論文　硫酸イオンによる高pH水溶液中鉄筋の不動態皮膜破壊に関する検討

橋本　永手[*1]・加藤　佳孝[*2]

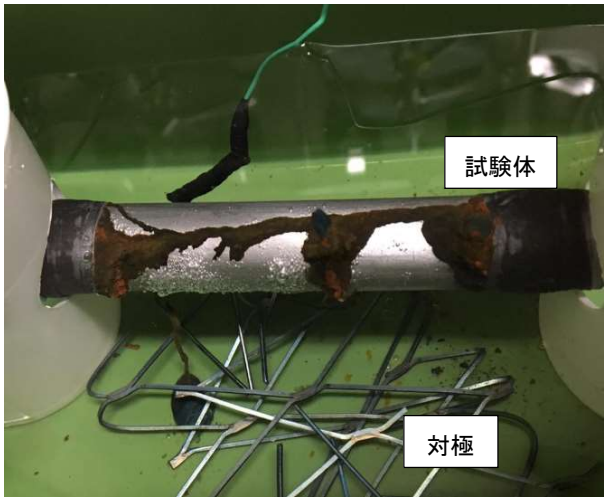
要旨：本研究では，高 pH 水溶液中の鉄筋に生成する不動態皮膜が硫酸イオンで破壊される様子を観測し，不動態皮膜が破壊される際の硫酸イオン濃度は，ハロゲン化物イオンの代表である塩化物イオンと同様に鉄筋電位と指数関係にあることがわかった。また，表面観察から，硫酸イオンによる不動態皮膜破壊も塩化物イオンと同様に局部腐食を形成していた。さらに，硫酸イオンによる腐食現象は，錯体化学の観点から導出した不動態皮膜破壊モデルで説明可能であり，実験と理論の双方から硫酸イオンで不動態皮膜が破壊する可能性が示された。

キーワード：不動態皮膜，錯体化学，硫酸イオン，架橋，水素結合

1.　はじめに

高 pH 水溶液中の鉄は表面に不動態皮膜が生成し，高い耐食性を有する[例えば 1)]。コンクリートの細孔溶液も高 pH 水溶液であることから，コンクリート中の鉄筋も不動態皮膜を生成していると考えられている[2)]。また，ハロゲン化物イオンが存在する環境では，不動態皮膜は破壊され，高 pH 中であっても腐食が発生することも広く知られている[3)]。さらに，既往の研究[4)]では，硫酸イオンが含まれる水溶液中では，硫酸イオンがインヒビターとして働き，塩化物イオンによる不動態皮膜破壊を抑制すると報告されている。コンクリートの細孔溶液にも硫酸イオンが含まれる[5)]ことから，コンクリート中鉄筋は一般的なアルカリ性水溶液中よりも不動態皮膜破壊が抑制される可能性がある。しかし，この論文は中性水溶液中のステンレスが生成した不動態皮膜の検討例であるため，高 pH 水溶液中鉄筋が生成した不動態皮膜でもインヒビター効果が得られることを確認する必要がある。

そこで，0.02M の硫酸ナトリウムを含む pH12.5 の水溶液に鉄筋を浸せきし，2.で示す実験手法で不動態皮膜が破壊する際の臨界塩化物イオン濃度（以降，皮膜破壊臨界塩化物イオン濃度とする。）を測定した。なお，鉄筋の電位は-150mV vs. SSE に設定した。当該条件で 24 時間浸せき後の鉄筋の表面状態を観察したところ，塩化物イオンが無添加であるにもかかわらず，不動態皮膜が破壊され腐食が発生していた。**図－1** が鉄筋表面の様子である。以降，再実験でも同様の結果が得られたことから，高 pH 水溶液中の鉄筋が生成する不動態皮膜に対しては，硫酸イオンはインヒビターとして機能せず，ハロゲン化物イオンと同様に破壊作用がある可能性を否定できない。高 pH 水溶液中の鉄筋が生成する不動態皮膜が，硫酸イオンにより破壊されるとする既往の研究は僅少であり，現象を精緻に観測する必要がある。



