論文　γ-C_2S を混和しオートクレーブ養生および促進炭酸化養生した遠心成型コンクリート中の鉄筋腐食に関する研究

斎藤　豪[*1]・大即　信明[*2]・湯本　達也[*3]・Saphouvong Khamhou[*3]

要旨：OPC，γ-C_2S，ケイ石微粉末を混和しオートクレーブ養生および促進炭酸化養生した遠心成型コンクリートを 3mass%の塩化ナトリウム水溶液に約 1 年間(48 週)浸漬し，炭酸ガスと塩化物イオンの浸透や酸素拡散率を測定し，コンクリート中鉄筋の腐食性状を調査した。その結果，γ-C_2S を 80%置換しオートクレーブ養生および促進炭酸化養生を行うことで，炭酸ガスおよび塩化物イオンの浸透や，酸素拡散率は大幅に減少し，48 週後の不動態状態も比較的良好な状態に保つことが可能となった。浸透性状や不動態の状態結果から，γ-C_2S を混和した本材料設計は，より長期間暴露した際の鉄筋腐食を抑制する可能性が示唆された。

キーワード：γ-C_2S，オートクレーブ養生，促進炭酸化養生，鉄筋腐食，塩化物イオン，酸素拡散率，不動態

1. はじめに

近年，コンクリート構造物および構造部材においては，高耐久化が非常に重要視され，2007年政府が示した長期戦略指針「イノベーション25」においても，「構造物の長寿命化」が早急に取り組むべき課題として挙げられている。また，通常のコンクリート構造物は，数十年から100年程度の耐用年数を想定しているが，放射性廃棄物の余裕深度処分や超ウラン廃棄物(TPY)，および高レベル放射性廃棄物の処分施設といった特別な地中構造物においては，数千年から数十万年の耐久性が要求されるため，地中コンクリートの高耐久化が課題となっている。

このような背景のもと，常温では水硬性を示さないが，炭酸ガスと高い活性を示すγ-2CaO・SiO_2（以下，γ-C_2S）をコンクリート材料に混和し，促進炭酸化養生を行うことで硬化体表面を著しく緻密化させ，コンクリート材料に高い耐久性能を付与させる研究が行われている [1)]。本来，コンクリート構造物にとって有害と考えられていた炭酸化を，あらかじめ養生として行い硬化体表面を緻密化させることで，その後の中性化の進展を抑制できること，さらには塩化物イオンの浸透を硬化体表面にて遮蔽可能であることが報告されている [2),3)]。また，著者らは普通ポルトランドセメント(以下，OPC)，ケイ石微粉末にγ-C_2S を混和しオートクレーブ養生を行うことで，収縮に強い C-S-H である結晶性トバモライト($C_5S_6H_5$)の生成量を増大させることが可能であることを見出し [4)]，また，このような 2 つの特徴を有するγ-C_2S を用いて，**図-1** のような，非常に優れた耐久性を有するセメント系材料の設計を提案している [5)]。

出発材料は OPC，γ-C_2S，ケイ石微粉末を用い，オートクレーブ養生を行うことで，硬化体内部に多量の結晶性トバモライトを生成させるとともに，さらに促進炭酸化養生を行うことで硬化体表面を緻密化させ，有害イオンの浸入を抑制する。これにより，結晶性トバモライトを含むことで高い寸法安定性を有し，外部からの有害イオンの浸透抵抗性をもつ材料が設計可能であると考えられる。

