

論文 石炭灰硬化体の塩分浸透特性と内部鉄筋腐食に関する検討

坂本 守*1・武若 耕司*2・山口 明伸*3・日野 陽子*4

要旨：魚礁や藻礁への適用が検討されている石炭灰を大量に有効利用する石炭灰硬化体は、水粉体比が非常に小さいことから緻密な組織構造を有している。しかしながら、初期の強度発現を得るために NaCl を添加していることから内部鉄筋は腐食を引き起こす恐れがある。そこで本研究は、石炭灰硬化体の塩分浸透特性および内部鉄筋の腐食抵抗性を評価するため、組織構造や実効拡散係数と海洋環境を模擬した暴露試験による腐食状況との関係について実験的に検討した。その結果、暴露開始までの鉄筋の発錆は大きいものの、その後の進行が抑制される可能性があることを確認した。

キーワード：石炭灰, 鉄筋腐食, 拡散係数, 腐食面積, 細孔径分布, 水粉体比

1. はじめに

近年、石炭火力発電所等から副産される石炭灰の有効利用を目的として、石炭灰を大量に使用した石炭灰硬化体が開発されている。この硬化体はセメントと石炭灰を最適含水比に近い極めて低い水粉体比で練り混ぜて製造するもので、単位セメント量および単位水量を低減できるため経済性および品質の向上が可能となり、これまで魚礁や藻礁の素材として適用が検討されている。しかし、この硬化体は、初期強度発現を得るために海水を使用するなど練り混ぜ時に塩化物を混入する必要がある。一方、実際の魚礁などでは内部に鉄筋を埋設しているため、その腐食が懸念されるが、硬化体組織が緻密で、なおかつ常時水中に設置される硬化体では腐食に必要な酸素の供給量が格段に少ないことから腐食の進行速度は極めて小さいと推測されたが、実際に鉄筋の腐食状況を確認した事例は無い。

そこで、本研究では、水粉体比の異なる石炭灰硬化体の塩分浸透特性とその内部に設置した鉄筋の腐食状況について調査を行い、海水暴露4ヶ月までに得られた結果について報告するものである。

2. 試験概要

2.1 供試体配合

本試験で使用する石炭灰硬化体は、前述のように最適含水比付近の水粉体比で練り混ぜたもので、練り上り時は湿気のある粉体状であるが、振動を与えることにより流体化し締固め可能となることを利用していることが特長である。石炭灰はロットごとに品質が大きく異なるため、その配合選定においては、セメントのフロー試験 (JIS R 5201-1997) に準じて石炭灰と水のみでのフロー試験を実施し、そのフロー値が 140mm となる水石炭灰比 (Wf140) をもとに配合を決定した。本試験では表-1

表-1 使用石炭灰の品質

石炭灰	A	B	C	
密度	2.21	2.29	2.27	
平均粒径 (μm)	20.64	16.52	13.80	
Wf140 (%)	35.5	32.5	27.7	
化学成分 (%)	強熱減量	2.4	1.7	1.4
	SiO ₂	55.0	67.4	57.9
	Al ₂ O ₃	28.7	14.3	23.5
	Fe ₂ O ₃	5.0	5.2	5.6
	CaO	4.8	6.2	5.3
	MgO	1.8	1.6	1.3

表-2 各供試体の配合

供試体名と記号	水粉体比 W/P (%)	石炭灰置換率 (%)	単位量 (kg/m ³)				
			水 W	セメント C	石炭灰 F	細骨材 S	NaCl A
石炭灰硬化体A	30.1	81.1	402	253	1,083	—	13.27
石炭灰硬化体B	27.8	83.2	388	235	1,161	—	12.80
石炭灰硬化体C	24.0	86.7	351	195	1,268	—	11.58
普通モルタルN	50.0	—	285	570	—	1415	—

*1 (株)間組 技術・環境本部 環境事業部 工修 (正会員)

*2 鹿児島大学大学院 理工学研究科 教授 工博 (正会員)

