

# 論文 鋼材表面の環境改善を考慮した電気防食試験

大谷 俊介\*1・小林 浩之\*2・若林 徹\*3・望月 紀保\*4

**要旨:** モルタル中において腐食状態にある鋼材に対して異なる電流密度と間欠通電で電気防食を行った。防食基準である 100mV の復極量を得るために必要な防食電流密度  $i_p$  で通電した場合のみならず、 $i_p$  以下の小さな電流密度で継続的に通電した場合や  $i_p$  の間欠的な通電を行った場合においても経時的に耐食性が上昇し、復極量も大きくなった。また、鋼材表面の塩化物イオン濃度と電気防食による水酸化物イオン濃度の変化から耐食性が得られるまでの期間をシミュレートし実測値と比較を行った。

**キーワード:** 電気防食, 復極量, AC インピーダンス, 分極曲線, 電気防食シミュレーション

## 1. はじめに

コンクリートの電気防食基準は、鋼材の電位をマイナス方向に 100mV 以上変化させることとしている<sup>1)</sup>。そのため、鋼材の腐食状態によっては、防食基準を満足するための防食電流密度が大きくなる可能性がある。しかし、防食電流密度を大きくすることは、不経済であるばかりか、陽極充填モルタルなどの劣化や陽極材周りの水分枯渇による陽極性能の早期低下を招くことになる。

コンクリート中鋼材の腐食は、塩化物イオンと水酸化物イオンの濃度比  $Cl^-/OH^-$  に影響を受けると考えられている<sup>2)</sup>。電気防食は、カソード反応による鋼材表面の水酸化物イオン濃度の上昇や電気泳動による塩化物イオン濃度の低下機能を有するため、経時的に鋼材の耐食性は向上し、初期に比べて鋼材の電位変化量（復極量）も大きくなると考えられる。つまり、防食基準を満たすために大きな電流密度を必要とする場合においても、小さな電流密度による通電や断続的に通電と停止を繰り返す間欠通電でも鋼材表面の環境改善が図られ中・長期的に

は防食基準を満たすようになると考えられる。

このような考えに基づき電気防食による鋼材表面の環境改善を考慮した電気防食シミュレーション方法が提案されている<sup>3)</sup>。当該シミュレーションでは、鋼材表面における塩化物イオン濃度と電気防食による水酸化物イオンの濃度変化を評価し、 $Cl^-/OH^-$  が基準値以下になるまでの期間を算出し、初期の防食電流密度を決定している。本研究では、モルタル中において腐食状態にある鋼材に対して異なる電流密度と間欠通電で電気防食を行い、各通電条件における電気防食効果を検討し、その実測値と当該シミュレーションによる計算値を比較した。

## 2. 電気防食に関する試験方法

### 2.1 モルタル試験体

モルタル試験体は、普通ポルトランドセメントを使用して W/C=50%, S/C=2.5 とし、10kg/m<sup>3</sup> の NaCl を混入して 4 体作製した。ここで、10kg/m<sup>3</sup> の NaCl を混入したのは、塩化物イオン濃度が高いモルタル中の鋼材に対しても電気防食効果が得られるかを評価するためである。作製した試験体は、図-1 に示すように φ40mm×90mm の円柱とし、モルタルの下端から 50mm の位置に塩ビ管に埋設した φ13mm の丸鋼（供試面のみ海水中で 7 日間腐食）を設置した。打設後 24 時間で脱型し、材齢 14 日まで湿布養生した。

### 2.2 通電方法

電気防食試験に先立ちアノード電解により鋼材供試面を腐食させた。これは、事前に腐食させた鋼材を埋設したにもかかわらず腐食状態が軽微であったためである。ここで、アノード電解は任意のアノード電流を鋼材に印加することで、4 体の試験体の腐食状態が同程度になるように自然電位と AC インピーダンスをもとに調整した。

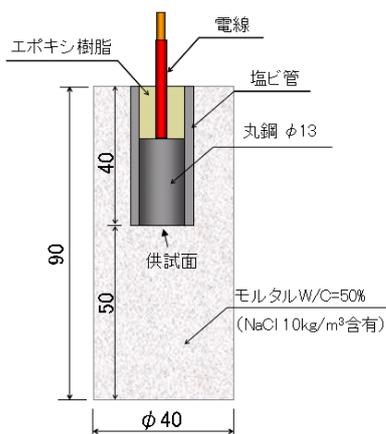


図-1 モルタル試験体

\*1 (株) ナカボーテック 技術研究所 博士 (工) (正会員)

