

# 論文 酸素濃淡電池によるコンクリート中鋼材の腐食特性と電気防食効果に関する研究

大谷 俊介<sup>\*1</sup>・小林 浩之<sup>\*1</sup>・篠田 吉央<sup>\*2</sup>・望月 紀保<sup>\*3</sup>

**要旨**：RC 構造物の一部が水中に没する場合の鋼材の腐食特性と電気防食効果を検討した。試験では、上下に分割した鋼材を埋設したモルタル試験体を作製し、試験体の下半分を海水に浸漬することによる自然腐食特性、酸素濃淡電池による腐食特性、電気防食による防食効果を鋼材電位や分極特性から評価した。その結果、海水中に位置する鋼材は、自然腐食速度は小さいものの酸素濃淡電池のマクロアノードとなるため、無視できない腐食速度となる。本マクロセル腐食は、電気防食により小さな防食電流で抑制できた。

**キーワード**：酸素濃淡電池腐食、電気防食、鋼材電位、マクロセル電流、鋼材の分極特性

## 1. はじめに

主たる酸化剤を溶存酸素と考えた場合、鋼材は酸欠により腐食速度が低減するといわれている。これは RC 構造物中の鋼材についても同様であり、長年海水中にあったコンクリート中の鋼材がほとんど腐食していなかったことが確認されている<sup>1)</sup>。しかし、RC 構造物の一部が水中に没した場合、構造物は水面を境に環境の異なる気相部と液相部に分離される。このとき、環境が分離された鋼材間において液相部の鋼材をマクロアノードとする酸素濃淡電池が形成される可能性が考えられる。筆者らはコンクリートを模擬した水溶液を用いて酸素濃淡電池によって鋼材のマクロセル腐食が生じるかについて検討を行ってきた<sup>2)</sup>。その検討では、マクロセル電流は環境中の塩化物イオン濃度とマクロカソードへの溶存酸素の供給速度の上昇に伴い増加し、高アルカリ性の環境下においても酸素濃淡電池による腐食が生じることを確認している。また、実構造物において腐食が顕在化した事例<sup>3)</sup>では、海水で満たされた土中の RC 製トンネルのコンクリート厚さ方向の鉄筋間においてマクロセル腐食が生じたことが報告されている。同様な現象を数値モデルによる検討した結果では、腐食は経年的に進行するといった報告もある<sup>4)</sup>。一方で、海洋環境下で RC 柱を用いて深度方向の鋼材の腐食傾向を調べた検討<sup>5)</sup>では、環境抵抗が高いコンクリートでは、港湾鋼構造物に見られるような海水面下での鋼材の集中腐食は生じず、酸素濃淡電池によるマクロセル腐食は軽微であるといった実験結果が示されている。このように、RC では供用される環境や条件によって酸素濃淡電池によるコンクリート中鋼材の腐食状態は異なるように思われる。そこで本研究では、一部が水中に没するコンクリート中鋼材の劣化特性を把握するため上下に分割した鋼材を埋設したモルタル試験

体を用いた検討を行った。検討では、モルタル試験体の下半分を海水に浸漬した条件において上下鋼材の自然腐食特性と上下鋼材を電氣的に導通させることで生じる酸素濃淡電池に起因する鋼材腐食特性、酸素濃淡電池が生じる条件に電気防食を適用した場合の挙動を調べた。

## 2. 試験方法

### 2.1 モルタル試験体

モルタル試験体の形状を図-1 に示す。モルタル試験体は、Φ50mm の円柱供試体の上下に同一供試面積のみがき丸鋼 (Φ13mm, SS400, 供試面積 10.2 cm<sup>2</sup>) を 20mm 離して埋設する形状とし、3 体作製した。試験体のかぶり厚さは 18.5mm とした。モルタルは W/C=50% で作製し、Cl<sup>-</sup>=3.6kg/m<sup>3</sup> (NaCl=6kg/m<sup>3</sup>) を混入させた。作製したモルタル試験体は、14 日間の湿布養生後に試験に供試した。

