

論文 フライアッシュを大量使用したコンクリート中への塩化物浸透性状

SORN VIRA^{*1}・大城 武^{*2}・松藤 泰典^{*3}・杉山 隆文^{*4}

要旨：本研究は、フライアッシュを大量使用したコンクリート中への塩化物浸透性状およびコンクリート中の鉄筋の腐食性状を把握するために行っている。ここでは、フライアッシュを細骨材および粗骨材の一部として代替した外割調合のコンクリートについて、圧縮強度試験、塩化物イオン浸透試験および鉄筋腐食診断を行い、強度特性および塩害環境に対する耐久性などの諸特性の検討を行っている。

キーワード：フライアッシュ、圧縮強度、自然電位、分極抵抗、塩化物イオン浸透

1. はじめに

本研究は、フライアッシュを外割調合で用いたフライアッシュコンクリートについて、その物理的特性および塩害環境に対する耐久性を実験的に解明している。ここでは、電気的手法による促進試験、乾湿繰り返し促進試験および自然暴露試験を行っている。また、塩化物イオンの浸透に伴う鉄筋の腐食性状を評価するため、電気化学的手法により分極抵抗、自然電位およびコンクリート抵抗を測定しているが、ここでは、自然電位および分極抵抗の測定結果を記述する。

2. 実験概要

本実験で用いたコンクリートの調合を表-1に示す。この調合は、単位セメント量、単位水量および水セメント比を、各々、285kg/m³、185kg/m³、65%とし、また、フライアッシュを外割調合として用いている。高流動タイプ(F1-2,3)およびスランプタイプ(S1-1~4)の2種に対して、単位フライアッシュ量を244、178、126、51kg/m³とする4水準を設定した。

2.1 使用材料

(1)セメント：普通ポルトランドセメント（琉球

表-1 コンクリートの調合

調合番号	W/C	W/B	W	C	FA	S*		G	AD**	AD2**
						S (1)	S (2)			
						Kg/m ³			X (C+F) %	
F1-2		35	185	285	244	511	191	810	-	1.70
F1-3		40			178	573	214	810	-	1.50
S1-0 (Plain)		65			0	544	203	1080	0.30	-
S1-1		35			244	317	118	1080	0.90	-
S1-2		40	178	379	142	1080	0.70	-		
S1-3		45	126	427	160	1080	0.60	-		
S1-4		55	51	497	186	1080	0.50	-		

* S (1)：海砂 S (2)：砕砂

** AD1：高性能AE減水剤（ポリカルボン酸エーテル系）P社SP-8S

** AD2：高性能AE減水剤（ポリカルボン酸エーテル系）P社SP-8SX2

セメント株式会社製）を用い、一連の試験に対して同一ロットのものを必要量確保した。

(2)フライアッシュ：沖縄電力（株）具志川火力発電所産を使用した。その品質を表-2に示す。このフライアッシュは、現行のJIS A6201 III種に分類される。

(3)細骨材：海砂（東村新川産、比重2.66、除塩済み）および石灰石砕砂（本部産、比重2.69）

(4)粗骨材：石灰石碎石（本部産、比重2.70、最大寸法20mm）

*1 琉球大学大学院 理工学研究科環境建設工学専攻（正会員）

*2 琉球大学教授 工学部環境建設工学科 Ph.D.（正会員）

*3 九州大学大学院教授 人間環境研究科 工博（正会員）

*4 群馬大学助教授 工学部建設工学科 Ph.D.（正会員）

表-2 フライアッシュの品質

二酸化ケイ素 (%)		59.3
湿分 (%)		0.1
強熱減量 (%)		5.6
比重		2.18
粉末度	45 μm 以下の残分 (%)	19.0
	比表面積 (ブレーン法) (cm ² /g)	4440
	フロー値比 (%)	97
pH値*		11.3

*土の pH 試験方法, 土質工学会基準 (JSF T 211-1990)

