

土木建築における腐食に関する研究（その４）

——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（２）——

喜田大三
守屋正裕

Study on Corrosion in Civil Engineering and Building Construction (Part 4)

——Experimental Studies by Electro-chemical Method
on Chloride Corrosion of Reinforcing Bars and Effects of Inhibitors (2)——

Daizo Kita
Masahiro Moriya

Abstract

An experimental study was carried out on the mechanism of corrosion of reinforcing bars by sodium chloride in the alkaline environment of concrete. The mechanism of this phenomenon was considered as follows. It was found that corrosion takes place easily at fine crevices on reinforcing bars. Activation of iron is first caused by oxygen differential concentration cells and reaction of chlorine ions. Rapid decrease in pH within the crevices then takes place and a passive-active cell whose electric potential difference is 0.4 V is formed to accelerate corrosion. A new method for testing inhibitors taken into consideration for this crevice corrosion was proposed and adapted for inhibitors being marketed commercially. The relation between chlorine concentration and concentration of inhibitor required for preventing corrosion was obtained and an example of calculations indicated on the relation between sodium chloride content of fine aggregate and necessary additional quantity of inhibitor.

概 要

コンクリートのアルカリ環境における塩分による鉄筋の腐食機構について実験検討を行なった結果、腐食は鉄筋表面のミルスケールのクラック部などの微細なすきま部分において発生し易いことが判明し、その機構は、まずすきま内外での酸素の濃淡電池と塩素イオンの作用とによって、すきま内部で鉄が活性化し、鉄イオンが溶出する過程ですきま内部のpHは急速に低下し、すきま内外の電位差が0.4Vにも達するPassive-active cellが形成されることによって腐食が進行すると考察された。また、この結果をもとに、すきま腐食を考慮した防錆剤の試験法を提案し、市販防錆剤に適用して塩分濃度とすきま腐食を防止するために必要な防錆剤の添加濃度との関係を求め、実際のコンクリートを想定した細骨材の塩分含有率と防錆剤の必要添加量との関係についての試算例を示した。

1. まえがき

コンクリート中の鉄筋は、コンクリートのアルカリ雰囲気によって不働態化するために腐食せず、コンクリートの中酸化やひび割れによってアルカリの保護作用が失なわれた場合に腐食が発生する。ところが、海砂に由来する塩分などの塩化物が混入したコンクリート中においては、中酸化やひび割れによってはもちろんのことコンクリートが中酸化していないアルカリ雰囲気中においても塩素イオンの作用によって腐食することが知られてお

り¹⁾²⁾、このことが海砂利用上の最大の問題である。

ところで、このような塩分の腐食作用は、塩素イオンによる不働態化皮膜の破壊作用として説明されているが³⁾⁴⁾、その機構や影響諸因子についてまだ十分明らかになされておらず、また、腐食を防止する手段の一つとして鉄筋用防錆剤が数年前から実用化されているが、防錆効果の試験法あるいは諸条件に応じたその適正添加量の決定法なども十分確立されていない状況である。

そこで、筆者らも数年前からこれらの問題に注目し、海砂利用に伴う鉄筋の腐食問題に対処する目的で一連の

実験検討を行なっている。

前報⁵⁾では、水酸化カルシウムを用いたコンクリートの擬似アルカリ溶液系における鉄の不働態化挙動と塩分の影響および市販防錆剤の不働態化剤としての効果について予備的に実験検討した結果を報告した。

その後、さらに各種の実験検討を行なう過程において、塩分の混入したコンクリートのアルカリ環境では鉄表面の微細なすきま部分においていわゆるすきま腐食が発生し易いことが明らかとなり、塩分による鉄筋の腐食機構の一つとして非常に重要であると判断し、その発生機構を究明した⁶⁾。

