テーマＡ　アレニウス則の理論と実際「鋼材の腐食」

本計測は、主としてコンクリート中の鉄筋について行うが、鉄（鋼材）一般の腐食測定に共通するものである。今後、世界中の資源が不足する中で、製品や構造物を長く使用することは重要となっている。この流れの中で、鉄（鋼材）の腐食測定、これは防食する際にも必要な技術であるが、あらゆる分野で必須の技術である。是非、習得してほしい。

[概説と予習]

1，腐食原理

1.1 コンクリート中鉄筋の腐食機構

（1）　鉄筋の腐食機構

鉄は，一般にコンクリート中の強いアルカリ性環境下で表面に厚さ 20～60Åの酸化皮膜(不動態皮膜)を形成しており，腐食作用から保護されている．従って，ひび割れの無い密実なコンクリート構造物では，内部鉄筋の腐食は問題とならない．

しかし，アルカリ成分の溶出や炭酸化によってコンクリートのアルカリ度が低下したり，コンクリート中に塩化物イオンなどの有害成分が混入したりすると，鉄は活性態となり腐食しやすくなる．活性態にある鉄は水と溶存酸素の作用によって腐食を引き起こす．このとき，鉄表面では鉄がイオン化するアノード反応（酸化反応）と酸素が還元するカソード反応（還元反応）とが，それぞれ式（1.1），式（1.2）のように進行し，図 1.2 のような腐食電池が形成される [1)].

アノード反応　$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$　（1.1）

カソード反応　$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$　（1.2）

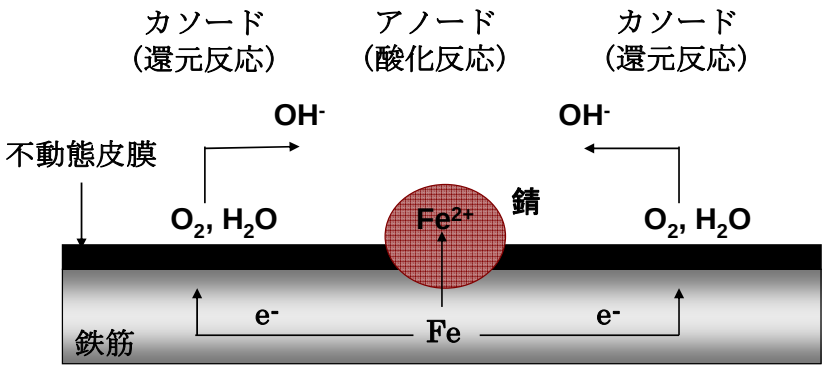

図 1.1　腐食電池の概要

そして，腐食の全反応は両反応を併せた反応となり，式（1.3）のように水酸化第一鉄 $Fe(OH)_2$ が鉄表面に析出する．

$$2Fe + O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2 \qquad (1.3)$$

この化合物は溶存酸素によって酸化し，水酸化第二鉄 $Fe(OH)_3$ になる．引き続き，この反応は水を失って水和酸化物 FeOOH または Fe_2O_3（赤錆）となり，また一部は酸化不十分のまま，Fe_3O_4（黒錆）となって，鉄表面に錆層を形成する．鉄の錆層は多孔質であるため，厚く生成しても腐食を抑制する効果が小さく，下地の鉄表面では腐食が絶えず進行する．また，錆は鉄より大きな体積（約 2.5 倍）を占めるため，その膨張圧がコンクリートのひび割れと剥離を引き起こし，ひび割れが腐食の進行をさらに容易にさせる結果を招く．

このように鋼材の腐食は，電気化学反応に起因するため，鋼材の腐食量は電流量で表すことができる．ファラデーの法則では物質量と電気量の関係が示されており，1mol の電子は 96500C の電気量(アンペア×秒)に相当する．よって，式(1.1)の反応において，鉄筋を流れた電気量からイオン化して腐食生成物に変化した鉄の質量が求められることになる．例えば，鉄筋の電流密度が約 100μA/cm^2 の場合，式 1-4 に示すように腐食速度は 1.16mm/year となる．

$$\frac{100\times10^{-6}(A/cm^2)}{96500(C)}\cdot\frac{55.85(g/mol)}{7.86(g/cm^3)\cdot 2}\cdot 3.1536\times10^7 = 1.16(mm/year) \qquad (1.4)$$

ただし，55.85: 鉄の原子量，7.86: 鉄の密度

（2）鉄筋腐食におよぼす酸素の影響

式（1.2）に示したように，カソード反応により鉄筋表面で酸素が消費されるため，コンクリートの酸素透過性はコンクリート中の鉄筋腐食に大きな影響をおよぼす．水セメント比が小さいほど，また，かぶりが厚いほど酸素拡散到達量が減少するとされている．

