

塩害環境下における鉄筋コンクリートの 腐食速度の定量評価に関する研究

直町 聰子^{*1}・堀口 賢一^{*2}

Keywords : reinforced concrete, salt damage, corrosion rate, potential, polarization resistance, cracking of corrosion

鉄筋コンクリート, 塩害, 腐食速度, 自然電位, 分極抵抗, 腐食ひび割れ

1. はじめに

高度経済成長期に建設された鉄筋コンクリート構造物は、供用開始から50年あまりが経過し、その多くが点検や補修などの維持管理を必要とする状態となっている。特に海洋環境や寒冷地などに立地する鉄筋コンクリート構造物は、海からの飛来塩分や融雪剤から供給される塩化物イオンによりコンクリート中の鋼材が腐食し、コンクリート表面に腐食ひび割れが発生する。さらにコンクリート中の鋼材の腐食が進展して鋼材の断面が減少することで、構造物の耐力が低下するほど著しい劣化にまで進展する。このような塩害による鉄筋コンクリートの劣化は、他の原因による劣化よりも損傷が顕在化してからの進展が早いことが特徴である。そのため、塩害環境に建設される鉄筋コンクリート構造物は、設計供用期間にわたり、塩害に対する十分な耐久性を確保することの必要性が高い。

このような観点から筆者らは、塩害の潜伏期と進展期の間の閾値となる、腐食発生限界塩化物イオン濃度を定量的に評価する手法を提案し、これにより発生限

界濃度を定量化している¹⁾。本論文では、塩害で鋼材に腐食が発生し、腐食ひび割れが発生するまでの期間である進展期を対象に、腐食速度を定量的に評価することを目的とした促進実験を通じて得られた知見について論じる。

2. 実験内容

2.1 実験概要

本実験では、鉄筋コンクリート供試体を製作し、供試体全体を塩水で浸せき3日・乾燥4日を1サイクルとして繰り返した。また、供試体内部に鉄筋と一緒に埋設した鉛照合電極により、自然電位を10分ごとに自動的に計測した。これは、腐食の発生時点を自然電位の変化から推定することを目的としたものである。さらに、1サイクルごとに供試体表面でのひび割れの有無を目視により確認し、腐食ひび割れの発生時点を正確に把握した。これらにより、進展期の時間間隔を正確に測定した。

表-1 試験体配合
Table.1 The Specimen Composition

名称	Gmax (mm)	スランプ (cm)	空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				材齢28日 圧縮強度 (N/mm ²)	
						水	セメント	細骨材	粗骨材		
65N	13	13.0	5.1	65	52	180	277	933	881	2.8	29.7
55N		10.5	5.2	55	50	175	318	886	907	3.2	38.6
45N		11.0	4.4	45	48	178	396	817	905	3.0	49.5

