

## 論文 分極曲線を用いた断面修復部のマクロセル腐食速度予測

宮里心一\*<sup>1</sup>・大即信明\*<sup>2</sup>・佐伯竜彦\*<sup>3</sup>

**要旨:**本研究では、電気化学的モデルを用い、断面修復部に形成するマクロセルの腐食速度を予測する方法を検討した。モデルには、母材内部の鉄筋が示すアノード分極曲線、補修材内部の鉄筋が示すカソード分極曲線、および母材と補修材の比抵抗を代入する。その結果、母材および補修材内部の鉄筋の電位が推定され、鉄筋内部を流れるマクロセル腐食電流を予測することが出来た。また、モデルへの代入値のうち、特に比抵抗について、詳細な検討を加えた。

**キーワード:**断面修復、マクロセル腐食、電気化学的モデル、分極曲線、比抵抗

## 1. はじめに

塩害により劣化した鉄筋コンクリート構造物を断面修復工法により補修した場合、比較的早期に腐食が再発生する。これは、塩化物イオン含有量が多い母材内部の鉄筋がアノード、塩化物イオン含有量が少ない補修材内部の鉄筋がカソードとなる、マクロセルが形成したことが一要因であると考えられる。したがって、有効な補修を行うためには、新規に断面修復を施す際に、予め補修後のマクロセル腐食速度を予測し、最も腐食の進行が抑制される材料を補修材として選定する必要がある。

著者らは、塩化物イオン濃度の相違により生じる、断面修復部近傍のマクロセル腐食に関して、実験的な検討を行ってきた<sup>1)</sup>。その結果、補修材や母材中の鉄筋が示す分極曲線から、断面修復を行った場合に発生するマクロセル腐食の進行過程を推定することが可能であることが示唆された。すなわち、断面修復後における、母材および補修材内部の鉄筋の分極曲線を推定、あるいは促進試験を行った供試体を用いデータとして蓄積すれば、マクロセル腐食の進行速度を予測することも可能と考えられる。

以上のことから、母材・補修材内部の鉄筋が示す分極曲線、および母材・補修材の比抵抗を電気化学的モデルに代入し、断面修復部に形成するマクロセルの腐食速度を予測する方法を提案することを目的として、本研究を行った。

本研究の流れを記す。初めに、モデルに代入するパラメータの一つである、比抵抗について、モルタルを用い詳細な検討を行った。ここでは、ポリマーセメントと普通ポルトランドセメントを用いたモルタルの比抵抗の比較を行った。また、モルタル中の含水率と比抵抗の関係を確認した。次に、分極曲線および比抵抗をパラメータとする、マクロセル腐食速度予測モデルを構築した。ここでは、補修材に水セメント比が30%のコンクリートを用いた場合と、ポリマーセメントモルタルを用いた場合について、マクロセル腐食電流を予測し、実験値と比較した。

## 2. 比抵抗

## 2.1 実験概要

モルタル供試体の概要図を図-1に示す。供試体は40×60×10mmの薄型で、内部には、電極として、厚さ0.3mmのステンレス板を埋

\*1 東京工業大学助手 工学部開発システム工学科 工修(正会員)

\*2 東京工業大学教授 工学部開発システム工学科 工博(正会員)

\*3 新潟大学助教授 工学部建設学科 工博(正会員)

設した。配合は、普通ポルトランドセメントを用いた水セメント比が 45 % と 65 % (以後 OPC45, OPC65 と略記) およびスチレンブタジエンゴム系ポリマーセメントモルタル (以後 PCM と略記) の 3 水準を設けた。打設後 24 時間湿空養生を行った後脱型し、暴露中の乾燥を防ぐため、ビニールテープとパラフィンで密封養生を行った。室温はいずれも 20 °C である。

比抵抗の測定は、材齢 7, 28, 91 日において行った。所定の養生期間後、ビニールテープとパラフィンを剥がし、電極間に 1000Hz の交流を流し、比抵抗を測定した。なお、ボード線図より、1000Hz における測定値は、比抵抗として適当と判断された。その後、20 °C の真空デシケータ内に暴露して水分を蒸発させ、6、8 時間毎に、含水率と比抵抗を測定した。なお、真空デシケータによる乾燥過程で、モルタル内部の微細組織の変化は少ないと考えられる。

