

# 論文 フライアッシュ含有シリカフェームコンクリート中の鉄筋腐食に関する研究

入矢桂史郎<sup>\*1</sup>・高橋敏樹<sup>\*1</sup>・三原守弘<sup>\*2</sup>・本田明<sup>\*2</sup>

要旨：放射性廃棄物処分場に用いるセメント系材料として、フライアッシュおよびシリカフェームを 60%~80%含有し、セメント硬化体の浸出水の pH を 11.4~11.8 と低くしたコンクリートについて、pH と塩化物イオンがコンクリート中の鉄筋腐食挙動に与える影響を検討した。これらのコンクリートでは、塩化物イオンが鉄筋まで到達しない場合には鉄筋は腐食しないが、鉄筋に到達した場合は普通セメントを用いたものに比べ、pH および塩化物イオンの固定化の低下により、鉄筋が腐食しやすくなる。このため、鉄筋コンクリートに用いる場合には、水結合材比を小さくし、鋼材の腐食対策が必要である。  
キーワード：ポゾラン、フライアッシュ、シリカフェーム、鉄筋腐食

## 1. はじめに

数千年以上の長半減期の核種を含む放射性廃棄物の処分施設は地下深部に建設され、人工バリアと天然バリアの組み合わせによる多重バリアシステムにより、放射性核種を生物圏から隔離するコンセプトが採用されている。人工バリア材料としては、建設作業時に必要な力学的性能に優れたセメント系材料とシール性やコロイドろ過能力に優れたベントナイトとの複合バリアの検討が行われている<sup>1)</sup>。

しかし、セメント系材料が数千年以上の長期にわたり地下水でベントナイトや岩盤と接触すると、セメント硬化体が地下水に溶出することによる浸出水(以下セメント浸出水と称す)が示す 12.5 以上という高い pH の影響によりベントナイトや周辺岩盤を変質させることが懸念されている<sup>2), 3)</sup>。筆者らは、普通ポルトランドセメント(以下 OPC)をフライアッシュ(以下 FA)やシリカフェーム(以下 SF)などのポゾラン材料で 50%以上置き換えることによって、浸出水の pH を 11 程度としたセメント系材料(以下 HFSC: High Fly ash Contained Silica fume Cement)を開発した<sup>4)</sup>。浸出水の pH を低くし

た場合、防錆効果の低下に加え、海水系地下水の浸入による鉄筋の腐食が問題となるが、これまでにポゾランを 80%以上含んだ結合材については腐食促進試験を実施し、OPC に比べ鉄筋の腐食が早く進行するため低水結合材比で使用する必要があることを報告した<sup>5)</sup>。

本研究では、上記の研究成果を踏まえて、HFSC の鉄筋コンクリートとしての適用性について広く検討するために、水結合材比(以下 W/P) 30% のコンクリートを対象として、結合材中のポゾラン含有量、鉄筋のかぶり、ひび割れ幅等をパラメータとして温度 50 °C での乾湿繰り返しによる鉄筋腐食促進試験を実施し、HFSC を用いたコンクリート中での塩化物イオン浸透特性と鉄筋腐食挙動について実験的研究を行った。

## 2. 鉄筋腐食促進試験方法

### 2.1 試験のパラメータ

実験に用いた HFSC のポゾラン含有量は 60%、70%、80%の 3 種類とした。シリカフェームは pH を低下させる観点から最も重要なポゾランであるので、できるだけ多く使用する必要がある。本研究では、シリカフェーム含有量は施工

\*1 大林組技術研究所 土木材料研究室 材料・施工グループ (正会員)

\*2 核燃料サイクル開発機構東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部処分材料研究グループ (正会員)

性上の限界値とみなされる 20%とし、残りのポゾラン量に対してフライアッシュを用いた。

腐食挙動の比較に使用した結合材は HFSC と OPC の 2 種類を使用し、W/P を 30%とした。これらを用いたコンクリートに対して鉄筋腐食促進試験を実施することにより、ポゾラン含有量が HFSC の塩化物イオン浸透特性と鉄筋腐食特性に与える影響について OPC の結果と比較することにより検討を行った。

鉄筋腐食促進試験は鉄筋コンクリート供試体に外部から塩化物イオンを温度 50 のもとで乾湿を繰り返すことにより浸透させて、鉄筋の腐食状況を調査する方法とした。また、塩化物イオン濃度と鉄筋腐食の関係を調査するために、鉄筋位置を変化させるとともに、ひび割れが腐食に与える影響を評価するために、ひび割れ幅を 3 種類変化させた供試体を作製した。

