

[1068] 塗装されたコンクリート中の鉄筋腐食の電気化学的評価法に関する研究

正会員 ○多記 徹 (大日本塗料中央研究所)

田辺弘往 (大日本塗料中央研究所)

正会員 片脇清士 (建設省土木研究所化学研究室)

1. まえがき

コンクリート構造物中の鉄筋が腐食すると、体積膨張により、コンクリートにひびわれが発生し、ひどい場合は崩壊に到るなど深刻な事態を引き起すため、近年来、鉄筋腐食のメカニズムの解明がさかんに試みられている。コンクリート中の鉄筋が腐食する原因は Cl^- による不働態皮膜の破壊、あるいはコンクリートの中性化などが考えられるが、コンクリートの中性化進行速度は一般に遅く、多くの場合、表面から2-3cmどまりと考えられており、鉄筋の腐食は主として Cl^- に起因すると考えてよいと思われる。外部からの Cl^- の侵入を防ぐにはコンクリート表面を塗装すれば良いと考えられ、また既に内部に Cl^- を含む場合も塗装することにより水分の侵入を防げば Cl^- が移動して鉄筋に達するのを抑制できると思われる。

元来、コンクリート中の鉄筋腐食の評価法としては、実構造物では自然電位測定、実験室的には電位走査法による分極試験[1]などが行なわれているが、これらの研究はいずれも無塗装のコンクリートを対象としており、塗膜を介しての測定は、一般に塗膜の電気抵抗が高いために、塗膜抵抗の補償ができず困難とされている。一方、カレントインタラプター法は短時間で測定できると同時に、塗装鋼の金属界面と塗膜におけるような時定数の大きく異なる2つの分極現象を分離できるために、高抵抗塗膜下の分極現象の測定が可能であり、筆者らは既に塗装鋼板の塗膜下腐食の観測にカレントインタラプター法を適用し、良好な結果を得ており[2]、本研究においても適用可能と考え、検討した。

2. 実験概要

2.1 実験目的

塗装されたコンクリート中の鉄筋腐食の評価試験法として、電気化学的方法の適用、主としてカレントインタラプター法の検討、および既に内部に塩素イオンを含有しているコンクリートの表面を塗装することによる鉄筋腐食抑制効果の確認を目的として実験を行なった。

2.2 実験方法

2.2.1 供試体作製

供試体のコンクリート配合は表1によった。内部に塩素イオンを含有するコンクリートとしては、試薬特級 NaCl をコンクリート中の重量%でそれぞれ0.1、0.5%添加したものを作製した。供試体の形状は図1に示すような、直径10cm、長さ20cmの円柱状のものとし、かぶり厚がそれぞれ2cm、4cmとなるように2本の鉄筋を埋め込んだ。鉄筋はキシレンで脱脂後、予め両端からそれぞれ2.5cmまでビニルエステル樹脂塗料を500 μm 厚に塗布してシールし、24時間乾燥後用いた。供試体の打設においては、かぶり厚2cmおよび4cmになるように鉄筋を保持するための穴を2ヶ所に開けたアクリル板を紙製型枠の上下に固定してコンクリートを固めた。また打設時に棒状バイブレーターを用いて十分に脱泡を行なった。供試体は打設後、濡れたウエスをかぶせて20℃の恒温室に保管し、24時間後に脱型してプラスチックのコンテナーに入れ、濡

表1 コンクリートの配合

No.	NaCl 量 (wt %)	W (kg)	C ¹⁾ (kg)	S ²⁾ (kg)	G ³⁾ (kg)	W/C (wt %)	s/a (wt %)	AE剤 ⁴⁾ (g)	NaCl ⁵⁾ (kg)	スランブ (cm)	空気量 (%)
1	0	173	362	694	993	50	40	994	—	10.9	1.7
2	0.1								2.22	17.8	1.7
3	0.5								11.10	13.1	1.8

備考 1) 三菱セメント(株)製 普通ポルトランドセメント
 2) F川産細骨材, 表面水率1.18%
 3) K産粗骨材
 粒度分布 20 - 10 (mm) 77 (%)
 10 - 5 23 (%)
 4) ポゾリス物産(株)製 AE剤, ポゾリス 70A4 (4倍液)
 5) 和光純薬工業(株)製, 試薬特級

