

論文 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート構造物の複合劣化に関する実験的検討

松元 淳一^{*1}・武若 耕司^{*2}・山口 明伸^{*3}・審良 善和^{*4}

要旨：実環境に多く存在するコンクリート構造物の複合劣化のうち、塩害と中性化の複合作用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や劣化の主従関係を把握にするため、高炉スラグ微粉末置換率や初期水中養生期間を変化させたモルタル供試体を用いて実験的に検討を行った。その結果、水結合材比の影響やスラグ置換率および初期水中養生期間で鉄筋の腐食状況に大きく差が生じることが明らかとなった。

キーワード：高炉スラグ微粉末，複合劣化，塩害，中性化，鉄筋腐食

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の塩害，中性化，化学的侵食などの単独劣化については，劣化機構がある程度明らかとなってきた。しかし，実際の鉄筋コンクリート構造物では「塩害と中性化」，「酸性雨と中性化」などの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，これらについては，十分な検討がなされていないのが現状である。

一方，海洋構造物に多く用いられている高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートに関する研究は古くから行われ，中性化の進行に懸念があるものの，塩害対策やアルカリ骨材反応対策として，広く使用されている。しかしながら，海洋構造物では海上大気中のように塩害と中性化双方の影響を受ける部分も多く，これらの複合劣化環境における高炉スラグ微粉末の置換率（以下，スラグ置換率と称す）や初期養生期間がコンクリートの耐久性に与える影響については，未だ不明な点が多い。

そこで本研究では，スラグ置換率や初期養生期間を変化させたモルタル供試体を用いて，「塩害と中性化」の複合劣化が作用した場合のモルタルの中性化や内部鉄筋腐食状況などについて実験的検討を行った。

2. 実験概要

2.1 実験供試体

実験に用いた供試体は，図 - 1 に示す 10cm × 10cm のモルタル円柱体にかぶり 3cm として D10 鉄筋を配置したものである。なお，供試体は，試験面一面を残して他の面を，初期養生後 2 日間表面を乾燥させた後，エポキシ樹脂で被覆した。使用したモルタルは，表 - 1 に示す配合で水結合材比（以下，W/B）を 50% および 70% として作製した。なお，配合決定に際しては，目標フロー値を $190 \pm 10\text{mm}$ として各 W/B ごとにペースト容積を一定として，配合を定めた。また，作製したモルタル供試体の圧縮強度については，表 - 1 に示すように初期養生期間 28 日では，高炉スラグ微粉末混入のモルタル供試体の方が OPC 供試体に比べ小さいものの，初期養生期間が 91 日と長期になると，OPC 供試体と同様もしくは大きくなる傾向を示した。

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 $4000\text{cm}^2/\text{g}$ のものを，また，細骨材としては富士川産川砂（密度 2.65g/cm^3 ，吸水率 1.93%）を用いた。スラグ置換率は，0%，50% および 70% の 3 種類とした。なお，以下では，スラグ置換率 0%，50% および 70%

*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 工学部海洋土木工学科助教授 工博（正会員）

*3 鹿児島大学 工学部海洋土木工学科 助手 博士（工学）（正会員）

*4 港湾空港技術研究所 地盤・構造部 博士（工学）（正会員）

表 - 1 供試体配合および圧縮強度

W/B (%)	ペースト容積比	スラグ置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)				圧縮強度 (N/mm ²)	
			W	C	BFS	S	28日	91日
0.5	0.45	0	275	550	0	1447	48.61	52.84
		0.5	271	271	271	1447	40.23	54.48
		0.7	269	161	377	1447	34.65	50.21
0.7	0.41	0	282	403	0	1552	26.87	30.71
		0.5	278	199	199	1552	27.15	35.79
		0.7	277	119	277	1552	21.73	29.96

