

犠牲陽極材からの総電荷量が腐食した鋼材の防食効果に及ぼす影響

維持管理工学研究室 篠崎瑠

1. はじめに

電気防食工法は外部電源方式と流電陽極方式の2種類に大別されるが、外部電源方式は、鋼材の腐食状況に合わせ、十分な防食効果が期待できるように電源装置による電流の調整が可能である。しかし、メンテナンスやモニタリング等の維持管理性に課題を抱えている。一方、流電陽極方式の一つである埋設型犠牲陽極方式は施工が比較的簡単であり、施工後の特別な維持管理も不要であるが、電流の人為的な調整ができず、また、電気防食の基準類は外部電源方式を念頭に置いたものが多いため、その評価が難しい。高比抵抗を有するコンクリート構造物に適用した場合、一般的な防食基準を確保できない場合も生じるのに対し、塩分を含有するコンクリート内ですでに腐食が生じている鋼材に、犠牲陽極材によって一定以上の電荷を供給すると、腐食が停止することも報告されている¹⁾。

本研究では塩分を含むコンクリート中で腐食が進行中の鋼材を対象に、通常の犠牲陽極材を用いた RC 供試体とハイブリッド犠牲陽極材を用いた RC 供試体中の鋼材の電気化学特性値の経時変化を比較し、犠牲陽極材の違いが防食効果に及ぼす影響を実験的に確認することを目的とした。

ハイブリッド犠牲陽極材とは、通常の犠牲陽極材と同量の亜鉛に加えて乾電池を組み込んだ犠牲陽極材で、通電初期に電池からの電流で腐食の進行を確実に止め、その後は亜鉛からの小さな電流量で防食を維持するように設計されたものである。模式図を図-1 に示す。

2. 試験概要

2.1 供試体概要

本研究に使用した供試体を図-2 に示す。腐食の発生している鋼材を再現するため、SS400 の Φ13 磨き丸鋼に対して、屋外にて約 1 ヶ月の塩水散布を行い、十分に事前腐食させた後にコンクリート打設を行った。犠牲陽極材の能力に対して鉄筋が過防食状態にならないよう、鉄筋を 6 本配置し十分な表面積としている。コンクリートは表-1 に示す配合で、セメントの質量に対し、塩化物イオンの濃度が 0.8%、1.5%、2.0%となるように塩化ナトリウムを加えた。なお、各塩分濃度に対して同一の供試体を 6 体もしくは 3 体ずつ作製した。

犠牲陽極材は A (通常の犠牲陽極材) と 2 種類の B (ハイブリッド犠牲陽極材 (内含する乾電池が① 3.5V と② 1.5V)) の計 3 種類を用いた。

供試体は打設後、一日で脱型し、2 週間の気中養生の後、2.2 節以降に示す試験を開始した。

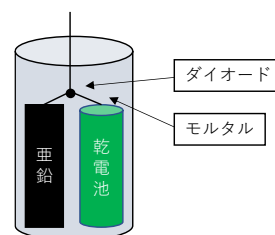


図-1 ハイブリッド犠牲陽極材内部の模式図

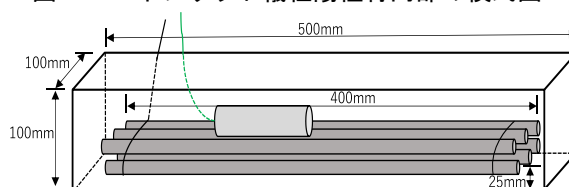


図-2 供試体概要

表-1 配合表

W/C %	kg/m ³						
	W	C	S	G	NaCl		
					0.8%	1.5%	2.0%
60	170	283	885	906	3.73	7.00	9.32

2.2 試験環境

室温約 20℃の室内にて樹脂製のトレイ上に供試体を静置し実験を行った。供試体の乾燥を防ぐために週に 1 度、200ml の水を供試体に散布した。

電気防食は約 1 ヶ月を 1 サイクルとし、30 日の通電、24 時間の通電停止を繰り返し実施した。サイクルの模式図を図-3 に示す。

2.3 測定方法および項目

測定項目は各サイクル終了時の電流密度、オン電位、オフ電位、インスタントオフ電位とし、インスタントオフ電位とオフ電位の差から復極量を算出した。なお、電位の測定は銅-硫酸銅電極により行い、本論文での電位は全て mV vs. CSE である。

鋼材の腐食環境の改善状況を調べるために、通電開始前、通電開始後 90 日、300 日に分極試験を行い、ターフェル曲線を測定した。その測定は腐食電位からアノード側 (300mV まで) およびカソード側 (-850mV まで) 1mV/sec で分極することにより実施した。なお、オフ電位測定後、通電再開前の電位に電気防食の影響がない状態で測定を行った。

