

[1088] 人工海水を用いたコンクリート中の鉄筋の腐食と 防食に関する研究

正会員 ○枝広英俊 (芝浦工業大学工学部)

正会員 依田彰彦 (足利工業大学工学部)

1. まえがき

コンクリート中に塩素イオン (以下 Cl^- とも記す) が存在する理由としては、昭和61年でコンクリート用骨材として約 2,650万トン (全細骨材使用量の22.2%) 使用されている海砂の除塩不足や、 Cl^- を含む化学混和剤及び練り混ぜ水による混入、あるいは海水飛沫帯や海塩粒子の浸透・蓄積などがあげられ、許容量を超えると鉄筋の腐食が促され、ひいては鉄筋コンクリート構造物の耐久性を著しく損なう大きな要因となる。

その対策として、昨年 Cl^- の総量規制が実施され、既に(財)国土開発技術センターより15社17機種 (昭和62年10月現在) の測定機器が認定を受け、その管理体制の充実が益々図られている。

しかし、練り混ぜ時から Cl^- が含まれるコンクリート中の鉄筋の腐食性状や Cl^- の挙動に関する研究、さらには硬化したコンクリートの除塩対策は、未だ十分とはいえないのが現状であろう。

そこで本実験研究では、人工海水と一部に天然海水を用いた Cl^- 総量の異なる角柱供試体 (15×15×17cmで、一部の供試体は複層模様仕上塗材を施した) に対して、オートクレーブによる腐食の促進試験と屋外自然暴露試験を行い、予め埋め込んだみがき棒鋼の発錆面積率を求め、併せて金属顕微鏡による写真撮影やX線回折による腐食成分の分析を試み、コンクリート中の腐食性状を検討した。また、 Cl^- の挙動及び除塩に関しては、硬化したコンクリート中の全 Cl^- を電位差滴定法により測定し、保存方法とその期間の違いによる比較や、除塩方法の違いによる効果を検討した。

なお、屋外自然暴露試験による発錆面積率の測定は材令を91日、1年、5年、10年とし、既に材令1年迄の結果を得ているが、発錆が認められず本報告では割愛した。

2. 実験の概要

2.1 主な使用材料

(a) 骨材 鬼怒川産の細・粗骨材を用い、主な品質を表-1に示す。

(b) セメント 使用したセメントは2種類で、主な品質と化学成分を表-2に示す。

(c) 化学混和剤 主成分が天然樹脂酸塩のAE剤 (略号V) と、リグニンスルホン酸塩ポリオール複合体 (略号P)、及びオキシカルボン酸塩 (略号H) のAE減水剤を用いた。

(d) 練り混ぜ水 人工海水はJIS (案) に基づき、表-3に示

表-1 使用した骨材の主な品質

種類	表乾比重	吸水率 (%)	粗粒率	実積率 (%)	最大寸法 (mm)
粗骨材	2.56	1.97	6.94	65.4	25
細骨材	2.59	2.55	2.53	64.7	(2.5)

表-2 使用したセメントの主な性質と化学成分 (%)

(各社報告による)

セメントの種類	略号	比重	比表面積 (cm ² /g)	ig. loss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	R ₂ O
普通ポルトランドセメント	N	3.15	3,240	0.7	0.2	21.5	5.1	2.9	64.0	1.8	2.00	0.370	0.460	0.67
高炉セメントB種	SB	3.03	3,710	0.9	0.2	26.4	10.3	2.2	53.5	3.6	2.1	—	—	—

す成分によった。また、比較用として一部の供試体の練り混ぜ水には天然海水（塩素度19の主要成分は、「木島 茂著；防食工学」によると Na^+ 10556.1ppm, Mg^{2+} 1272.0ppm, Ca^{2+} 400.0ppm, K^+ 380.0ppm, Sr^{2+} 13.3ppm, Cl^- 18980.0ppm, SO_4^{2-} 2649.0ppm, HCO_3^- 139.7ppm, Br^- 64.6ppm などである）を用いたが、両者とも所定の Cl^- 総量とするため、蒸留水により適宜薄めた。

