

論文 高炉スラグ微粉末を混和した高強度コンクリートの塩化カルシウム溶液に対する劣化抵抗性

前田 悦孝^{*1}・松下 博通^{*2}・近田 孝夫^{*3}・佐川 康貴^{*4}

要旨 : 蒸気養生が施される高強度コンクリートの凍結防止剤による劣化と高炉スラグ微粉末 6000 混和の影響に関する基礎的研究として, CaCl_2 溶液に浸漬した供試体の質量変化, 微細構造および塩化物イオンの浸透状況を調査した。その結果, 早強ポルトランドセメントのみ使用した場合には表層の剥離, 細孔容積の増大といった劣化が生じた。一方, スラグ混和コンクリートでは湿潤養生期間が短い場合にも劣化は認められず, 表層組織も緻密であった。スラグ混和による劣化抵抗性の向上は, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量が少ないことが一因と推察された。
キーワード : 高炉スラグ微粉末, 塩化カルシウム, 高強度コンクリート, 蒸気養生, EPMA

1. はじめに

プレストレストコンクリート (以下 PC) 構造物は水セメント比が小さいため耐久性に富むと考えられてきたが, 日本海沿岸部など厳しい海洋環境下においては塩害による早期劣化が報告されている。また寒冷地においては, スパイクタイヤの使用禁止に伴って凍結防止剤の使用量が増加し, 高濃度の塩化カルシウム溶液による侵食が原因と考えられる被害も顕在化している。

高炉スラグ微粉末は, 塩害対策に有用な混和材として広く知られており, 近年では比表面積を高めることで早期強度が必要な PC への適用も図られている¹⁾。また, 凍結防止剤による侵食に関しても, 抵抗性が向上することが報告されている²⁾。しかし湿潤養生期間が短い場合については, その効果は明らかでない。

一般に高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートの性能は, 初期の湿潤養生期間の影響を大きく受けるが, 蒸気養生コンクリートを使用した工場製品は湿潤養生されることが少ない。

そこで本研究では, 製作工程において蒸気養生が施されるプレテンション方式の PC 構造物

を対象として, 高炉スラグ微粉末の混和と蒸気養生後の湿潤養生期間が, 塩化カルシウム溶液による高強度コンクリートの劣化に及ぼす影響を調査した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

表-1 に使用材料を示す。以下, 高炉スラグ微粉末 6000 を「BFS6000」と表記する。表-2 にコンクリートの配合を示す。早強ポルトランドセメントのみを使用した配合は, プレテンション方式の PC 桁の製作に使用されている設計基準強度 $49\text{N}/\text{mm}^2$ の配合を参考に定めた。BFS6000 を混和した場合については, 既にプレテンション方式の PC 構造物に求められる所要強度を満足することが確認されている配合として, スラグ置換率 50% で水結合材比を早強ポルトランドセメントのみの場合より 5% 低く設定した配合³⁾を主な検討対象とした。また, 水結合材比を早強ポルトランドセメントのみ使用した場合と同一とした配合についても一部検討した。コンクリートのスランプは $10 \pm 2.5\text{cm}$, 空気量は

*1 新日鐵高炉セメント (株) 技術開発センター グループリーダー 博士 (工学) 正会員

*2 九州大学大学院 工学研究院建設デザイン部門 教授 工博 正会員

*3 新日鐵高炉セメント (株) 技術開発センター センター長 博士 (工学) 正会員

*4 九州大学大学院 工学研究院建設デザイン部門 助手 修士 (工学) 正会員

2.0±1.0%となるように配合を決定した。以下、各配合は表-2の記号で示した。

2.2 供試体寸法および表面の被覆

質量変化の測定にはφ10×20cmの円柱供試体を用い、EPMA測定、細孔径分布測定および粉末X線回折測定用の試料は10×10×40cmの角柱供試体から採取した。

角柱供試体は、塩化物イオン（以下Cl⁻）の浸透現象を一方向に限定するため、打込み時に型枠側面に接していた2面以外の4面をエポキシ樹脂で被覆した。被覆は材齢35~42日に行った。

