

論文 高炉スラグ微粉末を用いた改質ビーライト系セメントコンクリートの塩分浸透に及ぼす諸要因の影響

吉田 行^{*1}・田口 史雄^{*2}・名和 豊春^{*3}・渡辺 宏^{*4}

要旨：高微粉末化したビーライト系セメントおよび、そ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分浸透性に及ぼす諸要因の影響を把握するために、電気泳動法による塩化物イオンの拡散係数の評価と併せて、コンクリートの細孔径分布測定およびセメントペーストによる細孔表面のゼータ電位の測定を行い、実験的に検討を行った。

キーワード：高炉スラグ微粉末、塩分浸透抵抗性、細孔径分布、ゼータ電位

1. はじめに

塩害によるコンクリート構造物の早期劣化は深刻な問題であり、近年、コンクリート構造物の耐久性向上に関する研究が数多く行われている。著者らはこれまで、長期耐久性を有するコンクリートの開発を目的として、ビーライト系セメントを用いたコンクリートの耐久性について検討を行い、特に、塩分浸透抵抗性については、高微粉末化したビーライト系セメントの一部を高炉スラグ微粉末で置換することにより、塩化物イオンの拡散係数を極めて小さくできることなどを確認してきた¹⁾。しかし、塩分浸透抵抗性に及ぼす要因としては、コンクリートの細孔構造、セメント水和物への固定化および細孔表面への吸着などがあるが、そのメカニズムについては必ずしも明確とはなっておらず、特に本文のような混合改質セメント材料に関しては、データの蓄積も十分とは言えない。

そこで、本研究では、改質したビーライト系セメントおよびそ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分浸透抵抗性について、最近提案されている電気泳動法を用いて拡散係数を評価するとともに、コンクリートの細孔径分布およびセメント硬化体（ペースト）による細孔表面電位（ゼータ電位）の測定を試行

し、これらの要因が、塩分浸透抵抗性に及ぼす影響について実験的に考察を行った。

2. 実験概要

本研究では、コンクリートによる電気泳動試験および細孔径分布測定と、セメント硬化体（ペースト）による細孔表面電位測定試験を行った。以下に、各試験概要を述べる。

2.1 コンクリート試験

(1) 使用材料

表－1に使用材料を**表－2**に結合材の性状を示す。ビーライト系セメントは、粉砕器を用いて高微粉末化したもの（以下 B6 と記述）を用い、比較として普通ポルトランドセメント（以下 OPC と記述）を用いた。高炉スラグ微粉末は、比表面積 $7200\text{cm}^2/\text{g}$ の微粉を用いた。混和剤はセメントの分散性に応じて 4 種類の高性能 AE

表－1 使用材料

結 合 材	ビーライト系セメント (B6) 6410 [*]
	普通ポルトランドセメント(OPC) 3320 [*]
	高炉スラグ微粉末 (S8) 7200 [*]
細 骨 材	登別産陸砂 密度 $2.71\text{g}/\text{cm}^3$, FM 2.71
粗 骨 材	白老産碎石 密度 $2.67\text{g}/\text{cm}^3$, Gmax 25mm
高性能AE減水剤	末端スルホン基を有するポリカルボン酸系
AE 減水剤	リグニンスルホン酸化合物とポリオール複合体
A E 助 剤	樹脂酸塩系（ロジン系）

※ブレン比表面積 (cm^2/g)

*1 北海道開発土木研究所 構造部材料研究室研究員 工修 (正会員)

*2 北海道開発土木研究所 構造部材料研究室室長 (正会員)

*3 北海道大学助教授 大学院工学研究科社会基盤工学専攻 工博 (正会員)

*4 日鐵セメント(株) 研究開発部次長研究員 (正会員)

