

# 高酸素腐食促進試験法の開発と コンクリート中鉄筋腐食研究への応用

土井 康太郎\*

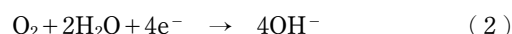
## 1. はじめに

金属材料は強度などの機械的性質に優れるため、自動車や鉄道、建築物、インフラ構造物に代表される多くの構造物に使用される。一方で、金属材料の長期信頼性は腐食により徐々に損なわれていく。腐食は、電気化学反応により母材金属が溶解・減肉し、孔を生じたり材料強度を低下させる現象である。一般に腐食により構造物に致命的な損傷が及ぶまでには非常に長い期間を要するため、実験室環境で腐食を再現し腐食メカニズムの解明や材料の耐食性向上に関する研究を行うには「腐食加速試験法」が必要となる。これまで、代表的な腐食加速試験法として材料にアノード電流や電位を付与し強制的に腐食を促進させるアノード溶解<sup>(1)</sup>や、屋外における降雨や晴天のサイクルを模擬し、材料周囲の温度や湿度を変化させる乾湿繰返し試験法<sup>(2)</sup>、工業環境における腐食を再現するガス腐食試験法<sup>(3)</sup>などの試験法が用いられてきた。しかし、一部の環境、例えばコンクリート内部の鉄筋などにおいて、効果的な腐食加速が得られない、生成する鉄さびが実環境と異なる(腐食プロセスが実環境と異なる)などの課題が存在する<sup>(4)</sup>。我々の研究グループは、このような課題を解決するため、材料表面に高圧の酸素ガスを供給し腐食を加速させる「高酸素腐食促進試験法(Hyperbaric-Oxygen Accelerated Corrosion Test, HOACT)」を開発した<sup>(5)</sup>。本稿では、高酸素腐食促進試験法のメカニズムおよび本試験法を用いてコンクリート中の鉄筋腐食を検討した例を解説する。

## 2. 高酸素腐食促進試験法のメカニズム

高酸素腐食促進試験法のメカニズムを説明するため、まず

は金属材料表面における腐食反応を考える。例として鉄鋼材料の腐食反応は以下に示す電気化学反応で表される。



式(1)はアノード反応と呼ばれる母材金属の溶解(酸化)反応であり、アノード反応とともに電子が生じる。式(2)および式(3)はカソード反応と呼ばれる酸素の還元反応および水素の発生反応であり、カソード反応ではアノード反応で生じた電子が消費される。アノード反応で生じる電子量とカソード反応で消費される電子量は等しくなければならないため、腐食とは電荷的に等しい量のアノード反応とカソード反応が金属表面で同時に生じる反応と言い換えることができる。pH 4程度の弱酸性からアルカリ性までの環境では酸素還元反応が、pH 4以下の酸性環境では水素の発生反応がカソード反応としてそれぞれ生じることが知られている<sup>(6)</sup>。

これまでの腐食加速試験は上記の腐食反応のうち、アノード反応の促進に着目したものがほとんどであった。しかし、実環境における腐食は、弱酸～アルカリ環境では酸素が材料表面に届く速度(酸素の拡散速度)に支配される酸素還元律速反応であるため、従来法では試料表面の溶存酸素が供給不足となり実環境の腐食を再現できていなかった。そこで、高酸素腐食促進試験法ではアノード反応の促進に加えカソード反応の促進に着目した。本試験法では、図1に示すような耐圧容器内に試料を設置し、外部より高圧の酸素ガスを供給することで試料表面の溶存酸素量を増加させて酸素還元反応を促進する。図1(a)のように耐圧容器内を一定の湿度に保持しコンクリート中鉄筋の腐食や構造物の大気腐食挙動の検討に用いたり、図1(b)のように耐圧容器内を溶液で満たし水溶液腐食試験および各種電気化学測定を行うことが可能であ

\* 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点; 独立研究者(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

Development of Hyperbaric-Oxygen Accelerated Corrosion Test and Application to Study on Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete; Kotaro Doi\* (\*Independent Scientist, Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: corrosion, accelerated corrosion test, reinforcing steel, concrete, infrastructure, oxygen reduction

