

## 塩害環境での早強セメントに高炉スラグを置換したコンクリートの耐腐食性

福岡大学大学院 ○深見 桜  
 福岡大学大学院 佐藤 悠士朗  
 福岡大学 樋原 弘貴  
 福岡大学大学院 添田 政司

Abstract : Concrete using both early strength Portland cement and ground granulated blast furnace slag have been applied in actual concrete structure due to the viewpoints of salt damage resistance and environmental load reducing. However, chloride ion resistance and corrosion resistance of HBS concrete by difference the replacement ratio and brand value has yet not been clear. In this research, the resistance to chloride attack in various environments was evaluated by chloride ion diffusion coefficient and polarization resistance value by using exposed concrete at indoor environment, marine atmosphere and tidal zone. As this result, the polarization resistance and chloride ion penetration resistance increased with increase the slag replacement rate under the accelerate test indoor in any brane value. However, it was expected that concrete with slag replacement ratio 70% occurred corrosion in early day under the actual marine environment in comparison with the only using early strength Portland cement.

Keywords : Blast furnace slag, Chloride ion diffusion coefficient, Polarization resistance

### 1. はじめに

早強ポルトランドセメント(以下、早強セメント)が利用されているプレストレストコンクリート(以下、PC)の塩害劣化が顕在化してきている。そのため、PCは低水セメント比ではあるが、さらな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。近年では、耐久性および初期強度の確保の観点から早強セメントに高炉スラグ微粉末 6000 ブレーンを用いたコンクリートの適用が始まっている。上記の早強セメントに高炉スラグ微粉末(以下、スラグと表記する)を混和したコンクリートの塩害劣化に関するものでは、スラグの置換率、ブレーンの違いが塩化物イオン浸透や鋼材腐食に対する抵抗性に与える影響について検討が進められている<sup>1)</sup>。しかし、未だに情報量が少なく、各種塩害環境下での耐久性やスラグを高置換した場合の性能については、ほとんど検討されていない状況にある。

一方で、地球温暖化問題に対する日本のセメント産業の取組みとして、低炭素社会の構築に向けてセメントの一部分あるいは大部分(置換率65%以上)をスラグの混和材で置き換えたコンクリートの利用が検討されてきている<sup>2)</sup>。これは、スラグを混和材として使用することで、セメントの使用量が減るため、結果として製造時の二酸化炭素の排出量や資源・エネルギー使用量を削減できる。今後は、塩害劣化環境下におけるPCに早強セメントとスラグを使用したコンクリートの需要は増加していくと考えられる。

そこで本研究は、塩害環境下におけるPC構造物を想定し、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抵抗性に関する知見を充実させることを目的とし、高炉スラグ4000ブレーン(以下、B4)相当および高炉スラグ6000ブレーン(以下、B6)相当の強度特性の把握、塩化物イオン浸透性、および各種塩害劣化環境下に暴露した供試体の腐食に対する抵抗性について、自然電位と分極

抵抗を用いて評価を行った。

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。セメントには、早強セメント (略号:H) , また、混和材として、B4, B6 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。混和剤には、AE 減水剤と AE 剤を併用した。

コンクリート配合を表-2 に示す。水結合材比は、PC 桁を想定して水結合材比 45%とした。配合記号は、たとえば、水結合材比を 45%、普通ポルトランドセメントに B4 を 50%混和した場合には、H45 B4 50 として表記している。目標スランプは 10±2.0cm、目標空気量は 4.5±1.5%とした。なお、いずれも供試体の作製後は翌日に脱型して温度 20°C の水中で養生を行った。B4 は、早強セメントに高置換した場合、初期強度が得られないと予想されたことから、置換率 30%、50%とした。一方の、B6 は初期強度の発現性が期待できることから、置換率 50%、70%とした。今回は、比表面積や置換率の違いを検討することを主目的としているため、目標強度は事前に設定していない。

2.2 実験方法

(1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験には、φ100×200mm の円柱コンクリートを用いた。試験材齢は 7, 28, 91 日にて、成形面を研磨して、JIS A 1108 「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して行った。供試体はいずれも配合ごとに 3 体作製し、平均値を測定結果として記した。

