

博 士 論 文

石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートの
強度発現性および各種劣化機構に関する
細骨材のキャラクタリゼーションに基づく考察

Consideration on strength development and deterioration mechanism
of concrete using coal gasification slag as fine aggregate
based on characterization of the slag aggregate

令和5年9月

松浦 忠孝

石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートの強度発現性および各種劣化機構に関する 細骨材のキャラクタリゼーションに基づく考察

松浦 忠孝

要 旨

本研究で対象とする石炭ガス化スラグ (Coal Gasification slag as fine aggregate [Sand], 以下, CGS という) は, クリーンコール技術として開発された石炭ガス化複合発電 (Integrated coal Gasification Combined Cycle, 以下, IGCC という) の副生スラグからなる新しいコンクリート用スラグ細骨材である. CGS の安定的な利用は, IGCC の安定稼働と普及を後押しし, 国内はもとより石炭利用が欠かせない海外新興国におけるカーボンニュートラルにも貢献する. また, 天然骨材の使用抑制によってコンクリートとしての環境負荷低減にも寄与するものである. そのため, 市場に先行して CGS の規格化・標準化に向けた調査・研究が進められ, 2020年10月に JIS A 5011-5「コンクリート用スラグ骨材—第5部: 石炭ガス化スラグ骨材」が制定され, さらに, 2023年には使用方法の標準を示す学会指針が土木学会, 日本建築学会それぞれより刊行されることになっている.

これまでの調査・研究によって, CGS を用いたコンクリートは, 長期的な強度増進や物質透過抵抗性の向上等, コンクリート構造物の高耐久化に資する有益な特徴を有することが確認されている. また, 最新の研究では, 留意すべき点として併用する無害でない骨材のアルカリシリカ反応 (以下, ASR という) による膨張を促進する可能性があることが指摘されている. これらの特徴は CGS のポゾラン反応性 (本研究では, 潜在水硬性に類する反応性を含めて, セメントの水和反応とともに進行する反応性をポゾラン反応性と称する) を含む化学的性質に伴うものと推察されるが, 本格的な研究開始から間もないため, CGS の化学的性質に言及する研究事例は極めて乏しい. ゆえに, CGS がコンクリートの各種物性に及ぼす影響とその具体的な機構は解明されておらず, 規格・指針においてもこれらを一般化するに至っていない. したがって, 今後, CGS の普及を合理的に進めていくには, CGS の化学的性質がコンクリートの物性に及ぼす影響を体系的に整理する必要があると言える.

そこで本研究は, ポゾラン反応性を含む化学的性質等によって CGS をキャラクタリゼーションし, これに基づいて CGS を用いたコンクリートの強度発現性ならびに各種劣化機構に及ぼす影響について考察を行うこととした. この研究成果は, CGS を用いたコンクリートの品質・評価を一般化するに際して基礎になるものと考えている.

第1章「序論」では, 本研究の対象である CGS の現状を概説し, 本研究の目的, 特徴および構成を示した.

第2章「既往の研究」では, CGS を用いたコンクリートの特徴を再整理すべく, 既往の研究成果を総

括して一連の品質について取りまとめるとともに、CGS のキャラクターゼーションにあたって比較の対象となる高炉スラグ細骨材、鋳物系混和材（フライアッシュ、高炉スラグ微粉末）の品質・特徴を整理した。また、海外の IGCC ならびに CGS の技術開発動向についても整理し、これらをもって本研究の課題を再定義した。

第 3 章「石炭ガス化スラグ細骨材のキャラクターゼーション」では、CGS の品質試験ならびに分析結果の整理を行い、反応性を含む化学的性質を中心に特徴を抽出した。本章によって得られた主な知見は以下のとおりである。

- (1) 化学成分、鋳物組成の分析結果より、CGS は SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO を主成分とする高炉スラグとフライアッシュの中間的な化学組成であり、ガラス化率は 98 % 超の極めて高い状態であることを明らかとした。また、化学組成に基づく非架橋酸素数の割合 NBO/T 等の反応性に関連する指標の算出結果より、CGS の溶解性はフライアッシュより高く、高炉スラグ微粉末に匹敵する性質を有するものもあることが示唆された。また、C-S-H（珪酸カルシウム水和物）の組成変化に影響を及ぼすと考えられるガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が、高炉スラグ微粉末より高いことを明らかとした。
- (2) X 線回折・リートベルト解析による水和反応解析結果より、CGS がセメントの水和を促進し、CH（水酸化カルシウム、 Ca(OH)_2 ）の消費を伴う長期的な反応性を有することを明らかとした。さらにこの中で、定性的ではあるが CGS の反応率の高さは NBO/T 等の溶解性の高さと同傾向が符合することを確認した。
- (3) FTIR による水和生成物解析における C-S-H に起因する SiO_2 の伸縮振動の傾向から、CGS が C-S-H の Si 鎖を伸長し、フライアッシュの反応相と同様に低 Ca/Si 比の緻密な C-S-H を形成すること、また、Si-O-Si 内面偏角振動の傾向から、Si 鎖を湾曲し、物理的に複雑な C-S-H の層構造をもたらすことが示唆された。
- (4) 本研究の範囲において推定される CGS の水和反応として、① CGS への水酸化アルカリの作用、② CGS のガラス相の溶解、③ CGS 成分によるセメントの水和促進、④ CGS 界面を中心とする低 Ca/Si 比の C-S-H 層の形成という機構を整理して示した。

第 4 章「石炭ガス化スラグ細骨材がコンクリートの強度発現性に及ぼす影響」では、CGS のキャラクターゼーションを基に、化学組成に基づく指標を用いてコンクリートの強度試験結果等の考察を行った。本章によって得られた主な知見は以下のとおりである。

- (1) モルタルおよびコンクリートの圧縮強度試験結果より、CGS を用いたコンクリートの強度発現性は、材齢初期において NBO/T 等が示す溶解性の高さが影響を及ぼし、長期材齢においては C-S-H の組成に変化をもたらすと考えられるガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす可能性を見出した。
- (2) 本研究では、(1)の傾向から NBO/T 、 Si/Ca 比および Al/Ca 比の関数によるロジスティック曲線によって CGS を用いたコンクリートの圧縮強度の予測式を整理し、実際の強度試験結果を一定の範囲で再現した。
- (3) 細孔径分布の測定結果より、CGS は、材齢経過に伴う細孔容積の減少、すなわち緻密化を一層進行させることが示唆された。また、細孔容積の減少は、長期材齢の強度発現性と同様にガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす可能性を見出した。

第 5 章「石炭ガス化スラグ細骨材がコンクリートの各種劣化機構に及ぼす影響」では、水分の浸透、中性化、塩化物イオンの浸透、ASR を対象とするコンクリートの各種劣化機構に対し、強度発現性に及ぼす影響に関する考察と同様に、CGS のキャラクタリゼーションを基に、化学組成に基づく指標を用いてそれぞれの促進試験結果を考察した。本章によって得られた主な知見は以下のとおりである。

- (1) 水分浸透速度係数試験の結果より、CGS は、CGS 混合率の増大に伴ってコンクリートの水分浸透速度係数を低下させる、すなわち水分浸透抵抗性を向上させることが示唆された。なお、本研究における CGS 試料別の水分浸透速度係数の低下率は、供試体の水中養生期間が 28 日までであったため、 Si/Ca 比、 Al/Ca 比との統一的な傾向は認められず、材齢初期の強度発現と同様に NBO/T の影響が卓越したものと推察された。
- (2) 促進中性化試験の結果より、CGS は、CGS 混合率の増大ならびに材齢経過によってコンクリートの中性化深さを小さくする、すなわち中性化抵抗性を向上させることが示唆された。本研究において、中性化速度係数の低下率は、試験開始材齢が 28 日の場合、 NBO/T 等が示す溶解性の高さが影響を及ぼし、試験開始材齢が 182 日の場合は、長期材齢の強度発現等と同様に Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす、あるいは CGS に含まれる Na_2O 、 K_2O といったアルカリ量が影響を及ぼす可能性を見出した。
- (3) 各種塩化物イオンの拡散係数試験の結果より、CGS は、CGS 混合率の増大ならびに材齢経過によって各種塩化物イオンの拡散係数を低下させる、すなわち塩分浸透抵抗性を向上させることが示唆された。また、この結果から、各種塩化物イオンの拡散係数の低下率は、長期材齢の強度発現や細孔容積の減少に及ぼす影響と同様に、C-S-H の組成に変化をもたらすと考えらえる Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす可能性を見出した。さらに、CGS を用いることによる塩化物イオンの拡散係数の低下は、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末等鉱物系混和材を併用した場合においても認められることを確認した。
- (4) ASR 促進試験ならびに細孔溶液の分析結果より、CGS は、コンクリート中の細孔溶液の水酸化イオン (OH^-) 濃度を高め、無害でない骨材の膨張に影響を及ぼすことを明らかとした。また、膨張率の推移に与える影響は、CGS に含まれるアルカリ量 (Na_2O_{eq})、 NBO/T 等が示す CGS の溶解性の高さ、ならびに CGS 混合率 (CGS の使用量) が影響することが示唆された。本研究では、この膨張率と Na_2O_{eq} 、 NBO/T および CGS 混合率の関係から、反応性骨材に影響を及ぼさない CGS 混合率の算定方法を提案した。

第 6 章「結論」では、本研究の成果を取りまとめるとともに、今後の課題と展望を示した。

本研究は、CGS の反応性、水和反応機構を一定の範囲で明らかとし、室内試験の結果を基に、工学的な見地から化学組成に基づく指標によって CGS がコンクリートの強度発現性および各種劣化機構に及ぼす影響に対する考察を示した。したがって、今後は、実構造物を含めたデータを広く蓄積するとともに、科学的な観点でこの成果を検証していくことが重要と考える。これらの継続的な取組みによって、CGS を用いたコンクリートの品質・評価の一般化を果たし、CGS の普及、またこれによってもたらされる環境負荷低減に貢献していくこととする。

CONSIDERATION ON STRENGTH DEVELOPMENT AND DETERIORATION MECHANISM OF CONCRETE USING COAL GASIFICATION SLAG AS FINE AGGREGATE BASED ON CHARACTERIZATION OF THE SLAG AGGREGATE

MATSUURA Yoshitaka

ABSTRACT

The coal gasification slag as fine aggregate (CGS) targeted in this study is a new slag fine aggregate for concrete made from by-product slag of the integrated coal gasification combined cycle (IGCC) developed as a clean coal technology. Stable use of CGS will support stable operation and spread of IGCC, and contribute to carbon neutrality not only in Japan but also in overseas emerging countries where coal use is essential. In addition, by limiting the use of natural aggregates, it contributes to reducing the environmental impact of concrete. For this reason, investigations and research toward the standardization of CGS have been conducted ahead of the market, and JIS A 5011-5 (Slag aggregate for concrete - Part 5: Coal gasification slag aggregate) was established in October 2020. Furthermore, in 2023, the Japan Society of Civil Engineers and the Architectural Institute of Japan are scheduled to publish guidelines indicating standards for its usage.

It has been confirmed by past investigations and research that concrete using CGS has beneficial characteristics such as long-term strength enhancement and improvement of material permeation resistance, which contributes to high durability of concrete structures. In addition, the latest research points out that the reactive aggregate used in combination may promote expansion due to the alkali-silica reaction (ASR). These characteristics are thought to be due to chemical properties such as pozzolanic reactivity (in this study, the reactivity that progresses with the hydration reaction of cement, including reactivity similar to latent hydraulicity, is called pozzolanic reactivity) of CGS. However, since full-scale research has just started, there are very few examples of research that refer to the chemical properties of CGS. Accordingly, the effects of CGS on various physical properties of concrete and their specific mechanisms have not been elucidated, and these have not yet been generalized in standards and guidelines. Therefore, in order to rationally promote the spread of CGS in the future, it is necessary to systematically organize the effects of the chemical properties of CGS on the physical properties of concrete.

In this study, the characterization of CGS, such as chemical properties including pozzolanic reactivity, was arranged, and the effects of CGS on the strength development and various deterioration mechanisms of concrete was examined based on this. The results of this research serve as a basis for generalizing the quality and evaluation of concrete using CGS.

Chapter 1, “Introduction”, outlines the current state of CGS, which is the subject of this study, and presents the purpose, characteristics, and structure of this study.

Chapter 2, “Previous research”, summarizes the results of past research on concrete using CGS and sums up a series of its quality in order to recapitulate the characteristics of it. In addition, the quality and characteristics of blast furnace slag fine aggregate and mineral admixtures (fly ash and ground granulated blast furnace slag), which are the objects of comparison in the characterization of CGS, were summarized. In addition, we summarize the trends of overseas IGCC and CGS technology development, and have redefined the subject of this study.

In Chapter 3, “Characterization of coal gasification slag fine aggregate”, the quality test and analysis results of CGS were organized, and the characteristics were extracted, focusing on chemical properties including pozzolanic reactivity.

(1) From the results of chemical and mineral composition analysis, it was clarified that the main components of CGS are SiO_2 , Al_2O_3 , and CaO , and that the chemical composition is intermediate between blast furnace slag and fly ash. The glass content was found to be extremely high, exceeding 98%. In addition, the calculation results of indices based on the chemical composition, such as the non-bridging oxygen number ratio (NBO/T), suggested that the solubility of CGS is higher than that of fly ash, and that some have properties comparable to ground granulated blast furnace slag. Furthermore, it was clarified that the Si/Ca and Al/Ca ratios of the glass phase, which are considered to affect the composition change of C-S-H (calcium silicate hydrate), are higher than those of ground granulated blast furnace slag.

(2) From the results of hydration reaction analysis by X-ray diffraction and Rietveld analysis, it was found that CGS promotes the hydration of cement and has long-term reactivity that accompanies the consumption of CH (calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$). In addition, although qualitative, it was confirmed that the high hydration ratio of CGS is consistent with the high solubility based on NBO/T .

(3) The tendency of SiO_2 stretching vibration caused by C-S-H in the FTIR analysis results suggested that CGS elongated the Si chains of C-S-H and formed dense C-S-H with a low Ca/Si ratio similar to the reaction phase of fly ash. In addition, the tendency of Si-O-Si internal declination vibration suggests that CGS bends the Si chain, resulting in a physically complex C-S-H layer structure.

(4) Based on these results, the hydration reaction mechanism of CGS presumed within the scope of this study was organized as follows. (i) action of alkali hydroxide on CGS, (ii) dissolution of the glassy phase of CGS, (iii) promotion of hydration of cement by CGS components, (iv) formation of a C-S-H layer with a low Ca/Si ratio at the CGS interface.

In Chapter 4, “Effect of coal gasification slag fine aggregate on strength development of concrete”, the strength test results of concrete were examined using indices based on chemical composition considering the characterization of CGS.

(1) From the compressive strength test results of mortar and concrete, it was considered that the solubility of CGS indicated by NBO/T etc. might affect the strength development of concrete in the early age. In addition, it was suggested that the Si/Ca and Al/Ca ratios of the glass phase, which are thought to affect the composition of C-S-H, may affect the long-term strength development.

(2) In this study, based on these trends, a logistic curve with NBO/T , Si/Ca ratio, and Al/Ca ratio as variables was used, and the actual strength test results of concrete using CGS were reproduced with a certain degree

of accuracy.

(3) The results of pore size distribution measurements suggested that CGS reduced the pore volume with the passage of material age, that is, accelerated densification. In addition, from this test result, it was found that the decrease in pore volume may be affected by the *Si/Ca* ratio and *Al/Ca* ratio of the glass phase in the same way as the long-term strength development.

In Chapter 5, “Effects of coal gasification slag fine aggregate on various deterioration mechanisms of concrete”, various deterioration mechanisms such as water penetration, carbonation, chloride attack, and ASR of concrete were examined from the results of accelerated tests using indices based on chemical composition that considers the characteristics of CGS.

(1) The results of the water penetration rate coefficient test suggested that CGS decreased the water penetration rate coefficient of concrete as the CGS mix ratio increased, that is, improved the water penetration resistance. In this test, the decreasing rate of the water penetration rate coefficient for each CGS sample did not show a consistent trend with the *Si/Ca* ratio and *Al/Ca* ratio, because the curing period of the specimens was as short as 28 days. Therefore, it was speculated that the *NBO/T* effect was dominant, similar to the strength development at the early age.

(2) From the results of the accelerated carbonation test, it was suggested that CGS reduces the carbonation depth of concrete by increasing the CGS mix ratio and the passage of material age, that is, improving carbonation resistance. In this study, it was suggested that the decrease rate of the carbonation rate coefficient was influenced by the solubility of CGS indicated by *NBO/T* when the test starting age was 28 days. It was suggested that the *Si/Ca* ratio, *Al/Ca* ratio, or the amount of alkali contained in CGS may have an effect when the material age at the start of the test was 182 days.

(3) The results of various diffusion coefficient test for chloride ion suggest that CGS reduces the diffusion coefficient of chloride ions by increasing the CGS mix ratio and aging the material, that is, improving the resistance to chloride ions penetration. These results also suggest that the *Si/Ca* and *Al/Ca* ratios, which are thought to affect the composition of C-S-H, affect the rate of decrease in the diffusion coefficients of chloride ions, as well as the long-term strength development. Furthermore, it was confirmed that the decrease in the diffusion coefficient of chloride ions due to the use of CGS was also observed in the combined use of mineral admixtures such as fly ash and ground granulated blast furnace slag.

(4) The accelerated ASR test and analysis of the pore solution revealed that CGS increases the concentration of hydroxide ions in the pore solution in concrete and affects the expansion of reactive aggregates. In addition, it was suggested that the amount of alkali contained in CGS (Na_2O_{eq}), the solubility of CGS indicated by *NBO/T*, and the CGS mix ratio affected the change in expansion rate. In this study, we proposed a method for calculating the CGS mix ratio that does not affect the reactive aggregate based on the relationship between the expansion rate and the Na_2O_{eq} , *NBO/T* and CGS mix ratio.

Chapter 6, “Conclusion” summarizes the results of this study and presents future issues and prospects. This study clarified the reactivity and hydration mechanism of CGS to a certain extent. In addition, based on the results of laboratory tests, the effects of CGS on the strength development and deterioration mechanism of concrete were

examined from an engineering point of view using indexes based on chemical composition.

In the future, it is important to widely accumulate data including actual structures and to verify this result from a scientific point of view. Through these continuous efforts, I would like to contribute to the generalization of the quality and evaluation of concrete using CGS, the spread of CGS, and the reduction of the environmental load brought about by this.

< 目 次 >

第 1 章	序 論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	研究の対象と目的	2
1.3	研究の特徴	3
1.4	研究の構成	4
第 2 章	既往の研究	7
2.1	石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートの品質	7
2.1.1	フレッシュ性状	7
2.1.2	強度, ヤング係数	7
2.1.3	乾燥収縮	8
2.1.4	各種劣化機構に対する抵抗性	8
2.1.5	環境安全品質	8
2.2	類似材料の品質	9
2.2.1	高炉スラグ細骨材	9
2.2.2	高炉スラグ微粉末	9
2.2.3	フライアッシュ	10
2.3	海外の研究動向	11
2.3.1	石炭ガス化複合発電の開発動向	11
2.3.2	石炭ガス化スラグ細骨材の研究開発	12
2.4	本章のまとめ	13
第 3 章	石炭ガス化スラグ細骨材のキャラクタリゼーション	17
3.1	評価に用いた石炭ガス化スラグ細骨材	17
3.2	物理的品質および炭素含有率	18
3.2.1	試験方法	18
3.2.2	試験結果および考察	19
3.3	化学成分・鉱物組成	23
3.3.1	試験方法	23
3.3.2	試験結果および考察	26
3.4	ポゾラン反応性	33
3.4.1	化学組成に基づく指標	33
3.4.2	SEM による反応生成物の観察	36
3.4.3	X 線回折・リートベルト解析による水和反応解析	46
3.4.4	中赤外線領域 FTIR による水和反応機構・水和生成物の解析	54
3.4.5	石炭ガス化スラグ細骨材の水和反応機構の推定	55

3.5	アルカリシリカ反応性	56
3.5.1	試験方法	56
3.5.2	試験結果および考察	56
3.6	本章のまとめ	58
第4章	石炭ガス化スラグ細骨材がコンクリートの強度発現性に及ぼす影響	61
4.1	モルタルによる基礎検討	61
4.1.1	試験内容	61
4.1.2	試験結果および考察	63
4.2	コンクリートの強度発現性に及ぼす影響	71
4.2.1	試験方法	71
4.2.2	試験結果および考察	72
4.3	養生方法による影響	79
4.3.1	試験方法	79
4.3.2	試験結果および考察	80
4.4	鉱物系混和材と併用した場合の影響	82
4.4.1	試験方法	82
4.4.2	試験結果および考察	83
4.5	本章のまとめ	85
第5章	石炭ガス化スラグ細骨材がコンクリートの各種劣化機構に及ぼす影響	87
5.1	水分の浸透に及ぼす影響	87
5.1.1	試験方法	87
5.1.2	試験結果および考察	89
5.2	中性化に及ぼす影響	94
5.2.1	試験方法	94
5.2.2	試験結果および考察	96
5.3	塩化物イオンの浸透に及ぼす影響	100
5.3.1	コンクリートの各種塩化物イオンの拡散係数に及ぼす影響	100
5.3.2	鉄筋を配置したコンクリートによる評価	110
5.4	コンクリートのアルカリシリカ反応性に及ぼす影響	117
5.4.1	無害でない普通骨材に石炭ガス化スラグ細骨材が及ぼす影響	117
5.4.2	鉱物系混和材利用によるアルカリシリカ反応の抑制	119
5.4.3	細孔溶液のアルカリ濃度	121
5.5	本章のまとめ	124
第6章	結 論	126
6.1	成果のまとめ	126
6.1.1	石炭ガス化スラグ細骨材のキャラクターゼーション	126

6.1.2	石炭ガス化スラグ細骨材がコンクリートの強度発現性に及ぼす影響.....	126
6.1.3	石炭ガス化スラグ細骨材がコンクリートの各種劣化機構に及ぼす影響.....	127
6.2	今後の課題	128

第1章 序 論

本章では、研究の背景、目的、特徴ならびに構成を示す。

1.1 研究の背景

石炭ガス化スラグ細骨材（Coal Gasification slag as fine aggregate [Sand]、以下、CGS という）は、クリーンコール技術として開発された石炭ガス化複合発電（Integrated coal Gasification Combined Cycle、以下、IGCC という）から副生した水砕スラグを磨砕等の処理によって粒形・粒度を調整したコンクリート用スラグ細骨材である。CGS の外観を写真 1.1 に、IGCC の設備構成を図 1.1 に示す。

国際社会では、カーボンニュートラルをはじめとする環境負荷低減や持続可能社会実現への関心が一層高まっている。IGCC は、第 6 次エネルギー基本計画における政策対応にも技術開発等の推進が組み入れられており、その技術は、従来の石炭火力発電と比べて発電効率が高いだけでなく、これまで用途が限られていた亜瀝青炭等灰融点の低い石炭の積極利用が可能で、持続的な電力安定供給に貢献する。さらに、広島県に立地する大崎クールジェン（株）において実証が進められるように^{1.1)}、Pre-Combustion 方式による CO₂ 分離回収との親和性も高いことから、カーボンニュートラルに貢献する発電方式として、IGCC の安定稼働・普及拡大は、国内はもとより石炭利用が欠かせない海外新興国においてもその期待が大きい。

IGCC の安定稼働・普及拡大のためには、副産物であるスラグの処理方策の確立とその費用低減が欠かせない。すなわち、安価で安定的な有効利用策の確立が不可欠である。その一つに挙げられるコンクリート用骨材としての利用は、地域に根差した市場によって安定的な利用を可能とする。また、製造プロセスにおけるエネルギー投入量が少なく、さらに天然骨材の使用抑制によってコンクリートとしての環境負荷低減にも寄与する。石炭のガス化に伴う副生スラグに関する調査・研究は、古くは 1980 年代に遡るが、国内において商用化されたガス化炉、あるいは実証が進められているガス化炉の副生スラグを対象にコンクリート用細骨材としての研究が始められたのは 2000 年代に入ってからである。その後、福島県での大型商用プラントの建設を契機に、CGS の普及を円滑に図るべく、2015 年から学識経験者、関係省庁、使用者および電力関係事業者の協力の下、市場に先行して CGS の規格化・標準化に向けた調査・研究が進められ、その成果を踏まえて、2020 年 10 月に JIS A 5011-5「コンクリート用スラグ骨材―第 5 部：石炭ガス化スラグ骨材」^{1.2)}が制定された。さらに、2023 年 6 月には土木学会より使用方法の標準を示す「石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートの設計・施工指針」^{1.3)}が刊行され、引き続き、日本建築学会の指針も刊行される予定である。

この規格化・標準化によって、CGS の普及に向けた基盤は順調に整備されつつある。一方、本格的な研究開始から間もないため、化学的性質を含めた CGS 固有の特徴は一般化されるに至らず、CGS がコンクリートの各種物性に及ぼす影響とその機構の多くは明らかにされていないのが実態である。

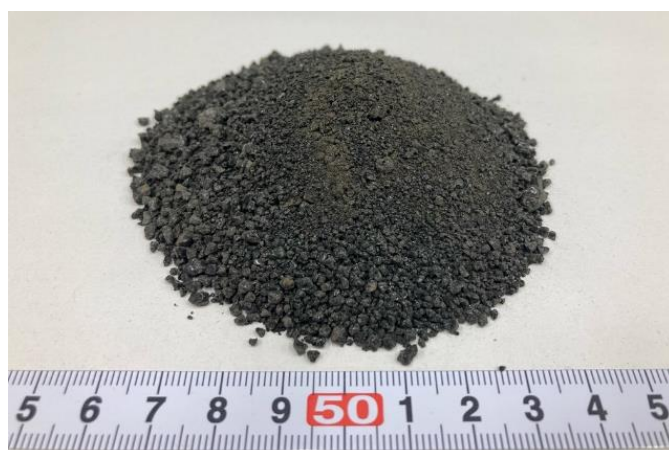


写真 1.1 CGS の外観

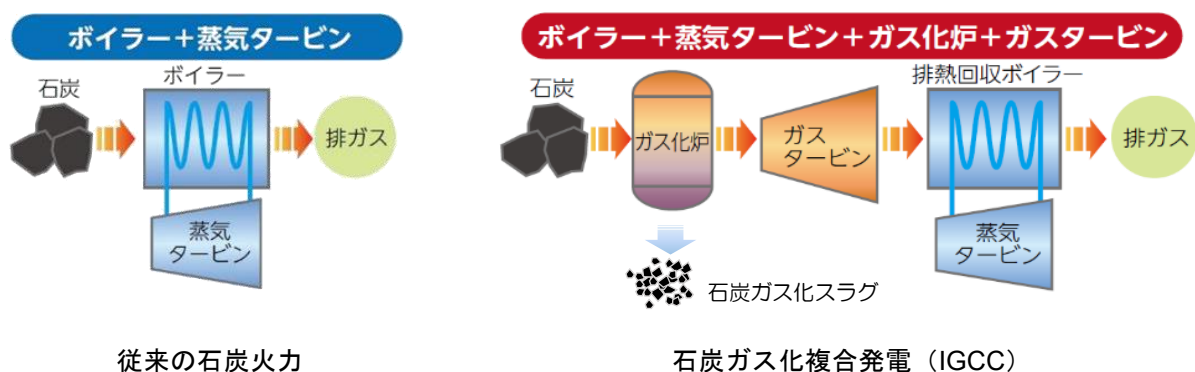


図 1.1 従来型の石炭火力発電と IGCC の設備構成の違い^{1.4)}

1.2 研究の対象と目的

本研究で対象とする CGS は、表 1.1 に示す加圧噴流床ガス化炉形式のうち、国内で技術開発、実用化が進められている石炭供給をドライフィードとする空気吹き二室二段噴流床方式および酸素吹き一室二段噴流床方式から副生されたものを原料とし、図 1.2 のようにガス化炉底部のウォーターチャンバによって急冷・水砕されたものとする。したがって、石炭供給方式等が異なる他のガス化炉形式により副生されたスラグ、ならびに徐冷・風砕等冷却過程の異なるスラグは対象としない。

対象の CGS を用いたコンクリートは、これまでの研究において、長期強度の増進や物質透過抵抗性の向上等有益な作用をもたらすことが示唆され、また、留意すべき点として CGS が無害でない骨材の膨張を促進する恐れがあることが指摘されている。これらは、CGS の化学的性質に伴うものと推察されるが、CGS の反応性等化学的性質に言及した研究事例は国内外において乏しく、CGS がコンクリートの物性に及ぼす影響とその具体的な機構は解明されるに至っていない。現状の設計においても CGS を用いることによる影響は一般化されていないことから、今後、CGS の更なる普及を合理的に進めていくには、CGS がコンクリートの物性に及ぼす影響を体系的に整理する必要があると言える。

そこで本研究では、この体系的整理に資するべく、CGS をコンクリート用細骨材として品質評価するに留めず、化学的性質等を踏まえてキャラクターゼーションし、これに基づいてコンクリートの強度発現性および各種劣化機構に及ぼす影響の考察を行うこととした。

表 1.1 各メーカーが開発する加圧噴流床方式ガス化炉の概要 筆者調べ

開発元	MHI	GE Energy (Texaco)	E Gas	Shell	PRENFLO	Siemens	ECUST	HCERI
バーナー配置	二段	二段	一段	二段	一段	一段	一段	二段
ガスの流れ	昇流	昇流	降流	昇流	昇流	降流	降流	昇流
石炭供給方式	ドライ	ドライ	スラリー	スラリー	ドライ	ドライ	スラリー /ドライ	ドライ
炉壁	水冷	水冷	耐火壁	耐火壁	水冷	水冷	耐火壁	水冷
ガス化剤	酸素吹き /空気吹き	酸素吹き	酸素吹き	酸素吹き	酸素吹き	酸素吹き	酸素吹き	酸素吹き
プロジェクト	勿来, 広野	大崎	Tampa, Edwarsport	Wabash River	Buggenum, Tacan	Puertollano		GreenGen

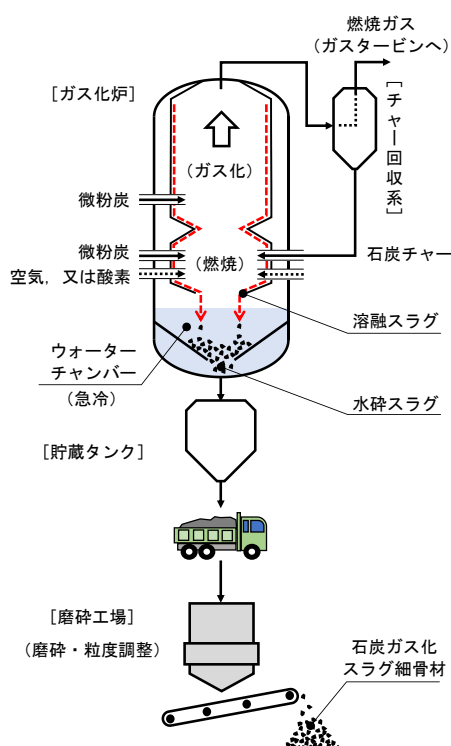


図 1.2 石炭ガス化スラグ細骨材の製造工程例 1.5)

1.3 研究の特徴

本研究は、CGS を単にコンクリート用細骨材として評価するに留めず、鋳物系混和材の反応性評価事例を参考に、反応性を有する材料としてキャラクター化しようとして、その特徴に基づいてコンクリートの強度発現性ならびに各種劣化機構への影響を考察したものである。とりわけ CGS の反応性（本論文では、アルカリシリカ反応性と区別するため、以降、潜在水硬性に類する反応を含めて、セメントの水和反応とともに進行する反応性を「ポズラン反応性」と称する）の評価を具体的に検討した点は国内外を含めた先駆的な事例であり、また、骨材のポズラン反応性に言及してコンクリートの各種物性への影響を考察した点は、CGS あるいはその他スラグ骨材等の利用拡大にも資する新たな視点の成果と考えている。1.2 で述べたとおり CGS の普及を進めるうえで、CGS がコンクリートの強度発現性や各種劣化機構に及ぼす影響を明らかにし、これを設計に取り込むことができるよう一般化することへの期待は大きい。本研究は、その基礎となるものと考えている。

1.4 研究の構成

本研究の構成を表 1.2 に示す。

本章には、本研究の背景、目的および特徴を示す。

第 2 章では、CGS を用いたコンクリートの特徴を再整理すべく、既往の研究成果を総括して一連の品質について取りまとめるとともに、CGS のキャラクタリゼーションにあたって比較の対象となる高炉スラグ細骨材、鉍物系混和材（フライアッシュ、高炉スラグ微粉末）の品質・特徴について概説する。

第 3 章では、CGS の品質試験ならびに分析結果の整理を行い、化学的性質を中心に CGS をキャラクタリゼーションする。特に、コンクリートの強度発現性や各種劣化機構に影響を及ぼすと考えられるポゾラン反応性は、鉍物系混和材の評価事例を参考に、化学組成に基づく指標、X 線回折・リートベルト解析による水和反応解析、FTIR による水和生成物解析を基にその特徴を整理する。

第 4 章では、第 3 章で整理した CGS のキャラクタリゼーションを基に、化学組成に基づく指標を用いて圧縮試験結果等を整理し、コンクリートの強度発現性、細孔容積の変化に及ぼす影響等について考察する。加えて、CGS のポゾラン反応性の発現条件を念頭に、養生方法や他の鉍物系混和材と併用した場合の影響についても整理する。

第 5 章では、コンクリートの水分の浸透、中性化、塩化物イオンの浸透、アルカリシリカ反応（以下、ASR という）を対象とするコンクリートの各種劣化機構に CGS が及ぼす影響について、第 4 章と同様に CGS のキャラクタリゼーションを基に、化学組成に基づく指標を用いてそれぞれの促進試験結果を整理して考察する。

第 6 章では、本研究の成果を取りまとめるとともに、今後の課題と展望を述べる。

表 1.2 本研究・論文の構成

章タイトル	内 容
第 1 章 序 論	<ul style="list-style-type: none"> 研究の背景、目的、特徴、構成
第 2 章 既往の研究	<ul style="list-style-type: none"> 石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートの品質 類似材料の品質 海外の研究動向
第 3 章 石炭ガス化スラグ細骨材のキャラクタリゼーション	<ul style="list-style-type: none"> 物理的品質および炭素含有率 化学成分・鉍物組成 ポゾラン反応性 (化学組成に基づく指標の整理, X 線回折/リートベルト解析による水和反応解析, FTIR による水和生成物解析による評価) 石炭ガス化スラグ細骨材自身のアルカリシリカ反応性
第 4 章 石炭ガス化スラグ細骨材がコンクリートの強度発現性に及ぼす影響	<ul style="list-style-type: none"> モルタルによる基礎検討 コンクリートの強度発現性に及ぼす影響 (化学組成に基づく指標 NBO/T, Si/Ca, Al/Ca に基づく考察) 養生方法による影響 鉍物系混和材と併用した場合の影響
第 5 章 石炭ガス化スラグ細骨材がコンクリートの各種劣化機構に及ぼす影響	<ul style="list-style-type: none"> 水分浸透に及ぼす影響 中性化に及ぼす影響 塩害に及ぼす影響 アルカリシリカ反応性に及ぼす影響
第 6 章 結 論	<ul style="list-style-type: none"> 成果のまとめ 今後の課題, 展望

参 考 文 献

- 1.1) 大崎クールジェン(株)ホームページ プロジェクト概要 第2段階 CO₂分離・回収型酸素吹 IGCC 実証 (CO₂分離回収・液化プロセス実証含む) , <https://www.osaki-coolgen.jp/project/step2.html> (閲覧 2023.7.24).
- 1.2) 日本産業規格 JIS A 5011-5:2020 (コンクリート用スラグ骨材—第5部:石炭ガス化スラグ骨材) (2020).
- 1.3) 土木学会:コンクリートライブラリー第163号 石炭ガス化スラグ細骨材コンクリートの設計・施工指針 (2023).
- 1.4) 勿来 IGCC パワー合同会社・広野 IGCC パワー合同会社:パンフレット, p.3 (2017.4 版).
- 1.5) 長瀧重義, 阿部道彦, 松浦忠孝: JIS A 5011-5 (コンクリート用スラグ骨材—第5部:石炭ガス化スラグ骨材) の制定概要, コンクリートテクノ, Vol.40, No.2, pp.10-14 (2021).

第2章 既往の研究

本章では、CGS を用いたコンクリートの特徴を再整理すべく、既往の研究成果を総括して一連の品質について取りまとめるとともに、CGS のキャラクター化にあたって比較の対象となる高炉スラグ細骨材、鉱物系混和材（フライアッシュ、高炉スラグ微粉末）の品質・特徴を整理する。また、海外の IGCC ならびに CGS の技術開発動向についても整理し、これらをもって本研究の課題を再定義する。

2.1 石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートの品質

既往の研究によって報告されている CGS を用いたコンクリートの品質概要を以下に示す。ブリーディングの増大等他の鉄鋼・非鉄スラグ骨材と共通する傾向、また、炭素分による空気連行性への影響等 CGS に由来すると考えられる傾向はあるものの、総じてコンクリート用骨材として十分な品質を有することが確認されている^{2.1)}。また、長期的な硬化物性において、強度の増進や物質透過抵抗性の向上が報告されている^{2.2)~2.4) etc.}。一方で、近年採取した CGS 試料による最新の研究では、CGS 自身が ASR を生じる可能性は低いものの、無害でない骨材（安山岩粗骨材）を併用した配合では、無害でない骨材の ASR による膨張を促進する可能性があることが指摘されている^{2.5)}。

2.1.1 フレッシュ性状

既往の研究の多くは、砂利・砂、碎石・砕砂等の天然骨材（以降、普通骨材という）を CGS に置換することによって、コンクリートの流動性が向上し、同一コンシステンシーを得るための単位水量は削減される傾向であることを報告している^{2.3), 2.6), 2.7) etc.}。

一方、CGS は表面が平滑で保水能力が低いため、CGS を含む全細骨材量に対する CGS の容積比（以下、CGS 混合率という）を高くすると、他のスラグ骨材と共通して材料分離抵抗性が低下し、ブリーディングが増大する傾向が認められている^{2.3), 2.8), 2.9) etc.}。ただし、CGS 混合率を 50 %以下、望ましくは 30 %以下とすることにより、ブリーディングの増大を抑制できる場合があることも示唆されている^{2.9), 2.10)}。

凝結時間は、報告によってばらつきはあるものの、総じて普通骨材と比べて同等かやや遅延する傾向にあることが確認されている^{2.1), 2.6)}。

2.1.2 強度、ヤング係数

CGS を用いたコンクリートの圧縮強度は、材齢 28 日程度までの材齢初期においては、普通骨材を用いたコンクリートと比べて、同等あるいはやや低下する傾向が認められている^{2.11)~2.13) etc.}。

一方、材齢 91 日以降、特に 1 年に及ぶ長期材齢に至ると、普通骨材を用いたコンクリートより高い強度増進率で強度発現が進み、多くは普通骨材を用いたコンクリートより高い圧縮強度が得られることが報告されている^{2.2)~2.4) etc.}。

引張強度と圧縮強度、曲げ強度と圧縮強度の関係は、普通骨材を用いたコンクリートと同等であることが確認されている^{2.10)}。

ヤング係数に関しては、既往の研究^{2.6)}における破砕値試験の結果より、CGS 自身の変形抵抗性が高いことが示されており、CGS を用いたコンクリートのヤング係数は、CGS 混合率を高めるほど大きくなる傾向が報告されている^{2.11)~2.13) etc.}。

2.1.3 乾燥収縮

CGS を用いたコンクリートは、硬化後の乾燥収縮量が低減されることが報告されている^{2.14)~2.16) etc.}。これは、他のスラグ骨材の研究^{2.17)}と共通した傾向であり、単位水量の低減による効果の他、相対的に骨材のヤング係数が大きいこと、CGS の吸水率が小さいことが要因と推察される。なお、CGS を用いたコンクリートはブリーディングが多い傾向にあることから、ブリーディングにより初期段階で骨格内の余剰水が排水されている影響もあると考えられる。

2.1.4 各種劣化機構に対する抵抗性

(1) 物質の透過に対する抵抗性

CGS を用いたコンクリートの物質透過に対する抵抗性のうち、中性化抵抗性について、促進中性化試験が実施されており、その多くは CGS の使用によって中性化深さが小さくなる、あるいは同等程度とする報告^{2.18)~2.20) etc}がなされているが、その具体的な要因は触れられていない。なお、中性化深さが大きくなるとする報告^{2.6)}もあるが、その要因としてブリーディングの影響が指摘されている。

また、塩化物イオンの拡散係数の評価事例は少ないが、普通骨材を用いたコンクリートと比べてやや小さくなることが報告されている^{2.18), 2.19)}。

(2) 凍結融解に対する抵抗性

CGS を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性は、既往の研究によって低下する傾向が報告されている^{2.21)~2.23) etc.}。こられの研究において、その要因はブリーディングの増大、あるいは CGS に含まれる炭素分による連行空気の消泡作用が指摘されている。なお、ブリーディングを抑制し、AE 剤によって適当な量のエントレインドエアが連行されれば凍結融解抵抗性は改善されることも確認されている。

(3) アルカリシリカ反応性

CGS は、JIS A 1145「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（化学法）」における溶解シリカ量が少ないことが確認されており、多くは ASR に対して「無害」と判定されている^{2.1)}。

一方で、近年採取した CGS には化学成分にアルカリ金属酸化物 (Na_2O , K_2O) が多く含まれるものがあり、最新の研究^{2.5)}において、無害でない骨材（安山岩粗骨材）を混合したコンクリートによる促進試験によって、CGS 自身からのアルカリシリカゲルの滲出は認められないものの、反応性骨材の膨張を促進する傾向が認められている。

2.1.5 環境安全品質

CGS は副産物系材料であるために、循環資材としてライフサイクルを通じて環境安全性を保つ必要があるが、これまでに実施した配慮すべき化学物質の溶出量および含有量の試験の結果は、いずれも環境安全品質基準を満足するものであることが示されている^{2.1)}。

2.2 類似材料の品質

2.2.1 高炉スラグ細骨材

市場に流通する産業副産物系のコンクリート用スラグ細骨材には、高炉スラグ細骨材 (JIS A 5011-1)、フェロニッケルスラグ細骨材 (JIS A 5011-2)、銅スラグ細骨材 (JIS A 5011-3)、電気炉酸化スラグ細骨材 (JIS A 5011-4) がある。このうち酸化カルシウム (CaO) に富むガラス組成の高炉スラグ細骨材は、高いガラス化率を有し、コンクリート中の細孔溶液のアルカリ環境によって一定の反応性を示し、その反応によって長期的な強度発現に優れ、塩分浸透抵抗性、凍結融解抵抗性をはじめとする耐久性を向上させることが多くの研究によって明らかにされている。類似の反応性を有すると考えられる CGS の比較対象として、以下には、この高炉スラグ細骨材に関する既往研究の成果について概説する。

高炉スラグ細骨材は、高炉で銑鉄を製造する際に生成する熔融スラグを水砕し、軽破碎のうえ磨砕加工によって粒度、粒形を調整したものである。鉱物系混和材として用いられる高炉スラグ微粉末とは粒径のみが異なる。絶乾密度は $2.55\sim 2.85\text{ g/cm}^3$ 、吸水率は $0.2\sim 2.2\%$ 程度である。密度がやや重く、骨材表面がガラス質で保水性に乏しいという特徴は CGS と同様であり、高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートのブリーディングは増大する傾向にあることが確認されている^{2.24), 2.25) etc.}

高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの硬化物性は、先述のとおり長期の強度発現に優れ、塩分浸透抵抗性、凍結融解抵抗性、耐硫酸性等の耐久性を向上させることが確認されている。例えば、國府ら^{2.26)}は、高炉スラグ細骨材の水和によると考える反応リムを骨材粒子の周囲に確認し、その厚さが材齢3年において $3\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 程度であったものが、材齢20年には約 $10\text{ }\mu\text{m}$ まで成長したことを示し、また、長期材齢強度は川砂を用いたコンクリートの約1.4倍となったことを報告している。さらに、齊藤ら^{2.27)}は、高炉スラグ細骨材の粒径が小さいほど、 0.0045 mm 以下の粒径が増えるほど圧縮強度が増進していると示している。なお、石ら^{2.28)}は、この強度増進が低水セメント比の高強度コンクリートでは顕在化しにくいことを示している。皆川ら^{2.29)}は、高炉スラグ細骨材が塩分浸透抵抗性を向上する機構に言及し、高炉スラグ細骨材のガラス化率が高いほど、吸水率が小さいほど塩化物イオンの拡散係数が低減されることを示すとともに、高炉スラグ細骨材周囲において、珪酸カルシウム水和物 (C-S-H) の生成量の増加、あるいは水酸化カルシウム (CH)、アルミネート相 (AFm 相)、C-S-H、C-S-H の Si の一部が Al で置換した水和物 (C-A-S-H) 等のセメント水和物の存在比率が変化し、界面遷移領域を緻密化した可能性を指摘している。また、綾野ら^{2.30)}は、高炉スラグ細骨材の使用による粗骨材界面の CH の減少が凍結融解抵抗性の向上をもたらしていることを示唆している。

以上のとおり、ガラス化率が高く、2.2.2 でも後述する塩基度 $b=(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$ が高い高炉スラグ細骨材は、コンクリート中においてセメント水和物と反応し、長期的な強度発現、物質浸透抵抗性の向上をもたらすと考えられる。化学組成を考慮すると、高炉スラグ細骨材は、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性と同様の反応を生じるものと推察されるが、既往の研究において具体の反応機構は明らかとされていない。

2.2.2 高炉スラグ微粉末

高炉スラグ微粉末は、高炉水砕スラグを乾燥・粉砕し、またはこれに石膏を添加して製造される。JIS A 6206「コンクリート用高炉スラグ微粉末」^{2.31)}では、その比表面積によって区分が設けられており、

3000 (比表面積: 2750 cm²/g 以上 3500 cm²/g 未満), 4000 (3500 cm²/g 以上 5000 cm²/g 未満), 6000 (5000 cm²/g 以上 7000 cm²/g 未満), 8000 (7000 cm²/g 以上 10000 cm²/g 未満) の 4 種類がある. 最も汎用な高炉スラグ微粉末 4000 の平均粒径はおおよそ 10 μm である. また, 高炉スラグ微粉末に用いる高炉水砕スラグは, 塩基度 $b: (CaO+MgO+Al_2O_3) / SiO_2$ を 1.60 以上とすることが規定されている. 高炉スラグの反応性は, この塩基度とガラス化率によって左右される. すなわち, 塩基度の規定は, 高炉スラグ微粉末の反応性に関わる品質を一定に保つことを意図している. なお, 国内で生産されている高炉水砕スラグの塩基度は 1.70 以上, ガラス化率は 95% 以上であり, ばらつきは小さい^{2.32)}. 高炉水砕スラグの反応は, 一般に潜在水硬性と呼ばれ, そのメカニズムは, 高炉水砕スラグのガラス質を構成している不規則な O-Si-O-Al-O- の 3 次元網状構造体の結合状態が pH 12 以上の強アルカリ環境になると切断され, この網目構造内に取り込まれていた Ca, Mg, Al などの修飾イオンが溶出して進行する水和反応である^{2.33)}. この高炉水砕スラグの水和反応性について, Roy ら^{2.34)}は, 反応初期においてセメントから放出されたアルカリや Ca²⁺ を高炉スラグが取り込み, アルカリを含有する C-S-H を生成し, 長期の反応においても引き続きスラグのガラス相が反応する過程においてカルシウムを取り込み, C-S-H を生成・成長させると述べている. さらに, その反応過程では, 初期の発熱を抑制し, 珪酸三石灰 (C₃S) の水和反応により C-S-H の形成が活発になる過程において水和を促進することを指摘している. また, Richardson ら^{2.35)}は, 高炉スラグ微粉末を使用した系では, C-S-H の Si の一部が Al で置換された C-S-H が生成されることを報告している. 以上のとおり, 高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートは, コンクリート中の CH が消費され, 代わって生成される C-S-H が緻密で強度も高いことから, 長期の強度発現性や物質透過抵抗性に富むこととなる^{2.36), 2.37)etc.}. なお, 中性化に対しては, 緻密化した組織が炭酸ガスの侵入を抑制するが, スラグの水和反応に伴って CH 量が減少しているため, 促進中性化試験では中性化の進行が早くなることが報告されている^{2.38)}. また, スラグの水和に伴う細孔溶液中の水酸化イオン (OH⁻) の減少によって, ASR を抑制することが示されている^{2.39)}.

高炉スラグ微粉末の反応性の評価として, 佐川ら^{2.40)}は, 高炉スラグ微粉末を混和したセメントペースト硬化体について, X 線回折の測定結果をリートベルト法により解析し, セメント鉱物の反応率, 水和生成物量の定量を行うとともに, 結晶化させた試料からリートベルト法を用いて高炉スラグ微粉末の反応率を算出している.

2.2.3 フライアッシュ

起源を石炭中に含まれる灰分とする点で, CGS とフライアッシュは特に化学組成において類似する材料である. フライアッシュは, JIS A 6201 「コンクリート用フライアッシュ」^{2.41)}にその品質と試験方法が規定されている. フライアッシュの粉末度は 45 μm ふるい残分およびブレン法による比表面積で管理され, 汎用なフライアッシュ II 種の平均粒径はおおよそ 20 μm である. 国内に流通するフライアッシュの化学成分は, 二酸化珪素 (SiO₂), 酸化アルミニウム (Al₂O₃) を主成分とし, わずかに酸化カルシウム (CaO), 酸化鉄 (Fe₂O₃) を含む. 羽原ら^{2.42)}の研究によれば, 国内フライアッシュのガラス化率は, 45~85% の範囲に分布し, 排出プラント・石炭の種類 (主に採炭地を指す. 以下, 炭種という) によって異なる. フライアッシュの反応は, 高炉スラグのようにガラス組成内に CaO を多く含まないことから, 初期において活発ではなく, 数週間後から始まる. 初期においては, フライアッシュ粒子の表面に液相から析出した CH と C-S-H からなる二重膜が形成される. この二重膜はその後の反応を妨げず, フ

ライアッシュのガラス相は細孔溶液中の水酸化アルカリによって浸食され、セメント水和物である CH との相互作用によってフライアッシュ由来の C-S-H を生成していく。フライアッシュのガラス相の溶解に伴って、ガラス相内のシリカ (Si) やアルミニウム (Al) が溶出し、液相の組成が変化することによって、C₃S の溶解、CH や C-S-H の析出や成長に影響するとされている^{2.43)}。このようなフライアッシュの反応をポゾラン反応と呼ぶ。高炉水砕スラグの硬化機構とは異なり、硬化には CaO 系の物質を必要とする。山本ら^{2.44)}は、材齢 28 日時点においても、フライアッシュ粒子から溶出した Si, Al を C-S-H が多く取り込み、低 Ca/Si 比、かつ高 Al/Ca 比となる密実な C-S-H 層 (外部反応相) を形成することを報告している。また、これと同時に、粒子周囲には溶出した Si, Al とセメント水和物から乖離した Ca²⁺ が結合することで多孔質な内部反応相を形成することを示している。また、目黒ら^{2.45)}は、ガラス組成中の Al/Si 比が 0.33 以上のフライアッシュは、ガラス相における Al/Si 溶出量比が高く、Strätlingite (ストラトリンガイト, C₂ASH₈) や非晶質性生成物である C₄AH₁₃ といったアルミン酸カルシウム水和物 (C-A-H) を生成しやすい傾向を指摘している。フライアッシュを混和したコンクリートは、このポゾラン反応に伴う水和物生成によって細孔充填による組織の緻密化をもたらし、密実な水和生成物を形成することによって長期強度の発現性、物質浸透抵抗性の向上が図られるとされている^{2.46)~2.48)} etc. なお、このうち中性化については、ポゾラン反応に伴う Portlandite を消費する自己中性化より、緻密化による炭酸ガスの浸透抑制が卓越し、中性化速度係数が低下する場合も認められている。また、ポゾラン反応の進行に伴う細孔溶液中の OH⁻ の減少によって、ASR を抑制することが示唆されている^{2.39)}。

ここに、材料の反応性評価は、その定量性が重要となる。大塚ら^{2.49)}は、高炉水砕スラグの反応性指標として用いる塩基度よりもガラス相中の修飾酸化物を考慮した $M : (CaO+MgO+R_2O) / SiO_2$ の方が、ポゾラン反応性に与える影響は大きく、評価の指標となり得るとしている。他方、目黒ら^{2.50)}は、ガラス組成中の網目修飾酸化物に対する Al₂O₃ のモル比 $M_{Al} : Al_2O_3 / (Na_2O+K_2O+CaO+MgO)$ にブレン比表面積を考慮した網目修飾酸化度 M_G によりフライアッシュの反応性を評価できる可能性を示している。

2.3 海外の研究動向

2.3.1 石炭ガス化複合発電の開発動向

欧米では 1990 年代半ばから 300 MW 級の IGCC 実証・商用計画が進められており、主要な IGCC プラントとしては、Buggenum (オランダ)、Puertollano (スペイン)、Wabash River (米国)、Tampa (米国) の 4 プラントが知られている。これらのプラントの概要を表 2.1 に示す。なお、Buggenum は 2013 年 4 月に停止している。

海外での新たな IGCC プロジェクトとして、米国では、Edwardsport プロジェクトが 2013 年 6 月から運転を開始している。Kemper プロジェクトは 2017 年から運転を開始し、CO₂ 回収を実証した後にプロジェクトを中止している。中国では Green Gen プロジェクトの Stage I として 250 MW 規模の IGCC が設置され、2012 年 12 月から運転を開始している。また、韓国においても Taean Pilot プラントが 2016 年から運転を開始している。

表 2.1 各国の IGCC 開発・稼働状況 筆者調べ

地点名又はプロジェクト名	Buggenum	Puertollano	Wabash River	Tampa	Edwardsport	Green Gen	Taezan	大崎	勿来・広野
国名	オランダ	スペイン	アメリカ	アメリカ	アメリカ	中国	韓国	日本	日本
ガス化炉開発元	Shell	PRENFLO	E gas	GE energy	GE energy	HCERI	Shell	MHI EAGLE	MHI PHOENIX
出力[MW]	284	335	297	315	784	265	380	166	543
送電端熱効率 [%]	41.4	41.5	37.8	39.7	38.5	41.0	42	40.8	48* (発電端 LHV)
運転開始年	1994	1997	1995	1996	2013	2013	2016	—	2021

2.3.2 石炭ガス化スラグ細骨材の研究開発

海外における CGS の研究は、確認される範囲において 2010 年代以降に報告されているものが多く、まだその歴史は浅いと見られる。Liu ら^{2.51)}は CGS の品質を整理し、今後の利用を展望しているが、CGS 材料を規格化・標準化している事例は確認されていないことから、海外における CGS 利用は開発途上の過程にあると言える。一方、事例はまだ少ないが、具体的にコンクリート用材料としての品質・性能を検討している研究も近年増えてきている。これらを大別すると、CGS を粉末化してコンクリート用混和材とした研究、本研究と同様にコンクリート用細骨材としたものがある。これら 2 用途を比較すると混和材としての研究が多いようである。なお、これらの研究は“Coal gasification slag”をキーワードとして調査したもので、石炭化学工業の副生スラグも含まれ、必ずしも IGCC の副生スラグではないことをあらかじめ付しておく。以下には、これらの研究成果の一部について紹介する。

(1) コンクリート用細骨材としての研究事例

Park ら^{2.52)}や Choi ら^{2.53)}は、CGS を細骨材としてコンクリートに用いた場合に、強度や凍結融解抵抗性が低下する傾向を示し、コンクリート利用を行ううえで対策の必要性を指摘している。なお、これらの研究で使用された CGS は、TEXACO 炉（一段降流、スラリー供給方式）の副生スラグとされており、国内の CGS とは生成過程が異なると見られる。その品質も吸水率が 3%以上を示す等大きく異なることから、本研究の対象とする国内の CGS と並列して検討することは困難である。

張ら^{2.54)}は、シェル型炉（一段昇流、ドライフィード方式）から副生された石炭ガス化スラグを用いたモルタルにおいて、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察結果から CGS 表面に生成するエトリンサイト（AFt）および C-S-H を確認し、CGS の反応メカニズムを提案している。これは、国内 CGS の評価にも有用な成果と見られるが、反応性やコンクリートの物性に及ぼす影響の具体的な評価はなされていない。なお、この研究で使用された CGS は極めて球形に近い形状をしており、明らかに CGS の生成過程が異なると見られる。

Z.Zhu ら^{2.55)}は、CGS の反応によりエトリンサイト生成していることを示し、短期的な強度の向上に寄与する一方で、その後の水和を妨げ、未反応セメントが増加することを指摘し、また砂との置換率 50% では脆弱な界面遷移領域を確認し、これが強度低下の要因であることを指摘している。

以上のように、コンクリート用細骨材としての研究は、CGS の反応性に言及しつつも強度低下を結論とするものが多い。これらの傾向について断定することはできないが、表 2.2 に示すとおり化学組成は国内の CGS に近いものも存在することから、ガス化炉形式、燃焼温度、冷却プロセス等 CGS の生成過程の違いがこれら CGS の品質に影響を及ぼしているものと推察される。

(2) コンクリート混和材としての研究事例

Wu ら^{2.56)}は、CGS の粉砕によって SiO₂ や Al₂O₃ の溶解を促進し、活性度が高まることを示している。

X.Zhu ら^{2.57)}は、CGS を混和材として使用した場合に長期的な強度の増進を認め、塩分浸透抵抗性が向上する一方で、耐硫酸塩性を低下させることを確認している。

Fu ら^{2.58)}は、最新の研究において、石炭化学工業から副生するスラグのセメントとの反応、強度発現への影響について報告している。

Li ら^{2.59)}は、活性剤として水酸化カルシウム、硫酸カルシウムを用いて CGS の水和特性、ポズラン反応を促進させる効果を報告している。

これらの研究は、セメントに代替する混和材として CGS の反応性を期待するものであるが、骨材として利用した場合においても参考になる知見である。ただし、CGS の反応性を具体的に評価した事例は乏しく、コンクリートの物性に及ぼす影響は体系的に整理されていないのが現状である。

表 2.2 海外の研究で使用された CGS の化学成分

文献	提供元	化学成分 (mass %)						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	NaO ₂	LOI
Liu ら ^{2.51)}	Shanxi	14.86	7.72	8.16	8.73	1.55	1.55	52.91
	Ningxia	40.75	12.66	6.79	7.27	2.40	1.92	22.81
	Inner Mongolia	32.01	12.88	11.19	11.48	0.86	3.22	25.39
張 ら ^{2.54)}	Shanxi	22.78	4.31	62.39	3.47	1.72	0.49	1.42
Z.Zhu ら ^{2.55)}	Shanxi	41.94	15.46	17.70	12.10	1.68	1.71	9.16
Wu ら ^{2.56)}	Shenhua, Ningmei	48.75	20.05	10.69	9.67	2.84	1.65	1.52
X.Zhu ら ^{2.57)}	不明	45.44	26.37	12.30	9.29	1.11	0.91	0.70
Fu ら ^{2.58)}	Ningxia, CHN	47.78	13.63	16.16	2.93	2.57	-	4.73
Li ら ^{2.59)}	Shaanxi, Xi'an	42.59	15.46	12.67	7.78	1.01	1.37	-

2.4 本章のまとめ

既往研究の成果より、CGS を用いたコンクリートは、以下のような特徴を有すること、コンクリート用細骨材として十分な品質を有することを再確認した。

- (i) 単位水量を低減することが可能。
- (ii) ブリーディングは増大する傾向。
- (iii) 初期材齢において強度は低下し、長期材齢では増進する傾向。なお、ヤング係数は増大する傾向。
- (iv) 乾燥収縮は低減される傾向。
- (v) 中性化、塩化物イオンの浸透等、物質の透過に対する抵抗性は向上する傾向。
- (vi) 凍結融解抵抗性は低下する傾向。
- (vii) CGS 自身が ASR を生じる可能性は低い、無害でない骨材に影響を及ぼす模様。

なお、このうち(iii), (v), (vii)は、ポズラン反応性を含む CGS の化学的性質が影響しているものと推察される。しかし、国内外の既往の研究において、この CGS の反応性に言及した事例は乏しく、コンクリートの物性に及ぼす機構も明らかにされていない。長期強度の増進や物質透過抵抗性の向上等は、コンクリート構造物の高耐久化に資する特徴であり、また、ASR に及ぼす影響は長期的な予測・評価が不可欠であることから、CGS を用いたコンクリート構造物を合理的に構築・管理していくためには、フライアッシュや高炉スラグ微粉末等のように材料がもつ反応性等の化学的性質を適切に評価し、さらにそのキャラクター化に基づいてコンクリートの物性を整理することが必要である。以上のとおり、本研究の課題がここで再定義される。次章以降には、これらの評価・考察の結果を示す。

参 考 文 献

- 2.1) (一財) 石炭エネルギーセンター：2016 年度～2018 年度成果報告書 クリーンコール技術開発／石炭利用環境対策事業／石炭利用環境対策推進事業／石炭ガス化溶融スラグ有効利用推進事業，新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）(2019).
- 2.2) 北辻政文：石炭ガス化溶融スラグのコンクリート用細骨材としての利用に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.71-76 (2006).
- 2.3) 石川嘉崇，古川雄太，阿部道彦：各種スラグ細骨材との性状比較による IGCC 石炭溶融スラグのコンクリート用細骨材としての有用性の検討，日本建築学会構造系論文集，Vol.77，No.676，pp.799-805 (2012).
- 2.4) 宮村優希，岩波光保，中山一秀：石炭ガス化スラグを用いたコンクリートの強度特性および海洋環境下における耐久性に関する検討，セメント・コンクリート論文集，Vol.74，No.1，pp.207-214 (2021).
- 2.5) 五十嵐豪，川端雄一郎，松浦忠孝，石田哲也：アルカリ含有量の高い石炭ガス化スラグ細骨材のアルカリシリカ反応への影響に関する基礎的検討，セメント・コンクリート論文集，Vol.76，pp.238-244 (2023).
- 2.6) 小林亮太郎，藤原浩己，丸岡正知，渡邊貴郁：石炭ガス化溶融スラグ細骨材を用いたコンクリートの諸性状および凍結融解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.41，No.1，pp.2015-2020 (2019).
- 2.7) 西祐宜，佐藤幸恵，小山明男，鈴木澄江，陣内浩，松沢晃一：石炭ガス化スラグ細骨材を使用したコンクリートの基礎性状 その 2 フレッシュコンクリートの性状，日本建築学会大会学術講演梗概集（東海），Vol.2021，pp.33-34 (2021).
- 2.8) 三島直生，佐藤幸恵，小山明男，西祐宜，鈴木澄江，松沢晃一：石炭ガス化スラグ細骨材を使用したコンクリートの基礎性状 その 3 プリーディング特性，日本建築学会大会学術講演梗概集（東海），Vol.2021，pp.35-36 (2021).
- 2.9) 松浦忠孝，木村博，橋本紳一郎：石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートのフレッシュ性状の経時変化と圧送性に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.43，No.1，pp.47-52 (2021).
- 2.10) 渡邊大河，橋本紳一郎，御領園悠司，松浦忠孝：石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートのフレッシュ性状に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.44，No.1，pp.778-783 (2022).
- 2.11) 堀口至，白井敦士，渡邊勝，杉原聡：石炭ガス化溶融スラグを用いたコンクリートに関する基礎的研究，セメント・コンクリート論文集，Vol.66，No.1，pp.615-621 (2012).
- 2.12) 山中友仁，藤原浩己，丸岡正知，小林亮太郎：石炭ガス化溶融スラグ細骨材の適応性に関する実験的研究，セメント・コンクリート論文集，Vol.71，No.1，pp.603-609 (2018).
- 2.13) 松沢晃一，佐藤幸恵，小山明男，三島直生，鈴木澄江，齊藤辰弥：石炭ガス化スラグ細骨材を使用したコンクリートの基礎性状 その 4 強度発現性状，日本建築学会大会学術講演梗概集（東海），Vol.2021，pp.37-38 (2021).
- 2.14) 松本宗浩，松田裕光：石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートの体積変化特性，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol.74，V-528 (2019).
- 2.15) 齊藤辰弥，西祐宜，佐藤幸恵，谷口円，鈴木澄江，陣内浩：石炭ガス化スラグ細骨材を使用したコンクリートの基礎性状 その 5 乾燥収縮，日本建築学会大会学術講演梗概集（東海），Vol.2021，pp.39-40 (2021).
- 2.16) 高木亮一，辻光俊，青天目悠太，松浦忠孝：石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートのひび割れ抵抗性に関する一考察，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol.76，V-341 (2021).
- 2.17) 佐藤晴香，寺西浩司：スラグ骨材の乾燥収縮ひずみおよび弾性係数の推定，コンクリート工学年次論文集，Vol.39，No.1，pp.57-72 (2007).
- 2.18) 石川嘉崇，古川雄太，阿部道彦，友澤史紀：石炭溶融スラグ細骨材を用いたコンクリートの長期強度と耐久性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1 pp.71-76 (2010).
- 2.19) 石川嘉崇，有菌大樹，佐藤道生，安田幸弘：フライアッシュを微粒分量として補填した石炭溶融スラグ細骨材を用いたコンクリートの基本的性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.142-147 (2012).
- 2.20) 鈴木澄江，齊藤辰弥，佐藤幸恵，小山明男，谷口円，陣内浩：石炭ガス化スラグ細骨材を使用したコンクリートの基礎性状 その 15 CGS 混合率が中性化に及ぼす影響，日本建築学会大会学術講演梗概集（北海道），Vol.2022，pp.35-36 (2022).
- 2.21) 古川雄太，石川嘉崇，阿部道彦，友澤史紀：品質改善した石炭溶融スラグ細骨材を用いたコンクリートの諸性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.77-82 (2010).
- 2.22) 渡邊貴郁，藤原浩己，丸岡正知，左部晃司：産地の異なる石炭ガス化溶融スラグ細骨材を用いたコンクリートの諸性状および凍結融解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.42，No.1，pp.683-688 (2020).
- 2.23) 谷口円，齊藤辰弥，佐藤幸恵，小山明男，鈴木澄江，陣内浩：石炭ガス化スラグ細骨材を使用したコンクリートの基礎性状 その 7 気泡組織と凍結融解抵抗性，日本建築学会大会学術講演梗概集（東海），Vol.2021，pp.43-44 (2021).
- 2.24) 清原千鶴，今本啓一，原品武，山崎順二，加藤猛，安田慎吾：スラグ系細骨材を用いたコンクリートのプリーディングが収縮ひずみに及ぼす影響，2020 年度日本建築学会関東支部研究報告集 I，Vol.91，pp.29-32 (2020).
- 2.25) 永田剛志，阿部道彦：各種スラグ細骨材を用いたモルタルのプリーディング，2015 年度日本建築学会関東支部研究報告集 I，Vol.86，pp.149-152 (2015).
- 2.26) 國府勝郎，下山善秀：高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの 20 年試験結果，セメント・コンクリート，No.714，pp.27-32 (2006).
- 2.27) 齊藤和秀，吉田亮，吉澤千秋，梅原秀哲：高炉スラグ細骨材のコンクリートの硬化物性向上効果に関する研究，土木学会論文集 E2（材料・コンクリート構造），Vol.72，No.4，pp.355-367 (2016).
- 2.28) 石東昇，榊田佳寛，李榮蘭：高炉スラグ細骨材を使用した高強度コンクリートの力学性質に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.64，2010pp.184-189 (2010).
- 2.29) 皆川浩，藤田亮，宮本慎太郎，久田真：高炉スラグ細骨材を使用したモルタルの遮塩性向上メカニズムに関する基礎的研究，土木学会論文集 E2（材料・コンクリート構造），Vol.75，No.2，pp.106-124 (2019).