表 - 1 に試験パラメータを示す。

## 2.2 使用材料と配合

鉄筋腐食促進試験に使用した各々の HFSC の OPC とポゾラン含有割合を表 - 2 に示す。また、コンクリートに使用した材料と鉄筋の仕様を表 - 3 に示す。コンクリートは、自己充填可能な高流動コンクリートの仕様とし、スランプフローの目標値を 65 ± 5cm とした。

コンクリートの配合を表 - 4 に示す。

## 2.3 試験方法

### (1) 塩化物イオンの浸透促進方法

塩化物イオン浸透試験および鉄筋腐食試験とともに、供試体はコンクリートを打設後 27 日間 20 で水中養生した後、上面の 1 面を残して周辺をエポキシ樹脂で十分厚くコーティングし、1 面からの塩化物イオンの浸透性を評価できるようにした。促進試験は材齢 28 日から開始した。促進方法は 3 日間 50 の人工海水(金属腐食試験用人工海水：各元素濃度は ASTM D1141-90 に相当、塩化物イオン濃度は 1.8%)に浸漬した後、4 日間 50 ,60%RH の室

内で乾燥させたものを 1 サイクルとし、全部で 13 サイクル(試験期間 91 日)の繰り返しを行うことで塩化物イオンを浸透させることとした。

### (2) 塩化物イオン浸透試験

塩化物イオンの浸透深さを測定する供試体は、直径 15cm × 高さ 15cm の円柱供試体を使用した。コンクリート中の塩化物イオン量の測定は、JCI-SC5(硬化コンクリート中に含まれる全塩分の簡易分析方法)に準じて行い、塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法により全塩化

表 - 1 鉄筋腐食試験のパラメータ

パラメータ	変化の範囲
結合材の種類	OPC, HFSC
ポゾラン含有率	80%, 70%, 60%
かぶり	15mm, 25mm, 35mm
ひび割れ幅	0.2mm, 0.5mm, 1.0mm

表 - 2 ポゾラン含有割合

結合材の略称	OPC	ポゾラン		密度 (g/cm <sup>3</sup> )
		SF	FA	
HFSC424	40%	20%	40%	2.59
HFSC325	30%	20%	50%	2.53
HFSC226	20%	20%	60%	2.46

表 - 3 使用材料

材料の種類	メーカー・産地	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	備考
普通セメント (OPC)	T 社製	3.16	
シリカフェーム (SF)	ノルウェー産	2.20	
フライアッシュ (FA)	碧南火力産 JIS 種相当	2.38	最大粒径 20 μm
細骨材 (S)	静岡県小笠産	2.59	F.M. 2.8
粗骨材 (G)	茨城県岩瀬産	2.64	F.M. 6.5
高性能 AE 減水剤 (AD)	ポリカルボン酸系	1.07	
鉄筋			磨き棒鋼 13mm

表 - 4 コンクリートの配合

結合材の略称	W/P (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m <sup>3</sup> )				
			W	P	S	G	AD
OPC	30.0	55.0	189	629	807	673	C × 1.65%
HFSC424	30.0	55.0	172	575	807	673	C × 2.20%
HFSC325	30.0	55.0	169	565	807	673	C × 2.30%
HFSC226	30.0	55.0	165	550	807	673	C × 3.00%

物イオン量および可溶性塩化物イオン量の測定を行った。塩化物イオン濃度の測定位置はカッターの厚み等から決まる最小厚さ 10mm 毎とし、人工海水にさらした表面から 0～10mm, 10～20mm, 20～30mm, 30～40mm とした。

### (3) 鉄筋腐食試験

鉄筋腐食試験用供試体は、100mm×100mm×200mm の直方体で、図 - 1 に示すように上面から所定の位置(25mm を基本とし 15mm, 35mm) に鉄筋が埋め込まれ、上面のみを残して他の 5 面は十分厚くエポキシ樹脂で被覆した。ひび割れ形成は、供試体中央に厚みを精度よく調整したセルロイド板をコンクリート打設時に埋め込み、硬化後引き抜くことによって、所定の幅のひび割れを形成した。

