

# 論文 ポゾラン高含有鉄筋コンクリートの長期海洋暴露試験

竹田 宣典<sup>\*1</sup>・桑江 ひとみ<sup>\*2</sup>・中山 雅<sup>\*3</sup>・小林 保之<sup>\*4</sup>

**要旨:** pH が 11.0 程度の低アルカリ性を有するフライアッシュ高含有シリカフェームセメントについて、鉄筋コンクリートとしての適用性を評価することを目的として、コンクリート供試体の 6 年間の海洋暴露試験を行い、圧縮強度、塩化物イオン侵入量、鉄筋腐食について調査し、腐食ひび割れの発生時期を予測した。その結果、6 年間の海洋環境下における圧縮強度の低下はなく、塩化物イオンの侵入は普通ポルトランドセメントに比べて少ないことが明らかになった。また、鉄筋腐食は、塩化物イオンの侵入が少ない時期に生じるが、その進行は遅く、かぶり 100mm、鉄筋径 22mm の場合の腐食ひび割れ発生時期は 50~100 年後と予測される。

**キーワード:** 低アルカリセメント、鉄筋腐食、塩化物イオン、フライアッシュ、シリカフェーム、暴露試験

## 1. はじめに

放射性廃棄物を地下深部に処分する施設では、10 万年程度の超長期に渡って放射性核種を封じ込めることが要求される。放射性核種を封じ込め、生物圏から隔離する方策については、天然の岩盤で構成される「天然バリア」とオーバーパックやベントナイトなどで構成される「人工バリア」からなる多重バリアシステム構想が検討されている。また、特に軟岩の場合には施設の操業時に、周辺岩盤の力学的な安定を図るために支保工としてセメント材料が用いられることが多い<sup>1)</sup>。

しかし、このベントナイトとセメント系材料が接触して構築される場合、セメント系材料中のアルカリ成分に起因して浸出する高 pH 水の影響により、長期的に、ベントナイトが変質し、優れた自己変形性能が失われることや、岩盤を溶解、変質させ、水みちなどが形成されることが懸念されている<sup>2)</sup>。

そこで、筆者らは、ベントナイトや周辺岩盤への影響を抑制するセメント系材料として、普通ポルトランドセメントにシリカフェーム、フライアッシュなどのポゾラン材料を混合したポゾラン高含有シリカフェームセメント (Highly Fly-ash contained Silica-fume Cement, 以下 HFSC と記述) を開発し、その適用性について検討を行ってきた<sup>3) 4)</sup>。しかし、HFSC を鉄筋コンクリート構造物へ適用する場合、コンクリートからの浸出液が示す pH11.0 程度の低アルカリ性により、鉄筋の保護機能が低下し、腐食が早期に進行することが懸念される<sup>5)</sup>。

これまで、筆者らは HFSC の鉄筋コンクリートへの適用性を把握するために、HFSC コンクリート中の鉄筋腐食について検討してきたが<sup>6)</sup>、本研究では、鉄筋を含んだ HFSC コンクリートの 6 年間の海洋暴露試験を行い、

圧縮強度、塩化物イオンの侵入、鉄筋腐食の経時変化について検討した。

## 2. 海洋暴露試験方法

### 2.1 使用材料および配合

海洋暴露試験を行ったコンクリートの配合を表 1 に示す。低アルカリセメント (HFSC) と普通ポルトランドセメント (OPC) を用いたコンクリートについて比較した。いずれも、水結合材比を 30% とし、高性能 AE 減水剤を用いた高流動コンクリートとし、スランプフローは 650±50mm とした。

使用材料を表 2 に示す。HFSC は、OPC、シリカフェーム (SF)、フライアッシュ (FA) の混合比を 20% : 20% : 60% としたものとした。本報告では、OPC を用いたコンクリートを OPC100、HFSC を用いたコンクリートを HFSC226 と記述する。

### 2.2 供試体

鉄筋腐食測定用の供試体は、図 1 に示すように、鉄筋を含む円柱状コンクリートとし、直径 100mm、高さ 200mm の型枠中に、直径 13mm のみぎ鋼棒をかぶり 20mm の位置に設置した。供試体上下部の鉄筋固定用スペーサを除去した後、水結合材比 30% のペーストにより、鉄筋端部のキャッピングを行った。

