

# 論文 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腐食発生限界塩化物イオン濃度に関する実験的検討

中塚 涼太\*1・櫛原 弘貴\*2・山田 悠二\*3・添田 政司\*4

**要旨:** 早強ポルトランドセメントの一部を高炉スラグ微粉末で置換したコンクリートの腐食発生限界塩化物イオン濃度に関する知見を得ることを目的に検討を行った結果、以下のことが知見として得られた。スラグを置換することで見かけの拡散係数は、長期になると極めて小さくなり、材齢初期に配合間で見られていた違いを確認できなかった。見かけの拡散係数や腐食発生後の腐食の進展挙動は、普通ポルトランドセメントに置換したものと同等であるが、腐食発生限界塩化物イオン濃度を高く設定できると考えられ性能照査を行った場合には有利になる可能性が示唆された。

**キーワード:** 早強セメント, 高炉スラグ微粉末, 塩化物イオン, 腐食発生限界塩化物イオン濃度

## 1. はじめに

近年、橋桁や床版において早期の塩害劣化が報告されている。橋梁上部工では、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートが適用されてきていないことも理由の一つとして挙げられる。そのため、上部工における設計施工段階から塩害対策について長期的な耐久性の確保が重要となっている。最近では、上部工において早強セメントに高炉スラグ微粉末 6000 ブレーンを使用したコンクリートの適用が進められており、初期強度が 4000 ブレーンよりも確保できるとされる<sup>1)</sup>。

高炉セメントと同様に塩化物イオンの浸透抑制が期待できる一方で、腐食発生限界塩化物イオン濃度の低下も同様に懸念されるが未だ情報が少ないのが現状である。塩害劣化の照査において、現行の指針類<sup>2) 3)</sup>では早強セメント単味コンクリートの塩化物イオン拡散係数の特性値  $D_k$  を求める式が未だ存在せず、またポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末 4000 ブレーンを使用するコンクリートに限り、拡散係数の予測式が記載されている。さらに、腐食発生限界濃度  $C_{lim}$  においては、実測結果や試験結果を参考に定めることを原則とされるが、早強セメントに高炉スラグ微粉末を使用した際の結果が極めて少ない。加えて、高炉スラグ微粉末 6000 ブレーンを使用した場合の拡散係数の予測式や腐食発生限界塩化物イオン濃度に関する記載がほとんどない現状にある。

一方で、地球温暖化問題に対する世界的な関心が高まっており、低炭素型社会の構築に向けた取組みとして、セメントの大部分を高炉スラグ微粉末の混和材で

置換したコンクリートの利用を日本のセメント産業に期待している。セメント使用量が削減されることで、製造時の二酸化炭素の排出量や資源・エネルギー使用量が削減され、塩害劣化やアルカリシリカ反応などの抵抗性にも優れることが期待できる<sup>4)</sup>。早強セメントに高炉スラグ微粉末 6000 ブレーンを使用した場合には、初期強度の観点から C 種相当まで高置換できると考えられるが<sup>1)</sup>、腐食特性に関する情報は殆ど得られていない。

そこで本研究は、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塩害劣化に対する抵抗性に関する知見を充実させることを目的とし、スラグ置換率 70% までの範囲における塩化物イオン拡散係数、腐食発生限界塩化物イオン濃度、腐食速度について検討を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および配合

表-1 に使用材料とその物性を示す。セメント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)を用いた。また、混和材として高炉ス

表-1 使用材料

使用材料	種類・物性
セメント	普通ポルトランド(N) 密度 3.16g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 3280cm <sup>2</sup> /g
	早強ポルトランド(H) 密度 3.14g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 4480cm <sup>2</sup> /g
混和材	高炉スラグ微粉末 4000 (B4) 密度 2.91g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 4260cm <sup>2</sup> /g
	高炉スラグ微粉末 6000 (B6) 密度 2.91g/cm <sup>3</sup> , 比表面積 5970cm <sup>2</sup> /g
細骨材	福岡県玄界灘産海砂(S) 表乾密度 2.58g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.40%
粗骨材	福岡県産砕石(G) 表乾密度 2.67g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 1.14%
AE 減水剤	リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸エーテルの複合体(標準形 I 種)
AE 剤	アルキルテール系陰イオン界面活性剤(I 種)

\*1 福岡大学 工学部社会デザイン工学科 (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 福岡大学 工学部社会デザイン工学科助教 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)

