

論文 中性化したコンクリート中における鉄筋腐食機構の電気化学的考察

岩田 亮^{*1}・Qi Lukuan^{*2}・関 博^{*3}

要旨: 各種電気化学的測定法を用いて、中性化深さの異なるコンクリート供試体中の鉄筋の自然電位、分極抵抗値、腐食電流密度の経時変化を測定し、その腐食機構と中性化腐食に対する各測定法の適合性について考察した。また、一定期間後に各鉄筋の腐食面積率、腐食減量を測定し、中性化腐食における腐食形態の観察も行った。その結果、中性化腐食には金属の均一腐食形態でよく見られる腐食速度の定常化が確認でき、さらに中性化深さの違いによる腐食進行状態も確認できた。さらに本研究ではこれらのデータをもとに、腐食評価で用いられる Stern-Geary 式の定数 B 値についての検討も行った。

キーワード: 中性化, 鉄筋腐食, 電気化学的測定法, B 値

1. はじめに

コンクリート構造物は、長年供用していると表面から大気中の CO₂ と反応して pH 低下が起こり、それによって鉄筋表面の不動態皮膜が破壊されることで鉄筋腐食が起こる(中性化腐食)。中性化腐食は、塩化物イオンによる鉄筋腐食(塩害)に見られるような不均一腐食形態はあまり見られず、コンクリートの中性化が表面から比較的一様に進行するため、腐食形態は均一腐食(マイクロセル腐食)形態が卓越すると考えられている。均一腐食は、腐食化学から考えると腐食速度もほぼ定常になるため、腐食進行や寿命を予測することは比較的容易と言われている。しかしながら、水溶液中の腐食と異なり、コンクリート中の腐食に関してその概念が適応できるかはよく分かっていない。また、腐食速度の測定には電気化学的測定法が広く用いられているが、中性化腐食に用いた研究はそれほど多くはない。以上の現状を踏まえ、本研究では中性化したコンクリート供試体を用いて電気化学的測定を行い、得られたデータをもとに中性化深さの違いによる腐食進行の観察を行い、各々のデータの特質より、中性化腐食に対する電気化学

的測定法の適応性と、中性化腐食機構に対する考察を行った。最後に、腐食評価において頻繁に用いる Stern-Geary 式中の定数 B 値についても、本研究で得られたデータをもとに考察した。

2. 実験概要

2.1 実験供試体の概要

本研究において使用した材料を表-1 に、コンクリートの示方配合表を表-2 に示す。

表-1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント
細骨材	川砂 (密度 2.58g/cm ³ , 粗粒率 3.16)
粗骨材	碎石 (密度 2.63g/cm ³ , 粗粒率 6.52, 最大寸法 10 mm)
AE 減水剤	ボゾリス No.70
鉄筋	SR45 φ9mm

表-2 示方配合表

スランブ (cm)	空気量 (%)	W/C (%)	単位量(kg/m ³)				AE 減水剤 (ml/m ³)
			セメント	水	細骨材	粗骨材	
8±0	8±0	70	260	182	926	785	662

*1 日揮株式会社 工修 (正会員)
 *2 早稲田大学助手 理工学部土木工学科 工修 (正会員)
 *3 早稲田大学教授 理工学部土木工学科 工博 (正会員)

また、供試体は鉄筋腐食供試体を作成した。鉄筋腐食供試体は、鉄筋を打設前に 10%クエン酸二アンモニウム水溶液に浸漬して黒皮を完全に除去し、形状 70×70×200 mmの型枠に打設した。また、脱型後に一面を除き 5 面をエポキシ樹脂でコーティング処理を施した。また、鉄筋の長さは 200 mm で、コーティングしていない面(腐食促進面)からのかぶり厚は 15 mm となるように埋設した。

2.2 中性化促進および腐食促進条件

材齢 14 日で各供試体を中性化促進試験装置内に移設した。中性化促進条件は温度 40℃、湿度 50%、CO₂ 濃度 10% であり、中性化進行は鉄筋腐食供試体と同寸法のコンクリート供試体を随時ダイヤモンドカッターで切断し、フェノールフタレイン 1% アルコール溶液を用いて中性化深さを測定した。促進開始後は、中性化深さが 15 mm、19 mm、23 mm に到達するごとに、各々の中性化深さを有する鉄筋腐食供試体を取り出した。15 mm は中性化深さがちょうど鉄筋に達する深さ、19 mm は中性化深さが鉄筋中位まで達する深さ、そして 23 mm は鉄筋周囲のコンクリートがほぼ中性化している状態をそれぞれ反映している。その後、各供試体を乾湿状態繰返し試験に供し、腐食促進試験を行った。乾湿状態は高温高湿状態(温度 40℃、湿度 95%)1 週間、低温低湿状態(温度 15℃、湿度 60%)1 週間で 1 サイクルとして、腐食促進期間 20 週まで繰り返した。