*1 技術センター 社会基盤技術研究部 材工研究室

*2 技術センター 社会基盤技術研究部 コンクリートGX研究室

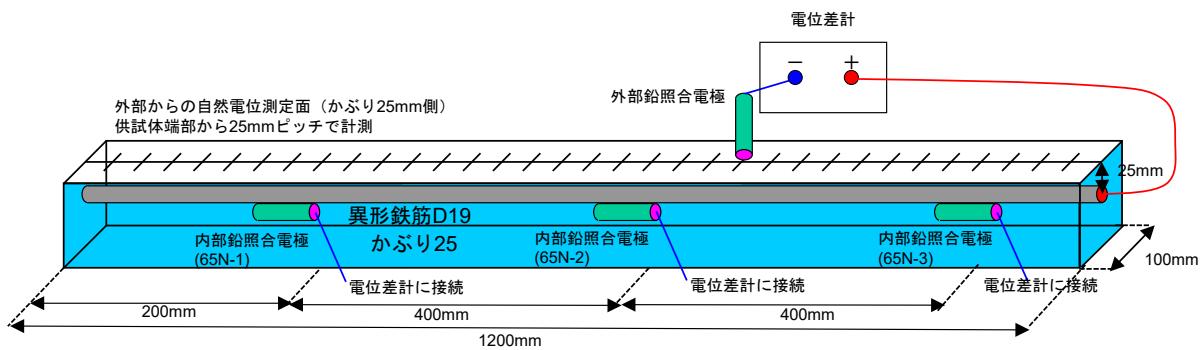


図-1 試験体の形状と自然電位計測位置

Fig.1 Test Specimen Shape and Natural Potential Measurement Position



写真-1 試験体の乾湿繰返し状況

Photo.1 Cycle of Drying and Wetting of the Test Specimen



写真-2 自然電位の連続計測状況

Photo.2 Warning Light of real-time earthquake information system

この他に、供試体の表面から 4 サイクルごとに自然電位と分極抵抗、比抵抗を測定した。また、腐食ひび割れを確認した後に供試体を解体して、鉄筋表面での腐食の発生位置を確認し、腐食量を測定した。さらに、全塩化物イオン濃度分布を測定した。最終的にこれらの測定結果から、進展期における腐食速度を算出した。

2.2 実験方法

2.2.1 供試体の製作

表-1 に供試体配合と材齢 28 日圧縮強度を示す。供試体は、水セメント比を 65, 55, 45% の 3 水準とし、それぞれ 6 体ずつ製作した。コンクリートに使用した材料は、セメントに普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm^3 ）、細骨材に山砂（表乾密度 2.61g/cm^3 、吸水率 2.15%）、粗骨材に碎石（表乾密度 2.67g/cm^3 、吸水率 0.74%）、および混和剤にリグニンスルホン酸系 AE 減水剤を使用した。標準養生 28 日後の圧縮強度は、水セメント比 65, 55, 45% でそれぞれ、 29.7 , 38.6 , 49.5N/mm^2 であった。

図-1 に供試体の形状と寸法を示す。供試体の形状は角柱体で、寸法を $100 \times 100 \times 1200\text{mm}$ とし、供試体内部には異形鉄筋 SD295A の D19 をかぶり 25mm で 1 本埋設した。また、直径が 10mm の鉛照合電極 3 本を、図-1 に示すように、供試体端部から 200, 600, 1000mm

の位置に電極 1, 電極 2, 電極 3 を配置した。

コンクリートの打込み方向は、コンクリートと鉄筋の界面におけるブリージングの影響を極力避けるため、いずれの供試体も長さ 1200mm の方向に縦打ちとした。打込みから 24 時間は封緘養生し、その後に脱型して材齢 28 日まで標準養生した。養生終了後、側面 4 面にアクリル樹脂系表面被覆材を塗布し、屋内で 7 日間気中乾燥させた。さらに 5 日間真水で飽水してから塩水浸せきを開始した。側面 4 面に表面被覆材を塗布したのは、供試体側面からの塩化物イオンの供給を抑止し、かぶり側からのみ塩化物イオンを浸透させることを意図したためである。

2.2.2 実験方法と計測項目

写真-1 に供試体の乾湿繰返し状況を示す。供試体は、予め養生水槽に塩ビパイプを敷設した上に、開放面を側面として静置し、水中ポンプを用いて塩水を給排水することにより乾湿を繰り返した。塩水は $3\%\text{NaCl}$ 水溶液とし、1 サイクルは塩水浸せき 3 日、気中乾燥 4 日とした。なお、供試体の設置環境は、屋内で風雨の影響はないが、温湿度は外気のままの環境である。本実験では、経時的な外観観察、内部照合電極と外部照合電極による自然電位測定、分極抵抗測定、および比抵抗測定を行った。また、解体時に腐食面積測定、腐食

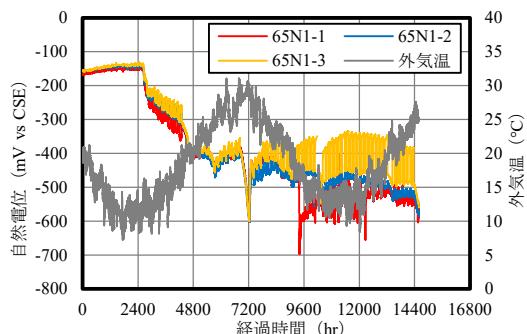
図-2 内部照合電極による自然電位経時変化
(0-14592hr)

