

氏名	さかした しんじ 阪下 真司
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)金属工学専攻
学位論文題目	コンクリート中の線材及び棒鋼の電気化学的手法による腐食特性評価と防食技術に関する研究
指導教官	
論文審査委員	主査 東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 山村 力 東北大学教授 八田 有尹

## 論文内容要旨

### 第1章 序論

近年、補強鋼材の腐食に起因する鋼コンクリート構造物の劣化・損傷が大きな社会問題となっており、その防食技術や腐食診断技術の確立が重要となっている。コンクリート中へ短い細鋼線（スチールファイバー）を分散させたスチールファイバーコンクリートには内部鋼材の防食作用があるとの報告が成されているが、防食特性向上を狙った実用化はほとんどされていない。ランニングコスト不要の実用的な防食方法であるスチールファイバー添加による補強鋼材の防食法の実用化のためには防食効果の程度を把握し、その作用機構を明らかにする必要がある。また、コンクリート中で活性溶解している鋼材の腐食速度はカソード反応（酸素の拡散過程）支配と考えられるが、スチールファイバーのような細鋼線に対する酸素の拡散は円筒拡散であるために、腐食速度が線径により変化することが予想される。しかし、細鋼線の腐食速度に及ぼす線径の影響を基礎的に検討した例はほとんどない。

本研究では、初期塩分やひび割れを有するモルタル中の鉄筋に対するスチールファイバー添加の防食効果を評価し、電気化学インピーダンス分光法などによりその防食作用機構を考察した。そして、自然電極電位測定および電気化学インピーダンス分光法の腐食の非破壊検査法としての有用性について検討した。さらに、コンクリート中での細鋼線の腐食速度に及ぼす線径の影響を溶存酸素や水素イオンの拡散の観点より調べ、スチールファイバー線径の最適化について検討した。

### 第2章 実験方法

第3章および第4章では、スチールファイバーを添加したモルタル中に鉄筋を埋め込んだ試験体の3mass%NaCl水溶液(303K, 大気開放)中での浸漬試験(1年間)を行い、鉄筋の自然電極電位および電気化学インピーダンスを経時的に測定した。用いたスチールファイバーは $\phi 0.6 \times 30\text{mm}$ のインデント型鋼線である。モルタルの水/セメント比はすべて0.6とした。浸漬試験後に鉄筋の発錆面積率やモルタル中の可溶性塩化物イオン濃度を測定するとともに、電気化学インピーダンス測定結果を解析し、鉄筋の腐食に及ぼすスチールファイバーの影響について検討した。電気化学インピーダンスの解析は、溶液抵抗、電荷移行抵抗、コンスタント

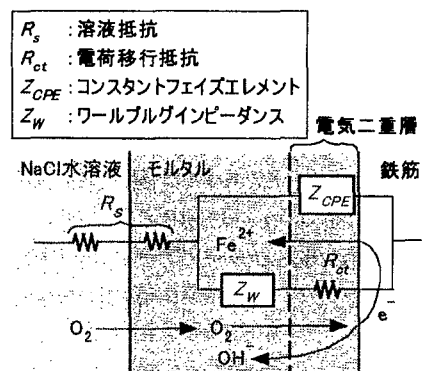


図1 モルタル中铁筋の電気化学インピーダンスの解析に用いた電氣的等価回路

フェイズインピーダンスおよびワールブルグインピーダンスを考慮した電氣的等価回路を用いて行った(図1)。

第5章では、線径を $\phi 0.1\sim 1.0\text{mm}$ の範囲で系統的に変化させた同一化学成分の細鋼線を用いた。実環境におけるコンクリート内のpH変化を想定して、pHを12.4(健全部模擬)、5.9(中性化模擬)および2.5(酸性化模擬)に調整した5mass%NaCl水溶液を用いて、細鋼線の浸漬試験および分極曲線の測定を行った。

### 第3章 モルタル中の鉄筋腐食に及ぼすスチールファイバーの影響の電気化学インピーダンス分光法による解析

本章では、海砂などの初期塩分を含むコンクリート中での鉄筋の腐食に及ぼすスチールファイバーの影響を明らかにすること、およびスチールファイバーの防食作用機構を明らかにすることを目的として、NaCl水溶液で練混ぜた鉄筋モルタル試験体の浸漬試験を行った。