2.2 試験項目

塩害環境に対するフライアッシュコンクリートの耐久性を評価する目的で, 下記の試験を行っている。

2.2.1 圧縮強度試験

φ 10 × 20cm の試験体 3 本を一組とし, 標準水中養生した 7 種類コンクリート (S1-0, 1, 2, 3, 4, F1-2, 3) について, 材令 3, 7, 28, 91 日に圧縮強度試験を行った。また, 長期材齢に対して, 自然暴露試験の管理用試験体 (φ 10 × 20cm) も製作した。さらに, 電気的手法による促進試験の試験体を製作する際に, 圧縮強度用試験体も同時に打設した。この試験体は, 促進試験を開始する標準水中養生 14 日, 28 日, 91 日に対応して圧縮試験を行った。

2.2.2 塩化物イオン浸透試験

(1) 電気的手法による促進試験¹⁾

所定の標準養生後, 真空デシケータ内で水中飽和させたコンクリート試験片を, 図-1 に示す試験装置内にセットした。本試験は, 恒温恒湿室 (温度: 25℃, 湿度: 55%) で行い, 陰極側の塩化物イオンを陽極側へ電気的に泳動させるため, 15V の直流定電圧を電極間に印加した。測定項目は, 陽極側の塩化物イオン濃度および溶液温度, コンクリート両極面に作用する電圧および電流である。ここでは, 陰極側の塩化物イオン濃度は, 時間に対して一定としている。陽極側の塩化物イオン濃度は, 試験開始から一定の期間後, 徐々に増加し, やがて単位時間当たりの増加割合が一定に達する。この状態をコンクリート中の塩化物イオンの移動が定常状態であると判断し, そのフラックスを求めた。

コンクリートの塩化物イオン拡散係数は, 定常状態に達したときのグラフの傾きよりフラックス (J_{Cl}) を求め, 次式により算出する。この式は, 使用した電極と溶液の接触電位を考慮して, Nernst-Plank 式を応用したものである。

$$D_{Cl} = \frac{RT}{Z_{Cl} \times F \times C_{Cl} \times \left(\frac{\Delta E - \Delta E_c}{L} \right)} J_{Cl} \quad (1)$$

ここで, D_{Cl} : 拡散係数 (cm²/s), R : 気体定数 (8.314J/(mol·K)), T : 絶対温度 (K°), Z_{Cl} : 電荷数, F : ファラデー定数 (96500C/mol), C_{Cl} : 陰極側の塩化物イオン濃度 (0.00051mol/cm³), ΔE : 電位差 (V), ΔE_c : 測定電位差 (V), L : 試験体厚さ, J_{Cl} : フラックス (mol/(cm²·s))

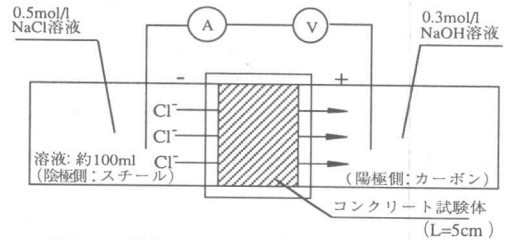


図-1 電気的手法による促進試験方法

(2) 乾湿繰り返し促進試験

15 × 15 × 53cm の試験体 (S1-0, 2, 3, F1-2, 3) を, 各々 1 体づつ促進試験装置内にセットし, 塩水噴霧 (3% NaCl 溶液, 50℃) を 48 時間, 次に 50℃ の熱風を 24 時間送り乾燥させた。これを 1 サイクルとし, 所定のサイクルの後にコンクリートコアを採取し, 全塩化物イオン量を分析した²⁾。

(3) 自然暴露試験

上記と同様の試験体 (S1-0, 1, 2, 3, 4, F1-2, 3) を, 各々 5 体づつ塩害環境下の埠頭に自然暴露した。塩害環境を促進させるため, 海水を 1 週間に 2 回散布をしている。1 年毎にコアを採取し, 全塩化物イオン量の分析を行う²⁾。ここに, 1 年目の結果を記述する。