(e) 鉄筋 鉄筋には直径13mmのみがき棒鋼 (SGD3MS-D) を用い、主な化学成分は J 〇社 報告資料によると、C 0.17%, Si 0.04%, Mn 0.72%, P 0.021%, S 0.043% である。

なお、使用前日にはアセトンで十分脱脂して用いた。

(f) 仕上塗材
下塗材にエチレン酢酸ビニル系樹脂を、主材に白色セメント系のコートパウダーとエチレン酢酸ビニル系樹脂のバイNDERを、上塗材にアクリル樹脂を用いた複層模様仕上塗材を施した。

(g) コンクリートの種類及び調合 発錆面積率を求めた供試体は、W/Cを55%, スランプを $12 \pm 1.5\text{cm}$, 空気量を $4 \pm 1\%$ と計画した。また、 Cl^- の挙動と除塩のために用いた供試体は、W/Cを55%, スランプを $21 \pm 1.5\text{cm}$, 空気量を $4 \pm 1\%$ と計画した (表-4 参照)。

2. 2 実験計画と主な方法

(a) フレッシュコンクリート スランプ, 空気量, 単位容積重量を J I S に準じて測定した。また、フレッシュコンクリートの Cl^- は、練り上がり直後に試料 2リットルを採取し、蒸留水を加えて約10分間攪拌した後、電位差滴定法により測定した。

(b) 圧縮強度試験及び静弾性係数 材令 7日, 28日, 91日, 1年で、圧縮強度試験を行い、コンプレッソメーターを用いて 静弾性係数 ($cE^{1/3}$) を求めた。

(c) 供試体の形状・寸法・仕様 型枠は耐水性合板を用いて図-1に示す供試体を製作し、それぞれの試験条件に応じて1体とした。ただし、みがき棒鋼の本数は、かぶり厚さ20mmと40mmが各 2本で、かぶり厚さ70mmが 1本である。

(d) 腐食の促進試験方法 脱型後、材令 7日迄水中養生し、オートクレーブによる促進試験は、図-2に示す条件を1サイクルとして材令10日から開始し、1サイクル, 2サイクル, 3サイクルで試験した。

(e) 屋外自然暴露試験 脱型後、材令 7日迄水中養生し、鉄筋の露出面をタールエポキ

表-3 人工海水 (10%) の成分

成 分	混和量 (g)	Cl^- 量 (g)
NaCl	245	148.675
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	111	38.765
Na_2SO_4	41	—
CaCl_2	12	7.669
KCl	7	3.331
合 計	—	198.440

表-4 コンクリートの調合と種類

セメントの種類	W/C 空気量 (%)	スランプ (cm)	単 位 重 量 (kg/m ³)	重量 ¹⁾ (kg/m ³)			混和剤の種類	計画上の Cl^- 総量 (kg/m ³)
				セメント	細骨材	粗骨材		
普通 ³⁾ ・高炉 ⁴⁾ ・セメント ⁵⁾ 混合	55	4 ± 1	12 ± 1.5	153	278	637	V	0.0, 0.1, 0.3, 0.45, 0.6, 1.4
				153	278	717	P ²⁾	0.1, 0.3, 0.45, 0.6
高炉 ⁴⁾ ・セメント ⁵⁾ 混合	55	4 ± 1	12 ± 1.5	156	284	635	V	0.45
				153	278	717	P	0.45
普通 ⁵⁾ ・セメント	55	21 ± 1.5	21 ± 1.5	189	344	676	V	0.6

- 1) 細・粗骨材の重量は表乾重量を示す。
- 2) 混和剤「H」の Cl^- 総量は 0.45kg/m^3 のみである。
- 3) Cl^- が 0.45kg/m^3 は人工海水の他に天然海水も用いた。
- 4) 鉄筋の腐食面積を測定する実験に供した。
- 5) Cl^- の挙動及び除塩実験に供し、フレッシュコンクリートの Cl^- 量は 0.58kg/m^3 である。