（3）マクロセル腐食とミクロセル腐食

コンクリート中の鉄筋腐食は，腐食セルの形成によりマクロセル腐食およびミクロセル腐食の 2 種類に区別される．

マクロセル腐食とは，連続する鉄筋において腐食要因物質の供給が部分的に異なる場合に生じ，アノード部とカソード部が明確に区別できる腐食である．一方，ミクロセル腐食とは，連続する鉄筋においてアノード部とカソード部が局所的に存在し，両者の位置を明確に区別することができない腐食である．

特に，ひび割れや打継ぎ目など欠陥を有するコンクリート構造物中の鉄筋の腐食は，欠陥部をアノード，健全部をカソードとするマクロセル腐食を形成する場合が多い．また，その腐食速度は著しく速く，激しい劣化を誘発する場合が多い．

1.2　鉄筋コンクリートの塩害による劣化

(1) コンクリート中鉄筋の鉄筋腐食におよぼす塩化物イオンの影響

塩害とは，コンクリート中に浸入した塩化物イオンによって鉄筋の腐食が始まり，酸素や水が存在することによって腐食が進行し，鉄筋コンクリート構造物の様々な性能を低下させる現象をいう．

食塩水中での鉄筋腐食の場合には図 1.3 に示すように，比較的食塩水濃度が小さい場合には食塩水濃度の増大に伴い腐食速度は増大する．しかし海水中に

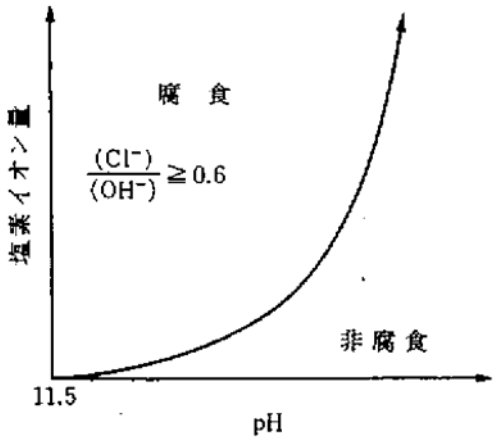

図 1.2　塩素とpHが腐食発生に与える影響

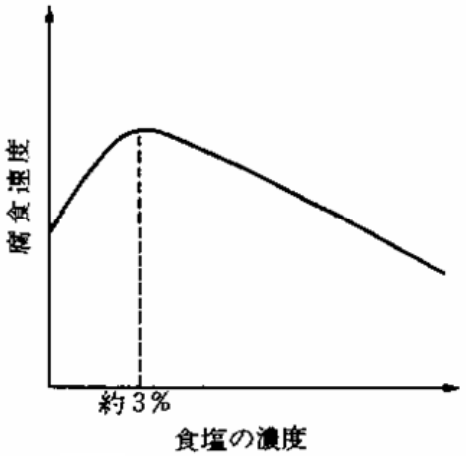

図 1.3　食塩（NaCl）水溶液中での鉄の腐食速度

おける塩化物イオン量とほぼ同程度となる濃度（およそ 3%）で腐食速度は最大となり，その後は濃度の増大に伴い腐食速度は減少する．これは，塩化物イオン量が増加することにより，カソード反応に必要な溶存酸素の量が減少するためとされている．

