

## モルタル中鉄筋の不動態に及ぼす塩素の影響

### THE INFLUENCE OF CHLORIDE ON THE PASSIVATION FILM ON THE SURFACE OF STEEL BARS IN MORTAR

大即信明\*・横井聰之\*\*・下沢治\*\*\*

By Nobuaki OTSUKI, Toshiyuki YOKOI and Osamu SHIMOZAWA

In general, the embedded steel bars in concrete cannot be corroded because there are passivation films on the surface of steel bars and small supply of oxygen in good quality concrete. In marine environment, however, chloride ions can penetrate and accumulate in concrete destroying the passivation films, and if the supply of oxygen was enough (supposing crack existence), the corrosion of steel bars occur. Also, the chloride can be accumulated in concrete from the material used. In this paper, the authors represent a method which can judge the degree of passivation film quantitatively. Using this method, the relationship between passivation film on the steel bars and chloride content in mortar which is immersed in tap water or sea water can be understood.

#### 1. 序

近年、海洋環境におけるコンクリート中の鉄筋の腐食に対する関心が高まっている。この問題に関しては多くの研究がなされているが、この問題には非常に多くの要因があるため、十分に明確な見解が得られるまでには至っていない。

一般に、コンクリート中鉄筋が腐食しない理由としては、鉄筋表面に不動態が形成されること、および、密実なコンクリート中では酸素の供給が少ないと、の2つが挙げられている。しかし、海洋環境では塩素の蓄積により不動態が破壊されやすいため、ひびわれ等の発生により酸素が供給されると腐食が進行するといわれている。

本研究では、不動態を電気化学的に定性的にとらえる手法を提示し、この手法を用いて、静水中あるいは海水中に浸漬したモルタル中鉄筋の不動態の時間的変化と塩素量との関係を明らかにすることを目的とした。塩素と

しては、モルタル中に練りませ時より含まれる塩素と海水から浸透してくる塩素を対象とした。この2種の塩素を考慮したのは、不動態に及ぼす影響が異なると考えたためである。

#### 2. 分極曲線の応用に関する予備試験

##### (1) 不動態

不動態は「金属が熱力学的には、金属状態から錆へと移行するのに十分大きな自由エネルギーの減少を伴う環境にあるが、腐食への抵抗性が十分ある場合に、不動態を有しているという。」と定義される<sup>1)</sup>。

鋼材の不動態とは、鉄イオンが、金属鉄に密着した状態で酸化され、薄い密着した酸化膜が金属鉄表面を覆うようになる状態をいう。この酸化膜は、電子の通過は妨げないが鉄イオンの通過は妨げる。また、この酸化膜の厚さは非常に薄く、30 Å内外あるいはそれ以下といわれる<sup>2)</sup>。一般に、この酸化膜を不動態膜と称し、腐食速度は著しく低下するといわれる。

不動態の有無は、Pourbaix Diagram を用いるとわかりやすい。Fig. 1 に、簡略化した鉄の Pourbaix Diagram を示す。コンクリート中の pH は、およそ 12 前後であるので、外部電流のない場合には、不動態があると思える。

\* 正会員 工修 運輸省港湾技術研究所構造部主任研究官  
(〒239 横須賀市長瀬 3-1-1)

\*\* 正会員 運輸省港湾技術研究所構造部材料施工研究室長  
(同上)

\*\*\* 運輸省第一港湾建設局新潟港工事事務所  
(〒951 新潟市入船町 4-3776)

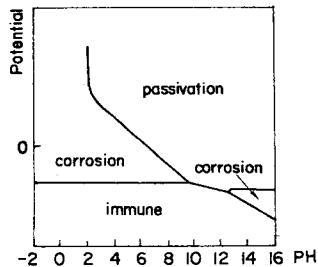


Fig. 1 Simplified Pourbaix diagram for iron.

しかしながら、コンクリートの中性化あるいはコンクリート中の塩素により不動態が存在せず、そのためコンクリート中の鉄筋に腐食が発生する可能性がある。特に海洋環境においては、塩素の影響が顕著であると考えられる。なお、海洋環境における中性化は、材令10年においても、たかだか数mmしか進行しない<sup>3)</sup>ので、多くの場合鉄筋位置のコンクリートは中性化しないと考えられる。

塩素によって不動態が破壊される理由については不明な点が多いが、その影響は大きく、水溶液中ではごく少量(0.03モルNaCl)の塩素によって、不動態が脆くなることが知られている<sup>4)</sup>。

## (2) 分極曲線

分極曲線とは、金属の電位あるいは金属に流入する電流を外部電源を用いて強制的に変化させ、その結果得られる電位-電流曲線のことである。分極曲線は、金属の腐食特性を迅速に判定する方法として、腐食工学の分野で広く用いられており、その判定の信頼性は高いとされている。

分極曲線から得られる情報は、基本的には試料がある電位において電気化学的な平衡状態を保つにはどれだけの外部電流が必要かというものであるが、種々の仮定を設定することにより、次の解釈をすることができる。①ターフェル線があるとして、腐食電流(交換電流)を算定する。②不動態の程度を判定する。③試料がマクロセルの一部を形成した際のアノード電流あるいはカソード電流を算定する。等が可能である。

