

論文 湿潤環境下コンクリート電気防食の防食評価方法に関する検討

篠田 吉央*1・望月 紀保*2・高久 豊広*3・小林 浩之*4

要旨: 湿潤環境下のコンクリート構造物の電気防食では、溶存酸素の拡散速度が極めて遅くなるため、鉄筋周囲のコンクリート環境は溶存酸素欠乏状態を長く維持する場合がある。この条件下で電気防食を適用した場合、復極速度も極めて遅くなるため防食基準の 100mV シフトが得られ難い。現行の防食基準を満たすためには、防食電流を増加してシフト量を増大することが通常の対応策であるが、結果的には酸欠状態を加速させ復極速度を遅延させる悪循環に陥り易い。適正な防食管理を行うためには、鉄筋への溶存酸素供給速度を把握することが重要である。本試験では白金電極を鉄筋近傍に埋設して溶存酸素供給速度の評価を試みた。

キーワード: 電気防食, 防食基準, 溶存酸素, 復極, 分極, 100mV シフト

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の塩害対策の一つとして電気防食が注目されている。電気防食の効果確認は、(1)式に示すように通電状態の真の鉄筋電位 (Eio: インスタントオフ電位) と通電オフ後の適当な時間を経過した鉄筋電位 (Eoff) との電位差 (ΔE) が 100mV 以上となることを基準としている¹⁾。

$$\Delta E = E_{off} - E_{io} \geq 100\text{mV} \quad (1)$$

ここで、電気防食系の鉄筋表面では通常(2)式で示すような反応が生じている。

カソード反応 (鉄筋表面)



すなわち、防食対象の鉄筋表面では酸素が消費されアルカリイオンを生成していることから、溶存酸素の供給速度が消費速度より小さいと徐々に酸欠状態となる。これにより溶存酸素の濃度分極が引き起こされ鉄筋電位は卑化する。実際の電気防食の電位のシフト量は、これに活性化分極を加えたものになる。電気防食の電流を切れば、これらの分極は解消され鉄筋電位は貴化する (復極現象が生じる) が、濃度分極の解消には再び酸素が鉄筋表面に拡散してくる必要があるため、その挙動は当該環境の溶存酸素の拡散定数および拡散層の厚さに大きく依存する。

大気中のコンクリートの場合、空気中の酸素は硬化したセメントの空隙部分を移動し、溶存酸素としての拡散は鉄筋近傍の拡散層 (水溶液層) によって支配される。一方、コンクリートが干満帯等の湿潤環境にあれば、こうした空隙部分は水分に満たされることから、溶存酸素の拡散層は大気中と比較した場合厚くなり、拡散速度は大きく低下する。すなわち、コンクリートの含水状態が

増せば溶存酸素の供給速度は低下する。

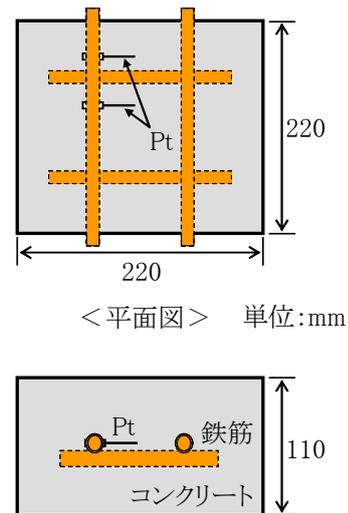
したがって、湿潤環境下で電気防食を行うと大気中同様に鉄筋電位は卑化するが、電気防食の電流を切っても直ちに酸素が鉄筋表面に到達しないため復極速度が極端に低下し、防食状態にあるにも関わらず 100mV シフト基準を満足しない事態に陥る可能性が大きい。

そこで、適正な防食管理を行うためには鉄筋周囲の溶存酸素供給速度を把握することが重要と考え、鉄筋近傍に白金 (Pt) 電極を埋設して、その電気化学的特性を測定することで溶存酸素供給速度の評価を試みた。

2. 試験

2.1 Pt の自然電位測定

試験体は図-1 に示すように、φ13mm の丸鋼 4 本を



<平面図> 単位:mm
<立面図>
図-1 試験体形状

*1 (株) ナカボーテック 事業統括部 RC 推進部 (正会員)
*2 (株) ナカボーテック 技術研究所 工博 (非会員)
*3 (株) ナカボーテック 技術研究所 (非会員)
*4 (独) 港湾空港技術研究所 地盤・構造部 工修 (正会員)

