

論文 フライアッシュを多量添加したコンクリートの鉄筋腐食に及ぼす刺激剤の影響

Paweena JARIYATHITIPONG*¹ 河合研至*² 佐藤良一*³ 土田茂*⁴

要旨: 資源有効利用の観点から、フライアッシュ等の産業副産物をコンクリート用材料として多量に活用することが望まれる。しかし、フライアッシュを多量使用した場合に、初期強度の低下や中性化の早期進行が懸念される。筆者らは、フライアッシュのポゾラン反応をアルカリ刺激剤によって促進し、ポゾラン反応により消費される硬化体中のカルシウム分をカルシウム化合物の添加によって補充することを試みている。本研究では、アルカリ刺激剤として水酸化カリウムを使用し、カルシウムの補充用として石灰石微粉末を添加した場合における、フライアッシュ多量使用時の鉄筋腐食に関して実験的検討を行った。

キーワード: フライアッシュ, ポゾラン反応, 刺激剤, 鉄筋腐食, 細孔構造, 細孔溶液

1. はじめに

近年、石油の代替エネルギーとして石炭が重要となってきており、石炭火力発電所は今後も増設されていくものと考えられている。これにより、排出される石炭灰は将来も増加することが予想され、フライアッシュの有効利用の観点からコンクリートへの多量使用が望まれている。

フライアッシュがポゾラン反応性を有することは古くから既知のことであり、長期強度の増加、水密性の向上、低発熱、流動性の向上などに寄与することからコンクリート構造物に用いられてきた。しかし、フライアッシュの多量使用には、初期強度の低下や中性化の早期進行が懸念される。

筆者らは、フライアッシュのポゾラン反応をアルカリ刺激剤によって促進し、ポゾラン反応により消費される硬化体中のカルシウム分をカ

ルシウム化合物の添加によって補充することを試みている^{1,2)}。これによって、ポゾラン反応を継続的に進行させ、上記の問題点を克服したフライアッシュ多量使用の可能性について検討を行っている。本研究では、アルカリ刺激剤として水酸化カリウムを使用し、カルシウムの補充用として石灰石微粉末を添加した場合における、フライアッシュ多量使用時の細孔溶液組成、細孔構造、鉄筋腐食に関して実験的検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントには普通ポルトランドセメント(NC)を使用し、フライアッシュ(FA)にはブレアソール炭の細粉を使用した。セメントとフライアッシュの化学成分及び物理的性質を表-1に

表-1 セメントとフライアッシュの化学成分及び物理的性質

種類	化学成分 (%)									密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O		
NC	0.7	21.1	5.3	2.3	64.6	2.1	1.9	0.26	0.57	3.15	3070
FA	1.2	57.5	31.5	4.4	0.6	0.5	0.1	0.3	0.2	2.24	4140

*1 広島大学大学院 工学研究科 社会環境システム専攻 (正会員)

*2 広島大学助教授 大学院工学研究科 社会環境システム専攻 工博 (正会員)

*3 広島大学教授 大学院工学研究科 社会環境システム専攻 工博 (正会員)

*4 電源開発株式会社 茅ヶ崎研究センター (正会員)

示す。ポゾラン反応を活性化させる刺激剤として、水酸化カリウムを使用した。また、長期材齢ではカルシウムイオンが不足するため、カルシウム分の補充用として、刺激剤を用いた配合に関して石灰石微粉末(LP, 密度 2.71 g/cm³, 比表面積 8130 cm²/g)を添加した。細骨材には風化花崗岩系山砂(表乾密度 2.55 g/cm³, 吸水率 1.61%), 粗骨材には流紋岩質碎石(表乾密度 2.68 g/cm³, 吸水率 0.81%)を使用した。また、コンクリートには混和剤としてポリカルボン酸エーテル系高性能 AE 減水剤ならびに高アルキルカルボン酸化合物系フライアッシュ用 AE 剤を使用した。供試体にはセメントペースト、モルタルあるいはコンクリートを使用し、水結合材比(W/B)をセメントペーストとモルタルは 45%, コンクリートは 60%とした。フライアッシュ置換率(FA/B)は 0, 30, 60%に変化させた。刺激剤は 0.5N KOH 溶液の練り混ぜ水とすることにより添加し、石灰石微粉末はフライアッシュ質量の 50%を外割で添加した。ペーストとモルタル供試体の配合要因を表-2に、コンクリート供試体の配合を表-3に示す。なお、モルタルの砂結合材比は 2 とした。