(2) 塩水浸せき試験

塩水浸せき試験は、JCI-SC4-2004 「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの分析方法」および JSCE-G572 「浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの塩化物イオン拡散係数試験方法 (案)」に準拠して行った。試験体は、φ100×200mm の円柱コンクリートをコンクリートカッターで切断した φ100×100mm の供試体を用いた。28 日間の水中養生後は、切断面を試験面とし、それ以外の面をエポキシ樹脂で被覆を行った。その後は、NaCl 濃度 10%の水溶液に供試体を 3 ヶ月、6 ヶ月、12 ヶ月の間浸せきさせた。浸せき終了後は、2 日間供試体を温度 20°C、湿度 60%の環境下で静置させた後に、φ10mm のコンクリート用ドリルを用いて、試験面から深さ方向に 10mm 間隔で試料を 40mm の位置まで採取した。ドリルによる採取孔は、1 供試体あたり 5 カ所で行い、規定量の試料を採取した。粉体試料は 0.15mm のふるいを通過したものを、JIS A 1154 「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深さごとの全塩化物イオン量を測定し、

表-1 使用材料

使用材料	種類・物性
セメント	早強ポルトランドセメント(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	アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤( I 種)

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> )								s/a
			W	B=N+H+B4+B6			S	G	AE減水剤	AE剤	
				H	B4	B6					
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 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

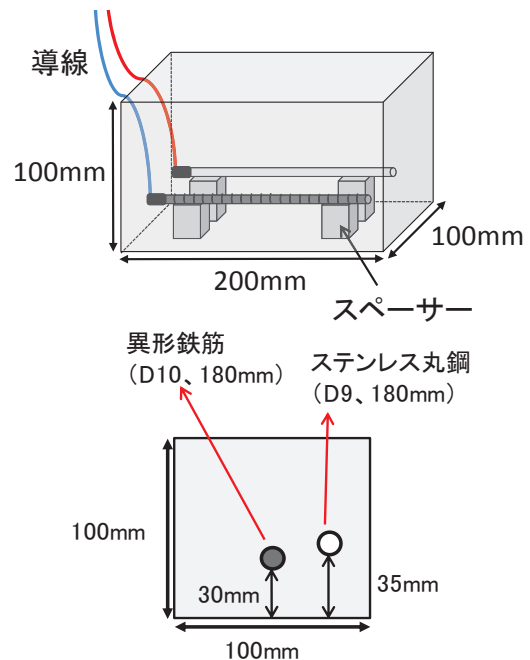


図-1 供試体概要

Fick の拡散方程式により、見掛けの塩化物イオン拡散係数を算出した。

### (3) 室内鋼材腐食促進試験

図-1 には室内鋼材腐食促進試験の供試体を示す。供試体は、100mm×200mm×100mm の角柱供試体を作製した。あらかじめ測定用の銅線をブチルテープで異形鉄筋とステンレス鉄筋に巻き付け、かぶり 3cm 位置に D10×180mm の異形鉄筋と、かぶり 35mm 位置に D9×180mm のステンレス鉄筋をそれぞれ埋設した。いずれの配合とも 3 体ずつ作製した。室内で行った試験は、海中部と気中部との干満時の最低潮位付近に存在する鉄筋を想定した。海洋環境下において、安全上の都合により、海面付近に存在する鉄筋を想定した鋼材腐食促進試験を実施できないため、室内にて環境を模擬した塩水半浸せきにて鋼材腐食促進試験を実施した。室内鋼材腐食促進試験の様子を、写真-1 に示す。室内鋼材腐食促進試験による、腐食促進はプラスチック容器に濃度 3% の NaCl 溶液を貯水させ、供試体の試験面を下にし、かぶり 30mm 位置まで浸せきさせる方法で行った。供試体は、常時温度 20±2.0℃、湿度 60±5% の環境下に静置した。



写真-1 室内促進試験



写真-2 供試体の曝露状況(干満帯)

