

論文 海水・海砂を用いた自己充填型コンクリート中の鋼材の腐食特性に関する検討

田中 亮一^{*1}・山路 徹^{*2}・審良 善和^{*3}・清宮 理^{*4}

要旨: 筆者らは、国内外の緊急復旧工事などに役立てるため、海水・海砂を用いた自己充填型コンクリートの研究開発を進めている。本研究は、このコンクリートの RC 構造物への適用を検討する目的で、実際の海洋環境下における暴露試験を 1.5 年間実施し、コンクリート中の鋼材（ステンレス鉄筋および普通鉄筋）の腐食特性について検討を行った。また、鋼材自体の耐食性を把握するため、強アルカリ水溶液中における鋼材の孔食電位測定を行った。その結果、現状鋼材腐食は起こっていないが、普通鉄筋は将来的に腐食する可能性が高く、ステンレス鉄筋（SUS410）は耐食性に優れていることが確認された。

キーワード: 海水, 海砂, 自己充填型コンクリート, ステンレス鉄筋, 耐食性, 孔食電位

1. はじめに

国内外の離島などでの港湾工事や緊急復旧工事においてコンクリート構造物を構築する際には、コンクリートを製造するための上水道水や骨材などを現地で調達することが難しい場合や、気象海象条件が厳しい過酷環境下での施工、労働者不足などの問題に直面することが考えられる。このような条件下で信頼性の高いコンクリート構造物を構築するためには、施工場所で調達できる海水や未洗浄の海砂を用いて容易に製造でき、現場作業を省力化できるコンクリートが求められると考え、筆者らは、海水および海砂を用いた自己充填型コンクリートの開発を進めてきた。これまでにフレッシュコンクリートや硬化コンクリートの基礎特性を明らかにしてきている^{1),2)}。

しかしながら、海水や未洗浄の海砂を使用することは、製造時からコンクリート中に塩化物イオンを多量に内在させることとなるため、RC 構造物に適用する場合には鋼材腐食への対応が求められる。対策方法としては、耐食性に優れたステンレス鋼材の使用が考えられるが、我が国においてコンクリート中におけるステンレス鋼材の耐食性に関する既往の研究は少ない^{3),4)}。

そこで本研究では、開発した海水・海砂を用いた自己充填型コンクリートの RC 構造物への適用を検討する目的で、実際の海洋環境下に 1.5 年間暴露したコンクリート試験体中の鋼材（ステンレス鉄筋および普通鉄筋）の

腐食特性について検討を行った。本稿では、電気化学的計測の結果と、鋼材自体の耐食性を把握するために行った孔食電位測定の結果を示し、初期に塩化物イオンを多量に含んだコンクリート中の鋼材の将来的な腐食特性について考察する。

2. 実験概要

2.1 コンクリートの使用材料と配合

実際の海洋環境下に暴露した試験体のコンクリートの使用材料と配合を表-1、表-2 に示す。練混ぜ水には海水、細骨材には未洗浄の海砂を使用し、混和剤には海水や海砂を用いた場合でも高い流動性を付与させることができる増粘剤一液型高性能 AE 減水剤⁵⁾を用いた。コン

表-1 使用材料

記号	材料名	諸元
W	海水 (相模湾茅ヶ崎海岸)	密度 1.024g/cm ³ , 塩化物イオン量 1.76%
C	高炉セメント B 種	密度 3.04g/cm ³
S	海砂 (未洗浄) (東村新川沖産)	表乾密度 2.62g/cm ³ , 塩化物イオン量 0.138%
G	硬質砂岩砕石 (青梅産)	表乾密度 2.66g/cm ³ , 最大寸法 20mm
SP	増粘剤一液型 高性能 AE 減水剤	ポリカルボン酸エーテル 系化合物と増粘性高分子 化合物の複合体