Fig.2 Result of Potential Measurement by Internal Reference Electrode (0-14592hr)

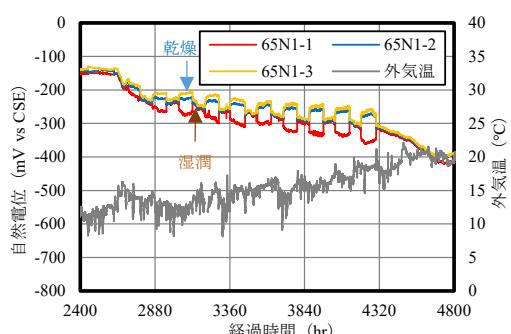
図-3 内部照合電極による自然電位経時変化
(2400-4800hr)

Fig.3 Result of Potential Measurement by Internal Reference Electrode (2400-4800hr)

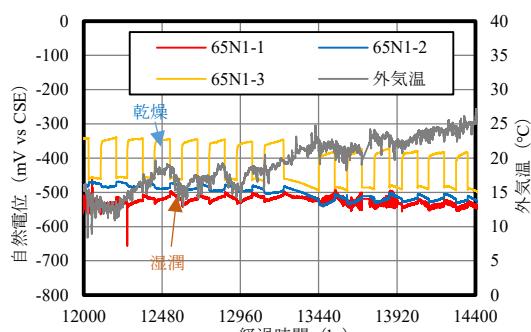
図-4 内部照合電極による自然電位経時変化
(12000-14400hr)

Fig.4 Result of Potential Measurement by Internal Reference Electrode (12000-14400hr)

減量測定、および塩化物イオン濃度分布の測定を行った。外観観察は、腐食ひび割れの有無の確認を目的として、1サイクルごとに目視により確認した。腐食ひび割れの発生を確認した時点で、供試体を解体調査した。

写真-2に、自然電位の連続計測状況を示す。内部照合電極による自然電位は、写真-2に示すようにデータロガーに照合電極と鉄筋からのリード線をそれぞれ接続し、塩水への浸せき開始から10分ごとに自動的に計測した。この計測データに基づき、自然電位の低下が見られた時点を腐食の発生と推定した¹⁾。図-1の供試体表面に外部照合電極による自然電位の測定位置を示す。外部照合電極による自然電位は、JSCE-E 601「コンクリート構造物における自然電位測定方法」に従い、試験開始前と試験開始後4サイクルごと、および腐食ひび割れ発生後の供試体解体前に、かぶり25mm側のコンクリート表面の鉄筋直上を、供試体端部から25mm間隔で47点を計測し、腐食の発生位置を推定した。分極抵抗と比抵抗は、交流インピーダンス法による市販の計測装置を用いて、試験開始前と自然電位の測定結果から腐食が発生したと推定されて以降の4サイクルごと、および腐食ひび割れ発生後の供試体解体前に、かぶり25mm側のコンクリート表面の鉄筋直上で、鉛照合電極を埋設した3箇所（供試体端部から200, 600, 1000 mmの位置）で計測した。なお、供試体解体前には、外部照合電極による自然電位が、最も卑な位置でも測定した。分極抵抗は、10Hzから0.1mHzまでの周波数域のうち、13の周波数における交流インピーダンスより求めた。また、同時にコンクリートの抵抗値も算定した。