自然電位、分極抵抗および比抵抗の測定を行った。いずれの測定においても、試験面が十分に湿潤状態になるように 0.5 時間の湿布を行った。自然電位の測定方法としては、鉛照合電極を用いた DA/AC デジタルマルチメータにより測定を行った。測定した後は、銅硫酸銅電極(CSE)に電位換算した。一方の分極抵抗は、銀塩化銀電極(Ag/AgCl)と埋設したステンレス丸棒を鉄筋の対極として用い、二周波の矩形波交流で分極抵抗測定器にて測定を行った。分極抵抗値は、測定周波数(高周波 400Hz、低周波 0.1Hz)より測定された分極抵抗値に埋設鉄筋の表面積を乗じて算出した。また、比抵抗は、材齢 740 日目において、四点電極法によりコンクリート表層の比抵抗の測定を行った。

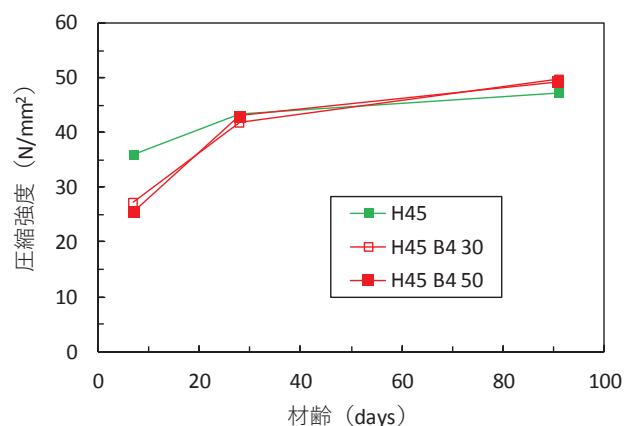


図-2 圧縮強度と材齢の関係 (B4)

### (4) 各種海洋環境下での鋼材腐食促進試験

海洋環境下での供試体は、室内試験と同様の供試体を用いた。暴露試験は、海洋大気中と干満帯でそれぞれ行った。海洋大気中での暴露供試体は、飛来塩分が到達する環境で、海面から高さ 5m 位置に供試体を設置した。一方の、干満帯環境での暴露供試体は、写真-2 に示す長崎県の汀線部に供試体を設置した。いずれの供試体も所定の暴露材齢にて、自然電位と分極抵抗の測定を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 力学的特性

図-2には、水結合材比45%のB4を早強セメントに混和した供試体の圧縮強度の経時変化を示す。材齢7日目における圧縮強度は、早強セメント単味のものをもっとも大きく、スラグ置換率30%と50%では同等であった。材齢28日目では、スラグの有無や置換率に関わらず、いずれも同程度の圧縮強度を示した。さらに材齢91日目になると、スラグの潜在水硬性により強度発現が見られ、スラグを置換した圧縮強度は、早強セメント単味よりも高くなる結果となった。

図-3には、水結合材比45%、B6における圧縮強度の経時変化を示す。材齢7日目における圧縮強度は、置換率0%と50%で同等であり、置換率70%でも若干低下している程度であった。材齢28日目になると、スラグ置換したものは、さらなる強度増進が見られ、早強セメント単味と同等かそれ以上となっている。以上のことから、本研究の範囲では、B6を使用することで、材齢7日目における圧縮強度が早強セメントと同等であることから、B6を用いた場合、最大で置換率70%程度までは、初期強度を必要とするPCにも十分に適用できると思われる。

### 3.2 塩化物イオン拡散係数

図-4には、塩水浸せき試験により得られた全塩化物イオン量から算出した見掛けの拡散係数を配合ごとに示している。見掛けの拡散係数は、いずれの比表面積においても置換率が増加するにしたがって低下し、そして浸せき期間が長期になるに伴い低下する結果となった。同置換率において比表面積が異なるH45 B4 50とH45 B6 50を比較すると、浸せき期間6ヶ月での見掛けの拡散係数は、同等であったが、浸せき期間12ヶ月になると、H45 B6 50 < H45 B4 50となっており、長期的に見ると塩化物イオン浸透抵抗性はスラグの比表面積が大きいものほど浸透抵抗性が高いことが確認された。早強セメントにB6を置換することで、塩害環境下での長期的な塩化物イオンの抑制が期待できると考えられる。