表-2 コンクリートの配合

スランブフロー (cm)	空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位粗骨材 容積(m ³ /m ³)	単位量 (kg/m ³)				SP (C×%)
					W	C	S	G	
60	4.5	45.0	48.4	0.330	185	411	810	878	1.45

*1 東亜建設工業 (株) 技術研究開発センター 新材料・リニューアル技術グループ 主任研究員 (正会員)

*2 (独) 港湾空港技術研究所 構造研究領域長 博(工) (正会員)

*3 東洋建設 (株) 総合技術研究所 美浦研究所 主任研究員 博(工) (正会員)

*4 早稲田大学 創造理工学部 社会環境工学科 教授 工博 (正会員)

表-3 鋼材の化学成分

鋼材種類		成分 (重量%)								孔食指数
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	
ステンレス鉄筋	SUS410	0.006	0.27	0.33	0.023	0.003	0.17	12.55	—	12.55
	SUS316	0.050	0.50	1.30	0.033	0.027	10.16	16.94	2.03	23.64
普通鉄筋		0.180	0.24	0.80	0.012	0.037	—	—	—	—

孔食指数 = Cr + 3.3 × Mo + 16 × N

クリートの目標スランプフローは 60cm、自己充填性ランクはランク 2 で、硬化コンクリートの暴露前の全塩化物イオン濃度は 4.32kg/m³ (コンクリートの単位体積質量 2.30g/cm³) であった。

2.2 鉄筋

本検討で用いた鋼材の化学成分を表-3 に示す。暴露試験では、Cr (クロム) 含有量を 13% 程度に抑えたステンレス鉄筋 (SUS410) を用いた。孔食電位測定では、SUS410 に加えてより耐食性に優れる SUS316 も用いた。なお、表中の孔食指数 (=Cr + 3.3 × Mo + 16 × N) は耐食性の指標であり、この値が大きいほど腐食が生じにくいことを表すものである。暴露試験・孔食電位測定ともに比較用として普通鉄筋も用いた。

2.3 暴露試験

暴露試験体の形状および寸法を図-1 に、検討ケースを表-4 に示す。埋設した鉄筋の条件は、ステンレス鉄筋 (SUS410) ・普通鉄筋それぞれの単独ケース、ステンレス鉄筋と普通鉄筋を重ね継手したケース、ステンレス鉄筋と普通鉄筋を絶縁処理して重ね継手したケースの 4 種類とした。鉄筋のかぶりは、ステンレス鉄筋および普通鉄筋の単独ケースでは 3cm、5cm、7cm および 10cm とし、重ね継手したケースでは 10cm とした。

試験体は、コンクリートの打込み翌日に型枠を脱型し、材齢 28 日まで封緘養生した。封緘養生期間中に試験体の暴露面以外はエポキシ樹脂によって被覆した。養生終了後、自然海水の散布が 1 日 2 回 (1 回約 3 時間) 繰り返される屋外環境に 1.5 年間暴露した。暴露期間中および暴露後は、自然電位および分極抵抗の測定を実施した。なお、分極抵抗の測定は、測定周波数 10Hz ~ 1mHz の範囲での交流インピーダンス法と、測定周波数 10Hz ・ 20mHz での 2 周波交流インピーダンス法により行った。重ね継手した試験体の測定用のリード線は、ステンレス鉄筋に接続した。

2.4 孔食電位測定

鋼材自体の腐食特性を把握する目的で、強アルカリ水溶液中において鋼材の孔食電位測定を行った。試験概要を図-2 に示す。強アルカリ水溶液は飽和水酸化カルシウム溶液とし、この溶液中の塩化ナトリウム濃度を 0 ~ 10% (塩化物イオン濃度 0 ~ 6% 程度) に調整して測定を行っ

