

# 鉄筋の腐食に関する基礎的研究

— 自然電極電位による考察 —

西林 新蔵\*・井上 正一\*・吉田 和正\*・堀部 勝芳\*

(1977年5月31日受理)

## Corrosion of Steel Reinforcement

— Investigation by Natural Electrode Potential —

Shinzo NISHIBAYASHI\*, Shoichi INOUE\*, Kazumasa YOSHIDA\*, Katsuyoshi HORIBE\*

(Received May 31, 1977)

Recently, much attention has begun to be paid to ocean development. For accomplishing a project in such development, reinforced concrete structures will pay important part in construction just as on land, but it must be ascertained that these structures meet this purpose of ocean development and will sufficiently demonstrate their functions. In this test, following factors are selected to investigate experimentally the electro-chemical mechanism of steel corrosion which must be examined prior to active use at marine environments;

(a) kinds of steel, (b) kinds of solutions, (c) concentration of NaCl, and (d) with and without rust preventional admixture.

This report deals with (1) the effects of factors mentioned above on steel corrosion which are tested by the natural electrode potential method and (2) this method for use in the performance evaluation of steel corrosion.

### 1. ま え が き

近年、海洋への関心が高まり、種々の海洋構造物の構築が計画されているが、鉄筋コンクリート構造は耐久性・造形の容易さ・経済性の観点から、海洋においても主要な構造形態になるものと考えられる。

海洋環境下における鉄筋コンクリート構造物は海水中の種々の塩による化学作用、風波、潮汐、海流などの海象作用、波浪等の機械的作用が相剰した苛酷な条件におかれることになる。この結果、コンクリート部は強度の低下・中性化・ひびわれ・剥離などの現象が現われ、内部鉄筋の発錆・腐食を防護する効果が低下することになる。鉄筋に腐食が進行すると、鉄筋断面積の縮小・鉄筋強度の低下などによって、部材としての耐力が著しく低

下する。

本研究は、海洋構造物へのコンクリートの利用に関する基礎的研究の一環として行なったもので、主として海中あるいは細骨材中に含まれる塩分が、コンクリート中の鉄筋の腐食にどのような影響を及ぼすかに注目して行なったものである。すなわち、鉄筋の腐食における電気化学的なメカニズムを究明するため、コンクリート中の鉄筋環境を水酸化カルシウム飽和溶液を用いてモデル化し、海水中に含まれる塩化ナトリウムを海砂使用時の砂量に対する濃度に置き換えて試験を行なった。試験方法としては、自然電極電位法・定電位分極法・定電流分極法・抵抗分極法・電気抵抗の変化を測定する方法などがあるが、ここでは自然電極電位法を採用した。

\* 土木工学科 Department of Civil Engineering

## 2. 腐食の電気化学的機構

## (1) 局部電池

鉄の腐食は電気化学的反應によって起る。H.Uhlig<sup>1)</sup>は、金属の腐食機構についてつぎのような説を唱えている。金属の表面には数多くの電極が存在し、これらが電氣的に短絡されている。金属が乾燥している状態では電極間を流れる局部電流も、それに伴う腐食も生じないが、水または水溶液中に浸されると局部電池が構成され化学反応によって金属は腐食する。

コンクリート中の鉄筋の腐食機構も同様と考えることができる。

上で述べた局部電池はアノード（酸化反應が行なわれる電極）部分とカソード（還元反應が行なわれる電極）部分からなっている。アノード反應は

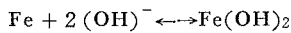


で、このときの電位（水素電極を基準とする）は（2-2）で与えられる。

$$\begin{aligned} \phi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{++}} &= \phi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{++}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Fe}^{++}] \\ &= -0.44 + 0.0295 \log [\text{Fe}^{++}] \end{aligned}$$

ここで  $\phi$  : 還元電位

$\phi^{\circ}$  : 標準還元電位



$$K_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = [\text{Fe}^{++}] [\text{OH}^-]^2 = 10^{-14.71}$$

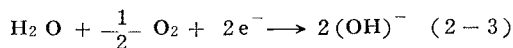
$$[\text{Fe}^{++}] = \frac{K_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{[\text{OH}^-]^2} \quad \text{また, } \log [\text{OH}^-] = \text{pH} - 14$$

$$\text{より } \log [\text{Fe}^{++}] = \log K_{\text{Fe}(\text{OH})_2} - 2 \log [\text{OH}^-]$$

$$= 13.29 - 2 \text{pH}$$

$$\therefore \phi_{\text{Fe}/\text{Fe}^{++}} = -0.05 - 0.059 \text{pH} \quad (2-2)$$

カソード反應はアルカリ性溶液の場合には酸素還元反應で、電位は（2-4）で与えられる。



$$\begin{aligned} \phi_{\text{o}/\text{OH}^-} &= \phi_{\text{o}/\text{OH}^-}^{\circ} + 0.059 \log \frac{[\text{O}_2]^{1/4}}{[\text{OH}^-]} \\ &= \phi_{\text{o}/\text{OH}^-}^{\circ} + \frac{0.059}{4} \log [\text{O}_2] - 0.059 (\text{pH} - 14) \end{aligned}$$

$\phi_{\text{o}/\text{OH}^-}^{\circ} = 0.40$  いま、 $[\text{O}_2] = \text{PO}_2 = 0.2 \text{ atm}$  とすると、

$$\phi_{\text{o}/\text{OH}^-} = 1.240 - 0.059 \text{pH} \quad (2-4)$$

鉄筋の腐食が進行するためには、アノードとカソードの両反應が同時に起る条件が必要で、電導性の低い水の場合には、アノードとカソードが極めて近接しているときにのみこの条件が充される。逆に、鉄筋の腐食を抑制するためには、アノード反應あるいはカソード反應のいずれか一方を抑制すれば十分である。

## (2) 分極

電極を通して電流が出入すると、その電極は溶解または析出し、もはや平衡状態ではなくなる。測定される電位は外部電流の大きさと方向によって変化し、その電流の向きは常に系の平衡からのずれに逆らって新たな平衡を作るように動く。このように電極に出入りする電流によって生ずる電位の変化を分極と呼んでいる。

