

# 論文 埋設型腐食センサの感受性および鋼材腐食に関する溶液浸漬実験

藤田 数正<sup>\*1</sup>・松下 博通<sup>\*2</sup>・佐川 康貴<sup>\*3</sup>・祝井 健志<sup>\*4</sup>

**要旨**：コンクリート中への塩化物イオンの浸透過程を，素子の破断により非破壊的に把握できる埋設型腐食センサの開発を目的として，水溶液中における素子破断と塩化物イオン濃度の関係および鋼材腐食の関係について検討した結果，素子破断と鋼材腐食の関係がほぼ一致し，モニタリングシステムとしての実用可能性を示すことができた。

**キーワード**：埋設型腐食センサ，非破壊検知，塩化物イオン濃度，鋼材腐食，腐食電流密度

## 1. はじめに

コンクリート構造物が耐久性を損なう要因の一つとして，塩化物イオンによる鋼材の腐食が挙げられる。海岸付近に建設される構造物では，飛来してくる海塩粒子に含まれる塩化物イオンの付着，浸透の影響を受け，鋼材腐食が生じやすくなる。

鉄筋コンクリート構造物における塩害の評価方法としては，構造物からコアを採取することで塩化物量を測定する方法がある。しかしながら，この手法では，構造物に局所的な欠陥部を生じさせるとともに，原位置での経時的な計測が不可能であるという問題点がある。

また，近年ではコンクリートに多種多様な機能を持たせるため混和材を用いる場合が多く，その配合により細孔溶液中のアルカリイオン量が異なり，それとともに発錆限界塩化物イオン濃度も異なると考えられる。それ以外にも様々な腐食要因を総合的に判断する必要があるが，それら全ての相互関係を把握し，鋼材の発錆条件を明確にすることは非常に困難であるといえる。

本論文は，これらの問題点をふまえ，コンクリート内部の鋼材腐食を連続的にモニタリング

するセンサの開発を目的に行った試験結果を報告するものである。

## 2. 埋設型腐食センサの概要

図-1に埋設型腐食センサの概要を示す。本センサは，母体となる円筒形の多孔質セラミックスと，金属箔を線状にエッチング加工した素

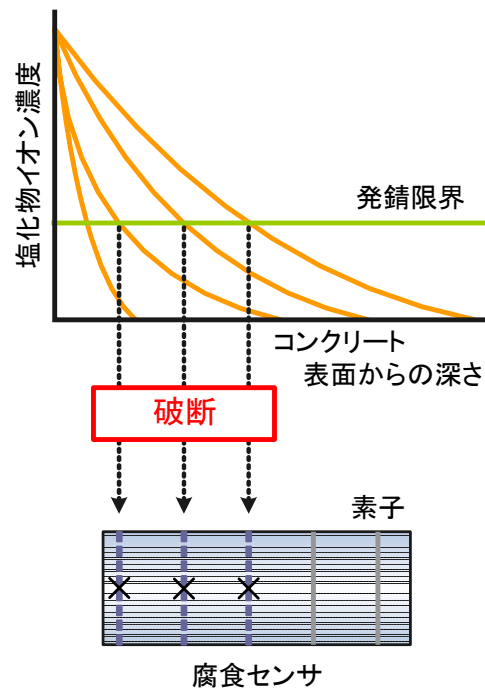


図-1 埋設型腐食センサの概要

\*1 (株)東京測器研究所 第三製造部 修士(工学) (正会員)

\*2 九州大学大学院教授 工学研究院建設デザイン部門 工博 (正会員)

\*3 九州大学大学院助手 工学研究院建設デザイン部門 修士(工学) (正会員)

\*4 九州大学大学院 工学府建設システム工学専攻 (正会員)

子から構成されている。

素子はコンクリートに直接接触するため、コンクリート表面から浸透する塩化物イオンが発錆限界濃度に達すると、不働態皮膜が破壊され腐食が進行する。それに伴い腐食した素子の断面積は減少し、最終的に破断に至る。この時、素子の電気抵抗値をモニタリングすることで、腐食状況を抵抗変化として捉えることができる。

素子に用いる金属箔を、鋼材とほぼ同じ成分を有するものを選択することで、鋼材と素子の腐食条件は一致し、素子破断という信号から、鋼材の腐食条件の境界位置を把握することができる。よって、各かぶり深さに位置する素子の腐食状況を把握することで、腐食因子の進行速度を求め、鋼材位置に達する時期を推測し、必要に応じた補修などを行うことで鋼材の腐食を未然に防ぐことが可能になると思われる。