3. 実験方法

3.1 電気化学的測定方法

腐食促進 0, 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20 週目で、各供試体に対して電気化学的測定を行った。図-1 に測定方法の概略図を示す。

(1) 鉄筋自然電位の測定

測定に供する前に、各供試体を 24 時間水中浸漬し、その後湿ったスポンジを促進面上に置いて自然電位測定を行った。用いた照合電極は飽和カロメル電極である。

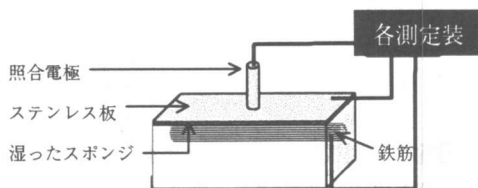


図-1 電気化学的測定の概略図

(2) 分極抵抗値の測定

自然電位測定の後、直流法を用いて分極抵抗値を測定した。供試体設置は自然電位測定を同様であるが、腐食促進面の湿ったスポンジの上に対極としてステンレス板を置いた。直流法は電位規制法を用いて、鉄筋の自然電位から -10 mV、-5mV、5mV、10mV 分極させ、その結果得られた分極抵抗値の平均値をその供試体の分極抵抗値とした。本方法を本文では“分極抵抗法”と称する。

(3) 腐食電流密度の測定

腐食電流密度は、アノード分極曲線およびカソード分極曲線から求めた。走査速度は 10(mV/min) とし、分極中はアノード分極で鉄筋自然電位から +600mV であり、自然電位から +600mV から +300mV までの領域において分極曲線の線形近似を行った。カソード分極曲線に関しても同様に処理した。その後、図-2 に示すように両線形近似直線の交点を求め、その x 座標を腐食電流密度の対数値として算出した。本方法を本文では“分極曲線法”と称する。

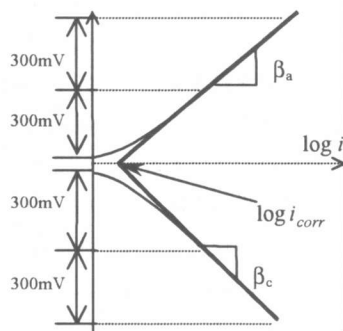


図-2 腐食電流密度算出図

3.2 腐食面積率および腐食減量測定

鉄筋腐食供試体は、腐食促進 4, 8, 12, 20 週において 3 体ずつ割裂破壊して鉄筋を取り出し、腐食面積率と腐食減量を測定した。腐食面積率はセロファンに発錆領域を写し取り、ドットカウントプログラムを用いて腐食面積を算出し、鉄筋全面積で除すことで求めた。また、腐食減量はクエン酸二アンモニウム 10% 水溶液で錆落としをした後、(1)式を用いて算出した。なお、この処理で非腐食部の表面物質(不動態皮膜等)も除去することになるため、非腐食部における表面物質重量 W_p を測定して補正を行った。

$$\Delta W = (W_0 - W) - W_p \times \frac{100 - S}{100} \quad (1)$$

ただし、

ΔW : 腐食減量 (mg)

W_0 : 打設前の鉄筋重量 (mg)

W : 錆び落とし後の鉄筋重量 (mg)

W_p : 非腐食部における表面物質重量(mg)

S : 腐食面積率 (%)

3.3 B 値の算出

下記 Stern-Geary 式の B 値を次の 2 つの方法において算出を試みた。一つは分極曲線法で得られた近似曲線の各勾配を(2)式に代入して求めた。

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

ただし、

β_a : アノード勾配

β_c : カソード勾配

他の方法は、分極抵抗法で求めた分極抵抗値と、腐食減量を(3)式に代入して求めた。

$$\Delta W = \frac{BM}{zF} \int \frac{1}{R_p} dt \quad (3)$$

ただし、

ΔW : 腐食減量 (mg)

M : 鉄の原子量 ($=5.585 \times 10^4$ mg/mol)

z : 価数 (=2)

F : ファラデー定数 ($=96485$ C/mol)

R_p : 測定した分極抵抗値 (Ω)

