

論文 高炉スラグ微粉末を用いた低炭素型コンクリートの塩害劣化抵抗性に関する研究

深見 桜^{*1}・榎原 弘貴^{*2}・添田 政司^{*3}・佐藤 悠士朗^{*1}

要旨：早強ポルトランド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の塩害劣化に対する抵抗性について検討を行った結果、早強セメントにスラグ 6000 ブレーンを用いることで、いずれの置換率においても材齢 7 日目の圧縮強度は、本研究の範囲で早強セメント単味と同等であった。見かけの拡散係数と実効拡散係数の関係性は、普通セメントに置換したものと異なり、実効拡散係数から見かけの拡散係数に換算する $k_1 \cdot k_2$ を高く設定する必要があると考えられた。鉄筋腐食に対しては、高炉スラグの置換率が増加するに従って、分極抵抗は高く示すものの、腐食発生限界塩分濃度は、置換率が増加するに従って低下した。

キーワード：早強セメント、高炉スラグ微粉末、塩化物イオン、見かけの拡散係数、分極抵抗

1. はじめに

現在、地球温暖化問題に対する世界的な関心が高まっている。低炭素社会の構築に向けた取り組みとして、セメントの一部分あるいは大部分(置換率 65%以上)を高炉スラグ微粉末(以下、スラグとも表記する)の混和材で置き換えたコンクリートの利用を日本のセメント産業に期待している¹⁾。スラグを混和材として使用することで、セメントの使用量が削減され、製造時の二酸化炭素の排出量や資源・エネルギー使用量を削減できる。また、塩化物イオン抵抗性の向上やアルカリシリカ反応の抑制など、コンクリート構造物の耐久性の向上や長寿命化にも期待できる。

一方で、現在 PC 桁の塩害劣化が顕在化してきている。設計施工段階から塩害対策について長期的な耐久性の確保が重要となってくる。そこで、耐久性および初期強度の確保の観点から早強セメントにスラグ 6000 ブレーンを用いたコンクリートの適用が注目されている。以上のことから、塩害対策に加えて環境負荷低減も踏まえ、早強セメントにスラグを置換したコンクリートの積極的な活用が望まれている。しかしながら、早強セメントにスラグを混和したコンクリートにおける塩害劣化に対する抵抗性についての知見が少ないのが現状である。

2012 年制定コンクリート標準示方書【設計編】には、普通ポルトランドセメントや高炉セメントなど、塩化物イオン拡散係数を予測する式として既往の研究をもとに作成された回帰式が記載されている²⁾。しかしながら、早強セメント単味や、それに混和材を用いたものは、コンクリートの塩化物イオン拡散係数特性値 D_k を求める式が存在せず、精度を考慮した予測式から特性値を照査することが困難となっている。さらに、塩害において鋼材腐食に対する照査を行う際に必要な、鋼材腐食発生限界塩化物イオン濃度 C_{lim} についても記載がなく、鋼材の腐食抵抗性における知見が極めて少ないといった現状が

挙げられている。

早強セメントにスラグを混和したコンクリートの塩害劣化に関するものでは、水結合材比やスラグの置換率、ブレーン値の違いが塩化物イオン浸透や鋼材腐食に対する抵抗性に与える影響について検討が進められているが³⁾、特に、スラグを高置換した場合の知見は、ほとんど得られていない現状にある。

そこで本研究では、早強セメントにスラグを混和したコンクリートの塩害劣化に対する抵抗性に関する知見を充実させることを目的とし、スラグ 4000 ブレーン相当および 6000 ブレーン相当で高置換したコンクリートの強度特性、塩化物イオンの拡散係数、実効拡散係数を各種試験により算出して、土木学会式との比較を行った。さらに、腐食発生限界塩化物イオン濃度については、自然電位により -350mV よりも卑化した際に、供試体を解体して、鉄筋位置の塩化物イオン濃度や鉄筋腐食状況について検討を行い、普通セメントにスラグを置換したものと比較した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

表-1 に使用材料とその物性を示す。セメントには、普通ポルトランドセメント(略号:N)、早強ポルトランドセメント(略号:H)、また、混和材として、高炉スラグ微粉末 4000 ブレーン(略号:B4)、高炉スラグ微粉末 6000 ブレーン(略号:B6)をそれぞれ使用した。細骨材と粗骨材には、それぞれ福岡県玄界灘産海砂(略号:S)と福岡県産砕石(略号:G)を使用した。