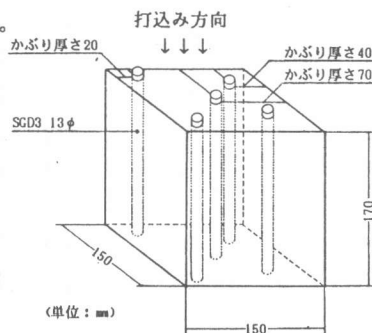


図-1 供試体の形状・寸法及び仕様

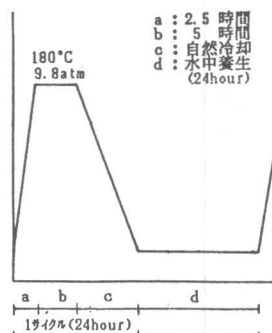


図-2 オートクレーブ促進試験の条件

シ系塗料でシールして、以後所定の材令迄本学中庭にて屋外自然暴露した。

(f) 錆の測定方法

上記 (d) 及び (e) の所定の試験が終了後、直ちに供試体を圧碎し、鉄筋を速やかに取り出し、中央から上下 5cm の計 10 cm に対して、黒色を呈する錆 (以下、黒錆と称す) と赤色を呈する錆 (以下、赤錆と称す) に分けて、透明な方眼シートに写し取り、それぞれの発錆面積率を求めた。

(g) 金属顕微鏡による写真撮影 鉄筋の腐食状態を観察するため、一部の供試体に対してオートクレーブ試験を 5 サイクル迄行い、金属顕微鏡により 100 倍と 500 倍で写真撮影を行い、錆の層の形成状態の観察や、最大腐食深さなどを求めた。

(h) 塩素イオン量の測定方法 JCI 規準案「硬化コンクリート中に含まれる全塩分の簡易分析方法 (案)」に準じて、 $15\phi \times 30\text{cm}$ 及び $10\phi \times 20\text{cm}$ の供試体を割裂後、図-3 に示す 7 箇所の位置の試料をハンマーとたがねを用いて 2~3g 採取した。その試料を JIS Z 8801 の標準ふるい $149\mu\text{m}$ を通過するよう、鉄乳鉢を用いて粉碎し、一昼夜デシケーターで乾燥・保管し、1.000g を電位差滴定法による測定試料に供した。

(i) 塩素イオンの挙動 コンクリートの調合条件は、 $W/C=55\%$ 、スランプ 21cm、空気量 4%、 Cl^- 総量 $0.6\text{kg}/\text{m}^3$ で、オートクレーブ試験を $10\phi \times 20\text{cm}$ とし、その他の保存条件では $15\phi \times 30\text{cm}$ の供試体を用いた。また、水中浸漬を除く供試体は脱型後材令 7 日迄ビニール封かんとし、表-5 に示す所定の保存または試験期間終了後、前記 (h) の測定方法で全 Cl^- 量を求めた。

(j) Cl^- の除塩方法 乾湿くり返し方法と硝酸銀浸漬方法及び煮沸方法を採用し、供試体は全て $10\phi \times 20\text{cm}$ として、 Cl^- の挙動と同様に前記 (h) の測定方法で全 Cl^- 量を求めた。

乾湿くり返し法は、 Cl^- の挙動実験と同じ条件を 1 サイクルとし (表-5 参照)、2 サイクル、4 サイクル、8 サイクルで所定の 7 箇所の全 Cl^- 量を測定した。

硝酸銀浸漬法は、材令 28 日迄ビニール封かんした後、 $N/200$ 、 $N/600$ 、 $N/1000$ の AgNO_3 溶液中にそれぞれ 2 体の供試体を 1, 3, 6, 24 時間及び 7 日間浸漬し、所定の 7 箇所の全 Cl^- 量を測定した。ただし、 AgNO_3 溶液の量は、 Cl^- 量が $0.6\text{kg}/\text{m}^3$ の供試体中の全 Cl^- 量 (計算上では $0.942\text{g}/1\text{体}$) を除塩するために必要な量として $N/200$ が 5.3 リットル、 $N/600$ が 15.9 リットル、 $N/1000$ が 26.5 リットルと仮定されるが、本方法では除塩効果を検討するため、1 体につき 2 リットルで統一した。