2.3 養生方法

蒸気養生の条件は、表-3に示す通りとした。材齢16時間で脱型し、脱型後の水中養生期間は表-4に示す3通りとした。

2.4 塩化カルシウム溶液浸漬試験

凍結防止剤は塩化カルシウム（以下CaCl₂）を使用し、溶液の濃度は劣化が最も早期に生じるとされている30wt%とした⁴⁾。CaCl₂溶液への浸漬は材齢42日から開始した。CaCl₂溶液は1ヶ月毎に新しい溶液と交換した。

2.5 測定項目および方法

(1) 質量変化

表乾状態の質量を測定した。表面に劣化が生じたものは、ワイヤブラシで劣化層を除去して測定した。質量測定後は浸漬を継続した。

(2) 細孔径分布測定

浸透面から0~5mmと45~50mmの部分から2.5~5mm角のモルタル片を採取して水銀圧入式ポロシメータにより測定した。

(3) 粉末X線回折

細孔径分布測定用に採取した2.5~5mm角のモルタル試料をメノウ鉢の中でアセトンに浸して軽く摩砕し、懸濁液に浮遊するペースト分をろ過して試料とした。

(4) EPMAによるCl⁻分布測定

角柱供試体から浸透面に垂直な厚さ約7mmの試験片を切出し、鏡面研磨後に炭素蒸着して測定を行った。

表-1 使用材料

セメント	早強ポルトランドセメント 密度：3.14g/cm ³
高炉スラグ微粉末(BFS)	比表面積：6030cm ² /g 密度：2.91g/cm ³
化学混和剤	ポリカルボン酸系高性能AE減水剤
細骨材	福岡県西浦産海砂2：相ノ島海砂1 密度：2.59g/cm ³
粗骨材	北九州市門司区産砕石2005 密度：2.72g/cm ³

表-2 コンクリートの配合

記号	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					
			W	C	BFS	S	G	SP
HB35	35	41	145	207	207	740	1119	2.484
HB40	40	42	145	181	181	777	1127	2.172
H40	40	42	145	363	-	782	1134	2.904

表-3 蒸気養生条件

前置き温度, 時間	20°C, 3hr
昇温, 降温	15°C/hr
最高温度, 時間	55°C, 4hr

表-4 脱型後の養生

記号	脱型後の養生
0d	気中
3d	材齢3日まで水中→気中
28d	材齢28日まで水中→気中

気中：温度20°C, 湿度60%RH 水中：水温20°C

表-5 脱型時および浸漬前の圧縮強度

記号	圧縮強度 (N/mm ²)			
	脱型時	試験前 (材齢42日)		
		後養生なし	水中養生3日	水中養生28日
HB35	46.7	59.9	70.3	80.0
H40	44.3	55.7	67.2	68.3

3. 試験結果および考察

3.1 圧縮強度

表-5に脱型時およびCaCl₂溶液浸漬前の圧縮強度を示す。脱型時の強度はHB35とH40で大差ないが、材齢42日ではHB35の方が高く、その傾向は、養生期間が長いほど顕著である。

3.2 供試体の外観および質量変化

図-1にCaCl₂溶液に浸漬した供試体の質量変化を示す。浸漬6ヶ月ではH40-0dに表面のペースト層がワイヤブラシで除去される程度の軽

微な劣化が数箇所確認された。浸漬 1 年では H40-3d, H40-28d にもスケーリングが生じており、剥き出しになった面にも軟化した劣化層が存在した。質量も浸漬 1 年以降で減少したが、養生期間の影響は長期的には不明確になった。HB35 では、水結合材比および養生期間に関わらず劣化は全く観察されず、質量も減少しなかった。

3.3 細孔径分布測定結果

図-2 に CaCl_2 溶液浸漬期間 1 年における細孔径分布を示す。ここで、スケーリングを起こした H40 では、ワイヤブラシで劣化層を除去して比較的健全である面を露出させ、その面を表面として 0~5mm の試料を採取した。

