

論文 低熱高炉セメント B 種を使用したコンクリートの塩害と炭酸化の複合劣化に対する耐久性

江口 康平*1・武若 耕司*2・山口 明伸*3・梅木 真理*4

要旨：近年，高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートにおいて，温度ひび割れが生じる事例が多数報告されており，本研究では，高炉セメント B 種の問題点である温度ひび割れを抑制する目的で開発された低熱高炉セメント B 種を使用したコンクリートの，塩害と炭酸化の複合劣化に対する耐久性についての検討を行った。その結果，低熱高炉セメント B 種を使用したコンクリートの耐久性は，高炉セメント B 種に比べ塩分浸透抵抗性が優れていることや，初期水中養生期間による影響が大きいことなどが確認された。特に，初期養生期間を 91 日以上とすることで，炭酸化に対しても耐久性の向上が示唆された。

キーワード：低熱高炉セメント，塩害，炭酸化，複合劣化，鉄筋腐食

1. はじめに

現在，人類の活発な産業活動による CO₂ 排出量が増加しており，温暖化や気候変動のような地球規模での環境悪化が危惧とされている。建設産業においても，産業廃棄物の有効利用や CO₂ 排出量の削減などが強く求められており，鉄鋼を精製する際に生じる高炉スラグ微粉末や，石炭火力発電所から排出されるフライアッシュなどの産業廃棄物は建設材料としての有効利用法が確立されている。その中でも高炉スラグ微粉末は，入手のし易さや，コンクリート用混和材料として使用した場合に遮塩性を得られることやアルカリ骨材反応に対して高い抑制効果が得られることから，沿岸環境下のみならず，様々な構造物に利用されてきた^{1),2)}。しかし，近年，耐久性向上を目的として高炉スラグ微粉末を使用した構造物において，若材齢時に生じる水和熱による温度ひび割れが発生するという事例が多数報告され，早急な対策が求められている。この温度ひび割れ対策として新たに低熱高炉セメントが開発された。そして，現在，低熱高炉セメント B 種を初めとしてその実用化が進められているものの，既に多くの検討がなされている通常の高炉スラグセメントと異なり，特に耐久性の観点からは未だ十分な検討がなされていないのが現状である。

そこで，本研究では低熱高炉セメント B 種を使用したコンクリートに，塩害と炭酸化が複合作用した場合の耐久性について明らかにすることを目的とし，初期養生期間を変化させたコンクリート供試体に，塩水浸せきと乾燥による炭酸化促進を繰り返し行い，複合劣化環境を再現することで，低熱高炉セメント B 種の耐久性について実験的検討を行った。

本論文では，この実験における W/C70% 供試体の 40 サイクルの試験終了までの結果を中心に報告する。

2. 実験概要

2.1 実験供試体

実験には，W/C70% のコンクリートを用いた。また，圧縮強度試験用に W/C50% の供試体も併せて作製した。使用材料は表 - 1 に示すように，セメントは低熱高炉セメント B 種（以下，LBB）を基本とし，比較用として，普通ポルトランドセメント（以下，OPC）および高炉セメント B 種（以下，BB）を用いた場合についても検討を行った。コンクリートの配合は表 - 2 に示す通りであり，単位水量を 190kg/m³ とし，目標スランプが 8 ± 2cm の範囲となるよう W/C ごとに細骨材率を設定した。

使用した供試体作成方法を図 - 1 に示す。作製にあ

表 - 1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント(密度3.15g/cm ³)
	高炉セメントB種 (密度3.02g/cm ³ , プレーン値3900cm ² /g, 置換率45%)
	低熱高炉セメントB種 (密度2.98g/cm ³ , プレーン値3300cm ² /g, 置換率55%)
細骨材	富士川産川砂(2.64g/cm ³ , 吸水率1.76%)
粗骨材	始良産砕石(密度2.63g/cm ³ , 吸水率0.61%)

表 - 2 供試体配合

セメント種類	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)			
			W	C	S	G
OPC	50	45	190	380	795	965
BB					789	957
LBB					787	955
OPC	70	49	190	271	906	936
BB					910	940
LBB					904	934

*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 鹿児島大学大学院 工学部海洋土木工学科教授 工博 (正会員)

*3 鹿児島大学大学院 工学部海洋土木工学科准教授 工博 (正会員)