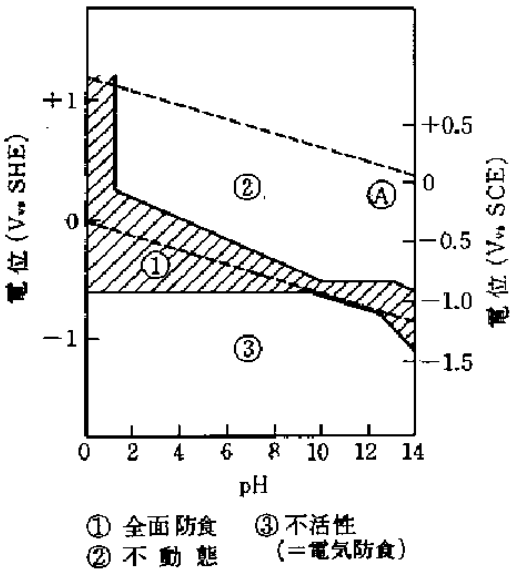

図 1.4　鉄の電位－pH図
（Cl^-を含まない場合）

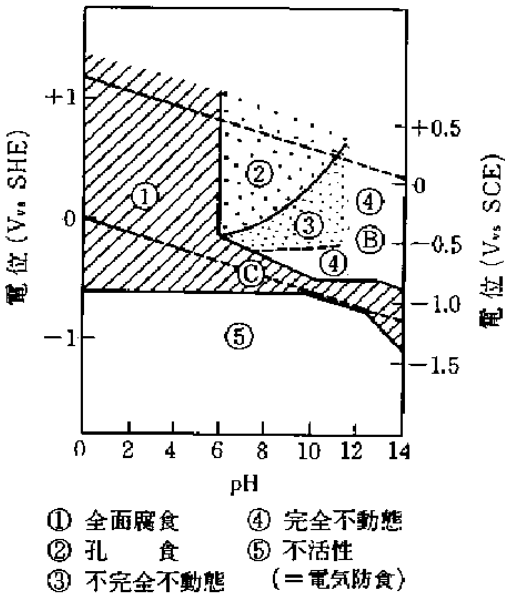

図 1.5　鉄の電位－pH図
（Cl^-=355[ppm]を含む場合

また，鉄筋が良好な不動態皮膜に覆われているか，あるいは腐食を生じる活性態にあるかどうかを知るものとして電位－pH 図がある．図 1.4 および図 1.5 はそれぞれ塩化物イオンを含まない溶液中,塩化物イオンを 335ppm 含む溶液中における鉄の電位－pH 図である．これらの図によれば，塩化物イオンの影響を受けない環境下においては，pH が高ければコンクリート中の鉄筋腐食は起こりにくいことが認められる．土木学会では鉄筋腐食を引き起こす限界塩化物イオン含有濃度は 1.2kg/m^3 としている．

（2）塩害の影響を受ける鉄筋コンクリートの劣化進行過程

塩害の劣化進行過程は図 1.6 に示すように，鉄筋の腐食が開始するまでの潜伏期，腐食開始からコンクリート表面にひび割れが発生するまでの進展期，腐食ひび割れの影響で腐食速度が急激に増大する加速期，および鉄筋の大幅な断面減少などにより耐荷力などのコンクリートの性能が低下する劣化期という４つの期間に区分される．各劣化期間は基本的に構造物の状態に対応していることから，劣化進行予測はそれぞれの期間の長さを予測することが基本となる．各劣化期間を決定する要因は表 1.2.1 のように定義される．これによると期間を決定する主要因は，潜伏期では塩化物イオン拡散係数や初期含有塩分濃度，進展期，加速期，劣化期では鉄筋の腐食速度であり，これを基にした定期的な点検が必要となる．

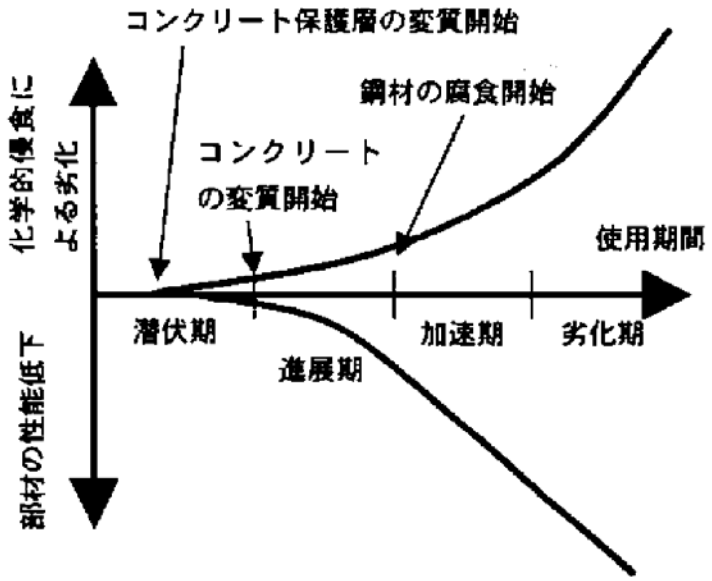

図 1.6　塩害の劣化進行過程

表 1.1　各劣化期間の定義

劣化課程	定義	期間を決定する要因
潜伏期	鋼材のかぶり位置における塩化物イオンの濃度が腐食発生限界濃度(1.2kg/m^3)に達するまでの期間	塩化物イオンの拡散 初期含有塩化物イオン濃度
進展期	鋼材の腐食開始から腐食ひび割れ発生までの期間	鋼材の腐食速度
加速期	腐食ひび割れにより腐食速度が増大する期間	ひび割れを有する場合の鋼材の腐食速度
劣化期	腐食量の増加により耐荷力の低下が顕著な期間	

1.3　鉄筋コンクリートの中性化による劣化

(1) コンクリートの中性化

中性化とは,「硬化したコンクリートが空気中の炭酸ガスの作用を受けてしだいにアルカリ性を失っていく現象．炭酸化と呼ばれることもある（JIS A 0203)」と定義される.

この劣化機構では，コンクリート自体が強度低下したりすることはなく，コンクリートの鋼材の腐食が問題となる.

なお，炭酸ガス以外の原因によっても中性化は起こるが，これらには排気ガスによるものや長期間にわたる水中での $Ca(OH)_2$ の溶出によるものなどがある．厳密には，炭酸ガスによるものを carbonation，他の原因によるものを含んだものを neutralization というが，通常は区別していない.

(2)　中性化による劣化の進行

空気中の炭酸ガス（二酸化炭素）によって，コンクリート内のセメント水和物の主な水和物である C-S-H と $Ca(OH)_2$ は次のような化学反応を起こす（単純化している).

