

論文

[1085] モルタル中の鉄筋腐食に及ぼす海水成分の影響

正会員 田代 忠一 (山口大学工学部)
 ○ 正会員 後藤 誠史 (山口大学工学部)
 香西 健市 (山口大学工学部)
 (現 ㈱アスク山梨研究所)

1. はじめに

コンクリートの需要が増し、その使われ方が多様化する中で、海砂の使用、各種混和剤の使用が増し、鉄筋コンクリート中の鋼材腐食と防食に関する研究は数多く行われている。すなわち、 Cl^- イオン、 SO_4^{2-} イオン、 O_2 等、ペーストあるいはコンクリート中での物質の移動に関する研究¹⁾やこれに基づくコンクリートの改良、又、鉄筋自身の表面の樹脂塗装の研究²⁾、さらには、各種イオンによる発錆とその機構の解明を目的にした電気化学的測定³⁾や、 SnO_2 や ZnO 添加による防食対策⁴⁾などが行われている。

溶液のpHは鋼材腐食の目安となり、4以下で急激な腐食、溶解が起こり、10以上ではpHが高くなるに従い次第に腐食は小さくなる。しかし、このような高pHの状態でも Cl^- イオン、 SO_4^{2-} イオン等存在すると、不動態被膜を局部的に破壊し、孔食が生じる。そして、貴な電位をもつ不動態被膜と卑な電位をもつ金属間で電池を形成し、腐食を増進させると言われている。

本研究では、海水中の各種イオン成分と濃度が、鉄筋の腐食に対し、どのように相互作用するか、また、その際減水剤がどのような影響を与えるか検討することを目的とし、実験を行った。 Cl^- イオン、 SO_4^{2-} イオン、 CO_3^{2-} イオン、 Br^- イオンを海水中濃度を模して、単独又は複数イオン種を添加し、又、減水剤としてナフタレンスルホン酸塩系、リグニンスルホン酸塩系のもの(1983年頃の市販品)をも用い、それらが添加された時の鉄筋腐食の状況を主に腐食面積率の観察、自然電位の測定により、検討した。

2. 実験

試料：セメントモルタル中の鉄筋の自然電位を長期間に亘って測定し、その腐食の挙動を観察するために、図1のような試料を作製した。本実験で使用したセメントは宇部興産製市販普通ポルトランドセメントであり、砂は豊浦標準砂を用いた。セメント：砂：水の重量比は1：2：0.6であった。混練水としては表1に示す海水成分の塩素成分のみを含むもの(C)、硫酸成分のみを含むもの(S)、塩素及び硫酸成分を含むもの(CS)、全てを含むもの(SE)及びイオン交換水(I)とナフタレ

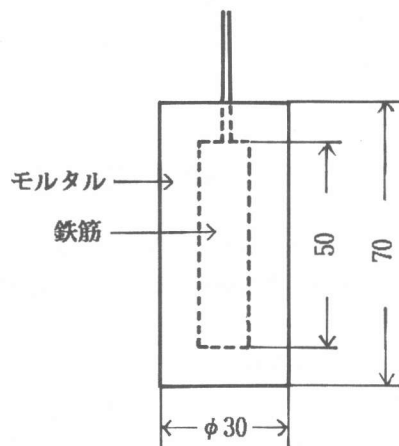


図1 試料の大きさ

ンスルホン酸塩系減水剤を加えたもの (M)、表1 海水成分表

リグニンスルホン酸塩系減水剤を添加したものの (P) の組合せ15ヶを用いた。Cについては塩化物イオン濃度は 0.54 mol/l、Sについては硫酸根イオン濃度は 0.03 mol/lであった。各供試体3本の平均値をデータとした。

鉄筋はφ12×50の棒鋼(G3112)であり、この一端にビニール被覆銅線の裸端部をハンダ付けし、その部分をシアノアクリレート系接着剤で被膜した。これを図1の如く所定の型枠に釣下げ上記のセメントモルタルを打ち込んだ。

脱型は20時間後に行い、以後65℃、RH85%で養生を行った。蒸気養生温度は、温度を上げることにより、腐食速度が増大することを利用したが、80℃以上になると、水相からの酸素の逸散が卓越し、逆に腐食速度が低下するので65℃とした。

測定：鉄筋の自然電位の測定：各種溶液による混練試料について養生期間中断的に鉄筋の自然電位を測定した。自然電位の測定は図2に示す如く、カロメル電極 (pH参照電極) をモルタル表面に接触させることにより測定した。