減水剤（分散性：大A→D小）と AE 減水剤を各配合の性状に合わせてそれぞれ用いた。併せて、空気量を調節するため AE 助剤を用いた。

(2) コンクリートの配合

コンクリートの配合を表-3に示す。コンクリートの目標スランプおよび空気量はそれぞれ $8 \pm 1\text{cm}$ および $2.5 \sim 4.5 \pm 1\%$ とした。水結合材比 (W/B) は、25~60%の範囲で最大 5 水準とした。スラグ置換率は 40, 60%の 2 水準とした。養生は、供試体作製後 1 日湿気養生し、脱型後所定の材齢まで水中養生を行った。

(3) 電気泳動による塩分拡散係数の算定

電気泳動用供試体は、材齢 91 日まで水中養生した $\phi 10 \times 20\text{cm}$ の円柱供試体を、厚さ 5cm の円盤状になるように切断したものをを用いた。図-1に電気泳動試験装置の概略を示す。塩分拡散係数の算定は、JSCE-G571 の電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法（案）²⁾に準拠して行った。

(4) 細孔径分布の測定

コンクリート硬化体の細孔径分布は材齢 91 日で水銀圧入法により測定した。試料は、供試体内部のコンクリートを 5mm 立方体に切断し、アセトン中で洗浄した後、D-dry ($5 \times 10^{-4}\text{mmHg}$) で 7 日間乾燥させて測定を行った。細孔容積は、試料体積から骨材体積を除いた硬化セメントペースト体積当たりの空隙率で表記した。なお、骨材体積は、細孔測定と同様に採取した試料から得た不溶解残分質量率（セメント協会法 F-18

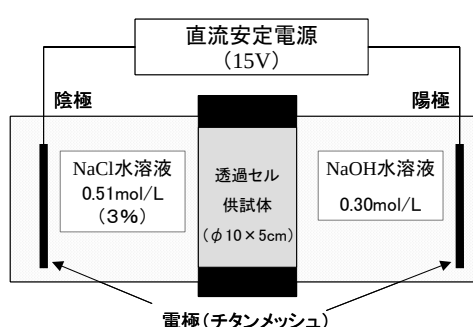


図-1 電気泳動試験装置

表-2 結合材の性状

結合材	密度 (g/cm^3)	化学成分(%)							鉱物組成(%)				凝結			圧縮強度(N/mm^2)			
		igloss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	水量 (%)	始発 (h-m)	終結 (h-m)	3 日	7 日	28 日	91 日
B6	3.24	0.3	25.2	3.6	3.9	61.8	1.9	1.9	25	54	3	12	32.0	6-45	7-55	20.8	31.4	70.7	77.6
OPC	3.15	0.9	21.4	5.4	2.6	63.8	2.6	2.2	54	21	9	9	27.6	2-05	3-25	29.4	45.5	61.2	—
S8	2.89	0.5	33.9	15.0	0.7	41.3	4.8	2.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表-3 コンクリートの配合

セメントの 種類	スラグ の種類	スラグ 置換率 (%)	W/B (%)	空気量(%)		スラ ンプ (cm)	減水剤 種類※	減水剤 添加量 (C×%)	s/a (%)	コンクリート単位量 (kg/m ³)				
				目標	実測					W	C	S	G	AE 剤 (C×%)
B6	—	—	25	2.5	2.5	7.5	B	1.00	43	113	452	832	1099	—
			30	3.5	3.5	7.5		0.85	44	113	377	368	1100	—
			40	4.5	5.2	7.0	D	0.70	46	125	313	904	1057	0.001
			50		4.1	7.3	E	0.20	44	154	308	830	1053	0.006
			60		4.6	7.5			46	158	263	880	1029	0.005
OPC			30	3.5	3.0	7.8	C	0.70	44	129	430	825	1047	0.002
			40	4.5	4.3	7.5	D	0.80	46	137	343	874	1022	—
			50		5.3	7.3	—	—	44	155	310	828	1050	0.465
			60		4.6	8.9			46	169	282	858	1003	0.282
			B6		S8	40	25	2.5	1.8	9.0	A	0.90	43	114
60	2.7	8.9		2.00		116			464	810		1070	—	
40	30	3.5		2.6		8.8	B	0.95	44	118	393	848	1075	—
60				2.8		9.0		1.40	118	393	834	1040	—	
40	40	4.5		3.5		8.0		0.80	46	129	323	889	1040	—
60				4.0		7.7		0.90	124	310	896	1048	—	
60				50		3.8	8.9	E	0.20	44	163	326	809	1062
60	60			4.3		8.9	46			157	262	879	1028	0.005

