論文　炭酸化コンクリート中に埋設されたステンレス鉄筋の塩害評価

中島　朋子[*1]・宮里　心一[*2]・横関　康祐[*3]・取違　剛[*4]

要旨：地球温暖化防止に向けて炭酸化コンクリートが開発・実用されているが，pH の低下に伴い，内部鋼材の腐食発生が懸念される。そこで本研究では，ステンレス鉄筋を埋設させた炭酸化コンクリートを塩害暴露し，耐食性を評価した。そのため先ずは，pH が 7.5 と 12.5 の液浸試験により，SUS316＞SUS304＞SUS410 の順に腐食発生限界 Cl^-濃度は高いことを確認した。次に，ステンレス鉄筋が埋設された炭酸化コンクリートを塩害促進暴露し，SUS410 に比べて SUS316 と SUS304 の耐食性が高く，炭酸化コンクリート中で Cl^-は拡散および固定化しにくいことを明らかにした上で，各種ステンレス鉄筋の腐食発生時期を予測した。

キーワード：炭酸化コンクリート，ステンレス鉄筋，pH，腐食発生限界塩化物イオン濃度，塩分移動

1. はじめに

近年，地球温暖化を背景として，二酸化炭素排出量の削減が重要な課題である。特に，土木・建築分野に関わる二酸化炭素排出量は，全産業の約 4 分の 1 を占めており [1)]，対策が急がれる。この取組みのひとつとして，大気中の二酸化炭素をプレキャストコンクリートに固定化することで，二酸化炭素の削減を図ろうとする研究が行われている [2),3)]。本研究では，この様に意図的に二酸化炭素を吸収させたコンクリートを「炭酸化コンクリート」と称す。

ここで，二酸化炭素はコンクリート中のセメント水和物と反応すると炭酸カルシウムを生成し，コンクリートに固定化される特徴を有する。しかしながら，二酸化炭素の固定化により，コンクリート中の pH が低下するため，もし鋼材が埋設されている場合には，その腐食が懸念される。そのため，これまで二酸化炭素の固定化は主に無筋コンクリートを対象に行われてきた。ただし，もし補強筋が埋設されたコンクリートへも二酸化炭素を固定化できれば，より多くの二酸化炭素削減につながると考えられる。

以上の背景を踏まえて本研究では，炭素鋼と比較して耐食性に優れるステンレス鉄筋（以下，SUS 筋と称す）を，炭酸化コンクリートに埋設した場合における腐食を評価した。そのため，先ず第 3 章の液浸実験では，pH が 7.5 と 12.5 の水酸化カルシウム水溶液中で，SUS 筋の腐食発生限界塩化物イオン濃度を評価した。次に第 4 章の実験では，炭酸化コンクリート中における SUS 筋の腐食発生限界塩化物イオン濃度を評価した。すなわち，SUS 筋または炭素鋼を埋設したコンクリートのかぶり部を強制的に炭酸化させてから，低圧法により塩害促進暴露した後，鋼材の分極抵抗および自然電位を測定し，またコンクリートを割裂後に鋼材を取り出して目視観察を行い，腐食発生を評価した。さらに，暴露面から 10mm ごとに試料を採取し，全塩化物イオン濃度分布および可溶性塩化物イオン濃度分布を測定し，炭酸化コンクリート中における塩化物イオンの移動現象を明らかにすると共に，見かけの拡散係数を算出した。最後に，それらの実験結果を総合評価した上で，炭酸化コンクリート中における各種鋼材の腐食発生時期を予測した。

2. 試験に供した鋼材

SUS 筋には SUS304, SUS316 および SUS410 の 3 種を，炭素鋼には SD295A を使用した。それぞれの化学的組成を**表－1** に，コンクリートが炭酸化していない場合における腐食発生限界塩化物イオン濃度を**表－2** に，および物理的特性を**表－3** に示す。ここで，Cr の増加は良質な不動態皮膜を形成し，また Mo の添加は耐食性を向上させる [6)]。さらに，SUS316＞SUS304＞SUS410 の順で塩分による腐食抵抗性が優れる。

