

高炉スラグ微粉末を使用したモルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食に与えるセッコウの影響

加藤弘義¹・宮川豊章²・中村明則³・土井宏行⁴

¹正会員 博(工) ㈱トクヤマ セメント開発グループ (〒745-8648 山口県周南市御影町1-1)

²フェロー会員 工博 京都大学大学院教授 工学研究科 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

³博(工) ㈱トクヤマ セメント製造部 (〒745-8648 山口県周南市御影町1-1)

⁴㈱トクヤマ セメント開発グループ (〒745-8648 山口県周南市御影町1-1)

高炉スラグ微粉末に添加されたセッコウが、モルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食に与える影響を検討し、その機構について考察を加えた。セッコウの添加により、高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定量が減少した。これは、フリーデル氏塩による固定量の減少を主要因とするものと考えられる。内在塩化物イオンの影響を受ける場合、セッコウ添加量が増加すると、モルタル中の鉄筋腐食が促進される傾向にあった。これは、セッコウの添加による空隙構造の粗大化と、水溶性塩化物イオン量の増加との相乗効果によるものと推定された。外来塩化物イオンの影響を受ける場合、セッコウはモルタル中の鉄筋の腐食性状に大きな影響を与えなかった。

Key Words : ground granulated blast-furnace slag, gypsum, chloride ion, corrosion of steel, mortar Friedel's salt, C-S-H

1. はじめに

高炉セメントあるいは高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートは、普通ポルトランドセメントを単独で使用したコンクリートに比べて塩害に対する鉄筋防食性能に優れると報告される場合が多い^{1),2),3),4)}。これは、高炉セメントあるいは高炉スラグ微粉末による硬化体の緻密化や塩化物イオンの固定能力の向上によると考えられている^{4),5),6)}。しかし、高炉セメントや高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定能力やその機構については諸説あり、必ずしも明確ではない^{5),7),8),9)}。また、水セメント比が高い場合には必ずしも高炉セメントの鉄筋防食性能が優れているとはいえないとする報告¹⁰⁾や、高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートについて、塩分浸透量が小さいにも関わらず鉄筋腐食が認められたとの報告¹¹⁾もあり、鉄筋防食性能についての詳細な検討が必要であると考えられる。

高炉スラグ微粉末には、初期強度の増進や収縮低減を目的としてセッコウが添加される場合がある^{12),13),14)}。セッコウは、セメント中のC₃Aあるいは高炉スラグ微粉末との反応により、エトリンガイトを生成する^{15),16)}。塩化物イオンの固定能力を有するとされるフリーデル氏塩も、

C₃Aあるいは高炉スラグ微粉末と塩化物イオンとの反応により生成する水和物である^{5),17)}。そのため、高炉スラグ微粉末に添加されたセッコウは、硬化体における塩化物イオンの固定や鉄筋腐食に何らかの影響を与えるものと考えられるが、検討例は少ない¹⁸⁾。高炉セメントあるいは高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定能力や鉄筋防食性能の検討において、セッコウの影響についても併せて検討する必要があると考えられる。

本研究では、高炉スラグ微粉末に添加されたセッコウが、セメント系硬化体中の塩化物イオンの挙動ならびに鉄筋腐食に与える影響を把握するために、高炉スラグ微粉末を使用したモルタル中の塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食について検討した。塩化物イオンの影響は、作成時から硬化体中に存在する場合(内在塩化物イオンの影響)と、外部から浸透する場合(外来塩化物イオンの影響)について検討した。

2. 実験概要

(1) 使用材料

セメントは、普通ポルトランドセメントを使用した。

表-1 セメントの化学成分 (質量%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
21.8	5.4	2.9	64.5	0.25	0.42	2.1	0.002

表-2 セメントの鉱物組成 (質量%)

CaS	C ₂ S	CaA	C ₃ AF
50	25	9	9

表-3 高炉スラグ微粉末の化学成分 (質量%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
32.5	14.1	0.4	43.7	0.22	0.56	0.2

表-4 高炉スラグ微粉末の諸性質

ガラス化率 (%)	活性度指数 (%)		
	3日	28日	91日
98	88	108	117

表-5 鉄筋の化学成分 (質量%)

C	Si	Mn	P	S
0.18	0.24	0.68	0.020	0.018

セメントの化学成分を表-1に、ボーグ式より算出したセメントの鉱物組成を表-2に示す。なお、ブレン比表面積は3320cm²/gであった。

高炉スラグ微粉末は、ブレン比表面積6290cm²/gのものを使用した。化学成分を表-3に、ガラス化率ならびに活性度指数を表-4に示す。試験には、セッコウ無添加のもの、下記の通りセッコウを添加したもの2種類の、計3種類を使用した。

セッコウは、試薬を粉砕して得られたブレン比表面積6050cm²/gの二水セッコウを使用した。

塩化ナトリウムは、試薬を使用した。

細骨材は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に規定された標準砂を使用した。

水は、イオン交換水を使用した。

鉄筋は、JIS G 3112「鉄筋コンクリート用棒鋼」に規定された棒鋼を削り、磨き棒鋼(φ9mm×160mm)としたものを使用した。元の鉄筋の化学成分を表-5に示す。

(2) セッコウの添加量

セッコウは、高炉スラグ微粉末とセッコウとの合計量に対して内割でSO₃量が2.0および5.0%となるように添加した。

(3) 塩化物イオンの挙動と鉄筋腐食の検討

モルタルの外部から塩化物イオンの浸透がある場合(外来塩化物イオンの影響)と、モルタル内部に塩化物

表-6 モルタルの配合

略号	W/B	スラグの混合率 (%)	スラグ中のセッコウ量 (SO ₃ 換算%)
Gyp0%	0.50	50	0
Gyp2.0%			2.0
Gyp5.0%			5.0
OPC		0	—

表-7 モルタル中の塩化物イオン量 (kg/m³)

略号	塩化物イオン添加量		
	0.1%	0.2%	0.4%
Gyp0%	2.28	4.58	9.15
Gyp2.0%	2.28	4.57	9.15
Gyp5.0%	2.28	4.57	9.14
OPC	2.30	4.60	9.20

イオンを含有している場合(内在塩化物イオンの影響)について、塩化物イオンの挙動、硬化体の空隙構造、水和物の評価および鉄筋腐食性状を検討した。

a) モルタルの配合

水結合材質量比=0.50、砂セメント質量比=3.0とした。高炉スラグ微粉末の混合率は、0および50%とした。セッコウを添加した場合は、セッコウと高炉スラグ微粉末との合計質量が粉体材料中の50%となるように混合した。モルタルの配合と略号を表-6に示す。

モルタルの作成は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じて行った。

b) 塩化物イオンの添加量

表-6に示した各配合について、塩化物イオン無添加のもの、モルタル質量に対する塩化物イオン量が0.1、0.2および0.4%となるように塩化ナトリウムを添加したものを作成した¹⁹⁾。塩化ナトリウムは、細骨材の内割として添加した。塩化物イオン添加の場合のモルタル中の塩化物イオン量を表-7に示す。塩化物イオン無添加のものは、外来塩化物イオンの影響の検討に使用した。塩化物イオン添加量0.1、0.2および0.4%は、内在塩化物イオンの影響の検討に使用した。なお、このときの結合材質量に対する塩化物イオン量は、それぞれ0.45%、0.90%、1.80%であった。

c) 供試体の作成ならびに養生

供試体は、40×40×160mm角柱供試体とした。塩化物イオン量の測定と鉄筋腐食の検討を行なった供試体は、中心部にφ9mmの磨き棒鋼を埋めこみ、両端部をシリコーンシーラントで保護した。供試体の概要を図-1に示す。