### 3. 溶液浸漬実験

素子の感受性（発錆限界濃度）を評価するにあたり、セメント硬化体中ではフリーデル氏塩の生成に伴う塩化物イオンの固定化や吸着および含水状態等を考慮する必要がある等、要因が煩雑となることが予想される。そこでまず、任意の塩化物イオン濃度を設定できる水溶液中で評価することとした。水溶液中においては添加した塩化物イオンの全てが溶液中に溶解しており、コンクリートの細孔溶液中の自由塩分に相当すると考えられる。

また、水溶液中における鋼材の発錆限界についても把握することで、素子の感受性と鋼材腐食の相関性を把握することとした。

#### 3.1 素子の感受性

##### (1) 実験方法

実験要因を表-1に示す。素子の幅による影響を確認するため、0.1および0.5mmで試作し、各条件に対して5本の素子を用い、浸漬期間100日において破断に至る確率により評価することとした。

実験に用いた溶液は、脱イオン水にNaOHを

表-1 実験要因

pH	Cl <sup>-</sup> 濃度 (%)	[Cl <sup>-</sup> ]/[OH <sup>-</sup> ]	素子幅 (mm)	
			0.1	0.5
13	0.02	0.06	○	○
	0.06	0.17	○	○
	0.10	0.28	○	○
	0.20	0.56	○	○
	0.30	0.85	○	○
11	0.02	5.63	—	○
	0.06	16.90	—	○
	0.10	28.17	—	○
	0.20	56.34	—	○
	0.30	84.51	—	○

添加し pH=13 の水溶液を作製後、NaCl の添加により所定の Cl<sup>-</sup>濃度に調整した。

素子の抵抗変化測定には汎用のデータロガーを用い、30分インターバルで計測した。データロガーに抵抗測定機能は備わっていないが、ひずみ測定は式(1)の関係が成り立っていることを利用しているものであるため、得られたひずみ値から式(2)を用い抵抗変化に換算することとした。

$$K = \frac{\Delta R / R}{\varepsilon} \quad (1)$$

$$\Delta R = R \cdot \varepsilon \cdot K \quad (\Omega) \quad (2)$$

ここで、

$K$  : ゲージ率 (=2.00)

$\Delta R$  : 抵抗変化 ( $\Omega$ )

$R$  : 120 ( $\Omega$ )

$\varepsilon$  : ひずみ変化量

##### (2) 実験結果および考察

図-2に素子の抵抗の経時変化を示す。紙面の都合上 Cl<sup>-</sup>濃度 0.10%は 0.06%と同様な傾向が見られ、Cl<sup>-</sup>濃度 0.20%についても 0.30%と同様な傾向が見られるため割愛する。

