

論文 塩化物イオンを含有するフライアッシュコンクリート中の鉄筋腐食速度に関する検討

宮田 啓志*1・上田 隆雄*2・塚越 雅幸*3・高野 剛*4

要旨: フライアッシュを混和したコンクリートの塩害に対する耐久性を評価する上で、コンクリート中の鉄筋腐食速度の定量的評価が課題の一つとなっている。そこで本研究では、フライアッシュを内割または外割で混和したコンクリートを用いた内在塩分を含有する RC 供試体を作製し、分極抵抗の測定によって鉄筋腐食速度を評価することを試みた。この結果、特に環境温度が 20°C の場合には、フライアッシュを混和することで鉄筋腐食速度が大きく抑制されるが、40°C に上昇した場合には顕著な腐食速度の増大が認められた。また、本実験条件では、内在塩化物イオン濃度の変化が腐食速度に与える影響は比較的小さかった。

キーワード: フライアッシュ, 鉄筋腐食速度, 分極抵抗, 環境温度, 塩化物イオン濃度

1. はじめに

東日本大震災以降の我が国における電力供給手段として、原子力への過剰な依存は困難となり、火力発電所の果たす役割が大きくなっている。このような状況下で石炭火力発電所からの副産物であるフライアッシュの産出量は今後も増加していくことが予想され、その有効利用法の一つとして、コンクリート用混和材としての利用拡大が強く求められている。

フライアッシュをコンクリート用混和材として用いた場合には、セメント代替材で利用することによる CO₂ 排出削減効果など、環境配慮型建設材料としての利点に加えて、フレッシュコンクリートの流動性向上、水和熱の低減、硬化後の水密性の向上、ASR の抑制効果などのコンクリートとしての物性改善効果も期待できることが報告されている¹⁾。

一方で、フライアッシュを混和したコンクリートの耐久性に関しては、未だに不明な点も多く残されている。塩害に関しては、フライアッシュの混和によって細孔構造が緻密化すれば、コンクリート中への塩化物イオン（以下、Cl⁻とする）浸透抵抗性が向上し、塩化物イオンの拡散係数は低下することが指摘されている²⁾。これに対して、ポズラン反応の進行によって細孔溶液の pH が低下する²⁾ことから、鉄筋発錆限界 Cl⁻濃度はフライアッシュ無混和の場合よりも低下する可能性がある³⁾。

さらに、今後の塩害に対するコンクリート構造物の耐久性設計では、鉄筋発錆以降の進展期も考慮した劣化進行予測が不可欠であり、この場合、コンクリート中の鉄筋腐食速度の予測が必要となる。そこで本研究では、フライアッシュの混和がコンクリート中の鉄筋腐食速度

に与える影響を実験的に検討することを目的として、あらかじめ内在塩分の形で Cl⁻を混入したコンクリートを用いて RC 供試体を作製し、この供試体を異なる温度環境に保管した時の、鉄筋自然電位、分極抵抗とコンクリート抵抗を定期的に測定した。鉄筋腐食速度については、測定された分極抵抗値から推定し、既往の検討で指摘されているような、Cl⁻濃度の影響、および、環境温度の影響についても併せて検討することとした。

2. 実験概要

2.1 コンクリート配合

本実験で用いたコンクリートの配合を表-1に示す。水セメント比 (W/C) は 55% で一定とし、フライアッシュ無混和の N を基準配合として、これに対してセメント代替 (内割) または細骨材代替 (外割) でフライアッシュを混和した。内割混和の場合には、フライアッシュを単位セメント量の 20% 質量置換で混和し、外割混和の場合には、フライアッシュを単位細骨材量の 20% 容積置換で混和した。配合名は、II 種フライアッシュを内割混和したものを II IN, II 種と IV 種フライアッシュを外割混和したものをそれぞれ、II EX および IV EX とした。また、各配合について、初期混入 Cl⁻量が 3.0, 5.0 および 8.0 kg/m³ となるようにあらかじめ NaCl を練混ぜ水に溶解させて混入した。なお、表-1に示すように、AE 減水剤は結合材量に対して 1% 添加とし、スランプを 8cm で統一させるために、単位水量と細骨材率で調整を行った。

セメントは普通ポルトランドセメント (密度: 3.16 g/cm³, 比表面積: 3210 cm²/g) を使用し、フライアッシュは、JIS A 6201 で規定された II 種フライアッシュ (密

