
磁気計測に基づくモルタル中の
腐食環境評価技術の開発

16560623

平成16年度～平成18年度科学研究費補助金
(基盤(C)) 研究成果報告書

平成19年5月

研究代表者 八代 仁
岩手大学工学部教授

目次

1. はじめに	1
研究組織	7
研究発表	7
2. 研究成果の概要	9
3. 磁性腐食プローブの開発	10
3. 1 緒言	10
3. 2 実験方法	10
3. 2. 1 磁性腐食プローブA	10
3. 2. 2 磁性腐食プローブB	10
3. 2. 3 モルタル供試体	10
3. 2. 4 磁気計測	11
3. 2. 5 腐食試験	14
3. 2. 6 鉄筋腐食の評価	14
3. 3 結果と考察	14
3. 3. 1 プローブA	14
3. 3. 2 プローブB	18
3. 3. 3 磁性粒子を含有するモルタルの影響	22
3. 3. 4 鉄筋の腐食挙動との関係	24
3. 4 まとめ	27
4. 磁性腐食プローブの改良とモルタル内の腐食環境評価	28
4. 1 緒言	28
4. 2 実験方法	28
4. 3 結果と考察	28
4. 3. 1 残留磁化の安定性	28
4. 3. 2 プローブを埋設したモルタルに対する腐食試験結果	32
4. 3. 3 鉄筋を埋設したモルタルに対する腐食試験結果	33
4. 4 まとめ	37
5. おわりに	38
6. 謝辞	38

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物中の鉄筋の腐食によるかぶりコンクリートの剥落や耐荷力低下が大きな社会問題となっている^{1,2)}。このような鉄筋の腐食は、二酸化炭素や二酸化硫黄のような酸性物質によるコンクリートの中酸化、あるいはコンクリート内への塩化物イオンや硫酸イオンのような鉄に対する腐食性の高いイオンと酸素の侵入によって加速される。鉄筋が腐食するとコンクリートとの密着性が低下するばかりでなく、体積膨張によって周囲のコンクリートに歪みを与え、ひいては割れを発生させる。このようにして発生した割れはさらなる腐食性物質の侵入を加速するとともにコンクリートの機械的強度を低下させる。このような現象を通して耐震強度が低下したり、自然剥落の危険性が高くなっているコンクリート構造物はすでに少なからず存在していると考えられている。したがって、既存のコンクリート構造物に対しては、鉄筋の健全性を評価する非破壊検査法が強く望まれている。あるいはこれから建築される構造物については、鉄筋の健全性に対して適切なモニタリングが可能なシステムを備えることも考慮されるべきであろう。

これまで鉄筋の腐食を診断するために以下のような方法が提案されている。

1) 打音法

ハンマーなどを用いてモルタルを叩くことにより、腐食の際には音の振動が鈍く響くことを利用した方法であり、簡易かつ迅速な方法であるが、それを実施する作業員の技量によって大きく結果が異なり、モルタル中の鉄筋の位置を同定することはほとんどできず、内部の腐食を確認することはできない。また、表面に近いほど検出はできるが、十分な信頼性を持った検出をする際にはモルタル中に何らかの損傷を与えているために、非破壊的な計測法として用いることは不可能である。

2) 超音波法

モルタルに超音波を当て、骨材からの散乱波を除去することによってモルタル中の鉄筋の形状を割り出す方法である。これにより鉄筋の腐食割合からおおよそのコンクリートの寿命を割り出すこともできる。さらに、打音法と同様の測定を行うこともできるが、形状を割り出すために計測回数が非常に多く時間がかかり、一般的にコンクリートのクラックがある場合にはクラックによって音波の散乱が起こるためこの補正を行う必要があり非常に手間がかかる。

3) 電磁波法

モルタル中に電磁波を与えることにより電磁波の減衰によってモルタル中の塩化物量を推定する方法であるが、モルタルの水/セメント比の違いやモルタル中の空気量が塩化物量に非常に左右されるなど種々の問題があり、まだ確立された方法になっていない。

4) 電気化学的方法

腐食は電気化学的反応であることから、これを電気化学的に検出する方法も考えられる。最も単純な方法は、鉄筋の腐食電位を測定する方法である³⁾。参照極には硫酸銅(II)が用いられることが多い。この方法ではリードをとるために鉄筋の一部を露出させる必要があり、完全な非破壊検査とはいえない。また腐食の開始をある程度検知することができるが、腐食深さや腐食速度に関しては十分な情報を与えない。一方、分極抵抗⁴⁾や交流インピーダンス⁸⁾を測定する方法も提案されている。インピーダンス法は腐食速度に関する情報を与えるが、得られるデータは瞬間値であり、ある程度腐食が進行したあとでも、測定時に乾燥しているなどして大きなインピーダンスを与える場合も考えられる。また電位計測と同様、リードをとり対極を設置する必要がある。

以上述べた測定法が、鉄筋の腐食状態を直接評価することを目指しているのに対し、モルタル内の環境の変化を何らかの方法で計測することによって、腐食の危険性を察知しようとする考え方がある。環境の危険性が疑われれば、破壊試験を含めたより詳細な検査へと移行することができるであろう。具体的な例として鉄細線が腐食するにつれて電気抵抗が大きくなることを利用する抵抗変化測定⁹⁻¹⁰⁾や塩化物イオン¹¹⁻¹²⁾または酸素センサ¹³⁾をコンクリート中に埋設する方法などが提案されている。しかしながらいずれも配線が必要であるうえ、抵抗法では温度の影響を受けやすいなどの問題点がある。本研究が提案する方法も、基本的な考え方はモルタル内に埋設したプローブの腐食を非破壊的に評価することで、間接的に鉄筋をとりまく環境の腐食性を評価しようとするものである。しかし本研究の特徴は、これを完全に非破壊・非接触にて行うことであり、この目的の実現のために磁気計測に着目した¹⁴⁻¹⁵⁾。

近年磁気計測技術の進歩によって極微弱磁場の計測が容易になってきている。なかでも高温型の超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計は液体窒素温度で作動するため、産業利用への期待が高まっている。図 1-1 に示すように SQUID 磁束計を用いると、nT から pT レベルの磁気計測を比較的容易に行うことができる。腐食現象を磁氣的に計測するには、表 1-1 に示すようにいくつかの考え方がある。腐食電流に伴って発生する磁気を計測する試みは、1986 年に初めて発表¹⁶⁾されて以来、数々の報告例¹⁷⁻¹⁸⁾があるが、非常に特殊な状況下での計測であったり、磁気信号に合理的な解釈がなされないなど、実用的なレベルには到達していない。実用に際して予想される環境ノイズも大きな問題である。渦電流を利用する方法は、導電性の材料中に比較的大きな欠陥が存在すると、渦電流がつくる磁場に乱れが生じることを SQUID 磁束計で検出する方法である。しかしながらこの方法をモルタル内に埋設された鉄筋に適用することは困難である。被検査材が磁性材料である場合、その材料の残留磁化が腐食と共に変化することが期待される。このような原理に基づく腐食評価は薄膜材料に有効であるが、鉄筋のような大きな鉄塊

では、その表面にわずかな腐食が生じて外部から磁気的な信号の変化をとらえることは困難である。一方、磁性薄膜をある環境中に設置し、腐食の進行によってその残留磁化が変化すれば、その環境が腐食性環境であると評価することができる。これは、コンクリート内のように容易にはアクセスできない環境を評価するのに適している。このような非接触腐食環境評価法は世界でも報告例がなく、著者はこのような腐食によって残留磁化が敏感に変化する材料を、「磁性腐食プローブ」と名付けた。本研究の第1の課題は、このような磁性腐食プローブとして適切な鉄の形状を模索することである。開発すべき磁性腐食プローブは、鉄筋の腐食が軽微である段階において、検出可能な磁気的な信号を発生することを目指して設計された。次に開発された磁性腐食プローブを実際にプローブをモルタル中に埋設して腐食加速試験を行い、その腐食の進行が磁気的な信号変化として検出可能なことを実証することを第2の課題とした。

参考文献

- [1] C. L. Page, K. W. J. Treadaway, *Nature* **297** (1982) 109 -115.
- [2] G. S. Duffo, W. Morris, I. Raspini, C. Saragovi, *Corros. Sci.*, **46** (2004)2143-2158.
- [3] J. A. Gonzalez, J. M. Miranda, S. Feliu, *Corros. Sci.*, **46** (2004)2467-2486.
- [4] N. Birbilis, B. W. Cherry, *Materials and Corrosion*, **56** (2005) 237-243.
- [5] B. Elsener, *Corros. Sci.*, **47** (2005)3019-3033.
- [6] S. Feliu, J. A. Gonzalez, J. M. Miranda, V. Feliu, *Corros. Sci.*, **47** (2005) 217-238.
- [7] H. Wojtas, *Corrosion*, **60** (2004) 414-423.
- [8] J.A. González, J.M. Miranda, N. Birbilis, S. Feliu, *Corrosion*, **61** (2005) 37-50.
- [9] R. A. Royer, R. F. Unz, *Corrosion*, **58** (2002) 863-870.
- [10] H. S. Lee, S. Shin, J. M. Ahn, Y. Kim, Y. T. Kho, *Materials and Corrosion*, **54** (2003) 229-234.
- [11] M. F. Montemor, J. H. Alves, A. M. Simoes, J. C. S. Fernandes, Z. Lourenco, A. J. S. Costa, A. J. Appleton, M. G. S. Ferreira, *Cement & Concrete Composites*, **28** (2006)233-236.
- [12] B. Elsener, L. Zimmermann, H. Böhni, *Materials and Corrosion*, **54** (2003) 440-446.
- [13] M.J.Correia, E. V. Pereira, I. T. E. Fonseca, *Cement & Concrete Composites*, **28**(2006),

226-232.

[14] B. Hillemeier, H. Scheel, *Materials and Corrosion*, **49** (1998) 799 -804.

[15] M. Ridha, K. Amaya, S. Aoki, *Corrosion*, **61** (2005) 784-791.

[16] J. E. Bellingham, M. L. A. MacVicar, M. Niesenoff, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.*,
133 (1986) 1753.

[17] Y. P. Ma, J. P. Wikswo, E. Juzeliunas, *Corros. Sci.*, **47** (2005) 621-633.

[18] H. Yashiro, M. Yoshizawa, N. Kumagai, J. H. Hinken, *J. Electrochem. Soc.*, **49** (2002)
B65-B69.

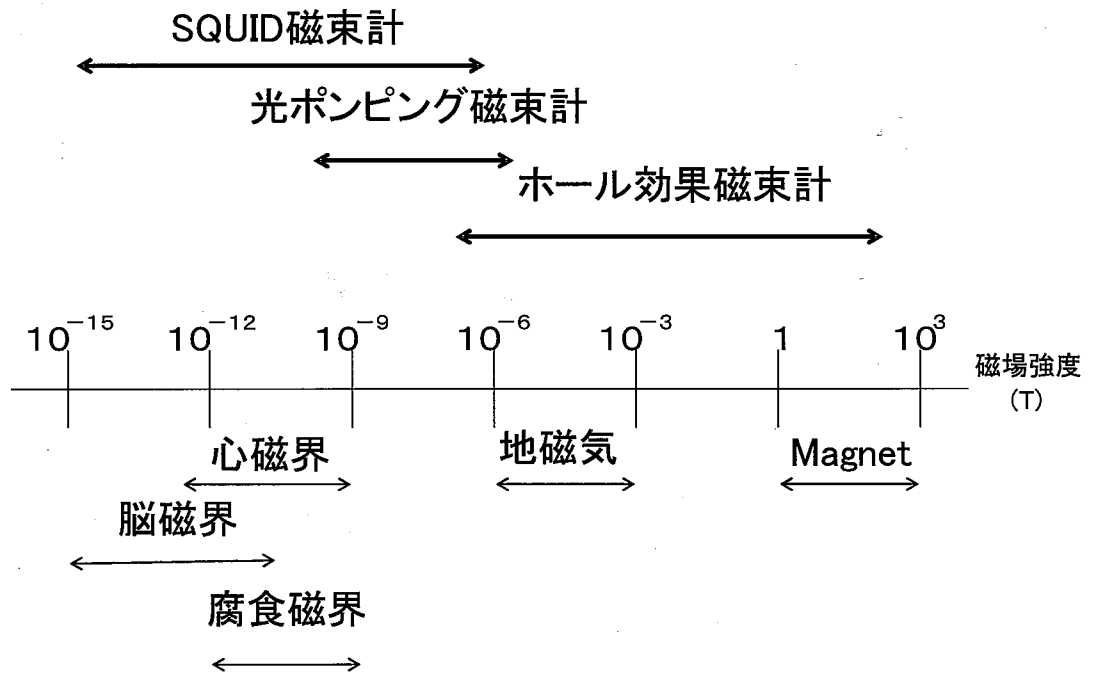


図. 1-1 SQUID磁束計との磁場強度の比較

表1 磁気計測に基づく腐食モニタリングの考え方

磁気ソース	測定領域	適用	備考
腐食電流	空間	全面腐食 局部腐食	磁気が微弱（発生しない？） 腐食電流は通常時間で変化 現場への適用はかなり困難 空間分解能が低い
	時間	非定常的な腐食（特に局部腐食）	腐食場所が予想できる場合に限られる
渦電流	空間	腐食孔など	空間分解能が低い
材料の磁気	時間・空間	磁性薄膜などの腐食 磁性薄膜を利用した腐食環境評価	プローブは再生不可

研究組織

研究代表者：八代 仁（岩手大学工学部教授）

交付決定額（配分額）

	直接経費	間接経費	合計
平成16年度	2,600,000	0	2,600,000
平成17年度	500,000	0	500,000
平成18年度	600,000	0	600,000
総計	3,700,000	0	3,700,000

研究発表

（1）学会誌等

1) D. He, M. Yoshizawa, H. Yashiro, M. Nakamura, High-Tc dc SQUID Cooled by Pulse-Tube Cooler and Corrosion Measurements, *IEEE Trans. Applied Superconductivity*, 15(1), pp. 40-43 (2005).

