材料分離の影響を受けたコンクリート中鉄筋の 腐食速度の温度依存性

西田孝弘¹・大即信明²・浜本純平³・Melito BACCAY⁴・陳旭⁵

¹正会員 工修 東京工業大学大学院助手 理工学研究科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)
E-mail:nishida@ide.titech.ac.jp

²正会員 工博 東京工業大学大学院教授 理工学研究科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)
E-mail:otsuki@ide.titech.ac.jp

³正会員 東亜建設工業(株) 福岡支店 (〒812-0011 福岡市博多区博多駅前3-5-7博多センタービル)
E-mail: J_HAMAMOTO@toa-const.co.jp

⁴正会員 工修 東京工業大学大学院博士課程 理工学研究科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)
E-mail:mel@ide.titech.ac.jp

⁵正会員 工学 東京工業大学大学院修士課程 理工学研究科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)
E-mail:chin@ide.titech.ac.jp

コンクリートは複合材料であるため、材料分離の影響を受け易い。また、コンクリートの材料分離は鉄筋の腐食に起因する耐久性の低下を引き起こす。さらに、鉄筋の腐食は電気化学反応により生じるため、その速度は周辺温度の影響を受ける。以上より、本論文では材料分離の影響を受けたコンクリート中鉄筋の腐食速度の温度依存性を明らかにすることを目的とした。そのために、まず、①材料分離がコンクリートの諸物性に与える影響を評価した。次に、②材料分離がコンクリート中鉄筋の腐食速度に及ぼす影響を評価した。最後に、③材料分離の影響を受けたコンクリート中鉄筋の腐食速度の温度依存性を評価した。その結果、材料分離の影響を受けたコンクリート中鉄筋の腐食速度は温度依存性を有することが明らかとなった。

Key Words : temperature, material segregation, steel corrosion, bleeding ratio

1. はじめに

21 世紀は維持管理の時代といわれており、鉄筋コンクリート部材の耐久性に関連する様々な研究・報告がなされている。その中で、鉄筋コンクリート部材の耐久性を評価する指標のひとつとして、コンクリート部材中鉄筋の腐食速度が用いられている。これは、鉄筋コンクリート部材の早期劣化現象の多くが鉄筋の腐食に起因するためである。

このコンクリート中鉄筋の腐食速度に影響を与える要因のひとつとして、コンクリートの材料分離が挙げられる。JIS では、「フレッシュコンクリートの構成材料分布が不均一になる現象」と定義されている。すなわち、コンクリートは水、セメント、細骨材および粗骨材から構成される複合材料である。これらの構成材料はそれぞれ密度、形状および寸法が異なる。したがって、例えばコンクリートが均等に練混ぜられたとしても、運搬や打設などの作業中に

コンクリートの構成は不均一となる¹⁾。

材料分離の影響が大きい場合、コンクリート部材上部の品質は、下部のそれと比較して低下する。また、材料分離に伴い、フレッシュコンクリート中の水分が分離上昇し（ブリーディング現象）、水平方向鉄筋の下部に間隙が形成される(図-1)^{2), 3)}。すなわち、材料分離の影響を受けたコンクリート中では、①鉛直方向の材料不均一および②水平方向鉄筋下部の間隙が生じる。これらは、コンクリート中鉄筋の

図-1 鉄筋下部に形成された空隙

表-1 配合

W/C	ブリーディング率(%)	(kg/m ³)				(g/m ³)	
		W	C	S	G	AE 剤	AE 減水剤
0.55	0.62	175	318	854	1036	2226	3180
	1.08	225	409	760	923	2863	4090
	6.67	275	500	668	810	3500	5000

腐食に大きな影響を与えると考えられる。したがって、材料分離の影響を受けたコンクリート中鉄筋の腐食速度を評価する必要がある。

さらに、鉄筋の腐食は電気化学反応により生じるため、その腐食速度は周辺温度の影響を受ける⁴⁾。周辺温度は地域や季節により異なる。例えば、日本での月平均気温は 0℃～25℃、バンコクやマニラなどの熱帯地域での月平均気温は 20℃～35℃（稀に 40℃）となる。すなわち、地域や季節によりコンクリート部材中での鉄筋の腐食速度は異なると考えられる。したがって、コンクリート中鉄筋の腐食速度の温度依存性を評価する必要がある。

以上の背景から、本論文では材料分離の影響を受けたコンクリート中鉄筋の腐食速度の温度依存性を明らかにすることを目的とした。そのために、まず、①材料分離がコンクリートの諸物性に与える影響を評価した。次に、②材料分離がコンクリート中鉄筋の腐食速度に及ぼす影響を評価した。最後に、③材料分離の影響を受けたコンクリート中鉄筋の腐食速度の温度依存性を評価した。特に、③ではアレニウスの式に基づき、コンクリート中鉄筋の腐食反応における活性化エネルギーを用いて考察を加えた。

2. 実験概要

本章では、上記の目的を達成するために本論文で使用了材料、供試体概要、実験ケースおよび試験項目を示す。

(1) 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.16g/cm³）を使用した。細骨材は千葉県小櫃産陸砂（表乾密度：2.60g/cm³，粗粒率：2.59）を使用した。粗骨材は青梅産硬質砂岩砕石（表乾密度：2.65g/cm³，粗粒率：6.71）を使用した。

表-1 に本論文で検討した示方配合を示す。水セメント比は 0.55 とした。ブリーディング率を変動値とするため、単位水量を制御した。その値は、175kg/m³，225 kg/m³，275 kg/m³ の 3 水準である。なお、この際のブリーディング率はそれぞれ 0.62%，1.08%，6.67%であった。また、本論文で