成分	濃度 (g/l)	SO ₄ 又は Cl の濃度 (mol/l)
NaCl	27.21	0.54
MgCl ₂	3.81	
MgSO ₄	1.66	0.03
CaSO ₄	1.26	
K ₂ SO ₄	0.86	
CaCO ₃	0.12	
MgBr ₂	0.08	

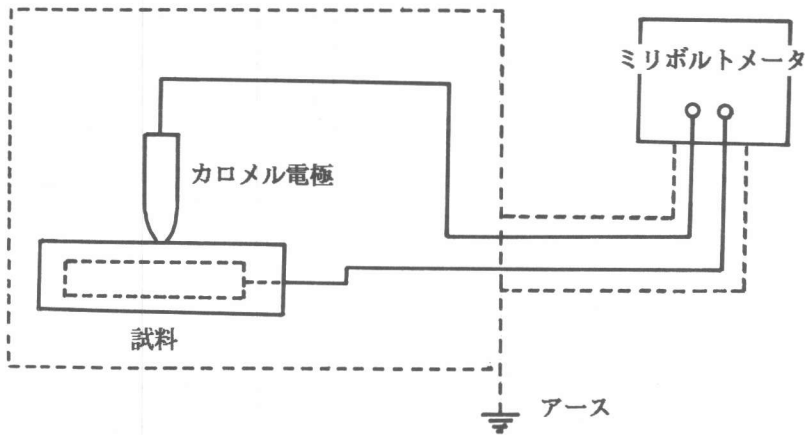


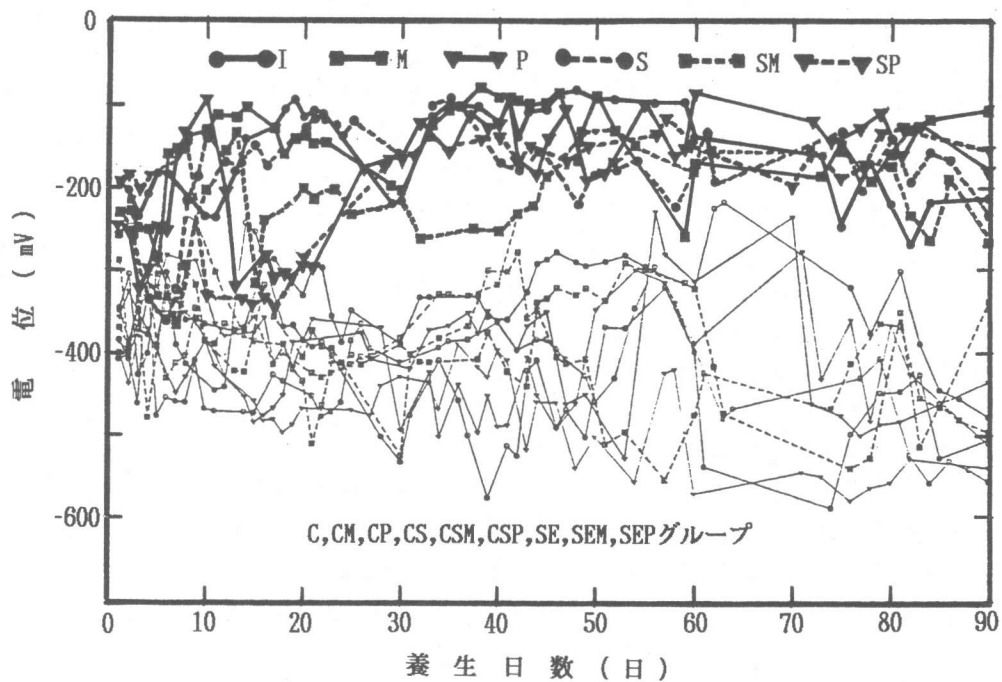
図2 自然電位測定装置

鉄筋発錆面積の測定：各種混練溶液を用いた試料について所定期間 (30日、60日、90日) 養生した後破壊し、鉄筋表面の腐食状況を観察し、錆占有率を測定した。

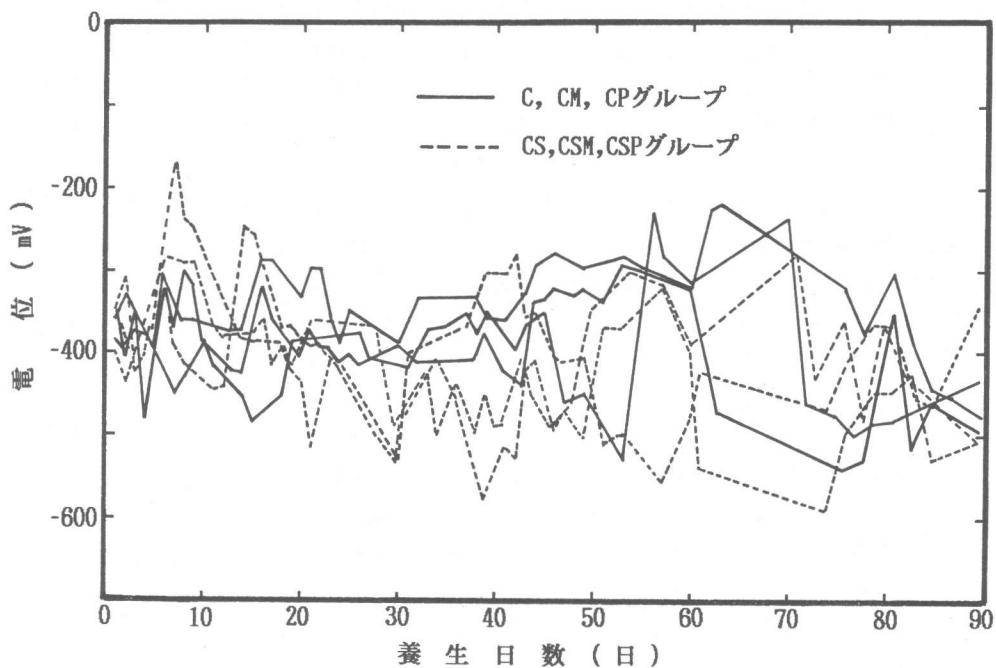
3. 結果と考察

3.1 自然電位とその変化

各種イオンを含むモルタルの90日迄の自然電位の変化を図に示す。図3 a, bは同じものであるが、aでは特にI、M、P、S、SM、SPの群と、Cl⁻イオンを含む群との対比を主に、bでは、Cl⁻イオンを含む中でも、C、CM、CPと、CS、CSM、CSPとの対比を主に表した。



(a) I, M, P, S, SM, SP群と他との比較



(b) C, CM, CPとCS, CSM, CSPとの比較

図3 各種イオン添加モルタル中の鉄筋の電位の変化

自然電位測定では、全体的に各試料毎測定時点で±100 mV程度の変動が生ずるようである。