（2）口頭発表

1) 八代 仁・浅井貴弘・影山輝明・小山田哲也・藤原忠司
磁性腐食プローブによるモルタル内腐食環境評価
腐食防食協会東北支部講演会, (2007)3/6 (東北大学)

2) 影山輝明, 小山田哲也, 藤原忠司, 八代 仁, 赤川和廣
SQUIDによる鉄筋腐食の検知に関する基礎的研究
シンポジウム コンクリート構造物への非破壊検査の展開論文集 (日本非破壊検査協会) pp.133-140 (2006)

3) 八代 仁, 川又祐介, 影山輝明, 石川茂幸, 辻村祐哉, 藤原忠司
磁気計測に基づくモルタル中の腐食環境評価法の開発
第52回材料と環境討論会講演集, pp. 417-420(2005) 9/14 札幌 (北海道大学)

4) 八代 仁

磁気計測に基づくモルタル内腐食環境評価の試み

第8回 SQUID 研究会 12/14(2005)盛岡 (岩手大学)

5) 八代 仁

腐食環境のその場評価法

第21回表面技術セミナー 11/11(2005)盛岡 (岩手大学)

2. 研究成果の概要

コンクリート中の鉄筋の腐食問題に関連し、磁気計測に基づいてモルタル内の腐食環境を非接触で評価する新しい方法の開発をめざした。本法の原理は、鉄製の腐食プローブ（磁性腐食プローブ）をモルタル中に埋設し、その腐食開始を残留磁化の変化として検出することである。

磁性腐食プローブの候補として鉄細線と鉄めっき膜を取り上げた。鉄線（ $\Phi 0.1\text{mm}$ ）および鉄めっき（厚さ $1, 10\ \mu\text{m}$ ）した銅棒（ $\Phi 10\text{mm}$ 、長さ 50mm ）をモルタル内（ $40\times 40\times 160\text{mm}$ ）に埋設し、モルタル試験片の外部より鉄プローブを磁化した後、残留磁化を SQUID 磁束計で評価した。鉄プローブを埋設したモルタル試験片に対し、 60°C の NaCl 溶液に 3 日浸漬後 60°C の乾燥器中で 4 日乾燥させる腐食加速試験を行った。

モルタル中に埋設した鉄細線は腐食試験 170 日後も腐食しなかった。鉄細線とモルタルとの密着性が高く、周辺にマイクロクラックが発生しなかったためと考えられた。また、鉄線ではモルタルの湿潤・乾燥に伴う収縮によって“逆磁歪効果”が起こり、腐食と無関係に残留磁化が周期的に変動した。

鉄めっき膜をプローブとして使用した場合、腐食試験 21 日後には残留磁化が約 $1/4$ に減少した。破壊して内部を観察した結果、プローブの鉄めっき部が腐食していた。同様の腐食試験を行った鉄筋入りモルタルでも 21 日後に鉄筋に錆が発生していた。鉄めっきの膜厚を $10\ \mu\text{m}$ にして同様の試験を行ったところ、残留磁化の絶対値が $1\ \mu\text{m}$ の場合に比べて大きくなり、モルタル中の磁性不純物の影響が小さくできた。一方、腐食試験に対する残留磁化の変化速度は小さくなった。

以上の結果から、鉄筋の腐食環境をモニタするために鉄めっき膜が適切であること、めっき厚さを変えることによって、腐食環境に対する感度を任意に制御できる可能性が示された。

3. 磁性腐食プローブの開発

3. 1 緒言

鉄は強磁性体であることから、キュリー温度以下では比較的大きな残留磁化を有している。腐食は金属鉄が酸化水酸化物に転化する反応であるから、これが進行すれば磁気的な性質も変化するはずである。磁気的な性質の変化は非接触で評価することができるので、鉄の腐食の進行度は磁気的に非接触で評価可能であると考えられる。しかし、鉄筋のような肉厚材料の場合はその表面が多少腐食しても、全体としての残留磁化に大きな変化は期待できない。鉄筋コンクリート構造物では、直径 10mm 以上ある鉄筋においても減肉率が 0.2%程度でかなり危険な状態になると考えられているので、侵食深さにして 10~20 μm に至る前に危険を察知できるシステムが必要である。以上のことを鑑み、腐食によって鉄部が容易に消失するような材料として、鉄細線や鉄薄膜を腐食プローブの候補として発案した。これらのプローブをモルタル中に埋設すれば、その腐食とともに外部から非接触でその進行を評価できる可能性がある。プローブを鉄筋コンクリートのかぶり部に埋設しておけば、鉄筋の腐食に先立ってかぶり内部の環境劣化を磁気的に知ることができると期待される。また、鉄細線ではその周囲に形成される拡散層の厚さが小さくなって、太い鉄筋に比べて表面への酸素の拡散がよいになる効果も期待できる。ここでは、このような磁性腐食プローブとして適切な形状を模索するとともに、実際にモルタル中に埋設して腐食試験を行い、その腐食とともに磁気的な性質が変化することを、非接触で評価できることを実証することを目的とした。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 磁性腐食プローブA

市販の ϕ 0.1 mm 鉄線(ニラコ製, 99.5 %)を 100 mm に切断しそのまま用いた。

3. 2. 2 磁性腐食プローブB

ϕ 10 \times 50 mm の銅棒をエメリー紙#6/0 番まで研磨後、アセトン中で超音波洗浄した。次に銅棒の側面 40mm (12.6 cm²)を厚さ 1 μm になるように鉄めっきを施した。めっき条件は以下の通りである。323 K の 0.9 mol dm⁻³ FeSO₄ + 0.1 mol dm⁻³ FeCl₂ + 0.43 mol dm⁻³ NH₄Cl 溶液中、鉄線を対極として 0.1 A cm² で 秒間通電した。銅棒の非めっき部(4.7 cm²)は、腐食性環境にさらされた際、ガルバニック効果によって鉄めっき部の腐食を促進する可能性がある。このことは、このプローブの腐食環境に対する感度を高めると期待されるので、あえて被覆しなかった。プローブの外観を Fig. 3-1 に示す。

3. 2. 3 モルタル供試体

モルタルには、早強ポルトランドセメント (密度 : 3.14g/cm³) および盛岡市黒川産 砕砂 (表乾密度 : 2.86g/cm³) を使用した。これらの混合割合は、質量比で C:S=1:3 である。鉄筋腐食の促進を意図して、練混ぜ水には 3.0mass% の NaCl 溶液を使用し、水

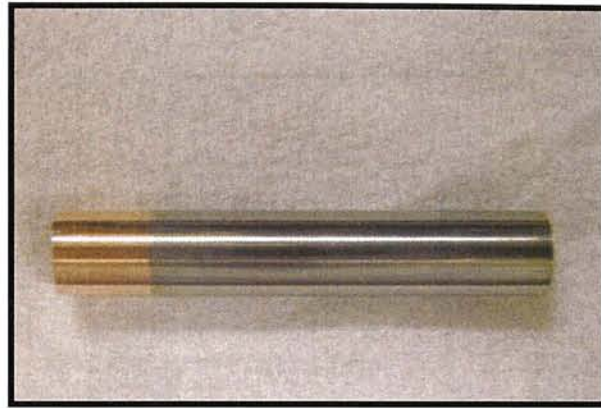


Fig.3-1 The appearance of probe B

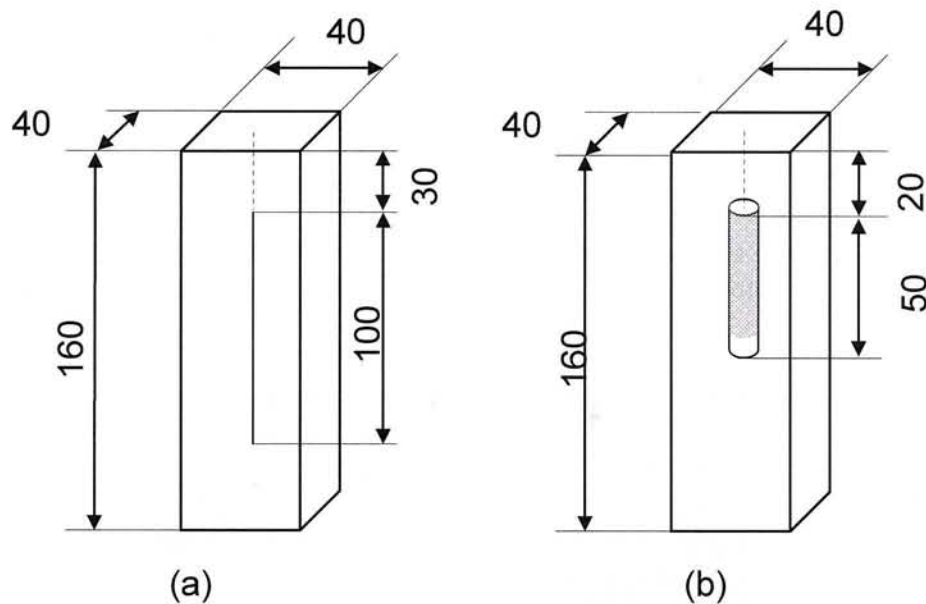


Fig. 3-2 The configuration of the magnetic corrosion probe in mortar specimens. (a) probe A (iron wire), (b) probe B (iron plated copper rod).

セメント比を 60%とした。モルタル供試体の寸法は $4 \times 4 \times 16$ cm であり、 4×4 cm の面から 1 cm の深さの位置に、Fig.3-2 のように腐食プローブおよび丸鋼を埋設した。

比較として、鉄筋を腐食させない場合の腐食プローブの残留磁化の変化を把握するため、NaCl を添加しない水を用い、同一配合でモルタル供試体を作製した。供試体作製後材齢 1 日で脱型し、その後 13 日間、 20°C の水中で養生して実験に供した。

3. 2. 4 磁気計測

エナメル被覆導線 ($\phi 0.5\text{mm}$) を用いて直径 76mm、有効長さ 300mm、巻数 1800 巻

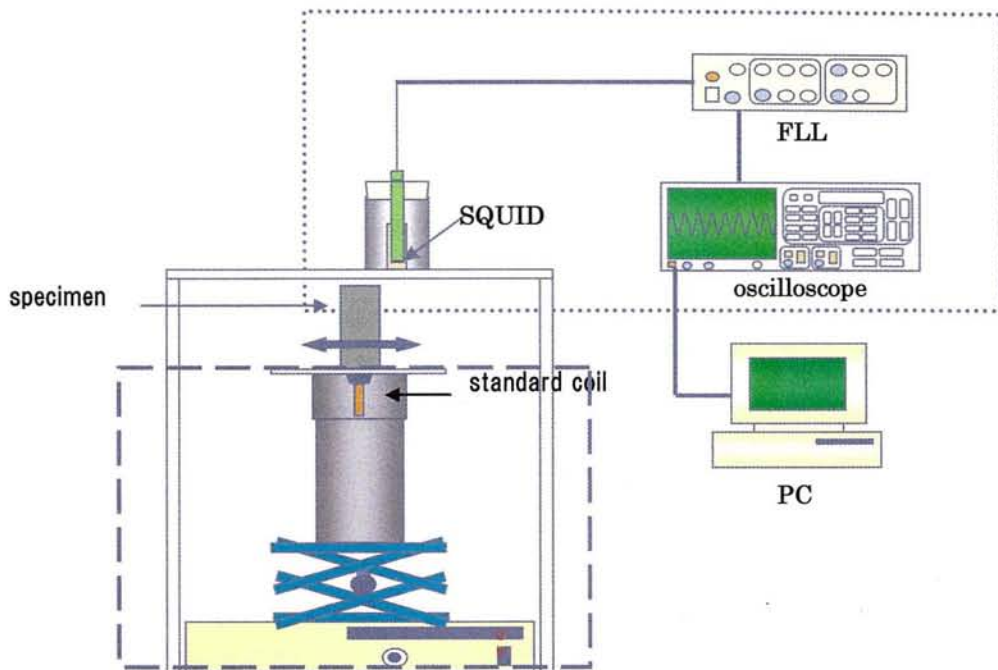


Fig. 3-3 The measurement system of residual magnetization of a magnetic corrosion probe embedded in mortar using a SQUID magnetometer.

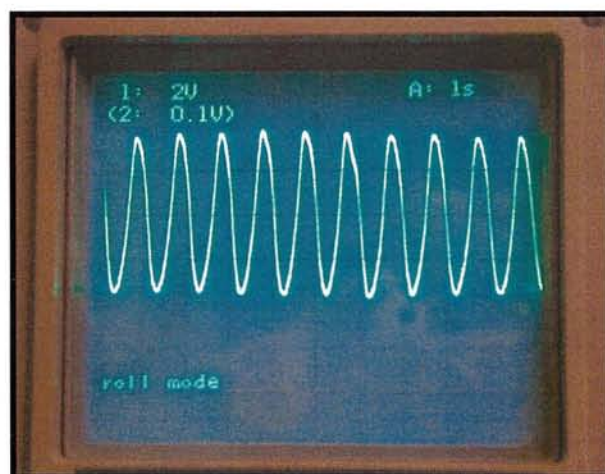


Fig.3-4 An example of FLL output.