*4 株式会社ハルテック (正会員)

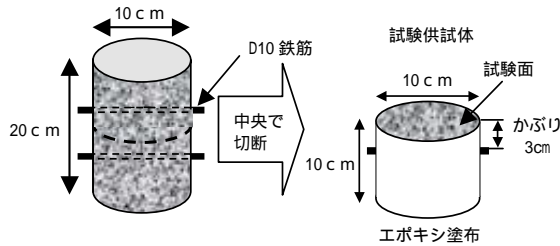


図 - 1 供試体作成方法



写真 - 1 塩水浸せき試験装置

っては、まず 10cm×20cm の型枠に、供試体の高さ方向中央から上下それぞれ 3cm の位置に鉄筋を 2 本配してコンクリートを打設した。初期水中養生後、供試体中央で 2 つに切断し、かぶり 3cm で鉄筋を配した供試体とした。なお、打設方向の影響をなくすために、切断面を試験面とし、試験面を除く側面および底面をエポキシ樹脂で被覆した。また、初期養生期間の違いが耐久性におよぼす影響についても検討するため、初期養生期間を 7 日、28 日および 91 日とした計 3 水準について検討を行った。

圧縮強度試験用試験体(10×20cm)については、いずれの劣化促進試験も施さずに標準水中養生のみとし、その強度発現性を JIS A 1108-1999 に準じて比較した。

2.2 促進試験方法

劣化試験は、塩水浸せきと炭酸化促進を複合せた促進試験(以下、「塩害 - 炭酸化試験」)とし、写真 - 1 に示すような塩水浸せき装置を高CO₂濃度環境に設置して浸せきと乾燥を繰り返すことにより、複合劣化状況を再現させた。乾湿繰り返し方法は、浸せき 3.5 日と乾燥 7 日の繰り返しを 1 サイクルとし、40 サイクルまで行うものとした。また、初期水中養生 28 日の供試体に関しては、浸せき溶液を蒸留水とし炭酸化のみの影響を検討する場合(以下、「炭酸化試験」)と、炭酸化促進を行わず一般環境で塩水浸せきと気中乾燥を繰り返す場合(以下、「塩害試験」)についても、同時に試験を実施した。

試験環境は表 - 3 に示すように、浸せき溶液は NaCl 5% 水溶液とし、炭酸化促進では、環境室内の CO₂ 濃度を 5% に設定した。各試験の浸せき方法、および乾燥方法を表 - 4 に示す。

3. 試験結果および考察

3.1 強度特性

W/C50% および 70% とした供試体の圧縮強度の経時変

表 - 3 促進試験環境条件

1 サイクル	浸せき時間	3.5 日
	乾燥時間	7.0 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

表 - 4 各試験の浸せき方法および乾燥方法

	塩害 - 炭酸化試験	炭酸化試験	塩害試験
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	炭酸化促進 (CO ₂ 濃度 5%)	炭酸化促進 (CO ₂ 濃度 5%)	気中乾燥