このような状況の中で、減水剤の添加では自然電位には差はなかった。また、 SO_4^{2-} イオンの影響は海水中、 SO_4^{2-} イオンの濃度は 0.03 mol/l と低濃度であるため、単独では純水とほとんど差が生じなかった。I、M、P、S、SM、SP群は、初期に-200 mVから-300 mVと卑な方向へ変動しやすい時期があるようであるが、全体的に-200 ~ -100 mVの範囲で変動していた。 Cl^- イオンを含むグループは、 Cl^- イオンの濃度が、0.54 mol/l と濃いので、それが自然電位を主に支配しているようで、-400 mVを中心に-300 ~ -500 mV間を変動していた。図3 bにC、CM、CPグループとCS、CSM、CSPグループの対比を示すが、変動の激しい初期を除いて、若干ながら後者のグループのほうが、卑な電位を示しているようである。しかし、いずれにしても、 SO_4^{2-} イオンの濃度は 0.03 mol/l と低濃度であるためか、その影響はあまり顕著には現れなかった。

自然電位と鋼材腐食の関係は、ASTMによれば、自然電位が-200 mVより貴であればほとんど90%以上腐食が生ぜず、-350 mVより卑であれば、かなりの(90%)確率で腐食が進行すると言われており、また、Hausman⁵⁾ は塩化物を含む水酸化カルシウム溶液中で 0.02 mol/l 以下の Cl^- イオン濃度では鋼材の不動態は安定であるが、これ以上の Cl^- イオン濃度では破壊され、孔食が発生すると報告している。海水中の Cl^- イオンは明らかに腐食を進行させる原因と考えられる。

