

論文 火山ガラス微粉末および高炉スラグ微粉末を用いた AAM モルタルへの修正 RCPT 法の適用

佐川 康貴*1・宮崎 萌*2・大迫 雄馬*3・尾上 幸造*4

要旨：AAMs（アルカリ活性材料）の塩分浸透抵抗性を迅速に評価する手法として、ASTM C1202 の印加電圧を 60V から 10V に変更した修正 RCPT 法の適用性について検討した。火山ガラス微粉末および高炉スラグ微粉末を用いた AAM モルタルを対象とした。両材料の混合比や初期加熱の有無および加熱温度、加熱後の養生条件を変化させ、6 時間通過電荷量を比較した。その結果、強度と相関があること、高炉スラグ微粉末 30% では通過電荷量が水セメント比 50% のセメントモルタルよりも大きくなること等が明らかとなった。塩分浸透深さは円盤供試体の厚さ 50mm 以下となり、AAM モルタルへの修正 RCPT 法の適用は妥当と考えられた。

キーワード：アルカリ活性材料、火山ガラス微粉末、電気泳動法、RCPT、印加電圧、塩化物イオン

1. はじめに

CO₂ 排出量削減に貢献できる建設材料として、ポルトランドセメントを用いない Alkali-activated materials（アルカリ活性材料, AAMs）や Geopolymer（ジオポリマー, GP）が世界的に注目されており、特に 2010 年以降に論文数が加速度的に増加している。AAM や GP を実構造物や建設用の部材に用いた（あるいはそれを想定した）事例はある程度報告されているものの、急速に普及が拡大しているとまでは言い難い。普及を妨げている要因として、規・基準類がほとんど整備されていないことや、耐久性に関する情報やそれに関する試験方法、評価方法が確立されていないことが可能性として考えられる。

AAMs や GP の塩分浸透抵抗性については、種々の見解がある。Zhang ら¹⁾のレビュー論文によると、Better が 46%, Mixed, Almost equal and Comparable が 38%, Worse が 16% と分かれている。その要因としては、AAMs の原材料や配（調）合のバリエーションの多さに加えて、実環境下でのデータ蓄積が途上にあることや、試験法に関する課題もあると考えられる。

AAMs や GP を対象にしたこれまでの塩分浸透抵抗性に関する検討は、セメントコンクリートを対象にした塩分移動に関する試験法をそのまま適用したものがほとんどであると考えられる。最も迅速に評価する代表的手法として、ASTM C1202 や AASHTO T277 で規定される RCPT（Rapid chloride permeability test）がある。これは、60V の電圧を印加し、30 分ごとに 6 時間まで電流値を測定し、通過電荷量から塩化物イオンの通過性をランク分けするものである。短時間で試験結果が得られるという長所を持つが、AAMs や GP で試験を行うと、過熱を生

じる危険性があったり、セメントコンクリートと細孔溶液中のイオン組成や濃度が全く異なっていたりするため、RCPT は適していないとする報告がある^{2)~5)}。この課題を解決するため、修正 RCPT 法（modified ASTM C1202）として、印加電圧を 10V とする方法が Castel ら^{6),7)}により提案されている。この方法を用いた場合、通過電荷量と ASTM C1556 による見掛けの拡散係数との間に相関があることが示されている。

本研究は、火山ガラス微粉末（VGP）および高炉スラグ微粉末（GGBS）を用いたアルカリ活性材料のモルタル（以下では、単に「AAM モルタル」と記す）を検討対象とし、修正 RCPT 法の AAM モルタルへの適用性について検討を行ったものである。VGP は JIS A 6209 で「火山噴出物を原料とし、選別、分級、粉砕などによって製造したアルミノけい酸塩ガラス（火山ガラス）を主成分とした微粉末」と定義されており、セメントコンクリート用の混和材^{8),9)}（ほか）としてのみならず、AAMs の活性フィラー^{10),11),12)}として利用されている。AAMs の活性フィラーにはフライアッシュ（FA）と GGBS を併用する場合が多いが、今後、石炭火力発電の縮小が見込まれていることから、天然材料に由来する VGP の FA 代替材料としての適用可能性について検討することとした。

