

論文 塩害, 炭酸化あるいは複合劣化の各種環境下における最適な高炉スラグ微粉末置換率に関する実験的検討

松元 淳一^{*1}・武若 耕司^{*2}・山口 明伸^{*3}・梅木 真理^{*4}

要旨: 高炉セメント B 種はセメント質量に対する高炉スラグ微粉末の置換率が, 30%を超え 60%以下と広範囲に規定されているため, 全ての高炉セメント B 種が, 高い耐久性を有しているとは限らない可能性がある。そこで本研究では, スラグ置換率を 30~60%の範囲で 5%刻みに変化させたコンクリート供試体を用いて, 各単独劣化あるいは複合環境下における耐久性について実験的に検討を行い, 高炉スラグ微粉末の最適な置換率を明確にすることを試みた。その結果, それぞれの劣化環境によって最適な高炉スラグ微粉末置換率は異なり, 塩害と炭酸化の複合劣化環境においては, 置換率 45%~55%程度で鉄筋腐食抑制効果が顕著であった。

キーワード: 高炉スラグ微粉末, 複合劣化, 塩害, 炭酸化, 最適置換率

1. はじめに

高炉スラグ微粉末使用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, 普通コンクリート構造物と同様に劣化機構がある程度明らかとなっており, 炭酸化の進行や環境温度の影響等については, 若干の懸念があるものの, 塩害対策やアルカリシリカ反応対策として幅広く使用されている。しかしながら, 実際の環境では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, 以前に著者らが行った検討により, 「塩害と炭酸化」の複合劣化環境下においてはスラグ混入による防食効果が塩害単独の場合とは異なり, スラグ置換率30%や50%では有効であるが, 70%の置換率では必ずしも有効ではないことが確認された¹⁾。また, 「塩害とASR」の複合劣化環境下においてはASR反応性骨材を含んでいるにも拘らず, スラグを混入すると, 塩化物イオン浸透に対する抵抗性, 鉄筋防食効果およびASR膨張抑制効果のいずれも顕著であった²⁾。

一方, セメントの一部を高炉スラグ微粉末で置換した高炉セメントは, その質量置換率(以下, スラグ置換率)によってセメント種類を変えている。それでも, 高炉セメントB種のスラグ置換率は, 30%を超え60%以下とかなり広範囲に規定されているため, 劣化環境条件によっては, 全ての高炉セメントB種が, 高い耐久性を確保しているとは限らないことも懸念される。したがって, 今後, 高度な耐久性設計を行うためには, コンクリート構造物が供用される環境条件に適したスラグ置換率を指定する必要があると考えられる。

そこで本研究は, スラグ置換率を 30~60%の範囲で

5%刻みに変化させたコンクリート供試体を用いて塩害単独劣化, 炭酸化単独劣化および塩害と炭酸化の複合劣化について実験的検討を行い, 各環境下における長期耐久性を有する高炉スラグ微粉末の最適な置換率を明確にすることを試みた。

2. 実験概要

2.1 実験供試体

実験に用いた供試体は, 水結合材比(以下, W/B)を50%, 60%および70%として表-1に示す配合で作製したコンクリート供試体である。なお, 配合の決定方法としては, 単位水量および細骨材率を一定とし, 目標スランプ値を 10 ± 2 cm, 空気量 $1 \pm 0.5\%$ として, 各 W/B ごとに配合を定めた。なお, 表-1に併せて示したこれらコンクリートの圧縮強度は, 10×20 cmの円柱供試体を用いて所定の初期養生期間終了後に実施した試験結果であり, 初期養生期間 28 日では, 高炉スラグ微粉末混入のコンクリートの方がスラグ無混入に比べ強度は小さいものの, 初期養生期間が 91 日と長期になると, スラグ無混入と同程度もしくは大きくなる傾向となった。

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/cm^3), 高炉スラグ微粉末としては密度 2.90g/cm^3 , 目標ブレン値 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ で石こう無添加のものを使用した。試験に用いた配合における高炉スラグ微粉末の置換率は, W/B50%および60%では, セメント質量の内割として, 0%, 30%, 50%および70%の計4種類とし, W/B70%については, 0, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 および 70%の9種類とした。細骨材は富士川産