外来塩化物イオンの影響の検討に使用した供試体は、

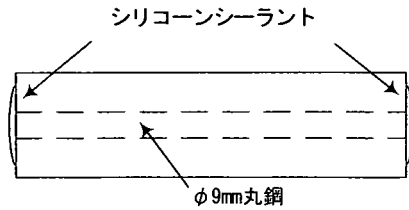
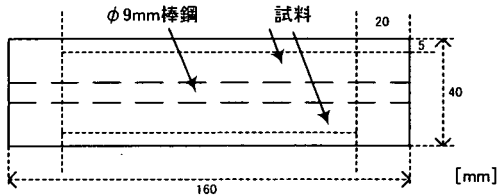
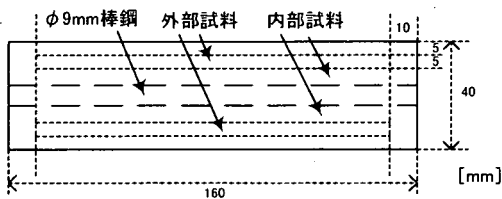


図-1 供試体の概要



(a)内在塩化物イオンの影響



(b)外来塩化物イオンの影響

図-2 塩化物イオン量測定試料の採取場所

材齢 28 日まで 20°C, 95%RH で養生した後、塩化ナトリウムで塩化物イオン濃度を 3%に調整した溶液に供試体全体を浸漬し、20°Cで 52 週まで養生し、各種測定を行った。なお、溶液は、4 週間隔で交換した。

内在塩化物イオンの影響の検討に使用した供試体については、所定の材齢まで 20°C, 95%RH で養生し、各種測定を行った。

d) 硬化体の塩化物イオン量の測定

JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に準拠して、全塩分量ならびに可溶性塩分量を測定した²⁰⁾。試料の採取場所を、図-2 に示す。全塩分量、可溶性塩分量ともに、塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法により測定を行った。可溶性塩分量の測定では、試料を 50°C温水中で 30 分間しんとうを行った後、塩化物イオンを抽出した。

20°C, 95%RH で養生した場合（内在塩化物イオンの影響）は、材齢 26 週で測定を行った。供試体本数は、1

配合 3 本とした。3%塩水で養生を行った場合（外来塩化物イオンの影響）は、塩水養生期間 52 週で測定を行った。

e) 空隙径分布

日本コンクリート工学協会「超流動コンクリート研究委員会報告書（Ⅱ）[付録 3]細孔径分布の測定方法」に準拠した²¹⁾。塩化物イオン量の測定と同一材齢において、試料を採取した。採取場所は、塩化物イオン量の測定と同一とした。試料は 1 片が約 5mm となるようダイヤモンドカッターで切断し、48 時間 D-dry 後、水銀圧入式ポロシメータにより空隙径分布を測定した。

f) 水和物の観察

空隙径分布測定用に採取した試料の一部を、アセトンで水和を停止した後、40°C, 15%RH の条件で恒量となるまで乾燥を行ない²²⁾、XRD で水和物の定性分析を行なった。

g) 鉄筋腐食の測定

塩化物イオン量測定と同一供試体から取り出した鉄筋を、クエン酸二アンモニウム 10%溶液に 30°Cで 24 時間浸漬し、腐食部分を取り除いた。残分の質量を測定し、腐食減量率を算出した²³⁾。

20°C, 95%RH で養生した場合（内在塩化物イオンの影響）は、材齢 13, 26 および 52 週で測定を行なった。3%塩水で養生を行なった場合（外来塩化物イオンの影響）は、塩水養生期間 52 週で測定を行った。

3. 結果と考察

(1) 内在塩化物イオンの影響

a) モルタル中の塩化物イオン量

養生 26 週におけるモルタル中の塩化物イオン量を、塩化物イオン添加量ごとに図-3~5 に示す。

塩化物イオン添加量 0.1%の場合、全塩化物イオン量は、OPC は約 0.1%、高炉スラグ微粉末を使用した系は約 0.08%となった。固定塩化物イオン量は、高炉スラグ微粉末を使用した Gyp0%と Gyp2.0%が多く、OPC と Gyp5.0%については 0.02%程度と少ない。

塩化物イオン添加量 0.2%の場合、全塩化物イオン量は、高炉スラグ微粉末を使用した系は約 0.2%であったが、OPC の測定値は 0.27%であり、添加量に比べて増加している。何らかの要因により、塩化物イオンが移動したものと推定される²⁴⁾。固定塩化物イオン量は、高炉スラグ微粉末を使用した Gyp0%と Gyp2.0%は、OPC に比べてわずかではあるが増加している。Gyp5.0%は、セッコウの添加により固定量が減少しており、OPC とほぼ同等である。

塩化物イオン添加量 0.4%の場合、全塩化物イオン量は、高炉スラグ微粉末使用の有無によらず 0.5%前後の値と

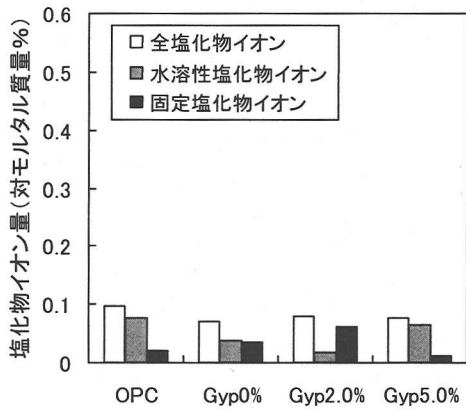


図-3 塩化物イオン量 (塩化物イオン添加量0.1%)

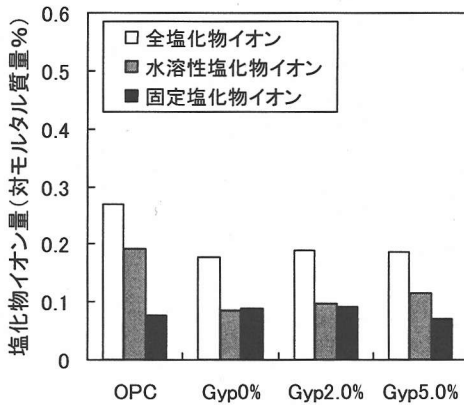


図-4 塩化物イオン量 (塩化物イオン添加量0.2%)

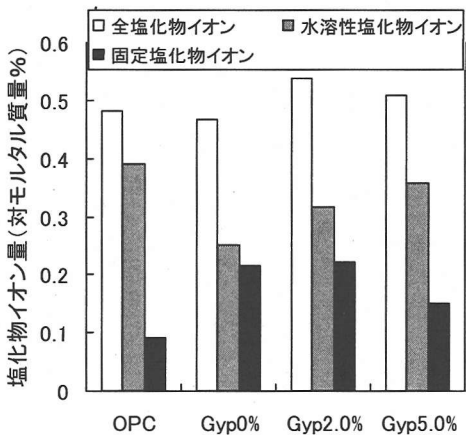


図-5 塩化物イオン量 (塩化物イオン添加量0.4%)