- 2.30) 綾野克紀, 藤井隆史: 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの凍結融解抵抗性に関する研究, 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造), Vol.70, No.4, pp.417-427 (2014).
- 2.31) 日本産業規格 JIS A 6206:2013 (コンクリート用高炉スラグ微粉末) (2013).
- 2.21) 壇康弘: 高炉スラグ微粉末, コンクリート工学, Vol.52, No.5, pp.387-392 (2014).
- 2.33) CEMENT & CONCRETE エンサイクロペディア (セメント・コンクリート化学の基礎解説), セメント協会, pp.94-103 (1996).
- 2.34) D. M. Roy and G. M. Idorn: Hydration, Structure, and Properties of Blast Furnace Slag Cement, Mortars, and Concrete, ACI Materials Journal, Non.-Dec., pp.444-457 (1982).
- 2.35) I. G. Richardson, G. W. Groves: The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp.131-138 (1993).
- 2.36) 遠藤裕悦, 児玉和巳, 高田誠: 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの長期強度に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.11, No.1, pp.361-366 (1989).
- 2.37) 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).
- 2.38) 松田芳範, 上田洋, 石田哲也, 岸利治: 構造物調査に基づく中性化に与えるセメントおよび水分の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.629-634 (2010).
- 2.39) 広野真一, 安藤陽子, 大代武志, 鳥居和之: フライアッシュと高炉スラグ微粉末による ASR 抑制効果の比較, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, pp.441-448 (2014).
- 2.40) 佐川孝広, 名和豊春: リートベルト法による高炉セメントの水和反応解析, コンクリート工学論文集, Vol.17, No.3, pp.1-11 (2006).
- 2.41) 日本産業規格 JIS A 6201:2015 (コンクリート用フライアッシュ) (2015).
- 2.42) 羽原俊祐, 浅野慎吾, 山本武志, 野崎隆人: 最近のフライアッシュのキャラクター (品質) 変動と圧縮強度への影響, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.120-126 (2009).
- 2.43) S. Diamond: The Characterization of Fly Ashes, Proc. Symposium N, Mater. Res. Soc., pp.12-23 (1981).
- 2.44) 山本武志, 金津努: フライアッシュのボゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的考察, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.52-65 (2007).
- 2.45) 目黒貴史, 佐伯竜彦, 小柳秀光, 斎藤豪: フライアッシュのガラス組成とボゾラン反応生成物に関する基礎的検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.72, pp.129-135 (2018).
- 2.46) 黄光律, 野口貴文, 友澤史紀: フライアッシュを混合したコンクリートの圧縮強度発現推定式, 日本建築学会構造系論文集, Vol.519, pp.1-6 (1999).
- 2.47) 全洪珠, 嵩英雄: コンクリートの強度および耐久性に及ぼすフライアッシュの種類・置換率の影響に関する実験的研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol.602, pp.1-7 (2006).
- 2.48) 石川嘉崇, 細川佳史, 林建佑, 曾我亮太: 曝露供試体の解析に基づくフライアッシュコンクリートの耐久性とフライアッシュのボゾラン反応率に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.72, pp.285-292 (2018).
- 2.49) 大塚拓, 森慎一郎, 石川元樹, 坂井悦郎: フライアッシュの鉱物組成とボゾラン反応性, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.16-21 (2009).
- 2.50) 目黒貴史, 小柳秀光, 佐伯竜彦, 斎藤豪: フライアッシュのガラス組成がボゾラン反応性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.71, pp.24-31 (2017).
- 2.51) X. Liu, Z. Jin, Y. Jing, P. Fan, Z. Qi, W. Bao, J. Wang, X. Yan, P. Lv and L. Dong: Review of the characteristics and graded utilisation of coal gasification slag, Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol.35, pp.92-106 (2021).
- 2.52) K. T. Park, M. C. Han, S. Y. Hyun: Analysis the Use of Concrete Fine Aggregates of Coal Gasification Slag, Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute, Vol.7, Issue.2, pp.101-108 (2019).
- 2.53) I. K. Choi, M. C. Han: Analysis of Fundamental Properties and Durability of Concrete Using Coal Gasification Slag as a Combined Aggregate, Journal of the Korea Institute of Building Construction, Vol. 20, Issue.4, pp.331-338 (2020).
- 2.54) 张跃宏, 刘松辉, 王上, 周蓉, 张海波: 煤气化炉渣骨料对水泥砂浆力学性能的影响机理, 功能材料, Vol.52, Issue.5, pp. 5091-5096 (2021).
- 2.55) Z. Zhu, X. Lian, X. Zhai, X. Li, M. Guan and X. Wang: Mechanical Properties of Ultra-High-Performance Concrete with Coal Gasification Coarse Slag as River Sand Replacement, Journal of Materials, Vol.15, Issue.21, pp.1-17 (2022).
- 2.56) F. Wu, H. Li and K. Yang: Effects of Mechanical Activation on Physical and Chemical Characteristics of Coal-Gasification Slag, Journal of Coatings, Vol.11, Issue.8, pp.1-15 (2021).
- 2.57) X. Zhu, Z. Guo, W. Yang and W. Song: Durability of Concrete With Coal Gasification Slag and Coal Gangue Powder, Frontiers in Materials, Vol.8, pp.1-10 (2021).
- 2.58) B. Fu, Z. Cheng, D. Wang and N. Li: Investigation on the utilization of coal gasification slag in Portland cement: Reaction kinetics and microstructure, Construction and Building Materials, Vol.323, pp.1-8 (2022).
- 2.59) Z. Li, F. Li, H. Xie, W. Liu, R. He, P. Cong and J. Zeng: Effect of Alkali and Sulfate on the Hydration Characteristic of Cement-Based Materials Containing Coal Gasification Slag, Journal of Materials, Vol.15, Issue.24, pp.1-16 (2022).

第3章 石炭ガス化スラグ細骨材のキャラクタリゼーション

本章では、CGS の品質試験ならびに分析結果の整理を行い、化学的性質を中心に CGS をキャラクタリゼーションする。特に、コンクリートの強度発現性や各種劣化機構に影響を及ぼすと考えられるポゾラン反応性は、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ等の鉱物系混和材の評価事例を参考に、化学組成に基づく指標、X線回折・リートベルト解析による水和反応解析、FTIR による水和生成物解析を基にその特徴を整理する。

3.1 評価に用いた石炭ガス化スラグ細骨材

本研究において評価に用いる CGS の一覧を表 3.1 に示す。発生元となる IGCC プラント、採炭地、製造ロットが異なる計 8 試料 (P1-D, P2-D, P2-E, P3-A, P3-B, P3-C, P4-A, P4-B : 写真 3.1) の CGS を新たに試験・分析し、既得の 6 試料の CGS の試験・分析結果を踏まえて各種の評価を行う。これらの CGS の発生元となる IGCC プラントは、国内の実機または実規模設備である常磐共同火力 (株) 勿来発電所 10 号機、大崎クールジェン (株) IGFC 実証試験設備、勿来 IGCC パワー (同) 勿来 IGCC 発電所、広野 IGCC パワー (同) 広野 IGCC 発電所の 4 施設である。試料名は対象プラントを特定しないよう P1～P4 の表記とし、後続する記号は製造ロットの別を指す。また、表中において、採炭地情報はエネルギー資源の情報管理の観点から i～iv の表記としている。本研究で用いた CGS は、同一プラントにおいて同一の採炭地 (炭種) となっている。粒度は全て JIS A 5011-5 の粒度区分 (CGS5) に該当するもので、製造時における磨砕周速は、できるだけ規格値 (JIS A 5011-5) の中央値となるように選定されている。

表 3.1 評価に用いた CGS 一覧

試料名	プラント	採炭地	製造年月	粒度の区分	磨砕周速 (m/s)
P1-A *	P1	i	2015.9	CGS5	65
P1-B *			2016.11		65
P1-C *			2017.3		65
P1-D			2018.3		65
P2-A *	P2	ii	2017.7	CGS5	55
P2-B *			2017.8		55
P2-C *			2018.12		55
P2-D			2020.8		65
P2-E			2020.1		55
P3-A	P3	iii	2020.8	CGS5	65
P3-B			2021.5		45
P3-C			2021.6		55
P4-A	P4	iv	2021.7	CGS5	65
P4-B			2021.7		55

* 既往の研究^{3.1)}を参照。

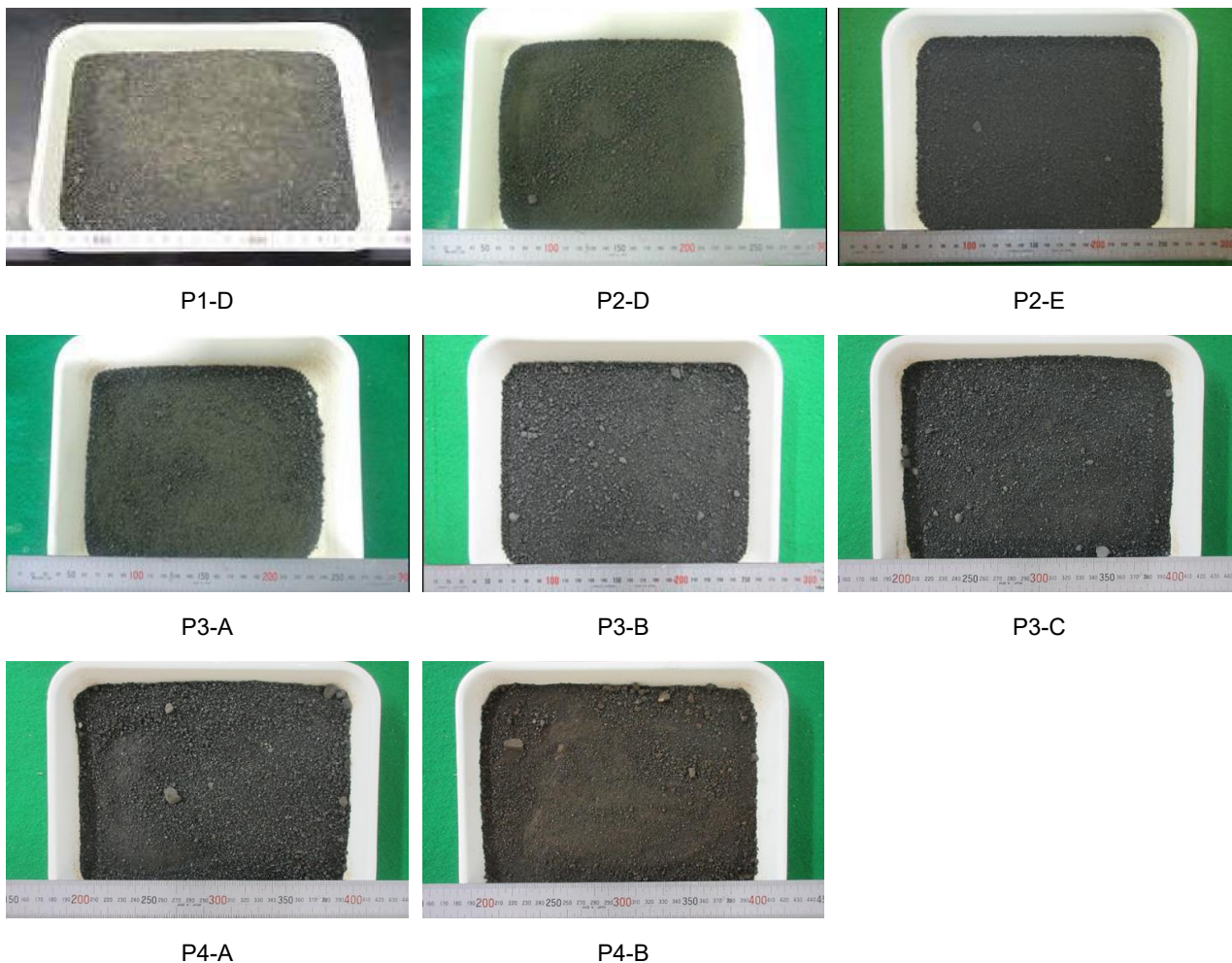


写真 3.1 本研究で新たに試験・分析した CGS

3.2 物理的品質および炭素含有率

3.2.1 試験方法

CGS の物理的品質および炭素含有率に関する試験項目を表 3.2 に示す。骨材品質に関する試験方法は、いずれもコンクリート用骨材の JIS 規格に準拠している。なお、試料は試料分取器により縮分されたものを使用し、表乾状態の判定は、写真 3.2 に示す事例のようにいずれも表乾コーンにより実施した。

また、CGS の外観から得られる物理的な特徴を確認するため、代表試料を対象に、走査型電子顕微鏡 (SEM) ならびに偏光顕微鏡による外観観察を行った。SEM は電子顕微鏡 JSM IT 300HR (日本電子社製) を使用し、低倍率 (30 倍) で外表面の観察を行った。偏光顕微鏡観察では、エポキシ樹脂で固めた CGS 試料を厚さ約 5 mm のチップに切り出したのち、約 20 μm の厚さまで研磨して作製した鏡面研磨薄片を用いて、透過光観察 (単ニコール) を行った。

炭素含有率は、試料を酸素または酸素含有キャリアーガス気流中で燃焼させ、生成するガスを触媒および還元剤を用いて二酸化炭素に変化させた後、ガス分析部に導いて測定した炭素を、無水試料に対する質量分率で求めた。なお、定量装置は、JIS M 8819「石炭類及びコークス類—機器分析装置による元素分析方法」の 5.1 (炭素・水素・窒素定量装置) に基づく構成とした。

表 3.2 物理的品質および炭素含有率に関する試験項目

試験項目	試験・分析方法（準拠規格等）
絶乾密度	JIS A 1109「細骨材の密度及び吸水率試験方法」
吸水率	同上
単位容積質量	JIS A 1104「骨材の単位容積質量及び実積率試験方法」
実積率	同上
粗粒率	JIS A 1102「骨材のふるい分け試験方法」
微粒分量	JIS A 1103「骨材の微粒分量試験方法」
外観観察	走査型電子顕微鏡観察（倍率 30 倍） 偏光顕微鏡観察（透過光・単ニコル）
炭素含有率	JIS A 5011-5「石炭ガス化スラグ骨材」附属書 A（規定）



写真 3.2 CGS の表乾状態の例

3.2.2 試験結果および考察

物理的品質および炭素含有率に関する試験結果を表 3.3 に示す。このうち 6 試料については既往の研究データ^{3.1)}を併記する。

新たに取得した 8 試料の CGS も、既往研究の CGS の品質範囲と同等であり、絶乾密度は 2.6~3.1 g/cm³ の範囲に、吸水率は 0.2~0.9 % の範囲に分布することを確認した。粗粒率はややばらつきがあるが、粒度分布は図 3.1 のとおりいずれも規格範囲の概ね中央に位置している。なお、絶乾密度の実測値は、図 3.2 ならびに既往の研究^{3.2)}が示すとおり、事前に得られる石炭の灰分組成に基づいて推定した絶乾密度に対し、やや低めの値ながら概ね符合することが確認された。これらの結果は、CGS の品質が発生源プラントの違いによらず、もっぱら炭種の影響を受けることを示唆している。

写真 3.3 には、各試料の SEM 観察画像（二次電子像）を示す。新たに取得した試料も既往の研究^{3.3)}で示されるようにいずれも水砕スラグ特有の平坦状の断口を呈し、表面に空隙は認められず、極めて平滑な材料であることが確認された。

CGS は一般的な天然骨材と比べて密度がやや高いことから、密度差による材料分離を誘引しやすく、表面が平滑であるという特徴は、骨材表面の拘束水量を減じて、ブリーディングを生じやすくする^{3.4)~3.6) etc.}。また、吸水率の低さは、骨材中に含まれる水分量を減じ、コンクリートの乾燥収縮の低減に作用する^{3.7)~3.9) etc.}。このような CGS の密度、吸水率、表面形状、粒度分布がコンクリートの品質に及ぼす影響は、一般のコンクリートと同様の傾向を示すと考えられるため、本研究では具体の評価・考察を省略する。

なお、CGS を用いたコンクリートの力学的性質に影響を及ぼす要因として、骨材自身の強度・変形特性に着目すると、山中ら^{3.10)}は、骨材強度指標値試験、破碎値試験によってこれら进行评估している。この試験結果において、CGS は骨材強度指標値（変位に対する荷重値）が大きくなる一方で、破碎値（破

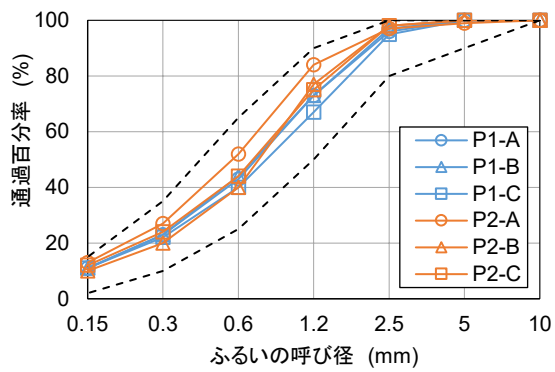
砕によって失われる量)が大きくなることを確認している。すなわち、CGSは、比較対象の天然骨材に対して変形に対する抵抗性(ヤング係数)は大きく、強度は低いというやや脆性的な材料であることを示唆している。この結果の考察材料として、写真 3.4 に P3-C を対象とした偏光顕微鏡による透過観察画像(単ニコル)を示す。この画像において、CGSには他の水砕スラグと同様に^{3.11), 3.12)}、水砕に伴って生じたと見られる無数の微細ひび割れが認められることが確認された。この観察結果から、CGSの破砕値が大きい理由は、一定の応力下においてCGS内に潜在するこの微細ひび割れが起点となることが考えられるが、具体の検討は今後の課題とする。

炭素含有率は、今回の試験結果においてもJIS A 5011-5の規格値を超えるものが確認された。CGS中の炭素分は、主としてガス化炉内に滞留した石炭チャーがガス化炉停止等の非正常状態においてウォータチャンバーまで降下して混入するものと推定されており^{3.13)}、本研究で用いるCGS試料は試運転・実証過程で採取されているため、この影響を受けたものと考えられる。既往の研究^{3.13), 3.14)}では、CGSの炭素含有率が高い(コンクリート単位容積質量当たりの炭素含有量が多い)場合、コンクリートの空気連行に影響を与え、AE剤の使用量が多くなる、あるいは硬化後の空気減少量が多くなる傾向を確認している。この空気連行性への影響は、コンクリートの凍結融解抵抗性の低下の一要因と考えられるが、炭素分がその他のコンクリートの物性に及ぼす影響は現時点で確認されていないため、本研究では炭素分を評価指標とする具体の評価・考察は省略する。

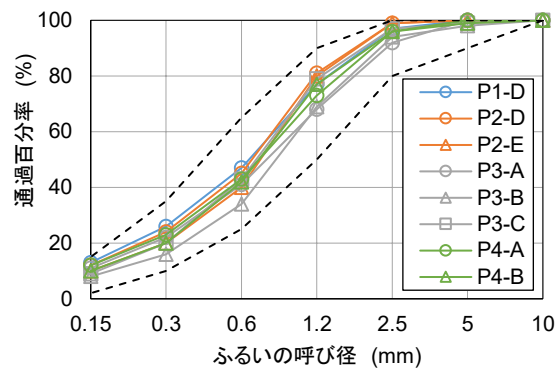
表 3.3 CGSの物理的品質試験ならびに炭素含有率分析結果

試料名	絶乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	単位容積質量 (kg/L)	実積率 (%)	粗粒率	微粒分量 (%)	炭素含有率 (%)
P1-A *	2.68	0.17	1.81	67.4	2.54	5.2	-
P1-B *	2.69	0.15	1.83	67.9	2.52	5.8	0.02
P1-C *	2.66	0.22	1.85	69.4	2.65	6.2	0.20**
P1-D	2.72	0.24	1.89	69.4	2.40	5.9	0.04
P1 平均	2.69	0.20	1.85	68.5	2.53	5.8	-
標準偏差 (変動係数%)	0.02 (0.7)	0.04 (20.0)	0.03 (1.6)	0.9 (1.3)	0.09 (3.6)	0.4 (6.9)	-
P2-A *	3.06	0.57	2.04	66.7	2.28	5.8	0.21**
P2-B *	3.06	0.48	2.04	66.7	2.55	5.6	0.17**
P2-C *	3.00	0.18	2.03	67.5	2.47	5.6	0.07
P2-D	2.99	0.63	2.07	69.1	2.39	6.9	0.25**
P2-E	2.97	0.88	2.03	68.3	2.51	6.1	0.21**
P2 平均	3.02	0.55	2.04	67.7	2.44	6.0	-
標準偏差 (変動係数%)	0.04 (1.3)	0.23 (41.8)	0.01 (0.5)	0.9 (1.3)	0.10 (4.1)	0.5 (8.3)	-
P3-A	2.78	0.29	1.94	69.7	2.66	5.3	0.08
P3-B	2.74	0.67	1.82	66.4	2.81	3.5	0.35**
P3-C	2.78	0.47	1.88	67.7	2.53	3.9	0.08
P3 平均	2.77	0.48	1.88	67.9	2.67	4.2	-
標準偏差 (変動係数%)	0.02 (0.7)	0.16 (33.3)	0.05 (2.7)	1.4 (2.1)	0.11 (4.1)	0.8 (19.0)	-
P4-A	2.97	0.33	2.08	70.0	2.53	5.4	0.08
P4-B	2.89	0.80	1.94	67.1	2.56	4.1	0.35**
P4 平均	2.93	0.57	2.01	68.6	2.55	4.8	-
標準偏差 (変動係数%)	0.04 (1.4)	0.24 (42.1)	0.07 (3.5)	1.5 (2.2)	0.02 (0.8)	0.7 (14.5)	-
JIS A 5011-5 規定値	≥2.5 見本値±0.1	≤1.5	≥1.50	-	協議値±0.2	≤9.0 協議値±2.0	≤0.10
試験方法	JIS A 1109	JIS A 1109	JIS A 1104	JIS A 1104	JIS A 1102	JIS A 1103	JIS A 5011-5

* 既往の研究^{3.1)}を参照。 ** JIS A 5011-5 を超過しているが、データ拡充のため評価の対象とする。



(a) 既得のCGSの粒度分布 3.1より作図



(b) 新たに実施した8試料の粒度分布

図 3.1 CGSの粒度分布

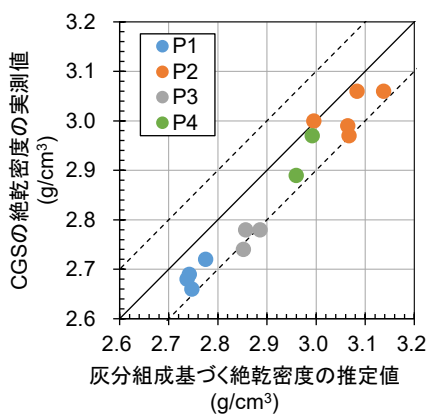
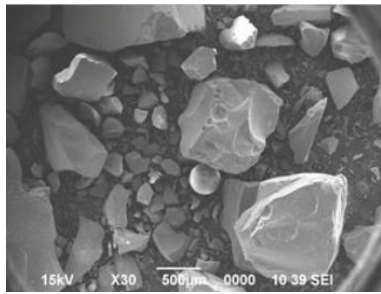
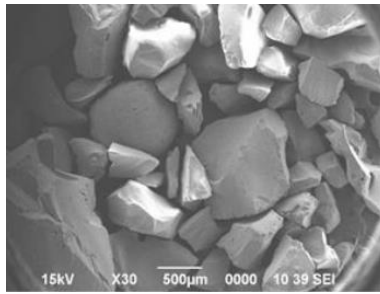


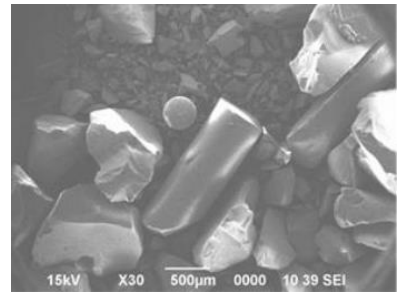
図 3.2 絶対乾密度の推定値と実測値の関係



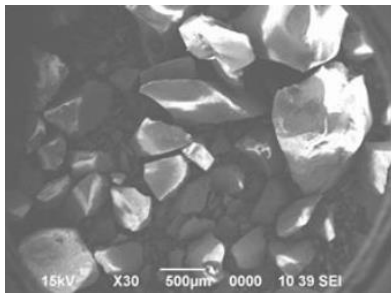
P1-A *



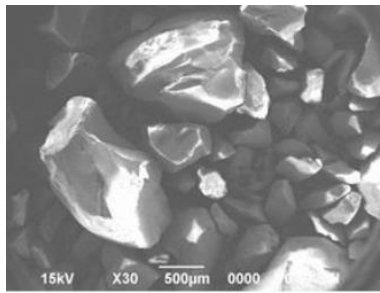
P1-B *



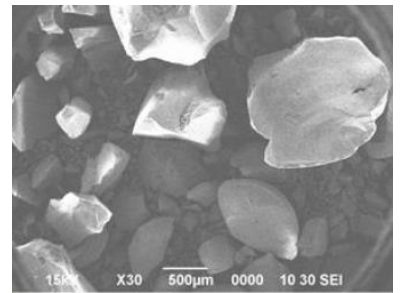
P1-C *



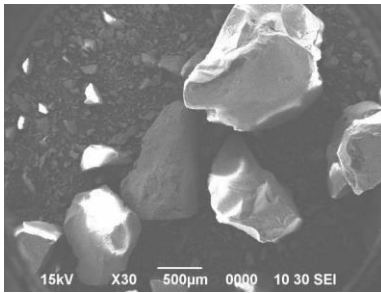
P2-A *



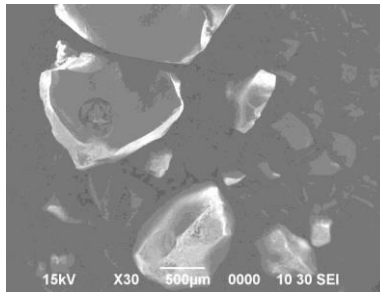
P2-B *



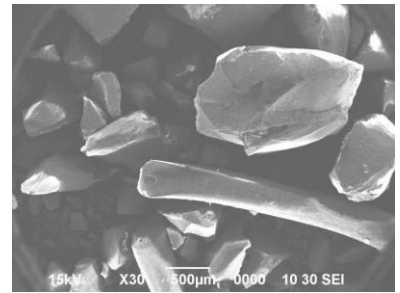
P2-C *



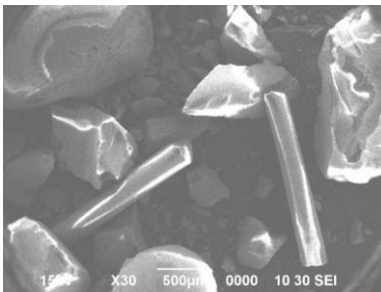
P2-D



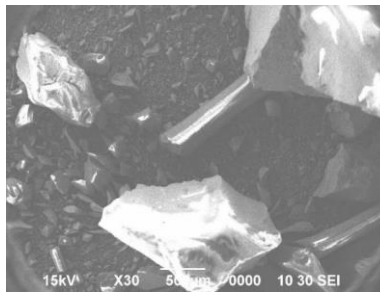
P2-E



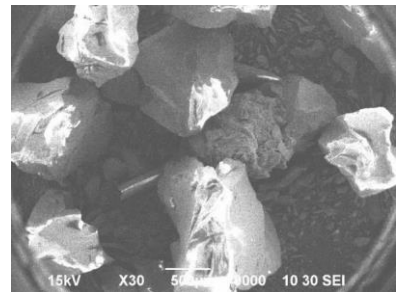
P3-A



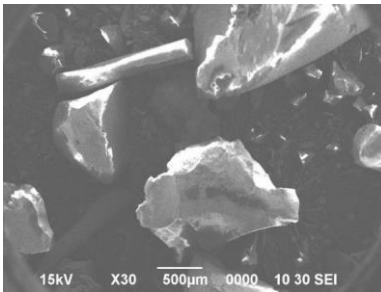
P3-B



P3-C



P4-A



P4-B

* 既往の研究^{3.1)}を参照

P1-D は画像なし

写真 3.3 CGS の SEM 観察結果 (二次電子像)

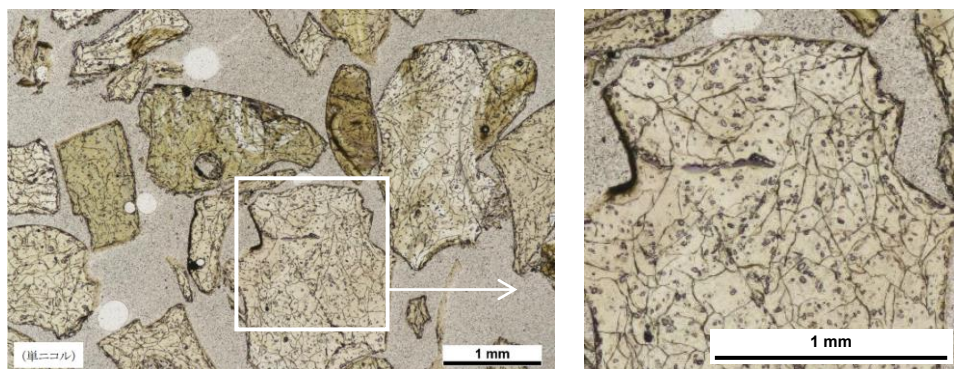


写真 3.4 CGS (P3-C) の偏光顕微鏡観察結果 (単ニコル)

3.3 化学成分・鉱物組成

3.3.1 試験方法

(1) 化学成分

CGS の化学的性質を述べるうえで、化学成分データを拡充することが肝要である。本研究では、8 試料 (P1-D, P2-D, P2-E, P3-A, P3-B, P3-C, P4-A, P4-B) を対象に JIS A 5011-5 附属書 A (規定) [石炭ガス化スラグ細骨材の化学成分及び炭素含有率の分析方法] の A.4 [試料の採取, 調製及び取扱い方] により採取した試料を用いて、化学成分を誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) 法により分析した。

分析に用いる試料の前処理として、100~110℃で恒量になるまで乾燥させた後、約 500 g を粉碎器具で砕き、金属網ふるい 2.36 mm を全量通過させ、さらに縮分した 100 g をすり潰して 600 μm を全量通過させ、またさらに縮分した 20 g をすり潰して 150 μm を全量通過させたものを、乾燥減量が 2 時間につき 0.1 % 以下になるまで 105±5℃に調節した空気浴で乾燥させた。

ICP-AES 装置は、写真 3.5 の Optima 8300 (PerkinElmer 製) を使用し、分析対象は、Si, Ca, Fe, Mg, Al, S, K, Ti, Na, Sr, P, Mn, Zn の 13 元素として、分析により得られた元素量を酸化物量に換算して定量した。元素ごとの前処理ならびに測定条件を表 3.4 に示す。



写真 3.5 ACP-AES 装置

表 3.4 ICP-AES 法の測定条件

分析対象・フローチャート	手順
<p>(1) Si, Ca, Fe, Mg, Al, S</p> 	<p>【前処理】 白金るつぼに入れた試料に炭酸ナトリウムを加え、強熱・溶融して放冷後、融成物を超純水で溶解し、上澄み液と残渣に遠心分離した。上澄み液は希塩酸で中和して定容した。残渣はさらに炭酸ナトリウムを加え強熱・溶融して放冷後、融成物を超純水で溶解し、希塩酸で中和して定容した。</p> <p>【測定条件】 測定装置：PerkinElmer 製 Optima 8300 測定波長：251.611 nm (Si) , 317.933 nm (Ca) , 238.204 nm (Fe) , 285.213 nm (Mg) , 396.153 nm (Al) , 180.669 nm (S) 定量方法：分解液中の珪素 (Si) , カルシウム (Ca) , 鉄 (Fe) , マグネシウム (Mg) , アルミニウム (Al) 及び硫黄 (S) を定量した。得られた元素量を酸化物量に換算した。</p>
<p>(2) K, Ti, Na</p> 	<p>【前処理】 試料をマイクロウェーブ分解装置（硝酸＋フッ化水素酸＋過塩素酸）で分解し、分解液にフッ化水素酸を加え加熱した後、上澄み液と残渣に遠心分離し、上澄み液は希塩酸で定容した。残渣は炭酸ナトリウムを加え強熱・溶融して放冷後、融成物を超純水で溶解し、希塩酸で中和して定容した。</p> <p>【測定条件】 測定装置：PerkinElmer 製 Optima 8300 測定波長：460.733 nm (Sr) , 213.617 nm (P) , 257.610 nm (Mn) , 206.200 nm (Zn) 定量方法：分解液中のストロンチウム (Sr) , リン (P) , マンガン (Mn) 及び亜鉛 (Zn) を定量した。得られた元素量を酸化物量に換算した。</p>
<p>(3) Sr, P, Mn, Zn</p> 	<p>【前処理】 試料をマイクロウェーブ分解装置（硝酸＋フッ化水素酸＋過塩素酸）で分解し、分解液にフッ化水素酸を加え加熱した後、上澄み液と残渣に遠心分離し、上澄み液は希塩酸で定容した。残渣は炭酸ナトリウムを加え強熱・溶融して放冷後、融成物を超純水で溶解し、希塩酸で中和して定容した。</p> <p>【測定条件】 測定装置：PerkinElmer 製 Optima 8300 測定波長：460.733 nm (Sr) , 213.617 nm (P) , 257.610 nm (Mn) , 206.200 nm (Zn) 定量方法：分解液中のストロンチウム (Sr) , リン (P) , マンガン (Mn) 及び亜鉛 (Zn) を定量した。得られた元素量を酸化物量に換算した。</p>

(2) 鋳物組成

a) X線回折

CGSのキャラクタリゼーションにおいて、結晶構造、鋳物組成を明らかとするため、先の8試料に現存の3試料を加えたプラントおよび製造ロットが異なる計11試料(P1-D, P2-A, P2-B, P2-C, P2-D, P2-E, P3-A, P3-B, P3-C, P4-A, P4-B)を対象に、粉碎したCGSのX線回折(XRD)を表3.5の条件により行った。

表 3.5 X線回折法の測定条件

項目	内容
試料の量	約 1g/試料
前処理方法	粉碎調整 ①粗粉碎：ステンレス製乳鉢で粗粉碎 ②微粉碎：①の試料をメノウ乳鉢で 100 μm 以下となるように微粉碎し、測定に供した
測定条件	装置：X'PERT PRO MPD (スペクトリス社製) 使用X線：Cu-Kα 検出器：X'celerator (高速半導体アレイ) 走査速度：5°/min 測定範囲：5~65°

b) 偏光顕微鏡による結晶性鋳物の観察

CGS中の結晶性鋳物を明らかにするために、エポキシ樹脂で固めた試料を厚さ約5mmのチップに切り出したのち、約20μmの厚さまで研磨した鏡面研磨薄片を作製して偏光顕微鏡観察を行い、構成する物質およびその構成鋳物の同定を行った。

透過光観察では、単ニコルならびに同じ視野での直交ニコルを観察した。直交ニコルは、偏光板をさらに差し入れることにより鋳物の種類により異なる複屈折を干渉色(実際の色ではない)として観察する。ガラスは直交ニコル観察では透過光が得られず黒色に観察される。反射光観察は、観察者側から光(落射光)をあて、薄片試料からの反射光を観察している。反射光の強弱等が金属や鋳物等対象物により異なることで物質を特定する。これらの観察を総合して鋳物を識別した。

c) 結晶相の定量・ガラス化率の算定

CGS中の結晶相を定量することで、鋳物系混和材と同様に、ポゾラン反応性に大きな影響を及ぼすと考えられるガラス化率(非晶質度)を求めることとした。結晶相の定量・ガラス化率の算定は、偏光顕微鏡観察に用いた鏡面研磨薄片を使用し、メカニカル・ステージを取り付けた偏光顕微鏡下で、顕微鏡の視野に設置された十字線の交点の直下の試料がガラス相か結晶相かを判定し、ポイントカウントにより求めた。測定間隔は縦横0.2mmとし、合計2000点のポイントカウントを行った。種類別に数え、計測した総数に対する種類別の計測数から構成割合を求めた。

d) 走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型X線分析

CGSのガラス相ならびに結晶相の組成を確認するため、偏光顕微鏡観察後の鏡面研磨薄片について、SEM観察およびエネルギー分散型X線分析(EDS)による化学組成分析を行った。

偏光顕微鏡観察により認められた試料の構成鋳物について、反射電子像を示し、その化学組成から鋳物を同定した。なお、鏡面研磨薄片の表面には、帯電防止のため炭素蒸着を施した。観察には、電子顕微鏡(日本電子社製JSM-IT-300HR)を用いた。

化学組成の定量分析には、電子顕微鏡に併設したエネルギー分散型スペクトル検出装置(日本電子社

製 JED-2300) を用いた。化学組成は酸化物濃度 (mass %) として表し、 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , SO_3 および P_2O_5 の含有量を示した。また、酸化していない金属については、質量濃度 (mass %) として示した。化学組成の結果は合計を 100 % にノーマライズせずに生の測定値を示した。分析条件は、加速電圧 15kV, ビーム電流 0.50 nA, データ取得時間 30 s で ZAF 補正を行った。

3.3.2 試験結果および考察

(1) 化学成分

ICP-AES 法により求めた化学成分を表 3.6 に示す。表中には既得データ^{3.1)}を併記する。CGS は、1800 °C に達するガス化炉で副生される石炭の灰分からなる熔融スラグを炉底部のウォータチャンバで水砕した後、磨砕等によって粒度・粒形を調整して製造される。本研究において新たに実施した 8 試料を含め、CGS の主成分は、同じ石炭灰分を由来とするフライアッシュに類似して、二酸化珪素 (SiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) が大半を占めることが確認された。なお、IGCC には亜瀝青炭など灰融点が高い石炭が用いられるため^{3.15)}、国内に流通するフライアッシュと比べると酸化カルシウム (CaO) はやや多い傾向にある。CGS の化学組成について、明確に区分することはできないが、図 3.3 に示されるように P1-A~D, P3-A~C は相対的にフライアッシュに近く、P2-A~E, P4-A~B は高炉スラグに近いというように、高炉スラグとフライアッシュの中間的な化学組成であることが特徴と言える。この他 CGS には、アルカリ土類金属酸化物 ($R'O$) である酸化マグネシウム (MgO)、また、アルカリ金属酸化物 (R_2O) である酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化カリウム (K_2O) も多く含まれる場合があることが確認された。特に、P2-A~E では MgO が、P3-A~C では Na_2O が多く含まれており、炭種による特徴が現れている。なお、 $R'O$ および R_2O は、高炉スラグをはじめとする鉱物系混和材において、ガラス相内の修飾酸化物として反応性に影響を及ぼすとされている^{3.16) ~ 3.18)}。反応性の評価については、3.4 において述べることとする。

なお、JIS A 5011-5 では、化学成分に起因するコンクリートの有害なひび割れや異常膨張等が発生しないように、酸化カルシウム (CaO として)、酸化マグネシウム (MgO として)、三酸化硫黄 (SO_3 として) および全鉄 (FeO として) の上限値が規定されている。本研究で新たに評価した 8 試料についてもこれまでの調査・研究成果と同様に、これら基準を逸脱する結果は認められなかった。

表 3.6 CGS および石炭灰分の化学成分一覧 (mass %)

試料名	採炭地	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	K ₂ O	TiO ₂	MgO	SO ₃	SrO	MnO	ZnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O
P1-A *	i	47.5	17.4	15.6	5.8	1.9	0.8	1.2	0.2	0.1	0.2	<0.01	0.4	1.1
P1-B *	i	49.4	17.3	13.5	7.6	1.8	0.8	1.2	0.3	0.3	0.2	<0.01	0.5	1.1
P1-C *	i	47.1	17.3	13.8	6.7	1.8	0.8	1.5	0.2	0.2	0.1	0.02	0.5	1.0
P1-D	i	47.8	18.2	20.0	5.8	1.4	0.8	1.4	1.1	0.5	0.2	0.01	0.5	0.9
P2-A *	ii	25.3	11.6	18.1	17.3	1.3	0.6	9.9	0.2	0.1	0.2	<0.01	0.1	1.3
P2-B *	ii	29.6	11.0	18.4	16.5	1.1	0.6	12.2	0.4	0.1	0.2	<0.01	0.1	1.7
P2-C *	ii	35.4	14.2	21.8	12.0	1.1	1.0	9.3	1.2	0.2	0.2	0.01	0.1	0.5
P2-D	ii	27.4	11.7	23.5	13.6	1.0	0.6	12.4	1.2	0.1	0.2	<0.01	0.1	2.7
P2-E	ii	28.9	13.0	22.8	13.4	1.2	0.6	11.1	0.3	0.1	0.2	<0.01	0.2	2.8
P3-A	iii	31.2	19.0	16.6	4.5	0.7	1.5	3.2	0.8	1.1	0.1	<0.01	0.3	10.5
P3-B	iii	31.9	19.1	15.8	5.2	0.8	1.4	3.8	0.5	0.8	0.1	<0.01	0.2	10.0
P3-C	iii	31.8	19.2	20.3	5.0	0.8	1.5	3.9	0.8	1.7	0.1	<0.01	0.2	11.7
P4-A	iv	32.4	13.2	31.7	10.9	0.6	0.6	2.0	1.5	0.9	0.5	0.01	0.1	3.0
P4-B	iv	36.9	14.0	25.1	12.5	0.6	0.6	1.9	1.3	0.9	0.5	0.03	0.5	2.6
石炭灰分の 分析結果	i	47.3-50.1	17.0-21.9	11.3-14.5	4.4-6.9	1.2-1.6	-	1.1-1.6	5.7-6.6	-	-	-	-	1.2-1.6
	ii	20.8-38.4	9.2-17.2	15.0-19.2	12.9-15.5	0.6-0.8	-	8.1-13.0	5.3-10.3	-	-	-	-	0.1-1.9
	iii	28.0-38.8	14.9-20.0	4.6-16.6	3.6-4.4	0.4-0.7	-	2.6-3.7	15.5-19.5	-	-	-	-	5.3-8.4
	iv	26.0-39.6	11.2-14.3	11.7-30.0	7.5-18.9	0.3-0.5	-	1.4-2.7	4.8-12.4	-	-	-	-	0.7-1.7
フライアッシュ ^{3.19)}		40-75	15-35	1-10	2-18	1-4	-	1-3	-	-	-	-	-	1-2
高炉スラグ ^{3.11)}		31-35	13-20	36-45	-	-	-	5-8	-	-	-	-	-	-

* 既往の研究^{3.1)}を参照.

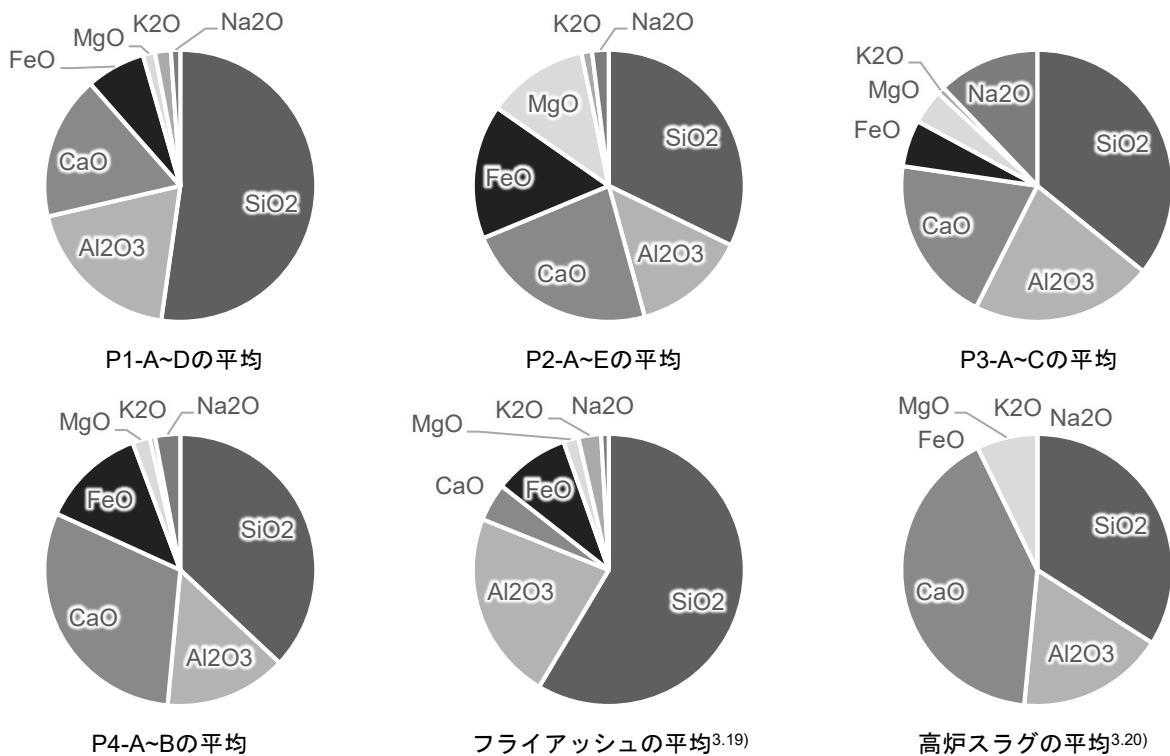


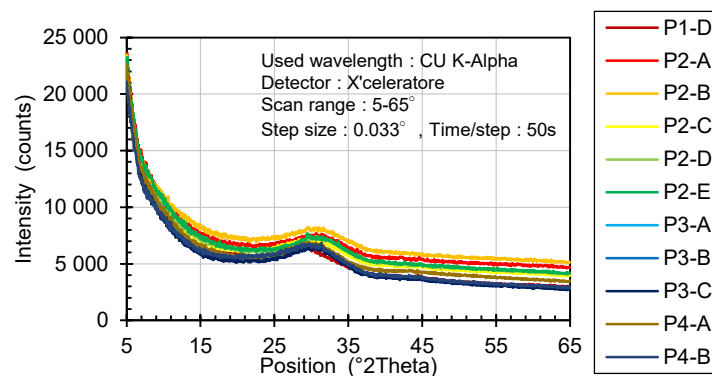
図 3.3 CGS の化学組成

(2) 鉱物組成

a) X線回折

11 試料を対象とした CGS の XRD 分析結果を図 3.4 に示す。すべての CGS でブロードなピークが $2\theta = 15 \sim 35^\circ$ に認められ、一部の試料でのみ極めて微弱な結晶相のピークが認められた。この結果から、CGS はプラントや炭種によらず、フライアッシュより明らかに高いガラス化率を有すると見られる。また、そのガラス相は、化学組成を踏まえるとカルシウム、ナトリウム等を含むアルミノ珪酸塩であると言え、鉱物系混和材と同様に反応性を有することが示唆される。表 3.7 には観測された微弱な鉱物ピークから推定される結晶性物質を示す。これらに統一的な傾向は認められないことから、CGS 中の結晶性物質は、偶発性の微量生成物と推察される。

なお、利用形態が細骨材である CGS の平均粒径は $0.4 \sim 0.5 \text{ mm}$ 程で、高炉スラグ微粉末 4000 (平均粒径 $10 \mu\text{m}$) やフライアッシュ II 種 (同 $20 \mu\text{m}$) と比べると比表面積は小さく、その分反応速度は遅いものと予想される。CGS の反応性評価は、3.4 において述べる。



(以下には、結晶ピークがわずかに認められたものを抜粋)

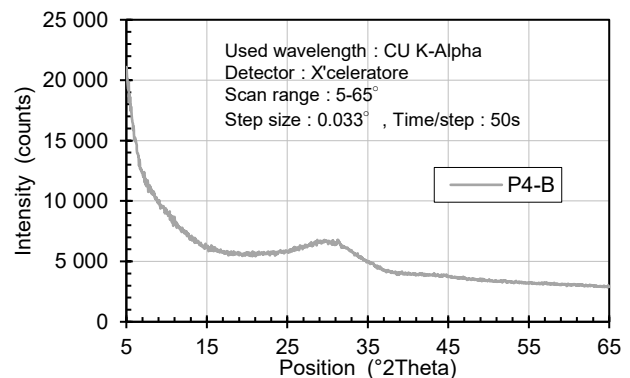
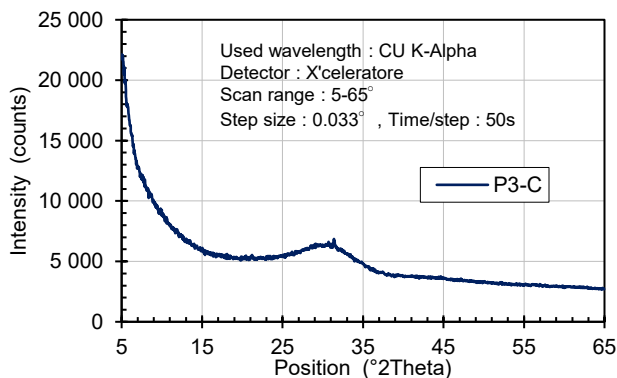
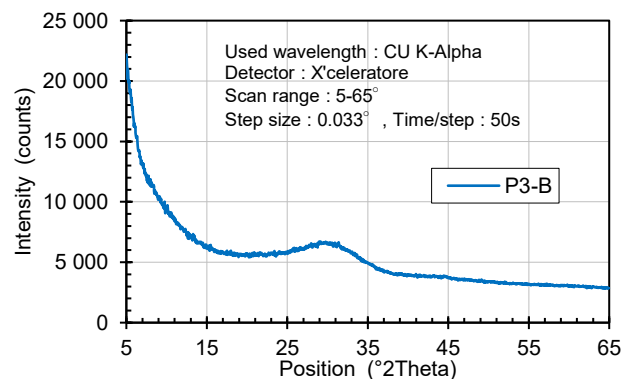
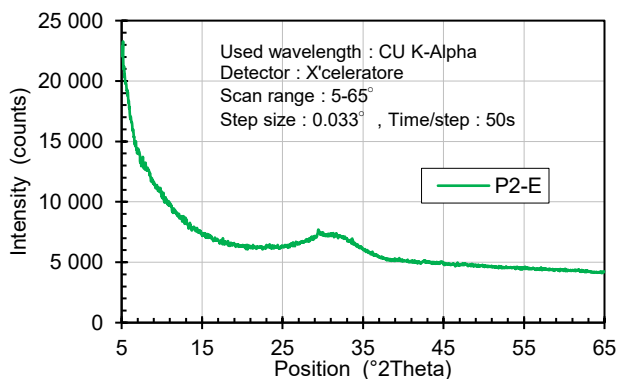


図 3.4 XRD 分析結果

表 3.7 XRD 結果から推定される結晶性物質

試料名	結晶ピーク	推定される結晶性物質
P1-D		—*1
P2-A		—*1
P2-B		—*1
P2-C		—*1
P2-D		—*1
P2-E	○	Coesite (SiO ₂)
P3-A		—*1
P3-B	○	Oldhamite (CaS)
P3-C	○	Melilite (Åkermanite と Gehlenite の固溶体)
P4-A		—*1
P4-B	○	Oldhamite

*1 結晶相ピークが認められなかったもの

b) 偏光顕微鏡による結晶性鉱物の観察

XRD において微弱ながら結晶ピークが観測された 4 試料 (P2-E, P3-B, P3-C, P4-B) のうちで、最も明瞭なピークが観測された試料 P3-C を対象に、詳細の観察を行った。

偏光顕微鏡下で P3-C を観察した結果を写真 3.6～写真 3.9 に示す。なお、写真 3.6～写真 3.8 はそれぞれ単ニコルと直交ニコルの観察結果を、写真 3.9 は単ニコルと反射光による観察結果を示している。いずれの画像もガラス相が主体に観察され、極々少量の Melilite (メリライト)、未熔融の石英、金属鉄を含む粒子が認められた。

写真 3.6 には、観察における代表的な視野を示す。この画像は、直交ニコル下においては透過光が得られず、全面的に黒色を示しており、CGS がほぼガラス相で構成されていることを示している。

写真 3.7 のガラス相内には、Melilite を含む破片が認められる。また、写真 3.8 には、未熔融の石英 (破線円内) を含む破片が認められる。単ニコル下で、ガラス相は淡褐色～褐色を呈す。ガラス相内には未熔融の石英の他、熔融石英ガラスも認められる。直交ニコル下で、未熔融石英は白色の干渉色によって認められ、ガラス相および熔融石英ガラスは黒色を示している。

写真 3.9 のガラス相内には、球状の金属鉄を含む破片が認められる。金属鉄は単ニコル下で黒色を呈し、反射光画像では、明るく輝いて見える。

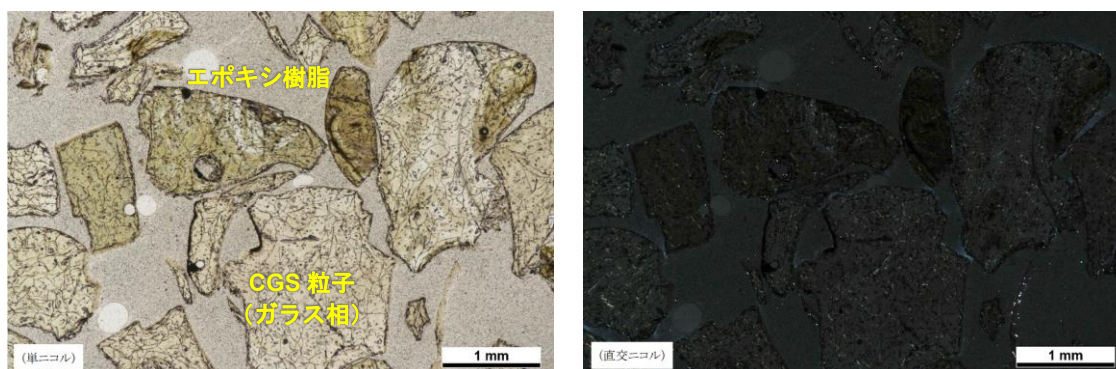


写真 3.6 代表的な偏光顕微鏡観察画像 (左: 単ニコル, 右: 直交ニコル)

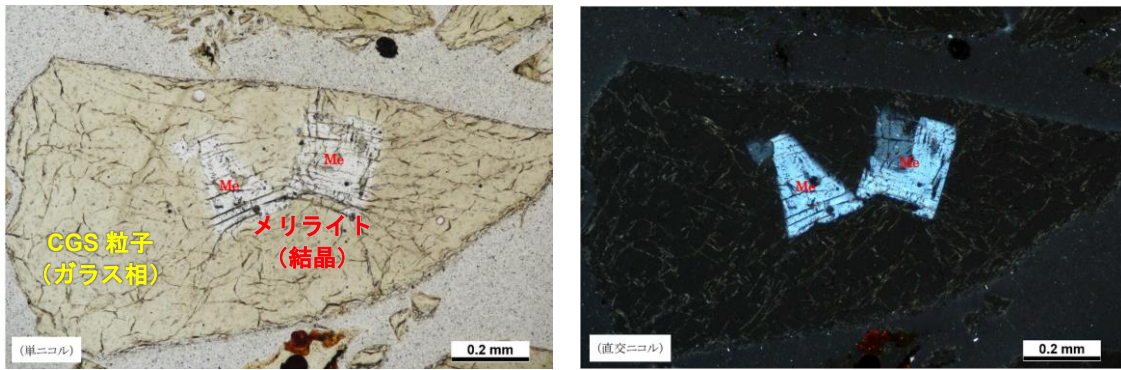


写真 3.7 CGS 中の Melilite の偏光顕微鏡観察画像 (左：単ニコル，右：直交ニコル)

