

論文

[1072] セメント硬化体中における塩素イオンの存在形態および鉄筋の電気化学的性質

正会員 ○大即 信明 (東京工業大学工学部)  
 正会員 長瀧 重義 ( 同上 )  
 Tiong Huan Wee (東京工業大学大学院)  
 中下 兼次 ( 同上 )

1. まえがき

RCの塩害に関して、セメント硬化体における塩素イオンの挙動に関する研究が行われており、セメント硬化体中における塩素イオンの存在形態として、可溶性塩素イオンおよび固定化したものがあることが知られており、さらに可溶性塩素イオンの濃縮現象が示唆されていた<sup>1),2)</sup>。

著者らは、これらの塩素イオンの定量的な関係を求める<sup>3),4)</sup>と共に、鉄筋コンクリートを考えた場合のもう1つの存在形態である鉄筋周囲の可溶性塩素イオンの量および濃度を測定する方法を提案し、測定を行った<sup>5)</sup>。

本研究は、塩素イオンの存在形態と鉄筋の電気化学的性質の経時的な変化を検討することによって、塩害メカニズムの解明に資するものである。

2. 実験の概要および方法

セメント硬化体中の塩素イオンを、内在塩素イオンと外来塩素イオンとに分けて検討を行った。

2. 1. 実験の概要

(1) 内在塩素イオンの検討

図1に示す供試体を製作し、材令1~91日にわたって、塩素イオン量および丸鋼(鉄筋)の電気化学的性質の測定を行った。塩素イオン量としては細孔溶液中の可溶性塩素イオン(高压抽出法による)および丸鋼の表面附着塩分濃度を測定し、電気化学的性質としては電位およびアノード分極曲線(不動態グレイド<sup>6)</sup>の判定(図2)を含む)を測定した。

また、X線分析によるフリーデル氏塩の半定量も行った。

(2) 外来塩素イオンの検討

図1に示す供試体に準じた軸方向中心にφ9×50mmの丸鋼を設置したφ2×8cmのペースト供試体を作成し、NaCl溶液中(Cl<sup>-</sup>20,000ppm)養生を行い、養生後1~91日にわたって、自然電極電位およびアノード分極曲線を測定し、その後、内部の丸鋼を取り出してその表面附着塩分濃度を測定した。また、アノード分極曲線より不動態のグレイド

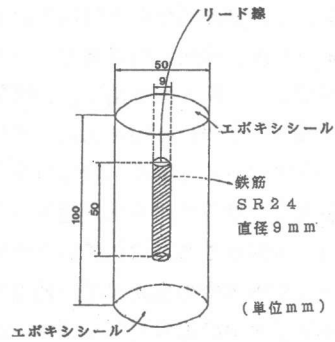


図1 供試体の概要

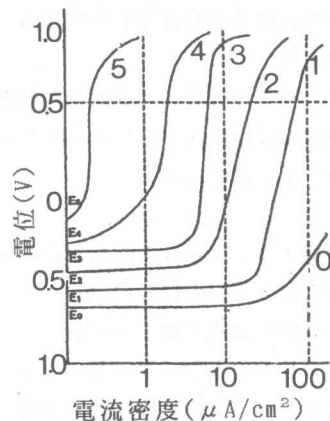


図2 不動態のグレイド概念図

および腐食電流を求めた。これらの結果より、丸鋼の表面附着塩分濃度と電気化学的測定値

との関係を検討した。

## 2. 2. 使用材料および供試体の製作

使用したセメントおよび丸鋼 (SR 24 φ9) の試験成績表を表1および表2に示す。また、NaClとしては試薬1級のものを用いた。

供試体としては、丸鋼を軸方向中心に設置したφ5×10cmおよびφ2×8cm供試体を用いた。ペーストの水セメント比は0.4、0.5および0.6とし、内在塩素イオン用供試体における塩素イオン混入量はセメント重量あたり0.16、0.5および1.0%とした。

なお、供試体は打設後材令1日で脱型しその後、内在塩素イオン用供試体は密封養生し、外来塩素イオン用供試体は7日密封養生後NaCl溶液中に浸漬した。

表1 セメント成分表

比重	粉末度	強熱減量	化学成分 (%)					
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
3.15	3380	0.8	21.8	5.0	2.9	63.9	1.7	2.3

表2 丸鋼 (SR 24) 化学成分

化学成分 (%)				
炭素 C	珪素 Si	マンガン Mn	リン P	硫黄 S
0.017	0.024	0.0039	0.0018	0.0016

## 2. 3. 丸鋼 (鉄筋) の表面付着塩分濃度および可溶性塩素イオンの測定方法

図3に示すような手順で表面付着塩分濃度を測定した。基本的な考えは以下のようなものである。すなわち、①所定の材令でペースト供試体を割裂し、丸鋼を取り出す。②割裂後直ちに重量既知の容器に丸鋼を入れ、共にデシケーター中において丸鋼の付着水分を蒸発させ、その前後の重量差で付着分量を求める。③その後、蒸留水で丸鋼に付着した塩分を洗浄し、その洗浄水中の塩素イオン濃度を測定する。④付着水中の塩分量と洗浄水中の塩分量が等しいと仮定して、丸鋼周囲の見かけの平均的な表面付着塩分濃度を算定する、というものである。