腐食の進行とともに徐々に抵抗変化するのではなく、急激な抵抗変化により破断に至る場合が多く見られたが、Cl<sup>-</sup>濃度 0.06%では突然抵抗

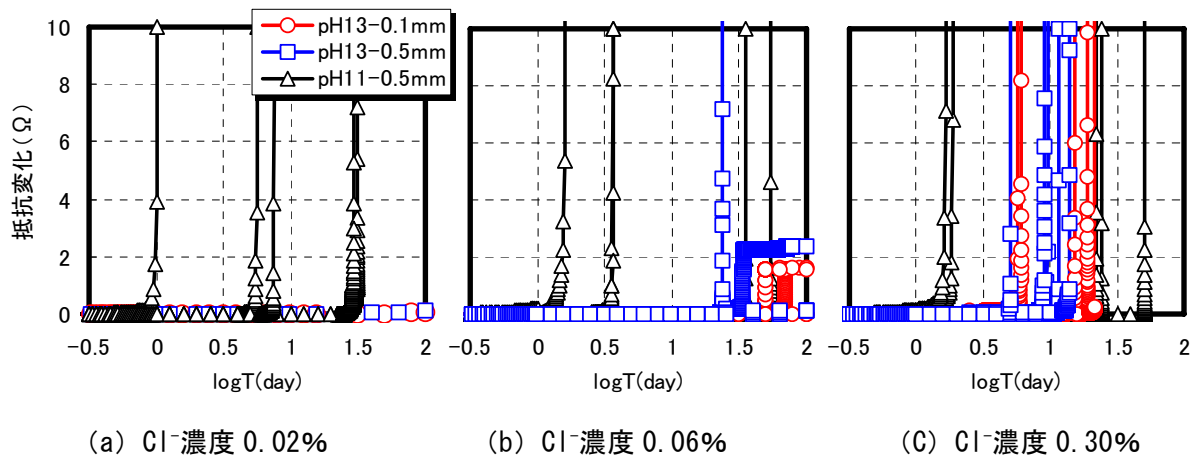


図-2 抵抗変化の経時変化

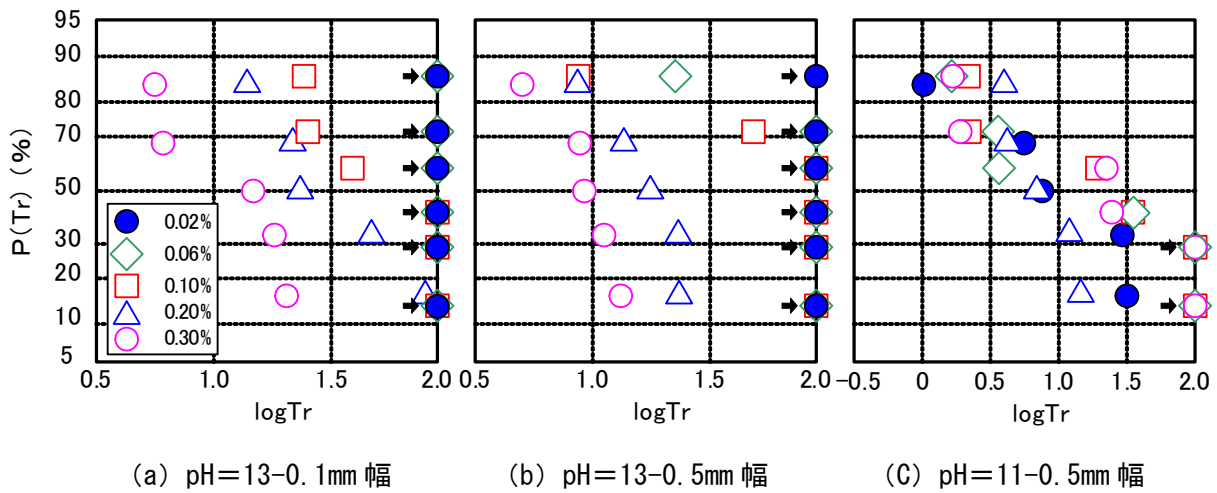


図-3 各条件における生存確率

変化が止まるという挙動も確認された。素子表面に形成された錆が腐食に必要な酸素の供給を妨げることで腐食速度が低下し、再び不働態皮膜が形成されたのではないと思われる。

素子の破断を評価するにあたり、本実験では試験体数が少ないため、生存確率を考慮し、順序統計量の理論<sup>1)</sup>を適用することとした。

同一条件下で試験された総本数  $n$  本のうち生存寿命が小さいほうから  $r$  番目に破断した素子の生存確率の期待値  $P(T_r)$  は、

$$P(T_r) = 1 - \frac{r}{n+1} \quad (3)$$

となる。また、浸漬期間 100 日に達しても破断しない場合は、 $n+1$ 本の素子が試験されたとして、規定時間  $T_x$  で  $n-m+1$  番目の素子が破断したとみなし、生存寿命が小さい方から数えて  $r$

表-2 各条件における回帰曲線式

pH	幅 (mm)	Cl <sup>-</sup> (%)	回帰曲線式	相関係数
13	0.1	0.02	破断せず	
		0.06	破断せず	
		0.10	$-0.3421t+1.745$	0.910
		0.20	$-0.4092t+1.516$	0.978
		0.30	$-0.3452t+1.072$	0.932
13	0.5	0.02	破断せず	
		0.06	1本のみ破断	
		0.10	$-0.4300t+1.778$	0.787
		0.20	$-0.2409t+1.232$	0.958
		0.30	$-0.2073t+0.972$	0.948
11	0.5	0.02	$-0.7833t+0.922$	0.956
		0.06	$-0.9751t+1.147$	0.941
		0.10	$-0.9263t+1.250$	0.943
		0.20	$-0.3288t+0.862$	0.964
		0.30	$-0.9676t+1.207$	0.940

番目の生存確率の期待値  $P(T_r)$  を,

$$P(T_r) = 1 - \frac{r}{n+2} \quad (4)$$

として、正規確率紙上にプロットしたものを図-3に示す。

素子の破断時間は対数正規分布することが明らかとなった。この結果から 0.1 および 0.5mm 幅ともに、確率的には低いものの  $0.3 < [Cl^-]/[OH^-] < 0.6$  (Cl濃度 0.10%付近) において破断に至る場合があり、 $0.6 \leq [Cl^-]/[OH^-]$  (Cl濃度 0.20%以上) ではほぼ確実に破断している。

