

# 石灰石微粉末または高炉スラグ微粉末を用いた 高流動コンクリートにおける塩分浸透と鉄筋腐食

小林孝一<sup>1</sup>・服部篤史<sup>2</sup>・宮川豊章<sup>3</sup>

<sup>1</sup>正会員 工修 京都大学大学院助手 工学研究科土木システム工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

<sup>2</sup>正会員 工修 京都大学大学院助手 工学研究科土木工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

<sup>3</sup>フェロー会員 工博 京都大学大学院教授 工学研究科土木工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

品質が施工に左右されない高流動コンクリートは、良好な耐久性を有することが期待される。しかし、高流動コンクリートの研究はフレッシュコンクリートに関するものがほとんどであり、硬化後の性状には明らかでない点も多い。そこで、本研究は石灰石微粉末あるいは高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートに対する塩分の浸透とコンクリートの細孔組織の関係について調査し、さらにコンクリート中の鉄筋腐食について検討を行ったものである。

**Key Words :** *self-compacting concrete, limestone powder, ground granulated blast furnace slag, chloride ion, halfcell potential, polarization resistance, corrosion, micro structure*

## 1. はじめに

近年、高流動コンクリートの研究が盛んに行われている。高流動コンクリートとは「フレッシュ時の材料分離抵抗性を損なうことなく流動性を高めたコンクリート」と定義され<sup>1)</sup>、狭義では「締め固め作業を行わなくとも、自重のみで型枠の隅々までゆきわたることを目指した」自己充填性を有するコンクリートのことを指す場合もある。したがって、作業員による施工の善し悪しの影響を受けないために、均質で耐久性に優れたコンクリートであるとされている。また、一般に高流動コンクリートは低水セメント比であるため、硬化後の耐久性は良好であると考えられている。しかし従来、高流動コンクリートに関する研究は、そのフレッシュ時の性状に関するもの、あるいは施工に関するものが多く、硬化後の性状に関するものはそれほど多くないのが現状である。また一方、高流動コンクリートは水和熱低減あるいはフレッシュ時における降伏値の低減を目的として、セメントに替わる混和材を使用する機会が多いことも特徴のひとつであり、これら混和材の例としては高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末等があげられる。しかし、これらを用いたコンクリートの性状は、普通ポルトランドセメントの

みの場合とは異なるため、これら混和材を用いる場合には、それぞれの特徴をよく把握したうえで使用するのが望ましいと考えられる。

本研究は、石灰石微粉末、高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートへの塩分の浸透に対して、微細組織との関係について考察をおこない、さらには鉄筋腐食との関係について検討を行ったものである。

## 2. 石灰石微粉末を用いた高流動コンクリート

石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートにおける塩分浸透性と微細組織との関係を明らかにするため、以下のような実験を行った。

### (1) 実験概要

#### a) 使用材料および配合

使用材料を **Table 1** に示す。セメントと併せ用いた場合の粉体全体としての粒度分布を調整するために、セメントの比表面積が  $3320\text{cm}^2/\text{g}$  であるのに対し、その比表面積は  $6770\text{cm}^2/\text{g}$  と比較的大きなものを用いた。CaCO<sub>3</sub>の純度は97%以上である。また、配合を **Table 2** に示す。本研究では上記の石灰石微粉末

Table 1 Properties of used materials

Cement	Ordinary portland cement Specific gravity 3.16, Specific surface area 3320cm <sup>2</sup> /g
Limestone powder	Specific gravity 2.73, Specific surface area 6770cm <sup>2</sup> /g
Fine aggregate	River sand, Specific gravity 2.58, Water absorption 1.48%, F.M. 2.88
Coarse aggregate	Crushed stone, Specific gravity 2.66, Gmax 20mm, F.M. 6.78
Super plasticizer	Naphthalene sulphonate

Table 2 Mix proportions of concrete

Mixtures	W/C (%)	s/a (%)	Gmax (mm)	Slump flow (Slump) (cm)	Unit mass (kg/m <sup>3</sup> )					
					W	P		S	G	SP P x %
						C	Lp			
Lp7000	55	51	20	65 ± 5	165	300	200	818	811	1.2
control		45.6		(7.5 ± 1)						

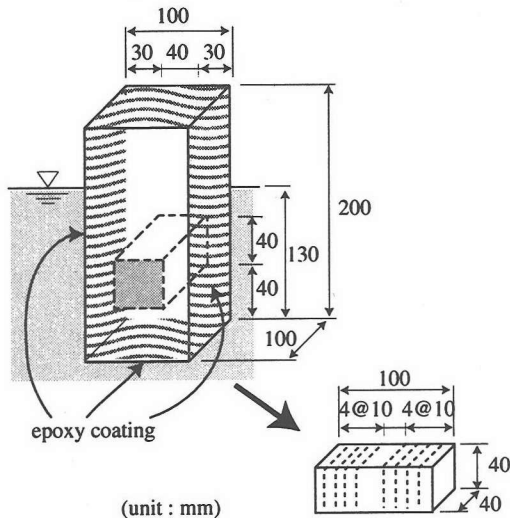


Fig. 1 Specimen for chloride content measurement

を用いた高流動コンクリート (Lp7000) を使用し、また、石灰石微粉末の有無が硬化コンクリートの性状に与える影響を検討するために、高流動コンクリートと単位水量、単位結合材量、単位細骨材量が同一の普通コンクリート (control) 供試体も作成した。高流動コンクリートは自己充填性を勘案し、目標スランプフローは65 ± 5cm、目標Vロート流下時間は5 ~ 20秒とした。また、普通コンクリートの目標スランプは、一般によく用いられる値である7.5 ± 1cmとした。

b) 実験方法

10 × 10 × 20cmの角柱供試体を材齢7日まで標準水中養生し、その後材齢21日まで気中養生 (20℃, R.H.80 ± 5%) を行った後、2側面以外をエポキシ樹脂でコートし、塩分濃度3% (Cl<sup>-</sup>換算) の塩水中に供試体の長軸方向に約2/3を浸漬した (Fig. 1)。浸透

塩化物イオン量の測定は浸漬期間1か月、3か月、6か月および1年の時点で行い、供試体の樹脂を塗布していない表面から深さ1cmごとに試料を採取し、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」による電位差適定法を用いて全塩分量および可溶性塩分量を測定した。

また長さ30cmの鉄筋 (D10) を、かぶりを鉄筋径の2倍にあたる2cmとして配筋した10 × 10 × 40cmの角柱供試体を作成し、塩分量測定用供試体と同様の養生を行った。その後、塩分濃度3% (Cl<sup>-</sup>換算) の塩水中に鉄筋位置まで浸漬し、飽和塩化銀電極 (Ag/AgCl) を照合電極に用いた矩形波電流分極法により自然電位、分極抵抗 (電流: 10 μA, 周波数: 0.1Hz, 0.8kHz) の測定を行った (Fig. 2)。また、浸漬期間が1年に達した時点で各配合の供試体のうち一部の鉄筋をはつりだし、鉄筋の腐食状況の確認を行った。

