デサリネーション適用後の鉄筋防食効果に関する研究[†]

上田 隆雄* 芦田 公伸** 宮川 豊章***

Corrosion Protection Behavior of Reinforcing Steel after Desalination on Concrete Structure

by

Takao UEDA*, Masanobu ASHIDA** and Toyoaki MIYAGAWA***

Desalination is one of the electrochemical methods, aiming to remove chlorides from reinforced concrete structures. However, it is impossible to extract all of chlorides contained in concrete. For this reason, it is important to improve the chloride removal efficiency and to estimate the durability of structures after treatment.

In this study, distribution of Cl^- (total chlorides and water soluble chlorides) was examined after applying desalination. The effect of discontinuous treatment was also investigated. Secondly, change of half cell potential and polarization resistance with time were measured after desalination.

The results showed that the steel protection effect due to applying desalination had been maintained for long time. However, in this study, it was difficult to improve chloride removal efficiency by means of intermittent treatment. So, measuring of half cell potential and polarization resistance is useful to monitor the steel condition after treatment.

Key words: Desalination, Electrochemical repair method, Chloride removal, Intermittent treatment, Half cell potential, Polarization resistance, Durability after desalination

1 はじめに

近年、塩害や中性化により劣化したコンクリート構造物の補修工法として、電気化学的な手法が注目されている。デサリネーションはコンクリート中の塩化物イオン(Cl^-)の除去を目的とする電気化学的手法であり、電気防食の100倍近い電流を用いるものの、一定期間の通電処理で完了するという特色を有している。コンクリート中の鉄筋を陰極とし、コンクリート表面に設置した陽極との間に直流電流が流されることにより、 Cl^- や OH^- などの陰イオンは陽極方向に移動し、 Na^+ や K^+ などの陽イオンは陰極近傍に移動・集積する。

デサリネーションにおける通電処理は一定期間のみであり、処理終了後は最小限のモニタリング以外は必要無いはずである。しかし、デサリネーションによって除去される Cl^- は基本的にイオンの形で遊離した Cl^- であり、Friedel氏塩等の形で固定されている Cl^- 、および輸率の低下等によって除去されなかった Cl^- がコンクリート中、特にコンクリート表面付近に残存することが報告されている。¹⁾このような Cl^- の処理後の挙動によっては、鉄筋腐食が再発する可能性が考えられることから、デサリネーションによる脱塩効果の的確な把握と、処理後の長期耐久性の評価が求められている。

そこで本研究では、あらかじめ Cl^- を混入した供試体に通電処理を行ったときの、脱塩効果を検討するとともに、処理後の鉄筋防食効果を電気化学的特性値を用いて

評価することを目的とした。なお、従来からの連続的な通電処理に加えて、断続的な通電処理を行うことによる脱塩効果の変化についても併せて検討を行った。

2 実験概要

実験は、デサリネーションを適用した鉄筋コンクリート供試体を用いた、化学分析(全塩分濃度分布測定および可溶性塩分濃度分布測定)、鉄筋自然電位の経時変化測定および分極抵抗の経時変化測定からなる。これらの概要をTable Iに示す。なお、ここで示した電流密度の値は鉄筋表面積に対する値である。

2・1 供試体の作成

本研究で作成した供試体は、1辺が10cmの立方体コンクリートの中央部分に異形鉄筋D13 SD295Aを1本配したものとした。

コンクリートの示方配合をTable IIに示す。コンクリート中にあらかじめ混入する Cl^- 量としては、比較的厳しい塩害が生じた場合に見られる、 8.0kg/m^3 と 4.0kg/m^3 を選んだ。セメントは普通ポルトランドセメントを用い、練り混ぜ時に混入する塩化物は精製塩(NaCl , 純度99%)を用いた。なお、塩化物の混入時には同質量の細骨材を減ずることとした。

