論文 塩化物イオンによる鉄筋の不動態皮膜の破壊を定量的に把握する実 験手法の提案

橋本 永手*1·加藤 佳孝*2

要旨:鉄筋表面に塩化物イオンが存在する場合は不動態皮膜が破壊され,高 pH 環境下であっても腐食が進行 する。これまでにも鉄筋の皮膜破壊条件の整理が試みられてきたが,研究によって実験結果の相違が大きい現 状となっている。このような現状を鑑み,本研究では欠陥格子の動力学を参考に,塩化物イオンによる鉄筋の 不動態皮膜破壊条件を理論的に整理した。また,不動態皮膜破壊を捉える実験手法を2つ提案し,本研究で整 理した理論とこれらの手法の整合性を検討した結果,実験結果と理論式が同様の傾向を示したことから,本研 究で提案した実験手法の妥当性は高いと考えられる。

キーワード:不動態皮膜,欠陥格子,空孔,皮膜破壊臨界電位,脱酸素,アノード分極曲線

1. はじめに

高 pH 環境下の鉄は表面に不動態皮膜と呼ばれる緻密 な酸化被膜を生成し,非常に高い耐食性を示すことが知 られている。コンクリートの細孔溶液も高 pH であるこ とから、コンクリート中の鉄筋も不動態皮膜を形成して いると考えられている。しかし、特定の条件下では、不 動態皮膜が破壊され,高 pH であっても腐食が進行する。 その条件のひとつが鉄筋周囲に塩化物イオンが存在す る場合である。コンクリート中の鉄筋も、海水や融雪剤 等に含まれる塩化物イオンが鉄筋表面まで浸透し、不動 態皮膜が破壊され、腐食が進行した例が多数報告されて いる^{例えば1)}。このような状況を受け、コンクリート中鋼材 の腐食評価方法として JCI-SC1²⁾が整備されるとともに、 既往の研究では水溶液の[Cl-]/[OH-]で鉄筋の腐食発生 条件が整理されている 3),4),5),6)。しかし、これらの既往の 成果を見ると、腐食発生条件としての[Cl-]/[OH-]の数値 が大きく異なっている。コンクリート工学の既往の研究 を概観すると,不動態皮膜破壊に対する理論的考察は僅 少であり,結果として,不動態皮膜破壊を捉える実験手 法も理論的な根拠に乏しい現状であると推察される。

このような現状を鑑み,鉄筋の不動態皮膜破壊に対す る理論的な裏付けを持つ実験手法を提案することを目 的とした。本研究では,欠陥格子の動力学を参考に,塩 化物イオンによる鉄筋の不動態皮膜破壊条件を理論的 に整理した。また,不動態皮膜破壊を捉える実験手法を 2 つ提案し,本研究で整理した理論とこれらの手法の整 合性を検討した。

2. 欠陥格子の動力学からみる不動態皮膜破壊

塩化物イオンによる不動態皮膜の破壊条件を欠陥格 子の動力学を基に導出する。この導出は既往の文献を参

*1 東京理科大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 *2 東京理科大学 理工学部土木工学科 教授 博(工)



考にした 7),8),9)。

まず、金属相・溶液相間の電位分布を、図-1のように 仮定する。即ち、皮膜/溶液ならびに金属/皮膜界面で は反応による電圧降下[V] $\phi_{f/s}$ 、 $\phi_{m/f}$ が、不動態皮膜内部 では電位勾配 ε の直線的な電圧降下が生じていると仮定 する。それぞれの抵抗[Ω]を $R_{f/s}$ 、 $R_{m/f}$ 、 R_f とすれば、皮膜 /溶液界面の電圧降下($\phi_{f/s}$)は次のように表せる。

$$\phi_{f/s} = \lambda \cdot V_{app} \tag{1}$$

$$\lambda = \frac{R_{f/s}}{R_{f/s} + R_{f/s} + R_{f/s}}$$

ここに Vapp は金属相と液相間との電位差[V]である。

次に,図-2を用いて塩化物イオンによる不動態皮膜破 壊の概略を説明する。金属や不動態皮膜のような金属酸 化物は規則正しい格子結晶を形成しているが,構成原子 全体の3%程度は格子欠陥が生じている。この格子欠陥 を空孔と呼び,金属相での金属原子の空孔,皮膜相での 金属原子の空孔,皮膜相での酸素原子の空孔をそれぞれ,

