

# 論文 電気化学的測定による鉄筋腐食と塩化物イオン濃度の関係

審良 善和<sup>\*1</sup>・山路 徹<sup>\*2</sup>・小林 浩之<sup>\*3</sup>

**要旨**：本研究は、電気化学的な観点からコンクリート中の鉄筋の腐食を定量化することを目的に、まずは基礎的な研究として、異なる内在塩化物イオン濃度下における各種コンクリート中鉄筋の電位および腐食速度を測定し、腐食発生限界塩化物イオン濃度や進展期における腐食速度を評価することを試みた。その結果、コンクリート中鉄筋の腐食速度と塩化物イオン濃度の関係をセメント種類および水セメント比が異なる場合について整理することができた。ただし、実際の鉄筋の腐食状態を確認する必要があると思われる。

**キーワード**：鉄筋腐食、塩害、塩化物イオン濃度、電位、腐食電流密度

## 1. はじめに

コンクリート中鉄筋の腐食は、コンクリートの配合、酸素の供給、コンクリートの含水状態、鉄筋位置の塩化物イオン濃度、かぶり、温度などの要因によって変化すると考えられるため、定量的な把握は非常に難しい。

一般に、溶液中の腐食は、酸素の拡散に律速すると考えられるため、鋼材位置の腐食環境を定量的に評価すればある程度の予測は可能になると想定される。しかしながら、高アルカリ性環境となるコンクリート中の鉄筋は不動態化し、腐食に対する抵抗性が高くなる。そのため、塩化物イオン等の腐食性物質の進入が酸素の供給とともに大きな影響を及ぼすことになると考えられる。これは、既往の研究結果からも明らかであるが<sup>1)</sup>、コンクリート中鉄筋の腐食速度を定量的に把握するまでには至っていないと考えられる。

カソード分極曲線が一定の場合には、腐食速度はアノード分極曲線の変化によって鉄筋の腐食速度が決まるはずである。大即によれば、不動態の状態の変化が腐食速度に影響しているとしている<sup>2)</sup>。これは、鉄筋位置の塩化物イオン濃度の変化が影響しているものと考えられることができる。また、セメントの種類や配合が異なった場合、コンクリートの緻密性や細孔溶液の pH 等が変化し、また、酸素の拡散や飽水率も異なることが予想され、これらが腐食速度に影響を与えると思われる。網野らの研究によれば、種々の条件について要因分析し、腐食速度式が提案されている<sup>3)</sup>。また、暴露試験 10 年の結果では、鉄筋位置の塩化物イオン濃度がコンクリートの種類によって異なっていたが、そのコンクリート中鉄筋の腐食速度も差が生じていた<sup>4)</sup>。

そこで、本研究においては、実環境下に暴露されたコンクリート中鉄筋の腐食挙動に及ぼすコンクリート品質や鉄筋位置の塩化物イオン濃度および設置環境（海水中、干満帯、飛沫帯、海上大気中）の影響を把握するこ

とを目的に、まずは基礎的な研究として、同一環境条件下における異なる塩化物イオン濃度下の鉄筋の腐食速度を電気化学的計測（交流抵抗法）によって測定し、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント B 種を用いたコンクリートの腐食発生限界塩化物イオン濃度や進展期における腐食速度について検討した。

## 2. 実験概要

### 2.1 供試体

検討では、セメントの種類、水セメント比 (W/C)、かぶりおよび内在塩化物イオン濃度の違いが腐食速度に及ぼす影響を評価するために、表-1 に示す水準のもと供試体を作製した。

供試体の形状は、図-1 に示すように 150mm×200mm×150mm の小型角柱供試体に、供試体側面および上面のかぶりが所定のかぶり (30, 50, 70mm) となるようにリード線を取り付けた φ13mm ののみき丸鋼を埋設した。また、鉄筋は側面からの腐食を防止するために、コンクリート内部に 20mm の位置まで予めエポキシ樹脂を被覆し防錆処理を行った。また、鉄筋と直角方向の側面および底面には、コンクリート表面にエポキシ樹脂で被覆し、外部との環境を遮断した。

コンクリートの配合を表-2 に示す。また、使用材料を表-3 に示す。コンクリートはそれぞれのセメントについて単位水量一定の条件下で配合した。なお、目標スランプは 10±2.5cm、目標空気量は 4.0±1.5% である。

表-1 供試体の要因と水準

セメント	普通ポルトランドセメント 高炉セメント B 種
W/C (%)	40, 50, 60
かぶり (mm)	30, 50, 70
内在塩化物イオン濃度 (kg/m <sup>3</sup> )	0.0, 0.8, 1.2, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 7.5, 10.0