浸漬試験後の鉄筋の発錆面積率は、いずれのモルタル厚についてもスチールファイバー添加量が多いほど小さい結果であり、初期塩分を含有するモルタルに対してスチールファイバー添加により鉄筋の腐食が抑制されることがわかった(図2)。浸漬試験後のスチールファイバーの腐食は試験体表層で顕著であり、溶液からモルタル中へ侵入する塩化物イオンの一部はその腐食生成物に捕捉されることが考えられる。また、スチールファイバーの腐食により溶液より侵入する溶存酸素が消費され、モルタル内部では酸素が欠乏している可能性が考えられる。これらのことより、スチールファイバーの鉄筋腐食への作用としては、塩化物イオンあるいは溶存酸素の捕捉によるアノード反応抑制あるいはカソード反応抑制が考えられる。

浸漬試験後のモルタル中の可溶性塩化物イオン濃度はスチールファイバー添加量によらず同程度であり、スチールファイバーの塩化物イオン捕捉によるアノード反応抑制への影響は小さいと考えられる。浸漬試験時の電気化学インピーダンスには、いずれの試験体についても一つの容量性半円とワールブルグインピーダンスが認められ、用いた電氣的等価回路による計算結果とよく一致した。電気化学インピーダンス解析より得られる電荷移行抵抗 $R_{ct}$ とワールブルグ定数 $\sigma$ より得られる $\sigma^2/R_{ct}$ は鉄筋表面の酸素濃度勾配に比例すると考えられる。スチールファイバー添加量が多いほど浸漬試験時の $\sigma^2/R_{ct}$ は小さい傾向にあり、モルタル中の溶存酸素濃度はスチールファイバー添加により小さくなっていることが示唆される(図3)。以上のことから、スチールファイバー添加による鉄筋の防食作用機構として、モルタル表層でのスチールファイバーの腐食で溶存酸素が消費されることにより、鉄筋近傍の酸素濃度が低下するため、カソード反応が抑制されることが考えられる。

### 第4章 ひび割れを有するモルタル中の鉄筋腐食に及ぼすスチールファイバーの影響の電気化学インピーダンス分光法による解析

本章では、ひび割れを有するコンクリート中における鉄筋の腐食に及ぼすスチールファイバーの影響

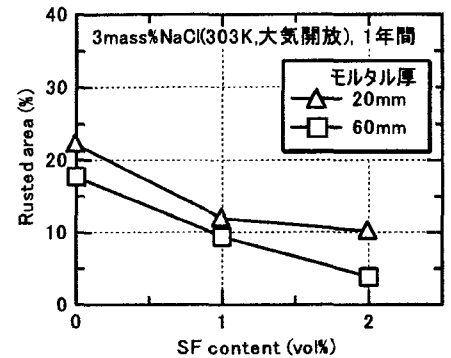


図2 塩水浸漬試験後の鉄筋の発錆面積率とスチールファイバー(SF)添加量との関係

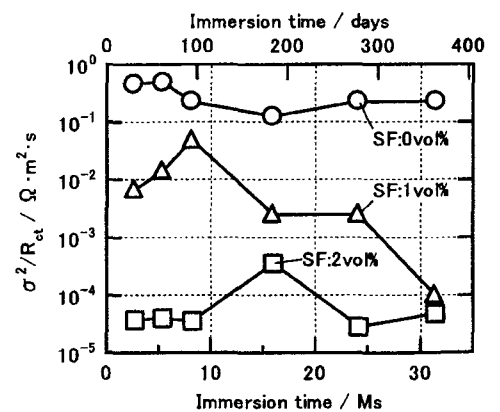


図3 塩水浸漬試験時の電気化学インピーダンスより求めた $\sigma^2/R_{ct}$ の時間変化

響を明らかにすること, および自然電極電位測定や電気化学インピーダンス分光法の有意性について検討することを目的として, 人工的にひび割れ(幅: 0.1~0.3mm)を形成させた鉄筋コンクリート試験体の浸漬試験を行った。