金属相中の空孔 V_m ,カチオン空孔 V_M^{χ} ,アニオン空孔

(学生会員) (正会員)



図-2 欠陥格子の動力学による不動態皮膜破壊 メカニズム概要

V^{••} と呼ぶ。また,酸化皮膜中の金属の価数が正元, 皮 膜中の酸素原子の価数が負2価の場合,各原子の欠陥で ある空孔の価数は,カチオン空孔が負元価の電荷を,アニ オン空孔が正2価の電荷を持つと考えらえる。今,皮膜 表面に負の電荷を持つ塩化物イオンが存在することを 考えると,正の電荷をもつアニオン空孔のところに優先 的に吸着すると考えられる。これを化学式で表せば次の 通りである。

$$V_O^{\bullet\bullet} + Cl^-(aq) \leftrightarrow Cl_O^{\bullet} \tag{2}$$

ここに, *Clo*はアニオン空孔内の塩化物イオンである。 この反応が進行すると,皮膜/溶液界面でのアニオン空 孔濃度が減少する。

ここで、アニオン空孔とカチオン空孔が対で存在する 場合にはそれぞれの電荷が打ち消しあい、両空孔は電気 的作用を持たないが、片方の空孔が失われればもう片方 の空孔に電荷が発生する。これを Schottky-Pair Reaction と呼ぶ。Schottky-Pair Reaction を化学式で表現すれば次 の通りである。

$$null \leftrightarrow V_M^{\chi'} + \frac{\chi}{2} V_O^{\bullet \bullet} \tag{3}$$

つまり,式(2)によるアニオン空孔濃度の減少は,式(3) により,皮膜/溶液界面のカチオン空孔濃度の増加を引 き起こすことが導き出される。

皮膜/溶液界面の負の電荷を持つカチオン空孔は,図-1に示した皮膜内の電位勾配により,溶液相側から金属相方向に移動する。そして,カチオン空孔が金属/皮膜界面で増加すると,不動態皮膜の破壊を引き起こす。ここで,単位時間当たりのカチオン空孔の移動量を J_{ca} [mol/s]とする。

一方,金属/皮膜界面ではカチオン空孔は金属相中の 空孔^Vmに変化し,金属相内に拡散希釈される。つまり, カチオン空孔の消滅反応が生じている。これを化学式で 表せば次の通りである。

$$n + V_M^{\chi'} \to M_M + V_m + \chi e' \tag{4}$$

ここに、m は金属相中原子、 M_M は皮膜中のカチオン、 χ' はカチオン空孔の価数、e'は電子である。この反応に よる単位時間当たりのカチオン空孔の消滅量を J_m [mol/s]とする。

ここで、単位時間当たりに金属/皮膜界面に移動する カチオン空孔量 J_{ca} が、式(4)による単位時間当たりのカ チオン空孔の消滅量 J_mよりも多い場合、金属/皮膜界面 でカチオン空孔の増加が始まり、皮膜が破壊する。即ち、 単位時間当たりのカチオン空孔の移動量 J_{ca} が、カチオ ン空孔の消滅量 J_mを上回ることが、有限時間内に不動態 皮膜が破壊する条件である。これを定式化すれば次の通 りである。

$$(J_{ca} - J_m) \ge 0 \tag{5}$$

以降,式(5)から式(2)まで上記の説明を逆に辿り,皮膜 破壊条件を定式化する。まず,式(6)中の J_{ca} を定式化す る。Fick の拡散方程式より単位時間当たりのカチオン空 孔の移動量 J_{ca} は,単位皮膜体積あたりの皮膜/溶液界