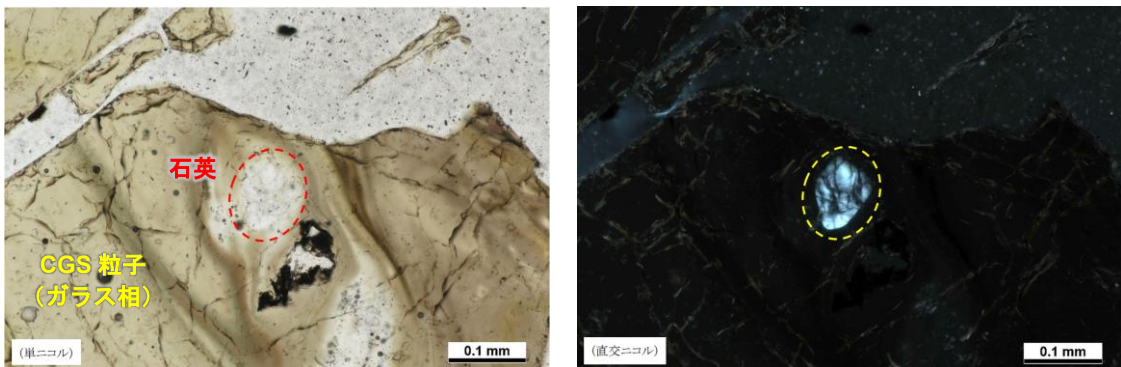


写真 3.8 CGS 中の石英の偏光顕微鏡観察画像 (左：単ニコル，右：直交ニコル)

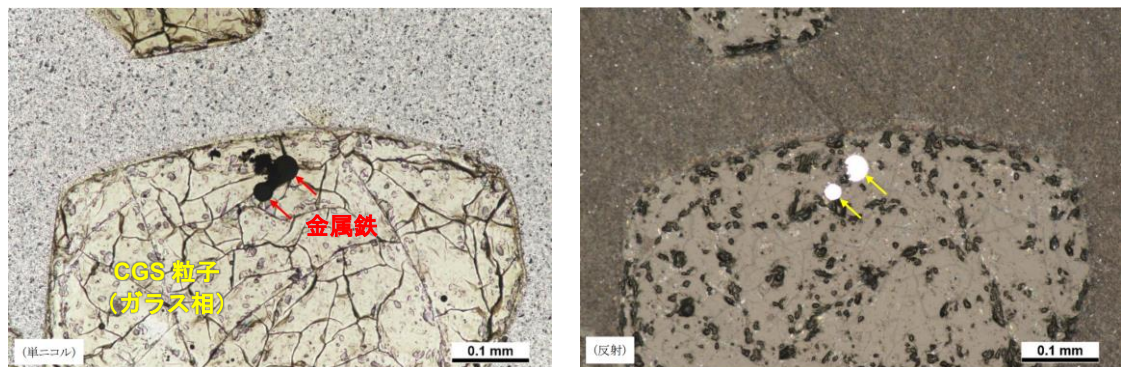


写真 3.9 CGS 中の金属鉄の偏光顕微鏡観察画像 (左：単ニコル，右：反射光)

c) 結晶相の定量・ガラス化率の算定

ポゾラン反応性に対して保守的な評価とすることを意図して、本研究の試料のうちで最も明瞭に結晶ピークが観測された試料 P3-C を対象に、ポイントカウント法により金属鉄を含む結晶相の定量、ガラス化率の算定を行った。測定結果を表 3.8 に示す。

計測の結果、金属鉄を含む結晶量は 1.6 % となり、対するガラス化率は 98.4 % となった。結晶ピークが認められた本試料においてこの高いガラス化率であることを踏まえると、他の試料を含め、CGS はほぼガラス相で構成され、ガラス化率は 98% 超の非常に高い状態で安定していることが類推される。また、この高いガラス化率は、アルカリ環境下において反応性が高いことを示唆するものであり、この点からも CGS は鉱物系混和材に類似する性質、特徴を有すると推察される。

表 3.8 ガラス化率測定結果

試料名	ガラス	結晶	合計	ガラス化率 (%)
P3-C	1,967	33 *	2,000	98.4

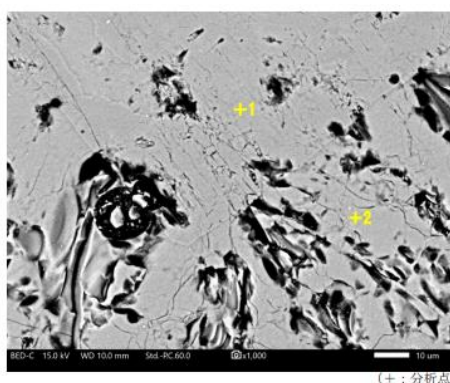
* 結晶は金属鉄を含む

d) 走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型 X 線分析

偏光顕微鏡観察した試料について、あらためて SEM によりキャプチャした反射電子像を写真 3.10～写真 3.12 に示す。また反射電子像の写真中に示した分析点 (+位置) の EDS 定量分析の結果を表 3.9 に示す。

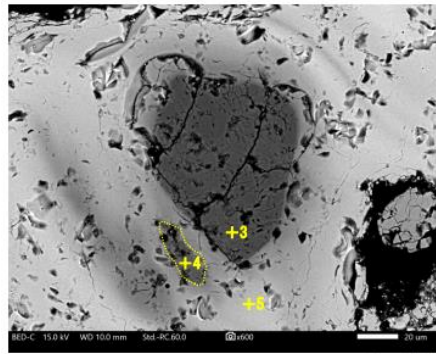
観察と分析の結果、分析点 2, 5, 7 を代表とする本試料のガラス組成は、 $\text{SiO}_2=31\sim35\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3=19\sim20\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3=4\sim7\%$ 、 $\text{MgO}=3\sim4\%$ 、 $\text{CaO}=17\sim20\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O}=9\sim10\%$ であり、ガラス相はカルシウム、ナトリウムを含むアルミノ珪酸塩質であることが確認された。結晶鉱物が確認された分析点について着目すると、写真 3.10 に示した分析点 1 は MgO よりも Al_2O_3 の含有量が多いことから、Gehlenite[$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$]と Åkermanite[$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$]を両端成分とする固溶体である Melilite において、Gehlenite に富むものと判断される。写真 3.11 に示した分析点 3 の未熔融の石英は、ほぼ SiO_2 のみであった。分析点 4 の熔融した石英は、 SiO_2 が 92.6%であり、 CaO を 0.6%程度含有していた。 Al_2O_3 と Na_2O は、ガス化炉内での熔融の進行に伴って石英粒子に取り込まれたと考えられる。写真 3.12 に示した分析点 6 の金属鉄は、ほぼ Fe のみの化学成分であることが確認された。

以上のとおり、CGS 中にはわずかに結晶性物質が確認されたが、統一的な傾向は認められない。このことから、CGS はガス化炉からウォーターチャンバーに至る過程において、速い冷却速度で安定的に凝固するためにほぼガラス質として生成され、稀に認められる結晶性物質は偶発性のものと考えられる。



(写真 3.6 の一部を拡大 分析点 1 : Melilite/Gehlenite, 分析点 2 : ガラス)

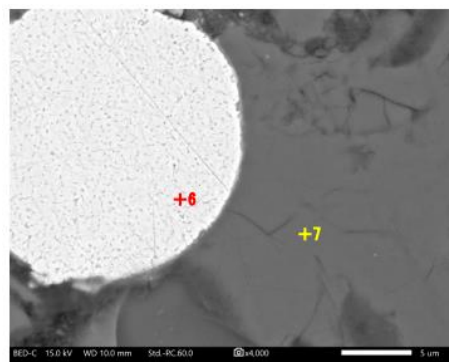
写真 3.10 代表的な SEM 観察画像 (反射電子像)



(+ : 分析点)

(写真 3.8 に対応 分析点 3 : 未熔融石英, 分析点 4 : 熔融石英ガラス, 分析点 5 : ガラス)

写真 3.11 CGS 中の石英の SEM 観察画像 (反射電子像)



(+ : 分析点)

(写真 3.9 の一部を拡大 分析点 6 : 金属鉄, 分析点 7 : ガラス)

写真 3.12 CGS 中の金属鉄の SEM 観察画像 (反射電子像)

表 3.9 EDS 定量分析結果 (mass %)

成分	分析点						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	33.89	33.25	96.59	92.59	35.17	0.71	31.16
TiO ₂	0.59	1.76	0	0	2.35	0.07	1.71
Al ₂ O ₃	17.97	19.34	0.35	1.37	18.76	0.53	19.97
Fe ₂ O ₃	1.40	4.00	0	0	6.03	90.8	7.24
MnO	0.02	0.12	0.14	0.27	0.26	0	0
MgO	4.8	4.1	0.06	0.06	3.05	0.08	4.41
CaO	33.98	19.24	0.19	0.61	16.53	0.62	19.73
Na ₂ O	3.41	8.70	0.39	2.11	9.00	0.54	10.05
K ₂ O	0.08	0.63	0.16	0.59	0.88	0	0.49
SO ₃	0.01	0.61	0	0.06	0.65	0.61	0.88
P ₂ O ₅	0	0.37	0.08	0.18	0.38	0	0.18
Total	96.15	92.11	97.95	97.83	93.05	93.96	95.81
同定結果	Gehlenite	ガラス	石英	熔融石英 ガラス	ガラス	金属鉄*	ガラス

* 金属鉄は元素単位の質量濃度(mass %)を示す。

3.4 ポゾラン反応性

これまでに述べたとおり、CGS はカルシウム、ナトリウム等を含むアルミノ珪酸塩質のガラスであり、そのガラス化率は極めて高い。この特徴から、CGS は高炉スラグ微粉末の潜在水硬性やフライアッシュのポゾラン反応性と同様に、コンクリート中において水和生成物との反応性を有すると考えられる^{3.3)}。この反応は、CGS の品質（ガラス相の組成）によって潜在水硬性とポゾラン反応性のどちらも起こり得ると考えられる。本研究では、セメントの水和反応とともに進行する CGS の反応性がどちらであるか特定せず、また ASR に対する「反応性」と区別するため、CGS がもつばら CaO に対して SiO₂、Al₂O₃ 優勢の化学組成であることを踏まえてポゾラン反応性と総称する。

以下には、CGS のポゾラン反応性に関する内容について述べる。

3.4.1 化学組成に基づく指標

材料のキャラクタリゼーションにおいて、その反応性を定量的に評価することは重要である。CGS は評価方法を含めてポゾラン反応性を示す指標が確立されていないため、まずはこれを定義することが必要である。なお、CGS は 3.3 で示したとおり、ガラス化率が極めて高いことが確認されているため、以下により算定する各指標は、化学成分の分析結果を直接利用する。

熔融スラグでは、反応性を示す指標として塩基度が用いられることが多い。塩基度は、酸 1 分子に存在する水素原子のうち、金属イオンまたは多原子陽イオンで置換することのできる水素原子の数を指し、JIS A 6206（コンクリート用高炉スラグ微粉末）では、高炉スラグ微粉末に一定の反応性を確保するため、式(3.1)により求めた塩基度 b が 1.60 以上の高炉水砕スラグを原料とすることが規定されている^{3.20)}。

$$b = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \quad (3.1)$$

また、ガラス相の性質は、網目修飾酸化物の種類と量によって変化することが知られている。例えば、高炉水砕スラグはイオン配列が不規則で、Si⁴⁺と O²⁻からなる SiO₄⁴⁻四面体が立体的な網状に結合し、この網状構造の間に Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺等の修飾イオンを取り込んでいる。セメント由来の Ca(OH)₂や NaOH によってこの鎖状結合は切断され、SiO₂ は低分子となって溶出することになる。この反応機構を基に、大塚ら^{3.18)}は、塩基度よりも式(3.2)により求めたガラス相中の SiO₂ に対する網目修飾酸化物量の比 M の方がフライアッシュの反応性に及ぼす影響が大きいことを示している。

$$M = \frac{CaO + MgO + R_2O}{SiO_2} \quad (3.2)$$

ここに、CaO、MgO、R₂O (=Na₂O+0.658K₂O)、SiO₂ は、各化学成分の質量分率を指す。

さらに Chen ら^{3.21)}は、高炉スラグの反応性を示す指標として、四面体網目構造を形成する原子数に対する非架橋酸素数の割合 NBO/T を用いている。NBO/T はガラス相の重合度の低さを示し、高い値であるほど反応・溶解しやすく、式(3.3)によって与えられる。

$$NBO/T = y_{NB} / (x_{SiO_2} + 2x_{Al_2O_3} + 2x_{Fe_2O_3} + x_{TiO_2} + 2x_{P_2O_5}) \quad (3.3)$$

ここに、非架橋酸素数 y_{NB} は、網目修飾酸化物のモル数に陽イオンの価数を乗じた $y_{NB}^{(1)}$ から電荷補償イオンを必要とする網目形成酸化物のモル数を差し引いたもので、式(3.4)により求める

$$y_{NB} = y_{NB}^{(1)} - 2x_{Al_2O_3} - f_e \cdot 2x_{Fe_2O_3} \quad (3.4)$$

$$y_{NB}^{(1)} = 2(x_{CaO} + x_{MgO} + x_{MnO} + x_{Na_2O} + x_{K_2O}) + 6(1 - f_e)x_{Fe_2O_3} \quad (3.5)$$

ここに、 x_{SiO_2} , $x_{Al_2O_3}$, $x_{Fe_2O_3}$, x_{TiO_2} , $x_{P_2O_5}$, x_{CaO} , x_{MgO} , x_{MnO} , x_{Na_2O} , x_{K_2O} は各化学成分のモル割合を指す。 f_e は 4 配位の Fe^{3+} の比率でここでは 0 を用いる。

これらの指標はそれぞれ厳密には異なるが、いずれもガラス相内に含まれる網目修飾酸化物の割合を示すものであり、一般には溶解性の高さを示すと考えてよい。これらの指標の異なる点は両性酸化物である Al_2O_3 の算入方法である。 Al_2O_3 が AlO_4 四面体を形成している場合、 AlO_4 四面体周囲には電荷を補償するためにアルカリ金属イオン、アルカリ土類イオンを伴う。そのため、アルカリ金属酸化物 R_2O 、アルカリ土類金属酸化物 $R'O$ に対する Al_2O_3 のモル比 $[Al_2O_3]/[R_2O, R'O]$ すなわち式(3.6)で表される M_{Al} が 1 を超える場合に、 Al_2O_3 は AlO_5 や AlO_6 を形成しての修飾酸化物として働くとされている^{3.22)}。

$$M_{Al} = \frac{Al_2O_3}{Na_2O + K_2O + CaO + MgO} \quad (3.6)$$

CGS の M_{Al} は表 3.10 に示すとおり全て 1 未満であるため、 Al_2O_3 は網目構造を形成する側と考えると、式(3.2)または(3.3)のように溶解性に対して正の相関に含めずに評価するのが妥当と考えられる。

一方で、山本ら^{3.23)}は、フライアッシュ粒子から溶出した Si, Al によって、低 Ca/Si 比、かつ高 Al/Ca 比となる密実な C-S-H 層（外部反応相）を形成することを報告している。

また、目黒ら^{3.24)}は、フライアッシュの反応性と M_{Al} にブレン比表面積を考慮した網目修飾酸化度 M_G との間に正の相関があることを示しており、高橋^{3.25)}は、カルシウムアルミノ珪酸塩ガラスの耐アルカリ試験において Al_2O_3/CaO のモル比が大きいくほど試料の重量減少が増大する、すなわち溶解されやすいことを確認している。さらに目黒ら^{3.26)}は、ガラス組成中の Al/Si 比が 0.33 以上のフライアッシュは、ガラス相における Al/Si 溶出量比が高く、Strätlingite（ストラトリングサイト、 C_2ASH_8 ）や非晶質性生成物である C_4AH_{13} といったアルミン酸カルシウム水和物（C-A-H）を生成しやすい傾向を指摘している。須田ら^{3.27)}は、C-S-H の Si 鎖の一部が Al に置換されることにより、C-S-H の比表面積が大きくなることを示唆している。

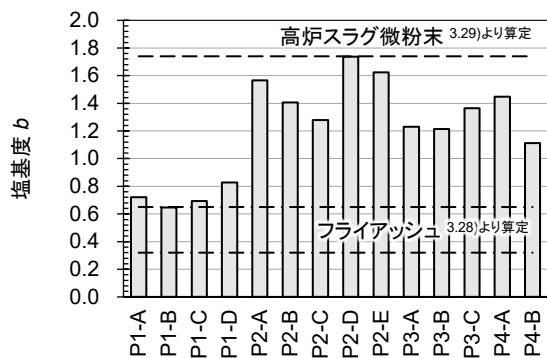
このように、コンクリートの物理的な性質を左右する水和生成物 C-S-H に及ぼす影響は、単に NBO/T 等が示す溶解性のみにより示されるものではなく、ガラス相から溶出する成分、特に低 Ca/Si 比、かつ高 Al/Ca 比の密実な C-S-H 形成に寄与する Ca に対する Si のモル比（ Si/Ca 比）、同じく Al のモル比（ Al/Ca 比）による影響が考えられる。

CGS のポズラン反応性については、このような 2 面性を考慮して評価を行うこととする。ここでは、広く CGS の特徴を明らかにするため、全ての指標について適用を試行して、既得の CGS を対象に化学成分情報からこれらを算定した。その結果を表 3.10、図 3.5 および図 3.6 に示す。これらによれば、CGS は CaO や R_2O が多きことに起因して、塩基度 b 、 SiO_2 に対する修飾酸化物量の比 M およびガラス相の非架橋酸素数の割合 NBO/T 等が示すいわゆる溶解性はフライアッシュより高く、高いものは高炉スラグ微粉末に匹敵することが示唆される。一方で、ガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比は高炉スラグ微粉末より高いものが多く、ガラス相から溶出する成分が C-S-H の組成変化に及ぼす影響は、フライアッシュ

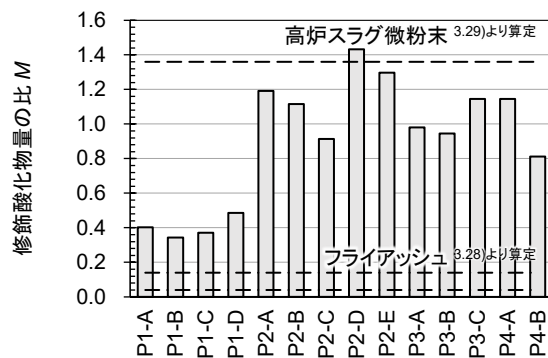
に類似することが予想される。なお、これらの指標は、CGSの化学組成に基づくものであり、化学組成は既知のとおり石炭の灰分組成に依存することから、CGSのポズラン反応性を化学組成に基づいて評価する場合、その評価結果は炭種による影響を受けると考えてよい。

表 3.10 CGSの反応性指標の算定結果

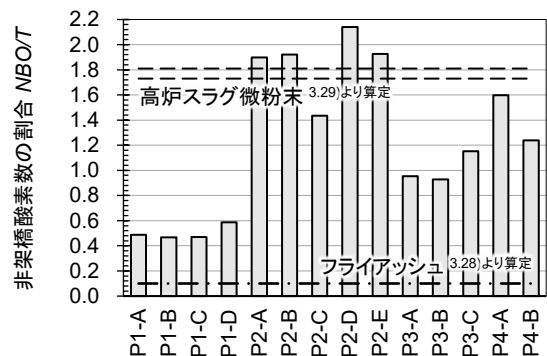
試料名	式(3.1)	式(3.2)	式(3.3)	式(3.6)	-	-
	塩基度	SiO ₂ に対する 修飾酸化物量 の比	ガラス相の非架 橋酸素数の割合	修飾酸化物に 対する Al ₂ O ₃ のモル比	Ca に対する Si のモル比	Ca に対する Al のモル比
	<i>b</i>	<i>M</i>	<i>NBO/T</i>	<i>M_{Al}</i>	<i>Si/Ca</i>	<i>Al/Ca</i>
P1-A	0.72	0.40	0.49	0.49	2.84	0.31
P1-B	0.65	0.34	0.47	0.55	3.42	0.35
P1-C	0.69	0.37	0.47	0.53	3.19	0.34
P1-D	0.83	0.49	0.59	0.42	2.23	0.25
P2-A	1.57	1.19	1.90	0.19	1.30	0.18
P2-B	1.41	1.12	1.92	0.16	1.50	0.16
P2-C	1.28	0.91	1.44	0.22	1.52	0.18
P2-D	1.74	1.43	2.14	0.15	1.09	0.14
P2-E	1.62	1.30	1.93	0.17	1.18	0.16
P3-A	1.24	0.99	0.94	0.34	1.75	0.31
P3-B	1.21	0.95	0.93	0.34	1.88	0.33
P3-C	1.36	1.15	1.15	0.29	1.46	0.26
P4-A	1.45	1.14	1.60	0.19	0.95	0.11
P4-B	1.11	0.81	1.24	0.25	1.37	0.15
フライアッシュ ^{3.28)}	0.32~0.65	0.04~0.14	-0.17~0.10	1.75~5.45	15.9~88.8	1.7~9.3
高炉スラグ微粉末 ^{3.29)}	1.74~1.83	1.36~1.41	1.73~1.81	0.15~0.16	0.74~0.79	0.09~0.09



(a) 塩基度 *b*

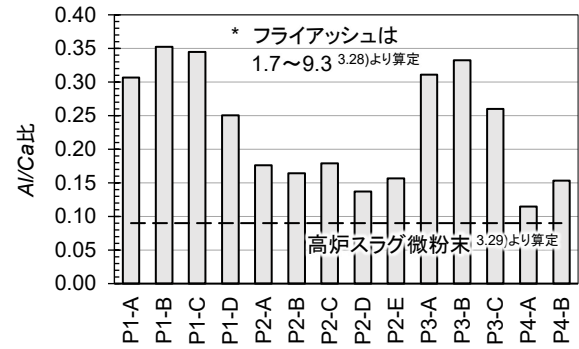
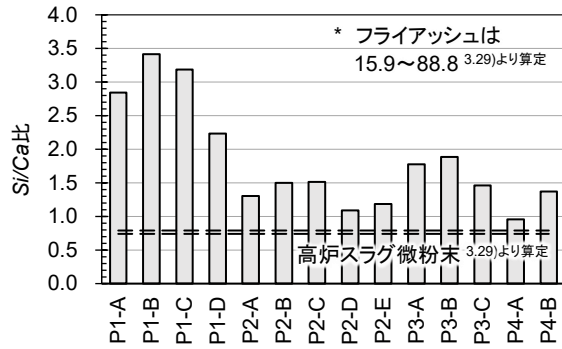


(b) 修飾酸化物量の比 *M*



(c) 非架橋酸素数の割合 *NBO/T*

図 3.5 CGSの溶解性を示す指標



(a) ガラス相の Ca に対する Si のモル比 Si/Ca 比

(b) ガラス相の Ca に対する Al のモル比 Al/Ca 比

図 3.6 C-S-H の組成変化に影響を及ぼすと考えられるガラス組成に関する指標

3.4.2 SEM による反応生成物の観察

(1) 観察方法

筆者の既往の研究^{3.30)}より、CGS (P1-D) を用いたモルタル硬化体の材齢 5.5 ヶ月時点の SEM 観察画像 (反射電子像) を写真 3.13 に示す。この画像において、CGS の輪郭は明らかに不明瞭になっており、反応相が形成されていることを示唆している。本検討では、炭種の異なる 3 種類の CGS (P2-D, P3-A, P4-A) を用いてこれを検証する。

CGS のポゾラン反応性に伴う骨材界面の変化を検証・観察するため、表 3.11 の使用材料、表 3.12 の配合によるモルタル硬化体 (材齢 28 日) の破断面を対象に、各細骨材とセメントペーストとの境界部の SEM による観察 (二次電子像) を行った。なお、このモルタルの物性等は 4.1 で後述する。SEM 観察に用いた試料は、モルタル硬化体から縦横 1.5 cm、厚さ 1 cm ほどの小片を切断採取し、これを直径 1 インチのプラスチック製型枠に入れ、周囲に硬化性樹脂を充填した後、樹脂硬化後に小片の切断面を鏡面状に研磨して作成し、さらにこの面に導電性を持たせる目的で炭素を蒸着して作成した。使用機器は、SU-5000 (日立ハイテクノロジーズ社製)、加速電圧は 15 kV とした。

また、骨材界面の組成変化を明らかとするため、EDS により CGS 直上、境界部 (反応相) を焦点とした成分分析を行った。EDS は SEM に付属する X-MaxN50 (Oxford Instruments 社製) を用い、加速電圧 15 kV、スポット強度 35 (dead time が 20 % となるように調整)、対象とする分析元素 O, Na, Mg, Al, Si, Ca, 測定時間 5 msec/ピクセル、積算回数 100 回を測定条件として実施した。なお、分析結果は測定点のピンポイントの地点 1 μm とその深さ方向 1 μm 程度の情報を含んでいる。

さらに、界面遷移領域の材齢経過に伴う変化を評価するべく、表 3.13 の材料、表 3.14 のコンクリート配合により製造された写真 3.14、図 3.7 の屋外暴露試験体 (W/C=50 %, P3-A 使用) より材齢 28, 91, 182 日および 1 年で採取した φ75 mm のコア供試体の鏡面研磨試料を用いて、骨材界面を横断する EDS 線分析を行った。なお、対象試料は、図 3.8 に示すように躯体の外表面から 150 mm のうち表層側 50 mm、中心側 50 mm の 2 箇所とした。分析に用いた機器・条件は上述の点分析と同様で、測定間隔を 0.2 μm とし、等間隔に線状に分析を行った。なお、それぞれ視準した試料、測線は異なるため、厳密な観点では反応相の変化を直接的に捉えられたものではないことを付しておく。

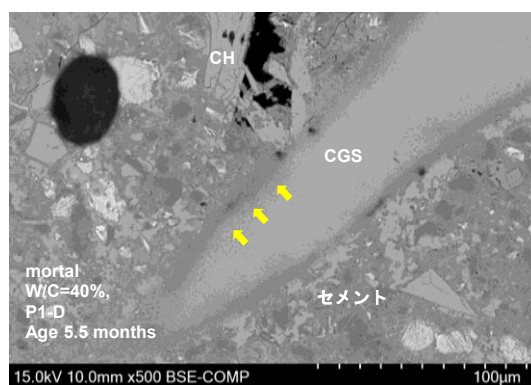


写真 3.13 CGS 周囲の SEM 画像（反射電子像）^{3.27)}

表 3.11 モルタル試験の使用材料

品目	記号	仕様
水	<i>W</i>	上水道水
セメント	<i>C</i>	普通ポルトランドセメント 密度 3.16g/cm ³
普通細骨材	<i>S</i>	大井川水系川砂 表乾密度 2.59g/cm ³ , 吸水率 1.89%, 微粒分量 2.4%
石炭ガス化スラグ細骨材	CGS	P2-D 表乾密度 2.99g/cm ³ , 吸水率 0.98%, 微粒分量 4.8% P3-A 表乾密度 2.79g/cm ³ , 吸水率 0.29%, 微粒分量 4.4% P4-A 表乾密度 2.98g/cm ³ , 吸水率 0.33%, 微粒分量 3.6%

表 3.12 モルタル配合とフレッシュ性状

配合 No.	CGS 試料名	<i>W/C</i> (%)	<i>S/C</i>	単位量 (kg/m ³)				モルタルフロー(mm)		空気量 (%)	温度 (°C)
				<i>W</i>	<i>C</i>	<i>S</i>	CGS	0 打	15 打		
M1	(川砂)	50	2.57	276	553	1422	0	111×110	214×213	2.4	21
M2	P2-D	50	2.97	276	553	0	1642	115×113	208×208	2.6	21
M3	P3-A	50	2.77	276	553	0	1532	115×113	210×206	2.4	21
M4	P4-A	50	2.96	276	553	0	1636	114×114	211×210	2.8	21

表 3.13 屋外暴露試験体の使用材料

材 料	記号	仕様など
セメント	<i>C</i>	普通ポルトランドセメント, 密度 3.15g/cm ³
粗骨材	砕石 2005	<i>G1</i> 表乾密度 2.70g/cm ³ , 吸水率 1.10%, 福島県双葉郡産
	山砂利	<i>G2</i> Gmax=25mm, 表乾密度 2.61g/cm ³ , 吸水率 1.20%, 福島県いわき市産
	砕砂	<i>S1</i> 表乾密度 2.68g/cm ³ , 吸水率 1.50%, 福島県新地町産
細骨材	山砂	<i>S2</i> 表乾密度 2.59g/cm ³ , 吸水率 1.80%, 福島県いわき市産
	石炭ガス化スラグ細骨材	<i>S3</i> 表乾密度 2.80g/cm ³ , 吸水率 0.22%, 製品名 P3-A
練り混ぜ水	<i>W</i>	地下水
化学混和剤	AE 減水剤	<i>AD</i> チューポール EX60, 標準形I種
	AE 剤	<i>AE</i> マスターエア 101, I種

表 3.14 屋外暴露試験体のコンクリート配合

No	スランプ (cm)	air (%)	CGS 混合率 (%)	<i>W/C</i> (%)	<i>s/a</i> (%)	単位量 (kg/m ³)						
						<i>W</i>	<i>C</i>	<i>S1</i>	<i>S2</i>	<i>S3</i>	<i>G1</i>	<i>G2</i>
1			0	56.7	44.7	161	284	338	490	0	316	710
2	12	4.5	30	56.7	44.7	161	284	236	344	265	316	710
3	±2.5	±1.5	50	56.8	45.0	159	280	171	248	444	316	710
4			100	56.8	45.0	159	280	0	0	889	316	710



写真 3.14 コア採取した屋外暴露試験体

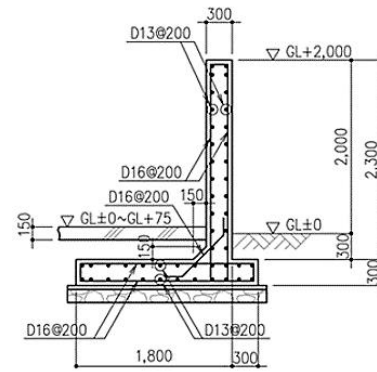


図 3.7 屋外暴露試験体の構造断面

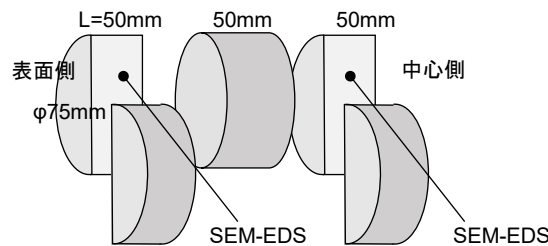


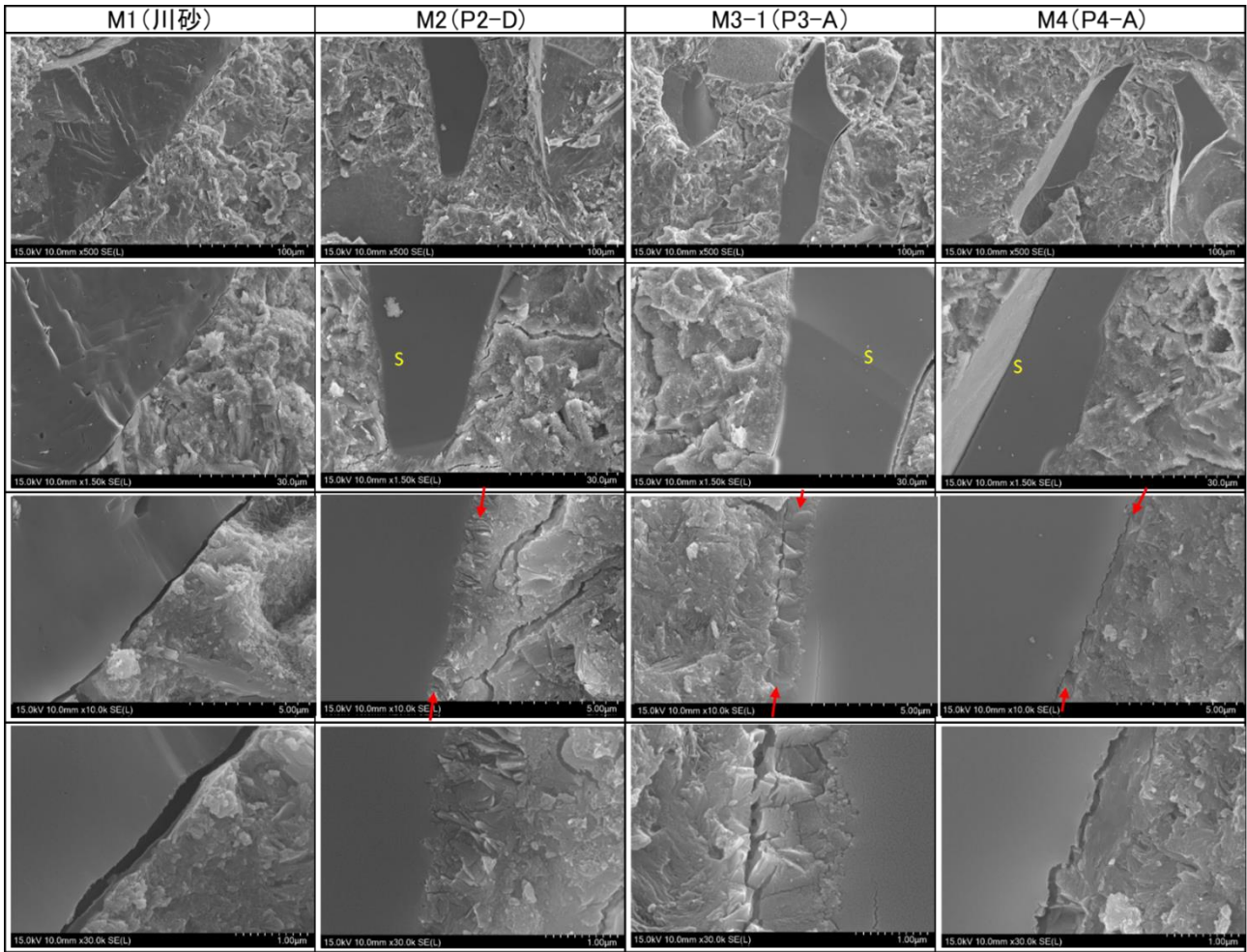
図 3.8 屋外暴露試験体 SEM-EDS 分析試料の採取位置

(2) 観察結果および考察

a) 走査型電子顕微鏡による観察

写真 3.15 に、本研究において作製した川砂および P2-D, P3-A, P4A を用いたモルタル硬化体（材齢 28 日）の破断面に現れた各骨材とセメントペーストとの境界を視準した SEM 観察画像（二次電子像）を示す。これらの観察結果において、川砂はセメントペーストとの境界が明瞭であるのに対し、CGS の周囲は、セメントペーストとは異なる数 μm の反応相と見られる領域が確認でき、既往の研究^{3.30)}と同様に界面遷移領域に変化をもたらしていることが確認された。なお、SEM 観察画像からは CGS 試料の違いによる反応相の厚さや構造の違いは確認できなかった。

写真 3.16 には、P4-A モルタルの破断面において反応相に沿った表面が得られたため、当該部位を観察した画像を示す。この画像において葉片状の生成物が確認できる。類似した外観上の特徴を持つ生成物は、フライアッシュをはじめとするポゾラン反応によって生成される C-S-H にも認められる^{3.31), 3.32)}。これらのことから、CGS は、フライアッシュ等鉱物系混和材と同様に自身から溶解した Si や Al が液相の組成を変化させ、周囲の C-S-H 等水和生成物の析出、成長に影響を与えたものと見られる。なお、本研究では、材齢 28 日という比較的若材齢の時点において反応相の形成が確認された。フライアッシュのポゾラン反応は長期材齢になって反応相が明瞭になることが知られており、他方、高炉スラグ微粉末は、セメントをアルカリ刺激剤として C_3S の水和反応を促進するため、早い段階で反応相が形成される。3.4.1 で述べた化学組成に基づく指標を考慮すると、CGS はフライアッシュよりも高い溶解性を有し、高炉スラグ微粉末と同様に若材齢時点でも CGS とセメント水和物との反応が進むものと考えられる。



(S : CGS 赤矢印 : CGS の周囲に認められる反応相)

写真 3.15 モルタル硬化体破断面から得た骨材界面の SEM 観察画像 (二次電子像) (材齢 28 日)

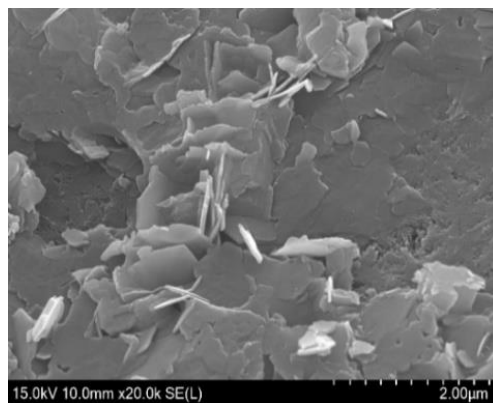


写真 3.16 反応相表面の析出物観察画像 (二次電子像) (材齢 28 日)

b) エネルギー分散型 X 線分析による骨材界面の定性分析結果

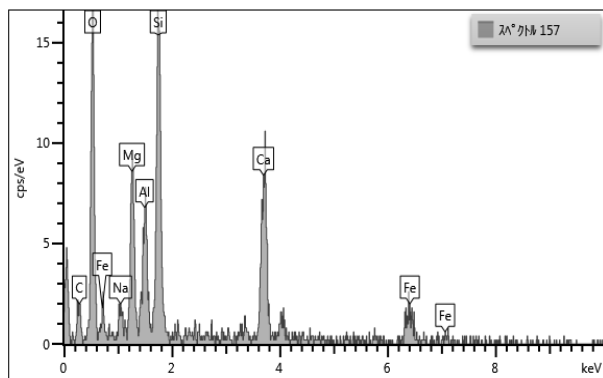
図 3.9 には、モルタル試料の P2-D, P3-A, P4-A それぞれの直上ならびにセメントペーストとの境界部 (反応相) を焦点とした EDS 分析結果を示す。CGS 直上で検出された元素は、ICP-AES により得られた化学組成と符合し、Si, Al, Ca の X 線強度が高く、CGS の品質に応じて Na や Mg が検出されている。

る。これに対し、境界部は Si, Al の X 線強度が低下し, Ca は増加する傾向が認められ, いずれの CGS も遷移領域において化学組成が変化していることを示している。

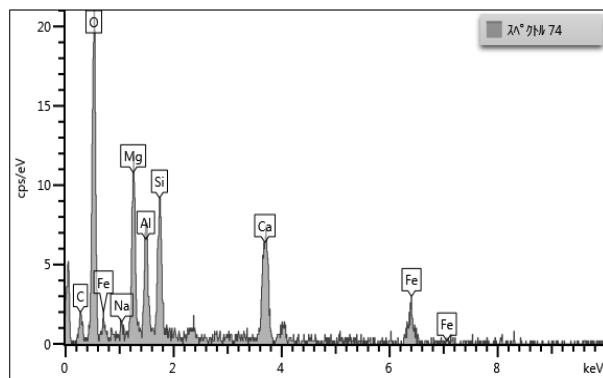
次に, 屋外暴露試験体の材齢別の EDS 分析結果を CGS 混合率別・採取位置別に図 3.10～図 3.17 に示す。なお, 図中には, X 線強度が安定的に推移している元素 Al, Ca および O の挙動を基に遷移領域と推察される範囲を示した。

図 3.10 および図 3.11 に示す普通骨材の界面を横断する EDS 線分析結果は, 材齢や採取位置を問わずおよそ 1 μm の範囲で骨材中の Si および O, セメントペースト中の Ca の X 線強度が変化している。EDS の分析感度を考慮すると, 各元素強度の変化は平均移動を示すものであり, 遷移領域における反応はないものと考えられる。

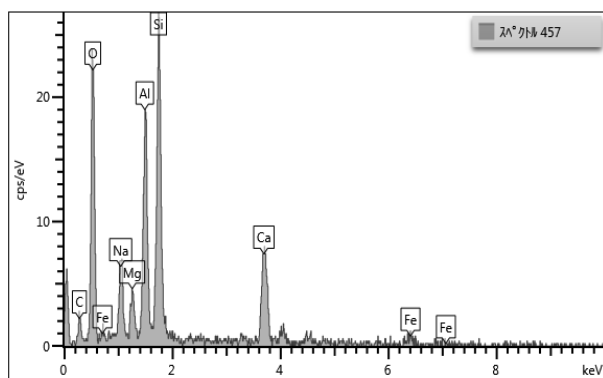
一方, 図 3.12～図 3.17 に示す CGS 界面を横断する EDS 分析結果は, CGS 混合率による統一的な傾向は認められないものの, 材齢 28～182 日は 2～3 μm 程度, 材齢 1 年では 3～5 μm 程度の範囲で CGS 中の Si, Al, Na および O, セメントペースト中の Ca の X 線強度が変化していることを確認した。X 線強度が変化する領域の厚みが EDS の分析感度を超えていることから CGS 界面では反応相が形成されているものと考えられる。先に述べたとおり, それぞれ視準した試料, 測線は異なるため, 厳密な観点では反応相の変化を直接的に捉えられたものではないが, 材齢 1 年時の X 線強度の変化領域の厚さはわずかに成長が認められることから, 材齢経過に伴って反応相が成長していることも推察される。なお, このうち Si は, いずれもバックグラウンド (セメントペースト) より低下する領域が存在している。フライアッシュを用いたコンクリートでは, 水酸化アルカリからなる細孔溶液によってガラス相が浸食され, セメントの水和反応によって生成される CH との相互作用によって C-S-H を生成する。この機構を考慮すると, この Si の X 線強度の低下位置が CGS の反応フロントであろうと推察される。



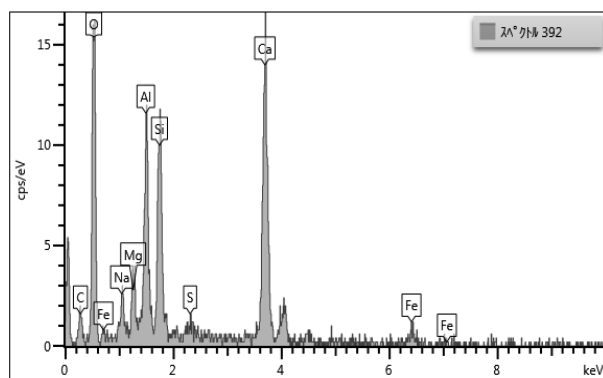
(a) P2-D 直上



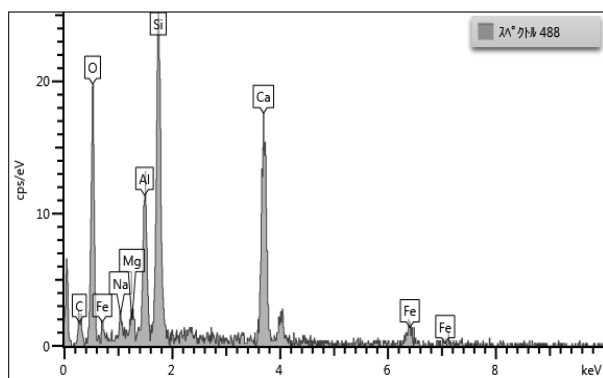
(b) P2-D 境界部



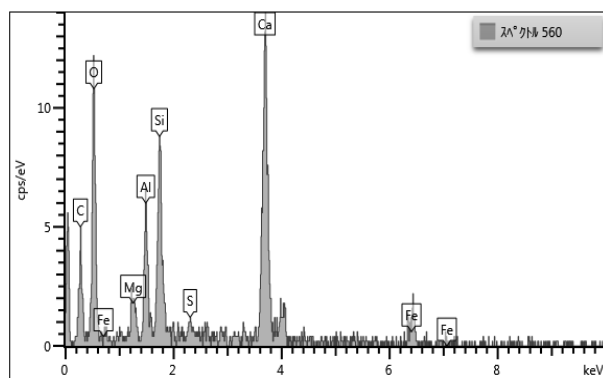
(c) P3-A 直上



(d) P3-A 境界部

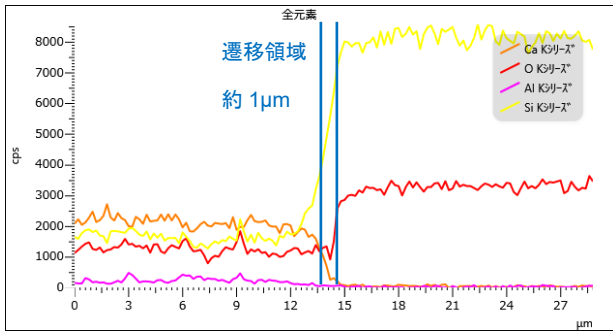


(e) P4-A 直上

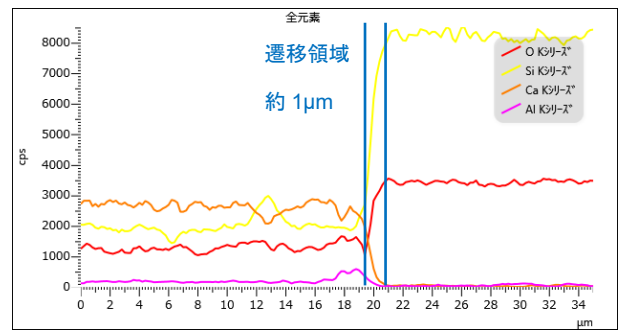


(f) P4-A 境界部

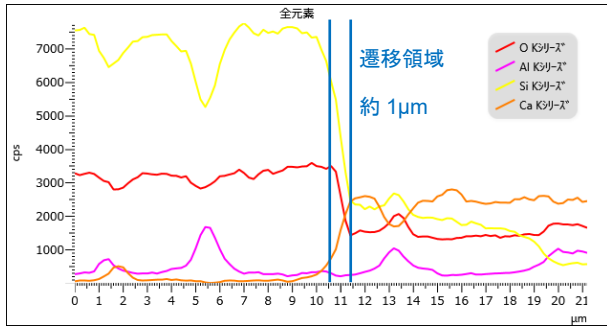
図 3.9 モルタル中の CGS 直上部と境界部（反応相）の EDS 定性データ



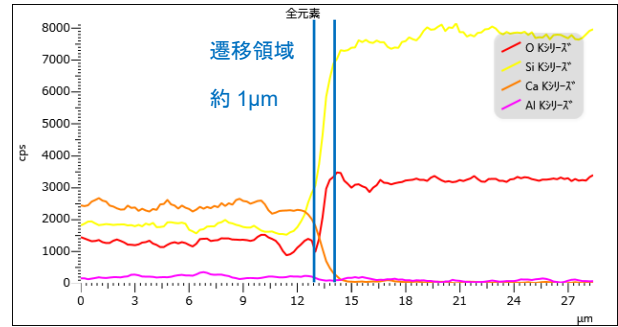
材齢 28 日



材齢 91 日

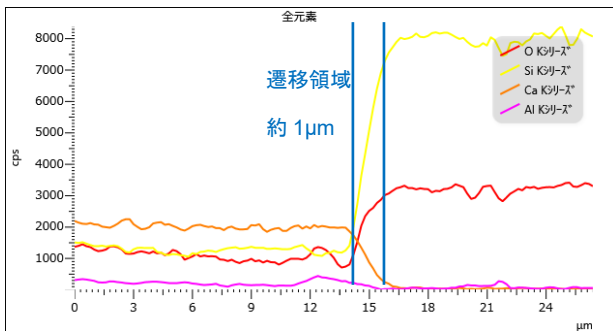


材齢 182 日

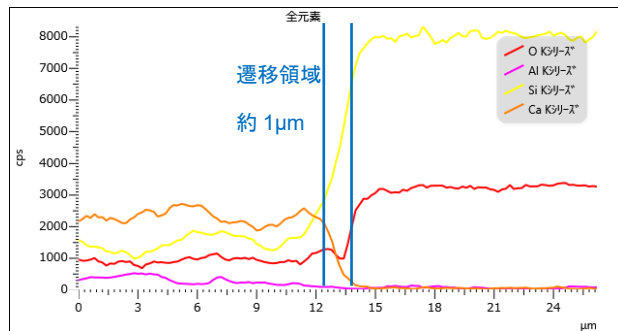


材齢 1 年

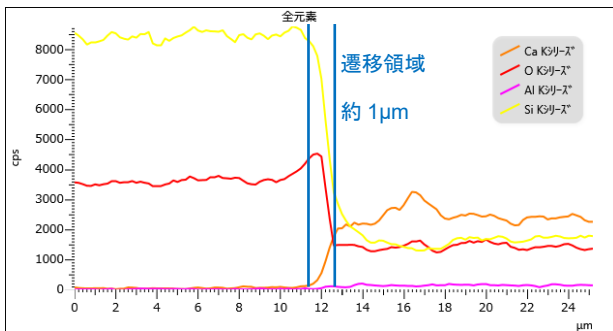
図 3.10 細骨材界面の材齢別 EDS 線分析結果 (No.1 : CGS 混合率 0% 表層)



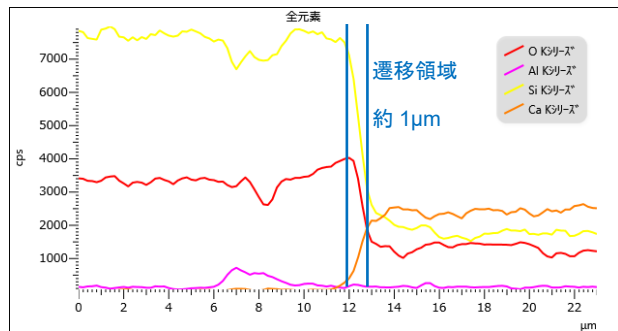
材齢 28 日



材齢 91 日

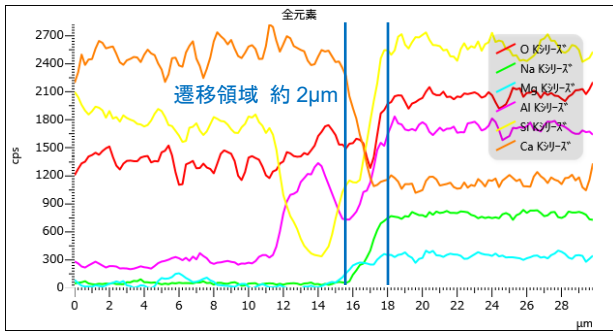


材齢 182 日

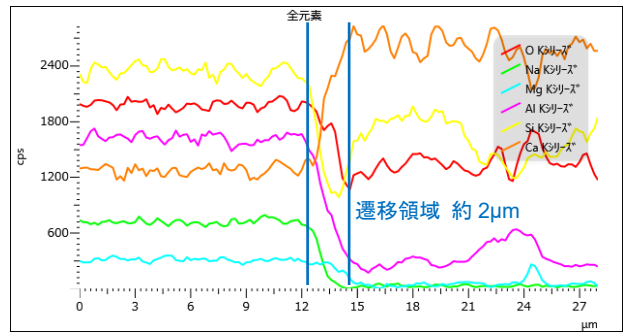


材齢 1 年

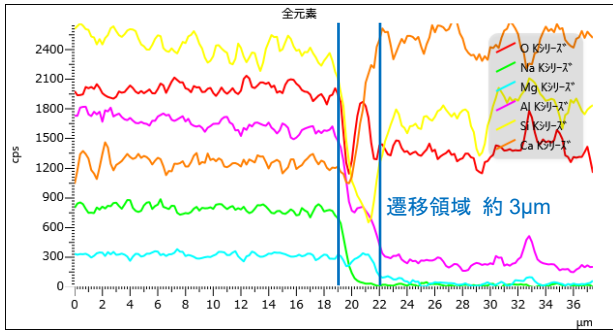
図 3.11 細骨材界面の材齢別 EDS 線分析結果 (No.1 : CGS 混合率 0% 中心)



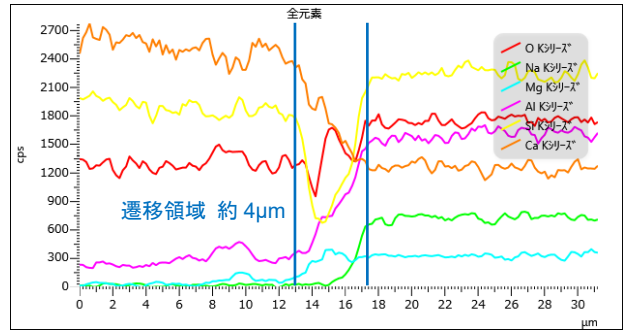
材齢 28 日



材齢 91 日

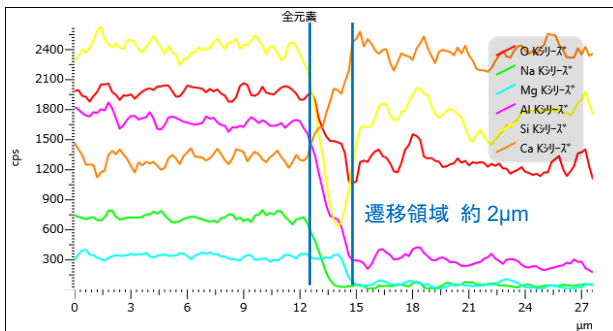


材齢 182 日

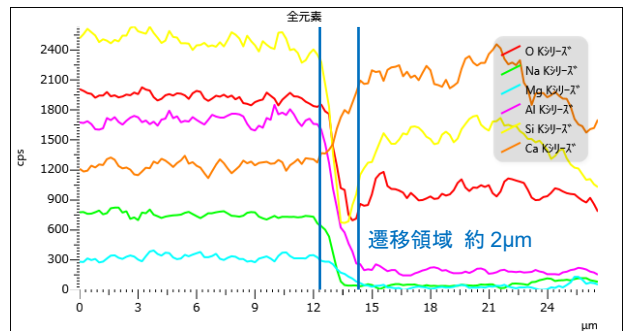


材齢 1 年

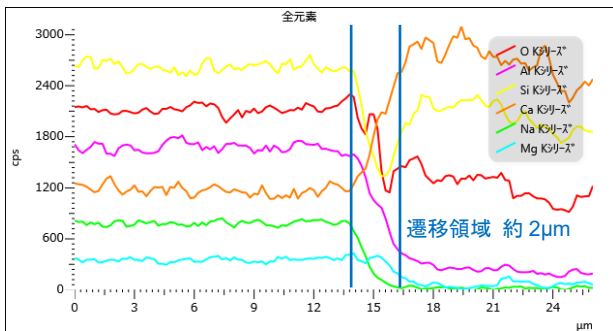
図 3.12 CGS 界面の材齢別 EDS 線分析結果 (No.2 : CGS 混合率 30% 表層)



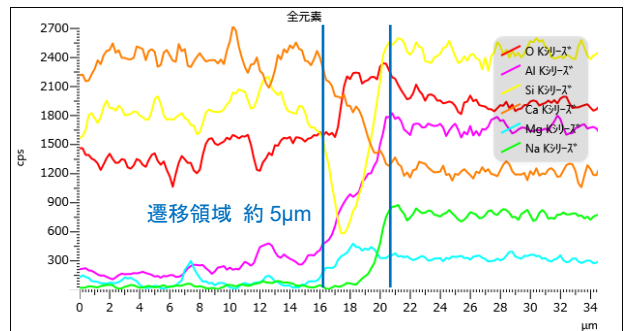
材齢 28 日



材齢 91 日

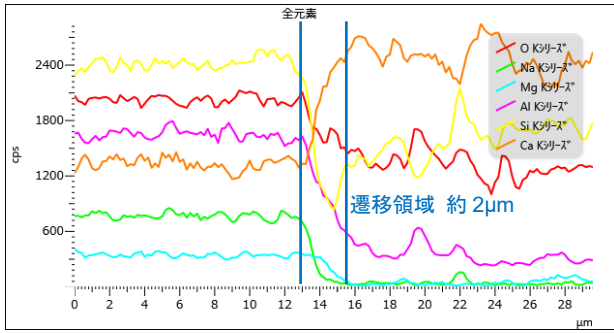


材齢 182 日

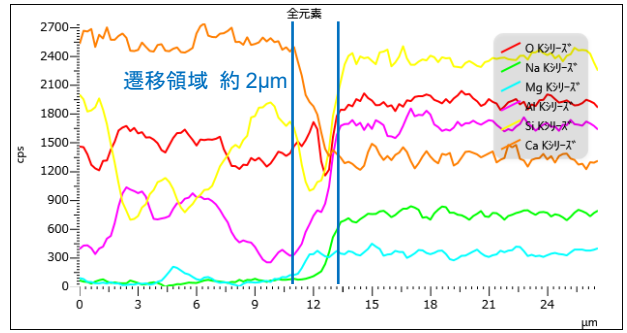


材齢 1 年

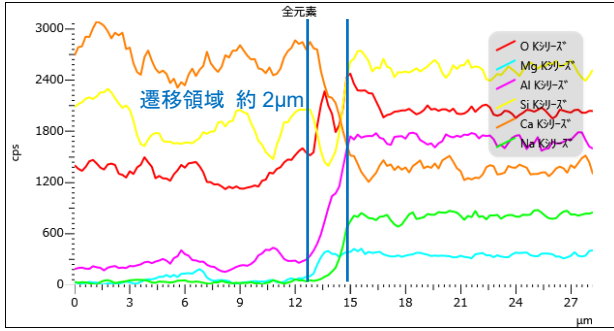
図 3.13 CGS 界面の材齢別 EDS 線分析結果 (No.2 : CGS 混合率 30% 中心)



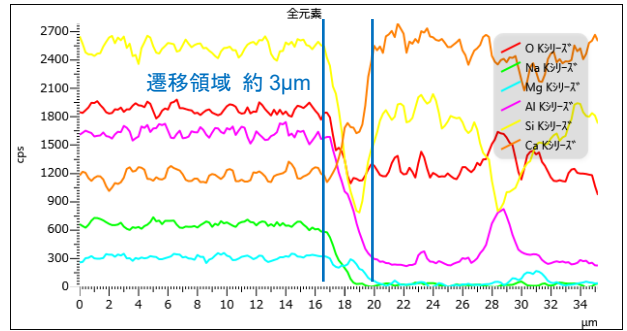
材齢 28 日



材齢 91 日

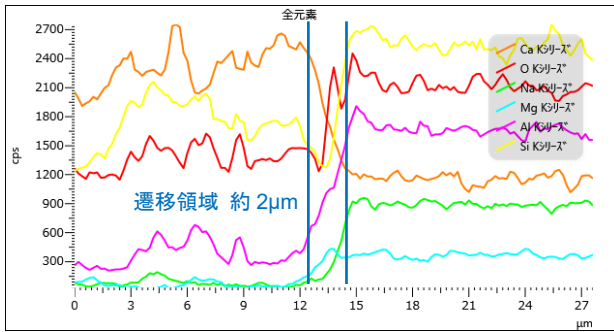


材齢 182 日

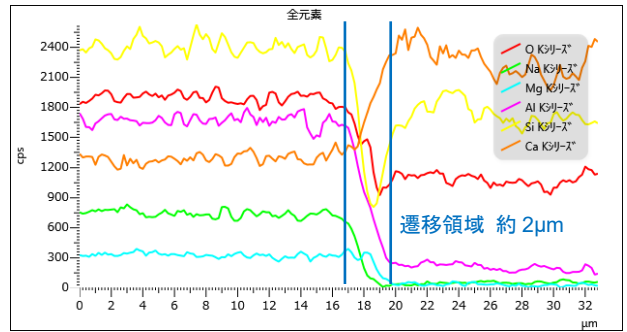


材齢 1 年

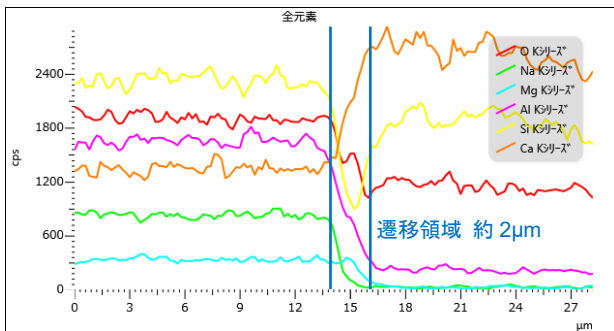
図 3.14 CGS 界面の材齢別 EDS 線分析結果 (No.3 : CGS 混合率 50% 表層)