表 - 2 要因と水準

要因	水準
W/B (%)	50, 70
スラグ置換率 (%)	0, 50, 70
かぶり (cm)	3
初期養生期間 (日)	7, 28, 91

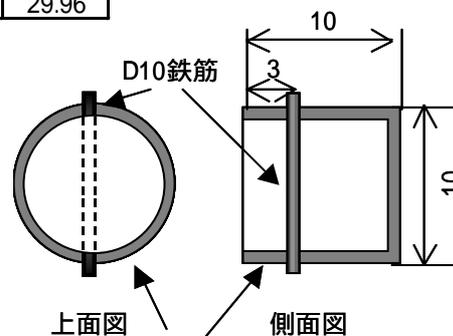
で作製した供試体をそれぞれ OPC, BB ならびに BC として示す。また、これらの表記の後ろにつく数字は W/B を表すものとする。例えば BB70 とは、スラグ置換率 50% で、W/B70% の供試体のことである。

供試体の要因と水準をとりまとめて表 - 2 に示す。なお、初期養生期間の違いによるモルタルの耐久性の相違も検討するため、初期水中養生期間が 7 日、28 日および 91 日の 3 種類の場合についても検討を行った。

2.2 促進試験方法

塩水浸せきと中性化促進を併せた複合劣化試験（以下、塩害・中性化試験と称す）は、写真 - 1 に示すような試作の塩水浸せき装置を CO₂ 濃度 5% の室内に設置することで実施した。また、比較用に中性化のみを作用させる場合（以下、中性化試験と称す）と塩水のみを作用させる場合（以下、塩害試験と称す）も同時に行った。

試験方法は、いずれの場合も溶液浸せき 3.5 日と乾燥 3.5 日の計 1 週間を 1 サイクルとして乾湿繰り返しとし、中性化試験を併せて行う場合には、1 サイクルで 1 年間に相当する中性化が進行するように CO₂ 濃度の選定を行った¹⁾。主な促進試験条件を表 - 3 に示す。また、各試験は浸せきおよび乾燥方法が異なり、浸せき溶液としては塩害・中性化試験および塩害試験の場合が NaCl 5% 水溶液、中性化試験の場合には、蒸留水を用いた。乾燥方法については、温度 30℃、湿度 70% の環境室内で乾燥を行い、塩害・中性化試験ならびに中性化試験では、乾燥時に促進中性化を行った。各試験の浸せき方法および乾燥方を取りまとめて表 - 4 に示す。



エポキシ樹脂 単位：cm
図 - 1 供試体形状



写真 - 1 塩水浸せき試験装置

表 - 3 促進試験条件

1サイクル	浸せき時間	3.5日
	乾燥時間	3.5日
CO ₂ 濃度		5%
温度		30
湿度		70%
浸せき方法		・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・中性化試験	中性化試験	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	中性化促進	中性化促進	気中 (20℃) 乾燥

3. 試験結果および考察

一例として、W/B50% および 70% の初期養生期間 28 日供試体における塩害・中性化試験 40 サイクル終了時までの中性化深さの経時変化を図 - 2 に示す。なお、中性化深さはフェノールフタレイン法に準じて測定を行った。スラグ置換率の如何に関わらず、W/B が大きい方が中性化深さは大きくなっ

た。また、いずれのW/Bについても、高炉スラグ微粉末の混入率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²⁾と同様な傾向を示した。また、40サイクル終了時にモルタル表面から深さ方向に2mm間隔でドリルサンプリングを行い、粉末試料重量0.35gと蒸留水を混合して全試料重量を30gとし、スターラーで24時間攪拌することで、可溶性イオンを溶出させ、pHの測定を行った³⁾。結果を図-3に示す。高炉スラグ微粉末で置換した場合、OPC供試体に比べ供試体内部のpHは低く、特にBC

供試体の場合は、鉄筋近傍でもpH11.6と低い値を示した。

図-4に、W/B70%の初期養生期間28日供試体に塩害・中性化試験あるいは中性化試験をそれぞれ30サイクルまで行った後の中性化深さを示す。塩害・中性化試験結果と中性化試験結果を比較すると、OPC70は、ほぼ同様な値を示しているものの、高炉スラグを置換した場合、塩害・中性化試験供試体の方が中性化単独の場合よりも中性化深さは小さくなり、高炉スラグ微粉末使用の場合には、塩水が作用した場合において、何らかの中性化抑制作用が働いたことが示唆された。