表－1　SUS 筋および炭素鋼の体系と化学的組成

鋼種	体系	成分 (%)		
		Cr	Ni	Mo
SUS304	オーステナイト系	18	8	0
SUS316		16	10	2
SUS410	マルテンサイト系	12	0	0
炭素鋼	-	0	0	0

表－2　炭酸化していない場合における SUS 筋および炭素鋼の腐食発生限界塩化物イオン濃度

鋼種	腐食発生限界塩化物イオン濃度 (kg/m^3)
SUS304	15.0[4)]
SUS316	24.0[4)]
SUS410	9.0[4)]
炭素鋼	1.7[5)]

*1 金沢工業大学大学院　工学研究科環境土木工学専攻　(学生会員)
*2 金沢工業大学　環境・建築学部環境土木工学科教授　博士(工学)　(正会員)
*3 鹿島建設（株）土木管理本部土木技術部グループ長　博士(工学)　(正会員)
*4 鹿島建設（株）九州支店　五ヶ山ダム堤体建設 JV　課長代理　工修　(正会員)

3. 液浸実験

3.1 実験目的

本章では，pH が 7.5 および 12.5 における SUS 筋の腐食発生限界塩化物イオン濃度を液浸実験により評価する。そのため, pH と塩化物イオン濃度が異なる水酸化カルシウム水溶液に浸したガーゼを巻いた SUS 筋の腐食発生の有無を調査した。なお，既往の研究では，SUS 筋を溶液に完全浸漬している [7]。この場合，SUS 筋への酸素供給が律速され，コンクリート中の環境とは異なる可能性がある。そこで本実験では，酸素の供給も考慮した。

3.2 実験手順

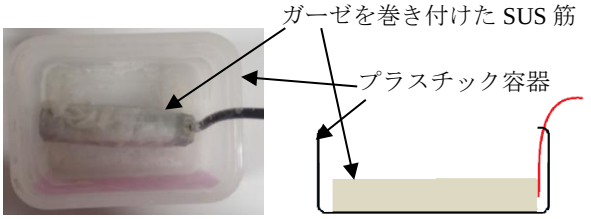
SUS 筋は，SUS304，SUS316 および SUS410 の 3 種を用いた。なお，径は D10 とし，長さは 50mm とした。また, 健全なコンクリートを模擬したアルカリ性環境下と，極端に炭酸化した中性環境下を設定するため，pH は 7.5 と 12.5 の 2 水準とし, 水酸化カルシウムにより調整した。それぞれの pH に調整された水酸化カルシウム水溶液に対して，はじめは塩化物イオンを含有せず，その後は塩化ナトリウムを添加することにより塩化物イオン濃度を 0.5%ずつ高くした。**図－1** に示すように，これらの水溶液に浸して湿らせたガーゼで SUS 筋を包み, 温度が 20°C で湿度が RH60%の気中に 3.5 日間に亘り静置した。これを目視で腐食が確認されるまで塩化物イオン濃度を増加させながら繰り返し，腐食発生限界塩化物イオン濃度を調べた。なお, 塩化物イオン濃度の最高値は 13.5%とし，それまでに腐食が発生しなかった場合には，実験を終了した。

3.3 実験結果

腐食が確認された際の鋼材の状態を**写真－1** に示す。これを踏まえて，**表－4** に腐食発生限界塩化物イオン濃度を整理する。SUS316 では，いずれの pH においても腐食は確認されなかった。この結果に山路ら [7]ならびに佃ら [8]の報告を含めて，腐食発生限界塩化物イオン濃度と pH の関係を**図－2** に示す。ここで，左軸には**表－4** に示す溶液における%の濃度で，一方右軸には 4 章の実験で用いる普通ポルトランドセメントで作製された水セメント比が 55%の炭酸化コンクリートにおける kg/m^3 の単位で，塩化物イオン濃度を示す。なお，左軸と右軸の換算は，山路らの研究 [7]を参考に行なった。ただし，炭酸化コンクリートは緻密化するため，文献 [9]の水セメント比が 55%における空隙率を参照して, 式(1)の b を 15%に設定した。また後述 4.3 に示すとおり，炭酸化コンクリート中では，塩化物イオンは固定化されないと仮定した。すなわち，式(1)により，溶液の塩化物イオン濃度から，炭酸化コンクリート中の塩化物イオン濃度に換算した。