さらに、各配合のコンクリートについて10 × 10 × 20cmの角柱供試体を所定の材齢まで標準水中養生を行った後、1日間エタノールに浸漬して水和の進行を抑制した後に、1週間常温で真空乾燥し、JCI「超流動コンクリート研究委員会」の方法に準じて<sup>2)</sup>、各配合につき同一材齢において少なくとも2回以上、細孔径分布を測定した。

(2) 実験結果および考察

いずれの配合も目標スランプフロー、目標Vロート流下時間、目標スランプを満足した (Table 3)。

a) 細孔量

各材齢におけるコンクリート中の毛細管空隙量の平均値を、コンクリート質量に対する空隙の体積として、Fig. 3に示す。

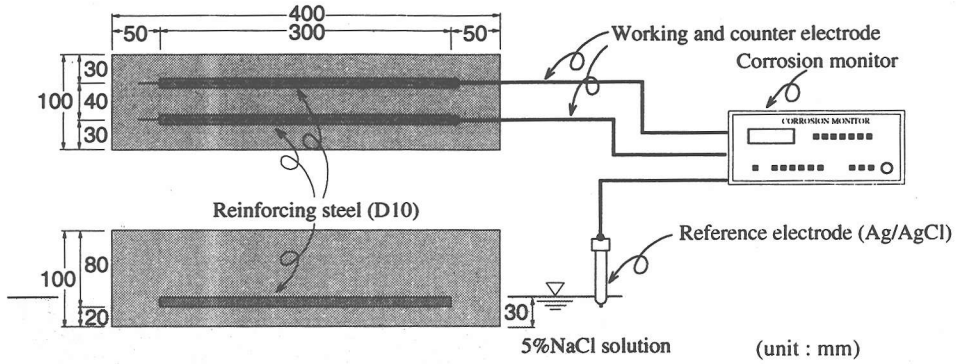


Fig. 2 Measurement of half cell potential and polarization resistance

Table 3 Properties of concrete

Mixtures	Slump flow (*Slump) (cm)	V funnel flowing time (sec)	Air (%)	Compressive strength at 28days age (MPa)
Lp7000	73.5×66.0	5	4.2	39.8
control	6.9*	-	2.6	37.4

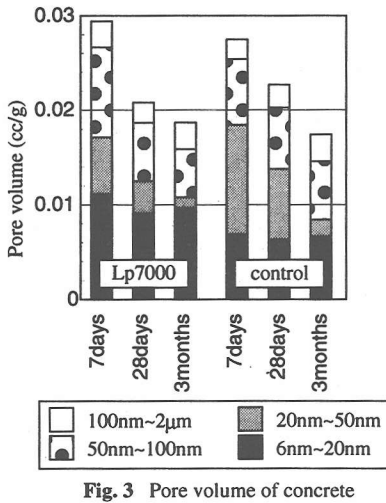


Fig. 3 Pore volume of concrete

石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートは、比較用の普通コンクリートと同一単位水量、同一水セメント比であるにもかかわらず、両者の細孔径分布は異なったものとなっている。材齢28日における高流動コンクリートと普通コンクリートの結果を比較すると、毛細管空隙量（6nm～2µm）は高流動コンクリートの方が若干少ないだけであるが、普通コンクリートの20nm～50nmの空隙量に対して、高流動コンクリートの20nm～50nmの空隙量はかなり少なく、逆に普通コンクリートの6nm～20nmの空隙量に対して、高流動コンクリートの6nm～20nmの空隙量は多くなっている。また、それ以外の径（50nm～2µm）の両者の空隙量はほぼ同じである。したがって、材

齢28日の時点では、石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートの方が、普通コンクリートよりも、細孔組織が微細であるといえる。

石灰石微粉末をセメントと併せ用いた場合には、セメントの水和が促進され、同一水セメント比のもので比較すると、初期強度が向上することが知られている<sup>3)</sup>。その原因については諸説あるが、本研究での材齢28日の結果から、石灰石微粉末の使用によって構造欠陥となるセメント硬化体中の大径の毛細管空隙が減少するために強度の向上がみられるものと考えられる<sup>4)</sup>。

また、高流動コンクリートは普通コンクリートと比べて、材齢7日から材齢28日にかけての空隙量の減少が著しく、それ以降の空隙量に顕著な変化はない。一方普通コンクリートは、高流動コンクリートよりも材齢7日から材齢28日にかけての空隙量の減少量は少ないのに対して、材齢28日以降も空隙量の減少が進行しており、セメントの水和反応が継続していることがうかがえる。高流動コンクリートの場合には、石灰石微粉末を使用したことによってセメントの初期水和が促進された結果、材齢28日の時点では普通コンクリートと比較して、存在する未水セメント量が少ないために、それ以降はセメントの水和反応が普通コンクリートほど活発におこらなかったためであると考えられる。

またモルタル、コンクリート中では、径が50nm～2µmの細孔は、骨材周囲の遷移帯と呼ばれる領域に集中しており、強度上の欠陥部、あるいは有害物質

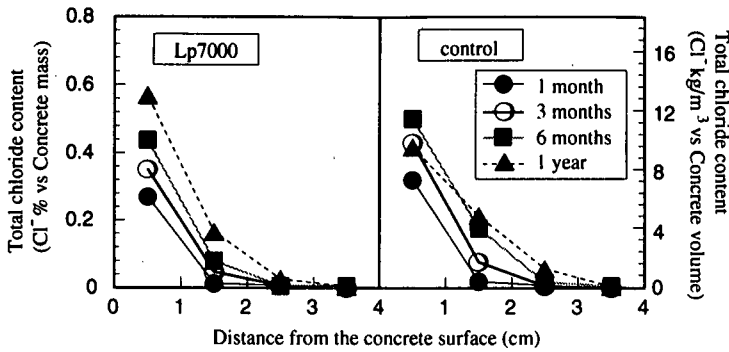


Fig. 4 Profiles of chloride ion content

の浸透経路となるが、このポーラスな遷移帯は材齢初期に生成され、ポゾラン等を用いない場合にはその後材齢が経過しても水和生成物によって充填され密実化する事はほとんどないと考えられている<sup>5)</sup>。本研究においても、普通コンクリート、石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートともに、50nm以上の径の空隙の量は材齢7日以降ほとんど変化する事はなく、材齢3か月の時点では毛細管空隙量は普通コンクリートの方が高流動コンクリートよりも少ないにもかかわらず、比較的粗大な径が20nm以上の空隙の量は高流動コンクリートの方が少ないという結果になった。この場合、材齢初期における水和物組織の構造形態が長期材齢でも重要であるといえ、石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートは同一水セメント比の普通コンクリートと比較して、物理的な物質透過抵抗性に優れているといえる。

b) 浸透塩分量

各浸漬期間におけるコンクリート中の塩化物イオン量をコンクリート質量に対する濃度およびコンクリート容積に対する質量に換算した結果をFig. 4に示す。石灰石微粉末を使用した高流動コンクリートは普通コンクリートに比べて若干ではあるが、表面から深さ1cm以上の部分への塩分の浸透量が少ない。

