

コンクリート中の鋼材の腐食発生限界塩化物イオン濃度

コンクリート構造物の塩害耐久性設計の高精度化に向けて

堀口 賢一^{*1}・丸屋 剛^{*1}・武若 耕司^{*2}

Keywords : concrete, chloride threshold value, half-cell potential, salt attack, durability evaluation

コンクリート、腐食発生限界塩化物イオン濃度、自然電位、塩害、耐久性評価

1. はじめに

新設される鉄筋コンクリート構造物で、塩害に対する耐久性が要求される場合には、コンクリート内部の鋼材に腐食が発生しないこと、すなわち、構造物の予定供用期間において、構造物が潜伏期¹⁾の状態にあることを要求性能としていることが一般的である。このような要求性能に対し、塩害に対する耐久性の照査は、潜伏期の長さを予測することで行われている。

塩害劣化における潜伏期は、鉄筋コンクリート構造物の供用開始から、内部の鋼材に腐食が発生するまでの時間であるため、鋼材の腐食が発生する時点を適切に予測することが重要となる。現状では、鋼材位置の塩化物イオン濃度が 1.2kg/m^3 に達する時点で腐食が開始するとする考えが一般的である²⁾。しかし、腐食発生限界塩化物イオン濃度は、コンクリート中に浸透した塩化物イオンがセメント水和物へ固定化される程度などにより変わると考えられ³⁾、結合材の種類や配合に依存する可能性がある。塩害に対する合理的な耐久性設計を行うためには、結合材の種類などの使用材料や、コンクリートの水結合材比、単位結合材量などの配合条件に応じて、腐食発生限界塩化物イオン濃度を適切に設定できることが望まれる。本研究は、これを実験により評価することを目的とした。

2. 実験内容

2.1 実験概要

腐食発生限界塩化物イオン濃度を測定するためには、コンクリート中の鋼材の腐食発生時点を正確にとらえなくてはならない。筆者らは既往の研究で、塩分を外

部から供給したコンクリート供試体中の鋼材の腐食発生時点を、コンクリート中に埋設した照合電極の連続モニタリングにより判断できることを明らかにしている⁴⁾。

本研究でもこの測定手法を用いて、鋼材の腐食発生時点を自然電位の経時変化から適切に判断した。腐食発生限界塩化物イオン濃度は、腐食が発生したと推定される時点で供試体を解体し、コンクリート中の塩化物イオン濃度の深さ方向への分布を測定して、この分布より腐食が発生した時点の、鋼材表面での塩化物イオン濃度を算出して求めた。

結合材の種類は、普通ポルトランドセメントのみと、普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末を混和材として 50% 置換したものとした。配合条件としては、普通ポルトランドセメントのみの場合では、水結合材比を 65, 55, 45% の 3 通りとした。また、高炉スラグ微粉末を使用した場合は、水結合材比を 65% の 1 通りとして供試体を製作した。

2.2 供試体

図-1 に供試体の形状・寸法を示す。また、図-2 に供試体の断面を示す。供試体形状は角柱で、寸法は $100 \times 100 \times 400\text{mm}$ とし、内部には SD 295A, D19 の鉄筋をかぶり 20mm と 25mm で 2 本配置した。また、供試体断面の中央に鉛照合電極を 1 本埋設した。供試体の打設方向は、コンクリートと鉄筋界面のブリーディングなどの影響を極力避けるため、長さ 400mm の方向に縦打ちとした。

表-1 に供試体の配合と初期含有塩化物イオン濃度を示す。結合材は普通ポルトランドセメントと高炉 B 種相当の混合セメントを使用した。高炉 B 種相当の混合セメントは、結合材のうち 50% を高炉スラグ微粉末に置換したものである。以下では、普通ポルトランドセメントのみを使用した供試体を普通供試体、高炉 B

*1 技術センター土木技術研究所土木構工法研究室

*2 鹿児島大学大学院理工学研究科海洋土木工学専攻

表-1 供試体の配合と初期含有塩化物イオン濃度

Table 1 Mix proportions and Initial salt content

供試体 記号	Gmax (mm)	スラブ [°] (cm)	空気量 (%)	水結合材比 (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)						初期含有塩化物 イオン濃度 (kg/m ³)
						水	セメント	混和材	細骨材	粗骨材	混和剤	
65N	13	12.0	5.2	65	52	165	254	—	974	904	2.55	0.04 (No. 65N-5)
55N		11.0	5.0	55	50	160	291	—	929	933	2.90	0.05 (No. 55N-5)
45N		11.5	4.0	45	48	163	362	—	858	933	3.63	0.10 (No. 45N-5)
65BB		14.5	4.6	65	52	171	132	132	938	892	2.60	—