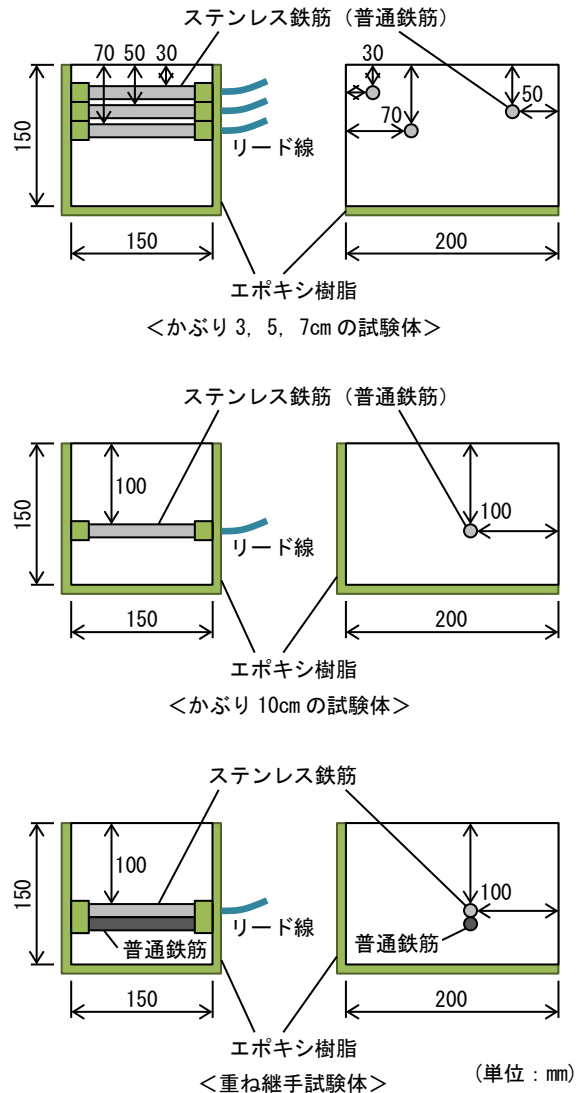


図-1 試験体の形状および寸法

表-4 検討ケース

記号	鉄筋条件	かぶり (cm)
S	ステンレス鉄筋(SUS410)	3, 5, 7, 10
N	普通鉄筋	3, 5, 7, 10
L	ステンレス鉄筋と普通鉄筋 の重ね継手	10
I	絶縁処理したステンレス鉄筋と 普通鉄筋の重ね継手	10