金属で観測される電位はアノードとカソードが分極して到達する折衷的な電位であって、これを自然電極電位と呼んでいる。2つの分極曲線は実際に交わることはない (Fig.1)。

電極が分極する原因として、濃度分極・活性分極・オーム降下などがあげられている。濃度分極はカソードで析出、アノードで溶解が起こり、極付近の溶液に濃度差が生ずるためである。活性分極は、カソードにおいては水素イオン ( $\text{H}^+$ ) の放電が比較的急速に進行するが、水素原子から気体状の水素への反応速度はかなり遅く、反応が抑制されようとするために生ずるものである。アノードでは水酸イオン ( $\text{OH}^-$ ) が放電し、酸素を発生する反応が顕著で、著しい活性化分極を呈する。オーム降下は電極をとりまく電解液や電極表面の反応生成物皮膜、あるいは両者の電気抵抗の差によるものである。

分極が主としてアノードで起る時、アノード支配にあるといい、この場合の自然電極電位はカソードの平衡電位に近い。新コンクリートは強アルカリ性を示すのでアノード支配である。一方、分極が主としてカソードで起

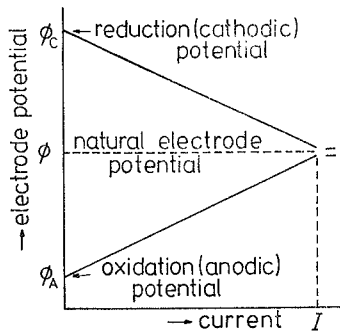


Fig. 1 Polarization diagram

る時、カソード支配にあるといい、実例として天然水中の鉄の腐食があげられる。分極がアノードにおいても、カソードにおいてもある程度おこる状態を混合支配と呼んでいる (Fig.2)

(3) 不動態

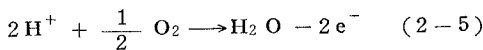
金属が与えられた環境中で反応する傾向が大きいにもかかわらず、僅かしか腐食しない状態を不動態であるという。不動態皮膜の性質に関しては二つの説が提唱されている。

a) 酸化皮膜説 不動態皮膜は常に金属酸化物やその他の反応生成物からなる拡散障壁であって、金属を環境から隔離し、腐食速度を低下させる。

b) 吸着説 金属は酸素や不動態化剤イオンの化学吸着層でおおわれ、このような層は表面に吸着しようとする水を追い出し、アノード溶出速度を低下させる。

つぎに不動態に影響を及ぼす因子について考えてみる。

i) 溶存酸素の影響 水溶液中の溶存酸素はカソードの水素分極によって、水素は



の反応に従ってカソード反応を促進させる。

拡散によって表面に到達する酸素の量は、溶液中の酸素の濃度に比例するため、腐食速度も酸素濃度に比例する。酸素の分圧が高くなると(蒸留水では約 12 mlO<sub>2</sub> / l 以上、空気飽和相当量は 5.5 ml/l 程度である)、過剰の酸素が鉄の表面に達し、この酸素が不動態皮膜の形成に寄与するので腐食速度は低くなる。酸化皮膜説では、過剰の酸素は酸化第一鉄の皮膜を酸化して、拡散障壁として保護作用の大きな皮膜を形成することになる。吸着説においては、過剰の酸素は鉄の表面に化学吸着して吸

着状態の不動態を形成するのに使われることになる。

ii) 塩素イオンの影響 塩素イオンは鉄の不動態皮膜を破壊、あるいは不動態化を妨げる。酸化皮膜説では、塩素イオンは他種のイオンよりも容易に孔やその他

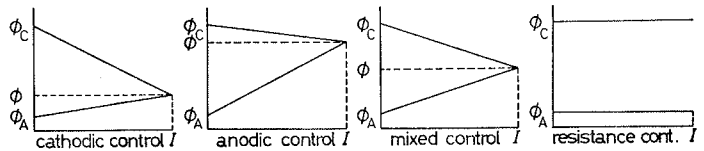


Fig. 2 Kinds of polarization control

の欠陥部を通して酸化皮膜に浸透し、皮膜をコロイド状に分散させて透過性を良くする。一方、吸着説によれば、塩素イオンは溶存酸素や水酸イオンと競合的に金属に吸着し、表面に接触すると金属イオンの水和を助け、溶液中へ溶出するのを容易にするためと説明できる。

塩素イオンによる不動態の破壊は均一にはなく局部的に起こり、腐食は孔食となる。腐食速度と塩化ナトリウムの溶液濃度との関係は Fig. 3 に示すように海水の濃度とほぼ等しい 3% で最大となり、飽和濃度の 26% では蒸留水の場合よりも小さくなる。これは、3% までは酸素の溶解度の低下よりも塩素イオンの不動態破壊作用の方が大きい、3% 以上になると、酸素の溶解度の低下が拡散障壁層の性質の変化よりも重要となり、腐食は減少するからである。

