

論文 模擬鉄筋コンクリートを用いた電気化学的測定に関する基礎検討

染谷 望^{*1}・加藤 佳孝^{*2}

要旨：本研究では、細孔溶液あるいは塩害等を考慮した溶液中での測定、および固相の影響を把握するための（骨材＋溶液中）での測定を通して、かぶりコンクリートが電気化学的測定結果に与える影響の基礎的な情報を収集することを目的とした。溶液中での検討から、かぶりや対極の大きさが電気化学的測定結果に影響を及ぼすことを確認した。また、溶液中と骨材中での検討から、電気化学的測定結果は試験溶液の種類や空隙率の影響を受けることを確認した。

キーワード：電気化学的測定、自然電位、AC インピーダンスの周波数特性

1. はじめに

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を測定し、自然電位の結果と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いる。ここで、コンクリート中の鋼材の電気化学的測定方法については、土木学会規準「JSCE-E601-2007 コンクリート構造物における自然電位測定方法（案）」があるが、自然電位の腐食判定基準は無いため、ASTM C 876の腐食判定基準等が利用されることが多い¹⁾。自然電位法では、かぶり部での中性化によって水酸化カルシウムの濃度差が生じることや、塩分浸透による塩分濃度差が生じることで、正しい自然電位の測定ができなくなることが指摘されている²⁾。さらに、かぶりが極端に大きな場合や、含水率が小さい場合は、コンクリートの抵抗が大きくなるため、測定値が実際の電位よりも貴になることが指摘されている¹⁾。これらのことから、自然電位による腐食判定基準に基づく腐食状態の評価と、実際の鋼材腐食の状態が必ずしも一致しないことがある。また、分極抵抗の測定方法に関する規準はなく、メーカーや各機関から腐食速度に関する判定基準が提案されているが、腐食速度に関する共通の判定基準はないのが現状である（例えば³⁾）。さらに、分極抵抗を交流インピーダンス法によって測定する場合では、コンクリートの含水率や被測定面積の設定などが、測定結果に影響を与えられている¹⁾。

このように、コンクリート中の鋼材腐食の状態を電気化学的測定方法によって正しく把握するためには、かぶりコンクリートの諸特性が測定結果に及ぼす影響を定量的に理解することが重要であると考えられる。電気化学分野での理論体系は溶液中での測定に基づいているため^{4) 5)}、本研究では、細孔溶液あるいは塩害等を考慮した溶液中での測定、および固相の影響を把握するための（骨材＋溶液中）での測定を通して、かぶりコンクリー

トが電気化学的測定結果に与える影響の基礎的な情報を収集することを目的とした。

2. 電気化学的測定結果に与える要因の整理

電気化学的測定方法によってコンクリート中の鋼材腐食の状態を把握する場合、コンクリート表面から鋼材の自然電位や分極抵抗等を測定することが一般的であるため、介在するかぶりコンクリートが測定結果に影響を及ぼすことが考えられている。コンクリートの影響としては、含水率やかぶりによるIR ドロップ⁶⁾、中性化や塩分浸透による拡散電位差²⁾や濃淡電位差⁹⁾によって、測定結果が影響されると報告されている。また、実構造物では対極の面積に対して鋼材の表面積が大きいいため、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るとの報告がある⁷⁾。加えて、かぶり、鉄筋径、腐食の程度によっても被測定面積が変化すると考えられている⁷⁾。

これらの既往の研究内容を踏まえ、セメントの水和反応に伴うコンクリート中の空隙構造の変化や、拡散電位差や濃淡電位差の影響を排除し、電気化学分野での理論を適用しやすい溶液中の鋼材を基本として、固相の影響として骨材中の鋼材も対象とし、各種要因が電気化学的測定結果に及ぼす影響を実験的に検討する。なお、本研究ではコンクリート中の鋼材を測定していないが、コンクリート試験体を用いた電気化学的測定を行う状況を模擬した検討であるため、照合電極と鋼材間距離をかぶり⁸⁾と称する。測定方法の検討としてかぶり（照合電極から鋼材の距離）や対極の大きさを、鋼材周囲の環境の検討としてコンクリート中、塩害、および中性化環境を模擬した試験溶液の種類を、実験要因として選定した。これらの実験は、各種試験溶液中に鋼材を設置した単純な系（図-1 参照）で実施するが、実際のコンクリート構造

