

論文 湿潤環境下にあるコンクリート構造物の電気防食効果を判定するためのターフェル外挿法による腐食速度評価に関する検討

板屋 隼人^{*1}・大谷 俊介^{*1}・曾根 幸宏^{*2}・望月 紀保^{*2}

要旨：ターフェル外挿法による電気防食下の鋼材腐食速度の評価に対して、同外挿法による評価と質量減から評価される平均腐食速度とを比較した。その結果、同一の掃引速度で比較した場合、鋼材電位が卑であるほどターフェル外挿法により評価される腐食速度は増大する傾向があり、質量減から評価される腐食速度と異なった。これは、電位の卑化に伴う鋼材の電気二重層容量の増大が分極挙動に影響し、腐食速度が過大評価に繋がるためと考えた。従って、湿潤環境下においては掃引速度 20 mV/min, またはそれよりも小さな掃引速度でアノード分極曲線を測定しターフェル外挿法を適用する必要がある。

キーワード：電気防食, 湿潤環境, ターフェル外挿法, 腐食速度

1. はじめに

コンクリート構造物の電気防食は、鋼材の電位変化量から電気防食効果を判定しており、電気防食運用の初期は分極試験により、その後は復極試験によりそれぞれ 100 mV 以上のカソード分極量を基準とする通電電流の調整が行われている¹⁾。ここで、鉄のアノード反応のターフェル勾配を 100 mV/decade と仮定すると、卑方向への電位変化量が 100 mV 得られることは腐食電流密度(腐食速度)が約 1/10 に抑制されることを意味している。従って、100 mV 以上のカソード分極量が得られることは、防食率が 90%以上の電気防食が施されていると評価できる²⁾。しかしながら、干満帯部のような湿潤環境(以下、含水率の影響で溶存酸素濃度低下に起因する鋼材電位の卑化が生じる環境を“湿潤環境”と称する)にあるコンクリート構造物では、復極試験から電気防食効果を判断しようとする、鋼材の腐食速度が十分低減しているにもかかわらず基準となる電位変化量が得られないことがある。この場合、通電電流の増大により基準値を確保する調整が行われているが、このような環境での通電電流の増大は電位変化量のさらなる減少を引き起こすこともある³⁾。

電気防食は鋼材の腐食速度を低減させることを目的としていることから、電気防食効果の判定は本来腐食速度で評価されるべきである。著者らは、ターフェル外挿法を用いて電気防食下にある鋼材の腐食速度を直接評価することにより、電気防食効果を判定する試みを行ってきた⁴⁾。同外挿法は、大気部を模擬した環境では良好な精度で測定が可能であることを確認し、電気防食効果判定手法として適用が可能であることが示唆された。そこで本試験では、湿潤環境下にあるコンクリート中鋼材の電

気防食効果を判定するためのターフェル外挿法の適用性を検討した。

2. 試験方法

2.1 ターフェル外挿法により評価される自然腐食速度と自然電位との相関確認試験

(1) 試験体

図-1にモルタル試験体の形状、表-1に配合を示す。セメントは普通ポルトランドセメント(密度: 3.16 g/cm³), 細骨材に陸砂(表乾密度: 2.63 g/cm³)を使用した。鋼材は丸鋼(φ16 mm, SR235)を使用し、供試面積が 30.1 cm²となるように両端をテフロンテープで被覆し、さらに塩化ビニル(PVC)管を被せエポキシ樹脂を充填することで絶縁した。モルタル試験体の形状はφ50×100 mmの円柱とし、試験体の中央(かぶり 17 mm 位置)に鋼材を埋設した。

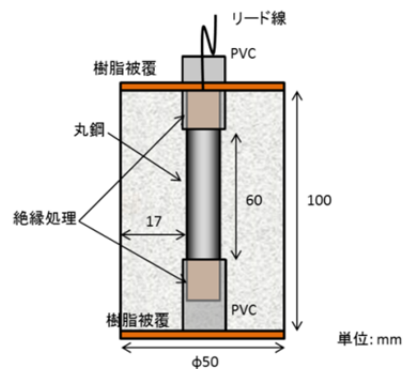


図-1 モルタル試験体の形状

表-1 モルタル試験体配合

W/C(%)	単位量(kg/m ³)			
	水	セメント	細骨材	[Cl]
65	308	474	1423	3

*1 (株)ナカボーテック 技術開発センター (正会員)