また、浸漬1年におけるコンクリート中の全塩分量の分布から、正規確率用紙を用いてコンクリート中の塩化物イオンのみかけの拡散係数を求め<sup>6)</sup>、空隙量との関係をFig. 5に示す。ただし、空隙量は材齢3か月の時点のものを使用している。ここでは4種類の領域の空隙量との相関を比較したが、これらのうちでは20nm~2μm、50nm~2μmあるいは100nm~2μmの粗大な毛細管空隙量と塩化物イオンの拡散係数との間に比例関係があると考えられる。従来、セメント系材料中のイオン透過性は50nm~2μmの空隙量と良い相関にあると考えられており<sup>7)</sup>、本研究の結果もこれに近い結果となった。

石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートの拡散

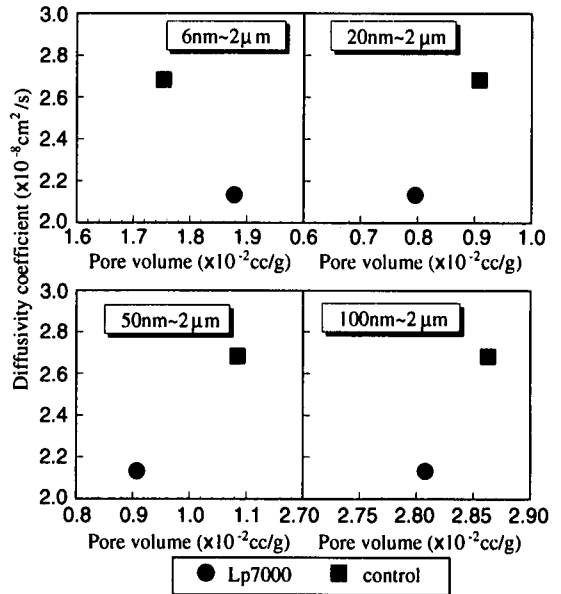


Fig. 5 Relationships between pore volume and diffusivity coefficient

係数は、同一水セメント比の普通コンクリートよりも小さい。これは、20nmあるいは50nm以上の比較的粗大な毛細管空隙の量が少ないため、あるいは石灰石微粉末を使用したためにイオンの移動経路となる骨材周りの遷移帯の幅が小さい<sup>8)</sup>ためであると考えられる。

また、ここでは塩化物イオンの拡散係数は浸漬1年の時点の塩分浸透量から求めているのに対し、コンクリートの細孔量は材齢3か月の時点のものを用いているが、先に述べたように20nm以上、あるいは50nm以上の細孔量は材齢7日以降それほど変化していないため、考察結果にそれほど影響は与えないと考えられる。それに対し、浸漬期間が十分長くない場合には供試体表面層の空隙が塩化物イオンで飽和せず、定常状態になく、また本研究においても、Fig. 4から浸漬期間が6か月から1年の間にも供試体表面層部分の

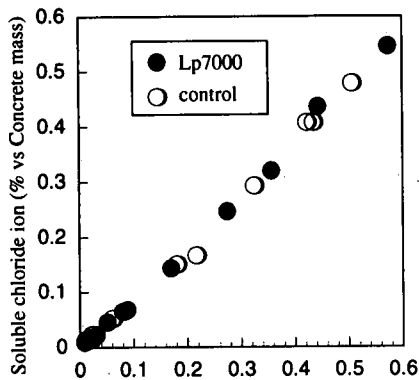


Fig. 6 Relationship between total chloride ion and soluble chloride ion

塩化物イオン量は若干増加しているため、より正確な拡散係数を求めるためには、さらに長期にわたる実験の継続が必要であろう。

Fig. 6 にコンクリート中の全塩分量と可溶性塩分量の関係を示す。高流動コンクリートと普通コンクリートの間で特に差は見られなかった。セメント水和物中に固定される塩分量は石灰石微粉末の添加の有無に左右されず、セメント量だけに依存すると考えられる。

### c) 供試体中の鉄筋腐食

Fig. 7 に塩水に浸漬したコンクリート中の鉄筋の自然電位を示し、Fig. 8 に分極抵抗の測定値 $R(k\Omega)$ と鉄筋の表面積 $A(cm^2)$ の積の逆数 $(R \times A)^{-1}$ を、鉄筋の単位面積当たりの腐食速度の傾向として示す。

ASTM C 876においては、鉄筋の自然電位 $E$  (V vs Ag/AgCl) に対する鉄筋の腐食状況を推定する目安を、 $E < -0.24V$ の場合には90%以上の確率で腐食が生じており、 $E > -0.09V$ ならば90%以上の確率で腐食が生じておらず、その間には不確定領域としている<sup>10)</sup>。また、測定された分極抵抗が小さいほど腐食電流の値は大きくなるので、 $(R \times A)^{-1}$ が大きいくほど腐食電流の値は大きくなり、腐食速度は大きくなるとされている<sup>11)</sup>。

鉄筋の腐食と自然電位の間に相関があると仮定すると、Fig. 7より、浸漬直後より腐食が生じたものを除くと、鉄筋近傍に塩分が到達し、鉄筋腐食に対する限界濃度を上回って、鉄筋に腐食が生じたのは、高流動コンクリートで浸漬350~620日、普通コンクリートで浸漬320~450日であると考えられる。また一方、鉄筋発錆に対する塩化物イオン量の限界はコンクリート容積に対して $1.2 \sim 2.5 kg/m^3$ とされている<sup>12)</sup>が、Fig. 4から考えると、鉄筋位置に相当する深さ2~3cmの位置の平均の塩分量が、上記の鉄筋発錆に対する塩化物イオン量の限界量の下限値と考え

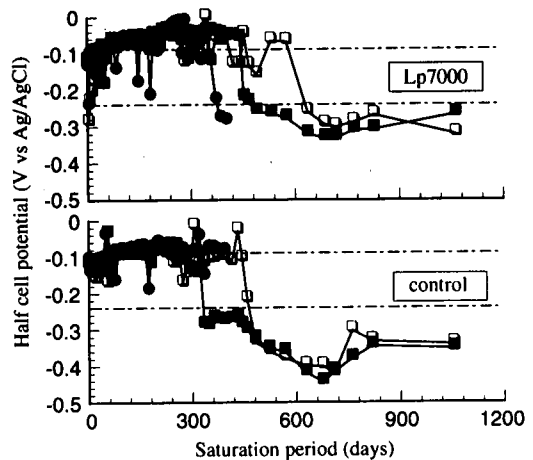


Fig. 7 Half cell potential of steel bar

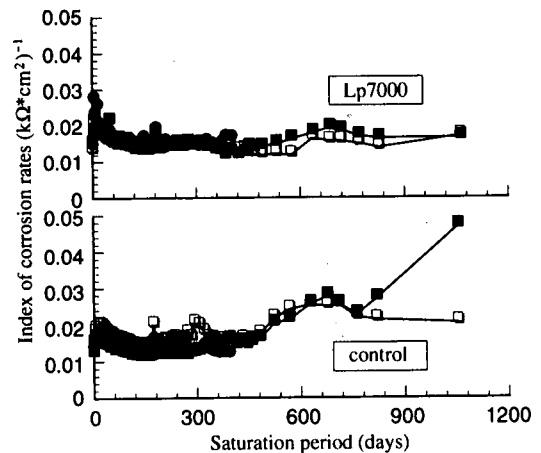


Fig. 8 Index of corrosion rates of steel bar

られている $1.2 kg/m^3$ に達するのは、高流動コンクリートで浸漬期間一年以上、普通コンクリートで浸漬期間1年弱の時点であり、いずれの配合においてもFig. 7より推定される鉄筋腐食発生時期とほぼ一致した。したがって、同一単位水量、水結合材比、同一単位細骨材量の普通コンクリートと石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートとを比較した場合、高流動コンクリートの方が若干ではあるが鉄筋防食性能が優れているといえる。

