報告 暴露 40 ヶ月後の混和材を多量に用いたコンクリートの塩化物イオン 浸透

中村 英佑*1·栗原 勇樹*2·古賀 裕久*3

要旨:高炉スラグ微粉末およびフライアッシュの置換率ならびに水結合材比の異なるコンクリート供試体を 沿岸部に40ヶ月間暴露し,実環境での塩化物イオンの浸透状況を調査した。混和材を用いた供試体では,供 試体表層部で中性化が進行し,供試体内部の未中性化領域で塩化物イオン濃度が大きくなる傾向にあった。 混和材の置換率の高い供試体では,この傾向が顕著に現れたため,水結合材比が同一でポルトランドセメン トのみを用いた供試体よりも塩化物イオンの浸透深さが大きくなることがあった。しかし,水結合材比を低 減して中性化の進行を抑制することによって,塩化物イオンの未中性化領域への浸透の程度は小さくなった。 キーワード:高炉スラグ微粉末,フライアッシュ,暴露試験,塩化物イオン浸透,複合劣化

1. はじめに

低炭素社会の構築に向けた取組みとして混和材を多量 に用いたコンクリートが再注目されているが、この実用 化のためには実環境において十分な耐久性を確保する必 要がある。混和材を用いたコンクリートの実環境での塩 化物イオンの浸透状況を明らかにするため、様々な暴露 試験が行われているが,過去の暴露試験^{例えば 1), 2)}は高炉 セメントB種やフライアッシュセメントB種を用いたコ ンクリートを対象としたものが主であった。最近の暴露 試験^{例えば 3), 4)}には, 高炉スラグ微粉末の置換率を JIS R 5211:2009の高炉セメントC種の上限値(70%)以上あるい はフライアッシュの置換率をJISR 5213:2009のフライア ッシュセメント C 種の上限値(30%)以上としたコンクリ ートや複数の混和材を併用したコンクリートを対象とし たものもある。しかし、高炉スラグ微粉末やフライアッ シュの置換率を混合セメントC種の上限値よりも高めた コンクリートも含めて, 混和材の置換率や水結合材比(以 下,W/Bという)の違いが実環境での塩化物イオン浸透に 与える影響を体系的に検討したものは存在しない。

このような背景にもとづき,本稿では,高炉スラグ微 粉末およびフライアッシュの置換率ならびに W/B を実 験パラメータとしたコンクリート供試体を沖縄の沿岸部 に暴露し,暴露40ヶ月後の塩化物イオン濃度などを測定 して,混和材を多量に用いたコンクリートの実環境での 塩化物イオンの浸透状況を調査した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 コンクリート配合と基礎物性

コンクリート配合と基礎物性を表-1 に示す。前報⁵⁾ では、(1)プレストレストコンクリートへの適用を想定し て早強ポルトランドセメントを用いた 13 配合,(2)鉄筋 コンクリートへの適用を想定して普通ポルトランドセメ ントを用いた 13 配合,計 26 配合の供試体の中性化抵抗 性に関する調査結果を報告した。その後,別報⁶におい て,プレストレストコンクリートへの適用を想定した配 合の供試体では,暴露40ヶ月後の時点においても中性化 深さが小さく,混和材の使用によって塩化物イオン浸透 が抑制されたことを報告した。本稿では,鉄筋コンクリ ートへの適用を想定した配合の供試体を対象として,暴 露40ヶ月後の塩化物イオンの浸透状況を報告する。

本稿で対象とした 13 配合の内訳は、(1)普通ポルトラ ンドセメントのみを用いた配合、(2)高炉スラグ微粉末を 用いた配合、(3)フライアッシュを用いた配合、(4)高炉ス ラグ微粉末とフライアッシュを併用した配合、計4種類 である。高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュを用 いた配合では、混合セメントの「B種相当」、「C種相当」、 「C種超」の3水準となるように、各混和材の置換率を 設定した。すなわち、高炉スラグ微粉末の置換率を50%、