*2 (株)ナカボーテック 技術開発センター

試験体は材齢 12 日まで封緘養生を行い上下面を樹脂被覆した後、材齢 14 日から試験を開始した。

(2) 腐食速度測定方法

ターフェル外挿法により評価される腐食速度と鋼材の自然電位との相関関係について検討した。図-2 に試験方法を示す。試験環境は、3 時間大気中・9 時間海水中を 1 サイクルとする乾湿繰返しおよび常時海水浸漬の 2 水準とし、試験体数は各 2 体とした。乾湿繰返しは 170 サイクル行い、腐食速度測定は浸漬時に実施した。

ターフェル外挿法による腐食速度の測定では、作用極に鋼材、対極に複合酸化電極、照合電極に飽和 KCl 銀塩化銀電極(SSE)を用い、掃引速度は 20 mV/min または 100 mV/min とし、自然電位からアノード方向に 120 mV 分極するまでのアノード分極曲線を測定した。測定は任意の間隔でそれぞれ別の日に行い、各試験体に対して計 10 回の腐食速度測定を実施した。測定にはポテンショガルバナスタット(北斗電工, HA-151)およびファンクションジェネレータ(北斗電工, HB-111A)を用い、測定データはデータロガー(日置電機, 8422)で収集した。また、分極曲線の測定前に、鋼材の自然電位および環境抵抗(照合電極と鋼材間の抵抗)を測定した。環境抵抗の測定は、コロージョンモニター(東方技研, 7655)を用い、3.4 kHz で測定した抵抗値を環境抵抗とした。分極曲線の IR 補正は、分極試験時の通電電流と環境抵抗を用いて行った。IR 補正後の分極曲線の 50~80 mV 分極した電位-log(電流密度)データの直線近似線をターフェル直線として評価し、自然電位に対応した腐食電流密度を式(1)より腐食速度に換算した⁵⁾。

$$v = \frac{Mi}{\rho nF} \quad (1)$$

ここで、 v : 腐食速度、 M : 鉄の原子量、 i : 腐食電流密度、 ρ : 鉄の密度、 n : 電荷数、 F : ファラデー定数である。

ターフェル外挿法により評価された腐食速度の妥当性を確認するため、鋼材の質量減から求めた平均腐食速度と試験期間中にターフェル外挿法を用いて求めた腐食

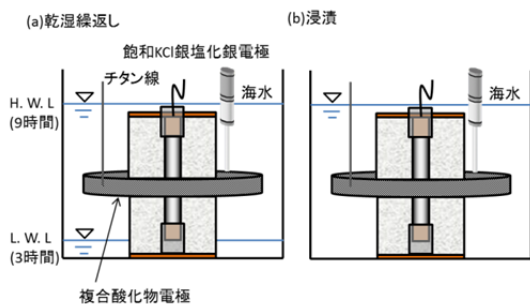


図-2 乾湿繰返し (a) および浸漬試験 (b) における腐食速度測定方法

速度の期間積分の平均値を比較した。鋼材の質量減から求めた腐食速度は、はつり出した鋼材を塩酸と腐食抑制剤の混合溶液に浸漬させ、錆層を除去した試験前後の鋼材の質量減から求めた。

(3) 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定に用いたモルタル試験体は、塩化物イオン濃度を 5 kg/m³ とし、その他の形状、配合および養生方法は 2.1 (1) と同様とした。測定は、モルタル試験体を海水中に浸漬させ、自然電位が定常化してから行った。本試験では、-597 mV vs. SSE が定常化後の自然電位であった。