本報告では、このすきま腐食に関する実験検討結果ならびにその結果に基づく防錆剤のすきま腐食に対する防錆効果の試験法の提案とその適用結果について報告する。

2. すきま腐食に関する実験検討

2.1. はじめに

前報に引続き、塩分を添加したコンクリートの擬似アルカリ溶液系における鉄の活性化挙動について電気化学的な実験検討を行なった結果、この系においては、試験片(鉄)の表面に異物の付着などによる微細なすきまが形成されている場合にそのすきま部分においてきわめて容易に鉄の活性化がおこるという現象が認められた。コンクリート中の鉄筋表面には、ミルスケールのクラック部などこのような腐食の発生し易い微細なすきまは無数に存在すると考えられ、この現象を解明することは、コンクリートが中性化していない状態での塩分による鉄筋の腐食機構を明らかにし、その防食法の検討を行なう上で非常に重要であると判断した。

そこで、このすきま腐食の発生形態とその発生機構について以下の実験検討を行なった。

なお、実験は、すべてコンクリートの擬似アルカリとして水酸化カルシウムの飽和溶液 (pH 約 12.5) を用い、海砂に由来する塩分として塩化ナトリウムを添加した溶液系において行なっている。

2.2. 試験片の形状と腐食形態

塩分濃度 0, 0.04, …… , 4% の腐食液に、図-1 に示す a ~ f の試験片をそれぞれ浸漬し、腐食の発生形態を経時的に観察した。

実験の結果、a の試験片は、塩分濃度 0.08% 以上で浸漬 2 日後くらいから吊し糸の接触部分のみに腐食が発生し、経時とともにサビの量が増大した。

b の試験片では、10 日間経過後においても腐食は全く発生せず、それ以上長期間浸漬しておいた場合に、吊し穴部分の絶縁被覆が膨潤劣化し、塩分無添加を除いて絶

縁被覆の下面すきま部においてサビの発生が見られた。

c の試験片では、塩分無添加を除いて吊し糸の接触部分とバンドの下にサビが発生した。

d の試験片では、b と同様長期間浸漬しておくことによって吊し穴部分の絶縁被覆が膨潤劣化してその下面のみにサビが発生した。

e および f の試験片では、ミルスケールのクラック部で粒状にサビが発生し、e の研磨した部分は全く腐食しなかった。また、e と f とを比較すると、サビの発生量は e の方が明らかに多く、e の方が腐食が進み易いことを示していた。これは、e の試験片では研磨面においてカソード反応が進行し易いためと考えられる。

なお、いずれの試験片でも塩分無添加では全く腐食せず、塩分濃度が高いほど腐食は著しくなる傾向が認められた。

以上のように、この実験においては、吊し糸の接触部、バンドの接触部、膨潤劣化した絶縁被覆の下面、ミルスケールのクラック部などのように、鉄表面に微細なすきまが形成されている部分において腐食が発生していることが共通しており、他の開放面においては全く腐食していないことが特徴的である。

