

土木建築における腐食に関する研究（その6）

——塩分による鉄筋の腐食とセメントの硬化に伴う塩分固定作用——

喜 田 大 三
守 屋 正 裕

Study on Corrosion in Civil Engineering and Building Construction (Part 6)

——Effect of Chloride Fixation with Cement Hydration
on Chloride Corrosion of Reinforcing Bars——

Daizo Kita
Masahiro Moriya

Abstract

An experimental study was carried out on the fixation of chloride with hydration of cement and the results obtained were as follows: (1) The fixation of chloride practically complete at the beginning of hydration of cement. (2) The ratio of fixation to chloride content drops as the proportion of chloride to cement is increased. (3) The ratio of fixation to cement content rises as the proportion of chloride in the concrete is increased. (4) Aggregates and water-cement ratio have practically no influence on chloride fixation. (5) A reaction product (double salt) of cement minerals and sodium chloride was confirmed by X-ray diffraction.

As a reference, based on the results of the series of studies carried out up to the present, a trial calculation was made of the dosage of corrosion inhibitor required in consideration of chloride fixation by cement in case of an actual concrete mix.

概 要

セメントの硬化に伴う塩分固定作用について実験検討を行ない次の知見を得た。

(1) セメントの硬化に伴う塩分（塩化ナトリウム）の固定は、硬化反応の初期においてほとんど完了する。(2) セメント量に対する塩分混入率が高くなるほど混入量に対する固定率は低下し、両者の間には混入率を対数として直線関係が認められた。(3) セメント量に対する塩分固定率は混入率が高くなるほど多くなる。(4) 骨材および水セメント比は塩分固定率にほとんど影響せず、塩分固定率は概ねセメント量に対する塩分混入率のみによって決まる。(5) X線分析によってセメント鉱物と塩化ナトリウムの反応生成物（複塩）によると思われる回折線が確認された。

また、参考までにこれまでの一連の実験研究結果に基づき、実際のコンクリート調合を想定して、セメントによる塩分固定作用を考慮した防錆剤の必要添加量の試算例を示した。

1. まえがき

これまでの報告では、海砂使用コンクリートにおける塩分による鉄筋の腐食防食問題に関して、塩分の混入したコンクリートのアルカリ系における鉄筋の腐食機構、市販防錆剤の作用とその効果等基礎的な諸問題について一連の研究を行ない、それぞれについて検討を加えてきた^{1)~3)}。

ところで、海砂に付着してコンクリート中に混入した

塩分の一部は、セメントの水和（硬化）過程においてセメントの水和鉱物と反応し、ある種の複塩を生成して固定され不溶化することが知られている^{4)~6)}。セメントに固定された塩分は腐食反応の系外に除かれ、鉄筋の腐食には関与しなくなるのでセメントによる塩分固定作用は鉄筋の防食上プラス要因であり、それを考慮することによってより経済的な防食設計が可能となる。しかし、その固定量および影響諸因子について定量的にはまだ十分明らかにされていない。

そこで、この点を明らかにする目的で、塩分（塩化ナトリウム）を混入したセメントペーストおよびモルタルの供試体を作製し、各材令ごとに遊離の塩分量を化学分析で定量する方法によって実験検討を行なった。

本報告では、この実験検討結果について述べるとともにその結果に基づいて先に報告した塩分量と防錆剤の必要添加量との関係を補正し、実際のコンクリート調合を想定した防錆剤の必要添加量についての試算結果を示す。

なお、以下の本文中で用いているいくつかの用語は次のように定義している。

セメント量に対する塩分固定率：セメントに固定された塩分量のセメント重量に対する割合（％）。

混入量に対する塩分固定率：セメントに固定された塩分量の混入塩分量に対する割合（％）。

遊離塩分：セメントに固定されていない水溶性の塩分。

2. 実験概要

2.1. 供試体の作製

2.1.1. 使用材料

- (1) セメント：普通ポルトランドセメント
- (2) 砂：富士川産川砂，最大粒径 2.5 mm
- (3) 混練水：イオン交換水
- (4) 塩化ナトリウム：試薬特級品

2.1.2. 調合 供試体A（セメントペースト）は、水セメント比を0.45とし、供試体B（モルタル）は、セメント：砂：水を 1：2：0.5 とした。また、塩分（塩化ナトリウム）の混入量は、海砂中の塩分含有率を考慮してA、Bいずれもセメントに対する重量割合で 0.05, 0.125, 0.25, 0.5, 1.0%とした。