本研究では主として②を用いる。

## (3) 分極曲線を用いたコンクリート中鉄筋の不動態判定法

前述したように、「通常、コンクリート中鉄筋には不動態がある」といわれてはいるが、その具体的な検討例は少ない。

ここでは、一般に良好な不動態といわれるものが、分極曲線を用いて、どのように表わせるか、また、不動態がないといわれるものがどのように表わせるか、を検討する。

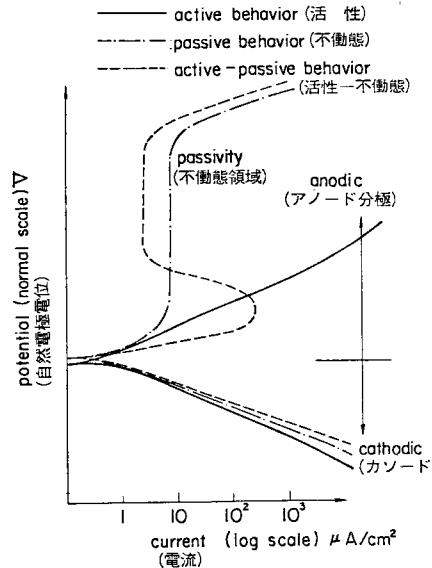


Fig. 2 Three types of anodic polarization curves.

本稿における手法は次のとくである。

電気化学的に不動態の程度は分極曲線の形状によって判定される。通常、不動態は酸化膜で、電子は通すがイオンは通さないといわれている。このことは、アノード分極曲線において、金属イオンが金属表面を離れることができないために電流が制限されることを意味する。このことも含めて、アノード分極曲線は、一般に、活性、不動態、活性-不動態の場合に対して、概念的にFig. 2に示すように分類できる。

分極曲線の測定法には、大きく分けて外部電源によって試料の電位を制御する方法と電流を制御する方法があり、また、電位、電流の制御方法にも種々のものがある。標準的な方法として、ASTM G 5-72 "Standard reference method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization method"による測定法がある。本研究では、この規定の potentiodynamic(動電位分極法)に準じて測定した。

ステンレススチールの不動態を測定した例は多く、

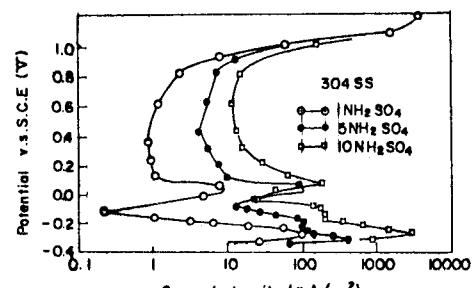


Fig. 3 Anodic polarization of stainless steel (304 L).

Fig. 3<sup>2)</sup> に 304 L ステンレススチールの不動態の分極曲線を示す。この例では、不動態領域の電流密度は  $1 \sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  程度である。

水溶液中のステンレススチール等の不動態に関しては多くの実績を有する分極曲線ではあるが、モルタルあるいはコンクリート中の鉄筋に適用するにあたっては、次の 2 つの問題点がある。すなわち、iR ドロップに関する問題と、分極曲線の電流密度と不動態の存在とをどう結びつけるかという問題の 2 つである。これらの問題に関して以下の検討を行った。

#### a) 不動態と電流密度

V. K. Gouda の NaOH 水溶液中の実験<sup>5)</sup>では、鋼材の不動態は  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の電流を通じた場合にも、電気的挙動が安定なものとされる。また、前述したステンレススチールの不動態領域の電流密度は  $1 \sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  である。このような例より、不動態領域の電流密度は  $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$  が妥当と考えられる。

このことを鉄筋で確認するため、次の 6 種類の溶液中の鉄筋の分極曲線を測定し、不動態と電流密度の関係を検討した。溶液は、①飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液、②セメント抽出液、③0.1 % NaCl 水溶液、④3.6 % NaCl 水溶液（ほぼ海水）、⑤1.8 % NaCl を加えたセメント抽出液、および⑥3.6 % NaCl を加えたセメント抽出液、の 6 種類である。この中で、①および②では不動態が存在し、③～⑥では腐食を阻止する不動態は存在しないと考えた。

Fig. 4 に、これら溶液中の鉄筋の分極曲線を示す。この測定は、掃引速度  $1 \text{ mV/s}$  で行い、iR ドロップの補正は測定機器に内蔵のマイコンで行った。なお、④は分極曲線の形状としては不動態が存在している可能性もあるが、錆も発生しており有効な不動態でないと考えた。

不動態を定性あるいは定量的に判定しようという試み

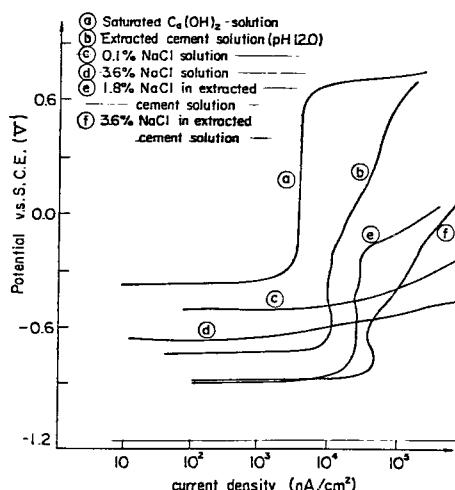


Fig. 4 Polarization curves of steel bars in various solution.

