遷移帯性状がモルタルの物質透過性状に与える影響について評価を行い、水和生成物により遷移帯の空隙構造を評価することが可能であることが明らかとなった。そこで本節では、これまでの検討結果をもとに、須田の考え方を参考に、遷移帯の水和物の性質からコンクリートの性能評価を行うため、遷移帯に着目したコンクリートの塩化物イオン実効拡散係数の推定を試みた。

### 5.3.1 推定方法の概要

#### 5.3.1.1 遷移帯を考慮した物質透過性推定に関する既往の研究

遷移帯を考慮した物質移動のモデルの既往の研究として、加藤ら<sup>5-21)</sup>は、硬化体の物質移動特性の定量的評価として、King's Model<sup>5-22)</sup>を参考に、硬化体全体の拡散係数を求めるにあたり要素ごとの拡散係数の違いを“抵抗”の違いとして捉え、全体の抵抗すなわち移動係数を算出する方法である。ここで言う移動係数とは、拡散係数のような次元を持った定量的な値ではなく、移動のし易さを示す程度の値であり、移動係数が大きいほど移動がし易いことを示している。

さらに加藤ら<sup>5-23)</sup>は、セメントペーストおよび遷移帯の移動係数を用いて、森林火災理論による浸透理論（パーコレーション理論）による物質移動のモデル化を試みている。3次元空間に各構成要素（骨材、セメントペースト、遷移帯）が配置されたとき、物質が各要素間を移動するが、移動する物質は常に対象とする要素を完全に満たした後、次の要素に移動すると仮定し、このとき、各要素の単位容積を満たすのに費やされる時間は移動係数の逆数で表現することが出来るとしている。硬化体全体の移動特性を浸透理論に時間項を加えることにより、遷移帯による移動速度の増加、骨材混入による移動速度の減少傾向をシミュレートしている。

#### 5.3.1.2 本研究で提案する推定手法

本研究では、前章および本章において、遷移帯に着目した物質透過性に関して様々な検討を行い、遷移帯の評価を行ってきた。本節では、それら検討過程で得られた知見を基に、図-5.3.2に示す拡散係数の推定フローを提案する。なお、本推定フローで対象とした拡散係数は、拡散セル法により算出した塩化物イオンの



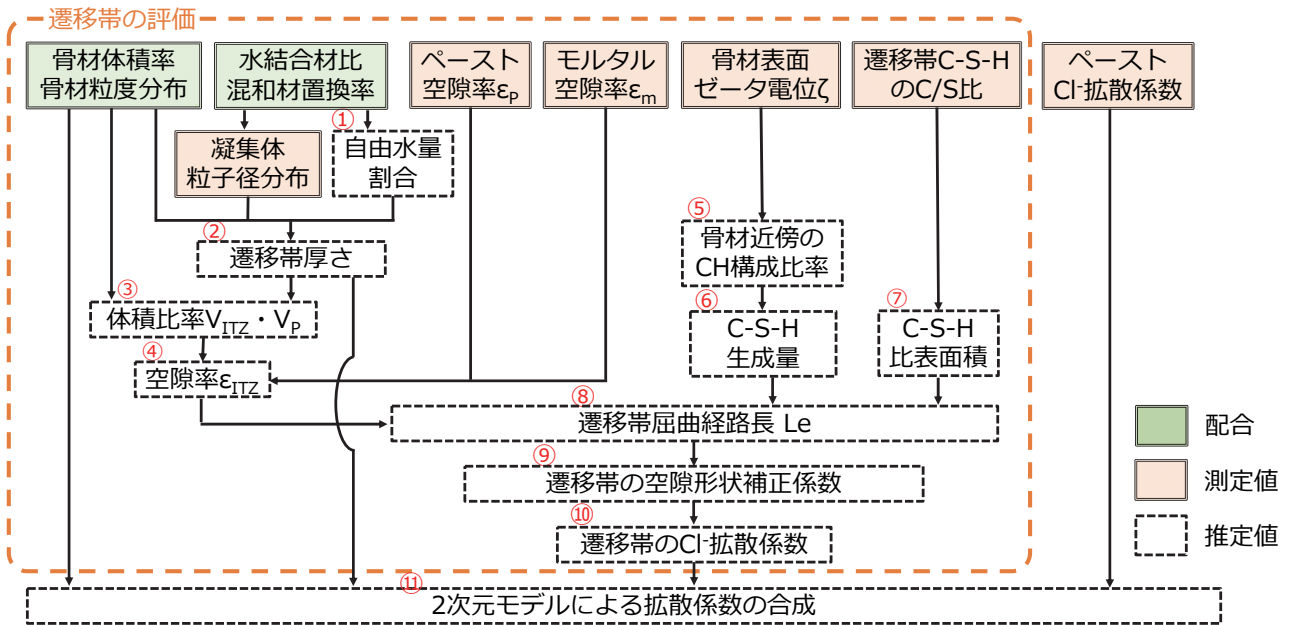


図-5.3.2 塩化物イオン実効拡散係数の推定フロー

実効拡散係数の推定である。図中の黒色破線で囲われた各推定値を算出するための手法は以下の通りであり、用いた関係式を再掲する。

①：ペーストの自由水量割合  $V_{fwr}$

セメントペーストの自由水量割合は、次節 5.3.2.2 において算出した式 (5.3.2) により、水結合材比およびシリカフェーム置換率を変数として算出する。

$$V_{fwr} = -12.818 + 0.594 \left( \frac{W}{B} \right) - 0.936 \left( \frac{SF}{Binder} \right) \quad (5.3.4)$$

ここに、 $V_{fwr}$ ：自由水量割合(%)， $W/B$ ：水結合材比(%)  
 $SF/Binder$ ：シリカフェーム置換率(%)

②：遷移帯厚さ  $t_{ITZ}$

遷移帯厚さの推定は、次節 5.3.2.1 に後述する加藤ら<sup>5-21)</sup>が提案するモデルを基に、本研究の配合に適用できるように拡張を試みた。

③：バルク部の遷移帯体積比率  $V_{ITZ}$ ， $V_P$

細骨材の粒子形状を球とみなし、骨材粒度分布からふるいとふるいの間の骨材平均直径を  $D$  とすると、体積  $V$  および表面積  $F$  は、 $V = \pi D^3 / 6$ ， $F = \pi D^2$  となり、単位体積あたりの表面積を体積比表面積  $b$  とすると、 $b = F/V = 6/D$  となる。

各ふるい間の体積比表面積  $b$  の積算値に遷移帯厚さ  $t_{ITZ}$  を掛け、遷移帯単位体積  $V_{ITZ}$  とした。モルタル単位体積から、骨材単位体積および遷移帯単位体積を差し引いたものをセメントペースト単位体積  $V_P$  とした。

④：遷移帯空隙率  $\varepsilon_{ITZ}$

遷移帯空隙率は、前章 4.4.2.1 により求めた式 (4.4.6) を用いて算出する。

$$\varepsilon_{ITZ} = \frac{V_m \cdot \varepsilon_m - V_A \cdot \varepsilon_A - V_P \cdot \varepsilon_P}{V_{ITZ}} \quad (4.4.6)$$

ここに、 $\varepsilon_{ITZ}$ ：遷移帯空隙率( $m^3/m^3$ )， $\varepsilon_m$ ：モルタル空隙率( $m^3/m^3$ )  
 $\varepsilon_P$ ：セメントペースト空隙率( $m^3/m^3$ )， $\varepsilon_A$ ：細骨材空隙率( $m^3/m^3$ )  
 $V_{ITZ}$ ：遷移帯単位体積( $m^3/m^3$ )， $V_m$ ：モルタル単位体積( $m^3/m^3$ ) (= 1.0)  
 $V_P$ ：セメントペースト単位体積( $m^3/m^3$ )， $V_A$ ：細骨材単位体積( $m^3/m^3$ )

⑤：遷移帯骨材近傍の水酸化カルシウム構成比率

骨材近傍の水酸化カルシウム構成比率は、前章 4.4.1.2 にて求めた式 (4.4.4-d) より骨材表面ゼータ電位  $\zeta$  を用いて算出する。なお、骨材種類を限定しないため、全骨材の平均式を用いた。

$$CH_{All} = 11.51 - 0.787 \times \zeta \quad (4.4.4-d)$$

ここに、 $\zeta$ ：骨材表面ゼータ電位(mV)

⑥：遷移帯相組成 (C-S-H 生成量)

遷移帯相組成は、前章 4.3.2.1 の相組成の測定結果より、遷移帯相組成の大半を C-S-H および水酸化カルシウムが占めていることから、推定に用いる相組成は水酸化カルシウムおよび C-S-H により形成されると仮定し、全体 (100%) から水酸化カルシウム構成比率を差し引いたものを C-S-H 生成量と定義した。

⑦：遷移帯の C-S-H 比表面積  $S_{C-S-H}$

遷移帯の C-S-H 比表面積は、前章 4.4.2.3 に示した須田ら<sup>5-24)</sup> が提案する式 (4.4.13) を用いて、C-S-H の C/S 比より算出する。

$$S_{C-S-H} = 269.3 - 325.1 \log(C/S) \quad (4.4.13)$$

⑧：遷移帯屈曲経路長  $L_e$

遷移帯屈曲経路長は、前章 4.4.2.3 にて示した式 (4.4.14) を用いて、空隙表面積を各水和物の積算値として算出する。対象とする水和物は、水酸化カルシウムおよび C-S-H とした。

$$L_e = \frac{S^2}{4\pi P} = \frac{\{\sum(S_h \cdot m_h)\}^2}{4\pi\varepsilon} \quad (4.4.14)$$

ここに、 $m_h$ ：単位体積当たりの各水和物生成量(g/m<sup>3</sup>)

$S_h$ ：各水和物の比表面積(m<sup>2</sup>/g) ，  $\varepsilon$ ：空隙率

⑨：遷移帯の空隙形状補正係数

遷移帯の空隙形状補正係数は、前章 4.4.2.3 にて求めた式 (4.4.15) を用いて、遷移帯屈曲経路長  $L_e$  より算出する。

$$\frac{\tau_{ITZ}}{\sqrt{\delta_{ITZ}}} = -0.293 + 0.397 \times L_e \quad (4.4.15)$$

⑩：遷移帯の塩化物イオン実効拡散係数

遷移帯の塩化物イオン実効拡散係数は、前章 4.2.2.2 に示した式 (4.4.9) を遷移帯の塩化物イオン実効拡散係数  $D_{Cl}$  について逆算することにより、算出する。なお、自己拡散係数  $D^*$  は、 $2.03 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s とした。

$$\frac{\tau}{\sqrt{\delta}} = \sqrt{\varepsilon \frac{D^*}{D_{Cl}}} \quad (4.4.9)$$

⑪：2次元モデルによる塩化物イオン実効拡散係数の合成

モルタルの塩化物イオン実効拡散係数は、本章 5.2.2.2 にて検討を行った簡易的な2次元モデルを用いて、骨材の体積率および粒度分布、遷移帯の実効拡散係数、セメントペーストの実効拡散係数より求める。なお、骨材の実効拡散係数は、前章 図-4.3.15 よりセメントペーストおよび遷移帯の拡散係数と比較し非常に小さいことから、ゼロとみなす。また、セメントペーストの実効拡散係数は実測値を用いる。

## 5.3.2 遷移帯厚さの推定

### 5.3.2.1 遷移帯厚さの推定（加藤らの研究の拡張）

加藤ら<sup>5-21)</sup>は、遷移帯形成に及ぼす壁効果（Wall effect）やブリーディングと

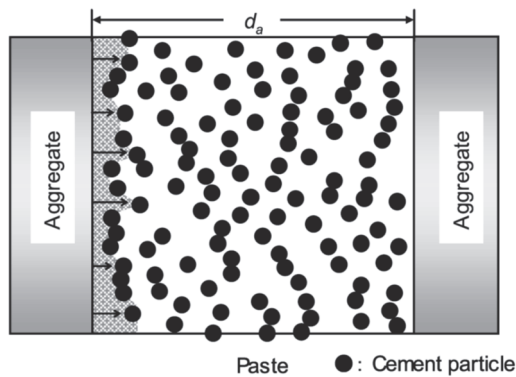


図-5.3.3 Wall effect モデル 図 5-21)

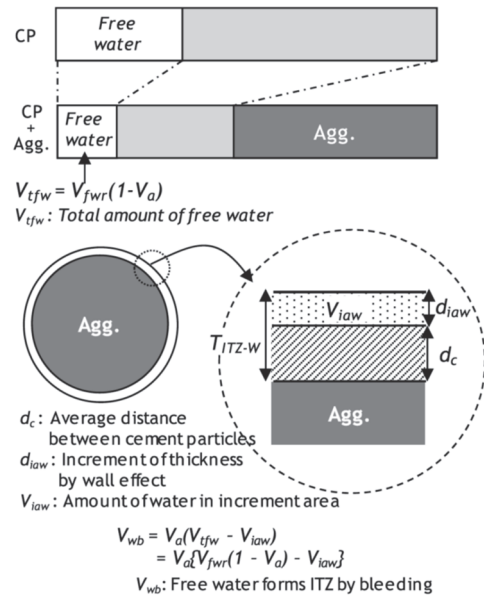


図-5.3.4 ブリーディングモデル 図 5-21)

いった物理的影響を遷移帯形成モデルにより評価している。以下に、加藤らによる遷移帯厚さの推定方法の概要を示す。

〔遷移帯厚さの推定方法（加藤らの方法）〕

加藤らは、遷移帯形成に及ぼす影響として、Wall effect により形成される遷移帯とブリーディングにより形成される遷移帯に分け検討し、それぞれを足し合わせるものとしている。

a) Wall effect により形成される遷移帯

図-5.3.3 に示すように、骨材間をモデル空間として、セメント粒子を骨材間にランダムに配置する。骨材が配置されていると想定する左右面に関しては、セメント粒子が境界を越えて配置されないよう条件を与えることで Wall effect による詰まり難さを表現する。遷移帯の厚さは、骨材表面からセメント粒子までの直線距離の平均値とする。骨材径と骨材量の違いに関しては式 (5.3.3) により、最小細骨材間距離  $d_a$  として与えている。また、水結合材比は、セメント粒子の数で表現し、セメントの粒子径は、練混ぜ後の凝集体粒子径の平均値とする。

$$d_a = \sqrt{\frac{d_{ave}^2}{V_a}} - d_{ave} \tag{5.3.3}$$

ここで、 $d_{ave}$ ：骨材一辺の長さ(mm)， $V_a$ ：骨材体積割合

### b) ブリーディングにより形成される遷移帯

ブリーディングによる遷移帯の形成は、粉体に拘束されていない自由水が骨材周りへ移動することによると考える。加藤らは、以下の仮定条件より算出を行っている。(図-5.3.4)

- 1) コンクリート中のペースト部分の単位体積あたりの自由水量は、同一配合のペーストの単位体積あたり自由水量 ( $V_{fwr}$ ) と等しい。
- 2) ペーストの自由水量 ( $V_{fwr}$ ) は遠心脱水試験結果から得られた脱水量とする。
- 3) Wall effect による遷移帯に存在する水のうち、平均セメント粒子間距離より多い分の厚さに存在する水 ( $V_{iaw}$ ) は、自由水を消費しているとして差し引く。(平均セメント粒子間距離は、Wall effect モデルより算出する。)
- 4) 自由水は均一に上昇し、骨材割合に比例した水量が寄与する。骨材割合に比例した水量を、各骨材径毎の表面積で割り返し、ブリーディングによる遷移帯の厚さとする。

加藤らの方法は、普通ポルトランドセメントのみを対象としたモデルとなっており、高炉スラグ微粉末やシリカフェーム等の混和材料が遷移帯形成に及ぼす影響を評価する必要がある。特に、Wall effect による遷移帯の形成では、粒子径の異なる混和材を混合することにより、凝集体の粒度分布は幅を持つと考えられることから、粒度分布の平均値だけではなく標準偏差  $\pm\sigma$  の範囲の粒子径をそれぞれの面積配置することにより考慮する。また、シリカフェームを混和したコンクリートでは、ブリーディングが減少することが報告<sup>5-25)</sup>されており、遷移帯厚さを推定する上で考慮する必要がある。

なお、遷移帯の形成には、このほかに時間依存性 (one-side growth effect, 水和の進行とともに空隙が片側より水和物により埋められる現象) が考えられるが、本研究では、加藤らの検討と同様に、時間依存性を考慮せず、28日材齢の遷移帯特性と考えた。

#### 5.3.2.2 実験概要

遷移帯厚さの推定モデル検討のための試験として、各配合の凝集体粒子径分布およびセメントペーストの自由水量測定を行った。また、推定モデルの検証のため、前章 4.2.4 と同様にマイクロビッカース硬さ試験による遷移帯厚さの測定を行った。

##### (1) 使用材料および配合

使用材料 (結合材) は、前章の 4.2.1 使用材料と同様である。骨材は、標準砂に加え、骨材形状、粒度分布の影響を排除するため、真球に近く、単粒径であるガラスビーズ (GB) を骨材として用いた。GB の粒径は、ふるい目の区分から 4 つに分け、その代表径を用いた。代表径は、0~0.6 mm を代表し 0.3 mm, 0.6~1.18 mm を代表し 0.9 mm, 1.18~2.0 mm を代表し 1.5 mm, およびそれらを超え

表-5.3.1 配合

結合材 種類	水結合材 比(%)	混和材置換率(%)		備考
		BFS	SF	
N	35, 45, 55, 65	0	0	
N+B	45, 55, 65	40, 70	0	
N+S	45, 55, 65	0	4, 10	
N+B+S	45, 55, 65	40	3	

る範囲を代表し 2.0 mm の 4 種類とした。

表-5.3.1 に、配合を示す。配合は、水結合材比を 35, 45, 55, 65 % とし、混和材置換率（質量比）は、普通ポルトランドセメントに混和材を 1 種類混合した 2 成分混合では、高炉スラグ微粉末は 40, 70 %, シリカフュームは 4, 10 % とし、普通ポルトランドセメントに 2 種類の混和材を混和した 3 成分混合では、高炉スラグ微粉末 40 % およびシリカフューム 3 % とした。

## (2) 試験方法

### a) 凝集体の粒子径分布測定

凝集体粒度分布測定は、レーザー回折式粒子径分布測定装置（SIMADZU 社製 SALD-2000）により測定を行った。

練混ぜ後のセメントペーストを用いて、凝集体のレーザー回折式粒子径分布測定を行う。練混ぜ後のセメントペースト試料の一部をとり、エタノール中に 100 倍でスターラにて攪伴し分散させる。攪伴中の試料から試料を一部とり、さらに 10 倍する。超音波分散 1 分を行い、その粒度分布を測定する。測定は、試料を替えて 2 回行った。

### b) セメントペーストの自由水量測定

練混ぜ後の自由水量は、遠心脱水量をペースト体積で除したものである。遠心脱水試験は、練混ぜ後のセメントペースト試料を遠心分離（KUBOTA 社製 Model2410, 最大回転速度 4000 rpm, 最大遠心力 2610×g）を用いて、回転速度 1000 rpm, 回転時間 30 分にて遠心分離を行い、その浮き水の量を測定した。なお、遠心分離機へのセッティングは全配合に対して同一条件で測定するために、練混ぜ終了 10 分後に行った。浮き水には少量の粉体混入が考えられることから、浮き水を 110 °C の加熱乾燥し、その減量を脱水量とした。測定は同一バッチ内から採取した 4 つの平均値とした。

### c) 遷移帯厚さの測定

遷移帯厚さの測定は、前章 4.2.4 と同様に、マイクロビッカース硬さ試験機（アカシ社製、荷重  $9.81 \times 10^{-2}$  N, 載荷保持時間 15 秒）を使用し、骨材界面からビッカース硬度の低い範囲を遷移帯厚さとした。各試料に対し 5 測線測定し、その平均をとった。

表-5.3.2 凝集体粒子径分布測定結果

配合	凝集体粒子径分布(μm)		
	平均粒子径	+σ 粒子径	-σ 粒子径
N35	16	45	6
N45	15	45	5
N55	15	42	6
N65	14	42	5
NB45-40	15	44	5
NB55-40	13	38	5
NB65-40	16	49	5
NB45-70	13	37	5
NB55-70	13	32	5
NB65-70	16	45	6
NS45-4	23	72	7
NS55-4	22	65	6
NS65-4	18	59	6
NS55-10	19	61	6
NBS45-40-3	17	54	6
NBS55-40-3	19	59	6
NBS65-40-3	16	49	5

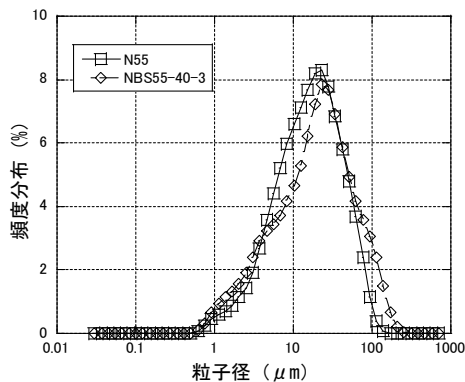


図-5.3.5 凝集体粒子径分布の測定例

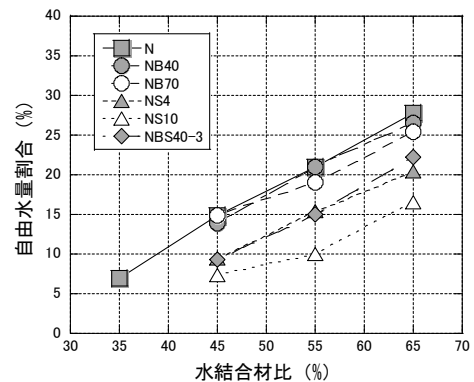


図-5.3.6 自由水量割合測定結果

### (3) 測定結果

#### a) 凝集体の粒子径分布

図-5.3.5 に凝集体の粒子径分布の測定例を示す。図より、概ね正規分布に近似できることが分かる。そこで、解析モデルに使用する粒子径として、平均粒子径と標準偏差  $\pm\sigma$  を考慮した粒子径の割合が、それぞれ 68.2%、15.9%の確率で発生すると仮定し、モデル化し検討した。表-5.3.2 に測定結果の一覧を示す。

#### b) セメントペーストの自由水量

図-5.3.6 に遠心脱水量試験結果を示す。図より、W/B の増加とともに脱水量が増加する傾向が見られる。普通セメントと比較すると、高炉スラグ微粉末を混合した場合、あまり変化が見られない。それに対し、シリカフュームを混和した場合、脱水量の減少傾向が見られた。この傾向は、3成分系結合材の場合におい

表-5.3.3 重回帰分析結果（自由水量割合）

	係数	標準誤差	t 値	P 値
切片	-12.818	1.895	-6.763	4.56.E-06
W/B (%)	0.594	0.035	17.087	1.07.E-11
SF 置換率(%)	-0.936	0.089	-10.459	1.47.E-08

でも確認された。これは、普通セメントと比較し比表面積の大きいシリカフュームを混和することで保水性が高まったためと考えられる。

そこで、「W/B (%) および SF 置換率 (%)」を説明変数とし、「自由水量割合  $V_{fwr}$  (%)」を目的変数とし、重回帰分析を試みた。重回帰分析結果を式 (5.3.4) および表-5.3.3 に示す。回帰分析より、全ての説明変数において、t 値の絶対値が 2 以上であり、かつ P 値が 0.05 以下であることから、目的変数を説明する変数として意味があると判断できる。また、重決定係数  $R^2=0.959$  と高い相関関係があることが分かった。

回帰分析結果より、シリカフューム置換率に起因する係数がマイナスとなっており、シリカフューム置換率の増加により自由水量割合が低減することが示唆された。

$$V_{fwr} = -12.818 + 0.594 \left( \frac{W}{B} \right) - 0.936 \left( \frac{SF}{Binder} \right) \quad (5.3.4)$$

ここに、 $V_{fwr}$ ：自由水量割合(%)， $W/B$ ：水結合材比(%)  
 $SF/Binder$ ：シリカフューム置換率(%)

### 5.3.2.3 遷移帯厚さの推定

#### (1) モデルの概要

Wall effect により形成される遷移帯は、加藤らのモデルを参考に、以下のように求めた。

解析対象範囲は、図-5.3.7 に示す 2 次元空間であり、その一辺は、式 (5.3.1) より算出した最小細骨材間距離  $da$  とした。図中の径の異なる黒丸 (●) がセメント凝集体粒子を表しており、凝集体粒子径分布測定結果より、平均粒子径と標準偏差  $\pm\sigma$  を考慮した粒子径の割合が、それぞれ 68.2 %、15.9 % の確率で発生すると仮定した。図中のセメント粒子以外の部分は水を示し、セメント

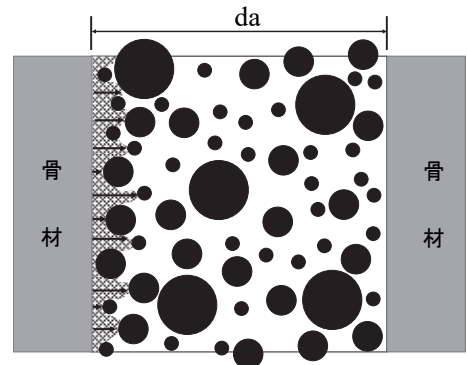


図-5.3.7 Wall effect  
モデル図

粒子と水の面積比を水結合材比より設定した。骨材が配置されていると想定している左右面に関しては、セメント粒子が境界を越えて配置されない条件を与え



ることにより、Wall effect（壁効果）による粒子の詰まり難さを表現している。骨材によって規定されていない上下面に関しては、セメントペーストが連続していると仮定し、セメント粒子が上下面を超えて配置される条件とした。セメント粒子の配置は、中心座標をランダムに発生させ、境界条件およびセメント粒子同士が重ならないという条件を満たした場合のみ配置できるとした。配置できない場合は、再度座標をランダムに発生させ、配置が完了するまで繰り返し行った。セメント粒子の配置が完了したモデルを用いて、骨材表面からセメント粒子までの直線距離（図中の矢印の距離）の平均値を遷移帯厚さとした。同一条件における解析回数を100回として、その平均を解析結果とした。

また、ブリーディングにより形成される遷移帯は、加藤らの方法を参考に以下のように求めた。

コンクリート中のペースト部分の単位体積あたりの自由水量は、同一配合のペーストの単位体積あたり自由水量( $V_{fwr}$ )と等しいとし、ペーストの自由水量( $V_{fwr}$ )は遠心脱水試験結果から得られた脱水量を用いた。Wall effectによる遷移帯中に存在する水のうち、平均セメント粒子間距離より多い分の厚さに存在する水( $V_{iaw}$ )は、自由水を消費しているとして差し引く。(平均セメント粒子間距離は、Wall effectモデルより算出する。)自由水は均一に上昇し、骨材割合に比例した水量が寄与する。骨材割合に比例した水量を、各骨材径毎の表面積で割り返し、ブリーディングによる遷移帯の厚さとした。

## (2) 遷移帯厚さ推定結果（モルタル）

図-5.3.8に、ガラスビーズ（GB）を骨材とした場合の、遷移帯厚さの推定値とマイクロビッカース硬さ試験により計測した実測値を示す。図より、配合・ガラスビーズの粒径によらず実測値と推定値が概ね一致しており、また、 $Y=X$ に対する決定係数は $R^2=0.928$ と高い相関関係を有しており、混和材を加味した本研究のモデルにおいても良好に遷移帯厚さを推定できることが確認できた。

図-5.3.9に、標準砂（S）を骨材とした場合の、遷移帯厚さの推定値と実測値を示す。図より、概ね推定値は実測値と比べ小さい値となっている。この要因として、粒度分布を有することなどによる影響と考えられる。推定値は、実測値の $\pm 30\%$ の範囲内に収まっており、概ね良好に遷移帯厚さを推定できることが確認できた。

図-5.3.10に、標準砂（S）を骨材とした場合の、遷移帯の推定値におけるWall effectにより形成される遷移帯とブリーディングにより形成される遷移帯の割合を示す。併せて、図中に遷移帯厚さ推定値に占めるブリーディングに起因する割合を示す。図より、骨材体積率が増加するに伴い、遷移帯厚さに占めるブリーディングの影響割合が小さくなることが分かる。また、シリカフュームを混和した配合においても、遷移帯厚さに占めるブリーディングに起因する影響割合が小さいことが確認された。

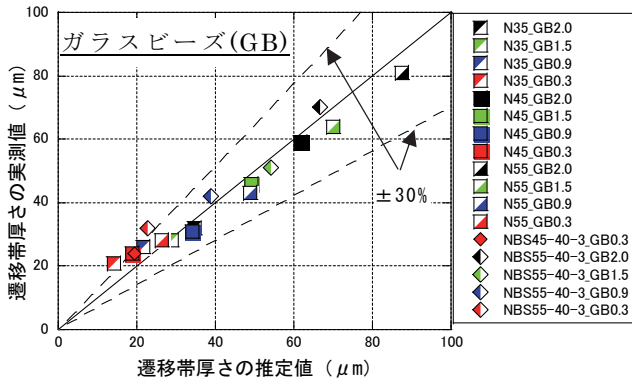


図-5.3.8 GBを対象とした遷移帯厚さの推定結果

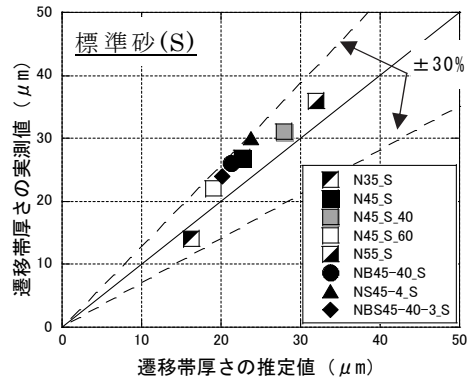


図-5.3.9 標準砂を対象とした遷移帯厚さの推定結果

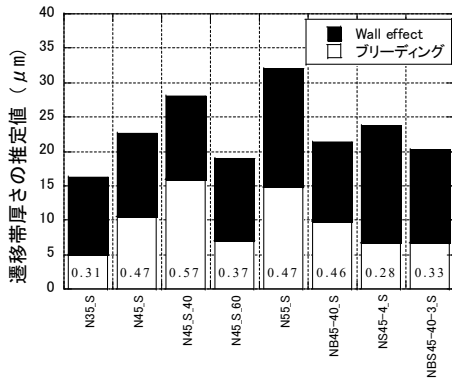


図-5.3.10 モルタルの遷移帯厚さ推定値における形成要因の割合

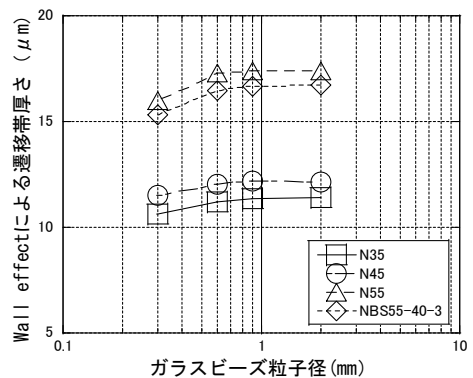


図-5.3.11 GBにおける粒子径と遷移帯厚さの関係

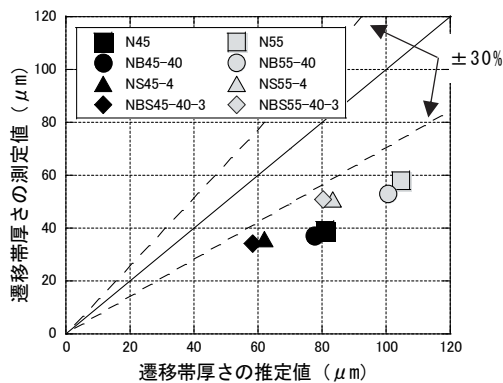


図-5.3.12 コンクリートの遷移帯厚さの推定結果（粗骨材）

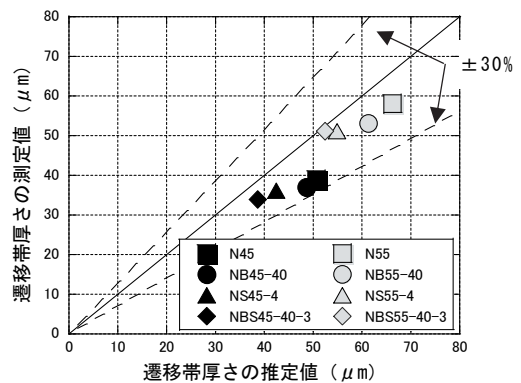


図-5.3.13 コンクリートの遷移帯厚さの推定結果（表面積補正後）

### (3) 遷移帯厚さの推定結果（コンクリート）

次に、モルタルによる推定手法をコンクリート（粗骨材）の遷移帯厚さの推定に適用した。推定対象は、第3章3.2において作成した材齢28日の標準養生供

試体とした。推定値の検証は、モルタル供試体と同様に、ビッカース硬さ試験により測定した粗骨材の遷移帯厚さを用いた。

加藤ら<sup>5-21)</sup>は、骨材径が約1 mm以上になると、wall effectにより形成される遷移帯厚さの計算値はほとんど同じ値となることを示している。本研究においても、図-5.3.11に示すように、Wall effectにより形成される遷移帯厚さは、GB 0.9 mm以上において、ほぼ同程度であることから、コンクリートの粗骨材遷移帯厚さの推定ではGB 2.0 mmの値を採用した。また、ブリーディングにより形成される遷移帯厚さについては、細骨材率(s/a)に合わせて、粗骨材・細骨材が受持つブリーディング量の割合を分け、各骨材表面積で割り返すことで算出した。