種相当の混合セメントを使用した供試体を高炉供試体とする。水結合材比は、普通供試体では 65, 55, 45%の 3 種類、高炉供試体では 65%の 1 種類とした。

表-2 に使用材料を示す。骨材はいずれも共通で、粗骨材は最大寸法 13mm の碎石（表乾密度 2.67g/cm³, 吸水率 0.74%）を使用し、細骨材は山砂（表乾密度 2.59g/cm³, 吸水率 2.15%）を使用した。

28 日標準養生後の圧縮強度は、普通供試体の水結合材比 65%で 28.1N/mm², 55%で 39.9N/mm², 45%で 49.7N/mm², 高炉供試体の水結合材比 65%で 28.3N/mm² であった。また、初期含有塩化物イオン濃度は、普通供試体で 0.04~0.10kg/m³ であった。

供試体数量は、普通供試体の水結合材比 65, 55%を 7 体（供試体 No.65N-1~No.65N-7, 供試体 No.55N-1~No.55N-7), 45%を 6 体（供試体 No.45N-1~No.45N-6), 高炉供試体の水結合材比 65%を 5 体（供試体 No.65BB-1~No.65BB-5) 製作した。それぞれ 28 日間標準養生後に、側面 4 面をエポキシ樹脂系表面被覆材で被覆し、7 日間乾燥させてから供試体に塩水を供給した。側面 4 面に表面被覆材を塗布したのは、供試体側面からの水の蒸発を抑止するためである。

2.3 実験方法

2.3.1 塩分浸透

図-3 に塩分浸透方法を示す。コンクリート供試体中に埋設した鉄筋の腐食を、照合電極近傍に限定的に発生させるために、供試体表面からの塩水（10% 塩化ナトリウム溶液）の供給範囲を、幅（短辺方向）100mm × 長さ（長辺方向）50mm の範囲とした。この範囲の供試体表面に、中空の角形プラスチック容器（塩分供給セル）を乗せ、その中を塩水で満たし、照合電極近傍のコンクリート表面から塩化物イオンが供給されるようにした。

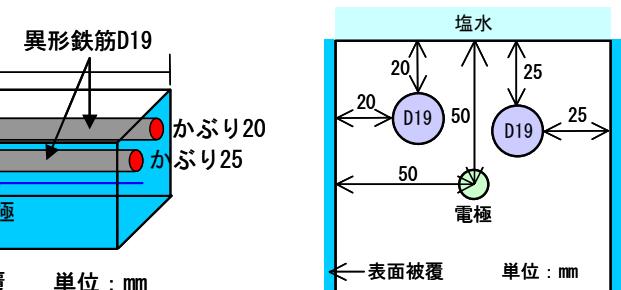


図-1 供試体の形状・寸法

Fig.1 Shape and size of specimen

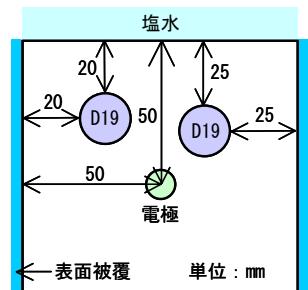


図-2 供試体の断面

Fig.2 Section of specimen

表-2 コンクリートの使用材料

Table 2 Materials of concrete

使用材料	品質
セメント	普通ポルトランドセメント, 密度3.16g/cm ³
混和材	高炉スラグ微粉末, 密度2.89g/cm ³ , 比表面積4770cm ² /g
粗骨材	碎石, 表乾密度2.67g/cm ³ , 吸水率0.74%
細骨材	山砂, 表乾密度2.59g/cm ³ , 吸水率2.15%
混和剤	リグニンスルホン酸系A-E減水剤