2・2 通電方法

供試体はコンクリート打設後1日で脱型した後、密封状態で28日間の湿空養生を行った。この後に、通電処理を行う供試体については陽極を設置し、電解液中で電

[†] 原稿受理 平成10年9月24日 Received Sep. 24, 1998

* 正会員 徳島大学工学部建設工学科 〒770-8506 徳島市南常三島町, Dept. of Civil Eng., Tokushima Univ., Minamijosanshima-cho, Tokushima, 770-8506

** 正会員 電気化学工業(株)セメント特混研究所 〒949-0305 新潟県西頸城郡青海町, Denki Kagaku Kogyo Co. Ltd., Nishikubiki-gun, Niigata, 949-0305

*** 正会員 京都大学大学院工学研究科土木工学専攻 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, Dept. of Civil Eng., Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

Table I. Outline of test program.

Amount of Cl^- (kg/m^3)	4.0		8.0	
Current density (A/m^2)	0.0	5.0	0.0	5.0
Period of treatment (weeks)	8 (including discontinuous treatment)			
Measurements after treatment	<ul style="list-style-type: none"> Total chlorides and water soluble chlorides distribution) Half cell potential Polarization resistance 			

Table II. Mix proportion of concrete.

W/C (%)	s/a (%)	NMS (mm)	Unit mass (kg/m^3)					
			W	C	S	G	AEA	WRA
54	45	13	177	328	801	988	0.82	1.8

流を流した。陽極は白金メッキチタンメッシュを用い、電解溶液は飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた。通電面は向かい合う2側面とし、電流を流さない面はエポキシ樹脂を塗り、絶縁した (Fig. 1 参照)。また、無通電の供試体も処理期間中 (養生終了後 8 週間) は電解溶液中に保存した。

電流密度は、デサリネーションで従来しばしば用いられている、コンクリート表面に対して $1.0\text{A}/\text{m}^2$ を基本とした。これは、今回の実験においては鉄筋表面積に対して $5.0\text{A}/\text{m}^2$ となった。

通電期間は 8 週間連続通電を基本とした。断続通電を行う場合には、4 週間連続通電を行った後に、10 週間の湿空静置期間または 20 週間の促進中性化期間を設け、その後に再度 4 週間連続通電を行って、全体で 8 週間の通電処理とした。湿空静置時の温度は 20°C で一定とし、湿度は 95% 以上で密封した。促進中性化の条件は、温度 30°C 、湿度 95%、 CO_2 濃度 5.0% とした。

2・3 処理後の静置条件

処理後の静置条件としては、室内静置 (温度 20°C 、湿度 70%) と塩水 (5.0% の NaCl 溶液) への浸漬の 2 条件を設定した。塩水に浸漬する際には、鉄筋の出ている供試体上面を塩水面上とすることにより、空気中からの酸素の供給が可能な状態とした。

8 週間処理後の静置を行っている供試体に対して、鉄筋の自然電位および分極抵抗の経時変化を測定した。照

Fig. 1. Outline of specimen.

合電極として、飽和塩化銀電極 (Ag/AgCl) を用い、分極抵抗は矩形波電流分極法 (周波数 0.1 Hz, 電流量 $100\mu\text{A}$) により測定した。

2・4 化学分析

全塩分および可溶性塩分濃度分布測定の際の供試体の切断方法を Fig. 2 に示す。

採取した試料は 0.15mm ふりを全量通過するまで粉碎し、粉碎した試料 1g を 1 回の測定に用いた。測定は JCI-SC4 に準じて、全塩分量 (硬化コンクリートに含まれる全塩分量) と可溶性塩分量 (硬化コンクリート中に含まれる 50°C の温水に可溶性塩分量) を測定した。

3 デサリネーションによる脱塩効果

3・1 Cl^- の遊離・再分布

デサリネーションを適用することによって、コンクリート中の遊離した Cl^- は除去可能であるが、特にコンクリート表面付近に未抽出塩分が残ることが報告されている。¹⁾ 処理終了後のコンクリート中において、新たな濃度平衡状態が形成され、固定化されていた Cl^- の一部が遊離した場合、再び鉄筋の腐食が始まる危険性が残されていると同時に、再度通電処理を施すことにより未抽出塩分を除去できる可能性がある。