なっており、添加量に比べて増加している。添加量0.2%のOPCと同様に、塩化物イオンの移動が生じているもの

OPC: $r^2=0.992$ Gyp0%: $r^2=0.999$ Gyp2.0%: $r^2=0.999$
Gyp5.0%: $r^2=0.993$

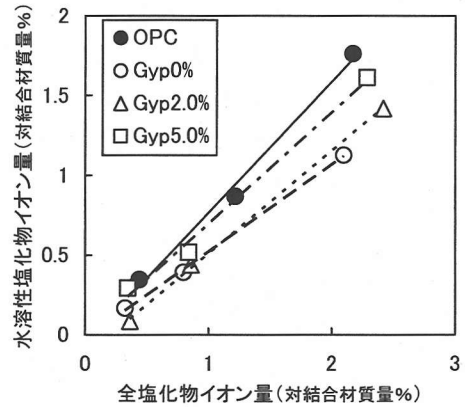


図-6 全塩化物イオン量と水溶性塩化物イオン量の関係

OPC: $r^2=0.966$ Gyp0%: $r^2=0.998$ Gyp2.0%: $r^2=0.998$
Gyp5.0%: $r^2=0.962$ *)OPCは対数近似

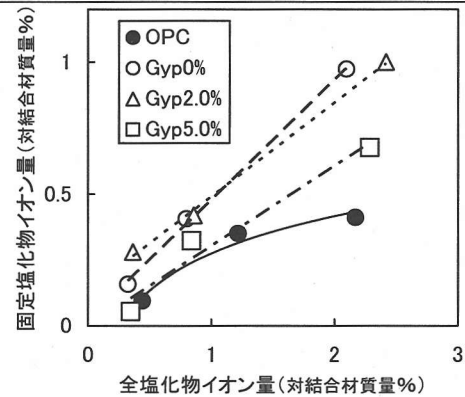


図-7 全塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の関係

と推定される²⁴⁾。固定塩化物イオン量は、OPCは0.1%程度であり、塩化物イオン添加量0.2%の場合とはほぼ同等である。高炉スラグ微粉末を使用した系は、セッコウ添加の有無によらず、添加量0.2%の場合に比べて固定量は増加している。Gyp5.0%は、セッコウの添加により固定量が減少しているものの、OPCよりも多くなっている。

図-3~5の結果を、全塩化物イオン量と水溶性塩化物イオン量の関係ならびに全塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の関係として整理した。それぞれ、図-6、図-7に示す。なお、ここでは図-3~5の結果を単位結合材あたりの塩化物イオン量に換算して整理した。水溶性塩化物イオン量は、いずれの配合についても、全塩化物イオン量の増加にともない増加する傾向にある。固定塩化物イオ

量は、OPCの場合、0.5%程度が最大値となる傾向を示している。高炉スラグ微粉末を混合することにより、OPCに比べて固定量が増加している。セッコウの添加量ごとにみると、Gyp0%とGyp2.0%については、全塩化物イオン量の増加にともない増加する傾向にある。Gyp5.0%は、全塩化物イオン量0.2%程度まではGyp0%およびGyp2.0%と同様の傾向を示しているが、全塩化物イオン量が0.4%程度まで増加すると、Gyp0%およびGyp2.0%に比べて固定塩化物イオン量は低くなっている。すなわち、高炉スラグ微粉末へのセッコウ添加量がSO₃量換算で5.0%になると、全塩化物イオン量が多い場合の塩化物イオンの固定量が減少している。

いずれの塩化物イオン添加量の場合も、高炉スラグ微粉末の使用により、普通ポルトランドセメントを単独で使用した場合に比べて、固定される塩化物イオン量が増加する傾向にあった。また、高炉スラグ微粉末を使用した場合、セッコウ添加量が増加すると、塩化物イオンの固定量が減少した。なお、塩化物イオン添加量0.2%のOPCおよび0.4%のすべての配合について、塩化物イオン添加量に比べて全塩化物イオン量が増加する現象が認められた。何らかの要因により供試体表層部の塩化物イオンが移動したものと推定されるが²⁴⁾、本研究の範囲ではこのメカニズムに言及することは困難であると考えられる。

b) 塩化物イオンの固定と水和物の関係

以下の検討は、塩化物イオン添加量0.1%と0.4%の場合について行なった。

塩化物イオン添加量0.1%の場合のXRD測定結果を、図-8に示す。OPCはフリーデル氏塩の回折ピークが認められる。フリーデル氏塩により塩化物イオンが固定されているものと考えられる。高炉スラグ微粉末を混合した配合については、いずれの場合もフリーデル氏塩の顕著な回折ピークは認められない。したがって、フリーデル氏塩の生成はほとんど認められないものと考えられるが、図-3に示したようにOPCよりも固定塩化物イオン量が多い傾向にある。これは、フリーデル氏塩以外の水和物、例えばC-S-H^{25),26),27),28)}やカルシウムアルミネート⁹⁾による塩化物イオンの固定を示唆するものである。Gyp5.0%については、わずかではあるがエトリンガイトの回折ピークが認められる。図-3において、Gyp5.0%の固定塩化物イオン量はGyp0%およびGyp2.0%に比べて減少する傾向にあることを示した。Gyp0%およびGyp2.0%において、フリーデル氏塩以外の水和物への塩化物イオンの固定が示唆されたことから^{9),25),26),27),28)}、Gyp5.0%においても、セッコウの添加によりフリーデル氏塩による塩化物イオンの固定量が減少したと考えるよりも、フリーデル氏塩以外の水和物への塩化物イオンの固定量が減少した可能性が高いと推定される。

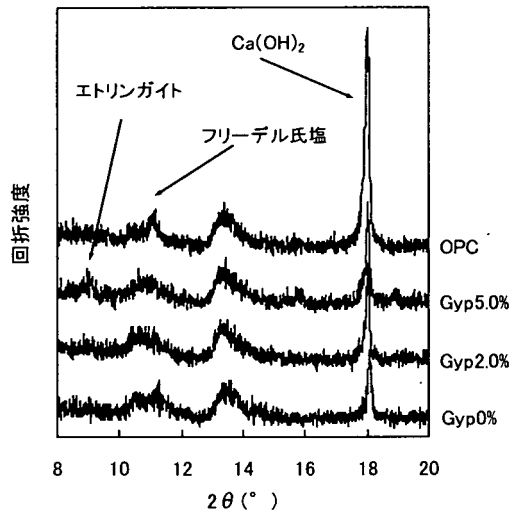


図-8 XRD測定結果(塩化物イオン添加量0.1%)