70%, 85%, フライアッシュの置換率を 20%, 30%, 40% とした。高炉スラグ微粉末とフライアッシュを併用した 三成分の配合では,高炉スラグ微粉末の置換率を 50%, フライアッシュの置換率を 20%とした。

W/B については、50%を基本とした。ただし、W/B が 塩化物イオン浸透に与える影響を検討するため、普通ポ ルトランドセメントのみを用いた供試体、混和材の置換 率を混合セメントの「B 種相当」あるいは「C 種超」と した供試体では、W/B を 35%とした供試体も製作した。 なお、高炉スラグ微粉末には JIS A 6206:2013 の高炉ス ラグ微粉末 4000、フライアッシュには JIS A 6201:2008

のフライアッシュ II 種に適合するものを用いた。

*1 国立研究開発法人土木研究所 先端材料資源研究センター 材料資源研究グループ 主任研究員 (正会員) *2 国立研究開発法人土木研究所 先端材料資源研究センター 材料資源研究グループ 交流研究員 (正会員) *3 国立研究開発法人土木研究所 先端材料資源研究センター 材料資源研究グループ 上席研究員 (正会員)

配合	W/B	単位量(kg/m³)					スランプ	空気量	圧縮強度(N/mm ²)		
	(%)	W	OPC	GGBFS	FA	S	G	(cm)	(%)	材齢28日	材齢3年
N50	50	165	330	—	I	827	968	14.0	5.2	44.9	60.5
N50B50			165	165 (50%)	-	815		13.5	4.3	36.3	61.5
N50B70			99	231 (70%)		810		12.5	4.5	30.5	51.4
N50B85			50	281 (85%)	-	806		11.5	4.0	21.2	32.9
N50F20			264	-	66 (20%)	807		11.5	4.4	37.4	58.4
N50F30			231	-	99 (30%)	797		11.0	4.6	30.0	53.7
N50F40			198	-	132 (40%)	787		14.5	4.0	22.9	45.4
N50B50F20			99	165 (50%)	66 (20%)	795		12.0	4.6	23.6	47.6
N35	35		471	-	-	713		14.5	4.7	67.7	86.5
N35B50			236	236 (50%)	-	695		14.5	4.3	55.8	81.6
N35B85			71	401 (85%)	-	682		12.5	5.1	34.3	53.2
N35F20			377	—	94 (20%)	684		12.0	3.5	59.3	85.6
N35F40			283	_	189 (40%)	655		14.5	4.5	41.6	60.9

表-1 コンクリート配合と基礎物性

※W: 上水道水(茨城県つくば市), OPC: 普通ポルトランドセメント(密度=3.16g/cm³, 比表面積=3300cm²/g), GGBFS: 高炉スラグ微粉 末 4000(密度=2.89g/cm³, 比表面積=4400cm²/g, SO₃=2.19%(無水せっこう添加)), FA: フライアッシュ II 種(密度=2.30g/cm³, 比表面積 =4280cm²/g), S: 静岡県掛川産陸砂(密度=2.56g/cm³, 吸水率=2.23%), G: 茨城県笠間産砕石 6 号(密度=2.67g/cm³, 吸水率=0.43%, 硬質 砂岩)と5 号(密度=2.67g/cm³, 吸水率=0.46%, 硬質砂岩)を均等に混合, 最大寸法=20mm, 化学混和剤: スランプ 12±2.5cm, 空気量 4.5 ±1.5%を目標値として使用量を調整, 単位量の()内の百分率は結合材に占める混和材の質量%を表示

※スランプ,空気量:練上がり直後の測定値,圧縮強度:材齢28日は水中養生後,材齢3年は茨城県つくば市での屋外暴露後の測定値





※左側の写真に供試体の暴露地点を破線で表示
※最寄りの気象観測地点の気象データ⁷⁾:平均気温
22.4℃,平均湿度 74.6%,積算降水量 7828mm
図ー2 供試体の暴露状況