*1 徳島大学大学院 知的力学システム工学専攻建設創造システムコース (学生会員)

*2 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門教授 工博 (正会員)

*3 徳島大学大学院 ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門助教 工博 (正会員)

*4 四国電力 (株) 土木建築部建設資源利用推進グループ (正会員)

表-1 コンクリートの配合

配合名	W/B (%)	s/a (%)	G _{max} (mm)	SL. (cm)	単位量 (kg/m ³)							
					C	W	S	G	FA II	FAIV	NaCl	WRA*
N	55	44.0	20	8	273	150	847	1088	—	—	4.94 8.24 13.18	B×1.0 %
II IN	55	41.0	20	8	210	144	793	1153	52	—		
II EX	55	39.0	20	8	300	165	581	1145	126	—		
IV EX	55	39.0	20	8	309	170	575	1131	—	118		

*WRA: AE 減水剤

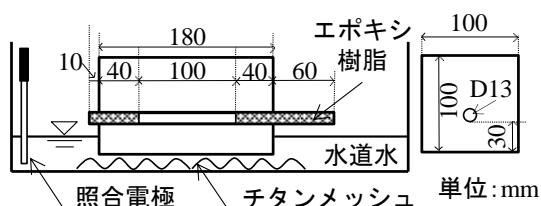


図-1 鉄筋コンクリート供試体の概要と測定状況

度: 2.33 g/cm³, 比表面積: 4150 cm²/g, 強熱減量: 1.8%) および, IV種フライアッシュ (密度: 2.20 g/cm³, 比表面積: 1750 cm²/g, 強熱減量: 0.2%) を使用した。細骨材は大分県津久見市産石灰砕砂 (表乾密度: 2.68 g/cm³, F.M.2.80) を, 粗骨材は大分県津久見市産石灰砕石 (表乾密度: 2.70 g/cm³, F.M.6.60) をそれぞれ使用した。

2.2 供試体の作製および養生

本研究で作製した鉄筋コンクリート供試体は, 図-1 に示すように, 100×100×180 mm の角柱コンクリートのかぶり 30 mm 位置に長さ 250 mm の異形鉄筋 D13 (SD345) を 1 本配置したものとした。なお, コンクリート中の鉄筋埋込み部分の内, コンクリートと接する部分の長さは 100 mm とし, これ以外の部分は, エポキシ樹脂で被覆することで防食処理を行った。すべての供試体は打設翌日に脱型し, 20℃の恒温室中で 28 日間の封緘養生を行った。

2.3 各種試験

養生が終了した鉄筋コンクリート供試体は, 湿布で包み, ジップ付きのビニール袋に入れて恒温環境で保管した。温度については, 20℃と40℃を 1 週間ずつ交代で変化させ, 電気化学的鉄筋腐食評価指標の測定を, 各温度で 1 週間保持した最終日に, その温度環境で実施した。すなわち, 20℃で 1 週間保持した後に, 20℃環境で測定し, その後, 供試体は40℃環境に移して 1 週間保持した後に, 40℃環境で測定する, というサイクルを繰り返した (図-2 参照)。

測定項目は, コンクリート中铁筋の自然電位, 分極抵抗と, コンクリート抵抗とし, 分極抵抗については, 交流インピーダンス法と矩形波電流分極法の2種類の方法で測定した。いずれの手法も 2 周波交流法であるが, 交

