

# 鋼片添加によるコンクリート中鋼材の腐食抑制

阪下真司\*・中山武典(工博)\*・杉井謙一(工博)\*\*・濱崎義弘\*\*・杉本克久(工博)\*\*\*

\*技術開発本部・材料研究所 \*\*都市環境カンパニー・構造技術部 \*\*\*東北大学大学院・工学研究科

## Corrosion Prevention for Reinforcement Steel in Concrete through Steel Piece Additions

Shinji Sakashita・Dr. Takenori Nakayama・Dr. Kenichi Sugii・Yoshihiro Hamazaki・Dr. Katsuhisa Sugimoto

Corrosion behavior in reinforcement steel in mortar with varying steel piece (SP) content was investigated through immersion testing in 3%NaCl for 363 days. Rusted area of the reinforcement steel after immersion testing, which correlated well with corrosion rate obtained by electrochemical impedance spectroscopy, decreased as SP content increased. Moreover SP addition could prove effective in decreasing the corrosion rate of the reinforcement steel. It was concluded that the corrosion prevention was probably due to the consumption of dissolved oxygen in the concrete due to SP corrosion.

まえがき = 近年、半永久構造物と考えられていたコンクリート構造物の劣化が大きな問題となっている<sup>1)</sup>。これは、コンクリート中の鋼材は、一般にセメント成分の水酸化カルシウム水溶液によるアルカリ性によって不動態化されてさびにくくなっていると考えられていたが、実際にはコンクリート中に多数含有する空隙を介して、腐食反応に関与する酸素や塩化物イオン、あるいはコンクリートの中性を促す炭酸ガスなどが侵入して鋼材が腐食するためである<sup>2)</sup>。この場合、鋼材が腐食する際の腐食生成物の膨張圧によって、コンクリートにひび割れが生じ、さらに鋼材の腐食が進行し、構造物の耐久性が劣化する。このため、鉄筋に代表されるコンクリート中の鋼材の腐食診断や防食技術の確立が重要となる。

ちなみに、近年、海洋構造物をはじめとした鋼・コンクリート合成構造物においては、中性化や塩害による鋼材腐食に起因する耐久性劣化を防止するために、塩分対策やエポキシ樹脂塗装などのコンクリート中鋼材の防食指針<sup>3)</sup>が提案されているが、構造物のミニマムメンテナンスを実現するために、さらに効果的な鋼材の防食技術の確立が望まれている。

いっぽう、鋼・コンクリート合成構造物の維持管理のための腐食診断技術としては、自然電位法や分極抵抗法などの非破壊の電気化学的診断法<sup>4)</sup>が実用化されつつあるが、中でも腐食速度の連続的な定量評価が原理的に可能である電気化学インピーダンススペクトロスコピー(EIS)法が注目されている<sup>5)</sup>。

今回、著者らは、鋼片を添加した鋼・コンクリート試験体のラボ塩水浸漬試験をおこなった結果、コンクリート中への鋼片添加が安価で効果的な鋼材の防食手段になるという知見をえた。あわせて、EIS法のコンクリート中鋼材の腐食モニタリング技術としての適用性に関する検討をおこなったので、以下に報告する。

### 1. 実験方法

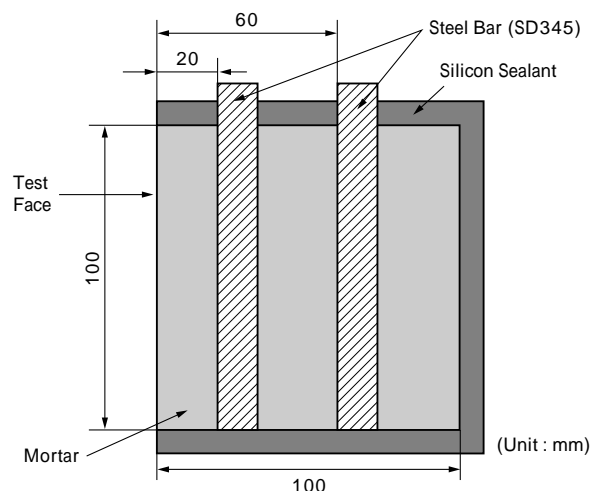
本研究においては、鋼材として黒皮付き鉄筋(SD345、異形棒鋼)を、鋼材の防食用鋼片(steel pieces, SP)としてスチールファイバ(0.6mm × 30mm)をもちいた。また、系をできるだけ単純化するために鉄筋モルタル試