## 2.2 材料の種類と比抵抗の関係

図-2 に、所定の養生期間直後 (デシケータ内に移動する前) における、各材料の比抵抗を示す。これによると、ポリマーセメントモルタルの比抵抗は、普通ポルトランドセメントと比較して、大きいことが認められる。特に、養生期間が長いほど、その傾向は顕著になる。ポリマーセメントモルタルの硬化現象において、ポリマーディスパーションは水をとりえてゲル化し、セメント水和物間あるいはセメント水和物と骨材間に介在し、接着性を発現する。同時に内部組織を緻密化させる。コンクリート中の電気の流通経路は細孔部分であると考えられ、細孔量が減少すると、比抵抗は増加する。したがって、ポリマーセメントの硬化過程において、比抵抗が増大したと考えられる。また、水セメント比が 45% の場合は、65% の場合と比較して、比抵抗が大きい。これも、水セメント比が小さいほど、内部組織が緻密化され、細孔量が減少するため、比抵抗が増大したと考えられる。

## 2.3 含水率と比抵抗の関係

図-3 に、含水率と比抵抗の関係を示す。図

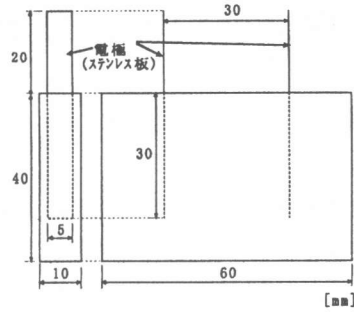


図-1 比抵抗測定用モルタル供試体

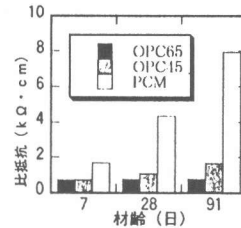


図-2 材料の種類と比抵抗の関係

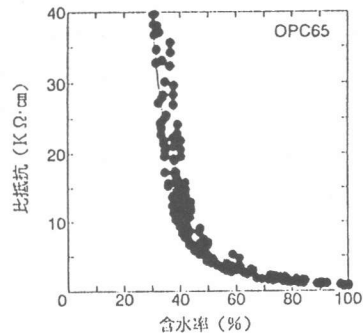


図-3 含水率と比抵抗の関係

図-3 は、OPC65 であるが、その他の配合においても同様の傾向を示した。これによれば、含水率の減少により、比抵抗は増大する。特に、含水率が 40 % 以下においては、その傾向が強くなるのが分かる。これは、モルタル中の細孔溶液量が減少し、通電性が低下したためと考えられる。

## 3. マクロセル腐食速度の予測

### 3.1 モデルの構築

マクロセルとは、連続する鉄筋が異なる環境に接する時、一方でアノード反応が卓越し、他方でカソード反応が進行した場合に生じる、腐

食電池の一形態である。断面修復後、打継目を貫く鉄筋では、塩化物イオン含有量が多い母材内部において、アノード反応が容易に進行すると考えられる。したがって、補修材内部の鉄筋においてカソード反応が進行したとき、マクロセルが形成する。本研究では、上記した母材内部の鉄筋がアノード、補修材内部の鉄筋がカソードとなるマクロセルについて、その腐食速度を予測する方法を検討する。

一般に、アノード反応により生産される電子量、すなわちアノード電流は、アノード分極曲線に支配される。一方、酸素の還元反応速度、すなわちカソード電流は、カソード分極曲線に支配される。金属の腐食反応を単純に表すと、Evansにより提案された電流-電位の関係(Evans ダイアグラム)が得られる(図-4)。これによれば、腐食速度はアノード分極曲線およびカソード分極曲線の交点の腐食電流密度で表される。すなわち、腐食速度は、駆動起電力(この例では、 $0.80-0.17=0.63V$ )と、二本の分極曲線の傾きに依存することが認められる。