ラグ微粉末 6000 ブレーン (略号: B6) と高炉スラグ微粉末 4000 ブレーン (略号: B4) をそれぞれ使用した。細骨材と粗骨材には、それぞれ福岡県玄界灘産海砂 (略号: S) と福岡県産砕石 (略号: G) を使用した。

表-2 にはコンクリート配合を示す。配合記号は、水結合材比を 45%、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末 4000 ブレーンを 50%混和した場合、N45 B4 50 と表記している。コンクリートの練混ぜは、容量 55L の強制二軸練り混ぜミキサーを用いた。目標スランプは 10±2cm、目標空気量は 4.5±1.5%とした。コンクリートを型枠に打設した後は、水温 20°C の環境下で材齢 28 日まで養生を行った。

## 2.2 供試体概要

図-1 には、試験で使用した供試体を示している。供試体は、鉄筋にあらかじめ導線を取り付けた異形鉄筋 (D10×110mm) をかぶり 20mm 位置に埋設した状態で 100×80×400mm のものを作製した。配合によって水和反応の進行が異なるため、着実な水和反応の下での腐食発生限界塩化物イオンを算出するために水温 20°C の環境下で 28 日間の水中養生を行った後に、100×80×80mm になるように切断した。供試体は一配合につき 5 体となる。切断後は、供試体を室内で 2 日間乾燥させてから図-1 に示す様に鉄筋の直上のコンクリート表面にプラスチック容器をエポキシ樹脂で取り付け、その中に濃度 10% の NaCl 溶液を滞水させる方法で塩水浸透実験を開始した。NaCl 水溶液とコンクリートが接する面積は、3.3cm<sup>2</sup>である。試験環境は、温

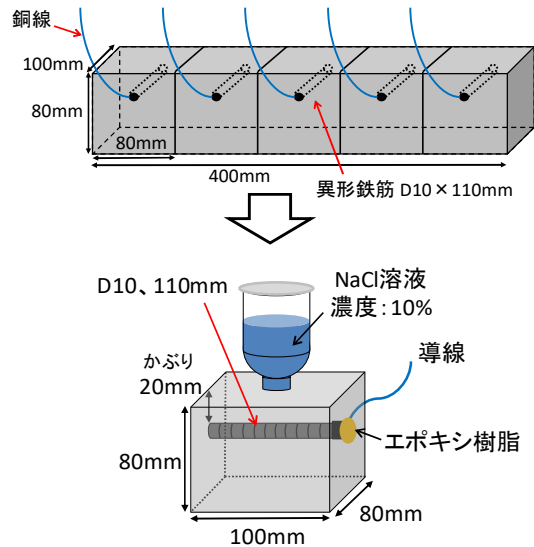


図-1 供試体概要

度 20±2.0°C、湿度 60±5%の環境下とし、NaCl 溶液の蒸発を防ぐために、ラップで密封した。

## 2.3 測定項目および方法

### (1) 自然電位

自然電位は、供試体の腐食状況を間接的に確認することを目的として行った。自然電位の測定方法は、鉛照合電極 (Pb/PbO<sub>2</sub>) を鉄筋位置の供試体表面に設置して測定した。その後、以下の式 (1) を用いて CSE の電位に変換した。

