

ジオポリマーの物理化学的特性が鋼材の腐食性状に及ぼす影響

Influence of geopolymer physicochemical properties on the steel corrosion

金沢工業大学 准教授 花岡 大伸

(研究計画ないし研究手法の概略)

1) 研究の目的

ジオポリマーはフライアッシュや高炉スラグ微粉末といった産業副産物を活性フィラー（粉体の結合材）とし、セメントを使用せずに、コンクリートと同程度あるいはそれ以上の強度を得ることができる材料であり、環境低負荷型の建設材料のひとつとして注目されている。ジオポリマーに関する耐久性については、これまでに多くの研究がなされており、アルカリ溶液の pH や養生温度、高炉スラグ微粉末の置換率などが、強度および物質透過抵抗性に影響すると報告されている^{例えば 1, 2)}。一方で、ジオポリマーに埋設された鉄筋の腐食性状については、内在塩分で検討された事例³⁾などが報告されているが、鉄筋腐食に関する知見は少なく、研究データの蓄積が望まれている。以上の背景を踏まえて本研究では、ジオポリマーの塩分および水分浸透性とジオポリマーに埋設した鉄筋の腐食性状を評価した。

2) ジオポリマーの配合および作製方法

ジオポリマーの使用材料を表-1 に、表-2 にジオポリマーの配合を示す。ジオポリマーの配合は文献⁴⁾を参考とし、アルカリ溶液における Al/W (Na/H₂O のモル比) を 0.104、Si/Al (Si/Na のモル比) を 0.707 とした。また、フライアッシュを活性フィラーのベースとし、高炉スラグ微粉末を 10%、15% および 20% 体積置換したケースを設けた。なお、本研究では比較用として、普通ポルトランドセメント（以下、OPC）を用いたモルタル (W/C=0.5、S/C=2.5) も同時に作製した。ジオポリマーは、モルタルミキサを使用し、活性フィラーと細骨材を 1

表-1 使用材料

種別	記号	材料	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	強熱減量 (%)
35%水酸化ナトリウム水溶液	AS	水酸化酸ナトリウム (固形物)	1.30	—	—
		水 (水道水)			
水ガラス	WG	珪酸ソーダ 1号			
活性フィラー	FA	フライアッシュII種 (敦賀火力発電所産)	2.30	4770	1.30
	BFS	高炉スラグ微粉末 4000 (日鉄高炉セメント社製)	2.91	3830	0.16
細骨材	S	川砂 (手取川産)	2.58	—	—
水	W	水道水	1.00	—	—

表-2 ジオポリマーの配合 (kg/m³)

種類	FA	BFS	1.5倍 WG	35% NaOH	W	S	A/W (モル比)	Si/A (モル比)	単位水量 (kg/m ³)
BFS0	543	0	232	52	64	1297	0.104	0.707	238
BFS10	489	69							
BFS15	462	103							
BFS20	434	137							

※空気量は 0 と仮定、BFS は体積置換

分 30 秒空練りした後、アルカリ溶液を投入して、低速で 1 分間、その後さらに高速で 1 分 30 秒練り混ぜて作製した。また、全ての供試体は、打込み直後から温度 20℃、相対湿度 60% の常温環境下で封緘養生した。