*1 大成建設株式会社(旧: 鹿児島大学大学院理工学研究科)博士(工学) (正会員)

*2 鹿児島大学大学院理工学研究科 教授 工博 (正会員)

*3 鹿児島大学工学部海洋土木工学科 准教授 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 (正会員)

表 - 1 作製した供試体のコンクリート配合

W/B (%)	s/a (%)	スラグ置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)					圧縮強度 (N/mm ²)	
			W	C	GGBS	S	G	28日	91日
50	45	0	195	390	0	785	949	46.3	52.0
		30		273	117	782	945	39.4	54.7
		50		195	195	779	941	31.8	51.5
		70		117	273	777	938	28.2	47.3
60	47	0		325	0	846	943	35.6	37.8
		30		228	98	843	939	31.6	40.1
		50		163	163	840	937	30.0	40.0
		70		98	228	838	935	21.9	32.2
70	49	0		279	0	901	927	31.2	32.5
		30		195	84	898	924	27.8	35.7
		35		181	98	898	927	26.7	37.8
		40		167	111	897	927	26.3	33.5
		45		153	125	897	926	21.1	33.2
		50		139	139	896	926	20.1	31.9
		55		125	153	896	925	19.6	30.5
		60		111	167	896	925	18.9	30.0
70	84	195	894	920	16.8	29.7			

川砂 (表乾密度 2.65g/cm³, 吸水率 1.93%) を使用し, 粗骨材には, 鹿児島県始良産砕石 (表乾密度 2.55g/cm³, 吸水率 0.93%) を用いた。供試体の要因と水準を表 - 2 に取り纏めて示した。

実験供試体を図 - 1 に示す。10×10×10cm のコンクリート供試体試験面にかぶり 3cm となる様に 2 本の鉄筋を配筋したものであるコンクリートの打設および脱型後, 水温 20 の恒温水槽で 28 日間の初期水中養生を行った。そして, その後, 打設下面を試験面とし, 試験面を除く側面および底面をエポキシ樹脂にて被覆した。

2.2 劣化促進試験方法

劣化促進試験方法は, 塩水浸せきと炭酸化促進を複合させた促進試験 (以下, 「塩害 - 炭酸化試験」と称す) とし, 試作の塩水浸せき装置を高 CO₂ 濃度室内に設置することによって複合劣化環境を再現した。試験条件は, 表 - 3 に示すように, 塩水浸せき 3.5 日と乾燥 3.5 日の繰返しを 1 サイクルとし, 40 サイクルまで実施することにした。なお, この環境条件では乾燥時に主として炭酸化が促進されることになる。なお, 本促進試験は, その試験条件に直接対応するような実環境を再現するために行ったものではなく, あくまで, 炭酸化も進行し, さらに塩害の影響も大きいと考えられる海岸線付近の構造物の劣化を相対的に評価するためのものである。

一方, 単独劣化試験として, 上記試験における浸せき溶液を蒸留水とし, 環境室内は CO₂ 濃度 5% に設定することによって炭酸化のみの影響を検討する場合 (以下, 「炭酸化単独試験」と称す) と, 炭酸化促進は行わず, 一般環境で NaCl 5% の塩水浸せきと乾燥を繰り返し行

表 - 2 供試体の要因と水準

要因	水準
W/B (%)	50, 60, 70
スラグ置換率 (%)	0, 30, 50, 70 (W/B70のみ: 0, 30, 35 ~ 70%)
鉄筋かぶり (cm)	3
初期養生期間 (日)	28

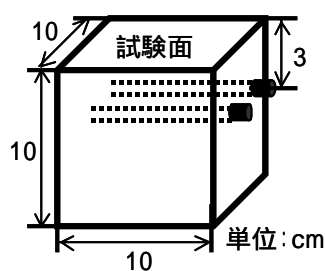


図 - 1 実験供試体の形状

表 - 3 促進試験の環境条件

1サイクル	浸せき時間	3.5日
	乾燥時間	3.5日
CO ₂ 濃度		0, 5%
温度		30
湿度		70 ~ 100%
浸せき溶液		・NaCl 5%水溶液 ・蒸留水