面のカチオン空孔量 $a_{v_{\lambda}}$ [mol/L]と次の式の関係にある。

$$J_{ca} = -D_{V_M^{\chi'}} \frac{\partial a_{V_M^{\chi'}}}{\partial x} - D_{V_M^{\chi'}} \frac{\chi F a_{V_M^{\chi'}}}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x}$$
(6)

ここに、Fはファラデー定数[C/mol]、Rは気体定数[J/(K・mol)]、Tは絶対温度[K]、D_{yx}は皮膜内でのカチオン空

孔の拡散係数[m²/s], ¢は電位(V)である。ここで,皮膜内 のカチオンの移動は,濃度勾配による駆動よりも電位勾 配による駆動が卓越していると仮定する。また,図-1よ り,皮膜内の電位勾配は€であることを考慮し,拡散方程 式(6)を解くと式(7)を得る。

$$J_{ca} = -D_{V_M^{\chi'}} \frac{\chi F a_{V_M^{\chi'}}}{RT} \varepsilon$$
⁽⁷⁾

次に,式(7)中の皮膜/溶液界面でのカチオン空孔濃度 を定式化する。皮膜/溶液界面でのカチオン空孔は皮膜 /溶液界面での式(3)の Schottky-Pair Reaction により生じ る反応である。この反応の平衡状態を仮定すれば,式(3) の両辺の化学ポテンシャルの釣り合いの式は次の通り となる。

$$\chi \mu_{V_O^{-}} + 2\chi F \phi_f + 2\mu_{V_M^{\chi}} - 2\chi F \phi_f$$
$$= \chi \mu_{V_O} + 2\mu_{V_M}$$
(8)

ここに、 µ_{V**} はアニオン空孔の化学ポテンシャル[J/mol],

 $\mu_{V_M^{\chi'}}$ はカチオン空孔の化学ポテンシャル[J/mol], μ_{V_O} ,

 μ_{V_M} はアニオン・カチオン空孔が対で存在する場合のそれぞれの化学ポテンシャル[J/mol], ϕ_f は皮膜内電位[V]である。さらに、Nernst 式より標準化学ポテンシャルと化学ポテンシャルの関係は次式の通りに表せる。

$$\mu_{V_{O}^{*}} = \mu_{V_{O}^{*}}^{0} + RT \ln a_{V_{O}^{*}}$$
(9)

$$\mu_{V_M^{\chi}} = \mu_{V_M^{\chi}}^0 + RT \ln a_{V_M^{\chi}}$$
(10)

ここに, $\mu_{V_o}^0$ はアニオン空孔の標準化学ポテンシャル

[J/mol], $\mu_{V_{X}}^{0}$ はカチオン空孔の標準化学ポテンシャル

[J/mol]である。式(9),(10)を式(8)に代入し,皮膜/溶液 界面のカチオン空孔濃度について整理すると次の通り となる。

$$a_{V_{M}^{\chi}} = a_{V_{O}^{-1}}^{-1} \exp(\frac{\Delta G_{s}^{0}}{RT})$$
(11)

$$\Delta G_s^0 \equiv \chi \mu_{V_O}^0 + 2\mu_{V_M^\chi}^0 - \mu_{V_O} - \mu_{V_M}$$
(12)

次に,式(11)中の皮膜/溶液界面でのアニオン空孔濃 度を定式化する。皮膜/溶液界面のアニオン空孔は式(2) の反応が平衡状態となる濃度で存在している。式(2)の化 学ポテンシャルのつり合い式は次の通りである。

$$\mu_{V_O^{\bullet\bullet}} + 2F\phi_f + \mu_{Cl^-} - F\phi_s$$
$$= \mu_{Cl_O^{\bullet}} + F\phi_f$$

ここに, $\mu_{V_0^{\bullet}}$ はアニオン空孔の化学ポテンシャル[J/mol],

 μ_{Cl^-} は塩化物イオンの化学ポテンシャル[J/mol], μ_{Cl_0}

はアニオン空孔内塩化物イオンの化学ポテンシャル [J/mol], øs は溶液内電位である。さらに、Nernstの式より標準化学ポテンシャルと化学ポテンシャルの関係は 次式の通りに表せる。

$$\mu_{V_{O}^{*}} = \mu_{V_{O}^{*}}^{0} + RT \ln a_{V_{O}^{*}}$$
(14)

$$\mu_{Cl^{-}} = \mu_{Cl^{-}}^{0} + RT \ln a_{Cl^{-}}$$
(15)