図-5には、W/B50%および

70%の初期養生期間28日のモルタル供試体に対して塩害・中性化試験を40サイクル行った後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に準じた。高W/Bになるにつれ塩化物イオンはより内部へ浸透している状況が認められ、中性化の影響から供試体表面部分では塩化物の濃縮が見られる結果となった。さらに、供試体内部鉄筋位置では、W/B50%および70%の場合ともOPC供試体のみ腐食発生限界量(1.2kg/m³)を超える塩化物イオンが確認され、高

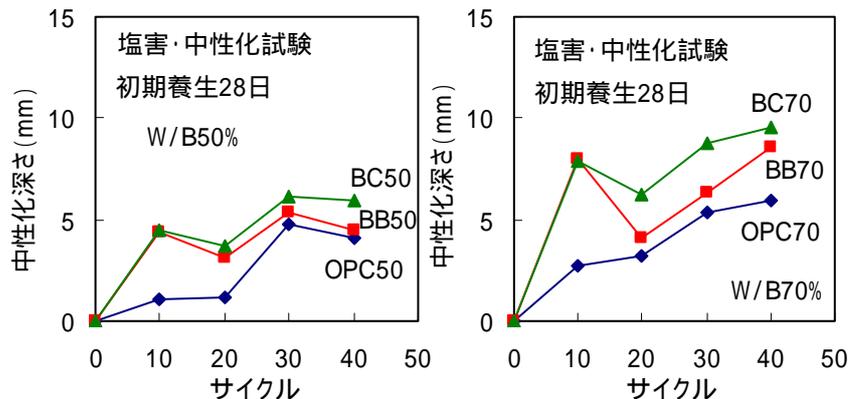


図-2 W/B50%および70%の初期養生期間28日供試体における中性化深さの経時変化

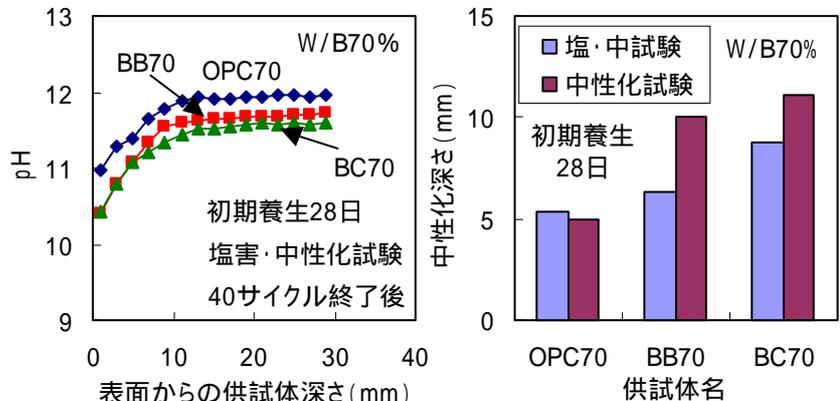


図-3 初期養生期間28日供試体の40サイクル終了後のpH分布

図-4 塩害・中性化試験と中性化試験の中性化深さ

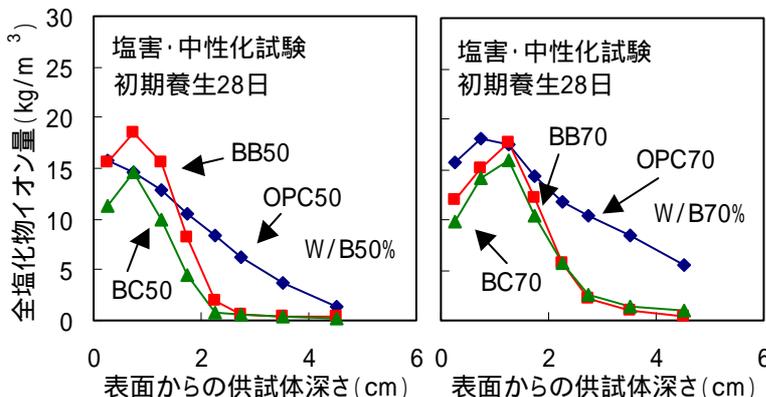


図-5 W/B50%および70%の初期養生期間28日における40サイクル後の全塩化物イオン量分布

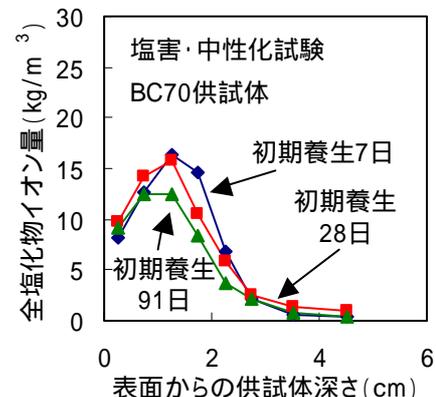


図-6 BC70供試体の初期養生期間毎の全塩化物イオン量分布

炉スラグ微粉末を使用した場合には、塩化物イオンの浸透に対する抵抗性は明らかに高いものと考えられた。

