

論文 コンクリート中の鋼材腐食を対象としたセンサの開発

染谷 望^{*1}・片山 英樹^{*2}・加藤 絵万^{*3}

要旨：コンクリート中の鋼材の自然電位や分極抵抗を、現状よりも精度良く推定できるセンサの開発を目的として、作用極、照合電極、および対極の配置や形状が電流分布に及ぼす影響に関する解析的検討を踏まえて、センサの基本構成を決定した。また、センサの実用化に向けてコンクリートの配合（コンクリート中の塩分量、コンクリートの水粉体比、およびセメント種類）とインピーダンススペクトルの形状の関係を検討した。検討結果より、センサの基本構成として、作用極と対極の形状は円形が、照合電極は作用極近傍に配置することが適切と判断された。

キーワード：鋼材腐食、腐食センサ、電極配置、電極形状、インピーダンススペクトル

1. はじめに

高度経済成長期に建設された社会インフラの効率的かつ効果的な維持管理の実施が急務となっている。維持管理における構造物の点検で基本となる行為は目視調査であり、港湾コンクリート構造物の点検では、構造物の性能に及ぼす影響が大きく、かつ目視で確認できる変状を点検対象とするのが標準とされている¹⁾。また、点検対象に応じて陸上または船上から目視調査を行い、必要であれば潜水士による目視調査を行うこととなるが、目視で確認可能な部位や変状は限られている。このため、気象・海象に左右されず、点検者がアクセスできない部位についても遠隔での状態把握が可能となる、センサを活用したモニタリング技術の活用が検討されている²⁾。

センサを活用したモニタリング技術は、鉄筋コンクリート構造物の外観に変化が生じていない段階で、構造物に生じる変化を検知できる可能性がある。このため、特に予防保全的な維持管理を行う上で有効な技術とされている²⁾。鉄筋コンクリート構造物の劣化要因の1つである塩害を対象としたセンサに着目すると、腐食ひび割れの発生前に鋼材腐食を検知するための3電極法を用いたセンサが開発されている³⁾。3電極法とは、計測対象となる鋼材やセンサ内に設置した作用極（以下、WE）、電流や電圧を印加するための対極（以下、CE）、および計測対象の電位を計測するための照合電極（以下、RE）の3つの電極を組み合わせて、WEの自然電位や分極抵抗などを計測する方法である⁴⁾。

3電極法を用いたセンサの問題点として、2.1で後述する電位の計測誤差や、WEの被測定面積が計測結果に与える影響が挙げられる。そこで本研究では、自然電位や分極抵抗を現状よりも精度良く推定できるセンサの開発を目的として、3電極法を用いたセンサの基本構成につ

いて検討した。開発するセンサは塩害環境での使用を想定しており、コンクリート中の鋼材の分極抵抗を直接的に計測せず、鋼材と同位置に設置したセンサ内のWEの自然電位や分極抵抗の変化から、間接的に鋼材の状態を推定することを想定している。3電極法を用いたセンサの基本構成を検討するために、センサとして使用するWE、RE、およびCEの形状や配置を電流分布解析から選定した。また、電気化学インピーダンス法を用いて分極抵抗を定量的に推定するためには、開発するセンサにおける電氣的等価回路を設定する必要がある。そこで、電氣的等価回路の設定に向けた基本情報を収集することを目的として、試作したセンサにより計測されるインピーダンススペクトルの形状と、コンクリートの配合（コンクリート中の塩分量、コンクリートの水粉体比やセメント種類等）の関係を検討した。

2. 3電極法を用いたセンサの基本構成

2.1 センサの基本構成

コンクリート中に設置する3電極法を用いたセンサのREは、長期耐久性の観点から、AuやTiなどアルカリ環境中で見かけ上は不活性な金属を用いることが多い²⁾。しかし、AuやTiをREとして計測した電位は、熱力学的な裏付けが曖昧なため、電位の計測誤差が生じると考えられている⁵⁾。電位の計測誤差の低減を目指して、現在、銀塩化銀照合電極やアルカリ照合電極など、金属とその塩から構成されるREのコンクリートへの適用が検討されている⁶⁾。このことから、開発するセンサでは、REとして銀塩化銀照合電極を用いることとした。