H40-3d では、劣化層を除去し比較的健全な部分であっても内部より細孔容積が大きく、200nm 以上の比較的大きな細孔が増大している。一方、HB35-0d の細孔径分布は表面と内部で大差なく、H40-3d に比べて緻密な組織が保たれている。

3.4 Cl^- の浸透状況

(1) Cl^- 濃度分布の推定方法

図-3 に Cl^- の特性 X 線の平均強度 F_x (ステップサイズ 0.16mm で測定した、浸透面に平行な走査線上の X 線強度の平均値) の分布と EPMA 用試験片の測定面の写真の一例を示す。

図-3 の左図より Cl^- 濃度は表面付近で高く、深さ方向に減少しているが、粗骨材分布の影響を受けて不規則に変動している。このように Cl^- 特性 X 線の平均強度は粗骨材の偏在による影響を受けるため、ある特定断面について得られた

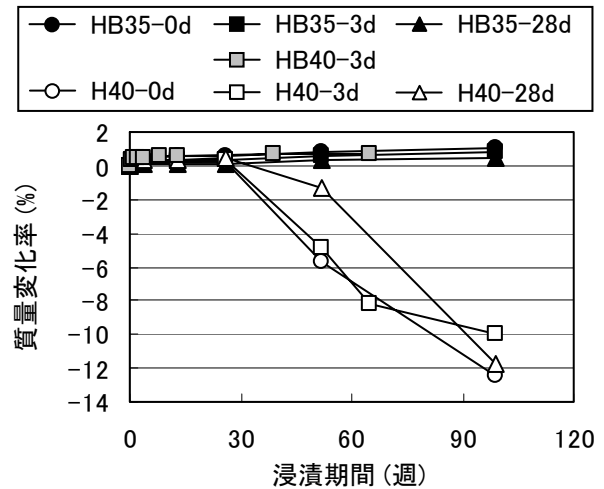


図-1 CaCl_2 溶液浸漬による質量変化

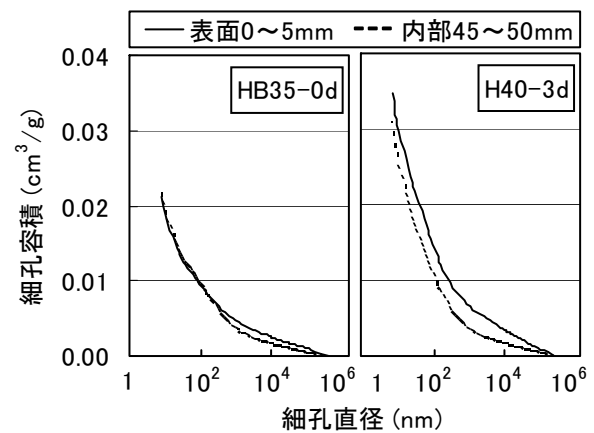


図-2 CaCl_2 溶液浸漬期間 1 年の細孔径分布

特性 X 線強度分布の測定結果によって、 Cl^- の浸透状況を比較評価することは適切ではない。

そこで本研究では、モルタル部分の Cl^- 濃度に着目し、粗骨材の影響を除外したモルタル部分の平均 X 線強度を算出し、平均的な骨材分布の断面における Cl^- の濃度分布を推定した。以下にその手順を述べる。

