

論文 大気暴露コンクリート中鉄筋が低カソード分極特性を示す要因特定とその際の電気防食維持管理法の検討

板屋 隼人^{*1}・大谷 俊介^{*1}・篠田 吉央^{*1}・望月 紀保^{*2}

要旨：腐食環境が厳しく分極し難い低カソード分極特性を示す鉄筋コンクリート試験体に対して、定電圧外部電源方式と流電陽極方式電気防食を適用し、低カソード分極の要因と適正通電方法を検討した。電気防食基準を満足させるために過剰通電を行った場合、電気浸透と思われる現象により鉄筋表面へ水分移動が生じ低カソード分極挙動を誘発することが示唆された。一方、電気防食基準未達状態であっても低電流密度通電を継続することで鉄筋表面の環境改善による復極量の経時的な増加が生じた。以上から低カソード分極特性の鉄筋コンクリートにおいても、低電流密度通電による長期的視野での所定復極量の確保が必要と考える。

キーワード：電気防食, 低カソード分極, 復極量, 維持管理

1. はじめに

コンクリート構造物内の鉄筋(鋼材)の腐食防止対策は種々の方法があるが、その一つに電気防食方法があり、通電方式の違いにより、外部電源方式と流電陽極方式の2種類に大別される。いずれの方式も防食原理は同じで、鉄筋をカソード分極させることにより、アノード反応である鉄筋腐食反応を抑制するというものである。電気防食を適用した際の副次効果として、カソード反応による鉄筋表面での水酸化物イオン(OH⁻)濃度の上昇や電気泳動による塩化物イオン(Cl⁻)濃度の低減が生じる(環境改善効果)。大気中のコンクリート構造物の場合、電気防食基準として復極量管理が採用されており¹⁾、復極量が100 mV以上であれば防食効果は良好、100 mV未満であれば不良と判定される。そのため、復極量が電気防食基準未達の場合は、カソード(防食)電流密度を増大させることで100 mV以上の復極量を得ることが一般的な管理方法となる。しかし、過剰な通電を行うと陽極(通電用電極)界面でpHの低下によるコンクリートの劣化や陽極周囲の水分枯渇による陽極性能の低下を引き起こし、電気防食システム自体が機能しなくなることも十分考えられる²⁾。一方で、カソード電流密度を抑えた電気防食を行うと復極量は電気防食基準未達となることから、適正なカソード電流密度を把握することが安定した電気防食システムの運用上重要であると考えられる。本研究では、コンクリート中鉄筋の低カソード分極特性が生じる主要因の特定とその際の適正通電方法を検討することにした。低カソード分極特性とは、大きな電流密度で通電を行ってもカソード方向に分極し難い電気化学的挙動を表した言葉である。

2. 試験方法

2.1 コンクリート試験体

コンクリートは表-1に示す配合で作製した。

表-1 コンクリート配合表

W/C	水	セメント	細骨材	粗骨材	[Cl ⁻]
%	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
60	170	283	817	1006	15

図-1に外部電源方式および流電陽極方式試験体(以下、外電試験体および流電試験体と称する)の形状を示す。コンクリート試験体の形状は、150 mm×180 mm×100 mm、かぶりを38 mmとした。鉄筋は、30日間大気環境下で海水を朝と夜の計2回噴霧し、鉄筋表面に錆層を形成したものをコンクリート中に埋設した。コンクリート打設後、28日間の湿布養生を行った後に通電試験を開始した。なお、陽極は外電試験体に複合金属酸化物(MMO)電極、流電試験体にバックフィルを塗布したアルミパネルを用いた。MMO電極は湿布養生後にコンクリートを溝切りしてから設置し、専用モルタルで充填した。アルミパネルは28日間の湿布養生後に試験体上面にコンクリートビスで取り付けた。

2.2 通電試験

図-2に外電試験体の通電方法を示す。外電試験体の通電試験は、ポテンショスタット(東方技研製, PS-14)を用い、鉄筋が自然電位から100 mVカソード分極する通電電圧で定電圧通電を行った。流電試験体は、アルミパネルと鉄筋から取り出したリード線を短絡させた。電位は、コンクリート試験体側面に空けたφ10 mm深さ10

*1 (株)ナカボーテック 技術開発センター (正会員)

