

論文 コンクリート中鋼材のカソード分極特性と電気防食に関する考察

大谷 俊介^{*1}・小林 浩之^{*2}・若林 徹^{*3}・望月 紀保^{*4}

要旨：コンクリート中において鋼材のカソード分極曲線を測定すると溶存酸素の拡散限界電流密度が現れにくい。この現象を水溶液中およびモルタル中鋼材のカソード分極曲線と AC インピーダンスの周波数特性より解明するとともに、カソード分極特性からみた適正防食手法についても考察した。その結果、モルタル中では、鋼材表面の電気化学的特性が水溶液中に比べて不均一なために溶存酸素の拡散限界電流密度が明確に現れないと推測した。また、カソード分極下では電気二重層容量の増大現象が認められ、鋼材の不動態化機能の低下要因との考えから、過度のカソード分極は避けることが望ましいとの知見を得た。

キーワード：カソード分極特性, AC インピーダンス, 溶存酸素の拡散限界電流密度, 電気防食

1. はじめに

海水中に没水する港湾鋼構造物の多くは、電気防食の施工により防食されている。このとき鋼材の電位は、海水塩化銀電極基準において $-780\text{mV vs. Ag/AgCl[sw]}$ (飽和 KCl 銀塩化銀電極基準において -725mV vs. SSE) 以下に保持することに定められている¹⁾。海水中において鋼材を -725mV vs. SSE までカソード分極させた場合、カソード電流密度は溶存酸素の拡散限界電流密度とほぼ等しくなる。これは、鋼材表面への溶存酸素の供給速度が最大になっている (鋼材表面の溶存酸素濃度で考えるとゼロになっている) 状態を示すものであり、電気防食の適用は防食電流によって供給される溶存酸素をすべて還元し、鋼材表面においては腐食に関与する溶存酸素がない状態をつくりだしているとも考えることができる²⁾。一方で、コンクリート中鋼材の電気防食基準では、干満部以上の構造物に対して自然電位からカソード側に 100mV 以上の電位変化量があることとして定められており、これまでに多くの構造物においてその防食効果が証明されている³⁾。しかし、多くのコンクリート構造物では、鋼材を電気防食により防食状態に保持した場合でも、測定されるカソード分極特性からして溶存酸素の拡散限界電流密度域で通電しているとは考え難い。つまり、海水中とコンクリート中では鋼材の電気防食作用が異なると考える方が妥当である。

種々の電気防食系において、鋼材の電気化学的特性を把握することは防食メカニズム解明に繋がる。

我々は、コンクリート中鋼材に対する電気防食効果のメカニズムは、カソード電流の供給による鋼材表面の pH 上昇に起因する鋼材の再不動態化 (アノード分極特性の増大) が防食効果に深く関与していることを先の大会で

も示してきた⁴⁾。

本研究では、これまで比較的詳細な検討が少なかったコンクリート中鋼材のカソード分極特性に対して検討した。具体的には、コンクリート中鋼材のカソード分極特性に、多くの場合溶存酸素の拡散限界挙動が明確には現れない現象に着目し、その要因を水溶液およびモルタル中の鋼材のカソード分極曲線と鋼材電位を変化させた場合の AC インピーダンス測定より考察した。また、電気防食下にあるモルタル中鋼材の AC インピーダンス測定を実施し、そこから考えられる合理的電気防食手法についても考察した。

2. 試験方法

2.1 試験体

試験体の形状を図-1 に示す。鋼材試験体は、みがき丸鋼 (SS400, $\phi 13\text{mm}$) にリード線を接続し、供試長さ

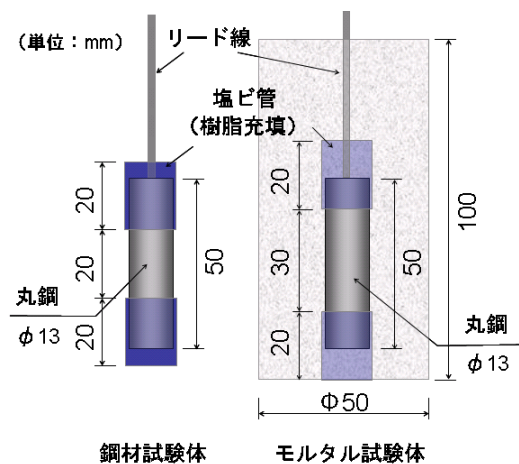


図-1 試験体形状

*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 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)

