

論文 カルシウムが炭酸塩応力腐食割れに与える影響

山中 憲行*1・東村 淳平*2

要旨: アルカリ骨材反応の生じたコンクリート中の鉄筋に割れが生じており、筆者らは割れ原因として炭酸塩応力腐食割れの可能性があることを指摘してきた。炭酸塩応力腐食割れの割れ電位領域はカルシウムの有無に関係なく-600mV~-700mV(vs SCE)近傍という比較的卑な電位で生じる可能性が高く、この電位領域は割れ先端の表面皮膜のない状態の電位領域に近かった。しかし、割れ先端にカルシウムの溶解した炭酸塩溶液が存在すると、割れ先端の電位領域は腐食が完全に活性化しているときの電位領域を保持するので、カルシウムの存在によって炭酸塩応力腐食割れ感受性が高まる可能性があることがわかった。

キーワード: 炭酸塩応力腐食割れ, カルシウム, 普通鉄筋, 高強度鉄筋, アルカリ骨材反応

1. はじめに

アルカリ骨材反応の生じた橋梁等のコンクリート構造物内の鉄筋の曲げ加工部に割れが生じたという報告が行われている¹⁾。筆者らは割れ原因として、アルカリ骨材反応の膨張力を再現した試験から曲げ加工部は膨張力のみで割れないことを明らかにした²⁾。そこで、割れ原因は引張強度以下の応力付加で割れが生じる何らかの腐食割れであると考え、アルカリ骨材反応の生じたコンクリートでは中性化が進行しやすい³⁾と指摘されていたことに着目し、炭酸塩による応力腐食割れの試験を行い、割れ原因が炭酸塩応力腐食割れの可能性があることを指摘した⁴⁾。このときに使用した試験溶液は0.5mol/L K₂CO₃-1.0mol/L ~ 1.5mol/L NaHCO₃の溶液であり、コンクリートにはカルシウムが含まれているが、カルシウムが炭酸塩応力腐食割れに与える影響を検討していなかった。また、既往の研究においてもカルシウムと炭酸塩応力腐食割れの関係性について検討がされていない。したがって、アルカリ骨材反応が生じたことで中性化が進行し炭酸塩応力腐食割れが生じたのではないかと考えられる橋梁等の構造物において、カルシウムの影響を検討しなければ割れ原因を炭酸塩応力腐食割れとして特定できない。

本研究では、カルシウムを混合した炭酸溶液を用いて試験を行い、カルシウムが炭酸塩応力腐食割れに与える影響を検討した。アルカリ骨材反応の生じたコンクリート中の鉄筋の割れが確認されたが、それらの鉄筋はすべて普通鉄筋であった。ここでは高強度鉄筋も炭酸塩応力腐食割れが生じる可能性があり併せて検討を行った。

2. 分極曲線測定試験

2.1 試験概要

応力腐食割れ試験の中の1つとして、分極曲線を測定

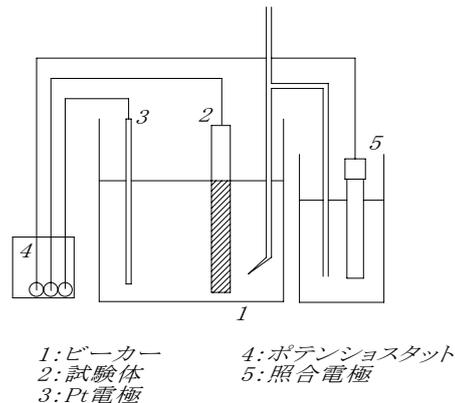


図-1 分極曲線測定試験の状況

表-1 普通鉄筋SD295Aの材料特性

化学成分	炭素 (%)	珪素 (%)	マンガン (%)	りん (%)	硫黄 (%)
	0.22	0.19	0.61	0.016	0.021
力学特性	降伏強さ (N/mm ²)	ヤング係数 (10 ⁵ N/mm ²)	降伏ひずみ度 (%)	引張強さ (N/mm ²)	
	386	1.88	0.205	550	

