鉄筋自然電位の測定温度に伴う照合電極間の電位換算について

(株)ナカボーテック　正会員　○篠田　吉央
(株)ナカボーテック　非会員　望月　紀保

１．はじめに

鉄筋の自然電位測定はコンクリート構造物の塩害調査方法の一つであり，簡便なため多くの調査業務に採用されている．使用される照合電極は，飽和甘こう電極（SCE）や飽和塩化銀電極（SSE），二酸化マンガン電極（MNO），鉛電極（PRE）など多数ある．一方，評価は表１に示すASTM-C876のように飽和硫酸銅（CSE）基準で示されているが，硫酸イオンはコンクリートに悪影響があり，CSEは実際の調査で使用できない．そこで使用照合電極とCSE間の電位差に基づく電位換算が必要となるが，電気化学では標準水素電極以外の照合電極は温度（電位測定時の温度）によって電位が変化するため，測定電位のCSE基準への換算では使用照合電極とCSE電極の両方の温度による電位変化を考慮して計算する必要がある．しかし，実態は文献により換算式が異なるなど考え方の上で統一的見解が示されていないのが現状である．そこで，本報は代表的な照合電極で計測された電位値を測定温度も考慮したCSE基準への換算方法について，換算過程を示し換算式の明記を試みると共に，表１の腐食評価基準についても改めて考察した．

表１　ASTM-C876鉄筋腐食評価

自然電位(E^{Fe}_{CSE}) [mVvsCSE]	鉄筋腐食の可能性
-200＜ E^{Fe}_{CSE}	90%以上の確率で腐食なし
-350＜ E^{Fe}_{CSE} ≦-200	不確定
E^{Fe}_{CSE} ≦-350	90%以上の確率で腐食あり

２．電位換算の方法

電気化学の分野では標準水素電極（SHE）は一次基準電極とも呼ばれ，全ての温度において電極電位を 0[mV]と定義している．そのため，他の照合電極電位の温度変化はすべて水素電極に対する温度変化として考える必要があり，常温 25[℃]付近では表２のような温度依存式が示されている．

表２　各種照合電極の温度依存性

照合電極(Ref)名称 電極構成	略称	$E^{Ref}_{t,SHE}=E^{0,Ref}_{25,SHE}+dE^{Ref}_{SHE}/dt\cdot(t-25)$ [mVvsSHE]
二酸化マンガン[1)6)] MnO_2/sat.$Ca(OH)_2$sol.	MNO	+401.8-1.76･(t-25)
飽和硫酸銅[2)4)5)] Cu/sat.$CuSO_4$aq.	CSE	+316.0+0.90･(t-25)
飽和甘こう(カロメル)[4)] Hg/Hg_2Cl_2/sat.KClaq.	SCE	+241.5-0.76･(t-25)
飽和銀･塩化銀[4)5)] Ag/AgCl/sat.KClaq.	SSE	+195.9-1.10･(t-25)
標準水素[2)4)5)] Pt/H^+,H_2	SHE	0.0+0.00･(t-25)
鉛[3)] (dE/dtはCSEに対して+0.24とした) Pb/PbO_2/sat.$Ca(OH)_2$sol.	PRE	-484.0+1.14･(t-25)

注）$E^{Ref}_{t,SHE}$　:温度t[℃]における当該照合電極の電位[mVvsSHE]
$E^{0,Ref}_{25,SHE}$:25[℃]における当該照合電極の電位[mVvsSHE]
dE^{Ref}_{SHE}/dt:温度補正係数[mVvsSHE/℃]

例えば，コンクリート中鉄筋の自然電位測定において，t℃の条件下で SSE を用いて測定した電位($E^{Fe}_{t,SSE}$)を CSE 基準の値に換算するということは，同じ温度でCSEを使った場合どのような値($E^{Fe}_{t,CSE}$)になるかということを問うたものである．

