

# 論文 高炉スラグ微粉末を高置換したコンクリートの腐食特性に関する基礎的研究

末永 太一\*1・樋原 弘貴\*2・山田 悠二\*3・添田 政司\*4

**要旨：**本研究は、高炉スラグ微粉末を高置換した場合の腐食特性を把握することを目的として、初期内在塩化物イオンを  $10\text{kg/m}^3$  添加したモルタル供試体を用いて腐食電流密度および腐食重量の観点から検討をおこなったものである。この結果、スラグ置換率 70%以上のものは、スラグ置換率 50%に比べて腐食電流密度が大きいにも関わらず腐食重量が小さく、腐食電流が流れても腐食し難い結果を示した。また、耐久性観点から亜硝酸リチウムの効果についても検討した結果、スラグ置換率 90%の腐食の進展を 30%程度抑制できることが分かった。

**キーワード：**高炉スラグ微粉末、塩化物イオン、腐食電流密度、鉄筋腐食

## 1. はじめに

近年、二酸化炭素排出量の低減に向けた取り組みをコンクリート分野においても期待されている。セメント 1t あたり二酸化炭素を約 760kg 排出しているとされ、一般的なコンクリート 1t では、約 270kg の二酸化炭素が排出される計算となる。コンクリートの材料分野ではセメントの使用量の削減が二酸化炭素の排出削減につながり、90%を高炉スラグ微粉末で置換した場合には、二酸化炭素排出量が約 40kg にまで低減される。コンクリート材料分野への期待は大きいと言える。

一方で、上部工において早期の塩害劣化が散見されており、その対策として、塩化物イオンに対する抵抗性が優れる高炉スラグ微粉末 6000 ブレーンを置換したコンクリートが採用され始めている。コンクリートの組織が緻密化されることで、塩化物イオンの浸透抑制効果が高くなる一方で、腐食発生限界塩化物イオン濃度は低下することが報告されている<sup>1)</sup>。今後は、耐久性を満足した上で高炉スラグ微粉末をできる限りセメントに置換することが社会情勢として求められるようになって考えている。しかしながら、高炉セメント C 種相当の結合材を使用したコンクリートを実構造物で使用した事例が極めて少なく、また塩害劣化に対する抵抗性に関する知見が少ない現状にある。

そこで本研究は、高炉スラグ微粉末を高置換したコンクリートの腐食特性を評価することを目的として、高炉スラグ微粉末を各種セメントに質量比 50%~90%で置換した初期塩化物イオンを含むモルタル供試体を作製した。一定の間隔でアノード・カソード分極曲線により腐食電

流密度を測定し、その後は、供試体を解体して、内部鉄筋の腐食状況を調査した。また、一部の配合には、耐久性の確保の観点から鉄筋防錆に優れるとされる亜硝酸リチウム<sup>2)</sup>を添加して、鉄筋防錆効果を期待して検討を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 供試体概要および配合

表-1 には、使用材料とその物性を示す。セメントには、普通ポルトランドセメント(略号:N)と早強ポルトランドセメント(略号:H)を使用した。また、混和材として、高炉スラグ微粉末 6000 ブレーン(略号:B6)を使用した。細骨材に玄界灘産海砂(略号:S)を使用した。なお、高炉スラグ微粉末(BB)は、石膏無添加のものをを用いた。供試

表-1 使用材料

| 使用材料 | 種類・性質                                  |
|------|----------------------------------------|
| セメント | 普通ポルトランドセメント(N) 密度 $3.16\text{g/cm}^3$ |
|      | 早強ポルトランドセメント(H) 密度 $3.14\text{g/cm}^3$ |
| 混和材  | 高炉スラグ微粉末 密度 $2.91\text{g/cm}^3$        |
| 細骨材  | 福岡県玄界灘産 海砂(S) 密度 $2.58\text{g/cm}^3$   |