腐食面積は、供試体解体後に鉄筋を取り出し、腐食範囲をトレーシングペーパーに写し取って算出した。

腐食減量は、鉄筋表面に付着したコンクリートを丁寧に除去した後、腐食生成物をワイヤーブラシにて削ぎ落し、腐食生成物の除去前後の質量差から算出した。腐食生成物をワイヤーブラシで削ぎ落したのは、腐食量が僅少であり、クエン酸溶液による腐食生成物の除去では、非腐食部の不動態皮膜溶解の影響が大きく、正確に腐食量を測定できないと考えたためである。全塩化物イオン濃度は、腐食ひび割れが発生した位置の近傍の腐食ひび割れが発生していない位置で、幅（長辺方向）25mm×長さ（短辺方向）70mm×厚さ（深さ方向）5mmのスライス片を深さ方向に採取して測定した。測定深度は、表面からの平均深さで2.5, 7.5, 12.5, 22.5, 27.5, および32.5 mmの6深度を標準とした。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」に準拠した。

3. 実験結果および考察

3.1 自然電位

3.1.1 内部照合電極での測定結果

図-2に、内部照合電極による自然電位の経時変化を

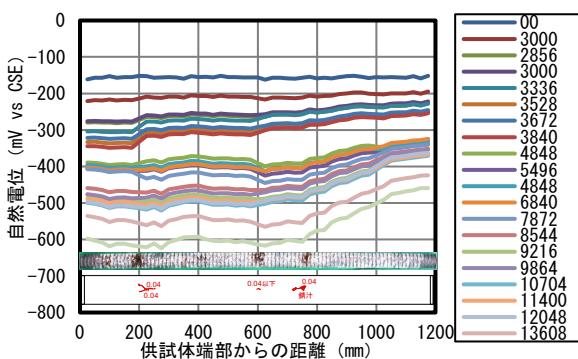


図-5 外部照合電極による自然電位経時変化
Fig.5 Result of Potential Measurement by External Reference Electrode

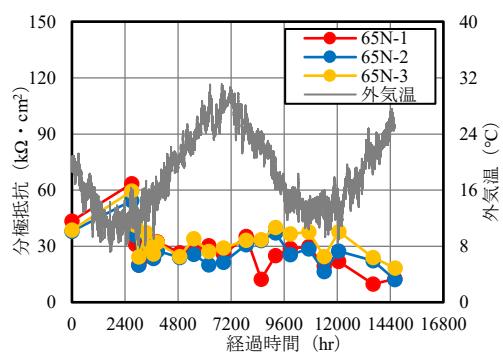


図-6 分極抵抗の経時変化 (65N)
Fig.6 Result of Polarization Resistance (65N)

示す。これは、水セメント比 65% の供試体のうち 1 体での測定結果であり、図-2 の凡例は、供試体端部から 200 (65N-1), 600 (65N-2), 1000 (65N-3) mm 位置に設置した内部照合電極の測定結果を示す。この供試体では、塩水での乾湿繰返しを開始してから、およそ 2400 時間 (100 日) で自然電位が急激に低下する現象が見られ、鉄筋に腐食が生じた時点を捉えたものと考えられる¹⁾。また、供試体端部から 1000mm (65N-3) 位置の自然電位の振れ幅が、2400 時間以降、供試体端部から 200 (65N-1), 600 (65N-2) mm 位置よりも大きくなっている。これは供試体端部から 1000mm 位置がカソードであり、乾湿繰返しの影響を他の位置よりも受けやすいためと考えられる。供試体端部から 200, 600mm 位置はアノードであるため、乾湿繰返しを受けてもマクロセル腐食回路として電位が卑となり影響を受けにくいことが理由と考えられる。

図-3, 図-4 は、図-2 のうち経過時間 2400 から 4800 時間 (100 から 200 日), および 12000 から 14400 時間 (500 から 600 日) の範囲を抜粋して示したものである。自然電位は、急激な低下後は緩やかに低下していくが、