は、以前よりなされているが、十分なものはない。著者は 1 つの試みとして、分極曲線の平均的な電流密度を用い、Fig. 4 等を参考として、以下の不動態のグレードを設定した。すなわち、試料の自然電極電位を  $E_n$  とし、電位  $E$  が、 $E_n + 0.2 \text{ V} < E < +0.6 \text{ V}$  (vs. S.C.E.) の範囲で、

0：電流密度が 1 度でも  $10^5 \text{ nA}/\text{cm}^2$  を越えるもの（不動態はないと判定した）

1：電流密度が  $10^4 \sim 10^5 \text{ nA}/\text{cm}^2$  にあるもの

2：電流密度が少なく、0 と 1 に含まれないもの

ここで、範囲として  $E_n + 0.2 \text{ V} < E < +0.6 \text{ V}$  を考えたのは、 $E < E_n + 0.2 \text{ V}$  ではカソード分極の影響が考えられ、 $+0.6 \text{ V} < E$  は酸素の分解等他の反応が発生しやすいと考えたためである。

#### b) iR ドロップ

鉄筋と照合電極間の溶媒に抵抗  $r'$  があり、その間に電流  $i'$  が流れていると、電位  $E$  は  $i' r'$  ずれて測定される。 $i'$  は、鉄筋と対極間の電流  $i'$ 、抵抗  $r$  ( $r'$  とほぼ等しい) より測定機器の内部抵抗  $R$  (本実験では  $10^4 \Omega$ ) を用いて、 $i' = i \cdot r' / (r + R)$  と表わせる。また、 $i$  は電流密度  $c$  (本実験では約  $5 \times 10^4 \text{ nA}/\text{cm}^2$  程度である) と試料の表面積  $A$  (本実験では約  $28 \text{ cm}^2$ ) を用いて  $i = cA$  と表わされる。また、モルタル中鉄筋と照合電極間の抵抗  $r'$  は最大で約  $50 \Omega$  であった。それゆえ、電位のずれ  $i' r' = i r' / (r + R) \cdot r' \approx 0.3 \text{ mV}$  と計算される。この程度であれば、不動態の定性的な判断には影響を及ぼさない。

### 3. モルタル中鉄筋の分極曲線および塩素量の測定

#### (1) 供試体の製作

##### a) モルタルの種類および配合

モルタルは  $s/c$  を 2 とし、水セメント比は 40, 45, 50, 55, 60 および 65 % の 6 種類を用いた。また、練りませ水として、水道水、海水、海水中の塩素濃度を  $1/4$  としたもの、 $1/2$  としたもの、2 倍としたもの、および、4 倍としたもの、の 6 種類を用いた。Table 1 にモルタルの示方配合と練りませ時に含まれる塩素量 (vs. モルタル重量 (%)) を示す。なお、表中記号 W は水道水練り、記号 1S は海水練り、 $1/4$  S,  $1/2$  S, 2 S, 4 S はそれぞれ海水の  $1/4$ ,  $1/2$ , 2, 4 倍の塩素濃度の練りませ水を用いたことを示す。

##### b) 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメントを用いた。鉄筋は、JIS R 3112 に定める SR 24  $\phi 9 \text{ mm}$ 、長さ 10 cm の普通丸鋼を 10 % クエン酸アンモニウム溶液中に 48 時間浸漬し、その後水およびアルコールで洗浄し表面の錆

Table 1 The mix proportions of mortar.

Symbol	w/c(%)	C(kg/m <sup>3</sup> )	W(kg/m <sup>3</sup> )	S(kg/m <sup>3</sup> )	Chloride (%)
40-V	40	674.0	270.0	1349.8	0
40-1S	40	674.0	270.0	1349.8	0.20
40-2S	40	674.0	270.0	1349.8	0.41
40-4S	40	674.0	270.0	1349.8	0.82
45-V	45	652.0	209.8	1305.7	0
45-1/1S	45	652.0	209.8	1305.7	0.06
45-1/2S	45	652.0	209.8	1305.7	0.11
45-1S	45	652.0	209.8	1305.7	0.23
45-2S	45	652.0	209.8	1305.7	0.45
50-V	50	632.2	316.1	1264.5	0
50-1S	50	632.2	316.1	1264.5	0.07
55-V	55	612.9	337.1	1225.7	0
55-1/4S	55	612.9	337.1	1225.7	0.07
55-1/2S	55	612.9	337.1	1225.7	0.14
55-1S	55	612.5	337.1	1225.7	0.27
55-2S	55	612.5	337.1	1225.7	0.54
55-4S	55	612.5	337.1	1225.7	1.08
60-V	60	594.6	356.7	1189.3	0
60-1S	60	594.6	356.7	1189.3	0.29
65-1/4S	65	582.2	378.4	1164.3	0.08
65-1/2S	65	582.2	378.4	1164.3	0.16
65-1S	65	582.2	378.4	1164.3	0.31
65-2S	65	582.2	378.4	1164.3	0.62

