

[1130] 自然環境下に暴露したコンクリート中の鉄筋の腐食性状

笹谷輝彦^{*1}・鳥居和之^{*2}・川村満紀^{*3}

1. まえがき

コンクリート中の鉄筋は中性化または塩化物イオンの存在により不動態皮膜が破壊され、それ以後の鉄筋腐食の進行過程では外部からの水と酸素の供給が律速反応となることが知られている。従って、鉄筋腐食を防止するためには十分なかぶりを確保するとともにかぶりコンクリートを密実なものにすることが基本となる。一般に、鉱物質混和材（フライアッシュ、高炉スラグ微粉末およびシリカフューム）を使用したコンクリートは、ポゾラン反応の過程での緻密な内部組織の形成により塩化物イオン、炭酸ガスなどの腐食因子のコンクリートへの拡散・透過を大きく低減できることが確認されている。しかし、Pageらによって指摘されているように [1] 、鉱物質混和材を使用したコンクリートではポゾラン反応の進行過程でコンクリートの細孔溶液中のOH⁻イオン濃度が減少し、鉄筋腐食が生じるCl⁻イオン濃度の限界値が低下する可能性もある。著者らは、屋内での塩水への浸漬・乾燥の繰り返し試験の結果より、鉱物質混和材を使用したコンクリートでは鉄筋腐食に対する良好な防食機能を期待できることを確認しているが [2] 、実際の自然環境下では、乾燥・湿潤・凍結融解および温度変化などの種々の物理的作用が同時に加わるので、自然環境下におけるコンクリート中の鉄筋の腐食性状は屋内試験の結果と必ずしも一致するとは限らないようである。

本研究では、自然環境下に暴露した各種コンクリートの鉄筋腐食に対する防食性能を比較することを目的とし、鉄筋を埋設したコンクリート供試体を石川県内の海岸および塩分の影響を受けない内陸部の建物屋上に約5年間暴露し、コンクリート中の鉄筋の腐食性状に及ぼす配合および養生条件の影響について検討を行った。

2. 実験概要

表-1 各種コンクリートの配合

	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)			スランプ (cm)	空気量 (%)
			W	C	混和材		
OPC45	45	36	135	300		2.0	4.5
OPC55	55	38	165	300		8.5	5.5
OPC65	65	40	195	300		18.0	5.7
FA55	55	38	165	210	90	15.5	5.5
BS55	55	38	165	150	150	12.5	5.2
SF55	55	38	165	270	30	2.0	5.6

ある。コンクリートの配合は、単位セメント量（または結合材量）を300kg/m³、水セメント比を45%、55%および65%（鉱物質混和材を使用した場合の水結合材比は55%とした）である。また、フライアッシュ（略号FA、比重：2.28、ブレーン値：3960cm²/g）、高炉スラグ微粉末（略号BS、比重：2.92、ブレーン値：3700cm²/g）およびシリカフューム（略号SF、比重：2.33、BET比表面積：24.2m²/g、シリカ含有率：90.4%）の重量置換率はそれぞれ30%、50%および10%である。コンクリートの配合を表-1に示す。鉄筋埋設コンクリート供試体は100×100×400mmの角柱であり、鉄筋（φ10mmのみがき鋼棒）をかぶり厚さ25mmの位置に配置し、環境の影響を受ける1面以外の5面はすべてアクリル系塗料で塗装した。コンクリートの初期養生条件は水中養生7日十気中養生21日（略号A、水中養生7日後に温度20°C、湿度60%の屋内に放置）および水中養生28日（略号W、温度20°Cの水中に

※1 (株) 国土開発センター、土木本部、交通技術部、工修 (正会員)

※2 金沢大学助教授、工学部土木建設工学科、工博 (正会員)

※3 金沢大学教授、工学部土木建設工学科、工博 (正会員)

