

論文 腐食抑制型含浸材の腐食抑制効果評価方法に関する基礎的研究

大屋 貴生*1・土井 康太郎*2・高谷 哲*3・上田 隆雄*4

要旨：コンクリート中の鉄筋が腐食すると、かぶりののはく落や構造物の耐荷力の低下につながる危険性があり、鉄筋腐食の抑制はコンクリート構造物の抱える重要な課題の一つであると言える。最近では、コンクリート中の鉄筋腐食の進行を抑えるために高含浸性の腐食抑制型の含浸材などを塗布して使用する事例が増えてきているが、その効果を評価する手法は確立されていないのが現状である。そこで、本研究では、腐食抑制型含浸材の効果を評価する適切な手法を確立するための基礎的な検討として、コンクリート表面に腐食抑制型含浸材を塗布し、効果を様々な手法で評価し、結果の比較を行った。

キーワード：鉄筋腐食、腐食抑制型含浸材、自然電位、分極曲線

1. はじめに

コンクリート中の鉄筋は通常アルカリ環境下において、不動態皮膜により保護されているため、腐食しにくい状態となっている。しかし、塩化物イオンの侵入や中性化によるpHの低下に伴う鉄筋腐食の事例が数多く報告されているのが現状である。コンクリート中の鉄筋が腐食すると、腐食生成物の体積の方が元の鉄筋の体積よりも大きいため、かぶりコンクリートにひび割れが生じることが知られている。このひび割れが進展すると、ひび割れを通じて水や酸素、塩化物イオンといった腐食因子が侵入するため、腐食が加速し、最終的にかぶりコンクリートのはく落による第三者被害や構造物の耐荷力の低下につながる危険性もあり、コンクリート中の鉄筋の腐食を抑制することはコンクリート構造物の抱える重要な課題であると言える。

コンクリート中の鉄筋の腐食を抑制するために、近年では高含浸性の腐食抑制型の含浸材を塗布して使用する事例も増えてきているが、これらの材料の効果を評価する手法は確立されておらず、その効果を適切に判断できないのが現状である。

そこで本研究では、腐食抑制型含浸材の効果を評価する適切な手法を確立するための基礎的な検討として、コンクリート表面に腐食抑制型含浸材を塗布し、その効果を様々な手法で比較検討することとした。

2. 実験概要

2.1 供試体

供試体は図-1に示すような100×100×300mmの角柱で、かぶり20mmと30mmの位置に1本ずつφ9mmの丸鋼を設置している。コンクリートのW/Cは65%とし、内

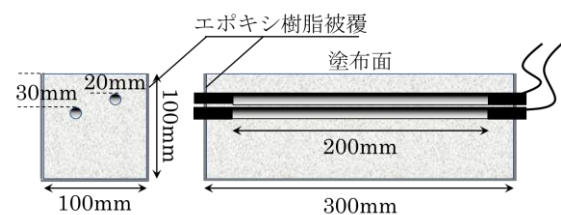


図-1 供試体概要

在塩化物イオン量を3, 5, 8kg/m³の3種類作製した。図-1供試体の上面100×200mmの範囲で含浸材を塗布し、塗布面以外はエポキシ樹脂により被覆した。

2.2 含浸材

使用した含浸材はシラン系含浸材およびアミノカルボン酸含有シラン系含浸材（以下アミノカルボン酸系含浸材）の2種類とした。それぞれの含浸材の腐食抑制メカニズムを以下に示す。

シラン系含浸材は、撥水層を形成することによる腐食抑制効果も期待できるが、高含浸型でコンクリート中の鉄筋まで浸透すると、鉄筋表面にFe₃O₄を形成することにより腐食抑制効果を発揮すると報告されている¹⁾。

アミノカルボン酸系含浸材は、コンクリート中の鉄筋まで浸透すると、鉄筋表面に保護層を形成し、腐食抑制効果を発揮する。

2.3 実験方法

実環境では腐食抑制型含浸材を適用する際に鉄筋がすでに腐食している可能性があるため、コンクリート供試体を打設後28日以上養生した後、60℃95%RH3日間、20℃65%RH4日間を1サイクルとした乾湿繰り返しを6サイクル行い、鉄筋を腐食させた。