等を除去し、さらに、両端部をコーティングしたものを用いた。細骨材は千葉産の山砂を用いた。Table 2, Table 3 にセメント試験成績表および細骨材の物理試験結果を示す。練り組合せ水として水道水（横須賀市）のほかに自然海水を用いたが、Table 4 に自然海水の化学成分を示す。また、海水の希釈には蒸留水を用い、塩素の增量には試薬一級の塩化ナトリウムを用いた。

### c) 供試体の製作

モルタルの練り組合せには、容量 20 l のモルタルミキサーを用いた。打設は 2 層に分けて行い、鉄筋が軸中心となるようにした（かぶりは約 1.5 cm）。締固めは、φ 10 mm の鋼棒を用いて行った。打設後、濡れむしろで 1 日湿潤養生し、その後脱型し所定の環境に設置した。これらの作業はすべて恒温恒湿室（20°C, 80 % R.H.）で行った。

#### (2) 養生（暴露）条件

養生条件は以下に示す 4 種類とした。すなわち、①水道水中標準養生（記号 St）、②材令 1 日脱型後ただちに海水養生（記号 1K）、③脱型後標準養生し、材令 7 日より海水養生（記号 7K）、および、④脱型後標準養生し、材令 28 日より海水養生（記号 28K），である。これらの養生はすべて恒温室（20°C）で行い、海水養生に用いた海水は Table 4 に示す自然海水を用いた。また、養生水は 15 日程度の間隔で交換した。

### (3) 試験方法

本研究では、供試体を所定の養生条件下に置き、材令

Table 2 The properties of cement.

Specific gravity	Specific surface (cm <sup>2</sup> /g)	Setting time			Stability	Flexural strength (N/mm <sup>2</sup> )			Compressive strength (N/mm <sup>2</sup> )			
		Water content (%)	Initial set (hour-min)	Final set (hour-min)		3 days			7 days			
						27.6	2-20	3-20	GOOD	3.4	5.0	7.2
3.17	3180											

Table 3 Physical properties of fine aggregate.

Specific gravity	Absorption (%)	Bulk unit weight (kg/m <sup>3</sup> )	Voids ratio	Silt and fine dust content (%)	Color metric test (good)	Cumulative Percentage passing sieve (mm)					Fineness modulus
						5	2.5	1.2	0.6	0.3	
						100	86	51	29	14	
2.63	1.33	1624	38.7	2.21	good	100	86	51	29	14	3.13

Table 4 The chemical compositions of sea water.

Specific gravity	pH	Chemical compositions (mg/l)					
		Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>
1.022	7.86	8926	342	382	118	1741	2439

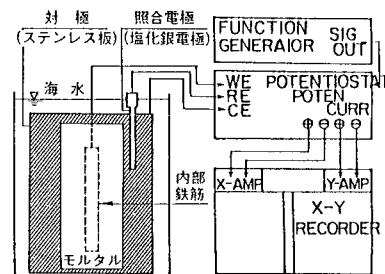


Fig. 5 The outline of the measuring system.

7 日、28 日、91 日、180 日、1 年において、分極曲線、塩素量および鉄筋の腐食度の測定を行った。

#### a) 分極曲線の測定

アノード分極曲線の測定概要を Fig. 5 に示す。照合電極としては飽和甘コウ電極を用い、対極としてはステンレス鋼板を用いた。測定は、電位自然電極電位から +1.0 V まで掃引速度 40 mV/min で変化させ、その間の電位と電流との関係を X-Y レコーダーで記録した。なお、測定機器が予備試験 (Fig. 4, 掃引速度 60 mV/min) とは都合上異なり、やむなく掃引速度が若干異なったが、その差は僅少であり、分極曲線の判定には支障なしと考えた。

#### b) 塩素量の測定

モルタル中の塩素量を測定する場合、抽出条件が問題となる。本研究では、モルタルの養生温度が 20°C であることから、20°C での可溶性塩素の測定が合理的だと考え、モルタルを微粉碎し、20°C の蒸留水中で 24 時間で抽出したものを対象とした。

材令 180 日までの測定の大部分は、塩素イオン測定用電極を備えた塩分計（東亜興業社製）を用いて行い、材令 180 日までの一部と材令 1 年の測定は、セメント協会の方法（着色剤と吸光光度計を用いる方法）を用いて行った。両者の測定法を比較すると、塩素量が 0.10 % (vs. モルタル重量) 以下ではセメント協会の方法がやや大きな値となつたが、塩素量の大きなところでは、ほとん

ど差はなかった。多少問題はあるが、同じであるとして整理した。なお、塩分計を併用した理由は、操作が簡便であるからである。

### c) 鉄筋の腐食度の測定

本研究では、モルタル中の鉄筋を取り出し、目視により観察し、この結果を腐食度という尺度で評価した。

すなわち、①腐食が全く認められず光沢のあるものを腐食度0、②腐食は認められないが鉄筋に光沢のなくなったものあるいは光沢はあるが一部に点錆のあるものを腐食度1、③点錆が広範囲にわたるものを腐食度2、④腐食が広範囲にわたるものを腐食度3とした。

