

論文 高炉スラグ微粉末を用いた改質ビーライト系セメントコンクリートの塩分浸透性

吉田 行^{*1}・田口 史雄^{*2}・渡辺 宏^{*3}

要旨：粉末度の異なるビーライト系セメントおよび高炉スラグ微粉末を用いたビーライト系セメントコンクリートの塩分浸透性について検討を行った。その結果，改質した高微粉末のビーライト系セメントコンクリートは，低水セメント比で高い塩分浸透抵抗性を示した。さらに，高炉スラグ微粉末を用いたものは，水結合材比 40%でも極めて高い塩分浸透抵抗性が得られた。

キーワード：ビーライト系セメント，高炉スラグ微粉末，塩分浸透性，細孔構造

1. はじめに

コンクリート構造物の塩害に対する耐久設計に関しては，平成 11 年版土木学会コンクリート標準示方書・施工編では，塩化物イオンの拡散係数を用いて鋼材位置の将来的な塩化物イオン濃度を予測し照査する形式となった。この拡散係数は，塩水浸漬試験などにより求められるが，一般に試験に長時間を要する。しかし，最近，急速塩分浸透試験(ASTM C 1202)を改良した電気的手法を利用した促進試験が開発され，短時間で拡散係数を求めることが可能となった¹⁾。

一方，著者らはこれまで，長期耐久性を有するコンクリートの開発を目的として，粒度や鉱物組成を改質したビーライト系セメント（以下ビーライトセメントと略記）を用いたコンクリートの基本特性について広範な検討を行ってきた^{2),3)}。その結果，高微粉末化したビーライトセメントはコンクリートの断熱温度上昇量を高めることなく初期強度を改善し，耐凍害性を改善することを明らかにしてきた。

本研究では，上述のような背景をもとに，改質したビーライトセメントおよび高炉スラグ微粉末を用いたビーライト系セメントコンクリートの塩分浸透性について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表 - 1, 表 - 2 に使用材料およびビーライトセメントの鉱物組成を示す。ビーライトセメントは，一般的なもの（以下 B4 と略記）と粉砕器を用いて高微粉末化したもの（以下 B6 と略記）の 2 種類を用いた。また，比較として普通ポルトランドセメント（以下 OPC と略記）および高炉 B 種セメント（以下 BB と略記）を用いた。高炉スラグ微粉末は，粉末度の異なる 3 種類を

表 - 1 使用材料

| | | |
|------------|---|--------------------------------------|
| 結 合 材 | ビーライトセメント (B4) 3300 , (B6) 6410 | |
| | 普通ポルトランドセメント(OPC) 3320 | |
| | 高炉 B 種セメント(BB) 4060 | |
| | 高炉スラグ微粉末 (S4) 4111 , (S6) 6020 , (S8) 7200 | |
| 細 骨 材 | 登別産陸砂 | 密度 2.68g/cm ³ , 吸水率 1.35% |
| 粗 骨 材 | 白老産碎石 | 密度 2.68g/cm ³ , 吸水率 1.84% |
| 高性能 AE 減水剤 | 末端スルホン基を有するポリカルボン酸系 | |
| A E 助 剤 | 樹脂酸塩系（ロジン系） | |

ブレン比表面積 (cm²/g)

表 - 2 ビーライトセメントの鉱物組成

| ビーライト セメントの種類 | 鉱物組成 | | | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF |
| B4 | 25 | 56 | 2 | 10 |
| B6 | 26 | 53 | 3 | 12 |

*1 北海道開発土木研究所 構造部材料研究室研究員 工修 (正会員)

*2 北海道開発土木研究所 構造部材料研究室室長 (正会員)

*3 日鐵セメント(株) 研究開発部次長研究員 (正会員)

