論文 2年間曝露した石炭灰硬化体の塩分浸透特性と鉄筋腐食特性の検討

坂本 守*1·武若 耕司*2·山口 明伸*3·小池 賢太郎*4

要旨:魚礁や藻礁に適用し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が,石炭灰の強度発現を促進するために NaCl を添加していることから内部鉄筋に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,海洋環境を模擬した2年間の曝露試験によって硬化体の組織構造,塩分浸透特性と腐食状況との関係について実験的に検討した。その結果,長期材齢での拡散係数は非常に小さく,また曝露開始までの鉄筋の発錆面積は大きいものの,その後の進行は抑制される傾向に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

石炭火力発電所等から副産される石炭灰の有効利用が 求められる中,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¹⁾。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,また石 炭灰の強度発現を促進するために塩化物を混入すること が特徴である。塩化物の存在によって内部鉄筋の腐食が 懸念されるが,一般に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る。しかし,この 石炭灰硬化体のように当初から塩化物を混入した硬化体 で,実際に鉄筋の腐食状況を確認した事例は無い。

そこで、海洋環境を模擬した曝露試験を実施し、曝露 4 ヶ月までの塩分浸透特性と鉄筋腐食に関する検討を行 い、石炭灰硬化体では初期から表面的な発錆はあるもの のその後の腐食進行は小さいと推測されることを報告し た²⁾。

本研究では、その後2年間まで曝露した硬化体の塩分 浸透特性と鉄筋腐食状況とともに、細孔構造との関係を 検討し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、その配合選定において、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するものであり、本試験では表-1に示す石炭灰3種類を使用し、設計基準強度を18N/mm²として表-2に示す配合で硬化体を作製した。圧縮強度試験結果も併せて示す。セメントに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。また、比較用として普通モルタルN供試体も作製した。

| 石炭灰の種類 | | А | В | С | |
|-------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|--|
| 密度 (g/cm ³) | | 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_2O_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-1 使用石炭灰の品質

| | 水粉体比 | 石炭灰 | 単位量 (kg/m ³) | | | | 圧縮強度(N/mm ²) | | |
|----------|--------|------------|--------------------------|-----------|----------|----------|--------------------------|------------|-----------|
| 供試体名と記号 | W/P(%) | 置換率 (%) | 水 W | セメント C | 石炭灰 F | 細骨材 S | NaCl A | 材齢 28 日 | 材齢 1 年 |
| 石炭灰硬化体 A | 30. 1 | 81.1 | 402 | 253 | 1, 083 | _ | 13. 27 | 25. 2 | 33. 3 |
| 石炭灰硬化体 B | 27.8 | 83. 2 | 388 | 235 | 1, 161 | _ | 12.80 | 21.5 | 24. 8 |
| 石炭灰硬化体 C | 24. 0 | 86.7 | 351 | 195 | 1, 268 | _ | 11.58 | 23. 9 | 31. 2 |
| 普通モルタル N | 50.0 | — | 285 | 570 | _ | 1415 | _ | 43.3 | 66.0 |

表-2 各供試体の配合と圧縮強度結果

*1 (株)間組 技術・環境本部技術研究所技術研究第一部主任研究員 工博(正会員)

*2 鹿児島大学 工学部海洋土木工学科教授 工博(正会員)

*3 鹿児島大学 工学部海洋土木工学科准教授 工博(正会員)

*4 鹿児島大学 工学部海洋土木工学科

なお、一定のフロー値となる水粉体比を配合条件として いるため、石炭灰硬化体の水粉体比は石炭灰の種類によ って幾分異なり、硬化体 A>硬化体 B>硬化体 C の順に なっている。さらに、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、この硬化体の特徴でもある。

2.2 試験概要

曝露試験に用いた供試体は、図-1に示すような10× 10×40cm 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。初期養生中の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,湿布養生の他に実施工で の状況を想定し材齢2日での脱型後から気中養生した場 合(B気)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 海水浸漬水槽内に曝露した。曝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, 脱枠直後, 初期養生終 了後,曝露直前ならびに所定の曝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 沿った断面で曝露供試体を解体し、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