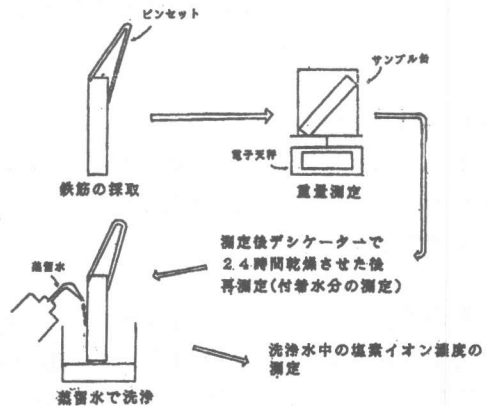


図3 鉄筋の表面付着塩分濃度測定方法の概要

また、可溶性塩素イオンは表面付着塩分濃度および高圧抽出法のいずれもイオンクロマトグラフィで測定した。

## 3. 塩素イオンの存在形態および鉄筋の電気化学的性質の経時変化

### 3. 1. 内在塩素イオンの場合

水セメント比0.5かつセメント重量に対して1%の塩素イオンを混入した場合の内在塩素イオンについて、図4に高圧抽出法による可溶性

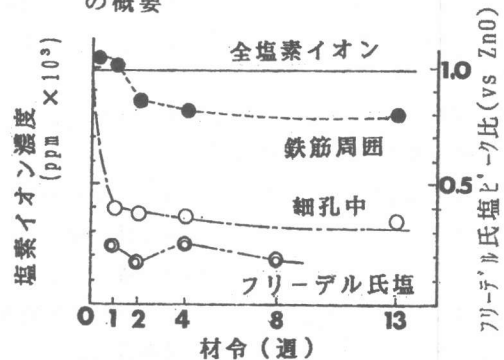


図4 可溶性Cl<sup>-</sup>濃度とフリーデール氏塩比の経時変化 (内在Cl<sup>-</sup>)

塩素イオン、丸鋼の表面付着塩分濃度およびフリーデル氏塩の経時変化を示し、図5に自然電極電位、不動態のグレイドおよび腐食電流の経時変化を示す。

可溶性塩素イオン、丸鋼の表面付着塩分濃度およびフリーデル氏塩の経時変化には非常に密接な関係のあることが分る。すなわち、フリーデル氏塩が生成することによって可溶性塩素イオンおよび表面付着塩分濃度が低下し、フリーデル氏塩の生成がなくなるとほぼ一定量となるよう

である。しかしながら、不動態のグレイド（アノード分極曲線）および腐食電流の経時変化は必ずしも同一傾向を示さないようである。すなわち、ほぼ一定の塩素イオン濃度のもとで不動態は成長しかつ腐食電流は減少している。この原因としては、不動態の時間的な成長あるいは塩素イオン以外のイオンの影響が考えられる。ただし、pHについては一般にペースト打設後数日で減少する傾向にあるため、不動態の形成には負の要因であるので、これ以外の要因があると思われる。

また、水セメント比を0.4、0.5、0.6とした場合の細孔溶液中の塩素イオン濃度と丸鋼表面付着塩分濃度との関係を図6に示す。この両者の相関関係は良くない（水セメント比が同一の場合には図4に示したようにある程度関係がある）が、一般に丸鋼の表面付着塩分濃度の方が大きいことが理解される。この原因については、アニオンである塩素イオンが丸鋼のアノード部に引寄せられることが考えられるが、未検討である。

### 3. 2. 外来塩素イオンの場合

水セメント比0.5の $\phi 2 \times 8$  cm供試体をNaCl溶液中に浸漬した場合について、図7に丸鋼の表面付着塩分濃度の経時変化を示し、図8に自然電極電位、不動態のグレイドおよび腐食電流の経時変化を示す。自然電極電位はほぼ一定であったが、内在塩素イオンの場合と異なり、表面付着塩分濃度および腐食電流は徐々に増加し、かつ不動態は徐々に劣化していくことが理解される。内在塩素イオンの場合と異なり、外来塩素イオンは丸鋼を腐食しやすい状態にすることが理解される。

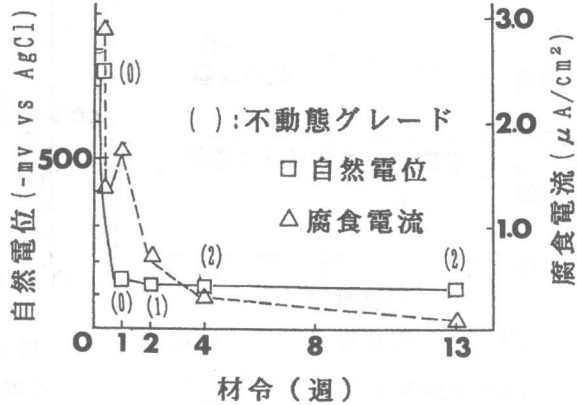


図5 電気化学的測定値の経時変化  
(内在塩素イオン)