2.2 実験方法

(1) 細孔溶液組成

供試体はペーストとし、所定の材齢まで 20°Cで封緘養生した。硬化体から文献 3)に示される方法に準拠して高圧抽出装置を用いて細孔溶液を抽出し、イオン濃度を分析した。抽出材齢は 1, 7, 14, 28, 63, 91 日とし、細孔溶液を抽出後、直ちに塩酸滴定法により OH⁻濃度を測定した。その後溶液を適当な倍率で希釈し、K⁺, Na⁺濃度をフレイム光度法, Cl⁻, SO₄²⁻濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定した。

(2) 細孔径分布

供試体はモルタルとし、材齢 2 日まで 20°Cで湿布養生、その後、所定の材齢まで 20°Cで水中養生を行った。材齢 7, 28, 91, 161 日において水銀圧入法により細孔径分布を測定した。

(3) 鉄筋腐食実験

供試体は 100×100×400mm のコンクリート角柱供試体とし、鉄筋のかぶりが 20mm あるいは 30mm となるよう D10 異形棒鋼を埋設した。材齢 2 日までは 20°Cで湿布養生を行い、その後脱型し、鉄筋端部の腐食を防ぐため、プライマーを塗布し、エポキシ樹脂で被覆した。さらに材齢 28 日まで 20°Cで水中養生を行った後、実際の構造物における供用状態に近づけるため曲げ載荷によりかぶりコンクリートのスパン中央部分に約 0.2 mmのひび割れを導入した。なお、ひび割れ幅はコンタクトゲージにより測定し、ひび割れ幅が経時的にほぼ一定であることは確認している。その後、3%NaCl 水溶液への浸漬を 3 日間、室内での気中乾燥を 4 日間行い、これを 1 サイクルとする乾湿繰返し試験を実施し、鉄筋を促進腐食させた。銀-塩化銀電極を用いて自然電位ならびに分極抵抗を測定し、式(1)により腐食電流密度を求めた。自然電位測定ならびに腐食電流密度測定により鉄筋の腐食状況を追跡するとともに、乾湿繰返し 11 週(材齢 15 週)ならびに 34 週(材齢 38 週)に鉄筋をはつりだし、目視観察を行った。

$$I_{corr} = K (1/R_{ct}) \quad (1)$$

表-2 セメントペーストとモルタルの配合要因

配合名	質量比率				刺激剤
	W	NC	FA	LP	
PL	0.45	1	-	-	-
FA30		0.7	0.3	-	-
FA60		0.4	0.6	-	-
FA60-K-LP				0.3	KOH

表-3 コンクリートの配合

配合名	W/B(%)	単位量(kg/m ³)							
		W	C	FA	S	G	LP	SP	AE
PL	60	177	295	0	854	950	0	0.472	0
FA30	60	177	207	89	854	950	0	0.354	0.0089
FA60	60	177	118	177	854	950	0	0.325	0.0236
FA60-K-LP	60	177	118	177	854	950	89	0.413	0.0245

ここに、 I_{corr} :腐食電流密度($\mu A/cm^2$)

R_{ct} :分極抵抗($k\Omega cm^2$)

K :比例定数(= 26mV)

3 実験結果及び考察

(1) 細孔溶液組成

図-1に各配合の細孔溶液中の OH^- 濃度の経時変化をフライアッシュ置換率別に示す。フライアッシュを使用しない場合には、 OH^- 濃度は材齢経過に伴い増加しているが、フライアッシュを使用した場合には、初期の増加後減少しており、ポズラン反応の進行がうかがえる。フライアッシュの使用によりセメント量が減少するため、刺激剤を使用しない場合ではフライアッシュ置換率の増加に伴い OH^- 濃度も減少している。石灰石微粉末と刺激剤を添加した場合には濃度自体は高いが、経時的に大きく減少しており、フライアッシュ粒子表面の活性化に大きく寄与しているものと思われる。