(6000 巻/m)の空芯コイルを作り、磁性腐食プローブあるいは磁性腐食プローブを埋設したモルタル供試体を磁化した。供試体を磁化した直後、SQUID 磁束計を用いて供試体の残留磁化を測定した。測定装置の概要を Fig.3-3 に示す。磁性腐食プローブあるい

は磁性腐食プローブを埋設したモルタル供試体を振幅 40mm、周期 1 秒で振動させ、プローブからでる z 軸方向の磁界を測定した。FLL から出力される信号をオシロスコープで測定した例を Fig.3-4 に示す。オシロスコープで観察されるピークピーク電圧は残留磁化に比例することから、この電圧を残留磁化の相対評価に用いた。なお左右振幅装置の供試体を置く台の下に標準コイルを取り付け、測定毎に標準コイルからの磁場を測定し SQUID を校正した。標準コイルには、 $\phi 7\text{mm} \times$ 長さ 100mm のガラス管に $\phi 0.5\text{mm}$ のエナメル被覆導線を 200 回巻きしたものを用い、0.5A の印加電流を流した。

モルタルに埋設した位置や鉄めっきの厚さの違いにより、残留磁化の絶対値には、個体差が生じる。そこで腐食環境を与えた供試体の残留磁化の値 (J_r) を、腐食環境に晒す前の残留磁化 (J_r^0) で除して、これを相対残留磁化 (J_r/J_r^0) と称し、これを評価の対象とすることにした。

Fig. 3-5 にプローブ A および B に対する印加磁化の大きさ (H) と残留磁化 (J) の相対的な大きさの関係を示す。残留磁化はある基準値 (J_r^0) に対する相対値で表しており、プローブ A に対する基準値は残留磁化がほぼ飽和する $5 \times 10^3 \text{ A m}^{-1}$ で磁化したときの値とした。一方、プローブ B については本装置で印加可能な最大値である $2.4 \times 10^4 \text{ A m}^{-1}$ で磁化したときの値を基準値とした。これらのデータに基づき、以後プローブ A は $4.2 \times 10^3 \text{ A m}^{-1}$ 、プローブ B は $2.4 \times 10^4 \text{ A m}^{-1}$ で磁化することとした。

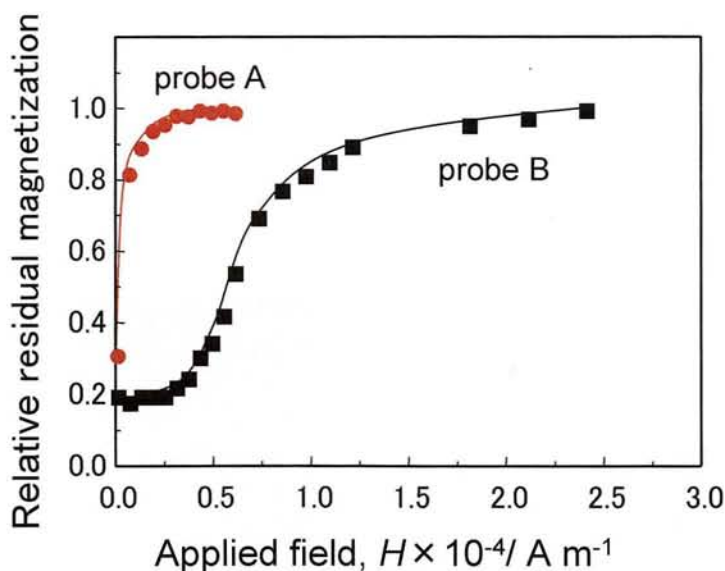


Fig. 3-5 The relation between relative residual magnetization of magnetic corrosion probes and applied field on magnetization.

3. 2. 5 腐食試験

モルタル供試体を、60°Cの乾燥機中で4日間、60°Cの3%NaCl水溶液中で3日間を1サイクルとして、腐食環境を与えた。浸漬は、腐食プローブまたは丸鋼に最も近い4×4cmの面とし、供試体を縦置きにした。開放面以外の5面はポリ塩化ビニリデン製フィルムで覆った上に粘着テープで被覆し、水分の逸散を防いだ。乾燥機内でもこのコーティングを取らずに、1面のみから乾燥を与え、ひび割れの発生を極力防いだ。ただし、一部の実験では全面から乾燥、塩水吸収を行わせた。

3. 2. 6 鉄筋腐食の評価

鉄筋の腐食は、鉄筋腐食面積率および鉄筋断面減少率により評価した。鉄筋腐食面積率とは、鉄筋の表面積に占める錆の面積割合であり、腐食試験が終了した供試体を破壊し、腐食鉄筋を取り出した後、直ちに丸鋼表面の発錆部をトレーシングペーパーに写し取り、プラニメーターを用いて測定した。鉄筋断面減少率とは、この腐食した丸鋼を1%のヘキサメチレントラミンを含む3M HCl水溶液中に浸漬して腐食生成物を完全に除去して質量を測定し、供試体に入れる前の錆びていない丸鋼の値で除して求めたものである。

3. 3 結果および考察

3. 3. 1 プローブA (鉄細線)

はじめに鉄線(φ0.1mm、長さ100mm)を大気中で自然腐食させ、適当な侵食度に至ったものを複数選び、電気抵抗と残留磁化を評価した。腐食していない鉄線と腐食した鉄線の外観の例をFig.3-6に示す。腐食させていない鉄線に対する残留磁化(J_r^0)と電気抵抗(R^0)の測定値に対する相対値(それぞれ J_r / J_r^0 および R/R^0)を示した。腐食が均一に進行すると仮定すると、鉄線の腐食進行率(V_{corr}/V^0)は次式で表される。

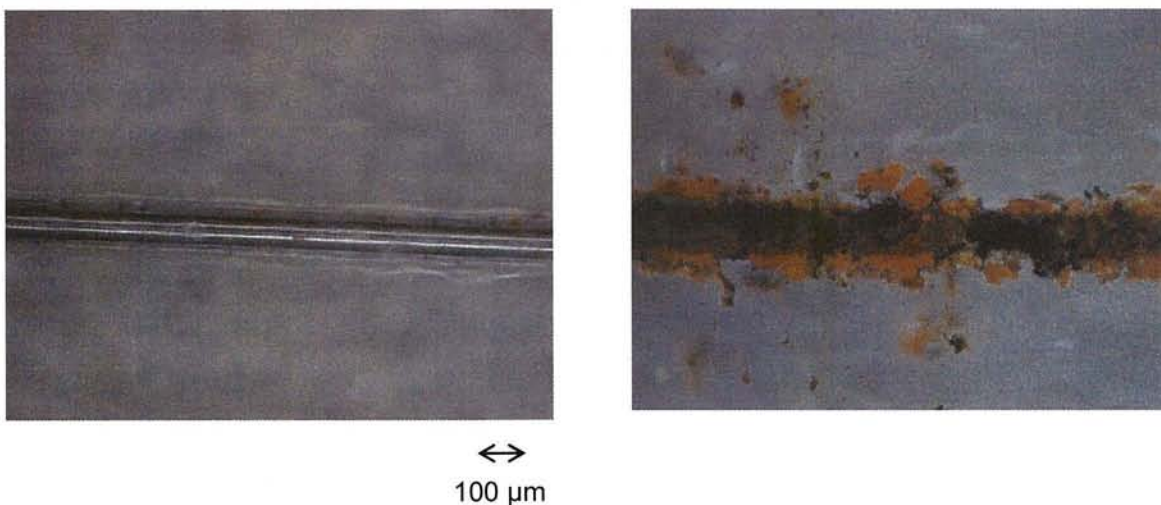


Fig.3-6 Optical microscopic pictures for probe A before (left) and after corrosion.

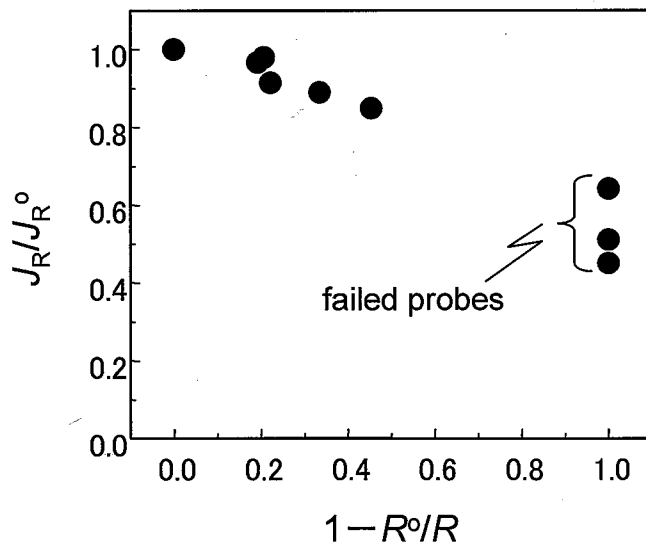


Fig. 3-7 The relation between J_r/J_{r^0} and $1-R_0/R$ for the magnetic corrosion probe A with progress of corrosion under atmospheric condition.

$$V_{\text{cor}}/V^0 = 1 - R^0/R \quad (3-1)$$

そこで、 J_r/J_{r^0} を $1 - R^0/R$ の関数として整理した結果を Fig.3-7 に示す。このプロットは期待したとおりの直線関係にはならなかったが、鉄線の腐食の進行度と残留磁化の減少挙動には明らかな相関が認められた。これらの関係が明確な直線とならなかった理由は、腐食が必ずしも一様に進行せず、局部的に進行していたことが挙げられる。特に一部の鉄線は腐食が一部に集中して破断にいたり、電気抵抗が無限大となったにもかかわらず、明らかに金属鉄部が残存し、残留磁化を与えていた。

次に、このプローブ A を 3% NaCl 水溶液を練り水として作成したモルタルに埋設し、2 週間養生した。この時点でプローブを含むモルタル供試体を $5 \times 10^3 \text{ A m}^{-1}$ で磁化し、残留磁化を測定した。この値を初期値 (J_r^0) とした。Fig.3-8 には乾湿繰り返しによる腐食加速試験に伴うプローブ埋設モルタル供試体の残留磁化の経時変化を示す。データにばらつきが大きいのは、後述するようにモルタルの含水量によって歪みが異なるためであると考えられる。腐食サイクル試験においてモルタル供試体が乾燥状態にあるときに測定した点を白抜きで、湿潤状態にあるときに測定した点を塗りつぶしのプロットで示した。明らかにモルタルが湿潤状態にあるときに残留磁化が大きくなっている。一方、湿潤状態で測定したときの残留磁化は、湿潤状態に比べて半分程度であった。このように、プローブ A の残留磁化は腐食の進行というよりもモルタルが乾燥状態にあるか湿潤状態にあるかによって大きく変化した。60 日間の腐食試験後にモルタル供試体を切断

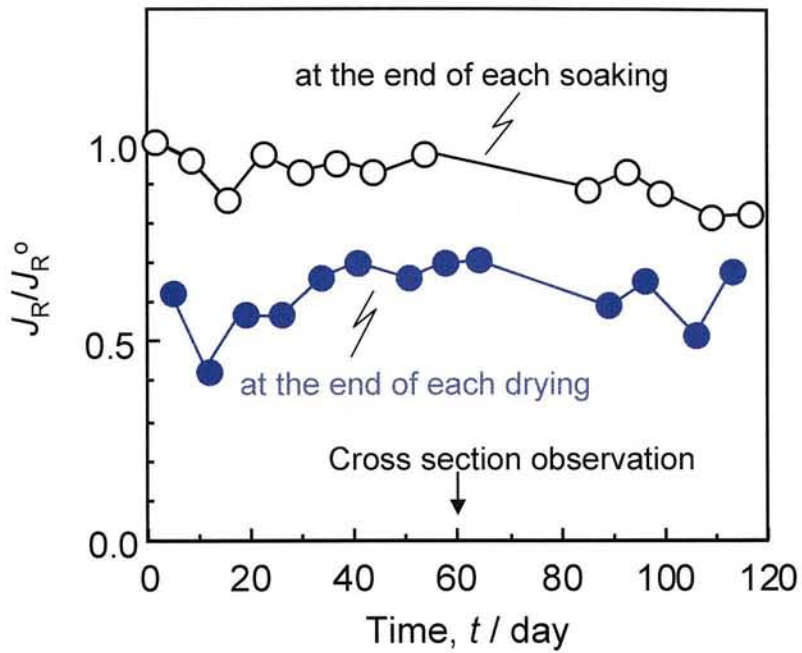


Fig. 3-8 Change in residual magnetization (J_r/J_{r0}) of the magnetic corrosion probe A embedded in mortar. The mortar specimen was subjected to corrosion test that consisted of soaking in 3% NaCl solution at 333 K for 3 days and drying in air at 333 K for 4 days.

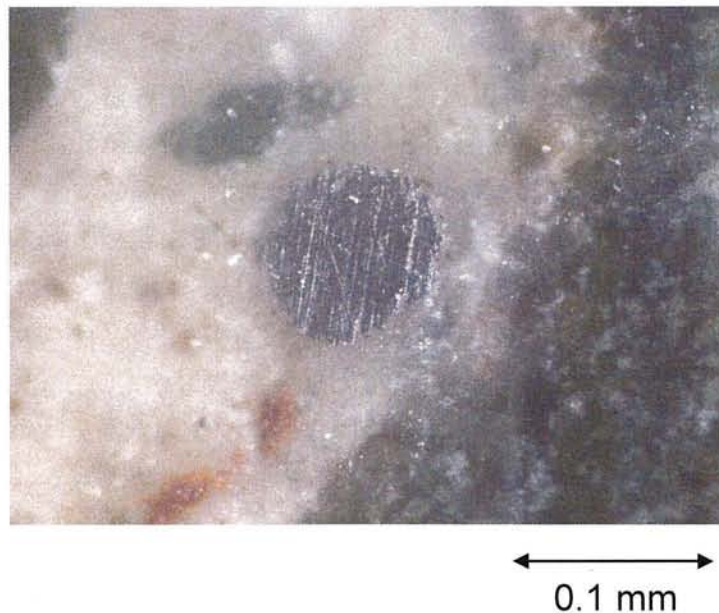


Fig. 3-9 Cross section of the probe A embedded in mortar after 60 days of corrosion test.