*2 (株)ナカボーテック 技術開発センター

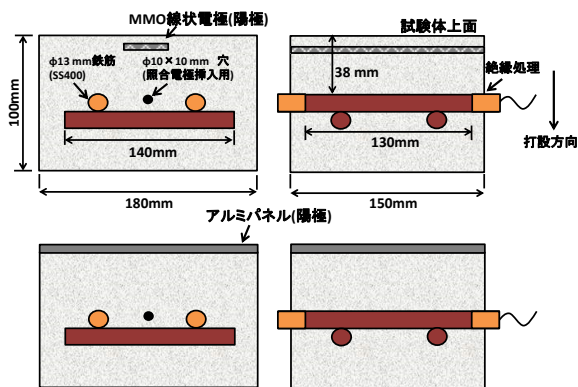


図-1 外部電源方式試験体(上図)および流電陽極方式試験体(下図)の形状

mm の穴(図-1 参照)に飽和銀塩化銀電極を差し込んで計測した。試験期間中は、定期的に通電を停止し24時間後のオフ電位とインスタントオフ電位の差から復極量を計測した。電位測定にはインスタントオフ電位差計(ナカボーテック・東方技研製, msPOT2)を用いた。外電試験体は復極量の程度により通電調整を行った。

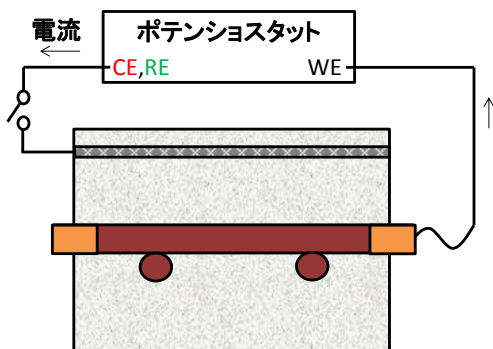


図-2 外部電源方式試験体の通電方法

2.3 交流インピーダンス測定

鉄筋周囲の環境改善効果は、通電を停止してから24時間後の鉄筋の腐食速度低下として評価が可能である。本試験では、電気防食適用前と適用137日経過後(未だ電気防食基準未達の状態)の2回、交流インピーダンス測定にて鉄筋の周波数特性を得た。その後、得られた周波数特性に対して等価回路に基づいたカーブフィッティングを行い、鉄筋のアノード反応抵抗(電荷移動抵抗)を評価した。カーブフィッティングにはScribner Associates製ソフトZViewを用いた。インピーダンス測定では、自然電位に±10mVの交流電圧(正弦波)を印加し、10kHzから1mHzまでの周波数帯のインピーダンスを測定した。

3. 結果

3.1 各種電気防食方式による通電試験結果

図-3 に外電試験体のカソード電流密度、通電電圧お

よび復極量の経時変化を示す。通電当初、100 mV 以上のカソード分極には 1000 mA/m² 以上の高電流密度が必要であった。この値は、一般的なカソード電流密度である数 mA/m² から 30 mA/m² に比べて極めて大きく、鉄筋のカソード分極特性は非常に低分極と言える。しかし本試験体では、カソード電流密度は高い状態が継続したため、通電開始から54日経過後、陽極の電気化学特性の安定化を維持するために試験体上面(陽極設置面)に湿布を施した。しかし、その後も電気防食基準を満たすためのカソード電流密度は、実用上の適用範囲を大きく超えた値が継続した。そこで、通電開始から104日経過後、電気防食基準未達状態ではあったが、実用上可能と想定される最大の通電条件としてカソード電流密度が約 30 mA/m² となるように通電電圧を低減した。これ以降の通電期間を通電後期、それ以前を通電前期と称することとする。なお、通電後期に移行する際に、外電試験体上面の湿布は中止した。

通電前期においては、300 mA/m² 以上のカソード電流密度で 100 mV 以上の復極量が得られた。一方、カソード電流密度を大幅に低減した通電後期では、しばらく低復極量であったが、経時的に復極量は増加傾向を示し、通電開始から255日で電気防食基準 100 mV を満足するという結果を示した。

図-4 に流電試験体のカソード電流密度および復極量の経時変化を示す。流電試験体は、通電初期においてカソード電流密度は 75 mA/m² 程度しか得られず、当然のことながら復極量は試験開始からしばらくの間 100 mV 未満であった。しかし、カソード電流密度が経時的に低減しているにもかかわらず復極量は増加傾向を示し、通電開始から230日で電気防食基準 100 mV 以上を満足する結果となった。この結果は、電気防食基準を満たさない低電流密度による通電を行った場合でも、継続して通電を行うことにより復極量が経時的に増加することを示している。すなわち、低カソード分極特性を示す鉄筋コンクリート構造物においても、過剰な大きさの通電は避け、低電流密度で通電を継続することの重要性を示唆する現象であると考えられる。