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

・  $E_{t,CSE}^{Fe}$ : CSE 換算・温度補正值

表-2 コンクリート配合表

配合記号	W/B (%)	置換率 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )									
			W	B=N+H+B4+B6				S	G	AE減水剤	AE剤	s/a
				N	H	B4	B6					
N45	45	—	162	360	—	—	—	776	1022	5.3	1.3	43.2
N45 B4 50		50	164	182	—	182	—	755	1035	5.5	1.4	42.2
N45 B4 60		60	162	144	—	216	—	759	1041	5.5	1.4	42.2
N45 B4 70		70	160	107	—	249	—	762	1046	5.3	1.3	42.1
N45 B4 80		80	157	70	—	279	—	768	1054	4.9	1.2	42.2
H40	40	—	164	—	410	—	—	722	1031	6.2	1.6	41.2
H40 B4 30		30	162	—	284	122	—	725	1037	6.2	1.5	41.1
H40 B4 50		50	163	—	204	204	—	723	1034	6.2	1.5	41.1
H40 B6 30		30	174	—	305	—	131	680	1012	7.5	1.8	41.0
H40 B6 50		50	165	—	207	—	207	702	1046	6.3	1.6	40.2
H40 B6 70	70	166	—	125	—	291	701	1043	6.5	1.6	40.2	
H45	45	—	164	—	364	—	—	772	1017	5.5	1.3	43.2
H45 B4 30		30	163	—	253	109	—	774	1020	5.5	1.4	43.1
H45 B4 50		50	161	—	179	179	—	778	1025	5.4	1.4	43.2
H45 B6 30		30	172	—	267	—	115	739	1014	6.6	1.6	43.0
H45 B6 50		50	166	—	185	—	185	751	1030	5.8	1.4	42.2
H45 B6 70	70	163	—	109	—	253	757	1038	5.7	1.4	42.2	
H50	50	—	164	—	328	—	—	803	1016	5.0	1.2	44.1
H50 B4 30		30	160	—	224	96	—	829	1007	4.9	1.2	45.2
H50 B4 50		50	158	—	158	158	—	815	1030	4.4	1.1	44.2
H50 B6 30		30	174	—	244	—	104	778	984	5.7	1.4	45.0
H50 B6 50		50	159	—	159	—	159	741	1103	4.1	1.0	40.2
H50 B6 70	70	157	—	94	—	220	744	1108	4.0	1.0	40.2	
H55	55	—	168	—	305	—	—	854	958	4.8	1.1	48.0
H55 B6 30		30	171	—	218	—	93	839	960	5.0	1.2	47.5
H55 B6 50		50	172	—	157	—	157	829	967	4.5	1.2	47.0
H55 B6 70		70	173	—	95	—	221	809	983	5.0	1.3	46.0

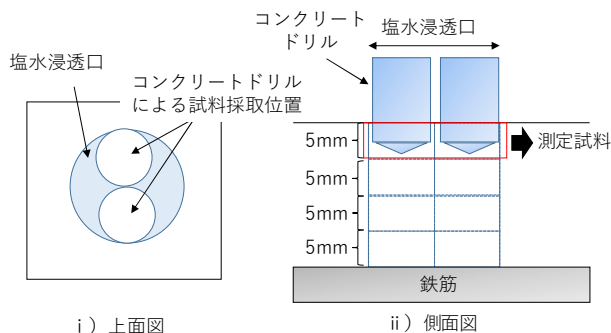


図-2 粉体試料の採取方法



写真-1 分極曲線の測定状況

- $E^{Fe}_{t,PRE}$ : 温度  $t[^\circ C]$  における鉛照合電極測定値
- $t$ : 温度  $[^\circ C]$

測定は、3~5週間に1回の割合で行い、自然電位が-350mVよりも卑化した時点で腐食発生と判断して、供試体の解体調査を行った。

### (2) 腐食電流密度

腐食電流密度は、供試体解体直前に鉄筋のアノード分極曲線とカソード分極曲線の測定を行い、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算出した。分極曲線の測定は、ポテンシオスタットを用いて、写真-1に示すように銀塩化銀電極(Ag/AgCl)を鉄筋直上の供試体表面に設置して行った。測定手順は、鉄筋の自然電位からカソード側に-20mV/minの走査速度で-250mVまで分極させた。その後、1日置いてアノード側に同走査速度で+250mVまで分極させた。

### (3) 全塩化物イオン量

全塩化物イオン量の測定は、図-2に示すようにφ10mmのコンクリート用ドリルを用いてプラスチック容器の塩分浸透口から5mmごとに粉体を採取した。また、鉄筋が存在する位置は粉体採取が困難であるため、対面からコンクリート用ドリルを用いて、鉄筋下部側の粉体試料を採取した。塩化物イオン量の算出は、JISA1154「硬化コンクリート中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行い、見かけの塩化物イオン拡散係数を算出した。鉄筋かぶり位置における塩化物イオン量は、見かけの塩化物イ

