

論文 電氣的導通が鋼材腐食の進行に与える影響の実験的検討

染谷 望*1・加藤 佳孝*2・加藤 絵万*3

要旨: 本研究では、実構造物中で想定される鋼材の電氣的導通が、鋼材腐食の進行に与える影響を把握するため、電氣的導通の無い試験体や、交差により電氣的導通させた試験体を用いて、電気化学的測定結果に与える影響を実験的に検討した。電氣的導通の影響は、塩化物の混入や、腐食鋼材の有無にかかわらず、自然電位測定では健全鋼材の自然電位が腐食鋼材と同程度となった。一方、ACインピーダンスの周波数特性や腐食電流密度では、電氣的導通により腐食速度は大きくなる傾向であった。特に、健全鋼材は腐食鋼材との電氣的導通により、鋼材腐食が進行している測定結果となった。

キーワード: 電気化学的測定, 電氣的導通, 鋼材腐食, 鋼材の交差

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物中の鋼材腐食は、鋼材の交差部において生じやすいと考えられている。電気化学的観点から交差部を考えると、曲げ加工された交差部が局部的なアノード部、その他の部分がカソード部となり腐食が進行すると考えられる¹⁾。また、鋼材同士の接触界面では、そのすきま部で腐食(すきま腐食)が生じることでpHが低下し、酸性環境となった場合には、酸素や水が無くとも腐食が進行することが考えられる²⁾。このように鋼材の交差部は、鋼材腐食が進行しやすいことを説明できるものの、実験的な検討は殆ど行われておらず、鋼材腐食の進行メカニズムを定量的に理解するには至っていない。

鉄筋コンクリート構造物中の鋼材腐食は、自然電位や分極抵抗から算出した腐食速度を用いて評価する方法が一般的に用いられており、本研究でも、これらの電気化学的測定法を用いて交差部の鋼材腐食の進行を検討する。ここで、分極抵抗法などの外部から電流を印加する測定では、抵抗の小さい箇所(すきま)に電流が流れ、その電流が流れた箇所が測定対象となる。そのため、実構造物における測定では、対極直下の鋼材だけではなく周囲の鋼材に電流が拡散して流れることで、想定している被測定面積と実際の被測定面積が異なる場合があり、被測定面積はかぶり、鉄筋径、腐食の程度によって変化すると報告がある³⁾。このような既往の研究を参考にすると、鋼材の交差部では複雑な電流分布になることが考えられるため、本来であれば、電位と電流の関係、コンクリートの抵抗からFEMにより推定される電流分布に基づいて測定対象の被測定面積を考慮する必要がある。しかし、本研究では、簡易的に被測定面積を対極直下の鋼材の表面積と仮定して考察する。

表-1 示方配合

W/C	s/a	単位量(kg/m ³)				AE	AE 減
		W	C	S	G		
(%)						(C×%)	
60	45	165	275	835	1051	0.35	0.1

2. 実験概要

2.1 使用材料および試験体概要

鋼材の交差部の影響を把握するため、交差の有無による電気化学的特性の変化や、腐食鋼材の影響について検討する。

実験に用いたコンクリートは、結合材に普通ポルトランドセメント(OPC, 密度 3.15g/cm³, 比表面積 3320cm²/g)、細骨材に富士川産川砂(表乾密度 2.60 g/cm³, F.M.2.75)、粗骨材に骨材最大寸法 20mm の両神産碎石(表乾密度 2.71g/cm³, F.M.6.77)を用い、表-1 に示す示方配合でスランプ 10±2.5cm, 空気量 4.5±1.5%とした。

試験体中に埋設した鋼材は、みがき丸鋼(SS400, φ16mm)にリード線を接続し、試験体長さ 250mm(試験面積 125.6cm²)以外の箇所は絶縁テープで被覆した。みがき丸鋼の前処理として、エメリー紙#400, 600 で乾式研磨した後に、アセトンで汚れを落とし試験体とした。また、温度 20℃の恒温室に静置した鋼材に、10%NaCl 水溶液を1日に2回散布することを10日間繰り返し、予め測定全面を腐食グレードⅢ⁴⁾まで腐食させた鋼材も用いた。