表-2 高強度鉄筋SBPDN1275の材料特性

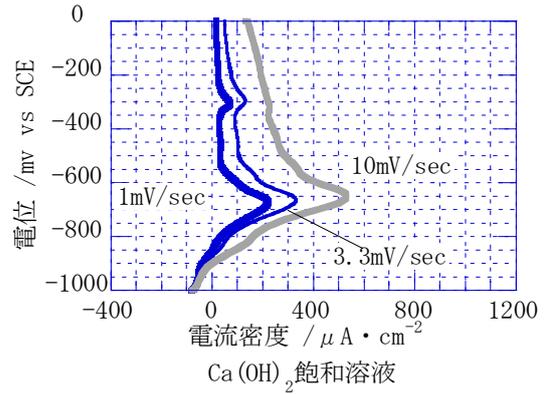
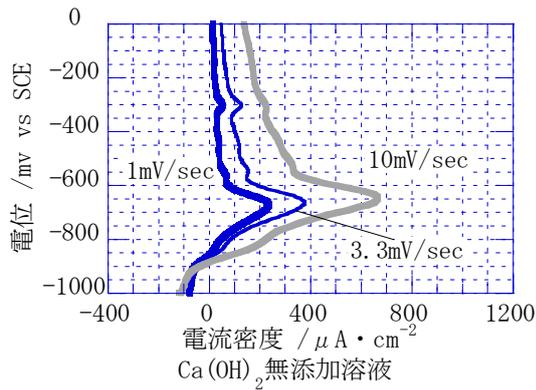
化学成分	リン (%)	硫黄 (%)	銅 (%)
	0.016	0.006	0.01
力学特性	0.2%耐力 (N/mm ²)	ヤング係数 (10 ⁵ N/mm ²)	引張強さ (N/mm ²)
	1344	2.00	1464

することによって割れ感受性を有する電位を決定する方法がある。この方法は分極曲線の電流変化領域から求める方法であり、割れ感受性を有する電位領域(以後、割れ発生電位領域)は分極曲線において電流密度の変化が激しい電位領域であると指摘されている⁵⁾。そこで、分極曲線測定試験から割れ発生電位領域の検討を行う。

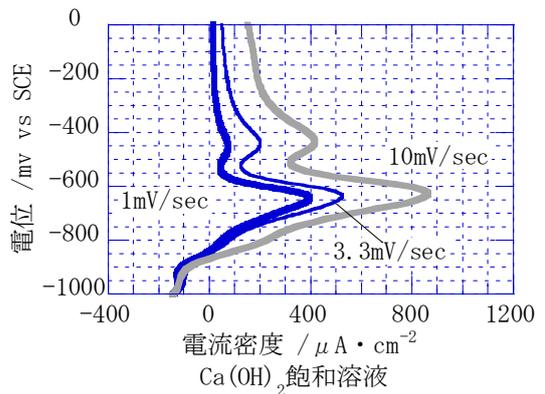
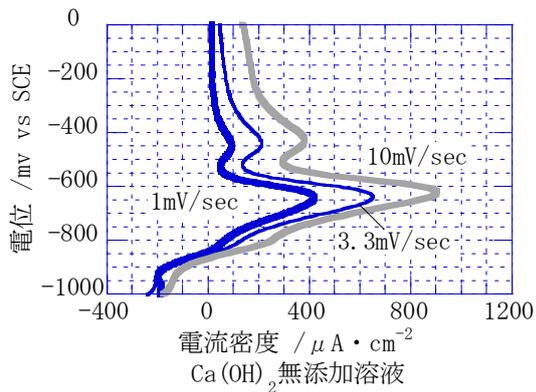
分極曲線測定試験は図-1のような構成で行った。試験体は表-1の普通鉄筋D13(SD295A)と表-2の高強度鉄筋D13(SBPDN1275)の2種類の鉄筋であり、試験体は直径9mmになるまで研磨した。溶液は中性化したコンクリー

*1 前橋工科大学助教 建築学科 修士(工学) (正会員)

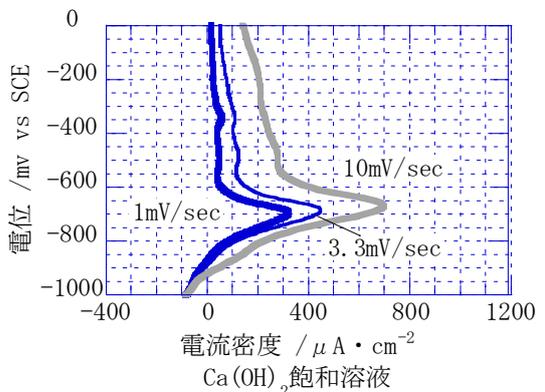
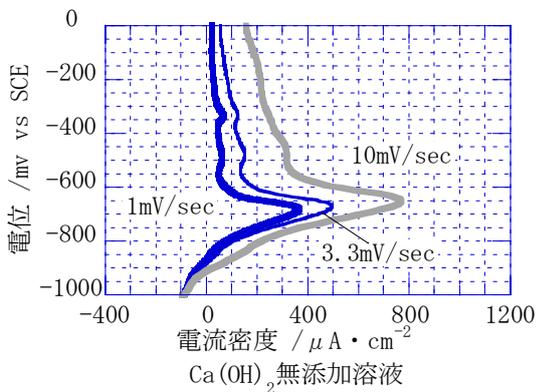
*2 前橋工科大学 総合デザイン工学科