圧縮強度試験用の供試体は、直径 100mm、高さ 200mm の円柱とした。塩分量試験用の供試体は、直径 150mm、高さ 150mm の円柱とし、塩化物イオンがコンクリートの打込み面 (上面) の一方向のみから侵入するよう、側面と底面をエポキシ樹脂により被覆した。

OPC100 は水中養生 (20℃) を行い、HFSC226 は、ポゾラン反応を促進させ、水酸化カルシウムのカルシウム

\*1 (株) 大林組技術研究所 生産技術研究部 主任研究員 博士 (工学) (正会員)

\*2 (株) 大林組技術研究所 生産技術研究部 博士 (工学)

\*3 (独) 日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 博士 (工学)

\*4 (独) 日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門

表-1 コンクリートの配合

配合名	W/B (%)	s/a (%)	目標空気量 (%)	目標フロー値 (mm)	単体量 (kg/m <sup>3</sup> )							材齢 28 日 圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )
					水	OPC	SF	FA	細骨材	粗骨材	高性能 AE 減水剤	
OPC100	30	55	4.5±1.0	650±50	165	550	0	0	877	732	8.25	88.9
HFSC226	30	55			165	110	110	330	807	673	12.65	33.8

\* OPC：普通ポルトランドセメント，SF：シリカフューム，FA：フライアッシュ

表-2 使用材料

材料	品名	物性値
セメント	普通ポルトランドセメント	密度:3.16g/cm <sup>3</sup> ，比表面積:3,290cm <sup>2</sup> /g
混和材	シリカフューム：ノルウェー産	密度:2.20 g/cm <sup>3</sup> ，比表面積:200,000cm <sup>2</sup> /g 程度
	フライアッシュ：碧南火力産	密度:2.38 g/cm <sup>3</sup> ，比表面積:5,590cm <sup>2</sup> /g，最大粒径:20μm
粗骨材	茨城県岩瀬産砕石	表乾密度：2.64g/cm <sup>3</sup> ，吸水率：0.81%，粗粒率：6.50
細骨材	静岡県小笠産陸砂	表乾密度：2.60g/cm <sup>3</sup> ，吸水率：1.47%，粗粒率：2.77
混和剤	高性能 AE 減水剤	ポリカルボン酸系

シリケート水和物への水和を促すために、60°Cの温水養生を7日間行った後、水中養生を行ったが、その後もポズラン作用により、材齢28日から暴露開始までの圧縮強度は60%程度増加した。暴露供試体は、材齢91日目で水中養生した後、海洋暴露試験を開始した。

2.3 暴露環境条件

暴露試験場の環境条件を表-3に示す。暴露試験場は、静岡県清水港沖の防波堤（海岸線より約500m）とし、環境区分は潮の干満作用を受ける「飛沫帯」と水深11mの「海中」とした。

2.4 測定項目および測定方法

測定項目および測定方法を表-4に示す。暴露後1年、3年、6年経過した時点において、供試体を回収し、圧縮強度、全塩化物イオン含有量、コンクリート中のカルシウム (Ca) と塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) の分布およびコンクリート中の鉄筋の腐食程度について測定を行った。

圧縮強度用供試体は、塩分の侵入速度が速いと想定される「飛沫帯」のみに暴露した。塩化物イオン量の測定は、供試体の表面より、深さ20mm毎に試料を採取し<sup>7)</sup>、電位差滴定法により行った。コンクリート中のCaと塩化物イオンの分布は電子線マイクロアナライザ (EPMA) による面分析により測定した。

また、塩化物イオンの侵入量分布を基に、境界条件を一定であるとした場合のFickの拡散方程式の解 (式(1)) から、表面塩化物イオン量 (C<sub>0</sub>) と見掛けの拡散係数 (D<sub>c</sub>) を最小二乗法によりフィッティングして求めた。

$$C = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{B}{2\sqrt{D_c \cdot t}} \right) \right\} \quad (1)$$

C：任意の塩化物イオン濃度 (kg/m<sup>3</sup>)

C<sub>0</sub>：表面での塩化物イオン濃度 (kg/m<sup>3</sup>)

