

(一財) 港湾空港総合技術センター
平成31年度 研究開発助成 成果報告書
助成番号 : 令和平成31年 2月 25日付 第20— 2号
研究開発項目 : (番号) 指定課題 ① に関するもの

点検・調査結果を活用したRC構造物中 の鉄筋の発錆時期の推定手法

令和2年4月15日

東京理科大学

加藤佳孝

【注意】研究開発項目の(番号)は、公募案内「1. 研究開発助成の対象」より一般課題の内の①～⑨又は指定課題番号を記入してください

目 次

1.	はじめに	1
2.	腐食発生限界 Cl 濃度の時間および電位依存性の検討	3
2.1	実験概要	3
2.2	実験結果および考察	3
3.	腐食発生限界 Cl 濃度での鉄筋電位依存性の検討	5
3.1	実験概要	5
3.2	実験結果および考察	5
3.3	コンクリート中の鋼材腐食発生限界の推定	6

1. はじめに

港湾構造物の中でも、特に栈橋鉄筋コンクリート（以下、RC）上部工は、供用期間中の計画的かつ確実な維持管理が必要とされる構造物である。厳しい塩害環境に設置されるRC上部工の保有性能を、予定される供用期間にわたって要求レベル以上に確保するためには、点検に基づいた劣化予測に基づき、適切な時期に確実な対策が実行される必要がある。このような維持管理計画を策定するにあたって、RC上部工の対策実施時期は、コンクリート中への塩化物イオン（以下、Cl）の侵入を拡散現象として捉えて、鉄筋位置のCl濃度が 2.0kg/m^3 となる時期を予測して設定され（港湾の施設の技術上の基準・同解説）、実際の対策実施時期も同じ基準で判断している（港湾の施設の維持管理計画策定ガイドライン）が、その理論的根拠は乏しい。実際、Cl濃度が 10kg/m^3 を超えていても殆ど腐食していない事例も見られる。なお、Cl濃度を用いているのは、高pH環境下にある鉄筋では不動態皮膜が生成されているが、Cl濃度がある一定で腐食速度が急増する知見に基づき、港湾構造物に限らず様々な規・基準類で発錆条件の指標として用いられている。

多くの既往の研究では、鉄筋の発錆条件（不動態皮膜の破壊条件）として、溶媒中の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ を指標として用いているが、その値は5倍以上の違いがある。申請者らのこれまでの成果¹⁾により、発錆条件の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ （以下、閾濃度比）は、腐食前の鉄筋の電位と指数関係にあるという結果を得た。既往の研究例と申請者の閾濃度比の比較を図-1に示す。申請者の結果から、腐食前の鉄筋電位の卑化（マイナス側）に伴い閾濃度比は増加することがわかる。他の研究者の腐食前の鉄筋電位は不明であるが、既往の研究での閾濃度比の差は、腐食前の鉄筋電位の違いであることが推察される。

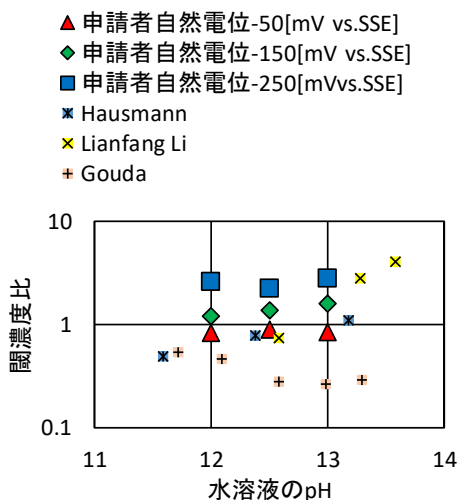


図-1 既往の研究と申請者の閾濃度比

以上のことから、腐食前の鉄筋の電位を把握することが、コンクリート中鉄筋の発錆条件を正しく理解するための糸口となる。発錆条件が正しく理解できれば、現状の基準類で示されている枠組みを活用して、適切な対策実施時期の推定も可能となる。

ここで、参考文献2)によると、あるCl濃度で腐食が発生するまでの時間（以降、皮膜破壊誘導時間と称す）は電位によって変化することが報告されている。申請者らの成果である参考文献1)の結果は、10分間隔で一定量のClを添加し腐食発生を検知したものである。コンクリート中での鉄筋腐食を想定すると、外部から侵入したClがかぶりコンクリートを通り鉄筋に到達し、やがて閾濃度比を超えることになるが、鉄筋表面でのCl濃度の時間変化

