

論文 ハイブリッド犠牲陽極材の腐食鉄筋に対する防食効果の評価

篠崎 瑠*1・小野田 基*2・小林 孝一*3

要旨：犠牲陽極材と電池を組み合わせたハイブリッド犠牲陽極材と通常の犠牲陽極材を比較して、電気化学特性値の違いを調査する。屋外で塩水散布にて腐食させた鉄筋と塩分を含有するコンクリートで RC 供試体を作製し、復極量、オフ電位、電流密度、分極曲線等により、腐食状況を測定する。鋼材が一定以上の電荷を得た後では、より低電流で適切な復極量を得られることが確認され、早期に大量の電流が流れるハイブリッド犠牲陽極材では早期の環境改善効果が期待できることが確認された。

キーワード：電気防食、腐食、犠牲陽極、維持管理

1. はじめに

近年、多くのコンクリート構造物が補修を必要とし、より効率的、より効果的な補修工法が必要とされる中、中長期的な延命対策の一つとして電気防食が採用されている。

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、電源の確保、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腐食環境下であり、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。

そこで、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。

ここでいう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。外部電源方式の確実性と犠牲陽極方式の手軽さを組み合わせた陽極材であり、

その模式図を図-1に示す。なおダイオードは乾電池からの電流が亜鉛に悪影響を与えないよう、両者を電気回路上で切り離すために用いられている。

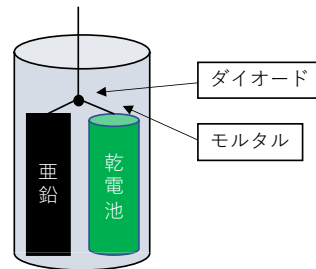


図-1 ハイブリッド犠牲陽極材内部の模式図

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。この段階での鉄筋の腐食の状態を図-3に示す。犠牲陽極材の能力に対して鉄筋が過防食状態とならないよう、鉄筋が十分な表面積を持つよう6本の鉄筋の両端を軟鉄線で結束し配置し、その上に犠牲陽極を設置している。鉄筋間にコンクリートが充填できないことも懸念されたが、試験終了後に供試体を破壊したところ、鉄筋間もコンクリート、モルタル分で確実に充填されていた。

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、図-4）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①3.5V

*1 岐阜大学大学院 自然科学技術研究科 環境社会基盤工学専攻 (学生会員)

*2 クリディエンス株式会社 代表取締役 博士 (工学) (正会員)

*3 岐阜大学 工学部 社会基盤工学科 教授 博士 (工学) (正会員)

と②1.5V), 図-5) の計3種類を用いた。

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

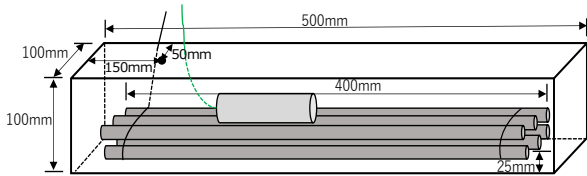


図-2 供試体概要



図-3 打設前に事前腐食させた鉄筋の様子

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



図-4 通常の犠牲陽極材

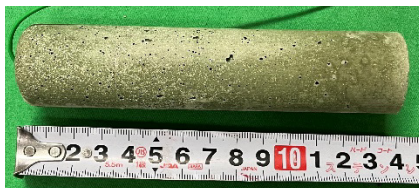


図-5 ハイブリッド犠牲陽極材

2.2 試験環境

室温約 20℃の室内にて樹脂製のトレー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-6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 (=電流量を鋼材の表面積で除して算出)、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-硫酸銅電極により供試体の端から150mmの位置(図-2参照)で行い、本論文中的電位は全て mV vs. CSE である。

また、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日に鋼材に対して分極試験を行い、ターフェル曲線を測定した。その測定はオフ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、通電開始前の無防食状態と比較し、電気防食の効果による鋼材の状態変化を評価するために、通電を停止してから24時間後のオフ電位から分極した。

加えて、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時間浸漬することにより除錆し、質量を測定した。

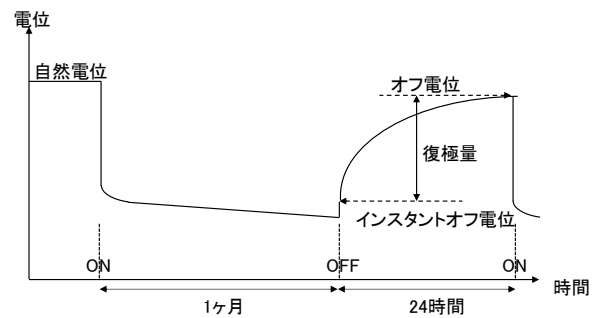


図-6 電気防食1サイクルの模式図と測定項目

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、事前腐食させた後の鋼材の除錆後の質量を測定し、事前腐食による錆の量を算出したところ、元の鋼材の質量の5%ほどであった。それに対し、電気防食開始から330日経過した時点で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、事前腐食の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