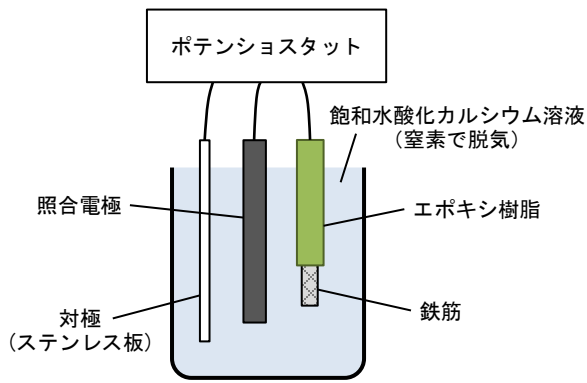


図-2 孔食電位測定概要

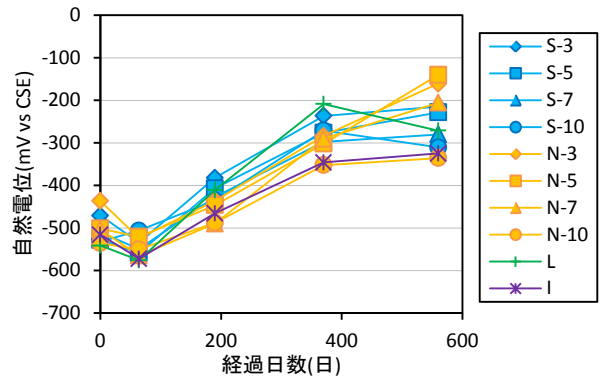


図-4 自然電位の経時変化

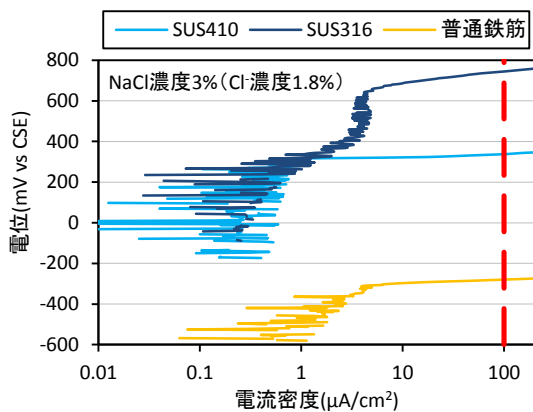


図-3 電位測定結果の一例 (アノード分極曲線)

た。なお、塩化ナトリウムを含んだ飽和水酸化カルシウム溶液の pH は 12.5~12.7 と強アルカリであったことを確認している。

試験方法は、JIS G 0577 を参考にし、20mV/min の走査速度で自然電位からアノード方向へ分極して電流密度が $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となったときの電位を測定した。なお、電解溶液は密閉容器内で窒素を溶液中に吹き込むことにより脱気し、通電試験を行った。電位測定の結果の一例として、塩化ナトリウム濃度 3% (塩化物イオン濃度 1.8%) のときのアノード分極曲線を図-3 に示す。得られた電流密度と電位の関係から、電流密度が $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となったときの電位を鋼材の耐食性の指標となる孔食電位とした。

3. 実験結果

3.1 暴露試験

(1) 自然電位

暴露期間中の自然電位の経時変化を図-4 に、暴露 1.5 年後の値を図-5 に示す。なお、凡例の英数字は鉄筋条件とかぶりを表わしている (以下、同様)。暴露 1 年後まで、自然電位は暴露にともない徐々に貴側へシフトしている。暴露初期において卑な電位が測定された要因としては、コンクリート中の水分の影響、それにともない貧酸素な

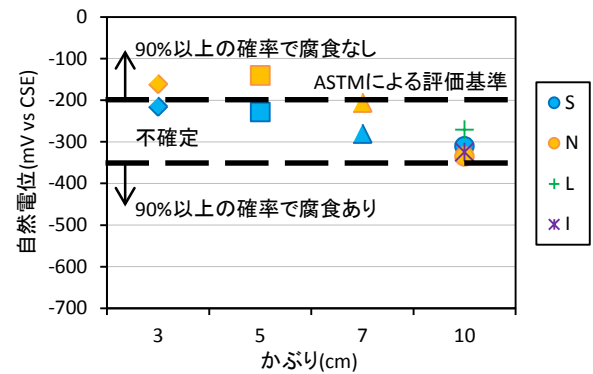


図-5 暴露 1.5 年後の自然電位

状態であったこと、さらに高炉スラグによる影響⁶⁾と様々な要因が重なったためと推察する。普通鉄筋のかぶり 3cm と 5cm (N-3, N-5) 以外の自然電位は、暴露 1 年で降変化が小さくなっており、コンクリート中の性状が安定してきたものと考えられる。暴露 1.5 年後の自然電位は、普通鉄筋のかぶり 3cm と 5cm 以外は $-200\sim-350\text{mV vs CSE}$ の範囲にあり、ASTM C 876 による評価基準において鉄筋腐食の可能性は“不確定”と判定される範囲であった。また、かぶり 10cm 試験体の測定結果は、鉄筋条件による違いはほとんどなかった。

(2) 交流インピーダンス特性

暴露 1.5 年後の交流インピーダンス法 (測定周波数 10Hz~1mHz) による測定結果のコール・コールプロットを図-6 に示す。図より、ステンレス鉄筋 (S) と絶縁処理した重ね継手 (I) が同様の傾向で、普通鉄筋 (N) と重ね継手 (L) が同様の傾向となっていることが確認された。これにより、ステンレス鉄筋と普通鉄筋のインピーダンス特性に大きな違いがあり、鋼材の分極抵抗が異なることがわかった。