3) 実験方法

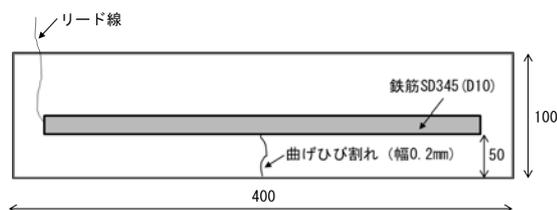
試験項目を表-3 に示す。温度 20℃、相対湿度 60% の環境で材齢 28 日および 91 日まで封緘養生を行った後、圧縮強度試験を行い、圧縮強度と静弾性係数を求めた。塩分浸透試験は、材齢 28 日まで封緘養生した後、供試体 (φ50×100mm) の上面および側面をエポキシ樹脂で被覆し、供試体の底面を暴露面とした。供試体の暴露は、温度 20℃ の環境で、塩水 (3%NaCl 溶液) に 28 日間および 91 日間浸漬した。塩分浸透深さは、供試体を割裂し、文献⁵⁾を参考に、0.1N の硝酸銀水溶液を割裂面に噴霧し、銀白色に呈色した深さを測定した。水分浸透試験は、材齢 28 日まで封緘養生した供試体を、温度 40℃ の環境で 28 日間乾燥させ、JSCE-G582-2018 (短期の水掛かりを受けるコンクリート中の水分浸透速度係数試験方法 (案)) に準じて行った。すなわち、供試体 (φ100mm×200mm) の底面 25mm を切断し、残った供試体の側面をアルミテープで被覆し、供試体の下部 10±1mm を水に浸漬させた。浸漬開始から 5 時間、24 時間、48 時間後に、水から引き上げた供試体を割裂し、割裂面に発色現像剤を吹きかけ、発色した深さを水分浸透深さとして測定した。さらに、水分浸透深さと浸漬時間の平方根の傾きにより、水分浸透速度係数を算定した。表-4 に鉄筋腐食試験のケースを示す。鉄筋腐食試験では、BFS15 の配合と OPC モルタルで比較した。鉄筋腐食試験に用いた供試体の概要を図-1 に示す。供試体は 100×100×400mm の直方体とし、かぶりが 50mm となる位置に鉄筋 (SD345、D10) を埋設した。また、本研究では、鉄筋の自然電位を測定する Type A 供試体と、鉄筋の腐食速度を測定する Type B 供試体を用いた。図-1 に示すように、Type A 供試体には通常の鉄筋を、Type B 供試体には鉄筋に流れるマクロセル腐食電流を直接測定するため、リード線により電気的に導通させた分割鉄筋を埋設した⁶⁾。なお、Type B 供試体には、エポキシ樹脂で塗装した曲げ補強鉄筋も別に埋設した。全ての供試体は、打設後 28 日間は封緘養生し、その後、一部の供試体は 3 点曲げ載荷を行い、供試体中央に幅 0.2mm の曲げひび割れを導入した。その後、供試体底面以外の 5 面をエポキシ樹脂で被覆し、塩水浸漬

表-3 試験項目

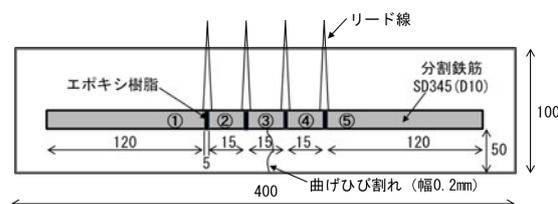
項目	試験方法	試験体
圧縮強度試験	JIS A 1108	φ 100×200mm
	JIS A 1148	
塩分浸透試験	浸漬法	φ 50×100mm
水分浸透試験	JSCE G 582	φ 100×200mm
鉄筋腐食試験	非破壊試験	100×100×400mm

表-4 鉄筋腐食試験のケース

配合	曲げひび割れ (幅 0.2mm)	
	OPC	無し
GP BFS15	無し	有り



(1) TypeA (自然電位測定)



(2) TypeB (腐食速度測定)

図-1 鉄筋腐食試験の供試体 (単位 mm)

(3%NaCl 溶液) 3.5 日と乾燥 (20°C、60%) 3.5 日を 1 サイクルとした塩害促進暴露を行った。鉄筋の腐食評価は、①銅硫酸銅電極を用いた自然電位の測定 (Type A)、②鉄筋の分極曲線の測定 (Type A)、③マクロセル腐食電流および交流インピーダンス法による腐食速度の測定 (Type B)、④供試体解体による鉄筋の腐食調査 (Type A) を行った。

(実験調査によって得られた新しい知見)