4. 実験結果

4.1 自然電位経時変化

自然電位経時変化を図-3に示す。測定結果によると、自然電位はコンクリートが中性化した後に急激に卑になるが、その後は緩やかに貴になる傾向が確認できる。中性化深さによる相違は、腐食促進初期においては中性化深さの深いものほど卑になる傾向が認められるが、腐食促進 12~16 週では中性化深さ 19 mm 供試体の方が卑になっている。これは 19 mm 供試体の腐食傾向が依然活発であるとともに、この期間における 23 mm 供試体の自然電位が貴になる度合いが大きくなっていることから、23 mm 供試体の腐食傾向が小さくなっていると考えられる。この状況は、後述する腐食電流密度や腐食減量にも見られる。

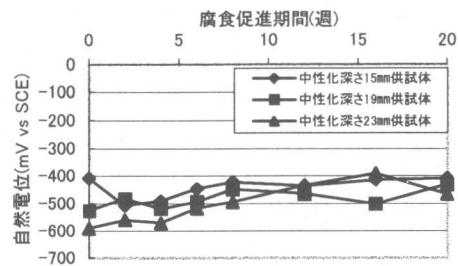


図-3 自然電位の経時変化

4.2 分極抵抗逆数値の経時変化

腐食速度は分極抵抗値の逆数に比例することから、分極抵抗値の逆数の経時変化を図-4に示す。全体的に分極抵抗逆数値は腐食初期において増大するが、その後は値が小さくなっていく。腐食促進初期においては、各供試体ともに急激に分極抵抗逆数値が増大するため、鉄筋腐食の傾向が強くなっている。しかしながら腐食促進 2 週以降、中性化がそれほど進んでいない中性化深さ 15 mm 供試体は分極抵抗逆数値が減少し、腐食進行が初期と比較すると鈍化すると考えられる。また、腐食促進 8 週目以降は、分極抵抗逆数値がほぼ定常値を示している。これは均一腐食によく見られるもので、初期は腐食速度が大きいものの、その後は値はほぼ半減して、定

常値を保ちながら長期的に推移する傾向をよく示している。また、19 mm 供試体、23 mm 供試体に関しては、初期は 23 mm 供試体の分極抵抗逆数値の方が大きいものの、12~20 週では 19 mm 供試体の方が大きくなる傾向にある。これは 19 mm 供試体の方が、腐食傾向が顕著であることを意味していると考えられるが、これは以下に述べる結果にも見られる。

4.3 腐食電流密度の経時変化

分極曲線を用いて求めた腐食電流密度の経時変化を図-5 に示す。多少傾向に不一致な個所も見られるが、腐食電流密度の経時変化は各中性化深さ供試体とも、分極抵抗逆数値の経時変化と同様の傾向を示している。腐食電流密度値と分極抵抗値の逆数は理論上対応しているが、本研究の結果からもこのことが確認できる。すなわち、分極抵抗値が大きくなると腐食電流密度が小さくなるという関係が観察できる。腐食電流密度測定においても、15 mm 供試体は腐食促進養生が進行するほど、腐食電流密度が小さくなり、腐食促進 8 週以降はほぼ定常値になっている。また、19 mm 供試体と 23 mm 供試体の腐食電流密度は、腐食促進初期は 23 mm 供試体の値が大きいものの、腐食促進 12 週以降は逆転している。したがって、この期間においては 19 mm 供試体の腐食は比較的活発に進んでいるが、23 mm 供試体の腐食反応は減衰していく傾向にあると考えられる。23 mm 供試体は、鉄筋周囲がほぼ中性化しているのに対し、19 mm 供試体は鉄筋が中性化領域と未中性化領域に接触しているため、腐食機構にも相違点があると考えられる。このことについては、次節の面積率経時変化において考察する。

また、カソード分極の際に酸素拡散律速の影響による限界電流密度が観察されることがあるが、本研究では限界電流密度は測定されなかった。これは中性化腐食が塩害ほど腐食速度が大きくないため、酸素供給が腐食機構を律速する水準までは腐食電流密度が大きならないことに起因しているためと思われる。