験体を供試した。

本試験体は、普通ポルトランドセメント、山砂および3wt%NaCl水溶液(鉄筋の腐食促進のため)を練り混ぜて作製し、100×100×100mm寸法とした。埋め込んだ鉄筋のモルタル厚(かぶり厚)は20および60mmとした。水/セメント比はすべて重量比で0.60とし、SP添加量は0~2vol%とした。試験体は、材令28日までの水中養生を経たのち、1面を残してシリコンシーラントで被覆して試験に供した(第1図参照)。

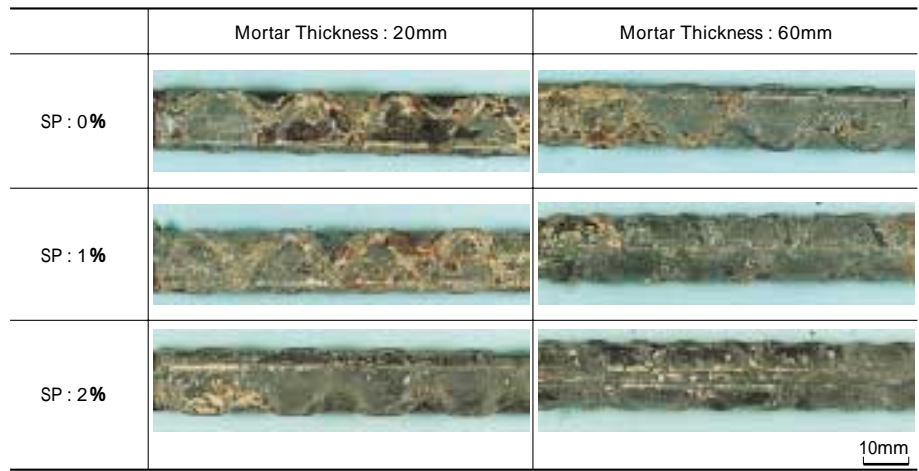
塩水浸漬試験では、試験液として3%NaCl水溶液(30, 大気開放)をもちい、浸漬時間を363日間とした。363日間の浸漬試験終了後に試験体を破壊し、モルタル内部の鉄筋の腐食面積率を評価するとともに、モルタル中の可溶性のCl<sup>-</sup>イオン濃度をイオンクロマト法により測定した。

また、塩水浸漬期間中に、モルタル中鉄筋の交流インピーダンスを測定し、その経時変化を調査した。測定は、印加する交流電圧の周波数を10kHz~10MHz、振幅を20mV<sub>pp</sub>とし、腐食電位に電位を規制して、周波数応答解析器(FRA)をもちいておこなった。



第1図 鉄筋モルタル供試体の概略

Fig. 1 Schematic diagram of mortar specimen with steel bar



第2図 試験体の塩水浸漬363日後の鉄筋の外観  
Fig. 2 Appearance of steel bar after 363 days immersion test

## 2. 実験結果および考察

### 2.1 塩水浸漬試験後の鉄筋の腐食状況

塩水浸漬試験終了後(363日間浸漬)に試験体から取出した鉄筋の外観写真を第2図に示す。いずれの鉄筋においても比較的軽微な発錆が認められるが、その程度は鋼片(SP)未添加材よりもSP添加材のほうがやや小さい傾向が認められる。

また、モルタルに添加したSPの腐食発生(発錆)は表面近傍に限られており、内部のSPにはほとんど認められなかった。

塩水浸漬試験終了後の鉄筋の発錆面積率とSP添加量との関係を第3図に示す。上述のように、発錆はいずれも軽微であったが、モルタル中へのSP添加量が多いほど、発錆面積率は小さくなる傾向にあることがわかる。また、いずれの試験体においても、モルタル厚が20mmよりも60mmのほうが発錆面積率がやや小さい結果であり、モルタル厚が厚いほど鋼材は腐食しにくいという事実と一致する。