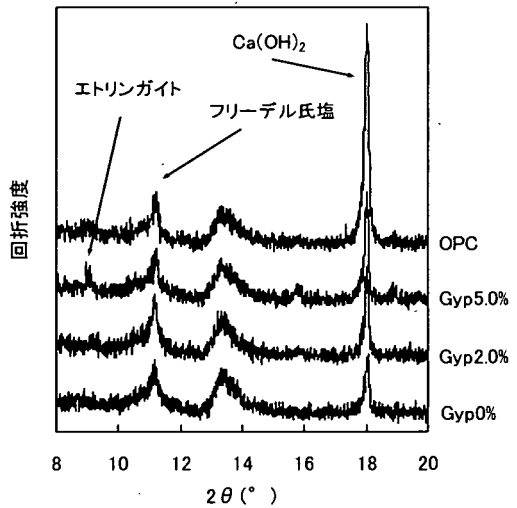


図-9 XRD測定結果(塩化物イオン添加量0.4%)

塩化物イオン添加量0.4%の場合のXRD測定結果を、図-9に示す。高炉スラグ微粉末使用の有無に関わらず、フリーデル氏塩の生成が認められる。いずれの配合においても、フリーデル氏塩へ塩化物イオンが固定されているものと考えられる。Gyp5.0%については、エトリンガイトの生成も認められることから、セッコウの添加により、モノサルフェートの生成量が減少し、フリーデル氏塩による塩化物イオンの固定が抑制されているものと考

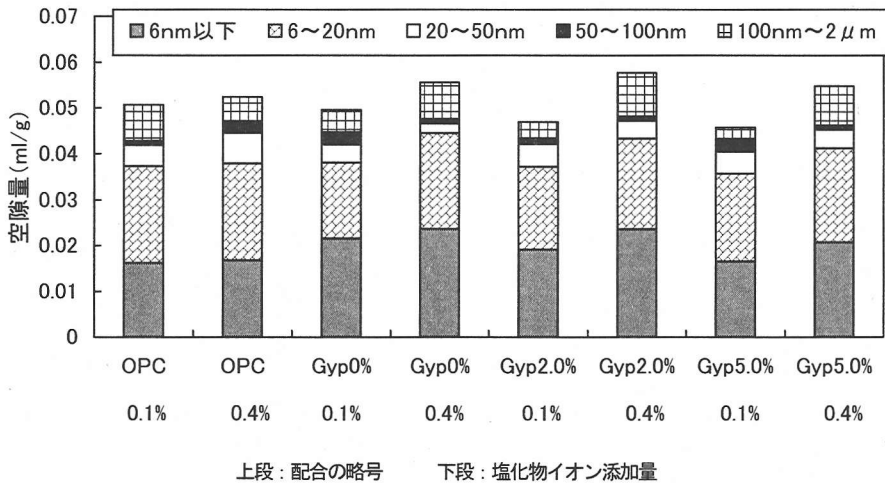


図-10 空隙径分布 (内在塩化物イオンの影響)

えられる。また、図-8で推定したように、フリーデル氏塩以外の水和物^{9),25),26),27),28)}への塩化物イオン固定量も減少しているものと考えられる。

以上より、塩化物イオンを内在するモルタルにおいては、普通ポルトランドセメントによる塩化物イオンの固定は、フリーデル氏塩による固定が卓越するものと推定される。一方、高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定は、フリーデル氏塩とフリーデル氏塩以外の水和物^{9),25),26),27),28)}によると考えられるが、フリーデル氏塩以外の水和物による固定がフリーデル氏塩による固定に先行して生じるものと推定される。高炉スラグ微粉末にセッコウを添加すると、主としてフリーデル氏塩による固定が抑制され固定される塩化物イオンが減少するものと考えられるが、フリーデル氏塩以外の水和物への固定の抑制も示唆された。

本研究では、XRDによる定性の結果より塩化物イオンを固定する水和物について考察したが、固定のメカニズムをより詳細に理解するためには、DSC、SEM-EDXA等による分析が必要であると考えられる^{25),26)}。

c) 空隙径分布

養生26週におけるモルタルの空隙径分布を図-10に示す。空隙径2μm以下の空隙を、空隙径6nm以下、6~20nm、20~50nm、50~100nmおよび100nm~2μmに分けて整理した。なお、空隙径6nm~2μmの範囲の空隙は毛細管空隙に、空隙径6nm以下の空隙はゲル空隙に相当する²⁹⁾。

OPCは、塩化物イオン添加量が増加すると、総空隙量はほとんど変化しないが、100nm~2μmの空隙が減少し、空隙径分布が若干小さい方へシフトする傾向にある。塩化物イオンの添加による普通ポルトランドセメントを

使用した硬化体の空隙構造の変化については諸説あるが^{30),31)}、本研究では粗大な空隙量が減少する傾向が認められた。

Gyp0%は、塩化物イオン添加量に関わらず、OPCに比べて6nm以下の空隙が増加している。高炉スラグ微粉末の水和反応により、ゲル空隙が増加しているものと考えられる²⁹⁾。塩化物イオン添加量0.4%の場合、添加量0.1%に比べて総空隙量が増加する傾向にあり、6nm以下および100nm~2μmの空隙の増加が顕著である。粗大な空隙については、OPCでは塩化物イオン添加量の増加により減少が認められたが、高炉スラグ微粉末を使用した場合は、増加する傾向が認められた。

Gyp2.0%は、塩化物イオン添加量0.1%の場合、Gyp0%に比べて6nm以下の空隙が減少し、6~20nm、20~50nmの空隙が増加している。セッコウの添加により、空隙の粗大化が生じたものと推定される。塩化物イオン添加量0.4%の場合、添加量0.1%に比べて6nm以下の空隙と100nm~2μmの空隙が増加する傾向にある。これは、Gyp0%と同様の傾向である。

Gyp5.0%は、いずれの塩化物イオン添加量の場合も、Gyp2.0%とはほぼ同様の挙動を示している。セッコウ添加量がSO₃量換算で5.0%に増加しても、空隙構造の大きな変化は認められなかった。

d) 鉄筋腐食

材齢と鉄筋の腐食減量の関係を、塩化物イオンの添加量ごとに図-11~13に示す。

塩化物イオン添加量0.1%においては、材齢26週でGyp5.0%に腐食減量が認められるが、その他の場合は腐食減量は認められなかった。

塩化物イオン添加量0.2%の場合、いずれの配合につい

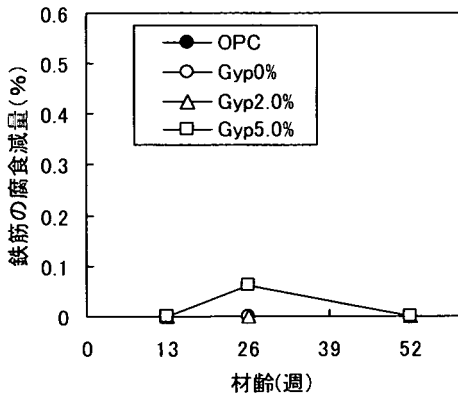


図-11 鉄筋の腐食減量 (塩化物イオン添加量0.1%)