ここに、 μ_{CL}^0 は塩化物イオンの標準化学ポテンシャル

[J/mol]である。式(14), (15)を式(13)に代入し,皮膜/溶 液界面のアニオン空孔濃度について整理すると次の通 りとなる。

$$a_{V_{O}^{\bullet\bullet}} = a_{Cl^{-}}^{-1} \exp(-\frac{\Delta G_{Cl^{-}}^{0} + \phi_{f} - \phi_{s}}{RT})$$
(16)

$$a_{V_{O}^{\bullet\bullet}} = a_{Cl^{-}}^{-1} \exp(\frac{-\Delta G_{Cl^{-}}^{0} + \phi_{f/s}}{RT})$$
(17)

$$\Delta G_{Cl^{-}}^{0} \equiv \chi \mu_{V_{O}^{-}}^{0} + 2\mu_{Cl^{-}}^{0} - \mu_{V_{Cl}^{\bullet}}^{\bullet}$$
(18)

最後に,式(17)中の $\phi_{f/s}$ に式(1)を代入し,式(8),式(12), 式(17)を整理すると次の通りとなる。

$$J_{ca} = \kappa \exp(\frac{-\Delta G_{Cl^-}^0 + \lambda \cdot V_{app}}{RT}) a_{Cl^-}$$
(19)

$$\kappa \equiv -D_{V_M^{\chi'}} \frac{\chi F\varepsilon}{RT} \exp(\frac{\Delta G_s^{\circ}}{RT})$$

式(19)を式(5)に代入し、不動態皮膜の破壊条件と塩化物イオン濃度の関係式を定式化すると次の通りである。

$$\operatorname{kexp}(\frac{-\Delta G_{Cl^{-}}^{0} + \lambda \cdot V_{app}}{RT})a_{Cl^{-}} \ge J_{m}$$
(20)

$$V_{app} \ge \frac{RT}{\lambda} Ln \left(\frac{J_m}{\kappa} \right) + \frac{\Delta G_{Cl^-}^0}{\lambda} - \frac{RT}{\lambda} Ln \left(a_{Cl^-} \right)$$
(21)

$$V_{c} \equiv \frac{RT}{\lambda} Ln\left(\frac{J_{m}}{\kappa}\right) + \frac{\Delta G_{Cl^{-}}^{0}}{\lambda} + \frac{RT}{\lambda} Ln\left(a_{c_Cl^{-}}\right) \quad (22)$$

ここに,式(21)右辺を皮膜破壊臨界電位 Vc[V],その際の 塩化物イオン濃度を皮膜破壊臨界塩化物イオン濃度 ac_ciと定義した。

以上より,皮膜破壊臨界塩化物イオン濃度の対数に対して負の一次関数で定義される皮膜破壊臨界電位 Vc が,鉄筋電位を下回ることが不動態皮膜の破壊条件となる。

3. 実験概要および実験結果

本章では前節で整理した皮膜破壊条件を基に,皮膜破 壊臨界電位と皮膜破壊臨界塩化物イオン濃度の関係を 定量化する実験手法を2つ提案する。

3.1 脱酸素法による皮膜破壊臨界電位測定

図-3 左には高 pH 水溶液中の鉄筋の分極性状を,図-3 右には高 pH 水溶液中鉄筋の表面に塩化物イオンが存在 している場合の鉄筋の分極性状を示す。図中赤線,青線 はそれぞれアノードおよびカソード電流密度と鉄筋電 位の関係(内部分極曲線)である。塩化物イオンの存在 しない環境下では,アノード電流密度は非常に小さな値 (不動態保持電流密度)を示す。一方塩化物イオンの存 在下では,ある電位で電流密度の急激な増加が見られる。 この電流密度の増加は,不動態皮膜の破壊により鉄筋表 面が活性化することによる。この電位は,これより卑な 電位で皮膜は破壊されず,貴な電位で破壊される閾電位 である。即ち,これが皮膜破壊臨界電位であり,図中紫 点で示される。ここでは,この電流密度の急増を観測す