\*1 (独) 港湾空港技術研究所 地盤・構造部 材料研究チーム 研究官 博 (工) (正会員)

\*2 (独) 港湾空港技術研究所 地盤・構造部 材料研究チームリーダー 博 (工) (正会員)

\*3 (独) 港湾空港技術研究所 地盤・構造部 材料研究チーム 依頼研修員 ((株) ナカボーテック) (非会員)

表-2 コンクリート配合

	G <sub>max</sub> (mm)	スランプ <sup>o</sup> (cm)	空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				AE 減水剤 (l/m <sup>3</sup> )	AE 剤 (C×%)
						W	C	S	G		
OPC40	20	10± 2.5	4.0± 1.5	40	43	162	405	741	1008	1.013	0.0055
OPC50				50	45	162	324	805	1008	0.810	0.0025
OPC60				60	47	162	270	862	998	0.675	0.0015
BB40				40	43	158	395	743	1011	0.988	0.0045
BB50				50	45	158	316	808	1013	0.790	0.0025
BB60				60	47	158	263	865	1000	0.658	0.0015

表-4 腐食速度の判定基準の一例

腐食電流密度 I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	腐食速度 の判定	分極抵抗 R <sub>p</sub> (kΩcm <sup>2</sup> )	質量損失速度 (mg/cm <sup>2</sup> /年)	侵食速度 PDY (×10 <sup>-3</sup> mm/年)
0.2 未満	不動態状態 or 極めて遅い腐食速度	130 より大	(1.8 未満)	(2.3 未満)
0.2 以上 0.5 以下	低～中程度の腐食速度	52 以上 130 以下	1.8 以上 4.6 以下	2.3 以上 5.8 以下
0.5 以上 1 以下	中～高程度の腐食速度	26 以上 52 以下	4.6 以上 9.1 以下	5.8 以上 11.6 以下
1 より大	激しい, 高い腐食速度	26 未満	9.1 より大	11.6 より大

塩化物イオンの混入は練混ぜ時に行い、0.0～10.0kg/m<sup>3</sup>の所定の塩化物イオン濃度となるように食塩 (NaCl) を練混ぜ水に添加し溶解させた後、コンクリートの練混ぜを行った。なお、コンクリートの打設は供試体底面から行い、鉄筋は水平方向鉄筋となる。

## 2.2 鉄筋腐食に関する電気化学的測定方法

鉄筋の腐食速度の測定は、交流抵抗法による分極抵抗測定により行った。なお、測定は、印加電圧を±10mVとして、10Hz および 20mHz の2周波数のインピーダンスを計測し、コンクリート抵抗 (R<sub>s</sub>) および分極抵抗 (R<sub>p</sub>) を求めた<sup>5)</sup>。なお、求められた分極抵抗値より式(1)を用いて、腐食速度を算出した。

$$I_{corr} = K \cdot \frac{1}{R_p} \quad (1)$$

ここに、I<sub>corr</sub>:腐食電流密度 (A/cm<sup>2</sup>), R<sub>p</sub>:分極抵抗 (Ωcm<sup>2</sup>), K:換算定数 (0.026V) である。ここで、腐食速度の判定基準の一例を表-4 に示す<sup>6)</sup>。腐食電流密度が0.2μA/cm<sup>2</sup> 未満の場合には不動態状態または極めて遅い腐食速度にあるとされている。今回の検討においても、この判定基準を基に検討することとする。

また、鉄筋の自然電位も同時に測定した。測定は、飽和 KCl-Ag/AgCl 電極 (以下、Ag/AgCl) を用いた。

なお、鉄筋の自然電位および腐食速度の測定は、打設後 28 日の封緘養生後、1 週間程度室内で乾燥させた供試体を用いて行った。したがって、若材齢での腐食評価となるが、自然電位および腐食速度ともに数体の供試体において 2 週間の間に複数計測した結果では安定した挙動を示していた。なお、コンクリート表面の含水率は、高周波容量式 (20MHz) による水分量測定で、いずれも 5.0 ±0.5%程度 of コンクリートである。