*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）

物の測定では、試験面と鋼材の間に固相＋気相＋液相の系（コンクリート）が存在する。そこで、固相として骨材、液相として各種試験溶液を用い、気相を再現するために空隙率を変化させた系も対象とした。

3. 実験概要

3.1 実験要因

(1) かぶりや被測定面積の影響

かぶりによる自然電位の測定結果に与える影響を検討するため、鋼材近傍、かぶり 10, 25, 30, 50mm とし、照合電極の先端を設置した。また、AC インピーダンスの周波数測定を行う場合、鋼材に対して対極の面積が小さいことで電子授受反応が遅くなり、鋼材の反応が制限されてしまうことから⁵⁾、対極の大きさが電気化学測定結果に与える影響を検討した。対極として 80×50mm（被測定面積 40.21cm²）、対極小として 20×20mm（被測定面積 10.05cm²）を用いて、かぶり 25, 50mm として測定を行った。なお、被測定面積は対極直下の鋼材の全周を対象として算出している。測定は飽和水酸化カルシウム水溶液（以下、CH）中で行った。

(2) 試験溶液の影響

塩害や中性化の影響を受けた、コンクリート試験体中の鋼材腐食の状態を把握するため、コンクリート中の環境を模擬した CH、中性化を模擬した蒸留水、および塩害を模擬した飽和水酸化カルシウム水溶液と塩化ナトリウム 1000ppm、10000ppm の混合溶液（以下、NaCl-1000、NaCl-10000）で測定を行った。測定は CH で 15 日間、NaCl-1000、NaCl-10000 では 5 日間とした。実験要因(2)~(4)では、対極として 80×50mm（被測定面積 40.21cm²）を用いて、かぶり 25mm 一定として測定を行った。

(3) 各種試験溶液の変更履歴による影響

塩害や中性化の影響を受けた後に、脱塩処理や再アルカリ化を施し、鋼材周囲の環境が改善された場合を検討するため、試験溶液の変更を行った。各試験溶液の変更履歴を表-1 に示す。鋼材試験体で、試験溶液を CH→NaCl-1000→CH と変更させたものを「No.1」、試験溶液を CH→蒸留水→CH と変更させたものを「No.2」と略記する。試験溶液の変更時は、試験溶液の影響を分かりやすくする目的で、鋼材表面の不純物を蒸留水で洗い流した。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、予め測定面全面を腐食させた鋼材を用いた測定も行った。鍍鋼材試験体で、「No.1」と同様の溶液変更履歴を「鍍 1」、「No.2」と同様の溶液変更履歴を「鍍 2」と略記する。

(4) コンクリート構造物中を想定した測定

コンクリート構造物中を固相＋気相＋液相と考えた場合、実験要因(2)、(3)から液相の影響を把握でき、固相として

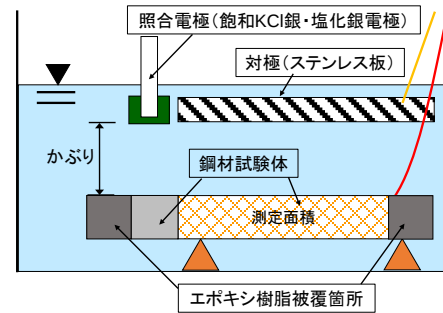


図-1 溶液中の測定方法

表-1 各試験溶液の変更履歴

鋼材 試験体	浸せき期間		
	3 日	4 日	18 日
No.1	CH	NaCl-10000	CH
No.2	CH	蒸留水	CH
鍍鋼材 試験体	浸せき期間		
	3 日	7 日	3 日
鍍 1	CH	NaCl-10000	CH
鍍 2	CH	蒸留水	CH

