

論文 鉄筋腐食発生限界塩化物イオン量の定量評価に関する実験的検討

石田 健太^{*1}・武若 耕司^{*2}・山口明伸^{*3}・前田 聡^{*4}

要旨：現在のコンクリート標準示方書において、耐久性照査の際に必要な発錆限界塩化物イオン濃度を 1.2kg/m^3 としている。しかし、鉄筋の腐食発生状況は、さまざまな条件によって変化すると考えられるものの、その検討は未だ十分ではない。そこで、本研究では、鉄筋の発錆限界塩化物イオン濃度に着目し、コンクリート環境を模擬したアルカリ溶液中における純鉄の腐食実験を行い、その溶液実験結果を基に実際のコンクリート中での発錆限界塩化物イオン濃度を推定した。その結果、鋼材発錆時の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 、および発錆限界塩化物イオン濃度について、定量的な知見を得ることができた。

キーワード：塩害、発錆限界塩化物イオン濃度、 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 、鉄筋腐食、分極、pH

1. はじめに

通常、コンクリート中の細孔空隙水は飽和した水酸化カルシウム（以下、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と称す）の溶液中に水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを含むアルカリ溶液として存在しており、その pH は 12.5 ~ 13.0 程度である。このような強アルカリ性環境下において、鉄筋はその表面に数 nm 程度の緻密な酸化物層、いわゆる不動態皮膜を形成しているため、鉄筋は腐食作用から保護されている。この皮膜の安定性ならびに保護性はコンクリート中の pH に依存しており、pH が高いほど、一般にこの皮膜による保護性はよい。しかし、アルカリ成分の溶出や炭酸化によってコンクリート中のアルカリ度が低下したり、塩化物イオンにより不動態皮膜が破壊されたりすると、鉄筋は活性状態となり、腐食しやすくなる。

これまで、アルカリ性水溶液中における鉄筋の不動態皮膜が破壊されるか否かについては、不動態皮膜を破壊する塩化物イオンと不動態皮膜の形成に關与する水酸化物イオンのモル比（以下、 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ と称す）によって、理論的には支配されていると考えられており、塩化物

イオンを含む $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中での軟鋼の腐食実験から、 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が 0.6 以下であれば、鋼は腐食しないとされている¹⁾。一方、現在のコンクリート標準示方書によると、常に塩化物イオンの拡散浸透を受けるような海洋環境下のコンクリート構造物では、塩化物イオンの侵入に伴う鋼材腐食に関する照査を行わなければならない、その照査の際に必要な発錆限界塩化物イオン量を、示方書中ではコンクリート単位容積あたりの全塩化物イオン量で 1.2kg/m^3 としている²⁾。その一方、発錆限界塩化物イオン濃度は単位セメント量によって影響を受け、コンクリート単位容積中の総量 kg/m^3 で発錆限界塩化物イオン濃度を表記するよりも単位セメント量の従量で表記するほうが、より適切に限界値を表現できるという報告もある³⁾。また、コンクリート表面から内部に浸透した塩化物イオンは、細孔溶液中に塩化物イオンとして存在し不動態皮膜を破壊する自由塩化物イオンと、フリーデル氏塩としてセメント水和物中に取り込まれたり、細孔壁に電気的に固定されたりして不動態皮膜を破壊する作用のない固定塩化物イオンに大別される。例えば、普通ポルトランドセ

*1 鹿児島大学大学院理工学研究科海洋土木工学専攻（正会員）

*2 鹿児島大学工学部海洋土木工学科教授 工博（正会員）

*3 鹿児島大学工学部海洋土木工学科助教授 博（工）（正会員）

*4 鹿児島大学工学部海洋土木工学科研究員 博（工）（正会員）

メントを使用したコンクリートに比べて、混和材に高炉スラグやフライアッシュを用いたコンクリートでは固定塩化物イオン量が増加し⁴⁾、発錆限界の全塩化物イオン量は大きくなることも予想される。

このように、コンクリート中の鉄筋に腐食を引き起こす因子には、種々のものがあるばかりでなく、それらが複雑な相互作用を及ぼすので、不明な点も多く、検討は未だ十分ではない。そこで、本研究では、塩化物イオンによるコンクリート中の鉄筋の腐食発生状況を検討するために、コンクリート環境を模擬したアルカリ溶液中における純鉄の腐食実験を行い、鉄の腐食発生に及ぼす $[Cl^-]/[OH^-]$ や塩化物イオン濃度の影響を定量化するとともに、その溶液実験結果を基に実際のコンクリート中での発錆限界塩化物イオン量の推定を行った。