さらに埋設した照合電極 3 箇所の自然電位が、ともに一定の周期で貴と卑を繰り返す現象も見られた。この現象は、自然電位が急激に低下するより前の期間にも見られた現象であるが、自然電位の急激な低下後の期間では、その貴卑の変動差がより大きくなっている。この自然電位の周期的な変動は、乾湿繰返しのサイクルに一致しており、アノードに近い電極 1 では、乾燥状態の時に湿潤状態よりも卑になる。一方、カソードに近い電極 3 では、それとは逆に乾燥状態の時に湿潤状態よりも貴になっている。また、電極 2 では、2400 から 4800 時間のときは上記のカソードの挙動を示していたが、12000 から 14400 時間ではアノードの挙動を示している。この挙動は、徐々にマクロセル腐食回路が広範囲に形成されていく過程を示しているものと考えられる²⁾。

3.1.2 外部照合電極での測定結果

図-5 に、外部照合電極による自然電位の経時変化を示す。また、供試体表面での腐食ひび割れと鉄筋腐食の発生状況も示している。自然電位が相対的に卑な位置で、腐食ひび割れや鉄筋腐食が発生しており、このような位置がアノードであったことがわかる。

また、外部照合電極による自然電位の測定結果から推定される腐食の発生位置に対して、最も近い箇所に埋設された内部照合電極で計測した自然電位だけではなく、3 箇所全ての自然電位において同じように自然電位が急激に低下する現象が見られた。このことから、今回の実験で製作した長さ 1200mm の供試体では、どの位置に埋設した鉛照合電極でも、腐食の発生時点を捉えられることがわかる。このように、腐食の発生時点を捉えることが目的である場合は、長さ 1200mm 程度の範囲であれば、照合電極をひとつ埋設すれば足りる。ただし、上述のとおり、アノードとカソードでの自然電位の変化は、今回の実験条件のように等間隔に 3 本の鉛照合電極を埋設することでその挙動を知ることができた。

3.2 分極抵抗および比抵抗

3.2.1 分極抵抗の測定結果

図-6 に、分極抵抗の経時変化を示す。ここで示す分極抵抗は、供試体端部から 200, 600, 1000 mm の 3 箇所の供試体表面で計測した値であり、必ずしもアノードの位置とは一致していないが、腐食発生後の分極抵抗は腐食発生前の分極抵抗に比べて、特にアノードに近い位置の測定値が相対的に低くなる傾向が見られる。

3.2.2 コンクリートの比抵抗の測定結果

図-7 に、コンクリートの比抵抗の経時変化を示す。

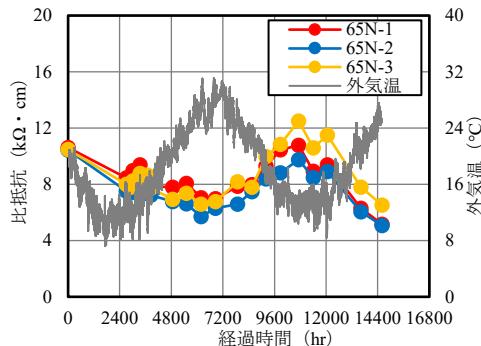


図-7 比抵抗の経時変化 (65N)

Fig.7 Result of Resistivity (65N)

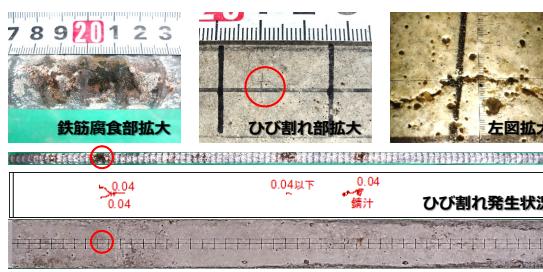


写真-3 鉄筋腐食および腐食ひび割れの発生状況

Photo.3 Reinforcement Corrosion and Corrosion Cracking

表-2 自然電位・分極抵抗・比抵抗の測定結果まとめ一覧

Table.2 Potentioal, Polarization, and Resistance

	供試体記号		
	65N(5体平均)	55N(4体平均)	45N
急激な電位低下までの時間	3023hr(126day)	7669hr(320day)	22949hr(956day)
腐食発生（電位低下）からひび割れ発生までの時間	9175hr(382day)	18253hr(761day)	27739hr(1156day)
急激な低下直前の自然電位(mV vs CSE)	-153	-176	-147
ひび割れ発生時の自然電位(mV vs CSE)	-503	-501	-559
分極抵抗($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	12.9	15.3	36.5
比抵抗($\text{k}\Omega \text{ cm}$)	6.0	7.4	18.8

