

論文

[1093] 電気化学的手法によるコンクリート中の鉄筋腐食評価

正会員 ○ 横田 優 (四国総合研究所土木技術部)

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の耐久性を検討する上で塩化物イオンによる鉄筋腐食が大きな問題となっている。こうした事例ではコンクリート中の鉄筋の腐食状態を把握することが極めて難しいことから、腐食による鉄筋軸方向のコンクリートひび割れの発生あるいは錆汁の流出によって初めて問題とされることが多く、これがさらにある段階まで進行すると有効な補修や補強が困難な状態に陥ることが多い。したがって、構造物の維持管理上から、できる限り早期に一例えば、外観上は全く異常が認められない時点に—コンクリート中の鉄筋腐食を非破壊的に腐食モニタリングする技術が強く望まれている。

そこで、本実験では、塩化物イオンを含んだコンクリートの水セメント比(以下、W/Cという)およびかぶり厚さが、ひび割れのないコンクリート中の鉄筋腐食に及ぼす影響を検討するとともに、腐食モニタリング法として電気化学的手法のうち自然電位測定法と分極抵抗法の一つである交流インピーダンス法を取り上げ、その有用性について検討した。

2. 分極抵抗法(交流インピーダンス法)の概要

腐食している金属(鉄筋)に外部から電流を流す(分極する)と電位が変化する。あるいは、電位を変化させると電流が変化する。今鉄筋に微小電流 ΔI を通電し、鉄筋の電位を ΔE だけ変化させると、 ΔE が非常に小さい時(自然電位近傍: $\pm 10 \sim 20 \text{ mV}$)には、電流と電圧との間には直線関係が成立し、①式で示される。

$$\Delta E = R_p \cdot \Delta I \quad \dots\dots \text{①}$$

この直線の勾配 R_p は抵抗に対応し、分極抵抗と呼ばれる。一方、分極抵抗 R_p と腐食速度(腐食電流) I_{corr} の間には②式の関係がある。

$$I_{\text{corr}} = K \cdot (1/R_p) \quad \dots\dots \text{②}$$

ここで、 K は金属の種類、環境等によって決まる定数である。このように R_p を測定し腐食速度を求める方法が分極抵抗法である。

一般に、腐食反応の生じている電極系は図-1のような電気的等価回路で表現でき、 R_{sol} は対極と試料極との間の溶液抵抗、 C_{dl} は金属/溶液界面に形成される電気二重層容量と呼ばれるコンデンサ容量であり、 R_{ct} は電荷移動抵抗(腐食反応抵抗)と呼ばれるものである。

このような回路に種々の異なる周波数の微小な交流電圧(E_0)を負荷した場合、 θ だけ位相が進んだ同一周波数の電流(I_0)が得られ、周波数(ω)とインピーダンス($Z = E_0 / I_0$)との関係は図-2

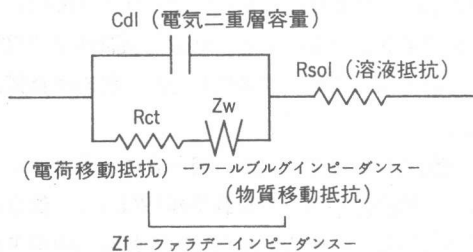


図-1 腐食反応を生じている電極系の電気等価回路図

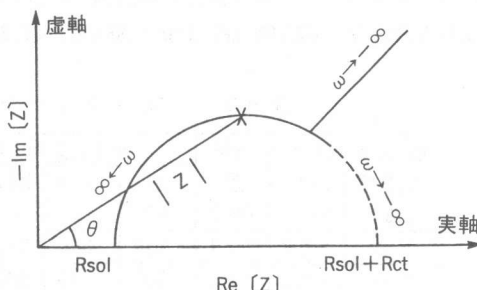


図-2 インピーダンス軌跡の複素平面表示 (Cole-Coleプロット)

のようになる。すなわち、高周波数領域では溶液抵抗 R_{sol} に、また低周波数領域では R_{sol} と電荷移動抵抗 R_{ct} の和に収束する。このうち、電荷移動抵抗は腐食反応に対する抵抗であり、分極抵抗に相当する。このように両者の収束値の差から分極抵抗を求め、腐食量の定量化を行おうとするのが交流インピーダンス法である。なお、 R_{sol} はコンクリートの電気抵抗に対応する。