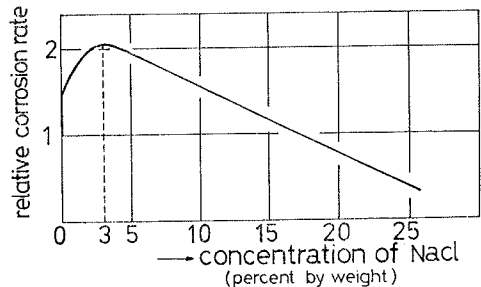


Fig. 3 Affect of the concentration of NaCl aerated

iii) pHの影響 pH と腐食速度については、W. Whiteman と R. Russel によって説明されている (Fig.4)。

コンクリート打設直後の鉄筋周囲における水溶液の pH は 12.8~13.0 程度<sup>2)</sup>であり、この pH 範囲では塩

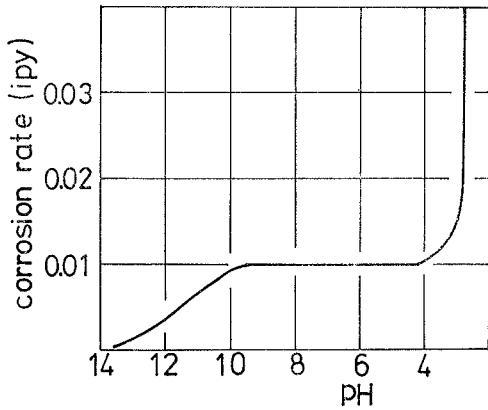


Fig. 4 Relationship between corrosion rate (ipy) and pH

素イオンが存在しない限り鉄筋は不働態化されて腐食しない。しかし、中性化したコンクリートの pH は 8.5~10 となるので、腐食傾向が現われる。しかし乾燥したコンクリートでは局部電池の電極間に流れる電流は僅かであるため鉄筋は錆びないが、コンクリート中に塩が含まれていると、塩は湿気を吸うため錆びやすくなる。

(4) 自然電極電位法

コンクリート打設直後の鉄筋周囲における水溶液は水酸化カルシウムの飽和溶液と考えられ、水酸化カルシウム飽和溶液中の鉄筋はアノードの分極が主としておこるアノード支配である。

自然電極電位はアノード電位とカソード電位の混合電位であり、分極につれて電位はカソード的な電位に移行する。電位がカソード側へ移行した時、貴な方向へ動いたといひ、アノード側へ移行した時、卑な方向へ動いたといひ。塩分の添加によってアノード反応が自由に行なわれると卑な方向へ動く。すなわち、腐食反応がアノード支配である場合、自然電極電位が貴な方向に動けば腐食は抑えられ、卑な方向へ動けば腐食傾向があることを意味する (Fig. 5)。しかしカソード支配の場合、電位が貴に動くことは逆に腐食傾向があるため判断を見誤る危険性を持っている。

防錆剤の効果を調べる場合、自然電極電位法の限界はアノード抑制型防錆剤の判断までで、カソード反応抑制型防錆剤については定電位 (または定電流) 分極法による分極曲線から判断しなければならない。また抵抗分極法はいずれの抑制型防錆剤においても測定可能で、結果は腐食速度で出てくるため、より実用的な方法と云え

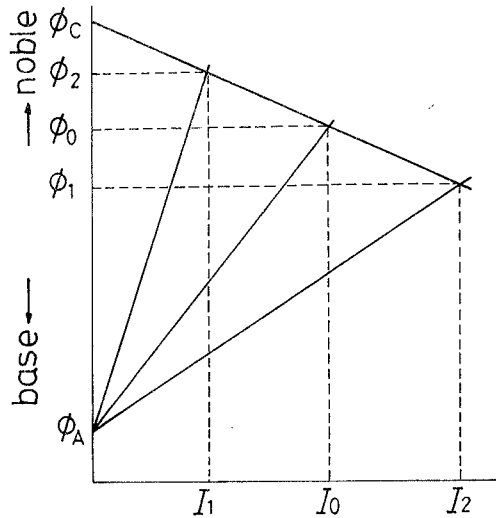


Fig. 5 Relationship between polarization due to anodic control and natural electrode potential

る。

3. 実験概要

(1) 実験条件

i) 塩分濃度 塩化ナトリウムの添加量は、Table I に示すコンクリートの配合を想定し、砂の表乾重量に対する重量比で 0, 0.2, 0.4, 0.8% の 4 段階を設定した。また、一部の実験では 0.025, 0.05, 0.1% のものも用いた。なお、砂中の塩化ナトリウム含有量 (a%) とモルタル溶液中の塩化ナトリウム含有量 (b%) との関係は次式で表わされる。

$$b = 3.889 a \quad (3-1)$$

Table I Mix proportion of mortar

W/C (%)	C (kg/m <sup>3</sup> )	W (kg/m <sup>3</sup> )	S (kg/m <sup>3</sup> )	G
60	300	180	700	—

ii) 鉄筋の種類と表面状態 使用した鉄筋は直径 9 mm の一般構造用圧延鋼材 SS 41 のみがき棒鋼 (S<sub>w</sub>) と黒皮付き棒鋼 (S<sub>B</sub>) およびコンクリート用再生鉄筋 SR 24 (S<sub>R</sub>) の 3 種類である。

iii) 混和剤 防錆剤の有無

iv) pH 値 pH 値が腐食に及ぼす影響を検討するため、強アルカリ性の水酸化カルシウム飽和溶液 (Ca) に、弱酸性の蒸留水 (W), 強酸性の 0.1 規定塩酸 (H) および弱アルカリ性を示す海水を溶液として使用した。

試験はいずれも恒温室 (20°C) 内で行ない、溶液中への酸素の供給は流動パラフィンで阻止し、溶存酸素のみとした。

(2) 使用材料

i) 供試鉄筋 ハンドカッターで約 10cm に切断した後、黒皮つきのものは表面の汚れを拭き取り、みがき鉄筋は AA-180, AA-240 のサンドペーパーを用いて表面の錆を落とし、ついで四塩化炭素で脱脂を行なった。これらの鉄筋は重量測定後、Fig. 6 に示す斜線部に防錆ペイントを塗布し、露出部分の長さを一定にした。

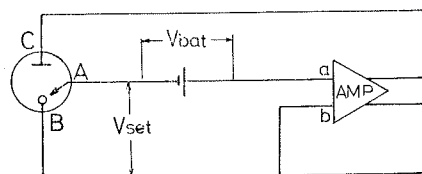
ii) 溶液 蒸留水 500 cc に水酸化カルシウムを過飽和となるように加え、この溶液をベースとして所定量の塩化ナトリウムを加えた。

iii) 防錆剤 日曹マスタービルダーズ社製の鉄筋コンクリート用防錆剤 NR-1900 を使用した。使用量はコンクリート 1 m<sup>2</sup> 当り原液 3 l が標準である。