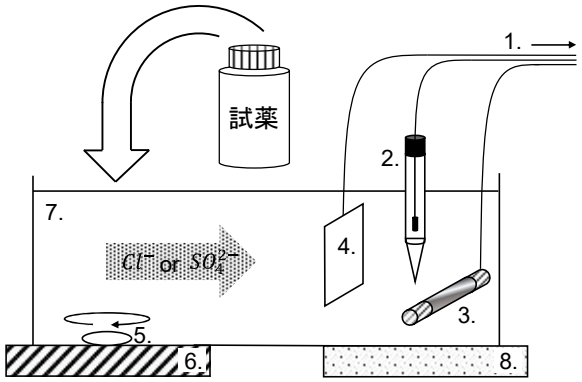
図－1　硫酸イオンを含む高 pH 水溶液中鉄筋の様子

本研究では，高 pH 水溶液中鉄筋の不動態皮膜が硫酸イオンで破壊する現象を観測し，その際の硫酸イオン濃度を実験的に把握した。また，錯体化学の観点から不動態皮膜がハロゲン化物イオンのみならず硫酸イオンでも破壊する可能性を考察した。

2.　実験概要[6)]

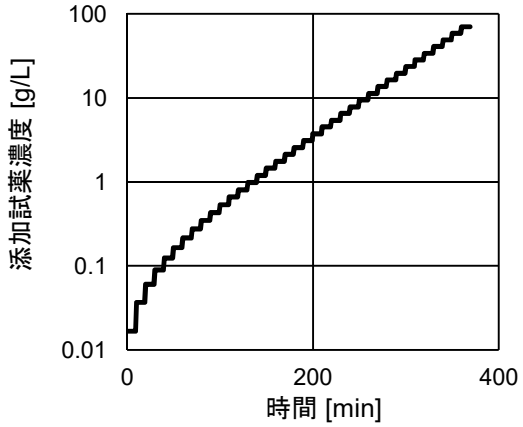
筆者らは既報[6)]で，不動態皮膜破壊臨界塩化物イオン濃度を定量化する手法を提案した。本実験でも同様の手法で塩化物イオンの代わりに硫酸ナトリウムを添加し，不動態皮膜が破壊する際の硫酸イオン（以降，皮膜破壊臨界硫酸イオン濃度とする）と鉄筋電位の関係を定量化する。また，比較として皮膜破壊臨界塩化物イオン濃度と鉄筋電位の関係も定量化する。なお，試験溶液の水温は 20 度で，大気下 24 時間のエアレーション後に実験した。

*1 東京理科大学大学院　理工学研究科土木工学専攻　（学生会員）
*2 東京理科大学　理工学部土木工学科　教授　博（工）　（正会員）

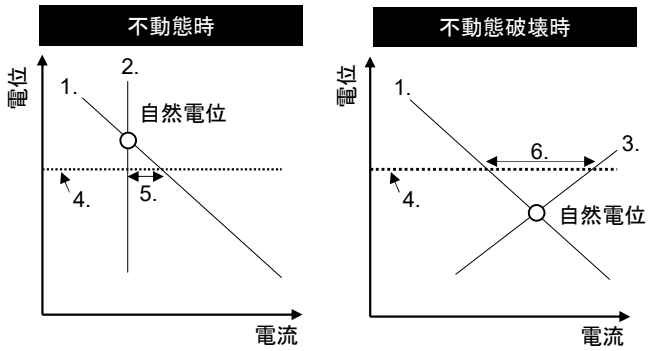


1. ポテンショスタットへ
2. 照合電極
3. 試験体
4. 対極
5. 撹拌子
6. スターラー
7. 試験溶液
8. 発泡スチロール

図－2　実験概要

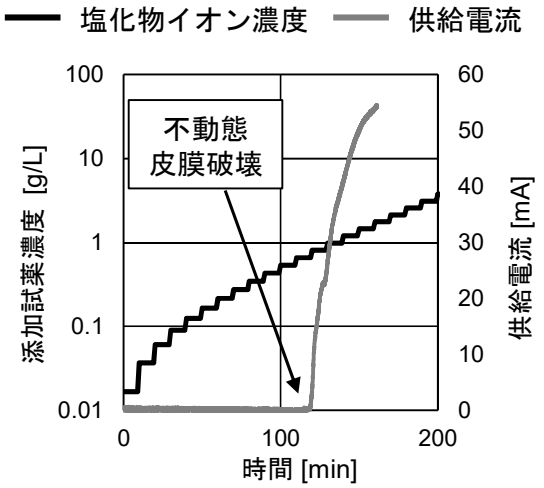


図－3　試験溶液の塩化物イオン濃度の変化



1. カソード内部分極曲線
2. アノード内部分極曲線(不動態時)
3. アノード内部分極曲線(不動態破壊時)
4. 設定電位
5. 供給電流(不動態時)
6. 供給電流(不動態破壊時)

