# 論文 臭化物イオンによるコンクリート中の鉄筋腐食劣化とその対策

齊藤 亮介\*1・黒田 泰弘\*2・髙橋 圭一\*3・西田 浩和\*4

要旨: 臭化物イオンを原因とする鉄筋腐食劣化について知見を得るため、本研究ではアルカリ環境中におけ る臭化物イオンの腐食性を評価したほか、鉄筋の腐食対策として使用されている亜硝酸リチウム水溶液と高 含浸型シラン系含浸材について、その腐食抑制効果の有無を検証した。その結果、アルカリ環境中の鋼材に 対する臭化物イオンの腐食性は塩化物イオンと同等であること、亜硝酸リチウム水溶液と高含浸型シラン系 含浸材はともに臭化物イオンによる鉄筋腐食に対して腐食抑制効果が期待できること、高含浸型シラン系含 浸材の方がコンクリートへの浸透性が高く、同条件では安定した腐食抑制効果を発揮することを示した。 キーワード:鉄筋腐食、臭化物イオン、腐食抑制、シラン系含浸材、亜硝酸リチウム、分極試験

#### 1. はじめに

環境問題の側面から、1990年代よりフロンガスの規制 が強化されたことに伴い,水を冷媒とする吸収式冷凍機 や吸収式冷温水機が空調設備に広く使用されている。こ のような冷却システムには、図-1に示すように,水の 気化熱を利用して空調用水を冷却する方法が採用されて おり、冷却時に蒸発器で生じる水蒸気の吸収液として, 高濃度の臭化リチウム水溶液が用いられる<sup>1)</sup>。臭化リチ ウム水溶液中の臭化物イオンは鋼材に対する腐食性が高 いことから,吸収器(吸収液に水蒸気を吸着させる熱交 換器)や周辺部分の構成材料である炭素鋼や銅の高濃度 臭化リチウム水溶液中での腐食挙動は明らかにされ,有 効なインヒビターによる対策が立てられている<sup>例えば 2-5)</sup>。 一方で,吸収式冷凍機/冷温水器が設置される建物の構成 材料である鉄筋コンクリートへの影響については十分な 知見がなく,次章で紹介するように,臭化物イオンを原 因とした鉄筋腐食劣化事例が発生している。

これまでのコンクリート工学分野における鉄筋腐食 に関する種々の検討は、中性化や塩化物イオンの浸透を 対象とする場合がほとんどである。塩化物イオンについ ては、例えば土木学会のコンクリート標準示方書におい て、使用するセメントの種類によってコンクリート中の 鋼材腐食限界塩分濃度の算出式が規定されており、その 濃度は単位体積のコンクリートに対する全塩素の質量と して表現されている<sup>60</sup>。また、腐食抑制方法についても 電気防食や表面保護工など種々の手法に関してその効果 が報告されている<sup>60,217,0</sup>。これに対して、臭化物イオンに よる金属腐食に関する研究は、前述のように、吸収器内 の高温かつ高濃度臭化リチウム水溶液中での検討が主流 であり、コンクリート中の鋼材の腐食挙動については報 告されておらず、臭化物イオンの腐食限界濃度は不明で あるほか、臭化物イオンによる鉄筋腐食の予防対策は明



\*2 清水建設(株) 技術研究所 博士(工学) (正会員)
\*3 清水建設(株) 技術研究所

確になっていない。

そこで,本研究では,アルカリ環境中における臭化物 イオンの鋼材に対する腐食性を評価し、臭化リチウム水 溶液がコンクリートに浸透した場合の対策を決定すべく, 現在コンクリート中の鉄筋の腐食対策として使用されて いる亜硝酸リチウムと高含浸型シラン系含浸材の2種類 の防錆剤について, その効果を検証した。