表 - 3 コンクリートの配合

| 結合材の種類 | W/B (%) | スラグの種類 | スラグ置換率 (%) | 空気量 (%) | SPの種類 | SP添加量 (C×%) | s/a (%) | コンクリート単位量 (kg/m ³) | | | | | | |
|--------|---------|--------|------------|---------|-------|-------------|---------|--------------------------------|------|--------|--------|------------|--------|-----|
| | | | | | | | | W | C | S | G | AE 剤 (C×%) | | |
| B6 | 25 | - | - | 2.5 | C | 1.10 | 43 | 98 | 392 | 871 | 1151 | 0.0100 | | |
| | 30 | | | 3.5 | | 1.00 | 44 | 102 | 340 | 894 | 1133 | 0.0045 | | |
| | 40 | | | 4.5 | | 0.80 | 46 | 113 | 283 | 931 | 1089 | 0.0022 | | |
| B4 | 25 | | | 2.5 | D | 0.90 | 43 | 107 | 428 | 848 | 1120 | 0.0100 | | |
| | 30 | | | 3.5 | | 0.80 | 44 | 109 | 363 | 877 | 1112 | 0.0045 | | |
| | 40 | | | 4.5 | | 0.75 | 46 | 117 | 293 | 922 | 1078 | 0.0015 | | |
| BB | 25 | | | 2.5 | C | 0.70 | 43 | 124 | 496 | 793 | 1047 | 0.0140 | | |
| | 30 | | | 3.5 | | 0.65 | 44 | 113 | 377 | 858 | 1089 | 0.0050 | | |
| | 40 | | | 4.5 | | 0.75 | 46 | 118 | 295 | 912 | 1067 | 0.0010 | | |
| OPC | 25 | | | 2.5 | C | 0.70 | 43 | 143 | 572 | 749 | 989 | 0.0120 | | |
| | 30 | | | 3.5 | | 0.70 | 44 | 120 | 400 | 847 | 1074 | 0.0050 | | |
| | 40 | | | 4.5 | | 0.80 | 46 | 124 | 310 | 904 | 1057 | 0.0010 | | |
| B6 | 25 | S8 | 60 | 1.5 | A | 2.80 | 43 | 106 | 424 | 835 | 1123 | 0 | | |
| | | S6 | 60 | 3.5 | C | 0.70 | 44 | 97 | 323 | 899 | 1139 | 0.0200 | | |
| | 30 | S8 | 40 | 2.5 | B | 1.30 | | 108 | 360 | 868 | 1121 | 0.0015 | | |
| | | | 60 | | | 1.90 | 106 | 353 | 869 | 1123 | 0.0030 | | | |
| | 40 | S6 | 40 | 4.5 | C | 0.70 | 46 | 113 | 283 | 926 | 1083 | 0.0040 | | |
| | | | 60 | | | 0.80 | | 102 | 255 | 948 | 1109 | 0.0050 | | |
| | | | 40 | | | B | | 111 | 278 | 911 | 1086 | 0.0025 | | |
| | | 60 | 0.90 | | 109 | | | 273 | 913 | 1089 | 0.0045 | | | |
| | | S8 | 60 | | 43 | | | 109 | 436 | 815 | 1097 | 0.0080 | | |
| | | | 25 | | | S8 | | 60 | 3.5 | C | 0.75 | 44 | 108 | 360 |
| | 40 | | | B | | | 0.80 | 106 | | 353 | 859 | 1109 | 0.0080 | |
| | 40 | S4 | 60 | 4.5 | D | 0.65 | 46 | 117 | 293 | 914 | 1068 | 0.0012 | | |
| S6 | | | 40 | | | 0.80 | | 112 | 280 | 928 | 1086 | 0.0018 | | |
| | | 60 | 0.70 | | | 111 | | 278 | 928 | 1086 | 0.0022 | | | |
| S8 | | 40 | 0.70 | | | 112 | | 280 | 910 | 1084 | 0.0020 | | | |
| | | 60 | 0.90 | | 107 | 268 | | 918 | 1094 | 0.0060 | | | | |

SP:高性能 AE 減水剤

用い、置換率は2水準とした。高性能 AE 減水剤はセメントの分散性に依りて4種類(分散性:大A D小)用い、コンクリートが材料分離を起こさない範囲で最大量用いた。併せて、空気量を調節するためAE助剤を用いた。

2.2 コンクリートの配合

コンクリートの配合を表-3に示す。コンクリートの目標スランプおよび空気量はそれぞれ8±1cm および1.5~4.5±1%とした。水結合材比(W/B)は、25, 30, 40%の3水準とした。養生は、供試体作製後1日湿気養生し、脱型後所定の材齢まで水中養生を行った。