2. アルカリ溶液中における鉄の腐食実験

2.1 実験概要

図-1 にアルカリ溶液中における鉄の腐食実験の概要を示す。腐食を検討する鉄には、純度 99.5%、0.1mm の極細鉄線を長さ 17cm のリング状として用いた。著者らはこれまでに、鉄をそのまま飽和 $Ca(OH)_2$ と塩化ナトリウム(以下、NaCl と称する)の混合液に浸漬させただけでは、鉄を腐食させるのに長時間を要することを確認している⁵⁾。そこで鉄の腐食感受性を高めるため、鉄線を陽極として自然電位から貴な方向へ一定の電位だけ分極させた状態で混合液に浸漬させ実験を行った。なお、この場合の鉄線の分極電位は照合電極を用い定電位状態で管理した。

表-1 に実験の要因と水準を示す。浸漬溶液の pH はコンクリート中の細孔溶液を想定して 12.5 および 13.0 の 2 水準、鉄線の分極電位は 100~600mV の範囲で 4 水準とした。一方、前述したように、アルカリ溶液中の鉄の腐食性は $[Cl^-]/[OH^-]$ に支配されていると考えられており、本実験においては、飽和 $Ca(OH)_2$ と NaCl の混合液の $[Cl^-]/[OH^-]$ を 0.05~0.35 の範囲

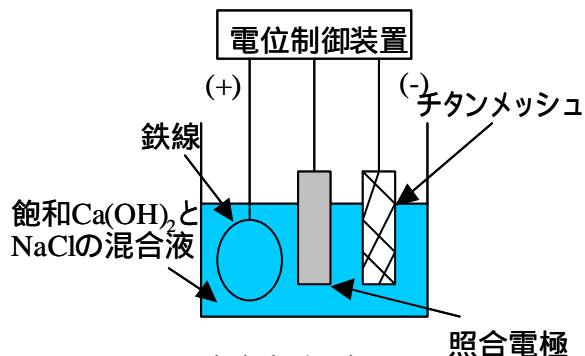


図-1 腐食実験の概要図

表-1 実験の要因と水準

要因	水準
浸漬溶液のpH	12.5, 13.0
鉄線の分極電位 (mV)	100, 200, 400, 600
$[Cl^-]/[OH^-]$	0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35

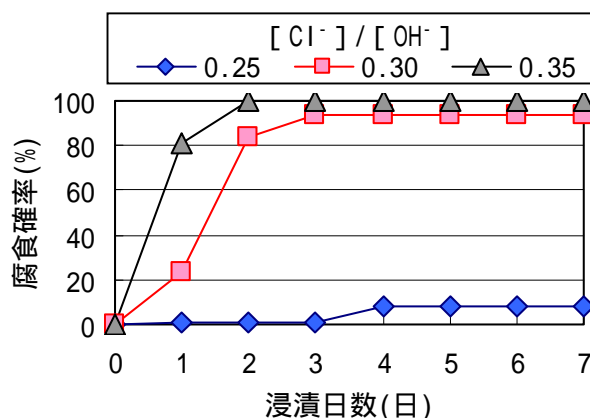


図-2 分極電位 400mV における浸漬日数と腐食率の関係 (pH12.5)

の 7 水準で実験を行った。実験では、予め pH を測定した飽和 $Ca(OH)_2$ 水溶液に、目標の $[Cl^-]/[OH^-]$ になるよう適量の NaCl を添加させ、その後、再度 pH を測定し (NaCl を添加することでアルカリ溶液の pH が若干低下する)、その pH ならびに添加した NaCl 量から最終的な $[Cl^-]/[OH^-]$ を算出した。なお、この濃度比は目標値から ± 0.01 の範囲で管理しながら実験を行った。また、同一の実験条件下において、少なくとも 20 本以上の鉄線で実験を行い、腐食性を検討することにした。