\*2 (独) 港湾空港技術研究所 構造研究領域 材料研究チーム 修士 (工) (正会員)

\*3 (株) ナカボーテック 技術研究所 修士 (工)

\*4 (株) ナカボーテック 技術研究所 博士 (工)

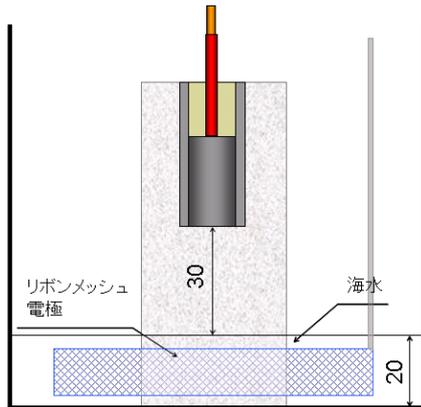


図-2 通電方法

表-1 通電条件

No.	通電条件	仕様
1	100mV シフト (203 mA/m <sup>2</sup> )	試験初期に 100mV カソード分極する電流密度で定電流通電
2	15 mA/m <sup>2</sup>	15 mA/m <sup>2</sup> で定電流通電
3	60 mA/m <sup>2</sup>	60 mA/m <sup>2</sup> で定電流通電
4	間欠通電 (226 mA/m <sup>2</sup> )	試験初期に 100mV カソード分極する電流密度で 8 時間通電, 16 時間停止を繰り返す間欠通電

鋼材を腐食させたモルタル試験体は、図-2 に示すように海水中に陽極としたリボンメッシュ電極とともに浸漬した。海水は、モルタル試験体の下端から 20mm までとすることで海水面から鋼材供試面までの距離を 30mm とした。通電期間中は、海水面が低下するため、イオン交換水を加えることで水位を保持した。また、モルタル試験体を設置した容器は、25℃に設定した水槽に入れることで試験環境を一定にした。

モルタル試験体の通電条件を表-1 に示す。No.1 の試験体は、自然電位から 100mV カソード分極する電流密度で定電流通電を行った。No.2 および No.3 の試験体は、鋼材表面積に対して 15 mA/m<sup>2</sup> および 60 mA/m<sup>2</sup> で定電流通電した。No.4 の試験体は、自然電位から 100mV カソード分極する電流密度で 8 時間通電、16 時間停止を繰り返す間欠通電を行った。いずれの試験体の電流密度も試験期間を通して変更しなかった。電位の測定は、海水中に設置した飽和 KCl 銀・塩化銀電極を用いて測定し、飽和硫酸銅電極基準 (CSE) に換算した。