(1) 0.5mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃



(2) 0.5mol/L K₂CO₃-1.0mol/L NaHCO₃



(3) 1.0mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃

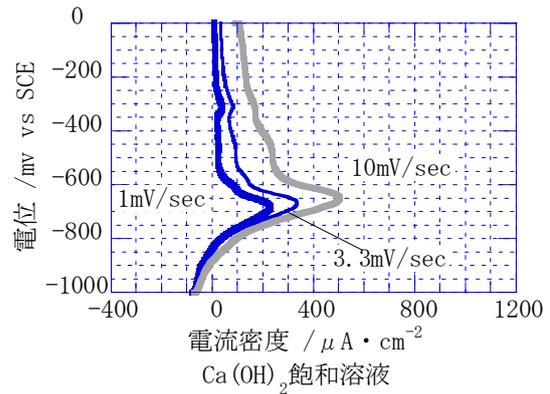
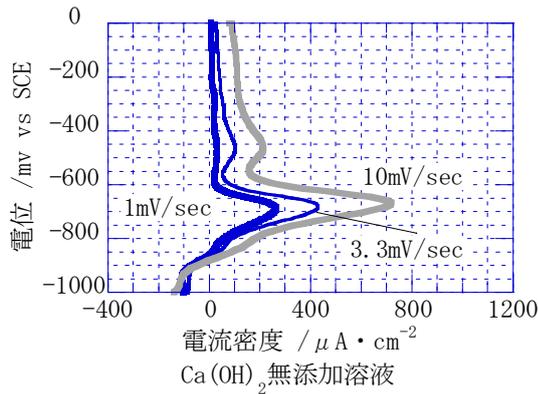
図-2 普通鉄筋SD295Aの分極曲線測定結果

を模擬した溶液であり、溶液の種類は0.5mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃溶液、0.5mol/L K₂CO₃-1.0mol/L NaHCO₃溶液、1.0mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃溶液の計3種類と、それらの溶液にそれぞれCa(OH)₂を飽和させた溶液を3種類用意し、計6種類とした。なお、使用溶液のNa⁺+K⁺濃度は高アルカリのモルタル中の細孔溶液の分析例⁶⁾を参照した0.66mol/L程度の濃度に対して1.5倍～2.3倍程度とやや高いが、コンクリート中の鋼材に電流を流したときに炭酸塩を構成するイオンが移動して集積することによって6倍～9倍に濃度上昇することが測定されており^{7,8)}、マクロ腐食電池が生じれば電流が流れるため、

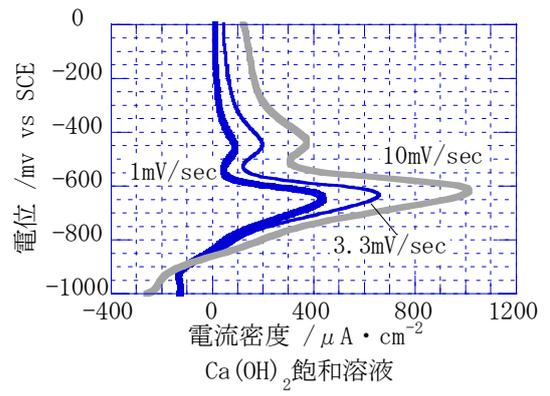
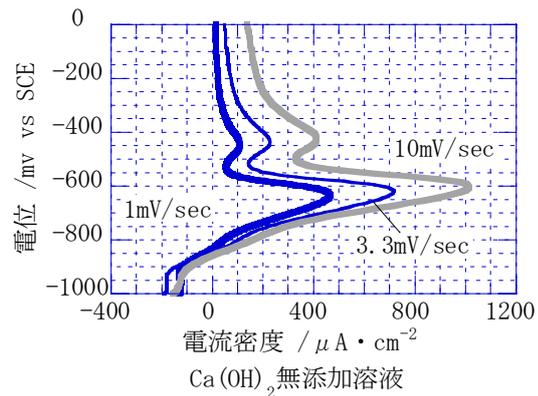
試験溶液の炭酸塩濃度はアルカリ骨材反応が生じた構造物のコンクリート内部の炭酸塩濃度になりうると考えられる。印加は、鉄筋表面の酸化皮膜を除去できる電位として-1000mV(vs SCE)を考え、-1000mV(vs SCE)から貴な方向へ行き、掃引速度は1mV/sec、3.3mV/sec、10mV/secとした。照合電極は飽和カロメル電極を用いた。