3.2 交流インピーダンスの周波数特性

図-5 に外電試験体の電気防食適用前後における鉄筋の交流インピーダンス周波数特性測定結果を示す。電気防食適用後とは、通電開始から137日後のデータである。測定結果に対しては、図-6 に示す等価回路のパラメータを変化させ、測定結果と一致するようにカーブフィッティングにより鉄筋のアノード反応抵抗(電荷移動抵抗)等の物理量を決定した。表-2 にカーブフィッティングにより決定した各種パラメータ値を示す。電荷移動抵抗(表-2では R_a と表記している)は円弧の直径に相当する

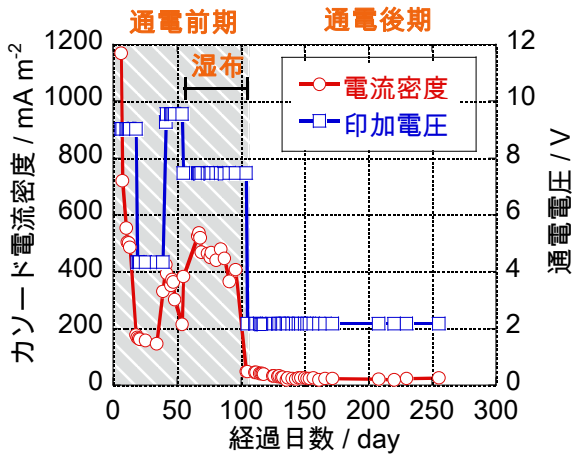


図-3 外部電源方式試験体のカソード電流密度、通電電圧(上図)および復極量(下図)の経時変化

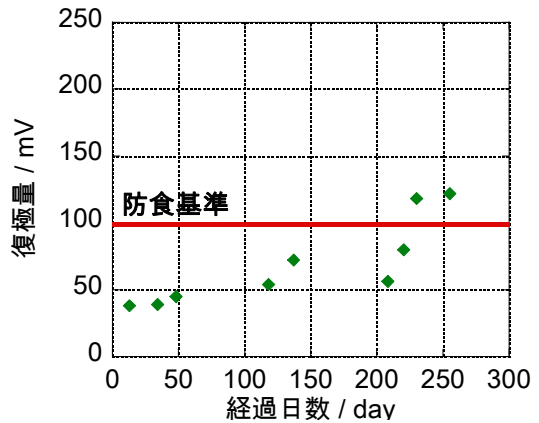
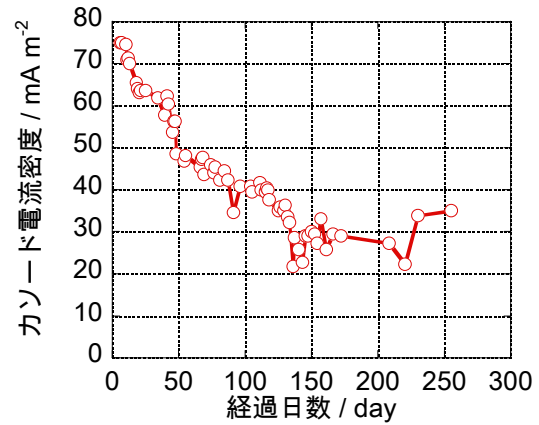


