

論文

[1098] 海洋環境に暴露したコンクリート梁中の塩分濃度の測定と鉄筋の腐食

正会員○小間井孝吉（金沢大学大学院自然科学研究科）

正会員 川村 満紀（金沢大学土木建設工学科）

正会員 鳥居 和之（同 上）

1. まえがき

日本海沿岸にある橋梁は塩害により大きな被害を被っている。これは飛来塩分がコンクリートに浸透することにより、電気化学的な反応が生じ鉄筋が腐食することに起因する。したがって橋梁の有効な塩害対策をたてるためには、鉄筋腐食の原因である自由な Cl^- イオン濃度の効果的な測定と、その状態での被害状況との相関性を把握することが重要である。

塩分濃度の測定法としては、JCI基準案の「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法（案）」および「硬化コンクリート中に含まれる全塩分量の簡易分析方法（案）」が現在使用されている。しかし、これらの試験によって得られた塩分量は、鉄筋の腐食の主因であるセメント硬化体の細孔溶液中に存在する自由な Cl^- イオン濃度[1]とどのような関係にあるかは不明である。特に、実際に実橋と同じ条件下におけるコンクリート供試体からの細孔溶液を直接抽出し、その中の自由な Cl^- イオン濃度を測定した例はない。

本研究は、塩害対策として能登半島海岸において、3地点で暴露している無塗装および塗装鉄筋コンクリートはりを使用して、高圧絞り出し装置で抽出した細孔溶液中の Cl^- イオン濃度を測定し、全塩分および可溶性塩分（JCI, SC-4, SC-5）の測定結果と比較することにより各試験の適用性について検討する。さらに、急速塩化物イオン透過性試験、および自然電位分布の測定により、塩害を受ける可能性のあるコンクリートの耐久性の評価手法と塩害対策についても検討を加えている。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

暴露試験に用いた無塗装および塗装試験用はりは、早強セメントを使用し、粗骨材は現地産の碎石、細骨材は黒部産の川砂を使用して制作されている。また、コンクリートの配合は表-1に示すとおりである。これらのコンクリートは架設したPC橋梁と同様の配合を用いており、門前町の海岸に暴露したものについては、主成分の異なる4種類の含浸系の塗装を表-1に示す塗装仕様により、はけまたはスプレー2層仕上げでコンクリート表面に塗布したものである。

表-1 試験用はりコンクリートの配合および塗装内容

地域	試験用 はり	W/C (%)	s/a (%)	水	セメント	σ_k (kgf/cm^2)	スラット (cm)	Air (%)	塗 装 仕 様			
									含浸系塗料名	塗布量	塗布回数	塗布方法
外浦(輪島)	A	38.4	42.5	186	485	400	8	4	無塗装			
内浦(能都)	B	38.4	42.5	186	485	400	8	4	無塗装			
外浦 (門前)	C	41.0	38.9	176	429	400	8	4	エポキシ系 (SP社)	0.15 kg/m^2	2	はけ
	D	41.0	38.9	176	429	400	8	4	ビニルエステル系(O社)	0.2 t/m^2	2	スプレー
	E	41.0	38.9	176	429	400	8	4	アクリル系 (K社)	0.2 t/m^2	2	はけ
	F	41.0	38.9	176	429	400	8	4	シリコン系 (SK社)	0.2 t/m^2	2	スプレー

2.2 コンクリートはりの暴露場所

能登半島における塩害の地域特性を把握するために、昭和57年11月に作製した無塗装の試験用コンクリートはりを、輪島市（外浦海岸）と鳳至郡能都町（内浦海岸）に架設されているPC橋梁の桁間に、また、鳳至郡門前町（外浦海岸）には、昭和58年8月に作製した4種類の含浸系塗料を塗布したものを同様に設置した（図-1参照）。試験用コンクリートはりの設置位置および寸法を図-2に示す。コンクリートはりは橋台寄りの海側の耳桁と中桁の間に設置し、コンクリートのかぶりを50mmとり、D13の鉄筋4本をステンレス結束線で固定した。コンクリートの配合強度は主桁と同じ400kgf/cm²とした。これらの試験用コンクリートはりを用いて5年、10年、15年毎に、各種試験により塩害進行状況および含浸系塗料の効果を調査することとしている。今回は5年目の第1回の試験で、①全塩分および可溶性塩分（JCI案）と高圧抽出法による塩分濃度の比較、②急速塩化物イオン透過性試験による塗装効果の判定、③自然電位法による鉄筋の腐食の電気化学的測定の3つを行った。また、実橋および試験用はりの外観調査によりこれら試験の確認を行っている。

