融雪剤散布による鉄筋コンクリートの腐食モニタリング手法の確立

安住 和久,伏見 公志

北海道大学大学院工学研究院

概 要 寒冷地における融雪剤散布によるコンクリート内鉄筋の腐食劣化は、インフラの長期的な維持管理において深 刻な問題となる。本研究では,鉄筋コンクリートの腐食モニタリング手法の開発と,構造体全体の腐食モニタリングシステム の構築を目標とし、その手段としての(i)コンクリート内部環境モニタリング(ii)コンクリート埋設マルチ電極モニタリング(iii) レジストメトリーの不均一腐食評価対応について研究をおこなった。コンクリート内部環境モニタリングでは、セメントブロック 試験隊内の空洞に O2センサー, CO2センサー, 温度・湿度センサー, 腐食量測定レジストメトリー用の鉄箔試料を配置し, 空洞を密閉した状態でこれらのパラメータの経時変化を測定した。空洞をセメントで密閉後,密閉用モルタルから放出され た水蒸気により空洞内の相対湿度が96%程度まで上昇した。厚さ10μmの鉄箔上には腐食加速用に微量のNaCl粉末を 散布してあり, 密閉後塩が吸湿して直ちに腐食を開始し, 約200 ks で断線に至った。温度保証型DCレジストメトリー計測よ る測定精度は 20 nm 程度であった。また鉄の腐食に伴い酸素濃度は 16.5%から徐々に低下し 14.5%以下となった。CO2 はモルタルによる吸収により2,000 ppmから1,000 ppm 程度まで減少した。コンクリート埋設マルチ電極モニタリングでは, セメントブロック内に8本の鉄細線を等間隔で埋め込み,このうちの2本の電極間インピーダンススペクトルを,セメントブロ ックの1面より水を徐々に吸収させながら計測した。1 kHz におけるインピーダンスから計算した電気抵抗と電気容量の経 時変化より,水の進入に伴いセメント内部の電導度が深さ方向に順次増加してゆく様子,ならびに水の到達により鉄試料 表面に電気二重層が形成される様子が把握できた。また水の進入前に水蒸気の浸透により電導度がわずかに増加する様 子が把握できた。電気抵抗と鉄線間距離の間の直線関係よりセメント抵抗の抵抗を算出し、その値は水の浸透量に依存 することが示された。レジストメトリーの不均一腐食評価対応では、従来平均的な腐食損失しか評価できなかったレジストメ トリー法に対し、多数の補助電極を配置することで不均一腐食の状態を把握するための手法を考案した。部分的に切込み を入れた Cu 箔試料の近傍に 16 個の補助電極を配置し, KCl を含んだ寒天に暴露して腐食試験を行った。Cu 箔試料に 印可した交流電圧強度の分布を補助電極で検出したところ、切込み位置は検出できたがその感度は十分ではなく、より結 合容量の大きな試料/電極系を考案する必要があることが明らかとなった。

1.緒 言

近年,国土強靭化の国家方針の元で,インフラなどの 寿命予測や管理方法の確立が求められている。特に寒冷 地における NaCl などを主成分とする融雪剤散布による鉄 筋コンクリートなどの腐食劣化は、インフラの長期的な維 持管理において深刻な問題となる。コンクリート中に埋没 した鉄筋の腐食は、コンクリート中への腐食性塩類の浸透、 二酸化炭素吸収によるコンクリートの中性化、これらによる 鉄筋の脱不働態化により開始され、鉄筋が発錆して体積 膨張によりコンクリートが破壊された以降,構造体全体が 迅速に劣化する。従って,脱不働態化に至る前駆過程の モニタリング,ならびに脱不働態化の兆候をとらえることで 適切な対策を施す余地を与えることが,低コストかつ効率 的にインフラを維持管理する上で重要となる。申請者はこ れまで(a)コンクリート埋込み金属片に対する電気化学計 測の検討(b)レジストメトリーによる埋め込み金属試料の 腐食速度のリアルタイム計測(c)小型・バッテリー駆動式 の腐食モニタリング装置の開発と運用(d)無線LANによ