は塩害を想定し、練混ぜ水にあらかじめ塩化物イオン（Cl⁻）を混入した。その時の Cl⁻濃度は 10kg/m³とした。

(2) 供試体概要

図-2 に鉄筋コンクリート供試体の概要を示す。ここで、材料分離が鉄筋コンクリートに及ぼす影響は、打設高さにより変化すると考えられる¹⁾。これは、鉄筋コンクリートの打設高さの上昇に伴い、材料分離により生じるブリーディング水の絶対量が増加するためである。本論文では材料分離の影響を受けたコンクリート中鉄筋の腐食速度を評価するため、供試体の高さは一般的な打設高さである 150cm とした。打設時は、全体を 6 層に分け 1 層につき 6 秒間棒状パイププレートによる締固めを行った。また、鉄筋を流れる電流を直接測定するため、一本の鋼材を分割した鉄筋（分割鉄筋と称す）を用いた（図-3）。以下に分割鉄筋の作製方法を示す。まず、D16 の異形鉄筋（SD345）を所定の長さ（5，8，10，60cm）に切断し、両端部にリード線をはんだにより接続した。次に、鉄筋要素をエポキシ樹脂により接続した。最後に、隣接する鉄筋要素に接続されたリード線をそれぞれつなぎ合わせることで、電気的に一本の鉄筋とした。特に、水平方向鉄筋においては、上下間の腐食速度を測定するため、鉄筋断面に対して垂直方向に切断した。ここで、腐食速度の測定に際して、リード線に沿う間隙およびはんだと鉄筋間での異種金属の接触等の影響が考えられる。そのため、使用したリード線は測定に影響を与えない範囲で可能な限り細いもの（φ1.0mm）を使用した。また、はんだと鉄筋の接触部はエポキシ樹脂により被覆し、外部環境との接触を防止した。打設終了後の供試体は、恒温恒湿試験室（温度 20℃，相対湿度 55%）にて 56 日間養生した。

(3) 実験ケース

本論文では、単位水量を変化させることにより、3 水準のブリーディング率（0.62%，1.08%，6.67%）を設けた。また、恒温恒湿試験室に供試体を暴露することにより、3 水準の環境温度（20℃，30℃，40℃）を設けた。なお、この際の相対湿度は全ケースにおいて 55%とした。

図-2 供試体概要

図-3 分割鉄筋概要

(4) 試験項目

a) 微小圧縮強度⁵⁾

微小圧縮強度は、コンクリート中のモルタル部から切断した微小圧縮強度試験用試料 (3×3×3mm) に対して、一軸圧縮強度試験を行い測定した。図-4に微小圧縮強度試験の概要を示す。なお、試料の切断にはアイソメットカッター (BUEHLER 製) を使用した。また、一軸圧縮試験には 5kN ねじ式万能試験機 (JT トーション製) を使用し、変位制御により一軸圧縮载荷を行った。ここで、算出される微小圧縮強度は、10 個の試料の平均とした。さらに、破壊後の試料内に粗大な細骨材を含む場合、あるいは明らかに異常と判断される場合の試験結果は用いないこととした。なお、本試験をセメントペーストから採取した試料に適用した場合、3×3×3mm の寸法の試験片を用いた微小圧縮強度試験結果は、寸法の影響を受け、100×100×100mm の寸法の試験片を用いた圧縮強度試験結果より高くなることが確認されている。

一方で、コンクリートの圧縮強度はモルタル、粗骨材および境界相の強度の影響を受けると考えられる。本試験は、モルタル部分のみを対象とした試験であるため、直接コンクリートの品質を議論することは難しい。しかしながら、コンクリート中の微小領域の品質差を定量的に評価できる点で、本試験は優れていると考えられるため、今回材料分離の影響に対する評価方法として選定した。

b) 微小 Cl^- 拡散係数⁶⁾

微小 Cl^- 拡散係数は、コンクリート中のモルタル

図-4 微小圧縮試験概要

部から切断した試料 (10×10×1mm) とエポキシ系樹脂から構成される微小拡散セル試験用試料 (Φ30×1mm) に対して、拡散セル試験を行い測定した。なお、供試体の切断は打設方向と直交する面が試験時の暴露面となるように行った。図-5に微小拡散セル試験の概要を示す。本試験では、容量 15ml の拡散側セル (NaCl 3.0%wt 溶液封入) および検出側セル (Ca(OH)₂ 飽和溶液封入) の中央にゴム製シートを介して試料を設置した。なお、試料の研磨には電動研磨機 (BUEHLER 製) を使用した。

試験結果は、図-6 に示すように濃度変化が定常状態となる時の傾きを Cl^- の濃度変化速度とし計算した。その後、上記の濃度変化速度と単位時間・単位面積あたりに移動するイオン量 (フラックス) の間には式(1)の関係があることを考慮し (Fick の拡散則)、コンクリート中微小領域の Cl^- 拡散係数を算出した。ここで、算出される Cl^- 拡散係数は 3 個の試料の平均とした。なお、本試験をセメントペーストから採取した試料に適用した場合、微小拡散セル試験結果は、電気泳動セル試験結果⁷⁾と同程度となることが確認されている。

図-5 微小 Cl⁻ 拡散試験概要

図-6 微小 Cl⁻ 拡散係数の算出方法

$$D_{Cl} = -\frac{J_{Cl}}{\Delta C / \Delta t} \quad (1)$$

ここで、 D_{Cl} : Cl⁻の拡散係数[cm²/sec]

$\Delta C / \Delta t$: Cl⁻の濃度変化速度[mol/cm³]

J_{Cl} : フラックス[mol/cm²/sec]

