

論文

[1086] 電位ステップ法を用いたコンクリート中鋼材の腐食モニタリング技術の検討

正会員○宮田恵守（日本電信電話技術協力センタ）

高沢壽佳（日本電信電話技術協力センタ）

正会員 後藤信弘（新日本製鐵第二技術研究所）

松岡和巳（新日本製鐵設備技術本部）

1. はじめに

コンクリートの中性化や塩害による鉄筋の腐食は、鉄筋コンクリート構造物の耐久性上重要な課題である。コンクリートに覆われたこの鉄筋腐食を非破壊で検知する手法として自然電位や分極抵抗を測定する方法が注目され、多くの研究によってその有効性が示されている[1~3]。この中で、分極抵抗は鉄筋の腐食速度に関する有益な情報を与えるが、フィールドにおいて実構造物を対象に腐食モニタリングを行う場合には、①鋼材の電気化学的な特性のため分極抵抗の測定に長時間を必要とする、②コンクリート中に測定電流が分散するため測定の位置分解能が劣化する、という2つの大きな問題が残されている。そこでこの2つの問題点を解消した、フィールドにおいて迅速にかつ正確に分極抵抗を測定する腐食モニタリング技術について検討を行った。

本報告では、第一の課題である測定時間の問題を解決するため、コンクリート中鋼材の電位をステップ状に走査した時の応答電流波形を解析して分極抵抗をより短時間で測定する技術、について検討した結果を述べる。

2. モニタリング技術の検討

2.1 分極抵抗測定における界面2重層容量と測定に要する時間

図-1にコンクリート中鋼材の電気化学等価回路を示す。ここで R_p は分極抵抗、 R_s はコンクリートの抵抗、 C_d はコンクリートと鋼材の界面に形成される電気2重層の容量である。分極抵抗 R_p は鋼材の腐食速度に反比例した項であり、コンクリートの強アルカリ性の作用で不動態化している鋼材では数 $M\Omega \cdot cm^2$ 以上の大きな値、また中性化や塩害で腐食している鋼材では数 $k\Omega \cdot cm^2$ 以下の小さな値を与える事から、この分極抵抗の測定によって腐食モニタリングが可能となる。最も代表的な分極抵抗の測定法である交流インピーダンス法[4]により R_p を求める場合には、 R_p と C_d が並列な回路構成となっている事から、両者のインピーダンスが等しくなる

$$f = 1 / 2 \pi R_p C_d \quad (1)$$

程度以下の低い周波数 f で測定を実施する必要がある。2重層容量 C_d は一般には数 $10\mu F/cm^2$ 程度の値であるが、鋼材の場合には擬似容量の影響で $1000\mu F/cm^2$ 以上の非常に大きな値となる場合がある。このため、分極抵抗を測定するための周波数 f も場合により $1mHz$ あるいはそれ以下の超

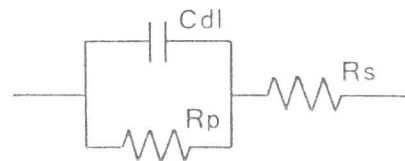


図-1 コンクリート中鋼材の電気化学等価回路

低周波数となり、測定に長い時間を必要とする。

図-2は交流インピーダンス法によりコンクリート中鋼材の分極抵抗を測定した事例を示したものである。不動態化した鋼材、塩化物イオンにより腐食状態にある鋼材共にインピーダンスが Cdl によらない一定値 ($R_s + R_p$) を与えるのは 1 mHz 以下の超低周波数であり、測定に長い時間を必要とする事を示している。

2.2 電位ステップ法による分極抵抗の短時間測定

(1) 基本的な考え方

分極抵抗を測定するもう一つの代表的方法として直線分極抵抗法がある。この方法は、図-3に示すように鉄筋の電位を数mV変化させた時に流れる電流値を測定して分極抵抗を求めるものである。この直線分極抵抗法においても、分極抵抗を求めるためには電流が定常状態に達してからの電流値 I_2 を用いる必要があるが、鋼材の場合にはやはり千秒程度の長い時間を必要とする。