本研究では VGP と GGBS の混合比が異なる AAM モルタルに修正 RCPT を適用した上で、通過電荷量と圧縮強度の関係に加えて、試験終了後に求めた塩分浸透深さとの関係について考察を行うとともに、セメントモルタルとの比較を行った。なお、実験の都合上、粗骨材を含まないモルタルでの実験とした。粗骨材の量が塩化物イオン浸透性状に及ぼす影響があることはこれまでに知ら

*1 九州大学大学院 工学研究院社会基盤部門准教授 博士（工学）（正会員）

*2 九州大学 工学部土木工学科

*3 熊本大学大学院 自然科学教育部土木建築学専攻（学生会員）

*4 熊本大学大学院 先端科学研究部（工学系）教授 博士（工学）（正会員）

れており¹³⁾⁻¹⁵⁾、本研究のモルタルでの結果とコンクリートによる既往の研究の結果とは単純には比較できないことに注意を要する。

2. 実験方法

2.1 使用材料

本研究で AAM モルタルに用いた材料および配合は、既往研究^{11),12)}と同様のものとした。活性フィラー (P) には VGP および高炉スラグ微粉末 (密度 2.91g/cm³, ブレーン比表面積 3,980cm²/g, セッコウ無し) を用いた。VGP は鹿児島県串良市を産地とするシラスを原料とした JIS A 6209 の III 種相当のもの (密度 2.37g/cm³, BET 比表面積 41,000cm²/g) とした。なお、既往研究¹¹⁾の結果では、活性フィラーが VGP のみでは脱型まで 80℃の加熱養生 (後述の 2.3 と同じ方法) を行った場合でも強度が発現されないことが明らかとなっている。活性フィラーの化学組成を表-1 に示す。アルカリ溶液 (L) には JICIA 規格の 3 号水ガラス (SS) を、刺激剤として 6M の水酸化ナトリウム水溶液 (SH) を使用した。細骨材は JIS R 5201 の標準砂とした。セメントモルタルの結合材には普通ポルトランドセメントおよび高炉スラグ微粉末 4000 を用いた。

2.2 配合および練混ぜ方法

検討対象とした配合の一覧を、表-2 に示す。AAM モルタルの配合条件は、 $L/P=1.4$ (容積比), $SS/SH=1.0$ (質量比), モルタル中の細骨材の占める割合は 58.1% (容積比) とした。GGBS 置換率は 30% (質量比) を基本の条件とし、50% と 75% のものも作製した。配合名をそれぞれ GGBS30, GGBS50, GGBS75 と表記する。

セメントモルタルの配合条件は、普通ポルトランドセメントのみを用いる場合は JIS R 5201 と同じ (水セメン

ト比 0.50, 砂セメント比 3) とし、さらに、普通ポルトランドセメントの 50% (質量比) を高炉スラグ微粉末 4000 (セッコウ有り) に置き換えた配合も設定した。配合名をそれぞれ OPC, BB 相当と表記する。

AAM モルタルの練混ぜは、以下の通りとした。まず、アルカリ溶液と活性フィラーをモルタルミキサの練り鉢に投入し、低速で 60 秒練り混ぜ、標準砂を投入し低速で 30 秒練り混ぜた後、掻き落とし時間 15 秒を含めた 90 秒間休止し、最後に高速で 60 秒間練り混ぜた。

セメントモルタルの練混ぜは、JIS R 5201 と同じように、セメント (BB 相当では高炉スラグ微粉末も同時に) と水を投入後に低速で 30 秒練り混ぜ、標準砂を投入し、低速で 30 秒、高速で 30 秒練り混ぜた後、掻き落とし時間 15 秒を含めた 90 秒間休止し、最後に高速で 60 秒間練り混ぜた。