ここで示す比抵抗は、供試体端部から 200, 600, 1000mm の 3箇所の供試体表面で計測した値である。外気温が高い 7200 時間では比抵抗は小さくなり、9600 から 12000 時間では比抵抗が増加している。比抵抗については、アノード近傍、カソード近傍の違いによる差異は大きくなく、外気温による影響が大きいことがわかる。外気温が高いと比抵抗が小さくなる要因としては、細孔溶液中のイオンの移動が遅くなることが影響していると考えられるが詳細な原因については今後の課題とする。

3.3 非破壊測定結果のまとめ

表-2 に、自然電位、分極抵抗、比抵抗の測定結果を示す。内部照合電極による自然電位については、急激な電位が低下するまでの時間、すなわち腐食発生までの時間の平均は、水セメント比 65, 55, 45% で、それぞれ 3023, 7669, 22949 時間 (126, 320, 956 日) であった。また、腐食発生から腐食ひび割れ発生までの時間、すなわち進展期の平均は、それぞれ 9175, 18253, 27739 時間 (382, 761, 1156 日) であった。電位低下時の自然電位は、水セメント比 65, 55, 45% で、それぞれ -153, -176, -147 mV vs CSE で、腐食ひび割れ発生時の自然電位は、それぞれ -503, -501, -559 mV vs CSE

であり、水セメント比の違いによる大きな差はなかった。

外部照合電極の自然電位が最も卑な位置で測定した分極抵抗の平均は、水セメント比 65, 55, 45% で、それぞれ 12.9, 15.3, 36.5 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ で、水セメント比が小さくなるほど大きな値となった。また、同じ位置での比抵抗の平均は、水セメント比 65, 55, 45% でそれぞれ、6.0, 7.4, 18.8 $\text{k}\Omega \text{ cm}$ で、分極抵抗と同様に水セメント比が小さくなるほど大きな値となった。なお、外部照合電極の自然電位が最も卑な位置での分極抵抗と比抵抗は、解体直前に測定した値であり、供試体端部から一定距離の 3 つの定点で経時的な変化を測定した値とは異なるが、水セメント比との関係は定点での測定値でも同様であった。

3.4 解体調査

3.4.1 外観観察

写真-3 に鉄筋腐食および腐食ひび割れの発生状況を示す。腐食ひび割れの有無の確認を目的として、1サイクルごとに目視により確認したところ、写真-3 に示すように自然電位が相対的に卑で、鉄筋に腐食が生じた位置で微細な幅のひび割れ (0.04mm または 0.04mm 以下) の発生が確認された。本実験では、このようなひ

び割れが確認された時点で供試体を解体して、鉄筋腐食量や塩化物イオン濃度分布を測定した。

なお、本実験では、水セメント比 65, 55, 45%の供試体をそれぞれ 6 体ずつ製作して実験に供したが、このうち、予定通りに解体調査まで行えた供試体は、水セメント比 65, 55, 45%で、それぞれ 5 体、4 体、および 1 体であった。これ以外の供試体では、最長 5.8 年の試験期間で腐食ひび割れの発生が認められなかつたり、内部照合電極による自然電位の計測が、正常に行えなくなったりなどの不具合が生じ、有意なデータが得られなかつた。

3.4.2 腐食面積および腐食量

表-3 に腐食面積および腐食量の測定結果を示す。腐食面積の平均は、水セメント比 65, 55, 45%で、それぞれ 6.5, 13.3, 45.0 cm²と、水セメント比が小さくなるほど広くなつた。一方、腐食量は、それぞれ 156.9, 183.6, 146.3 mg と、水セメント比による大きな違いは見られない。しかしながら、腐食面積当たりの腐食量である腐食密度に換算すると、それぞれ 27.7, 15.2、および 3.3 mg/cm²となり、水セメント比が小さくなるほど腐食密度も小さくなる。また、腐食速度を算定すると、それぞれ 25.9, 8.8、および 1.0 mg/cm²/yr となり、“単位面積当たり”の指標とすると、水セメント比が小さくなるほど腐食密度や腐食速度は小さく評価される結果となつた。