2021年1月26日受理[doi:10.2320/materia.60.296]

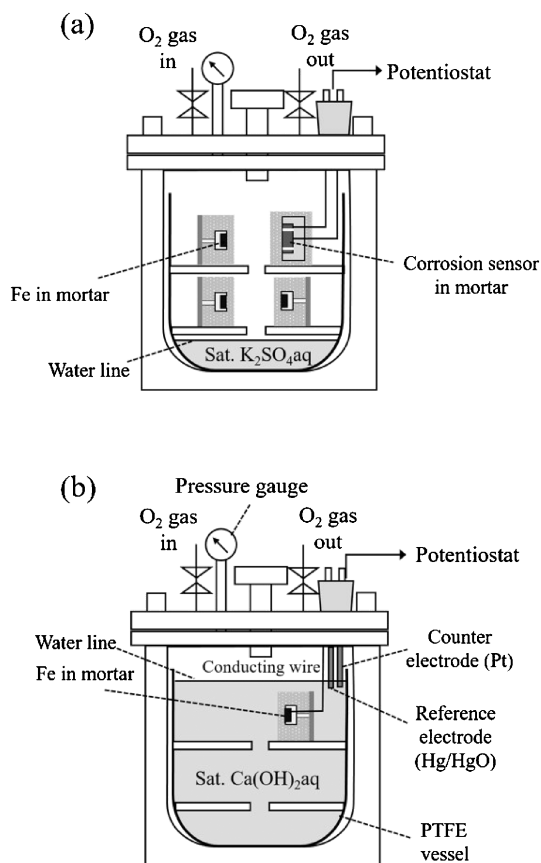


図1 高酸素腐食促進試験法概略図<sup>(7)</sup>。

る。さらに、従来の腐食試験と同様に塩化物イオンの供給や電位・電流の付与によるアノード反応の促進を同時に行うことで、実環境におけるアノード反応・カソード反応双方を促進させ、効率的な腐食加速および腐食再現を可能にした。

高酸素腐食促進試験法における酸素還元反応の促進の例として、モルタル中に埋設した純鉄表面における酸素還元反応を測定した例を紹介する。本測定では、かぶりを5 mmとしたモルタル中に純鉄を埋設し耐圧容器内に設置した後、0.02 MPa(大気開放状態における酸素分圧に相当)から2.1 MPa(大気中酸素分圧の105倍に相当)までの酸素ガスを供給した。酸素ガス供給による酸素還元反応の変化のみを測定するため、モルタル内への塩化物イオンの練り込みなどアノード反応の促進は行っていない。酸素還元の多寡を示す指標として、カソード分極曲線で得られた Tafel 勾配の外挿線と自然電位の交点を酸素還元電流密度とし、各供給酸素圧に対してプロットした。カソード分極曲線測定では、飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中にモルタル埋設純鉄試料を設置し、参照電極は  $\text{Hg}/\text{HgO}$  電極(0.098 V vs. SHE at 25°C)、対極として Pt 線を用いた。電位掃引速度は 20 mV/min とした。図2に示す通り、2.1 MPa までは、酸素拡散電流密度は供給酸素圧に比例して増加した。このことは、高圧の酸素ガスを供給することで材料表面のカソード反応を促進でき、その促進率は供給酸素圧により制御できることを示している<sup>(7)</sup>。次項からは高圧酸素ガス供給によるカソード反応促進に加えアノード反応も促進することで、腐食加速試験として実際に鉄鋼材料の腐食研

