コンクリート模擬環境における鋼材表面の電気化学的特性

望月 紀保*, 山田 真澄*, 田中健一郎*, 金 兎 紘 征**

* 株式会社ナカボーテック技術開発研究所

** 秋田大学鉱山学部物質工学部

Electrochemical Characteristics of a Steel Surface in Simulated Concrete Environments

Noriyasu Mochizuki*, Masumi Yamada*, Kenichiro Tanaka*
and Hiroyuki Kaneko**

* Research and Development Laboratory, Nakabohtech Corrosion Protection Co., Ltd.

** Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College, Akita University

A sodium chloride aqueous solution saturated with calcium hydroxide and its gel solution were used as simulated concretes for investigating electrochemical behavior of corroded steel in concrete. Results obtained are as follows:

(1) From cathodic polarization measurements of platinum in the gel solution, the gel solution was considered to act as a uniform diffusion layer for dissolved oxygen. The effect of concrete cover is evaluated experimentally by changing the thickness of the gel solution and theoretically by applying the finite element method.

(2) The polarization resistance of steel increased with decreasing cathodic potential until it reached its maximum at a specific potential, showing that the anodic resistance increases and the effect of cathodic protection can be estimated by this value.

(3) The changes of pH and chloride-ion concentration on the surface of steel were investigated after the polarization current had been applied on the steel. In the gel solution pH decreased with anodic polarization and increased with cathodic polarization, but in the aqueous solution pH was independent of polarization. In both the aqueous and gel solutions chloride-ion concentration was independent of polarization under the experimental conditions investigated. This phenomenon was explained by considering mass balance of chemical species in the solution close to the surface of steel.

Above results show that the gel solution is more adequate as a simulated concrete than the conventional simulated solutions.

Key words : concrete, steel, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl, gel solution, pH, chloride ion, dissolved oxygen, oxygen diffusion, monitoring, AC impedance, DC polarization, cathodic protection, finite element method

1. 緒 言

コンクリート中における鋼材の腐食は大きな社会問題である。この問題を解決するために、すでに多くの各種診断技術^{1)~3)}、防食技術^{4)~6)}が開発発表されてきている。しかしながら、コンクリート中の鋼材表面が腐食防食に伴ってどのような変化を受けるかといった環境評価

に関する事項は、コンクリート中に自在にセンサーを挿入することが困難なためその場測定という観点での報告は少なく、破壊検査による現象報告^{7), 8)}が主である。また、電気防食適用条件下における防食効果の評価技術^{4), 5)}に関しては経験則に偏重しているきらいがあり、理論的検証に不十分な点が多い。

我々は、上記問題の解明方法として取り扱いの複雑なコンクリート環境をあえて選ばず、適切な模擬環境を設定することにより、より具体的に現象を把握することに主眼をおいた。すなわち、NaClを含む $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和

* 〒362 上尾市中新井 417-16 (417-16, Nakaarai, Ageo, 362 Japan)

** 〒010 秋田市手形学園町 1-1 (1-1, Tegatagakuen-cho, Akita, 010 Japan)

水溶液, その水溶液を吸水性高分子でゲル化した水溶液中で, 腐食の進行過程やカソード防食の適用により鋼材表面の電気化学的特性がどのように変化するかをその場測定して追跡し, 診断評価に関する基礎的知見を得ることとした。

2. 実 験

2.1 センサー電極

用いたセンサー電極は, pH ガラス電極と塩化物イオン検出用の銀/塩化銀電極である。pH 電極は, 先端が $\phi 2.8$ mm のガラス電極 (東亜電波製) で上向き使用の場合でも先端に空隙部が生じないように内部溶液をゲル化したものである。塩化物イオン電極は, $\phi 3$ mm $\times$ 30 mm の棒状の銀電極で側面をシールし, 一端面を 0.1 M 塩酸中で電流密度 1 mA/cm^2 で 30 分アノード電解することにより, 表面に塩化銀の皮膜を付けた銀/塩化銀電極である。なお, 本実験では照合電極として Hg/HgO 電極を用いたが, ゲル化した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和水溶液を内部溶液として持つ電極で, 192 mV vs. NIIE (25°C) である。本報告では電極電位はすべてこの Hg/HgO 電極基準の値として示した。

2.2 試験液

本試験には次の 3 種類のコンクリート模擬環境を用いた。すなわち, (1) モルタル, (2) 塩分含有コンクリートの間隙水を模擬した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和^{9), 10)} の 5% NaCl 水溶液 (以下模擬水溶液と称す), (3) さらに (2) の水溶液に耐塩性吸水性高分子 (日本触媒製アクアリック CS) を加えたゲル (以下ゲル化水溶液と称す) である。

