

論文 電気防食工法等による分極中鉄筋の腐食速度の定量評価手法

橋本 永手*1・加藤 佳孝*2

要旨： 流電陽極方式電気防食工法では、防食基準である 100mV 復極量を満たすことが難しい場合もあるが、この様な状況下でも鉄筋の腐食速度が低下することが実験的に確認されている。実構造物で電気防食中鉄筋の腐食速度が測定できれば、仕様規定型の防食基準を満足できない防食技術を有効活用することも可能であると考えられるが、現状の技術では分極中の腐食速度を測定することが困難である。本研究では、電気防食中の鉄筋の電位と等しくなるような仮想のカソード環境を設定し、その仮想状態の分極曲線から分極抵抗を求め、最終的に防食中の鉄筋の腐食速度を推定する手法を提案し、検証実験を通して提案手法の妥当性を確認した。

キーワード： 電気防食工法、分極曲線、分極中腐食速度、分極抵抗法、ターフェル外挿法

1. はじめに

塩害を受けた鉄筋コンクリート構造物の補修工法の 1 つとして電気防食工法がある¹⁾。現在、電気防食工法の防食基準では、電気防食 off 直後と 24 時間後の鉄筋の自然電位の差である復極量を 100mV 以上確保することが定められている²⁾。外部電源方式電気防食工法では、この 100mV 復極量を得るために過剰な防食電流を印可し、陽極周りの環境を改悪してしまう例³⁾や、流電陽極方式電気防食工法では激しい腐食環境の場合は 100mV 復極量未達となり、防食基準を満足しないなどの問題が指摘されている⁴⁾。既往の研究⁴⁾によれば、復極量が 100mV 未達であっても鉄筋腐食の進行が抑制されている例があり、電気防食中鉄筋の腐食速度が定量的に把握できれば、残存予定供用期間が短い場合や、応急的な対策、コスト制約等の状況に応じて、この様な防食技術を有効に活用できると考えられる。しかし、現状の腐食速度測定技術では、復極量や防食電流密度等の物理量と、電気防食中の腐食電流密度の関係性が定量的に明らかになっていないため、前述したように仕様規定型の基準である

復極量 100mV 以上を満たさない防食技術の有効性が証明できない状況になっている。

現在、鉄筋の腐食速度を測定する方法として、「ターフェル外挿法」と「分極抵抗法」の 2 つが主に用いられている。ターフェル外挿法は、鉄筋を大きく分極させる必要があり、特にアノード分極中に鉄筋の腐食が促進される試験であるため現場での適用が懸念されることや、アノード分極に伴う金属表面の変化（錆層の生成等）により、必ずしも正しいターフェル勾配が得られない⁵⁾などの問題がある。分極抵抗法は、腐食速度の相対値しか評価できないとともに、ターフェル勾配等の分極性状に関する情報を得ることができない。さらに、ターフェル外挿法および分極抵抗法の何れの場合も、電気防食により分極状態にある鉄筋に適用し、腐食速度を得ることは極めて困難である。

本研究では、分極中の鉄筋の腐食速度の定量的な評価手法（以下、仮想分極曲線法）を提案し、検証実験を通して、提案手法の妥当性を確認する。

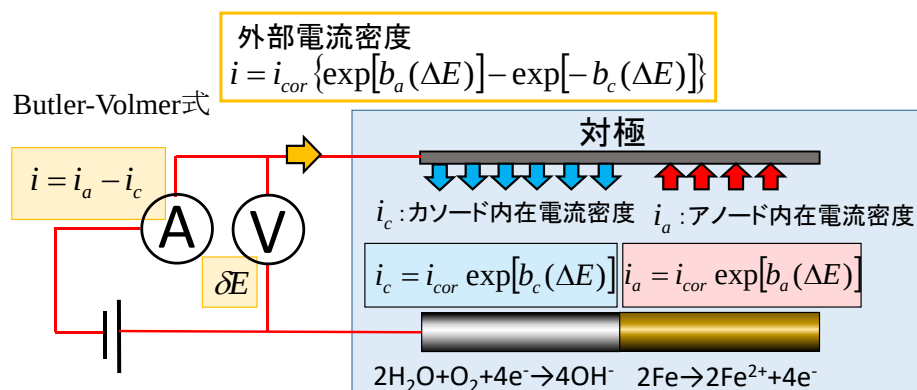


図-1 外部電流密度と内在電流密度

*1 東京理科大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 (学生会員)