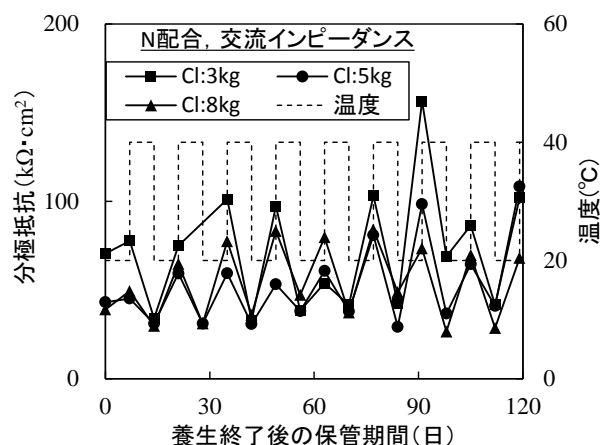


図-2 環境温度を変化させたサイクルにおける測定結果の一例

流インピーダンス法については, 高周波数 10 Hz および低周波数 20 mHz の正弦波電圧を別々に印加し, 両周波数のインピーダンス値から分極抵抗とコンクリート抵抗を求めている。これに対して, 矩形波電流分極法では, 高低 2 周波数 (800 Hz および 0.1 Hz) の矩形波電流の重畳パルス印加し, 両周波数のインピーダンス値の差から分極抵抗を, 高周波数側のインピーダンス値からコンクリート抵抗を求めている。なお, 今回の印加電流は 100 μA で一定とした。これらの電気化学的測定に関して, 照合電極には飽和 Ag/AgCl 電極, 対極にはチタンメッシュを使用して, 図-1 に示すような測定方法とした。

3. コンクリートの圧縮強度

材齢 28 日および 91 日の各配合コンクリート (Cl⁻無混入) の圧縮強度を図-3 に示す。これによると, II 種フライアッシュを内割で混和した II IN は材齢 28 日では, 無混和の N と比べてセメント量の低下による強度低下が見られるが, 材齢 91 日では, ポズラン反応による強度増進により, N と同程度の強度を確保している。これに対して, II 種フライアッシュを外割で混和した場合には, 材齢によらず N に対して強度が増加している。これは, ポズラン反応に加えて, 比表面積の大きい II 種フライアッシュのフィラー効果が発揮されているためと考えら

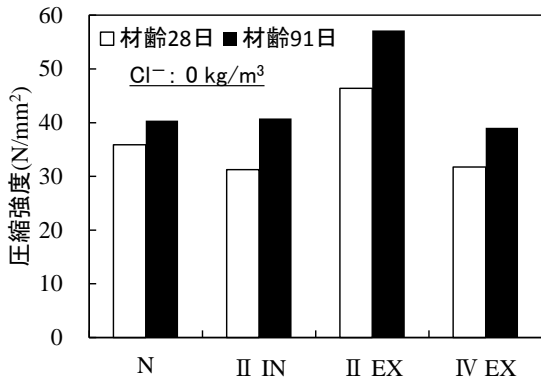


図-3 コンクリートの圧縮強度

れるが、粒度が粗いIV種フライアッシュでは、N配合と同程度の強度にとどまっている。

4. 自然電位

養生終了後に温度変化を繰り返した供試体中の鉄筋自然電位経時変化を図-4に示す。これによると、初期混入 Cl^- 濃度によらず、自然電位の測定値は温度の影響を受けて変動しており、 20°C で保管した場合の方が 40°C の場合よりも貴な電位を示している。これは、高温環境の方が鉄筋腐食を促進していることを意味している。ASTM C876-91の腐食判定基準を参考にすると、照合電極が飽和 Ag/AgCl の場合、 -0.09 V より貴な電位で90%以上の確率で腐食なし（非腐食領域）、 -0.24 V より卑な電位で90%以上の確率で腐食あり（腐食領域）、その間の電位で不確定となる。本実験条件では、 40°C で測定したすべての場合に、腐食領域の値を示している。

初期混入 Cl^- 濃度が 3 kg/m^3 の場合、NやII INは温度変化による電位の変動が小さく、全体的に腐食領域で推移しているのに対して、フライアッシュを外割混和したII EXおよびIV EXは電位の変動が大きく、 20°C 測定値は、不確定領域に達している。これにより、特に外割でフライアッシュを混和した場合には、高温環境でなければ腐食環境を改善できると考えられる。 Cl^- 濃度が 5 kg/m^3 の場合、フライアッシュを混和した場合でも、変動幅が小さく、腐食傾向が強くなっている。特にII EXの電位が 3 kg/m^3 の場合より低下している。この原因として、ポズラン反応による細孔溶液のpH低下が影響している可能性がある。IV EXはポズラン反応性が低いためか、比較的貴な電位を保持している。 Cl^- 濃度が 8 kg/m^3 の場合、 5 kg/m^3 の時に貴な電位を示していたIV EXの電位が卑変し、その代わりにII EXの電位が 20°C で貴な値を示している。この原因は不明であるが、 NaCl の添加が水和反応とそれに伴うポズラン反応を促進したことで、緻密な細孔構造が得られ、鉄筋腐食環境が改善した可能性がある。