(3) 分極抵抗

2 周波交流インピーダンス法 (測定周波数 10Hz, 20mHz) によって得られた分極抵抗の経時変化を図-7 に示す。暴露 1 年後までの値の変化は自然電位の傾向と異なるが、

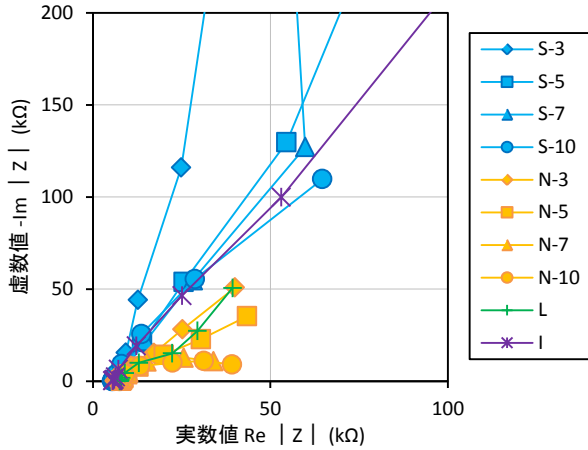


図-6 暴露 1.5 年後の交流インピーダンス特性

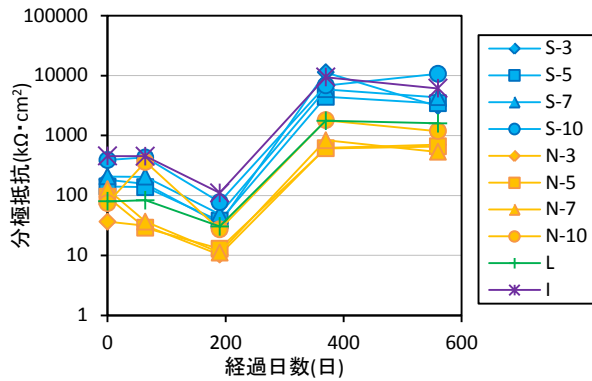


図-7 分極抵抗の経時変化 (2 周波交流法)

その要因は不明である。暴露 1 年後以降の値は、自然電位と同様安定してきている。また、ステンレス鉄筋 (S) と普通鉄筋 (N) では分極抵抗の大きさが異なることが確認でき、これは交流インピーダンス特性の傾向を反映している。

次に、図-6 に示す交流インピーダンス特性より、測定結果の軌跡が描く半円の径から分極抵抗を推定した結果と、図-7 に示す 2 周波交流インピーダンス法による暴露 1.5 年後の測定結果を表-5 および図-8 に示す。すべての検討ケースにおける分極抵抗値は、CEB (ヨーロッパコンクリート委員会) による腐食速度の判定基準⁷⁾により“不動態状態 (腐食なし)”と判定された。なお、2 種類の手法で得たステンレス鉄筋の分極抵抗は若干値が異なるが、短時間で測定が行える 2 周波交流インピーダンス法において鉄筋が腐食していない場合には分極抵抗を過小評価することが知られており、それによる影響と考えられる。よって、ステンレス鉄筋を用いたコンクリートにおいても 2 周波交流インピーダンス法 (測定周波数 10Hz, 20mHz) で分極抵抗をモニタリングできると考えられる。

表-5 暴露 1.5 年後の分極抵抗

検討ケース		分極抵抗 ($k\Omega \cdot cm^2$)	
鉄筋条件	かぶり (cm)	図-6 より	図-7 より
S	3	14,612	3,080
	5	14,913	3,440
	7	18,848	4,330
	10	15,970	10,700
N	3	670	701
	5	952	657
	7	565	533
	10	1187	1,010
L	10	1062	1,600
I	10	19,178	10,100

図-6 : 交流インピーダンス法 (測定周波数 10Hz~1mHz)

図-7 : 2 周波交流法 (測定周波数 10Hz, 20mHz)