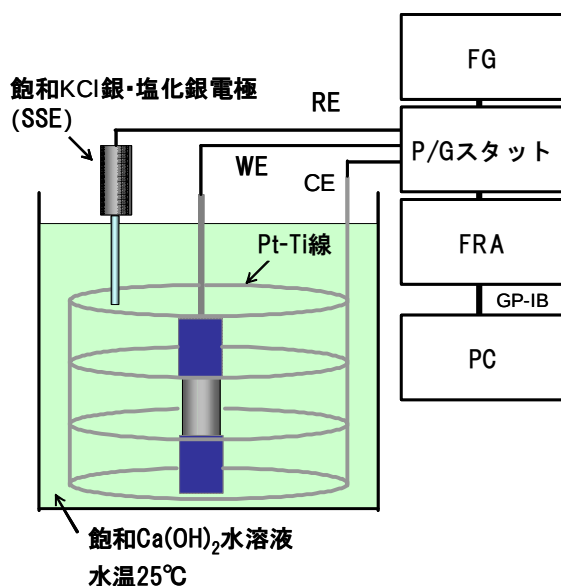


図-2 カソード分極曲線および AC インピーダンスの測定方法（鋼材試験体を用いた場合）

20mm（供試面積 8.16cm²）以外は、樹脂を充填した塩ビ管によって被覆した。モルタル試験体は、供試長さ 30mm（供試面積 12.25cm²）のみがき丸鋼をφ50mm、高さ 100mm のモルタルに埋設して作製した。モルタルは、W/C=0.5、S/C=2.5 で作製し、材齢 31 日まで水中養生し、その後 280 日間室内の大気開放下に放置した。なお、本試験では、コンクリートと鋼材界面における性状が相似していることを前提としてモルタル試験体を用い、鋼材試験体とカソード分極特性を比較した。

2.2 測定項目

鋼材のカソード分極曲線と AC インピーダンスの周波数特性の測定方法を図-2 に示す。測定は、25℃に保持した飽和 Ca(OH)₂ 水溶液中に鋼材試験体またはモルタル試験体と対極とするらせん状に加工した Pt-Ti 線を浸漬した。また、照合電極には飽和 KCl 銀・塩化銀電極（SSE）を用いた。測定は、ポテンショガルバナスタットにファンクションジェネレータ（FG）と周波数応答解析器（FRA）を接続し、制御は GP-IB を介してパソコンで行った。カソード分極曲線と AC インピーダンスの周波数特性の測定方法は下記の通り実施した。

(1)カソード分極曲線

カソード分極曲線は、20mV/min の掃引速度で測定し、データサンプリング時に、印加電圧±10mV（rms）、1kHz の正弦波を重畳させて IR 補正を行った。

(2)AC インピーダンスの周波数特性

カソード分極曲線の測定結果をもとに溶存酸素の拡散限界電流密度近傍までの電位を選択し、各電位における AC インピーダンスの周波数特性の変化を調べた。選択電位は、鋼材試験体では、-400mV、-500mV、-600mV

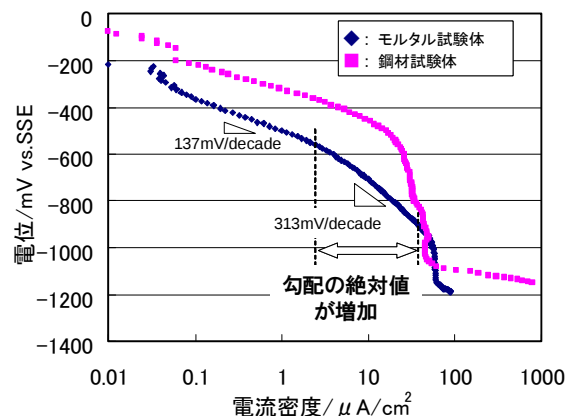


図-3 カソード分極曲線の比較

vs.SSE、モルタル試験体では、-400mV、-600mV、-800mV vs.SSE である。各電位におけるインピーダンス測定は、所定の電位に 10 分間保持したのち開始した。印加電圧は±10mV（rms）、掃引周波数は 10kHz～1mHz である。なお、モルタル試験体の-600mV と-800mV vs.SSE の測定では、溶液抵抗（Rs）を小さくする目的で 3mass% の食塩水を Ca(OH)₂ で飽和させた水溶液を使用した。