実験に使用した試験体の概要を図-1, 2 に示す。試験体の組合せは、鋼材を平行に配置した試験体(P)と、鋼材を交差に配置した試験体(C)とし、埋設した鋼材には腐食鋼材(Corr) (図中の赤い鋼材) と健全鋼材(N)を用いた。試験体は、塩化物イオンを含まない試験体と、部分的に塩化物イオンを混入した試験体を作製した。塩化物イオンを混入する場合は、練混ぜ水の塩分濃度 10%(コンクリ

*1 東京理科大学大学院 理工学研究科 土木工学専攻 修(工) (学生会員)

*2 東京理科大学 理工学部 土木工学科 准教授 博(工) (正会員)

*3 港湾空港技術研究所 構造研究チーム チームリーダー 博(工) (正会員)

ート単位体積あたりの塩化物イオン量 16.5kg/m^3)とした。なお、部分的に塩化物イオンを含む試験体では、試験体 P については 1/2, 試験体 C については 3/4 に塩化物イオンイオンを混入したコンクリートを用いた。交差配置の試験体(C)は、健全鋼材の交差部だけではなく、腐食鋼材同士の交差部も作製した。

試験体寸法は $300 \times 300 \times 100\text{mm}$ とし、かぶり 20mm とした。試験体打込み 1 日後に脱型し、その後 14 日間の封かん養生を行った。養生終了後、試験面以外の 5 面をアルミテープで被覆した。腐食促進のため乾燥 4 日間、飽和水酸化カルシウム水溶液の散水 1 時間の 3 日間を 1 サイクルとした、乾湿繰り返しを行った。なお、図-1, 2 に示す測定位置の凡例として、P-Corr は鋼材を平行に配置した試験体の腐食鋼材を示している。また、交差試験体は、腐食鋼材 Corr1 と Corr2 の交差部を Corr1-Corr2, 健全鋼材 N1 と N2 の交差部を N1-N2 と表記する。

2.2 測定項目

自然電位、AC インピーダンスの周波数特性、分極曲線の測定を行った。電気化学的測定は 20°C の環境で行い、対極にはステンレス板 $50 \times 50\text{mm}$ を用いた。本研究では、交差部も対極直下にあるかぶりに近い鋼材のみに電流が流入すると仮定し、簡易的に被測定面積を対極直下の鋼材全表面に電流が流入した場合の 25.13cm^2 とした。照合電極は飽和 KCl 銀・塩化銀電極(SSE)を用いて、測定鋼材直上の対極の真横に設置した。測定はポテンシヨガルバナスタット(HZ-5000)に周波数応答解析器(FRA)を接続し、制御は GP-IB を介してパソコンで行った。

(1) 自然電位

自然電位の測定は、AC インピーダンスの周波数特性の測定と同時に行い、入力抵抗 $1\text{T}\Omega$ のポテンシヨガルバナスタットを用いて行った。なお、自然電位の測定時のかぶりの状態を一定とするため、湿潤サイクルの散水 1 時間後に測定した。

(2) AC インピーダンスの周波数特性

印加電圧は $\pm 10\text{mV}(\text{rms})$, 掃引周波数は $10\text{kHz} \sim 10\text{mHz}$ とした。なお、測定点数は 5 点、 $10\text{kHz} \sim 10\text{Hz}$ の積分回数は 5 回、 1Hz 以下の積分回数は 1 回とした⁵⁾。図中で用いる $\text{Re}Z$ はインピーダンスの実数値、 $-\text{Im}Z$ はインピーダンスの虚数値を示している。図-3 に、コンクリート中鋼材の等価回路を示す。かぶりコンクリートの影響として、かぶりコンクリートの抵抗により生じる液間抵抗 R_{p1} , 骨材による電流の経路変化により生じるレジスタンス L , コンクリート中のイオンにより生じる R_{p2} と CPE1 を考える。また、鋼材の分極抵抗を R_{p3} , 腐食速度が拡散律速の場合も加味するため、有限拡散のワールブルグインピーダンス Z_w と考えられる。