コンクリート配合を表-2 に示す。配合記号は、例えば、水結合材比を 45%、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末 4000 ブレーンを 50%混和した場合には、N45 B4 50 として表記している。目標スランブは 10±2.0cm、目標空気量は 4.5±1.5%とした。2017 年度に 22

*1 福岡大学大学院 工学研究科 資源循環・環境工学専攻(学生会員)

*2 福岡大学 工学部 社会デザイン工学科 助教 博士(工学)(正会員)

*3 福岡大学大学院 工学研究科 資源循環・環境工学専攻 教授 博士(工学)(正会員)

配合、2018年度は7配合の打設を行って、以下の各種試験を実施しているため、現時点で試験結果が得られていないものも存在する。なお、以下の各種試験においては、いずれも供試体の作製後は、温度20℃の水中で養生を行った。

2.2 実験方法

(1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験には、φ100×200mmの円柱コンクリートを用いた。試験材齢は7, 28, 91日とし、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して行った。供試体はいずれも配合ごとに3体作製し、平均値を測定結果として記した。

(2) 塩水浸漬試験

塩水浸漬試験は、JCI-SC4-2004「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの分析方法」およびJSCE-G572「浸漬によるコンクリート中の塩化物イオンの見かけの塩化物イオン拡散係数試験方法(案)」に準拠して行った。試験体は、φ100×200mmの円柱コンクリートをコンクリートカッターで切断したφ100×100mmの供試体を用いた。28日間の水中養生後は、切断面を試験面としたため、それ以外の面をエポキシ樹脂で被覆した。その後は、

NaCl濃度10%の水溶液に供試体を3ヶ月、6ヶ月、12ヶ月の間浸漬させた。浸漬終了後は、2日間供試体を温度20℃、湿度60%の環境下で静置させた後に、φ10mmのコンクリート用ドリルを用いて、試験面から深さ方向に10mm間隔で試料を40mmの位置まで採取した。ドリルによる粉体試料の採取位置は、それぞれ5カ所で行った。粉体試料は0.15mmのふるいを通したものを、JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオン試験方法」に準拠して、電位差滴定装置により深さごとの全塩化物イオン量を測定し、Fickの拡散方程式により、見かけの塩化物イオン拡散係数を算出した。さらに、塩化物イオンの固定化性状について把握するために、JCI-SC4-2004「硬化コンクリートに含まれる塩分の分析方法」に準拠して、可溶性塩化物イオン量の測定を行った。

(3) 電気泳動試験

電気泳動試験は、28日間養生を行ったφ100×50mmの供試体を用いた。円周面をエポキシ樹脂で被覆した後、真空飽和処理を行い、JSCE-G571-2003「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの塩化物イオン実効拡散係数試験方法」に準拠して試験を行った。測定結果は、塩化物イオンがNaOH側に移動し、定常状態となって測定された5点を用いて算出した。

(4) 腐食発生限界塩分濃度の測定

供試体は、木製型枠を用いて、図-1に示している様に100×400×80mmの大ききで作製した。かぶり厚は1cm、2cmと3cmの3種類とした。鉄筋は、あらかじめ銅線をプチルテープで巻きつけた異形鉄筋D10、長さ110mmを使用した。供試体は、一配合につき5体作製しており、供試体は、28日間水中養生を行った後に、図-1に示す

表-1 使用材料

使用材料	種類・物性
セメント	普通ポルトランドセメント(N) 密度 3.16g/cm ³ , 比表面積 3280cm ² /g 早強ポルトランドセメント(H) 密度 3.14g/cm ³ , 比表面積 4480cm ² /g
混和材	高炉スラグ微粉末4000(B4) 密度 2.91g/cm ³ , 比表面積 4260cm ² /g 高炉スラグ微粉末6000(B6) 密度 2.91g/cm ³ , 比表面積 5970cm ² /g
細骨材	福岡県玄界灘産 海砂(S) 表乾密度 2.58g/cm ³ , 吸水率 1.40%
粗骨材	福岡県産 砕石(G) 表乾密度 2.67g/cm ³ , 吸水率 1.14%
AE減水剤	リゲニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテルの複合体(標準形I種)
AE剤	アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤(I種)