浸漬) の 2 種類である。コンクリートは初期養生終了後、海洋環境(石川県松任市徳光海岸の突堤)および屋外環境(金沢大学工学部内の建物屋上)に暴露し、その間自然電位の電気化学的測定を定期的に行うことにより鉄筋の腐食状況をモニタリングするとともに、暴露 5 年の時点で鉄筋埋設コンクリート供試体を解体し、鉄筋の腐食減量および腐食面積率を測定した。また、コンクリート中の塩化物イオン濃度の分布を JC1-SC5 に従って求めるとともに、コンクリート供試体の割裂断面に 1% のフェノールフタレイン溶液を噴霧し、中性化深さを測定した。さらに、鉄筋近傍より採取したコンクリート断片の粉末試料について X 線回折および示差熱分析を行うとともに、鉄筋とコンクリートの界面を走査型電子顕微鏡により観察した。

3. 実験結果および考察

3-1 自然電位の経時変化

図-1 および 2 に海洋環境下に暴露した各種コンクリートの自然電位の経時変化を示す。普通セメントコンクリートでは、水セメント比が小さなほど自然電位は貴側の値を示す。水セメント比 4.5% のものは長期間に渡って自然電位が -200mV 前後に維持されており、暴露期間の長期化に伴う卑変は生じていない。しかし水セメント比 5.5% および 6.5% のものは暴露 1 年後から徐々に卑側に移行し、特に水セメント比 6.5% のものは暴露 2 年にてクラス R (ASTM C-876 の評価基準、腐食が 90% 以上の確率で生じている) に達している。またいずれの配合においても、初期水中養生期間の長いもの (W) は短いもの (A) よりも貴側の値を示しており、その傾向は暴露 1 年後から顕著になる。一方、鉱物質混和材を使用したコンクリートでは、同一水セメント比の普通セメントコンクリートと比較して、暴露直後は卑側の値を示すが、暴露 1 年までに貴側に移行し、その後も卑変はあまり生じていない。暴露 5 年の段階ではシリカフュームコンクリート (-200~-220mV)、フライアッシュコンクリート (-150~-250mV)、高炉スラグ微粉末コンクリート (-250~-300mV) の順番で卑側の値を示しており、自然電位の計測結果からは、鉱物質混和材を使用したコンクリートの鉄筋腐食の傾向は明確には認められない。

図-3 および 4 に建物屋上に暴露した各種コンクリートの自然電位の経時変化を示す。コンクリートの種類に関わらず建物屋上に暴露したコンクリートの自然電位は、海洋環境下に暴露したコンクリートよりもいずれの場合も貴側の値を示す。すなわち、塩分の影響を受けない屋外環境下では、普通セメントコンクリートの水セメント比 6.5% (A) のみが暴露 2 年以降に卑側に移行するが認められる。また、鉱物質混和材を使用したコンクリートの自然電位は -100mV よりも貴側の値を示しており、暴露期間中長期に渡って安定な状態に保たれている。

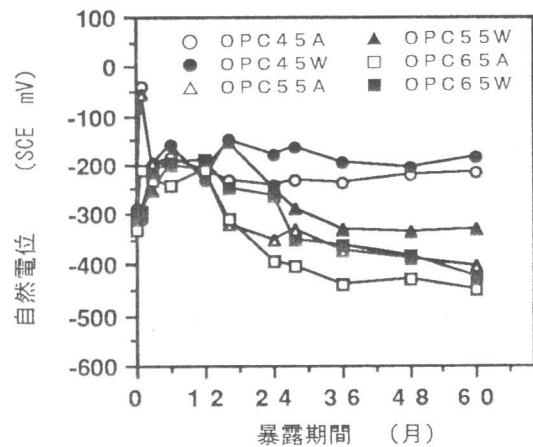


図-1 普通セメントコンクリートの自然電位(海洋環境暴露)

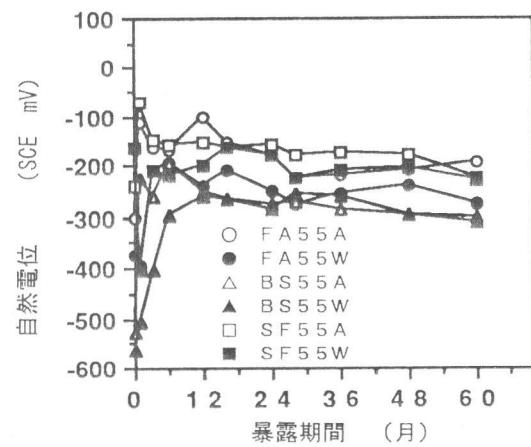


図-2 鉱物質混和材を使用したコンクリートの自然電位(海洋環境暴露)