2.2 試験結果

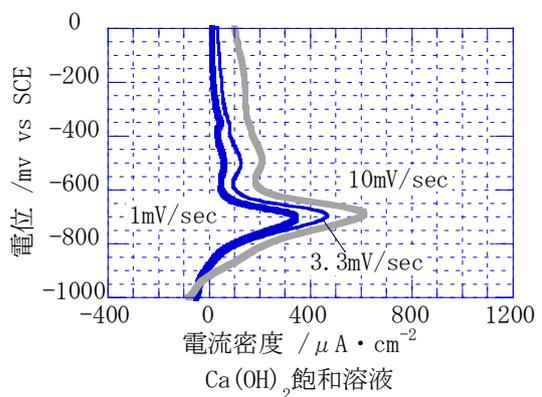
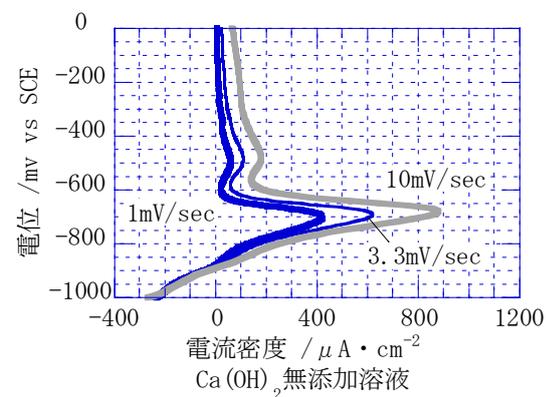
普通鉄筋の分極曲線の測定結果を図-2に示す。分極曲線は、掃引速度が遅いほど電流密度は小さくなった。掃引速度による電流密度の変化は掃引速度が遅いほど電気二重層への充電電流が小さくなるからである。また、電



(1) 0.5mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃



(2) 0.5mol/L K₂CO₃-1.0mol/L NaHCO₃



(3) 1.0mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃

図-3 高強度鉄筋SBPND 1275の分極曲線測定結果

位が貴になるにつれて、電流密度が正の方向から負の方向に急激に変化する領域がある。電流密度の変化の激しい電位領域は掃引速度に関係なくほぼ同じ電位領域であった。また、電流密度の変化の激しい電位領域は、カルシウムに関係なく、0.5mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃溶液では約-650mV(vs SCE)の近傍、0.5mol/L K₂CO₃-1.0mol/L NaHCO₃溶液では約-650mV(vs SCE)と-420mV(vs SCE)の近傍、1.0mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃溶液では約-650mV(vs SCE)の近傍であった。すべての溶液において共通するのが、割れ発生電位領域として考えられる電位領域が約-650mV(vs SCE)近傍で、

この電位領域は実環境のコンクリート中の鉄筋としては比較的卑な電位領域である。また、Ca(OH)₂飽和溶液の方が同一の電位・掃引速度の比較ならばCa(OH)₂無添加溶液より電流密度が小さい傾向があった。

高強度鉄筋の分極曲線の測定結果を図-3に示す。分極曲線は、掃引速度が遅いほど電流密度は小さく、電流密度が正の方向から負の方向に急激に変化する領域がある。電流密度の変化の激しい電位領域は掃引速度に関係なくほぼ同じ電位領域であった。また、電流密度の変化の激しい電位領域は、カルシウムに関係なく、0.5mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃溶液では約-650mV(vs SCE)の

