

論文 高炉スラグ微粉末混入モルタルへのけい酸塩系表面含浸工による Cl⁻浸透阻止性に関する定量的評価

山本 航士*1・濱田 義大*2・近藤 拓也*3・辛 軍青*4

要旨：比表面積および置換率を変化させた高炉スラグ微粉末を混入したモルタル供試体を作製し、けい酸塩系表面含浸材を施工し、ビッカース硬さ試験および塩水浸漬試験による Cl⁻濃度分布測定を行った。その結果を用いて、等価かぶりの概念を導入して改質部の見かけの拡散係数を算定した。その結果、高炉スラグ微粉末 4000 を用いた場合、置換率が増加するとけい酸塩系表面含浸材の pH の上昇により Cl⁻浸透阻止性が向上することを示した。一方で、高炉スラグ微粉末 6000 の場合は、けい酸塩系表面含浸材による Cl⁻浸透阻止性の向上は示すものの、けい酸塩系表面含浸材の pH 上昇による明確な性能向上は示されなかった。

キーワード：高炉スラグ微粉末、けい酸塩系表面含浸材、ビッカース硬さ、Cl⁻浸透阻止性、等価かぶり

1. はじめに

けい酸塩系表面含浸工は、コンクリート構造物の表層保護で使用されている表面含浸工の一種である。けい酸塩系表面含浸材（以下、「表面含浸材」）は、コンクリート表面に含浸することでセメントペースト中の Ca(OH)₂ および水と反応することで C-S-H ゲルを生成し、構造物の耐久性を高めることを目的に使用される。普通ポルトランドセメントを用いたモルタル（以下、「普通モルタル」）に用いた場合、モル比 2.5 程度で生成物であるカルシウムシリケート水和物（以下、「C-S-H ゲル」）の構造が強固化することが知られている¹⁾。また、表面含浸材によるビッカース硬さの増加²⁾や劣化因子侵入抑制効果の向上³⁾も確認されている。

混和材の一種である高炉スラグ微粉末は潜在水硬性を有している。この潜在水硬性は、pH=12 以上のアルカリ環境下で SiO₂ の鎖状結合が切断され、CaO、MgO および Al₂O₃ などが溶出することでポルトランドセメントと同様に C-S-H ゲルなどを生成硬化する性質である。セメントに混入すると、セメントの水和反応で生成される Ca(OH)₂ によりセメント中の間隙水の pH が 12 前後となり、潜在水硬性が発揮されると考えられる。そのため、モルタル中の組織の緻密化、圧縮強度の増加や劣化因子侵入阻止性の向上に効果があるとされている。pH=12 程度の表面含浸材を併用することにより、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性が促進され、さらに表面含浸材の改質効果により耐久性の向上が見込まれる。

二神らは、Ca(OH)₂ 含有量が少なくなる高炉スラグ微粉末を混入したモルタル（以下、「高炉モルタル」）に表面含浸材を施工しても、高い改質効果が得られる可

能性について言及している⁴⁾。既往の研究から、高炉モルタルに表面含浸材を施工することで耐久性の向上が得られる可能性が確認された。しかし、高炉モルタルに表面含浸材を施工することによる改質効果を定量的に評価することは設計を行う上で重要となるが、その検討については十分になされていないと考えられる。

そのため本研究では、異なる 2 種類の高炉スラグ微粉末を使用して置換率を 0、10 および 30% と変化させたモルタル供試体を作成し、[SiO₂]/[Na₂O] 比（以下、「モル比」）が異なる 3 種類の表面含浸材を施工した。ビッカース硬さおよび Cl⁻浸透抑制効果から、高炉モルタルに表面含浸材を施工した場合の Cl⁻浸透阻止性について定量評価を行った。

2. 試験概要

2.1 試験パラメータ

本試験の主なパラメータは表面含浸材のモル比および使用量、高炉スラグ微粉末の比表面積および置換率とした。表面含浸材のモル比が変化すると、pH が変化するため、3 水準設定した。また、表面含浸材の使用が高炉モルタルの性状に与える影響を確認するため、使用有無を試験水準とした。表面含浸材の要因整理を表-1 に示す。

高炉スラグ微粉末の性状が表面含浸材との反応形態に影響を与えることについて、既往の研究で示されているため⁴⁾、比表面積を 2 種類、そして置換率を 3 種類設定した。