表-2 供試体配合

|     | W/B<br>% | S/B | 単位量( $\text{kg/m}^3$ ) |     |     |      | Cl量<br>( $\text{kg/m}^3$ ) |
|-----|----------|-----|------------------------|-----|-----|------|----------------------------|
|     |          |     | W                      | C   | BB  | S    |                            |
| N50 | 55       | 2.3 | 310                    | 282 | 282 | 1304 | 10                         |
| N70 |          |     | 309                    | 169 | 394 | 1279 |                            |
| N80 |          |     | 309                    | 112 | 449 | 1277 |                            |
| N90 |          |     | 309                    | 56  | 505 | 1297 |                            |
| H50 |          |     | 310                    | 282 | 282 | 1297 |                            |

\*1 福岡大学大学院 工学研究科資源循環・環境工学 (学生会員)

\*2 福岡大学 工学部社会デザイン工学科准教授 博士(工学) (正会員)

\*3 山口大学 工学部社会建設工学科講師 博士(工学) (正会員)

\*4 福岡大学大学院 資源循環環境工学専攻教授 博士(工学) (正会員)

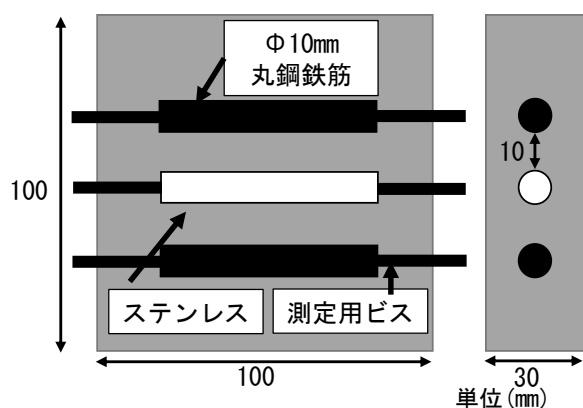


図-1 供試体概要

体配合を表-2 に示す。スラグ置換率は、50%から 90% とし、普通セメントにスラグを 50%置換した場合は、略号として N50 と表記している。いずれも水結合材比は 55%，結合材骨材比は 2.3 とした。空気量は、0%として配合設計を行った。

図-1 には、供試体概要を示す。供試体は 100×100×30mm で作製した。なお、鉄筋の腐食には、湿度環境の違いが大きく影響をするため、鉄筋位置の湿度環境を適切にコントロールするためにかぶり 10mm とした。供試体中央部には、腐食電流密度の測定用対極としてステンレス棒を埋設した。ステンレス棒から 10mm 間隔をあけて φ10mm×70mm の丸鋼鉄筋を左右に埋設した。なお、鉄筋およびステンレス棒の両端部には、ねじ穴をあけて、測定用のステンレス製のビスを取り付けた。供試体は、コンクリート内部に塩化物イオンが浸透したことを模擬するために、初期塩分として  $\text{Cl}^-$  量  $10\text{kg/m}^3$  を練り混ぜ水に  $\text{NaCl}$  を溶解させて作製した。打込み後は、温度  $20^\circ\text{C}$  の環境下で水分を含んだ吸水シートで覆い、その上からビニールシートで密封した湿布環境にて 14 日間の養生を行った。養生終了後は、打込み底面を試験面とした。その後、供試体の環境を温度  $20^\circ\text{C}$  とし、飽和塩法により相対湿度を 90%に調整して静置した。本実験では、一水準につき 3 体ずつ供試体を作製している。

供試体の解体は、相対湿度 90%の環境に静置した状態で試験材齢 28 日、56 日、91 日後に 3 供試体の内の 1 体をそれぞれ測定し、その後解体調査を行った。