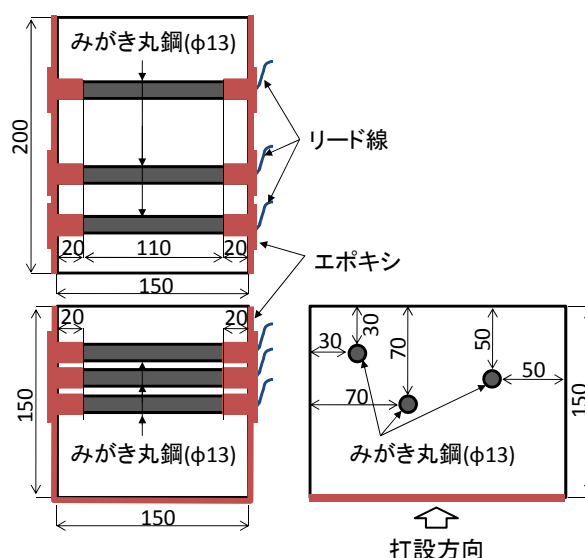


図-1 供試体形状 (単位: mm)

表-3 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント 高炉セメント B 種
水	上水道水
細骨材	大井川水系陸砂 (密度 2.59g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 2.00%)
粗骨材	青梅産碎石 (密度 2.66g/cm <sup>3</sup> , 吸水率 0.47%)

## 3. 結果および考察

### 3.1 普通ポルトランドセメントの場合

自然電位と鉄筋位置の塩化物イオン濃度の関係を図-2 に、腐食電流密度と鉄筋位置の塩化物イオン濃度の関係を図-3 に示す。

水セメント比およびかぶりの違いに関わらず、いずれの場合も塩化物イオン濃度が高くなるにつれて、自然電位は卑化し、腐食電流密度は大きくなる傾向を示した。これは、鉄筋の不動態被膜が塩化物イオン濃度の増加と