モルタルは, セメント, 砂 (JIS Z 8801 角孔 $500\mu\text{m}$ のふるいにかけた川砂), イオン交換水を重量比で 1 : 3 : 0.6 の割合で混合したものを打設後 1 昼夜大気放置し, その後室温状態の水中で 1 週間の養生後, 試験に用いた。ゲル化水溶液は, 試験環境中のアルカリの全当量値を一定とするために, 5% NaCl 水溶液 100 ml に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.4 g, 吸水性高分子 8 g の配合比とした。

2.3 試験体

2.3.1 直流・交流分極曲線測定試験体

鋼材試験体は, JIS 規格 SS 400 を $10 \times 10 \times 2$ mm の平板試片の一端から $6 \times 40 \times 2$ mm の短冊片がでている形状に加工したもので, プラスト研磨 ($149 \sim 125 \mu\text{m}$ のガラスビーズ吹き付け) 後, 実験に用いた。SS 400 の化学組成は, C : 0.04, Mn : 0.28, P : 0.01, S : 0.01 (wt%) である。供試部は, 端部の $10 \times 10 \times 2$ mm の両面 (側面も含む) 2.68 cm^2 で, 残りはテフロンテープにて被覆した。試験片を八丈島沖より採取した天然海水中に約 1 週間浸漬させることによって全面腐食試験片を作製し供試した。

Fig. 1 Configuration of sensors and a zinc counter electrode in an electrolytic cell

白金試験体は, ゲル化水溶液, モルタルの場合, 塩化ビニルプレート上に $10 \times 10 \times 1$ mm の窪地を持つホルダーを製作し, その内部に $10 \times 10 \times 0.1$ mm の白金板 (供試面積 1 cm^2) を密着させ, 内部に当該試験液を充填した。ゲル化水溶液の場合, 充填したゲル化水溶液上をセルロース膜で覆うことによって固定した。模擬水溶液においては, 白金板の両面 2 cm^2 を供試面とした。

2.3.2 センサー取り付け試験体

プラスト処理を施した $70 \times 70 \times 3$ mm の SS 400 平板鋼材上の周囲を $10 \times 60 \times 10$ mm の塩化ビニル角材で囲み, Fig. 1 に示すように内部 (50×50 mm) を供試面とした。供試面上には, センサー挿入口を開け, 電解電流の干渉を受けやすい銀/塩化銀電極は, 供試面下 1 mm の位置に, 照合電極, ガラス電極は先端部が供試面上に並ぶように下部より挿入して固定した。塩化ビニル角材には, 上端面より 3 mm 下の部分に 10 mm 間隔に $\phi 1.5$ mm の穴を開け, 純度 99.9% 以上の $\phi 1$ mm 亜鉛線を格子状に張り, 対極とした。亜鉛線を対極として用いたのは, 対極の電気化学反応が電解液中の Cl^- 濃度に与える影響を極力少なくするためである。最後に供試部以外の残余部分をエポキシ樹脂にて絶縁被覆した。

2.4 電気化学測定

2.4.1 腐食鋼材の交流インピーダンス測定

アノード側とカソード側を JIS 規格 G 2 のガラスフィルターで分離したセパレートセル (以下セパレートセルと称す) に模擬水溶液またはゲル化水溶液を 630 ml 入れ, 試料極として上記に記した腐食供試片を設置した。定常状態が得られるように 1 日放置後, 大気開放条件下において各種電位における交流インピーダンス測

Fig. 2 Apparatus for monitoring electrochemical signals on a steel surface against corrosion and cathodic protection under simulated concrete media

定を実施した。対極は白金めっきチタン線、照合電極として Hg/HgO 電極を用い、試験液は恒温槽にて 25°C に保持した。測定は、ポテンシostat (北斗電工製 HA-501 G)、と周波数応答解析器 (NF 回路ブロック設計 S-5720 C) により、10 kHz から 0.1 mHz まで、設定電位に対し ± 10 mV の交流電圧を印加する定電位方式を用いた。なお、自然電極電位以外の測定では 1 時間の定電位電解の後、周波数掃引を開始した。

2.4.2 直流分極曲線測定

本実験で取り上げた 3 種類の模擬環境下での溶存酸素の拡散に与える影響を調べるため、先に示した白金電極に対して模擬水溶液中でカソード分極曲線を測定した。掃引速度は 20 mV/min である。