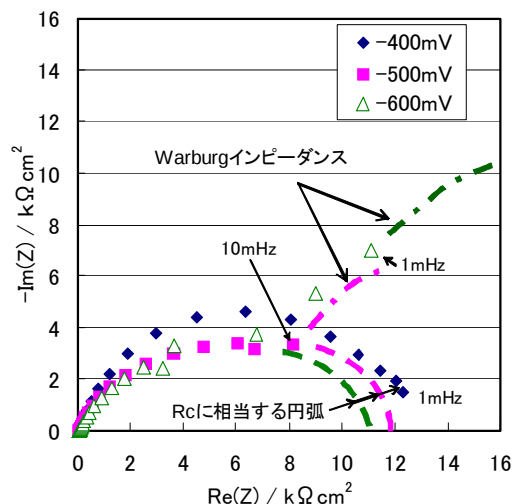
3. 試験結果

3.1 カソード分極曲線の比較

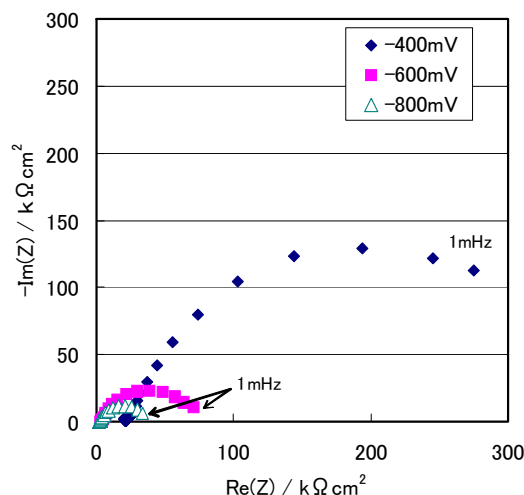
鋼材試験体とモルタル試験体のカソード分極曲線を図-3 に示す。鋼材試験体は、-600mV vs.SSE 以下に溶存酸素の拡散限界と思われる挙動が確認された。モルタル試験体においても-1000mV vs.SSE 以下の電位域で拡散限界が認められたが、これは鋼材試験体の-800mV～-1000mV vs.SSE の電位域の分極挙動にも現れているように不動態被膜の還元電流である可能性がある。仮にモルタル試験体の-1000mV vs.SSE 以下の拡散限界電流密度が溶存酸素のものである場合でも、水素発生電位に近い低電位での出現となり、溶存酸素の拡散限界電流密度が現れにくいのは本試験体においても同様であった。また、鋼材試験体では、-600mV vs.SSE の溶存酸素の拡散限界電流密度までのターフェル勾配が一定であるのに対して、モルタル試験体では、-600～-1000mV vs.SSE の電位域で勾配の絶対値が増加する特徴が認められた。この要因については、後述する 4.2 で考察する。

3.2 AC インピーダンスの周波数特性

鋼材試験体およびモルタル試験体の各電位における AC インピーダンスの周波数特性を図-4 に示す。鋼材試験体は、電位の低下に伴いカソード反応の電荷移動抵抗 Rc に相当する円弧（図中の破線部分）が小さくなる一方で、-500mV、-600mV vs.SSE の電位、とりわけ-600mV vs.SSE では、低周波域において実数軸に対して 45° の傾



(a) 鋼材試験体

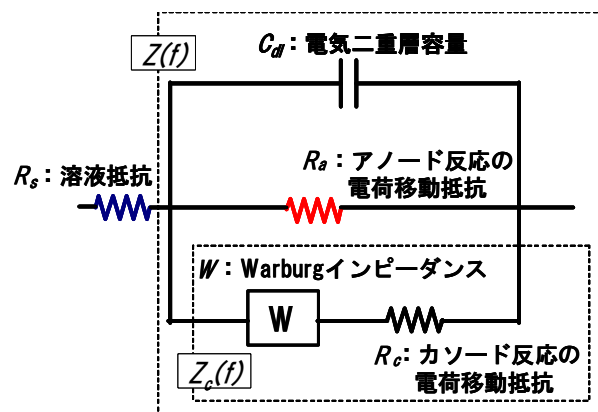


(b) モルタル試験体

図-4 ACインピーダンスの周波数特性

きをもつ直線である拡散のインピーダンス（Warburg インピーダンス）が現れている。この拡散のインピーダンスは、水溶液系であるため、有限厚さを持つ拡散層のインピーダンスであり、図-5の集中定数系の等価回路に示すように f (周波数) $\rightarrow 0$ では実数軸上の値に収束する。測定された拡散のインピーダンスは、電位の低下と共に大きくなる挙動（図中の一点鎖線部分）を示していることから、実数軸上への収束値は、電位の低下と共に増加傾向にあると推測される。