3. 実験概要

本実験では、実環境下での腐食を単時間でシミュレートする意味から、コンクリート中に黒皮つき鉄筋を埋め込んだ鉄筋コンクリート供試体による促進腐食試験を行った。暴露条件としては、高温湿潤 ($70 \pm 2^\circ\text{C}$ の温海水中に3.5日浸漬)と低温乾燥 ($15 \pm 2^\circ\text{C}$, 相対湿度 $60 \pm 2\%$ の気中に3.5日保持)の繰返しにより腐食を促進させるものである。所定の暴露期間を終えた供試体について、ひび割れ等の外観観察、自然電位、交流インピーダンス法による分極抵抗測定の後、鉄筋を取り出し腐食面積率および腐食減量の測定を行った。

設定した因子と水準を表-1に、供試体の形状および寸法を図-3にそれぞれ示す。セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は香川県三豊郡財田産の砕砂(砂岩, 比重2.58, F.M.=2.78), 粗骨材は同産の碎石(砂岩, 比重2.60, 最大粒径20mm), 混練水には水道水を使用した。また、促進腐食試験開始当初から鉄筋を錆びさせるために混練水の一部に海水を使用しコンクリート1 m^3 当り2kgの塩分(NaCl換算)を添加した。鉄筋はSD30, D16の黒皮つき異形棒鋼を使用した。コンクリートの配合と力学的性質を表-2に示す。なお、供試体は打設後約1年間海中にて浸漬養生した後、促進腐食試験に供した。

交流インピーダンスは、図-3に示すように、隣合った鉄筋のうち一方を試料極(WE)に、他方を対極(CE)とし、照合電極(RE)を試料極の中央直上にセットし測定を行った。交流負荷電圧は $\pm 10\text{mV}$ 、測定周波数範囲は1mHz(一部0.05mHz)~100kHzとし、交流の発生および負荷した交流の応答解析にはPAR社(PRINCETON APPLIED RESEARCH)の273型

表-1 因子と水準

因子	水準
水セメント比 (%)	55, 65, 75
かぶり厚さ (cm)	3, 5, 7
暴露期間 (サイクル)	10, 20

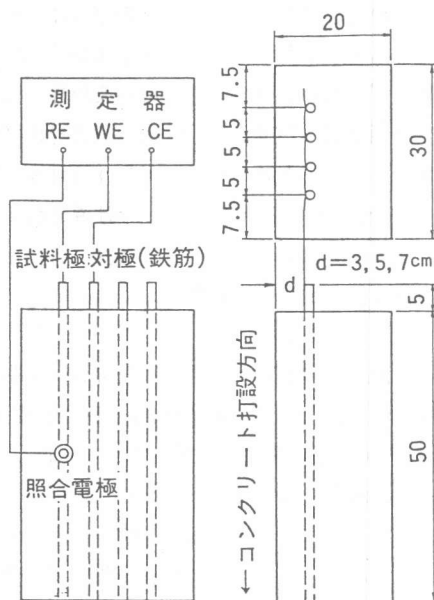


図-3 供試体の形状・寸法および交流インピーダンス測定方法

表-2 コンクリートの配合および力学的性質

水セメント比, W/C (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	単位重量 (kg/m^3)					力学的性質 (kgf/cm^2)			
			水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G	混和剤 ビンゾル	圧縮強度		引張強度	
								σ_{28}	σ_{365}	σ_{28}	σ_{365}
5.5	8 ± 2	4 ± 1	187	340	911	814	0.054	386	430	31.3	32.4
6.5	15 ± 2	4 ± 1	202	310	903	806	0.040	276	349	27.4	31.6
7.5	20 ± 2	4 ± 1	210	280	906	809	0.056	175	246	23.3	24.2

ポテンショ/ガルバノスタットおよび5301EC型デジタル・ロック・イン・アンプを使用した。

4. 実験結果および考察

(1) 含有塩分量 W/Cが55, 65および75%のかぶり厚さ7cmの供試体について, (社)日本コンクリート工学協会から提案されている方法に準拠して, それぞれのコンクリート中に含まれている全塩分の分析を行った。結果を図-4に示す。