その後屋内環境（20℃65%RH）に存置し、供試体の含水率が5%以下になった時点で含浸材の塗布を行った。塗布後3週間室内環境（20℃65%RH）にて養生し、腐食

*1 ショーボンド建設株式会社 補修工学研究所（正会員）

*2 物質・材料研究機構 若手国際研究センター(ICYS) 博士（工学）（正会員）

*3 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻助教 博士（工学）（正会員）

*4 徳島大学大学院 理工学研究部社会基盤デザイン系教授 博士（工学）（正会員）

抑制型含浸材の使用環境に近い条件で検討を行うため、30℃95%RH3 日間、20℃65%RH4 日間を1サイクルとした乾湿繰り返しによる腐食の促進を行っている。本研究では4サイクルまでの結果について報告する。

含浸材の塗布前、塗布後および腐食促進試験を開始してから2週間おきに電気化学測定を行った。行った測定は、自然電位、分極抵抗（交流2極式；0.1Hz, 400Hz）、分極曲線、直線分極抵抗とした。分極曲線は図-2に示すように、脱脂綿を介して設置した穴あきステンレス板を対極とし、照合電極には銀塩化銀電極(SSE)を用いて行い、電位の走査速度は20mV/minとした。また、一般的にTafel領域は過電圧100mV程度で現れるとされているため²⁾、コンクリート抵抗IRを差し引いた分極量が自然電位から±200mVとなる範囲で測定を行った。なお、測定は乾燥から湿潤に移る際に行った。

3. 実験結果および考察

3.1 自然電位

自然電位の経時変化を図-3に示す。なお、経過時間は塗布前測定を行った時点をもととし、図中の供試体名は、（塩化物イオン量）-（かぶり）となっている。図を見ると、塩化物イオン量が多くなるにつれて自然電位が卑になる傾向は見られるものの、シラン系含浸材、アミノカ

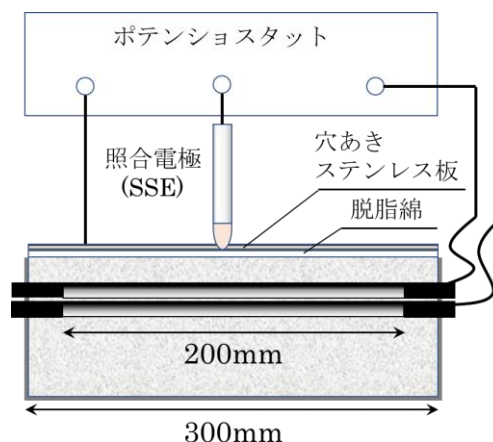
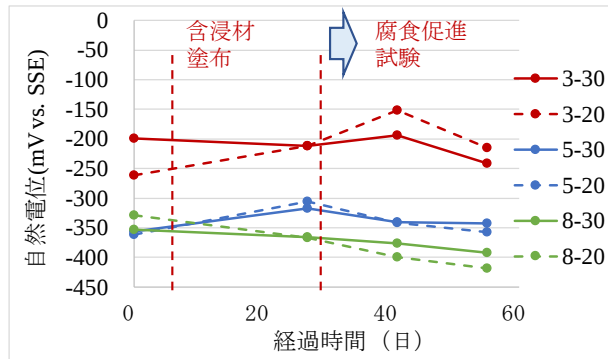
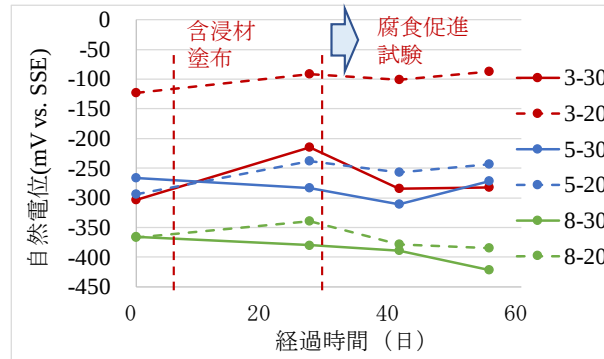


図-2 分極曲線の測定系

ルボン酸系含浸材ともに塗布前と塗布後で自然電位が貴変するものも卑変するものもあり、一定の傾向は見られないことが分かる。本研究で使用した含浸材はコンクリート表層部に撥水層を形成することが確認されており、撥水効果のみが現れた場合にはカソード反応に必要な水分が減少するため、反応が小さくなり電位が卑変すると考えられる。一方で、腐食抑制型含浸材が鉄筋に作用すると、アノード反応が抑制されるため、自然電位が貴変すると考えられる。したがって、腐食抑制型含浸材が鉄筋位置に作用すると、アノード反応とカソード反応がともに抑制されるため、混成電位である自然電位は複雑に