交流インピーダンス測定は、ポテンショガルバナスタット(北斗電工, HZ-3000)および周波数応答解析装置(NF 回路設計ブロック, 5080)を用い、-300 から-800 mV vs. SSE の範囲で任意の電位に保持した後、当該電位において周波数範囲を 10 kHz から 1 mHz、交流振幅を ±10 mV とし測定を行った。作用極に鋼材、対極に複合酸化電極、照合電極に SSE を用いた。各電位における電気二重層容量 C_{dl} は、式(2)を用いて求めた。

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi fZ} \quad (2)$$

ここで、 C_{dl} : 電気二重層容量であり、 f および Z はそれぞれ最大位相差における周波数とインピーダンスの絶対値である。

2.2 質量減法による平均腐食速度とターフェル外挿法により評価される平均腐食速度との相関試験

(1) 試験体

試験体は図-1 に示した同形状のモルタル試験体とした。表-2 に配合を示す。定電位試験開始までの養生方法は、2.1 (1) と同様である。

表-2 モルタル試験体配合

W/C(%)	単位量(kg/m ³)			
	水	セメント	細骨材	[Cl ⁻]
50	255	511	1533	10

(2) 評価試験

質量減法による平均腐食速度は、-300~-800 mV vs. SSE の範囲で任意に選定した 7 水準の電位に保持する定電位通電試験を行うことで評価した。図-3 に定電位試験方法を示す。モルタル試験体の組成変化を抑えるため、試験は飽和水酸化カルシウム水溶液に塩化物イオン濃度が 10000ppm となるように塩化ナトリウムを溶解させた水溶液中で行った。作用極に鋼材、対極に複合酸化電極、照合電極に飽和 KCl 銀塩化銀電極を用い、電位はポ

テンショガルバノスタット(北斗電工, HA-1510)で制御した。各設定電位における試験体数は各1体とした。電位保持後の試験体に対して、設定した電位からアノード掃引を行いアノード分極下の分極曲線に対して2.1(2)と同様の方法で、任意の間隔でターフェル外挿法による腐食速度評価を行った。掃引速度は20 mV/min および 100 mV/min の2通りとし、測定はそれぞれ別の日に行った。なお、定電位試験時にアノード電流が観測される場合には、一旦通電電流が0になる電位までカソード掃引を行い、その後アノード掃引を行うことで腐食速度を評価した。試験期間は104日とし、試験終了後に鋼材をはつり出し塩酸と腐食抑制剤の混合溶液に浸漬させ、鍍層を除去した試験前後の鋼材の質量減から腐食速度を求めた。

本報において、電位は全て飽和硫酸銅電極基準(CSE)に換算した。

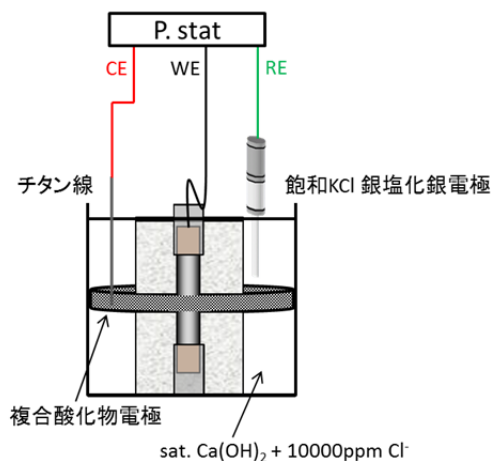


図-3 定電位試験方法

3. 結果と考察

3.1 ターフェル外挿法により評価される自然腐食速度と自然電位との相関

図-4(a)に乾湿繰返しおよび浸漬環境における自然電位の経時変化を示す。乾湿繰返し環境の試験体1では約80日後、試験体2では約70日後に自然電位の急激な卑化が生じた。一方、浸漬環境では乾湿繰返し環境の試験体と同様に電位の卑化が生じたが、その挙動は緩やかであり、試験体2において最大で-770 mV vs. CSE 程度まで電位が卑化した。