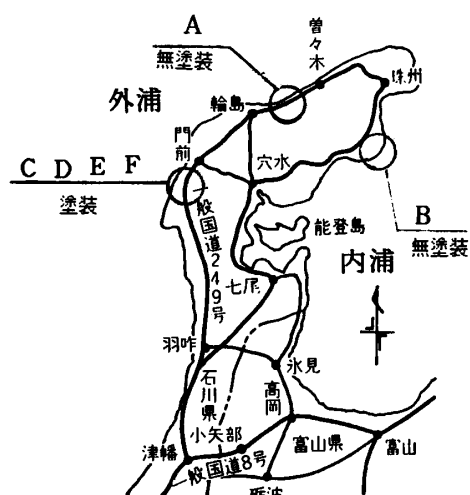


図-1 試験用はりの暴露位置図

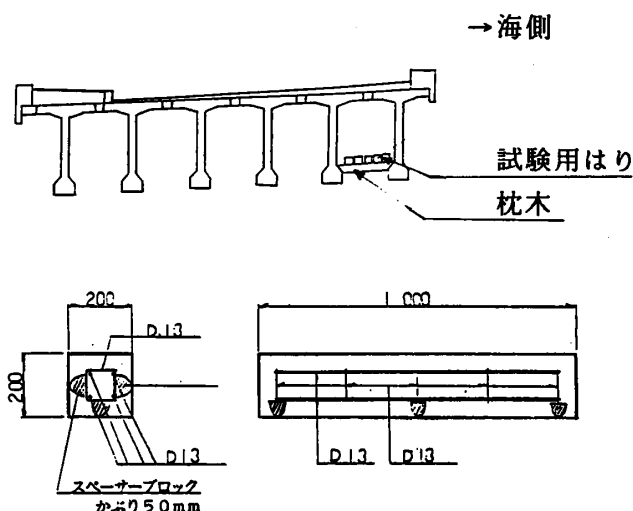


図-2 試験用はりの寸法および設置図

2.3 試験方法および測定結果

(1) 全塩分の測定

試験用コンクリートはりから供試体を取り出し、0～5.5、5.5～15、15～25、25～35、35～45、45～55mmの6段階の深さで試料を作成する。次にJCI基準案（JCI-SC5）に従って、それぞれのコンクリート粉末試料（150μm以下）4gに硝酸溶液（2N, HNO₃）25mlを加えて加熱煮沸し、全塩分の溶解液に対し塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法を適用し全塩分濃度を求める。図-3と4は、無塗装供試体および塗装供試体における、全塩分量の濃度と深さの関係を示す。

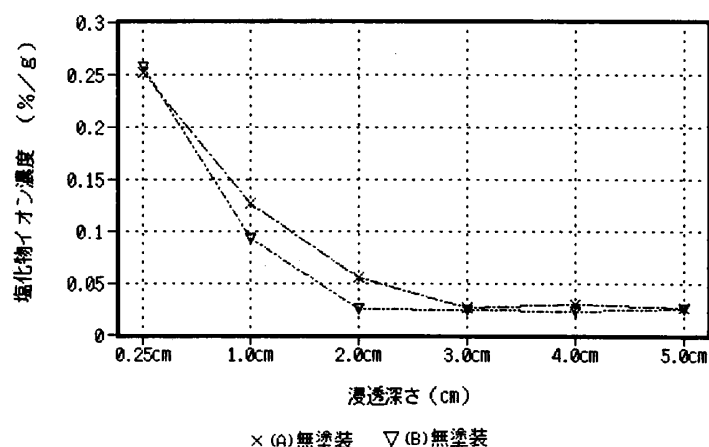


図-3 全塩分量の測定結果（無塗装）

(2) 可溶性塩分の測定

全塩分の試験と同様に試料を取り出し、JCI基準案(JCI-SC4)に従ってコンクリート粉末試料 ($150\mu\text{m}$ 以下) 10gと、蒸留水100mlを混合し分液ロート (200ml) を使用し温度 50°C に保温しながら、30分間しんとう器でしんとうした。しんとう後のろ過液に対して、塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法により可溶性塩分量を求めた。得られた結果を図-5、および図-6に示す。