4 週間の通電直後と、4 週間の通電後に 10 週間湿空静置および 20 週間の促進中性化を行った供試体中の、全塩分量および可溶性塩分量の分布状況を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より、4 週通電後 10 週間湿空静置を行っても、4 週間通電直後と顕著な差は認められない。コンクリートが乾燥状態にあると、コンクリート中の細孔溶液を介したイオンの移動が困難となることが予想される。今回の湿空状態は細孔溶液の蒸発を防ぐため、比較的イオンの移動が容易な条件と考えられるが、 Cl^- の遊離・再分布にはさらに長期間の静置が必要であるものと予想される。

これに対して、4 週間通電後 20 週間促進中性化を行った供試体は、コンクリート表面から 2cm 程度の深さ位置で塩分の濃縮現象が見られる。この供試体の中性化深さは 13.7mm であったことも勘案すると、コンクリートの中性化により、表面付近の Cl^- が遊離し、コンクリート内部方向へ移動したものと考えられる。²⁾ なお、Fig. 3 は Cl^- 量が $8.0\text{kg}/\text{m}^3$ の場合であるが、 $4.0\text{kg}/\text{m}^3$ の場合も同様の傾向を示した。

Fig. 2. Cutting for chemical analysis.

Fig. 3. Chloride distribution (4 weeks treatment).

3・2 連続通電と断続通電の比較

8週間の連続通電と断続通電を施した供試体の全塩分分布を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、混入 Cl^- 量によらず、通電処理の有無により明らかに塩分分布に違いが認められ、デサリネーションによる脱塩効果が確認できる。無通電の供試体 (Control) を基準として計算した供試体全体としての脱塩率は、連続通電の場合で、 Cl^- 量が 4.0 kg/m^3 のとき、58.5%、 Cl^- 量が 8.0 kg/m^3 のとき、58.6% とほぼ同程度となった。よって、抽出塩分量は Cl^- 量が 8.0 kg/m^3 の場合の方が大きいことになる。ただし、従来から報告されている¹⁾ように、コンクリート表面付近に未抽出塩分の残存が見られる。

10週間湿空静置による断続通電と8週間連続通電を比較すると、これらに顕著な差は認められない。前述したように、10週間湿空静置では全塩分および可溶性塩分の分布に変化がなかったことが原因と考えられ、この程度の断続通電は脱塩率向上にほとんど寄与しないと言える。

これに対して、20週間の促進中性化を行った場合と8週連続通電の場合を比較すると、断続通電を行うことにより連続通電の場合よりも、コンクリート表面付近および鉄筋近傍の塩分を低減できていることがわかる。これは、前述したように通電処理後の促進中性化により固定化されていた Cl^- が遊離したことに起因しているものと考えられる。すなわち、コンクリート中の遊離した Cl^- の割合が増加することにより、供試体全体としての Cl^- の輪率が大きくなったものと考えられる。ただし、この場合、中性化層よりも鉄筋側に塩分の濃縮層が形成されるため、供試体全体としての脱塩効果が著しく向上したとは判断できないであろう。

3・3 通電処理後の可溶性塩分量分布

コンクリート中の鉄筋腐食に直接的に関与するのは、イオンの形で遊離した Cl^- であり、通電処理後の Cl^- がどのような形態でコンクリート中に存在するかを把握する

Fig. 4. Chloride distribution (8 weeks treatment).