表-2に各条件における回帰曲線式を示す。

表中の変数  $t$  は正規分布曲線の対称軸からの距離で、 $P(T_r)$  の値より正規積分表の値から求まる値である。これにより得られた生存確率  $P(T_r)$  が 50%となる平均破断時間 ( $\overline{\log T}$ ) と  $[Cl^-]/[OH^-]$  の関係を図-4に示す。

0.1mm と 0.5mm 幅では明確な差が生じていないことがわかる。この要因として面積効果が挙げられる。極値統計を応用し、面積  $A_0$  の試験片で得られた最大孔食深さ  $X_0$  から、面積  $A_m$  における最大孔食深さ  $X_m$  を推定する場合、式(5)が用いられる。

$$X_m = a + b \log(A_m/A_0) \quad (5)$$

式中の  $a$  および  $b$  は実験により得られる定数であり、面積の対数に比例した形で最大値が大きくなる<sup>2)</sup>。

このことから、表面積の大きい 0.5mm 幅の方が確率的に腐食の進行が早いと考えられるが、素子破断においては、断面積に対する腐食度が重要である。断面積を比較すると 0.5mm 幅の方が大きいため、平均破断時間として評価した場合には 0.1mm 幅と明確な差が現れなかったと考えられる。

また、pH=11 水溶液中における試験では、濃度に関わらずほぼ全てが破断に至ったが、破断時間と  $[Cl^-]/[OH^-]$  に相関性は見られなかった。この要因として pH=11 程度のアルカリ域では不働態皮膜は形成されておらず、腐食速度は溶存酸

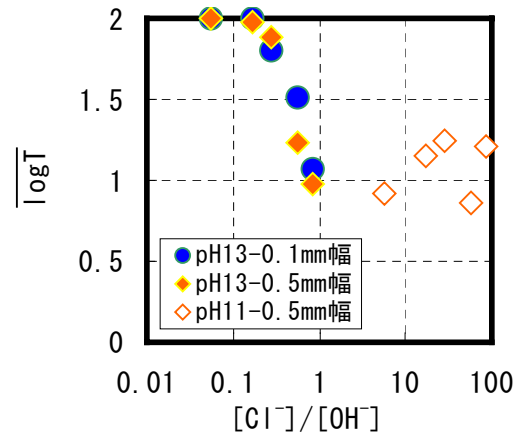


図-4 平均破断時間と  $[Cl^-]/[OH^-]$  の関係

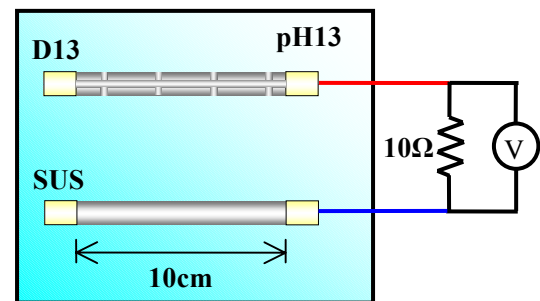


図-5 試験状況

表-3 実験要因

pH	Cl濃度 (%)	$[Cl^-]/[OH^-]$
13	0.1	0.28
	0.2	0.56
	0.3	0.85
	0.4	1.13
	0.5	1.41
	1.0	2.82
	5.0	14.08

素量に依存するためと考えられる。コンクリート中においても、pH=11 程度では Cl濃度に関わらず鉄筋が腐食したという結果<sup>3)</sup>と一致しており、水溶液中における試験結果の妥当性が明らかとなった。

### 3.2 鉄筋腐食

鋼材腐食の判断としては腐食面積や腐食減量等が用いられることが多い。しかしながら、水溶液中では腐食量に限界があり、それらの試験法を用いて腐食を判断した場合、明確な差とし

て現れない可能性がある。そこで、腐食電流密度により発錆限界濃度を判断することとした。

### (1) 実験方法

図-5に試験状況を示す。アノード側には、サンドブラストにより表面の黒皮を除去した異形棒鋼(D13)、カソード側にはステンレス鋼(φ13)を用い、その間の電圧をデータロガーにより0.001mVまで測定した<sup>4)</sup>。アノードおよびカソードのリード線との接続部は、シリコン樹脂によりコーティングした。