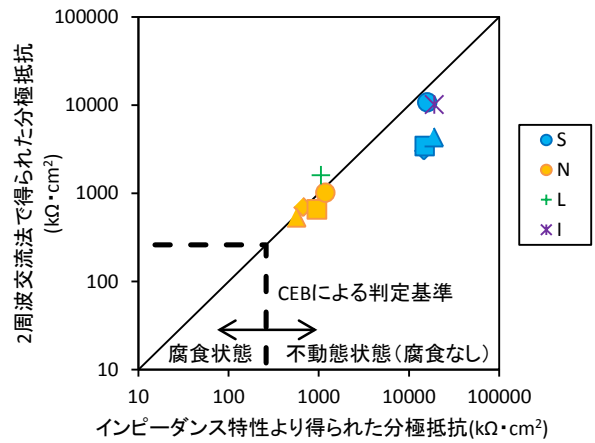


図-8 暴露 1.5 年後の分極抵抗

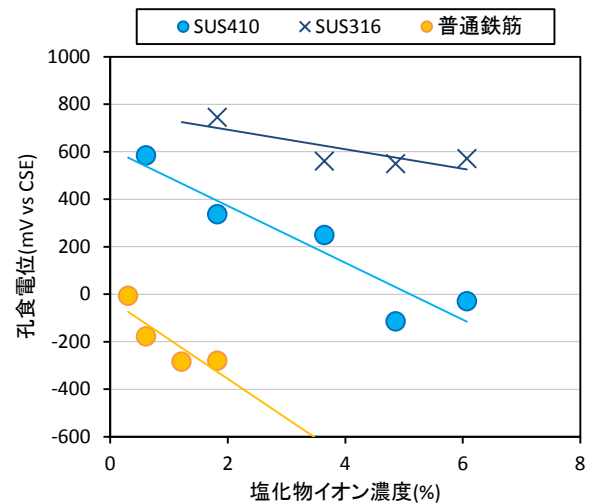


図-9 塩化物イオン濃度と孔食電位の関係

3.2 孔食電位測定

強アルカリ水溶液 (飽和水酸化カルシウム溶液) 中の塩化物イオン濃度と鋼材の孔食電位との関係を図-9 に示す。この関係を見ると鋼材の種類による違いが明確で、SUS316, SUS410, 普通鉄筋の順に孔食電位が貴である

ことがわかる。また、塩化物イオン濃度が高いほど孔食電位は卑となることが確認された。なお、SUS316 の測定値は酸素発生電位⁸⁾を示している可能性があり、孔食電位はより貴となる可能性が考えられるが、安全側の評価として図に示した。いずれにしても、ステンレス鉄筋は普通鉄筋に比べ高い耐食性を有していると考えられる。

4. コンクリート中鋼材の腐食特性

4.1 コンクリート中の塩化物イオン濃度への換算

図-9 に示す孔食電位の測定結果をコンクリート中の鋼材の腐食予測に利用するため、溶液中の塩化物イオン濃度をコンクリート中における塩化物イオン濃度へ換算する。なお、換算方法は確立されたものがないため、文献 4)で示されている手法を参考に下記のとおり行った。検討対象とするコンクリートは、暴露試験で用いた配合とした。

(1) 細孔溶液量の算定

コンクリート中の細孔溶液量 p (vol.% : 容積比)は、単位水量 W (kg/m³)、単位セメント量 C (kg/m³)およびセメントの水和率 h (%)から式(1)で算定される。

$$p = \frac{W - C \times h / 100}{1000} \times 100 \quad (1)$$

ここで、文献 4)を参考にセメントの水和率を 20%とすると、コンクリート中の細孔溶液量は 10.28vol.%となる。

(2) 自由塩化物イオン濃度の算定

コンクリート中の自由塩化物イオン濃度 C_v (kg/m³)は、コンクリート中の細孔溶液量 p および溶液中の塩化物イオン濃度 a (% : 質量比)から式(2)で算定される。