# 2. 鉄筋コンクリートスラブの劣化調査事例

# 2.1 ひび割れと鉄筋の腐食状況

ある建物の空調機械室の鉄筋コンクリートスラブに, コンクリートの浮きを伴うひび割れが発生し、コンクリ

ートを斫ったところ,鉄筋腐食によるものであることが わかった。ひび割れと鉄筋の腐食状況を図-2に示す。 なお,ひび割れは目視確認できるものを記録しており, 図-2 には鉄筋腐食を原因とするものとその他の乾燥収 縮等を原因とするものの双方が含まれている。ひび割れ の発生時期を特定できなかったことから、腐食による浮 きが生じた部分を劣化部,それ以外を健全部と定義した。

# 2.2 コンクリートの蛍光 X 線分析結果

劣化原因を調査するため,劣化部のコンクリート片を 採取し、105℃で乾燥させた後に粉砕したものを試料とし、 蛍光 X 線分析に供した。その結果, 表-1 に示すように, 劣化部のコンクリートには塩素(Cl)ではなく, 臭素(Br)

表一1 劣化部のコンクリートの蛍光 X 線分析結果の一例													
Ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Cl	$V_2O_5$
13.88	42.85	9.34	3.13	24.35	1.26	0.420	1.77	2.04	0.450	0.080	0.080	0.009	0.010
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Br	Rb <sub>2</sub> O	SrO	YO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	PbO
0.014	0.004	0.008	0.024	0.002	0.000	0.153	0.006	0.037	0.002	0.013	0.001	0.050	0.011
注 1) 記載項目以外の成分は検出されず (mass%)													
注 2) 記載値は代表的な酸化物含有と仮定し、検出された部分で 100%に規格化した値													



図-2 腐食劣化が生じた鉄筋コンクリートスラブのひび割れ位置と鉄筋の腐食状況



図-3 劣化部から採取したコンクリート片と EPMA 分析試料の切り出し位置

が含まれていることがわかった。その他の箇所について も臭素の含有量を測定したところ,図-2に示したよう に、劣化部のコンクリートでは臭素量が 0.10mass%を超 えており,健全部の数十倍の臭素量が検出された。また, 臭素量が多いほど腐食劣化が進行していることが確認さ れた。これにより鉄筋腐食の原因が臭化物イオンの浸透 であると断定した。

通常のコンクリートの製造過程および通常の使用環境 では臭化物イオンがコンクリート中に浸透する経路がな いため,吸収式冷凍機から漏れた臭化リチウム水溶液が 原因と考えられる。設置時(分割搬入時),オーバーホー ル時(5~10年周期),機器撤去・解体時のいずれかで漏 れたものと推測される。

#### 2.3 コンクリートの EPMA 分析結果

劣化部のコンクリート片から板状試料を採取し, EPMA による元素分析を実施した。コンクリート片の外 観と試料の切り出し位置を図-3に示す。図-3中の破 断面 1~3 は調査時に確認された浮きの破断面である。 試料は、切り出し後にメタクリル樹脂で包埋し、切断面 を乾式研磨して製作した。その際、樹脂包埋前の断面に 0.1mol/L 硝酸銀水溶液を噴霧し、塩化物イオンと同様に 硝酸銀溶液噴霧法によって臭化物イオンの浸透深さを直 接的に取得できるかについて検討した。EPMA による臭 素元素の分析結果と硝酸銀水溶噴霧後の状態を図-4 に 示す。EPMA 画像のカラーバーは X 線強度である。破断 面1の近傍においてX線強度が高く、はつり面に沿って 強度の高い領域が紙面右側に広がっていることから、破 断面1側から臭化リチウム水溶液が内部へ拡散したと考 えられる。乾燥収縮等によるひび割れが先行して生じて おり,そのひび割れ部から臭化リチウム水溶液が浸透し, 鉄筋腐食が進行する過程で破断面1が形成されたと推察 される。また、破断面1近傍の10mm程度の領域は、内 部に比べて X 線強度が小さくなっているが、これは破断 面1の形成後に中性化が進行し、セメント硬化体に固定 された臭化物イオンが放出され内部に濃縮したためと推 察される。