表-3に実験要因を示す。各条件に対して3体の試験体を用い試験を行った。予備試験によりCl濃度0%において異種金属接触による腐食電流が測定されないことを確認した上で試験を開始した。強アルカリ環境においては不動態皮膜の形成により鉄筋はステンレス鋼と同等またはそれ以上の電位に移行する可能性があり<sup>5)</sup>、今回の試験でも同様の挙動が確認された。

### (2) 実験結果および考察

図-6に各Cl濃度における腐食電流密度の経時変化を示す。腐食電流はCl濃度0.1%においても非常に小さいが測定され、Cl濃度0.2%では約50日目までは不安定な挙動が見られたものの、その後はほぼ一定値に収束している。

図-7に試験開始100日時点における腐食電流密度と[Cl<sup>-</sup>]/[OH<sup>-</sup>]の関係を示す。0.6 ≤ [Cl<sup>-</sup>]/[OH<sup>-</sup>] (Cl濃度0.20%以上)で腐食電流密度が測定されており、[Cl<sup>-</sup>]/[OH<sup>-</sup>]との相関性が見られる。

図-8に腐食電流密度の時間積分から算出した腐食量と[Cl<sup>-</sup>]/[OH<sup>-</sup>]の関係を示す。腐食量の算出にはファラデー則に従い、式(6)を用いて算出した。<sup>4)</sup>

$$G = \frac{M}{2Fa} \int I_{corr} dt \quad (6)$$

ここで、

$G$ : 腐食量 (g/cm<sup>2</sup>),  $M$ : 鉄の原子量 (55.8)

$Fa$ : ファラデー数 (96500C)

$I_{corr}$ : 腐食電流密度 (A/cm<sup>2</sup>)

今回の試験において実際の腐食量は測定して

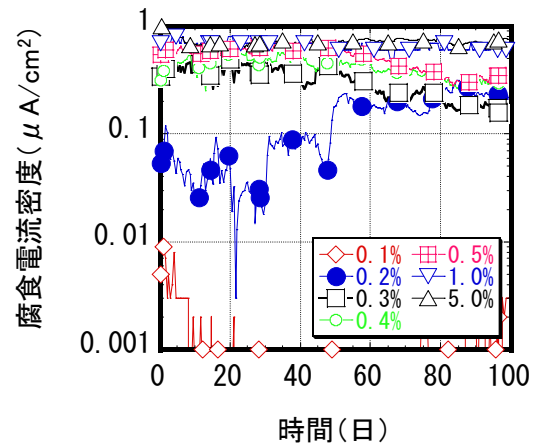


図-6 腐食電流密度の経時変化

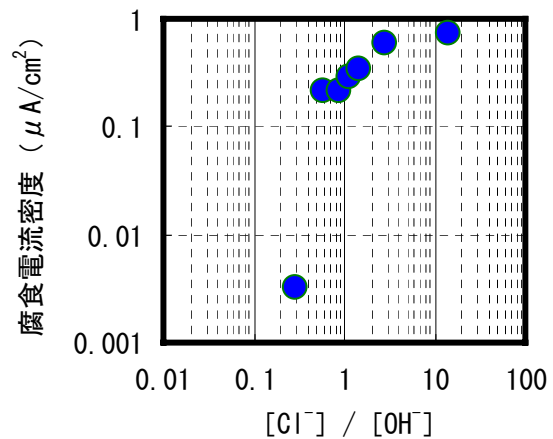


図-7 腐食電流密度と[Cl<sup>-</sup>]/[OH<sup>-</sup>]の関係

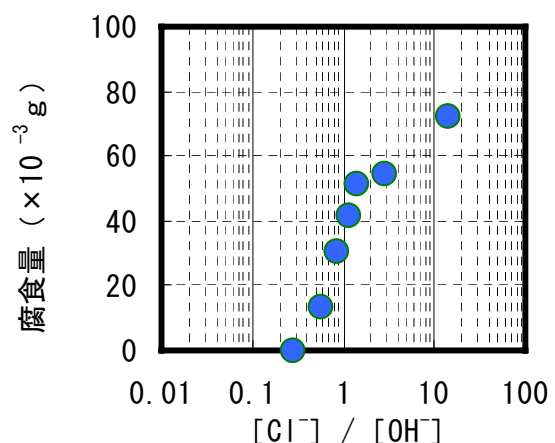


図-8 腐食量と[Cl<sup>-</sup>]/[OH<sup>-</sup>]の関係

おらず、3体の平均値を用いた図-6～8および目視による観察においてはCl濃度0.1%では腐食と判断できないが、図-9に示すように、1体の試験体のみ非常に小さいが腐食電流が測定されており、素子の破断と同様に確率的には低