図－4　不動態皮膜が破壊している試験体としていない試験体の分極曲線



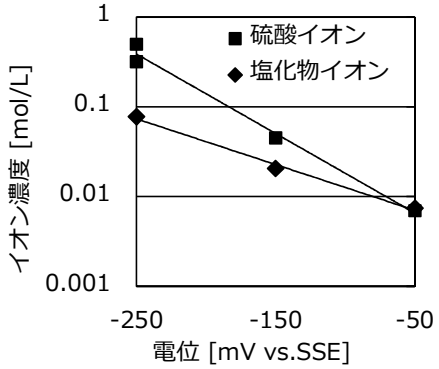
図－5　試験溶液の塩化物イオン濃度の変化

図－2 は実験の模式図である。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，両端を防水テープで被覆した。試験溶液の pH はコンクリート細孔溶液の pH [例えば7)]を参考に 12.5，試験体の電位はコンクリート中鉄筋の一般的な電位[例えば8)]を参考に-50，-150，-250mV vs.SSE に設定した。試験溶液の pH は水酸化ナトリウムで調整した。試験体を試験溶液に浸せきさせ，試験体電位はポテンショスタットで制御した。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。ポテンショスタットが供給している電流（以降，供給電流）をデータロガーで 1 秒おきに測定した。試験溶液の容積は 6L である。試験溶液をスターラーで攪拌しながら，不動態皮膜が破壊するまで試薬を添加した。なお，スターラーの磁力が，試験体に影響を与えないように，試験体とスターラーは 30cm 以上離した。試薬は式(1)に示す規定量を 10 分おきに添加した。

$$\delta_{ion} = 0.1 \times 1.2^{(\text{滴定回数}-1)} \quad (1)$$

ここに，δ_{ion}は試薬の添加量[g]である。ビーカー内の試薬濃度と時間の関係を計算すると**図－3** の通りとなる。

次に，不動態皮膜の破壊の判断方法を，鉄筋の分極曲線の模式図を用いて説明する。**図－4** に鉄筋の分極曲線の模式図を示す。図中 1.はカソード内部分極曲線，2.は不動態状態のアノード内部分極曲線，3.は皮膜破壊時のアノード内部分極曲線，4.は設定電位である。供給電流はアノード内部分極曲線とカソード内部分極曲線の差分に相当する。すなわち，不動態時の供給電流は矢印 5.で表され，皮膜破壊時の供給電流は矢印 6.で表される。したがって，試薬の添加により不動態皮膜が破壊されると供給電流が矢印 5.から 6.に変化する。本研究では，このような供給電流の変化を観測することで，不動態皮膜の破壊を判断した。**図－5** は本実験中の供給電流の一例である。図の例では，試験溶液の塩化ナトリウム濃度が



図－6　皮膜破壊臨界イオン濃度と電位の関係

0.806g/L になった時, 供給電流が急変していることから，この例での皮膜破壊臨界塩化物イオン濃度は 0.0138mol/L となる。

3.　実験結果

図－6 に皮膜破壊臨界硫酸イオン濃度と電位の関係および皮膜破壊臨界塩化物イオン濃度と電位の関係を示す。両試薬共に不動態皮膜が破壊する際の臨界イオン濃度は，鉄筋電位を従属変数とする指数関数で表現できることが示唆された。**図－7** は本実験で腐食した試験体の例である。試験体の表面は腐食箇所と健全箇所に分かれ，塩化物イオンによる不動態皮膜破壊と同様に硫酸イオンによる不動態皮膜破壊も局部腐食を形成することが分かる。これらの結果を次章で考察する。