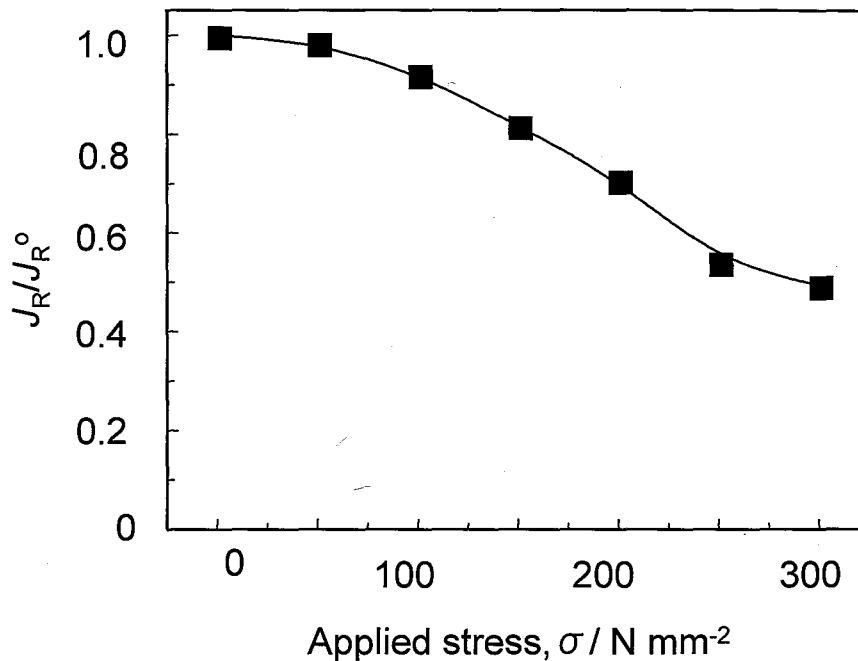


Fig. 3-10 The decrease in residual magnetization of the probe A embedded in mortar with compression.

し、断面を観察した結果(Fig.3-9)、プローブに腐食の跡は認められなかった。またプローブである鉄細線の周囲には全くクラックや剥離部が認められなかった。一方、後述するように同様に腐食試験を行った鉄棒では、60日程度で明瞭な腐食が認められた。鉄細線ではモルタルとの密着性が高いために、その周辺に酸素や塩化物の侵入経路が形成されず、ほとんど腐食が進行しなかったものと推定される。

残留磁化がプローブの腐食ではなく、モルタルの乾燥度に依存していた理由として、乾燥に伴うモルタルの収縮によってプローブが歪んだことが考えられたため、歪みの影響について検討した。すなわち、湿潤状態にあるモルタル供試体に対して磁化操作を行った後、プローブの軸と同じ方向に圧縮応力を印加した。応力を解放してから直ちに残留磁化を評価した。このようにして測定した残留磁化を圧縮応力の関数として Fig.3-10 に示す。モルタルが湿潤状態であるにも関わらず、圧縮されることで残留磁化は明らかに減少した。モルタルの弾性係数を $2 \times 10^5 \text{ N mm}^{-2}$ と仮定すると、応力 100 N mm^{-2} では 5×10^{-4} 程度の歪みが生じていると推定される。

次にプローブ A を埋設したモルタル供試体を乾燥器中で乾燥させ、質量の減少割合と残留磁化の変化の関係を調べた。結果を Fig.3-11 に示す。残留磁化は乾燥による質量減少とともに減少した。乾燥によるモルタル内に歪みは一様ではないと推測されるが、みかけの歪みは、50 g の質量減少に対して 1×10^{-4} 以上（プローブの長軸方向）であることが確認された。このように、Fig.3-8 において残留磁化が大きく変動したのは腐食

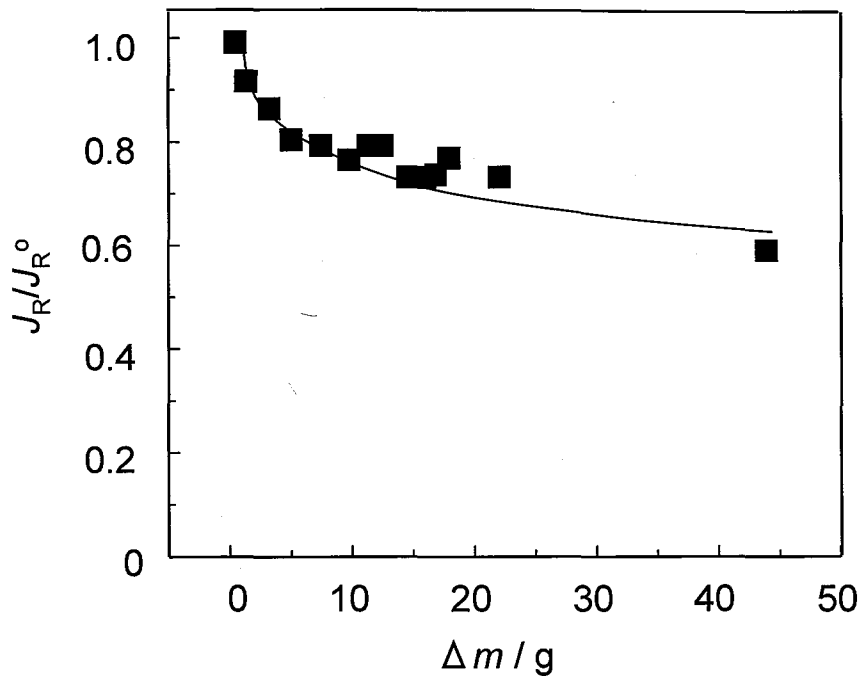


Fig. 3-11 The decrease in residual magnetization of the probe A embedded in mortar with mass loss by drying.

によるのではなく、湿潤と乾燥に伴うモルタルの歪みに起因する、いわゆる逆磁歪効果によることが明らかとなった。

このようにプローブ A には実用上二つの問題点がある。ひとつはこのプローブのモルタルへの密着性が高く、鉄棒では発錆している腐食条件下でも腐食が生じていなかったことである。もうひとつは、このプローブの残留磁化がモルタルの含水量の変化に伴う歪みに大きく影響されることである。

3. 3. 2 プローブ B

上述したプローブ A の課題を克服するため、鉄薄膜型のプローブ B を考案した。本プローブは銅棒の周りに鉄めっきしたものである、太さが鉄筋と同等である。したがって、モルタルとの界面の条件が鉄筋に近いものと期待される。しかしながら、鉄めっきした銅棒の残留磁化は非常に不安定であり、めっき後約 2 週間にわたって残留磁化が減少していった。この様子を Fig.3-12 に示す。この理由は明確でないが、めっき時に生じた歪みが徐々に緩和されていくためと推定される。そこで、今後の実験ではめっきしてから 2 週間以上放置したプローブの残留磁化を初期値(J_R^0)として採用し、それ以降に腐食試験を行うこととした。なお、2 週間以上放置して残留磁化が安定したプローブについて、歪みの影響を調べた結果、 10^{-4} 程度歪ませてもほとんど残留磁化は変化しないこと

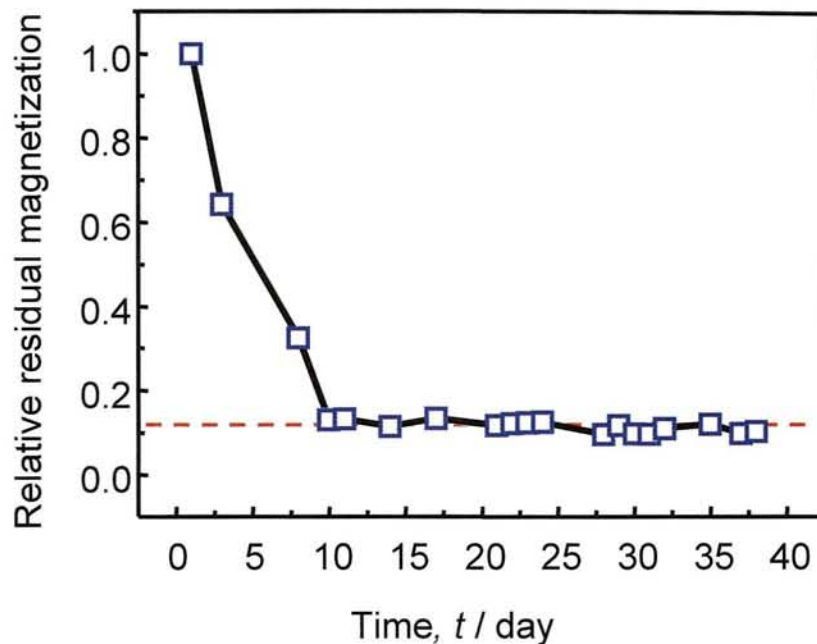


Fig. 3-12 The initial change in residual magnetization of probe B.

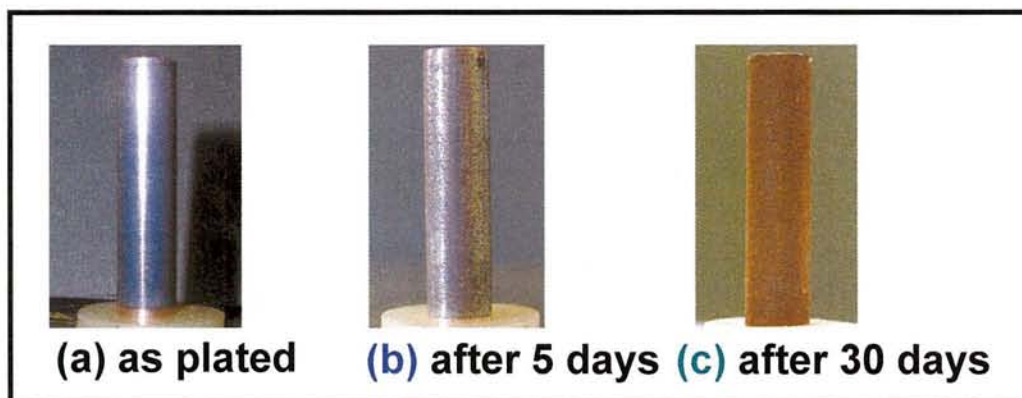


Fig.3-13 The appearances of the probe B suffered from atmospheric corrosion.

を確認した。

プローブ B に対する最初の腐食試験は大気中で行った。腐食したプローブ B の例を Fig.3-13 に示す。プローブの腐食に伴う質量増加 Δm と残留磁化 (J_r / J_r^0) の関係を Fig.3-14 に示す。腐食の進行とともに残留磁化は減少した。腐食生成物を FeOOH と仮定すると、腐食率は次式で表される。

$$\text{腐食率(\%)} = \frac{\Delta W}{\left(\frac{\text{F.W. of FeOOH}}{\text{A.W. of Fe}} - 1 \right) \times \text{鉄めっきの質量}} \times 100$$

ここで鉄めっきの質量は 10 mg である。このようにして求めた鉄の腐食率と残留磁化の関係を Fig.3-15 に示す。残留磁化は鉄の腐食率の増加とともに減少することがわかる。

次にプローブ B をモルタル中に埋設して腐食試験を行った。結果を Fig.3-16 に示す。ここでは腐食を促進するため、供試体被覆せず、全面から乾燥と NaCl 水溶液の吸収を行わせた。図中には NaCl を含まないモルタルに埋設し、腐食試験に供しなかったプローブに対する結果も示す。比較的大きなばらつきが避けられなかったことから、10%程度の変化は誤差の範囲とみなされた。腐食環境を与えなかった供試体に対する残留磁化は 120 日経過後も誤差の範囲内で一定であるのに対し、腐食環境を与えた供試体では明瞭な残留磁化の減少が観察された。なおプローブ B では、プローブ A のような湿潤または乾燥状態との差による残留磁化の変化は生じなかった。この結果は、プローブ B の残留磁化が歪みによって影響されなかった、先の結果と符合する。したがって、Fig.3-16 では Fig.3-8 のように湿潤状態と乾燥状態とのデータを区別していない。腐食試験 21 日経過後に、プローブ B と鉄棒を埋設したモルタル供試体を破壊して表面を観察した結果を Fig.3-17 に示す。プローブ B は大部分腐食されていた。同じ条件で腐食試験を行った鉄棒にも相当の腐食が求められたことから、両者にはよい対応関係があるといえる。

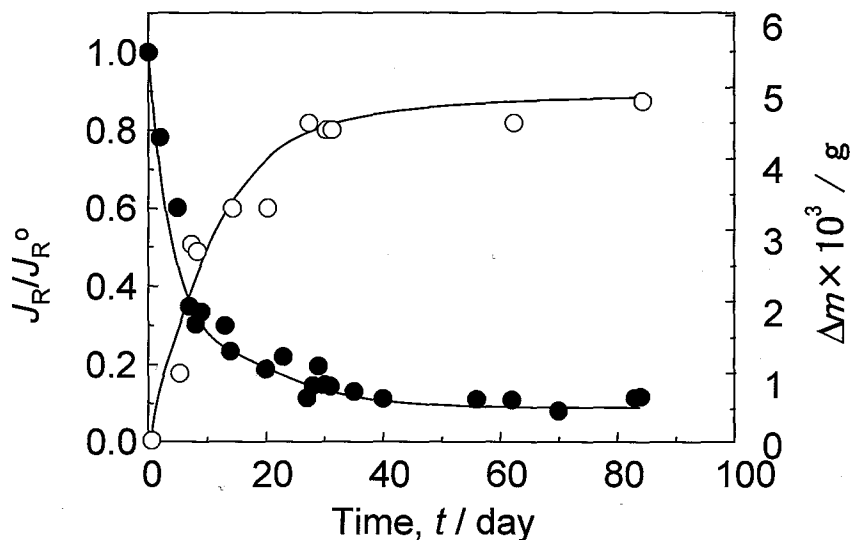


Fig. 3-14 The time variations of J_r/J_{r0} and mass of probe B with progress of atmospheric corrosion.

