

[36] コンクリート中の鋼材腐食における塩素イオンの限界量について

正会員 ○ 米 澤 敏 男 (竹中工務店技術研究所)

V. Ashworth (G.C.C.Ltd., U.K.)

R.P.M. Procter (U.M.I.S.T., U.K.)

1. まえがき

海岸近くに建設されるコンクリート構造物や海砂を使用したコンクリート構造物等では、外部から浸入する塩分あるいは、もともとコンクリート中に存在する塩分のために鉄筋が腐食することはよく知られており、これらの構造物の防食対策を確立することが強く望まれている。ただし、鉄筋の腐食は、コンクリート中に塩分が存在すれば必ず生ずるといった性質のものではなく、鉄筋に対する強い保護作用を示している不動態を破壊し、腐食を開始させるためには、ある量の塩素イオンが必要である。また、不動態の破壊によって始った腐食が著しく進展し、コンクリート構造物を劣化させるにいたるかどうかは、酸素供給の状態やコンクリートの抵抗等に依存する問題である。したがって、コンクリート中の塩素イオン量が増加し、鉄筋の腐食が始ることと、鉄筋の腐食が著しく進展し、構造物が劣化することとは、同一の問題ではない。「許容塩分量」という表現で一般に用いられる概念は、鉄筋の腐食現象との関連が必ずしも明確には定義されていないが、塩素イオンが不動態の破壊とコンクリートの抵抗の両方に及ぼす効果や、塩素イオンがセメント水和物によって固定される程度等、鉄筋腐食と塩分との関連を総合的に考慮した概念であるとも考えられる。ただし、この「許容塩分量」も一般性のある値が存在するとは必ずしも言えないのが現状ではなかろうか。コンクリート中の鉄筋を腐食させる塩素イオンの限界量を腐食現象との関連で詳しく議論することが難しい理由の一つは、腐食に直接関与するコンクリート間隙水中の塩素イオンや水酸イオンを分析するのが困難なことにある。この研究は、電気化学的な測定と、高圧圧力容器によって抽出した間隙水を直接分析した結果から、コンクリート中の鉄筋の腐食が始まる限界状態の塩素イオン量について基礎的に検討したものである。

2. 実 験

2.1 実験の概要

φ 8 mmの棒鋼をモルタル中に埋設した供試体(図-1)をNaCl濃度を変えた飽和Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液中に4~5か月間浸漬し、その間の棒鋼の腐食電位と分極抵抗を測定することにより、棒鋼の腐食状態の変化を調べた。同時に、この供試体と同一の浸漬条件にあり、かつこの供試体と同様のかぶり厚さを持つ供試体のモルタル間隙水を高圧圧力容器によって抽出し、浸漬期間中の間隙水のCl<sup>-</sup>およびOH<sup>-</sup>イオン濃度の変化を測定した。図-1に示す供試体は、棒鋼がアノード支配の状態になるように設計されており、間隙水中のCl<sup>-</sup>の増加あるいはOH<sup>-</sup>の減少によって不動態が破壊され腐食が始まると、腐食電位の低下と腐食速度の増加が観察されるようになってきている。このようにして電気化学的に検出される腐食開始点と、その時のモルタル間隙水中のCl<sup>-</sup>とOH<sup>-</sup>イオン濃度から鉄筋の腐食を開始させる塩素イオンの限界量を検討した。

実験上の因子と水準を表-1に示すが、コンクリート中の鋼の腐食の特性が、鋼~コンクリート界面の状態に影響されることを考慮

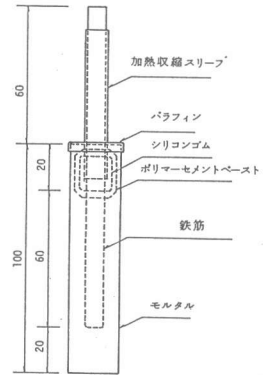


図-1 供試体

表-1 実験因子と水準

因 子	水 準
界面条件	① モルタルとの良好な附着 ② ろ紙界面 ③ 飽和Ca(OH) <sub>2</sub> 中へ直接浸漬 ④ 0.4MKOH+0.2M NaOH中への直接浸漬
NaCl濃度	① 0 ② 0.52M ③ 2.84M
Cl <sup>-</sup> 導入の時期	① モルタルの練り混ぜ時から(練り混ぜ水と浸漬水に導入) ② 14日養生(材令14日で、浸漬水に導入)