一方、モルタル試験体では、図-4(b)に示すように電位の低下に伴い円弧が小さくなっているだけで拡散のインピーダンスは明瞭ではない。円弧の直径は、カソード反応の電荷移動抵抗（図-5の R_c ）に近い値を表していると考えられ、モルタル試験体では拡散インピーダンスの影響が小さいと考えるのが妥当と思われる。原因としては、モルタル中においては、鋼材表面の電気化学的特性が非常に不均一で同一電位でも拡散インピーダンスが現れる部分（ W が支配的な部分）と現れていない部分（ R_c が支配的な部分）が混在している状況が考えられる。この点に関しては次章で考察する。



$$\lim_{f \rightarrow 0} Z_c(f) = \frac{R_c \cdot |i_{L,c}|}{|i_{L,c}| - i_c}$$

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z(f) = \frac{R_a \cdot R_c \cdot |i_{L,c}|}{R_c \cdot |i_{L,c}| + R_a (|i_{L,c}| - i_c)}$$

図-5 集中定数系の等価回路⁵⁾

体的には、拡散限界電流密度の違いは鋼材表面の拡散層の厚さに依存するものとして、Nernstの拡散層を仮定して式[1]をもとに拡散限界電流密度を求めた。

$$i_{L,c} = \frac{zFDC_b}{\delta} \quad [1]$$

ここで、 $i_{L,c}$: 拡散限界電流密度 ($\mu A/cm^2$)

z : イオン価 (= 4eq/mol)

F : ファラデー定数 (= 96500A・sec/eq)

D : 拡散定数 (= $10^{-6} cm^2/sec$)

C_b : バルク中の溶存酸素濃度
(= $2.58 \times 10^{-7} mol/cm^3$)

δ : 拡散層厚さ (cm)

4. 試験結果に対する考察

4.1 ACインピーダンスの周波数特性シミュレーション

モルタル試験体を低電位に維持しても溶存酸素の拡散のインピーダンスが上昇しないのは、鋼材界面の拡散限界電流密度が広範囲にわたり種々の値が混在する不均一系であることが影響したと考えられる。そこで、図-6に示す等価回路のように3条件の拡散のインピーダンスが並列に入った分布定数系のモデルを設定し、ACインピーダンスの周波数特性をシミュレーションした⁵⁾。具

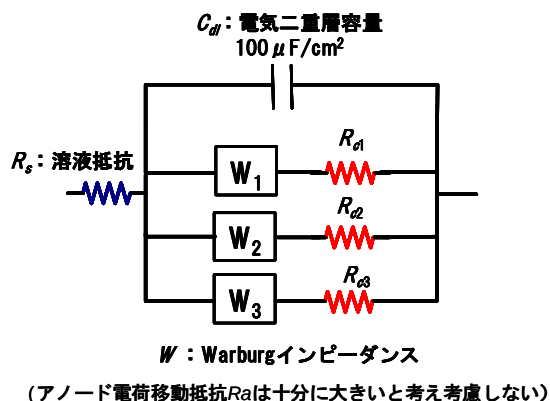


図-6 分布定数系の等価回路

表-1 拡散層厚さ別の拡散限界電流密度

	拡散層厚さ δ / cm	拡散限界電流密度 $i_{L,C}$ / $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
W_1	0.01	10.0
W_2	0.05	2.0
W_3	0.1	1.0

表-2 電位別の電荷移動抵抗と鋼材表面の溶存酸素濃度算出結果

電位 mV (SSE)	i_c $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_c $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	鋼材表面の溶存酸素濃度 C_s / mol/cm^3		
			W_1	W_2	W_3
-400	0.19	320	2.54E-7	2.34E-7	2.10E-7
-600	1.44	41.3	2.22E-7	7.25E-8	2.58E-9
-800	3.55	16.8	1.67E-7	2.58E-9	2.58E-9