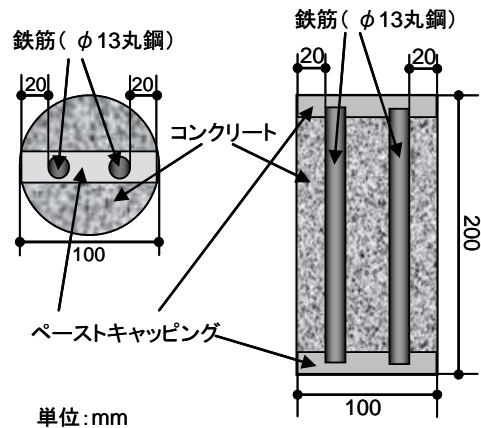


図-1 鉄筋腐食試験供試体 (暴露試験用)

表-3 暴露環境条件

区分	環境条件	
海中	年平均気温：16°C	堤内側 水深約11m
飛沫帯	年間降水量：2360mm	堤内側 L.W.L と H.W.L の間

表-4 測定項目および測定方法

測定項目	測定方法	供試体数
圧縮強度	JIS A 1108	3
全塩化物イオン含有量	JCI-SC5「塩分の簡易分析方法 (電位差滴定法)」	3
鉄筋腐食面積率	測定範囲：中央部100mm	6 (コンクリート供試体1体につき2本)
鉄筋腐食減量	測定範囲：全長	
含有元素の分布	EPMA (N社製マイクロアナライザ) を用いた Cl, CaO の面分析	1

$D_c$  : 塩化物イオンの見掛けの拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$t$  : 時刻 (s),  $B$  : 表面からの距離 (cm)

erf : 誤差関数

### 3. 試験結果

#### 3.1 圧縮強度

6年間の暴露後の圧縮強度の経時変化を図-2に示す。OPC100, HFSC226の圧縮強度は、暴露開始時(材齢119日)において $99.3\text{N}/\text{mm}^2$ ,  $54.6\text{N}/\text{mm}^2$ であったが、いずれも暴露後6年においても緩やかに増加している。

暴露3年後から暴露6年後までの圧縮強度の増加率はOPC100で5.7%, HFSC226で6.7%であり、HFSC226の海洋環境下における長期的な強度の増進はOPC100と大差ないと考えられる。

#### 3.2 塩化物イオン侵入量およびpH

暴露6年後までの塩化物イオン量の経時変化を図-3に示す。OPC100は暴露期間に伴い、表面部分の塩化物イオン量は増加し、塩化物イオンが拡散により侵入していることが認められるが、HFSC226は暴露期間に伴い、塩化物イオン量の増加する傾向は見られなかった。また、暴露6年後における塩化物イオン侵入量の分布を図-4に示す。深さ3cmまでのHFSC226の塩化物イオン侵入量は、海中、飛沫帯いずれにおいても、OPCに比べてかなり少ない。暴露6年後における塩化物イオン侵入量の分布より求めた表面塩化物イオン量( $C_0$ )と見掛けの拡散係数( $D_c$ )を表-5に示す。HFSC226の $C_0$ はOPC100の10~25%程度であり、HFSC226の $D_c$ は海中においてはOPC100の2倍程度、飛沫帯ではほぼ同等であった。

暴露6ヶ月後のコンクリートの浸出液のpHは、OPC100で12.7, HFSC226で11.1であったが、暴露6年後では、OPC100は12.5, HFSC226は10.4となった。HFSC226のpHはOPC100に比べて初期から小さく、暴露後の低下も大きかった。

これらのことより、HFSC226では、ポズラン作用による緻密化に伴う塩化物イオンの侵入抑制の他に、塩化物イオンの侵入過程において、後述で示すように、Caの溶脱が起こっている可能性や低pH環境下において塩化物イオンの固定能力がOPCを用いた場合と差異があり、物質移行がほぼ定常状態になっている可能性があると考えられる。

#### 3.3 カルシウムおよび塩化物イオンの分布

EPMAにより求めた暴露6年後の海中におけるCaOおよび塩化物イオンの面分布を図-5に、飛沫帯におけるCaOおよび塩化物イオンの面分布の結果を図-6に示す。また、これらの画像より得られた深さ方向の塩化物イオン濃度の平均値とCaO濃度の平均値の分布を図-7および図-8に示す。