WEおよびCEは、入手可能な材料であることや加工性を考慮して、WEは一般構造用鋼材（化学成分(Mass%),

*1 国立研究開発法人 海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所 博士（工学）（正会員）

*2 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 博士（工学）（非会員）

*3 国立研究開発法人 海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所 博士（工学）（正会員）

表-1 解析に用いた物性値一覧^{8), 9)}

	電気伝導率 [S/m]	比誘電率 [-]	備考
コンクリート	0.01	20	湿潤状態
銀塩化銀 照合電極	2500	11.2	-

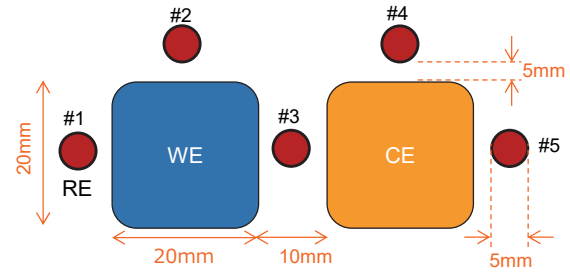


図-1 REの配置の解析ケース

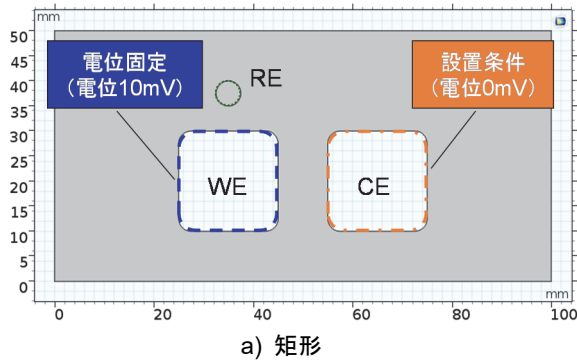


図-2 WEとCEの形状の解析ケース

C : 0.07, Mn : 1.19, P : 0.74, S : 3.27, Cu : 0.02, Ni : 0.02, Cr : 0.07), CEはSUS304を用いることとした。

ここで、分極抵抗の計測では、センサから計測対象に対して周波数の異なる電気化学的外乱(分極)を与えて、低周波数領域や高周波数領域のインピーダンススペクトルを計測して分極抵抗を得る。3電極法を用いたセンサで分極抵抗(単位: $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)を得るために重要な項目として、WEの被測定面積(単位: cm^2)が挙げられる。WEの被測定面積は、WE、RE、およびCEの配置や形状、コンクリートの電気抵抗率(コンクリートの配合、含水状態、塩化物イオン等の電解質量などが影響する。)によって変化する。これは、WEとCE間の等電位線や電流分布が変化するためである。そこで、WEとCE間の等電位線や電流分布に及ぼす影響が小さいWE、REおよびCEの配置と形状について、電流分布解析に基づいて選定することとした。

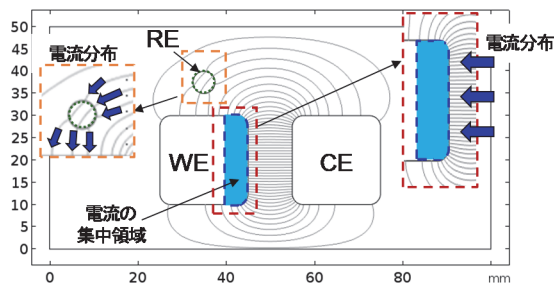
2.2 電流分布の解析条件

センサを構成するWE、RE、およびCEの配置や形状は、電流分布の数値解析より検討した。数値解析には、COMSOL Multiphysicsを用いた。実際のセンサの使用環境ではWEの腐食によって分極抵抗の変化や腐食生成物による電流分布への影響が考えられるが、ここではWE、RE、およびCEの配置や形状の影響を検討するため、WEの腐食による分極抵抗の変化や腐食生成物の影響は考慮せずに行った。解析には以下の4つの条件を仮定した。(a)電極と接触するコンクリート断面の表層に電流が流れる

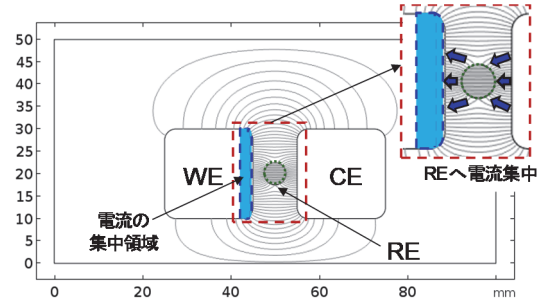
とし、解析対象を2次元モデルとした。(b)REの配置や形状が電流分布に与える影響を評価するため、WEとCEの電位を一定とした。なお、実際の3電極法ではWEとREの電位が一定となるように、CEからWEへ印加する電位はWEの分極量に応じて変化している。(c)実際のコンクリート中では電気伝導とイオン輸送を考慮しなければならないが、解析では電極と接触するコンクリート断面の表層におけるセメントペースト部分の電気伝導のみを考慮した。(d)WEの側面全体を電位固定境界条件、CEの側面全体を接地条件(=電位0mV)とし、WEとCEの間に電圧10mVを印加した。表-1に、解析に用いた物性値を示す。既往の文献⁸⁾を参考に、コンクリートが湿潤状態の物性値を設定した。