(1) 復極量

以降の図中の凡例は、犠牲陽極材の種類(その容量(V))-塩分濃度(%)を示す。図-7に示すように、試験開始直後は、ハイブリッド犠牲陽極材Bの1.5Vが大きな復極量を示していたが、犠牲陽極材Bにおける復極量は後述の電流密度が低下するのに付随して低下して落ちていた。その後は、いずれの犠牲陽極材、塩分濃度の供試体にお

いても復極量 100~150mV で概ね推移している。通常の犠牲陽極材 A 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。復極量に対する影響は塩分濃度よりも犠牲陽極材の種類の方が大きく、この傾向は特に通電初期に顕著であることが確認された。

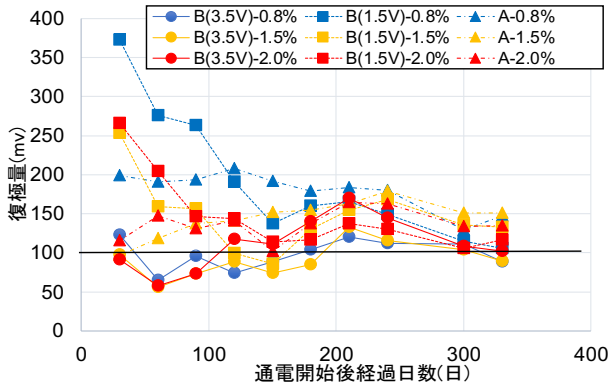


図-7 復極量の経時変化

(2) 電流密度

図-8 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量の違いによる電流密度の差が見られなかったが、亜鉛による通電期間中には塩分濃度が高いほど、電流密度が大きくなっていった。これは前述の、復極量については塩分濃度よりも犠牲陽極材の種類の影響の方が大きかったという傾向とは異なる。

ハイブリッド犠牲陽極材の 3.5V は特に早期に電流密度が低下した。事前には 3.5V は 2 か月程度、1.5V は 3~

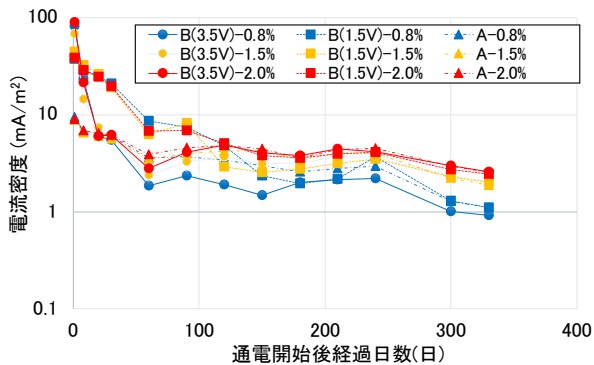


図-8 電流密度の経時変化

6 か月程度で消耗し、犠牲陽極材に切り替わると想定していたが、それよりも電池が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) オフ電位

図-9 に示すように、塩分量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。すなわち全ての供試体でオフ電位が貴化していることから、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。

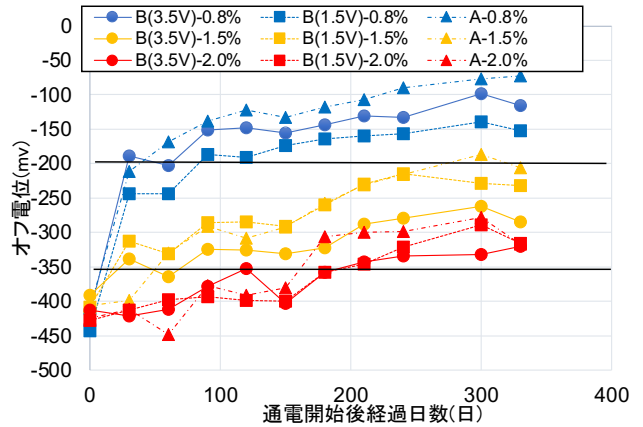


図-9 オフ電位の経時変化

3.2 電荷と電気化学的特性の関係

(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表-2 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-8 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-3 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。通常の犠牲陽極材では、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 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。