1年間余りの海水浸漬の結果, コンクリート表面から約7~8cm付近まで塩分の浸透が認められ, 実構造物と同様の塩分浸透状況が再現できた。ただし, W/Cの違いにより, 塩分の分布状況が異なる傾向が認められた。すなわち, W/Cが小さいほどコンクリート表面付近の塩分量は多く, 内部に行くにしたがって少なくなる傾向にある。このことは, コンクリート中での塩化物イオンの拡散係数が小さいことを意味しており, 一般に, W/Cが小さいほどコンクリートの内部組織が緻密であることと一致している。一方, 同一環境条件にあるにもかかわらず, W/Cが小さく単位セメント量の多いコンクリートほど表面塩分濃度が高くなっていることから, コンクリート中への塩分の浸透が単純に拡散現象だけではなく, 吸着, 脱着等の化学反応が関与しているものと考えられる。

(2) 鉄筋腐食 図-5に, 10および20サイクル暴露後のW/C, かぶり厚さと腐食減量との関係を示す。なお, 図中の腐食減量は供試体に埋め込まれた4本の鉄筋の平均値である。

10サイクルと20サイクルの腐食減量に一部逆転した結果が見られるが, W/Cが小さく, かぶり厚さが大きいほど腐食減量は小となる傾向があり, 一般に言われているように, W/C, かぶり厚さがコンクリート自身の防食性能に大きな影響を持つことが確認できた。ただし, W/Cが75%のコンクリートでは, かぶり厚さ3cmと5cmの腐食減量に大差はなく, 65%および55%に比べるとかぶり厚さによる顕著な防食効果は認められなかった。また, かぶり厚さ3cmでは, いずれのW/Cのものも20サイクル暴露後鉄筋軸方向のひび割れが認められ, 5cmおよび7cmのものに比べるとW/Cによる顕著な防食効果は認められないこと, また, 40mg/cf程度といずれも極めてわずかな腐食量によってひび割れが生じることが確認できた。

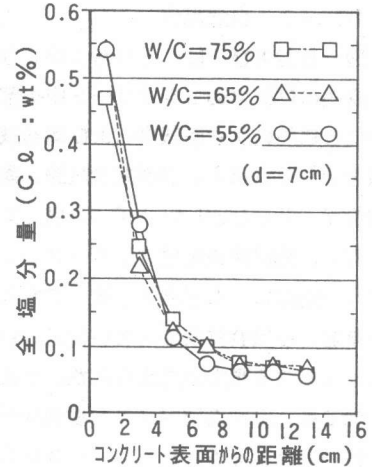


図-4 塩化物イオンの浸透状況

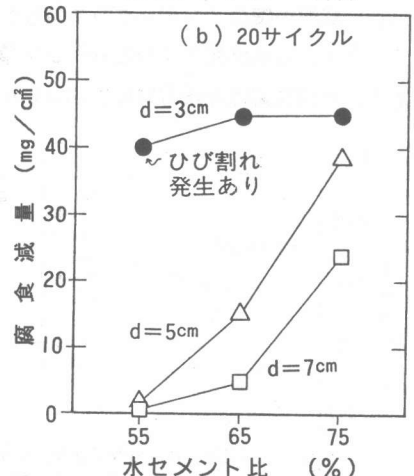
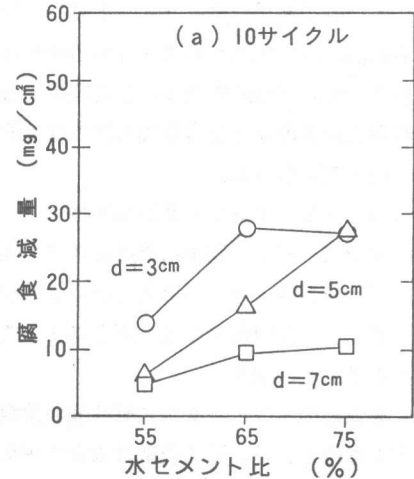