また,図-4の EPMA 画像において X 線強度の高い部 分と硝酸銀溶液噴霧後に臭化銀の析出部とみられる白色 の呈色箇所が一致していることから,塩化物イオンと同 様に,臭化物イオンについても硝酸銀溶液噴霧法によっ てその浸透深さを簡易に測定できることがわかった。

# 3. アルカリ環境中の臭化物イオンの腐食性

#### 3.1 実験概要

[Cl<sup>-</sup>]:[OH<sup>-</sup>]および[Br<sup>-</sup>]:[OH<sup>-</sup>]をそれぞれ調整したア ルカリ溶液中において,SS400 材のアノード分極試験を 行い,不働態被膜の破壊による孔食発生時の電極電位お





図-4 劣化部のコンクリート断面の EPMA 画像(Br) (上)と同断面の硝酸銀溶液噴霧後の状態(下)

よび電流密度から,アルカリ環境中の鋼材に対する臭化 物イオンの腐食性を,塩化物イオンを基準として評価し た。使用した試料や分極試験の詳細を次に示す。

## (1) 試料

直径 20mm, 厚み 3mm の SS400 を供試材とし, 表面を ♯600 の研磨紙で湿式研磨した後にエタノールで洗浄し, リード線が埋め込まれた樹脂製のホルダーに固定したも のを試料とした。不働態が破壊される際の臭化物イオン 濃度を評価するため,前処理として試料を 0.1mol/L 水酸 化ナトリウム水溶液に 30 分間浸漬し,表面を不働態化 させた後に所定の水溶液中でアノード分極試験を行った。 なお,試料の溶液への曝露面積は 1.0cm<sup>2</sup> とした。また, 前処理の浸漬時間は既報<sup>8)</sup> を参考にした。

# (2) 実験方法

試験溶液は、0.1Mの水酸化ナトリウム水溶液に、試薬 を加え、[Cl<sup>-</sup>]:[OH<sup>-</sup>]および[Br<sup>-</sup>]:[OH<sup>-</sup>]を 0, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.5, 2.0 に調整した溶液とした。[Cl<sup>-</sup>]:[OH<sup>-</sup>]の 調整には塩化ナトリウムを、[Br<sup>-</sup>]:[OH<sup>-</sup>]の調整には、臭 化ナトリウムを使用した。電位掃引速度は 10mV/min と し、自然電位から電流密度が 100A/m<sup>2</sup>に達するまでを測 定範囲とした。対極には直径 6mm の白金メッキチタン 棒を、参照電極には Ag/AgCl 電極を用いた。

#### 3.2 実験結果

実験結果を図-5 に示す。[Cl<sup>-</sup>]:[OH<sup>-</sup>]=0 と[Br<sup>-</sup>]:[OH <sup>-</sup>]=0 は同試料の結果である。電位掃引とともに増加した 電流密度が 0.1A/m<sup>2</sup>程度に収束しており,前処理の 30 分 の浸漬により不働態被膜が形成されていることがわかる。 また、臭化物イオン、塩化物イオンともに、水酸化物イ オンとのイオン濃度比が 0~1.1 は概ね同様の結果であ り、電極電位が約 0.6mV/vs Ag/AgClまでは不働態領域を 示し、その後は孔食発生による急激な電流密度の増加を 示した。水酸化物イオンとのイオン濃度比が 1.2 以上で はイオン濃度比の増加に伴い孔食発生電位が卑側に表れ、 不働態被膜の破壊が起こりやすい状態となることが確認 された。本結果から、アルカリ環境中における臭化物イ オンの鋼材に対する腐食性は塩化物イオンと概ね同等で あることを確認した。

## 3.3 考察

上述した土木学会のコンクリート標準示方書の算出式 を用いると、普通ポルトランドセメントを使用した水セ メント比 55%のコンクリートの場合、鋼材腐食限界塩化 物イオン濃度は、1.75kg/m<sup>3</sup>と算出される<sup>6</sup>。

本算出式が臭化物イオンにも適用できると仮定すれば, 原子量の比から,臭化物イオンの腐食限界濃度は次式(1) にて計算できる。

$$1.75 \times \frac{79.9(\text{Br})}{35.5(\text{Cl})} = 3.94 \text{ kg/m}^3$$
 (1)