### 2.3 測定項目

試験期間中は、鋼材のオン電位をロギングし、任意で鋼材のインスタントオフ電位を測定した。なお、間欠通電試験体のインスタントオフ電位は、各サイクルの通電

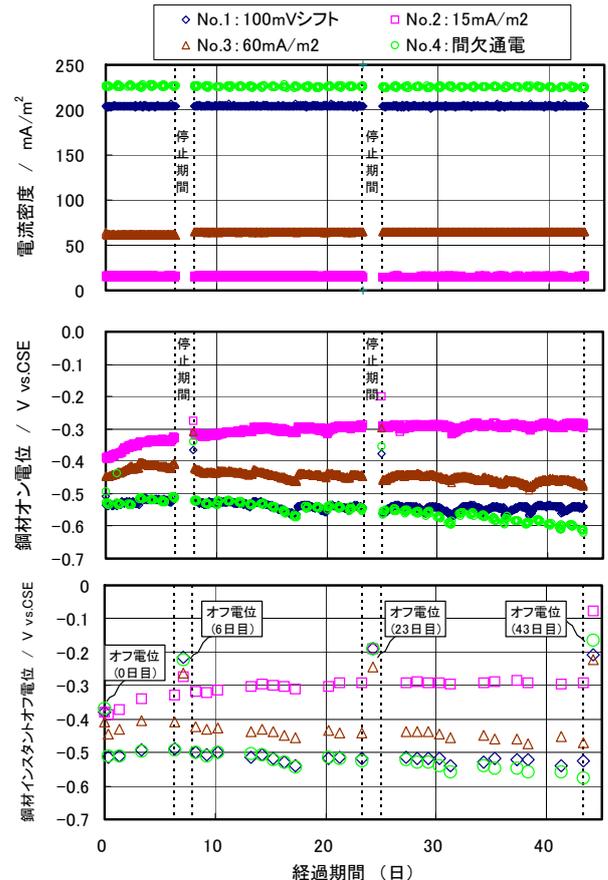


図-3 電流密度、鋼材オン電位、鋼材インスタントオフ電位の経時変化

7 時間目に測定した。試験開始から 6 日目、23 日目、43 日目には、全ての試験体の通電を停止し、約 20 時間経過後の復極量を測定した。また、通電試験前と復極量測定後には、鋼材の AC インピーダンス周波数特性とアノード・カソード分極曲線を測定した。AC インピーダンス周波数特性は、印加電圧±10mV、掃引周波数を 10kHz ~ 1mHz とした。分極曲線の測定は、20mV/min の掃引速度でオン電位を変化させたときのインスタントオフ電位と電流値を読み取った。

### 3. 電気防食に関する試験結果

各試験体の電流密度、鋼材のオン電位、鋼材のインスタントオフ電位の経時変化を図-3 に示す。No.1 の試験体は、初期の腐食状態で 100mV シフトさせるために 203mA/m<sup>2</sup> と大きな電流密度で通電を行った。間欠通電を行った No.4 の試験体においても、通電時には 100mV シフトさせるため 226 mA/m<sup>2</sup> の大きな電流密度で通電を行った。No.2 および No.3 の試験体においては、初期の腐食状態で 100mV シフトするような大きな電流密度での通電を行わず、一般的な防食電流密度である 15mA/m<sup>2</sup> とその 4 倍の 60mA/m<sup>2</sup> で通電を行った。

鋼材のオン電位およびインスタントオフ電位の図から、全ての試験体において通電6日目までは電位が上昇する傾向にあった。6日目以降は、No.1, No.3, No.4の通電