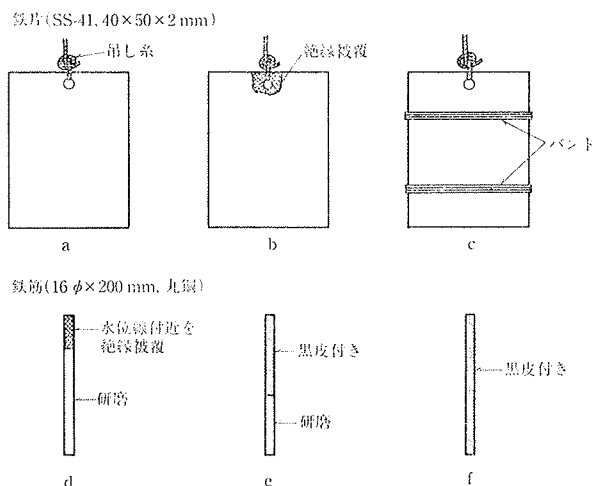


図-1 供試試験片

2.3. すきま間隔の影響

すきま腐食の発生形態を観察し易くするために、図-2 に示す試験片を考案し、スペーサーの厚さを変えてすきま間隔を調節し、塩分濃度 4% の腐食液中で腐食

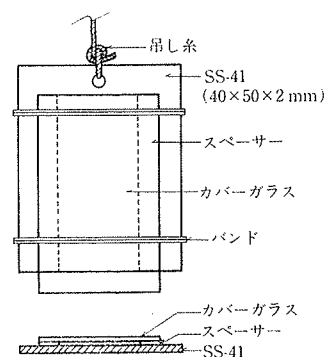


図-2 すきま腐食用試験片

の発生状況を観察した。

実験の結果、すきま間隔が 0.1 mm 以下の試験片では、浸漬後 1 日以内に、塩化第一鉄と思われる暗緑色の 2 価鉄塩がすきま内部に生成し、すきま内部における鉄の腐食が確認された。また、0.2 mm 以上のすきまでは長期間浸漬しておいても腐食は発生しなかった。

この結果から、この種の系におけるすきま腐食は、およそ 0.1 mm 以下の微細なすきま部分において発生することが判明した。

また、腐食の様相は、写真-1 にその 1 例を示すように、日数の経過とともにすきま部の縁に沿ってその内側に暗緑色の 2 価鉄塩が帯状に濃縮され、すきま部の外周には水酸化第二鉄を主成分とするいわゆる赤サビが次第に生成した。

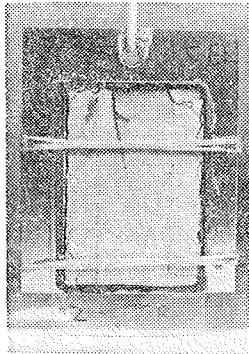


写真-1 すきま腐食の様子

この現象は、おそらくすきま内部で腐食溶出した 2 価鉄イオン (Fe^{2+}) が腐食電流によってすきまの外 (カソード面) へ向かって移動し、すきまの外へ出たところで溶存酸素の酸化を受けて水酸化第二鉄に変化しているものと理解される。なお、すきま内部の 2 価鉄塩の存在は、すきま内部においては溶存酸素が供給され難く環元状態になっていることを示しており、すきま内外で酸素の濃淡による腐食電池が形成されることを示唆している。

2.4. 塩分濃度の影響

塩分濃度 0, 0.04, …, 4% の腐食液中に、すきま間隔 0.05 mm の試験片を浸漬し、腐食の有無と腐食状況を観察した。

その結果、塩分を添加した腐食液中では、塩分濃度が 0.04% ときわめて低濃度であっても 5 日以内に上述のようなすきま腐食が発生し、塩分濃度が高いほど腐食の程度が著しかった。

この結果は、コンクリートのアルカリ環境においては、塩分の添加によってすきま腐食がきわめて発生し易く、微量の塩分でもすきま腐食を誘発することをしめしている。

2.5. すきま内部液の pH 変化

すきま間隔 0.05 mm の試験片のすきま部に、微小 pH

電極を取り付けて、塩分濃度 2, 4% の腐食液中に浸漬し、すきま内部液の pH を連続的に測定するとともに腐食の発生状況を観察した。

図-3 に pH の測定結果を示す。同図から明らかなように、試験片は pH 12.5 のアルカリ性の腐食液中に浸漬されているにもかかわらずすきま内部液の pH は浸漬後短時間で 7 付近まで急速に低下し、その後もわずかな酸性化する現象が認められた。なお、pH の低下する過程においてはすきま腐食の発生が確認されている。

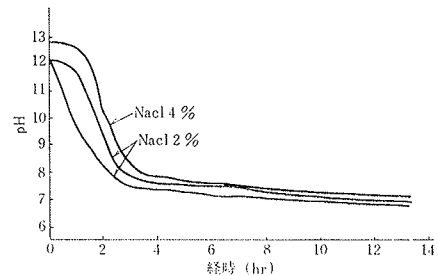
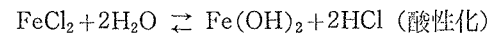
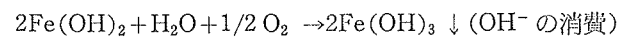
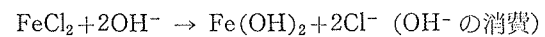
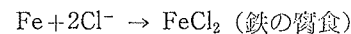