と計算され、コンクリートの単位体積質量を2.3t/m<sup>3</sup>とす ると、0.17mass%に相当する。これは、2章にて紹介した 劣化部の臭素検出量と比較して大きな値であるが、分析 結果は試料コンクリート中の平均的な臭素含有量である ことから、鉄筋近傍では検出結果よりもさらに高濃度で あったと予想される。

# 臭化物イオンによる鉄筋腐食に対する塗布型防錆剤の効果

#### 4.1 実験概要

コンクリートに臭化リチウム水溶液が浸透した場合の 対策として有効な防錆剤を選定するため、コンクリート 中の鉄筋の腐食抑制効果が報告されている高含浸型シラ ン系含浸材と亜硝酸リチウム水溶液の2種類をモルタル 試料に塗布し、その効果を検証した。使用した試料と実 験方法を次に示す。

# (1) 試料

直径 13mm×高さ 20mmの SS400 材を供試材とした。 供試材端部にリード線を接続し,エポキシ樹脂中に包埋 した後,表面を♯600 の研磨紙で湿式研磨し,5wt%の臭 化リチウム水溶液を噴霧して表面に腐食層を形成させた。 その後,腐食面に厚み 20mm のモルタル層を形成し,モ ルタル表面から防錆剤を塗布したものを試料とした。腐 食層形成時の表面状態と試料の外観を図−6 に示す。試 料の水準は表-2 に示すとおりで,塗布する防錆剤の種 類と塗布量とし,2 種類の防錆剤に対して,推奨塗布量



図-5 アルカリ溶液中の塩化物イオン濃度および臭化 物イオン濃度が炭素鋼のアノード分極曲線に与える影響

表-2 試料水準

	-						
水準名	Plain	L-1N	L-2N	S-1N	S-2N		
防錆剤	無塗布	40wt%⊞	间酸	高浸透型			
		リチウム	水溶液	シラン系含浸材			
全塗布量	—	300	600	600	1200		
cc/m <sup>2</sup>							
塗布回数 一		2回	4 回	2回	4 回		



図-6 腐食層形成時の表面状態(左)と モルタル打込み後の試料の外観(右)

とその倍量塗布に無塗布を加えた計5水準を設定した。 各水準に対して試料のN数は2とした。モルタルは, 普 通ポルトランドセメントを用いた水セメント比55%のも のとし, モルタル中の臭化物イオン量が10kg/m<sup>3</sup>となる ように, 練混ぜ水に臭化リチウム試薬を添加した。モル タル中の臭化物イオン量を均一にするため, 練混ぜ後に ブリーディング水の上昇が停止した時点で打ち込んだ。 使用したモルタルの配(調)合を表-3に示す。モルタ ル打込み後は1日で脱型し, 温度20℃の環境下で7日間 封緘養生した後, 温度20℃・相対湿度60%一定の恒温恒 湿室内に存置した。

その後7日間でモルタルの乾燥に伴う試料の質量変化 が概ね安定したことを確認し,表-2に示した量の防錆 剤をモルタル表面に塗布した。塗り重ねは,一度目の塗 布による表面の濡れ色が消失した後,1時間が経過した 時点で行った。防錆剤の塗布から14日後に,全ての試料 を5wt%の臭化リチウム水溶液中に浸漬し,7日経過後 に分極試験に供した。

なお、事前に腐食層を形成した理由は、モルタル打込 み後に生じる腐食の影響を低減するためである。モルタ ル打込み後、試料の鋼材表面は腐食環境となるため、防 錆剤を塗布するまでの期間に鋼材表面が腐食することが 予想された。鋼材表面の腐食面積が不均一である場合、 分極試験結果の正しく評価できないため、その対策とし て腐食面積が均一となるよう鋼材表面全体を事前に腐食 させた。また、試料を 5wt%の臭化リチウム水溶液中に 浸漬した理由は、モルタルを含水状態として分極試験時 の液抵抗を低減するほか、同じ溶液を浸透させ鋼材表面 の酸素濃度を同程度にするためである。