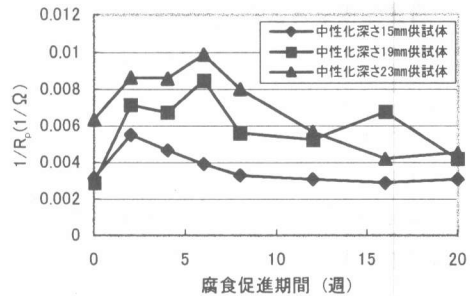


図-4 分極抵抗逆数値の経時変化

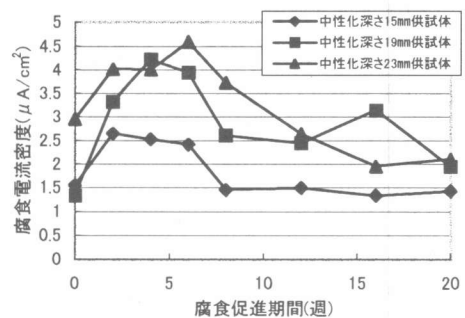


図-5 腐食電流密度の経時変化

4.4 腐食面積率および腐食減量の経時変化

腐食面積率の経時変化を図-6 に、腐食減量の経時変化を図-7 に示す。

腐食面積率は各中性化深さ供試体とも経時的には変化が少ない。これは腐食促進 4 週目までで腐食面積の拡大が急激に進み、その後は面積の拡大が初期ほど顕著には見られない状態を示していると考えられる。中性化深さ供試体毎に見ていくと、中性化深さが深くなるに従い、腐食面積率が増大することが分かる。特に 19 mm 供試体における腐食形態は、未中性化領域において全く腐食しておらず、腐食は中性化したコンクリートに接触した個所で起きていることが観察された。また、23 mm 供試体に関しては、最終測定において腐食面積率が 80% を超えており、ほぼ全面腐食形態に近い供試体も確認できた。腐食減量は、腐食促進初期においては 23 mm 供試体の腐食減量が大きかったものの、腐食促進 12 週以後は 19 mm 供試体の方が腐食減量が大きくなる傾向を示した。これは分極抵抗値および腐食電流密度測定において見られた、腐食

促進 12 週以後において腐食速度を示す値が 19 mm と 23 mm で逆転が起こるといった特徴と一致する傾向を示している。これらの結果を考察すると、腐食面積率が腐食機構に影響を及ぼしていると考えられる。中性化深さ 19 mm 供試体は、コンクリートの中性化フロントを概略の境界として腐食領域と未腐食領域に分かれている。つまり、鉄筋の腐食領域の裏側が未腐食領域となる腐食形態である。このような腐食形態では、腐食領域がアノード領域、未腐食領域がカソード領域として機能し、鉄筋の表と裏で電気化学的なセルが形成されていると思われる。したがって、このような腐食形態では、**図-8** に示すように腐食領域と未腐食領域との間で腐食電流が流れるため、腐食が促進されると考えられる。また、23 mm 供試体に関しては、鉄筋周囲のコンクリートがほぼ中性化しており、鉄筋周囲の大部分が腐食領域となる腐食形態になっていると考えられる。これによって、腐食領域であるアノード領域と比較して、未腐食領域であるカソード領域の面積が小さくなり、セルの影響が小さくなると考えられる。また、腐食促進 20 週目には 19 mm 供試体の腐食電流密度も低下しているが、腐食促進 20 週目では 19 mm 供試体の腐食面積率はほぼ 70% に達している。したがって、腐食面積率の増大によってセルの効率が小さくなったと考えられる。以上より、19 mm 供試体が 23 mm 供試体より腐食促進が顕著であったのは、腐食面積率の相違によって腐食部分と未腐食部分との間でマクロ的な腐食形成があることが予想され、この影響があると考えられる。

4.5 B 値計算

分極曲線法のアノード勾配 (β_a) およびカソード勾配 (β_c) から算出した B 値を **図-9** に、また分極抵抗法および腐食減量から算出した B 値を **表-3** に示す。後者の腐食減量から算出した B 値は、腐食促進 20 週目(最終測定)の測定後に得られた、供試体 3 体の腐食減量から算出した。