## 2.2 測定項目および方法

### (1) 自然電位によるモニタリング

自然電位は、鉄筋中央と中央から 20mm 移動した左右の位置で DC/AC マルチメータおよび鉛照合電極を用いて行った。測定結果は、以下の式(1)により CSE 電位に変換した<sup>3)</sup>。自然電位の測定は、第 1 回目の解体調査を実施する試験材齢を決定するために行った。

$$E_{t, CSE}^{Fe} = E_{t, PRE}^{Fe} - 800.0 + 0.24 \cdot (t - 25) \quad (1)$$

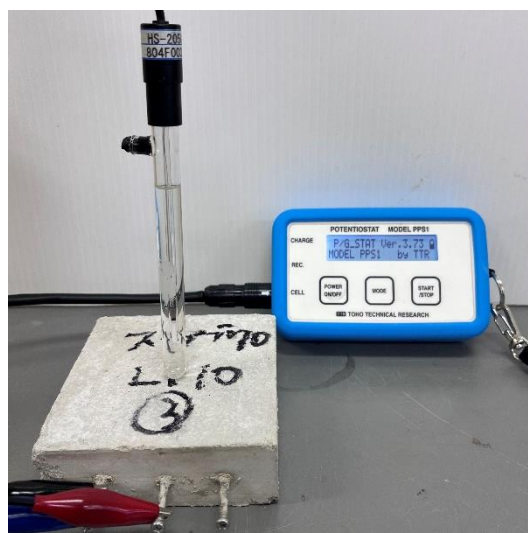


写真-1 分極曲線測定の様子

- $E_{t, CSE}^{Fe}$  : CSE 換算・温度補正值
- $E_{t, PRE}^{Fe}$  : 温度  $t$  [ $^\circ\text{C}$ ] における鉛照合電極測定値
- $t$  : 温度 [ $^\circ\text{C}$ ]

### (2) 分極曲線による腐食電流密度の測定

写真-1 に示す様にポテンシostatを用いて、電極にはガラス電極、対極としてステンレス棒を使用して測定を行った。測定手順は、鉄筋の自然電位からカソード側に  $-20\text{mV/min}$  の走査速度で  $-250\text{mV}$  まで分極させた後、復極を待つために 1 日間静置してからアノード側に同走査速度で  $+250\text{mV}$  まで分極させた。腐食電流密度は鉄筋のアノード分極曲線とカソード分極曲線から、ターフェル外挿法を用いて両分極曲線のターフェル勾配により求めた<sup>4)</sup>。

### (3) 塩化物イオン量の測定

全塩化物イオン量および可溶性塩化物イオン量の測定は、φ10mm のコンクリート用ドリルを用いて、試験面から鉄筋位置までの試料を採取した。規定量の試料量を得るために粉体試料の採取箇所を鉄筋直上の 6 カ所とした。その後は、粉体試料をふるいにかけて、JIS A 1154「硬化コンクリートに含まれる塩化物イオン試験方法」に準拠して、電位差滴定装置により、全塩化物イオン量を測定した。さらに、塩化物イオンの固定化性状についても把握するために、JCI-SC4-2004「硬化コンクリートに含まれる塩分の分析方法」に準拠して、可溶性塩化物イオン量の測定を行った。

### (4) 鉄筋腐食状況

鉄筋腐食状況は、鉄筋を取出してデジタルカメラを用いた外観観察、腐食重量により行った。腐食重量は、鉄筋に付着しているモルタルを除去した後に JCI-SC1「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法」に準拠して、濃度 10%のクエン酸二アンモニウム水溶液に 2 日間浸漬する