は非常に緩やかであることが想像される。

本研究では、Cl 滴定の時間間隔が閾濃度比に与える影響を実験的に検討し、その結果から、RC 構造物の腐食発生を精度良く推定する手法の開発を目指した。なお、本研究では pH 環境は一定として Cl 濃度の影響に着目した。

2. 腐食発生限界 Cl 濃度の時間および電位依存性の検討

2.1 実験概要

実験の模式図を図-2 に示す。試験体は直径 16mm、長さ 100mm の鉄筋の一端にリード線を接続し、両端を合わせて 25mm 防水テープで被覆した。これより、電気化学測定の被測定面積は 3768mm² となる。既往の研究¹⁾を参考に、コンクリート細孔溶液の pH および鉄筋電位は一般的な範囲とした。試験溶液の pH=12.5 および試験体の電位を -50, -150, -250mV (vs. SSE) と設定した。20℃ のイオン交換水 5L を 30 分程度エアレーションし、溶存酸素計を用いて飽和溶存酸素水溶液になったことを確認した。この水溶液に水酸化ナトリウムを添加し、所定の pH にすることで試験溶液とした。また静置中および試験中は常に試験溶液をスターラーで攪拌した。これは、添加する塩化ナトリウムを均等に攪拌させるためだけでなく、電気化学反応により鉄筋周囲のみ試験溶液の液性が変化することを避けるためである。実験は室温 20℃ の環境で行った。試験体を試験溶液に浸せきさせ、試験体電位はポテンシostat で制御した。その後、皮膜の成長が定常状態となるまで試験体を静置した。皮膜成長の定常状態は作用極と対極の間に流れる電流（以降、測定電流とする）が一定となることで判断した。なお、静置中及び試験中に試験溶液の pH が変化しないよう、水面をラップで被覆した。これにより、試験溶液の pH は 0.1 の精度で試験中に変化しないことを確認している。照合電極は飽和銀塩化銀電極を、対極は電気防食用のチタンメッシュを使用した。測定電流はデータロガーで 1 秒おきに測定した。塩化ナトリウムは一定量を添加し、その滴定間隔を 5 分、10 分、15 分、30 分とした。