2.1.3. 成形と養生 予め混練水に所定量の塩分（塩化ナトリウム）を溶解し、セメントあるいはセメント、砂とよく混練後、径 30 mm、高さ 140 mm の塩び製モールドに詰めてパラフィルムで蓋をした。翌日脱型し、温度20°C、湿度80%の条件で養生し、材令 2 日、7 日、14 日、28 日、90 日でそれぞれ分析に供した。

なお、供試体は同一調合のものを15本ずつ作製し、同一調合、同一材令で各々 3 本ずつ分析した。以下に示すデータはこの 3 連の平均値である。

2.2. 分析内容与方法

2.2.1. 試料調製 所定材令に達した供試体をそれぞれジョークラッシャーでまず粗砕し、その中から約 50 g を縮分し、振動ミルで微粉砕（100 μ 全通程度）して分析用試料とした。

2.2.2. 遊離塩分の定量 供試体のアルカリ条件に変

化を与えずに遊離塩分を抽出するという観点から、次のように水酸化カルシウムを添加したアルカリ性の水で抽出を行ない定量した。

試料 2 g に水酸化カルシウム水溶液（pH 12.5）を100 ml 加え、マグネチックスターラーで約10分間激しく攪拌後直ちに濾過して濾液中の塩素イオンを硝酸第二水銀滴定法によって定量し塩化ナトリウム量に換算した。

なお、抽出時間については予め予備試験を行なって検討し決定した。

2.2.3. セメント量の分析 試料 1 g を塩酸（1+100）250 ml で加熱分解後、キレート滴定法でカルシウム量を定量しセメント量を求めた。

2.2.4. X線回折分析 塩分とセメントとの反応による複塩の生成を定性的に確認する目的で、各材令の試料について次の条件で分析を行なった。

X線；Cu K α 40 kV-20mA

検出器；シンチレーションカウンタ

走査速度；2°/min

感度；400 c.p.s, 時定数 0.5 sec

スリット；1°-1°-0.15 mm

3. 実験結果と検討

3.1. 塩分固定率

図-1, 2にA, B両供試体のセメント量に対する塩分固定率と材令との関係をそれぞれ示す。

材令による固定率の変化はあまり顕著でないが、全体的な傾向としては材令 2 日が若干高く、7 日以上は材令では供試体Bの一部を除いて特に大きな変化は認められない。なお、材令 2 日の固定率が若干高くなっている原因の一つとしては、若材令のために供試体中に水分が多く供試体の粉砕が完全に行なえず遊離塩分の抽出が不完全であったことが考えられる。また、供試体Bの塩分混入率の高い条件では、固定率が材令によって不規則に変動しているが、これは主として遊離塩分を抽出する際の実験誤差に起因しているものと考えられる。

以上の結果から明らかな点は、セメントによる塩分の固定はセメント硬化の初期においてほとんど完了するということである。

図-3には、材令 2 日を除いて、A, B両供試体の混入塩分量に対する塩分固定率と塩分混入率との関係を示す。

同図から明らかなように、塩分混入率が高いほど混入塩分量に対する塩分固定率は小さくなる傾向を示し、ある程度のバラツキはあるが両者の関係は塩分混入率を対数としてほぼ直線で表わすことができる。

図-4には、セメント量に対する塩分固定率と塩分混

入率との関係を示す。

同図において、セメント量に対する塩分固定率は、塩分混入率が高いほど大きくなる傾向を示している。このことは、塩分の固定反応において、セメント量に対して一定量の塩分が当量的に結合するのではなく、セメント量と混入した塩分量との比率によってある平衡関係のもとにセメント鉱物と塩分との結合が起きていることを示唆している。

また、図一3、4において、供試体Aと供試体Bの塩分固定率を比較すると、両供試体の塩分固定率と塩分混入率との関係はほぼ一致している。このことは、塩分固定作用について骨材は影響せず、両供試体の水セメント比の違い ($A=0.45$, $B=0.50$) も特に大きく影響していないことを示している。

以上の実験結果の要点をまとめると次のようである。

(1) セメントの硬化に伴う塩分の固定は、硬化反応の初期においてほとんど完了し、以後材令の違いによる変化はほとんど見られない。

(2) セメントに対する塩分混入率が高くなるほど混入量に対する塩分固定率は低下し、両者の関係は混入率を対数として直線関係にある。

(3) セメントの単位重量当たりの塩分固定量は混入率が高くなるほど多くなる。

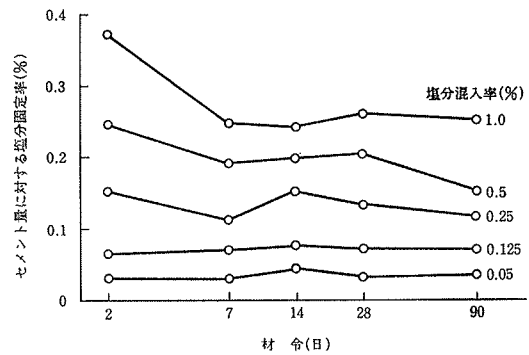
(4) 骨材は塩分固定率に対して特に影響せず、水セメント比も大きな影響はないものと予測されることから、塩分固定率は概ねセメント量に対する塩分混入率によって決まる。