### 2.2 交流インピーダンス法による鉄筋の腐食診断

本研究においては、経時的に交流インピーダンス(EIS)を測定することによりモルタル中の腐食診断をおこなった。そのデータ解析には、第4図に示す電気的等価モデルをもちいた。ここで、 $R_s$ はモルタルおよびNaCl水溶液の抵抗、 $C_{dl}$ は電気二重層容量、 $R_{ct}$ は電荷移行抵抗、 $W$ はワールブルグインピーダンス(Warburg impedance)である。ただし、ワールブルグインピーダンス<sup>6)</sup>は式(1)で与えられる。

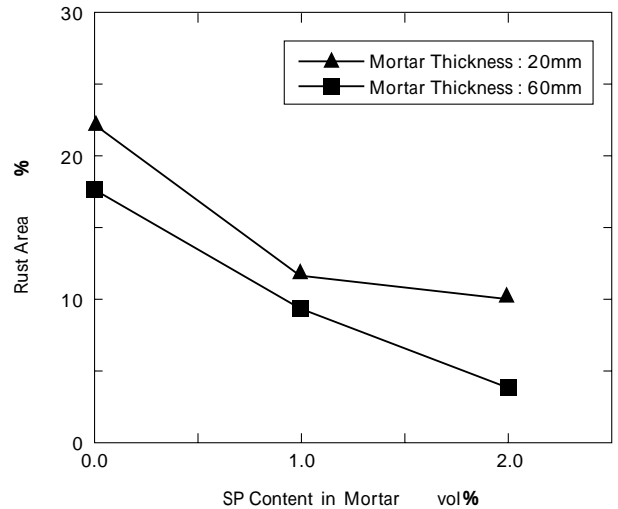
$$W = (1 - j) \omega^{-0.5} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $j$ は虚数単位、 $\omega$ はワールブルグ定数、 $\omega$ は角周波数を示す。

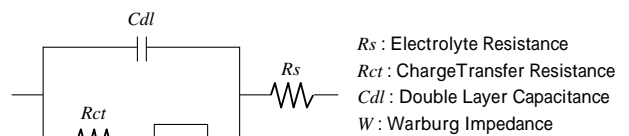
また、本研究では、コンスタントフェイズエレメント<sup>7)</sup>(Constant-phase element)を導入し、電気二重層容量 $C_{dl}$ のインピーダンス $Z'$ を式(2)のように表現した。ただし、 $b$ は定数である。

$$\frac{1}{Z'} = \frac{(j \omega)^b R_{ct} C_{dl}^b}{R_{ct}} \dots\dots\dots (2)$$

EIS測定値と第4図の回路による計算値曲線との対比により求めた塩水浸漬試験時の鉄筋の電荷移行抵抗



第3図 塩水浸漬363日経過時点の鉄筋の発錆面積率と鋼片(SP)添加量との関係  
Fig. 3 Relation between rust area after 363 days immersion test and steel pieces (SP) content in mortar



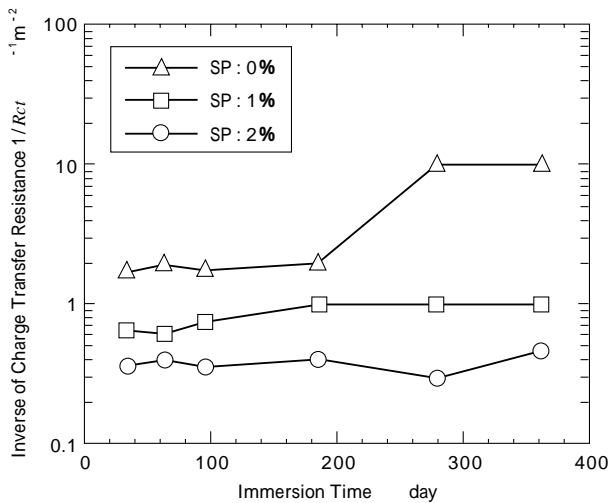
第4図 交流インピーダンスの電気的等価モデル  
Fig. 4 Electrical equivalent model for impedance analysis

( $R_{ct}$ )の逆数の経時変化を第5図に示す。 $R_{ct}$ は腐食電流密度( $i_{corr}$ )と式(3)に示すような関係にあり<sup>8)</sup>、その逆数 $1/R_{ct}$ は鉄筋の腐食速度に対応するパラメータと考えられる。