2.2 暴露試験の方法

供試体の形状と解体調査の方法を図-1 に示す。暴露 試験に用いた供試体の形状は,100×100×200 mm の角 柱である。材齢28日まで水中養生を行った後,実験室内 に保管して,コンクリート打込み方向に対して片側の側 面(暴露面,100×200 mm)以外を塗装材料でシールした。 材齢44~69日で,暴露面を海側に向けて供試体を暴露試 験場に静置して,暴露を開始した。2011年2月から2015 年6月までの40ヶ月間を暴露期間とした。

供試体の暴露状況を図-2 に示す。暴露試験場は,雨 がかりのある屋外の沿岸部(沖縄県国頭郡大宜味村)に位 置し,台風時など天候によっては海水が供試体に直接降 りかかることもある環境である。

2.3 解体調査の方法

暴露 40 ヶ月後に供試体を回収し,解体調査を行った。 調査内容は,(1)塩化物イオン濃度の測定,(2)中性化深さ の測定,(3)EPMA 法による面分析,計3項目である。

塩化物イオン濃度の測定では、供試体の中央部から厚 さ5 mm あるいは厚さ10 mm で試料を切断して 0.15 mm 以下に微粉砕し,JIS A 1154:2012 に準拠して電位差滴定 法によって全塩化物イオンの濃度を測定した。

中性化深さの測定では、供試体の端部から 40 mm の位 置を割裂し、JIS A 1152:2011 に準拠して割裂面にフェノ ールフタレイン溶液を噴霧して、暴露面から赤紫色を呈 した部分までの距離をノギスで測定した.等間隔に9点 で測定を行って得られた平均値を中性化深さとした。

EPMA 法による面分析では, W/B を 50%とした 8 個の 供試体を対象として, JSCE-G 574-2013⁸⁾に準拠して, 供 試体の断面で塩素の濃度分布を測定した。「中央部の幅 80 mm×表面から深さ 40 mm」の範囲を分析対象とした。

3. 実験結果

3.1 塩化物イオン濃度と中性化深さの測定結果

塩化物イオン濃度と中性化深さの測定結果のうち, W/Bを50%とした供試体の結果を図-3, W/Bを35%と した供試体の結果を図-4に示す。ただし,図-4には, 比較のため,W/Bを50%として普通ポルトランドセメン トのみを用いた供試体(N50)の結果も併記した。



(1) W/B=50%の供試体の結果

塩化物イオン濃度に着目すると、N50と高炉スラグ微 粉末の置換率を 50%とした供試体(N50B50)を除いて,供 試体表面に最も近い「表面からの距離 0~5 mm」よりも 供試体内部の「表面からの距離 5~10 mm」において塩 化物イオン濃度が大きくなったことがわかる。また,高 炉スラグ微粉末の置換率を 85%とした供試体(N50B85) では、「表面からの距離 10~15 mm」で塩化物イオン濃 度が最大となり、「表面からの距離 10~20 mm」の範囲 の塩化物イオン濃度が他の供試体よりも大幅に大きくな ったことがわかる。混和材を用いた供試体の塩化物イオ ンの濃度分布で塩化物イオン濃度が最大となった位置は, 各供試体の中性化深さよりも供試体内部であった。この ため、外部から浸透した塩化物イオンが中性化の進行と ともに未中性化領域に濃縮したことによって、供試体内 部の塩化物イオン濃度が大きくなったと考えられる。同 様の現象は塩水浸せきと促進中性化を交互に行った室内 実験^{例えば9}でも確認されており、実環境でも塩化物イオ ン浸透と中性化の複合劣化が発生し得るといえる。

次に,中性化深さを比較すると,混和材の置換率の高 い供試体ほど中性化深さが大きくなり,結果として,供 試体内部の未中性化領域で塩化物イオンの濃度や浸透深 さが大きくなったことがわかる。混和材を多量に用いた コンクリートで中性化の進行を抑制することは、中性化 だけでなく、未中性化領域に濃縮する塩化物イオンに起 因する鋼材腐食を防止するためにも重要といえる。