一方で、コンクリートの Cl⁻ 拡散係数はモルタル、粗骨材および境界相の拡散係数の影響を受けると考えられる。本試験は、モルタル部分のみを対象とした試験であるため、直接コンクリートの品質を議論することは難しい。しかしながら、コンクリート中の微小領域の品質差を定量的に評価できる点で、本試験は優れていると考えられるため、今回材料分離の影響に対する評価方法として選定した。

c) コンクリートの比抵抗

各鉄筋要素のコンクリートの比抵抗は腐食モニター（理研電子㈱製）を用い測定した。まず、鉄筋要素間を接続するリード線を切り離した。この時、隣り合う鉄筋要素間において電流の出入はなく、鉄筋要素内では鉄筋電位が概ね一様であると考えられる。この状態で、10kHz 付近の周波数において、振幅 50mV の電圧を与えることによりコンクリート表面とコンクリート中の鉛直方向鉄筋間の抵抗を測定した。この周波数は、交流インピーダンス法で鉄の腐食診断を行う際の溶液抵抗を表わし⁸⁾、本論文ではこの抵抗をコンクリート抵抗とした。その後、得られた抵抗よりコンクリートの比抵抗を求めた。

d) 水平方向鉄筋下部の間隙面積

既往の研究によると、ブリーディング水により水平方向鉄筋の下部には間隙が形成されることが指摘されている²⁾。また、この間隙は水平方向鉄筋の腐食反応を助長するとの指摘もある³⁾。したがって、本論文では、全試験が終了した供試体から水平方向鉄筋とその周囲のコンクリートを切り出し、画像処理装置により水平方向鉄筋下部の間隙面積を測定した。

e) 腐食速度

先に述べたように、鉄筋の腐食は、電気化学反応

により生じる。この反応過程においては電子の授受があるため、電流を測定することにより腐食速度が算定できる⁹⁾。

一般に、コンクリート中鉄筋の腐食は、形成される腐食電池の形態により、マクロセル腐食とミクロセル腐食に分類できる。腐食電池が広範囲に渡って形成する場合の腐食はマクロセル腐食と呼ばれる。一方、腐食電池が近傍で均一に形成する場合の腐食はミクロセル腐食と呼ばれる。

本論文では、分割鉄筋を使用することにより、隣り合う鉄筋要素間から流入する電流をマクロセル電流、同一の鉄筋要素内のみを流れる電流をミクロセル電流と定義し、区別して測定した。次に、マクロセル電流密度の正の値とミクロセル電流密度の和を全腐食電流密度として算出した。最後に、全腐食電流密度を鉄筋の腐食速度に換算した。以下にそれぞれの測定値および算定値の測定方法および算定方法を示す。

ア) マクロセル電流密度

まず、隣接する鉄筋要素間に無抵抗電流計を接続して要素間を流れる電流を測定した。次に、得られた電流を次式に代入することにより、マクロセル電流密度を算出した。なお、この際得られる算出値が正の場合はアノード部、負の場合はカソード部と判断される。

$$I_{macro} = \frac{I_{i-1,j} - I_{i,j+1}}{S_i} \quad (2)$$

ここで、 I_{macro} : 鉄筋要素 i でのマクロセル電流密度 [A/cm²]

S_i : 鉄筋要素 i の表面積[cm²]

$I_{k,j}$: 鉄筋要素 k, j 間を流れる電流[A]

イ) ミクロセル電流密度

まず、交流インピーダンス法を用いそれぞれの鉄筋要素における分極抵抗を測定した。測定条件は周波数が 5000Hz～0.005Hz、印加電圧が 50mV であった。また、対極には分割鉄筋の要素の投影面積と同

表-2 硬化コンクリート供試体中の Cl⁻ 濃度

W/C	ブリーディング率(%)	単位水量 W (kg/m ³)	底面からの高さ (cm)		
			145	75	5
0.55	0.62	175	10.0	10.1	9.9
	1.08	225	11.7	9.3	8.5
	6.67	275	13.3	9.1	7.8

寸法のステンレス板を用い、測定の際は鉄筋要素間のリード線を切断し行った。これらの条件の下で、ボード線図を用いることにより、それぞれの鉄筋要素の分極抵抗を算定した。次に、得られた分極抵抗を次式に代入することによりマイクロセル電流密度を算出した。

$$I_{micro} = \frac{K}{R_{pi} \cdot S_i} \quad (3)$$

ここで、 I_{micro} : 鉄筋要素 i でのマイクロセル電流密度 [A/cm²]

R_{pi} : 鉄筋要素 i での分極抵抗 [Ω]

S_i : 鉄筋要素 i の表面積 [cm²]

K : 定数 = 0.0209 [V]¹⁰⁾

ウ) 全腐食電流密度

全腐食電流密度は、マクロセル電流密度の正の値とマイクロセル電流密度の和とした。ここで、マクロセル電流密度の正の値としたのは、鉄の腐食反応を考えた場合、正の時は鉄が溶解する反応であるが逆の時は鉄が析出する反応ではなく水と酸素を消費する反応が生じているためである。したがって、鉄の「鉄の腐食」すなわち「鉄の溶解」という観点からは、正の値のみが影響を与えると考えられるため、ここでは正の値のみを用いた。

エ) 鉄筋の腐食速度

電流密度が 100 μA/cm² で腐食する時の腐食速度は、1.16mm/year である¹¹⁾。これを基に、本論文では、マクロセル電流密度、マイクロセル電流密度および全腐食電流密度をマクロセル腐食速度、マイクロセル腐食速度および全腐食速度にそれぞれ換算した。

3. 材料分離がコンクリートの諸物性に与える影響

本章では、材料分離がコンクリートの諸物性に与える影響を評価する。そのために、前章で示した試験方法を用い、各部位におけるコンクリートの微小圧縮強度、微小 Cl⁻ 拡散係数、コンクリートの比抵抗および水平方向鉄筋下部の間隙面積をそれぞれ測定する。その後、得られた結果を用い、材料分離が