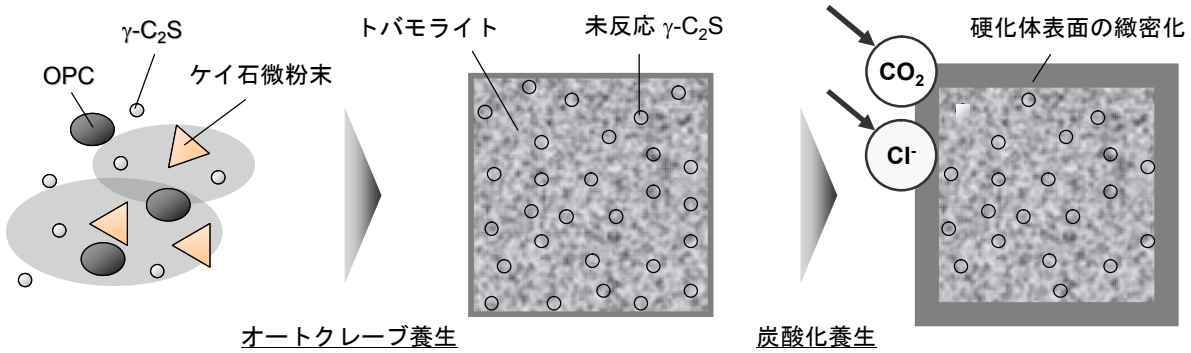


図-1　材料設計の概念

*1 東京工業大学大学院　理工学研究科国際開発工学専攻助教　博(工)　(正会員)
*2 東京工業大学大学院　理工学研究科国際開発工学専攻教授　工博　(正会員)
*3 東京工業大学大学院　理工学研究科国際開発工学専攻

表-1　各結合材の化学組成

	化学組成 mass%						密度	比表面積
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	f.CaO	(g/cm^3)	(cm^2/g)
OPC	21.6	5.08	2.93	64.5	1.95	0.4	3.16	3310
γ-C_2S	35.0	1.7	0.10	61.9	-	-	3.01	3060
Quartz	93.3	1.6	1.4	-	-	-	2.66	3870

表-2　示方配合および実験ケース

記号	W/	単位量 (kg/m^3)							養生方法		塩水浸漬
	(C+γ+Q)	W	C	γ	Q	S	G	CA	AC	CC	
Ref.	0.329	148	225	0	225	905	905	4.50	-	-	○
γ-0		148	225	0	225	905	905	4.50	○	○	○
γ-40		148	90	135	225	905	905	4.50	○	○	○
γ-80		148	45	180	225	905	905	4.50	○	○	○

*Q はケイ石微粉末，AC はオートクレーブ養生，CC は促進炭酸化養生を示す.

表-3　遠心成型条件

低速	中速		高速
0.6G-6 分	3G-4 分	7G-1 分	20G-1 分

しかしながら，γ-C_2S を用いたこれらの研究はいずれも鉄筋を含まないセメント系材料にて検討を行った事例であり，鉄筋を含んだコンクリート材料に対して，促進炭酸化養生や，塩化物イオンの浸透が「鉄筋の腐食」そのものに及ぼす影響を定量的に評価した研究は見当たらない。特に，OPC-γ-C_2S-ケイ石微粉末を用いた材料にオートクレーブ養生および促進炭酸化養生を行ったセメント系材料において，γ-C_2S の混和と各種養生が鉄筋の腐食に与える影響についての研究は皆無であり，勿論コンクリートに適用した研究はない。

したがって本研究では，高耐久鉄筋コンクリート設計の第一歩として，地中での使用が想定される OPC-γ-C_2S -ケイ石微粉末を用いた遠心成型コンクリートパイルの鉄筋腐食に与える影響に着目した。具体的には，コンクリートパイルをオートクレーブ養生および促進炭酸化養生することにより，γ-C_2S の混和と各種養生が，塩化物イオンの浸透や酸素拡散率，およびコンクリートパイル中の鉄筋の腐食に与える影響について実験的に検討を行うことを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料及び配合

本研究では，結合材として OPC，γ-C_2S，ケイ石微粉末を用いた。**表-1** に各結合材の化学組成を示す。また，細骨材として大泉砕砂（表乾密度 2.68g/cm^3, 粗粒率 2.65）を，粗骨材として砕石 2005(表乾密度 2.64g/cm^3，粗粒率 6.65，粗骨材最大寸法 20mm)を用いた。なお，混和剤はポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を使用し，練り混ぜ水は水道水を使用した。

