コンクリート鉄筋をカソードとするマクロセル腐食の 模擬実験における液間電位差効果

増 子 昇*, 増 田 正 孝*

*東京大学生産技術研究所

Effect of Liquid Junction Potential on a Galvanic Current Caused
by a Cathode of Steel Reinforcements in a Mortar Structure

Noboru Masuko* and Masataka Masuda*

*Institute of Industrial Science, the University of Tokyo

Macro-galvanic effects of steel reinforcements in mortar structures on corrosion of underground steel pipes in electric contact with the reinforcements have been studied in the laboratory using a simulated system. It is demonstrated for the first time that the liquid junction potential takes part in the driving force of the corrosion cell. This suggests that the galvanic current depends on the chemical properties of the mortar as well. The anode specimen shows the electrode potential higher than that of the cathode under the short-circuited condition. This phenomenon apparently conflicts with the statements in textbooks, and provides a typical example of the liquid junction potential effect (LJP-effect) reported by the authors previously.

1. 緒 言

埋設された鋼管が建物のコンクリート中の鉄筋と接触してマクロセルを形成すると、激しい腐食がおこる事例が知られている^{1),2)}。既にこの問題については電気防食^{3),4)}や鉄筋と配管系との絶縁⁵⁾のような有効な防食対策がとられるようになってきている。このマクロセルの模擬系を構成して、駆動力の発生機構を調べたところ、液間電位差効果^{4),5)}が腐食の加速に大きな意味をもっていることがわかった。このことはマクロセル発生の難易に対するコンクリートの性質の影響という新しい視点につながる知見を与える。断片的ながら現在のデータを報告する。

2. 実験方法

実験用セルの概略を Fig. 1 に示した。プラスチック製のバットに水酸化カルシウムの飽和水溶液 (S_B) を入れコンクリート内環境の模擬液とする。中心にモルタル製のコップ (D) を入れ、コップの中の溶液 (S_A) を変化

させて外環境に模擬させる。コップの中心に半径 r_1 の普通鋼ロッドから切り出した試料 (M_A) を置く。コップの外側には内径 r_2 の中径管を輪切りにした試料 (M_B) を置き、モルタル内の大面積カソードの代用とする。溶液 S_A , S_B からそれぞれ電極電位計測用の毛細管を引き出し、互いに独立の照合電極 R_A , R_B に液絡する。零抵抗電流計を通じて M_A と M_B とを短絡し、短絡電流の長時間変化を記録する。

コップ内溶液の条件を変えて、 M_A と M_B を短絡したとき (on) と開放したとき (off) の各端子間の電圧を、次の組み合わせすべてについて測定する。 $V(M_B-M_A)$, $V(R_B-R_A)$, $V(M_A-R_A)$, $V(M_B-R_B)$, $V(M_A-R_B)$, $V(M_B-R_A)$ 。ここで、例えば $V(M_B-M_A)$ は M_B からの導線を直流電圧計の正端子、 M_A からの導線を負端子につないだときの読みを表している。開放時に $V(M_B-M_A) > 0$ を示すことは短絡時に M_B をカソード、 M_A をアノードとするマクロセル電流が流れる可能性のあることを示している。零抵抗電流計を用いた計測であるので、当然短絡時には $V(M_B-M_A) = 0$ である。これらの測定値の相互関係から液間電位差効果の存在が証明される。

* 〒106 東京都港区六本木 7-22-1 (22-1, Roppongi 7 chome, Minato-ku, Tokyo, 106 Japan)

Fig. 1 An arrangement of a test cell

D: Diaphragm cup made of mortar
($r_2=38$ mm, $r_3=50$ mm)

M_A : Mild steel rod ($r_1=9.5$ mm)

M_B : Mild steel pipe ($r_4=103$ mm)