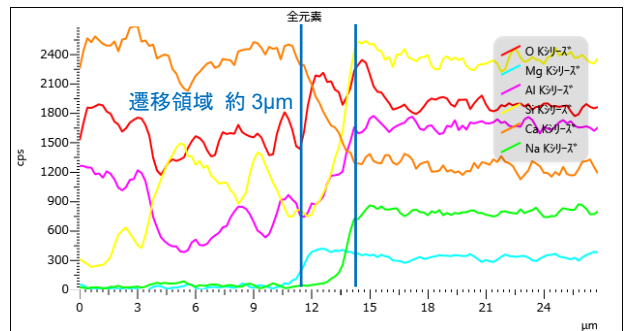
材齢 28 日



材齢 91 日

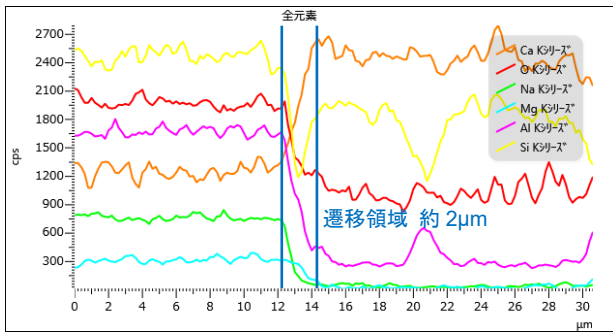


材齢 182 日

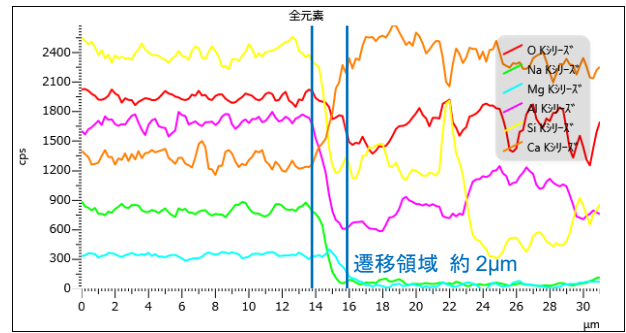


材齢 1 年

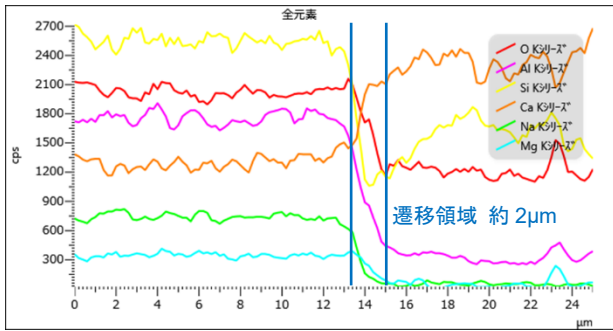
図 3.15 CGS 界面の材齢別 EDS 線分析結果 (No.3 : CGS 混合率 50% 中心)



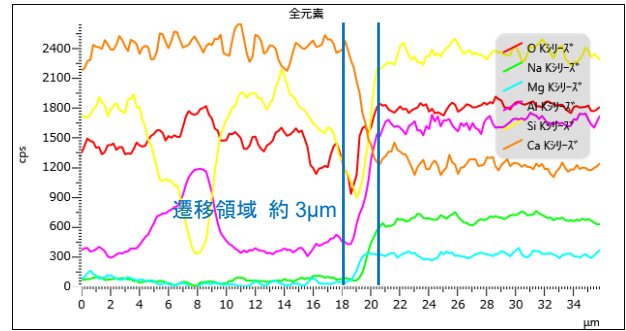
材齢 28 日



材齢 91 日

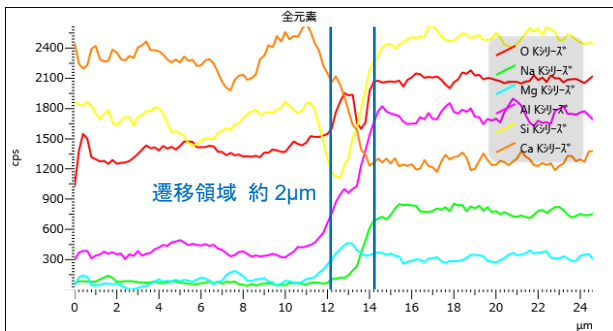


材齢 182 日

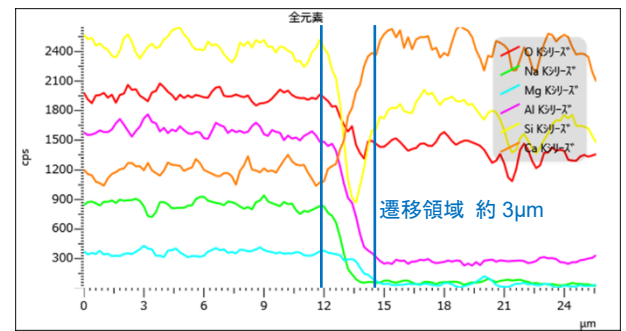


材齢 1 年

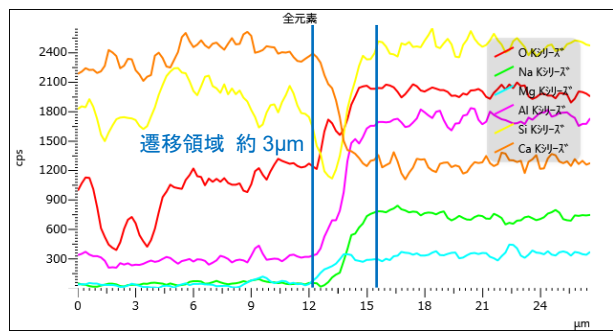
図 3.16 CGS 界面の材齢別 EDS 線分析結果 (No.4 : CGS 混合率 100% 表層)



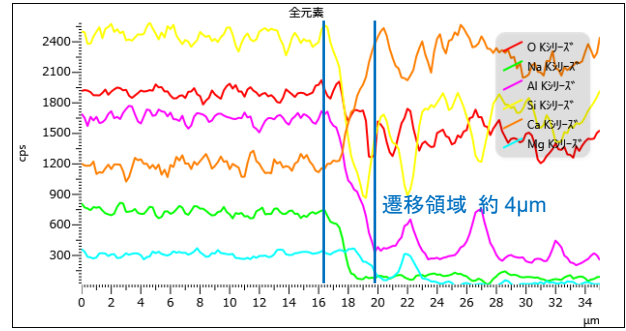
材齢 28 日



材齢 91 日



材齢 182 日



材齢 1 年

図 3.17 CGS 界面の材齢別 EDS 線分析結果 (No.4 : CGS 混合率 100% 中心)

3.4.3 X線回折・リートベルト解析による水和反応解析

(1) 試験および評価方法

次に、CGSのポゾラン反応性を定量的に評価することを目的として、 C_3S をベース材料として、その一部を微粉碎したCGSで置換したセメントペースト（水和試料）を作製し、佐川らの研究^{3.33)~3.34)}を参考に、 C_3S およびCGSの反応率を算出した。なお、CGSの反応率算出方法は現時点で確立されていないため、適正なCGSの反応率算出方法の検討も併せて行った。

表 3.15 に使用したCGS (P3-A, P2-D) および C_3S の化学組成を示す。CGS の絶乾密度はそれぞれ 2.78 g/cm^3 , 2.99 g/cm^3 , 吸水率は 0.29% , 0.63% である。 C_3S は、CaO 源に超微粉炭酸カルシウム、 SiO_2 源にアエロジルを用いて作製した。作製方法は、CaO 源および SiO_2 源をモル比 3:1 となるように混合し、液固比 1.5 となるようにイオン交換水を加えて、ホバートミキサを用いて練り混ぜた。その後 105°C で 48 時間乾燥させ、電気炉を用いて 1600°C で 3 時間焼成した。 1600°C までの昇温速度は 7°C/min とし、焼成後は直ちに焼成炉から取り出し急冷させた。急冷後、遊星型ボールミルを用いてブレン値 $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度まで粉碎した。平均粒径は、 $3.253 \mu\text{m}$ であった。

表 3.16 に試験に供する水和試料の配合表を示す。水粉体比を 40% として所定の配合で混合した材料をモルタルミキサで 10 分間練り混ぜた。以後、ブリーディングが落ち着くまで 1 時間に 1 度の練り返しを計 8 回モルタルミキサにて行った。その後、 $\phi 59.5 \times 109.9 \text{ mm}$ のスチロール棒瓶に詰め、テーブルバイブレータを用いて 1 分程度振動を与えて成型し、養生温度 20°C にて、56, 91, 365 日間封緘養生した。所定の材齢が経過した後、イソプロパノールを用いて水和停止処理を行った。粗砕した試料を大量のイソプロパノールに浸漬し、浸漬から 24 時間および 72 時間の時点で計 2 回の全量交換を行った。7 日間浸漬した後、真空デシケータ内に試料を設置し、約 1 週間アスピレータを用いて真空引きを行って乾燥させた。乾燥させた試料は遊星型ボールミルで粉碎した後 $90 \mu\text{m}$ のふるいを全通したものを分析試料とした。

表 3.15 CGS および C_3S の化学成分 (mass %)

項目	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	MgO	SO_3	SrO	MnO	ZnO	P_2O_5	Na_2O	Total
P3-A	31.2	19.0	16.6	5.0	0.66	1.5	3.2	0.79	1.1	0.06	<0.01	0.31	10.5	89.92
P2-D	27.4	11.7	23.5	13.8	1.0	0.56	12.4	1.2	0.09	0.18	<0.01	0.14	2.7	94.67
C_3S	26.55	0.2	71.49	0	0	0.02	0.73	0	0	0	0	0	0	98.99

表 3.16 水和試料の配合

試料名	W/P	配合量 (g)			
		C_3S	CGS		Ion Exchanged Water
			P3-A	P2-D	
C_3S	0.4	100	-	-	40
C_3S -P3-A30%	0.4	70	30	-	40
C_3S -P3-A50%	0.4	50	50	-	40
C_3S -P2-D30%	0.4	70	-	30	40
C_3S -P2-D50%	0.4	50	-	50	40

a) C_3S の反応率による評価

CGS が C_3S の水和に及ぼす影響を調査するため、佐川ら^{3.33)}の手法に準じて、各配合の水和試料における C_3S の反応率を、外部標準法を用いた XRD/リートベルト解析結果から無水物換算により式(3.7)を

用いて算出した。

$$C_3S \text{ の反応率} = 100 - \left(\frac{\text{水和試料中の} C_3S \text{ 量}(\%)}{\text{未水和セメント中の} C_3S \text{ 量}(\%)} \right) \times 100 \quad (3.7)$$

b) CGS の反応率の算出

CGS の反応率算出は、佐川ら^{3.33)~3.34)}の高炉スラグの反応率算出方法を参考とした。佐川らは、900℃、30 分間の焼成によって結晶化させた試料を用いて、XRD/リートベルト解析により反応率を算出している。CGS を対象とする本検討では、はじめに適切な焼成条件を選定するため、CGS 単体を 900℃、1000℃ および 1100℃ の 3 通りの温度で 30 分間焼成した。その後、急冷および徐冷の 2 通りで冷却した試料を用いて、XRD/リートベルト解析を行い、外部標準法により結晶化度および結晶生成物を確認した。この結果から、結晶化度が高い焼成温度を CGS の反応率算定時の焼成条件とすることとした。CGS の反応率は、選定した焼成温度で水和試料を焼成して未反応 CGS を結晶化させ、結晶化した CGS の外部標準法による定量結果、ならびに吸収補正によって定量精度が高いとされる^{3.35)}内部標準法による定量結果から算出した。反応率はそれぞれの算出方法で 2 回測定し、その平均値により評価した。

① 外部標準法

外部標準法は、外部標準物質にコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を用いた。コランダムの平均粒径は、0.782 μm であった。XRD の測定条件は、ターゲット Cu-K α 、管電圧 40kV、管電流 15 mA、走査範囲 5~70°、ステップ幅 0.02°、スキャンスピード 6.5°/min とした。リートベルト解析には、High Score (ver. 4.6) を用いた。外部標準法の定量値から、式(3.8)を用いて CGS 反応率を算出した。

$$M = 100 - \frac{A}{B} \times 100 \quad (3.8)$$

ここに、 M : CGS の反応率 (%)、 A : 水和試料焼成後のリートベルト解析による結晶化スラグの鉱物定量値 (%), B : 未水和試料 (練り混ぜ前) 焼成後のリートベルト解析によるスラグ混合率の定量値 (%)。

反応率を算出する際に対象とした鉱物は、 C_3S , $\beta\text{-}C_2S$ [Larnite], f-CaO [Lime], Gehlenite [$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$], Åkermanite [$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$], Merwinite [$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$], Nepheline [$\text{Na}_3\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16})$], Magnesioferrite [MgFe_2O_4] とした。これら定量対象の詳細については後述する。

② 内部標準法

内部標準法においては、外部標準法で用いたコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を内部標準物質とし、内割り 10% で遊星型ボールミルを用いて混合した。XRD の測定は、外部標準法と同様の条件とした。内部標準法における CGS の反応率は、佐川ら^{3.33)}に倣い、対象とする鉱物定量値を内部標準物質質量で補正した式(3.9)により算定した。

$$M = 100 - \left(A \times \frac{100}{100 - Q} \times \frac{Q}{R} \times \frac{1}{B} \right) \times 100 \quad (3.9)$$

ここに、 M : CGS の反応率 (%)、 A : 水和試料焼成後のリートベルト解析による結晶化スラグの鉱物定量値 (%), Q : 内部標準物質混和量 (%), R : 内部標準物質定量値 (%), B : 未水和試料焼成後のリートベルト解析によるスラグ混合率の定量値 (%)。

反応率を算出する際に対象とした鉱物は、外部標準法と同一とした。また、焼成後もガラスとして残

存した相を含めた CGS 全体反応率を式(3.10)で算出した.

$$M' = M \times \frac{\text{(各種 CGS の結晶量(\%))}}{100} \quad (3.10)$$

ここに, M' : CGS 全体反応率 (%), M : 式(3.8)により求めた CGS の反応率.

(2) 試験・評価結果および考察

a) C_3S の反応率による評価

本研究に用いた焼成前の CGS の XRD パターンを図 3.18 に示す. 3.3.2 の図 3.4 と同様に, P3-A, P2-D とともに鉱物ピークは認められず, ブロードな回折パターンを示しており, ほぼガラス相で構成されていることが確認できる.

次に, 図 3.19 には各配合の水和試料の材齢別 XRD パターンを, 図 3.20 にはリートベルト解析結果を示す. また, これらの結果から外部標準法により求めた C_3S の反応率の材齢経過に伴う推移を図 3.21 に示す. C_3S 単体の水和試料と比較して, CGS を混和した水和試料の C_3S 反応率は, 材齢 56 日時点では低いものの, 91 日以降の長期材齢では高くなる傾向が認められる. この傾向は, 既往の研究^{3.37), 3.38)} etc.において CGS を用いたコンクリートの材齢初期の圧縮強度は低下し, 長期強度は増進するという傾向と符合する. なお, CGS 試料別に比較すると, 3.4.1 で示した溶解性を示す NBO/T が高い P2-D (NBO/T : 2.14) の方が P3-A (NBO/T : 0.94) より C_3S 反応率が高く, 化学組成に基づく溶解性の指標と反応率の傾向は符号することが確認された.

また, C_3S の水和反応過程では CH が生成される. 一方で, CGS を用いたコンクリートは, ポズラン反応性を有することが示唆されており^{3.38)} etc., CGS の反応進行とともに CH を消費すると考えられる. そこで, 図 3.22 には CH 残存率の材齢経過に伴う推移を示す. ここで CH 残存率とは, 各ペーストに含まれる C_3S に対する CH 生成割合を, C_3S 単体ペーストの CH 生成割合で除したものである. CH 生成割合は, 熱重量 TG の減量値から求め, また C_3S 単体ペーストの CH 生成割合は 100 としている. この結果から, C_3S 単体ペーストに対し, CGS を混和したペーストの CH 残存率は小さく, さらに CGS の置換率の増大により減少する傾向が認められた. また, 材齢 91 日から 365 日にかけて CGS を混和したペーストは, CH 残存率が減少する傾向が得られた. これらの結果は, CGS による CH の消費, すなわちポズラン反応あるいは潜在水硬性の証左であると考えられる. なお, この CH の消費においても NBO/T が高い P2-D の反応が優勢である傾向が認められた.

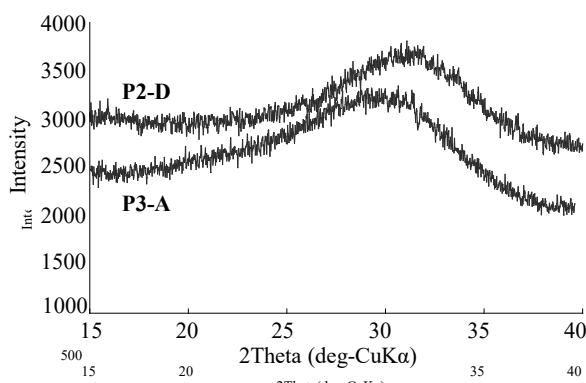


図 3.18 CGS の XRD パターン

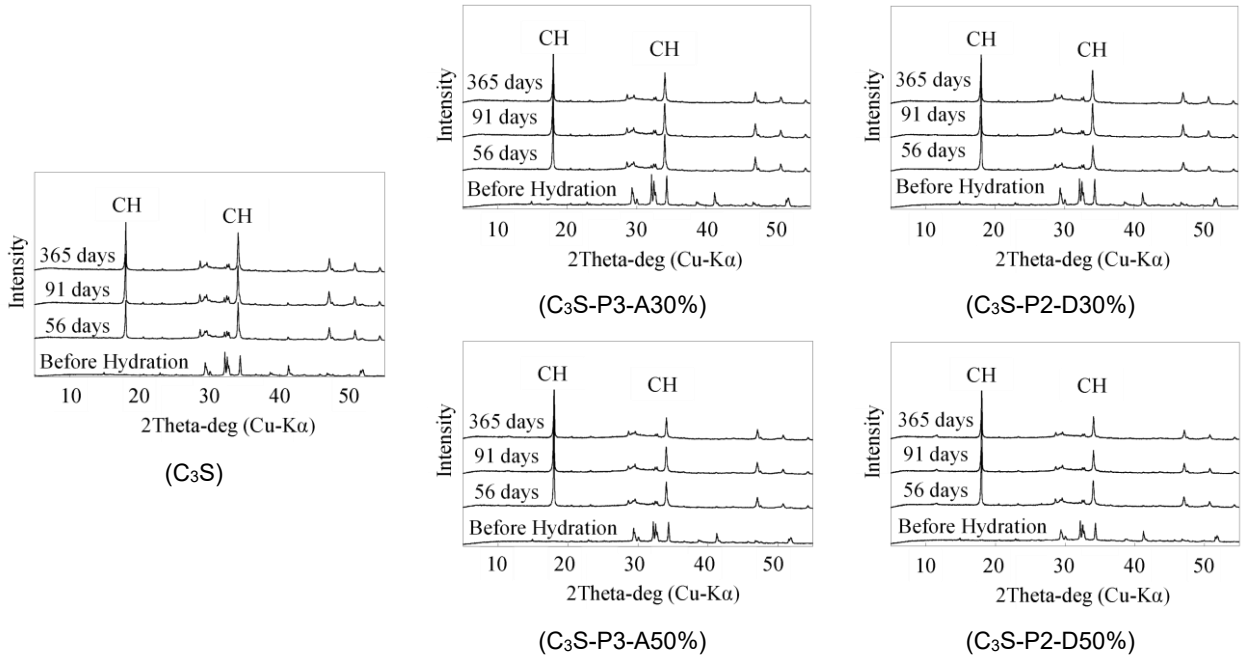


図 3.19 水和試料の材齢別 XRD パターン

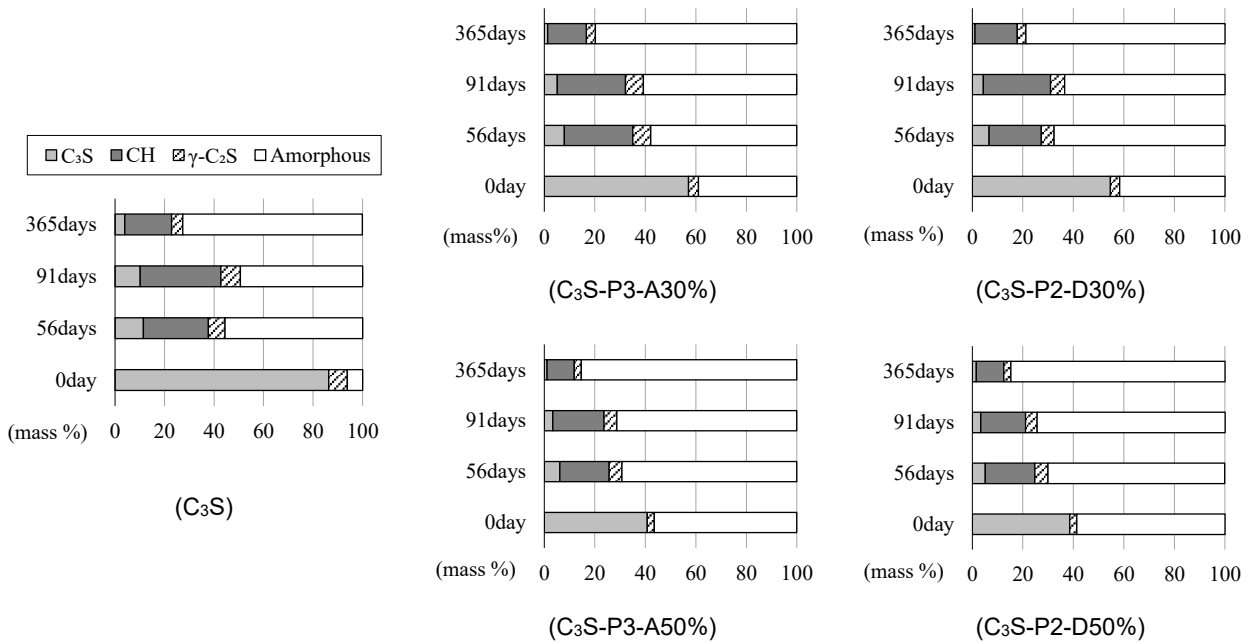


図 3.20 水和試料の材齢別リートベルト解析結果

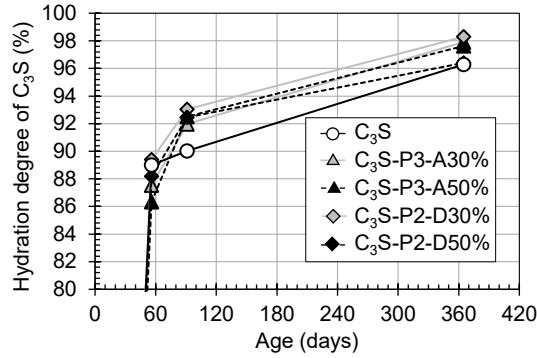


図 3.21 C₃S の反応率

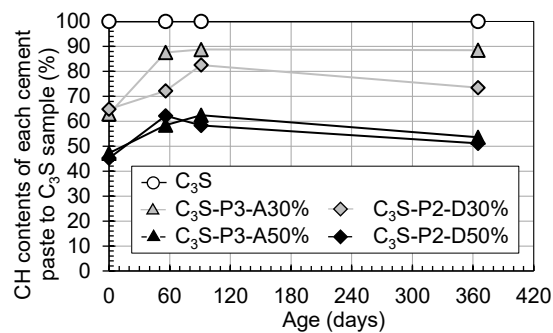


図 3.22 CH 残存率の材齢経過に伴う推移

b) CGS の反応率算出方法の検討

i. 水和試料の焼成条件

CGS を焼成・冷却した試料について、リートベルト解析により求めた結晶生成物の割合を図 3.23 に示す。

P3-A の結晶化度は、1000 °C で焼成・急冷した試料が 63.4 % と最も高く、P2-D は、1100 °C で焼成・急冷した試料が 64.8 % と最も高くなった。これら焼成・冷却条件の CGS の XRD パターンを図 3.24 に示す。P3-A は、表 3.15 に示したとおり Na₂O の割合が高いことから、Na 系鉱物である Nepheline が生成していること、また、Al₂O₃ の割合も高いことから、Melilite グループにおいて Gehlenite が主体であることを確認した。一方、P2-D は、MgO および Fe₂O₃ の割合が高いことから、Mg・Fe 系鉱物である Magnesioferrite が生成していること、Melilite グループにおいて Åkermanite が主体であることを確認した。

焼成温度の違いによる結晶化度への影響は、P3-A では大きな変化は認められなかったが、P2-D は、焼成温度を高くすることで結晶化度が増加することが確認された。なお、急冷・徐冷の冷却方法による生成物の違い、および結晶化度の違いは認められなかった。加えて高炉スラグの焼成の際に観察される β-C₂S および f-CaO の生成は、CGS を焼成した際には認められなかった。その理由として、高炉スラグは通常約 40 mass % 前後の CaO が含まれているのに対し、CGS の CaO は P3-A で 16.6 %、P2-D で 23.5 % と少なかったためと考えられる。

佐川ら^{3.33)}は高炉スラグの焼成条件の選定にあたり、「高炉スラグの完全な結晶化」かつ「セメント鉱物の分解が最小限であること」を前提としている。本研究においても、2 種類の CGS の最も結晶化した

温度における C_3S の分解を確認するため、 C_3S を 1000 °C および 1100 °C で焼成した。図 3.25 に焼成した C_3S の XRD パターンを、表 3.17 に結晶生成物の割合を示す。この結果から、1000 °C 以上で焼成を行った際には、 C_3S の分解が始まり、アモルファス量が増加すること、 $f\text{-CaO}$ および $\beta\text{-C}_2S$ が生成していることが確認された。したがって、CGS の反応率を算出する際の水和試料の焼成条件は、CGS が最も結晶化する温度である 1000~1100 °C とするが、このとき一部 C_3S が分解される可能性があることに注意する必要があると言える。なお、以降の CGS の反応率算出に用いる試料は、P3-A は 1000 °C、P2-D は 1100 °C で焼成したものとする。

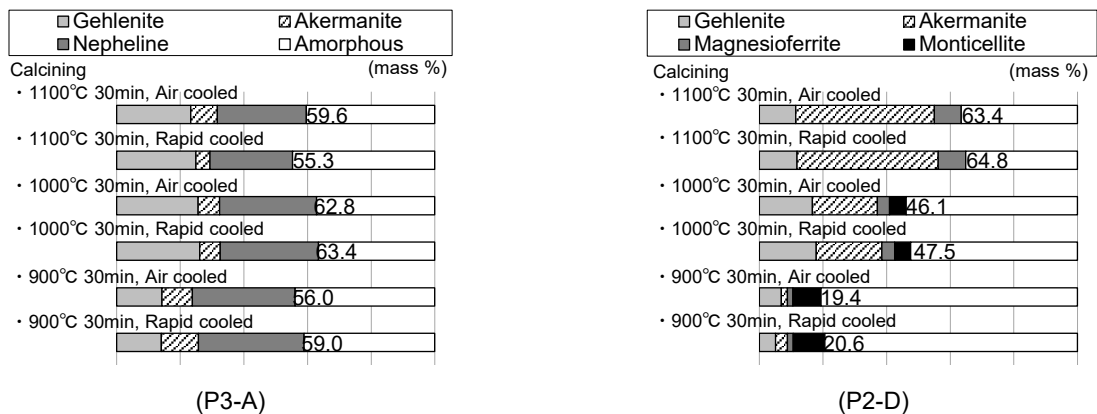


図 3.23 CGS 焼成・冷却時の結晶生成物の割合

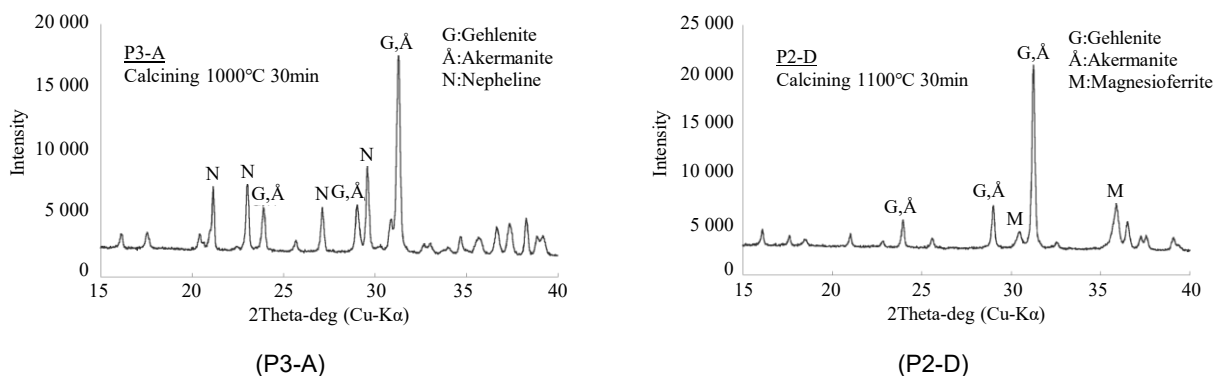


図 3.24 焼成した CGS の XRD パターン

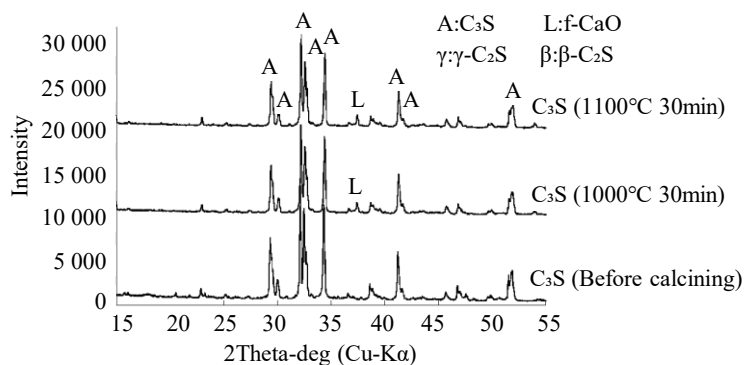


図 3.25 焼成した C_3S の XRD パターン

表 3.17 焼成した C₃S の結晶生成物の割合 (mass %)

	C ₃ S	γ-C ₂ S	f-CaO	β-C ₂ S	Amorphous
Before calcining	83.7	6.7	0	-	9.5
C ₃ S 1000°C-30min	59.8	0	1.2	8	31.5
C ₃ S 1100°C-30min	56.6	0	1.3	8.2	33.9

ii. 反応率算出の対象鉱物

CGS の焼成では、CGS 鉱物である Nepheline および Magnesioferrite が生成する点や高炉スラグ鉱物のひとつである Merwinite の生成が確認されない点が高炉スラグの焼成との違いである。なお、C₃S と混合したセメントペーストにおいては、Ca が増えたことにより後述する Merwinite の生成も起きる。そこで本検討では、反応率を算出する際に対象とする鉱物を以下の 3 パターンで算出することとした。

- ① 高炉スラグ鉱物のみを考慮した場合 [Gehlenite, Åkermanite, Merwinite の 3 つ]
- ② 高炉スラグ鉱物および CGS 鉱物の両方を考慮した場合 [Gehlenite, Åkermanite, Merwinite, Nepheline (P3-A) または Magnesioferrite (P2-D) の 4 つ]
- ③ CGS 鉱物のみを考慮した場合 [Gehlenite, Åkermanite, Nepheline (P3-A) または Magnesioferrite (P2-D) の 3 つ]

①～③について外部標準法、内部標準法により算出した CGS の反応率を表 3.18 に示す。1000 °C 以上で焼成していることから、C₃S を始めとするセメント水和物から Ca が分解されることで、CGS 単体を焼成した時には生成しなかった Merwinite が生成した可能性がある。材齢が経過しているにも関わらず、①および②の反応率が著しく低下したのは、この Merwinite を反応率算出時に考慮しているためと考える。これらの結果から、本研究は、X 線回折/リートベルト解析による CGS の反応率の算出において、Merwinite を含まない③の CGS 鉱物のみを対象とするのが妥当であることを導いた。

表 3.18 CGS の反応率算出結果 (%)

Method	No.	C ₃ S-P3-A30%			C ₃ S-P3-A50%			C ₃ S-P2-D30%			C ₃ S-P2-D50%		
		(days)			(days)			(days)			(days)		
		56	91	365	56	91	365	56	91	365	56	91	365
By	①	33.9	29.4	-	4.89	7.61	-	10.9	20.2	-	19.2	14.0	-
External	②	40.5	41.1	-	31.8	32.9	-	13.7	46.2	-	21.5	17.3	-
standard	③	43.6	44.8	-	35.5	37.9	-	54.7	21.4	-	50.0	54.3	-
By	①	56.7	53.3	64.9	56.5	54.5	50.4	46.8	56.2	52.2	63.5	61.6	58.7
Internal	②	59.1	58.0	69.0	60.3	63.9	54.3	17.2	34.7	28.5	43.5	40.5	37.9
standard	③	65.3	65.0	74.0	66.7	70.3	63.3	69.1	71.7	66.7	79.7	78.5	73.8

iii. 結晶生成物の定量方法

結晶生成物の定量方法には、先述のとおり外部標準法と内部標準法がある。一般に、定量精度は標準物質の定量値を踏まえて算出する内部標準法の方が高い。本検討において、対象鉱物を③とした材齢 56 日の反応率は、外部標準法において P3-A で 35～45 %、P2-D で 50～55 %、内部標準法において P3-A で 65～67 %、P2-D で 69～80 %であった。これらの結果については、今後試行回数を増やし、反応率の数値精度を向上させる必要があるが、以降の検討では、定量精度が高いとされる内部標準法の結果を用い

ることとする。

c) CGS の反応率に関する考察

図 3.26 には、表 3.18 の結果から、対象鉱物③、内部標準法の条件で求めた水和試料の CGS 反応率の推移を示す。これは CGS 成分のうち、1000 °C および 1100 °C の焼成により結晶化したガラス相に相当する反応率である。加えて図 3.27 には、安全側の評価として、焼成によって結晶化しなかったガラス相は反応しないと仮定した場合の CGS 反応率の推移も併せて示す。図 3.26、図 3.27 より、材齢 91 日までの反応率は、P3-A、P2-D とともに CGS の置換率を増やすことにより、増大する傾向が認められた。これは、CGS の置換率が増えることによって、 C_3S から生成した CH とポゾラン反応が起こりやすくなることを示唆している。なお、CGS 反応率の値は C_3S 反応率の傾向と同様に、 NBO/T の高い P2-D が高くなる傾向が認められた。

一方、材齢 91 日から 365 日にかけての反応率は、 C_3S -P3-A30%において増加が認められるものの、その他の配合の反応は停滞する傾向が認められた。これは、図 3.21 で示したとおり、 C_3S の反応率が材齢 91 日時点で 90 %を超えていることから、以降、CH の新たな供給が少なくなり、CGS の反応に供する CH が不足したためと推察される。そのため、相対的に反応が緩慢な試料 C_3S -P3-A30%の CGS 反応率は長期的に増進し、それ以外は停滞したものと考えられる。したがって、長期的な反応率の評価については別途検討が必要と考えられる。なお、前述のとおり、今回算出した CGS 反応率は、CGS 成分のうち、1000 °C および 1100 °C の焼成により結晶化したガラス相のみを対象としたものである。実際には、焼成による処理では結晶化しなかった 40 %程度の成分も一定の反応率を有すると考えられるため、今後はこれを含めた CGS 全体の反応率算出方法を検討していく必要がある。

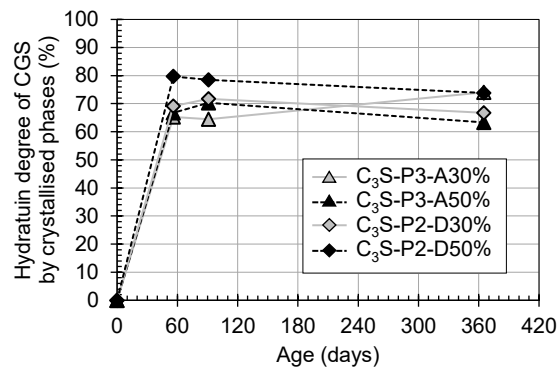


図 3.26 結晶化したガラス相を対象とした CGS の反応率

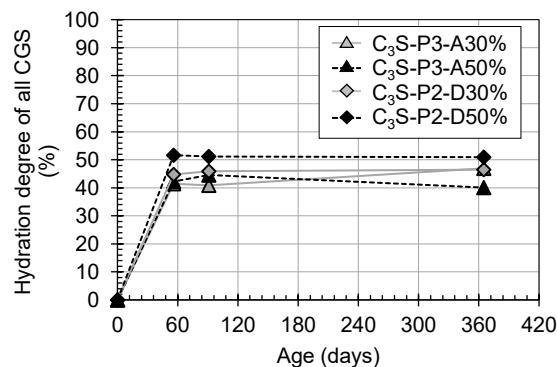


図 3.27 結晶化しなかったガラス相は反応しないと仮定して求めた CGS の反応率

3.4.4 中赤外線領域 FTIR による水和反応機構・水和生成物の解析

(1) 試験方法

CGS が水和反応機構，水和生成物に与える影響を考察するため，3.4.3 の材齢別の水和試料を用いて中赤外線領域 FTIR（以下，Mid-FTIR）による分析を行った．装置は， $5000\sim 220\text{ cm}^{-1}$ の範囲を測定可能なものを用い，測定方法は KBr 錠剤法を用いた．測定条件は，波数 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，積算回数 16 回，分解能 4 cm^{-1} とした．

また，試料中に含まれる CH を定量するため，熱重量・示差熱測定を行った．測定は， N_2 環境下において，昇温速度 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，測定範囲 $20\text{ }^\circ\text{C}\sim 1010\text{ }^\circ\text{C}$ とした．CH 量は $400\text{ }^\circ\text{C}\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ における減量値を用いて算出し，定量にあたって無水物換算を行った．

これまでの結果から，CGS を混和することによって C_3S の反応率は向上しており，Si が重合しやすくなっていることが推察される．そこで， C-S-H ($n\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$) の Si 鎖の結合状態を評価するため，既往の研究^{3.39), 3.40)}を参考に， 960 cm^{-1} 域に出現する Q^2 ピーク等の比較によって C-S-H の Si 鎖に関する考察を行った．

(2) 試験結果および考察

図 3.28 に各材齢の水和試料の吸光度と 2 次微分曲線を示す． 960 cm^{-1} 前後の吸光度ピーク（Si-Ost Q^2 域のピーク）は C-S-H に起因する SiO_2 の伸縮振動を示しており，今回の試料はいずれもこの Q^2 域にピークを生じており，主要な水和物が C-S-H であることを示している．この結果において，CGS を混和した試料は， C_3S 単体と比較して材齢・CGS の違いによらず，Si-Ost Q^2 域のピーク，2 次微分曲線の極値が高波数側（図中左）にシフトしている．これは， C_3S 単体で水和した場合より，CGS を混和した試料の方が，Si 鎖長が長く，低 Ca/Si 比の C-S-H を生成していることを示唆している^{3.39)}．また， 650 cm^{-1} 付近のピークは Si-O-Si 内面変角振動で，Si-O-Si 結合角に起因するピークであるが，CGS を混和することで僅かに低波数側にシフトしている．K. Garbev ら^{3.41)}は，低端数にシフトすると Si-O-Si 内面偏角の角度が大きくなることから，Si 鎖は湾曲すると報告している．このことから， C-S-H の層状構造の Si 鎖は，CGS の混和によって伸長し，かつ湾曲した構造を有するものになると考えられる．これは， C-S-H の Q^1 ピークに起因する 810 cm^{-1} 付近のピーク^{3.39)}がほとんど出現していないことにも裏付けられる．なお， 880 cm^{-1} のピークは， C-S-H 中の Al-O-Si 伸縮振動に起因しており^{3.40)}，明瞭なピークとして見られることから， C-S-H 中の Si 鎖の一部は Al に置換している構造であると言える．

C-S-H の Si 鎖長はコンクリート強度に影響し，また C-S-H の Si 鎖長および Si-O-Si 結合角の変化は， C-S-H 層に物理的な複雑さをもたらす，物質浸透性状に影響を与えること^{3.42)}を踏まえると，冒頭に掲げた CGS コンクリートの長期強度増進や物質浸透抵抗性の向上は，CGS の反応に伴う Si 鎖の成長による C-S-H の構造変化の影響であるものと推察される．

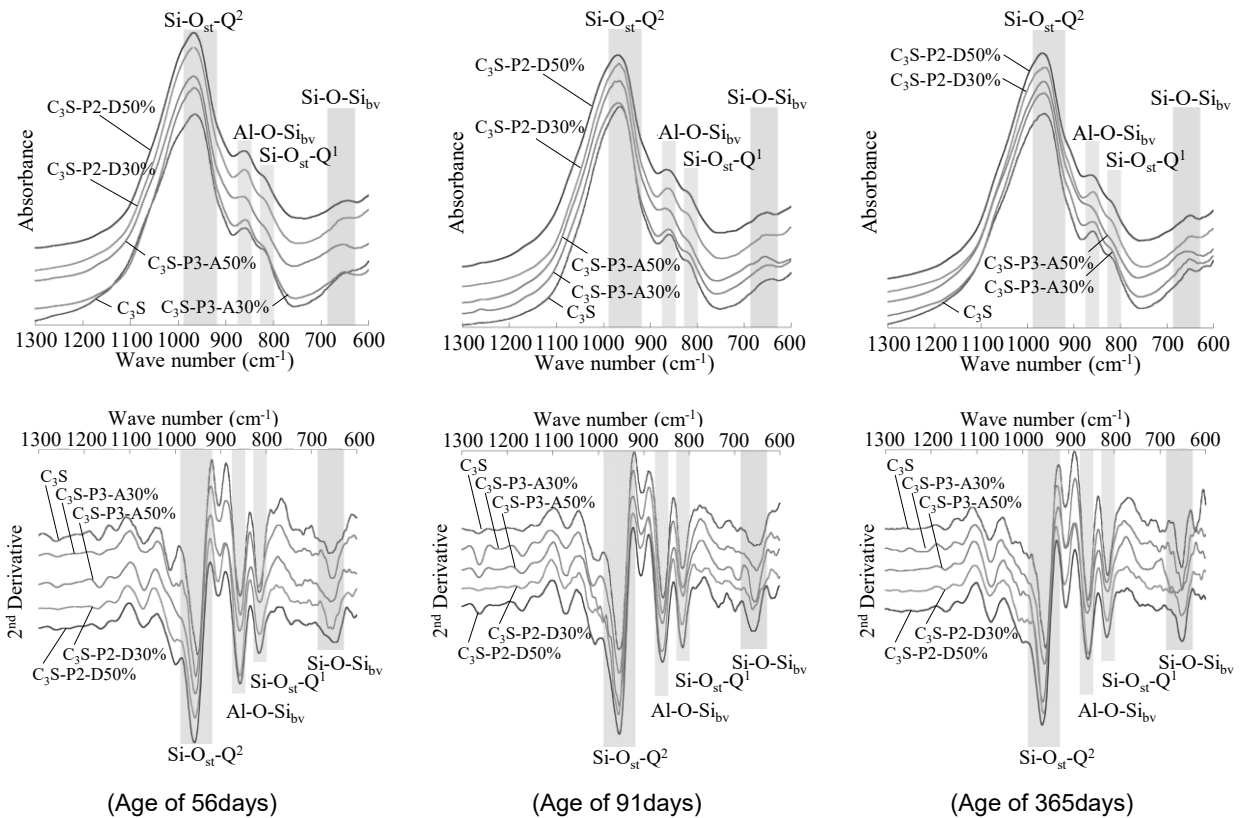


図 3.28 CGS を混和した水和試料の Mid-FTIR 分析結果

3.4.5 石炭ガス化スラグ細骨材の水和反応機構の推定

これまでに得られた結果・考察を基に、コンクリート中における CGS の水和機構について図 3.29 ならびに以下のように推定する。なお、この推定機構が、CGS の化学成分に応じて高炉スラグ微粉末の潜在水硬性あるいはフライアッシュのポズラン反応性のどちらに類するか、現時点では明確に区分できない。したがって、水和初期における液相のイオン種、イオン組成の分析によって、CGS の化学成分に応じた反応機構をより明確に整理していくことを今後の課題とする。

- ① セメントの水和反応によって CH, C-S-H (セメント水和物) が生成される。このとき、CGS は液相の水酸化アルカリの作用を受ける。
- ② CGS のガラス相が水酸化アルカリによって浸食され、CGS のガラス相内に含まれる Si, Al, Ca, Mg, Na, K が溶出する。
- ③ 溶出した CGS の成分がセメントの水和を促進する。
- ④ CH, C-S-H が CGS から溶出した Si, Al を取り込み、CGS 界面を中心に、Si 鎖が伸長・湾曲した C-S-H 層 (低 Ca/Si 比, 高 Al/Ca 比) を形成する。

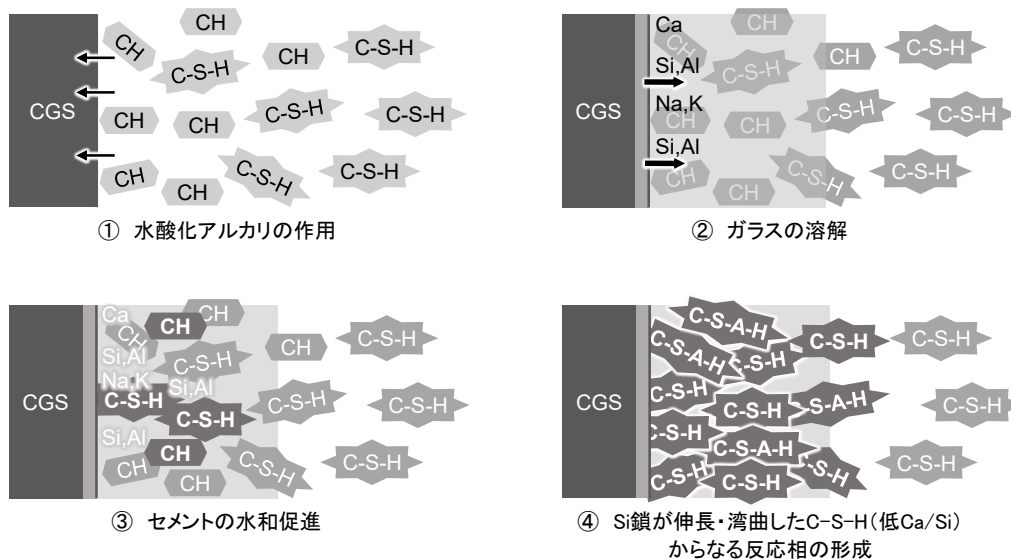


図 3.29 推定される CGS の水和機構

3.5 アルカリシリカ反応性

3.5.1 試験方法

JIS A 5011-5 では、CGS の ASR の判定を JIS A 1145「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法 (化学法)」により行うこととしている。これは、JIS 制定時点において、化学法による試験結果^{3.1)etc.}がいずれも無害であり、CGS 自身が ASR を生じる可能性は低いとされてきたためである。本項では、最新の研究^{3.43)}を踏まえて、8 試料 (P2-D, P2-E, P3-A, P3-B, P3-C, P4-A, P4-B) の CGS を対象に JIS A 1145 に基づく化学法の追加評価を行うとともに、10 試料 (P1-D, P2-B, P2-C, P2-D, P2-E, P3-A, P3-B, P3-C, P4-A, P4-B) について JIS A 1146「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法 (モルタルバー法)」に基づく試験を行い、CGS 自身の ASR について再評価を行った。

3.5.2 試験結果および考察

表 3.19 および図 3.30 に化学法による試験結果を示す。本研究により試験を行った CGS はいずれも溶解シリカ量が小さい結果であったものの、アルカリ濃度減少量が過少となり、その結果、一部において無害でない、または判定できない試料が確認された。これは、3.4 で示した CGS 自身が有する反応性によってガラス相の浸食と同時に 3.3 で示したガラス相内の Na, K が溶出し、試験溶液のアルカリ濃度減少量に影響を及ぼした (実質的にアルカリ濃度の減少を抑制した) ためと考えられる。

次に、図 3.31 には 10 試料を対象とした CGS のモルタルバー法による試験結果を示す。この結果において、膨張率はいずれも判定基準の 0.100% を大きく下回っており、この結果から、CGS 自身は ASR による膨張の兆候がないことを確認した。

したがって、CGS 自身は ASR を生じる可能性は低いと言えるが、化学法の結果が示すように、CGS がコンクリート中の細孔溶液のアルカリ濃度に影響を及ぼすことを考慮すると、CGS を用いたコンクリートの ASR に対する評価は化学法のみで判断することは困難であると言える。これを踏まえて、CGS を用いたコンクリートにおいて、CGS が無害でない骨材の ASR に及ぼす影響を 5.4 に後述する。

表 3.19 化学法による CGS のアルカリシリカ反応性試験結果

試料名	熔融シリカ量 S_c (mmol/L)	アルカリ濃度減少量 R_c (mmol/L)	判定
P1-A *	47	156	A 無害
P1-B *	49	121	A 無害
P1-C *	39	135	A 無害
P2-A *	1	28	A 無害
P2-B *	1	13	A 無害
P2-C *	3	26	A 無害
P2-D	2	12	A 無害
P2-E	2	3	A 無害
P3-A	9	5	A 無害
	9	14	A 無害
	8	26	A 無害
P3-B	10	2	B 無害でない
P3-C	6	-10	(判定不能)
P4-A	2	26	A 無害
P4-B	10	75	A 無害

* 既往の研究^{3.1)}を参照.

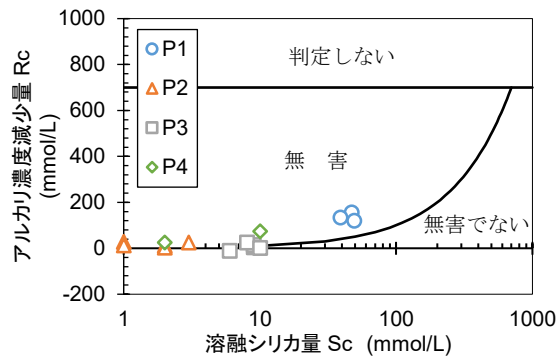


図 3.30 化学法による CGS のアルカリシリカ反応性試験結果

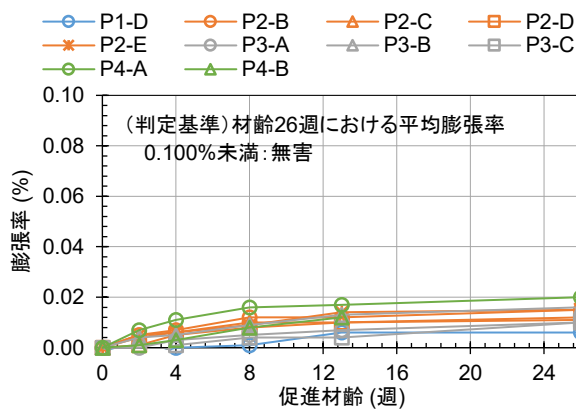


図 3.31 モルタルパー法による CGS のアルカリシリカ反応性試験結果

3.6 本章のまとめ

本章では、CGS をコンクリート用骨材として品質評価するに留めず、鋳物系混和材を参考に、ポズラン反応性を含む化学的性質を中心に CGS をキャラクター化して示した。以下には本章によって得られた知見の概要を示す。

- (1) CGS の化学成分は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO を主成分とし、高炉スラグとフライアッシュの中間的な化学組成であることが特徴づけられる。また、炭種によって MgO 、 Na_2O が多く含まれることも明らかとした。
- (2) XRD および偏光顕微鏡下の観察結果から、CGS が 98 % 超の極めて高いガラス化率を有することを明らかとした。化学組成を踏まえると、CGS はカルシウム等を含むアルミノ珪酸塩質ガラスとみてよく、この特徴からも CGS が鋳物系混和材に類似する性質を有することが特徴づけられる。
- (3) CGS の化学組成に基づく指標として、非架橋酸素数の割合 NBO/T 等の算出結果から、CGS の溶解性はフライアッシュより高く、高炉スラグ微粉末に匹敵する性質を有することが示唆された。また、ガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が高炉スラグ微粉末より高いことを整理によって明らかとした。
- (4) X 線回折・リートベルト解析による水和反応解析の結果から、CGS は、セメントの水和を促進し、CH の消費を伴う長期的なポズラン反応性を有することが示唆された。また、CGS の反応率は NBO/T 等の溶解性と符合する傾向が確認された。
- (5) FTIR による水和生成物解析の結果、C-S-H に起因する SiO_2 の伸縮振動の傾向から、CGS は Si 鎖長が長く、低 Ca/Si 比の C-S-H を生成していること、また、Si-O-Si 内面偏角振動の傾向から、Si 鎖が湾曲し、C-S-H 層の物理的な複雑さをもたらしていることが示唆された。
- (6) アルカリシリカ反応性については、CGS 自身が ASR を生じる可能性は低いものの、ガラス相の溶解に伴う Na、K の溶出によって、化学法におけるアルカリ濃度減少量等、液相のアルカリ濃度に影響を及ぼすことが示唆された。

なお、より具体の反応機構解明には、水和進行過程における液相の分析、CGS 界面に生じた反応生成物の組成の変化等の更なる観察が望まれる。また、反応率の算定においては、CGS の焼成条件の標準化、粒径を考慮した評価など継続的な課題も存在する。これらは、CGS の特徴をより明確にするうえで重要な課題であることから、今後も継続して取り組むこととする。

参考文献

- 3.1) (一財) 石炭エネルギーセンター：2016 年度～2018 年度成果報告書 クリーンコール技術開発／石炭利用環境対策事業／石炭利用環境対策推進事業／石炭ガス化熔融スラグ有効利用推進事業、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) (2019)。
- 3.2) 松本宗浩, 古屋憲二：石炭ガス化スラグの原料炭種による品質への影響, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.75, V-25 (2020)。
- 3.3) 松浦忠孝, 小林保之, 大中昭, 長瀧重義：石炭ガス化スラグ細骨材の特徴ならびにコンクリートの強度特性への影響に関する検討, 材料, Vol.71, No.10, pp.847-852 (2022)。
- 3.4) 石川嘉崇, 古川雄太, 阿部道彦：各種スラグ細骨材との性状比較による IGCC 石炭熔融スラグのコンクリート用細骨材としての有用性の検討, 日本建築学会構造系論文集, Vol.77, No.676, pp.799-805 (2012)。
- 3.5) 三島直生, 佐藤幸恵, 小山明男, 西祐宜, 鈴木澄江, 松沢晃一：石炭ガス化スラグ細骨材を使用したコンクリートの基礎性状 その 3 ブリーディング特性, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (東海), Vol.2021, pp.35-36 (2021)。
- 3.6) 渡邊大河, 橋本紳一郎, 御領園悠司, 松浦忠孝：石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートのフレッシュ性状に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.778-783 (2022)。
- 3.7) 松本宗浩, 松田裕光：石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートの体積変化特性, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.74, V-528 (2019)。

- 3.8) 齊藤辰弥, 西祐宜, 佐藤幸恵, 谷口円, 鈴木澄江, 陣内浩: 石炭ガス化スラグ細骨材を使用したコンクリートの基礎性状 その 5 乾燥収縮, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (東海), Vol.2021, pp.39-40 (2021).
- 3.9) 高木亮一, 辻光俊, 青天目悠太, 松浦忠孝: 石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートのひび割れ抵抗性に関する一考察, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.76, V-341 (2021).
- 3.10) 山中友仁, 藤原浩己, 丸岡正知, 小林亮太郎: 石炭ガス化溶融スラグ細骨材の適応性に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.71, No.1, pp.603-609 (2018).
- 3.11) 湊秀雄: 高炉スラグの鉱物組成, 石膏と石灰, Vol.1977, No147, pp.80-88 (1977).
- 3.12) 原雄, 堤克裕, 依田彦太郎: 溶融スラグの組織と密度の規定因子, 廃棄物学会論文誌, Vol.17, No.5, pp.349-354 (2006).
- 3.13) 松浦忠孝, 小林保之, 古屋憲二: 石炭ガス化スラグ細骨材に含まれる炭素分とコンクリートの空気連行性, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.75, V-26 (2020).
- 3.14) 大林誠司, 石川嘉崇, 西祐宜, 猪瀬亮: 石炭ガス化スラグに含まれる炭素がコンクリートに及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.70-75 (2022).
- 3.15) 橋本貴雄, 坂本紘一, 山口啓樹, 大浦康二, 有馬謙一, 鈴木武志: 褐炭など低品位炭を活用した IGCC の取組み, 三菱重工技報, Vol.48, No.3, pp.25-29 (2011).
- 3.16) 丸安隆和, 小林一輔, 阪本好史: 高炉セメントコンクリートの研究, コンクリートライブラリー25, 土木学会 (1970).
- 3.17) 小林一輔, 魚本健人, 嶋文雄: コンクリート混和物としての高炉水砕スラグ粉末の品質がコンクリートの圧縮強度ならびに乾燥収縮に及ぼす影響, コンクリート工学, No.17, No.5, pp.87-95 (1979).
- 3.18) 大塚拓, 森慎一郎, 石川元樹, 坂井悦郎: フライアッシュの鉱物組成とボゾラン反応性, セメント・コンクリート論文集, Vol.63, No.1, pp.16-21 (2009).
- 3.19) 日本フライアッシュ協会: 石炭灰ハンドブック (2021).
- 3.20) 日本産業規格 JIS A 6206:2013 (コンクリート用高炉スラグ微粉末)
- 3.21) W. Chen: Hydration of slag cement, Theory, Modeling and application, PhD. Thesis, University of Twente (2006).
- 3.22) B.O.Mysen: Structure and properties of silicate melts (1988).
- 3.23) 山本武志, 金津努: フライアッシュのボゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的考察, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.52-65 (2007).
- 3.24) 目黒貴史, 小柳秀光, 佐伯竜彦, 斎藤豪: フライアッシュのガラス組成がボゾラン反応性に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.71, pp.24-31 (2017).
- 3.25) 高橋尚志: アルミノケイ酸塩ガラスの特性と構造に及ぼす Al_2O_3 の影響, 学位論文, 愛媛大学 (2015).
- 3.26) 目黒貴史, 佐伯竜彦, 小柳秀光, 斎藤豪: フライアッシュのガラス組成とボゾラン反応生成物に関する基礎的検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.72, pp.129-135 (2018).
- 3.27) 須田裕哉, 河野伊知郎, 斎藤豪, 佐伯竜彦: C-S-H の組成と比表面積の関係に及ぼす Al 置換の影響に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, pp.37-44 (2015).
- 3.28) 岸森智佳, 扇嘉史, 細川佳史, 平尾宙: 粒子解析によるフライアッシュの反応性評価, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, No.1, pp.61-67 (2015).
- 3.29) 二戸信和, 植田由紀子, 松澤一輝, 坂井悦郎: 高炉スラグ高含有セメントの水和と強度に及ぼす高炉スラグの化学組成の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.74, No.1, pp.15-21 (2020).
- 3.30) 小林保之, 松浦忠孝: 石炭ガス化スラグ細骨材が強度発現特性に与える影響検討, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.76, V-340 (2021).
- 3.31) 山本武志, 金津努: フライアッシュのボゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的考察, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.52-65 (2007).
- 3.32) J.Belkowitz and D.Armentrout: An investigation of nano silica in the cement hydration process, 2010 Concrete Sustainability Conference, National Ready Mixed Concrete Association (2009).
- 3.33) 佐川孝広, 名和豊春: ボルトランドセメント-高炉スラグ系の水和反応-微細構造形成と乾燥収縮, 日本建築学会構造系論文集, Vol.75, No.652, pp.1029-1037 (2010).
- 3.34) 佐川孝広, 名和豊春: 加熱処理試料を用いた X 線回折/リートベルト法による高炉セメント中のスラグ混合率測定, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, No.1, pp.38-45 (2014).
- 3.35) 石川玲奈, 名和豊春, 佐川孝広: 加熱試料を用いた X 線回折-リートベルト法による高炉セメント中のスラグ反応率測定法の検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.69, No.1, pp.76-81 (2015).
- 3.36) 大淵敦司, 葛巻貴大, 中村利廣: 参照強度比を基準にする粉末 X 線回折/Rietveld 解析によるセメント中の非晶質相の定量, 分析化学, Vol.68, No.8, pp.609-614 (2019).
- 3.37) 石川嘉崇, 古川雄太, 阿部道彦, 友澤史紀: 石炭溶融スラグ細骨材を用いたコンクリートの長期強度と耐久性性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.71-76 (2010).
- 3.38) 宮村優希, 岩波光保, 中山一秀: 石炭ガス化スラグを用いたコンクリートの強度特性および海洋環境下における耐久性に関する検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.74, No.1, pp.207-214 (2021).
- 3.39) P.Yu, R.Kirkpatrick, B.Poe, P.McMillan and X.Cong: Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid- and Far-Infrared Spectroscopy, Journal of the American Ceramic Society, Vol.82, Issue.3, pp.742-748 (1999).
- 3.40) A.Vidmer, G.Sclauzero and A.Pasquarello: Infrared spectra of jennite and tobermorite from first-principles, Cement and Concrete Research, Vol.60, pp.11-23 (2014).

- 3.41) K.Garbev, P.Stemmermann, L.Black, C.Breen, J.Yarwood and B.Gasharova : Structural features of C-S-H (I) and its carbonation in air - A raman spectroscopic study. Part I Fresh phases”, Journal of the American Ceramic Society, Vol.90, Issue.3, pp.900-907 (2007).
- 3.42) 須藤俊幸, 佐伯竜彦, 斎藤豪 : 空隙の連結性に着目したセメント系硬化体の空隙構造の評価, 土木学会論文集 E2 , Vol.73, No.1, pp.82-92 (2017).
- 3.43) 五十嵐豪, 川端雄一郎, 松浦忠孝, 石田哲也 : アルカリ含有量の高い石炭ガス化スラグ細骨材のアルカリシリカ反応への影響に関する基礎的検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.76, pp.238-244 (2023).