時の電位が低下する傾向にあったが、これはカソード反応による鋼材表面の溶存酸素供給速度の減少が影響していると思われる。なお、小さな電流密度で通電行っ

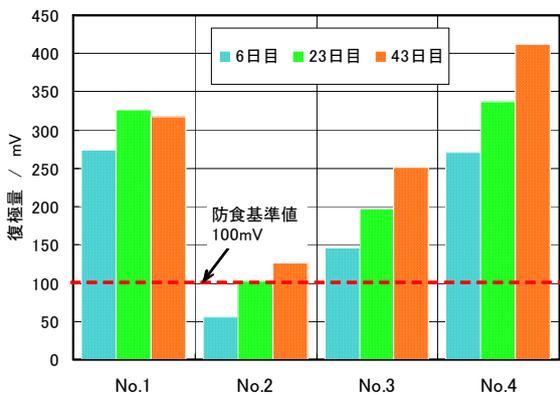


図-4 復極量の経時変化

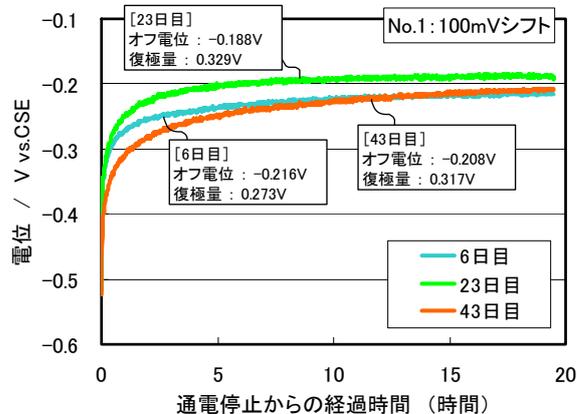
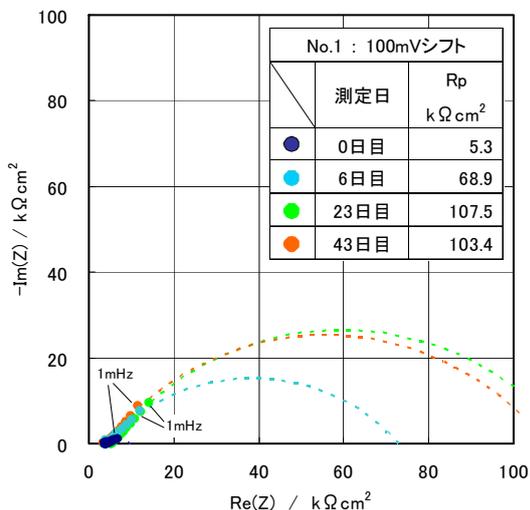
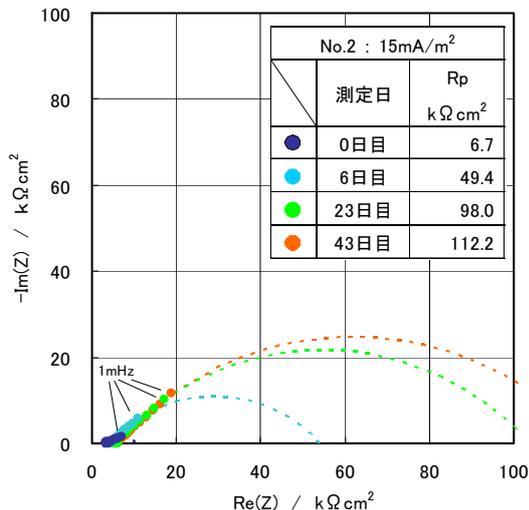


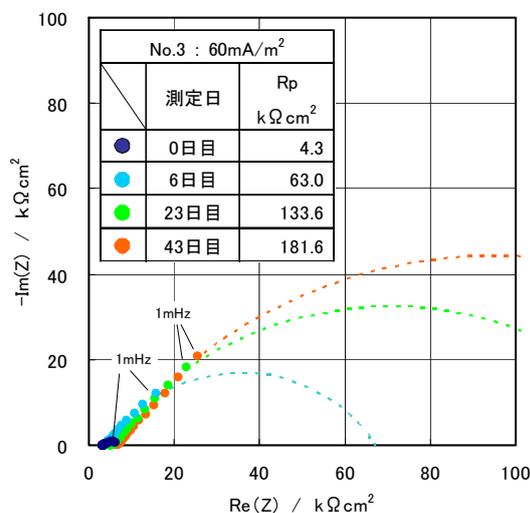
図-5 No.1 試験体の復極挙動



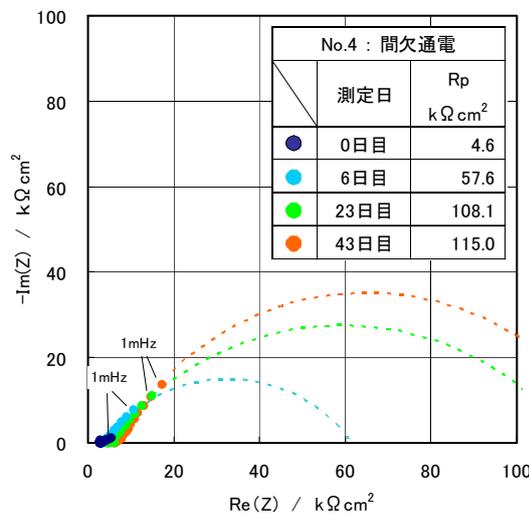
(a) No.1 : 100mV シフト



(b) No.2 : 15mA/m²



(c) No.3 : 60 mA/m²



(d) No.4 : 間欠通電

図-6 鋼材の AC インピーダンス周波数特性

No.2 の試験体は、電位の低下はなかった。

試験を開始してから 6 日目、23 日目、43 日目に通電を停止して約 20 時間経過後に測定した鋼材のオフ電位は、全ての試験体で経時的な上昇がみられた。

各試験体の復極量の経時変化を図-4 に示す。No.1 および No.4 の試験体の復極量は、6 日目で 250mV を越え、とくに間欠通電を行った No.4 はその後の増加量が多い。No.1 の試験体は 43 日目に復極量が減少した。No.3 の試験体においても、6 日目には防食基準である 100mV の復極量が得られ、その後も増加した。最も小さな電流密度で通電を行った No.2 の試験体は、6 日目の復極量が 55mV であったものの、23 日目には 102mV となり、防食基準を満たす結果となった。なお、これら復極量の増加は、オフ電位の上昇が影響したと考えられる。

