

論文 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート構造物の酸性雨と炭酸化の複合劣化に関する基礎的研究

松元 淳一^{*1}・武若 耕司^{*2}・前田 聡^{*3}・樫原 弘貴^{*4}

要旨：実環境に多く存在するコンクリート構造物の複合劣化のうち、酸性雨と炭酸化の複合作用が高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート構造物に与える影響や劣化の主従関係を把握するため、高炉スラグ微粉末置換率や初期水中養生期間をパラメータとして実験的な検討を行った。この結果、コンクリート内部の鉄筋腐食状況については、高炉スラグ微粉末置換率によっては鉄筋腐食量が大きくなる可能性もあることを確認した。

キーワード：複合劣化，酸性雨，炭酸化，高炉スラグ微粉末，中性化，鉄筋腐食

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の塩害，炭酸化，化学的侵食などの単独劣化については，劣化機構がある程度明らかとなってきた。しかし，実際のコンクリート構造物では「塩害と炭酸化」，「塩害とアルカリ骨材反応」などの複数の劣化機構の相互作用による複合劣化が生じている場合も多く，これらについては，十分な検討がなされていないのが現状である。酸性雨によるコンクリート構造物の劣化についても，実質的には，大気中の二酸化炭素による炭酸化と酸性雨中の酸による化学的侵食の複合劣化であると考えられている¹⁾。

一方，海洋構造物等に多く用いられている高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートに関する研究は古くから行われ，中性化の進行に幾分懸念があるものの²⁾ 塩害対策やアルカリ骨材反応対策として，広く使用されている。しかし，酸性雨と炭酸化の双方の影響を受けるような酸性雨環境において，高炉スラグ微粉末の置換率（以下，スラグ置換率と称す）や初期水中養生期間（以下，初期養生期間と称す）がコンクリートの耐久性に与える影響については，未だ不明な

点が多い。

そこで本研究では，スラグ置換率や初期養生期間を変化させたモルタル供試体を用いて，「酸性雨と炭酸化」の複合劣化が作用した場合のモルタルの中性化や内部鉄筋腐食状況について実験的検討を行った。また併せて，この複合劣化状況下で生じる鉄筋腐食性の判定における自然電位法の適用性についても検討を行った。

2. 実験概要

2.1 実験供試体

実験に用いた供試体は，図 - 1 に示す 10cm × 10cm のモルタル円柱供試体にかぶり 3cm とし て D10 鉄筋を配置したものである。なお，供試体は，所定の初期養生終了後 2 日間表面を乾燥させた後，試験面一面を残して他の面をエポキシ樹脂で被覆した。使用したモルタルは，表 - 1 に示す配合で水結合材比（以下，W/B）を 70% とし て作製した。なお，W/B を 70% と実用されるコンクリートよりも大きく設定した理由は，酸性雨の影響を受けるコンクリート表面部では，ブリージング等の影響により，内部よりもコンクリートの品質が低下している可能性が高いこ

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 海洋土木工学専攻 (正会員)

*2 鹿児島大学 工学部 海洋土木工学科 教授 工博 (正会員)

*3 鹿児島大学 工学部 海洋土木工学科 博士(工学) (正会員)

*4 鹿児島大学大学院 理工学研究科 海洋土木工学専攻

表 - 1 供試体配合および圧縮強度

W/B (%)	ペースト容積比	スラグ置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)				圧縮強度 (N/mm ²)		呼称
			W	C	BFS	S	28日	91日	
70	0.42	0	289	413	0	1525	25.83	28.5	OPC70
		50	285	204	204	1525	22.25	29.28	BB70
		70	284	122	284	1525	20.48	27.48	BC70