鉄筋の腐食面積の測定は、13 サイクル終了後鉄筋を取り出し、端部の影響を取り除くために、長さ方向の中心から 50mm ずつ計 100mm の部分について行った。測定方法は透明なシートを鋼材に当て、発錆している部分を写し取り、その面積の合計を mm<sup>2</sup> 単位で測定した。なお、明らかに汚れと判断できる薄い皮膜状の付着物については発錆部分と認めなかった。

腐食減量は、腐食面積を測定後の鉄筋をクエン酸アンモニウム 10% 水溶液に浸漬し、除錆処理を行った後、水洗・乾燥後に質量を測定し、腐食減量を算出した。腐食減量の測定では、腐食面積と異なり端部の影響を取り除くことが困難なため、鉄筋全体の減量率で示すこととした。

### (4) セメントの浸出水の pH

腐食試験を行った供試体におけるセメント浸出水の pH は、鉄筋を取り出した際の供試体から粗骨材を取り除き 5mm 以下に粉砕し、液固

比 2:1 の条件で蒸留水に 4 日間浸漬した後、20 で測定した。

### (5) 圧縮強度試験および総細孔量

圧縮強度は、標準養生供試体を用いて、促進試験開始材齢である 28 日と試験終了材齢である 119 日において試験を行った。また試験後中心付近から試料を採取し、水銀圧入法により総細孔量を測定した。

## 3. 試験結果および考察

### 3.1 セメント浸出水の pH

塩分浸透促進試験前後におけるセメント浸出水の pH の測定結果を表 - 5 に示す。ポゾランの含有率が大きくなるに従い、セメント浸出水の pH は低下しており、本試験における HFSC の浸出水の pH は 11～12 の範囲にある。鉄筋の腐食に関する既往の研究成果によれば、塩化物イオンが存在しない条件下で、この範囲の pH のもとでの鉄筋の腐食速度は 0.1mm/年程度といわれており<sup>6)</sup>、HFSC 中では塩化物イオンが

表 - 5 セメント浸出水の pH

結合材の略称	セメント浸出水の pH	
	促進試験前 (材齢 28 日)	促進試験後 (材齢 119 日)
OPC	13.00	12.70
HFSC424	12.03	11.64
HFSC325	11.72	11.41
HFSC226	11.43	11.10

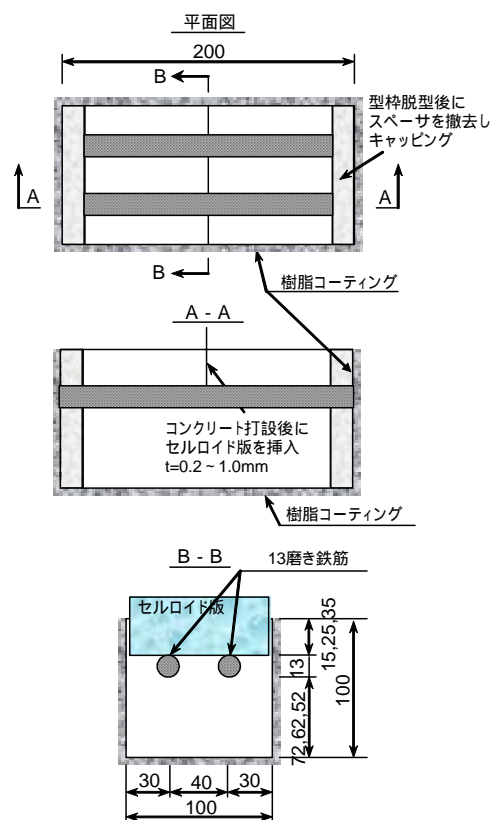


図 - 1 鉄筋腐食試験供試体 (単位: mm)

侵入しなくても腐食が生じることが想定される。

### 3.2 総細孔率および圧縮強度

表 - 6 に圧縮強度試験結果を示す。また総細孔量も合わせて示す。

配合別に見ると HFSC424 の 119 日材齢の圧縮強度は OPC とほぼ同等であった。しかしポゾランを 80% 含んだ HFSC226 は OPC の 55% 程度であった。HFSC226 では強度が低く総細孔量も大きく、OPC と HFSC においては、総細孔量と圧縮強度が強い相関を示す結果となっている。

HFSC では FA 量が増すにつれて OPC の量は少なくなる。FA はポゾラン反応を生ずることにより CSH に変化し強度も増進するが、その反応速度は遅い。そのため HFSC226 では、試験終了時の 119 日では未反応の FA が多く存在し、総細孔量も大きく、圧縮強度も低くなったものと考えられる。HFSC ではセメントの pH を下げる観点からは FA 量を多くする必要があるが、強度面からは、40% 程度の OPC が必要であると思われる。

