

論文 フライアッシュを混和したコンクリート中の鉄筋腐食モニタリングに関する研究

田中 慎吾^{*1}・上田 隆雄^{*2}・加川 哲也^{*3}・七澤 章^{*4}

要旨：コンクリート用混和材としてフライアッシュの活用を積極的に進めるにあたっては、フライアッシュを混和したコンクリート構造物の耐久性評価が不可欠である。本研究では、フライアッシュの種類および置換率を変化させたフライアッシュ混和RC供試体を作製し、コンクリート中の鉄筋腐食状況を電気化学的モニタリング手法により評価した。さらに、同時に作製したモルタルから抽出された細孔溶液の化学分析により、 Cl^- 固定化性状の評価を試みた。この結果、フライアッシュの混和により、 Cl^- 固定化能力の増進や、鉄筋防食効果が期待できる場合があることがわかった。

キーワード：塩害, フライアッシュ, 自然電位, 分極抵抗, 細孔溶液, Cl^- の固定化

1. はじめに

石炭火力発電所からのフライアッシュ発生量は電力需要の増大と共に年々増加しており、コンクリート用混和材としての利用拡大が期待されている。セメント代替で用いることによる CO_2 削減効果や、天然骨材資源の代替材料としての利用など、フライアッシュは環境面でも注目される材料の一つであると言える。

今後、コンクリート構造部材へのフライアッシュの混和を推進するためには、フライアッシュを混和したコンクリート構造物の耐久性評価が必要である。特に、鉄筋コンクリート部材にフライアッシュを用いる場合には、フライアッシュの混和が塩害や中性化によるコンクリート中の鉄筋腐食挙動に与える影響を適切に評価することが重要な課題となる。

著者らの過去の検討結果¹⁾によると、フライアッシュの混和によりポズラン反応が進行すると、モルタル細孔溶液のpHが低下し、鉄筋腐食環境の指標である Cl^-/OH^- モル比が増大する場合もあることが示されている。しかし、コンクリート中の鉄筋腐食は、細孔溶液のイオン組成だけ

ではなく、酸素や水分の供給を制御する細孔構造の影響も大きいことから、総合的な観点からフライアッシュの影響を判断する必要がある。

本研究では、内在塩分を含むフライアッシュ混和鉄筋コンクリート供試体を作製し、鉄筋の腐食状況を電気化学的手法でモニタリングするとともに、高圧抽出したモルタルの細孔溶液の化学分析結果から、フライアッシュ混和の化学的影響についても併せて検討を行った。

2. 実験概要

2.1 コンクリートおよびモルタルの配合条件

本実験で用いたコンクリートの示方配合を表-1に示す。水セメント比(W/C)が60%の普通コンクリートを基準配合とし、これに対して、セメント代替または細骨材代替でフライアッシュを混和した。フライアッシュの置換割合は、II種フライアッシュの場合に単位セメント量の30%または単位細骨材量の10%容積置換、IV種フライアッシュの場合に単位細骨材量の10%または30%容積置換とした。また、初期混入塩化物イオン(以下 Cl^- とする)量として3.0または6.0

*1 徳島大学大学院 先端技術科学教育部知的力学システム工学専攻 (正会員)

*2 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部 エコシステムデザイン部門助教授 工博(正会員)

*3 高松建設(株)

*4 電気化学工業(株) 青海工場 無機材料研究センター (正会員)

表－1 コンクリートの示方配合 (Cl⁻量：3.0 kg/m³ の場合のみ)

配合名	W/B	s/a	G _{max} (mm)	単体量 (kg/m ³)								
				C	W	S	G	FA II	FAIV	NaCl	減水剤	AE 剤
N3	60	46	15	292	175	815	958	—	—	5.0	0.3	0.02
II INH3				204	175	815	958	63.8	—	5.0	0.3	0.02
II EXL3				292	175	734	958	71.8	—	5.0	0.3	0.02
IV EXL3				292	175	734	958	—	67.4	5.0	0.3	0.02
IV EXH3				292	175	571	958	—	202.3	5.0	0.3	0.02

kg/m³となるようにNaClをあらかじめ練混ぜ水に溶解する形で混入した。モルタルの配合はコンクリートの配合から粗骨材と混和剤を除いたものを用いた。

セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.16 g/cm³，比表面積：3280 cm²/g）を用い、フライアッシュは JIS A 6201 で規定されたⅡ種フライアッシュ（密度：2.30 g/cm³，比表面積：3840 cm²/g，SiO₂：63.2 %，強熱減量：1.9 %），または、Ⅳ種フライアッシュ（密度：2.16 g/cm³，比表面積：1660 cm²/g，SiO₂：59.4 %，強熱減量：1.9 %）を用いた。細骨材は徳島県那賀川産川砂（表乾密度：2.61 g/cm³，F.M.：2.79），粗骨材は徳島県那賀川産砕石（表乾密度：2.60）を用いた。