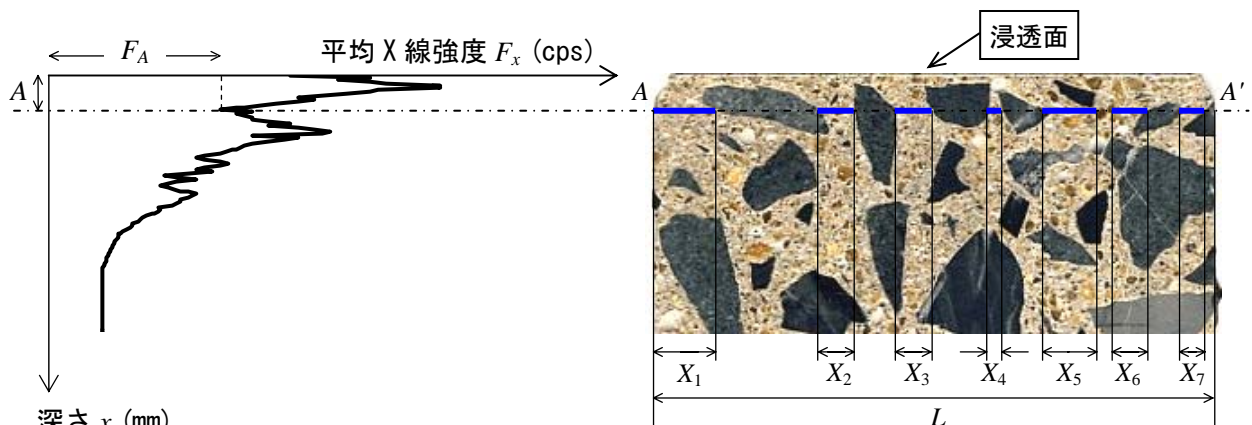


図-3 特性 X 線強度分布と粗骨材分布

(a) 図-3の右図に示すように、浸透面と平行な線上のモルタル部分の長さを測定し、モルタルの占める割合を式(1)で算出した。以下、 l_m をモルタル線分率と称する。モルタル線分率は、浸透面から0.67mm間隔で求めた。

$$l_m = \sum X_i / L \quad (1)$$

(b) 式(2)に示すように、浸透面からの深さ x mm における平均X線強度をその線上のモルタル線分率で除してモルタル部分の平均 X 線強度とした。

$$F_{xm} = F_x / l_{mx} \quad (2)$$

ここに、 F_{xm} ：深さ x mm におけるモルタル部分の平均 X 線強度(cps)、 F_x ：深さ x mm における平均 X 線強度(cps)、 l_{mx} ：深さ x mm におけるモルタル線分率

(c) モルタル部分の平均 X 線強度に Cl^- 濃度への換算係数 1.52×10^{-4} を乗じて、モルタル部分の Cl^- の平均濃度とした。換算係数は、別途 Cl^- を含むモルタルについて EPMA 測定と化学分析を行って、図-4に示すように X 線強度と Cl^- 濃度の回帰直線を求め、その傾きを換算係数とした。

(d) 線分率の測定結果を多数集めて平均した値は体積分率に等しいので、図-5に示すように多数の断面について測定したモルタル線分率を平均して、供試体断面における平均的なモルタル分布を求めた。図-5は56断面の線分率を測定して平均線分率を算出した結果である。モルタル線分率はせき板効果により表面部が高く、深さ約5mm以上の領域では、示方配合上のモルタル体積分率0.62にほぼ等しくなった。

(e) 平均的な骨材分布の供試体断面における浸透面から深さ x mm の Cl^- 濃度は、式(3)にて算出した。

$$Cl_x = Cl_{xm} \times l_{xA} \times \rho_m / 100 \quad (3)$$

ここに、 Cl_x ：深さ x mm における Cl^- 濃度(kg/m^3)、 Cl_{xm} ：深さ x mm におけるモルタル部分の Cl^- 濃度(mass%)、 l_{xA} ：深さ x mm における平均線分率、 ρ_m ：モルタルの単位容積質量(kg/m^3)

