

論文 鉄筋を有するコンクリートの中性化による pH の変化と鉄筋腐食に関する研究

太田 貴士^{*1}・橋高 義典^{*2}・松沢 晃一^{*3}

要旨: 本研究では、鉄筋近傍の中性化の進行状況やコンクリート内 pH の推移を把握することを目的に、鉄筋を埋設したモルタル供試体に対して、温湿度を変えた促進中性化試験を行い、供試体断面の中性化深さおよび pH の測定を実施した。その結果、コンクリート内部の鉄筋周囲において、二酸化炭素は鉄筋との境界面に沿って浸透し、鉄筋周辺の中性化の進行が速くなることがわかった。また、中性化深さと鉄筋腐食度との関係を把握するために、同供試体に対して電気化学的測定を行った結果、中性化の進行とともに腐食電流密度は増加し、中性化が鉄筋位置に到達するとその傾向が大きくなることが確認された。

キーワード: 中性化, pH, 鉄筋腐食, 自然電位, 塩化物イオン

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化要因のひとつである中性化とは、大気中の二酸化炭素がコンクリート内に侵入し、炭酸化反応を起こすことによって細孔溶液の pH が低下する現象である。中性化によってコンクリート自体に物理的な劣化が進むわけではないが、内部鉄筋の発錆によるかぶりコンクリートの剥落および構造物の耐久性低下が問題となっている。通常のコンクリート内部は pH12~13 の強アルカリ性であるため、内部鉄筋の表面には不動態皮膜が形成され、腐食は起こらない。しかし、中性化によってコンクリート内の pH が低下すると、不動態皮膜が失われ腐食が進行する。鉄筋腐食と pH に関する研究として、大岸、張ら¹⁾は鉄筋を pH5, 7, 9, 14 の 4 水準からなる水溶液中に浸漬し、腐食を促進させた実験を行い、pH が低くなるほど鉄筋の重量損失率が大きくなることを明らかにしている。このように、コンクリート内部における鉄筋周辺の pH と腐食は密接に関係していると考えられる。しかし、鉄筋を含む断面における中性化進行過程および pH の経時変化などを詳細に把握した研究は少ない。

本研究では、塩化物イオン量、水セメント比などを変化させ、鉄筋を埋設したモルタル供試体に対して、温湿度を変えた促進中性化試験を行い、供試体断面の中性化深さおよび pH を測定することで、鉄筋近傍の中性化の進行状況やコンクリート内 pH の推移を把握した。また、同供試体に対して電気化学的方法による鉄筋腐食度の測定を行い、コンクリート内部鉄筋の自然電位や分極抵抗値を求め、中性化深さと鉄筋腐食度との関係性について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

表-1 に本研究で行った実験の要因と水準を示す。供試体はモルタルとし、水セメント比は通常の 60%に加えて、ブリーディングや施工不良等により耐久性に問題が生じた部分を想定し、高水セメント比 80, 100%を含めた 3 水準とした。塩化物含有量は 0, 2.4kg/m³の 2 水準とした。鋼材位置の塩化物イオン濃度が 1.2 kg/m³に達する時点で腐食が開始するという考えが一般的にあり²⁾、本研究では鉄筋腐食を促進するという意味で、その 2 倍の塩化物量とした。促進中性化試験時の温度は 20, 60℃の 2 水準、湿度は 30, 60%RH の 2 水準、二酸化炭素濃度は 10%とした。

表-1 実験の要因と水準

要因	水準
水セメント比 (%)	60, 80, 100
かぶり厚 (mm)	10
塩化物含有量 (kg/m ³)	0, 2.4
温度 (°C)	20, 60
湿度 (%RH)	30, 60
二酸化炭素濃度 (%)	10

表-2 使用材料

材料	種類および物性
セメント	普通ポルトランドセメント：密度 3.16g/cm ³
細骨材	砂岩砕砂：表乾密度 2.61g/cm ³ 吸水率 1.15% 粗粒率 3.05