2.3 電流分布の解析ケース

はじめに、解析対象の中で最も電気伝導率が大きく、電流分布に与える影響が大きいREの配置について検討する。電気化学的計測において、REは計測対象となるWEの近傍に設置することが基本となるため、REの配置は図-1に示す#1～#5までの合計5ケースが考えられる。しかし、Tran¹⁰⁾らの実験的検討によれば、ケース#4および#5の配置ではインピーダンススペクトルは計測できないことが報告されている。また、CEからWEへ流れる電流が集中する領域(WEの被測定面積)の近傍にREを設置する必要があることから、解析はケース#2、#3について行うこととした。解析結果に基づき、REがCEからWEへ流れる電流に及ぼす影響が小さいREの位置を設定する。

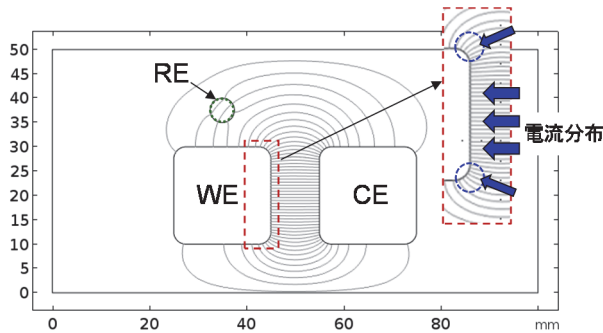


3-1) 解析ケース#2

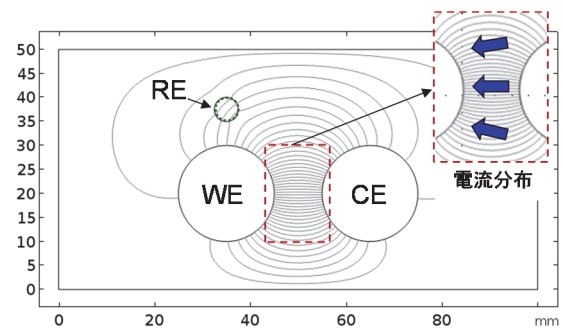


3-2) 解析ケース#3

図-3 REの配置が異なる場合の電流分布



4-1) 矩形



4-2) 円形

図-4 WEとCEの形状が異なる場合の電流分布

WEとCEの形状は、コンクリート中の粗骨材が電流分布へ与える影響を低減させるため、粗骨材の最大寸法20mmを考慮して矩形では一边を20mm（フィレット半径2.5mm）とした¹¹⁾。また、WEとCEの間隔は、暫定的にWEとCEの寸法の1/2一定とした。REは、市販の銀塩化銀照合電極の液絡部の寸法を参考に直径5mmの円形とし、WEまたはCE近傍の距離5mmの位置に配置した。

次に、REの配置を固定して、WEおよびCEの形状が電流分布に与える影響について検討した。図-2に示すように、WEとCEの形状を矩形と円形の2ケースとした。矩形では、REの形状や、WEとCEの寸法および間隔を前述と同様とした。円形では半径10mmとし、WEとCEの間隔は矩形と同様とした。

2.4 電流分布の解析結果

(1) REの配置の影響

図-3に、解析ケース#2、#3における電流分布を示す。ここでは、電流線の密度から電流分布を検討した。解析ケース#2では、WEとCE間の直線領域に電流が集中している。また、CEからWEの側面へ流れる電流は、REによって若干変化している。一方、#3ではWEとCE間の直線領域にREがあることで電流がREに集中した。これらの解析結果より、CEからWEへの電流分布への影響が小さいREの配置として、解析ケース#2と判断した。