して、同表に示す四つの界面状態を検討した。「ろ紙界面」は鋼とモルタルとの界面にろ紙を設け両者が直接接触しないようにしたものである。表-1の界面状態の水準(3)と(4)は、いずれも同表に示した水溶液中に、図-1に示す供試体中の棒鋼と同一の棒鋼を直接浸漬したものである。モルタルの練り混ぜ水あるいは浸漬用水槽中の飽和Ca(OH)<sub>2</sub>に添加したNaClは、0、0.52M、2.84Mの三水準であるが、NaCl添加の時期は、(1)練り混ぜ水に添加し、材令1日で脱型後同じ量のNaClを添加した水槽に浸漬したものと、(2)材令14日までは、練り混ぜ水、浸漬水のいずれもNaClを含まず、材令14日に、所定量のNaClを水槽に添加したものの両方を検討した。実験は表-1に示す因子と水準の全ての組み合わせについて行った。

## 2.2 使用材料および実験方法

使用した棒鋼は、コンクリート工用棒鋼(SR24相当)であり、表面をエメリーペーパーで800番まで研磨した。この棒鋼の化学成分を表-2に示す。モルタルの配合は、w/c=0.5, s/c=1.43であり、セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。腐食電位は、飽和カロメル電極(SCE)を照合電極として測定した。分極抵抗測定時の走査速度は、10mV/minであり、10mVカソード分極して容量成分の影響が無視しうようになる分極曲線の直線部の勾配から分極抵抗を求めた。間隙水の抽出には、内径43mm、外径168mmの二重シリンダー方式の高圧抽出装置(写真-1)を使用した。この压力容器の設計内圧は、4000kg/cm<sup>2</sup>である。抽出した間隙水のCl<sup>-</sup>イオンは銀電極を用いた電量滴定により、OH<sup>-</sup>イオンは、フェノールフタイレンを指示薬として硝酸による滴定で測定した。

## 3. 実験結果

浸漬試験中のモルタル間隙水のOH<sup>-</sup>およびCl<sup>-</sup>イオンの濃度変化を図-2と図-3に示す。OH<sup>-</sup>イオンは、いずれの試験条件においても浸漬後、急速に減少し、0.04M程度(水槽のOH<sup>-</sup>レベル)に近づいているが、これは間隙水中のOH<sup>-</sup>濃度が水槽中よりも高く、OH<sup>-</sup>が水槽の方に拡散し続けたためである。一方、Cl<sup>-</sup>は、4か月程度経過すると、いずれの試験条件においても水槽のCl<sup>-</sup>のレベル(0.52Mと2.84M)に近づいたが、それまでの変化は条件に応じて差異がみられる。練り混ぜ水と水槽の両方に2.84MのNaClを添加した供試体の場合、浸漬開始の時点で、Cl<sup>-</sup>濃度は添加したNaClより高くなっているが、これはセメントの水和にもなる間隙水の濃縮によるものである。Cl<sup>-</sup>濃度の低下は、間隙水から水槽へのCl<sup>-</sup>の拡散を(一部はセメント水和物による固定)、Cl<sup>-</sup>の増加は水槽から間隙水中へのCl<sup>-</sup>の拡散による浸入を示す。図-4はアルカリ水溶液中での塩素イオンの限界状態を定める指標として重要な[Cl<sup>-</sup>]/[OH<sup>-</sup>]比のモルタル間隙水中での変化を、測定したCl<sup>-</sup>とOH<sup>-</sup>濃度から計算した結果を示す。NaCl添加量0.52Mの場合には、この値は浸漬期間中増加を続

表-2 棒鋼の化学成分 (%)