*1 大成建設株式会社技術センター 修士 (工学) (正会員)

*2 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科建築学域 教授 工博 (正会員)

*3 首都大学東京大学院 都市環境科学研究科建築学域 助教 修士 (工学) (正会員)

表-3 調合および基本的性状

供試体名	水セメント比 (%)	砂セメント比 (S/C)	質量(kg/m ³)				フロー値 (mm)	材齢 4 週強度(N/mm ²)		
			水	セメント	細骨材	塩化物量		圧縮	割裂引張	曲げ
60-N	60	3.2	280	466	1491	—	176	50.8	3.7	8.7
60-Cl	60	3.2	280	466	1491	2.4	187	45.1	3.6	7.7
80-N	80	4.3	289	362	1556	—	188	28.4	2.4	5.6
80-Cl	80	4.3	289	362	1556	2.4	182	31.9	2.1	6.8
100-N	100	5.0	309	309	1545	—	184	23.8	1.8	5.1
100-Cl	100	5.0	309	309	1545	2.4	189	22.1	2.0	4.7

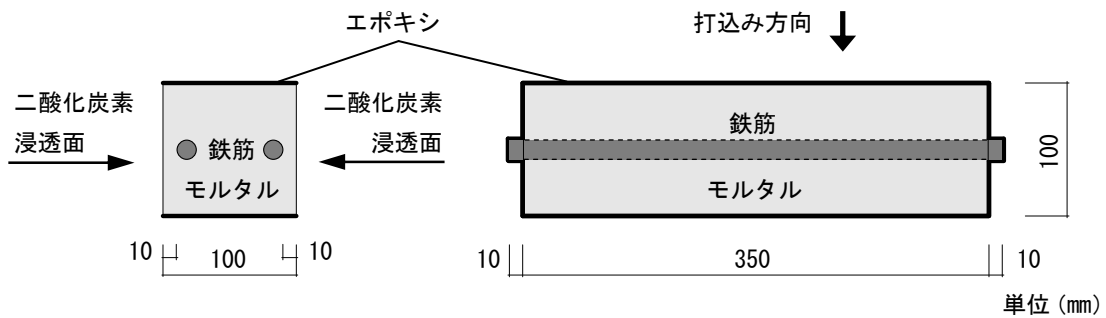


図-1 供試体概要

表-2 にモルタルに用いた使用材料を示す。セメントは普通ポルトランドセメント，細骨材は砕砂を用いた。鉄筋は径 13mm，SR295 の丸鋼（以下，鉄筋）を，供試体作製前に 10%クエン酸二アンモニウム水溶液に浸漬させ，黒皮を除去したものをを用いた。

表-3 にモルタル供試体の調合および基本的性状を示す。供試体自体に極端な分離等が生じないように，各調合でフロー値が一定となる砂セメント比をあらかじめ検討し調合を決定した。いずれの調合においても，目標フロー値を 180±10mm とした。また，圧縮強度および曲げ強度は 40×40×160mm 供試体により求め，割裂引張強度は φ50×100mm 供試体により求めた。いずれの試験にも，標準養生を行った材齢 4 週の供試体を用いた。

モルタルの練混ぜには容量 50 リットルのパン形ミキサを使用した。ミキサにセメントと細骨材を投入し 30 秒間練り混ぜ，次に水を投入し 30 秒間混ぜた後に掻き落としを行い，さらに 60 秒間練り混ぜ，型枠に打ち込んだ。打ち込み後の供試体を観察した範囲では，ブリーディングは若干生じていた。水セメント比 60%の供試体は打ち込み後 1 日で，水セメント比 80%は 3 日で，水セメント比 100%の供試体は 6 日で脱型した。脱型後，材齢 4 週まで 20℃，60%RH の恒温恒湿室にて気中養生を行った。

図-1 に促進中性化試験に用いた供試体概要を示す。

表-4 促進中性化試験条件

試験条件	温度 (°C)	湿度 (%RH)	二酸化炭素濃度(%)	塩化物含有量 (kg/m ³)
1	20	60	10	0
2				2.4
3	60	60		0
4				2.4
5	60	30		0
6				2.4