表-2 コンクリート配合表

配合記号	W/B (%)	置換率 (%)	単位量(kg/m ³)									s/a
			W	B=N+H+B4+B6				S	G	AE減水剤	AE剤	
				N	H	B4	B6					
N45	45	—	162	360	—	—	—	776	1022	5.3	1.3	43.2
N45 B4 50		50	164	182	—	182	—	755	1035	5.5	1.4	42.2
N45 B4 60		60	162	144	—	216	—	759	1041	5.5	1.4	42.2
N45 B4 70		70	160	107	—	249	—	762	1046	5.3	1.3	42.1
N45 B4 80		80	157	70	—	279	—	768	1054	4.9	1.2	42.2
H40	40	—	164	—	410	—	—	722	1031	6.2	1.6	41.2
H40 B4 30		30	162	—	284	122	—	725	1037	6.2	1.5	41.1
H40 B4 50		50	163	—	204	204	—	723	1034	6.2	1.5	41.1
H40 B6 30		30	174	—	305	—	131	680	1012	7.5	1.8	41.0
H40 B6 50		50	165	—	207	—	207	702	1046	6.3	1.6	40.2
H40 B6 70		70	166	—	125	—	291	701	1043	6.5	1.6	40.2
H45	45	—	164	—	364	—	—	772	1017	5.5	1.3	43.2
H45 B4 30		30	163	—	253	109	—	774	1020	5.5	1.4	43.1
H45 B4 50		50	161	—	179	179	—	778	1025	5.4	1.4	43.2
H45 B6 30		30	172	—	267	—	115	739	1014	6.6	1.6	43.0
H45 B6 50		50	166	—	185	—	185	751	1030	5.8	1.4	42.2
H45 B6 70		70	163	—	109	—	253	757	1038	5.7	1.4	42.2
H50	50	—	164	—	328	—	—	803	1016	5.0	1.2	44.1
H50 B4 30		30	160	—	224	96	—	829	1007	4.9	1.2	45.2
H50 B4 50		50	158	—	158	158	—	815	1030	4.4	1.1	44.2
H50 B6 30		30	174	—	244	—	104	778	984	5.7	1.4	45.0
H50 B6 50		50	159	—	159	—	159	741	1103	4.1	1.0	40.2
H50 B6 70		70	157	—	94	—	220	744	1108	4.0	1.0	40.2
H55	55	—	168	—	305	—	—	854	958	4.8	1.1	48.0
H55 B6 30		30	171	—	218	—	93	839	960	5.0	1.2	47.5
H55 B6 50		50	172	—	157	—	157	829	967	4.5	1.2	47.0
H55 B6 70		70	173	—	95	—	221	809	983	5.0	1.3	46.0



写真-1 鋼材腐食促進試験の状況

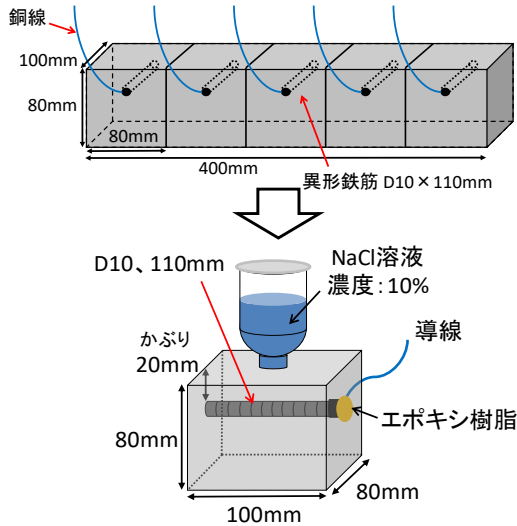


図-1 供試体概要

様に鉄筋の直上のコンクリート表面にプラスチック容器をエポキシ樹脂で取り付けた。濃度 10%の NaCl 溶液をプラスチック容器に入れて、塩化物イオンの浸透実験を行った。浸透時は、常時温度 $20 \pm 2.0^\circ\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 5\%$ の環境下で行い、塩水溶液の蒸発を防ぐために、ラップを取り付けた。供試体の自然電位は、3 週間に 1 回の割合で測定を行い、 -350mV に卑化した時点で腐食したと判断して、供試体の解体を行った。分極抵抗は、鉄筋腐食診断機により、浸透期間 6 ヶ月目にて高周波 400Hz と低周波 0.1Hz で測定を行い、鉄筋の表面積を乗じて算出した。塩水の交換は、自然電位の測定の際に行った。腐食したと判断された供試体は、塩水浸透位置において深さ 5mm ごとに試料を採取と鉄筋の腐食状況について確認した。測定項目は、全塩化物イオン量および粉体試料 0.3g と蒸留水 30g を混合した溶液中の pH を測定した。また、腐食状況は、腐食面積率と腐食重量の測定により評価した。