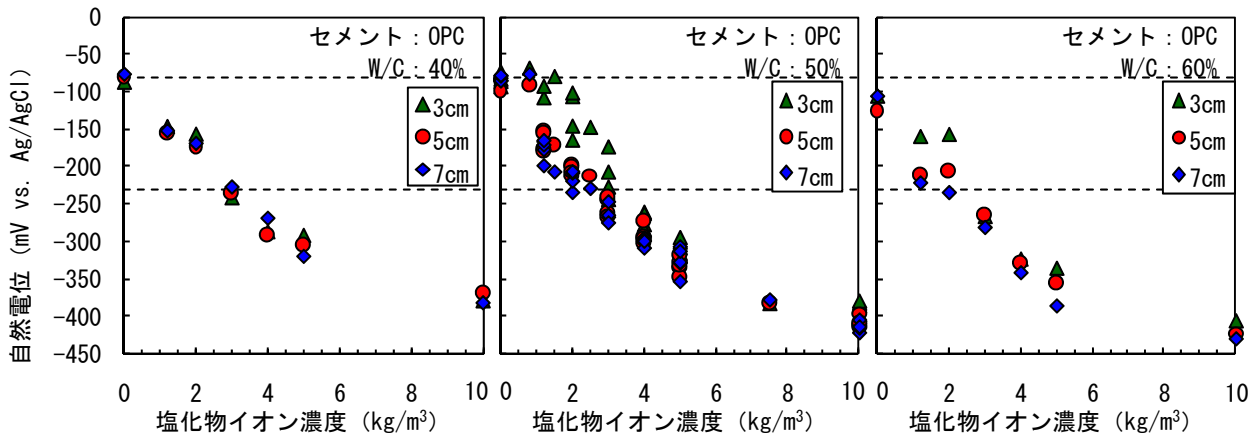


図-2 電位と鉄筋位置の塩化物イオン濃度の関係（普通ポルトランドセメント）

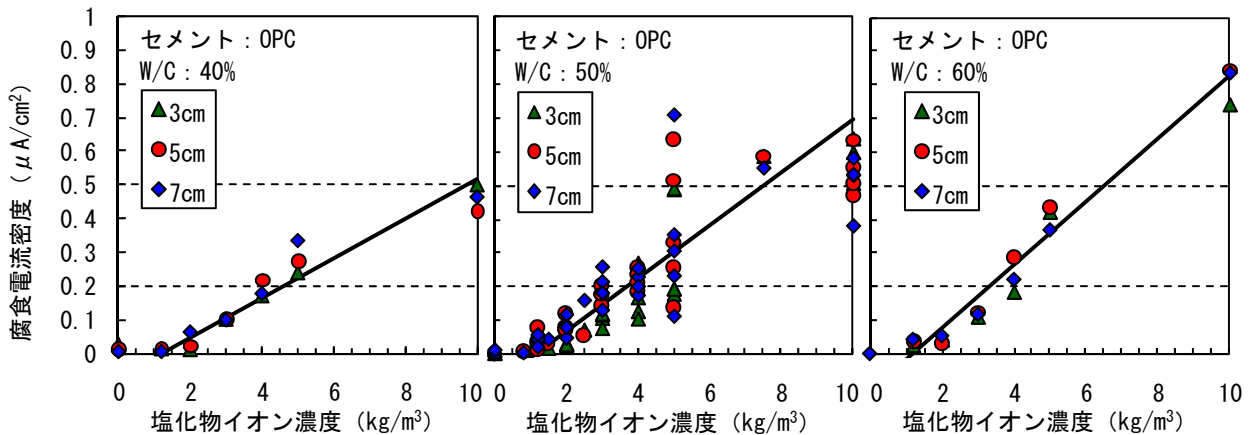


図-3 腐食電流密度と鉄筋位置の塩化物イオン濃度の関係（普通ポルトランドセメント）

ともに徐々に破壊したためであると考えられる。今回の結果では、鉄筋位置の塩化物イオン濃度が  $10\text{kg/m}^3$  程度までの腐食速度は塩化物イオン濃度と比例関係にあると推察される。

かぶりの違いによる差は、自然電位および腐食電流密度ともに明確には認められず、ある程度乾燥状態にあるコンクリートの場合、鉄筋位置までの酸素の供給はかぶり 7cm までは同程度であると推察される。

水セメント比の違いによる腐食傾向に関しては、自然電位との関係から水セメント比が小さい方が貴化傾向に、水セメント比が大きい方が卑化傾向にある。また、腐食電流密度は、高い塩化物イオン濃度下において若干差が生じ、水セメント比が大きくなるにつれて、腐食電流密度も大きくなる傾向にあった。これは、水セメント比が大きくなるにしたがって、コンクリート中への酸素の供給が多くなったためであると推察できる。

腐食発生限界塩化物イオン濃度については、表-4 で示した判定基準で  $I_{corr}=0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$  を腐食発生と仮定すると、鉄筋位置の塩化物イオン濃度が  $3.0\sim 4.0\text{kg}/\text{m}^3$  の範囲で腐食発生と認められる。しかし、塩化物イオン濃度が  $1.2\sim 2.0\text{kg}/\text{m}^3$  の範囲から腐食電流密度は徐々に大きくなる傾向も認められ、判定基準では「腐食なし」と判定さ

れる範囲であるが、不動態の状態が変化し、わずかながら腐食が進行しているとも考えられる。

今回の結果から普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの鉄筋位置の塩化物イオン濃度と鉄筋の腐食速度の関係は、腐食発生限界塩化物イオン濃度を  $1.2\text{kg}/\text{m}^3$  と仮定すると、実験結果の近似式より式(2)、式(3)、式(4)と表すことができる。

$$\text{W/C40\%} : I_{corr} = 0.059 \times (C_{Cl} - 1.2) \quad (C_{Cl} \geq 1.2) \quad (2)$$

$$\text{W/C50\%} : I_{corr} = 0.079 \times (C_{Cl} - 1.2) \quad (C_{Cl} \geq 1.2) \quad (3)$$

$$\text{W/C60\%} : I_{corr} = 0.094 \times (C_{Cl} - 1.2) \quad (C_{Cl} \geq 1.2) \quad (4)$$

ここに、 $I_{corr}$ ：腐食電流密度 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )、 $C_{Cl}$ ：鉄筋位置の塩化物イオン濃度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) である。

### 3.2 高炉セメント B 種の場合

自然電位と鉄筋位置の塩化物イオン濃度の関係を図-4 に、腐食電流密度と鉄筋位置の塩化物イオン濃度の関係を図-5 に示す。

自然電位と塩化物イオン濃度の関係については、ばらつきはあるが、普通ポルトランドセメントの場合と同様な傾向を示し、電位の卑化の程度も同程度であることが分かる。一方、腐食電流密度と塩化物イオン濃度の関係については、普通ポルトランドセメントの場合に比べて明らかに腐食電流密度が小さい。これは、セメント