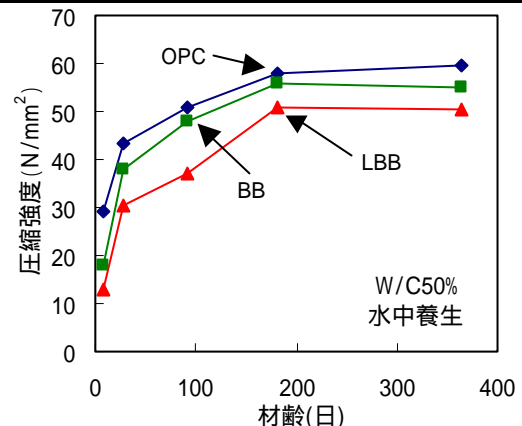


図 - 2 W/C50%における圧縮強度の経時変化

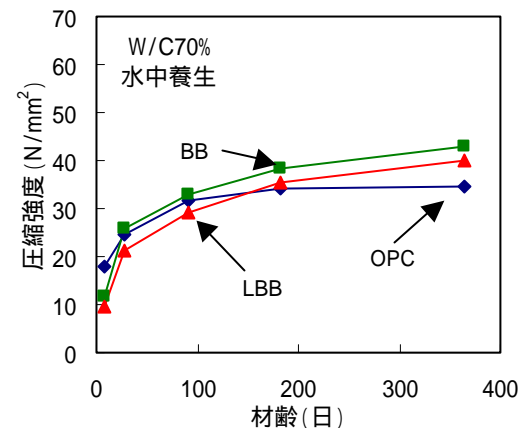


図 - 3 W/C70%における圧縮強度の経時変化

化を図 - 2、図 - 3 にそれぞれに示す。W/C の如何に拘らず LBB を使用した場合、若材齢における強度は OPC や BB に比べ幾分劣る結果を示した。しかし、W/C70% とした場合の長期強度を見ると、OPC 供試体では強度発現が終了しているのに対し、LBB 供試体では BB 供試体と同様に、潜在水硬性による高い強度増加が確認された。

3.2 促進試験結果

3.2.1 炭酸化に対する耐久性

一例として、初期水中養生を 7 日、91 日間施した供試体に「塩害 - 炭酸化試験」を 40 サイクル行った供試体の炭酸化深さの経時変化を図 - 4 に示す。なお、炭酸化深さは、

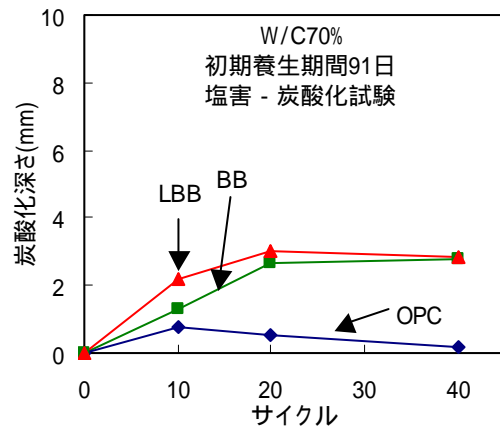
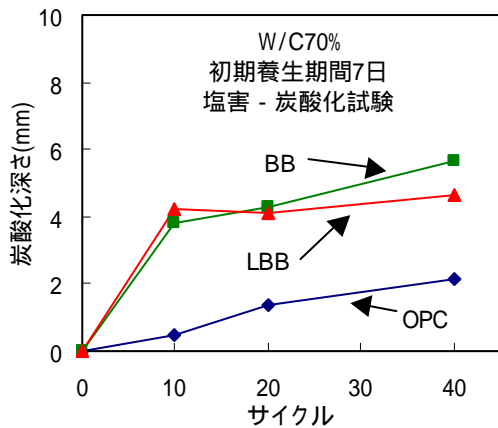


図 - 4 「塩害 - 炭酸化試験」を行った場合の中性化深さの経時変化

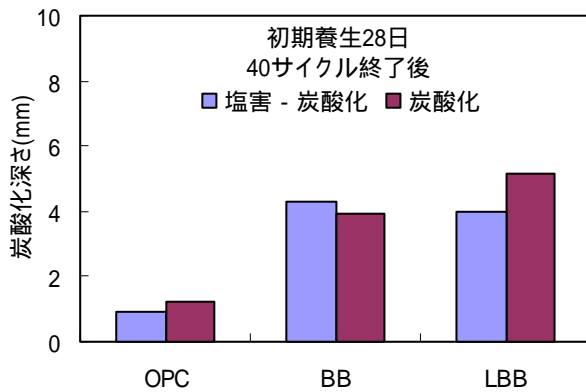


図 - 5 試験方法の違いによる炭酸化深さ

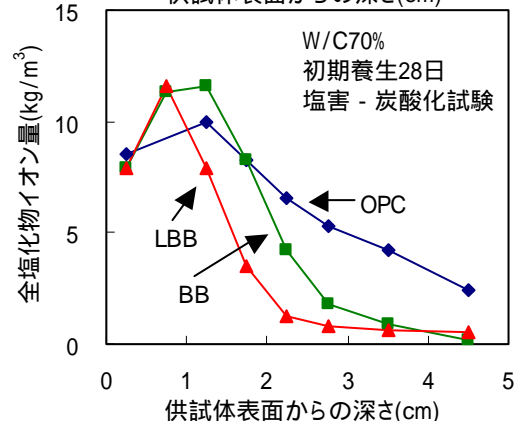
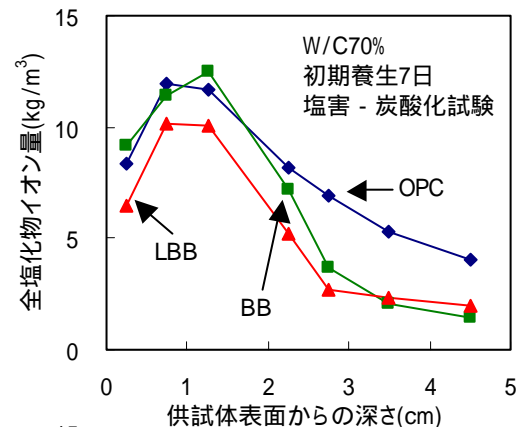