また、浸漬期間が約1年に達した時点で一部の供試体 (Fig. 7とFig. 8中の記号●のもの) から鉄筋のはつり出しを行ったが、いずれも孔食は全く生じていなかった。高流動コンクリートの場合には、はつり出した鉄筋のその時点での自然電位は約 $-0.3V$ で腐食領域にあるにもかかわらず、腐食が観察されなかったのは、鉄筋位置に塩化物イオンが到達し自然電位が卑変したのは、はつり出しを行った直前であり、この時点で鉄筋不動態被膜は破壊されているものの、

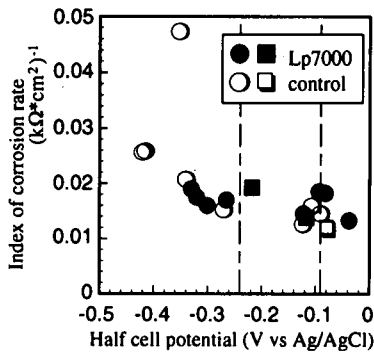


Fig. 9 Relationship between half cell potential and index of corrosion rate

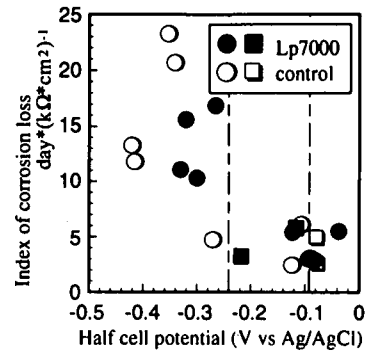


Fig. 10 Relationship between half cell potential and index of corrosion loss

腐食生成物が蓄積するのに十分な時間がなかったためであると考えられる。また、供試体作成時に鉄筋のかぶり確保のために用いたモルタルスペーサとコンクリートの界面は構造的弱点になりやすく、ここでは除外し掲載を行なわなかった供試体でスペーサとの打継ぎ部近傍で多量の孔食が観察されたものも存在した。しかしここで示した供試体ではスペーサ近傍の鉄筋は健全であったため、各電気化学的手法による測定値はスペーサの存在に起因せず、純粋にコンクリート中の塩分の移動が反映された結果であると考えられる。

Fig. 9に各鉄筋の浸漬半年、1年、2年および3年の時点での自然電位と腐食速度指標の関係を示す。これらの間には比較的良好な相関が見られ、自然電位が卑なもの腐食速度指標が大きくなる傾向が見られた。しかし、腐食傾向、腐食発生可能性の指標である自然電位の値が、 $-0.24\text{V}$ より貴な場合には自然電位が変化しても腐食速度指標はほとんど変化しないのに対して、自然電位が $-0.24\text{V}$ より卑で腐食が生じていると考えられる場合には、腐食速度指標は急激に大きくなった。したがって、自然電位の測定値のみからは腐食の有無を判定することは可能であっても、腐食が生じた場合にはその反応の進行状況を判定するのは困難であるといえる。

また、腐食電流量に対応する腐食速度指標は測定時点での腐食反応の進行状況を示しているため、腐食速度指標を浸漬開始時から測定時まで時間積分した値、すなわち腐食反応量に対応する腐食量指標を求めた<sup>13)</sup>。Fig. 10に各鉄筋の浸漬1年の時点での自然電位と、その時点までの腐食速度指標を時間積分した値の関係を示す。Fig. 9とほぼ同じ結果となり、自然電位 $-0.24\text{V}$ 付近を境界として両者の関係は異なるものとなった。

以上から、同一単位水量、同一水結合材比、同一細孔材量の普通コンクリートと石灰石微粉末を用い

た高流動コンクリートを比較した場合、物質透過抵抗性、鉄筋防食性能は高流動コンクリートの方が若干優れているといえるが、両者の間でその差は大きくはなく、このような高流動コンクリートの耐久性は、従来のコンクリートとほぼ同様に考えてよいであろう。

### 3. 高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリート

高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートにおける塩分浸透性と微細組織との関係を明らかにするため、以下のような実験を行った。

#### (1) 実験概要

##### a) 使用材料および配合

使用材料をTable 4に示す。現在一般に入手が容易に可能で、高流動コンクリート用混和材として用いられている比表面積が異なる3種類の高炉スラグ微粉末を使用し、比表面積の違いが硬化コンクリートの性状に与える影響を検討した。細骨材は海砂(表中s)と砕砂(表中c)を7:3(重量比)で混合したものと、粗骨材は最大粒径が20mmのもの(表中l)と13mmのもの(表中s)を4:6(重量比)で混合したものをを用いた。

配合をTable 5に示す。ここでは5種類の高流動コンクリートを用い、使用した高炉スラグ微粉末の比表面積の違いに加え、高炉スラグ微粉末の使用の有無あるいは使用量による影響を検討するために、既往の研究を参考にして<sup>14)</sup>、その使用量を3段階( $0\text{Q}/\text{m}^3$ 、 $30\text{Q}/\text{m}^3$ および $60\text{Q}/\text{m}^3$ )設定した。これら高流動コンクリートは単位水量、水結合材比、単位粗骨材量を同一とした。また、高流動コンクリートの自己充填性を勘案し、目標スランプフローは $65\pm 5\text{cm}$ 、

Table 4 Properties of used materials

Cement	Ordinary portland cement Specific gravity 3.15, Specific surface area 3260cm <sup>2</sup> /g	
Ground granulated blast furnace slag	(8000)	Specific gravity 2.90, Specific surface area 7950cm <sup>2</sup> /g
	(6000)	Specific gravity 2.90, Specific surface area 5960cm <sup>2</sup> /g
	(4000)	Specific gravity 2.90, Specific surface area 4100cm <sup>2</sup> /g
Fine aggregate	(s)	Seashore sand, Specific gravity 2.56, Water absorption 1.53%, F.M. 2.29
	(c)	Crushed sand, Specific gravity 2.52, Water absorption 2.05%, F.M. 3.12
Coarse aggregate	(l)	Crushed stone, Specific gravity 2.65, Gmax 20mm, F.M. 7.18
	(s)	Crushed stone, Specific gravity 2.52, Gmax 13mm, F.M. 5.97
Super plasticizer	Polycarboxylic acid	
Viscosity agent	Cellulose ether	