(2) 細孔径分布

一般に硬化体の空隙の中で、 $0.003\mu m \sim 0.05\mu m$ は小径の空隙として、セメントペーストマトリックスに生成する微細な毛細管空隙である。図-2から図-5にそれぞれの配合の細孔径分布の経時変化を示す。PL では材齢7日ですでに水和の進行が認められ緻密な細孔構造を有している。材齢28日以降の細孔径分布の変化はほぼ同一であり、 $0.05\mu m$ 以上の細孔容積に変化は見られない。フライアッシュを30%(FA30)及び60%(FA60-K-LP)置換した場合には、 $0.05\mu m$ 以上の細孔容積が減少し、材齢経過に伴いポズラン反応が進行し、この空隙が小径側にシフトしている。なお、フライアッシュ置換率60%(FA60)の場合にはセメントの量が少なく、水和反応やポズラン反応の進行が遅いため、 $0.05\mu m$ 以上の細孔が置換率30%の場合より大径の空隙が多く残存している。

刺激剤と石灰石微粉末を添加したFA60-K-LPの場合、刺激剤を添加していないFA60と比較して材齢7日において小径の空隙が多く、 0.05

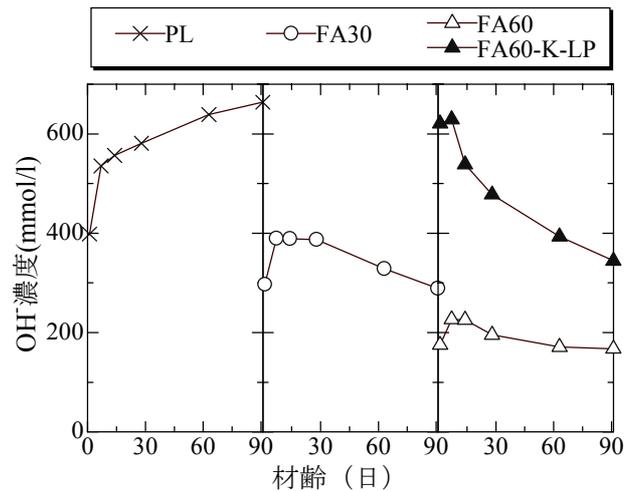


図-1 OH^- 濃度の経時変化

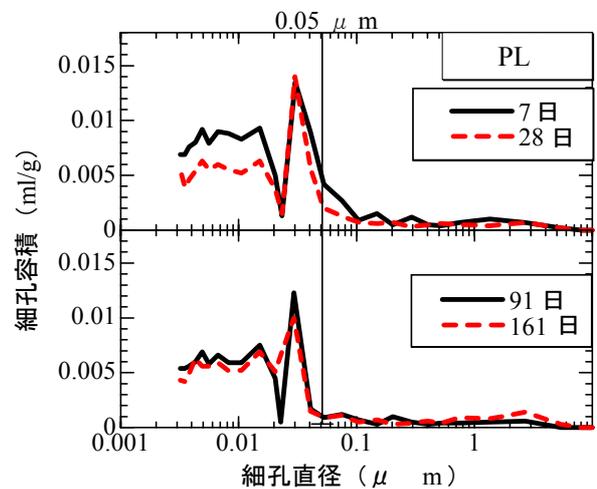


図-2 細孔径分布の経時変化 (PL)

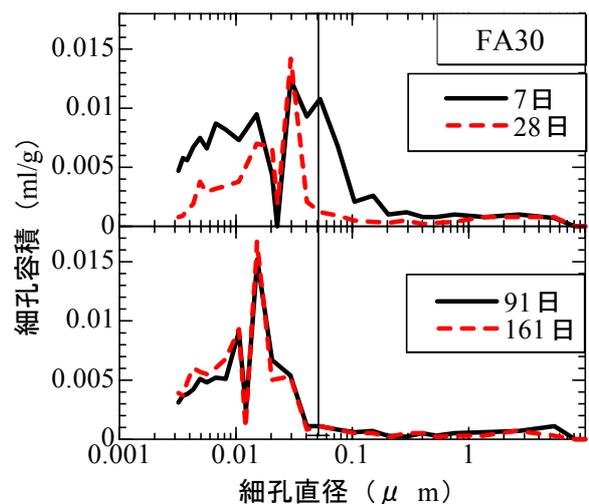


図-3 細孔径分布の経時変化 (FA30)