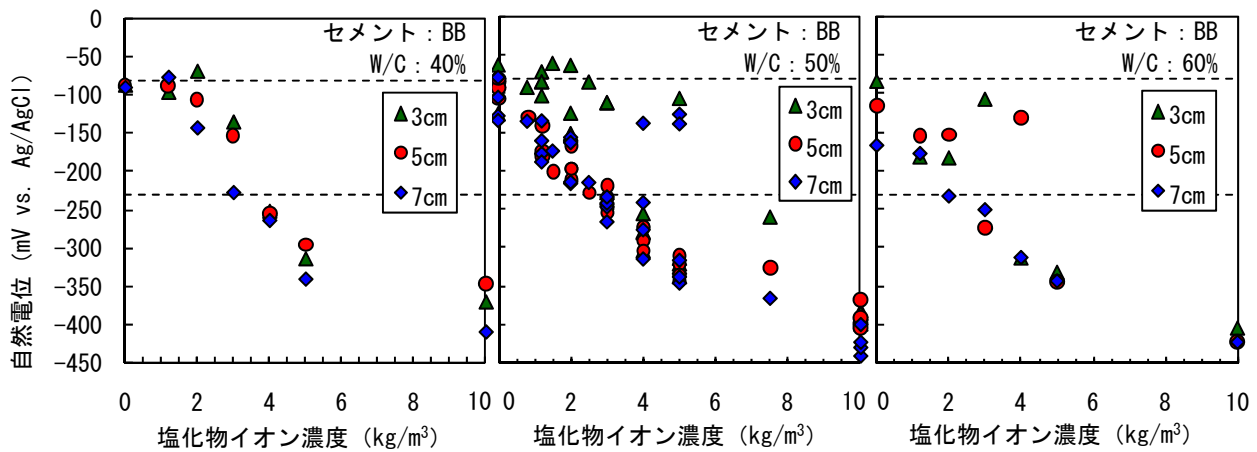


図-4 電位と鉄筋位置の塩化物イオン濃度の関係 (高炉セメントB種)

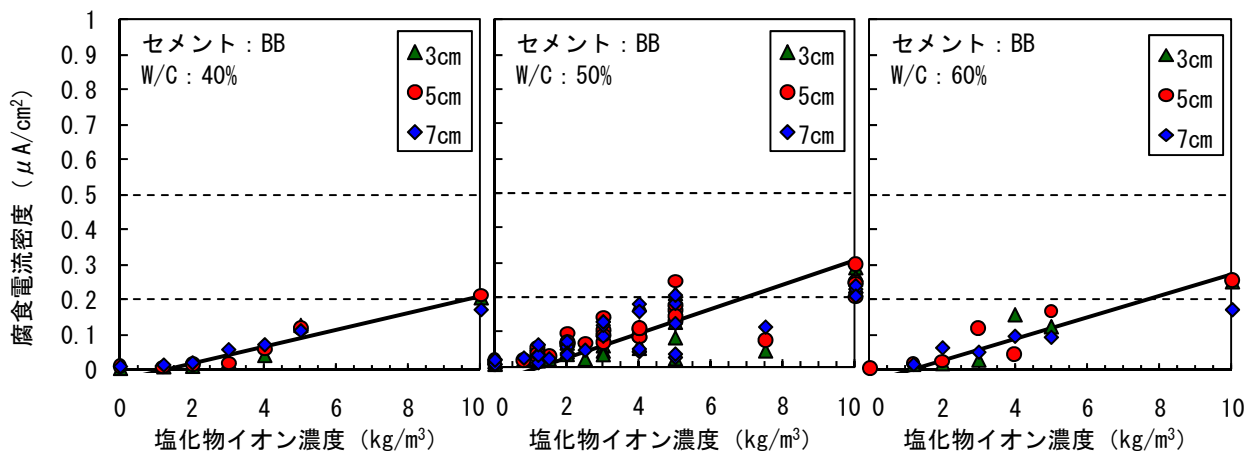


図-5 腐食電流密度と鉄筋位置の塩化物イオン濃度の関係 (高炉セメントB種)

の種類の違いによるコンクリートの緻密さが影響し、鉄筋位置への酸素の拡散が低下したこと、および、高炉セメントB種の方が塩化物イオンの固定化能力に優れるため<sup>7)</sup>、鉄筋腐食に寄与する自由塩化物イオン濃度が減少したためであると推察される。表-4において、 $I_{con}=0.2\mu A/cm^2$ を腐食発生と仮定すると、高炉セメントB種を用いたコンクリートの腐食発生限界塩化物イオン濃度は $5.0kg/m^3$ 程度と見積られるが、普通ポルトランドセメントと同様に、塩化物イオン濃度が $1.2\sim 2.0kg/m^3$ の範囲から徐々に腐食電流密度が増加していることが分かる。