この考え方を、断面修復部に生じる鉄筋のマクロセル腐食に応用すると、図-5に示す通りとなる。図-5中のアノード分極曲線は、母材内部の鉄筋により決定する。一方、カソード分極曲線は、補修材内部の鉄筋により決定する。さらに、腐食電流は、アノードとカソード間をコンクリート内部を通して流れる。したがって、アノードとカソード間で、(コンクリート抵抗)×(アノードとカソード間を流れる電流)に相当する電位ロスが生じる。その結果、断面修復部に形成するマクロセルにおいて、電気化学的平衡関係は、アノード分極曲線とカソード分極曲線の交点より小さい腐食電流で成立すると考えられる。

ここで、断面修復部に形成するマクロセルの平衡関係について、式を用いて詳細に説明する。アノード分極曲線およびカソード分極曲線から求めた電流-電位の関係が、式(1)および式(2)により表せるとする。

$$V=fa(I) \quad (1)$$

$$V=fc(I) \quad (2)$$

ここで、 $V$  は電位、 $I$  は電流、 $f$  は任意の関数を示し、添字  $a$ 、 $c$  はアノード・カソードの種別である。さらに、母材と補修材の比抵抗から求めた、アノードとカソード間の合成抵抗を  $R$  とする。腐食が平衡状態の時、次式が成立する。

$$V_c - V_a = R \times I_{cor} \quad (3)$$

ここで、 $V_a$  および  $V_c$  はマクロセル平衡状態における、アノード鉄筋の電位およびカソード鉄筋の電位を、 $I_{cor}$  はその時の腐食電流を示す。よって、式(1)と式(2)を式(3)に代入すると、

$$fc(I_{cor}) - fa(I_{cor}) = R \times I_{cor} \quad (4)$$

となり、腐食電流  $I_{cor}$  が定まる。

### 3.2 モデルへの代入値の定式化

初めに、実験により、アノード分極曲線およびカソード分極曲線を求める。使用した供試体は、 $\phi 10 \times 20cm$  の円柱供試体である。鉄筋は、黒皮を剥ぎ、片側端部にリード線を接続した後、型枠中央に配置し打設した。使用材料を表-1に示す。配合は3水準を設定した。補修材として、水セメント比が30%のコンクリー

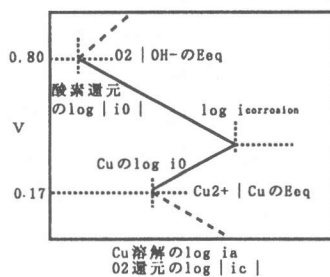


図-4 Evansダイアグラム

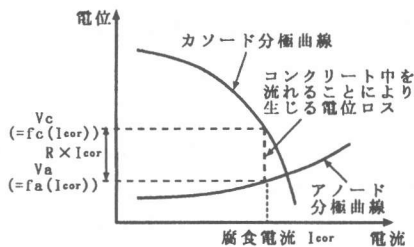


図-5 断面修復部に形成するマクロセルの電気化学的平衡状態概念図

トおよびポリマーセメントモルタルを対象とした。なお、コンクリートには、補修後マクロセル腐食が発生するまでの期間に、少量の塩分が浸透した場合を模擬し、 $0.5\text{kg/m}^3$  の塩化物イオンを含有した。ただし、腐食に影響を及ぼす量ではない。一方、母材を対象として、塩化物イオンを  $15.0\text{kg/m}^3$  含有する、水セメント比が 50% のコンクリートを作成した。打設後 24 時間湿空養生を行い脱型し、暴露期間中、鉄筋が全面で一様な環境と接する様に、上面および下面 ( $\phi 10\text{cm}$  の円面) をエポキシ樹脂にてシールし、鉄筋かぶりを約  $4.5\text{cm}$  とした。その後相対湿度 80%、室温  $20^\circ\text{C}$  中に暴露した。材齢 13 週において、ポテンシオスタットおよびガルバナスタットを用い、掃引速度  $1\text{ mV/sec}$  で、鉄筋の分極曲線を測定した。ただし、測定値は、かぶりコンクリートの抵抗によるオーム降下の影響を含む。しかしながら、本研究で提案するモデルには、コンクリート内部の鉄筋のみの分極曲線を代入する必要がある。したがって、交流インピーダンス法により測定したかぶりコンクリートの抵抗を用い、オーム降下を補正し、鉄筋の分極曲線とした。図-6 に、アノード分極曲線およびカソード分極曲線を示す。これによれば、カソード分極曲線を比較すると、ポリマーセメントモルタルでは、電流密度が小さい範囲 ( $0.1\ \mu\text{A/cm}^2$  以下) では、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートと比較して、電位が貴になることが認められる。また、電流密度-電位の勾配は、ポリマーセメントモルタルの方が急である。ここで、式(1)および式(2)に示す通り、電流と電位の関係を定式化する。電極反応の一般式は、式(5)に示すように、Tafel 式として、知られている。

