

論文 分極曲線測定によるコンクリート中鋼材の腐食速度測定方法の開発

竹子 賢士郎*1・山本 悟*2・高谷 哲*3

要旨: コンクリート中鋼材の腐食速度を測定することは、構造物の維持管理において非常に重要である。非破壊に腐食速度を測定する方法としては分極抵抗法が普及しているが、得られた分極抵抗を腐食速度に換算するための定数が不適切な場合があるという問題がある。そこで、測定対象ごとの分極曲線測定からターフェル式を求める方法を新たに開発した。本報では、コンクリート中鉄筋の腐食速度を質量減から求め、本方法による腐食速度と比較することによって、その妥当性を検証し、良好な結果を得ることができたので報告する。

キーワード: コンクリート中鋼材, 塩害, 腐食速度, 分極曲線, ターフェル式, 外挿法, 迅速分極法

1. はじめに

我が国の社会資本の多くは 1955 年頃からの高度成長期に建造され、現在は維持管理を必要とする時期に入っている。コンクリート構造物の維持管理において必要とされているのが腐食診断である。対象構造物の腐食状況を正確に診断することは、構造物の寿命予測や劣化対策を講じるうえで非常に重要である。これまでコンクリート中鋼材の腐食状況は、はつり出しによる目視観察、自然電位法、分極抵抗法などによって調査されている。しかし、目視観察や自然電位法では非破壊かつ定量的に精度良く腐食量や腐食速度を求めることはできない。また、分極抵抗法は腐食速度に換算するための定数が不適切な場合がある¹⁾などの問題がある。そのため、簡便かつ非破壊で定量的にコンクリート中鋼材の腐食速度を測定する方法が求められていた。そこで、測定対象ごとの分極曲線測定からターフェル式を求める方法を新たに開発した。本報では、コンクリート中鉄筋の腐食速度を質量減から求め、本方法による腐食速度と比較することによって、その妥当性を検証したので報告する。

電流 i_{out} を流すと、鉄筋の電位は図-2 の左側の青線で示すように、卑方向（マイナス方向）に分極（変化）する。さらに電流密度を十分に高くすると、ターフェル直線に乗るようになる。ターフェル直線は式(1)に示すようなターフェル式で表される。ここで、 E は電流密度 i における電位、 $E_c^{0'}$ はカソード部の見掛けの平衡電位、 β_c' は見掛けのターフェル勾配の絶対値である。また、 η_1 および η_2 は自然電位 E_{cor} からの分極量を表す。外部からの電流 i_{out} は式(2)に示すようにカソード電流 i_c の絶対値とアノード電流 i_a の絶対値の差で表される。

$$E = E_c^{0'} - \beta_c' \times \log(i) \quad (1)$$

$$i_{out} = i_c - i_a \quad (2)$$

ここで、カソード分極の外挿線が自然電位 E_{cor} と交わる電流を腐食電流として読み取ることができる。これは「外挿法」^{1),2)}と呼ばれ、水溶液中の腐食速度測定に適用されている。また、分極速度が遅いとカソード分極が進み、腐食電流が少なく読まれる。これを防ぐために、速い速度で分極を行う「迅速分極法」¹⁾も採用されている。

2. 原理

2.1 ターフェル直線

一般にコンクリート中の鋼材は、コンクリート中のアルカリ成分によって不動態化し腐食しない。しかし、塩化物イオンの侵入による不動態の破壊やブリーディングなどの欠陥部が原因で局部的に腐食し、図-1 に示すようなマクロセルを形成して腐食が進行する。ここでは、鋼材が腐食するアノード反応と見合うだけの、酸素の還元反応などのカソード反応が生じる。これらの反応速度は電流 I で表すことができ、測定対象の面積 A で除したものを電流密度 i で表す。測定対象に外部からカソード