## 4. 試験結果

### (1) 分極曲線(不動態の判定)

分極曲線の測定例をFig. 6に示す。また、すべての分極曲線の不動態のグレードを判定し整理するとTable 5のごとくである。概略の傾向としては、標準養生(水道水中)では材令を経るにつれて不動態のグレードは1となり、海水養生では0となるようである。

Table 5より容易にわかることは、標準養生では、 $W/C$ 、練りまぜ水の種類にかかわりなく、材令1年では、グレード1の不動態があると判定された。これに対して、

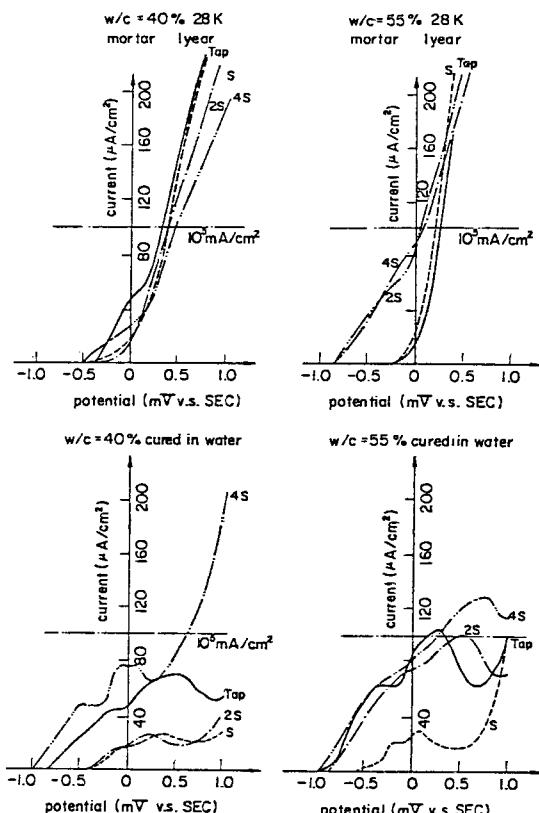


Fig. 6 The examples of polarization curves.

海水養生のものは材令1年ですべてグレード0であつて、不動態はないと判定された。

さらに、Table 5より不動態のグレードが0と判定される最初の測定期間を養生条件別に示したのがTable 6である。Table 6より、不動態のグレードが0となるまでの期間は、 $W/C$ が小さいほど、また、練りまぜ水中の塩素が少ないほど長期となることがばらつきはあるものの認められる。また、標準養生期間が28日のものが、1日、7日のものに比較して、不動態がより長い期間維持されていることがわかる。このことは、不動態の維持に関して、当初混入される塩素の影響を、 $W/C$ を小さくすること、あるいは、十分な養生をすることによって補うことができるこを示す。しかしながら、これらの当初混入される塩素、 $W/C$ および初期の養生条件の影響は材令とともに著しく減少する。

### (2) モルタル中の塩素量

所定の材令におけるモルタル中の塩素量をTable 7に示す。

Table 7より容易に認められることは、標準養生では、当初混入された塩素量に比べて、溶存塩素量は材令とともに減少する傾向にあること、さらに、海水養生では、当初混入される塩素量の最も多い4Sを除いて、材令と

Table 5 The influences of some factors on the grades of passivation.

Curing condition	ST				1K				7K				28K					
	7	28	91	180	ly	7	28	91	180	ly	28	91	180	ly	91	180	ly	
40 - W	1	2	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	2	1	0	2	1	0
40 - 1S	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0
40 - 2S	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	0
40 - 4S	0	1	2	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	0
45 - W	1	1	1	2	1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0
45 - 1/4S	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0	0
45 - 1/2S	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0	-
45 - 1S	1	1	0	1	1	1	1	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0
45 - 2S	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0	0
50 - W	1	1	1	1	1	*	1	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0
50 - 1S	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	0	1	0	-
55 - W	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0
55 - 1/4S	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0
55 - 1/2S	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
55 - 1S	0	1	1	1	1	0	1	1	1	-	0	1	0	0	0	0	0	0
55 - 2S	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0
55 - 4S	0	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60 - W	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
60 - 1S	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
65 - 1/4S	-	0	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	-
65 - 1/2S	0	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0
65 - 1S	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
65 - 2S	0	0	0	0	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0

\* 1y : 1 year

**Table 6** The first months when grade 0 passivation films are measured.

Curing condition	Mixing water	W/C					
		0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65
28 K	w	12	6	12	6	3	—
	1/4S	—	6	—	6	—	3
	1/2S	—	6	—	3	—	3
	1S	12	6	6	3	3	3
	2S	12	6	—	3	—	3
	4S	3	—	—	3	—	—
7 K	w	12	6	6	3	3	—
	1/4S	—	—	—	3	—	—
	1/2S	—	—	—	3	—	—
	1S	6	3	12	3	1	1
	2S	—	—	—	6	—	—
	4S	—	—	—	1	—	—
1 K	w	6	6	6	6	3	—
	1/4S	—	—	—	8	—	—
	1/2S	—	—	—	3	—	—
	1S	6	6	6	—	3	1
	2S	—	—	—	3	—	—
	4S	—	—	—	6	—	—