る曝露腐食試料画像の遠隔取り込み等に関して検証をお こなってきた。その結果, 埋込金属試料の腐食速度を長 期間にわたりバッテリー駆動の腐食モニターでデータロギ ングできるメドが立ったため、この手法をさらに拡張し、橋 梁などにおいて融雪剤で誘起される鉄筋コンクリートの腐 食モニタリング手法の確立と、構造体まるごと1基を想定し たモニタリングシステムの構築を目指すこととした。長期的 には、橋梁や高速道路構造物の融雪剤散布による塩害を 想定し、(1)コンクリート中における鉄筋腐食状況のモニタ リング,(2)コンクリート埋込みマルチ電極による塩浸透状 況のモニタリング、(3)構造物全体のモニタリング装置を無 線ネットワークで接続した一括遠隔管理に関する基礎研 究を行なうことを目的とし,以下の個別課題を遂行してい る。(a)コンクリート埋込み金属試料試験体の試作,(b)多 電極間インピーダンス計測, (c) 埋込鉄線腐食レジストメト リー計測, (d) 埋込参照電極による電位計測, (e) フィール ド計測用小型バッテリー駆動式モニタリング装置の開発, (f) 無線ネットワークによる広域腐食モニタリングシステム の開発。本報告ではこれらのうち、本申請研究期間内で遂 行した(i)コンクリート内部環境モニタリング(ii)コンクリート 埋設マルチ電極モニタリング(iii)レジストメトリーの不均一 腐食評価対応についての研究結果を報告する。

2. コンクリート内部環境モニタリング

コンクリート内鉄筋の腐食状況を検討するためには、コ ンクリート内腐食環境に関する知見が必要である。一般に コンクリート内部はセメントによる高アルカリ環境であり、大 気中の CO2 を吸収して中性化が進行することが知られて いるが、これらに関して示唆熱分析などで化学的に分析し た例はあるが、実際にコンクリート内部に CO, センサーを 設置して測定した例はない。また鉄筋の腐食進行には O2 供給が重要な因子である。本研究ではモデル試験として コンクリート内部におけるこれらの気体の濃度を測定する ため, 市販のインスタントセメント(トーヨーマテラン(株)社 製)を用いて外形サイズ(130×80×60 mm)のセメントブロ ックを作製し, 壁厚を10mmとしてブロック内部に設けた空 洞内に各種センサーを配置した。今回は多数のセンサー を組み込んだため、空洞サイズがかなり大きくなってしまっ た。自動車排気ガス計測を想定した電気化学 O,センサー (ユアサ社製 SK-25型), 超小型の赤外分光式 CO2 センサ

ー(SenseAir 社製 S8 型), 温度・湿度センサー(Senresion 社製 SHT-71 型)を基板に固定した。これらはそれぞれ異 なるインターフェイスを備えるため、マイクロコントローラを 使用したデータ収集回路を作成しデータをSDメモリカード に記録した(図2)。また,鉄箔(Nilaco 社製,純度 99.5%厚 さ10 μm)を用いた直流式のレジストメトリー試料を併設し, NaCl 粉末を塗布してセメント内部の湿度吸湿による腐食 進行との関係を調査した(図1)。

以下に測定結果を示す。図3はセメントブロック内外の 温度 T および相対湿度 RH の経時変化である。582 ks 付 近までは空洞は密閉しておらず,日周期に対応したTおよ び RH の変化が見られる。582 ks 付近で空洞をセメントで 密閉した後に空洞内のRH が増加しているが,これは密閉 に用いたモルタルから水蒸気が放出されたためであり, RH=84%程度に達した後減少に転じている。この後 653 ks 付近でブロックに水を含んだガーゼを密着させたところ, 約2ks後に内部のRHが増加を始め,その後90%以上を 維持した。また1,290 ks 付近でガーゼを除去したところ,内 部の RH は徐々に低下した。ブロック内外の温度はほとん ど同じであったが、ブロック表面から水が蒸散するような条 件では,空洞内の温度が外部よりも低下することがあった (582 ks 付近)。本試験は研究室内で行ったが,室外で日 射や結露のある条件下では異なる結果が得られると予想 される。