ことは、処理後の鉄筋腐食挙動を考える上で非常に重要であると考えられる。

8週間通電処理後の全塩分量に対する可溶性塩分量の割合分布を Fig. 5 に示す。なお、Fig. 5 は、混入 Cl^- 量が 8.0 kg/m^3 の場合である。この図によると、無通電の供試体では、可溶性塩分の全塩分に対する割合は約 70% であるが、通電処理を行うことにより、全体的に可溶性塩分の割合が減少している。特に鉄筋の近傍では 40% から 50% 程度まで減少しており、デサリネーションにより遊離塩分が優先的に抽出されたことを示している。

一方、Fig. 4 によると、8週間の通電処理により鉄筋近傍の全塩分量はセメント重量に対して 0.4% 程度かそれ以下まで減少しているにも関わらず、Fig. 5 に示すように依然として鉄筋近傍に可溶性塩分が存在している。一般に固定塩分はセメント重量の 0.4% 程度であると言われている³⁾が、このレベル以下であっても遊離した Cl^- が存在することが報告されている。⁴⁾これに加えて、以下に示すような通電処理によるコンクリート中の pH 上昇の可能性も考えられる。

デサリネーション適用時の鉄筋近傍では、カソード反応によって大量の OH^- が生成しており、pH が 13.6 程度まで上昇するものと考えられている。⁵⁾コンクリート中の

Fig. 5. Soluble chloride to total chloride ratio distribution.

pH が一般的な値である 12.6 程度よりも高い場合に、固定される Cl^- の割合が減少することが報告されており⁶⁾、この場合も、pH の上昇に伴い、固定されていた Cl^- が遊離した可能性がある。⁷⁾ これに対して、鉄筋腐食は OH^- 濃度に対する Cl^- 濃度がある一定割合以上となるときに発生すると言われており⁸⁾、今後はこのような観点も含めて、デサリネーション適用後の鉄筋腐食挙動を考えていく必要がある。また、本実験で測定された可溶性塩分と実際に細孔溶液中に存在する遊離した Cl^- の対応関係も確認の必要があるものと考えられる。

4 電気化学的特性値による処理後の耐久性評価

4.1 自然電位の経時変化

4.1.1 塩水浸漬 8 週間の連続通電を行った供試体について、通電処理終了後の鉄筋自然電位を測定した。処理後に塩水浸漬を行った時の自然電位経時変化を Fig. 6 に示す。図中の折れ線はそれぞれ 1 体の供試体に対応しており、領域の区分は ASTM の判定基準に、JCI により規定された海水中コンクリート構造物の防食基準⁹⁾を参考値として加えたものである。

混入 Cl^- 量が 4.0 kg/m^3 の場合、無通電の供試体 (Control) は浸漬開始直後から不確定領域の電位で推移し、比較的緩やかな腐食傾向を示しているが、浸漬日数が 500 日を越えた付近から電位はさらに卑変し、腐食領域 (Corrosion) に入っている。これは、コンクリート表面から浸透した Cl^- が鉄筋位置に到達したことによるものと推測される。これに対して、通電処理を行った供試体 (Treated) は、塩水浸漬開始直後においては、通電処理によるカソード分極の影響で、鉄筋電位は防食領域 (Protection) にあるが、その後の酸素供給による不動態被膜形成に伴い、電位は非腐食領域 (Non-corrosion) 付近まで貴変する。この状態で無通電供試体よりも貴な電位となり、デサリネーションによる鉄筋腐食環境改善を示しているものと考えられる。さらに、浸漬日数が 700 日を越えた付近から電位は著しく卑変しており、これは

Fig. 6. Change of half cell potential after desalination (Immersion into salt water).

外部からの Cl^- の浸透によるものと考えられる。

塩水浸漬を開始した時点において、通電処理を行った供試体中の Cl^- 量は無通電の供試体中の Cl^- 量よりも小さいことから、鉄筋近傍の Cl^- 量が腐食開始の臨界値に達するまでの期間は通電処理を行った場合の方が長くなったものと考えられる。また、コンクリート表面からの Cl^- 浸透現象が濃度勾配を駆動力とする拡散現象と考えると、無通電の供試体と比較して、通電処理を行った場合の方がコンクリート内部の Cl^- が抽出されている分だけ Cl^- の濃度勾配が大きくなり、拡散駆動力も大きくなるものと予想されるが、実際には通電処理を行った供試体の方が Cl^- の浸透速度が小さくなることが報告されている。¹⁾ これらの理由により、デサリネーションを適用した供試体の方が電位の卑変が遅れたものと考えられる。