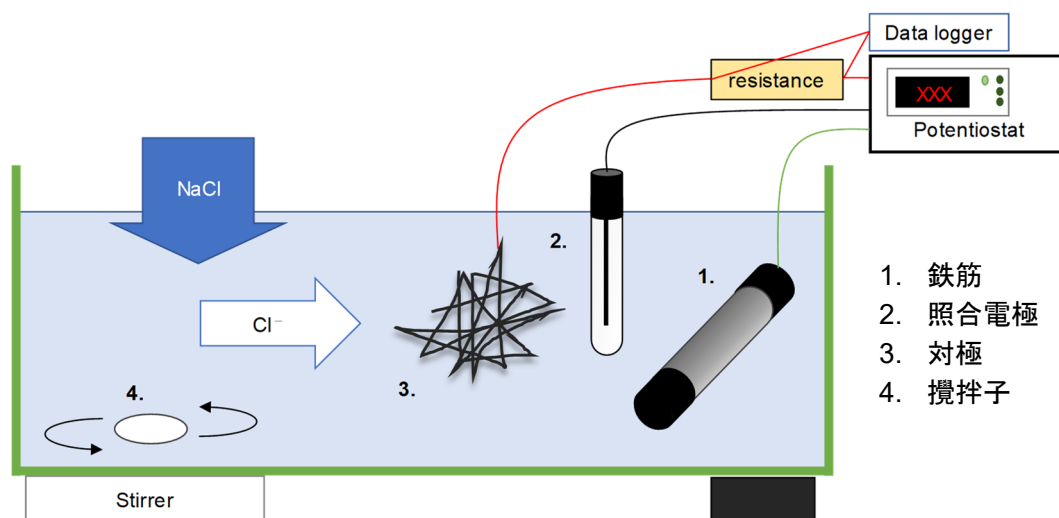


図-2 実験の模式図

2.2 実験結果および考察

図-3 に実験結果を示す。各電位で滴定間隔と腐食発生 Cl 濃度の関係を示している。電位毎の結果に着目すると、滴定間隔の増加に伴い腐食発生限界 Cl 濃度が低下し、Cl 濃度は時間的に収束することがわかる。この時間的な収束は、Lin らの Point Defect Model に基づいた理論²⁾と一致する結果である。さらに、電位による Cl 濃度差も滴定間隔の増加に伴い減少している。滴定間隔を伸ばした際に、Cl 濃度が時間的な収束をし、電位に関わらず Cl 濃度が近い値に収束する場合、腐食発生限界 Cl 濃度は電位依存性がないと考えられる。

しかし、測定結果を見ると、滴定間隔 30 分の水準でも、電位 -250mV での腐食発生限界 Cl 濃度は -50mV での Cl 濃度と比べおよそ 2 倍であることがわかる。電位による影響が減少

しているが、収束しているという判断はできない。したがって本実験の滴定間隔の範囲では、腐食発生限界 Cl 濃度の電位依存性の有無の判断は難しいと考えた。

そこで得られた腐食発生限界 Cl 濃度を基に、より長時間経過後の電位依存性を確かめるため、あらかじめ少量の塩化ナトリウムを添加し、皮膜が破壊するまで静置した実験を行った。

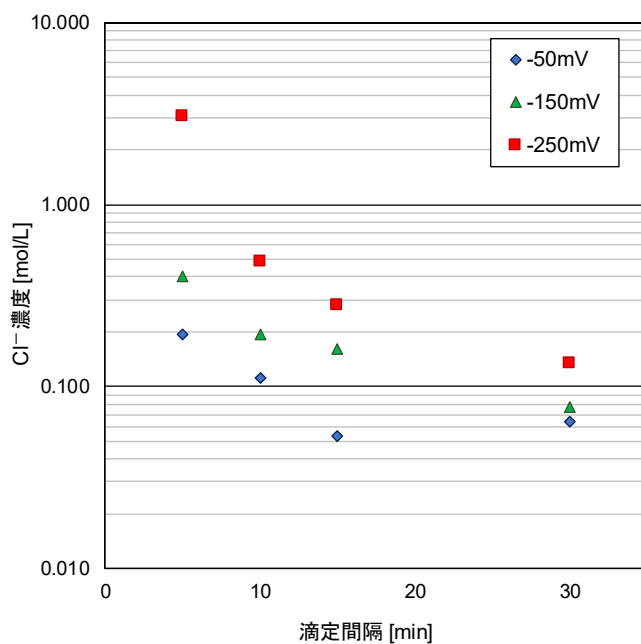


図-3 滴定間隔および鉄筋電位が腐食発生塩化物イオン濃度に与える影響

3. 腐食発生限界 Cl 濃度での鉄筋電位依存性の検討

3.1 実験概要

実験は2章と同様な方法であるが、実験期間が長期に及ぶため、期間中に酸素濃度や pH が変化し、Cl 濃度以外の要因で腐食状況が変化する可能性がある。そのため、試験中に試験溶液の蒸発による pH 変化や空気中の二酸化炭素との反応による pH 変化がないよう、水面をラップで被覆した。また溶存酸素濃度の低下を抑えるために、エアレーションを継続して行った。その際、高 pH 溶液を介してエアレーションをすることで、試験溶液の pH は 0.1 の精度で試験中に変化しないことを確認した。また溶存酸素計を用いて、試験溶液の溶存酸素濃度は飽和していることも確認した。

塩化ナトリウムの滴定量は、第2章の実験で得られた腐食発生限界 Cl 濃度を基に、それよりも低い濃度で長時間静置し、腐食発生限界 Cl 濃度の電位依存性を確かめた。表-1 に鉄筋電位、pH および NaCl 滴定量の検討条件を示す。

表-1 鉄筋電位および pH, NaCl 滴定量の検討条件

鉄筋電位	-50.0, -125, -150, -250 (mV .vs SSE)
pH	12.5
NaCl 滴定量	0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 (mol/L)