これ以降の実験結果等は表－1に示した配合記号を用いて示すこととする。すなわち、フライアッシュ無混和の場合をN，フライアッシュを混和した場合は、Ⅱ種かⅣ種かをⅡまたはⅣで示し、セメント代替をIN，細骨材代替をEX，置換率が10%の場合はL，30%の場合はHとし、最後尾に混入Cl⁻量を3または6と示した。なお、表－1にはCl⁻量が3.0 kg/m³の場合のみ示した。

2.2 供試体の作製および養生

鉄筋腐食モニタリング用のRC供試体は100×100×300 mmの角柱コンクリートの正方形断面中央に丸鋼φ13 SR235を1本配したものとした。鉄筋の埋込み長は250 mmとし、コンクリートからの露出部分と切断端面はエポキシ樹脂で防食被覆した。また、細孔溶液抽出用にφ50×100 mmのモルタル円柱供試体と圧縮強度試験および化

学分析用のφ100×200 mmのコンクリート円柱供試体を併せて作製した。これらの供試体は、打設翌日に脱型し、20℃の恒温室内で封緘養生を行った。また、各要因で同一試験を行う供試体は2体ずつ作製した。

2.3 測定項目

RC供試体は、28日間の封緘養生終了後に20℃の恒温室内において湿空環境（95%R.H.以上）で保管し、2週間間隔で自然電位、分極抵抗、および、コンクリート抵抗を測定した。照合電極としては飽和銀塩化銀電極（Ag/AgCl），対極にはチタンメッシュを用いて供試体中の鉄筋全長の平均値として測定を行った。分極抵抗は矩形波電流分極法で印加電流10 μA，周波数800 Hzと0.1 Hzのインピーダンス値の差から求め、コンクリート抵抗は高周波数側（800 Hz）のインピーダンス値として求めた。なお、これらの測定を行う前に供試体表面を湿布で約3時間覆うことにより、測定のための湿潤状態を確保した。

28日または120日間の封緘養生が終了したモルタル円柱供試体を用いて、高圧抽出法により5 ml以上の細孔溶液抽出を行った。さらに、抽出された細孔溶液に対して、Cl⁻濃度をイオンクロマトグラフ法により、OH⁻濃度を0.01 N塩酸による直接滴定法により求めた。また、細孔溶液抽出後のモルタル供試体を0.3 mmふるいを全通するまで粉碎後、示差熱天秤（TG-DTA）により、Ca(OH)₂含有率を測定した。

28日または120日間の封緘養生が終了したコンクリート円柱供試体を用いて圧縮強度を求め

るとともに硬化コンクリート中の全塩分量および可溶性塩分量をJCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に準じて測定した。

3. コンクリートの圧縮強度とモルタル中の Ca(OH)_2 含有率

材齢 28 日および 120 日の時点まで封緘養生したコンクリートの圧縮強度試験結果を図-1 に示す。これより、II 種フライアッシュをセメント代替で 30% 混和した場合 (II INH) には、無混和の場合 (N) よりも強度が低下しているものの、細骨材代替でフライアッシュを混和した場合には、フライアッシュの種類によらず無混和と同等以上の圧縮強度を確保している。特に IV 種フライアッシュを細骨材代替で 30% 混和した場合 (IV EXH) は、材齢にともなう強度増進も大きく、最終的に全配合中最も大きな圧縮強度となっている。IV 種フライアッシュは II 種フライアッシュと比較して比表面積が小さく、ポズラン反応とフィラー効果による細孔構造の緻密化への寄与も比較的小さいと推定されるが、単位セメント量を減らさずに細骨材代替で多量に混和した場合には、粉体量が大きくなることで強度の増進が期待できるものと考えられる。