第4章 石炭ガス化スラグ細骨材がコンクリートの 強度発現性に及ぼす影響

本章では、CGS がコンクリートの強度発現性に及ぼす影響について、第3章で整理したポゾラン反応性を含むキャラクターゼーションを基に、化学組成に基づく指標を用いてモルタルによる基礎検討の結果とともに考察する。加えて、CGS のポゾラン反応性の発現条件を念頭に、養生方法や他の鉱物系混和材と併用した場合の影響についても整理して考察する。

4.1 モルタルによる基礎検討

本節では、CGS がコンクリートの強度発現性に与える影響の基礎的検討として、異なる種類の CGS を用いたモルタル試験体を作製し、CGS の品質、特に 3.4.1 で算定した化学組成に基づく指標を用いて強度発現に関わる項目に与える影響について考察する。

4.1.1 試験内容

本検討に使用した材料を表 4.1 に、モルタル配合を表 4.2 に示す。CGS は異なる炭種（プラント）の3種類を選定した。なお、使用した CGS の粒度分布は、図 4.1 のとおり粒径 0.3 mm 以下の量は概ね同等であるが、0.6 mm 超は CGS によって異なり、P2-D が細かく P3-A が粗い傾向にある。また、モルタル配合は、CGS の特徴を明らかにするため、ベース配合（川砂）に対して細骨材を全て CGS で置き換えた配合としており、細骨材の品質のみによる影響を観察するため、単位水量、セメント量を一定とし、化学混和剤は用いないこととした。

表 4.1 モルタル試験の使用材料

品目	記号	仕様
水	W	上水道水
セメント	C	普通ポルトランドセメント 密度 3.16g/cm ³
普通細骨材	S	大井川水系川砂 表乾密度 2.59g/cm ³ , 吸水率 1.89%, 微粒分量 2.4%
石炭ガス化スラグ細骨材	CGS	P2-D 表乾密度 2.99g/cm ³ , 吸水率 0.98%, 微粒分量 4.8% P3-A 表乾密度 2.79g/cm ³ , 吸水率 0.29%, 微粒分量 4.4% P4-A 表乾密度 2.98g/cm ³ , 吸水率 0.33%, 微粒分量 3.6%

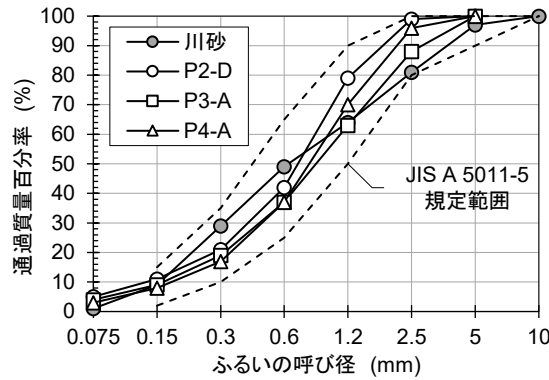


図 4.1 モルタル試験に用いた細骨材の粒度分布

表 4.2 モルタル配合とフレッシュ性状

配合 No.	CGS 試料名	W/C (%)	S/C	単位量 (kg/m ³)				モルタルフロー(mm)		空気量 (%)	温度 (°C)
				W	C	S	CGS	0 打	15 打		
M1	(川砂)	50	2.57	276	553	1422	0	111×110	214×213	2.4	21
M2	P2-D	50	2.97	276	553	0	1642	115×113	208×208	2.6	21
M3	P3-A	50	2.77	276	553	0	1532	115×113	210×206	2.4	21
M4	P4-A	50	2.96	276	553	0	1636	114×114	211×210	2.8	21

(1) 水和発熱

CGS のポズラン反応性ならびにセメントの水和発熱への影響観察を目的として、表 4.2 のモルタル配合を用いて断熱温度上昇試験を実施した。断熱温度上昇試験は、練り混ぜられたモルタルの一部を容量約 1 L の断熱温度上昇試験用の容器に入れて実施した。試験装置は、(株) 東京理工製 ADIABATIC CALORIMETER (Model ACM-120HA) を用いた。温度測定期間は、既往の研究^{4.1)}etc.で認められた凝結の遅延、初期強度の低下要因に対する考察を行うことを主眼に、練り混ぜ開始から 7 日までとした。なお、本試験は、一般にセメントや鉱物系混和材の水和速度評価に用いられるコンダクションカロリメータに代替して実施したものである。代替した理由は、CGS が細骨材であることから、粗粒を含むモルタルの練り混ぜに適した装置内の攪拌子（プロペラ）を選定・改造できなかったことによる。

断熱温度上昇試験で得られた測定結果より、土木学会コンクリート標準示方書 [設計編]^{4.2)}に記載される式(4.1)の近似式による回帰を行い、断熱温度上昇量 Q_{∞} 、温度上昇速度に関する定数 r を求めた。

$$Q(t) = Q_{\infty}(1 - e^{-rt}) \quad (4.1)$$

ここに、 $Q(t)$: 材齢 t 日における断熱温度上昇量 (°C)

Q_{∞} : 終局断熱温度上昇量

r : 断熱温度上昇速度に関する係数

t : 材齢 (日)

(2) 凝結特性

CGS が初期の水和反応に及ぼす影響を観察するため、JIS A 1147「コンクリートの凝結時間試験方法」によりモルタルの凝結時間の測定を行った。

(3) 圧縮強度、ヤング係数

CGS がモルタル（コンクリート）の強度発現に及ぼす影響の評価を目的として、モルタルによって作製した $\phi 50\text{mm} \times 100\text{mm}$ の円柱供試体を用いて、JIS A 1108「コンクリートの圧縮試験方法」、JIS A 1149

「コンクリートの静弾性係数試験方法」に基づき、材齢 1, 7, 28, 91 日時点の圧縮強度ならびにヤング係数を測定した。なお、この圧縮強度結果を用いて、3.4.1 で示した化学組成に基づく指標（塩基度 b 、ガラス相中の SiO_2 に対する修飾酸化物量の比 M 、ガラス相における非架橋酸素数の割合 NBO/T 、ガラス相内の Si/Ca 比、 Al/Ca 比）による整理を行い、CGS の化学的性質がモルタル（コンクリート）の強度発現に及ぼす影響の考察を行った。

(4) 細孔構造

CGS のポゾラン反応性が細孔構造に及ぼす影響を観察・評価するため、水銀圧入式ポロシメーターにより細孔径分布の測定を行った。対象試料は、表 4.2 に示したモルタルにより製作した $\phi 50 \times 100$ mm の円柱体で、測定は材齢 7 日、28 日、91 日の 3 材齢において実施した。

試験に用いた試料は、湿式ダイヤモンドカッターで切断し、長さ方向の中央付近より厚さ 6 mm 程度の円盤片を採取した。円盤片をアセトンに 24 時間程度浸漬し、水和停止を行った。アセトンから引き上げて風乾させた後、ニッパーで 5 mm 角程度に切り出し、真空乾燥機で 1 週間乾燥させて試験に供した。細孔径の測定は、micromeritics 社製水銀圧入式ポロシメーター AutoPore V9620 を用いた。

次に、ガラス製試料容器（試料室容積 15 ml、キャピラリ容積 0.392 ml）に、試料中の細孔容積が試料容器のキャピラリ容積の 25~90% となるように試料を量り取り、ポロシメーターにセットして、容器内に水銀を注入した。容器ごと圧力を加え、水銀を試料の細孔に圧入し、その量を測定した。圧力は段階的に増加させた。加える圧力と水銀が圧入される細孔の大きさには式(4.2)の関係があるので、これにより各圧力に相当する細孔径を算出し、一方、各圧力における水銀の圧入量をその時点までに水銀が圧入された細孔の量とし、両者より細孔径分布を求めた。

$$d = -4\gamma \cdot \cos\theta / P \quad (4.2)$$

ここに、 d : 細孔径（直径）(μm)

γ : 水銀の表面張力 (=0.484 N/m)

θ : 水銀と試料との接触角 (=130°, $\cos\theta = -0.643$)

P : 圧入圧力 (MPa)

4.1.2 試験結果および考察

(1) 水和発熱

断熱温度上昇試験結果（表示期間全 7 日間）を図 4.2 に、回帰式による断熱温度上昇特性の定数算定結果を表 4.3 に示す。この結果において、CGS を用いたモルタルはいずれも川砂のみを用いたモルタルと比較して高い温度上昇量を示しており、CGS がセメントの水和を促進している、あるいは CGS 自身の水和反応によって発熱していることが示唆された。なお、材齢 1 日時点における M1（川砂）との断熱温度上昇量の差は、M2（P2-D）は+6.6°C、M3（P3-A）は+13.6°C、M4（P4-A）は+6.2°C、材齢 7 日時点では、M2 は+11.0°C、M3 は+12.7°C、M4 は+3.7°Cとなっており、CGS の違いによって温度上昇特性に差が生じている。(3)で後述するモルタルの圧縮強度はこの影響を強く受けていると見られる。

次に、練り混ぜ開始から 24 時間以下に着目した温度上昇の推移を図 4.3 に示す。この結果において、練り混ぜから 12 時間程度までは、CGS を用いたモルタルの方が川砂のみの M1 モルタルより温度上昇量が小さくなっている。これは、CGS に含まれるアルカリ金属 (Na, K)、ならびにアルカリ土類金属 (Mg, Ca) が、細孔溶液と水和生成物の化学平衡に影響したためと考えられるが、具体の解明は今後の

課題とする。

更に、図 4.4 には材齢 1.5 日までを表示区間として温度上昇量を温度上昇速度に変換した結果を示す。この結果から、CGS を用いたモルタルは、 C_3S による水和発熱ピークも高くなるが、その後の材齢 0.5～1 日の間に階段状の発熱も認められる。セメントの水和反応過程の既往の知見^{4.3)}によれば、この階段状の発熱は C_3A の水和発熱と推察されるが、現時点では水和生成物が同定されていないため、具体的な評価検討は今後の課題とする。

以上のとおり、温度上昇特性に CGS 試料別の特徴は認められるが、CGS によるセメントの水和促進、あるいは CGS 自身の水和反応に伴って発熱していることが示唆された。この結果は、CGS を用いたモルタル（コンクリート）の強度発現性に影響を及ぼすものと考えられる。

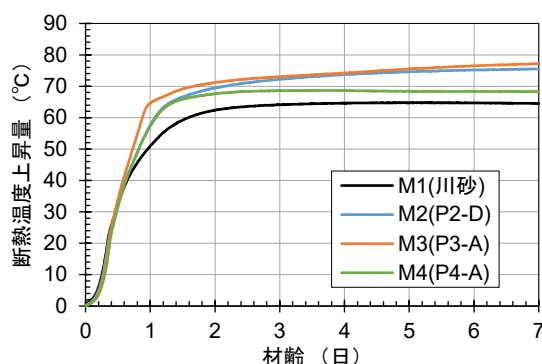


図 4.2 CGS モルタルの断熱温度上昇試験結果（表示期間 7 日）

表 4.3 回帰式による断熱温度上昇特性の定数算定結果

配合 No.	温度上昇量		回帰式	
	実測値 (°C)	Q_{∞} (°C)	r	
M1	64.8	65.1	1.591	
M2	75.5	74.9	1.432	
M3	77.2	75.8	1.834	
M4	68.7	69.3	1.880	

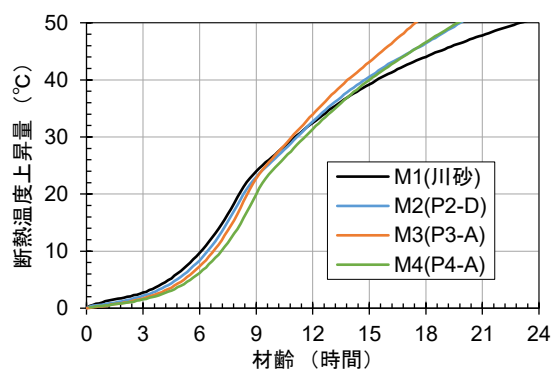


図 4.3 断熱温度上昇試験結果（表示期間 24 時間）

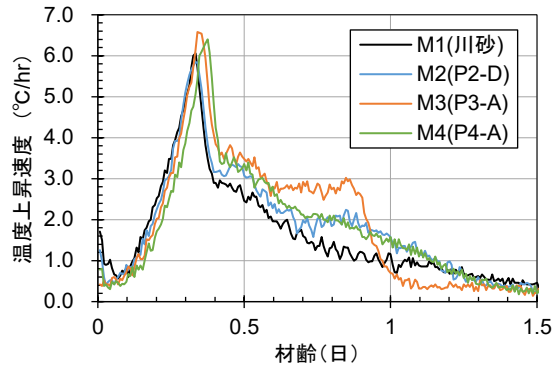


図 4.4 CGS モルタルの温度上昇速度

(2) 凝結特性

モルタルの凝結時間試験結果を図 4.5 に示す。この結果において、CGS を使用したモルタルの凝結時間は、M1 (川砂) と比較していずれもわずかに早くなる傾向を示した。既往の研究^{4.1), 4.4) etc.}では CGS の使用により凝結時間が遅延することが指摘され、(1)の断熱温度上昇試験結果もこの傾向を示唆しているが、本試験の結果においては、CGS による直接的な凝結遅延の作用は認められなかった。

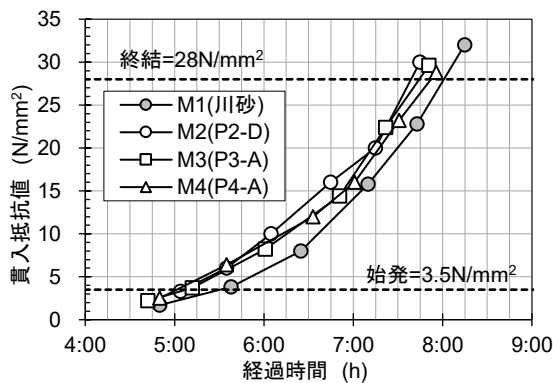


図 4.5 モルタルの凝結時間試験結果

(3) 圧縮強度, ヤング係数

モルタルによって作製した円柱供試体の圧縮強度ならびにヤング係数の測定結果を表 4.4, 図 4.6 および図 4.7 に示す。また、圧縮強度試験結果を 3.4.1 で求めた化学組成に基づく指標との関係で整理したものを図 4.8 に示す。図中(a)塩基度 b , (b)SiO₂ に対する修飾酸化物量の比 M , (c)非架橋酸素数の割合 NBO/T , いずれもそれぞれ値の増大に応じて材齢 7 日から 91 日までの圧縮強度は増加する傾向にあり、これら指標の値が最も大きい M2 (P2-D) の圧縮強度が最も高い結果であった。この 3 つの指標は厳密には異なる値を指しているが、いずれもガラス相における修飾酸化物の割合、溶解性の高さを示す指標であり、特に材齢 7 日時点の圧縮強度とは非常に強い正の相関を示している。

一方、材齢 28 日以降は、徐々に(a)~(c)の指標と圧縮強度との相関は弱まり、例えば、図 4.9 に示すように、材齢 7 日以降の圧縮強度の増加量と NBO/T との関係は材齢の経過とともに負の相関を示す結果となった。この結果は、CGS を用いたモルタル (コンクリート) の長期的な強度発現が他の要因によることを示唆している。山本ら^{4.5)}は、フライアッシュ粒子から溶出した Si, Al によって、低 Ca/Si 比、かつ高 Al/Ca 比となる密実な C-S-H 層 (外部反応相) を形成することを報告しており、水和生成物 C-S-

Hに及ぼす影響は、単にNBO/T等が示す溶解性のみにより示されるものではなく、C-S-Hの組成変化に影響を及ぼすと考えられるガラス相の溶出成分、Si/Ca比、Al/Ca比にも影響されるものと考えられる。この推定に基づき、図4.10には材齢7日以降の圧縮強度の増加量とSi/Ca比の関係を、図4.11にはAl/Ca比との関係を示す。これらの結果はいずれも正の相関を示し、材齢の経過とともにその相関が強くなる傾向が認められた。この結果および第3章で整理したCGSの水和機構を踏まえると、CGSから溶出する成分のSi/Ca比およびAl/Ca比がC-S-Hの組成変化をもたらす、これがCGSを用いたモルタル（コンクリート）の長期的な強度発現に影響を及ぼしたものと推察される。

以上の結果と考察を要約すると、CGSの強度発現は、初期においてNBO/Tが示す溶解性の高さが影響を及ぼし、長期においては、フライアッシュのようにC-S-Hの組成変化もたらすガラス相のSi/Ca比、Al/Ca比が影響を及ぼすものと考えられる。

なお、モルタルの圧縮強度と(1)で示した水和発熱を比較すると、材齢7日までの水和発熱量が最も高かったのはM3（P3-A）であるが、材齢7日時点の圧縮強度、またその後の圧縮強度はM2（P2-D）が最も高くなっている。これらの相互関係の解明については今後の課題とする。

表 4.4 圧縮強度及び静弾性係数試験結果

配合 No.	圧縮強度 (N/mm ²)								静弾性係数 (kN/mm ²)							
	材齢 1 日		材齢 7 日		材齢 28 日		材齢 91 日		材齢 1 日		材齢 7 日		材齢 28 日		材齢 91 日	
	各値	平均	各値	平均	各値	平均	各値	平均	各値	平均	各値	平均	各値	平均	各値	平均
M1 (川砂)	10.0		42.1		57.0		63.9		12.7		22.6		27.4		28.8	
	10.8	10.5	42.2	42.2	58.6	56.5	63.9	65.0	13.2	12.8	23.4	23.1	27.6	27.3	28.7	28.4
	10.6		42.2		54.0		67.2		12.4		23.3		26.8		27.7	
M2 (P2-D)	11.6		44.3		62.6		75.1		14.8		31.5		38.4		38.4	
	13.0	12.6	44.7	44.4	62.6	63.1	75.1	74.5	15.5	15.6	30.0	30.8	38.7	38.2	39.2	38.9
	13.1		44.1		64.2		73.3		16.4		30.8		37.6		39.0	
M3 (P3-A)	13.0		30.9		47.8		63.7		17.7		31.0		38.7		40.2	
	12.8	13.0	30.9	31.1	47.9	48.3	64.9	64.4	18.4	17.6	31.9	31.8	37.6	38.1	41.4	41.1
	13.1		31.6		49.3		64.7		16.7		32.5		38.1		41.8	
M4 (P4-A)	12.6		34.9		47.1		60.6		16.9		32.3		35.7		40.3	
	12.4	12.4	35.8	34.9	47.6	47.8	62.1	61.6	15.7	16.2	30.0	31.0	35.0	36.7	39.5	40.4
	12.3		34.0		48.6		62.1		15.9		30.8		39.3		41.4	

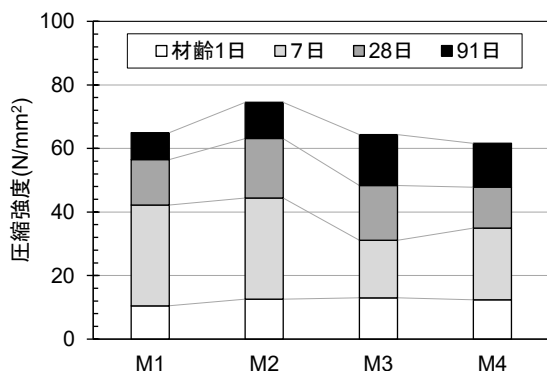


図 4.6 モルタルの圧縮強度試験結果

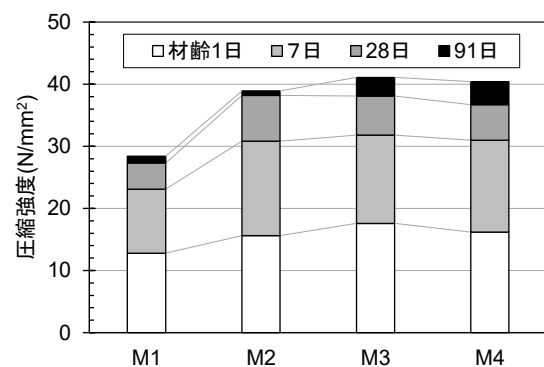
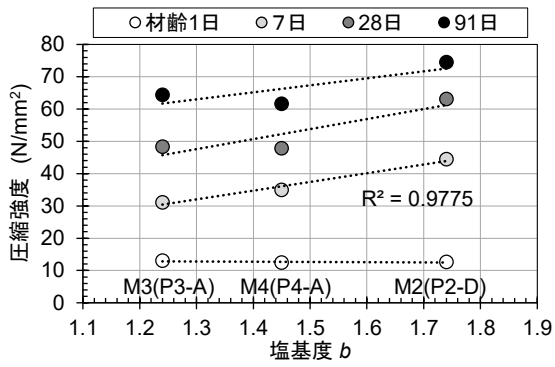
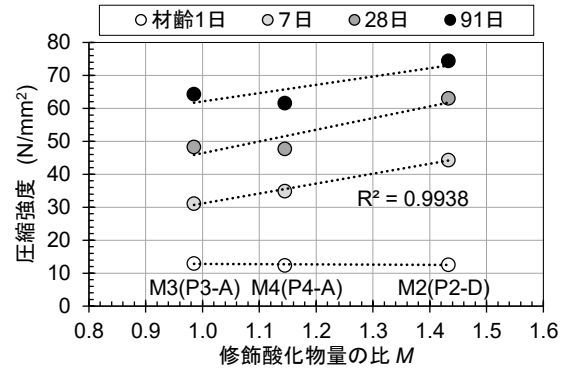


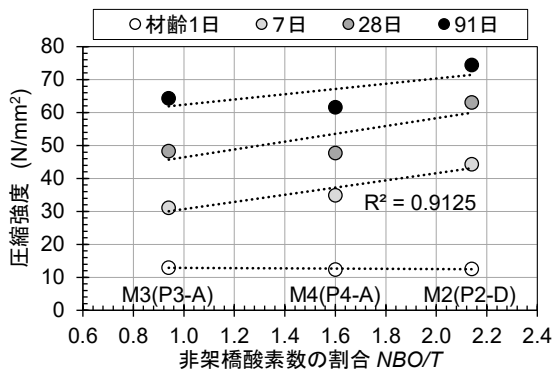
図 4.7 モルタルの静弾性係数試験結果



(a) 塩基度 b



(b) 修飾酸化物量の比 M



(c) 非架橋酸素数の割合 NBO/T

図 4.8 溶解性を示す指標とモルタル圧縮強度の関係

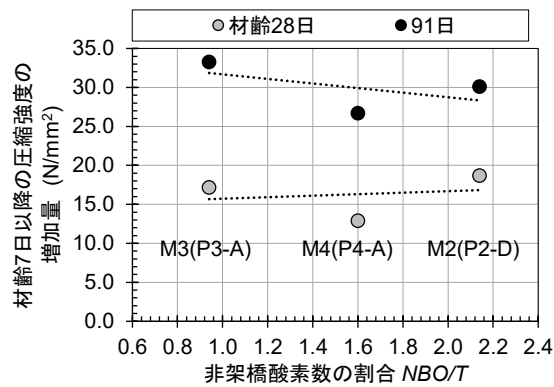


図 4.9 材齢7日以降の圧縮強度の増加量と NBO/T の関係

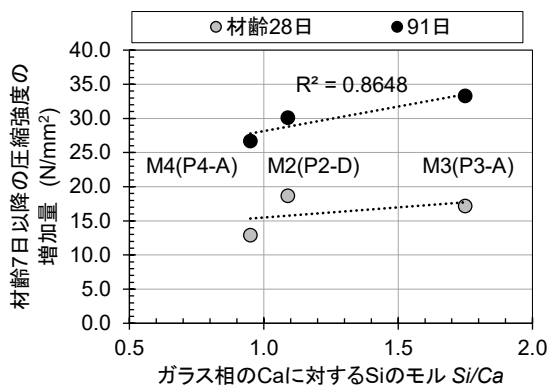


図 4.10 材齢 7 日以降の圧縮強度の増加量とガラス相の Si/Ca 比の関係

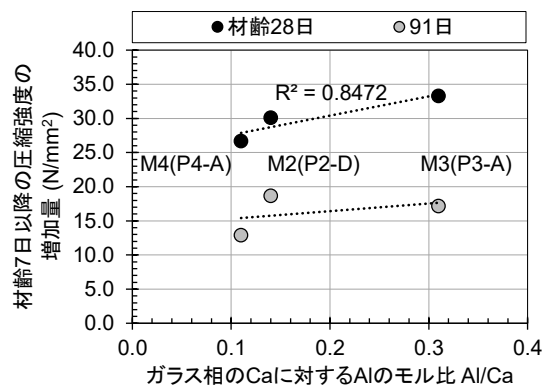


図 4.11 材齢 7 日以降の圧縮強度の増加量とガラス相の Al/Ca 比の関係

(4) 細孔構造

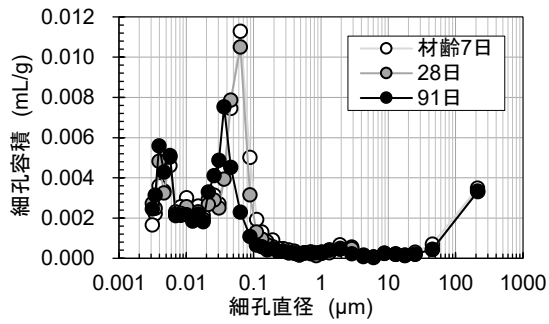
モルタル供試体の水銀圧入式ポロシメーターによる細孔径分布の測定結果の一覧を表 4.5 に示す。また、細孔容積の分布を図 4.12 に、積算細孔容積の分布を図 4.13 に示す。いずれのモルタルも材齢の進行とともに全細孔容積は減少し、組織の緻密化が認められる。これらの試料は初期の空気量が異なるため、材齢 7 日時点の全細孔容積を基準として以降の材齢経過に伴う全細孔容積の減少量を図 4.14 に示す。全細孔容積の減少量は M1（川砂）と比較して各 CGS の方が大きくなっており、この結果は、CGS が、そのポゾラン反応性によって緻密化をより進行させることを示唆している。

次に、この全細孔容積の減少量と圧縮強度の結果を対比する。図 4.15 には材齢 7 日を基準とした全細孔容積の減少量と圧縮強度の増加量の関係を示す。また、図 4.16 には材齢 7 日の全細孔容積および圧縮強度で正規化した材齢経過に伴う全細孔容積の減少量の比と圧縮強度の増進率の関係を示す。これらの結果から細孔容積の減少量に応じて圧縮強度は高くなる傾向が認められ、CGS を用いたモルタル（コンクリート）においても、一般のコンクリートの知見^{4.6), 4.7)}と同様に細孔構造の緻密化が強度増進に寄与することが示唆された。

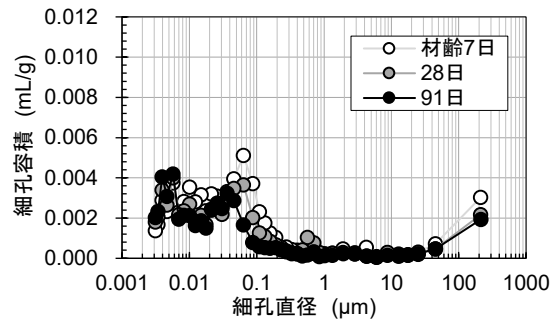
図 4.17, 図 4.18 は、(3)に引き続き、C-S-H の組成変化に影響を及ぼすと考えられるガラス相の Si/Ca 比、Al/Ca 比の影響に着目して、材齢経過に伴う細孔容積の減少量と Si/Ca 比、Al/Ca 比との関係を示す。この結果、Si/Ca 比および Al/Ca 比と細孔容積の減少量には極めて強い正の相関が認められた。この結果から、(3)における長期材齢の強度発現と同様に、CGS のガラス相の Si/Ca 比および Al/Ca 比が、C-S-H の組成変化をもたらし、細孔容積の減少（緻密化）に影響を及ぼす可能性を見出した。

表 4.5 モルタルの細孔径分布測定結果一覧

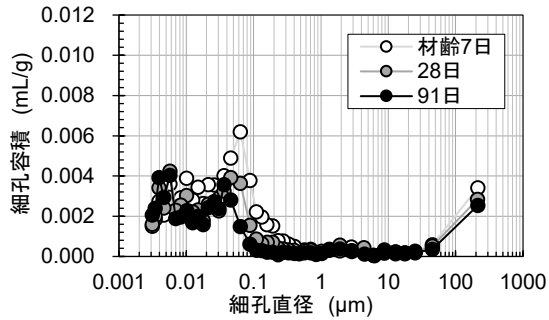
項目	M1 (川砂)			M2 (P2-D)			M3 (P3-A)			M4 (P4-A)		
	7日	28日	91日	7日	28日	91日	7日	28日	91日	7日	28日	91日
全細孔容積(mL/g)	0.0822	0.0776	0.0712	0.0700	0.0584	0.0512	0.0764	0.0592	0.0498	0.0674	0.0586	0.0497
全細孔比表面積(m ² /g)	23.7	26.0	27.8	20.4	20.4	21.3	21.0	20.6	21.1	17.0	18.5	19.4
細孔直径(μm)	0.0365	0.0309	0.0225	0.0277	0.0235	0.0168	0.0306	0.0219	0.016	0.0382	0.027	0.0199
平均細孔直径(μm)	0.0139	0.0119	0.0103	0.0137	0.0115	0.0096	0.0146	0.0115	0.00947	0.0159	0.0127	0.0102



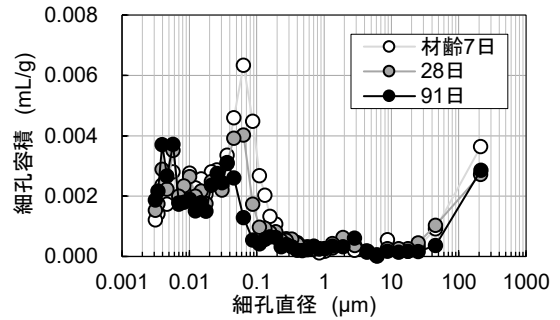
(a) M1(川砂)



(b) M2(P2-D)

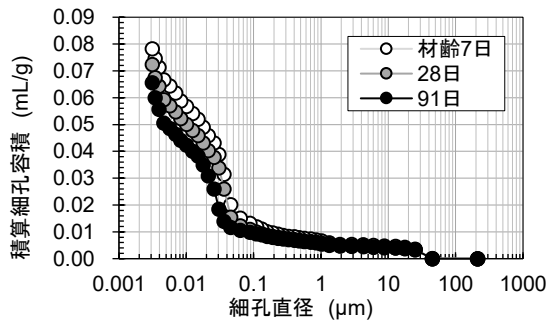


(c) M3(P3A)

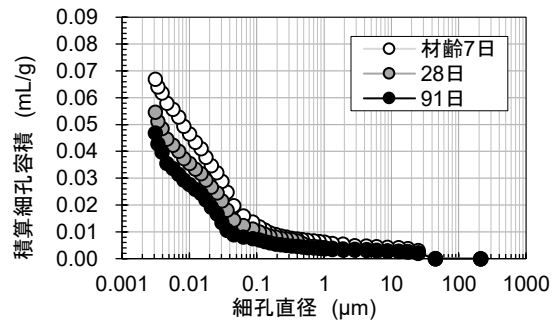


(d) M4(P4-A)

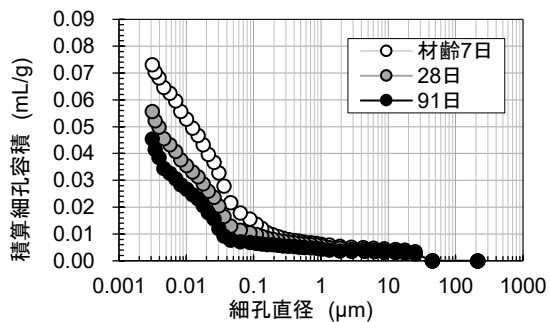
図 4.12 モルタル試料の細孔容積分布



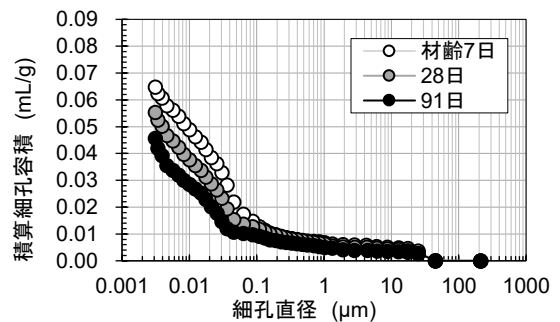
(a) M1(川砂)



(b) M2(P2-D)



(c) M3(P3A)



(d) M4(P4-A)

図 4.13 モルタルの積算細孔容積

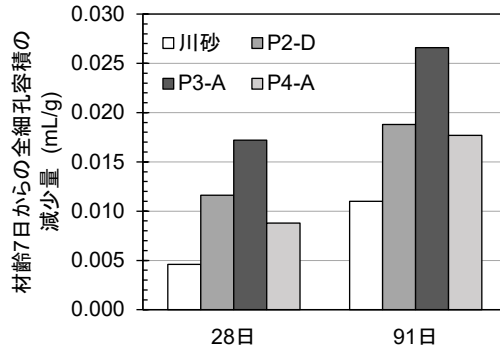


図 4.14 材齢 7 日に対する全細孔容積の減少量

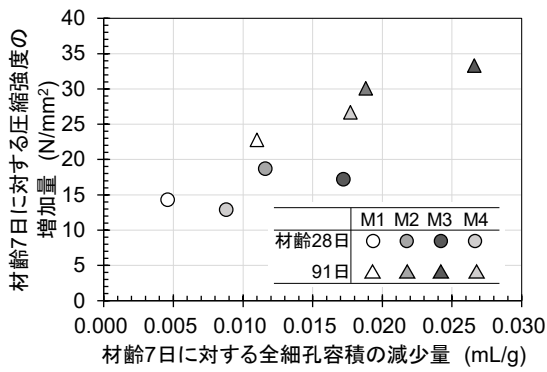


図 4.15 材齢 7 日に対する全細孔容積の減少量と 圧縮強度の増加量の関係

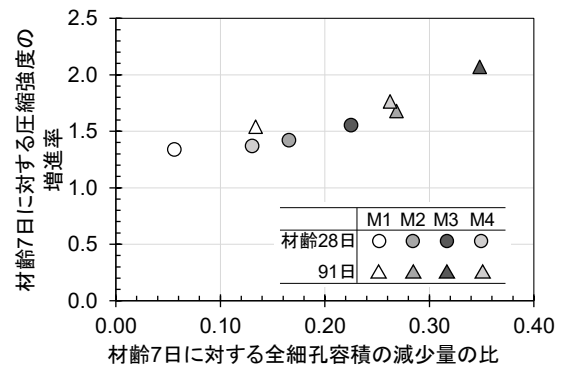


図 4.16 材齢 7 日に対する全細孔容積の減少量の 比と圧縮強度の増進率の関係

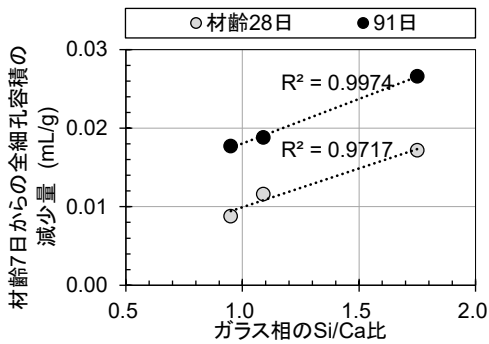


図 4.17 材齢 7 日からの全細孔容積の減少量と ガラス相の Si/Ca 比

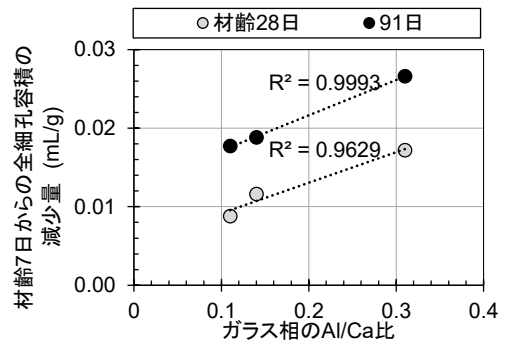


図 4.18 材齢 7 日からの全細孔容積の減少量 とガラス相の Al/Ca 比

4.2 コンクリートの強度発現性に及ぼす影響

本節では、現存する8試料（P1-D, P2-D, P2-E, P3-A, P3-B, P3-C, P4-A, P4-B）のCGSを対象としたコンクリートの圧縮強度試験を行い、4.1の検討結果を踏まえて、CGSがコンクリートの強度発現性に及ぼす影響について反応性指標に基づく考察を行った。また、その他の強度特性として、ヤング係数試験（応力-応力ひずみ関係）、割裂引張強度試験および曲げ強度試験を行い、これらの結果を圧縮強度との関係により整理した。

4.2.1 試験方法

圧縮強度試験等に用いたコンクリートの使用材料ならびに配合を表4.6、表4.7に示す。配合条件は $W/C=50\%$ 、 $s/a=47\%$ 一定とし、所定のフレッシュ性状を得るための配合調整はAE減水剤量を $C \times 1.0\%$ で一定として、単位水量、AE剤量の調整により実施した。CGS混合率は、CGSの特徴を明らかにするため、ベース配合を除き全て100%とした。コンクリートの目標スランプ、空気量はいずれの配合も $12 \pm 2.5 \text{ cm}$ 、 $4.5 \pm 1.5 \%$ である。ここに、単位水量は既往の知見^{4.8), 4.9) etc.}のとおりCGSの使用によってやや低減される傾向にある。圧縮強度試験は、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準じて行い、 $\phi 100 \times 200 \text{ mm}$ の円柱供試体を用いて、それぞれ材齢7日、28日、91日および182日または1年（長期の試験材齢は、工程制約による）で実施し、各3本の平均により整理した。ヤング係数試験（応力-ひずみの測定）は、材齢28日を対象として、JIS A 1149「コンクリートの静弾性係数試験方法」に準じて $\phi 100 \times 200 \text{ mm}$ の円柱供試体により実施した。割裂引張強度試験も材齢28日を対象として、JIS A 1113「コンクリートの割裂引張強度試験方法」に準じて $\phi 100 \times 200 \text{ mm}$ の円柱供試体により実施した。曲げ強度試験も同様に、材齢28日を対象として、JIS A 1106「コンクリートの曲げ強度試験方法」に準じて $100 \times 100 \times 400 \text{ mm}$ の角柱供試体により実施した。

なお、CGS試料の採取時期によって試験の実施時期が異なるため、ベース配合の試験は、各期間でそれぞれ実施した（川砂1, 川砂2）。

表 4.6 使用材料

品目	記号	仕様							
		2019 実施分			2020-2021 実施分				
水	W	上水道水（神奈川県企業庁）			上水道水（神奈川県企業庁）				
セメント	C	普通ポルトランドセメント 密度 3.16 g/cm^3			普通ポルトランドセメント 密度 3.16 g/cm^3				
細骨材	S	(産地・名称)	(表乾密度)	(吸水率)	(粗粒率)	(産地・名称)	(表乾密度)	(吸水率)	(粗粒率)
		大井川水系川砂	2.57 g/cm^3	2.45 %	2.68	大井川水系川砂	2.59 g/cm^3	1.72 %	2.70
	CGS	P1-D	2.73 "	0.24 "	2.40	P2-D	3.01 "	0.63 "	2.39
						P2-E	3.00 "	0.88 "	2.51
						P3-A	2.79 "	0.29 "	2.66
						P3-B	2.76 "	0.67 "	2.81
						P3-C	2.79 "	0.47 "	2.53
						P4-A	2.98 "	0.33 "	2.53
						P4-B	2.91 "	0.80 "	2.56
粗骨材	G	青梅産砕石 2005	2.67 g/cm^3	0.68 %	6.72	青梅産砕石 2005	2.66 g/cm^3	0.50 %	6.74
化学混和剤	AD	AE 減水剤（標準形）マスターポリヒード 15S				AE 減水剤（標準形）マスターポリヒード 15S			
	AE	AE 剤 マイクロエア 202				AE 剤 マイクロエア 202			

表 4.7 コンクリート配合とフレッシュ性状

Case.	W/C (%)	s/a (%)	CGS 混 合率(%)	単位量 (kg/m ³)					AD (C×%)	AE (C×%)	スランプ ^o (cm)	空気量 (%)	コンクリート 温度 (°C)
				W	C	S	CGS	G					
川砂 1	50	47	0	162	324	833	0	977	1.0	0.003	12.5	4.4	21
P1-D	50	47	100	162	324	0	885	977	1.0	0.002	11.5	4.1	21
川砂 2	50	47	0	163	326	839	0	971	1.0	0.0015	12.0	4.5	20
P2-D	50	47	100	162	324	0	975	974	1.0	0.036	12.5	4.8	20
P2-E	50	47	100	161	322	0	975	973	1.0	0.05	12.5	4.7	21
P3-A	50	47	100	156	312	0	918	987	1.0	0.002	12.5	4.1	20
P3-B	50	47	100	161	322	0	897	973	1.0	0.008	12.0	4.1	21
P3-C	50	47	100	161	322	0	907	973	1.0	0.001	11.5	4.9	20
P4-A	50	47	100	161	322	0	969	973	1.0	0.0005	12.5	4.2	21
P4-B	50	47	100	163	326	0	943	967	1.0	0.00075	11.5	5.0	19

4.2.2 試験結果および考察

(1) 圧縮強度

本検討における圧縮強度試験結果を表 4.8 および図 4.19 に示す。ここに、実施時期が異なるベース配合の圧縮強度には差が生じており、川砂 2 の方がいずれの材齢においても川砂 1 より 1 割程度強度が高くなっている。この差異要因は明らかとなっていないが、セメントの製造ロットの違いによる影響、CGS を除く天然骨材の品質の違いによる影響が考えられる。

圧縮強度試験結果の共通の傾向として、材齢 28 日までの圧縮強度は、CGS を使用することによりやや低下する傾向が認められる。この要因として、骨材表面が平滑であるため、セメントペーストと CGS との間に付着が得られず、これが弱部となったことが考えられる。一方、材齢 91 日時点の圧縮強度は川砂を使用したベース配合の強度と概ね同等となり、以降の材齢強度は増大する傾向であることを確認した。これらの傾向は、既往の知見(4.8), (4.10), (4.11))と同様であり、CGS を用いたコンクリートの特徴が現れている。この強度試験結果を用いて、4.1 と同様に、化学組成に基づく指標によってその関係を検証・考察する。

図 4.20 には、材齢別で整理した圧縮強度について、 NBO/T との関係を整理した結果を示す。この結果において、材齢 28 日までの結果は、4.1.2 (3)で示したモルタル圧縮強度の傾向と同様に、 NBO/T が大きいほど圧縮強度は高い傾向にある。一方、その後の材齢はこの相関が弱まり、特に P1-D や P3-A, B, C は長期の強度増進が著しい。4.1.2 (3)では、長期的な強度発現がガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比に影響されることを示唆している。これを踏まえて、図 4.21 には材齢 28 日以降の強度増進と NBO/T の関係にガラス相の Si/Ca 比を併記した結果を示す。また、図 4.22 には、材齢 28 日以降の強度増進と Si/Ca 比の関係、図 4.23 には Al/Ca との関係を示す。これらの整理の結果、ばらつきは大きいものの、コンクリートにおいても長期材齢における強度発現は、 NBO/T によらず、 Si/Ca 比や Al/Ca 比の影響を受けることが示唆された。これらの傾向はモルタルの強度発現と明らかに符合している。以上の結果から、CGS を用いたコンクリートの強度発現は、初期において NBO/T 等が示す溶解性の高さが影響を及ぼし、長期においては C-S-H の組成に変化をもたらすと見られるガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす可能性が見出された。

以上の考察の下、図 4.24 には、圧縮強度の実測値と材齢 $\log(t)$ 、 NBO/T ならびに Si/C 比、 Al/Ca 比を関数とする近似曲線を CGS 試料別に示す。なお、近似曲線は、式(4.3)で表されるロジティクス曲線(4.12)により与える。

$$F_c = F_\infty / (1 + \exp\{-a \cdot \log(t) + b\}) \quad (4.3)$$

ここに、 F_∞ は最高到達強度 (N/mm²) であり、セメント品質等一般のコンクリートの強度発現要因に加えて、これまでの考察により、CGS の溶解性の高さを示す NBO/T および C-S-H の組成変化に影響する Si/Ca , Al/Ca の影響を加味して表現することが可能と考えられる。また、 $-a \cdot \log(t) + b$ は、反応速度の遅れ (長期的な増進) を表すものと考え、 Si/Ca , Al/Ca の関数で表すことが可能と考えられる。これを踏まえて、本研究範囲における最小二乗法による試行の結果から、式(4.4)および式(4.5)を例示する。

$$F_\infty = f(NBO/T, M_{Al}) \quad (4.4)$$

例えば、 $F_\infty = 32.4 + 9.7[NBO/T] + 19.2[Si/Ca + Al/Ca]$

$$-a \cdot \log(t) + b = f(NBO/T) \quad (4.5)$$

例えば、 $-a \cdot \log(t) + b = -1.28 \cdot \log(t) + (0.74[Si/Ca + Al/Ca])$

なお、例示した式の各定数は、本研究の結果において一定の再現を行うことができたものの、異なるデータセットによる検証は出来ていない。また、この関係は使用するセメントや CGS 以外の骨材の影響も多分に受ける。したがって、現時点では、これを直ちに一般化することはできないが、CGS の NBO/T , Si/Ca 比, Al/Ca 比の反応性に関する指標を関数とする本提案は、最高到達強度、反応速度の遅さへの影響の表現として妥当なものと考えられる。今後、CGS を用いたコンクリートの長期的な強度発現の予測に貢献できるよう、データの蓄積と継続的な考察によって本提案の精度を上げていく。

表 4.8 コンクリートの圧縮強度試験結果一覧

Case.	圧縮強度試験結果 (N/mm ²)				
	材齢 7 日	28 日	91 日	182 日	365 日
川砂 1	38.9	48.2	53.9	-	56.1
P1-D	35.6	43.8	51.5	-	65.8
川砂 2	40.0	53.9	58.0	-	62.6
P2-D	37.7	54.5	65.3	-	74.5
P2-E	37.4	52.4	59.5	68.3	-
P3-A	33.3	48.1	62.5	-	73.5
P3-B	31.9	46.9	60.7	66.6	-
P3-C	33.6	52.9	60.2	64.9	-
P4-A	36.0	50.2	57.2	62.4	-
P4-B	39.5	50.1	55.8	61.9	-

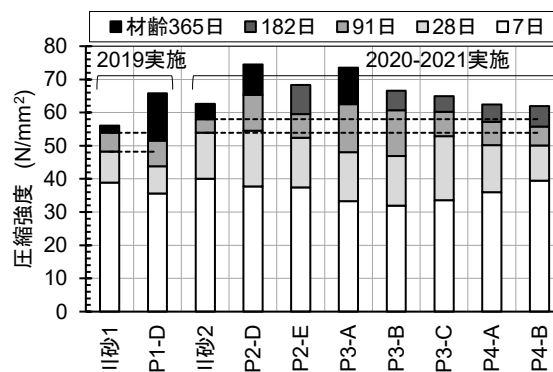


図 4.19 コンクリートの圧縮強度試験結果

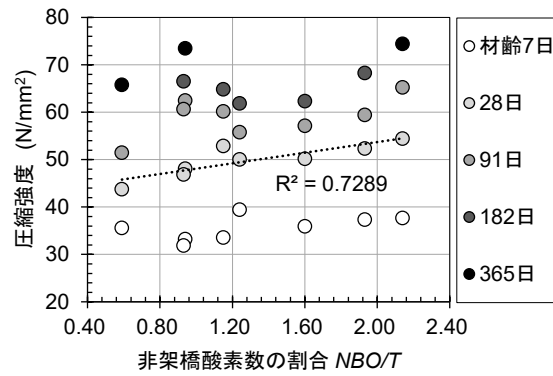


図 4.20 圧縮強度と反応性指標 NBO/T の関係

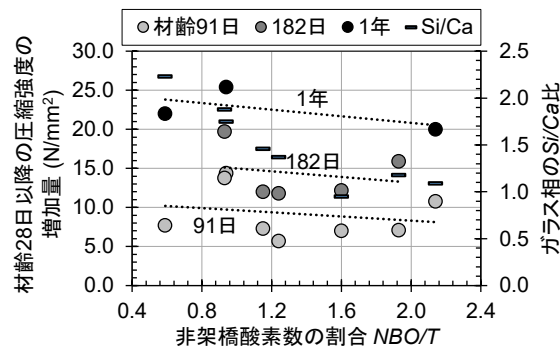


図 4.21 材齢 28 日以降の圧縮強度の増加量と NBO/T の関係

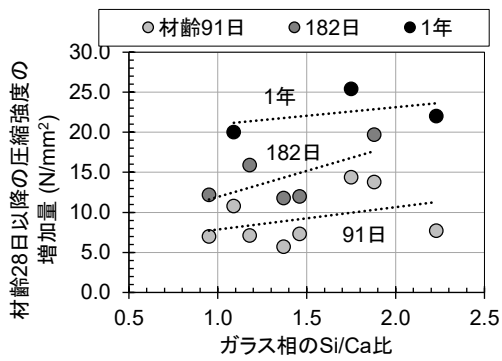


図 4.22 材齢 28 日以降の圧縮強度の増加量とガラス相の Si/Ca 比の関係

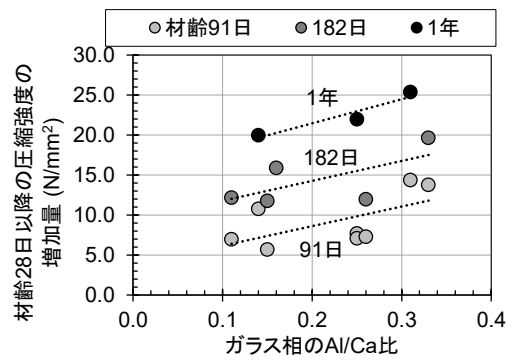
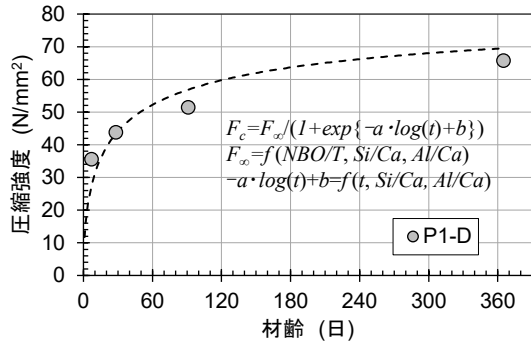
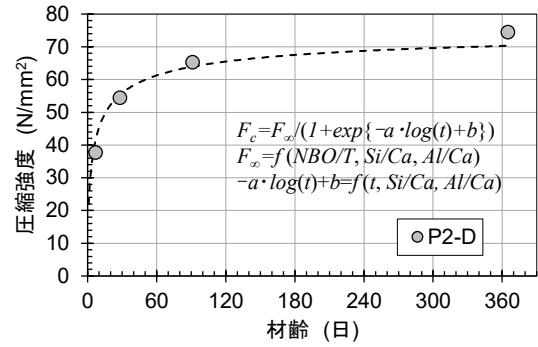


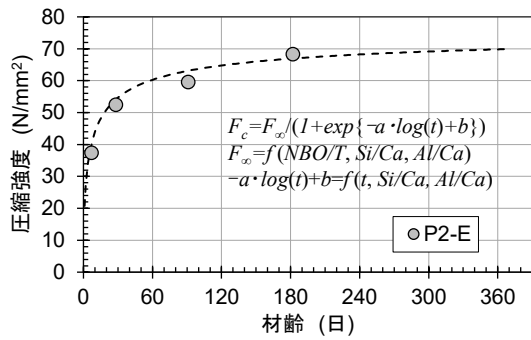
図 4.23 材齢 28 日以降の圧縮強度の増加量とガラス相の Al/Ca 比の関係



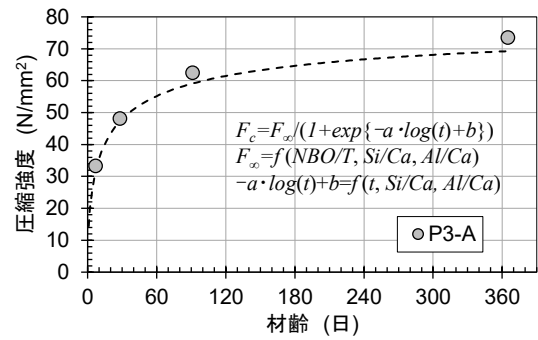
(a) P1-D



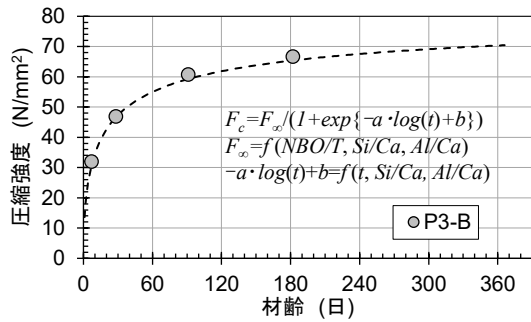
(b) P2-D



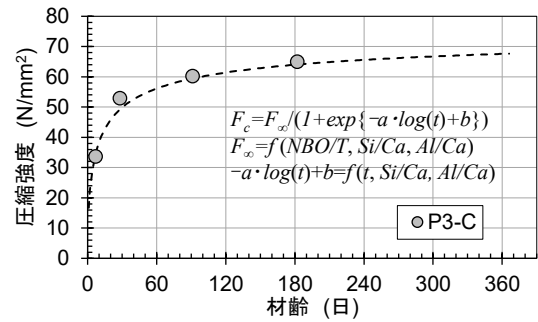
(c) P2-E



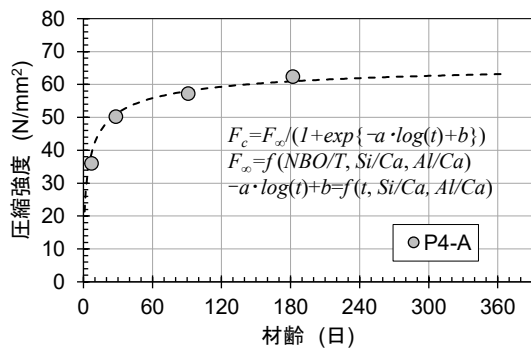
(d) P3-A



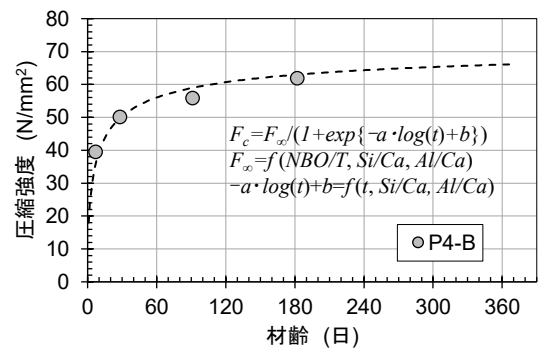
(e) P3-B



(f) P3-C



(g) P4-A



(h) P4-B

図 4.24 圧縮強度の実測値と材齢 $\log(t)$, NBO/T , Si/Ca 比, Al/Ca 比を関数とする近似曲線

(2) ヤング係数，応力ひずみ

ヤング係数は，コンクリートの変形抵抗性（剛性，硬さ）を表す指標であることから，CGS の物理的な品質を基に以下考察する。

ヤング係数の推定において，土木学会コンクリート標準示方書 [設計編] 4.13)では，コンクリートの圧縮強度に基づく推定式が与えられている。また，日本建築学会鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説 4.14)では，圧縮強度に加え，単位容積質量を用いた推定式が与えられている。CGS は密度が高いことから，これを用いたコンクリートの単位容積質量は大きくなる。また，高密度からも推定されるように，CGS 自身の変形抵抗性は，既往の研究における骨材強度指標値が高いことによって確認されている 4.1)。

図 4.25 には，本検討により測定した材齢 28 日時点のヤング係数と圧縮強度の関係を示す。また，図 4.26 には既得のデータを統合したヤング係数と圧縮強度の関係を土木学会および日本建築学会の推定式の関係とともに示す。

さらに，図 4.27 にはヤング係数と CGS の表乾密度との関係を示す。これらの結果が示すように，CGS を用いたコンクリートにおいても圧縮強度が大きいほど，また，CGS の密度が大きいほど（コンクリートの単位容積質量が大きいほど）ヤング係数は相対的に大きくなる傾向にある。したがって，圧縮強度および CGS の表乾密度が既知であれば，およそのヤング係数を推測することが可能と言える。

次に，図 4.28 には P1-D，P2-D，P3-A 配合を対象に記録した材齢 28 日における応力ひずみ関係を示す。CGS の種類による差はあるものの，先に示した結果のとおり，CGS を用いたコンクリートの載荷直後の材料剛性はベース配合のコンクリート（川砂）と比べて同等かやや大きい。一方で，P1-D や P3-A は，応力強度比がおよそ 6 割を超えて以降の剛性低下がやや大きい傾向にある。一般のコンクリートにおいても，応力ひずみの関係は応力度の増加につれて剛性が低下し，上に凸の形となるが，この現象は骨材界面に生ずるマイクロクラックに起因するものとされている 4.15)。材齢初期の CGS を用いたコンクリートの応力ひずみ関係は，圧縮強度が低下する推定要因と同じく，骨材表面が平滑であるため，骨材界面の付着が弱部となり，より顕著にこの現象が現れた可能性がある。

一方，CGS コンクリートは長期強度が増進するため，これに伴って材料の剛性は増大する。ここに材齢経過に伴う応力ひずみ関係の変化を確認するため，比較的反応性が低い P1-D を対象に，表 4.9 の使用材料，表 4.10 のコンクリート配合で作製した供試体を用いて，材齢 28 日，91 日，182 日の応力ひずみ測定を追加実施した。測定結果を図 4.29 に示す。この結果より，CGS を用いたコンクリートの剛性は，材齢経過とともに増大する傾向が認められ，長期材齢では，図 4.28 のような高応力下における剛性低下は現れにくいことが確認された。この結果は，材齢経過に伴い CGS 界面の遷移領域が改質され，CGS とセメントペーストとの付着強度も増進していることを示唆している。一方，最大荷重および破壊時荷重時のひずみ量は小さくなっており，剛性が高くなった分，破壊に至る過程は普通骨材を用いたコンクリートより相対的に脆性的となりやすことが明らかとなった。よって，若材齢における剛性低下，長期材齢における破壊時ひずみの低下，この両側面において，高応力状態となる部材に CGS コンクリートを使用する場合は注意を要すると言える。

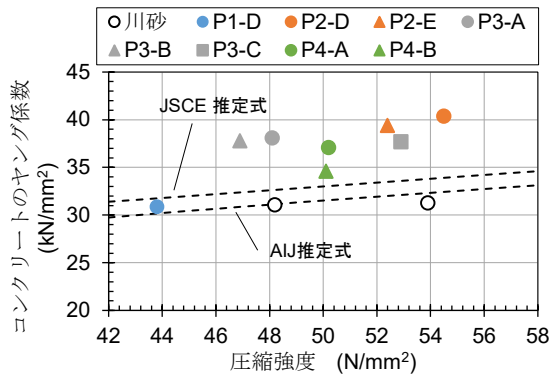


図 4.25 圧縮強度とヤング係数の関係

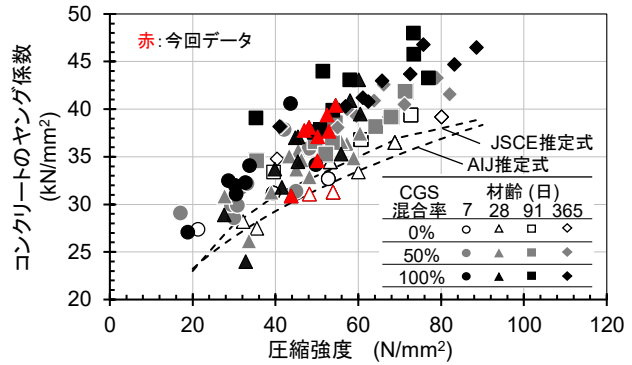


図 4.26 既得データを統合した圧縮強度とヤング係数の関係

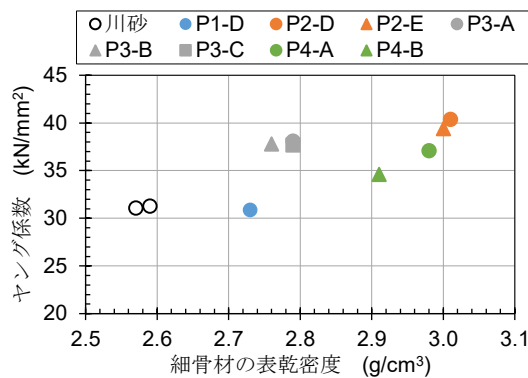


図 4.27 細骨材の表乾密度とコンクリートのヤング係数の関係

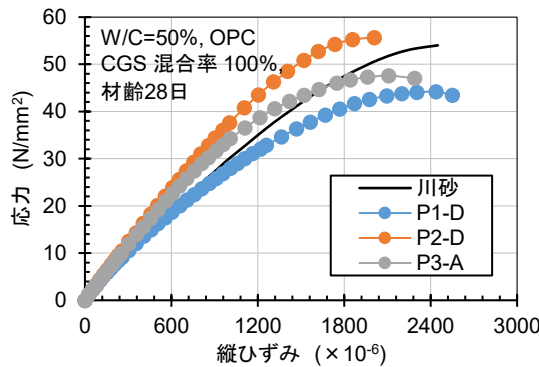


図 4.28 CGS 種類別の応力-ひずみ関係

表 4.9 使用材料

品目	適用
水 (W)	水道水
セメント (C)	普通ポルトランドセメント (密度 3.16 g/cm³)
細骨材	普通骨材 (S) 混合砂 (表乾密度 2.64g/cm³, 吸水率 1.11%, 粗粒率 2.35)
	石炭ガス化スラグ細骨材 (CGS) P1-D (表乾密度 2.74g/cm³, 吸水率 0.11%, 粗粒率 2.44)
粗骨材 (G)	石灰石 (表乾密度 2.71g/cm³, 吸水率 0.23%, 粗粒率 6.51)
混和剤	AE 減水剤 (AD) 標準形I種
	AE 剤 (AE) I種

表 4.10 コンクリート配合およびフレッシュ性状

配合 No.	W/C %	スランプ cm	空気量 %	s/a %	CGS 混合率 %	単位量 kg/m ³						フレッシュ性状				
						W	C	S	CGS	G	AD C×%	AE C×%	スランプ cm	空気量 %	コンクリート 温度°C	単位容積 質量 kg/L
0					0			856	0		1.0	0.001	13.0	5.9	21	2296
50	50	12 ±2.5	4.5 ±1.5	47.0	50	162	324	428	444	991	0.7	0.001	11.5	5.6	19	2322
100					100			0	888		0.6	0.001	10.5	4.4	20	2368

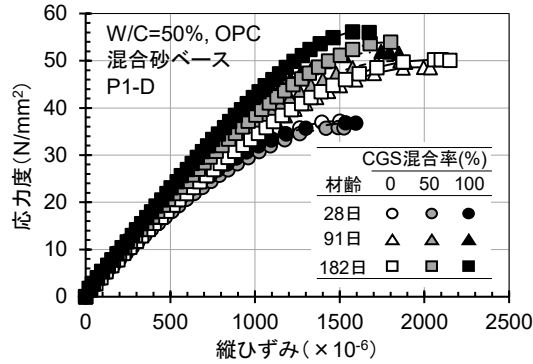


図 4.29 材齢・CGS 混合率別の応力-ひずみ関係

(3) 引張強度，曲げ強度に及ぼす影響

本研究における割裂引張強度と圧縮強度の関係，曲げ強度と圧縮強度の関係を図 4.30 および図 4.31 に示す．この結果において，引張強度の結果はややばらつきが認められるが，圧縮強度の増大とともに各強度は増大しており，一般のコンクリートに対して有意な差は認められない．すなわち，これらの強度は，CGS のキャラクターゼーションによらず，圧縮強度の傾向の把握によって推定することが可能と言える．

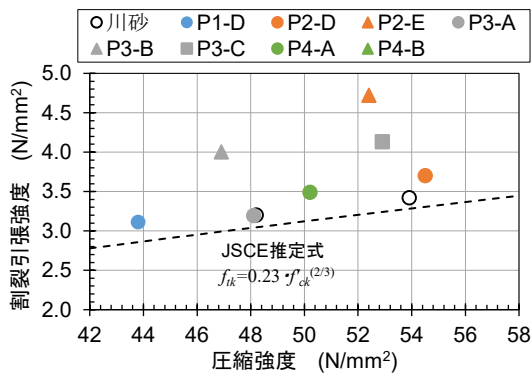


図 4.30 引張強度と圧縮強度の関係

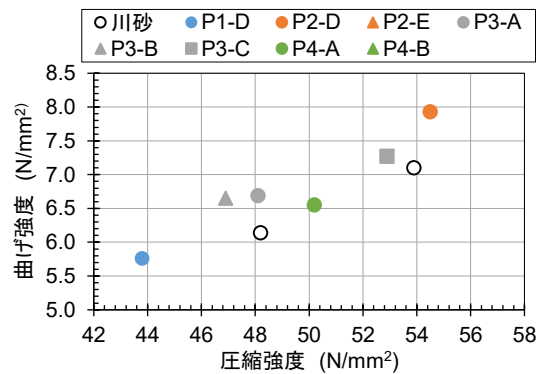


図 4.31 曲げ強度と圧縮強度の関係

4.3 養生方法による影響

3.4 ならびに 4.1~4.2 では、CGS がポズラン反応性を有し、コンクリートの強度発現性に影響を及ぼすことを示した。他方、フライアッシュ等の鉱物系混和材を用いたコンクリートでは、その反応性による効果を得るために、初期の湿潤養生によってセメント水和物を十分に形成することが重要とされている^{4.16),4.17)}。しかし、細骨材である CGS を用いたコンクリートにおいて、養生条件の違いがコンクリートの強度発現性に及ぼす影響を評価した事例はない。

そこで本節では、室内試験によって、CGS を用いたコンクリートの異なる養生条件下の圧縮強度およびヤング係数を測定し、CGS を用いたコンクリートにおける養生方法の影響について評価を行った。

4.3.1 試験方法

試験に用いた使用材料を表 4.11 に、コンクリート配合およびフレッシュ性状の結果を表 4.12 に示す。CGS は、比較的反応性が低い P1-D を使用した。配合は、CGS の使用割合による影響を評価するため、CGS 混合率（全細骨材量に対する容積比）は 0 %、50 %、100 % の 3 水準とした。目標スランプおよび空気量は、それぞれ 12 ± 2.5 cm、 4.5 ± 1.5 % に設定し、水、セメントを含む各材料の容積は一定として、コンシステンシーの調整は AE 減水剤量の調整により行った。

試験は、円柱供試体 $\phi 100 \times 200$ mm を製作し、打設翌日に脱型した後、表 4.13 に示す 4 水準の養生を行った。これら供試体に対し、それぞれ材齢 7 日、28 日に圧縮強度（JIS A 1108）およびヤング係数（JIS A 1149）の測定を行った。

表 4.11 使用材料

品目		適用
水 (W)		水道水
セメント (C)		普通ポルトランドセメント（密度 3.16 g/cm^3 ）
細骨材	普通骨材 (S)	混合砂（表乾密度 2.64 g/cm^3 ，吸水率 1.11%，粗粒率 2.35）
	石炭ガス化スラグ細骨材 (CGS)	P1-D（表乾密度 2.74 g/cm^3 ，吸水率 0.11%，粗粒率 2.44）
粗骨材 (G)		石灰石（表乾密度 2.71 g/cm^3 ，吸水率 0.23%，粗粒率 6.51）
混和剤	AE 減水剤 (AD)	標準形 I 種
	AE 剤 (AE)	I 種

表 4.12 コンクリート配合およびフレッシュ性状

配合 No.	W/C %	スランプ cm	空気量 %	s/a %	CGS 混合率 %	単位量 kg/m^3					フレッシュ性状					
						W	C	S	CGS	G	AD C×%	AE C×%	スランプ cm	空気量 %	コンクリート単位容積	温度 °C
0		12	4.5	47.0	0			856	0		1.0	0.001	13.0	5.9	21	2296
50	50	± 2.5	± 1.5		50	162	324	428	444	991	0.7	0.001	11.5	5.6	19	2322
100					100			0	888		0.6	0.001	10.5	4.4	20	2368

表 4.13 養生方法

表記	内容
①水中養生	打設翌日脱型後, 20°C水中養生
②封かん7日	打設翌日脱型後, ラップ封かん7日, 以降ラップを外して20°C60%RH 恒温室内気中保管
③封かん3日	打設翌日脱型後, ラップ封かん3日, 以降ラップを外して20°C60%RH 恒温室内気中保管
④気中保管	打設翌日脱型後, 20°C60%RH 恒温室内気中保管

4.3.2 試験結果および考察

(1) 圧縮強度

材齢7日, 28日の圧縮強度試験の結果を図4.32に示す. 同図(b)には同一条件の7日強度に対する比を併記する. 既往の研究の多くは, CGSの使用により初期材齢の圧縮強度が低下する傾向を示しているが(4.18), (4.19) etc., 今回の試験結果においては, ベース配合よりCGS混合率100%のNo.100の圧縮強度が高くなっており, 必ずしもCGSの使用による強度低下の傾向は認められなかった.