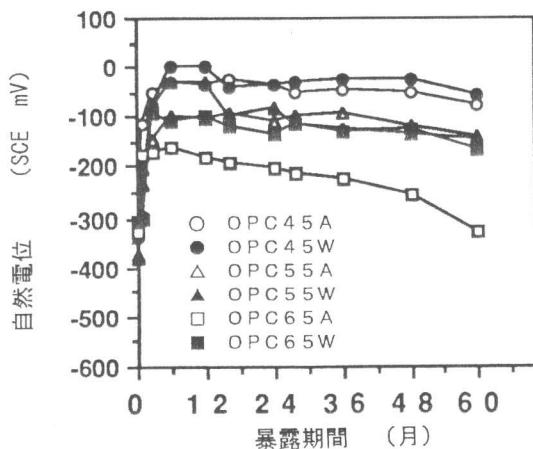


図-3 普通セメントコンクリートの自然電位(建物屋上暴露)

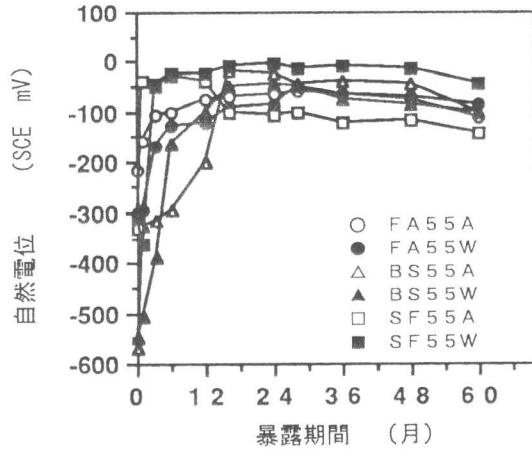


図-4 鉱物質混和材を使用したコンクリートの自然電位(建物屋上暴露)

3-2 鉄筋の腐食状況

表-2に各種コンクリートの暴露5年における鉄筋の腐食面積率および腐食減量を示す。鉄筋の腐食の程度には関係なくいずれのコンクリート供試体にも鉄筋の腐食によるコンクリート表面のひびわれの発生は観察されなかった。これはコンクリートのかぶり(25mm)の鉄筋径(10mm)に対する比が2.5と大きいことによるものである。海洋環境下に暴露したコンクリートについては、普通セメントコンクリートの水セメント比5.5%(A), 6.5%(A,W)のものに腐食が確認され、特に水セメント比6.5%(A)のものには断面欠損をともなう腐食(孔食)が顕著であった。一方、鉱物質混和材を使用したコンクリートでは、高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートのみに軽微な鉄筋の腐食の発生が認められた。高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートにおける鉄筋腐食の発生理由は現段階では必ずしも明確ではないが、高炉スラグ微粉末を

使用したコンクリートでは暴露開始後に自然電位が大きく卑側に移行することから判断すると、鉄筋の不動態皮膜の形成が十分でなかった可能性もある。このことに関連して、高炉スラグ微粉末に含まれる硫黄分の存在、鉄筋近傍における水酸化カルシウムの保護層の消失が高炉スラグ微粉末を使用したコンクリート中の鉄筋の不動態皮膜の形成およびその安定性にどのような影響を及ぼしているかについてさらに検討する必要があるものと思われる[3]。一方、建物屋上に暴露したコンクリートについては、水セメント比6.5%(A)のみが中性化のプロントが鉄筋位置に達していなかったにも関わらず鉄筋の腐食が発生した。