とを考慮したことによる。配合決定に際しては、目標フロー値を 190 ± 10mm に定め、ペースト容積を一定として配合を定めた。また、作製したモルタル供試体の圧縮強度については、表 - 1 に示すように初期養生期間 28 日では、高炉スラグ微粉末混入のモルタル供試体の方が普通セメントのみ（高炉スラグ微粉末無混入）に比べ小さいものの、初期養生期間が 91 日と長期になると、普通セメントのみとほぼ同様程度であった。

使用材料としては、セメントは普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm³）、高炉スラグ微粉末としては密度 2.90g/cm³、目標ブレン値 4000cm²/g のものを、また、細骨材としては富士川産川砂（密度 2.65g/cm³、吸水率 1.93%）を用いた。スラグ置換率は、0、50 および 70% の 3 種類とした。なお、以下では、スラグ置換率 0、50 および 70% で作製した供試体をそれぞれ OPC、BB ならびに BC として示す。また、これらの表記の後ろにつく数字は W/B を表すものとする。例えば、BB70 とは、スラグ置換率 50% で、W/B70% の供試体のことである。

供試体の要因と水準をとりまとめて表 - 2 に示す。なお、初期水中養生期間の違いによるモルタルの耐久性の相違も検討するため、初期養生期間が 7 日、28 日および 91 日の 3 種類の場合について検討を行った。

2.2 促進試験方法

酸性雨劣化促進試験にあたっては、表 - 3 に示す条件で、乾湿繰り返しによる酸性雨の劣化促進試験を試みた。促進条件としては、1 サイクル 1 年と想定し、1 サイクルで 1 年間に相当する中性化が進行するように CO₂ 濃度の選定を行った²⁾。また、酸性雨については、火山性酸性雨環境下である鹿児島県桜島の 1 年間の降雨日数および降雨量を考慮して、散布時間、散布量を設定し、表 - 4 に示す火山性酸性雨を模擬した酸

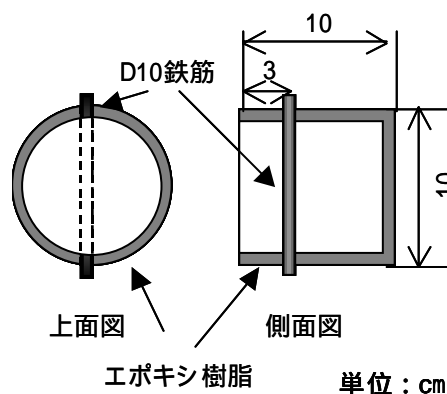


図 - 1 供試体形状

表 - 2 供試体の要因と水準

要因	水準
W/B (%)	70
スラグ置換率 (%)	0, 50, 70
かぶり (cm)	3
初期養生期間 (日)	7, 28, 91

表 - 3 促進条件

1サイクルの想定年数	1年	
1サイクル	散布時間	22時間
	乾燥時間	74時間
散布溶液	酸性溶液 (pH3.0)	
	蒸留水 (pH約5.1)	
散布量	2250mm	
CO ₂ 濃度	5%	
温度	30	
湿度	70 ~ 100%	

表 - 4 酸性雨溶液の化学組成

	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
pH3.0	6.0	34.0	8.0



写真 - 1 酸性雨劣化促進試験装置

性雨擬似溶液（以下，酸性溶液）を写真 - 1 に示す本研究室で開発した酸性雨劣化促進試験装置により散布した¹⁾。さらに，比較用として蒸留水（pH 約 5.1）を同様な条件で散布する場合についても検討を行った。

鉄筋自然電位については，モルタル供試体に埋設している鉄筋端部にエポキシを被覆する前にコードを取り付け，1 サイクルごとに散布直前と散布終了直後の 2 回，試験面表面で測定した。