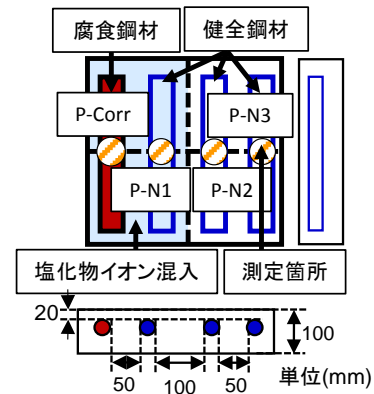


図-1 鋼材が平行配置の試験体(P)

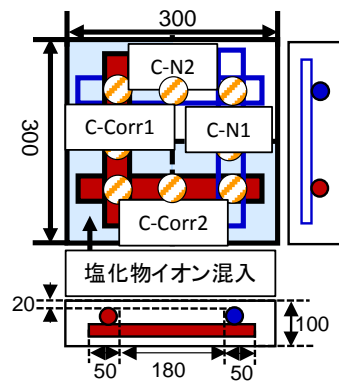


図-2 鋼材が交差配置の試験体(C)

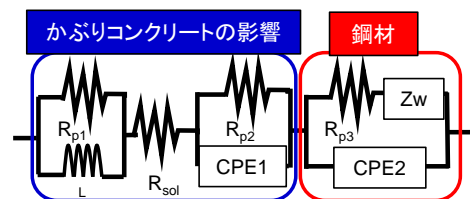


図-3 コンクリート中鋼材の等価回路

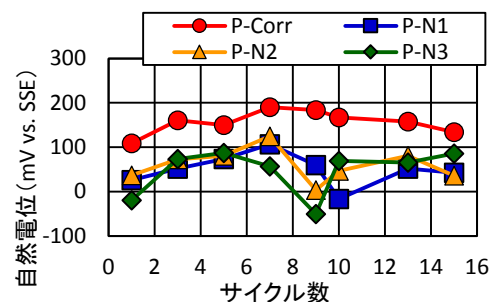


図-4 平行配置の試験体の電位変化

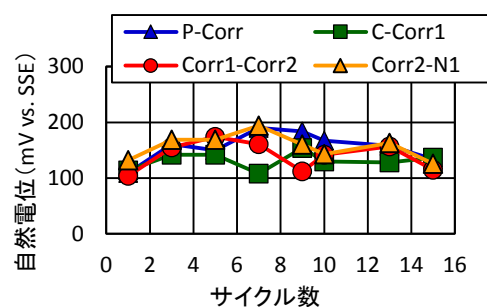


図-5 腐食鋼材の電位変化

(3) 分極曲線

走査速度を 60mV/min とし、自然電位から 150mV カソード側に分極した後に 90 秒間停止し、その後、150mV アノード側に分極させた。分極曲線の IR 補正として、印加電圧±10mV(rms), 200Hz のサイン波を重畳させ測定した液間抵抗と、分極時の電流値を用いて、コンクリートの抵抗により低下した電位(IR ドロップ)を求めた。その後、分極時の電位から IR ドロップを差引く事で、IR ドロップを考慮した分極曲線とした⁶⁾。

3. 実験結果

3.1 塩化物イオンを含まない試験体

(1) 自然電位

図-4, 5, 6 に平行配置の試験体、腐食鋼材、健全鋼材の自然電位の経時変化を示す。なお、図-4 の平行配置試験体の結果を交差配置の試験体と比較することで、交差部の影響を検討する。図-4 の平行配置の自然電位は、鋼材腐食の有無に関わらず-50mV~200mV と、P と C の自然電位は異なるが、同様に腐食環境ではないことが分かる。なお、P-Corr が貴な電位に推移した理由は、今後の検討課題である。