3. 結果および考察

3.1 力学的特性

図-2 には、一例として、水結合材比 40%の比表面積 4000 ブレーンに早強セメントに混和した供試体の圧縮強度の経時変化を示す。材齢 7 日目における圧縮強度は、スラグ置換率 0%と 30%で同等であり、50%になると低下していた。しかしながら、材齢が進むに従って、スラグ

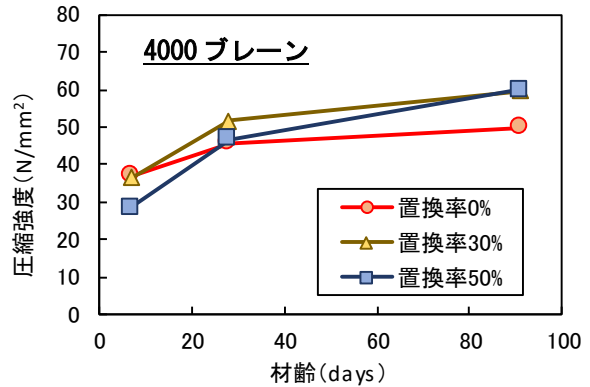


図-2 圧縮強度と材齢の関係 (4000 ブレーン)

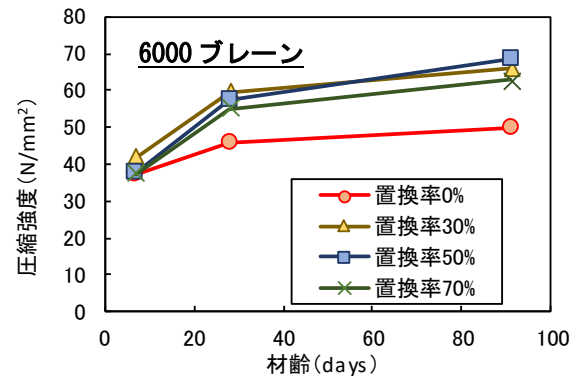


図-3 圧縮強度と材齢の関係 (6000 ブレーン)

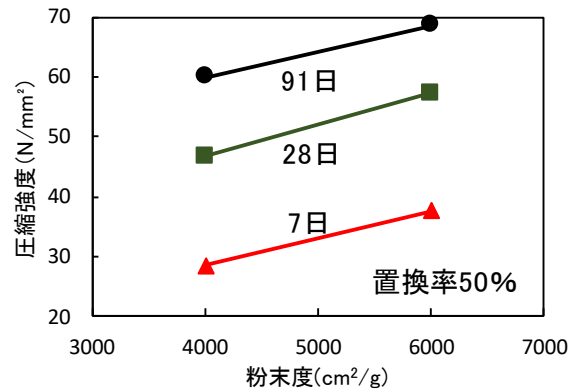


図-4 圧縮強度と粉末度の関係

置換の供試体に強度発現性を見られ、材齢 91 日目での圧縮強度では、置換率 0%が最も低く、置換率 30%, 50%で同等であった。

図-3 には、早強セメントを用いた水結合材比 40%、比表面積 6000 ブレーンにおける圧縮強度の経時変化を示す。材齢 7 日目における圧縮強度は、置換率に関らず、いずれも同程度の値を示した。比表面積 6000 ブレーンを使用することで、材齢 7 日目における圧縮強度を早強セメントと同等まで向上できることが分かった。また、材齢 91 日目における圧縮強度の置換率の違いでは、置換率 50%が最も高く、置換率 30%, 70%の順であった。以上のことから、比表面積 6000 ブレーンを使用することで、材齢 7 日目における圧縮強度が早強セメントと同等であることから、6000 ブレーンは置換率 70%まで十分に置換で