ともに溶存塩素量は著しく増加することである。前者の理由として、セメントと溶存塩素が反応してフリーデル氏塩となり、溶存塩素量が減少すること等が考えられる。

また、標準養生した練りませ水に塩素を含むモルタルの材令1年における溶存塩素量を考え、この量と、練り

**Table 9** The chloride contents of mortar after 1 year's exposure in sea water (% vs. mortar weight).

Kinds of Specimen	Curing conditions			
	1K	7K	28K	Average
40 - W	0.56	0.44	0.62	0.54
40 - 1S	0.62	0.75	0.62	0.66
45 - W	0.78	0.77	0.75	0.77
45 - 1S	0.96	0.89	0.72	0.86
50 - W	0.89	0.88	0.70	0.82
50 - 1S	0.72	0.70	0.49	0.64
55 - W	0.78	0.84	0.64	0.75
55 - 1S	0.86	0.86	0.78	0.83
60 - W	0.92	0.92	0.82	0.88
60 - 1S	0.73	0.80	0.72	0.75
Average	0.78	0.73	0.68	0.75

Ave W : 0.75, S : 0.75

ませ時に計算上含まれる塩素量との重量 % (残存率と称した) を算定し、Table 8 に示した。Table 8 より、残存率は 40 % 弱であり、残りの 60 % 強の塩素は、1 年の標準養生で固定化していると考えられる。

Table 9 に、海水養生した供試体の材令1年での溶存塩素量を示す。Table 9 により、練りませ水によらず、かぶり 1.5 cm での溶存塩素量は、海水練りに当初含まれる量に比較しても相当大きく、また、海水練りと水道水練りのものの差はわずかである。すなわち、練りませ

**Table 7** The chloride contents in mortar (weight % vs. mortar).

Curing conditions	S T				1 K				7 K				28 K				
	28	91	180	1y	28	91	180	1y	28	91	180	1y	91	180	1y	1y	
40 - W	—	—	—	—	0.02	0.10	0.31	0.58	0.04	0.02	—	0.44	—	—	0.28	0.35	0.62
40 - 1S [0.20]	0.04	—	0.05	0.05	0.09	0.14	0.19	0.62	0.06	0.07	0.22	0.75	—	—	0.21	0.30	0.62
40 - 2S [0.41]	0.18	0.15	0.14	0.11	—	—	—	—	—	—	—	—	0.21	—	0.64	—	0.49
40 - 4S [0.82]	—	0.39	0.32	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—	0.40	—	0.59	—	0.68
45 - W	—	—	—	—	0.05	0.09	0.31	0.78	—	0.07	0.47	0.77	—	0.09	0.43	0.14	0.75
45 - 1/4S [0.06]	0.02	—	—	0.04	—	—	—	—	—	—	—	0.07	—	0.47	—	0.55	
45 - 1/2S [0.11]	—	0.03	0.03	0.06	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	0.17	—	0.55	
45 - 1S [0.23]	0.04	0.05	0.04	0.08	0.11	0.13	0.55	0.96	0.09	0.10	0.51	0.89	0.10	0.15	0.57	0.49	0.72
45 - 2S [0.45]	—	0.12	0.04	0.16	—	—	—	—	—	—	—	0.18	—	0.37	—	0.49	
50 - W	—	—	—	—	0.05	0.17	0.41	0.89	0.05	0.05	0.80	0.88	0.02	0.04	0.24	0.25	0.70
50 - 1S [0.25]	0.09	0.05	—	—	0.15	0.16	0.63	0.72	0.09	—	0.27	0.70	0.10	0.15	0.42	0.34	0.49
55 - W	—	—	—	—	0.10	0.14	0.56	0.78	—	—	0.72	0.84	0.06	0.11	0.64	0.53	0.64
55 - 1/4S [0.07]	0.03	0.02	—	0.03	0.13	0.15	0.70	0.03	0.08	0.08	0.81	0.92	0.07	—	0.49	—	0.70
55 - 1/2S [0.14]	0.05	0.02	0.02	0.06	0.14	0.21	0.48	1.07	0.10	—	0.62	0.84	—	—	0.62	—	0.94
55 - 1S [0.27]	0.05	—	0.04	0.12	0.13	0.26	0.55	0.86	0.12	0.18	0.78	0.86	0.08	0.17	0.74	0.46	0.78
55 - 2S [0.54]	0.14	0.13	0.13	0.21	0.26	0.40	0.62	0.84	0.20	0.32	0.57	0.81	0.19	—	0.54	—	0.67
55 - 4S [1.08]	0.36	—	0.26	0.33	0.57	0.65	0.65	0.78	0.37	0.51	0.67	0.77	0.53	—	0.65	—	0.66
60 - W	—	—	—	—	0.13	—	0.23	0.92	0.09	0.12	0.31	0.92	—	—	0.64	0.53	0.82
60 - 1S [0.29]	0.10	0.06	0.03	0.07	—	0.27	0.38	0.73	—	0.23	0.43	0.80	0.07	0.15	0.76	0.66	0.72
65 - 1/4S [0.08]	0.06	0.02	0.02	0.02	—	0.19	—	—	—	0.20	—	—	—	—	0.56	—	0.67
65 - 1/2S [0.18]	0.06	0.04	0.05	0.04	0.16	—	—	—	0.14	—	—	—	—	—	0.44	—	—
65 - 1S [0.31]	0.22	—	—	0.12	—	0.29	—	1.01	—	—	—	0.83	0.10	0.13	0.55	0.55	0.79
65 - 2S [0.62]	0.49	0.20	0.18	—	—	—	—	—	—	—	—	0.31	—	0.27	—	0.86	