表-3 供試体の解体状況と腐食発生日数

かぶり深さ	配合 N:普通 H:早強 数字:W/C or W/B	腐食日数(平均)	腐食日数(日)	供試体本数
2cm	N45	1074	558, 1442, 485, 1442, 1442	5/5
	N45 B4 50	1611	434, 2003, 2003, 2003	4/5
	N45 B4 60	1536	1870, 1520, 800, 1954	4/5
	N45 B4 70	1401	798, 484, 1868, 1824, 2029	5/5
	N45 B4 80	549	545, 799, 485, 433, 485	5/5
	H45	1153	879, 1529, 879, 879, 1600	5/5
	H45 B4 30	1542	1440, 1951, 1823, 543, 1951	5/5
	H45 B4 50	812	433, 799, 1869, 524, 433	5/5
	H45 B6 30	1552	1657, 1499, 1499	3/5
	H45 B6 50	1213	1872, 433, 545, 2002	4/5
	H45 B6 70	1489	1954, 1024, 545, 545, 545	5/5
	H50	328	416, 306, 116, 416, 385	5/5
	H50 B4 30	1172	1198, 1192, 1870, 800, 800	5/5
	H50 B4 50	857	485, 1197, 1197, 860, 545	5/5
	H50 B6 30	1502	1657, 1452, 1452, 1452, 1499	5/5
	H50 B6 50	992	1581, 860, 799, 860, 860	5/5
	H50 B6 70	1083	97, 860, 1115, 1872, 485	5/5
	H55	420	487, 185, 185, 426, 818	5/5
	H55 B6 30	1174	1452, 824, 1452, 1070, 1070	5/5
	H55 B6 50	1093	1146, 1581, 1146, 487, 1104	5/5
H55 B6 70	900	1104, 487, 426, 1581	4/5	

※赤字：塩水浸透以外の端部腐食のため結果から除外

オン拡散係数より推定した。

### (4) 鉄筋の腐食重量および腐食面積率

鉄筋の腐食重量は、鉄筋に付着したモルタル片などを取り除き、10%濃度のクエン酸アンモニウム水溶液に24時間浸漬させて、腐食生成物を除去後、腐食生成物の除去前と除去後の重量差により求めた。

腐食面積率は、供試体を解体後、取り出した鉄筋にセロハンテープを巻き付け、腐食部分を書き出して画

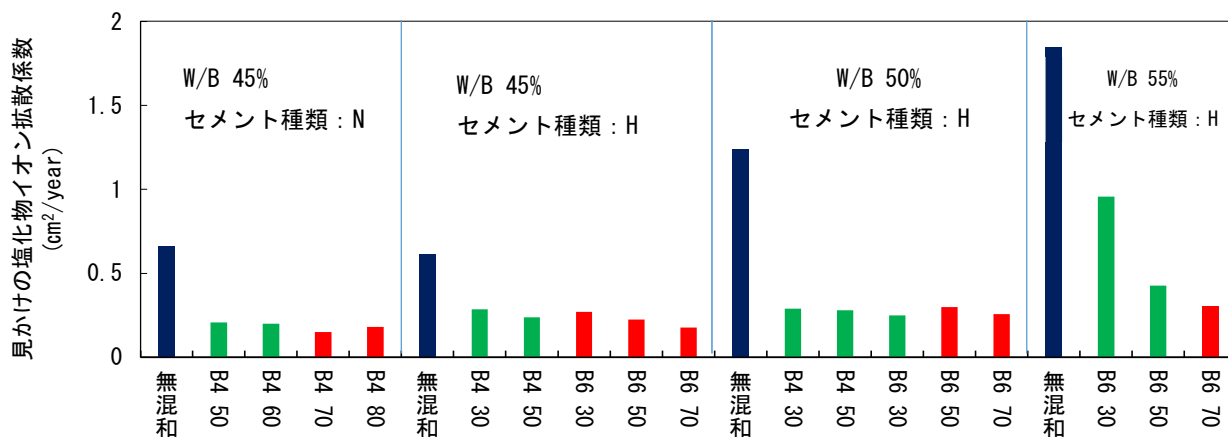


図-3 見かけの塩化物イオン拡散係数

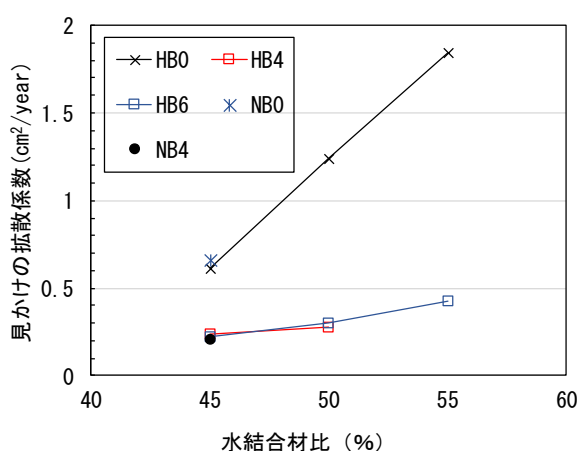


図-4 見かけの塩化物イオン拡散係数 (無混和, スラグ置換率 50%)