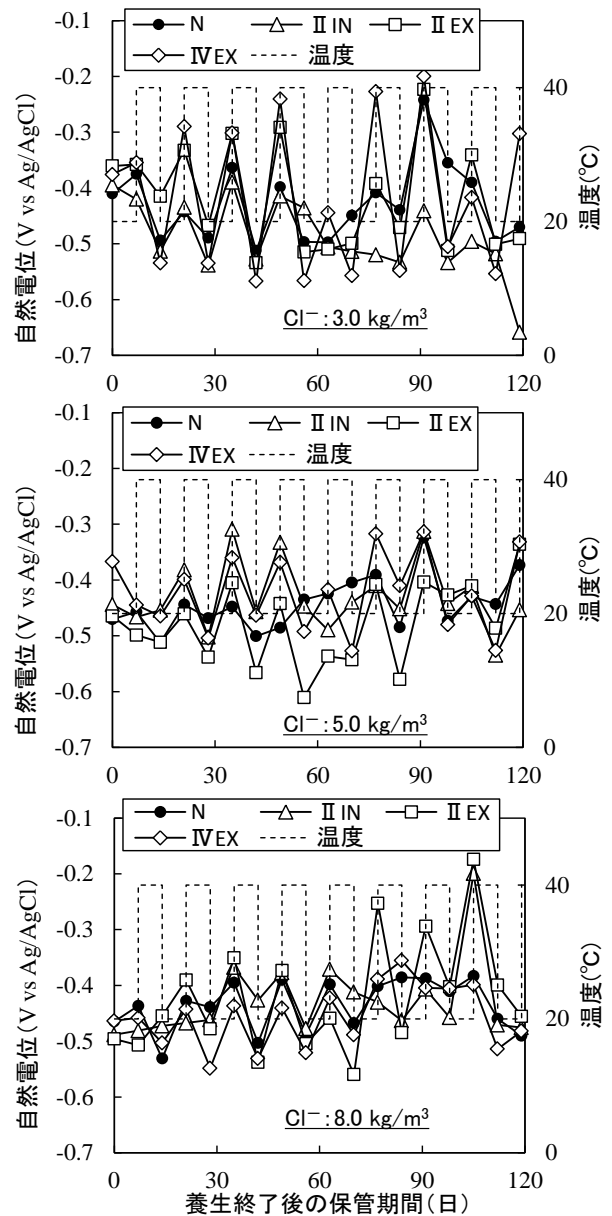


図-4 鉄筋自然電位の経時変化

5. コンクリート抵抗

交流インピーダンス法により測定した初期混入 Cl^- 濃度 5 kg/m^3 供試体のコンクリート抵抗経時変化を図-5に示す。なお、図中の各曲線は同じ測定温度のプロットを結んでいる。さらに、経時測定データの平均値と、初期混入 Cl^- 濃度の関係を図-6に示す。コンクリート抵抗は、かぶりコンクリートの電気抵抗であり、含水率、 Cl^- 含有量などに依存し、腐食電流の流れやすさを表す指標と考えられる。

図-5より、コンクリート抵抗も自然電位と同様に、温度依存性が強く、 40°C 測定の場合には、 20°C の場合よりも小さい値を示している。また、フライアッシュを混和した供試体は、ポズラン反応の進展に起因すると考えられる経時的コンクリート抵抗の増進が見られ、無混和