図4に O₂と CO₂の結果を示す。密閉前の酸素濃度は 16~17%程度で,密閉後は徐々に低下し 15%以下となっ た。なお、この減少期間は、後に示す鉄試料の腐食期間と 合致している。CO2は、密閉前は室内環境で通常想定さ れる 1,800 ppm 程度であり, 密閉後は 1,000 ppm 程度まで 減少しその後安定した。この現象はモルタルによる CO2 吸 収によるもので、コンクリートの中性化をもたらすものである。 内部の CO2 がほぼ一定となるのは、セメント壁を通しての わずかな気体交換と吸収速度が定常状態にあるためと推 定される。コンクリート中のO2やCO2の移動速度は乾燥状 態では気孔を経由しての拡散,水を含む場合は間隙水を 経由しての拡散となることで遅くなると考えられる(生産研 究38 (1986) 269-272)。この意味で、コンクリートの劣化(中 性化など)や鉄筋の腐食速度にはコンクリート中の水管理 が重要な因子となる。大気腐食とのアナロジより、 例えばコ ンクリートが乾湿を繰り返した場合,乾燥時(CO2,O2進入,



図1. セメントブロック内の空洞に設置した各種センサー



図 2. コンクリート内部環境モニタリング装置の回路図と実験系の外観



図 3. セメントブロック内部および外部の温度および相対湿度変化 図 4. セメントブロック内部および外部の O2および CO2濃度の経時

浸透水の乾燥による塩分の残留)と吸湿時(CO₂, O₂ の内 部での保持と水が関与する反応での消費, 毛管現象によ る外部水の吸収)の繰り返しによりコンクリートの劣化が加 速していると推定され, 外面の被覆により乾燥あるいは湿 潤状態のどちらかを保持したほうが劣化防止の観点からは 有利となる可能性もある。

図5に,鉄箔試料を用いたレジストメトリーによる鉄の腐 食状況を示す。本来はコンクリート内部に埋設した鉄筋の 腐食速度評価を想定しているが,実際の試験期間内では セメントの高アルカリ環境中で鉄は腐食しないので,ここで はセメントブロックの空洞内部に鉄箔試料を設置し, NaCl 粉末をかけた状態で静置した。空洞を密閉すると湿度が 上昇し吸湿することで腐食が進行するが,この状況をレジ ストメトリーでモニタリングした。400 ks 付近までは計測上の エラーがあり,400 ks 以降が有意のデータとなる。参照試 料での電圧降下 E ref はほぼ一定を保ったのに対し, 腐 食試料での電圧降下 E corr は密閉時点(a)以後急速に増 加し,鉄箔が腐食したことを示している。E ref に対する E corrの相対変化から求めた鉄箔厚さの経時変化は腐食 に伴い急速に低下し,820ks付近で断線した。図5で変化 の大きかった 500~750 ks の時間軸を拡大した結果を図6 示す。鉄箔は密閉直後から腐食が進行したことから,密閉 後直ちに塩が吸湿して腐食開始条件となったことがわかる。 ただし試験後の試料表面観察より,腐食は散布された塩 の分布に応じて不均一に進行したため,腐食量は平均値 となる。鉄箔厚さは移動平均処理によりノイズを低減して表 示しており、測定誤差は20 nm(厚さ10 µmに対して0.2%) 程度であった。

以上,セメントブロック内空隙に各種センサーを配置し, 内壁を経由しての外部の影響を評価できることを示した。 例えば水の浸透速度などはコンクリートのかぶり厚や密度, 骨材のサイズや形状などに影響されるため,実際のコンク リート試料を用いて計測することが望ましい。また鉄筋試料 を埋め込むことで,その抵抗変化より腐食損失を計測でき ると思われる。

3. コンクリート埋設マルチ電極モニタリング

コンクリート中の鉄筋腐食状態評価にインピーダンス法が用いられている(材料と環境 48 (1999) 693-696)。一般的な手法では、コンクリート構造物の外側から外部電極を



図 5. セメントブロック内部および外部の O2 および CO2 濃度の経時変化



図 6. 腐食鉄試料および参照鉄試料の電圧変化(E corr, E ref)