鋼材の質量減少率を伴う腐食の程度を評価するために、電気防食開始から 330 日で供試体中の鋼材を取り出し、除錆後の鋼材の質量の測定を行った。60℃の 10%クエン酸水素アンモニウム水溶液に 24 時間浸漬して除錆し、質量を測定した。

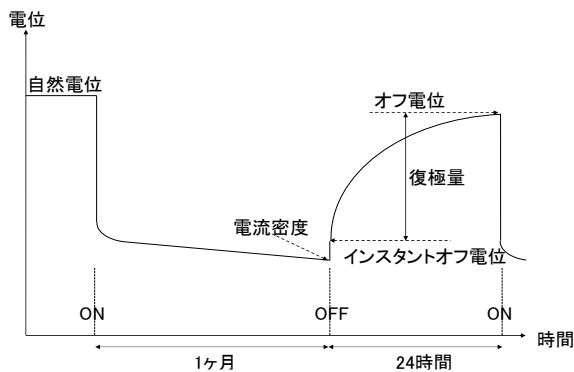


図-3 電気防食 1 サイクルの模式図と測定項目

3. 試験結果

電気防食期間中の腐食量の増加を正確に測定するため、事前腐食後の鋼材の質量を測定し、事前腐食による腐食量を算出したところ、元の鋼材の質量の 5%ほどであった。一方、電気防食開始から 330 日経過後の鋼材の腐食量は元の鋼材の 5~5.5%ほどであり、防食期間中の腐食量は事前腐食量の 1/10 程度しかなく、事前腐食量のばらつきの方が大きいため、腐食量にて電気防食の有効性を評価するのは困難であると判断した。そのため、本論文では電気化学的特性値で評価を行うこととした。

3.1 経時変化

3.1.1 復極量

図-4 に示すように、1.5V のハイブリッド犠牲陽極材では試験開始直後に大きな復極量を示していたが、後述の電流密度が低下するのに付随して低下して落ち着いた。その後は、いずれの犠牲陽極材、塩分濃度の供試体においても概ね復極量 100~150mV で推移している。通常の犠牲陽極材を含む全ての供試体で、復極量が外部電源方式の電気防食における防食基準である 100mV²⁾を満たしている期間がほとんどであることから、いずれの陽極材においても電気防食の効果があるといえる。

3.1.2 電流密度

図-5 に示すように、ハイブリッド犠牲陽極材では通電初期に 40~90mA/m² の大きな電流密度が確認された。その後、20~90 日までは低下したのち一定の値となった。このことから、内含する電池の電圧の違いにより時期の違いはあったが、この近辺で電池による防食から亜鉛による防食へ変移したと考えられる。その後は、陽極材の種類によらず、1~5mA/m² で電流密度が推移していた。また、電池による通電期間中は塩分濃度の違いによる電流密度の差は見られなかったが、亜鉛による通電期間中には塩分濃度が高いほど、大きくなる傾向が確認された。これは鋼材の腐食環境が厳しいほど、犠牲陽極材中の亜鉛の腐食が進行するためであり、腐食環境に合わせて防食電流密度が自動的に決まる犠牲陽極方式電気防食の効果であると考えられる。

ハイブリッド犠牲陽極材の 3.5V は早期に電流密度が低下した。これは電池が予定よりも早く消耗してしまったと考えられ、理由としては、通電を打

設後 2 週間で開始したが、供試体の水分が多く、バックフィル材にも水分が多かったことから過剰放電をしてしまったことが考えられる。

3.1.3 オフ電位

図-6 に示すように、塩分濃度および犠牲陽極材の種類によらず全ての供試体でオフ電位が時間とともに貴化した。通電開始前は-400~-450mV と、ASTM の腐食判定基準³⁾で腐食の可能性が高いと判定される値であったが、最終的には塩分濃度 0.8%では腐食の可能性が低い、1.5%および 2.0%で不確定の値を示した。すなわち、犠牲陽極材の種類の違いによらず、全ての供試体で環境改善効果が確認できた。