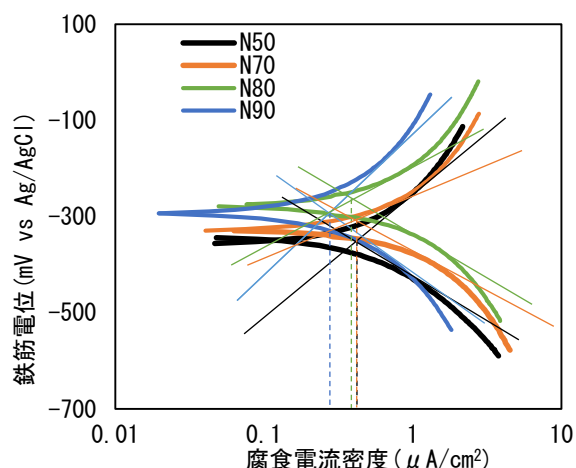


図-2 分極曲線の違い（試験材齢 28 日）

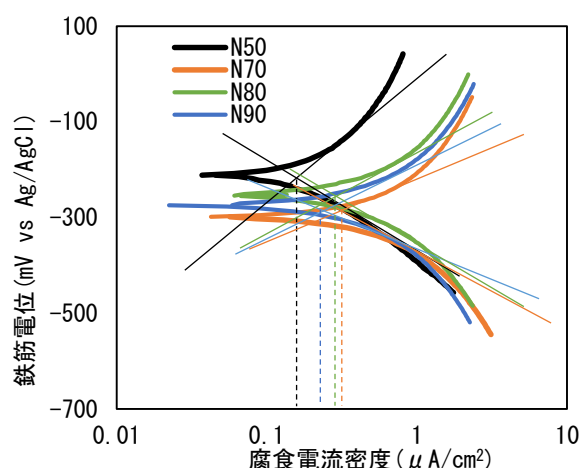


図-3 分極曲線の違い（試験材齢 91 日）

表-3 試験材齢ごとの各種塩化物イオン量と固定化割合

| 試験材齢 | N50             |                       |                  | N70             |                       |                  | N80             |                       |                  | N90             |                       |                  |
|------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------|-----------------------|------------------|
|      | 全Cl量<br>(kg/m³) | 可溶性<br>Cl量<br>(kg/m³) | 固定化<br>割合<br>(%) | 全Cl量<br>(kg/m³) | 可溶性<br>Cl量<br>(kg/m³) | 固定化<br>割合<br>(%) | 全Cl量<br>(kg/m³) | 可溶性<br>Cl量<br>(kg/m³) | 固定化<br>割合<br>(%) | 全Cl量<br>(kg/m³) | 可溶性<br>Cl量<br>(kg/m³) | 固定化<br>割合<br>(%) |
| 28   | 8.91            | 未測定                   | 未測定              | 9.37            | 未測定                   | 未測定              | 8.47            | 未測定                   | 未測定              | 10.98           | 未測定                   | 未測定              |
| 56   | 8.75            | 5.52                  | 36.91            | 10.29           | 5.56                  | 46.00            | 10.74           | 5.61                  | 47.78            | 12.21           | 7.70                  | 36.91            |
| 91   | 7.97            | 5.96                  | 25.24            | 10.99           | 7.74                  | 29.56            | 11.57           | 9.42                  | 18.57            | 12.23           | 10.65                 | 12.86            |

方法で腐食生成物の除去を行った。その後、腐食生成物除去前と腐食生成物除去後の質量差から腐食重量を算出した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 高炉スラグの置換率が腐食特性に与える影響

図-2 は、一例として試験材齢 28 日における普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を置換した各種供試体の分極曲線を示す。腐食電流密度は、スラグ置換率が高くなるに従って減少した。アノード反応が抑制する傾向を示しており、スラグ置換率が 90% になるとその傾向が明確であった。一般的に高炉スラグ微粉末は、塩化物イオンの固定化能力が高いことが知られており<sup>5)</sup>、スラグ置換率 90% になると初期塩化物の多くが固定化されたことで腐食に直接影響を及ぼすとされる可溶性塩化物イオンが他の配合よりも少ないことが抑制につながったと思われる。一方の、カソード反応の曲線の傾きは、スラグ置換率 50% が最も緩く、スラグ置換率 90% が急になっている。スラグを高置換したことでスラグの特性により供試体内がさらに貧酸素状態となっているものと推察される。以上の結果より、ターフェル勾配により腐食電流密度を推定すると、スラグ置換率 90% が最も低い値を示すことになる。