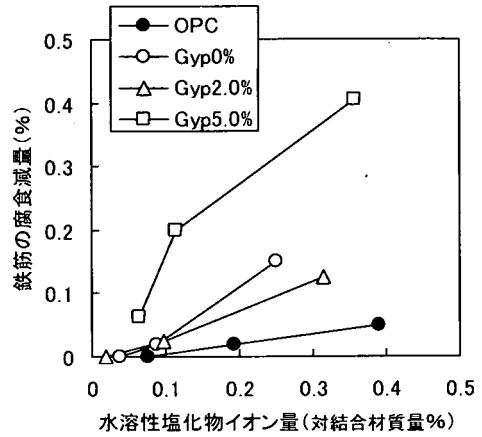


図-14 水溶性塩化物イオン量と鉄筋の腐食減量の関係

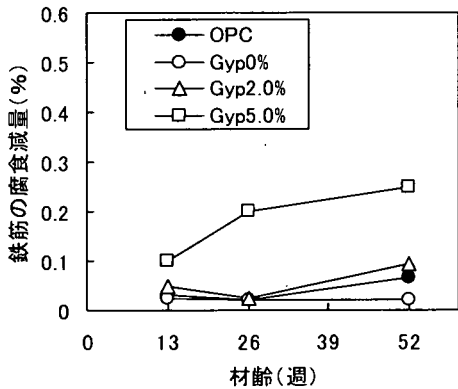


図-12 鉄筋の腐食減量 (塩化物イオン添加量0.2%)

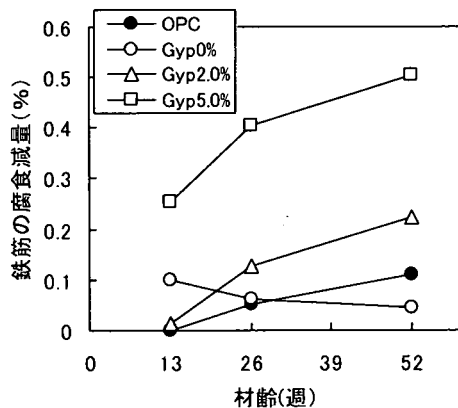


図-13 鉄筋の腐食減量 (塩化物イオン添加量0.4%)

ても材齢 13 週から腐食減量が認められるが、OPC、Gyp0%および Gyp2.0%は、材齢 52 週における減量が高々0.1%程度であり、腐食のレベルは低い。しかし、Gyp5.0%については、材齢 13 週の減量が約0.1%、材齢 52 週では0.25%となっており、他の配合に比べて腐食のレベルは高い傾向にある。

塩化物イオン添加量0.4%の場合も、いずれの配合も材齢 13 週から腐食減量が認められるが、添加量0.2%の場合に比べて腐食減量は増加している。OPCよりも、高炉スラグ微粉末を使用した系において、腐食減量の増加が顕著である。特にGyp5.0%の腐食減量の増加が著しいことがわかる。

以上より、内在する塩化物イオン量が増加すると、高炉スラグ微粉末を使用した方が鉄筋腐食の進行が速いこと、高炉スラグ微粉末へのセッコウの添加量をSO₃量換算で5.0%程度まで増加させると、鉄筋腐食の進行が促進される傾向にあることがわかった。

硬化体に水和物として固定されない塩化物イオン、すなわち水溶性塩化物イオンは、鉄筋腐食の原因となると考えられている³²⁾。水溶性塩化物イオン量と腐食減量の関係を図-14に示す。いずれの配合についても、水溶性塩化物イオン量の増加にともない腐食減量が増加している。しかし、同一水溶性塩化物イオン量における腐食減量は、OPCが最も小さく、Gyp0%とGyp2.0%が同程度でOPCよりも若干増加し、Gyp5.0%は他の配合に比べて著しく大きいことがわかる。これは、高炉スラグ微粉末を使用した場合、同一水溶性塩化物イオン量においては、普通ポルトランドセメントを単独で使用した場合に比べて鉄筋腐食の進行が速くなる可能性を示唆している。また、セッコウ添加量をSO₃量換算5.0%程度まで増加した場合、鉄筋腐食の進行がより速くなっているが、固定塩化

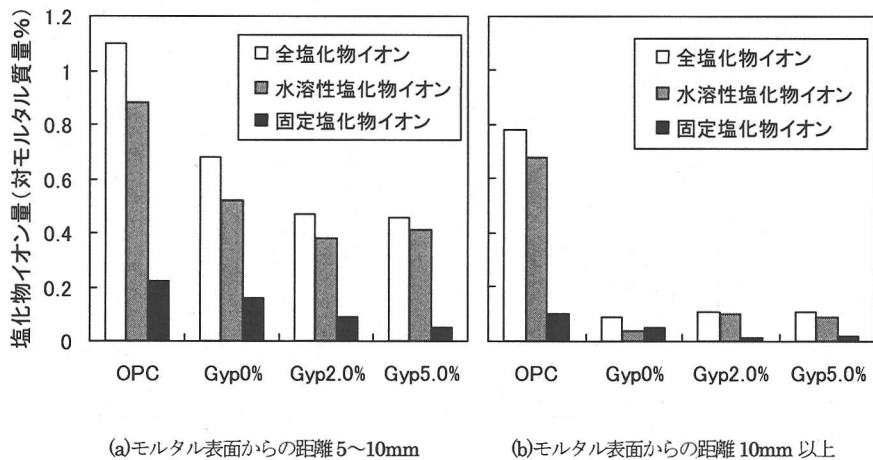


図-15 塩化物イオン量 (外来塩化物イオンの影響)

物イオン量の減少のみからでは説明することが困難であると考えられる。水溶性塩化物イオンが鉄筋腐食の要因となっているものと考えられるが、他の要因についても考慮する必要があると考えられる。

モルタルやコンクリート中の鉄筋腐食に影響を与える重要な要因として、硬化体の中性化が挙げられる^{33,34,35}。高炉スラグ微粉末の水和により水酸化カルシウムが消費されるため、高炉スラグ微粉末を使用した配合は、OPCに比べて硬化体中のpHが低下しているものと考えられる¹⁶。しかし、本研究では中性化深さを測定していないが、図-9に示したように、いずれの配合についても水酸化カルシウムの生成が認められていることから、中性化の影響により腐食が促進されたとは考え難い。ただし、細孔溶液中の水酸化物イオン濃度の低下により、鉄筋腐食が生じる塩化物イオン濃度の限界値が低下するとの指摘もあり、水酸化物イオン濃度の測定も含めた詳細な検討が必要であろう³⁶。

高炉スラグ微粉末に添加されたセッコウからは、ペースト液相中に硫酸イオンが溶出する³⁷。図-8および図-9において二水セッコウの回折ピークは認められないため、材齢26週においてはセッコウはほとんど存在しないものと考えられるが、Gyp5.0%における鉄筋腐食は、材齢13週ですでに顕著に認められていることから、水和初期に存在するセッコウから溶出した硫酸イオンが鉄筋腐食を促進した可能性が考えられる。

硬化体中のイオンの移動や酸素の透過性は、空隙構造の影響を強く受ける³⁸。図-10に示した様に、高炉スラグ微粉末を使用した配合は、塩化物イオン添加量0.4%の場合、空隙径100nm以上の空隙が増加する傾向にある。高炉スラグ微粉末を使用した場合、塩化物イオン添加量