れウエスをかぶせた上でフタをして密閉し、4週間養生後取りだし、2週間室温で乾燥した後、ディスクサンダー(CC#50ペーパー使用)でケレン後、上端、下端をビニルエステル樹脂塗料で3mm厚にシールし、24時間後各種試験に供した。

塗装は表2に示す塗装系により行なった。エポキシ樹脂プライマー、エポキシ樹脂塗料中塗、ポリウレタン樹脂塗料上塗、柔軟型ポリウレタン樹脂塗料中塗、柔軟型ポリウレタン樹脂塗料上塗は塗布量で膜厚管理を行ない、ビニルエステル樹脂塗料中塗は、ウエット膜厚を管理した。塗装はビニルエステル樹脂塗料中塗のみエアスプレーで行ない、他はハケで行なった。また無塗装供試体については、かぶり厚に与える影響が大きいと思われる大きな穴についてはエポキシ樹脂パテで穴埋めをし、他の供試体についてはパテを使わず、使用する塗料で穴埋めを行なった。

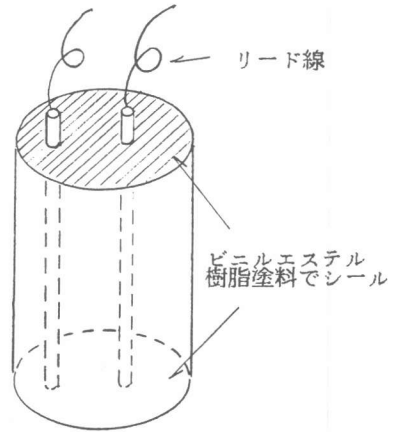


図1 測定に用いた供試体

2.2.2 供試体の劣化促進法

供試体は噴霧ノズルとタイマーを組合わせた散水装置をセットし、1日2回、午前と午後、それぞれ25分間ずつ散水を行なう、散水暴露を行なった。

2.2.3 評価試験法

全ての供試体は散水暴露により促進劣化を行ない、経時的に以下の電気化学的測定を行なった。

a) 自然電位の測定

(イ) 図2に示すように、それぞれの鉄筋の最小かぶり厚の方向に上下各2点、3%食塩

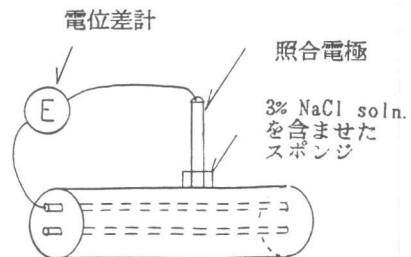


図2 自然電位測定方法

表 2 供試塗装系

NaCl (%)	塗装系		下塗	中塗	上塗
0	無塗装	エポキシパテ (大きな穴のみ)		—	—
	A	エポキシプライマー 0.1 kg/m ²	エポキシ中塗 60 μm	エポキシ中塗 60 μm	ウレタン上塗 30 μm
	B	エポキシプライマー 0.1 kg/m ²	柔軟型ウレタン中塗 60 μm	柔軟型ウレタン中塗 60 μm	柔軟型ウレタン上塗 30 μm
0.1	無塗装	エポキシパテ (大きな穴のみ)		—	—
	A	エポキシプライマー 0.1 kg/m ²	エポキシ中塗 60 μm	エポキシ中塗 60 μm	ウレタン上塗 30 μm
	B	エポキシプライマー 0.1 kg/m ²	柔軟型ウレタン中塗 60 μm	柔軟型ウレタン中塗 60 μm	柔軟型ウレタン上塗 30 μm
	C	エポキシプライマー 0.1 kg/m ²	ビニルエステル中塗 350 μm	ビニルエステル中塗 350 μm	ウレタン上塗 30 μm
0.5	無塗装	エポキシパテ (大きな穴のみ)		—	—
	A	エポキシプライマー 0.1 kg/m ²	エポキシ中塗 60 μm	エポキシ中塗 60 μm	ウレタン上塗 30 μm
	B	エポキシプライマー 0.1 kg/m ²	柔軟型ウレタン中塗 60 μm	柔軟型ウレタン中塗 60 μm	柔軟型ウレタン上塗 30 μm
	C	エポキシプライマー 0.1 kg/m ²	ビニルエステル中塗 350 μm	ビニルエステル中塗 350 μm	ウレタン上塗 30 μm