### 3.3 各種塩害劣化環境下での腐食抵抗性

#### (1)室内試験

図-5には、室内実験にて半浸せきを行っている供試体の自然電位の経時変化を示す。材齢135日目より室内促進試験を開始した。材齢初期の自然電位は、酸素欠乏により不動態被膜が十分に形成されていないため、低い結果となっている。その後は、不動態被膜が形成されたことで、貴化している。

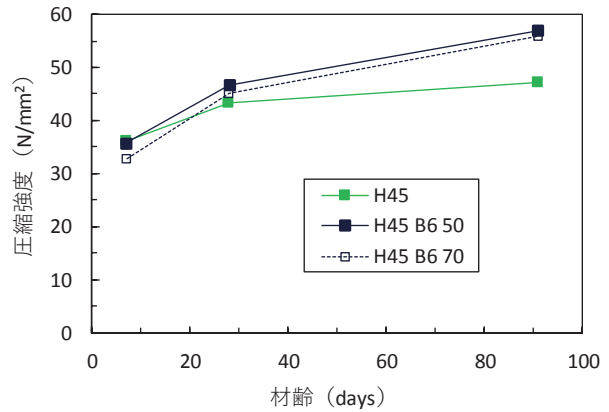


図-3 圧縮強度と材齢の関係 (B6)

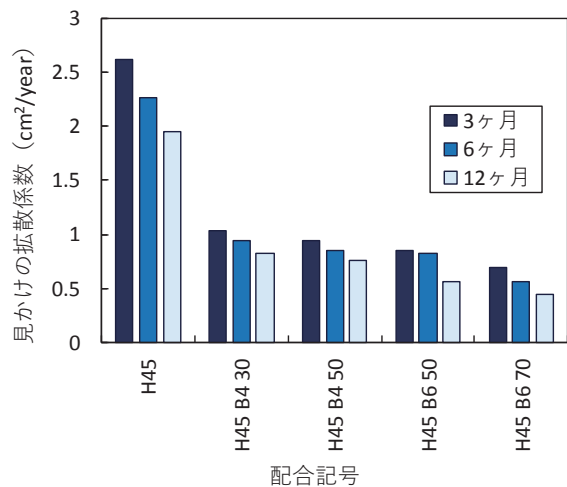


図-4 配合ごとの見掛けの拡散係数

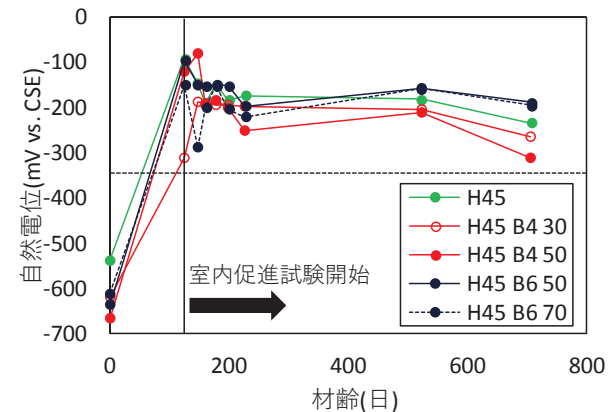


図-5 自然電位経時変化 (室内)

また、以下に示す自然電位や分極抵抗の初期経時変化も同様の理由である。いずれの配合においても材齢550日目から材齢708日目にかけて自然電位は卑化する傾向にあるが、いずれも腐食判定基準である-350mVよりも貴な値となっている。比較的B4を置換したものが、卑な傾向を示している。

次に、図-6には、材齢708日目において測定された分極抵抗値の結果を示す。この結果、スラグを置換した分極抵抗値は、早強セメント単味よりもいずれも高く、置換率が増加するにしたがって大きくなっている。ただし、同置換率において比表面積による明確な違いは確認されなかった。

図-7には、四点電極法により測定した配合ごとの比抵抗を示す。比抵抗値は、分極抵抗の結果と同様にスラグの置換率が増加するに伴い高くなる傾向を示した。また、比表面積の違いによる比抵抗値の差は見られなかった。

(2) 海洋大気中

図-8には、海洋大気中における自然電位の経時変化を示す。材齢580日目までの自然電位はいずれもが同程度の値を示していたが、材齢708日目になると、図-4に示した見掛けの拡散係数をもっとも小さかったH45 B6 70供試体において電位の卑化が確認された。置換率70%になると、塩化物イオンに対する浸透抵抗性は優れる一方で、pHの低下が大きいため、浸透してきた少量の塩化物イオンで鉄筋の腐食が開始したと推察される。