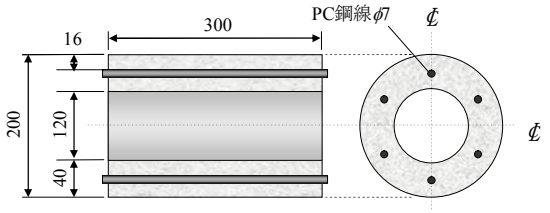


図-2　試験体概要（単位：mm）

鉄筋は JIS G 3536 「PC 鋼線及び PC 鋼より線」に定めているϕ7mm の PC 鋼線(SWPD1N)とした。

2.2 試験体作製方法

表-2 に示方配合および実験ケースを示す。OPC を γ-C_2S で 0, 40, 80mass%置換した石灰質材料(OPC＋γ-C_2S)とケイ石微粉末とを 5：5 の割合で混合し，水粉体比(W/(C+γ+Q))を 0.329，細骨材率を 0.5 として一定条件で練り混ぜた(それぞれの試験体を，γ-0，γ-40，γ-80 と表記する)。練り混ぜ後，ϕ20×30cm の型枠に打設し，表-3 の遠心成型条件に従って締め固めを行い，**図-2** に示すようなかぶりを 16mm とした鉄筋コンクリートパイルを作製した。なお，遠心成型条件に関しては，**表-3** を基本としたが，水粉体比を一定にすることを目的として，試験体からスラリーが出ないよう各配合において若干の調整を行った。

2.3 養生方法

打設後，前養生として 65℃，RH100%の湿空条件下で 4 時間の蒸気養生を行った。その後，速やかに 180℃，1MPa の条件下にて 8 時間のオートクレーブ養生を行った。オートクレーブ養生後，突出した鉄筋にリード線をはんだ付けした後，エポキシ樹脂で被覆することで曝露

面をコンクリートパイルの外側および内側のみとした。被覆後，20℃，RH60%，炭酸ガス濃度 5vol%の条件下で促進炭酸化養生を 28 日間行った。なお，比較のために，前養生のみを行い，オートクレーブ養生および促進炭酸化養生を行わない試験体を，基準試験体(Ref.と表記する)として作製した。

2.4 塩水浸漬試験

コンクリートパイル中の鉄筋の腐食促進を目的として，作製した試験体を 40℃，NaCl，3mass%の塩化ナトリウム水溶液(以下，塩水)に約 1 年間(48 週)浸漬した。Ref.およびオートクレーブ養生を行ったいずれの試験体も材齢 50 日となった時点で浸漬を開始した。また，溶液中の塩化物イオンの濃度を一定に保持するために，12 週に一度，溶液を全量交換した。

3. 測定項目

3.1 促進炭酸化深さ

「促進炭酸化養生自体」が，鉄筋の腐食に悪影響を及ぼしていないかどうか確認することを目的として，JIS A 1152 に準拠してコンクリートパイルの促進炭酸化深さ（以下，炭酸化深さ）を測定した。塩水浸漬試験後，コンクリートパイルを割裂した面の外側および内側それぞれにおいて，フェノールフタレインの 1%アルコール溶液を噴霧し，赤変しなかった部分を炭酸化部分とみなしその深さをノギスで 8 点測定して平均値を求めた。

3.2 全塩化物イオン量

塩水浸漬試験後，コンクリートパイルの外側表面から内側表面にかけて幅 2cm で試験体を乾式カッターで切り出し，JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法(硝酸銀滴定法)」に則り全塩化物イオン量の測定を行った。

3.3 酸素拡散率

鉄筋の不動態が塩化物イオンの浸透等により破壊されると，鉄筋の腐食は水分と酸素が供されることにより進行する。試験体中の溶存酸素が腐食反応によってカソード還元される場合には，カソード反応は酸素の拡散速度に支配され，電位を下げても電流が増加せずにカソード分極曲線は電位軸に平行となる。この電流を限界電流といい，酸素拡散速度によるカソード支配の場合，限界電流は定常状態での酸素の到達量に対応していると考えられている [6]。