Table 5 Mix proportions of concrete

Mixtures	W/B (%)	s/a (%)	Gmax (mm)	Slump flow (cm)	Unit mass (kg/m <sup>3</sup> )								
					W	B		S	G	SP B x%	VIS W x%		
						C	Sg						
Sg0	40	49.2	20	65±5	185	457	0	787	822	2.5	0.20		
Sg30-8000												1.2	0.15
Sg30-6000		49.0						370		87	784	1.2	0.15
Sg30-4000												1.5	0.10
Sg60-6000		48.8						284		173	780	1.2	0.15

Table 6 Properties of concrete

Mixtures	Slump flow (cm)	V funnel flowing time (sec)	Air (%)	Compressive strength at 28days age (MPa)	Compressive strength at 6months age (MPa)
Sg0	68.5×71.0	13	1.4	74.6	79.1
Sg30-8000	70.5×69.0	10	1.9	65.5	76.4
Sg30-6000	64.5×61.5	16	2.8	61.3	82.0
Sg30-4000	70.0×67.0	10	3.5	63.2	70.1
Sg60-6000	68.0×67.0	14	2.6	65.8	74.8

目標Vルート流下時間は5~20秒とした。

b) 実験方法

10×10×20cmの角柱供試体を材齢28日まで標準水中養生、その後材齢2か月まで気中養生を行った後、2節と同様の浸漬条件、測定方法で全塩分量および可溶性塩分量を測定した (Fig. 1)。

また、長さ30cmの鉄筋 (D10) をかぶり2cmとして2本ずつ配筋した10×10×40cmの角柱供試体を各配合6体ずつ作成し、塩分量測定用供試体と同様の養生を行った後、2節と同様の条件で自然電位、分極抵抗 (電流: 10μA, 周波数: 0.1Hz, 0.8kHz) の測定を行った (Fig. 2)。また、浸漬期間が1年に達した時点で各配合の供試体のうち1体の鉄筋をはりだし、鉄筋の腐食状況の確認を行った。

さらに、供試体の細孔径分布の測定を行ったが、

試験を簡便にし、また試料間のばらつきを減ずるために、各配合のコンクリートをウェットスクリーニングしたモルタルの4×4×16cmの供試体を所定の材齢まで標準水中養生を行った後、1辺1cm程度の立方体に切断し、2節と同様の条件で細孔径分布を測定した。

(2) 実験結果および考察

いずれの配合も目標スランプフロー、目標Vルート流下時間を満足した (Table 6)。

a) 細孔量

各材齢におけるウェットスクリーニングモルタル中の毛細管空隙量の平均値を、モルタル質量に対する空隙の体積として、Fig. 11に示す。

高炉スラグ微粉末はセメントの水和によって生成

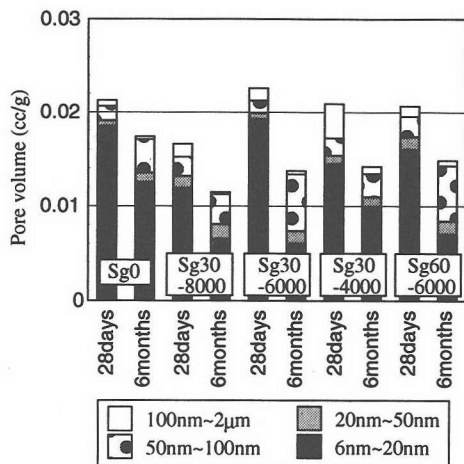


Fig. 11 Pore volume of wet-screened mortar

したCa(OH)<sub>2</sub>を刺激材として反応し、C-S-Hなどを生成する。したがって、その反応機構および反応時期はセメントと高炉スラグ微粉末の混合比に大きな影響を受けると考えられる。本研究では材齢28日の時点では、最も比表面積の大きな高炉スラグ微粉末を用いたSg30-8000を除き、高炉スラグ微粉末を用いたいずれの配合も全毛細管空隙量(6nm~2µm)がSg0とほとんど同じか若干大きいのに対し、材齢6か月の時点では高炉スラグ微粉末を用いたいずれの配合もSg0よりも空隙量が小さかった。このような現象は上記のような高炉スラグ微粉末の硬化反応に密接な関係があると考えられる。高炉スラグ微粉末の硬化反応は材齢7日の時点で既に生じているが<sup>7),8)</sup>、セメントと比較して総じて反応時期は遅いとされている。材齢28日から材齢6か月にかけての毛細管空隙量の減少量は、高炉スラグ微粉末を用いたものの方が大きく、材齢初期での反応量が少ない代わりに、反応が長期にわたって継続し、細孔が水和物生成物によって充填されていったためであると考えられる。

高炉スラグ微粉末の使用量が同一のSg30同士を比較すると、いずれの材齢でも比表面積が最も大きな高炉スラグ微粉末を用いたSg30-8000の空隙量が最も小さくなった。比表面積の大きな高炉スラグ微粉末ほど水、イオンとの接触面積が大きくなるために、反応が活発におこるためであると考えられる。

一方、各配合の細孔で50nm以上の細孔量の占める割合は、材齢28日のものよりも材齢6か月のものの方が大きい、という結果になった。高炉スラグ微粉末を用いた場合には、骨材周囲に一旦形成されたポーラスな遷移帯が高炉スラグ微粉末の反応生成物によって充填されるため<sup>7)</sup>、粗大な毛細管空隙は減少す

ると考えられるが、骨材を含む低水セメント比のセメント系材料は、乾燥、脱水によってマイクロクラックが発生しやすく、さらに高炉スラグ微粉末を含む配合の場合は遷移帯が充填されるために、収縮によって発生した応力が緩和されず、この傾向は顕著である<sup>8)</sup>。このマイクロクラックは幅が数µm以下の微細なものであり、本研究で測定された50nm以上の空隙量にはこのようなマイクロクラックに水銀が圧入された測定結果も含まれていると考えることができる。したがって、細孔径分布測定に先立つ試料乾燥の過程について、今後検討が必要であると考えられる。

#### b) 浸透塩分量

各浸漬期間におけるコンクリート中の塩化物イオン量をコンクリート質量に対する濃度およびコンクリート容積に対する質量に換算した結果をFig. 12に示す。一般に高炉スラグ微粉末あるいは高炉セメントを用いたコンクリートは、普通ポルトランドセメントのみを用いたコンクリートと比較して遮塩性に優れている。本研究においても高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートは、用いていないものと比較して内部への塩分浸透量が少なく、Sg0では材齢3か月の時点で表面から1~2cmの部分に塩分が浸透しているのに対し、高炉スラグ微粉末を用いた各配合は浸漬1年の時点でもこの部分に塩分はほとんど浸透していない。

浸漬1年におけるコンクリート中の全塩分量の分布から正規確率用紙を用いてコンクリート中の塩化物イオンのみかけの拡散係数を求め<sup>6)</sup>、空隙量との関係をFig. 13に示す。ただし、Sg0に関しては浸漬6か月の時点での全塩分量、空隙量はすべての配合で材齢6か月の時点のものを使用している。