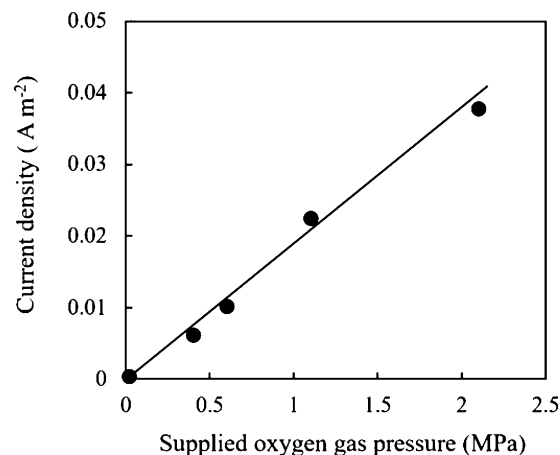


図2 大気開放状態および加圧酸素ガス中に設置したモルタル中の純鉄表面における酸素還元電流密度<sup>(7)</sup>。

究に適用した例を紹介する。

### 3. 高酸素腐食促進試験法のコンクリート中鉄筋腐食への応用

#### (1) コンクリート中における鉄筋の腐食

コンクリートは圧縮には強いが引張に弱いという性質を持つため、多くのコンクリート中には引張強度向上を目的として鉄筋が埋設される。鉄筋を埋設したコンクリート構造物の寿命は長く、耐用年数は短いものでも30年程度、一般的には50~60年と言われており、建築後100年が経過しようとする構造物も少なくない。コンクリート構造物の寿命を左右する一番の要因は鉄筋の腐食である。鉄筋が腐食することにより鉄さびが生じ、もとの鉄筋よりも膨張するためにコンクリートは内部よりひび割れ劣化していく。我が国では、1950年代から1970年代までに高度経済成長期を迎え、特に1964年の東京オリンピックを開催に合わせ多数のコンクリート構造物が建設された。それから50年以上経過した現在、コンクリートの剥離や崩落などの事故がしばしば報告され、これらの構造物の多くが、補修・更新、あるいは建替えを必要としている。既存のコンクリート構造物の維持管理および新しい構造物の建築には、その環境で鉄筋がどのように腐食するかを理解が重要である。しかし、数十年以上の寿命を持つコンクリート構造物の劣化速度は、研究者にとって実験室環境で現象を再現するには極めて小さい。そこで、鉄筋の腐食速度やコンクリートのひび割れ発生腐食量の評価のために腐食促進試験が用いられてきた。しかし、先述の通り、従来の腐食加速試験法はアノード反応の促進のみに着目したものがほとんどであるため、酸素還元によるカソード反応が追いつかずカルシウムイオンや過剰な塩化物イオンを含んだ鉄さびが生成することが報告された<sup>(4)</sup>。これら塩化物イオンを含んだ鉄さびは実環境で生成する鉄さびと体積膨張率が大きく異なるため、例えば鉄筋腐食量とコンクリートのひび割れ発生の関係を定量的に評価できない。そこで、高酸素腐食促進試験法を用いて、鉄筋の腐食を促進させつつ実環境の鉄さびの再

現を試みた。

本試験では、純鉄をモルタルに埋設した試験体を作製し、高酸素腐食促進試験に供した。モルタルのかぶり厚は5 mmとし、モルタル打設の際に0, 0.62 mol/L, 2.06 mol/LのNaCl水溶液を練り混ぜ水として使用した。作製した試験体を耐圧容器内に設置し、0.02 MPaから2.1 MPaまでの酸素ガスを供給した。試験期間は14日間とした。

図3に高酸素腐食促進試験後の鉄試料表面の光学顕微鏡像を示す。まず、塩化物イオンの練り込みをなしとした試料(図3上段)では、いずれの供給酸素圧においても腐食は認められなかった。これは、試料表面の不動態皮膜によりアノード反応が抑制されたためであり、試料表面における酸素還元反応が促進されてもアノード反応を促すものがないと腐食促進には寄与しないことを示している。実環境でも塩化物イオンの侵入や二酸化炭素による中性化がなければ鉄筋の腐食は発生しないため、高酸素腐食促進試験法が実環境と乖離した試験法ではないことを示す一例と言える。一方で、0.62 mol/L, 2.06 mol/Lの塩化物イオンを練り込んだ試料では、大気開放状態よりも高圧酸素ガスを供給した条件でより腐食が促進された(図3中段および下段)。しかし、供給酸素圧に比例して腐食が促進され続けるわけではなく、どちらの練り込み塩化物イオン量においても最も腐食が促進される供給酸素圧が存在することが明らかとなった。図4に示した各試料上に生成した鉄さびの厚みからもわかるように、練り込み塩化物イオン濃度が0.62 mol/Lの場合では0.1 MPa, 2.06 mol/Lの場合は0.6 MPaが最も効率的に腐食促進できる酸素圧であった。試料表面における酸素還元反応は図2の結果より供給酸素圧に比例して増加するのに対し、腐食はある酸素圧を境に抑制される理由を明らかにするために、各酸素圧における試料の腐食抵抗を電気化学的インピーダンス法を用いて電荷移動抵抗を測定することにより求めた。図5における電気化学的インピーダンススペクトルのNyquist plotsに示されたとおり、2.1 MPa酸素ガス下にあるモルタル埋設鉄試料の電荷移動抵抗は、酸素ガス供給期間が長いほど増加する傾向にあった。また、それぞれの酸素圧における電荷