μm 以上の空隙が少ない。図-6に示すように材齢91日において、FA60-K-LPはFA60と比較して細孔容積が著しく少ないことがわかる。

石灰石微粉末を外割りで添加していることによる粉体量の増加や、石灰石微粉末を多量に混和すると初期材齢におけるセメントの水和を促進することが考えられる。

(3) 鉄筋腐食

腐食電流密度は腐食速度の指標であり、自然電位は腐食状態の指標である。自然電位及び腐食電流密度の判定基準をそれぞれ表-4、表-5に示す。

PL, FA30, FA60 ならびに FA60-K-LP における自然電位と腐食電流密度の関係を図-7から図-10に示す。供試体はすべての配合に関してかぶり 20mm あるいは 30mm であり、それぞれ 6 体ずつ作製した。供試体 1 体について 2ヶ所で測定を行った。その全測定結果をプロットしている。

PL, FA30, FA60-K-LP を比較したとき、PL は乾湿繰返し 11 週ですでに大半の供試体が

90%以上の確率で腐食ありとなる卑側まで移行し、腐食が進行している。腐食後も腐食電流密度は PL が比較的大きくなっている。このことは、腐食が開始した場合においても腐食の進行速度は FA30, FA60-K-LP より PL のほうが早いことを示している。図-6に示したように累積細孔容積はこれら3つの配合で同程度の値を示した。

FA30, FA60-K-LP において腐食の進行が遅くなっている原因として、ポズラン反応の進行に伴い、最初に導入したひび割れ部分の鉄筋周囲に反応生成物が生成され、コンクリート表面のひび割れの幅は一定であるものの、内部の鉄筋周囲において構造の緻密化が生じたことが考えられる。

一方、FA60 では早期から自然電位が卑側に移行し、また腐食電流密度も大きい。図-6からも細孔構造が粗であることは明らかであり、

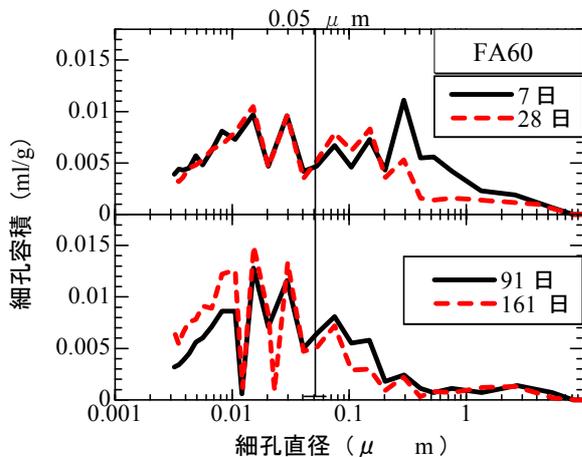


図-4 細孔径分布の経時変化 (FA60)

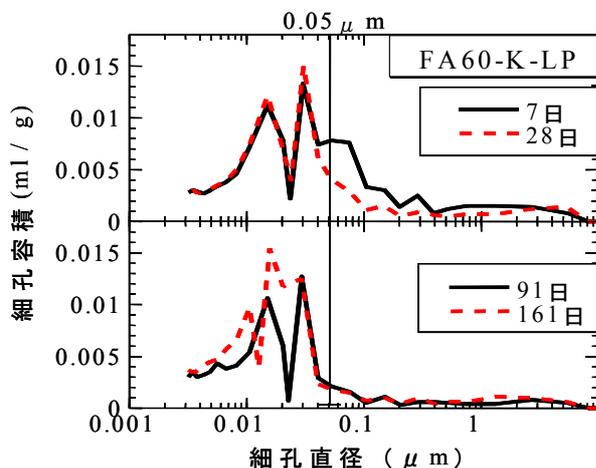


図-5 細孔径分布の経時変化 (FA60-K-LP)