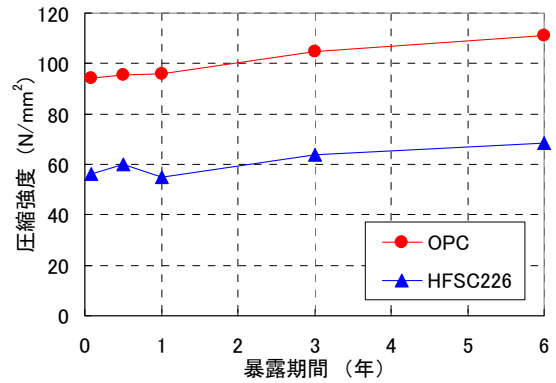


図-2 圧縮強度の経時変化

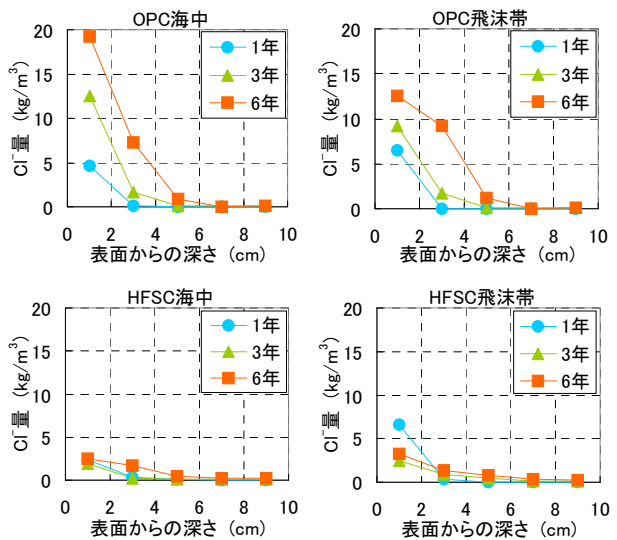


図-3 塩化物イオン侵入量分布の経時変化

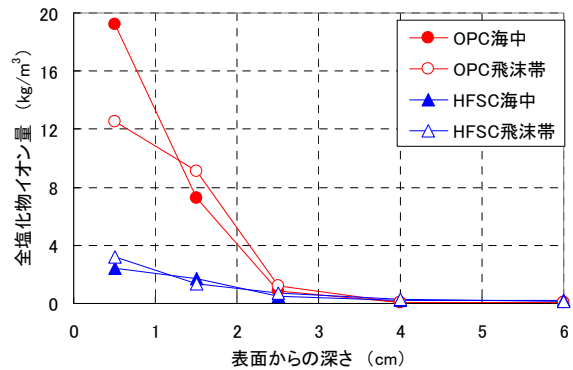


図-4 暴露6年後の塩化物イオン侵入量分布

表-5 表面塩化物イオン量および見掛けの拡散係数

配合名	環境	表面塩化物イオン量 $C_0$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	見掛けの拡散係数 $D_c$ ( $\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$ )
OPC100	海中	27.4	4.6
	飛沫帯	16.8	9.4
HFSC226	海中	3.2	11.0
	飛沫帯	3.9	9.0