図-4(b)にターフェル外挿法により評価された腐食速度と自然電位の関係を示す。乾湿繰返し環境において、掃引速度の大小によらず評価された腐食速度は自然電位の卑化とともに増大した。また、掃引速度100 mV/min で評価された腐食速度は20 mV/min の値よりも大きく評価された。自然電位を用いる腐食判定にASTM⁹⁾の基準があり、これによれば自然電位が卑化するほど鋼材が腐食する確率は高くなる。本試験においても自然電

位の卑化とともに腐食速度が増大する傾向があることから、乾湿繰返し環境における電位の卑化は鋼材の腐食に起因しているものと考えられる。

一方、浸漬環境においても乾湿繰返し環境と同様に、電位の卑化に伴い腐食速度が増大し、-400 mV vs. CSE より卑電位にシフトするにつれて腐食速度が増大した。特に、-500 mV vs. CSE を過ぎた辺りから腐食速度の増大傾向が著しい。従って、腐食速度が増大する閾値は概ね-400から-500 mV vs. CSE の範囲内にあると考えられる。両試験で得られた腐食速度を比較すると、浸漬環境の腐食速度は乾湿繰返し環境の腐食速度と同等、またはそれよりも大きな値であった。

図-5 にターフェル外挿法により評価された腐食速度と鋼材の質量減から求めた実腐食速度の比較結果を示す。乾湿繰返し環境において、鋼材の質量減から求めた実腐食速度は0.003 mm/y 程度であり、この値は掃引速度100 mV/min で評価した腐食速度と同程度の値を示した。一方、掃引速度20 mV/min で評価された腐食速度は0.001

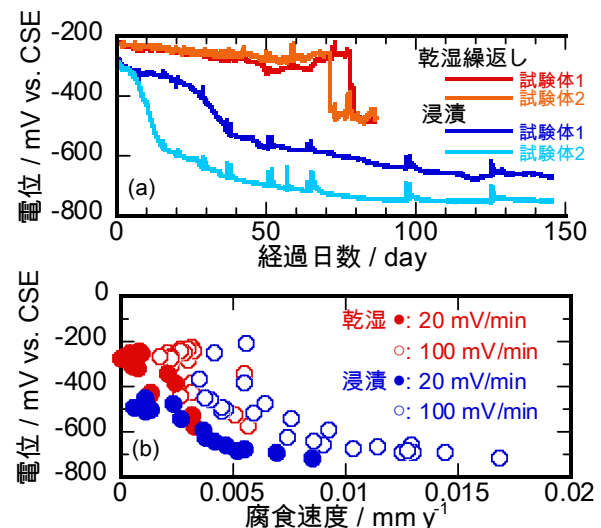


図-4 各試験体の自然電位の経時変化(a)およびターフェル外挿法により評価された自然腐食速度と自然電位の関係(b)

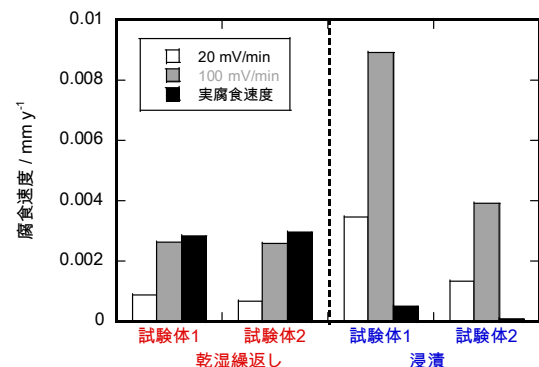


図-5 乾湿繰返し試験および浸漬試験において評価した腐食速度と質量減から求めた実腐食速度の比較

mm/y 程度であり、実腐食速度と異なる値であった。著者らは、ターフェル外挿法を用いて腐食速度を評価する場合、最適な掃引速度は 100 mV/min であると報告している⁴⁾。上記の結果を考慮すると、電位の卑化が鋼材の腐食に起因するような場合は、掃引速度 100 mV/min で腐食速度を評価するのが良いと考えられる。