2.3 塩分浸透試験用供試体の作製

塩分浸透試験用供試体は、材齢91日まで水中養生した10×20cmの円柱供試体を、厚さ5cmの円盤状になるように切断したものを用いた。また、AASHTO T-277に準拠して、真空デシケータ内で飽和処理を行い試験に供した。

2.4 実験方法

(1) 塩分浸透性能試験

図-1に塩分浸透試験装置の概略を示す。陰極側セルに0.51mol/lのNaCl溶液を、陽極側セルに0.30mol/lのNaOH溶液を入れ、電極間の電位差が15V(3V/cm)になるように電圧を制御し、陽極側の塩化物イオン量の経時変化を測定した。塩化物イオンの拡散係数は、塩化物イオン濃度が試験日数の経過とともに増加し始め、経過日数に対する塩化物イオン濃度の増加割合が一定に達した時を、コンクリート中の塩化物イオンの移動が定常状態に達したと判断して、その時の塩化物イオンの泳動速度から流束(フラックス)を求め、ネルンスト-プランクの式を応用して求めた。本実験では、使用した電極と溶液の接触電位を考慮した式(1)により塩化物イオン拡散係数(D_{Cl})を算定した。

$$D_{Cl} = \frac{RT}{Z_{Cl} \cdot F \cdot C_{Cl} \cdot \{(\Delta E - \Delta E_C)/L\}} \cdot J_{Cl} \quad (1)$$

ここで、R:気体定数(8.314J/mol・K)、T:絶対温度(K)、 J_{Cl} :定常状態における塩化物イオンのフラックス(mol/cm²・s)、 Z_{Cl} :塩化物イオンの電価、F:ファラデー定数、 C_{Cl} :陰極側の塩化物イオン濃度(0.51mol/l)、E:電位差(15V)、 E_C :電極における接触電位(V)、 $E - E_C$:測定電位(V)、L:供試体厚さ(5cm))

(2) 細孔径分布の測定

セメントペースト硬化体の細孔径分布は水銀圧入法により測定した。試料は、供試体内部のコンクリートを5mm立方体に切断し、アセトン中で洗浄した後、D-dry(5×10⁻⁴mmHg)で7日間乾燥させて測定を行った。

(3) 全塩分および可溶性塩分の測定

全塩分および可溶性塩分はJCI-SC4(硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法)に準拠して測定した。また、これらの差から固定塩分量を求めた。