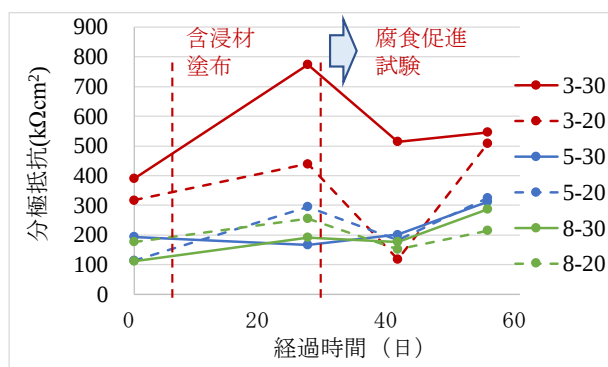


(a) シラン系含浸材

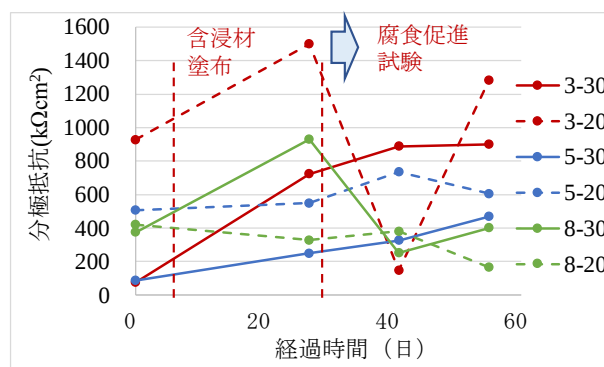


(b) アミノカルボン酸系含浸材

図-3 自然電位の経時変化



(a) シラン系含浸材



(b) アミノカルボン酸系含浸材

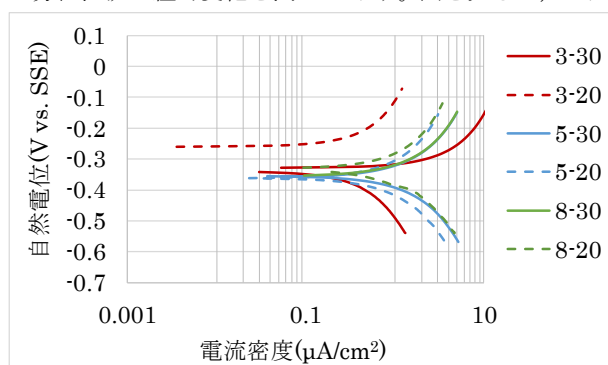
図-4 交流2極式により求めた分極抵抗の経時変化

変化すると考えられ、腐食抑制型含浸材の効果を評価するために用いるのは適切ではない可能性がある。

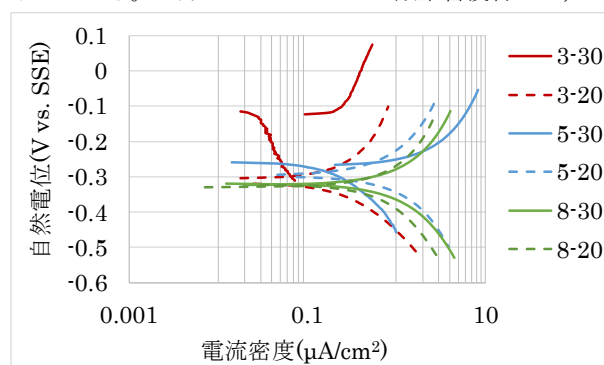
3.2 分極抵抗（交流 2 極式）

分極抵抗の経時変化を図-4 に示す。図を見ると、シラ

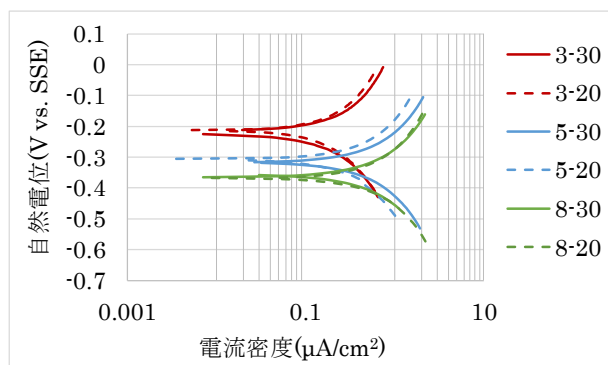
ン系含浸材では概ねすべての供試体で、塗布後の分極抵抗が大きくなり、その後腐食促進試験を行うと一度小さくなるものの時間の経過とともに再び大きくなる傾向を示している。一方でアミノカルボン酸系含浸材では、シ