復極量の減少が見られた No.1 試験体の通電停止後の復極挙動の変化を図-5 に示す。復極量が減少した 43 日目は、停止直後の電位上昇が緩慢となっており、約 20 時間経過しても電位が上昇傾向にある。通電停止後の電位上昇は、溶存酸素の供給速度に依存するため、大きな

電流密度による通電は、復極量の減少を招く恐れも考えられる。

復極後における鋼材の AC インピーダンスの周波数特性を図-6 に示す。各測定値は、CPE (Constant Phase Element) を取り入れたカーブフィッティングにより分極抵抗  $R_p$  を求めた。全ての試験体において、通電期間とともに分極抵抗が増加した。これは、小さな電流密度で通電を行った No.2 においても同様であり、43 日目には全ての試験体で分極抵抗が  $100k\Omega\text{cm}^2$  を超える結果となった。なお、本試験のようにモルタル中鋼材の AC インピーダンスの周波数特性は、計測上の制約から得られるデータが限られる。そのため、CPE によるカーブフィッティングの精度にも影響すると思われるが、後述する分極試験結果との比較から得られる分極抵抗値は概ね妥当であると考えている。

鋼材のアノード・カソード分極曲線の経時変化を図-7 に示す。全ての試験体においてカソード分極挙動の経時変化は小さいものの、アノード分極は増大し、不動態化が促進したと判断できる。これは、防食電流が供給され