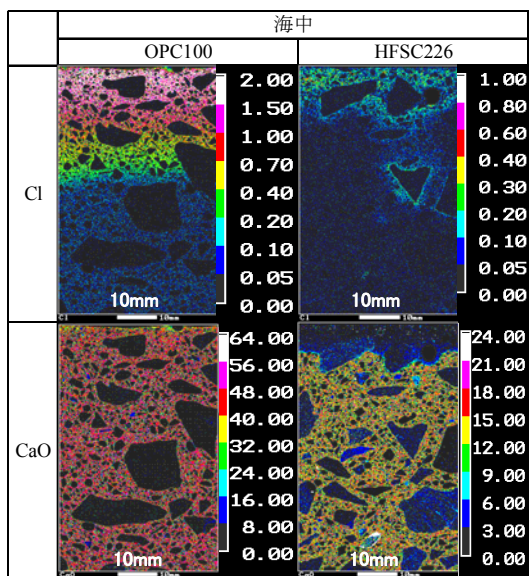


図-5 EPMAによるCl<sup>-</sup>、CaOの面分析結果（海中）

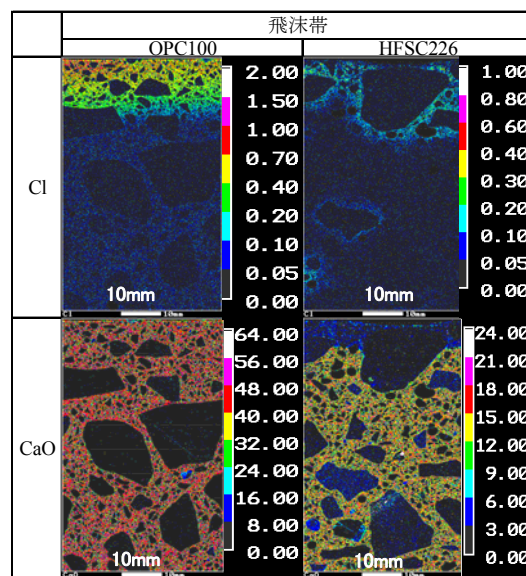
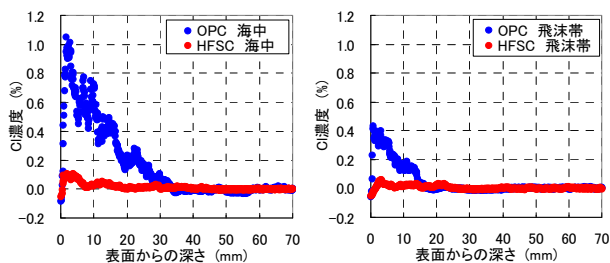


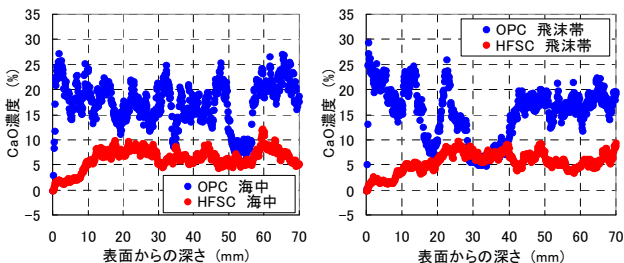
図-6 EPMAによるCl<sup>-</sup>、CaOの面分析結果（飛沫帯）



(a) 海中

(b) 飛沫帯

図-7 Cl<sup>-</sup>濃度の平均値の分布



(a) 海中

(b) 飛沫帯

図-8 CaO濃度の平均値の分布

EPMAによる観察では、暴露6年においてCa濃度が低下している深さは、海中中部、飛沫帯のいずれにおいても、OPC100では表面より深さ1~2mmの範囲であるが、HFSC226では表面より深さ10~20mmの範囲であることから、Caの溶脱範囲は、OPC100では表面部のみであるが、HFSC226では深くまで進行しているといえる。

また、HFSC226において塩化物イオンが多く侵入している範囲とCaが溶脱している範囲がほぼ一致していることから、塩化物イオンとCa<sup>2+</sup>は相互に、それぞれのイオンの移動に影響しているものと推察される。HFSC226の表面部では、侵入した塩化物イオンが水和物中のCa<sup>2+</sup>と反応してCaCl<sub>2</sub>などの可溶性の生成物が生成した可能性や、Ca<sup>2+</sup>の溶脱による組織のポーラス化、低pH条件下における塩化物イオンの蓄積状態の相違などが、塩化物イオンの侵入に影響している可能性があると考えられる。

### 3.4 鉄筋腐食

鉄筋の腐食面積率の経時変化を図-9に、腐食減量率の変化を図-10に示す。OPC100の腐食面積率および腐食減量率は極めて少ない。一方、HFSC226では暴露1年後より腐食が認められ、暴露6年で海中および飛沫帯