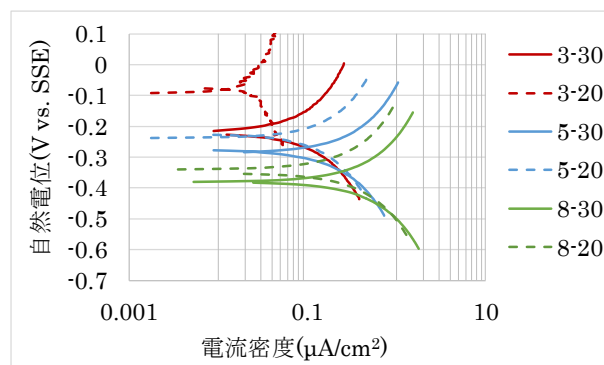
(a) シラン系含浸材（塗布前）



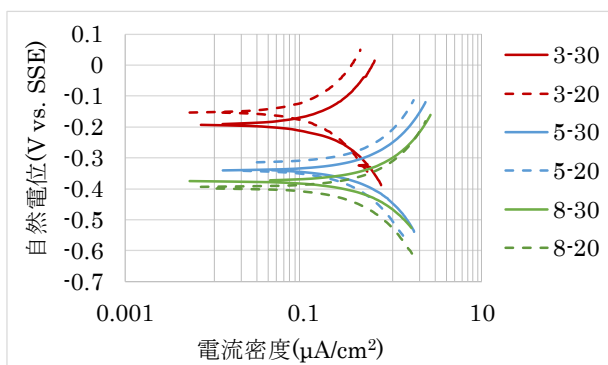
(b) アミノカルボン酸系（塗布前）



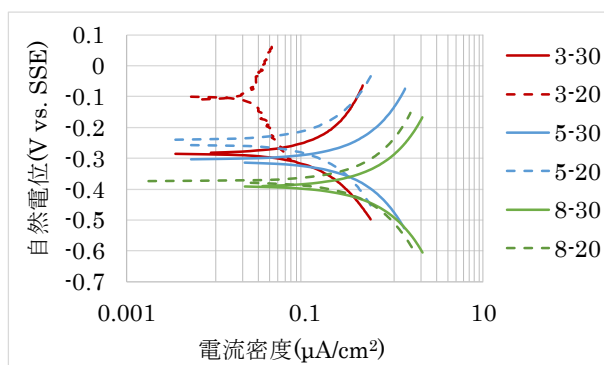
(c) シラン系含浸材（塗布後）



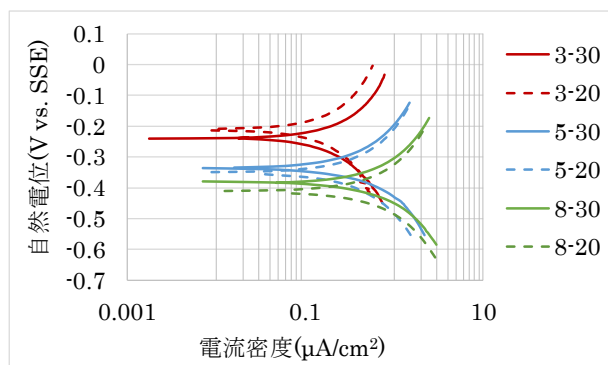
(d) アミノカルボン酸系（塗布後）



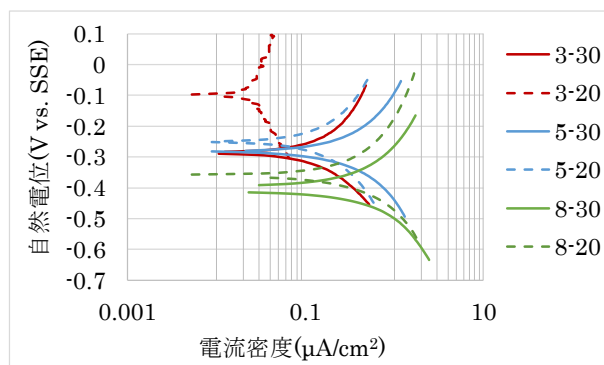
(e) シラン系含浸材（腐食促進 2 週）



(f) アミノカルボン酸系（腐食促進 2 週）



(g) シラン系含浸材（腐食促進 4 週）



(h) アミノカルボン酸系（腐食促進 4 週）

図-5 分極曲線の測定結果

ラン系含浸材と同様の傾向を示すものもあるが、3-30 や 5-30 のように時間の経過とともに分極抵抗が大きくなる傾向を示すものも見られる。CEB の判定基準³⁾を用いると全ての供試体で腐食抑制型含浸材を塗布した後の分極抵抗が不動態またはきわめて遅い腐食速度となる $130\text{k}\Omega\text{cm}^2$ よりも大きな値となっているが、塗布する前の分極抵抗も $100\text{k}\Omega\text{cm}^2$ を上回る値となっており、塩化物イオンを混入しているコンクリート中の鉄筋の分極抵抗としては大きな値となっている。

3.3 分極曲線

分極曲線の測定結果を図-5 に示す。分極曲線はコンクリート抵抗 IR を差し引いたものを記載している。図を見ると、腐食抑制型含浸材を塗布する前に比べると、塗布した後の方がアノード分極曲線、カソード分極曲線ともに電流密度が減少している様子が確認できる。これは腐食抑制型含浸材が鉄筋表面に到達して腐食抑制効果を発揮したことを表していると考えられる。