3.4.3 全塩化物イオン濃度分布

図-8 に全塩化物イオン濃度分布を示す。塩化物イオン濃度分布は、いずれも表面塩分濃度と見掛けの拡散係数で近似できるデータとして取得できた。表面塩分濃度は、水セメント比 65%で、10.9~15.7 kg/m³、平均 13.0 kg/m³、55%で 10.6~17.1 kg/m³、平均 13.3 kg/m³、および 45%で 11.7~13.0 kg/m³、平均 12.2 kg/m³であり、水セメント比による大きな違いは見られない。一方、見掛けの拡散係数は、水セメント比 65%で 1.34~2.29 cm²/yr、平均 1.83 cm²/yr、55%で 0.84~1.55 cm²/yr、平均 1.23 cm²/yr、および 45%で 0.25~0.51 cm²/yr、平均 0.41 cm²/yr と、水セメント比が小さくなるほど小さくなつた。また、腐食ひび割れ発生時の鉄筋表面における全塩分濃度は、水セメント比 65%で、2.79~3.72 kg/m³、平均 3.36 kg/m³、55%で 3.04~6.11 kg/m³、平均 4.82 kg/m³、および 45%で 4.59 kg/m³ となつた。

3.5 腐食速度に関する考察

3.5.1 水セメント比と腐食速度の関係

図-9 に、水セメント比と腐食速度の関係を示す。分極抵抗から算定される腐食速度は、Stern-Geary の式で

表-3 腐食面積および腐食量の実測値
Table.3 Actual measurements of corrosion area and amount

	供試体記号		
	65N (5 体平均)	55N (4 体平均)	45N
腐食面積(cm ²)	6.5	13.3	45.0
腐食量(mg)	156.9	183.6	146.3
腐食密度(mg/cm ²)	27.7	15.2	3.3
腐食速度(mg/cm ² /yr)	25.9	8.8	1.0

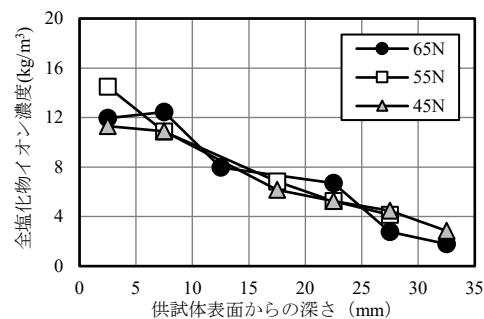


図-8 塩化物イオン濃度分布
Fig.8 Chloride ion Concentration distribution

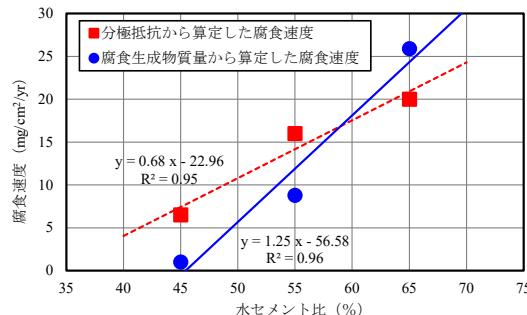


図-9 水セメント比と腐食速度の関係
Fig.9 Relationship between water-cement ratio and corrosion rate

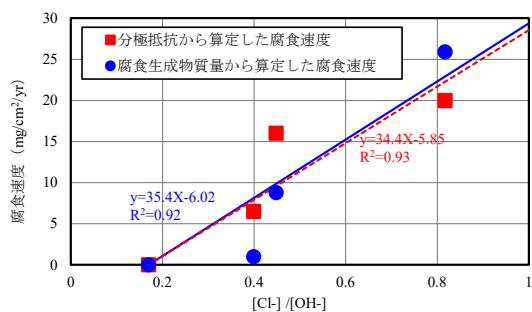


図-10 [Cl⁻]/[OH⁻]と腐食速度の関係
Fig.10 Relationship Between [Cl⁻]/[OH⁻] and corrosion rate