図-3 には、一例として試験材齢 91 日における普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を置換した分極曲線を示す。試験材齢が 91 日になるとカソード側の曲線は、いずれのスラグ置換率においても同様な曲線を示しており、試験材齢 28 日の様な配合間による明確な違いを確認できなかった。試験材齢が長くなったことで、物質移動抵抗性が異なるいずれの供試体も外部湿度の影響を受けて内部湿度が同等に調整されたものと考えられる。一方の、アノード側の曲線を見ると、スラグ置換率 50% の傾きが急であり、スラグ置換率 70~90% に比べてアノード反応が抑制されているのが分かる。また、スラグ置換率 70%~90% では同様の傾向であった。試験材齢が長くなるとスラグ置換率 50% がアノード反応の抑制が見られ、腐食電流密度が低い値を示した。

試験材齢によるスラグ置換率ごとの腐食電流密度の違いを考察するにあたって、表-3 には、試験材齢ごとの全・可溶性塩化物イオン量と固定化割合を示している。全塩化物イオンを見ると、配合ごとで若干の差異が生じている。これは、供試体作製の際に表面仕上げの時期や程度によってブリーディング量が異なった結果、ブリーディングの排出に伴って損出する塩化物イオン量も異なると考えられる。この結果を見ると、試験材齢 28 日における 1 回目の解体の際は、可溶性塩化物イオン量を測

定できていないが、試験材齢 56 日目の固定化量は、スラグ置換率 80%までの範囲でスラグ置換率が増加するに従って増加傾向となっている。そして、試験材齢 91 日目になると、いずれの供試体も固定化割合が大きく低下しており、スラグ置換率 80%以上になると顕著であった。かぶり 10mm であることや養生 14 日間と比較的に短かったことから、強度発現や水和が遅いスラグ高置換のものほど、炭酸化の影響を受けやすく固定化塩化物イオンの一部が分解されて可溶性塩化物イオンに変換されたものと推察される。スラグ置換率 90%の固定化割合は、試験材齢 56 日目の時点でスラグ置換率 80%よりも低いことから早い段階で炭酸化の影響を少なからず受けていたと思われる。この結果を踏まえて考察すると、図-2 に示した試験材齢 28 日におけるスラグ置換率の増加に伴うアノード反応の抑制は、スラグ高置換による固定化割合の増加によって可溶性塩化物イオン量が少ないことが影響していると考えられる。一方の、図-3 に示した試験材齢 91 日におけるスラグ置換率 50%のアノード反応の抑制は、他よりもアルカリ量が多く、炭酸化の影響を受けにくかったことで、可溶性塩化物イオン量が他の配合よりも少なかったことが影響していると考えられる。

図-4 には、各配合における腐食電流密度を試験材齢ごとに示す。供試体内部の湿度が外部湿度と同等になったとされる炭酸化の影響が比較的に小さい試験材齢 56 日の結果を見ると、スラグ置換率 70%に腐食電流密度のピークが現れ、さらに高置換になると低下に転じる結果となった。また、試験材齢 28 日から 91 日の結果も同様の傾向であった。一方で、早強セメントに高炉スラグ微粉末を置換した H50 を見ると、N50 と比べていずれの期間を通して腐食電流密度が小さい結果を示した。これは、長期材齢になるとスラグ置換率の増加に伴って電気抵抗値が高くなるが<sup>1)</sup>、初期材齢においては圧縮強度と電気抵抗値の間には関係性があることから<sup>6)</sup>早強セメントを用いたことで硬化が他よりも速く、電気的な抵抗性が早期に発現したことが有利になったと考えられる。

図-5 には、各種配合における腐食重量を試験材齢ごとに示す。腐食重量は、いずれの場合も試験材齢が長くなるに従って増加する傾向を示した。特に、スラグ置換率 50%で腐食重量の増加は顕著であり、腐食電流密度が最も小さかったにもかかわらず、最終的に最も大きくなっていた。スラグ置換率 70%~90%の腐食重量は、試験材齢 91 日になると同等であった。