格子状に配置したコンクリート試験体である。コンクリート材料と配合は表-1, 2に示す。またCl濃度で15kg/m³相当のNaClを添加した。鉄筋近傍にはφ0.4×L20mmのPt線を2本設置し評価電極（センサー）とした。

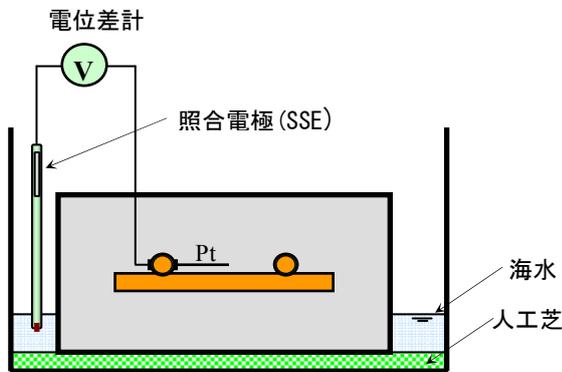
試験は、鉄筋表面への溶存酸素の供給速度を極端に変化させるために、図-2に示すように試験体の一部を海水に浸漬させた場合（一部浸漬試験体と称する）と海水中に完全没水した場合（完全没水試験体と称する）の2条件に対しそれぞれ2試験体を供試した。また、試験体の外の海水中に飽和銀塩化銀照合電極（SSE）を設置し、Pt電位の経時変化を測定した。海水は八丈島沖自然海水で、主要成分の濃度等は表-3に示す。

表-1 コンクリートの材料

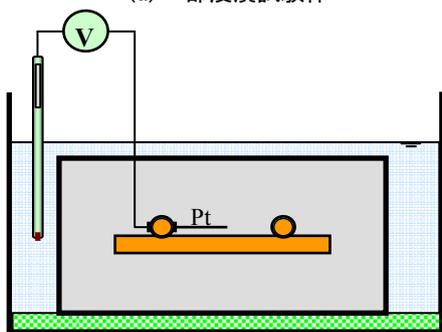
材料名	種類・物性値
セメント	普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm ³)
細骨材	栃木県佐野市中町砕砂(密度 2.64 g/cm ³)
粗骨材	埼玉県比企郡小川町砕石(密度 2.65 g/cm ³)
混和剤	AE 減衰剤標準型 I 種(ポゾリス 15LR)

表-2 コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				
		W	C	S	G	A
48.8	46.6	173	355	824	952	3.91



(a) 一部浸漬試験体



(b) 完全没水試験体

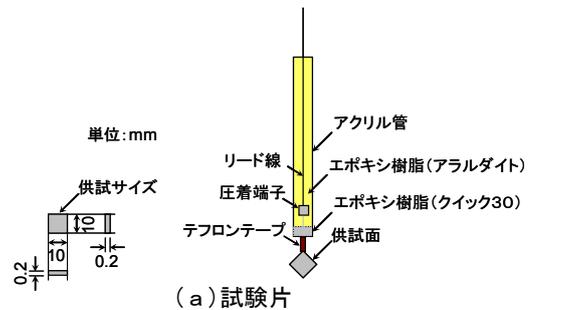
図-2 試験装置

2.2 Ptの水素電極特性を利用した評価試験

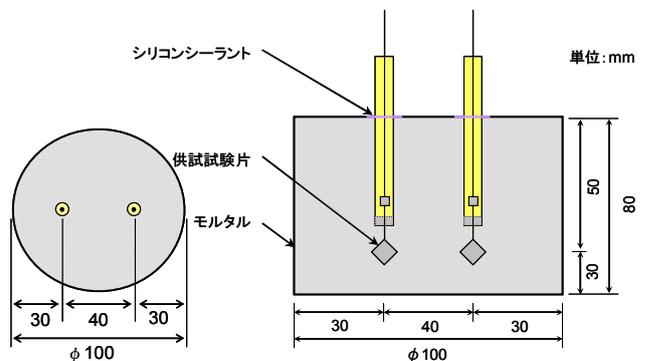
図-3に示す10×10×t0.2mmのPt板（表面積2cm²）を2枚埋設した無塩のモルタル柱状試験体（φ100×h80mm）を海水中に完全没水させ、溶存酸素供給速度の経時的な低減を以下に示す2種類の方法により追跡した。使用したモルタル材料と配合は表-4, 5に示す。