なお、今回の結果から高炉セメントB種を用いたコンクリートの鉄筋位置の塩化物イオン濃度と鉄筋の腐食速度の関係は、腐食発生限界塩化物イオン濃度を $1.2kg/m^3$ と仮定すると、実験結果の近似式より式(5)、式(6)、式(7)と表すことができる。

$$W/C40\% : I_{corr} = 0.024 \times (C_{Cl} - 1.2) \quad (C_{cl} \geq 1.2) \quad (5)$$

$$W/C50\% : I_{corr} = 0.035 \times (C_{Cl} - 1.2) \quad (C_{cl} \geq 1.2) \quad (6)$$

$$W/C60\% : I_{corr} = 0.031 \times (C_{Cl} - 1.2) \quad (C_{cl} \geq 1.2) \quad (7)$$

ここに、 $I_{corr}$ : 腐食電流密度 ( $\mu A/cm^2$ )、 $C_{Cl}$ : 鉄筋位置の塩化物イオン濃度 ( $kg/m^3$ ) である。

### 3.3 腐食発生限界塩化物イオン濃度

図-3 および図-5の結果から、鉄筋の不動態被膜の破壊は $1.2kg/m^3$ 程度から生じ始めるが、顕著な腐食( $I_{con}=0.2\mu A/cm^2$ 以上)は鉄筋位置の塩化物イオン濃度がより高い状態になり、鉄筋の不動態がより不安定になった段階から始まると推察される。今回の実験結果では、普通ポルトランドセメントの場合の腐食発生は $3.0\sim 4.0kg/m^3$ 、高炉セメントB種の場合の腐食発生は $5.0kg/m^3$ 程度と考えられた。これについては、実際の鉄筋の腐食の状態を確認する必要があると思われる。

### 3.4 電位-腐食電流密度の関係

自然電位と腐食電流密度の関係について、セメントの種類および水セメント比別に図-6に示す。なお、図中の数字は塩化物イオン濃度 ( $kg/m^3$ ) を示す。いずれの場合も、若干のばらつきはあるがよい相関があると思われる。ここで、図中に近似線を示しているが、これは、鉄筋の自然電位とその時の腐食速度の関係をプロットしたものの近似曲線であり、換言すれば、同一のコンクリートにおいて、塩化物イオン濃度の差によるカソード分極特性に変化がないと仮定した場合の腐食反応におけるカソード分極曲線になると考えられる。