3.2. X線分析結果

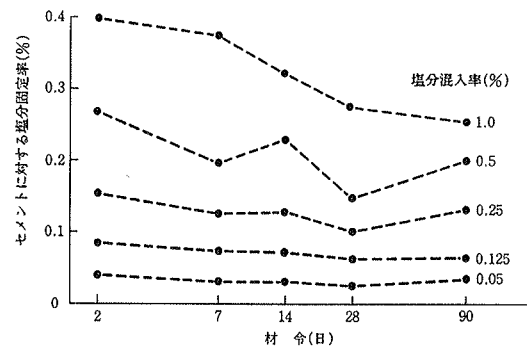
図一5に供試体Aの塩分無添加と塩分添加率1%の材令7日におけるX線回折図形を例示する。

同図から明らかなように、塩分を添加した供試体では塩分無添加の供試体には見られない回折線が $2\theta=11^\circ$ ($d=8\text{\AA}$) と $2\theta=22^\circ$ ($d=4\text{\AA}$) 付近に現われている。また、例示しないが同一材令で比較すると、塩分混入率が高いものほどこれらの回折線が強く現われていた。この回折線が塩化ナトリウムによるものでないことは明らかであり、おそらくセメント鉱物と塩分との反応によって生成した新しい結晶性物質(複塩)の回折線であると考えられ、この物質の生成が塩分の固定に関係していることは明らかである。

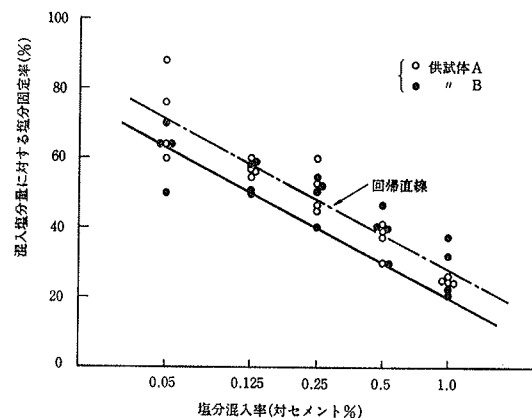
なお、今回はこの物質の組成、構造までは解明していないが、既往の文献⁴⁾⁵⁾によれば、塩分の固定はセメント中の C_3A (トリカルシウムアルミネート) と塩分との反応による Friedel 氏塩 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) の生成により、あるいはエトリンジャイトに類似した組成の複塩 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCl_2 \cdot 32H_2O$) として、さら



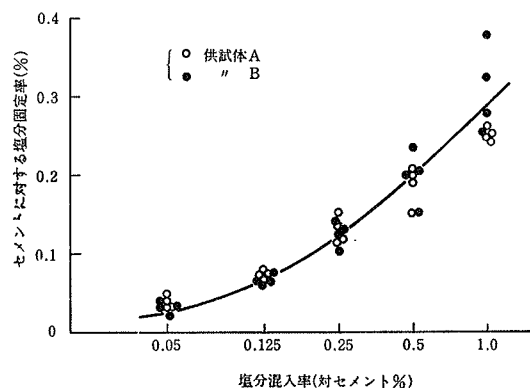
図一1 塩分固定率と材令 (供試体 A)



図一2 塩分固定率と材令 (供試体 B)



図一3 塩分混入率と混入量に対する固定率



図一4 塩分混入率とセメント量に対する固定率

には C_3S （トリカルシウムシリケート）の水和物中にも塩分がとりこまれているとされている。

4. 遊離塩分量を求めるための補正係数

前述の実験結果から、混入した塩分の一部はセメントに固定され、その固定量はセメントに対する塩分の混入率によって概ね決まることが判明した。一方、コンクリート中に混入した塩分のうち鉄筋の腐食に関与するのはセメントに固定されていない遊離の塩分であり、鉄筋の腐食性の検討あるいは防錆剤の添加量の決定に際して実際上はこの遊離塩分量を求めることが重要である。