図-5 の腐食鋼材の自然電位の変化から、腐食鋼材の電氣的導通が、測定結果に与える影響として P-Corr と C-Corr1, Corr1-Corr2, Corr1-N1 を比較すると、自然電位の経時変化は概ね同様な傾向を示していた。図-6 の健全鋼材の自然電位は、P-N3 と C-N2 は-50mV~100mV, N1-N2 は 100mV~200mV と、同様に貴な電位で推移している。なお、腐食鋼材は塩化物イオンを含まない高アルカリ環境に埋設されているため、鋼材表面に酸化皮膜または不動態皮膜ができ貴な電位になったと考えられる。

(2) AC インピーダンスの周波数特性

図-7, 8 に腐食鋼材と健全鋼材の 13 サイクルでの AC インピーダンスの周波数特性を示す。図-7 の腐食鋼材は、インピーダンスの形状が概ね同様であることから、同様な周波数特性を示していると考えられる。また、Corr1-Corr2 は、P-Corr および C-Corr1 と比較し、低周波数のインピーダンスが大きいことから(時定数が大)、腐食反応が起きやすいことが分かる。これは、Corr1-Corr2 では P-Corr1 とは異なるメカニズムによる腐食反応も同時に生じている可能性があり、鋼材同士の交差部にすきま腐食の発生が考えられる。

図-8 の健全鋼材では、交差の無い P-N3 と、交差の有る C-N2, N1-N2 で周波数特性が異なっており、腐食鋼材と電氣的に導通していることで腐食鋼材の影響を受け、インピーダンスが小さくなったと考えられる。既往の研究³⁾によると、健全鋼材では鋼材の分極抵抗が高く、電流分布が分散する。このことから、測定対象である健全鋼材の直上に対極を設置しても、近傍の腐食鋼材に電流

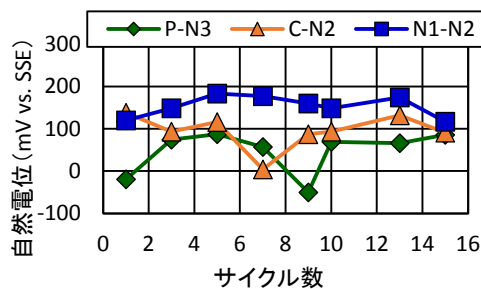


図-6 健全鋼材の電位変化

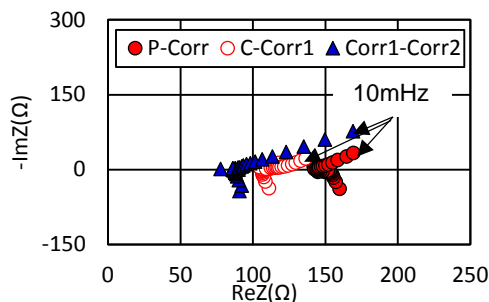


図-7 腐食鋼材のインピーダンス(13 サイクル)

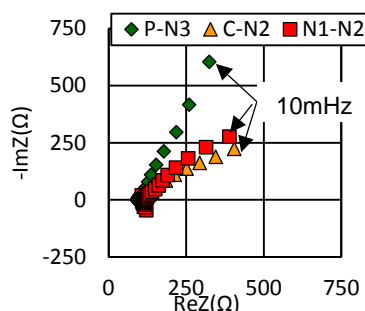


図-8 健全鋼材のインピーダンス(13 サイクル)

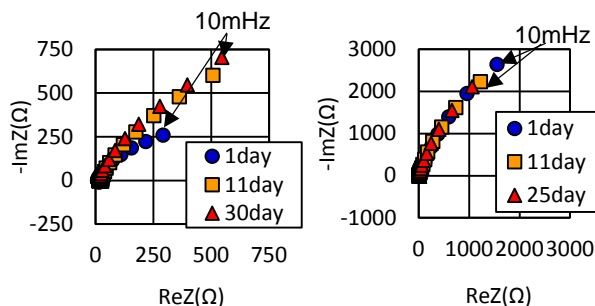


図-9 Ca(OH)₂ 中のインピーダンス変化
(左 : Corr, 右 : N)