図-9には、分極抵抗値と置換率の関係を示している。スラグを置換したものは、置換率50%がもっとも大きく、置換率30%、70%では、早強セメント単味と同程度であった。H45 B6 70は、自然電位の結果からすでに腐食していると予想されることから、腐食発生により分極抵抗値が低下したと予想される。

(3) 干満滞

図-10, 11には、干満滞に暴露した供試体の自然電位の経時変化および分極抵抗値と置換率の関係をそれぞれ示す。自然電位は、すべての配合において卑な傾向を示した。これは、塩化物イオンの浸透により、腐食環境に徐々に移行した結果、自然電位が暴露開始後、卑化傾向を示している。また、H45 B6 70の自然電位のみ-350mVよりも卑になっており、

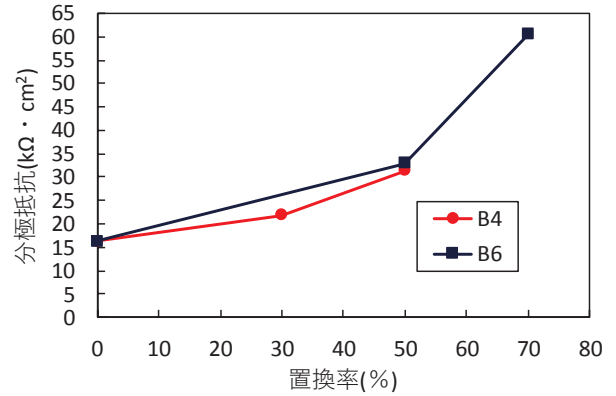


図-6 分極抵抗と置換率の関係(室内)

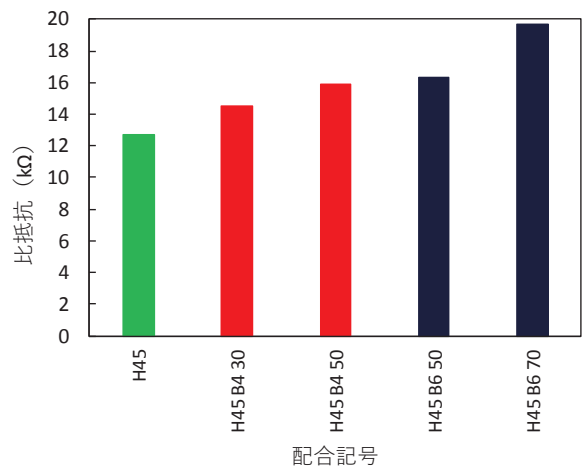


図-7 配合ごとの比抵抗

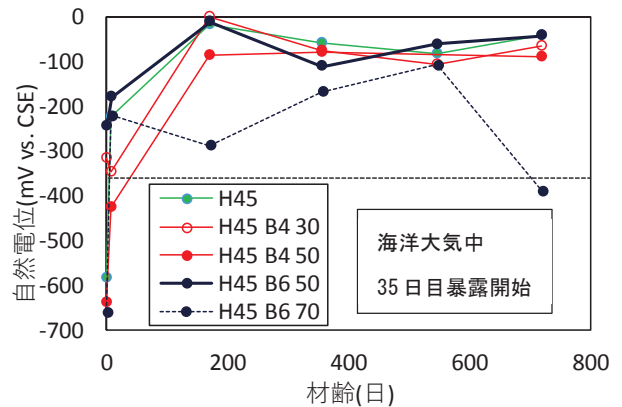


図-8 自然電位経時変化(海洋大気中)