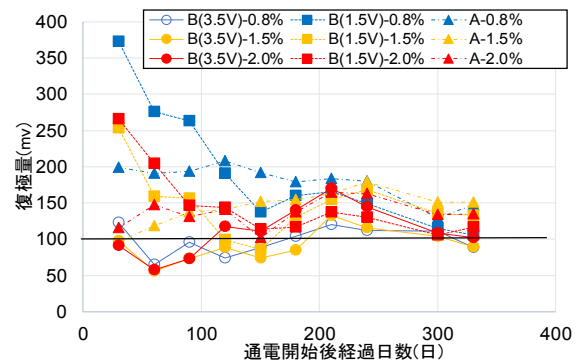


図-4 復極量の経時変化

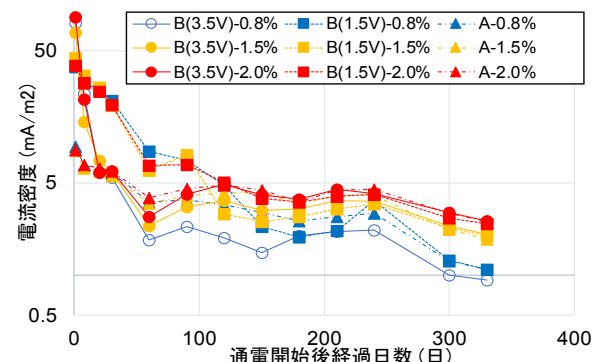


図-5 電流密度の経時変化

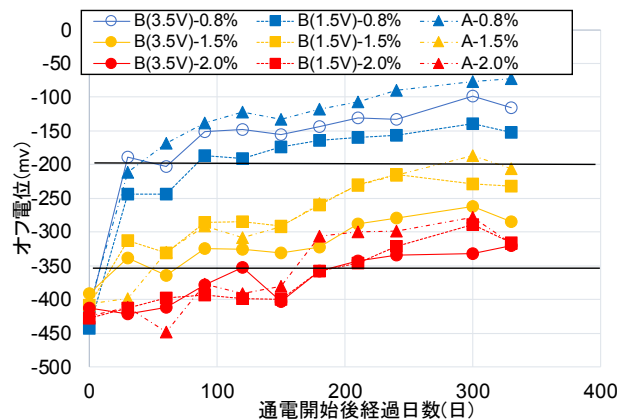


図-6 オフ電位の経時変化

3.2 電荷と電気化学的特性の関係

3.2.1 電荷量

David Whitmore らにより、塩化物が添加されたモルタル内において腐食の発生した鋼が一定以上の電荷を与えられると再不動態化することが図-7 のように報告されている¹⁾。この表の値を用いて、塩分濃度 X と再不動態化する電荷 Y の関係を回帰式で表すと

$$Y(\text{kC/m}^2) = 80 X(\%) - 40 \quad (1)$$

となる。以降、図-5 に示した電流密度の経時変化を積算し、式(1)を用いて、再不動態化に必要な電荷を満たした場合を「達成」、満たしていない場合を「未達」と呼ぶこととし、加えて、再不動態化に必要な電荷の 1.5 倍の量の電荷を達成した場合を「達成 2」と呼ぶことにする。

供試体の条件別で再不動態化に必要な電荷の量を満たすのに要した日数を表-2 に示す。その結果、1.5V のハイブリッド犠牲陽極材では塩分濃度 2.0% においても通電開始後 90 日で必要な電荷を達成し、腐食環境が改善した可能性がある。一方、通電初期に電池が放電し切ってしまった 3.5V のハイブリッド犠牲陽極材や通常の犠牲陽極材では、必要な電荷を得るのに最大 300 日が必要であった。1.5V のハイブリッド犠牲陽極材が全ての塩分濃度で基準の電荷を達成した通電開始後 90 日で、通常の犠牲陽極材のうち 0.8% のみが達成となり、全ての塩分濃度で達成するのに通電開始後 300 日を要した。これらの結果から、内含する電池での通電が成功した 1.5V のハイブリッド犠牲陽極材では内含する電池の効果により、いずれの塩分濃度でも通電初期に再不動態化に必要な電荷を達成できたと考えられる。

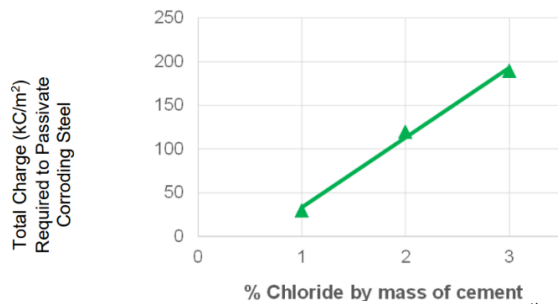


図-7 再不動態化に必要な電荷と塩分濃度¹⁾

表-2 再不動態化に必要な電荷を達成した日数

	陽極材 A	陽極材 B(3.5V)	陽極材 B(1.5V)
0.8%	90(180)	8(60)	20(30)
1.5%	240(-)	150(-)	60(300)
2.0%	300(-)	240(-)	90(-)