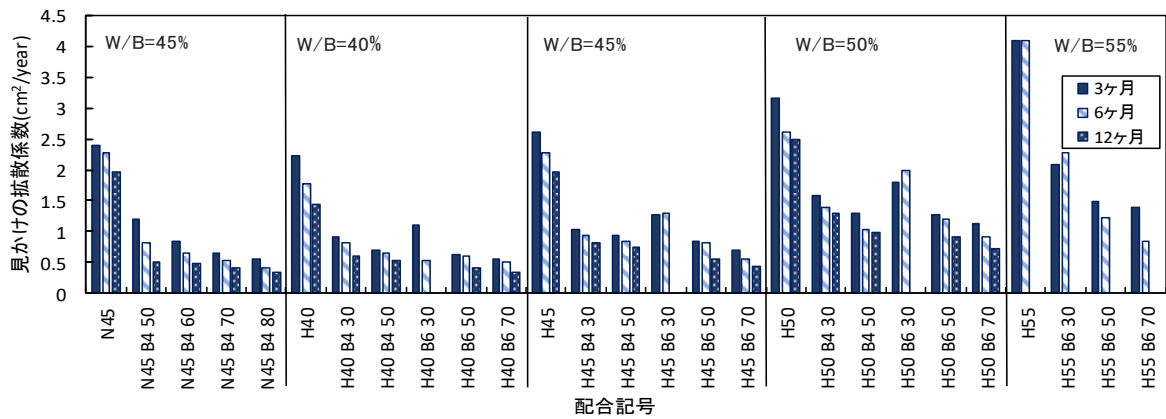


図-5 配合ごとの見かけの拡散係数

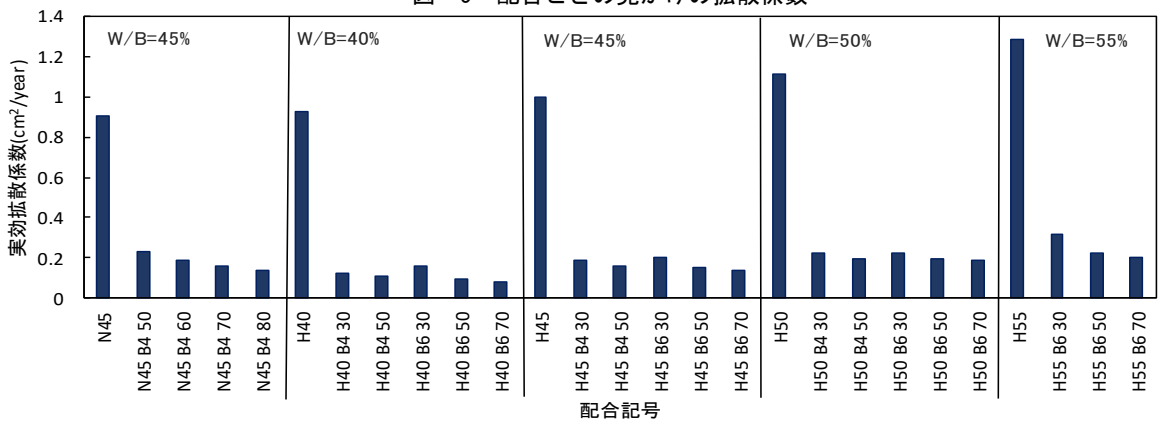


図-6 配合ごとの実効拡散係数

き、PC 桁にも適用できると考える。一方で、水結合材比 50%以上になると、材齢 7 日での圧縮強度は、早強セメント単味より若干低下する傾向であった。

図-4 は、置換率 50%における圧縮強度と比表面積の関係を示しているが、圧縮強度は、すべての材齢において、6000 ブレーンの方が、4000 ブレーンに比べて約 120% の強度発現が見られている。

3.2 塩化物イオン拡散係数

図-5 には、塩水浸漬試験から得た全塩化物イオン量から算出した、配合ごとの見かけの塩化物イオン拡散係数の結果を示している。見かけの拡散係数は、いずれも浸漬期間が長期になるに従い、そして、置換率が増加するに従って低下した。同置換率においてブレーン値が異なる H45 B4 50 と H45 B6 50 を比較すると、浸漬期間 6 ヶ月での見かけの拡散係数は、同等であったが、浸漬期間 12 ヶ月になると、 $H45 B6 50 < H45 B4 50$ となっており、塩化物イオン浸透抵抗性は、スラッグの比表面積が大きいものほど、空隙がより緻密になることが分かっている。さらに、浸透した塩化物イオンが硬化体界面に吸着することで生じる電氣的相互作用が強く働いていたことで、その後の塩化物イオンが浸透し難くなった結果、長期的な塩化物イオン浸透に対する抵抗性が優れると考えられた⁴⁾。次に、セメントの種類の違いでは、早強セメント単味 H45 の拡散係数は、普通セメント単味 N45 よりも高くなっており、また、スラッグを置換したもので比較

すると、H45 B4 50 は、同置換率における普通セメント N45 B4 50 よりも高くなっている。6000 ブレーンを置換した H45 B6 50, H45 B6 70 では、普通セメント N45 B4 50, N45 B4 70 と同等であった。以上のことから、早強セメントにおけるスラッグ置換の塩化物イオン拡散係数特性値 D_k は、4000 ブレーンでは、高炉セメントよりも高く、6000 ブレーンでは同等になると思われる。