2.3 養生方法

練混ぜ終了後、成形を行った後、養生 (1 次養生, 2 次養生) を行った。AAM モルタルの養生は以下の通りとした。まず、1 次養生 (脱型まで) は初期強度を確保するため 80℃, 60℃, 40℃で加熱養生を行った記号 80H, 60H, 40H と、常温養生の記号 A の計 4 通りとした。加熱養生は成形から 3 時間後に開始し、昇温および降温速度はともに 20℃/h とし、降温終了までの総養生時間を 24 時間に統一した。次に、2 次養生 (脱型後から材齢 28 日まで) を 20℃水中養生 (記号 W) または 20℃気中養生 (記号 A) の 2 通りとした。以下では 1 次養生と 2 次養生の組合せにより記号で表記する (例: 80H-W)。セメントモルタルの養生は A-W とした。実施した養生の一覧を、表-2 に示す。

2.4 強度試験

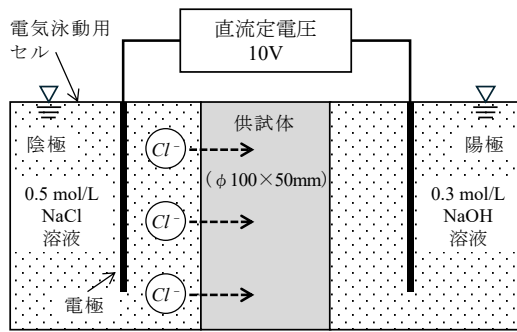
φ50×100mm の円柱供試体を各条件に対して 3 体ず

表-1 活性フィラーの化学組成 (mass%)

	C	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
VGP	—	3.3	0.3	12.8	74.8	0	—	3.3	1.5	0.2	0.1	1.8	—	—	—
GGBS	1.03	0.18	4.63	12.36	30.20	0.01	1.81	0.36	48.33	0.63	0.15	0.20	0.05	0.01	0.04

表-2 配合・養生条件および試験結果一覧

配合		GGBS 置換率 (%)	養生方法			圧縮強度 (N/mm ²)	通過電荷量(Coulomb)		
			記号	1次養生 (脱型前)	2次養生 (脱型後)		平均	最小	最大
AAM モルタル	GGBS30	30	80H-W	80℃	20℃水中	32.2	2565	2420	2639
			80H-A	80℃	20℃気中	37.1	2674	2124	3286
			60H-W	60℃	20℃水中	22.1	3150	3006	3348
			40H-W	40℃	20℃水中	27.5	2432	2287	2577
			A-W	20℃	20℃水中	41.0	2087	2037	2167
			A-A	20℃	20℃気中	38.5	2399	2142	2573
	GGBS50	50	A-W	20℃	20℃水中	67.8	606	592	632
セメント モルタル	GGBS75	75	A-W	20℃	20℃水中	84.5	216	181	253
	OPC	0	A-W	20℃	20℃水中	55.1	611	561	638
	BB相当	50	A-W	20℃	20℃水中	55.1	232	226	240



図－1 試験装置概念図

つ作製し、材齢 28 日における圧縮強度を測定した。

2.5 修正 RCPT 試験

φ100×200mm の円柱供試体を各条件に対して 1 体ずつ作製した。材齢 28 日経過後、円柱供試体から厚さ 50mm の円盤型供試体を 3 個切り出して、修正 RCPT 試験用の試験体とした。打込み面側から上部 (T; top), 中央部 (C; center), 下部 (B; bottom) とした。修正 RCPT は、ASTM C1202 「Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration」で規定される印加電圧 60V を 10V に変更したものである。本研究では土木学会規準 JSCE-G 571 「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」の装置および手順を準用して実施した。図－1 に試験装置の概念図を示す。直流安定化電源で直流定電圧 10V を電極間へ印加し、印加開始から 6 時間まで、30 分おきにクランプ式の電流計で電流を測定（または直流安定化電源装置に表示される電流値を記録）し、式(1)により通過電荷量 Q （単位：クーロン）を求めた。