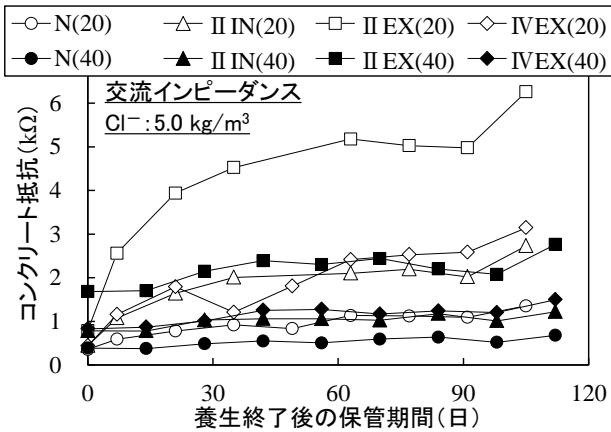


図-5 コンクリート抵抗の経時変化

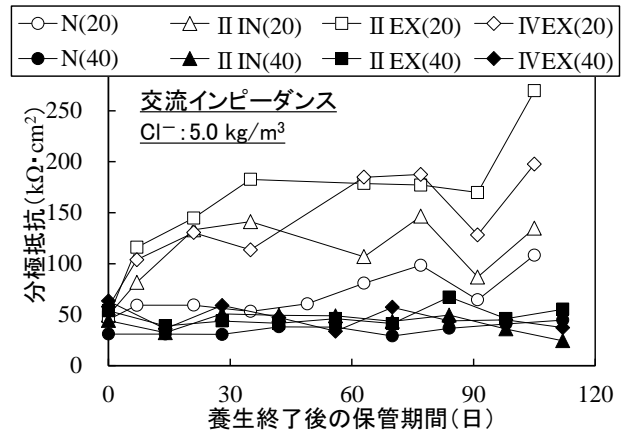


図-7 分極抵抗の経時変化

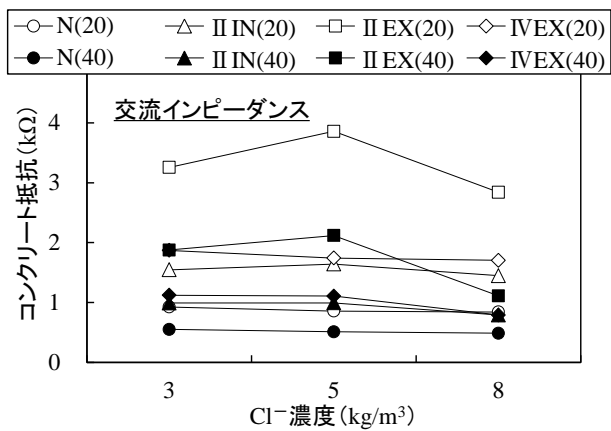


図-6 Cl⁻濃度とコンクリート抵抗の関係

のN配合よりも大きな値に達している。このような傾向はII種フライアッシュを外割混和したII EX で最も強く表れており、これに次いでIVEX とII IN は同程度の値を示している。なお、初期混入Cl⁻濃度が3 kg/m³および8 kg/m³の場合にも同様の傾向が見られた。

図-6によると、本実験条件の範囲内では、Cl⁻濃度の違いがコンクリート抵抗値の変化に与える影響は、フライアッシュ混和の影響や温度変化の影響に比べて小さいと言える。ただし、他の配合よりも顕著に大きなコンクリート抵抗を示したII EXについては、Cl⁻濃度が5 kg/m³から8.0 kg/m³に増加することにより、コンクリート抵抗の低下が見られる。これは、コンクリート中において負の電荷を運ぶイオン濃度が増加することで、電流が流れやすい環境が形成されたためと考えられる。この他の配合では、Cl⁻濃度の変化に伴うコンクリート抵抗の変化は小さい。また、今回の測定では、交流インピーダンス法と矩形波電流分極法の測定方法の違いがコンクリート抵抗値に与える影響は小さかった。これより、2周波交流法において高周波数側の設定値の違いが測定値に与える影響は比較的小さいと考えられる。

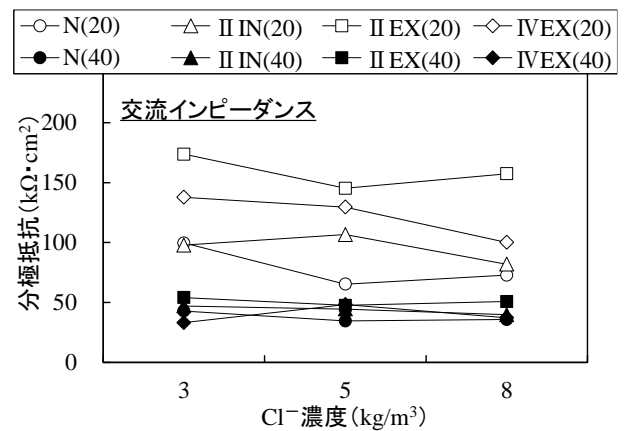
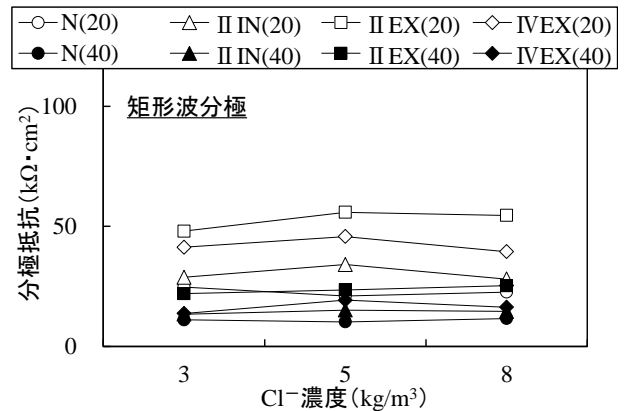


