

論文

[1083] 種々のポゾラン材料を使用したコンクリート中の鉄筋の腐食性状

正会員 ○鳥 居 和 之 (金沢大学工学部)  
 正会員 川 村 満 紀 (金沢大学工学部)

1. まえがき

海洋環境下におかれた鉄筋コンクリート構造物における塩素イオンの浸透性は、かぶりコンクリートの品質によって大きく影響されるので、コンクリートの配合および養生の条件を適切に選択して塩素イオンの浸透しにくい密実な組織を持つコンクリートを作ることが塩害による鉄筋腐食の防止において基本となる。フライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフェームを使用したコンクリートでは、それらの水和反応の過程での密実な内部組織の形成や塩素イオンの固定化現象により、塩素イオンの拡散・透過性が普通セメントコンクリートの場合とは大きく相違することが指摘されている。塩素イオンのコンクリート内部への拡散・透過性は、とくにコンクリート表面部の内部組織と関連して検討すべきであるが、ポゾラン材料の使用によるコンクリート内部への塩素イオンの浸透性の抑制効果およびその抑制機構については不明な点が多いようである。また、ポゾラン材料を使用したコンクリートに埋設された鉄筋の海洋環境下における長期にわたる腐食性状の確認は、実用上非常に貴重なものであるが、必ずしも十分なデータが蓄積されているとは言えない<sup>1), 2), 3)</sup>。本研究は、コンクリートの塩素イオン透過性およびコンクリート中の鉄筋の電気化学的測定の結果に基づいて、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフェームを使用したコンクリートの塩素イオン透過性と鉄筋腐食特性との関係について2、3の検討を行ったものである。

2. 実験概要

2-1. 使用材料および配合

本実験に使用した混和材は、フライアッシュ (T火力産、略号FA、比重: 2.28、ブレン値: 3960cm<sup>2</sup>/g)、高炉スラグ微粉末 (S製鉄産、略号BS、比重: 2.92、ブレン値: 3700cm<sup>2</sup>/g) およびシリカフェーム (U社製、略号SF、比重: 2.33、BET比表面積: 24.2m<sup>2</sup>/g) である。細骨材および粗骨材は、富山県早月川産の川砂 (比重: 2.61、吸水率: 1.3%) および碎石 (比重: 2.69、吸水率: 0.8%、最大寸法: 25mm) である。セメントは普通ポルトランドセメント (N社製) を使用し、AE剤はビンソールレジ (Y社製) を使用した。コンクリートの配合条件は、単位セメント量 (または単位結合材量) を 300 kg/m<sup>3</sup>、水・セメント比を 45%、55% および 65% (混和材使用の場合の水・結合材比は 55% とした)、および空気量

表-1 コンクリートの配合

配合	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			スラブ (cm)	空気量 (%)
			水	セメント	混和材		
PL-55	55	38	165	300		8.5	5.5
FA-55	55	38	165	210	90	15.5	5.5
BS-55	55	38	165	150	150	12.5	5.2
SF-55	55	38	165	270	30	2.0	5.6

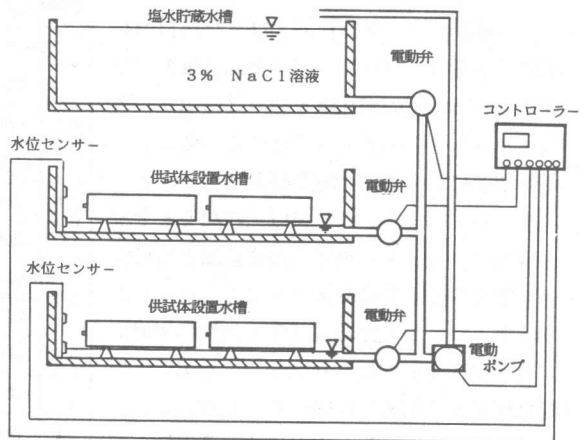


図-1 塩水の浸漬・乾燥の繰り返し装置の概略

を $5 \pm 1\%$ と一定にした。また、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフュームの重量置換率はそれぞれ30%、50%および10%である。各種コンクリートの配合を表-1に示す。前養生の条件は、水中養生(温度 $20^{\circ}\text{C}$ の水中に浸漬、略号W28およびW90)および気中養生(水中養生7日後に、温度 $20^{\circ}\text{C}$ 、湿度60%の屋内に放置、略号A28およびA90)の2種類であり、試験開始の材令を28日および90日とした。