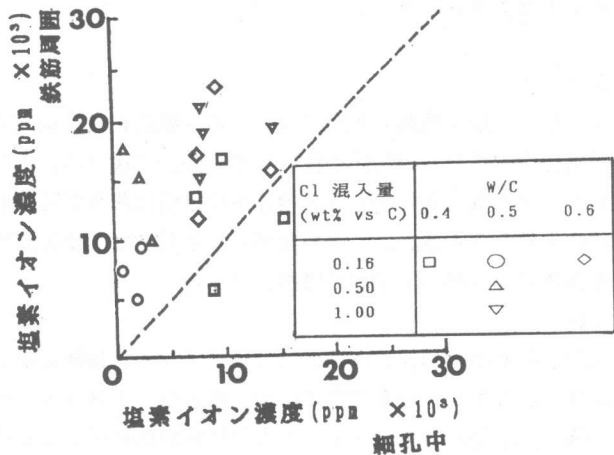


図6 丸鋼表面付着塩分濃度とペースト細孔中可溶性塩素イオン濃度との関係

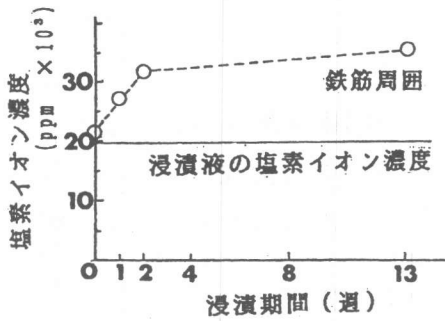


図7 可溶性塩素イオン濃度の経時変化 (外来塩素イオン)

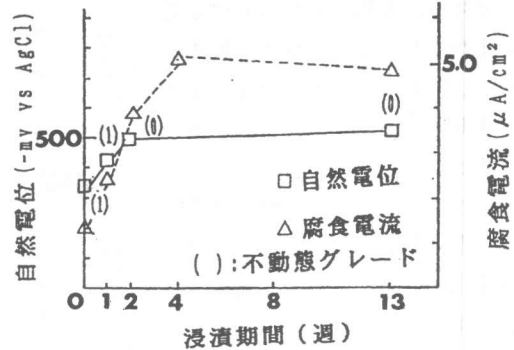


図8 電気化学的測定値の経時変化 (外来塩素イオン)

#### 4. まとめ

本研究の範囲で以下のことが言える。

(1) 高压抽出法による可溶性塩素イオン、丸鋼の表面付着塩分濃度の経時変化は、フリーデル氏塩の生成と密接な関係がある。これはフリーデル氏塩の生成により、これらの塩素イオンが取りこまれるものと考えられる。

(2) 不動態のグレード (程度) あるいは腐食電流の経時変化は、表面付着塩分濃度等の塩素イオン濃度のみでは説明されない。

(3) 内在塩素イオンの場合と異なり、外来塩素イオンは丸鋼 (鉄筋) の不動態を劣化させかつ腐食電流を増大させやすい。

#### 5. あとがき

著者らは、丸鋼 (鉄筋) 表面の塩素イオン濃度を直接測定する方法を提案し、その測定値と丸鋼の電気化学的性質との関係を検討している。現状では、本方法においては測定値の精度が不明確であり、また養生条件の若干の相違が測定値に非常な影響を与えるようであるなど、理論的、技術的に未熟な点も多い。しかしながら、本方法は、比較的簡易かつ工学的な意味が明瞭という長所もあるので、試して頂ければ幸いである。

#### 参考文献

- 1) 米沢、V.Ashworth, R.P.M.Procter: セメント水和物によるモルタル細孔溶液中のCl<sup>-</sup>固定のメカニズム、コンクリート工学年次論文報告集、1988、pp.475-480
- 2) 後藤、茂、高木、大門: セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散、セメント技術年報、S57年、pp.49-52
- 3) 染谷、大即、Wee、長瀧: セメント硬化体中における塩素イオンの固定化性状: コンクリート工学年次論文報告集11-1、1989、pp603-608
- 4) S.Nagataki, N.Otsuki, T.Y.We: Condensation and Binding of Intruded Chloride Ion in Hardened Cement Matrix Materials, Proc. of JSCE, No.414/V-12, Feb.1990, 42-53
- 5) 中下、大即、Wee、長瀧: セメント硬化体における塩素イオンの濃縮現象に関する検討、土木学会第44回年次学術講演会、平成元年10月、pp.634-635
- 6) 大即、横井、下沢: モルタル中铁筋の不動態に及ぼす塩素の影響、土木学会論文集、第360号/V-3、1985年8月、pp111-118