※減水剤: (A~D: 高性能 AE 減水剤, E: AE 減水剤)

に準拠)に試料質量を乗じこれを骨材密度で除して求めた。

2.2 セメント硬化体（ペースト）試験

セメント硬化体の細孔表面は、一般に Ca^{2+} イオンが吸着しプラスに帯電しており、セメント硬化体は一種のイオン選択透過膜の機能をもち、陽イオンと陰イオンの分離膜として働くため、イオンの拡散に大きな影響を及ぼすと言われている³⁾。本試験では、セメント硬化体の塩化物イオンの透過性に大きな影響を及ぼすと考えられるセメント硬化体の表面電位について、粉体の種類に着目し検討した。なお、表面電位を直接測定することはできないため、セメント表面に極めて近い位置のゼータ電位を流動電位法によって測定した。

(1) 使用材料

セメントはコンクリート試験と同様に、OPCとB6の2種類を用いた。混和材は、比表面積 $6200\text{cm}^2/\text{g}$ の高炉スラグ微粉末(S6)を用いた。

(2) 配合および供試体作製方法

セメントペーストは、水結合材比を50%、高炉スラグ微粉末の置換率は50%と一定とし、OPC単体(記号OPC)、OPC+スラグ(記号BS6)、B6+スラグ(記号L6)の3ケースについて試験を行った。ペーストは、ハンドミキサーを用いて3分間攪拌し、混練後、直ちに型枠(内径10cm、高さ5.5mm)に打ち込んだ。打ち込みは高さ7mm程度まで余盛り可能となるように型枠を細工し、ブリーディングが終了した時点で、5.5mm高さまでモルタルナイフで余剰なペーストを削り取った。

養生は、1日間封緘養生した後に脱型し、測定材齢の前日まで 20°C 水中養生を行った。測定前日に水中から取り出した供試体の端部を、研磨剤を用いて研磨し、厚さ5mmの供試体を作製した後、湿潤養生し試験に供した。

(3) ゼータ電位と流動電位

流動電位を測定する装置は細孔表面がプラスに帯電し電気二重層が形成されるとき、溶液側に圧力を負荷

すると、その電荷の流れを止めようとする起電力が発生する原理を用いたものである³⁾。セメント硬化体では、細孔表面が Ca^{2+} イオンによりプラスに帯電し、 Cl^- イオンと電気二重層が形成される時、溶液に圧力を加えると(運動方向)、その動きを止めようとして起電力が発生する。この起電力が流動電位となり、流動電位はゼータ電位と次の関係にある。

$$\frac{V}{\Delta P} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta \sigma} \quad (1)$$

ここに、 V ：発生起電力 [V]

ΔP ：膜間圧力差 [Pa]

η ：水溶液の粘度 [$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

ζ ：ゼータ電位 [V]

σ ：溶液の電気伝導度 [$\text{m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$]

$\varepsilon_0 \varepsilon_r$ ：溶液の誘電率

本試験で用いた、諸係数値を表-4に示す。

(4) 流動電位測定装置および測定方法

図-2に流動電位測定装置の概要を示す。電圧計が負の値を示した時は、 Cl^- イオンに対して Na^+ イオンがセメント硬化体内を多く透過したことを意味し、セメント硬化体中の細孔壁のゼータ電位はプラス、つまり細孔表面がプラスに帯電していることになる。逆に、正の値を示した場合は Na^+ イオンに対して Cl^- イオンが多く透過したことを意味し、細孔表面がマイナスに帯電しているということになる。流動電位は、