3-3 塩化物イオンの浸透状況および中性化深さ

図-5および6に海洋環境下に暴露した各種コンクリートの暴露5年における塩化物イオンの浸透状況を示す。

表-2 鉄筋の腐食面積率および腐食減量

	腐食面積率 (%)	腐食減量 (%)	腐食状況
海洋環境暴露			
OPC 45 A	—	0.54	腐食なし
OPC 45 W	—	0.60	腐食なし
OPC 55 A	26.9	1.15	局部的腐食
OPC 55 W	—	0.56	腐食なし
OPC 65 A	24.6	2.10	全面的腐食
OPC 65 W	41.4	1.96	全面的腐食
FA 55 A	—	0.30	腐食なし
FA 55 W	—	0.33	腐食なし
BS 55 A	10.7	0.81	局部的腐食
BS 55 W	15.3	0.37	局部的腐食
SF 55 A	—	0.69	腐食なし
SF 55 W	—	0.34	腐食なし
建物屋上暴露			
OPC 45 A	—	0.56	腐食なし
OPC 45 W	—	0.47	腐食なし
OPC 55 A	—	0.52	腐食なし
OPC 55 W	—	0.54	腐食なし
OPC 65 A	12.4	0.90	局部的腐食
OPC 65 W	1.1	0.59	局部的腐食
FA 55 A	—	0.44	腐食なし
FA 55 W	—	0.57	腐食なし
BS 55 A	—	0.41	腐食なし
BS 55 W	—	0.51	腐食なし
SF 55 A	—	0.42	腐食なし
SF 55 W	—	0.35	腐食なし

普通セメントコンクリートでは、水セメント比による塩化物イオンの浸透状況の相違が明確に現れており、実際に腐食が観察された水セメント比5.5% (A) および6.5% (A, W) のものは、鉄筋の埋設位置(25~50mm)における塩化物イオン量(コンクリート重量に対するパーセンテージ)は0.1%以上であり、この値は腐食発生の限界値とされている $\text{Cl}^- = 1.2 \text{ kg/m}^3$ を大きく越えていた。特に水セメント比6.5%のものは、25~50mmと50~75mmとの間で塩化物イオン量がほとんど変わらず、かぶりコンクリートによる塩化物イオンの浸透の抑制効果がほとんど期待できないことが分かる。一方、鉱物質混和材を使用したコンクリートでは、表面部(0~25mm)の塩化物イオン量は普通セメントコンクリートと同程度または多少大きくなる傾向にあるが、鉄筋埋設位置(25~50mm)では塩化物イオンの浸透は大きく抑制されており、さらに50mmを越える位置では塩化物イオンの浸透は全く認められなかった。この結果は海洋暴露8ヶ月の時点でのものとほぼ同様な傾向を示しており、鉱物質混和材を使用したコンクリートでは長期に渡って良好な塩化物イオン浸透の抑制効果が確認できる[4]。

図-7にコンクリートの鉄筋埋設位置(25~50mm)における塩化物イオン浸透量と暴露開始時における急速塩化物イオン透過性試験(AASHTO T-277)の結果との関係を示す。普通セメントコンクリートでは、塩化物イオン量が0.1%を越えるものについて腐食の発生が認められたが、それらの値はAASHTO T-277により求めた塩化物イオン透過量の評価基準「High」の領域と対応している。しかし、鉱物質混和材を使用したコンクリートでは、塩化物イオンの浸透が表面部に限られていることもあり、急速試験の結果との相関性はほとんど認められない[5]。

図-8に自然環境下に暴露したコンクリートの暴露5年における中性化深さを示す。海岸および建物屋上の両環境下において、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートの中性化深さは普通セメントコンクリートおよびシリカフュームを使用したコンクリートよりも大きくなつた。また中性化の進行は暴露開始前の養生条件とも密接な関係があり、普通セメントコンクリートおよび鉱物質混和材を使用したコンクリートともに初期水中養生期間が短いもの(A)ほど暴露5年における中性化深さが大きくなつた。しかし、自然