供試体寸法は 100×100×350mm とし，モルタル打ち込み側面からのかぶり厚が 10mm となるように鉄筋を埋め込んだ。鉄筋端部の露出部分は，腐食を防ぐためにエポキシ樹脂によりシーリングを行った。なお，供試体は各試験条件につき 2 体とした。また，供試体の中性化深さ進展把握のために，鉄筋を埋め込まないダミー供試体(50×100×300mm)も作製した。

2.2 実験方法

表-4 に促進中性化試験時の条件，図-2 に実験の流れを示す。供試体は材齢 4 週まで養生を行った後，促進中性化試験機にて，各温度，湿度，二酸化炭素濃度で促進中性化試験を行った。なお，供試体は試験開始前日に，

供試体打ち込み側面2面のみから二酸化炭素が浸透するように、それ以外の4面をエポキシ樹脂によるシーリングを行った。

促進中性化試験開始後、ダミー供試体の中性化深さが所定の位置(2.5, 5, 7.5, 10, 13.5, 16.5, 19.5, 23, 26, 30mm)まで達したのを確認し、鉄筋埋設供試体を端部から長辺方向に50mm間隔で割裂し、供試体片の断面のpHを測定した。中性化深さは1側面を6等分した5箇所を計測箇所とし、その平均値とした。

供試体本体から突出している鉄筋は、割裂面から5~10mm出る位置で切断し、10%クエン酸二アンモニウム水溶液に浸漬させて錆びを除去し、長さ重量を計測した。また、鉄筋切断後の供試体本体断面には、1%フェノールフタレイン溶液を噴霧し、ノギスを用いて断面の中性化深さを測定した。その後、供試体内部の鉄筋腐食度を電気化学的方法により測定した。なお、本研究ではフェノールフタレインによって赤紫色に呈色した域との境界を中性化深さとしている。

2.3 供試体断面のpH測定方法

図-3に供試体断面のpH測定箇所を示す。pH測定箇所は、鉄筋周りの位置(以下、鉄筋周り)および打ち込み上面から鉄筋中心までの中間位置(以下、通常位置)のそれぞれ7箇所とし、暴露面からの深さ方向33mmまでを7分割した箇所とした。pHの測定には、電極のセンサ部がフラット型のpH計を用いた。測定の手順は、まず割裂面に霧吹きで純水を噴霧し、3×10mm程度の大きさに切ったサンプリングシートを測定箇所に10秒間置き、供試体の細孔溶液を抽出させた後、サンプリングシートをpH計のセンサ部に接触させて測定した。

2.4 鉄筋腐食における電気化学的測定方法

供試体内部鉄筋の腐食度の測定は、株式会社四国総合研究所製の携帯型腐食診断器SRI-CM-3を用いて、分極抵抗法によりを行った。測定は10Hzおよび20mHzの2周波数の交流インピーダンス値を計測し、分極抵抗およびコンクリート抵抗を求めた。また、同時に鉄筋の自然電位も測定した。求めた分極抵抗値より、式(1)を用いて腐食速度を算出した。

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

ここに、 I_{corr} : 腐食電流密度 (A/cm^2), R_{ct} : 分極抵抗 (Ωcm^2), K : 比例定数 (0.026V) である³⁾。

なお、pH測定および腐食度測定は、20°C, 60%RHの恒温恒湿室にて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 促進中性化試験およびpH測定結果