$$Q = 900(I_0 + 2I_{30} + \dots + 2I_{300} + I_{360}) \quad (1)$$

ここで、 I_0 ：印加直後の電流値（単位：A）、 I_t ：印加開始から t （単位：分）後の電流値（単位：A）。

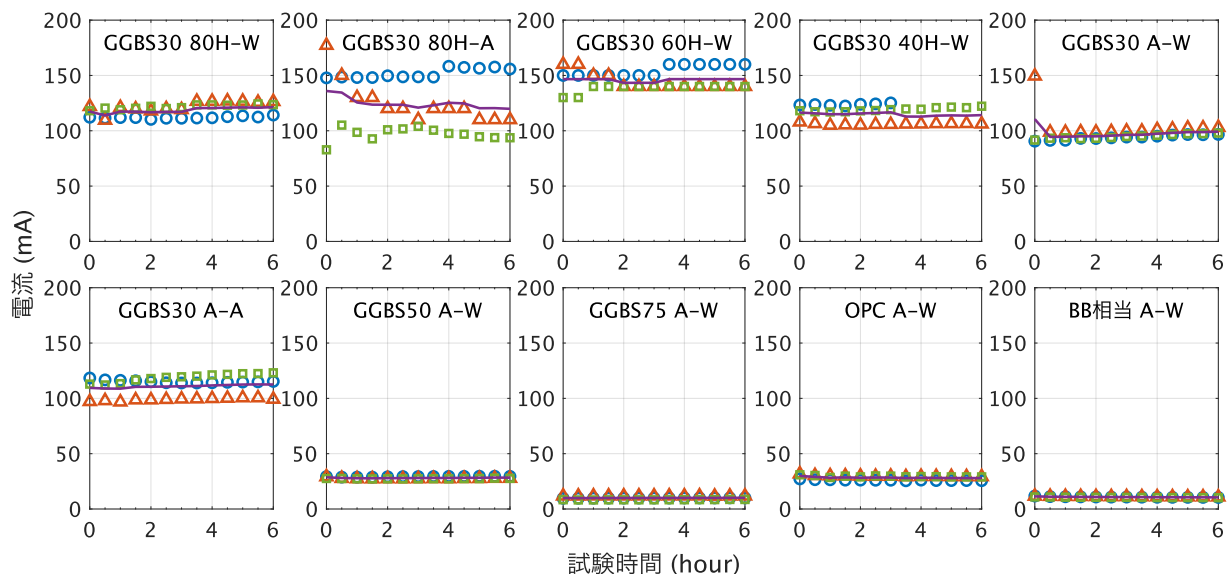
3. 結果および考察

3.1 圧縮強度

圧縮強度試験結果は、後述の通過電荷量と併せて前頁の表－2 に示した通りである。GGBS30 の条件では、A-W が最も高く、A-A がそれを若干下回った。A-A では既報¹²⁾で示されるように、28 日以降は乾燥のためと推察される強度低下が生じる可能性がある。1 次養生で加熱養生を行ったものを比較すると、80℃のものが最も高く、80H-W>40H-W>60H-W の順となった。80H-W と 80H-A を比較すると、80H-A の方が強度は大きい。既報¹²⁾では、本研究で用いた配合と同じ配合の圧縮強度試験結果が示されており、80℃加熱養生した場合には加熱養生後の材齢の経過に伴う強度変化はほとんど無い。よって、本研究で 80H-A よりも 80H-W の方が強度が低くなったのは、強度の経時変化に伴うものではなく、供試体が高い含水状態であったことが一因と推察される。AAM モルタルの GGBS 置換率を増加させると、強度は増加した。セメントモルタルは、OPC と BB 相当とで強度は同等であった。VGP と GGBS を併用した AAM モルタルでセメントモルタルと同等の強度を得るための、GGBS 置換率は 40%程度と推定される。