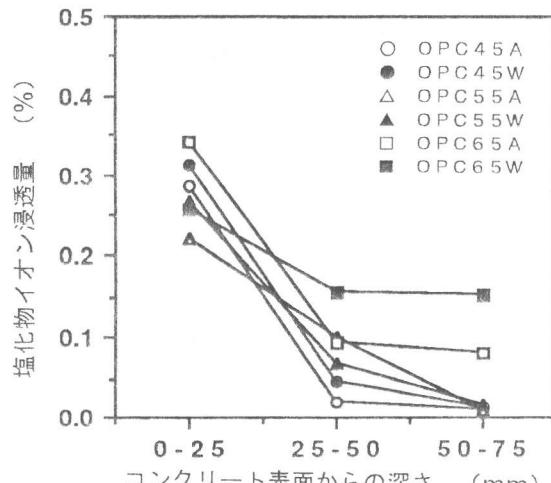


図-5 塩化物イオン浸透量
(普通セメントコンクリート)

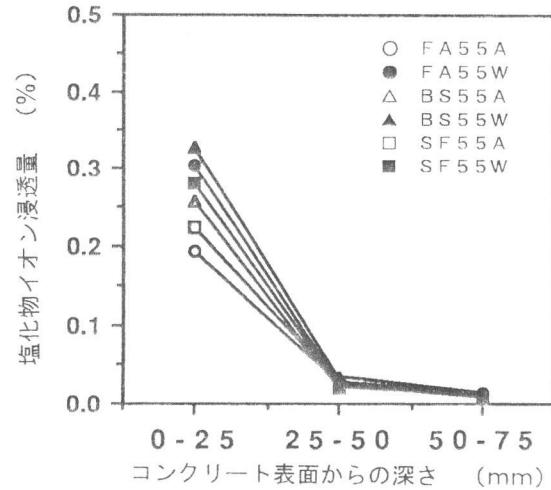


図-6 塩化物イオン浸透量
(鉱物質混和材を使用したコンクリート)