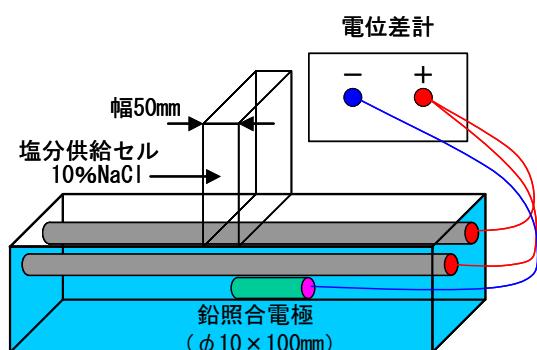


図-3 塩分浸透・自然電位測定方法

Fig.3 Method of salt supply and measurement of half-cell potential

（塩分供給セル）を乗せ、その中を塩水で満たし、照合電極近傍のコンクリート表面から塩化物イオンが供給されるようにした。

なお、供試体は風雨や日射の影響はないが、温度や

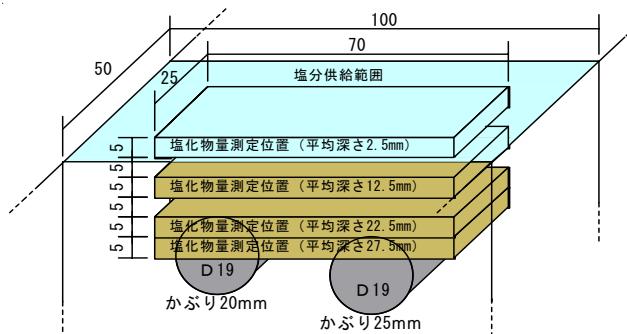


図-4 塩化物イオン濃度の測定位置

Fig.4 Measuring position of salt content

湿度は実構造物の雰囲気と同様の屋内環境に静置した。

2.3.2 自然電位計測

図-3 に自然電位の計測方法を示す。計測にはコンクリート内部に埋設した鉛照合電極を用い、鉄筋の腐食発生時点を適確にとらえるため、自然電位を 10 分間隔で連続的にモニタリングした。

2.3.3 腐食状況確認

供試体の解体時期は、自然電位が定常状態より卑になった時点とした。腐食状態の確認は、供試体を割裂して鉄筋を取り出し、目視で行った。また、腐食範囲をトレーシングペーパーに写し取り、プランニメータを用いて腐食面積を測定した。

2.3.4 塩化物イオン濃度測定

図-4 に塩化物イオン濃度の測定位置を示す。塩化物イオンの測定位置は、塩水を接触させた幅 100mm × 長さ 50mm の範囲の直下とした。

切出すスライス片は幅 (短辺方向) 70mm × 長さ (長辺方向)

25mm × 厚さ (深さ方向) 5mm とし、深さ方向に 4 点もしくは 5 点で採取した。スライス片の採取深さは、供試体表面から 0 ~ 5mm (平均深さ 2.5mm), 10 ~ 15mm (平均深さ 12.5mm), 20 ~ 25mm (平均深さ 22.5mm), 25 ~ 30mm (平均深さ 27.5mm) の 4 点 (5 点の場合はさらに 15 ~ 20mm (平均深さ 17.5mm)) とした。なお、スライス片の長さ (長辺方向) 25mm の範囲は、かぶり 20mm の鉄筋における腐食発生位置が含まれるよう、供試体ごとに選定した。

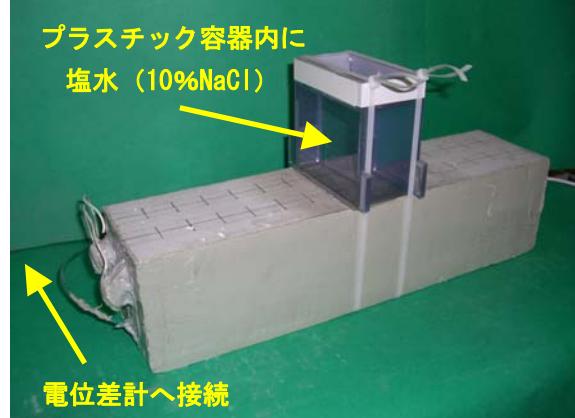


写真-1 自然電位連続計測時の供試体

Pic.1 Continuous measuring of half-cell potential

塩化物イオン濃度の測定方法は、JIS A 1154 「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に従った。

