

土木建築における腐食に関する研究（その3）

——塩分による鉄筋の腐食挙動と防錆剤の作用に関する電気化学的実験検討(1)——

喜田大三
守屋正裕

Study on Corrosion in Civil Engineering and Building Construction (Part 3) —Experimental Studies by Electro-chemical Method on Chloride Corrosion of Reinforcing Bars and Effects of Inhibitors (1)—

Daizo Kita
Masahiro Moriya

Abstract

Electro-chemical experiments relating to the behavior and mechanism of corrosion of reinforcing bars in an alkaline solution containing sodium chloride and to the effects of inhibitors were carried out, and the results obtained were as follows:

- (1) In case of no addition of sodium chloride steel is in a stable state of passivity and is not corroded.
- (2) Corrosion of steel by sodium chloride occurs due to a drop in activation potential caused by chloride and to the effect of anodic polarization produced by electro-chemical factors.
- (3) Sodium nitrate and other inhibitors prevent corrosion by controlling the drop of activation potential caused by sodium chloride.

概 要

コンクリート疑似アルカリ溶液（水酸化カルシウム飽和水溶液）中における NaCl による鉄の腐食挙動と防錆剤の作用について、鉄のアノード分極曲線を測定することによって電気化学的に検討した結果以下のことが判明した。

- (1) NaCl 無添加の場合には、鉄は広い電位域にわたって安定な不働態を呈し、腐食しない状態にあることが確認された。
- (2) NaCl を添加すると、その濃度増加に伴って鉄の不働態域は次第に狭くなり、過不働態域で腐食が発生する。この結果から、コンクリート中における鉄筋の腐食は、塩分によって不働態域が狭くなる作用と鉄筋の電位を貴に分極させる電気化学的因子によって発生すると考察された。
- (3) NaNO_2 および市販の鉄筋用防錆剤は、上記②の NaCl 作用を抑制する効果を示し、鉄筋の腐食防止剤として有効であると判定された。

1. はじめに

近年、河川骨材の枯渇や山砂利の採取規制等の影響により、鉄筋コンクリート用骨材としての海砂、海砂利の使用量は全国的に増大する傾向にあり、それに伴って、塩分による鉄筋の腐食が大きな問題として注目されている。

一昨年改訂された JASS 5 によると、細骨材に含まれる許容塩分量について、I 級骨材で 0.02% 以下、II 級、III 級骨材で 0.1% 以下と規定し、さらに、0.02% を越える II 級、III 級骨材を用いる場合には防錆のための措置を講ずるよう義務づけている。

一般に除塩処理を行っていない海砂中には 0.1%

～0.4% 程度の塩分が含有しており、それを 0.02% 以下まで除塩することは非常に困難であるといわれている。たとえば、全国生コン工場のアンケート調査の結果¹⁾によると、何らかの除塩処理を行なっている工場は、海砂使用工場のうちの約半数で、さらに、除塩処理を行なっていない工場も塩分含有率が 0.02% をこえている工場が約 40% あるという結果が示されている。したがって、現実的には塩分含有率が 0.02% をこえる細骨材を使わざるをえない状況にあり、多くの場合、0.1% 前後あるいはそれ以上の塩分が含有していると考えられる。このような骨材事情の悪化傾向に伴って、鉄筋の腐食防食問題はますます重要な課題となっている。ところで、鉄筋の腐食に関しては、これまでに多く

の研究がなされてきており、鉄筋用の防錆剤も数年前から本格的に実用化されている。しかしながら、鉄筋の腐食機構や腐食に影響する諸因子および腐食性判定法あるいはまた防錆剤の効果などの基本的な問題に関して十分明らかにされていない点も多い。

本研究は、これらの問題点について検討し、鉄筋の腐食機構とその関連因子を究明するとともに防食法について検討を行ない、鉄筋の腐食問題に対処することを目的とする。

ここでは、塩分による鉄筋の腐食機構ならびに防錆剤の作用機構を究明するために、電気化学的手法によって予備的に実験検討した結果について報告する。

2. 実験内容の説明

一般に、鉄筋はコンクリートの強アルカリ環境 (pH 12.5~13.5) においては腐食しないことが知られている。このことは、図-1 に示す Fe-H₂O 系の熱力学的計算に基づいて作図された電位-pH ダイアグラム (Pour baix 図) によって理論的に説明される。すなわち、同図において、pH がおよそ9~13.5の範囲では、水酸化第一鉄 (Fe(OH)₂) あるいは酸化鉄 (Fe₂O₃) が安定に存在し、これらの皮膜効果によって鉄が不動態化する結果腐食は発生しない。また、塩分 (NaCl) による鉄筋の腐食は、塩素イオンの作用によってその不動態皮膜が破壊されることによって発生すると考えられている²⁾。ここで、不動態化とは、金属の表面が酸化物あるいは酸素の吸着皮膜によって覆われ、アノード反応 (金属の溶出反応) が著しく抑制される現象である。したがって、塩分の作用あるいは防錆剤の作用を明らかにするためには鉄のアノード挙動を把握することが最も重要であると考えられる。