骨材を用い、気相の影響を検討するために試験溶液の使用量を変化させることで空隙率を変化させた。具体的には、容器に詰める骨材の体積を一定とし、粗骨材や細骨材の体積、骨材表面水の体積、加えた試験溶液の体積を差し引くことで空隙率を算出した。なお、固相は絶縁体であり使用量の多寡が測定結果に影響を及ぼすと考えられるが、試料の作成上、骨材量を変化させることが難しいことなどを考慮して、本研究では、骨材量を一定とした。空隙率の定義を式(1)に示す。

$$\varepsilon = \frac{\left\{ V - \left(\frac{M_s}{\rho_s} + \frac{H_s \cdot M_s}{100} + \frac{W}{\rho_w} \right) \right\}}{V} \times 100 \quad (1)$$

ここに、 ε ：空隙率(%), V ：容器の体積(mm³)（縦 159mm×横 124mm×高さ 60mm=11829.6mm³）、 M_s ：細骨材の質量(g)、 ρ_s ：細骨材の密度(=2.62g/cm³)、 H_s ：細骨材の表面水率(%), W ：水の質量(g)、 ρ_w ：水の密度(=1.00g/cm³)

粗骨材中の測定では、試験溶液を加えることで空隙を全て満たしたため、空隙率 0%となる。また、細骨材中の測定では、加える各試験溶液の量を 200, 250, 300, 325g と変化させ、溶液が均一に分散するように細骨材をかき混ぜた後、一定の高さになるように骨材をならしたものを試験体とした。粗骨材中と細骨材中の溶液を加えた前後の空隙率を表-2 に示す。粗骨材、細骨材中での試験溶液は NaCl-10000 を用いた。また、(3)と同様に作

製した、予め腐食させた鋼材を用いた測定も行った。測定は、NaCl-10000 錆なしでは 5 日間、NaCl-10000 錆ありでは 5 日間とした。なお、図-1 と同様の測定方法を用いた。

3.2 試験体概要

試験体形状を図-2、試験体を写真-1 に示す。鋼材試験体は、みがき丸鋼 (SS400, $\phi 16\text{mm}$) にリード線を接続し、試験体長さ 100mm (試験面積 50.27cm^2) 以外は、絶縁テープで被覆した後に、エポキシ樹脂で被覆した。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。

3.3 測定項目

自然電位、AC インピーダンスの周波数特性の測定を行った。測定は 20°C の環境で行い、鋼材試験体と対極とするステンレス板 $80 \times 50\text{mm}$ (被測定面積 40.21cm^2)、 $20 \times 20\text{mm}$ (被測定面積 10.05cm^2) を用いた。照合電極は飽和 KCl 銀・塩化銀電極(以下, SSE)を用いた。測定は、ポテンショガルバノスタット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、試験溶液へ浸せき時、試験溶液を変更時、および AC インピーダンスの周波数特性の測定時に行った。また、粗骨材中や細骨材中での測定では、SSE の先端に CH で湿らせたスポンジを付けて行った。

(2) AC インピーダンスの周波数特性

試験溶液に浸せき 1 日後、または 2 日後の自然電位が安定した時点で計測を行い、AC インピーダンスの周波数特性の変化を調べた。印加電圧は $\pm 10\text{mV}(\text{rms})$ 、掃引周波数は $10\text{kHz} \sim 10\text{mHz}$ で行った。なお、測定点数は 5 点、 $10\text{kHz} \sim 10\text{Hz}$ の積分回数は 3 回、 1Hz 以下の積分回数は 1 回とした⁹⁾。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。