3. 実験結果

3.1 自然電位

写真-1 に自然電位を連続的に計測している供試体の状況を示す。また、図-5 にコンクリート中に埋設した照合電極による自然電位の経時変化を示す。ここでは、鉛照合電極で測定した自然電位から 799mV を引いて、飽和硫酸銅電極 (CSE) に対する自然電位に換算して表している。

結合材の種類や、水結合材比などの配合条件の違いによらず、全ての供試体でかぶり 20mm の鉄筋に腐食

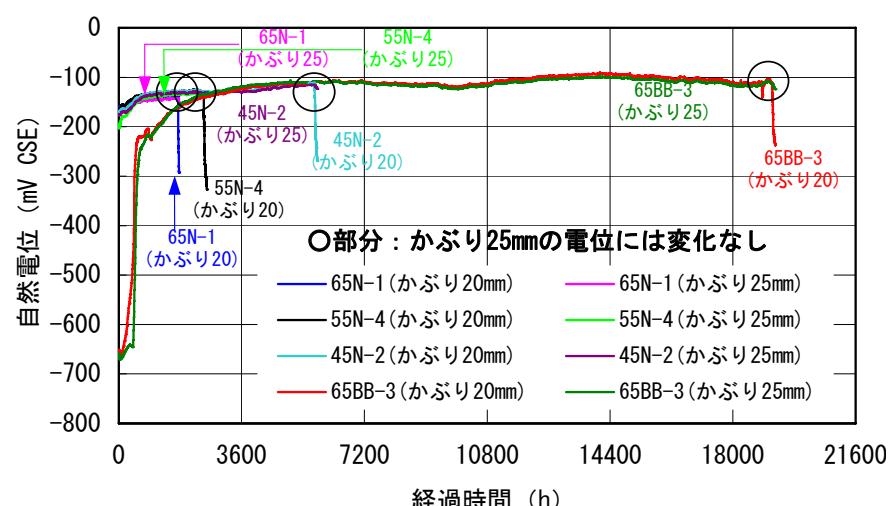


図-5 自然電位の経時変化

Fig.5 Changes of half-cell potential



写真-2 腐食発生状況（供試体 No. 45N-2）

Pic.2 Corrosion on steel bar surface (Specimen No.45N-2)

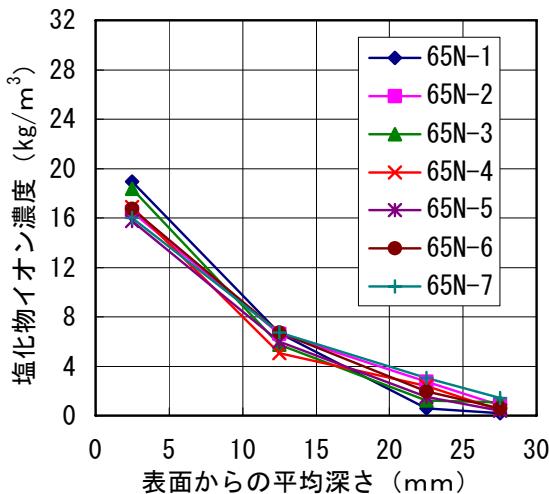


図-6 塩化物イオン濃度の分布

(普通供試体・W/C=65%)

Fig.6 Distribution of chloride (OPC · W/C=65%)

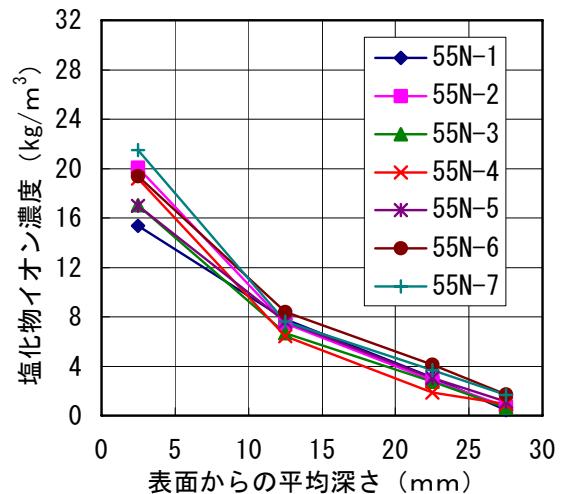


図-7 塩化物イオン濃度の分布

(普通供試体・W/C=55%)

Fig.7 Distribution of chloride (OPC · W/C=55%)