(13)



図-4 溶存酸素濃度と測定電流の関係

ることで、皮膜破壊臨界電位を定量化することを考える。 電位と電流密度の関係性の定量化には、鉄筋に様々な電 圧を印可し, それに応答する電流密度を測定する, 分極 試験が用いられる。しかし,通常の分極試験でアノード 電流密度を測定することは不可能である。通常の分極試 験で測定される電流密度は、アノード反応によるアノー ド電流密度 ia (赤線) とカソード反応によるカソード電 流密度 ic (青線) の差分である (図-4 左黄色線)。そのた め,本研究の目標であるアノード内部分極曲線(図中の 赤線)は、通常の分極試験では得られない。そこで、筆 者らはカソード反応を十分に低下させた状況下で分極 試験を実施する方法(以降脱酸素法とする)を既報¹⁰で 提案している (図-4 右参照)。アルカリ水溶液中のカソ ード反応の反応速度は、水溶液中の酸素濃度に依存する。 そのため、水溶液中の溶存酸素濃度を極限まで低下させ た状況下での分極試験では、カソード電流密度が限りな く小さくなることから,測定電流密度はアノード内部分 極曲線に限りなく近づく。この方法でのアノード内部分 極曲線の定量化は、精緻な脱酸素が要求される。

まず、気密性の高いグローブボックス内を1時間程度 油圧式真空ポンプで真空引きし、99.9999%の高純度窒素



図-5 脱酸素法による皮膜破壊臨界電位測定

で充満させる。この操作を数回繰り返すことで、 グロー ブボックス内の雰囲気の酸素濃度を 1ppm 未満に低下さ せることが可能である。このグローブボックス内で, 試 験水溶液を十分にエアレーションする。ヘンリーの法則 に従って,水溶液中の溶存酸素が窒素に置換され,水溶 液中の溶存酸素濃度が減少し,雰囲気の酸素濃度が上昇 する。雰囲気の脱酸素および水溶液のエアレーションを, 雰囲気の酸素濃度の上昇が無くなるまで繰り返し, 試験 水溶液中の酸素濃度を極限まで低下させた状態にする。

この状態の試験水溶液に浸せきさせた鉄筋に対し,ア ノード方向に20mV/minの速度で分極試験をする。なお, 不動態皮膜の生成にはある程度の時間を要する。皮膜の 成長に伴って,皮膜破壊臨界電位は貴化するため,コン クリート構造物中鉄筋の不動態皮膜を想定するのであ れば、十分な不動態皮膜成長時間が必要であると考えら れる。ステンレスの不動態皮膜に関する既往の研究 11)に よれば,暴気中での不動態皮膜成長は数時間で完了する が、脱酸素中では多くの時間を要する。そのため本研究 では、グローブボックス内の脱酸素以前に 24 時間の不 動態皮膜の生成時間を設けた。

使用した鉄筋は長さ 50mm, φ16mm の磨き丸鋼で, 片側端部 1cm 部分にリード線を接続後,防水処理のため テープで被覆した。これにより, 電気化学測定の被測定 面積は27.14cm²となる。照合電極は飽和銀-塩化銀電極 を、対極は 5cm×10cm のステンレス板を使用した。試験 溶液の pH は苛性ソーダで 12.5 に調整し、塩化物イオン 濃度が 0.02828, 0.04335, 0.07085mol/L となるように塩 化ナトリウムを添加した。なお、この塩化物イオン濃度 は、後述の 3.2 項「滴定法による皮膜破壊臨界塩化物イ オン濃度測定」で皮膜破壊臨界電位を-50、-150、-250mV vs.SSE に設定した場合の皮膜破壊臨界塩化物イオン濃