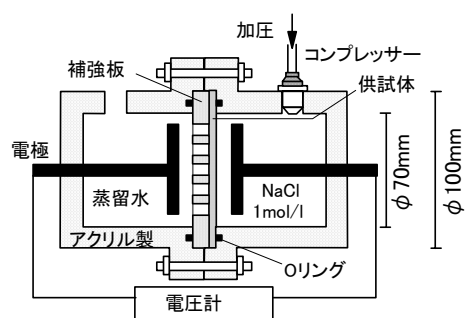


図-2 流動電位測定装置の概要

表-4 計算に用いた諸係数

ε_0	真空の誘電率	$8.854187817 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
ε_r	電解質溶液の誘電率	78.3 (NaCl 20°C)
σ	溶液の比電導度	$3.42465 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
η	水の粘性係数	$10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

電圧計を用いて容器内の溶液の電位差を測定した。膜間圧力差は、供試体の破損に注意しながら 0.06MPa から

0.18MPa まで変化させ、30 秒毎の電圧を測定し電圧計の示す値が一定となった時点の数値を、発生起電力とした。

3. 実験結果および考察

3.1 塩化物イオン濃度の経時変化

図-3 に、電気泳動による各ケースの塩化物イオン濃度の経時変化を示す。なお、各水結合材比により、塩分浸透量および浸透日数が異なるため、それぞれ図の縮尺は異なっている。塩化物イオン濃度は、水結合材比が小さいほど浸透に至る日数が長く、その後の増加割合は小さくなった。結合材の違いによる影響を比較すると、 $W/B=40\%$ 以上の場合、B6 と OPC は、ほぼ同程度か若干 B6 の方が塩化物イオン濃度の増加割合は大きくなったが、 $W/B=30\%$ では、B6 の方が OPC よりも増加割合は小さくなった。また、高炉スラグ微粉末で置換した場合、全てのケースでセメント単体の場合よりも塩化物イオン濃度の増加割合は小さくなり、スラグ置換率が大きいほどその効果は大きくなった。

3.2 塩化物イオン拡散係数

図-4 に、電気泳動試験により求めた各コンクリートの塩化物イオン拡散係数と水結合材比の関係を示す。セメント単体の場合、水結合材比の減少とともに拡散係数は小さくなった。 $W/B=40\%$ 以上では、B6 と OPC の拡散係数はほぼ同程度か B6 の方が若干大きかったが、 $W/B=30\%$ では B6 の拡散係数は OPC の 1/2 程度となり、B6 の拡散係数は $W/B=30\%$ を境に急激に低下する傾向がみられた。一方、B6 の一部をスラグで置換した場合の拡散係数は、セメント単体の場合よりも全体に極めて小さく、スラグ