図-4に水セメント比100%, 試験条件20°C, 60%RHにおける中性化の状況とpH測定分布結果を示す。なお、

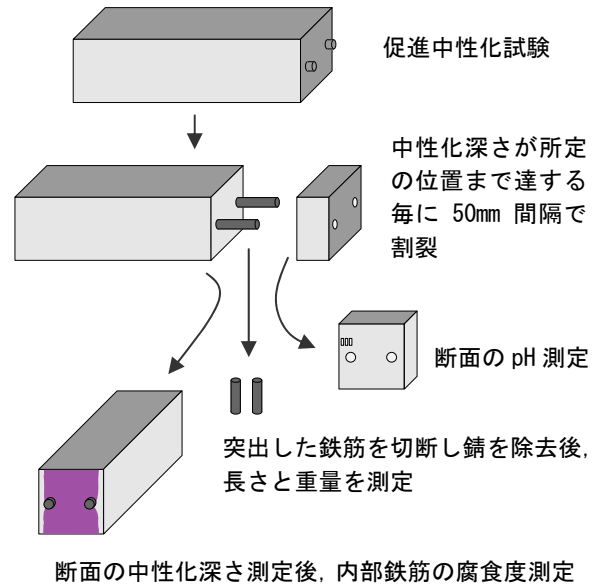


図-2 実験の流れ

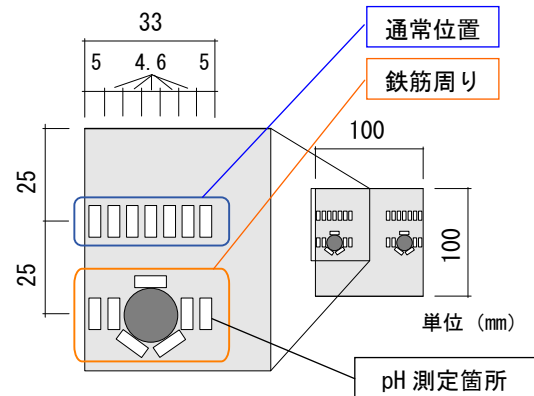


図-3 供試体断面のpH測定箇所

供試体断面の写真は供試体作製時のモルタル打ち込み面を上にして載せている。中性化域ではpH 9.0前後、未中性化域ではpH 11.5前後を示した。中性化が鉄筋端(深さ10mm)付近まで到達後、中性化深さは通常位置よりも鉄筋周りの方が深くなる傾向が見られた。これは本来均一に浸透していく二酸化炭素が、鉄筋によって遮蔽されて進路を閉ざされ、二酸化炭素が鉄筋とモルタルとの界面を浸透することにより、鉄筋の周辺部分のモルタルの中性化の進行が速くなるためと考えられる。骨材とセメントペーストとの境界面には、周囲と不連続でポラスな領域が存在する⁴⁾が、鉄筋とモルタルとの境界面においても上記と似た領域が存在し、二酸化炭素の浸透を助長したのではないかと考えられる。また、ブリーディングの影響により、特に鉄筋下面の中性化が速く進んでいた。供試体上面および下面で中性化が進行しているのは、供試体とエポキシ塗装との間に部分的に剥がれが生じたためと考えられる。