(2) WEおよびCEの形状の影響

図-4に、矩形や円形のWEとCEにおける電流分布を

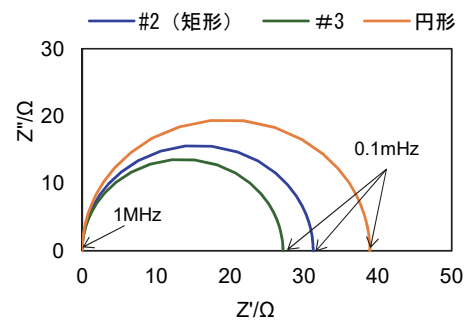


図-5 REの配置およびWEとCEの形状が異なる場合のインピーダンススペクトルの解析結果

示す。電流はWEの角部に集中しやすいことから¹²⁾、計測誤差の要因となるWE内での分極量の差が生じると考えられる。そこで、WEへの電流が集中する位置に着目して、WEやCEの形状について検討した。矩形での電流分布は、WEとCE間の直線領域に電流が集中している。また、点線の丸で囲んだ角部では、WEとCE間の直線領域と比較して電流線の密度は小さくなった。このことは、矩形の角が滑らかなためである。円形では電流分布が放射状に広がり、WEの中央に電流が集中していた。

(3) インピーダンススペクトルの解析

周波数10mHz～1MHzにおける、インピーダンススペクトルの推定結果を図-5に示す。図中の凡例は、解析ケースまたはWEとCEの形状を示している。インピーダンススペクトルの容量性半円の大きさは、円形 > #2

表-2 コンクリート試験体の配合

種類	W/B(%)	s/a(%)	単位量(kg/m³)							凡例
			W	C	BFS	S	G	Cl ⁻	AE 減水剤	
N, B	40, 60	45	165	413	-	786	982	0.0	C×0.75%	N-40-0
								2.5		N-40-2
								12.5		N-40-10
				275	-	838	1047	0.0	C×0.3%	N-60-0
								1.7		N-60-2
								8.3		N-60-0
				248	165	761	951	0.0	C×0.75%	B-40-0
								3.0		B-40-2
								15.9		B-40-10
			165	110	821	1027	0.0	C×0.3%	B-60-0	
							2.2		B-60-2	
							10.6		B-60-10	

(矩形) > #3 となった。#3 では、コンクリートより抵抗の小さい RE に電流が集中しやすくなったため、容量性半円が小さくなったと推察される。このことから、センサの WE および CE の形状は、電流分布がインピーダンススペクトルの計測結果に与える影響が小さい円形とした。なお、今回の解析条件では円形の容量性半円は#2 (矩形) と比較して大きくなったが、計測結果はコンクリートの抵抗によって生じる CE から WE への印加電圧の低下 (電圧降下) の影響と、WE と CE の間隔が近すぎる場合に CE から流れる電流が WE の一部に集中する影響¹¹⁾が考えられる。このため、WE と CE の間隔が計測結果に与える影響については今後の検討が必要である。

3. コンクリートの配合とインピーダンススペクトルの関係の把握

2.で選定したセンサの基本構成を基に、センサを試作した。その後、電流分布の解析条件とした「電極と接触するコンクリート断面の表層に電流が流れる状況」を模擬するため、コンクリート試験体切断面にセンサを設置して、インピーダンススペクトルを計測した。ここでは、コンクリート中の塩分量、コンクリートの水粉体比やセメント種類と、インピーダンススペクトルの形状の関係を検討した。

3.1 コンクリートの配合条件

実験で使用したコンクリート試験体 (寸法 150mm×150mm×50mm) の配合を表-2 に示す。セメントに普通ポルトランドセメント (以下, N) および N の 40wt.% を高炉スラグ微粉末で置換 (以下, B) したものを用いて、水粉体比 (以下, W/B) は 40%, 60%とした。塩分を含む配合では、コンクリート 1m³ 中の自由塩化物イ

オン濃度が 0.10 kg/m³ (全塩化物イオン濃度が 2.0 kg/m³), 0.59kg/m³ (全塩化物イオン濃度が 10.0 kg/m³) となるように、既往の研究の自由塩化物イオン濃度と全塩化物イオン濃度の関係¹³⁾を用いて、セメント種類とセメント量を考慮して練混ぜ時に塩化ナトリウムを加えた。