2.2 供試体概要

供試体の配合表を表-2、そして高炉スラグ微粉末の

*1 高知工業高等専門学校 ソーシャルデザイン工学科（学生会員）

*2 高知工業高等専門学校 専攻科ソーシャルデザイン工学専攻（学生会員）

*3 高知工業高等専門学校 ソーシャルデザイン工学科教授 博士(工学)（正会員）

*4 (株)安部日鋼工業 技術工務本部技術開発部 博士(工学)（正会員）

表-1 表面含浸材の概要

主成分	モル比 (pH)	使用量 (L/m ²)
けい酸ナトリウム系	2.1 (12.45)	0 0.4
	2.5 (11.58)	
	3.2 (11.19)	

表-2 モルタル配合表

BFS(cm ² /g)	W/B (%)	単位量(kg/m ³)			
		W	C	BFS	S
4000	55	248	450	0	1352
6000			405	45	
			315	135	

※BFS=高炉スラグ微粉末, B=C+BFS を示す

概要を表-3 に示す。供試体はモルタルとし、水結合材比は 55%とした。ここで結合材はセメント (C) と高炉スラグ微粉末の合計とする。結合材 (B) と細骨材 (S) の質量比は 1:3 とした。空気量は 7.5±1.5%の範囲に収まるよう AE 調整剤を用いて調整した。ここで目標空気量は、コンクリートとして標準的な空気量から、粗骨材の体積を除去して換算したものをを用いた。

セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、高炉スラグ微粉末は JIS A 6206:2013 に記載されている高炉スラグ微粉末 4000 および 6000 を用いた。なお高炉スラグ微粉末はセメントの内割で 0, 10 および 30%の割合で置換した。細骨材は表乾状態の砂岩砕砂 (密度: 2.58g/cm³, 吸水率: 1.71%) を用いた。

供試体は材齢 1 日で脱型し、その後材齢 7 日まで水中養生を行った。その後 20℃, 60%R.H.一定環境下で材齢 28 日まで供試体を存置した。表面含浸材は材齢 28 日に施工した。表面含浸材の施工前には高周波容量式コンクリート・モルタル水分計を使用し、表面含水率 7%程度になるように散水処理を行った。表面含浸材の使用量は 1 層あたり 0.2L/m² とし、次層との施工間隔は 1 時間として含浸作業を行った。乾燥に 1 日設け、供試体は所定の試験材齢まで再度 20℃, 60%R.H.条件下で存置した。

2.3 ビッカース硬さ試験

試験は JIS Z 2244:2009 に準じて、ビッカース硬さ試験機を用いてビッカース硬さを測定した。試験力は 9.8N とし、試験力の保持時間は 20 秒とした。試験体は、40×40×160mm の角柱供試体を 40×40×40mm 程度に切断し、打ち込み面および切断面を除く側面 1 面に対し含浸作業を行い作製した。試験時には含浸面を切断し、その切断面を測定に供した。測定は材齢 56 日以降、

表-3 高炉スラグ微粉末の概要

比表面積 (cm ² /g)	密度 (g/cm ³)	塩基度	石膏
4080	2.91	1.82	無添加
6020			

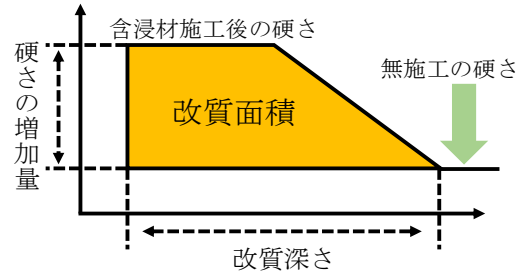


図-1 ビッカース硬さ分布模式図

施工面から深さ方向に 1mm 間隔で最大 15mm を目途に行った。数値は、同一深さで±1Hv の範囲に収まる 5 点の平均値を採用した。なお、試験機の電子顕微鏡を使用し、供試体表面の明らかに骨材と分かる箇所を避けて測定を行った。

ビッカース硬さ試験により得られる結果から想定されるビッカース硬さ分布の模式図を図-1 に示す。表面含浸材施工後に増加するビッカース硬さが、表面含浸材無施工 (以下、「ブランク」) 供試体のビッカース硬さと同等になるまでのモルタル表面からの距離を改質深さと定義した。