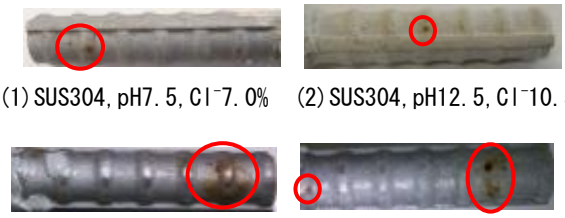
表－3　SUS 筋および炭素鋼の物理的特性

鋼種	ヤング係数 (kN/mm^2)	密度 (g/cm^3)	比電気抵抗 (10^{-8} Ω・m)
SUS304	193	7.93	72
SUS316	193	7.98	74
SUS410	200	7.75	57
炭素鋼	200	7.87	10



(1) 上から撮影した写真　　(2) 横から見た図

図－1　液浸実験の暴露概要



(1) SUS304, pH7.5, Cl$^-$7.0%　(2) SUS304, pH12.5, Cl$^-$10.5%

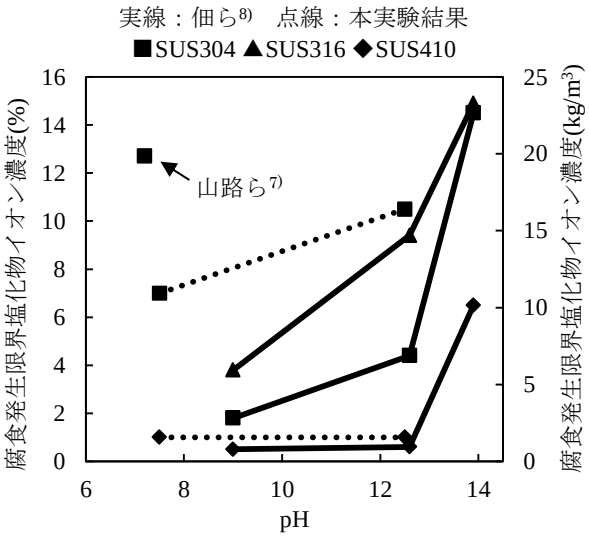
(3) SUS410, pH7.5, Cl$^-$1.0%　(4) SUS410, pH12.5, Cl$^-$1.0%

注：赤丸が腐食部を示す。

写真－1　腐食を確認した時の鋼材の状態

表－4　目視で腐食が確認された塩化物イオン濃度

鋼種＼pH	7.5	12.5
SUS304	7.0%	10.5%
SUS316	-	-
SUS410	1.0%	1.0%



図－2　腐食発生限界塩化物イオン濃度と pH の関係

$$C = 1000 \times \frac{a}{100-a} \times \frac{175-318 \times b}{1000} \qquad (1)$$

ここで，C：コンクリート中の塩化物イオン濃度(kg/m^3)，a：溶液中の塩化物イオン濃度(%)，b：空隙率(%)

図－2 によると，pH が高くなるほど腐食発生限界塩化物イオン濃度は高くなることを確認できる。また，SUS304 および SUS316 と比較して SUS410 では，pH に拘らず腐食発生限界塩化物イオン濃度が低いことを確認できる。

4. 炭酸化コンクリートを用いた実験

4.1 実験目的

本章では，炭酸化コンクリート中における SUS 筋の耐食性を評価する。そのため，SUS 筋および炭素鋼を埋設したコンクリートを炭酸化させた後，塩害促進暴露に供して，鋼材の腐食状態を調査した。また，炭酸化コンクリート中における塩化物イオンの移動を調査した。