分極曲線法で求めた B 値は、各中性化深さ供試体ともにほぼ 20mV 程度であった。

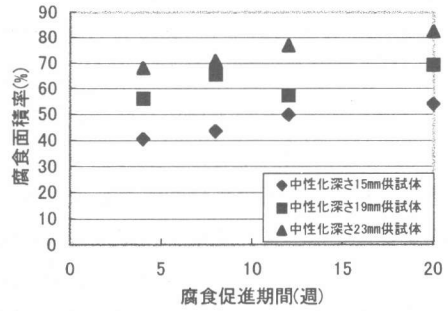


図-6 腐食面積率の経時変化

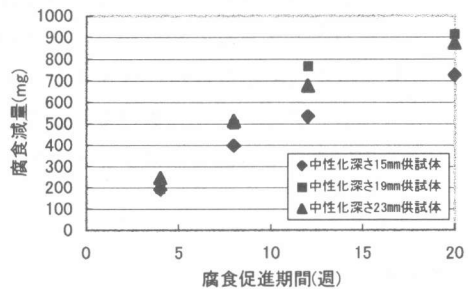


図-7 腐食減量の経時変化

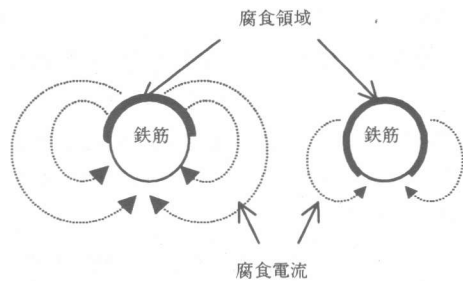


図-8 腐食面積の影響

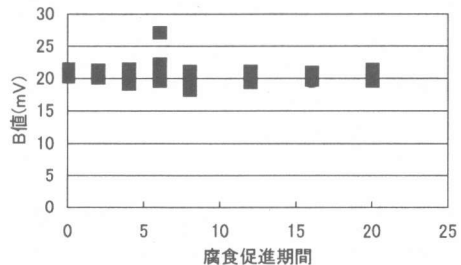


図-9 β_a , β_c から算出した B 値の経時変化

しかしながら、分極抵抗法および腐食減量から算出した B 値はおよそ 30mV から 40mV に分布しており、分極曲線法で求めた値とは一致していない。コンクリート中の鉄筋腐食に対する B 値は、腐食機構が水溶液中と比較すると複雑であるため、分極曲線法で求めた B 値を用いて算出することはせず、実験的に腐食減量から逆算して得られた値を用いてきた。本研究の分極曲線法で求めた B 値をそのまま用いて分極抵抗値を腐食電流密度に換算して腐食量を求めても、**表-4** に示したように腐食減量とかなりかけはなれた値になってしまうことが分かる。したがって、分極曲線の勾配から求めた B 値をそのまま中性化したコンクリート中における鉄筋腐食評価の際に用いることは適当ではないと思われる。

5. まとめ

本研究では、中性化深さの相違する供試体を用いて、内部鉄筋の腐食機構の特徴を電気化学的測定法を用いて考察した。以下に本研究の範囲内で得られた知見を列挙する。

- (1) 中性化腐食において、分極抵抗値と腐食電流密度値は良好な相関性を有している。
- (2) 中性化腐食は、腐食開始直後の腐食速度は大きい、その後は徐々に速度は鈍化する傾向にある。
- (3) 本実験では、限界電流密度が観察されず、酸素拡散律速の影響は見られなかった。
- (4) 中性化深さの相違によって、鉄筋の腐食傾向は異なるようであり、中性化・未中性化部分でのマクロ腐食の形成が予想された。
- (5) 分極曲線の勾配から求めた B 値をコンクリート中の鉄筋腐食量の計算に利用するのは適当とは言えない。

謝辞:本研究を行うに当たり、早稲田大学理工学部土木工学科関研究室学部生の中村尚史君、狩野武君、佐藤章博君にご助力頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

表-3 腐食減量から算出した B 値

	15 mm 供試体	19 mm 供試体	23 mm 供試体
B 値	33.4	35.2	29.6
	40.2	35.8	31.2
	43.1	32.4	30.3

表-4 腐食減量の比較

中性化 深さ	B=20mV で算出 した腐食量 (mg)	実際の腐食減量 (mg)
15mm	258	725
19mm	497	916
23mm	488	875

参考文献

- 1) 腐食防食協会：材料環境学入門，丸善株式会社刊，1993.9
- 2) Lorenz, W. J. and Mansfeld, F.: Determination of Corrosion Rates by Electrochemistry DC and AC Method, Corrosion Science, Vol. 21, No. 9, pp.647-672, 1981
- 3) 小林孝一，渡邊佳彦，服部篤史，宮川豊章：高流動コンクリートを打ち継いだ塩害コンクリート部材の鉄筋腐食特性について，土木学会論文集，No.627/V-44, pp147-160, 1999,8
- 4) 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の補修工法研究委員会報告書(Ⅲ),1996.10
- 5) Class, G. K., Page, C. L., and Short, N. R.: Factors Affecting the Corrosion Rate of Steel in Carbonated Mortars, Corrosion Science, Vol. 32, No. 12, pp.1283-1294, 1991
- 6) 大即信明，宮里心一，鈴木裕隆，木村勇人：曲げひび割れ近傍に生じる主鉄筋とスターラップの塩化物腐食形成機構，土木学会論文集，No.627/V-44, pp161-177, 1999.8