(3) 細孔溶液の塩化物イオン濃度の測定

コンクリート供試体から細孔溶液を抽出し、その Cl^- イオン濃度を分析することはきわめて困難とされている。本研究では、高圧抽出装置を使用して細孔溶液を絞り出し、溶液中の Cl^- イオン濃度を電位差滴定法により測定した[1]。また、 OH^- イオン濃度はフェノールフタレインを指示薬として、 $1/100\cdot\text{N}$ の HCl による滴定により測定した。高圧抽出法は試験用コンクリートはりから直径5cm、厚さ2.5cmのコンクリート円盤を4カ所から切り出し、24時間真空中で含水させ飽和状態となったところで、4枚を重ね合わせ高圧絞り出し装置を用い細孔溶液を抽出した[2]。最初の絞り出しにあたっては、コンクリートの W/C が41%の低水セメント比であり、また乾燥していたため、細孔溶液は全く採取できなかった。そこで、真空飽水試験 (AASHTO T-277) に準じてコンクリート供試体を24時間浸水して含水させた後、高圧抽出法で得られた Cl^- イオンおよび OH^- イオン濃度に対し、蒸留水中に溶出した Cl^- イオンおよび OH^- イオンの量をそれぞれ補正することによって、飽和状態のコンクリート供試体の細孔溶液中に含まれていた Cl^- イオンおよび OH^- イオン濃度を求めた。コンクリート供試体の細孔溶液中の組成を表-2に示す。

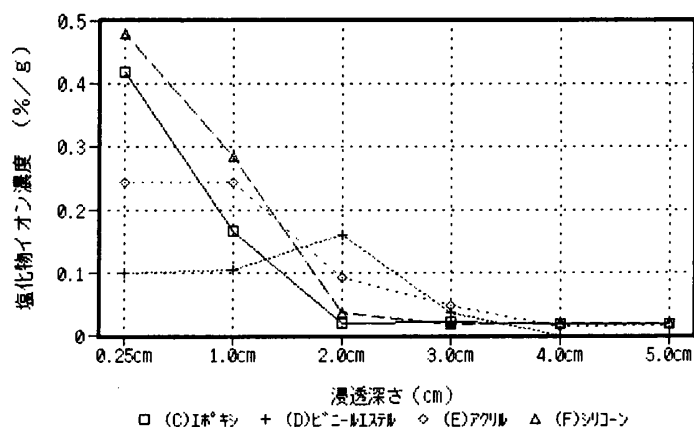


図-4 全塩分量の測定結果 (塗装)

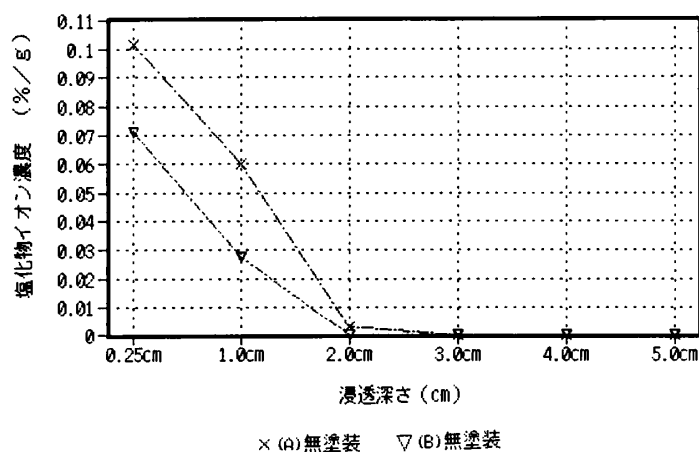


図-5 可溶性塩分量の測定結果 (無塗装)