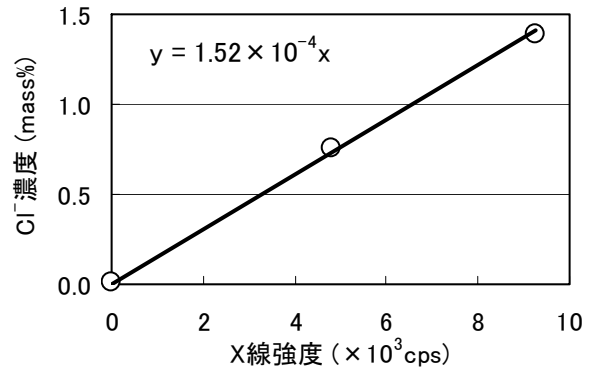


図-4 X線強度と Cl^- 濃度の相関関係

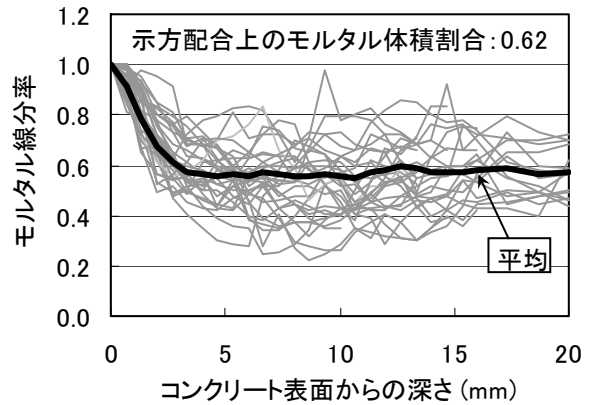


図-5 モルタル線分率の分布

(2) Cl^- の浸透状況

前述の方法で求めた CaCl_2 溶液浸漬期間6ヶ月における Cl^- 濃度分布を図-6に示す。なお、浸漬6ヶ月でH40-0dに生じた軽微な損傷は部分的なもので、図-6の深さ0mmの位置はH40-0dについても未損傷の表面位置である。

ここで、EPMAによる Cl^- 濃度分析については絶対値に関する保証がなく、図-6の縦軸の精度については、研削法による測定値などと比較して検証する必要があるが、 Cl^- 濃度分布の相对比较と拡散係数の算定は可能である⁵⁾。そこで、 Cl^- 濃度分布を最小二乗法によって式(4)の拡散方程式に当てはめて拡散係数を算出した。

$$C(x,t) = C_0(1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}) \quad (4)$$

ここに、 $C(x,t)$ ：深さ x cm と時間 t 年における Cl^- 濃度(kg/m^3)、 C_0 ： $x=0$ における Cl^- 濃度(kg/m^3)、 D ： Cl^- の拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$)、 erf ：誤差関数

図-6より、表面近くの Cl^- 濃度はHB35とH40で大差ないが、深さ5mm以上の Cl^- 濃度はHB35

の方が低く、内部への浸透が抑制されている。ここで、表面近くの Cl^- 濃度は H40 と HB35 に差はなく、H40 のみ浸漬 6 ヶ月で劣化が確認され、その後も H40 でのみ劣化が進行していることから、BFS6000 を混和した硬化体中では Cl^- が高濃度になっても劣化しにくいことが示唆される。

式(4)との関係を見ると、HB35 のデータは回帰曲線（濃い太線）とよく一致しており、見かけ上は Cl^- の浸透を濃度拡散と見なすことができる。

一方、H40 については、全データを用いて回帰したところ、約 5mm より深い部分で Cl^- 濃度分布と一致しなかった。塩分浸透抵抗性の評価においては、鋼材位置との関係も踏まえると、表面よりも内部の Cl^- 濃度が重要である。そこで、内部側のより広い範囲で Cl^- 濃度分布と回帰曲線が一致するように、回帰に用いるデータの範囲を検討し、深さ 3mm 以上のデータを用いて回帰曲線（薄い太線）を求めた。図より、H40 についても、深さ 3mm 以上では Cl^- 浸透を見かけの拡散現象として扱うことができる。