ポズラン反応の活性度評価を目的として、熱分析によりモルタル中の Ca(OH)_2 含有率を測定した結果を図-2 に示す。これによると、フライアッシュを混和した場合には無混和の場合よりも Ca(OH)_2 含有率が低下しており、特にセメント代替で混和した場合には、材齢が 28 日から 120 日に延びることにより、 Ca(OH)_2 含有率は低下している。この他の配合では材齢にともなって Ca(OH)_2 含有率は増加していることから、セメントの水和反応による Ca(OH)_2 生成量が、ポズラン反応による Ca(OH)_2 消費量を上回ったと言える。IV 種フライアッシュを細骨材代替で 10% 混和した場合 (IV EXL) の Ca(OH)_2 含有率は、他のフライアッシュ混和配合よりも大きいことから、ポズラン反応の活性度は比較的小さかったものと推定される。

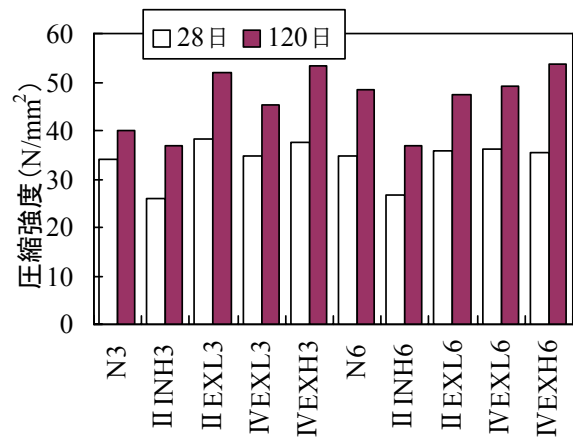


図-1 コンクリートの圧縮強度

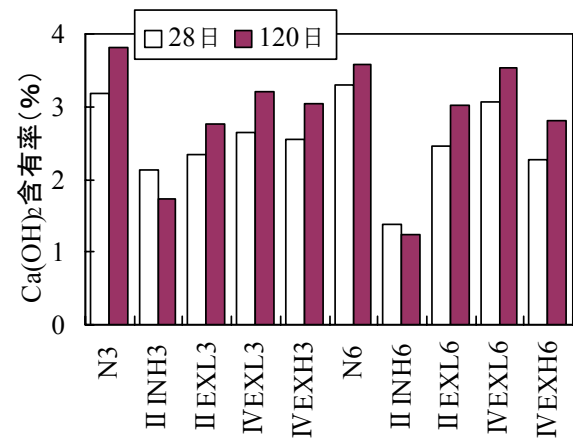


図-2 モルタル中の Ca(OH)_2 含有率

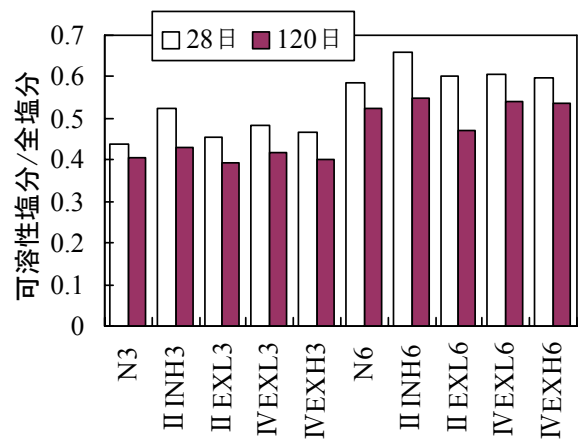


図-3 硬化コンクリート中の全塩分濃度に対する可溶性塩分濃度の割合

4. 硬化コンクリート中の Cl^-

材齢 28 日および 120 日の時点まで封緘養生した硬化コンクリート中の全塩分濃度に対する可

溶性塩分濃度の割合を図-3に示す。これによると、可溶性塩分濃度の割合は、Ⅱ種フライアッシュをセメント代替で混和した場合（ⅡINH）には、無混和の場合（N）よりも大きくなっているが、細骨材代替で混和した場合（ⅡEXL）には、無混和の場合よりも小さくなっている。可溶性塩分濃度をコンクリート中において固定化されていない自由 Cl^- 濃度の目安と考えると、上述の結果よりⅡ種フライアッシュは Cl^- の固定化に寄与はするものの、同体積のセメントよりは固定化能力が低いと言える。

一方、Ⅳ種フライアッシュを細骨材代替で混和した場合の可溶性塩分濃度の割合は、無混和の場合とほぼ同程度であることから、Ⅳ種フライアッシュによる Cl^- の固定化はほとんど期待できないものと考えられる。