3. 試験結果および考察

3.1 美観に及ぼす影響

一例として，OPC70，BC70 供試体の初期養生期間 28 日における酸性雨散布および比較のために実施した蒸留水散布それぞれの 30 サイクル（想定 30 年）終了後の表面劣化状況を写真 - 2 に示す。酸性雨散布供試体においてはいずれも表面が赤褐色化し，また，侵食も幾分認められた。しかし，高炉スラグ微粉末で一部置換した BB70 および BC70 供試体では，OPC70 供試体に比べ，赤褐色化や表面の侵食は弱まる結果を示した。酸性雨による表面の赤褐色化は，一般に酸によりセメント水和物が溶解し，それに伴って析出した鉄分が酸化したことによる現象であるといわれているが¹⁾，セメントの 70% を高炉スラグ微粉末で置換した場合には，単位セメント量が相対的に少なくなるために，酸化する鉄分量も少なくなったと考えられる。なお，蒸留水散布供試体については，いずれの場合も表面の変色および侵食は確認されなかった。

3.2 モルタルの中性化に及ぼす影響

一例として，W/B70% の初期養生期間 28 日供試体における酸性雨劣化促進試験 30 サイクル終了時までの中性化深さの経時変化を酸性雨散布の場合と蒸留水散布の場合に分けて図 - 2 に示す。なお，中性化深さは JIS A 1152 に規定するフェノールフタレイン法に準じて測定し

た。いずれの散布溶液を用いた場合でも，高炉スラグ微粉末の置換率が多くなるほど中性化深さが大きくなり，既往の研究結果³⁾と同様な傾向を示した。また，いずれの供試体においても酸性雨散布の方が蒸留水散布に比べ中性化深さが幾分大きくなった。これは，酸性雨による中性化促進作用¹⁾が高炉スラグ微粉末を用いた場合でも生じることを示している。

次に，BC70 供試体において初期養生期間が異なる場合について，酸性雨散布あるいは蒸留水散布それぞれの 30 サイクル終了時の中性化深さを図 - 3 に示す。酸性雨（酸性溶液）および蒸留水のいずれの散布溶液においても，初期養生期間が長くなると中性化深さは低下する傾向を