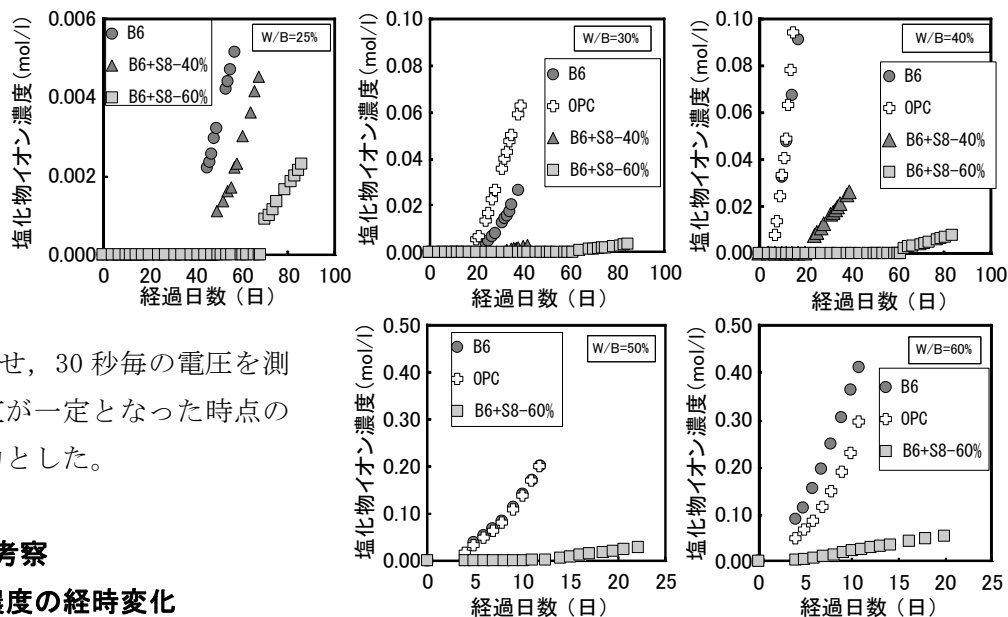


図-3 塩化物イオン濃度の経時変化

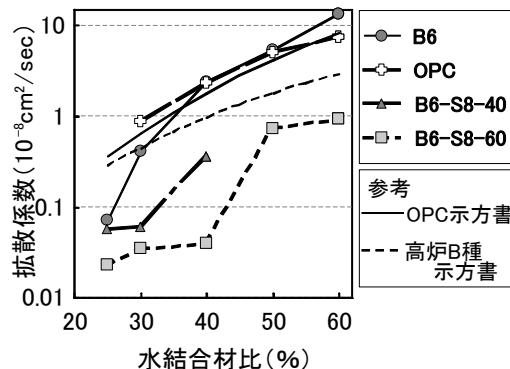
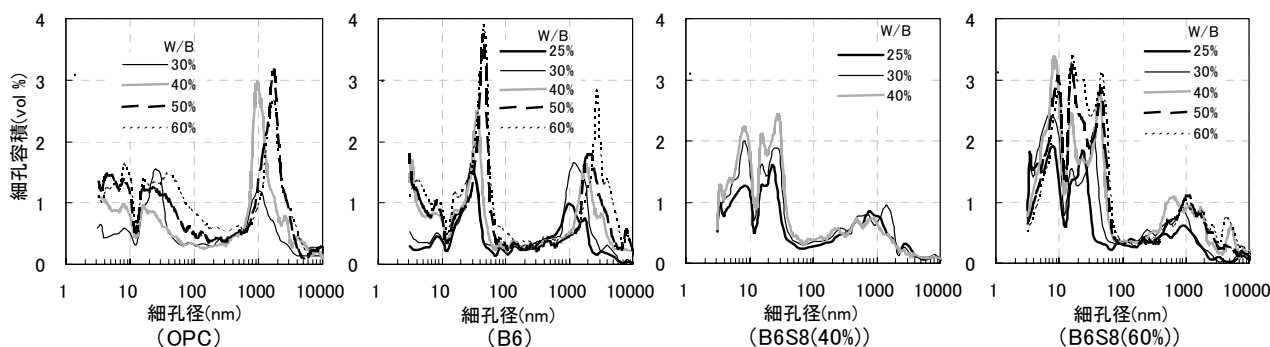


図-4 拡散係数と水結合材比の関係

置換率が大きいほど低減効果は大きくなった。特に、スラグ置換率 60% の場合は $W/B=40\%$ で、置換率 40% の場合は $W/B=30\%$ で急激にそれぞれ拡散係数が小さくなる傾向がみられ、水結合材比をさらに小さくしても、その後の拡散係数の低下はあまりなかった。