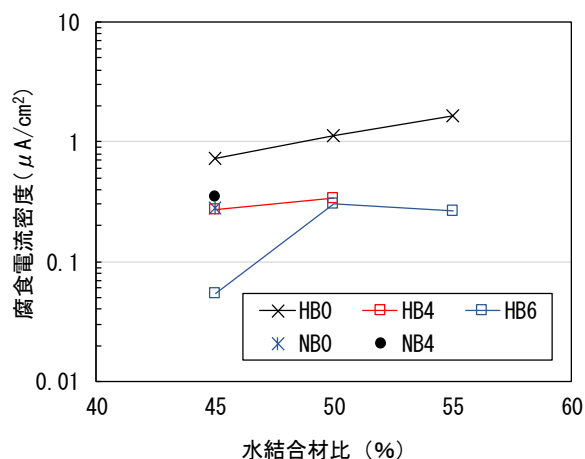


図-5 腐食電流密度 (無混和, スラグ置換率 50%)

像処理により腐食面積率を算出した。なお、鉄筋を供試体から取出す際に、塩化物イオン浸透箇所へ腐食が確認されず、鉄筋端部に腐食が見られたものがあった。そのような供試体は、試験結果からすべて除外している。

なお、いずれの試験項目においても以降の結果は、解体した供試体で得られた配合ごとの平均値で表している。

### 3. 結果および考察

表-3 には、自然電位が-350mv よりも卑化するまでの日数と現時点での解体供試体の個数を示す。なお、水結合材比 40%シリーズのものは、自然電位より腐食発生したと判断された供試体が未だ少ないため今回は割愛した。

見かけの拡散係数と腐食発生限界塩化物イオン量との関係性によって、かぶり深さで潜伏期の期間が変わってくる。また、同じ配合の供試体で腐食日数に大きなばらつきがあるため、腐食日数(平均)から考察すると、今回設定したかぶり 20mm の N シリーズの場合、腐食発生までの日数(平均)は、スラグ置換率 50%か

ら置換率が増加するに従って短くなる結果となった。一方の、H シリーズでは、スラグ置換率 30%をピークに置換率 70%, 50%の順に短くなる傾向にあった。本結果からもスラグ混和による塩害劣化に対する抵抗性の向上効果を確認することができた。

図-3 には、配合ごとの見かけの塩化物イオン拡散係数を示す。参考として、同配合で作製した供試体を用いて、別途実施した塩水浸漬試験 12 ヶ月間までの結果では<sup>1)</sup>、いずれの配合においても浸漬期間が長期になるに従い、またスラグ置換率が高く、ブレン値が大きいものほど拡散係数が低下していた。一方で、塩水浸透期間がより長期となる本結果の拡散係数は、いずれの配合においてもさらに低下する結果を示した。無混和の拡散係数は、水セメント比が低下するに従って低くなっているが、高炉スラグを置換した水結合材比 45~50%では、置換率やブレン値による配合間の違いが見られなかった。スラグを置換したことで長期的に空隙がより緻密になり、浸透した塩化物イオンが空隙界面に吸着することで生じる電氣的相互作用が強く働いていたこと<sup>5)</sup>やある一定以上の深さから塩化物

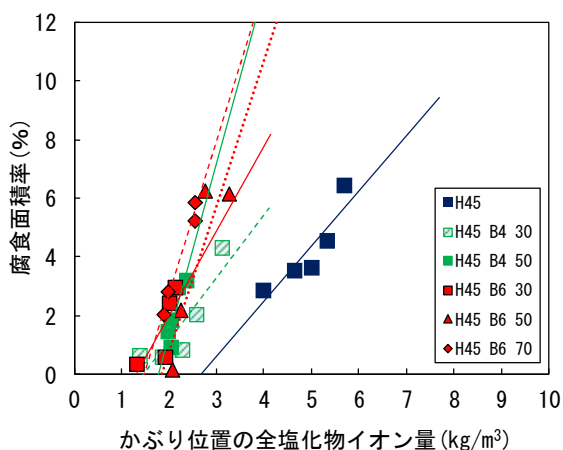


図-6 腐食面積率とかぶり位置の全塩化物イオン量 (W/B=45%)