2.4 塩水浸漬試験

試験は 40×40×160mm 角柱供試体に、40×160mm の打ち込み面およびその対面を除く側面 1 面以外にエポキシ樹脂による被覆を施した。被覆を実施していない 1 面に表面含浸材を施工した後、材齢 56 日以降質量濃度 3%塩水中に 180 日間浸漬し試験を行った。所定の期間経過後、φ5mm のドリル刃を用いて表面から深さ 5, 15, 25mm 位置で粉体を採取し、電量滴定法により Cl⁻濃度を測定した。

なお試験についてはブランク、表面含浸材モル比 2.1 および 3.2 の供試体について実施した。

3. 試験結果および考察

3.1 ビッカース硬さ試験

置換率 0%のモルタルにおけるビッカース硬さ分布を図-2 に示す。高炉スラグ微粉末 6000 の置換率ごとのビッカース硬さ分布を図-3 および図-4 に、同様に高炉スラグ 4000 のビッカース硬さ分布を図-5 および図-6 に示す。表面含浸材のモル比、高炉スラグ微粉末の置換率および比表面積に関わらず、表面含浸材を施工す

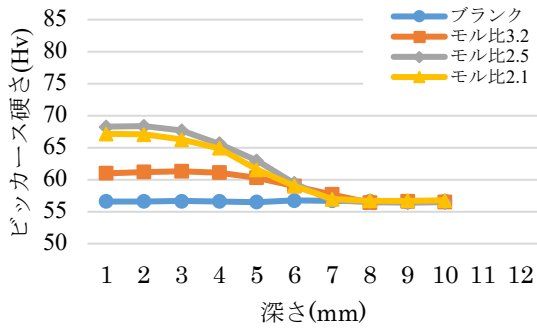


図-2 ビッカース硬さ分布 (置換率0%)

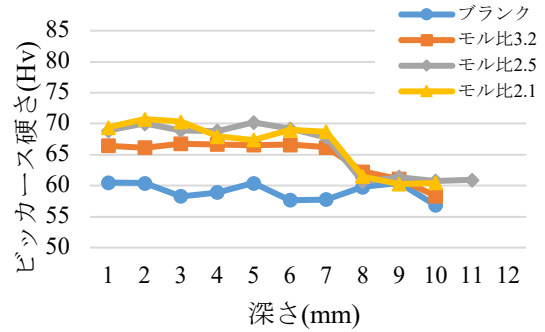


図-5 ビッカース硬さ分布 (4000-10%)

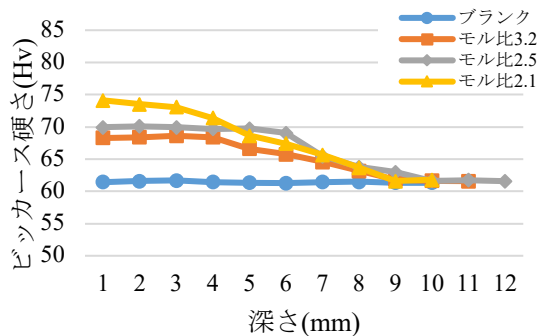


図-3 ビッカース硬さ分布 (6000-10%)

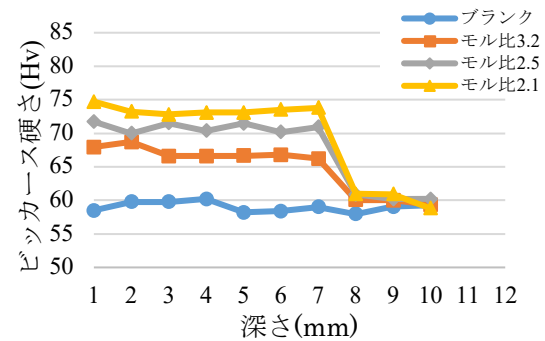


図-6 ビッカース硬さ分布 (4000-30%)