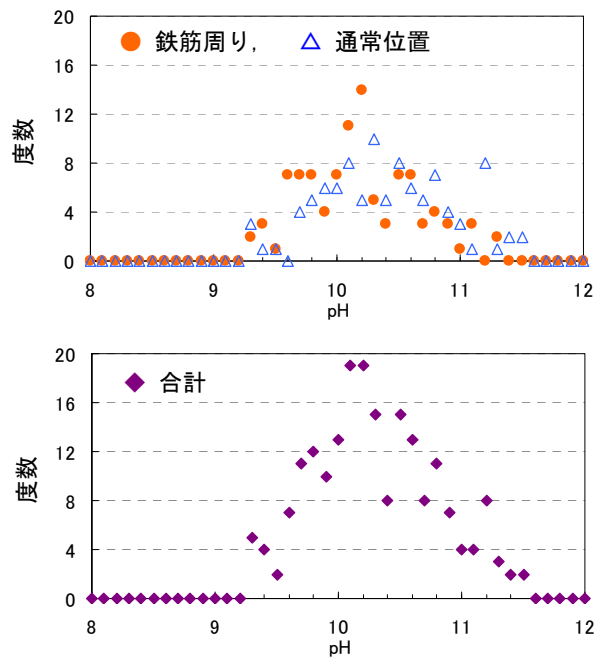
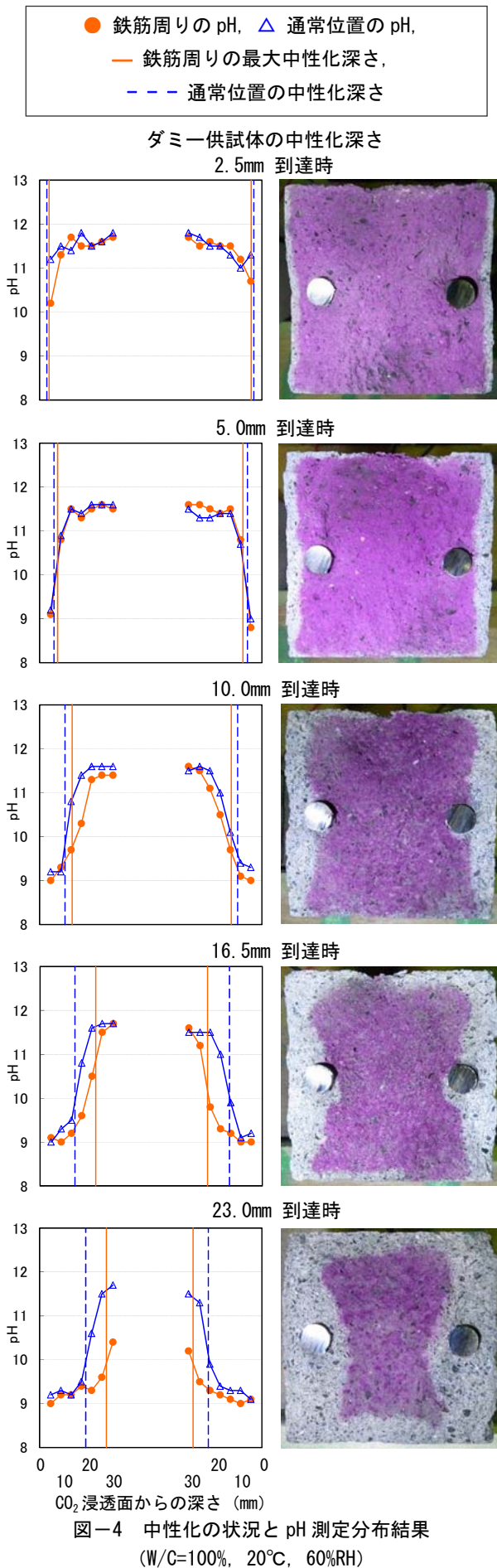


図-5 呈色境界部における pH の分布 (W/C=100%)

図-5 に呈色境界部における pH の分布を示す。この分布は、中性化深さおよび pH 測定結果のグラフにおける、中性化深さと pH の交点から求めた。鉄筋周りおよび通常位置における pH の分布に大きな相違は無く、分布のピークは pH10.2 付近を示した。

図-6 に各試験条件における中性化の状況と pH 測定分布結果、図-7 に各試験条件の中性化進行状況の比較を示す。いずれの水セメント比、試験条件においても鉄筋周囲に回り込むように中性化が進行した。同じ試験条件で比較すると、水セメント比が高いほど鉄筋周り通常位置の中性化深さの差が小さくなっている。また、同じ水セメント比における試験条件で比較すると、60°C 30%RH, 60°C 60%RH, 20°C 60%RH の順に二つの差が小さくなった。上記の試験条件の順は、中性化の進行速度が速かった条件の順と一致している。今回の実験条件においては、中性化速度が速い環境ほど、鉄筋を含む断面における中性化の進展は均一になる結果となった。