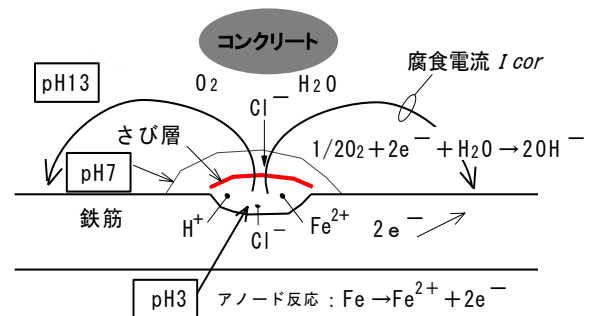


図-1 コンクリート中鋼材の腐食

*1 日本防蝕工業株式会社 技術研究所 (正会員)

*2 日本防蝕工業株式会社 技術研究所所長 工博

*3 京都大学大学院工学研究科 社会基盤工学専攻 助教 工博 (正会員)

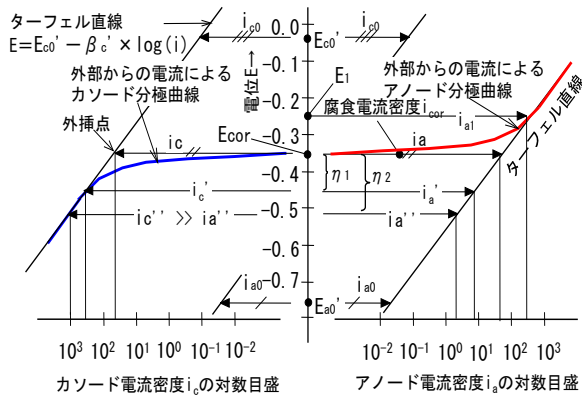


図-2 分極曲線概念図

2.2 外挿法の問題点

外挿法を適用する際に問題となるのが、測定対象をカソード分極すると、式(3)に示すような還元反応が生じ、pHの上昇や金属表面の性状変化が生じる。これらのことから、分極量はターフェル直線よりも余分に分極し、図-3に示すように分極曲線が曲がることで正確なターフェル直線を特定できないという問題があった。アノード分極においても同様に、金属の溶解、pHの低下や表面状態の変化が生じる。また、電流密度が高くなると電解質の抵抗Rと電流Iによる電圧降下IRが生じてターフェル直線を特定できないという問題があった。また、測定者によって描かれるターフェル直線に個人差があり、正確な腐食電流密度の読み取りが困難であった。

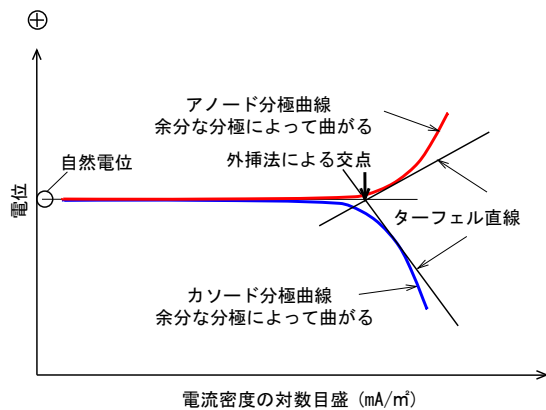


図-3 外挿法の問題点

2.3 分極曲線からターフェル直線を読み取る方法

分極曲線からターフェル直線を正確に読み取る方法を新たに開発したので、その手順ならびに原理を以下に説明する。この方法は、余分な分極ならびに電圧降下の影響を受けないように、迅速にかつ断続的に通電した分極曲線から外挿法によって腐食速度を求めると、呼称を

以下、CIPE法 (Current Interrupted Polarizing Extrapolation Method) とする。CIPE法の手順を図-4に示す。