4.　不動態皮膜破壊メカニズム

ハロゲン化物イオン以外の陰イオンで不動態皮膜の破壊を論じた先行研究はごく僅かであり，高 pH 水溶液中の鉄筋が生成した不動態皮膜が硫酸イオンにより破壊することは一般的な知見ではないと思われる。そこで不動態皮膜の破壊メカニズムを考察し，実験結果の妥当性を精査する。

はじめに不動態皮膜の破壊を論ずる準備段階として不動態皮膜生成メカニズムを構築し，既往の研究との整合性を確認する。その上で不動態皮膜の破壊メカニズムを構築し，高 pH 水溶液中の鉄筋が生成した不動態皮膜が硫酸イオンにより破壊する可能性を考察する。

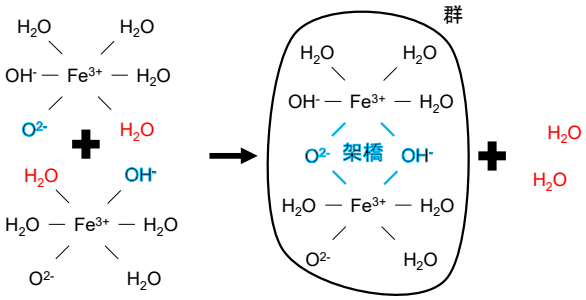
4.1 不動態皮膜の生成

鉄を水溶液に浸せきすると，鉄から 2 価の鉄イオンが放出される。これを化学式で表せば次の通りである。

$$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad (2)$$

不動態皮膜がすでに生成している場合であっても，2 価の鉄イオンは不動態皮膜中を拡散移動し，やがて水溶

図－7　塩化物イオンおよび硫酸イオンによる腐食状態



図－8　Fe 錯体同士の架橋

液中に溶出する。これらの 2 価の鉄イオンは溶存酸素を含む水溶液と接すると次式の反応で 3 価の鉄イオンに変化する [9]。

$$4H^{+} + O_2 + 4Fe^{2+} \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \qquad (3)$$

また，3 価の鉄イオンは周囲に多数存在する水分子と配位結合し水和イオンになる。この反応を化学式で表せば次の通りである [10]。

$$Fe^{3+} + 6H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+} \qquad (4)$$

このように生成された 3 価の鉄水和イオン中の水和水は高 pH 水溶液であれば，周囲に多数存在している水酸化物イオンと次式のように錯イオンを形成する [11]。

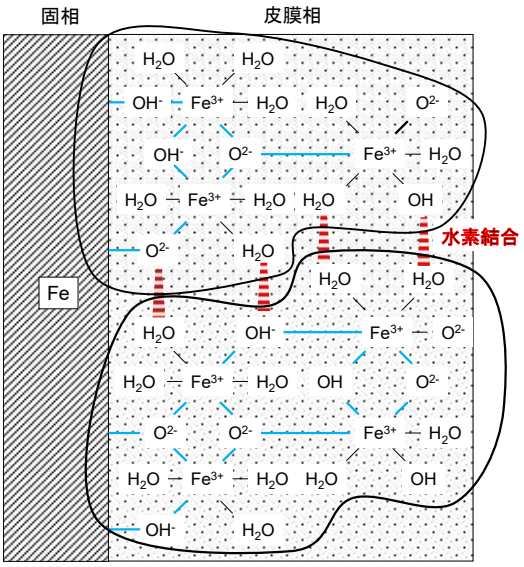
$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 2OH^{-} \leftrightarrow [FeOH_2(H_2O)_4]^{+} + 2H_2O \qquad (5)$$

さらに，皮膜中の水酸化物イオンは水素イオンを放出し酸素イオンとなる。これを化学式で表せば次の通りである [11]。

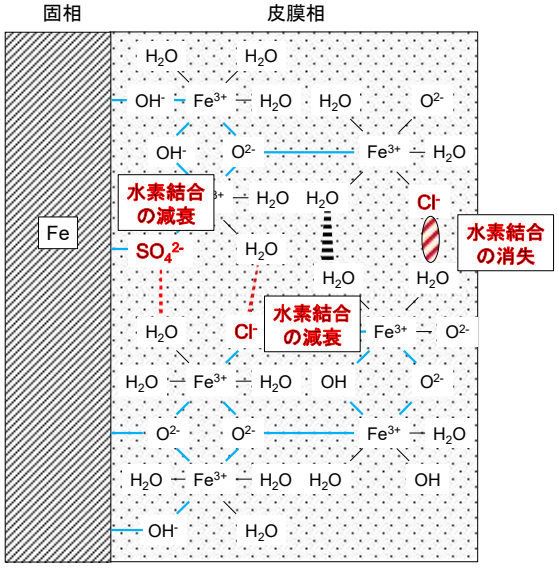
$$[FeOH_2(H_2O)_4]^{+} \rightarrow [FeOOH(H_2O)_4] + H^{+} \qquad (6)$$