1) 圧縮強度と弾性係数

BFS 置換率と圧縮強度および静弾性係数の関係を図-2、図-3 に示す。これらによると、フライアッシュのみを活性フィラーとした BFS0 の圧縮強度は、材齢 91 日においても 10N/mm² に達していないことが分かる。また、材齢 28 日、91 日ともに BFS の置換率が高くなるほど、圧縮強度および静弾性係数が大きくなっている。さらに、図-2 および図-3 に示すように、圧縮強度および静弾性係数は、BFS 置換率の増加に伴い直線的に大きくなっており、これらは既往の研究^(例えば 7、8)と同様な結果である。

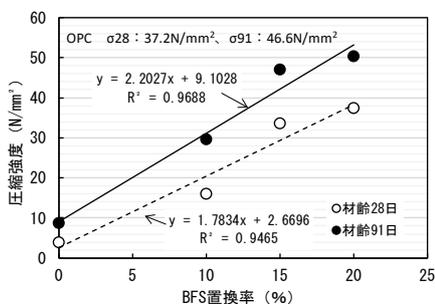


図-2 BFS 置換率と圧縮強度の関係

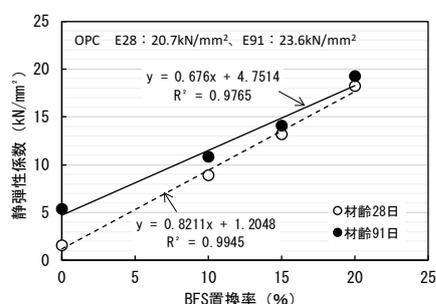


図-3 BFS 置換率と静弾性係数の関係

2) 物質透過抵抗性

BFS 置換率と塩分浸透深さの関係を図-4 に示す。これによると、BFS 置換率が 0% の場合、塩分浸透深さは暴露期間 91 日において、100mm 近くまで塩分が浸透していることが認められる。一方で、BFS20% 置換の場合では、暴露 91 日の塩分浸透深さが 20mm 程度であり、BFS を置換することにより、遮塩性が向上している。また、BFS0% 置換の場合は、暴露期間 28 日から 91 日にかけて塩分が 40mm 近く深部にまで浸透しているが、BFS を置換した配合では、暴露 28 日以降、塩分浸透深さがほとんど変化しておらず、塩分の拡散が停滞している傾向がみられた。ここで、塩分浸透深さは図-4 に示すように、BFS 置換率の増加に伴い、指数関数的に小さくなっていることが認められる。これらの結果は、李ら²⁾ならびに原田ら⁷⁾の研究で報告されているように、BFS の置換により細孔空隙量が少なくなり、塩化物イオンの拡散係数が小さくなったためと考えられる。なお、圧縮強度が同等であった、OPC と BFS 置換率 15% の塩分浸透深さを比べると、OPC の塩分浸透深さは、BFS15% 置換の半分以下であった。

水分浸透試験の結果を図-5 に示す。これによると、塩分浸透と同様に、BFS 置換率が高くなるほど、水分浸透深さが小さくなっていることが分かる。また、浸漬時間 48 時間後の BFS 置換率 0% に対する水分浸透深さの割合は、BFS 置換率 10% の場合は 70% 程度、BFS 置換率 15%、20% の場合は 35% 程度であった。このことから、水分の浸透に関しては、BFS 置換率が 15% 以上になると、次に浸漬時間の平方根と水分浸透深さとの関係から、水分浸透速度係数を算定した。図-6 に BFS 置換率と水分浸透速度係数の関係を示す。これによると、