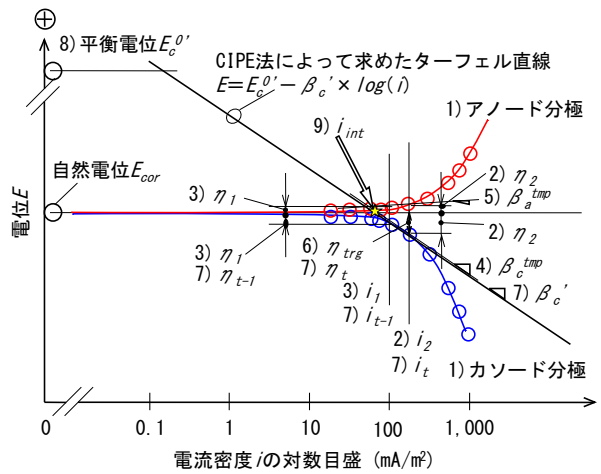


図-4 CIPE法の手順

(1) 手順

1) 分極曲線測定

測定対象鋼材の面積に対する電流密度が 0.001~2,000mA/m²の範囲で、段階的に電流密度を上げ、短時間に通電し、電流遮断直後の電位 E_{ms} (以下、インスタントオフ電位と呼ぶ) を測定後に数十秒間通電を遮断しながら、電流密度 i_{out} における分極量 η を測定する。分極試験は、カソード分極およびアノード分極の両方を行う。ここで、ターフェル直線を得るためには複数の段階の電流密度で通電することが必要である。電流密度の段階は、対数目盛でほぼ等間隔になる、1, 2, 5, 10を最少とし、測定時間を考慮した上で、より詳細な分極曲線を得るためには1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10まで増やすことが好ましい。

2) 電流密度 i_2 および分極量 η_2 の読み取り

両分極曲線の測定データから、電流密度 200 mA/m²における分極量 η_2 を読み取り、このときの電流密度を i_2 とする。ただし、 η_2 が 10mV 未満であれば読み取り誤差が生じるので、分極量が 10mV 以上になる電流密度を選択して i_2 とし、その分極量を η_2 とする。

3) 電流密度 i_1 および分極量 η_1 の読み取り

両分極曲線の測定データから、 i_2 の前に低い電流密度を i_1 とし、そのときの分極量 η_1 を読み取る。

4) カソード側ターフェル勾配の目安 β_c^{tmp} の計算

上記で求めたカソード分極の i_1 , η_1 および i_2 , η_2 を式(4)に代入して、カソード側ターフェル勾配の目安 β_c^{tmp} を計算する。

$$\beta_c^{tmp} = (\eta_2 - \eta_1) / (\log(i_2) - \log(i_1)) \quad (4)$$

5) アノード側ターフェル勾配の目安 β_a^{tmp} の計算

上記と同様にアノード側ターフェル勾配 β_a^{tmp} を計算

する。

6) 目標分極量 η_{trg} の計算

上記で求めたターフェル勾配の目安を式(5)に代入して目標分極量 η_{trg} を計算する。ここで、誤差比率 d は 0.01 (1%) とする。

$$\eta_{\text{trg}} = -\log(d) \times (\beta_c^{\text{tmp}} \times \beta_a^{\text{tmp}}) / (\beta_c^{\text{tmp}} + \beta_a^{\text{tmp}}) \quad (5)$$

7) カソード側ターフェル勾配 β_c' の計算

上記で求めた目標分極量 η_{trg} に近い分極量を示す電流密度を i_t とし、そのときの分極量を η_t とする。次に、 i_t の前に低い電流密度を i_{t-1} とし、そのときの分極量を η_{t-1} とし、これらを式(6)に代入し、見掛けのカソード側ターフェル勾配 β_c' を計算する。ここでは、特定の分極試験から求めた見掛けの平衡電位なので β_c を β_c' とする。

$$\beta_c' = (\eta_t - \eta_{t-1}) / (\log(i_t) - \log(i_{t-1})) \quad (6)$$

8) カソード側ターフェル式の平衡電位 $E_c^{0'}$ の計算

自然電位 E_{cor} 、および上記で求めた β_c' 、 η_t 、 i_t を式(7)に代入してカソード側ターフェル式の平衡電位 $E_c^{0'}$ を計算する。ここでは、特定の分極曲線から求めた見掛けの平衡電位なので E_c^0 を $E_c^{0'}$ とする。