3.2 鉄筋腐食度測定結果

表-5 に自然電位法による腐食性評価の一例⁵⁾、図-8 に鉄筋周りにおける中性化深さと鉄筋腐食度との関係、図-9 に鉄筋の発錆状況を示す。なお、図-8 においてグラフの横軸は鉄筋のかぶり厚と中性化深さの差を表す「中性化残り」としている。また、自然電位は飽和 KCl-Ag/AgCl 電極電位 (vs.Ag/AgCl) を飽和硫酸銅電極電位 (vs.CSE) に換算して表したものである。

腐食電流密度は、多少の増減はあるものの中性化が進むにつれて増加した。塩化物有りの供試体は、無しのものに比べて高い値であり、塩化物の有無による差が顕著

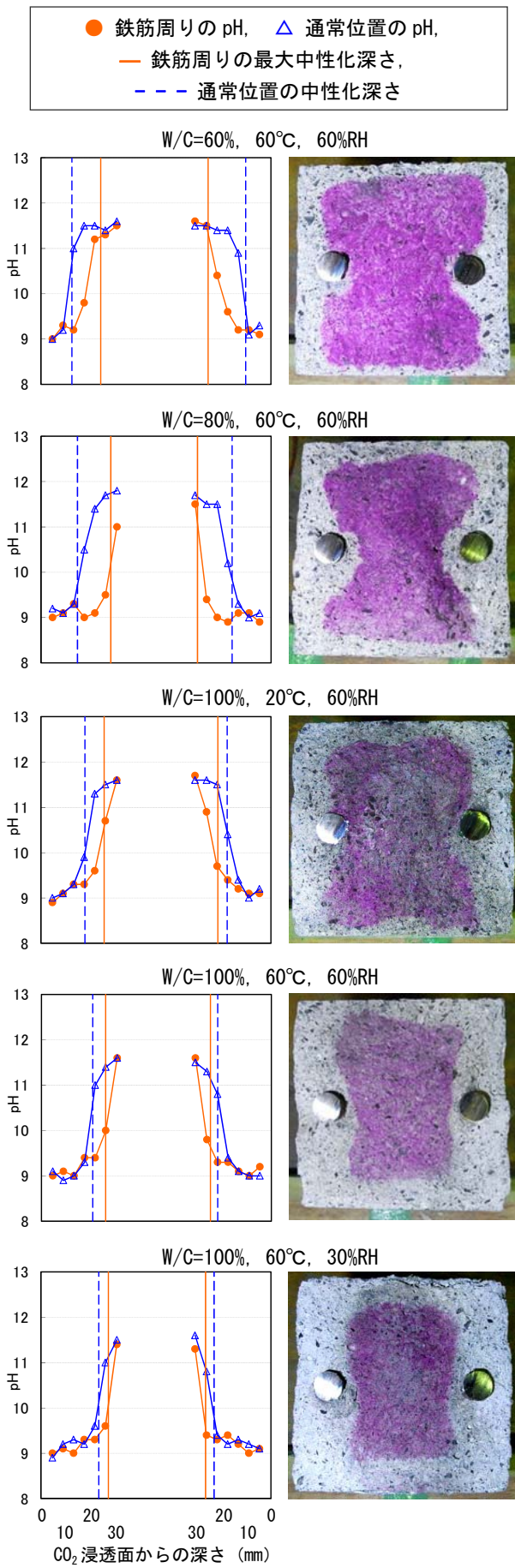


図-6 中性化の状況と pH 測定分布結果
(ダミー供試体の中性化深さ 19.5mm 到達時)