4. 試験結果

(1) かぶりや被測定面積の影響

図-3 にかぶりの違いによる自然電位の経時変化を示す。自然電位は、CH 浸せき 1, 2, 21 日で測定を行った。試験溶液に浸せき直後は自然電位が安定していない⁵⁾ことから、自然電位が安定したと考えられる浸せき 2, 21 日の測定結果を用いた。図-4 に鋼材近傍で計測した自然電位を基準とした、自然電位の差の絶対値を示す。浸せき 2 日と 21 日を比較すると、浸せき 2 日の電位差は $25 \sim 50\text{mV}$ 、浸せき 21 日では $1 \sim 20\text{mV}$ となり、浸せき日数が長くなることで、鋼材近傍で計測した時の自然電位に近い値となっている。浸せき 21 日のかぶりによる自然電位の電位差は、小さい順に $50\text{mm} < 30\text{mm} < 10\text{mm} < 25\text{mm}$ となり、かぶりと自然電位の関係を確認すること

表-2 空隙率の変化

溶液の 浸透量(g)	NaCl-10000 溶液の空隙率(%)		備考
	錆なし	錆あり	
650	0(42.6)	—	粗骨材
200	28.2(45.1)	26.8(43.7)	細骨材
250	23.9(45.0)	22.1(43.2)	
300	18.9(44.3)	19.0(44.3)	
325	17.1(44.6)	18.3(45.7)	

* 溶液を加えた後 (加える前) の空隙率を示している。

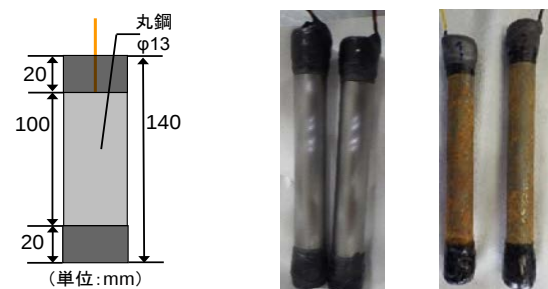


図-2 試験体形状 写真-1 試験体と錆試験体

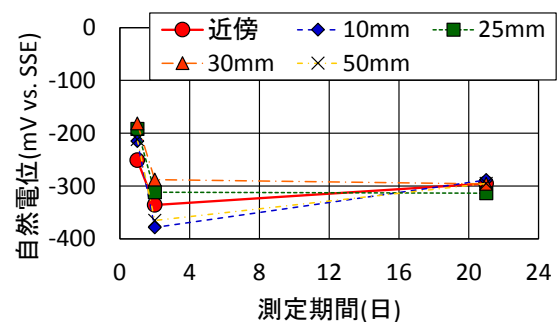


図-3 かぶりの違いによる自然電位の変化

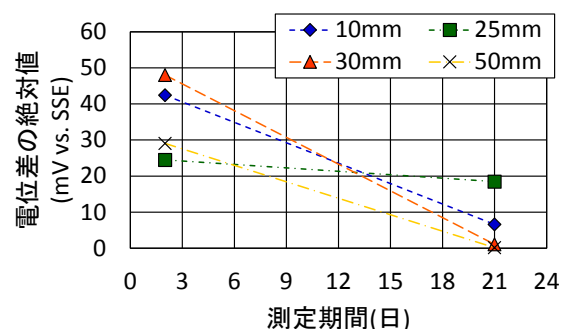


図-4 鉄筋近傍を基準としたときの電位差の絶対値

はできなかった。図-5 に浸せき 2, 21 日の AC インピーダンスの周波数特性から、 10kHz での抵抗値を液間抵抗と仮定した結果を示す。液間抵抗の経時変化を見ると、鋼材近傍の液間抵抗が最も小さく、かぶりが大きくなることで液間抵抗が大きくなった。また、液間抵抗の経時