$$E_c^{0'} = E_{\text{cor}} - \eta_t + \beta_c' \times \log(i_t) \quad (7)$$

9) ターフェル式から腐食速度 i_{int} の計算

上記で求めたターフェル式から自然電位 E_{cor} における電流密度 i_{int} を式(8)および(9)から計算する。

$$k = \log(i_{\text{int}}) = (E_{\text{cor}} - E_c^{0'}) / (-\beta_c') \quad (8)$$

$$i_{\text{int}} = 10^k \quad (9)$$

(2) 計算式の説明

1) 目標分極量 η_{trg} の計算

正確なターフェル式を得るためには、ある程度分極量が必要であるが、過大な分極は測定対象の環境や表面状態を変化させるので好ましくない。一方、分極量が不足するとターフェル直線に乗らない分極曲線からターフェル式を読み取ることになるので好ましくない。一般に、必要な分極量がターフェル勾配 β_a および β_c の大きさによって異なることとされている³⁾。そこで以下に示すように、CIPE 法では必要な分極量を目標分極量 η_{trg} とし、これを求めるための方法を開発した。

アノード分極ならびにカソード分極が活性化分極であれば、それぞれの電流密度と電位の関係は図-2 のように表され、式(10)のような一般式で表される。ただし、測定対象の面積は局部アノードおよび局部カソードを含む全体とする。

$$E = E^0 \pm \beta \log(i_{\text{cor}}/i^0) \quad (10)$$

ここで、 E^0 はアノードまたはカソード反応の平衡電位、すなわちそれぞれの局部電極が単独にあった場合の独自の電位、 β はターフェル勾配で絶対値とする。 i^0 は、平衡状態において釣り合っている電流で、交換電流密度と呼ばれる。ここでは、絶対値とする。

例えば、鋼材表面のアノード部はカソード部の貴な電位に引き上げられて平衡電位 E_a^0 から腐食電位 E_{cor} まで貴方向（プラス方向）へ分極し、カソード電流と釣り合っている腐食電流密度 i_{cor} の速度で腐食する。

ここで、鋼材に外部からアノード電流を与えると、アノード部の電流密度が i_a になり電位が E^1 まで分極し、分極量 η_a は式(11)のように表される。

$$\begin{aligned} \eta_a &= E^1 - E_{\text{cor}} = E_a^0 + \beta_a \times (\log i_a - \log i_a^0) \\ &- (E_a^0 + \beta_a \times (\log i_{\text{cor}} - \log i_a^0)) \\ &= \beta_a \times \log(i_a / i_{\text{cor}}) \end{aligned} \quad (11)$$

アノード分極におけるアノード電流密度 i_a は式(11)から導いた式(12)として表される。

$$\eta_a / \beta_a = \log(i_a) - \log(i_{\text{cor}})$$

両辺を 10 の指数で表すと

$$10^{(\eta_a/\beta_a)} = i_a - i_{\text{cor}}$$

$$i_a = 10^{(\eta_a/\beta_a)} + i_{\text{cor}} \quad (12)$$

同様に、カソード分極におけるカソード電流密度 i_c は式(13)になる。

$$i_c = 10^{(\eta_c/\beta_c)} + i_{\text{cor}} \quad (13)$$

外部からのカソード電流密度 i_{out} を供給した場合、これらの式からその電流密度は式(14)で表される。外部からの電流密度が十分に高くなると、カソード電流密度とほぼ等しくなる。

$$i_{\text{out}} = i_c - i_a$$

$$= 10^{(\eta_c/\beta_c)} - 10^{(\eta_a/\beta_a)}$$

$$\approx 10^{(\eta_c/\beta_c)} \gg 10^{(\eta_a/\beta_a)}$$

ここで、カソード電流密度 i_c に対するアノード電流密度 i_a の比率を d とすると式(15)のようになる。

$$d = 10^{(\eta_a/\beta_a)} / 10^{(\eta_c/\beta_c)}$$

両辺の対数をとると

$$\log(d) = (\eta_a/\beta_a) - (\eta_c/\beta_c) \quad (15)$$

鋼材を η ほどカソード分極するとアノード側では逆方向に η ほど分極することになるのでアノード分極量は逆符号の $-\eta$ となる。分極量 η が目標分極量 η_{tmp} のとき $\eta_c = \eta_{\text{trg}}$ 、 $\eta_a = -\eta_{\text{trg}}$ なので式(15)は式(16)のようになる。

$$\log(d) = (-\eta_{\text{trg}} / \beta_a) - (\eta_{\text{trg}} / \beta_c) \quad (16)$$