*2 東京理科大学 理工学部土木工学科 教授 博(工) (正会員)

2. 仮想分極曲線法

本章では、仮想分極曲線法の基となっている既往の技術である「ターフェル外挿法」と「分極抵抗法」について、「仮想分極曲線法」で活用する視点に絞り説明し、2.3で「仮想分極曲線法」を提案する。

2.1 ターフェル外挿法⁶⁾

図-1のように、溶液に浸漬させている金属に対極を挿入し、直流電源で電圧を与えることを考える。この時、応答する電流密度 i (図中黄色矢印で、以下、外部電流密度) は、アノードおよびカソードに内在する電流密度 i_a および i_c (図中赤矢印および青矢印で、以下、それぞれをアノード内在電流密度、カソード内在電流密度) の差であり、一般に、アノードおよびカソード内在電流それぞれ単味の値を測定することは不可能である。アノードおよびカソード内在電流密度を、理論的に分離する1つの方法としてターフェル外挿法が存在する。ターフェル外挿法は、Butler-Volmer 式と呼ばれる活性化エネルギーを超える分子の個数を確率論で表現した理論的なアノード・カソード内在電流密度の差を、外部電流密度として整理した式に基づいている。Butler-Volmer 式を式(1)に示す。なお、式(1)は煩雑さを抑えるために、自然対数と常用対数の変換係数等をターフェル勾配の中に入れて

$$i = i_{cor} \{ \exp[b_a(\Delta E)] - \exp[-b_c(\Delta E)] \} \quad (1)$$

ここに、 b_a , b_c はそれぞれアノード・カソードターフェル勾配 ($V/(\log A/m^2)$)、 ΔE は分極量 (V)、 i_{cor} が自然電位での腐食速度 (A/m^2)、 i は外部から供給される電流密度 (A/m^2) である。

ここで、Butler-Volmer 式はギブスの標準生成エネルギーとアレニウスの式から活性化支配に基づき、鉄筋外部から供給される電流密度と分極量を定量化した式であるから、濃度律速や不動態状態となっている系には適用できないことに注意を要する。縦軸に電流密度の絶対値の対数値、横軸に分極量を取り、Butler-Volmer 式をグラフ化すると図-2 のようになる。なお、赤、青線はそれぞれアノード内在電流密度、カソード内在電流密度であり、黄色線が外部電流密度である。図より、アノード・カソードにそれぞれ大きく分極することで、外部電流密度はそれぞれアノードおよびカソードの内在電流密度に漸近することがわかる。つまり、式(1)の両辺の対数を取り、大きく分極した状態を考えると、式(2), (3)のように一次式で、アノード・カソードそれぞれの内在電流密度 (i_a , i_c) を定量化することができる。

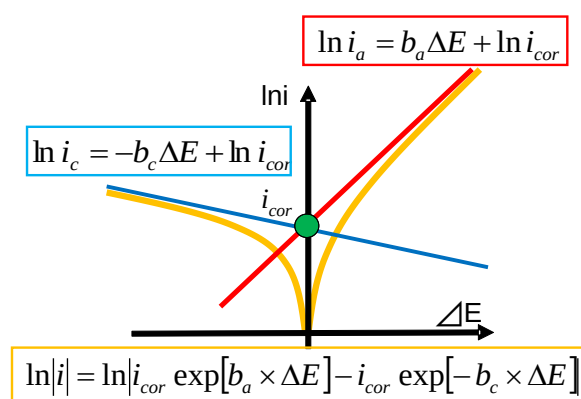


図-2 Butler-Volmer 式の模式図

$$\ln i_a = b_a \Delta E + \ln i_{cor} \quad (2)$$

$$\ln i_c = -b_c \Delta E + \ln i_{cor} \quad (3)$$

すなわち、これらの式と自然電位との交点が腐食速度となる。ターフェル外挿法は、自然電位での腐食速度を得るだけでなく、ターフェル勾配も同時に得られるため、分極状態の鉄筋の腐食速度も同時に得られる利点がある。しかし、大きな欠点として、金属をアノードに大きく分極した状態は、腐食速度を速めた状態であり、鉄筋表面に錆層が現れることでそこが脆弱部となり、測定前後で鉄筋の腐食速度は大きく変化する可能性がある。また、アルカリ水溶液中の鉄のような不動態皮膜を生成している系では、アノード分極曲線が妨害され、精度よく外挿できない場合が多い。

