カソード分極試験中の鉄筋表面周囲における酸素拡散に関する基礎的研究

愛媛大学大学院　学生会員　○平城清志　愛媛大学大学院　正会員　河合慶有
愛媛大学大学院　正会員　氏家勲

１．はじめに

近年，コンクリート中鉄筋の腐食に伴う鉄筋コンクリート構造物の早期劣化が社会問題となっている．通常コンクリート中は pH12～13 の高アルカリであるため鉄筋は不働態化し腐食しにくい環境にある．しかし，コンクリート中の鉄筋は塩化物イオンや炭酸ガスなどの腐食因子の侵入により，不働態被膜が不安定になり腐食しやすくなる．塩害や中性化により鉄筋腐食が発生すると，鉄筋表面では鉄がイオン化するアノード反応と酸素が還元するカソード反応が進行し，セルという腐食電池が形成される．コンクリート中の鉄筋腐食は水と酸素を消費してアノード反応とカソード反応により進む．既往の研究 [1]では，カソード分極試験によってカソード分極曲線を測定することにより，カソード反応性状を把握している．特に，電位が-860mV vs. Ag/AgCl に達した際の電流密度を限界電流と仮定し，原子価とファラデー定数で除して酸素透過量を算出し，かぶりコンクリートを通じた鉄筋表面における酸素透過を評価している．以上のように，酸素透過量は電流密度の計測値から反応に関与した酸素拡散フラックスを推定した量となっている．しかし，限界電流に至った際の鉄筋表面近傍における酸素濃度の変動に関して検討した事例は少ない．そこで本研究では，光学式酸素センサーを使用して，水溶液中に浸せきした鉄筋を対象としてカソード分極試験中における鉄筋表面近傍の溶存酸素濃度を計測することで，溶存酸素濃度がカソード反応性状及び酸素透過量に与える影響を定量的に明らかにすることを目的とした．

２．実験概要

(1) 使用材料

図 1 に示すようにカソード分極試験中の鉄筋表面近傍の局所的な酸素濃度の変動を計測する溶液試験用セルを作製した．鉄筋は丸鋼（φ9mm，長さ 20mm）の端部にリード線をはんだで固定し，エポキシ樹脂を用いてはんだ付け部分を被覆し作製した．鉄筋のもう一方の端部は薄くエポキシ樹脂で被覆し，塩化ビニルの棒（φ9mm，長さ 10mm）を取り付け台座とし，溶液試験用セル（内寸 100×100×100mm）の底面に固定した．

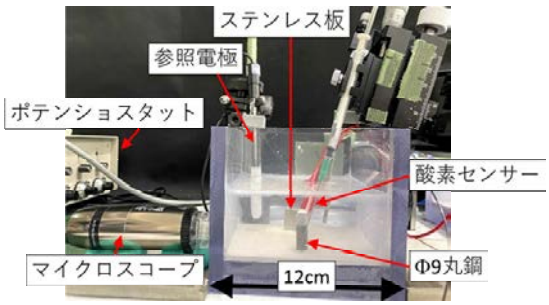

図 1　計測装置

(2) 計測方法

本研究では，溶液中においてカソード分極試験中の鉄筋表面近傍の酸素濃度の計測（sampling speed: 1s）を行った．なお，溶液には蒸留水を用いて作製した飽和水酸化カルシウム水溶液 pH12～13 を用いた（以下 SCH と称す）．自然電位を初期値としてカソード分極試験（掃引速度 1mV/s）を行い，限界電流を仮定することにより，酸素透過量を算出した．酸素濃度の計測には，蛍光のクエンチングを利用して酸素濃度を計測する光学式酸素センサー（**図 2**）を使用した．また，**図 1** に示すようにセルの側面からマイクロスコープを用いて，**図 3** に示すように鉄筋表面からセンサー先端までの距離を調整した．なお，鉄筋表面から酸素センサー先端の鉄筋表面に近い端部までの距離は 0.1～5mm までの 9 ケース（0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.75,1,3,5mm）とした．