C_s 算出根拠: $i_c \geq i_{L,C}$ の場合 $C_s = 2.58E-9$

$i_c < i_{L,C}$ の場合 $C_s = (i_{L,C} - i_c) \cdot \delta / nFD$ から算出

拡散層の厚さ別の拡散限界電流密度を表-1に示す。拡散層の厚さを変えることは、 $W_1 \sim W_3$ の各 Warburg インピーダンスにおいて異なる拡散限界電流密度が混在するモデルを設定したことになる。

電位別の電荷移動抵抗 R_c と鋼材表面の溶存酸素濃度 C_s の算出結果を表-2に示す。電解電流密度 i_c は、それぞれの電位における定電位保持 10 分後の実測値を用いた。カソード反応電荷移動抵抗 R_c は、式[2]をもとに算出した。カソードターフェル勾配は、図-3のモルタル試験体の分極曲線の活性化支配域を定式化して求めた。

$$R_c = \beta_c / 2.3i_c \quad [2]$$

ここで、 R_c : カソード反応電荷移動抵抗 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)

β_c : カソードターフェル勾配
(=137mV/decade)

i_c : 電解電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Warburg インピーダンスは式[3]をもとに算出した。

$$W = \frac{\sigma'}{\sqrt{\omega}} - \frac{j\sigma''}{\sqrt{\omega}} \quad [3]$$

ここで、

$$\sigma' = \frac{\sinh(\delta\sqrt{2\omega/D}) + \sin(\delta\sqrt{2\omega/D})}{\cosh(\delta\sqrt{2\omega/D}) + \cos(\delta\sqrt{2\omega/D})} \bigg/ (1 - \alpha_c)n^2 F \beta \sqrt{2DC^s}$$

$$\sigma'' = \frac{\sinh(\delta\sqrt{2\omega/D}) - \sin(\delta\sqrt{2\omega/D})}{\cosh(\delta\sqrt{2\omega/D}) + \cos(\delta\sqrt{2\omega/D})} \bigg/ (1 - \alpha_c)n^2 F \beta \sqrt{2DC^s}$$

ω : 角速度

α_c : 移動係数 (=0.88)

T : 温度 (=298K)

$$\beta = F / RT$$

各電位でシミュレーションした AC インピーダンスの周波数特性を図-7に示す。いずれの電位でも、図-4(b)に示した実測値と同様に拡散のインピーダンスが現れないといった挙動を再現することができた。本モデルの場合、モルタル中鋼材表面の水膜が薄く拡散限界電流密度が非常に大きい部分があると、その部分(拡散のインピーダンスが低い部分)が支配的となり、全体の拡散のインピーダンスが上昇しないことが影響したものと推測する。

4.2 カソード分極曲線のシミュレーション

AC インピーダンスの周波数特性のシミュレーション

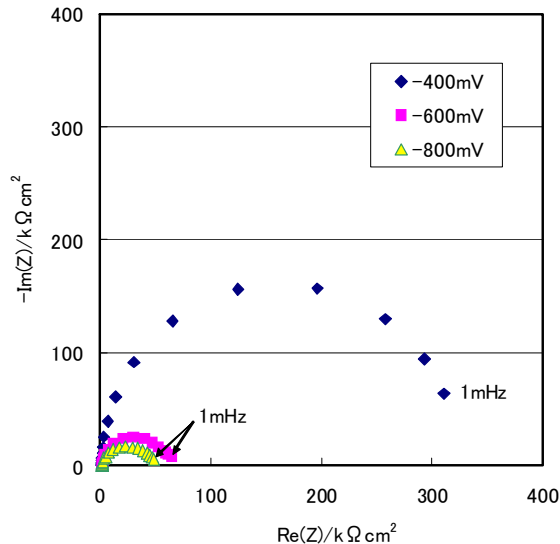


図-7 シミュレーションによる AC インピーダンスの周波数特性

からモルタル中の鋼材表面には数種の拡散限界電流密度が混在することが考えられた。そこで、表-3 に示す 5 種類の拡散限界電流密度が混在する場合を設定し、分極曲線のシミュレーションをした。ここでは、5 種類の拡散限界電流密度が全面積に対して均等に存在する場合を想定しており、一部に拡散層が薄く大きな拡散限界電流密度をもつ領域 (i_{L5} を想定) が存在する系である。各条件におけるカソード分極曲線は式 [4] より算出した。

$$i_c = i_0 \left(1 - \frac{i_c}{i_{L,C}} \right) \exp \left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right) \quad [4]$$

