論文 酸化性環境から還元性環境に至るコンクリート中鋼材の分極特性に 関する研究

金子 聡志*1·朝瀬 康平*2·石川 光男*3·関 博*4

要旨:地下50~100mに建設されるRC構造体の鋼材の電気化学的特性を検討する。地下空間では,酸素存在下での酸化性腐食から,酸素の供給が遮断された還元性腐食へと移行する。これらの環境を再現した実験槽にコンクリート供試体を浸漬し電気化学的測定を行った。還元性環境移行後,自然電位は-900~-1000mV(vs.CSE)程度で安定した。酸化性環境及び還元性環境において不動態維持電流密度を測定すると共に,アノード分極曲線を測定し酸化性環境から還元性環境に至る分極特性の移り変わりを示した。 キーワード:還元性環境,酸化性環境,鋼材腐食,酸化還元電位,分極特性

1. はじめに

我が国ではエネルギー資源の大部分を輸入に依存し ている。環境を守りながら持続的な経済発展を続けてい くための手段の一つとして,核燃料サイクルを軸とした 原子力発電の利用を推進している。原子力発電は,他の 発電方式に比べ,燃料の価格や供給面で安定しているこ と,発電の過程で地球温暖化の原因となる二酸化炭素を 排出しないなどの特徴を有しており,我が国の発電電力 量の約3割をまかなう基幹電源となっている。しかし, 使用済み核燃料を無害化する技術はいまだ開発されてお らず,比較的安定した密閉空間である地下に処分するこ とが現在の技術で可能性のある方法となっている。現在 様々なシナリオを想定し地下における放射性廃棄物処分 施設の検討がなされている。

本研究では、50~100mの地下地盤に建設される、低 レベル放射性廃棄物処分施設のようなRC構造体の鉄筋 腐食の機構に関して実験的に検討した。RC構造体は気 中で建設され、50~100年をかけて徐々に酸素を必要と する酸化性環境から酸素が存在しない還元性環境に移行 すると想定される。コンクリート中の鉄筋は、不動態皮 膜の形成により腐食が抑制されると思われるが還元性環 境ではさらに腐食速度は低下すると考えられる。酸化性 環境でのコンクリート中鉄筋の腐食に関しては今までに も多くの研究が報告されているが、酸素の供給のない環 境に至る過程でのコンクリート中鉄筋の腐食に関する研 究例は皆無に近い。また、低レベル放射性廃棄物処分施 設の建設される地盤は地下水の塩化物含有量が極めて低 い場所が想定されており、外部からの塩化物侵入は考慮 の対象外となっている。周辺岩盤の最低温度は10℃程度 であるが埋設後の施設内は,放射性廃棄物の崩壊熱作用

により,一時的に 60℃程度まで上昇する¹⁾。

本研究は、酸化性環境から還元性環境に移行する期間 における RC 構造体中の鉄筋の腐食機構を、電気化学的 特性を得ることによって明確にすることを目的とした。 このために、実際の環境に類似した条件に供試体を設置 し、電気化学的試験により自然電位、不動態維持電流の 測定およびアノード分極試験を実施することとした。

2. 想定される腐食機構

図-1に鉄の電位-pH図(Pourbaix図)を示す²。コン クリート中の鉄筋表面の pH は 12 程度と考えられ,領域 C における反応が進むものと思われる。この領域におけ る腐食機構は図-2 と予想される^{3,4)}。地中空間において 酸化性環境で生成される Fe_2O_3 から Fe_3O_4 への還元や H_2 の発生が予想される。不動態皮膜の還元の際には,鉄筋 から鉄イオンが溶解し、ごく短時間で Fe_3O_4 が形成して いるものと思われる。コンクリート中では、 $Fe_2O_3 \ge Fe_3O_4$ の酸化還元電位は、1 気圧・50°C・pH12 においては、-864 mV(vs.CSE)となる²⁾。



*1 早稲田大学大学院 創造理工学研究科建設工学専攻 (正会員)
*2 早稲田大学大学院 創造理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)
*3 石川技術士事務所
*4 早稲田大学 創造理工学部社会環境工学科教授 工博 (正会員)