(2) W/B=35%の供試体の結果

塩化物イオン濃度に着目すると、高炉スラグ微粉末の 置換率を85%とした供試体(N35B85)を除いて、塩化物イ オン濃度は、供試体表面に最も近い「表面からの距離0 ~5 mm」で最大となり、供試体内部ほど小さくなったこ とがわかる。また、N35B85 以外の塩化物イオンの濃度 分布を厳密に比較すると、混和材を用いた供試体の塩化 物イオン濃度は、「表面からの距離5~20 mm」の範囲で は、普通ポルトランドセメントを用いた供試体(N35)より も小さくなったことがわかる。混和材を用いたコンクリ ートでは、W/Bを低減して中性化の進行を抑制できれば、 混和材の使用による空隙構造の緻密化などによって塩化 物イオン浸透の抑制効果を得ることができるといえる。

N35B85 では、「表面からの距離 5~10 mm」の塩化物 イオン濃度が最大となり、この位置の塩化物イオン濃度 が N35 よりも大きくなった。前述した W/B を 50%とし た供試体の結果と同様に、W/B が同一の供試体同士を比 較すると、中性化深さや塩化物イオンの未中性化領域へ





の濃縮の程度によっては混和材の使用による塩化物イオ ン浸透の抑制効果を得られない場合があると考えられる。 しかし,N35B85とN50を比較すると,「表面からの距離 10~25 mm」の範囲では,N35B85の塩化物イオン濃度が N50よりも小さくなったことがわかる。表-1によると, N35B85では,W/Bを35%に低減し,かつ,高炉スラグ 微粉末の置換率を85%としたことによって,単位セメン ト量をN50の約22%に削減しつつ,圧縮強度を材齢28 日でN50の約76%,材齢3年でN50の約88%とするこ とができた。混和材を多量に用いたコンクリートでは, W/Bを低減することによって,強度発現の遅延や中性化 抵抗性の低下を抑制でき,さらには,塩化物イオンの未 中性化領域への濃縮も抑制できると考えられる。

3.2 EPMA 法による面分析の結果

EPMA 法による面分析から得られた塩素のマッピング 画像を図-5 に示す。図-3 の塩化物イオン濃度の測定 結果と同様に,混和材を用いた供試体では,供試体表層 部で塩素の濃度が小さく,供試体内部で塩素の濃度が大 きい領域が生じていたことを視覚的に確認できる。 次に、図-5の塩素のマッピング画像を塩化物イオン の濃度分布に換算した結果を図-6に示す。同図では、 塩化物イオン浸透の大部分がペースト部で生じると仮定 し、CaO濃度が10.0~47.0 mass%となるピクセルを主に ペーストで構成されるピクセルとみなして、このピクセ ルの塩素の濃度を抽出して塩化物イオンの濃度分布とし た。また、EPMA法による面分析から得られた塩素の濃 度分布は供試体を微粉砕して測定した全塩化物イオンの 濃度分布と概ね一致することが報告されており¹⁰⁾、本稿 では、EPMA法による面分析から得られた塩素の濃度分 布が全塩化物イオンの濃度分布と等しいとみなした。

図-6 では塩化物イオンの濃度分布を図-3 よりも精 緻に把握することが可能となった。この結果,各供試体 の塩化物イオン濃度が最大となった位置は各混和材の置 換率の高い供試体ほど内部で生じていたこと,N50 と N50B50 においても供試体表層部では塩化物イオン濃度 が小さくなったことを新たに読み取ることができる。