図 - 6 40 サイクル終了後の全塩化物イオン量分布

フェノールフタレイン法に準じて測定した。いずれの初期養生期間の場合でも、BBおよびLBBを使用した供試体では、OPCよりも炭酸化深さは大きくなる結果となり、これらのセメントを使用した場合、炭酸化に対する抵抗性は幾分劣ることが予想される。一方で、これらのセメントを使用した場合、養生期間の影響が顕著に現れており、養生期間の増加に伴い、炭酸化の進行速度や最終的な炭酸化深さもある程度抑制できていた。

また、複合劣化試験による影響を検討するため、初期養生28日とした供試体に、「塩害 - 炭酸化試験」および「炭酸化試験」を40サイクル行った場合のそれぞれの炭酸化深さを図 - 5に示す。LBB供試体においては複合劣化である「塩害 - 炭酸化試験」を行った場合、「炭酸化試験」供試体と比較して炭酸化深さの減少が見られた。その差は1mm程度であることから明確な違いとはいえないが、LBBはBBに比べて石こうを多く含むことから、塩水浸せきにより浸透した塩化物イオンが、コンクリート表層部に何らかの影響を与え、表層部の空隙構造が変化し、炭酸化深さが減少した可能性もある。

3.2.2 塩分浸透特性

図 - 6には一例として、初期養生7日および28日とした供試体に、「塩害 - 炭酸化試験」を40サイクル行った場合の全塩化物イオン量分布を示す。なお、測定方法は、土木学会規準のJSCE G573 2003に準拠した³⁾。養生期間

の如何に拘らず、BB、LBB供試体では、OPC供試体よりも塩化物イオンの浸透を抑制できており、高い塩分浸透抵抗性が確認された。また、養生期間が長期となるに従い、その効果はより顕著なものとなっていた。供試体表面から1~3cmの範囲に着目すると、LBB供試体は、BB供試体よりも高い塩化物イオン浸透抑制効果を示しており、優れた遮塩性を有していた。ただし、BBおよびLBBを使用した場合でも、初期養生期間が7日と短くなった場合、鉄筋位置である3cm付近まで塩化物イオンが浸透しており、その値も 3kg/m^3 程度と腐食発生限界量(1.2kg/m^3)を上回っている。これらのことから、塩害に対する耐久性を期待して、BBやLBBを使用する場合、初期養生を十分に施す必要があると言える。