腐食鋼材に対しては、交流インピーダンス測定値を直流法の結果と比較するために、交流インピーダンス測定と同一の電極、試験液を用いてカソード分極曲線を測定した。測定は、交流インピーダンス測定における実験装置にファンクションジェネレータ (北斗電工 HB-105) を追加し、GP/IB インターフェイスを介したパーソナルコンピュータ制御により掃引速度 0.24 mV/min で実施した。

2.4.3 鋼材の腐食防食に伴う各種電極電位変化の測定

Fig. 2 に示すように、台座を海水中に置き、試験液として模擬水溶液またはゲル化水溶液を充填したセンサー取り付け試験体をその上部に設置した。さらにゲル化水溶液の場合は、海洋環境に暴露されている RC 構造物を模擬するために海水を含浸したペーパータオルで試験体上部を覆い、端部は海水中に放置し常時試験体表面が海水でぬれている状態に保持した。海水温度は 25°C である。

Fig. 3 Effect of simulated concrete media on the cathodic polarization curves of platinum measured in a 5% NaCl solution saturated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ under the open air

亜鉛線を対極とし、鋼材を電解した時の各種センサーの応答をパーソナルコンピュータを用いて計測した。

3. 結果および考察

3.1 白金電極のカソード分極曲線による酸素拡散の評価

大気開放条件下におけるそれぞれの模擬環境下での白金のカソード分極曲線を Fig. 3 に示す。ゲル化水溶液、モルタルにおける酸素の拡散限界電流密度は、模擬水溶液中のそれぞれおよそ 1/2, 1/4 の値を示した。Gjorv¹¹⁾や斎藤¹²⁾がモルタル全体を酸素の拡散層として取り扱ったように、モルタル、ゲル化水溶液に対し、当該試験環境全体を拡散層として扱うと、厚みは 1 mm となり、ネルンストの拡散モデルを仮定して酸素拡散係数を算出すると、それぞれ 8.3×10^{-6} , $1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ となり水溶液中における値 (10^{-5} オーダー)¹³⁾と比較しても大差のない結果となった。これは、模擬水溶液系の拡散層の厚さを静止水溶液系で通常適用される 0.5 mm とすると、ゲル化水溶液環境は、模擬水溶液拡散層をそのまま 1 mm 厚に拡張した系とみなすことができる。

ゲル化水溶液全体が均一な拡散層であるかどうかを調べるために、Fig. 4 に示すようにゲル化水溶液を電解セル中に充填し、定常的な拡散層が形成された時の拡散限界電流密度を電気化学的に計測し、同一境界条件下で溶存酸素の拡散速度を評価した 3 次元有限要素法 (FEM) より求める平均拡散限界電流密度と比較した。電気化学的計測は、対極の電気化学反応の影響を除くためにセパレートセルを用いた。試料極側のセルに $\phi 100 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ のゲル化水溶液を充填し、その中央に $10 \times 10 \times 0.1 \text{ mm}$ の白金板 (2 cm^2) を配置した。対極側のセルにも同様のゲル化水溶液と対極を置き、25°C、

Fig. 4 Electrochemical conditions and a theoretical model for analyzing the diffusion of dissolved oxygen in a gel solution

-600 mV における定電位電解を行い定常的な電解電流密度を求めた。FEM 解析は系の対称性からセルの 1/4 を解析対象とした。境界条件は、溶存酸素濃度 C_{ox} に対し、大気接触面の濃度を 0.25 mM、白金表面の濃度を 0 mM、拡散係数 D は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ の一定値とした。使用した FEM 解析ソフトは、上村工業製「膜厚案内人」である。

FEM 解析結果による白金表面の電流密度分布は Fig. 5 に示すように、電極端部が高い値を示し電極表面全体としては不均一であったが平均電流密度は $2.65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。-600 mV における電解電流値は、Fig. 6 に示すように電解 3 時間ほどで約 $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定常値を示し、この時点で電解セル中に定常的な濃度勾配が形成されたと考えられる。両者の値はほぼ一致し、ゲル化水溶液全体が均一な拡散層として取り扱えることが示された。したがって、ゲル化水溶液環境では、ゲル化水溶液層の厚みを変えることによって、任意の拡散限界電流の設定が可能であると考えられる。

3.2 腐食鋼材の各種電極電位における交流インピーダンスの変化

Fig. 5 Distribution of the current density of the electrode surface calculated for the model shown in Fig. 4 (The contour lines are shown at intervals of $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Fig. 6 Current density-time curve of platinum polarized at -600 mV vs. Hg/HgO in a gel solution