### 2-2. 試験方法

塩水への浸漬・乾燥の繰り返し試験は、図-1に示す装置により塩水(3%のNaCl溶液)への浸漬8時間および常温における気中乾燥16時間の条件にて1日1サイクル実施した。塩水の濃度を定期的に測定し、平均毎月1回ほど塩水を完全に交換した。鉄筋腐食測定用供試体は、図-2に示すような $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 40\text{cm}$ の角柱供試体を使用して、直径 $10\text{mm}$ のみがき丸鋼をかぶり厚さ $25\text{mm}$ で配置した。本実験では、塩素イオンの供試体内部への浸透を一次元的に評価するために塩水の浸透面(打設時の型枠側面)以外はアクリル系塗装(T化学社製)を行った。鉄筋腐食のモニタリングは、供試体の飽和状態にて飽和カロメル電極を使用して行い、一定の繰り返し経過後に自然電位および分極抵抗を測定した。また、試験開始時点(28日材令および90日材令)において、圧縮強度、細孔径分布(凍結乾燥を行った $5\text{mm}$ 程度のモルタル片、水銀圧入式ポロシメータ使用)および塩素イオン透過量(急速塩素イオン透過性試験<sup>4)</sup>、AASHTO T-277)を測定した。さらに、約8ヵ月間塩水への浸漬・乾燥の繰り返しを受けたコンクリート供試体より採取した直径 $5\text{cm}$ のコンクリートコアを使用して、表面から内部にかけての塩分濃度の変化を「硬化コンクリート中に含まれる全塩分の簡易分析方法(JCI)」に従って電位差滴定法により測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1. コンクリートの細孔径分布と塩素イオン透過性

##### (1) 細孔径分布の特徴

試験開始時点(28日および90日材令)における各種コンクリートの全細孔量および $0.1\mu\text{m}$ 以上の細孔量を表-2に示す。普通セメントコンクリートでは、水・セメント比の増加にともない全細孔量が増加し、とくに水・セメント比が55%以上になると全細孔量および $0.1\mu\text{m}$ 以上の細孔量ともに大きく増加する。普通セメントコンクリートでは、水・セメント比および養生条件の相違による変化は全細孔量よりも $0.1\mu\text{m}$ 以上の細孔量により明確に反映されており、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の細孔の量が塩素イオン透過性を判断する一つの指標として有効であることが分

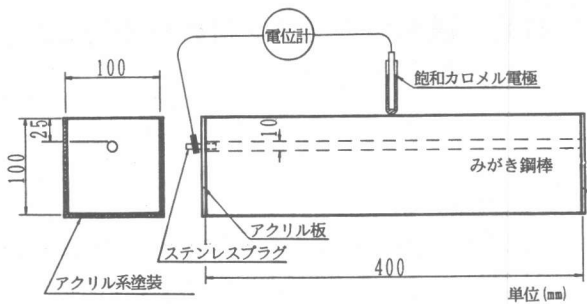


図-2 鉄筋腐食測定用供試体の概略

表-2 全細孔量および $0.1\mu\text{m}$ 以上の細孔量 ( $\times 10^{-3}\text{cc/g}$ )

配合条件	養生条件	全細孔量	$0.1\mu\text{m}$ 以上	配合条件	養生条件	全細孔量	$0.1\mu\text{m}$ 以上
PL 45	A28	24.5	2.7	PL 45	A90	22.7	3.5
	W28	18.3	3.4		W90	15.2	4.9
PL 55	A28	53.5	15.6	PL 55	A90	45.9	18.8
	W28	40.7	11.2		W90	41.2	8.9
PL 65	A28	69.4	25.9	PL 65	A90	61.6	23.3
	W28	73.7	20.5		W90	62.7	11.1
FA 55	A28	85.1	43.5	FA 55	A90	105.7	62.6
	W28	72.2	30.0		W90	74.3	8.0
BS 55	A28	42.5	14.0	BS 55	A90	35.7	17.6
	W28	19.9	9.7		W90	13.0	4.7
SF 55	A28	55.7	22.4	SF 55	A90	59.6	34.1
	W28	58.4	6.9		W90	32.8	9.6