### 2.2 試験条件

試験条件を図-2 に示す。モルタル試験体は、個別の容器に入れ、試験体の下半分の高さまで海水に浸漬させた。各試験体の容器は、25℃に保持した恒温水槽に入れた。(a)の短絡なし試験体は、大気および海水中環境における鋼材の自然腐食状態を検討するための試験体であり、上下の鋼材を電氣的に導通させずにマクロセル腐食の影響がない条件とした。(b)の短絡試験体は、酸素濃淡電池によるマクロセル腐食を考慮した試験体であり、上下鋼材はスイッチを介して短絡させた。(c)の電気防食試験体は、酸素濃淡電池によるマクロセル腐食が生じる条件において鋼材を電気防食した場合の効果の評価する試験体とした。電気防食は、海水中に陽極として白金めっきチタン線を設置し、直流電源装置を用いて鋼材の電位を-850mV vs.CSE (-780mV vs.SWE : Ag/AgCl/海水) に保持する定

\*1 ナカボーテック 技術研究所 博士(工) (正会員)

\*2 ナカボーテック 技術研究所 (正会員)

\*3 ナカボーテック 技術研究所 博士(工)

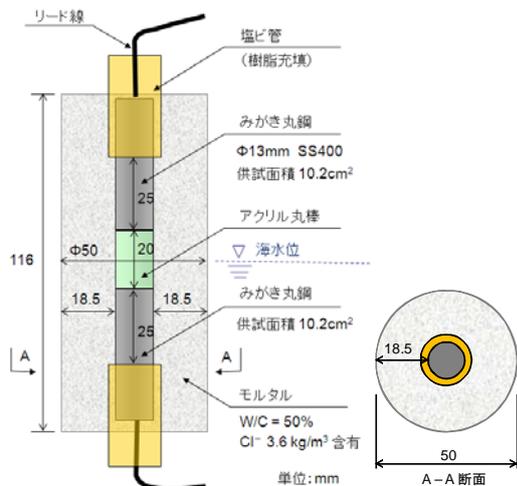


図-1 モルタル試験体

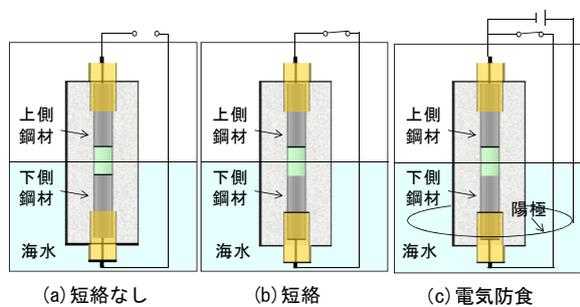


図-2 試験条件

電位通電を行った。

### 2.3 測定項目

#### (1) マクロセル電流

短絡と電気防食の両試験体では、上下の鋼材間に入り出す電流値を測定した。電流は無抵抗電流計を用いて測定し、下側鋼材がマクロアノードとなる場合にプラス表示するように計測した。電気防食試験体では、陽極からの防食電流も合わせて測定した。

#### (2) 鋼材電位

短絡なし試験体では、上下鋼材の自然電位を測定した。短絡と電気防食試験体では、上下鋼材を短絡した状態の電位を測定した。また、定期的に短絡および通電を切断し、24時間後のオフ電位を測定した。電位は、飽和 KCl 銀・塩化銀電極 (SSE) を海水中に入れて測定した。本報告では、飽和硫酸銅電極 (CSE) に換算して表記する。

#### (3) 分極特性

短絡なし、短絡、電気防食試験体では、鋼材のアノードおよびカソード分極試験を実施した。短絡、電気防食試験体では、短絡および通電を切り、復極させたそれぞれのオフ電位から分極試験を行った。分極試験は、海水中に設置した白金めっきチタン線を対極とし、段階的に電流を大きくした際のインスタントオフ電位を計測した。

