

【ノート】

海水浸漬したコンクリート中の鉄筋の 腐食に関する電気化学的実験

ELECTROCHEMICAL STUDY ON CORROSION OF
REINFORCEMENT IN CONCRETE IN SEA WATER

青 戸 章*
By Sho AOTO

1. まえがき

常時海水に浸漬されるコンクリート構造物中の鉄筋の腐食に対する耐久性に関する研究は、供試体の海中暴露試験¹⁾などや海岸の既設構造物の調査²⁾などでは、ある程度結果が判明するまでに10年以上の年月を要し、あらかじめ塩分を混入したコンクリートで供試体を作製する方法³⁾などでも1~2年の年月を要している。

電気化学的な実験で鋼材の腐食に対する抵抗性を迅速に評価する方法が、近年急速に発達してきている。溶液の中に浸漬した鋼材の電気化学的挙動を測定する研究^{4), 5)}などは、pH、混入塩分や腐食抑制剤の濃度などの影響を迅速に評価できる点で非常に有用な方法であるが、固相と液相の共存している硬化コンクリート中の鋼材の電気化学的挙動を的確に再現しているかどうかについては、若干の疑問がもたれる。海水に浸漬した実際のコンクリート中の鉄筋の電気化学的挙動を調べる方法は、このような意味で最も望ましい実験方法と考えられる。

BaumelとEngell⁶⁾は、鉄筋を強制的に陽極とし、補助電極を陰極として、電流と陽極電位の関係を測定することによって、コンクリート中の鋼材の腐食に及ぼすCaCl₂の影響について研究し、Kaesche⁷⁾はこれを若干改善した方法で混和剤の影響について研究している。ま

た、GoudaとMonfore⁸⁾はKaescheと類似の方法で実験し、CaCl₂またはNaClの混入のもとでのNaNO₂、K₂CrO₄、C₆H₅COONaの腐食抑制剤としての作用について研究している。

しかし、これらの諸研究は、混入塩分や腐食抑制剤などの影響の究明に重点をおいたものであって、コンクリートの配合条件やかぶりの影響などを総合的に研究したものはまだ見当らないようである。

そこで筆者は、GoudaとMonforeの方法を若干改善した方法を用いて、コンクリート打込み後4日目から28日まで海水中に浸漬した鉄筋コンクリート供試体について、コンクリート配合、腐食抑制剤の有無、鉄筋のかぶり、黒皮鉄筋と亜鉛メッキ鉄筋の差などを実験要因に選んで、鉄筋の腐食に対する抵抗性について、総合的な実験的研究を行った。なお、同時に作製した供試体について現在海中暴露試験を行っているので、5年目あるいは10年目の結果を追って報告したい。

2. 実験の要因およびその水準

実験の要因とその水準を表-1に示した。コンクリートの配合は、A、B、C、Dの4要因の各水準の組合せの90種類とし、これにEとFの各水準を適宜割りつけた。

以下、表-1に示した記号を用いることとする。

表-1 実験の要因と水準

要因		水準									
		水準1		水準2		水準3		水準4		水準5	
A	セメントの種類	A ₁	普通ポルトランドセメント	A ₂	中庸熟ポルトランドセメント	A ₃	B種高炉セメント	A ₄	B種フライアッシュセメント	A ₅	中庸熟フライアッシュセメント
B	スラブ厚	B ₁	5 cm	B ₂	10 cm	B ₃	15 cm				
C	水セメント比	C ₁	45%	C ₂	55%	C ₃	65%				
D	混和剤の有無	D ₁	なし	D ₂	あり						
E	鉄筋の種類	E ₁	黒皮鉄筋	E ₂	亜鉛メッキ鉄筋						
F	鉄筋のかぶり	F ₁	4.5 cm	F ₂	7.0 cm						

* 正会員 国鉄 鉄道技術研究所構造物研究室

3. 実験に用いた材料

(1) セメント 日本鉄道建設公団の青函トンネル工事現場の近くの工場で製造されるもので、中庸熱系セメントと混合セメントを普通ポルトランドセメントと比較した。なお、 A_1 は中庸熱ポルトランドセメントにフライアッシュを内割り重量で 15% 混合したものである。

(2) 骨材 細骨材は富士川産の川砂で、粗粒率は 2.82、粗骨材は JIS A 5005 に規定する碎石 2005 で、粗粒率は 6.70 である。

(3) 混合剤 混合剤を用いる場合は、ニトロソ磷酸有機エステルを主成分とした腐食抑制剤（セメント × 0.4%）と、リグニンスルホン酸カルシウムを主成分とした遅延型減水剤（セメント × 0.25%）とを併用した。