5. モルタル細孔溶液の化学分析

材齢 28 日および 120 日の時点まで封緘養生した硬化モルタルから高圧抽出した細孔溶液中の OH^- 濃度、 Cl^- 濃度および Cl^-/OH^- モル比をそれぞれ、図-4、図-5および図-6に示す。なお、本研究では表-1に示したコンクリート供試体の配合から粗骨材分を除去してモルタル供試体を作製しているため、コンクリートに関して初期混入 Cl^- 量が 3.0 および 6.0 kg/m^3 の場合、モルタル単位体積中の初期混入 Cl^- 量は 4.75 および 9.5 kg/m^3 となる。

図-4によると、無混和の場合と比較して、フライアッシュを混和した配合の OH^- 濃度は特に材齢が長くなると大きく低下する傾向が見られる。また、初期混入 Cl^- 量が大きい方が 28 日材齢における OH^- 濃度が高く、120 日材齢では大きく低下している。これは、 NaCl の形で Cl^- を添加していることから、 Na^+ の影響で OH^- 濃度が一時的に上昇し、その影響でフライアッシュのポゾラン反応が促進された可能性がある。図-2では比較的多量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含有し、ポゾラン反応の活性度が低いと推定された配合でも長期材齢で大きく OH^- 濃度が低下している場