図-3 すきま内部液の pH 変化

すきま内部におけるこの pH の低下現象は次のように解釈される。すきま腐食の発生初期において、すきま部の鉄が塩素イオンの作用によって活性化する過程で、次のような反応によってアルカリ (OH^-) が消費され、微細なすきまであるがゆえに浸漬液中からアルカリが供給されにくく、pH は 7 付近まで急速に低下し、さらに、生成した塩化鉄 ($FeCl_2$) の加水分解によって徐々に酸性化するのである。



すきま内部におけるこのような pH の低下現象はきわめて重要である。それは、前報でも明らかにしたように、コンクリートのアルカリ系においては、アルカリ雰囲気であるために鉄は不働態化し腐食されないが、すきま内部においては pH が低下するためはや不働態化する条件はなく、完全に活性化した状態となり、腐食は急速に進行する。

2.6. すきま内部液の塩素イオン濃度の変化

すきまを形成した試験片を塩分濃度 1% の腐食液中に浸漬し、腐食の発生状況を観察するとともに、すきま内部液の塩素イオン濃度を化学分析によって定量した。

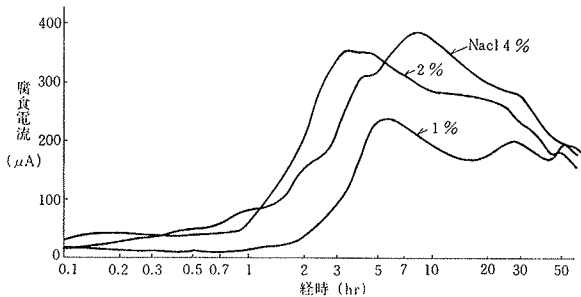
その結果、腐食が発生するまではすきま内外の塩素イオン濃度は同じであったが、腐食が発生した後は、浸漬液中の塩素イオン濃度よりもすきま内部液の塩素イオン濃度の方が高くなり、腐食の著しい試験片ほどその濃度

差は大きく、最大18日間浸漬し、すきま部全面に腐食の発生した試験片では、浸漬液の約3.7倍の濃度をしめした。

この結果は、すきま腐食の進行とともにすきま内部の塩素イオン濃度が次第に濃縮することを示しており、おそらく腐食電流によって腐食液中の塩素イオンがアノードであるすきま内部へと運ばれるためであると考察される。この現象もすきま部において腐食が進行し易い大きな要因の一つであると考えられる。

2.7. マクロセルの検討

これまでの実験結果から、すきま腐食においては、活性化すきま内部がアノード、不動態化し腐食しないすきまの外部がカソードとなるいわゆる Passive-active cell が形成されてこの電池がすきま腐食の駆動力になっていると考えられる。そこで、塩分濃度1, 2, 4%の腐食液中に、同一面積(約40 cm²)の開放面電極(すきまのない鉄片)とすきま電極(全面に0.05 mmのすきまを形成した鉄片)とを同時に浸漬し、両者間の電池形成について検討した。



図—4 腐食電流の経時変化

まず、両極間に発生する腐食電流を測定したところ、浸漬直後から開放面電極がプラスとなる電流が測定され、予想通り開放面がカソード、すきま部がアノードとなる腐食電池が形成されていることが確認された。その際、すきま電極では腐食が発生し、開放面電極は全く腐食していなかったことはいままでのない。

なお、腐食電流の経時変化は、図—4に示すように、浸漬後1時間くらいまでは50 μA以下の微小電流であり、その後数時間で急増して300~400 μAの電流が発生し、以後経時とともにわずかながら減少している。ここで、初期の微小電流は酸素の濃淡電池によると考えられ、この時点では両極間の電位差は小さく、その後すきま面ではpHが低下し、他方開放面では不動態化が進み、電位差の大きいPassive-active cellに発展して腐食電流が急増しているのであると解釈される。また、その後の電流減少は、腐食液中の溶存酸素の減少ともなる分極作用と、アノードのすきま部外周に析出するサビによる抵