そこで、前述の実験結果に基づいて、海砂に由来する塩分量とそのセメントに対する割合（混入率）から腐食に関与する遊離塩分量を求めるための補正係数を次のように導いた。

まず、図-3において、塩分混入率と混入量に対する塩分固定率との関係について回帰直線を求め、それを平行移動して安全側で両者の関係を表わす直線を引く。

次に、この直線をもとに、次の関係に基づいて補正係数と塩分混入率との関係を求めて図-6に示した。

遊離塩分量 = 混入塩分量 × 補正係数

補正係数 = (100 - 固定率) / 100

同図において塩分混入率から補正係数を求め、それを混入塩分量に乗ずることによって腐食に関与する遊離の塩分量を安全側で求めることができる。

例えば、塩分混入量が1kgで、セメントに対する混入率が0.1%だとすると、そのうちの0.53kgはセメントに固定され、残りの0.47kgが遊離塩分として腐食に関与すると判定される。

5. 防錆剤の必要添加量の試算

前述の塩分量の補正法および先に報告³⁾している塩分濃度と防錆剤の必要濃度（亜硝酸イオンとしての濃度）との関係に基づいて、コンクリートの調合および細骨材（海砂）中の塩分含有率とから塩分固定作用を考慮した防錆剤の必要添加量を求める計算式を導き、いくつかの条件を設定した際の細骨材の塩分含有率と防錆剤の必要添加量との関係を試算して図-7に示した。なお、計算に用いた防錆剤中の亜硝酸イオン濃度は、前報³⁾に示した市販防錆剤の分析結果を参考に、平均的な値として5 mol/lとした。

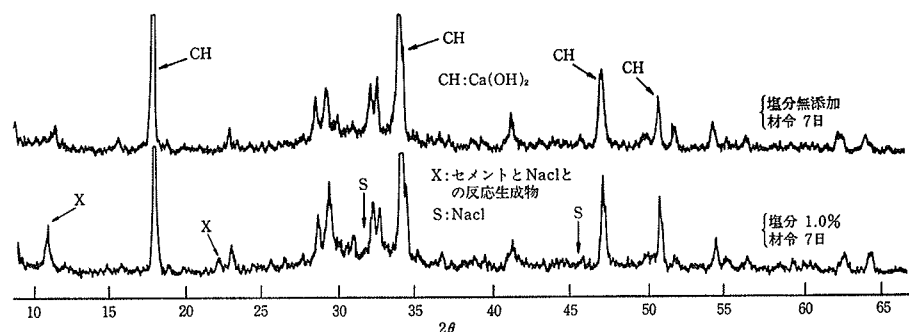


図-5 X線分析例（供試体 A）

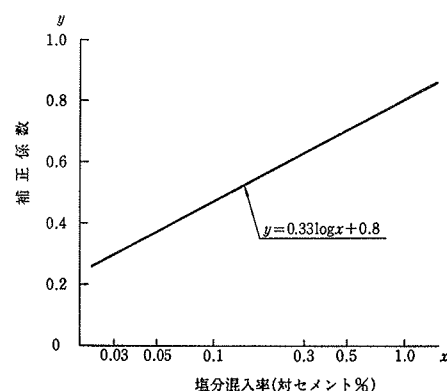


図-6 塩分混入率と補正係数

まず④の図は、単位水量（W）を180 kg/m³、単位セメント量（C）を350 kg/m³、水分の蒸発による濃縮率（n）を2とし、単位細骨材量（A）を600～800 kg/m³の範囲で、細骨材中の塩分含有率と防錆剤の必要添加量との関係を示したものである。この場合には、当然ながら単位細骨材量が増えれば細骨材に付着してコンクリート中に混入する塩分量も増加するので、細骨材の塩分含有率が一定でも単位細骨材量が多いほど防錆剤の必要添加量も多くなることを示している。

⑤の図は同様に単位セメント量の影響を示したもので、傾向としては単位セメント量が多くなるほど防錆剤の必要添加量は少なくなるが、同図の試算範囲ではその影響はわずかである。

⑥の図は単位水量の影響を示しており、細骨材中の塩分含有率がおよそ0.1%以上の場合において、単位水量が多くなるほど防錆剤の必要添加量が増加することがわかる。

⑦の図は濃縮率の影響を示しており、細骨材の塩分含有率が0.1～0.15%を境として、それ以上の場合には濃縮率が小さいほど、それ以下の場合には濃縮率が高いほど防錆剤の必要添加量が多くなることを示している。