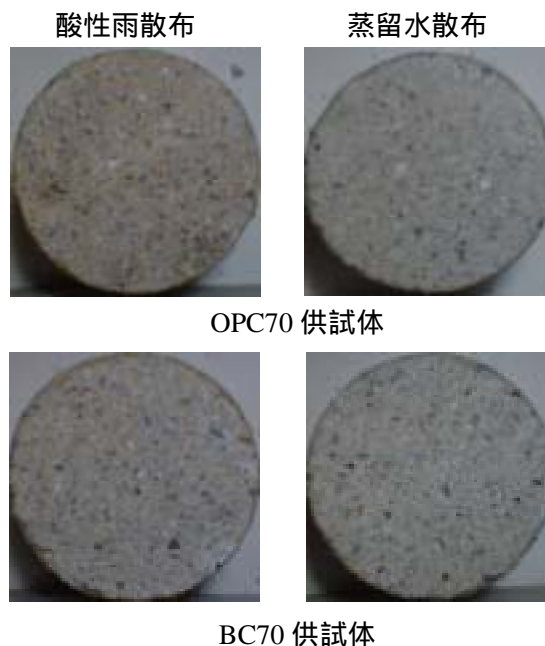


写真 - 2 初期養生期間 28 日供試体の表面劣化状況（30 サイクル終了後）

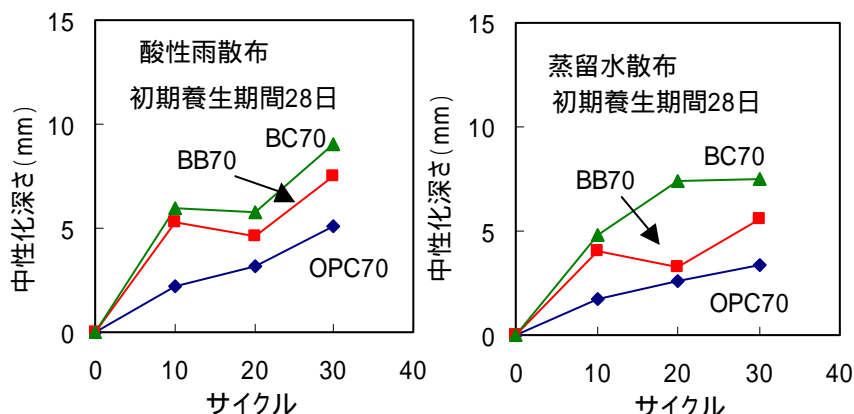


図 - 2 W/B70% の初期養生期間 28 日供試体における中性化深さの経時変化

示した。このことから、図 - 2 に示した様に高炉スラグ微粉末を用いると普通セメント単独の場合よりも中性化の進行は速くなるものの、初期養生を十分に行うことで中性化の進行をある程度抑制できると考えられた。

また、30 サイクル終了時にモルタル表面から深さ方向に 2mm 間隔でドリルサンプリングを行い、粉末試料重量 0.35g と蒸留水を混合して全試料重量を 30g とし、スターラーで 24 時間攪拌することで可溶性イオンを溶出させ、pH の測定を行った⁴⁾。図 - 4 には、初期養生期間 28 日供試体に対して酸性雨散布を 30 サイクル(想定 30 年)行った後の pH 分布を示した。これより、セメントの一部を高炉スラグ微粉末で置換した場合、その置換率が大きくなるに従って、中性化部にあたる供試体表層部および未中性化部の供試体内部ともに、pH は低くなることが確認された。

3.3 鉄筋腐食に及ぼす影響

3.3.1 鉄筋腐食面積率

初期養生期間が異なる場合の鉄筋腐食面積率の経時変化について BB70 供試体の場合を図 - 5 に、BC70 供試体の場合を図 - 6 にそれぞれ示す。なお、比較用として初期養生期間 28 日の OPC70 供試体における腐食面積率の経時変化もそれぞれの図に示す。これらの結果から、まず、高炉スラグ微粉末による置換の有無に関わらず、酸性雨散布の方が蒸留水散布に比べ鉄筋腐食面積率は大きくなり、酸性雨による鉄筋腐食促進作用は高炉スラグ微粉末を用いた場合でも生じることが確認できる。また、スラグ置換した供試体と OPC70 供試体を比較す