浸漬環境においては、鋼材の質量減から求めた実腐食速度は 0.001 mm/y 以下であり、鋼材の腐食はごくわずかであった。従って、試験期間中に鋼材の腐食は進行していなかったものと考えられる。そのため、図-4 でみられた電位の卑化は、鋼材周囲の溶存酸素濃度が低下したことにより生じた現象であると考えられる。一方、ターフェル外挿法により評価された腐食速度は、掃引速度 20 mV/min および 100 mV/min とともに質量減から求めた実腐食速度よりも大きな値を示した。この結果は、湿潤環境のように、鋼材電位の卑化が含水率の増加に伴う溶存酸素濃度の低下に起因する場合、本試験で選択した掃引速度ではターフェル外挿法による腐食速度の評価は困難であることを示している。

鋼材が腐食状態にある場合、鋼材のアノード反応は活性化支配型であり、電位と電流密度(腐食速度)の関係はターフェル式を満足すると考えられる。一方で、このターフェル式(鋼材の内部アノード分極曲線)を正確に評価することは濃度分極や後述する電気二重層容量の影響等により簡単ではない。そのような状況下においても、適正な掃引速度を選択することにより誤差の小さい腐食速度評価が可能になると考える。

ターフェル外挿法から評価された腐食速度と質量減から求めた実腐食速度の差異については、次節で考察する。

3.2 電気二重層容量がターフェル外挿法に及ぼす影響

図-6 に湿潤環境における鋼材の電気二重層容量の電位依存性を示す。電気二重層容量は、鋼材電位が -520 mV vs. CSE より卑電位になると増大する傾向を示した。この電位は、図-4 に示した腐食速度が増大する閾値と概ね一致している。電気二重層容量の増大がアノード分極曲

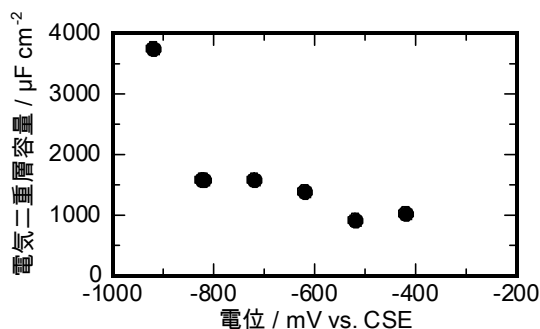


図-6 電気二重層容量の電位依存性

線測定に及ぼす影響を検討するため、鋼材表面が図-7 に示すような単純な RC 並列回路で見なせると仮定して電流および電位変化量の関係をシミュレーションした。シミュレーションにおいて、真の分極挙動は式(3)、電気二重層容量が影響する際の分極挙動は式(4)で表すことができる。

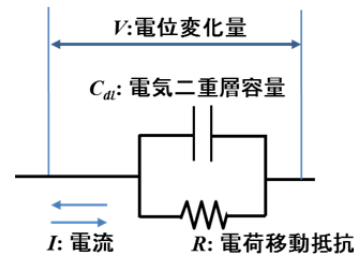


図-7 シミュレーションに用いた RC 並列回路

$$i = V/R \quad (3)$$

$$i_{total} = C_{dl} \frac{dV}{dt} + i \quad (4)$$

ここで、 i : 真の電流密度、 R : 電荷移動抵抗、 V : 印加電圧、 i_{total} : 電気二重層容量の影響を考慮した電流密度、 C_{dl} : 電気二重層容量である。シミュレーションは、電荷移動抵抗を 20 kΩ cm²、電気二重層容量を 500 μF/cm² または 1000 μF/cm²、掃引速度を 20 mV/min(0.33 mV/s) または 100 mV/min(1.67 mV/s) とし、計 4 通りの条件でシミュレーションを行った。

シミュレーション結果を図-8 に示す。掃引速度 20 mV/min および 100 mV/min とともに、電気二重層容量が大きくなるほど真に求める分極挙動に対して評価される電流密度が大きくなる、すなわち低分極挙動を示す結果が得られた。電流密度の増加率は、掃引速度が速くなるほど大きい。従って、湿潤環境において、電気二重層容量が大きく、掃引速度が速くなるほど同一電位での電流密度が多く必要になることがわかる。