(4) フリーデル氏塩の半定量分析

コンクリート中のセメントペースト硬化体のフリーデル氏塩の半定量分析は、X線回折により行った。

3. 実験結果および考察

3.1 塩化物イオン濃度の経時変化

図-2に、各結合材の塩化物イオン濃度の経時変化を示す。塩化物イオン濃度は、ある経過日数から一定の割合で増加した。W/B=40%の場

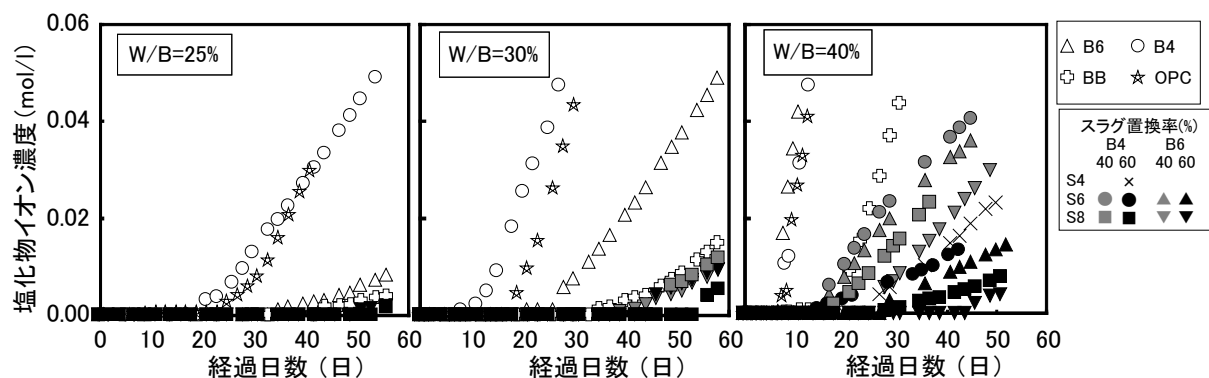


図-2 塩化物イオン濃度の経時変化

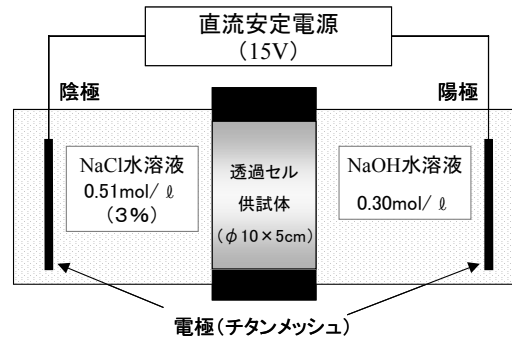


図-1 塩分浸透試験

合、B6とB4はOPCとほぼ同じだったが、BBはこれらのものよりも塩化物イオン濃度が増加し始めるまでの経過日数が長く、その後の増加割合が小さくなった。ピーライトセメントにスラグを置換したものはBBよりも塩化物イオン濃度の増加割合が小さく、スラグ置換率およびスラグ比表面積が大きくなるほどその増加割合は小さくなった。W/B=30%以下の場合、B6はOPCやB4よりも塩化物イオン濃度が増加し始めるまでの日数が増え、その後の増加割合が小さくなった。スラグを置換したものはB6単体の場合と同様の傾向であったが、置換率および比表面積の関係はW/B=40%の場合と同じ傾向であった。なお、この塩化物イオン濃度の経過日数に対する増加割合(直線の傾き)を定常状態における塩化物イオンのフラックスとして、式(1)により拡散係数を算出した。

3.2 塩化物イオン拡散係数

図-3に、各種結合材の塩化物イオン拡散係数に及ぼす水結合材比の影響を示す。セメント単体の場合、水結合材比の低下とともに拡散係数は低減した。W/B=40%ではいずれのピーライ

トセメントも OPC よりも拡散係数は若干大きかったが、W/B=30%以下では B6 の拡散係数は OPC の 1/2 程度であった。BB の拡散係数は他のいずれのセメントよりも極めて小さく、W/C=25%では OPC の 1/3 程度であった。一方、ビーライトセメントにスラグを置換した場合の拡散係数は全体に小さくなり、特に比表面積が大きい S8 の W/B=40%で置換率が 60%の場合、OPC および BB に比べて極めて小さく、それぞれ 1/40 および 1/20 程度であった。なお、本実験で得られた拡散係数は、OPC および B4 については、土木学会標準示方書・施工編の回帰式や既往の塩水浸漬試験による結果⁴⁾とほぼ一致していることから、本試験法は短期的に拡散係数を求める手法として有効と考えられる。しかし、BB では、W/C=40%では示方書の回帰式とほぼ一致しているが、30%以下では値が相違していることから、水セメント比が小さい領域においては本研究のデータや本試験法などを参考にして拡散係数を実測し確認する必要がある。

図 - 4 および図 - 5 に、拡散係数に及ぼすスラグ置換率およびスラグ比表面積の影響をそれぞれ示す。スラグ置換率が大きいほど拡散係数は小さくなり、W/B が小さいほど、またビーライトセメントの比表面積が大きいほどスラグ置換率に伴う拡散係数の低減効果は小さくなった。また、スラグ比表面積が大きくなるほど拡散係数は若干小さくなった。

3.3 電流密度と拡散係数の関係

図 - 6 に塩分浸透試験開始時の電流密度と拡散係数の関係を示す。セメント単体の場合とスラグを置換した場合で異なった相関関係となったが、両者に高い相関関係が認められた。また、塩分浸透試験開始後の塩化物イオン濃度が増加し始めた時の電流密度と拡散係数についても同様に高い相関関係がみられた。このことから、電流密度を求めることにより簡易的に拡散係数を推定することが可能であると考えられる。