供試体の種類および記号を一括して Table II に示す。

(3) 実験装置 (Fig. 6)

i) 照合電極 測定には一定の電位を有する照合電



Flow chart of potentiostat

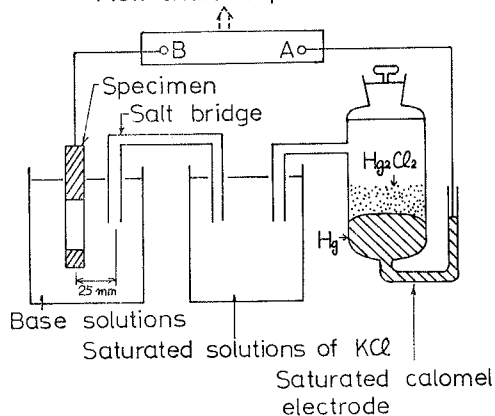


Fig. 6 Outline of apparatus

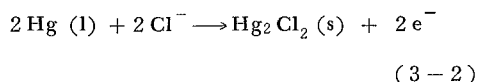
極を用いる必要がある。照合電極の電位は一定であるため、照合電極とある電極とで構成された電池の起電力の変化は、金属電極の変化を表わすことになる。

本実験に用いた飽和甘汞照合電極は水銀およびこれと平衡状態の Hg<sub>2</sub><sup>++</sup> とからできており、Hg<sub>2</sub><sup>++</sup> の活量は

Table II Symbols of sample

Example : S <sub>w</sub> — Ca — 0.2 — N			
Kinds of steel	Base solutions	Concentration of NaCl	Rust preventional admixture
S <sub>w</sub> : SS 41 Surface polished by sand paper	Ca : Saturated Ca(OH) <sub>2</sub>	Percent by weight (NaCl/so.nd)	N : Non R : used
S <sub>3</sub> : SS 41 Surface covered with iron oxide-film	W : Distilled water		
S <sub>r</sub> : SR 24 Surface untreated	S : Sea water		
	H : 0.1 NHCl		

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  の溶解度によって決定される。電極反応は



$E^0 = -0.268 \text{ volt}$   $E^0$  : 25°C における標準酸化電位で示される。

この電池はガラス管の底に白金が封入され、白金線は純水銀によって覆われている。この水銀に固体の塩化第一水銀を加え、さらに電池全体を塩化カリウム溶液で満たす。溶液中の  $\text{Hg}_2^{++}$  の活量は溶解度積 ( $\text{Hg}_2^{++}(\text{Cl}^-)^2$ ) が一定であるため、塩化カリウム溶液の濃度によって決定される。飽和塩化カリウムの場合、酸化電位 ( $E$ ) は  $-0.2415 \text{ volt}$  である。

#### ii) ポテンショスタット (柳本製 V 8-2030)

ポテンショスタットは定電位分極法による分極曲線を求めるため、照合電極 (A) に対する作動電極 (B) (試料電極) の電位を制御するとともに、対極 (C) を介して試料電極に電解電圧を加えて電解電流を流すための装置である。この装置は自然電極電位法にも利用できる。

ポテンショスタットを用いて照合電極に対する試料電極の電位  $V_{\text{set}}$  を測定するには、これと絶対値の等しい電池  $V_{\text{bat}}$  を照合電極と直列に接続し、これを増幅器 (AMP) で増幅し、a-b 間の電位差がゼロになるようにする。この時、照合電極と試料電極間の電流はゼロとなり、オーム降下は生じない。そこで  $V_{\text{bat}}$  の値が試料電極の電位となる。

#### (4) 実験方法

自然電極電位の測定は、供試鉄筋と塩橋 (塩化カリウムを飽和させた寒天橋) を 25mm と一定となるようにセットし、各種溶液に鉄筋を浸漬した後 30分, 1, 2, 6, 12, 24, 36, 48, 60, 72 時間, 3 日以降 14 日までは毎日、その後 1 ヶ月までは 1 日おき、それ以後は 3 日おきで行ない、併せて肉眼観察も行なった。

また、鉄筋の重量と溶液の pH の測定は鉄筋浸漬前と試験終了後に行なった。

### 4. 結果と考察

#### (1) 外観観察

鉄筋の表面状態によって腐食形態が異なり、みがき鉄筋 (S<sub>w</sub>) は塩分濃度 0.4, 0.8% において全面腐食となるが、黒皮付き鉄筋 (S<sub>b</sub>) においては鉄筋表面に孔食となって腐食が現われた。S<sub>b</sub> の腐食は、初期の段階で

は黒皮が点々と浮いた状態になり、黒皮を削るとその部分だけ褐色に錆びていた。これは、不動態の黒皮部に酸素濃度差による通気差電池が構成されたことに起因するものと考えられる。通気差電池は酸素が飽和した極がカソードとなり、酸素の少ない極がアノードとなる。この場合、黒皮表面がカソード、黒皮の下がアノードとなり、従って被膜の下側で発錆することになる。さらに、不動態が破壊されはじめると、破壊部がアノード、周囲の不動態がカソードとなり、破壊部分のみの腐食が進行して孔食となり、しかもアノード面積に対しカソード面積が大きいほど腐食進行が大きくなる。

#### (2) 自然電極電位の経時変化 (Fig. 7)

鉄筋の種類に関係なく塩分濃度 0% における曲線は時間の経過とともに貴に移行する。これはアノード分極によって腐食傾向が減っているためで、この傾向はほぼ 7 日までの初期に現われている。測定時間が長くなると電位は僅かに早に移行するが、これは溶存酸素が減少したためにカソード分極が生じたからと考えられる。また、曲線は  $-350 \text{ mV}$  付近を境として塩分濃度 0% と 0.2% 以上の 2 つのグループに分かれている。

防錆剤を添加した場合、その電位は添加しないものに比べて貴になるが、その動きは緩慢でなかなか一定電位にはならない。

塩分が含まれていると、S<sub>w</sub> は早に移行するが、S<sub>b</sub>, S<sub>R</sub> では電位の変動が現われ、早になったり貴になったりする。この変動は S<sub>b</sub> では防錆剤添加のものが大きく、S<sub>R</sub> では塩分濃度 0.05% で防錆剤添加のものが大きい。これは不動態の破壊と再生、その後の再破壊によってアノードの分極が変化し、電位も変動するからであろう。