3.2 インピーダンススペクトルの計測条件

電気化学インピーダンス法を用いて、センサの WE のインピーダンススペクトルを計測した。電位振幅は 10mV、掃引周波数は 10mHz ~ 500kHz とした。なお、1 レンジ当たり 5 点の周波数で計測し、10Hz~500kHz の積分回数は 20 回、1Hz ~ 10Hz の積分回数は 3 回、1Hz 以下の積分回数は 1 回とした。センサは、コンクリート試験体へ設置する前処理としてエメリー紙#600, #1000, #1500 で乾式研磨した後に、アセトンで汚れを落としてから使用した。センサとコンクリート試験体の間に導電性のジェルを挟むことで導電性を確保し、室温 20℃ のファラデーゲージ内で計測した。

3.3 コンクリート試験体での計測結果

(1) コンクリート中の塩分の影響

図-6 に、塩分量を変化させたコンクリート試験体での、インピーダンススペクトルの計測結果および高周波数領域の拡大図を示す。図の凡例は【セメント種類-W/B-塩分量】として示している。例えば、【N-60-0】は普通ポルトランドセメントを用いた、W/B=60%の塩分量 0.0kg/m³ の試験体を示す。各配合のインピーダンススペクトルの容量性半円および半円の一部の大きさは、N-60-0 > N-60-2 > N-60-10 となった。

(2) セメント種類や W/B の影響

図-7 にセメント種類、図-8 に W/B を変化させたコンクリート試験体でのインピーダンススペクトルの計測結

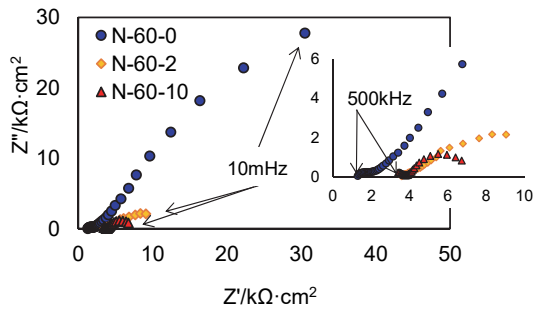


図-6 塩分量の異なるコンクリートのインピーダンススペクトル

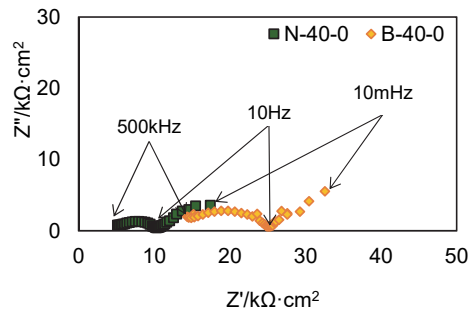


図-7 セメント種類の異なるコンクリートのインピーダンススペクトル

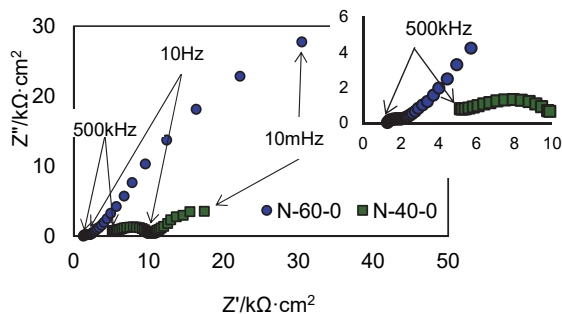


図-8 水セメント比の異なるコンクリートのインピーダンススペクトル

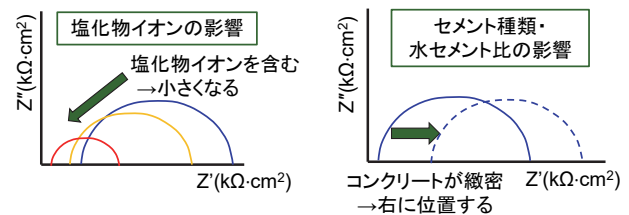


図-9 インピーダンススペクトルの形状のまとめ

果、および図-8では高周波数領域の拡大図を示す。セメント種類や W/B は高周波数領域の容量性半円に影響を与えることから、高周波数領域の 10Hz ~ 500kHz のインピーダンススペクトルに着目する¹⁴⁾。セメント種類が異なる配合の 10Hz のインピーダンススペクトルは、B-40-0 (25kΩ·cm²) > N-40-0 (10kΩ·cm²) となった。また、B-40-0 は N-40-0 と比較して、実数軸 (Z') のインピーダンススペクトルが右側に位置している。よって、B-40-0 のコンクリート抵抗は N-40-0 と比較して大きいと判断できる。この理由として、コンクリートの細孔構造が緻密となり、計測対象となる水分が存在する細孔が減少したためと考えられる。W/B の影響についても同様に 10Hz のインピーダンススペクトルに着目する。10Hz のインピーダンススペクトルは、N-40-0 (10kΩ·cm²) > N-60-0 (3kΩ·cm²) となり、N-40-0 のコンクリート抵抗は N-60-0 と比較して大きくなった。