4.2 実験手順

4.2.1 供試体概要

供試体概要を**図－3** に示す。**表－5** に示す配合で，寸法が 100×80×100mm の角柱コンクリート供試体を用い，D10 の SUS 筋または炭素鋼を純かぶり 25mm に埋設した。コンクリートの打設翌日に脱型し，材齢 91 日まで水中養生した後に，暴露面および下面以外をエポキシ樹脂により被覆した。その後，温度が 40°C で湿度が RH 40%および二酸化炭素濃度が 20%の環境下で，炭酸化深さが 30mm に達するまで強制的に炭酸化養生 [3]を行った。炭酸化後にコンクリートを割裂し，フェノールフタレインアルコール溶液を噴霧した状態を**写真－2** に示す。

4.2.2 暴露方法

図－4 に示すとおり，低圧法を用いた塩害促進暴露を行なった。すなわち，3%の塩化ナトリウム水溶液に供試体の半分程度までを浸漬させ，0.01MPa 以下に減圧させた真空状態で，42 週に亘る塩害促進暴露を行なった。ここで，低圧法を用いることで，屋外暴露した場合と比較して，促進倍率は約 10 倍になることが確認されている [10]。したがって，本実験における低圧法を用いた 42 週間の塩害促進暴露は，屋外暴露の約 9 年間に相当する。

4.2.3 測定方法

暴露期間が 11 週および 42 週において供試体を取り出し，1 日間の乾燥気中暴露を行って鋼材へ酸素を供給してから，(1)分極抵抗，(2)自然電位，および(3)塩化物イオン濃度の 3 項目を測定した。また，42 週目の測定後，供試体を割裂し内部の鋼材を取り出して目視観察した。

(1) 分極抵抗

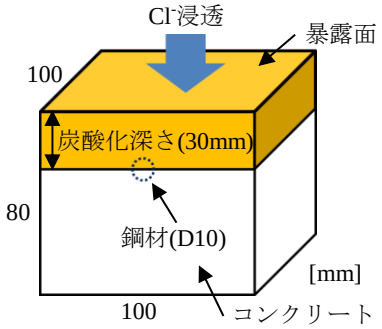
水を含ませたスポンジを挟んで対極板（ステンレス板）を暴露面に設置し，交流インピーダンス法を用いて分極抵抗を測定した。周波数は，10kHz～5mHz 程度の範囲で設定し，低周波数側のインピーダンスは測定範囲を超えて推定し，分極抵抗を求めた。

(2) 自然電位

銀塩化銀電極を参照電極として，自然電位を測定した。

(3) 塩化物イオン濃度

暴露面から深さ 10mm ごとにドリル削孔により採取した試料に対して，「全塩化物イオン濃度」の場合は，その 0.2 倍の質量の炭酸水素ナトリウムと，10 倍の質量の蒸留水を加えた後，80°C 環境下に 24 時間に亘り静置した。また，「可溶性塩化物イオン濃度」の場合は，試料の 10

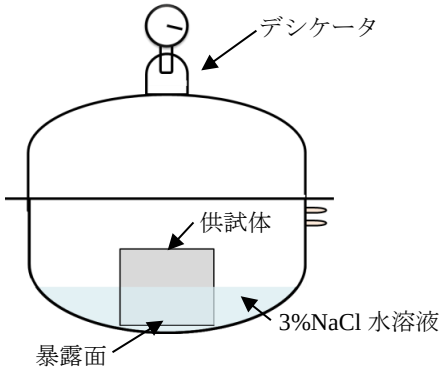


図－3　供試体概要

表－5　コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m^3)			
		W	C	S	G
55	48.5	175	318	858	926

写真－2　供試体の炭酸化深さ



図－4　低圧法による塩害促進暴露の概要

倍の質量の蒸留水を加えた後，50℃ 環境下に 24 時間に亘り静置した。その後，どちらの試料も上澄み液を採取し，式(2)にて全塩化物イオン濃度または可溶性塩化物イオン濃度へ換算した[11]。なお，コンクリートの単位体積質量は，**表－5** より 2277kg/m^3 とした。

$$C = \frac{W_W \times S}{W_S \times 100} \times \gamma \qquad (2)$$

ここで，C：全(可溶性)塩化物イオン濃度(kg/m^3)，W_W：加えた蒸留水(kg)，W_S：試料の質量(kg)，S：上澄み液の塩化物イオン濃度(%)，γ：コンクリートの単位体積質量(kg/m^3)