図-6 には、電気泳動試験から算出された配合ごとの実効拡散係数を示している。実効拡散係数は、スラッグを置換することで見かけの拡散係数と同様に低くなり、さらに置換率の増加に伴い低下した。また、早強セメント単味の拡散係数は、普通セメント単味よりも同 W/B、置換率において高くなっているが、スラッグを置換したものは、早強セメントの方が高置換率において低くなる傾向を示した。この点については、例えば H45 B4 50 と N45 B4 50 の電気泳動試験の養生期間である材齢 28 日の圧縮強度を比較すると、 43.1N/mm^2 と 40.8N/mm^2 であったことから、早強セメントの方がスラッグを混和したことによる塩化物イオンに対する抵抗性が早く発現していると思われる。その他にも、塩水浸漬試験と電気泳動試験では、塩化物イオンが移動する支配的な空隙径が異なることから⁵⁾、細孔構造の違いが影響しているとも思われる。この点については、今後詳細に検討を行っていく必要がある。

図-7 は、6 ヶ月間の塩水浸漬による見かけの拡散係数と電気泳動試験による実効拡散係数の関係を示す。普通セメントに高炉スラッグ微粉末 4000 を置換した NB4 シリ

ーズは、W/B=45%のみしか作製していないため、スラグ置換率 50%~80%の結果を記している。また、一部の供試体において、塩水浸漬期間 12 ヶ月に達してないものもあるため、6 ヶ月の結果で示している。この結果、全ての配合において、両者の間には相関性が見られているが、上述に示した様に早強セメントにスラグを置換しものは、普通セメントへの置換に比べて、見かけの拡散係数が同等の場合、実効拡散係数が小さくなっていた。

図-8、図-9 は、電気泳動試験から算出した実効拡散係数 D_e を $k_1 \cdot k_2$ を乗ずることにより換算した見かけの拡散係数と水結合材比の関係を示している。換算に使用した $k_1 \cdot k_2$ は、高炉スラグを置換していないものは、普通ポルトランドを使用する場合、高炉スラグを置換したものは、いずれも高炉セメント B 種相当に該当する換算式を用いた⁶⁾。図-8 に示す早強セメントに 30%置換した換算後の見かけの拡散係数は、いずれの水結合材比においてもブレーン値による違いは見られなかった。

一方、図-9 に示す早強セメントにスラグを 50%以上置換したのも、換算した見かけの拡散係数には、明確なブレーン値による違いは確認されず、また、図-8 に示した置換率 30%のものと同様となった。早強セメントにおいては、置換率 30%~70%において同じ $k_1 \cdot k_2$ を使用できる可能性がある。また、塩水浸漬による見かけの拡散係数は、N45 B4 50<H45 B4 50であったのにも関わらず、電気泳動から換算した場合には、N45 B4 50の方がH45 B4 50よりも高くなっていることが分かる。このことから、早強セメントにスラグを置換したものは、実効拡散係数から算出する際の $k_1 \cdot k_2$ を高炉セメント B 種相当よりも高く設定する必要があると考えられた。

3.3 分極抵抗

図-10 は、図-1 で示した供試体における配合ごとの分極抵抗を示している。セメントの種類違いについて見ると、分極抵抗は、早強セメントの方が普通セメントに比べると低くなっており、さらに、スラグの置換率の増加に伴い、高くなる傾向を示した。