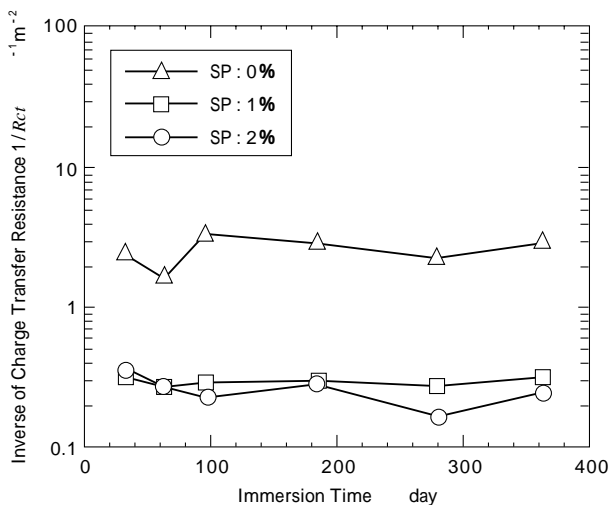
$$i_{corr} = \frac{K}{R_{ct}} \quad (K: \text{定数}) \dots\dots\dots (3)$$

第5図においては、いずれのモルタル厚でも、鋼片(SP)含有量の多いほうが $1/R_{ct}$ が小さくなる傾向が見られることから、モルタル中へSPを添加することにより、鉄筋の腐食速度は抑制されていることが推測される。この結果は、SP添加により塩水浸漬試験後の鉄筋の発錆面積率が小さくなった実験結果(2.1節参照)と一致する。

EISより求めた塩水浸漬試験363日経過時の $1/R_{ct}$ と鉄筋の発錆面積率との関係を第6図に示す。 $1/R_{ct}$



a) Mortar Thickness : 20mm



b) Mortar Thickness : 60mm

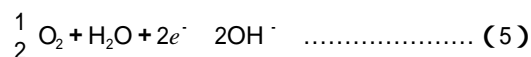
第5図 塩水浸漬試験時の交流インピーダンスの解析より求めた電荷移行抵抗の逆数 ( $1/R_{ct}$ ) の経時変化  
Fig. 5 Time change in reciprocal of charge transfer resistance ( $1/R_{ct}$ ) obtained from the analysis of impedance with immersion test in 3%NaCl aq. sol.(303K)

は、モルタル厚 20mm および 60mm のいずれにおいても、鉄筋の発錆面積率と良い相関関係にあり、 $1/R_{ct}$  の増大にともなって発錆面積率が增大することがわかる。

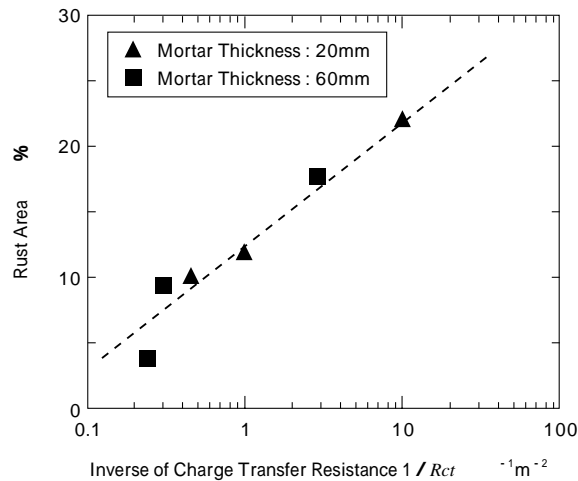
EIS 法により求めた  $1/R_{ct}$  は、コンクリート中鋼材の腐食面積率や腐食減量とよく相関することが多数報告されている<sup>9)</sup>。本研究においても、EIS より予測される腐食速度が、腐食程度を示す一つの尺度である発錆面積率とよく相関することから、本法はコンクリート中鋼材の腐食状況を非破壊的に評価するのに有効なモニタリング手法であると考えられる。