電位は、飽和 KCl 銀・塩化銀電極を海水中に入れて測定し、上下鋼材で分極試験方法を統一した。

#### (4) 腐食状態の確認

試験終了後にモルタル試験体から鋼材を取り出し、腐食減量を測定した。

### 3. 試験結果

#### 3.1 短絡なし試験体の腐食特性

##### (1) 鋼材電位の変化

短絡なし試験体の鋼材自然電位の経時変化を図-3に示す。上下の鋼材ともに、試験開始初期に電位が低下したが、その後は上側鋼材の電位のみが低下傾向にあった。140日を超えた頃からは、下側鋼材の電位も大きく低下した。上下鋼材ともに低下後の電位は、 $-600\text{mV vs. CSE}$ 程度であった。

##### (2) 分極特性の変化

短絡なし試験体の上下鋼材の分極特性を図-4に示す。上側鋼材は試験開始から電位が低下したことと82日目および144日目は0日目に比べてアノード分極の勾配が小さくなる復極挙動が認められたことから腐食傾向にあることが分かる(図中の▲で表示)。下側鋼材は、経時的な電位の低下が見られるもののアノード特性の変化は明確ではない。上下鋼材の144日目のカソード分極特性を比較した場合、上側鋼材に比べて下側鋼材のカソード分極が大きい(図中の▼で表示)。

上下鋼材の分極抵抗の経時変化を図-5に示す。ここで鋼材の分極抵抗は、各試験体の自然電位またはオフ電位からアノード、カソード方向に数十 mV 分極させたときの電位と電流の関係を直線近似した傾きから算出した。

短絡なし試験体は、上側鋼材の分極抵抗が時間の経過とともに低下したが下側鋼材の分極抵抗の大きな低下はなかった。この結果より、短絡なし試験体の上側鋼材の自然電位の低下は、腐食に起因するものと推測される。一方で、下側鋼材の電位低下要因は、経時的に溶存酸素供給速度が低下しカソード分極が大きくなったことが影響したと推測されるが、大幅な電位低下が140日以降となったことについては、腐食速度が小さかったことが影響したと考えられる。

##### (3) 上下鋼材を短絡させた場合の挙動の推定

本試験体を短絡させた場合、その挙動は、後述する短絡試験体とは逆の挙動(上側鉄筋がマクロアノード、下側鉄筋がマクロカソード)となる。しかし、この挙動が定常化するとは考えがたく、早期に短絡試験体と同様の挙動(上側鉄筋がマクロカソード、下側鉄筋がマクロアノード)に移行すると思われる。酸素濃淡電池によるマクロセルが定常的に進展するためには、①マクロカソードにおける十分な酸化剤の確保(高電位の維持)、②マク