煮沸方法は、材令 28 日迄ビニール封かんした後、沸騰した蒸留水中に 1, 3, 6 時間浸漬し、所定の 7 箇所の全 Cl^- 量を測定した。

3. 実験結果

主な結果を表-6 と図-4~図-8 及び写真-1~写真-2 に示す。

4. 結果の検討

4.1 コンクリートの主な品質

表-6 に練り上がりスランプ、空気量、フレッシュコンクリートの Cl^- 総量、圧縮強度及び

表-5 Cl^- の挙動実験の保存条件と水準

供試体の保存条件	水準 (材令, サイクル数など)
20℃水中浸漬	材令 7 日, 28 日, 91 日
ビニール封かん	材令 7 日, 28 日, 91 日
屋外自然暴露	材令 28 日, 91 日, 1 年 ⁹⁾
乾湿くり返し ⁶⁾	2 サイクル, 4 サイクル, 17 サイクル
室内空中 ⁷⁾	材令 28 日
仕上塗材 ⁸⁾	材令 91 日, 1 年 ⁹⁾
オートクレーブ	1 サイクル, 2 サイクル, 3 サイクル

6) 水中 3 日間, 110℃乾燥 2 日間を 1 サイクルとした。

7) 仕上塗材を施す直前の供試体である。

8) 材令 28 日迄室内空中保管後に仕上塗材を施した。

9) 試料を各 12g 採取し $149\mu\text{m}$ ふるいを全通させた。

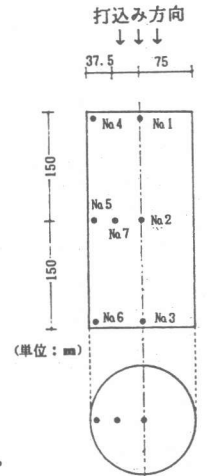


図-3 Cl^- 測定試料の採取位置

静弾性係数等の測定結果の一例を示し

た。わずかに計画上の練り上がりスランプ、空気量の許容範囲を超える結果もあったが、目視によるワーカビリティは全て良好であった。また、フレッシュコンクリートの Cl^- 総量は、ほぼ所定（計算上）の測定結果を得た。

4. 2 鉄筋の発錆に関する検討

(a) 塩素イオン総量の違い

硬練りコンクリート（スランプが $12 \pm 1.5cm$ ）で締固めも十分にを行い、また、オートクレーブ試験を材令10日から行ったこともあって、総じて発錆面積率は少ない目であった。ただし、 Cl^- 総量の違いによる差異は明らかに認められ、 $0.3kg/m^3$ 以下ではオートクレーブによる1, 2, 3サイクルとも発錆が皆無であったのに対し、 $0.45kg/m^3$ でわずかに2サイクルで生じ始め、 $0.6kg/m^3$ 以上では、ほぼ各サイクルとも生じ、かつ、急増する傾向にあった（図-4参照）。

(b) かぶり厚さの違い かぶり厚さ20mm, 40mm, 70mmで比較したが、オートクレーブによる促進試験では若干ばらつきを生じるものの、全体的な傾向としては、明らかにかぶり厚さが大きい程減少する結果を得た（図-5参照）。

(c) 人工海水と天然海水との比較

オートクレーブによる試験条件が3サイクルで Cl^- 総量が同じである $0.45kg/m^3$ の人工海水と天然海水の発錆面積率を比較すると、わずかではあるが、天然海水を練り混ぜ水として用いた方が若干多い結果を得た（図-6参照）。

(d) 仕上塗材の有無の比較 複層模様仕上塗材を施した供試体は、普通ポルトランドセメントを用い、スランプが21cm、化学混和剤「V」、 Cl^- 総量が $0.6kg/m^3$ のコンクリートであるが、オートクレーブによる3サイクルの試験でほとんど発錆が認められなかった。なお、同じコンクリートで仕上塗材を施さないものは、 $0.01 \sim 0.22\%$ の発錆面積率を示した。ただし、この方法では仕上塗材の各所に浮きや剥がれを生じており、必ずしも適切な方法とはいえない。そのため、現在も継続して行っている屋外自然暴露の結果を待つて検討したい。