2.2.3 鉄筋腐食診断

(1) 乾湿繰り返し促進試験

15×15×53cmの試験体(S1-0, 2, 3, 各々2体)に黒皮鉄筋(φ13)を2本埋めている。それらのかぶり深さは、3cmおよび4cmである。ここで、2体の試験体を区別するため、調合番号の次に1又は2の数値をつけている。

所定のサイクル経過後、現場用に開発された電池式ポータブルの交流インピーダンス測定器を用い、鉄筋の自然電位、分極抵抗およびコンクリート抵抗の測定を行っている³⁾。

試験には、照合電極を内臓し、電流分散抑制機能をもつ2重対極センサーを用いる。試験体中央で、鉄筋真上のコンクリート表面にセンサー当てて自然電位を測定する。次に、この電位を基準に、±10mVの高低2周波(10Hz, 20mHz)交流電圧を別々に印加し、それぞれの応答電流と両電気信号の位相差を測定する。これら高低2周波の交流インピーダンス値から分極抵抗を、10Hzのインピーダンス値から見かけのコンクリート抵抗を求めている。

また、コンクリートを解体して鉄筋表面の発錆状況を観察している。

(2) 自然暴露試験

上記と同様の試験体(S1-0, 1, 2, 3, 4, F1-2, 3)を埠頭に自然暴露し、1年毎に鉄筋の自然電位、分極抵抗およびコンクリート抵抗の経時変化を測定する。また、解体して発錆状況の観察も行う。

3. 試験結果および考察

各試験項目についての試験結果および考察を記述する。

3.1 圧縮強度

材齢3, 7, 28, 91日および自然暴露1年における圧縮試験結果を図-2に示す。フライアッシュコンクリートは、初期よりプレーンコンクリート(S1-0)に比較して圧縮強度の発現がみられる。また、長期材齢における圧縮強度の伸びは著しい。これらのことより、フライアッシュコンクリートには、単位セメント量を固定した上にフライアッシュが使用されている

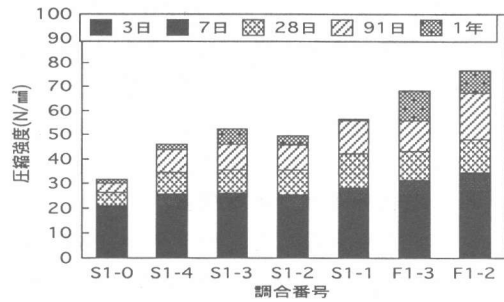


図-2 圧縮強度発現状況

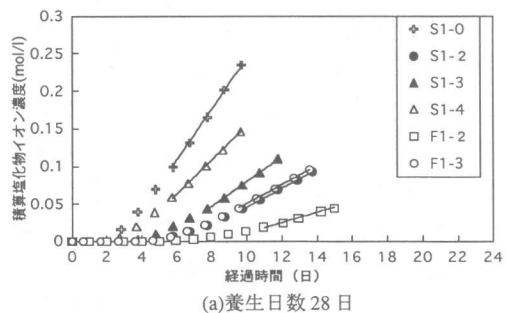
ため、セメント自体の強度発現だけでなく、フライアッシュのポゾラン反応が強度に寄与していることがわかる。さらに、ポゾラン反応の特徴により、材齢28日以降の長期にわたる強度増進の継続がみられ、材齢1年まで圧縮強度の増加が確認された。

3.2 塩化物浸透状況

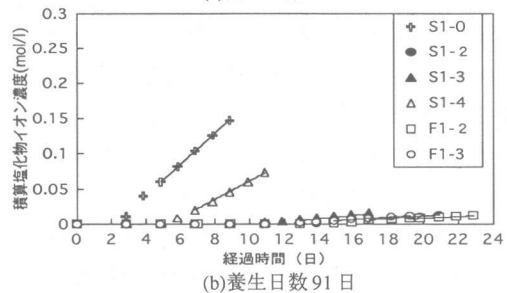
3.2.1 電気的手法による促進試験

(1) 積算塩化物イオン濃度

図-3は、標準養生日数を変化させた場合の陽極側での積算塩化物イオン濃度の経時変化を示す。養生日数が増加すると、定常状態に達するまでの経過時間が増加し、また、定常状態下の経過時間に対する積算塩化物イオン濃度の増加