(4)鋼材外観

測定後の供試体を割裂し，鋼材を取り出して腐食状態を目視で確認した。

4.3 実験結果および考察

(1) 分極抵抗

分極抵抗の測定結果を**図－5** に示す。これによれば，炭素鋼の分極抵抗は，暴露 11 週で既に 100kΩ・cm^2 程度になることを確認できる。一方，SUS 筋の分極抵抗は，暴露期間が長くなるほど低下するが，暴露 42 週においても炭素鋼と比較して約 100 倍以上も高いことを確認できる。

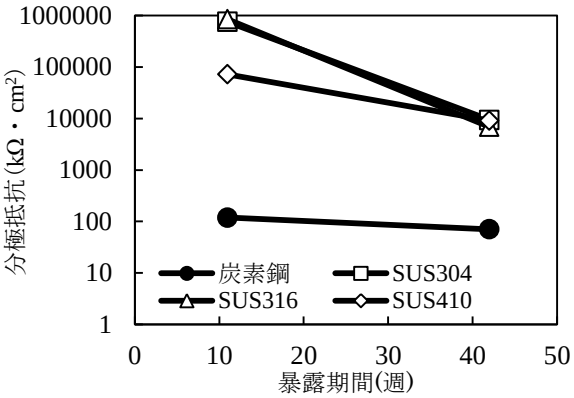
(2) 自然電位

自然電位の測定結果を**図－6** に示す。これによれば，炭素鋼と SUS 筋はどちらも，暴露期間が長くなるほど自然電位は卑になることを確認できる。また，3 種の SUS 筋を比較すると，最も耐塩害性の低い SUS410 が他の鋼種と比較して卑になることを確認できる。

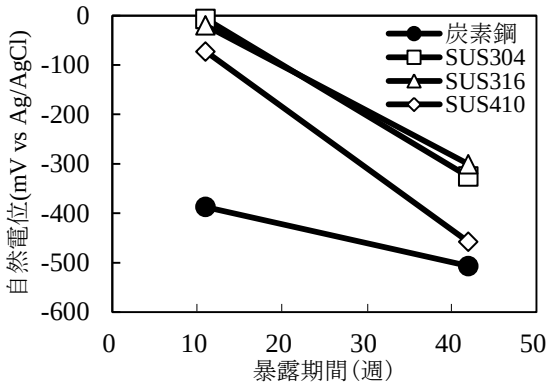
(3) 塩化物イオン濃度

全塩化物イオン濃度の測定結果を**図－7** に，可溶性塩化物イオン濃度の測定結果を**図－8** に示す。これらによれば，塩化物イオン濃度は，表面で高く，炭酸化部の 0～30mm では深くなるほど低下し，さらに深部の未炭酸酸化部である 30～40mm では再び高い濃度になり，それ以深では徐々に低下することを確認できる。

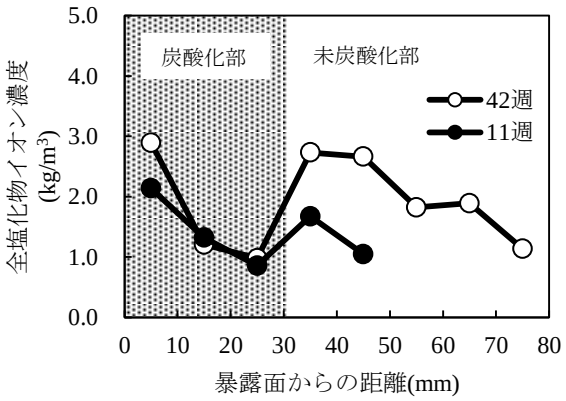
ここで，この理由を考察する。先ずは，健全なコンクリートの場合，外部から未炭酸化コンクリートへ塩化物イオンが浸透すると，一部の塩化物イオンはコンクリート中のセメント水和物と反応し，フリーデル氏塩として固定化される。しかしながら，炭酸化コンクリートの場合，塩化物イオンを固定化することができず[12),13)]，塩化物イオンは捕捉されずに深部へ移動できる。そのため，炭酸化部に浸透した塩化物イオンは未炭酸化部まで容易に到達し，未炭酸化部で一部の塩化物イオンはフリーデル氏塩として固定化されたと考えられる。一方，固定化され