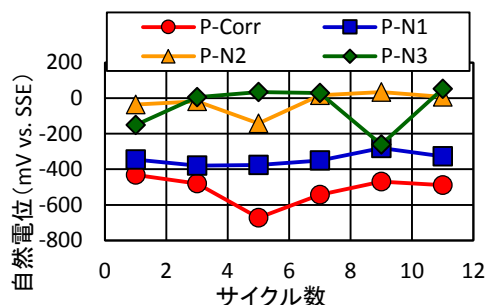


図-10 平行配置の試験体の電位変化

が流れることで、仮定していた被測定面積よりも、実際の被測定面積が大きくなったと考えられる。

自然電位の結果より、いずれの鋼材も腐食していない事が分かった。一方で、AC インピーダンスの周波数特性は、高アルカリ環境下であるコンクリート中に存在しているにもかかわらず、健全鋼材と比較し、腐食鋼材のインピーダンスが小さくなった。そこで、腐食鋼材と健全鋼材を飽和水酸化カルシウム水溶液中($\text{Ca}(\text{OH})_2$)に浸せきさせ、AC インピーダンスの周波数特性の経時変化を測定した。図-9に、CorrとNのACインピーダンスの周波数特性の経時変化を示す。Corrのインピーダンスは、浸せき期間が長くなることで大きくなる。一方、Nは浸せき期間にかかわらず、同様なインピーダンスとなっており、Corrのインピーダンスより4倍大きくなった。浸せき試験の結果より、高アルカリ環境下では鋼材腐食の有無にかかわらず、腐食反応の進行は抑制されることが分かる。また、腐食鋼材のインピーダンスは、健全鋼材よりも小さくなることが分かった。

3.2 部分的に塩化物イオンを含む試験体

(1) 自然電位

図-10, 11, 12 に平行配置の試験体、腐食環境にある鋼材と、腐食環境にない健全鋼材の自然電位の経時変化を示す。なお、測定された電位は、照合電極直下の鋼材電位と考える。図-10 から、塩化物イオンを含む領域の P-Corr, P-N1 の自然電位は-300~-600mV で推移しており、鋼材腐食が生じていると考えられる。一方、塩化物イオンを含まない N-2, N-3 は、概ね 0mV で推移しており、鋼材腐食が生じていないと考えられる。図-11 の腐食鋼材の自然電位は、-300mV~-700mV と卑な電位で推移している。腐食鋼材の電気的導通が、自然電位の測定結果に与える影響として P-Corr と C-Corr1, Corr1-Corr2, Corr2-N1 を比較すると、自然電位の推移は9サイクル目以降で同様となった。図-12 の健全鋼材における自然電位は、P-N3 は 1, 9 サイクル目を除き 0mV 付近、C-N2, N1-N2 は-300mV~-400mV と卑な電位で推移している。

腐食鋼材と健全鋼材の自然電位の推移を比較すると、電気的な導通により、腐食していないにもかかわらず健全鋼材の電位が卑となった。なお、C-N2 の測定対象となる鋼材の半分は、塩化物イオンを含む領域のため、自然電位の測定値の変化は、健全鋼材と腐食鋼材の電気的導通や、塩化物イオンの影響を含んでいると考えられる。

(2) AC インピーダンスの周波数特性

図-13, 14 に腐食鋼材と健全鋼材の 11 サイクルでの AC インピーダンスの周波数特性を示す。図-13 の腐食鋼材は、電気的に導通している C-Corr1, Corr1-Corr2 の高周波に容量性の半円がみられる。一方、鋼材のインピーダンスを示す低周波数では、P-Corr, C-Corr1,