3.4 拡散係数と細孔容積の関係

図 - 7 に各コンクリートの総細孔容積 (3nm

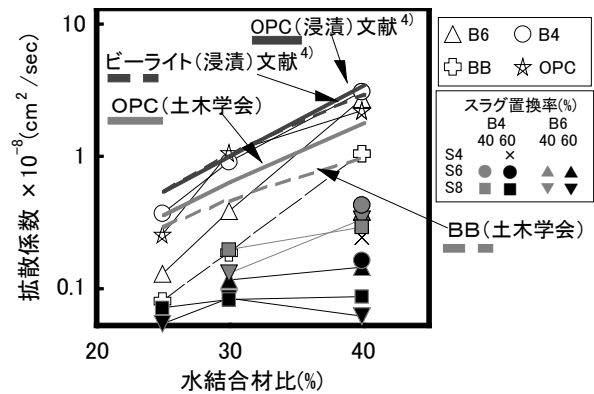


図 - 3 拡散係数と水結合材比の関係

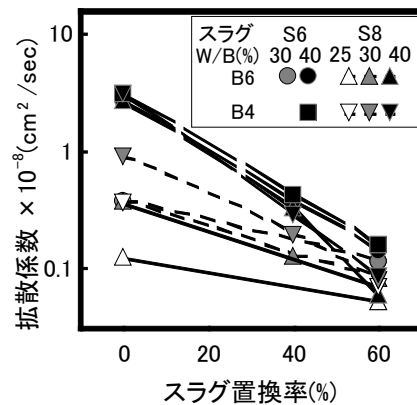


図 - 4 拡散係数に及ぼすスラグ置換率の影響

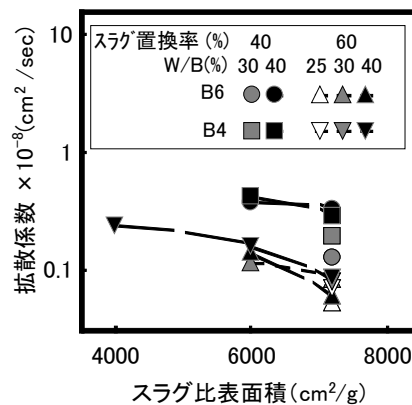


図 - 5 拡散係数に及ぼすスラグ比表面積の影響

~5 μm)と拡散係数の関係を示す。セメント単体の場合、細孔容積の減少とともに拡散係数が低減した。細孔容積は W/B が小さいほど少なくなっていたことから、W/B の低減により細孔組織が緻密化し、拡散係数が低減したことがわかる。しかし、ビーライトセメントにスラグを置換したものは、同一 W/B のセメント単体のものよりも細孔容積が多いにもかかわらず拡散係数は極めて小さく、細孔容積が減少しても拡散係数の低減は小さかった。このように、セメント