次に、BC70供試体において初期養生期間が異なった場合の40サイクル終了時の全塩化物イオン量分布を図-6に示す。初期養生期間が長くなるにつれ、モルタル内部の全塩化物イオン量は少なくなる傾向にあり、高炉スラグ微粉末を置換した場合、十分に初期養生期間を設けることで、塩化物イオンの浸透抑制効果がさらに高まると考えられた。

次に、可溶性塩化物量を供試体深さ1cm間隔で測定後、全塩化物イオン量から可溶性塩化物量を差し引くことで固定化塩化物量を算出した⁵⁾。図-7に固定化塩化物量と可溶性塩化物量の関係を示す。なお、図はW/B50%の場合と70%の場合を一緒に示しており、中性化していない領域で検討している。この結果、可溶性塩化物量が大きくなると固定化塩化物量も大きくなる傾向を示した。また、アルミナ分を多く含む高炉スラグ微粉末でセメントの一部を置換した場合、固定化塩化物量は大きくなると予想されたが、OPC供試体と同程度か、かえって少ない傾向となった。

図-8に、W/B70%の初期養生期間28日供試体に塩害・中性化試験あるいは塩害試験をそれぞれ30サイクルまで行った後の塩化物イオン量拡散係数を示す。なお、算出方法は、土木学会規準のJSCE G573 2003に準じ、全塩化物イオン量のデータよりFickの第2法則の拡散方程式を干渉帯の条件で

逆解析によって求めた⁴⁾。なお、中性化深さ+1cmの領域のデータは省いて算出している。塩害・中性化試験結果と塩害試験結果を比較すると、いずれの供試体においても、塩害・中性化試験の方が拡散係数は大きくなる結果を示し、塩害と中性化が複合した場合、中性化の影響から固定化塩化物イオンの遊離が生じ、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。