*3 鹿児島大学大学院 理工学研究科 准教授 工博 (正会員)

*4 鹿児島大学大学院 理工学研究科

に示すように石炭灰の品質が異なる石炭灰を使用し、材齢 28 日での目標強度を $24\text{N}/\text{mm}^2$ としてセメント添加率を調整して水粉体比が異なる 3 種類の硬化体を作製した。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、石炭灰硬化体の硬化促進を図るために実施工で用いる海水に見立てて、NaCl を単位水量の 3.3% 添加した。比較用の普通モルタル N とともに供試体の配合を表-2 に示す。石炭灰硬化体の水粉体比は硬化体 A > 硬化体 B > 硬化体 C の順に小さいものになっており、また粉体の最適含水比付近で配合選定しているため、絶対値としても極めて小さい水粉体比であることが特徴である。

2.2 試験概要

暴露試験に用いた供試体は、図-1 に示すような $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ の角柱体で、断面中心位置に D16 の鉄筋を埋設したものである。内部の塩分濃度分布の変化を避ける目的で、いずれの供試体も湿布養生を行い、石炭灰硬化体 B についてのみ、湿布養生に加え実施工での乾燥状況を想定した気中養生の場合についても検討した。供試体は、28 日間の湿布または気中養生後、端部をエポキシ樹脂で被覆した後、海洋環境の海中部を模擬し、鹿児島湾の海水を使用した海水浸漬水槽内に暴露した。暴露中は内部鉄筋の自然電位を定期的に測定するとともに、脱型直後、初期養生終了後、暴露直前、ならびに所定の暴露期間終了後に供試体を解体し、中性化深さ、全塩化物イオン濃度分布、見掛けの拡散係数、鉄筋腐食面積率等について

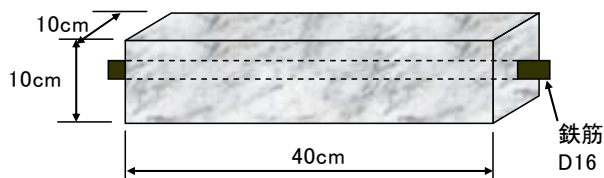


図-1 暴露供試体形状

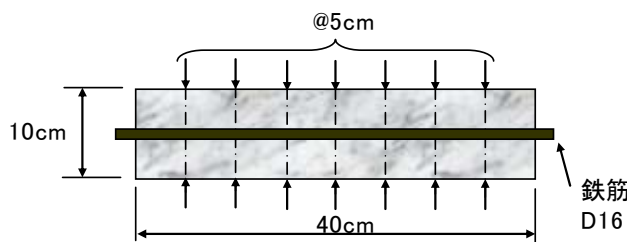


図-2 中性化深さ測定位置

調査した。表-3 に主な試験方法を示す。ここで中性化深さは鉄筋に沿った断面で暴露供試体を解体し、図-2 に示すように 5cm ごとの位置で供試体表面から赤紫色に呈色した部分までの距離を測定し、それらの平均値を中性化深さとした。また鉄筋腐食面積率は、解体後に取り出した鉄筋に巻きつけたフィルムに腐食範囲を写し取り、スキャナーで取り込んだ画像を解析し、全面積に対する腐食面積比 (%) で表した。

一方、硬化体の塩化物イオン拡散係数を推定し、内部鉄筋の腐食状況の予測に資することを目的として、暴露供試体中の塩化物イオン量の分布を測定するとともに、暴露供試体作製時に同時に作製した $\Phi 10 \times 20\text{cm}$ の円柱体から切り出した $\Phi 10 \times 5\text{cm}$ の供試体を用いて、電気泳動試験も行った。なお、この試験にあたっては、暴露を行っている間の水和反応やポゾラン反応などによる硬化体の緻密化も考慮し、供試体を 28 日間の湿布または気中での初期養生後直ちに試験を開始する場合と、初期養生後 91 日まで海中暴露を行ってから試験に供する場合と試験を行った。図-3 に電気試験の概要図を示す。試験は、土木学会規準に準拠して実施した。また同じ円柱供試体の試料を用いて、材齢 28 日での硬化体の細孔径分布も水銀圧入法により測定した。