表-6 コンクリートの主な品質の測定結果

セメントの種類	練り混ぜ水の種類	化学混和剤の種類	スランプ (cm)	空気量 (%)	Cl^- 総量 (kg/m^3)	圧縮強度 (kgf/cm^2)			$cE_{1/3}$ ($\times 10^3 kgf/cm^2$)	
						7日	28日	1年	28日	1年
普通ポルトランドセメント	人工海水	V	13.0	4.7	0.02	192	281	374	2.80	3.10
			10.5	5.0	0.11	192	273	—	2.65	—
			12.0	4.9	0.43	196	274	371	2.82	3.07
			11.0	4.7	1.22	217	295	—	2.85	—
	天然海水	P	11.5	3.2	0.10	232	308	—	2.71	—
			12.0	4.8	0.43	241	327	—	2.87	—
			11.0	4.7	0.41	200	279	—	2.83	—
			12.5	4.2	0.45	224	318	—	2.95	—
高炉セメントB種	人工海水	V	11.0	3.2	0.47	170	315	—	2.93	—
			13.0	4.0	0.45	174	307	—	2.75	—

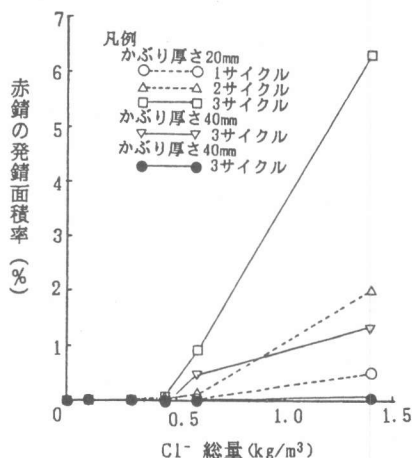


図-4 Cl^- 総量の違いによる発錆面積率
(条件：普通セメント，人工海水，混和剤V)

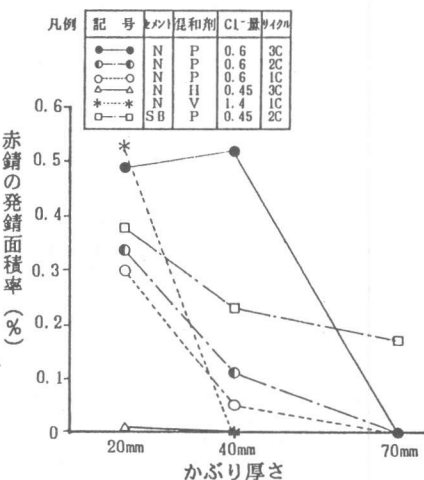


図-5 かぶり厚さの違いによる発錆面積率

(e) 金属顕微鏡による腐食部分の観察

コンクリートの Cl^- 総量が 1.4kg/m^3 である供試体について、オートクレープによる試験を5サイクルまで行い、鉄筋の表面を金属顕微鏡により写真撮影した。その一例を写真-1及び写真-2に示したが、部分的に孔食を示す例（最大で約 $110\mu\text{m}$ ）や、全面的に腐食する例が明らかに認められた。また、不鮮明であるが、撮影箇所によっては赤錆と黒錆が複層を形成していた。

(f) X線回折による腐食成分の分析

オートクレープ試験後の発錆部分をX線回折により分析すると、明らかに Fe_3O_4 がピークを示し、その存在が確認された。その他、全ての鉄筋に対して共通ではないが、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, FeOOH なども存在するようである。

4. 3 塩素イオンの挙動の検討

(a) 保存方法の違いによる挙動 試料の採取量が少ないこともあって、試料中の細骨材やセメント水和物の多寡による影響を受け、全 Cl^- 量は個々にみるとばらつきを生じた。しかし、図-7の7箇所の平均値でみると、水中浸漬、屋外自然暴露及びビニール封かんによる保存等はほぼ似た傾向を示し、材令7日から材令91日にかけて5~7%程度減少する結果を得た。また、オートクレープ試験のサイクル数の増加に伴い全 Cl^- 量は減少することも明らかになった（図-7参照）。ところで、保存期間の違いを無視して、図-3に基づく各採取箇所別に $15\phi \times 30\text{cm}$ の供試体の全 Cl^- 量を比較すると、No.1を100とした場合、No.2が71, No.3が72, No.4が87, No.5が83, No.6が79, No.7が73となり、明らかにNo.1とNo.4及びNo.5が多いことを示しており、これはブリージング水の上昇に伴う影響が大きいと思われる。さらに、オートクレープ試験した供試体で同様の比較を行うとNo.7が最も多く、以下No.5, No.2となり、高圧下のために中央部分へ Cl^- が移動したと考えられる。