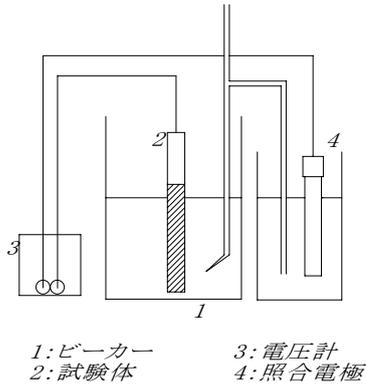
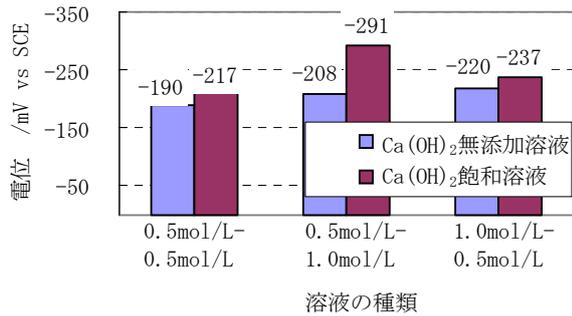
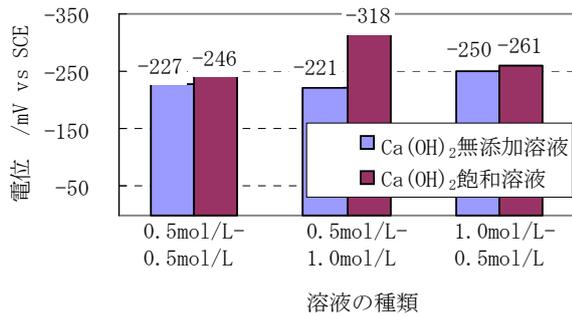


図-4 自然電位測定試験の状況



(1) 普通鉄筋SD295A



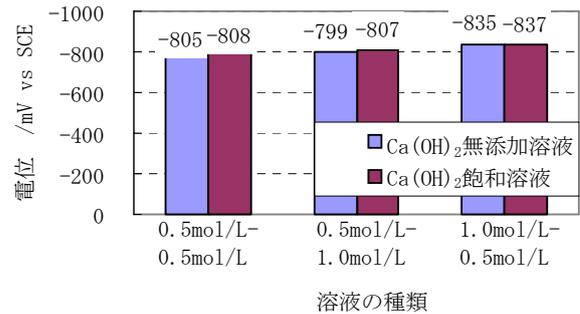
(2) 高強度鉄筋SBPDN1275

図-5 無加工鉄筋の自然電位

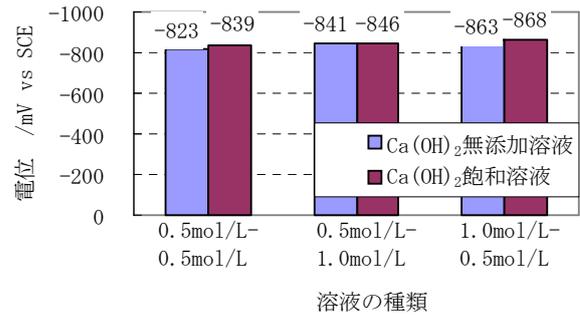
近傍、0.5mol/L K₂CO₃-1.0mol/L NaHCO₃ 溶液では約-600mV(vs SCE)と-450mV(vs SCE)の近傍、1.0mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃ 溶液では約-700mV(vs SCE)の近傍であった。すべての溶液において共通するのが、普通鉄筋と同様に、割れ発生電位領域として考えられる電位領域が-600mV ~ -700mV(vs SCE)と比較的卑な電位領域である。また、Ca(OH)₂ 飽和溶液の方が同一の電位・掃引速度の比較ならばCa(OH)₂ が無添加溶液より電流密度が小さい傾向があった。

2.3 炭酸塩応力腐食割れの生じる電位領域

応力腐食割れは特定の電位範囲でのみ発生する。多くの応力腐食割れが、その腐食環境下の自然電位において割れ発生電位領域内にあるのに対して、炭酸塩応力腐食割れは炭酸塩環境における自然電位よりも卑な電位になったときに発生することが知られている⁹⁾。炭酸塩応力腐食割れが発生する電位領域は炭酸塩の濃度や種類によ



(1) 普通鉄筋SD295A



(2) 高強度鉄筋SBPDN1275

図-6 酸洗い鉄筋の電位

って異なるが、170g/L (NH₄)₂CO₃ 中で-500mV ~ -600mV (vs SCE)⁹⁾、0.5mol/L Na₂CO₃-1.0mol/L NaHCO₃ 中では-650mV ~ -875mV(vs SCE)¹⁰⁾、0.5mol/L K₂CO₃-1.0mol/L ~ 1.5mol/L NaHCO₃ 中では-660mV ~ -670mV(vs SCE)⁹⁾であると指摘されている。これらの割れ発生電位領域と同じように、普通強度鉄筋及び高強度鉄筋ともに本報の溶液中の割れ発生電位領域は比較的卑な電位領域である。この理由として、応力腐食割れの先端は活性化しており、完全に活性化した鉄の真の電位は-760mV ~ -780mV(vs SCE)であると指摘されているが¹¹⁾、実際の測定点は割れ先端より離れたリモート位置であり、腐食部と非腐食部の混成電位であることから、割れ発生電位領域は鉄の真の電位に近い値になると考えられる。そこで、更なる検討として、これらの割れ発生電位領域が溶液中の自然電位として存在しうるかを考える必要がある。