3. 試験結果

3.1 供試体の品質特性

(1) 圧縮強度

各配合の圧縮強度の経時変化を図-4、使用した石炭灰の材齢 91 日での活性度指数を表-4 に示す。この強度試験は材齢 28 日までは水中養生、それ以降については所定材齢まで海水暴露を行った供試体での結果である。

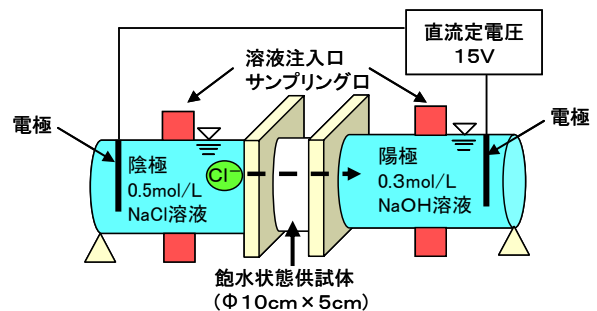


図-3 電気泳動試験概要

表-3 試験項目と方法

試験項目	試験方法
中性化深さ	JIS A 1152「コンクリートの中性化深さの測定方法」
全塩化物イオン濃度、 見かけの拡散係数	JSCE-G573-2007 「実構造物におけるコンクリート中の塩化物イオン分布の測定方法（案）」
実効拡散係数	JSCE-G571-2007 「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法（案）」

ここで、活性度指数は JIS A 6201 付属書 2 に準拠して別途実施した試験結果で、石炭灰を用いない場合のモルタルに対する用いた場合のモルタルの圧縮強度の比率である。使用した石炭灰の活性度指数はすべて 90%以上であり、このため、今回の硬化体においても、図-4 に示すように、普通モルタルに比べると強度は劣るものの、材齢 28 日以降も若干の強度増加が認められた。

(2) 細孔構造

材齢 28 日での各配合の細孔径分布を図-5、全細孔容積と平均細孔直径を表-5 に示す。硬化体 A, B の分布に大きな差は無いが、硬化体 C は微小径の細孔量が他の硬化体に比べて多くなっているため、平均細孔直径も小さい密な組織となっていることがわかる。また気中養生した B 気では十分な養生が行われなかった影響から 10³nm 弱の径の細孔が多く分布し、20nm 付近の細孔量が低下しており、その結果、全細孔容積は水中養生の場合と大差なかったものの、平均細孔直径は 2 倍以上となった。