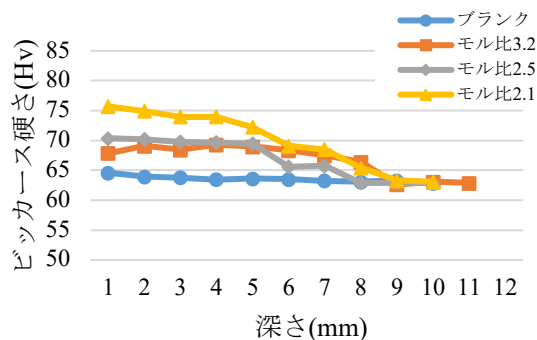
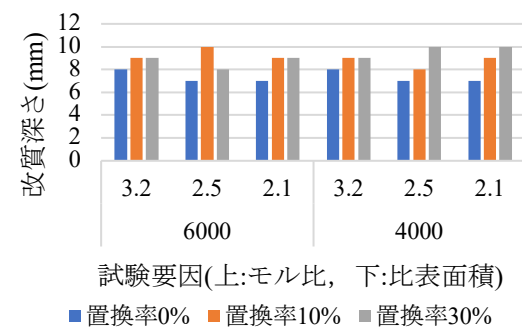


図-4 ビッカース硬さ分布 (6000-30%)



試験要因(上:モル比, 下:比表面積)

■置換率0% ■置換率10% ■置換率30%

図-7 改質深さ

ることで、表層部付近のビッカース硬さが増加した。

図-2 に示す置換率 0%では、モル比 2.1 および 2.5 の表面含浸材を使用した場合にビッカース硬さが大きくなる傾向を示した。これは、モル比 2.5 程度で C-S-H ゲルの構造が強固化する という性質が反映されたものと考えられる。

図-3 から図-6 に示す高炉スラグ微粉末置換の配合では、モル比 2.1 の表面含浸材を施工した場合において最大のビッカース硬さを示した。

ビッカース硬さは高炉スラグ微粉末で置換した全要因において、表面含浸材の pH が大きいほど、大きくなる傾向を示した。表面含浸材がアルカリ性であるため、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性の促進に寄与することが考えられる。また、高炉スラグ微粉末の比表面積が

異なると、ビッカース硬さ分布の低下形式に差が見られた。高炉スラグ微粉末 6000 では表面から 5mm 程度でなだらかに硬さが低下するのに対し、高炉スラグ微粉末 4000 では改質深さ付近までビッカース硬さはほぼ同一であり、それ以深において硬さが急激に低下する傾向が見られた。これは細孔構造が高炉スラグ 6000 で緻密になるため、表面含浸材が表面部で滞留する可能性が考えられる。滞留した乾燥後のナトリウムがビッカース硬さ増加に寄与した可能性も考えられる。しかし、そのメカニズムは不明点もあるため、今後詳細に検討する必要がある。

今回の試験要因において、改質域における得られた最大のビッカース硬さは 70~75Hv 程度であり、高炉スラグ微粉末の比表面積および置換率により明確な差

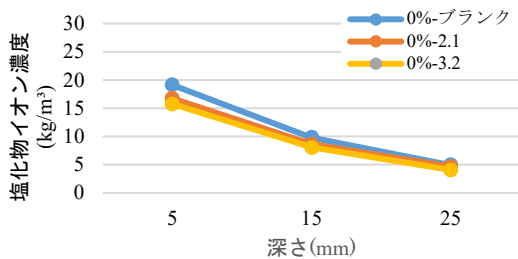


図-8 Cl⁻濃度 (置換率0%)

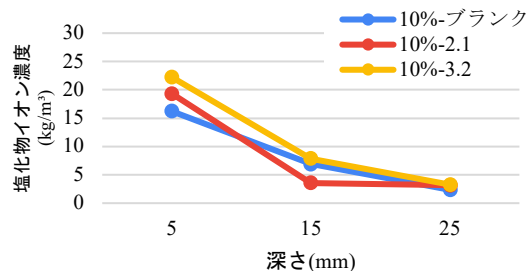


図-11 Cl⁻濃度 (6000-10%)

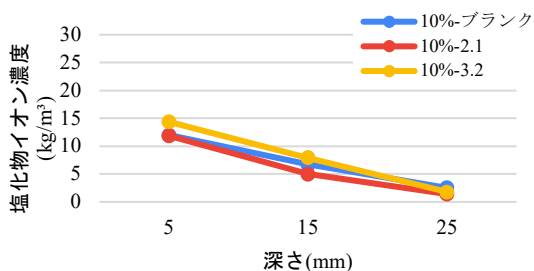


図-9 Cl⁻濃度 (4000-10%)