3.3 塩化物イオン拡散係数の算出結果

混和材を用いた供試体では未中性化領域で塩化物イオ



ン濃度が大きくなる場合があり,図-3 や図-4 の塩化 物イオン濃度の測定結果からでは塩化物イオン拡散係数 を正確に算出することが困難であった。そこで,図-6 の EPMA 法による面分析から得られた塩化物イオンの 濃度分布を用いて塩化物イオン拡散係数を算出した。こ の際,中性化深さよりも供試体表面に近い領域では塩化 物イオン濃度が小さくなったため,中性化深さよりも供 試体内部,すなわち,未中性化領域の塩化物イオンの濃 度分布を最小二乗法によって式(1)にフィッティングし, 塩化物イオン拡散係数を算出した。なお,図-6 に示し た塩化物イオンと中性化に伴って未中性化領域に 濃縮した塩化物イオンの両方の塩化物イオンの濃度分布 が含まれるが,本稿では,これらの塩化物イオンを区別 することなく,塩化物イオン拡散係数を算出した。

$$C(x,t) = C_{0,C} \left\{ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x - \Delta x_{c}}{2\sqrt{D_{CI} \cdot t}}\right) \right\} + C_{i}$$
(1)

ここに、*C*(*x*, *t*):距離 *x* と暴露期間 *t* での塩化物イオン濃度(mass%), *x*:表面からの距離(m), *t*:暴露期間(s), *C*_{0,C}: 中性化深さの位置の塩化物イオン濃度(mass%), Δ*x*_c:中性化深さ(mm), *C*_i:初期含有塩化物イオン濃度(mass%), *D*_{Cl}:塩化物イオン拡散係数(m²/s), erf:誤差関数である。 塩化物イオン拡散係数の算出結果を図-7,塩化物イ オン濃度の計算値と測定値を図-8に示す。なお、図-8 には、中性化深さと塩化物イオン浸透深さも併記した。 中性化深さは、フェノールフタレイン溶液噴霧法から得 られた位置、塩化物イオン浸透深さは、EPMA 法による 面分析から得られた塩化物イオンの濃度分布において、 供試体内部の塩化物イオン浸透が生じていない部分より も塩化物イオン濃度が約 0.02 mass%以上大きくなり、外 部からの塩化物イオン浸透が確認された位置とした。

前述したように、混和材を用いた供試体では、塩化物 イオンの未中性化領域への濃縮によって N50 と同程度, あるいは,内部まで塩化物イオンが浸透した。しかし, 未中性化領域のみの塩化物イオンの濃度分布を用いて算 出した塩化物イオン拡散係数に着目すると、混和材を用 いた供試体では、塩化物イオン拡散係数が N50 よりも小 さくなったことがわかる。また、図-8において中性化 深さから塩化物イオン浸透深さまでの距離に着目すると, N50 では約21 mm であったが, 混和材を用いた供試体で は約8mm~約16mmと小さく,混和材の置換率の高い 供試体ほど中性化深さから塩化物イオン浸透深さまでの 距離が小さくなったことがわかる。さらに、図-8 にお いて未中性化領域の塩化物イオンの濃度分布に着目する と、混和材を用いた供試体では、N50と比較して、塩化 物イオン濃度が中性化深さから供試体内部にかけて急激 に小さくなる傾向にあったこともわかる。混和材を用い

た供試体では、N50と比較して、未中性化領域の塩化物 イオン浸透に対する抵抗性が高く、塩化物イオン浸透が 抑制されたことが一因として考えられる。一方、N50で は、混和材を用いた供試体と比較して、中性化深さが小 さくなったが、塩化物イオン浸透に対する抵抗性が低く、 未中性化領域の供試体内部の深い位置まで塩化物イオン が浸透したと考えられる。

図-8 において塩化物イオンの濃度分布の計算値と測 定値を比較すると、N50 と高炉スラグ微粉末を用いた N50B50、N50B70、N50B85 では計算値と測定値が概ね-致したが、フライアッシュを用いた N50F20、N50F30、 N50F40 では中性化深さ付近において測定値と計算値に 差が生じていたことがわかる。三成分の N50B50F20 では、 両者の中間的な傾向の塩化物イオンの濃度分布が得られ た。フライアッシュを用いた供試体では、中性化深さか ら塩化物イオン濃度が最大となった位置までの距離が大 きくなったこと、塩化物イオン濃度が最大となった位置 の付近で塩化物イオン濃度が概ね一定となった領域があ ったことを確認でき、これらの傾向を式(1)で厳密に再現 することが困難であったことが原因と考えられる。