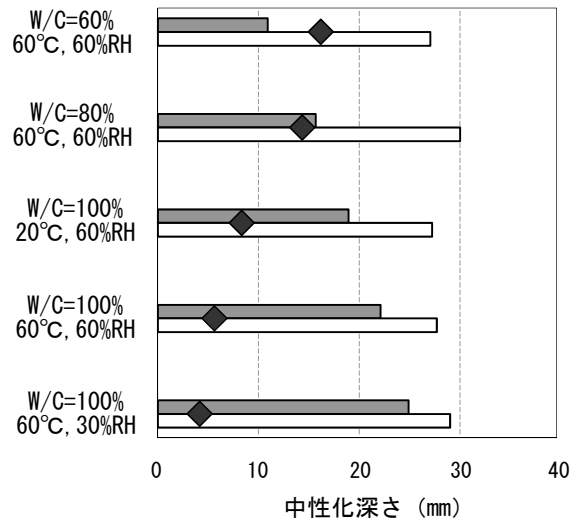
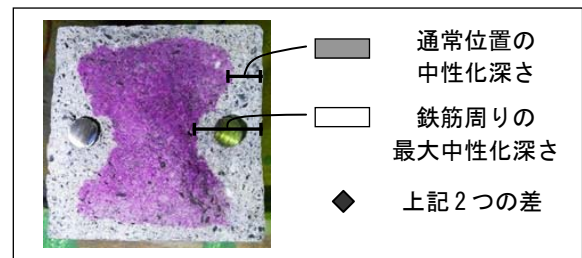


図-7 中性化進行状況の比較
(ダミー供試体の中性化深さ 19.5mm 到達時)

表-5 自然電位法による腐食性評価の一例⁵⁾

損傷度	自然電位 E (mV vs CSE)	腐食性
I	$-350 \geq E$	大
II	$-250 \geq E > -350$	やや大
III	$-150 \geq E > -250$	軽微
IV	$E > -150$	なし

に表れたが、ともに中性化が鉄筋位置付近に到達してから、増加傾向が大きくなっている。自然電位は促進中性化開始直後から徐々に低下していき、最小値に到達後は停滞もしくは若干上昇する傾向となった。塩化物無しの条件において、自然電位は中性化深さ 10mm 付近で、腐食性が大と評価される -350 (mV vs.CSE) 以下となった。塩化物有りの場合、中性化開始時点から自然電位は -350 (mV vs.CSE) よりも低い値であり、中性化が進むにつれてさらに低下し、塩化物無しと比べてその最小値は低くなった。中性化のみでもコンクリート内部鉄筋の腐食に影響を与えるが、塩化物と複合的に作用することでその傾向が大きくなることが確認された。