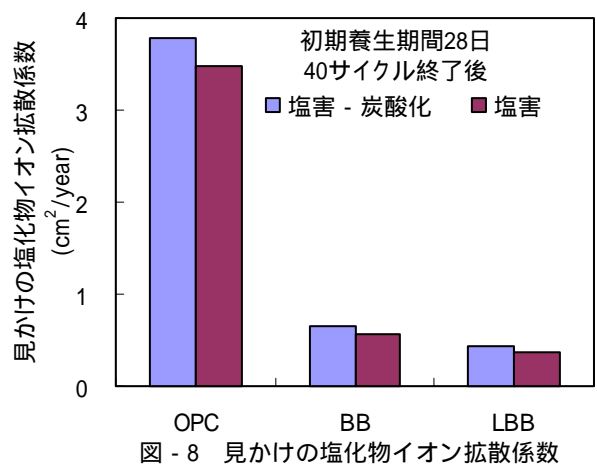
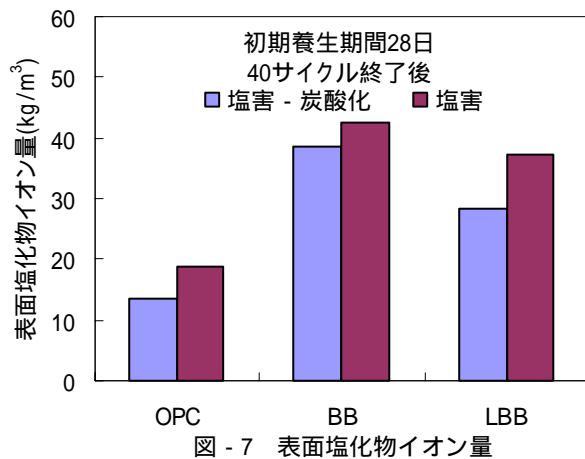
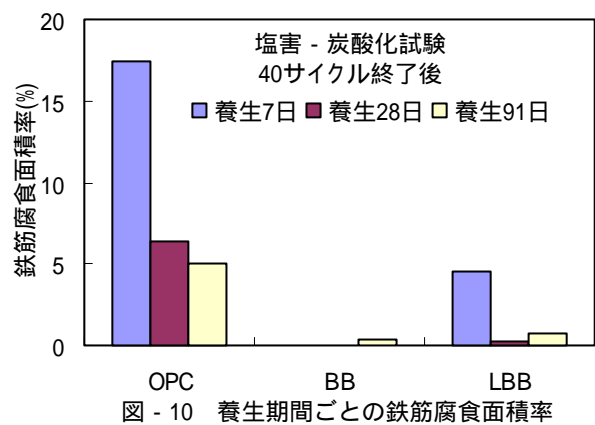
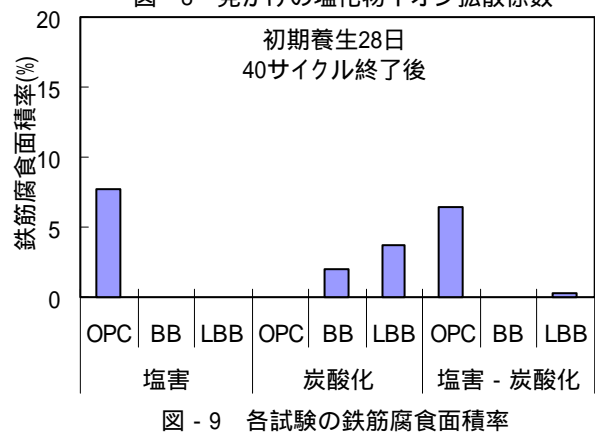


図-7には、初期養生28日とした供試体に「塩害試験」および「塩害 - 炭酸化試験」をそれぞれ40サイクルまで行った場合の表面塩化物イオン量を、図-8には「見かけの塩化物イオン拡散係数」を示す。なお、これらの値の算出方法は、土木学会規準のJSCE G573 2003で示されている方法に準拠し、全塩化物イオン量のデータをFickの拡散方程式へフィッティングさせて求めた。

BBあるいはLBBを使用した供試体では、OPC供試体に比べ拡散係数は非常に小さく、約1/5程度となっていることから、これらが、見かけの拡散係数からも塩分浸透抵抗性に優れていることが確認できる。また、いずれの供試体に関しても「塩害試験」よりも「塩害 - 炭酸化試験」を行ったものの方が、拡散係数が幾分大きくなる状況がみられた。これは、塩害と炭酸化が複合作用した場合、炭酸化の影響により、供試体表面に固定化されていた塩化物イオンが遊離し、濃度勾配によってコンクリート内部へと移動したためと推察できる。

3.2.3 鉄筋防食性能

初期水中養生を28日間施した後、各試験を40サイクル行った供試体の鉄筋腐食面積率を図-9に示す。「塩害試験」を行ったLBB供試体は、十分に腐食を抑制していたが、「炭酸化試験」を行った場合、炭酸化深さは鉄筋位置まで達していないが、明らかな腐食が発生しており、炭酸化に対する防食性は低いと言えた。BB供試体では「炭酸化試験」でのみ腐食が発生したが、それ以外では腐食が発生していなかった。また、「塩害 - 炭酸化試験」において、初期養生期間を変化させた場合の腐食状況を図-10に示す。LBB供試体では、初期養生期間を7日とごく短期間にした場合に5%程度の腐食が発生していたが、養生期間を28日以上とすることで、鉄筋腐食は大きく抑制することができた。ただし、BB供試体ではいずれの養生期間においても腐食は極めて少なくより高い防食効果を有していた。したがって、LBBを使用した場合、OPCよりも高い防食効果が期待できるものの、初期養生が不十分となった場合の防食効果はBBよりも劣る可能性がある。