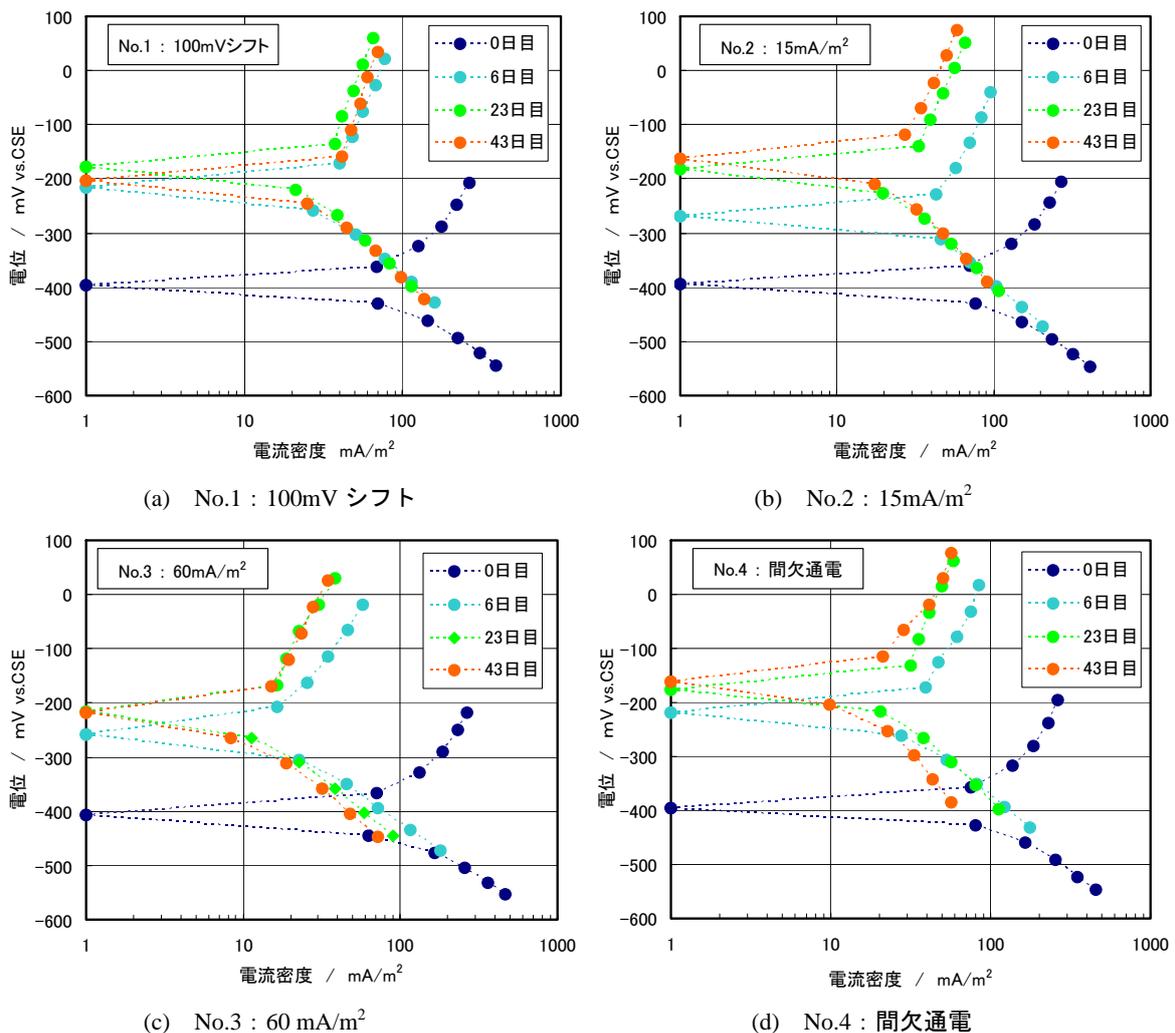


図-7 鋼材のアノード・カソード分極曲線の経時変化

表-2 シミュレーション条件

塩化物イオン濃度変化：

$$\frac{\partial C_{Cl^-}}{\partial t} = D_{Cl^-} \frac{\partial^2 C_{Cl^-}}{\partial x^2} + D_{Cl^-} \frac{zFE}{RT} \frac{\partial C_{Cl^-}}{\partial x} \quad (1)$$

pH 変化（鋼材位置）：

$$\frac{\partial C_{OH^-}}{\partial t} = D_{OH^-} \frac{\partial^2 C_{OH^-}}{\partial x^2} + D_{OH^-} \frac{zFE}{RT} \frac{\partial C_{OH^-}}{\partial x} + \frac{i}{zFd} \quad (2)$$

pH 変化（鋼材位置以外）：

$$\frac{\partial C_{OH^-}}{\partial t} = D_{OH^-} \frac{\partial^2 C_{OH^-}}{\partial x^2} + D_{OH^-} \frac{zFE}{RT} \frac{\partial C_{OH^-}}{\partial x} \quad (3)$$

ここで、  
 $x$ ：コンクリート表面からの距離  $t$ ：時間  
 $C_*(x,t)$ ：深さ  $x$  時間  $t$  におけるイオン種\*の濃度  
 $D_*$ ：イオン種\*の拡散定数  $erf$ ：誤差関数  
 $z$ ：荷電数  $F$ ：ファラデー定数  $R$ ：気体定数  
 $E$ ：環境電位勾配  $T$ ：絶対温度  
 $i$ ：防食電流密度  $d$ ：pH 定義層の厚み

<p>[ 試験体条件 ]</p> <p>かぶり <math>\delta</math> : 3 cm</p> <p>初期 <math>Cl^-</math> 濃度 : 6 kg/m<sup>3</sup></p> <p><math>D_{Cl^-}</math> : 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/sec</p>
<p>[ 電気防食条件 ]</p> <p><math>i</math> : 各試験体の電流密度</p> <p><math>\rho</math> = 13500 <math>\Omega</math>cm</p> <p><math>E = i\rho\delta</math> として計算</p> <p><math>D_{OH^-}</math> = 3×10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/sec</p> <p><math>d</math> = 0.05 cm</p> <p>初期 <math>OH^-</math> 濃度 : 鋼材位置 10<sup>-7</sup>M          鋼材位置以外 10<sup>-2</sup>M</p> <p>T = 298K</p>

ることによる鋼材表面の pH の上昇と  $Cl^-$  濃度の低下といった鋼材表面の環境改善による効果であると推測される<sup>4)</sup>。また、この結果から前述したオフ電位の上昇は不動態化に起因したことは明らかである。

本実験の結果では、全ての試験体で通電によって不動態化が促進され、分極抵抗が増大した。これは、小さな電流密度で通電した場合や間欠通電を行った場合においても同様であることから、100mV シフトさせるために大きな電流密度で通電するのではなく、鋼材表面の環境改善を考慮した電気防食の運用が可能であると考えられる。