(a)養生日数28日



(b)養生日数91日

図-3 陽極側の塩化物イオン濃度の経時変化

割合は小さくなる。プレーンおよびフライアッシュの使用量が少ないS1-4には、養生日数91日においても塩化物イオンの浸透が見られるが、他にはほとんど認められない。このことは、フライアッシュ使用による遮塩性の向上を表わす。

(2) 塩化物イオン拡散係数

式(1)より求めた塩化物イオン拡散係数(D_{Cl})を表-3に示す。養生日数14日の場合、各コンクリートとも拡散係数の値はほぼ同じである。しかし、養生日数91日の場合、フライアッシュの外割割合の全ての試験体は、プレーン(S1-0)よりも小さくなっている。特に、フライアッシュ大量使用のコンクリートでは、拡散係数が著しく小さくなっている。この理由の一つとして、ポズラン反応による組織の緻密化が考えられる⁴⁾。

表-3 塩化物イオン拡散係数

調査番号	$D_{Cl} (\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s})$		
	14日	28日	91日
S1-0	9.4	10.8	6.1
S1-2	8.9	3.5	0.4
S1-3	8.8	4.9	0.68
S1-4	9.1	6.8	3.7
F1-2	8.8	1.9	0.31
F1-3	9.1	3.6	0.47

3.3.2 乾湿繰り返し促進試験

68サイクル終了後(試験日数385日)の塩化物イオン濃度を図-4に示す。ここでは、分析時のコンクリート試料の重量に対する塩化物イオンのパーセント(%)を濃度としている²⁾。図示の様に、下面側からの浸透が上面側より多くみられる。このことは、下面に塩水が付着して、湿潤状態が長く保持されたためと考えられる。

プレーン(S1-0)の下面表層部(上面側から14~15cm)の塩化物イオン濃度は、0.522%の高い値を示し、また、上面側から深さ7~8cmでも0.168%を示している。

フライアッシュコンクリートの下面表層部(14~15cm)において、プレーン(S1-0)と同程度を示す。しかし、13~14cmの層において、フライアッシュ使用量の少ない順(S1-3, S1-2, F1-3, F1-2)に、各々、0.224, 0.177, 0.088, 0.009

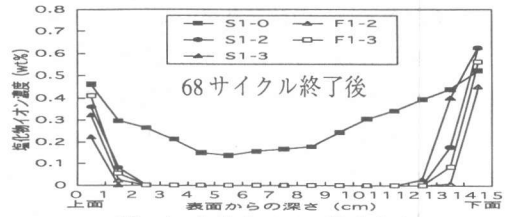


図-4 塩化物イオン濃度分布

%の値を示している。この傾向は上面からも同様である。

これらの結果から、プレーンコンクリートへ塩化物イオンの浸透が大きいのにに対し、フライアッシュ外割割合の場合、遮塩性が顕著に向上することを表わしている。

3.3.2 自然暴露試験

埠頭に1年間自然暴露したコンクリート中の塩化物イオン濃度分布を図-5に示す。ここでも、前述の促進試験結果と同様に、下面側の塩化物イオン濃度分布が大きくなっている。

プレーン(S1-0)の下面表層部(上面側から14~15cm)の塩化物イオン濃度は、0.424%の

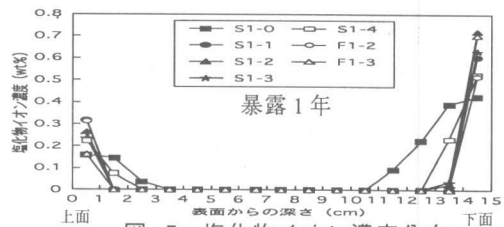


図-5 塩化物イオン濃度分布

値を示す。また、最も浸透の深い11~12cmの塩化物イオン濃度は、0.093%となっている。

フライアッシュの使用量に関係なく、下面表層部(14~15cm)において、フライアッシュコンクリートは高い濃度を示している。しかし、13~14cmの層において、S1-4のみに0.232%が表われ、他の塩化物イオン濃度は微少である。これらのことから、フライアッシュを外割割合したコンクリートは、遮塩性の向上を表わす。