接触させ,電解質水溶液を浸透させた状態で内部鉄筋と の間でインピーダンス計測を行い,鉄筋の腐食状態を評 価する。一方でインフラとしてのコンクリート構造体はサイ ズが大きく,内部の状況(水や塩の侵入状況など)は場所 により異なるため,これに伴い鉄筋の腐食環境や腐食状 況も表面からの深さや場所により大きく異なる。このような 構造体内部の腐食環境をモニタリングするためには,可能 であれば設計当初から診断用の腐食センサ(電極)をコン クリート内部に埋設しておくことが考えられる。本研究では, 多数の電極(腐食試料)を配置し,配線数を減らすため電 極をマトリクス状に順次接続して電極相互間で電気化学計 測(主にインピーダンス)するシステムを検討した。図 7(a) に計測系の概念を示す。複数の金属細線をコンクリート中 に埋め込み,このうちの任意に選択した2本の電極間のイ ンピーダンスを計測する。例えば水や塩分の浸透によりコ ンクリート中の電導度が表面から深さ方向に増加してゆく 状況が把握できる図 7(b, c)。大きなコンクリート構造体の 場合, 埋込み電極を XYZ 3次元マトリクス状に配置し, 任 意の2電極を選択し計測することで, コンクリート内部状態 の3次元的マッピングが得られると考えられる(図 7(d))。

実験ではまず試験的に図7(b, c)に示した1列配列埋込 み試料を作製した。セメントブロック(50×50×95 mm)に8 本の鉄細線(ニラコ社製, 純度 99.5%, 0.2 mmp)を等間隔 (10 mm)で平面状に埋め込み,水の浸透による電極間イ ンピーダンスの経時変化を計測した。試料に鉄細線を用 いたのは、コンクリート内部での腐食進行による肉厚現象 をレジストメトリーで計測することを想定したものであるが、 本課題の試験期間中ではセメントによる高アルカリ環境に より鉄は腐食しないため、今回レジストメトリー計測は行わ なかった。8本の鉄細線電極から2本を適時選択してイン ピーダンス計測用のポテンショスタット(Ivium Technologies 社製 Iviumstat)に接続するため、双方向アナログマルチ プレクサ(MPX) 基板を作製した(図8,9)。当初 MPX 基板 は C-MOS アナログスイッチを使用したが、セメントのインピ ーダンスは乾燥時など非常に大きくなり、ポテンショスタット の出力電圧が非常に高くなって C-MOS アナログスイッチ

の動作限界である電源電圧範囲を超えてしまうことがわか ったため、こうした制約のない PhotoMOS リレーを使用した 回路を新たに設計・製作した。電極切替え用の MPX は, 最終的には図7(d)に示した大規模な電極マトリクス切替え を想定しているため、本研究では1枚当たりアナログ信号 を(1:16)または(2:8)に振り分け、これを必要な枚数スタッ キングすることで最大(8:16)のアナログ信号の切り替えを 行うことができる汎用クロスポイント型アナログ MPX として 設計した。各ボードには i2c インターフェイスを持つ 16 ポ ート汎用 I/O (MCP23017)1 個と16 個の Photo-MOS リレー を配置し、16×2 レーンのアナログ信号バスに対して信号 をデジタル的あるいは DIP-SW により(16:1)または(8:2) で割り振る。i2c バスでは DIP スイッチ 3bit により最大 8 個 までのMCP23017をアドレッシングできるため、最大8枚の 基板をスタックすることで(16:8)または(8:16)の信号選択 が可能となる。本試験では8本の鉄細線試料をポテンショ スタットの端子(WE, CE, RE)に対して割振るため, (4:8) 構成で使用した。スイッチの切り替えは、Iviumsoft のバッ チ処理プログラムで外部デジタル I/O から切替え信号を出 カし、マイクロコントローラ(arduino 互換機)を介してi2cバ スに変換した。