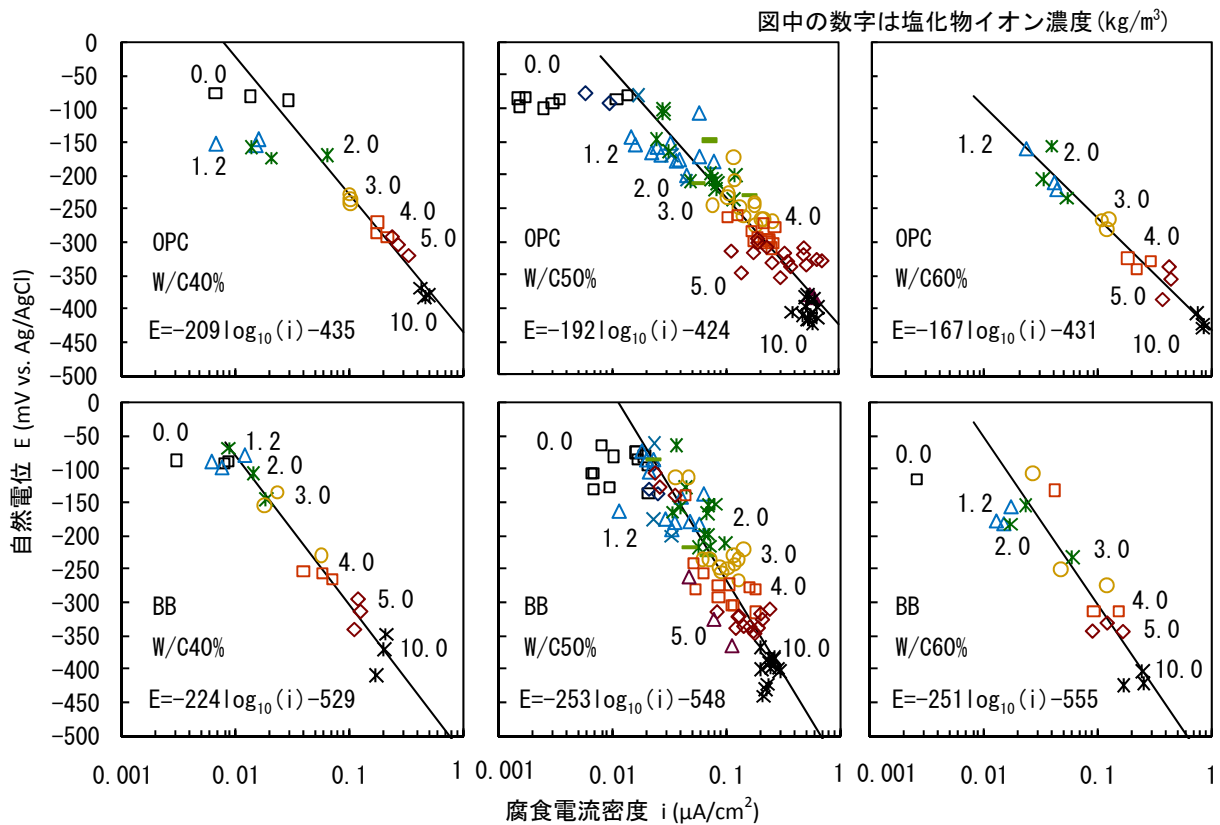


図-6 電位-腐食電流密度の関係

いずれの場合も、大気中にあるコンクリート中鉄筋の腐食は、水溶液中のような酸素拡散限界に相当するものは認められなかった。したがって、今回の結果では、塩化物イオン濃度が  $10\text{kg}/\text{m}^3$  以下の場合の鉄筋の腐食速度は酸素の拡散に律速しないと考えられる。

また、カソード分極曲線は、セメントの種類や水セメント比の違いによって変化していることが分かる。この変化は、高炉セメント B 種に比べ普通ポルトランドセメントの方が、また、水セメント比が大きいコンクリートの方がカソード反応が大きくなる傾向を示している。これは、セメントの種類の違いや水セメント比の違いによるコンクリート品質の変化によって、コンクリート中鉄筋への酸素の供給量に変化したためであると考えられる。これが、図-3 および図-5 に示した腐食電流密度の違いの一要因であると考えられる。

鉄筋位置の塩化物イオン濃度の違いによる自然電位の卑化および腐食電流密度の増加の傾向に関しては、いずれの場合も同様な傾向を示し、塩化物イオン濃度の増加とともに大きくなる。これは、アノード分極曲線の傾き（分極抵抗）が小さくなっていることを意味し、腐食速度は塩化物イオン濃度の影響を大きく受けている。

アノード分極曲線の変化に関して、図-7 に想定される水セメント比の違いによるアノード分極曲線の変化のイメージ図を示す。なお、点は図-6 で示した測定結果の平均値である。塩化物イオン濃度が  $3\text{kg}/\text{m}^3$  以下の場合、

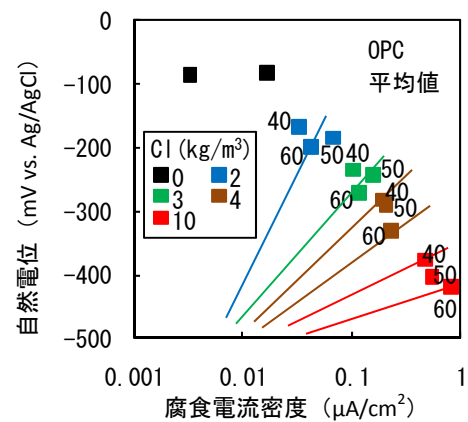


図-7 W/Cの違いによるアノード分極曲線の変化のイメージ図

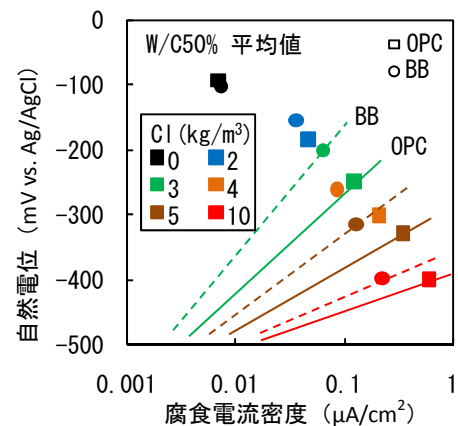


図-8 セメントの違いによるアノード分極曲線の変化のイメージ図

水セメント比による明確な差は生じていないようである。一方、 $4\text{kg/m}^3$ 以上の塩化物イオン濃度の場合、水セメント比による差が生じ、水セメント比が大きくなるにしたがって、腐食速度が大きくなる傾向にある。これは、単位セメント量の違いによる影響であると推察される。また、セメントの種類の違いによるアノード分極曲線の変化は、イメージ図を図-8に示すが、塩化物イオン濃度が同じ場合のアノード分極曲線の傾きは、明らかに高炉セメントB種の方が大きくなる傾向にある。これは、上述のとおり、高炉セメントB種の方が塩化物イオンの固定化能力に優れ、自由塩化物イオン濃度が減少したためであると推察される。このように、アノード分極曲線は、鉄筋表面の自由塩化物イオン濃度に影響を受けると考えられる。