これから、外部からの電流密度 i_{out} が誤差比率 d でカソード電流密度 i_c とほぼ等しくなるための目標分極量 η_{trg} は式(5)から求まることになる。

2) ターフェル勾配の目安の計算

前述したように、分極量は同様な電流密度であってもターフェル勾配 β_a および β_c の大きさによって異なるので、測定した分極曲線から目標分極量 η_{trg} を計算するための β_a および β_c を読み取る必要がある。これまでの実験結果から、電流密度が 200 mA/m² 程度であればターフェル直線に乗ると判断し、この電流密度近辺の分極量から、式(4)のようにターフェル勾配の目安を計算する。

表-1 コンクリート配合表

スランブ (cm)	W/C (%)	空気量 (%)	S/a (%)	単用量(kg/m ³)				混和剤	
				W	C	S	G	SP	AE
10	55	4.3	47	170	309	830	965	137.5ml/ C 100kg	C×0.0015%

※SP：AE 減水剤 AE：AE 助剤

3. 試験方法

3.1 供試体

CIPE 法による測定値と腐食減量から求めた腐食速度を比較するための試験を以下に示すように行った。

(1) 供試体：100×116×200mm，かぶり 20mm，鉄筋露出部とかぶりの垂直方向一面をエポキシ塗料にて被覆した。コンクリートの配合を表-1 に示す。セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。鉄筋の下面にブリーディングによる空隙を生じさせるため，供試体の下部に余分なコンクリートを設けた。余分なコンクリートを切断する前の供試体形状寸法を図-5 に示す。鉄筋を腐食させるため，塩化物イオンが 10kg/m³ となるように食塩をコンクリートに添加した。

(2) 鉄筋：直径 16mm のみがき丸鋼，打設 19 日後に 1A/m² で 7 日間のアノード溶解処理，供試面積が 8.0×10⁻³m² となるように塗装および粘着テープで被覆した。

アノード溶解処理によって生じた理論溶解量 ΔW_0 を下記の式(17)にて計算した。ここで鉄筋の電気化学当量 Q_{eq} を 1.042g/Ah とし，電流密度 i を 1A/m²，通電時間 h を 168 時間とすると 175.1g/m² となる。アノード溶解処理 4 日後に測定した腐食減量は供試体 3 体の平均値で 179.4g/m² であった。

$$\Delta W_0 = Q_{eq} \times i \times h \quad (17)$$

(3) 養生条件：供試体打設後一週間型枠内湿布養生，その後供試体下部を切断し，アノード溶解処理を実施した。

(4) 暴露条件：室温における飽和湿度大気中とした。

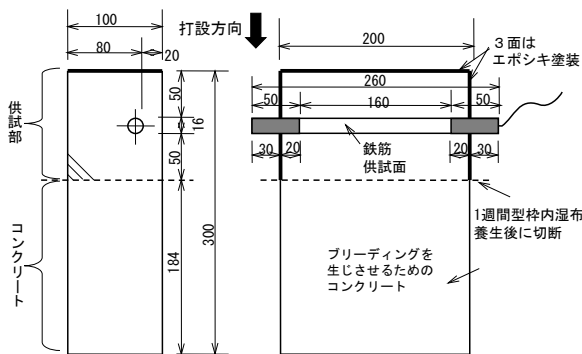


図-5 コンクリート供試体寸法

3.2 分極曲線測定

分極曲線測定は図-6 に示すように行った。詳細を以下に説明する。

(1) 対極：5mm 格子，太さ 0.7mm 亜鉛めっき鋼の網 100mm×200mm，平面中央に照合電極用の直径 20mm の穴あり，コンクリートとの接触層は不織布に飽和硫酸化カルシウム水溶液を含浸した。