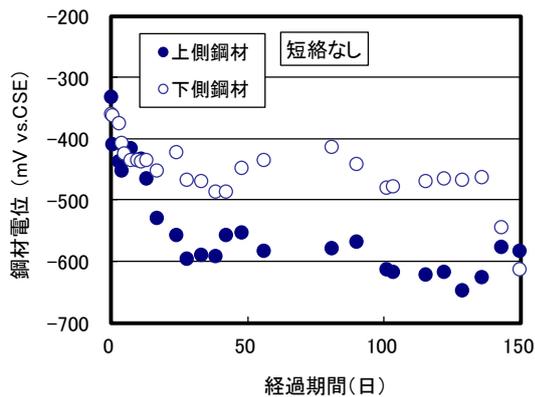


図-3 鋼材自然電位の変化（短絡なし試験体）

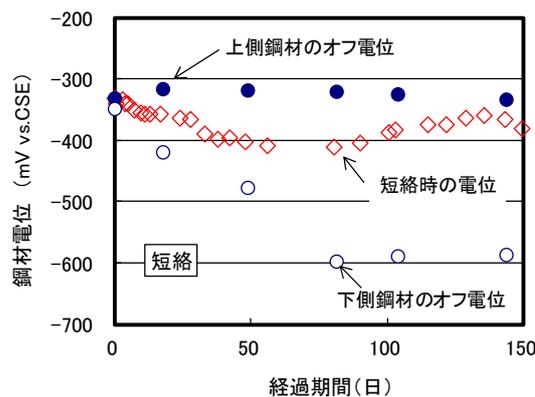


図-6 鋼材電位の変化（短絡試験体）

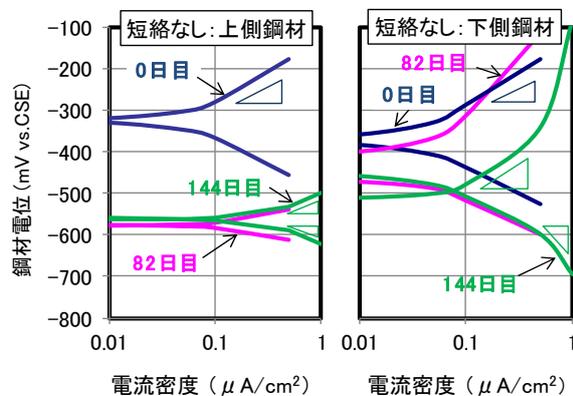


図-4 分極特性（短絡なし試験体）

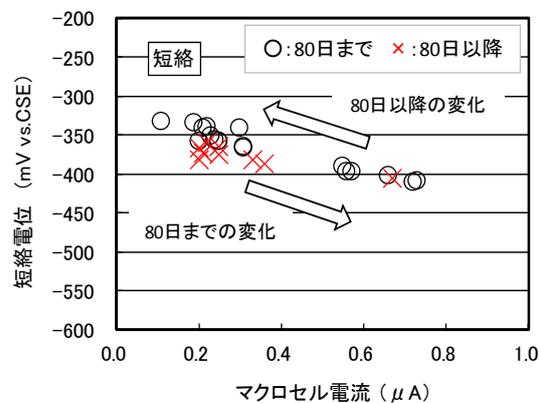


図-7 短絡電位とマクロセル電流の関係

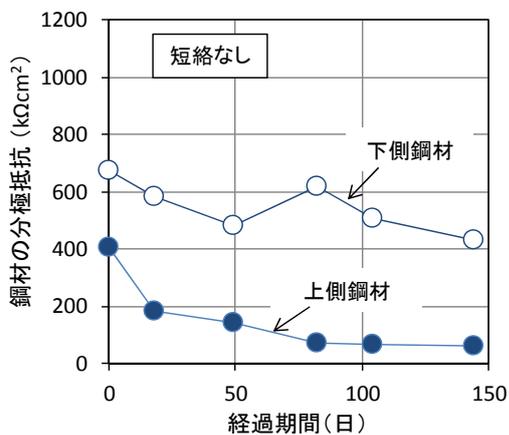


図-5 鋼材の分極抵抗の変化（短絡なし試験体）

ローアノードにおける酸欠状態の確保（低電位の維持）が不可欠である。本系の場合、仮に下側鋼材がマクロカソードとなった場合、①の条件を保持することは困難であり、上側鋼材がマクロアノードとなった場合も②の条件を保つことは困難と考えられる。異なる環境における鋼材単独の電位比較のみで短絡状態の定常挙動を評価する際には注意が必要であることを示す一例であると考えている。

### 3.2 短絡試験体の腐食特性

#### (1) 鋼材電位、マクロセル電流の変化

短絡試験体の鋼材電位の変化を図-6に示す。上下鋼材の短絡電位は、試験初期から80日頃までは低下傾向にあったが、それ以降は上昇に転じた。短絡切断24時間経過後のオフ電位は、上側鋼材では試験期間を通して大きな変動はなかったものの下側鋼材では80日頃までに明確な低下挙動を示し、その後-600mV vs.CSE程度の電位で安定した。なお、短絡試験体の下側鋼材のオフ電位の低下速度は、3.1で述べた短絡なし試験体の下側鋼材の低下速度よりも速く、鋼材表面の腐食やその反応にともなう鋼材表面の溶存酸素濃度の低下が生じやすいものと思われた。

短絡電位とマクロセル電流の関係を図-7に示す。マクロセル電流は、プラスの値を示したことから、下側鋼材がマクロアノードで上側鋼材がマクロカソードとなっていた。これは、下側鋼材が上側鋼材に比べて低電位であることが原因であり、モルタル試験体においても酸素濃淡電池腐食が生じることを示唆している。短絡電位とマクロセル電流の関係は、80日頃までは短絡電位の低下に