4. まとめ

本稿で得られた知見を以下にまとめる。

- 塩化物イオン浸透と中性化が作用する沿岸部で暴 露試験を行った結果,混和材を用いた供試体では, 供試体表層部で中性化が進行し,塩化物イオンが未 中性化領域に濃縮して供試体内部の塩化物イオン 濃度が大きくなった。混和材の置換率の高い供試体 では,この傾向が特に顕著に現れたため,W/Bが同 一の普通ポルトランドセメントのみを用いた供試 体よりも塩化物イオンの浸透深さが大きくなるこ とがあった。
- 2) 混和材を用いた供試体においても、W/Bを低減して 中性化の進行を抑制すると、塩化物イオンの未中性 化領域への濃縮の程度を小さくすることが可能で あり、結果として、混和材の使用によって塩化物イ オン浸透に対する抵抗性を高めることができた。
- 3) EPMA 法で得られた未中性化領域の塩化物イオンの 濃度分布から算出した塩化物イオン拡散係数は,普 通ポルトランドセメントのみを用いた供試体より も混和材を用いた供試体で小さくなった。ただし, フライアッシュを用いた供試体では,未中性化領域 の塩化物イオンの濃度分布の測定値と Fick の拡散 方程式の解から得られた計算値に差が生じた。

本稿は、国立研究開発法人土木研究所と8機関((一社) プレストレスト・コンクリート建設業協会,(株)大林組, 大成建設(株),前田建設工業(株),戸田建設(株),西松建 設(株),鐵鋼スラグ協会,電源開発(株))の共同研究「低 炭素型セメント結合材の利用技術に関する研究」の実験 結果の一部を報告したものである。暴露試験では,国土 交通省北陸地方整備局高田河川国道事務所直江津国道維 持出張所,内閣府沖縄総合事務局北部国道事務所名護維 持出張所の協力を得た。化学混和剤について BASF ジャ パン(株)の土谷正氏の助言を得た。記して謝意を表する。

参考文献

- 竹田宜典, 十河茂幸, 迫田恵三, 出光隆: 種々の海 洋環境条件におけるコンクリートの塩分浸透と鉄 筋腐食に関する実験的研究, 土木学会論文集, No.599 /V-40, pp.91-104, 1998
- 2) 細川佳史,高橋晴香,山田一夫:各種セメント系材料を用いた相組成・空隙構造が異なるコンクリートの各種環境条件下における塩化物イオン拡散係数,コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1027-1032, 2009
- 白根勇二,梶田秀幸,宮原茂禎,中村英佑:実環境 に暴露した低炭素型のコンクリートの強度特性お よび耐久性の評価, Vol.38, No.1, pp.153-158, 2016
- 片野啓三郎,竹田宣典,小林利充,中村英佑:低炭 素型のコンクリートの暴露試験による耐久性の評 価, Vol.38, No.1, pp.177-182, 2016
- 5) 中村英佑, 栗原勇樹, 古賀裕久: 暴露 40 ヶ月後の 混和材を多量に用いたコンクリートの中性化抵抗 性, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.171-176, 2016
- 6) 栗原勇樹,中村英佑,鈴木雅博,古賀裕久:混和材 を用いたコンクリートの実環境下での強度と耐久 性に関する検討,第 25 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, pp.405-408, 2016
- 気象庁ホームページ:気象統計情報, http://www.jma.go.jp/jma/menu/report.html
- JSCE-G 574-2013: EPMA 法によるコンクリート中の 元素の面分析方法(案), 2013 年制定コンクリート標 準示方書 [規準編] 土木学会規準および関連規準, 土木学会, pp.387-400, 2013
- 佐々木謙二,佐伯竜彦: C-S-H の組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響,材料, Vo.56, No.8, pp.699-706, 2007
- 10) 土木学会:硬化コンクリートのミクロの世界を拓く 新しい土木学会規準の制定-EPMA法による面分析 方法と微量成分溶出試験方法について-,コンクリ ート技術シリーズ 69, 127pp, 2006