※括弧内の数値は達成 2 を満たした日数を示す。

※下線で示した数値はハイブリッド犠牲陽極材に内含する電池での通電期間中に再不動態化に必要な電荷を達成したものを示す。

3.2.2 極量と電流密度の関係

図-8 および図-9 に、全ての供試体で電流密度が落ち着いたことが図-5 より確認されている通電開始後 120 日以降のすべての測定値を示す。

そのうち図-8 は全ての供試体における復極量と電流密度の関係を示す。復極量はほとんどが 50~250mV、電流密度は 1~5mA/m² となっており、犠牲陽極材の違いによる復極量と電流密度の関係の違いは顕著ではなかった。しかし、再不動態化に必要な電荷を達成した後のデータが、再不動態化に必要な電荷に未達時のデータよりもグラフの左側によっていることから、同程度の復極量の場合、一定以上の電荷を得た供試体の方が電流密度の値が小さいことがわかる。すなわち、一定以上の電荷を満たした場合、低電流でも基準値より大きな復極量を得ることができると考えられる。

3.2.3 オフ電位と電流密度の関係

図-9 は全ての供試体におけるオフ電位と電流密度の関係を示す。再不動態化に必要な電荷を達成した供試体の方が、少ない電流密度で -50~-300mV とした比較的貴なオフ電位を得ることができている。これは、積算通電電流量が増えるにつれ、オフ電位が貴化していると捉えることができ、一定以上の電荷で鋼材の腐食環境が改善したと考えられる。

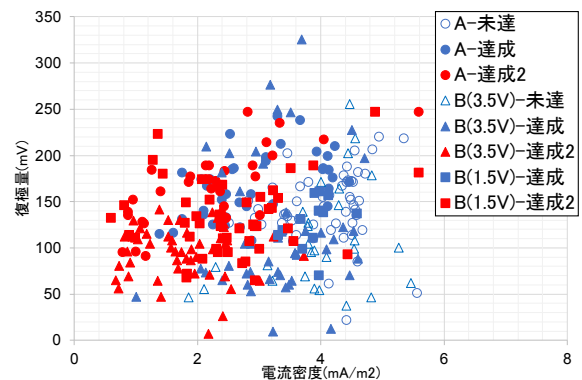


図-8 復極量と電流密度の関係 (120 日以降)

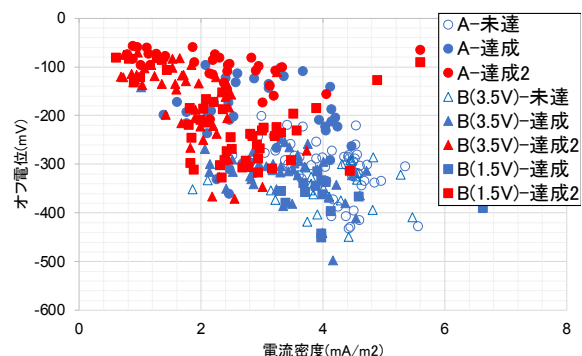


図-9 オフ電位と電流密度の関係 (120 日以降)