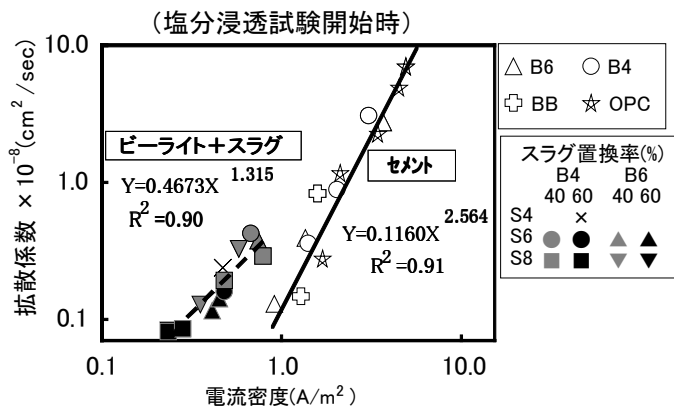


図 - 6 電流密度と拡散係数の関係

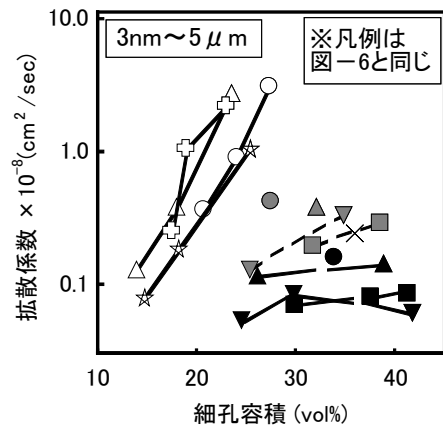


図 - 7 細孔容積と拡散係数の関係

単体の場合とスラグを置換した場合には拡散係数に及ぼす細孔組織の影響が異なるが、これについては後述する。

3.5 塩分量およびフリーデル氏塩

図 - 8 に、可溶性塩分量、固定塩分量およびフリーデル氏塩ピーク強度を示す。可溶性塩分量は、セメント単体の場合、W/B が小さくなるほど少なくなる傾向を示した。また、ビーライトセメントにスラグを置換したものは、セメント単体のものより可溶性塩分量は少なかった。なお、全塩分量についても同様の傾向を示していた。固定塩分量は、スラグを置換したもののほうがセメント単体のものよりも多かったが、セメント水和物に固定化されたフリーデル氏塩ピーク強度は、逆にスラグを置換したもののほうが小さかった。固定塩分量には、フリーデル氏塩などのように水和物に固定化されたものの外に空隙表面に拘束される吸着塩分があると考えられるが、スラグを置換したもののほうが吸着塩分量が多くなったものと思われる。

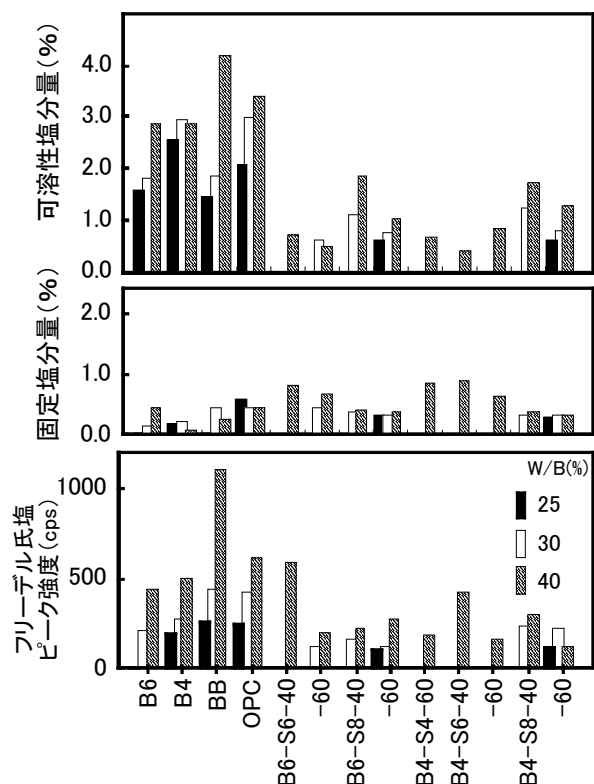


図 - 8 可溶性塩分量、固定塩分量およびフリーデル氏塩ピーク強度

3.6 細孔容積と塩分量の関係

コンクリートの細孔は可溶性塩分量や固定（吸着）塩分量に影響を及ぼす。本研究においては、可溶性塩分量は細孔径が比較的大きい100nm～5µmの範囲の細孔容積と、また、固定（吸着）塩分量は3～100nmの範囲の細孔容積と比較的高い相関関係が見られた。そこで、これらの細孔領域でそれぞれ検討を行った。

図 - 9 に、100nm～5µmの細孔容積と可溶性塩分量の関係を示す。全体として、細孔容積が

減少すると可溶性塩分量が小さくなる傾向があるが、スラグを置換したものはセメント単体のものよりも同じ細孔容積で可溶性塩分量は少なかった。このことから、塩分の移動には100nm以下の細孔容積や塩分の固定化（吸着）なども影響すると考えられ、これらの要因がスラグを置換した場合の塩分浸透性に影響を及ぼしているものと考えられる。