($E^{Fe}_{t,CSE}-E^{Fe}_{t,SSE}$)は鉄筋界面の本質的な電位（水素電極基準の電位）に変化のない条件下では，照合電極間の電位差($E^{SSE}_{t,SHE}-E^{CSE}_{t,SHE}$)に等しいことから，$E^{Fe}_{t,CSE}=E^{Fe}_{t,SSE}+(E^{SSE}_{t,SHE}-E^{CSE}_{t,SHE})$より $E^{Fe}_{t,CSE}$ への換算が可能となる．右辺第２項の($E^{SSE}_{t,SHE}-E^{CSE}_{t,SHE}$)は，各項が温度により表２に示す関係式に従って変化をすることから次式で示すことができる．

$E^{SSE}_{t,SHE}-E^{CSE}_{t,SHE}=\{+195.9-1.10\cdot(t-25)\}-\{+316.0+0.90\cdot(t-25)\}=-120.1-2.00\cdot(t-25)$

すなわち，任意の照合電極で測定された電位を同じ温度のCSE基準値に換算する時の数値は，表２に示す

キーワード　自然電位，照合電極，電位換算，温度補正
連絡先　〒104-0033　東京都中央区新川 2-5-2　(株)ナカボーテック 事業統括部　ＴＥＬ03-5541-5803

各照合電極電位の温度依存式からCSE照合電極電位の温度依存式を減ずることによって求められる．計算結果については表３に示した．

３．ASTMに基づく腐食評価基準

鉄筋腐食評価は表１のASTMの他，土木研究所[8]（25[℃]CSE換算を提案）やBS規格でも示されているが，いずれも評価温度の詳細な記述はない。恐らく任意温度で鉄筋自然電位計測し，ハツリ出した鉄筋腐食状態との関係から，評価基準となる自然電位を決めたと推察される．よって，表１に記載されている閾値の-200，-350[mVvsCSE]は任意温度における鉄筋腐食評価値とみなし，図１に腐食評価電位の絶対値（SHE基準の電位）の温度依存性を示した．前述した仮定が正しいとすれば，熱力学的には腐食評価電位を温度によって変えていることを意味する．この件に関しては，今後本質を明確にする必要があると思われる．CSE以外の照合電極基準で測定された値をそのまま腐食評価に適用する場合は，図１に示すように温度によって閾値が変わる．表３を用いて各種照合電極の腐食評価基準表を作成すると表４のようになる．

４．まとめ

代表的な照合電極での電位計測値を測定温度も考慮したCSE基準への換算式を示すと共にASTM評価基準の熱力学的意味も考察した．

表３　各種照合電極測定値($E^{Fe}_{t,Ref}$)から
CSE換算･温度補正値($E^{Fe}_{t,CSE}$)への換算式

照合電極 Ref	$E^{Fe}_{t,CSE}$ [mVvsCSE]	=	$E^{Fe}_{t,Ref}$ [mVvsRef]	$+E^{0,Ref}_{25,CSE}+dE^{Ref}_{CSE}/dt\cdot(t-25)$ [mVvsCSE]
MNO	$E^{Fe}_{t,CSE}$	=	$E^{Fe}_{t,MNO}$	+ 85.8 − 2.66･(t-25)
CSE	$E^{Fe}_{t,CSE}$	=	$E^{Fe}_{t,CSE}$	+ 0.0 + 0.00･(t-25)
SCE	$E^{Fe}_{t,CSE}$	=	$E^{Fe}_{t,SCE}$	− 74.5 − 1.66･(t-25)
SSE	$E^{Fe}_{t,CSE}$	=	$E^{Fe}_{t,SSE}$	−120.1 − 2.00･(t-25)
SHE	$E^{Fe}_{t,CSE}$	=	$E^{Fe}_{t,SHE}$	−316.0 − 0.90･(t-25)
PRE	$E^{Fe}_{t,CSE}$	=	$E^{Fe}_{t,PRE}$	−800.0 + 0.24･(t-25)