なお、鉄線における腐食発生については、鉄線が極細であることから、腐食が発生するとた

だちに破断すると考え、鉄線破断が目視で確認されたものを「腐食した」と判断した。

2.2 実験結果および考察

一例として、図-2には、浸漬溶液のpHを12.5とし、分極電位400mVとした場合における鉄線の腐食確率の経時変化を示す。ここで、腐食確率とは、同一の分極電位および $[Cl^-]/[OH^-]$ において実験を行った20本以上の鉄線のうち、腐食した鉄線の割合を累計百分率で示したものである。この結果より $[Cl^-]/[OH^-]$ の如何に拘らず、時間の経過とともに、腐食する鉄線が増えており、特に $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.3以上の場合には、浸漬実験3日目までには90%以上の鉄線が腐食する傾向が見られた。なお、今回の実験では、念のため7日目まで浸漬を継続し、鉄線の腐食性を判定している。

表-2にpH12.5の浸漬溶液における実験結果として、各分極電位の $[Cl^-]/[OH^-]$ ごとに、鉄線の実験本数、浸漬実験7日目までの腐食本数および腐食確率を示す。全体的な傾向として、分極電位の如何に拘らず、 $[Cl^-]/[OH^-]$ が大きくなると、腐食確率も高くなること、また、 $[Cl^-]/[OH^-]$ が同じ場合でも分極電位が大きくなると腐食確率は高くなる傾向にあることが、確認できる。

図-3は、表-2の中から $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.25、0.30および0.35の結果を抽出し、分極電位と腐食確率の関係を示した。このうち $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.25の場合に着目すると、分極電位600mVでは腐食確率100%となっているものの、分極電位が400mVよりも低い場合には10%以下となり、さらに分極電位が200mVより低い場合には、腐食確率は5%以下となった。また、分極電位100~400mVの範囲では、 $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.30から0.25と小さくなると腐食確率が急激に低下する状況も認められた。さらに、図中の分極電位と腐食確率関係を参考にすれば、鉄線を分極していない状態(分極電位0mV)における鉄線の腐食確率を推定してみると、 $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.25以下の環境ではほとんど腐食し

表-2 pH12.5の浸漬溶液における実験結果

分極電位 (mV)	$[Cl^-]/[OH^-]$	実験本数	腐食本数	腐食確率 (%)
100	0.25	21	1	5
	0.30	21	13	62
	0.35	21	14	67
200	0.25	21	1	5
	0.30	22	16	73
	0.35	21	21	100
400	0.25	24	2	8
	0.30	30	28	93
	0.35	21	21	100
600	0.10	55	0	0
	0.15	32	25	78
	0.20	30	28	93
	0.25	24	24	100
	0.35	21	21	100

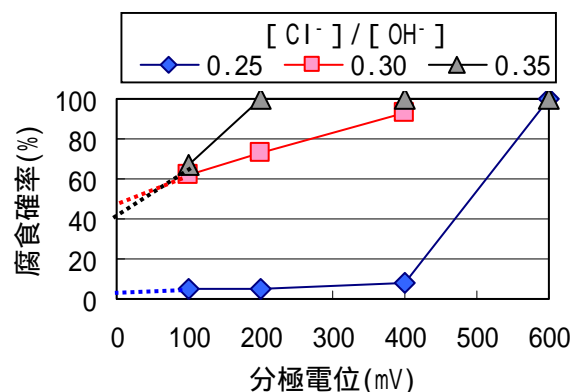


図-4 pH13.0の浸漬溶液における各 $[Cl^-]/[OH^-]$ の分極電位と腐食率の関係

ない状態が予想されるのに対して $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.30~0.35程度になると、分極させなくても約40~50%の腐食確率となると推察された。したがって、これらのことを総合すると、少なくともpH12.5の環境では、 $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.25~0.30の間に非腐食から腐食に移行する遷移域が存在する可能性が高いと考えられた。

表-3にはpH13における実験結果の一覧を示す。pH13の環境でも、pH12.5と同様に、 $[Cl^-]/[OH^-]$ が同じ場合でも分極電位が大きくなると腐食率は高くなる傾向にあることが確認できる。また、分極電位400mVの場合には $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.25から0.15へ小さくなると急激に腐食確率が低下したものの、200mVの場合には