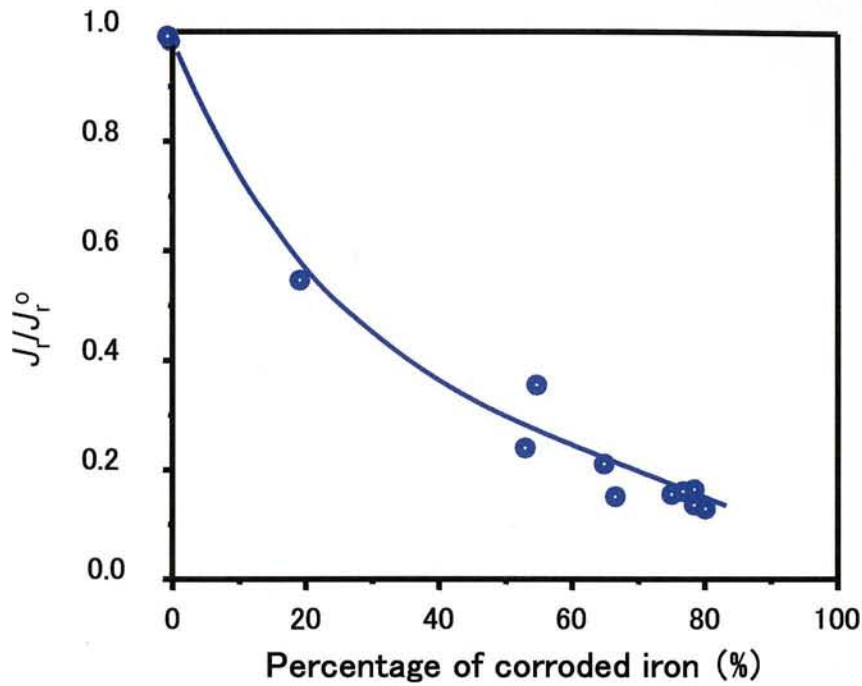


Fig.3-15 The relationship between J_r/J_r^0 and percentage of corroded iron.

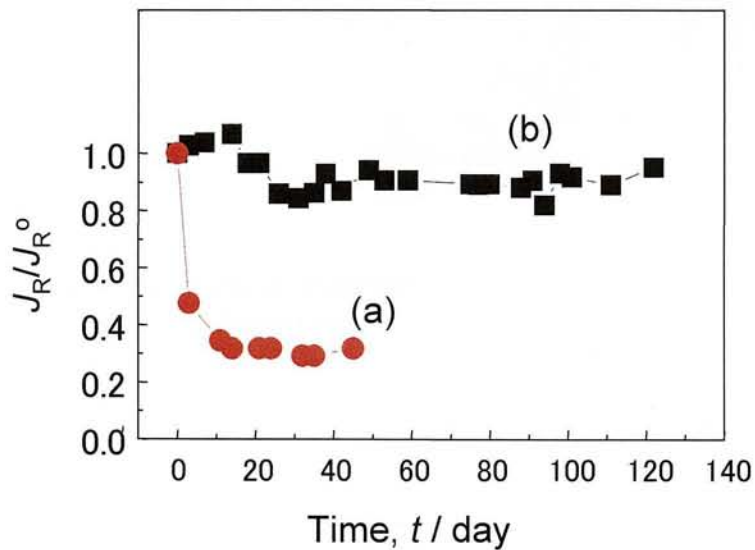


Fig. 3-16 Time variation of relative residual magnetization (J_r/J_r^0) of the magnetic corrosion probe B embedded in mortar. The specimen (a) was subjected to corrosion test that consisted of soaking in 3% NaCl solution at 333 K for 3 days and drying in air at 333 K for 4 days, while specimen (b) was kept in water.

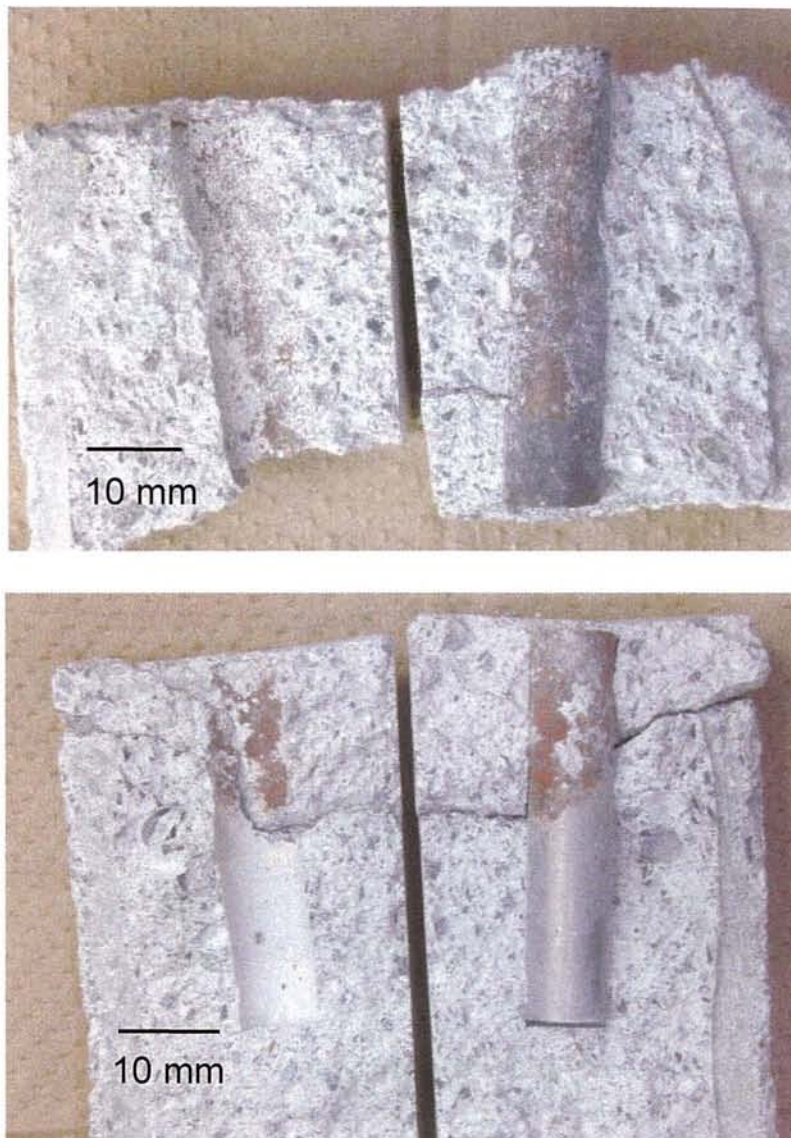


Fig. 3-17 The appearances of magnetic corrosion probe B (upper) and iron rod (lower) after 21 days corrosion test.

以上の結果から、プローブBを使用することによってモルタル内に腐食性物質が侵入し、鉄筋が腐食する環境へと変化したことを、非破壊的に磁気計測によって検出できることが明らかとなった。

3. 3. 3 磁性粒子を含有するモルタルの影響

セメントペーストは一般に磁性を有しないが、骨材は種々の物質が用いられることから、鉄分などを含んだ結果磁性を有する場合は考えられる。ここでは、プローブBと同

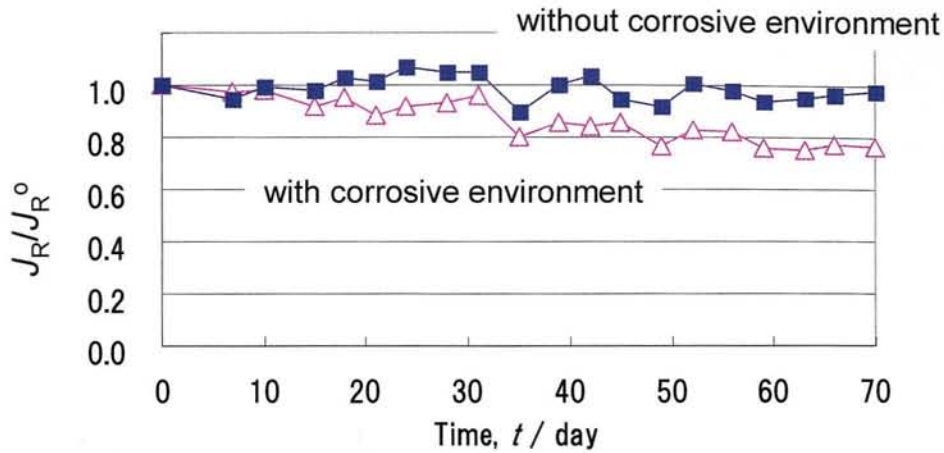


Fig.3-18 Time variation of relative residual magnetization (J_r/J_{r0}) of the magnetic corrosion probe B embedded in mortar containing magnetic substance.



Fig.3-19 Surface appearance of the magnetic corrosion probe B after 70 days corrosion test.

等以上の残留磁化を有する骨材を用いた場合の影響について検討した。プローブBを含まないモルタル供試体の残留磁化が、プローブBの約2倍であることがわかっている供試体を作成し、3. 2. 5の方法に従って腐食試験を行った。結果を Fig.3-18 に示す。比較として腐食環境を与えなかったモルタル供試体（水中保存）の結果も示した。Fig.3-16 と比べて残留磁化の減少が穏やかなのは、乾燥と NaCl 水溶液の吸収を1面にみに制限したためである。70日経過後、残留磁化の減少率は25%程度であり、この時点で破壊して観察したプローブはほぼ完全に腐食していた(Fig.3-19)。ここでプローブを埋設していないモルタルのみの残留磁化を測定した結果、モルタル自体がプローブの2倍の残留磁化を有していることがわかった。そこで、モルタルの残留磁化を差し引いて補正したプローブのみの残留磁化の経時変化を Fig.3-20 に示した。補正後の数値でも、70日経過後で30%程度の残留磁化が存在することから、腐食生成物もある程度磁

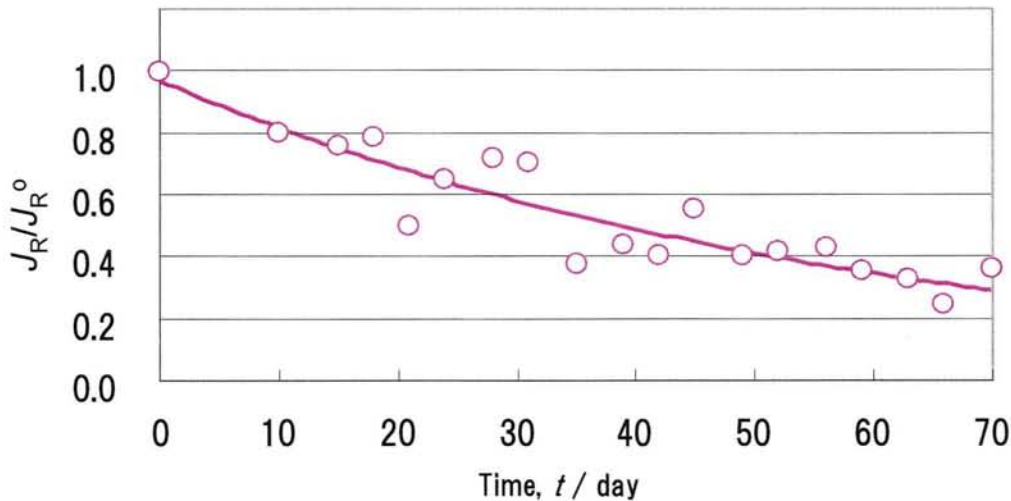


Fig.3-20 Corrected plot of Fig. 3-18 after subtraction of magnetization originated from mortar.