水を含ませたスポンジをつけた $Ag/AgCl$ 照合電極を用いて鉄筋の自然電位を測定した。電極を押しつけて30秒後の電位を読みとった。

(ロ) 分極測定を行なう供試体は散水暴露後、3%食塩水中に1日浸漬してから、この状態で電位の測定を行なった。照合電極には $Ag/AgCl$ 電極を用いた。

b) インピーダンス測定

供試体に塗装した塗膜の経時的な健全度変化を把握するために交流インピーダンスを測定した。散水暴露した供試体の固定箇所、3% $NaCl$ を含むCMCペーストで $5cm \times 5cm$ のアルミ箔を貼り、1時間後に、周波数 200Hz、500Hz、1kHz におけるインピーダンスを測定した。測定箇所は経時的に常に同一部位とした。

2.3 カレントインタラプター法による分極測定

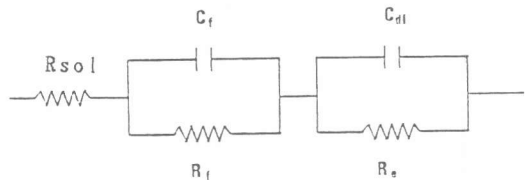
カレントインタラプター法は定電流電解における電流の印加、切断時の分極過渡現象の観測にもとづくもので、測定系が時定数の大きく異なる2つの分極現象からなる場合、これを分離し、観測することが可能である。測定系の等価回路を単純化して表わせれば図3のようになる。筆者らの経験によれば、塗膜の時定数は $10^{-3}sec$ 程度、鉄/3% $NaCl$ soln. 界面の時定数は10sec程度であり、定電流パルス印加時の電位の立ち上り曲線は図4に示すようになる。

塗膜に由来する部分は直線的に立ち上り、鉄界面の分極現象は、指数関数的な電位の上昇を示す。測定は、散水暴露を行なった供試体を24時間、3%食塩水中に浸漬後行ない、カソード方向に10mV以内とし、10秒間微小電流を印加し、 $R_e = \eta / i$ により分極抵抗を求めた [2]。

3. 実験結果と考察

無塗装、塗装系A、B、Cそれぞれについて散水暴露で促進劣化を行ない、前項a)、

(イ)の方法により、内部の鉄筋の自然電位の経時変化を測定した。塗装した供試体はこの方法では測定不能で、無塗装の供試体のみ測定可能であった。無塗装供試体 ($NaCl$ 添加量 0、0.1、0.5%) くり返し4体、鉄筋のかぶり厚2cm、4cmそれぞれにつき各2点の測定値をプロットすると図5のようになり、かなり電位が分散しているが、全体として、経時的に電位が貴方向へ移行する傾向が認められる。 $NaCl$ 添加量 0、0.1%では殆ど差が認められず、0.5%では100-200mV卑な電位となっている。また各測定点において3%食塩水に24時間浸漬し、浸漬状態で測定した自然電位の経時変化を図6および図7に示す。図6は無塗装およびB塗装系の供試体中の鉄筋の自然電位の経時変化を $NaCl$ 添加量 0、0.1、0.5%についてプロットしたもので、実線が塗装系B、破線が無塗装を表す。かぶり厚については2cmと4cmであまり差は認められなかったので、ここではかぶり厚2cmについて述べる。無塗装供試体では $NaCl$ 添加量 0、0.1%で殆ど差が認められず、40日後の-75mV程度から200日後の+30mV付近までほぼ直線的