いものの腐食する場合があるといえる。

### 3.3 鋼材と素子の発錆限界

図-10 に鋼材と素子の発錆限界を示す。鋼材の腐食電流密度、素子の破断確率を y 軸にプロットし、両者を比較することとした。

素子破断は、鋼材の腐食電流と比較してほぼ一致していると考えられる。しかし、鋼材の場合には素子の破断のように明確な腐食判断の基準がないため、評価方法により発錆限界が異なることが懸念される。

また、コンクリート中における鋼材の発錆限界全 Cl 量は  $1.2\text{kg/m}^3$  といわれており、その値を用いて平均的な配合から算出した細孔溶液中の Cl 濃度は約 0.5% となる。この値と比較した場合、今回の pH=13 水溶液中の試験結果ではかなり低い Cl 濃度で腐食しているといえるが、 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  の関係からはコンクリート中の発錆限界とほぼ一致していることから、細孔溶液の pH 値が大きく依存していると考えられる。

今後は、発錆限界におけるモルタル中の細孔溶液の pH 値と Cl 濃度のデータを収集し、水溶液試験との相関性を把握する予定である。

### 4. まとめ

本実験により得られた知見を以下に示す。

- (1) 水溶液中において、素子は  $0.6 \leq [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  (Cl 濃度 0.20% 以上) でほぼ確実に破断し、確率的には低いものの  $0.3 < [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] < 0.6$  (Cl 濃度 0.10% 付近) の範囲においても破断に至る場合があり、鋼材が腐食する環境とほぼ一致しているといえる。
- (2) pH11 水溶液中においては、Cl 濃度に関わらずほぼ全ての素子が破断するものの、平均破断時間と  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  に相関性は見られなかった。

### 参考文献

- 1) 松下博通ほか：生存確率を考慮したコンクリートの圧縮疲労強度に関する研究，土木学会論文報告集，No.284，pp.127-138，1979.4

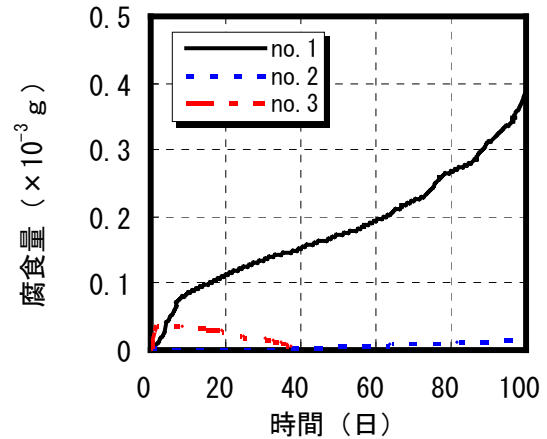


図-9 腐食量の経時変化 (Cl<sup>-</sup>0.1%)

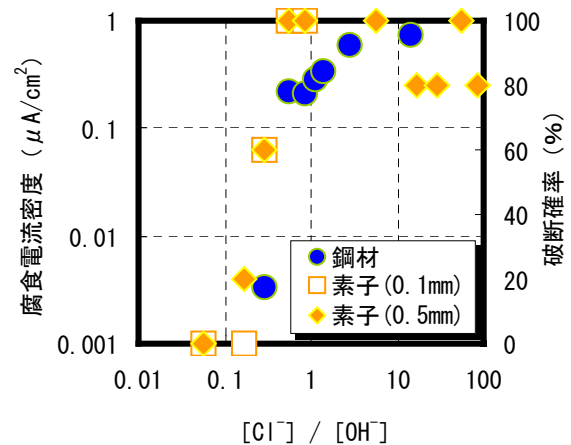


図-10 鋼材と素子の発錆限界

- 2) 増子昇：さびのおはなし，日本規格協会
- 3) 入矢桂史郎ほか：ポゾランを高含有したコンクリート中の鉄筋腐食挙動，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.1053-1058，2004
- 4) 太星鎬ほか：Cr 鋼防食鉄筋による RC 建築物の耐久性向上技術に関する基礎的研究 その 4. Cr 鋼防食鉄筋のマクロセル腐食，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1，pp.553-554，2003
- 5) 山本佳城ほか：コンクリートの含水状態が鉄筋腐食に及ぼす影響に関する基礎的実験，コンクリート工学年次論文集，Vo.23，No.2，pp.535-540，2001