#### (3) 鉄筋の表面状態

Fig. 7 から初期電位 (浸漬後 30分)  $\bar{V}_0$  と電位がほぼ一定値を示す  $\bar{V}_{\text{pal}}$  を読みとりこれを Table III に示す。また、これらの電位と溶液濃度との関係を Fig. 8 に示す。Fig. 8 より、水酸化カルシウム飽和溶液の場合、S<sub>b</sub> の  $V_0$  は S<sub>w</sub> のそれよりも 50~115 mV 程度貴である。しかし  $V_{\text{pal}}$  では電位の差がほとんど現われていない。これは、みがき鉄筋にも不動態が形成され、黒皮とみがき鉄筋との不動態の差が小さくなったことを意味している。S<sub>R</sub> においては、 $V_0$  の値は S<sub>b</sub> よりも S<sub>w</sub> に近い値を示しており、これから S<sub>R</sub> の不動態は不完全なものと判定できる。pH 4 以下の酸性領域また

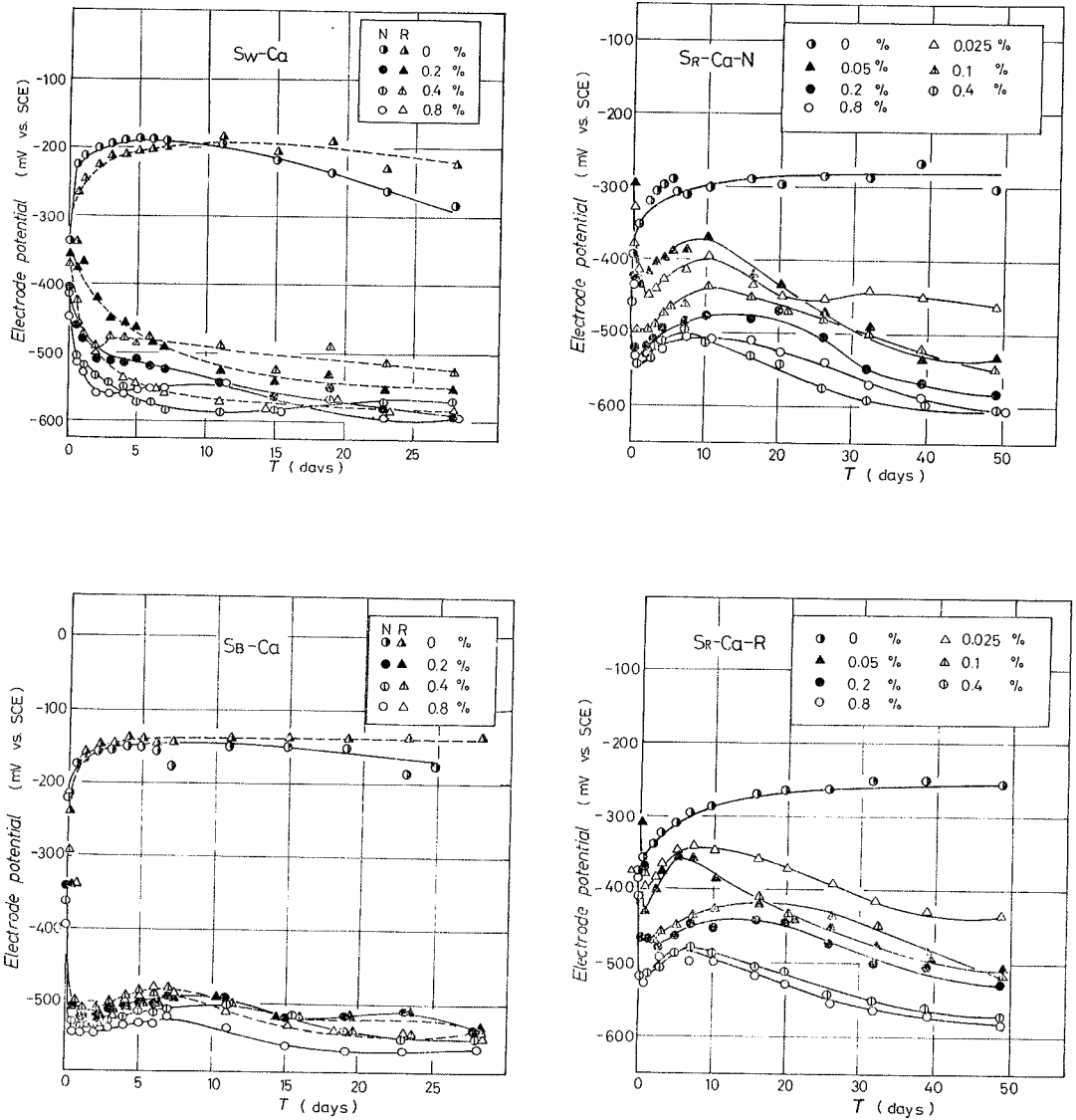


Fig. 7 Relationship between N. E. P. and elapsed time

は pH 13.5 以上の過度のアルカリ性領域を除き、海水を含めた天然水中での腐食速度は鉄筋表面の酸素によって支配され、このため腐食速度は鉄筋の製造方法、種類にはほとんど影響されない。しかし、腐食速度は鉄筋表面への酸素の拡散によるため、浸漬直後の過渡期においては、鉄筋表面に最初から不働態皮膜があるかないかということが腐食速度に大きな影響を与えることは明白である。

(4) 塩分濃度の影響 (Fig.9)

$\bar{V}_0$  は、塩分濃度が 0~0.8% と増加するのに伴って卑へと移行する。 $\bar{V}_{pal}$  も同様の傾向を示し、塩分濃度が増加するほど腐食傾向が強くなるのがわかる。0% と 0.2% における  $\bar{V}_0$  の差は 20~120 mV であるが、0% が貴に、0.2% が卑に移行するので  $\bar{V}_{pal}$  の両者の差は 330~370 mV になる。Sr については、塩分濃度 0~0.2% の間をさらに細分して 0.025, 0.05, 1% について