コンクリートの諸物性に与える影響を評価する。なお、JCI-SC4 に規定される電位差滴定法により硬化後のコンクリート中の全 Cl⁻ 濃度分布を測定した結果、表-2 のようになった。一般に、Cl⁻ 濃度が発錆限界 (1.2kg/m³~2.5kg/m³) を超えた場合、鋼材の腐食が開始すると言われており、本論文で用いた供試体においては何れの部位においてもコンクリート中鉄筋の腐食が生じていると考えられる。また、松村らの研究¹²⁾によれば、Cl⁻ 濃度が 8.0kg/m³ の場合、腐食速度はほぼ一定となるとの報告があり、本論文で用いた供試体においては、内部での Cl⁻ 分布の不均一が腐食速度に及ぼす影響は小さいと考えられる。

(1) 鉛直方向の微小圧縮強度分布

図-7 に供試体中における微小圧縮強度分布を示す。これより、供試体上部となるほど、微小圧縮強度は低下することが確認される。特に、ブリーディング率が 6.68% の場合、供試体底面から 145cm に位置するモルタルの微小圧縮強度は供試体底面から 5cm のそれと比較して 55% 低下することが確認される。一方で、供試体底面から 5cm に位置するモルタルの微小圧縮強度はブリーディング率によらずほぼ同一であることも確認される。

また、図-8 に微小圧縮強度低下率とブリーディング率の関係を示す。ここで、微小圧縮強度低下率とは、供試体底面から 5cm に位置するモルタルの微小圧縮強度に対する供試体底面から 145cm に位置するモルタルの微小圧縮強度の低下程度を百分率で表わした値である。これより、ブリーディング率の上昇に伴い、微小圧縮強度低下率が上昇する、すなわち供試体上部の微小圧縮強度が低下することが確認される。

図-9 に微小圧縮強度とその部分での実際の C/W の関係を示す。ここで、実際の C/W とは打設直後のコンクリートから試料を採取し、日本コンクリート工学協会 JCI-SE13「まだ固まらないコンクリートの水セメント比の試験方法—比重計方法—」に準じて配合推定を行った結果より求めた。これより、本試験により得られた微小圧縮強度は一般的に用いられている圧縮強度と同様の傾向を示し¹³⁾、C/W の低下に伴い線形的に低下することが確認される。した

図-7 微小圧縮強度分布

図-8 微小圧縮強度低下率とブリーディング率の関係

図-9 微小圧縮強度とその部分での実際の C/W の関係 (JCI-SE13)

図-10 微小 Cl⁻ 拡散係数分布

図-11 微小 Cl⁻ 拡散係数増大率とブリーディング率の関係

図-12 微小 Cl⁻ 拡散係数とその部分での実際の C/W の関係 (JCI-SE13)

がって、材料分離の影響を受けたコンクリートでは、供試体上部となるほど、C/W が低下し、強度も低下したと考えられる。

(2) 鉛直方向の Cl⁻ 拡散係数分布

図-10 に供試体中における微小 Cl⁻ 拡散係数分布を示す。これより、供試体上部となるほど、微小 Cl⁻ 拡散係数は増大することが確認される。特に、ブリーディング率が 6.68% の場合、供試体底面から 145cm に位置するモルタルの微小 Cl⁻ 拡散係数は供試体底面から 5cm のそれと比較して 3 倍増大することが確認される。一方で、供試体底面から 5cm に位置するモルタルの微小 Cl⁻ 拡散係数はブリーディング率により異なることも確認される。これは、ここで用い

た微小 Cl⁻ 拡散試験が細骨材とセメントペースト間の境界相の影響を大きく受けるためと考えられる。すなわち、本試験においては、先にも示したように、打設方向と直交する面を暴露面とした。そのため、細骨材とセメントペースト間の境界相の Cl⁻ 拡散係数が、得られるモルタルの Cl⁻ 拡散係数に大きく影響を及ぼしたと考えられる。その結果、供試体底面から 5cm に位置するモルタルにおいても、ブリーディングの影響が生じたと考えられる。

また、図-11 に微小 Cl⁻ 拡散係数増大率とブリーディング率の関係を示す。ここで、微小 Cl⁻ 拡散係数増大率とは、供試体底面から 5cm に位置するモルタルの微小 Cl⁻ 拡散係数に対する供試体底面から 145cm に位置するモルタルの微小 Cl⁻ 拡散係数の増大程度を倍数で表わ

した値である。これより、ブリーディング率の上昇に伴い、微小拡散係数増大率が上昇する、すなわち、供試体上部の微小拡散係数が増大することが確認される。

図-12 に微小 Cl^- 拡散係数とその部分での実際の C/W の関係を示す。これより、本試験により得られた微小 Cl^- 拡散係数は一般的に用いられている Cl^- 拡散係数と同様の傾向を示し、 C/W の低下と伴に増大することが確認される。したがって、材料分離の影響を受けたコンクリートでは、供試体上部となるほど、 C/W が低下し、物質透過抵抗性も低下したと考えられる。

(3) 鉛直方向のコンクリートの比抵抗分布

図-13 に供試体中におけるコンクリートの比抵抗分布を示す。これより、供試体上部となるほど、コンクリートの比抵抗が低下することが確認される。特に、この傾向はブリーディング率の上昇に伴い、大きくなることが確認される。先に示したように、コンクリート中鉄筋の腐食は電気化学的反応により進行するため、その腐食速度はコンクリートの比抵抗に大きな影響を受けると考えられる。したがって、供試体上部となるほど、コンクリートの電気伝導抵抗性が低下し、電流が流れ易くなるため、鉄筋の腐食速度は速くなると考えられる。