3. 実験概要

3.1 供試体諸元

本実験で使用する供試体の材料を表-1 に、コンクリ ートの配合を表-2にそれぞれ示す。コンクリートは比 較的単位セメント量の少ない配合とし、塩化物を含まな いものとした。また、供試体の形状と寸法を図-3に示 す。作用極は磨き丸鋼(SS400)を,対極は安定性の高い白

	表-1 供試体の材料
セメント	早強ポルトランドセメント
水	水道水(20°C)
粗骨材	硬質砂岩・20℃管理
	最大寸法 10 mm
~ 日 日	混合砂・20℃管理
邢田月初	(川砂 25%,陸砂 75%)
混和剤	高性能AE減水剤
作用極	磨き丸鋼(SS400) φ10mm
対極	白金メッキチタン線 φ1.6mm
照合電極	鉛照合電極

金メッキチタン線を使用し、リード線を取り付け両端に エポキシ樹脂塗装を施すことにより露出面積を 31.4cm² に設定した。照合電極はコンクリート埋込み型の鉛照合 電極を使用した。コンクリートは上方から打ち込み、テ ーブルバイブレーターを用いて締固めを行った。供試体 4方向にエポキシ樹脂塗装を施し、酸素の拡散を一方向 に限定し、作用極・対極のかぶりを同一にした。水セメ ント比が比較的大きく、溶液中に浸漬した状態で電気化 学的測定を行うため、コンクリート抵抗による影響は十 分に小さいものと考えた 5,6。

3.2 実験要因

本実験の実験要因を表-3に示す。主な実験要因は, 事前の鉄筋の腐食生成方法(シリーズAおよびシリーズ B) である。その後の供試体の設置環境は浸漬条件とし て、低レベル放射性廃棄物処分施設の建設段階を想定し た酸素濃度 6ppm・20℃に浸漬した後, 操業段階初期を 想定し 0ppm・50℃へ移行し継続的な変化を測定した。 また,バブリング (アルゴンガスによる) に移す前,バ



図-3 供試体の形状と寸法

粗骨材の	スランプ	水セメント	空気量	細骨材率	単位量 (kg/m ³)						
最大寸法		比			水	セメント	細骨材	粗骨材	混和剤		
(mm)	(cm)	(%)	(%)	(%)	W	С	S	G	Α		
10	12±2.5	65	5±1.5	50	159	245	922	949	0.269		

表-2 コンクリートの配合

									~ `														
	シリーズ		シリーズA(乾湿繰返し養生)									シリーズB (定電位アノード溶解)											
	供試体	A2	A2 A4 A6 A7 A8 A9 A13 A14 A16 A17 A18 A19 A20 A21							A21	B1	B4	B5	B6	B7	B9	B10	B11					
ш,	照合電極の有無	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •					٠	•															
鋼	バブリング前	•	•													•							
材設	還元性環境 10週目			•	•												•						
面破壞	還元性環境 20週目					•	•											•					
察嫁	継続測定							•	•	•	•	•	•	•	٠				•	•	•	•	•
浸漬	6 p p m • 20℃ →0 p p m • 50℃			•	•	•	•	•	۲	۲	۲	۲	•	•	۲		٠	•	●	•	•	۲	•
条 件	6ррт 20°С	•	•													•							
測	自然電位	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	٠	•	•	•	•	•	•	•	•
定項	不動態 維持電流				•				•			•				•	•	•	•	•	•	•	•
目	アノード分極								•			•	•		•			•	•		•	•	•

表一3 実験要因

ブリング後の還元性環境 10 週目及び 20 週目にコンクリ ートを破壊し,鋼材の表面状態を観察した。実験項目と して自然電位および不動態維持電流密度を測定し,鉄筋 アノードの分極試験を実施した。

3.3 酸化性環境の再現

本研究では、酸化性環境においては鉄筋表面に酸化鉄 の層が一様に形成されるものと想定している。短期間で この状態を再現するために以下の2つの方法で酸化皮膜 の形成を促進させることとした。

(1) シリーズA(乾湿繰返し養生)

打設後室温20℃で10日間気中養生を行った。その後, 恒温恒湿装置を使用し,高温高湿(50℃・95%・5日間)と 低温低湿(20℃・35%・2日間)の環境を1サイクルとし117 日間繰り返した。その後,材齢200日まで20℃の水中養 生を行った。

(2) シリーズ B(定電位アノード溶解)