したがって，本研究ではポテンショスタットを用いて**図-3** に示すような系にてカソード分極曲線を測定し，電極で消費される酸素量がコンクリートを透過すると仮定して酸素拡散率を以下の式により算出した。

$$J_O = \frac{i_{lim}}{nAF} \qquad (1)$$

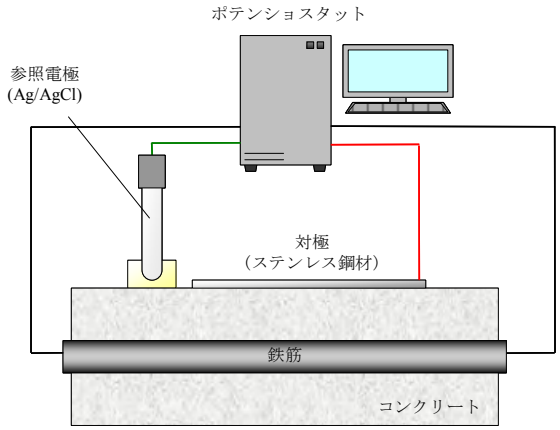


図-3　分極曲線の計測方法

ここで，J_O：酸素拡散率(mol/cm^2・sec)，i_{lim}：限界電流(A)，A：鉄筋の表面積(cm^2)，n：還元反応の電子数(=4)，F：ファラデー定数(=96500)(C/mol)である。なお，測定には参照電極として銀塩化銀電極を，対極としてステンレス鋼板を使用した。

3.4 鉄筋の不動態のグレイド

鉄筋の不動態の状況は，大即 [7]の研究を参考に，塩水浸漬試験後のアノード分極曲線の測定結果を用いて判定した。アノード分極曲線の測定はカソード分極曲線と同様に，**図-3** のような系にて分極範囲を自然電位から +1000mV まで，掃引速度 1mV/sec で変化させアノード分極曲線を計測した。

図-4 に大即の示す不動態の状態の判定方法の概要を示す。分極曲線の平均的な電流密度を考え，以下に示すような不動態の状態を「グレイド」として設定した。すなわち，鉄筋の自然電位を En とし，電位が En+0.2V<E<+0.6V（vs.飽和甘コウ電極）の範囲において，

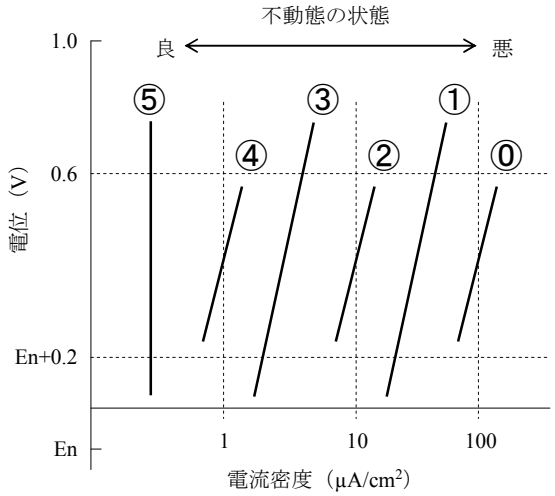


図-4　大即による不動態のグレイドの判定方法 [7]

・グレイド 0：電流密度が一度でも 100μA/cm^2 を超えるもの

・グレイド 1：電流密度が 10-100μA /cm^2 の範囲にあるもの

・グレイド 2：電流密度が一度でも 10μA /cm^2 を超え，かつグレイド 1 または 3 に含まれないもの

・グレイド 3：電流密度が 1-10μA /cm^2 の範囲にあるもの

・グレイド 4：電流密度が一度でも 1μA /cm^2 を超え，かつグレイド 1, 2 および 3 に含まれないもの

・グレイド 5：電流密度が 1μA /cm^2 を超えないもの

上記のように，不動態の状態をグレイド 0 からグレイド 5 までの 6 段階に分類する方法であり，数字が大きいほど良好な状態を意味している。

3.5 腐食減量

塩水浸漬試験後，試験体を鉄筋に沿って割裂させることで鉄筋を取り出し，腐食した鉄筋を 10%のクエン酸アンモニウム溶液に 24 時間浸漬することで腐食生成物を除去した。その後，再び乾燥させ重量を測定し，式(2)により 1 年当たりの腐食減量を算定した。

$$C = \frac{m_0 - m_a}{A_s \times T} \times \frac{365 \times 10^{-4}}{\rho_s} \qquad (2)$$