図-5.3.12に、コンクリートを対象とした粗骨材の遷移帯厚さの推定値と実測値を示す。図より、推定値は実測値と比べかなり大きい値となっている。この要因として、推定では粗骨材の形状を真球と仮定し検討を行っているが、実際の粗骨材の粒子形状は真球ではないことによる影響と考えられる。そこで、ステアリン酸を用いて粗骨材(砕石)の表面積を測定した太田の測定結果<sup>5-26)</sup>をもとに、表面積測定結果の平均値をとり、平均粒径より算出した真球での表面積との比1.787を粗骨材表面積補正係数と定義した。算出した粗骨材表面積補正係数を真球の表面積に掛けた修正骨材表面積を用いて再度粗骨材の遷移帯厚さの推定を行った。図-5.3.13に修正粗骨材表面積を用いて算出したコンクリートの遷移帯厚さを示す。図より、測定結果の推定値は、実測値の±30%の範囲内に収まっており、粗骨材の遷移帯厚さにおいては修正粗骨材表面積を用いることで、概ね良好に遷移帯厚さを推定できることが確認できた。

### 5.3.3 塩化物イオン実効拡散係数の推定

図-5.3.1に示した塩化物イオン実効拡散係数の推定フローに基づき、セメント硬化体の塩化物イオン実効拡散係数の推定を行った。塩化物イオン実効拡散係数の推定にあたり、本フローの測定値(入力値)となる遷移帯のC-S-HのC/S比などを測定した事例はいまだ少ない。そこで以降の塩化物イオンの推定では、本研究で測定した値を仮定値(想定値)として用いるものとする。そのため、検証対象としたセメント硬化体は、本研究の配合と同程度であるものを選定した。

#### 5.3.3.1 モルタルを対象とした推定

推定対象としたモルタルは、既往の研究<sup>5-24)</sup>より同程度の配合を選定した。

##### (1) 推定条件の設定

使用材料について、セメントは研究用普通ポルトランドセメント(OPC)を用い、混和材として高炉スラグ微粉末(BFS)およびシリカフェーム(SF)を用いた。なお、シリカフェームは、塩化物イオン量のみJIS規格を満たさないシリカフェームを推定対象としている。細骨材は、ISO標準砂(密度:2.64 g/cm<sup>3</sup>)を用いた。推定対象とした配合を表-5.3.4に示す。

推定式に用いた骨材表面電位は、前章4.4.1.1にて測定した標準砂の値を用いた。また、遷移帯C-S-HのC/S比は、前章において骨材種類の違いに影響は小さ

表-5.3.4 モルタル配合

配合	水結合材比 (%)	混和材置換率 (%)		骨材体積率 (%)
		BFS	SF	
45-0-0	45	0	0	50
45-40-0		40	0	
45-0-4A		0	4	
45-40-4A		40	4	

表-5.3.5 推定式の設定値および遷移帯厚さの推定結果

配合	骨材表面電位 $\zeta$ (mV)	C-S-H の C/S 比	ペースト空隙率 $\epsilon_p$	ペースト Cl <sup>-</sup> 拡散係数 $D_p$ ( $\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$ )	遷移帯厚さ推定値 ( $\mu\text{m}$ )
45-0-0	-13.97	1.84	0.395	2.59	22.0
45-40-0	-3.12	1.59	0.396	1.51	20.7
45-0-4A	-7.80	1.62	0.414	2.07	22.8
45-40-4A	-0.96	1.45	0.388	0.92	19.4

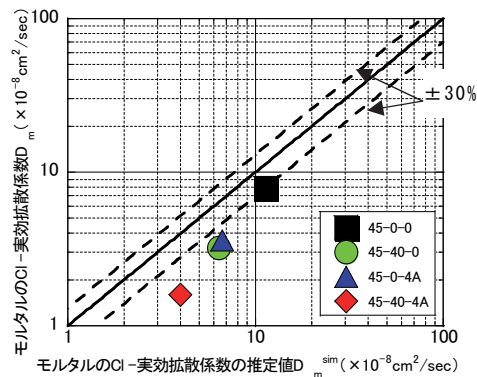


図-5.3.14 モルタル供試体を対象とした塩化物イオン実効拡散係数の推定結果

かったことから、各結合材種の平均値を用いた。セメントペーストの凝集体粒子径分布、硬化体空隙率および塩化物イオンの実効拡散係数は、本研究で測定した値を用いた。なお、3成分系配合においてシリカフェームの置換率が多少異なるが、本研究のNBS45-40-3と同程度であると仮定した。表-5.3.5に推定に用いた各設定値を示す。併せて、前節5.3.2.3の遷移帯厚さ推定モデルを用いて推定した遷移帯厚さを示す。

(2) 塩化物イオン実効拡散係数の推定結果

図-5.3.14に、既往の研究<sup>5-27)</sup>のモルタル供試体を対象とした塩化物イオンの

実効拡散係数の推定結果と実測値を示す。推定結果より、推定フローを用いた推定値は、実測値と比べ全体に大きい値を示し、実測値の±30%の範囲を超えており、推定精度が低いことが分かる。ただし、実効拡散係数の大小関係は実測値から算出した結果と同様であり、定性的には、推定フローによる塩化物イオン実効拡散係数の推定の可能性が示唆された。推定精度の向上に向け、今後更なる検討が必要である。推定値が実測値と比べ大きい傾向は、前節5.2.2.2にて行った2次元モデルを用いた拡散係数の合成結果と同様の傾向であり、モルタルの遷移帯厚さをすべての粒径で一定としていることから、比表面積の大きい粒径の小さい骨材の遷移帯を過大に評価したことが影響していると考えられる。

また、シリカフュームを置換した配合において置換していない配合と比べ、推定値が実測値より逸脱する割合が大きい傾向が見られた。この要因として本推定手法では、遷移帯の影響を過大評価しており、シリカフュームの遷移帯への改質効果<sup>5-28)</sup>を十分に評価できていない可能性が考えられた。この一要因として、本研究では化学混和剤を用いていないが、化学混和剤によるシリカフュームの分散効果<sup>5-29)</sup>により、遷移帯へシリカフュームがより充填された可能性が考えられる。この点については、今後検討を重ねる必要がある。

### 5.3.3.2 コンクリートを対象とした推定

前項においてモルタルを対象に推定を行い、推定精度は低いものの定性的には概ね良好な推定結果を得た。そこで、コンクリートを塩化物イオンの推定対象とし検討を行う。本推定手法は、セメント硬化体を骨材とペーストとその界面である遷移帯から成る複合材料として捉え、検討を行っている。そこで、図-5.3.1に示す推定フロー中の、モルタルに関連する項目をコンクリートに置き換えることで、コンクリートの推定を試みた。なお、モルタルの推定精度が低い要因のひとつとして遷移帯厚さの設定を一定としていたことから、コンクリートの推定では、粗骨材と細骨材で遷移帯厚さの設定値を分けるものとした。

#### (1) 推定条件の設定

2つのコンクリート供試体を推定対象とした。推定対象①は、第7章7.3.3において行ったシリカフュームスラリーをトラックアジテータにて後添加する手法により作成した供試体を対象とした。使用材料は、第7章7.2.1.1に示す。セメントは高炉セメントB種を用いた。また、配合は、前章および本章において遷移帯特性の評価に用いた配合（水結合材比45%）に近い、呼び強度30 N/mm<sup>2</sup>の配合（W/C=46.0%）を対象とした。配合を表-5.3.6に示す。なお、シリカフュームスラリー（SFS）をトラックアジテータにて後添加するため、添加後の水結合材および単位水量を併せて示す。遷移帯性状は本研究で検討した水結合材比45%と同程度であると仮定した。拡散係数の推定は、SFSの添加前（BB）と添加後（BB+SFS）を対象とした。供試体は、JSCE-G572を参考に、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のため、濃度3.5%の塩化ナトリウム水溶液中へ浸せきを行い、浸せき材齢1年において分析を行った。

推定対象②は、川原ら<sup>5-30)</sup>が行った普通ポルトランドセメント（密度：3.16

表-5.3.6 コンクリート配合（推定対象①）

呼び強度	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					外割後添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	添加後 W/B (%)	添加後 単位水量 W' (kg/m <sup>3</sup> )
			W	BB	S	G	Ad	SFS (W <sub>SFS</sub> : SF <sub>SFS</sub> )		
30	46.0	41.8	163	354	730	1026	2.832	21 (10.5 : 10.5)	47.6	171

表-5.3.7 コンクリート配合（推定対象②）

配合	W/B (%)	SF/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					SP (%)	DA (%)
				W	C	SF	S	G		
45-0	45	0	41.0	175	389	0	692	1101	0.75	0.0010
45-4A		4	41.0	175	373	16	690	1097	0.75	0.0045

表-5.3.8 推定式の設定値および遷移帯厚さの推定結果

推定対象	配合	骨材表面 電位 ζ (mV)	C-S-H の C/S 比	ペースト 空隙率 ε <sub>p</sub>	ペースト Cl <sup>-</sup> 拡散係数 D <sub>p</sub> (×10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> /sec)	遷移帯厚さ 推定値(μm)	
						細骨材	粗骨材
①	BB	-2.71	1.59	0.396	1.51	15.5	71.3
	BB+SFS	-1.86	1.45	0.388	0.92	16.4	55.9
②	45-0	-12.80	1.84	0.395	2.59	18.0	78.5
	45-4A	-5.40	1.62	0.414	2.07	16.4	61.9

g/cm<sup>3</sup>) にシリカフューム (密度: 2.20 g/cm<sup>3</sup>) を混和した配合を対象とした。細骨材および粗骨材は、それぞれ陸砂 (表乾密度: 2.57 g/cm<sup>3</sup>) および碎石 (表乾密度: 2.84 g/cm<sup>3</sup>) を用いた。配合を表-5.3.7に示す。JSCE-G572「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)」に準拠して試験を行った。φ100×200 mmのコンクリート供試体を、コンクリートカッターを用いて厚さ約70 mmに切断し、浸せき面を除く側面および底面をエポキシ樹脂でコーティングして、濃度10%のNaCl水溶液に約2年間浸せきした。

拡散係数の推定式に用いた骨材表面電位、遷移帯C-S-HのC/S比は、前章において骨材種類の違いに影響は小さかったことから、各結合材種の平均値を用いた。セメントペーストの凝集体粒子径分布、硬化体空隙率および塩化物イオンの実効拡散係数は、本研究で測定した値を用いた。遷移帯空隙率は前章で算出した各結合材種の遷移帯空隙率の平均値を細骨材および粗骨材両方に適用した。

表-5.3.8に、推定に用いた各設定値を示す。併せて、前節5.3.2.3の遷移帯厚さ推定モデルを用いて推定した遷移帯厚さを示す。

## (2) 塩化物イオン実効拡散係数の推定結果

推定結果は実効拡散係数であるが、推定対象としたコンクリート拡散係数は、

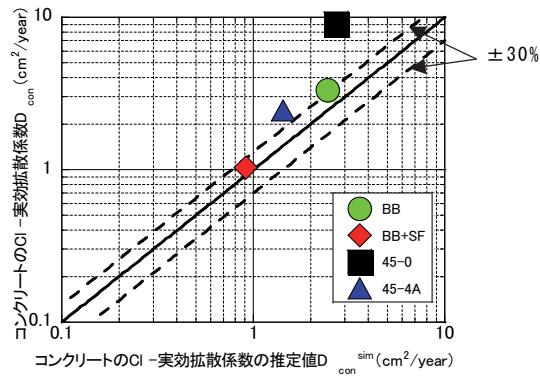


図-5.3.15 コンクリート供試体を対象とした塩化物イオン実効拡散係数の推定値

浸せきによる見掛けの拡散係数であり直接比較することはできない。そのため、見掛けの拡散係数から実効拡散係数へ換算する必要がある。そこで、式(5.3.5)を用いて、実効拡散係数への換算<sup>5-31)</sup>を行った。式中の固定化率  $R$  の値は、セメントの種類に応じて既往の研究<sup>5-32)</sup>で得られている値、即ち普通ポルトランドセメントの場合 1.64、高炉セメント B 種の場合 2.36 を参考に、単位結合材料で補正して用いた。また、川原ら<sup>5-30)</sup>によると、シリカフュームを混和した配合については、固定塩化物量が 3 割程度減少することが報告されていることから、シリカフューム無混和配合に対して、固定化率を 3 割低減した。なお、塩水浸せき法による見掛けの拡散係数であり、乾燥(含水率)の影響はないものとする。

$$D_a = \frac{D_e}{R + 1} \quad (5.3.5)$$

ここに、 $D_a$ ：見かけの拡散係数( $\text{cm}^2/\text{年}$ )， $D_e$ ：実効拡散係数( $\text{cm}^2/\text{年}$ )  
 $R$ ：固定化率(=単位結合材量当たりの固定化量×結合材量比)

図-5.3.15 に、推定結果を示す。推定結果より、実効拡散係数の大小関係は実構造物から算出した結果と同様であり、定性的には、推定フローによる塩化物イオン実効拡散係数の推定の可能性が示唆された。また、推定値は概ね実測値の ±30% の範囲内に収まり、モルタルによる推定値と比べ精度が向上する結果であった。ただし、推定値と実測値が大きく乖離する点も見られたことから推定精度の向上に向け、今後更なる検討が必要である。

#### 5.3.4 拡散係数推定に与える配合の影響

本研究では、遷移帯に着目した物質透過性に関して様々な検討を行い、遷移帯の評価を行ってきた。また、遷移帯を考慮したコンクリートの塩化物イオン拡散係数の推定を行った。

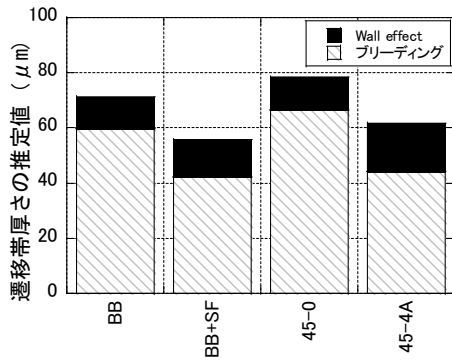


図-5.3.16 粗骨材の遷移帯厚さ推定値における形成要因の割合

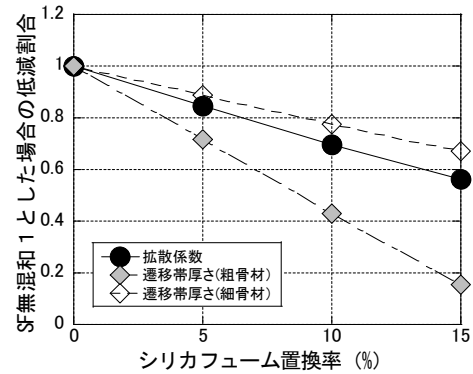


図-5.3.17 SF無混和を1とした場合の拡散係数および遷移帯厚さの低減割合

遷移帯の塩化物イオン拡散係数は、前章 4.3.4 よりセメントペーストのおよそ 80~240 倍と大きく、コンクリート全体の拡散係数の低減を図るには、遷移帯の影響を小さくすることが重要となる。図-5.3.2 の拡散係数推定フローより、遷移帯の影響を小さくするためには、遷移帯の量にあたる遷移帯厚さを小さくすること、または、遷移帯の拡散係数をセメントペーストの値に近付けることが重要となる。

#### 5.3.4.1 遷移帯厚さの推定に与える配合の影響

図-5.3.16 に、前項でコンクリートを対象に塩化物イオン拡散係数を算出した際に求めた粗骨材の遷移帯厚さの形成要因割合を示す。図-5.3.10 に示したモルタルの遷移帯厚さの形成要因割合と異なり、ブリーディングに起因する遷移帯の割合が大きいことが分かる。このことから、粗骨材の遷移帯厚さを低減するにはブリーディングに起因する割合を低減することが重要となる。

遷移帯厚さに与える影響について、Wall effect に起因する部分はセメント粒子が骨材近傍への充填し難さを表す物理的な影響であり、その影響をゼロにすることは困難である。他方、ブリーディングに起因する部分は、ブリーディングの発生を抑制することで、その影響を限りなくゼロに近づけることが出来ると考えられる。

そこで、式 (5.3.4) に示す自由水量割合  $W_{fwr}$  より、ブリーディングに起因する遷移帯厚さを限りなくゼロとなる配合を検討した。式より自由水量割合  $W_{fwr}$  を限りなくゼロとするためには、水結合材比 (W/B) を 21.6 %程度まで低減する必要がある。また、水結合材比 W/B を 45 %とした場合、シリカフュームの置換率 (SF/Binder) は 14.9 %以上とする必要がある。

また式より、水結合材比を 8 %低くすることによって得られる自由水量割合の低減効果 (約 33 %減) が、シリカフュームの置換率 5 %高くすることでも得られることが分かる。そこで、シリカフュームの置換による自由水量割合の低減効果



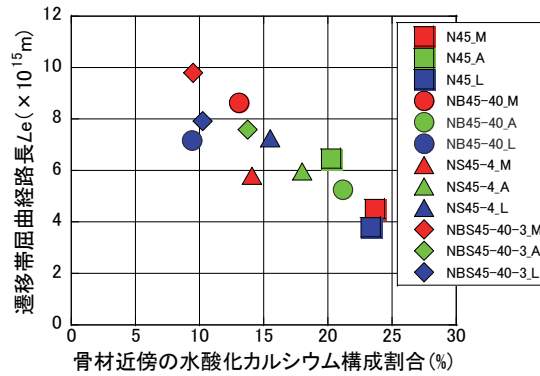


図-5.3.18 骨材近傍の水酸化カルシウム構成割合と遷移帯屈曲経路長

が、コンクリート全体の拡散係数に与える影響について検討するため、5.3.3.2にて検討を行ったコンクリート配合のうち45-0配合を対象に、自由水量割合のみを低減した場合について検討を行った。シリカフェュームの置換率は、5%、10%および15%とした。図-5.3.17に、SF無添加を1とした場合、塩化物イオン実効拡散係数と粗・細骨材の遷移帯厚さの低減割合を示す。図より、シリカフェュームの添加率が増加することにより、粗骨材の遷移帯厚さが大きく低減していることがわかる。それに対して、細骨材の遷移帯厚さの低減割合は小さい。これは、図-5.3.10および図-5.3.16に示すように、遷移帯厚さの形成要因に占めるブリーディングに起因する割合の違いによると考えられる。塩化物イオン実効拡散係数の低減割合は、細骨材の遷移帯厚さの低減割合に近い結果であった。これは、粗骨材に比べ、細骨材の比表面積は大きく、コンクリート全体に与える影響が大きいと考えられる。

本研究で用いた高炉スラグ微粉末の比表面積は、前章表-4.2.1に示すように4290 cm<sup>2</sup>/gと、普通ポルトランドセメントと近いものであった。JIS A 6206（コンクリート用高炉スラグ微粉末）において高炉スラグ微粉末の比表面積は3000、4000、6000および8000 cm<sup>2</sup>/gの4種類が規定されており、比表面積が大きくなることで、ブリーディングの発生が低下すること<sup>5-33)</sup>から、比表面積の大きい高炉スラグ微粉末を用いることにより、ブリーディングに起因する遷移帯の割合を低減するものと考えられる。

#### 5.3.4.2 遷移帯拡散係数の推定に与える配合の影響

遷移帯の空隙形状補正係数は、前章において、各水和物の生成量およびその比表面積より算出した屈曲経路長  $L_e$  により評価できることを示した。遷移帯はバルク部と比べ水酸化カルシウム量が多く、図-5.3.18に示すように比表面積の小さい水酸化カルシウムの割合が低いほど屈曲経路長は大きくなることがわかる。水酸化カルシウムの生成は、セメントの主成分であるC<sub>3</sub>S、C<sub>2</sub>Sの水和反応によって生成する。そのため、高炉スラグ微粉末の置換率が増加することにより、普通ポルトランドセメントの割合が低下するため、水酸化カルシウムの生成量が低

下する。遷移帯の拡散係数を低減するためには、高炉スラグ微粉末の置換率を大きくする方法が考えられる。

高ら<sup>5-34)</sup>によると、長期暴露試験より、高炉スラグ微粉末の置換率が高いほど、拡散係数が小さくなることが報告されている。一方で、高炉スラグ微粉末の混入により塩化物イオンの浸透が抑制されるものの置換率による効果は顕著ではなく、置換率とともに比例的に抵抗性が高くなるわけではないとの報告<sup>5-35)</sup>がある。また、第3章の図-3.2.18に示したように、高炉スラグ微粉末の置換率が増加するに伴い、中性化深さが増大する。既往の文献<sup>5-35)</sup>においても、高炉スラグ微粉末の置換率が増加した場合、中性化速度係数の増加は無視できないレベルとなり、特に置換率が60%を超えた場合では影響が顕著であるとされている。そのため、塩化物イオンの拡散係数だけでなく、中性化への影響を考慮する必要があると考えられる。

また、松元ら<sup>5-36)</sup>によると、塩害と炭酸化の複合劣化環境における高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、内部鋼材の腐食状況から判断すると、スラグ置換率45~55%では長期耐久性を有する最適な置換率であるのに対し、スラグ置換率が35%以下の場合あるいは60%以上になると、腐食量は普通コンクリートと同程度、もしくはそれ以上であり、必ずしも鉄筋腐食抑制効果が高いとは限らないと報告している。

前章図-4.3.6より、シリカフェームを混和した配合において、無混和の配合と比べ水酸化カルシウムの割合が低減していることが分かる。これはシリカフェームのポズラン反応により、水酸化カルシウムを消費することから、水酸カルシウム割合が低減したと考えられる。また、前章図-4.3.16より、シリカフェームを4%置換した配合(NS45-4)の遷移帯塩化物イオン拡散係数は、高炉スラグ微粉末を40%置換した配合(NB45-40)の同程度以下であり、高炉スラグ微粉末と比較し、少量のシリカフェームの置換により高い塩分浸透抵抗性を得られることを示唆している。

シリカフェームを混和したコンクリートの中性化抵抗性について、大即ら<sup>5-37)</sup>は、コンクリートが密実化するというプラスの作用とセメント硬化体の $\text{Ca(OH)}_2$ が少なくなるというマイナスの作用があるため、普通のコンクリートと大差ないと報告している。また、第3章の図-3.2.19および図-3.3.5より、少量のシリカフェームの添加による中性化深さへの影響は小さいことが実験結果からも明らかである。

現在、日本国内で流通している全セメント量のうち、約19.3%が高炉セメント(2020年度、セメント協会調べ)であり、そのほとんどが高炉セメントB種である<sup>5-38)</sup>。セメントの流通の観点からも、高炉スラグ微粉末の置換率はB種の範囲(30~60%)が妥当である。

高炉セメントB種以上の高い塩分浸透抵抗性が必要な場合には、少量のシリカフェームを混和することによる配合設計が有効であると考えられる。

### 5.3.5 拡散係数推定の精度向上に向けた検討

5.3.3項において、モルタルおよびコンクリートを対象に、遷移帯を考慮した拡散係数の推定を行った。その結果、モルタルを対象とした推定では、推定値は実測値と比較し大きい値を示し、定性的には塩化物イオン拡散係数を推定が可能であることが示唆されたものの、推定精度が低い結果であった。この要因のひとつとして、遷移帯厚さに注目し、コンクリートを対象とした推定では、粗骨材・細骨材の遷移帯厚さを個別に設定することにより、精度の向上が図れることを確認した。

また、本研究では、簡易的に2次元モデルによる拡散係数の推定方法を用いたが、物質の移動現象は3次元的な現象であり、次元の違いによる推定精度への影響が考えられる。

そこで本項では、骨材粒度分布に則して遷移帯厚さを設定した場合のモルタルの塩化物イオン拡散係数の推定および推定モデルの3次元化による影響について検討を行った。

#### 5.3.5.1 細骨材粒度分布に則した遷移帯厚さをを用いたモルタルの塩化物イオン拡散係数の推定

5.3.3項において、モルタルの遷移帯厚さは、骨材粒度分布を考慮した骨材全体の表面積を用いて算出した遷移帯厚さを全ての粒径の骨材に一律に適用した。ここでは、モルタルを対象に、細骨材の粒度分布に則した遷移帯厚さを設定し、塩化物イオンの拡散係数の推定を試みた。

図-5.3.19に、細骨材粒度分布に則して設定した遷移帯厚さの例(N45)を示す。遷移帯厚さ(修正後)は、表-5.3.5に示した遷移帯厚さ22.0 $\mu\text{m}$ (修正前)に対し、幅を持っていることが確認できる。

図-5.3.20に、細骨材粒度分布に則して設定した遷移帯厚さ(修正後)を用いて推定したモルタルの塩化物イオン拡散係数の推定結果を示す。なお、遷移帯厚さ以外の設定値は5.3.3.1と同様である。図より、修正前と比較し実測値との誤差が減少しており、モルタルを対象とした推定においても精度の向上が図れるこ

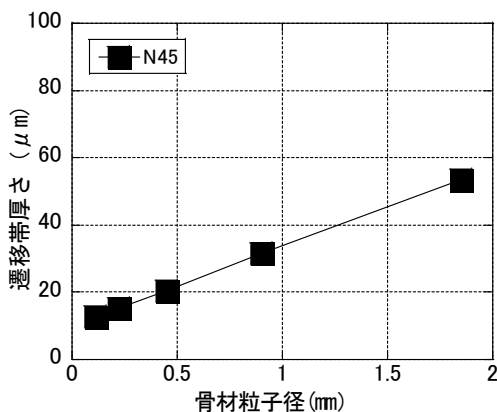


図-5.3.19 粒子径分布に即した遷移帯厚さ

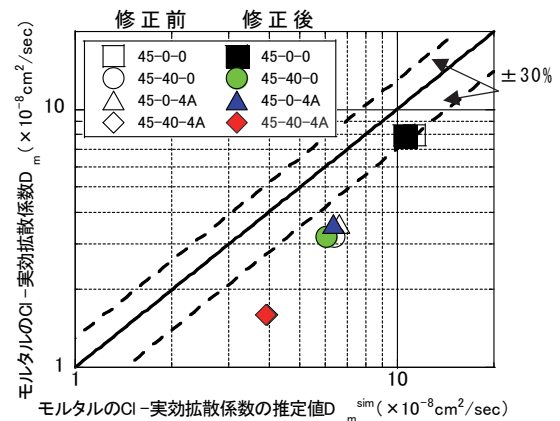


図-5.3.20 遷移帯厚さを考慮したモルタルの拡散係数の推定

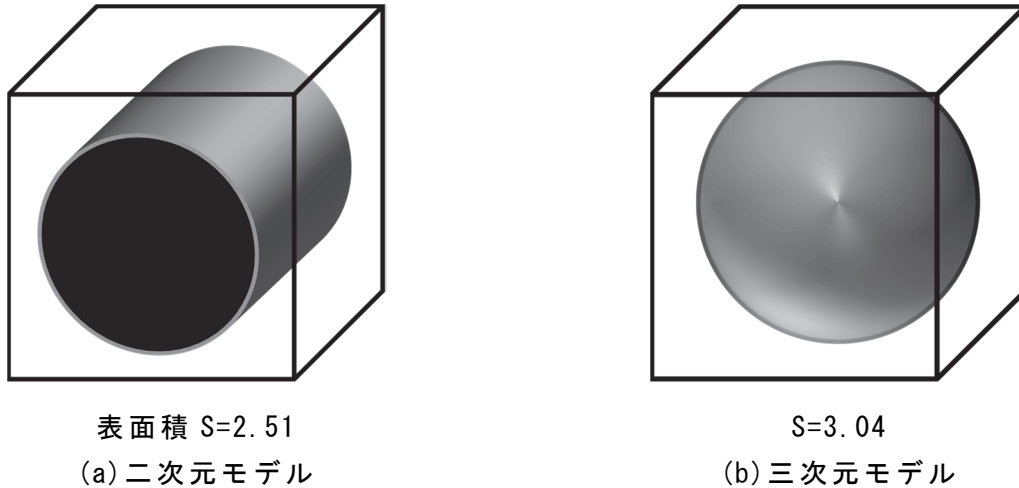


図-5.3.21  $1 \times 1 \times 1$  の単位立方体中の骨材表面積  $S$

とが確認された。しかしながら、修正後においても実測値の $\pm 30\%$ の範囲を超えており推定精度が低いことがわかる。

この要因の一つとして、本研究において、遷移帯の塩化物イオン拡散係数の測定は、前章の図-4.2.8に示すように、断面の半分を石板、半分をセメントペーストとした薄板供試体 ( $40 \times 30 \times 5\text{mm}$ ) を用いて測定した値より算出しており、算出した拡散係数は粗骨材の遷移帯性状に近く、推定モデルでは、細骨材の遷移帯性状を過大に評価している可能性が示唆された。

### 5.3.5.2 推定モデルの3次元化による影響

本研究では、簡易的に2次元モデルによる拡散係数の推定方法を用いたが、物質の移動現象は3次元的な現象であり、次元の違いによる推定精度への影響が考えられる。ここでは推定モデルの3次元化による影響の一つとして、骨材表面積に対する検討を行った。

骨材体積率と骨材断面積率は同程度<sup>5-39,5-40)</sup>であることが報告されている。そこで図-5.3.21に、 $1 \times 1 \times 1$ の単位立方体中における2次元モデルを想定した骨材断面積50%の場合の円柱骨材の表面積と、3次元モデルを想定した骨材体積率50%の場合の真球骨材の表面積の算出結果を示す。2次元モデルにおける単位立方体中の骨材表面積は $S=2.51$ であることに対し、3次元モデルにおける単位立方体中の骨材表面積は $S=3.04$ であり、およそ1.2倍となる。骨材表面積が増すことにより、遷移帯の量が増すことから、コンクリート全体の拡散係数推定に及ぼす遷移帯の拡散係数の割合が増加する。図-5.3.15に示したコンクリートを対象とした推定結果から、遷移帯の影響が増大することにより、拡散係数は大きくなる方向へ推移することから、推定精度が向上する可能性が示唆された。

遷移帯は骨材とセメントペーストとの界面であり、表面積だけでなくその配置や連結性の影響<sup>5-11,5-23)</sup>を明らかとすることが必要であり、それらについても3次元モデルによる検討が重要である。それらについては今後の課題としたい。

## 5.4 本章のまとめ

本章では、遷移帯性状がコンクリートの耐久性に与える影響を評価するため、モルタル供試体を対象に、遷移帯性状がモルタルの物質透過性状に与える影響について評価するとともに、これまでの検討結果をもとに、遷移帯に着目したコンクリートの塩化物イオン拡散係数の推定を試みた。本章で得られた結果を以下に示す。