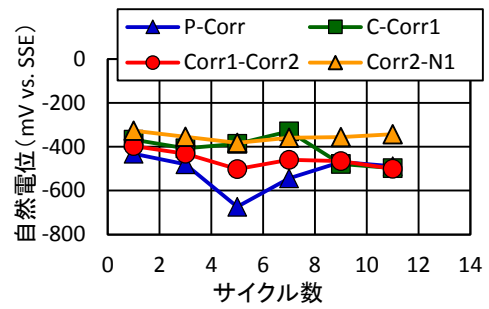


図-11 腐食鋼材の電位変化

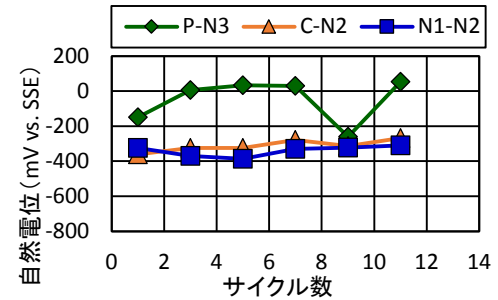


図-12 健全鋼材の電位変化

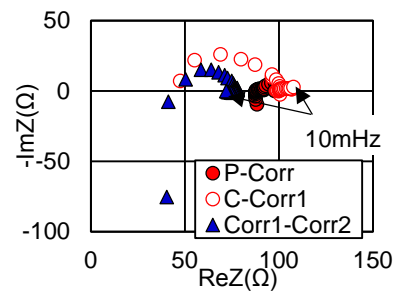


図-13 腐食鋼材のインピーダンス(11 サイクル)

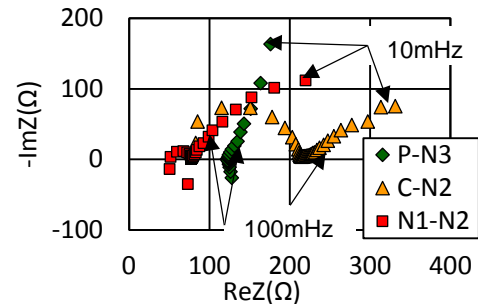


図-14 健全鋼材のインピーダンス(11 サイクル)

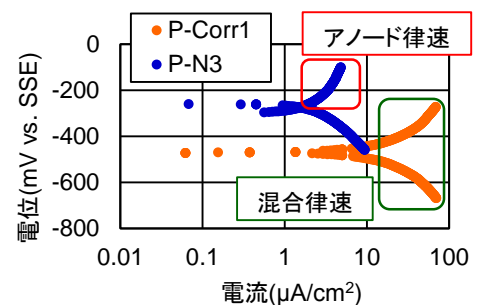


図-15 平行配置の試験体の分極曲線(13 サイクル)

Corr1-Corr2 は、小さなインピーダンスであり、鋼材腐食が生じていると考えられる。

図-14 の健全鋼材では、交差の無い P-N3 と、交差の有る C-N2, N1-N2 で周波数特性が異なった。C-N2, N1-N2 は、腐食鋼材と電氣的に導通していることで腐食鋼材の影響を受けている。このことは、測定対象である健全鋼材の電位のみではなく混成電位を測定していることや、電流分布の分散により被測定面積が変化していることから、インピーダンスが小さくなったと考えられる。

(3) 分極曲線

図-15, 16 に平行試験体、交差試験体の 13 サイクルでの分極曲線を示す。図-15 から、塩化物イオンを含んだ環境の P-Corr は、分極はアノード、カソードの両極で同時に生じている混合律速であることが分かる。一方、塩化物イオンを含まない P-N3 は、アノード分極曲線の傾きが、カソード分極曲線より大きいため、腐食の速度はアノード律速と考えられる。

図-16 から交差試験体では、全ての箇所でも混合律速となった。N1-N2 は塩化物イオンを含まないため、P-N3 と同様な分極曲線になると考えられたが、異なる結果となった。すなわち、分極曲線においても健全鋼材は、電氣的導通により腐食鋼材の影響を受けると考えられる。

3.3 電氣的導通が鋼材腐食に与える影響

鋼材を交差させ電氣的に導通した試験体は、腐食鋼材と健全鋼材の電氣的導通と、鋼材同士の接触界面のすきま腐食の 2 つが、腐食反応の進行に影響を与えていると考えられる。本研究では、腐食鋼材と健全鋼材の電氣的導通による鋼材間の電位差により、腐食反応が加速される影響が大きいと考えられるため、リード線を用いて鋼材同士を短絡させることで、鋼材間の電位差の影響を検討した。試験体概要を図-17 に示す。コンクリートの配合は、これまでの検討と同様であり、塩化物イオンを含まない試験体と含む試験体とした(NaCl-0%, NaCl-10%)。なお、埋設した鋼材は健全鋼材を用いた。作製した試験体は、養生期間中から電氣的導通し、その後の環境は前記した試験と同様とした。測定項目は電氣的導通のある時(Eon)と、電氣的導通の無い時(Eoff)の自然電位、AC インピーダンスの周波数特性、腐食電流密度である。6 サイクル目の測定結果を以下に示す。