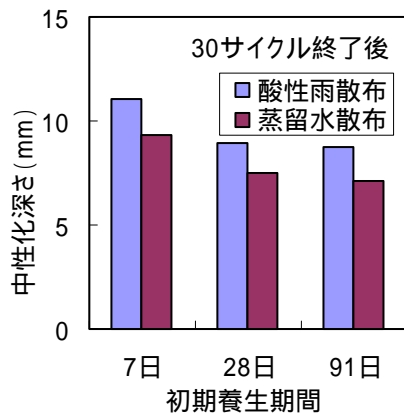


図 - 3 BC 供試体における初期養生期間と中性化深さの関係

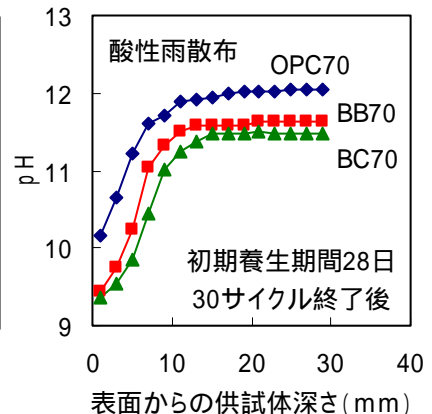


図 - 4 初期養生期間 28 日供試体の 30 サイクル終了後の pH 分布

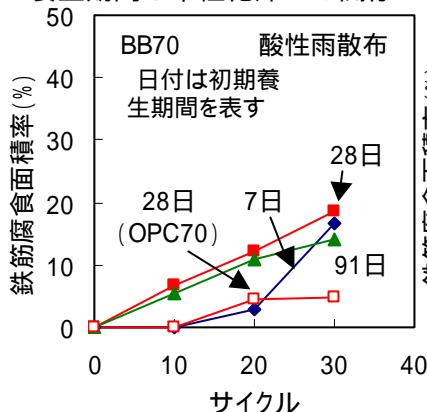


図 - 5 BB70 供試体の鉄筋腐食面積率

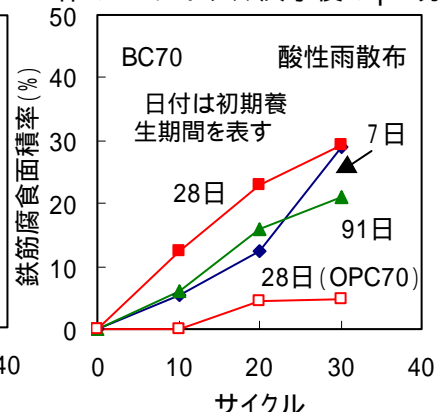


図 - 6 BC70 供試体の鉄筋腐食面積率

ると、スラグ置換供試体の初期養生期間の如何に関わらず、鉄筋腐食面積率は OPC70 供試体よりも大きくなる状況が認められた。さらに、この傾向は、置換率が増えるほど大きくなることも確認された。これらのことから、セメントの一部を高炉スラグ微粉末で置換したコンクリートを酸性雨環境で使用する際には、海洋環境下で高炉セメント B 種相当のセメントを使用する場合に見られるような鉄筋腐食抑制効果⁵⁾はないと考えられた。ただし、初期養生期間を 91 日

とした場合には、いずれの試験ケースでも初期養生期間 7 日あるいは 28 日の場合に比べて鉄筋腐食面積率は小さくなる結果が得られており、初期養生を十分に行うことで、鉄筋腐食速度を幾分は抑制できるようである。

本検討ではまた、

酸性雨劣化促進試験 30 サイクル終了後の供試体において、鉄筋の腐食要因についても若干の検討を行った。図 - 7 に示差熱重量分析で得られた BC70 供試体中の深さ方向の $Ca(OH)_2$ および $CaCO_3$ のモル濃度分布を示す。なお、鉄筋近傍位置については、OPC70、BB70 の $Ca(OH)_2$ 量も併せて示す。この結果、BC70 供試体中では、 $Ca(OH)_2$ は中性化領域では殆ど存在しておらず、中性化遷移領域にあたる 13mm 付近から、若干増加する傾向を示すものの、鉄筋近傍の未中性化領域においても、 $Ca(OH)_2$ の量は、OPC70 供試体や BB70 供試体に比べ、明らかに少なかった。このため、この細孔溶液中の OH^- の絶対量の低下が高炉スラグ微粉末使用モルタル中の鉄筋腐食に影響を与えたことが考えられた。

図 - 8 には、初期養生期間 28 日の各供試体に対して酸性雨散布を 30 サイクルまで行った後の鉄筋近傍位置における各モルタルの細孔容積分布を示した。

10^2 nm 以下のゲル空隙に相当する細孔について見ると、セメントの一部を高炉スラグ微粉末で置換することによって明らかに細孔径は小さくなり、組織が緻密化する傾向にあった。ただし、モルタル中の物質移動により影響を及ぼすといわれている $10^2 \sim 10^4$ nm の毛細管空隙に相当する