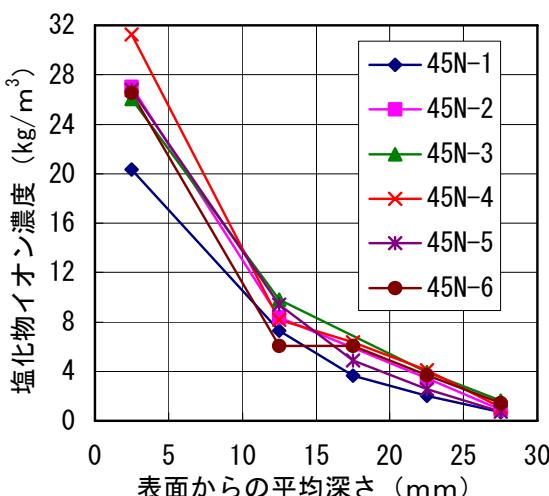


図-8 塩化物イオン濃度の分布

(普通供試体・W/C=45%)

Fig.8 Distribution of chloride (OPC · W/C=45%)

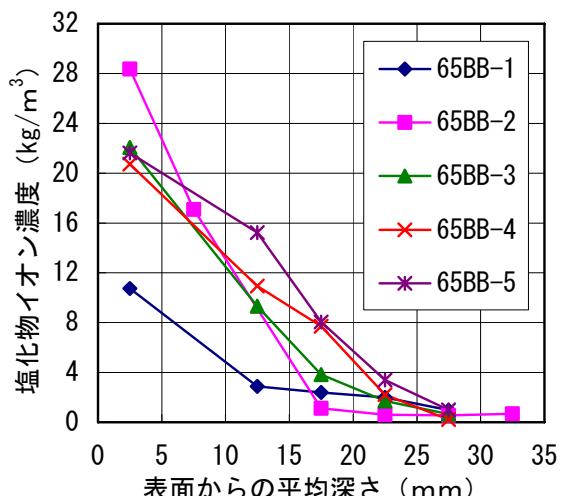


図-9 塩化物イオン濃度の分布

(高炉供試体・W/C=65%)

Fig.9 Distribution of chloride (Blast Slag · W/C=65%)

が発生したと思われる時点で、かぶり 20mm の鉄筋の自然電位が急激に低下する現象が見られた。一方、同一供試体内に埋設したかぶり 25mm の鉄筋には自然電

位の急激な低下は見られなかった。これは、かぶり 20mm の鉄筋表面の塩化物イオン濃度は腐食発生限界に達したが、かぶり 25mm の鉄筋表面の塩化物イオン

濃度はそれに達しておらず、鉄筋表面での腐食の有無の差が生じたためと考えられる。

3.2 腐食発生状況

写真-2 にかぶり 20mm の鉄筋に発生した腐食の状況を示す。写真-2 は、水結合材比 45%の供試体（供試体 No.45N-2）の場合の腐食発生状況であるが、他の供試体でも腐食の発生状況はほぼ同一であった。全供試体の腐食面積は、0.6~90mm² と小さく、結合材の種類や水結合材比の異なる供試体間や、同一水結合材比の供試体間での腐食発生状況に違いは見られなかった。また、電位が急激に低下していないかぶり 25mm の鉄筋では、腐食は見られなかった。このことから、既報の結果⁴⁾と同じく、本測定手法における埋設電極の自然電位が低下した時点を、腐食発生時点と評価してよいことがあらためて確かめられた。

3.3 塩化物イオン濃度

3.3.1 深さ方向への濃度分布

図-6~図-9 に塩化物イオン濃度の測定結果を示す。また、表-3 に自然電位低下までの時間と、電位低下から解体までの時間を示す。この測定結果は、自然電位が低下してから解体までの時間が 1 時間~136 時間経過したときのものであり、腐食が発生したと考えられる自然電位が急激に低下を開始した時点のものではない。そのため、自然電位が低下した時点の、かぶり 20mm 位置での塩化物イオン濃度（すなわち腐食発生限界塩化物イオン濃度）を、この分布から計算により求める。計算は、塩化物イオン濃度の深さ方向への実測値から、表面における塩化物イオン濃度（以下、表面塩分量） C_0 および見掛けの拡散係数 D を算出し、これらから腐食発生限界塩化物イオン濃度を求めた。