[Cl⁻]/[OH⁻] が 0.35 ~ 0.10 の範囲での鉄線の腐食確率が徐々に低下する傾向にあった。

表-3 の中から [Cl⁻]/[OH⁻] が 0.10, 0.15, 0.20 および 0.30 の結果を抽出し, 分極電位と腐食確率の関係を図-4 に示した。[Cl⁻]/[OH⁻] が 0.10 の場合, 分極電位の如何に拘らず腐食率は 10% 未満と極めて低く, 分極させない場合には鉄線が腐食しないと推定された。これに対し, [Cl⁻]/[OH⁻] が 0.20 および 0.30 の場合には, いずれの分極電位においても腐食確率は 40% 以上となっており, この傾向から分極なしの状態を推定しても 20 ~ 30% の確率で腐食発生が予想された。なお, [Cl⁻]/[OH⁻] が 0.15 の場合には今回の実験範囲では分極電位と腐食確率の関係は明確ではないが, 図-3 の pH12.5 における [Cl⁻]/[OH⁻] = 0.25 の状況と腐食確率が比較的類似していることから, この場合には分極なしの状態において腐食確率は比較的低いと推定される。ただし, このケースでは, 完全には腐食発生を否定は出来ないことも考慮すると, 現状では, pH13 の環境においては [Cl⁻]/[OH⁻] が 0.10 ~ 0.20 の間で鉄線が腐食し始めているものとするのが妥当であろう。

3. コンクリート中における鉄筋腐食発生限界塩化物イオン量の推定

3.1 推定方法

コンクリート環境を模擬したアルカリ溶液中における鉄の腐食実験結果を踏まえ, 実際のコンクリート中で鉄筋が腐食を開始する時の全塩化物イオン量を推定した。以下にその推定方法を示す。

まず, コンクリート中の細孔溶液の pH および溶液中の [Cl⁻]/[OH⁻] が明らかな場合には, 細孔溶液中の自由塩化物イオン量を pH と [Cl⁻]/[OH⁻] から求めることができる。次に, 水セメント比に対応するコンクリート中の細孔溶液量が与えられれば, コンクリート 1m³ あたりの自由塩化物イオン量を算定できる。さらに, 石田らの提案による (1) 式を用いると⁶⁾, 自由塩

表-3 pH13.0 の浸漬溶液における実験結果

分極電位 (mV)	[Cl ⁻]/[OH ⁻]	実験本数	腐食本数	腐食確率 (%)
200	0.10	20	0	0
	0.15	20	3	15
	0.20	20	8	40
	0.25	20	5	25
	0.30	20	10	50
	0.35	20	11	55
400	0.05	10	0	0
	0.10	20	1	5
	0.15	20	2	10
	0.20	20	10	50
	0.25	16	14	88
	0.30	29	23	79
	0.35	19	19	100

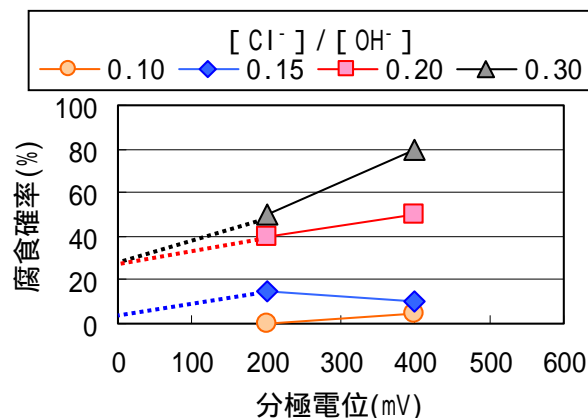


図-4 pH13.0 の浸漬溶液における各 [Cl⁻]/[OH⁻] の分極電位と腐食率の関係

化物イオン量からコンクリート中の可溶性塩化物イオン量を推定できる。

$$C_{\text{sol}} = 2.3 \times C_{\text{free}}^{0.56} \quad (1)$$

ここで, C_{sol} = 単位結合材あたりの可溶性塩化物イオン量 (wt %), C_{free} = 単位結合材あたりの自由塩化物イオン量 (wt %) である。なお, 可溶性塩化物イオンとは, JCI-SC4 に規定された方法により 50 の温水で抽出された塩化物イオンである。一方, セメントや混和材の種類に対応した可溶性塩化物イオン量と固定化塩化物イオン量との関係については, これまでにも検討されており, 知見も比較的多く得られている^{4), 7)}。したがって, これらの既往の結果も考慮し