図-13 コンクリートの比抵抗分布

(4) 水平方向鉄筋下部の間隙面積分布

図-14 に水平方向鉄筋下部の間隙面積分布を示す。これより、鉄筋の位置が供試体上部となるほど、その下部の間隙面積は増大することが確認される。特に、この傾向はブリーディング率の上昇に伴い、大きくなることが確認される。一般に、ある種の材料で被覆された鉄の腐食は、腐食反応が進行する空間（すきま）の影響を受ける¹⁴⁾。したがって、供試体上部となるほど、水平方向鉄筋下部の間隙面積は増大し、コンクリートによる鉄筋の被覆性が低下するため、鉄筋の腐食速度は速くなると考えられる。

(5) 材料分離がコンクリートの物性に与える影響

本章では、材料分離がコンクリートの諸物性に与える影響を評価した。これより、供試体上部となるほど、あるいはブリーディング率の上昇に伴い、測定された何れの物性においても低下することが確認された。これはブリーディング水によりコンクリート中のセメントマトリックスが粗となるためと考えられる。また、コンクリート中鉄筋の腐食速度はコンクリートの比抵抗や水平方向鉄筋下部の間隙の影響を大きく受けると考えられる。したがって、次章でコンクリートの比抵抗や水平方向鉄筋下部の間隙が鉄筋の腐食速度に及ぼす影響を検討する。

図-14 鉄筋下部の空隙面積分布

(a) マクロセル腐食速度分布 (b) ミクロセル腐食速度分布 (c) 全腐食速度分布

図-15 鉛直方向鉄筋での腐食速度分布

4. 材料分離がコンクリート中鉄筋の腐食速度に及ぼす影響

本章では、材料分離がコンクリート中鉄筋の腐食速度に及ぼす影響を評価する。その際、前章で得られた結果を基に考察を加える。

(1) 鉛直方向鉄筋での腐食速度分布

図-15 に鉛直方向鉄筋のマクロセル腐食速度分布、ミクロセル腐食速度分布および全腐食速度分布を示す。これらより、供試体上部となるほど、鉛直方向鉄筋の腐食速度は速くなることが確認される。特に、この傾向はブリーディング率の上昇に伴い、大きくなることが確認される。

図-16 に比抵抗が全腐食速度に及ぼす影響を示す。これより、ブリーディング率に関わらず、コンクリートの比抵抗の上昇に伴い、鉛直方向鉄筋の腐食速度は速くなることが確認される。

以上より、供試体上部となるほど、材料分離の影響を受けたコンクリート中の鉛直方向鉄筋の腐食速度は増大し、その腐食速度はコンクリートの比抵抗に依存することが確認された。また、コンクリートの比抵抗の低い供試体上部がアノードとなるマクロセル卓越型腐食となることも確認された。

(2) 水平方向鉄筋での腐食速度分布

図-17 に水平方向鉄筋でのマクロセル腐食速度分布、ミクロセル腐食速度分布および全腐食速度分布を示す。なお、ここで示すマクロセル腐食速度は同図に示すように、水平方向に分割された鉄筋中で下部から上部に向かって流れる電流より測定した。これらより、供試体上部となるほど、水平方向鉄筋の腐食速度は速くなることが確認される。この傾向は

図-17 水平方向鉄筋での腐食速度分布

図-16 比抵抗が鉛直方向鉄筋での全腐食速度に及ぼす影響

ブリーディング率の上昇に伴い、大きくなることも確認される。

図-18 に間隙面積率が全腐食速度に及ぼす影響を示す。ここで、間隙面積率とは鉄筋の断面積に対する間隙の面積である。これより、ブリーディング率に関わらず、水平方向鉄筋下部の間隙面積率の増加に伴い、水平方向鉄筋の腐食速度は速くなることが確認される。塗膜の場合、その防食作用は局部腐食電池間を流れる腐食電流に対し高抵抗を示すことにより生じるとされている¹⁴⁾。すなわち、塗膜の防食作用の主要因はアノード、カソード間の抵抗分極の増大によるとされている。これより、コンクリートの場合も鉄筋とセメントマトリックスの間がポーラスとなることにより、抵抗分極が減少し、腐食速度が増大したと考えられる。ただし、間隙中の空気および水の存在比率により腐食速度(特にマクロセル腐食速度)は異なると考えられる。したがって、今後、間隙面積のみでなく、空気と水の存在比率に関しても整理する必要があると考えられる。

以上より、供試体上部となるほど、材料分離の影響を受けたコンクリート中の水平方向鉄筋の腐食速度は増大し、その腐食速度は水平方向鉄筋下部の間

図-18 間隙面積率が水平方向鉄筋での全腐食速度に及ぼす影響

図-19 環境温度とコンクリート中铁筋近傍の温度

隙量に依存することが確認された。また、間隙が存在する水平方向鉄筋下部がアノードとなるマクロセル卓越型腐食となることも確認された。

(3) 材料分離がコンクリート中铁筋の腐食速度に及ぼす影響

本章では、材料分離がコンクリート中铁筋の腐食速度に及ぼす影響を評価した。その結果、供試体上部となるほど、材料分離の影響を受けたコンクリート中の鉛直方向鉄筋および水平方向鉄筋の腐食速度は速くなり、その腐食速度はコンクリートの比抵抗および水平方向鉄筋下部の間隙量にそれぞれに依存することが確認された。したがって、既存鉄筋コンクリート部材の耐久性を調査する際は部材上部を調査する必要があると考えられる。また、コンクリートの比抵抗の低い供試体上部および間隙が存在する鉄筋下部がそれぞれアノードとなるマクロセル卓越型腐食となることも確認された。