化を有していることが伺える。これは、Fig.3-15 で予想される錆の残留磁化よりもやや大きな値であることから、モルタル内で圧縮状態にある錆層は、大気腐食で生成する錆層より多少大きな残留磁化を有していると推定される。

以上のようにモルタル自体が磁性を有する場合、磁性腐食プローブの腐食に伴う残留磁化の変化は見かけ上小さくなる。この場合、モルタルの磁化の寄与を予め評価できれば、補正が可能である。

3. 3. 4 鉄筋の腐食挙動との関係

鉄棒を埋設したモルタル供試体に対して、3. 2. 5 で述べた腐食試験を行い、破壊試験によって腐食面積率と腐食量（断面減少率に換算）を求めた。その結果を Fig.3-21 および Fig.3-22 に示す。プロットのそれぞれが別々の供試体による結果であるため、データのばらつきが大きいですが、時間の経過とともに腐食面積率および断面減少率ともに増加している。これらの腐食挙動と3. 3. 4 で述べたプローブの残留磁化の変化の関係を調べるために腐食表面積率と残留磁化の関係を Fig.3-23 に、断面減少率と残留磁化の関係を Fig.3-24 にプロットした。Fig.3-23 によれば、本プローブの残留磁化は鉄筋の腐食面積率が約5%程度以上でほとんど変化しなくなっており、ほぼ全面的に腐食したと考えられる。すなわち、鉄筋に比べて本プローブは腐食が全面に広がりやすいといえる。これは本プローブが銅の表面にめっきされた薄い鉄層であるため、腐食が深さ方向に進行するより横方向に広がりやすいためと考えられる。残留磁化が半分減少したときをひとつの目安として注目すると、腐食面積率は約3%、断面減少率は約0.1%程度と見積もられた。

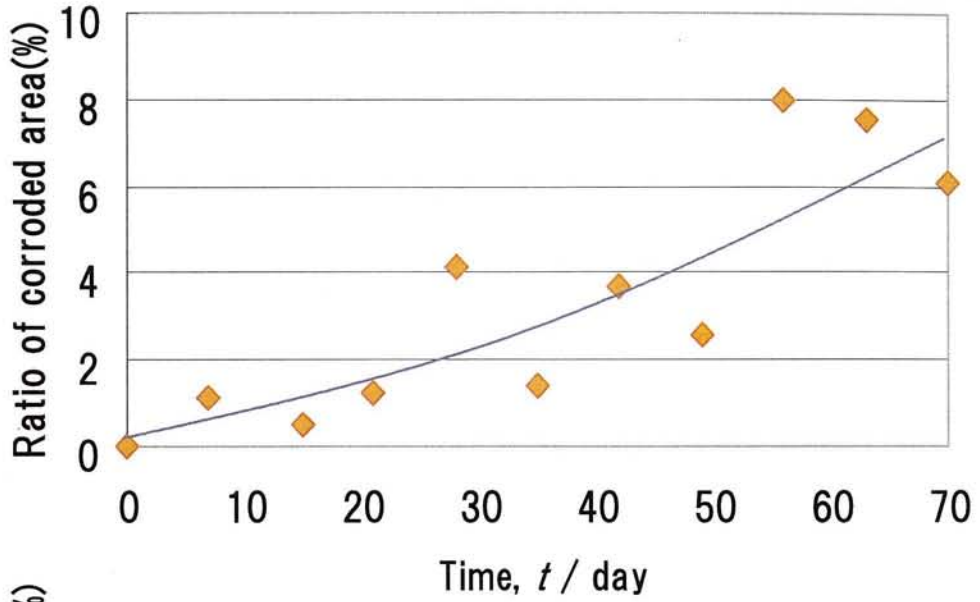


Fig. 3-21 Increase in corroded area for iron bar with time.

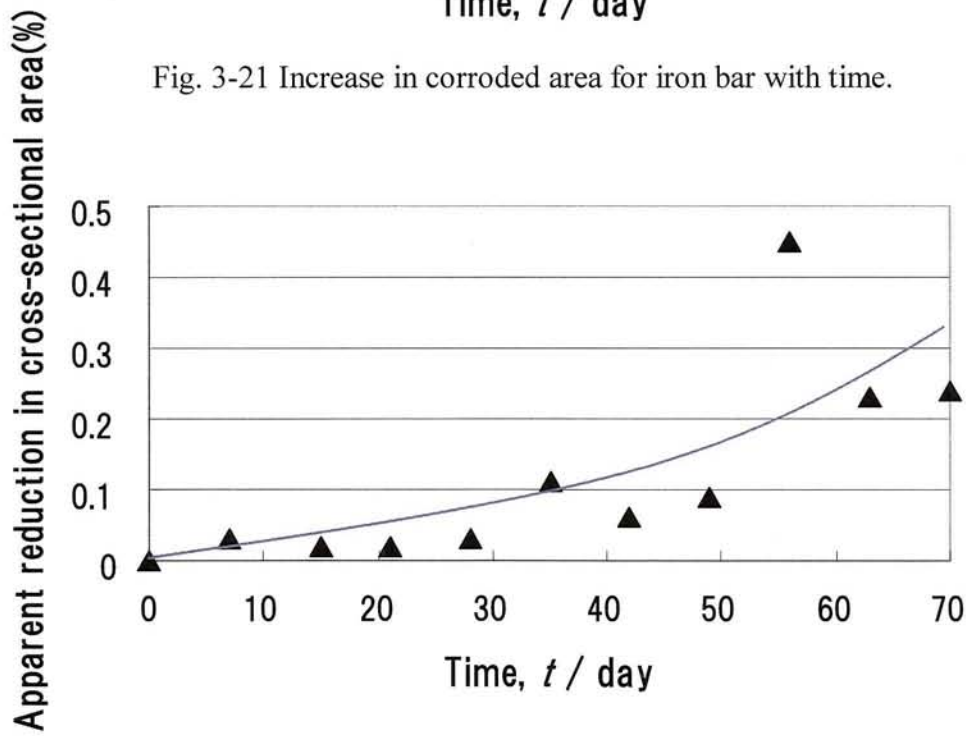


Fig. 3-22 Increase in apparent reduction in cross-sectional area for iron bar with time.

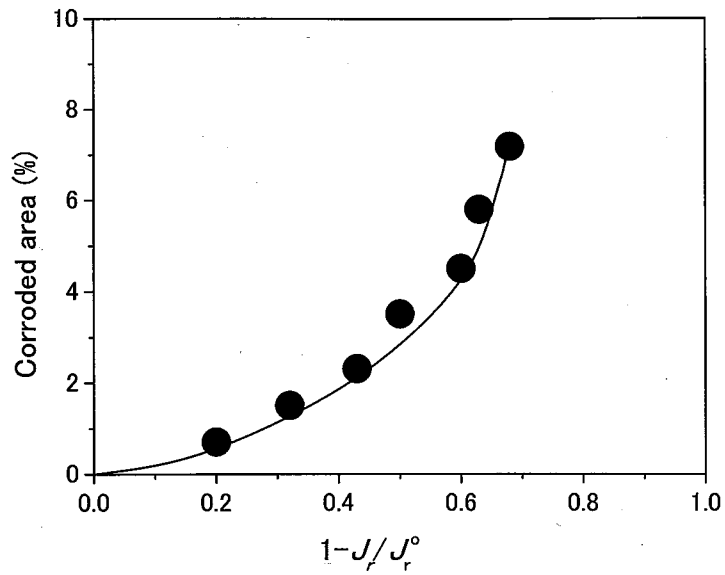


Fig. 3-23 The relation between $(1 - J_r / J_r^0)$ and ratio of corroded area for iron bar.

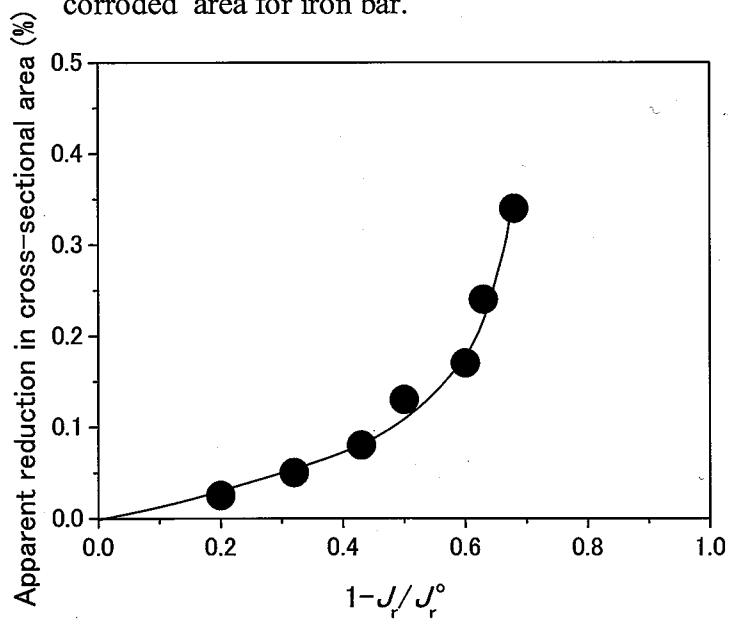


Fig. 3-24 The relation between $(1 - J_r / J_r^0)$ and apparent reduction in cross-sectional area for iron bar.

3. 5 まとめ

鉄線 (φ0.1mm, 長さ 100mm) および厚さ 1μm の鉄めっき膜を生成させた銅棒 (φ10mm, 長さ 50mm) を磁性腐食プローブとして、モルタル中に埋設して腐食試験を行った。鉄線はモルタルとの密着性が高く、腐食が発生しないうえ、モルタルの歪みによって残留磁化が大きく変化したため、プローブとしては不適當だった。一方、めっき膜を利用したプローブは、鉄筋と同様に腐食が進行し、その進行度を歪みに影響されることなく、磁氣的に検出できることがわかった。

4. 磁性腐食プローブの改良とモルタル内の腐食環境評価

4. 1 緒言

前章ではモルタル内の腐食環境を非破壊で評価できる磁性腐食プローブを提案し、鉄めっき膜が有望であることを明らかにした。本章では、磁性腐食プローブの性能を向上させるために更なる改良を試みる。前章では鉄めっき膜の厚さを $1\mu\text{m}$ としたが、この厚さでは比較的短期間の間にプローブの腐食が進行してしまい、より長期的な腐食環境変化に対応できない問題がある。まためっき厚さが薄いと腐食環境に対する感度は高くなるが、残留磁化の絶対値も小さいため、SQUID計測において環境ノイズ対策が必要となる可能性がある。めっき厚を厚くすると、腐食に伴う残留磁化の変化率は小さくなるが、残留磁化の絶対値は大きくなり、計測も容易になる。しかしながらめっき厚を大きくするとめっき内の歪みも大きくなり、残留磁化の安定性など、新たに検討しなければならない問題も生じてくる可能性がある。本章では $10\mu\text{m}$ の鉄めっき膜について、残留磁化の安定性とモルタル内の腐食環境に対する応答性について検討した。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 磁性腐食プローブ

4. 1. 2で述べたのと同様に、 $\phi 10 \times 50\text{mm}$ の銅棒をエメリー紙#6/0番まで研磨後、アセトン中で超音波洗浄した。次に銅棒の側面 40mm (12.6cm^2)を厚さ $10\mu\text{m}$ になるように鉄めっきを施した。3. 2. 1で行っためっきをさらに改良するため、Table 4-1に示すように添加剤としてチオ尿素およびサッカリンを用いた。

4. 2. 2 モルタル供試体

3. 2. 3で述べた方法と同様にして調製した。

4. 2. 3 磁気計測

3. 2. 4で述べた方法と同様にして供試体の残留磁化を計測した。

4. 2. 4 腐食試験

3. 2. 5で述べた方法と同様にして腐食試験を行った。

4. 2. 5 鉄筋腐食の評価

3. 2. 6で述べた方法と同様にして鉄筋の腐食評価を行った。

4. 3 結果および考察

4. 3. 1 残留磁化の安定性

3. 2. 1で述べた方法で鉄めっき厚さ $10\mu\text{m}$ のプローブを調製し、その残留磁化の安定性について検討した。その結果をFig.4-1に示す。Fig.3-12の場合と同様、めっき直後のプローブは比較的大きな残留磁化を示すが、錆が生じないように真空デシケータ

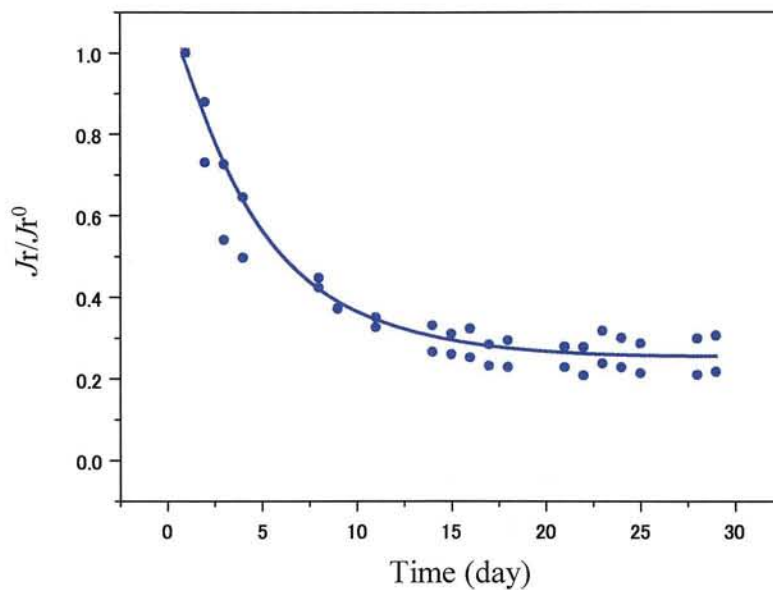


Fig.4-1 The stability of residual magnetization of the 10 μm iron probe plated conventionally.