表-4 全塩化物イオン量を推定する際に用いた要因と水準

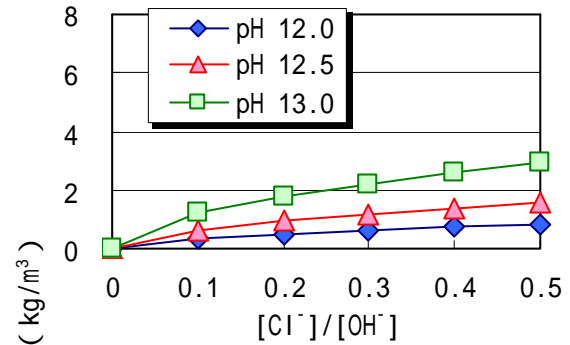
要因	水準
コンクリート中のpH	12.0, 12.5, 13.0
コンクリート中の細孔溶液量(%)	15, 20, 25
$[Cl^-]/[OH^-]$	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5
単位セメント量(kg/m ³)	300, 400, 500
可溶性Cl : 固定化Cl	7:3, 6:4, 5:5

て、可溶性塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の関係を与えることにより、固定塩化物イオン量が得られ、最終的には、全塩化物イオン量を推定することができる。

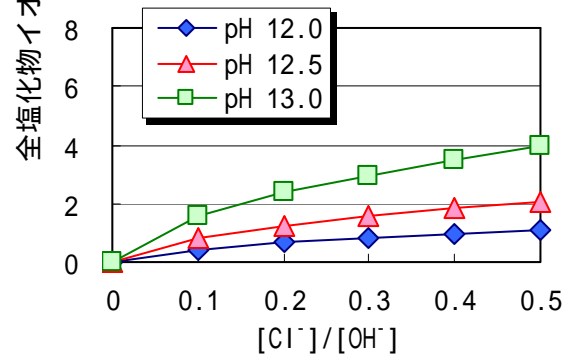
以上の手順で全塩化物イオン量を求めるにあたり、仮定として用いたパラメータをとりまとめて表-4に示す。これら水準は、既往の研究などを参考として、実際のコンクリートである程度の妥当性があると考えられるものを選んだ。

3.2 推定結果および考察

図-5に可溶性塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の比を6:4、単位セメント量を300kgと仮定した場合の、全塩化物イオン量の推定結果を細孔溶液ごとに示す。まず、細孔溶液量の如何に拘らず、pHが高くなるのに伴い、全塩化物イオン濃度も大きくなっている。またpHが同じ場合には、細孔溶液量が多くなると若干ではあるが全塩化物イオン濃度も大きくなるようである。ここで、今回のアルカリ溶液中での鉄線の腐食実験から、pH12.5の細孔溶液において $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.25~0.30の間で鉄筋が腐食を開始するとした場合の全塩化物イオンを求めると、細孔溶液量15vol.%では約1.0kg/m³、細孔溶液量25vol.%では約1.5kg/m³となっていることが確認できる。さらに、pH13.0の場合には $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.1~0.2の範囲で腐食発生となっていることから、発錆限界塩化物イオン量は細孔溶液量15vol.%で約1.0~2.0kg/m³、細孔溶液量25vol.%では約1.5~2.5kg/m³となることも確認できる。



a) 細孔溶液量：15vol.%



b) 細孔溶液量：25vol.%

図-5 $[Cl^-]/[OH^-]$ と全塩化物イオン量の関係(単位セメント量: 300kg/m³, 可溶Cl: 固定Cl = 6:4)

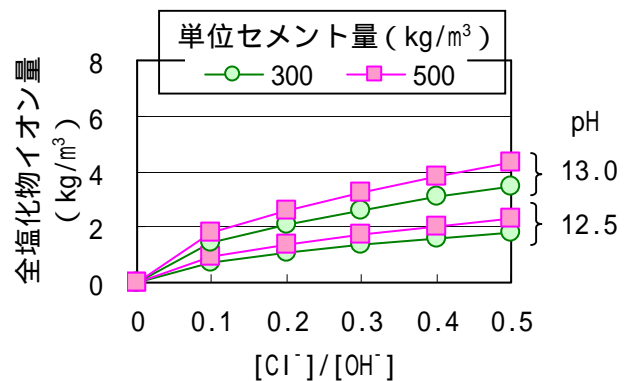


図-6 $[Cl^-]/[OH^-]$ と全塩化物イオン量の関係(細孔溶液量: 20vol%, 可溶Cl: 固定Cl = 6:4)