また全細孔容積に着目すると石炭灰硬化体が概ね 0.16mL/g であるのに対し、普通モルタル N は 0.064mL/g

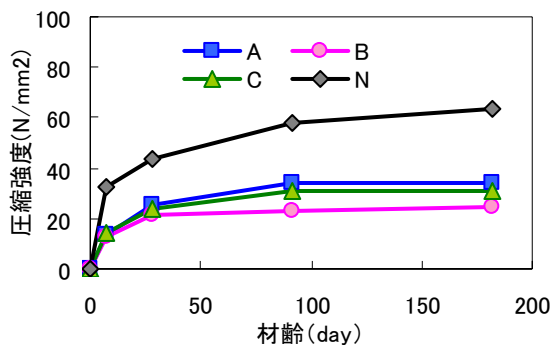


図-4 圧縮強度

表-4 使用石炭灰の活性度指数

	活性度指数 (材齢 91 日)
石炭灰 A	94.9
石炭灰 B	93.0
石炭灰 C	91.3

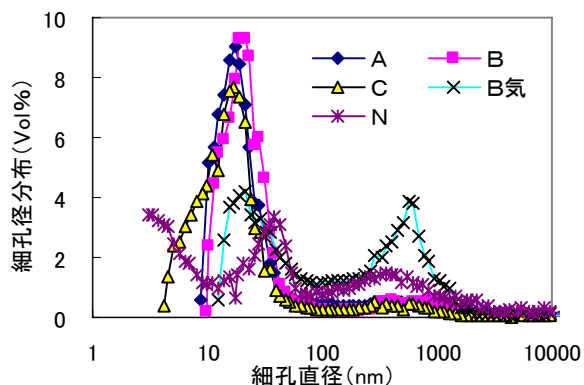


図-5 各供試体の細孔径分布

と石炭灰硬化体の 4 割程度の細孔量であった。これは石炭灰硬化体が骨材を含まないペースト状の硬化体であることによって、低水粉体比ではあるものの単位水量が大きいことに起因している。また、普通モルタルの平均細孔直径は硬化体 C に近い値であった。

(3) 実効拡散係数

電気泳動試験により得られた各供試体の実効拡散係数を図-6 に示す。石炭灰硬化体の中では水粉体比の大きい A が若干高い値にはなっているが、普通モルタルに比べ 1/10 程度と極めて小さい値であった。また気中養生を行った硬化体は普通モルタルより小さくなったものの、湿布養生した硬化体に比べ約 5 倍にも増加することが確認されたことから、石炭灰硬化体は外部からの塩分が浸透しにくく、初期に十分な養生を行うことで硬化体組織が緻密化し、塩分浸透に対してさらに抵抗性が高くなることが推測される。また暴露 3 ヶ月経過したことによる実効拡散係数への影響は少なく、ほぼ同等の値であった。

図-7 にペースト容積あたりの細孔容積と実効拡散係

表-5 細孔径分布測定結果

供試体	全細孔容積 (mL/g)	平均細孔直径 (nm)
A	0.1616	22.8
B	0.1573	24.4
C	0.1614	14.8
B 気	0.1585	59.0
N	0.0643	13.9

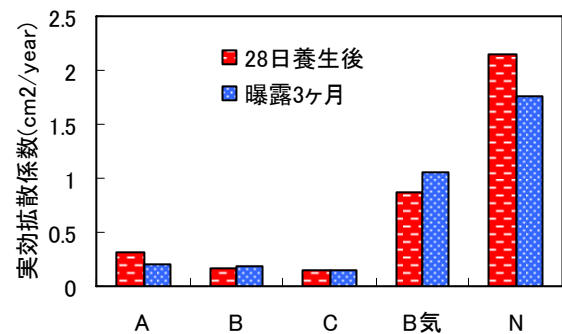


図-6 実効拡散係数

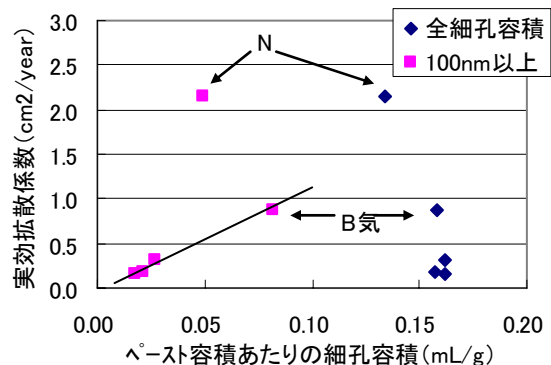


図-7 細孔容積と実効拡散係数

数の関係を示す。全細孔容積が少ないにもかかわらず普通モルタルの拡散係数は大きい。またここで100nm以上の細孔容積との関係を調べると、気中養生を含めた石炭灰硬化体の中では細孔容積と拡散係数の間に相関性が認められるが、普通モルタルはその線形関係には乗らなかった。これは石炭灰の硬化体がSiを多量に含む組成によって、C-S-HのCa/Si比がモルタルに比べ小さくなることによりC-S-Hの固体体積が大きくなること¹⁾、および微粒分のみで作製するペースト硬化体であることから、空隙量が減少し、また微小細孔のみの空隙となり、より複雑な組織構造となったことによるものと考えら