2.2 分極抵抗法⁷⁾

ターフェル外挿法が金属を大きく分極させる近似を用いていることに対し、分極抵抗法は金属を小さく分極した場合の近似で腐食速度を得ようとするものである。

アノードおよびカソードの内在電流密度を、次式に示すような分極量 ΔE を従属関数とする一般的な関数 $f_a(\Delta E)$ および $g_c(\Delta E)$ で表す。

$$i_a = f_a(\Delta E) \quad i_c = g_c(\Delta E) \quad (4)$$

この両内在電流密度は、分極量 0 の際には自然電位での腐食速度と等しくなるため、式(5)で表される。

$$f_a(0) = g_c(0) = i_{cor} \quad (5)$$

ここに、 i_{cor} は自然電位での腐食電流密度である。外部電源を用いて、三電極法でこの金属を ΔE だけ分極すると、外部電流密度 i は式(6)の通りとなる。

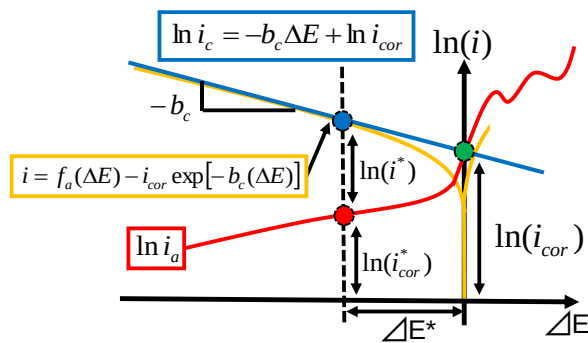


図-3 実環境の分極曲線

$$i = f_a(\Delta E) - g_c(\Delta E) \quad (6)$$

鉄筋を自然電位から微小分極量 $\Delta\eta$ だけ変化させた際に流れる外部電流密度 Δi を、テイラー展開して微小項を無視すると式(7)を得る。

$$\Delta i = f_a(0) \left\{ 1 + \Delta\eta \frac{f'_a(0)}{f_a(0)} \right\} - g_c(0) \left\{ 1 + \Delta\eta \frac{g'_c(0)}{g_c(0)} \right\} \quad (7)$$

式(7)の両辺を微小分極量 $\Delta\eta$ で除すと式(8)を得る。

$$\begin{aligned} 1/R &= \frac{\Delta i}{\Delta\eta} \\ &= i_{cor} \left[\left\{ \frac{\partial \ln f_a(\Delta E)}{\partial E} \right\}_{E=0} - \left\{ \frac{\partial \ln g_c(\Delta E)}{\partial E} \right\}_{E=0} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

ここに、 R は分極抵抗である。

また、定数 K を式(9)のように置けば、分極抵抗と腐食電流密度は式(10)の通りとなる。

$$1/K = \left[\left\{ \frac{\partial \ln f_a(E)}{\partial E} \right\}_{E=0} - \left\{ \frac{\partial \ln g_c(E)}{\partial E} \right\}_{E=0} \right] \quad (9)$$

$$i_{cor} = K/R \quad (10)$$

ここに、式(10)内 K はアノード、カソード勾配の差の逆数であり、同一アノード、カソード勾配の範囲では定数となる。

分極抵抗法では金属を大きく分極させることがないため、鉄筋表面を傷めず測定することが可能である。また、金属が不動態状態の場合や、カソードが濃度律速の場合でも適用が可能であるという利点がある。しかし、式(10)からも分かる通り、定数 K を決定しない限りは、分極抵抗法では腐食速度の定量値は得られない。また、金属の分極性状に関する情報は皆無である等の欠点が存在する。