図-4 流電陽極方式試験体のカソード電流密度(上図)および復極量(下図)の経時変化

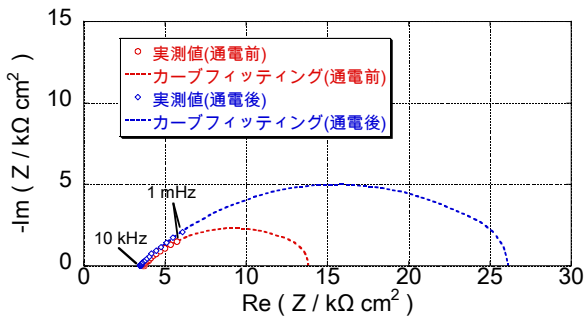


図-5 外部電源方式試験体の電気防食適用前後における鉄筋の交流インピーダンス周波数特性の変化

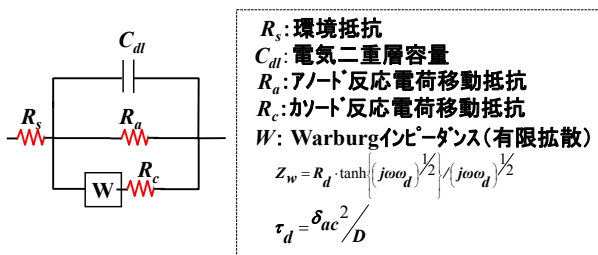


図-6 カーブフィッティングに用いた等価回路

値で近似でき、その値は電気防食適用前が約 11 kΩcm² であるのに対し電気防食適用後は電気防食基準 100 mV

表-2 カーブフィッティングにより決定した各種パラメータの値

記号	単位	電気防食前	電気防食後
R_s	kΩcm ²	3.65	3.50
C_{dl}	μF/cm ²	1088	910
R_c	kΩcm ²	0.04	0.05
R_a	kΩcm ²	11.2	24.2

未達の状態であっても約 24 kΩcm² と増加していた。このことは低カソード電流密度 (30 mA/m²) の通電で復極量が 100 mV 未達状態でも、継続して通電したことにより鉄筋表面の環境が改善され、腐食抑止方向に進んだことを意味している。

4. 考察

4.1 低カソード分極特性の要因

本試験体、とりわけ外電試験体の通電前期における低カソード分極特性の要因であるが、少なくとも通電初期においては溶存酸素の還元反応以外に鉄筋表面の錳の還元反応が加わっていたためと考えられる。しかし、錳の還元反応の影響は錳と電子伝導体との接触が担保されて

継続するため、その期間を推測することは容易ではない。仮に、流電試験体において、復極量が電気防食基準を満足した 230 日までの期間を錆の還元反応が関与していたとし、その期間の電気量を台形則により積分して算出すると 801 kC/m²となる。すなわち、本試験体中鉄筋のカソード分極特性に与える錆還元の影響は、大きくてもこの程度の電気量で消失すると考えることができる。一方、外電試験体において、低カソード分極特性が改善しなかった通電前期の電気量を算出すると、その値は 3249 kC/m²となり、流電試験体の約 4 倍の電気量を通電してもなお低カソード分極特性が改善されていないことになる。つまり、本試験において外電試験体の通電前期で生じた低カソード分極特性は、錆の還元反応の影響だけでは説明できないことを示している。

そこで著者らは、通電状態での鉄筋 - 照合電極間および陽極 - 照合電極間の抵抗に注目した。なお、本文では鉄筋-照合電極間および陽極-照合電極間の抵抗を環境抵抗と呼称することとし、それぞれ式(1)および式(2)を用いて算出した。

$$R_{s,c} = \left| \frac{E_{c,io} - E_{c,on}}{i_c} \right| \times 10 \quad (1)$$

$$R_{s,a} = \left| \frac{E_{a,io} - E_{a,on}}{i_a} \right| \times 10 \quad (2)$$

ここで、 $R_{s,c}$: 鉄筋周囲の環境抵抗[kΩcm²], $E_{c,io}$: 鉄筋のインスタントオフ電位[mV], $E_{c,on}$: 鉄筋のオン電位[mV], i_c : 鉄筋面積当りの通電電流密度[μ A/m²], $R_{s,a}$: 陽極周囲の環境抵抗[kΩcm²], $E_{a,io}$: 陽極のインスタントオフ電位[mV], $E_{a,on}$: 陽極のオン電位[mV], i_a : 陽極面積当りの通電電流密度[μ A/m²]とする。

図-7 に外電試験体、図-8 に流電試験体の $R_{s,c}$ および $R_{s,a}$ の経時変化をそれぞれ示す。外電試験体は、 $R_{s,c}$ および $R_{s,a}$ とともに、湿布を施した以降は急激に低下しているが、通電前期の前半においては $R_{s,c}$ が経時的に低下傾向を示しているのに対し、 $R_{s,a}$ は増加傾向を示している。本現象は、 $R_{s,c}$ の低下は鉄筋周囲の水分量の増加を、 $R_{s,a}$ の増加は陽極周囲の水分量の低下を表していると考えられる。つまり、鉄筋周囲では水分量が増加することで電流分布が広がり、防食対象となる鉄筋の有効面積が増大し、みかけのカソード分極抵抗が小さくなることで低カソード分極特性を示したものと推測される。その本質は、電気浸透による影響と考えられるが、詳細については今後の検討が必要である。一方、上述したように、通電後期において復極量は電気防食基準を満足したが、この期間の $R_{s,c}$ および $R_{s,a}$ はともに増加している。