- 1) 骨材種類によらず、遷移帯、セメントペーストの空隙形状補正係数および体積率により、モルタルの空隙形状補正係数を推定できることが示唆された。
- 2) 骨材体積率 60%において、電気伝導率比が増大しており、骨材体積率が増加したことによって骨材間の距離が縮まり、遷移帯同士が連結した可能性が示唆された。
- 3) 混和材を加味した遷移帯厚さの推定において、モルタル供試体およびコンクリート供試体の遷移帯厚さを概ね良好に推定することができることが確認できた。
- 4) 提案した塩化物イオン実効拡散係数推定フローを用いたコンクリート供試体の塩化物イオン実効拡散係数の推定は、概ね実測値の $\pm 30\%$ の範囲内に収まり、モルタルによる推定値と比べ精度が向上する結果であった。ただし、推定値と実測値が大きく乖離する点も見られたことから、合成モデルの3次元化等精度の向上に向け、今後更なる検討が必要である。

加藤らの研究<sup>5-21), 5-23)</sup>では、遷移帯を含むセメント硬化体に対して、構成要素の特性を定量的に明らかとし、セメント硬化体の不均一性を考慮した物質移動モデルにより拡散性状の評価を試みているが、定性的な評価に留まっており、塩化物イオンの拡散係数の推定には至っていない。本研究では、遷移帯の相組成と空隙構造に着目し、塩化物イオン拡散係数の推定を試み、推定精度が低く不完全ではあるものの、定量的な評価を行うことができ、コンクリートの材料設計に大きく貢献したと考える。また、現時点では、セメントペーストの塩化物イオン拡散係数は実測値と用いた検討に留まっているが、菊地<sup>5-41)</sup>の検討によると、セメントペーストの相組成からセメント硬化体の拡散係数の推定が可能であることが示されており、本研究と併せることにより、モデルの高度化が図れるものと考えられる。

また本章では、簡易的に2次元モデルによる拡散係数の推定方法を用いたが、物質の移動現象は3次元的な現象であり、モデルの3次元化は重要であると考えられる。そのため、今後3次元モデルによる検討を行う必要があると考える。

〔第5章 参考文献〕

- 5-1) 菊地道生, 須田裕哉, 佐伯竜彦: 酸素および塩化物イオンの実効拡散係数によるセメント系硬化体におけるイオン移動性状の評価, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.346-353 (2010)
- 5-2) 菊地道生: 水和物の物理化学的性質に基づくセメント系硬化体における物質移動性状の評価, 新潟大学学位論文, pp.47-84 (2014)
- 5-3) 白川敏夫, 島添洋治, 麻生實, 永松静也, 佐藤嘉昭: セメント硬化体中への気体の拡散係数測定方法の提案, 日本建築学会構造系論文集, 第515号, pp.15-21 (1999)
- 5-4) 福山智子, 野口貴文: 交流インピーダンス法を用いた鉄筋腐食の非破壊検査に関する基礎的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, A-1, 材料施工, pp.185-186 (2006)
- 5-5) 胡桃澤清文, 名和豊春: いくつかの手法による硬化セメントペーストの空隙構造の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.532-535 (2012)
- 5-6) 公益社団法人日本コンクリート工学会: コンクリート診断技術'19 基礎編, pp.200-201 (2019)
- 5-7) 小岩昌宏, 高田潤: 不均質系の物理的性質の複合則, 日本金属学会会報, 第27巻, 第7号, pp.525-531 (1988)
- 5-8) 小林一輔, 出頭圭三: 各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究, コンクリート工学, Vol.24, No.12, pp.91-106 (1986)
- 5-9) 近藤精一, 石川辰雄, 阿部郁夫: 吸着の化学 第2版, 丸善, pp.87-91 (2001)
- 5-10) 加藤佳孝, 魚沼健人: 配合条件が遷移帯細孔構造に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.811-816 (1999)
- 5-11) 出口知史, 館石和雄, 魚本健人: 骨材界面組織が物質拡散に与える影響についての解析的研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.2, pp.763-768 (1998)
- 5-12) 榎原彩野, 皆川浩, 久田真: モルタルの電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数との関係に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.789-793 (2008)
- 5-13) 自然科学研究機構 国立天文台: 理科年表, 丸善, p.415 (2009)
- 5-14) 藤井誠, 西田薫, 石黒幸文, 雷興林, 西野健三: 岩石の比抵抗特性と地質要因に関する室内試験と考察, 土木学会論文集, No.652/III-51, pp.171-183 (2000)
- 5-15) H.A.Lorentz (著), 卷田泰治 (訳), 高橋安太郎 (訳): ローレンツ電子論, 講談社 (1974)
- 5-16) 齊藤佑貴, 榎原彩野, 皆川浩, 久田真: 骨材量が電気抵抗率と見かけの塩化物イオン拡散係数に及ぼす影響, 土木学会東北支部技術研究発表会, pp.497-498 (2008)
- 5-17) 内藤大輔, 五十嵐心一, 紫山舞: セメント硬化体中の毛細管空隙空間構造と電気伝導率の対応, 土木学会論文集 E2, Vol.67, No.3, pp.462-473 (2011)
- 5-18) 丸山一平, 半井健一郎, 下村匠, 佐藤良一: コンクリート構造物の耐久性力学, コンクリート工学, Vol.47, No.10, pp.14-21 (2009)
- 5-19) 公益社団法人土木学会: 2017年制定コンクリート標準示方書【設計編】, pp.35-53 (2018)

- 5-20) 須田裕哉：C-S-Hの組成と物理的性質の関係に基づいたセメント硬化体の性能評価に関する研究，新潟大学学位論文，pp.2-7（2013）
- 5-21) 加藤佳孝，魚本健人：数値解析による骨材表面に存在する遷移帯特性の評価に関する研究，土木学会論文集，No.641/V-46，pp.77-86（2000）
- 5-22) King,P.R.：The Use of Renormalization for Calculating Effective Permeability, Transport in porous media, 4（1），pp.37-58（1989）
- 5-23) 加藤佳孝，魚本健人：遷移帯の特性に着目した硬化体の物質移動特性のモデル化，土木学会論文集，No.655/V-48，pp.13-21（2000）
- 5-24) 須田裕哉，土田詩織，佐伯竜彦：セメント系硬化体の水和物の比表面積に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.65，pp.103-110（2011）
- 5-25) 米倉亜州夫：超微粒子シリカフュームのコンクリートへの利用，粉体工学会誌，Vol.26，No.7，pp.32-39（1989）
- 5-26) 太田誠一郎：骨材の表面積について，室蘭工業大学研究報告，Vol.1 No.3，pp.389-415（1952）
- 5-27) 佐伯竜彦，真島耕平，菊地道生，斎藤豪：各種シリカフュームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性，セメント・コンクリート論文集，No.68，pp.352-359（2014）
- 5-28) K. L. Scrivener, A. Benturf and P. L. Pratt：Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes, Advances in Cement Research, Vol.1, No.4, pp.230-237（1988）
- 5-29) 大賀宏行，魚本健人：シリカフュームの分散とモルタルの諸特性，生産研究，44巻，8号，pp.383-386（1992）
- 5-30) 川原真一，佐伯竜彦，嶋毅，吉澤啓典：シリカフュームコンクリートの塩分浸透抵抗性および鋼材腐食に関する基礎的研究，セメント・コンクリート論文集，No.65，pp.360-367（2011）
- 5-31) 佐伯竜彦，竹田光明，佐々木謙二，嶋毅：飛来塩分環境の定量評価に関する研究，土木学会論文集 E，Vol.66，No.1，pp.1-20（2010）
- 5-32) 細川佳史，山田一夫，高見満，杉山隆文：浸せき法および電気泳動法により評価した塩化物イオン拡散係数に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.725-730（2003）
- 5-33) 宮澤祐介，杉山央，横室隆：高炉スラグ微粉末の比表面積および置換率がコンクリートの長期強度発現に及ぼす影響，日本建築学会構造系論文集，第82巻，第740号，pp.1517-1526（2017）
- 5-34) 高鳴笛，濱田秀則，佐川康貴，檀康弘：高炉セメントコンクリートの塩化物イオン拡散係数評価に関する考察，土木学会年次学術講演会概要集，第64回，V-084（2009）
- 5-35) 伊代田岳史：高炉スラグ微粉末を大量使用したコンクリート，コンクリート工学，Vol.52，No.5，pp.409-414（2014）
- 5-36) 松元淳一，武若耕司，山口明伸，梅木真理：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 E，Vol.65，No.3，pp.378-391（2009）
- 5-37) 大即信明，久田真：コンクリートの耐久性に及ぼすシリカフュームの影響，コンク

リート工学, Vol.32, No.4, pp.15-21 (1994)

- 5-38) 金子樹, 関新之介, 大倉真人, 梶田佳寛: セメント混合による高炉セメント A 種相当のコンクリートに関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.201-206 (2018)
- 5-39) 池崎由典, 五十嵐心一, 川村満紀: 画像解析による硬化コンクリートの配合推定, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.2019-2024 (2004)
- 5-40) DANG Giang Hoang, 五十嵐心一, 内藤大輔: コンクリート画像からの骨材相の抽出と粒度分布の推定, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.2065-2070 (2009)
- 5-41) 菊地道生: 水和物の物理化学的性質に基づくセメント系硬化体における物質移動性状の評価, 新潟大学学位論文, pp.131-179 (2014)



## 第 6 章

### シリカフェームの添加方法に関する基礎的検討

## 6.1 はじめに

第1章『序論』で述べたように、近年、加速するインフラ老朽化等の構造的課題に対して、社会資本の戦略的な維持管理・更新を行うことが求められている。特に新潟県を含む日本海側では、沿岸部においては冬期の季節風による飛来塩分の増加<sup>6-1)</sup>により、また山間部においては凍結防止剤の使用<sup>6-2)</sup>により鉄筋コンクリート構造物が塩害劣化を受けていることから、その対策が求められている。

他方、コンクリート混和材の一種であるシリカフェュームは、金属シリコンおよびフェロシリコンをアーク式電気炉で製造する際に発生する排ガス中のダストを集塵した産業副産物であり、日本国内においては主に超高強度コンクリート用混和材として利用されている。このシリカフェュームを高炉セメント B 種に少量混和した3成分系結合材(セメント-高炉スラグ微粉末-シリカフェューム)を用いることにより、塩化物イオンの拡散係数が低減し、コンクリートの塩分浸透抵抗性が大きく向上すること<sup>6-3)</sup>が報告されており、塩害劣化の激しい地域ではその普及が望まれている。

しかしながら、昨今の経済状況の低迷から、図-6.1.1に示すように生コンクリートの需要低迷<sup>6-4)</sup>が続いており、レディーミクストコンクリート工場に新たに超微粒子であるシリカフェュームの添加設備を増設することは困難であり、また、人力による投入も少子高齢化による人口減少の中で作業員を確保することが年々困難となってきており、3成分系結合材の普及に向けた大きな課題となっている。

既往の研究<sup>6-5)</sup>より、図-6.1.2に示すようなフレッシュコンクリートの運搬に用いられるトラックアジテータを活用し、膨張材をスラリー化し添加した事例の報告がある。

本章では、基礎的検討として室内試験により、シリカフェュームスラリーを後添加した場合のセメント硬化体の基礎的性状の把握を目的に、各種実験を行った結果について報告する。

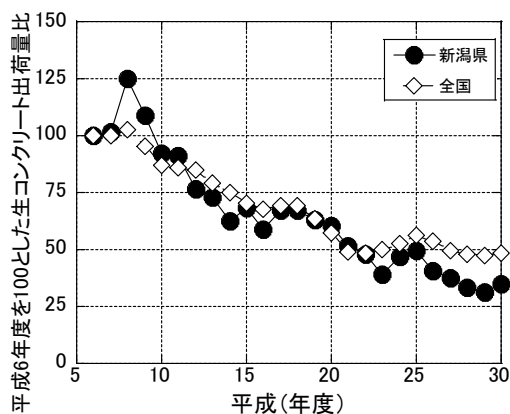


図-6.1.1 平成6年度を100とした場合の生コンクリートの出荷量の推移<sup>6-4)</sup>



図-6.1.2 トラックアジテータ

## 6.2 シリカフェュームの添加・練混ぜ方法に関する基礎的検討

### 6.2.1 実験概要

スラリー状のシリカフェュームをトラックアジテータにて後添加するにあたり、予備試験としてシリカフェュームの添加・練混ぜ方法の違いを確認するため、以下の2方法の比較を行った。

- ① 予め粉末シリカフェュームを他の結合材と混ぜ合わせた後、注水・練混ぜを行う方法（以下、粉末混合）。
- ② スラリー分の単位水量を除いて練混ぜたベースモルタル（ペースト）にシリカフェュームスラリーを後添加する方法（以下、後添加法）。

#### 6.2.1.1 使用材料および配合

表-6.2.1 に使用材料およびその物性値を、表-6.2.2 にモルタル配合を示す。混和材の置換率（重量比）は、高炉セメントB種を想定し、高炉スラグ微粉末を結合材全体の40%置換した。また、シリカフェュームは結合材全体の3%置換した。化学混和剤は用いていない。なお、セメントペースト配合は、モルタル配合より細骨材を除いたものを用いた。

表-6.2.1 使用材料

材料名	記号	適用
水	W	イオン交換水
結合材	OPC	普通ポルトランドセメント (密度: 3.16 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積: 3,440 cm <sup>2</sup> /g)
	BFS	高炉スラグ微粉末 (密度: 2.91 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積: 4,290 cm <sup>2</sup> /g)
	SF	粉末シリカフェューム (密度: 2.20 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積: 20.10 m <sup>2</sup> /g, SiO <sub>2</sub> : 96.5%)
細骨材	S	ISO標準砂 (表乾密度: 2.64 g/cm <sup>3</sup> )

表-6.2.2 配合表

水準	W/B (%)	混和材置換率 (%)		骨材体積率 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					
		BFS	SF		W	OPC	BFS	SF	SFS (W:SF)	S
粉末混合	45	40	3	50	288	365	256	19	-	1,320
後添加法					269	365	256	-	38 (19:19)	1,320

### 6.2.1.2 実験方法

練混ぜは、モルタルミキサを用い、JIS R5201 に準拠して行った。後添加法では、ベースモルタル（ペースト）練混ぜ後 10 分間静置し、その後スラリーを添加し、さらに 1 分間練混ぜを行った。なお、シリカフェュームスラリー（SFS）は、モルタル練混ぜの 30 分前に粉末シリカフェュームとイオン交換水を水粉体重量比 1 : 1 にて、モルタルミキサを用いて 10 分間高速攪拌混合したものを用いた。

圧縮強度試験に用いる供試体は、 $\phi 50 \times 100$  mm の円柱供試体とした。空隙径分布および粉末 X 線回折（XRD）測定のための試料は、スチロール棒瓶（10 ml）に打込んだ。どちらも材齢 3 日において脱型した後、湿布に包みポリ塩化ビニール袋内に密封し、20 °C 恒温槽内において材齢 28 日まで養生を行った。

セメント系硬化体の基礎的性状把握のため、セメントペースト供試体を用いて、粉末 X 線回折（XRD）および水銀圧入法による空隙径分布の測定を行った。また、モルタル供試体を用いて、圧縮強度および水銀圧入法による空隙径分布の測定を行った。

### 6.2.2 実験結果および考察

図-6.2.1 に粉末 X 線回折（XRD）の測定結果を、図-6.2.2 に水銀圧入法による空隙径分布の測定結果を示す。また、図-6.2.3 にモルタル供試体の圧縮強度試験結果を示す。各測定結果より、練混ぜ方法の違いによる明確な差異は見られず、シリカフェュームスラリーを後添加する方法は、粉末混合と同程度のセメント系硬化体が得られると考えられる。

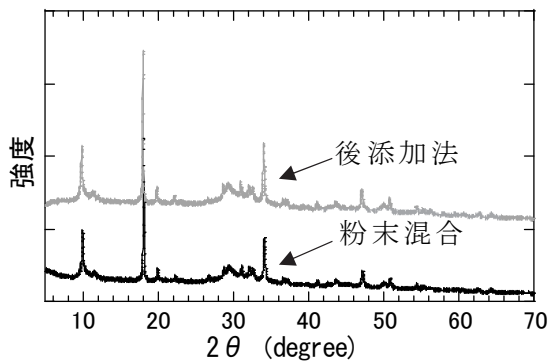


図-6.2.1 XRD 測定結果

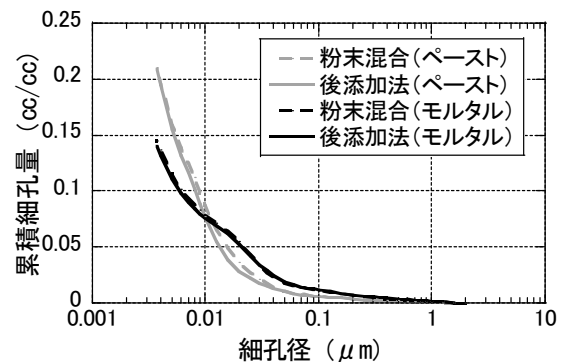


図-6.2.2 細孔径分布測定結果

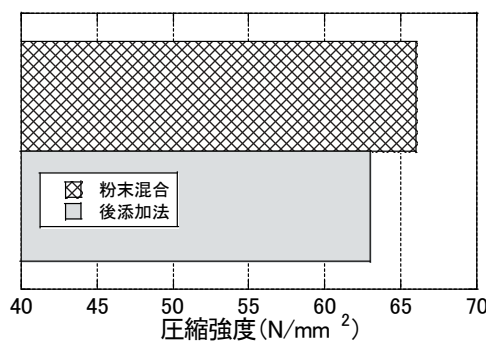


図-6.2.3 モルタル圧縮強度試験結果（材齢 28 日）

### 6.3 シリカフェュームスラリーを添加したモルタルの性状

#### 6.3.1 実験概要

本節では、コンクリート実験に先立ち、予備的な検討としてモルタルによる実験を行った。モルタル実験では、シリカフェュームスラリーの添加時期と化学混和剤の添加時期を変化させて実験を行い、これらの要因がモルタルのフレッシュ性状および圧縮強度に及ぼす影響について検討を行った。

##### 6.3.1.1 使用材料および配合

表-6.3.1 に使用材料およびその物性値を、表-6.3.2 に混和材の化学的性質を、表-6.3.3 にモルタル配合を示す。配合は 6.2 節と同様に、水結合材比 45 %一定とし、混和材の置換率（重量比）は、高炉スラグ微粉末を結合材全体の 40 %置換した。また、シリカフェュームは結合材全体の 3 %置換した。なお、シリカフェュームスラリーは市販品（Elkem 社）を用いた。レーザー回折式粒度分布計（島津製作所製 SALD-2000）を用いて測定したシリカフェュームスラリーの粒度分布を図-6.3.1 に示す。練混ぜ使用前に粒度分布を測定し、凝集がないことを確認し使用した。併せて、図-6.3.2 にシリカフェュームスラリーの外観写真を示す。

表-6.3.1 使用材料

材料名	記号	適用
水	W	イオン交換水
結合材	OPC	普通ポルトランドセメント (密度 : 3.16 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 : 3,450 cm <sup>2</sup> /g)
	BFS	高炉スラグ微粉末 (密度 : 2.91 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 : 4,010 cm <sup>2</sup> /g)
	SF	粉末シリカフェューム (密度 : 2.20 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 : 20.10 m <sup>2</sup> /g, SiO <sub>2</sub> : 96.5 %)
	SFS	シリカフェュームスラリー (水粉体重量比 1 : 1, 比重 : 1.4, 粘度 : 15-30 mPas [20°C], 比表面積 : 25 m <sup>2</sup> /g)
細骨材	S	ISO 標準砂 (表乾密度 : 2.64 g/cm <sup>3</sup> )
化学混和剤	Ad <sub>1</sub>	AE 減水剤 (リグニンスルホン酸化合物ポリオール複合体)
	Ad <sub>2</sub>	空気量調整剤 (ポリアルキレングリコール誘導体)

表-6.3.2 混和材の化学的性質

種類	Chemical composition (%)								
	ig.loss	SiO <sub>2</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si	Cl <sup>-</sup>
OPC	0.71	20.89	1.54	2.08	65.11	5.44	2.94	-	-
BFS	1.70	32.58	5.95	2.08	42.33	12.85	0.25	-	-
SF	1.04	96.4	0.36	0.11	0.16	-	-	0.08	0.10

表-6.3.3 モルタル配合表

水準	W/B (%)	混和材置換率 (%)		骨材体積率 (%)	単位数 (kg/m <sup>3</sup> )					Ad <sub>1</sub> (B×%)	Ad <sub>2</sub> (A <sup>※1</sup> )	
		BFS	SF		W	Binder: B (w は除く)			S			
						OPC	BFS	SF				SFS (W:SF)
①粉体	45	40	3	50	288	365	256	19	-	1,320	0.25	5A
②～⑧スラリー					269	365	256	-	38 (19:19)	1,320	0.25	5A

※1 1A = B×0.001%

表-6.3.4 練混ぜ水準 (モルタル)

水準	内容
① SF粉体一括添加	シリカフェューム粉体を一括練混ぜたもの
② スラリー一括添加	シリカフェュームスラリーを一括練混ぜたもの
③ スラリー10分後添加	ベースモルタルの練上り後 10 分に、スラリーを添加した
④ スラリー30分後添加	ベースモルタルの練上り後 30 分に、スラリーを添加した
⑤ スラリー60分後添加	ベースモルタルの練上り後 60 分に、スラリーを添加した
⑥ AE剤分割スラリー10分後添加	ベースモルタルの練混ぜ時に AE 減水剤・AE 補助剤を一括練混ぜの添加量の 70% 投入し、練上り後 10 分に残りの 30% とスラリーを同時に投入する
⑦ AE剤分割スラリー30分後添加	ベースモルタルの練混ぜ時に AE 減水剤・AE 補助剤を一括練混ぜの添加量の 70% 投入し、練上り後 30 分に残りの 30% とスラリーを同時に投入する
⑧ AE剤分割スラリー60分後添加	ベースモルタルの練混ぜ時に AE 減水剤・AE 補助剤を一括練混ぜの添加量の 70% 投入し、練上り後 60 分に残りの 30% とスラリーを同時に投入する

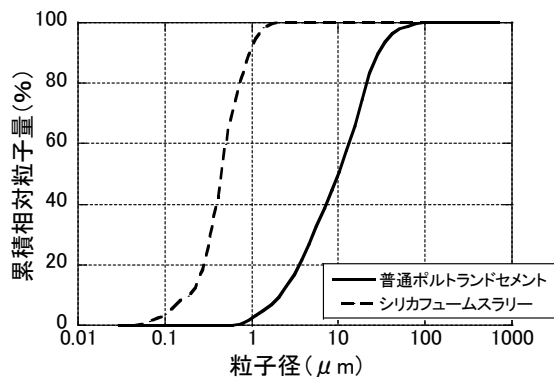


図-6.3.1 シリカフェュームスラリー 粒度分布



図-6.3.2 スラリー外観写真

### 6.3.1.2 実験方法

シリカフェュームスラリーの添加時期および化学混和剤の添加時期による影響を評価するため、表-6.3.4 に示す 8 水準にて検討を行った。化学混和剤の添加時期による影響を評価するため、水準③～⑤ではベースモルタルの練混ぜ時に一活（100%）添加とし、水準⑥～⑧ではベースモルタル練混ぜ時に 70% 添加し、スラリー添加時に残り（30%）を添加とした。また、シリカフェュームスラリーの添加時期の影響を評価するため、スラリーの添加時期をベースモルタル練上り後、10 分、30 分および 60 分とした。

練混ぜは、モルタルミキサを用い、JIS R 5201 に準拠して行った。シリカフェュームスラリー後添加では、ベースモルタルの練混ぜ後、所定時間静置（練混ぜ容器全体をビニール袋にて覆い乾燥を防止）し、スラリー添加後さらに 1 分間練混ぜを行った。

圧縮強度試験に用いる供試体は、 $\phi 50 \times 100$  mm の円柱供試体とした。打込みの翌日に脱型した後、20 °C 恒温水槽内において材齢 7 日まで養生を行った。

フレッシュ性状試験は、モルタルフロー試験（JIS R 5201）、モルタルエアメータを用いた空気量試験（JIS A 1171）を行った。フレッシュ性状の経時変化を確認するため、練混ぜ終了後、30 分、60 分および 90 分にて測定を行った。

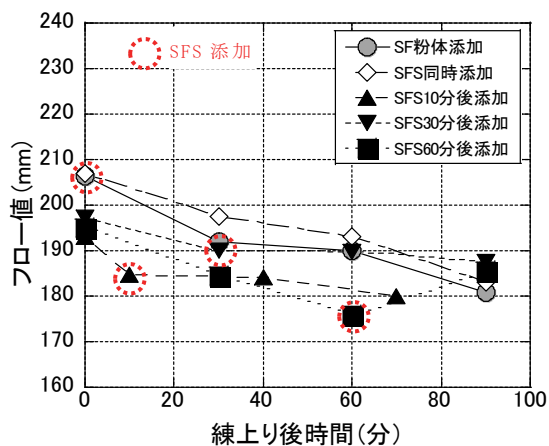
硬化モルタル試験は、材齢 7 日にて圧縮強度試験（JIS A 1108）を行った。なお、圧縮強度試験は、SFS 後添加によるバラツキを評価するため、各水準において供試体 10 本を用いて測定を行った。

## 6.3.2 SFS 後添加によるモルタルフレッシュ性状への影響

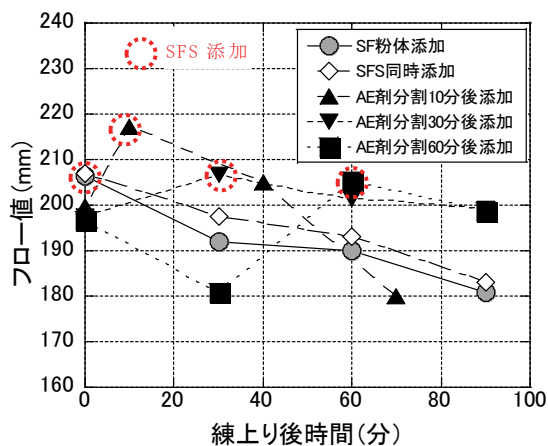
### 6.3.2.1 モルタルフロー

図-6.3.3 に、モルタルフロー試験結果を示す。図中 (a) より、シリカフェューム粉体、または SFS を一括で練混ぜたものは、練上り直後のフロー値が SFS を後添加する前のベースモルタルより大きいことが、時間経過による低下が比較的大きく、90 分後のフロー値がスラリーを後添加したものより小さいことが分かった。また、SFS を後添加することによるモルタルフロー値の増加は見られなかった。

図中 (b) より、SFS を後添加する前のベースモルタルのフロー値は、化学混和剤が 30% 少ないが、(a) の化学混和剤一括練混ぜと同程度のフロー値であることがわかる。目視による材料分離は確認されなかったが、化学混和剤一括添加（水準③～⑤）では、化学混和剤が過剰添加状態であると推察される。また、化学混和剤を分割添加した水準⑥～⑧においては、スラリー添加後にモルタルフロー値が増大し、SFS 同時練混ぜと同程度のフロー値となることが分かった。

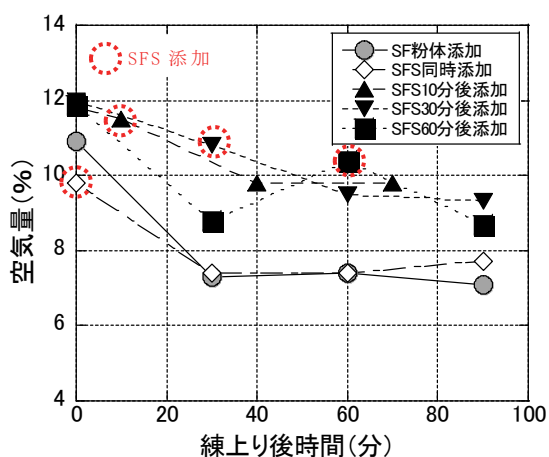


(a) AE 減水剤一括添加

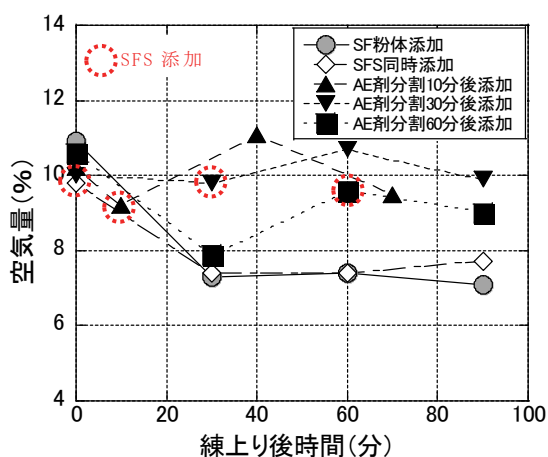


(b) AE 減水剤分割添加

図-6.3.3 モルタルフロー試験結果



(a) AE 減水剤一括添加



(b) AE 減水剤分割添加

図-6.3.4 モルタル空気量試験結果

### 6.3.2.2 空気量

図-6.3.4に、モルタル空気量試験結果を示す。図中(a)より、シリカフェーム粉体またはSFSを一括で練混ぜたものは、練上り30分後において3~4%程度空気量が低減し、その後大きな変化は見られなかった。SFSを後添加する前のベースモルタルの空気量は、SFSを一括添加した水準と比べ大きい値となった。SFSを後添加したものは、シリカフェーム粉体またはSFSを一括で練混ぜたものより練上り直後の空気量が大きく、時間経過による低下は見られるものの練上り90分後においてもSFS同時添加より高い空気量であることが分かった。

図中(b)より、SFSを後添加し、AE減水剤・AE補助剤を分割添加したものについては、ベースモルタルの空気量はSFS一括練混ぜたものと同程度であるが、時間経過による低下も小さく、後添加の化学混和剤により空気量低下分が補完されている。これらの結果より、モルタルのフレッシュ性状の制御に、SFSの後添加および化学混和剤の分割添加が有効である可能性が示唆された。



### 6.3.3 SFS 後添加による硬化モルタルへの影響

図-6.3.5 に、モルタルの圧縮強度試験結果（材齢 7 日）を示す。併せて、標準偏差の範囲を図中に示す。図より、シリカフェュームの添加時期が圧縮強度に及ぼす影響はあまり見られなかった。しかし、化学混和剤を分割添加した配合（水準⑥～⑧）において、化学混和剤を一括添加した配合と比べ圧縮強度が 7～10%程度低下した。一般にコンクリートの場合、空気量 1%の増加によって圧縮強度は 4～6%程度減少すると言われている。本実験において、供試体作成時（練混ぜ後 70 分または 90 分）における空気量の差は 0.3%程度であることから、化学混和剤の分割添加による影響の可能性が示唆された。また、各水準における標準偏差は、0.57～1.49 (N/mm<sup>2</sup>) 程度であり、モルタル試験の範囲内では SFS の後添加によるバラツキへの影響は小さい結果となった。

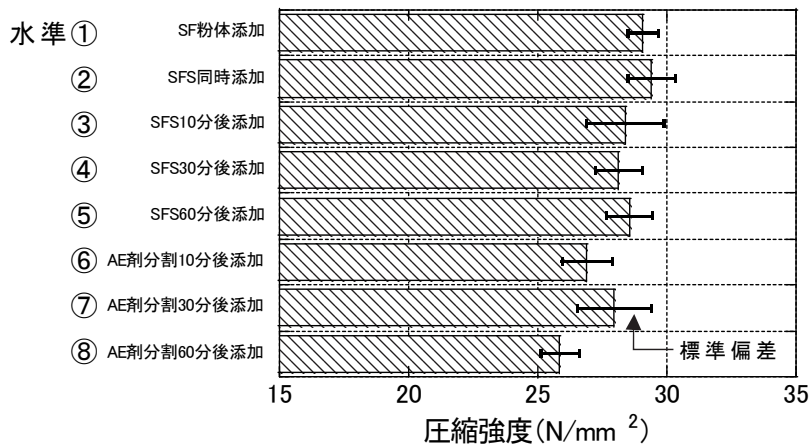


図-6.3.5 モルタル圧縮強度試験結果（材齢 7 日）

## 6.4 シリカフェュームスラリーを添加したコンクリートの性状について

### 6.4.1 実験概要

コンクリートの室内実験では、ベースコンクリートのスランプ、シリカフェュームスラリーの添加時期、化学混和剤の種類、添加量、添加時期を変化させて実験を行い、これらの要因がコンクリートの品質に及ぼす影響について検討を行った。