40cm

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、曝露 供試体中の塩化物イオン量の分布を測定するとともに, 曝露供試体作製時に同時に作製した Φ10×20cm の円柱 体から切り出した Φ 10×5cm 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、曝露を 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ともに,海 水曝露期間が3ヶ月,6ヶ月,1年,2年となった時点で も各ケースにつき3体で試験を行った。試験方法は土木 学会規準に準拠し、図-3 に電気泳動試験の概要図を示 す。また,硬化体の細孔径分布は,曝露開始時,曝露後 3ヶ月ならびに2年経過時に曝露試験供試体中央でかぶ り深さごとに削りだした試料をアセトン処理し、水銀圧 入法によって測定した。

3. 試験結果

3.1 供試体の品質特性

(1) 細孔構造

曝露開始後3ヶ月および2年の各供試体の細孔径分布 を図-4,5に示す。3ヶ月経過時では、湿布養生した硬 化体A,B,Cの分布に大きな差は見られなかった。一 方、気中養生した硬化体B気では、曝露3ヶ月後では、 500nm付近の細孔径の空隙が多く分布していたが、曝露2 年経過後にはその空隙はほぼ消失し、曝露3ヶ月時点の Bの分布形状に近い分布となっていた。このことから、 石炭灰硬化体では脱型後が気中養生であっても、海水中



|--|

D16

| 試験項目 | 試験方法 | | |
|-----------|---|--|--|
| 中性化深さ | JISA1152「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 | JSCE-G573-2007 | | |
| 見かけの拡散係数 | 「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)」 | | |

で供用された場合には養生効果が現れ,2 年程度の供用 で,初期に湿布養生した供試体と同様に細孔径が小さく なり緻密な組織となることが確認された。なお,湿布養 生した硬化体 A, B, C は2 年後には小径の細孔量も若 干減少しており,より組織の緻密化が進行していること が伺えた。また,普通モルタルの細孔容積は僅かであっ た。

(2) 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。初期に湿布養生した石炭灰硬化体につ いては、水粉体比の大きい A が曝露開始時に若干高い値 にはなっているが, 普通モルタルに比べると 1/10 程度 と極めて小さい値であった。また、硬化体の中には曝露 期間中に実効拡散係数が幾分減少傾向を示すものもある が,6ヶ月以降は,何れも大きな変化はないとみなせた。 一方,気中養生を行った硬化体 B 気の拡散係数は,普通 モルタルよりは小さいものの、湿布養生した硬化体に比 べ約5倍となることが確認された。ただし、この硬化体 B気では、曝露6ヶ月までは実効拡散係数が若干増加す るが,1年以降は減少に転じ,2年後には曝露開始時の約 1/2となった。初期に湿布養生した硬化体Bに比べると 拡散係数自体は依然として3倍程度であるが、細孔径分 布と同様に2年程度海水中にあることでポゾラン反応が 徐々に進行し緻密な組織となったものと思われる。

普通モルタルは総細孔容積は少ないものの曝露開始時 から実効拡散係数は大きく,曝露期間の経過ともに減少 して2年後には開始時の約1/2程度まで低下するものの, それでも,湿布養生石炭灰硬化体よりも5~9倍程度の値 であった。

図-7 に曝露後2 年経過した時の各供試体の全細孔容 積と実効拡散係数の関係を示す。石炭灰硬化体は普通モ ルタルに比べ細孔容積が大きいにも関わらず実効拡散係 数が小さいことから、組織の緻密化以外の何らかの他の 要因も影響し、優れた遮塩性を示したものと思われる。

3.2 曝露試験結果

(1)中性化深さ

曝露供試体の中性化試験結果を図-8 に示す。湿布養 生の石炭灰硬化体ではいずれも、養生中の中性化は確認 されなかったが、曝露開始後については、石炭灰硬化体 の場合、曝露を海水中で行っているにもかかわらず、曝 露4ヶ月経過時には中性化が進行し、2年経過後までに2 ~5mm 程度の中性化が見られた。また気中養生した B 気では養生中にすでに中性化の進行が認められたが、曝 露1年後の中性化深さは湿布養生と同程度となっていた。 なお、普通モルタルでは中性化は確認されなかった。