った場合（以下、「塩害単独試験」と称す）も同時に行った³⁾。各試験の浸せき方法および乾燥方法を取り纏めて表-4に示す。なお、サイクル数は、いずれの試験も20および40サイクルとした。

表-4 各試験の浸せき方法および乾燥方法

	塩害単独試験	炭酸化単独試験	塩害-炭酸化試験
浸せき方法	塩水(NaCl 5%) 浸せき	蒸留水 浸せき	塩水(NaCl 5%) 浸せき
乾燥方法	気中乾燥	炭酸化促進	炭酸化促進

3. 試験結果および考察

3.1 塩害単独環境における劣化状況

W/B50%および70%コンクリート供試体において初期養生期間28日後、「塩害単独試験」を40サイクルまで行った後の内部の全塩化物イオン量分布を図-2に示す。なお、測定方法は、土木学会規準JSCE G573 2003に準拠した。いずれの供試体を見ても、従来から言われているように、高炉スラグ微粉末使用コンクリートにおける塩化物イオンの浸透に対する抵抗性は、普通セメントのみに比べて明らかに高いものと考えられた。さらに、高炉セメントB種に相当する全てのスラグ置換率においても塩化物イオンの浸透抑制効果は顕著であり、スラグ置換率が30%と低置換率の場合でもその傾向は認められた。

図-3には、「塩害単独試験」を40サイクルまで行った後の鉄筋腐食面積率をそれぞれ示した。水結合材比が50%の場合、スラグ無混入およびスラグ使用供試体のいずれも腐食は殆ど認められなかった。また、水結合材比が60%以上と高くなっても、高炉スラグ微粉末使用コンクリート中の鉄筋の腐食面積率はスラグ無混入のものに比べ、小さくなる傾向が認められ、高炉スラグ微粉末使用による鉄筋腐食抑制効果は極めて高いと考えられた。ただし、高炉セメントB種に相当する範囲について見てみると、その範囲のいずれのスラグ置換率でも鉄筋の腐食は僅かであったものの、スラグ置換率30~40%の範囲ではそれ以上の置換率の場合に比べ、腐食抑制効果は低くなっていた。

3.2 炭酸化単独環境における劣化状況

W/B50%、60%および70%コンクリート供試体において初期養生期間28日後、「炭酸化単独試験」を40サイクルまで行った後の中性化深さを図-4に示す。なお、中性化深さはフェノールフタレイン法により測定を行った。スラグ置換率の如何に拘らず、W/Bが大きい方が中性化深さは大きくなり、また、いずれのW/Bでも、高炉スラグ微粉末の混入量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⁴⁾と同様な傾向を示した。ここで、より多くのケースで試験を行ったW/B70%コンクリート供試体に着目してみると、同じ高炉セメントB種