腐食鋼の各種電極電位における交流インピーダンス特性を模擬水溶液とゲル化水溶液において測定した結果を Fig. 7 に示す。

模擬水溶液の場合、Cole-Cole プロットによれば自然電極電位では円弧であるが、-700 mV より高電位側では低電位になるほど円弧は大きくなり歪んだ形を示した。ゲル化水溶液のインピーダンス特性は、模擬水溶液のものと類似していることから反応過程も同様のものと考えられる。ただし、ゲル化水溶液ではいずれの電位においても測定した低周波端で実数軸上への収束は認められなかった。また、低周波側においてはゲル化水溶液の方が大きいインピーダンス値を示し、両者の差が顕著に現れた。

交流インピーダンス測定結果に対して電気化学的な意

Fig. 7 AC impedance of a corroded steel measured at various electrode potentials under simulated concrete media.

(a) Aqueous Solution (b) Gel Solution

味付けをする場合、直流分極曲線の測定結果などを併用することが有効である。

直流分極曲線の値は掃引速度によって変わるが、その微分曲線が交流インピーダンスの極低周波におけるインピーダンスに対応することを考慮し、0.24 mV/min の遅い掃引速度で測定された模擬水溶液とゲル化水溶液中のカソード分極曲線、またその微分値として求められる分極抵抗を Fig. 8 に示す。得られた分極抵抗はゲル化水溶液の方が大きく、いずれの環境においても $-650 \sim -700$ mV に極大値を示した。これは、Cole-Cole プロットの円弧の大きさの変化ともよく対応していた。

水流¹⁴⁾は、カソード反応が酸素の拡散限界領域の下ではカソード防食条件下であっても交流インピーダンスの極低周波端より求まるインピーダンスはアノード反応抵抗を表し、腐食速度の評価が可能であることを示した。

自然腐食状態での腐食速度に対応する分極抵抗は、周波数の低下によって実数軸と交わるインピーダンスで、本実験の場合、模擬水溶液では Fig. 7 より $4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ である。ゲル化水溶液では Cole-Cole プロット上の円弧の外挿値として $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ とすると、これらの値は Sagues¹⁵⁾が示す腐食速度換算係数 26 mV を用いて腐食速度に換算するとそれぞれ $6.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $2.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる。この値は、Fig. 8 に示す同一環境下の

Fig. 8 Cathodic polarization curves and their differential curves for a corroded steel under simulated concrete media

カソード分極曲線の拡散限界電流密度とほぼ一致し、いずれの模擬環境とも腐食速度が酸素の拡散限界電流によって支配されていることがわかる。

したがって、Fig. 8 の微分曲線が示す極大値より高電位側において、電位の低下とともに上昇した分極抵抗は、アノード反応抵抗に対応するものと思われる。その分極抵抗は、模擬水溶液、ゲル水溶液において、約 100 mV のカソード分極¹⁶⁾でそれぞれ $40 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $170 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ に増加している。これは先に示した自然腐食速度と比較するといずれの模擬環境においても 1/10 近い腐食速度の低減が得られたことになり、本系の場合カソード防食下においても分極抵抗によりカソード防食効果の評価が可能であることがわかった。

一方、 $-650 \text{ mV} \sim -700 \text{ mV}$ より低電位側における分極抵抗の減少は、鋼材表面のさびが還元される反応¹⁷⁾が加わり、カソード反応の拡散限界条件が満足されなくなったためと思われる。

3.3 鋼材の腐食防食に伴う各種電極電位の変化

模擬水溶液およびゲル化水溶液中で鋼材を定電流電解した時の鋼材表面における各種電気化学的パラメータの経時変化を Fig. 9 に示す。

いずれの模擬環境においても、鋼材の電極電位は、 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のアノード電解により高電位方向に分極し、その後時間の経過とともに低下したものの全体的には $-500 \text{ mV} \sim -400 \text{ mV}$ の範囲内で推移した。また、 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のカソード通電に切り替えた場合、電位は徐々に低下し、最終的には、 -1100 mV で定常的な電位を示した。

pH は実験開始時には 12 ほどであったが、ゲル化水溶液の場合アノード電解とともに徐々に低下し、3 時間

Fig. 9 Decay curves of electrochemical signals on a steel surface after applying anodic and cathodic currents under simulated concrete media