図-9 に電気二重層容量と掃引速度がターフェル外挿法で評価される腐食速度に及ぼす影響の概念図を示す。湿潤環境において、鋼材電位が卑化することにより電気二重層容量が増大すると、低分極挙動を示すため測定される分極曲線は高電流密度側へシフトする。当然、評価されるターフェル直線も高電流密度側へシフトすることから腐食速度(腐食電流密度)が大きく評価されると考えられる。

以上の結果から、図-5 に示した浸漬環境における実腐食速度とターフェル外挿法から求めた腐食速度の差異は、溶存酸素濃度低下に伴う電位の卑化による電気二重

層容量の増大が、ターフェル外挿法により評価される腐食速度に影響したものと考える。本試験において、湿潤環境の腐食速度を評価する場合には、掃引速度は 20 mV/min よりも小さくする必要がある。

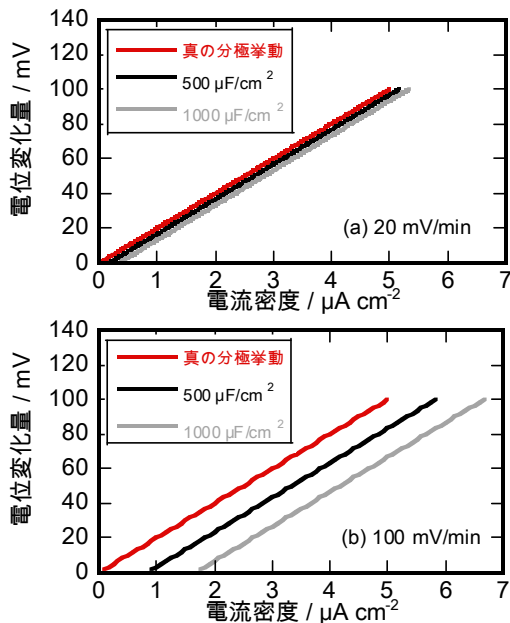


図-8 電気二重層容量および掃引速度が分極挙動に与える影響 (a): 20 mV/min, (b): 100 mV/min)

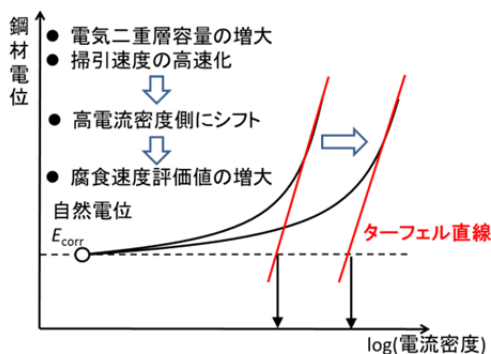


図-9 電気二重層容量および掃引速度がターフェル外挿法で評価される腐食速度に及ぼす影響

3.3 質量減法による各種電位における平均腐食速度とターフェル外挿法による評価値の比較

これまでの結果から、鋼材の自然電位が卑化するような湿潤環境においては、掃引速度を 20 mV/min よりも小さくすることで鋼材の腐食速度を捉えられる可能性がある。しかし、電気防食の点検作業の効率化の観点から、掃引速度は速い方が良い。湿潤環境において、掃引速度 20 mV/min, 比較として 100 mV/min でターフェル外挿法による腐食速度が測定可能な電位範囲を明らかにするため、定電位試験を行い質量減から評価した腐食速度とターフェル外挿法により評価した腐食速度の期間積分の平均値を比較した。