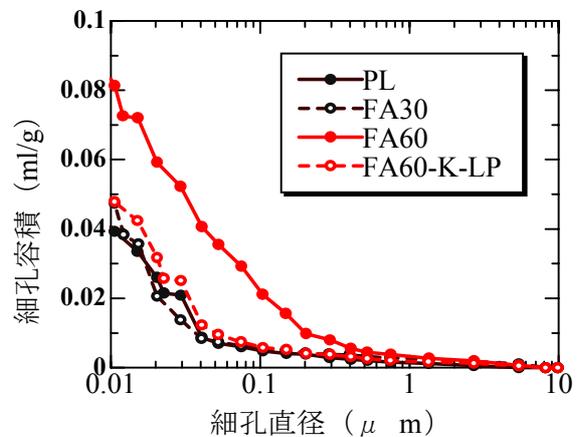


図-6 累積容積経時変化 (材齢 91 日)

表-4 自然電位判定基準⁵⁾

自然電位 (mV)	腐食の確率
$-80\text{mV} < E$	90% 以上腐食なし
$-230\text{mV} < E \leq -80\text{mV}$	不確定
$E \leq -230\text{mV}$	90% 以上腐食あり

表-5 腐食電流密度判定基準⁵⁾

腐食電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	腐食速度の判定
$I_{\text{corr}} < 0.1 \sim 0.2$	不動態状態 (腐食なし)
$0.2 \leq I_{\text{corr}} \leq 0.5$	低～中程度の腐食速度
$0.5 \leq I_{\text{corr}} \leq 1$	中～高程度の腐食速度
$1 < I_{\text{corr}}$	激しい、高い腐食速度

塩分の浸透が速いものと思われる。

乾湿繰返し 34 週において、かぶり 20mm ならびに 30mm の供試体からはつりだした鉄筋の腐食状況をそれぞれ図-11 ならびに図-12 に示す。PL と比較して FA30 の方が腐食している面積、深さともに小さく、FA60 で腐食が極端に著しくなる。その一方で、FA60-K-LP では FA60 と比較して腐食の進行が著しく遅く、FA30 と同程度の腐食にとどまっている。F60-K-LP では石灰石微粉末を外割で添加しているため、F60 と比較して硬化体が緻密化していることが腐食の進行を遅延させた理由として考えられるが、さらに、図-1 に示したように FA60 と比較して OH⁻濃度は高い値で推移している。細孔構造が緻密で高アルカリ環境であるほど、腐食の程度が小さいといえる。なお、乾湿繰返し 11 週においては、鉄筋の腐食している範囲が、乾湿繰返し 34 週の結果と比較して PL および FA30 ではおよそ 1/2、FA60 ではおよそ 1/4 であるのに対し、FA60-K-LP では全く腐食が発生していなかった。

かぶり厚さの影響を比較すると、図-11、図-12 からはかぶりの小さいほうが激しく腐食していることがわかる。全ての供試体で表面ひび割れ幅を同一としているため、かぶりの小さな方が鉄筋位置でのひび割れ幅は大きくなると考えられ、多くの塩化物イオンが浸入し、鉄筋の不動態被膜の破壊が進行しやすいといえる。

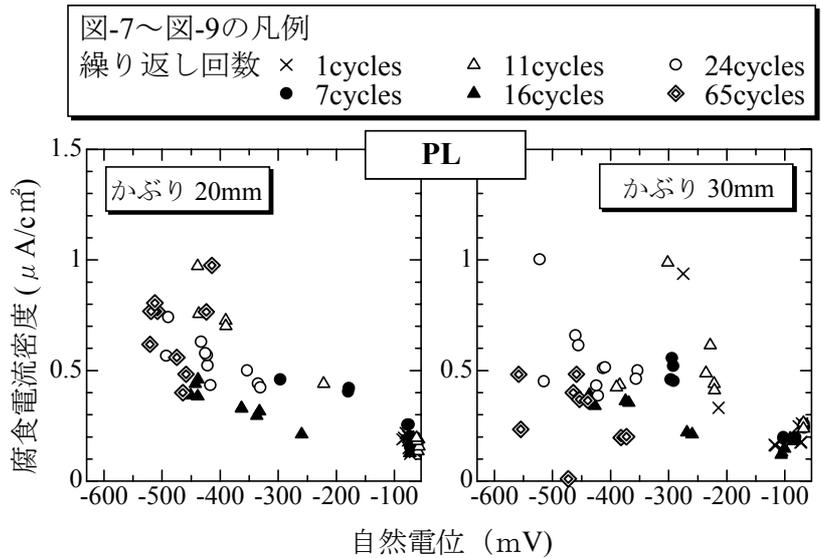


図-7 自然電位と腐食速度の関係 (PL)