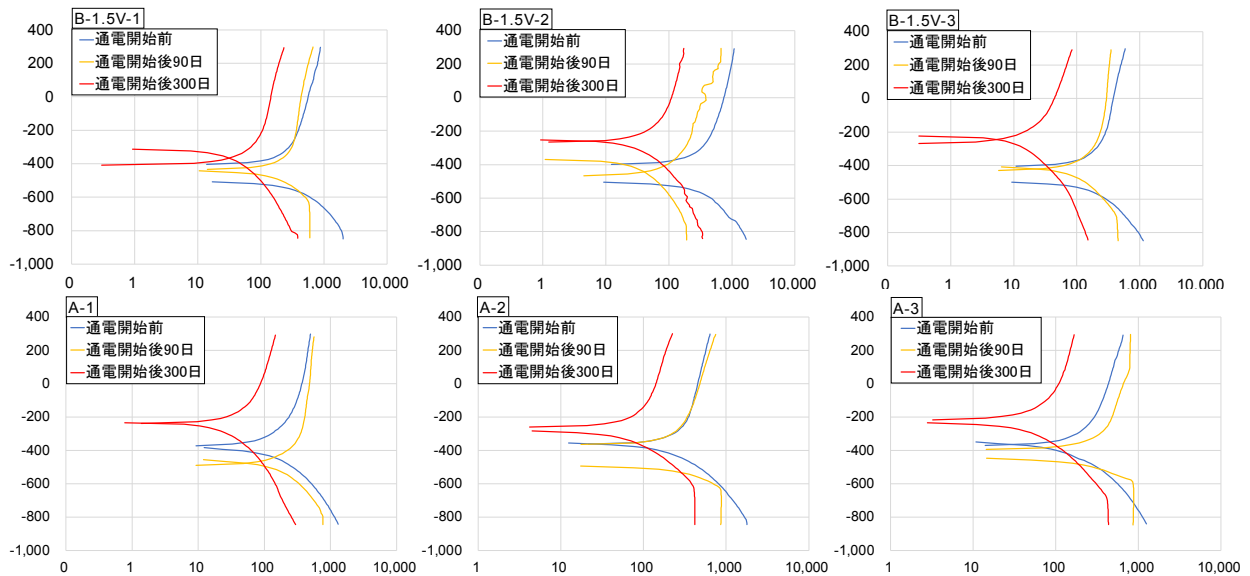


図-10 塩分濃度 2.0%におけるハイブリッド犠牲陽極材-1.5V および通常の犠牲陽極材のターフェル曲線
(縦軸:電圧(mV), 横軸:電流密度の対数(mA/m²))

3.3 分極試験

図-10にハイブリッド犠牲陽極材の1.5Vと通常の犠牲陽極材におけるそれぞれ塩分濃度 2.0%のターフェル曲線を示す。再不動態化に必要な電荷を通电開始後 90 日(黄)時点で達成しているハイブリッド犠牲陽極材のターフェル曲線では、通电初期(青)→通电開始後 90 日(黄)→通电開始後 300 日(赤)と時間が経過するに伴い曲線が左上に移動している。これは少ない電流でも多くの分極が生じることを示している。すなわち低電流でより大きい復極量を得ることができることを示しており、これらの供試体では、鋼材の腐食環境が改善していることが考えられる。一方、再不動態化に必要な電荷の達成が通电開始後 300 日であった通常の犠牲陽極材では、通电開始後 90 日ではハイブリッド犠牲陽極材で示すような傾向がまだ見られない。この時点では前節で示したように再不動態化に必要な電荷量にはまだ未達であり、通常の犠牲陽極材ではターフェル曲線からも環境の改善ができていないことが分かる。

以上から、ハイブリッド犠牲陽極材は腐食の発生した鉄筋に対して、内蔵された電池によって早期に多くの電荷を与えることにより、従来の犠牲陽極材よりもより早く鋼材の腐食環境を改善して、以降の腐食の進行を防ぐことができ、さらには亜鉛を延命し、犠牲陽極材の耐用年数を延長する効果もあるものと考えられる。

4. まとめ

電気化学特性値の経時変化や再不動態化に必要な電荷を達成した場合と未達の場合の鋼材の電気化学特性値を比較した。その結果、本研究で検討した範囲からは以下のような知見を得た。

(1) いずれの犠牲陽極材を用いた場合にも、復極量は防食基準値の100mVを満たしている期間

がほとんどであり、経時的にオフ電位も貴側にシフトしているため、防食効果があったことが考えられる。

- (2) ハイブリッド犠牲陽極材は通电開始後の数十日間に、内含する電池により大きな防食電流を鋼材に供給し、再不動態化に必要な電荷を達成可能であった。
- (3) 再不動態化に必要な電荷量の条件を満たした場合の電気化学特性値を満たしていない場合と比較すると、同量の電流密度で得られる復極量は大きく、オフ電位は貴な値を示していることから、通电初期に再不動態化に必要な電荷量を供給することで腐食環境が改善されることが確認できた。また、総電荷量が増加すると腐食環境の改善効果はより高くなることが確認された。
- (4) ターフェル曲線が経時的に、低電流でより大きな分極を示すグラフに変化したことより、電気防食による経時的な環境改善が確認できた。また、ターフェル曲線と鋼材に供給した総電荷量にある程度の相関が確認された。

以上より、より多くの電荷をコンクリート中の鋼材に供給することで効率的な電気防食が行えると考えられる。

参考文献

- 1) David Whimore, Liao Haixue, David Simpson, George Sergi : Two-Stage, Self-Powered, Corrosion Protection System Extends the Life of Reinforced Concrete Structures, NACE International Corrosion Conference & Expo 2019, Paper No.13011,2019
- 2) 棧橋劣化調査・補修マニュアル:東京港埠頭公社, p.55, 1994.6
- 3) 小林俊秋, 呉承寧; 鉄筋コンクリートの炭素繊維シートを用いる電気防食・補強工法の適用性に関する基礎研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, p.355, 2001