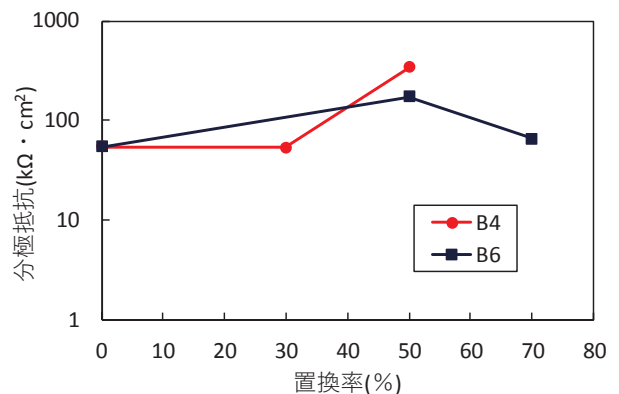


図-9 分極抵抗と置換率の関係(海洋大気中)

腐食が発生していると推察された。この結果は、海洋大気中に暴露したものと同様であった。また、スラグを置換した供試体の分極抵抗値は、いずれも早強単味よりも高いものの、室内で行った結果とは異なり、海洋大気中に暴露したものと同様に H45 B6 70 が低下していた。以上のことから、スラグ6000ブレーンを使用することで、置換率70%程度であっても早強セメント単味のものと同程度の初期強度を得ることが可能であった。また、塩害劣化に対する抵抗性は、スラグ置換率が増加するにしたがって、見掛けの拡散係数が低下し、室内試験より分極抵抗値も増加していることから、置換率の増加に伴い向上すると推察できた。しかし、腐食環境が厳しい海洋大気中や干満滞に暴露した結果では、置換率70%がもっとも早期に腐食が発生するような状況であった。かぶり30mm程度では、本研究の範囲では置換率70%において耐久性を確認することはできなかった。今後も長期的な性能を継続して、検討を進めて行く予定である。

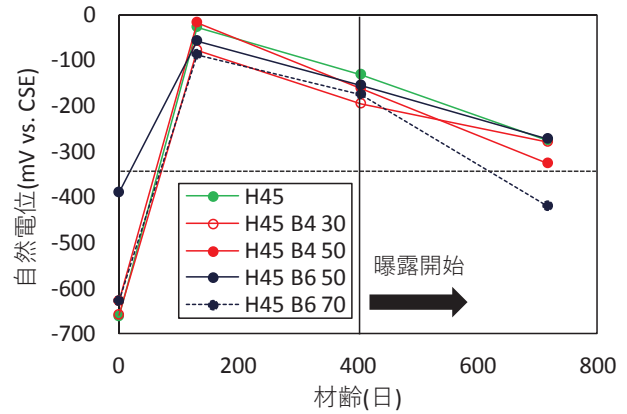


図-10 自然電位経時変化(干満滞)

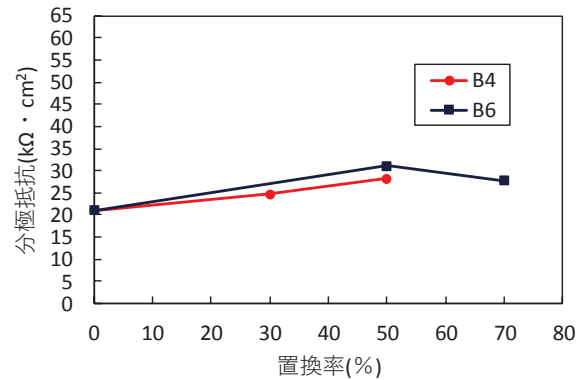


図-11 分極抵抗と置換率の関係(干満滞)

#### 4. まとめ

本研究で検討を行った範囲で得られた知見を以下に示す。

- 1) 高炉スラグ微粉末6000ブレーンを使用することで、置換率70%までは、材齢7日目における圧縮強度が早強セメント単味と同等であった。
- 2) 室内試験の結果から見掛けの拡散係数、比抵抗値、分極抵抗値より、塩害劣化に対する抵抗性は、置換率が増加するにしたがって向上すると考えられた。
- 3) 塩害劣化に対する抵抗性は、同置換率の場合、比表面積による明らかな違いはなかった。
- 4) 腐食環境が厳しい海洋大気中および干満滞に暴露した結果、置換率70%のものがもっとも早期に腐食が発生していると推察された
- 5) 初期強度および耐久性の確保の観点から早強セメントにスラグを置換する場合には、置換率50%程度までが適当であると思われた。

#### 参考文献

- 1) 森裕介, 樋原弘貴ら: 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
- 2) 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