表-2 再不動態化に必要な電荷と塩分濃度の関係

塩分濃度(%)	1.0	2.0	3.0
電荷量(kC/m ²)	40	120	200

表-3 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 日	8 日	20 日
1.5%	240 日	150 日	60 日
2.0%	300 日	240 日	90 日

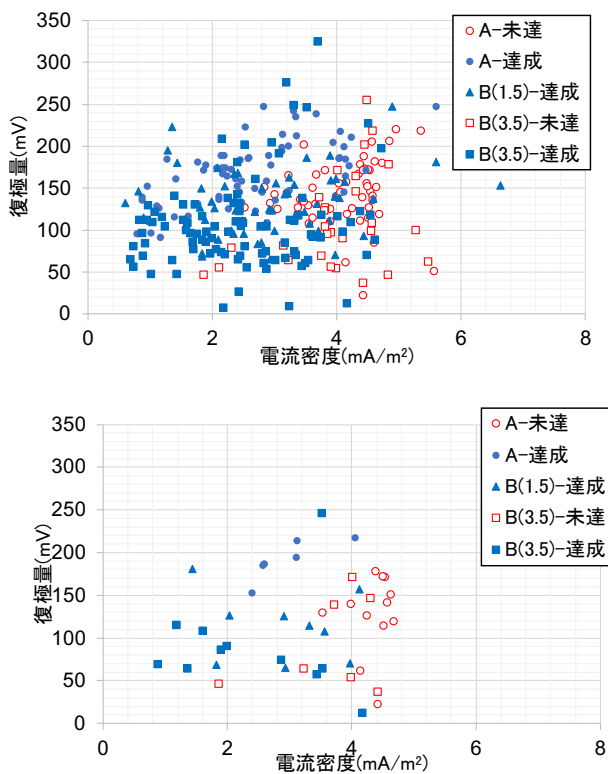


図-10 電荷の違いによる復極量と電流密度の関係
(上：通電開始後 120 日以降，下：通電開始後 150 日)

(2) 復極量と電流密度の関係

図-10～図-12 の上 (左) の図には全ての供試体で電流密度が落ち着いたことが図-8 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，下 (右) の図には通電開始後 150 日における測定値を示す。

図-10 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。どちらのグラフにおいても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) オフ電位と電流密度の関係

図-11 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。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 といっ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。

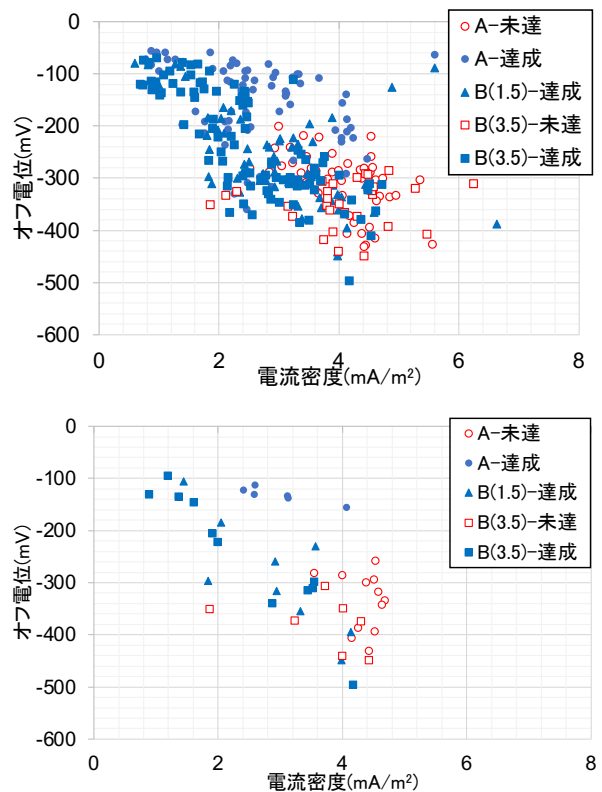


図-11 電荷の違いによるオフ電位と電流密度の関係
(上：通電開始後 120 日以降，下：通電開始後 150 日)

(4) 復極量とオフ電位の関係

図-12 は全ての供試体における復極量とオフ電位の関係を示す。同程度の復極量の場合には，再不動態化に必要な電荷を達成した供試体の方が，オフ電位が貴な値となっていることが分かった。すなわち，一定以上の電荷を満たした場合，同じ復極量でよりオフ電位を貴化させることができ，より効率的な防食が行えていると考えられる。