C	Si	Mn	S	P
0.17	0.20	0.66	0.034	0.009

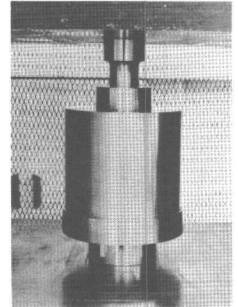


写真-1 間隙水高圧抽出装置

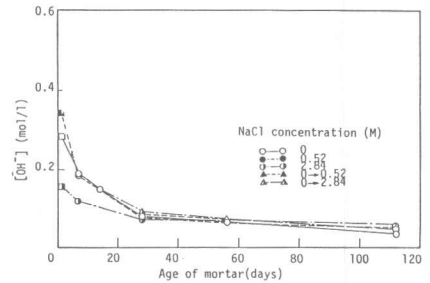


図-2 間隙水中のOH<sup>-</sup>イオン

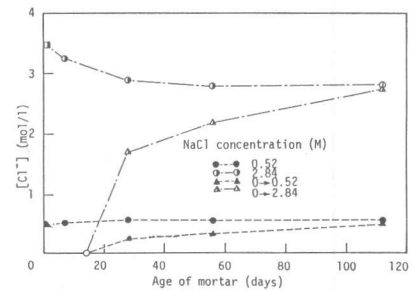


図-3 間隙水中のCl<sup>-</sup>イオン

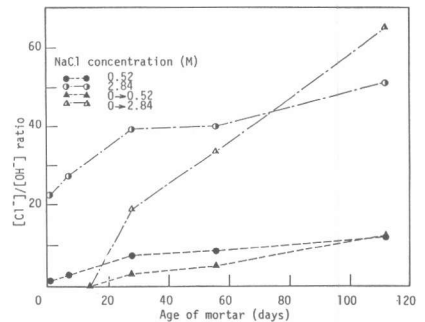


図-4 間隙水中の[Cl<sup>-</sup>]/[OH<sup>-</sup>]比

け、最終的には10~12に達した。NaCl添加量2.84 Mの場合も、この値は増加を続け、最終的には50~60に達した。試験期間中のこの値の増加は、モルタル中の腐食条件が継続的に腐食しやすい方向に変化していたことを示している。

棒鋼の腐食状態を電気化学的に測定した結果のうち、モルタルと棒鋼とが良好な付着を有する供試体の電位と、分極抵抗の逆数を図-5, 図-6に示す。

NaClを含まない供試体は、モルタル中で不動態化している鋼の挙動を代表するが、NaCl添加量が0.52 Mの場合もほぼ同様の挙動を示し不動態が保持されたことを示している。ただし、この供試体では120日以降、小さな電位のフラクチュエーションが観察され、不動態が破壊され始めたことを示した。NaCl 2.84 Mの場合、浸漬直後は低い電位と高い腐食速度を示し、明らかに活性に腐食しているが、10日位の間に電位の上昇と腐食速度の低下を示し不動態化された。ただし、20~40日以降、再び電位の低下と腐食速度の増加を示し、活性な腐食を始めた。これらの結果にもとづき、試験した同一条件の二本の試験体のうち、二本とも活性な腐食状態にあるものを「活性域」、二本とも不動態の状態にあるものを「不動態域」、さらに一本だけが腐食を開始している場合や、電位の小さなフラクチュエーションのみが観察される状態を「限界域」として区分し、モルタル間隙水の分析結果から得られた $[Cl^-]/[OH^-]$ 比の変化と棒鋼の腐食状態との関連を求めた。これを図-7に示す。図中には、このような方法で求めた表-1に示す各試験条件での腐食状態と $[Cl^-]/[OH^-]$ 比の関係も示してある。この図から明らかなように、塩素イオンによって腐食が始る限界状態は、棒鋼の接する界面の状態に強く影響される。すなわち、モルタル中の棒鋼の限界 $[Cl^-]/[OH^-]$ 比は、水溶液に直接浸漬されたものよりも高い。また、モルタル中の棒鋼ではあっても、鋼とモルタルとの付着が良好な供試体は、両者の界面がろ紙で仕切られているものより高い $[Cl^-]/[OH^-]$ 比を示す。