が多いと、粗大な空隙の増加により硬化体中の塩化物イオンの移動や外部からの酸素の透過が容易になり、鉄筋腐食が促進される可能性が考えられる³⁸。固定塩化物イオン量の少ないGyp5.0%においては、空隙構造の変化と水溶性塩化物イオン量の増加との相乗効果により鉄筋腐食が促進された可能性が考えられる。

以上のように、高炉スラグ微粉末の使用およびセッコウ添加量の増加による腐食減量の増加の要因としては、塩化物イオン量、空隙構造、硫酸イオン量等の影響が考えられるが、図-12および図-13に示すように、材齢13週の時点ですでに鉄筋腐食が認められることから、初期材齢の塩化物イオン量や空隙構造、さらに硫酸イオン量についてさらに検討する必要があると考える。

(2) 外来塩化物イオンの影響

a) モルタル中の塩化物イオン量

3%塩水養生52週における、モルタル中の塩化物イオン量を図-15に示す。

OPCの全塩化物イオン量は、モルタル表面からの距離が5~10mmの部分で約1.1%、10mmより内部で約0.8%となっており、モルタル硬化体の内部まで塩化物イオンが浸透していることが分かる。固定塩化物イオン量は、5~10mmの部分が約0.2%、10mmより内部が約0.1%である。浸透した塩化物イオンの多くが、固定されることなく硬化体中に存在しているものと考えられる。

Gyp0%、Gyp2.0%およびGyp5.0%は、5~10mmの部分、10mmより内部ともにOPCに比べて全塩化物イオン量は減少している。特に、10mmより内部の減少が著しいことが分かる。高炉スラグ微粉末を使用することにより、硬化体内部への塩化物イオンの浸透が抑制され

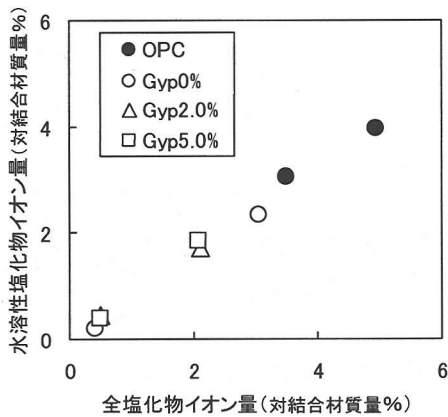


図-16 全塩化物イオン量と水溶性塩化物イオン量の関係

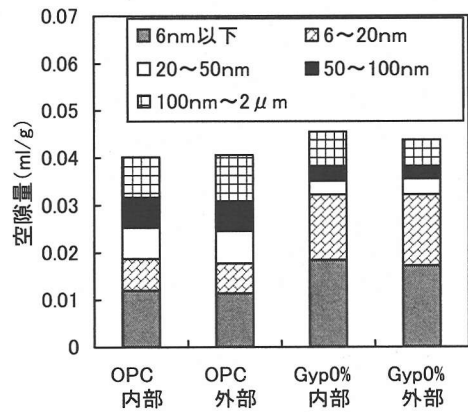


図-18 空隙径分布 (外来塩化物イオンの影響)

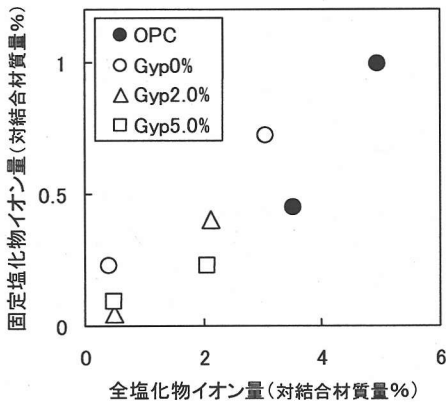


図-17 全塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の関係

ているものと考えられる^{1),2),3),4),5),6)}。セッコウ添加の影響を見ると、5~10mmの部分については、セッコウを添加することにより全塩化物イオン量、水溶性塩化物イオン量、固定塩化物イオン量ともに減少する傾向にある。固定塩化物イオン量については、セッコウ添加量の増加にともない、より減少する傾向にある。10mmより内部については、セッコウ添加量に関わらず全塩化物イオン量は0.1%程度であるが、セッコウを添加したGyp2.0%およびGyp5.0%については、固定塩化物イオン量がほとんど認められない。

以上の結果を、全塩化物イオン量と水溶性塩化物イオン量の関係ならびに全塩化物イオン量と固定塩化物イオン量との関係として整理し、それぞれ、図-16、図-17に示す。なお、ここでは図-15の結果を単位結合材あたりの塩化物イオン量に換算して整理した。いずれの配合についても、全塩化物イオン量の増加にともない水溶性塩化物イオン量、固定塩化物イオン量ともに増加する傾向にあ

ることが分かる。OPCについては、内在塩化物イオンの影響を検討した図-7の場合に比べて、塩化物イオンの固定量が増加している。Gyp0%は、OPCに比べて同一全塩化物イオン量における固定塩化物イオン量が増加する傾向にある。Gyp2.0%およびGyp5.0%は、Gyp0%に比べて固定塩化物イオン量が減少している。外来塩化物イオンの影響を受ける場合も、内在塩化物イオンの影響を受ける場合と同様に、高炉スラグ微粉末の使用により、普通ポルトランドセメントを単独で使用した場合に比べて、固定される塩化物イオン量が増加した。また、セッコウの添加により、塩化物イオン固定量が減少する傾向にあった。

b) 空隙径分布

OPCとGyp0%の空隙径分布を図-18に示す。図-10と同様に、空隙径2μm以下の空隙を、空隙径6nm以下、6~20nm、20~50nm、50~100nm、100nm~2μmに分けて整理した。

いずれの場合も、表面からの距離に関わらず空隙径分布はほぼ同等の傾向を示している。表面からの距離が5mmよりも内側では、硬化体の空隙は一様に分布しているものと推定される。

Gyp0%は、OPCに比べて総空隙量が増加している。また、OPCに比べて6nm以下および6~20nmの空隙量が増加し、20~50nmおよび50~100nmの空隙量が減少する傾向にある。高炉スラグ微粉末を混合することにより、硬化体が緻密になっているものと考えられる。硬化体中のイオンの移動は空隙構造に依存することが知られており、空隙径分布が小さい方へシフトする程、またゲル空隙が増加する程、移動速度は減少する³⁸⁾。図-15に示したように、Gyp0%では10mmより内部の塩化物イオン量がOPCに比べて著しく減少している。高炉スラグ微粉末の混合により、総空隙量は増加しているものの、

小径の毛細管空隙あるいはゲル空隙の増加により内部への塩化物イオンの浸透が抑制されたものと推定される⁹⁾。

c) 塩化物イオンの固定と水和物の関係

表面からの距離が5~10mmの部分のモルタル硬化体のXRD測定結果を図-19に示す。OPCは、フリーデル氏塩のピークが認められる。これは、図-15に示した塩化物イオンの固定に、フリーデル氏塩が寄与していることを示すものである。OPCの固定塩化物イオン量は、内在塩化物イオンの影響を検討した場合に比べて増加した。これは、外部からの水分供給があるため、湿空養生を行った内在塩化物イオンの影響を検討した場合に比べて、フリーデル氏塩やフリーデル氏塩以外の水和物^{9),25),26),27),28)}による塩化物イオンの固定量が増加したものと推定される⁹⁾。Gyp0%、Gyp2.0%およびGyp5.0%についても、フリーデル氏塩の回折ピークが認められる。高炉スラグ微粉末を使用した配合においても、フリーデル氏塩により塩化物イオンが固定されているものと考えられる。また、Gyp5.0%では、同時にエトリンガイトのピークも認められる。図-17に示したセッコウの添加による固定塩化物イオン量の減少は、エトリンガイトの生成が継続することによりフリーデル氏塩の生成が抑制されたことに起因するものと推定される。