図-10 に各設定電位に対して質量減から求めた電位-電流密度曲線と掃引速度 20 mV/min および 100 mV/min で評価した腐食電流密度(腐食速度)との比較結果を示す。なお、-820 および -920 mV vs. CSE においては、質量減から求めた実腐食速度が非常に小さかったため、これらについては鉄の腐食反応の交換電流密度 $i_0 = 0.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (腐食速度 0.0001 mm/y) として扱った⁵⁾。自然電位は、当初 -467 mV vs. CSE を示したが、その後、-810 mV vs. CSE まで卑化した。従って、いずれの試験体も鋼材表面の溶存酸素濃度は非常に小さかったものとする。-420 mV vs. CSE においては、掃引速度 20 mV/min で評価した腐食速度が質量減から評価した電位-電流密度曲線の値と一致し、100 mV/min で評価された腐食速度も比較的近い値を示した。-520 mV vs. CSE においては、20 mV/min で評価した腐食速度が質量減から評価した電位-電流密度曲線と良く一致していることが分かる。

-620 mV vs. CSE より卑な電位になると、いずれの掃引速度で評価される腐食速度は質量減から評価した電位-電流密度曲線から外れ、特に -820 および -920 mV vs. CSE では、鋼材の腐食が生じていないにもかかわらずターフェル外挿法で評価された腐食速度が大きく推定されている。これらの結果は、含水率の影響で鋼材電位が卑になることによる電気二重層容量の増大がターフェル外挿法から評価される腐食速度に影響したものと考える。

著者らは、湿潤環境において鋼材の腐食を抑制するためには腐食速度を 0.01 mm/y 以下、腐食電流密度としては $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下にする必要があると考えている⁴⁾。図-10 の結果から、-620 から -770 mV vs. CSE の電位域では、20 mV/min で評価した腐食速度が質量減から評価した電位-電流密度曲線より大きめに評価されているものの 0.01 mm/y 以下での評価が行えている。従って、本試験条件では、湿潤環境において鋼材電位が -770 mV vs. CSE より貴電位であれば、掃引速度 20 mV/min としてターフェル外挿法を用いて腐食速度を評価することで実用上の電気防食効果の判定が可能と考える。

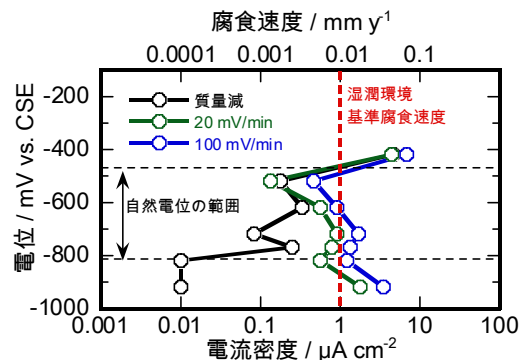


図-10 質量減から求めた電位-電流密度曲線とターフェル外挿法から評価した腐食電流密度との比較

本試験では-770 mV vs. CSE より卑な電位域では、鋼材の腐食は進行しなかった。著者らは、-770 mV vs. CSE は RC 環境下における最も卑な再不動態化電位と考えており、これより卑電位では鋼材は不動態化状態にある。従って、この電位域においてターフェル外挿法による腐食速度評価は原理的に不可能ということになるが、“防食状態”という評価は可能である。

3.4 -770 mV vs. CSE より卑電位における電気防食の運用方法に関する検討

図-10の結果より、鋼材の電位が-770 mV vs. CSE より卑電位の場合、鋼材の腐食速度は小さいことが示唆された。本節では、電気防食を適用した際の鋼材表面の pH と電流密度との関係をシミュレーションすることで、上記の電位域において適用すべき電流密度について検討した。シミュレーションには式(5)⁷⁾を用いた。

$$C_{OH^-,0} = \frac{RT}{RT + zFi\rho\delta} \left(\frac{i\delta}{zFD_{OH^-}} + C_{OH^-,1} \right) \quad (5)$$