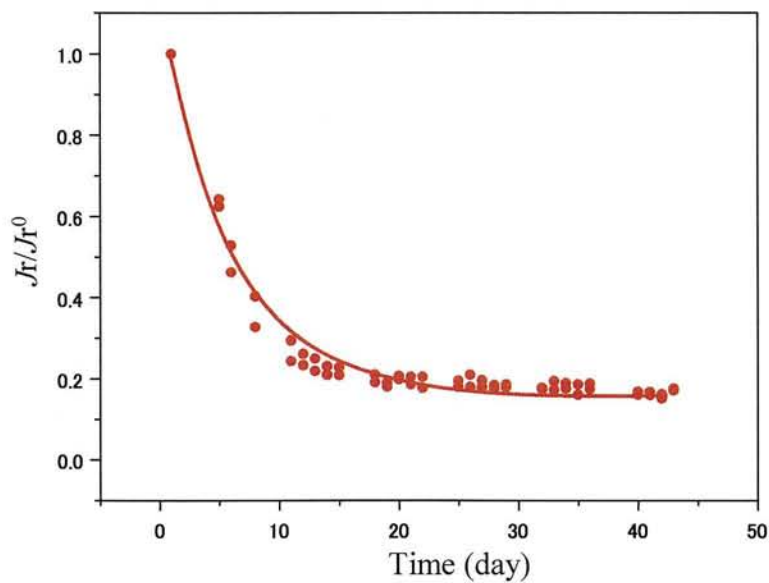


Fig.4-2 The stability of residual magnetization of the 10 μm iron probe plated with thiourea.

中に保管しておくだけで残留磁化は徐々に減少していった。めっき時の歪みに関係していると考え、めっき時に硫黄系化合物を添加することを試みた。チオ尿素を添加してめっきしたプローブの残留磁化の安定性を調べた結果を Fig.4-2 に示す。チオ尿素添加は

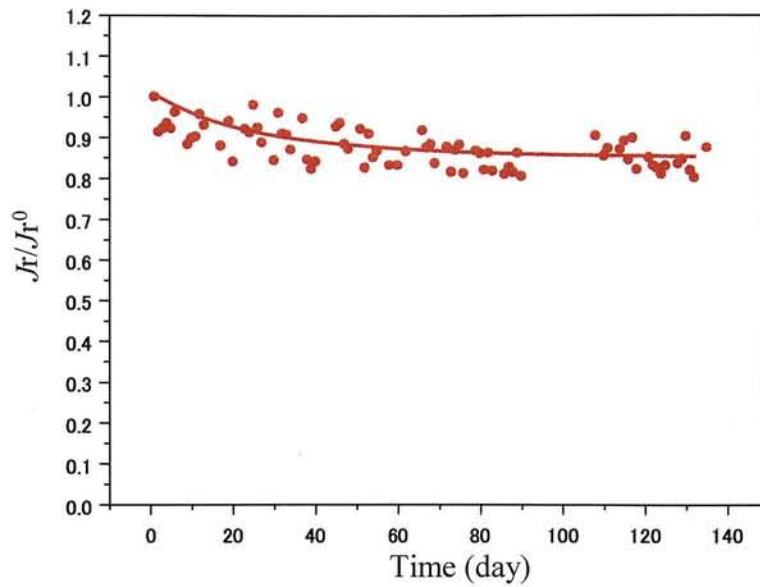


Fig.4-3 The stability of residual magnetization of the 10 μm iron probe plated with saccharin.

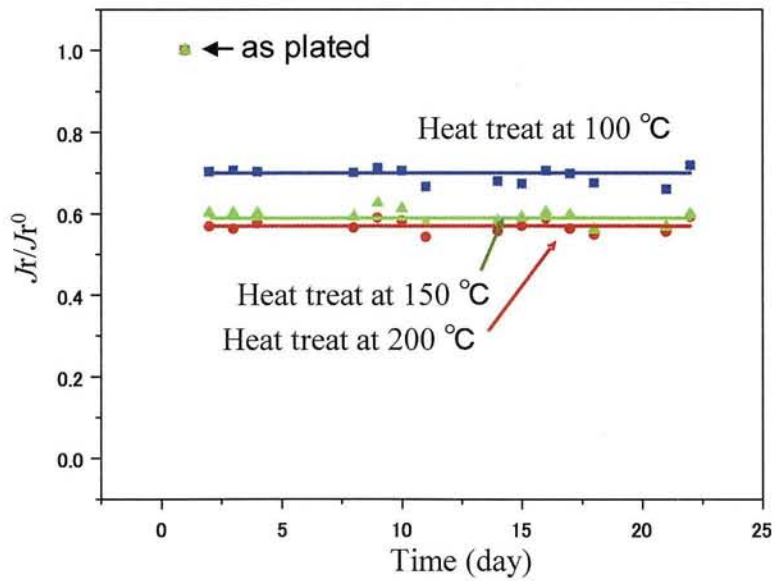


Fig.4-4 Effect of heat treatment on the stability of residual magnetization of iron probe plated with saccharin.

残留磁化の安定性にほとんど影響しなかった。次にサッカリンを添加したプローブの残留磁化の安定性を調べた結果を Fig.4-3 に示す。サッカリンを添加してめっきしたプロ

ープは、添加しない場合よりも残留磁化が安定していた。しかしながらこれだけでは長期間にわたる安定性を十分維持できなかつた。そこで、サッカリンを添加してめっきしたプローブを熱処理することとした。Fig.4-4 は熱処理したプローブの残留磁化を、熱処理前の値と比較して調べた結果を示している。熱処理によってプローブの残留磁化は低下するが、150℃と 200℃ではほとんど差がなかつた。100℃で熱処理したプローブも残留磁化が安定していたが、高温でさらに残留磁化が低下しうることを考えると、腐食以外の変動因子を抱えていることになる。結局、以後の実験では 150℃で熱処理したプローブを採用することとした。

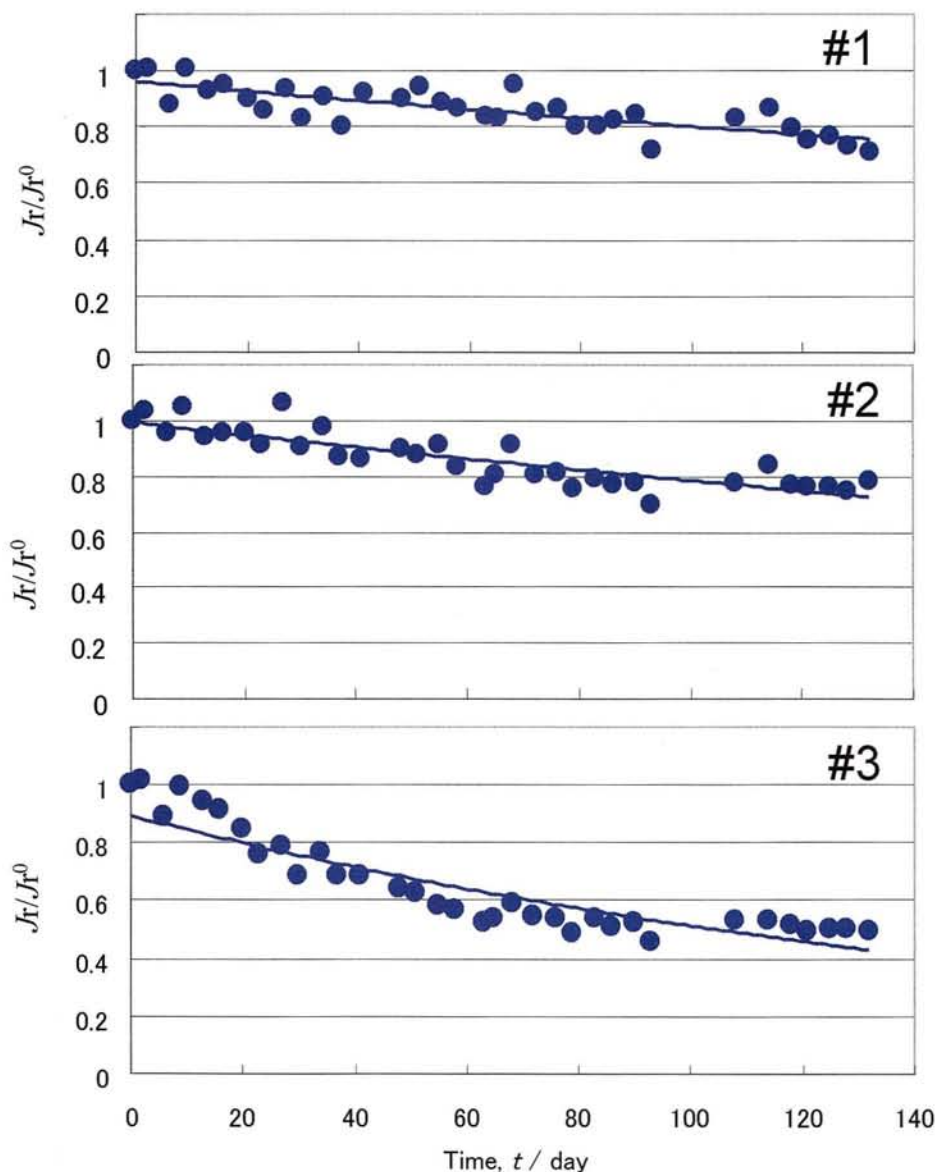


Fig. 4-5 Time variation of relative residual magnetization (J_r/J_r^0) of three mortar specimens with magnetic corrosion probe embedded.

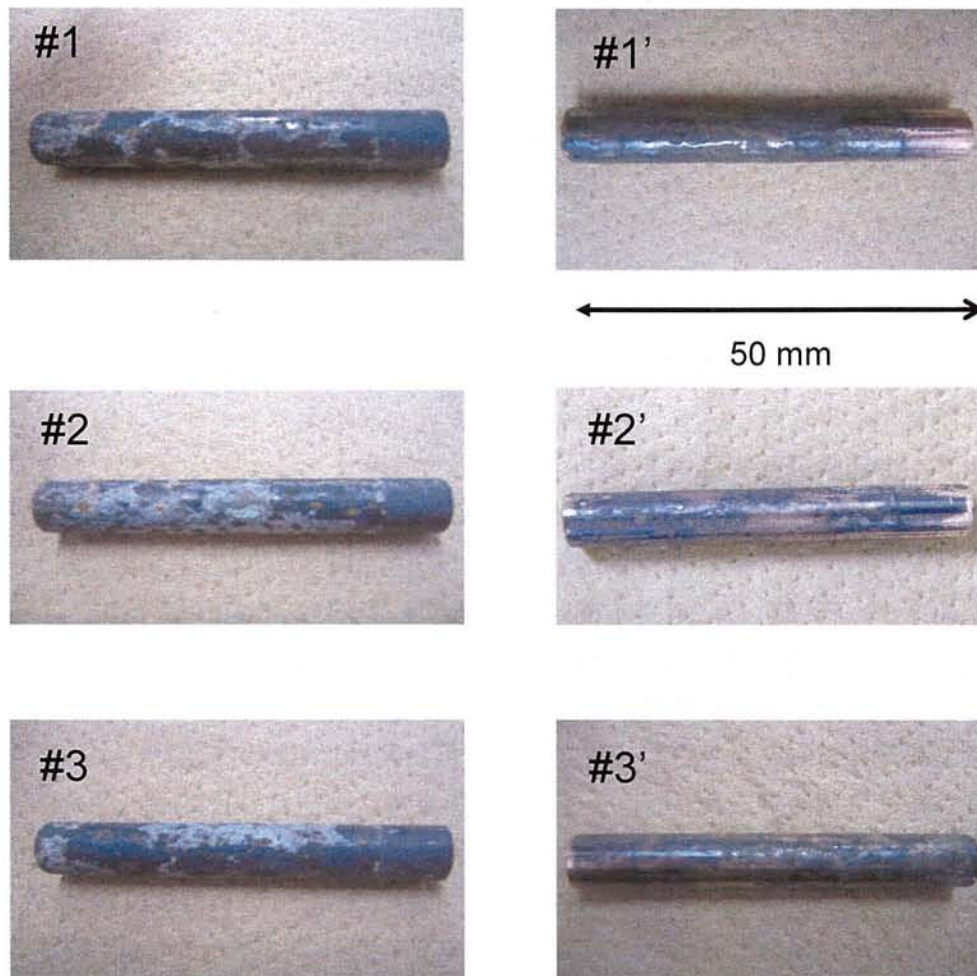


Fig.4-6 Surface appearances of three probes after 134 days corrosion test.
Left: as striped, right: after scrape

4. 3. 2 プローブを埋設したモルタルに対する腐食試験結果

はじめにモルタル自体の残留磁化と腐食前のプローブの残留磁化の大きさを比較したところ、モルタルの残留磁化はプローブの残留磁化の24%にあたることがわかった。めっき厚が $1\mu\text{m}$ のときはモルタルの残留磁化の寄与が200%であったことから、めっき厚を $10\mu\text{m}$ にしたことによってプローブの残留磁化の絶対値が大きくなり、相対的にモルタルの影響を小さくできたことになる。そのためここでは、モルタルに起因する残留磁化の補正を特に行わなかった。

厚さ $10\mu\text{m}$ の鉄めっきを施した磁性腐食プローブを埋設したモルタル供試体を3体調製し、腐食試験を行った。相対残留磁化の経時変化をFig.4-5に示す。3つの供グラ

フは同一条件での実験結果であるが、供試体#1と#2では残留磁化の減少が穏やかであったのに対し、#3では他の2つに比べてやや大きな減少速度を示した。134日経過後に全ての供試体を破壊して内部を観察した。その様子を Fig.4-6 に示す。いずれも表面は腐食生成物で覆われ変色していたが、さらに錆層を丁寧に掻き落としてみると供試体#1と2ではかなり金属鉄層が残存していたのに対し、供試体#3では金属鉄層があまり残存していなかった。このように、腐食の進行度にばらつきがでたが、残留磁化の減少傾向と腐食の進行度との間には良好な相関が認められた。