しかし、この時間は単に Cdl を充電するために要する時間である事から、何らかの方法で強制的に Cdl を充電してやればさらに短い時間で測定が可能となる。図-3は試料を電流測定電位 E_p より高い電位 E_c として急速に充電を実施した場合の概念を示したものである。しかしこのような充電条件は一般に不明である。そこで、各種の電荷量で充電を行った場合の応答電流の挙動、すなわち電位を E_p に走査した後の電流とその変化率の関係から電流が定常状態となるように充電を実施した場合の電流値を推定する方法について検討を行った。

(2) 2重層の充電電荷量と電流挙動

上記のステップ状電位走査を行った場合の電流の応答波形において、電位を E_p に走査した後の電流 I は次式により与えられる。

$$I = \frac{Cdl R_p V_p - Q (R_p + R_s)}{Cdl R_s (R_p + R_s)} \cdot \exp\left(-\frac{R_p + R_s}{Cdl R_s R_p} \cdot t\right) + \frac{V_p}{R_p + R_s} \quad (2)$$

ここで t は電位を E_p に走査した後の経過時間、 $V_p = (E_p - E_0)$ 、 Q は界面 2 重層 Cdl に充電された電荷量である。この式より電位を E_p へ走査後の電流値とその変化率の間の関係として

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{R_p + R_s}{Cdl R_s R_p} \cdot I + \frac{V_p}{Cdl R_s R_p} \quad (3)$$

が得られる。この式は電流値とその変化率の関係が直線となる事を示しており、この性質を利用すると幾つかの充電条件で測定を実施してこの直線を決定すれば I_2 の推定が可能となる。