3.2 電流の計測結果

図－2 に通電期間中の電流値の変化を示す。プロット（○：上部、△：中央部、□：下部）が各円盤型供試体の測定値を、実線が平均値を示す。なお、GGBS30 の 40H-W の上部試験体（図中の○）では、試験途中で電極の接続不良が生じたため、途中で試験を中断した。印加開始直後で不安定な値の変化が見られるものがあるが、全体的な傾向としては、通電期間中はほぼ一定の電流値を示している。GGBS30 の 80H-A を除いて、採取位置が試験結果に及ぼす影響は小さい結果となった。



図－2 電流値の変化（○：上部(T), △：中央部(C), □：下部(B), 実線：平均値)

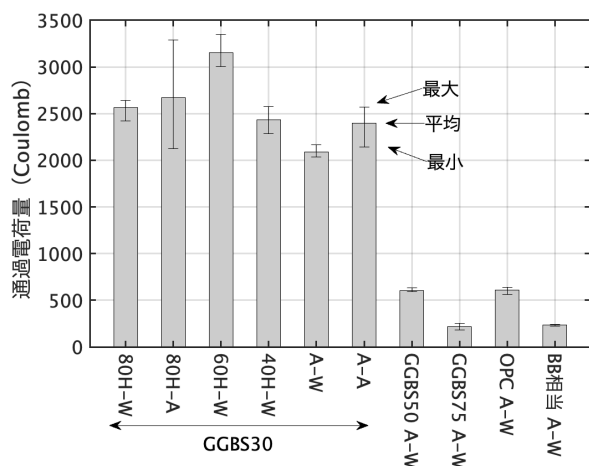


図-3 通過電荷量算出結果

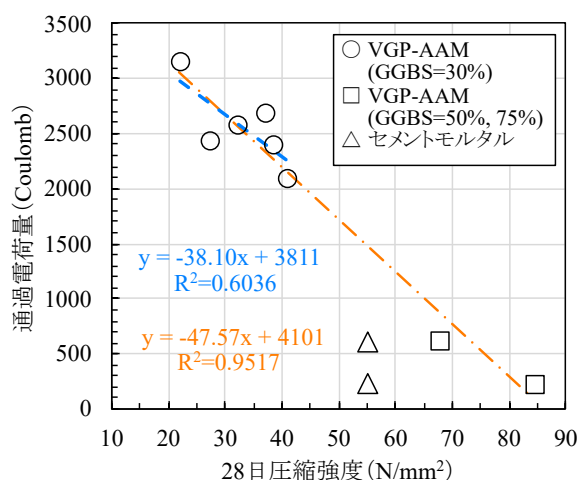


図-4 通過電荷量と圧縮強度の関係

3.3 通過電荷量

表-2 および図-3 に、通過電荷量 Q の算定結果を示す。図中には3個の平均値を棒グラフで、最大値と最小値をエラーバーで示している。まず、1次養生の影響を比較すると、加熱養生を行っていないものが最も小さく、次いで80℃となり、今回の実験の範囲では60℃が最も大きくなった。次に、2次養生の影響について比較すると、1次養生で加熱養生を行わなかった場合には、水中養生を行ったA-Wの方が気中養生A-Aよりも小さくなった。GGBS30の80H-Aでは3.2で述べたように3個のデータのばらつきが大きかったため、80H-Wとの差は明確にできなかった。

GGBS置換率30%のAAMモルタルと比較してセメントモルタルの方が通過電荷量は小さくなった。OPCとBB相当とを比較すると後者の方が小さく、高炉スラグ微粉末の混和による影響が確認された。AAMモルタルでGGBS置換率を高くすると通過電荷量は小さくなった。GGBS50、GGBS75の通過電荷量はそれぞれOPC、BB相当と同程度であった。