そこで、今回の実験では、コンクリートの疑似アルカリ溶液として水酸化カルシウムの飽和水溶液 (pH 約 12.5) を用いて、塩分を添加した場合と添加しない場合および塩分を添加してさらに防錆剤を添加した場合について、鉄のアノード分極曲線を測定し、その結果に基づいて塩分の作用および防錆剤の作用について考察し、有用な知見を得た。

なお、参考までに、アノード分極曲線の評価方法について以下に概説する。

一般に、金属が不動態化する際のアノード分極曲線は図-2 に示すような形状となることが知られている。すなわち、金属の電位を次第に貴 (プラス方向) にシフトすると、はじめに金属の溶出によるアノード電流が現われ、あるところまでは電位の上昇に伴って電流が増加する。この状態をいわゆる活性態といい、通常

金属の腐食はこの活性態域で発生する。次にこの活性態域を越えるとアノード電流は急激に低下し、0 に近くなる。この現象を不動態化といい金属の電位がこの電位域にある限り金属はほとんど溶出しない。すなわち腐食は発生しない。さらに電位を上げるとあるところで再びアノード電流が急増する。この状態を過不動態といい、多くの場合この電流は水の電気分解によるものである。また、図-2 において、I_{crit} は臨界不動態化電流密度と呼ばれ、これが小さいほどその環境においてその金属は不動態化し易く、不動態化電位域が広いほど安定な不動態であるといえる。

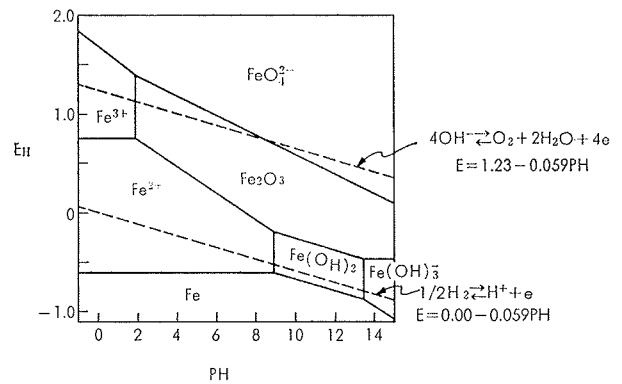


図-1 Fe-H₂O 系の電位-pH ダイアグラム

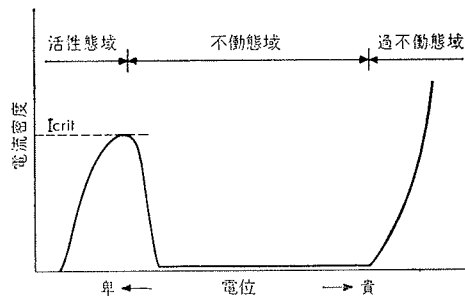


図-2 不動態化金属のアノード挙動

3. 実験法

- (1) 使用機器 島津製作所製ポテンショスタット P S-2型
- (2) 電解液 コンクリート疑似アルカリ溶液として、水酸化カルシウムの飽和水溶液を用い、これに塩分 (NaCl) あるいは防錆剤を適宜添加して電解液とした。
- (3) 防錆剤 不動態化剤として知られる亜硝酸ソーダ (NaNO₂) および市販の鉄筋用防錆剤を用いた。
- (4) 照合電極 飽和カロメル電極 (以下 S. C. E とする)
- (5) 試験電極 表面積 1cm² の S S-41 を用い、

表面処理は、エメリーペーパー3000番研磨とした。

(6) 測定法 電解液に水素ガスを吹き込んで脱酸素を行ない、 -1000mV (V. S. S. C. E)で予め数分間予備電解したのち動電位法により電位走査速度 $50\text{mV}/\text{min}$ で測定した。電位電流曲線はXYレコーダで自動記録した。実験装置の外観を図-3に示す。

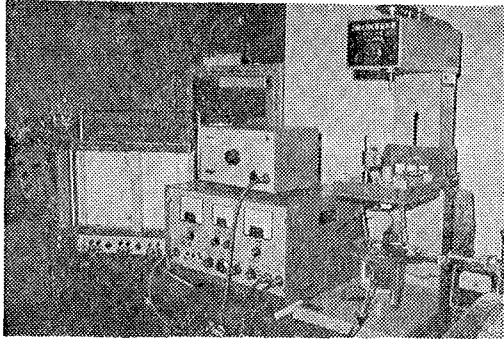


図-3 実験装置

4. 実験結果と考察

NaCl 無添加および0.1~4%添加時の鉄のアノード分極曲線の測定結果を図-4に示した。また、NaClを1%添加し、 NaNO_2 を0.1, 0.4%添加した場合を図-5に、NaClを1%添加し、市販防錆剤を1~2%添加した場合を図-6に、NaClを2%添加して市販防錆剤を2~5%添加した場合を図-7にそれぞれ示した。