また、鉄筋腐食性の検討では、LBBを使用したコンクリートにおいても鉄筋自然電位での腐食判定が可能か否かを検討するため、自然電位の測定を行った。一例として、初期養生28日および91日とし、「塩害 - 炭酸化試験」を行った場合の、浸せき終了直後および乾燥直後の自然電位の経時変化を図-11に示す。まず、浸せき終了直後に電位を測定したものと、乾燥直後に測定したものでは、明らかに乾燥後に測定したもののほうが貴な電位を示した。これは、浸せき終了直後に測定した場合、供試体内部が飽和状態にあり、酸素が欠乏したための電位低下と考えられる。初期養生期間の相違による違いを見てみると、浸せき終了直後に測定したものでは両者に大きな違いは見られなかった。しかし、乾燥後に測定したものでは、

初期養生7日および28日としたものでは、試験開始直後から電位は急激に卑変し、その後、腐食発生の目安とされる-230mV下回る電位を推移した。これに対して、初期養生91日とした場合、自然電位の卑変化は見られるものの、その傾向は緩やかであり、35サイクル付近で-230mVを下回る結果となった。なお、セメント種類の違いによる自然電位の変化の大きな違いは、確認できなかった。また、セメント種類ごとに、供試体解体直前の鉄

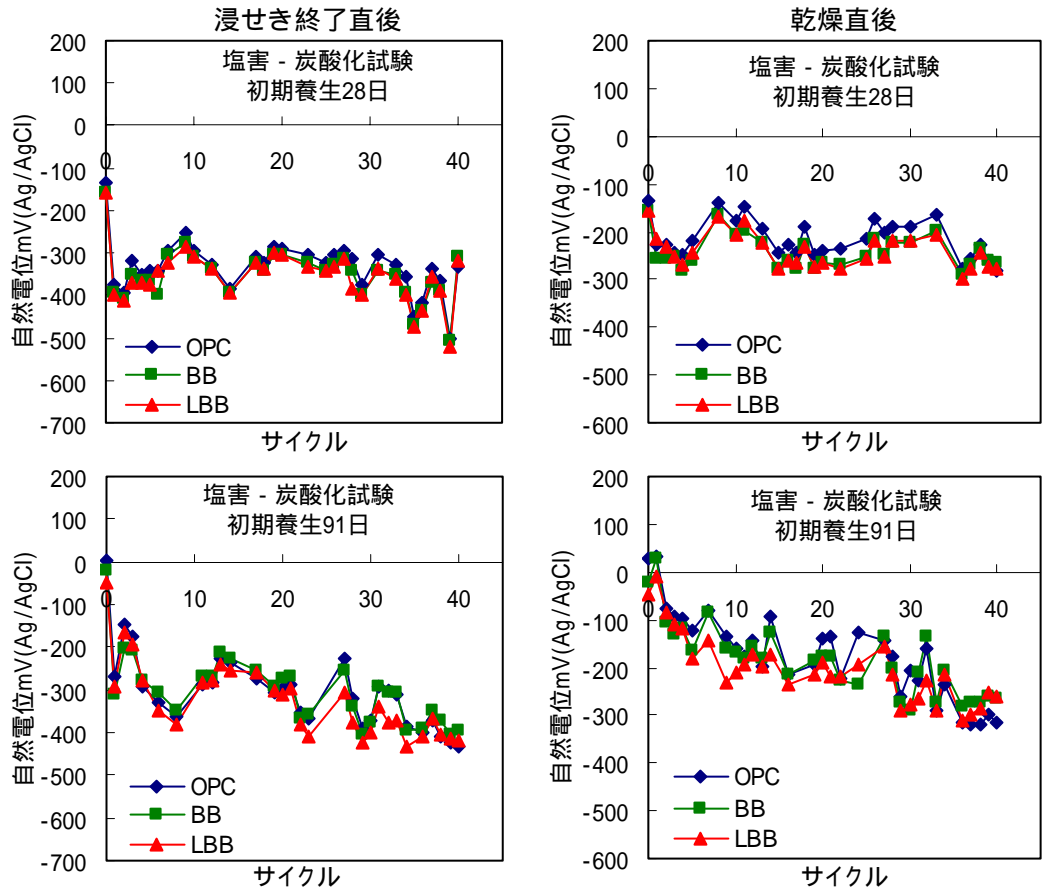


図 - 11 「塩害 - 炭酸化試験」における鉄筋自然電位の経時変化