次に、鋼材の腐食環境を表す分極抵抗値と塩化物イオンに対する抵抗性を示す見かけの拡散係数の関係性により塩害劣化に対する抵抗性を評価するため、図-11 には、

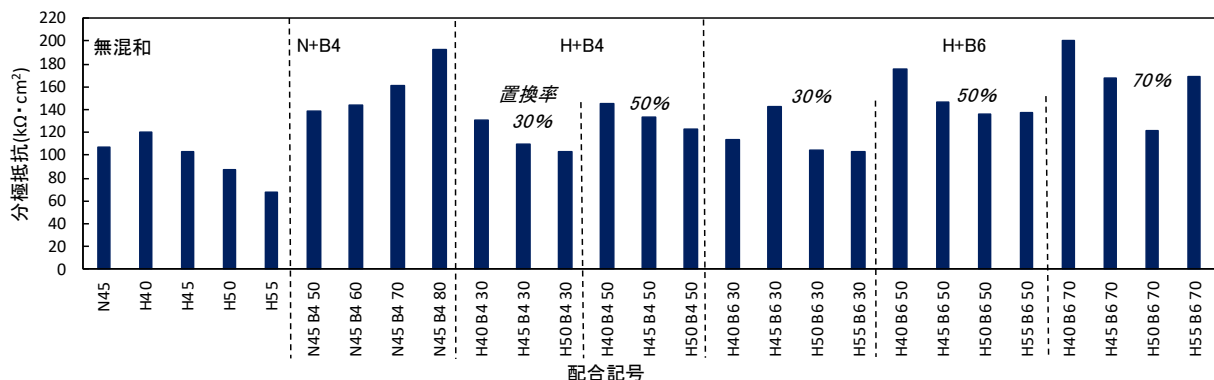


図-10 配合ごとの分極抵抗

分極抵抗と見かけの拡散係数(浸漬期間 6 ヶ月)の関係を示す。いずれの配合においても、分極抵抗の上昇とともに、見かけの拡散係数は低下する傾向を示した。セメントの種類が異なる場合でも、分極抵抗と拡散係数の関係には、相関性が見られ、スラグが高置換であるほど分極抵抗が高く、見かけの拡散係数が低い傾向にあった。この結果から、普通セメントと早強セメントにスラグ

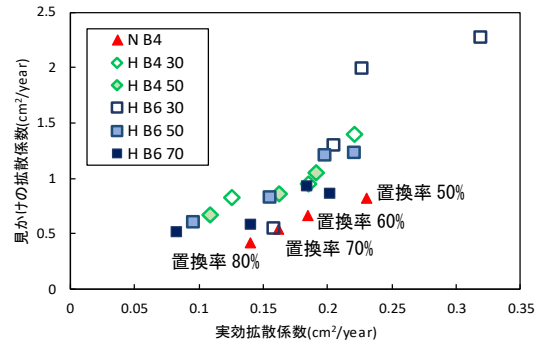


図-7 見かけの拡散係数と実効拡散係数の関係

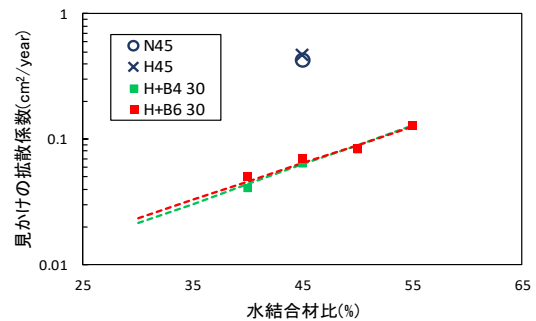


図-8 水結合材比と見かけの拡散係数換算値の関係(置換率 30%以下)

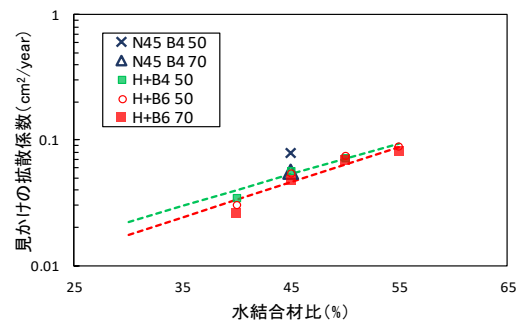


図-9 水結合材比と見かけの拡散係数換算値の関係(置換率 30%を超え 70%以下)

4000 ブレーンを置換したものは、同等の腐食に対する抵抗性があると推察された。また、スラグ 6000 ブレーンになると、見かけの拡散係数が同等の場合には、分極抵抗が 4000 ブレーンよりも高くなる傾向にあることから、さらなる腐食に対する抵抗性を期待できると考えられる。

図-12 は、腐食発生限界塩分濃度を算出するための試験において、鉄筋の腐食面積率とかぶり 2cm 位置の全塩化物イオン量との関係を示している。なお、現時点で腐食が確認された配合 (W/B=45%) のみを記載している。腐食面積率は、鉄筋位置の全塩化物イオンが多いものほど増加する傾向を示している。スラグ置換率で違いが見られ、スラグ置換率 70% の腐食面積率は、スラグ置換率 50% と比較すると、全塩化物イオン量が同程度であっても大きいことが分かる。これは、従来から言われている通り、図-13 に示す pH の測定結果を見ると、置換率の増加に伴って pH の低下を確認することができた。分極抵抗が高いことから電気的な抵抗に対しては、向上するが、やはり pH の低下の影響により、普通セメントにスラグを置換したものと同様に、腐食発生限界塩分濃度は、低下するものと考えられる。