図-7 滴定法概念

度と同値に設定した。

実験結果を図-5に示す。なお、ターフェル外挿法を適 用する場合の電位-電流密度グラフは電流密度を対数 軸とするが、本実験では電流密度の急増をより詳細に図 示するため線形軸にした¹²⁾。図より不動態域での電流密 度の急増が見られ、この電位が皮膜破壊臨界電位である と考えられる。皮膜破壊臨界電位は皮膜破壊臨界電位である と考えられる。皮膜破壊臨界電位は皮膜破壊臨界塩化物 イオン濃度の増加に伴い卑化し、塩化物イオン濃度が低 い順から-141、-205、-313mV vs.SSE となった。この皮膜 破壊臨界電位と塩化物イオン濃度の関係を図-6 に整理 した。式(22)を振り返ると、皮膜破壊臨界電位は皮膜破壊 臨界塩化物イオン濃度の対数と負の一次関数の関係に あると導出された。本実験結果図-6 でも皮膜破壊臨界電 位と皮膜破壊臨界塩化物イオン濃度の対数が負の一次 関数となり、式(22)と同様の関係性を示したと考えられ る。

3.2 滴定法による皮膜破壊臨塩化物イオン濃度測定

先述した通り,不動態皮膜破壊は皮膜破壊臨界電位が 鉄筋電位を下回ることで生じる。滴定法では,試験溶液



中の鉄筋の電位をポテンショスタットで一定に制御し, 試験水溶液に塩化物イオンを滴下していくことで、皮膜 破壊臨界電位を卑化させる。皮膜破壊臨界電位が設定電 位まで卑化すれば、鉄筋の不動態皮膜は破壊される。即 ち、この際の水溶液の塩化物イオン濃度が、皮膜破壊臨 界塩化物イオン濃度である。なお、本研究では、この手 順を塩化物イオンによる滴定と称す。次に、皮膜破壊臨 界電位が設定電位と等しくなる瞬間の検知方法を説明 する。高 pH の水溶液に鉄筋を浸せきし、ポテンショス タット等を用いて電位を設定電位に保つ際、ポテンショ スタットによる制御電流密度は図-7 中黄色線に示され る。また、制御電流密度はアノード電流密度とカソード 電流密度の差分である。ここで、この水溶液に塩化物イ オンによる滴定を実施する。先述の不動態皮膜の破壊条 件から, 塩化物イオン濃度の増加により鉄筋の皮膜破壊 臨界電位が卑化し、皮膜破壊臨界電位が設定電位を下回 ると皮膜が破壊する。この時、制御電流密度は図-7 黄色 線から紫線に変化する。つまり、塩化物イオンによる滴 定を実施する過程の制御電流密度を継続的に測定し、制 御電流密度が急変した時点が、皮膜破壊臨界電位が設定 電位を下回った時と判断できる。この時の水溶液の塩化 物イオン濃度を滴定量から算出することで,皮膜破壊臨 界電位と皮膜破壊臨界塩化物イオン濃度の関係を定量 化できる。

図-8 は実験系の概要である。使用した鉄筋の種類および鉄筋の加工,照合電極,対極は3.1 項と同様である。 対極に流れる電流密度を制御電流密度とし,100Ωのシャント抵抗を介在させ,抵抗両端の電位差をデータロガー で経続的に測定した。

試験水溶液は苛性ソーダで pH12.0, 12.5, 13.0 に調整 した。この水溶液に鉄筋を24時間以上浸せきさせ、電位 を設定電位(高 pH 水溶液中鉄筋の一般的な電位範囲で-50, -150, -250mV vs.SSE) にした水溶液に対し, 塩化物 イオンによる滴定を実施し、皮膜破壊臨界塩化物イオン 濃度を求めた。滴定に用いた塩化物イオン入りの水溶液 は、pH=12.0、12.5、13.0の水溶液に塩化物イオン濃度が 0.5mol/Lとなるように塩化ナトリウムを添加した水溶液 を用いた。これは滴定によって pH が変化しないように 考慮したためである。滴定は 1mL で行った。試験中,鉄 筋は分極状態となるため,長時間分極し続ければ鉄筋表 面の pH が変化する。高 pH 水溶液中の不動態状態の鉄 筋の分極では、カソード反応による水酸化物イオン濃度 の変化はバルクの水酸化物イオンと比較して小さいと 考えらえるため,鉄筋表面の状態を変化させないように, 滴定を迅速に行うことでこれらの影響を排除した。