れる。

3.2 暴露試験結果

(1) フェノールフタレインによる中性化深さ

一例として写真-1にフェノールフタレインによる中性化試験状況を、図-8に各試験段階で測定した中性化深さの推移を示す。湿布養生供試体ではいずれも、養生中には中性化は見られないが、暴露開始後については、石炭灰硬化体の場合、曝露を海水中行っているにもかかわらず、暴露4ヶ月で中性化が進行し、1~3mm程度の中性化が見られた。

石炭灰を多量に使用した硬化体中の水酸カルシウム量については2年程度の養生中に、ほぼすべての水酸カルシウムがポゾラン反応によって消費され、また水中浸漬により水酸イオンも浸漬水に溶脱することが報告されている²⁾。本試験でも養生時のポゾラン反応が進行したこと、および海水暴露により表面の水酸イオンが溶脱したことが原因と考えられる。

(2) 塩化物イオン濃度分布

暴露4ヵ月後の各供試体の塩化物イオン濃度分布を図-9に示す。前述のように石炭灰硬化体には練混ぜ時に7~8kg/m³程度の塩化物イオン量が存在していたが、海水暴露により表面から深さ1cm程度までの範囲に外部からの塩化物イオンの浸入が認められた。

また、比較的中性化の進行が早い硬化体B、Cでは表面部の濃度が低下し、0.5~1.0cmの範囲に濃度のピーク

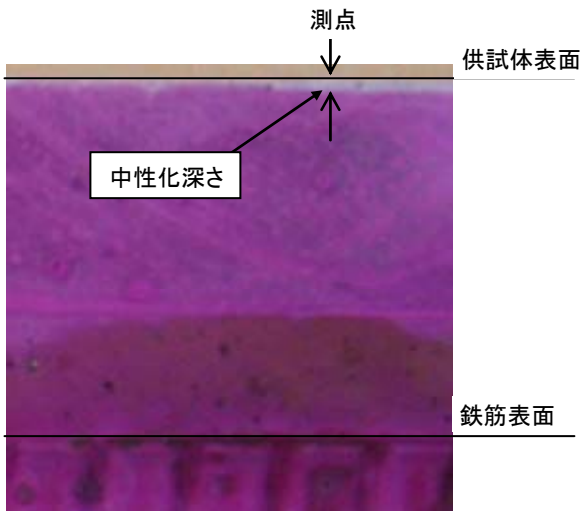


写真-1 中性化深さ測定写真例 (硬化体A)