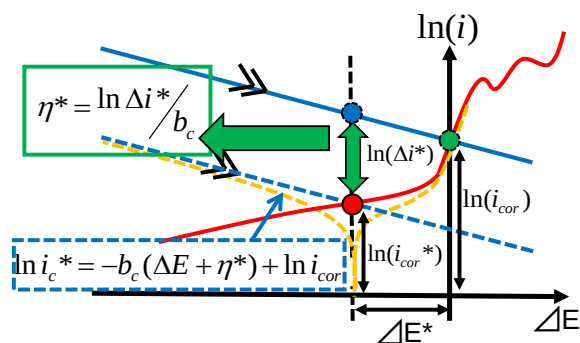


図-4 仮想試験体の分極曲線

2.3 仮想分極曲線法

2.3.1 仮想分極曲線法の基本概念

前述した既往の腐食速度測定技術は、分極状態の金属に対しては適用できない。図-3 はある金属の分極性状の概念図である。なお、金属は自然電位 E 、電流密度 i_{cor} の状態（図中緑点）にあるとする。縦軸を電流密度の絶対値の自然対数、横軸を分極量とすると、図中の赤線はアノード内在電流密度、青線はカソード内在電流密度、黄色線は分極試験で実測される外部電流密度であり、アノード内在電流密度とカソード内在電流密度の代数和である。ここで、赤線であるアノード内在電流密度が精緻に測定できれば、分極量を把握することでその時の腐食速度を推定することができるが、一般に内在電流密度を測定することは困難である。さらに、ターフェル外挿法によってターフェル勾配を得ることを考えたとき、アノードの外挿は、前述の通り、測定前後で金属の腐食速度が大きく変化することや、測定精度が高くない等の問題がある。一方、カソード内部電流密度は、アルカリ水溶液中のカソード反応は水と酸素の単純な還元反応であり、反応を妨害する要因は少なく、酸素の拡散律速でなければカソード内在電流密度は Butler-Volmer 式で表現できると考えられる。つまり、測定された外部電流密度をカソード側でターフェル外挿することで、カソード内在電流密度は推定できる。今、この金属に対して、分極量 ΔE^* の分極を与えたとすると、分極に必要な電流密度は i^* であり、図中の青線と黒点線の交点（青点）と赤線と黒点線の交点（赤点）の差である $\ln(i^*)$ に示される量となる。さらに、今回の目標である分極量 ΔE^* での腐食電流密度 i_{cor}^* の自然対数値 $\ln(i_{cor}^*)$ は、図中黒点線と赤線の交点（赤点）となる。

仮想分極曲線法では、金属の分極状態の電位 ($E + \Delta E^*$) が自然電位となり、そのときの腐食電流密度が i_{cor}^* と等しくなるような仮想のカソード環境を想定する。つまり、仮想カソード環境下の金属は図-3 中の赤点が自然電位と腐食電流密度となる。このような仮想カソード環境のカソード内在電流は、図-4 に示す青点線となり、仮想

カソード環境の金属を分極試験した際に得られる外部電流密度 i^* は黄色点線のようにになる。ここで、カソード環境の変化はアノード内在電流密度に変化を与えないため、図-4 中のアノード内在電流密度と図-3 中アノード内在電流密度は同じ赤線である。図中の仮想カソード環境の外部電流密度 i^* (黄色点線) を推定できれば、外部電流密度の微小分極区間を直線近似し、その傾きが分極抵抗 R_v であるから、実環境であらかじめ定数 K を決定しておき、分極抵抗 R_v を除すことで腐食電流密度 i_{cor}^* を推定できる。なお、本手法では実環境で求めた定数 K を用いる。ここで、式(9)より定数 K はアノードおよびカソードのターフェル勾配の差の逆数であるから、仮想カソード環境のカソード内在電流密度のターフェル勾配を、実環境のカソード内在電流密度のターフェル勾配と等しい値に設定することで、仮想カソード環境下と実環境下の定数 K を同じ値とすることができる。また、同様の理由により、アノードのターフェル勾配が、想定している分極量の範囲内で変化しない範囲が、本手法の適用範囲となる。