表面から10mmより内部のモルタル硬化体のXRD測定結果を図-20に示す。OPCでは、フリーデル氏塩の生成が認められる。硬化体内部まで浸透した塩化物イオンが、フリーデル氏塩として固定されたものと考えられる。Gyp0%、Gyp2.0%およびGyp5.0%については、フリーデル氏塩のピークが認められない。図-15に示したように、高炉スラグ微粉末を使用した配合においては、10mmより内部への塩化物イオンの浸透量が少なく、固定塩化物イオン量も少ない。全塩化物イオン量が少ない場合は、内在塩化物イオンの影響を受ける場合と同様に、C-S-H^{25),26),27),28)}やカルシウムアルミネート⁹⁾等のフリーデル氏塩以外の水和物による塩化物イオンの固定が主体であると推定される。

なお、(1)節b)項同様に、塩化物イオンの固定については、DSC、SEM-EDXA等の測定による、より詳細な検討が必要であると考えられる^{25),26)}。

d) 鉄筋腐食

OPCについてのみ、わずかではあるが鉄筋腐食が認められた。鉄筋の腐食減量は0.06%であった。高炉スラグ微粉末を混合した配合は、いずれの場合も鉄筋の腐食は確認されなかった。図-15に示したように、高炉スラグ微粉末を使用することにより、塩化物イオンの浸透が抑制され、鉄筋腐食に対する抵抗性が向上するものと考えられる。なお、内在塩化物イオンの影響の場合に認められたセッコウの添加による腐食減量の増加は、ここでは認められなかった。これは、高炉スラグ微粉末の使用によ

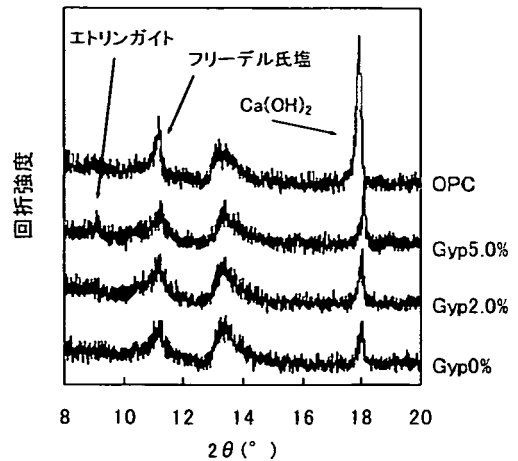


図-19 XRD測定結果(モルタル表面からの距離5~10mm)

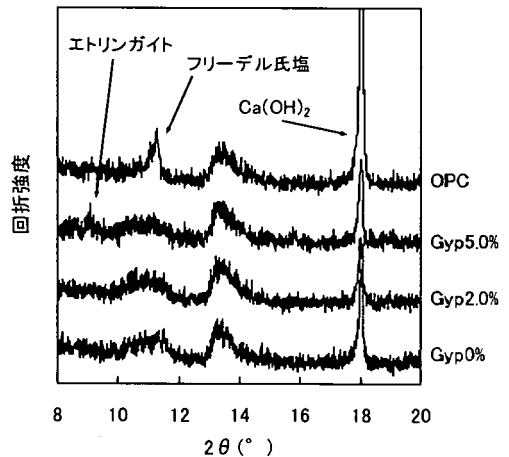


図-20 XRD測定結果(モルタル表面からの距離10mm以上)

る塩化物イオン浸透量の抑制効果が卓越し、セッコウによる固定塩化物イオン量や空隙構造の変化が鉄筋腐食に与える影響が小さくなったためであると考えられる。また、本研究では、溶液中に静置養生を行ったため、外部からの酸素の供給量が少なく、全体的に腐食のレベルが低くなったものと推定される。

4. まとめ

高炉スラグ微粉末に添加されたセッコウが、高炉スラグ微粉末を使用したモルタル中の塩化物イオンの挙動と

鉄筋腐食に与える影響を検討した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 高炉スラグ微粉末の混合により、普通ポルトランドセメント単独使用の場合に比べて、固定塩化物イオン量が増加した。高炉スラグ微粉末による塩化物イオンの固定は、フリーデル氏塩による固定に先行してフリーデル氏塩以外の水和物、例えば C-S-H やカルシウムアルミネートによる固定が生じるものと推定される。セッコウの添加により、固定塩化物イオン量は減少する傾向にあった。これは、エトリングイト生成量の増加にともない、フリーデル氏塩による塩化物イオンの固定量が減少したためであると推定される。さらに、フリーデル氏塩以外の水和物による固定にも影響を与える可能性が示唆された。
- (2) 内在塩化物イオンの影響を受ける場合、高炉スラグ微粉末を使用したモルタル中の鉄筋腐食は、普通ポルトランドセメントを単独で使用した場合に比べて若干促進される傾向が認められた。これは、塩化物イオンの影響により硬化体の空隙構造が粗大化し、塩化物イオンの移動や酸素の透過が容易になったためであると推定される。セッコウ添加量を SO_3 量換算で 5.0% まで増加させると、鉄筋腐食がさらに促進された。硬化体の空隙構造の粗大化と水溶性塩化物イオン量および硫酸イオン量の増加との相乗効果による腐食促進の可能性が考えられる。
- (3) 外来塩化物イオンの影響を受ける場合、高炉スラグ微粉末を使用したモルタルにおいては、鉄筋腐食は確認されなかった。高炉スラグ微粉末の使用により硬化体が緻密になり、塩化物イオンの浸透が抑制されたためであると考えられる。この場合、セッコウ添加による鉄筋腐食性状の変化は認められなかった。

参考文献

- 1) 福手勤, 濱田英則, 山本邦夫: 海洋環境に 20 年間暴露されたコンクリートの耐久性に関する研究, 土木学会論文集, No.422/V-16, pp.43-52, 1992.
- 2) 東邦和, 小西正郎, 白石祐彰, 福田聡之: 海水飛沫を受ける RC 構造物の塩分浸透と鉄筋腐食に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.781-786, 1994.
- 3) セメント協会: コンクリート専門委員会報告 F-49「海砂の塩分含有量とコンクリート中の鉄筋の発錆に関する研究」, pp.37-43, 1999.
- 4) 小林孝一: 混和材を用いた高流動コンクリートの細孔構造と鉄筋腐食に関する研究, 京都大学学位論文, 1999.
- 5) 染谷健司, 大即信明, Tiong-Huan Wee, 長滝重義: セメント硬化体における塩素イオンの固定化性状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.11, No.1, pp.603-608,