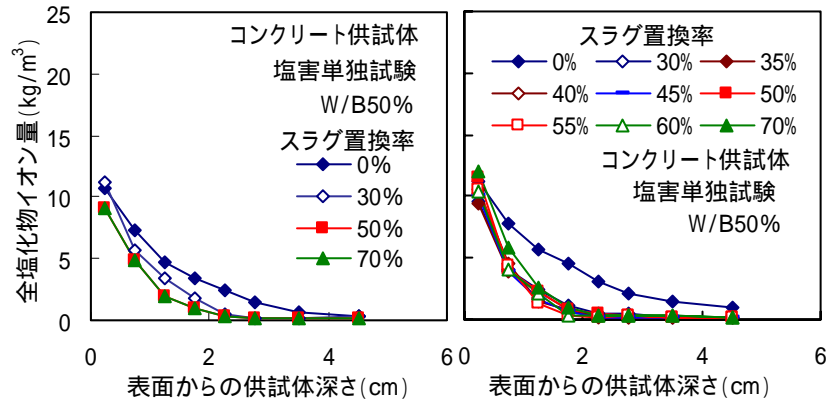


図-2 W/B50%および70%供試体の40サイクル後の全塩化物イオン量分布

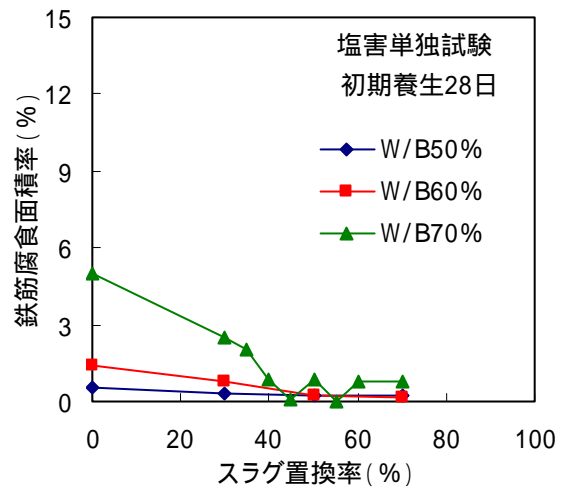


図-3 「塩害単独試験」40サイクル後の鉄筋腐食面積率

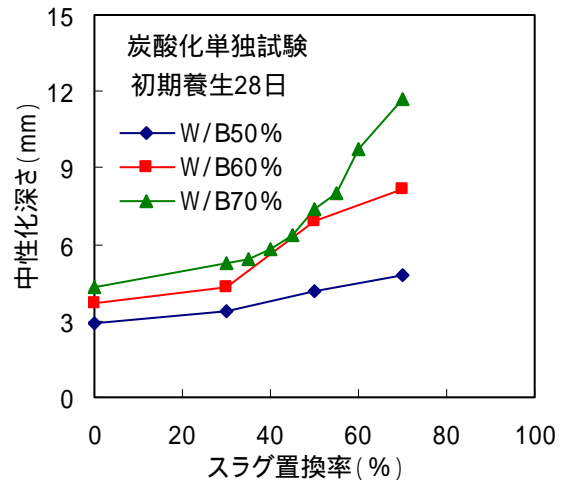


図-4 「炭酸化単独試験」40サイクル後の中性化深さ

相当であるにも拘らず、高炉スラグ微粉末の混入量によって炭酸化の進行状況は異なる傾向を示し、特にスラグ置換率が45%以上になると中性化深さの増加が顕著となるようであった。

図-5に初期養生期間28日供試体において、「炭酸化単独試験」を40サイクルまで行った後の鉄筋腐食面積率を示す。水結合材比(W/B)が50%の場合、高炉スラグ微粉末の有無に拘らず、腐食面積率は僅かであったものの、60%以上の高W/Bになると、高炉セメントB種の範囲内でもスラグ置換率が大きくなるにつれ、腐食量も多くなり、スラグ置換率が50%を超えると明らかに腐食量が多くなる状況が認められた。

3.3 塩害 - 炭酸化複合環境における劣化状況

W/B50%、60%および70%コンクリート供試体において初期養生期間28日後、「塩害 - 炭酸化試験」40サイクルまで行った後の中性化深さを図-6に示す。なお、比較用に、W/B70%供試体については、先ほどの「炭酸化単独試験」結果も併せて示した。「炭酸化単独試験」の状況と同じく、塩害と炭酸化が複合した場合でもスラグ混入量の増加に伴って中性化深さは増大する傾向にあった。しかしながら、スラグ置換率が40%以上になると、「炭酸化単独試験」よりも「塩害 - 炭酸化試験」の方が中性化深さは小さくなり、塩水が作用したことによると思われる中性化抑制が認められた。

図-7には、W/B50%および70%コンクリート供試体において初期養生期間28日後、「塩害 - 炭酸化試験」を40サイクルまで行い、その終了時のコンクリート中の全塩化物イオン量分布を示した。高炉セメントB種に相当する全てのスラグ置換率の場合において、炭酸化の作用によってコンクリート表層部より僅かに内部で全塩化物イオン含有量が全体的に多くなるものの、少なくとも深さ2cm以上の箇所ではスラグ無混入に比べ明らかに浸透が抑えられる結果を示した。