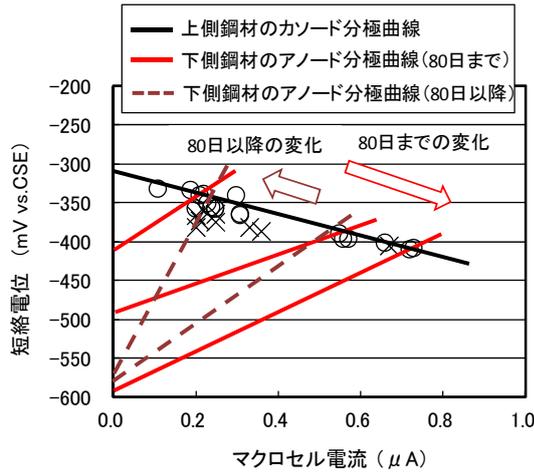


図-8 分極挙動の変化（短絡試験体）

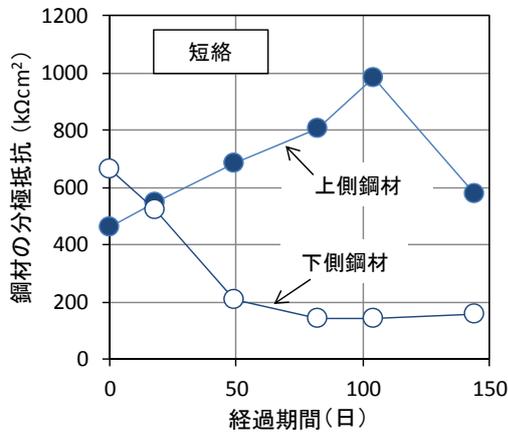


図-9 鋼材の分極抵抗の変化（短絡試験体）

ともないマクロセル電流が増加する右下がりの挙動を示し、80日以降は左上がりの挙動を示した。

(2) 分極特性の変化

短絡試験体の分極特性の概念図を図-8に示す。短絡電位とマクロセル電流は、マクロカソードのカソード分極特性、マクロアノードのアノード分極特性および極間抵抗に依存して変化するが、本試験では、極間抵抗によるオーム損（IRドロップ）が非常に小さかったことから、マクロカソードである上側鋼材のカソード分極曲線とマクロアノードである下側鋼材のアノード分極曲線の交点で表すことができる。図-7に示される短絡電位とマクロセル電流の関係図は、まさにこの交点に対応することから、この交点と図-6に示されるオフ電位を結んだ直線は、上側鋼材および下側鋼材それぞれのカソード分極曲線、アノード分極曲線を直線近似した線と考えることができる。図-8はその概略図であるが、上側鋼材のオフ電位は試験期間を通して一定の値を示したため、カソード分極特性の経時変化はなかったものと考えられる。一方で下側鋼材は、80日までのマクロセル電流の増加とともにオ