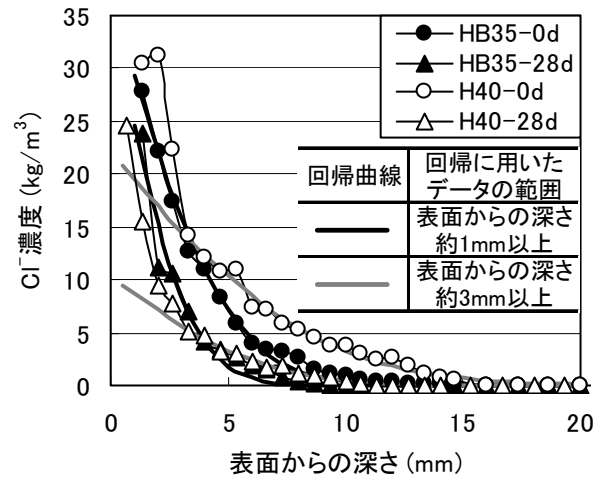
表一六に拡散係数 (D) および表面 Cl^- 濃度 (C_0) の値を示す。同一養生条件で比較すると、HB35 の拡散係数は H40 の 1/2~1/3 以下に減少し、HB35 では H40 に比べて内部への Cl^- 浸透が大きく抑制されている。また、HB35、H40 とともに材齢 3 日まで養生することで、養生していない場合の 3/5 以下に減少しており、初期材齢での湿潤養生は拡散係数に及ぼす影響が大きい。

表面 Cl^- 濃度については、図一六から判るように、H40 に関する値が実際の Cl^- 濃度から乖離している。これより、H40 の表面近傍への Cl^- 浸透を拡散現象だけで説明することは難しく、前述した H40 表層部の細孔容積の増加が Cl^- 浸透を助長したのではないかと推察される。

図一七は Cl^- 濃度の化学分析結果を同一水結合材比で比較したもので、BFS6000 の混和により内部への Cl^- 浸透が抑制されることが判る。

3.5 粉末 X 線回折

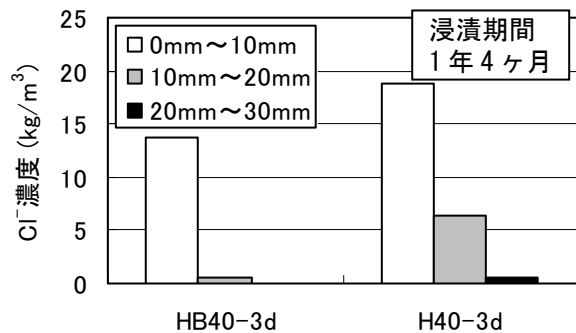
図一八に CaCl_2 溶液浸漬期間 1 年における粉末 X 線回折測定結果を示す。なお H40 の表面 0~



図一六 CaCl_2 溶液浸漬 6 ヶ月の Cl^- 濃度分布

表一六 CaCl_2 溶液浸漬期間 6 ヶ月の拡散係数および表面 Cl^- 濃度の算定値

記号	拡散係数 ($\text{cm}^2/\text{年}$)	表面 Cl^- 量 (kg/m^3)
HB35-0d	0.15	36.9
HB35-3d	0.09	38.1
HB35-28d	0.07	35.5
H40-0d	0.48	22.0
H40-3d	0.22	12.2
H40-28d	0.25	10.3



図一七 同一水結合材比での Cl^- 濃度の比較

5mm とは、劣化層を除去した後の表面部である。

HB35-0d の表層、H40-3d の表層および劣化層は、 Cl^- の浸透によりフリーデル氏塩が生成している。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は H40-3d の表層部に比較的多く存在し、HB35-0d 中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、表層、内部ともに H40-3d 表層より少なく、主にスラグの水和に消費されたものと考えられる。一方 H40-3d の劣化層では完全に消失しており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解がスケーリングの原因の一つと推察される。 CaCl_2 溶液によるコンクリートの劣化については、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解による硬化体の多孔化や複塩

の結晶成長による微細組織の崩壊が原因と考えられているが⁶⁾、BFS6000の混和によるCa(OH)₂生成量の減少は、劣化抵抗性の向上に寄与しているものと推察される。