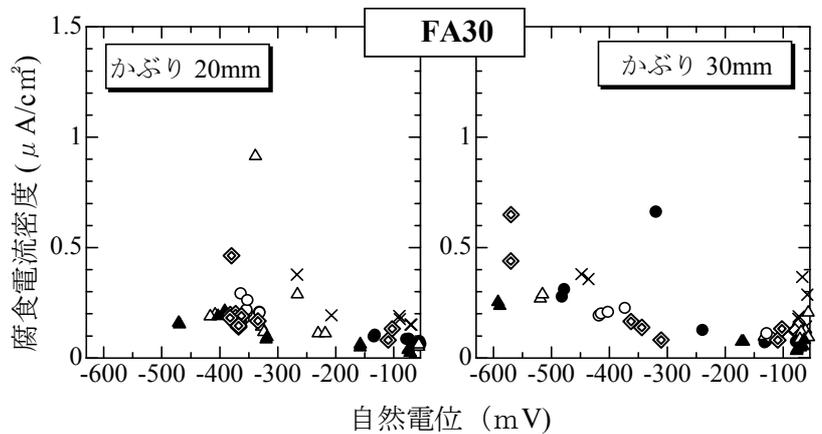


図-8 自然電位と腐食速度の関係 (FA30)

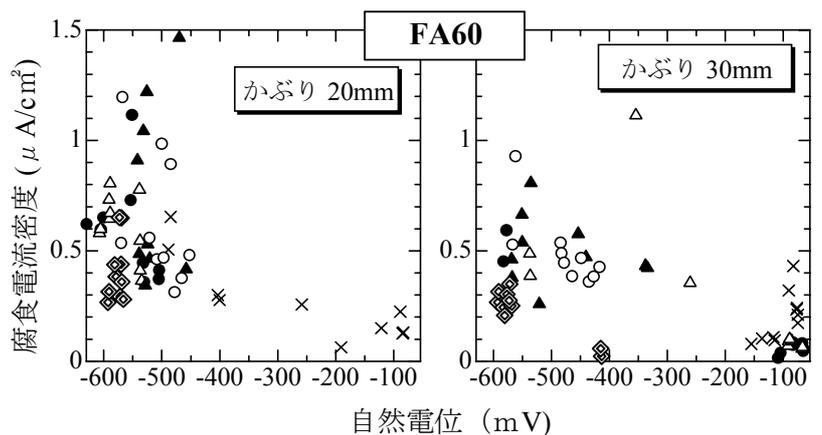


図-9 自然電位と腐食速度の関係 (FA60)

しかし、図-7 から図-10 を見ると、自然電位と腐食電流密度の関係にはかぶりによる明確な違いは見られず、内部鉄筋における腐食状態の差が、反映されていないといえる。

4. 結論

本研究で得られた結論を以下に示す。

(1) ポゾラン反応促進の観点から水酸化カリウムをアルカリ刺激剤として添加し、カルシウム補充用として石灰石微粉末を添加したとき、これらを添加しない場合と比較すると、細孔容積が著しく減少し、ポゾラン反応が活性化され細孔構造が緻密になった。

(2) フライアッシュを置換率60%までの範囲で多量に使用したコンクリートにおける鉄筋腐食の進行は、アルカリ刺激剤と石灰石微粉末を添加することにより著しく遅延することが明らかとなった。

参考文献

- 1) 河合研至ほか: フライアッシュを多量使用したセメントの水和に及ぼす刺激剤の効果, セメントコンクリート論文集 NO.55, pp122-127 (2001)
- 2) K.Kawai et al: Effects of Alkali Ion on Pozzolanic Activity of Concrete Containing High Volume Fly Ash, The Eighth Asia-Pacific Conference on Structural Engineering and Construction, Paper No.1542 (2001)
- 3) 河合研至ほか: 都市型廃棄物を原料として製造されたセメント硬化体の細孔溶液組成, セメント・コンクリート論文集, V-55, pp165 (2001)
- 4) ASTM-C876: Standard Test Method for Half Cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete (1980)
- 5) CEB Working Party V/4.1: Strategies for testing and Assessment of Concrete Structure Affected by Reinforcement Corrosion (draft 4), BBRI-CSTC-WTCB (1997)