変化は小さいことが分かる。かぶりの違いによって自然電位は 20mV 程度の差が生じていたが、かぶりによる液間抵抗の変化と自然電位の差の結果には関係性が見られないことから、液間抵抗が測定結果に与える影響は小さいと考えられる。本実験での電位の差は、試験溶液として CH を用いていることから、濃淡電位差の影響は考えにくい⁹⁾ため、溶液中においても測定誤差が生じると考えられ、本研究の範囲内では、溶液中の測定の場合、少なくとも 20mV 以上の差の結果を、優位な差として評価する必要があると考えられる。

図-6、7 に、かぶりや対極の大きさが、AC インピーダンスの周波数特性に与える影響を示す。かぶり 25mm では、対極の大きさによる影響は小さいことが分かる。一方、かぶり 50mm では、インピーダンスが対極の大きさにより変化していることが分かる。これは、かぶりが大きいことや、CH に鋼材を浸せきさせることで分極抵抗が大きいため、電流が拡散して流れた⁷⁾と考えられる。

(2) 試験溶液の影響

図-8 に、各試験溶液に浸せきした直後の自然電位の変化を示す。各試験溶液とも浸せき直後の電位は-350～-300mV であったが、時間の経過と共に CH や NaCl-1000 では自然電位が貴になり、NaCl-10000 や蒸留水では初期よりも卑になった。このように、鋼材周囲の環境が変化することで、時間の経過と共に自然電位は変化していく傾向が見られた。自然電位の経時変化を図-9 に示す。CH では自然電位が卑になった後に、-313mV と貴な電位になる傾向が見られた。一方、NaCl-1000、NaCl-10000 では、自然電位が若干の貴になった後に、-372mV、-438mV と卑な電位になる傾向が見られた。ここで、コンクリート中の自然電位の測定結果⁹⁾を参照すると、塩化物イオンを混入していない試験体では、自然電位は卑から貴に変化し、塩化物イオンが混入された試験体では、自然電位が貴から卑に変化しており、溶液中と同様に自然電位が変化していたことがわかる。次に、図-10 に各試験溶液における AC インピーダンスの周波数特性を示す。なお、蒸留水における測定では、支持電解質として炭酸カルシウム 0.1～1mol/L を入れ測定を試みたが、測定することができなかった。AC インピーダンスの周波数特性は、分極抵抗が大きいと考えられる順に CH > NaCl-1000 > NaCl-10000 となり、自然電位と同様な傾向となった。また、AC インピーダンスの周波数特性をみることで、自然電位の測定結果よりも、各試験溶液による腐食傾向の違いがはっきりと分かる。

(3) 各種試験溶液の変更履歴による影響

表-3 に試験溶液の変更履歴による自然電位の変化を示す。自然電位は、浸せき期間終了時点の鋼材表面の溶液を洗い流す前の測定値である。なお、No.1 と 錆 1(変更

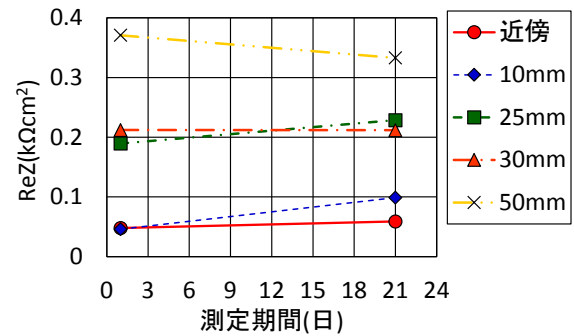


図-5 液間抵抗の経時変化

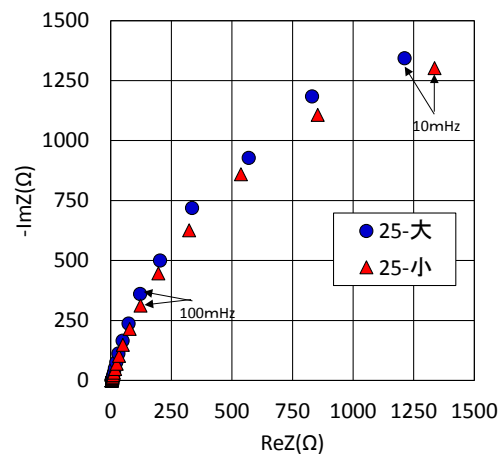


図-6 対極の影響(かぶり-対極の大小)