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、ほとんどの水酸カル シウムがポゾラン反応によって消費され、また水中浸漬 により水酸化物イオンも浸漬水に溶脱する傾向があるこ とが報告されている³⁾。本試験における中性化の結果は、 養生時のポゾラン反応によって供試体全体の水酸イオン がある程度消費されたことに加えて、硬化体表層部では、 残った水酸化物イオンも海水曝露により溶脱してしまっ たことが原因と考えられる。





また硬化体BやCに比べ硬化体Aにおいて比較的中性 化の進行が緩やかであったが、この理由は、石炭灰Aに は、ポゾラン反応成分である SiO₂の含有量が他に比べて 少ないことや、水粉体比が高いため強度調整する目的で セメント添加率を増加させたことにより Ca(OH)₂が他の 硬化体に比べ多かったことが理由として考えられるが、 今後の確認が必要である。

なお、図-8の結果から算出した中性化速度係数を表 -4に示す。この結果、硬化体Aは硬化体 B, C に比べ 水粉体比が大きいにも関わらず、中性化速度は他の硬化 体の1/2以下であった。このことから、本試験の範囲で は石炭灰硬化体の中性化速度は水粉体比とは必ずしも相 関はなく、その他の要因に影響されている可能性がある と考えられた。

(2) 塩化物イオン濃度分布

曝露1年および2年経過後の各供試体の塩化物イオン 濃度分布を図-9,10に示す。前述のように石炭灰硬化 体には練り混ぜ時に海水を使用することを想定して7~ 8kg/m³程度の塩化物イオンを混入したが,海水曝露によ り表面からさらに塩化物イオンの浸入が認められた。こ れは練り混ぜ時に添加した塩化物イオンがフリーデル氏 塩などとして固定化されたため,空隙水の塩化物イオン 濃度が海水よりも低い濃度となっていたためであると考 えられる。

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 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,濃度拡散によって内部に浸入したこ



とによって発生したと考えられた⁴⁾。

一方,曝露1年後の普通モルタルでは,鉄筋周辺における全塩化物イオン濃度は腐食発生限界濃度の目安とされる 1.2kg/m³を超え,さらに2年後には,その値は2.0kg/m³程度まで上昇した。

図-9,10の結果から、深さ1~4cmの濃度分布をもと に求めた各硬化体の見掛けの塩化物イオン拡散係数を、 曝露4ヶ月時点の結果とともに図-11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4ヶ月 時点で1/2~1/5,2年後では1/3~1/10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の拡散係数が曝露4ヶ月では最も高かったが、その 後曝露期間とともに減少し、逆に曝露中大きな変化を示



さなかった硬化体 C の拡散係数が,曝露 2 年後には最も 高くなる結果となった。

なお,このような石炭灰硬化体の見かけの塩化物イオ ン拡散係数の傾向は,前述の電気泳動試験による実効拡 散係数の結果とは異なっていた。これについては,見か けの塩化物イオン拡散係数には塩化物イオンの固定化が 考慮されるが,その状況が使用する石炭灰によって異な ることが一因となっていると考えられた。

一方,気中養生した石炭灰硬化体 B 気の見かけの拡散 係数は,曝露初期では普通モルタルとほぼ同程度の大き な値を示したが,曝露2年後には湿布養生の石炭灰硬化 体と同等の拡散係数となった。これは,海水中での養生 効果によって細孔組織が湿布養生の硬化体Bと同程度に 緻密化したことによると考えられた。

(3) 鉄筋腐食面積率と腐食量

各試験段階における鉄筋腐食面積率を図-12 に示す。 既報²⁾のとおり,石炭灰硬化体には練り混ぜ時に NaCl を添加したことで腐食発生限界濃度の目安とされる 1.2kg/m³を大きく超える 7~8kg/m³程度の塩化物イオン 量が含まれているため,いずれの石炭灰硬化体中の鉄筋 も脱型直後には既に点錆が認められ,初期の湿布養生中 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する結果となった。

しかしその後は、曝露期間が長くなっても、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、腐食 面積率は実質的にほとんど増加していないと判断される 状況にあった。**写真-1**に曝露2年経過後の石炭灰硬化 体中の鉄筋の腐食状況の一例を示す。鉄筋の腐食状況は、 表面の黒皮がはがれる程度の表面的なもので、断面欠損 を伴うような状況は認められなかった。これについては、 曝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、硬化体の組織が極めて緻密 なため海水の硬化体内への浸透が抑制され、海水中の溶 存酸素の鉄筋への供給が滞り、結果的に腐食進行が要請 されたことによると考えられる。また、塩化物イオンの 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,浸透による塩分が腐食発生限界濃度に 到達した曝露1年後に0.75%,2年後で9%程度の腐食が 観察された。