(1) 自然電位

図-18 に、NaCl-0%, NaCl-10% 試験体の電氣的導通の有無による自然電位の変化を示す。電氣的導通のある Eon と電氣的導通の無い Eoff を比較すると、Eon ではアノード部である NaCl-10% は貴な電位に、カソード部である NaCl-0% は卑な電位に変化していることが分かる。これは、お互いの鋼材が分極の影響を受けていると考えられ、鈴木ら⁷⁾の腐食予測モデルで用いられる電気化学

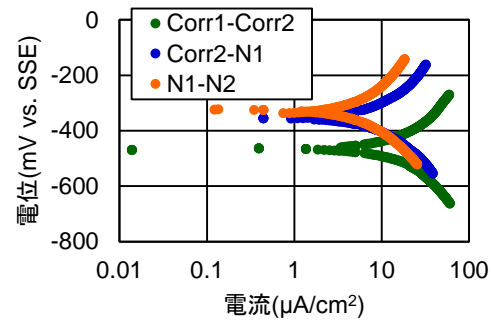


図-16 交差配置の試験体の分極曲線(13 サイクル)

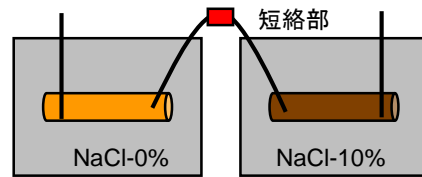


図-17 電氣的導通を模擬した試験体

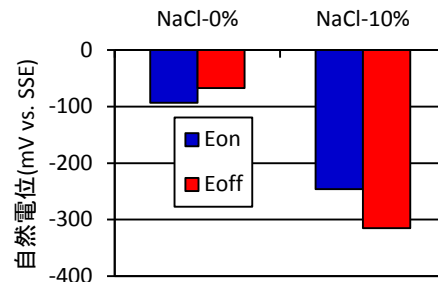


図-18 電氣的導通による電位変化(6 サイクル)

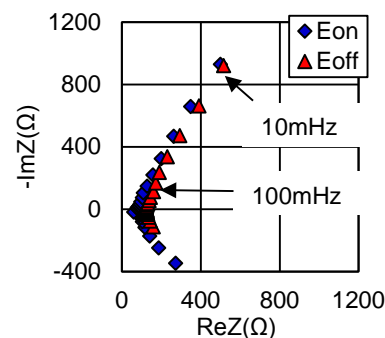


図-19 NaCl-0%のインピーダンス(6 サイクル)

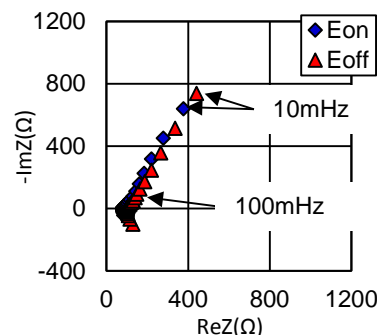


図-20 NaCl-10%のインピーダンス(6 サイクル)

反応と同様であった。電気的導通による自然電位の変化量は、NaCl-0%で26mV、NaCl-10%で69mVと、アノード部での電位変化量が大きくなった。

(2) AC インピーダンスの周波数特性

図-19, 20に電気的導通の有無による、ACインピーダンスの周波数特性の変化を示す。NaCl-0%, NaCl-10%ではNaCl-10%のインピーダンスが小さくなり、腐食傾向にあることが分かる。しかし、EonとEoffの違いは見られなかった。自然電位の結果から、EoffのNaCl-0%はインピーダンスが大きくなり、NaCl-10%はインピーダンスが小さくなると考えられる。今後は等価回路を設定し、分極抵抗を定量的に評価する事や、電気的に導通が無い状態の自然電位から、自然電位の変化量を分極させて、ACインピーダンスの周波数特性を測定する必要がある。