抗分極および溶出した鉄イオンによる濃度分極のためと考えられる。なお、測定された腐食電流の最大値を腐食速度に換算すると約0.2 mm/yとなり、この値は海水における鋼材の腐食速度にも匹敵するほどである。

次に、腐食電流の測定終了後、両極の開路電位(自然電位)を測定したところ、開放面電極は-175 mV (v.s S.C.E.)、すきま電極は-600 mV (同)で、両極間の開路電位差は約0.4 Vと非常に大きいことが明らかとなった。

2.8. まとめと考察

今回の実験検討では、塩分の混入したコンクリートのアルカリ環境において発生するすきま腐食の機構を明らかにした。実験検討結果をまとめると、その機構は次のようである。

まず、鉄表面の微細なすきま内部では、不動態化に必要な溶存酸素が短時間のうちに消費され、すきま外部からの溶存酸素が供給されにくいために、すきま内外で酸素の濃淡による電池が形成される。この電池作用と塩素イオンの作用とによってアノードであるすきま内部の鉄は徐々に活性化する。さらに、その過程ですきま内部のアルカリが中和され、pHが低下することによってすきま内部の鉄はもはや不動態化しえない条件となる。一方、すきま外の鉄面は、アルカリ環境でしかも溶存酸素が比較的供給され易い条件で不動態化が進む。その結果、すきま内外で電位差が0.4 Vにも達するPassive-active cellが形成され、すきま内部における腐食が促進される。さらに、腐食の進行過程において、液中の塩素イオンが腐食電流によってアノードであるすきまの内部へ運ばれ次第に濃縮して腐食を促進する一要因となる。

ところで、今回の実験検討は、コンクリートのアルカリ雰囲気を選定した溶液系において、人為的にすきまを形成した試験片を用いて行なっているが、コンクリート中の鉄筋の場合には、鉄筋表面のミルスケールのクラック部や鉄筋と鉄筋、鉄筋と骨材との接触部あるいはすでにサビが発生している鉄筋ではそのサビの内部などが微細なすきまとして働き、上述のような機構によって腐食が次第に広がっていくと推定される。なお、その際の腐食速度は、腐食の発生初期においてアノード面積が小さい状態では溶出した鉄イオンによる濃度分極や抵抗分極によって支配され、アノード面積が拡大するにしたがって、酸素の消費を伴うカソード反応によって律速されると考えられ、実際にはかなり遅い速度で上述のような腐食過程が徐々に進行すると推定される。

また、上述のような腐食は、必ずしもすきま部分においてのみ発生するのではなく、たとえばコンクリートに微細なクラックが発生し、局部的に中性化が進行した場

合や局部的に酸素の濃淡が生じた場合にはすきま腐食の発生過程と同様に Passive-active cell が形成され腐食が発生すると予想される。

3. 防錆剤の性能試験法の提案

3.1. はじめに

鉄筋用防錆剤は数年前からすでに実用化されており、現在、国内で3種類の防錆剤が市販されている。これらの防錆剤に関する資料および文献調査の結果は先に報告書⁷⁾としてまとめている。またその不働態化剤としての効果については前報⁹⁾で確認している。

ところで、これらの防錆剤を実際に使用する上で問題となるのは、塩分による鉄筋の腐食に対してはたしてどの程度の効果があり、また骨材の塩分含有率あるいはコンクリートの品質などとの関係で適切な添加量をいかに決定するかという点でまだ十分なデータが得られていないことである。これらの問題を解明するためには、塩分による鉄筋の腐食機構をどう解釈し、その上で防錆剤の効果をいかに判定するかという点を明確にする必要がある。