2.3.2 仮想分極曲線の式展開

まず、金属に対してアノード、カソード分極試験をする。この金属のカソード内在電流密度は先述の通り式(11)となる。アノード内在電流密度は不動態皮膜の存在等により Butler-Volmer 式に必ずしも従わないため、分極量 ΔE を従属関数とする一般的な関数 $f_a(\Delta E)$ とし式(12)の通りとなる。また、分極試験で得られる外部電流密度は式(13)となる。

$$\text{カソード内在電流密度:} \quad i_c = -i_{cor} \exp[-b_c(\Delta E)] \quad (11)$$

$$\text{アノード内在電流密度:} \quad i_a = f_a(\Delta E) \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \text{外部電流密度:} \\ i = i_a + i_c \\ = f_a(\Delta E) - i_{cor} \exp[-b_c(\Delta E)] \end{aligned} \quad (13)$$

カソード分極は、ターフェル外挿法を適用するため、アノード内在電流密度が十分に小さくなるように、比較的大きく分極する。測定された外部電流密度に対し、カソード側でターフェル外挿法を実施し、カソードターフェル勾配 b_c および、自然電位との交点である腐食電流密度 i_{cor} を得る。一方、アノード分極は、自然電位近傍での定数 K を逆算するために行う。そのため、ターフェル外挿法のような大きな分極は不要であり、10mV 程度分極する。得られた外部電流密度の $\pm 10\text{mV}$ 程度の区間を微小分極区間として直線近似し、その傾きである分極抵抗

R と、カソード外挿法より得られた腐食速度 i_{cor} から定数 K を求める。

今、分極量 ΔE^* での腐食電流密度を求めるために、仮想カソード環境の金属の外部電流密度 i^* を得ることを考える。先述した仮想カソード環境のカソード内在電流密度を i_c^* とすると、 i^* は式(14)で表される。

$$\begin{aligned} i^* &= f_a(\Delta E) + i_c^* \\ &= f_a(\Delta E) + i_{cor} \exp[-b_c(\Delta E)] \\ &\quad - i_{cor} \exp[-b_c(\Delta E)] + i_c^* \\ &= i - i_{cor} \exp[-b_c(\Delta E)] + i_c^* \end{aligned} \quad (14)$$

つぎに、仮想カソード内在電流密度 i_c^* の決定方法を説明する。2.3.1 で述べた通り、仮想カソード環境の内在電流密度と実環境の内在電流密度は傾きが等しい。つまり、仮想カソード環境のカソード内在電流密度は図-4 のように、カソード内在電流密度を η^* 平行移動したものである。この平行移動量 η^* は、先ほど実環境下でのカソードターフェル外挿法により求めたカソードターフェル勾配 b_c を用いて式(15)で与えられる。

$$\eta^* = \ln i^* / b_c \quad (15)$$

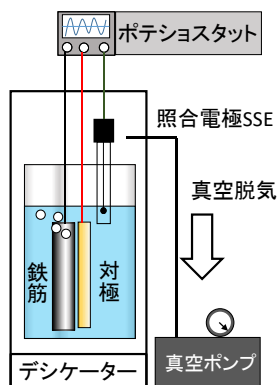
ここに、 i^* は実環境下で分極量 ΔE^* を得るための必要電流密度であり、実環境のカソード分極試験で分極量 ΔE^* となる電流密度 i^* と同じものである。以上より、仮想カソード環境のカソード内在電流密度 i_c^* は式(16)のようになる。

$$i_c^* = i_{cor} \exp[-b_c(\Delta E + \eta)] \quad (16)$$

式(14)、(16)より、仮想カソード環境の金属の外部電流密度 i^* は式(17)となる。

$$\begin{aligned} i^* &= i + i_{cor} \exp[-b_c(\Delta E)] - i_c^* \\ &= i + i_{cor} \exp[-b_c(\Delta E)] \\ &\quad - i_{cor} \exp[-b_c(\Delta E + \eta)] \end{aligned} \quad (17)$$

最後に定式化された仮想カソード環境の金属の外部電流密度 i^* に対し、仮想カソード環境下での自然電位近傍で微小区間を線形近似し、傾きを分極抵抗 R_v として得る。実環境で得られた定数 K で除すことで、仮想カソード環境下での腐食電流密度 i_{cor}^* を得る。これが、実環境下で分極量 ΔE^* の分極状態にある金属の腐食電流密度となる。