図-9 に、以上の計測結果より得られたコンクリート中の塩分量、コンクリートのセメント種類や W/B と、インピーダンススペクトルの形状の関係を示す。コンクリート試験体に含まれる塩分によって、WE のインピーダンススペクトルは小さくなる傾向となった。W/B やセメント種類の影響は、インピーダンススペクトルの高周波数領域 (10Hz ~ 500kHz) の容量性半円が、実数軸

(Z') の右側に位置する傾向となった。計測したインピーダンススペクトルより、実数軸の方向につぶれた容量性半円や半円の一部を確認したことから、試作したセンサの電気的等価回路には、コンクリートと WE 界面の電荷移動抵抗および CPE(constant phase element)¹⁵⁾ のインピーダンスの並列回路が含まれることが分かった。今後、コンクリートの電気抵抗率が異なる条件での計測結果も踏まえて、開発したセンサにおける電気的等価回路を設定する予定である。

4. まとめ

自然電位や分極抵抗を現状よりも精度良く推定できるセンサの開発を目的として、センサの基本構成を数値解析により検討するとともに、コンクリートの配合とインピーダンススペクトルの形状の関係を実験的に検討した。得られた知見は次の通りである。

- ・自然電位や分極抵抗の計測誤差を小さくするためのセンサの基本構成として、作用極と対極の形状は円形が、照合電極は作用極近傍 (図-4 の 4-2)) に配置することが適切と判断された。
- ・試作したセンサでのインピーダンススペクトルの計測結果より、電気的等価回路には、コンクリートと WE 界面の電荷移動抵抗および CPE(constant phase element)

のインピーダンスの並列回路が含まれることを把握した。

謝辞

本研究は JCI より 2016 年度研究助成金の助成を受けたものである。ここに、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 国土交通省港湾局：港湾の施設の点検診断ガイドライン（平成 26 年 7 月，平成 30 年 6 月一部変更），pp.8-13，2014
- 2) 日本コンクリート工学会：実構造物への適用性を重視した各種センサ技術の調査と体系化研究委員会報告書，2017
- 3) 永山勝，田村博，下澤和幸：腐食電流および埋設ミニセンサーを併用した鉄筋腐食試験方法，コンクリート工学年次論文集，Vol. 18，No. 1，pp. 807-812，1996
- 4) 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
- 5) A. J. Bard and L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods — Fundamental and Applications,” 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 2001, pp. 53-54.
- 6) 染谷望，加藤佳孝，加藤絵万：測定方法の違いが電気化学的測定結果に与える影響の実験的検討，第 16 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.171-176，2016
- 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) 新井淳一，溝渕利明，坂田昇，須田久美子：非破壊による鉄筋コンクリート中の塩分測定に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.1515-1520，2002
- 9) 株式会社 Y.E.I. HP 参照：<http://www.yei-jp.com/technology/hiyudenritu/hiyudenritu.html>，（閲覧日：2018 年 12 月 27 日）
- 10) A.-T. Tran, F. Huet, K. Ngo, P. Rousseau : Artefacts in electrochemical impedance measurement in electrolytic solutions due to the reference electrode, *Science Direct*, Vol. 56, pp.8034-8039, 2011
- 11) 皆川浩，斎藤佑貴，榎原彩野，久田真：電極の設置条件が 4 プローブ法による体積抵抗率の測定結果に及ぼす影響についての基礎的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.1087-1092，2009
- 12) 尾形幹夫：やさしいメッキ理論入門，実務表面技術，Vol.22，No.1，pp.53-57，1975
- 13) 石田哲也，Ho Thi Lan Anh：非線形固定化モデルと濃度依存型拡散則の連成による塩分浸透解析，コンクリート工学年次論文集，Vol. 28，No.1，pp.875-880，2006
- 14) 染谷望，星芳直：鉄筋コンクリートのインピーダンススペクトルに観察される容量性半円とかぶりの空隙構造の関係の把握，腐食防食学会第 65 回材料と環境討論会，A-108，pp.21-22，2018
- 15) 丸善出版：電気化学インピーダンス法 第 2 版 原理・測定・解析，pp.77-84，2011