次に、図-8には、初期養生期間28日供試体に「塩害 - 炭酸化試験」あるいは「塩害単独試験」を40サイクルまで行った後の見かけの塩化物イオン拡散係数を示した。なお、算出方法は、全塩化物イオン量のデータをFickの拡散第2法則による拡散方程式の解に最小二乗近似させることによって求めた⁵⁾。さらに、複合劣化の場合については、炭酸化の影響を考慮し、近似にあたっては、図-9に一例に示すように、炭酸化の影響を受ける供試体では、回帰分析の際に中性化深さ+1cmの領域のデータは省くこととした⁶⁾。図-8の結果から、スラグ置換率が

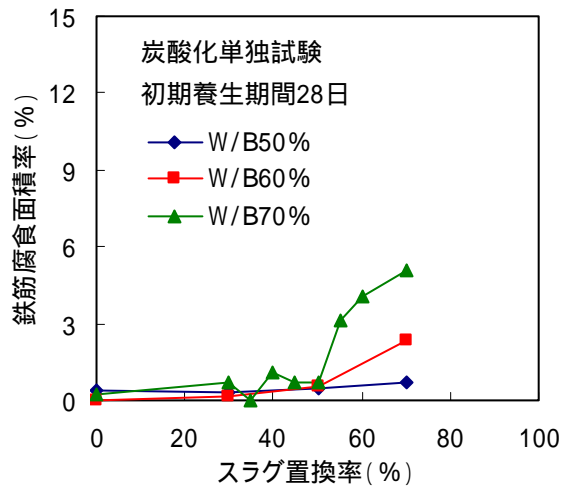


図-5 「炭酸化単独試験」40サイクル後の鉄筋腐食面積率

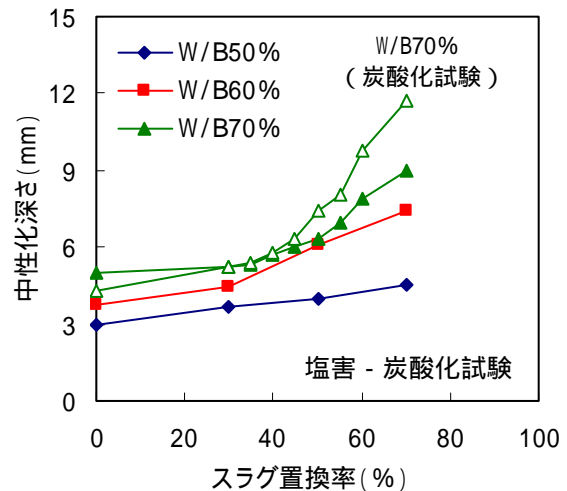


図-6 「塩害 - 炭酸化複合劣化試験」40サイクル後の中性化深さ

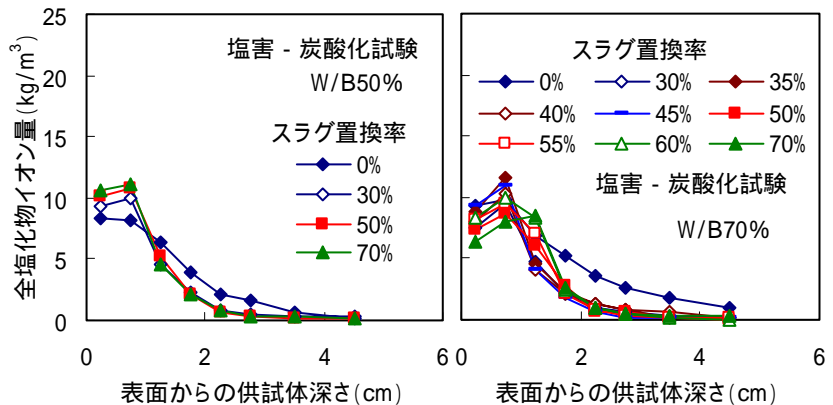


図-7 「塩害 - 炭酸化試験」40サイクル終了時の全塩化物イオン量分布

大きくなるにつれ、見かけの塩化物イオン拡散係数は小さくなり、スラグ置換率が50%以上になると概ね一定となる傾向を示した。また、「塩害 - 炭酸化試験」結果と「塩害単独試験」結果を比較すると、いずれの供試体においても、「塩害 - 炭酸化試験」の方が拡散係数は大きくなる結果を示した。これは、塩害と炭酸化が複合した場合、炭酸化の影響から固定化塩化物イオンの分解が生じ、より内部へ塩化物イオンが浸透し、見掛けの拡散係

数が大きくなって表れたものと考えられた。

図 - 10 には、W/B50%、60%および70%コンクリート供試体において「塩害 - 炭酸化試験」を40サイクルまで行った後の鉄筋腐食面積率をそれぞれ示した。多少ばらつきはあるが、W/Bが大きくなるにつれ腐食量も増大する傾向にあり、特に、70%と高W/Bになると顕著となる傾向を示した。ただし、いずれの水結合材比においてもスラグ置換率50%程度では鉄筋腐食面積率がごく僅かであった。ここで、スラグ置換率を5%ごとに刻んだW/B70%供試体の結果を見てみると、スラグ置換率45~55%の間では鉄筋腐食抑制効果が顕著であったのに対し、スラグ置換率が35%以下では5%程度、60%以上では9%程度の腐食量が認められており、これらの範囲では、塩化物イオンの浸透に対する抵抗性が高くても鉄筋腐食抑制効果が高いとは言えない結果となった。