表-3 海水主成分の濃度等（八丈島沖自然海水）

主要成分		ppm	その他
塩化物	Cl ⁻	19,500	pH=8.0 (25°C)
硫酸塩	SO ₄ ²⁻	2,650	
重炭酸塩	HCO ₃ ³⁻	140	
ナトリウム	Na ⁺	10,845	ρ=19.6Ω・cm (25°C)
マグネシウム	Mg ²⁺	1,260	
カルシウム	Ca ²⁺	397	



(a) 試験片



(b) 試験体

図-3 試験片と試験体の形状

表-4 モルタルの材料

材料名	種類・物性値
セメント	普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm ³)
細骨材	栃木県佐野市中町砕砂(密度 2.64 g/cm ³)

表-5 モルタルの配合

W/C (%)	単位量(kg/m ³)		
	W	C	S
50.1	252	503	1508

(1) カソード分極曲線

図-4(a)に試験装置を示す。一方の Pt 板はカソード分極曲線の測定 (掃引速度 20mV/min) から溶存酸素の拡散限界電流密度 (i_L) を評価した。

(2) 水素電極法 (電位減衰曲線)

Pt板を水素ガス発生電位域で一定時間カソード電解することによって Pt 表面に水素ガス雰囲気を作成させると、通電オフ後も Pt 板はしばらくの間その環境の水素電極の電位 (卑電位) を示す。しかし、溶存酸素の拡散により表面の水素が消費されると、ある時点において急激に電位は貴化し水素電極としての電位を示さなくなる。それまでに要する時間 t_H は溶存酸素の供給速度 (前述の溶存酸素の拡散限界電流密度 i_L) に対応すると考えられることから、 t_H より i_L を評価することが可能となる。本報告ではこの手法を水素電極法と称し、この間の Pt 板の電位経時変化を電位減衰曲線と称することにする。図-4(b)に試験装置を示す。カソード分極曲線の測定に供試ないもう一方の Pt 板は、確実に水素発生電位域となる電流密度として $2A/m^2$ を選択し 10 秒間カソード電解した後通電をオフにした。通電中および通電オフ後の Pt 電位を通電オフ 30 分までは 1 秒間隔、それ以降は電位変化のスピードに応じ 2~30 分の間隔で測定した。

3. 試験結果および考察

3.1 Pt 自然電位と溶存酸素供給速度

図-5 に示すように、コンクリート試験体中の Pt 電位はいずれも試験当初は 0mVvsSSE 前後の値を示していた。しかし、完全没水試験体中の Pt 電位は、10~20 日経過の時点で急激に卑化し、完全没水試験体 1 では約 -880mVvsSSE、完全没水試験体 2 では -640 mVvsSSE で

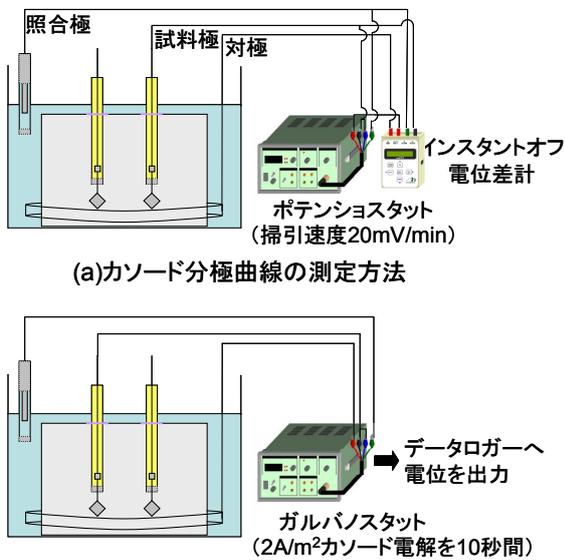


図-4 試験装置

ば定常化した。試験終了後のカソード分極曲線の測定では、図-6 に示すように溶存酸素の還元電流と思われる電流が確認されなかったことから脱気状態になっていると推測される。

ここで、アルカリ環境下で脱気状態となった場合、Pt 電位はどの程度低下するかをコンクリート模擬水溶液 (5%NaCl水 200ml中に $Ca(OH)_2$ を 0.4g 添加した水溶液) 中に Na_2SO_3 を徐々に添加することによって調べた。結果は、図-7 に示すように脱気状態でも約-160mVvsSCE (約-115mVvsSSE) までしか低下せず、図-5 に示すような卑電位にはならなかった。