また塗布後に腐食促進試験を行っても分極曲線に大きな変化は見られないことが分かる。分極曲線だけではどの程度の腐食抑制効果が得られているかを評価しにくいので、腐食速度の経時変化を Tafel 外挿法により求めることとした。分極試験から得られる分極曲線は外部分極曲線と呼ばれ、図-6 に示すようにアノードとカソードの両方の影響が現れたものであるため、アノード外部分極曲線の表す電流密度 (i_{ex}) は、腐食電流密度 (i_0) を用いて以下の Butler-Volmer 式により表すことができる。

$$i_{ex} = i_0 [\exp(\alpha f \eta) - \exp(-(1-\alpha)f \eta)] \quad (1)$$

$$f = nF/RT \quad (2)$$

ここで、 α ：透過係数、 R ：気体定数、 T ：絶対温度、 n ：反応次数、 F ：ファラデー定数、 η ：過電圧とする。

Tafel 領域においては、カソード電流がアノード電流に比べて著しく小さいため、式(1)は次式により近似することができる。

$$i_{ex} = i_0 \exp(\alpha f \eta) \quad (3)$$

ここで、両辺の自然対数を取り、整理すると次式を得る。

$$\eta = 2.303RT/\alpha nF(\log i_{ex} - \log i_0) \quad (4)$$

したがって、アノード Tafel 勾配 β_a は次式で表される。

$$\beta_a = 2.303RT/\alpha nF \quad (5)$$

同様に、カソード Tafel 勾配 β_c は次式で表される。

$$\beta_c = 2.303RT/(1-\alpha)nF \quad (6)$$

透過係数 α は一般に 0.5 に近い値を取るため、ここで $\alpha = 0.5$ 、 $T = 300(\text{K})$ として計算すると、 $\beta_a = \beta_c = 60\text{mV}$ となる。