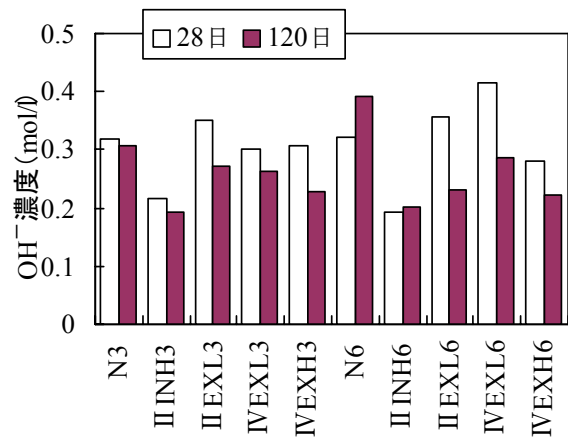


図-4 細孔溶液中の OH^- 濃度

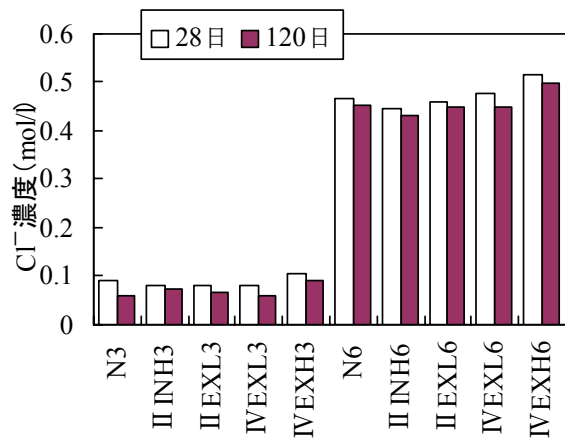


図-5 細孔溶液中の Cl^- 濃度

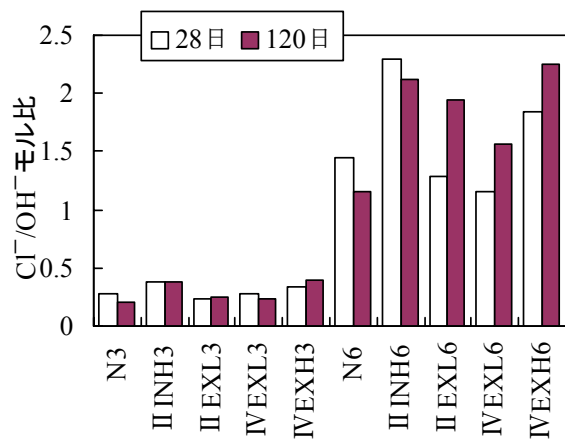


図-6 細孔溶液中の Cl^-/OH^- モル比

合があることから、本研究で得られたデータのみからポゾラン反応の活性度を判断することは困難と考えられる。

図-5によると、細孔溶液中の Cl^- 濃度の傾向

は、図-3に示した硬化コンクリート中の全塩分濃度に対する可溶性塩分濃度の割合の傾向と若干異なり、配合間の Cl^- 濃度の差は小さくなっている。図-3では、II種フライアッシュをセメント代替で混和した場合には可溶性塩分濃度の割合が無混和の場合よりも大きくなり、 Cl^- 固定化割合が低下したものと推定されたが、図-5では混入 Cl^- 量が 6.0 kg/m^3 (モルタル体積あたり 9.5 kg/m^3) の場合に逆に細孔溶液中の Cl^- 濃度は若干低下している。これは、セメント代替でフライアッシュを混和した場合には細孔組織が比較的粗になり、モルタル単位体積あたりの細孔容積が増加したことが原因と考えられる。他方で、IV種フライアッシュを細骨材代替で30%混和した場合には、他の配合よりも細孔溶液中の Cl^- 濃度が若干大きい、これはフライアッシュを多量に混和することでモルタル細孔組織が緻密化したことが原因と考えられる。

図-6によると、フライアッシュを混和した場合には、無混和の場合よりも大きな Cl^-/OH^- モル比を示しており、特に細骨材代替でフライアッシュを混和した場合には、この値が材齢に伴って大きくなっている。これは主としてフライアッシュの混和により細孔溶液中の OH^- 濃度が低下したことが原因である。また、一般に、 Cl^-/OH^- モル比の値はコンクリート中の鉄筋腐食発生に関係すると言われており、発錆限界値にも諸説があるが、 $0.6^2)$ を一つの目安とすると、混入 Cl^- 量が 3.0 kg/m^3 (モルタル体積あたり 4.75 kg/m^3) の場合には、いずれの配合においても発錆限界値を下回っており、 6.0 kg/m^3 の場合には上回っている。

6. コンクリート中鉄筋の電気化学的指標

28日間の封緘養生後に湿空環境で保管した鉄筋コンクリート供試体に関して、鉄筋の自然電位と分極抵抗の経時変化を図-7と図-8に、コンクリート抵抗の経時変化を図-9に示す。

図-7によると、混入 Cl^- 量が 3.0 kg/m^3 の場合は全体的に貴な電位を推移しており、前述し

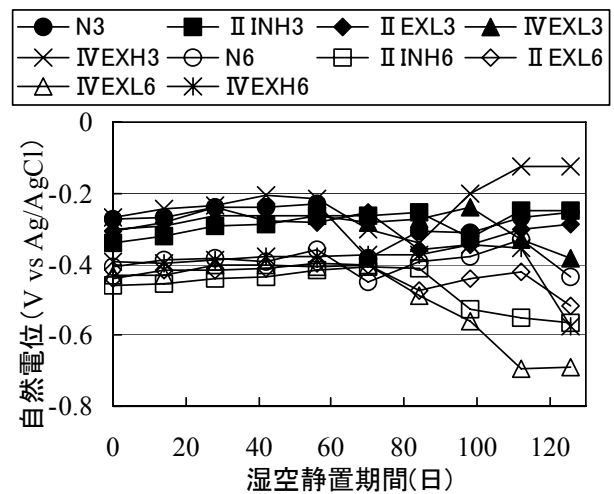


図-7 自然電位の経時変化

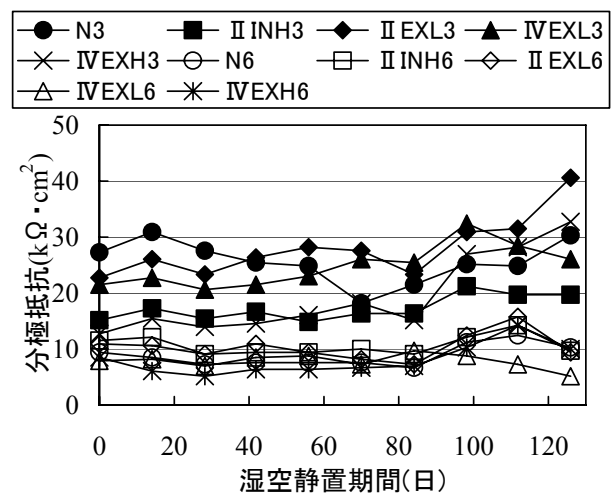


図-8 分極抵抗の経時変化

た細孔溶液中の Cl^-/OH^- モル比の値からも腐食程度は比較的軽微であるものと推定される。フライアッシュを混和した配合の中では、IV種フライアッシュを細骨材代替で30%混和した場合 (IV EXH3) の電位が大きく貴変していることから、多量に混和したフライアッシュにより、防食効果が得られる可能性がある。これに対して混入 Cl^- 量が 6.0 kg/m^3 の場合には、全体的に比較的卑な電位を推移しており、厳しい腐食環境が形成されていることが予想される。特にIV種フライアッシュを細骨材代替で10%混和した場合 (IV EXL6) に電位が大きく卑変していることから、コンクリート中の Cl^- 濃度によってフライアッシュの混和が防食効果を発揮する場合も、