従来、防錆剤の性能試験法としては、コンクリートテストピースによる自然暴露試験や人口促進暴露試験あるいは溶液系における自然電極電位法や抵抗分極法などが用いられているが⁷⁾、いずれも一長一短があり、統一された試験法および判定基準はまだ確立されていない。

ここでは、2章の検討結果に基づいて、すきま腐食を考慮した試験法を提案するとともにその適用結果について以下に述べる。

3.2. 試験法

2章において、コンクリートのアルカリ条件における塩分による鉄筋の腐食は、鉄筋表面の微細なすきま部分において発生し易いことを明らかにし、その機構を究明したが、この結果に立脚すると、防錆剤の性能試験を行なう際には、用いる鉄筋あるいは鉄片の表面状態に十分な注意が必要なが明らかであり、従来の試験でよく用いられている研磨しただけの鉄筋や鉄片ではむしろ腐食が発生し難く、結果の再現性が悪くなる原因ともなり、また、防錆剤の効果が現われ易いので危険側の判定を下すおそれがあると考えられる。

2章の結果から容易に推察されるように、試験に用いる鉄筋や鉄片は、その表面に腐食の発生し易い微細なすきまを統一的に形成した試験片とする必要があり、それによって再現性も改善され、また安全側での判定ができるよう。

そこで、ここに提案する試験法は、2章の実験でその適用性が確認された図-2の試験片を用い、腐食液は、

水酸化カルシウムの飽和溶液に塩化ナトリウムおよび供試する防錆剤を適宜添加して用いることとする。また、防錆効果の判定は、前述のようなすきま腐食が発生するか否かを目視観察することによって行なう。

3.3. 適用結果

市販の鉄筋用防錆剤の中から2種類(A, Bとする)について、上記提案の試験法を適用し、腐食液の塩分濃度は0.15~3%の範囲で試験を行ない防錆効果の判定を試みた。

試験結果を図-5, 6に示す。

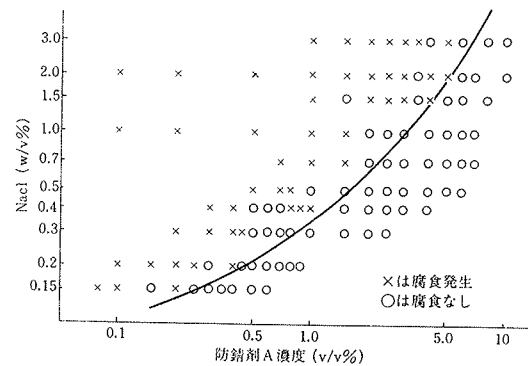


図-5 防錆剤の試験結果(A)

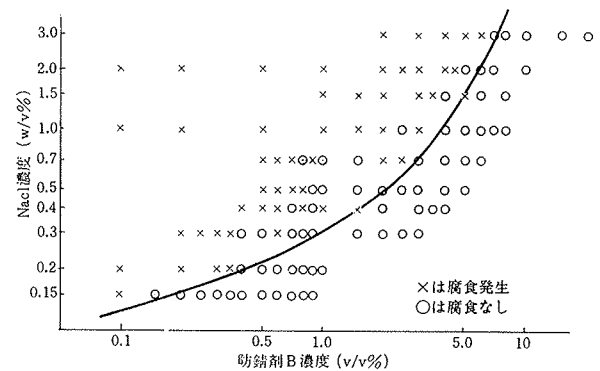
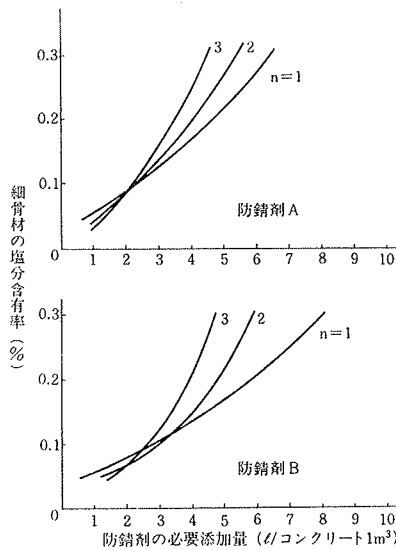