図-5 水セメント比・かぶり厚さと腐食減量との関係

(3) 電気化学的手法による腐食モニタリング

(3) - 1 自然電位

図-6および7に、10および20サイクル暴露後の供試体のコンクリート中央部での自然電位と鉄筋の腐食面積率および腐食減量との関係をそれぞれ示す。促進腐食試験暴露前の自然電位が-200mV(vs S.C.E.)以上であったのに対し、暴露後の電位は全て-250mV以下であり鉄筋はほとんど腐食を起しており、腐食面積率および腐食減量が多いほど、自然電位は単な値を採る傾向が認められた。また、今回の実験では、腐食面積率よりも腐食減量との相関が良いようである。ただし、-300mVに対応する腐食減量は0~30mg/cm²の範囲にばらついていること、一方、(2)より、コンクリート表面にひび割れが発生する時の鉄筋腐食量が約40mg/cm²程度であることを考慮すると、自然電位値のみから正確な腐食程度は診断し難いものと考えられる。

(3) - 2 インピーダンス特性

インピーダンス測定結果は複素平面表示(Cole-Coleプロット)により整理した。図-8に、W/C=65%、かぶり厚さ5cmの促進腐食試験暴露前の鉄筋の代表的な測定結果を、図-9に、20サイクル暴露後のかぶり厚さが7cmでW/Cがそれぞれ55%、65%および75%の鉄筋の測定結果をそれぞれ示す。

暴露前のインピーダンス値は低周波数側で急激に増大し、0.15mHzで1.5MΩ・cm²と極めて大きな値をとり、その軌跡は大きな円の一部分を示しているようである。これは不動態ないしはそれに近い状態の鋼のインピーダンス特性を示しており、内部鉄筋の状況と一致している。これに対し、20サイクル暴露後のインピーダンス値は15~55KΩ・cm²と暴露前に比べるとかなり小さい。また、その軌跡は虚軸方向につぶれた小さな半円状を呈しており、W/Cが大きいものほど半円の

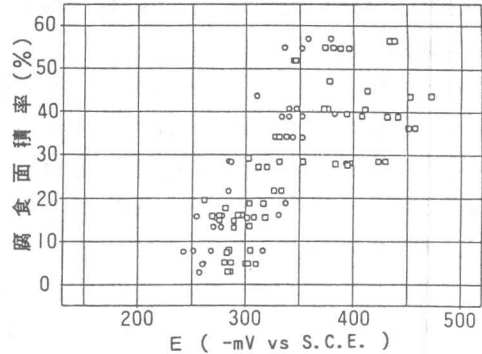


図-6 腐食面積率と自然電位との関係

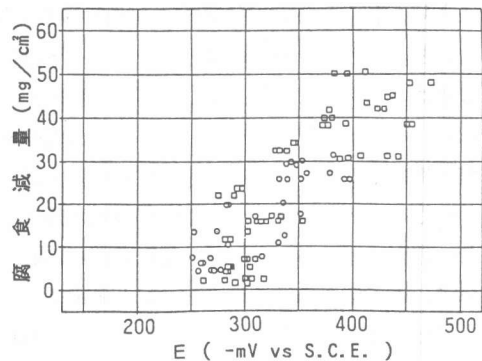
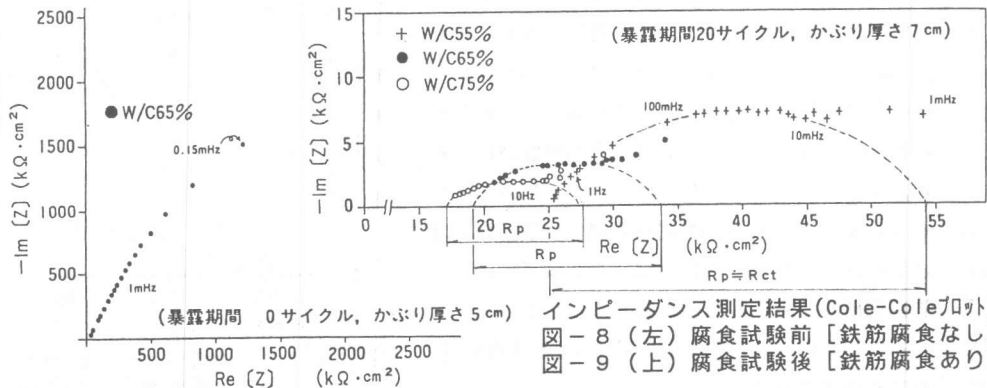