浸漬試験後の鉄筋の発錆面積率はひび割れの有無によらずスチールファイバー添加量が多いほど小さく, ひび割れを有するモルタルに対してもスチールファイバー添加による鉄筋の防食作用は有効であることがわかった。浸漬試験時の電気化学インピーダンスには, 第3章と同様にいずれの試験体についても一つの容量性半円とワールブルグインピーダンスが認められ, 用いた電気的等価回路による計算結果とよく一致した。浸漬試験後の可溶性塩化物イオン濃度を測定し, 電気化学インピーダンス解析を行った結果, ひび割れを有するモルタルについても, 第3章での推察と同様の機構で鉄筋が防食されることが示された。

スチールファイバー無添加の試験体に対しては, 自然電極電位より示される不働態域から活性態域への移行の時期を境に電荷移行抵抗が低下し, 自然電極電位測定が鉄筋の腐食発生の有無を判断するのに有効である(図4)。これに対して, スチールファイバーを添加した試験体では, 活性態域への移行後も電荷移行抵抗は低下せず, 腐食速度の増大は起こらないことが分かった。このことは, 推察されたスチールファイバーの防食作用機構, すなわち鉄筋近傍の酸素濃度低下によるカソード反応抑制, を支持している。このように, スチールファイバーコンクリートに対しては, 自然電極電位の活性態域への移行が鉄筋の腐食速度増大を必ずしも意味しない。さらに, 電気化学インピーダンス解析より得られた電荷移行抵抗の逆数と発錆面積率との間には相関性があり, 本法はスチールファイバーコンクリート中においても鉄筋の腐食診断技術として有用である(図5)。

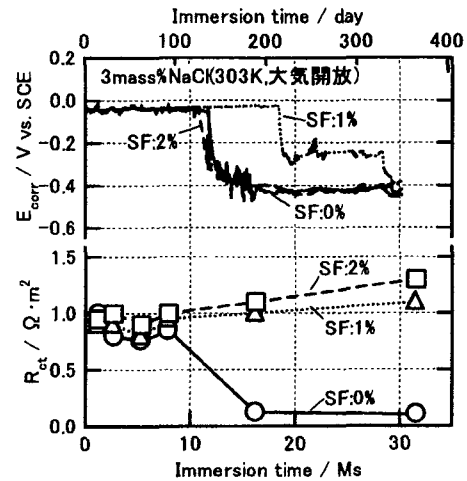


図4 塩水浸漬試験時の自然電極電位( $E_{corr}$ )と電荷移行抵抗( $R_{ct}$ )の時間変化

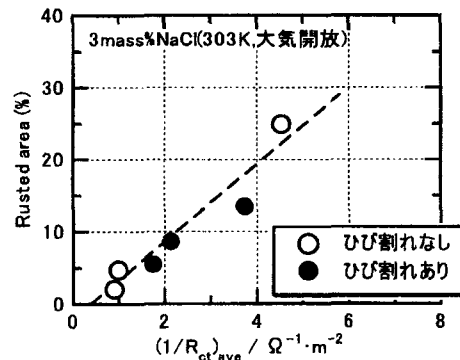


図5 塩水浸漬試験時の電荷移行抵抗の逆数の平均( $1/R_{ct}$ )<sub>ave</sub>と鉄筋の発錆面積率との関係

### 第5章 コンクリート模擬環境における細鋼線の腐食速度に及ぼす線径の影響

本章では, スチールファイバーの腐食に及ぼす線径の影響を溶存酸素や水素イオンなどの拡散の観点より明らかにし, 耐食性や防食特性の点で最適な線径を把握することを目的として, コンクリート内環境を模擬した溶液中での細鋼線の腐食試験を行った。

いずれの溶液においても, 細鋼線の腐食速度には線径依存性が見られ, 線径が小さくなるほど腐食速度は増大した(図6)。カソード分極曲線には, pH12.4 および pH5.9の溶液中では溶存酸素の, pH2.5の溶液中では水素イオンの拡散限界電流が見られ, 線径が小さくなるほど拡散限界電流密度は増大した。