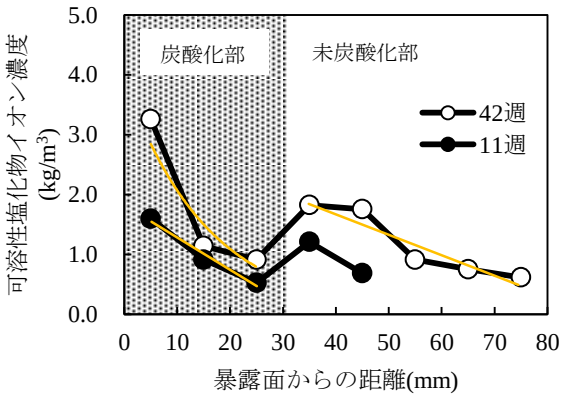
図－5　分極抵抗



図－6　自然電位



図－7　全塩化物イオン濃度の分布



図－8　可溶性塩化物イオン濃度の分布

ない塩化物イオンは，拡散により深部へ移動すると考えられる。そのため，**図－8** では深さ 30mm より深くなるほど塩化物イオン濃度が低下したと考えられる。すなわち，時間的に先ずコンクリートが炭酸化され，後から塩化物イオンが浸透する場合でも，見かけの濃縮現象が生じたと仮説が立てられる。

以上を検証するため，**図－9** に暴露 42 週目における「全塩化物イオン濃度」と「可溶性塩化物イオン濃度」の差を示す。すなわち，この値が見かけの固定化塩化物イオン濃度に相当すると考えられる。これによれば，表面から 30mm までの炭酸化部では固定化塩化物イオンは存在せず，30mm より深い未炭酸化部において，固定化塩化物イオン濃度は高いことを確認できる。したがって，前述の仮説は正しいことを検証できた。

(4) 鋼材観察

鋼材の外観を**写真－3** に示す。これによれば，炭素鋼では広範囲にわたり腐食が確認された。また，SUS410 では赤枠で示す部分で腐食が確認された。一方 SUS304 および SUS316 では腐食は確認されず，健全であった。

5. 実験結果の総合評価

5.1 炭酸化コンクリート中における各種鋼材の腐食発生

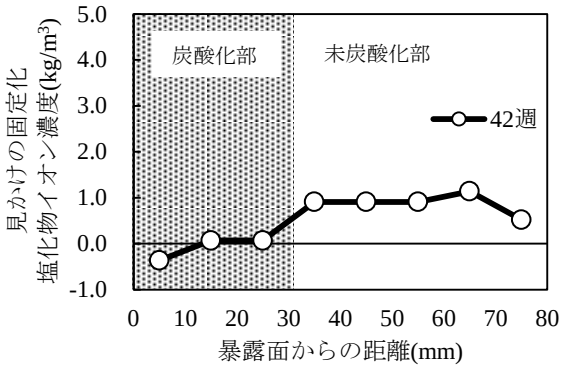
図－6 の自然電位の測定結果および**写真－3** の外観の観察結果によれば，炭素鋼のみならず SUS410 でも腐食している。また，**図－8** の鋼材位置(25mm)における可溶性塩化物イオン濃度は約 1.0kg/m^3 であり，炭酸化コンクリートの pH が 7~9 程度であることを踏まえると，**図－2** の右軸に示す SUS410 の腐食発生限界塩化物イオン濃度と同等である。したがって，中性化していない健全なコンクリート中と同様に炭酸化コンクリート中でも，腐食発生限界濃度以上の塩化物イオンが鋼材位置に浸透すると SUS410 は腐食すると考えられる。一方，SUS304 および SUS316 では，炭酸化コンクリート中の鋼材周囲の塩化物イオン濃度が 1.0kg/m^3 でも腐食しておらず，本実験および佃らの実験の pH が 8 における**図－2** の右軸によれば SUS304 では 5.0kg/m^3 の塩化物イオンが浸透すると腐食すると推測される。さらに，SUS316 では，7.0kg/m^3 の塩化物イオンが浸透すると腐食すると推測される。