打設後 127 日間は室温 20℃の気中養生を行った。その 後,供試体内が十分に湿潤状態になるように 10 日間水酸 化カルシウム溶液中に浸した後,定電位アノード溶解を 行った。酸化鉄(自然電位から Fe₂O₃)の平衡状態を保つよ うに,ポテンショスタットを使用し酸素発生電位を下回 る電位(0Vvs.CSE)まで上昇させた状態を維持して 19 日 間通電を行った。

3.4 還元性環境の再現

図-4に実験装置を示す。還元性環境を再現するため、 浸漬溶液にアルゴンガスによるバブリングを施した。バ ブリング後の1日以内で酸素濃度0ppmとした。また、外 気の浸入を遮断するために密閉空間を作り、アルゴンガ スの入口と出口を制限し、ガス洗浄瓶を通過させること で密閉性を確認した。密閉空間を確保するために水位維 持コントローラーを設置し、蒸発により水位が低下する と自動的に水が補給される工夫を行った。地下空間での 温度は、放射性廃棄物の崩壊熱の影響で最大60℃程度ま で上昇するが50年程度で30℃前後に安定するとされてい る⁷⁾。本実験では長期での安全側の環境を再現すること とし、高い温度に近い水温を設定した。このため、恒温 水槽加熱装置を設置し浸漬溶液を50℃で一定に保った。 また、供試体浸漬後の浸漬溶液の溶存酸素を随時計測す るために溶存酸素計を設置し,継続的に溶存酸素を測り, 酸素濃度0.00ppmの還元性環境が保持されている事を確 認した。さらに,有効な電気化学的測定データを得るた めシールドすることとして、試験槽を覆うようにアルミ 箔を張り付けた。以上の実験装置により、材齢200日目よ り還元性環境を再現した浸漬試験を実施した。

3.5 測定方法

(1) 自然電位測定

鉛照合電極を使用し、各供試体の鉄筋-鉛照合電極間 の自然電位の測定を継続的に行った。また、測定データ は飽和硫酸銅電極基準(mVvs.CSE)に変換した。鉛照合電 極を埋め込んでない供試体は、浸漬溶液中に設置した外 部の鉛照合電極を使用して鉄筋の自然電位を測定し、外 部の鉛照合電極と各供試体の鉛照合電極の電位差を平均 した値を用いて浸漬溶液とコンクリート供試体の液間電 位差を補正した。



図-4 実験装置

(2) 不動態維持電流密度測定

作用極(鉄筋)-対極(Pt)-照合電極(鉛)として,ポテン ショスタットを使用し不動態維持電流密度を計測した。 図-5(a)に不動態維持電流密度測定時の電流密度-電位 及び(b)に時間-電流密度の関係を示す。区間①-②では, 自然電位から 50mV アノード分極(捜引速度 10mV/min) させることで応答電流値が大きくなる。区間②-③では, 電位を保持し応答電流値を計測し続けることで応答電流 値は不動態形成に必要とされる値まで時間とともに減少 し,安定した応答電流値を不動態維持電流密度とした。 酸化性環境及び還元性環境において応答電流は 1~2 時 間程度で一定になるため,今回はより安定している5 時 間後の値を応答電流とした。アルゴンガスによるバブリ ング前の酸化性環境及びアルゴンガスバブリング後の還 元性環境移行後 20 週目で測定を行った。

(3) 鉄筋アノード分極

作用極(鉄筋)ー対極(Pt)-照合電極(鉛)として,ポテン ショスタットを用いてアノード分極を行い,各供試体の 自然電位から-200mV(vs.CSE)までアノード分極を行った。 分極曲線測定時の掃引速度は全て 10mV/min とし,アル ゴンガスバブリング後の還元性環境移行後 10 週目及び 19 週目で測定を行った。

4. 実験結果および考察

4.1 自然電位の経時変化

(1) シリーズA(乾湿繰返し養生)

図-6にシリーズAにおける自然電位の経時変化を示 す。乾湿繰返し養生期間である酸化性環境では、概ね-100 ~-300mV(vs.CSE)程度であった。その後水中に浸漬をす ると-300~-500mV(vs.CSE)程度まで卑な値となった。さ らに、溶存酸素濃度 0ppm である還元性環境の実験槽に 移行すると、60 日程度で-900~-1000mV(vs.CSE)程度で 安定した。この値は既往の研究と同等の数値となってい る^{8,9}。