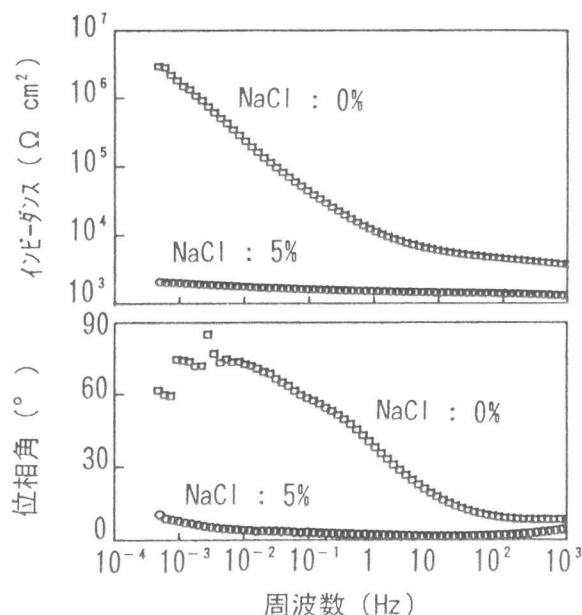


図-2 交流インピーダンス法によるコンクリート中鋼材のインピーダンス測定事例

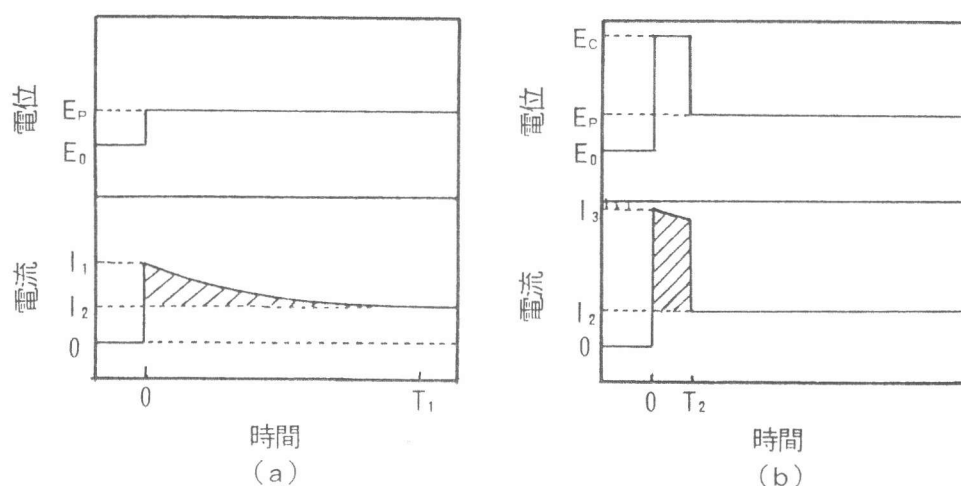


図-3 直線分極抵抗法による分極抵抗測定と2重層の急速充電による測定時間の短縮

(3) 分極抵抗の測定

測定試料の電位をポテンシオスタティックな条件でステップ状に走査すると、図-4に示す応答電流の波形が得られる。自然電位からスタートして最初の高電位の部分が充電のための電位走査部であり、 Cdl の充電電荷量はこの電位と継続時間の積として制御される。ステップ後半の電位 E_p の状態での電流値から分極抵抗を求めるが、電位 E_p へ走査後の電流は式(2)に従って変化し、充電電荷量 Q が $(Cdl R_p V_p)/(R_p + R_s)$ より小さい場合には減少、大きい場合には逆に増大する。

幾つかの充電条件で測定を行って電位 V_p へ走査直後の電流 I とその変化率 dI/dt の関係をプロット(図-5)すると式(3)の回帰直線が得られる。電位 E_p における定常状態の電流値 I_2 は、この直線において電流の変化率が零となる点の電流値として決定される。この I_2 を用いて $(R_p + R_s) = V_p/I_2$ により全抵抗が求められる。一方、充電時の電位 E_c における電流値 I_3 を用いることによりコンクリート抵抗 R_s は $R_s = V_c/I_3$