かる<sup>5)</sup>。一方、混和材を使用したコンクリートでは、水中養生と比較して気中養生のものは0.1  $\mu\text{m}$ 以上の細孔量が增大しており、このような傾向は高炉スラグ微粉末よりもフライアッシュおよびシリカフェームにおいて顕著に認められる。このように、混和材を使用したコンクリートでは、ポゾラン材料の水和反応過程での毛細管空隙の充填・閉塞や粗大な水酸化カルシウムの結晶の減少により、材令とともに細孔組織の緻密化および均質化が急速に進行する。

### (2) 塩素イオン透過性

実験開始時点(28日および90日材令)における急速塩素イオン透過性試験より求めた各種コンクリートの塩素イオン透過量を表-3に示す。普通セメントコンクリートでは、水・セメント比に比例して塩素イオン透過量が増加する。また、普通セメントコンクリートでは水中養生と気中養生との間の塩素イオン透過量の相違は小さいが、気中養生期間が28日から90日へと長くなると塩素イオン透過量が多少増加する傾向にある。一方、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートは、同一水・セメント比の普通セメントコンクリートよりも塩素イオン透過量がいずれも小さくなる。養生条件の塩素イオン透過量に及ぼす影響はかなり大きく、水中養生期間が長くなると気中養生と比較して塩素イオン透過量が大きく減少する。また、シリカフェームを使用したコンクリートは、初期材令より塩素イオン透過量が小さく、養生条件による影響も比較的小さい。

### 3-2. コンクリート中の鉄筋の腐食性状の電気化学的測定

各種コンクリートの自然電位(試験開始材令28日、測定7点の平均値)

表-3 塩素イオン透過量(AASHTO T-277、クーロン)

配合条件	養生条件	圧縮強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	Cl <sup>-</sup> イオン透過量(クーロン)	配合条件	養生条件	圧縮強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	Cl <sup>-</sup> イオン透過量(クーロン)
PL 45	A28	360	2640(M)	PL 45	A90	505	3340(M)
	W28	367	2990(M)		W90	470	2550(M)
PL 55	A28	283	5230(H)	PL 55	A90	363	5570(H)
	W28	267	5270(H)		W90	374	4760(H)
PL 65	A28	244	7790(H)	PL 65	A90	236	8820(H)
	W28	213	6210(H)		W90	217	6350(H)
FA 55	A28	208	5560(H)	FA 55	A90	193	7200(H)
	W28	204	3160(M)		W90	223	1120(L)
BS 55	A28	216	3850(M)	BS 55	A90	249	3260(M)
	W28	246	2760(M)		W90	376	1890(L)
SF 55	A28	319	1340(L)	SF 55	A90	379	1270(L)
	W28	285	920(VL)		W90	390	780(VL)

( ) : コンクリート中を6時間に流れる電流量の総和(クーロン)により塩素イオン透過性を短時間に判定する。

評価基準(H:High > 4000

M: Moderate 2000-4000

L: Low 1000-2000

VL: Very Low 100-1000)

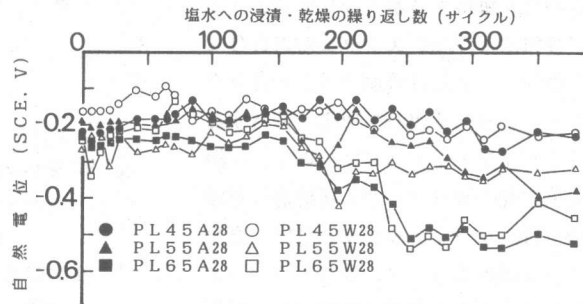


図-3 自然電位の経時変化(普通セメント, 28日材令)

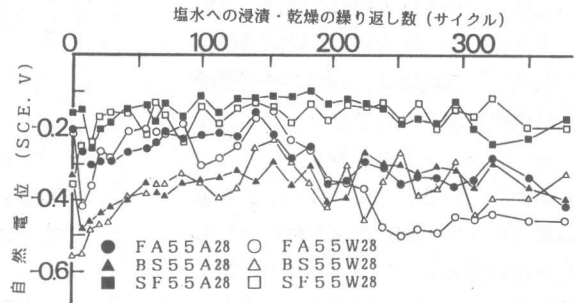


図-4 自然電位の経時変化(混和材混入, 28日材令)