(4) 鉄筋 JIS G 3112 に規定する熱間圧延異形棒鋼 2 種 (SD 30) の D 10 で、黒皮の状態のままのものと、これに溶融亜鉛メッキを施したもの用いた。亜鉛の付着量は約 450 g/m² で、平均厚さは 0.063 mm 程度である。

(5) 養生と電気化学的実験に用いた海水 神奈川県大磯海岸で採取した海水を用いた。

4. 実験の方法

(1) 供試体の作製 鉄筋をあらかじめトリクレンで洗浄し、図-1 のように供試体の上、下端面よりかぶりに四敵する長さだけエポキシ樹脂でコーティングした。コンクリートは可傾式ミキサで 3 分間練りませ、鉄筋を固定した型わくに 2 層に分けてつめ、各層ごとに振動締固めした。材令 2 日で脱型し、24 時間室内乾燥し、図-1 のように上、下端面をエポキシ樹脂でコーティングして 24 時間硬化させ、通算材令 4 日で 21±3°C の海水養生槽の中に浸漬して、材令 28 日まで養生した。

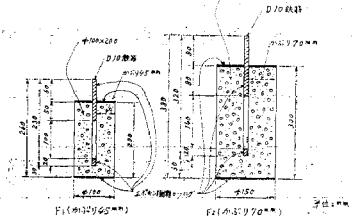


図-1 供試体の形状

(2) 電気化学的実験 前述した Gouda と Monfore の方法を若干改善した 図-2 の装置を用いた。実験方法は定電流陽分極試験法を採用した。海水の中へ浸漬した供試体の鉄筋を陽極とし、補助白金電極を陰極と

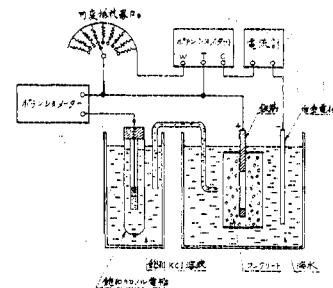


図-2 電気化学的実験装置

し、一定電流を流す作業を自動化するためにポテンショスタットと可変抵抗器を使用して、飽和カロメル電極を基準として、陽分極電位をポテンショメーターで測定した。陽極電流密度は 0.005 μA/cm² 程度からスタートし、3 分ごとに約 2 倍の電流密度に切り換えていく、陽分極電位の測定は、電流密度の切り換え直前に行った。

5. 実験結果の解析および考察

(1) 測定結果 測定結果の一例を片対数目盛で示したのが図-3 である。陽分極曲線の水平な部分は、コンクリート中の鉄筋の自然電極電位を示している。 E_1 は 0.2 μA/cm²、 E_2 は 0.4 μA/cm² 程度まではこの電位を保つが、陽極電流密度をこれより大きくすると、鉄筋陽極は徐々に分極して電位が上昇していくが、きれいな Tafel の線とはならなかった。また、 E_2 は最初は電位は低いが、最終的には非常に大きく分極するので、 E_1 よりもっとち密な腐食防護被膜が形成されるものと考えられる。さらに、 E_1 では No. 53 より No. 37 の方が、 E_2 では No. 35 より No. 22 の方が、小さい陽極電流密度で大きく分極するので、腐食抑制作用がより大きいと考えられる。

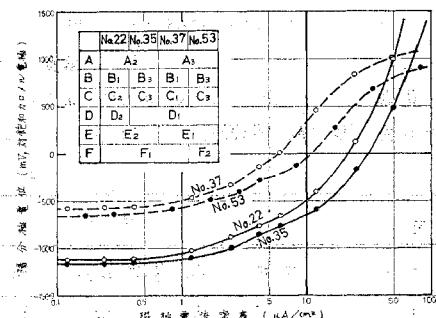


図-3 陽分極曲線の一例 (片対数目盛)

(2) 鉄筋の自然電極電位 鉄筋の自然電極電位について分散分析を行ったところ、 E_1 の効果だけが危険率 0.5% で有意となった。 E_1 の平均値の -603 mV に対して、 E_2 は -1136 mV と非常に低い。亜鉛は、鉄よ

りも元来イオン化傾向が大きく、したがって自然電極電位も低いのであるが、図-3にみられるように陽極電流密度を大きくしていくと非常に大きく分極して、鉄よりも高い耐食性を得る。しかし、コンクリートで包まれた状態で28日経過した状態では、両者ともにまだ十分に不動態化するに至っていないものと考えられる。

E以外の要因はすべて有意とならなかったが、配合条件やかぶりに多少の差があつても、まだ自然電極電位に影響するに至っていないものと考えられる。

(3) 腐食抑制作用の程度の数量的な把握 図-3ではきれいなTafelの線が得られなかつたので、これに代つて、陽分極の難易で腐食抑制作用の大小を判断して、それを相対的な数値として表わす指標となるものを、次のように考えてみた。