3.3.2 表面塩分量および見掛けの拡散係数

図-6~図-9 の分布から、式(1)に示すフィックの拡散方程式における、表面塩分量 C_0 および見掛けの拡散係数 D を正規確率紙上の最小二乗法により算出した。なお、実験開始から自然電位低下までの時間に比べ、自然電位低下から供試体解体までの時間は短いため、 C_0 および D の時間依存性は考慮していない。

表-3 に各供試体の表面塩分量 C_0 および見掛けの拡散係数 D を示す。また、これらの値から算出した、自然電位が低下した時点の、かぶり 20mm 位置での塩化物イオン濃度もあわせて示す。ここで示す塩化物イオン濃度は、計算上の腐食発生限界塩化物イオン濃度である。

表-3 によれば、自然電位が急激に低下するまでの平均時間、すなわち腐食発生までの平均時間は、普通供試体では水結合材比 65%に比べ、55, 45%でそれぞれ 1.8 倍、3.6 倍長かった。また、普通供試体と高炉供試体で、同じ水結合材比 65%では、高炉供試体が 9.4 倍長い。一方、拡散係数の平均は、普通供試体の水結合材比 65%に比べ、55, 45%でそれぞれ 0.67, 0.29 倍であり、高炉供試体については 0.12 倍であった。普通供試体と高炉供試体の水結合材比が 65%の場合、腐食発生限界塩化物イオン濃度は、後述の通り 1.6 kg/m³ で変わらないが、高炉スラグ微粉末を使用した場合の塩分浸透抵抗性の高さが、拡散係数の違いから定量的に評価できた。

表-3 測定結果

Table3 Results of measurement

供試体 No.	電位低下までの時間 (h)	電位低下から解体までの時間 (h)	表面塩分量 C_0 (kg/m ³)	拡散係数 D (cm ² /年)	腐食発生限界塩化物イオン濃度 (計算値) (kg/m ³)
65N-1	1595	平均 1547	29	2.86	1.25
65N-2	1760		32	4.78	2.89
65N-3	1404		53	4.99	2.34
65N-4	1722		46	3.76	2.04
65N-5	1393		64	4.50	1.82
65N-6	1321		136	5.10	2.14
65N-7	1636		14	6.54	3.57
55N-1	2531	平均 2711	77	2.69	2.37
55N-2	2681		95	2.70	2.87
55N-3	2421		19	3.15	2.70
55N-4	2349		91	3.12	2.64
55N-5	2755		24	3.44	3.44
55N-6	2861		11	3.86	4.53
55N-7	3377		1	2.95	4.34
45N-1	5614	平均 5557	66	1.24	2.66
45N-2	4739		55	1.51	3.66
45N-3	5085		44	1.76	4.72
45N-4	6233		71	1.15	4.16
45N-5	5491		45	1.19	3.26
45N-6	6179		29	1.28	3.96
65BB-1	9253		57	1.05	2.04
65BB-2	8657	平均 14540	124	0.60	2.25
65BB-3	19062		97	0.34	2.70
65BB-4	16929		41	0.30	2.45
65BB-5	18799		22	0.42	4.47
					平均 2.78

$$C(x,t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (1)$$

$C(x,t)$: 深さ x (cm), 時刻 t (年) における塩化物イオン濃度 (kg/m^3)

C_0 : 表面における塩化物イオン濃度 (表面塩分量) (kg/m^3)

D : 塩化物イオンの見掛けの拡散係数 ($\text{cm}^2/\text{年}$)

erf : 誤差関数

3.3.3 腐食発生限界塩化物イオン濃度

表-4, 図-10, 図-11 に腐食発生限界塩化物イオン濃度を示す。表-4 は、計算上の腐食発生限界塩化物イオン濃度の最小値、平均値、最大値と、これらを統計処理して求めた平均区間推定 (信頼係数 95%) の最小値、最大値である。この場合の平均区間推定の最小値は、7 体、6 体もしくは 5 体の供試体による、同一実験を 100 セット行った時に、95 セットの平均がこの値以上となる閾値であり、ここではこの最小値を、腐食発生限界塩化物イオン濃度と考える。