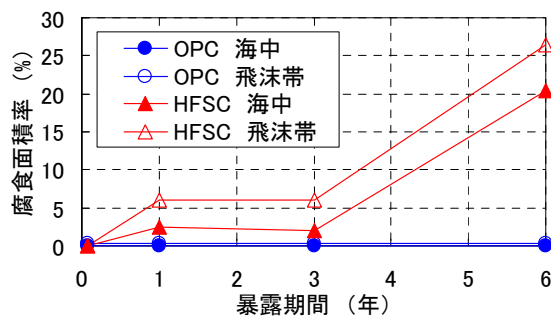


図-9 鉄筋腐食面積率の経時変化

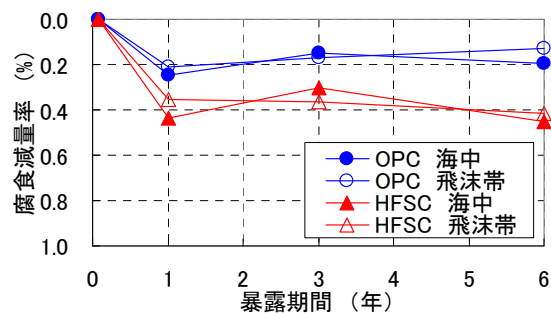


図-10 腐食減量率の経時変化



ともに20%を超える腐食面積率となったが、腐食減量率は0.4%程度であった。また、図-10より、HFSC226中の鉄筋の腐食減量率は、暴露1年から6年後までの増加は少なく、腐食の進行は極めて遅いことが認められた。HFSC226中の鉄筋の腐食の形態は、孔食は認められず、表層部のみで錆であった。

OPC100は、暴露6年において鉄筋近傍の塩化物イオン量が0.9~1.2kg/m<sup>3</sup>程度となっても腐食は発生していないが、HFSC226は、pHが初期より11.0程度と低く、さらに暴露後も低下する低アルカリ環境にあるため、鉄筋表面の不動態皮膜が生成され難く、塩化物イオンがほとんど侵入していない時期から鉄筋腐食が開始したと考えられる。また、HFSC226の暴露1年以降における腐食の進行が極めて遅い理由としては、W/Bが30%と低く、腐食の進行に必要な水分と酸素の侵入が少ないことなどが考えられる。

#### 4. HFSCの腐食ひび割れの発生予測

##### 4.1 予測方法

海洋暴露試験の結果より、HFSC226は塩化物イオンがほとんど侵入していない状態において鉄筋腐食が開始することから、鉄筋の腐食速度は、式(2)を用い鉄筋の腐食減量率の増加量から、1年当たりの腐食量(R)を求めて評価した。HFSC226では、海中、飛沫帯のいずれにおいても、鉄筋腐食量は暴露1年までは急速に増加するが、暴露1年以降は、その増加割合は極めて緩やかになる傾向がある。そこで、HFSC226の腐食速度を、暴露1年までと暴露1年以降に区別して求めた。暴露1年までの腐食量は、海中における腐食減量率より以下の計算から求めた。

$$R = \frac{W_r \times \Delta W}{A_r} \quad (2)$$

R: 1年当たりの腐食量 (mg/(cm<sup>2</sup>・年))

W<sub>r</sub>: 長さ1cm当たりの鉄筋重量 W<sub>r</sub> = V<sub>r</sub> × ρ (mg)

V<sub>r</sub>: 長さ1cm当たりの鉄筋体積 (cm<sup>3</sup>)

ρ: 鉄の単位体積重量 (=7.85×10<sup>3</sup> mg/cm<sup>3</sup>)

ΔW: 鉄筋腐食減量率の増加量 (%)

A<sub>r</sub>: 長さ1cm当たりの鉄筋の円周面積 (cm<sup>2</sup>)

鉄筋腐食によるひび割れの発生時期の予測には、ひび割れを発生させるのに必要な鉄筋腐食量を厚肉円筒理論<sup>8)</sup>により求めた。鉄筋腐食に起因した体積膨脹による膨張圧により、コンクリートに引張応力が発生し、引張強度を超える時に腐食ひび割れが発生するとした。