5. 材料分離の影響を受けたコンクリート中铁筋の腐食速度の温度依存性

本章では、材料分離の影響を受けたコンクリート中铁筋の腐食速度の温度依存性を評価する。特に、ここでは、アレニウスの式に基づき、コンクリート中铁筋の腐食反応における活性化エネルギーについても考察を加える。そのために、恒温恒湿試験室に供試体を暴露し、3水準の環境温度(20℃, 30℃, 40℃)において前章と同様に腐食速度を算出する。なお、厳密には環境温度ではなくコンクリート中铁筋近傍の温度を用いて評価する必要がある。しかしながら、著者らが同型の供試体を用いてあらかじめ行った予備試験によると、図-19に示すように、環境とコンクリート中铁筋近傍の温度はほぼ同一の値を示すことが確認された。したがって、ここでは、

図-20 鉛直方向鉄筋の全腐食速度と温度の関係

図-21 活性化エネルギーの概念図

環境温度を制御することにより評価を行った。また、この際の相対湿度は全ケースにおいて 55%とする。

(1) 腐食速度と温度の関係

図-20に各鉄筋要素での全腐食速度と温度の関係を示す。これより、温度の上昇に伴い、コンクリート中铁筋の全腐食速度は速くなることが確認される。特に、この傾向はブリーディング率の上昇に伴い、大きくなることが確認される。これは、鋼材の腐食反応が電気化学的に生じており、電気化学的反応は温度依存性を有するためと考えられる。これに関し次節で考察を加える。

(2) 鉄筋腐食の温度依存性に関する理論的考察

一般に化学反応の速度はアレニウスの式より以下のように表わすことができる。

$$k = a \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\log V = -A \frac{1}{T} + B \quad (5)$$

ここで、 k : 反応速度定数

V : 反応速度 $= k \cdot C_A \cdot C_B \cdots$

(C_A, C_B は反応物の濃度)

a : 頻度因子

ΔE : 活性化エネルギー [cal/mol]

R : 気体定数 (1.99[cal/K/mol])

図-22 実験結果のアレニウスプロット

T : 絶対温度[K]

A, B : 定数

なお、化学反応が起こるときには、図-21 に示すように、反応原系がエネルギーの高い遷移状態を経て生成系に移行すると考えられる。この遷移状態と反応原系のエネルギーの差を活性化エネルギーという¹⁵⁾。複数の化学反応が生じる系では、速度を律速している反応により活性化エネルギーが異なる。

上記の式(4)および(5)より、化学反応速度は、温度の上昇に伴い、速くなることが確認される。また、化学反応速度の対数は絶対温度の逆数に比例することも確認される。なお、一般に、反応速度の対数と絶対温度の逆数の関係はアレニウスプロットと呼ばれ、活性化エネルギーを算出する際に用いられる。

(3) 実験結果に対するアレニウスプロットの適用

図-22 に全腐食速度の実験結果のアレニウスプロットを示す。これより、実験結果においても、腐食速度の対数は温度の逆数に比例しており、アレニウスの式に従うことが確認される。そこで本論文では、マクロセル腐食速度、ミクロセル腐食速度および全腐食速度に対し式(4)および式(5)に基づき、「見掛けの活性化エネルギー」を算出した。ここで、見掛けの活性化エネルギーとしたのは、ここで得られる活性化エネルギーは、コンクリートの比抵抗や鉄筋周囲に存在するイオンの濃度などの要因にも依存しており、コンクリート中鉄筋の腐食反応のみの活性化エネルギーを表現していない可能性があるためで

(a): 見掛けの活性化エネルギーが 20kcal/mol 程度

(b): 見掛けの活性化エネルギーが 9~15kcal/mol 程度

(c): 見掛けの活性化エネルギーが 7kcal/mol 程度

図-23 見掛けの活性化エネルギーとコンクリートの比抵抗の関係

ある。そのため、本論文では、実験値より算出される活性化エネルギーを「見掛けの活性化エネルギー」と定義した。見掛けの活性化エネルギーは式(4)および式(5)より以下の様に算出される。

$$\Delta E_a = -2.3 \times R \times A = -4.58 \times A \quad (6)$$

ここで、 ΔE_a : 見掛けの活性化エネルギー
[kcal/mol]

R : 気体定数 (1.99[cal/K/mol])

A : 式(5)における傾き

表-3 に単位水量をパラメータとした場合のマクロセル腐食速度、ミクロセル腐食速度および全腐食速度から得られる見掛けの活性化エネルギーを示す。一般に、単一の化学反応や拡散現象に対する活性化エネルギーは固有の値となる。しかしながら、複数の化学反応や拡散現象が逐次的に起こる場合、最も遅い機構が全体の反応を律速し¹⁶⁾、アレニウスプロットからは律速機構の活性化エネルギーが得られる。本論文により算出された材料分離の影響を受けたコンクリート中鉄筋の腐食における見掛けの活性化エネルギーは 7~20kcal 程度である。これは、本論文で得られた見掛けの活性化エネルギーがコンクリートの不均一性に依存しているためと考えられる。すなわち、材料分離の影響を受けたコンクリート中鉄筋の腐食反応は、その過程においていくつかの化学反応や拡散現象を経由しており、コンクリートの比

表-3 マクロセル腐食速度、ミクロセル腐食速度および全腐食速度から計算された見掛けの活性化エネルギー

腐食形態		マクロセル腐食			ミクロセル腐食			全腐食			
フリーディング率(%)		0.62	1.08	6.67	0.62	1.08	6.67	0.62	1.08	6.67	
活性化 エネルギー (kcal/mol)	深さ(cm)	145	9.72	11.26	12.18	11.04	12.61	10.71	9.79	11.34	11.91
		75	19.42	10.46	7.02	13.41	12.64	14.51	19.28	10.52	8.23
		5				20.49	12.64	12.58	20.49	12.64	12.58