流電試験体では、 $R_{s,c}$ および $R_{s,a}$ は、通電開始とともに

増加傾向を示している。これは、外電試験体の通電後期に見られる現象と同様である。つまり、流電試験体では、鉄筋周囲の水分量増加現象は生じていないと考えられ、このことが復極量の経時的増加に繋がったものと推測される。

4.2 低カソード分極特性を有する鉄筋コンクリートの電気防食維持管理法

電気防食基準を満たすために必要とされる通電電流密度が高い場合、高電流密度での継続通電は、鉄筋周囲の水分量が増加する影響で電気防食基準を満たす復極量を得ることが困難になる場合があるという知見を本試験より得た。このような現象下で復極量増加を考えた場合、通電電流の低減が必要不可欠であることは容易に想定できる。しかし、一方では電気防食の副次効果として考えられる鉄筋周囲の環境改善効果(pH 上昇, Cl⁻濃度低下)が得られるのかという疑問が残る。3.2 項に示すように、本試験では 30 mA/m² 程度のカソード電流密度で鉄筋表面の環境改善効果が得られることが示されたが、一般論としての考え方を整理してみることにする。

Glass ら^{3,4)}は、電気防食による最終的な環境改善(カソード防食の適用により鉄筋表面の pH がどの程度上昇し、Cl⁻濃度がどの程度低減するか)について、鉄筋面に垂直な一軸(x)方向の Nernst-Planck 式を解くことにより、pH(OH⁻濃度)と Cl⁻濃度に対して式(3)および式(4)を提案している。なお、式(3) および式(4)は、厚み δ の拡散層中で当該イオンの濃度勾配、電位勾配がリニアであると仮定して導かれたものであるが、本稿では δ を陽極・陰極間距離として、電気防食適用時の鉄筋表面の定常 pH と Cl⁻濃度を評価することを試みた。

[pH の場合]

$$C_{OH^-,0} = \frac{RT}{(RT + zFi\rho\delta)} \left(\frac{i\delta}{zFD_{OH^-}} + C_{OH^-,1} \right) \quad (3)$$

[Cl⁻濃度の場合]

$$\Delta V = i\rho\delta = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{Cl^-,1}}{C_{Cl^-,0}} \right) \quad (4)$$

ここで、 i : カソード電流密度[A/cm²], z : 荷電数[eq/mol], F : ファラデー定数[C/eq], T : 絶対温度[K], R : 気体定数[J/K/mol], δ : 陽極・陰極間距離[cm], ρ : コンクリート抵抗率[Ωcm], D_X : X の拡散定数[cm²/s], ΔV : 陽極・陰極間環境電位勾配[V], $C_{X,0}$: 陰極表面 X 濃度[mol/cm³], $C_{X,1}$: 陽極表面 X 濃度[mol/cm³]である。