#### 6.4.1.1 使用材料および配合

表-6.4.1 に使用材料およびその物性値を、表-6.4.2 に混和材の化学的性質を、表-6.4.3 にコンクリートの配合を示す。高炉セメント B 種の高炉スラグ置換率は、セメントメーカーへのヒアリング結果より 40~45 %であった。シリカフェュームスラリーは、前節 6.3 と同様の市販品を用い、使用前に粒度分布を測定し、凝集がないことを確認し実験に使用した。

配合は、モルタル配合と同様に、水結合材比 45 %一定とした。混和材の置換率（重量比）は、シリカフェュームについて高炉セメント B 種の 3 %置換（内割）した。目標スランプは 18±1.0 cm および 12±1.0 cm とし、目標空気量は 4.5±0.5 % とした。粉体のシリカフェュームを混合する配合において目標スランプ、空気量を満足するように化学混和剤にて調整を行い、シリカフェュームスラリーを後添加する配合は、粉体配合と同量とした。

また、流動化剤による調整は、メーカーによる標準添加量（スランプ増大量 2 cm ごとに、100 ml/C「C=単位セメント量 100 kg あたり」）とした。

表-6.4.1 使用材料

材料名	記号	適用
水	W	上水道水
結合材	BB	高炉セメント B 種（密度：3.04 g/cm <sup>3</sup> ，比表面積：3,660 cm <sup>2</sup> /g）
	SF	粉末シリカフェューム（密度：2.20 g/cm <sup>3</sup> ，比表面積：20.10 m <sup>2</sup> /g，SiO <sub>2</sub> ：96.5 %）
	SFS	シリカフェュームスラリー（水粉体重量比 1：1，比重：1.4，粘度：15-30 mPas [20℃]，比表面積：25 m <sup>2</sup> /g）
細骨材	S	陸砂（表乾密度：2.58 g/cm <sup>3</sup> ，吸水率：1.58 %，粗粒率：2.72）
粗骨材	G	碎石（表乾密度：2.87 g/cm <sup>3</sup> ，吸水率：0.78 %，粗粒率：6.94）
化学混和剤	Ad <sub>1</sub>	高性能 AE 減水剤（ポリカルボン酸エーテル系化合物）
	Ad <sub>2</sub>	AE 減水剤（リグニンスルホン酸化合物ポリオール複合体）
	Ad <sub>3</sub>	AE 剤（アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤）
	Ad <sub>4</sub>	流動化剤（特殊ヒドロキシポリカルボン酸化合物）

表-6.4.2 セメント・混和材の化学的性質

種類	Chemical composition (%)						
	ig.loss	SiO <sub>2</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	CaO	Si	Cl <sup>-</sup>
BB	1.66	-	2.86	2.22	-	-	0.018
SF	1.04	96.4	0.36	0.11	0.16	0.08	0.10

表-6.4.3 コンクリート配合表

水準	SL (cm)	AC (%)	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )						Ad <sub>1</sub> (B×%)	Ad <sub>2</sub> (B×%)	Ad <sub>3</sub> (A※ <sup>1</sup> )
					W	Binder: B (wを除く)			S	G			
						BB	SF	SFS (W:SF)					
粉体 ①～②	18	4.5	45	44.0	175	377	12	-	744	1046	0.40	-	-
	12	4.5	45	44.0	165	356	11	-	764	1074	-	0.35	1.5A
スラリー ③～⑦	18	4.5	45	44.0	163	377	-	24 (12:12)	744	1046	0.40	-	-
	12	4.5	45	44.0	154	356	-	22 (11:11)	764	1074	-	0.35	1.5A

※1 1A=B×0.001%

表-6.4.4 練混ぜ水準

水準	内容
① SF 粉体一括添加 (静置)	シリカフェューム粉体を一括練混ぜたもの。練混ぜられたコンクリートをプラ舟 (100 ℓ) で静置した
② SF 粉体一括添加 (傾胴)	シリカフェューム粉体を一括練混ぜたもの。練混ぜられたコンクリートを傾胴式ミキサに移し、60分間低速攪拌 (1 rpm) させた。排出する前に、1分間高速攪拌 (10 rpm) を行った
③ スラリー30分後添加 (10:0)	ベースコンクリートの練上り30分後に、シリカフェュームスラリーを添加した
④ スラリー30分後添加 (7:3)	ベースコンクリートの練混ぜ時に化学混和剤を添加量の70%投入し、練上り30分後に残りの30%をスラリーと同時に添加した
⑤ スラリー30分後添加 (5:5)	ベースコンクリートの練混ぜ時に化学混和剤を添加量の半分を投入し、練上り30分後に残りの半分をスラリーと同時に添加した
⑥ スラリー30分後添加 + 流動化剤	ベースコンクリートの練上り後30分に、スラリーと流動化剤を同時に添加した。流動化剤は標準添加量で添加した
⑦ スラリー30分後添加 (7:3) + 流動化剤	ベースコンクリートの練混ぜ時に高性能 AE 減水剤を一括練混ぜの添加量の70%投入し、練上り30分後に残りの30%とスラリーと流動化剤を同時に添加した。流動化剤は標準添加量で添加した

#### 6.4.1.2 実験方法

シリカフェュームスラリーの添加時期および化学混和剤の添加時期による影響を評価するため、表-6.4.4に示す7水準にて比較・検討を行った。また、それぞれの練混ぜ手順を図-6.4.1に示す。

圧縮強度試験に用いる供試体は、φ100×200 mmの円柱供試体とした。打込みの翌日に脱型した後、20℃恒温水槽内において、材齢28日まで養生を行った。

フレッシュコンクリート性状については、JIS A 1101 によるスランプ、JIS A 1128 による無注水法でのフレッシュコンクリートの空気量の測定を行った。硬化コンクリートについては、JIS A 1108 による圧縮強度試験を行った。

コンクリートの練混ぜは、水平2軸強制練りミキサを使用した。練混ぜ水準②にて使用した傾胴式ミキサを図-6.4.2 に示す。トラックアジテータのドラムを想定し、ミキサ軸の傾斜角度は18°とし、ミキサの回転速度はアジテータドラムの回転速度と同程度の低速(1rpm)および高速(10rpm)となるようインバータ装置を用いて無段階調整を行った。

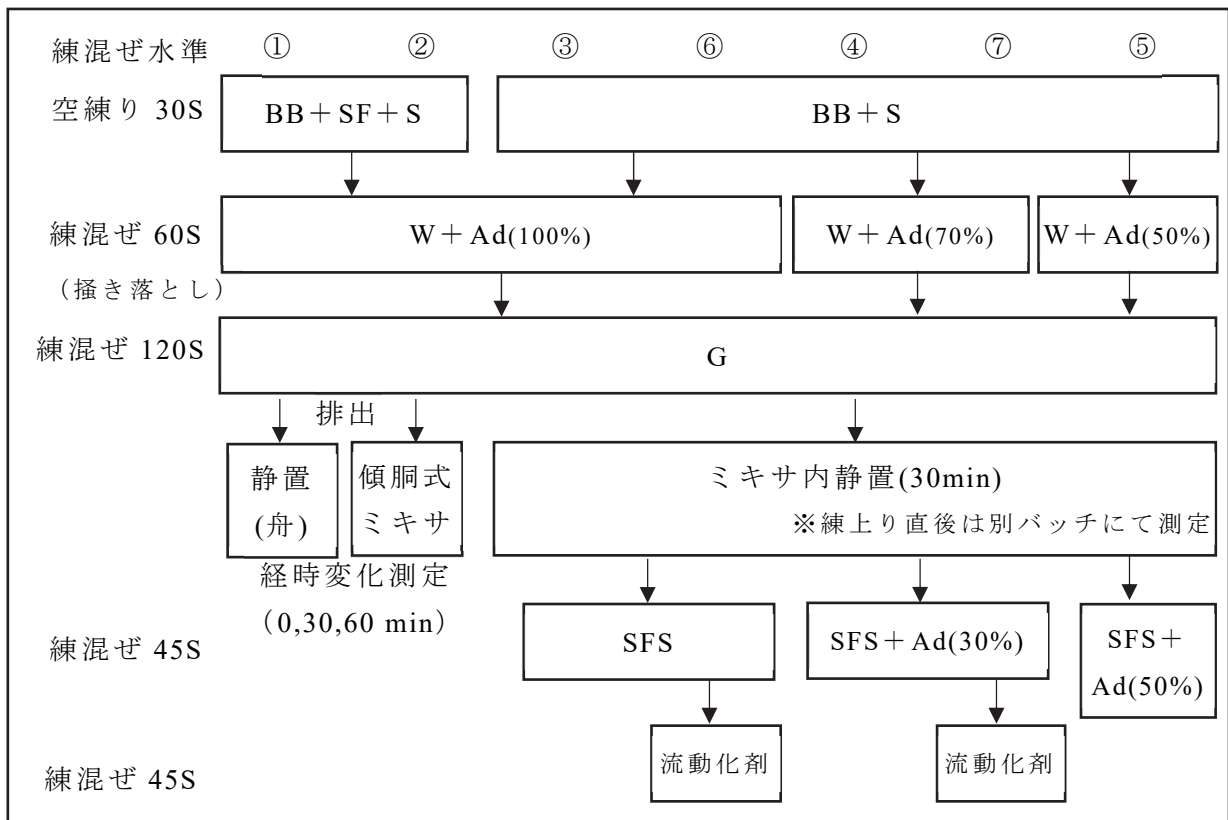


図-6.4.1 練混ぜ手順



図-6.4.2 傾胴式ミキサ

## 6.4.2 SFS 後添加によるコンクリートフレッシュ性状への影響

### 6.4.2.1 流動性状に与える影響

図-6.4.3に、スランプ試験の経時変化を示す。(a)SL18より、シリカフェューム粉体を一括練混ぜ、練上がったコンクリートを傾胴式ミキサで攪拌したものと練上がったコンクリートをミキサ内で静置したものは、ほぼ同程度のスランプロスであった。また、スラリーを後添加(10:0)した配合は、時間経過によるスランプロスが非常に大きいことが分かった。また、SFSと同時後に化学混和剤を分割添加した場合、モルタルフロー試験のような流動性の回復効果が得られなかった。

(b)SL12より、SF粉体一括練混ぜでは、SL18の場合と同様にスランプロスが確認された。また、SFSを後添加した配合では、練上り直後のベースコンクリートのスランプはシリカフェュームを一括練混ぜたものより小さかった。これは、SFSに含まれる水量が初期の練混ぜに用いられていないため、流動性を確保することができなかつたと考えられる。化学混和剤を分割添加した場合、さらにベースコンクリートのスランプ値が小さくなった。化学混和剤を分割添加した場合、

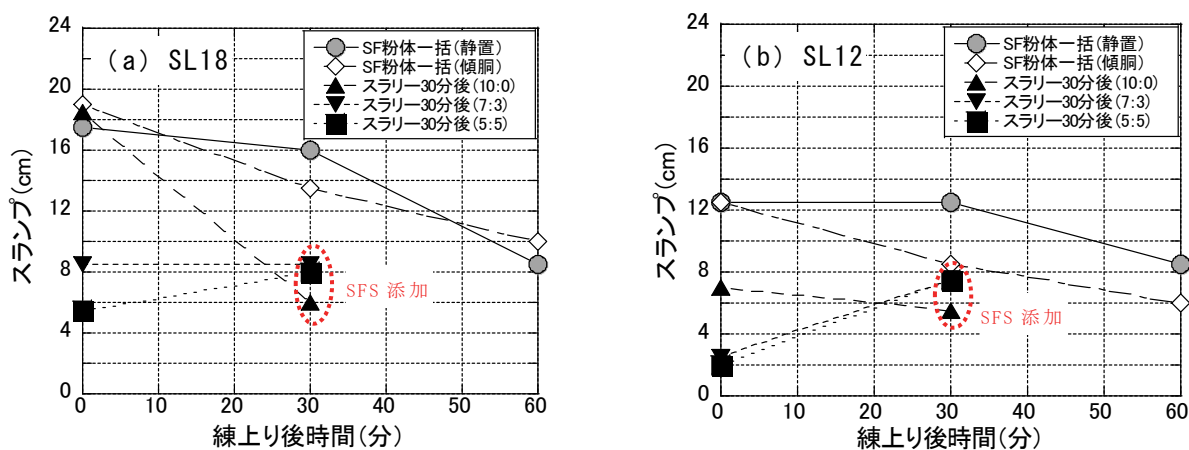


図-6.4.3 スランプ試験結果 (経時変化)

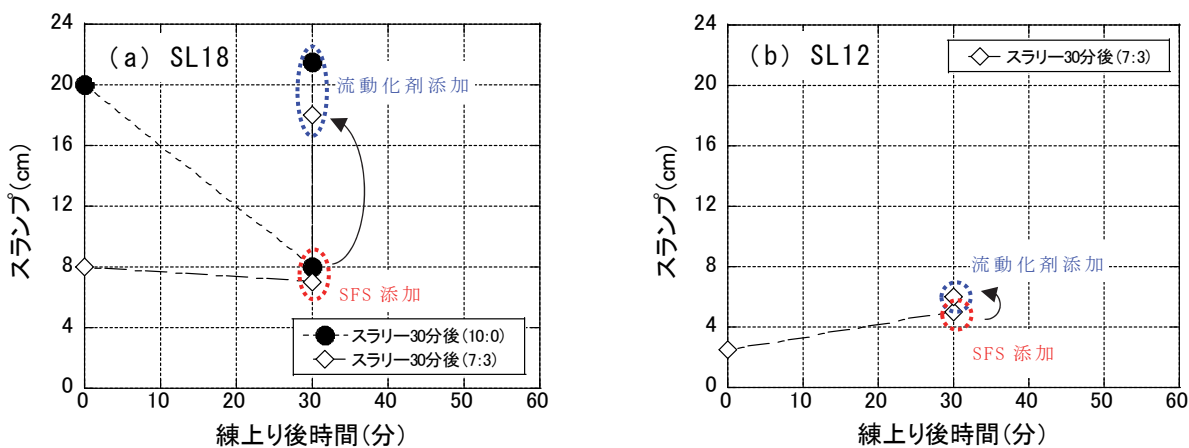


図-6.4.4 スランプ試験結果 (流動化剤添加)

SFS 添加後のスランプは増加したが，目標のスランプを下回ることが分かった．

図-6.4.4 に，流動化剤を標準添加量添加した場合のスランプを示す．(a)SL18 より，化学混和剤の分割添加の有無に関わらず，流動化剤の標準添加により目標スランプを確保できることが確認できた．このことから，SFS 後添加においても流動化剤の添加によりコンクリートのスランプの調整ができる可能性が示唆された．ただし，(b)SL12 より，化学混和剤を分割添加すると，ベースコンクリートのスランプが非常に小さい値となり，流動化剤を標準添加量で後添加しても，目標スランプが得られない可能性があることから，実機試験において確認を行う必要がある．

### 6.4.2.2 空気量に与える影響

図-6.4.5 に，空気量試験の経時変化を示す．図より，SF 粉体一括では，傾胴式ミキサを用いた場合に空気量の低減傾向が見られる．トラックアジテータと傾胴式ミキサ内の羽根形状が異なることから定性的ではあるが，トラックアジテータにおいても空気量低減の可能性が示唆された．SFS を後添加した場合は，空気

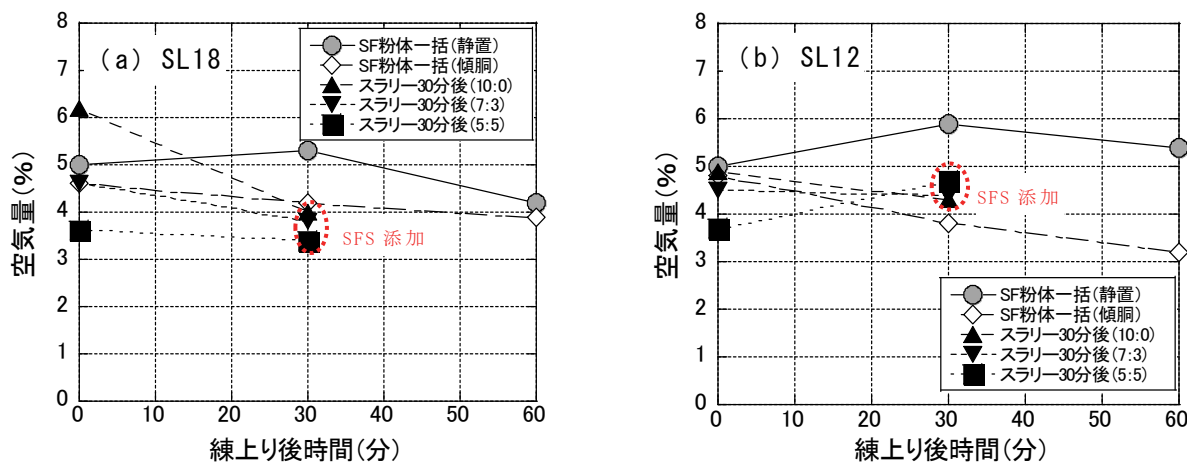


図-6.4.5 空気量試験結果（経時変化）

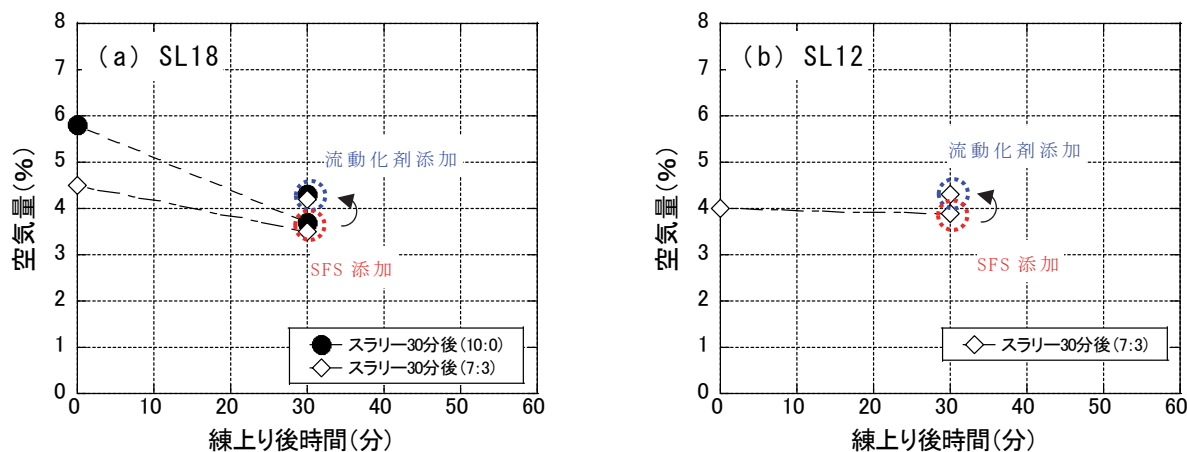


図-6.4.6 空気量試験結果（流動化剤添加）

量の低減が見られるが、化学混和剤を分割添加した場合その低減が抑制されていることが確認できる。

図-6.4.6に、流動化剤添加後の空気量試験結果を示す。図より、化学混和剤の分割添加によらず、流動化剤を添加による空気量の大きな増減は見られなかった。一般に、流動化剤の添加による空気量の増減は見られないことから、本配合においても同様の結果であったと考えられる。

### 6.4.3 SFS 後添加による硬化コンクリートへの影響

図-6.4.7に、SF粉体一括配合の圧縮強度の経時変化を示す。図より、傾胴式ミキサで攪拌したものは、供試体作製時期が遅いほど、圧縮強度が大きいことが分かった。これは供試体作製時の空気量が減少した（0.7～1.5%程度）ことが原因と考えられる。一方、静置した配合に関しては、供試体の作製時間による影響は見られなかった。

図-6.4.8に、スラリー後添加時の圧縮強度試験結果を示す。図より、前節6.3のモルタル試験にて確認された化学混和剤の分割添加による圧縮強度の影響は見られなかった。また、流動化剤の添加による影響も見られなかった。

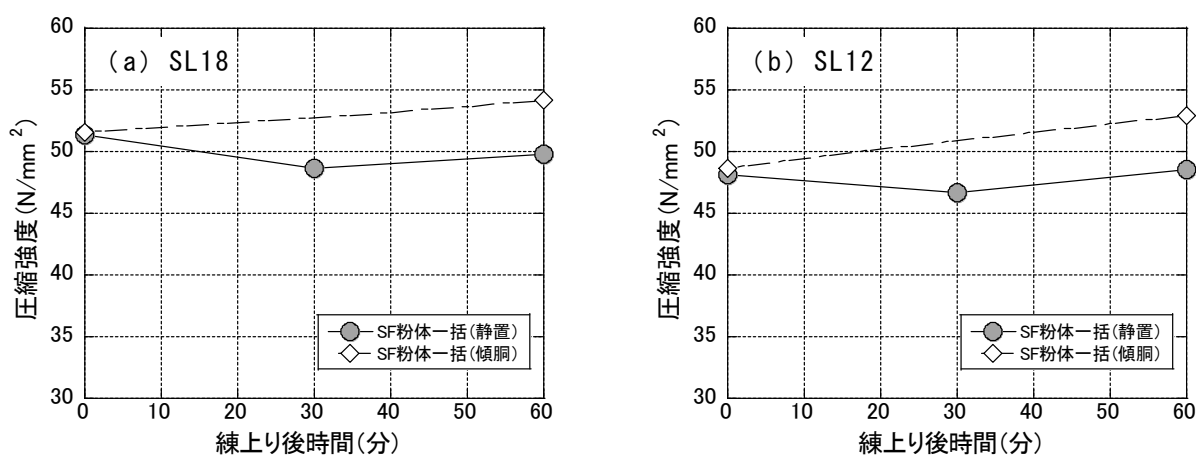


図-6.4.7 圧縮強度試験結果（経時変化）

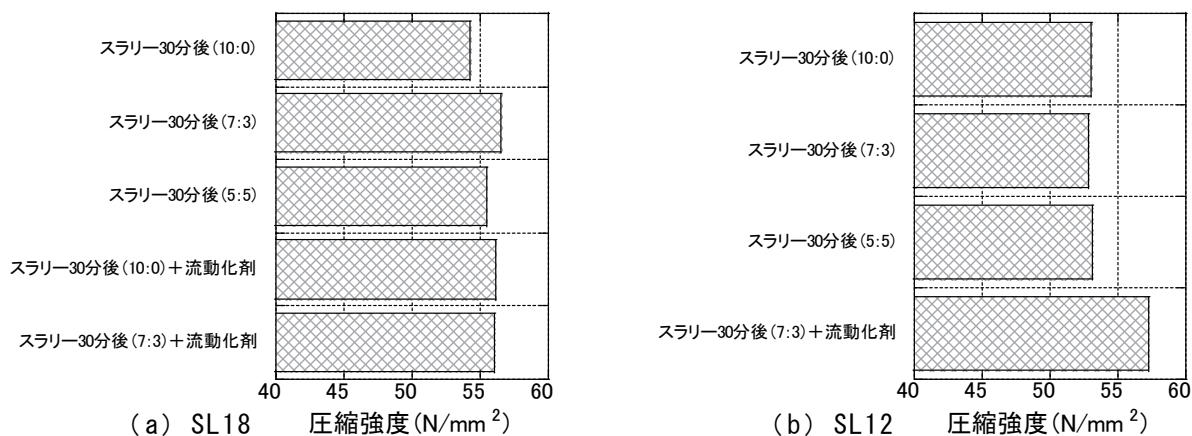


図-6.4.8 圧縮強度試験結果（スラリー後添加）

## 6.5 本章のまとめ

本章において、シリカフェュームスラリーを後添加した場合の基礎的性状の把握を目的に室内試験（モルタル試験・コンクリート試験）を実施した。その結果を以下に示す。

- 1) SFS を後添加する方法は、SF の粉末混合と同程度のセメント系硬化体が得られる。
- 2) SFS の後添加によるモルタルのフレッシュ性状（モルタルフロー、空気量）は、化学混和剤を分割添加することにより、一括練混ぜと同程度の性状が得られる。
- 3) SFS の後添加によるコンクリートのフレッシュ性状は、スランプでは、後添加により急激に減少し、化学混和剤の分割添加によっても一括練混ぜを大きく下回る。空気量では、SFS 後添加による低減が見られるが化学混和剤を分割添加することにより、一括練混ぜと同程度の性状が得られる。
- 4) SFS の後添加によるコンクリートのフレッシュ性状改善のため、所定量の流動化剤を添加した場合、配合により効果に差があることから、実機において確認が必要である。

## 〔第6章 参考文献〕

- 6-1) 佐藤國雄，笠原隆祐，塩野計司：移流沈降領域における飛来塩分量と風速の関係，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.851-856（2003）
- 6-2) 石川裕夏，久保善司，横山広，出口一也：凍結防止剤がコンクリート構造物に及ぼす影響に関する実態調査，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.766-771（2012）
- 6-3) 佐伯竜彦，真島耕平，菊地道生，斎藤豪：各種シリカフェュームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性，セメント・コンクリート論文集，Vol.68，pp.352-359（2014）
- 6-4) 全国生コンクリート工業組合連合会：全国生コンクリートの出荷実績の推移，HP（<https://www.zennama.or.jp/>）
- 6-5) 辻埜真人，樋口隆行，森岡実，橋田浩：膨張材を収縮低減剤によってスラリー化した混和材料の基本特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，pp.454-459（2014）



## 第 7 章

### トラックアジテータを用いたシリカフェームスラリーの 添加方法に関する検討

## 7.1 はじめに

本章では、第6章にて検討を行った室内試験の結果を踏まえ、既存のレディーミクストコンクリート工場（A社プラント：JIS認定工場）の配合を用いて、トラックアジテータにてシリカフェームスラリーを後添加し、ドラムの高速回転による攪拌によって練混ぜを行った場合のコンクリートの性状把握を目的に、各種実験・検討を行った。

## 7.2 シリカフェームスラリーを内割置換した配合による検討

### 7.2.1 実験概要

第6章の室内試験と同様に、セメントの一部をシリカフェームにより内割置換した配合を用いて、トラックアジテータにてシリカフェームスラリーを後添加した場合のコンクリートの性状把握を目的に各種検討を行った。

#### 7.2.1.1 使用材料および配合

表-7.2.1 に使用材料を、図-7.2.1 に骨材の粒度分布を示す。なお、実機試験においては、前節 6.3 と同様の市販のシリカフェームスラリーを用いた。表-7.2.2 に、コンクリートの配合表を示す。レディーミクストコンクリート工場（プラント）の JIS 適合標準配合を参考に、セメントの 3% をシリカフェームに置換えた配合（内割）とした。なお、シリカフェームは第6章と同様に水粉体質量比 1:1 のシリカフェームスラリー（SFS）として添加した。配合は、プラントの標準配合「普通 24-8-25BB」を参考とした 24-8 シリーズと、「普通 30-18-25BB」を参考とした 30-18 シリーズの 2 シリーズとした。シリカフェームスラリーをレディーミクストコンクリート工場にて一括練混ぜした基準コンクリート（ケース①）において、各シリーズで目標スランプが  $8.0 \pm 2.5$  cm、または  $18.0 \pm 2.5$  cm、目標空気量が  $4.5 \pm 1.5$  % となるように化学混和剤を用いて調整を行った。ケース②以降は、基準コンクリートの配合よりシリカフェームスラリーを除いた配合（以下、ベースコンクリートと表記）に試験現場にて SFS を後添加した。

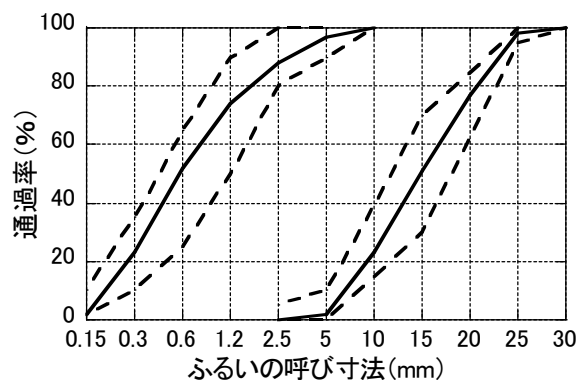


図-7.2.1 骨材粒度分布

表-7.2.1 使用材料

材料名	記号	適用
水	W	上水道水
セメント	BB	高炉セメントB種 (密度: 3.04 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積: 3,640 cm <sup>2</sup> /g)
混和材	SFS	シリカフェームスラリー (水粉体重量比 1:1, 比重: 1.4, 粘度: 15-30 mPas [20℃], 比表面積: 25m <sup>2</sup> /g)
細骨材	S	阿賀野川水系産砂 (表乾密度: 2.58 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率: 1.85%, 粗粒率: 2.60)
粗骨材	G	阿賀野川水系産砂利 (表乾密度: 2.61 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率: 1.51%, 実積率: 66.0, 最大寸法: 25 mm)
混和剤	Ad <sub>1</sub>	高機能 AE 減水剤 (リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテル)
	Ad <sub>2</sub>	AE 剤 (アルキルカルボン酸化合物系陰イオン界面活性剤)
	Ad <sub>3</sub>	流動化剤 (ポリカルボン酸エーテル)

表-7.2.2 コンクリート配合表

項目		呼び強度	W/B (%)	SL (cm)	AC (%)	s/a (%)	プラント練混ぜ: 単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					後添加	
シリーズ	ケース						W	BB	SFS (W:SF)	S	G	Ad <sub>1</sub>	SFS (W:SF)
24-8	①	24	53.5	8.0	4.5	41.0	130	250	16 (8:8)	774	1125	2.838	-
	②-⑤					41.0	130	250	-	774	1125	2.838	16 (8:8)
30-18	①	30	46.0	18.0	4.5	41.8	149	336	20 (10:10)	735	1036	3.460	-
	②-⑤					41.8	149	336	-	735	1036	3.460	20 (10:10)

表-7.2.3 検討ケース

検討ケース	概要
ケース①	基準: スラリー一括練混ぜ
ケース②	スラリーのみ後添加
ケース③	スラリー添加 (攪拌 2分) ⇒ 流動化剤添加
ケース④	スラリー + 流動化剤添加
ケース⑤	スラリー + AE 剤 添加

### 7.2.1.2 実験方法

実機試験には、KYB（株）社製の小型トラックアジテータ（最大積載容量 1.5 m<sup>3</sup>，ドラム高速回転速度 10 rpm，ドラム通常回転速度 1.5 rpm）を使用した。また、シリカフェームスラリーの添加には、岡三機工（株）社製のロータリーポンプ（最大吐出量 30 l/min，最大吐出圧 1.8 Mpa）を使用し、事前のキャリブレーションにより吐出量の調整を行った。なお、シリカフェームスラリーの粘度は、15-30 mPas [20℃] と低粘度であり、一般的なロータリーポンプにて圧送が可能であることを事前に確認した。

表-7.2.3 に、比較検討ケースを示す。また、表-7.2.4 に、レディーミクストコンクリート工場における配合検討のために実施した試験練り時のスランプ（SL）、空気量（AC）、コンクリート温度（CT）および外気温（OT）を示す。試験練りの結果から、前章の室内試験結果と同様に、シリカフェームスラリーを後添加することによりスランプおよび空気量の低減傾向が確認された。そのため、スラリー添加時に化学混和剤を用いて調整を行うことを試みた。

ケース①は基準コンクリートとして、レディーミクストコンクリート工場においてシリカフェームスラリーを含む全ての材料を一括で練り混ぜたケースである。ケース②は、シリカフェームスラリーのみを試験現場にてトラックアジテータへ後添加した。ケース③・④では、現場到着時のスランプから+5 cm 程度となる流動化剤 Ad<sub>3</sub>（標準添加量）をスラリー添加後さらに添加、またはスラリーと同時に添加した。ケース⑤では、現場到着時の空気量から+1%となる AE 剤 Ad<sub>2</sub>（結合材量×0.003%，100 倍希釈）をスラリーと同時に添加した。

また、ケース②～⑤では、シリカフェームスラリー等を添加した後のドラムの高速度回転による攪拌時間の影響を比較するため、ドラムの高速度回転時間を 1 分、2 分および 5 分と変化させて比較を行った。

実機試験はケースごとに、レディーミクストコンクリート工場にて 1.0m<sup>3</sup> のコンクリートを練り混ぜ、小型トラックアジテータへ積込み、すぐに練上り直後のフレッシュ性状の確認を行った。その後、試験現場（工場より片道約 3.5 km 地点）へ運搬した。運搬時間を統一するため、練混ぜ完了から 30 分後を現場到着