### (2) 実験方法

分極試験は自然電位から±250mV までを測定範囲と した。自然電位からカソード側に-250mV 分極し,30 分 間測定を休止した後,アノード側へ250mV 分極する手 順で分極試験を行った。電位掃引速度は10mV/minで, 対極には白金メッキした直径6mmのチタン棒,参照電 極にはAg/AgCl 電極を使用した。試験後,Tafel 外挿法に より腐食電流密度 Icorr と腐食電位 Ecorr を得た。

#### 4.2 実験結果

試験結果を表-4 と図-7 に示す。L-1N は Plain に比 べて Ecorr の貴化はいくらか認められるものの, Icorr は 同等, あるいは大きい値をとり, 明確な腐食抑制効果は 得られなかった。一方, L-1N-2 は S-1, S-2, L-2 は Plain よりも Ecorr が貴化し, Icorr が低下しており, 腐食抑制 効果が確認された。また, 亜硝酸リチウム水溶液では塗 布量の増加により Icorr の低下が顕著になったが,高含浸 型シラン系含浸材の場合は塗布量による影響がみられず, 推奨塗布量の塗布で良好な腐食抑制効果が得られていた。 また, L シリーズ, S シリーズとも, Plain に比べてカソ ード電流は大きな変化がなく, 主にアノード電流が抑制 されることで Icorr が低下する傾向を示した。これは, 既

表-3 使用したモルタルの配(調)合

材料	W	С	S					
質量比	0.55	1	3					
C:普通ポルトランドセメント (密度 3.16g/cm <sup>3</sup> )								
S:千葉県産山砂(表乾密度 2.60g/cm <sup>3</sup> )								

試料名	Plain-1	Plain-2	L-1N-1	L-1N-2	L-2N-1	L-2N-2	S-1N-1	S-1N-2	S-2N-1	S-2N-2
Ecorr (mV vs Ag/AgCl)	-375	-275	-247	-257	0.76	-19	8.2	61	-2.8	-150
Icorr (µA/cm <sup>2</sup> )	3.80	2.21	2.84	6.83	0.87	0.82	0.72	0.70	0.80	1.36
$ \begin{array}{c} \hline & & \\ \hline \\ \hline$										

表-4 分極試験結果



報の内容と一致した 9,10)。

# 4.3 考察

L-1N にて腐食抑制効果が認められなかった原因とし て、亜硝酸イオンの浸透が不十分であったためと考えら れる。高谷らは、鋼材表面に吸着した亜硝酸イオン量が 塩化物イオン量に対してモル比 1.0 以上となる場合に腐 食抑制効果を発揮することを報告している<sup>9)</sup>。本実験で は,試験後の鋼材表面の亜硝酸イオン量の計測をしてい ないが, L-1N では鋼材表面の臭化物イオン量に対して浸 透した亜硝酸イオン量が不十分であり, 倍量を塗布した L-2N では十分な量の亜硝酸イオンが浸透したものと推 察される。また, S シリーズでは S-1N と S-2N の差がみ られなかったことから, 高浸透型シラン系含浸材では推 奨塗布量を塗布することで十分な量の有効成分が鋼材表 面まで浸透したと考えられる。このように、塗布型防錆 剤による腐食抑制効果の確保には、防錆剤そのものの浸 透性が重要となる。筆者は過去に、本実験で使用したも のと同じ防錆剤を使用してコンクリートへの防錆剤の浸 透性を評価し、亜硝酸リチウム水溶液の浸透性は高浸透 型シラン系含浸材に比べて小さいことを報告している 11)。本実験においても、同量を塗布するための塗り重ね 回数はSシリーズに対してLシリーズは倍であり,浸透 性の差が明確となった。