一方で、分極抵抗から腐食速度を求める際に用いられる Stern-Gearly 定数 K は Tafel 勾配を用いて次式で表すことができる。

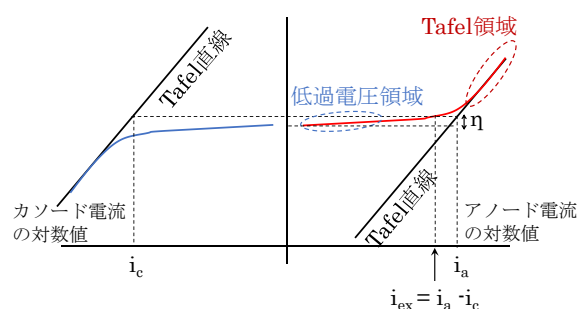


図-6 分極曲線の概念

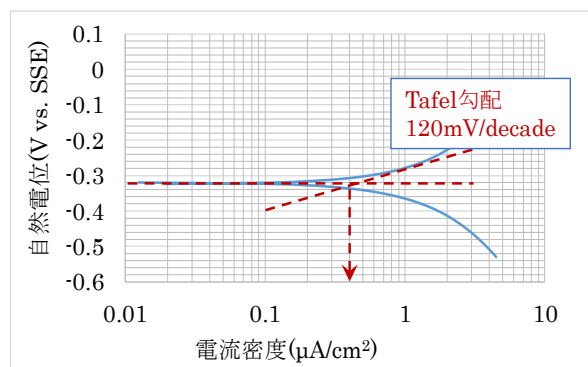


図-7 腐食速度の求め方

$$K = \beta_a \beta_c / 2.303(\beta_a + \beta_c) \quad (7)$$

Tafel 勾配を 60mV とすると K の値は約 13mV となり、実験的に求められた値 26mV と異なる値となる。これは理論値と実験値が異なることを意味している。 $K = 26\text{mV}$ から逆算して Tafel 勾配を求めると約 120mV となるため、本研究では、Tafel 勾配を 120mV として図-7 に示す方法で腐食速度を求めることとした。求めた腐食速度を図-8 に示す。図を見ると、腐食速度は腐食抑制型含浸材を塗布することにより概ね $0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下まで小さくなり、腐食促進試験を行ってもほとんど変化していないことが分かる。CEB の判定基準³⁾では $0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ は不動態またはきわめて遅い腐食速度となる値であり、中～高程度の腐食とされている $0.5 \sim 1.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であったものも腐食抑制型含浸材を塗布することにより $0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度まで減少していることから、すべての供試体で十分な腐食抑制効果が得られていたと考えられる。ただしシラン系含浸材、アミノカルボン酸系含浸材ともに、塗布後の腐食速度は塩化物イオン量が多いものほど大きい値となる傾向にあり、塩化物イオン量が多くなると効果が低減する結果となった。

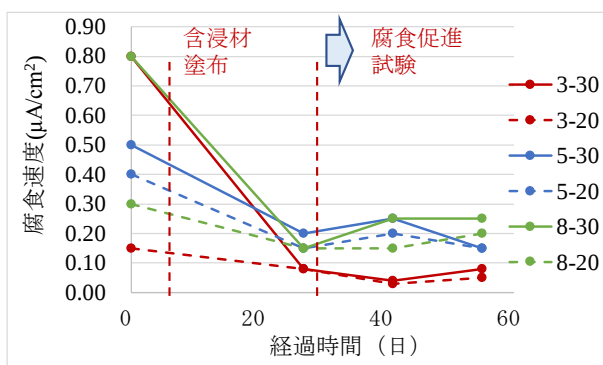
3.4 直線分極曲線

分極量が十分に小さい領域では、式(1)を Taylor 展開して近似することにより次式を得ることができる。

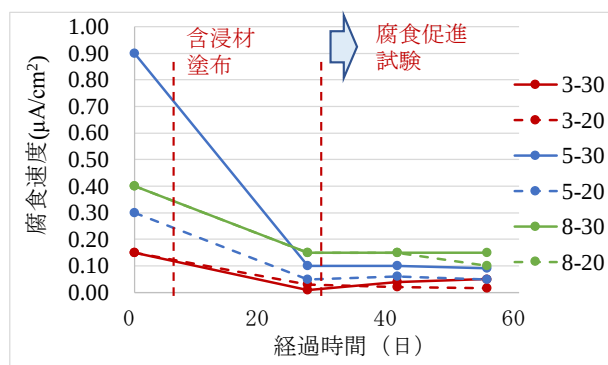
$$i_{ex} = i_0 [(1 + 2.303\eta/\beta_a) - (1 - 2.303\eta/\beta_c)] \quad (8)$$

これを整理すると、次式を得る。

$$i_0 = \beta_a \beta_c / 2.303(\beta_a + \beta_c) \cdot i_{ex} / \eta \quad (9)$$



(a) シラン系含浸材



(b) アミノカルボン酸系含浸材

図-8 Tafel 外挿法により求めた腐食速度の経時変化

これは、低過電圧領域では図-9に示すように横軸を常数表示にすると外部分極曲線は直線となり、その傾きが分極抵抗になっていることを表している。本研究では分極量 0~10mV における傾きを直線分極抵抗とした。求めた直線分極抵抗の経時変化を図-10に示す。また Stern-Gearly 定数を 26mV⁴⁾として腐食速度を求めた結果を図-11に示す。図中の網掛けは CEB による判定基準で腐食領域(分極抵抗 130kΩcm²以下、腐食速度 0.2μAcm²以上)を表している。図を見ると、直線分極抵抗は交流 2 極式により求めた分極抵抗よりも全体的に小さな値となっており、腐食抑制型含浸材塗布前には腐食領域にあ