表-7.2.4 プラント試験練り結果

項目	ベースコンクリート	SFS 添加後	外気温 (OT)
24-8 ケース②	SL=8.0cm AC=5.5% CT=10℃	SL=6.0cm AC=3.6% CT=10℃	5℃
30-18 ケース②	SL=19.5cm AC=5.7% CT=16℃	SL=12.0cm AC=3.2% CT=16℃	9℃

時間とし、現場到着時のフレッシュ性状の確認を行った。その後、シリカフェュームスラリーをロータリーポンプにて投入（**図-7.2.2**）し、所定のドラム攪拌時間ごとにフレッシュ性状の測定、供試体（ $\phi 100 \times 200$  mm の円柱供試体）の作製を行った。また、高速回転時間 2 分において大型供試体（幅 600×奥行 200×高さ 1200 mm）の作製を行った。なお、シリカフェュームスラリー等の投入および大型供試体の作製は屋外にて実施し、フレッシュ性状の測定および円柱供試体の作製は、すぐ脇の屋内にて実施した。円柱供試体は 3 日後に脱枠し、材齢 28 日まで標準養生（ $20 \pm 3$  °C、水中）を行った。大型供試体は 9～10 日後に脱枠後、自然環境下（新潟県新潟市西区内）に暴露した。なお、本節の実機試験は 12 月～1 月の冬季に実施した。

コンクリートの基礎的性状把握のため、以下の測定を行った。フレッシュ性状については、JIS A 1101 によるスランプ、JIS A 1128 による無注水法でのフレッシュコンクリートの空気量の測定を行った。硬化コンクリートについては、JIS A 1108 による圧縮強度、ASTM C457 のリニアトラバース法による硬化後の空気量および気泡間隔係数の測定を行った。リニアトラバース法による測定は、攪拌時間 2 分のコンクリートを対象に、硬化コンクリート気泡計測装置（HF-MAC011、（株）ファースト製）を用いて実施した。硬化コンクリートの物質透過性を評価するため、酸素拡散試験（試験方法は第 5 章 5.2.1.3 を参照）を実施した。また、大型供試体を用いて、材齢 48 日（24-8 シリーズ）または 72 日（30-18 シリーズ）において、表層品質の評価として表層透気試験（Torrent 法<sup>7-1)</sup>）を行った。表層透気試験は供試体の含水状態に影響を受ける。水上ら<sup>7-2)</sup>の計測結果によると、降雨後概ね 2 日程度の乾燥期間を設けることにより測定結果が安定することから、本研究においても降雨後 2 日以上乾燥期間を設けた。また、含水状態の評価として Winner 法による電気抵抗率の測定を併せて行った。また、材齢 1.7 年において、大型供試体よりコアを採取し、中性化深さの測定を行った。



図-7.2.2 シリカフェュームスラリー投入状況

### 7.2.2 コンクリートフレッシュ性状への影響

表-7.2.5 に、フレッシュ性状試験の結果を示す。各シリーズともに基準となるケース①は、現場到着時において目標スランプおよび目標空気量を満足していることが確認できる。

表-7.2.5 フレッシュ性状試験結果

項目		練上り直後	現場到着 (30分後)	SFS 添加後のドラム高速回転時間			外気温 (OT)
				1分	2分	5分	
24-8	①	SL=9.0cm AC=4.5% CT=5°C	SL=9.0cm AC=4.8% CT=6°C				1°C
	②	SL=10.0cm AC=4.8% CT=5°C	SL=10.0cm AC=5.5% CT=6°C	SL=10.5cm AC=4.6% CT=6°C	SL=10.5cm AC=5.0% CT=6°C	SL=9.5cm AC=4.4% CT=6°C	1°C
	③	SL=9.5cm AC=5.4% CT=5°C	SL=8.5cm AC=5.6% CT=6°C	SL=8.5cm AC=4.3% CT=6°C	SL=11.0cm AC=5.1% CT=6°C	SL=10.5cm AC=4.9% CT=6°C	2°C
	④	SL=9.0cm AC=5.0% CT=5°C	SL=8.5cm AC=5.7% CT=6°C	SL=11.0cm AC=4.8% CT=5°C	SL=12.0cm AC=5.2% CT=6°C	SL=11.0cm AC=4.9% CT=6°C	3°C
	⑤	SL=9.0cm AC=5.4% CT=5°C	SL=8.5cm AC=5.7% CT=6°C	SL=10.5cm AC=5.6% CT=6°C	SL=11.0cm AC=6.0% CT=6°C	SL=10.5cm AC=5.7% CT=7°C	4°C
30-18	①	SL=19.0cm AC=5.5% CT=7°C	SL=19.5cm AC=4.7% CT=7°C				3°C
	②	SL=19.5cm AC=5.7% CT=8°C	SL=22.5cm AC=5.5% CT=7°C	SL=19.0cm AC=4.8% CT=7°C	SL=19.5cm AC=4.9% CT=8°C	SL=19.0cm AC=4.7% CT=8°C	4°C
	③	SL=19.5cm AC=6.0% CT=7°C	SL=22.0cm AC=5.3% CT=8°C	SL=23.5cm AC=6.6% CT=8°C	SL=23.0cm AC=6.0% CT=8°C	SL=22.0cm AC=6.1% CT=8°C	5°C
	④	SL=19.0cm AC=6.0% CT=7°C	SL=19.0cm AC=5.8% CT=8°C	SL=21.5cm AC=5.8% CT=8°C	SL=21.5cm AC=6.6% CT=8°C	SL=20.5cm AC=5.4% CT=8°C	7°C
	⑤	SL=19.5cm AC=6.2% CT=7°C	SL=21.5cm AC=5.7% CT=8°C	SL=21.0cm AC=5.3% CT=8°C	SL=20.5cm AC=6.6% CT=8°C	SL=20.0cm AC=6.3% CT=8°C	7°C

※網掛け部が SFS を添加した結果となる

試験練りの結果（表-7.2.4）では，シリカフュームスラリーの後添加によりスランプ・空気量ともに減少傾向が確認されたが，実機にてシリカフュームスラリーのみを添加したケース②について，24-8 シリーズでは，スランプの減少はみられなかった．空気量の減少はどちらのシリーズも 1 %程度であった．

スランプ減少対策として流動化剤を添加したケース③では，想定通りスランプが増加した．しかし，24-8 シリーズにおいては，添加前と比較し+2.5 cm と，目標値（+5 cm）より増加量が少ない結果となった．これは，単位セメント量が少なく，また，練上り温度が 6 °C と低かったため，流動化剤の効果が小さくなったためと考えられる．

また，空気量減少対策として AE 剤を添加したケース⑤では，どちらのシリーズもケース②で確認された空気量の減少はなく，空気量が 1.0～1.5 %程度の増加となった．

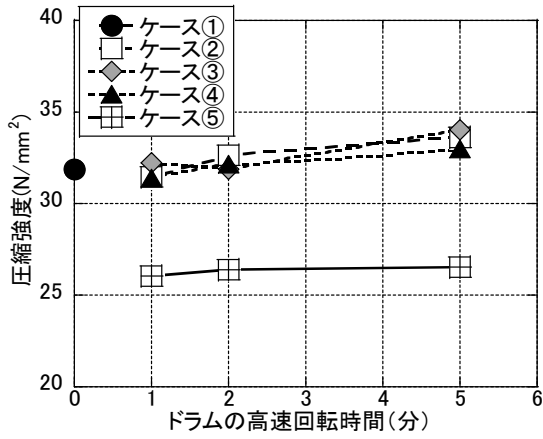
これらの結果より，シリカフュームスラリーを後添加し目標スランプまたは目標空気量から外れた場合においては，標準添加量の化学混和剤による調整の有効性が確認された．

### 7.2.3 SFS を後添加したコンクリートの圧縮強度特性

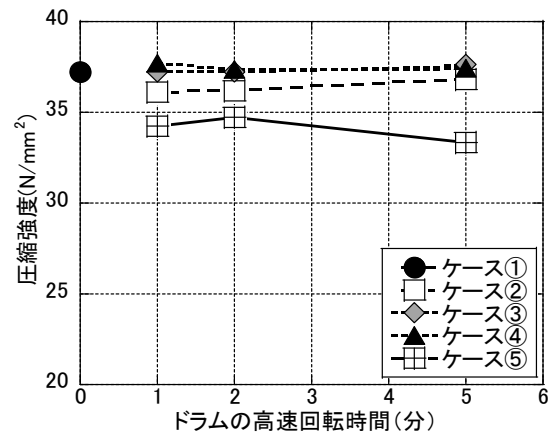
図-7.2.3 に圧縮強度を，図-7.2.4 に圧縮強度の変動係数を示す．測定は，ケースごとに 9 本の供試体を用いて実施した．

圧縮強度の測定結果より，シリカフュームスラリーを後添加した場合でも一括練混ぜと同程度の硬化体が得られることが確認できた．ただし，ケース⑤の圧縮強度が基準コンクリートと比較し 3～6 N/mm<sup>2</sup> 程度減少した．これは AE 剤を後添加したことにより空気量が増加したことが一要因と考えられるが，一般に空気量 1 %増加に伴い，圧縮強度は 5 %程度減少すると言われていることから，他の要因による影響も考えられる．第 6 章の室内試験にて，モルタル配合において同様の傾向が確認されているが，コンクリート配合においては確認されていないことから，この要因については今後さらなる検討が必要と考える．

圧縮強度の変動係数の結果より，24-8 シリーズでは変動係数が基準コンクリートと同程度以下となっており，ばらつきが小さいことが確認できた．また，30-18 シリーズでは，シリカフュームスラリーを一括添加した基準コンクリートと比較し，スラリーを後添加したケース②～⑤の変動係数が大きいですが，練混ぜ時間を長くすることで，変動係数が小さくなっており，ばらつきの低減が確認できる．また，コンクリートを製造したレディーミクストコンクリート工場において製造される同水準コンクリートの変動係数は，24-8-25BB で 6.4 %，30-18-25BB で 6.6 %程度であることから，均質なコンクリートであると考えられる．

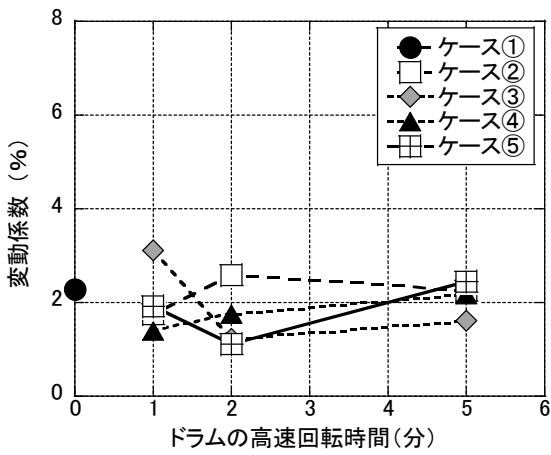


24-8 シリーズ

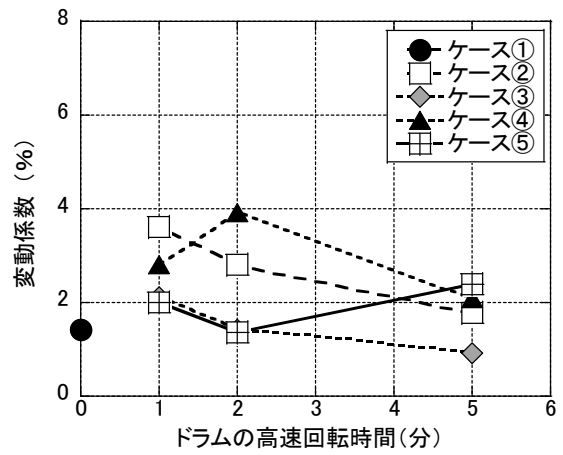


30-18 シリーズ

図-7.2.3 圧縮強度試験結果



24-8 シリーズ



30-18 シリーズ

図-7.2.4 圧縮強度の変動係数



## 7.2.4 SFS を後添加したコンクリートの耐久性評価

### 7.2.4.1 気泡間隔係数

表-7.2.6 に気泡間隔係数の測定結果を、図-7.2.5 に気泡径分布図を示す。なお、30-18 シリーズを対象にケース③～⑤を併せて測定した。

トラックアジテータによる練混ぜでは、レディーミクストコンクリート工場でのミキサによる練混ぜとは異なり、ドラムの高速回転によって、シリカフュームスラリーを混練するため、コンクリートの品質の低下に影響を及ぼすエントラップドエアが混入する可能性もあると考えられた。

試験結果より、硬化コンクリートの空気量は、30-18 シリーズにおいてフレッシュ時と同程度であった。一般にフレッシュ時から硬化後にかけて空気量は減少する<sup>7-3)</sup>が、本試験では同程度であった。

気泡間隔係数は、ケース①では 265～267 μm であるのに対し、ケース②では 206～219 μm となった。ケース②では、ベースコンクリート練混ぜ時の化学混和剤の添加割合がケース①と比べ大きいため、エントレインドエアが多く発生したためと考えられる。また、30-18 シリーズのケース③～④は 213～227 μm となり、ケース②と同程度であることがわかる。AE 剤を添加したケース⑤では 173 μm と AE 剤による気泡連行効果が確認できた。一般に、耐凍害性が高いとされる気泡間隔係数は 250 μm 程度以下<sup>7-4)</sup>とされている。今回の試験結果では、概ねこの値を満足しており、耐凍害性が高いことが確認された。添田ら<sup>7-5)</sup>によるとシリカフュームを混入したコンクリートではシリカフュームの混入により粘性が増すため 500 μm 以上の大きい気泡が増大すると報告されているが、本実験においては、気泡径分布図より、トラックアジテータによる練混ぜにおいても気泡径の大きいエントラップドエアの混入は確認されなかった。また、ケース⑤において、AE 剤を後添加することにより 200 μm 以下の微細な気泡が増加することが確認された。

表-7.2.6 気泡間隔係数測定結果

シリーズ	項目	気泡間隔係数 (μm)	硬化空気量 (%)	気泡総数 (個)
24-8	ケース①	265	3.1	420
	ケース②	206	3.4	562
30-18	ケース①	267	5.0	556
	ケース②	219	5.9	726
	ケース③	227	6.2	724
	ケース④	213	7.4	778
	ケース⑤	173	6.7	962

24-8 シリーズ

30-18 シリーズ

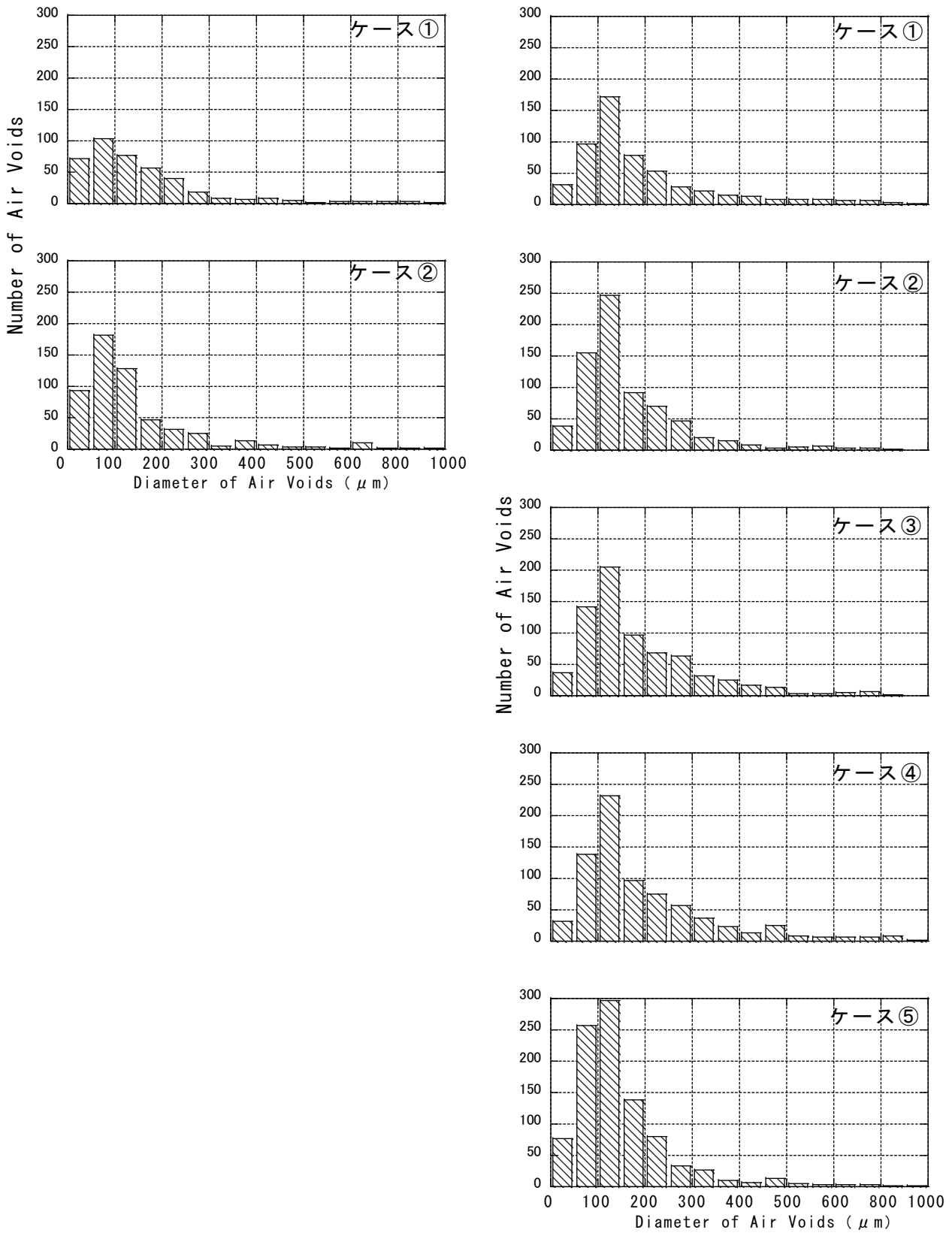


図-7.2.5 気泡径分布図

### 7.2.4.2 酸素拡散係数

酸素拡散試験に用いる供試体は、円柱供試体の上下部を切断したφ100×50 mmの試験片を、厚さ50 mmのゴム板に装着し、供試体とゴム板との境界部をシールしたものをを用いた。

表-7.2.7に、酸素拡散係数の測定結果を示す。測定結果より、どちらのシリーズにおいてもスラリーの後添加による大きな差異は見られなかった。ただし、ケース⑤に関しては、他のケースと比べ酸素拡散係数の増加が見られた。これは気泡径分布測定結果から明確なように、微細な気泡が増大したことにより酸素の通り道が増えたためと考えられる。

表-7.2.7 酸素拡散係数測定結果

検討 ケース	酸素拡散係数 $D_{O_2}$ ( $\times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ )	
	24-8 シリーズ	30-18 シリーズ
ケース①	4.14	4.51
ケース②	5.06	4.17
ケース③	4.11	5.54
ケース④	4.52	5.33
ケース⑤	7.43	6.73

### 7.2.4.3 表層透気係数

図-7.2.6に、Torrent法による簡易透気試験結果（表層透気係数  $kT$ ）を示す。測定は、大型供試体（幅600×奥行200×高さ1200 mm）の底面より200 mm、600 mmおよび1000 mmの高さにおいて、各高さ5箇所合計15箇所実施した。高さ方向に明瞭な差異は見られなかったことから、ケースごとに15箇所の平均値とその標準偏差  $\sigma$  の範囲を示す。なお、四電極法（Winner法）による電気抵抗率の測定結果は、すべての供試体において  $100 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}$  以上であり、含水状態の影響は小さいと考え、含水状態による影響は無視した。

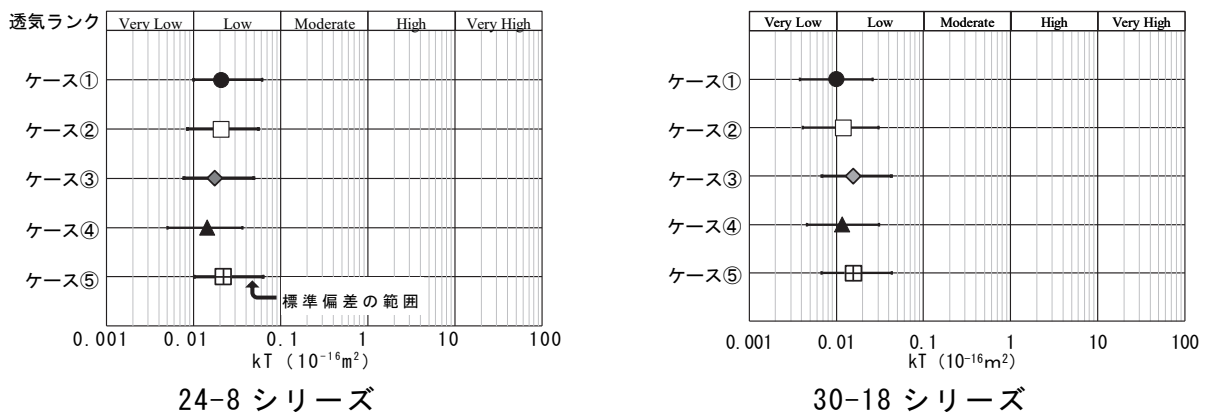


図-7.2.6 表層透気試験結果

測定結果より、配合（シリーズ）の違いによる差異は見られるが、圧縮強度と同様に、スラリーを後添加した場合においても一括練混ぜと大きな差異は見られず、同程度の硬化体が得られることが確認できた。

#### 7.2.4.4 中性化深さ測定

測定は材齢 1.7 年が経過したのち、大型供試体（幅 600×奥行 200×高さ 1200 mm）の底面より 200 mm, 600 mm, 1000 mm の高さにおいて、各高さ 1 箇所ずつ合計 3 箇所のコア抜き（ $\phi 100$  mm）を実施した。採取したコアを割裂し、その両面をフェノールフタレインにて呈色し、中性化深さを測定した。

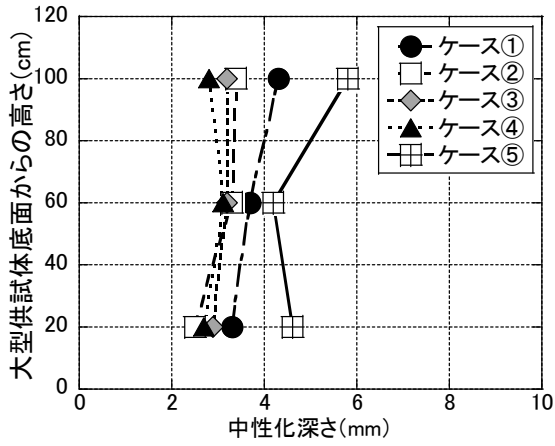
大型供試体は安全のため、**図-7.2.7** に示すように横に倒した状態で暴露を実施しており、上下面では雨掛りの状態が異なることから、上面（雨掛あり）と下面（雨掛なし）を分けて中性化深さの測定を行った。

**図-7.2.8** に、中性化深さの測定結果を示す。上面（雨掛あり）の測定結果より、配合（シリーズ）の違いによる差異はみられるが、コア採取位置（高さ方向）に明確な差異は見られなかった。他の測定結果と同様に、スラリーを後添加した場合においても一括練混ぜと大きな差異は見られず、同程度であることが確認できた。ただし、ケース⑤に関しては、他のケースと比較し多少中性化深さが大きい結果となった。これは、AE 剤を後添加したことにより空気量が増加したためと考えられる。

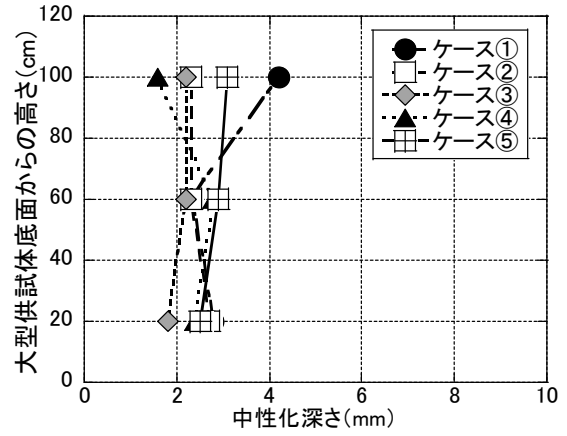
下面（雨掛なし）の測定結果より、一部保護のため供試体下面に設置した保護板に接していたため中性化のほとんど進んでいない測定点が見られるが、全体として、上面（雨掛あり）と比較し、中性化深さが大きくなっていることが確認できる。これは、コンクリート下面が上面と比べ乾燥状態にあったためと考えられる。



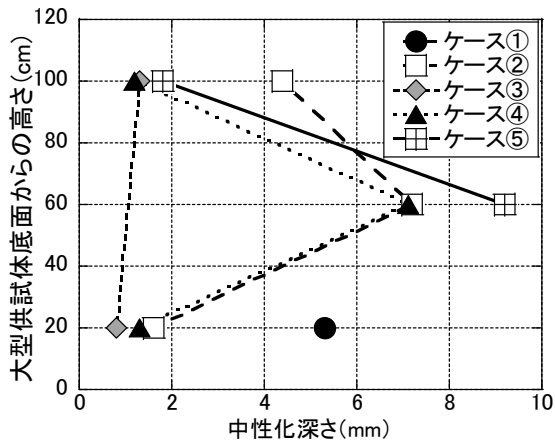
図-7.2.7 大型供試体暴露状況



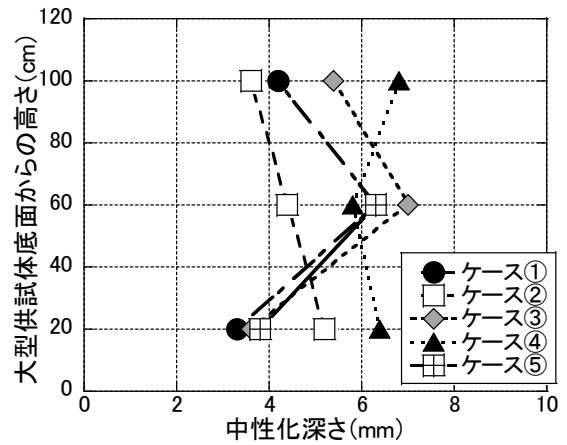
24-8 シリーズ (雨掛あり)



30-18 シリーズ (雨掛あり)



24-8 シリーズ (雨掛なし)



30-18 シリーズ (雨掛なし)

図-7.2.8 中性化深さ測定結果 (材齢 1.7 年)

### 7.3 レディーミクストコンクリート工場標準配合を用いた検討

#### 7.3.1 実験概要

コンクリート標準示方書<sup>7-6)</sup>によれば、コンクリートの単位水量の推奨範囲は、粗骨材の最大寸法 25 mm の場合、155~175 kg/m<sup>3</sup> と示されており、良質な川砂利等の材料を用いると、単位水量 135 kg/m<sup>3</sup> 程度で所定のスランプが得られる場合があるとされている。表-7.3.1 に、新潟県内各地域の標準的な配合の一例を示す。新潟県を含む北陸地方では、良質な河砂利を利用しているためコンクリート標準配合の単位水量が比較的少ないことがわかる。このため、シリカフェームスラリーの内割配合の場合、シリカフェームスラリーに含まれる水量を単位水量から除いたベースコンクリートを用いることとなり、地域によっては極端に単位水量が少なくなり、ベースコンクリートの極端な硬練りや練混ぜ不良等の不具合の発生が懸念される。また、前節 7.2 において実施した手法では、ベースコンクリートの試験練混ぜを実施する必要があるため、新たな負担となってしまう。また、前章 6.4 のコンクリート室内試験において、シリカフェームスラリーを除いたベースコンクリートのコンシステンシーが低下する傾向が見られたことから更なる検討が必要であった。

そこで本節では、レディーミクストコンクリート工場（A 社プラント）の標準配合に、現場にてシリカフェームスラリーを外割後添加する方法について検討を行った。

なお検討は、室内試験と実機試験に分け実施した。室内試験では、標準配合にシリカフェームスラリーを後添加した場合の基礎的性状把握を目的に複数配合を用いて検討を行った。実機試験では、トラックアジテータにてシリカフェームスラリーを後添加した場合の性状把握を目的に各種検討を行った。

表-7.3.1 新潟県内各地域のコンクリートの標準的な配合例（普通 24-8-25BB）

地域	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
			W	C	S	G	Ad
北越	51.5	38.0	142	276	710	1174	0.863
新潟	51.5	37.2	143	278	689	1187	0.869
長岡	51.9	39.6	139	268	750	1194	2.680
魚沼	51.7	40.3	140	270	770	1194	2.863
十日町	52.0	42.0	142	273	790	1123	2.907
上越	53.0	40.9	146	275	756	1105	2.930
糸魚川	54.0	48.1	162	300	876	960	3.000
佐渡	53.0	44.1	160	302	795	1019	3.950

### 7.3.1.1 使用材料および配合

使用材料は、7.2.2.1の表-7.2.1と同様である。また、表-7.3.2および表-7.3.3にコンクリートの配合を示す。室内試験の配合は、普通コンクリートを対象に、呼び強度24、30、36の3種類とし、スランプ18cmを基準に、8、12cmに変化させた。なお、実機試験は、前節7.2の実機試験を冬期(12月~1月)に実施したことから、本節の実機試験は夏期および標準期に実施し、夏期におけるスランプロスへの影響を確認するものとした。

レディーミクストコンクリート工場の標準配合に、重量でセメントの3%となるシリカフュームを外割後添加した。なお、シリカフュームを水粉体比1:1のシリカフュームスラリー(以下、SFSと表記)として添加するため、シリカフュームスラリーとしてはセメントの6%(重量比)となる。各配合表に、式(7.3.1)により算出したシリカフュームスラリー添加後の水結合材比(W/B)を併せて示す。単位水量WにはSFSに含まれる水量 $W_{SFS}$ を加算し、単位結合材量BにはSFSに含まれるシリカフューム量 $SF_{SFS}$ を加算し算出した。また、SFS添加後のコンクリートはSFS分だけ単位体積(1m<sup>3</sup>)を超過することから、単位体積あたりに換算した添加後単位水量W'を表-7.3.2および表-7.3.3に併せて示す。

$$W/B = \frac{W + W_{SFS}}{C + SF_{SFS}} \times 100 \quad (7.3.1)$$

ここに、

$W$  : 標準配合の単位水量(kg/m<sup>3</sup>) ,  $C$  : 標準配合の単位セメント量(kg/m<sup>3</sup>)

$W_{SFS}$  : 後添加シリカフュームスラリーに含まれる水量(kg/m<sup>3</sup>)

$SF_{SFS}$  : 後添加シリカフュームスラリーに含まれるシリカフューム量(kg/m<sup>3</sup>)

表-7.3.2 コンクリート配合表(室内試験)

呼び強度	SL (cm)	AC (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					外割後添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	添加後 W/B (%)	添加後単位水量 W' (kg/m <sup>3</sup> )
					W	C	S	G	Ad	SFS (W <sub>SFS</sub> : SF <sub>SFS</sub> )		
24	8	4.5	53.5	41.0	142	265	769	1117	2.120	16 (8 : 8)	54.9	148
24	18	4.5	53.5	43.5	162	303	777	1023	2.424	18 (9 : 9)	54.8	169
30	12	4.5	46.0	39.8	151	328	715	1093	2.624	20 (10 : 10)	47.6	159
30	18	4.5	46.0	41.8	163	354	730	1026	2.832	21 (10.5 : 10.5)	47.6	171
36	18	4.5	41.0	40.6	164	400	691	1020	3.200	24 (12 : 12)	42.7	173

表-7.3.3 コンクリート配合表（実機試験）

呼び強度	SL (cm)	AC (%)	W/C (%)	s/a (%)	単体量 (kg/m <sup>3</sup> )					外割後添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	添加後 W/B (%)	添加後単体量 W' (kg/m <sup>3</sup> )
					W	C	S	G	Ad	SFS (W <sub>SFS</sub> : SF <sub>SFS</sub> )		
24	8	4.5	53.5	41.0	142	265	769	1117	2.120	16 (8 : 8)	54.9	148
30	18	4.5	46.0	41.8	163	354	730	1026	2.832	21 (10.5 : 10.5)	47.6	171