ここまでで得られたコンクリート中の内部鋼材の腐食状況から、塩害、炭酸化それぞれの単独劣化環境あるいは複合劣化環境下に曝された高炉スラグ微粉末使用コンクリートが長期耐久性を有する最適なスラグ置換率を表 - 5にそれぞれ示した。これより、各環境によって最適なスラグ混入量は異なり、「塩害単独環境」では、スラグ置換率40%以上が効果的であるのに対し、「炭酸化単独環境」は、本試験結果および著者らが本検討とは別に実施した「炭酸化試験」の結果を考慮すると⁷⁾、スラグ使用量は少ない方が有効であると考えられた。一方、「塩害 - 炭酸化複合劣化環境」の場合については、塩害単独ならびに炭酸化単独の環境とは異なり、スラグ置換率45%~55%が最適であるとの結果が得られた。

次に、「塩害 - 炭酸化試験」の結果をより詳細に検討するためにコンクリート中の水酸化カルシウム量の観点からの評価を試みた。図 - 11に示差熱重量分析で得られた「塩害 - 炭酸化試験」の各供試体中における鉄筋埋設位置でのCa(OH)₂含有量を示す。この結果、同じ高炉セメントB種においてもスラグ混入量が多くなるに従って直線的にCa(OH)₂量は少なくなる傾向を示し、スラグ置換率60%供試体中のCa(OH)₂量は、15kg/m³以下とかなり少なかった。

ここで、石田らの既往の研究結果⁸⁾に基づいて、可溶性塩化物イオン量の測定結果から自由塩化物イオン量を推定し、促進試験を行った後の各供試体鉄筋近傍の細孔径分布の測定結果から得られた空隙率ならびに促進試験室内の平均湿度から既往の研究⁹⁾を参考に求めた供試体中の相対含水率を用いて、鉄筋近傍の細孔溶液中の[Cl⁻]を算出した。一方、鉄筋周辺コンクリートを150μm以下に微粉碎し、その微粉末0.35gを少量の蒸留水(30ml)とともに24時間攪拌した後、その溶液のpHを測定することで[OH⁻]を算出し、これらをもとに鉄筋近傍の[Cl