図－５ 検証実験概要

3. 検証実験

本章では、仮想分極曲線法が分極中の腐食速度を推定する方法として妥当であることを、次に示す２つの実験結果が一致することで証明する。

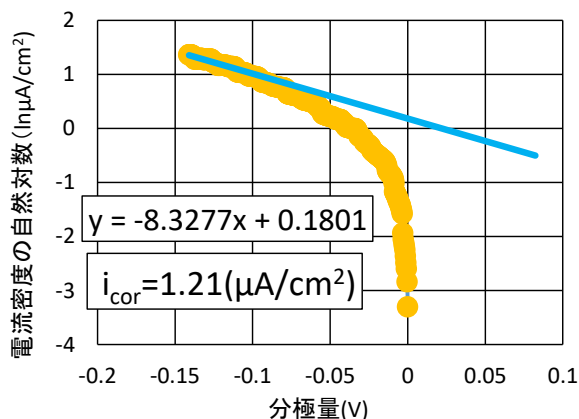
仮想分極曲線法では、アノード分極曲線を固定し、カソード分極曲線を η^* 平行移動し、仮想カソード環境の自然電位を想定している。検証実験ではこれと同様に、水溶液中の溶存酸素濃度を下げ、カソード反応のみを低下させることで、アノード分極曲線を固定した状態で自然電位を低下させた（以下、低自然電位）。その上で試験体に対しカソード側でターフェル外挿法を実施し、低自然電位時の腐食速度を得た。また、電気防食では副次的な効果として鉄筋表面での pH 上昇が挙げられるが、本研究の防食効果は、準定常的なものであり、このような長期的な防食効果の影響は小さいとした。

続いて同鉄筋に対して、溶存酸素が十分に存在する環境下で、仮想分極曲線法を適用し、上で測定された低自然電位時の腐食電流密度を推定した。

3.1 実験概要

図－５ に試験体概要図を示す。コンクリートの細孔溶液を模擬した飽和水酸化カルシウム水溶液に塩化ナトリウムを質量パーセント濃度 3% 添加した溶液（以下溶液）に鉄筋を浸せきさせ、デシケーター内で 24 時間静置した。鉄筋は $\phi 16\text{mm}$ 、長さ 70mm の磨き丸鋼を用いて、両端部にリード線を接続し、それぞれ 20mm 程度の範囲を絶縁テープで防水処理することで、被測定面積を 25.12cm^2 とした。

24 時間経過後、鉄筋の自然電位を測定すると -362mV vs SSE であった。デシケーター内を真空に引き、ヘンリーの法則によって、溶液中の溶存酸素濃度をある程度低下させた。十分に静置後、自然電位を測定すると -396mV vs SSE であった（この電位が低自然電位である）。溶存酸素の低下に伴い、鉄筋の自然電位は -34mV 卑化したこ



図－６ 低自然電位時のカソード分極曲線

とがわかる。これは、還元体の濃度が低下したため、式 (18) に示す Nernst の式により、水と酸素の還元反応の平衡電位が下がったためである。

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O_x]^b}{[Red]^a} \quad (18)$$

ここに、 E_0 は標準電極電位(V)、 R は気体定数($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)、 T は絶対温度(K)、 n は電子の価数、 F はファラデー定数(C/mol)、 a 、 b はそれぞれ還元体、酸化体の価数、 $[O_x]$ 、 $[Red]$ はそれぞれ還元体、酸化体の濃度である。

以上の操作により、アノード分極曲線を動かさず、カソード反応の変化のみで自然電位を卑に移行した。この試験体に対してカソード分極試験を実施し、カソード側のターフェル外挿法により腐食電流密度を測定した。

次に、デシケーター内圧力を大気圧に戻し、十分にエアレーションを行った。エアレーションを行うことにより大気中の水溶液は容易に飽和溶存酸素濃度となる。エアレーション終了後、自然電位は貴化し、 -261mV vs SSE 程度となった（以下、高自然電位）。この状態で仮想分極曲線法を適用し腐食電流密度を推定した。

3.2 実験結果

図－６ に、低自然電位時のカソード分極曲線を示す。なお縦軸は電流密度の絶対値の自然対数($\ln(\text{A/cm}^2)$)、横軸は分極量(V)である。これにターフェル外挿法を適用し、低溶存酸素濃度時の腐食電流密度 $i_{\text{cor}}^{O_2}$ は $1.21\mu\text{A/cm}^2$ となった。