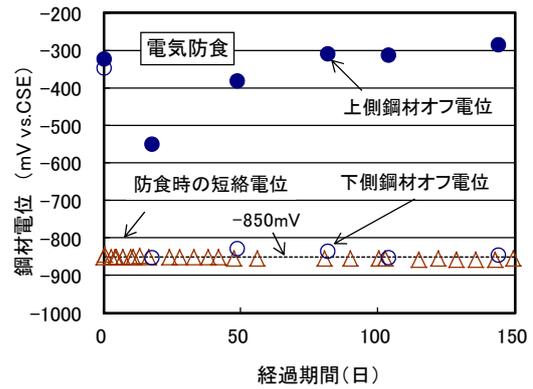


図-10 鋼材電位の変化（電気防食試験体）

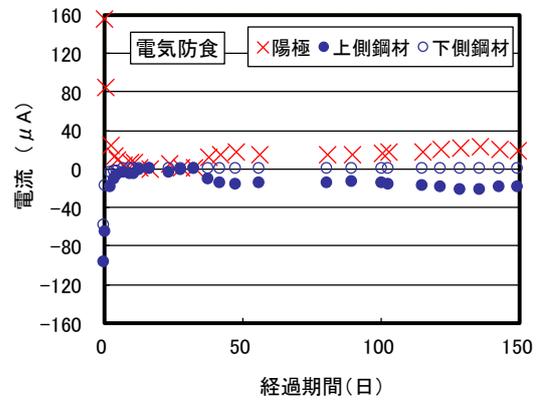


図-11 電流の変化（電気防食試験体）

フ電位が低下し、80日以降はオフ電位が一定のままマクロセル電流が低下する挙動を示したことから、80日まではアノード復極挙動を示し、80日以降は分極増大挙動を示したと考えることができる。つまり、酸素濃淡電池によるマクロセル腐食は、マクロアノードの分極特性によって支配されることを示唆している。

上下鋼材の分極抵抗の経時変化を図-9に示す。短絡試験体は、上側鋼材の分極抵抗が時間の経過とともに上昇する傾向にあり、下側鋼材の分極抵抗が低下する挙動を示した。上側鋼材は、電流が流入することで腐食環境が抑制方向、下側鋼材は促進方向に作用していることが伺える。なお、本試験では80日以降に腐食の進行が低下する挙動を示したが、腐食の進展がこのまま停止すると考えることは、過去の腐食事例から考えても早計と思われる。再現性の確認と現象の特定は今後の課題と考えている。

3.3 電気防食試験体

(1) 鋼材電位、電流の変化

電気防食試験体の鋼材電位の経時変化を図-10に示す。電気防食は、上下鋼材の短絡時のオン電位を-850mV vs. CSEに保持する定電位通電を行った。この電位は、海

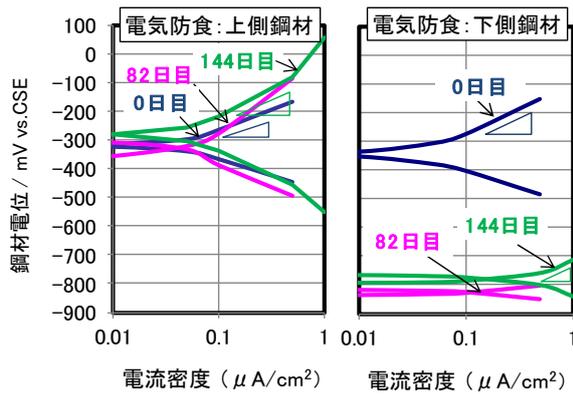


図-12 分極特性 (電気防食試験体)

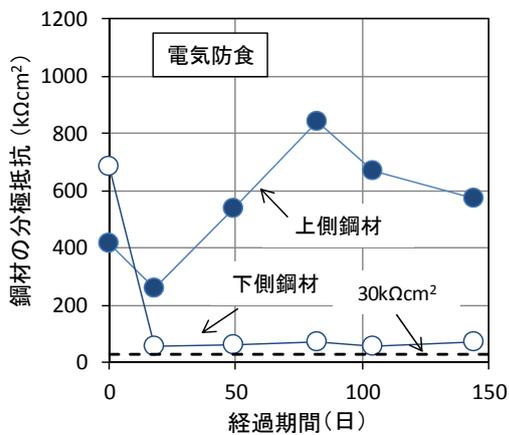


図-13 鋼材の分極抵抗の変化 (電気防食試験体)

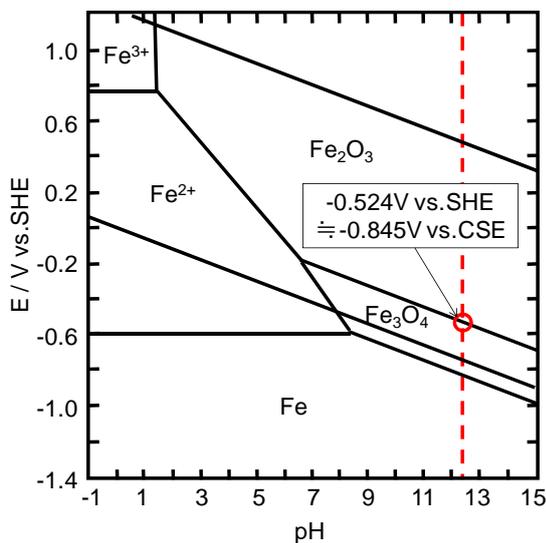


図-14 不動態皮膜の還元電位

水中鋼材の防食電位をもとにした。図中には、通電及び短絡を切断して24時間後のオフ電位も併せてプロットした。上側鋼材のオフ電位は、17日目以降上昇する傾向にあった。これは、モルタル試験体の湿潤状態の変化や防食電流の供給により腐食環境が改善された結果である