C-S-H（ケイ酸カルシウム水和物）

$3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O + 3CO_2 \rightarrow 3CaCO_3 + SiO_2 + 3H_2O$

$Ca(OH)_2$（水酸化カルシウム）

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

この反応は，空気に触れるコンクリート表面より内部に進行していく．また，炭酸ガスの表面からの拡散が内部に進行していく速度を決定する.

拡散によって反応が進行する際には，通常，拡散方程式を解けばよい．この解は誤差関数などで表され，近似的に で表される.（ここで，y : 対象とする物質が任意の濃度である表面からの距離，t : 時間)．この場合，コンクリートを近似的に均一（骨材，ペースト，境界相などを区別せず）と考えている.

これを中性化にあてはめたのが, いわゆる 則である. また, 多くの実験にも裏付けされ, 次の式で表される.

$$y = b\sqrt{t}$$

ここで，y：中性化深さ，t：中性化期間（年），b：中性化速度係数（mm/ ）

後述するが，多くの実験結果より，b の値は配合や環境条件より予測可能である．

（3）鉄筋腐食の進行

鉄筋を包んでいるコンクリートのpHが11程度以下となると,鉄筋が腐食しやすくなる．前述のように，pH が低くなると，鉄筋表面を保護していた不動態皮膜が破壊される．この状態で水，空気(酸素)があると鉄筋の腐食が進行する．

腐食によってさびが発生すると，さびはもとの鉄筋より体積が 2~3 倍となるため，見かけ上，鉄筋が体積膨張することとなり，周囲のコンクリートを押しやりコンクリートに引張応力が発生する．コンクリートの引張強度は小さいので，ひび割れが容易に発生する．ひとたびひび割れが発生すると，水，空気(炭酸ガスおよび酸素)の侵入がさらに容易となり，腐食は進行しかぶりコンクリートの剥落，さらには鋼材の有効な断面積が減少し，最終的には耐荷力も低下する．

（4）中性化の影響を受ける鉄筋コンクリートの劣化進行過程

中性化の劣化進行過程も塩害と同様，劣化機構を潜伏期，進展期，加速期，劣化期の 4 つの期に分けることができる．

前述したように，中性化による性能低下は主として鋼材腐食であり，中性化そのものによるコンクリートの強度変化などは考慮しなくてよいことから，中性化による構造物(部材)の性能低下は，中性化深さが鋼材腐食限界に達するまでの潜伏期，腐食開始からコンクリート表面にひび割れが発生するまでの進展期，腐食ひび割れの影響で腐食速度が急激に増大する加速期，および鉄筋の大幅な断面減少などにより耐荷力などのコンクリートの性能が低下する劣化期に区分される．また各劣化課程の定義およびそれらの期間を決定する要因は，表 1.2 のように考えられる

表 1.2　各劣化期間の定義

劣化課程	定義	期間を決定する要因
潜伏期	中性化深さが鋼材腐食限界に達するまでの期間	中性化進行速度
進展期	鋼材の腐食開始から腐食ひび割れ発生までの期間	鋼材の腐食速度
加速期	腐食ひび割れにより腐食速度が増大する期間	ひび割れを有する場合の鋼材の腐食速度
劣化期	腐食量の増加により耐荷力の低下が顕著な期間	

2. 測定項目と測定方法

2.1 自然電位

自然電位とは金属のある環境における電位のことで，自然電位が相対的に低いほど腐食が起こりやすいことを表す．自然電位測定法とは，コンクリート中の鉄筋が置かれている環境によって鉄筋表面の自然電位が変化することを利用し，これを測ることによって鉄筋腐食の可能性を調べる方法である．鉄筋が腐食しているアノード部の電位は低くなる方向(卑側)に変化することになり，この負の電荷を検出して鉄筋の腐食傾向を評価する．自然電位による腐食可能性の代表的な評価基準として ASTMC876 がある(表 2.1)．

表 2.1・ASTMC876 によるコンクリート中鉄筋の腐食判定

自然電位(mV vs. Ag/AgCl)	鉄筋腐食の可能性
-319.6+2.0×(t-25)≦E	90%以上の確率で腐食なし
-469.6+2.0×(t-25)≦E≦-319.6+2.0×(t-25)	不確定
E≦-469.6+2.0×(t-25)	90%以上の確率で腐食あり

ただし E:自然電位，t:温度

実際の電位測定は，コンクリート表面に照合電極(飽和塩化銀電極[Ag/ AgCl])を設置し，内部の測定を行う．水を含ませたスポンジを介して，測定対象の鉄筋真上のコンクリート表面に照合電極を接触させる．測定には小型腐食モニタ ModelCT-7（理研電子(株)製）を用いる．測定概要図を図 2.1 に示す．