ここに，C：腐食減量(mm/year)，m_0：試験前の鉄筋の重量(mg)，m_a：試験後の鉄筋の重量(mg)，A_s：鉄筋の表面積(dm^2)，T：試験日数(day)，ρ_s：鉄筋の密度(g/cm^2)。

4. 実験結果

4.1 γ-C_2S および各種養生が腐食要因物質(Cl^-, O_2)の浸透性状に及ぼす影響

図-5 に試験体外側および内側の促進炭酸化深さを測定した結果を示す。図中，黒色のグラフが外側，灰色のグラフは内側の炭酸化深さを表している。また，曝露面から 16mm は鉄筋表面の位置であり，併せてグラフ内に示している。

これより，促進炭酸化養生を行った試験体の促進炭酸化深さは，コンクリートパイルの外側よりも内側の方が大きくなることが確認された。水銀圧入式ポロシメータによると，内側の全空隙量は外側よりも大きくなったことを考慮すると(γ-80 の場合，内側：142.7mm^3・g^{-1}，外側：106.6mm^3・g^{-1})，遠心成型を行ったことで外側が比較的高い密度となったのに対して，内側は比重の小さなスラッジを多く含んだモルタル分が集中し，相対的に水粉体比が大きくなったことが影響したものと考えられる。また，外側および内側いずれの場合も，γ-C_2S 置換率が大きくなるほど炭酸化深さは小さくなることが認められた。これは，γ-C_2S の混和と促進炭酸化養生によりコンクリートパイルの表面が緻密化し，炭酸化抑制効果が発揮されるといった既往の研究結果と一致する [2)]。いずれの実験ケースにおいても，炭酸化深さは 8mm 以下と，鉄筋位置と比べて十分小さいと考えられるため，本研究の範囲内では，促進炭酸化養生自体が，コンクリートパイル中の鉄筋腐食に直接悪影響を与えることはないといえる。