### 7.3.1.2 実験方法（室内試験）

室内試験の練混ぜは、強制2軸練りミキサを用いて実施した。シリカフェームスラリーの添加、フレッシュ性状の測定および供試体（φ100×200 mmの円柱供試体）の作製は、試験現場への運搬時間を考慮してミキサ内に15分静置した後に実施した。シリカフェームスラリー添加後は45秒練混ぜを行った。円柱供試体は2日後に脱枠し、所定材齢まで標準養生（20±3℃、水中）を行った。

コンクリートの試験項目は、フレッシュ性状については、JIS A 1101によるスランプ（SL）測定、JIS A 1128による無注水法でのフレッシュコンクリートの空気量（AC）測定を行った。硬化コンクリートについては、JIS A 1108による圧縮強度試験（材齢7, 28, 91日）を行った。

### 7.3.1.3 実験方法（実機試験）

試験には前節7.2と同様に、小型トラックアジテータ（最大混合容量1.5 m<sup>3</sup>、ドラム高速回転速度10 rpm）を使用した。

試験は、前節と同様に、レディーミクストコンクリート工場にて1.0 m<sup>3</sup>のコンクリートを練混ぜ、トラックアジテータへ積込み、すぐに練上り直後のフレッシュ性状の確認を行った。その後、試験現場（工場より片道約3.5 km地点）へ運搬した。運搬時間を統一するため、練混ぜ完了から30分後を現場到着時間とし、現場到着時のフレッシュ性状の確認を行った。その後、SFSをロータリーポンプ（最大吐出量30 l/min、最大吐出圧1.8 Mpa）にて投入し、既往の研究<sup>7-7)</sup>や前節を参考に、2分間ドラムの高速回転により攪拌を行った後、ドラム排出開始直後の50l程度を除いた位置（ドラム前半）より試料を採取し、フレッシュ性状の測定、供試体（φ100×200 mmの円柱供試体）の作製を行った。なお、SFS等の投入は屋外にて実施し、フレッシュ性状の測定および円柱供試体の作製は、すぐ脇の屋内にて実施した。

コンクリートの試験項目は、室内試験と同様に、フレッシュ性状については、JIS A 1101によるスランプ（SL）、JIS A 1128による無注水法でのフレッシュコンクリートの空気量（AC）測定を行った。硬化コンクリートについては、JIS A 1108による圧縮強度試験（材齢7, 28, 91日）を行った。また、JSCE-G572を参考に、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のため、濃度3.5%の塩化ナトリウム水溶液中へ浸せきを行った。塩化物イオンの測定は浸



せき材齢1年にて実施した。塩化物イオンの測定は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置（OURSTEX社製）を用いた。また、24-8配合を対象に、ASTM C457のリニアトラバース法による硬化後の空気量および気泡間隔係数の測定を行った。リニアトラバース法による測定は、硬化コンクリート気泡計測装置（HF-MAC011, (株)ファースト製）を用いて実施した。

また、24-8配合を対象に、トラックアジテータのドラム排出位置による差異を確認するため、0.5 m<sup>3</sup>排出位置（ドラム中盤）および排出終了直前位置（ドラム後半）より試料を採取し、フレッシュ性状試験および圧縮強度試験（材齢28日、各9本）を実施した。

なお、蛍光X線分析法と電位差滴定法の測定結果には、図-7.3.1に示すように一定の差異が見られることから、事前に複数試料を用いてキャリブレーションを行い、式(7.3.2)に示す換算式を求めた。すべての測定結果は、換算式により電位差滴定法により測定された塩化物イオン量に換算し、検討を行った。

$$Cl_{PT} = 0.7564 \times Cl_{XRF} - 1.872 \quad (7.3.2)$$

ここに、

$Cl_{PT}$ ：電位差滴定法により測定された塩化物イオン量(kg/m<sup>3</sup>)

$Cl_{XRF}$ ：蛍光X線分析法により測定された塩化物イオン量(kg/m<sup>3</sup>)

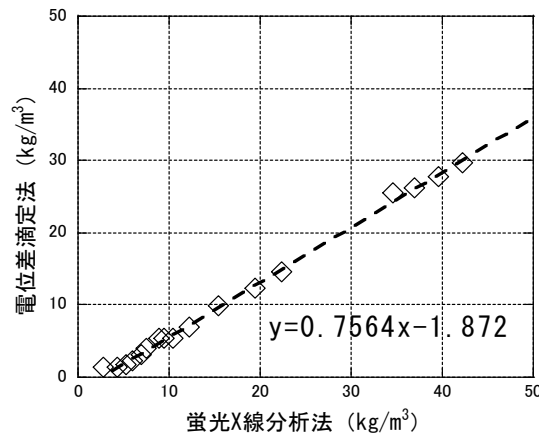


図-7.3.1 塩化物イオン測定方法の違いによる差異

### 7.3.2 室内試験結果および考察

#### 7.3.2.1 フレッシュ性状

一般的な配合設計の考え方として、コンクリート標準示方書<sup>7-6)</sup>に示されている単位水量の影響に関して、普通コンクリートの場合、単位水量が1.2%増大するとスランプが1cm増大するとされている。本実験において、シリカフェームスラリー後添加により単位水量が5~7%程度増加することから、スランプの増大および材料分離抵抗性の低下が考えられる。他方、米倉の報告<sup>7-8)</sup>によると、シリカフェーム置換率が増大すると粘性が著しく増大し材料分離が生じにくいこと、所要の流動性を得るに必要な単位水量はシリカフェーム置換率を増大させるほど大きくしなければならないこととされており、スランプの低下が考えられる。また、前章および前節の内割配合によるSFS後添加試験におけるフレッシュ性状試験結果より、SFS後添加によりスランプの低下が考えられた。

表-7.3.4にフレッシュ性状試験結果を示す。シリカフェームスラリーの添加前・後でフレッシュ性状に大きな差異は見られず、投入後においても目標値を満足する結果であった。また、目視による材料分離も確認されなかった。これは、単位水量増加によるスランプの増大が、シリカフェーム添加による粘性増加により打ち消されたものと考えられる。目標スランプが8cm、12cmの配合においても、スランプ18cmの配合と比べ単位水量が少ないものの、SFS添加によるスランプの大きな変動は見られず、SFS添加の影響は小さいことから、本研究の範囲では、SFSをセメント質量の6%外割添加する際に、添加前のコンクリートのフレッシュ性状に対する配合修正は必要ないと考えられる。

表-7.3.4 フレッシュ性状試験結果（室内試験）

配合	目標値	標準配合 (投入前)	SFS 投入後	外気温 (OT)
24-8-25BB	SL= 8±2.5cm AC=4.5±1.5%	SL=6.5cm AC=4.8% CT=23°C	SL=6.5cm AC=4.7% CT=24°C	25°C
24-18-25BB	SL=18±2.5cm AC=4.5±1.5%	SL=18.0cm AC=4.7% CT=24°C	SL=16.5cm AC=4.3% CT=24°C	26°C
30-12-25BB	SL=12±2.5cm AC=4.5±1.5%	SL=12.5cm AC=4.8% CT=24°C	SL=12.5cm AC=4.3% CT=24°C	28°C
30-18-25BB	SL=18±2.5cm AC=4.5±1.5%	SL=19.0cm AC=4.5% CT=24°C	SL=19.0cm AC=4.3% CT=25°C	29°C
36-18-25BB	SL=18±2.5cm AC=4.5±1.5%	SL=18.0cm AC=4.5% CT=25°C	SL=17.0cm AC=4.1% CT=25°C	29°C

※網掛け部がSFSを添加した結果となる

### 7.3.2.2 圧縮強度

次頁図-7.3.2 に、各配合の材齢ごとの圧縮強度試験結果を示す。シリカフェームスラリーを後添加することにより、圧縮強度が増大していることがわかる。また、材齢の経過により圧縮強度の増大幅が大きくなることが確認できた。フライアッシュのポゾラン反応は長期間にわたり緩やかに進行すること<sup>7-9)</sup>に比べ、シリカフェームのポゾラン反応は材齢初期（材齢 28 日程度）においても反応が進行すること<sup>7-10)</sup>から、シリカフェームスラリーを後添加することによる圧縮強度の増加は、シリカフェームのポゾラン反応に起因するものと考えられる。また、図中にシリカフェームスラリー添加による圧縮強度増加割合を併せて示す。圧縮強度は、材齢 28 日においてシリカフェームスラリーの添加により 3.8～14.1 %増加しており、呼び強度の低い配合ほど増加割合が高い傾向が見られた。

一般に、コンクリートの圧縮強度は C/W と相関があり、その関係式（強度算定式）は、レディーミクストコンクリート工場において配合設計に広く用いられている。図-7.3.3 に、添加前後の C/W (B/W) と圧縮強度試験結果の関係を示す。添加前の近似式と比較し、添加後の近似式の傾きは同程度であり、切片が 6 N/mm<sup>2</sup> 程度大きいことが確認された。本研究の範囲では、セメントの 3 %の SF を外割後添加することにより、切片の 6 N/mm<sup>2</sup> 程度の強度増加効果があったと考えられる。SFS の添加により C/W は低下するが、配合により C/W の低下幅に差があることから、C/W 低下による圧縮強度の低減量に差が生じ、呼び強度により圧縮強度の増加割合に差が生じたと考えられる。

また、30-12 配合と 30-18 配合において圧縮強度の増加割合に差が見られたが、24-8 配合と 24-18 配合においては増加割合に差は見られず、スランプの違いによる明確な傾向は見られなかった。

強度算定式の傾きが同程度であることから、シリカフェームスラリーの添加による影響は、一定の強度増進であり、他のレディーミクストコンクリート工場での配合設計に適用が可能であると考えられる。

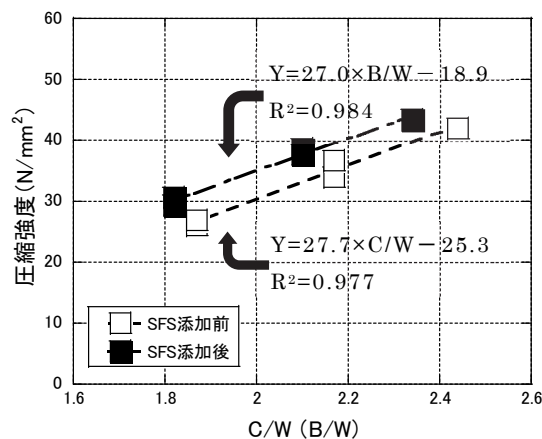
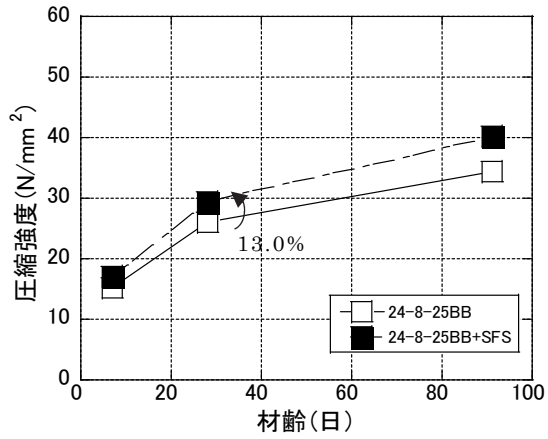
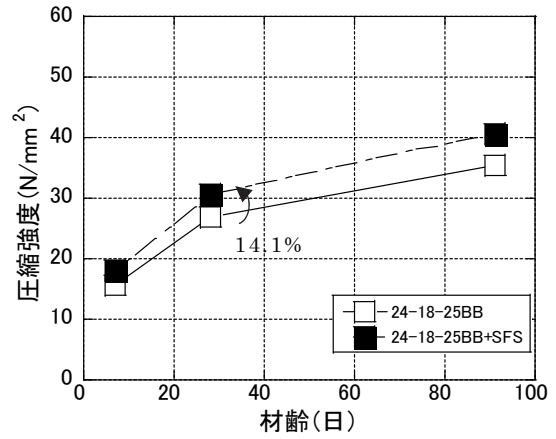


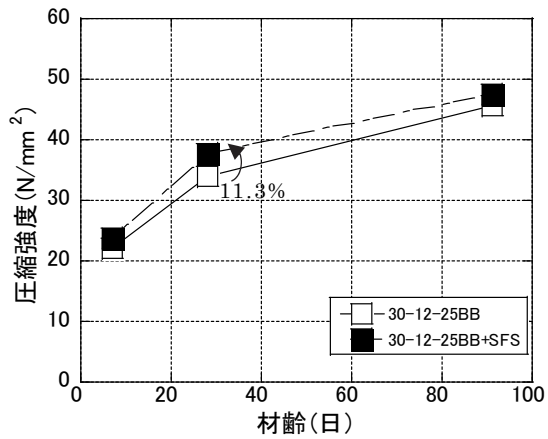
図-7.3.3 セメント水比と圧縮強度試験結果（σ28）の関係



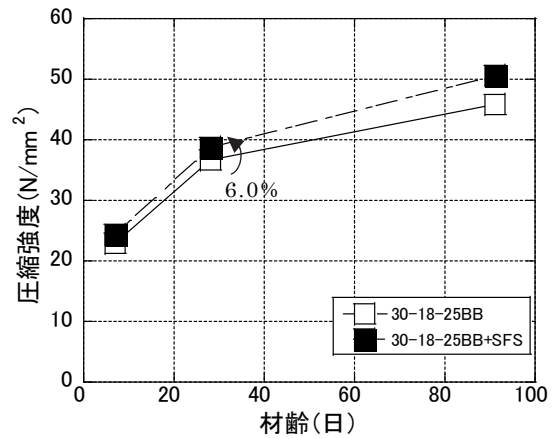
24- 8-25BB



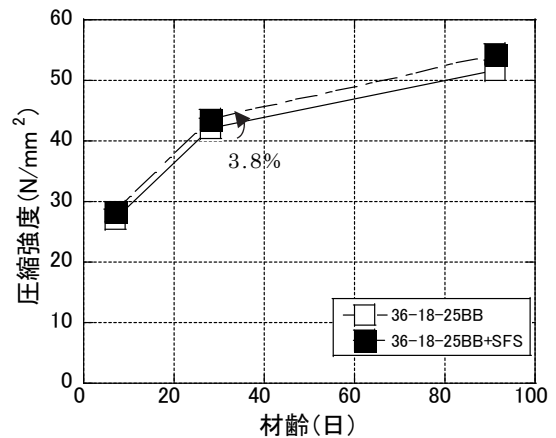
24-18-25BB



30-12-25BB



30-18-25BB



36-18-25BB

図-7.3.2 圧縮強度試験結果

### 7.3.3 実機試験結果および考察

#### 7.3.3.1 フレッシュ性状

表-7.3.5 に、実機におけるフレッシュ性状試験の結果を示す。実機においてもシリカフェームスラリーを添加する前後において大きな差異は見られなかった。24-8-25BB 配合のドラム後半においてスランプロスが見られたが、これは、ドラム後半の性状試験開始時間がシリカフェームスラリー投入から 30 分以上経過しており、経時変化によるスランプロスと考えられる。

#### 7.3.3.2 圧縮強度

図-7.3.4 に、圧縮強度試験（材齢 28 日）の結果とその変動係数を示す。室内試験同様に、24- 8 配合では排出位置により多少バラツキが見られるものの 8～16%，30-18 配合では 10%と、室内試験と同程度であった。また、圧縮強度の変動係数の結果より、実機を用いた SFS 後添加による変動係数の増加は見られなかった。コンクリートを製造したレディーミクストコンクリート工場において製造される同水準コンクリートの変動係数は、24-8 配合で 6.4%，30-18 配合で 6.6%程度であることから、均質なコンクリートであると考えられる。

表-7.3.5 フレッシュ性状試験結果（実機試験）

配合	標準配合 (練上直後)	標準配合 (30 分後)	SFS 投入後	ドラム 中盤	ドラム 後半	外気温 (CT)
24-8-25BB (標準)	SL=13.0cm AC=6.3% CT=20°C	SL=9.0cm AC=5.5% CT=21°C	SL=8.0cm AC=4.8% CT=21°C	SL=7.5cm AC=5.3% CT=21°C	SL=6.0cm AC=4.8% CT=21°C	20°C
30-18-25BB (夏期)	SL=21.0cm AC=5.6% CT=30°C	SL=18.5m AC=5.2% CT=31°C	SL=17.0cm AC=4.9% CT=31°C			31°C

※網掛け部が SFS を添加した結果となる

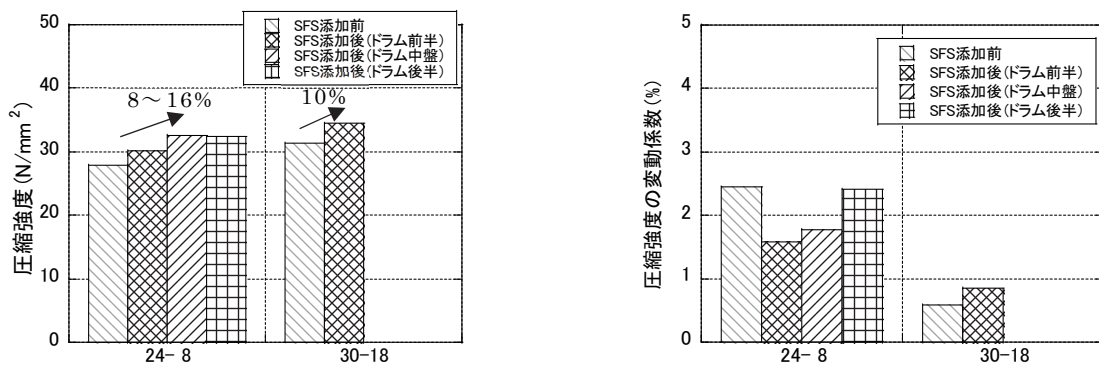


図-7.3.4 圧縮強度試験結果（実機試験）

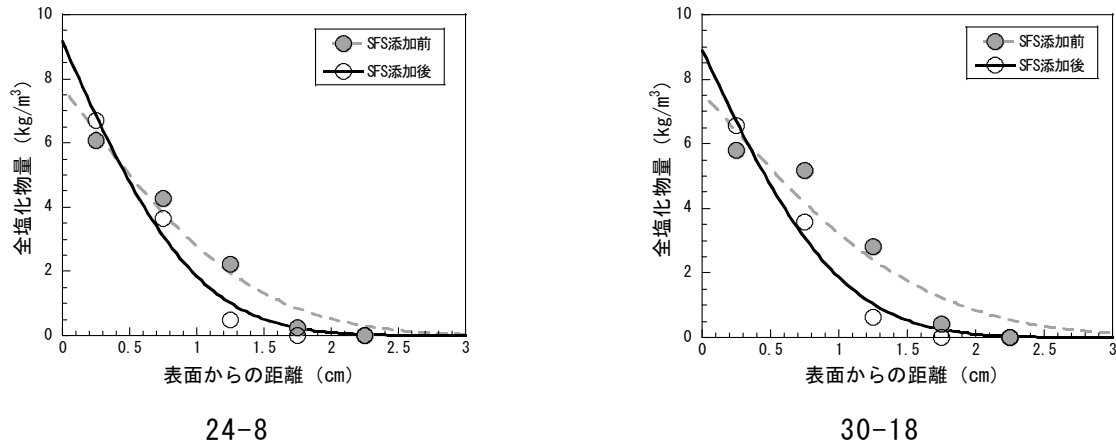


図-7.3.5 塩化物イオンの浸透分布図（実機試験）

林ら<sup>7-11)</sup>は、10トン車に架装するアジテータを1/5に縮小した透明なモデルアジテータを用い、モデルコンクリートにトレーサ粒子を入れ、攪拌作用でトレーサ粒子がどのような分布になるかを画像処理手法により測定を行っている。その結果、硬練り（スランプ5.5 cmに相当）モデルコンクリートを用いて、モデルアジテータの回転速度1.5 rpm（通常時回転速度）の場合、攪拌時間400秒以降トレーサ粒子の割合が概ね一定となることを報告している。回転速度1.5 rpm、攪拌時間400秒の総回転数は10回転であり、高速攪拌時の回転速度10 rpmでは60秒に相当する。本実験では、高速攪拌時の回転速度10 rpmで120秒（総回転数20回転）実施しており、SFSはドラム内全体に分散していると考えられた。24-8配合の試験結果より、多少バラツキが見られるものの、ドラム排出位置すべてにおいてSFS添加による圧縮強度の増加傾向が見られ、ドラム内全体にSFSが分散していることが確認できた。

### 7.3.3.3 塩水浸漬試験

測定試料の採取は、塩水浸漬を行ったコンクリートの表面から深さ25 mmまで5 mmごとにコンクリートカッターにより切削し、ボールミルを用いて粉碎した後、90 μmふるいを通したものを110℃乾燥炉にて絶乾状態したものを試料とした。全塩化物イオン量の測定は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いた。

図-7.3.5に浸漬材齢1年における塩化物イオンの浸透分布図を示す。併せて、式(7.3.3)に示すFickの第2法則に基づいた拡散方程式の解を用いて、供試体ごとに各深さ位置で測定された全塩化物イオン量の値を回帰分析し、コンクリート表面の全塩化物イオン( $C_0$ )ならびに塩化物イオンの見掛けの拡散係数( $D_a$ )を同時に算出した。測定は、各配合2供試体で行い、その平均値を測定値とした。算出した塩化物イオンの拡散係数を表-7.3.6に示す。

表-7.3.6 塩化物イオン拡散係数（実機試験）

配合	塩化物イオン拡散係数 $D_a$ (cm <sup>2</sup> /年)	
	SFS 添加前	SFS 添加後
24-8	0.600	0.308
30-18	0.784	0.318

$$C(x,t) = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_a \cdot t}} \right) \right\} \quad (7.3.3)$$

ここに、

$C(x,t)$  : 位置  $x$ (cm), 期間  $t$ (年)の全塩化物イオン量(kg/m<sup>3</sup>)

$C_0$  : 見掛けの表面の全塩化物イオン量(kg/m<sup>3</sup>)

$D_a$  : 塩化物イオン見掛けの拡散係数(cm<sup>2</sup>/年)

$\operatorname{erf}$  : 誤差関数

一般に呼び強度の増加(水セメント比の低下)により拡散係数は小さくなるが、本実験においては呼び強度の低い 24-8 配合において、30-18 配合と比較し塩化物イオン拡散係数が小さい結果となった。この要因のひとつに、単位水量が増加することで拡散係数が大きくなることが報告<sup>7-12)</sup>されており、30-18 の配合では単位水量が増加したことによる影響と考えられる。

図-7.3.6 に、SF 無混和を 1 とした場合の SF を混和した配合の塩化物イオン拡散係数の比を示す。併せて、既往文献<sup>7-13)</sup>に示された、モルタル供試体を用いた水結合材比 45 %、混和材をセメントの内割で高炉スラグ微粉末 40 %、シリカフェーム 4 %とした配合の塩化物イオン拡散係数の測定値をもとに、塩化物イオン拡散係数の比を算出した結果を示す。なお、図中 A~G はシリカフェームの種類を表している。また、既往文献<sup>7-14)</sup>に示された、水結合材比 60 %、高炉セメント B 種に外割でシリカフェームを 4 %置換したコンクリート港湾構造物を対象に、材齢 8 年における塩化物イオン拡散係数の測定値をもとに、塩化物イオン拡散係数の比を算出した結果を示す。なお、配合により、シリカフェームを内割・外割と異なることから、すべての配合において内割に換算した水結合材比をグラフ横軸に示す。また、図中に既往文献より算出した近似直線を示す。

既往文献<sup>7-13)</sup>の結果より、シリカフェームの種類によりバラツキは見られるものの塩化物イオン拡散係数の比が 0.33~0.55 と、2 成分結合材(セメント - 高炉スラグ微粉末)と比較し、シリカフェームを混和した 3 成分結合材では、塩化物イオン拡散係数が半分程度と塩分浸透抵抗性が向上することがわかる。また、既往文献<sup>7-14)</sup>の結果より、塩化物イオン拡散係数の比が 0.51 と、比較的水結合材比の高いコンクリートにおいても、塩化物イオン拡散係数が半分程度と塩分浸透抵抗性が向上することがわかる。本研究においては、図中の近似曲線より、シ

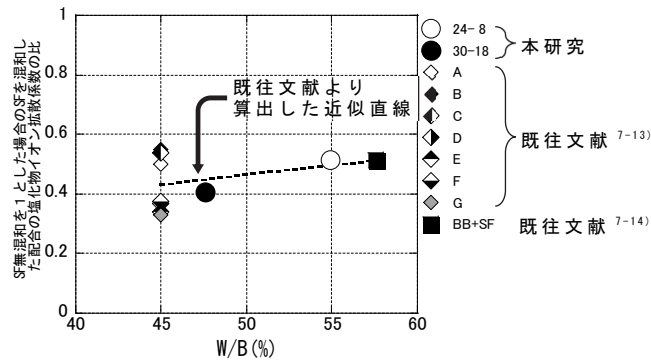


図-7.3.6 塩化物イオン拡散係数の比

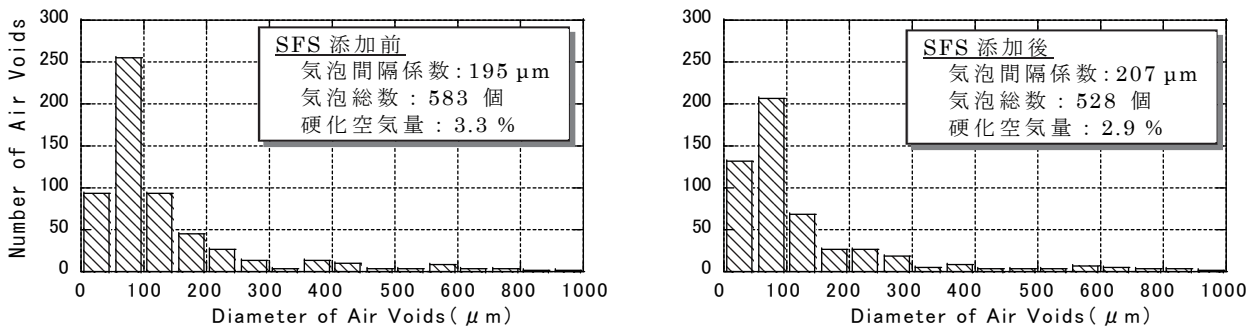


図-7.3.7 気泡径分布図 (24-8-25BB)

リカフェーム添加率が異なるものの、概ね塩化物イオン拡散係数の比が 0.45～0.50 程度に低減すると想定される。

本研究の測定結果より、塩化物イオン拡散係数の比は 0.41～0.51 と、既往文献より想定された塩化物イオン拡散係数の比と同程度であり、SFS を後添加することにより、既往文献と同程度に塩分浸透抵抗性が向上することが確認できた。

### 7.3.3.4 気泡間隔係数

添田ら<sup>7-5)</sup>によると、シリカフェームを混入したコンクリートでは、シリカフェームの混入により粘性が増すため 500 μm 以上の大きい気泡が増加すると報告されている。また、トラックアジテータによる攪拌では、レディーミクストコンクリート工場でのミキサによる練混ぜとは異なり、ドラムの高速回転によって、SFS を混練するため、コンクリートの品質の低下に影響を及ぼすエントラップドエアが混入する可能性もあると考えられた。図-7.3.7 に、24-8-25BB 配合の気泡径分布の計測結果を示す。併せて、図中に気泡間隔係数を示す。気泡径分布図より、気泡径分布図より、前節 7.2 の試験結果 (SFS を置換えた内割配合) と同様に、SFS 後添加前後で大きな差はなく、500 μm 以上の粗大空隙の増加は見られず、24-8 配合においては、小型トラックアジテータに 1 m<sup>3</sup> 積載し、2 分間 10 rpm でアジテータドラムを高速回転させた後のドラム前半位置で、気泡径の大きいエントラップドエアの混入は確認されなかった。また、気泡間隔係数は SFS 添



加の前後で概ね 200  $\mu\text{m}$  であった。一般に、耐凍害性が高いとされる気泡間隔係数は 250  $\mu\text{m}$  程度以下<sup>7-4)</sup> と言われている。今回の試験結果はこの値を満足しており、耐凍害性を有することが確認された。

#### 7.4 まとめ

本章では、既存のレディーミクストコンクリート工場（JIS 認定工場）の配合を用いて、トラックアジテータにてシリカフェュームスラリーを後添加し、ドラム的高速攪拌によって練混ぜを行った場合のコンクリートの性状把握を目的に、各種実験・検討を行った。

その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 標準配合に SFS を後添加した場合においても、所定のフレッシュ性状を確保することが可能である。
- 2) 標準配合に SFS を後添加した場合において、圧縮強度が増加することがわかった。
- 3) 標準配合に SFS を後添加した場合において、塩分浸透抵抗性が向上することが明らかとなった。
- 4) 標準配合に SFS を後添加した場合においても、気泡組織に悪影響を及ぼさないことがわかった。

〔第7章 参考文献〕

- 7-1) R.J. Torrent : A two-chamber vacuum cell for measuring the coefficient of permeability to air the concrete cover on site. *Materials and Structures*, vol.25, pp.358-365 (1992)
- 7-2) 水上翔太, 早川健司, 加藤佳孝, 勝木太 : 含水状態を考慮した構造体かぶりコンクリートの透気性評価, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.33, No.1, pp.1829-1834 (2011)
- 7-3) 坂田昇, 菅俣匠, 林大介, 橋本学 : コンクリートの気泡組織と耐凍害性の関係に関する考察, *コンクリート工学論文集*, Vol.23, No.1, pp.35-47 (2012)
- 7-4) 長谷川寿夫, 藤原忠司 : コンクリート構造物の耐久性シリーズ・凍害, 技報堂出版 (1988)
- 7-5) 添田政司, 大和竹史, 江本幸雄 : 練混ぜ時間がシリカフュームコンクリートの耐凍害性に及ぼす影響, *コンクリート工学年次論文報告集*, Vol.16, No.1, pp.401-406 (1994)
- 7-6) 公益社団法人土木学会 : 2017 年制定コンクリート標準示方書 [施工編], (2018)
- 7-7) 水野浩平, 林大介, 橋本学, 五十嵐数馬 : 実機ミキサにおけるコンクリート練混ぜ時の中空微小球の分散性に関する検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.39, No.1, pp.2149-2154 (2017)
- 7-8) 米倉亜州夫 : 超微粒子シリカフュームのコンクリートへの利用, *粉体工学会誌*, Vol.26, No.7, pp.32-39 (1989)
- 7-9) 小早川真, 黄光律, 羽原俊祐, 友澤史紀 : セメント硬化体中のフライアッシュのポゾラン反応率と各種要因の影響, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.22, No.2, pp.67-72 (2000)
- 7-10) 佐藤正己, 梅村靖弘, 阿部忠, 木田哲量 : シリカフュームセメント硬化体の水和反応への水結合材比の影響, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.33, No.1, pp.1271-1276 (2011)
- 7-11) 林善弘, 橋本親典, 辻幸和 : アジテータ車のかくはん中のフレッシュコンクリートの流動に関する研究, *土木学会論文集 No.502, V-25*, pp.123-130 (1994)
- 7-12) 杉山隆文, 高見満, RITTHICHAUY Worapatt, 辻幸和 : 単位水量の増加がコンクリートの塩分浸透性に及ぼす影響, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.26, No.1, pp.819-824 (2004)
- 7-13) 佐伯竜彦, 真島耕平, 菊地道生, 斎藤豪 : 各種シリカフュームを用いたセメント系硬化体の塩分浸透抵抗性, *セメント・コンクリート論文集*, No.68, pp.352-359 (2014)
- 7-14) 井貝武史, 佐伯竜彦, 斎藤豪, 本間健 : 高炉セメントにシリカフュームを混合した3成分系結合材の実構造物への適用, *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*, Vol.19, pp.301-306 (2019)

## 第 8 章

### 結 論

## 8.1 結論

本研究では、高炉セメントにシリカフェームを混合した3成分系結合材コンクリートの普及を最終目標とし、『遷移帯に着目した3成分系結合材コンクリートの耐久性評価』および『3成分系結合材コンクリートの製造方法』について検討を行った。本研究により得られた結論を、以下に章ごとにまとめる。