3. 自然電位測定試験

3.1 試験概要

自然電位測定試験は図-4のような構成で行った。試験体の鉄筋は分極曲線と同種の普通鉄筋 D13(SD295A)と高強度鉄筋 D13(SBPDN1275)の2種類とし、試験体の加工は何も加工していないものと直径 9mm まで研磨して酸洗いを行い表面皮膜を除去したものとした。酸洗い試験体はアルカリ骨材反応の生じたコンクリート中の鉄筋の曲げ加工部の割れ発生時の割れ先端を想定し、割れ発生時の割れ先端の表面は表面皮膜が形成される前の状態であることから、酸洗いで皮膜を除去した。試験体は各溶

液 3 体用意し、電位の測定値はその 3 体の平均値とした。溶液は分極曲線測定試験と同じ溶液として、6 種類の試験溶液とした。照合電極は飽和カロメル電極とした。

3.2 試験結果

(1) 無加工鉄筋

無加工鉄筋の自然電位を図-5に示す。普通鉄筋 SD295 A の自然電位は、Ca(OH)₂ 無添加溶液より Ca(OH)₂ 飽和溶液の方が、0.5mol/L K₂CO₃-0.5mol/LNaHCO₃ 溶液では 27mV の電位、0.5mol/L K₂CO₃-1.0mol/L NaHCO₃ 溶液では 83mV の電位、1.0mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃ 溶液では 17mV の電位が卑であった。高強度鉄筋 SBPDN127 5 の自然電位は、Ca(OH)₂ 無添加溶液より Ca(OH)₂ 飽和溶液の方が、0.5mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃ 溶液では 19mV の電位、0.5mol/L K₂CO₃-1.0mol/L NaHCO₃ 溶液では 97mV の電位、1.0mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃ 溶液では 11mV の電位が卑であった。普通鉄筋 SD295A と強度鉄筋 SBPDN1275 とともに Ca(OH)₂ 無添加溶液より Ca(OH)₂ 飽和溶液の方が卑な電位になった。

(2) 酸洗い鉄筋

酸洗い鉄筋の電位を図-6に示す。普通鉄筋 SD295A の自然電位は、Ca(OH)₂ 無添加溶液より Ca(OH)₂ 飽和溶液の方が、0.5mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃ 溶液では 3mV の電位、0.5mol/L K₂CO₃-1.0mol/LNaHCO₃ 溶液では 8mV の電位、1.0mol/L K₂CO₃-0.5mol/LNaHCO₃ 溶液では 2mV の電位が卑な値であった。高強度鉄筋 SBPDN1275 の自然電位は、Ca(OH)₂ 無添加溶液より Ca(OH)₂ 飽和溶液の方が、0.5mol/L K₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃ 溶液では 16mV の電位、0.5mol/L K₂CO₃-1.0mol/L NaHCO₃ 溶液では 5mV の電位、1.0mol/LK₂CO₃-0.5mol/L NaHCO₃ 溶液では 5mV の電位が卑な値であった。普通鉄筋 SD295A 及び高強度鉄筋 SBPDN1275 とともに Ca(OH)₂ 無添加溶液より Ca(OH)₂ 飽和溶液の方が卑な電位になった。

3.3 カルシウムによる影響

無加工鉄筋及び酸洗い鉄筋の両方において Ca(OH)₂ 無添加溶液より Ca(OH)₂ 飽和溶液の方が卑な電位となった。このことは、カルシウムが電位を卑な方向に押し下げようとする効果があるようにみえる。炭酸塩応力腐食割れのように比較的卑な電位領域で割れが生じる場合は、鉄筋の電位が割れ発生電位領域に保持し続けられるかが検討課題になると考えられる。そこで、カルシウムの溶解が電位の経時変化に与える影響を検討する必要がある。