図-13には,曝露2年後の供試体中の鉄筋を10%クエン酸2アンモニウム溶液に浸漬させて腐食生成物を除去し,鉄筋の腐食量を測定し,その値を単位腐食面積あたりの腐食量で整理した結果を示す。この結果によると,





写真-1 鉄筋の発錆状況(2年後:硬化体A)



石炭灰硬化体中の鉄筋では,曝露当初から比較的高い腐 食面積率で推移していたが,腐食量自体はそれほど大き なものではなく,腐食が表面的なものであることが,こ の結果からも明らかとなった。また気中養生した石炭灰 硬化体B気も湿布養生した供試体と腐食状況に差異はな く,養生方法がその後の腐食程度に影響はしないことが 確認できた。

一方,普通モルタルNでは,曝露2年後の腐食面積自体は10%にも満たないが,腐食量は石炭灰硬化体の4倍と大きなものであった。写真-2,3に石炭灰硬化体と普通モルタルの腐食量測定後の鉄筋表面の状況を示す。この写真からも,普通モルタル中の鉄筋では孔食のような比較的深い腐食の発生を確認できる。

(4)内部空隙水の pH 分布

塩化物イオン濃度を測定した試料 0.3gに対して 30g の蒸留水を加え,24時間撹拌後の溶液のpHを測定した 結果を図-14,15に示す。この結果から,フェノールフ タレインを用いた調査結果から中性化の進行が遅かった 硬化体Aが,pHの測定結果においても他の硬化体に比べ 全体的に高い値を示した。ただし,石炭灰硬化体内部の pH は,石炭灰の種類に関わらず何れも飽和水酸化カルシ



写真-3 腐食量測定後の鉄筋(モルタルN)

ウム溶液の pH である 12.4 よりもさらに低い値を示し, また,表面付近では内部に比べて pH が低下する状況も 確認された.このことは,上記 3.2(1)で推察した硬化体 内部でのポゾラン反応による水酸イオンの消費と,表面 付近での同イオンの溶脱による中性化の進行を裏付ける 結果である.

また,曝露1年目の測定結果では鉄筋周辺(深さ40mm の位置)で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,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 もある。ただし,曝露2年経過時には鉄筋周辺のpHが 回復していたことから,曝露1年経過以降では鉄筋腐食 がほとんど進行していないことが示唆される。

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2年間の海水曝露試験を実施し、 以下の結論が得られた。

(1)初期に適切に湿潤養生された石炭灰硬化体の塩分拡 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。また,初期に気中養 生された硬化体でも,1年程度の曝露期間中に硬化体の 細孔組織が緻密となり,初期養生したものと同等の品質 を有することが確認された。

(2) 石炭灰硬化体では、海水中に曝露したにもかかわら ず、2 年間の曝露期間において表面から深さ 2~5mm 部 分の中性化が確認された。これについては、ポゾラン反 応の進行に加え、硬化体表面での水酸イオンの溶脱が起 こることに起因すると考えられた。

(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、初期養生の間で既に腐 食が進行していたが、その後の海水曝露期間では顕著な 腐食進行は認められず、今後の腐食進行速度は遅くなる ことが予測された。

(4)曝露2年の時点では、普通モルタル中の鉄筋の腐食面



積率は石炭灰硬化体通の鉄筋より小さいが,単位腐食面 積あたりの鉄筋腐食減量は,普通モルタル中では石炭灰 硬化体中の4倍であった。

参考文献

- 福留和人,長瀧重義,坂本守,鈴木達雄,喜多達夫: フライアッシュを多量に用いた硬化体の配合設計 および品質管理手法に関する研究,土木学会論文集, No.669/V-50, pp.99-108, 2001.2
- 坂本守,武若耕司,山口明伸,日野陽子: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, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.31, No.1, pp.1891-1896, 2009
- 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
- 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