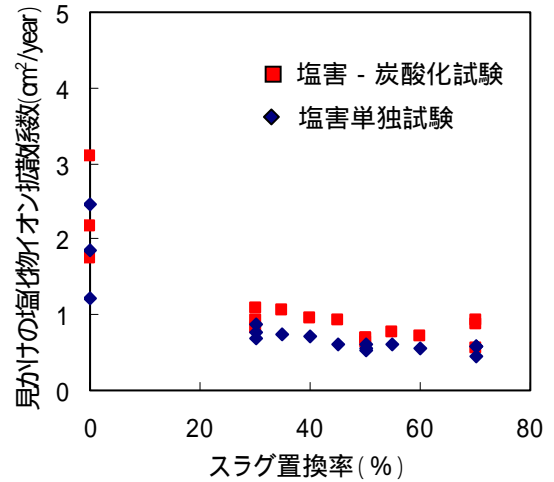
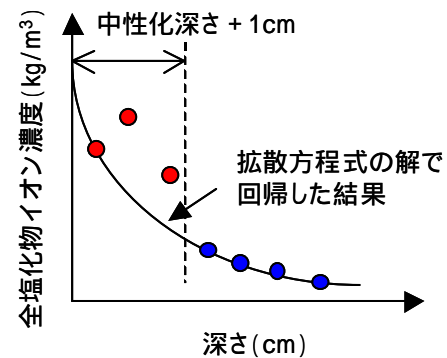


図 - 8 初期養生期間28日供試体の見かけの塩化物イオン拡散係数



- 回帰分析に使用しない全塩化物イオン濃度
- 回帰分析に使用する全塩化物イオン濃度

図 - 9 炭酸化作用供試体の回帰分析の一例⁶⁾

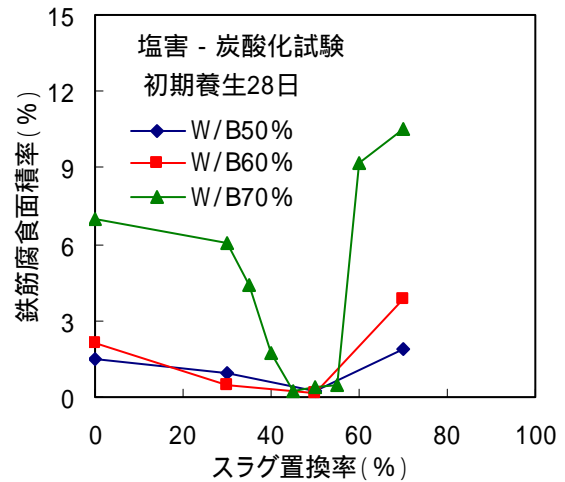


図 - 10 「塩害 - 炭酸化試験」の40サイクル後の鉄筋腐食面積率

表 - 5 各環境下における最適なスラグ置換率

環境	塩害単独環境	炭酸化単独環境	塩害と炭酸化複合劣化環境
最適置換率	40%以上	本研究結果50%以下 既往の研究 ⁷⁾ も考慮 ↓ 少量の方が良好	塩害単独 炭酸化単独 ↓ スラグ置換率45%~55%

相違

$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ を求めた結果を表-6に示す。既往の研究によると、試験方法等により異なるものの、鉄筋腐食は概ね $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が0.3~0.6を超えると発生すると言われているが¹⁰⁾、 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が0.3を下回ったスラグ置換率は40%~55%であり、この範囲では図-9に示したように鉄筋の腐食は殆ど発生しなかった。これに対して、0.3~0.6の範囲内にあったスラグ置換率0%、30%、35%、60%および70%供試体の鉄筋腐食は大きく、塩害と炭酸化が複合した場合においても、 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ がコンクリート中の鉄筋腐食性に影響を及ぼすことが示された。

4. まとめ

本研究では、塩害、炭酸化および両者の複合劣化の各環境下において、コンクリート構造物が長期耐久性を有するための高炉スラグ微粉末の最適な置換率を明確にするため、スラグ置換率 30~60%の範囲で実験的に検討を行い、以下の結論が得られた。

(1) 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの炭酸化の進行状況は、炭酸化単独および複合劣化のいずれの環境においてもスラグ混入量が多くなるに従って増大する。ただし、スラグ置換率が40%以上になると炭酸化単独環境の方が幾分中性化は大きくなる傾向にあった。