(2) 電源および分極操作：自動分極装置を使用した。

(3) 照合電極：飽和甘こう照合電極 SCE を対極の中心に設置した。接触液は対極と同様にした。

(4) 電流密度：0.001mA/m²×1, 2, 5 倍…電位が 200mV 以上分極するまで増加させた。

なお，測定精度向上のため最終試験では電流密度を 0.001mA/m²×1, 2, 4, 6, 8 倍…とした。

(5) 通電方法：通電時間を 1 秒間とした。通電停止時間は 10 秒間，通電停止 0.05 秒後にインスタントオフ電位 E_{ms} を測定した。

通電時間は，短すぎると鉄筋表面の電気二重層の充電が不十分になり，正しい分極曲線が得られない。一方で通電時間が長すぎると測定対象の表面性状や環境が変化するので，これまでの実績から 1 秒間とした。通電停止時間は測定対象の表面状態を通電前の状態に近づけるために設けたが，長すぎても電位変動による測定誤差や測定時間の増加につながるため，10 秒間とした。

測定時の電圧降下 IR を除するためのインスタントオフ時間は，測定値の平均化などの計算時間を考慮して 0.05 秒後とした。

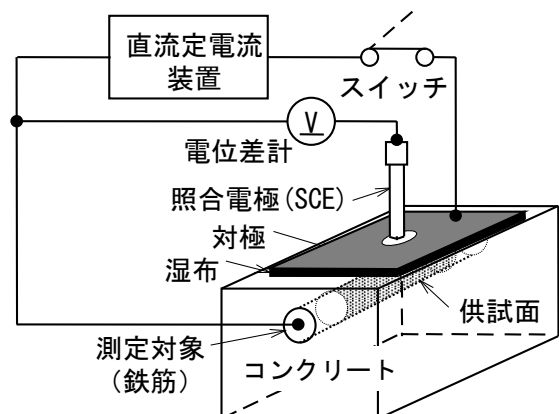


図-6 コンクリート供試体測定

3.3 質量減による腐食速度

各暴露期間終了時に CIPE 法による測定を行った後、供試体を解体して鉄筋を取り出し、除錆（JIS Z 2371 塩水噴霧試験法の化学的腐食生成物除去方法に準ずる）後に秤量した。また、除錆による質量減を調べるためのブランク試験も行った。

質量減の測定時期をイベントと呼び、解体時の鉄筋の質量減から前回のイベントまでの質量減の平均値を減じて、イベント間における質量減 ΔW を求めた。腐食速度 i_{cor} は、式(18)によって計算した。ここで A は供試面積を表す。

$$i_{cor} = \Delta W / (Q_{eq} \times h) \times 10^3 / A \quad (18)$$

4. 結果および考察

4.1 腐食速度の比較

試験初期（イベント①）における分極曲線を図-7に、その鉄筋表面状態を図-8に、最終試験（イベント④）における分極曲線を図-9に、その鉄筋表面状態を図-10に示す。なお、図中の上面と下面は打設方向を示しており、かぶり方向と異なる。また、腐食速度の比較を表-2に、CIPE法で求めたターフェル式を表-3に示す。各イベントは以下の通りである。