#### 4. 考 察

Goudaの実験によれば、アルカリ水溶液中の軟鋼が腐食し始める限界状態は、水溶液のpHと $Cl^-$ 濃度によって定まり、両者の関係は、 $\log [Cl^-] = 0.81 \log [OH^-] - 0.65$ 、によって表現される。 $OH^-$ 濃度0.04~0.4 M (pH=12.6~13.6)の範囲では、この式で定まる限界状態の $[Cl^-]/[OH^-]$ 比は0.3~0.4である。Hausmannも同じくアルカリ水溶液中の軟鋼が腐食し始める限界状態を求めているが、彼の実験によれば、限界 $[Cl^-]/[OH^-]$ 比は、0.6~1.0である。飽和 $Ca(OH)_2$ 水溶液と0.4 M KOH + 0.2 M NaOH水溶液に直接浸漬した棒鋼の挙動から得られた限界値は図-7に示すように約5であった。これはGoudaやHausmannの求めた値よりかなり高い。この限界値は鋼の表面状態や成分あるいは熱処理等に応じてかなり変化するものではあるが、筆者は彼らの得た値

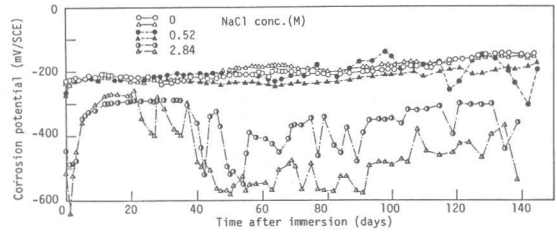


図-5 腐食電位(モルタルと良好な付着を有する棒鋼)

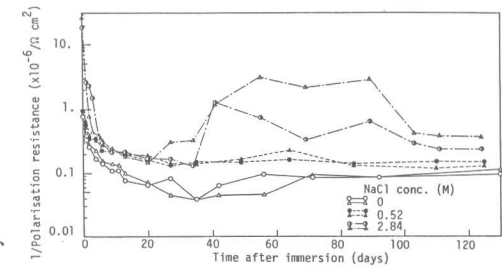


図-6 分極抵抗の逆数(モルタルと良好な付着を有する棒鋼)

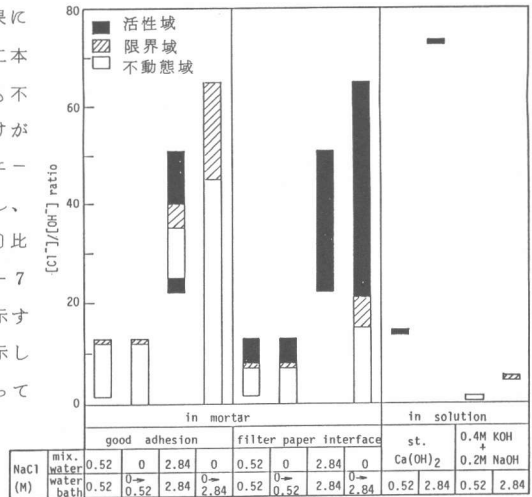


図-7  $[Cl^-]/[OH^-]$ 比と棒鋼の腐食状態との関連

は、低いのではないかと考えている。いずれにせよ、アルカリ水溶液中で鋼が腐食し始める限界状態は、 $[Cl^-]/[OH^-]$ 比によって示しうると考えられているが、図-7に示したように、鋼が塩素イオンによって腐食し始める限界状態は、モルタル中と水溶液中で相異し、モルタルとの付着の良否によっても相異なる。このように、モルタル中の鋼が腐食し始める限界状態は、界面の状態に強く影響されるため、単純に間隙水の $[Cl^-]/[OH^-]$ 比によって定めることは困難である。したがって、実際のコンクリート構造物においても、ブリージングによって鉄筋の下面に生ずる空隙の有無や大小等によって界面の状態は変わるのであり、腐食が始まる限界状態も、このような界面の状態によって異なることになる。