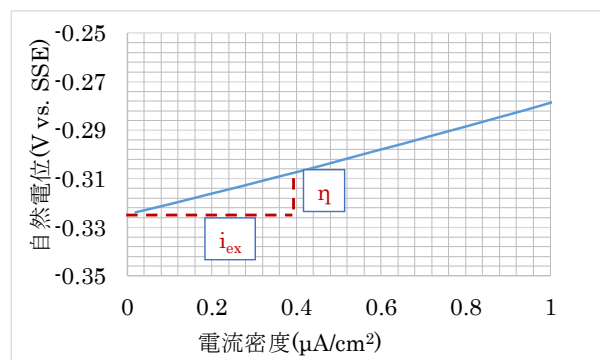
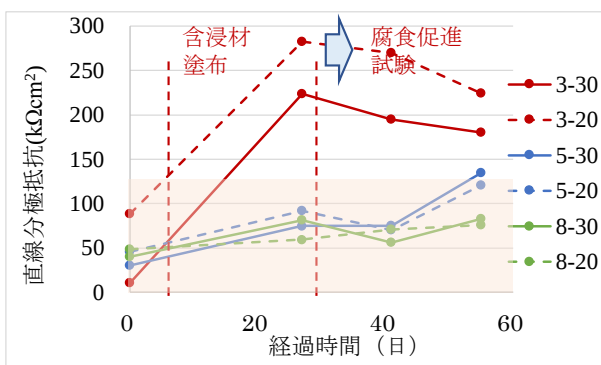
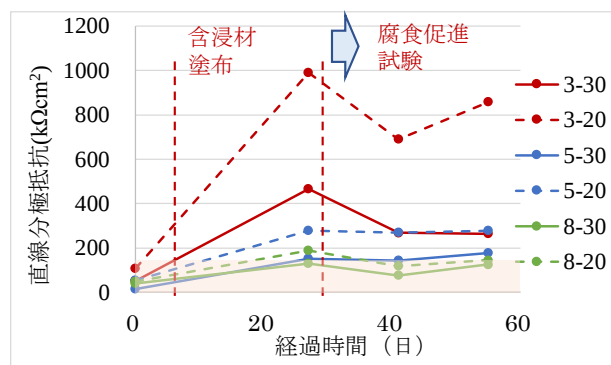