定常状態を仮定した軸回りの円筒対称拡散モデルを考えて, 溶存酸素および水素イオンの拡散限界電流密度と線径との関係を計算した結果, 拡散限界電流密度の線径依存性を

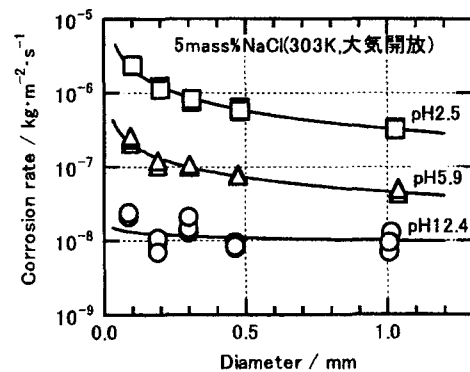


図6 pHの異なるNaCl水溶液中での細鋼線の腐食速度と線径との関係

立証することができた(図7)。以上のような線径減少による腐食速度の増大は溶存酸素や水素イオンの還元反応促進によると考えられる。また、拡散限界電流密度の実測値と計算値との対応より推定される溶存酸素の見かけの拡散層厚さは0.2~0.5mmであり、文献値と一致した。水素イオンの見かけの拡散層厚さは0.05~0.4mmと推定され、線径が小さい程小さくなる傾向が見られた。

スチールファイバー添加によるコンクリート中鋼材の防食法を適用するに際して、スチールファイバーの線径と防食効果および耐食寿命との関係を検討した。スチールファイバー線径を減少させることによりコンクリート単位体積あたりの溶存酸素の消費速度は増大し(線径φ0.6mmからφ0.4mmで2倍程度)、防食効果が向上すると考えられる。コンクリート内部のスチールファイバーは鉄筋と同様に防食されており、φ0.6mm以上のスチールファイバーは比較的長期間の耐食寿命(防食効果の維持期間)を持つと考えられる。スチールファイバー添加量に制約を受ける場合には線径減少により防食効果を維持することができるが、この場合には実環境における耐食寿命を正確に把握する必要がある。

#### 第6章 本研究の工学的意義

本研究の浸漬試験結果では、スチールファイバー2vol%添加による鉄筋(モルタル厚20mm)の発錆抑制率は、初期塩分を含まずかつひび割れのない健全なコンクリートに対しては90%以上であり、初期塩分を含む場合やひび割れを有する場合においても50%以上であった。本防食法は防食効果が大きく、ランニングコストが不要であることから、新たな防食手段として実用化されることが期待される。特に、近年、軟弱地盤や高波浪への対応から高強度化と高耐久性が求められているハイブリッドケーソンや新形式護岸に対しては、機械的特性向上と鋼材防食が同時に得られるスチールファイバー添加が非常に効果的である。新形式護岸の中でフレア型護岸については、基本設計のための試験体を作製し、フィールドテストを実施中である(図8)。

コンクリート構造物の耐久性維持の観点において、腐食の早期発見を目的とした補強鋼材の腐食診断技術の重要性は極めて高い。本研究において、電気化学インピーダンスより得られる電荷移行抵抗は鉄筋の発錆面積率と相関しており、スチールファイバーコンクリートに対しても非破壊腐食診断技術としての有用性が確認された。すなわち、この方法を応用することにより補強鋼材の腐食状況の早期発見が可能である。上述のハイブリッドケーソンや新形式護岸へのスチールファイバーあるいはその他の鋼片添加による防食法の実用化と同時に、電気化学インピーダンス分光法による腐食診断技術の実用化についても検討中である(図9)。

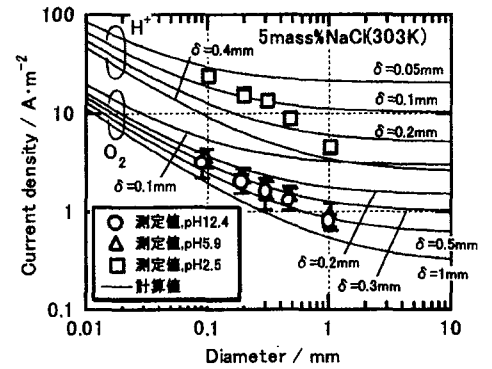


図7 pHの異なるNaCl水溶液中での細鋼線の拡散限界電流密度と線径との関係(δ:拡散層厚さ)