図-7 腐食減量と自然電位との関係



インピーダンス測定結果(Cole-Coleプロット)
 図-8 (左) 腐食試験前 [鉄筋腐食なし]
 図-9 (上) 腐食試験後 [鉄筋腐食あり]

径(分極抵抗)が小さい傾向が認められる。このことは、(2)の鉄筋の腐食傾向と一致しており、コンクリートのような高抵抗環境下においても分極抵抗の逆数と腐食量との間には相関関係が成立するものと推測される。

その他、低周波数側で再びインピーダンス値(虚数値)が増加する傾向が見られが、これはコンクリート中の鉄筋の腐食速度が酸素の拡散(速度)に依存するためと考えられる。また、高周波数側の実軸との交点(実数値)は、 W/C が小さいほど大きな値を示しており、コンクリートの抵抗に対応していることが確認できた。

(3) - 3 分極抵抗と腐食速度との関係

腐食速度(腐食電流密度: I_{corr})は、ファラデーの第2法則から、実測された鉄筋の腐食減量をもとに求めた。例えば、20サイクル暴露後の鉄筋の腐食減量が 5 mg/cm^2 であり、暴露期間中平均 $I_{corr} (\text{A/cm}^2)$ の腐食電流が流れたと仮定すると、鉄は2価(Fe^{2+})だから、1グラム当量は $55.8/2=27.9 \text{ g}$ であるから、

$$\frac{I_{corr} \times 20 \times 7 \times 24 \times 60 \times 60}{96,500 (\text{クーロン})} = \frac{0.005}{27.9}$$

$$\therefore I_{corr} = 1.43 \times 10^{-6} (\text{A/cm}^2)$$

$$= 1.43 (\mu\text{A/cm}^2)$$

である。次に、分極抵抗(R_p)は、図-9から、高周波数側での実数軸との交点(R_{sol})と低周波数側での交点($R_{sol}+R_{ct}$)との差($\equiv R_{ct}$)として求めた。また、この時測定された分極抵抗(R_p)が $23,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ならば、 K 値は②式より、

$$K = I_{corr} \cdot R_p$$

$$= 1.43 \times 10^{-6} \times 23,000$$

$$\approx 0.033 (\text{V})$$

となる。このようにして求めた分極抵抗の逆数

($1/R_p$)と腐食速度(I_{corr})との関係図-10にを示す。両者の関係は、バラツキはあるが、極めて良い相関を示しており、②式中の K 値を求めると、 0.033 V 程度となる。以上より、交流インピーダンス法により求めた分極抵抗は腐食速度ならびに腐食量を知る上で有力な指標となることが確認できた。

(3) - 4 実構造物で測定される分極抵抗値の推定

前項より分極抵抗から腐食速度を推定することが可能との見通しが得られたので、本項では逆に、海岸部鉄筋コンクリート構造物に交流インピーダンス法を適用した場合得られる分極抵抗値を試算・検討した。

一般に、鉄筋コンクリート構造物の塩害による劣化過程は、潜伏期、進展期、加速期、劣化期へと進んでいく。潜伏期とは外部からかぶりコンクリート中へ塩分が浸透拡散ならびに蓄積していく過程であり、進展期とは鉄筋が腐食し始めてからコンクリート表面に鉄筋軸方向のひび割れが発生するまでの期間である。実構造物の調査結果では、進展期期間は数年のオーダーである。そこで、まず、腐食減量が進展期期間(t :年)中にひび割れ発生のおこる鉄筋腐食量(Q_a)になると仮定して、前項と同様に、平均腐食速度(I_{corr})を求め、次に、この I_{corr} 値と K 値を次式に代入して分極抵抗を求めることができる。