次に、高自然電位時の分極曲線を測定し、カソード側でターフェル外挿法を適用し、カソードターフェル勾配 b_c および、腐食電流密度 i_{cor} を算出したものが、図－７である。この微小分極区間を直線近似し、分極抵抗 R を算出すると $1.65 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ となった。

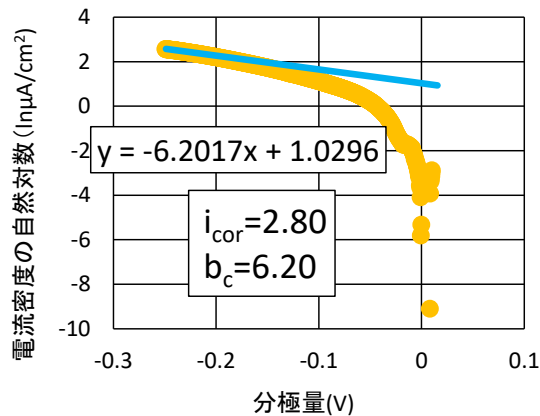


図-7 高自然電位時のカソード分極曲線

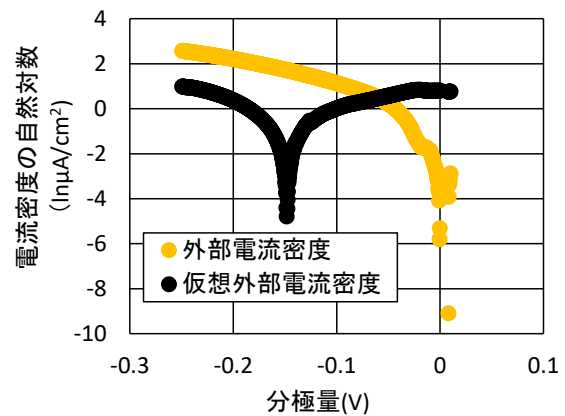


図-8 仮想カソード環境下の外部電流密度

ここで、ターフェル外挿法により算出した腐食電流密度 i_{cor} を分極抵抗 R で除すことにより、定数 K を求める(式(19))。

$$\begin{aligned} K &= i_{cor} \times R \\ &= 2.80 \times 10^{-6} \times 1.65 \times 10^4 \\ &= 4.62 \times 10^{-2} \text{ (V)} \end{aligned} \quad (19)$$

これらの結果と式(17)を用い、仮想カソード環境(自然電位-396mV vs SSE)での外部電流密度を算出すると式(20)となる。

$$\begin{aligned} i^* &= i + 2.80 \exp[-6.20(\Delta E)] \\ &\quad - i_{cor} \exp[-6.20(\Delta E + 0.255)] \end{aligned} \quad (20)$$

これを図示すると図-8(図中黒点)となる。分極抵抗を求めると $3.98 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ となり、式(19)の定数 K を用いて仮想カソード環境での腐食速度を求めると $1.16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となった。

以上より、低自然電位での腐食速度 ($1.21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) と、仮想分極曲線法で推定した腐食速度 ($1.16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) を比較すると、両者は概ね一致した。このことから本研究の範囲では、仮想分極曲線法の妥当性が検証されたと考えられる。

4. まとめ

本研究で得られた知見は次の通りである。

- ・ 仮想分極曲線法を用いることで、電気防食工法により分極した状態の鉄筋の腐食電流密度を推定することが可能である。
- ・ 溶存酸素を低下した溶液で、低自然電位となっている鉄筋の腐食速度を仮想分極曲線法を用いて推定したところ、実測と推定値で結果は概ね一致した。

参考文献

- 1) 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)，p.9，2001.11.25.
- 2) 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)，p.67，2001.11.25.
- 3) 板屋隼人，大谷俊介，篠田吉央，望月紀保：大気暴露中コンクリート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法の検討，コンクリート工学年次論文集，vol.38，No1，2016
- 4) 山本誠：鉄筋コンクリート構造物に用いる溶射型流電陽極方式電気防食における被膜電極の性能評価とその防食設計に関する基礎研究，鹿児島大学学位論文，2015.3.
- 5) 腐食防食協会編：金属の腐食防食 Q&A，p75，丸善，2002
- 6) 渡辺正編：基礎化学コース電気化学，p65，丸善，2003.
- 7) 春山志郎編：表面技術者のための電気化学，p115，丸善，2005.