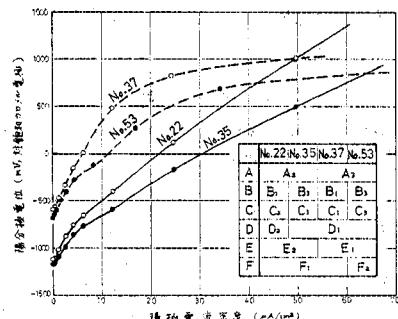


図-4 陽分極曲線の一例(普通目盛)

図-4は図-3を普通目盛で描きなおしたものであるが、E₁の場合、陽極電流密度とともにほぼ一定の勾配で上昇していく陽分極電位は、+500～+700mVに達する付近から徐々に勾配がゆるくなる。この一定の勾配の区間のうちでできるだけ電位の高い点として、陽分極電位が+500mVに達する点を選んで、その時の陽極電流密度をデータとして読み取った。E₂の場合はほぼ一定の勾配で上昇してしまうので、便宜上、E₁と同じく+500mVの点を読み取った。この場合に+500mVという数値を選定したのは、材令28日の硬化コンクリートの比抵抗は未硬化の状態に比較してかなり大きくなつておらず、同じ陽極電流密度に対する見かけの陽分極電位は未硬化の状態より高くなってしまう点を考え、また、図-4にみられるように、データのばらつきがあまり大きくならないで、しかも鉄筋の分極に寄与する要因の効果がある程度はっきりつかめるというところからきめたものである。

このようにして読み取った陽分極電位が+500mVに達する時の陽極電流密度の数値は、E₁とE₂を比較する場合を除いて、小さい方が、一般に腐食抑制作用が高いことを示すものである。

このデータの分散分析表を表-2に示した。Eのほか

表-2 陽分極電位が500mVに達する時の陽極電流密度の分散分析表

実験の要因	df	ss	ms	F ^a
A セメントの種類	4	1309.27	327.32	13.22***
B スランプ	2	209.36	104.68	4.23**
C 水セメント比	2	191.53	95.76	3.87**
D 混合剤の有無	1	4.27	4.27	0.17
E 鉄筋の種類	1	10312.66	10312.66	416.49****
誤差	79	1956.11	24.76	—
計	89	13983.20	—	—

注1) *は危険率5%で、**は2.5%で、***は1%で、****は0.5%で有意であることを示す。

に、A、B、Cの効果が有意となつた。すなわち、材令28日まで海水中に浸漬した状態では、A、B、Cの要因は鉄筋の自然電極電位に影響するには至っていないが、鉄筋を分極させるコンクリートの潜在的能力に対しては影響を及ぼしているものと考えられる。

Aの効果を示したのが図-5である。腐食抑制作用はE₁ではあまり差がないのに対して、E₂ではセメントの種類によって大きな差が出ており、特にA₃が非常によい結果を示している。これは、材令28日程度では混合セメントのポゼラン反応がまだ十分に進行していないので、アルカリ性が十分に保たれていることのほかに、セメントの化学組成の微少成分がメッキした亜鉛の分極の程度に影響しているのではないかと考えられる。

BとCが有意となつたことは、スランプの小さい(単位水量の少ない)、しかも水セメント比の小さい、ち密なコンクリートの方が、鉄筋の腐食抑制作用が高いといふ既往の研究結果を、電気化学的な面から確認できたといえる。Bの効果を図-6に、Cの効果を図-7に示した。セメントの種類によって多少のばらつきはあるが、BやCが大きくなるにつれて腐食抑制作用が低減していく傾向が認められる。

表-2においてDが有意とならなかつたのは、自然電極電位の場合と同様である。ここで使用した腐食抑制剤は、どちらかといえば陽極反応抑制型のものであるが、これと併用した減水剤の主成分であるリグニンスルホン酸カルシウムは、他の界面活性剤と同様に陰極反応抑制型の腐食抑制剤としての働きもする⁵⁾など。これらの腐食抑制剤としての作用は、コンクリートのpHが低い場合