図-6 防錆剤の試験結果(B)

上図から明らかなように、供試した防錆剤はA, B 2種類ともにすきま腐食に対する防錆効果が明瞭に認められ、また、塩分濃度が高いほど腐食を防止するのに必要な防錆剤の添加量は多くなる傾向が認められた。したがって、これらの防錆剤を使用することによって塩分の混入したコンクリートのアルカリ環境における鉄筋のすきま腐食を防止できることが明らかであり、また、使用に当たっては海砂の塩分含有率との関係でその適正な添加量を決めなければならないことが明らかである。

なお参考までに、この試験結果を実際のコンクリートの場合について適用し、細骨材の塩分含有率と防錆剤の必要添加量との関係について試算し、図-7に示した。

この試算例は、コンクリートの単位水量を 180 kg/m³,



図一七 防錆剤添加量の試算例

単位細骨材量を 750 kg/m^3 とし、細骨材に含まれる塩分がセメントの水和過程で化学的に固定されることなくすべて混練水中に溶出すると仮定し、さらに、コンクリートの硬化に伴う水分の蒸発などによる濃縮を考慮し、濃縮率 (n) を 1, 2, 3 とした場合の 1 例である。

3.4. まとめ

2章の腐食機構に関する実験検討結果に基づき、すきま腐食を考慮した防錆剤の性能試験法を提示し、その適用例を示したが、この方法によると、防錆剤の効果を目視で容易に判定することが可能であり、防錆剤の適正添加量を塩分濃度との関係で決定するための指針となり得ると考えられる。

なお、試験を行なう際には、すきま腐食の発生に影響する溶存酸素濃度、試験片の表面処理、温度条件などを十分考慮する必要があり、また、試験結果を実際のコンクリートについて適用する際には、セメントの水和反応による塩分固定の補正および濃縮率の適正な設定が必要となる。

4. あとがき

海砂利用に伴う塩分による鉄筋の腐食機構は、コンクリートの中性化が鉄筋表面まで達している場合とそうでない場合とによって根本的に異なる。本報告ではコンクリートのアルカリ条件における塩分による鉄筋の腐食機構について実験検討を行ない、鉄筋表面の微細なすきま部分において腐食が発生し易いことを明らかにし、その機構を究明した。また、その結果に基づき、すきま腐食を考慮した防錆剤の性能試験法を提案するとともにその適用例を示した。

ここに報告した内容は、鉄筋の腐食防食問題に関する実験検討の端緒であり、今後さらに中性化による腐食の問題および外部電流の作用を受ける場合の腐食などについて検討するとともに速度論的検討や暴露試験による検証を行ない、鉄筋の腐食問題に対処する所存である。

参考文献

- 1) 中村修吾, 他: 塩分を含むコンクリート中の鉄筋の発錆に関する研究, コンクリート工学, Vol. 13, No. 1, (Jan. 1975)
- 2) 森永 繁, 他: コンクリートの中性化および鉄筋の発錆に関する研究, 海砂, 海水, 塩カル系早強剤の影響 (その1), 建築学会大会梗概集, (昭和46.11)
- 3) 児玉和心, 他: 鉄筋コンクリートにおける塩化物の影響に関するシンポジウム発表報文集, 日本コンクリート会議, (昭和50.3)
- 4) 岸谷孝一: 海砂中の塩分が鉄筋に及ぼす影響と防錆対策, コンクリート・ジャーナル, Vol. 12, No. 10, (Oct. 1974)
- 5) 喜田, 守屋: 土木建築における腐食に関する研究 (その3), 大林組技術研究所報, No. 15, (1977)
- 6) 喜田, 守屋: 塩分による鉄筋の腐食と防錆剤に関する実験研究, 大林組技術研究所報告書, (1977)
- 7) 喜田, 守屋: 鉄筋用防錆剤に関する検討, 大林組技術研究所報告書, (1976)