以上の試算例によると、単位セメント量が多く、水セメント比の小さいコンクリートほど鉄筋の防食には有利

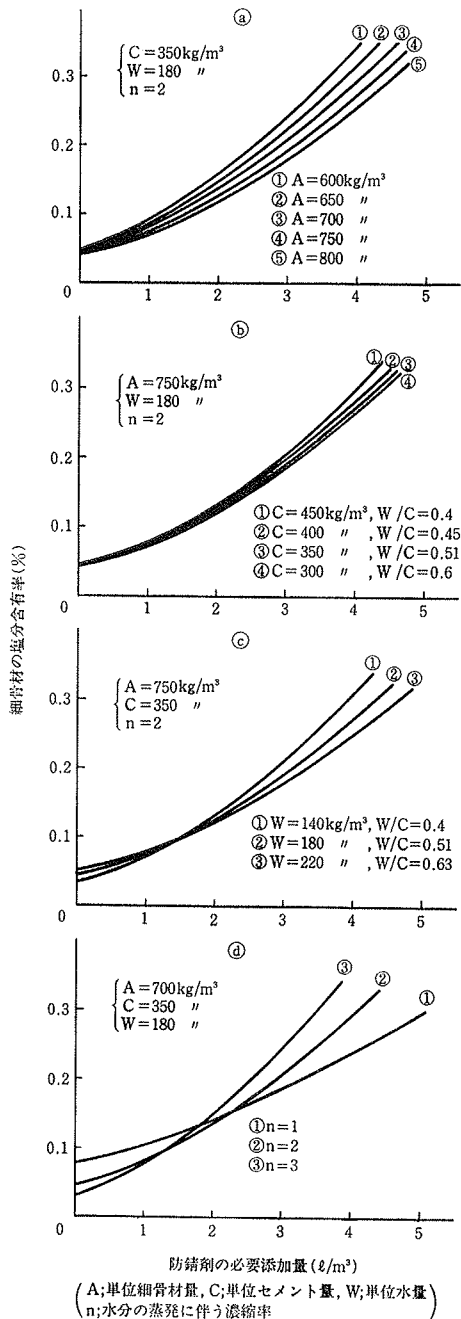


図-7 塩分固作用を考慮した防錆剤の必要添加量の試算例

となることが示されているが、この点は、鉄筋の腐食対策の一つとして考えられている“密実なコンクリート調合とする”という一般概念とも一致している。

なお、参考までに、セメントによる塩分固定作用を考慮した場合と考慮しない場合の防錆剤の必要添加量の試算結果の1例を図-8に示しておく。

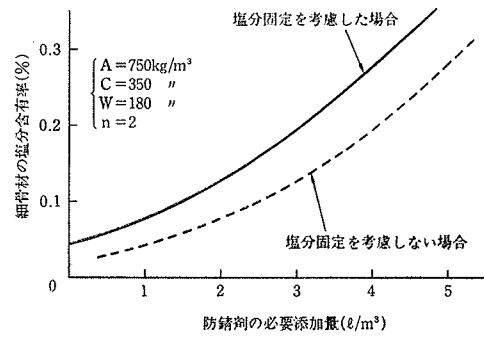


図-8 塩分固作用を考慮した場合と考慮しない場合の必要防錆剤量

6. まとめ

セメントの硬化に伴う塩分固定作用について実験検討を行なった結果、混入塩分量に対する固定率はセメントに対する塩分混入率を対数としてほぼ逆比例の直線関係にあることが判明し、この結果をもとに混入塩分量とセメントに対する塩分混入率とから鉄筋の腐食に關与する遊離塩分量を算出する方法を導びいた。

また参考までに、上述の実験検討結果および前報³⁾の市販防錆剤の試験結果をもとに、塩分固定作用を考慮した防錆剤の必要添加量の試算例を示した。

なお、今回の実験においては、供試体の養生条件、セメントの品種、中性化等の塩分固定率への影響については未検討であり、これらの点については今後さらに検討が必要である。

参考文献

- 1) 喜田, 守屋: 土木建築における腐食に關する研究 (その3), 大林組技術研究所報, No. 15, (1977)
- 2) 喜田, 守屋: 同題 (その4), No. 17, (1978)
- 3) 喜田, 守屋: 同題 (その5), No. 19, (1979)
- 4) Nemat Tenoutass: The hydration mechanism of C_3A and C_3S in the presence of Calcium Chloride and Calcium Sulfate, Proc. 5th International Symposium of the Chemistry of Cement, TOKYO, (1968)
- 5) W. Richartz: Die Bindung von Chloride bei Zement erhärtung, Z.K.G. 22, No. 10, (1969)
- 6) P. K. Mehta: Effect of Cement Composition on Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete, ASTM, STP 629, (1977), pp. 12~19