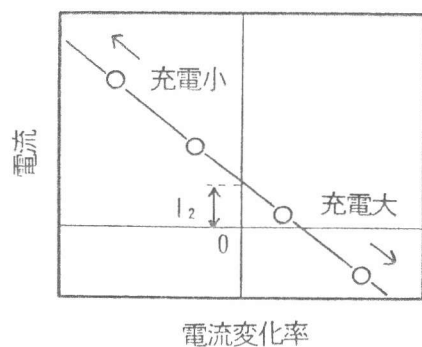


図-5 回帰直線による I_2 の決定

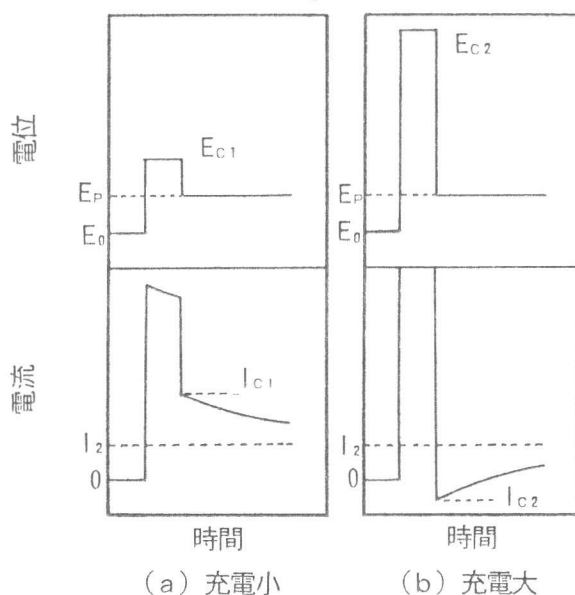


図-4 充電電荷量による電流応答波形の変化

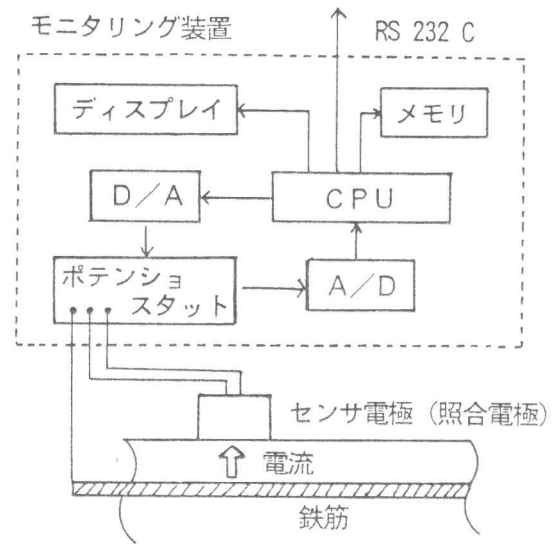
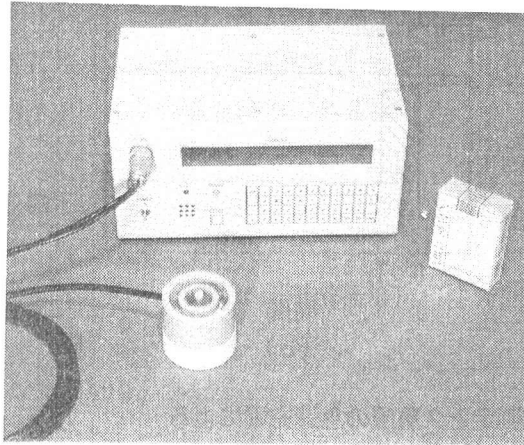


写真-1 フィールド測定用モニタリング装置 図-6 フィールド測定用モニタリング装置の構成

により与えられる。ここで $V_c = (E_c - E_0)$ である。分極抵抗はこれら2項の差として算出される。

3. 性能確認と考察

3.1 実験方法

(1) フィールド測定用モニタリング装置

写真-1に本検討に使用したフィールド測定用のモニタリング装置を示す。この装置は小型軽量の可搬型であり、図-6に示す各ブロックから構成される。ポテンショスタット部により定電位とした試料の電位をD/A変換部の出力を用いて所定のパターンでステップ状に走査する。この時試料に流れる応答電流の出力をA/D変換してCPUに送り、前述の回帰直線を求めて分極抵抗を算出した。電流測定のための分極電位 V_p は、電流の線形性を確保するため自然電位から10mVの値とした。この電位ステップ法を用いたフィールド測定用モニタリング装置について、抵抗とコンデンサにより作成した模擬回路およびコンクリート中に鋼板を埋め込んだ測定サンプルを用いて性能評価を実施した。本測定におけるCdIの充電電荷量は8種類とし、測定サンプルの測定では自然電位設定の誤差を補正するためアノードおよびカソードの両方向に分極して測定を実施した。この場合の総測定時間は約10秒である。

(2) 測定サンプル

測定サンプルおよび測定の概要を図-7に示す。10×10mmのSS41鋼板にリード線を取りつけ、測定面を残して他の部分は樹脂で被覆、100×100×100mmの標準モルタル中に深さ10mmで埋め込んで測定サンプルとした。鋼板の表面

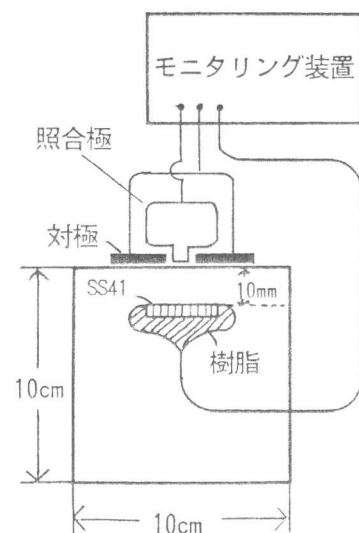


図-7 測定サンプル及び測定の概要

はエメリー紙で#600番まで研摩して実験に供した。また銅板を塩害による腐食状態とするため、セメントに対して重量比で5%のNaClを添加したサンプルについても測定を実施した。