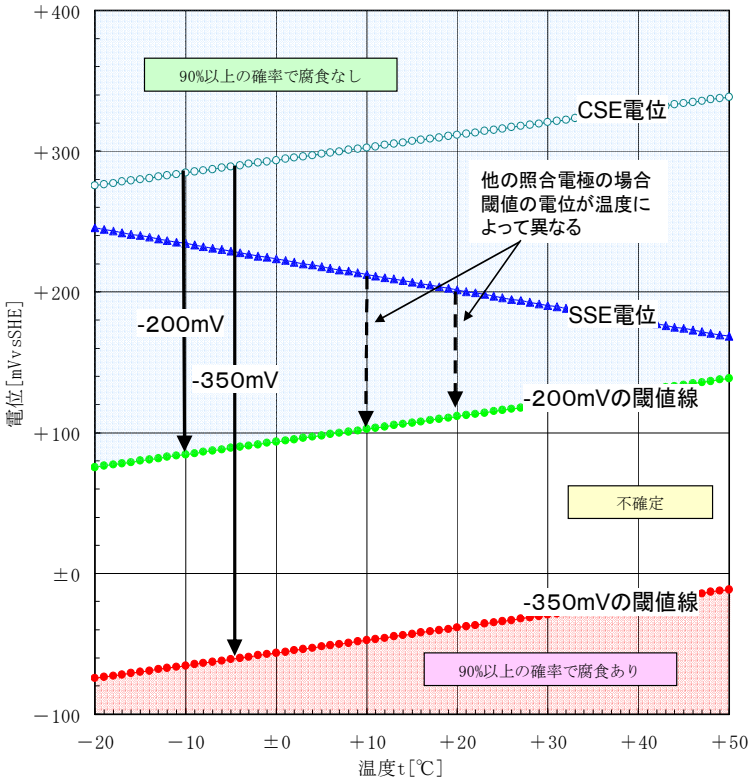

図1 ASTM腐食評価基準の温度依存性

表４　各照合電極でのASTM-C876鉄筋腐食評価基準

t[℃]	$E^{Fe}_{t,MNO}$[mVvsMNO]			$E^{Fe}_{t,CSE}$[mVvsCSE]			$E^{Fe}_{t,SCE}$[mVvsSCE]			$E^{Fe}_{t,CSE}$[mVvsSSE]			$E^{Fe}_{t,PRE}$[mVvsPRE]		
-10	～ -529	～ -379	～	～ -350	～ -200	～	～ -334	～ -184	～	～ -300	～ -150	～	～ 458	～ 608	～
0	～ -502	～ -352	～	～ -350	～ -200	～	～ -317	～ -167	～	～ -280	～ -130	～	～ 456	～ 606	～
10	～ -476	～ -326	～	～ -350	～ -200	～	～ -300	～ -150	～	～ -260	～ -110	～	～ 454	～ 604	～
20	～ -449	～ -299	～	～ -350	～ -200	～	～ -284	～ -134	～	～ -240	～ -90	～	～ 451	～ 601	～
25	～ -436	～ -286	～	～ -350	～ -200	～	～ -276	～ -126	～	～ -230	～ -80	～	～ -450	～ 600	～
30	～ -423	～ -273	～	～ -350	～ -200	～	～ -267	～ -117	～	～ -220	～ -70	～	～ 449	～ 599	～
40	～ -396	～ -246	～	～ -350	～ -200	～	～ -251	～ -101	～	～ -200	～ -50	～	～ 446	～ 596	～

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),p205(2004)
2) 日本コンクリート工学協会:コンクリート診断技術'09 基礎編,p161(2009)
3) 日本エルガード協会:コンクリート構造物の電気防食,p106(2008)
4) 日刊工業新聞社:金属防蝕技術便覧,p640(1972)
5) 腐食防食協会:腐食･防食ハンドブック,見開表紙(2000)
6) 望月紀保他:コンクリート中の照合電極に対する電気化学的特性,防錆管理 Vol.39,№5,pp1-7(1995)
7) 電気化学協会:電気化学便覧,p76(1986)
8) 土木研究所他:自然電位法による鉄筋腐食診断技術に関する共同研究報告書,p106(2007)