5.2 炭酸化コンクリート中における塩化物イオンの移動

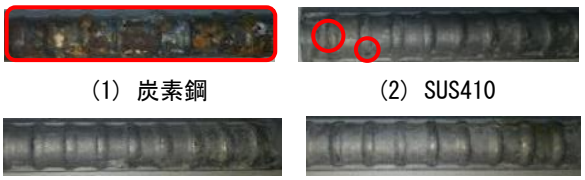
図－8 の炭酸化部における塩化物イオン濃度分布を Fick の拡散則で逆解析した見かけの塩化物イオン拡散係数を**表－6** に示し，なお，**図－8** に近似曲線を加筆する。なお，逆解析に用いた時間は，低圧法による促進暴露が屋外暴露の場合と比較して，促進倍率が約 10 倍になる[10]ことから，暴露日数の 10 倍と仮定した。これによれば，炭酸化部の見かけの拡散係数は 0.58cm^2/年と推定された。この値は，炭酸化部と同様の方法で求めた，未炭酸化部における見かけの塩化物イオン拡散係数（2.7cm^2/年）と比較して小さい。この理由は，コンクリートが炭酸化すると式(3)のように，コンクリート中の水酸化カルシウムと二酸化炭素が反応することで炭酸カルシウムを生成し，固層の体積が増加する。その結果として，炭酸化部においてコンクリートが緻密化され [9]，塩化物イオンの浸透が抑制されたためと考えられる。

$$Ca(OH)_2+CO_2 \rightarrow CaCO_3+H_2O \qquad (3)$$

また，既往の研究 [9]では，炭酸化コンクリート中における見かけの塩化物イオンの拡散係数を，空隙率から予測し，0.92cm^2/年（水セメント比が 55%の場合）であることを示している。本研究では，実験的に測定した結果，同等の値であることを確認できた。



図－9　見かけの固定化塩化物イオン濃度の分布



(1) 炭素鋼　(2) SUS410　(3) SUS304　(4) SUS316

写真－3　暴露 42 週目における鋼材の外観（表面側）

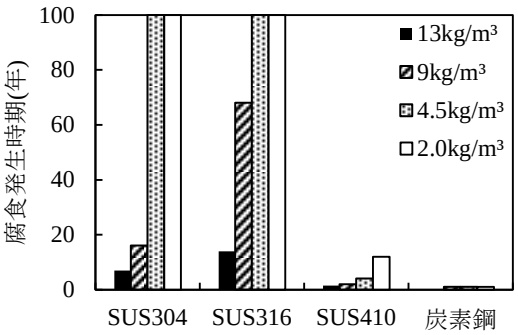
表－6　炭酸化部における見かけの塩化物イオン拡散係数

暴露 11 週	暴露 42 週	平均
1.03 cm^2/年	0.12 cm^2/年	0.58 cm^2/年

5.3 炭酸化コンクリート中における各種鋼材の腐食発生時期の予測

前節までの結果を用いて，深さ 30mm まで炭酸化されたコンクリートにおける腐食発生時期を Fick の拡散則で予測した結果を**図－10** に示す。なお，予測には，**表－7** の条件を用い，表面塩化物イオン濃度は 4 水準に設定した。すなわち，かぶりを 25mm とすることで，炭酸化部に鉄筋が埋設されていることを想定し，未炭酸化部は対象としなかった。**図－10** によれば，SUS304 および

SUS316 では，SUS410 と比較して，耐食性が高いことを確認できる。例えば，表面塩化物イオン濃度が 4.5kg/m^3 または，2.0kg/m^3 の場合，100 年以上の防食性を確保できると予測された。なお，式(2)における γ が±10 kg/m^3 の誤差を有すると仮定しても，海岸から 0.1km あるいは 0.5km の場合，SUS304 と SUS316 の腐食発生時期は 100 年を超える。