ここで、 η : 分極量

5 種類の拡散限界電流密度が混在する場合のカソード分極曲線は、任意の分極量に対する各条件における電流密度の平均値とした。

カソード分極曲線のシミュレーション結果を図-8 に示す。 $i_{L1} \sim i_{L5}$ は、それぞれ設定した拡散限界電流密度において拡散限界が現れる。一方で、5 種類の拡散限界電流密度が混在する系 ($\Sigma 0.2 \cdot i_L$) では、過電圧が-600mV 付近になってから傾きが大きくなった。これは、全ての系において最大の拡散限界電流密度である i_{L5} が過電圧-600mV 付近から曲線傾きが大きくなったのとはほぼ同時であることから、モルタル中鋼材の拡散限界電流密度は、その系の最大の拡散限界電流密度近傍になるまで明確には現れにくいと考えることができる。

また、5 種類の拡散限界電流密度が混在する系 ($\Sigma 0.2 \cdot i_L$) では、最小の拡散限界電流密度である i_{L1} が拡散限界を超えた辺りからカソード分極曲線の勾配が増加し

表-3 拡散限界電流密度の設定値

No.	$i_{L,C}$ $\mu A/cm^2$	全面積に 占める割合
i_{L1}	0.2	0.2
i_{L2}	1	0.2
i_{L3}	2	0.2
i_{L4}	5	0.2
i_{L5}	100	0.2

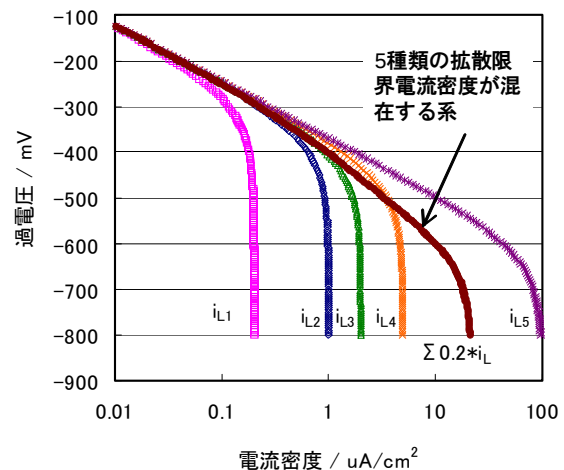


図-8 シミュレーションによるカソード分極曲線

た。つまり、カソード分極曲線の実測値において活性化支配に基づくターフェル勾配の増加は、その系で現れる最初の拡散限界を表すものと推測される。そのため、図-3 のモルタル試験体の-600~-1000mV mV vs.SSE の電位域での勾配の絶対値の増加は、-600mV mV vs.SSE に相当する $2 \mu A/cm^2$ において最初の拡散限界をもつ領域があったものと考えられる。

4.3 カソード分極下における AC インピーダンス挙動から考えられる合理的電気防食手法

モルタル試験体のカソード分極下におけるインピーダンスの周波数特性は、低周波域に一部現れている拡散のインピーダンスを除けば、電気二重層容量 (C_{dl}) のインピーダンスと考えられる。図-9 は、図-4 (b) のモルタル試験体の AC インピーダンスの周波数特性をボード線で表したものである。カソード分極下においては、最大位相差の周波数で表される電気二重層容量のインピーダンスが電位の低下と共に低下 (C_{dl} が増加) する現象が生じている。これは、不動態皮膜の厚さの減少などが考えられるが、不動態皮膜として考えられている Fe_2O_3 の還元は、図-10 より、鋼材界面の pH を 12.5 とすると電解電位が-0.721mV vs.SSE (-0.524mV vs.SHE) 以下になるまで生じることはない。