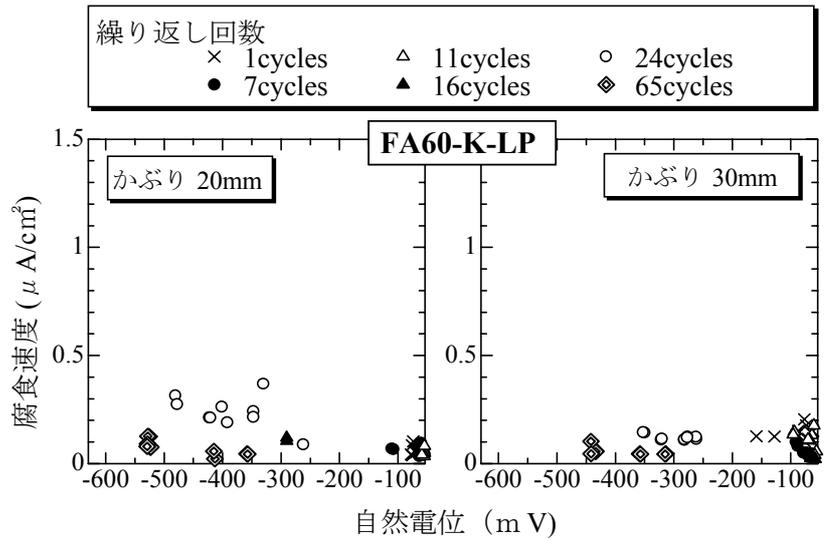


図-10 自然電位と腐食速度の関係 (FA60-K-LP)

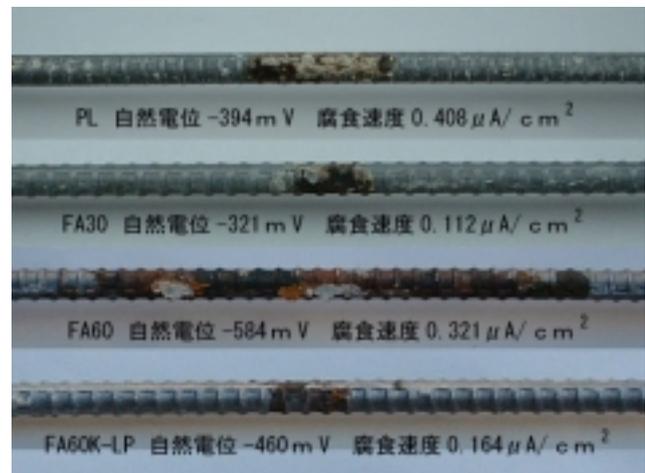


図-11 かぶり 20mm における各配合の腐食状況(34cycles, 上から PL, FA30, FA60, FA60-K-LP)

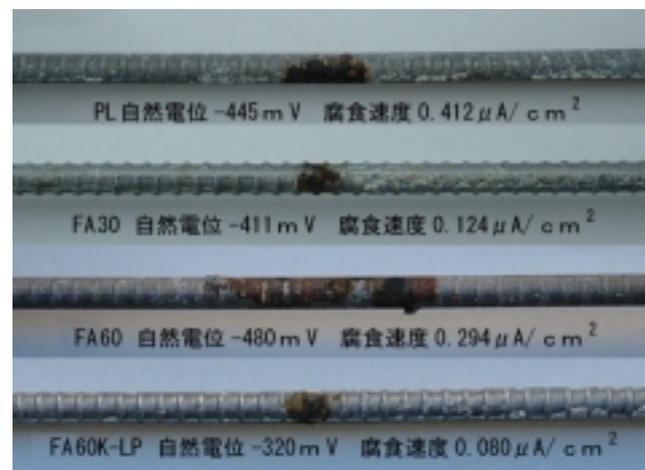


図-12 かぶり 30mm における各配合の腐食状況 (34cycles, 上から PL, FA30, FA60, FA60-K-LP)