浸漬1年の時点でも、前述のように塩化物イオンのコンクリート内部への拡散による浸透はほとんどなく、塩分の浸透は大部分の供試体で表層のみにとどまっているため、ここで求めた拡散係数には大きな誤差が含まれているとも考えられ、どの領域の空隙量とも明確な関係は得られなかった。しかし、高炉スラグ微粉末を含まないSg0と高炉スラグ微粉末を含むそれ以外の配合では明らかに傾向が異なり、高炉スラグ微粉末を含む配合の拡散係数はその空隙量に比して小さく、みかけの拡散係数からも高炉スラグ微粉末による遮塩性の向上が明らかになった。

Fig. 14に全塩分量と可溶性塩分量の関係、Fig. 15に全塩分量から可溶性塩分量を差し引いた固定塩分量と、全塩分量との関係を示す。コンクリート中に進入した塩化物イオンはセメント重量の0.4%程度までがフリーデル氏塩としてセメント水和物中に安定



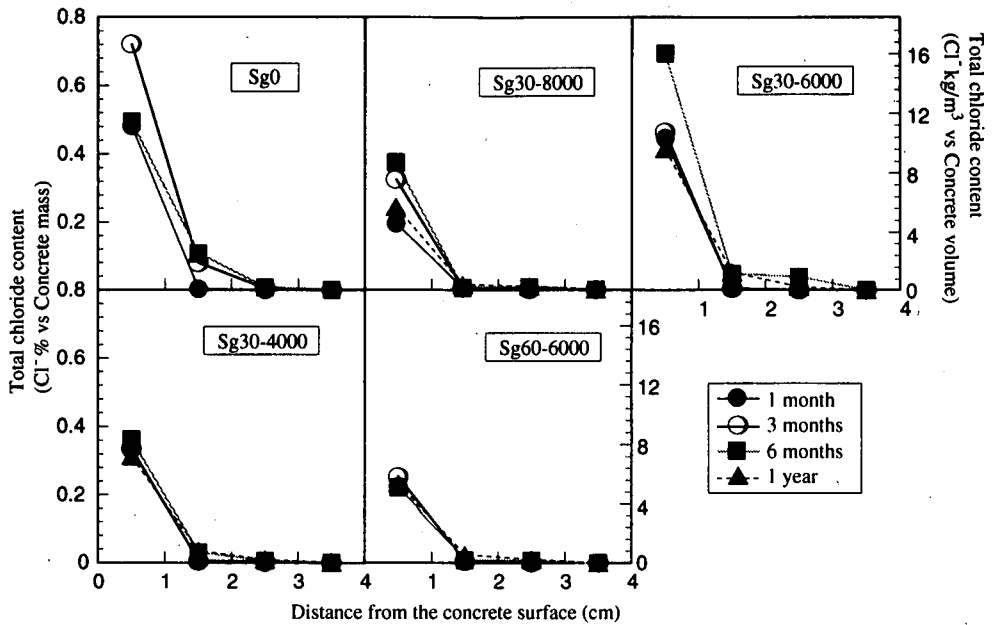


Fig. 12 Profile of chloride ion content

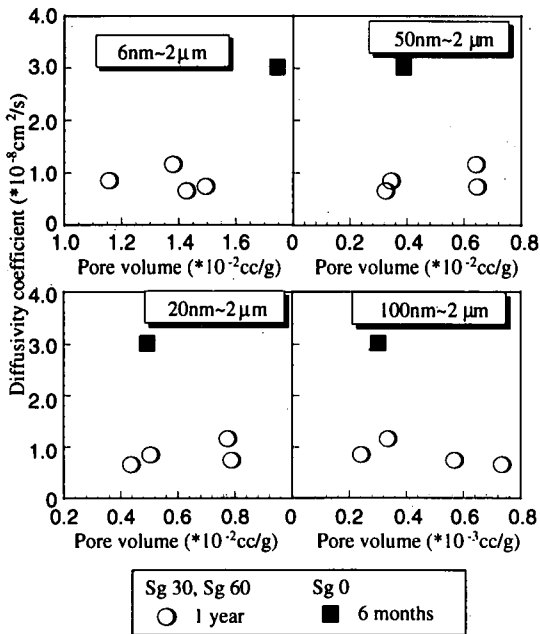


Fig. 13 Relationships between pore volume and diffusivity coefficient

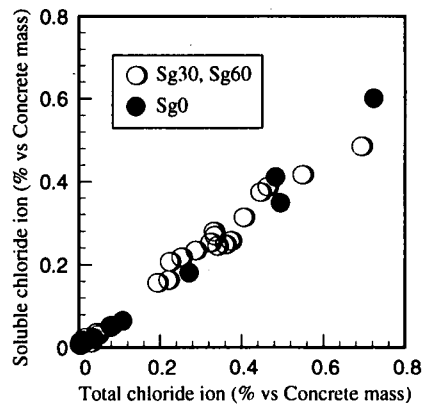


Fig. 14 Relationship between total chloride ion

した形で取り込まれると考えられており、本研究の結果からも結合材として普通ポルトランドセメントのみを用いた配合Sg0に関しては、全塩分量が増加しても固定塩分量が0.5~0.6%程度で頭打ちとなっており、おおよそ従来の研究結果と一致する結果となった。一方、高炉スラグ微粉末を用いた配合に関して

は、固定塩分量が結合材量の1%程度に達するものもあった。高炉スラグ微粉末、あるいは高炉セメントは、ポルトランドセメントと比較してアルミネート相の含有量が多いため塩分の固定量の上限が大きいとの報告もあるが<sup>15)</sup>、本研究では乾湿繰返しなどによりコンクリート中への塩分の浸透、濃縮をより促進させる手法をとらなかったため、さらに塩分量が増加した場合についても今後検討を行う必要がある。

### c) 供試体中の鉄筋腐食

Fig. 16 に塩水に浸漬したコンクリート中の鉄筋の自然電位の一例を示す。この図に示すように、高炉スラグ微粉末を用いた配合中の鉄筋の自然電位は、同一の配合を用いても供試体間でのばらつきが