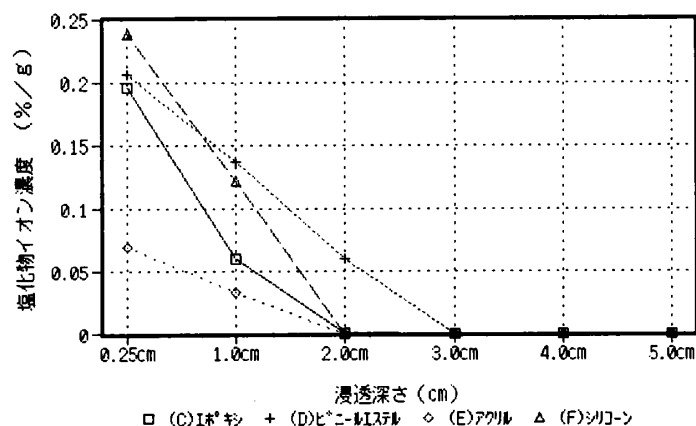


図-6 可溶性塩分量の測定結果 (塗装)

(4) 急速塩化物イオン透過性試験

塩化物イオンの拡散における含浸系塗装の効果을明らかにするために、急速塩化物イオン透過性試験(AASHTO, T-277)を行った[5]。試験は、まず各試験用はりの両側面より直径10cm、厚さ5cmのコンクリート円盤を4個切り出し、それらを試験に供した。試験方法は供試体を試験装置にセットし、塩化物イオン透過セルの正極側のセルには0.3NのNaOH溶液、負極側のセルには3%のNaCl溶液を満たした後、60Vの一定電圧下で6時間に流れた電流量(Coulombs)を測定した。表-3で得られた結果に対し、表-4に示すAASHTO, T-277の評価基準により各供試体の塩化物イオンの透過性について評価を行った。

表-2 供試体の細孔溶液中の組成(0~2.5cm)

供試体の種類	塗装の有無	Cl ⁻ イオン mol/l	OH ⁻ イオン mol/l	Cl ⁻ /OH ⁻
A	無	0.316	1.636	0.150
B	無	0.246	1.913	0.165
C	有	—	—	—
D	有	0.166	0.922	0.180
E	有	0.092	0.894	0.103
F	有	0.082	1.069	0.077

表-3 塩化物イオン透過性試験結果 単位：電流量(クーロム)

供試体	塗装	山 側		海 側		平均
		右岸側	左岸側	右岸側	左岸側	
A	無	2246	3312	2104	2176	2459
B	無	2365	2598	2018	1917	2225
C	有	1483	1578	1677	2652	1847
D	有	2266	2898	2978	3061	2800
E	有	1923	2242	3074	3749	2747
F	有	2543	2457	2061	1468	2132

表-4 塩化物イオン透過性の評価基準

塩素イオン透過量 (クーロム)	AASHTO-277 における 評価基準
> 4000	High
2000~4000	Moderate
1000~2000	Low
100~1000	Very Low
< 100	Negligible

(5) 鉄筋腐食の電気化学的測定

コンクリートはりの鉄筋の自然電位は、飽和カロメル電極を使用しコンクリート中の4本の鉄筋上でそれぞれ7カ所、計28ポイントの自然電位を測定した。自然電位の測定結果を表-5に示す。

表-5 試験用はりの自然電位 単位：mV

供試体	塗装	最大	最少	28点平均
A	無	+91	-93	+18
B	無	+62	-76	+3
C	有	+168	+21	+81
D	有	+115	+45	+87
E	有	+80	-31	+33
F	有	+22	-181	-54

3. 実験結果および考察

3.1 能登半島の外浦と内浦での塩害浸透状況の相違

供試体A(外浦)およびB(内浦)の塩分量は

図-3、図-5および表-2に示す実験結果より明らかなように、外浦に設置した供試体の方が内浦のそれよりも大きくなっている。同様に急速塩化物イオン透過性試験結果でも同じ傾向が認められた。これらの結果は、表-6に示す橋梁の飛来塩分量および付着塩分量の調査結果と同じ傾向にあり、特に冬の北西の季節風が、外浦その中でも特に門前にあるコンクリート構造物への塩分の浸透状況に、大きく影響しているものと思われる。