$$\eta = a + b \ln |i| \quad (5)$$

ここで、 $\eta$  は過電圧、 $i$  は電流密度、 $a$ 、 $b$  は Tafel 定数である。実験値を式(5)に当てはめ、Tafel 定数を求めると、表-2 に示す値となる。

また、同様に作成された無鉄筋供試体を用い、各材料の比抵抗を求め、その値を表-3 に示す。

表-1 コンクリート供試体に用いた材料

材料	種類
セメント	普通ポルトランドセメント
細骨材	富士川産川砂
粗骨材	東京都青梅産碎石
鉄筋	$\phi 9\text{ mm}$ 、長さ $20\text{cm}$ 、丸鋼
ポリマーセメントモルタル	アクリル系

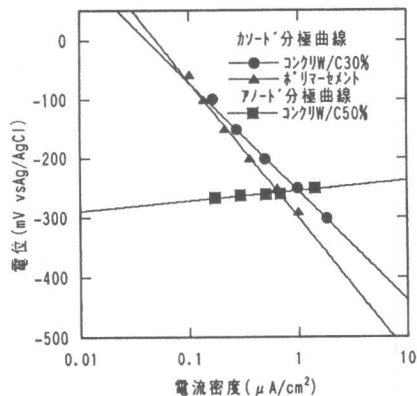


図-6 分極曲線

表-2 分極曲線のTafel定数

	材料	a	b	相関係数
カソード	コンクリ	-255	80	0.997
	ポリマー	-300	100	0.996
アノード	コンクリ	-255	7.5	0.947

表-3 コンクリートの比抵抗

材料	比抵抗
コンクリート W/C30% Cl <sup>-</sup> 0.5kg/m <sup>3</sup>	0.116
ポリマーセメントモルタル	0.134
コンクリート W/C50% Cl <sup>-</sup> 15kg/m <sup>3</sup>	0.045

### 3.3 モデルを用いた腐食速度予測

本研究で対象とする断面修復部は、後述する実験との比較を容易にするため、図-7 に示す形状とした。ここでは、部材の対称性を考慮し、96 (6列×4行×4段) の要素に分割し、3次元解析を行った。なお、解析を容易にするため、鉄筋の断面積を無視した。

著者らは既に、コンクリート中における任意の2点間を流れる電流は、2点の電位差に比例し、2点間の抵抗に反比例することを確認した<sup>2)</sup>。すなわち、2点A、B間において、式(6)の関係が成立する。

$$I_{AB} = (V_A - V_B) / R_{AB} \quad (6)$$

ここで、 $I_{AB}$  は点 A から点 B に流れる電流、 $V_A$ 、 $V_B$  は、点 A、B における電位、 $R_{AB}$  は点 AB 間の抵抗を示す。したがって、本研究においても、任意の 2 点間において、式(6)の関係が成立するとした。また、本モデルにおいては、鉄筋がアノードの場合、鉄筋表面からコンクリート中に電流が流出すると考える（ただし、鉄筋がカソードの場合は、コンクリート中から鉄筋表面に流入）。すなわち、図-8 に示すように、コンクリート内部の鉄筋表面近傍では、隣接するコンクリート内部の要素から流入する電流と、鉄筋表面において生産（あるいは消費）される電流が合計され、平衡状態となる。したがって、鉄筋表面でアノード反応が進行する場合は、