S_A : Test solution

S_B : Ca(OH)_2 saturated solution

R_A : Reference electrode in S_A

R_B : Reference electrode in S_B

ZDA: Zero drop ammeter

3. 実験結果及び考察

実験の結果を Table 1 に示した。試験溶液は食塩水溶液とし、その濃度を実験変数とした。これらの値は短絡後 2 時間経過したときの測定値である。この短絡電流は 60 時間以上たっても継続していることを確認した。いずれの試験液においても短絡時間の経過と共に pH の上昇が観測され、実験開始と共に S_A の抵抗の減少に伴う短絡電流の増加がみられる。長時間たつと短絡電流は少し減少してくるが、実験終了時に塩酸中和を行うと再

び電流が増加する。

この pH 上昇は単なるモルタルからの浸出よりも大きく、短絡電流によって加速されている。これはガルバニック電流における OH^- イオンの輸率の寄与が大きいことが関与しているものと思われ、液間電位差効果の存在と整合する結果である。外部環境がこのように高 pH になることは通常の事例では起こらないと思われるが、このために本模擬実験の趣旨が損われることはない。すなわちアノード側の pH 上昇は今回の液間電位差効果によって抑制の側に働く因子である。

溶液 S_A の中での普通鋼試料 M_A の電極電位 E_A をわれわれの提唱している記述法⁹⁾に従って次のように表す。

$$E_A = (\phi_A^M - \phi_A^S) - \Delta\phi(\text{Ag/AgCl}) \quad (1)$$

ここで ϕ は一般工学上の概念である電位を表す。 ϕ_A^M は金属 M_A の電位、 ϕ_A^S は溶液 S_A の電位を意味する。また $\Delta\phi(\text{Ag/AgCl})$ は銀/塩化銀電極における金属と溶液間の電位の差を意味する。 $(\phi_A^M - \phi_A^S)$, $\Delta\phi(\text{Ag/AgCl})$ の絶対値を知ることにはできないが、銀/塩化銀電極を基準にした電気化学的な電極電位 E_A は $V(M_A - R_A)$ として実測可能である。塩橋と試験液 S_A との間に生ずる液間電位差項のために厳密には次の近似式となる。

$$E_A \approx V(M_A - R_A) \quad (2)$$

同様に溶液 S_B の中での M_B の電極電位 E_B は次のように表され、 $V(M_B - R_B)$ で近似される。

$$E_B = (\phi_B^M - \phi_B^S) - \Delta\phi(\text{Ag/AgCl}) \quad (3)$$

$$E_B \approx V(M_B - R_B) \quad (4)$$

金属 M_B と M_A との間の電位差 $V(M_B - M_A)$ は正確に $(\phi_B^M - \phi_A^M)$ を意味するから次式が成り立つ。

$$V(M_B - M_A) = \phi_B^M - \phi_A^M = (E_B - E_A) + (\phi_B^S - \phi_A^S) \quad (5)$$

すなわち、腐食電池は $(E_B - E_A)$ の電極電位の差に加えて、液間電位差 $(\phi_B^S - \phi_A^S)$ によっても駆動される。この場合も次の近似式が成り立つ。

Table 1 Observed values of potential differences

Conditions of measurement	1		2		3		4	
Initial composition of S_A	0.1M-NaCl		0.05M-NaCl		0.01M-NaCl		0.005M-NaCl	
pH of S_A at the time of measurement	10.35		10.32		9.25		9.03	
Short-circuit current (μA)	510		380		150		140	
	on	off	on	off	on	off	on	off
$V(M_B - M_A)$ (mV)	0	53	0	50	0	38	0	46
$V(R_B - R_A)$ (mV)	63	83	51	65	75	83	77	86
$V(M_A - R_A)$ (mV)	-587	-610	-609	-625	-565	-580	-563	-580
$V(M_B - R_B)$ (mV)	-650	-640	-660	-640	-640	-625	-640	-620
$V(M_A - R_B)$ (mV)	-650	-693	-660	-690	-640	-663	-640	-666
$V(M_B - R_A)$ (mV)	-587	-557	-609	-575	-565	-542	-563	-534