図-6 には、試験開始 91 日における腐食重量と総電流密度の関係を示す。ここでの総電流密度は、図-7 に示す方法で初期値を 0 とし、材齢 28 日、56 日、91 日で測定された腐食電流密度に期間をかけた総面積で表した。この結果、H50 は、普通ポルトランドセメントよりもセ

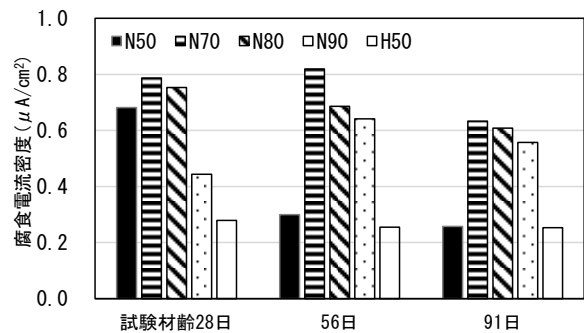


図-4 試験材齢ごとの腐食電流密度の変化

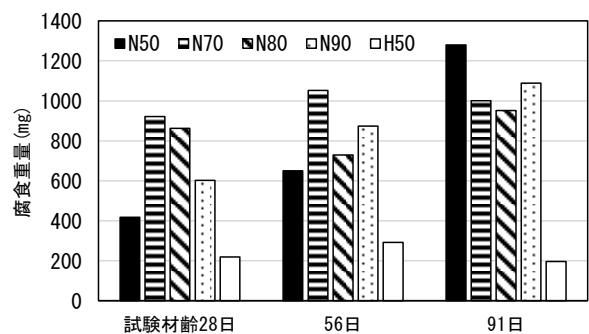


図-5 試験材齢ごとの腐食重量の変化

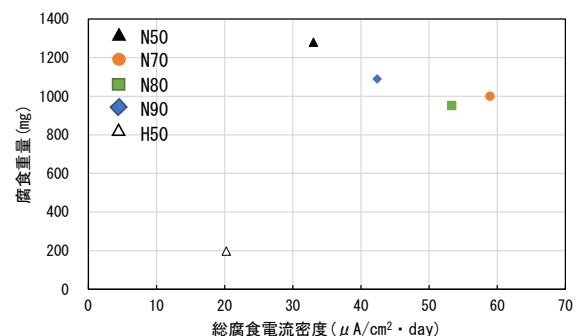


図-6 総腐食電流密度と腐食重量（91 日）の関係

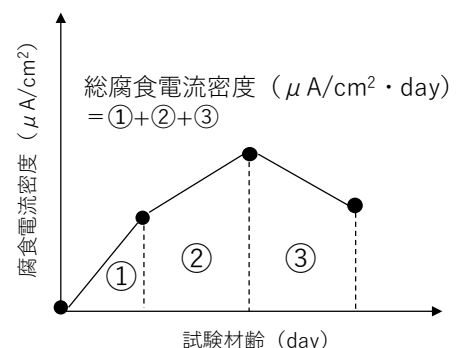


図-7 総腐食電流密度と算出方法

メント種類による硬化の特性が有利に働いたことで、総腐食電流密度に対する腐食重量が最も小さかった。普通

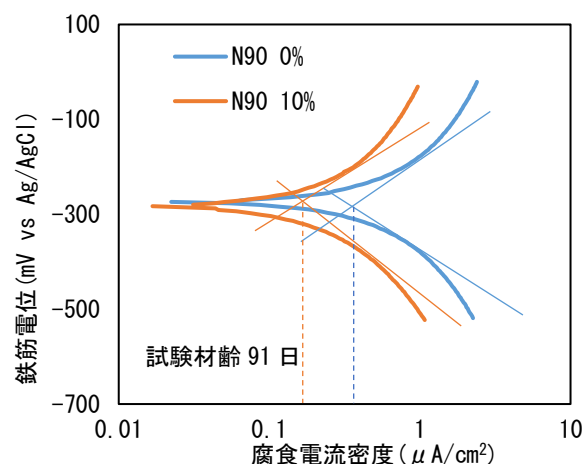
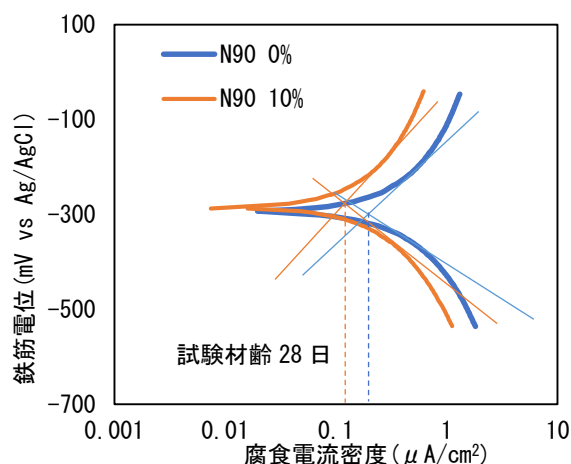


図-8 亜硝酸リチウムを添加した N90 配合のアノード・カソード分極曲線

ポルトランドセメントを見ると、N50 が最も総電流密度に対する腐食重量が大きく、次に N90 であり、N70 と N80 では同程度であった。この結果、スラグ置換率 50% よりも高置換した場合には、腐食電流が大きくても実際の腐食重量は小さくなる可能性がある。