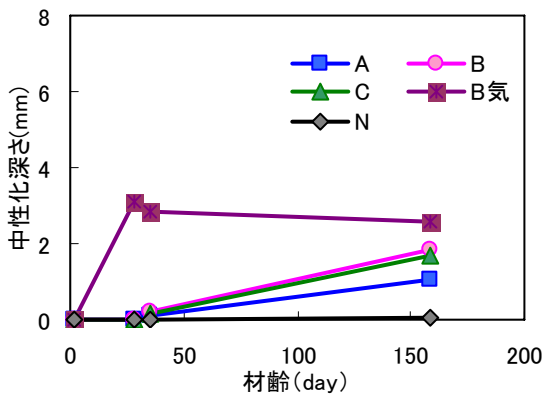


図-8 供試体の中性化深さ

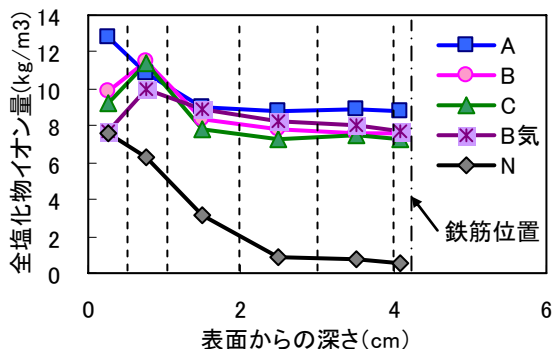


図-9 暴露4ヶ月目の全塩化物イオン濃度分布

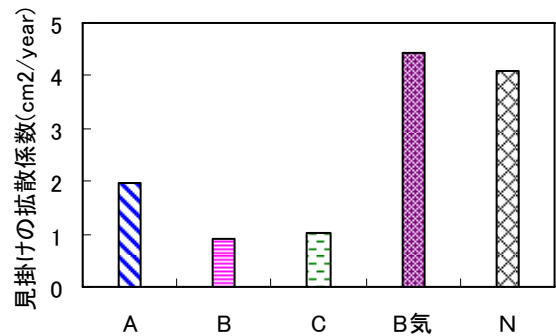


図-10 見かけの拡散係数

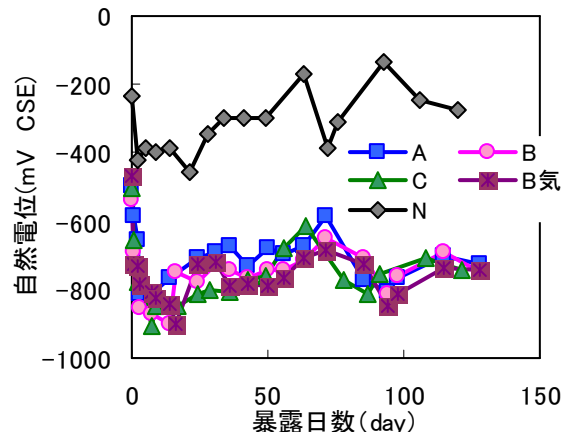


図-11 暴露期間中の自然電位

が現れていた。これは初期水和時に塩化物イオンを固定化していたフリーデル氏塩が中性化の進行とともに塩化物イオンを遊離したことによって発生したと考えられる³⁾。

一方、普通モルタルでは暴露4ヶ月後には2cmまでの範囲まで腐食発生限界濃度の目安とされる 1.2kg/m^3 を超える塩化物イオンが浸透し、さらに微量ながら4cmの位置まで塩化物イオンの浸透が見られた。

以上の結果から求めた見掛けの拡散係数を図-10に示す。湿布養生した石炭灰硬化体はいずれも普通モルタルに比べ1/2~1/5と小さく、塩分浸透に対して高い抑制効果があることが確認された。また、石炭灰硬化体の中では水粉体比の最も大きい硬化体Aが高くなる結果となった。一方、気中養生したB気は実効拡散係数の結果とは異なり、普通モルタルとほぼ同程度の大きな値を示した。これは、養生時に乾燥状態となった供試体中に、

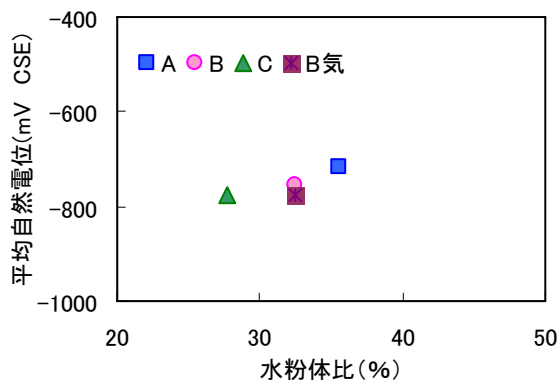


図-12 水粉体比と平均自然電位

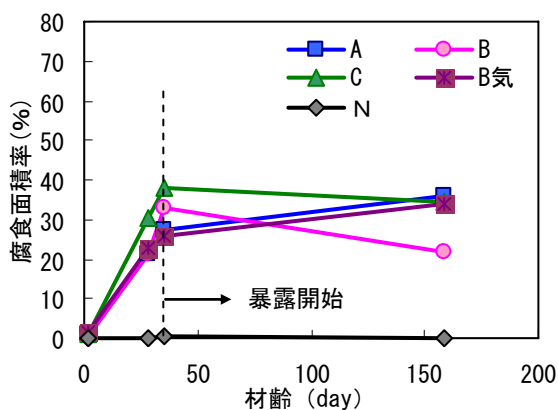


図-13 腐食面積率の推移



写真-2 腐食状況例 (4ヶ月暴露後A)