(2) シリーズ B(定電位アノード溶解)

図-7 にシリーズ B における自然電位の経時変化を示 す。自然電位の推移はシリーズ A と同様の傾向を示し, 気中養生期間である酸化性環境では概ね-100~ -300mV(vs.CSE)程度であった。その後水中に浸漬をする と-300~-500mV(vs.CSE)程度まで卑な値となった。溶存 酸素濃度 0ppm である還元性環境の実験装置に移行する と,30 日程度で-900~-1000mV(vs.CSE)程度で安定した。

(3) 自然電位の傾向

水中養生期間に電位が大きく卑に移行した。水中に供 試体を浸漬することで,鋼材表面に酸化剤である酸素の 供給が抑制されたため濃度分極が生じ,電位が卑になっ たものと考えられる。また,酸化性環境から還元性環境 に移行した際,シリーズ A では 60 日程度,シリーズ B では 30 日程度で電位が安定し-900~-1000mV(vs.CSE)程度で安定した。

4.2 不動態維持電流密度

(1) 測定結果

表-4にシリーズA及びBにおける隙間腐食などの生 じていない供試体の不動態維持電流密度の測定結果を示 す。アルゴンガスをバブリングする前の酸化性環境から アルゴンガスをバブリングした後の還元性環境20週目



にかけて不動態維持電流密度が増加し,25nA/cm²程度の 値を示した。

(2) 考察

本実験では、20℃の酸化性環境ではシリーズAの平均 が4.4nA/cm²、シリーズBの平均が1.7nA/cm²を示した。 また、50℃の還元性環境ではシリーズAの平均が 27.4nA/cm²、シリーズBの平均が24.3A/cm²となった。 本実験では酸化性環境から還元性環境に移行させる際、 温度を20℃から50℃に上昇させた。還元性環境にある鋼 材の、溶液中での腐食速度の研究によると、温度を30℃ に上昇させた場合に腐食速度は10倍程度となるとする 報告⁴⁾もあり、コンクリート鉄筋であっても還元性環境 での温度の影響は大きいものと推察された。

4.3 アノード分極特性

(1) 測定結果

図-8及び図-9にシリーズAのアノード分極曲線を, また図-10及び図-11にシリーズBのアノード分極曲 線を示す。アノード分極曲線を測定することで,電流値 が一時的に大きくなる電流ピークを確認した。

-400~-500mV(vs.CSE)の領域では、還元性環境 10 週目 の図-8および図-10において全ての供試体で電流ピー クが得られたが、19週目の図-9および図-11 では電流 ピークが小さくなる傾向にある。

-750~-850mV(vs.CSE)では,図-8および図-10の電流ピークよりも図-9および図-11の電流ピークでより 大きな値となった。

本実験を行っている浸漬溶液を pH 試験紙で測定した ところ pH は 12 程度であり,供試体を破壊した際に鋼材 表面の pH を測定したところ, pH12 程度であった。これ らの pH 値から,鉄筋表面では不動態皮膜は形成されて いるものと予想された。

	不動態維持電流密度(nA/cm ²)								
供試体	酸化性環境 バブリング前	還元性環境 20週目							
A7	5.5	未測定							
A14	5.5	35.4							
A18	2.2	19.4							
A平均	4.4	27.4							
B1	1.9	未測定							
B4	1.8	未測定							
В5	1.0	未測定							
B6	1.7	36.8							
В7	1.6	未測定							
В9	1.5	15.3							
B10	2.6	20.7							
B11	1.2	未測定							
B平均	1.7	24.3							

表-4 不動態維持電流密度



図-11 鉄筋のアノード分極曲線(シリーズ B:19 週目)

(2) 鉄筋のアノード分極挙動

-400~-500mV(vs.CSE)の領域に関しては,酸化性環境 から還元性環境に移行するに従って電流ピークが小さく なる傾向にある。-400~-500mV(vs.CSE)の領域では以下 の式(1)~(3)の反応が予想される¹⁰⁾。鉄の腐食反応により 生成した $Fe(OH)_2$ は更に $Fe(OH)_3$ に酸化する。酸素量が わずかで酸化速度が遅い場合に,初めに生じた $Fe(OH)_3$ とまだ変化しない $Fe(OH)_2$ が化合し Fe_3O_4 を生じる。こ の酸化還元電位は pH12 でおよそ-400 ~-500mV(vs.CSE) になる¹⁰⁾。従って還元性環境に移行するにつれてこの反 応が小さくなると考えられる。

$$Fe + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$$
 (1)