腐食を促進する場合もあると考えられる。

図-8によると、混入 Cl^- 量が 6.0 kg/m^3 の場合には、配合による分極抵抗値の差は小さく、全体的に小さな値をとっていることから、腐食速度は大きいといえるが、特に前述のIVEXL6は小さな分極抵抗を示している。これに対して、混入 Cl^- 量が 3.0 kg/m^3 の場合には、無混和の場合(N3)と比較してフライアッシュを細骨材代替で混和した場合に概ね大きな分極抵抗値を示している。また、II EXL3やIVEXH3のように分極抵抗値が徐々に増大している配合も見られ、フライアッシュのポズラン反応の進展に伴って、細孔組織が緻密化し、鉄筋腐食速度を律速する酸素の供給量が抑制された可能性がある。

図-9より、全体的な傾向としてフライアッシュを混和した場合には無混和の場合よりも大きなコンクリート抵抗値を示している。また、経時的な増加も認められるが、これは、ポズラン反応の進行に伴うコンクリート細孔組織の緻密化の進行を示しているものと推定される。同じ配合でフライアッシュの種類を比較すると、IV種よりもII種の場合の方が大きなコンクリート抵抗値を示している。自然電位や分極抵抗の測定値から防食効果が低いと評価できるIV EXL6は、フライアッシュを混和した配合の中で最も小さなコンクリート抵抗値を示しており、腐食電流が流れやすくなっている。一方、同じIV種フライアッシュを30%混和した場合には、コンクリート抵抗値が大きくなり、自然電位や分極抵抗の測定値からも防食効果が期待される。

7. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) 本実験条件の範囲では、フライアッシュを細骨材代替で混和したコンクリートの圧縮強度は無混和の場合と同程度以上であった。
- (2) 無混和の場合と比較して、II種フライアッシュをセメント代替で混和したコンクリートは Cl^- 固定化割合が低下し、細骨材代替で混和した場合は増加した。

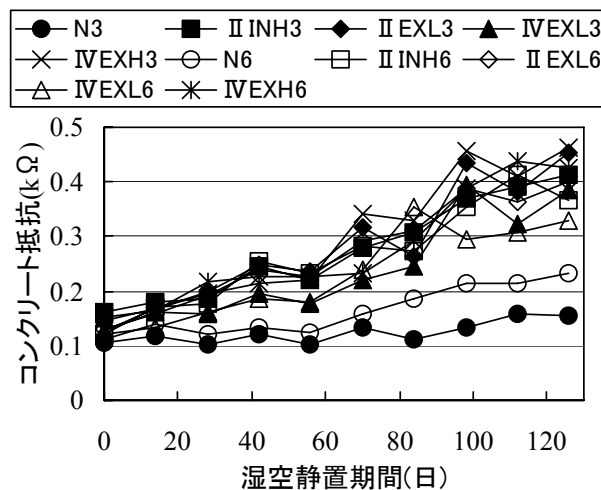


図-9 コンクリート抵抗の経時変化

- (3) コンクリート中の鉄筋腐食状況を電気化学的指標から推定した結果、 Cl^- 量が 3.0 kg/m^3 であれば、フライアッシュを細骨材代替で混和した場合に概ね防食効果が期待できることが分かった。ただし、 Cl^- 量が 6.0 kg/m^3 の場合には、細骨材代替で10%のIV種フライアッシュを混和した配合などで腐食の促進が懸念された。実際の鉄筋腐食状況については、今後、コンクリート中の鉄筋腐食減量を確認する必要がある。

謝辞

本研究に用いたフライアッシュは四国電力㈱からご提供いただきました。また、本研究は(社)土木学会フライアッシュ有効活用研究小委員会(委員長:東京大学 前川宏一教授)の活動の一環として実施され、委員会からご支援をいただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 田中慎吾, 上田隆雄, 七澤 章, 水口裕之: 細骨材代替でフライアッシュを混和したモルタル中の細孔溶液組成と鉄筋腐食の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp. 653-658, 2006.7
- 2) D.A.Hausmann: Steel Corrosion in Concrete: How Does It Occur?, Materials Protection, Vol.6, No.11, pp. 19-23, 1967