3.2 塗布材の塩分浸透の抑制効果

図-6に示す塗装供試体C, D, E, Fの可溶性塩分量の測定結果より, C (エポキシ系), E (アクリル系)が他の2種よりも抑制効果が良好であることがわかる。表-2に示す高圧抽出法による Cl^- イオン濃度の測定結果では, 供試体Cの測定は失敗したものの, F (シリコン系), E (アクリル系)が小さい値を示し, 両試験を比較しても, ほぼ共通した傾向が見られる。しかし, 全塩分量の試験結果で, D

(ビニルエステル系)が最も小さな値を示している。これはビニルエステルが全塩分量の測定に使用した硝酸溶液と反応し, 塩化物イオンが不溶性の化合物として固定されたのではないと思われる。また, 図-3, 4および図-5, 6で, 塗装供試体の方がコンクリート表面近くで塩化物イオン濃度が大きい。これは, 前述したように塗装供試体が設置されている門前地域は, 無塗装供試体が置かれている輪島や能都地域に比べて, 非常に飛来塩分量が多いことによるものと考えられる。

急速塩化物イオン透過性試験結果では, すでに供試体の中に浸透している Cl^- イオンの影響もあるが, $\text{C} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{E} \rightarrow \text{D}$ の順に塩化物イオン透過性が増大する。この結果は塩分濃度の試験結果とも比較的良好に一致している。AASHTO, T-277による評価基準に適合すると, 供試体Cの値は「Low」で, それ以外は全て, 「Moderate」の中でも低い値を示し, コンクリートのW/Cや材令から判断して良好な結果が得られている。この結果を, 参考文献[6]の各種コンクリートの急速塩化物イオン透過性試験結果と比較すると, 塗装を行ったコンクリートの塩化物イオン透過量は, W/C=45%の普通セメントコンクリート(1年間水中養生)よりも約30%程度試験値(ケ-07)は小さく, W/C=55%の高炉スラグ微粉末コンクリート(同養生)と同程度の値を示している。これは, コンクリート供試体のW/Cが38%および41%で, 低水セメント比のコンクリートであること, および塗装の効果が影響しているものと思われる。

3.3 全塩分と可溶性塩分の関係

全塩分と可溶性塩分との間には, 特異な塩化物の透過が見られた供試体Dを除くと, 図-7に示すように比較的良好な関係が認められた。この相関図より, 可溶性塩分の全塩分に対する比率は約70%であり, この結果は文献[4]とよく一致している。

3.4 細孔溶液の Cl^-/OH^-

表-2の二つの組成から得られる Cl^-/OH^- 比の相違の程度は, コンクリート中の鉄筋の腐食の危険性の度合いを示す指標となる[1]。表-2より, 無塗装供試体は塗装供試体(供試体Dを除く)よりも, Cl^- イオン濃度が約3倍余り大きい値を示し, 塗装の効果を読みとることが出来る。また, OH^- イオン濃度は, これまで報告されてきた[6]セメント硬化体や, モルタル中の細孔溶液のそれよりも大きい値となっている。これは, 供試体のセメント量が大きく, かつ, コンクリート供試体の内部に含水させるときに, 供試体の

表-6 能登半島での付着塩分量と飛来塩分量
(昭和58年11月測定)

橋名	地域	付着塩分量 mg/m^2	飛来塩分量 $\text{mdd}(30\text{日間})$
Na橋	外浦(輪島)	35~265	164.5
Ni橋	外浦(門前)	198	301.8
M橋	内浦(能都)	115	29.8

$$\text{ただし, mdd} = \frac{V}{1000} \times \text{PPM} \times \frac{1}{\text{day}} \times \frac{1}{0.1}$$