養生の違いに着目すると, 材齢7日時点の圧縮強度は, ④の気中保管を除いて概ね同等であった. 材齢28日は, 配合によらず, ①水中養生に対して②~④の封かん・気中保管は強度が低下する傾向が認められた. さらに材齢7日から28日にかけての強度増進(7日強度に対する比)は, CGSを用いたコンクリートの方が小さくなり, 特に④の気中保管では, 強度の増進がほとんど認められない結果であった. これらの結果から, CGSを用いたコンクリートは, 鉱物系混和材を用いたコンクリートと同様に, セメントの水和反応を促すための初期湿潤養生が重要と言える. なお, 実構造物を模した試験体を屋外気中養生した既往の研究(4.20)では, CGSの使用による圧縮強度の低下は顕在化していないことから, 今回の結果は供試体寸法が小さいために乾燥の影響が過度に現れたものと考えられる. 以上の結果を踏まえると, CGSの化学的性質, ポズラン反応による強度増進を期待する場合には, 混合セメントを用いる場合と同様に, 湿潤養生期間を延伸するのが望ましいと考えられる.

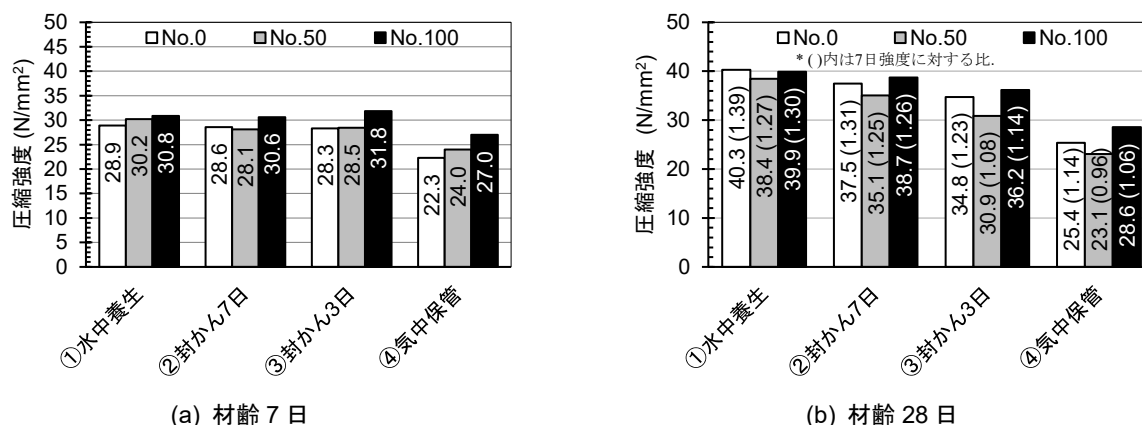


図 4.32 養生条件別の圧縮強度試験結果

(2) ヤング係数

材齢7日, 28日のヤング係数試験の結果を図4.33に示す. CGSを用いたコンクリートのヤング係数は, 既往の報告(4.18), (4.21) etc.においてCGS混合率の増大とともに大きくなるとされている. 材齢7日時点のヤング係数はこの既往の知見と同様に, また養生条件の違いによらず, CGS混合率とともにヤング係数は増大する傾向であった. 一方, 材齢28日のヤング係数は, 圧縮強度と同様に②~④の封かん・気

中保管では低下する傾向が認められた。既往研究^{4.22), 4.23)}では、乾燥によってコンクリートのヤング係数が低下することが示されており、今回の結果もこれと同様に、乾燥に伴うペーストの収縮によって骨材周囲に生じたマイクロクラックの影響によってヤング係数の低下に至ったものと推察される。さらに、②～④の乾燥環境下ではCGS混合率の増大に伴うヤング係数の低下傾向も認められた。すなわち、CGSを用いたコンクリートは、乾燥環境下において一般のコンクリートよりもマイクロクラックの影響が大きいものと推察される。ただし、今回の試験結果においても、図 4.34 のとおり土木学会^{4.13)}や日本建築学会^{4.14)}が示す推定式との関係を著しく損なうものではない。なお、実構造物を模した試験体を屋外気中養生した既往の研究^{4.20)}ではCGSの使用によるヤング係数の低下は顕在していないことから、これも供試体寸法が小さいために乾燥の影響が過度に現れたものと考えられる。

以上の結果から、CGSを用いたコンクリートにおいても乾燥によるヤング係数の過度な低下を抑制するうえで初期の湿潤養生は重要と言える。なお、圧縮強度に対するヤング係数(材料剛性)を土木学会、日本建築学会が示す推定式と同等程度に確保するという観点では、一般のコンクリートと同様の取り扱いを行えばよいと考えられる。

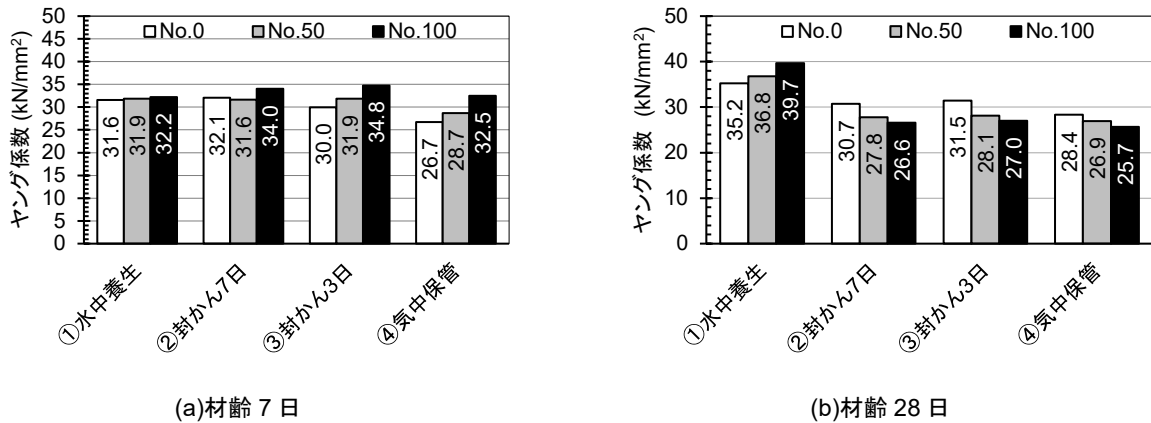


図 4.33 養生条件別のヤング係数試験結果

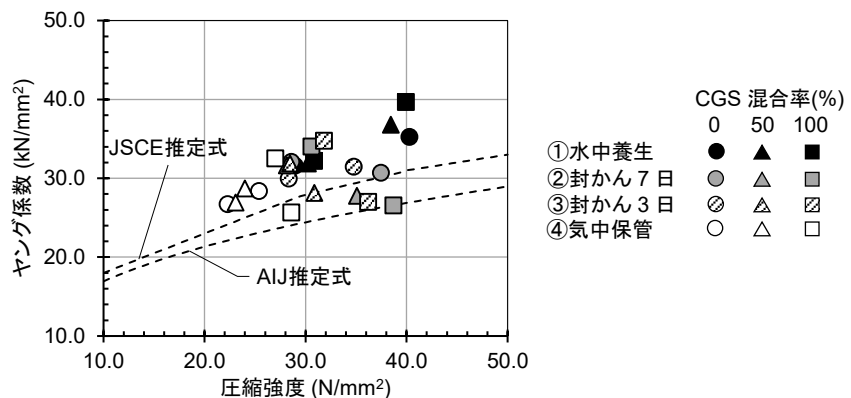


図 4.34 養生条件別のヤング係数と圧縮強度の関係

4.4 鉱物系混和材と併用した場合の影響

使用材料による環境負荷低減とともに、5.4 で後述する併用する骨材の ASR 対策を目的に、CGS を用いたコンクリートにはフライアッシュ（以下、FA という）ならびに高炉スラグ微粉末（以下、BFS という）等の鉱物系混和材を併用する機会が多くなることが想定される。CGS はこれまでに述べたとおりポゾラン反応性を有することが示唆されていることから、鉱物系混和材の水和機構にも影響を及ぼすことが考えられる。そのため、本節では、鉱物系混和材を併用した場合において CGS がコンクリートの強度特性に及ぼす影響を評価する。

4.4.1 試験方法

試験に使用した材料を表 4.14 に示す。CGS は、鉱物系混和材との相互作用を念頭に、長期的な反応性が高いと考えられる P3-A を使用した。混和材は FA II 種（JIS R 6201 「コンクリート用フライアッシュ」）および BFS 4000（JIS R 6206 「コンクリート用高炉スラグ微粉末」）に適合する材料を用いた。次に、コンクリート配合を表 4.15 に示す。水結合材比（ W/B ）は 50 %一定とし、混和材置換率は、併用による影響が出現しやすいように $FA/B=25\%$ （フライアッシュセメント C 種相当）、 $BFS/B=45\%$ （高炉セメント B 種相当）と高めの設定とした。CGS を用いた配合の CGS 混合率は、標準的な利用範囲を考慮して 50%とした。目標スランプ・空気量は、 $12\pm 2.5\text{ cm}$ 、 $4.5\pm 1.5\%$ とし、単位水量一定の条件で、化学混和剤の使用量によりフレッシュ性状の調整を行った。

圧縮強度試験、ヤング係数試験は、円柱供試体 $\phi 100\times 200\text{ mm}$ により、材齢 28 日および 91 日において JIS A 1106, JIS A 1146 に準じて実施した。なお、鉱物系混和材を使用した配合では、反応を促すうえで湿潤養生が重要となる。CGS のポゾラン反応性も養生（水分供給）の影響を受けることが 4.3 によって確認されていることから、それぞれの配合について養生方法を 2 水準（①脱型後、 20°C 水中養生、②型枠存置 5 日または 7 日後、 20°C 、60%RH 気中養生）設定し、養生による影響も確認することとした。ここに、以降の図中の凡例の W は水中養生、D は気中養生を指す。

表 4.14 使用材料

品目	記号	仕様・品質試験値（抜粋）
水	W	上水道水
結合材 B	C	普通ポルトランドセメント（OPC），密度 3.16 g/cm^3
	FA	フライアッシュ II 種，密度 2.31 g/cm^3 ，比表面積 $4320\text{ cm}^2/\text{g}$ ，活性度指数 [材齢 28 日] 85%， [91 日] 100%
	BFS	高炉スラグ微粉末 4000，密度 2.89 g/cm^3 ，比表面積 $4380\text{ cm}^2/\text{g}$ ，活性度指数 [材齢 28 日] 98%， [91 日] 106%
細骨材 S	SI	掛川産，表乾密度 2.58 g/cm^3 ，吸水率 1.64%，微粒分量 1.4%，実積率 67.3%
	CGS	表乾密度 2.79 g/cm^3 ，吸水率 0.29%，炭素含有率 0.08%，微粒分量 5.3%，実積率 69.7%
粗骨材 混和剤	G	菊川市河東産，表乾密度 2.63 g/cm^3 ，吸水率 1.07%，実積率 63.8%
	AD1	標準形 I 種
	AD2	I 種
	AD3	I 種（フライアッシュ用）

表 4.15 コンクリート配合およびフレッシュ性状

配合 No.	W/B %	S/a %	CGS 混合率 %	単位量 kg/m ³							フレッシュ性状					
				W	B			S		G	AD1 C×%	AD2 C×%	AD3 C×%	スランブ cm	空気量 %	コンクリート 温度℃
					C	FA	BFS	SI	CGS							
OPC-0	50	47	0	160	320	-	-	841	0	968	0.35	0.0025	-	12.0	3.8	21
OPC-50			50		320	-	-	421	455	968	0.35	0.0025	-	12.0	4.7	21
FA-0			0		240	80	-	828	0	955	0.05	-	0.08	13.5	4.0	21
FA-50			50		240	80	-	415	449	955	0.10	-	0.06	13.5	4.3	21
BFS-0			0		176	-	144	836	0	960	0.35	0.0025	-	13.0	3.8	21
BFS-50			50		176	-	144	418	452	960	0.35	0.0030	-	14.0	4.8	21

4.4.2 試験結果および考察

(1) 圧縮強度

圧縮強度の試験結果を図 4.35 に示す。図中には、材齢 28 日に対する 91 日強度の比を併記する。CGS の使用によって、材齢 28 日強度はやや低下する傾向であるものの、水中養生ではいずれの配合においても材齢 91 日にかけて堅調な強度の増進が認められた。このうち、CGS を使用した普通ポルトランドセメント配合 OPC-50-W は、材齢 91 日において CGS を使用していない OPC-0-W より強度が高くなっており、CGS が長期強度増進に寄与することを示している。さらに、OPC-50-W の材齢 28 日に対する 91 日の強度増進の比 (σ_{91}/σ_{28}) は、FA、BFS を使用した配合と同等であり、CGS が鉱物系混和材に並ぶ有能な材料であることを示している。一方、CGS と鉱物系混和材を併用した配合 FA-50-W、BFS-50-W の強度は、材齢 91 日時点ではそれぞれ CGS を使用していない FA-0-W、BFS-0-W の同等以下に留まり、OPC-50 のような強度の増進は認められなかった。ただし、強度増進率は、FA-0-W、BFS-0-W と同等となっており、この結果から、鉱物系混和材を併用した配合においては、CGS のポズラン反応より鉱物系混和材の反応の方が支配的であるものと考えられる。気中養生では、全ての配合において材齢 28 日から 91 日にかけての強度はわずかな増進に留まった。OPC-50-D も OPC-0-D との有意な差は認められず、この結果においても、CGS を使用することによって強度増進を期待する場合には、4.3 に示したとおり湿潤養生が重要であることが確認された。

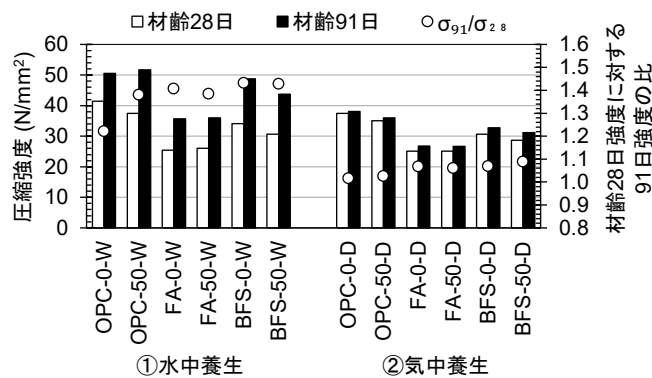


図 4.35 圧縮強度試験結果

(2) ヤング係数

ヤング係数の試験結果を図 4.36 に、図中には、材齢 28 日に対する 91 日時点のヤング係数の比を併記する。また、この結果を圧縮強度とヤング係数の関係で整理したものを図 4.37 に示す。既往の文献 (4.18), (4.21) etc. では、CGS 混合率を高めたコンクリートのヤング係数は、同一強度ではやや大きくなるとさ

れている。今回の結果においては、 W/B を 50%一定としているために強度差が生じており、単純な比較はできないものの、圧縮強度とヤング係数の関係は、CGS 混合率を 50%に留めていることも相まって、CGS 未使用の配合と有意な差を生じることはなかった。また、鉱物系混和材の使用による統一的な傾向も認められなかった。ここに、CGS とフライアッシュを併用した配合 FA-50-W の材齢 91 日におけるヤング係数の増進が他より顕在しなかった理由は定かでない。気中養生のヤング係数は、鉱物系混和材および CGS の使用によらず、一般のコンクリートを対象とする既往の研究^{4.22), 4.23)}と同様に低下する傾向を示し、いずれも土木学会^{4.13)}および日本建築学会^{4.14)}による推定式をわずかに下回る結果となった。なお、岡島ら^{4.22)}は、乾燥に伴うヤング係数の低下要因として、ペーストの収縮によって骨材周囲に生じたマイクロクラックの影響を示唆しており、今回の結果もこれと同様の機構と推察される。

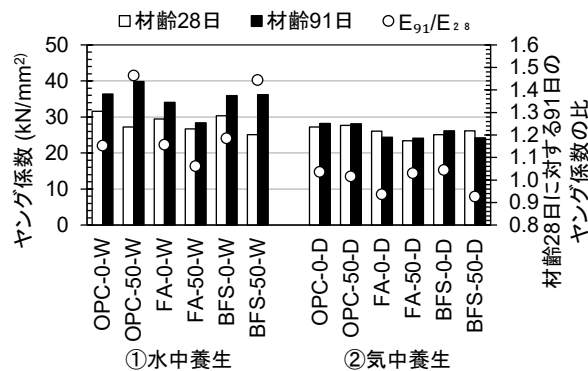


図 4.36 ヤング係数試験結果

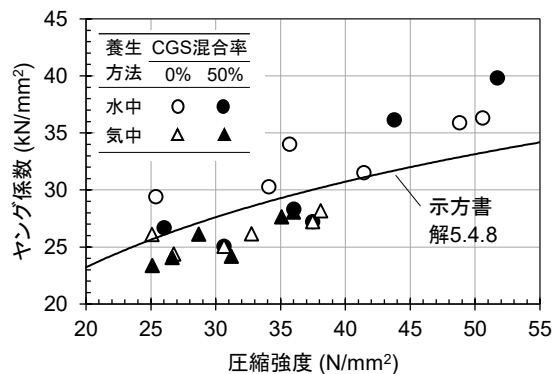


図 4.37 ヤング係数と圧縮強度の関係

4.5 本章のまとめ

本章では、CGS がコンクリートの強度発現性に及ぼす影響について、第3章で整理した反応性を含むキャラクタリゼーションの結果から、化学組成に基づく指標を用いて評価・考察を行った。以下には本章によって得られた知見の概要を示す。

- (1) モルタルを用いた断熱温度上昇試験の結果より、CGS によるセメントの水和促進、あるいは CGS 自身の水和反応の証左を得た。
- (2) CGS を用いたモルタルならびにコンクリートの圧縮強度試験結果より、CGS を用いたコンクリートの強度発現性は、材齢初期において NBO/T 等が示す溶解性の高さが影響を及ぼし、長期材齢においては C-S-H 層の緻密化をもたらすと考えられるガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす可能性を見出した。この傾向から CGS を用いたコンクリートの圧縮強度の予測式として、ロジスティック曲線を用いた下式によって整理し、実際の強度試験結果を一定の範囲で再現した。

$$F_c = F_\infty / (1 + \exp\{-a \cdot \log(t) + b\})$$

ここに、 F_∞ : 最高到達強度 (N/mm²) .

$$F_\infty = f(NBO/T, Si/Ca, Al/Ca)$$

a, b : 反応速度の遅れ (長期の増進) を表す定数

$$-a \cdot \log(t) + b = f(t, Si/Ca, Al/Ca)$$

- (3) 細孔径分布測定の結果から、CGS を用いることによって材齢経過に伴う細孔容積の減少 (緻密化) がより進行することが示唆された。また、この結果から、材齢経過に伴う細孔容積の減少は、長期材齢の強度発現と同様に、ガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす可能性を見出した。
- (4) 養生方法を要因とする試験結果より、CGS のポゾラン反応に伴う強度増進を期待する場合は、混合セメントを用いる場合と同様に湿潤養生が重要であることが示唆された。また、鉱物系混和材を併用した試験結果より、本研究の範囲において強度発現への影響は、CGS のポゾラン反応より鉱物系混和材の反応による作用の方が支配的であることが示唆された。

以上より、CGS がコンクリートの強度発現性に及ぼす影響は、CGS の化学組成に基づく指標、とりわけ材齢の初期では NBO/T 等が示す溶解性の高さ、長期材齢はガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比によって評価することが可能と考えられる。言い換えると、実際の利用においても、これらの化学組成を用いた指標によって CGS を用いたコンクリートの強度発現を予測できる可能性が示された。今後は、これらが一般化されるようデータの拡充による評価方法の精査に継続的に取り組むこととする。

参考文献

- 4.1) 小林亮太郎, 藤原浩巳, 丸岡正知, 渡邊貴郁: 石炭ガス化溶融スラグ細骨材を用いたコンクリートの諸性状および凍結融解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.41, No.1, pp.2015-2020 (2019).
- 4.2) 土木学会: コンクリート標準示方書 [設計編], pp.233-235 (2023).
- 4.3) 大門正機編: セメントの科学, 内田老鶴圃, (1989).
- 4.4) (一財) 石炭エネルギーセンター: 2016 年度~2018 年度成果報告書 クリーンコール技術開発/石炭利用環境対策事業/石炭利用環境対策推進事業/石炭ガス化溶融スラグ有効利用推進事業, 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) (2019).
- 4.5) 山本武志, 金津努: フライアッシュのポゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的考察, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.52-65 (2007).

- 4.6) 大村陳庭, 友澤史紀, 野口貴文: 粒度調整セメントを用いた高強度コンクリートの力学特性に及ぼす空隙構造の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No.1, pp.249-254 (1996).
- 4.7) 齋藤淳, 福留和人, 古川幸則, 庄野昭: 湿潤養生条件がコンクリートの細孔径分布に及ぼす影響評価手法に関する研究, 土木学会論文集 E2, Vol.69, No.3, pp.270-280 (2013).
- 4.9) 石川嘉崇, 古川雄太, 阿部道彦: 各種スラグ細骨材との性状比較による IGCC 石炭溶融スラグのコンクリート用細骨材としての有用性の検討, 日本建築学会構造系論文集, Vol.77, No.676, pp.799-805 (2012).
- 4.9) 西祐宜, 佐藤幸恵, 小山明男, 鈴木澄江, 陣内浩, 松沢晃一: 石炭ガス化スラグ細骨材を使用したコンクリートの基礎性状 その2 フレッシュコンクリートの性状, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (東海), Vol.2021, pp.33-34 (2021).
- 4.10) 北辻政文: 石炭ガス化溶融スラグのコンクリート用細骨材としての利用に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.71-76 (2006).
- 4.11) 宮村優希, 岩波光保, 中山一秀: 石炭ガス化スラグを用いたコンクリートの強度特性および海洋環境下における耐久性に関する検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.74, No.1, pp.207-214 (2021).
- 4.12) 洪悦郎, 鎌田英治, 田畑雅幸, 浜幸雄: ロジスティック曲線を応用したコンクリート強度推定式の提案, 日本建築学会構造系論文報告集, Vol.367, pp.1-7 (1986).
- 4.13) 土木学会: コンクリート標準示方書 [設計編], p.45 (2023).
- 4.14) 日本建築学会: 鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説, p.7 (2018).
- 4.15) 川上英男: コンクリートの弾性係数に及ぼす骨材と境界層の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.525-534 (2000).
- 4.16) 河原友純: 養生中の温度および湿度が, フライアッシュを用いたコンクリートの強度におよぼす影響, 土木学会論文集, Vol.1960, No.71, pp.c17-c21 (1960).
- 4.17) 呉富栄, 榊田佳寛, 中村成春, 新沼大史: フライアッシュを使用したコンクリートの強度発現に及ぼす養生変化の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.569-574 (2003).
- 4.18) 堀口至, 白井敦士, 渡邊勝, 杉原聡: 石炭ガス化溶融スラグを用いたコンクリートに関する基礎的研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, No.1, pp.615-621 (2012).
- 4.19) 山中友仁, 藤原浩巳, 丸岡正知, 小林亮太郎: 石炭ガス化溶融スラグ細骨材の適応性に関する実験的研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.71, No.1, pp.603-609 (2018).
- 4.20) 佐藤幸恵, 小山明男, 松浦忠孝, 陣内浩, 高木智之, 阿部道彦: 石炭ガス化スラグ細骨材を使用したコンクリートの基礎性状 その9 構造体強度補正值, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (東海), Vol.2021, pp.47-48 (2021).
- 4.21) 松沢晃一, 佐藤幸恵, 小山明男, 三島直生, 鈴木澄江, 齊藤辰弥: 石炭ガス化スラグ細骨材を使用したコンクリートの基礎性状 その4 強度発現性状, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (東海), Vol.2021, pp.37-38 (2021).
- 4.22) 岡島達雄, 石川時雄: セメント硬化体の力学的性質に及ぼす含水率の影響に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.2, pp.101-104 (1980).
- 4.23) 椎名国雄, 大藪孝治: 気中コンクリートの強度およびヤング係数に及ぼす水分の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.6, pp.253-256 (1984).

第5章 石炭ガス化スラグ細骨材がコンクリートの各種劣化機構に及ぼす影響

本章では、コンクリートの水分の浸透、中性化、塩化物イオンの浸透、ASR を対象とするコンクリートの各種劣化機構に CGS が及ぼす影響について、第 4 章と同様に、第 3 章で整理したポゾラン反応性を含むキャラクタリゼーションを基に、化学組成に基づく指標を用いてそれぞれの促進試験結果を整理して考察する。なお、並行して研究が進められている凍害に対する評価は本研究の対象としない。

5.1 水分の浸透に及ぼす影響

本節では、CGS がコンクリートの水分浸透に及ぼす影響について、2 種類の CGS (P1-D, P3-A) を用いた試験により検討を行った。なお、 W/C 、CGS 混合率による影響評価は、非架橋酸素数の割合 NBO/T が小さい P1-D を、鉱物系混和材を併用した場合の影響評価は、 NBO/T が中位の P3-A を用いている。

5.1.1 試験方法

(1) W/C 、CGS 混合率による影響

試験に使用した材料を表 5.1 に示す。CGS (P1-D) の NBO/T は 0.49、 Si/Ca 比は 2.23、 Al/Ca 比は 0.25 である。試験に用いたコンクリート配合を表 5.2 に示す。 W/C は実際の利用において利用頻度が高いと想定される範囲として 40%、50%、60% の 3 水準とし、目標スランプ・空気量は、 12 ± 2.5 cm、 4.5 ± 1.5 % とした。CGS 混合率は、標準的な利用域と想定される 50% を全 W/C で対象とし、CGS 混合率の影響を評価するために、 $W/C=50$ % のみ CGS 混合率 100% を実施した。

水分浸透速度係数試験は、JSCE-G582-2018「短期の水掛かりを受けるコンクリート中の水分浸透速度係数試験 (案)」を基本として実施した。供試体は、打設後 24 時間で脱型し、材齢 28 日まで 20℃水中養生を行った後、底面側を 25 mm 切断除去し、その後約 91 日間 20℃、60%RH の環境で乾燥させた。浸水時間は 5、24、48 時間であるが、浸透度合いを予め把握するために、48→24→5 時間の順で試験を行った。なお、水分の浸透深さを求めるための現像剤は NDIS 3423 適合の水分検出剤 (モレミール W450 型) を利用し、所定時間浸水させた供試体を割裂した後、速やかにこれを噴霧し、浸水面からの呈色深さを測定した。また、供試体本数は各ケース 3 本を基本としたが、最初に着手した $W/C=50$ %、48 時間の測定結果がばらついたため、本ケースのみ 5 本とし、 $W/C=50$ % の 5 時間および 24 時間は 2 本の供試体で結果を整理した。

表 5.1 使用材料

品目	適用
水 (<i>W</i>)	水道水
セメント (<i>C</i>)	普通ポルトランドセメント (密度 3.16 g/cm ³)
細骨材	普通骨材 (<i>S</i>) 混合砂 (表乾密度 2.64g/cm ³ , 吸水率 1.11%, 粗粒率 2.35)
	石炭ガス化スラグ細骨材 (<i>CGS</i>) P1-D (表乾密度 2.74g/cm ³ , 吸水率 0.11%, 粗粒率 2.44)
粗骨材 (<i>G</i>)	石灰石 (表乾密度 2.71g/cm ³ , 吸水率 0.23%, 粗粒率 6.51)
混和剤	AE 減水剤 (<i>AD</i>) 標準形I種
	AE 剤 (<i>AE</i>) I種

表 5.2 コンクリート配合

<i>W/C</i> %	<i>s/a</i> %	CGS 混合率 %	単位量 kg/m ³					<i>Ad</i> %×C	<i>AE</i> %×C
			<i>W</i>	<i>C</i>	<i>S</i>	<i>CGS</i>	<i>G</i>		
40	45	0	162	405	789	0	990	1.3	0.002
		50			395	410		1.3	
		50			856	0		991	
50	47	0	270	324	428	444	978	0.7	0.6
		50			0	889		0.6	
		100			915	0		978	
60	49	0	270	270	458	475	978	0.7	0.7
		50			458	475		0.7	

(2) 鉱物系混和材を併用した場合の影響

CGS を用いたコンクリートでは、FA や BFS 等の鉱物系混和材の併用機会が想定されることから、これら鉱物系混和材を併用したコンクリートにより水分浸透速度係数試験を行った。試験に使用した材料、コンクリート配合は、4.4 に示したものと同様であり、表 5.3、表 5.4 に再掲する。使用する CGS (P3-A) の *NBO/T* は 0.94, *Si/Ca* 比は 1.75, *Al/Ca* 比は 0.31 である。鉱物系混和材は FA II 種および BFS 4000 に適合する材料を用いた。コンクリート配合は、水結合材比 (*W/B*) を 50%一定とし、混和材置換率は、*FA/B*=25%, *BFS/B*=45%とした。CGS を用いた配合の CGS 混合率は 50%である。

水分浸透速度係数試験は、(1)と同様に、JSCE-G582-2018 に基づき、それぞれ試料数 *n*=3 で実施した。なお、CGS のポゾラン反応性は、鉱物系混和材と同様に養生 (水分供給) の影響を受けることが予想されることから、それぞれの配合について養生方法を 2 水準 (①脱型後、20℃水中養生, ②型枠存置 5 日または 7 日後、20℃, 60%RH 気中養生) 設定し、養生による影響も確認することとした。ここに、図中の凡例の *W* は水中養生, *D* は気中養生を指す。

表 5.3 使用材料

品目	記号	仕様・品質試験値 (抜粋)
水	<i>W</i>	上水道水
結合材 <i>B</i>	セメント	<i>C</i> 普通ポルトランドセメント (OPC), 密度 3.16g/cm ³
	フライアッシュ	<i>FA</i> フライアッシュ II 種, 密度 2.31 g/cm ³ , 比表面積 4320cm ² /g, 活性度指数 [材齢 28 日] 85%, [91 日] 100%
	高炉スラグ微粉末	<i>BFS</i> 高炉スラグ微粉末 4000, 密度 2.89 g/cm ³ , 比表面積 4380cm ² /g, 活性度指数 [材齢 28 日] 98%, [91 日] 106%
細骨材 <i>S</i>	川砂	<i>SI</i> 掛川産, 表乾密度 2.58 g/cm ³ , 吸水率 1.64%, 微粒分量 1.4%, 実積率 67.3%
	石炭ガス化スラグ細骨材	<i>CGS</i> 表乾密度 2.79g/cm ³ , 吸水率 0.29%, 炭素含有率 0.08%, 微粒分量 5.3%, 実積率 69.7%
粗骨材	<i>G</i>	菊川市河東産, 表乾密度 2.63g/cm ³ , 吸水率 1.07%, 実積率 63.8%
混和剤	AE 減水剤	<i>AD1</i> 標準形 I 種
	AE 剤	<i>AD2</i> I 種
		<i>AD3</i> I 種 (フライアッシュ用)

表 5.4 コンクリート配合およびフレッシュ性状

配合 No.	W/B %	S/a %	CGS 混合率 %	単位量 kg/m ³							フレッシュ性状					
				W	B			S		G	AD1 C×%	AD2 C×%	AD3 C×%	スランプ cm	空気量 %	コンクリート 温度℃
					C	FA	BFS	SI	CGS							
OPC-0	50	47	0	160	320	-	-	841	0	968	0.35	0.0025	-	12.0	3.8	21
OPC-50			50		320	-	-	421	455	968	0.35	0.0025	-	12.0	4.7	21
FA-0			0		240	80	-	828	0	955	0.05	-	0.08	13.5	4.0	21
FA-50			50		240	80	-	415	449	955	0.10	-	0.06	13.5	4.3	21
BFS-0			0		176	-	144	836	0	960	0.35	0.0025	-	13.0	3.8	21
BFS-50			50		176	-	144	418	452	960	0.35	0.0030	-	14.0	4.8	21

5.1.2 試験結果および考察

(1) W/C, CGS 混合率による影響

現像剤噴霧直後の状況の例を写真 5.1 に示す。現像剤を薄く噴霧することで呈色範囲を比較的明瞭に判定することができた。測定位置は試験規格に基づき各断面 5 箇所とした。いずれのケースも周縁のシール境界の吸上げ作用の影響によって側面に近いほど、水分の浸透深さが深い傾向が認められたが、本研究ではこれを含めて評価を行った。

図 5.1 に、P1-D を対象とした水分浸透速度係数試験の結果より水分浸透深さ L と浸水時間 t (平方根) の関係を示す。水分浸透速度係数 q_k は、この両者が線形関係にあると仮定した場合の近似直線式 (5.1) の傾きで表される。

$$L = q_k \sqrt{t} + b \quad (5.1)$$

ここに、 L : 水分浸透深さ (mm), q_k : 水分浸透速度係数 ($\text{mm}/\sqrt{\text{hr}}$), t : 浸せき時間 (hr), b : 定数 (切片)。

表 5.5 には試験結果から算定した水分浸透速度係数と切片の結果を示す。なお、物質移動の概念から $b=0$ とした時の近似直線の傾きを表中括弧内に併記する。また、図 5.2 には、コンクリート標準示方書 5.1) の予測式(5.2)に倣い、試験結果から求めた水分浸透速度係数と W/C (二乗) の関係を示す。

$$q_p = 31.25 \cdot (W/C)^2 \quad (5.2)$$

これらの結果から、本研究の範囲において、CGS コンクリートは、 W/C によらず CGS の使用によって水分浸透深さ、水分浸透速度係数が小さくなる傾向が認められた。既往の研究^{5.2)}では、CGS の使用によって塩分浸透抵抗性を向上させること、細孔構造を緻密にすることが示されており、今回の結果はこれと符合する結果と言える。なお、式(5.2)に対して試験結果の傾きが小さい要因は、参考文献^{5.3)}より養生と外部環境の影響によるものと推察される。

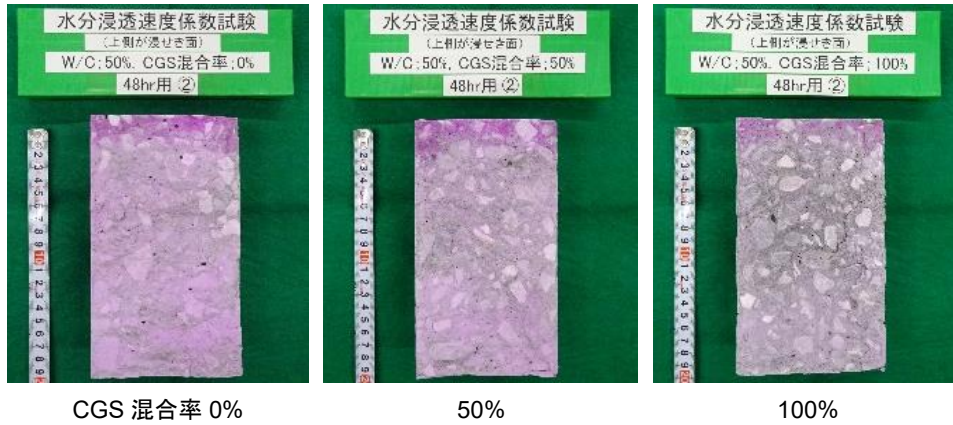


写真 5.1 水分浸透速度係数試験における現像剤噴霧直後の状況

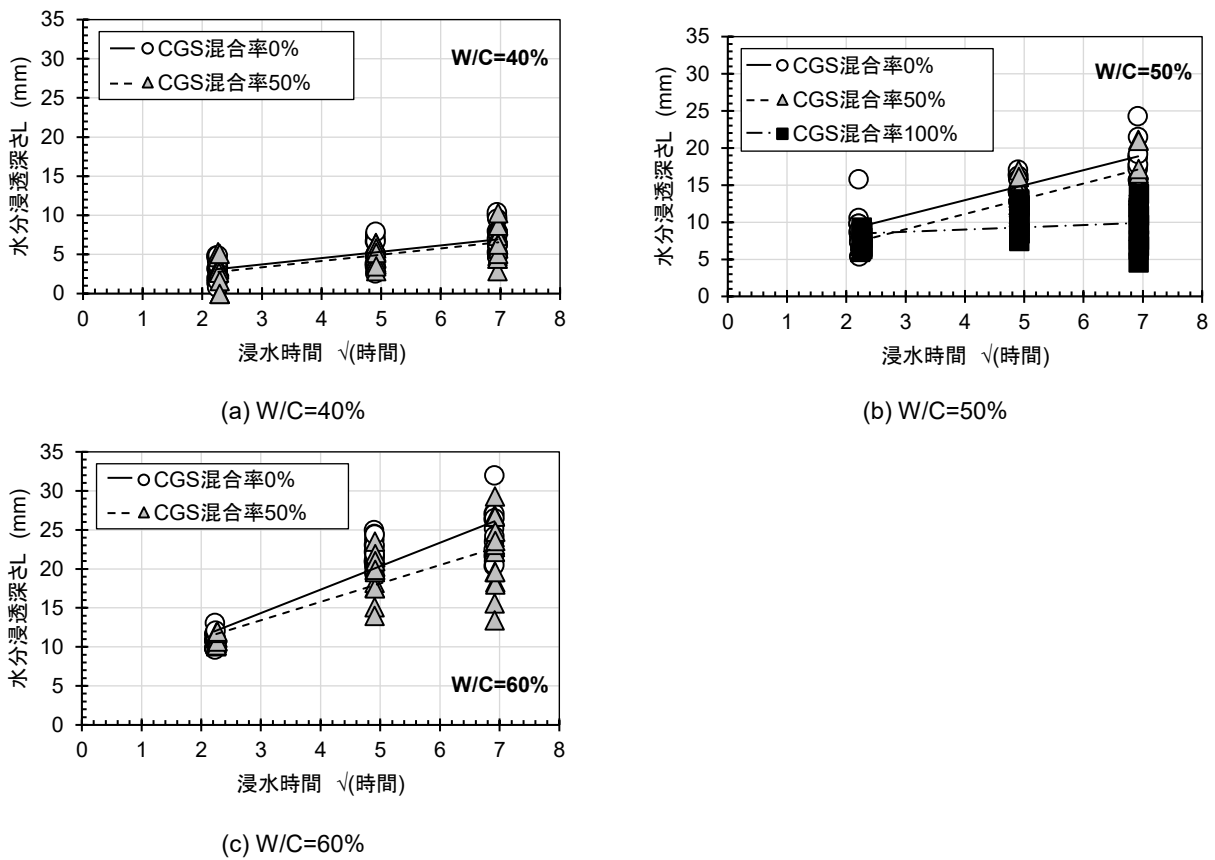


図 5.1 水分浸透深さと浸水時間の平方根の関係

表 5.5 水分浸透速度係数の算定結果

W/C	水分浸透速度係数 q_k (mm/ \sqrt{hr})			切片 b (mm)		
	CGS 混合率 0%	50%	100%	0%	50%	100%
40%	0.81 (1.05)	0.80 (0.98)	-	1.30 -	0.94 -	-
50%	2.02 (2.92)	2.05 (2.58)	0.30 (1.72)	4.88 -	2.88 -	7.80 -
60%	3.00 (3.98)	2.36 (3.52)	-	5.32 -	6.33 -	-

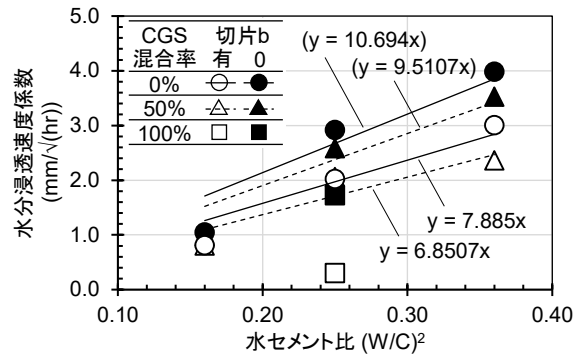


図 5.2 水分浸透速度係数と W/C の二乗との関係

(2) 鉱物系混和材を併用した場合の影響

次に、P3-A を用いた水分浸透速度係数試験の結果を配合種類別に図 5.3 に、水分浸透速度係数の算定結果を表 5.6 に示す。水中養生の OPC-50-W の水分浸透深さは、OPC-0-W と比較しておよそ半減しており、(1)の結果と同様に CGS が水分浸透抵抗性の向上に寄与することを示している。一方、気中養生の OPC-50-D の水分浸透深さは OPC-0-D とほぼ同等となっており、水中養生時のような性能向上が発現しない結果となった。この結果は、CGS の使用によって水分浸透抵抗性の向上を期待する場合には、湿潤養生が重要であることを示唆している。

水中養生の FA および BFS 配合は、OPC 配合より水分浸透深さが浅くなっており、混和材の反応が組織の緻密化をもたらしていることを示している。ただし、FA-0-W と FA-50-W、BFS-0-W と BFS-50-W はそれぞれ同等の水分浸透深さとなっており、CGS の使用による明らかな性能向上は認められなかった。この結果から、今回の試験範囲においては、CGS のポズラン反応より混和材の反応が支配的であったと考えられる。他方、気中養生の FA および BFS 配合は、混和材および CGS 利用による水分浸透抵抗性の向上は認められず、湿潤養生が一層重要であることを示す結果であった。

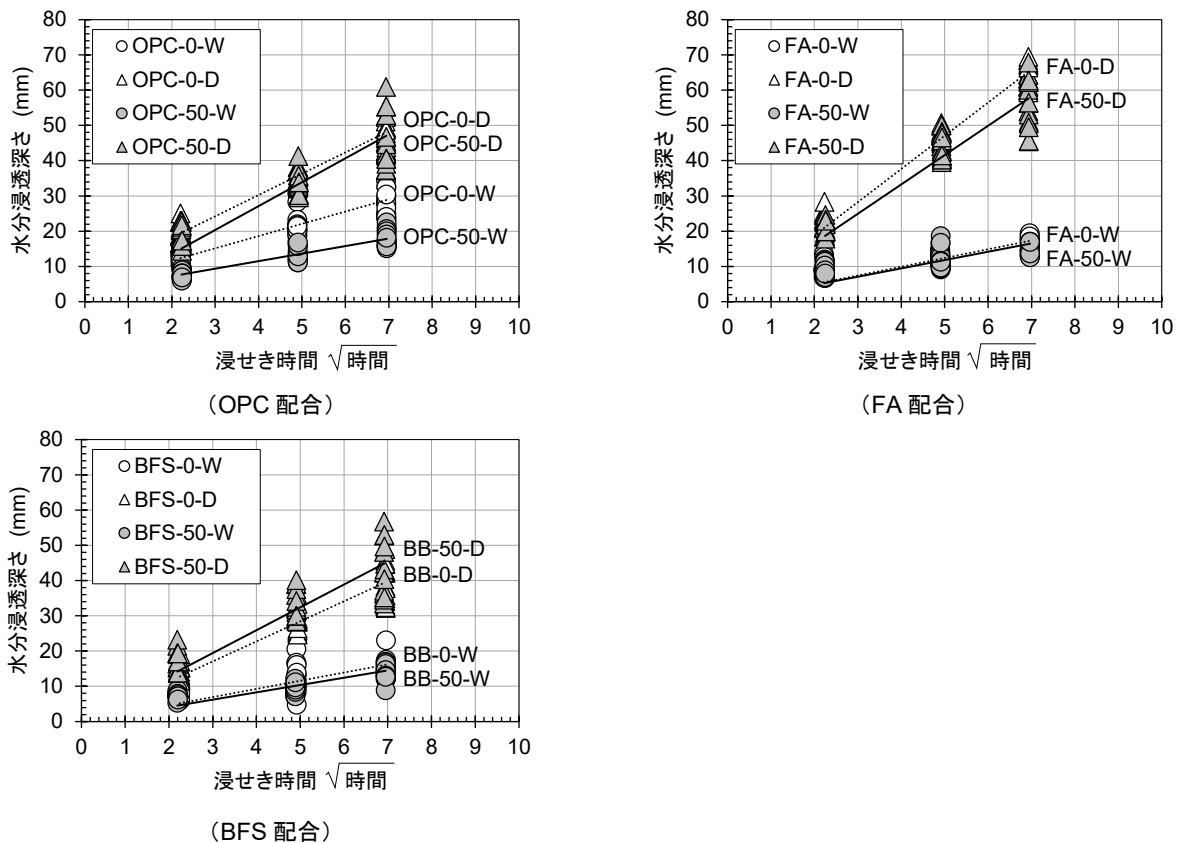


図 5.3 水分浸透速度係数試験結果

表 5.6 水分浸透速度係数の算定結果

養生方法	水分浸透速度係数 q_k (mm/ \sqrt{hr})		切片 b (mm)		
	CGS 混合率 0%	50%	CGS 混合率 0%	50%	
OPC	水中養生	3.47 (4.33)	2.14 (2.67)	4.71 -	2.96 -
	気中養生	6.04 (7.15)	5.51 (6.78)	6.08 -	6.93 -
FA	水中養生	1.46 (2.48)	1.15 (2.36)	5.57 -	6.64 -
	気中養生	8.64 (9.42)	7.27 (8.32)	4.27 -	5.76 -
BFS	水中養生	1.66 (2.32)	1.43 (2.07)	3.60 -	3.54 -
	気中養生	5.18 (5.69)	5.33 (6.48)	2.78 -	6.31

(3) 石炭ガス化スラグ細骨材のキャラクタリゼーションに基づく考察

前述の(1), (2)の水分浸透速度係数試験結果は、異なる時期に異なる試験機関で実施しているため、単純比較ができない。そのため、これらの結果について、ベース配合の結果により正規化した水分浸透速度係数の低下率（CGS 利用による低下率）をもって考察する。ここでは、(1)および(2)の結果のうち、比較可能な $W/C=50\%$ 、OPC 配合、CGS 混合率 50%の結果について述べる。

CGS を用いたコンクリートの強度発現は、第 4 章において、材齢初期は NBO/T 等が示す溶解性の高さが影響を及ぼし、長期材齢は C-S-H 層の緻密化をもたらすと考えられるガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼすことを指摘した。また、細孔構造の変化も、ガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比に影響されることを指摘した。これらを踏まえると、長期的には水分浸透に対する抵抗性もガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼすものと考えられる。ここに、CGS の使用による水分浸透速度係数の低下率と試験に供した CGS の NBO/T 、 Si/Ca 比ならびに Al/Ca 比との関係をそれぞれ図 5.4～図 5.6 に示す。本試験で使用した CGS は P1-D と P3-A の 2 種類のみであり、この結果のみで結論付けるのは早計であるが、これら 2 種類の CGS の Si/Ca 比、 Al/Ca 比は比較的近い値となっているため、 Si/Ca 比、 Al/Ca 比に関して統一的な傾向は確認されなかった。なお、水分浸透速度係数試験は、供試体の水中養生期間を 28 日までとし、以降、 20°C 、 $60\%RH$ の乾燥環境で試験に供されるため、長期的な反応が進行せず、図 5.4 のような NBO/T との関係が支配的になったものと推察される。

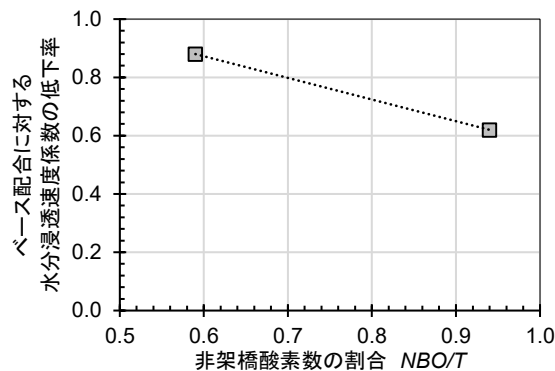


図 5.4 CGS の使用による水分浸透速度係数の低下率と NBO/T の関係

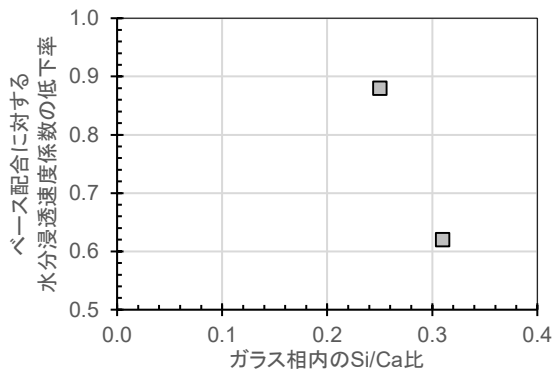


図 5.5 ベース配合に対する水分浸透速度係数の低下率とガラス相の Si/Ca 比の関係

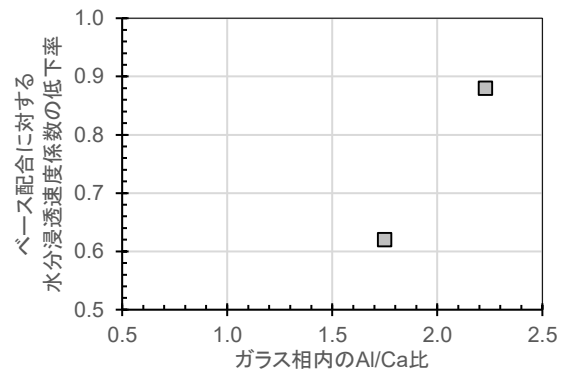


図 5.6 ベース配合に対する水分浸透速度係数の低下率とガラス相の Al/Ca 比の関係

5.2 中性化に及ぼす影響

CGS は、3.4.3 で示したとおり、ポゾラン反応性によって FA や BFS と同じように水和生成物である CH を消費する。一方で、4.1.2 (4) で述べたとおり組織を緻密化する作用も有する。本節では、CGS がコンクリートの中性化に及ぼす影響について、CGS 混合率、材齢経過による影響、鋳物系混和材を併用した場合の影響とともに、CGS のキャラクタリゼーションに基づいて考察を行った。

5.2.1 試験方法

(1) CGS 混合率、材齢経過による影響

促進中性化試験に用いたコンクリート材料を表 5.7 に、コンクリート配合を表 5.8 に示す。本試験は、異なる 3 種類の CGS を用いて、CGS 混合率、材齢経過、CGS の化学的性質が中性化抵抗性に及ぼす影響を評価することを目的として実施した。コンクリート配合は、土木・建築両用を念頭に目標スランプは 12, 18 cm を対象とし、セメント量（粉体量）一定のもと同等のコンシステンシーとなるように化学混和剤量を調整した。

促進中性化試験の供試体作製および測定方法は、JIS A 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」に基づき実施した。供試体サイズは 100×100×400 mm とし、供試体本数は湿潤養生 28 日、182 日のシリーズ別に各配合・水準、促進材齢（乾燥材齢 7, 28, 56, 91, 182 日）ごとにそれぞれ 3 本作製した。湿潤養生後の 4 週間は、温度 20±2℃、60±5%RH の環境に配置し、この間に打ち込み面、底面及び両端面をアルミニウム箔によりシールした。この乾燥工程後、中性化の促進は、温度 20±2℃、60±5%RH、二酸化炭素濃度 5±0.2% の環境により行い、所定の促進材齢において、割裂面の中性化深さを JIS A 1152「コンクリートの中性化深さの測定方法」に基づき、フェノールフタレイン 1% エタノール溶液の噴霧により呈色した深さを測定した。

表 5.7 使用材料

品目	記号	適用
水	<i>W</i>	上水道水
セメント	<i>C</i>	普通ポルトランドセメント 密度：3.15g/cm ³
細骨材	<i>S</i>	掛川産山砂 表乾密度：2.58g/cm ³ 、吸水率 2.36%、粗粒率 2.81
	CGS	P3-A 表乾密度：2.80g/cm ³ 、吸水率 0.22%、粗粒率 2.72
		P2-D 表乾密度：3.01g/cm ³ 、吸水率 0.81%、粗粒率 2.39
		P4-A 表乾密度：2.98g/cm ³ 、吸水率 0.33%、粗粒率 2.53
粗骨材	<i>G</i>	桜川市富谷産砕石 表乾密度：2.64g/cm ³ 、吸水率 0.81%、実績率 59.5%
混和剤	<i>Ad</i>	マスターポリビート 15L
	<i>AE</i>	マスターエア 202

表 5.8 コンクリート配合

配合 No.	CGS 種類	W/C (%)	s/a (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	単位量 (kg/m ³)						試験開始 材齢 (日)	
						W	C	S	CGS	G	Ad (%×C)		AE (10 ⁻³ %×C)
12-0	-	50	44	12	4.5	160	320	787	0	1024	1.2	2	28
12-A50	P3-A							392	428		1.2	4	182
12-A100								0	854		0.9	5	
12-B50	P2-D							392	461		1.2	20	
12-C50	P4-A							392	456		1.2	4	28
18-0	-	50		18	4.5	173	346	764	0	993	1.2	2	28
18-A50	P3-A							382	414		1.2	4	182
18-A100								0	829		0.9	5	

(2) 鉱物系混和材を併用した場合の影響評価

4.4 および 5.1 に続き、鉱物系混和材を併用したコンクリートにより促進中性化試験を行った。使用した材料、コンクリート配合を表 5.9、表 5.10 に再掲する。使用する CGS (P3-A) の NBO/T は 0.94、Si/Ca 比は 1.75、Al/Ca 比は 0.31、アルカリ量 Na₂O_{eq} は 11.0 % である。鉱物系混和材は FA II 種および BFS 4000 に適合する材料を用いた。コンクリート配合は、水結合材比 (W/B) を 50 % 一定とし、混和材置換率は、FA/B=25 %、BFS/B=45 % とした。CGS を用いた配合の CGS 混合率は 50 % である。

促進中性化試験の供試体作製および測定方法は、JIS A 1153 に基づき実施した。なお、本稿掲載のデータは促進材齢 13 週までとした。なお、CGS のポゾラン反応性は、鉱物系混和材と同様に養生 (水分供給) の影響を受けることが予想されることから、4.4、5.1 と同様に、それぞれの配合について養生方法を 2 水準 (①脱型後、20℃水中養生、②型枠存置 5 日または 7 日後、20℃、60%RH 気中養生) 設定し、養生による影響も確認することとした。ここに、図中の凡例の W は水中養生、D は気中養生を指す。

表 5.9 使用材料

品目	記号	仕様・品質試験値 (抜粋)
水	W	上水道水
結合材 B	C	普通ポルトランドセメント (OPC) , 密度 3.16g/cm ³
	FA	フライアッシュ II 種, 密度 2.31 g/cm ³ , 比表面積 4320cm ² /g, 活性度指数 [材齢 28 日] 85%, [91 日] 100%
	BFS	高炉スラグ微粉末 4000, 密度 2.89 g/cm ³ , 比表面積 4380cm ² /g, 活性度指数 [材齢 28 日] 98%, [91 日] 106%
細骨材 S	SI	掛川産, 表乾密度 2.58 g/cm ³ , 吸水率 1.64%, 微粒分量 1.4%, 実積率 67.3%
	CGS	表乾密度 2.79g/cm ³ , 吸水率 0.29%, 炭素含有率 0.08%, 微粒分量 5.3%, 実積率 69.7%
粗骨材 混和剤	G	菊川市河東産, 表乾密度 2.63g/cm ³ , 吸水率 1.07%, 実積率 63.8%
	AD1	標準形 I 種
	AD2	I 種
	AD3	I 種 (フライアッシュ用)