R_f : 塗膜の抵抗 C_f : 塗膜の電気容量
 R_e : 分極抵抗 C_{dl} : 鉄界面の電気容量

図3 測定系の等価回路

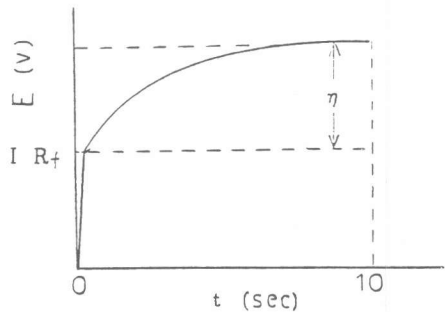


図4 電流印加時の立ち上り曲線

に貴方向へ移行している。またNaCl 添加量 0、0.1 %で無塗装供試体と塗装系B供試体とを比較すると、無塗装の方が貴な電位となっている。塗装系Bの供試体ではNaCl添加量 0、0.1、0.5 %の順に卑な電位となっている。NaCl添加量0.5%においても220日後から420日後にかけて自然電位が貴方向へ移行する傾向が認められる。図7において、NaCl添加量0.5%で無塗装、塗装系A、B、Cの自然電位を比較すると、Aが一番貴な傾向を示し、次に無塗装およびBで、Cは経時的に卑な方向への移行が認められ、420日後には-710 mVという卑な電位となっている。後でも述べるが、Cは塗膜の電気抵抗も非常に高い値を維持しており、塗膜劣化が認められないことと、カレントインタラプター法で測定した分極抵抗値も高い値を維持していることと併せ考えて、塗膜の遮蔽性が非常に高いために、供試体中への酸素の拡散が妨げられる結果、不働態皮膜の形成が妨げられるのではないかと考えられる。1 kHzにおける各供試体の交流抵抗値は図8に示すように、無塗装供試体は $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度と低い値で経時的に上昇する傾向がある。420日後で塗装系A、Bが $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度、Cが $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度の抵抗値を有している。

また周波数 0.2—1 kHz における抵抗の周波数特性をしらべても各塗装系は良好な直線性を保っており、塗膜劣化の傾向は認められない。カレントインタラプター法で測定した分極抵抗値の経時変化を図9に示す。実線が塗装系Bを、破線が無塗装を示す。塗装系Bと無塗装で差が認められ、特にNaCl添加量0.5%で差が大きく表われている。ただしNaCl添加量0.5%では、塗装系Bにおいても分極抵抗が低下する傾向が認められる。また図10より、NaCl添加量0.5%において各塗装系の比較を行なうと、塗装系は全て無塗装のもの比べて分極抵抗が高く、塗装の効果が認められ、Cは特に分極抵抗が高く、420日後においても $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ を維持している。このことは、先に述べたように、塗装系Cは内部の鉄筋が-710 mVという卑な電位になっているにもかかわらず腐食が起こっていないことを示している。試験終了後、供試体を破壊し、内部の鉄筋を観察したところ、まったく腐食は認められず、目視によっても、この