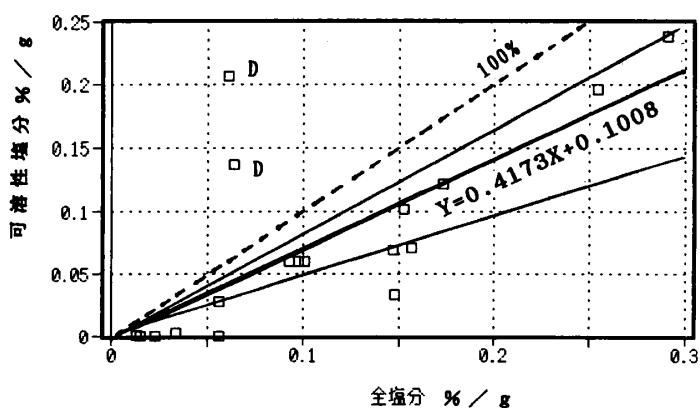


図-7 全塩分と可溶性塩分の Cl^- イオン濃度の相関

一部より $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶出したためと考えられる。最後の Cl^-/OH^- 比でも、無塗装の方が塗装供試体よりも大きな値を示しており、塗装効果の傾向が把握できる。しかし、限界値[4]とされる0.3より全ての値は小さく、鉄筋の腐食は全供試体とも、まだ進行していないと推定される。

3.5 コンクリート中の塩素イオン含有量と鉄筋の腐食状況

表-7 土木学会RC示方書基準との比較表

全塩分量における鉄筋位置での Cl^- イオン量を求め、土木学会RC示方書の Cl^- イオン含有量規制値と比較した結果を表-7に示す。ASTM規準では、 $E > -200\text{mV}$ であれば「90%以上の確率で腐食なし」とされ、表-4に示すように自然電位 -200mV 以下のものは測定されていない。しかし、無塗装供試体における鉄筋位置での Cl^- イオン量は、表-7に示したPC基準値の 0.3kg/m^3 と比較すると、供試体AおよびBは基準値を超え、不合格となっていることに注目すべきである。

供試体種類	塗装有無	鉄筋位置での Cl^- イオン量 (kg/m^3)	Cl^- イオン含有量規制 RC基準 (0.6kg/m^3)	Cl^- イオン含有量規制 PC基準 (0.3kg/m^3)
A	無	0.3760	安全	危険
B	無	0.3525	安全	危険
C	有	0.2585	安全	安全
D	有	—	安全	安全
E	有	0.2585	安全	安全
F	有	0.2820	安全	安全

4. 結論

供試体は5年経過したものであるが、橋梁本体に比べて品質管理がよく、かつ、低水セメント比のコンクリートであるため、いずれの試験結果をみても、全供試体は共通して健全であると判定され、供試体から鉄筋を取り出し確認したところ錆の発生はみられなかった。しかし、塩化物イオンの蓄積が徐々に進む中で、各種供試体の塗装効果が現れ始めている。また、含浸系塗装での塩化物イオンの浸透抑制効果や、能登半島の地域性によるその浸透度合いが明らかとなった。

特に、錆の直接の原因となる自由な Cl^- イオンの検出のため、高圧抽出法による測定を試みたが、最初の供試体Cの細孔溶液は抽出できなかった。そこで、24時間真空中で含水させたことで供試体中の細孔溶液およびその水溶液の濃度を補正し、 Cl^- イオン値を求めることができた。

参考文献

- 1) 川村満紀：コンクリート組織学の手引き，A-10細孔溶液の分析方法，日本コンクリート工学会（出版予定）
- 2) 鳥居和之，川村満紀，浅野篤郎：鉱物質混和剤を使用したコンクリート細孔溶液の組成と鉄筋腐食抑制効果，第45回セメント技術大会講演集（投稿中）。
- 3) 川村満紀：コンクリートの細孔溶液の組成と耐久性，プレストレストコンクリートの発展に関するシンポジウム論文集，（社）プレストレストコンクリート技術協会，pp1～6，1990.10.
- 4) 関根信哉，増田隆，吉岡博幸：硬化コンクリート中の全塩分と可溶性塩分の関係，土木学会第44回年次学術講演会，1990.10.
- 5) Whiting, D., "Rapid Determination of the Chloride Permeability of Concrete", Federal Highway Administration, Report No. FHWA/RD-81/119, 1981.
- 6) 鳥居和之，川村満紀：コンクリートの塩素イオン透過性に及ぼす養生条件の影響，日本材料学会第38期学術講演会，1990.5.