図-8 Cl⁻濃度と分極抵抗の関係



6. 分極抵抗

6.1 実測値の傾向

交流インピーダンス法により測定した初期混入Cl⁻濃度5 kg/m³供試体の分極抵抗経時変化を図-7に示す。さらに、経時測定データの平均値と、初期混入Cl⁻濃度の関係を図-8に示す。分極抵抗 R_p は、式(1)に示すようにその逆数が鉄筋腐食速度(腐食電流密度 I_{corr})に比例することが知られており、比例定数 k を適切に設定できれば、定量的な鉄筋腐食進行予測が可能となる。

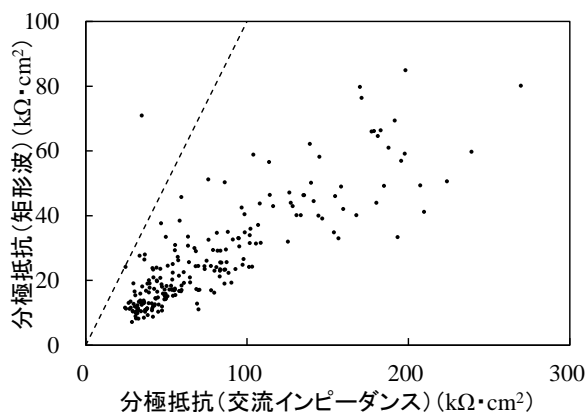


図-9 分極抵抗測定手法の比較

$$I_{corr} = \frac{k}{R_p} \quad (1)$$

図-7より、分極抵抗も自然電位やコンクリート抵抗と同様に温度依存性が強く、40℃測定の場合には、20℃の場合よりも小さい値を示している。特に40℃の場合には配合間の分極抵抗の差がほとんど見られず、概ね50 kΩ·cm²以下となっている。この値はCEBの判定基準⁴⁾で中～高程度の腐食速度に相当するレベルである。これに対して、20℃の場合には、フライアッシュ混和の影響が強く、特にフライアッシュを外割混和したII EXおよびIV EXが大きな分極抵抗を示し、ポゾラン反応の進展に起因すると考えられる経時的増進も見られる。保管期間の後半の分極抵抗値は概ね150 kΩ·cm²を超えており、CEBの判定基準では極めて遅い腐食速度に相当するレベルとなっている。II種フライアッシュを内割混和したII INはこれよりもやや小さい分極抵抗であり、経時的増進も比較的小さいことから、腐食速度抑制効果は、外割混和の場合よりも小さいと言える。同様の傾向は初期混入Cl⁻濃度が3 kg/m³および8 kg/m³の場合にも見られた。

図-8によると、交流インピーダンス法、矩形波電流分極法ともに、40℃測定の場合には、全体的に小さな分極抵抗値を示しており、Cl⁻濃度変化の影響は小さい。20℃測定の場合には、矩形波電流分極法ではCl⁻濃度変化の影響はほとんど見られないが、交流インピーダンス法では、Cl⁻濃度増加に伴う分極抵抗低下の傾向が見られる。既往の検討結果⁵⁾では、コンクリート中鉄筋位置のCl⁻濃度は、鉄筋腐食速度に大きく影響する要因として報告されており、鉄筋腐食速度予測式でも、Cl⁻濃度がパラメータとなっている場合が多い⁶⁾。これに対して、本研究では、交流インピーダンス法で20℃測定を行った際には上述のようなCl⁻濃度の影響が見られたが、温度の影響に比べると、比較的軽微な影響となっている。今回の実験では、内在塩分として供試体作製時にCl⁻を混入していることもこの一因と考えられる。実構造物で