各図において、縦軸の I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) は、鉄表面で発生したアノード反応による電流密度であり、横軸の E (mV) は、外部電源によってコントロールされた鉄の電位で S. C. E 基準で示している。

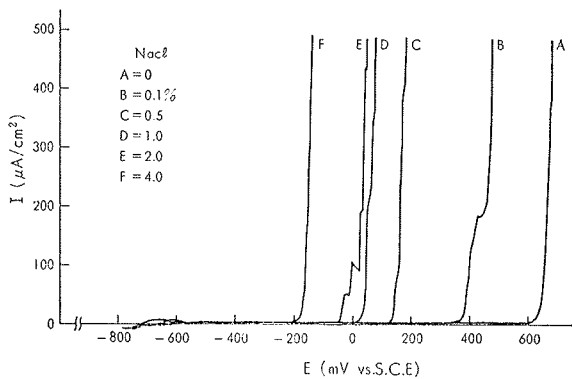


図-4 鉄のアノード挙動と NaCl の影響

4.1. 塩分無添加のときのアノード挙動

図-4に示した結果のうち、NaCl 無添加の場合について以下に考察する。

同図から、この系において鉄は明らかに不働態化していると判定される。また、活性態に相当すると思わ

れる電流は、 -600mV 付近に見られるがきわめて微小であり、しかもこの付近で電位を一定に維持するとこの電流は次第に減少することが確認された。これは、系の pH が強アルカリのために、初期に溶出した鉄イオンがただちに水酸化第一鉄となりその後の鉄イオンの溶出を抑制するためと考えられる。このことは、前述の電位-pHダイアグラムに基づく理論的予測結果と一致する。したがって、この電位域においても鉄は実際上腐食しないと判定される。

過不働態は、 $+600\text{mV}$ 付近で現われ、その際、試験電極(鉄)の表面で酸素の発生が認められたことからこの電流は明らかに水の電気分解(OH^- の放電)によるものであり、この電位域においても鉄は全く腐食していなかった。なお、 OH^- が放電によって酸素を放つ反応の開始電位は、 $E(\text{S. H. E}) = 1230 - 59\text{pH}(\text{mV})$ で表わされ、 $\text{pH} = 13$ とすると、 $E = 463\text{mV}(\text{S. H. E}) = 239\text{mV}(\text{S. C. E})$ となる。したがって、実際には酸素過電圧その他によって約 360mV 貴にシフトしたところで酸素発生反応が起っていることになる。

以上の結果から、コンクリートの強アルカリ環境において、塩分が混入していない場合には鉄は安定な不働態となり全く腐食しないことが確認された。

4.2. 塩分が混入したときのアノード挙動

図-4から明らかなように、NaClを添加した場合の鉄のアノード挙動は、無添加の場合と同様に不働態化することを示している。しかし、過不働態域は、NaClの添加によって無添加の場合よりも低電位にシフトしており、NaCl濃度の増加にともなって低くなる傾向がある。また、この場合の過不働態は、上述のNaCl無添加の場合と異なり、鉄表面の不働態皮膜が局部的に破壊され、鉄イオンが溶出することによるものである。これは電流の増加とともに試験電極の表面に局部的な腐食の発生が認められたことによって確認された。

以上の結果から、塩分の混入したコンクリート中における鉄筋の腐食は、鉄筋の電位が何らかの電気化学的因子によって貴に分極し、不働態域を越えることによって発生すると考えられる。また、その際塩分濃度が高いほど不働態域が狭くなるためわずかな分極によって腐食することになる。すなわち、塩分によって不働態域が狭くなる作用と、鉄筋の電位を貴に変化させる何らかの因子とによって腐食が発生すると考えられる。なお、電位を貴に変化させる因子としては、液相中の酸化性物質による酸化還元電位の上昇、カソード介在物の存在、酸素の不均一分布によるアノード分極作用などが考えられ、鉄筋の場合には、セメントに由来する Cr^{6+} や pH の局所的な変化、ミルスケールの

カソード作用, 通気差による分極などがあげられる。また, 特殊な例であるが迷走電流などの外部電流による分極作用も同じである。これらの因子については今後詳しく実験検討する予定である。