なお、仕上塗材を施した材令1年の全 Cl^- 量の7箇所の平均値を施さないものと比べると、屋外自然暴露のため雨水と共に若干流出したこともあって、後者が約7.3%少ない結果を得た。

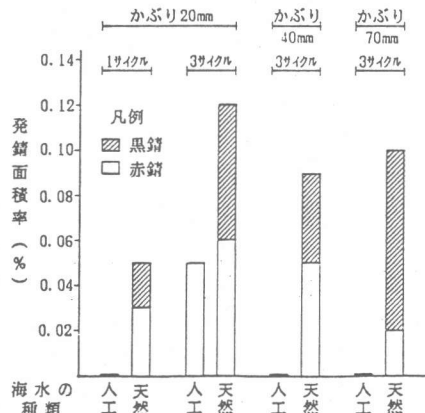
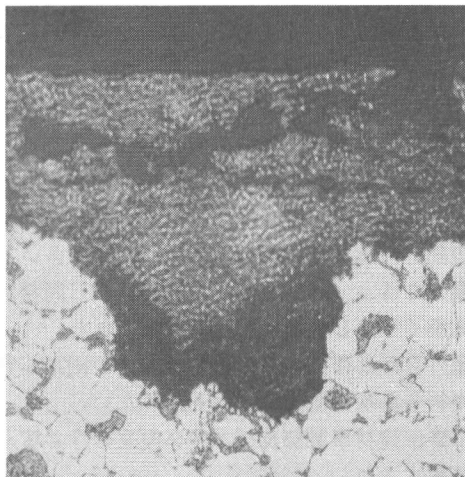
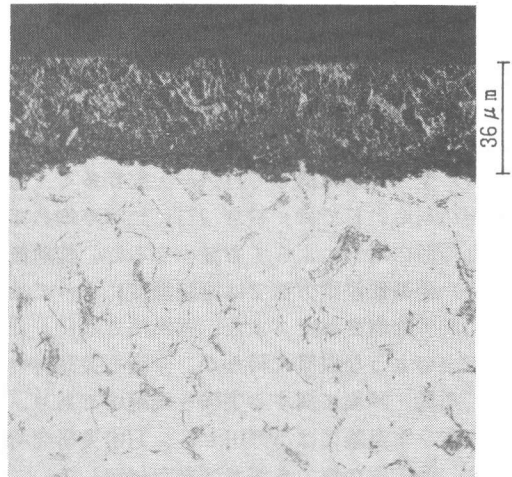


図-6 人工海水と天然海水の発錆面積率の比較
(条件: 普通セメント, Cl^- 総量 0.45kg/m^3 , 混和剤P)



(オートクレープ試験; 5サイクル) ($\times 500$)

写真-1 腐食部分(孔食)の写真撮影結果



(オートクレープ試験; 5サイクル) ($\times 500$)

写真-2 腐食部分(全面腐食)の写真撮影結果

(b) 除塩を目的とした方法の検討

本実験では硝酸銀 (N/200, N/600, N/1000) 浸漬方法と、煮沸法 (1, 3, 6時間) 及び乾湿くり返し法 (2, 4, 8サイクル) により試験前と試験後の全 Cl^- 量の差異を比較した。

硝酸銀浸漬法による 7箇所平均の測定結果を図-8に示した。これによると、濃度の違いで顕著な差異が認められず、浸漬時間 3時間までは減少傾向にあり、以後 7日間まではほぼ横ばい状態を示し、最大で約 20% 程度の除塩が可能な結果を得た。硝酸銀濃度を考慮に入れずそれらを平均すると、浸漬時間 1時間で約 6%, 3時間及び 6時間で約 16%, 24時間で約 17%, 7日間で約 20% であった。