3.2 実験結果および考察

図-4 に実験結果を示す。各電位での皮膜破壊誘導時間と Cl 濃度の関係を示している。なお、電位-250mV の 0.03mol/L では 35 日経過後も腐食は確認されなかった。しかし溶液の pH が低下したため測定を打ち切り、図-4 に測定を打ち切った点を×として印した。そのため、実際にはより時間がかかると予想される。

Cl 濃度と皮膜破壊誘導時間の関係（以降、濃度－皮膜破壊誘導時間曲線と称す）について考える。電位-50mV および-125mV の水準では、濃度－皮膜破壊誘導時間曲線に差が見られず、両水準ともに Cl 濃度の減少に対する皮膜破壊誘導時間の増加量は緩やかであった。電位-150mV の水準の濃度－皮膜破壊誘導時間曲線は、電位-50mV および-125mV の水準の濃度－皮膜破壊誘導時間曲線と比べて、Cl 濃度の減少に対する皮膜破壊誘導時間の増加量が大きくなった。電位-250mV の水準の濃度－皮膜破壊誘導時間曲線は、電位-150mV の水準の濃度－皮膜破壊誘導時間曲線よりもさらに Cl 濃度の減少に対する皮膜破壊誘導時間の増加量が大きい結果となった。このことから、濃度－皮膜破壊誘導時間曲線は、電位の卑化に伴い、Cl 濃度の減少に対する皮膜破壊誘導時間の増加量が大きくなると考えられる。

-50mV と-125mV の水準の濃度－誘導時間曲線には差がなかったのに対し、-150mV より卑な電位の水準の濃度－誘導時間曲線には電位による差が存在する。このことから、今回の設定電位の範囲では-125mV と-150mV の間に濃度－誘導時間曲線に対する電位の影響が増大する臨界電位が存在すると分かる。設定電位が臨界電位より卑であれば電位依存性が大きく、貴であれば電位依存性が小さいと考えられる。

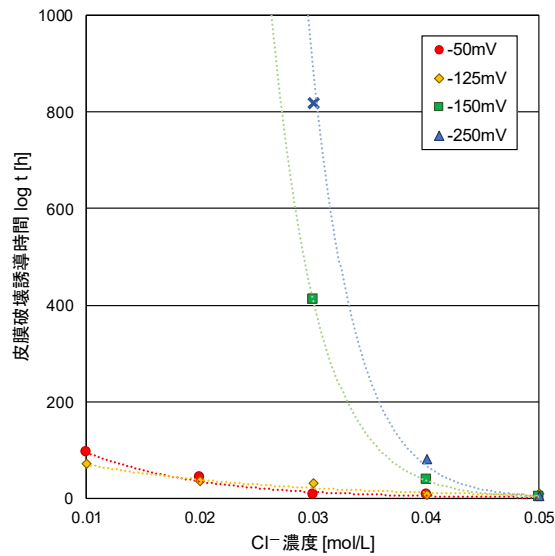


図-4 皮膜破壊誘導時間と Cl^- 濃度の関係

得られた結果を基に予想した Cl^- 濃度と皮膜破壊誘導時間の関係を図-5 に示す。ここで、 E_1, E_2, E_3, E_4 は設定電位で $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ とする。 Cl^- 濃度と皮膜破壊誘導時間の曲線は電位が貴になると共に腐食発生限界 Cl^- 濃度が減少し、曲線は左へ推移すると考えられる。

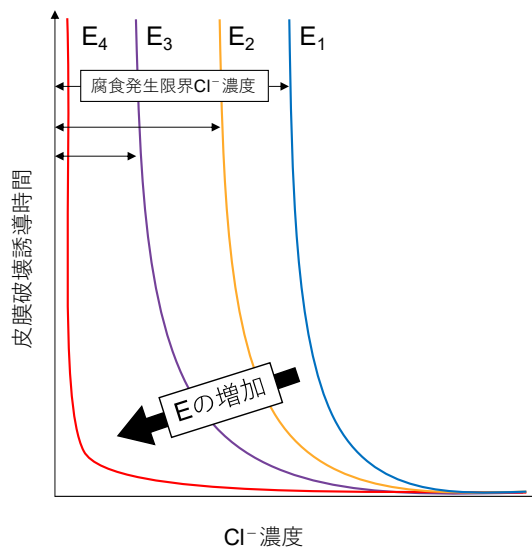


図-5 Cl^- 濃度と皮膜破壊誘導時間の関係

3.3 コンクリート中の鋼材腐食発生限界の推定

今回の実験で添加した Cl^- 濃度を、既往の研究³⁾を参考にコンクリート中の全塩化物イオン濃度に換算した。

$$C_{fixed} = v_{m,L} \frac{C_{free}}{(C_{free} + A)} \quad (C_{free} < 0.035) \quad (1)$$