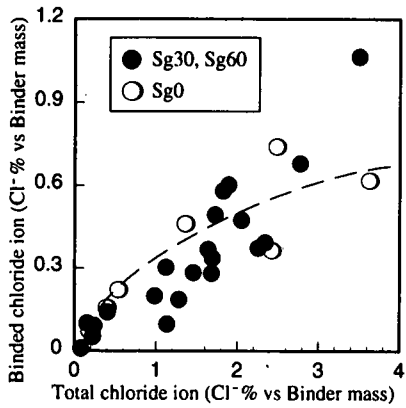


Fig. 15 Relationship between total chloride ion

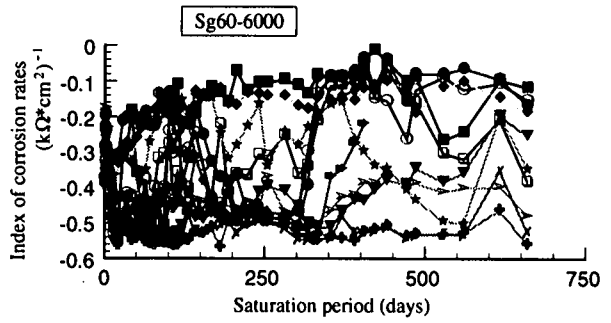


Fig. 16 Example of half cell potential of steel bar

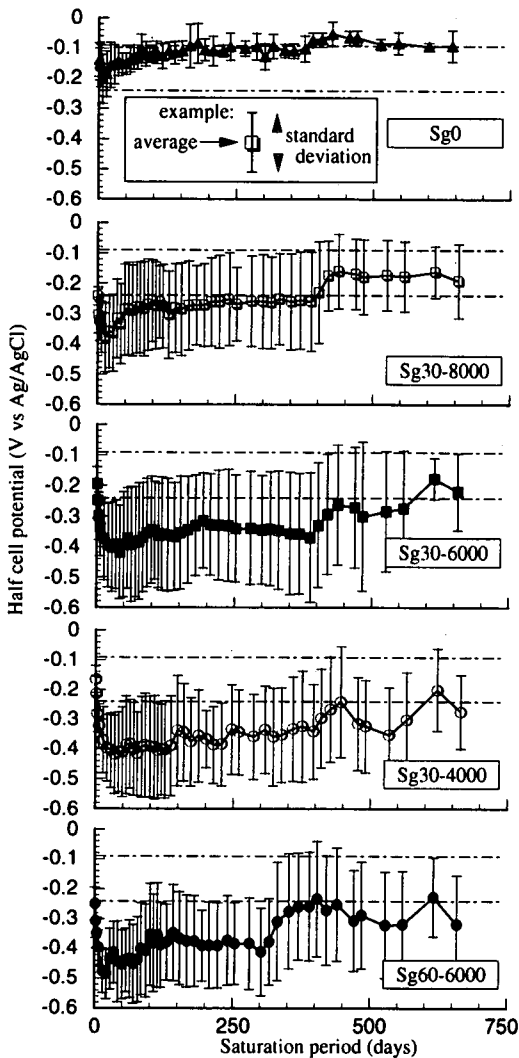


Fig. 17 Half cell potential of steel bar

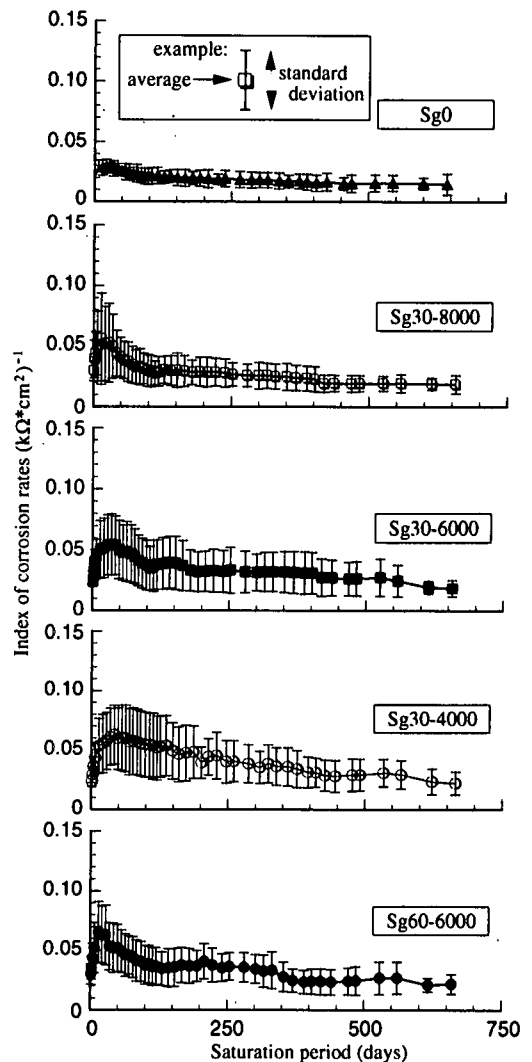


Fig. 18 Index of corrosion rates of steel bar

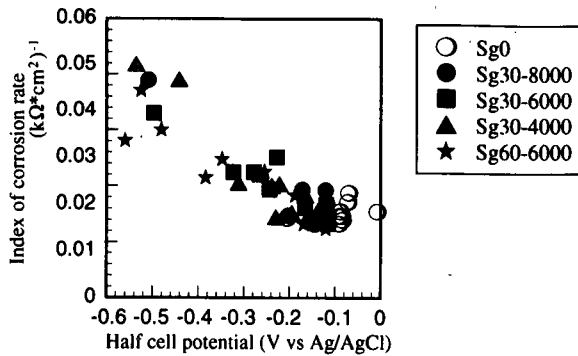


Fig. 19 Relationship between half cell potential and index of corrosion rate

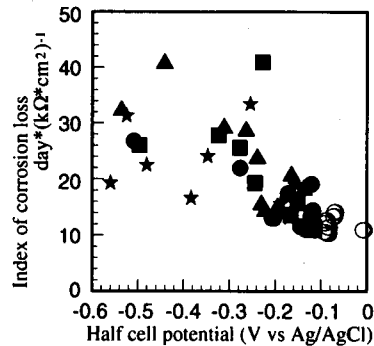


Fig. 20 Relationship between half cell potential and index of corrosion loss

大きく、また経時変化も大きく浸漬期間の経過により値が激しく上下するものもあった。分極抵抗の測定値に関しても同様であった。

Fig. 17 に塩水に浸漬した全配合のコンクリート中の鉄筋の自然電位を示し、Fig. 18 に分極抵抗の測定値 $R(k\Omega)$ と鉄筋の表面積 $A(cm^2)$ の積の逆数 $(R \times A)^{-1}$ を、鉄筋の単位面積当たりの腐食速度の傾向として示すが、ここでは各配合12本の鉄筋から得られた測定値の平均値と、それに対する標準偏差を示す。

高炉スラグ微粉末を用いていないSg0中の鉄筋の自然電位は、浸漬直後には卑の傾向が強い供試体も存在したものの、すべての供試体において時間とともにその値は非腐食領域あるいは不確定領域へと推移した。それに対して高炉スラグ微粉末を用いた供試体中の鉄筋の自然電位は、同一配合でも供試体間でばらつきが大きく、しかも卑の傾向が強いものが多かった。腐食速度指標についても同様で、Sg0の腐食速度指標はいずれの供試体においても $0.02 \sim 0.04(k\Omega \cdot cm^2)^{-1}$ と小さく、腐食速度あるいは腐食電流量は小さいと推定されるが、高炉スラグ微粉末を用いた他の配合は腐食速度指標の値もばらつきが大きいに加え、腐食速度が大きいと推定されるものが多かった。

しかし、これらの供試体のうち、浸漬期間が約1年経過した時点で各配合1体ずつからはつりだした鉄筋は、供試体作成時に鉄筋のかぶりを確保するために用いたスペーサの近傍に若干の赤錆が見られたものの、高炉スラグ微粉末の使用の有無にかかわらず孔食は全く見られず、健全な状態であった。鉄筋の実際の腐食状況と自然電位、分極抵抗といった電気化学的手法による腐食状況の推定結果がこのように矛盾した理由は、本研究の範囲からは明らかではないが、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは鉄筋の不動態皮膜が不安定になるとの報告もあり<sup>16)</sup>、今後更なる検討が必要であると考えられる。したがっ