Table III Mean electrode potential (mV vs. SCE)

Symbols of sample	$\bar{V}_o$	$\bar{V}_{pal}$	Symbols of sample	$\bar{V}_o$	$\bar{V}_{pal}$
Sw - Ca - 0 - N	-336	-185	Sw - Ca - 0 - R	-337	-185
0.2 - N	-401	-510	0.2 - R	-356	-550
0.4 - N	-412	-570	0.4 - R	-368	-525
0.8 - N	-445	-595	0.8 - R	-415	-582
S <sub>B</sub> - Ca - 0 - N	-221	-150	S <sub>B</sub> - Ca - 0 - R	-241	-140
0.2 - N	-339	-520	0.2 - R	-282	-470
0.4 - N	-360	-545	0.4 - R	-299	-540
0.8 - N	-393	-566	0.8 - R	-341	-545
S <sub>R</sub> - Ca - 0 - N	-390	-285	S <sub>R</sub> - Ca - 0 - R	-371	-250
0.025 - N	-326	-450	0.025 - R	-368	-345
0.05 - N	-296	-390	0.05 - R	-305	-350
0.1 - N	-378	-460	0.1 - R	-367	-445
0.2 - N	-424	-480	0.2 - R	-378	-445
0.4 - N	-459	-495	0.4 - R	-405	-480
0.8 - N	-430	-505	0.8 - R	-403	-500
Sw - W - 0 - N	-494	-685	Sw - W - 0 - R	-132	-10
0.4 - N	-580	-730	0.4 - R	-388	-575
0.8 - N	-597	-730	0.8 - R	-422	-575
Sw - S - N	-708	-760	Sw - S - R	-437	-570
- H - N	-532	-660	- H - R	-470	-640
S <sub>B</sub> - W - N	-216	-620	S <sub>B</sub> - W - R	-74	+110
- S - N	-476	-685	- S - R	-319	-565
- H - N	-475	-640	- H - R	-442	-610
S <sub>R</sub> - W -	-318	-655			
- S -	-577	-750			
- H -	-528	-675			

$\bar{V}_o$  : Mean initial electrode potential

$\bar{V}_{pal}$  : Mean electrode potential at the parallel part of N. E. P. ~ T curve

vs. SCE : electrode potential versus saturated camel electrode

も測定した。Fig. 8 より、 $\bar{V}_o$  は 0.05% で最も貴となるが、塩分濃度に対しては概して鈍感である。一方、 $\bar{V}_{pal}$  ではたとえ少量であっても塩分を添加すると、腐食傾向が強くなることわかる。

実験結果から、許容塩分量が存在すること、塩分濃度が増加するに伴って塩素イオンが不動態を破壊する作用が活発となり、腐食傾向が強まると考えられるが、岸谷氏の研究<sup>3)</sup>によれば、1) 塩分濃度 0.03~0.04% までは不動態領域で腐食は進行しない。2) 0.03~0.04% 以上になると不動態皮膜の生成抑制と破壊が開始し、腐食の進行が始まる。この領域では、塩分濃度が多いほど鉄筋表面への塩素の拡散が大きくなり、腐食の進行は速くなる。この局部電池における分極はアノード支配型である。3) 塩分濃度が 0.3% 以上になると不動態皮膜は

ほぼ完全に生成が抑制または破壊されるため、腐食速度は塩分濃度によらずほぼ一定となり、酸素の拡散速度が腐食速度を決定する領域になるとしている。1), 2) においては自然電極電位法でこれらの現象を把握できるが、3) のカソード支配型の領域では、この試験法で正しい判断を下すことはできない。本実験においては、0.4% よりも 0.8% の方が早となっているが、これは、塩分濃度が高くなって溶存酸素が減少したこと起因すると考えられる。

#### (5) 防錆剤の効果

防錆剤は不動態の生成を助け、これを安定化する働きがあると云われている。本試験で使用した防錆剤はニトロソ磷酸有機エステルを主成分とする弱アルカリ性の液体である。防錆剤の効果については、塩分濃度 0.3% ま



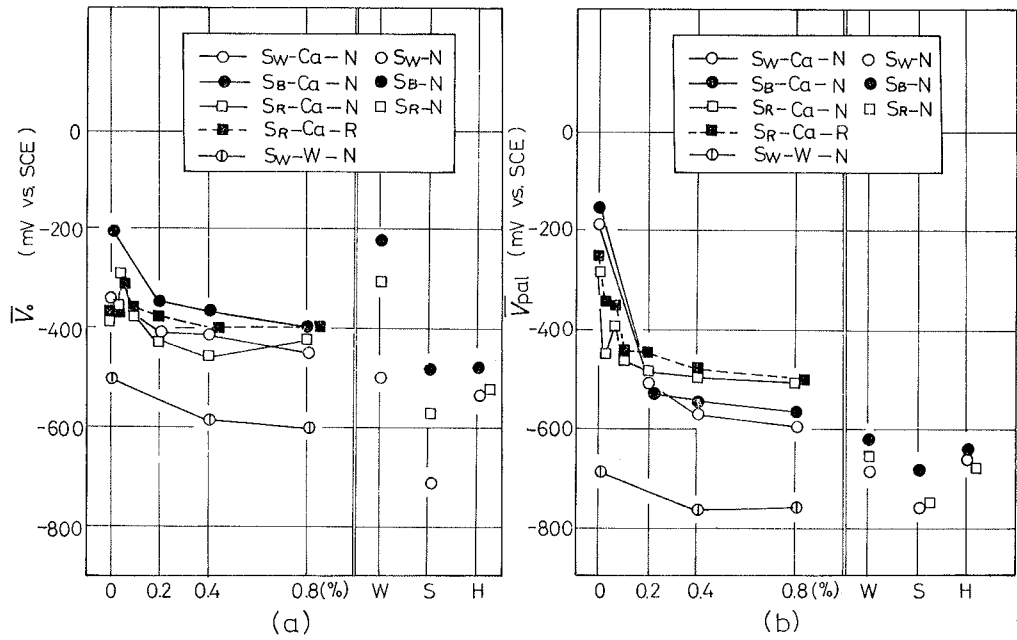


Fig. 8 (a) Concentration and  $\bar{V}_o$ . (b) Concentration and  $\bar{V}_{pal}$