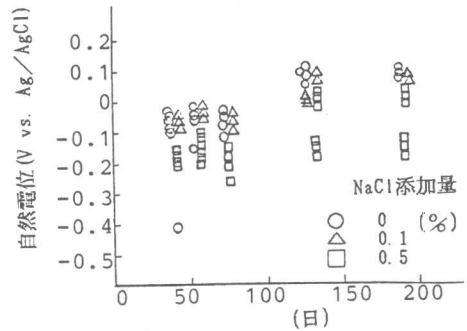


図5 無塗装供試体中の鉄筋の自然電位経時変化

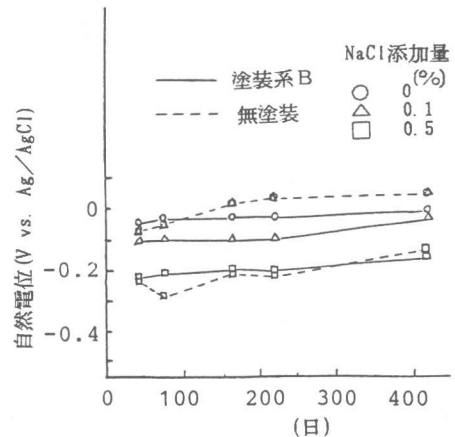


図6 無塗装および塗装系Bの自然電位経時変化

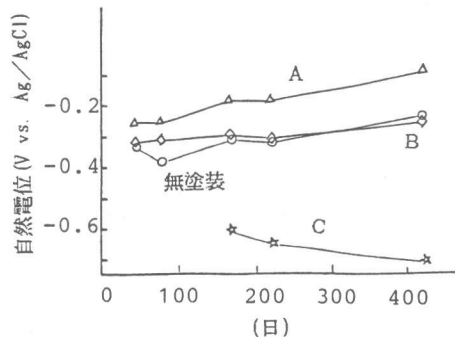


図7 各塗装系の自然電位経時変化 (NaCl添加量 0.5%)

ことが確かめられた。塗膜の高い遮蔽効果により、鉄筋の腐食反応にあずかる酸素の拡散が抑制される結果、このような挙動がみられるものと考えられる。

本研究において、破壊調査で鉄筋の腐食が認められたのは、無塗装でNaCl添加量0.5%のもののみで、無塗装のNaCl添加量0.1%以下のもの、および全ての塗装系について腐食は認められなかった。

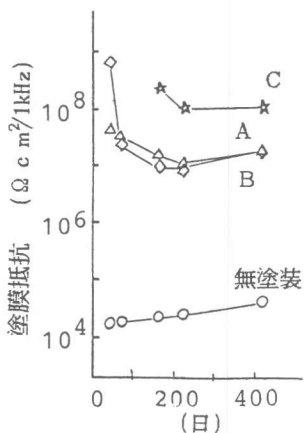


図8 塗膜抵抗の経時変化
(NaCl 0%)

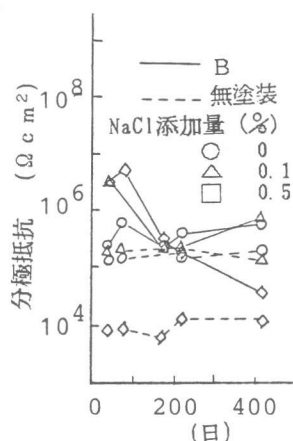


図9 分極抵抗の経時変化

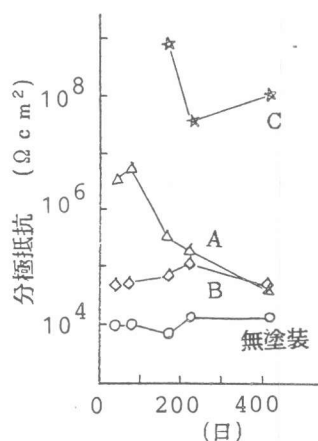


図10 分極抵抗の経時変化
(NaCl 0.5%)

4. まとめ

本研究から得られた結果をまとめると次のようになる。

- (1) 塗装系Cのような、塗膜の電気抵抗が非常に高い系においてもカレントインタラプター法による分極抵抗の測定が可能であることがわかった。
- (2) 供試体の破壊調査結果から、既に0.5%程度の高濃度の塩分を含有するコンクリートに対しても、塗装は有効であると考えられる。
- (3) 一般にコンクリート中の鉄筋腐食の評価には自然電位の測定が採用されるが、本研究における塗装系Cのような高抵抗の塗膜で被覆されたコンクリート中の鉄筋がかなり卑な電位を示したにもかかわらず、腐食が観察されなかった実験結果から考えると、このような高遮蔽性の塗膜を被覆したコンクリート中の鉄筋の腐食を自然電位のみで評価することは適当でないと思われる。
- (4) 電気抵抗の高い塗膜を有する系では、長期間にわたって高い分極抵抗を維持することから、長期間にわたる鉄筋の防食効果が期待できるとと思われる。

参考文献

- [1] H. G. WHEAT and Z. ELIEZER : Some Electrochemical Aspects of Corrosion of Steel in Concrete. CORROSION-NACE, Vol. 41, No. 11, (1985)
- [2] 佐藤 靖、星野 稔、田辺弘往: カレントインタラプター法による塗膜の防食性の評価、防食技術, 28, 524-531 (1979)