### 3.3 塩化物イオン浸透性

#### (1) 全塩化物イオン浸透性

促進試験後の全塩化物イオン濃度の分布を図 - 2 に示す。HFSC226 を除く深さ 25mm 以上は、 $0.05\text{kg/m}^3$  となっており、全体的に塩化物イオンの浸透量は少ない。その中で比べると、HFSC はポゾラン含有率が高いほど塩化物イオンが深くまで浸透する傾向となった。また、OPC では、表面から 15mm では  $0.05\text{kg/m}^3$  程度しか塩化物イオンが認められないのに対して、HFSC では  $0.2 \sim 0.5\text{kg/m}^3$  の塩化物イオンが測定された。特に 80% 混入した HFSC226 では、他に比べ深くまで塩化物イオンが浸透していることがわかる。

一般にシリカフュームを使用すると、水和組織が緻密化することにより遮塩性が向上するといわれている<sup>7)</sup>。しかし本実験においては、HFSC226 のようにフライアッシュを 60% と多量に混合すると、ポゾラン反応が十分に進行せず、総細孔量も OPC に比べて大きいことから、

シリカフュームによる遮塩性向上の効果が現れなかったものと考えられる。

#### (2) 可溶性塩分量

塩化物イオンは普通セメントなどの一般に使用されているセメント中では、セメント量の 0.4% まではフリーデル氏塩として固定化され、鉄筋の腐食に影響しなくなるといわれている<sup>8)</sup>。しかし、HFSC のように水酸化カルシウムを生成せず、セメント浸出水の pH が低くなると、その固定化能力が変化する可能性がある。

塩化物イオンが最も多く侵入している表面の 0~10mm 間において、全塩化物イオン量から可溶性塩化物イオン量を差し引いて、全塩化物イ

表 - 6 圧縮強度および総細孔量

結合材の略称	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )		総細孔率 (%)
	材齢 28 日	材齢 119 日	
OPC	88.9	99.3	12.46
HFSC424	74.8	93.8	12.72
HFSC325	51.6	73.6	14.83
HFSC226	33.8	54.9	17.20

オン量に対するセメント水和物に固定化される

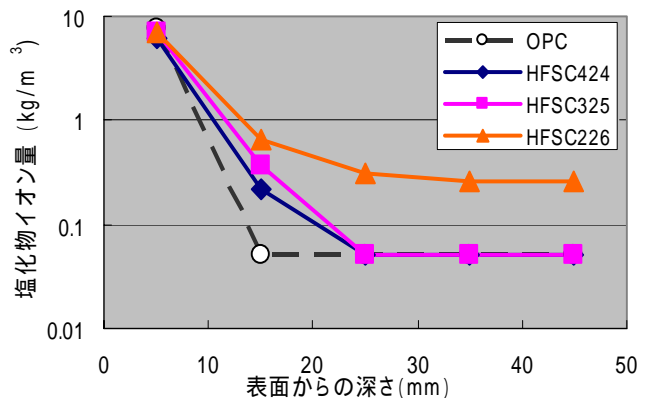


図 - 2 全塩化物イオン量の分布

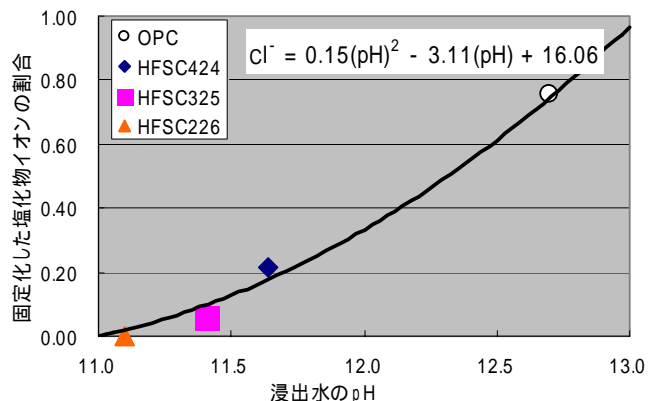


図 - 3 pH と固定化された塩化物イオンの割合

塩化物イオンの割合を算出し，その結果とセメント浸出水の pH の関係を図 - 3 に示す。

セメント浸出水の pH が低くなると固定化された塩化物イオンの割合が低下しおり，pH が 11.2 では，すべてが可溶性塩化物イオンとなった。HFSC は，水酸化カルシウムを生成せず CSH 中の Ca/Si 比を小さくして，浸出水の pH を低下させるものである。この生成鉱物中では，pH が低くなることにより，水和物に固定化される塩化物イオン量が減り，pH の低下の影響に加えて可溶性塩化物イオン量が増加する点からも鉄筋が腐食しやすい環境におかれると考えられる。