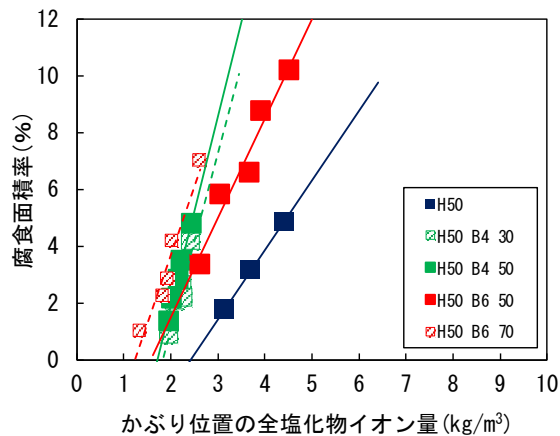


図-7 腐食面積率とかぶり位置の全塩化物イオン量 (W/B=50%)

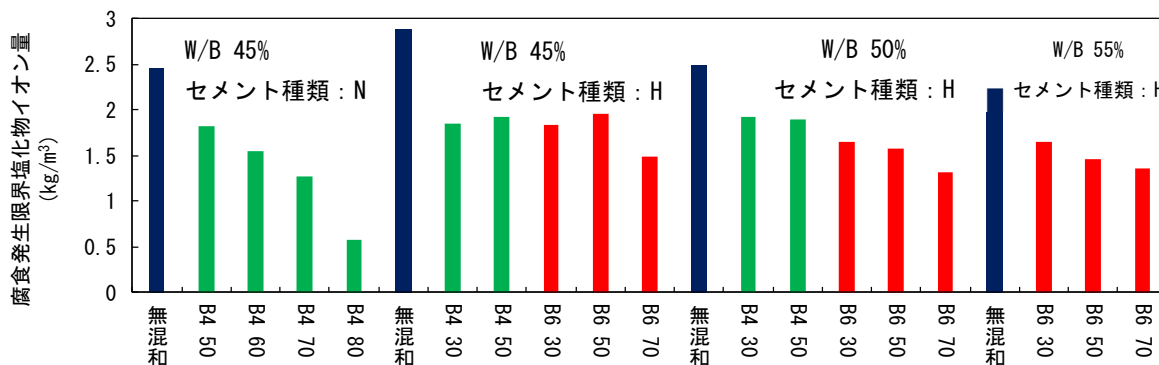


図-8 各種配合における腐食発生限界塩化物イオン量の推定値

イオンが浸透しない停滞現象が報告されている<sup>6)</sup>。本研究においても、停滞現象が生じている可能性が高く、比較的解体期間までの日数が長かったスラグ置換率30%は、拡散係数の算出の際の  $t$ (日数)が大きい結果、拡散係数が大きく低下したことが、配合間に差が見られなかった要因と考える。

図-4には、配合間で共通項であるスラグ置換率50%における見かけの拡散係数と水結合材比の関係を示す。この結果、早強セメント単味(HB0)と普通セメント単味(NB0)の拡散係数は同等であった。一方の、スラグを置換した水結合材比45~50%において、配合間の違いを確認できなかった。スラグを置換した場合には、置換するポルトランドセメントの種類や置換率、ブレン値に関らず、長期になると同等の値に収束するものと考えられる。

一例として図-5には、無混和およびスラグ置換率50%における腐食電流密度を示す。この結果、早強単味(HB0)の電流密度は、水セメント比が高いものほど増加していることから、腐食の進展は、水セメント比が高いものほど早いと考えられる。一方で、水結合材比45%シリーズの腐食電流密度は、4000ブレンでセ

メント種類に関らず同等であった。また、6000ブレンになると、腐食電流密度が低下を示しているが、水セメント比50%になると4000ブレンと同等となった。以上のことから、低水結合材比において、高ブレンのスラグ使用は、腐食の進展を抑制する上で有効であると考えられる。

次に図-6, 7には、一例として、水結合材比45%および50%における拡散係数より推定したかぶり位置の全塩化物イオン量と腐食面積率の関係を示す。自然電位による腐食発生の有無の判断は、3~5週の間隔で定期的に行っているため、実際の腐食発生時期と調査時期との間に多少のずれが生じている。そのため、タイミングによって少なからず供試体間で腐食の進行程度が異なっている。鉄筋腐食面積率は、いずれの配合においてもかぶり位置の塩化物イオン量が多いものほど大きくなる傾向を確認することができた。鋼材腐食発生限界塩化物イオン濃度は、鋼材の腐食開始を不動態被膜が破壊された時点で求められた値とされるが、腐食面積率0%の値を採用することで、不動態被膜が破壊された時点に限りなく近い値が算出できると考えた。そこで、腐食発生限界塩化物イオン量は、この関係性