は、外来塩分が浸透し、鉄筋位置のCl⁻濃度が上昇していくような場合が多いが、そのような場合には、ある時点における鉄筋位置のCl⁻濃度には、Cl⁻浸透に関するコンクリート細孔構造の影響が反映されている。すなわち、鉄筋位置のCl⁻濃度が小さい場合、細孔組織が緻密で、酸素や水分の供給が抑制されていることの影響が含まれている場合があると考えられる。ただし、この点の解明については今後さらに詳細な検討が必要である。

交流インピーダンス法と矩形波電流分極法による分極抵抗測定値の関係を図-9に示す。これより、全体的に両手法による分極抵抗値には相関関係は認められるが、測定値の大きさは交流インピーダンス法による値の方が概ね2～3倍程度大きくなっている。特に、交流インピーダンス法で100 kΩ·cm²を超えるような場合には、両手法の相関性は希薄になっている。これは、両手法で設定している低周波数の違いが一因と考えられる。本実験で採用した矩形波電流分極法の低周波数は0.1 Hzと、交流インピーダンス法の20 mHzの5倍となっていることから、特に分極抵抗が大きい場合には、低周波数側のインピーダンス値が過小評価となっている可能性がある。以上より、特に腐食速度が比較的小さい場合には、低周波数側の設定値を大きくすると、測定時間は短縮できても正確な値が得られていない可能性があるため、注意が必要である。

6.2 腐食速度推定式への適用性

コンクリート中の鉄筋腐食速度については、種々の推定式が提案されているが、ここでは、本研究でパラメータとして採用した温度と鉄筋位置でのCl⁻濃度を独立した影響関数として考慮した下記に示す横田式⁵⁾を用いて、本検討データの評価を行うこととする。

$$R(T, C, D) = 0.27 \cdot C_D(D) \cdot (R_0 \cdot C_T(T) \cdot C_C(C))^{1.38} \quad (2)$$

$$C_T(T) = \exp\{-2.593 \times (1000 \times 1/K) + 8.695\} \quad (3)$$

$$C_C(C) = 1.93 \cdot \sqrt{1 - \frac{(C - 12.0)^2}{(12.0 - C_{cr})^2}} \quad (4)$$

ここに、 $R(T, C, D)$: 腐食速度 (mg/cm²/年)、 $C_D(D)$: コンクリートの品質を表す関数、 R_0 : 基準となる腐食速度 (21.33 mg/cm²/年)、 $C_T(T)$: 温度の影響関数、 K : 絶対温度、 $C_C(C)$: 鉄筋位置でのCl⁻濃度の影響関数、 C : 鉄筋位置でのCl⁻濃度 (kg/m³)、 C_{cr} : 腐食発生限界Cl⁻濃度 (kg/m³)

上式を勘案して、温度のみが変化する時の腐食速度 $V(T)$ を推定する式は下式のように書ける。

$$V(T) = \alpha \times C_T(T) \quad (5)$$

また、鉄筋位置のCl⁻のみが変化する時の腐食速度 $V(C)$ を推定する式は下式のように書ける。

$$V(C) = \beta \times C_C(C) \quad (6)$$

ここに、 α と β は定数である。

本研究では、すべての実験条件に対して(1)式の k 値は変化しないと仮定して、20℃における分極抵抗測定データの平均値を用いて(5)式より α を算出し、この α を再度(5)式に代入して40℃の腐食速度を予測した。この予測値と分極抵抗の測定値から得られる実測値の比較を図-10に示す。これによると、NおよびIIINについては、実測値がやや大きいものの、(実測値/予測値)が1.2~1.3程度と比較的高い精度で予測できている。これに対して、フライアッシュを外割で混和したIIEXおよびIVEXについては、(実測値/予測値)が1.5を超えており、予測値が腐食速度を過小評価している。すなわち、本実験条件では、フライアッシュ外割配合で、温度に対する感度が高くなっていると言える。

初期混入 Cl^- 濃度が 3 kg/m^3 の場合の分極抵抗測定データの平均値を用いて(6)式より β を算出し、この β を再度(6)式に代入して、 Cl^- 濃度 5 kg/m^3 および 8 kg/m^3 の時の腐食速度を予測した。この予測値と分極抵抗の測定値から得られる実測値の比較を図-11に示す。これによると、N配合は、 Cl^- 濃度が 5 kg/m^3 の場合に、比較的高い精度で予測できているが、フライアッシュを混和した場合は全体的に予測値が過大評価となっている。この原因として、前述したように、本研究では内在塩分として練混ぜ時から Cl^- を供給していることが影響している可能性があるが、その他に、フライアッシュの混和による腐食発生限界 Cl^- 濃度の変化が考慮されていないことが挙げられる。今回の計算では、(4)式で $C_d(C)$ を計算する際に C_{cr} として 1.2 kg/m^3 を一律で代入したが、フライアッシュの混和でこの値が低下すると、予測値が上昇する。この点については、今後の検討課題としたい。