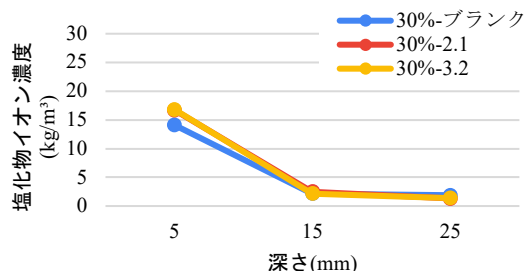


図-12 Cl⁻濃度 (6000-30%)

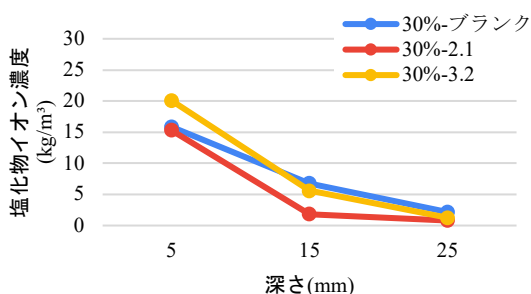


図-10 Cl⁻濃度 (4000-30%)

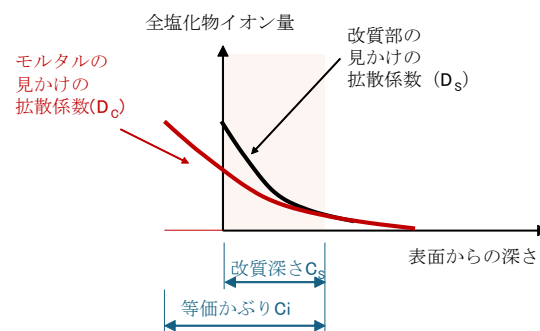


図-13 等価かぶりの概念図

は見られなかった。そのため、表面含浸材と高炉スラグ微粉末との反応による改質効果には限界があることが考えられる。同一置換率であっても、高炉スラグ微粉末の比表面積により、高炉スラグ微粉末の反応率が異なることが、伊代田らにより示されている⁵⁾。そのため、表面含浸工による高炉スラグ反応率の測定などを含め、本事象に関する考察について深度化を図りたい。

3.2 改質深さ

改質深さの一覧を図-7に示す。高炉スラグ微粉末6000については、高炉スラグ微粉末の置換率および表面含浸材のモル比と改質深さの間に、明確な関係は確認できなかった。高炉スラグ微粉末を使用することによる細孔構造の緻密化によって、表面含浸材のモルタル中への浸透メカニズムについて、毛細管現象が卓越するものと考えられる。そのため改質深さがほぼ一定になったものと考えられる。近藤らの事例⁶⁾においても、細孔構造が緻密となる水セメント比の低下とともに改質深さの変化が小さくなる傾向を示したため、同様の現象が生じていると考えられる。

高炉スラグ微粉末4000については、高炉スラグ微粉末の置換率10%では、置換率0%と比較し、明確な差が見られなかった。置換率30%モル比2.1および2.5で、高炉スラグ微粉末の置換率の増加とともに改質深さが増加する傾向を示した。高炉スラグ微粉末6000と比較し、高炉スラグ微粉末4000では細孔構造が疎となることが考えられる。そのため、モルタル中への表面含浸材の浸透が濃度拡散的な要素が含まれたものと考えられる。また、今回の試験における表面含浸材施工材齢では、潜在水硬性が発揮されていない可能性が高い。そのため高炉スラグ置換率の増加とともに細孔構造が疎となり、かつ表面含浸材の粘性が低いモル比2.5以下でモルタル中へ浸透したと考えられる。

3.3 塩水浸漬試験

深さ5、15および25mmでのCl⁻濃度について、高炉スラグ微粉末を混入していないものを図-8、高炉スラグ微粉末4000を使用したものについて図-9および図-10、高炉スラグ微粉末6000を使用したものについて図

表-4 等価かぶり厚および見かけの拡散係数の比較

高炉スラグ微粉末比表面積		4000				6000			
高炉スラグ微粉末置換率		10%		30%		10%		30%	
表面含浸材モル比		2.1	3.2	2.1	3.2	2.1	3.2	2.1	3.2
等価かぶり厚さ C_i (mm)		15.9	12.0	20.4	15.0	18.4	17.7	0.0	0.0
拡散係数 ($\text{cm}^2/\text{年}$)	ブランクモルタル D_c	4.0	4.0	2.0	2.0	3.0	3.0	1.0	1.0
	改質部モルタル D_s	1.28	2.24	0.48	0.72	0.72	0.78	1.0	1.0
改質倍率 (= D_c/D_s)		3.1	1.8	4.2	2.8	4.2	3.9	1.0	1.0