4. 自然浸漬試験

4.1 試験概要

自然浸漬試験は図-4のような構成で行った。試験体は分極曲線と同種の普通鉄筋 D13(SD295A)と高強度鉄筋 D

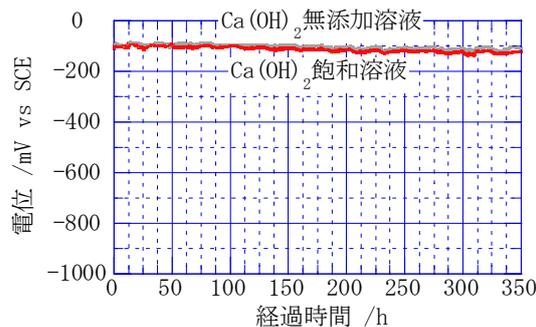
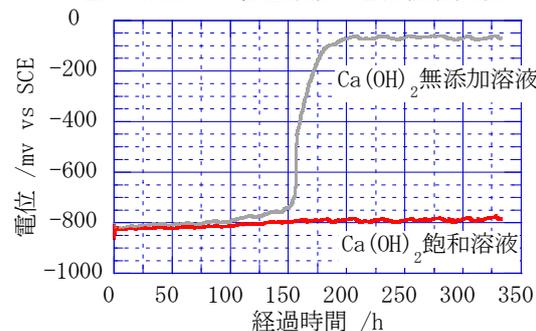
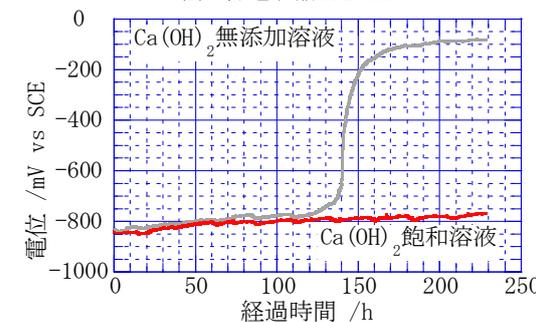


図-7 無加工の普通鉄筋の自然浸漬試験



(1) 普通鉄筋SD295A



(2) 高強度鉄筋SBPDN1275

図-8 酸洗い鉄筋の自然浸漬試験

13(SBPDN1275)の 2 種類とした。試験体は、無加工鉄筋と割れ先端を想定して酸洗いをを行った鉄筋とした。溶液は 0.5mol/L K₂CO₃-1.0mol/L NaHCO₃ 溶液と、それに Ca(OH)₂ を飽和させた溶液の 2 種類とした。

4.2 試験結果

無加工の普通鉄筋 SD295A の自然浸漬試験結果を図-7に示す。Ca(OH)₂ 飽和溶液の方が Ca(OH)₂ 無添加溶液より経時変化後も卑な電位であったが、大きな電位の変化がみられなかった。一方の酸洗い鉄筋の自然浸漬試験結果を図-8に示す。普通鉄筋 SD295A では、浸漬直後には両溶液とも電位の変化がほとんどなかったが、試験開始 100 時間程度から Ca(OH)₂ 無添加溶液は電位が貴な方向へ移動し、Ca(OH)₂ 飽和溶液は最後まで-800mV(vs SCE)程度の卑な電位を保持した。高強度鉄筋 SBPDN1275 では、試験開始 120 時間程度から Ca(OH)₂ 無添加溶液は電位が貴な方向へ移動し、Ca(OH)₂ 飽和溶液は最後まで-800mV(vs SCE)程度の卑な電位を保持した。Ca(OH)₂ 飽和溶液の電位は腐食が完全に活性化している炭素鋼の電位 -760mV ~ -780mV(vs SCE)に近い値¹⁾を保持した。

4.3 考察

無加工鉄筋では酸化皮膜が形成された状態であると考えられるが、表面皮膜を除去した状態の鉄筋において電位が貴な方向に移動した場合、Pourbaix 図¹²⁾からわかるように酸化皮膜が形成されていくことになる。このときの鉄筋の酸化皮膜は炭酸塩によるものであるが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が炭酸塩溶液に添加されると CaCO_3 や $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ に変化し溶液中の炭酸塩が消費されるので、鉄の表面は不動態化せずに活性化した状態が続くと考えられる。したがって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中の鉄筋の電位は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 無添加溶液中より、腐食が完全に活性化している炭素鋼の電位近傍を保持し続ける時間が長くなる可能性が高い。