式(5)の反応が大きく右向きに偏っていると仮定すると，不動態皮膜の表面の *Fe* 錯体の組成は *FeOOH* となる。

次に，不動態皮膜中 *Fe* 錯体同士の結合を考える。**図－8** に不動態皮膜中 *Fe* 錯体同士の結合の例を示す。周囲に水分子が極端に少ない環境では *Fe* 錯体中の水酸化物イオンや酸素イオンは他の鉄イオンの水和水を脱水し，*Fe*



図－9　不動態皮膜の概念図



図－10　不動態皮膜破壊の概念図

錯体同士および鉄素地と錯体が架橋を形成する。この架橋作用により形成された多核の錯体を本研究では“群”と定義する。**図－9** に不動態皮膜の概念図を示す（図中の青線が架橋，赤点線が水素結合を意味する）。群中には水素原子や酸素原子が多く含まれることから，相互に水素結合していると考えられる。このように，錯体同士が架橋により生成した緻密な群が，水素結合により互いに連結している状態が不動態皮膜である。

このような理論のもと不動態皮膜の厚さ方向の組成変化を考える。不動態皮膜表面では水溶液と接しており水分子を豊富に含むことから，架橋作用が進展せず *FeOOH* が主な組成となるが，皮膜内部では水分子が欠乏するため架橋作用が進展し脱水により鉄酸化物に近い組成になっていると考えられる。大塚らの既往の研究[12]によると，「明らかに内層は，さび層などで考えられている外層の *FeOOH* とは異なっており，酸化物からなっていると考えて良いであろう。さびに近い外層はオキシ水酸化物であり，この膜が水溶液内で酸化物へ変わっていくことはない。一方，内層の不動態皮膜は酸化物に近いものである。内層は，しかし，水との反応で生成した皮膜であるので通常は水酸化物あるいはオキシ水酸化物になるはずであるが，何らかの脱水作用が働いているであろう。」との記述があり，本モデルと整合性が高い。

4.2 不動態皮膜の破壊

溶液中にハロゲン化物イオンや硫酸イオンが存在する場合について考える。ハロゲン化物イオンや硫酸イオンが，不動態皮膜中の *Fe* 錯体に与える影響は様々な可能性があり，次の通り列挙できる。

i)　ハロゲン化物イオンや硫酸イオンが *Fe* 錯体中の水和水と置換し，*Fe* 錯体が錯イオンとなって溶液中に溶出する。

ii)　ハロゲン化物イオンや硫酸イオンが *Fe* 錯体中の水酸化物イオンや酸素イオンと置換し，架橋構造を破壊する。

iii)　ハロゲン化物イオンや硫酸イオンが *Fe* 錯体中の水酸化物イオンや酸素イオンと置換し，群同士の水素結合を弱める。

i)，ii)は *Fe* 錯体自体が破壊される仮説であり，不動態皮膜は表面から均一に水溶液中に溶出する。したがって，不動態皮膜は鉄筋表面で均一に破壊すると予想される。一方，iii)では，錯体自体は破壊されず群同士の水素結合が弱まることから，群同士の結合部から局所的に腐食すると考えられる。**図－7** の通り，ハロゲン化物イオンや硫酸イオンによる不動態皮膜破壊は局所的であることから，iii)の仮説が最も確からしいと考えられる。

図－10 は，iii)の仮説に基づいてハロゲン化物イオンや硫酸イオンによって不動態皮膜が破壊した場合の概念図である。不動態皮膜表面に存在するハロゲン化物イオンや硫酸イオンは不動態皮膜中に浸透し，ハロゲン化物イオンは水酸化物イオンと硫酸イオンは酸素イオンと置換する。この反応を式で表せば次の通りである。

$$FeOOH(H_2O)_4 + \chi^- \leftrightarrow FeO\chi(H_2O)_4 + OH^- \quad (7)$$

$$FeOOH(H_2O)_4 + SO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow FeSO_4O(H_2O)_4 + OH^- \quad (8)$$