イベント①：打設からアノード溶解処理前

イベント②：アノード溶解処理から3週間後

イベント③：②から3か月後

イベント④：③から5.5か月後

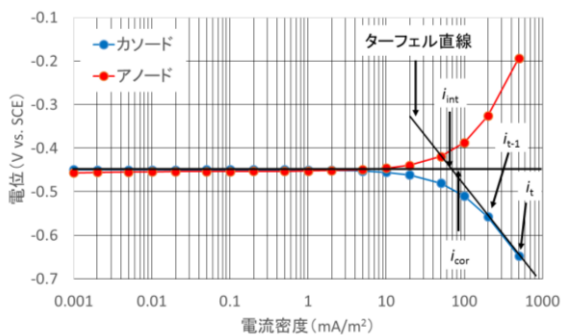


図-7 イベント①における分極曲線図

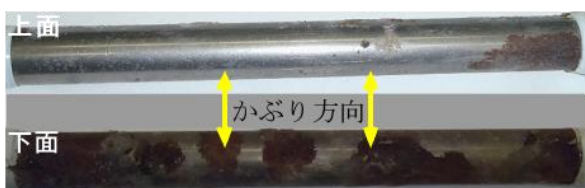


図-8 イベント①における鉄筋表面状態

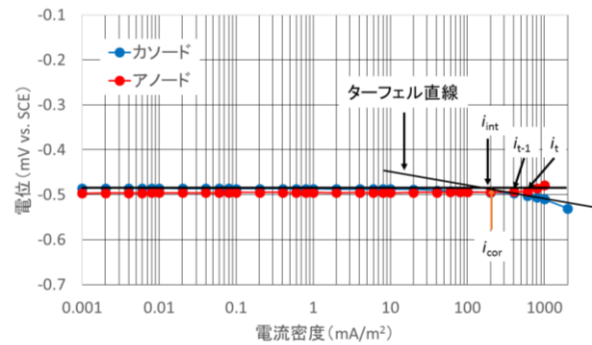


図-9 イベント④における分極曲線図

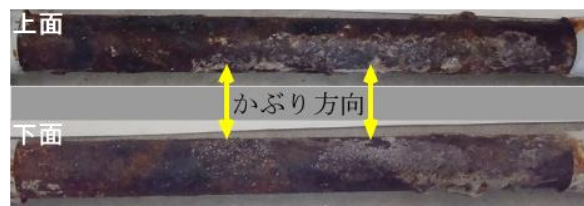


図-10 イベント④における鉄筋表面状態

表-2 腐食速度比較表

供試体番号	イベント	i_{cor} (mA/m ²)	i_{int} (mA/m ²)	i_{int}/i_{cor}
No.1	①	129	87	0.67
No.2	①	83	67	0.81
No.3	②	96	99	1.03
No.4	②	183	105	0.57
No.5	③	87	43	0.49
No.6	③	134	112	0.84
No.7	④	209	50	0.24
No.8	④	213	190	0.89

表-3 ターフェル式の計算結果表

供試体番号	自然電位	ターフェル式
	E_{cor} (mV vs. SCE)	$E = E_{c0}' - \beta_c' \cdot \log(i_c)$ (mV vs. SCE)
No.1	-440	$E = -99 - 176 \cdot \log(i_c)$
No.2	-450	$E = -38 - 226 \cdot \log(i_c)$
No.3	-432	$E = -367 - 33 \cdot \log(i_c)$
No.4	-362	$E = -260 - 50 \cdot \log(i_c)$
No.5	-381	$E = -311 - 43 \cdot \log(i_c)$
No.6	-480	$E = -423 - 28 \cdot \log(i_c)$
No.7	-526	$E = -515 - 7 \cdot \log(i_c)$
No.8	-485	$E = -472 - 10 \cdot \log(i_c)$

分極曲線の赤線がアノード分極、青線がカソード分極で、中央の黒線が自然電位 E_{cor} である。表-2の結果から供試体 No.7を除いて両測定値の比率 (i_{int}/i_{cor}) は 0.49 ~ 1.03 の範囲にあり、質量減の「ばらつき」ならびに、

質量減による平均的な腐食速度 i_{cor} と測定時における腐食速度 i_{int} の差を考慮すると、CIPE 法による腐食速度 i_{int} は実測値 i_{cor} とほぼ一致すると考えられる。今後は、短い暴露期間における両腐食速度を比較して CIPE 法の精度を調べる予定である。また、実構造物において分極時の電流の広がり方などを調べ、実用性の検証を行う予定である。なお、供試体 No.7 において両腐食速度に差が生じたのは、後述するようにひび割れによって鋼材がコンクリートと接触しない箇所が生じ、分極のための電流が届かなかったことによると考えられる。