図 - 10 に、3～100nmの細孔容積と固定塩分量の関係を示す。ビーライトセメントにスラグ

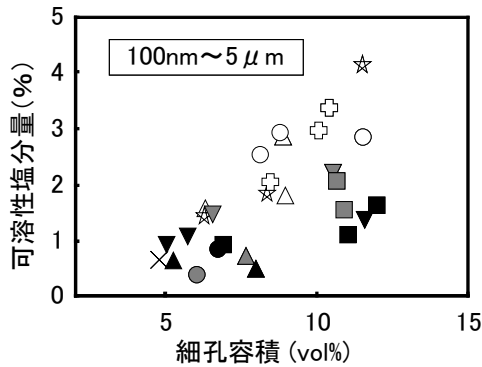


図 - 9 細孔容積と可溶性塩分量の関係

を置換したものは、セメント単体のものよりもこの範囲の細孔容積が多かった。このことから、固定（吸着）塩分量を増加させ、塩分浸透を低下させるこの範囲の細孔容積が多いことが、拡散係数を低下させた要因の一つと考えられる。しかし、本実験の範囲内ではスラグを置換した場合の塩分浸透メカニズムを解明するには限界があり、さらに詳細な検討が必要である。

4. まとめ

以上の結果をまとめると以下ようになる。

- (1) 高微粉末化したピーライトセメントは、低水結合材比において一般的なピーライトセメントおよびOPCよりも拡散係数が小さくなった。
- (2) ピーライトセメントに高炉スラグを置換したものは、W/B=40%でも拡散係数が極めて小さくなり、スラグ置換率およびスラグの粉末度が大きいほど顕著となった。
- (3) 本実験で適用した塩分浸透試験は、従来のデータとも比較的对応しており、短期的に拡散係数を求める試験法として有効と考えられる。また、電流密度を測定することにより、簡易的に塩分拡散係数を同定することが可能と考えられる。
- (4) セメント単体のものは、W/Bの低減により細孔組織が緻密化し、拡散係数が減少したが、ピーライトセメントにスラグを置換したものは、3nm~5μmの細孔容積が多いにもかかわらず拡散係数は小さくなった。
- (5) ピーライトセメントにスラグを置換した

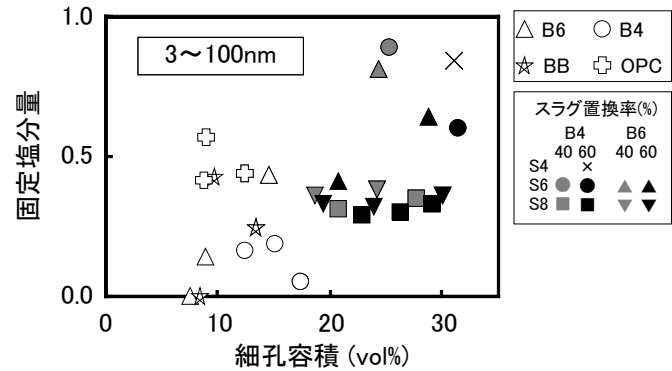


図 - 10 細孔容積と固定塩分量の関係

ものはセメント単体のものより可溶性塩分量は少なかったが、固定塩分量は逆に多かった。フリーデル氏塩のピーク強度がセメント単体のものよりも少ないことから空隙表面に拘束された吸着塩分量が多いためであると考えられる。

- (6) ピーライトセメントにスラグを置換した場合の拡散係数が小さいのは、固定塩分量(吸着塩分量)を増加させ、拡散係数を低下させる3~100nmの細孔容積が多いことが要因の一つと考えられる。

参考文献

- 1) 杉山隆文, 長岡覚, 辻幸和, 橋本親典: コンクリートの塩化物イオン拡散係数の算定に関する電氣的泳動を利用した促進試験方法, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No.1, pp.981-986, 2000
- 2) 吉田行, 堺孝司, 熊谷守晃: 改質ピーライト系セメントを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.1, pp.79-84, 2000
- 3) 吉田行, 田口史雄, 嶋田久俊: 改質ピーライト系セメントを用いたコンクリートの強度・発熱特性および凍結融解抵抗性, 北海道開発土木研究所月報, No.578, pp.4-13, 2001.8
- 4) 河野広隆, 渡辺博志, 丁海文, 安泰松: 高強度コンクリートの塩分浸透性と電気比抵抗特性に関する研究, 第55回セメント技術大会講演要旨, pp.166-167, 2001