筋自然電位と腐食面積率との関係を図 - 12 に示す。データ数も少なく、ばらつきも見られるが、OPCでは-230mVを境として、それより卑な電位で鉄筋腐食が発生していた。LBBを使用したコンクリートに関して、概ね同様の傾向が認められ、今回の検討では-230mVが腐食発生の目安であると考えられた。BBに関しては自然電位が-260mV程度まで低下した状況でも腐食が発生していない場合があり、自然電位による腐食判定が明確にはできなかった。その理由として、BBを使用した場合には供試体内部の緻密化が顕著で、内部の水分が散逸しにくくなり、酸素が欠乏し電位が低下した可能性も考えられた。

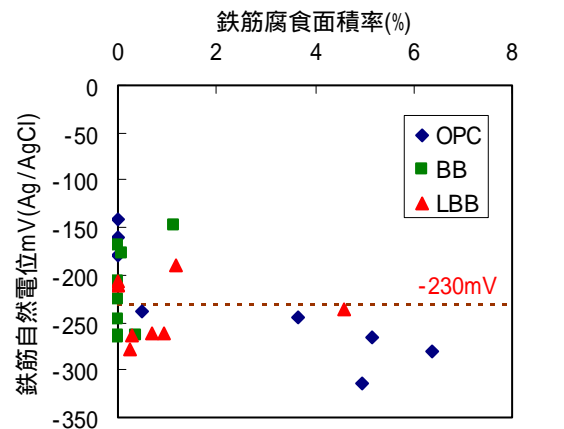


図 - 12 鉄筋腐食と自然電位の関係

そこで、「塩害 - 炭酸化試験」の40サイクル終了後、鉄筋近傍位置におけるコンクリート中の細孔容積分布を測定した結果を図 - 13 に示す。BB, LBBともに、 $10^2\text{nm} \sim 10^4\text{nm}$ の毛細管空隙に相当する細孔容積量がOPCに比べかなり少なくなっており、塩化物イオンなどの劣化因子が侵入しにくい状況となっているものと考えられた。また、BBでは 10^2nm 以下のゲル空隙に相当する細孔の容積も小さく、総細孔空隙量もLBBより減少していた。このため、先に述べたような、腐食が発生していない状態にも拘らず、電位が低下するような現象が生じた可能性が高い。また、参考として、初期養生期間を変化させたLBB供試体において、「塩害 - 炭酸化試験」を40サイクル行った後の鉄筋近傍位置の細孔容積分布を図 - 14 に示す。