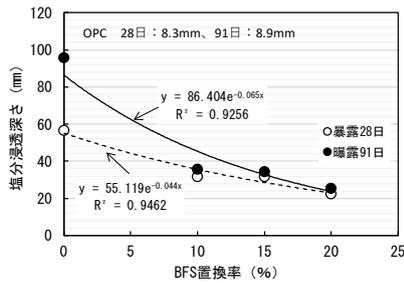


図-4 塩分浸透深さ

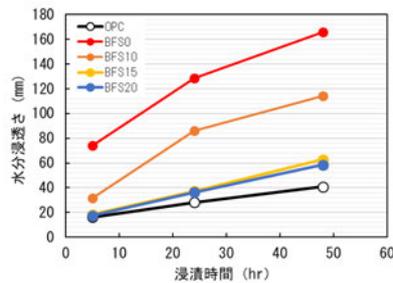


図-5 水分浸透試験の結果

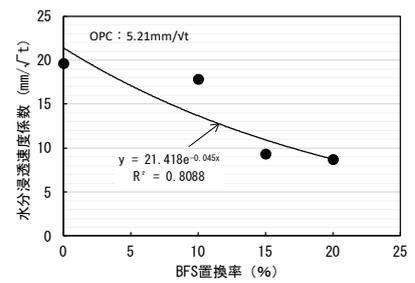


図-6 水分浸透速度係数

BFS 置換率 15%、20%の水分浸透速度係数は、OPC の値よりも大きいですが、8.5~9.5mm/√t 程度であった。また、ジオポリマーにおける水分浸透速度係数は、BFS 置換率の増加に伴って、指数関数的に小さくなる傾向がみられた。すなわち、通常のコンクリートでもみられるように、ジオポリマーにおいても BFS による水密性の向上が確認された。

3) 鉄筋の腐食性状

図-7 に Type A 供試体で測定した自然電位の経時変化の結果を示す。ここで、ASTM C 876 による鉄筋腐食の評価基準⁹⁾によると、銅硫酸銅電極 (CSE) に対して、-200mV 以上の場合は、鉄筋が「90%以上の確率で腐食なし」、-200~-350mV では「不確定」、-350mV 以下は「90%以上の確率で腐食あり」の判定となる。図-7 によると、OPC のひび割れ無し供試体の自然電位は、-250mV 付近を推移しており、「不確定」と判定される。一方で、OPC のひび割れ有り供試体の自然電位は、-550mV 程度であることから、「90%以上の確率で腐食あり」の判定となった。次に BFS15 の自然電位をみると、ひび割れの有無によらず、-350mV を大きく下回っており、「90%以上の確率で腐食あり」の判定となった。ここで、BFS15 のひび割れ無し供試体は、暴露 14 日目から 98 日にかけて、-600mV 以下の低い電位となっている。この結果は、暴露 14 日の時点において、塩分が鉄筋位置にまで浸透していた可能性もあるが、図-4 に示した塩分浸透深さの結果を鑑みると、その可能性は低いと考えられる。したがって、BFS15 のひび割れ無し供試体で自然電位の値が低く計測されたのは、OPC に比べて pH が低い可能性や、鉄筋周囲の生成物の違いによる影響と推察される。

図-8 には、暴露 98 日後に BFS15 と OPC のひび割れ無し供試体 (Type A) で測定した鉄筋の分極曲線を示す。分極曲線の測定は、供試体の下面中央部に 100×100mm の対極板 (ステンレス板) を設置し、Ag/AgCl を参照電極として、鉄筋の電位を強制的に 1mV/s で卑へ変化させ、その時に流れる電流をカソード分極曲線として記録した。続いて、鉄筋の電位を強制的に 1mV/s で貴へ変化させ、その時に流れる電流をアノード分極曲線として記録した。また、本研究では鉄筋の長さ 300mm を測定範囲と仮定し、アノード・カソード分極曲線の電流密度を整理した。図-8 によると、BFS15 のアノード分極曲線は OPC に比べて、大きく右側にシフトしていることから、アノード反応が生じやすい環境であることが分かる。同様に、カソード分極曲線を比較すると、BFS15 のカソード分極曲線は OPC に比べて、右側に位置している。したがって、BFS15 中の鉄筋は、OPC に比べて水分と酸素の供給が多く、鉄筋のカソード反応が生じやすい環境であったと考えられる。また、これらの結果は図-5 の水分浸透試験の結果や図-7 の自然電位の結果と傾向が一致している。これらのことから、BFS15 は OPC に比べて鉄筋の腐食速度が大きくなると考えられる。