式(3)より i と鉄筋表面 pH の関係、式(4)より i と $C_{Cl^-,0}/C_{Cl^-,1}$ の関係をシミュレーションした結果をそれ

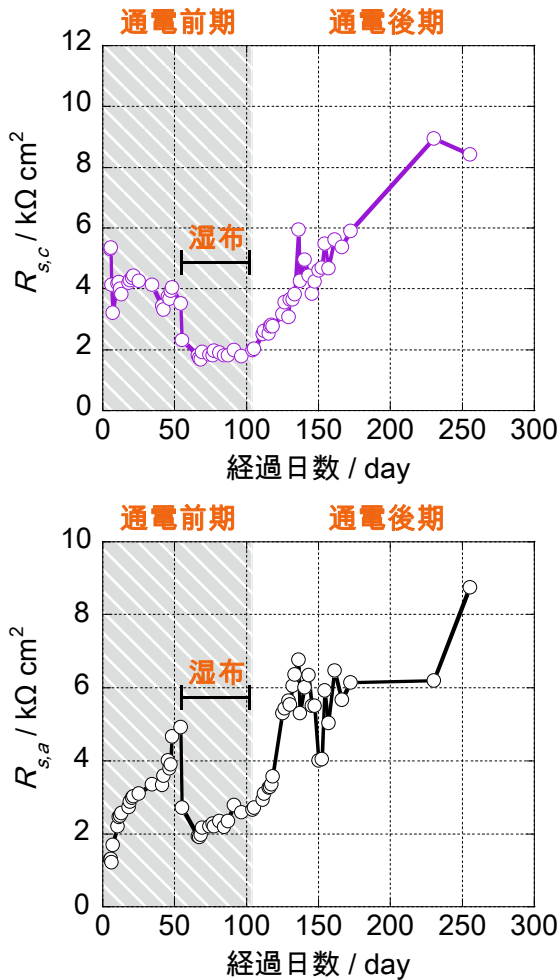


図-7 外部電源方式試験体の $R_{s,c}$ (上図) および $R_{s,a}$ (下図) の経時変化

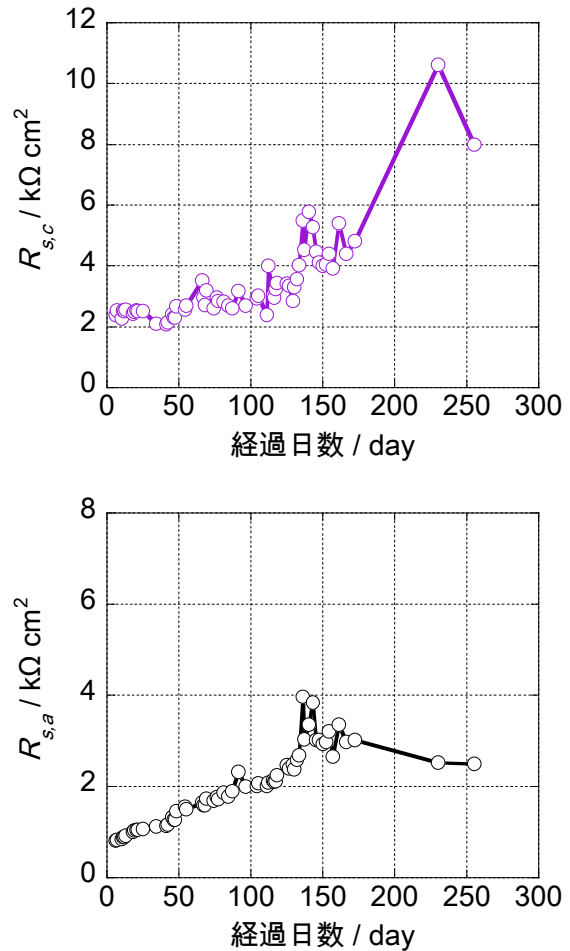


図-8 流電陽極方式試験体の $R_{s,c}$ (上図) および $R_{s,a}$ (下図) の経時変化

ぞれ図-9 および図-10 に示す。簡略化した解析条件ではあるものの、塩害環境下にある一般的なコンクリート物性下では、 $10\sim 30\text{ mA/m}^2$ のカソード電流密度で鉄筋表面の pH は 12 以上確保できそうである。本試験においては、通電初期より鉄筋表面の pH 上昇は生じたものの、鉄筋表面の水分量増加により溶存酸素の供給速度が抑制され、鉄筋の再不働態化プロセスが進行しなかったものと推測される。その後の通電電流密度低減により、 $R_{s,c}$ の増加とともに復極量が増加傾向を示したことは、鉄筋表面の pH は高 pH に維持されており、加えて溶存酸素供給速度の増加により鉄筋が再不働態化傾向を示したと考えられる。一方、Cl 濃度は陰極/陽極の表面濃度比として評価した。ここで陽極がコンクリート表面に近いことを考慮すると、コンクリート表面の Cl 濃度に対する低減率と考えた場合、抵抗率 $30000\ \Omega\text{ cm}$ 以上のコンクリートであれば、 $5\sim 30\text{ mA/m}^2$ の電流密度で表面濃度の 1/10 以下に低減することは容易であると推測される。すなわち、通常の電流密度(数 mA/m^2 から 30 mA/m^2)を継続通

電することで鉄筋表面の環境改善は可能であると考えられる。

著者らは、過去に防食基準を得るために必要な防食電流密度以下で継続して通電した場合でも、鉄筋周囲の環境改善により復極量が経時的に大きくなることを報告している⁵⁾。したがって、評価上 100 mV のカソード分極に必要な電流密度が 30 mA/m^2 を超えるような場合でも、適用されるカソード電流密度は 30 mA/m^2 を目安とし、長期的な視野で復極量を確保するという考え方が維持管理上重要であると思われる。