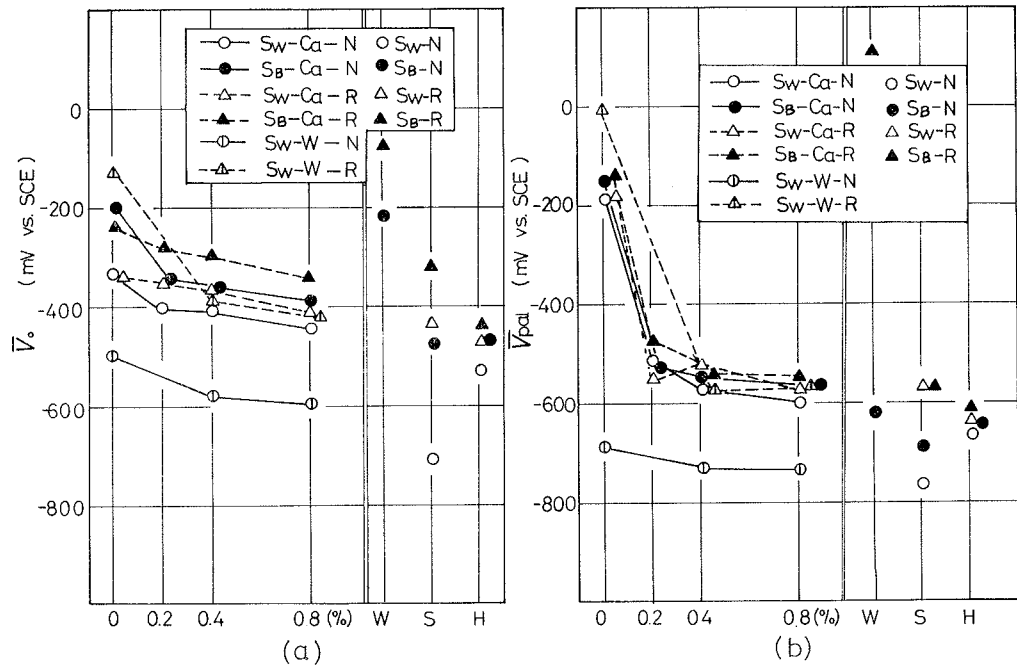


Fig. 9 (a) Concentration and  $\bar{V}_o$ . (b) Concentration and  $\bar{V}_{pal}$

での範囲で実験的に確められているが、それ以上の塩分濃度については試験されていない。しかし塩分量 0.4, 0.8% がカソード支配型であるならば、自然電極電位法の結果で防錆効果を論じることが不可能となる。

Fig. 9 から、防錆剤を添加することによって、塩分濃度 0% を除き電位は一樣に貴に移行している。すなわち、この防錆剤はアノード抑制型であることを示しており、防錆剤添加と無添加の場合の測定電位差が大きいほど防錆効果が大いことになる。この電位差は  $\bar{V}_{pal}$  の場合、 $S_w$  で 30~40 mV,  $S_B$  で 50~60 mV 貴になっており、 $S_R$  では 0.05% 以上で効果が現われている。つぎに、Fig. 9 の  $\bar{V}_{pal}$  について考えてみると、塩分濃度 0% で防錆剤無添加の電位と比べて、塩分の存在下においては防錆剤を添加しても卑となる。このことは、防錆剤を添加しても塩素イオンの影響が現われていることを示すもので、たとえ防錆剤を混入しても海砂（通常塩分濃度 0.1~0.3%）を使用したコンクリートは川砂を使用したものよりも長期にわたって腐食傾向にあることに留意しておく必要がある。

(6) 腐食速度

腐食量は腐食電流に比例する（ファラデーの法則）から、電気的にはアノード・カソード間の電流とアノードの面積が測定できれば単位面積当たりの腐食速度が算定できる。しかし、自然電極電位法では測定される電位がアノード・カソードの混合電位であり、電流、面積とも測定が不可能であるため腐食速度を求めることはできない。そこで、腐食が局部腐食でなく全面腐食と仮定して、浸漬前後の重量変化から腐食速度を計算することを試みた。全面腐食の速度は種々の単位で表わされているが、ここでは mdd (mg/dm<sup>2</sup>/day) を採用した（なお、鉄においては 0.005 ipy (in./year) = 27.4 mdd の関係がある）。

塩分濃度と腐食速度との関係を Table IV に示す。表より腐食速度は塩分濃度 0% で小さく、塩分が多くなるほど大となり、塩分の影響が現われていることが明らかである。 $S_w$  と  $S_B$  とを比較すると、 $S_B$  の方が腐食速度は大きくなっているが、これは鉄筋のみがき表面が不働態化して皮膜を形成し、さらに酸素、水の吸着のため、重量の減少が軽減されたためと説明できる。

$\bar{V}_{pal}$  と腐食速度の関係を Fig. 10 に示す。図より、防錆剤無添加の場合には  $\bar{V}_{pal}$  が卑なほど腐食速度が大い傾向にあり、防錆剤添加の場合でもほぼ同様な傾向

Table IV Corrosion rate mdd (mg/dm<sup>2</sup>/day)

Symbols of sample		$S_w-N$	$S_B-N$	$S_w-R$	$S_B-R$
Ca	0	2.62	2.48	0	3.15
	0.2	5.24	8.11	4.92	13.8
	0.4	6.55	7.54	7.71	9.40
	0.8	3.00	8.11	4.59	10.7
W	0.4	42.9	—	23.8	—
	0.8	38.2	—	19.1	—
	0	13.8	11.9	3.93	4.40
S		16.7	11.9	6.55	9.39
H		273	243	242	246