図-10 は、水結合材比と腐食発生限界塩化物イオン濃度の関係を示したものである。平均区間推定 (信頼係数 95%) の最小値をとった腐食発生限界塩化物イオン濃度は、普通供試体の水結合材比 65, 55, 45% でそれぞれ 1.6, 2.5, 3.0 kg/m^3 、高炉供試体の水結合材比 65% で 1.6 kg/m^3 であった。普通供試体と高炉供試体の同じ水結合材比 65% では、腐食発生限界塩化物イオン濃度はともに 1.6 kg/m^3 で、違いは見られなかった。

図-11 は、単位結合材量と腐食発生限界塩化物イオン濃度の関係を示したものである。単位結合材量に対する腐食発生限界塩化物イオン量の質量割合は、普通供試体の水結合材比 65, 55, 45% でそれぞれ 0.63, 0.85, 0.82 質量%, 高炉供試体の水結合材比 65% で 0.59 質量% であった。水結合材比 65% の場合は、普通供試体、高炉供試体ともに 0.6 質量% 程度であり、水結合材比 55, 45% のときの 0.8 質量% 程度よりも低い結果であった。この理由は本実験からだけでは明確ではないが、水和生成物に固定化される塩化物イオン量の違いや、液相の水酸化物イオン濃度の違いなどの可能性が考えられる。

3.4 塩化物イオンの浸透

写真-3, 写真-4 に解体 15 日後の塩化物イオン浸透面の EPMA 画像を示す。写真-3 は水結合材比 65% の供試体 (No.65N-2) の中央横断面 (100 × 100 mm) の

表-4 腐食発生限界塩化物イオン濃度

Table 4 Chloride threshold value

水結合材比 (%) 結合材種類	単位結合材量 (kg/m^3)	腐食発生限界塩化物イオン濃度 (kg/m^3)					
		計算値			平均区間推定 (信頼係数 95%)		
		最小	平均	最大	標準偏差	最小	最大
65N	254	1.25	2.29	3.57	0.75	1.59	2.99
55N	291	2.37	3.27	4.53	0.86	2.47	4.07
45N	362	2.66	3.74	4.72	0.72	2.98	4.50
65BB	264	2.04	2.78	4.47	0.98	1.57	3.99

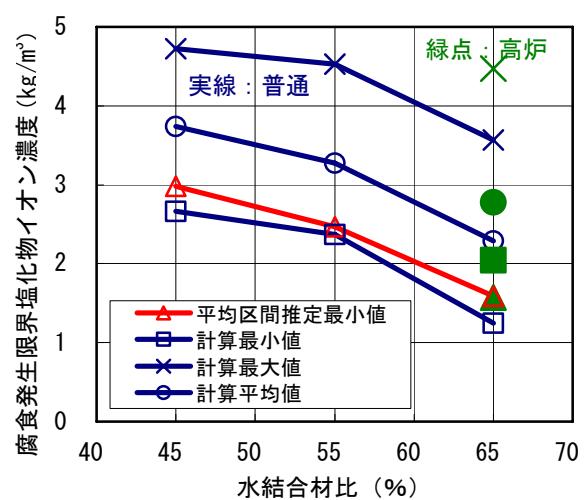


図-10 水結合材比と腐食発生限界塩化物イオン濃度

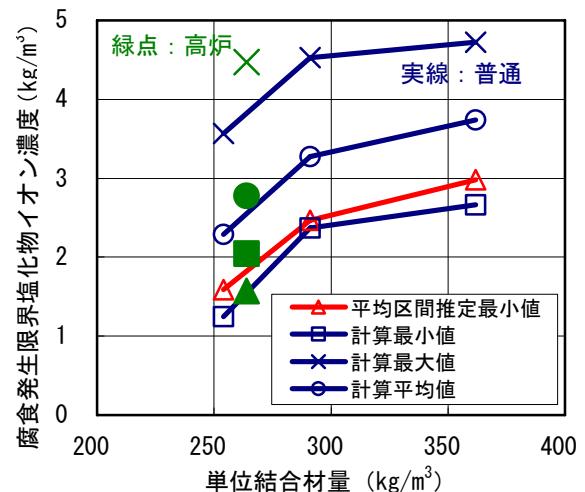
Fig. 10 Chloride threshold value
by water-cementitious materials ratios