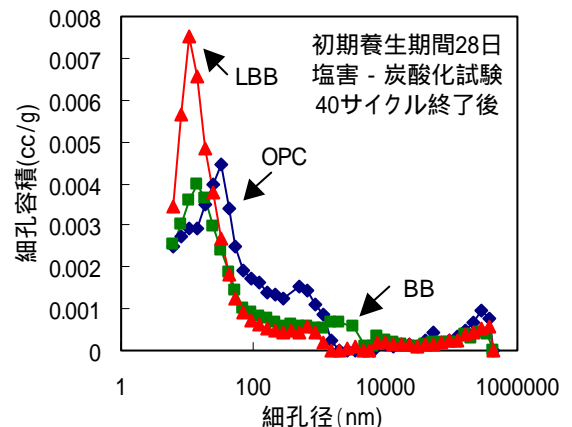


図 - 13 40 サイクル終了後の鉄筋近傍位置における細孔容積分布

養生期間の増加に伴いコンクリート内部組織の緻密化が認められ、劣化因子に対する浸透抑制効果が向上するものと考えられた。

LBBにおいて、自然電位による腐食有無の判定は可能であるとされた。しかしながら、炭酸化は鉄筋位置にまで達しておらず、また、コンクリート中の全塩化物イオン量も腐食発生限界量(1.2kg/m³)以下であったにも拘らず腐食が発生していたことから、鉄筋の腐食原因についての精査を行った。既往の検討⁴⁾に基づいて、可溶性塩化物量の測定結果より細孔溶液中の自由塩化物量[Cl⁻]を推定し、また、pH分布から水酸基イオン量[OH⁻]を算出し、鉄筋近傍での[Cl⁻]/[OH⁻]を求めた。図-15には初期養生期間28日供試体に「塩害-炭酸化試験」を40サイクル行った後の[Cl⁻]/[OH⁻]を示す。鉄筋腐食は一般に[Cl⁻]/[OH⁻]が0.3~0.6を超えると発生するといわれているが⁵⁾、OPCおよびLBB供試体は0.6を越え、鉄筋は腐食環境にあると考えられ、この結果は、図-9に示した実際の腐食状況と一致した。BB供試体の[Cl⁻]/[OH⁻]は0.6を下回っており、実際の鉄筋にも腐食は発生していなかった。この結果より、塩害と炭酸化が複合した場合においても、[Cl⁻]/[OH⁻]を求めることによって腐食発生の判定が可能であることが、確認された。

4. まとめ

本研究では、低熱高炉セメントB種を用いたコンクリートの塩害と炭酸化の複合劣化に対する耐久性について、初期養生期間の影響なども考慮して実験的に検討を行い、以下の結論が得られた。

(1) 低熱高炉セメントB種を用いたコンクリートは、普通コンクリートに比べ炭酸化に対する抵抗性は幾分劣るが、養生期間を長期とすることにより、改善は可能である。なお、特に炭酸化の影響が大きいと考えられる場合は養生91日以上が望ましい。

(2) 塩害と炭酸化の複合劣化環境にある低熱高炉セメントB種を用いたコンクリートは、初期養生期間の如何に拘らず高い遮塩性を有しており、遮塩性の観点では高炉セメントB種と同程度、あるいはそれ以上であった。

(3) 低熱高炉セメントB種を使用したコンクリートにおいても、自然電位による腐食判定は可能であると考えられ、腐食の判定基準としては、コンクリートが乾燥した状態で測定電位が-230mV(飽和銀・塩化銀基準)を下回った場合とされた。

(4) 低熱高炉セメントB種を使用した場合、塩害と炭酸化の複合劣化環境にある場合の内部鉄筋の腐食性は塩化物イオンの浸透よりも、炭酸化の状況により大きな影響を受ける可能性が高い。

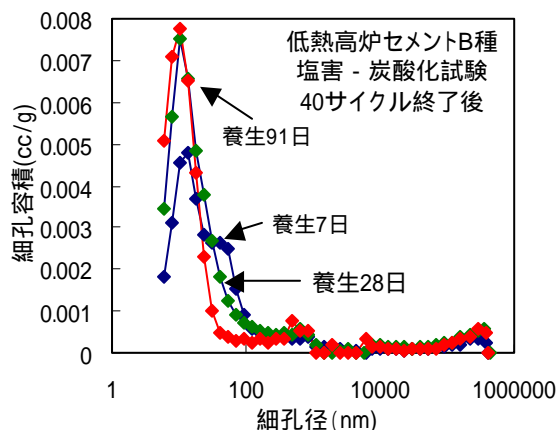


図-14 養生期間を変化させたLBB供試体の細孔容積分布

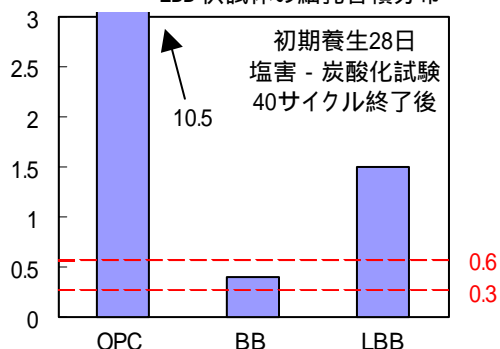


図-15 40サイクル終了時の[Cl⁻]/[OH⁻]

(5) 初期養生期間を十分に行うことで、低熱高炉セメントB種を使用したコンクリートは、炭酸ガスや塩化物イオンの浸透を抑制でき、防食効果は大きく高まる。

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) 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, 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) 土木学会論文集: 「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法(案)(JSCE-G572-2003)」の制定 vol767 巻-5-64号 11-16頁
- 4) 石田哲也ほか: 異なる鉱物組成ならびにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性, コンクリート工学年次論文集, vol26, No.1, pp.849-854, 2004
- 5) 石田健太ほか: 鉄筋腐食発生限界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, vol29, No.1, pp.1065-1070, 2007