3.4 電気化学的手法による鉄筋腐食診断

3.4.1 乾湿繰り返し促進試験

自然電位の測定結果を図-6に示す。自然電位

は腐食の可能性を示す指標であり、その評価は図中に示す ASTM 規格⁵⁾ に準じる。プレーン (S1-0-1,2) の電位は、いずれも試験開始直後から下がり始め、10サイクルで -350mV より低くなり、それ以降は -600 ~ -700mV で推移している。一方、フライアッシュコンクリート (S1-2-1, 2 および S1-3-1, 2) の測定値は、ばらつきがあるものの、プレーン試験体よりも高く、全体的には、ASTM 規格で不確定としている範囲に分布している。

分極抵抗の測定結果を図-7に示す。分極抵抗は、測定した時の腐食速度指標として扱われており、分極抵抗の値が小さいほど腐食速度が大きいと言える。現在、基準や規格は確立されていないが、ヨーロッパコンクリート委員会 (CEB) が提案している分極抵抗測定値による腐食速度判定基準⁶⁾ によると、 $130\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ より大きい場合、不動態状態 (腐食なし) を示し、 $26\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ より小さい場合、高い腐食速度を表わすものと評価される。

プレーン (S1-0-1, 2) の分極抵抗は、いずれ

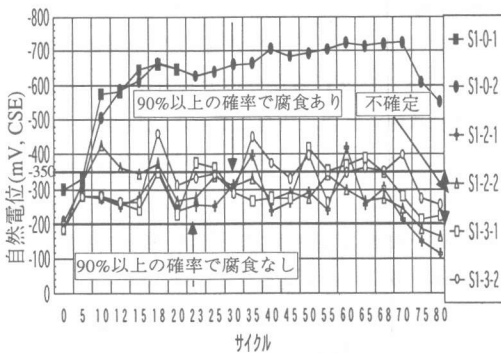


図-6 自然電位測定結果



図-7 分極抵抗測定結果

も5サイクル以降下がり始め、10サイクルで $130\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ より小さくなり、15サイクル以降は $26\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ より小さい値を推移している。この分極抵抗が減少に移行する時期と、自然電位が -350mV より低くなる時期がよく対応している。それ以降、プレーン試験体中の鉄筋は腐食を起こしているものと推察される。一方、フライアッシュコンクリート (S1-2-1, 2 および S1-3-1, 2) の分極抵抗は、いずれも試験開始直後から12サイクルまで増加傾向にあり、それ以降わずかに低下するが、不動態状態となる $400\sim 1000\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ の範囲で推移している。また、フライアッシュの使用量が多い試験体 (S1-2-1, 2) の分極抵抗は、試験体 (S1-3-1, 2) に比較して大きくなっている。自然電位測定値では腐食の可能性について判定できないが、分極抵抗値からフライアッシュコンクリート中の鉄筋は、腐食していないものと推察される。

3.4.1 自然暴露試験

埠頭に暴露した試験体 (S1-0, 1, 2, 3, 4 および F1-2, 3) の暴露前の初期値、暴露後3ヵ月および1年目の自然電位および分極抵抗の測定結果を図-8, 9に示す。各シリーズとも各々5本の試験体を自然暴露しており、それらの測定値の平均値を図示している。

暴露3ヵ月および1年の自然電位測定結果は、プレーン (S1-0) およびフライアッシュコンクリートとも、腐食の評価に関しては不確定領域にあるが、下記の分極抵抗の評価より、腐食の発生はないものと思われる。

分極抵抗測定の結果は、プレーンおよびフライアッシュコンクリートとも、低い初期値を示す。しかし、暴露3ヵ月および1年後、すべて鉄筋表面が不動態状態にあることを示す範囲に移行している。初期値は、鉄筋表面の酸化皮膜の形成時期に影響されて低い値を示す。しかし、暴露3ヵ月において、鉄筋表面に酸化皮膜が形成され、高い値に転じている。暴露1年において、フライアッシュの使用量が多いコンクリートは、高い分極抵抗を示す。