海水浸漬開始時に海水が流入したことが大きく影響しているためであり、今後の海水中における長期の見掛け拡散係数は小さくなると思われる。

(3) 自然電位と鉄筋腐食状況

図-11に海水暴露期間に定期的に測定した各供試体の自然電位を示す。石炭灰硬化体は暴露開始後3日程度で $-800\sim-900\text{mV}$ (vs. CSE基準、以下同じ)まで低下した後、徐々に上昇し暴露4ヶ月の時点で $-720\sim-750\text{mV}$ となった。気中養生した供試体も暴露期間中の自然電位は湿布養生供試体と大差は無く、同等の腐食状態であることが推測された。また普通モルタルは数値のばらつきがあるものの暴露期間中に -400 から -270mV へと若干上昇している。いずれの供試体においても、暴露初期以外の急激な自然電位の低下は観測されなかった。図-12に暴露開始1週間後から4ヶ月までの自然電位の平均値と水粉体比の関係を示す。硬化体A、B、Cの中では水粉体比が小さい方が自然電位が若干低くなる傾向があり、養生条件の差は自然電位には影響しない結果であった。

各試験段階における鉄筋腐食面積率を図-13に、また4ヶ月暴露後の鉄筋腐食状況として硬化体Aの状況を写真-2に示す。石炭灰硬化体はいずれも脱型直後に既に点錆が認められ、初期湿布養生中に腐食が進行し、28日間の養生終了後、端部のエポキシ樹脂を被覆するまでの1週間程度気中に保管していた期間にさらに腐食が進行した。石炭灰硬化体には練り混ぜ時にNaClを添加し

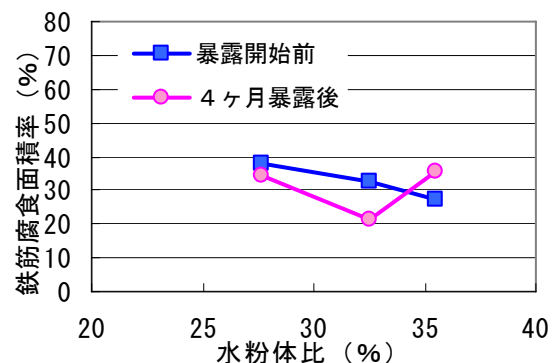


図-14 暴露開始前後の腐食面積率

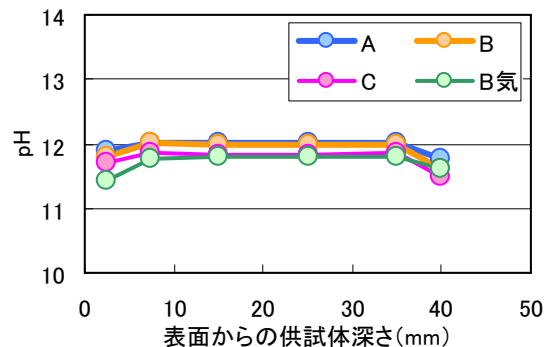


図-15 石炭灰硬化体内部のpH

たことで腐食発生限界濃度の目安とされる 1.2kg/m^3 を十分に超える $7\sim 8\text{kg/m}^3$ 程度の塩化物イオン量が初期段階から含まれているため、鉄筋には十分な不働態被膜が形成されず、腐食が進行したものと考えられる。また気中養生した供試体 B 気についても湿布養生硬化体との間に腐食面積の差がなく、ほぼ同様な腐食状況を示した。