本実験では試料のかぶり厚を 20mm としており,実際 の部材よりも小さい。部材にて塗布型防錆剤を使用する ためにはさらに深くまで防錆剤を浸透させる必要がある。 また,コンクリートの含水状態による影響も受ける。本 実験の結果を考慮すると,亜硝酸リチウム水溶液を使用 する場合は十分な浸透が確保できない可能性があるため, 確実な腐食抑制効果を得るためには圧入工法を用いるこ とが望ましいと考える。

最後に,塗布型防錆剤の施工により防錆処理を施す場 合には、コンクリート内部の鉄筋表面に浸透した有効成 分量を,塗布後の表面から非破壊で検証できることが理 想的である。現状は,現場で簡易に検出する手法は存在 せず,今後開発が望まれる。

# 5. まとめ

臭化物イオンによるコンクリート中の鉄筋腐食対策に 関して検討を行った結果,得られた主な知見を次に示す。 (1)鉄筋腐食が生じた建物の調査から、コンクリート中

- の臭素量が大きくなるほど腐食程度が進行しており, が 0.10mass%を超える位置で劣化が顕著であった。
- (2) 臭化物イオンは塩化物イオンと同様に硝酸銀溶液噴 霧法により、その浸透深さを簡易に測定できた。
- (3) アルカリ環境中における, 臭化物イオンの鋼材に対 する腐食性は, 塩化物イオンと同等であった。

(4) 亜硝酸リチウム水溶液,高含浸型シラン系含浸材ともに臭化物イオンによる鉄筋腐食に対して腐食抑制効果を発揮した。ただし、亜硝酸リチウムについては、高浸透型シラン系含浸材よりも浸透性が劣るため、 十分に鉄筋位置まで浸透させるためには圧入などの方法を採用することが望ましいと考えられる。

#### 参考文献

- 吸収式冷凍機の動作原理について参照: https://panasonic.co.jp/ap/ecology/energysaving/eco\_h29-02.html(閲覧日: 2020年2月26日)
- 丹野和夫,伊藤雅彦,相沢道彦,馬渕勝美,八代仁: 吸収冷温水機の防食技術の開発,材料と環境, Vol.52, pp.236-243, 2003
- 八代仁,斎明彦,熊谷直昭,丹野和夫,馬渕勝美: 473K までの濃厚 LiBr 水溶液における炭素鋼の腐食 挙動,材料と環境, Vol.48, pp.369-374, 1999
- 馬渕勝美,伊藤雅彦,町澤健司,相沢道彦,高橋英明:高温高濃度LiBr/LiNO3/KCl混合水溶液中における各種ステンレス鋼の腐食挙動,材料と環境,57, pp.274-281,2008
- 5) 八代仁, 畠山裕起也, 稲部英則, 関口恭一, 菱沼崇, 伊藤雅彦, 大中紀之:吸収式冷凍機におけるモリブ デン酸塩濃度の電気化学的評価, 材料と環境, Vol.61, pp.166-170, 2012
- 6) 土木学会:2017年制定土木学会コンクリート標準示 方書[設計編],2017
- 7) 土木学会:コンクリートライブラリー107 電気化学的防食工法 設計施工指針(案),2001
- 8) 土井康太郎,山田茉那,星芳直,四反田 功,片山 英樹,板垣昌幸:塩化物イオンを含んだコンクリー ト模擬溶液中における SD345 鋼材の耐食性,土木学 会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol.74, No. 1, pp.1-9, 2018
- 9) 高谷哲,須藤裕二,山本貴士,宮川豊章:コンクリ ート中における亜硝酸イオンの鋼材腐食抑制メカ ニズム,コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1270-1275, 2014
- 10) 金光俊徳,高谷哲,府川勝也,山本貴士:高含浸型 シラン系含浸材による防食効果とそのメカニズム, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.913-918, 2015
- 11) 齊藤亮介,高谷哲,鈴木優人,羽村陽平,須藤裕司, 星博夫,若杉三紀夫,山本貴士,宮川豊章:ラマン 分光法による塗布型防せい剤のコンクリートへの 浸透深さ評価,材料, Vol.66, No.8, pp.553-558, 2017