7. まとめ

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (1) フライアッシュを外割で混和したコンクリートは、20℃環境ではコンクリート抵抗が大きく、コンクリート中の自然電位や分極抵抗から鉄筋腐食に対する抵抗性が無混和の場合より大きかったが、温度依存性が強く、40℃環境では同じ Cl^- 濃度でも腐食傾向が強くなった。
- (2) 交流インピーダンス法と矩形波電流分極法でコンクリート抵抗の測定値に大きな違いは無かったが、分極抵抗の値は交流インピーダンス法の方が2~3倍大きな値を示した。
- (3) 本実験結果を腐食速度推定の横田式に適用した結果、特にフライアッシュを外割混和した場合の温度依存性は予測値の方が弱く、フライアッシュを混和した場合の Cl^- 濃度依存性は予測値の方が強くなった。

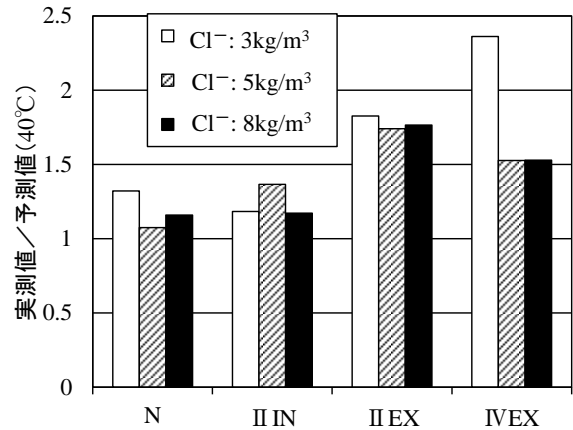


図-10 20℃測定結果を用いた40℃測定値の予測

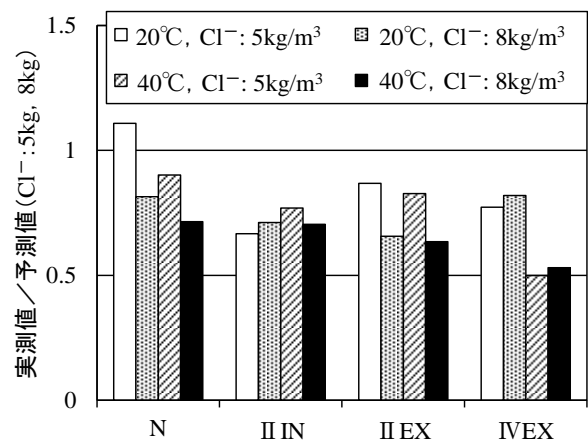


図-11 Cl^- 濃度 3 kg/m^3 測定結果を用いた 5 kg/m^3 および 8 kg/m^3 測定値の推定

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリートライブラリー132 循環型社会に適したフライアッシュコンクリートの最新利用技術，2009.12
- 2) 上田隆雄，田中慎吾，進藤義勝，七澤 章：フライアッシュの混和が塩害によるセメント硬化体中の鉄筋腐食環境に与える影響，土木学会論文集 E，Vol.66，No.3，pp.255-267，2010.7
- 3) 上田隆雄，児島多恵，進藤義勝，七澤 章：フライアッシュの混和がモルタル中の鉄筋腐食発生に与える影響，コンクリート構造物の補修・補強・アップグレード論文報告集，Vol. 10，pp. 317-322，2010.10
- 4) CEB Bulletin No. 243: Strategies for Testing and Assessment of Concrete Structures affected by Reinforcement Corrosion, 1998.
- 5) 土木学会：コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会（338 委員会）成果報告書（その2），コンクリート技術シリーズ No.99，2012.10
- 6) 松林裕二，榎田佳寛，笹渕優樹：塩化物を含んだコンクリート中の鉄筋腐食速度に関する屋外暴露実験，日本建築学会構造系論文集，No. 536，pp. 9-15，2000.10