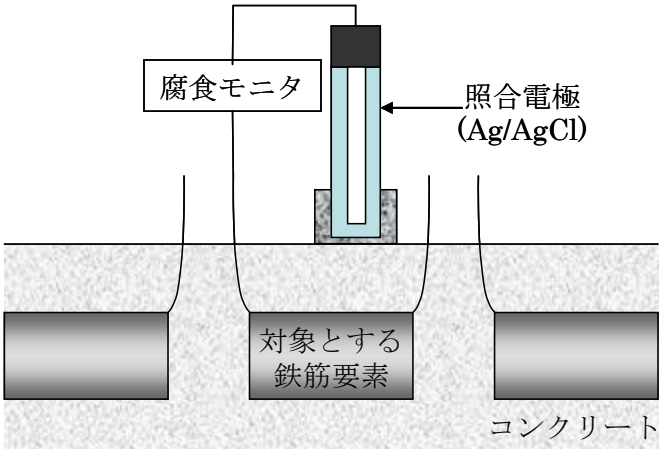

図 2.1　自然電位測定概要

2.2　分極抵抗

コンクリートと鉄筋の界面では電気二重層と呼ばれる厚さが数Å程度の層が形成され，この層が持つ電気抵抗を分極抵抗という．分極抵抗が低いほど回路の電流は大きくなり，

電気量と腐食量は比例することから，鉄筋の腐食速度はより大きいと考えられる．分極抵抗から推定された腐食電流によって，腐食速度について定量的な評価を行おうとする方法が分極抵抗法である．

分極抵抗の測定は，自然電位と同様に小型腐食モニタ ModelCT-7 を用いて測定する．測定概要図を図 2.2 に示す．

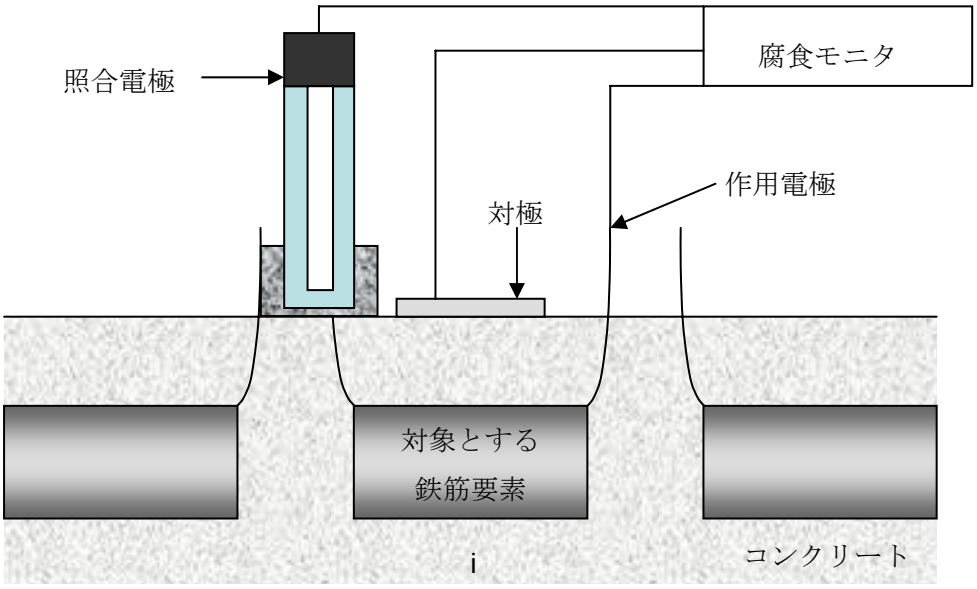

図 2.2　分極抵抗測定概要

測定された分極抵抗から式(2.1)を用いて電流密度を推定することも可能である．

$$I = \frac{K}{R_p \times S} \tag{2.1}$$

ただし，I: 鉄筋を流れる電流密度［μA/cm^2］，R_p ：分極抵抗[Ω]，S: 鉄筋の表面積[cm^2]，K: Stern-Geary 定数(=0.0209)

さらに式(1.4)より，ここで得られた電流密度を腐食速度に変換することも可能である．

2.3　光学顕微鏡

光学顕微鏡は，対物レンズによって標本物体の拡大像をつくり，その拡大像を接眼レンズによってさらに大きな拡大像をつくる装置である．装置原理を図 2.3 に示す．標本物体を AB とすると，まず対物レンズ(ob)によって，倒立実像の 1 次像(拡大像)A’B’をつくる．次に接眼レンズ(oc)をその前側焦点よりも接眼レンズ側にこの 1 次像 A’B’が配置されるようにすることによって，さらに拡大された正立虚像 A"B"がつくり，肉眼の位置に配置することによって，拡大像を観察する．つまり，観察される最終像は倒立の虚像となる．こ

のように倒立実像をつくる対物レンズと，正立虚像をつくる接眼レンズを組み合わせて拡大像をつくる形式の顕微鏡は複式顕微鏡と呼ばれ，一般的に，光学顕微鏡の観察光学系はこの複式顕微鏡を基本としている．一方，対物レンズで拡大された倒立実像を直接観察する形式のものは，単式顕微鏡と呼ばれ，近年普及が拡大しているテレビ観察は CCD カメラ等でこの倒立実像を直接に撮像する形であるため，単式顕微鏡の光学系であるといえる．