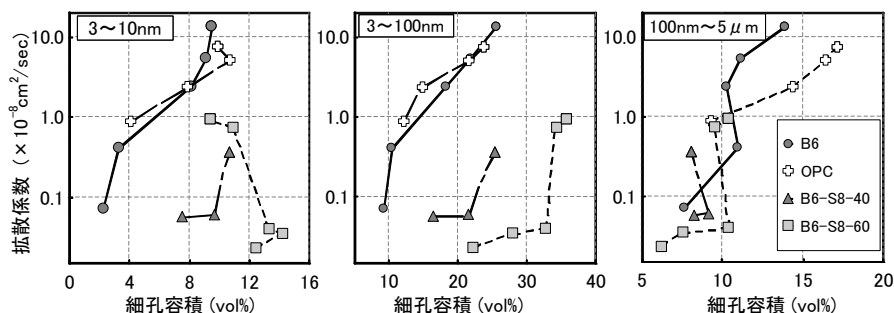
3.3 各コンクリートの細孔径分布

図-5 に各コンクリートの細孔径分布を示す。全体に、水結合材比が小さくなるほど細孔容積は少なくなる傾向がみられる。分布の特徴としては、細孔径 100nm の前後に細孔容積のピークがそれぞれみられ、結合材の種類によってそれぞれのピークの大小は異なっている。セメント単体の場合、スラグを置換したケースに比べて 100nm 以上の領域の細孔容積が多くなる傾向がある。一方、スラグを置換した場合、



図－５ コンクリートの細孔径分布

100nm 以下の領域の細孔容積が多くなる傾向があり、さらに、10nm の前後で特徴的なピークがみられ、置換率が大きいほど特に 10nm 以下の領域の細孔容積は多い傾向がある。



図－６ 各細孔容積と拡散係数の関係

3.4 細孔容積と塩分拡散係数の関係

コンクリートの細孔は、塩分浸透抵抗性に影響を及ぼすと考えられる。前節において、細孔径分布は、細孔径の範囲により異なる傾向がみられたことから、それぞれの領域の細孔容積と拡散係数の相関について検討を行った。

図－６に、細孔径 3～10nm、3～100nm および 100nm～5 μ m の範囲の細孔容積と拡散係数の関係をそれぞれ示す。細孔径 3～10nm および 3～100nm の範囲では、スラグ置換率 60%のケースを除くと、全体的に、細孔容積が少ないほど拡散係数は小さくなる傾向がみられるが、スラグを置換したケースでは、セメント単体の場合に比べて細孔容積が多いにもかかわらず、拡散係数は小さくなる傾向がみられる。これに対して、スラグ置換率 60%の場合、3～10nm の微細細孔容積が多いほど拡散係数は小さくなる傾向がみられ、細孔容積 12%を境に拡散係数が急激に小さくなった。一方、細孔径 100nm～5 μ m の範囲では、セメント単体の場合、全体的にはこの範囲の細孔容積が少ないほど拡散係数が小さくなる傾向もみられ、特に細孔容積が 10%よりも多くなると、拡散係数は大きくなる傾向が

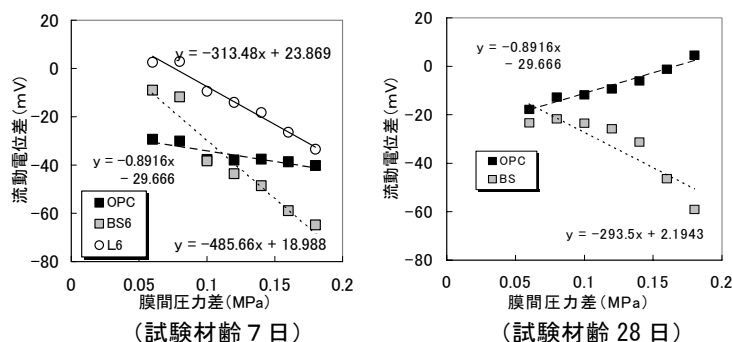
みられる。しかしながら、スラグを置換したケースの細孔容積は、ほぼ 10%以下であり、拡散係数との相関は殆どみられなかった。

以上、前節および本節の結果から、セメント単体の場合は、基本的には水結合材比の減少により全体の細孔容積が減少し緻密化することによって、塩分の浸透が抑制される傾向にあるが、スラグを置換したケースでは、100nm 以上の比較的大径の細孔容積が減少することに加え、100nm 以下の比較的小径の細孔が塩分浸透に大きく影響を及ぼしていると考えられる。