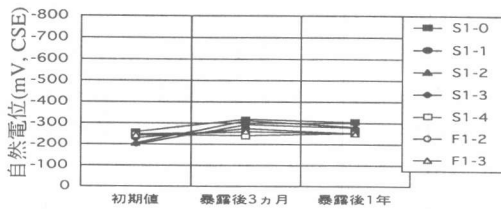


図-8 自然電位測定結果

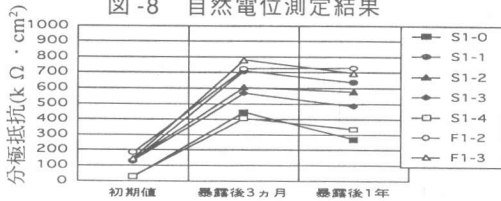


図-9 分極抵抗測定結果

3.5 鉄筋腐食状況

促進試験20および80サイクル終了後、試験体S1-0-1およびS1-0-2の側面から軸方向に2cmのスライス片を切り出した。そのスライス片を表面から1cmごとにスライスし、表面からの深さ方向の塩化物イオン濃度の分析を行った²⁾。

20サイクル終了後、S1-0-1のかぶり3cmでの塩化物イオン濃度は0.192%、4cmでは0.132%を示し、鉄筋腐食の限界値(Cl⁻, 0.052%)をはるかに超えている。鉄筋の腐食面積率は、かぶり3cmで14.5%、4cmで11.3%の値を示す。また、80サイクル終了後、S1-0-2の塩化物イオン濃度は増加し、かぶり3cmで0.292%、4cmでは0.280%を示す。腐食面積率は、かぶり3cmおよび4cmで89.1%および65.4%を示す。さらに、孔食も広い範囲に発生していた。これらの腐食状況は、図-6、7で示した自然電位および分極抵抗の評価と対応する。

4. 結論

前述の諸試験結果から次の知見が得られた。

- (1) フライアッシュコンクリートの圧縮強度は、経時的に増加している。特に、フライアッシュの使用量が多いコンクリート(S1-1, F1-3, F1-2)の増加は大きい。
- (2) 電気的手法により求めたフライアッシュコンクリートの塩化物イオン拡散係数は、養生日数が長くなるほど、また、フライアッシュの使

用量が多くなるほど減少の割合が大きい。

(3) 塩化物イオンの浸透量は、促進試験および自然暴露試験において、フライアッシュの使用量が多くなるほど減少する。

(4) 電気化学的手法による鉄筋腐食診断によると、フライアッシュコンクリートの自然電位および分極抵抗とも高い値を示す。これらのことから、現時点では、コンクリート中の鉄筋には腐食の発生はないものと思われる。

謝辞

本研究には、琉球大学工学部環境建設工学科、山田義智助手の協力がありました。また、本研究は、日本建築学会九州支部が沖縄電力(株)から受託した研究中の分担項目について、その研究成果であることを記し、深く感謝の意を表わします。

参考文献

- 1) 杉山隆文他: コンクリートの塩化物イオン拡散係数の算定に関する電氣的泳動を利用した促進試験方法, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.18, No.1, pp.981-987, 1996
- 2) 日本コンクリート工学協会編: JCI-SC4 硬化コンクリートに含まれる塩分の分析方法, 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基準(案), 日本コンクリート工学協会, pp.23-33, 1987.4
- 3) 横田優: 建設後36年経過したRC造開水路側壁の腐食モニターリング結果について, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.1, pp.185-190, 1998
- 4) 鳥居和之他: セメント硬化体イオン透過性に及ぼすフライアッシュの影響, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.126~131, 1997.12
- 5) ASTM C876-91: Standard Test Method for Half Cell Potential of Reinforcing Steel in Concrete, 1991
- 6) CEB Working Party V/4.1: Strategies for Testing and Assessment of Concrete Structures Affected by Reinforcement Corrosion (draft 4), BBRI- CSTC-WTCB, 1997