5. まとめ

表面に錆層を十分に形成した鉄筋をコンクリート中に埋設することで低カソード分極特性の鉄筋コンクリート試験体を作製し、外部電源方式と流電陽極方式の異なる通電試験を行い、大気暴露コンクリート中铁筋の長期にわたる低カソード分極特性の要因とその際の適正通電方法を検討した。得られた知見を以下に示す。

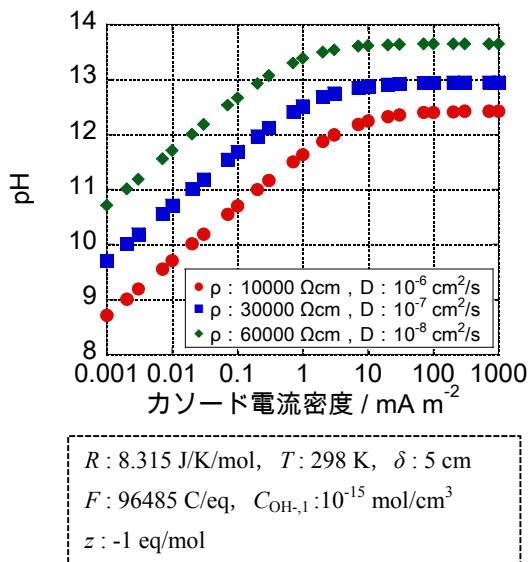


図-9 鉄筋表面の定常 pH のシミュレーション結果
(カソード電流密度は計算過程では負値として扱う)

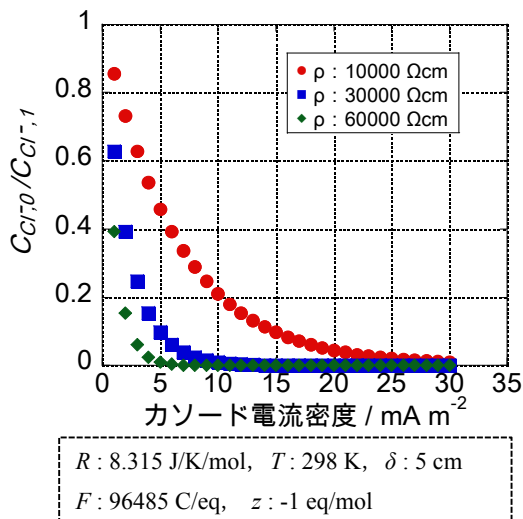


図-10 鉄筋表面の定常塩化物イオン濃度のシミュレーション結果
(カソード電流密度は計算過程では負値として扱う)

- (1) 外部電源方式試験体において、復極量 100 mV 以上を得るために高電流密度で通電を行うと、復極量は電気防食基準を満足するがカソード電流密度としての低減は生じなかった。
- (2) 外部電源方式試験体において、カソード電流密度を低減した場合、しばらくの間復極量は電気防食基準未達であったが、経時的に復極量は増大し電気防食基準 100 mV を満足した。
- (3) 流電陽極方式試験体では、通電初期は低復極量であったが、経時的に復極量が増大し電気防食基準 100 mV を満足した。
- (4) コンクリート中の鉄筋が低カソード分極特性をとる要因として、電気浸透と思われる現象により鉄筋周囲の水分量増加が考えられた。この場合、防食対象となる鉄筋の有効面積が増大することで低カソード分極特性が生じると考えられる。
- (5) 電気防食システムの安定性を維持するためには、100 mV 以上の復極量を得るために高カソード電流密度が要求されても、最大 30 mA/m² を目安とした通電調整を行い、長期的視野で復極量を確保する考え方が重要である。

参考文献

- 1) 土木学会編：電気化学的防食工法設計施工指針(案), 2004.
- 2) NACE, Standard Practice 0290 (2007).
- 3) G.K.Glass, J.R.Chadwick : Corrosion Science, **36**, 12 (1994).
- 4) G.K.Glass, J.Z.Zhang, R.N.Buenfeld : Corrosion, **51**, 9(1995).
- 5) 大谷俊介, 小林浩之, 若林 徹, 望月紀保：鋼材表面の環境改善を考慮した電気防食試験, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp. 1030-1035, 2012