表 5.10 コンクリート配合およびフレッシュ性状

配合 No.	W/B %	S/a %	CGS 混合率 %	単位量 kg/m ³							フレッシュ性状					
				W	B			S		G	AD1 C×%	AD2 C×%	AD3 C×%	スランブ cm	空気量 %	コンクリート 温度℃
					C	FA	BFS	SI	CGS							
OPC-0	50	47	0	160	320	-	-	841	0	968	0.35	0.0025	-	12.0	3.8	21
OPC-50			50		320	-	-	421	455	968	0.35	0.0025	-	12.0	4.7	21
FA-0			0		240	80	-	828	0	955	0.05	-	0.08	13.5	4.0	21
FA-50			50		240	80	-	415	449	955	0.10	-	0.06	13.5	4.3	21
BFS-0			0		176	-	144	836	0	960	0.35	0.0025	-	13.0	3.8	21
BFS-50			50		176	-	144	418	452	960	0.35	0.0030	-	14.0	4.8	21

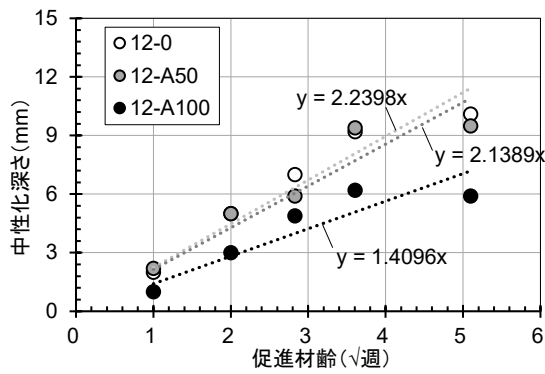
5.2.2 試験結果および考察

(1) CGS 混合率，材齢経過による影響

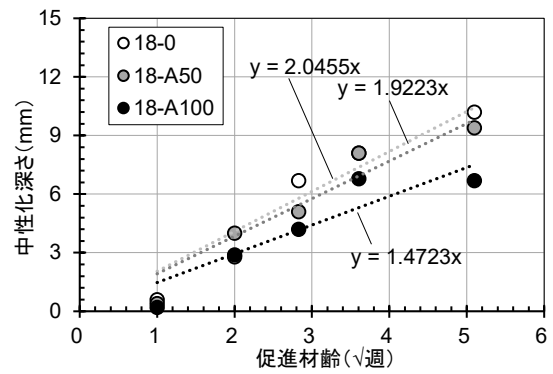
促進中性化試験結果の一覧を表 5.11 に示す。図 5.7 には P3-A を対象とした試験開始材齢，スランブ（配合）ごとに CGS 混合率別に図化したものを示す。なお，CGS の化学組成に基づく指標を用いた考察は(3)に後述する。試験開始材齢 28 日では，CGS 混合率 50 % の中性化深さはわずかに小さくなる程度で有意な差は認められなかったが，CGS 混合率 100 % の中性化深さは，明らかに小さくなることが確認された。試験開始材齢 182 日では，CGS 混合率 50 % の中性化深さも小さくなることが確認され，さらに CGS 混合率 100 % に至ってはほとんど中性化が進行していない結果が得られた。すなわち，CGS を用いたコンクリートは，CGS 混合率が高くなるほど，また材齢の経過によって中性化深さが小さくなる傾向を確認した。これは CGS の使用が中性化抵抗性の向上に寄与し，さらに材齢経過によってよりその効果が顕在し得ることを示唆している。

表 5.11 促進中性化試験の結果

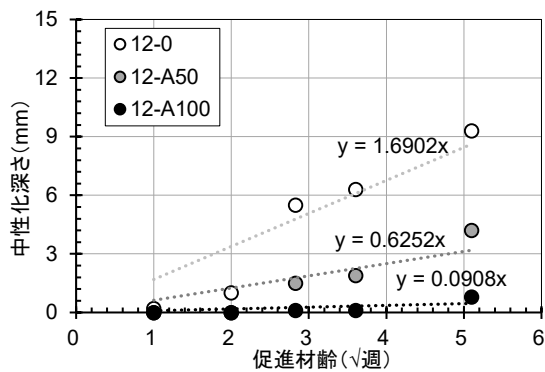
CGS 試料名	試験開始材齢 (日)	中性化深さ (mm)					中性化速度係数		
		1 週	4 週	8 週	13 週	26 週	(mm/√週)	(mm/√年)	
12-0	-	28	2.0	5.0	7.0	9.2	10.1	2.24	16.2
		182	0.2	1.0	5.5	6.3	9.3	1.69	12.2
12-A50	P3-A	28	2.2	5.0	5.9	9.4	9.5	2.14	15.4
		182	0.0	0.0	1.5	1.9	4.2	0.63	4.54
12-A100		28	1.0	3.0	4.9	6.2	5.9	1.41	10.2
		182	0.0	0.0	0.1	0.1	0.8	0.09	0.65
12-B50	P2-D	28	1.9	3.4	6.0	6.9	7.0	1.66	12.0
		182	0.0	0.3	2.0	2.2	5.4	0.80	5.77
12-C50	P4-A	28	2.6	4.2	6.1	8.3	9.3	2.03	14.6
		182	0.5	1.8	4.3	5.4	8.7	1.54	11.1
18-0	-	28	0.6	2.8	6.7	8.1	10.2	2.05	14.8
		182	0.2	3.5	3.9	6.1	7.5	1.51	10.9
18-A50	P3-A	28	0.4	4.0	5.1	8.1	9.4	1.92	13.8
		182	0.0	2.6	3.3	3.5	5.1	1.02	7.4
18-A100		28	0.2	2.9	4.2	6.8	6.7	1.47	10.6
		182	0.0	0.1	0.1	0.6	2.1	0.26	1.87



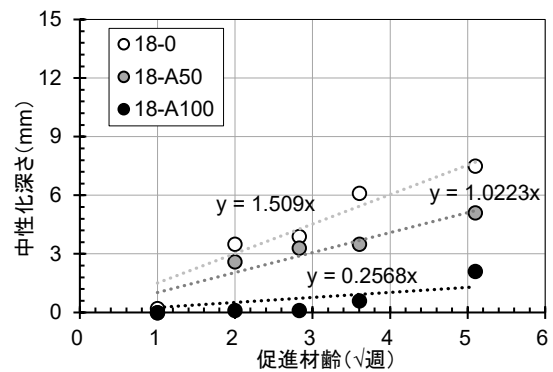
(a) 試験開始材齢 28 日，スランプ 12cm



(b) 試験開始材齢 28 日，スランプ 18cm



(c) 試験開始材齢 182 日，スランプ 12cm



(d) 試験開始材齢 182 日，スランプ 18cm

図 5.7 CGS 混合率別の促進材齢と中性化深さの関係

(2) 鉱物系混和材を併用した場合の影響

鉱物系混和材を併用したコンクリートの促進中性化試験の結果を表 5.12 および図 5.8 に示す。今回の結果において、OPC、FA、BFS 配合ともに、養生方法を問わず、試験開始材齢 28 日、CGS 混合率 50% の条件下では、CGS の使用による中性化深さの変化は明確には認められなかった。なお、同等条件下の OPC 配合の傾向は、(1)の結果と概ね同様であり、CGS の使用によって中性化抵抗性向上の効果を得るには、材齢を長期化する必要があると言える。また、FA、BFS 配合の中性化深さは、いずれも OPC 配合より深くなっており、この試験範囲においては CGS による効果より鉱物系混和材による CH 消費の影響が支配的であったと解釈される。

一方、水中・気中の養生違いに着目すると、水中養生の方がいずれの結合材においても中性化深さが抑制される傾向にある。特に FA や BFS 配合では、促進期間が長くなると中性化深さの増加が小さくなる傾向にあり、FA-50-W や BSF-50-W では、7 週と 13 週でほぼ同程度の中性化深さとなっている。また、FA-0-W と FA-50-W の差異は CGS の効果とも言え、この傾向は BFS 配合でも確認できる。この結果からも中性化に対する抵抗性を得るためには、湿潤養生、すなわち施工時の初期養生が重要であると言える。

表 5.12 促進中性化試験の結果

配合 No.	CGS 試料名	養生方法	中性化深さ (mm)					中性化速度係数	
			1 週	4 週	8 週	13 週	26 週	(mm/√週)	(mm/√年)
OPC-0-W	-	水中養生	0.8	5.7	6.6	7.7	-	2.26	16.3
OPC-50-W	P3-A		1.9	5.6	6.1	8.1	-	2.29	16.5
FA-0-W	-		6.3	12.7	17.3	20.4	-	5.93	42.8
FA-50-W	P3-A		5.9	11.7	16.7	17.2	-	5.33	38.5
BFS-0-W	-		4.6	9.7	10.0	12.2	-	3.70	26.7
BFS-50-W	P3-A		3.7	7.5	9.5	10.4	-	3.19	23.1
OPC-0-D	-	気中養生	4.3	8.8	10.0	11.5	-	3.52	25.5
OPC-50-D	P3-A		4.8	8.5	9.9	10.4	-	3.36	24.2
FA-0-D	-		7.6	15.5	20.6	22.7	-	6.87	49.6
FA-50-D	P3-A		7.3	14.3	18.0	21.2	-	6.28	45.3
BFS-0-D	-		7.3	14.4	16.0	17.5	-	5.56	40.1
BFS-50-D	P3-A		7.4	13.3	16.4	16.9	-	5.44	39.2

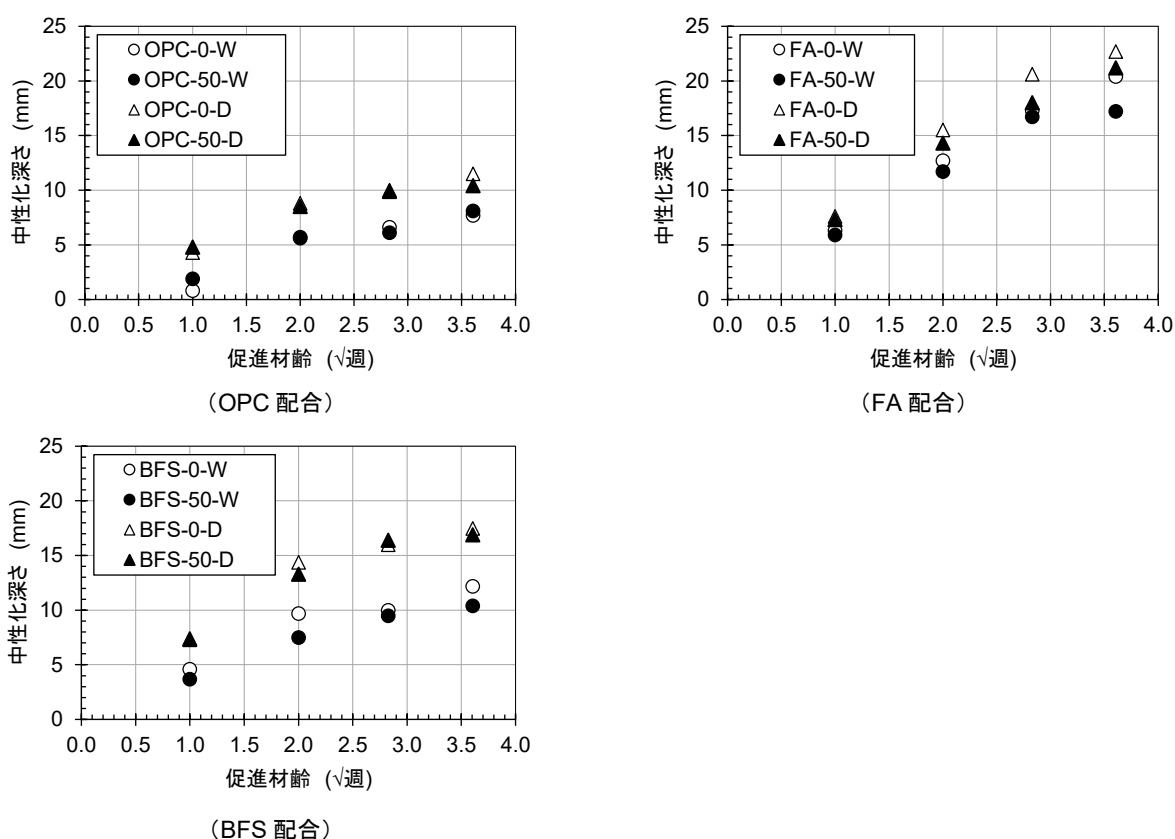


図 5.8 鉱物系混和材別の促進中性化試験結果

(3) 石炭ガス化スラグ細骨材のキャラクタリゼーションに基づく考察

次に、図 5.9 には(1)の結果のうち CGS 混合率 50%の結果を対象に、CGS の試料別に促進材齢と中性化深さの関係を整理した結果を示す。試験開始材齢 28 日において、中性化深さが最も小さいのは 12-B50 (P2-D) であり、次いで僅差ながら 12-C50 (P4-A), 12-A50 (P3-A) の順に中性化深さが深くなる結果であった。この順位は、CGS の溶解性を示す NBO/T の順位に符合する。図 5.10 には(1)で求めたこれらの中性化速度係数と NBO/T の関係を示す。この結果より、試験開始材齢が 28 日である場合、 NBO/T が大きい CGS であるほど、中性化抵抗性は高くなると解釈することができる。一方、試験開始材齢 182 日では、この順位が変化し、中性化深さが小さい順に 12-A50 (P3-A), 12-B50 (P2-D), 12-C50 (P4-A)

に並べ替えられた。この要因として以下の2点の影響が推察される。

1点目は、5.1の水分浸透抵抗性と同様に、C-S-H層の緻密化をもたらすと考えられるガラス相のSi/Ca比、Al/Ca比が中性化抵抗性に影響を与えたことが考えられる。図5.11に示すように、3試料のうちP3-Aの中性化深さの低減が顕在化したのは、当該CGSのSi/Ca比、Al/Ca比が高く、材齢経過により密実なC-S-Hの形成をもたらしたことが要因の一つと考えられる。

2点目として、後述する5.4の検討より、CGSはガラス相内のアルカリ金属をコンクリート中に溶出し、細孔溶液のアルカリ濃度を高めることが確認されている。すなわち、材齢の経過に伴うCGSの反応・溶解によって、CGSが液相にアルカリを供給し、中性化深さの測定結果に影響を及ぼしたことが考えられる。アルカリ金属の溶出は、反応性の高さ（溶解しやすさ）にも影響すると考えられる。図5.12には、これらの影響を $NBO/T \times Na_2O_{eq}$ で表し、中性化速度係数との関係で整理した結果を示す。この結果から、筆者は、Si/Ca比、Al/Ca比が比較的高いP4-Aの中性化深さの変化が小さいことを理由として、1つ目の要因よりこのアルカリ金属の影響が大きいと推察する。具体的にどちらの要因が支配的であるかは今後の検討課題とする。

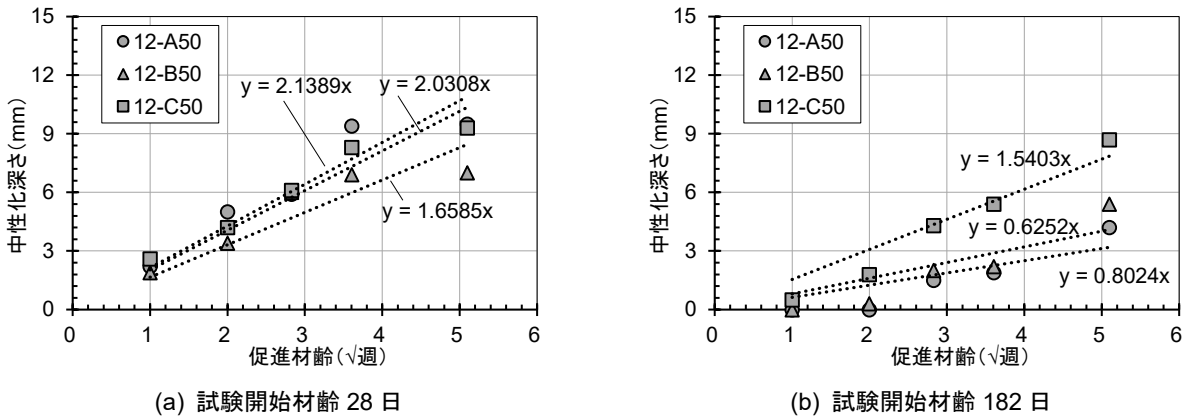


図 5.9 CGS 種類別の促進材齢と中性化深さの関係

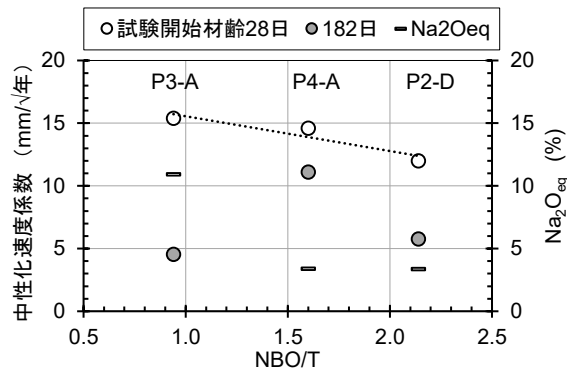


図 5.10 中性化速度係数と NBO/T の関係

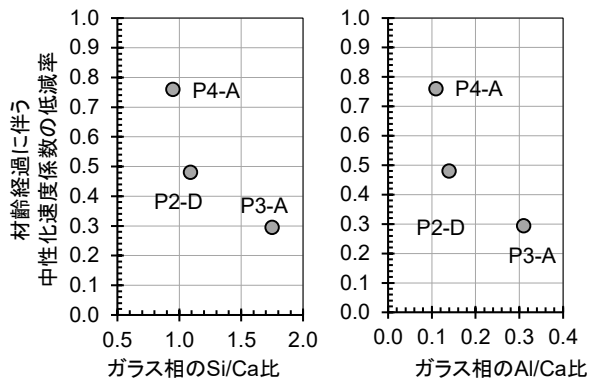


図 5.11 中性化速度係数とガラス相の Si/Ca 比, Al/Ca 比の関係

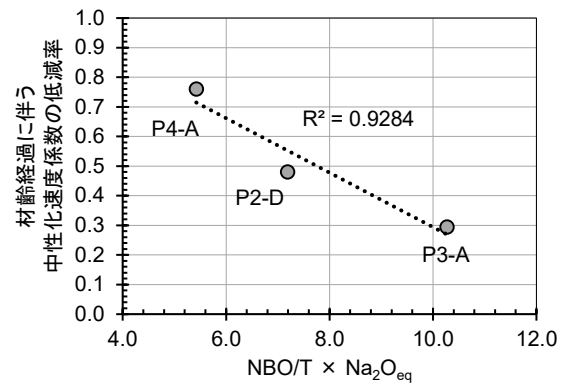


図 5.12 中性化速度係数と $NBO/T \times Na_2O_{eq}$ の関係

5.3 塩化物イオンの浸透に及ぼす影響

これまでに述べたとおり CGS はポゾラン反応性によって組織を緻密化する作用を有する。本節では、CGS がコンクリートの塩化物イオンの浸透に及ぼす影響について、CGS 混合率、材齢経過による影響、鉍物系混和材を併用した場合の影響とともに、CGS のキャラクターゼーションに基づく評価を行った。

5.3.1 コンクリートの各種塩化物イオンの拡散係数に及ぼす影響

(1) 試験方法

a) CGS 混合率, 材齢経過による影響

本項では、異なる 3 種類の CGS を用いて、CGS 混合率、材齢経過、CGS の化学的性質が塩分浸透抵抗性に及ぼす影響を評価することを目的として試験を実施した。試験に用いた材料を表 5.13 に、コンクリート配合を表 5.14 に示す。コンクリート配合は、土木・建築両用を念頭に目標スランプは 12, 18 cm を対象とし、セメント量 (粉体量) 一定のもと同等のコンシステンシーとなるように化学混和剤量を調整した。

塩分浸透抵抗性に及ぼす影響の評価は、以下の指標により多角的な評価を行うこととした。試験手順は各項に示すとおりである。試験開始材齢は、それぞれ 28 日および 182 日とし、その間の養生は水中標準養生 ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) とした。

i. 塩水浸せき試験および暴露試験による塩化物イオンの見掛けの拡散係数

塩化物イオンの見掛けの拡散係数は、塩水浸せき試験および暴露試験により、JSCE-G 572-2018「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)」に準拠して算出した。なお、コンクリート中の全塩化物イオン量は、JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠して測定した。

① 塩水浸せき試験

塩水浸せき試験に用いる供試体は、養生終了後の $\phi 100 \times 200$ mm の円柱供試体の端部の 50 mm を湿式のコンクリートカッターで切断し、切断面の 1 面以外をエポキシ樹脂塗料で被覆した。切断面の 1 面以外を完全に被覆するために、再度エポキシ樹脂塗料を塗布し、24 時間乾燥させた。被覆したエポキシ樹脂塗料が硬化した後、供試体を $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の水中に 24 時間水中に浸せきした。その後、供試体を NaCl 濃度が 10 % の水溶液に 91 日間および 182 日間浸せきさせた。試験開始時の供試体の材齢は 28 日お

び 182 日である。また、浸せき溶液の量は、浸せきする供試体の合計の体積の 2 倍以上となり、溶液の表面が供試体の上端から 20 mm 以上高くなるようにした。

② 暴露試験

暴露試験も同様に、養生終了後の $\phi 100 \times 200$ mm の円柱供試体の端部の 50 mm を湿式のコンクリートカッターで切断し、切断面の 1 面以外をエポキシ樹脂塗料で被覆した。切断面の 1 面以外を完全に被覆するために、再度エポキシ樹脂塗料を塗布し、24 時間乾燥させた。被覆したエポキシ樹脂塗料が硬化した後、供試体を 20 ± 2 °C の水中に 24 時間水中に浸せきした。その後、供試体を大気中（山形県鶴岡市暮坪陸橋脇）、飛沫帯・干満帯（港湾空港技術研究所）の 3 カ所に 182 日間曝露した。

ii. 電気泳動試験による実効拡散係数

① 定常法電気泳動試験

電気泳動法に用いる供試体は、養生終了後の $\phi 100 \times 200$ mm の円柱供試体の両端面から 25 mm の部分を湿式コンクリートカッターで切断し、残った約 150 mm の部分から 2 体の円盤型供試体を切り出した。この円盤型供試体を各配合につき 3 体ずつ作製した。この供試体について、JIS A 1108 に準拠して供試体の直径と厚さを測定した後、 $\phi 95$ mm の大きさにカットした養生テープを試験面に貼り付けて供試体を 24 時間乾燥させ、さらに円周面をエポキシ樹脂塗料で被覆してゴムアタッチメントを取り付けて 72 時間乾燥させた。その後、供試体をデシケータ内に静置して真空ポンプを用いて 3 時間の脱気処理を行い、デシケータ内に水道水を注入して 1 時間後に真空ポンプを停止し、デシケータを開放して 24 時間以上静置した。以上の供試体の前処理をした後、温度 20 ± 2 °C の恒温室内において、電気泳動セルに供試体を設置し、陽極側セルに 0.3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、陰極側セルに 0.5 mol/L 塩化ナトリウム水溶液を注入した。その後、直流安定化電源で直流定電圧 15 V を電極間へ印加した。この過程を材齢 28 日および 182 日の供試体を対象に実施した。

電気泳動試験では、所定の間隔（本研究では最短で 6 時間、最長で 24 時間とした）で電流値、電極間電位差、供試体面の電位差、溶液温度ならびに陽極側および陰極側の塩化物イオン濃度を測定した。ここで、供試体面の電位差は、電圧計に銀-塩化銀照合電極を接続し、+端子側の照合電極を陽極側溶液内に、-端子側の照合電極を陰極側溶液にそれぞれ挿入して測定した。また、両極のセル溶液中の塩化物イオン濃度の測定は、それぞれの溶液の一部（100~2000 μ L）を採取し、電量滴定式の塩分分析計により測定した。これを繰り返し、陽極側の塩化物イオン濃度が最低 5 回の測定で増加割合が同じと認められた場合に定常状態と判断して通電を終了した。

② 非定常法電気泳動試験

非定常法電気泳動試験は、日本コンクリート工学会「電気化学的手法を活用した実効的維持管理手法の確立に関する研究委員会報告書」^{5.4)}に準じて実施した。

供試体は、養生終了後の $\phi 100 \times 200$ mm の円柱供試体の両端面から 25 mm の部分を除き、残った約 150 mm の部分から 2 体の円盤型供試体を切り出した。3 水準の通電時間で各 2 回の試験を行うために、この円盤型供試体を各配合につき 6 体ずつ用意した。この供試体について、直径と厚さを JIS A 1108 に準拠して測定した後、被覆しない試験面の乾燥を防ぐために、 $\phi 95$ mm にカットした養生テープを試験面に貼り付けて供試体を 24 時間乾燥させ、さらに円周面をエポキシ樹脂塗料で被覆してゴムアタッチメントを取り付けて 72 時間乾燥させた。その後、供試体をデシケータ内に静置して真空ポンプを用いて 3 時間の脱気処理を行い、デシケータ内に水道水を注入して 1 時間後に真空ポンプを停止し、デシケータを開放して 24 時間以上静置した。以上の供試体の前処理を行った後、温度 20 ± 2 °C の恒温室内に

において、アクリル製の電気泳動セルに供試体を設置した後、陽極側セルに 0.3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、陰極側セルに 10%塩化ナトリウム水溶液を注入した。その後、直流安定化電源で直流定電圧 30 V を電極間へ印加した。この過程を材齢 28 日および 182 日の供試体を対象に実施した。

試験の過程では、通電開始から 3 時間後の供試体を取り出した後、試験面に対して直角方向に割裂し、直ちに 0.1 mol/L 硝酸銀溶液を割裂面の表面に薄くじむ程度に噴霧した。また、硝酸銀溶液が十分に乾燥した後に、スキャナーを用いて塩化物イオン浸透深さを測定した。通電 6 時間後の供試体も同様に塩化物イオン浸透深さを測定し、この測定値に応じて、塩化物イオンが供試体を貫通しないように、3 水準目の通電時間を CGS0, CGS30, CGS50 の供試体は 12 時間、CGS100 の供試体は 24 時間と設定して、それぞれ塩化物イオン浸透深さを測定した。

表 5.13 使用材料

品目	記号	適用
水	<i>W</i>	上水道水
セメント	<i>C</i>	普通ポルトランドセメント 密度：3.16g/cm ³
細骨材	<i>S</i>	相馬産砕砂 表乾密度：2.66g/cm ³ ，吸水率 1.52%，粗粒率 2.87
		CGS P3-A 表乾密度：2.79g/cm ³ ，吸水率 0.22%，粗粒率 2.62
		P2-D 表乾密度：3.01g/cm ³ ，吸水率 0.63%，粗粒率 2.39
		P4-A 表乾密度：2.98g/cm ³ ，吸水率 0.33%，粗粒率 2.53
粗骨材	<i>G</i>	いわき産砕石 表乾密度：2.71g/cm ³ ，吸水率 0.49%，粒形判定実績率 50.3%
混和剤	<i>Ad</i>	マスターポリビート 15L
	<i>AE</i>	マスターエア 202

表 5.14 コンクリート配合

配合 No.	CGS の種類	<i>W/C</i> (%)	<i>s/a</i> (%)	スランブ ⁷ (cm)	空気量 (%)	単位量 (kg/m ³)					<i>Ad</i> (C × %)	<i>AE</i> (C × %)	試験開始材齢
						<i>W</i>	<i>C</i>	<i>S</i>	CGS	<i>G</i>			
12-0	-	50	46	12	5.0	170	340	823	0	988	1.0	0.002	28,182
12-A30	P3-A							576	259		0.8	0.004	28,182
12-A50	P3-A							411	431		0.6	0.005	28,182
12-A100	P3-A							0	863		0.6	0.0095	28,182
12-B50	P2-D	50	46	12	5.0	170	340	411	464	983	0.8	0.020	28,182
12-C30	P4-A	50	46	12	5.0	170	340	576	276	988	0.7	0.003	28
12-C50	P4-A							411	459		0.5	0.004	28
12-C100	P4-A							0	919		1.0	0.003	28

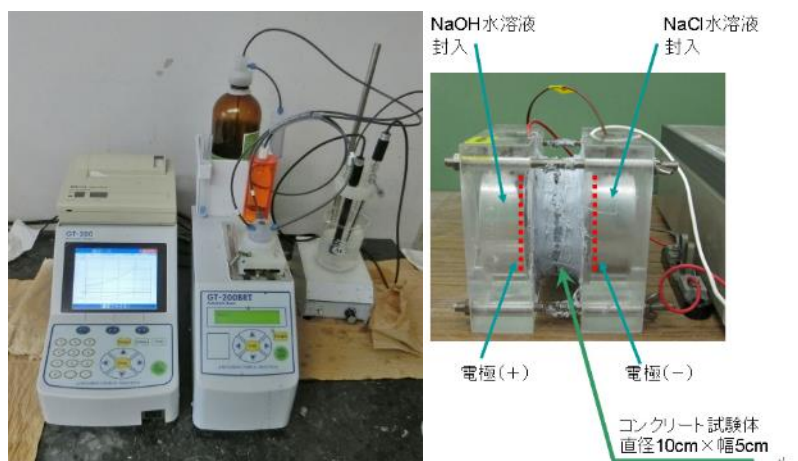


写真 5.2 試験装置（左：電位差滴定装置，右：電気泳動試験装置）

b) 鈹物系混和材を併用した場合の影響

4.4 および 5.1 に続き、鈹物系混和材を併用したコンクリートにより各種塩化物イオンの拡散係数を求める試験を行った。使用した材料、コンクリート配合を表 5.15、表 5.16 に再掲する。使用する CGS (P3-A) の NBO/T は 0.94, Si/Ca 比は 1.75, Al/Ca 比は 0.31 である。鈹物系混和材は FA II 種および BFS 4000 に適合する材料を用いた。コンクリート配合は、水結合材比 (W/B) を 50%一定とし、混和材置換率は、 $FA/B=25\%$, $BFS/B=45\%$ とした。CGS を用いた配合の CGS 混合率は 50%である。

塩化物イオンの拡散係数試験は、JSCE-G 572-2018「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)」ならびに JSCE-G 571-2013「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法(案)」に基づき実施した。これらの試験手順は、5.3.1(1)a)と同様である。なお、塩分浸透に関する試験は、塩水の作用によって供試体が湿潤状態となるため、5.1 および 5.2 で実施した養生条件の違いによる評価は実施していない。

表 5.15 使用材料

品目		記号	仕様・品質試験値(抜粋)
水		<i>W</i>	上水道水
結合材 <i>B</i>	セメント	<i>C</i>	普通ポルトランドセメント (OPC), 密度 3.16g/cm ³
	フライアッシュ	<i>FA</i>	フライアッシュ II 種, 密度 2.31 g/cm ³ , 比表面積 4320cm ² /g, 活性度指数 [材齢 28 日] 85%, [91 日] 100%
	高炉スラグ微粉末	<i>BFS</i>	高炉スラグ微粉末 4000, 密度 2.89 g/cm ³ , 比表面積 4380cm ² /g, 活性度指数 [材齢 28 日] 98%, [91 日] 106%
細骨材 <i>S</i>	川砂	<i>SI</i>	掛川産, 表乾密度 2.58 g/cm ³ , 吸水率 1.64%, 微粒分量 1.4%, 実積率 67.3%
	石炭ガス化スラグ細骨材	<i>CGS</i>	表乾密度 2.79g/cm ³ , 吸水率 0.29%, 炭素含有率 0.08%, 微粒分量 5.3%, 実積率 69.7%
粗骨材	山砂利 2505	<i>G</i>	菊川市河東産, 表乾密度 2.63g/cm ³ , 吸水率 1.07%, 実積率 63.8%
混和剤	AE 減水剤	<i>AD1</i>	標準形 I 種
	AE 剤	<i>AD2</i>	I 種
		<i>AD3</i>	I 種 (フライアッシュ用)

表 5.16 コンクリート配合およびフレッシュ性状

配合 No.	W/B %	S/a %	CGS 混合率 %	単位量 kg/m ³							フレッシュ性状					
				<i>W</i>	<i>B</i>			<i>S</i>		<i>G</i>	<i>AD1</i> C×%	<i>AD2</i> C×%	<i>AD3</i> C×%	スランブ cm	空気量 %	コンクリート温度 °C
					<i>C</i>	<i>FA</i>	<i>BFS</i>	<i>SI</i>	<i>CGS</i>							
OPC-0	50	47	0	160	320	-	-	841	0	968	0.35	0.0025	-	12.0	3.8	21
OPC-50			50		320	-	-	421	455	968	0.35	0.0025	-	12.0	4.7	21
FA-0			0		240	80	-	828	0	955	0.05	-	0.08	13.5	4.0	21
FA-50			50		240	80	-	415	449	955	0.10	-	0.06	13.5	4.3	21
BFS-0			0		176	-	144	836	0	960	0.35	0.0025	-	13.0	3.8	21
BFS-50			50		176	-	144	418	452	960	0.35	0.0030	-	14.0	4.8	21

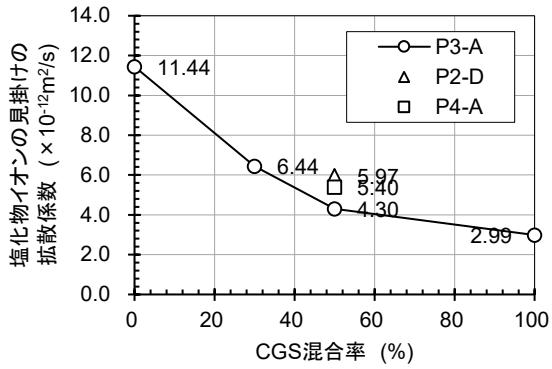
(2) 試験結果および考察

a) CGS 混合率, 材齢経過による影響

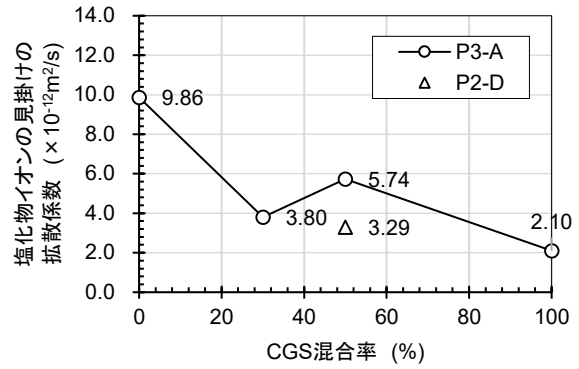
i. 塩水浸せき試験および暴露試験による塩化物イオンの見掛けの拡散係数

図 5.13 には、塩水浸せき試験による塩化物イオンの見掛けの拡散係数と CGS 混合率の関係を塩水への浸せき開始材齢, 浸せき期間別に示す。また、図 5.14 に暴露試験による塩化物イオンの見掛けの拡散係数と CGS 混合率の関係を示す。これらの結果から、CGS 混合率が高いほど、また、材齢が経過す

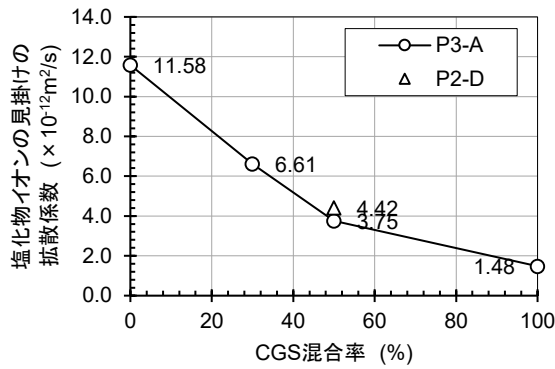
るほど塩化物イオンの見掛けの拡散係数の低下が確認され、CGSの使用によってコンクリートの塩分浸透抵抗性は向上することが示唆された。また、CGS混合率の増加に応じた塩化物イオンの見掛けの拡散係数の低下傾向は、CGS混合率が高いほど緩やかになることが確認された。



(a) 浸せき開始材齢 28 日，浸せき 91 日間



(b) 浸せき開始材齢 28 日，浸せき 182 日間



(c) 浸せき開始材齢 182 日，浸せき 91 日間

図 5.13 塩化物イオンの見掛けの拡散係数と CGS 混合率の関係

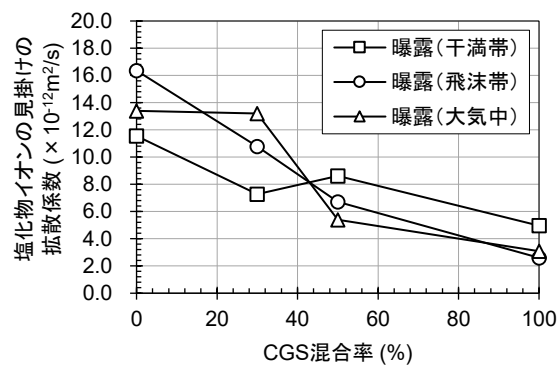


図 5.14 暴露試験による塩化物イオンの見掛けの拡散係数

(P3-A, 暴露開始材齢 91 日，暴露 182 日間)

ii. 電気泳動試験による実効拡散係数

① 定常法電気泳動試験

定常法電気泳動セル試験のセル内イオン濃度の測定時 (1 回/ [24±2 時間]) に計測したセル内溶液の温度より作成した箱ひげ図を図 5.15 に示す。ここで、図中の×印は、セル内溶液の温度の平均値であ

る。この結果より、CGS 混合率の高い水準ほどセル内溶液の温度の平均値と最大値及び最小値は低い傾向にあった。また、いずれの水準も第 1 四分位数は同様の値であるが、第 3 四分位数は CGS 混合率 100% において 21.0 °C 未満であるのに対し、CGS 混合率 0%、30%、50% は 21.5 °C を上回り、データのばらつきが大きいことがわかった。

ここで、既報^{5.5)}では、非定常法電気泳動セル試験において、溶液の温度が上昇するほど塩化物イオンの移動度が大きくなることで試験結果に影響を及ぼす可能性が指摘されている。本試験においても同様の可能性が考えられたため、定常法による塩化物イオンの実効拡散係数は、セル内溶液の温度が 19~21 °C、21~23 °C、19~23 °C (全温度域) の場合におけるデータをそれぞれ用いて算出した。なお、CGS 混合率 100% の 21~23 °C のデータはない。定常法による塩化物イオンの実効拡散係数の測定結果を示した図 5.16 より、塩化物イオンの実効拡散係数は、セル内溶液の平均温度が 19~21 °C の場合よりも 19~23 °C の場合のほうが大きい傾向にあった。このような温度依存性を極力排除し、19~21 °C のデータに着目した場合においても、CGS の混合率が高いほど塩化物イオンの実効拡散係数は低下しており、CGS の使用による塩分浸透抵抗性の向上が認められた。また、18~22 °C のデータを用いて塩化物イオンの実効拡散係数を算出した図 5.17 より、異なる CGS を使用したコンクリートにおいても同様に塩分浸透抵抗性は向上しており、また、材齢の経過に伴い塩化物イオンの実効拡散係数が低下することを確認した。

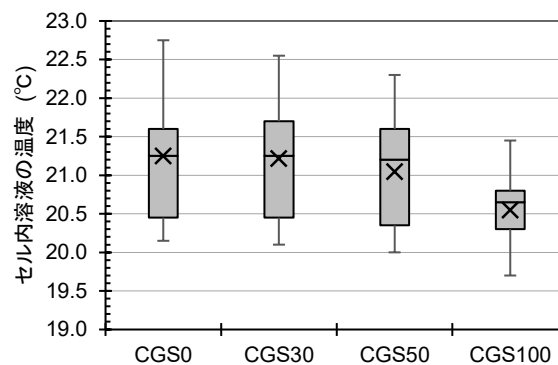


図 5.15 定常法電気泳動試験におけるセル内溶液の温度 (P3-A, 試験材齢 28 日)

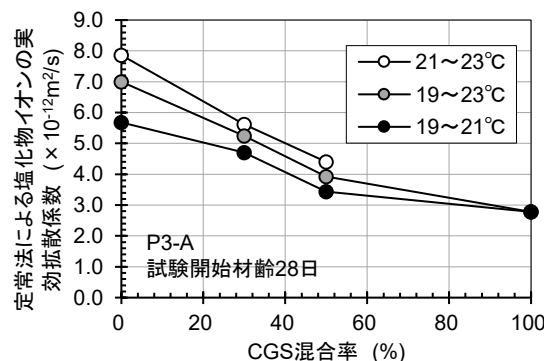


図 5.16 セル内溶液温度別の塩化物イオンの実効拡散係数と CGS 混合率の関係

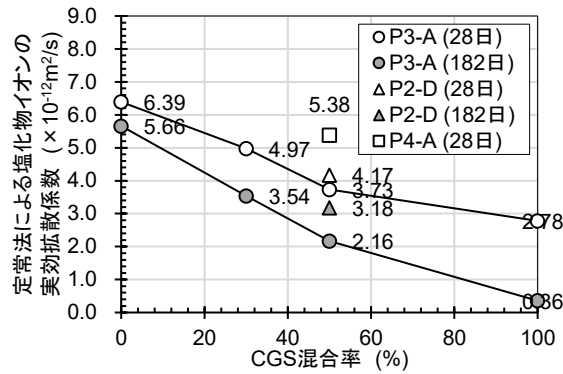


図 5.17 CGS 種類別，試験材齢別の定常法による実効拡散係数と CGS 混合率の関係

② 非定常法電気泳動試験による塩化物イオンの拡散係数

図 5.18 に，非定常法による塩化物イオンの拡散係数と CGS 混合率の関係を示す．この結果より，CGS 混合率が高いほど，また，材齢が経過するほど非定常法による塩化物イオンの拡散係数は低下する傾向にあり，特に CGS 混合率が 0 %から 30 %に増加したときの塩化物イオンの拡散係数の減少幅が大きくなった．以上より，CGS の使用による塩分浸透抵抗性の増大が認められた．

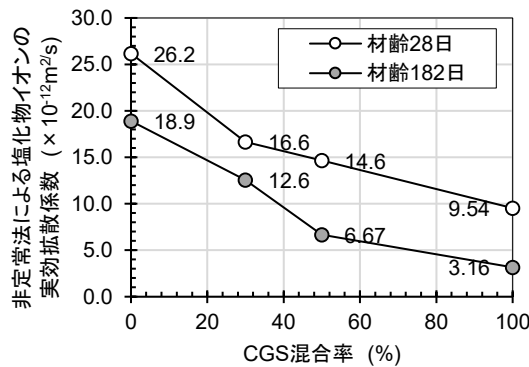


図 5.18 試験材齢別の非定常法による塩化物イオンの実効拡散係数

iii. 各種塩化物イオンの拡散係数の相互関係

図 5.19 に試験材齢 28 日，182 日における各種塩化物イオンの拡散係数と CGS 混合率の関係を示す．いずれの試験においても CGS 混合率の増加に応じて，また材齢経過に応じて塩化物イオンの拡散係数が低下している．一方で，試験方法ごとに塩化物イオンの拡散係数の値は異なり，特に非定常法電気泳動試験により得られた塩化物イオン拡散係数は高い値を示した．ここで，図 5.20 に非定常電気泳動試験により得られた塩化物イオンの拡散係数と定常法電気泳動試験により得られた塩化物イオンの実効拡散係数および塩水浸せき試験により得られた塩化物イオンの見掛けの拡散係数の関係を示す．この結果より，非定常法により得られた塩化物イオンの拡散係数は，塩水浸せき試験により得られた塩化物イオンの見掛けの拡散係数よりも 2~3 倍程度大きく，一定の相関が認められた．材齢 28 日から 91 日まで長期にわたり実施した塩水浸せき試験では，コンクリートの材齢に応じた塩分浸透抵抗性の増進の影響を受ける一方で，非定常法電気泳動試験は材齢 28 日において 1 日程度の短期間で実施したため，非定常法による塩化物イオンの拡散係数は塩化物イオンの見掛けの拡散係数よりも高い値を示したと考えられる．

また、定常法による塩化物イオンの実効拡散係数に対して、非定常法による塩化物イオンの実効拡散係数は3~4倍程度大きい傾向にあり、一定の相関が認められた。既報^{5,6)}においても、同様に定常法電気泳動試験で得られる塩化物イオンの実効拡散係数と非定常法により得られる塩化物イオンの拡散係数に相関が確認されている一方で、非定常法による塩化物イオンの拡散係数の方が大きめの値をとることが報告されている。これに関して、既報^{5,6)}では、定常法による塩化物イオンの実効拡散係数の算定に際し、JSCE-G 571で規定されている陰極側の塩化物イオン濃度測定値ではなく、陰極側および陽極側の塩化物イオン濃度測定値から推定したコンクリート中の塩化物イオン濃度を用いて修正することで、定常法による塩化物イオンの実効拡散係数と非定常法による塩化物イオンの拡散係数が修正前よりもよく一致することが示されている。よって、JSCE-G 571に規定される定常法電気泳動試験では、コンクリート中の塩化物イオン濃度が低く見積もられることにより、塩化物イオン濃度の実効拡散係数が低下し、非定常法による塩化物イオンの拡散係数との差が拡大したと考えられる。

また、定常法による電気泳動試験では、飽水状態の供試体に15Vの定電圧を印加して塩化物イオンを陽極側へ移動させ、その流束が一定となる定常状態において塩化物イオンの実効拡散係数を算出し、非定常法電気泳動試験では、飽水状態の供試体に30Vの定電圧を印加し、塩化物イオンの移動が定常状態に達する前に供試体を割裂し、塩化物イオン浸透深さから塩化物イオンの拡散係数を算出する。よって、非定常法電気泳動試験では定常法電気泳動試験よりも印加電圧が高いため、通電時のセル内溶液および供試体の温度は定常法電気泳動試験時に比べ上昇すると考えられる。図5.16に示したように、セル内溶液の温度が定常法による塩化物イオンの実効拡散係数に与える影響は大きいことから、非定常法による塩化物イオンの拡散係数は温度上昇の影響により過大評価されたと推察される。さらに、非定常状態において算出する塩化物イオンの拡散係数は、塩化物イオンの固定化の影響を内包しており、定常法による塩化物イオンの実効拡散係数との差異の一因になったと考えられる。

以上より、定常法電気泳動試験により得られる塩化物イオンの実効拡散係数と非定常法電気泳動試験により得られる塩化物イオンの拡散係数の対応について、複数の要因が影響したと推察されるが、図5.20に示したように両者には一定の相関が認められることから、定常法電気泳動試験と同様に非定常法電気泳動試験もコンクリートの塩分浸透抵抗性を適切に評価することができると考えられる。

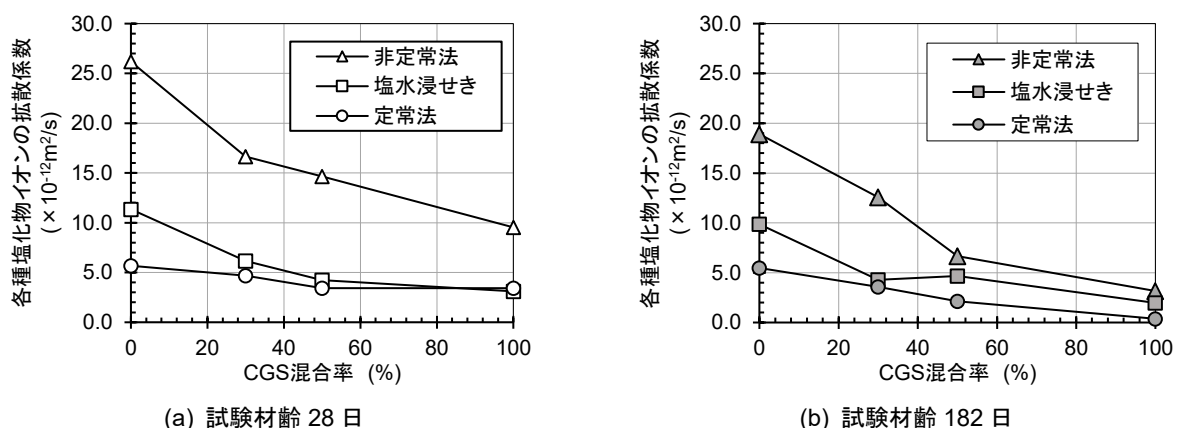


図 5.19 試験材齢別の各種試験方法による塩化物イオンの拡散係数 (P3-A)

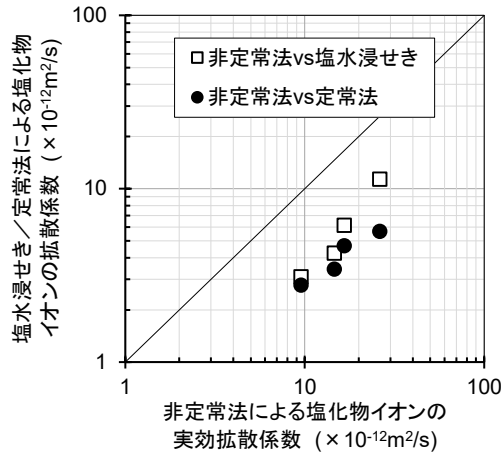
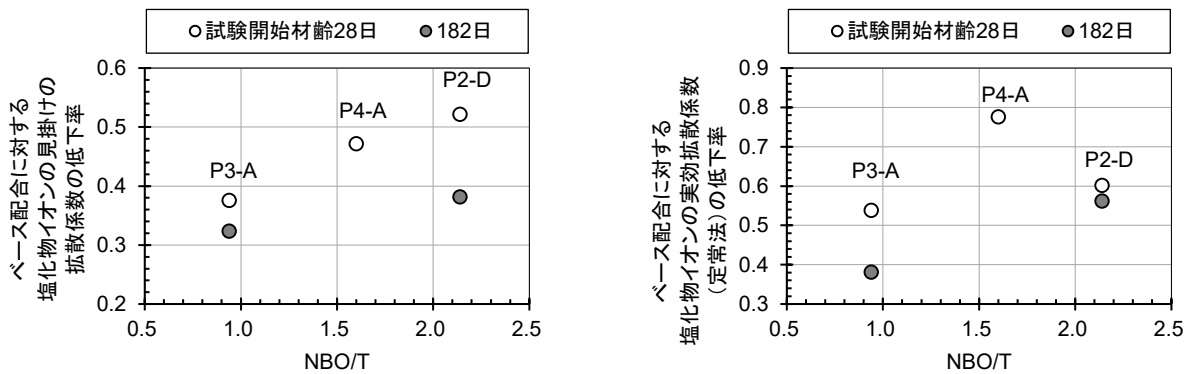


図 5.20 各種塩化物イオンの拡散係数の比較 (P3-A, 試験材齢 28 日)

iv. 石炭ガス化スラグ細骨材のキャラクタリゼーションに基づく考察

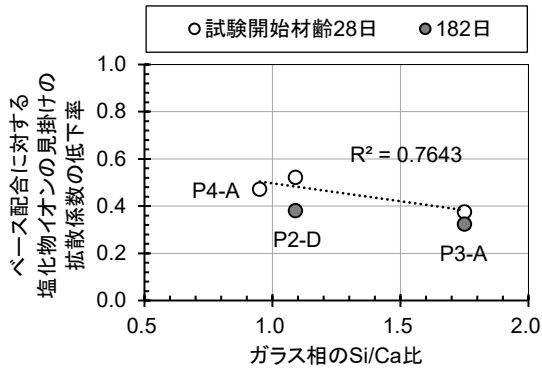
CGS を用いたコンクリートの強度発現は、第 4 章において、材齢初期は NBO/T 等が示す溶解性の高さが影響を及ぼし、長期材齢では C-S-H の組成変化に影響をもたらすと考えられるガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす可能性があることを指摘した。また、物質透過抵抗性に大きく影響する細孔容積の変化も、ガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比に影響されることを指摘した。ここに、ベース配合に対する CGS を用いたコンクリートの塩化物イオンの拡散係数（浸せき試験による見掛けの拡散係数、定常法電気泳動試験による実効拡散係数）の比（低下率）と試験に供した CGS の NBO/T 、 Si/Ca 比ならびに Al/Ca 比との関係を図 5.21～図 5.23 に示す。ここに、図 5.21 において拡散係数の低下率と NBO/T との関係は正の相関を示しているが、これは、CGS の溶解性が高いほど拡散係数の低下に寄与しないということを示すものではなく、次の図 5.22 または図 5.23 に示すガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比による影響が支配的であったためと考えられる。ガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比に基づくこの傾向は、長期材齢の強度増進、細孔構造の変化と整合的なものであり、C-S-H の組成変化に伴う反応相の緻密化によるものと推察される。すなわち、本研究の結果より、CGS を用いたコンクリートの塩分浸透に及ぼす影響は、4.1.2 (4) で述べた細孔構造への影響と同様に、ガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす可能性が見出された。



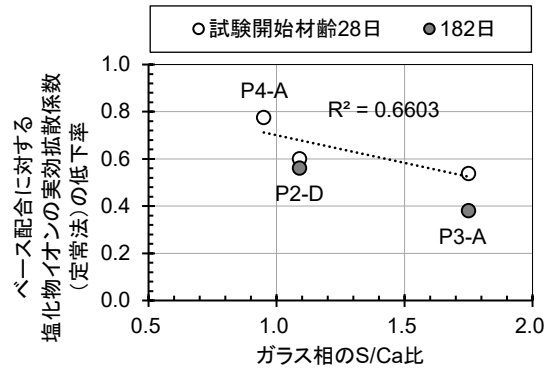
(a) 浸せき試験による見掛けの拡散係数

(b) 定常法による実効拡散係数

図 5.21 ベース配合に対する拡散係数の低下率と NBO/T の関係

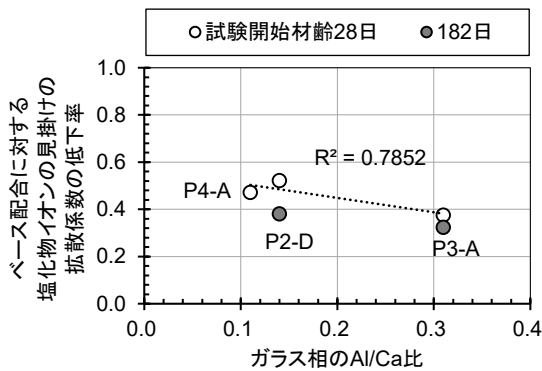


(a) 浸せき試験による見掛けの拡散係数

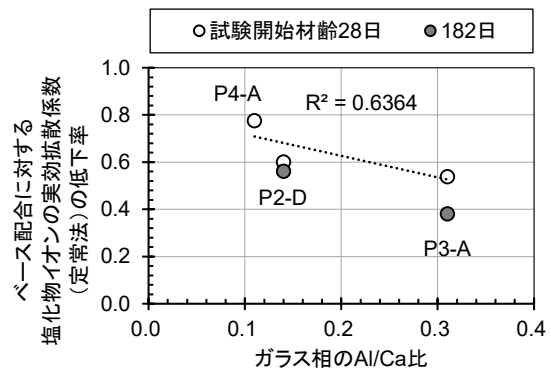


(b) 定常法による実効拡散係数

図 5.22 ベース配合に対する拡散係数の低下率とガラス相の Si/Ca 比の関係



(a) 浸せき試験による見掛けの拡散係数



(b) 定常法による実効拡散係数

図 5.23 ベース配合に対する拡散係数の低下率とガラス相の Al/Ca 比の関係

b) 珪物系混和材の併用による影響の評価

図 5.24 には、CGS と FA または BFS を併用したコンクリートの塩化物イオンの見掛けの拡散係数の算定結果を示す。この結果より、結合材の種類によらず、CGS を使用した配合の塩化物イオンの見掛けの拡散係数は低下することが確認された。したがって、CGS と FA または BFS を併用した配合においても、結合材に OPC のみを使用した a) の結果と同様に、CGS によってコンクリートの塩分浸透抵抗性は向上すると考えられる。ただし、同結合材種間における CGS によるコンクリートの塩化物イオンの見掛けの拡散係数の低減効果の差異に着目すると、BFS を併用したコンクリートは、その他の水準と比較して CGS を使用した場合でも塩化物イオンの見掛けの拡散係数が低下していない。これは、OPC や FA と比較して BFS による塩分浸透に対する抵抗性の向上効果が高いため、CGS による効果が見掛け上小さくなったためであると考えられる。

また、図 5.25 には、CGS と FA または BFS を併用したコンクリートの塩化物イオンの実効拡散係数を示す。この結果においても、CGS 配合の方が塩化物イオンの実効拡散係数が低下しており、塩化物イオンの見掛けの拡散係数と同様の傾向が認められた。いずれの塩化物イオンの拡散係数においても、CGS は珪物系混和材を使用を問わず、コンクリートの塩分浸透抵抗性を向上させることが確認された。なお、結合材の種類の変化に伴う拡散係数の大きさの序列が塩化物イオンの見掛けの拡散係数と実効拡散係数とで異なっているのは、FA の塩化物イオンの見掛けの拡散係数においてポズラン反応に伴う拡散係数の時間依存性が強く現れたためと考えられる。この結果は、CGS がフライアッシュよりコンクリ

ートの塩分浸透抵抗性を早期に向上させる効果を有することを示唆している。

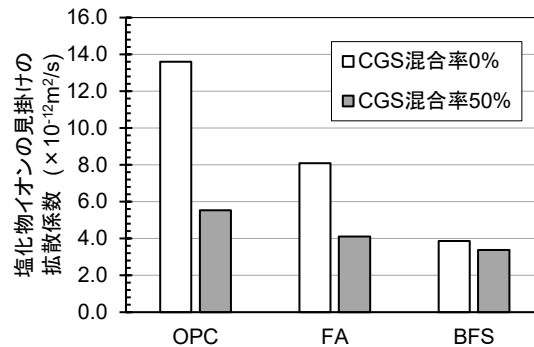


図 5.24 鉱物系混和材を併用した CGS コンクリートの見掛けの拡散係数

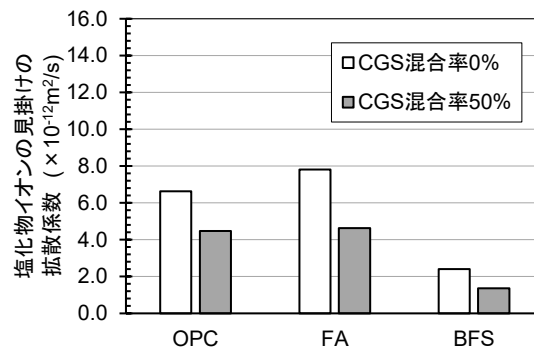


図 5.25 鉱物系混和材を併用した CGS コンクリートの実効拡散係数

5.3.2 鉄筋を配置したコンクリートによる評価

5.3.1 によって確認された CGS による塩分浸透抵抗性の向上を含め、CGS を用いたコンクリート中に配置された鋼材の腐食への影響（耐塩害性）について、試験の途中経過をもって評価・考察を行った。試験は現在も継続中であるため、今後の見通しを併せて述べる。

(1) 試験方法

試験に用いた使用材料、コンクリート配合を表 5.17 および表 5.18 に示す。使用した CGS は、自身の溶解に伴うアルカリ溶出によって $[Cl^-]/[OH^-]$ に律速するとされる鋼材腐食の閾（鋼材腐食発生限界濃度： C_{lim} ）に与える影響が最も小さいと考えられる NBO/T が 0.59, Na_2O_{eq} が 1.82% の P1-D を使用した。P1-D は、他の CGS と比べると NBO/T も Na_2O_{eq} も小さい材料である。試験方法は、既往の研究^{5.7)}を参考に以下のとおり実施した。

a) 供試体の作成

供試体は、図 5.26 に示すように $100 \times 100 \times 400$ mm の角柱供試体に浸透面（側面）からの純かぶりが 20 mm, 30 mm となる異形棒鋼 D13 を 2 本配置した。鉄筋端部は両側 20 mm のかぶりを設け、片側には以降実施する自然電位測定のための端子を取り付け、供試体からの突出部（端子貫通部）は鉄筋と同径の高密度モルタルで保護した。供試体の製作状況を写真 5.3 に示す。なお、コンクリートの打設は、鉄筋周りのブリーディングによる影響を極力排除するため、 100×100 mm の端面が打上り面（ 100×400 mm の長軸面が側面）となるように実施した。供試体は各水準 3 試料準備し、養生は、材齢 28 日（前処

理期間を含む)まで、室内環境(20±2℃, 60±5%RH)でラップフィルムによる封かん状態とした。

b) 供試体の前処理

供試体の塩水浸透面の長さは、最大骨材寸法の4倍相当となる80mm(幅は供試体と同じ幅100mm)とし、それ以外の面は、室内(20±2℃, 60±5%RH)で12時間程度乾燥させた後、エポキシ樹脂塗料で被覆した。被覆したエポキシ樹脂の硬化後、温度20±2℃の水中で24時間以上保管した。

c) 浸せき条件

試験の促進を図るため、浸せきに用いる溶液は、濃度3%に調整した塩化ナトリウム水溶液300Lをサーモスタット付投込みヒーター(特殊耐蝕鋼チタン)1kWにより水温30℃に加温・調整し、また、溶液内の溶存酸素の低下を防ぐため、常時エアレーションを稼働させた。

供試体の浸せきは、図5.26および写真5.4に示すとおり、水面から塩水浸透面までの距離を20mm以上確保した。なお、加温による溶液の蒸発、異物の混入、端子の腐食抑制の観点から、水槽には供試体上面のみを開放する蓋を設置した。