煮沸法では、全 Cl^- 量の 7箇所平均値を試験開始前に比べると、煮沸 1時間で約 10% 減少し、同じく 3時間と 6時間では約 12% 減少した。

同様に、乾湿くり返し法で比較すると、サイクル数の違いによる差はわずかで、試験開始前に比べていずれも約 9% 減少した。

5. まとめ

本実験では、人工海水と一部に天然海水

を練り混ぜ水として用いたコンクリート中の鉄筋に対して、オートクレーブによる腐食の促進試験を行い、また、硬化コンクリート中の Cl^- の挙動や除塩方法及びその効果などを検討したが、それらの中から明らかになった主な事柄を以下にまとめた。(1) Cl^- 総量が $0.3\text{kg}/\text{m}^3$ 以下では発錆が認められなかったが、 $0.45\text{kg}/\text{m}^3$ で発錆が若干認められ、 $0.6\text{kg}/\text{m}^3$ を超えると急増傾向にあった。(2) 人工海水と天然海水を Cl^- 総量 $0.45\text{kg}/\text{m}^3$ で比較すると、天然海水の方が若干多い。(3) 仕上塗材を施しオートクレーブによる試験を行うと、仕上塗材に割れや剥がれを生じるが、発錆は少ない。(4) 金属顕微鏡による写真撮影の結果、最大で約 $110\mu\text{m}$ の孔食深さ (但し 5サイクル) を示した。(5) X線回折により幾つかの腐食生成物の成分が判明した。

(6) 全 Cl^- 量は概して打込み上部が多く、保存方法の違いでみると、水中浸漬や屋外自然暴露などの材令 91日では、材令 7日に比べ平均して 5~7% 減少する。またオートクレーブ試験のサイクル数の増大によっても減少するが、試験後は周辺部分に比べて中央部分の全 Cl^- 量が多い。

(7) 硝酸銀浸漬方法では溶液濃度によって殆ど差異がなく、3時間浸漬で約 16%, 7日間浸漬で約 20% 除塩された。また、煮沸法では 10~12%, 乾湿くり返し法では約 9% 除塩された。

以上のような成果を得たが、今後も長期材令での屋外自然暴露試験や、可溶性 Cl^- の測定も含めて挙動・除塩に関する実験を継続中であり、結果が得られ次第改めて検討を加えたい。

なお、本実験には小野田セメント中央研究所と小野田建材事業部及び本学卒業生の今井智道有吉 尚君らの協力を得たことを付記して、ここに深謝する。

参考文献 1) 枝広英俊, 依田彰彦: オートクレーブによる海砂コンクリート中の各種棒鋼の腐食に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集 9-1, pp. 357~362, 1987. ほか

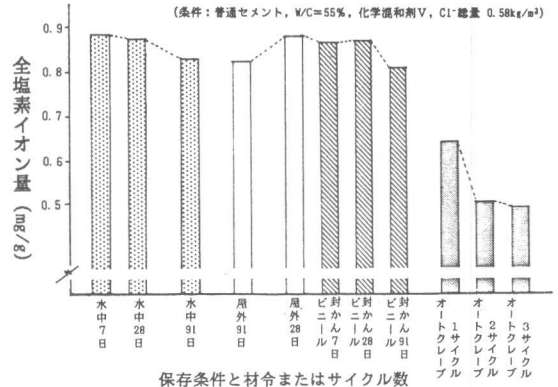


図-7 保存方法の違いによる全塩素イオン量の比較 (7箇所の平均値)

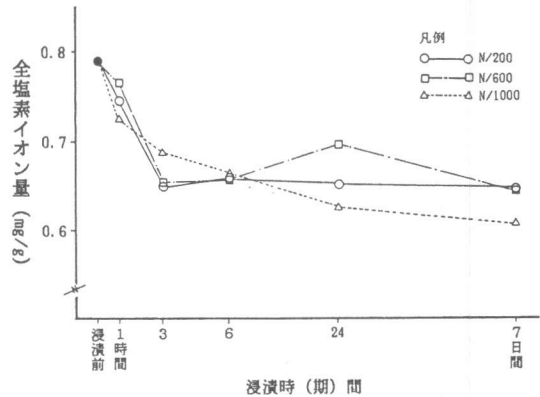


図-8 硝酸銀溶液浸漬後の全塩素イオン量