図-9 に Type B 供試体で測定した鉄筋の腐食速度を示す。まず、暴露 28 日後の結果をみ

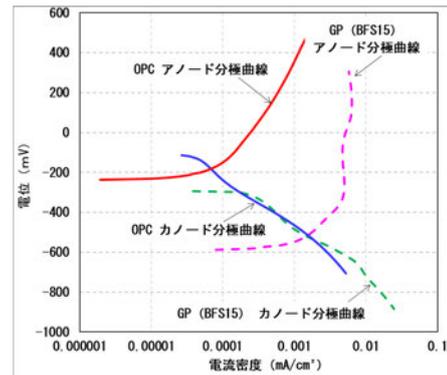
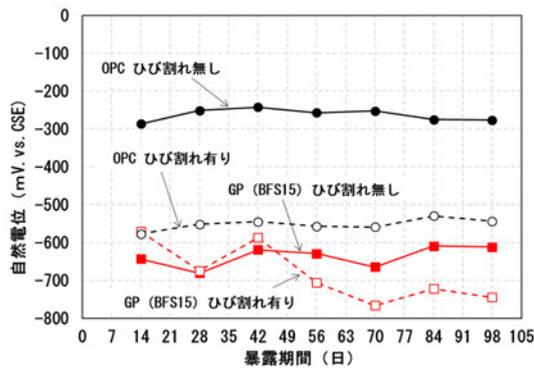


図-7 鉄筋の自然電位 (Type A 供試体) 図-8 鉄筋の分極曲線 (Type A 供試体)

ると、OPC のひび割れ有り供試体において、曲げひび割れを導入した供試体中央付近で腐食速度がやや大きくなっていることが分かる。一方、BSF15 のひび割れ有り供試体の腐食速度は、暴露 28 日時点では小さい値であった。次に、暴露 56 日後の結果をみると、曲げひび割れを導入した BSF15 と OPC の供試体では、供試体中央付近で腐食速度が大きくなっていることが分かる。これは、ひび割れ部から塩分や水および酸素が供給され、鉄筋の腐食反応が活性化したためである。一方で、BSF15 のひび割れ無し供試体をみると、鉄筋番号 2、3 の位置で腐食速度が $1.0\sim 2.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度とやや大きい値を示している。暴露 91 日の結果においても、BSF15 のひび割れ無し供試体は、鉄筋番号 2、3 の位置における腐食速度がやや大きい。これは、図-7 で示した Type A 供試体の自然電位の結果と傾向が一致しており、非破壊試験の結果では、BFS15 のひび割れ無し供試体は、鉄筋が腐食している可能性が高いと考えられる。また、ひび割れ有り供試体の腐食位置に着目すると、配合によらず、暴露 91 日目には腐食速度が 1 カ所で大きくなり、マクロセル腐食が生じている。さらに、暴露 28 日、56 日および 91 日における腐食速度や腐食位置をみても、BFS15 のひび割れ有り供試体は、OPC のひび割れ有り供試体と同様な腐食性状であった。ただし、鉄筋の腐食性状は、保護されている環境の影響を受けやすいため、アルカリ溶液における Al/W や養生温度などによっても異なると考えられる。

図-10 に Type A 供試体から取り出した鉄筋状況を示す (暴露 98 日目)。非破壊試験の結果では、BFS15 のひび割れ無し供試体は、鉄筋が腐食している可能性が高いと考えられたが、図-10 に示すように、解体調査の結果からは鉄筋の腐食 (錆) は認められなかった。また、供試体の解体調査時に塩分の浸透状況を確認したところ、塩分浸透深さは 30mm 程度であった。このことから、非破壊試験において、BFS15 のひび割れ無し供試体が腐食傾向にあった原因は、塩分とは別の影響と考えられる。現時点では、それらの影響を解明できていないが、鉄筋周囲の pH や生成物の違いなどが考えられる。また、活性フィラーに BFS を置換すると、ジオポリマーの粘性が高くなることで、供試体内部に大きな気泡が残りやすくなり、それらが腐食に影響した可能性なども考えられる。次に、ひび割れ有り供試体から取り出した鉄筋の腐食状況を比較すると、ひび割れ付近では BFS15 の方が OPC に比べて腐食面積がわずかに広いことが分かる。ただし、腐食の程度が小さいため、現時点では両者に明確な差はないものと考えられる。なお、図-8 に示した分極曲線の測定結果や、ひび割れ無し供試体の結果などを踏まえると、今後、OPC に比べてジオポリマーに埋設した鉄筋の腐食量が大きくなることが示唆された。鉄筋の腐食性状については、引続き長期的な暴露と計測を行う予定である。