抵抗や鉄筋周囲に存在するイオンの濃度により律速反応が変化していると考えられる。

図-23 に本論文で得られた見掛けの活性化エネルギーとコンクリートの比抵抗の関係を示す。これより、見掛けの活性化エネルギーはコンクリートの比抵抗により変化することが確認される。特に、これらの見掛けの活性化エネルギーの値は、大きく3段階に分類されることが考えられる。(a)は見掛けの活性化エネルギーが20kcal/mol程度であり、コンクリートの比抵抗が高い(700k $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上)場合に確認される。(b)は見掛けの活性化エネルギーが9~15kcal/mol程度であり、コンクリートの比抵抗が180~700k $\Omega\cdot\text{cm}$ の場合に確認される。(c)は見掛けの活性化エネルギーが7kcal/mol程度であり、コンクリートの比抵抗が200k $\Omega\cdot\text{cm}$ 程度で確認される。

Alexander and Foley ら¹⁷⁾は、溶液中に存在する陰イオンの種類により、鉄の腐食反応の活性化エネルギーは異なるとしている。これについて、Podesta' and Arvia ら¹⁸⁾は、水溶液中に Cl^- が存在する場合の鉄の腐食(溶解)反応の活性化エネルギーは11.5kcal/mol程度としている。さらに、Waard and Milliams ら¹⁹⁾は、炭酸中の鉄の腐食反応の活性化エネルギーは10.7kcal/mol程度としている。一方、一般に、水中でのイオンの拡散現象の活性化エネルギーは2.4~10.8kcal/molといわれている²⁰⁾。また、Page ら^{20), 21)}は、飽和したセメントペースト中の物質拡散に関する活性化エネルギーについて検討している。その結果、飽和した水セメント比0.4、0.5および0.6のセメントペースト中での酸素拡散の活性化エネルギーはそれぞれ4.5、5.3および3.6kcal/mol、 Cl^- 拡散の活性化エネルギーはそれぞれ10.0、10.7および7.7kcal/molとしている。また、高水セメント比の場合に物質拡散の活性化エネルギーの値が低下する理由として、連続間隙の増加を挙げている。前述したように、複数の化学反応が生じる系では、速度を律速している反応により活性化エネルギーは異なる。したがって、本論文で得られた活性化エネルギーが異なるのは、コンクリートの比抵抗や鉄筋近傍に存在するイオン濃度が異なることにより、律速課程が変化しているためと考えられる。

以上を考慮し、(a)~(c)での律速課程を以下のように推察した。(a)の反応では、コンクリートの比抵抗が大きくなり腐食電流が流れにくくなる、すなわち連続間隙が減少し、電荷の移動が妨げられていると考えられる。したがって、(a)の反応を律速しているのは、鉄筋表面やコンクリート内部での電荷

の移動であると推察される。また、(b)の反応を律速しているのは、 Cl^- が存在する場合の鉄の腐食(溶解)反応であると推察される。また、(c)の反応を律速しているのは、イオンや酸素などの物質の拡散現象であると推察される。また、腐食形態別にみると、ミクロセル腐食に関しては、ほとんどの見掛けの活性化エネルギーが(b)に分類されるのに対し、マクロセル腐食に関してはコンクリートの比抵抗に依存して見掛けの活性化エネルギーが大きく変化することが確認される。これは、ミクロセル腐食ではアノード部とカソード部がごく近傍に形成されるのに対し、マクロセル腐食ではアノード部とカソード部が広範囲に渡り形成されるためであると推察される。すなわち、ミクロセル腐食はアノード部とカソード部がごく近傍に形成されるため、物質拡散などの影響を受けにくく、鉄の腐食反応に律速されると推察される。また、マクロセル腐食はアノード部とカソード部が広範囲に形成されるため、物質拡散などの影響を受け易く、様々な要因により律速されると推察される。

上記は、あくまでも推察であり、本論文の結果のみで活性化エネルギーから材料分離の影響を受けたコンクリート中の律速機構を特定することは困難であると考えられる。これは、コンクリート中鉄筋の腐食が種々の機構により生じているためと考えられる。しかしながら、鉄筋コンクリートの維持管理を考える場合、劣化現象の速度を決定している律速機構を特定することは非常に重要であると考えられる。

6. 結論

本論文では、材料分離の影響を受けたコンクリート中鉄筋の腐食速度の温度依存性を明らかにした。以下に本論文で得られた主な結論を示す。

- ① 材料分離の影響を受けたコンクリートの諸物性は、鉄筋コンクリートの上部となるほど、あるいはブリーディング率の上昇に伴い、低下することが確認された。特に、ブリーディング率が6.68%の場合、供試体底面から145cmに位置するモルタルの微小圧縮強度は供試体底面から5cmに位置するモルタルのそれと比較して55%低下し、微小 Cl^- 拡散係数は3倍増大することが確認された。これは、ブリーディング水によりコンクリート上部のセメントマトリックスが粗となるためと考えられた。

- ② 鉄筋コンクリートの上部となるほど、材料分離の影響を受けたコンクリート中の鉛直方向鉄筋および水平方向鉄筋の腐食速度は速くなることが確認された。また、その腐食速度はコンクリートの比抵抗および水平方向鉄筋下部の間隙量にそれぞれに依存することが確認された。さらに、鉛直方向鉄筋および水平方向鉄筋において、コンクリートの比抵抗の低いコンクリート上部および間隙が存在する鉄筋下部がそれぞれアノードとなるマクロセル卓越型腐食となることも確認された。
- ③ 材料分離の影響を受けたコンクリート供試体中での鉄筋の腐食速度の温度依存性に関して評価した結果、本論文の範囲内(周辺温度 20°C~40°C, 湿度 55%)では、温度の上昇に伴い、鉄筋の腐食速度が速くなることが確認された。特に、この傾向はブリーディング率の上昇に伴い、大きくなることが確認された。また、鉄筋の腐食速度と温度の関係はアレニウスの式に従うことが確認された。その結果、材料分離の影響を受けたコンクリート中鉄筋の腐食に対する見掛けの活性化エネルギーを算出することができた。