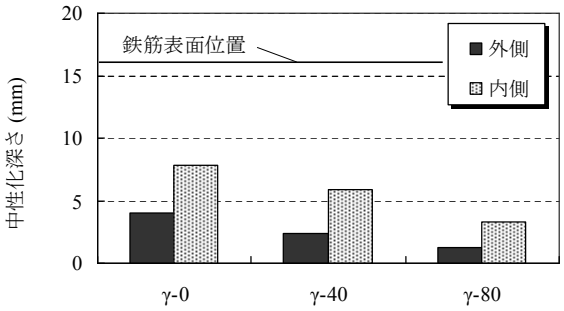


図-5　促進炭酸化深さ

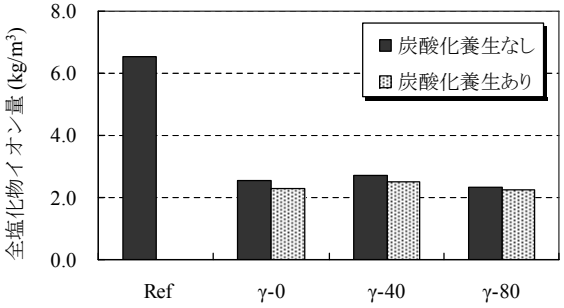


図-6　48 週浸漬した試験体の全塩化物イオン量

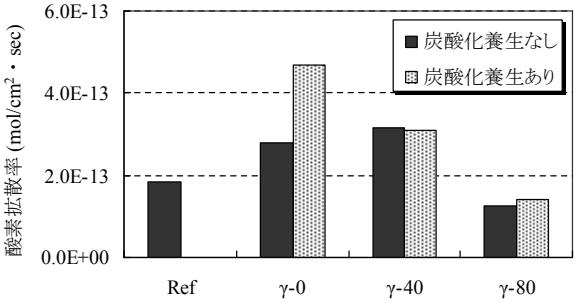


図-7　48 週浸漬した試験体の酸素拡散率

図-6 に 48 週塩水に浸漬したコンクリートパイル中(外側表面から内側表面にかけて幅 2cm で試験体を切り出し粉砕)の全塩化物イオン量を測定した結果を示す。これより，γ-C_2S の混和および促進炭酸化養生に依らず，オートクレーブ養生を行うことで全塩化物イオン量は約 70%低下することが確認された。促進炭酸化養生を行うことでコンクリートパイル中への塩化物イオンの浸透をさらに抑制することが見てとれるが，本研究の範囲では，オートクレーブ養生の効果と比較すると，著しい効果は

表れなかった。

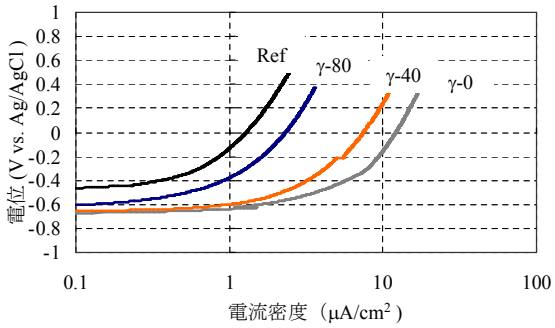
次に，酸素拡散率の測定結果を**図-7** に示す。これより，酸素拡散率はγ-C_2S置換率や促進炭酸化養生に明確な相関性は見られず，γ-80 の試験体で最も小さくなった。特に，γ-40 およびγ-80 の酸素拡散率は促進炭酸化養生の有無に依らずほぼ等しい値を示したが，γ-0 の場合は促進炭酸化養生を行うと酸素拡散率は大きくなった。

以上の結果から，γ-C_2S を混和しオートクレーブ養生および促進炭酸化養生を行うことで，塩化物イオンや炭酸ガスの浸透を著しく抑制できることが確認された。特に，γ-80 の場合では酸素拡散率も低下するため，γ-C_2S 置換率を増加させて，オートクレーブ養生および促進炭酸化養生を行うことで，腐食要因物質の浸透抵抗性を高められることが明らかになった。

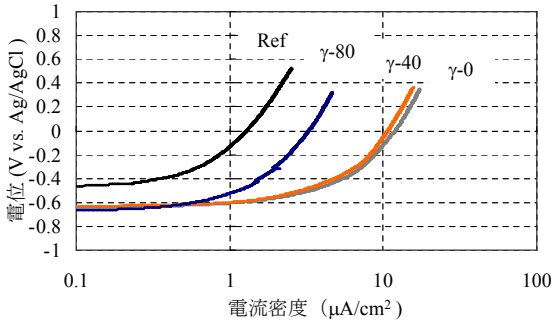
4.2 γ-C_2S および各種養生がコンクリートパイル中の鉄筋の腐食に及ぼす影響

48 週塩水に浸漬した試験体について，アノード分極曲線による不動態皮膜の状態を確認した。**図-8** にアノード分極曲線の測定結果を示す。また，**表-4** に不動態のグレイドを判定した結果を示す。これより，Ref.試験体の不動態のグレイドは 4 であり，不動態は比較的良好な状態を保っていたのに対して，オートクレーブ養生を行った場合には，γ-80 の試験体でグレイド 3，γ-0，γ-40 の試験体ではグレイド 2 と不動態の破壊の進行が認められた。この理由については，コンクリートパイル中の pH の低下が考えられる。コンクリートパイル中の $Ca(OH)_2$ (以下，CH)は硬化体の細孔溶液中の pH を 12 程度のアルカリ性に保ち，鉄筋の不動態皮膜の形成に寄与するが，オートクレーブ養生を行うことで CH はケイ石微粉末と反応して結晶性の C-S-H であるトバモライトを生成することから，硬化体中の CH は消失し，細孔溶液中の pH は低下する(pH10～11 程度)ことが知られている [8]。したがって，鉄筋の不動態皮膜は破壊され，不動態のグレイドは低下したと考えられる。しかしながら，γ-80 の場合においては，γ-0 およびγ-40 の結果と比較すると不動態のグレイドは良好な状態にあることが確認され，48 週浸漬時点においては，不動態皮膜の破壊は認められないという結果になった。