[ ] : The chloride content in fresh mortar

**Table 8** The residual chloride percentages after 1 year's standard curing.

Kind of specimens	Residual (%)	Ave. and S.D.
40 - S	25	
40 - 2S	27	
40 - 4S	34	
45 - 1/4S	67	
45 - 1/2S	55	
45 - S	35	
45 - 2S	36	Ave. 36 %
50 - S	25	Standard deviation
55 - 1/4S	42	12 %
55 - 1/2S	43	
55 - S	44	
55 - 2S	39	
55 - 4S	31	
60 - S	24	
65 - 1/4S	25	
65 - 1/2S	25	
65 - S	39	

Table 10 The observational grades of corrosion specimens (the average of two after 1 year's exposure).

Mix proportion	Curing condition	
	ST	28K
40 - W	0.5	1.5
40 - 1S	0.5	1.0
40 - 2S	0.5	1.5
40 - 4S	1.0	1.5
45 - W	0.5	1.5
45 - 1/4S	0.5	1.5
45 - 1/2S	1.0	1.0
45 - 1S	1.0	1.5
45 - 2S	0.5	1.5
50 - W	0.5	1.0
50 - 1S	0.5	1.0
55 - W	0.5	1.5
55 - 1/4S	0.0	1.5
55 - 1/2S	0.0	2.0
55 - 1S	0.5	2.5
55 - 2S	0.5	1.5
55 - 4S	1.5	1.5
60 - W	0.5	2.0
60 - 1S	0.0	2.0
65 - W	0.5	1.5
65 - 1/4S	0.0	1.0
65 - 1/2S	0.5	—
65 - 1S	0.5	1.0
65 - 2S	0.5	1.5

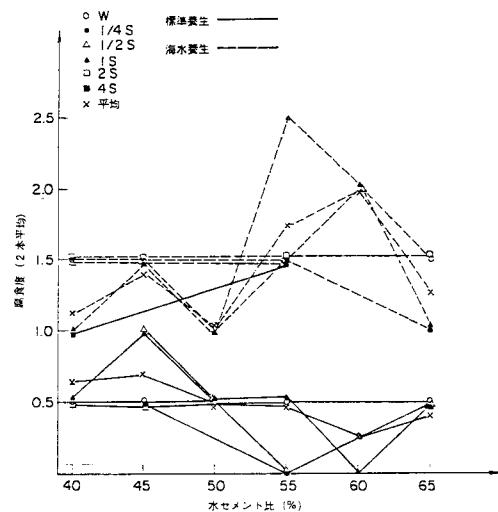


Fig. 7 The influences of  $W/C$ , mixing water and curing condition on the grade of corrosion.

Table 11 The relationship between passivation and the chloride content (Numbers of specimens).

The chloride content (VS.mortar weight)	$0 \leq \leq 0.075$ (0.05)	$0.075 < \leq 0.125$ (0.10)	$0.125 < \leq 0.175$ (0.15)	$0.175 < \leq 0.225$ (0.20)	$0.225 < \leq 0.275$ (0.25)	$0.275 < \leq 0.325$ (0.30)	$0.325 < \leq 0.375$ (0.35)	$0.375 < \leq 0.425$ (0.40)	$0.425 <$ (0.45)	Total
Some passivation (Grade 1 or 2)	55 (49.5%)	19 (17.1%)	17 (15.3%)	5 (4.5%)	4 (3.6%)	5 (4.5%)	2 (1.8%)	1 (0.9%)	3 (2.7%)	111
No passivation (Grade 0)	3 (2.5%)	4 (3.4%)	4 (3.4%)	6 (5.0%)	5 (4.2%)	5 (4.2%)	3 (2.5%)	4 (3.4%)	85 (71.4%)	119
The percentage of having passivation	95 %	83 %	82 %	47 %	46 %	52 %	42 %	21 %	4 %	—

(The minimum chloride content of no passivation is 0.05%)

時の塩素量より、海水養生中に浸透する塩素量の方が大きい。

### (3) 鉄筋の腐食度

材令1年において、標準養生もしくは海水養生(28K

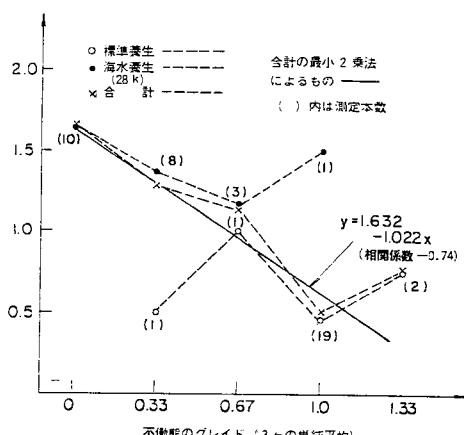


Fig. 8 The relationship between the grades of passivation and corrosion.