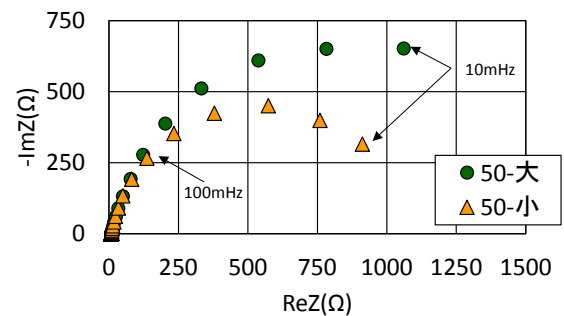


図-7 対極の影響(かぶり-対極の大小)

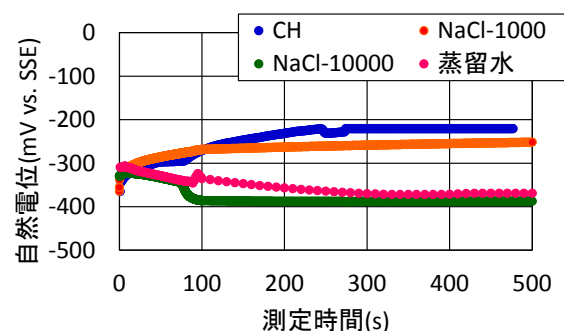


図-8 浸せき直後の自然電位の変化

履歴：CH→NaCl-10000→CH), No.2 と 錆 2(変更履歴：CH→蒸留水→CH)は同じ溶液変更履歴となる。実験要因(2)の試験溶液に連続的に浸せきさせた場合と、試験溶液を変更した場合を比較すると、初期に CH 溶液に浸せきさせた場合も、NaCl 溶液に浸せきさせることで、NaCl の連続浸せきと同程度の-350～-450mV と卑な自然電位となった。また、NaCl や蒸留水などの腐食環境の後に、CH に浸せきさせることで、自然電位は貴になる傾向が見られた。このような傾向は、AC インピーダンスの周波数特性においても確認できた。

初期の腐食の有無の影響に着目すると、No.1 では NaCl-10000 に浸せき後に CH に浸せきさせても自然電位の変化は見られなかったが、錆 1 では NaCl-10000 に浸せき後に CH に浸せきさせることで、自然電位が 100mV ほど貴になった。No.2 と 錆 2 では、蒸留水に浸せきさせることで、錆 2 は No.2 よりも 200mV 程度の卑な自然電位となったが、再び CH に浸せきさせた後では、初期の腐食の有無にかかわらず同程度の貴な電位となった。試験溶液の変更履歴の影響として、蒸留水で腐食した鋼材の方が、NaCl-10000 に浸せきと比較し CH に浸せきさせることで、貴な自然電位になりやすいことが分かる。これは写真-2 のように、NaCl-10000 では軽度の点錆、蒸留水では赤錆が生じており、この錆の違いが CH 浸せきによる自然電位の貴化に影響しているのではないかと考えられる。図-11 に、試験溶液の変更履歴による AC インピーダンスの周波数特性を示す。試験溶液の変更による変化は、No.1 で自然電位の変化が小さかったが、AC インピーダンスの周波数特性を見ると腐食傾向の変化が確認できる。

(4) コンクリート構造物中を想定した測定

図-12 に粗骨材中での自然電位の経時変化を示す。NaCl-10000 は浸せき 2 日後から-500mV と、卑な自然電位を示した。ここで、各試験溶液中での自然電位の結果と比較すると、粗骨材中の NaCl-10000 では、溶液中の自然電位よりも-100mV 程度の卑な電位となった。鋼材表面を確認したところ、粗骨材と鋼材が錆により接着していた。このことから、固相による鋼材界面の状態の変化により、卑な電位になったと考えられる。