3.4 通過電荷量と強度の関係

通過電荷量と28日圧縮強度の関係を図-4に示す。図中にはGGBS置換率30%のAAMモルタル(凡例○)で求めた近似直線(青色)と、全てのAAMモルタル(凡例○, □)の供試体で求めた近似直線(橙色)を示している。図より、本研究の範囲内ではAAMモルタルの強度と通過電荷量の間には負の相関関係が認められる。セメントモルタルの結果はAAMモルタルの近似直線よりも下側にプロットされている。すなわち、同じ強度レベルであればセメントモルタルよりもAAMモルタルの方が通過電荷量が大きくなる結果となった。強度が同じであってもAAMモルタルとセメントモルタルでは空隙構造、空隙中のイオンの種類や濃度、組成物に固定される塩化物量などが違うことが起因していると推定される。

3.5 塩分浸透深さ

6時間の印加終了後における供試体への塩化物イオン浸透深さを比較するため、試験終了後に、円盤状の供試体を直径方向に割裂し、割裂面(100×50mm)に0.1規定の硝酸銀溶液を噴霧し、白色に変化した領域の深さをノギスで測定し、塩分浸透深さとした。割裂した供試体片2個を用い、文献¹⁶⁾の方法を参考に、直径方向に1cmおきに測定し、合計18点測定した。発色状況の例を、写真-1に示す。

測定結果を図-5に示す。3個の供試体の平均値を棒グラフで、最大値と最小値をエラーバーで示している。通過電荷量が最も大きかった60H-Wの塩分浸透深さが大きく、GGBS置換率30%の中で最も通過電荷量が小さかったA-Wの塩分浸透深さが小さくなった。3.3で示した通過電荷量と、印加終了後の塩分浸透深さの関係を、図-6に示す。全体的に右上がりの傾向を示していることが分かり、通過電荷量大きいものほど塩化物イオンが供試体内部に浸透したと考えられる。本実験の範囲内では、図中の破線で示すようにGGBS=30%のAAMモルタルでは線形関係が認められた。

既往研究⁹⁾において、ジオポリマーあるいはアルカリ活性材料(AAMs)に60Vで印加するRCPT(ASTM C1202)を適用した場合には適切に評価できない(「Failed」という結果が示されている)と報告されており、印加電圧を10Vに変更する手法として修正RCPTが提案されている。本研究ではこの修正RCPTを、VGPおよびGGBSを活性フィラーとしたAAMモルタルに適用した。その結果、塩分浸透深さの観点からは、修正RCPTで設定されている10V、6時間の条件では、塩分浸透深さは円盤供試体の厚さ50mm以内に収まったことから、修正RCPTのAAMモルタルへの適用は妥当であったと言える。塩分浸透深さは単純に印加電圧や印加時間に比例するわけではないと考えられるが、例えば印加電圧を高くすると、

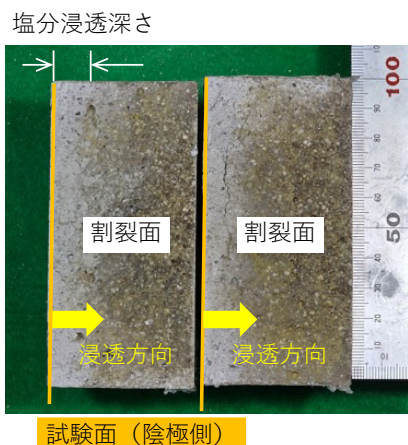


写真-1 硝酸銀水溶液噴霧による発色状況の例 (80H-W-B) (割裂面の左端が陰極側)