### 3.4 ひび割れのない状態での鉄筋の腐食性状

#### (1) セメント浸出水の pH の影響

促進試験により得られた鉄筋の腐食面積率および腐食減量率をまとめて表 - 7 に示す。表中の塩化物イオン量は 3.3 で求めた全および可溶性塩化物イオン量のうち鉄筋位置に相当する位置の塩化物イオン量を示した。結果として OPC においては，いずれの鉄筋も腐食が認められなかった。HFSC では，セメント浸出水の pH が 11.4 より大きい HFSC325 および 424 では，かぶり 25mm より深い位置の鉄筋には，腐食が認められなかった。このことは，図 - 2 と合わせて考えると塩化物イオン濃度の上昇がなければ，HFSC であっても鉄筋は腐食しないことを示唆している。

#### (2) 塩化物イオンによる影響

鉄筋位置での可溶性塩化物イオン濃度と鉄筋の腐食面積率の関係を図 - 4 に示す。セメント浸出水の pH は 11.2 ~ 12.7 までの範囲にあるが，可溶性塩化物イオン量と鉄筋腐食面積はよい相関関係を示している。特に可溶性塩化物イオン濃度が大きい HFSC における鉄筋の腐食は，可溶性塩化物イオン量の影響が大きい

といえる。また HFSC424 と 325 では可溶性塩化物イオンが  $0.1\sim 0.2\text{kg/m}^3$  と少ないにもかかわらず，腐食が認められた。この結果は，セメント浸出水の pH が 12 以下の HFSC では，可溶性塩化物イオンが  $0.1\text{kg/m}^3$  と少しであっても，鉄筋は腐食する環境になることを示すと考えられる。

#### 3.5 ひび割れのある状態での鉄筋の腐食性状

かぶり 25mm の供試体において，ひび割れ幅

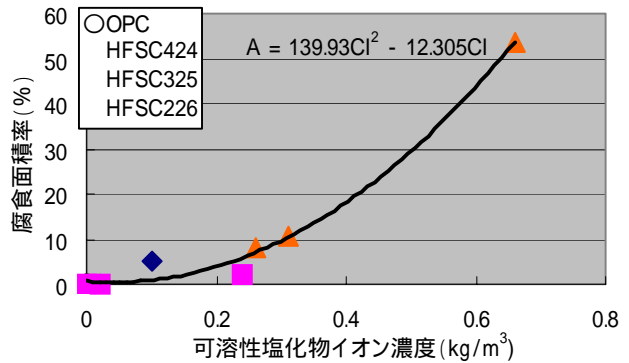


図 - 4 可溶性塩化物イオン量と腐食面積

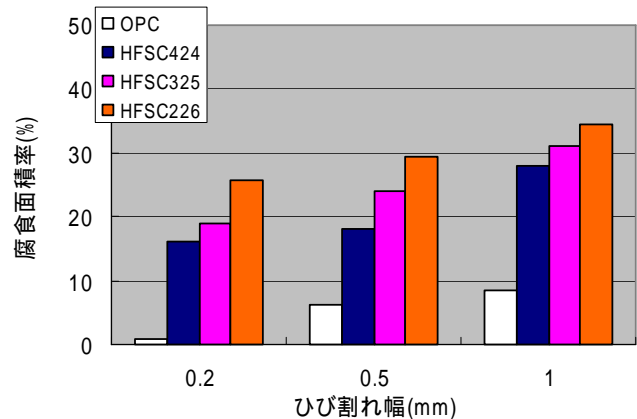


図 - 5 ひび割れ幅と腐食面積率

表 - 7 ひび割れがない状態での鉄筋腐食試験結果一覧

結合材の種類	pH	塩化物イオン量 ( $\text{kg/m}^3$ )			鉄筋腐食 (%)	
		深さ (mm)	全塩化物	可溶性	面積率	減量率
OPC	12.70	15	0.13	-	0.0	0.0
		25	0.06	-	0.0	0.0
		35	0.05	-	0.0	0.0
HFSC424	11.64	15	0.22	0.10	5.0	0.0
		25	0.05	0.02	0.0	0.0
		35	0.05	-	0.0	0.0
HFSC325	11.41	15	0.31	0.24	7.0	0.0
		25	0.05	0.02	0.0	0.0
		35	0.05	-	0.0	0.0
HFSC226	11.10	15	0.66	0.66	54.0	0.6
		25	0.31	0.30	10.6	0.5
		35	0.26	0.26	8.2	0.2