の経時変化を図-3および4に示す。普通セメントコンクリートの自然電位は、100サイクル以前は水・セメント比および養生条件による相違があまり見られないが、150サイクル以後に水・セメント比の大きなものほど徐々に卑側に移行しつつあり、水・セメント比65%のものは230サイクルにてASTMの判定基準のClass R（腐食する確率が90%以上）に達する。さらに、養生条件の自然電位の変化に及ぼす影響は浸漬・乾燥の繰り返し数が長期にわたると小さくなる。一方、混和材を使用したコンクリートの自然電位は、混和材の種類およびその置換率による影響を大きく受け、浸漬・乾燥繰り返しが30サイクルまでの初期には全体にかなり卑側の値を示す。しかし、浸漬・乾燥の繰り返し期間中もセメントの水と反応および混和材のボゾラン反応が進行するので、その後は徐々に貴側に移行した後に、ほぼ一定の値を維持するか（シリカフューム10%および高炉スラグ微粉末50%の場合）、または普通セメントコンクリートよりやや遅れて卑側に移行する（フライアッシュ30%の場合）。浸漬・乾燥の繰り返しが1年経過した段階では、フライアッシュ30%、高炉スラグ微粉末50%、シリカフューム10%の順番で卑側に位置する。混和材を使用したコンクリートの自然電位の上昇および下降の経時変化は、高炉スラグ微粉末の場合にとくに顕著に見られる。この結果は、高炉スラグ微粉末の置換率が50%とフライアッシュ、シリカフュームよりも大きいこととも関係している。このような自然電位の経時変化は、細孔組織が微細かつ緻密となる過程で、コンクリートの電気抵抗性が材令とともに大きく変化することにより生じたものと考えられる<sup>3)</sup>。