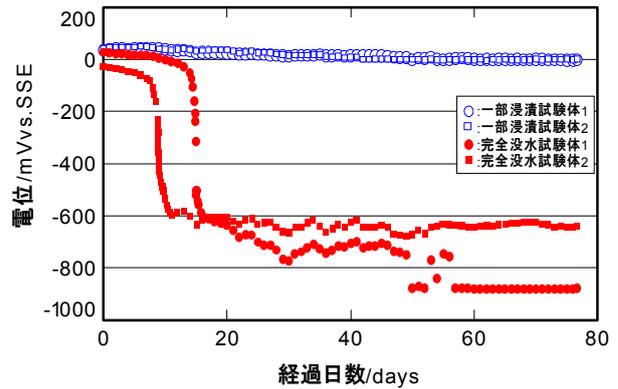


図-5 コンクリート中の Pt 自然電位変化

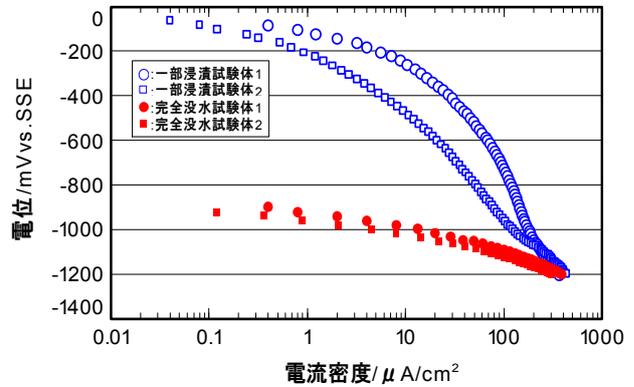


図-6 浸漬試験終了後の Pt カソード分極曲線

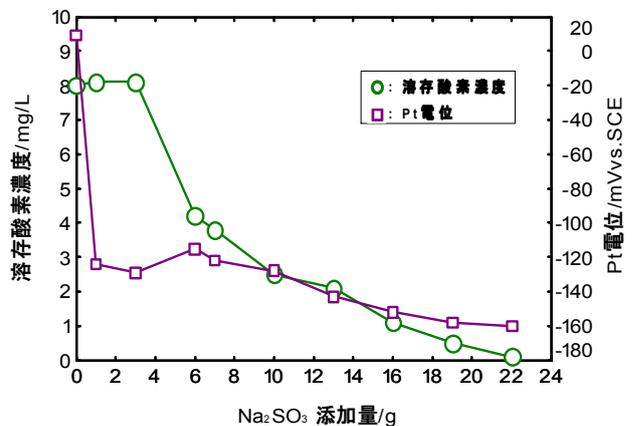


図-7 コンクリート模擬水溶液中における溶存酸素濃度と Pt 電位の関係

その原因を考察するために、完全没水試験体より得られた Pt 自然電位の定常値を、環境の pH を 12 とし て Fe の電位-pH 図²⁾上にプロットしたものを図-8 に示す。プロット値はそれぞれ Fe₃O₄/Fe₂O₃ または H₂/H⁺ の平衡電位近傍に位置したことから、Pt 表面上にこれらの酸化還元系が形成されたことによる電位の卑化現象であると推測した。Fe の酸化還元系の生成は鉄筋の腐食生成物、水素ガスは脱気環境下における腐食反応によって供給されたと考えられる。

このことから、Pt の自然電位変化では、脱気環境下の詳細な情報を得ることは困難と考え、2.2 項に示した水素電極法により溶存酸素の供給速度を推定する方法を検討した。

3.2 水素電極法による溶存酸素供給速度の推定

海水に浸漬したモルタル試験体中の Pt 板カソード分極曲線と、それに対応する水素電極法により測定された Pt 板の電位減衰曲線を対とし、それぞれの完全没水後の経時変化をまとめて図-9 に示した。

また、本試験はセメント硬化体の種類に関係なく適用の可否を判定する必要があることから、試験終了後のコンクリート一部浸漬試験体より得られたデータについても併記した。

図中にマークした点 (●) は、カソード分極曲線では評価した溶存酸素の拡散限界電流密度 (i_L)、電位減衰曲線では評価した水素電極が消失するまでに要した時間 (t_H) を表しており、それぞれ変曲点に相当する部分を当該の評価値とした。結果を表-6 に示す。