で 8.8 まで低下した。カソード電解へ切り替えた場合、pH の下降傾向はしばらく継続し、10 分ほど経過後上昇傾向に転じ 3 時間後には、実験開始時より、0.5 ほど低い 11.5 まで回復した。一方、模擬水溶液においては、終始当初の pH が維持され、明確な pH 変化はなかった。

腐食によるアノード部の pH 低下の原因としては、 Fe^{2+} あるいは鉄-塩化物錯体の加水分解が指摘されている⁷⁾。

アルカリの中和反応を $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ とすると、中和時での pH は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の解離平衡で決定されるため 9.2 となる¹⁸⁾。したがって、Fig. 9 に示すゲル化水溶液の実験結果は、pH センサー近傍のアルカリ成分がほぼ中和されたことを意味する。本実験における電解液量は 25 ml であるから、全アルカリ量は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.1 g より供給される OH^- で 2.7 mmol に相当する。一方、アノード電解 ($0.245 \text{ mA} \times 3 \text{ hr}$) によって生じた酸は、溶出した Fe^{2+} と当量であるから H^+ として $2.7 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ となる。これは、全アルカリの

約 1% 程度の量であり、腐食によって生ずる酸に対して近傍のごくわずかなアルカリで部分的な中和反応が完結していることを示している。

カソード電解による pH の上昇は、溶存酸素の還元による OH^- の生成と思われるが、pH 上昇までに若干の時間の遅れが生じたのは、局部腐食環境下でのカソード防食であるため、pH の低い腐食部に必ずしも十分なカソード電流が供給されなかったためと思われる。

塩化物イオンについて、本実験では電解による濃度変化はなかった。この原因について本実験のカソード電解を例にとって考察する。電極表面から除去できる Cl^- 量は、電気泳動による減少量と減少の結果生じた濃度勾配によって Cl^- 濃度を元に戻そうとする拡散に基づく移動量とが釣りあった時点で見かけ上 Cl^- の移動は止まる。拡散を x 軸方向の一次拡散、 Cl^- の輸率を一定とすると次式が成立する。

$$D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) TS = \frac{t_{\text{Cl}^-} IT}{nF} \quad \text{より}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \left(\frac{t_{\text{Cl}^-}}{DF} \right) i \quad (1)$$

ここで、 D : 拡散係数、 C : 濃度、 T : 通電時間、 S : 電極面積、 n : 電子数、 t_{Cl^-} : Cl^- 輸率、 I : 通電電流、 F : ファラデー定数、 i : 電流密度である。

脱塩効果は、(1)式より高電流密度ほど向上することはもちろんであるが、同一電流密度でもコンクリート中における塩化物イオンの D が小さく、 t_{Cl^-} が大きいほど効果は大きくなることがわかる。

本実験の場合、 H^+ 、 Fe^{2+} は濃度が小さいことから無視すると、電解において移動するイオン種は、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 OH^- の 4 種類である。模擬水溶液が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和 5% NaCl 水溶液であることから各イオンの濃度は、 $[\text{Na}^+] = 0.855 \text{ M}$ 、 $[\text{Ca}^{2+}] = 0.0126 \text{ M}$ 、 $[\text{Cl}^-] = 0.855 \text{ M}$ 、 $[\text{OH}^-] = 0.025 \text{ M}$ となる。各イオンの当量伝導率¹⁹⁾ (無限希釈におけるデータを採用) により輸率を計算すると、 $t_{\text{Cl}^-} = 0.570$ を得る。

$D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $i = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ として (1) 式に代入すると、 $\partial C / \partial x = 5.9 \times 10^{-3} \text{ M}/\text{cm} = 209 \text{ ppm}/\text{cm}$ となり、1 mm の仮想カソード域を考えた時、数 10 ppm (元の濃度の 1/1000 程度) の減少で定常状態になると考えられることから塩化物イオン濃度変化は理論的にも考えにくいことを示すことができた。

3.4 コンクリート模擬環境としてのゲル化水溶液

コンクリートは、セメント、砂、水の複雑な組成であり、一様な環境に設定することが困難なため、再現性のよい実験結果を得ることが難しい。飽和水酸化カルシウム水溶液は、任意の溶存酸素濃度、pH、 Cl^- 濃度の設定が可能である上に取り扱いの利便さから現在でもコンク

リート模擬環境としてよく使われている。しかしながら、物質の拡散が絡んだ現象の把握には薄い拡散層しか持たない水溶液環境では限界があり、取り扱いの容易な厚い拡散層を持った模擬環境が必要とされる。水溶液に代わる模擬環境が具備すべき条件は、従来の上記パラメータの任意設定が可能なこと、電気化学的測定が容易でかつ安定してできることに加え、腐食環境全体を均一な拡散層として取り扱えることである。