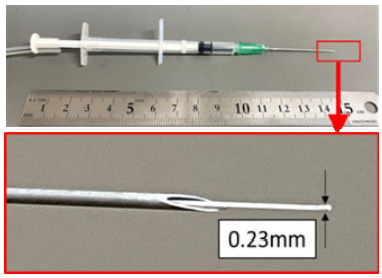

図 2　酸素センサー

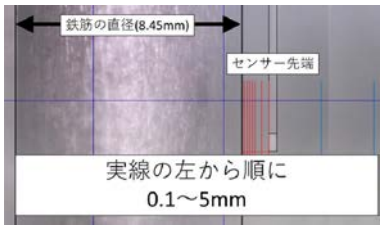

図 3　計測位置

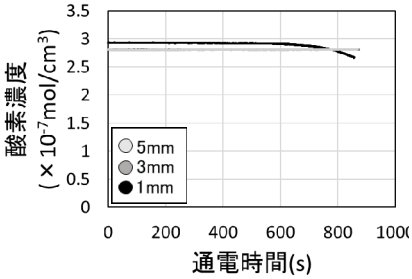

図３　酸素濃度と通電時間の関係

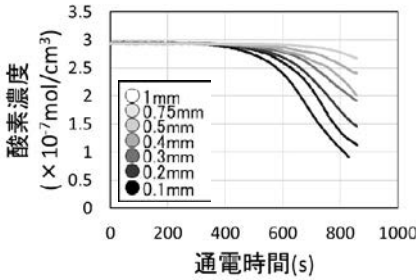

図４　酸素濃度と通電時間の関係

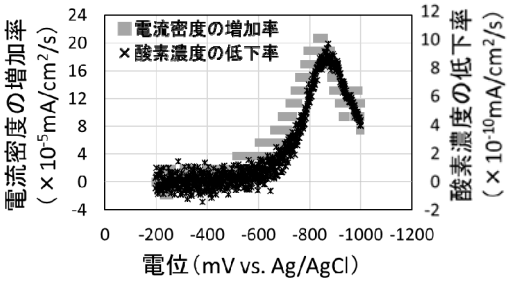

図５　電流密度の増加率及び酸素濃度の低下率と電位の関係

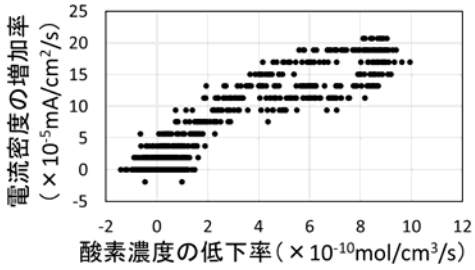

図６　電流密度の増加率及び酸素濃度の低下率の関係

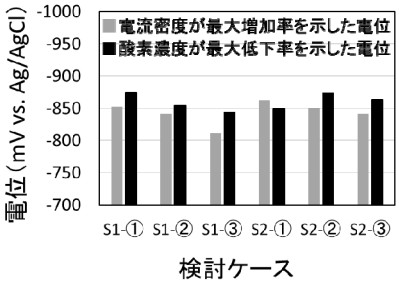

図７　電流密度の最大増加率と酸素濃度の最大低下率を示した電位

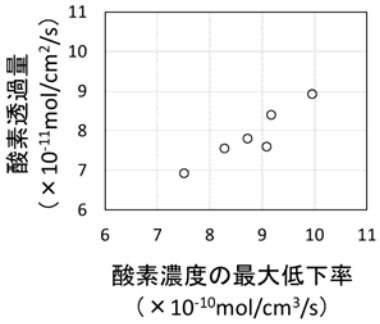

図８　酸素透過量と酸素濃度の最大低下率の関係

３．実験結果及び考察

カソード分極試験中の鉄筋周囲の酸素濃度の経時変化を計測位置ごとに**図 3** 及び**図 4** に示す．なお，SCH の酸素濃度は通電前において 2.8～3.0×10^{-7}mol/cm^3 である．また，図中の結果は各計測位置において 3 回計測した結果が同様の結果を示したため代表値を示している．**図 3** より，計測位置 1mm では分極試験に伴う酸素濃度の低下が確認できるのに対して，計測位置 3mm 及び 5mm では確認できない．したがって，溶液中のϕ9 丸鋼に対するカソード分極試験に伴う酸素拡散の影響範囲は鉄筋表面から 1～3mm であると推察される. また**図 4** より，酸素拡散の影響範囲内においては，鉄筋表面から離れると酸素濃度の低下量が減少し，低下の開始が遅くなる傾向が見られる．したがって，0.1～1.0mm の範囲では鉄筋表面に近いほどカソード反応に伴う酸素濃度の変動を捉えていると考えられる．

次に，**図 5** に鉄筋表面から 0.1mm の位置で酸素濃度を計測した結果について，鉄筋電位と電流密度の増加率及び酸素濃度の低下率のグラフをそれぞれ示す．図より，電流密度の増加率と酸素濃度の低下率はそれぞれ -852mV 及び-874mV で最大値を示していることがわかる．**図 6** に電流密度の増加率と酸素濃度の低下率の関係を示す．電流密度の増加率と酸素濃度の低下率の相関係数は 0.93 であり，電流密度の変化率と酸素濃度の低下率には強い正の相関があることがわかった．**図 7** に電流密度が最大増加率を示した電位と酸素濃度が最大低下率を示した電位をそれぞれ示す．図より，電流密度の増加率が最大を示す鉄筋電位は-860mV 以前であり，その後，酸素濃度が最大低下率を示したことが分かる．また，前述した通り鉄筋表面に近いほどカソード反応に伴う酸素濃度の変動を捉えていると考えられる．したがって，計測位置の距離の影響を考慮すると，鉄筋表面における酸素濃度の最大低下率は計測位置 0.1mm の鉄筋電位よりも貴な電位で生じるものと推察され，電流密度が最大増加率を示す電位と酸素濃度が最大低下率を示す電位は近い値になると考えられる．**図 8** に，既往の研究と同様に-860mV の電位において算出した酸素透過量と酸素濃度の最大低下率の関係を示す. 相関係数は 0.93 で非常に強い正の相関があると評価でき，酸素濃度の低下率が酸素透過量に影響を与えることがわかった．

謝辞：本研究は，JSPS 科研費（19H02216）及び JST（JPMJTM19YW）の助成を受けたものである．

参考文献

1）　K. Kawaai, T. Nishida, A. Saito, I. Ujike, and S. Fujioka : Corrosion resistance of steel bars in mortar mixtures mixed with organic matter, microbial or other，Cement and Concrete Research，Vol.124，105822，2019.10.