表-6 i_L と t_H

図中記号：試験体	i_L $\mu A/cm^2$	t_H sec
○：モルタル完全没水試験体 1 時間後	4.3	160
□：モルタル完全没水試験体 6 日後	0.79	1,340
◇：モルタル完全没水試験体 18 日後	0.16	21,000
△：モルタル完全没水試験体 26 日後	0.20	19,500
●：モルタル完全没水試験体 33 日後	0.20	40,500
▲：コンクリート一部浸漬試験体 1	110	4
×：コンクリート一部浸漬試験体 2	51	1

電位減衰曲線は電位差滴定における滴定曲線に類似していることから、 t_H は一定電気量のもとで生成された水素が拡散してくる溶存酸素によって消費されてしまうまでの時間と考えることができる。

この場合、 t_H は溶存酸素の供給速度に依存するパラメータと考えられることから、カソード分極曲線より評価

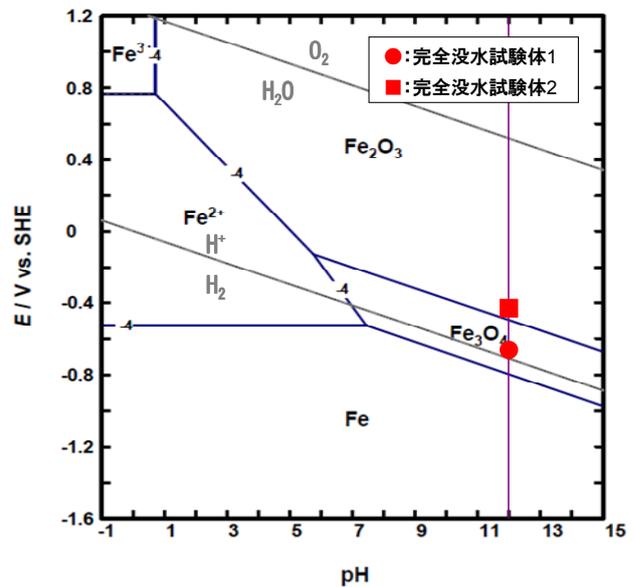
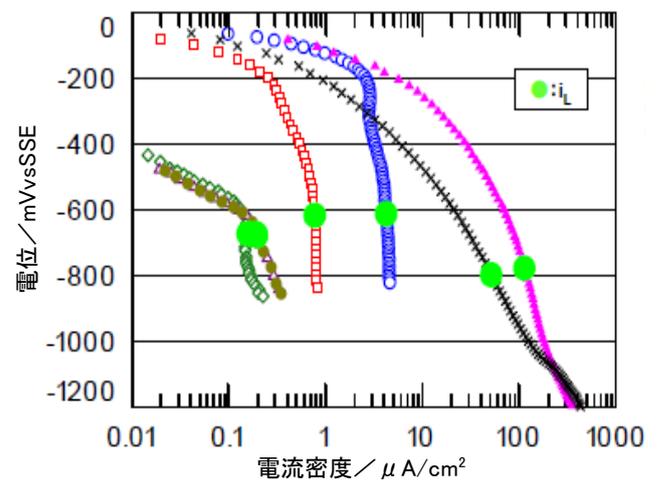
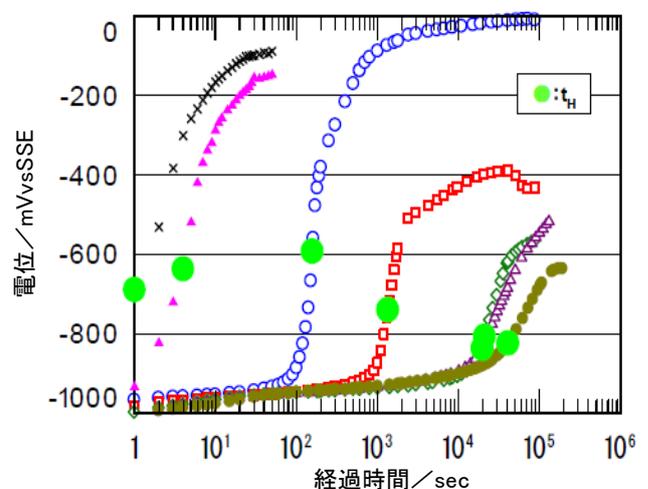