図-9に、滴定法による皮膜破壊臨界電位と皮膜破壊臨 界塩化物イオン濃度の関係を示す。なお、横軸は対数軸 である。皮膜破壊臨界塩化物イオン濃度の増加に伴い皮 膜破壊臨界電位が卑化した。さらに、同じ皮膜破壊臨界 電位であっても、試験水溶液の pH が低下することで、 皮膜破壊臨界塩化物イオン濃度はさらに減少すること がわかる。また、皮膜破壊臨界電位と塩化物イオン濃度 の対数が直線関係となり、式(22)と同様の関係性を示し た。

4. まとめ

本研究で得られた知見は次の通りである。

- 欠陥格子の動力学を参考に塩化物イオンによる鉄筋の不動態皮膜破壊理論を整理すると、皮膜破壊臨界電位と塩化物イオン濃度の対数は直線関係となる。
- ・ 脱酸素法による皮膜破壊臨界電位測定で、皮膜破壊 臨界電位と塩化物イオン濃度の対数は直線関係に なることを確認した。
- 滴定法による皮膜破壊臨界電位測定で、皮膜破壊臨
 界電位と塩化物イオン濃度の対数は直線関係にな

ることを確認した。

謝辞:本研究の一部は,第一回コンクリート工学会研究 助成金,SIP インフラ維持管理・更新マネジメント技術 の「港湾構造物のライフサイクルマネジメントの高度化 のための点検診断および性能評価に関する技術開発」の 一環として実施したものである。また,4 年生の吉田省 吾君とは共同で研究を進め,特に実験面での多大な協力 をいただきました。感謝の意を表します。

参考文献

- 大屋戸里明,金久保利之,山本泰彦,飯島亨:実構 造物の調査結果に基づく腐食鉄筋の力学的性状の 評価,コンクリート工学年次論文集 E, Vol.63, No.1, pp.143-155, 2007.3
- 日本コンクリート工学会:JCI 基準集(1977~2002 年度), pp.91-92, 2004.4.12
- Gouda, V.K.: Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel: I.Immersed in alkaline sol, British Corrosion Journal, Vol.5, pp.198-203, 1970.
- Hausmann, D.A : Steel corrosion in concrete, Materials Protection, Vol.6, pp.19-23, 1967.
- *澤敏男, Ashworth, V., Procter, R.P.M: コンクリ ート中の鉄筋腐食における塩素イオンの限界量に ついて, 第 8 回コンクリート工学年次講演会論文 集, pp.141-144, 1986
- 石田健太,武若耕司,山口明伸,前田聡: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,コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, 2007.
- 7) 春名匠:不動態皮膜の破壊~Point Difect Model に基 づく解釈~, Zairyo-to-Kankyo, No.47, pp78-85, 1998
- C. Y. Chao, L. F. Lin and D. D. Macdonald: A Point Defect Model for Anodic Passive Films I. Film Growth KineticsJ. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1187.
- L. F. Lin, C. Y. Chao and D.D. Macdonald: A Point Defect Model for Anodic Passive Films II. Chemical Breakdown and Pit Initiation J. Electroc hem. Soc. 128 (1981) 1194.
- 10) 吉田省吾,橋本永手,加藤佳孝:セメントペースト 中鉄筋の電位とアノード反応の電流密度の関係の 定量化,第64回材料と環境討論会(2017),B107
- H.H ユーリック, R.W.レヴィー: 腐食反応とその制 御, pp.69, 産業図書株式会社, 2007.12.25
- 12) 荒牧國次:塩化物イオンを含むホウ酸塩緩衝溶液中における 鉄不動態皮膜破壊に及ぼすヨウ化物イオンの影響,材料と環境,64,401-404(2015)