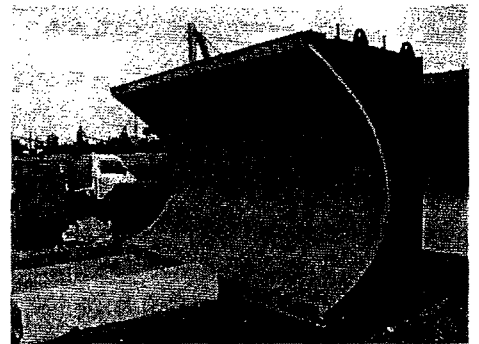


図8 新形式護岸(フレア型)の試作体

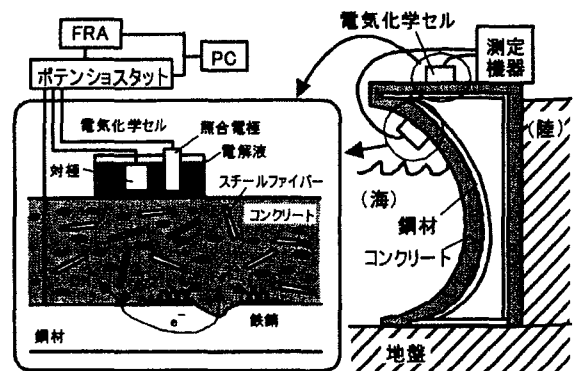


図9 電気化学インピーダンス分光法によるコンクリート中鋼材の腐食診断イメージ

## 論文審査結果の要旨

機械的特性に優れるスチールファイバーコンクリート中においては、補強鋼材の腐食が抑制されることが報告されている。しかし、その防食作用機構は明らかにされておらず、またさらなる防食特性の向上を狙った実用化研究はほとんどなされていない。本論文は、モルタル中の鉄筋の腐食に及ぼすスチールファイバー添加の影響およびスチールファイバーの腐食特性に関する研究成果を纏めたもので、全文7章よりなる。

第1章は序論であり、本論文の背景および目的を述べている。

第2章は実験方法であり、スチールファイバーを添加した鉄筋モルタル試験体の作製方法および腐食特性の評価方法（浸漬試験、自然電極電位測定、電気化学インピーダンス測定）を述べている。

第3章では、初期塩分を含むモルタル中の鉄筋に対してスチールファイバーを2vol%添加することにより、1年間の塩水浸漬試験後の発錆面積率は50%以下に抑制されることを明らかにしている。その防食作用機構は、環境より侵入する溶存酸素がスチールファイバーの腐食により消費され、鉄筋近傍の溶存酸素濃度が欠乏し、カソード反応が抑制されることであることを明らかにしている。

第4章では、人工的にひび割れ（幅0.3mm）を形成した鉄筋モルタルの腐食試験を行い、上記と同様にスチールファイバーの溶存酸素消費作用により鉄筋の発錆が抑制されることを明らかにしている。電気化学インピーダンス法の測定結果の解析より得られる電荷移行抵抗の逆数と鉄筋の発錆面積率は良く相関し、本法がスチールファイバーコンクリートに対しても補強鋼材の非破壊腐食診断法として有効であることを示している。

第5章では、コンクリート環境変化を模擬してpHを2.5から12.4の範囲で変化させた溶液中におけるスチールファイバーの腐食速度には線径依存性があり、線径が小さくなるほど腐食速度が増大することを明らかにしている。コンクリート中での耐食寿命や鉄筋に対する防食効果の観点より、スチールファイバー線径の最適化について検討している。また、このような腐食速度の増大は溶存酸素や水素イオンの還元反応促進によることを示している。

第6章では、スチールファイバー添加による補強鋼材の防食および電気化学インピーダンス法による腐食診断のハイブリッドケーソンや新形式護岸への実用化計画を概説し、本研究の工学的意義について述べている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、コンクリート中の補強鋼材の腐食に及ぼすスチールファイバーの影響およびスチールファイバーの腐食特性を明らかにし、補強鋼材の腐食が懸念される鋼コンクリート構造物の耐久性向上技術に大きく貢献したものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。