一方、海水中暴露の開始以降 4 ヶ月までは、供試体間の差は若干あるものの、腐食の進行が明らかに遅くなっている傾向にある。またこの間の腐食状況も写真-2 に見られるように、極めて表面的なもので、断面欠損を伴うような状況は認められなかった。これは、上記のように暴露開始までの鉄筋腐食によって供試体内に存在した酸素が消費され、その一方で、海水中に暴露することで酸素の供給元が海水中の溶存酸素のみとなったことによると考えられる。また、塩化物イオンの実効拡散係数が極めて小さいことも考え合わせると、今後の石炭灰硬化体中の鉄筋の腐食進行速度はかなり遅くなることが推測される。なお、普通モルタルでは初期段階では腐食は全く認められなかったが、暴露 4 ヶ月後において、わずかではあるが点錆が観察された。

図-14 に湿布養生した石炭灰硬化体の暴露開始前後の腐食面積率を、硬化体の水粉体比で整理した結果を示す。水粉体比が大きいほど鉄筋腐食量が大きくなることも予測されたが、実効拡散係数が極めて小さいことから暴露 4 ヶ月までの間では水粉体比の違いによる腐食量の差は認められなかった。

塩化物濃度を測定した試料を用いて、石炭灰硬化体供試体内部の pH 分布を測定した。pH は試料 0.3 g に蒸留水を 30g 混合し、24 時間攪拌した後、溶液の pH を測定した。その結果を図-15 に示す。この結果は必ずしも硬化体中の細孔溶液の pH を正確に示しているわけではないが、フェノールフタレインを用いた調査結果から中性化が認められなかった硬化体 A を除いては、いずれの石炭灰硬化体においても表面付近で中性化の影響により pH が低下する状況が確認できる。また、鉄筋周辺でもすべての硬化体とも pH が低下する傾向にあったが、これについては、養生段階の鉄筋腐食で生じる塩化鉄 (I) の加水分解などで鉄筋周辺に酸が生成されていた可能性も考えられる。ただし、海中暴露後に腐食が進行していないことから、今後は、硬化体中の緻密な組織の形成と硬化体自身が海中にあることで鉄筋への酸素の供給

量が減少し、鉄筋周辺の pH の回復と鉄筋腐食進行の遅延も期待できる。

4. まとめ

本研究では、石炭灰を大量に使用した硬化体中に埋設した鉄筋の腐食について海水暴露試験を実施し、以下の結論が得られた。

(1)適切に湿潤養生された石炭灰硬化体の実効拡散係数は普通モルタルに比べ極めて小さく、長期の塩分浸透に対して高い抵抗性を有することが推測された。一方、気中養生した硬化体では実効拡散係数が約 5 倍に増加し、塩分浸透抵抗性が低下することが確認された。

(2)ポゾラン反応の進行による水酸イオンの消費と考えられる原因により、海水中に暴露したにもかかわらず、石炭灰硬化体は 4 ヶ月の暴露期間において $1\sim 2\text{mm}$ の中性化が確認された。

(3)石炭灰硬化体中の鉄筋は、初期含有塩化物イオンおよび溶存酸素等の影響によって、1 ヶ月程度の初期養生の間で既に 30%前後の面積で腐食が進行していることが確認された。しかし、その後の海水暴露期間では顕著な腐食進行は認められず、少なくとも海水中での腐食進行速度は遅くなることが予測された。

(4)気中養生した硬化体は拡散係数が大きいことで腐食進行が早くなることが予測されたが、腐食面積率では湿布養生供試体と差異は無かった。

今後、さらに暴露試験の継続により、長期の腐食進行について調査する予定である。

参考文献

- 1) 佐々木 謙二, 佐伯 竜彦: C-S-H の組成がコンクリートの耐久性に及ぼす影響, 「材料」(Journal of the Society of Materials Science, Japan), Vol.56, No.8, pp.699-706, 2007.8
- 2) 福留 和人, 喜多 達夫, 小川 潔: フライアッシュを混和したセメント硬化体の溶脱特性に関する研究, 土木学会第 61 回年次学術講演会講演概要集, V 部門, pp.611-612, 2006.9
- 3) 河合 研至, 小林 一輔, 白木 亮司, 宇野 祐一: コンクリート中における物質移動に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.11, No.1, pp.545-550, 1989