の定数 K を 0.026V としたときに、水セメント比 65, 55, 45%で、それぞれ 20.0, 16.0, および 6.5mg/cm²/yr となり、水セメント比が小さくなるほど腐食速度は遅くなつた。この傾向は、上述した腐食量と進展期の時間の実測値から算定した腐食速度でも同様である。なお、これらの方で導出した腐食速度は、完全には一致しないものの、いずれも水セメント比と腐食速度に高い相関があることを示す結果となつた。

3.5.2 [Cl⁻] / [OH⁻]と腐食速度の関係

図-10 に[Cl⁻] / [OH⁻]（水酸化物イオン濃度に対する自由塩化物イオン濃度のモル濃度比）と腐食速度の関係を示す。ここでは、既往の研究結果に基づき、腐食発生時の鉄筋表面における[Cl⁻] / [OH⁻]を 0.17 で一定とした¹⁾。また、[OH⁻]（水酸化物イオン濃度）については、本実験とは別の実験で得られた細孔溶液の pH を参考に算定した^{3), 4)}。これに基づき、本検討では水セメント比 65, 55, 45%で、pH をそれぞれ 13.2, 13.6, 13.7 とした。また、[Cl⁻]（塩化物イオン濃度）については、全塩化物イオン濃度と自由塩化物イオン濃度との関係を定量化した既往の研究結果に基づき⁵⁾、上記の腐食ひび割れ発生時の鉄筋表面における全塩化物イオン濃度から算定した。これによって、水セメント比 65, 55, 45%で、[Cl⁻]をそれぞれ 0.13, 0.17, 0.19mol/l とした。図-10 では、腐食発生時の[Cl⁻] / [OH⁻]=0.17 の時点での腐食速度をゼロ点とした一次近似式を示している。本検討の範囲では、分極抵抗から算定した腐食速度と、実測腐食量に基づく腐食速度は、ほぼ同じ式に近似された。

4. まとめ

塩害の進展期における腐食速度を、実験により定量的に評価した。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 自然電位の連続計測により、腐食の発生時点を正確に捉えることができた。また、乾湿繰返しの 1 サイクルごとに腐食ひび割れの発生を確認することで、進展期の時間間隔を正確に測定することができた。また、腐食量の実測値から腐食速度を正確に算定することができた。
- (2) 分極抵抗から算定した腐食速度と、腐食量の実測値から算定した腐食速度は、水セメントが大きくなるほど、直線的に速くなることが確かめられた。
- (3) [Cl⁻] / [OH⁻]と、分極抵抗から算定した腐食速度および腐食生成物質量から算定した腐食速度の関係は、一次近似式で表すことができた。

参考文献

- 1) 堀口賢一, 山口明伸, 丸屋剛, 武若耕司 : 腐食発生限界塩化物イオン濃度の測定方法とその定量評価に関する研究, 土木学会論文集 E2, Vol.71, No.2, pp.107-123, 2015
- 2) 丸屋剛, 武田均, 堀口賢一, 小山哲 : コンクリート中の鋼材のマクロセル腐食に関する再現実験と数値解析, 土木学会論文集 E, Vol.64, No.4, pp.500-514, 2008.10
- 3) 丸屋剛, 松岡康訓 : 液相および固相の分析による結合材の耐久性評価に関する研究, 土木学会論文集, V-21, pp.41-50, 1993.11
- 4) 堀口賢一, 松元淳一, 丸屋剛 : 混合セメントの鋼材腐食発生限界濃度に関する考察, 土木学会第 67 回年次学術講演会, V-101, 2012.9
- 5) 石田哲也, 宮原茂徳, 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