$$E_A = (\phi_A^M - \phi_A^S) - \Delta\phi(\text{Ag/AgCl}) \approx V(M_R - R_A)$$

$$E_B = (\phi_B^M - \phi_B^S) - \Delta\phi(\text{Ag/AgCl}) \approx V(M_B - R_B)$$

$$V(M_B - M_A) = \phi_B^M - \phi_A^M = (E_B - E_A) + (\phi_B^S - \phi_A^S)$$

$$\phi_B - \phi_A^S = \Delta E_j \approx V(R_B - R_A)$$

$$(\phi_B^s - \phi_A^s) \approx V(R_B - R_A) \quad (6)$$

一方 (2), (4), (6) を (5) に代入した次の式は近似等号に関係なく厳密に成り立つ。すなわち塩橋と溶液との間の電位差は (7) では互いに相殺される。

$$V(M_B - M_A) = \{V(M_B - R_B) - V(M_A - R_A)\} + V(R_B - R_A) \quad (7)$$

実験データをみると開路時の電極電位の差は負であるにもかかわらず、 $V(R_B - R_A)$ が 60~90 mV の正の値を示すために $V(M_B - M_A)$ が正の値となる。この電極電位が高い方が短絡時にアノードになるという教科書的知識に一見矛盾する現象は、われわれが先に概念設定を行った液間電位差効果の典型的な例となる。

一般にコンクリート鉄筋と埋設管の間でおこるマクロセルでは、通気状態の鉄筋は Ag/AgCl 照合電極に対して -0.2~-0.4 V 程度の電極電位を示す。本実験は空気開放ではあるが特別の通気は行っておらず、カソード状態に長く保持したために -0.62~-0.66 V の低い値となっている。カソードの通気のよい状態では本論文に述べたような、短絡時にカソードの電極電位がアノードのそれよりも低くなるという特異な現象が起こるとは限らない。液間電位差効果の本質は外部環境からコンクリート内部に向けて流れるガルバニック電流によるオーム降下が、液間電位差の一部で補償されることにあり、たまたま本実験の結果はそれを強調する形で示しているに過ぎない。高電位カソードのもとでおこる通常のメカニズムに対して二次的効果ながら、腐食電流を増加させる側に作用するということが特に主張したい点である。

半径 r_1 , r_2 の同心円柱の間に比抵抗 ρ の溶液がある場合の全抵抗 R_{12} は、円柱高さを L とおいて次式で表

される。

$$R_{12} = (2.3\rho/2\pi L) \log(r_2/r_1) \quad (8)$$

試験液 S_A , S_B の ρ を実測し、実験条件として $L=10$ cm 及び Fig. 1 のデータを代入して概算すると、本実験におけるモルタルコップ (D) の全抵抗は 34 Ω 程度となり、モルタルの比抵抗としては 8000 Ω cm 程度の値を与える。

現実の構造物における液間電位差効果の寄与がどの程度の重要度を示すかについてはまだ推測の域を出ないが、少なくともわれわれの模擬系の結果は大きな寄与を示した。液間電位差を駆動力として腐食電流が流れるということは、コンクリート自体の成分、経年期間、酸化度などがマクロセル電流に大きな影響をもつことを示唆している。

本論文を書くに当たり貴重な討論を頂いた松島 巖氏 (日本鋼管株式会社) と実験に協力された片山栄夫氏 (静岡ガス株式会社) に謝意を表する。

(Received August 5, 1983)

文 献

- 1) 松島 巖: 防食技術, **25**, 563 (1976).
- 2) 岡本勝群: 防食技術, **30**, 300 (1981).
- 3) 第49回 腐食防食シンポジウム予稿集「土壌埋設配管の防食」(1983. 6. 腐食防食協会).
- 4) 増子 昇, 増田正孝: 生産研究, **30**, 387 (1978).
- 5) 増田正孝, 増子 昇: 防食技術, **31**, 385 (1982).
- 6) 高橋正雄, 増子 昇: 「工業電解の化学」, アグネ, pp. 11~14 (1979).