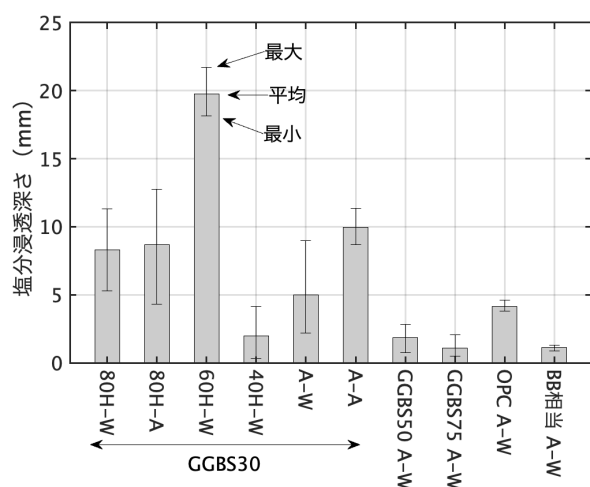


図-5 塩分浸透深さの比較

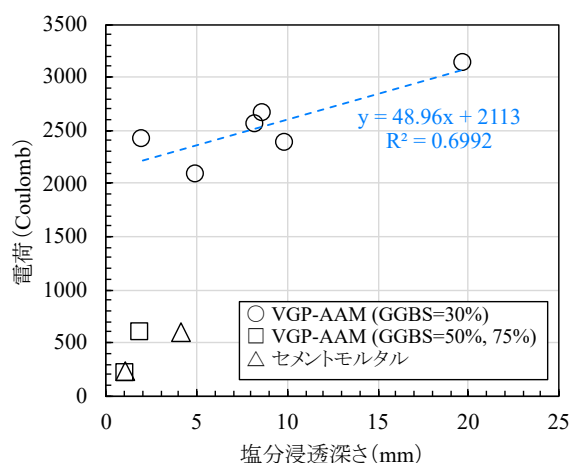


図-6 塩分浸透深さと通過電荷量の関係

60H-W では供試体厚さ (50mm) を超えてしまう可能性があり、適切な評価が困難となる可能性がある。

4. まとめ

本研究ではコンクリート用火山ガラス微粉末 (VGP) および高炉スラグ微粉末 (GGBS) を活性フィラーとした

アルカリ活性材料のモルタル (AAM モルタル) の塩化物イオン浸透抵抗性について検討するため、修正 RCPT (10V, 6 時間印加) を用いた実験を行った。得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 修正 RCPT での AAM モルタルの通過電荷量は、GGBS 置換率 30%の配合条件で、大きいものから順に、60H-W>80H-A>80H-W>40H-W>A-A>A-W となった。最も大きい 60H-W と最も小さい A-W を除くと、若干の差であった。GGBS 置換率を高くすると、通過電荷量は小さくなった。
- (2) AAM モルタルの 28 日強度と通過電荷量との間には高い負の相関が認められた。
- (3) セメントモルタルは、同じ強度レベルの AAM モルタルに対して通過電荷量は非常に小さくなった。本研究で用いた GGBS 置換率 30%の AAM モルタルでは、水セメント比 50%のセメントモルタルよりも通過電荷量が大きくなった。
- (4) 印加後の供試体を割裂し、硝酸銀溶液を噴霧して塩分浸透深さを求めた結果、GGBS 置換率 30%の AAM モルタルの場合において、通過電荷量と相関が認められた。
- (5) 修正 RCPT の条件 (10V, 6 時間) で、塩分浸透深さは全て円盤供試体の厚さ 50mm 以内に収まったことから、本研究における AAM モルタルへの修正 RCPT の適用は妥当であった。

謝辞 本研究は JSPS 科研費 JP22H01566 の助成を受けたものである。実験の実施にあたっては九州大学工学部技術部の橋之口 剛 氏の協力を得た。また、実験に使用した VGP および GGBS はそれぞれ、(株) プリンシプル、日鉄高炉セメント (株) に提供頂いた。関係各位に謝意を表する。