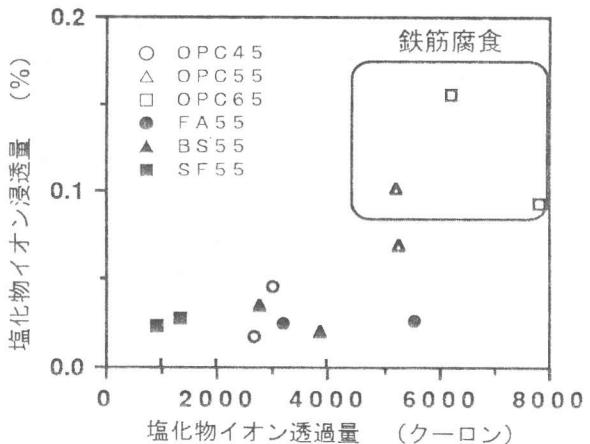


図-7 AASHTO T-277の結果と
塩化物イオン浸透量の関係

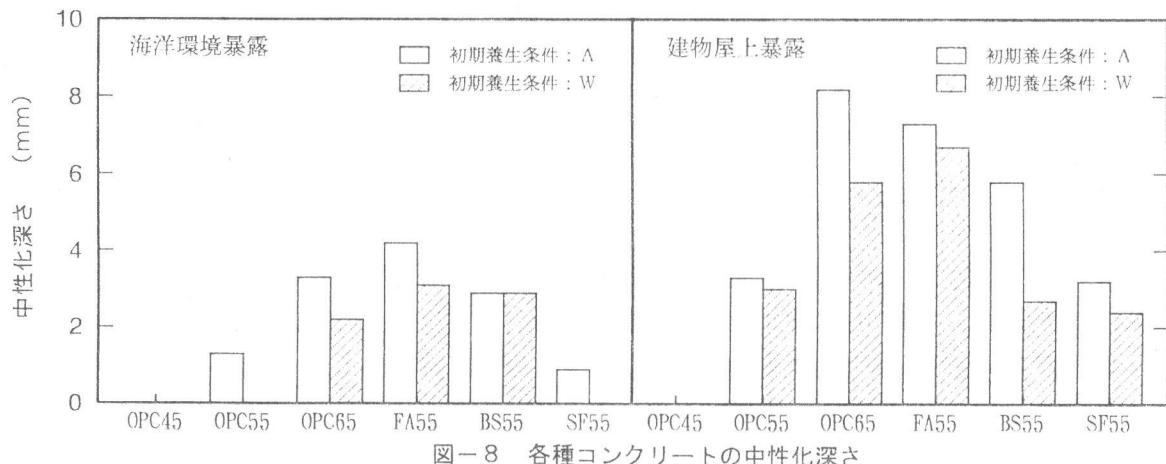


図-8 各種コンクリートの中性化深さ

環境下に暴露したコンクリートの中性化深さは最大でも10mm程度であり、中性化のフロントはいずれの場合も鉄筋の位置(25mm)には達していなかった。

3-4 鉄筋近傍の組織とCa(OH)₂量

コンクリート中の鉄筋腐食の進行過程では、鉄筋近傍のCl⁻、OH⁻イオンの移動度と水酸化カルシウムの緩衝作用が重要な役割を果たしており、鉱物質混和材の使用は鉄筋の界面組織の均質・緻密化と、水酸化カルシウムの保護層の消失との相反する影響を持つことが指摘されている[1,2]。

表-3に海洋環境下に5年間暴露したコンクリートのX線回折の結果を示す。鉱物質混和材を使用したコンクリートの水酸化カルシウムのピークは普通セメントコンクリートよりもいずれもかなり小さく、ポゾラン反応の進行により鉄筋近傍の水酸化カルシウムが大きく減少しているのが認められる。また、普通セメントコンクリートでは、初期水中養生期間の長いもの(W)は短いもの(A)と比較して鉄筋近傍により多くの水酸化カルシウムが残存しているのも認められる。さらに、フェノールフタレイン溶液による試験では、この部分は非中性化の領域に入るが、

鉄筋の近傍の分析では炭酸カルシウム(カルサイト)の明瞭なピークが認められることから判断すると、中性化的フロントを越えた部分でも局部的に炭酸化が進行している可能性もある。これらの傾向は図-9および10に示す海洋環境下に5年間暴露したコンクリートの示差熱分析においても同様に認められる。屋外暴露を行ったコンクリートでは、長期に渡る乾燥・湿潤の繰返しの過程でコンクリート内部の水酸化カルシウムの移動および溶脱と局部的な炭酸化が進んでいるようであり、このことはコンクリートの種類によってフェノールフタレイン溶液による呈色状況に大きな相違が認められることからも明らかである(例えば、水セメント比65%のように透過性の大きなコンクリートでは、フェノールフタレイン溶液による呈色が全体的に非常に薄くなり、中性化フロントの境界も不明瞭になった)。

表-3 各種コンクリートのX線回折の結果 (CPS)

	Ca(OH) ₂ (18.1°)	CaCO ₃ (29.3°)	Ettringite (9.0°)	Friedel's Salt (11.2°)
表面部 (0~25mm)				
OPC45A	125	150	90	65
OPC55A	150	260	100	35
OPC65A	535	475	110	100
FA55A	ND	430	115	ND
BS55A	ND	430	120	100
SF55A	40	290	80	50
OPC45W	95	185	90	60
OPC55W	225	255	130	75
OPC65W	370	370	100	80
FA55W	25	260	85	65
BS55W	20	225	75	90
SF55W	65	225	150	60
鉄筋近傍 (25~50mm)				
OPC45A	320	230	165	ND
OPC55A	245	180	90	60
OPC65A	770	195	130	160
FA55A	130	165	125	80
BS55A	245	170	140	ND
SF55A	245	155	135	ND
OPC45W	125	115	70	ND
OPC55W	560	160	210	120
OPC65W	OS	145	190	240
FA55W	80	110	155	ND
BS55W	85	135	115	ND
SF55W	90	165	90	ND