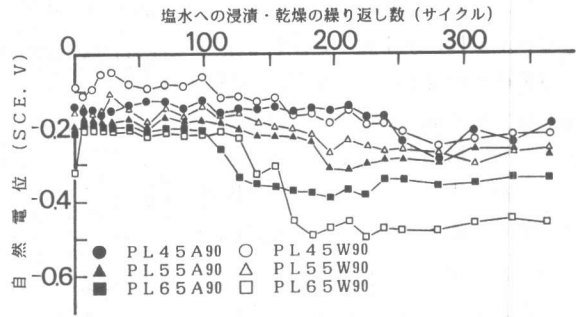


図-5 自然電位の経時変化（普通セメント，90日材令）

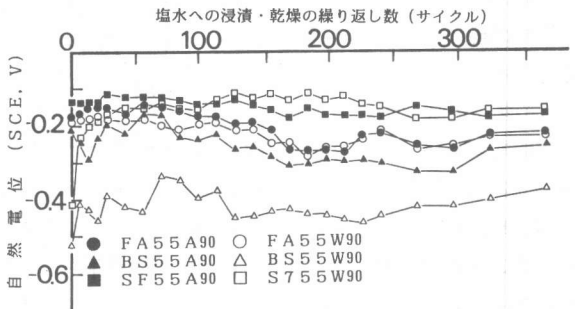


図-6 自然電位の経時変化（混和材混入，90日材令）

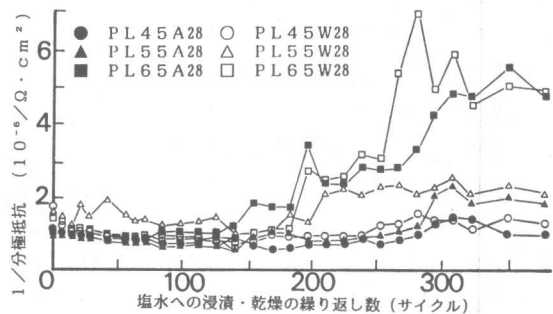


図-7 1/分極抵抗の経時変化（普通セメント，28日材令）

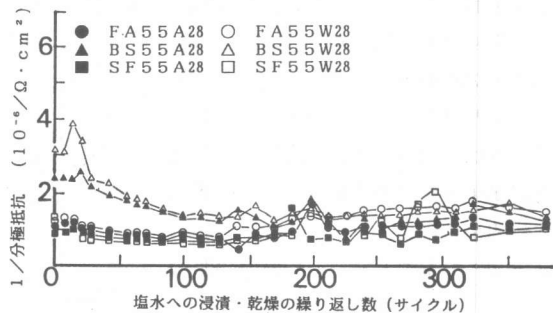


図-8 1/分極抵抗の経時変化（混和材混入，28日材令）

各種コンクリートの自然電位（試験開始材令90日材令、測定7点の平均値）の経時変化を図-5および6に示す。普通セメントコンクリートでは、養生期間の塩素イオン透過性に及ぼす影響が小さいので、試験開始材令を90日に延長した時にも全体として多少貴側に移行する点を除けば、各水・セメント比の自然電位の経時変化の傾向は試験開始材令28日の場合とほぼ同様である。しかし、測定7点間における自然電位の最大値および最小値の差は、試験開始材令90日のものは試験開始材令28日のものよりも全体にかなり小さくなり、養生期間が長くなると局部的な腐食が生じにくくなることが判明した。一方、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートでは、養生期間が長いものほど内部組織が微細かつ均質になり、塩素イオン透過性が大きく低下するので、試験開始材令90日のものは試験開始材令28日のものよりも浸漬・乾燥の繰り返しにとまなう自然電位の上昇・下降の経時変化が少なくなり、長期にわたって一定の状態で安定している。また、シリカフェームコンクリートは、塩素イオン透過性が試験開始材令28日の段階で既に小さいので、その後の養生期間が及ぼす影響はほとんど認められない。

各種コンクリートの1/分極抵抗（試験開始材令28日、測定7点の平均値）の経時変化を図-7および8に示す。1/分極抵抗は相対的な腐食速度を示す一つの指標であり、腐食の進行が生じるとその時点より1/分極抵抗が漸次増加し、腐食が生じない場合には漸次減少するかまたはほぼ定常となるものと考えられる。普通セメントコンクリートでは、自然電位が卑側に移行するのに対応して、水・セメント比55%および65%のものは1/分極抵抗の値が漸次増加する。また、高炉スラグ微粉末50%のものは、初期には1/分極抵抗がかなり大きいですが、浸漬・乾燥の繰り返しとともに徐々に1/分極抵抗の値が減少し、その後ほぼ一定となる。それ以外のコンクリートでは1年間の浸漬・乾燥繰り返し中において1/分極抵抗の値には大きな変化がほとんど見られない。このように、1年間の浸漬・乾燥繰り返しにより鉄筋腐食の傾向が認められたのは、水・セメント比55%および65%の普通セメントコンクリートに限られており、混和材を使用したコンクリートでは供試体の外観観察においてもクラックなどの徴候はまったく確認されていない。

### 3-3. コンクリートへの塩分の浸透状況

約8ヵ月間塩水への浸漬・乾燥の繰り返しを受けた各種コンクリートの塩分の浸透状況を図-9および10に示す。普通セメントコンクリートでは最大4~5cmの深さまで塩分が浸透している。

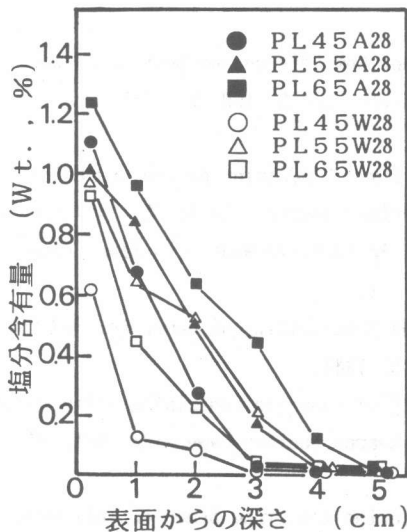


図-9 コンクリートへの塩分の浸透状況  
(普通セメント, 28日材令)