次に、塩害・中性化試験において、初期養生期

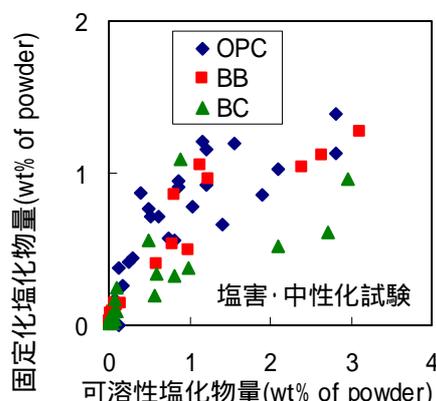


図-7 固定化塩化物量と可溶性塩化物量の関係

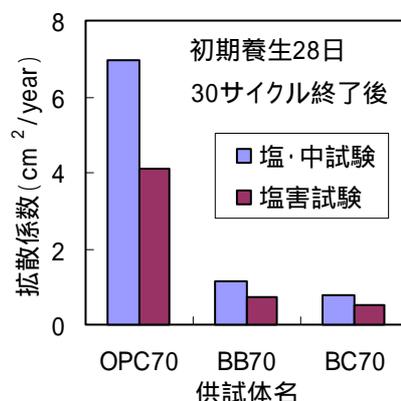


図-8 塩害・中性化試験と塩害試験の塩化物イオン拡散係数

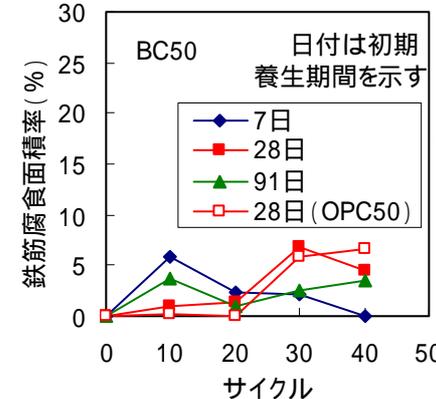
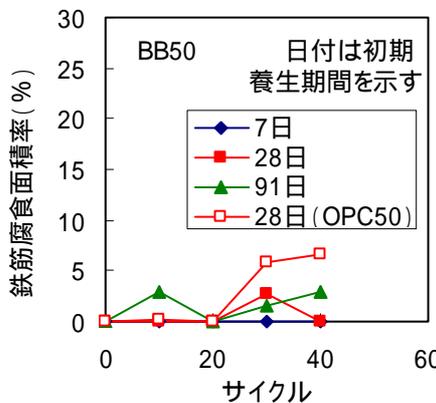


図-9 W/B50%供試体の鉄筋腐食面積率の経時変化 (塩害・中性化試験)

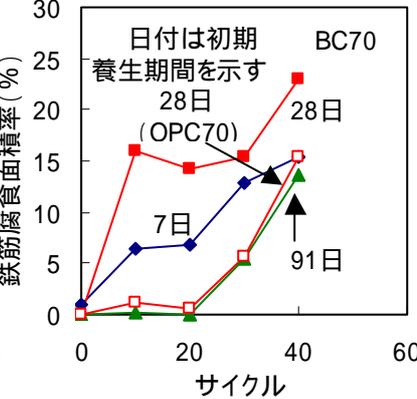
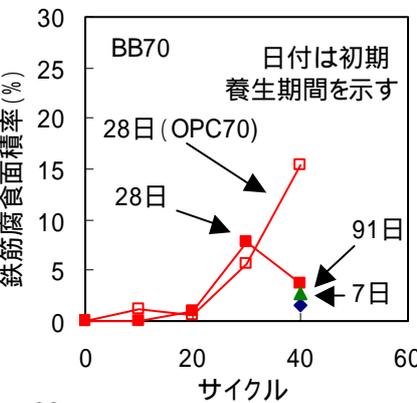


図-10 W/B70%供試体の鉄筋腐食面積率の経時変化 (塩害・中性化試験)

間が異なる場合の鉄筋腐食面積率の経時変化の違いについて W/B50% の場合を図 - 9 に、W/B70% の場合を図 - 10 にそれぞれ示す。なお、比較用として初期養生期間 28 日の OPC 供試体における腐食面積率の経時変化も併せて示す。スラグ置換率 50% の BB 供試体においては、ばらつきはあるものの全体的には、OPC 供試体に比べ、W/B や初期養生期間の如何に関わらず鉄筋腐食面積率を抑制する状況が認められ、高炉スラグ微粉末使用の効果があるものと考えられた。しかしながら、スラグ置換率 70% の BC 供試体においては、W/B あるいは初期養生期間の如何によらず、必ずしも、十分な抑制効果があるとは考えられない結果となった。また、図 - 11 には、W/B70% で初期養生期間 28 日の供試体について、塩害・中性化試験では 40 サイクルまで、中性化試験および塩害試験ではそれぞれ 30 サイクルまで行った後の鉄筋腐食面積率を示す。OPC70 は、塩害・中性化試験供試体の方が、他の試験よりも腐食面積率が大きな値を示したものの、高炉スラグを置換した場合、塩害・中性化試験の