ここで、 i : 鋼材面積当りの電流密度、 z : 電荷数、 F : ファラデー定数、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 $C_{OH^-,0}$: 鋼材表面の OH⁻濃度、 $C_{OH^-,1}$: アノード表面の OH⁻濃度、 D_{OH^-} : OH⁻の拡散定数、 δ : 拡散層の厚み、 ρ : コンクリート抵抗率である。本試験では、 $T=298$ K、 $z=1$ eq/mol、 $\rho=30000$ Ωcm、 $C_{OH^-,1}=1 \times 10^{-12}$ mol とし、 $\delta=3$ または 5 cm、 $D_{OH^-}=1 \times 10^{-7}$ cm²/s または 5×10^{-8} cm²/s とする 4 条件でシミュレーションを行った。図-11 にシミュレーション結果を示す。シミュレーションを行った範囲内では、いずれの条件でも鋼材面積当り 1 mA/m² (0.1 μA/cm²) の電流密度で通電を行えば鋼材表面の pH は 12 以上を維持できる結果が得られた。従って、鋼材電位が-770 mV vs. CSE より卑な場合は、不動態環境を維持する目的から鋼材面積当り 1 mA/m² の電流密度で電気防食を運用することが重要であると考えられる。

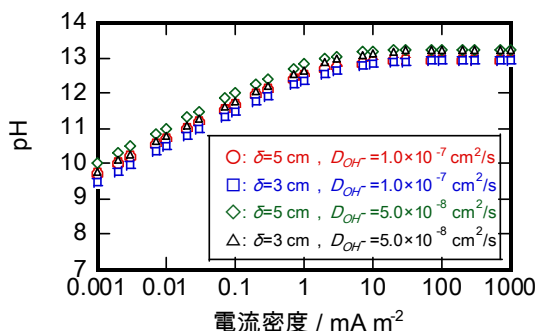


図-11 電気防食の適用による鋼材表面の pH と電流密度のシミュレーション

4. まとめ

本試験では、湿潤環境にあるコンクリート構造物の電気防食効果を腐食速度から判定するため、ターフェル外挿法の適用性を検討した。

- 1) 鋼材電位の卑化が腐食に起因する場合、主に大気部における鋼材の腐食速度は掃引速度 100 mV/min としてターフェル外挿法を適用することで評価が可能となる。
- 2) 本試験では、鋼材電位の卑化が湿潤による溶存酸素濃度の低下に起因する場合、 -520 mV vs. CSE より貴電位においては掃引速度 20 mV/min としてターフェル外挿法を適用することで腐食速度が評価できる。
- 3) 本試験条件で行った湿潤環境では、鋼材の腐食が抑制できる腐食速度の閾値を 0.01 mm/y (1 μA/cm²) とした場合、 -520 から -770 mV vs. CSE の電位領域では、掃引速度 20 mV/min としてターフェル外挿法を適用すれば実用上の防食効果の判定が可能となる。
- 4) 本試験では、電位が-770 mV vs. CSE より卑電位の場合には、鋼材面積当り 1 mA/m² の電流密度で電気防食を運用することで鋼材表面の pH は 12 以上を確保でき、防食が可能であることが示唆された。

参考文献

- 1) 土木学会編：電気化学的防食工法設計施工指針(案)，土木学会，2001。
- 2) 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，Vol. 59，pp. 121-128，2010。
- 3) 板屋隼人，大谷俊介，篠田吉央，望月紀保：大気暴露コンクリート中鉄筋が低カソード分極特性を示す要因特定とその際の電気防食維持管理方法の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 38，No. 1，pp. 1179-1184，2016。
- 4) 板屋隼人，大谷俊介，若林徹，望月紀保：鉄筋の防食状態を把握したコンクリート構造物の電気防食管理方法，コンクリート工学年次論文集，Vol. 40，No. 1，pp. 915-920，2018。
- 5) 腐食防食協会編：材料環境学入門，丸善，1993。
- 6) ASTM C 876-91：Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete，Annual Book of ASTM Standards，Vol. 03. 02，pp. 457，1999。
- 7) Glass, G. K. and Chadwick, J. R.: An Investigation into the Mechanisms of Protection Afforded by a Cathodic Current and the Implications for Advances in the Field of Cathodic Protection, Corrosion Science, Vol. 36, No. 12, pp. 2193-2209, 1994。