を活用することとし、配合ごとに線形近似曲線を引き、腐食面積率 0%との交点を腐食発生限界塩化物イオン量として算出した。この結果、最も腐食発生限界塩化物イオン量が高いものは、水結合材比に関らず、スラグ無混和のものであり、一方で、最も低いものはスラグ置換率 70%であった。従来の結果の通り、腐食に対する電気的な抵抗性はスラグの置換によって向上されるが、一方でスラグの置換率の増加による pH の低下が腐食発生限界塩化物イオン濃度の低下に影響していると考えられる。

図-8 には、上記の方法で算出した各種配合における腐食発生限界塩化物イオン量の推定値を示す。普通ポルトランドセメント使用の  $C_{lim}$  は、示方書式で推定すると、無混和で  $C_{lim} : 2.05\text{kg/m}^3$ 、置換率 30%を越え 70%以下の場合、 $C_{lim} : 1.93\text{kg/m}^3$  とされる。一方で、本実験で得られた結果は、普通ポルトランド使用の無混和で  $C_{lim} : 2.45\text{kg/m}^3$ 、置換率 50%で  $C_{lim} : 1.82\text{kg/m}^3$  であった。示方書による推定式と本実験で得られた結果との間に大きな乖離はなく、良好な対応が得られていると考える。一方で、同水結合材比 45%の早強セメント使用に着目すると、腐食発生限界塩化物イオン量は、いずれの場合も同一置換率において普通ポルトランドセメント使用よりも高くなっている。また、腐食発生限界塩化物イオン濃度に与えるブレーン値の影響は小さかった。

水結合材比が増加すると腐食発生限界塩化物イオン量は、若干の低下が見られるが、置換率 70%程度でも高い値を示しており、早強セメントは、塩化物イオンに対する高い固定化能力を有しているため<sup>7)</sup>、全塩化物イオン量が大きい割に腐食に直接影響を及ぼすとされる可溶性塩化物イオン量が少なかったものと考えている。

以上のことから、早強セメントに高炉スラグ微粉末を置換した場合には、普通ポルトランドセメントに置換する場合よりも腐食発生限界塩化物イオン量を高く設定できると思われる、このことから性能照査をする上で有利になる可能性が示唆された。

#### 4. まとめ

早強セメントにスラグを混和したコンクリートの塩害劣化における腐食特性に関する知見を充実させることを目的とし検討を行った結果、以下の知見を得るこ

とができた。

- (1) 水結合材比 50%以下で見かけの塩化物イオン拡散係数は、スラグを置換(30~70%)することで長期的になると、0.25 以下と極めて小さい値を示した。
- (2) 早強セメントに置換した場合の見かけの塩化物イオン拡散係数は、普通セメントに置換した場合と同等であり、長期的に見るとブレーン値による明確な違いは確認されなかった。
- (3) 早強セメントに置換した腐食電流密度は、普通ポルトランドセメントに置換したものと同等であった。低水結合材比においては、高ブレーン値による腐食電流密度のさらなる低下を確認することができた。
- (4) 見かけの拡散係数や腐食発生後の腐食の進展挙動は、普通ポルトランドセメントに置換したものと同等であるが、腐食発生限界塩化物イオン濃度を高く設定できると考えられ性能照査をすると有利になる可能性がある。

#### 参考文献

- 1) 深見桜ら：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，コンクリート年次論文集，Vol.41，pp.161-166，2019.7
- 2) 土木学会：2017 年制定コンクリート標準示方書 [設計編]，pp162-163
- 3) 土木学会：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの設計・施工指針，pp28-29，2018.9
- 4) 国立研究開発法人土木研究所，一般社団法人プレストレスト・コンクリート建設業協会：低炭素型セメント結合材の利用技術に関する共同研究報告書 (I)，2017.1
- 5) 金堀雄伍ら：長期間浸透した実構造物と各種促進試験による塩化物イオンの浸透性状に関する研究，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 15 巻，2015.10
- 6) 志村雅仁ら：コンクリートへの塩分浸透に支配的な影響を充てる停滞現象に関する実験的検討，セメント・コンクリート論文集，vol69，pp.478-483，2015.3
- 7) 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