- 1989.
- 6) 鳥居和之, 川村満紀, 笹谷輝彦: コンクリートの塩素イオン透過性に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.44, pp.506-511, 1990.
- 7) Von J. Tritthart: Bewehrungskorrosion-Zur Frage des Chloridbindevermögens von Zement, ZEMENT-KALK-GIPS, Vol.37, No.4, pp.200-204, 1984.
- 8) 平尾宙, 横山滋: セメント硬化体における塩化物イオンの固定性状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.23, No.2, pp.1-6, 2001.
- 9) 吉田夏樹, 坂井悦郎, 真下昌章, 大門正機: 海洋環境下における各種セメント硬化体による塩化物イオンの固定化, セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.400-405, 2002.
- 10) セメント協会: コンクリート専門委員会報告 F-48「海砂の塩分含有量とコンクリート中の鉄筋の発錆に関する研究」, pp.80-83, 1998.
- 11) 笹谷輝彦, 鳥居和之, 川村満紀: 自然環境下に暴露したコンクリート中の鉄筋の腐食性状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, pp.787-792, 1994.
- 12) 日本建築学会: 高炉スラグ微粉末を使用するコンクリートの調査設計・施工指針 (案)・同解説, pp.119-127, 1996.
- 13) 寺野宜成, 小田部裕一, 安本礼持, 鈴木康範: 収縮低減剤の使用および石石膏量が自己収縮ひずみに及ぼす影響について, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.1, pp.727-732, 1999.
- 14) 加藤弘義, 宮川豊章, 中村明則, 土井宏行: 高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートの自己収縮に与えるセッコウ及び石灰石微粉末の影響, 土木学会論文集, No.711/V-56, pp.111-124, 2002.
- 15) 荒井康夫: セメントの材料化学, pp.131-137, 大日本図書, 1990.
- 16) 宋宗澤, ジナワス スパトラ, 大門正機, 近藤雄一: 高硫酸塩スラグセメントの水和反応, Gypsum & Lime, No.163, pp.222-226, 1979.
- 17) Jong-Kyu Lee, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機: $CaCO_3$ および $CaCl_2$ の添加による AFm 相の変化, 日本セラミックス協会第 12 回秋季シンポジウム講演予稿集, pp.1, 1999.
- 18) 竹本豊, 小林孝一: 高炉スラグ微粉末が鉄筋腐食に与える影響に関する基礎的研究, 土木学会第 55 回年次学術講演会講演概要集第 V 部門, pp.732-733, 2000.
- 19) 大即信明, 横井聡之, 下沢治: モルタル中鉄筋の不動態に及ぼす塩素の影響, 土木学会論文集, No.360/V-3, pp.111-118, 1985.
- 20) 日本コンクリート工学協会: コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準 (案), pp.17, 1987.
- 21) 日本コンクリート工学協会: 超流動コンクリート研究委員会報告書 (II), pp.216-221, 1994.

- 22) 盛岡実:セメント系繊維張材の水和反応と材料設計, 東京工業大学学位論文, 1999.9.
- 23) セメント協会:コンクリート専門委員会報告F-48「海砂の塩分含有量とコンクリート中の鉄筋の発錆に関する研究」, pp.22, 1998.
- 24) 土木学会:鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向(その2), コンクリート技術シリーズ, pp.14-18, 2000.
- 25) 中村明則, 坂井悦郎, 熊田哲也, 大場陽子, 矢野豊彦, 大門正機:エーライトの水和に及ぼす塩化カリウムの影響, 日本化学会誌, No.6, pp.433-437, 1998.
- 26) 中村明則, 坂井悦郎, 西澤賢一, 大場陽子, 大門正機:ケイ酸カルシウム水合物による塩化物イオン, 硫酸イオンおよびリン酸イオンの取着, 日本化学会誌, No.6, pp.415-420, 1999.
- 27) 白坂徳彦, 入野清花, 後藤孝治:セメントの塩素固定能に関する研究, 第53回セメント技術大会講演要旨集, pp.22-23, 1999.
- 28) 鯉濱清, 中村明則, 坂井悦郎, 大沢栄也, 大門正機:高炉スラグ微粉末の水和反応に及ぼす塩化カリウムの影響, 無機マテリアル, Vol.6, pp.207-212, 1999.
- 29) 平尾宙, 内川浩, 羽原俊祐:硬化セメントペーストの湿度及び硬化体構造の変化と自己収縮, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.705-710, 1996.
- 30) Hansson, C.M., Frølund, Th. and Markussen, J.B.: The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts, *Cement and Concrete Research*, Vol.15, pp.65-73, 1985.
- 31) Suryavanshi, A.K., Scantlebury, J.D. and Lyon, S.B.: Pore size distribution of OPC & SRPC mortars in presence of chlorides, *Cement and Concrete Research*, Vol.25, No.5, pp.980-988, 1995.
- 32) 大即信明, 梶野紀元, 片嶋清士, 小林明夫, 宮川豊章:塩害(1), 技報堂出版, pp.31-34, 1986.
- 33) 岸谷孝一, 小林一輔, 梶野紀元, 宇野祐一:塩化物を含むコンクリート中における鉄筋腐食と中性化の関係, コンクリート工学論文集, Vol.2, No.1, pp.77-84, 1991.
- 34) 北後征雄, 小林茂広, 菊池保考, 宮川豊章, 藤井學:コンクリート構造物の鉄筋腐食に関する複合要因の影響, 材料, Vol.45, No.9, pp.1048-1054, 1996.
- 35) 荒巻智, 泉並良二, 藤原申次, 野村倫一:山陽新幹線総合診断の結果について, 土木学会第56回年次学術講演会講演概要集第V部門, pp.650-651, 2001.
- 36) Page, C.L. and Vennesland, Ø.: Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume cement paste, *Materials and Structures*, Vol.19, No.91, pp.19-25, 1983.
- 37) 加藤弘義, 中村明則, 吉岡一弘, 宮川豊章:高炉スラグ微粉末を使用した高流動コンクリートの流動性に与えるセッコウの影響, 材料, Vol.49, pp.1109-1114, 2000.
- 38) 内川浩:組成と構造の観点から見た硬化セメントペースト, モルタルおよびコンクリートの類似点と相違点, セメント・コンクリート, No.507, pp.33-46, 1989.

(2002.5.9 受付)

INFLUENCE OF GYPSUM ON BEHAVIOR OF CHLORIDE ION AND STEEL CORROSION IN MORTAR WITH GROUND GRANULATED BLAST-FURNACE SLAG

Hiroyoshi KATO, Toyoaki MIYAGAWA, Akinori NAKAMURA and Hiroyuki DOI

The influence of gypsum on the behavior of chloride ion and corrosion of steel in mortar including ground granulated blast-furnace slag (BFS) were investigated. Gypsum was added to BFS. The decrease in the amount of bound chloride ion in mortar due to the addition of gypsum is thought to be related to the reduction of the amount of Friedel's salt. The chloride corrosion of steel by intrinsic chloride ion in mortar was accelerated by the addition of gypsum. The chloride corrosion of steel by intrinsic chloride ion was found to be related to the change in pore structure and the increase in soluble chloride content due to the addition of gypsum. The addition of gypsum had no effect on the chloride corrosion of steel by extraneous chloride ion in mortar.