(2) 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、水結合材比やスラグ置換率の如何に拘らず、塩害単独、複合劣化環境のいずれにおいても塩化物イオンの浸透に対する抵抗性は極めて高い。

(3) 各環境下においてコンクリートの耐久性を考慮した場合の高炉スラグ微粉末の最適置換率は、塩害単独環境の場合で40%以上であるのに対し、炭酸化単独環境では、本検討結果の範囲内では50%以下、既往の研究結果も含めて、総合的に判断すると、スラグ使用量は少量の方が有効であると考えられた。一方、塩害と炭酸化の複合劣化環境においては、スラグ置換率が45~55%で鉄筋腐食抑制効果が顕著となることが認められた。

(4) 高炉スラグ微粉末でセメントの一部を置換したコンクリートにおいても、内部鉄筋の腐食は、自由塩化物イオン濃度と水酸化物イオン濃度の比によって決まり、この比が0.3以下では鉄筋腐食はほぼ抑制される。

謝辞：本論文は平成20年度セメント協会研究奨励金により実施した研究の一部である。また、実験に際しては、新日鐵高炉セメント株式会社より材料を提供して頂いた。関係各位に深謝する。

参考文献

1) 松元淳一ほか:塩害と炭酸化の複合劣化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、コンクリート構造物の補修、補強、アップグレード論文集、

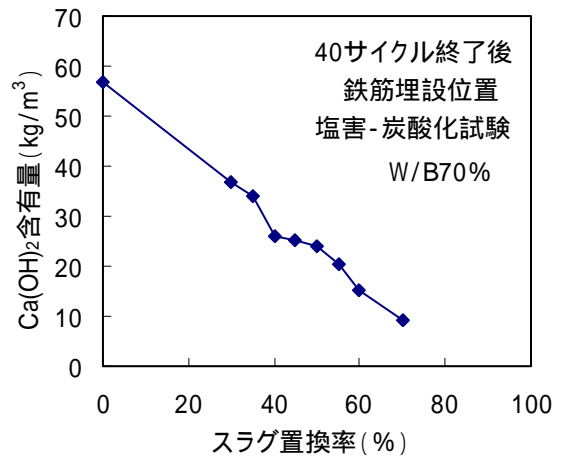


図-11 「塩害 - 炭酸化試験」の鉄筋埋設位置でのCa(OH)₂含有量

表-6 「塩害 - 炭酸化試験」の鉄筋埋設位置における $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$

スラグ置換率 (%)	0	30	35	40	-
$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$	0.650	0.505	0.462	0.246	-
スラグ置換率 (%)	45	50	55	60	70
$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$	0.253	0.137	0.274	0.505	0.620

Vol.7,pp.265-270,2007

2) 松元淳一ほか: 塩害と ASR の複合劣化に及ぼす高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの抑制効果、コンクリート工学年次論文集,Vol.30,No.1,pp.639-644,2008

3) 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

4) 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

5) 土木学会編:コンクリート技術シリーズ,No.55,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規準化が望まれる試験方法の動向,pp.91-92,2003

6) 「実構造物におけるコンクリート中の全塩化物イオン分布の測定方法」(JSCE-G573-2003),土木学会論文集,No.767/V-64, pp.19-22,2004.8

7) 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酸性雨と炭酸化の複合劣化に関する基礎的研究,コンクリート工学年次論文集,Vol.28,No.1,pp.995-1000,2006

8) 石田哲也ほか:ポルトランドセメントの塩素固定化特性,土木学会論文集 E,Vol.63,No.1,pp.14-26,2007.1

9) 秋田宏ほか:モルタルの乾燥・吸湿・吸水過程における水分移動,土木学会論文集,第420号/V-13,pp.61-69,1990.8

10) 石田健太ほか:鉄筋腐食発生塩化物イオン量の定量評価に関する実験的検討,コンクリート工学年次論文集,Vol.29,No.1,pp.1065-1070,2007