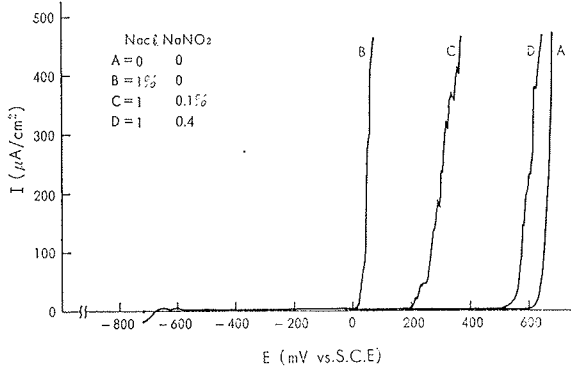


図-5 NaNO₂ の効果

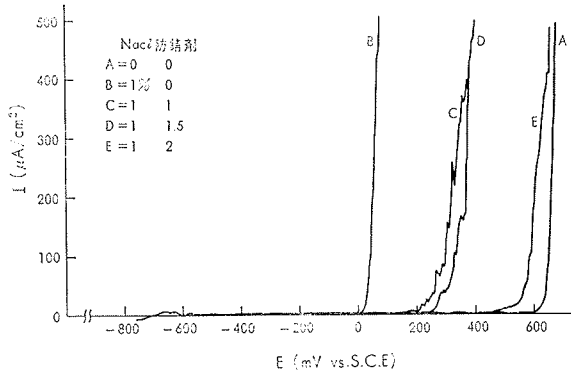


図-6 市販防錆剤の効果

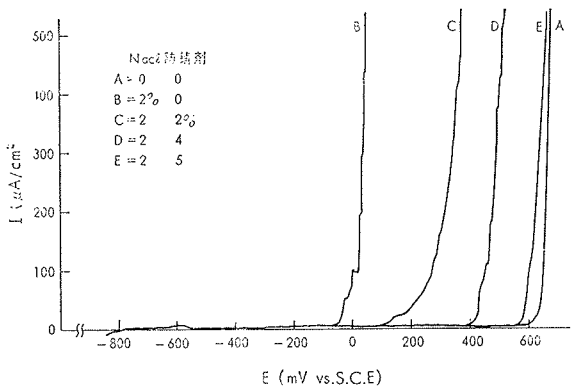


図-7 市販防錆剤の効果

4.3. 防錆剤の作用

前述のように, 塩分を添加すると鉄の不動態域が狭くなることによって腐食し易くなると考察された。そこで, 塩分による鉄筋の腐食を防止する方法としては次の2つの方法が効果的であると考えられる。

(1) 鉄筋をカソード分極し, その電位を常に不動態

域に保つ。

(2) 塩分による過不動態化電位の低下(卑方向へのシフト)を抑制する。

このうち, (1)は電気防食により, (2)は不動態化剤(アノード反応抑制剤)の添加によって可能であると推定される。したがって, 鉄筋用の防錆剤としては上記(2)の作用を有するものが効果的であると考えられる。そこで, 今回は, 鉄の不動態化剤としてよく知られている亜硝酸ソーダ(NaNO₂)と市販の鉄筋用防錆剤について不動態化剤としての効果を検討した。

図-5に示した結果によると, NaNO₂を添加することによって不動態域は広がり, NaNO₂濃度が高いほどその効果が大きく現われている。また, 図-6, 7に示した市販防錆剤についての実験結果においても同様の効果が認められた。なお, 添加量の異なる図-6および図-7の結果を比較することによって, 不動態化電位域をある一定以上に拡大するための不動態化剤(防錆剤)の必要添加濃度はNaCl濃度とともに増加する傾向のあることが明らかである。

以上の結果から, NaNO₂および今回供試した市販防錆剤は, 塩分による鉄筋の腐食を防止する効果が期待できる。ただし, その添加濃度の決定についてはさらに十分な検討を要する。

5. まとめ

コンクリート疑似アルカリ溶液(水酸化カルシウム飽和溶液)中におけるNaClによる鉄の腐食挙動と防錆剤の作用について, 鉄のアノード分極曲線を測定することによって電気化学的に検討した結果以下のことが判明した。

(1) NaCl無添加の場合には, 鉄は広い電位域にわたってきわめて安定な不動態を呈し, 腐食しない状態にあることが確認された。

(2) NaClを添加すると, その濃度の増加に伴って鉄の不動態域は次第に狭くなり, 過不動態域で腐食が発生する。この結果から, コンクリート中における鉄筋の腐食は, 塩分によって不動態域が狭くなる作用と鉄筋の電位を貴に分極させる電気化学的因子によって発生すると考察された。

(3) NaNO₂および市販の鉄筋用防錆剤は, 上記(2)のNaClの作用を抑制する効果を示した。

参考文献

- 1) 日本コンクリート会議: 海砂に関する調査研究報告書, (1974)
- 2) ローゼンフェルド: 金属の腐食と防食, (1969)