のみ)したモルタル中鉄筋を各条件ごとに2本ずつ腐食度を判定した。それらの腐食度の平均値をTable 10に示す。

Fig. 7に鉄筋の腐食度に及ぼす水セメント比、練りまぜ水および養生条件の影響を示す。Fig. 7より、腐食度に最も大きな影響を及ぼすのは養生条件であることが認められる。練りまぜ水は、特に塩素量の多い4Sは標準養生で腐食度に悪影響を及ぼすが、その他のものの影響は少ない。水セメント比の影響は明確とはならなかった。

### (4) 不動態の有無と溶存塩素量との関係

Table 5とTable 7を用いて、不動態の有無と溶存塩素量との関係を求めTable 11を作成した。すなわち、Table 5でのグレード0を不動態なし、グレード1または2を不動態ありとして、おのおのに対応する溶存塩素量の度数分布をTable 7より求め、Table 11を作成した。なお、Table 7で水道水練り(W)かつ標準養生(ST)のものの溶存塩素量は0と考えた。

当然のことではあるが、溶存塩素量が多いほど、不動態は存在しにくい傾向が認められる。また、溶存塩素量

が 0.15 % 以下であれば、不動態は 80 % 以上の率で存在するようである。さらに、本実験の範囲では、0.05 % 未満であれば、必ず不動態の存在が認められた。

ここで、通常のコンクリート中のモルタル量を 1500 kg/m<sup>3</sup> と仮定すると、これらの溶存塩素量はおのおのコンクリート 1 m<sup>3</sup> 中に 2.25 kg および 0.75 kg に相当する。

### (5) 不動態のグレードと腐食度との関係

Fig. 8 に不動態のグレードと腐食度との関係を示す。不動態のグレードは時間的に変化するが、材令 1 年での平均的なグレード（ここでは、材令 91 日、180 日、1 年での平均値を考えた）と、材令 1 年での腐食度が関係すると考え、その相関関係を検討し、不動態のグレードの有効性を評価せんとした。さらにいえば、おのおのの配合に対して、不動態のグレードの平均値を Table 5 より求め、これと Table 10 の腐食度を対応させ、標準養生と海水養生（28 K）別に Fig. 8 に示したのである。

Fig. 8 より、養生条件別の不動態のグレードごとにサンプル数が大幅に異なることもあって、養生条件別には傾向はつかみにくいが、全体としてみると、不動態のグレードと腐食度には、腐食のようにばらつきやすい現象としては高い相関関係があることが認められる。

## 5. 考察および結論

かぶり 1.5 cm のモルタル供試体を標準養生あるいは海水養生し、モルタル中の溶存塩素量の測定、モルタル中鉄筋の不動態のグレードの判定および腐食度の判定を行った。

本実験の範囲において、次の考察および結論を得ることができた。

(1) 練りませ時の塩素量の多少にかかわらず、材令 1 年で、海水養生ではすべてのモルタル中鉄筋に不動態

は存在せず、また、標準養生ではすべてのものに不動態が存在した。これに対応して、材令 1 年海水養生のモルタルでは、海水練り、水道水練りによらず溶存塩素量は多量であり、その量は、練りませ水にはほとんど関係ないようであった。さらに、標準養生のモルタルでは、材令 1 年で練りませ時に含まれた塩素の 40 % 弱しか溶存塩素として検出されなかった。このことは、練りませ時に含まれた塩素の影響は、材令 1 年で練りませ時に比較して減少することを意味すると考えられるため、後から浸入する塩素の影響が相対的に大きくなると考えられる。

(2) 練りませ時に含まれる塩素と水セメント比が不動態に及ぼす影響として、塩素量が少ないほど、また、水セメント比が少ないほど不動態の存在する期間が長いことが挙げられる。

(3) 材令 1 年でのモルタル中鉄筋の腐食度は、主として養生条件によって定まる。また、鉄筋の腐食度と不動態のグレードには比較的高い相関関係がある。

## 参考文献

- 1) Uhlig, H. H. : Corrosion and Corrosion Control, John Wiley & Sons Inc., p. 61, 1971.
- 2) Fontana, M. G. and Green, N. D. : Corrosion Engineering, McGraw Hill Book Co., p. 321, 1978.
- 3) 関 博・丸山 浩：長期間海水作用を受けたコンクリートはりのひびわれと内部鉄筋の腐食について、港研報告, Vol. 12, No. 3, pp. 203~225, 1973.
- 4) Berman, H. A. : Sodium Chloride, Corrosion of Reinforcing Steel, and the pH of Calcium Hydroxide, Solution, ACI Journal, Vol. 72, No. 16, pp. 150~157, 1975.
- 5) Gouda, V. K. : Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel, British Corrosion Journal, Vol. 5, pp. 198~204, Sept., 1970.

(1984.11.29・受付)