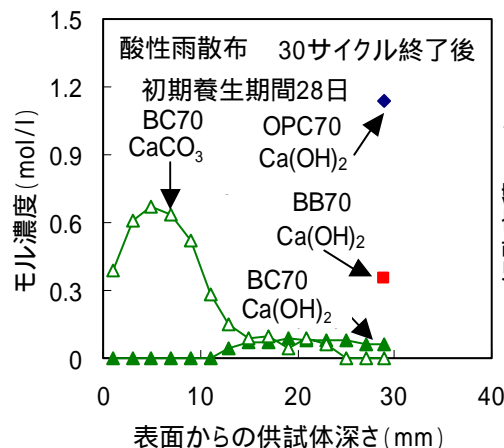


図 - 7 BC70 供試体中の $Ca(OH)_2$ および $CaCO_3$ のモル濃度分布

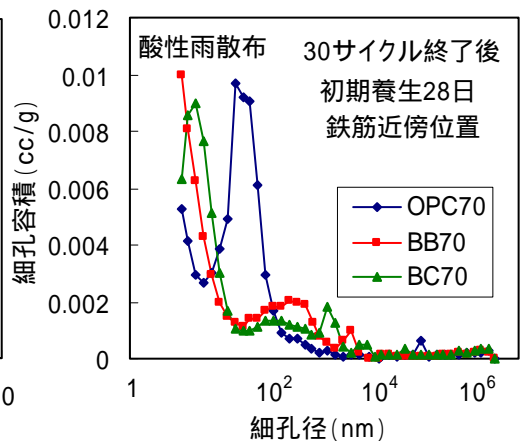


図 - 8 初期養生期間 28 日供試体の 30 サイクル終了後の鉄筋近傍における細孔容積分布

細孔について見ると、その容積は OPC70 供試体よりスラグを置換した供試体の方が幾分大きくなる傾向も認められることから、スラグ置換供試体では、酸性雨中に含まれる SO_4^{2-} や Cl^- などがモルタル中に浸透しやすい傾向があったとも考えられ、これが鉄筋腐食に関与した可能性もある。

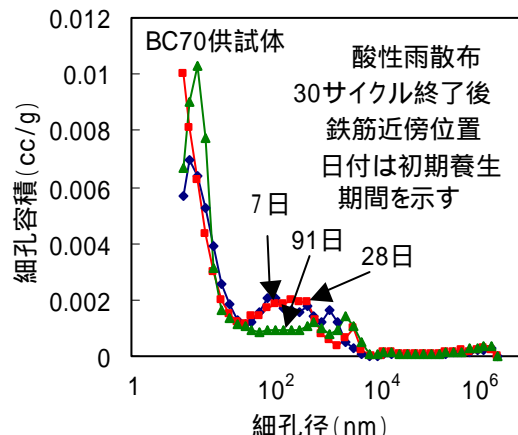


図 - 9 BC70 供試体の 30 サイクル終了後における鉄筋近傍の細孔容積分布

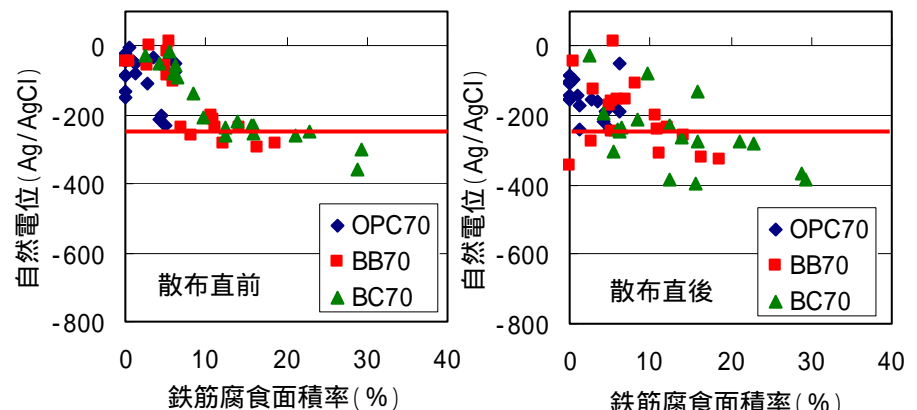


図 - 10 散布直前、直後のそれぞれにおける自然電位と鉄筋腐食面積率の関係

図 - 9 には、BC70 供試体に酸性雨散布を 30 サイクルまで行った後の鉄筋近傍位置における細孔容積分布を初期養生期間ごとに取りまとめて示した。初期養生期間が 91 日と長期になった場合、他の養生期間と比べて $10^2\text{nm} \sim 10^4\text{nm}$ の毛細管空隙の細孔容積量は小さく、それに対して、ゲル空隙の細孔容積量は大きくなっていることから、初期養生を十分に行うことで、組織の緻密化により腐食因子は浸透しにくく、中性化や鉄筋腐食は抑制されたと考えられた。