と思われる。一方で、下側鋼材のオフ電位は復極せず低い電位を示した。下側鋼材は、海水に没しているために溶存酸素の供給速度よりも電気防食のカソード反応による溶存酸素の消費速度の方が大きく酸欠状態になった結果であると思われる。

陽極および上下鋼材の流出電流の経時変化を図-11に示す。ここでは流出する電流をプラスで表示し、流入する電流をマイナスで表示した。陽極から流出した防食電流は、上下の両鋼材に流入した。通電初期には、短絡電位を-850mV vs.CSEに保持するための防食電流は155μAと大きかったものの通電を開始してから5日目には10μAに低減した。その後の防食電流は15~20μA程度で推移した。下側鋼材への流入電流は、5日目以降0μAを示し、防食電位に保持するための防食電流が必要ない状態になった。そのため、防食電流のほとんどが上側鋼材へ流入したことになる。上下鋼材を防食電位にするための防食電流密度は、上下の鋼材面積をもとに求めると0.7~1.0μA/cm²となり、一般的な海水中の鋼構造物の防食電流密度(10μA/cm²)に比べて小さな値であった。なお、実構造物への電気防食は、海水中の鋼材にアルミニウム合金陽極を設置するのが経済的であるが、水面より上部の鋼材への防食電流の到達距離によって陽極の消耗速度が異なることを考慮する必要がある。

## (2) 分極特性の変化

電気防食試験体の上下鋼材の分極特性を図-12に示す。上側鋼材のアノード分極の傾きは、0日目に比べて82日目以降大きくなっており、電気防食によって腐食環境が改善されたものと思われる。下側鋼材は、82日目以降電位が低下し、ターフェル勾配も高電流密度側に現れるといった腐食が進行したような挙動を示した。

上下鋼材の分極抵抗の経時変化を図-13に示す。電気防食試験体では、上側鋼材の分極抵抗が経時的に上昇傾向を示したが下側鋼材の分極抵抗は初期から大きく低下した。上側鋼材は、短絡試験体と同様、防食電流により鋼材の腐食環境が低腐食性に改善されている傾向を示している。一方、下側鋼材の大幅な分極抵抗の低下は、通電オフ後も酸欠および脱不動態化状態が維持されていることを示す挙動と考えられる。図-14は、鉄の電位-pH図を示したものであるが、鋼材表面のpHを12.5とした場合にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ヘマタイト)とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(マグネタイト)の境界電位は-845mV vs.CSEとなる。つまり電気防食によって-850mV vs.CSE以下に電位を保持することは不動態皮膜であるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に還元されることとなる。そのため、図-12の高電流密度域においてアノード分極のターフェル勾配が現れ、図-13に示したように分極抵抗が小さくなったものと考えられる。なお、コンクリート環境の場合、通常、鋼材の腐食形態は局部腐食であるが、

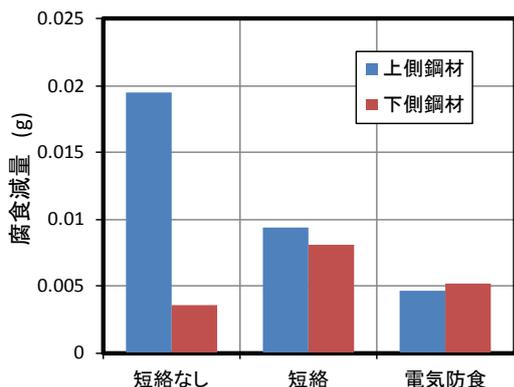


図-15 鋼材の腐食減量

酸欠状態の系では均一腐食系となるため分極抵抗  $30\text{k}\Omega\text{cm}^2$  以上で実用上十分な防食状態と評価できるとい報告<sup>9)</sup>がある。その報告に従えば、下側鋼材はオフ時でも酸欠により十分な防食状態にあると考えられる。