ND : Not-detected

OS : Over-scaled

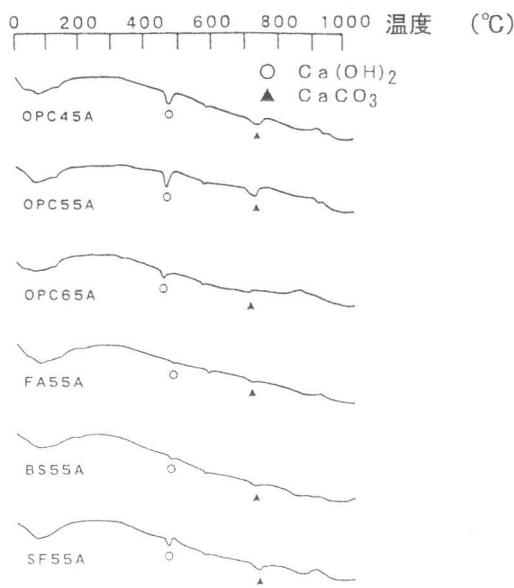


図-9 各種コンクリートの示差熱分析の結果
(鉄筋近傍、初期養生条件:A)

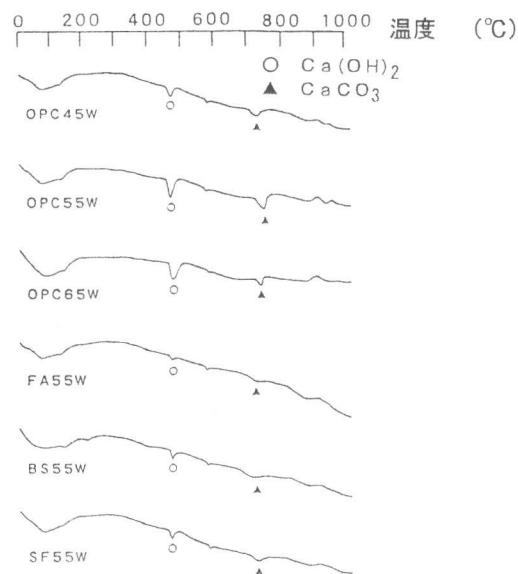


図-10 各種コンクリートの示差熱分析の結果
(鉄筋近傍、初期養生条件:W)

4. 結論

自然環境下に5年間暴露したコンクリート中の鉄筋の電気化学的測定を行った結果、普通セメントコンクリートでは、自然電位の測定結果は実際の鉄筋腐食状況ともよく対応しており、電気化学的モニタリングは鉄筋の腐食状況を推定するのに有効な手段となることが確認された。しかし、鉱物質混和材を使用したコンクリートでは電気化学的モニタリングの結果のみで鉄筋の腐食状況を推定することは困難であった。また海洋環境下に暴露した普通セメントコンクリートでは、塩化物イオン量が0.1%を越える場合に腐食が発生しており、急速試験法(AASHTO T-277)により求めた塩化物イオン透過量とも対応関係が認められた。一方、海洋環境下に暴露したフライアッシュおよびシリカフュームを使用したコンクリートでは長期に渡って良好な防食機能が確認されたが、高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートは、塩化物イオンの浸透量が小さいにも関わらず、腐食が発生した。

〈謝辞〉本研究をまとめるにあたり、適切なご助言を賜りました金沢大学梶川康男教授に謝意を表します。

（参考文献）

- 1) Page, C. L. et al., "Pore Solution Composition and Chloride Binding Capacity of Silica Fume Cement Paste", *Materials and Structures*, Vol. 19, No. 91, pp. 19-25, 1983
- 2) Torii, K. and Kawamura, M., "Chloride Corrosion of Steel Bars in Concretes Containing Various Mineral Admixtures", *Blended Cement in Construction*, Elsevier Applied Science, pp. 416-428, 1991
- 3) Macphee, D. E. and Cao, H. T., "Theoretical Description of Impact of Blastfurnace Slag (BSF) on Steel Passivation in Concrete", *Magazine of Concrete Research*, Vol. 45, No. 162, pp. 63-69, 1993
- 4) 鳥居和之・川村満紀・笹谷輝彦、"コンクリートの塩素イオン透過性に関する研究"、セメント・コンクリート論文集、No. 44, pp. 506-511, 1990
- 5) 鳥居和之・川村満紀・笹谷輝彦、"急速試験法(AASHTO T-277)によるシリカフュームコンクリートの塩化物イオン浸透性の評価"、土木学会・シリカフュームを用いたコンクリートに関するシンポジウム論文集, pp. 61-66, 1993