図-8 完全没水試験体中で測定された定常 Pt 自然電位の Fe の電位-pH 図上へのプロット



(a)カソード分極曲線



(b) 水素電極法(電位減衰曲線)

図-9 Pt のカソード分極曲線と水素電極法による電位減衰曲線

された i_L との関係調べると図-10 のようになる。

両者の関係は両対数軸上でほぼ直線の関係 (R^2 決定係数 0.9619) が得られたことから、コンクリート中の鉄筋近傍に、Pt 電極を埋設させて、水素電極法を適用することにより鉄筋表面に供給される溶存酸素の拡散速度を評価することが可能であることが分かった。

4. 水素電極法による電気防食管理の一例

干満帯等の湿潤環境で脱気の影響が懸念されるコンクリート構造物に対する電気防食において、水素電極法を取り入れた防食管理手法の一例を考察した。

復極量 100mV に対する電気化学的解釈は以下のように考えられる。鉄筋のアノード反応に対するターフェル勾配を自然腐食状態におけるものと同等と考え 60mV/decade とすると、電気防食によって 100mV の復極量が得られたことは、腐食速度が約 1/50 に抑制されていたことを意味する。

腐食している鉄筋のアノード反応に対するターフェル勾配は、通常 100mV/decade 以下であることから復極量 100mV 以上ということは、少なくとも防食率 90% 以上の電気防食が施されていると考えることができる。

今、コンクリート中鉄筋の一般的な腐食条件として腐食速度 20mA/m^2 、アノード反応のターフェル勾配を 100mV/decade と仮定する。この条件で 100mV シフトを十分な防食条件と考えるならば、図-11 に示すように、鉄筋の腐食速度を 2mA/m^2 以下、すなわち 1/10 以下に低減させることと同じ意味になる。防食率でいうならば 90% 以上ということになる。

本条件下における鉄筋の腐食速度（溶存酸素の拡散限界電流密度 i_L ）と必要分極量または復極量（腐食速度を 2mA/m^2 以下に低減させるために必要となるカソード分極量または復極量）の関係を図示すると図-12 のようになる。すなわち、溶存酸素の供給速度に応じて必要復極量は変化する。

例えば、溶存酸素の供給速度が 10mA/m^2 であれば復極量は 70mV 以上、 5mA/m^2 であれば復極量は 40mV 以上で、腐食速度を 2mA/m^2 以下に抑えることができ、従来の 100mV シフトに必ずしもこだわる必要はないと考えられる。

コンクリートが湿潤状態で溶存酸素の供給速度が小さい環境下では、腐食速度は十分に低下しているにもかかわらず 100mV 以上の復極が得られないという理由で、過剰な通電を余儀なくされる例は少なくない。過剰な通電は腐食に対しては安全側に機能すると考えがちであるが、陽極や配線、電源装置にかかる負荷も過剰になり、電気防食システムの老朽化を早めることにもなりかねない。溶存酸素の供給速度の小さい環境下では必要以上

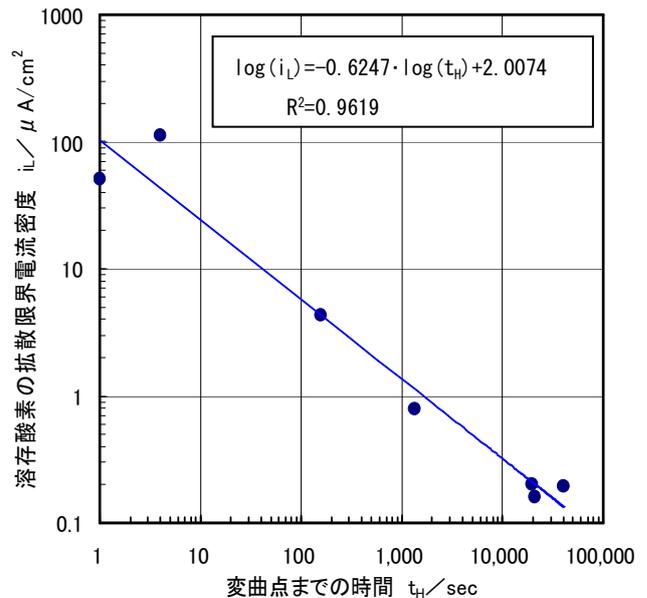


図-10 水素電極法における変曲点までの時間 t_H と溶存酸素の拡散限界電流密度 i_L の関係 (水素発生電流量 20mC/m^2 の場合)