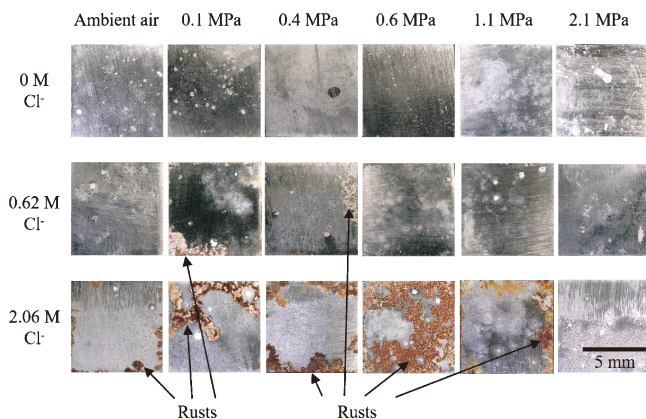


図3 種々の供給酸素圧において高酸素腐食促進試験を行ったモルタル埋設鉄試料の表面光学顕微鏡像<sup>(7)</sup>。(オンラインカラー)

移動抵抗変化を図6に示す。電荷移動抵抗の増加は供給酸素圧が大きいほど顕著となることが明らかとなった。コンクリートのような高アルカリ環境中に置かれた鉄系材料は表面が不動態化し高耐食性を発揮する。不動態皮膜は鉄酸化物および鉄水酸化物からなるため、過剰な酸素ガスの供給により塩化物イオンによる不動態皮膜の破壊を抑制した、あるいは破壊された不動態皮膜の自己再生(再不動態化)を促進したために高酸素圧側では腐食の抑制が生じたと考えられる。これらの結果より、高酸素腐食促進試験法では、アノード反応とカソード反応それぞれを促進するための最適な条件が存在することが明らかとなった。

高酸素腐食促進試験法のコンクリート中鉄筋腐食への適用の課題として、実環境で生成する鉄さびの加速再現を挙げた。そこで、モルタル中に埋設し、0.6 MPaの酸素ガスを供給した鉄試料表面の腐食生成物をレーザーラマン分光法により解析した。比較対象には、長崎県端島(通称、軍艦島)のコンクリート構造物より採取した鉄さびを用いた。軍艦島に残る建物は大部分が大正時代から昭和時代初期に建築され、