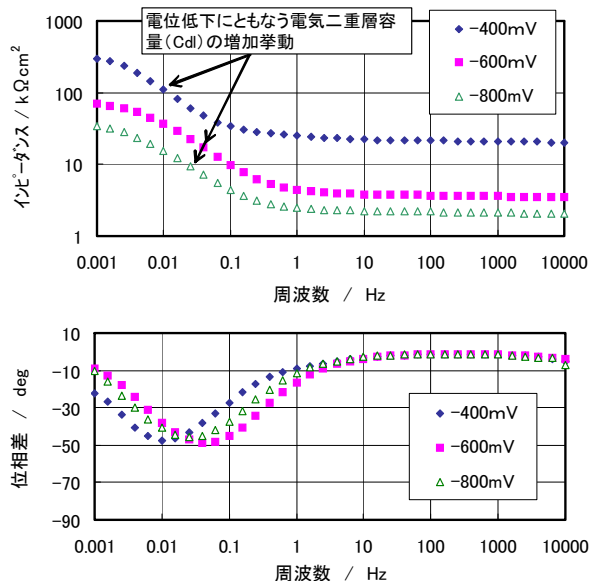


図-9 AC インピーダンスの周波数特性
(モルタル試験体：ボード線図)

水流らは、不動態皮膜の構成要素に溶存酸素の吸着量を加えており、この脱着が不動態皮膜厚さの変化に影響を及ぼしているとしている⁶⁾。カソード分極条件下では鋼材表面（不動態皮膜表面）で溶存酸素の還元反応が生じていることから、吸着酸素も還元され、その量が減少することは十分に考えられる。本試験におけるカソード分極下での C_{dl} の増加は、吸着酸素量の減少が関与したものとして推測するが、皮膜が存在する系での電気二重層容量のインピーダンスの低下は一般論としてもあまり好ましいことではない。換言すれば、不動態皮膜としての機能低下とも考えられるため、過度のカソード分極は避けたいところである。一方、大気中コンクリート構造物に対する電気防食は、カソード電流の供給による鋼材表面の pH 上昇と溶存酸素の適度の供給が防食効果に対して非常に重要な因子となっている。両者を満足させる電気防食法として、間欠通電法は有効な電気防食手段と考えられ、その効果も確認されている⁴⁾。

5. まとめ

コンクリート中鋼材のカソード分極に溶存酸素の拡散限界が現れない要因を AC インピーダンスの測定から推測した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 水溶液中では、鋼材電位の低下に伴い拡散のインピーダンスが増加したが、モルタル中の鋼材では現れなかった。
- (2) その原因は、Warburg インピーダンスを用いた等価回路によるシミュレーションの結果から、モルタル中の鋼材表面の拡散層の厚さが不均一なために種々の溶

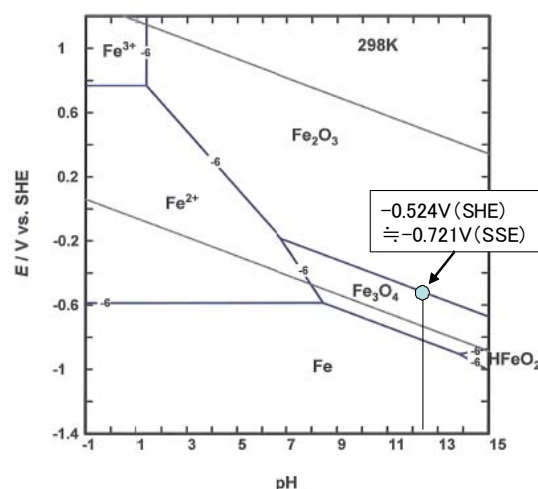


図-10 電位-pH 図

存酸素の拡散限界電流密度が存在する影響であると考えられた。

- (3) カソード分極曲線のシミュレーションから、一部分に大きな拡散限界電流密度を持つ領域が存在することが拡散限界電流密度の確認を難しくしていると考えられた。
- (4) カソード分極により、鋼材界面の電気二重層容量は増大する。これは不動態皮膜機能の低下に関連する現象と考えられるため、大気中にあるコンクリート中鋼材の電気防食では、過度のカソード分極は避けた状態で鋼材界面の pH 上昇を図ることが望ましい。

参考文献

- 1) (財) 沿岸技術研究センター：港湾鋼構造物防食・補修マニュアル（2009 年版），2009
- 2) (社) 日本防錆技術協会：防錆技術学校 教科書，第 2 分冊
- 3) (社) 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
- 4) 大谷俊介ほか：鋼材表面の環境改善を考慮した電気防食試験，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.1030-1035，2012
- 5) 水流徹：交流法における拡散インピーダンスの取り扱い，第 61 回腐食防食シンポジウム資料，pp.97-106，1985
- 6) 水流徹ほか：鉄不動態の界面インピーダンス，日本金属学会誌，第 41 巻，pp.306-312，1977