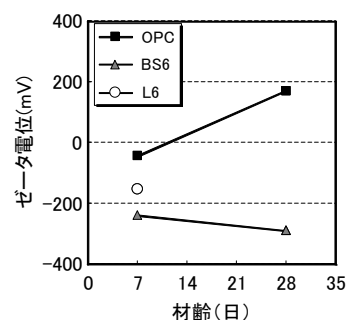
3.5 セメント硬化体の流動電位

図－７にセメント硬化体試験における膜間圧力差と流動電位差の関係を示す。図中に示した式は各データの近似曲線である。図より、膜間圧力差 ΔP と流動電位 V の関係は、セメントの種類およびセメントの水和の進行によって大きく異なることがわかる。なお、材齢 28 日のビーライト系セメントとスラグを組合わせた供試体 (L6) は、最初の加圧により微細なひび割れが生じ測定できなかった。

図－８に式(1)から算出した各セメント硬化体のゼータ電位を示す。普通ポルトランドセメ



図ー 7 膜間圧力差と流動電位の関係



図ー 8 ゼータ電位

ント単体 (OPC) では、材齢 7 日では -44mV と僅かに負のゼータ電位を示したが、材齢 28 日では 169mV と大きな正のゼータ電位を示した。これは、材齢の進行に伴いセメントの水和が進行して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成され、 Ca^{2+} の細孔表面への吸着量が増加したことによるものと考えられる。一方、普通ポルトランドセメントの一部をスラグで置換した BS6 では材齢 7, 28 日共に、-200mV を超える大きな負のゼータ電位を示した。同様に、ビーライト系セメントの一部をスラグで置換した L6 でも、材齢 7 日でのゼータ電位は -154mV と BS6 より小さいものの、比較的大きな負のゼータ電位を示した。これは、スラグの混入により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成が抑制されたためと考えられる。

以上のことから、高炉スラグ微粉末の混入によりセメント硬化体の細孔表面はマイナスに帯電し、これにより Cl^- イオンは電氣的に反発され、細孔内への浸透が阻止されると考えられる。また、既往の研究によると^{3),4)}、細孔径 2~20nm 程度あるいは 2nm 以下の極めて小さな細孔範囲の細孔容積が多いほど、細孔壁面積は広くなるため、細孔表面の電氣的影響を受けやすくなるとされている。本研究においても、前述したとおりスラグを置換したコンクリートの微細孔は多い傾向がある。特に、スラグ置換率 60% では、10nm 以下の細孔容積が多いほど拡散係数は小さくなっており、W/B=40% で拡散係数が急激に低下したのは、微細孔が増加し、表面電位の影響を大きく受けたためと考えられる。また、スラグ置換率 40% でも拡散係数の急激な低下が

みられたが、本試験の範囲内では細孔容積との相関はみられなかった。これについては、3nm よりもさらに微細な細孔の影響や細孔表面電位の影響がスラグ置換率により異なることなどが考えられるため、今後これらに関する詳細な検討を行う必要がある。

4. まとめ

- (1) 高炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化の細孔表面は、マイナスに帯電しているものと判断される。
- (2) 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは微細孔量が増加し、物理的な通りにくさに加えて、細孔表面の電氣的影響を強く受けるため、塩分拡散係数が小さくなるものと考えられる。

参考文献

- 1) 吉田行, 田口史雄, 渡辺宏: 高炉スラグ微粉末を用いた改質ビーライト系セメントコンクリートの塩分浸透性, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.639-644, 2002
- 2) 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規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 55, 2003
- 3) 阿部晋也, 田中享二, 胡桃澤清文: セメント硬化体のイオン選択透過性, Cement Science and Concrete Technology, No.53, pp.928-932, 1999
- 4) 後藤誠史ほか: セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散, セメント技術年報, No.36, pp.49-52, 1982