第3章「3成分系結合材コンクリートの諸性質」においては、高炉セメントにシリカフェームを混合した3成分系結合材コンクリートの実構造物への適用を目指し、複数の港湾構造物を対象に各種試験を実施し、3成分系結合材コンクリートの諸性質について検討を行った。第3章の範囲で得られた結果を以下に示す。

- 1) 3成分系結合材コンクリートでは、シリカフェームの混和によりブリーディング率の低下が見られたが、所要のフレッシュ性状を確保することができた。
- 2) 3成分系結合材コンクリートでは、標準養生および長期材齢供試体において高炉スラグ微粉末の潜在水硬性やシリカフェームのポゾラン反応により圧縮強度の増進が見られた。
- 3) 3成分系結合材を用いたコンクリートでは、標準養生およびコア供試体において、材齢の経過に伴い、電気抵抗率の増進が見られた。
- 4) 3成分系結合材を用いたコンクリートにおいても、コンクリート標準示方書の算定式を用いた静弾性係数の材料設計が可能であることが示唆された。
- 5) 3成分系結合材を用いたコンクリートでは、材齢3年において、高炉スラグ微粉末の置換割合が増加するに従い、中性化速度係数の増加が見られた。
- 6) 3成分系結合材を用いたコンクリートでは、材齢3年において、他の配合と比較し高い塩分浸透抑制効果が見られた。
- 7) 3成分系結合材コンクリートでは、長期材齢供試体において見掛けの拡散係数が小さく、高い塩分浸透抵抗性を有することが確認された。

第4章および第5章をひとつのカテゴリーとして、『遷移帯に着目した3成分系結合材コンクリートの耐久性評価』として、鉱物組成の異なる数種の骨材を用いて、骨材種類および混和材が遷移帯性状に与える影響および遷移帯がセメント硬化体の物質透過性に与える影響を評価することを目的に検討を行った。

第4章「骨材種類および混和材が遷移帯性状に及ぼす影響の評価」においては、鉱物組成の異なる数種の骨材を用いて、骨材表面ゼータ電位に着目し、骨材種類および混和材が遷移帯性状に与える影響を評価することを試みた。第4章の範囲で得られた結果を以下に示す。

- 1) 遷移帯の塩化物イオン拡散係数は、混和材を置換することで低減することが可能である。特に、高炉スラグ微粉末およびシリカフェームを置換した3成分系配合が、塩化物イオン拡散係数の低減量が大きく、有効である。

- 2) 混和材を置換した配合において、空隙形状補正係数が大きく、物質移動に対する抵抗性が向上していることが分かった。特に、シリカフェームを置換した配合において、空隙形状補正係数が高くなる傾向が見られた。
- 3) シリカフェームを置換した配合では、骨材近傍において水酸化カルシウムの選択配向度の低減、および総細孔量が減少することが明らかとなった。
- 4) 骨材表面ゼータ電位は、液相中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度に影響を受ける。また、石灰石は他の骨材と比較しゼータ電位が貴側となる。骨材表面ゼータ電位が卑となるほど遷移帯相組成中の水酸化カルシウムの構成割合が増加する傾向が明らかとなった。
- 5) 本研究の範囲では、骨材種類の違いによる遷移帯への影響は小さかった。

第5章「遷移帯を含むセメント硬化体の拡散性状の評価とその推定」においては、遷移帯性状がセメント硬化体の物質透過性に与える影響について検討を行った。また、混和材種類や配合、骨材種類の異なる場合の拡散性状の推定方法の構築を目指し、検討を行った。第5章の範囲で得られた結果を以下に示す。

- 1) 骨材種類によらず、遷移帯、セメントペーストの空隙形状補正係数および体積率により、モルタルの空隙形状補正係数を推定できることが示唆された。
- 2) 骨材体積率 60%において、電気伝導率比が増大しており、骨材体積率が増加したことによって骨材間の距離が縮まり、遷移帯同士が連結した可能性が示唆された。
- 3) 混和材を加味した遷移帯厚さの推定において、モルタル供試体およびコンクリート供試体の遷移帯厚さを概ね良好に推定することができることが確認できた。
- 4) 提案した塩化物イオン実効拡散係数推定フローを用いたコンクリート供試体の塩化物イオン実効拡散係数の推定は、概ね実測値の $\pm 30\%$ の範囲内に収まり、モルタルによる推定値と比べ精度が向上する結果であった。ただし、推定値と実測値が大きく乖離する点も見られたことから精度の向上に向け、今後更なる検討が必要である。

本章では、遷移帯の相組成と空隙構造に着目し、塩化物イオン拡散係数の推定を試み、定量的な評価を行うことができ、コンクリートの材料設計に大きく貢献したと考える。

現時点では、セメントペーストの塩化物イオン拡散係数は実測値と用いた検討に留まっているが、セメントペーストの相組成からセメント硬化体の拡散係数を推定する手法と併せることにより、モデルの高度化が図れるものと考えられる。

第6章および第7章をひとつのカテゴリーとして、『3成分系結合材コンクリートの製造方法』として、3成分系結合材コンクリートの製造手法の1案として、スラリー状のシリカフェームを用いて、トラックアジテータでの後添加による製造方法に関する検討を行った。

第6章「シリカフェームの添加方法に関する基礎的検討」においては、スラリー状のシリカフェームを用いて、シリカフェームを後添加した場合のセメント硬化体に与える影響について検討を行った。第6章の範囲で得られた結果を以下に示す。

- 1) SFS を後添加する方法は、SF の粉末混合と同程度のセメント系硬化体を得られる。
- 2) SFS の後添加によるモルタルのフレッシュ性状(モルタルフロー, 空気量)は、化学混和剤を分割添加することにより、一括練混ぜと同程度の性状が得られる。
- 3) SFS の後添加によるコンクリートのフレッシュ性状は、スランプでは、後添加により急激に減少し、化学混和剤の分割添加によっても一括練混ぜを大きく下回る。空気量では、SFS 後添加による低減が見られるが化学混和剤を分割添加することにより、一括練混ぜと同程度の性状が得られる。
- 4) SFS の後添加によるコンクリートのフレッシュ性状改善のため、所定量の流動化剤を添加した場合、配合により効果に差があることから、実機において確認が必要である。

第7章「トラックアジテータを用いたシリカフェームスラリーの添加方法に関する検討」においては、既存のレディーミクストコンクリート工場の配合を用いて、トラックアジテータにてシリカフェームスラリーを後添加し、ドラムの高速攪拌によって練混ぜを行った場合のコンクリートの性状把握を目的に、各種実験・検討を行った。第7章の範囲で得られた結果を以下に示す。

- 1) 標準配合に SFS を後添加した場合においても、所定のフレッシュ性状を確保することが可能である。
- 2) 標準配合に SFS を後添加した場合において、圧縮強度が増加することがわかった。
- 3) 標準配合に SFS を後添加した場合において、塩分浸透抵抗性が向上することが明らかとなった。
- 4) 標準配合に SFS を後添加した場合においても、気泡組織に悪影響を及ぼさないことがわかった。

第8章「結論」は、本章であり、各章のまとめを記す。

また、第6章および第7章で得られた知見を、[付録1]に、「シリカフェームスラリーのトラックアジテータへの後添加手法による3成分系コンクリートの製造・施工のポイント」として取りまとめた。また、[付録2]に、同製造・施工のポイントに基づいて実施した試験施工の事例を、[付録3]に、3成分系結合材コンクリートのライフサイクルコストの検討事例を取りまとめた。これらが3成分系結合材コンクリートの製造・施工の一助となれば幸いである。

## 8.2 今後の展望

本研究では、高炉セメントにシリカフェームを混合した3成分系結合材コンクリートの普及を最終目標とし、「遷移帯に着目した3成分系結合材コンクリートの耐久性評価」および「3成分系結合材コンクリートの製造方法」について検討を行った。

遷移帯に着目した耐久性評価において実施した塩化物イオン拡散係数推定方法に関して、シリカフェーム混和の効果を通小評価となる結果となった。また、コンクリート拡散係数の推定は、概ね良好に推定が可能であったが、推定値と実測値が大きく乖離する点も見られたことから精度の向上に向け、今後更なる検討を重ねて行きたい。特に本論文では、簡易的に2次元モデルによる拡散係数の推定方法を用いたが、物質の移動現象は3次元的な現象であり、モデルの3次元化は必要であると考えられる。今後3次元モデルによる検討を行って行きたい。

3成分系結合材コンクリートの製造手法に関して、高炉セメントB種は、普通ポルトランドセメントに次いで全セメント生産高の21%を占めており<sup>8-1)</sup>、多くのレディーミクストコンクリート工場で安定した使用・供給を行っている。また、本研究で提案したトラックアジテータへのシリカフェームスラリーの後添加手法は、地域や規模に寄らず導入することができると考えている。他方、2009年11月のJIS改正<sup>8-2)</sup>により、ポルトランドセメントのJIS R 5210では、5%以下の少量混合成分として、高炉スラグ微粉末、シリカ質混合材、フライアッシュおよび石灰石微粉末の利用が認められている。これは、高炉セメントにおいても適用されており、高炉セメントを構成するポルトランドセメントに対して、5%の少量混合成分の利用が認められている。本研究で対象とした配合では、セメントの3%のシリカフェームを混和するものであるが、この量は、ポルトランドセメントの5%程度にあたり、ポルトランドセメントの少量混合成分へのシリカフェームの利用により、さらに普及しやすくなるものと考えられる。3成分系結合材コンクリートの普及に向け、今後も多面的観点から検討を行って行きたい。

最後に、SDGsの達成やカーボンニュートラルへの取組み、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などの産業副産物を有効利用した環境配慮型のコンクリートの実用化が進められている。また、新設コンクリート構造物に使用するセメントに含まれるCO<sub>2</sub>排出量を削減するとともに、新設コンクリート構造物の長寿命化を図り、政策的に長期的なCO<sub>2</sub>の消費量を削減することが望まれている。本研究で対象とした3成分系結合材コンクリートが、塩害地域へ普及することにより、コンクリート構造物の長寿命化、延いては社会の持続的発展の一助になれば幸いである。

### 〔第8章 参考文献〕

- 8-1) 社団法人セメント協会：生産高（会計年度）（2020）
- 8-2) 市川牧彦，大森啓至，安斎浩幸：セメントの品質規格の改正の概要，コンクリート工学，Vol.48，No.2，pp.3-8（2010）





## 【付録 1】

シリカフェームスラリーのトラックアジテータへの  
外割後添加手法による 3 成分系コンクリートの  
製造・施工のポイント

## 1. はじめに

### 1.1 適用の範囲

本製造・施工のポイントは、3成分系コンクリート（普通ポルトランドセメントー高炉スラグ微粉末ーシリカフェーム）の製造・施工のうち、レディーミクストコンクリート工場にて製造された高炉セメント B 種を用いた標準配合のコンクリートに、シリカフェームスラリーをトラックアジテータにて外割後添加する手法による製造・施工に関し、特に必要な要点（ポイント）を示したものである。

### 1.2 用語

本製造・施工のポイントで使用する用語を次のように定義する。

〔3成分系コンクリート〕 結合材として、普通ポルトランドセメントー高炉スラグ微粉末ーシリカフェームの3種類を用いたコンクリートをいう。

〔トラックアジータ〕 レディーミクストコンクリート工場で練混ぜたコンクリートをミキシング・ドラム（アジテータ）で攪拌しながら運搬する設備を有する貨物自動車（トラック）をいう。

〔標準配合〕 JIS A 5308 に定めるレディーミクストコンクリートの種類を指す。コンクリートの種類、粗骨材の最大寸法、荷卸しの目標スランプまたはスランプフロー、および呼び強度の組み合わせで定められている。夏期または冬期による配合修正を行っていないものをいう。

〔ベースコンクリート〕 シリカフェームスラリーを添加する前のレディーミクストコンクリートをいう。

〔後添加手法〕 レディーミクストコンクリート工場にて製造された標準配合のコンクリートに、施工現場にてシリカフェームスラリーをトラックアジテータに投入・攪拌しコンクリートを製造する手法をいう。

## 2. 使用材料・配合

### 2.1 使用材料

- ベースコンクリートは、レディーミクストコンクリート工場にて製造された高炉セメント B 種を用いたコンクリートとする。
- セメントは、JIS R 5211 に適合した高炉セメント B 種とする。ただし、JIS R 5210 に適合した普通ポルトランドセメントを使用する場合には、混和材として、JIS A 6206 に適合したコンクリート用高炉スラグ微粉末を用いるものとし、高炉スラグ微粉末の置換率は、高炉セメント B 種相当となる普通ポルトランドセメントの 30 % を超え 60 % 以下とする。
- シリカフェームスラリーは、JIS A 6207 に適合したものとする。シリカフェームスラリーの水粉体重量比は「1 : 1」を基本とし、良好な分散性を有するものとする。なお、製造から 1 か月以上が経過したシリカフェームスラリーは、分散性が低下している場合があることから、使用前に再攪拌するとともに、必要に応じて粒度分布、水粉体比の測定を行うことが望ましい。

## 2.2. 配合

- ベースコンクリートの配合は、レディーミクストコンクリート工場の標準配合とし、その範囲は本研究の実績から表-A1.1とする。
- シリカフュームスラリーの添加量は、本研究の実績からシリカフューム単味の重量で単位セメント量の3%となる量を標準とし、水粉体重量比1:1のシリカフュームスラリーでは単位セメント量の6%とする。
- 配合の表し方は、表-A1.2のようにレディーミクストコンクリート工場と施工者の責任範囲を明確にするため、従来の配合の表し方に加え、外割後添加による項目として、後添加により加えるシリカフュームスラリーの単体量、添加後のコンクリートの水結合材および添加後の単位水量の記載欄を追加した。なお、添加後の水結合材比 W/B の算出は、式 (A1-1) によるものとする。

$$W/B = \frac{W + W_{SFS}}{C + SF_{SFS}} \times 100 \quad (A1-1)$$

ここに、 $W$ ：標準配合の単位水量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $C$ ：標準配合の単位セメント量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )  
 $W_{SFS}$ ：後添加 SFS に含まれる水量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、 $SF_{SFS}$ ：後添加 SFS に含まれる SF 量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

表-A1.1 ベースコンクリートの配合

コンクリートの種類	普通コンクリート
呼び強度	24, 27, 30, 33, 36 ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )
スランプ	8, 12, 15, 18 (cm)
粗骨材の最大寸法	25 (mm)
セメントの種類	高炉セメント B 種 (BB)

表-A1.2 配合の表し方

粗骨材の最大寸法 (mm)	スランプ (cm)	空気量 (%)	水セメント比 W/C (%)	細骨材率 s/a (%)	単体量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )					外割後添加		
					水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G	混和剤 A	シリカフュームスラリー ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	添加後水結合材比 (%)	添加後単位水量 W' ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

## 3. 施工方法

### 3.1 施工計画

- レディーミクストコンクリート工場の選定にあたっては、現場到着後、シリカフュームスラリーの投入時間およびドラムの高速回転による攪拌時間を要するため、施工現場までの運搬時間が長い場合、打設・施工時間を十分確保することが困難となることから、運搬時間の目安を30分以内とする。
- シリカフュームスラリー投入設備（ポンプ）の選定にあたっては、大型トラックアジテータ（揚程約4m）において、投入時間2分以内を目安にシリカ

## 【付録1】 シリカフェームスラリーのトラックアジテータへの

外割後添加手法による3成分系コンクリートの製造・施工のポイント

フェームスラリー全量を安定して投入できる能力（吐出量）を有するポンプを用いるものとする。また、吐出量（概ね30～40 l/min）を管理するための流量計を設置することが望ましい。

### 3.2 シリカフェームスラリーの添加・練混ぜ

- 施工前に選定したポンプが所定の吐出量を有することをキャリブレーションにより確認すること。なお、吐出量計量値の許容差は、コンクリート標準示方書〔施工編〕に示されている水の許容差 $\pm 1\%$ を目安とする。
- シリカフェームスラリーの投入および攪拌は、トラックアジテータが施工現場に到着後、速やかに行うこと。時間経過によるスランプロス等により流動性が低下したコンクリートの場合、シリカフェームスラリーの十分な分散が阻害される可能性があることから、練混ぜ完了後45分を目安にシリカフェームスラリーの投入・攪拌を終えることが望ましい。
- トラックアジテータの積載量が極端に少ない場合、シリカフェームスラリーが十分に分散しない可能性があるため、トラックアジテータの積載量は、最大積載量の1/2以上とする。
- トラックアジテータの高速回転数は10 rpm以上とし、本研究の実績より高速回転時間は小型車で2分、大型車で5分を目安に行うものとする。
- シリカフェームスラリーの投入時は、作業員の安全を確保するため、保護メガネ、保護手袋および保護マスクを着用し、トラックアジテータのドラム回転は停止するとともに、ポンプホースの先端はドラム内にしっかりと挿入し、固定すること。

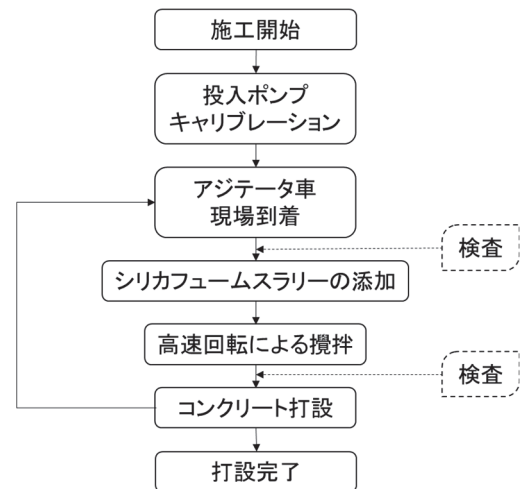


図-A1.1 施工フロー

### 3.3 コンクリート打設・養生

- シリカフェームスラリーの後添加による、コンクリートの打込み、締固め、仕上げおよび養生に与える影響は特に見られないことから通常の施工を行うことができる。なお、シリカフェームスラリー添加に使用したトラックアジテータのドラム内は、通常のコンクリートと同様の洗浄を行うものとする。
- 一般的なコンクリートと同様に、流動化剤によるフレッシュ性状の調整が可能である。

### 3.4 品質管理

- レディーミクストコンクリート工場と施工者の責任範囲を明確にするため、シリカフェームスラリーの投入前と投入後に、それぞれ所要の品質を有するか検査を行うものとする。

## 【付録 2】

シリカフェームスラリーのトラックアジテータへの  
外割後添加手法による 3 成分系コンクリートの  
製造・施工のポイントに基づいた施工事例

## A2.1 はじめに

【付録 1】 「シリカフェームスラリーのトラックアジテータへの外割後添加手法による 3 成分系コンクリートの製造・施工のポイント」に基づき実施した，3 成分系コンクリートの試験施工の事例を示す．

## A2.2 対象構造物の概要

対象構造物は，新潟県村上市府屋地区に建設するレディーミクストコンクリート工場外構の土間コンクリートを対象とした．施工範囲は，およそ 5.0×10.0 m，厚さ 0.3 m である．図-A2.2.1 に対象構造物の位置図を，図-A2.2.2 に対象構造物の外観を示す．なお，施工時期は秋季（10 月）である．

## A2.3 施工計画

### A2.3.1 使用材料および配合選定

使用材料およびその物性値を表-A2.3.1 に，各骨材の粒度分布を図-A2.3.1 に示す．

また，配合を表-A2.3.2 に示す．配合はレディーミクストコンクリート工場の標準配合のうち，普通 24-12-25BB および 普通 24-18-25BB の 2 配合を選定した．

外割後添加するシリカフェームスラリーは，本編 第 6 章と同様に，JIS A 6207 に適合した水粉体比 1：1 の市販のシリカフェームスラリーを用い，セメントの 6 %（重量比）となる量を添加した．図-A2.3.2 にシリカフェームスラリーの粒度分布を示す．

### A2.3.2 使用機械の選定および施工方法

使用機械の選定として，コンクリート運搬には，レディーミクストコンクリート工場所有の大型トラックアジテータを使用した．また，シリカフェームスラリーの添加設備には，シリカフェームスラリーの添加量より，吐出量 30 l/min 以上

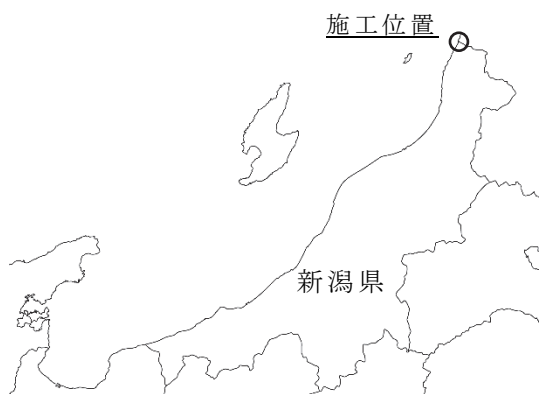


図-A2.2.1 施工位置図



図-A2.2.2 構造物の外観

【付録2】 シリカフェームスラリーのトラックアジテータへの外割後添加手法による

3成分系コンクリートの製造・施工のポイントに基づいた施工事例

の性能を有するロータリーポンプを選定した。表-A2.3.3 に選定した主な使用機械を示す。

施工方法は、レディーミクストコンクリート工場にて 4.0 m<sup>3</sup> のコンクリートを練混ぜ、大型トラックアジテータへ積込みを行う。練混ぜを行ったレディーミクストコンクリート工場外構の土間コンクリートを施工対象とするため、運搬時間は掛からないが、試験施工であることから、一般的な現場への運搬時間を想定し、その場で 15 分間ドラムの通常回転速度にて回転し、待機した。15 分経過し

表-A2.3.1 使用材料

材料名		記号	適用
結合材	高炉セメント B 種	BB	密度 3.05 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 3,780 cm <sup>2</sup> /g
	シリカフェームスラリー	SFS	水粉体重量比 1 : 1, 比重 : 1.4
細骨材	粗砂	S <sub>1</sub>	表乾密度 2.58 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 2.02 %
	細砂	S <sub>2</sub>	表乾密度 2.58 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 2.10 %
粗骨材	碎石	G	表乾密度 2.62 g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.70 %, 実積率 64.3 %, 最大粗骨材寸法 25 mm
混和剤	AE 減水剤	Ad	変性リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸系化合物の複合体

表-A2.3.2 コンクリート配合表

配合	Gmax (mm)	SL (cm)	AC (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						外割後添加		
						W	C	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	G	Ad	SFS (kg/m <sup>3</sup> )	W/B (%)	W' (kg/m <sup>3</sup> )
普通 24-12-25BB	25	12	4.5	52.0	40.9	148	285	452	301	1106	2.850	17	53.3	155
普通 24-18-25BB	25	18	4.5	52.0	42.9	159	306	463	308	1040	3.060	18	53.3	166

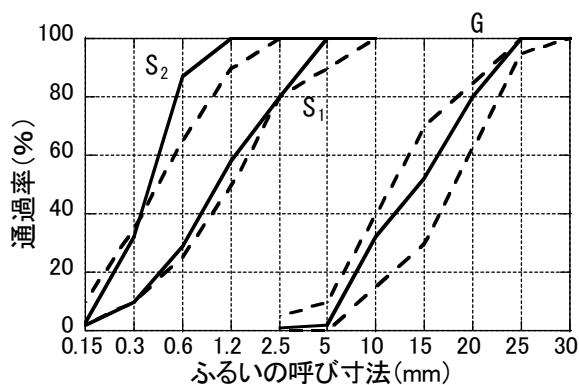


図-A2.3.1 骨材粒度分布

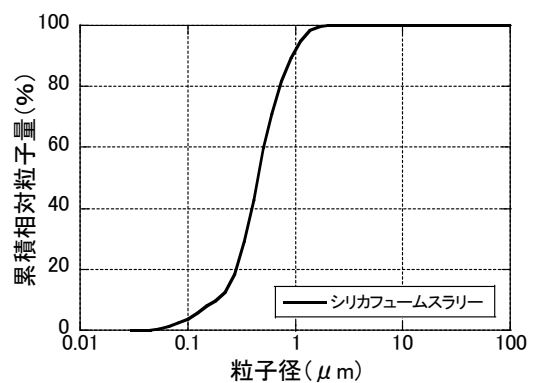


図-A2.3.2 シリカフェームスラリー  
粒度分布

表-A2.3.3 使用機械一覧

項目	使用機械	仕様	備考
コンクリート運搬	大型トラックアジテータ	KYB（株）製 最大混合容量 4.5 m <sup>3</sup> , ドラム高速回転速度 10 rpm, ドラム通常回転速度 0.6~2.5 rpm	プラント所有
シリカフェュームスラリー添加設備	ロータリーポンプ	岡三機工（株）製 OKG-35E 吐出量：最小 2.3~最大 45.0 l/min, 最大吐出圧：3.5 Mpa	レンタル
	可搬形発電機	デンヨー（株）製 50 Hz, 10 kVA, 200 V	レンタル
	運搬車	2tトラック	レンタル

た後、SFS添加前のフレッシュ性状の確認を行う。その後、シリカフェュームスラリーをロータリーポンプにて投入し、5分間ドラムの高速回転による攪拌を行い、各ドラム排出位置（前半、中盤、後半）において、フレッシュ性状の測定および供試体（φ100×200 mmの円柱供試体）の作製を行うものとした。

### A2.3.3 試験方法

コンクリートの試験項目は、フレッシュ性状については、JIS A 1101によるスランプ（SL）、JIS A 1128による無注水法でのフレッシュコンクリートの空気量（AC）測定を行った。硬化コンクリートについては、JIS A 1108による圧縮強度試験（材齢 28 日、各 9 本）を行った。

なお本試験施工では、トラックアジテータドラム内でのバラツキを確認するため、SFS添加前およびドラムからの排出位置の前・中・後位置より試料を採取し各試験を実施した。

また、白川らの方法<sup>A2-1)</sup>を参考に酸素拡散試験を行った。併せて、JIS A 1153を参考に、コンクリートの促進中性化試験を行った。なお、酸素拡散試験に用いる供試体は、円柱供試体の上下部を切断した φ100×50 mm の試験片を厚さ 50 mm のゴム板に装着し、供試体とゴム板との境界部をシールしたものを用いた。また、促進中性化試験に用いる供試体は、酸素拡散試験と同様に円柱供試体の上下部を切断した φ100×50 mm 試験片のうち、1面（φ100 mm の円断面）を残しエポキシ樹脂によりコーティングした。中性化促進条件は、温度 20±2 °C、相対湿度 60±5 %、二酸化炭素濃度 3.0±0.2 %とし、促進期間は 8 週間（自然環境下で約 11.5 年に相当）とした。



## A2.4 施工状況および試験結果

### A2.4.1 施工状況

施工計画に従い、使用機械の選定を行った。図-A2.4.1に使用機械を示す。特殊な機材はなく、一般的なレンタル建設機械の組み合わせにより選定が可能であった。また、図（写真）に示すように、シリカフェームスラリー添加設備を車載した状態で使用が可能であることが確認できた。

ロータリーポンプの吐出量は、配合により異なるが、80～85秒にて必要量が添加できるよう事前のキャリブレーションにより調整を行った。

施工は、レディーミクストコンクリート工場にて4.0 m<sup>3</sup>のコンクリートを練混ぜ、大型トラックアジテータへ積込みを行った。現場への運搬時間を想定し、その場で15分間ドラムの通常回転速度にて回転し、待機させた。15分経過した後、SFS添加前のフレッシュ性状の確認を行った。その後、シリカフェームスラリーをロータリーポンプにて投入し、5分間ドラムの高速回転による攪拌を行い、各ドラム排出位置（前半、中盤、後半）において、フレッシュ性状の測定および供試体（φ100×200 mmの円柱供試体）の作製を行った。

施工時間は、レディーミクストコンクリート工場での練混ぜ完了から打設完了までおよそ1時間程度であり、シリカフェームスラリー後添加による時間的影響は限定的であると考えられる。

施工状況を図-A2.4.2に示す。施工中大きなトラブルはなく、仕上がりも良好であった。また、施工者へのヒアリング結果より、「一般的なコンクリートと施工性（主に締固めおよび上面均しの作業性）に大きな違いは感じない」とのことから、シリカフェームスラリー後添加が施工性に与える影響は小さいものと考えられる。



図-A2.4.1 使用機械



図-A2.4.2 施工状況

## A2.4.2 試験結果

### (1) フレッシュ性状

表-A2.4.1 に、フレッシュ性状試験の結果を示す。シリカフェームスラリー後添加によりスランプの低減が見られるが、目標スランプの範囲（ $12\pm 2.5$  cm または  $18\pm 2.5$  cm）を満足した。また、空気量も多少の変動は見られるものの、目標空気量の範囲（ $4.5\pm 1.5$  %）を満足する結果であった。

SFS 添加後（ドラム排出位置後半）では、レディーミクストコンクリート工場での練混ぜ完了からおよそ 1 時間が経過しており、多少のスランプロスが見られたが、目標スランプの範囲内であり、十分な施工性を有することが確認できた。

### (2) 圧縮強度

図-A2.4.3 に、圧縮強度結果とその変動係数を示す。スラリー添加後の平均値は、排出位置による各 9 本、合計 27 本の平均値とその変動係数を示す。試験結果より、SFS の添加により 4~9 %の圧縮強度の増加が確認された。また、バラツキを示す変動係数は、SFS 添加前後で差異はなく、バラツキが小さいことが確認された。

表-A2.4.1 フレッシュ性状試験結果

配合	目標値	標準配合 (添加前)	SFS 添加後（ドラム排出位置）			外気 温
			前半	中盤	後半	
普通 24-12- 25BB	SL= $12\pm 2.5$ cm AC= $4.5\pm 1.5$ %	SL=14.0cm AC=4.6% CT=23°C	SL=11.5cm AC=3.9% CT=23°C	SL=10.5cm AC=3.8% CT=23°C	SL=9.5cm AC=3.6% CT=23°C	18°C
普通 24-18- 25BB	SL= $18\pm 2.5$ cm AC= $4.5\pm 1.5$ %	SL=19.5cm AC=4.3% CT=23°C	SL=18.5cm AC=5.0% CT=23°C	SL=18.0cm AC=4.1% CT=23°C	SL=17.0cm AC=3.9% CT=23°C	21°C

※網掛け部が SFS を添加した結果となる

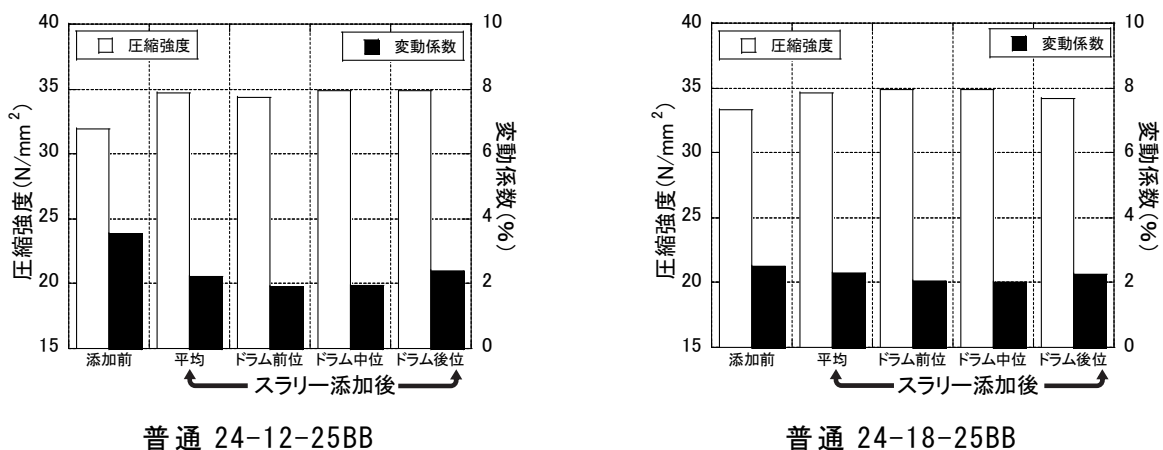


図-A2.4.3 圧縮強度と変動係数

### (3) 酸素拡散試験結果

既往の研究<sup>A2-2)</sup>より、塩化物イオンの拡散性状は、空隙構造と電気的作用の両者の影響を受ける一方、酸素拡散性状は、空隙構造の影響のみを受けるため、両者は単純な比例関係ではないものの、相関関係があることが示されている。