(3) 腐食電流密度

図-21に、電気的導通の有無による、腐食電流密度の変化を示す。NaCl-0%, NaCl-10%ともEonの腐食電流密度が大きく、3.1や3.2の鋼材が交差した試験体の結果と同様であった。既往の研究より、局部腐食では面積が狭く、侵食されて深く入り込んだ形になるアノードで大きな液性変化が起こるとされている²⁾。アノード、カソードの電流密度と表面積をそれぞれ i_A , i_c , S_A , S_C とすると、電気的中性条件から式(1)が成り立つ²⁾。

$$i_A = (S_C / S_A) \cdot i_c \quad (1)$$

ここに、 i_A はアノードの腐食速度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)、 i_c はカソードの腐食速度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)、 S_A はアノードの表面積(cm^2)、 S_C はカソードの表面積(cm^2)。

ここで、 i_c は環境条件により一定値を取るとし、 S_A と S_C は異なるとする。アノード反応領域とカソード反応領域が分離したマクロセル腐食は、アノードの腐食速度は式(1)から i_c の S_C/S_A 倍になる。すなわち、 S_A が小さく S_C が大きい組み合わせで腐食速度が大きくなる。このため、電気的導通のあるEonでは、カソード部の面積が大きくなるため腐食速度が大きくなったと考えられる。

4. まとめ

本研究は、鋼材の交差による電気的導通の影響を、電気化学的測定法を用いて検討した。得られた知見は次の通りである。

- (1) 高アルカリ環境下では、鋼材腐食の有無にかかわらず、腐食反応の進行は抑制される。また、健全鋼材と比較して、腐食鋼材のインピーダンスは低くなる。
- (2) 塩化物イオンを部分的に含むコンクリート中において、腐食鋼材と健全鋼材が電気的に導通している場合、腐食鋼材と健全鋼材の自然電位は同程度とな

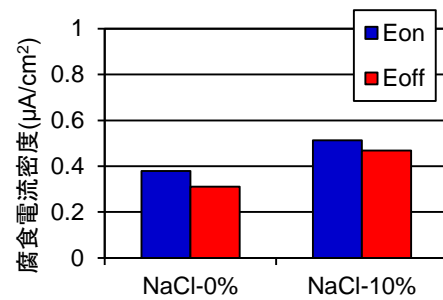


図-21 電気的導通による腐食電流密度の変化 (6 サイクル)

った。これは、健全鋼材と腐食鋼材が互いの分極の影響を受けることによるものと考えられた。

- (3) 腐食鋼材と健全鋼材の電気的導通による腐食電流密度の増加は、カソード面積の増加によるものであることが考えられた。

今後は、電気化学的測定の結果を踏まえ、鋼材同士の接触界面のすきま腐食の影響の検討を行う予定である。

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、実験とデータ取りまとめにご協力頂いた東京理科大学の赤池考起君、団野雄介君に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 春山志郎：表面技術者のための電気化学，丸善株式会社，2005
- 2) 社団法人腐食防食協会：材料と環境学入門，丸善株式会社，1993
- 3) 金田尚志，松岡和巳：BEMによる電流分布シミュレーションと鉄筋の分極抵抗値の推定，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.1715-1720，2011.
- 4) 土木学会：コンクリート標準示方書，維持管理編，2013.10
- 5) 板垣昌幸：電気化学的インピーダンスの測定とその解釈，材料と環境，No.48，pp.681-685，1999.
- 6) 染谷望，加藤佳孝：コンクリート鋼材腐食に及ぼす不均質性の影響，第14回コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム，pp.499-504，2014.10
- 7) 鈴木三馨，福浦尚之，丸屋剛：塩害による腐食劣化予測に対する構造・鋼材腐連成解析手法の構築，土木学会論文集 E2，Vol.70，No.3，pp.301-319，2014.7