ここに，χはハロゲン原子である。

式(7), (8)の反応前後の反応サイトの水素結合力を考える。皮膜中の水酸化物イオンや酸素イオンは，周囲に存在する陰性原子とあるいは水素原子と水素結合を形成

している。水酸化物イオンや酸素イオンがハロゲン化物イオンや硫酸イオンと置換することで，反応サイトの電気陰性度が下がり，水素結合が消失あるいは水素結合力が減衰すると考えらえる。群同士の結合力は複数の水素結合の総和で維持しており，反応(7)，(8)による反応サイトの水素結合の消失あるいは水素結合力の減衰に従い，群同士の結合力も低下する。群同士の結合力がある程度低下すれば，分子運動に耐えられなくなり，不動態皮膜の破壊に至ると考えられる。以上の理論より，不動態皮膜の破壊条件は，置換反応の生成物の濃度と *FeOOH* の濃度がある臨界割合に達する事であると整理でき，これは次の不等式で表現できる。

$$\xi_{\chi^-} > \frac{a_{[FeO\chi(H_2O)_4]}}{a_{[FeOOH(H_2O)_4]}} \tag{9}$$

$$\xi_{SO_4^{2-}} > \frac{a_{[FeSO_4O(H_2O)_4]}}{a_{[FeOOH(H_2O)_4]}} \tag{10}$$

ここに，ξ_iは物質 i の置換反応の生成物の濃度と *FeOOH* の濃度の臨界割合，a_iは物質 i の活量[mol/L]である。なお，活量と濃度は比例関係にあることから，ここでは，濃度を活量に読み替えている。

一方，式(7)，(8)の両辺の化学ポテンシャルの平衡式より置換反応の生成物の濃度と *FeOOH* の濃度の割合は次の通り表現できる。

$$\frac{a_{[FeO\chi(H_2O)_4]}}{a_{[FeOOH(H_2O)_4]}} = \frac{a_{\chi^-}}{a_{OH^-}} EXP(\Delta G^0_{(7)}) \tag{11}$$

$$\frac{a_{[FeSO_4O(H_2O)_4]}}{a_{[FeOOH(H_2O)_4]}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{OH^-}} EXP(\Delta G^0_{(8)}) \tag{12}$$

ここに，$\Delta G^0_{(j)}$は反応式(j)の標準ギブスエネルギー変化である。

式(9)，(10)に式(11)，(12)を代入し，ハロゲン化物イオン濃度および硫酸イオン濃度について解けば次の通りである。

$$\xi_{\chi^-} > a_{\chi^-} \cdot 10^{pH} EXP(\Delta G^0_{(7)}) \tag{13}$$

$$\xi_{SO_4^{2-}} > a_{SO_4^{2-}} \cdot K_w \cdot 100^{pH} EXP(\Delta G^0_{(8)}) \tag{14}$$

ここに，K_wは水のイオン積である。

したがって，不動態皮膜破壊条件は，ハロゲン化物イオン濃度や硫酸イオン濃度と皮膜中の pH により決定すると考えられる。また，式より pH 依存性は，ハロゲン化物イオンと硫酸イオンで 10 倍異なることが想定される。

次に，**図－6** のように皮膜破壊臨界塩化物イオンおよび皮膜破壊臨界硫酸イオンが鉄筋電位と指数関係にあることの妥当性を考察する。式(3)が進行すると不動態皮膜中の溶存酸素濃度は低下し，式(2)で生成した 2 価鉄イオンは周囲の水酸化物イオンと結合し沈殿する。これを化学式で表せば次の通りである。

$$Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \tag{15}$$

したがって，式(15)の反応が進むことで，不動態皮膜中の pH は低下すると考えらえる。式(2)の反応が平衡状態にあると仮定し，化学ポテンシャルの平衡式から皮膜中の 2 価の鉄イオン活量を表現すれば次の通りである。

$$a_{Fe^{2+}} = EXP(\Delta G^0_{(1)} + \frac{2F}{RT}\phi_{m/f}) \tag{16}$$

ここに，$\phi_{m/f}$は金属素地(m)／不動態皮膜(f)の電荷移動抵抗による電圧降下[V]，F はファラデー定数[C/mol]，R は気体定数 [J/(K・mol)]，T は絶対温度[K]である。