そこで、白川ら<sup>A2-1)</sup>の方法を参考に、酸素拡散係数試験を行った。供試体は、材齢 1 年の円柱供試体の上下部を切断した  $\phi 100 \times 50$  mm の試験片を、厚さ 50 mm のゴム板に装着し、供試体とゴム板との境界部をシールし、温度 50 °C で恒量となるまで乾燥させたものを用いた。酸素拡散係数は、白川らが提案する式 (A2.4.1) を用い算出した。窒素および酸素ガス流量は、130 mL/min とし、境界膜厚さは、窒素側、酸素側共に、白川らと同じ 2.1 mm とした。測定は、各水準 2 供試体を用い、それぞれに算出した値の平均を各水準の値とした。

$$D_{O_2} = \frac{R_N \cdot (C_N - C_b) \cdot (L + \delta_N + \delta_O)}{\left\{ 1 - \frac{R_N}{R_O} \cdot \left( \frac{M_O}{M_N} \right)^{1/2} \cdot (C_N - C_b) - C_N \right\} \cdot A_C} \quad (A2.4.1)$$

ここに、 $D_{O_2}$ ：酸素拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ )， $C_N$ ：窒素ガス中の酸素濃度(%)

$C_b$ ：窒素ガスボンベ中の酸素濃度(%)

$R_N, R_O$ ：窒素および酸素のガス流量( $\text{cm}^3/\text{s}$ )，

$M_N, M_O$ ：窒素および酸素分子量( $\text{g/mol}$ )

$L$ ：供試体の厚さ( $\text{cm}$ )， $A_C$ ：供試体の断面積( $\text{cm}^2$ )

$\delta_N, \delta_O$ ：窒素ガス側および酸素ガス側の境界膜の厚さ( $\text{mm}$ )

算出した酸素拡散係数を表-A2.4.2 に示す。試験結果より、各配合ともに、シリカフェームスラリーにより酸素拡散係数  $D_{O_2}$  の低減が確認された。また、ドラム排出位置での差異（バラツキ）は見られなかった。

表-A2.4.2 酸素拡散試験の結果

水 準	酸素拡散係数 $D_{O_2}$ ( $\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ )	
	24-12-25BB	24-18-25BB
添加前	1.21	1.25
添加後（ドラム前半）	0.64	0.58
添加後（ドラム中盤）	0.45	0.77
添加後（ドラム後半）	0.55	0.66

### (4) 促進中性化試験結果

表-A2.4.3 に促進中性化試験の結果を示す。中性化促進条件は、温度  $20 \pm 2$  °C、相対湿度  $60 \pm 5$  %、二酸化炭素濃度  $3.0 \pm 0.2$  % とし、促進期間は 8 週間（自然環

境下で約 11.5 年に相当) とした。

試験結果より、各配合ともに、シリカフェームスラリーの添加前後での差異は見られなかった。また、ドラム排出位置での差異も確認されなかった。

一般に、混和材の置換率が高くなると中性化深さは大きくなり、また、水結合材比が大きくなると中性化深さは大きくなる。本実験の範囲では、シリカフェームスラリーを後添加することにより、混和材の置換率、水結合材比が増加するものの中性化深さに大きな変化は見られなかったことから、シリカフェームスラリーの後添加が中性化に与える影響は小さいと考えられる。

表-A2. 4. 3 促進中性化試験結果

水 準	中性化深さ (mm)	
	24-12-25BB	24-18-25BB
添加前	6.5	6.8
添加後 (ドラム前半)	7.7	7.4
添加後 (ドラム中盤)	7.6	7.6
添加後 (ドラム後半)	6.7	7.3

## A2.5 まとめ

【付録2】では、【付録1】「シリカフェームスラリーのトラックアジテータへの後添加手法による3成分系コンクリートの製造・施工のポイント」にて提案した手順に基づき、3成分系コンクリートの配合選定から使用機械の選定、試験施工を行った。

その結果、試験施工の範囲では、標準配合に SFS を後添加した場合においても、所定のフレッシュ性状、圧縮強度および耐久性を確保することが可能であることが分かった。

また、大型トラックアジテータ (4.0 m<sup>3</sup> 積載) においても、SFS 後添加による3成分系コンクリートの製造が可能であることが確認できた。

## 〔付録2 参考文献〕

- A2-1) 白川敏夫, 島添洋治, 麻生實, 永松静也, 佐藤嘉昭: セメント硬化体中への気体の拡散係数測定方法の提案, 日本建築学会構造系論文集, 第 515 号, pp.15-21 (1999)
- A2-2) 菊地道生, 須田裕哉, 佐伯竜彦: 酸素および塩化物イオンの実効拡散係数によるセメント系硬化体におけるイオン移動性状の評価, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.346-353 (2010)

## 【付録 3】

### 3 成分系結合材を用いた高耐久コンクリートの ライフサイクルコストの検討

### A3.1 はじめに

コンクリート構造物の設計体系は、コンクリート標準示方書<sup>A3-1)</sup>を始めとして、各種仕様書の多くが 2000 年代より、これまでの仕様規定型の設計から性能照査型の設計へ移行<sup>A3-2)</sup>が進められている。性能照査型設計は、仕様規定型と比べ自由度が増すため、コンクリート構造物の使用目的や機能、環境条件等に適した設計が可能となる。

また、道路橋の定期点検<sup>A3-3)</sup>が 5 年に一度となるなど、適切な維持管理を含めたコンクリート構造物の長寿命化が求められており、道路橋示方書<sup>A3-4)</sup>においても橋の耐久性能の照査としてライフサイクルコストの観点を考慮した性能照査設計が進められている。

そこで本付録においては、3 成分系結合材用いた高耐久コンクリートのライフサイクルコストの試算を行った。

### A3.2 ライフサイクルコストの算出方法

ライフサイクルコスト (LCC) の計算を行う際に考慮すべきは、次の 3 項目である<sup>A3-5)</sup>。

1. 劣化予測手法の選択とそれに必要なパラメータの設定
2. 構造物の維持管理シナリオの策定 (点検, 補修方法の選定など)
3. LCC 評価期間 (構造物の供用期間)

上記項目に従い、シナリオごとに各費用を算定することにより構造物の LCC が得られる。C<sub>LCC</sub> の算定式は一般に式 (A3.2.1) による<sup>A3-6)</sup>。

$$C_{LCC} = C_I + C_M + C_R \quad (A3.2.1)$$

ここに、

C<sub>LCC</sub> : ライフサイクルコスト

C<sub>I</sub> : 初期建設費用 (企画, 基本設計, 実施設計, 建設費などの合計)

C<sub>M</sub> : 維持管理費用 (点検費用, 補修・補強に関わる費用などの合計)

C<sub>R</sub> : 撤去・更新費用

### A3.3 ライフサイクルコストの試算

#### A3.3.1 ライフサイクルコストの試算手順

ライフサイクルコストの試算に関しては、東北コンクリート耐久性向上委員会から発行されている「東北地方におけるコンクリート構造物設計・施工ガイドライン (案)」<sup>A3-5)</sup> および既往の試算事例<sup>A3-7)</sup>を参考に、各種積算基準<sup>A3-8, A3-9)</sup>を

もとに検討を試みた。

ライフサイクルコストの試算手順の概要を図-A3.3.1に示す。まず、構造物の使用条件および諸元を考慮した劣化予測により、図-A3.3.2に示すような構造物の性能低下曲線を作成する。次に、性能低下曲線に基づき、ライフサイクルデザイン（維持管理方針や目標性能水準および供用期間中の維持管理シナリオを考慮して構造物の性能履歴を策定すること）を行う。ライフサイクルデザインにより構造物の履歴が決定されることにより、新設、補修、および更新の時期が自明となり、ライフサイクルコストの算出が可能となる。

### A3.3.2 新設構造物のライフサイクルコストの試算

#### 1) 使用条件・構造物諸元

試算対象構造物の使用条件および諸元を以下に示す。また、構造物の仕様および材料数量を表-A3.3.1および表-A3.3.2に示す。

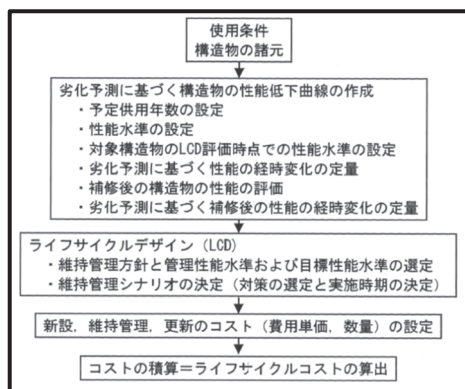


図-A3.3.1 LCC 算出手順 A3-5)

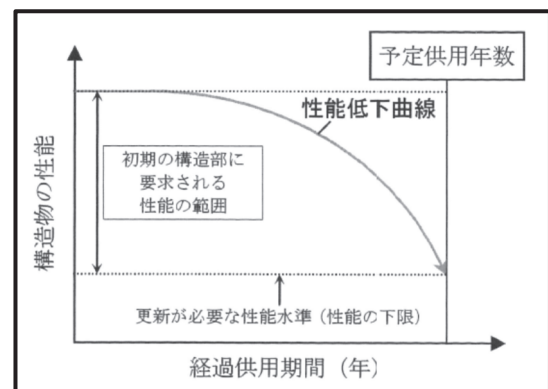


図-A3.3.2 性能低下曲線概念図 A3-10)

供用環境：新潟県沿岸部を想定し、立地条件は飛沫帯とした。

損傷要因：海洋からの飛来塩分による塩害とした。

試算対象：道路橋下部工（橋脚）の柱部

一般図：図-A3.3.3 参照

劣化対策：無対策（ケース①）、3成分系結合材コンクリートによる対策（ケース②）、エポキシ樹脂塗装鋼材による対策（ケース③）の3ケースとした。なお、かぶりの設計値は、全ケース 70 mm とした。

【付録3】3成分系結合材を用いた高耐久コンクリートのライフサイクルコストの検討

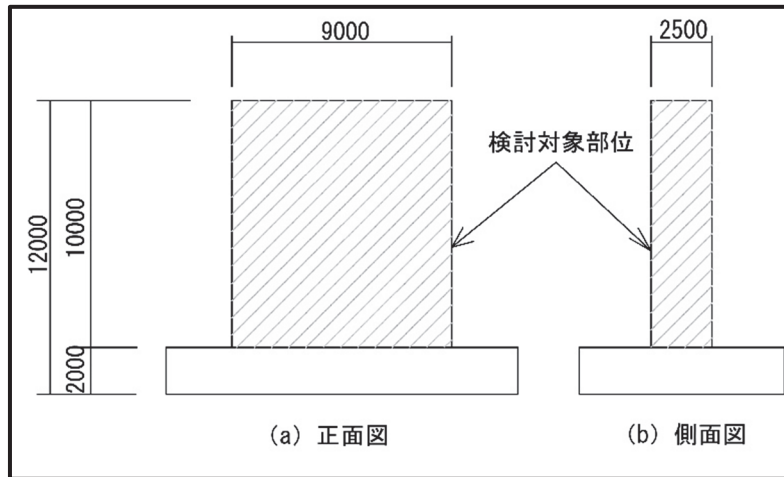


図-A3.3.3 検討モデル

表-A3.3.1 橋脚柱部の仕様

項目	仕様		
	ケース①	ケース②	ケース③
構造寸法	幅 9.0 m × 厚さ 2.5 m × 高さ 10.0 m		
供用期間	100 年		
環境区分	塩害対策区分 S		
コンクリート強度	24 N/mm <sup>2</sup> (W/C=55.0%)		
コンクリート種類 (セメント種類)	高炉セメント B種	3成分系 (BB+SF)	高炉セメント B種
かぶり	70 mm		
鉄筋	普通鉄筋 (SD345)		エポキシ樹脂塗装鉄筋

表-A3.3.2 材料数量 (橋脚柱部)

項目	仕様	単位	数量	摘要
新設時				
コンクリート	$\sigma_{ck}=24 \text{ N/mm}^2$	m <sup>3</sup>	225.0	W/C=55.0%
鉄筋	SD345	kg	56,250	250 kg/m <sup>3</sup> の鉄筋を使用
足場		掛 m <sup>2</sup>	230.0	
補修時				
断面修復	左官仕上げ	m <sup>3</sup>	3.22	補修範囲：躯体表面積の 20% はつり深さ：70 mm 補修材料：新設と同等性能
足場		掛 m <sup>2</sup>	230.0	



## 2) 劣化予測に基づく構造物の性能低下曲線の作成

対象構造物の性能水準は、ライフサイクルデザイン評価時点が新設構造物であれば設計により期待される構造物の性能となる。

劣化予測は、供用環境および検証対象とする劣化機構を考慮して、適切な劣化予測モデルを用いて行う。本試算では、飛来塩分による塩害を想定し、以下の予測モデルを用いて算出した。

塩化物イオンの浸透予測および発錆予測の方法として、鋼材位置での塩化物イオン濃度が鋼材腐食発錆限界濃度に至るまでの期間とし、塩化物イオン浸透モデルとして Fick の第 2 法則、鋼材腐食発錆限界濃度  $C_{lim}$  としては  $1.2 \text{ kg/m}^3$  を用いた。塩化物イオン浸透モデルは、ケース①およびケース②については式 (A3.3.1) を、ケース③についてはエポキシ樹脂塗装を考慮した式 (A3.3.2) を用いた。

$$C_d = \gamma_{Cl} \cdot C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{0.1 \cdot c_d}{2\sqrt{D_d \cdot t}} \right) \right] \quad (\text{A3.3.1})$$

ここに、

$C_d$  : 鋼材位置における塩化物イオン濃度の設計値 ( $\text{kg/m}^3$ )

$C_0$  : コンクリート表面における想定塩化物イオン濃度 ( $\text{kg/m}^3$ )

$c_d$  : 耐久性に関する照査に用いるかぶりの設計値 (mm)

$t$  : 供用開始からの年数 (年)

$\gamma_{Cl}$  : バラツキを考慮した安全係数

$D_d$  : 塩化物イオンに対する設計拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ )

$\operatorname{erf}$  : 誤差関数

$$C_d = \gamma_{Cl} \cdot C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{0.1}{2\sqrt{t}} \left( \frac{c_d}{\sqrt{D_d}} + \frac{c_{ep}}{\sqrt{D_{epd}}} \right) \right) \right] \quad (\text{A3.3.2})$$

ここに、

$c_{ep}$  : エポキシ樹脂塗膜の厚さの期待値 (mm)

$D_{epd}$  : エポキシ樹脂塗膜内への塩化物イオンの侵入を拡散現象とみなした場合の塩化物イオンに対する見かけの拡散係数の設計用値 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ )

本試算に用いた諸定数を表-A3.3.3 に示す。諸定数はコンクリート標準示方書 [設計編：標準] <sup>A3-11)</sup>、エポキシ樹脂鉄筋を用いる鉄筋コンクリートの設計施工指針 <sup>A3-12)</sup> および土木学会基準 <sup>A3-13)</sup> をもとに設定した。

なお、ケース②の塩化物イオンに対する設計拡散係数  $D_d$  は、本編 第 3 章の試験結果より、3 成分系結合材を用いたコンクリートの見掛けの塩化物イオン拡散係数が、高炉セメント B 種のみを用いた配合と比べ W/B が 5~14 %低い配合と

同程度であったことから，その中央値 9.5 %を用いて，示方書の式（解 3.19）に代入する W/C を，55.0 %から 9.5 %低い 45.5 %とし算出を行った．

また，補修後の構造物の性能低下曲線に関して，本試算においては，補修材料を新設時と同等性能を有する材料と設定しており，新設時と同じ性能低下曲線を用いた．

劣化予測式に基づく性能低下曲線を図-A3.3.4 に示す．各ケースのライフサイクルデザイン（維持管理シナリオ）は，性能低下曲線より，ケース①は 33，66 および 99 年目において，ケース②は 69 年目において補修が必要となる．ケース③は供用期間中の補修は不要となる．

### 3) 初期建設費用，維持管理費用，撤去・更新費用の設定

ライフサイクルコストを算出するためには，構造物のライフサイクルデザイン（性能履歴）の他に，初期建設費用，維持管理費用および撤去・更新費用を設定する必要がある．

表-A3.3.3 本試算で用いた諸定数

記号	単位	ケース			備考
		①	②	③	
$C_0$	kg/m <sup>3</sup>	13.0	13.0	13.0	示方書 p.164 解説表 3.1.1
$c_d$	mm	70	70	70	設計かぶり
$t$	年	100	100	100	設計耐用年数
$\gamma_{Cl}$	-	1.3	1.3	1.3	示方書 p.157
$D_d$	cm <sup>2</sup> /年	0.23	0.11	0.23	示方書 p.162 式（解 3.1.9）
$c_{ep}$	mm	-	-	0.22	指針 p.11 および JSCE-E102
$D_{epd}$	cm <sup>2</sup> /年	-	-	$2.0 \times 10^{-6}$	指針 p.11

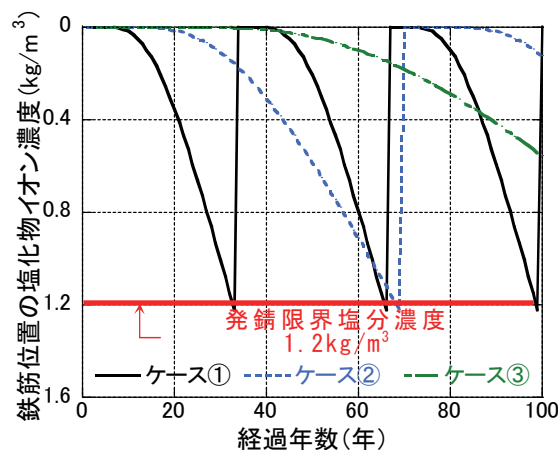


図-A3.3.4 塩害に対する性能低下曲線

本試算における各工種の単価を表-A3.3.5に示す。なお、単価は標準的な歩掛りを参考に設定した。断面修復工は、初期性能と同等の材料を用いるものとした。

なお、ライフサイクルデザインより、供用期間中に橋脚部の撤去・更新は行わないため、撤去・更新費用は発生しない。

#### 4) ライフサイクルコストの積算

ライフサイクルデザインおよび各費用を用いて、式(A3-2-1)によりライフサイクルコストを算出した。試算結果を図-A3.3.5に示す。

試算結果より、無対策のケース①と比較して3成分系結合材を用いたケース②では、初期建設費用が多少増加(約7%増)するものの、補修までの期間が長期化しライフサイクルコストの大幅な減少(約31%減)となることがわかる。また、エポキシ樹脂鉄筋を用いたケース③と比較して、長期におけるライフサイクルコストは劣る(約15%増)ものの初期建設費用を抑える(約13%減)ことができる。

以上より、本試算の範囲では、3成分系結合材を用いた高耐久コンクリートは、無対策の橋脚と比較し、初期費用はおよそ7%増しとなるが、ライフサイクルコストは大幅に低減可能であることが示された。

表-A3.3.5 各工種の単価

工種	単価	摘要
型枠・コンクリート工	33,000 円 /m <sup>3</sup>	24 N/mm <sup>2</sup>
鉄筋加工・組立工	135,000 円 /t	普通鉄筋
	200,000 円 /t	エポキシ樹脂塗装鉄筋
足場工	3,000 円 /掛 m <sup>2</sup>	
断面修復工 (左官仕上げ)	150,000 円 /0.1m <sup>3</sup>	はつり含む
SFS 添加工	5,000 円 /m <sup>3</sup>	材工込み

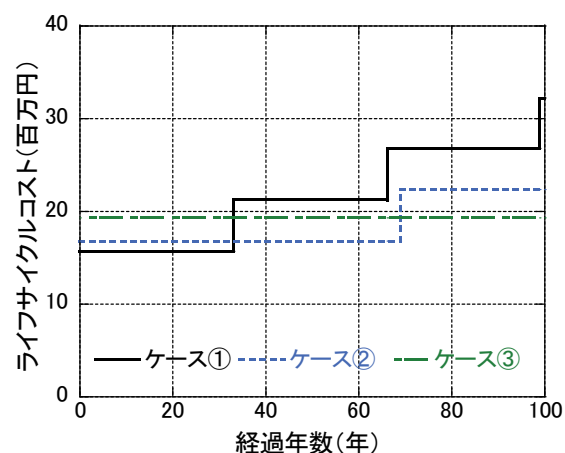


図-A3.3.5 ライフサイクルコストの試算結果

〔付録3 参考文献〕

- A3-1) 丸山久一：コンクリート標準示方書改訂の動向について，コンクリート工学，Vol.48，No.11，pp.9-13（2010）
- A3-2) 澁谷亜香里，伊代田岳史：各種仕様書における耐久性照査の変遷と特徴の把握，コンクリート工学年次論文集，Vol.41，No.1，pp.659-664（2019）
- A3-3) 国土交通省道路局：道路橋定期点検要領，p.1（2019）
- A3-4) 公益社団法人日本道路協会：道路橋示方書（I共通編）・同解説，pp.86-87（2017）
- A3-5) 東北コンクリート耐久性向上委員会：東北地方におけるコンクリート構造物設計・施工ガイドライン（案）[資料編]，pp.101-148（2009）
- A3-6) 皆川浩：コンクリート構造物のライフサイクルコスト評価技術の現状と課題およびその展望，コンクリート工学，Vol.48，No.5，pp.132-135（2010）
- A3-7) 小原孝之，金子修，金刀督純，三島徹也：橋脚のライフサイクルコスト算定に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.2，pp.1957-1962（2003）
- A3-8) 一般財団法人建設物価調査会：国土交通省大臣官房技術調査課監修 令和2年度版 国土交通省土木工事積算基準（2020）
- A3-9) 一般財団法人経済調査会：月刊積算資料，2021年5月号（2021）
- A3-10) 国土交通省土木研究所共同研究報告書：ミニマムメンテナンス PC 橋の開発に関する共同研究報告書（I）ーライフサイクルコスト算出方法に関する検討ー（2001）
- A3-11) 公益社団法人土木学会：2017年制定コンクリート標準示方書 [設計編]，pp.156-164（2018）
- A3-12) 公益社団法人土木学会：コンクリートライブラリー112 エポキシ樹脂塗装鉄筋を用いる鉄筋コンクリートの設計施工指針 [改訂版]，pp.10-16（2003）
- A3-13) 公益社団法人土木学会：土木学会基準 JSCE-E 102 エポキシ樹脂塗装鉄筋の品質規格（案）（2013）

## 謝 辞

### 〔謝辞〕

本論文は、私が新潟大学大学院自然科学研究科 博士後期課程 環境科学専攻 社会基盤・建築学コースにおいて、6年間研究した成果を取りまとめたものであり、多くの方々のご指導、ご協力のもと、博士論文としてまとめることができました。ここに記して感謝の意を表します。

はじめに、御多忙のところ、また、新型コロナウイルス感染症の影響が続く中、本論文を審査頂きました新潟大学工学部工学科 佐伯竜彦 教授，阿部和久 教授，斎藤 豪 准教授，同 農学部農学科 鈴木哲也 教授には厚く御礼申し上げます。

佐伯竜彦 教授には、私が新潟大学の学部・修士課程の学生であった当時よりご指導を賜り、コンクリートの基礎や研究の進め方から、就職活動にわたり、ご指導を頂きました。社会人として10数年を経たのち、再び社会人ドクターとして先生のもとで論文を取りまとめる機会を頂くことができ、深く感謝申し上げます。本論文の要となる3成分系結合材コンクリートについて、幅広く、また多角的な視点から多くのご指導を賜りました。深くお礼申し上げます。

斎藤 豪 准教授には、遷移帯の耐久性評価にあたり、多くのご助言を頂きました。心より感謝申し上げます。また、賢之介さんと3人での学食での昼食は、社会人ではありながら学生生活の良き思い出となりました。ありがとうございました。

新潟大学工学部工学科 阿部和久 教授，紅露一寛 教授，同 農学部農学科 鈴木哲也 教授には、いつも温かい励ましの言葉を掛けて頂きました。ありがとうございました。

株式会社福田組 福田勝之 会長，荒明正紀 社長，太田豊彦 前社長，斎藤秀明 土木部長，増子正弘 前土木部長には、新潟大学との『組織的な産学連携推進に関する協定』の一環として、本研究の実施および取りまとめを行う機会を頂きました。ありがとうございました。

同 土木部技術部 小泉善弘 部長，長野 正 前部長には、本研究の実施および本論文を取りまとめるにあたり、業務の調整で格別な配慮をして頂くとともに、終始励ましの言葉を掛けて頂きました。ありがとうございました。また、同 技術部設計課 小嶋篤志 課長，山崎康治 課長，岩井弘一 参与，須田 翼 氏，井川美果 氏，元 設計課 Ali Z. Chowdhury 氏，故 大橋 純 氏を始め、技術部の皆さん，土木部・建築部・管理部の皆さん，施工現場の皆さん，新潟県コンクリート診断士会の皆さん，新潟大学工学部同窓会悠久会の皆さんなど社内外を問わず、多くの方々よりご支援・ご指導を頂きました。ありがとうございました。

第3章の実構造物を対象とした3成分系結合材コンクリートに関する実験では、新潟県佐渡地域振興局，戸畑物流株式会社，高藤建設株式会社，有限会社近藤建設よりご協力を頂きました。感謝申し上げます。

第4章の遷移帯の評価で用いた岩石は、新潟砂利建設工業株式会社，株式会社宮下，デンカ株式会社よりご提供頂きました。また、桑原石材店より石板の切出し・加工を実施頂きました。感謝申し上げます。

第7章のシリカフェームスラリーのトラックアジテータへの外割後添加手法による3成

## 謝 辞

分系コンクリートの製造に関する実験では、デンカ株式会社 伊藤慎也 氏，新潟県生コンクリート工業組合 長井 斎 氏を始め，池浦一雄 技術委員長，技術委員会の皆さん，新潟生コンクリート協同組合，北越生コンクリート協同組合，新潟太平洋生コン株式会社，村上建設資材株式会社，株式会社松山組，株式会社富樫組よりご協力頂きました。また，ショーボンド建設株式会社 宮口克一 氏よりご助言を頂きました。感謝申し上げます。

シリカフェームおよびシリカフェームスラリーは，エルケム・ジャパン株式会社よりご提供頂きました。また，同社 吉澤啓典 氏，Elkem Silicon Materials 社 Simon R. Wilson 氏より，シリカフェームの取扱いについて，貴重なご助言を頂きました。感謝申し上げます。

実験を進めるにあたって，新潟大学工学部 元技術職員 竹田光明 氏には，多大なご助言・ご助力を頂きました。深く感謝申し上げます。山梨大学 佐藤賢之介 助教には，試験機器・試験方法についてご指導を頂きました。ありがとうございました。また，長崎大学 佐々木謙二 准教授，琉球大学 須田裕哉 准教授，新潟大学工学部 技術職員 南部正樹 氏には，実験に際し，多くのご助言を頂きました。感謝申し上げます。

本研究に関わる実験の実施においては，新潟大学大学院自然科学研究科博士前期課程 本間 健 氏（現 JFE エンジニアリング株式会社），新潟大学工学部建設学科 佐藤悠介 氏（現株式会社福田組），石山彩加 氏（現 新潟市），Ridhwan Anas 氏，藤岡 樹 氏（現 清水建設株式会社）を始め，新潟大学セメント・コンクリート研究室の皆さんより多大なるご尽力を賜りました。また，走査型電子顕微鏡観察に関しては，新潟大学工学部 大木基史 准教授より装置使用および測定指導のご協力を賜りました。ここに深謝申し上げます。マイクロビッカース硬度計に関しては，新潟県工業技術総合研究所 下越支援センター・上越支援センターより装置貸付および試験方法のご助言を賜りました。感謝申し上げます。

本研究の一部は，一般社団法人 北陸地域づくり協会の「北陸地域の活性化」に関する研究助成事業の助成（第 23 回，第 24 回，第 25 回）を受け実施致しました。また，同 検討会において，北陸地方整備局北陸技術事務所 江川康夫 氏，澤田陽介 氏，新潟県土木部 峰村 修 氏より貴重なご助言を頂きました。感謝申し上げます。

長岡工業高等専門学校 環境都市工学科 故 佐藤國雄 教授には，私が同校在学中に，コンクリートに関する勉強を始めるきっかけを与えて頂くとともに，コンクリートの楽しさを教えて頂きました。ありがとうございました。

最後に，業務や論文の取りまとめのために，週末もほとんど留守にしていた私の健康を常に気遣い支えてくれた 妻 友紀子 に深く深く感謝します。また，私を育て，常に陰ながら支えてくれた両親・兄妹，そして妻の家族に感謝します。ありがとうございました。

令和 4 年 3 月  
井貝 武史

〔本研究に関する論文リスト〕 口頭発表・投稿論文・雑誌等

《投稿論文》

1. 井貝武史, 佐伯竜彦, 斎藤豪, 本間健: 高炉セメントにシリカフェュームを混合した 3 成分系結合材の実造物への適用, 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, Vol.19, pp.301-306, 2019.10 (査読あり)  
〔口頭発表〕
2. 井貝武史, 佐伯竜彦, 斎藤豪, RIDHWAN ANAS: トラックアジテータにおけるシリカフェュームスラリー添加方法に関する基礎的検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.73, pp.459-464, 2020.3 (査読あり)
3. 井貝武史, 佐伯竜彦, 斎藤豪, 池浦一雄: トラックアジテータにシリカフェュームスラリーを後添加して製造したコンクリートの基礎的性状, コンクリート工学論文集, Vol.33, pp.15-21, 2022.1 (査読有り)
4. 井貝武史, 佐伯竜彦, 斎藤豪: 材齢 3 年が経過した 3 成分系結合材コンクリートの諸特性, セメント・コンクリート論文集, Vol.75, 2022.3 (査読あり)  
〔掲載予定〕
5. 井貝武史, 佐伯竜彦, 斎藤豪, 本間健: 骨材種類や混和材が遷移帯性状に及ぼす影響に関する基礎的検討, 土木学会論文集 E2, Vol.78, 2022 (査読あり)  
〔掲載予定〕

《口頭発表》

6. 井貝武史, 佐伯竜彦, 斎藤豪, 本間健: モルタルの遷移帯に与える骨材表面ゼータ電位の影響に関する検討, 第 72 回セメント技術大会講演要旨, pp.210-211, 2018.4
7. 井貝武史, 佐伯竜彦, 斎藤豪, 宮口克一: シリカフェュームの後添加方法に関する基礎的検討, 平成 30 年度土木学会全国大会第 73 回年次学術講演会公演概要集, pp.471-472, 2018.8
8. 井貝武史, 佐伯竜彦, 斎藤豪, RIDHWAN ANAS: アジテータ車におけるシリカフェュームスラリー添加方法に関する基礎的検討, 第 73 回セメント技術大会講演要旨, pp.190-191, 2019.4
9. 井貝武史, 佐伯竜彦, 斎藤豪, RIDHWAN ANAS: トラックアジテータにてシリカフェュームスラリーを後添加したコンクリートの基礎的性状, 令和元年度土木学会全国大会第 74 回年次学術講演会公演概要集, V-22, 2019.8

10. 本間健, 佐伯竜彦, 斎藤豪, 井貝武史: 骨材および結合材が遷移帯中の水酸化カルシウム配向性および細孔構造に与える影響, 第 38 回土木学会関東支部新潟会研究調査発表会, V-209, 2020.11

《雑誌・その他》

11. 佐伯竜彦, 井貝武史, 宮口克一: アジテータ車におけるシリカフェームスラリー添加による高耐久コンクリートの製造方法に関する研究, 「北陸地域の活性化」に関する研究助成事業論文集, 第 23 回, 2019.3
12. 井貝武史, 長野正, 佐伯竜彦: トラックアジテータへのスラリー添加によるコンクリート製造手法の確立に向けた取組み, 月刊ダム日本, No.906, pp.63-71, 2020.4
13. 佐伯竜彦, 井貝武史, 池浦一雄: アジテータ車へのスラリー添加によるコンクリート製造方法に関する研究, 「北陸地域の活性化」に関する研究助成事業論文集, 第 24 回, pp.81-86, 2020.4
14. 佐伯竜彦, 井貝武史: シリカフェームスラリーを後添加した 3 成分系コンクリートの耐久性評価, 「北陸地域の活性化」に関する研究助成事業論文集, 第 25 回, 2021.4