$$R_p = K \cdot (1/I_{corr}) \quad \dots\dots \text{③}$$

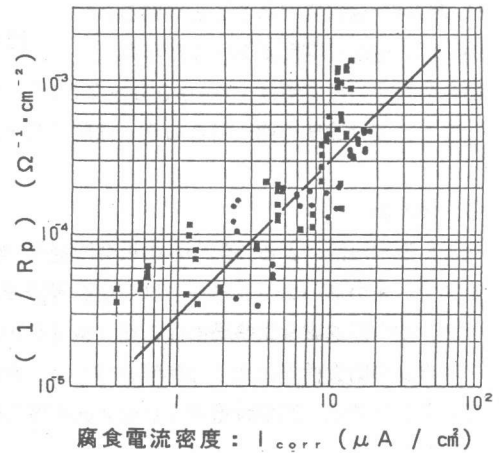


図-10 分極抵抗の逆数と腐食減量から求めた腐食電流密度との関係

このように、進展期間(t)と分極抵抗(R_p)との関係は Q_a や K 値により異なるが、 $Q_a = 40 \text{ mg/cm}^2$ 、 $K = 0.033$ と仮定した場合、③式は

$$R_p = 7,500 \cdot t \quad \dots\dots \text{④}$$

となり、両者の間には図-11のような関係が成立する。

図より、進展期間が数年オーダーの腐食環境にある構造物の腐食を起こしている鉄筋の分極抵抗(R_p)は数万 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度であることが判る。

例えば、進展期間が2~10年の

場合の R_p の推定値は15,000~75,000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度であり、特に、進展期間が1年以内と短く、腐食速度の速い場合の R_p は数千 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度である。

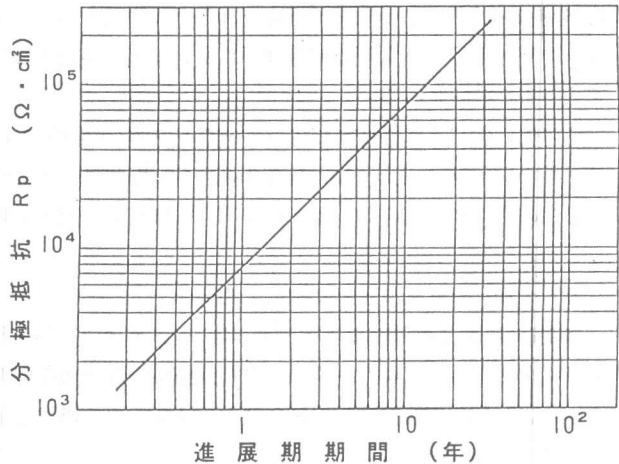


図-11 進展期間と分極抵抗との関係

5. まとめ

(1) 海水浸漬による外部からの塩分浸透量(全塩分)を分析した結果、水セメント比が小さく単位セメント量の多いコンクリートほど塩分浸透量が少なく、防食性能が優れていることが確認できた。

(2) 室内促進腐食試験暴露後の腐食減量を測定した結果、水セメント比とかぶり厚さがコンクリート自身の防食性能に大きな影響を持つことが確認できた。また、鉄筋軸方向のひび割れは、かぶり厚さ3cmでは、腐食減量が40 mg/cm^2 程度と極めてわずかな腐食生成物により発生することが認められた。

(3) 自然電位と腐食面積率および腐食減量との関係から、自然電位値のみから正確な腐食程度は診断しがたいが、鉄筋が腐食しているか否かの推定には利用可能である。今回の実験範囲では、促進腐食試験暴露前の自然電位が-200mV(vs S.C.E.)以上であったのに対し、暴露後の電位は全て-250mV以下を示しており、腐食量が大きいほど、自然電位は卑な値を採る傾向が認められた。

(4) 分極抵抗の逆数と実測された腐食量から求めた腐食速度との関係から、分極抵抗は腐食速度・腐食量を知る上で有力な指標となることが確認できた。なお、今回の実験範囲では、分極抵抗値から腐食速度への換算係数、 K 値は0.033Vであった。

(5) 以上より、自然電位測定と分極抵抗法(交流インピーダンス法)を組合せることにより、より迅速で精度の高い鉄筋腐食モニタリングが可能との見通しが得られた。

6. おわりに

交流インピーダンス法を含めた分極抵抗法を実構造物に適用する場合、今回の実験のようにモニター用の小鋼材をコンクリート中に埋め込むことが考えられるが、既設構造物については対極と照合電極を組合せたセンサーをコンクリート表面に当てる3電極方式の検討が必要である。この場合鉄筋のかぶり厚さや配筋状態を考慮した負荷電流の及ぶ範囲に対する検討が必要と考えられる。