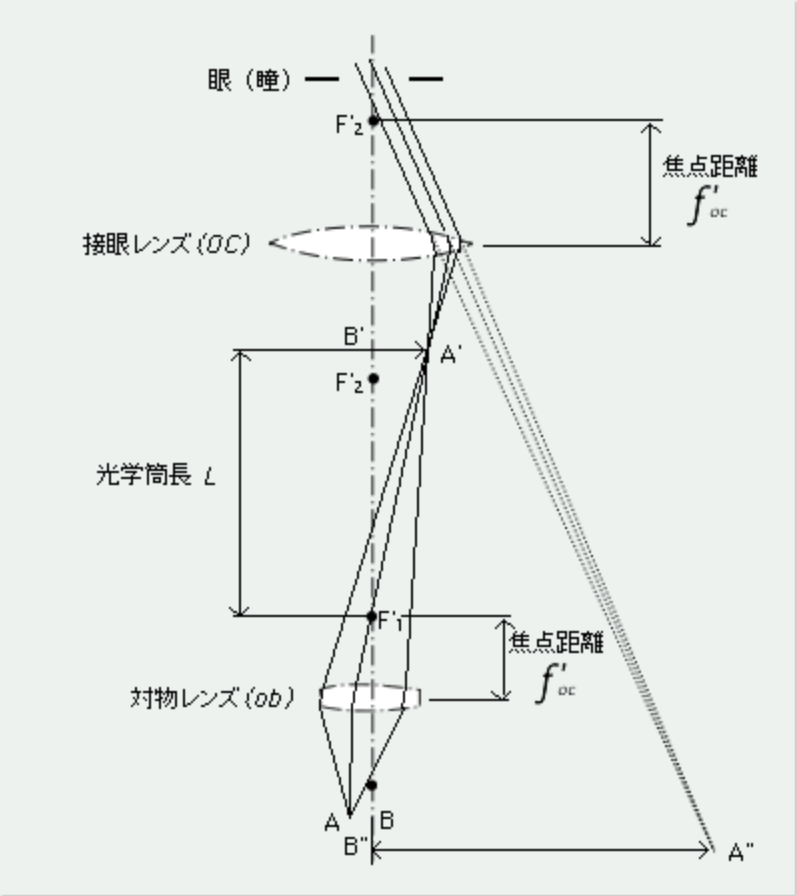

図 2.3　光学顕微鏡の原理

[前試問]

1．構造物の維持管理はなぜ行なうべきなのか，また非破壊試験の重要性に関して述べなさい．

2．鋼材，コンクリートそれぞれの長所と短所を述べ，鉄筋とコンクリートの補完関係について述べなさい．

3．鋼材の腐食はどのようにして起こるのか述べなさい．

4．鋼材の腐食と塩害，鋼材の腐食と中性化について述べなさい．

5．マクロセル腐食，ミクロセル腐食について述べなさい．

6．自然電位の測定および分極抵抗の測定原理を述べなさい．

7．アレニウス則について述べなさい．

8. 鋼材の腐食と温度の影響について述べなさい.

[実験]

1. 室温におけるコンクリート中鉄筋の自然電位および分極抵抗を測定しなさい. また 40℃環境における自然電位および分極抵抗を測定しなさい.

2. コンクリート中から鉄筋を取り出し，腐食の状態を観察し，光学顕微鏡にて腐食の広がりや腐食深さを測定しなさい.

*自然電位および分極抵抗の測定方法

機器操作手順（写真 1～3 参照）

下記の操作方法により，自然電位と分極抵抗を同時に求める.

1. 測定するコンクリート表面を水で湿らし，乾くまで待つ（毎回の測定で表面の含水状態を同じにするため）
2. 参照電極，対極にキムワイプをまいて水で湿らせる.
3. 腐食計の電源を入れる
4. 測定端子（黒・赤・緑のクリップがついているもの）を，次のように接続.
   - ・黒のクリップ（白いコード）・・・鉄筋から出ている導線に接続
   - ・赤のクリップ（オレンジのコード）・・・対極に接続
   - ・緑のクリップ（緑のコード）・・・参照電極（AgCl 溶液の入った電極）に接続
5. 対極と参照電極を計測する鉄筋の真上のコンクリート面に置く. 参照電極は下に確実に押し当てられるようにゴムつきのおもりを使う. 対極にもおもりを載せる.
6. MEAS キーを押して 10 分程度待つ.
7. 表示盤に得られた以下の電位，抵抗値をノートにメモする.

   Ep・・・自然電位，Rt・・・全抵抗，Rs・・・溶液抵抗
8. STOP キーを押して, 次の測定箇所へ電極を移動させ, MEAS キーで再び測定する.
9. 測定後，以下の式より分極抵抗を求める.

   Rp（分極抵抗）= Rt － Rs

※　MEAS キーを押す際，電極と対極が乾いていれば適宜水分を補充し，通電性を確保する.