3. 2 腐食面積の測定

鉄筋の腐食状況を示す写真を図4に、試料3本の平均の面積率を表2に示す。I、M、P、S、SM、SPグループは90日経ってもほとんど表面はきれいで腐食されていない。わずかに鋼線のハンダ付け部分に腐食が見られた程度である。このグループの中では自然電位の測定結果と同様、減水剤の影響はほとんど現れない。しかし、C、CM、CP、CS、CSM、CSP、SE、SEM、SEPの Cl^- イオンを含むグループでは、Cを除いては30日頃からでもかなりの発錆が観察され、且つ、自然電位の測定ではほとんど差異が現れなかったにもかかわらず、減水剤添加の試料で発錆がはげしかった。 Cl^- イオンのみでは90日経っても数%程度の発錆率であるが、減水剤添加の試料では60日ではほぼ100%に近い場合が多かった。又、 Cl^- イオンに SO_4^{2-} イオンが加わるとその濃度はわずかであり、自然電位にはわずかな差としてしか現れなかったものであるが、発錆率にはかなりはっきりした差を示した。

表2 鉄筋の発錆面積比率 (%)

養生日数	I	M	P	S	SM	SP
30	0	0	1	0	1	0.5
60	0	0.5	2	3	1	0.5
90	3	0	0	0	0.5	0

養生日数	C	CM	CP	CS	CSM	CSP	SE	SEM	SEP
30	1	15	5	20	20	80	3	70	2
60	3	97	42	61	90	99	52	90*	12
90	2	94	100	91	100	98	43	100**	81