図－10　腐食発生時期の予測

表－7　腐食発生時期の予測条件

かぶり		25mm
見かけの拡散係数		0.58cm^2/年
表面塩化物イオン濃度	飛沫帯	13.0kg/m^3
	汀線付近	9.0kg/m^3
	海岸から 0.1km	4.5kg/m^3
	海岸から 0.5km	2.0kg/m^3
腐食発生限界塩化物イオン濃度	SUS304	5.0kg/m^3
	SUS316	7.0 kg/m^3
	SUS410	1.0 kg/m^3
	炭素鋼 [8]	0.1kg/m^3

6. まとめ

本研究で得られた主な結論を以下に示す。

(1) 酸素が供給される環境下で実験した液浸試験では，溶液の pH が 7.5 および 12.5 においても，SUS316＞SUS304＞SUS410 の順に耐食性が高かった。

(2) 炭酸化コンクリート中でも，SUS304 および SUS316 では，SUS410 と比較して，耐食性は高く，かぶり 25mm で海岸から 0.1km または 0.5km の場合 100 年以上の防食性を確保できると予測された。

(3) コンクリート表層の炭酸化部では，塩化物イオンが固定化され難い。一方，その深部の未炭酸化部では，塩化物イオンが固定化されるため，炭酸化部と未炭酸化部の境では，表面に近い側より遠い側で塩化物イオン濃度が高くなった。

(4) 実験的に測定された炭酸化コンクリート中における見かけの塩化物イオン拡散係数は，0.58cm^2/年であった。この値は，理論的に予測された既往の文献中の値 [9]と同等であり，未炭酸化部と比較して小さかった。

謝辞

3 章の実験において，元金沢工業大学大学院生の橘涼慈氏に支援を頂いた。ここに謝意を表する。

参考文献

1) 日本建設機械化協会：建設施工における地球温暖化対策の手引き，p.3，2003

2) 土木学会：コンクリートライブラリ 134，コンクリート構造物の補修・解体・再利用における CO_2 削減を目指して，pp.74-86，2012

3) 取違剛，横関康祐，吉岡一郎，盛岡実：炭酸化養生を行ったコンクリートの CO_2 収支ならびに品質評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.1450-1455，2012

4) 土木学会：ステンレス鉄筋を用いるコンクリート構造物の設計施工指針(案)，p.11，2008

5) 土木学会：コンクリート標準示方書，維持管理編，劣化現象・機構別，pp.173-175，2013

6) 太星鎬，野口貴文，兼松学，宇城工：コンクリート中の各種 Cr 鋼防食鉄筋の防食性に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，2002

7) 山路徹，濱田秀則，水間誠治，山本俊彦：海洋環境下におけるステンレス鉄筋の耐食性に関する研究，土木学会論文集 E，Vol.66，No.2，pp.207-220，2010

8) 佃有射，加藤碩，丸屋剛，山路徹：ステンレス鋼材の腐食発生塩化物イオン濃度に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.1119-1124，2008

9) 横関康祐，渡邉賢三，安田和弘，坂田昇：炭酸化養生によるコンクリートの高耐久化，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.555-560，2002

10) 日景新一，宮里心一，芦田公伸：塩害・中性化試験における促進倍率の評価，土木学会第 60 回年次学術講演会講演概要集，第Ⅴ部，pp.429-430，2005

11) 後藤年芳，近藤英彦，野島昭二：硬化コンクリートの全塩化物イオン濃度迅速測定法の開発，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.785-790，2010

12) 青山實伸，石川裕一，武内道雄，川村満紀：中性化の進行した実道路構造物の塩化物イオン浸透特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.809-814，2011

13) 武田均，大脇英司，丸屋剛：海洋環境におけるコンクリート構造物中の塩化物イオンの固定化性状に及ぼす中性化の影響，土木学会論文集 E，Vol.62，No.3，pp.497-510，2006