4. 環境改善を考慮した電気防食シミュレーションと実験値の比較

4.1 電気防食シミュレーション方法

本実験で得られた結果を電気防食による鋼材表面の環境改善を考慮したシミュレーション結果と比較した。ここで用いたシミュレーション法は、電気防食により経時的に変化する鋼材表面の塩化物イオン濃度と pH 変化を塩化物イオンは式(1)、pH は式(2)、式(3)の微分方程式を差分方程式に変換して計算し、塩化物イオンと水酸化物イオンの濃度比 ( $Cl^-/OH^- = r_{ce}$ ) が基準値 ( $r_{crit}$ ) 以下になるまでの期間 ( $t_a$ ) を推定しようというものである<sup>3)</sup>。

本実験におけるシミュレーション条件を表-2 に示す。かぶり  $\delta$  は、海水面から鋼材表面までの距離とした。評価すべき各イオンの初期条件は、塩化物イオン濃度 6 kg/m<sup>3</sup> (NaCl 10kg/m<sup>3</sup> 相当量) とし、水酸化物イオン濃度は、鋼材位置において腐食による pH の低下を考慮して

10<sup>-7</sup>M、鉄筋位置以外において 10<sup>-2</sup>M とした。抵抗率  $\rho$  は、AC インピーダンスの周波数特性から得られた実測値の平均をかぶり  $\delta$  で除して求めた。また、 $r_{ce}$  は従来モル比として定義されているため、塩化物イオン濃度のモル比への換算が必要となるが、水溶液環境において孔食電位が出現する  $Cl^-$  2000ppm が腐食発生限界濃度である 1.2kg/m<sup>3</sup> に相当<sup>5)</sup>するものとし、試験体条件である初期塩化物イオン濃度 6kg/m<sup>3</sup> は、 $Cl^-$  10000ppm として計算した。

本検討では、 $r_{ce}$  の基準値  $r_{crit}$  を 1 および 2 に設定することで各電流密度における  $r_{ce} < 1$  および  $r_{ce} < 2$  になるまでの時間  $t_a$  を求めた。なお、 $r_{ce} < 1$  は、鋼材の分極抵抗  $R_p$  が 100k  $\Omega$ cm<sup>2</sup> 以上の状態にあることを想定している<sup>3)</sup>。

4.2 シミュレーション結果

本実験の通電条件においてシミュレーションした場合の  $r_{ce}$  の経時変化を図-8 に示す。 $r_{ce} < 1$  を満たすまでの期間  $t_a$  は、No.1 の通電条件では 2 日、No.2 では 80 日、No.3 では 7 日、No.4 では 6 日となり、 $r_{ce}$  は電流密度が大きいほど早期に低下することになる。また、本実験で最も小さな防食電流密度である 15mA/m<sup>2</sup> においても短期間で環境改善がなされることを示している。

同シミュレーション条件において基準値  $r_{crit}$  を満たすまでの期間と電流密度の関係を図-9 に示す。 $r_{crit}$  には、1 の場合と 2 の場合の 2 通りの関係を示した。また、図中には本実験における各試験体の鋼材の分極抵抗  $R_p$  が 100k  $\Omega$ cm<sup>2</sup> を超えた時点の通電期間の実測値と No.2 および No.3 の試験体の復極量が 100mV を超えた時点の通電期間の実測値をプロットした。なお、間欠通電を行った No.4 の電流密度は、226 mA/m<sup>2</sup> において 8 時間/日の