このように不動態のグレイドが保たれた理由としては，オートクレーブ養生後，細孔溶液中の pH はいったん低下するが，浸漬後のγ-C_2S の XRD ピークが，浸漬前と比較して小さくなった(γ-80 の場合，表面部分のピーク強度は 50%程度減少する)ことを考慮すると，48 週の塩水浸漬中に未反応のγ-C_2S が徐々に溶解することで細孔溶液中の pH が再び上昇し，鉄筋表面における不動態皮膜の再形成に寄与したものと推察する。また，促進炭酸化養生について着目すると，不動態のグレイドの結果に



(a)　炭酸化養生なし



(b)　炭酸化養生あり

図-8　48 週浸漬した試験体のアノード分極曲線

表-4　不動態のグレイドの判定結果

	Ref	γ-0	γ-40	γ-80
炭酸化養生なし	4	2	2	3
炭酸化養生あり	-	2	2	3

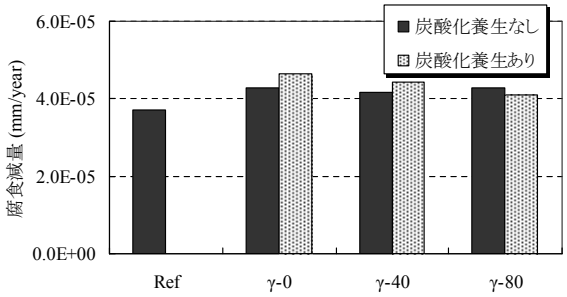


図-9　48 週浸漬した試験体の腐食減量

大きな違いは見られないことが確認された。したがって，本研究の範囲内では，不動態の状態に最も影響を与える要因は，塩化物イオンや炭酸ガスなどの腐食要因物質の浸透ではなく，硬化体中の pH の低下を引き起こすオートクレーブ養生であるといえる。

次に，**図-9** に 48 週浸漬したコンクリートパイル中の腐食減量の測定結果を示す。これより，Ref.，γ-0，γ-40 およびγ-80 のいずれの試験体においても，炭酸化養生の有無に依らず腐食減量はほぼ等しいことが確認された。

このように，オートクレーブ養生および促進炭酸化養生を行った試験体において，不動態の状態が低下したに

もかかわらず，腐食減量の低下が見られなかった結果について，腐食要因物質の浸透性状と関連付け，鉄筋の腐食の進行メカニズムの相違について考察する。

Ref.の試験体に関しては，48 週の浸漬では不動態のグレイドの低下は確認されなかったが，腐食減量はγ-C_2Sおよびケイ石微粉末を混和しオートクレーブ養生を行った試験体のものとほぼ変わらなかった。これは，図-6の結果より，塩化物イオンの浸透が著しいことから，不動態皮膜の一部が破壊され，腐食が生じたと考えられる。したがって，今後長期的な浸漬を行うと，塩化物イオンの浸透が律速となって不動態皮膜を破壊し，腐食減量は増加すると予測される。

一方で，γ-C_2S およびケイ石微粉末を混和しオートクレーブ養生を行った試験体は，硬化体中の pH が低下することで不動態皮膜は塩水浸漬する前にいったん破壊し，浸漬開始直後から水分および酸素の浸透により腐食が進行するものと考えられる。すなわち，腐食反応は浸漬中の水分および酸素の供給が律速になる。したがって，本研究の範囲内では腐食減量はほぼ同じ値となったが，腐食の進行メカニズムに明確な違いが存在すると推察される。