5. 炭酸塩応力腐食割れとカルシウムの関係

炭酸塩応力腐食割れの電位は非常に卑な電位であり、このような状況となることは少ないので、炭酸塩応力腐食割れは 1965 年頃まで経験されず、カソード防食下のパイプラインという、電位を人工的に自然電位より卑に設定した系において初めて発見された。本報告で用いた 6 種類の溶液中における炭酸塩応力腐食割れの生じうる電位は $-600\text{mV} \sim -700\text{mV}(\text{vs SCE})$ 近傍であり、比較的卑な電位領域である。中性化の進行や塩化物イオンの作用によって腐食が生じる場合は $-360\text{mV}(\text{vs CSE})$ [飽和カロメル基準で $-290\text{mV}(\text{vs SCE})$] より卑な電位であり¹³⁾、本報告で用いた 6 溶液中の鉄筋の自然電位は、カルシウムの溶解による影響で卑な電位となるが、 $-190\text{mV} \sim -318\text{mV}(\text{vs SCE})$ である。一方、腐食活性面に対応して酸洗いによって表面被覆を除去した電位は $-805\text{mV} \sim -868\text{mV}(\text{vs SCE})$ であった。炭酸塩応力腐食割れの割れ発生電位領域は、カルシウムの溶解に関係なく、自然電位と表面皮膜を除去した電位の間にあった。カルシウムの影響を考えると、表面皮膜を除去したときの電位が長い期間において卑な電位を保持し続ける効果である。以上のことから、割れ発生時の割れ先端のように表面皮膜が形成されていない部分においてカルシウムが存在すると炭酸塩応力腐食割れの生じやすい電位領域に常に保持する。カルシウムの存在は鉄筋の炭酸塩応力腐食割れ感受性を高める可能性が高い。

6. まとめ

普通鉄筋 D13(SD295A)と高強度鉄筋 D13(SBPDN1275)の分極曲線測定試験、自然電位試験及び自然浸漬試験を行い、普通鉄筋及び高強度鉄筋ともに次の知見を得た。
(1) 炭酸塩応力腐食割れ電位領域は比較的卑な電位であるので実環境では存在しにくい電位であり腐食割れが生じにくいと考えられていたが、カルシウムの存在が鉄筋

の炭酸塩応力腐食割れ感受性を高める。事例の割れ原因として炭酸塩応力腐食割れの可能性が高まった。

(2) カルシウムは炭酸塩環境中において鉄の電位を卑な電位に保持する効果がある。これは、溶液中の炭酸塩をカルシウムイオンが消費するからであると考えられる。また、カルシウムに関係なく、炭酸塩応力腐食割れ感受性を有すると考えられる電位領域は $-600\text{mV} \sim -700\text{mV}(\text{vs SCE})$ 近傍であった。

参考文献

- 1) 土木学会:アルカリ骨材反応対策小委員会報告書, コンクリートライブラリー, 124号, 2004
- 2) 山中憲行, 林 貞夫:過大なコンクリートの膨張力が生じたRC構造のせん断補強筋の変形性状, セメント・コンクリート論文集, No. 60, pp. 426-433, 2006
- 3) 小林一輔, 星野富夫:アルカリ骨材反応によって劣化した或る大規模集合住宅の調査, コンクリート工学年次論文集, Vol. 8, pp. 857-859, 1986
- 4) 山中憲行, 林 貞夫, 澤田友理恵, 松島 巖:コンクリート中の鉄筋の応力腐食割れ, 日本建築学会構造系論文集, pp. 1317-1321, 2008. 3
- 5) J. M. SUCTLIFE, R. R. FRSSLER, W. K. BODY and R. N. Pakins: Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Carbonate Solutions, Corrosion, Vol. 28, No. 8, pp. 313-320, 1972. 8
- 6) 小野紘一, 川村満紀, 田村 博, 中野錦一:アルカリ骨材反応, 技報堂出版, 1986
- 7) 黒井登紀雄:電気分解による鉄筋コンクリートの劣化に関する研究, 土木学会論文集, 第402号, V-10, pp. 33-42, 1989
- 8) C. L. Page, G. Sergi and D. M. Thompson: Development of Alkali-Silica Reaction in Reinforced Concrete subjected to Cathodic Protection, Proc. of the 9th Inter. Conf. on Alkali-aggregate Reaction in Concrete, pp. 774-781, 1992
- 9) H. H. Uhlig and R. Winston Revie: Corrosion and Corrosion Control, Wiley-Interscience, 1997
- 10) 笠原晃明, 佐藤泰作:ラインパイプ用鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす環境因子の影響, 鉄と鋼, Vol. 69, No. 11, pp. 1463-1470, 1983
- 11) 松島巖, 上野忠之:鋼の海水腐食の基礎的研究, 防蝕技術, Vol. 19, No. 13, pp. 10-16, 1970
- 12) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, 1966
- 13) ASTM C876-91: Standard Test Method for Half Cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete, 1991