鉄筋腐食は、酸素の透過性などによる供給状況等によっても左右されと考えられ、スラグ置換率 70% 以上になると生成される腐食の形態や組成がスラグ置換率 50% のものと異なってくるものと予想され、その違いが腐食重量として現れたと思われる。この点については、今後検討を進めて明らかにしたいと考えている。

### 3.2 亜硝酸リチウムによる腐食抑制効果の検討

図-8 には、亜硝酸リチウムを N90 の配合に予め練り混ぜ水に質量比 10% で混和させた供試体 (N90-10%) と N90 のアノード・カソード分極曲線について試験材齢 28 日および 91 日の結果を示す。この結果、亜硝酸リチウムを添加することで、解体時期に関らずアノード・カソードの両者とも抑制される結果を示した。亜硝酸リチウムを添加することで、保水性の向上によりカソード反応と、防錆機能によりアノード反応の両者が抑制できたものと考えられる<sup>2)</sup>。

図-9 には、試験材齢ごとの腐食電流密度を示す。亜硝酸リチウムを添加した N90-10% は、いずれの試験材齢においても腐食電流密度が N90 よりも小さい値を示した。材齢 56 日目の値が小さくなっているが、概ね 1/2 程度抑制できることが分かった。

図-10 には、試験材齢ごとの腐食重量を示す。N90-10% の腐食重量は、N90 に比べて小さい結果を示し、概ね 30% 程度の腐食抑制がなされることが分かった。スラグを 90% と高置換した場合においても亜硝酸リチウムの防錆効果を確認することができたが、確実な防錆には至っておらず、鉄筋腐食の観点からの耐久性確保は不十分で