また特にγ-80 の場合は，腐食減量が他の試験体と変わらないにもかかわらず，48 週塩水浸漬後の鉄筋不動態の状態を良好に保ったことから，腐食減量分は不動態の状態で存在していたものと考えられる。加えて，腐食要因物質である塩化物イオン酸素透過性に対して高い抵抗性を示したことから，外部環境からの有害物質の浸透による不動態の状態の低下は，長期的な浸漬では生じにくいといえるため，腐食の進行を大きく抑制するものと推察される。

5. おわりに

本研究では，γ-C_2S を混和しオートクレーブ養生および促進炭酸化養生した遠心成型コンクリートパイルを約 1 年間(48 週)塩水浸漬し，塩化物イオンの浸透や酸素拡散率および，鉄筋の腐食に与える影響について実験的に検討を行った結果，以下のような知見を得た。

(1) オートクレーブ養生を行うことにより，腐食要因物質である全塩化物イオン量は約 70%も減少した。

(2) γ-C_2S の置換率の増加とともに，酸素拡散率は減少した。特にγ-C_2S を 80%置換した場合には，酸素拡散率が最も小さくなり，腐食の進行を抑制しうることが分かった。

(3) γ-C_2S を 80%置換した場合には，不動態の状態を比較的良好な状態に保つことが確認され，不動態皮膜の破壊は認められなかった。それに対し，γ-C_2S を置換しない場合には，オートクレーブ養生によって硬化体細孔溶液中の pH が低下し，不動態の状態が劣化して，不動態皮膜の破壊が認められた。

(4) 約 1 年間(48 週)の塩水浸漬では，全てのケースにおいて腐食減量はほぼ等しくなった。ただし，γ-C_2S を混和し，特に 80%混和しオートクレーブ養生および促進炭酸化養生を行った試験体は，鉄筋の不動態を比較的良好な状態に保つことから，腐食減量分は不動態の状態で存在しているものと考えられ，また腐食要因物質である塩化物イオンの浸透や酸素拡散率を大幅に減少させことから，より長期間暴露した際の鉄筋腐食を抑制する可能性が示唆された。

謝辞

本研究に関わる実験を遂行するにあたり、電気化学工業株式会社・鹿島建設株式会社にγ-C_2S の提供を，日本コンクリート工業株式会社の方々には試験体作製に関しご協力頂いた。付記して謝意を表す。

参考文献

1) 渡邉賢三，横関康祐，坂井悦郎，大門正機：γ-2CaO・SiO_2を用いたセメント系材料の炭酸化養生による高耐久化，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.735-740，2004

2) 盛岡実，樋口隆行：γ-2CaO・SiO_2の中性化抑制効果とその機構，セメント･コンクリート論文集，No.57，pp.23-29，2003

3) 盛岡実，奥山康二，渡邉賢三，横関康祐：γ-2CaO・SiO_2を混和して炭酸化養生を行ったモルタルの塩化物遮蔽効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.2079-2084，2004

4) 斎藤豪，坂井悦郎，松下文明，大門正機：ケイ酸カルシウム水和物の炭酸化機構，セメント・コンクリート論文集，No.61，pp.276-281，2007

5) 湯本達也，大即信明，斎藤豪，橋本勝文：γ-C_2S を混和したセメント系材料の水熱合成および促進炭酸化と塩化物イオン浸透性評価，第 63 回セメント技術大会講演要旨，pp.128-129，2009

6) 柴田常徳，宮里心一，大即信明，長滝重義：酸素透過性が鉄筋コンクリートのマクロセル腐食に及ぼす影響，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol.50，No.5，pp.276-277，1995

7) 大即信明：海洋環境におけるコンクリート中鉄筋の腐食に関する研究，東京工業大学学位論文，1987

8) 水熱科学ハンドブック編集委員会：水熱科学ハンドブック，技報堂出版，p.304，1997.