て、ASTM に定められた自然電位による鉄筋腐食の判定基準も含む従来の電気化学的手法による鉄筋腐食の推定方法は、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートに対しては環境によっては適用が困難であると考えられる。

Fig. 19 に各鉄筋の浸漬1年の時点での自然電位と腐食速度指標との関係を、同様に、自然電位と腐食速度指標を浸漬開始時から測定時まで時間積分した値、すなわち腐食反応量に対応する腐食量指標<sup>11)</sup>との関係をFig. 20 に示す。Fig. 19 によると、自然電位と腐食速度指標の間には比較的良い相関が存在し、自然電位の卑の傾向が大きいものほど腐食速度指標が大きくなっている。また、Fig. 17、Fig. 18 に示したように、高炉スラグ微粉末を含まない配合 Sg0 は、自然電位が貴な傾向が大きく腐食速度指標も小さいのに対し、高炉スラグ微粉末を含む配合は非常に値のばらつきが大きい。Fig. 20 からも同様な傾向がうかがわれるが、自然電位と腐食速度指標の関係ほど明瞭な関係は得られなかった。また先に述べたように、鉄筋のはつり出しを行っても鉄筋に腐食はほとんど生じていなかったことから、腐食量指標と腐食量の関係におけるK値は、コンクリートの配合、環境によって異なることが予想される。今後、実際の腐食状況と自然電位、腐食速度指標等との関係をさらに詳細に検討する必要があると考えられる。

#### 4. 結論

本研究は石灰石微粉末あるいは高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートへの塩分の浸透とコンクリートの微細組織との関係について考察をおこない、さらには鉄筋腐食との関係について検討を行った。本研究で得られた主な結論は以下の通りである。

まず、石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートに関して、

(1) 石灰石微粉末を使用する事によって、材齢初期におけるセメントの水和が促進され、コンクリート中のセメントの硬化体組織は緻密になった。ただし、それ以降は水和はあまり進行しなかった。

(2) 石灰石微粉末を使用した高流動コンクリートは、同一水セメント比の普通コンクリートと比較して、塩分の浸透量が小さかった。そのため鉄筋の発錆時期は若干遅くなった。

(3) 石灰石微粉末の使用の有無、あるいはコンクリートの種別にかかわらず、コンクリートの空隙量と塩分浸透の拡散係数の間には、よい相関関係があった。

(4) 鉄筋の腐食状況と自然電位、分極抵抗といった電気化学的測定値の間には、よい相関が見られた。

また、高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートに関して、

(5) 高炉スラグ微粉末の使用によりセメント硬化体組織は異なったものになり、その比表面積、使用量にも影響された。また、長期材齢でも水和が進行した。

(6) 高炉スラグ微粉末の使用によって、コンクリート中への塩分の浸透は抑制された。また鉄筋の発錆はみられなかった。

(7) コンクリートの空隙量と拡散係数の関係は、高炉スラグ微粉末の使用の有無によって異なる傾向を示した。

(8) 高炉スラグ微粉末を用いた場合、鉄筋に腐食が生じていないにもかかわらず自然電位が卑な値となり、腐食速度指標も大きくなった。

以上から、石灰石微粉末、高炉スラグ微粉末を用い適切に製造された高流動コンクリートは、同一水結合材比のコンクリートと比較して、それぞれ鉄筋防食性能に優れることが明らかとなった。

謝辞：本研究の遂行にあたり、京都大学大学院 故藤井學教授、小野紘一教授、旧藤井研究室 渡邊佳彦君、中村士郎君に多大な助力を頂きました。ここに記して謝意を表します。

#### 参考文献

1) 高流動コンクリート施工指針，土木学会，コンクリー

トライブラリー93，p. 3，1998

- 2) 超流動コンクリート研究委員会報告書 (II) 付録3，日本コンクリート工学協会，1994.
- 3) 例えば，富沢年道，藤井學：コンクリート用材料としての石灰石微粉末に関する考察，ダム技術，No. 54，pp.3-15，1991.
- 4) 小林孝一，服部篤史，宮川豊章，藤井學：石灰石微粉末の混和がセメントの初期水和に与える影響，セメントコンクリート論文集，No. 50，pp. 570-575，1996.
- 5) 内川浩，羽原俊祐，沢木大介：硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価ならびに遷移帯厚さと強度との関係の検討，コンクリート工学論文集，第4巻，第2号，pp. 1-8，1993.
- 6) 永野宏雄，内藤隆史：飛沫帯にあるコンクリート中への塩素浸透に関する拡散理論の応用，コンクリート工学年次講演会論文集，Vol. 7，pp. 85-88，1985
- 7) 羽原俊祐：コンクリートの構造とその物性，セメント・コンクリート，No. 550，pp. 50-63，1992.
- 8) 小林孝一，服部篤史，宮川豊章，藤井學：微粉末混和材を用いたセメントペーストと骨材の界面性状，材料，第45巻，第9号，pp. 1001-1007，1996.
- 9) Maage, M., Helland, S., Poulsen, E., Vennesland, O. and Carlsen, J. E. : Service life prediction of existing concrete structures exposed to marine environment, *ACI material journal*, Vol. 93, No. 6, pp. 602-608, 1996.
- 10) *ASTM C 876-87 Half cell potential of uncoated reinforcing steel in concrete*, 1977.
- 11) 岡田清編：最新コンクリート工学，国民科学社，1986.
- 12) 例えば，宮川豊章：コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策 - 塩害(その1)，コンクリート工学，Vol. 32，No. 6，pp. 66-71，1994.
- 13) 例えば，田村博，永山勝，下澤和幸：鉄筋の電気化学的特性値に関する一考察，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 12，No. 1，pp. 429-434，1990.
- 14) 佐野清史，末岡英二，中村亮太，宮川豊章，藤井學：細骨材粒度が増粘剤系高流動コンクリートのフレッシュ性状に与える影響，材料，第45巻，第9号，pp. 973-978，1996.
- 15) Blunk, G., Gunkel, P., and Smolczyk, H. G. : On the Distribution of Chloride between the Hardening Cement Paste and Its Pore Solution, *8th Int'l Cong. Chem. Cement*, Vol. V, pp. 85-90, 1986.
- 16) Macphee, D. E. and Cao, H. T. : Theoretical description of impact of blast furnace slag (BFS) on steel passivation in concrete, *Magazine of Concrete Research*, Vol. 45, No. 162, pp. 63-69, 1993.

(1998. 4. 10 受付)

# CHLORIDE PERMEABILITY AND STEEL CORROSION IN SELF-COMPACTING CONCRETE WITH LIMESTONE POWDER OR GROUND GRANULATED BLAST FURNACE SLAG

Koichi KOBAYASHI, Atsushi HATTORI and Toyooki MIYAGAWA

Self-compacting concrete is expected to have good durability, as it needs no compaction process and hence is not influenced by the quality of compaction work. Although many reports on fresh concrete have been published, there have been few reports on its hardened character or durability. In this paper, the relationship between micro-structure and chloride diffusion of concrete with limestone powder or blast furnace slag is described, and further, the corrosion of the reinforcing steel is discussed.