図-6に、細孔溶液量20%、可溶性塩化物イオン量と固定塩化物イオン量の比が6:4と仮定した場合の全塩化物イオン量を単位セメント量が異なる場合について示す。この結果を基に、単位セメント量が異なる場合の発錆限界塩化物イオン量の相違を見ると、pH12.5で $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.30の場合、単位セメント量が300kg/m³から500kg/m³に増えると、発錆限界塩化物イオン量は、約1.4kg/m³から1.7kg/m³に増加し、pH13

で $[Cl^-]/[OH^-]$ が 0.15 の場合、約 1.8kg/m^3 から 2.2kg/m^3 に増加する。

さらに、図-7 には、pH12.5、細孔溶液量 20vol.%、単位セメント量 300kg/m^3 と仮定した場合の全塩化物イオン量を塩化物イオンの固定化割合が異なる場合について比較して示す。今回のアルカリ溶液の実験から pH12.5 の細孔溶液において $[Cl^-]/[OH^-]$ が 0.25~0.30 の間で鉄筋が腐食を開始するとした場合の全塩化物イオンは、固定化割合が 30% の場合で約 1.0kg/m^3 、50% では約 1.5kg/m^3 となっており、塩化物イオンの固定化量が大きくなると発生限界全塩化物イオン量も増えることになる。

4. まとめ

発錆限界塩化物イオン濃度に着目し、コンクリート環境を模擬したアルカリ溶液中における純鉄の腐食実験を行った。さらに、その溶液実験の結果を基に、コンクリート中での発錆限界となる全塩化物イオン量の推定を行った。以下に、得られた結論を示す。

- (1) アルカリ溶液中における鉄の腐食試験より、pH12.5 では、 $[Cl^-]/[OH^-]$ が 0.25~0.30 の間に、pH13.0 では $[Cl^-]/[OH^-]$ が 0.10~0.20 の間に、非腐食から腐食に移行する遷移域が存在しているものと考えられた。
- (2) コンクリート中の細孔溶液の量やその pH、可溶性塩化物イオン量と固定化塩化物イオン量の比ならびに単位セメント量をパラメータとして、コンクリート中の全塩化物イオン濃度と細孔溶液中の $[Cl^-]/[OH^-]$ の関係を定量化させた。
- (3) 上記(2)の結果を基に、鉄筋腐食限界全塩化物イオン量を推定し、今回の解析の範囲では、その値が $1.0\sim 2.5\text{kg/m}^3$ の範囲にあり、その量が、細孔溶液の pH や単位セメント量などに依存することを定量的に評価することができた。

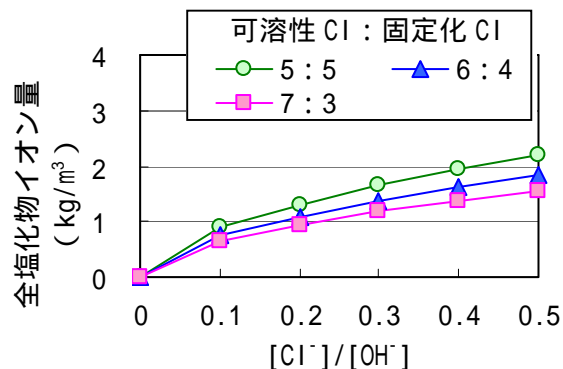


図-7 $[Cl^-]/[OH^-]$ と全塩化物イオン量の関係 (pH12.5, 細孔溶液量: 20%, 単位セメント量: 300kg/m^3)

参考文献

- 1) 小林一輔編集, 小林豊治, 米澤敏男, 出頭圭三共著: コンクリート構造物の耐久性診断シリーズ 3, 鉄筋腐食の診断, 森北出版, 1993
- 2) 土木学会: コンクリート標準示方書 [施工編], 2002.3
- 3) 細川佳史, 森大介, 山田一夫, 大竹淳一郎: コンクリート中における塩化物イオンの鋼材発錆限界濃度の表記に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp909-914, 2004
- 4) 石田哲也, 丸屋剛, 宮原茂禎: 高炉スラグ微粉末とポゾランを使用したセメント硬化体の塩分平衡特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp673-678, 2005
- 5) 武若耕司, 山本悟: コンクリート中の塩化物浸透過程非破壊モニタリングシステムの開発研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, pp1183-1188, 2001
- 6) 石田哲也, 丸屋剛, 宮原茂禎: 異なる鉱物組成ならびにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp849-854, 2004
- 7) 平尾宙, Hassan ZIBARA, 高橋晴香, 山田一夫: 塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp855-860, 2004