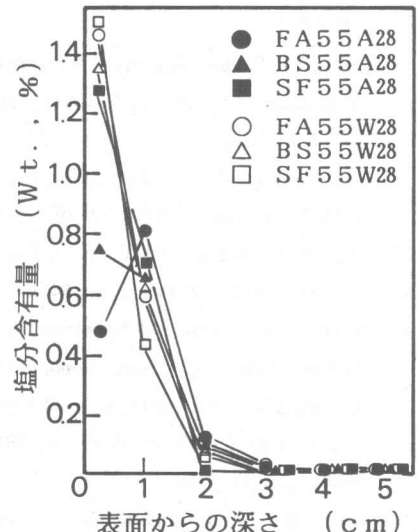


図-10 コンクリートへの塩分の浸透状況  
(混和材混入, 28日材令)

電気化学的測定において腐食の傾向がみられた水・セメント比55%および65%の場合には、鉄筋の位置での塩分濃度は水・セメント比45%のものと比較して3~4倍も大きく、鉄筋腐食が活発になる限界値(塩素イオン量 $1.2\text{ kg/m}^3$ )を越えている。また、普通セメントコンクリートの塩分の浸透状況は、養生条件によっても大きく相違しており、気中養生の場合には水中養生の場合と比較してより多くの塩分が浸透しているのが認められる。一方、混和材を使用したコンクリートの塩分の浸透状況は普通セメントコンクリートの場合とは大きく異なる。すなわち、混和材を使用したコンクリートでは、表面部(0~2cm)の塩分濃度は普通セメントコンクリートと同程度または大きい。それより内部では養生条件に拘らず塩分の浸透がほぼ完全に抑制されている<sup>6)</sup>。このような傾向は、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフェームのいずれにおいても同様である。したがって、混和材を使用したコンクリートにおける鉄筋腐食性状の改善効果は、まず第一に塩分浸透の抑制によってもたらされたものであり、内部への塩分の浸透の抑制は同時にかぶりコンクリートの電気抵抗性を増大させ、腐食電流を流れにくくする効果をももたらすものと考えられる。

#### 4. まとめ

内部に塩分を含まず、外部からの塩分の浸透のみによる条件下での鉄筋腐食は、かぶりコンクリートの塩素イオン透過性と密接な関係があることが明らかになった。ひびわれの無い健全なコンクリートでは、かぶり2.5cmの位置にある鉄筋が腐食の傾向を示すには150サイクル以上の塩水への浸漬・乾燥の繰返しが必要となった。また、急速塩素イオン透過性試験から求めた塩素イオン透過量の大きい普通セメントコンクリートほど比較的早期に内部の鉄筋が腐食する傾向にあり、本試験法の塩素イオン透過性の迅速な評価法としての有効性が確認できた。フライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフェームを使用したコンクリートは、材令の経過とともに塩素イオン浸透性が大きく低減されるので、同一水・セメント比の普通セメントコンクリートと比較して良好な鉄筋腐食に対する抵抗性が期待できることも明らかになった。

#### [謝辞]

本研究は平成元年度文部省科学研究費補助金(奨励研究)を受けて行ったものである。

#### [参考文献]

- 1) Dakhil, R.F. and Mukarram, K. : Influence of Cement Composition and Content on the Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Concrete, ACI SP 100-75, 1987, pp.1477-1501.
- 2) Maslehuddin, M., Saricimen, H. et al. : Effect of Fly Ash Addition on the Corrosion Resisting Characteristics of Concrete, ACI Materials Journal, No.84-M6, 1987, pp.42-50.
- 3) Hope, B.B. and Alan, K.C. Ip. : Corrosion of Steel in Concrete Made with Slag Cement, ACI Materials Journal, No.84-M47, 1987, pp.525-531.
- 4) Whiting, D. : Rapid Determination of the Chloride Permeability of Concrete, Federal Highway Administration, Report No. FHWA/RD-81/119, 1981.
- 5) Kawamura, M. and Torii, K. : Chloride Permeability of Concrete Containing a Flyash and a Blastfurnace Slag, Proc. of 1988 Materials Research Society Symposium, Vol.137, 1989, pp.411-416.
- 6) Gjrv, O.E. and Vennesland, Ø. : Diffusion of Chloride Ions from Seawater into Concrete, Cement & Concrete Research, Vo.9, 1979, pp.229-238.