図7. マルチ電極埋め込みによるコンクリート内部環境モニタリング装置の概要

図8. コンクリート埋設マルチ電極モニタリング装置の概要と全景



図9. コンクリート埋設マルチ電極モニタリング装置用アナログマルチプレクサ回路



図 10. セメントブロックに埋没した 8 本の鉄線間のインピーダンススペクトル。(a)乾燥状態 (b)湿潤状態

セメントブロックの上面に水を含んだガーゼを接触させ, 全体をサランラップで覆い乾燥を防止した状態で,8本の 埋没鉄線間のインピーダンスをモニタリングした。図 10(a) に乾燥状態の,図 10(b)に湿潤状態の各電極間のインピ ーダンススペクトルの例を示す。乾燥状態ではセメントの 電導度が極めて小ため全体にノイズが大きく,湿潤状態で は電導度の増加とともに安定なスペクトルが得られている。 ノイズが小さい 1kHz におけるインピーダンスの絶対値 |Z| と位相から計算した抵抗 R と電気容量 C の経時変化を図 11(a)に示す。8本の鉄線は表面から等距離にあるため、10 ks 付近で水が到達し R が大きく低下した。しかし 10 ks 以 前より R が低下し始めているため、水到達前に湿度が浸透 して R が低下し始めたものと推定される。R の低下に呼応 して Cも増加し最終的に2.5 µFcm⁻²程度となったことから、 水到達により鉄表面に電気二重層が形成されたと考えら れる。電気抵抗と 2 本の鉄電極間距離(試料番号)との間 には直線関係がみられ(図 11(b)), 直線の傾きよりセメント 抵抗は 220 Ωcm⁻¹程度と見積もられた。また距離 0 に外挿 したときの抵抗は (2つ直列接続された) 鉄電極の分極抵 抗であり, 1電極あたり約 900 Ω であった。

図 12 は水を側面から浸透させた際の結果である。R は 30.5 ks 付近より水が浸透する側から順次低下し, 31.5 ks ではほとんど定常状態となった。この結果より,水の鉄試 料への到達は図 11 の場合よりもかなり遅く,何らかの理由 で 31 ks 付近で急速に WE4 付近の深さまで浸透したが, それ以上は浸透しなかったと考えられる。これは,ある程 度の浸透深さでは水の供給速度と周囲への蒸発速度が 定常状態となったためと推定される。図 12(b)に示した電気 抵抗と電極間距離との関係より表面から3つ目までの電極 (WE1~3)で直線関係が見られ、その傾きは625 Ωcm⁻¹程 度となった。これは図11(b)の結果よりも3倍ほど大きく、水 の浸透量が少なかったためと考えられる。すなわち、コンク リートに対する水浸透速度は表面からの供給量および速 度に依存するため、単純な拡散速度のようなパラメータで 表すことは難しい。

以上のように、セメントブロックに埋込んだマルチ電極の インピーダンス計測より水浸透の様子などが把握できた。 今後,吸水状態のセメントへの NaCl 浸透などを調査する 予定である。



図11. (a)セメントブロックに埋没した8本の鉄線間の抵抗値の経時変化。水は上面から浸透した。(b)電気抵抗と電極間距離との関係



図 12. (a)セメントブロックに埋没した 8 本の鉄線間の抵抗値 R と電気容量 C の経時変化。水は側面から浸透した。(b)R と電極間距離との関係

4. レジストメトリーの不均一腐食評価対応

レジストメトリーは断面積の小さな金属試料の腐食損失 を電気抵抗の増加より定量評価できるため、通常の電気 化学的手法と異なり電解質環境を必要とせず,土中やコン クリート中の埋設パイプラインや淡水ボイラ中での金属腐 食計測に有効な手法である。しかしながら評価される腐食 量は均一腐食を仮定したものとなり、不均一腐食の評価に は対応できない。そこで本課題では、レジストメトリー試料 に多数のプローブ電極を近接配置することで不均一腐食 の検出を試みた。測定原理を図13に示す。断面積が小さ い金属試料に電気抵抗評価のための電圧(直流または交 流)が印加されている。試料の一部が腐食により断面積が 小さな箇所が生じると、その場所の電気抵抗が増加し電圧 降下が大きくなるため、これを何らかの方法で検出できれ ば,不均一腐食の状態が評価可能となる。このための方 法を図14に示した。(a) は単純に試料の各種に検出用の 配線を行うもので,直流/交流の両方に対応し検出感度 が高いが,腐食試料に対する配線数が非常に多くなり,試 料の腐食状況に影響を与えないような配線を工夫する必 要である。(b)~(d) は腐食試料近傍に非接触プローブ電 極を多数配置する方法であり, 交流結合による信号取り込 みを行う。実際に図14の幾つかの回路について抵抗とコ ンデンサを用いた模擬回路を用意し、想定通りの動作を 確認した。

本研究で試作した計測回路を図 15 に,計測装置全体の様子を図 16 に示す。図 14(a)~(d)の全てに対応するた





図13. レジストメトリーの不均一腐食評価法の概要









図16. プローブ電極による不均一腐食評価測定装置(左)と計測セル(右)