$$C_{fixed} = \exp(a \cdot \ln C_{free} + b) \quad (C_{free} \geq 0.035)$$

ここに, C_{fixed} : 固定塩化物イオン(mg/g_cement), C_{free} : 自由塩化物イオン(mol/L), $A=0.000953$, $v_{m,L}=1.570$, $a=0.627$, $b=2.526$

上記の式を活用して算出するためには, コンクリート中の単位セメント量と空隙率を設定する必要があり, ここでは, 単位セメント量 320kg/m^3 , 空隙率 12%とした.

以上より算出した全塩化物イオン濃度を表-2 に示す. また, 図-4 の結果の横軸を算出した全塩化物イオン濃度に換算した結果を図-5 に示す. なお, 測定条件の pH や固定塩化物イオンと自由塩化物イオンの割合等, いくつかの仮定条件があるため, 実際のコンクリート中での鉄筋腐食と数値を直接比較することは難しく, あくまでも全塩化物イオン濃度と皮膜破壊誘導時間の関係性にのみ着目する点に注意が必要である. 全塩化物イオン濃度が高い場合は皮膜破壊誘導時間の影響は殆どないが, 濃度が低い場合には皮膜破壊誘導時間の影響があることがわかる.

表-2 全塩化物イオン濃度の推定値

Cl 濃度(mol/L)	全塩化物イオン濃度 $C_t(\text{kg/m}^3)$
0.05	0.82
0.04	0.70

0.03	0.61
0.02	0.56
0.01	0.50

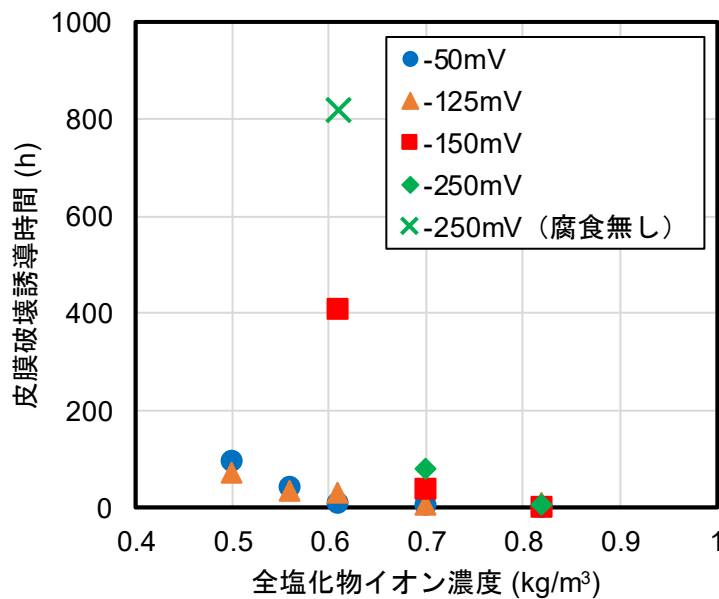


図-5 皮膜破壊誘導時間と全塩化物イオン濃度の関係 (pH=12.5)

参考文献

- 1) N. Hashimoto & Y. Kato: Formulation of the conditions of destruction of the passivation film of steel bar by chloride ion in high pH environment, *Life-Cycle Analysis and Assessment in Civil Engineering*, August 2018.
- 2) L. F. Lin, C. Y. Chao, D. D. Macdonald: A Point Defect Model for Anodic Passive Films II. Chemical Breakdown and Pit Intimation, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.128, No.6, pp 1194-1198, 1981
- 3) 武田均, 大脇英司, 丸屋剛: 海洋環境におけるコンクリート構造物中の塩化物イオンの固定化性状に及ぼす中性化の影響, *土木学会論文集 E*, Vol. 62, No. 3, 497-510, 2006.8