図-13 に細骨材中での自然電位の測定結果を示す。加えた試験溶液の量を比較すると、加えた試験水の量が増えることで自然電位が卑になり、300g と 325g での自然電位は同程度となった。また、溶液中の自然電位と比較すると、-200mV 程度の卑な電位となった。測定結果に与える影響として、含水率が小さい場合は、IR ドロップの影響により測定値が実際の自然電位よりも貴の方向へ移行する現象と、空隙が溶液で満たされ酸素の供給が悪くなり、自然電位は卑になる²⁾現象の影響があると考え

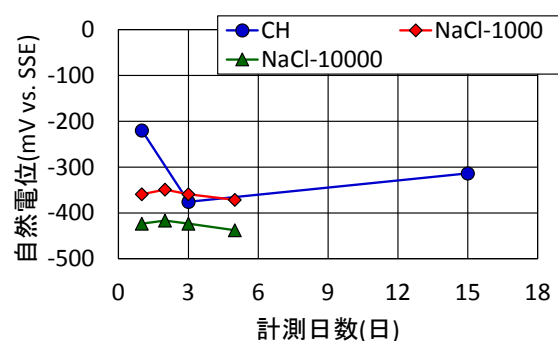


図-9 自然電位の経時変化

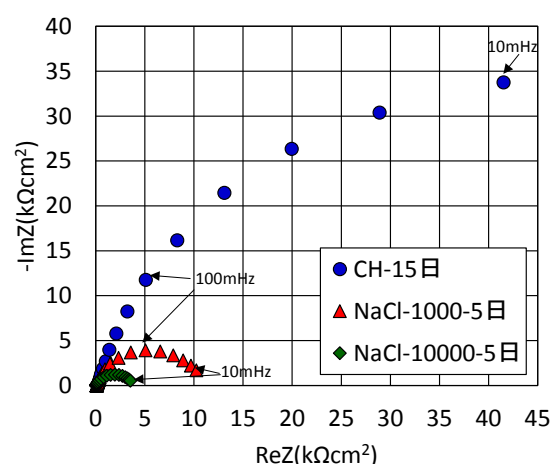


図-10 各試験溶液での測定(溶液-浸せき期間)

表-3 自然電位の経時変化

	試験溶液の変更による自然電位の変化 (mV vs. SSE)		
試験溶液	CH	NaCl-10000	CH
No.1	-152	-449	-431
錆 1	-131	-403	-323
試験溶液	CH	蒸留水	CH
No.2	-192	-483	-70
錆 2	-244	-660	-55

写真-2 鋼材の腐食の違い



られる。ここで、各試験溶液における空隙率は9.6～28.0%と、コンクリート中の空隙率と比較して大きいことから、含水率による IR ドロップの影響が測定結果に影響を及ぼしたのではないかと考えられる。

5. まとめ

本研究は、かぶりが電気化学的測定結果に与える影響の基礎的な情報を収集する目的として、溶液中や固相+気相+液相での系で検討を行い、以下の知見を得た。

- (1) 本研究の範囲内では、自然電位については、溶液中の測定の場合、少なくとも 20mV 以上の差の結果を、優位な差として評価する必要があると考えられる。また、対極の大きさによる影響は、かぶり 25mm では対極の大きさによる影響は小さく、かぶり 50mm ではインピーダンスが対極の大きさにより変化していた。
- (2) 自然電位の経時変化から、塩化物イオンを混入していない試験体では、自然電位は卑から貴に変化し、塩化物イオンが混入された試験体では、自然電位が貴になった後に、卑な自然電位になった。溶液中もコンクリート中と同様な自然電位の変化をしていることが分かる。また、AC インピーダンスの周波数特性も自然電位と同様な傾向であり、自然電位の測定結果よりも、各試験溶液に浸せきによる腐食傾向の違いがはっきりと分かった。
- (3) 試験溶液の変更履歴による影響は、NaCl や蒸留水などの腐食環境の後に、CH に浸せきさせることで、自然電位は貴になる傾向が見られた。このような傾向は、AC インピーダンスの周波数特性においても確認できた。
- (4) 細骨材中では、試験溶液の種類にかかわらず、加えた試験水の量が増えることで自然電位が卑になり、300g と 325g での自然電位は同程度となった。このことは、含水率による IR ドロップの影響が測定結果に影響を及ぼしたのではないかと考えられる。