4.2 腐食速度が非常に高い場合の CIPE 法の結果

表-2 に示した腐食速度の結果をイベントごとに図-11 にプロットした。実測値 i_{cor} はイベント②のアノード溶解処理直後およびイベント④で高くなった。これは、イベント②では鉄筋表面がアノード溶解処理の影響で非常に活性であったためと考えられる。また、イベント④では図-12 に示すように、最大 0.9mm 幅のひび割れがかぶりコンクリートに生じており、酸素の供給が良かったために腐食速度が高くなったと考えられる。このような場合、分極曲線は高電流密度においても、図-9 に示すように平坦になり、CIPE 法の測定値のばらつきが大きくなると考えられる。これらは人為的に腐食させた場合か、塩害による劣化段階の「劣化期」であり、通常の非破壊検査として、CIPE 法は「進展期」および「加速期」の腐食診断に適していると考えられる。

4.3 活性化分極と CIPE 法

CIPE 法によって表-3 に示すターフェル式が得られたことから、塩害による鋼材の腐食は「活性化分極」することが明らかになった。一方、不動態化した鋼材においてはアノード分極が「抵抗分極」であることと、腐食速度が非常に低いことから、CIPE 法によって正確な腐食速度を求めることができないが、鋼材が不動態化していることは判明できた。このことについては、別の論文で紹介する予定である。

4.4 腐食減量とひび割れ発生

供試体のかぶりコンクリートのひび割れは図-11 中に示すように、187 日経過後に観察できた。イベント③の段階ではすでに、供試体 No.5 と No.6 はそれぞれ 488.8 と 591.3g/m² の腐食減量があった。しかし関⁴⁾の報告によれば、かぶり 20mm において 200g/m² の腐食減量でかぶりコンクリートにひび割れが生じたとある。この差を生じた原因は、本試験では(1)食塩水溶液中でアノード溶解処理をしたために腐食生成物が溶解しやすかったことおよび(2)ブリーディングによって鉄筋表面にコンクリートの空隙があったことから、腐食生成物の膨張圧が生じにくかったものと考えられる。

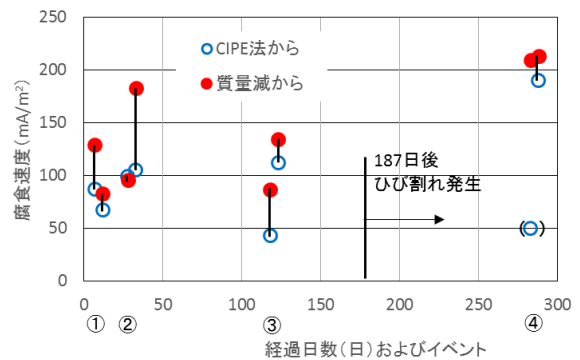


図-11 各イベントにおける腐食速度比較



図-12 ひび割れ拡大写真

5. まとめ

測定対象ごとの分極曲線測定から腐食速度を求める CIPE 法を開発した。本報では、コンクリート供試体中の鉄筋腐食速度を CIPE 法で求め、これを質量減から求めた腐食速度と比較することによって、CIPE 法の妥当性を検証した結果、以下のことが分かった。

- (1) CIPE 法によってコンクリート中鉄筋の腐食速度を正確に測定できた。
- (2) CIPE 法によって実際の分極曲線からターフェル式を得ることができた。
- (3) CIPE 法は、「進展期」および「加速期」の腐食診断に適していると考えられた。

参考文献

- 1) 岡本剛, 佐藤教男, 永山政一: 酸性水溶液中の鉄の分極特性測定に対する迅速法の適用とその意義, 電気化学, Vol.25, pp.166-174, 1957
- 2) 例えば, 腐食防食学会: 腐食・防食ハンドブック, pp.550-551, 2000
- 3) 井上博之: コロージョン・セミナーQ&A, ターフェル外挿法で腐食速度を推定したい。試験極はどの程度分極すればよいか?, Zairyo-to-Kankyo, Vol.55, p.296, 2006
- 4) 関博: 鉄筋の腐食による膨張ひびわれの発生機構について, セメント・コンクリート, No.458, pp.20-27, 1985