浸せきサイクルは、湿潤飽和により酸素の供給が阻害されないよう、原則3日浸せき、4日室内乾燥(20±2℃, 60±5%RH)を1サイクルとした。

d) 測定方法

浸せきサイクルのうち、乾燥工程の最終日(塩水浸せき前)に自然電位の測定を行う。自然電位の測定は、飽和硫酸銅を照合電極とするプロフオメーターコロージョン(Proceq社)により1サイクル(1週間)毎にかぶり20mmと30mmの両鉄筋について実施する。

腐食発生の判定は、2サイクル連続して腐食電位(-350mV.vsCSEを目安とする)に相当する卑な電位を示した時点とする。なお、-350mV.vsCSEに達しなくとも、常時の電位から卑な電位に推移し、その後卑な電位のまま安定したものについては、腐食発生と判定する。

自然電位の測定は、かぶり30mmの鉄筋が腐食電位に達するまで継続する。その後、解体して塩化物イオン濃度の分布を電位差滴定法により測定を行う。塩化物イオン濃度の分析用試料の採取は浸透面から垂直にコア削孔し、それぞれのコアについて、かぶり約50mmの範囲を5深度にスライスして、JISA1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に基づいて分析する。なお、分析試料のコンクリート表面からの深さは、スライス時の刃厚を考慮する。また、得られた塩化物イオン濃度の分布より、JSCE G-572「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)」に基づいて各供試体の表面塩化物イオン濃度(kg/m³)、見掛けの拡散係数(cm²/サイクル)を算定する。

e) 評価方法

前号d)により得られた塩化物イオン濃度の分布から、かぶり30mmに配置した鉄筋の腐食発生時の塩化物イオン濃度を求め、3供試体の平均をもってこれを腐食発生限界濃度 C_{lim} の評価に資する。なお、参考に、得られた表面塩化物イオン濃度と見掛けの拡散係数を用いて、かぶり20mmに配置した鉄筋が腐食したとされるサイクル数に遡及して鉄筋位置における塩化物イオン濃度を算出し、求めた腐食発生限界濃度との検証を行う。

表 5.17 使用材料

品目	記号	適用
水	<i>W</i>	上水道水
セメント	<i>C</i>	普通ポルトランドセメント 密度：3.16g/cm ³
細骨材	<i>S</i>	混合砂 表乾密度：2.63g/cm ³
	<i>CGS</i>	P1-D 表乾密度：2.73g/cm ³ ，吸水率 0.24%，粗粒率 2.40
粗骨材	<i>G</i>	石灰石碎石 表乾密度：2.71g/cm ³
混和剤	<i>Ad</i>	マスターポリビート 15L
	<i>AE</i>	マスターエア 202

表 5.18 コンクリート配合

配合 No.	<i>W/C</i> (%)	<i>CGS</i> 混合率 (%)	<i>s/a</i> (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	単位量 (kg/m ³)					<i>Ad</i> (C×%)	<i>AE</i> (C×%)
						<i>W</i>	<i>C</i>	<i>S</i>	<i>CGS</i>	<i>G</i>		
40-0	40	0	45	12±2.5	4.5±1.5	162	405	789	0	990	1.0	0.002
40-50		50						395	410		0.8	
50-0	50	0	47			162	324	856	0		1.0	
50-50		50						428	444	991	0.7	
50-100		100						0	889		0.6	
60-0	60	0	49			162	270	915	0	978	1.0	
60-50		50						458	475		0.7	

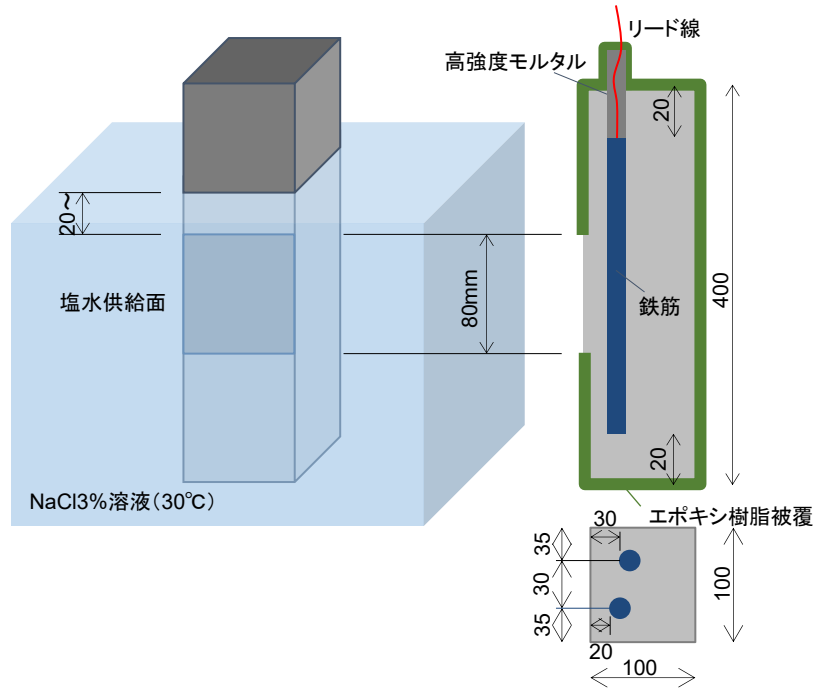


図 5.26 鋼材腐食発生限界濃度試験 供試体概要



写真 5.3 供試体作製状況



写真 5.4 供試体の浸せき状況

(2) 試験経過と考察

自然電位測定結果の経過を図 5.27～図 5.29 に示す。 $W/C=40\%$ のケースは、いずれも腐食電位はまだ検出されていない。 $W/C=50\%$ は、促進開始から 12～25 サイクル程 (3～5 ヶ月) で CGS 混合率 0% のかぶり 20 mm が腐食し、CGS 混合率 50% のかぶり 20 mm については、20 サイクルで 1 本目、40 サイクルで 2 本目が腐食に至るものの、3 本目の腐食電位は検出されていない。CGS 混合率 100% は当初の電位は不安定であったものの、その後は貴な電位で安定し、腐食の兆候は確認されていない。 $W/C=60\%$ は、CGS 混合率 0% において、促進開始から 4～10 サイクルという短期間でかぶり 20 mm の腐食電位が確認され、25 サイクル目にはかぶり 30 mm の鉄筋も全て腐食するに至った。対して、CGS 混合率 50% は 25 サイクル前後でかぶり 20 mm の鉄筋が腐食したものの、かぶり 30 mm の鉄筋は 45 サイクル程度で 1 本目の腐食の兆候が認められたものの、残り 2 本の腐食は確認されていない。

以上のとおり、本促進試験では、CGS を用いたコンクリートの方が明らかに腐食の発生時期が遅延する傾向を示した。既往の研究^{5.2)} etc. ならびに 5.3.1 の結果によって CGS コンクリートは塩化物イオンの拡散係数が低減される傾向が確認されていることから、これらの結果はその影響が反映されているものと考えられる。

なお、3.4.3 では、CGS の反応に伴って CH が消費されることが確認されている。このことから、CGS は、フライアッシュ等の鉱物系混和材を用いた場合と同様に、水和反応によって細孔溶液中の OH^- 濃度が低下し、 $[Cl^-]/[OH^-]$ に律速する^{5.8)～5.10)} etc. とされる鋼材腐食の閾 (鋼材腐食発生限界濃度: C_{lim}) に変化をもたらすことが考えられる。しかしながら、現時点の試験経過によれば、CGS を使用することによってもたらされるコンクリートの耐塩害性は、拡散係数の低下による影響の方が支配的であると考えられる。

表 5.19 には試験経過の一例として、 $W/C=60\%$ の CGS 混合率 0%、50% の試料において、かぶり 30

mm の鉄筋が腐食開始した時点の鉄筋位置における塩化物イオン濃度（鋼材腐食発生限界濃度 C_{lim} ）を示す。n=1 のみで評価するのは早計であるが、得られた鋼材腐食発生限界濃度において、CGS 混合率による有意な変化は認められないことから、CGS が直ちに腐食発生限界濃度に影響を及ぼすことはないものと推察される。具体的評価については、本促進試験の継続によって進めていく次第である。

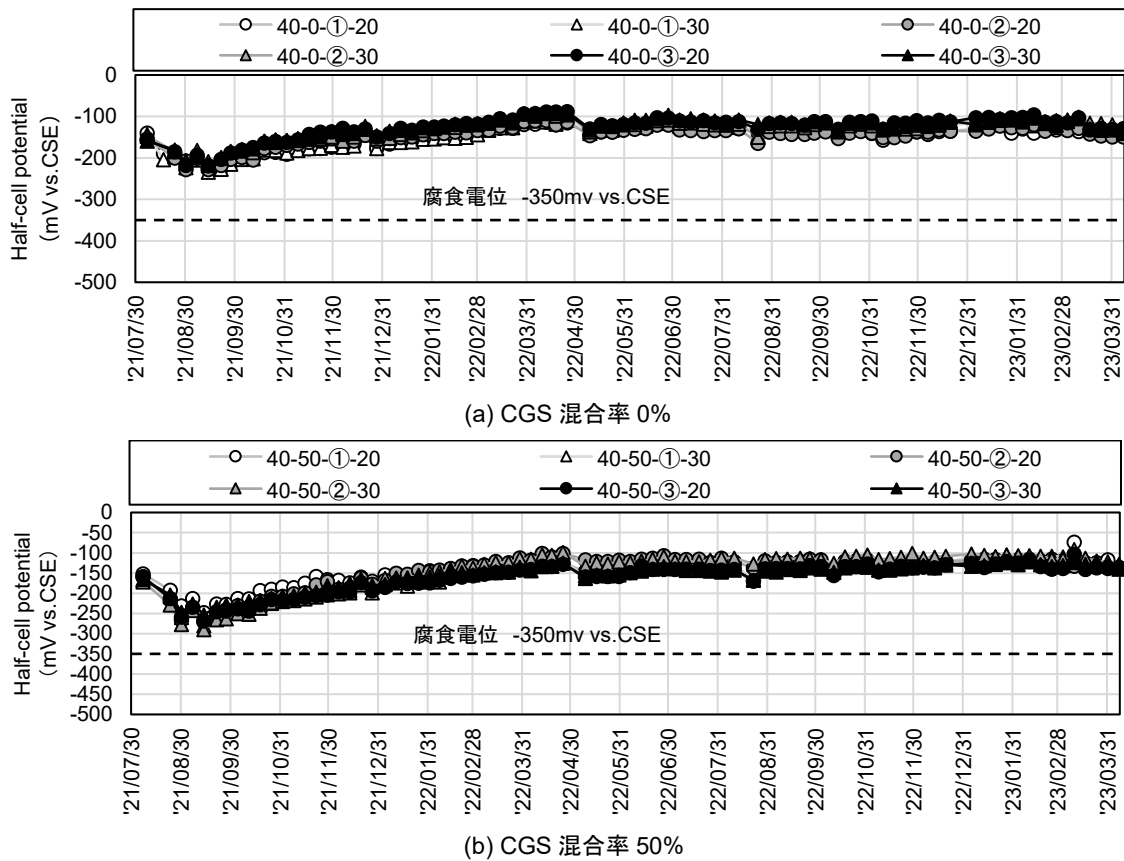
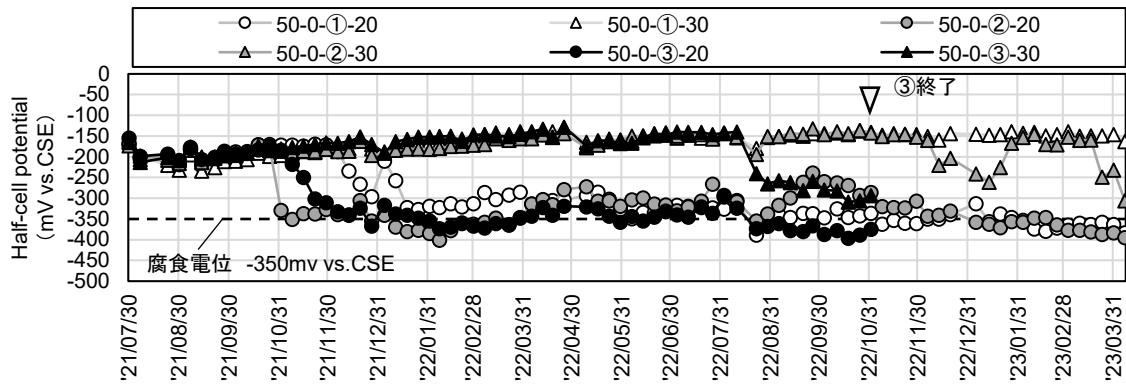
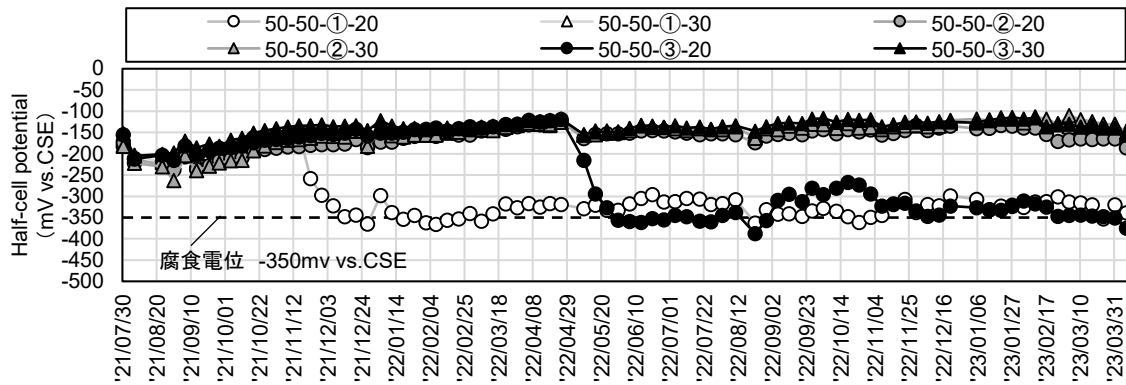


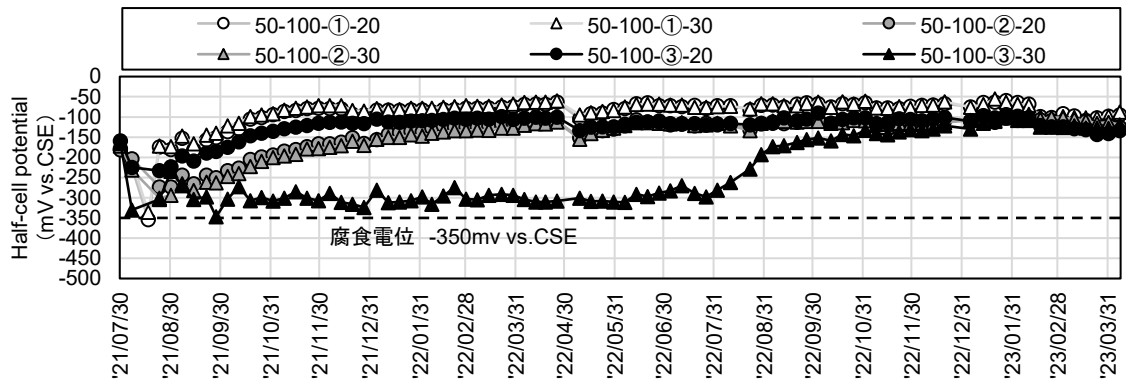
図 5.27 自然電位測定経過 (W/C=40%)



(a) CGS 混合率 0%

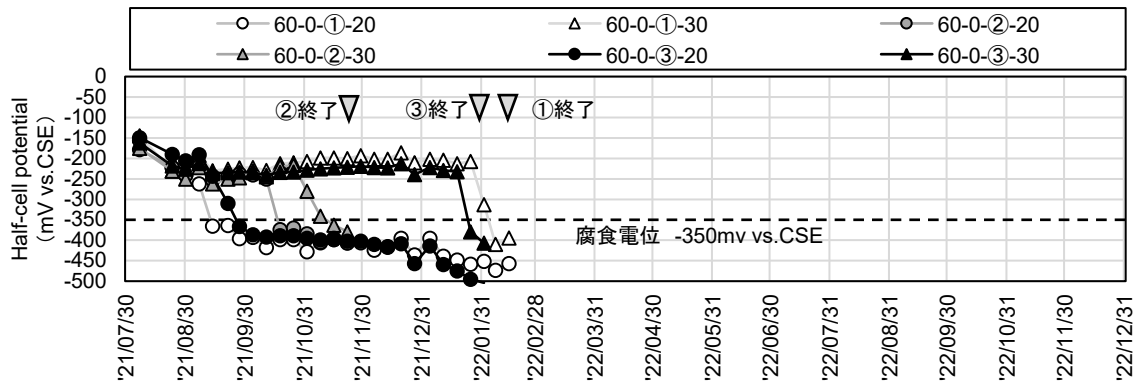


(b) CGS 混合率 50%

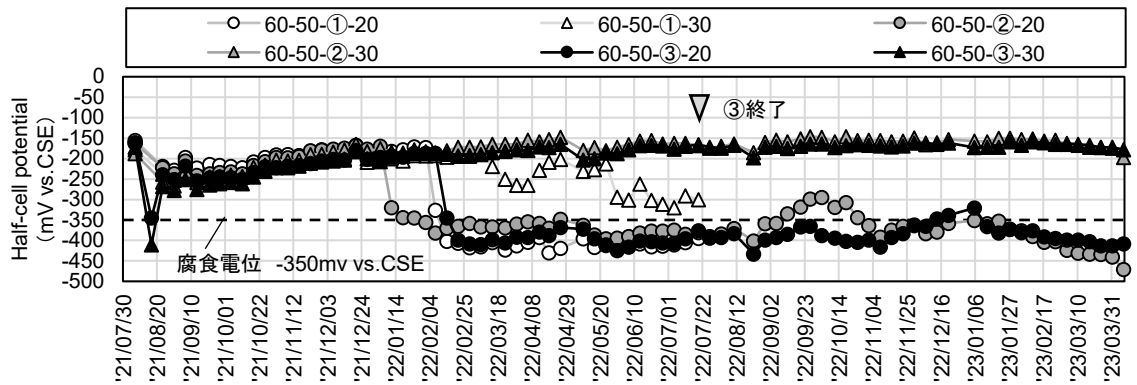


(c) CGS 混合率 100%

図 5.28 自然電位測定経過 (W/C=50%)



(a) CGS 混合率 0%



(b) CGS 混合率 50%

図 5.29 自然電位測定経過 (W/C=60%)

表 5.19 腐食促進試験における鉄筋腐食状況と鋼材位置の推定塩化物イオン濃度の例

CGS 混合率	かぶり 30 mm の自然電位が変化し直後の鉄筋腐食状況 (W/C=60%, OPC)	腐食開始時点の鋼材位置における推定塩化物イオン濃度 ^{*)}
0% (60-0-①)		1.60 kg/m ³
50% (60-50-①)		1.59 kg/m ³
備考	<p>c=30 mm の鉄筋：わずかな点錆，自然電位が変化した時点を腐食発生時点として妥当と考えられる。</p> <p>c=20 mm の鉄筋：自然電位変化後，20cycle 程度経過しているため，点錆の範囲は拡大している。</p> <p>なお，鉄筋の腐食は，塩水供給面の裏側において軽微であった。</p>	

5.4 コンクリートのアルカリシリカ反応性に及ぼす影響

3.5 で提起したとおり、CGS は、ガラス相の溶解によって Na, K を溶出し、コンクリート中の細孔溶液のアルカリ濃度に影響を及ぼすことが考えられる。この場合、CGS 自身に ASR を生じる恐れはなくとも、併用する骨材の ASR に影響を及ぼす可能性があり、このことが最新の研究^{5.11)}で指摘されている。これを踏まえて本節では、CGS がコンクリート中の無害でない骨材の ASR に及ぼす影響について試験結果に基づき考察を行った。

5.4.1 無害でない普通骨材に石炭ガス化スラグ細骨材が及ぼす影響

(1) 試験方法

表 5.20 の 5 種類の CGS および表 5.21 の各種材料を用いて、無害でない（反応性が高い）安山岩粗骨材を使用した表 5.22 のコンクリート配合により $\phi 100 \times 200$ mm の円柱供試体を作製し、JCI-S010「コンクリートのアルカリシリカ反応性試験方法」を準用して 40℃の高温環境で ASR の促進試験を実施した。なお、CGS を除く材料に由来するコンクリート中のアルカリ総量は、水酸化ナトリウム溶液により 3.0 kg/m³ に調整した。供試体の調整、膨張率測定の方法は次のとおりとした。

$\phi 100 \times 200$ mm の供試体には、基長約 100 mm に調整したコンタクトチップ付バンド（ステンレス製）を取り付けた。次に、水 50.0 g を浸み込ませた不織布の重さを計量した後、供試体に巻き付けて、輪ゴム止め、ラップ巻きのうえ、さらにビニル袋に入れてテープ止めして封かんし、恒温槽（40℃）に入れた。所定材齢において、恒温槽内の供試体を袋から取り出し、不織布を取り外して、表裏のコンタクトチップ間の距離をそれぞれ 2 回、コンタクトゲージ（丸東製作所製 MSG-D1）を反転させて測定し、記録した。測定後は、取り外した不織布の重さを量り、初回重量との差分の水を計量して、再度不織布に浸み込ませた。以降は、初回の手順と同様に封かんし、これを繰り返した。

表 5.20 ASR 促進試験に使用した CGS

試料名	P1-D	P2-C	P2-D	P3-A	P4-A
石炭ガス化スラグ細骨材中に含まれるアルカリ量 Na_2O_{eq} (%)	1.82	1.25	3.36	10.93	3.39
反応性指標 NBO/T	0.59	1.44	2.14	0.94	1.60

表 5.21 使用材料

品目	記号	仕様
水	W	上水道水
セメント	C	普通ポルトランドセメント 密度 3.16 g/cm ³
細骨材	S	八戸市松館産石灰岩砕砂 表乾密度 2.67 g/cm ³ , 粗粒率 : 2.72
粗骨材	G1	八戸市松館産石灰岩碎石 2005 表乾密度 2.70 g/cm ³ , 粗粒率 6.58
	G2	安山岩 (反応性骨材) 碎石 2005 表乾密度 2.69 g/cm ³ , 粗粒率 6.72
化学混和剤	AD	AE 減水剤 マスターポリヒード 15S
	AE	AE 剤 マスターエア 404
水酸化ナトリウム	-	(コンクリート中のアルカリ総量調整用) 50 w/v%水酸化ナトリウム溶液 (富士フィルム和光純薬製)

表 5.22 ASR 促進試験に使用したコンクリート配合

ケース No.	CGS 試料名	CGS 混合率 (%)	混和材 添加率 (%)	アルカリ総量 (kg/m ³)	単位量 (kg/m ³)							AE 減水剤 (C×%)	
					水 W	セメント C	フライアッシュ FA	高炉スラグ微粉末 BFS	石灰石 砕砂 S	CGS	石灰石 砕石 G1		安山岩 G2
1-1	-	0	-	3.0	170	340	-	-	918	0	686	293	1.0
1-2	P1-D	50	-	〃	〃	〃	-	-	459	471	〃	〃	〃
1-3	P2-C	50	-	〃	〃	〃	-	-	459	516	〃	〃	〃
1-4	P2-D	30	-	〃	〃	〃	-	-	643	310	〃	〃	〃
1-5	〃	50	-	〃	〃	〃	-	-	459	518	〃	〃	〃
1-6	〃	100	-	〃	〃	〃	-	-	0	1035	〃	〃	〃
1-7	P3-A	30	-	〃	〃	〃	-	-	643	287	〃	〃	〃
1-8	〃	50	-	〃	〃	〃	-	-	459	480	〃	〃	〃
1-9	P4-A	30	-	〃	〃	〃	-	-	643	307	〃	〃	〃
1-10	〃	50	-	〃	〃	〃	-	-	459	513	〃	〃	〃

(2) 試験経過および考察

試験は現在も継続中であり、図 5.30 には促進材齢 12 ヶ月時点の計測結果を示す。

この結果より、CGS に含まれるアルカリ量 Na_2O_{eq} が多い P3-A の供試体（ケース No.1-7, 1-8）および NBO/T が高い P2-D を CGS 混合率 100 %（No.1-6）で使用した供試体は、促進材齢 3 ヶ月以内の早期から膨張が始まり、かつ膨張率も大きくなることが確認された。一方、CGS に含まれるアルカリ量が少なく、 NBO/T が相対的に小さい P1-D, P2-C の供試体（No.1-2, 1-3）は、CGS を使用していないベース配合（No.1-1）の膨張率と同等以下となり、膨張の促進作用は顕在化しないことが確認された。

以上の結果を踏まえ、図 5.31 には CGS 由来のアルカリ量と膨張率の関係を示す。また、CGS に含まれるアルカリ金属の溶出は、ガラス相の溶解によって生じるため、図 5.32 にはアルカリ量、 NBO/T 、CGS 混合率を考慮した指標と膨張率との関係を示す。いずれの関係においても、明らかな正の相関が認められることから、CGS は無害でない骨材の ASR に影響を及ぼし、その程度は CGS に含まれるアルカリ量 Na_2O_{eq} ならびに CGS の溶解性の高さの影響を受けると考えられる。式(5.3)には、図 5.32 の関係から反応性骨材に影響を及ぼさないと考えられる CGS の重合度に対するアルカリ量の範囲を仮定し、この関係において化学組成を踏まえた CGS 混合率の最大値の算定式を設定した。今後のデータ蓄積によって、評価精度の向上が必要であるが、この提案によって、予め把握が可能な化学組成に基づいて ASR に及ぼす影響を予測できる可能性が示された。

$$R_{CGS} \leq \frac{0.25(4 - NBO/T)}{Na_2O_{eq}} \times 100 \quad (5.3)$$

ここに、 R_{CGS} : 化学成分に基づく石炭ガス化スラグ細骨材混合率の最大値 (%) .

NBO/T : 石炭ガス化スラグ細骨材のガラス相の非架橋酸素数の割合。

なお、 $(4-NBO/T)$ は、CGS のガラス相の重合度の高さ、架橋酸素数の割合 BO/T を指す。

Na_2O_{eq} : 石炭ガス化スラグ細骨材中に含まれるアルカリ量 (Na_2O 換算, %) .

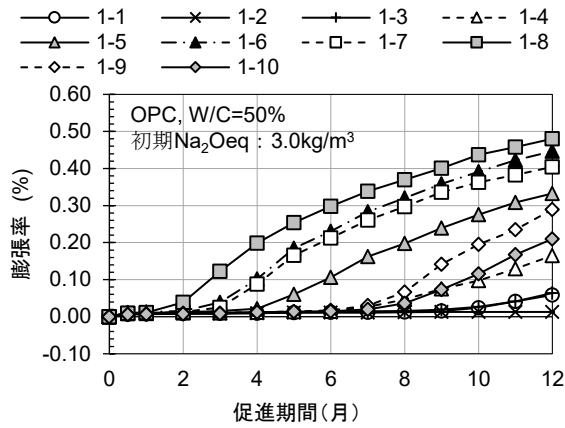


図 5.30 反応性安山岩を用いた促進試験における膨張率測定結果

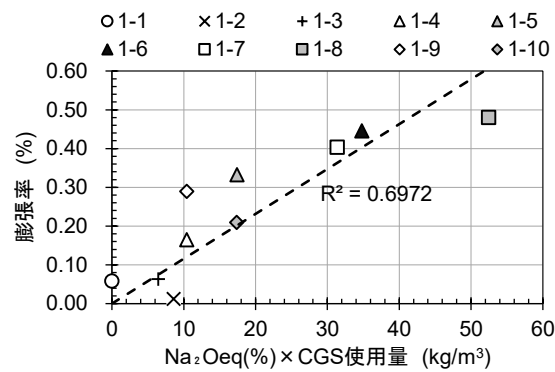


図 5.31 CGS 由来のアルカリ量と膨張率の関係

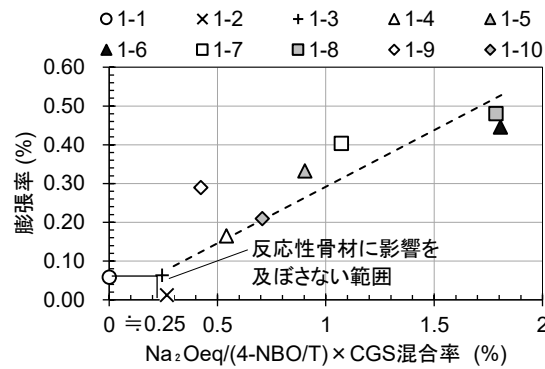


図 5.32 CGS の重合度に対するアルカリ量と膨張率の関係

5.4.2 鋳物系混和材利用によるアルカリシリカ反応の抑制

(1) 試験方法

次に、鋳物系混和材利用による ASR の抑制効果を観察するため、5.4.1 と同様の要領で、表 5.23 に示す FA または BFS をセメント置換した表 5.24 に示すコンクリート配合により促進試験を実施した。なお、本試験におけるコンクリート中の初期アルカリ総量は 5.5 kg/m^3 に調整している。

表 5.23 使用材料

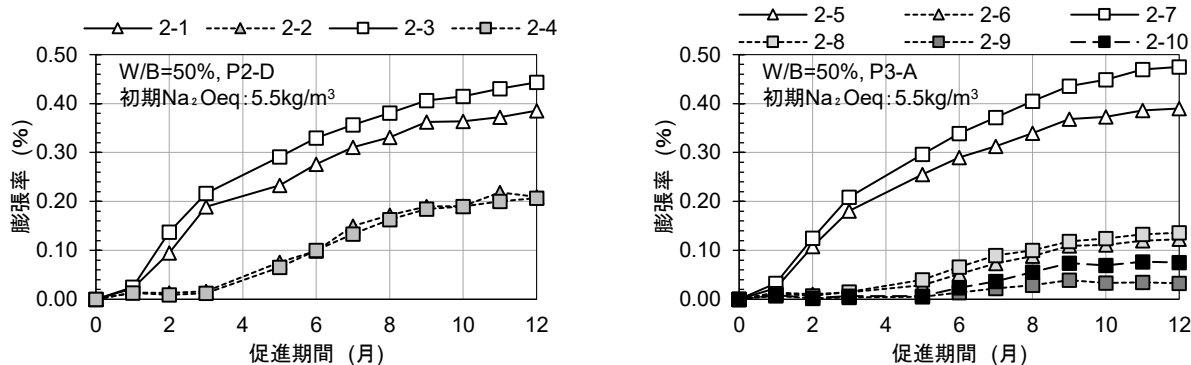
品目	記号	仕様
フライアッシュ	FA	フライアッシュIV種（東北発電工業製）密度：2.11 g/cm ³
高炉スラグ微粉末	BFS	高炉スラグ微粉末 4000（日鉄セメント製）密度 2.91 g/cm ³

表 5.24 ASR 促進試験に使用した混和材入りコンクリート配合

ケース No.	CGS 試料名	CGS 混合率 (%)	混和材 添加率 (%)	アルカリ総量 (kg/m ³)	単位量 (kg/m ³)								AE 減水剤 (C×%)
					水 W	セメント C	フライアッシュ FA	高炉スラグ微粉末 BFS	石灰石 砕砂 S	CGS	石灰石 砕石 GI	安山岩 G2	
2-1	P2-D	30	-	5.5	170	340	-	-	643	310	686	293	1.0
2-2	"	"	15.5	"	168	284	52	-	638	307	680	291	"
2-3	"	50	-	"	170	340	-	-	459	518	686	293	"
2-4	"	"	15.5	"	168	284	52	-	455	513	680	291	"
2-5	P3-A	30	-	"	170	340	-	-	643	287	686	293	"
2-6	"	"	15.5	"	168	284	52	-	638	285	680	291	"
2-7	"	50	-	"	170	340	-	-	459	480	686	293	"
2-8	"	"	15.5	"	168	284	52	-	455	476	680	291	"
2-9	"	"	25.3	"	168	251	85	-	451	472	675	288	"
2-10	"	"	45.3	"	170	186	-	154	457	477	683	291	"

(2) 試験経過および考察

促進材齢 12 ヶ月時点の計測結果を図 5.33 に示す。この試験では初期のアルカリ総量を 5.5 kg/m³ に高めているため、混和材を使用していない配合はいずれも高い膨張性を示している。一方、FA または BFS を使用した配合は、いずれもこれらの膨張率を低減させている。鉱物系混和材は、一般に CH との反応により、細孔溶液中の OH⁻濃度を低下させる作用を有するとされており^{5,12)}、CGS を用いたコンクリートにおいても、この作用が膨張率の低減に寄与したものと考えられる。なお、促進材齢 5 ヶ月以降の膨張率測定結果において、混和材使用による膨張率低減効果は、P2-D と比較して P3-A の方が大きい結果となっている。本研究においてこの差異の要因を明らかにすることはできないが、4.1.2 (4) で示した細孔構造の変化、5.3 で述べた塩分浸透抵抗性から推察されるとおり、P3-A を使用したコンクリートはガラス相の Si/Ca 比、Al/Ca 比の影響によって緻密化が進行していると考えられるため、これによって ASR による膨張が抑制されたものと推察される。要因の特定は今後の課題とするが、この傾向から CGS の品質により混和材の抑制効果が異なると考えられるため、混和材はその抑制効果が確認された置換率・添加量で使用する事が肝要と言える。



(a) CGS 試料名：P2-D (b) CGS 試料名：P3-A
 図 5.33 混和材利用によるアルカリシリカ反応（膨張）の抑制効果

5.4.3 細孔溶液のアルカリ濃度

CGS 使用によるコンクリート中の液相の変化を観察するため、5.4.1 および 5.4.2 で使用したコンクリートの一部について、ウェットスクリーニングで採取したモルタル試料を用いて $\phi 50 \times 100$ mm の供試体を作製し、40 °C の高温環境で 3 ヶ月間反応促進させた後、圧搾法によりコンクリート中の細孔溶液を抽出した。試験の手順は以下のとおりである。

(1) 試験方法

所定材齢となった供試体を養生槽より取り出した後、供試体重量 W_1 を計測した。その後、蒸留水を含ませた湿布で供試体全体を覆い、湿布養生を 3 日間施し、圧搾抽出前に供試体重量 W_2 を計測した。吸湿させた供試体 2 本のうち 1 本は吸水前含水量測定に、1 本は空隙水抽出に用いた。

湿布吸水した供試体を、105 °C 乾燥器内で 1 週間乾燥させて供試体重量 D を計測した。その後、供試体の吸水前含水量を、湿布前の供試体重量 W_1 から 105 °C 乾燥重量 D を減じることで求めた。

細孔溶液（空隙水）抽出作業の様子を写真 5.5 および写真 5.6 に示す。抽出機本体の中央部にある投入口へモルタル供試体を設置後、硬化体の上部へ金属製ピストンを載せて、圧縮強度試験機によって荷重をかけることにより抽出機下部にある抽出溶液の採取口から得る。なお、最大荷重は 1000 kN までとし、載荷・除荷を繰り返しながら、空隙水抽出を行った。

空隙水の液相分析は、抽出採取した空隙水を 0.45 μm の PTFE フィルターでろ過したのち、次の試験に供した。

Na : JIS K 0102 2019 (48.2 フレーム原子吸光法)

Ca : JIS K 0102 2019 (50.3 ICP 発光分光分析法)

SO_4^{2-} : JIS K 0102 2019 (41.3 イオンクロマトグラフ法)

OH^- : JCAS I-04 2004 (5.6 水酸化物イオン) を準用



写真 5.5 試料の設置状況

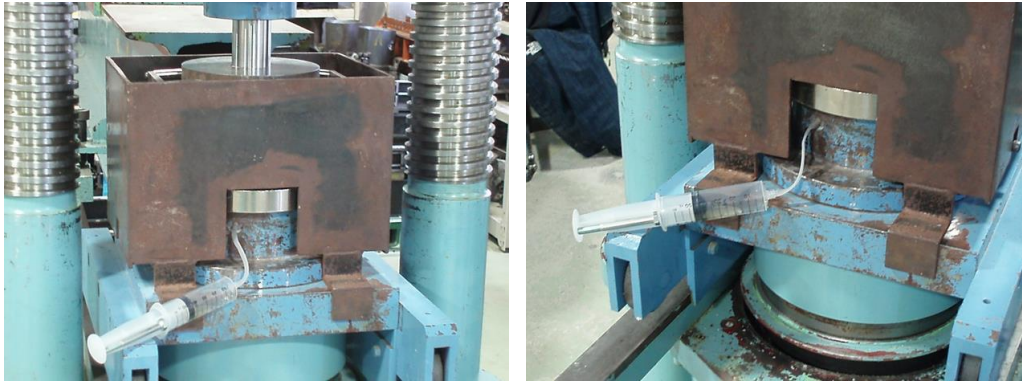


写真 5.6 空隙水の抽出状況

(2) 試験結果および考察

湿布養生前後の供試体重量と初期含水量を表 5.25 に示す。また、抽出した空隙水（細孔溶液）の液相分析結果を表 5.26 に示す。

湿布吸水によって各成分の濃度が単純に希釈されると仮定し、式(5.4)より求めた希釈倍率と表 5.26 の数値丸め前の値を用いて補正した結果を表 5.27 に示す。なお、各成分の右列には JIS Z 8401「数値の丸め方」の規則 A による有効数字 2 ケタへの丸めを実施する前の値も記載した。

$$\text{希釈倍率} = (W_2 - D) / (W_1 - D) \quad (5.4)$$

これらの結果のうち、細孔溶液に含まれるアルカリ金属 (Na, K) 濃度を図化したものを図 5.35 に示す。この結果から、No.1-2~1-10 の CGS を用いたコンクリートは、いずれも細孔溶液のアルカリ濃度を高めていることが確認された。最もアルカリ濃度が高くなったのは、*NBO/T* が高く、CGS 中のアルカリ量が比較的多い P2-D を CGS 混合率 100 % で用いたケースであり、約 30 % の上昇となっている。なお、*NBO/T* が低く、CGS 中のアルカリ量が 3 % 未満である P1-D を用いたケースにおいても、約 5 % 上昇する結果であった。すなわち、CGS を用いたコンクリート、特に CGS 混合率が 50 % 以上の配合においては、CGS 内から供給されるアルカリ金属の影響が卓越する結果であったと言える。これは、FA を用いたコンクリートにおいて指摘されているポズラン反応の進行による細孔溶液の pH 低下^{5,12)}とは異なる作用である。したがって、CGS を用いたコンクリートは、主にセメントに由来するコンクリート中のアルカリ総量を抑制した場合においても CGS 由来のアルカリ金属の溶出によって長期的にコンクリート中のアルカリ総量を高める場合があり、製造時点のコンクリートのアルカリ総量規制を単独で ASR 抑制対策とすることは適当でないと考えられる。

一方、FA または BFS を用いた配合は、これら鉱物系混和材がセメント水和物と反応することで細孔溶液のアルカリ濃度を低下させる。図 5.35 においても細孔溶液に含まれるアルカリ成分の量は 3 割程度低減されていることが確認された。したがって、これら混和材を抑制効果が認められる単位量で利用することは、反応性骨材の ASR を誘引しないために有効な対策と言える。

表 5.25 供試体重量および初期含水量

ケース No.	試料重量(g)			吸水前 含水量(g)
	湿布前(W1)	吸水後 (W2)	105°C乾燥 (D)	
1-1	445.27	448.42	414.06	31.21
1-2	448.89	453.01	420.19	28.70
1-3	462.60	465.25	433.18	29.42
1-4	456.31	459.56	426.02	30.29
1-5	471.32	474.52	440.76	30.56
1-6	483.78	487.57	455.02	28.76
1-10	463.47	466.56	433.70	29.77
2-3	466.57	470.63	433.93	32.64
2-4	461.54	464.05	426.55	34.99
2-7	454.12	457.77	422.56	31.56
2-8	449.89	452.01	417.22	32.67
2-9	449.89	452.01	419.17	30.72
2-10	447.16	449.70	412.78	34.38

表 5.26 空隙水の液相分析結果 (単位 : mg/L)

試料 No.	Na		K		Ca		SO ₄ ²⁻		OH ⁻	
		丸め前		丸め前		丸め前		丸め前		丸め前
1-1	5100	5092.00	3800	3763.70	64	63.60	330	326.44	5400	5414.25
1-2	5000	4966.75	4000	4038.75	44	44.09	450	445.32	5600	5618.06
1-3	5400	5377.25	4500	4514.25	52	52.43	480	481.53	6000	5958.60
1-4	5600	5617.00	4000	4041.50	51	50.89	490	494.56	5400	5449.15
1-5	6100	6051.00	4300	4338.70	53	53.37	520	516.85	5800	5823.75
1-6	6700	6686.00	4300	4297.10	49	49.28	720	721.17	6300	6334.56
1-10	5500	5458.50	3800	3755.10	53	53.29	450	450.01	5100	5074.56
2-3	11000	10657.00	3800	3821.80	18	17.67	1600	1582.30	8500	8514.02
2-4	8000	8025.25	2900	2899.25	40	39.60	1200	1247.46	5100	5109.38
2-7	14000	14109.50	3700	3652.40	11	11.40	2300	2307.71	11000	10523.20
2-8	11000	10745.00	2800	2774.60	16	16.00	2000	2017.56	7800	7832.94
2-9	9600	9634.00	2400	2414.75	18	18.12	1400	1352.97	6600	6556.67
2-10	12000	11640.00	2400	2372.80	25	24.52	1400	1383.04	8900	8888.61

表 5.27 湿布吸水による希釈倍率補正した分析結果 (単位 : mg/L)

試料 No.	Na	K	Ca	SO ₄ ²⁻	OH ⁻	希釈倍率
1-1	5600	4100	70	360	6000	1.10
1-2	5700	4600	50	510	6400	1.14
1-3	5900	4900	57	520	6500	1.09
1-4	6200	4500	56	550	6000	1.11
1-5	6700	4800	59	570	6400	1.10
1-6	7600	4900	56	810	7200	1.13
1-10	6000	4100	59	500	5600	1.10
2-3	12000	4300	20	1800	9500	1.12
2-4	8600	3100	42	1300	5500	1.07
2-7	16000	4100	13	2600	12000	1.12
2-8	11000	2900	17	2100	8300	1.06
2-9	10000	2600	19	1400	7000	1.07
2-10	12000	2500	26	1500	9500	1.07

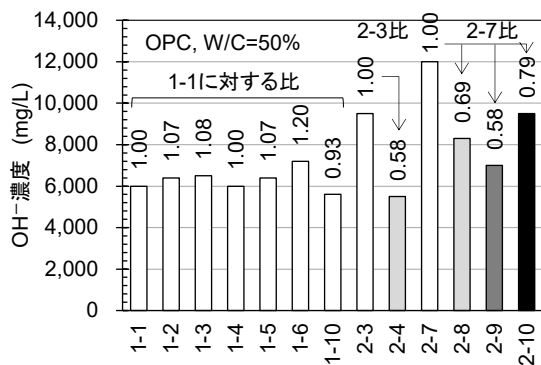


図 5.34 細孔溶液の水酸化イオン濃度

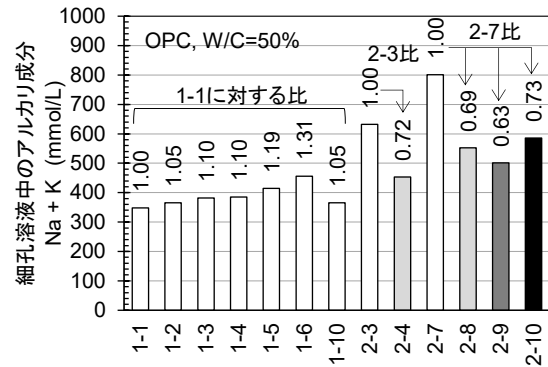


図 5.35 細孔溶液に含まれるアルカリ成分

5.5 本章のまとめ

水分の浸透、中性化、塩化物イオンの浸透、ASR を対象とするコンクリートの各種劣化機構に CGS が及ぼす影響について、第 3 章で整理した反応性を含むキャラクタリゼーションの結果から、化学組成に基づく指標によってそれぞれの促進試験結果を整理して評価・考察した。以下には本章によって得られた知見の概要を示す。

- (1) 水分の浸透に対して、CGS は、CGS 混合率の増大に伴ってコンクリートの水分浸透速度係数を低下させる、すなわち水分浸透抵抗性を向上させることが示唆された。なお、本研究における CGS 試料別の水分浸透速度係数の低下率は、供試体の水中養生期間が 28 日までであったため、 Si/Ca 比、 Al/Ca 比との統一的な傾向は認められず、材齢初期の強度発現と同様に NBO/T の影響が卓越したものと推察される。
- (2) 中性化に対して、CGS は、CGS 混合率の増大ならびに材齢経過によってコンクリートの中性化深さを小さくする、すなわち中性化抵抗性を向上させることが示唆された。本研究において、中性化速度係数の低下率は、試験開始材齢が 28 日の場合、 NBO/T 等が示す溶解性の高さが影響を及ぼし、試験開始材齢が 182 日の場合は、長期材齢の強度発現等と同様に Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす、あるいは CGS に含まれるアルカリ量 Na_2O_{eq} が影響を及ぼす可能性を見出した。
- (3) 塩化物イオンの浸透に対しても、CGS は、CGS 混合率の増大ならびに材齢経過によって各種塩化物イオンの拡散係数を低下させる、すなわち塩分浸透抵抗性を向上させることが示唆された。また、この結果から、各種塩化物イオンの拡散係数の低下率は、長期材齢の強度発現や細孔容積の減少に及ぼす影響と同様に、C-S-H の組成に変化をもたらすと考えられる Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす可能性を見出した。さらに、CGS を用いることによる塩化物イオンの拡散係数の低下は、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末等鉱物系混和材を併用した場合においても認められることを確認した。
- (4) ASR に対して、CGS は、コンクリート中の細孔溶液の OH^- 濃度を高め、無害でない骨材の膨張に影響を及ぼすことを明らかとした。また、膨張率の推移に与える影響は、CGS のアルカリ量 Na_2O_{eq} 、 NBO/T 等が示す CGS の溶解性の高さ、ならびに CGS 混合率 (CGS の使用量) が影響することが示唆された。本研究では、この膨張率と Na_2O_{eq} 、 NBO/T および CGS 混合率の関係から、反応性骨材に影響を及ぼさない CGS 混合率の算定方法を提案した。

$$R_{CGS} \leq \frac{0.25(4 - NBO/T)}{Na_2O_{eq}} \times 100$$

以上より、CGSがコンクリートの各種劣化機構に及ぼす影響は、物質透過抵抗性に対しては、ガラス相のSi/Ca比、Al/Ca比が影響を及ぼし、中性化およびASRに対してはCGSに含まれるアルカリ量が影響する可能性が見出された。この成果は、強度発現性と同様に、予め把握が可能な化学組成を用いた指標によってCGSを用いたコンクリートの劣化機構に及ぼす影響を予測できる可能性を示唆している。今後は、これらが一般化されるようデータの拡充による評価方法の精査に継続的に取り組むこととする。

参 考 文 献

- 5.1) 土木学会：コンクリート標準示方書〔設計編〕標準，pp.49-50 (2023).
- 5.2) 宮村優希，岩波光保，中山一秀：石炭ガス化スラグを用いたコンクリートの強度特性および海洋環境下における耐久性に関する検討，セメント・コンクリート論文集，Vol.74，No.1，pp.207-214 (2021).
- 5.3) 土木学会：コンクリートライブラリー149 2017年制定コンクリート標準示方書改訂資料 設計編・施工編 (2018).
- 5.4) 日本コンクリート工学会：電気化学的手法を活用した実効的維持管理手法の確立に関する研究委員会報告書，pp. 23-27 (2018).
- 5.5) 日本コンクリート工学会：電気化学的手法を活用した実効的維持管理手法の確立に関する研究委員会報告書，pp. 54-55 (2018).
- 5.6) 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).
- 5.7) 堀口賢一，山口明伸，丸屋剛，武若耕司：腐食発生限界塩化物イオン濃度の測定方法とその定量評価に関する研究，土木学会論文集 E2，Vol.71，No.2，pp.107-123 (2015).
- 5.8) D. Hausman：Steel corrosion in concrete -- How does it occur?，Materials Protection，Vol.6，No.11，pp.19-23 (1967).
- 5.9) V. Gouda：Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel I -- Immersed in Alkaline Solutions，British Corrosion Journal，Vol.5，Issue.5，pp.198-203 (1970).
- 5.10) 石田健太，武若耕司，山口明伸，前田聡：鉄筋腐食発生限界塩化物イオン量の定量評価に関する実験検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.1065-1070 (2007).
- 5.11) 五十嵐豪，川端雄一郎，松浦忠孝，石田哲也：アルカリ含有量の高い石炭ガス化スラグ細骨材のアルカリシリカ反応への影響に関する基礎的検討，セメント・コンクリート論文集，Vol.76，pp.238-244 (2023).
- 5.12) 田中慎吾，上田隆雄，七澤章，水口裕之：細骨材代替でフライアッシュを混和したモルタル中の細孔溶液組成と鉄筋腐食の関係，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.653-658 (2006).

第6章 結 論

6.1 成果のまとめ

本研究は、CGS が反応性材料としての性質を有することを明らかとし、また、一定の範囲でその反応機構を明らかとした。ここで示した CGS のキャラクタリゼーションは、CGS の特徴を活かしていくうえで極めて有用な知見になると考える。また、そのキャラクタリゼーションに基づく考察によって、予め把握が可能な化学組成に基づく指標を用いて強度発現性、各種劣化機構への影響を整理した。これは、今後 CGS を用いたコンクリートの品質を一般化していくに際してその基礎となるものと考えられる。以下には、本研究により得られた知見をまとめる。

6.1.1 石炭ガス化スラグ細骨材のキャラクタリゼーション

本研究では、CGS をコンクリート用骨材として品質評価するに留めず、鋳物系混和材を参考に、ポゾラン反応性を含む化学的性質を中心に CGS をキャラクタリゼーションした。

- (i) CGS は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO を主成分とする高炉スラグとフライアッシュの中間的な化学組成であり、極めて高いガラス化率を有することを明らかとした。
- (ii) 化学組成に基づく非架橋酸素数の割合 NBO/T 等の算出結果より、CGS の溶解性はフライアッシュより高く、高炉スラグ微粉末に匹敵する性質を有するものもあることが示唆された。また、ガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比は高炉スラグ微粉末より高いことを整理によって明らかとした。
- (iii) X線回折・リートベルト解析による水和反応解析によって、CGS がセメントの水和を促進し、CH の消費を伴う長期的な反応性を有することを明らかとした。また、定性的ではあるが CGS の反応率が NBO/T 等の溶解性の高さに符合する傾向を確認した。
- (iv) FTIR による水和生成物解析における C-S-H に起因する SiO_2 の伸縮振動の傾向から、CGS によって C-S-H の Si 鎖が伸長し、低 Ca/Si 比の C-S-H が生成されること、また、Si-O-Si 内面偏角振動の傾向から、Si 鎖が湾曲し、C-S-H 層の物理的な複雑さがもたらされることが示唆された。

6.1.2 石炭ガス化スラグ細骨材がコンクリートの強度発現性に及ぼす影響

CGS がコンクリートの強度発現性に及ぼす影響について、ポゾラン反応性を含む CGS のキャラクタリゼーションの結果から、化学組成に基づく指標によって評価・考察を行った。主な成果を以下に示す。

- (i) CGS を用いたモルタルならびにコンクリートの強度発現は、材齢初期において NBO/T 等が示す溶解性の高さが影響を及ぼし、長期材齢においては C-S-H 層の緻密化をもたらすと考えられるガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす可能性を見出した。
- (ii) (i) の傾向から、 NBO/T 、 Si/Ca 比および Al/Ca 比の関数によるロジスティック曲線によって CGS を用いたコンクリートの圧縮強度の予測式を整理し、実際の強度試験結果を一定の範囲で再現した。

$$F_c = F_\infty / (1 + \exp\{-a \cdot \log(t) + b\})$$

ここに、 F_∞ : 最高到達強度 (N/mm²) .

$$F_\infty = f(NBO/T, Si/Ca, Al/Ca)$$

a, b : 反応速度の早さ (=長期の増進による遅れ) を表す定数

$$-a \cdot \log(t) + b = f(t, Si/Ca, Al/Ca)$$

- (iii) CGS を用いることによって細孔容積の減少が一層進行することが示唆された。また、この結果から、細孔容積の減少は、長期材齢の強度発現と同様に、C-S-H 層の緻密化をもたらすと考えられるガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす可能性を見出した。
- (iv) 養生方法を要因とする試験結果より、CGS の反応に伴う強度増進を期待する場合は、混合セメントを用いる場合と同様に湿潤養生が重要であることが示唆された。また、鋳物系混和材（フライアッシュ、高炉スラグ微粉末）を併用した試験結果より、本研究の範囲において強度発現への影響は、CGS の反応より鋳物系混和材の反応による作用の方が支配的であることが示唆された。

6.1.3 石炭ガス化スラグ細骨材がコンクリートの各種劣化機構に及ぼす影響

CGS がコンクリートの各種劣化機構に及ぼす影響について、反応性を含む CGS のキャラクターゼーションの結果から、化学組成に基づく指標によって評価・考察を行った。主な成果を以下に示す。

- (i) 水分の浸透に対して、CGS 混合率の増大に伴って水分浸透速度係数を低下させることが示唆された。なお、本研究における水分浸透速度係数の低下率は、供試体の水中養生期間が 28 日までであったため、 Si/Ca 比、 Al/Ca 比との統一的な傾向は認められず、材齢初期の強度発現と同様に NBO/T の影響が卓越したものと推察される。
- (ii) 中性化に対して、CGS は、CGS 混合率の増大ならびに材齢の経過によって中性化深さを小さくすることが示唆された。中性化速度係数の低下率は、材齢当初は NBO/T 等が示す溶解性が影響を及ぼし、長期材齢ではガラス相の Si/Ca 比、 Al/Ca 比、若しくは CGS に含まれるアルカリ量 Na_2O_{eq} が影響を及ぼす可能性を見出した。
- (iii) 塩化物イオンの浸透に対しても、CGS は、CGS 混合率の増大ならびに材齢の経過によって各種塩化物イオンの拡散係数を低下させることが示唆された。拡散係数の低下率は、長期強度の増進や細孔構造への影響と同様に、C-S-H 層の緻密化をもたらすと考えられるガラス相内の Si/Ca 比、 Al/Ca 比が影響を及ぼす可能性を見出した。さらに、CGS 使用による拡散係数の低下は、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末を併用した場合においても認められることが確認された。
- (iv) ASR に対して、CGS は、自身からのアルカリ金属の溶出によって、無害でない骨材の膨張に影響を及ぼすことが示唆された。膨張率に与える影響は、CGS に含まれるアルカリ量 Na_2O_{eq} 、ならびに NBO/T 等が示す CGS の溶解性の高さの影響を受けると考えられ、本研究では、 Na_2O_{eq} 、 NBO/T を考慮した下式によって、反応性骨材に影響を及ぼさない CGS 混合率の算定方法を提案した。

$$R_{CGS} \leq \frac{0.25(4 - NBO/T)}{Na_2O_{eq}} \times 100$$

6.2 今後の課題

本研究では、鋇物系混和材の反応性指標を参考に、CGS のポゾラン反応性について評価し、その結果に基づいて強度発現性、各種劣化機構への影響を考察し、これらの影響を予め把握が可能な化学組成に基づく指標で整理することによって実務的な成果とした。しかしながら、一般化に向けて本研究で取り扱った試料や試験水準の数はまだまだ十分とは言えず、継続的な研究データの拡充と実構造物による検証が不可欠と考える。さらに、海外を含め、IGCC が将来にわたって普及していくことを念頭すると、今回対象とした国内のガス化炉形式の副生スラグのみでなく、海外のガス化炉、燃焼温度や冷却過程の異なるスラグについてもその評価を広げていく必要があると考える。

新しい材料であるゆえ、今回考察の対象とした強度発現性、各種劣化機構の他にも、まだ明らかにされていないことが数多く存在すると考えられる。CGS がコンクリート用骨材として、また反応性材料として、その特徴が最大限に活用されるよう、これらの解明に引き続き取り組んでいきたい。

また、本研究によって、CGS がポゾラン反応性を有することが明らかとなり、これが長期強度や物質透過に対する抵抗性に寄与することが示された。特に、塩分浸透に対する抵抗性の向上は明らかであり、CGS の発生元の IGCC の立地地域による地産地消の観点からも、沿岸地域、海洋構造物への適用の期待は大きい。このことから、CGS の普及に向けた実務的な取り組みとしては、火力・原子力発電所の施設への展開を皮切りに、海洋構造物等への採用を広く進めていくこととしたい。

結びに、持続可能社会に貢献する新たなエネルギー技術の確立とこれに関わる資源循環の形成は、社会への実装と定着が何より重要である。筆者は電気事業に携わる技術者として、本研究の対象である CGS に関して、研究としての機構解明に留まらず、市場への定着を果たし、事業者の「つくる責任」を全うしていく所存である。このほかにもエネルギーを取り巻く環境には多くの課題が山積するが、より多くの責任を果たせるよう、今後も自己の研鑽に努めていきたい。

謝 辞

この博士論文は、次の4名の先生方に審査頂きました。主査・副査の先生方には、お忙しい中、審査の過程において本当に親身にご指導をいただきました。ここに心より感謝申し上げます。

主査	日本大学 工学部 土木工学科	岩城一郎 教授
副査	東京工業大学 環境・社会理工学院 土木・環境工学系	岩波光保 教授
	日本大学 工学部 土木工学科	子田康弘 教授
	東北大学 大学院 工学研究科 土木工学専攻	皆川浩 准教授

本研究は、石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートの社会実装・標準化に向けた NEDO 助成事業、土木学会コンクリート委員会（石炭ガス化スラグ細骨材を用いたコンクリートの設計・施工研究小委員会、255 委員会）を含む各種活動において、多くの関係者のご協力とご指導のもとに得られた成果を取りまとめたものです。したがって、決して私一人で成し得たものではなく、ここにあらためて関係者の皆様には成果の利用を快諾頂いたことに深く感謝申し上げます。

遡ると、2018 年に JIS 規格化に向けた活動に参画して以来、私は多くの時間をこれらの研究・検討に注いで参りました。規格化・標準化に向けた実務を取りまとめながらの研究・検討活動には正直苦勞も多くありましたが、その中において、東京工業大学 長瀧重義 名誉教授には、技術評価における格段のご指導を賜り、また、私の論文投稿・国際発表まで気にかけて頂き、そのたびに温かい言葉を頂戴しました。これらの一つ一つが本当に活動の励みになりました。

日本大学 岩城一郎 教授には、この博士論文を執筆することを当初から後押しして頂き、私に技術者としての自信を与えて頂きました。また、IGCC の立地する福島県内の大学・研究機関として、耐凍害性の研究をはじめ、多くの研究協力を頂くとともに、255 委員会の牽引を含めて私の活動の道筋を敷いて頂きました。

東京工業大学 岩波光保 教授には、磨砕前のスラグ利用から研究を共にさせて頂き、当時から CGS の優位性に関する多くの着眼点を与えて頂きました。また、岩城教授と同様にこの博士論文の執筆を後押しして頂き、活動の中ではいつも拠り所となるご助言を頂きました。

また、CGS に関する個別の研究を進める中で、日本大学 子田康弘 教授にはフレッシュ性状を含む施工性について、東北大学 皆川浩 准教授には塩分浸透抵抗性を中核とした耐久性の評価について、新潟大学 斎藤豪 准教授には CGS のポズラン反応性の評価について、港湾空港技術研究所 川端雄一郎 氏には ASR に及ぼす影響について、それぞれより深化した議論と学びを与えて頂くと同時に、研究・投稿論文に対する並々ならぬご協力を賜りました。この他にも 255 委員会の委員の皆様には、調査・研究活動を通じて本当にお世話になりました。

日本大学 前島拓 助教, 相内豪太 研究員をはじめ, 日本大学 工学部 土木工学科 コンクリート研究室の皆様には, 本研究を含めて多大なるご尽力を頂き, 私の活動の多くを支えて頂きました.

日本コンクリート技術(株), (株)八洋コンサルタント, (株)太平洋コンサルタントの皆様にも実務的な支援を数多くして頂きました.

規格化・標準化に向けて活動を共にした 一般財団法人カーボンフロンティア機構をはじめ, 電源開発会社, 中国電力株式会社, 大崎クールジェン株式会社, 清水建設株式会社の関係各位には, 新たな課題に対面してもなお活動の継続を後押し頂き, また成果の利用, 公開にも快諾頂きました.

勿来 IGCC パワー合同会社 堀江嘉彦 所長, 広野 IGCC パワー合同会社 寺田齊 所長 ならびに弊社 東京電力ホールディングス 小林保之 氏をはじめとする私が所属した部署あるいは系列の部署の皆様, そして現所属の土木・建築統括室および経営技術戦略研究所の皆様には, 本研究を含む活動を陰で支えて頂き, また私が思うように活動できる環境を与えて頂きました.

これだけ多くの方に実務的にも精神的にも支えられて成果をまとめた者は稀有であると自認しており, またこのような機会に巡り合えたことに, 最大級の幸運と感謝を感じざるを得ません.

引き続き, 社会発展に貢献できるよう自己の研鑽に注力して参る所存であり, その姿勢を後進にも示して行きたいと思いますが, この博士論文が, さらにはこの経験談が, 後輩, 若手技術者の研鑽, 学位取得の動機付けになれば幸甚です.

最後に, 本研究を含む活動, 成果の取りまとめに没頭する私を理解し, 温かく見守ってくれた妻と娘達, また, 人との出会いに恵まれる人生を与えてくれた両親には, 感謝の念に堪えません.

ここにあらためて 関係する全ての方に深甚なる謝意を表します.
本当にありがとうございました.