ひび割れ発生時の鉄筋の腐食深さ(Δx)は、式(3)に

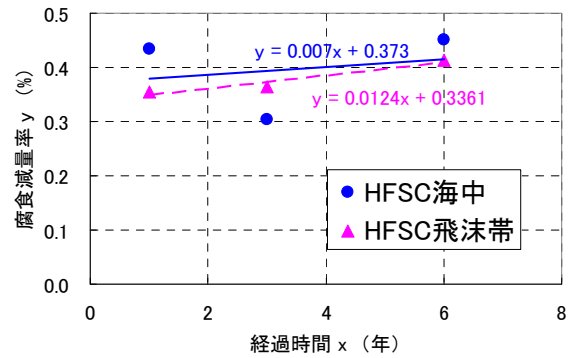


図-1 1 HFSC226の腐食減量率の経時変化

表-6 HFSC226の鉄筋腐食速度

環境	暴露1年まで (mg/(cm <sup>2</sup> ・年))	暴露1年以降 (mg/(cm <sup>2</sup> ・年))
海中	18.74	0.302
飛沫帯		0.535

より計算した<sup>8)</sup>。式(4)に示すように、腐食深さに鉄の単位体積質量を乗じたものが、ひび割れ発生時の単位面積当たりの鉄筋腐食量(W<sub>cr</sub>)となり、予測される鉄筋腐食量(R)がW<sub>cr</sub>に等しくなったとき、ひび割れが発生するとした。コンクリートおよび鉄筋の物性値は、下記に示す値とした。

$$\Delta x = \frac{a \times \sigma}{E_c \times d^{1/3}} \left\{ \frac{1 - (a/b)^2}{2(a/b)^2} \right\} \left\{ \frac{1 + (a/b)^2}{1 - (a/b)^2} + \nu c + \frac{E_c}{E_s} (1 - \nu s) \right\} \quad (3)$$

Δx: ひび割れ発生時の鉄筋の腐食深さ (m)

a: 鉄筋半径 (m), b: 鉄筋半径+かぶり (m)

σ: コンクリートの引張強度 (N/mm<sup>2</sup>): 3.84N/mm<sup>2</sup>

E<sub>c</sub>: コンクリートの弾性係数 (N/mm<sup>2</sup>): 31,200N/mm<sup>2</sup>

E<sub>s</sub>: 鉄筋の弾性係数 (N/mm<sup>2</sup>): 210,000N/mm<sup>2</sup>

νc: コンクリートのポアソン比: 0.2

νs: 鉄筋のポアソン比: 0.3

α: 腐食生成物の体積膨脹率: 3.2

$$W_{cr} = \Delta x \times \rho \quad (4)$$

W<sub>cr</sub>: ひび割れ発生時の単位面積当たりの腐食量 (mg/cm<sup>2</sup>)

ρ: 鉄の単位体積質量 (=7.85×10<sup>3</sup> mg/cm<sup>3</sup>)

##### 4.2 腐食速度およびひび割れ発生時の鉄筋腐食量

HFSC226の腐食減量率の経時変化を図-11に示す。鋼構造物の腐食速度のように、1年当たりの腐食減量率の増加割合から求めた腐食速度を表-6に示す<sup>9)</sup>。暴露1年以降のHFSC226中の鉄筋の腐食速度は、0.30~

0.55mg/(cm<sup>2</sup>・年)程度と予測される。

また、かぶりが 100mm の場合、厚肉円筒理論により求めた HFSC226 の腐食ひび割れが発生する鉄筋腐食量は、鉄筋径が 16mm, 22mm, 29mm, 32mm の場合、それぞれ 62.5mg/cm<sup>3</sup>, 48.1 mg/cm<sup>3</sup>, 39.1 mg/cm<sup>3</sup>, 33.5mg/cm<sup>3</sup> となり、鉄筋径が大きくなると、少ない鉄筋腐食量で腐食ひび割れが生じると予測される。

#### 4.3 腐食ひび割れ発生時期

かぶりが 100mm の場合の HFSC226 の鉄筋腐食量とひび割れ発生時期を図-12 に示し、腐食ひび割れ発生時期の予測値を表-7 に示す。

図-12 より、鉄筋径が大きい程、腐食ひび割れの発生時期は早くなると予測される。たとえば、径が 22mm の鉄筋をかぶり 100mm の位置に配筋した場合、海中における腐食速度を用いた場合には 99 年後にひび割れが発生し、飛沫帯における腐食速度を用いた場合に 56 年後にひび割れが発生すると予測される。このように、腐食ひび割れ発生時期は、鉄筋径によって異なるが、HFSC226 では、建設後 30~150 年程度で鉄筋腐食によるひび割れが発生すると予測される。