### 2.3 鋼片添加による鉄筋の腐食抑制機構

モルタル中铁筋の腐食反応としては、鉄の活性溶解反応(式(4))および溶存酸素の還元反応(式(5))が考えられる<sup>10)</sup>。

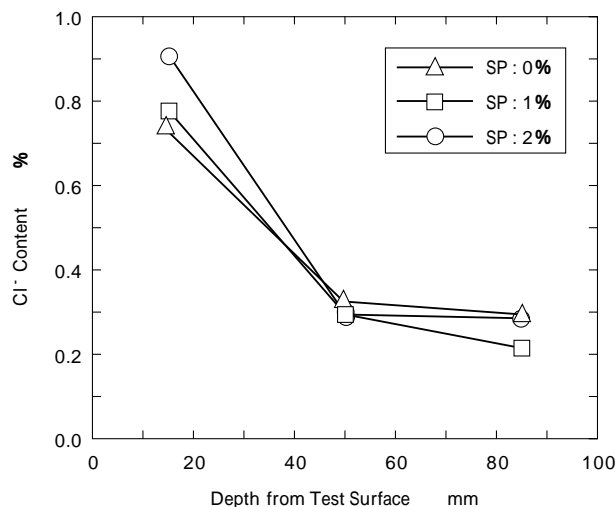


このような腐食反応に及ぼす鋼片 (SP) の影響とし



第6図 塩水浸漬 363 日経過時における電荷移行抵抗の逆数 ( $1/R_{ct}$ ) と鉄筋の発錆面積率との関係

Fig. 6 Relation between reciprocal of charge transfer resistance ( $1/R_{ct}$ ) and rust area of bar after 363 days immersion test in 3%NaCl aq. sol.

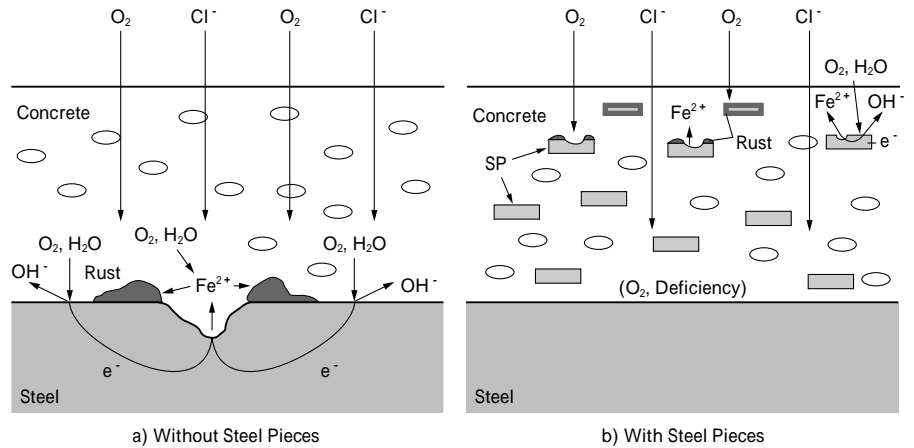


第7図 塩水浸漬 363 日後のモルタル中の可溶性塩素イオン濃度の深さ方向プロファイル

Fig. 7 Depth profile of soluble  $\text{Cl}^-$  ion content in mortar with different of steel pieces (SP) content after 363 days immersion test

ては、  
表面から侵入する  $\text{Cl}^-$  イオンを SP が捕捉することにより鉄筋の活性溶解反応(式(4))が抑制される、  
表面から侵入する溶存酸素が SP 自体の腐食反応で消費されることにより鉄筋のカソード反応(式(5))が抑制される、  
などが考えられる。

ここで、塩水浸漬 363 日経過時点で破壊した各試験体から採取したモルタル片を粉末状に擦り潰し、それを溶解した水溶液の分析より求めた  $\text{Cl}^-$  イオン濃度の深さ方向プロファイルを第7図に示す。モルタル中に侵入した  $\text{Cl}^-$  イオンの一部はフリーデル氏塩 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) として固定され、鋼材腐食に対して不活性となる<sup>2)</sup>といわれているが、本  $\text{Cl}^-$  イオン濃度は、モルタル中铁筋の不動態皮膜の破壊、すなわち活性溶解の原因物質と考えられている可溶性の  $\text{Cl}^-$  イオン濃度と考えられる。第7図においては、可溶性  $\text{Cl}^-$  イオン濃度は試験体の内部ほど低くなる傾向が認められ、モルタル