$$I_{CF} + I_{BF} + I_{GF} + I_{CF} = 0 \quad (7)$$

鉄筋表面でカソード反応が進行する場合は、

$$I_{CF} + I_{BF} + I_{GF} - I_{CF} = 0 \quad (8)$$

となる。式(7)に、式(1)および式(6)を代入すると、

$$\begin{aligned} (V_C - V_F) / R_{CF} + (V_B - V_F) / R_{BF} + (V_G - V_F) / R_{GF} \\ + f' a (V_F) = 0 \quad (9) \end{aligned}$$

ここで、 $f' a$  は  $f a$  の逆関数を示し、 $I = f' a (V)$  となる。また、鉄筋と離れたコンクリート中では、

$$I_{AC} + I_{BC} + I_{GC} + I_{FC} = 0 \quad (10)$$

となる。したがって、式(9)に相当する関係は、

$$\begin{aligned} (V_A - V_C) / R_{AC} + (V_B - V_C) / R_{BC} + (V_D - V_C) / R_{DC} \\ + (V_F - V_C) / R_{FC} = 0 \quad (11) \end{aligned}$$

となる。図-7 に示す解析対象部分内の全要素において、式(9)および式(11)に相当する関係を求め、連立方程式を解き、各点の電位を推定する。最後に、鉄筋近傍の電位を分極曲線に代入し、マクロセル腐食電流を予測する。

### 3.4 実験値と解析値の比較

初めに、実験に用いた供試体の作成方法を記す。使用材料および配合は、3.2と同様である。使用したコンクリート供試体を、図-9 に示す。使用した鋼材は、鉄筋内部を流れるマクロセル腐食電流を測定するために、長さ 4.5cm あるいは 7.5cm の鉄筋要素を 6 本繋いだものを用いた。それぞれの鉄筋は、電動ワイヤブラシによ

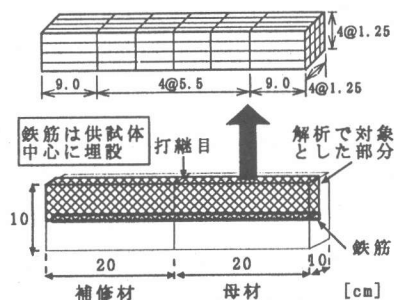


図-7 対象とする断面修復部

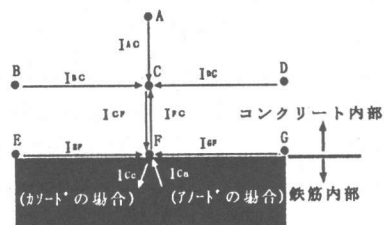


図-8 電流の流れ

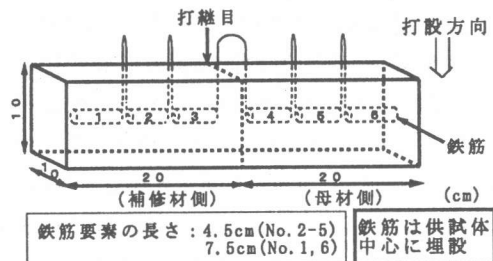


図-9 コンクリート供試体

り黒皮を剥ぎ、各鉄筋の両側端部にリード線をはんだ付けした後、切断およびはんだ付け等の影響を防ぐため、端部から 0.25cm の範囲をエポキシ樹脂により被覆した。さらに同様のエポキシ樹脂により要素間の絶縁と接続を行い、隣接するリード線を繋いで電気的には 1 体と見なせる鉄筋とした。

打設方法は、まず塩化物イオン含有量の少ない補修材側コンクリートを打設し、24 時間湿空養生後に打継面をワイヤブラシで清掃し、その後塩化物イオン含有量の多い母材側コンクリートを打設した。なお、打設方向は、鉄筋と垂直とする。打設後 24 時間湿空養生した後脱型し、相対湿度 80 %、室温 20 °C 中に暴露した。ただし、暴露中に打継目から酸素や水分が浸透