謝辞：本論文を作成するにあたり、東京工業大学国際開発工学専攻の高橋邦夫助教授、日野出洋文教授、持丸義弘教授、小島聡助教授に種々のご助言をいただいた。深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 神田衛, 吉田八郎: コンクリート打込み後のスラブ断面における水セメント比の分布性状, セメント技術年報, No. 28, pp. 163-167, 1974.
- 2) Otsuki, N., Hisada, M., Diola, N.B. and Kobayashi, N.: Experimental Study on the effects of Rebar and Matrix Properties on the Gaps at the Interfacial Transition Zones in Reinforced Concrete, 6th South East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering & Construction, pp. 1271-1276, 1998.
- 3) Mohammed, T.U., Otsuki, N. and Hamada, H.: Chloride-Induced Corrosion of Steel Bars in Concrete with Presence of Gap at Steel-Concrete Interface, ACI Materials Journal, 99/No. 2, pp. 149-156, 2002.
- 4) Andrade, C., Alonso, C. and Sarria, J.: Corrosion Rate Evolution in Concrete Structures Exposed to the Atmosphere, Cement & Concrete Composites, 24, pp. 55-64, 2002.
- 5) 山根洋之, 大即信明, 西田孝弘, 鬼塚良介: コンクリート中微小領域の引張強度および圧縮強度の定量的評価, 第 56 回セメント技術大会講演要旨, pp. 118-119, 2002.
- 6) Yodsudjai Wanchai, 大即信明, 西田孝弘, 山根洋之: コンクリート中微小領域の Cl^- 拡散係数測定方法の開発, 第 57 回セメント技術大会講演要旨, pp. 130-131, 2003.
- 7) 大即信明, 久田真, 大谷隆之, 丸山俊夫: 電気泳動試験によるモルタル中の塩化物イオン拡散係数の推計, 土木学会論文集, No. 592/V-39, pp. 97-105, 1998.
- 8) 望月紀保: 交流インピーダンス法によるコンクリート中鉄筋の腐食モニタリング, 材料と環境, 48, pp. 693-696, 1999.
- 9) 宮里心一, 大即信明, 木村勇人, 水流徹: モルタルの欠陥部に生じる塩害あるいは中性化による鉄筋腐食の形態と速度, 土木学会論文集, No. 690/V-53, pp. 83-93, 2001.
- 10) 水流徹, 前田龍, 春山志郎: 交流法腐食モニターの局部腐食への適用, 防食技術, 28, pp. 638-644, 1979.
- 11) 宮里心一, 大即信明: コンクリート工学論文集, 既存鉄筋コンクリート部材中のマクロセル腐食速度の推定, Vol. 12, No. 2, pp. 93-104, 2002.
- 12) 松村卓郎, 金津務, 西内達雄: 海岸近くの大気中に位置するコンクリート構造物の鉄筋腐食進行評価手法, 土木学会論文集, No. 634/V-45, pp. 303-314, 1999.
- 13) 村田二郎, 長瀧重義, 菊川浩治共著: 土木材料コンクリート第 3 版, 共立出版株式会社, p. 102, 2001.
- 14) 増子昇: 塗膜下腐食の発生と進行, 防食技術, No. 30, pp. 699-704, 1981.
- 15) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭: 化学辞典, (株)東京化学同人, p. 275, 1994.
- 16) J. M. ウェスト著, 柴田俊夫訳: 腐食と酸化, 産業図書(株), pp. 33-35, 1983.
- 17) Alexander, B.J. and Foley, R.T.: Anion Dependence of the Activation Energy for Iron Corrosion, Corrosion, 31, No. 4, pp. 148-149, 1975.
- 18) Podesta', J. J. and Arvia, A.J.: Kinetics of the anodic dissolution of iron in concentrated ionic media, Electrochimica Acta, 10, pp. 171-182, 1965.
- 19) Waard, C.D. and Williams, D.E.: Carbonic Acid

Corrosion of Steel, Corrosion, 31, No.5, pp.177-181, 1975.

Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes, Chemical and Concrete Research, 11, pp.395-406, 1981.

- 20) Page, C.L. and Lambert, P. : Kinetics of Oxygen Diffusion in Hardened Cement Pastes, Journal of Materials Science, 22, pp.942-946, 1987.

(2003. 11.27 受付)

- 21) Page, C. L., Short, N.R. and Tarras, A.E. :

TEMPERATURE DEPENDENCY OF CORROSION RATE OF STEEL BARS IN CONCRETE INFLUENCED BY MATERIAL SEGREGATION

Takahiro NISHIDA, Nobuaki OTSUKI, Jyunpei HAMAMOTO,
Melito BACCAY and Kyoku CHIN

Concrete is easily affected by material segregation because it is composed of several materials (such as cement, water, aggregate, etc.) that have different properties. Material segregation greatly affects the durability of concrete due to steel corrosion. Since steel corrosion in concrete is an electrochemical process, therefore, acceleration of the electrochemical reaction depends on temperature. However, there are only few researches dealing with above subjects. Therefore, the objectives of this paper are as follows; (1) to evaluate the influence of material segregation on concrete property, (2) to evaluate the influence of material segregation on corrosion rate of steel bar in concrete and (3) to evaluate the temperature dependency of corrosion rate of steel bar in concrete affected by material segregation.