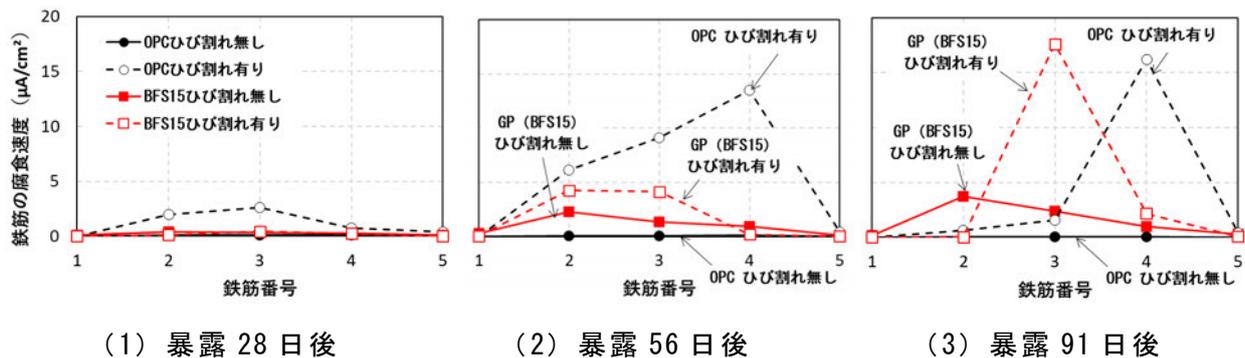


図-9 鉄筋の腐食速度 (Type B 供試体)



図-10 鉄筋の腐食状況 (Type A 供試体)

(発 表 論 文)

投稿予定

参考文献

- 1) 上原元樹、南浩輔、平田紘子、山崎淳司：ジオポリマー硬化体の配合・製造法と諸性質、コンクリート工学年次論文集、Vol.37、No.1、pp.1987-1922、2015.7
- 2) 李備暲、金圭康、濱幸雄、曹俸碩：スラグ基盤ジオポリマーコンクリートの強度発現特性と耐久性評価、コンクリート工学年次論文集 Vol.37、No.1、pp.229-234、2015.7
- 3) 佐藤隆経、上原元樹、南浩輔、山崎淳司：ジオポリマー硬化体の種々の配合、作製法における生成物と pH 等諸性質との関係、コンクリート工学年次論文集、Vol.38、No.1、pp.2325-2330、2016.7
- 4) 日本コンクリート工学会：建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会報告書、pp.201-202、2017.9
- 5) Otsuki N., Nagataki S. and Nakashita K.: Evaluation of the AgNO₃ solution spray method for measurement of chloride penetration into hardened cementitious matrix materials、 Construction and building materials、 Vol.7、 No.4、 pp.195-201、 1993.12
- 6) 宮里心一、大即信明、小長井彰祐：分割鉄筋を用いたマクロセル電流測定方法の実験的・理論的検討、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.23、No.2、pp.547-552、2001.
- 7) 原田耕司、合田寛基、一宮一夫、日比野誠：ジオポリマーの高炉スラグの影響に関する基礎的研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.36、No.1、pp.2236-2241、2014.7
- 8) 一宮一夫、津郷俊二、原田耕司、浜田政：ジオポリマーモルタルの配合ならびに諸製造法に関する基礎的研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.33、No.1、pp.575-580、2011.7
- 9) ASTM C876-91、Standard Test Method for Half-Cell Potential of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete、Annual Book of ASTM Standards、 Vol.03.02、 pp.457-462、 Jan.1999