第8図 鋼片(SP)添加によるコンクリート中鋼材の腐食抑制の模式図  
Fig. 8 Schematic diagram of corrosion prevention of steel by steel pieces(SP) addition in concrete

厚60mmの鉄筋表面における可溶性 $\text{Cl}^-$ イオン濃度はSP含有量によらずほぼ同程度であり、モルタル厚20mmのそれはSP添加材のほうがむしろ高い傾向にある。

本結果より、SPによる $\text{Cl}^-$ イオンの捕捉はほとんど起こっておらず、SPにより鉄筋の活性溶解反応(式(4))が抑制されることは考えにくい。したがって、SP添加による鉄筋の腐食抑制は、SP自体の腐食で溶存酸素が消費され、カソード反応(式(5))が抑制されることに起因すると考えられる。

なお、モルタル中でのSPの発錆は表面近傍に限られ、モルタル内部でのSP腐食はほとんど見られなかった。したがって、今回のSP添加した試験体においては、モルタル表面付近のSPの腐食により溶存酸素が消費され、その結果、試験体内部のSPも鉄筋と同様に腐食が抑制されたものと考えられる。

SP添加によるコンクリート中鋼材の腐食抑制の模式図を第8図に示す。コンクリート中においては、外部から侵入した塩化物イオン $\text{Cl}^-$ により鋼材の不動態皮膜が破壊され、式(4)および(5)の腐食反応により鋼材腐食が進行する<sup>9)</sup>といわれている。このとき、カソード反応(式(5))の進行に必要な酸素 $\text{O}_2$ も外部から供給されると考えられる(第8図a)。いっぽう、鋼片を添加したコンクリート内においては、鋼片でも同様の腐食反応(式(4),(5))が起こるため、外部から侵入した $\text{O}_2$ は表面近傍のSPの腐食で消費され、鋼材表面の酸素が欠乏状態となっていることが推察される。このため、鋼材のカソード反応(式(5))の進行速度が小さくなり、腐食反応が抑制されると考えられる(第8図b)。

本研究においては、SPとしてスチールファイバをもちいたが、溶存酸素の消費はSP自身の腐食反応によるものであり、鉄粉や鉄粒などのあらゆる鋼片についても

同様の作用と効果があるものと考えられる。

むすび=鋼片(SP)を0~2vol%添加した鉄筋モルタル試験体を作製して、3%NaCl水溶液(30℃, 大気開放)中での浸漬試験を実施し、鉄筋腐食に及ぼすSPの影響を腐食面積率評価と交流インピーダンス測定とにより調査した結果、以下のことがわかった。

- 1) 浸漬試験後のモルタル中鉄筋の発錆面積率は、SP添加量が多いほど小さくなる傾向が認められ、SP添加がコンクリート中鋼材の腐食抑制に有効であることが示唆された。
- 2) 交流インピーダンスデータを電気的等価モデルをもちいて解析した結果、SP添加量が多いほど腐食速度は小さいことが予測され、上記傾向と一致した。
- 3) SP添加による鉄筋の腐食抑制は、腐食反応を支配する溶存酸素がモルタル中のSP自体の腐食により消費されるためと推察された。

#### 参考文献

- 1) 小林一輔：コンクリートがあぶない、岩波新書(1999.6)。
- 2) 腐食防食協会編：防食技術便覧、日刊工業新聞社、(1986)、p.286。
- 3) (社)コンクリート工学協会：海洋コンクリート構造物の防食指針(案)
- 4) 除村王陽ほか：防錆管理、1998.5(1998)、p.170。
- 5) 松岡和巳：防錆管理、1998.5(1998)、p.163。
- 6) J. R. Macdonald: IMPEDANCE SPECTROSCOPY, J.Wiley & Sons, Inc(1987)、p.23。
- 7) J. R. Macdonald: ibid, p.39。
- 8) F. Mansfeld et al.: Corros.Sci., Vol.21(1981)、p.647。
- 9) 横田 優：コンクリート工学年次論文報告集、Vol.12, No.1(1990) p.545。
- 10) 小林一輔：土木施工、Vol.25, No.9,(1984)、p.20。