 $2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$ (2)

$$2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O$$
 (3)

-750~-850mV(vs.CSE)の領域に関しては,酸化性環境 から還元性環境に移行するに従って電流ピークが強くな る傾向にある。 $Fe_2O_3 \ge Fe_3O_4$ の酸化還元電位は,1気圧・ 50 $^\circ$ ・pH12においては,-864 mV(vs.CSE)であり²⁾ 今回の 結果に近い値となる。還元性環境に移行するに従って Fe_2O_3 から Fe_3O_4 の還元反応が大きくなり,鋼材表面に Fe_3O_4 が徐々に生成したものと思われる。

5. まとめ

本実験の範囲では、コンクリート中鉄筋の挙動に関し て以下の知見が得られた。

(1) 自然電位に関して

シリーズ A(湿繰返し養生)では,自然電位は還元性環 境移行後 60 日程度で,またシリーズ B(定電位アノード 溶解)では還元性環境移行後 30 日程度で-900~ -1000mV(vs.CSE)と卑な値に安定した。

(2) 不動態維持電流密度に関して

20℃の酸化性環境から 50℃の還元性環境に浸漬後, シ リーズA及びBともに不動態維持電流密度は増加する傾 向にあり, 25nA/cm²程度を示した。

(3) 鉄筋のアノード分極に関して

アノード分極曲線から,酸化性環境から還元性環境に 移行する環境に設定した場合以下の傾向が見られた。す なわち,-400 ~-500mV(vs.CSE)の領域ではピーク電流密 度が徐々に減少する傾向が見られた。また-750~ -850mV(vs.CSE)の領域では,還元された Fe_3O_4 が蓄積し, 還元性環境に移行するにつれてピークの電流密度が徐々 に増加する傾向を示した。

謝辞

本研究を実施するに当たり,清水建設株式会社の杉橋 直行氏にご協力を賜りました。ここに深く感謝の意を表 します。

本研究は科学研究費補助金(基盤研究(c)21560491)によ り実施したものであることを付記する。

参考文献

- 杉橋 直行,田中 博一,庭瀬 一仁,枝松 良展: 余裕深度処分施設におけるセメント系人ロバリア 内の鋼材腐食に関する一考察,土木学会第 63 回年 次学術講演会,CS05-43, pp.253-254, 2008.9
- Pourbaix, M. : Atras Of Electrochemical Equilibia In Aqueous Solutions, NACE, Houston, 1966
- 3) 徳山 清治,佐伯 悌:炭素鋼の腐食による水素ガ ス発生の実験的検討について,原環センタートピッ クス,NO. 55, pp.1-6, 2000.12
- 金子 昌章,三浦 律彦,藤原 愛,山本 正史: 還元性環境での金属腐食に起因するガス発生量評価,原環センター技術報告書,RWMC-TRJ-03001, pp.121,2004.3
- 5) 小林 豊治,米澤 敏男,出頭 圭三:鉄筋腐食の 診断,森北出版, pp.10-11, 2005
- 6) 宮川 豊章:鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向,土木学会,1997
- 7) 増田 良一, 佐々木 規行, 高村 尚, 奥津 一夫: トンネル型処分施設の施設内温度上昇に対する影
 響因子, 土木学会第63回年次学術講演会, CS05-46, pp.259-260, 2008.9
- 金子 聡志,朝瀬 康平,石川 光男,杉橋 直行, 関 博:酸化性環境から還元性環境に至るコンクリ ート中鋼材の腐食機構に関する実験的検討,土木学 会第 65 回年次学術講演会, CS7-055, pp.109-110, 2010.9
- 9) 朝瀬 康平,金子 聡志,関 博,石川 光男:酸 化性環境から還元性環境に至るコンクリート中鋼 材の腐食機構,土木学会関東支部第 37 回技術研究 発表会,v-36,2010.2
- 10) 三本木 貢治:鉄鋼腐食化学,朝倉書店, pp.83-86, 1976.12