$$C_v = 1000 \times \frac{p}{100} \times \frac{a}{100} \quad (2)$$

(3) 固定化塩素濃度の算定

固定化塩素濃度 a_{fix} (% : セメント質量比)は、石田らの研究⁹⁾で得られた塩化物イオン量 a_{mob} (% : セメント質量比)と固定化塩素濃度の関係を二直線に近似した式(3)で算定した。

$$\begin{aligned} a_{mob} < 0.358 \text{ のとき} & \quad a_{fix} = 4.74 \times a_{mob} \\ a_{mob} \geq 0.358 \text{ のとき} & \quad a_{fix} = 0.240 \times a_{mob} + 1.615 \quad (3) \end{aligned}$$

ここで、塩化物イオン量 a_{mob} は、溶液中の塩化物イオン濃度をセメント質量比に換算したものであるため、下式で求められる。

$$a_{mob} = a \times \frac{W}{C} \quad (4)$$

(4) 固定化塩化物イオン濃度の算定

コンクリート中における固定化塩化物イオン濃度 C_{fix} (kg/m³)は、固定化塩素濃度 a_{fix} および単位セメント量

C から式(5)で算定される。

$$C_{fix} = C \times \frac{a_{fix}}{100} \quad (5)$$

(5) 全塩化物イオン濃度の算定

コンクリート中の全塩化物イオン濃度 C_{tot} (kg/m³)は、自由塩化物イオン濃度 C_v と固定化塩化物イオン濃度 C_{fix} の和となるため、下式で求められる。

$$C_{tot} = C_v + C_{fix} \quad (6)$$

以上の算定式により換算したコンクリート中の塩化物イオン濃度を表-6 に示す。

表-6 コンクリート中の塩化物イオン濃度への換算結果

溶液中の塩化物イオン濃度 a (%)	自由塩化物イオン濃度 C_v (kg/m ³)	固定化塩化物イオン濃度 C_{fix} (kg/m ³)	全塩化物イオン濃度 C_{tot} (kg/m ³)
0.3	0.3	2.7	3.0
0.6	0.6	5.3	5.9
1.2	1.2	7.2	8.4
1.8	1.9	7.4	9.3
3.6	3.7	8.3	12.0
4.9	5.0	8.8	13.8
6.1	6.2	9.3	15.6

4.2 換算されたコンクリート中の塩化物イオン濃度と孔食電位の関係

上記の算定で得られたコンクリート中の塩化物イオン濃度と孔食電位の関係を図-10 に示す。また、暴露試験で用いたコンクリート試験体中の暴露前の全塩化物イオン濃度 4.32kg/m³を図-10 に追記する。暴露 1.5 年後において、コンクリート試験体中には塩化物イオンが浸透し、かぶりの小さい鉄筋付近の濃度は大きくなっていると予想されるが、自然電位は図-5 に示すとおり -150~