#### 4. 鋼材の腐食状態の確認

鋼材の腐食減量を図-15に示す。短絡なし試験体の上側鋼材は、下側鋼材に比べて腐食減量が大きかった。下側鋼材の腐食減量が小さいことは、海水に没水する鋼材の腐食が軽微であるといった一般的事象を支持するものであった。短絡試験体は、腐食減量を短絡なし試験体と比較すると下側鋼材は酸素濃淡電池の影響により増大し、上側鋼材は減少していることが分かる。しかし、本系では、上側鋼材のミクロセル腐食の進行が大きいため下側鋼材に比べて上側鋼材の腐食減量が大きくなったものと思われる。電気防食試験体は、上下鋼材とも電気防食によって腐食の進行が軽減されていることが確認できる。なお、各鋼材の腐食箇所は、鋼材の端面に集中していた。これは、鋼材（みがき丸鋼）とアクリル丸棒との接着が不十分であった箇所が生じたことになるが、実験の考察には大きくは影響しないと考えている。

#### 5. まとめ

一部が水中に没するコンクリート中鋼材の劣化特性を把握するため上下に分割した鋼材を埋設したモルタル試験体を用いた検討を行った。得られた結果を下記にまとめる。

(1) 上下鋼材を短絡させないで自然腐食の挙動を検討した短絡なし試験体は、上側鋼材の電位が低下した。上側鋼材は、経時的にアノード分極の傾きが小さくなったことから腐食に起因するものであった。下側鋼材でも電位の低下が見られたが、その要因は経時的にカソ

ード分極が大きくなったことが影響したものと考えられた。

- (2) 上下鋼材を短絡させることで酸素濃淡電池腐食の発生の有無を検討した短絡試験体では、腐食に起因する下側鋼材の電位低下速度が大きかった。本試験では、マクロセル電流は初期には時間の経過とともに上昇し、その後低下した。この挙動は、マクロアノードの分極特性によって支配されることが考えられた。
- (3) 上下鋼材を防食電位に保持した電気防食試験体では、上側鋼材の腐食状態が改善された。下側鋼材では、分極特性から腐食状態の改善の判断はできなかったが、通電切断後も復極がないため、酸欠状態によって腐食の進行が抑制された。
- (4) 短絡試験体の下側鋼材の腐食減量は、短絡なし試験体の下側鋼材の腐食減量に比べて大きく酸素濃淡電池により腐食が進行した。電気防食試験体の上下鋼材の腐食減量は小さく、防食が機能した。

#### 謝辞

本論文を作成するにあたり四電技術コンサルタントの三浦正純氏に貴重なご助言を賜った。ここに感謝の意を表す。

#### 参考文献

- 1) 守分敦朗ほか：70年以上経過した鉄筋コンクリート構造物の干満帯および海中部における耐久性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.19，No.1，pp.829-834，1997
- 2) 大谷俊介ほか：酸素濃淡電池によるコンクリート中鋼材の劣化特性に関する研究，土木学会第68回年次学術講演会，V-189，pp.377-378，2013
- 3) KATHY RINGGS LARSEN：The Mechanism Behind Reinforcing Steel Corrosion in Underwater Tunnels，MATERIALS PERFORMANCE November 2013，pp.22-27，2013
- 4) A. Della Pergola et al.：Numerical Modeling of Initiation and Propagation of Corrosion in Hollow Submerged Marine Concrete Structure，CORROSION DECEMBER 2013，pp.1158-1170，2013
- 5) 審良善和ほか：海洋環境下におけるRC柱の鉛直方向の鉄筋腐食傾向，土木学会第66回年次学術講演会，V-223，pp.445-446，2011
- 6) 香川勇樹ほか：水分飽和状態のコンクリート中鋼材における分極抵抗の腐食評価基準に関する考察，材料と環境2013，B-101，pp.105-108，2013