図-11 単位結合材量と腐食発生限界塩化物イオン濃度

Fig. 11 Chloride threshold value
by weight of cementitious materials

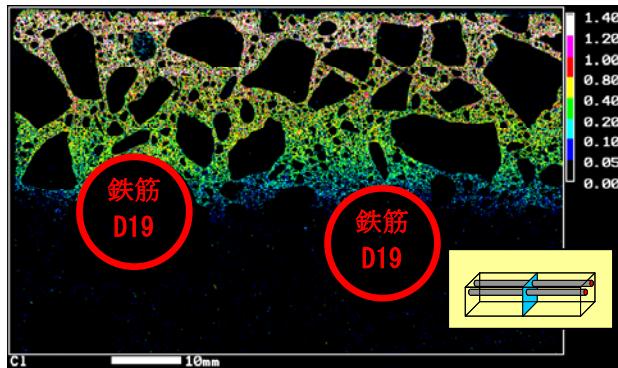


写真-3 EPMA 画像 (供試体中央横断面)

Pic.3 Image of EPMA (Center section of specimen)

断面), 写真-4 は同一供試体の中央から長辺方向への縦断面における測定結果である。これらの写真からわかるとおり, 塩水を接触させている幅(短辺方向) $100\text{mm} \times$ 長さ(長辺方向) 50mm の範囲では, 塩化物イオンがほぼ均等に浸透していることがわかる。

4.まとめ

本実験の結果, 以下のことが明らかとなった。

- (1) 供試体内部に埋設した電極による自然電位の連続モニタリングにより, 腐食発生時点を明確にとらえることができる。
- (2) 本実験における塩分の供給手法によれば, 局所的に塩分をほぼ均等に浸透させることができる。また, これにより腐食発生位置を限定することができる。
- (3) 腐食発生限界塩化物イオン濃度は, 水結合材比や単位結合材量によって異なる。今回の実験条件における, 普通供試体の平均区間推定(信頼係数 95%)の最小値をとった腐食発生限界塩化物イオン濃度は, 普通供試体の水結合材比 65, 55, 45% でそれぞれ $1.6, 2.5, 3.0\text{kg/m}^3$ であった。また, 高炉供試体の水結合材比 65% で 1.6kg/m^3 であった。これは, 単位結合材量に対する腐食発生限界塩化物イオン量の質量割合でみると,

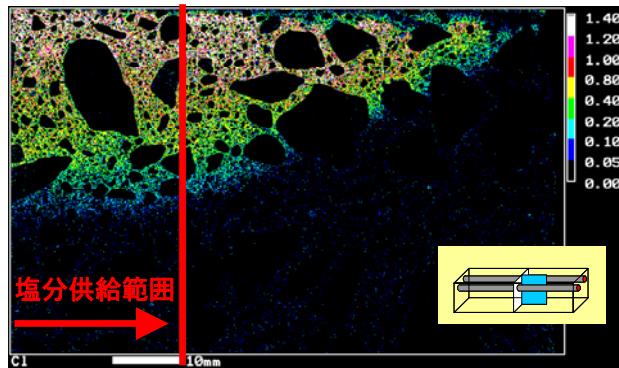


写真-4 EPMA 画像 (供試体中央縦断面)

Pic.4 Image of EPMA (Intersecting section of specimen)

0.59~0.85 質量% であった。

(4) 普通供試体と高炉供試体で, 水結合材比が 65% のときの腐食発生限界塩化物イオン濃度は, ともに 1.6kg/m^3 であったが, 拡散係数は高炉供試体が普通供試体の 0.12 倍と小さく, 高炉スラグ微粉末を使用した場合の塩分浸透抵抗性を, 定量的に評価できた。

謝辞

本実験の一部は, (財) エンジニアリング振興協会における, 「コンクリート構造物診断技術開発」の一環として実施した。また, EPMA 分析は太平洋セメント(株)中央研究所において実施していただいた。関係各所の多大なる協力に謝意を表する。

参考文献

- 1) 土木学会: コンクリート標準示方書 維持管理編, 2007.3
- 2) 土木学会: コンクリート標準示方書 設計編, 2008.3
- 3) 石田哲也, 宮原茂樹, 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
- 4) 堀口賢一, 丸屋 剛, 武若耕司: 自然電位連続モニタリングによる発錆時期推定手法の検討と腐食発生限界塩化物イオン濃度の測定, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1007-1012, 2006.7