-11 および図-12 にそれぞれ示す。

高炉スラグ微粉末を混入していないモルタルについては、表面含浸材施工有無により、深さ 5mm 地点において約 $5\text{kg}/\text{m}^3$ の差がみられた。表面含浸材の Cl 浸透阻止性については各種研究事例があるが、親水性であり、大きな Cl 浸透阻止性が期待できる材料ではないことが示されている³⁾。今回の結果も、これら既往の研究と比較し、ほぼ同等の結果が得られていると考えられる。

高炉スラグ微粉末 4000 について、置換率 10% では、表面含浸材のモル比 2.1 における深さ 15mm 位置での Cl 濃度が小さくなる傾向が見られた。これは、ビッカース硬さ試験の結果からも示されるとおり、表面含浸材のアルカリ成分による潜在水硬性がより促進されることによる結果と考えられる。置換率 30% については、モル比 2.1 における深さ 15mm での Cl 濃度がさらに小さくなった。渡辺らは、表面含浸工による細孔構造の緻密化およびこれに伴うビッカース硬さ増加について示しているが⁷⁾、今回についても図-6 に示すようにビッカース硬さが増加している。そのため未反応スラグの反応が進行し、細孔構造がより緻密になったことが考えられる。

高炉スラグ微粉末 6000 については、置換率 10% においては、高炉スラグ微粉末 4000 と同様に、表面含浸材の施工により深さ 15mm 地点での Cl 濃度が低下している。しかし、置換率 30% では、表面含浸材による明確な Cl 濃度の違いが確認できなかった。これは、置換率 30% では既に細孔構造が緻密化していること、そして高炉スラグ微粉末 6000 では 4000 と比較して未反応スラグ量が少ないため、表面含浸材による反応促進効果が低下した可能性が考えられる。塩水浸漬期間が短いことも今回の結果の一因となっている可能性があるため、置換率 30% については、塩水浸漬期間を延長して、その傾向を一層明確にする必要がある。

また、高炉スラグ微粉末量の増加とともに Cl 固定化能力が増加することが知られているが⁸⁾、今回の結果からは固定化能力による明確な差は確認できなかった。

3.4 表面含浸材による Cl 浸透阻止評価

3.3 で示された Cl 濃度分布の結果を基に、表面含浸材の施工により改質された部分の見かけの拡散係数について同定を行った。近藤ら³⁾の検討を参考に、「表面保護工法設計施工指針(案)」に基づいて、表面含浸工法による劣化因子侵入遮断効果をモルタル厚さの増加とみなす、等価かぶりの考え方を導入した。等価かぶりの概念図について図-13 に示す。等価かぶり厚さ C_i については式(1)で表現できる。

$$C_i = C_s \times (D_c/D_s)^{0.5} \quad (1)$$

ここで、 C_s : 改質深さ(mm), D_c : 母材モルタルの見かけの拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$), D_s : 改質部モルタルの見かけの拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$), とした。

具体的には黒岩ら⁸⁾の提案方法を用い、Cl 濃度分布と表面含浸材を施工した供試体の Cl 濃度分布を、等価かぶりを考慮しつつフィッティングさせ、見かけの拡散係数について同定した。

本方法に基づき算定した等価かぶり厚さ C_i 、母材モルタルの見かけの拡散係数 D_c 、および改質部モルタルの見かけの拡散係数 D_s を表-4 に示す。

高炉スラグ微粉末 4000 を用いたモルタルについては、表面含浸材のモル比が低くなるほど改質倍率 (= ブランクモルタルの見かけの拡散係数/改質部モルタルの拡散係数) が大きくなる傾向を示した。そして表面含浸材の同一モル比で比較した場合、高炉スラグ微粉末の置換率の増加とともに改質倍率が増加する傾向を示した。これらの理由は、これまでに示したように、比表面積の小さい高炉スラグ微粉末を用いることにより、表面含浸材のアルカリ成分と反応することによる潜在水硬性が増加した結果、Cl が浸透しにくくなったと考えられる。