以上のことから、コンクリート中鉄筋の腐食は、図-9に示すコンクリート中鉄筋の電位-腐食電流密度の関係のイメージ図のように、セメントの種類や水セメント比の違い等によるコンクリート品質の違いや設置環境によってカソード分極曲線は定まる。また、コンクリートの品質や鉄筋位置の塩化物イオン濃度等によりアノード分極曲線が変化する。このように、コンクリート中鉄筋の腐食は、アノード反応およびカソード反応の両方の影響を受ける腐食反応（混合支配型）になると考えられる。その中で、塩化物イオン濃度の影響（アノード反応）が極めて大きいと推察された。

腐食反応は経時的に変化すると考えられるため、これらを定量的に把握することができれば、塩害環境下におけるコンクリート中鉄筋の進展期における経時的な腐食傾向が明確になると考えられる。今後の課題である。

#### 4. まとめ

本研究では、同一環境条件下（大気中）における異なる塩化物イオン濃度下の鉄筋の腐食速度を電気化学的計測（交流抵抗法）によって測定し、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントB種を用いたコンクリートの腐食発生限界塩化物イオン濃度や進展期における腐食速度について検討した。結果を以下に示す。

- 1) 鉄筋位置の塩化物イオン濃度が増加するにしたがい自然電位は卑化する。自然電位の卑化傾向は、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントB種ともに同程度であった。しかし、腐食速度は、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べ、高炉セメントB種を用いたコンクリートの方が明らかに小さくなる傾向を示した。
- 2) いずれのセメントを用いたコンクリートも鉄筋位置の塩化物イオン濃度が $10\text{kg/m}^3$ 以下の範囲では、

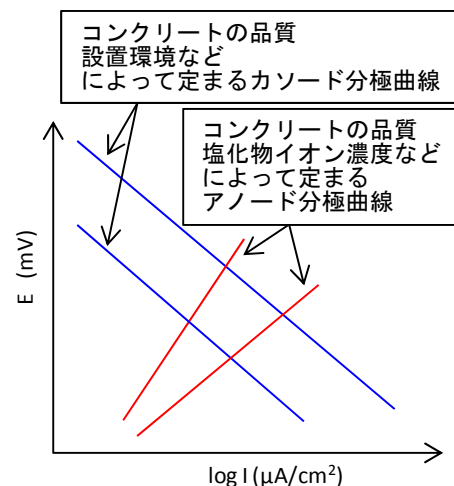


図-9 コンクリート中鉄筋のE-log*i*関係のイメージ図

塩化物イオンの増加に伴い腐食速度は大きくなる傾向を示した。

- 3) コンクリート中鉄筋の腐食は、アノード反応およびカソード反応の両方の影響を受ける腐食反応（混合支配型）になると考えられる。その中で、塩化物イオン濃度の影響（アノード反応）が極めて大きいと推察された。

#### 参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会（338委員会）委員会報告書，コンクリート技術シリーズNo.86, pp.96-114, 2009.10
- 2) 大即信明：コンクリート中の鉄筋に及ぼす塩素の影響に関する研究，港湾技術研究所報告，第24巻，第3号，pp.183-283, 1985.9
- 3) 網野貴彦他：種々の条件を変化させたコンクリート中の鉄筋の腐食速度及び腐食発生限界塩化物イオン濃度に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.30, No.1, pp.1113-1118, 2008.7
- 4) （社）セメント協会：各種低発熱セメントを用いたコンクリートの海洋環境下での鉄筋の腐食に関する研究 材齢10年最終報告，コンクリート専門委員会報告，F-56, pp.126-129, 2010.3
- 5) 横田優：交流インピーダンス法に基づくコンクリート中の鉄筋腐食評価に関する研究，徳島大学博士論文，1995.3
- 6) 横田優：2. 最新の非破壊検査技術，2-3 電気化学的方法，講習会「コンクリート構造物の診断技術」，（社）日本材料学会，pp.26-36, 2001.10
- 7) 石田哲也他：ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性，土木学会論文集E，Vol. 63, No. 1, pp.14-26, 2007