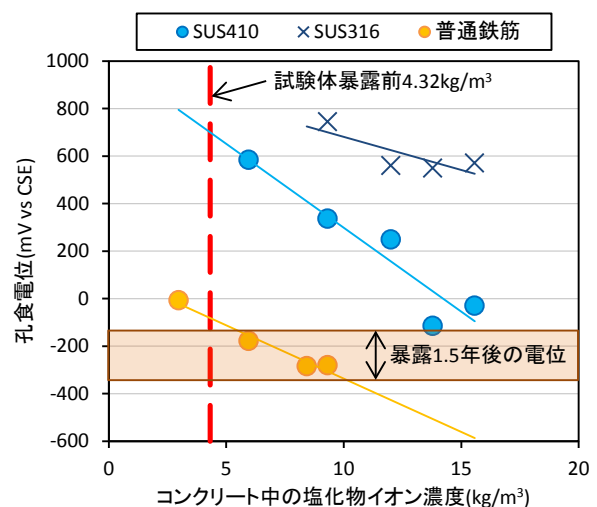


図-10 換算されたコンクリート中の塩化物イオン濃度と孔食電位の関係

-350mV vs CSE 程度で、コンクリート中の塩化物イオン濃度 4.32kg/m³のときの普通鉄筋の孔食電位は-100mV vs CSE 程度であるので、今後普通鉄筋は腐食する可能性が高いと考えられる。一方、ステンレス鉄筋は、塩化物イオン濃度 4.32kg/m³のときの孔食電位は+700mV vs CSE 程度であるため、鉄筋付近の塩化物イオン濃度が大幅に増加しない限り腐食する可能性は非常に低いと推察される。なお、参考文献4)でも検討されているとおり、ステンレス鉄筋の腐食発生限界塩化物イオン濃度は非常に大きく耐食性に優れているため、ひび割れの発生等の変状がない場合、鉄筋腐食のリスクは普通鉄筋に比べて極めて小さいことがわかった。

5. まとめ

海水・海砂を用いた自己充填型コンクリートを実際の海洋環境下へ 1.5 年間暴露した結果と、初期に塩化物イオンを多量に含んだコンクリート中の鋼材の将来的な腐食特性について以下に示す。

- 1) 実海洋環境下に暴露した初期に塩化物イオン濃度 4.32kg/m³を含むコンクリート中の鋼材は、ステンレス鉄筋 (SUS410) および普通鉄筋ともに暴露 1.5 年後において腐食していないものと推察される。
- 2) コンクリート中の塩化物イオン濃度 4.32kg/m³のときの普通鉄筋の孔食電位は-100mV vs CSE 程度であるので、今後塩化物イオンの浸透が進むと普通鉄筋は近い将来腐食する可能性が高い。
- 3) ステンレス鉄筋 (SUS410) の腐食発生限界塩化物イオン濃度は非常に大きく、普通鉄筋に比べて耐食性に優れているため、ひび割れの発生等の変状がない場合は鉄筋腐食のリスクは極めて小さいことがわかった。

今後暴露試験を継続し、初期に塩化物イオンを多量に内在したコンクリート中の鋼材の長期的な腐食特性を明らかにする予定である。

なお、本研究は、早稲田大学清宮研究室、(独)港湾空港技術研究所、五洋建設 (株)、東亜建設工業 (株)、東

洋建設 (株) および BASF ジャパン (株) により、共同で実施したものである。

参考文献

- 1) 竹中 寛, 内藤英晴, 羽瀨貴士, 清宮 理: 海水および海砂を用いた自己充填型コンクリートの基礎特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1912-1917, 2012
- 2) 竹中 寛, 酒井貴洋, 山路 徹, 清宮 理: 海水および海砂を用いた自己充填型コンクリートの諸特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1501-1506, 2013
- 3) 太 星鎬, 野口貴文, 兼松 学, 宇城 工: 塩化物イオンを含んだコンクリート中の各種 Cr 鋼防食鉄筋の腐食抵抗性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.803-808, 2003
- 4) 佃 有射, 加藤 碩, 丸屋 剛, 山路 徹: ステンレス鋼材の腐食発生限界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
- 5) 鈴木哲郎, 清宮 理, 山路 徹, 竹中 寛, 酒井貴洋, 田中亮一: 海水・海砂を用いた自己充填コンクリート用高性能 AE 減水剤(増粘剤一液タイプ)の開発, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.67, No.5, pp.1181-1182, 2012
- 6) 横田 優: 高炉微粉末を添加したモルタル中にある鉄筋の電気化学的特性, 第 43 回日本学術会議材料研究連合講演会講演論文集, pp.57-58, 1999
- 7) 日本コンクリート工学会: コンクリート診断技術'13 [基礎編], pp.167, 2013.2
- 8) 金属材料活用事典, 産業調査会, pp.136, 2000
- 9) 石田哲也, 宮原茂禎, 丸屋 剛: ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.1, pp.14-26, 2007.1