3.2 実験結果および考察

(1) 模擬回路を用いた測定

模擬回路において測定した電流と電流変化率の関係は式(3)に従い良好な直線関係を示した。得られた R_p の測定値と実際の抵抗値の関係の1例を図-8に示す。電位ステップ法を用いて測定した R_p は $CdI = 1000 \mu F$ の場合には $100k\Omega$ まで実際の抵抗値と良い一致を示すが、 $1M\Omega$ では約60%の値となり誤差が大きくなっている。これは、 R_p がこのように大きな値となると I_2 が非常に小さな値になるために生じた装置の測定限界に起因するものと考えられる。なお、 $CdI = 1000 \mu F$ 、 $R_p = 100k\Omega$ という条件での分極抵抗測定は、交流インピーダンス法の場合式(1)より少なくとも 1.6mHz 以下の超低周波数で測定を実施する必要がある。

一方、 $CdI = 10000 \mu F$ の場合にはより低い抵抗値、 $R_p = 100k\Omega$ 、で測定誤差の増大が認められる。これは CdI が増大すると緩和の時定数が長くなり電流の変化率が非常に小さな値となるためと考えられる。従って、この測定誤差は電流変化率を測定するための時間間隔をより長く設定することにより改善することが可能である。

(2) サンプル測定結果の交流インピーダンス法による測定との比較

電位ステップ法により測定した測定サンプルの分極抵抗測定例を図-9に示す。この図において黒丸および白丸はそれぞれアノードおよびカソード側に分極した場合の電流値に対応したものである。電流値とその変化率は、式(3)に従い良好な直線関係を示している。なお、アノード側とカソード側の分極は同等であり、本来なら回帰直線は原点を中心とした対象関係を示すはずである。しか

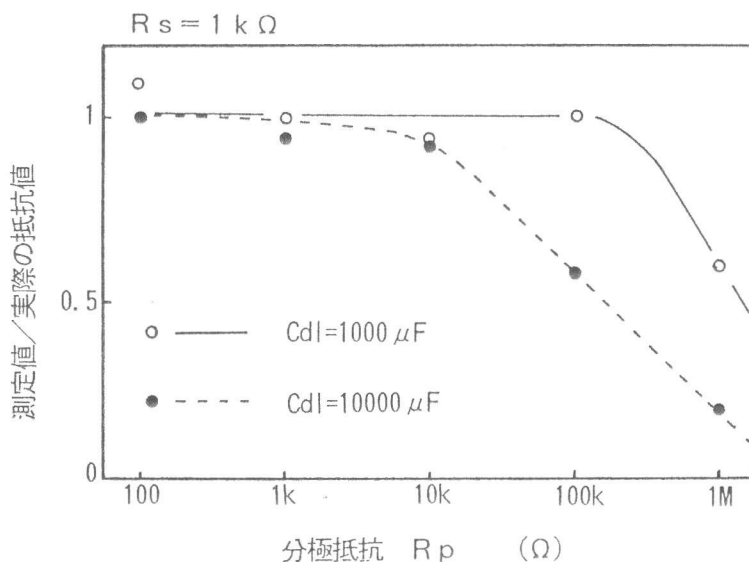


図-8 電位ステップ法を用いて測定した分極抵抗の精度 (模擬回路)