方がサイクル数が多いにも関わらず、中性化試験の方が腐食面積率が大きくなる結果を示した。

そこで、塩害・中性化試験 40 サイクル終了後の供試体において、鉄筋の腐食要因について検討を行った。図 - 12 に全塩化物イオン量と鉄筋腐食面積率の関係を示した。OPC 供試体においては、全塩化物イオン量が、およそ 1.5kg/m^3 以上で腐食が発生し、その量が大きくなるに従って鉄筋腐食面積率も大きくなる傾向を示すが、BC 供試体では全塩化物イオン量が極めて少量であるにも関わらず、鉄筋腐食が確認されており、高炉スラグ微粉末を使用した場合のコン

クリート中の鉄筋腐食については、塩化物イオンの浸透状況のみで判断することは危険となることが示唆された。

図 - 13 に、示差熱重量分析で得られた BC70 供試体中の深さ方向の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 の含有量分布を示す。なお、鉄筋近傍位置については、OPC70, BB70 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を併せて示す。この結果、BC 供試体中では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は中性化領域ではほとんど存在しておらず、中性化遷移領域にあたる深さ 20mm 付近から、若干増加する傾向を示すものの、鉄筋近傍の未中性化領域においても、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、OPC70 供試体に比べ、極めて少なく、 $[\text{OH}^-]$ の絶対量の低下が高炉スラグ微粉末使用のモルタル中の鉄筋腐食に影響を与えたことが考えられた。

ここで、既往の結果⁶⁾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を推定し、また、図 - 3 の pH 分布から $[\text{OH}^-]$ を算出し、鉄筋近傍での $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ を求めた。図 - 14 には、W/B70% の初期養生期間 28 日供試体に塩害・中性化試験を 40 サイクル行った後の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$