表中の - は塩化物イオン量が定量限界値  $0.02\text{kg/m}^3$  未満であることを示す。

を変化させた試験を行い、鉄筋の腐食面積率を測定した結果を図 - 5 に示す。ひび割れ幅が大きくなると腐食面積率が大きくなる傾向はいずれのセメントにも見られるが、HFSC ではすべてのひび割れ幅において OPC より腐食面積率が大きくなった。また、ポゾラン含有率が多いものほど腐食面積率が大きくなっている。セメント浸出水の pH が 11.64 の HFSC424 では腐食状況は他に比べ改善されるが、OPC よりは大きい結果となっている。

ひび割れがある場合には、塩化物イオンが時間をおかず鉄筋に到達するが、その際の鉄筋の腐食はセメント浸出水の pH に影響されると考えられる。このため、HFSC を鉄筋コンクリートとして使用する場合は、ひび割れの発生を考慮すると、OPC に比べて鉄筋が腐食しやすくなり、ひび割れ幅の制限や耐腐食性鋼材などが必要となる。

#### 4. 結 論

フライアッシュ含有シリカフェームコンクリート中での塩化物イオンの浸透性や鉄筋腐食に関する実験を行い、以下の成果を得た。

- a) HFSC の塩化物イオン浸透量は、W/P30%の条件で OPC と比較して、表面付近で大きくなっている。またフライアッシュ含有率が 60%になると塩化物イオンが OPC に比べ深くまで浸透した。
- b) HFSC では、ポゾランを多量に添加すると全塩化物イオン量のうち、硬化体に固定化される塩化物イオン量の割合が低下し、セメント浸出液の pH の低下とも対応していた。浸出液の pH11.4 の HFSC226 ではほとんど塩化物イオンを固定化しなかった。
- c) HFSC では浸出水の pH は低いですが、塩化物イオンが侵入しなければ鉄筋の腐食は生じない。しかし、 $1.2\text{kg/m}^3$  以下でも塩化物イオンが侵入すれば腐食が始まる。これは、pH の低下により鉄筋の不動態皮膜の耐食性が低下するとと

もに、可溶性塩化物イオン量が増加することと関連があると思われる。

- d) HFSC では、ひび割れが発生した場合の鉄筋の腐食が大きい。ポゾラン含有量を減らすことで改善するが、OPC よりは大きい。

以上から、セメント浸出水の pH が 11 程度の HFSC を鉄筋コンクリートとして用いる場合には、塩化物イオンの侵入を遅らせるように W/P を 30%程度に小さくし、緻密化させ、かつひび割れ幅を小さく制限するか耐腐食性鋼材を使用するなどの対策が必要である。

#### 参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構・電気事業連合会：TRU 廃棄物処分概念検討書，JNC TY1400 2000-001，2000.3
- 2)久保博他：ベントナイト系緩衝材のコンクリート間隙水による長期変質の基礎研究，地盤工学会誌，pp.31~34，1998.10.
- 3)大和田仁他：アルカリ溶液中での花崗岩の変質挙動，核燃料サイクル開発機構技術資料，JNC TN8400 2000-027，2000.8
- 4)入矢桂史郎他：ポゾランを高含有した低アルカリ性コンクリートの開発，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.25，No.1，pp.185~190，2003.6
- 5)入矢桂史郎他：ポゾランを高含有したコンクリート中での鉄筋の腐食挙動，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.26，No.1，pp.1053，2004
- 6) Whiteman.W.,et al.：“Effect of hydrogen-Ion concentration on the submerged corrosion of steel”，Industrial Engineering Chemistry, Vol.16, No.7, pp.665-pp.670, 1924
- 7)土木学会シリカフェーム調査研究小委員会：シリカフェームを用いたコンクリートの設計・施工指針(案)，コンクリートライブラリー，No.80，土木学会，1995
- 8)CEB Task Group Durability：Durability of Concrete Structures, State of the art report, Bulletin d'Information，CEB，No.148，1982