することを防ぐため、脱型直後に打継面を全周に渡ってエポキシ系樹脂により 1cm 幅でシールした。

マクロセル腐食電流の測定は、材齢 3 ヶ月に行った。初めに、隣接する鉄筋要素間に無抵抗電流計を接続し、電流(マクロセル腐食電流)を求めた。そして、対象とする鉄筋要素の両端から出入する電流を加減し、鉄筋要素の表面積で除することにより、鉄筋表面でのマクロセル腐食電流密度を算定した。したがって、アノード電流は正、カソード電流は負として表される。

図-10に、マクロセル電流密度の実験値と解析値を示す。これによれば、電流分布に関しては、母材側でアノード電流が、補修材側でカソード電流が認められる。特に、アノード電流は、母材側内部打継目近傍で大きくなるのが分かる。以上のことから、実験値と解析値を比較すると、同傾向を示すことが確認できる。さらに、母材内部の打継目近傍の腐食電流密度に着目する。解析値は実験値と比較して、小さいことが認められる。実験値に関しては、母材内部の一部の鉄筋要素でも、カソード電流が確認できる。したがって、実験では、比抵抗が小さい母材内部の鉄筋間でも、アノードとカソードを結ぶセルが形成したと思われる。その結果、母材内部の打継目近傍の鉄筋のアノード腐食電流が増加したと考えられる。

#### 4. 結論

本研究では、母材内部の鉄筋が示すアノード分極曲線、補修材内部の鉄筋が示すカソード分極曲線およびコンクリートの比抵抗を用いて、断面修復部に生じるマクロセルの腐食速度予測を試みた。また、コンクリートの比抵抗と、種々の要因との関係を実験的に検討した。本研究の範囲で得られた結論を以下に記す。

- ①分極曲線および比抵抗を用い、断面修復部に形成するマクロセルの腐食速度を予測することが可能である。
- ②ポリマーセメントモルタル中の鉄筋の電位

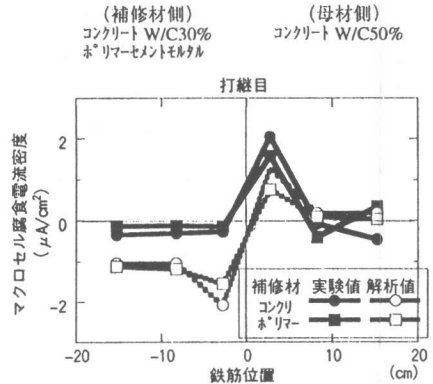


図-10 マクロセル腐食電流密度

は、水セメント比が 30 % のコンクリートの場合と比較して、電流密度が  $0.1 \mu A/cm^2$  以下の範囲では、貴になる。また、電流-電位勾配は急である。

- ③ポリマーセメントモルタルの比抵抗は、普通ポルトランドセメントを用いたモルタルと比較して、大きい。特に、材齢が長期になるほど、その傾向は顕著になる。また、含水率が低下すると、比抵抗は増加する。特に、普通ポルトランドセメントを用いたモルタルでは、含水率が 40 % 以下で、その傾向は顕著になる。

#### 謝辞

本研究において、新潟大学教授長瀧重義博士、東亜建設工業株式会社守分敦郎博士、新潟大学大学院修士課程修了生中村一彦氏に尽力を頂いた。ここに感謝の意を表する。

#### 参考文献

- 1)長瀧重義・大即信明・守分敦郎・宮里心一：鉄筋コンクリート部材の断面修復部における腐食形成に関する実験的研究，土木学会論文集 No.544/V-32, pp.109-119, 1996.8
- 2)宮里心一・長瀧重義・大即信明・柴田常德：自然電位法と交流インピーダンス法を用いた鉄筋のマクロセル腐食電流の推定，コンクリート工学年次論文報告集 Vol.19 No.1, pp.817-822, 1997.6