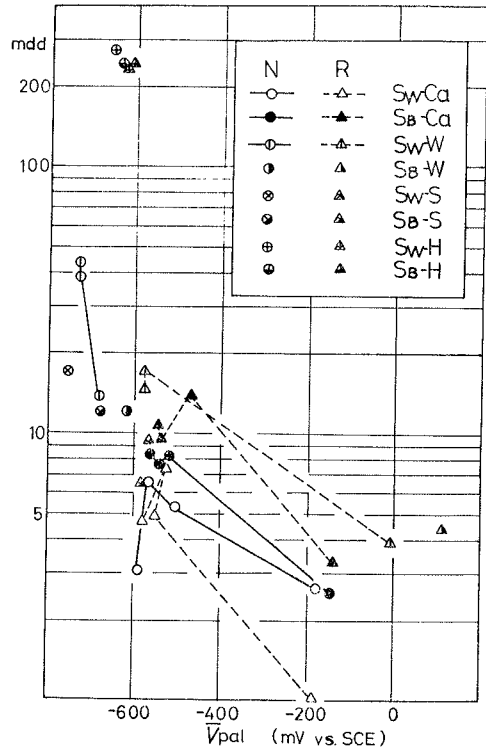


Fig. 10 Relationship between  $\bar{V}_{pal}$  and corrosion rate (mdd)

を示している。このことは自然電極電位法による腐食傾向の判断が正しかったことを立証するものである。

(7) pH について

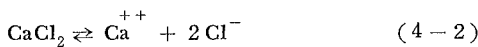
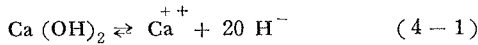
pH と腐食速度との関係については、塩素イオンが存在せず溶存酸素が一定の場合、Fig. 4 のようになるこ

Table V Values of pH

Symbols of sample		Before immersion		After immersion			
		N	R	S <sub>W</sub> -N	S <sub>3</sub> -N	S <sub>W</sub> -R	S <sub>B</sub> -R
C <sub>a</sub>	0	12.72	12.65	12.69	12.71	12.70	12.67
	0.4	12.52	12.58	12.63	12.65	12.62	12.61
	0.8	12.48	12.45	12.53	12.56	12.55	12.59
W	0	6.50	7.70	6.73	6.59	7.18	7.58
	0.4	6.27	7.67	6.24	—	8.94	—
	0.8	6.27	7.53	5.86	—	8.58	—
S		8.24	8.02	7.70	7.67	8.25	7.85
H		1.00	1.02	2.93	2.96	2.99	2.62

とが確められている。

本実験より得られた pH を Table V に示す。表より、浸漬前の水酸化カルシウム飽和溶液は pH 12.72 (コンクリート打設直後の pH 値は 12.8~13.0)、海水は pH 8.24、水は pH 6.5 で、水酸化カルシウム飽和溶液に塩化ナトリウムが添加されると、塩分濃度が 0.8% で pH は 12.48 と下る。多くの研究者は、塩(ここでは塩化ナトリウム)の存在によって腐食速度が増す原因として、pH の下降を一因にしている<sup>4)</sup>。塩化カルシウムが存在する場合には、



となる。上式より塩化カルシウムの電離によってカルシウムイオンが増加し、水酸化カルシウムの電離が抑えられ、平衡は左へと移行し(共通イオン効果)、pH は低くなる。

塩化ナトリウムでは



となる。この場合、水酸化カルシウムの共通イオンはなく、pH は下らない。pH 値が下るのはガラス電極のアルカリ誤差<sup>\*1</sup>によるため、このアルカリ誤差を補正すれば塩化ナトリウムを添加しても pH はほとんど下らないはずである。

水酸化カルシウム飽和塩液に防錆剤を添加してもほと

んど pH は変化しないが、蒸留水においては弱酸性から弱アルカリ性になり、これが電位を貴にし、腐食速度を小さくしているものと思われる。浸漬後の pH については、水と塩酸を除いて最初の値とほとんど変わらない。塩酸の pH が高くなったのは、水素発生に起因するものと考えられる。

### 5. 結 論

本研究は、海水下におけるコンクリート中の鉄筋の腐食環境をモデル化し、電気化学的解析手段として、自然電極電位法を採用し、得られた腐食傾向に若干の考察を加えたものである。以下にその結果を要約する。

1. 外観の観察だけでは発錆の傾向を判定し難い場合でも、自然電極電位法では腐食傾向を判定できる。
2. 水酸化カルシウム飽和塩液中における鉄筋の腐食傾向は、-350 mV 付近を境として明確に 2 分される。
3. 黒皮つき鉄筋は、塩素イオンの不働態破壊作用によって孔食型の腐食を起しやすいが、塩素イオン浸入初期にはかなりの腐食抵抗性を示す。コンクリートは強アルカリ性でかつ水密性によって酸素の浸入が阻止されるので、中性化するまでは鉄筋を保護する。
4. 腐食傾向は塩分濃度が増加するに伴って大きくなるが、0.05% 付近に許容塩分量が存在するものと思われる。
5. 防錆剤の添加によって腐食傾向の減少がみられるが、長期においてはその効果が低下すると考えられ

\*1 pH > 10 の条件において多量のナトリウムイオンが存在するときに生ずる誤差

る。したがって、コンクリートはできる限り塩分含有量の低い状態が望ましい。

本実験を実施するにあたり、実験上の助言、指導を頂いた本学資源循環化学科酒沢干嘉弘教授ならびに嶋尾正行助手に深甚なる謝意を表する次第である。

#### 参 考 文 献

- 1) H. H. Uhlig : 腐食速度とその制御, 産業図書, 1973.
- 2) 岸谷孝一 : 鉄筋コンクリート構造物における鉄筋の腐食について, コンクリートジャーナル, Vol.12, No. 2, 1974.
- 3) 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, 1974.
- 4) R. Shalom & M. Raphael : Influence of Sea Water on Corrosion of Reinforcement, Journal of A. C. I, Title No.55—76, June, 1959.