4. 3. 3 鉄筋を埋設したモルタルに対する腐食試験結果

鉄筋を埋設したモルタル供試体に対する腐食試験は、3. 3. 5 ですでに検討したが、鉄めっき厚 $10\mu\text{m}$ のプローブを開発するに当たって、その腐食試験と同時に改めて鉄筋の腐食試験を行った。試験期間は 3. 3. 5 で行った期間の約2倍に当たる 128日間までとした。Fig.4-7 および Fig.4-8 にはそれぞれ腐食面積率と断面積減少率の経時変化を示す。また、Fig.4-9 にはそれぞれ腐食試験開始後 41日、58日、79日および 126日目に取り出した鉄筋の外観を示す。腐食試験開始から約 30日経過までほとんど腐食は観察されなかったが、その後腐食面積率および断面積減少率とも急激な増加を示した。このことから、はじめの 30日程度は誘導期と位置づけられ、その後進展期に移行したと考えられる。特に 100日以降の腐食進展が著しいのは、ある程度腐食が進行すると、微細なクラックの成長などによって塩化物イオン、水および酸素の侵入が容易になっていくためと推定される。

ところで Fig.4-5 に示した 3体のモルタル供試体の残留磁化の経時変化のうち、#1と#2はほぼ同様の変化を示したが、#3のプローブでは残留磁化の低下が他の2つに比べて大きかった。そこで鉄筋の腐食挙動と残留磁化の変化との関係は、#1と#3の2つのプローブについて解析することにした。また、3. 3. 3 で述べた厚さ $1\mu\text{m}$ のプローブに対する結果も併せて、残留磁化の変化と鉄筋の腐食挙動(平均断面積減少率、および腐食面積率)との関係を Fig.4-10 および Fig.4-11 にまとめた。めっき厚さが $1\mu\text{m}$ のプローブと $10\mu\text{m}$ のプローブとを比較すると、残留磁化の減少率が等しい場合、めっき厚が大きい方が鉄筋の腐食進展度はより高いといえる。しかし、特に#3のプローブの事例のように、異常に早く残留磁化が減少した例もあり、プローブの残留磁化の変化率と腐食進行度を定量的に関連づけるには至らなかった。実際の評価は安全側に用いるべきであるから、#1や#2での結果を重視し、プローブの残留磁化の減少率が例えば 0.2 であっても、鉄筋の腐食面積率では 16%、断面積減少率では 0.35%程度に達している可能性があるともみるべきであろう。

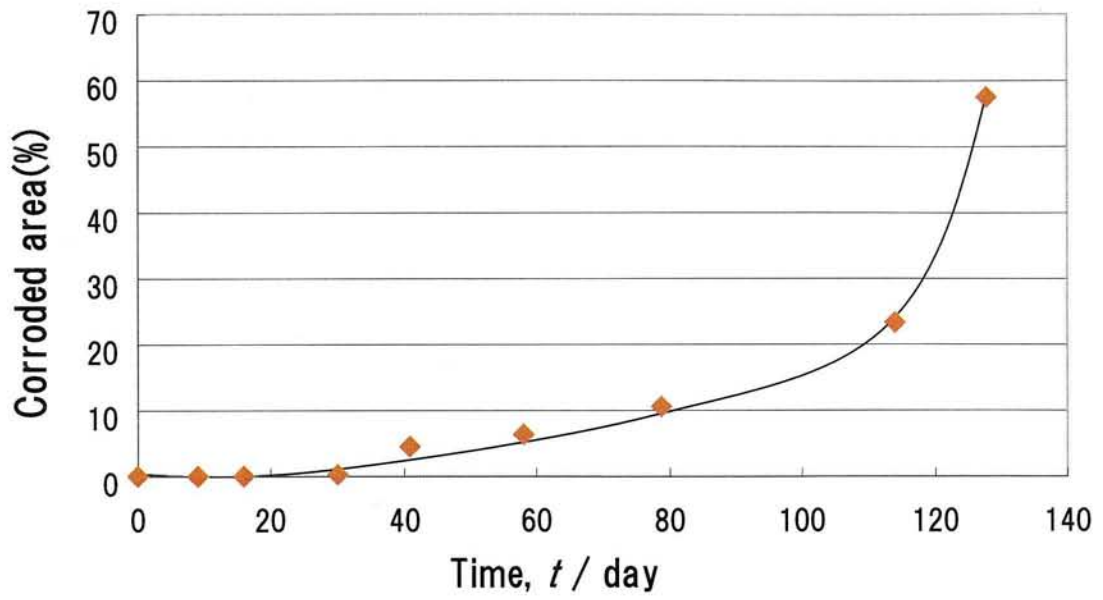


Fig. 4-7 Increase in corroded area for iron bar with time.

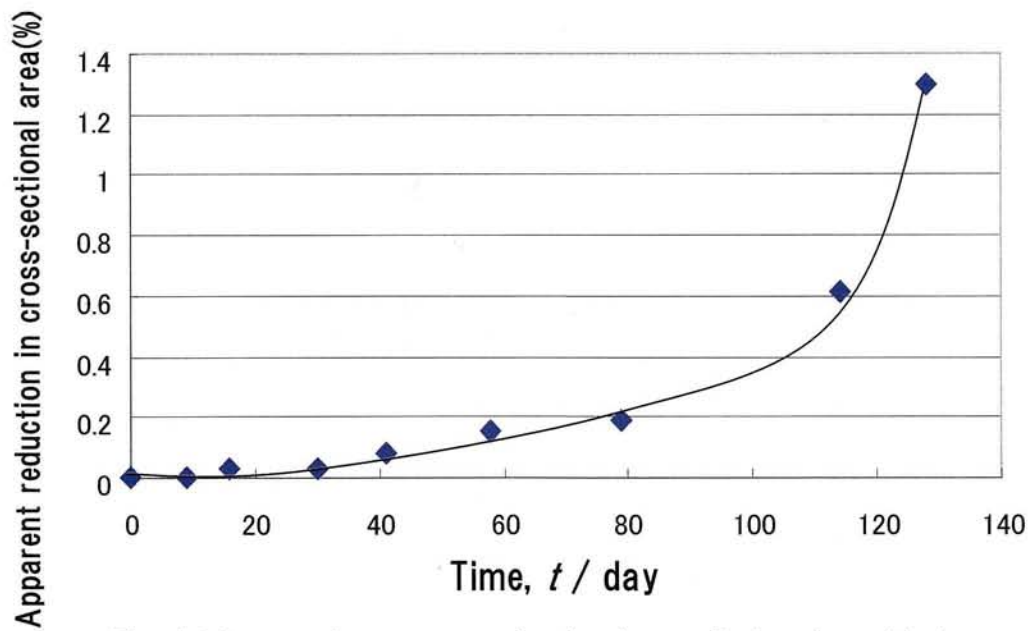


Fig. 4-8 Increase in apparent reduction in area for iron bar with time.

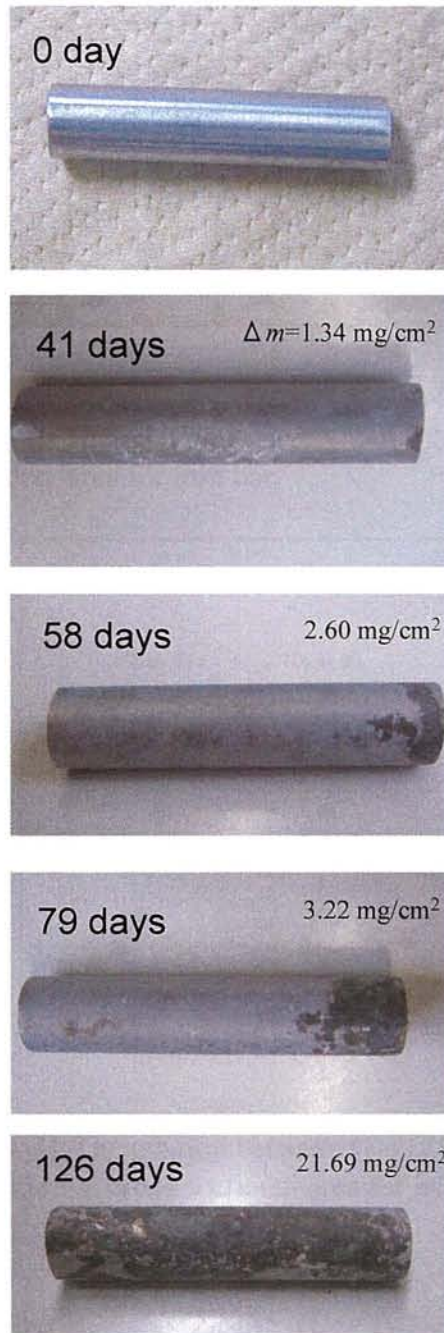


Fig.4-9 Surface appearances of iron bars after different periods of corrosion test.

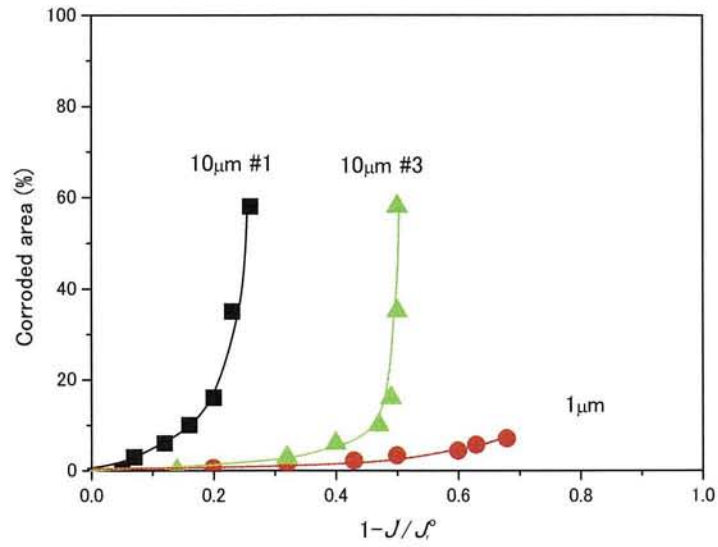


Fig. 4-10 The relation between $(1 - J_r/J_r^0)$ and ratio of corroded area for iron bar.

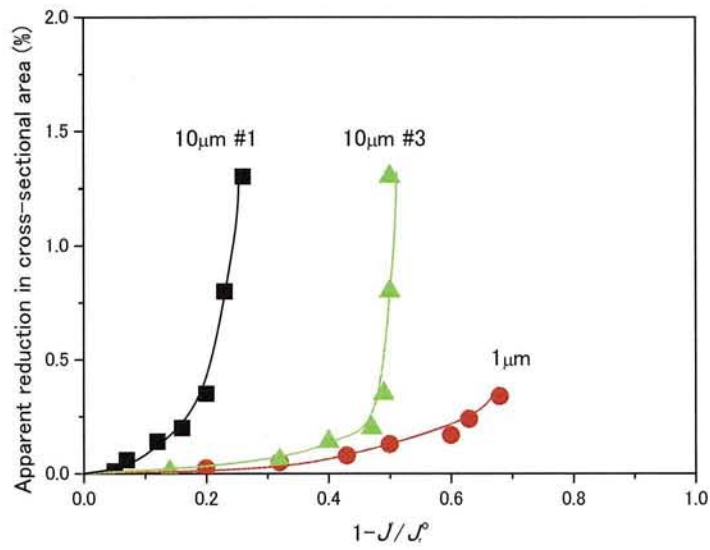


Fig. 4-11 The relation between $(1 - J_r/J_r^0)$ and apparent reduction in cross-sectional area for iron bar.

4. 4 まとめ

めっきしたままのプローブは、時間とともに腐食とは無関係に急速に残留磁化が減少し、安定まで約2週間を要したが、150°Cで熱処理することにより残留磁化は速やかに安定性した。このプローブをモルタルに埋設して腐食加速試験を行った結果鉄めっきを厚1 μ mとした以前の結果と比べ、めっき厚さを10 μ mとしたことで残留磁化の減少速度が遅くなり、 J_r/J_r^0 と鉄筋の腐食進展度との対応範囲を広げることができた。しかし、供試体ごとに残留磁化の減少挙動にかなりのばらつきがあったことが課題として挙げられる。

5. おわりに

20世紀に作られた多くのインフラが高経年化するなかで、コンクリートの鉄筋腐食の問題は今後ますます深刻になっていくと考えられる。すでに作られたコンクリートの鉄筋を診断する技術に画期的な方法が見あたらない現状を考えると、コンクリートに予め診断のためのプローブを埋設するという方法も、今後積極的に考慮されるべきであろう。しかしながらこれまで提案されてきた埋め込み式のセンサーはいずれも非接触方式ではなかった。本研究が提案した方法は磁気計測に基づくもので、完全な非破壊・非接触評価であることを特徴としている。残された課題としては、1) プローブの残留磁化のばらつきの問題、2) SQUID という超高感度の磁気センサーをより扱いやすい簡便な計測システムへと変えるとなお実用的である、といったことが挙げられる。すなわち、磁性腐食プローブの更なる改良が望まれる。

本研究で提案した埋め込み式の腐食管理プローブが将来実用化され、コンクリート構造物の信頼性が格段に高くなることを念願する。

6. 謝辞

本研究の遂行に当たっては、岩手大学工学部建設環境工学科 藤原忠司教授ならびに小山田哲也博士の多大なる協力をいただいた。また実験には以下の学生諸君の協力をいただいた：川又祐介、影山輝明、石川茂幸、辻村祐哉、赤川和廣、浅井貴弘。謹んで謝意を表す。