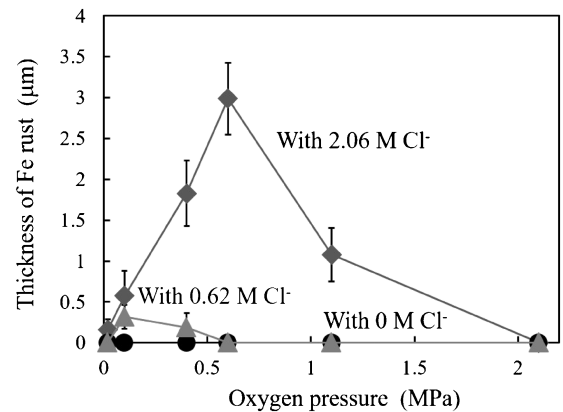


図4 種々の供給酸素圧において高酸素腐食促進試験を行ったモルタル埋設鉄試料の鉄さび厚さ<sup>(7)</sup>。

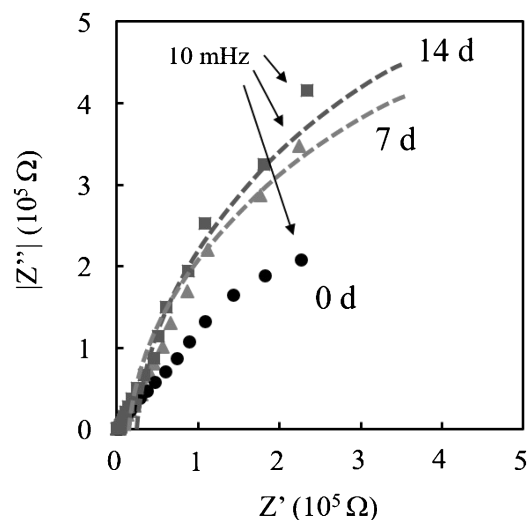


図5 2.1 MPaの高圧酸素ガスを供給したモルタル埋設鉄試料の電気化学的インピーダンス測定におけるNyquist plots<sup>(7)</sup>。

建築後100年が経過しても崩落していない世界的にも歴史的価値の高いコンクリート構造物群である。図7に示したとおり、酸素加圧下で生成した鉄さびは $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ であり、実構造物から採取したコンクリート構造物中の鉄さびと同様のスペクトルを示した<sup>(8)(9)</sup>。また、従来の腐食加速試験で報告されたような塩化物イオンやカルシウムイオンを含んだ鉄さびは検出されなかった。これらの結果より、高酸素腐食促進試験で実環境と同様の鉄さびを加速再現できることが明らかとなった。

## (2) より実環境に即した試験条件における鉄筋腐食挙動の検討

コンクリート中鉄筋腐食に関する既往の研究は、特に腐食メカニズムに関する検討を行う場合、研磨された平板や磨き丸棒を使用することがほとんどであった。これは、試料表面の不動態皮膜生成および破壊プロセスの考察や腐食試験後の試料表面観察が容易であるからであると考えられる。一方で、実構造物に使用される鉄筋は、ミル・スケール(通称、黒皮)と呼ばれる熱間圧延時に形成される厚い酸化皮膜に覆われている<sup>(10)</sup>。これまで鉄筋上の黒皮が腐食に及ぼす影響について数例の報告がなされているが、統一的な見解は確立されていなかった。特に、黒皮は保護皮膜の役割を果たすために鉄筋の耐食性を高めるという研究結果<sup>(11)</sup>と、黒皮付き

の鉄筋では黒皮なしの鉄筋と比較してより大きな腐食電流が測定されたために耐食性に劣るという研究結果<sup>(12)(13)</sup>の矛盾した報告がなされていた。そこで本研究では、黒皮付き鉄筋を埋設したモルタル試験体を高酸素腐食促進試験法に供することで、黒皮付き鉄筋の腐食メカニズムを検討した。

19 mm $\Phi$ のSD345鋼異形鉄筋(黒皮付き鉄筋と表記)およびこの鉄筋を電解研磨し表面の黒皮を除去した鉄筋(黒皮なし鉄筋と表記)をモルタルに埋設し試験体とした。かぶり厚は5.5 mmとした。モルタル打設の際には2.06 mol/LのNaCl水溶液を練り混ぜ水として使用した。高酸素腐食促進試験では0.6 MPaの酸素ガスを供給した。供給した塩化物イオン量および酸素ガス圧は、3.1で報告した最も効率的な腐食加速が得られた条件である。図8に高酸素腐食促進試験前および14日間の試験後の試験体断面光学顕微鏡像を示す。黒皮付き鉄筋では、腐食が発生し黒皮と下地鋼材の間で鉄さびが生成していた。一方で、黒皮なし鉄筋では腐食の発生は認められなかった。このように黒皮は鉄筋の耐食性を低下させることが明らかとなった<sup>(14)</sup>。より詳細に黒皮が鉄筋腐食に及ぼす影響を検討するため電子顕微鏡を用いて黒皮付き鉄筋の断面を観察すると、図9に示すとおり黒皮と下地鋼材の間には幅数 $\mu\text{m}$ の空隙が存在すること、黒皮には所々傷(初期欠陥と呼ぶ)が存在し、外部とのパスになっている部分があることがわかった<sup>(14)(15)</sup>。そこで、全面が黒皮に覆われた鉄