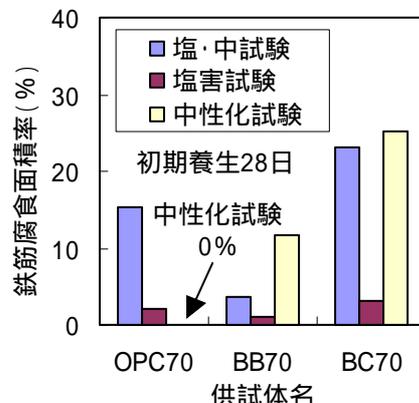


図 - 11 各試験の鉄筋腐食面積率

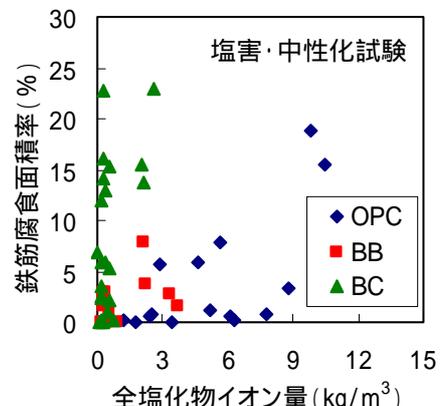


図 - 12 全塩化物量と鉄筋腐食面積率の関係

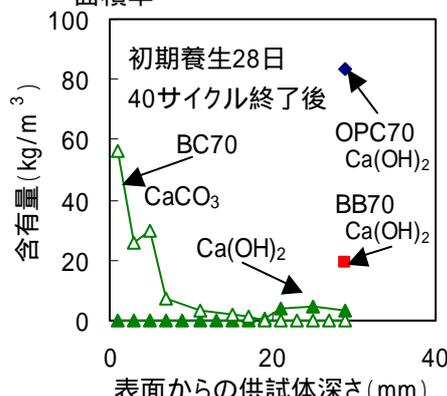


図 - 13 BC70 供試体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 の含有量分布

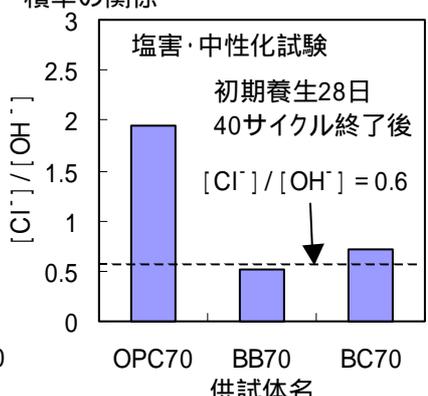


図 - 14 40 サイクル終了時の自由塩化物イオン量 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$

示す。鉄筋腐食は一般に $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.6を超えると発生するといわれているが⁷⁾、OPC70 およびBC70 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-11の結果と一致する。一方、BB70 供試体は $[Cl^-]/[OH^-]$ は0.6を下回るものの、図-11では腐食発生は認められている。ただし、その量は、微小な状態に留まっている。この結果より、塩害と中性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鉄筋腐食の可能性を推定できるようである。

図-15には、BC70 供試体の鉄筋近傍位置におけるモルタル中の細孔容積分布で示した。初期養生を十分に行うに従い、 $200nm \sim 10^4nm$ の毛細管空隙に相当する細孔容積量は小さく、これに対して、 10^2nm 以下のゲル空隙に相当する細孔容積が大きくなっていることから、組織の緻密化が認められ、 Cl^- などの腐食因子の浸透はしにくい状況となっているものと思われる。

4. まとめ

本研究では、高炉スラグ微粉末を用いたモルタル部材の塩害と中性化の複合劣化に関して、高炉スラグ微粉末置換率や初期養生期間を変化させたモルタル供試体を用いて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モルタルは、スラグ置換率やW/Bの如何に関わらず、複合劣化環境でも塩化物イオンの浸透抵抗性は極めて高いが、スラグ置換率が70%程度で、W/Bも50%程度以上となると、必ずしも鉄筋腐食抑制効果が高いとは限らない。

(2) 塩害と中性化の複合劣化環境にある高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの場合、内部鉄筋の腐食性は塩化物イオンの浸透よりも、中性化の状況により大きな影響を受ける可能性が高い。

(3) 高炉スラグ微粉末によりセメントの一部を置換したモルタルにおいても、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ることが示唆された。

(4) 初期養生期間を十分に行うことで、高炉スラ

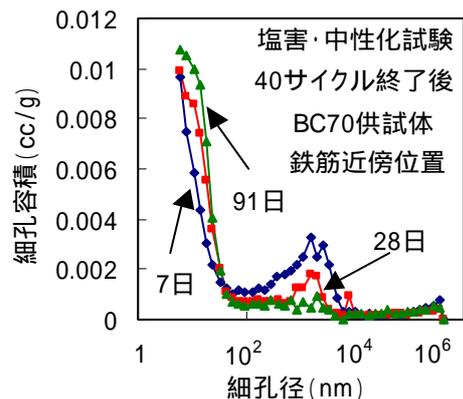


図-15 BC70 供試体の40サイクル終了後の鉄筋近傍の細孔容積分布

グ微粉末を使用したモルタル中の組織が緻密となり、中性化の進行、塩化物イオンの浸透や鉄筋腐食などを抑制する効果は高まる。

謝辞：本研究は、平成15年度、鉄鋼スラグ協会研究奨励金により実施した研究の一部である。関係者各位に感謝する次第である。

参考文献

- 1) 審良善和ほか:酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構に関する基礎的研究,コンクリート工学年次論文集,vol.23, No.2,pp.649-654, 2001
- 2) 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
- 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.73-82,2004.11
- 4) 日本コンクリート工学協会:コンクリート構造物の補修工法研究委員会報告書, pp.114-115, 1992
- 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) 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
- 7) 小林一輔編集:鉄筋腐食の診断,p.6,1993