ところで、図-7では、モルタル中の同じ界面を有する棒鋼ではあっても、NaCl添加量の多い方が、限界 $[Cl^-]/[OH^-]$ 比が高くなる傾向を示しており、これは付着の良好な供試体の場合に著しい。これは、一見奇妙な結果であり、アルカリ水溶液に直接浸漬した鋼では観察されないものである。したがって、これはモルタルないしはコンクリート中の鋼に特有な腐食の機構と関連していることが推定される。モルタルと良好な付着を有する鋼が良く防食される機構について、筆者らは別の所で報告しているが、それは鋼~モルタル界面の $Ca(OH)_2$ 結晶による緩衝作用を中心とした特殊な防食作用であり、 $Ca(OH)_2$ 結晶は鋼表面のpH低下を緩衝する結果、それ自体も溶解するのであり、その結果鋼との界面に微細な空隙が形成され、界面の状態も変化する。したがって、腐食が始まる条件には、間隙水の $Cl^-$ や $OH^-$ 濃度のみならず、このような界面状態の微細な変化も関与していることが推定される。 $[Cl^-]/[OH^-]$ 比からは奇妙に見える結果が得られる理由の一つはこの点にあると考えられる。

モルタルないしはコンクリート中の鋼が腐食し始める条件が、界面の状態に依存するのであれば、許容しうる $Cl^-$ 量を定める時に、ブリージングの有無や大小をも考慮することや、鋼とコンクリートの界面の性質を改善することによってコンクリートの防食作用を向上させることが重要になるが、現時点では、コンクリート中の鋼に特有の防食作用を定量的に評価するのは困難であり、そのためには、さらに研究が必要である。一方、現実的な観点から、最も安全な方法で $Cl^-$ の限界量を定めるとすれば、それはコンクリート特有の防食作用を期待することなく、アルカリ水溶液中の限界 $[Cl^-]/[OH^-]$ 比から、 $Cl^-$ の限界量を定めることである。いかえれば、コンクリート特有の防食作用を、 $Cl^-$ の限界量に対する余裕に留めておくことである。例えば、間隙水中の $OH^-$ 濃度を飽和 $Ca(OH)_2$ のレベル(≒0.04M)とし、 $[Cl^-]/[OH^-]$ の限界値を今回の実験で得られた値を使って5とすれば、 $Cl^-$ の限界量は、0.2Mとなり、これは重量%で言えば水溶液の0.7%となる。ただし、この値は鋼の表面状態や成分あるいは熱処理等にも依存するものであり、実際の鉄筋は、今回用いた研磨した棒鋼から得られる限界値よりはかなり低い値を示すことになる。

## 5. まとめ

本研究の結果、(1)モルタル中の鋼が腐食し始める限界状態の $[Cl^-]/[OH^-]$ 比は、アルカリ水溶液中の場合よりも高く、モルタル中に埋設された鋼ではあっても、鋼とモルタルとの付着が良好な場合の方が、付着が損われている場合よりも高い、(2)このようにモルタル中の鋼が腐食し始める限界状態は、界面の状態に影響されるため、アルカリ水溶液中の場合のように、単純に間隙水中の $[Cl^-]/[OH^-]$ 比から限界状態を定めることはできない。等の点が明らかになった。これらの結果から、鉄筋の防食上、鉄筋とコンクリートの界面の性質を改善することの重要性が認識された。一方、現実的な観点から、最も安全な方法で腐食を開始させる $Cl^-$ の限界量を定めるとすれば、それは水溶液中での限界状態を用いること、すなわち、コンクリート特有の防食作用を $Cl^-$ の限界量に対する余裕に留めておくことであると考えられた。

## <参考文献>

- 1) 米澤敏男, V. Ashworth and R.P.M. Procter, 土木学会第40回年次講演会
- 2) V.K. Gouda, British Corrosion Journal, Vol.5 Sept., pp198-203, 1970.
- 3) D. A. Hausmann, Materials Protection, November, pp19-23, 1967.
- 4) C. L. Page, Nature, Vol. 258, December 11, pp514-515, 1975.