海中中部における暴露試験は、酸素供給量が少ない条件であり、飛沫帯における暴露試験は酸素供給量が多い条件であることから、いずれの環境における腐食速度を用いるかによって、腐食ひび割れの発生時期の予測値に幅が生じる。このように、地中部における塩化物イオン侵入量や酸素供給量によって、腐食ひび割れの発生時期は異なると考えられる。HFSC226 では環境条件によって腐食速度が異なるが、腐食ひび割れの発生時期は、概ね表-7 に示す範囲にあると予測される。

酸素供給量が少なく海水を含む岩盤中の環境条件は、海中暴露に近いと仮定すると、HFSC226 を用いた場合、直径 16~32mm の範囲の鉄筋を使用した場合、建設後 50 年間は、鉄筋腐食によるひび割れは発生しないと予測される。また、細径の鉄筋を用いた方が、鉄筋腐食によるひび割れの発生時期は遅くなると予測される。

#### 5. まとめ

低アルカリ性セメント（HFSC）を用いた鉄筋コンクリートの海中及び飛沫帯における 6 年間の暴露試験の結果、HFSC 中の鉄筋腐食の進行は、通常用いられる高アルカリ性のセメント中とは異なることが明らかになった。以下に本研究で明らかになった事項を示す。

- (1) 海洋環境下における 6 年間の暴露試験において、圧縮強度の低下はない。
- (2) 塩化物イオンの侵入量は、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べて少ない。
- (3) 鉄筋腐食は、塩化物イオンの侵入がほとんどない早

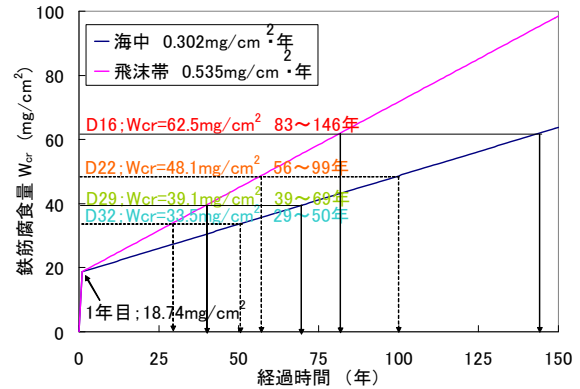


図-12 HFSC226 の鉄筋腐食量とひび割れ発生時期

表-7 HFSC226 の腐食ひび割れの発生時期の予測値

鉄筋径 (mm)	ひび割れ発生時期の予測値 (年)
16	83~146
22	56~99
29	39~69
32	29~50

期に開始するが、腐食の進行は遅い。

- (4) 海水を含む岩盤中の鉄筋の腐食速度は 0.30~0.55 mg/(cm<sup>2</sup>・年)と予測され、かぶり 100mm, 鉄筋径 22mm の構造物に用いる場合、建設後 50~100 年後に鉄筋腐食に起因したひび割れが発生すると予測される。

#### 参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構：高レベル放射性廃棄物の地層処分技術に関する知識基盤の構築—平成 17 年取りまとめ—分冊 2 工学技術の開発—, JNC TN1400 2005-015, 2005.9
- 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, 1998.10
- 3) 入矢桂史郎, 他：ボゾランを高含有した低アルカリ性コンクリートの開発, 大林組技術研究所報 No.66, pp.63~pp.70, 2003.1
- 4) 入矢桂史郎他：低アルカリ性コンクリートの実用性と変質評価, JNCTJ8400 2002-038 (2002a)
- 5) Whiteman, W., et al. : "Effect of Hydrogen-Ion Concentration on the Submerged Corrosion of Steel", Vol.16, No.7, 99.665-670
- 6) 入矢桂史郎, 他：低アルカリ性コンクリート中における鉄筋の腐食挙動に関する研究, 大林組技術研究所報 No.67, pp.1~pp.6, 2003.1
- 7) 土木学会標準「実構造物におけるコンクリート中の全塩化物イオン分布の測定方法 (案)」 (JSCE-G 572-2007)
- 8) (社) 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の補修工法研究委員会報告書 (Ⅲ), 1996.10
- 9) (財) 沿岸開発技術研究センター：港湾鋼構造物防食マニュアル, 1986.3