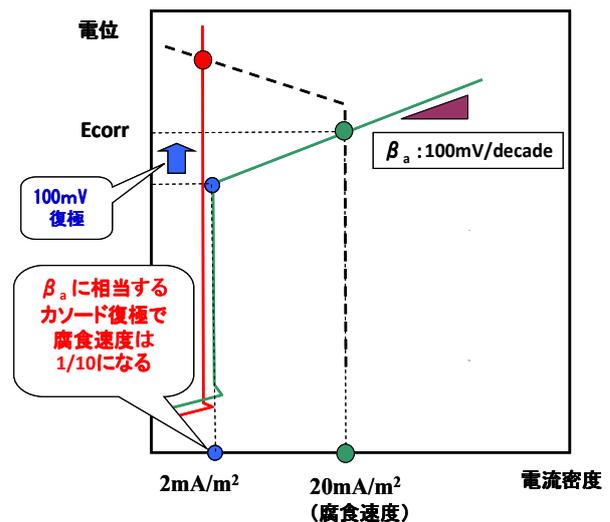


図-11 防食基準 100mV シフトの電気化学的解釈

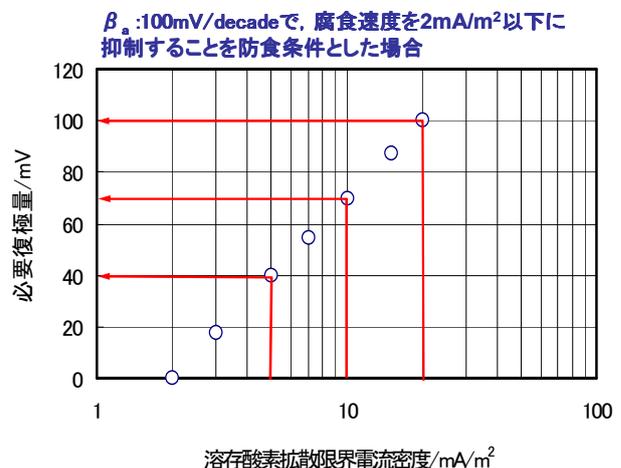


図-12 必要復極量と溶存酸素拡散限界電流密度の関係

に防食電流を流さないためにも本報告で提案したような水素電極法などにより溶存酸素の供給速度を把握した上での管理が必要と思われる。

5. まとめ

コンクリート中に埋設された Pt 電極の電気化学的特性を評価することにより、環境の溶存酸素濃度または溶存酸素の供給速度（拡散限界電流密度） i_L を評価することを試みた。

- (1) Pt の自然電位は、溶存酸素濃度の低下と共に卑方向（マイナス方向）に変化した。しかし他の条件、例えば鉄さびの付着などによっても変化するため、この値から具体的な溶存酸素濃度または溶存酸素の供給速度 i_L を評価することは困難であることが分かった。
- (2) Pt 表面にカソード電解等で一定量の水素ガスを発生させると、Pt は一時的に水素電極となり卑な電位を示した。カソード電解を停止すると、溶存酸素の供給速度 i_L に応じて水素が消費され、ある時間 t_H で急激に Pt 電位は貴化した。本報では、この電位の経時変化を電位減衰曲線と呼び、この曲線を得る試験方法を水素電極法と称した。そして、水素電極法より得られた t_H により、溶存酸素の供給速度 i_L が評価で

きることが分かった。水素電極法は実環境でも適用可能な評価技術として期待できる。

- (3) 溶存酸素の供給速度の小さい環境では、過剰な防食電流を流さないためにも、当該環境における溶存酸素の供給速度を把握した上での管理が必要と思われる。
- (4) 例えば、鉄筋近傍に照合電極の他に、微小な Pt 電極を設置しスイッチにより電気防食回路と On/Off できるようにしておく。電気防食適用時にはスイッチを Off とし、溶存酸素供給速度評価時のみスイッチ On にして Pt 電極のみに一定電流を通電して水素電極として機能させる。その後スイッチ Off し Pt 電位の経時変化から t_H を求めれば、溶存酸素の供給速度を求めることができ、新たな防食評価方法として期待できる。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリートライブラリー107 電気化学的防食工法設計施工指針(案)，丸善，pp91-92，2004.8
- 2) 例えば 腐食防食協会：腐食・防食ハンドブック，丸善，p7，2000.2