本研究において、用いたゲル化水溶液は、模擬水溶液の性質を維持した均質なゲル媒体であることから上記条件を満足したコンクリート模擬環境であることを示すことができた。適用に当って、pH、 Cl^- 濃度調製は模擬水溶液で行う。酸素供給速度は、拡散係数が模擬水溶液と同等であることを考慮しかぶり厚さを変えることによって任意の酸素供給速度の環境を作ることが可能であるが、実験に際しては白金の酸素拡散電流を測定しその系の酸素供給速度を評価することが望ましい。また、ゲル化水溶液の調製にあたっては、空気を巻き込まないようにすることが重要で、模擬水溶液に吸水性高分子を徐々に添加後、水溶液の粘性が増加しないうちに試験槽に手際よく流し込むことが必要である。実験が長期間になり、期間中における模擬環境の含水率を一定に保つためには、Fig. 2 に示したような方法で模擬水溶液を常時含浸したペーパータオルなどで覆うことによって模擬環境の安定性を維持できる。さらに、二酸化炭素による模擬環境の中和が懸念される場合は、ゲル化水溶液の模擬環境上部にろ紙などを置きその上に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を散布することも有効と思われる。

4. 結 論

コンクリート中の腐食鋼の電気化学的挙動をより詳しく理解するため、 NaCl を含む飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液、およびその水溶液を吸水性高分子でゲル化したゲル化水溶液のコンクリート模擬環境を用いて種々の電気化学的特性を比較検討した。その結果、

(1) 白金電極による酸素拡散の評価から、ゲル化水溶液は、全体を拡散層として取り扱うことができ、ゲル化水溶液の厚みを変えることによりコンクリートかぶりの効果を含めた腐食評価ができる。

(2) 交流インピーダンスに対する電極電位の影響を調べると電位の低下により分極抵抗は増大するが、特定

の電位で極大値を示した。電位の低下に伴う分極抵抗の増大はアノード反応抵抗の増大と考えられ、この値によりカソード防食条件下においても防食効果を評価できる。

(3) 鋼材の腐食防食に伴う電極表面の pH、 Cl^- 濃度変化を調べると、ゲル化水溶液においてアノード電解に伴う pH の低下、カソード電解による pH の上昇が確認できた。 Cl^- 濃度変化は検出できなかったが、この現象は Cl^- の電気泳動と拡散による物質移動の釣り合いを考えることにより説明できる。

これらの結果から総合的に判断すると、ゲル化水溶液は従来の模擬水溶液よりもコンクリート模擬環境として適切であることが明らかになった。

(Manuscript received March 31, 1997 ;
in final form July 7, 1997)

参 考 文 献

- 1) 武若耕司：コンクリート工学，**27**，69 (1989)。
- 2) A. A. Sagues : Corrosion 93, No.353 (1993)。
- 3) 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の耐久性診断に関するシンポジウム論文集，(1988)。
- 4) 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の電気防食法研究委員会報告書，(1994)。
- 5) 武若耕司：コンクリート工学，**30**，16 (1989)。
- 6) B. S. Wyatt : Corros. Sci., **35**，1601(1993)。
- 7) Y. P. Virmani, W. R. Jones and D. H. Jones : Public Roads, **48**，96 (1984)。
- 8) E. Otero, J. A. Gonzalez, S. Feliu, W. Lopez and C. Andrade : Proceeding of 11th International Corrosion Congress, p.2459 (1990)。
- 9) D. A. Hausmann : Materials Protection, **8**，23 (1969)。
- 10) J. F. Henriksen : Corros. Sci., **20**，1241(1980)。
- 11) O. E. Gjorv, O. Vennesland and A. H. S. El-Busaidy : Mater. Perform., **12**，39 (1986)。
- 12) 斎藤博之，高沢壽佳，宮田恵守：腐食防食'92，B-312，p.227 (1992)。
- 13) 小島 薫：防食技術，**25**，105 (1976)。
- 14) 水流 徹，田 大熙，春山志郎：防食技術，**36**，1 (1985)。
- 15) A. A. Sagues : Corrosion 91, No.141 (1991)。
- 16) 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の電気防食法研究委員会報告書，p.53 (1994)。
- 17) D. C. Silverman : Corrosion, **38**，453 (1982)。
- 18) M. Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 310(1974)。
- 19) 玉虫伶太：「電気化学」(第1版)，p.297 (1975)。