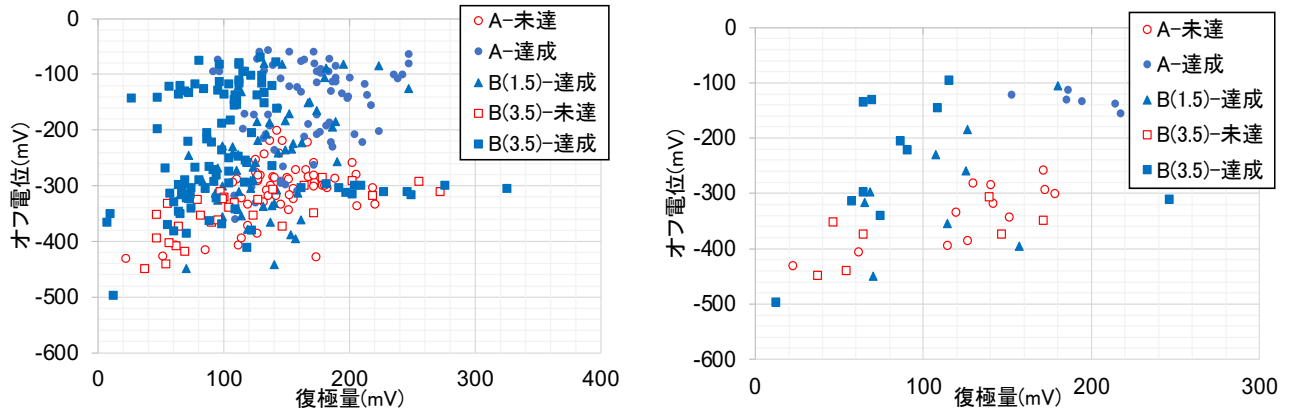


図-12 電荷の違いによるオフ電位と復極量の関係（左図：通電開始後120日以降，右図：通電開始後150日）

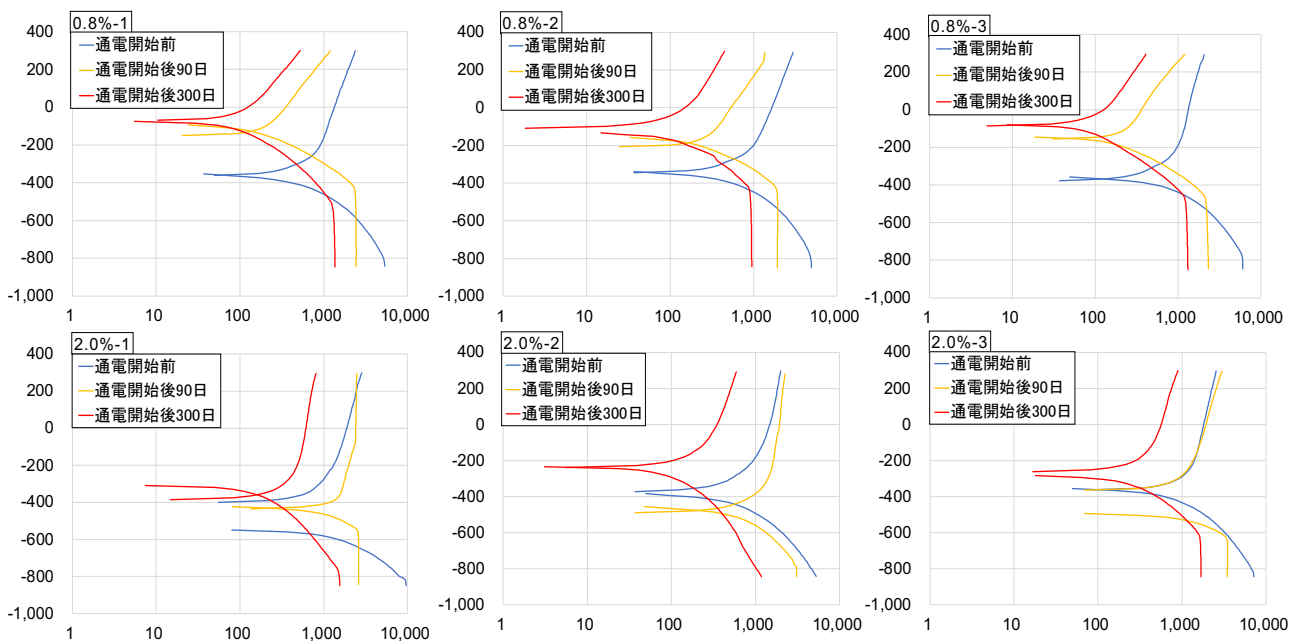


図-13 通常の犠牲陽極材のターフェル曲線（縦軸：電圧(mV)，横軸：電流密度の対数(mA/m²)）

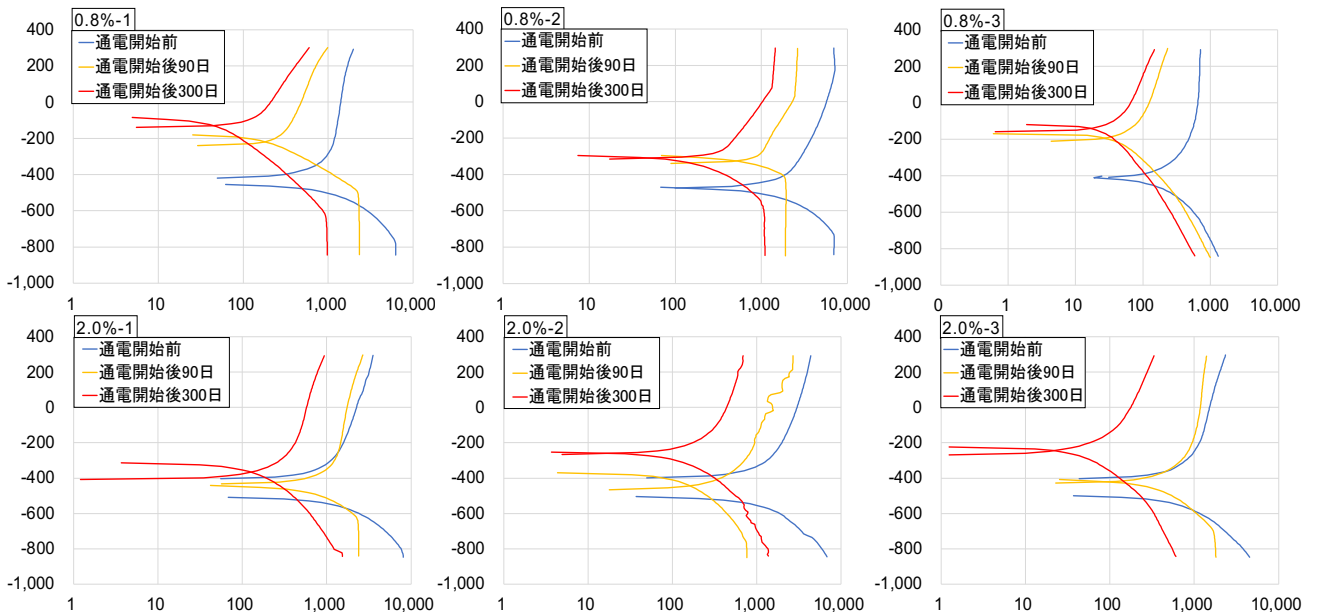


図-14 ハイブリッド犠牲陽極材-1.5Vのターフェル曲線（縦軸：電圧(mV)，横軸：電流密度の対数(mA/m²)）

3.3 分極試験

図-13 および図-14 に通常の犠牲陽極材とハイブリッド犠牲陽極材の 1.5V の塩分濃度 0.8%および 2.0%における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通常の犠牲陽極材の塩分濃度 0.8%, および、ハイブリッド犠牲陽極材の塩分濃度 0.8%, 2.0%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の塩分濃度 2.0%では、通电開始後 300 日では環境改善が考えられるものの、通电開始後 90 日ではハイブリッド犠牲陽極材および通常の犠牲陽極材の 0.8%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、通常の犠牲陽極材の 2.0%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

本研究では、ハイブリッド犠牲陽極材と通常の犠牲陽極材を用いた供試体の電気化学的特性値から腐食抑制率を比較することで、両者の特徴を調査した。

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供試体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、経時的にオフ電位が貴化し、鋼材の腐食環境の改善効果が確認できた。また、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、オフ電位も貴側にシフトしていることから、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、通电開始後の数日間に大きな防食電流を鉄筋に供給した。
- (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と満たしていない場合の電気化学特性値を比較すると、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、通电初期に必要な電荷量の条件を満たされると腐食環境が改善されることが確認できた。
- (4) 分極試験により求めたターフェル曲線の環境改善に伴うグラフの変化は、鋼材に付加した総電荷量とある程度の相関を持つことが確認された。
- (5) そのため、ハイブリッド犠牲陽極材は含有する電池により早期に腐食鉄筋に多くの電荷を供給することで、早期に鋼材の腐食環境を改善して腐食鉄筋を再不動態化することが示唆された。

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