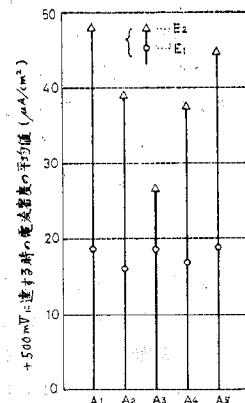


図-5 AおよびEと陽分極電位が+500mVに達する時の陽極電流密度の関係

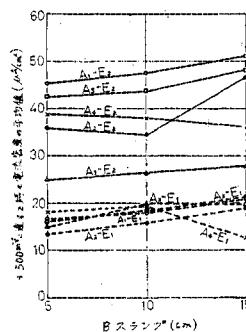


図-6 A, B, E と陽分極電位が +500 mV に達する時の陽極電流密度の関係

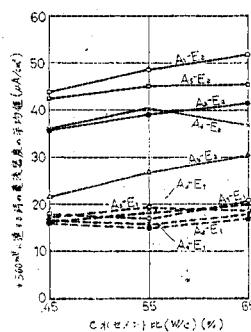


図-7 A, C, E と陽分極電位が +500 mV に達する時の陽極電流密度の関係

や塩分が存在する場合に特に顕著に発揮されるなど、この実験を行った時の状態では、pH も低下しておらず、外部からの海水塩分の浸入も供試体のごく表層に限られなど、鉄筋の近傍にはまだほとんど到達していないので、腐食抑制剤を使用した場合と使用しない場合とで、鉄筋を分極させる作用に認められるほどの差異がまだ現われなかつたものと考えられる。

次に、表-2 では F の効果の分散は誤差分散の中に含めてあるが、これはこの計画における割りつけが一部不適当なところがある、E と F が直交していなかったなどである。F₁ と F₂ における E₁ と E₂ の反復数が等しくなるようにデータの個数を加減して計算しなおしてみたが、平均値は F₂ の方が若干小さくなつたが、危険率 5% で有意となるには至らなかつた。したがつて、D の場合と同様に、材令 28 日まで海水中に浸漬した状態では、かぶり 4.5 cm と 7.0 cm の間で、鉄筋を分極させる作用にまだそれほど大きな差が現われなかつたものと考えられる。

6. むすび

材令 28 日まで海水中に浸漬した状態では、この実験の範囲内の配合のコンクリートであれば、鉄筋の腐食を抑制する良好な媒体となっており、また、鉄筋の腐食抑制作用も、セメントの種類、スランプの大小および水セメント比の大小によって異なり、黒皮鉄筋より亜鉛メッキ鉄筋の方が腐食に対する抵抗性が高いことが確認された。特に、スランプと水セメント比の小さい、ち密なコンクリートの方が鉄筋の腐食抑制作用が高いという既往

の研究結果が、電気化学的な面から再確認されたことは有意義であったと考えられる。

また、その反面で、この程度の海水中浸漬では海水塩分の浸入はコンクリートのごく表層に限られるので、鉄筋の腐食抑制作用は鉄筋の近傍のコンクリートの状態によって大きく影響されて、鉄筋のかぶりの影響はまだ十分には確認されなかつたこと、ならびに pH が低下したり塩分が存在する場合に特にその性能を發揮するといわれている腐食抑制剤の作用も同様にまだ認められなかつたことがあげられる。

このような意味で、溶液中の鋼材の電気化学的挙動を測定する方法では究明することのできなかつた事實を、媒体である硬化コンクリートとの関連からある程度明らかにすることができたわけで、コンクリート中の鋼材の電気化学的挙動を調べる本文のような実験方法が最も好ましいようと考えられる。

参考文献

- 1) Shalon, R. and Raphael, M. : Influence of Sea Water on Corrosion of Reinforcement, J. of ACI, Vol. 55, No. 12, June 1959.
- 2) Gjørv, O.E. : Durability of reinforced concrete wharves in Norwegian harbours, Matériaux et Construction, Vol. 2, No. 12, Nov.-Déc. 1969.
- 3) Griffin, D.F. and Henry, R.L. : Effect of Saltin Concrete on Compressive Strength, Water Vapor Transmission, and Corrosion of Reinforcing Steel, Proc. of ASTM, Vol. 63, 1963.
- 4) Berman, H.A. : Sodium Chloride, Corrosion of Reinforcing Steel, and the pH of Calcium Hydroxide Solution, J. of ACI, Vol. 72, No. 4, April 1975.
- 5) Kishitani, K. : Fundamental Considerations in Relation to Corrosion of Reinforcement in Concrete, J. of Faculty of Engineering, Univ. of Tokyo, Vol. 30, No. 4, 1970.
- 6) Baümel, A. and Engell, H.J. : Corrosion of Steel in Concrete, Archiv für das Eisenhüttenwesen, Vol. 30, No. 7, July 1959.
- 7) Kaesche, H. : Testing the Corrosion Danger to Steel Reinforcement due to Admixtures in Concrete, Zement-Kalk-Gips, Vol. 12, No. 7, July 1959.
- 8) Gouda, V.K. and Monfore, G.E. : A Rapid Method for Studying Corrosion Inhibition of Steel in Concrete, J. of Portland Cement Association Research and Development Laboratories, Sept. 1965.
- 9) 笠井芳夫・松井 勇：早期に海水中に浸漬したコンクリートの塩分浸透に関する実験（その2），鉄筋コンクリートにおける塩化物の影響に関するシンポジウム発表報文集，日本コンクリート会議，1975.3.10。

(1976.6.8・受付)