参考文献

- 1) Zhang, J., Ma, Y., Hu, J., Wang, H. and Zhang, A.: Review on chloride transport in alkali-activated materials: Role of precursors, activators and admixtures, Construction and Building Materials, Vol.328, 127081, 2022
- 2) Hu, X., Shi, C., Shi, Z. and Zhang, L.: Compressive strength, pore structure and chloride transport properties of alkali-activated slag/fly ash mortars, Cement and Concrete Composites, Vol.104, 103392, 2019
- 3) Bernal, S. A., Mejía de Gutiérrez, R. and Provis, J. L.: Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends, Construction and Building Materials, Vol.33, pp. 99-108, 2012

- 4) Balcikanli, M. and Ozbay, E.: Optimum design of alkali activated slag concretes for the low oxygen/chloride ion permeability and thermal conductivity, *Composites Part B: Engineering*, Vol.91, pp.243-256, 2016
- 5) Ravikumar, D. and Narayanan, N.: An electrical impedance investigation into the chloride ion transport resistance of alkali silicate powder activated slag concretes, *Cement and Concrete Composites*, Vol.44, pp.58-68, 2013
- 6) Noushini, A. and Castel, A.: Performance-based criteria to assess the suitability of geopolymer concrete in marine environments using modified ASTM C1202 and ASTM C1556 methods. *Materials and Structures*, Vol.51, 146, 2018
- 7) Nguyen, Q. D., De Carvalho Gomes, S., Alnahhal, M. F., Li, W., Kim, T. and Castel, A.: Testing Geopolymer Concrete Performance in Chloride Environment, *International RILEM Conference on Synergising Expertise towards Sustainability and Robustness of Cement-based Materials and Concrete Structures, SynerCrete'23*, RILEM Bookseries, Vol.44, Springer, Cham, 2023
- 8) 友寄篤, 野口貴文, 袖山研一, 東和朗: コンクリート用火山ガラス微粉末を用いたコンクリートの基本特性, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.40, No.1, pp.255-260, 2018
- 9) 袖山研一, 友寄篤, 野口貴文, 楠元宏治: 火山ガラス微粉末を用いたコンクリートの鉄筋腐食因子の侵入抵抗性に関する考察, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.41, No.1, pp.167-172, 2019
- 10) Wang, W., Noguchi, T., Tomoyose, A., Zhang, Y., and Maruyama, I.: Influence of volcanic glass powder on alkali-silica reaction expansion in alkali-activated slag mortars, *Cement and Concrete Composites*, Vol.152, 105665, 2024
- 11) 大迫雄馬, 尾上幸造, 新大軌, 福永隆之: 火山ガラス微粉末を使用したアルカリ活性材料に関する基礎的検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.45, No.1, pp.970-975, 2023
- 12) 大迫雄馬, 尾上幸造, 下條啓人, 阿部隼士: 火山ガラス微粉末をベースとするアルカリ活性材料の強度発現および反応機構に及ぼす養生条件の影響, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.46, No.1, pp.1195-1200, 2024
- 13) 久田真, 大即信明, N. B. Diola, 桐山和晃: コンクリート中の塩化物イオンの電気泳動に及ぼす骨材の影響, *土木学会論文集*, No.599/V-40, pp.71-80, 1998.8
- 14) Wang, Y., Wu, L., Wang, Y., Liu, C. and Li, Q.: Effects of coarse aggregates on chloride diffusion coefficients of concrete and interfacial transition zone under experimental drying-wetting cycles, *Construction and Building Materials*, Vol.185, pp.230-245, 2018
- 15) Li, J., Guo, Y., Zhang, T., Gao, P., Wu, J., Ren, Q., Wei, J. and Yu, Q.: Clarifying the effects of volume proportion and surface area of aggregate on chloride diffusivity of concrete through microstructural design, *Cement and Concrete Composites*, Vol.143, 105248, 2023
- 16) 土木研究所: 新設プレストレストコンクリート橋の品質・信頼性向上方法の構築に関する共同研究報告書ープレキャスト PC 部材の高耐久化に向けた混和材を用いたコンクリートの設計・製造マニュアル(案)ー, pp.56-60, 2022.3