図-9 低過電圧領域での分極曲線

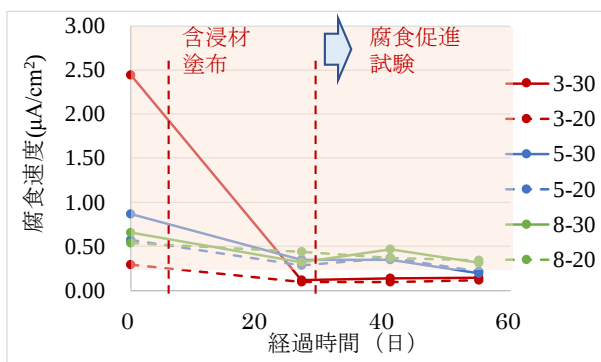


(a) シラン系含浸材

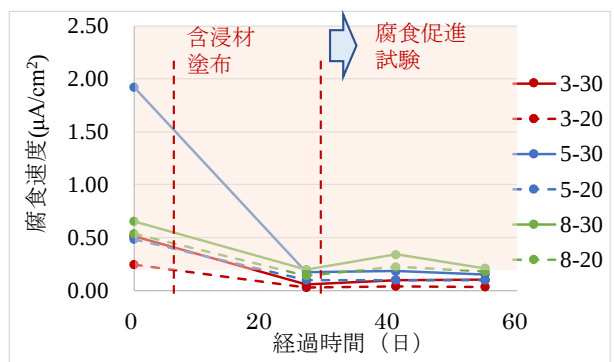


(b) アミノカルボン酸系含浸材

図-10 直線分極抵抗の経時変化



(a) シラン系含浸材



(b) アミノカルボン酸系含浸材

図-11 直線分極抵抗から求めた腐食速度

ることが分かる。含浸材塗布後の分極抵抗は大きくなる傾向を示しており、シラン系含浸材では高い腐食速度だったものが低～中程度まで改善されている。アミノカルボン酸系含浸材では概ね不動態またはきわめて遅い腐食速度まで改善されている結果となった。また直線分極抵抗から求めた腐食速度は Tafel 外挿法により求めた腐食速度と大きな違いはなく、シラン系含浸材では、塗布することにより低～中程度の腐食速度となる $0.2 \sim 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ または不動態あるいはきわめて遅い腐食速度とされる $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下まで改善されており、アミノカルボン酸系含浸材では概ね $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下まで改善されている結果となった。また、Tafel 外挿法により求めた腐食速度と同様に、直線分極抵抗および直線分極抵抗から求めた腐食速度は、塩化物イオン量が多いものほど大きい値となる傾向にあり、塩化物イオン量が多くなると腐食抑制型含浸材の効果が低減する結果となった。

なお、本研究では直線分極抵抗を分極曲線から求めているが、低過電圧領域ではコンクリート抵抗 IR の影響も小さいため、分極曲線を測定しなくとも、例えば 10mV 印加した際に流れる電流量を測定することで簡易に求めることができると考えられる。そのため、本論文では分極曲線とは別項目にしている。

4. 腐食抑制型含浸材の評価方法

以上の結果を踏まえて、各手法が腐食抑制型含浸材の効果の評価手法として適切かどうかを考察することとした。

(1) 自然電位法

腐食抑制型含浸材が鉄筋に作用すると、アノード反応が抑制されるが、撥水材としての作用も持つ場合にはカソード反応も抑制されるため、自然電位は複雑な変化を示し、自然電位のみで腐食抑制型含浸材の効果を評価するのは適切ではないと考えられる。

(2) 分極抵抗法（交流 2 極式）

交流 2 極式により求めた分極抵抗は総じて大きな値を示す傾向にあり、また測定ごとの変化が大きい結果となった。分極曲線から得られる腐食速度を考えると、交流 2 極式により測定した分極抵抗は過大評価されている可能性があると考えられる。ただし、腐食抑制型含浸材を塗布することにより分極抵抗が大きくなる傾向は得られており、簡易な評価手法としては使える可能性がある。

(3) 分極曲線

分極曲線を比較することにより、十分な腐食抑制効果が得られているかどうかを評価しやすい。また、アノード反応、カソード反応ともに評価できるため、腐食抑制メカニズムを考察する材料にもなる。Tafel 外挿法により

腐食速度を評価することもでき、シラン系含浸材、アミノカルボン酸系含浸材ともに塗布することにより概ね $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下まで腐食速度が抑えられていることが確認できた。ただし、腐食速度を評価するためにはコンクリート抵抗 IR を考慮する必要がある、データ整理も煩雑なため簡易な評価手法であるとは言えない。

(4) 直線分極抵抗

分極曲線の低過電圧領域から求めた直線分極抵抗を用いて算出した腐食速度は、Tafel 外挿法により算出した腐食速度と近い値を示し、交流 2 極式により求めた分極抵抗よりも実際に生じている現象を評価できていると考えられる。測定やデータ整理も煩雑ではないため、簡易に用いることのできる比較的精度の高い手法であると考えられる。

5. 結論

以上をまとめると、交流 2 極式による分極抵抗は含浸材の効果があるかどうかは評価できる可能性があるが、効果の程度を定量的に評価する場合には直線分極抵抗を用いるのが適切であると考えられる。また腐食抑制型含浸材の作用メカニズムなどを評価する場合には分極曲線を測定する必要があると考えられる。

ただし、効果があると判断する閾値として CEB の判断基準である分極抵抗 $130 \text{k}\Omega \text{cm}^2$ 、腐食速度 $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を用いるのが適当であるかどうかについては今後検討する必要がある。

謝辞

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議の SIP（戦略的イノベーション創造プログラム）「インフラ維持管理・更新・マネジメント技術」（管理法人：JST）における「補修材料評価方法研究委員会（委員長：横田弘教授）」で行ったものである。

参考文献

- 1) 金光俊徳, 高谷哲, 府川勝也, 山本貴士: 高含浸型シラン系含浸材による防食効果とそのメカニズム, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, pp.913-918, 2015.6
- 2) 金村智志: 電気化学, pp.51, 化学同人, 2011.3
- 3) 日本コンクリート工学会: コンクリート診断技術' 16 基礎編, 2016.5
- 4) C. Anderade, A. Gonzalez: Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, Materials and Corrosion, Vol.29, No.8, pp.515-519, 1978.8