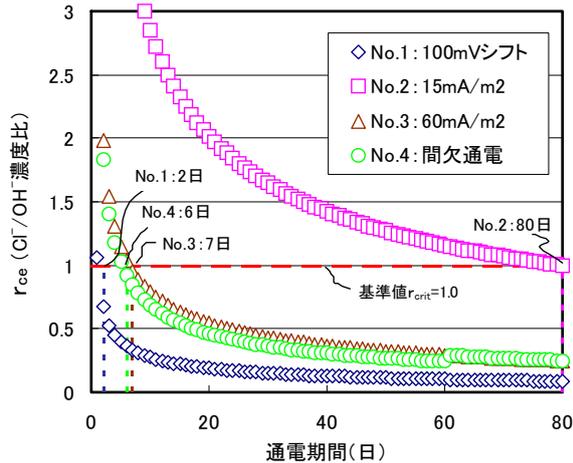


図-8 各通电条件における  $r_{ce}$  の経時変化

通电であったことから、1日当りの平均電流密度に換算した  $73.5 \text{ mA/m}^2$  を用いた。

分極抵抗  $R_p$  による評価を行った実測値は、シミュレーションによる計算値との誤差がやや大きい。これについては、シミュレーション条件の設定値を高度化するなどの改善が必要であると判断される。しかし、復極量による評価を行った実測値は、計算値と近似している。とくに  $r_{crit}=2$  としてシミュレートした計算値に近い。このことは、本シミュレーションは防食基準である  $100\text{mV}$  の復極量を得るための電流密度とその通电期間の予測に対しても適用できる可能性がある。実構造物では、復極量による防食管理が行われることが多いことから、復極量の予測ができることは、今後の電気防食設計に有用であると考えている。しかし、本実験では実測データ数が少ないため、今後はサンプル数および試験条件を増やして妥当性を評価する必要がある。また、本実験では、鋼材の供試面を小さくして、均一に防食電流を流入させているため、実際の構造物における防食電流の不均一さや酸素の拡散などの影響をどのように補正するかといった検討は今後の課題である。

## 5. まとめ

モルタル中において腐食状態にある鋼材に対して異なる電流密度と間欠通电で電気防食を行い、各通电条件における電気防食効果を検討した。また、実測値と鋼材表面の環境改善を考慮したシミュレーションによる計算値と実測値を比較した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 初期の腐食状態が激しい場合においても  $100\text{mV}$  シフトするような大きな電流密度での通电を行わず、小

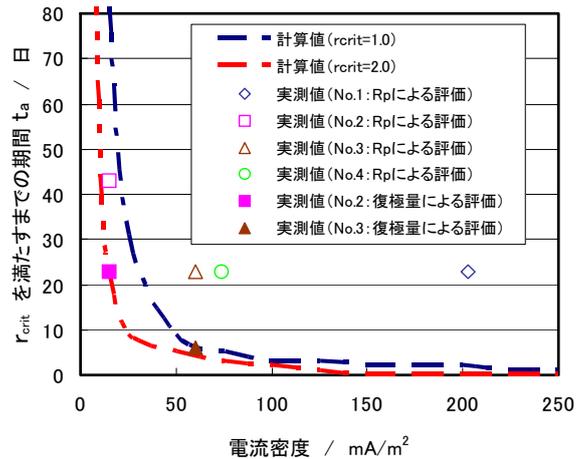


図-9  $r_{crit}$  を満たすまでの期間  $t_a$  と電流密度の関係

さな防食電流密度や間欠通电を行った場合においても経時的に鋼材の復極量と分極抵抗が増加した。

- (2) 大きな電流密度における通电は、溶存酸素供給速度の減少から復極量の減少を招くことが考えられた。
- (3) 電気防食により経時的に変化する鋼材表面の塩化物イオン濃度と pH 変化を差分法により評価し、塩化物イオンと水酸化物イオンの濃度比  $r_{ce}$  ( $=\text{Cl}^-/\text{OH}^-$ ) が基準値以下になるまでの期間をシミュレートしたところ、計算値と分極抵抗による評価を行った実測値とは誤差があった。
- (4)  $100\text{mV}$  の復極量が得られるまでの期間は、当該シミュレーションにより鋼材表面の環境が  $r_{ce} < 2$  になるまでの期間と近似した。

## 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), 2001.11
- 2) 小林豊治, 米沢敏男, 出頭圭三：鉄筋腐食の診断, 森北出版株式会社, 1993.5
- 3) 小林浩之, 審良善和, 山路徹, 濱田秀則, 若林徹, 望月紀保：鉄筋表面の環境改善を考慮したコンクリート中鉄筋のカソード防食設計について, 第 58 回材料と環境討論会, pp.217-220, 2011.9
- 4) 望月紀保：コンクリート中鉄筋のカソード防食について, 材料と環境, 59, pp.121-128, 2010.4
- 5) 雨宮佑太, 福手勤, 望月紀保：コンクリート中鉄筋の電気防食効果評価基準に対する考察, 材料と環境 2008 講演集, pp.297-300, 2008.5