温度、湿度の違いが腐食速度に及ぼす影響には大きな相違がなかったが、いずれの試験条件においても、中性化が鉄筋位置に達してから腐食の傾向が大きくなった。

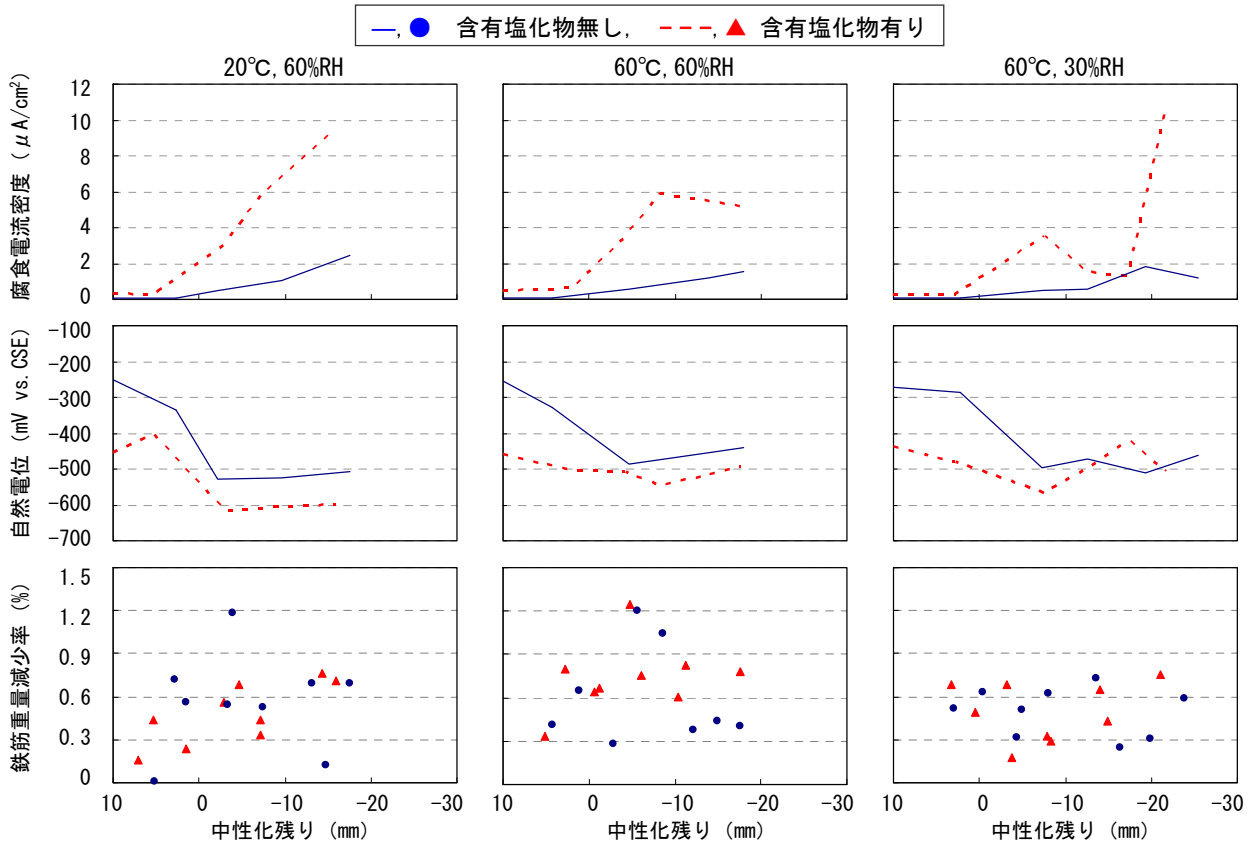


図-8 中性化残りと鉄筋腐食度の関係 (W/C=100%)



図-9 鉄筋表面の発錆状況 (W/C=80%, 60°C60%RH)

腐食による鉄筋の重量減少率に関してはバラツキが大きい結果となった。鉄筋表面には目視で確認出来るほどの錆が形成されていたものの、鉄筋の重量に対してとても微量であったためと考えられる。

4. 結論

本研究の範囲内で得られた知見を以下に示す。

- (1) コンクリート内部の鉄筋周囲において、二酸化炭素は鉄筋との境界面に沿って浸透し、鉄筋周辺の中性化の進行が速くなる。
- (2) 水セメント比が高いほど、また、中性化速度が速い環境条件ほど、鉄筋を含む断面における中性化の進行は均一になる。
- (3) フェノールフタレイン試薬を用いた中性化深さの測定において、呈色境界部の pH は 10.2 をピークとした分布となる。

- (4) 中性化の進行とともに腐食電流密度は増加し、中性化が鉄筋位置に到達後にその傾向が大きくなる。自然電位は低下していき、最小値に到達後は停滞もしくは若干上昇する傾向にある。
- (5) 中性化のみでもコンクリート内部鉄筋の腐食に影響を与えるが、塩化物と複合的に作用することでその傾向が大きくなる。

謝辞

本研究は平成 23 年度経済産業省高経年化技術評価高度化事業の一環として行われたものである。

参考文献

- 1) 大岸佐吉 他：水中に漬した鉄筋腐食に及ぼす pH と塩分濃度の影響に関する実験的研究，日本建築学会東海支部研究報告，pp.97-100，1993.2
- 2) 土木学会：コンクリート標準示方書 設計編，2008.3
- 3) 横田優：電気化学的手法によるコンクリート中の鉄筋腐食評価，コンクリート工学年次論文報告集，12-1，pp.545-550，1990
- 4) 社団法人セメント協会：わかりやすいセメント科学，pp.81-82，1993.3
- 5) 建設省土木研究所材料施工部コンクリート研究室，日本構造物診断技術協会：コンクリート構造物の健全度診断技術の開発に関する共同研究報告書-コンクリート構造物の健全度診断マニュアル(案)-，124p.，1998.3