以下に測定結果を示す。図7(d)の構成で一部に切込み を入れた Cu 箔試料近傍に 16 個の検出用電極を配置し, 全体を微量の KCl を含む寒天に浸漬して Cu 箔上の交流 電圧分布検出を試みた例を図17に示す。この例では切込 みは検出できたが, Cu 箔内での交流電圧分布は検出でき なかった。また時間とともに Cu 箔の表面では徐々に腐食 が進行し,同時に切込み部分に相当する位置がずれるよ うに検出されたが,この原因は未解明である。試料片内の 交流電場強度検出のためには,基本的に Cu 箔試料と検 出用電極の交流結合を強く,すなわち電気容量を大きくし なければならない。今回は図 7(d)を使用したが,この手法 では電解質を介して交流結合するため電気容量は比較的 大きいが,両電極間の距離の影響が大きい。そこで試料 電極の背面に検出用電極を配置する図 14(c,d)の手法を 検討中である。



図 17. 切れ目を入れた Cu 近傍に配置した 16 個の電極で検出さ れた交流電圧。電極配置は図 7(d)

5.結言

以上,インフラの維持管理を念頭においたコンクリート 構造物中の鉄筋腐食モニタリング手法の開発を行い,(i)コ ンクリート内部環境モニタリング,(ii)コンクリート埋設マル チ電極モニタリング,(ii)レジストメトリーの不均一腐食評 価対応に関する計測法の検討,計測機器の試作とモデル セメント試料を用いた測定を行った。この結果、コンクリート 内部の気相成分や湿度、水分浸透などの空間分布・時間 変化のモニタリングの実現と腐食状況の調査に関する基 礎的な知見を得ることができた。今後さらなるデータの蓄 積と、今回得られた知見に基づき実用化に向けた計測系 の構築をさらに進める予定である。

Development of Corrosion Monitoring Method of Reinforced Concrete Due to Salt Agent Splayed for Freezing Prevention

Kazuhisa Azumi, Koji Fushimi

Hokkaido University

Summary

In a cold district, spraying salt agent to the road for prevention of freezing its surface has caused serious corrosion of materials in surrounding area including reinforced steels in concrete structures. Aims of this study is, therefore, development of corrosion monitoring methods of reinforced steels embedded in concrete and corrosion diagnosis system of an entire structure by combining these methods. In this report, three measurement methods are introduced; (i) monitoring of internal atmosphere in concrete, (ii) corrosion monitoring system using multi-electrodes embedded in concrete, and (iii) resistometry with capability of non-uniform corrosion detection. In the subject (i), several sensors including O₂, CO₂, temperature, relative humidity and iron foil for corrosion sensing were placed in the sealed the void inside a cement block and the data were recorded. For example, relative humidity increased up to 96% following void sealing using cement due to vaporized water from wet cement. NaCl powder was sprayed on the thin (10µm in thickness) iron foil and corrosion of foil was initiated due to moisture absorption by the salt inside the void after sealing. Corrosion rate of the iron foil was monitored by using a temperature compensated DC resistometry with the accuracy of ca. 20nm until breaking off at ca. 200 ks after sealing. Oxygen concentration was dropped from initial 16.5% to 14.5% accompanying with corrosion progress of iron foil. CO₂ concentration was also dropped from initial 2,000ppm to 1,000ppm due to absorption by mortar. In the subject (ii), eight iron wires were embedded in the cement block with equal spacing and two of them was sequentially chosen to measure impedance spectra between them with time during water penetration from the one of the surface. Time transition of electric resistance calculated at 1Hz showed clearly the progress of water penetration in depth due to increase in electric conductivity of cement. Time transition of capacitance also showed formation of electric double layer on the iron surface in the swelled cement. Prior to the reaching water to iron wire, slight increase in electric conductivity of cement was observed probably due to moisture absorption. Linear relationship between the electric resistance and distance between the iron wires, electric resistance of cement was estimated depending on water content. In the subject (iii), several techniques were considered using adjacent multiple auxiliary electrodes to enable non-uniform corrosion detection in resistometry. In the experiment 16 auxiliary electrodes were placed close to the Cu foil with partial slit as a resistometry sample to detect AC voltage distribution through the foil. The result showed clear detection of slit but not voltage distribution in the foil, indicating that stronger capacitance coupling was necessary to detect it.