高炉スラグ微粉末 6000 については、置換率 10% において高炉スラグ微粉末 4000 と比較すると、いずれのモル比においても改質倍率が大きくなる傾向を示した。しかし、モル比 2.1 と 3.2 の改質倍率はほぼ同等であ

り、未反応スラグと表面含浸材の反応がほぼ限界に達していた可能性が考えられる。そのため、細孔径分布や、Cl⁻浸透の屈折経路について詳細に検討する必要がある。置換率30%については、今回の試験範囲では明確な等価かぶりを得ることができず、等価かぶり厚さを0mmとした。今後は塩水浸漬期間を延長し測定を行う必要があるが、明確な差は現れにくい可能性があると考えられる。今後、置換率のパターンを増やし、置換率がけい酸塩系表面含浸材の改質効果およびCl⁻浸透阻止性に及ぼす影響は解明できると考えられる。

高炉スラグ微粉末を混入していないモルタルについては、同種の研究事例³⁾より、改質倍率=3程度の結果が得られている。そのため、同種検討事例を積み増しし、表面含浸工によるCl⁻浸透阻止性に関する定量評価について検討の深度化を図る必要がある。

4. まとめ

本研究では、高炉スラグ微粉末4000と6000の2種類を使用し、置換率を0、10および30%と変化させた供試体にモル比の異なる3種類の表面含浸材を施工した。ビッカース硬さおよびCl⁻浸透抑制塩化物イオン濃度を測定したうえで、改質効果および劣化因子侵入阻止性について定量評価を行った。結果を以下に示す。

- (1) 表面含浸材のモル比が低下すると、高炉スラグ微粉末混入モルタルのビッカース硬さ増加率が上昇する傾向が確認された。
- (2) 高炉スラグ微粉末4000を混入したモルタルでは、置換率の増加とともに、表面含浸材の種類により改質深さが変化する傾向が見られた。一方、高炉スラグ微粉末6000を混入したモルタルでは、表面含浸材の種類による改質深さの明確な変化は確認できなかった。
- (3) Cl⁻濃度分布測定については、ビッカース硬さ試験により得られた改質効果の傾向とほぼ一致した。
- (4) 等価かぶりの概念を用いて、表面含浸材改質部のCl⁻の見かけの拡散係数を算定した。また、高炉スラグ微粉末の置換率、比表面積および表面含浸材のモル比が見かけの拡散係数に与える影響を比較した。

謝辞

本試験で使用したけい酸塩系表面含浸材については、(株)富士化学から提供をいただいた。また、高炉スラグ微粉末については、日鉄高炉セメント(株)から提供をいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 大嶋俊一ら：けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムのモル比とモルタルの改質効果に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.41，No.1，pp.1577-1582，2019.7
- 2) 近藤拓也ら：けい酸塩系表面含浸工を施工したモルタルのビッカース硬度分布に関する一考察，セメント・コンクリート論文集，Vol.73，pp.333-339，2020.3
- 3) 近藤拓也ら：けい酸塩系表面含浸工の改質効果とCl⁻浸透阻止性に関する定量評価方法の検討，セメント・コンクリート論文集，Vol.74，pp.310-317，2021.3
- 4) 二神啓ら：けい酸塩系表面含浸材を施工した高炉スラグ微粉末混入モルタルの物性，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，Vol.20，No.1，pp.313-318，2021.10
- 5) 伊代田岳史ら：高炉セメント中のスラグ粉末度と石こう量が水和発熱と自己収縮特性に与える影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.99-104，2007.7
- 6) 近藤拓也ら：ビッカース硬さを指標としたけい酸塩系表面含浸材の改質効果に関する定量的評価，材料，Vol.72，No.7，pp.507-513，2023.7
- 7) 渡辺晋吾ら：けい酸塩系表面含浸材によるセメントペーストの微視的構造の変化，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.1606-1611，2012.7
- 8) 松崎晋一郎ら：高炉セメントの塩化物イオン固定化特定に関する一検討，コンクリート工学論文集，Vol.33，No.1，pp.797-802，2011.7
- 9) 黒岩大地ら：けい酸塩系表面含浸材の改質部における見かけの拡散係数の推定方法の提案と発錆遅延期間の試算，土木学会論文集E2(材料・コンクリート構造)，Vol.71，No.2，pp.124-134，2015