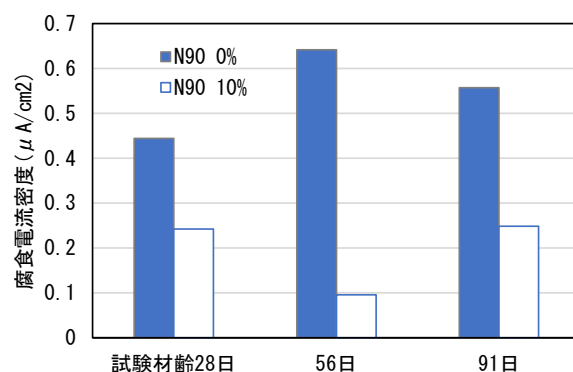


図-9 試験材齢ごとの腐食電流密度の変化

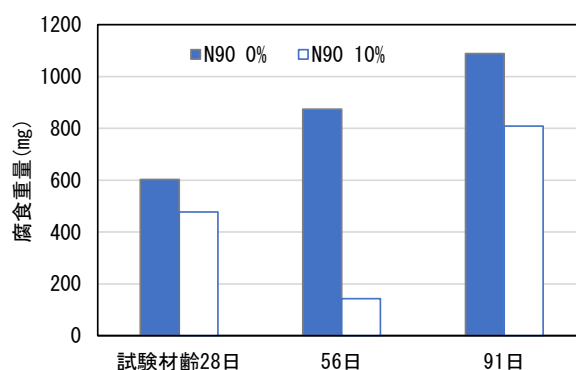


図-10 試験材齢ごとの腐食重量の変化

表-4 試験材齢ごとの各種塩化物イオン量と固定化割合

| 試験材齢 | N90 0%          |                       |                  | N90 10%         |                       |                  |
|------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------|-----------------------|------------------|
|      | 全Cl量<br>(kg/m³) | 可溶性<br>Cl量<br>(kg/m³) | 固定化<br>割合<br>(%) | 全Cl量<br>(kg/m³) | 可溶性<br>Cl量<br>(kg/m³) | 固定化<br>割合<br>(%) |
| 28   | 10.98           | 未測定                   | 未測定              | 9.21            | 未測定                   | 未測定              |
| 56   | 12.21           | 7.70                  | 36.91            | 10.56           | 7.51                  | 28.90            |
| 91   | 12.23           | 10.65                 | 12.86            | 11.64           | 10.39                 | 10.78            |

あると考えている。

表-4 には、N90 および N90-10%の各種塩化物イオン量と固定化割合を示しているが、両者に大きな違いが見られなかった。腐食電流密度の抑制に対応した腐食重量の抑制が見られなかった点については、今後検討して明らかにする予定である。

#### 4.まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) スラグ置換率 70%以上のものは、スラグ置換率 50%に比べて腐食電流密度が大きいにも関わらず腐食重量が小さかった。
- (2) スラグ置換率が高置換になると、中性化の影響を受け可溶性塩化物イオン量の増加が腐食促進につながる結果となった。
- (3) 早強セメントにスラグを置換したものが、最も腐食抵抗性が高かった。硬化が他よりも速く、電気的な抵抗性が早期に発現したことが有利になったものと考えられる。
- (4) 亜硝酸リチウムを添加することでスラグを高置換した場合でも鉄筋の腐食抑制を確認することができた。概ね 30%程度の抑制であった。

#### 参考文献

- 1) 深見桜, 樋原弘貴, 添田政司, 佐藤悠士朗: 高炉スラグ微粉末を用いた低炭素型コンクリートの塩害劣化抵抗性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp161-166, 2019.7
- 2) 児島あかりら: 塩害劣化環境下における亜硝酸 Li の圧入量が異なるコンクリートの長期的な防錆性能の評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, pp.1498-1473, 2020.7
- 3) 篠田吉央, 望月紀保: 鉄筋自然電位の測定温度に伴う照合電極間の電位換算について, 土木学会第 66 回年次学術講演会, pp.447-448, 2011.9
- 4) 金光俊徳ら: Tafel 外挿法を用いた腐食モニタリングによるコンクリート中の鉄筋腐食進行評価, 材料と環境, 第 67 巻, 第 7 号, pp298-303, 2018.7
- 5) 森裕介ら: 早強セメントに高炉スラグ微粉末を混和したコンクリートの鋼材腐食抵抗性に関する研究, 土木学会第 73 回年次学術講演会, 2018.8
- 6) 三坂岳広ら: 直流四点電極法による養生終了判定時期判定方法の確立および現場適用性の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, pp.1606-1611, 2014.7