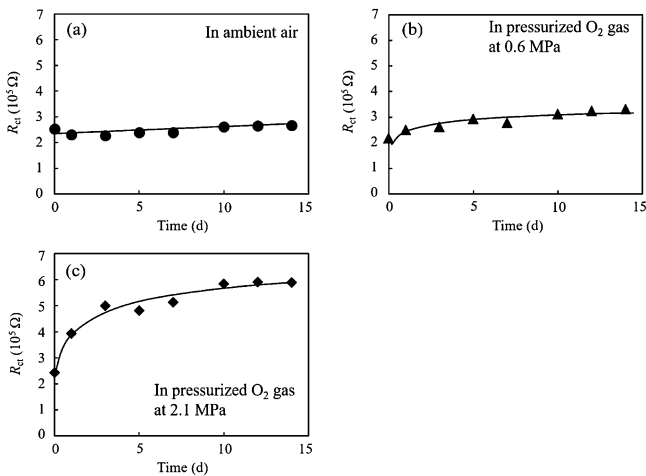


図6 電気化学的インピーダンス法で測定したモルタル埋設鉄試料の電荷移動抵抗変化：(a) 大気開放，(b) 0.6 MPa 酸素供給，(c) 2.1 MPa 酸素供給<sup>(7)</sup>。

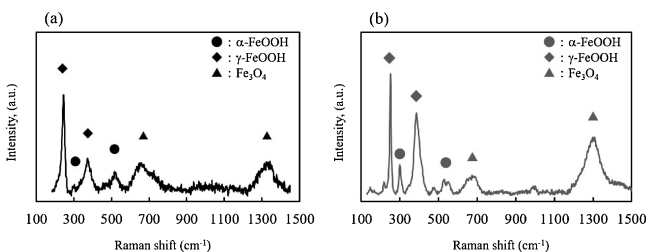


図7 鉄さびのレーザーラマンスペクトル：(a) 高酸素腐食促進試験法で生成，0.6 MPa 酸素ガス供給<sup>(8)(9)</sup>，(b) 実環境(軍艦島のコンクリート構造物)から採取。

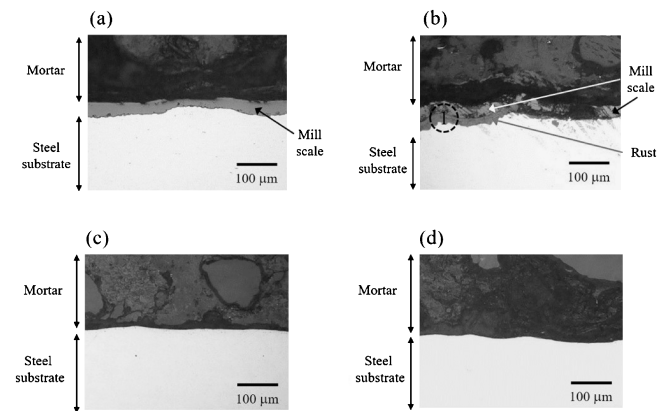


図8 黒皮付き鉄筋および黒皮なし鉄筋の高酸素腐食促進試験後の断面光学顕微鏡像<sup>(14)</sup>：(a) 黒皮付き：試験0日 (b) 黒皮付き：試験14日，(c) 黒皮なし：試験0日 (d) 黒皮なし：試験14日。

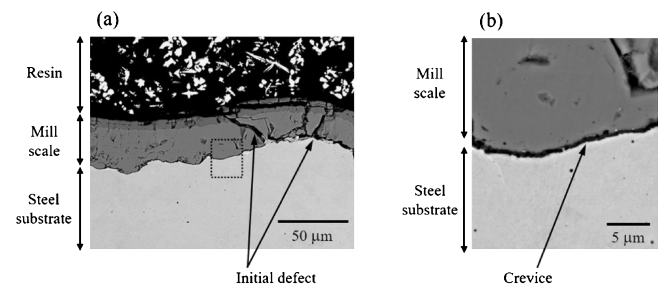


図9 黒皮付き鉄筋の断面SEM像<sup>(14)</sup>：(a) 黒皮および黒皮の初期欠陥，(b) 黒皮と下地鋼材のすき間((a)の点線部の拡大図)。