4. まとめ

蒸気養生した高強度コンクリートのCaCl₂溶液浸漬実験において以下の結果を得た。

- 1) 早強ポルトランドセメントのみ使用の場合にはスケーリングが生じたが、高炉スラグ微粉末6000を混和したコンクリートでは蒸気養生後の湿潤養生期間によらず、約2年間の浸漬では全く劣化しなかった。
- 2) 早強ポルトランドセメントのみの場合に生じたスケーリングは、Ca(OH)₂の溶解に伴う表層組織の崩壊が原因の一つと考えられる。
- 3) 高炉スラグ微粉末6000を混和した硬化体では、内部のCl⁻濃度が高濃度に達しても組織の崩壊が生じにくく、これはCa(OH)₂生成量が少ないことが一因と推察される。
- 4) 高炉スラグ微粉末6000を混和したPC用の高強度コンクリートは、高濃度のCaCl₂溶液に接する場合もCl⁻の浸透抑制に優れ、初期材齢における湿潤養生を適切に行うことによりその効果は一層高まる。
- 5) 高炉スラグ微粉末6000混和のCl⁻濃度分布は、拡散方程式により回帰できた。一方、無混和の表層部では適合せず、これは疎になった表層へのCl⁻の浸透が増えたためと考えられる。

本研究は、科学研究費補助金基盤研究(B) (研究代表者；九州大学 松下博通 No.14350235)の一環として行ったものである。

参考文献

- 1) 鶴田浩章ほか：PC桁に適用した高炉スラグ微粉末混和コンクリートの有効プレストレス量の検証，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.3，pp.547-552，2001
- 2) 檀康弘ほか：高炉スラグ微粉末を用いた高強

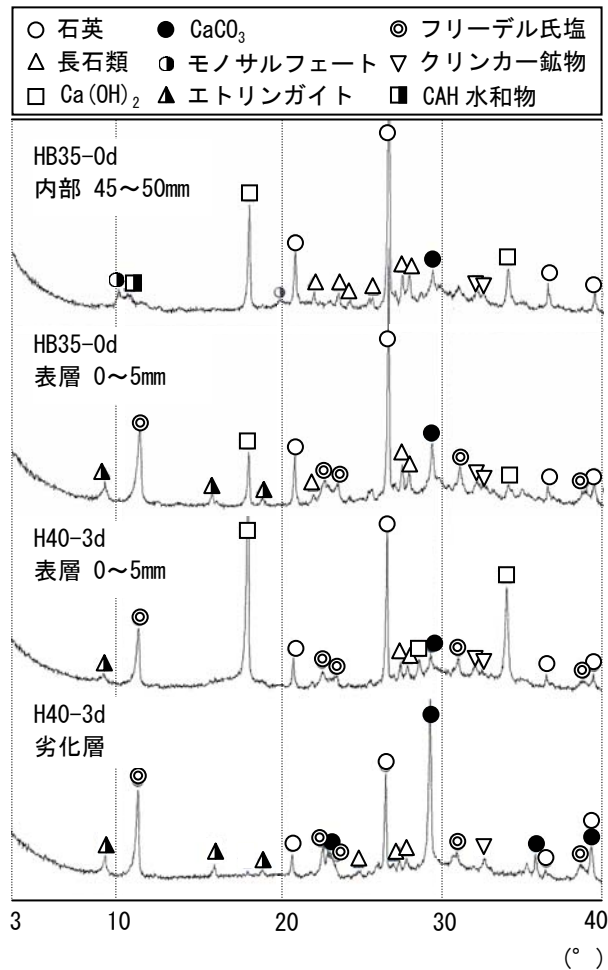


図-8 CaCl₂溶液浸漬期間1年における粉末X線回折結果

度コンクリートの融氷剤に対する抵抗性，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.1，pp.73-78，2000

- 3) 尾上幸造ほか：高炉スラグ微粉末を混和した高強度コンクリートの圧縮強度に及ぼす養生条件の影響，第12回プレストレストコンクリートの発展に関するシンポジウム論文集，pp173-176，2003.10
- 4) 鳥居和之ほか：NaClおよびCaCl₂溶液中におけるモルタルの劣化，セメント・コンクリート論文集，No.46，pp.504-509，1992
- 5) 土木学会：コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と基準化が望まれる試験方法の動向，コンクリート技術シリーズ，No.55，pp.79-89，2003.9
- 6) Chatterji, S.: Mechanism of the CaCl₂ attack on portland cement concrete, Cement and Concrete Research, Vol.8, No.4, pp.461-467, July 1978