鉄筋電位と$\phi_{f/s}$が比例関係にあると仮定すれば，2 価の鉄イオン濃度は鉄筋電位の上昇に伴い指数関数的に増加し，皮膜中の pH を減少させると考えられる。式(11)，(12)に示された通り，不動態皮膜の破壊条件は不動態皮膜中の pH の関数であるから，不動態皮膜破壊が破壊するイオン濃度と鉄筋電位の関係は**図－6** のように指数関係になったと推測できる。

以上の議論より，硫酸イオンによる不動態皮膜の破壊が理論的に表現された。

したがって，実験結果および理論モデルの双方から，硫酸イオンにより不動態皮膜が破壊する可能性が示唆された。

5. まとめ

本研究で得られた知見は次の通りである。

- 高 pH 水溶液中鉄筋が生成する不動態皮膜が硫酸イオンおよび塩化物イオンにより破壊する現象を実験観測した。
- 高 pH 水溶液中鉄筋が生成する不動態皮膜が破壊する際の硫酸イオン濃度および塩化物イオン濃度と鉄筋電位は指数関係にある。
- 錯体化学を用いた不動態皮膜破壊モデルを構築し，実験結果とある程度の整合性が確認されたことから，理論的にも高 pH 水溶液中鉄筋が生成する不動態皮膜が硫酸イオンにより破壊する可能性が示唆された。

謝辞：本研究の一部は， SIP インフラ維持管理・更新マネジメント技術の「港湾構造物のライフサイクルマネジメントの高度化のための点検診断および性能評価に関する技術開発」の一環として実施したものである。また，4 年生の新妻夏帆君とは共同で研究を進め，特に実験面での多大な協力をいただきました。感謝の意を表します。

参考文献

1) 瀬野康弘，小林一輔 : 反応性骨材を用いたモルタル供試体における細孔溶液の組成と膨張特性，コンクリート工学論文集，vol.1，p. 29-38，1990.

2) 大野康司，水流徹，春山志郎：コンクリート中における鉄の腐食速度，防蝕技術，vol.29，p. 337-342，1980.
3) L. F. Lin, C. Y. Chao, D.D. Macdonald: A Point Defect Model for Anodic Passive Films II. Chemical Breakdown and Pit Initiation, Journal of The Electrochemical Society, Vol.128, pp. 1194-1198, 1981.
4) H. H. Uhlig：A Modern Look at Pitting Corrosion, Corrosion Engineering Digest, Vol. 19, Issue 4, pp.171-176, 1970.
5) 川村満紀，谷川伸，古東秀文：モルタル中の細孔溶液の組成からみた亜硝酸塩の鉄筋防錆効果，コンクリート工学年次論文集，vol.8，1997.1.
6) 橋本永手，加藤佳孝：塩化物イオンによる鉄筋の不動態皮膜の破壊を定量的に把握する実験手法の提案，コンクリート工学年次論文集，Vol.40，pp.945-950，2018.7.
7) 川村満紀，谷川伸，古東秀文：モルタル中の細孔溶液の組成からみた亜硝酸塩の鉄筋防錆効果，コンクリート工学年次論文集，vol.8，1997.1.
8) 染谷望：電気化学的手法による塩害環境下コンクリート構造物の鋼材腐食評価の精度向上，東京理科大学学位論文，pp.87-90，2016.
9) 日根文男保，田昌樹：Fe^{2+}の溶存酸素による酸化反応，材料，vol.23，pp.654-659，1974.
10) 大村優：溶液内の錯体化学入門，共立出版株式会社，pp.32-42，1991.
11) Go Okamoto: Passive Film Of 18-8 Stainless Steel Structure and Its Function, Corrosion Science, vol.13, pp.471-489, 1973.
12) 大塚俊明: 不動態，不動態皮膜の研究の進歩と将来，材料と環境，vol.63，pp.121-126，2014.