* 養生日数 40日 , ** 養生日数 52日

60 日

90 日

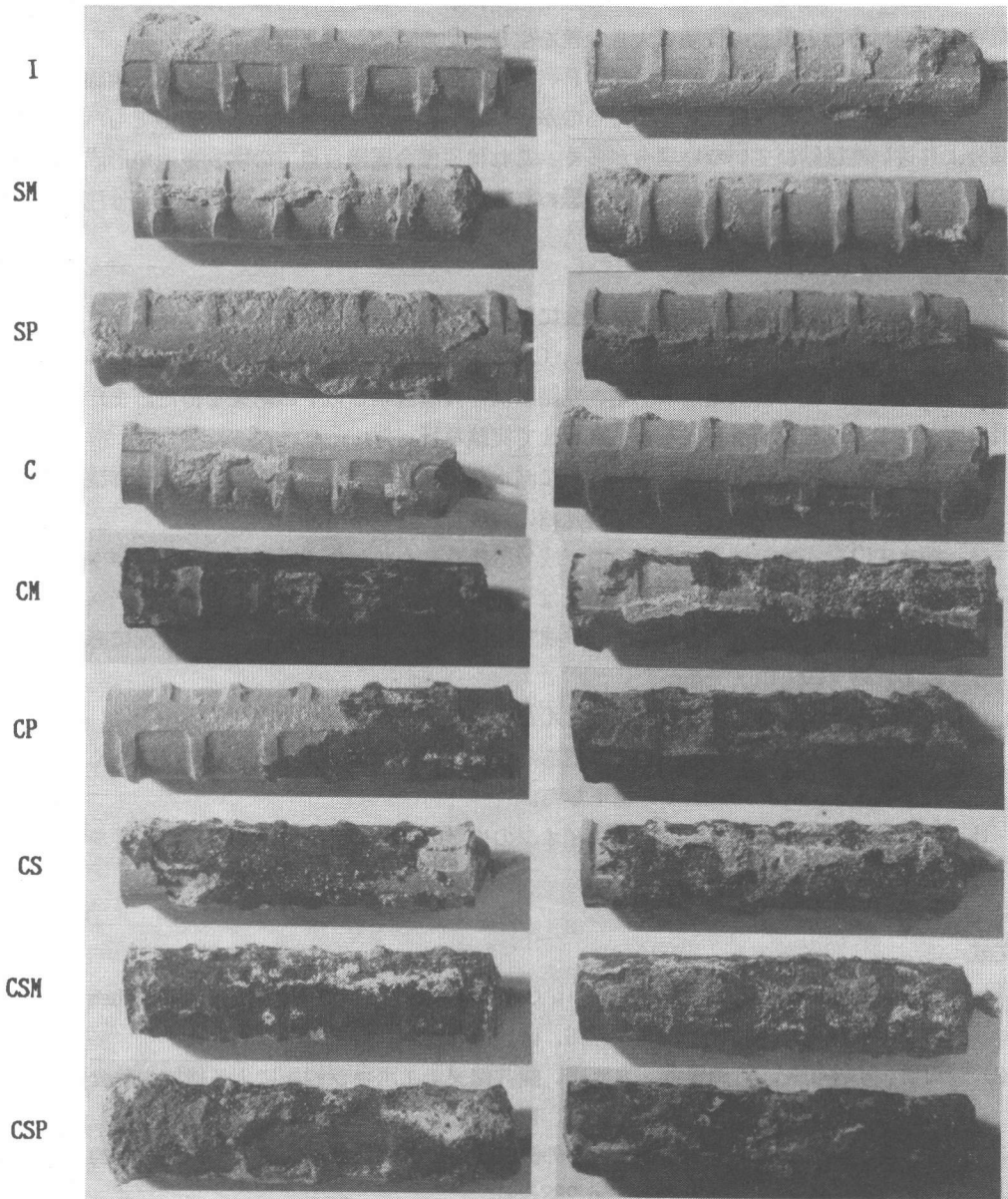


图4 鉄筋表面発錆状況

鋼材の腐食は自然電位として現れる鋼材の化学的不安定さと実際に酸化に関与する酸素の供給が問題となろうが、本実験では1:2モルタルで同水セメント比に減水剤を添加している為、減水剤添加モルタルと非添加モルタルではモルタルの流動性に相当な違いがあった。このようなこと及び減水剤の特性などが、モルタルの微構造や鉄筋-モルタル付着面の微細構造等に変化をもたらし、鋼材表面の腐食の程度に大きな差を生じさせたものと考えられる。

錆のほとんど出ていなかったI、M、P、SE、等のグループにおいてさえも、銅線をハンダ付けした部分はいくらか変色していたものが多く、又、かなり錆で覆われたものでもハンダ付け部分より遠い端は錆びていない場合が多く、これは異種金属接合点での腐食電池が形成され発錆の起点となっていた形跡を示していると思われる。このようなことは実験遂行上十分注意を要するものの一つと思われる。

4. 結論

海水成分イオンがモルタル中の鋼材腐食にどのように関与しているか、 Cl^- イオン、 SO_4^{--} イオン等をそれぞれNa塩、K塩、Mg塩、Ca塩等で海水濃度で添加した各種モルタルを用い、鋼材腐食に関連して、自然電位の測定、発錆状況を肉眼観察し以下の結果を得た。またこの際、減水剤がどのような影響を与えるかも合わせて実験を行った。

1. 水セメント比を一定にしたモルタルに減水剤を加えた場合、自然電位にはそれほど変化がなかったにもかかわらず、鉄筋の発錆に大きな影響があった。
2. 海水中 Cl^- イオンは最も濃度の高い成分であるにもかかわらず単独では発錆が少なかったが、 SO_4^{--} イオン共存の場合などには著しい発錆が見られた。
3. SO_4^{--} イオンは海水濃度程度では単独で添加しても、自然電位にも発錆状況にも変化を与えず、約-200 mVであった。
4. 上記3の場合、減水剤の影響もほとんど現れない。
5. Cl^- イオンは海水中の主陰イオンであるので、この添加により自然電位はほとんど支配され-400 mV~-500 mVと低下した。
6. Cl^- イオンが存在する中で SO_4^{--} イオンの少量の添加は自然電位に若干の影響を与えるように思われた。

文献

- 1) S.Goto, M.Daimon: Ion Diffusion in Cement Paste, Proc.8th Int'l Cong.Chem.Cement, Rio de Janeiro 1986, Vol.VI, 1986, pp.405-409
- 2) 岡田清、小林和夫、宮川豊章、九富理、能井健夫: エポキシ樹脂による鋼材の防食効果に関する研究, セメント技術年報, Vol.37, 1983, pp.491-494
- 3) 大即信明: ひびわれがコンクリート中の鉄筋の腐食傾向に及ぼす影響の電気化学的検討, セメント技術年報, Vol.39, 1985, pp.288-291
- 4) C.Tashiro: Effect of Zinc Oxide Admixture on Corrosion Inhibition of Iron in Cement Mortar Containing Sea Water, Proc.8th Int'l Cong.Chem.Cement, Rio de Janeiro 1986, Vol.V, 1986, pp.226-230
- 5) D.A.Hausman: Electro-chemical Behaviour of Steel in Concrete, ACI Journal, Vol. 61 (10), 1964, pp.171-188