今後も、継続して検討を進め、各種海洋環境下での暴露試験の結果を含めた情報を提供していきたいと考えている。

4. まとめ

早強セメントにスラグを混和したコンクリートの塩害劣化に対する抵抗性に関する知見を充実させることを目的とし検討を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) 比表面積 6000 ブレーンを使用することで、材齢 7 日における圧縮強度を、早強セメントと同等まで改善できることが分かった。
- (2) 圧縮強度は、91 日までの材齢において、6000 ブレーンの方が、4000 ブレーンに比べて強度が 2 割弱高かった。
- (3) 早強セメントにスラグ置換した見かけの拡散係数は、50%置換率において 4000 ブレーンでは、普通セメントに置換したものよりも高かった。また、6000 ブレーンでは、置換率 50%、70%とも同置換率で同等であった。
- (4) 見かけの拡散係数と実効拡散係数の関係性は、早強セメントと普通セメントに置換した場合と異なる結果となった。実効拡散係数から見かけの拡散係数の換算に用いる $k_1 \cdot k_2$ は、高炉セメントよりも高く設定する必要があると考えられた。
- (5) 高炉スラグを用いることで分極抵抗は上昇するが、pH の低下の影響により、腐食発生限界塩分濃度は低くなる。

参考文献

- 1) 国立研究開発法人土木研究所、一般社団法人プレストレスト・コンクリート建設業協会：低炭素型セ

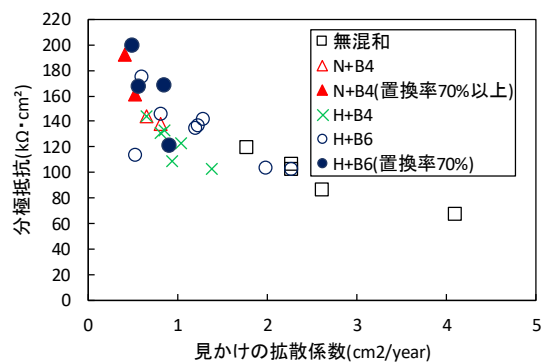


図-11 分極抵抗と見かけの拡散係数の関係

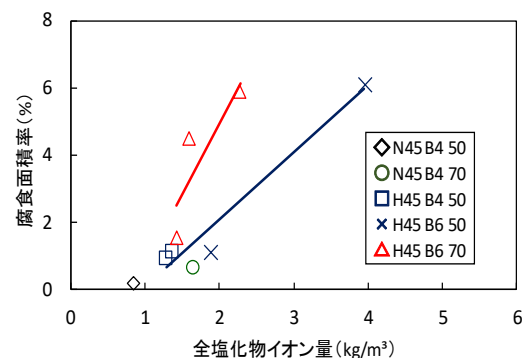


図-12 腐食面積率と全塩化物イオン量の関係

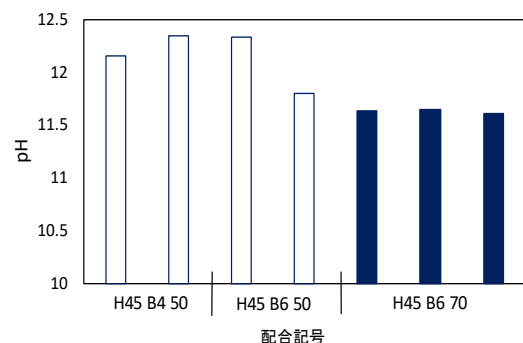


図-13 pH の測定結果

ント結合材の利用技術に関する共同研究報告書 (I), 2017, 1

- 2) 土木学会：2012 年制定コンクリート標準示方書 [設計編], pp154-156
- 3) 森裕介ら：早強セメントに高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートの鋼材腐食抵抗性に関する研究, 土木学会第 73 回年次学術講演回, V-210, 2018. 8
- 4) 金堀雄伍ら：長期間浸透した実構造物と各種促進試験による塩化物イオンの浸透性状に関する研究, 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, 第 15 巻, pp.247-252, 2015. 10
- 5) 三浦明ら：透気係数による各種コンクリートの塩化物イオン浸透性の評価に関する研究, 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, 第 15 巻, pp.253-258, 2015.10
- 6) 土木学会：2017 年制定コンクリート標準示方書 [設計編], pp162-163