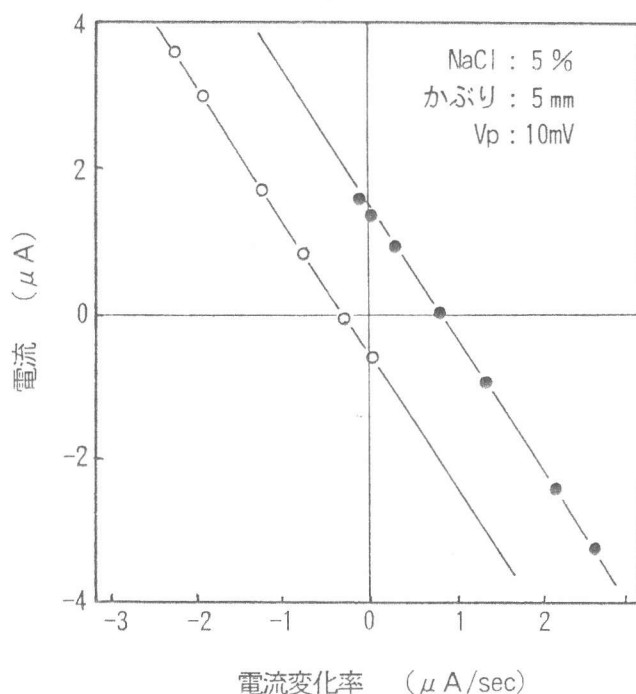


図-9 電位ステップ法による分極抵抗の測定

し図-9の事例の場合には、両回帰直線の平行性は良好であるものの少しアノード側にシフトした関係となっている。本測定においては、まず試料の自然電位 E_0 を測定し、この自然電位を基準にしてアノード側およびカソード側への分極をおこな

っているため、この両回帰直線のアノード側へのシフトは自然電位の測定誤差に起因して生じたものと推定される。そこで電流変化率零の状態における電流値 I_2 として、アノード側およびカソード側分極時の平均値を用いて分極抵抗の算出を行った。

このようにして求めた電位ステップ法による分極抵抗の測定結果と、交流インピーダンス法により求めた分極抵抗の測定結果の比較を表-1に示す。なお交流インピーダンス法による測定値は測定周波数0.5mHzにおけるインピーダンスの絶対値を $R_p + R_s$ として計算したものである。両測定法による測定値は R_p 、 R_s 共に比較的良く一致しており、電位ステップ法による分極抵抗測定が0.5mHzという超低周波数での交流インピーダンス法と同等な値を与えることを示している。

4. まとめ

本検討により以下の点が明らかになった。

- 1) 電位をステップ状に走査して界面2重層を急速に充電した後の電流と電流変化率の関係をを用いて分極抵抗を求める事が可能である(電位ステップ法)。
- 2) 電位ステップ法による分極抵抗の測定値は、交流インピーダンス法による測定値と良く一致する。
- 3) 電位ステップ法を用いることにより、コンクリート中鋼材の腐食モニタリングに要する時間を1測定点あたり10秒程度に短縮することが可能である。

参考文献

- 1) R. Chigna, V. Regis, G. Rocchini, R. Turrizian: Behaviour and Corrosion Rate Monitoring of Rainforces Concrete in Various Environments, Proceedings 11th International Corrosion Congress, Vol. 2, pp. 443-450, 1990
- 2) Dawson, J. L. et al.: "Electrochemical Impedance Measurements Applied to the Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete, NACE Corrosion/78, paper 125, 1978
- 3) C. C. Naish, A. Harker, R. F. A. Carne: Concrete Inspection: Intrpretation of Potential and Resistivity Measurements, Proceedings of Third International Symposium on Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction, pp. 314-332, 1990
- 4) 春山志郎・水流徹・阿南正治: 腐食している電極の交流インピーダンス、防食技術、Vol. 27, pp. 449-456, 1978

表-1 電位ステップ法と交流インピーダンス法による測定結果の比較
(単位: $k\Omega \text{ cm}^2$)

試料	測定法 項目	電位ステップ法		交流インピーダンス法	
		R_p	R_s	R_p	R_s
NaCl 0%, かぶり10mm		1100	7.5	1500	6.0
NaCl 5%, かぶり 5mm		0.6	1.3	0.8	1.4
NaCl 5%, かぶり10mm		0.7	1.5	0.6	1.5
NaCl 5%, かぶり50mm		7.1	9.0	8.0	6.5