謝辞

本研究の一部は東京理科大学研究科特別助成金の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会(338 委員会)委員会報告書、コンクリート技術シリーズ 86, 2009.
- 2) 山本悟：自然電位方によるコンクリート中鉄筋の腐食モニタリング, 防錆管理, Vol.16, pp.157-162, 1998.5.
- 3) CBE Bulletin No.243: Strategies for Testing and Assessment of Concrete Structures affected by Reinforcement Corrosion, 1998.
- 4) 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義：基礎化学コース 電気化学, 丸善出版株式会社, 2001.
- 5) 社団法人 電気化学学会：電気化学測定マニュアル 基礎編, 丸善出版株式会社, 2002.
- 6) 武若耕司：コンクリートの非破壊検査方法(原理と手

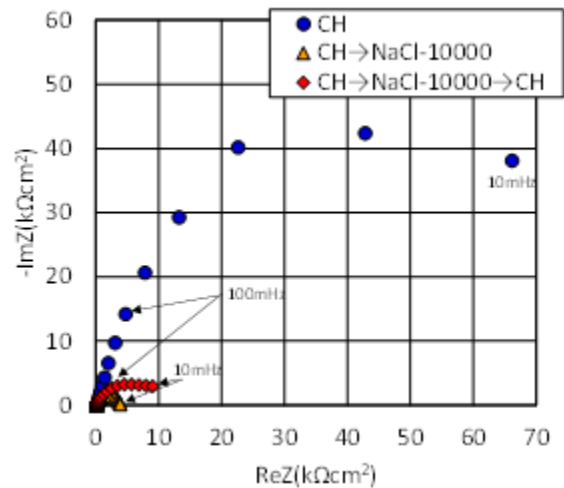


図-11 試験溶液の変更履歴(履歴 1)

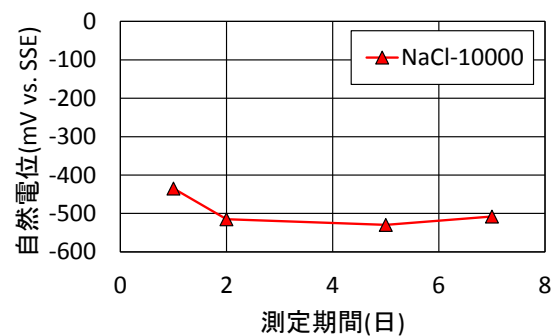


図-12 粗骨材中の自然電位の変化

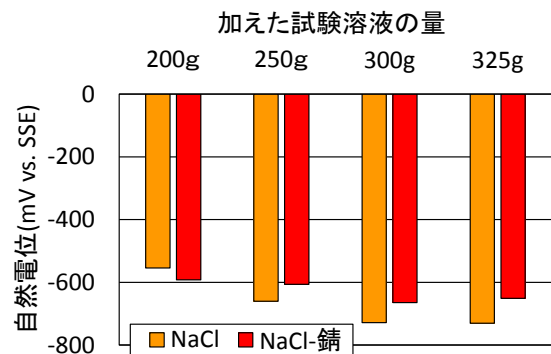


図-13 自然電位の変化

法)鋼材腐食-, コンクリート工学, Vol.27, No.3, pp.69-74, 1989.3.

- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 島田亮祐：種々の条件を変化させたコンクリート中鉄筋の分極特性に関する基礎的研究, 東京理科大学卒業論文, 2013.