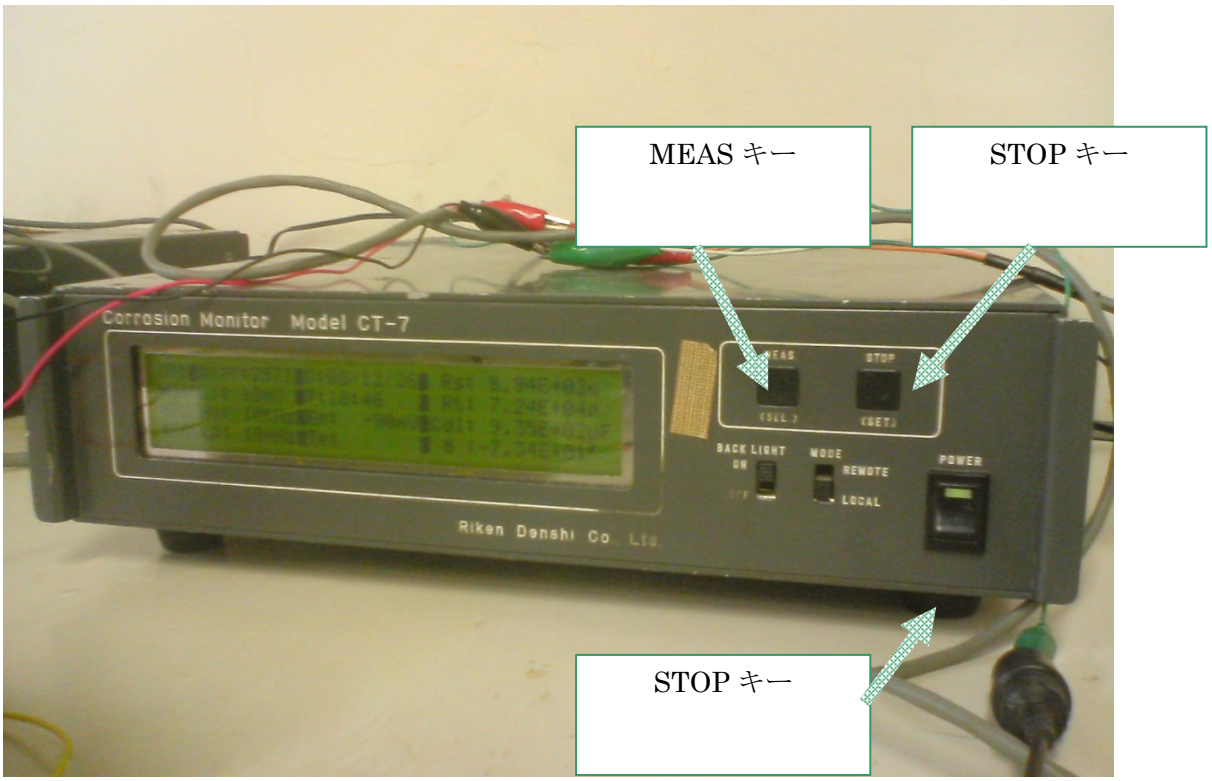

写真 1・測定装置前面

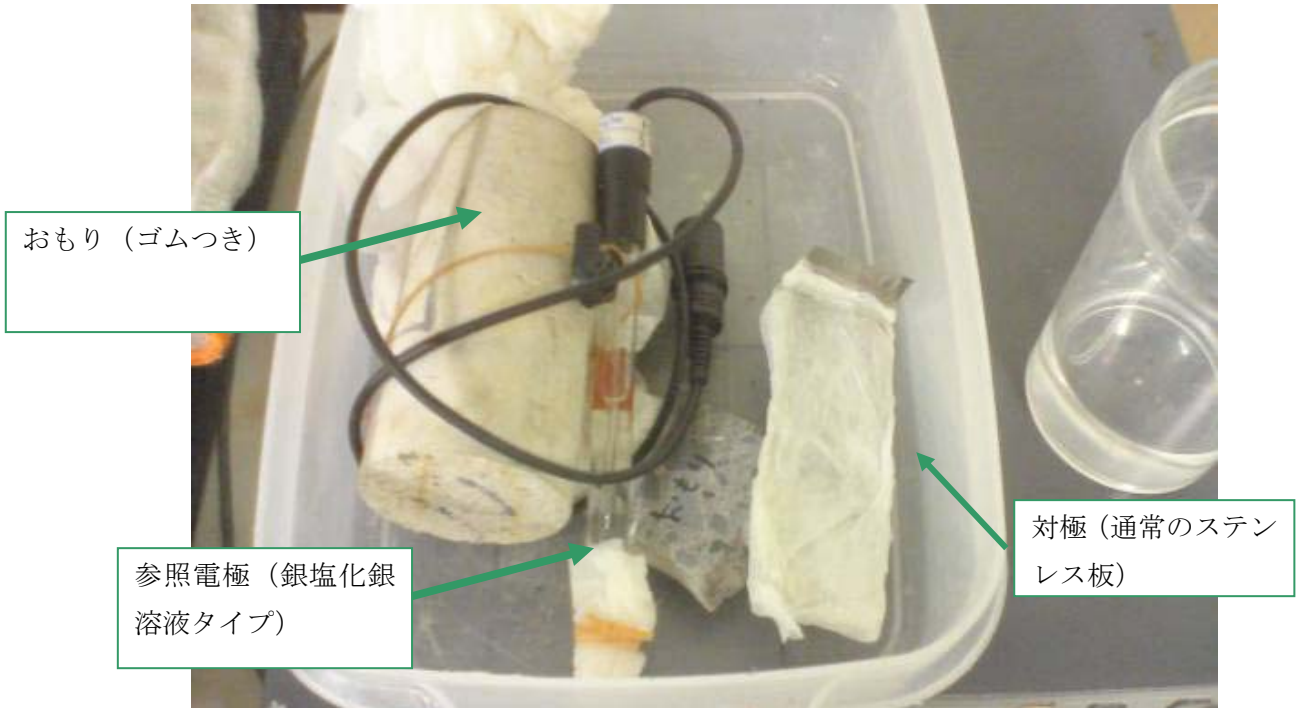

写真 2・測定端子

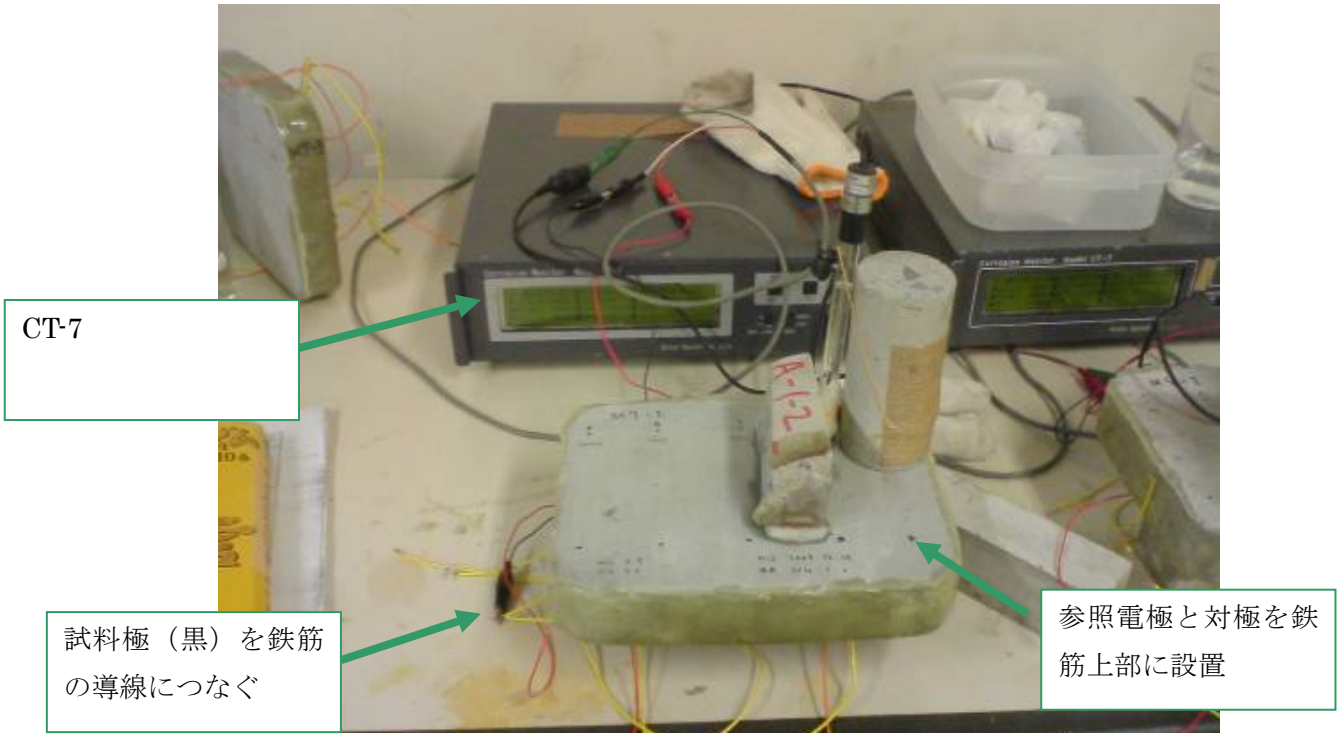

写真 3・測定風景

[後試問]

1．自然電位の測定および分極抵抗の測定結果をまとめて比較考察しなさい．

2．40℃環境における自然電位および分極抵抗の測定結果をまとめて，室温における測定結果と比較考察しなさい．またアレニウス則との関連性について考察しなさい．

3．腐食の状態や腐食の広がり，腐食深さの測定結果をまとめて比較考察しなさい．

4．自然電位の測定および分極抵抗の測定結果と実際の腐食の状態とをまとめて比較考察し，マクロセル腐食，ミクロセル腐食との関係性を考察しなさい．