3.3.2 自然電位

促進試験の各試験サイクルにおいて試験溶液を散布する直前と散布終了直後にそれぞれ、鉄筋の自然電位を測定し、その値とその電位測定直後に測定した鉄筋腐食面積率の関係を図 - 10 に示す。なお、図では散布溶液の如何に関わらず、全ての試験結果を取りまとめて示している。各サイクル散布直前に測定した自然電位については、腐食が進行するに伴い、 -230mV (vs 飽和 Ag/AgCl 電極基準：以下同じ) 付近に収束するように分布しており、腐食の有無の判定の観点からは、従来から目安として言われている -230mV とある程度の相関がある結果となった⁶⁾。ただし、腐食量の程度と自然電位の間には、明確な傾向は認められなかった。一方、各サイクルの散布終了直後に測定された自然電位についても、腐食が進行するとともに、その値は卑な方向へ向かう結果となったが、散布直前の場合に比べて、ばらつきが大きくなるようであった。

4. まとめ

本研究では、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート構造物の酸性雨と炭酸化の複合劣化に関して、高炉スラグ微粉末や初期養生期間を変化させたモルタル供試体を用いて基礎的な検討を行い、以下の結論が得られた。

(1)セメントの 50%以上を高炉スラグ微粉末で置換した場合には、酸性雨の作用によって生じるモルタル表面の赤褐色化が、普通セメントのみを使用した場合に比べて抑制される。

(2)高炉スラグ微粉末でセメント一部を置換したモルタルにおいても中性化の進行は、炭酸化単独の場合よりも酸性雨と炭酸化が複合する場合の方がより大きくなる。

(3)酸性雨と炭酸化の複合劣化環境にある高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの内部鉄筋の腐食性は、高炉スラグ微粉末置換率が大きくなるに従って大きくなる傾向を示し、中性化の進行状況に影響を受ける。

(4)初期養生期間を十分な期間に渡り行うことで、高炉スラグ微粉末を使用したモルタル中の組織が緻密となり、中性化の進行や鉄筋腐食などをある程度抑制できるが、普通セメントを単独で用いた場合と同等とするまでには至らない。

(5)酸性雨と炭酸化が複合するような乾湿繰返し環境で、コンクリートが乾燥状態にある時期に鉄筋の自然電位を測定すると、自然電位が -230mV (vs 飽和 Ag/AgCl) より貴か卑かの判断によって腐食の有無の評価は可能であるが、その値のみで腐食程度の情報は得にくい。

参考文献

- 1) 審良善和ほか：酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構に関する基礎的研究,コンクリート工学年次論文集,vol.23,No.2,pp649-654,2001
- 2) 小林一輔ほか：コンクリートの炭酸化に関する研究,コンクリート工学年次論文集,vol11,No1,pp557-562,1989
- 3) 岸谷孝一ほか編：コンクリート構造物の耐久性シリーズ,中性化,技報堂出版,pp.22,1986
- 4) 審良善和ほか：コンクリート構造物の酸性雨劣化機構に関する研究,土木学会論文集, No.774 /V-65 ,pp.73-82,2004.11
- 5) 松元淳一ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート構造物の複合劣化に関する実験的検討,コンクリート工学年次論文集,vol27, No1,pp163-168,2005
- 6) 小林一輔編集：鉄筋腐食の診断,森北出版,1993