混入 Cl^- 量が 8.0 kg/m^3 の場合、無通電の供試体は浸漬開始直後から腐食領域の電位で推移し、コンクリート表面からの Cl^- 浸透の影響は明確ではない。これに対して、通電処理を行った場合には、供試体によりばらついているが、浸漬日数が 400 日～500 日程度までは鉄筋防食効果が持続していたものと推測される。 Cl^- 量が 4.0 kg/m^3 の場合よりもコンクリート中の残留 Cl^- 量が大きいために、鉄筋防食効果の持続期間が短くなったものと考えられる。

Fig. 7. Change of half cell potential after desalination (Keeping indoors).

4・1・2 室内静置 処理後に室内静置を行った供試体の自然電位経時変化を Fig. 7 に示す。これらの供試体はコンクリート表面からの Cl^- 浸入がないために、腐食反応が再発するのは、コンクリート表面付近に残存する未抽出塩分が鉄筋方向に再拡散する場合に限られる。また、水分の供給もないために、コンクリート内部は徐々に乾燥し、イオンの移動や鉄筋腐食セルの形成が難しくなるものと考えられる。

以上のような比較的防食性の高い環境条件を反映して、通電処理を行った供試体の鉄筋自然電位は、処理直後の防食領域から貴変して非腐食領域や不確定領域の貴な電位を推移している。

この結果より、通電処理終了後に適切な表面処理を行うことにより、外部からの腐食因子浸入を防ぐとともに、コンクリートを乾燥させることが可能であれば、処理後の長期的な耐久性が期待できるものと考えられる。今後は撥水型の表面処理材等の活用を検討する必要がある。

4・2 分極抵抗の経時変化

8 週間の連続通電を行った供試体について、通電処理終了後に自然電位と併せて分極抵抗値を測定した。分極抵抗 R_p は一般に次式に示すように腐食電流 I_{corr} と関連する値である。¹¹⁾

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = K \cdot \left(\frac{1}{R_p} \right) \quad (1)$$

ここで、 K は金属の種類や環境条件によって決まる定数、 β_a および β_c はそれぞれ、アノードおよびカソードのターフェル勾配である。式 (1) に示されるように、分極抵抗が大きいほど腐食電流量または腐食速度は小さくなる。

自然電位は「その時点での鉄筋腐食状況を推定する指標」であり、これに対して、分極抵抗は「微弱電流を強制的に印可したときの反応抵抗値」であり、「腐食速度を推定する指標」という点で自然電位とは異なる意味合いを持っている。また、腐食反応は、アノード反応とカソード反応の組み合わせで発生し、分極抵抗 R_p とアノード反応抵抗 R_a およびカソード反応抵抗 R_c の関係は式 (1) から導かれる次式で表すことができる。

Fig. 8. Change of polarization resistance after desalination (Immersion into salt water).

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_c} \quad (2)$$

すなわち、分極抵抗はアノード反応とカソード反応、両腐食反応の起こり易さを併せて表現する指標と言える。

4・2・1 塩水浸漬 処理後に塩水浸漬を行った時の分極抵抗経時変化を Fig. 8 に示す。図の縦軸には分極抵抗測定値と鉄筋表面積の積をとっている。Fig. 8 によると、混入 Cl^- 量が 4.0 kg/m^3 の供試体の方が 8.0 kg/m^3 の場合より、全体的に大きな分極抵抗を示しており、この点では従来通りの解釈が成立するが、通電処理を行った供試体は腐食環境が改善されているにも関わらず、小さな分極抵抗を示していることがわかる。特に通電処理終了直後の分極抵抗は非常に小さく、 $1.0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度となっており、この後緩やかに経時的な増大傾向を示している。

通電処理を行った場合には、コンクリート中の鉄筋全体を大きくカソード分極するため、アノード反応抵抗は大きくなるが、カソード反応抵抗は極端に小さいという、特殊な電気化学的状態となることが考えられる。このため、両反応抵抗を考慮して全体で分極抵抗として表現すると、非常に小さな値になってしまうものと考えられる。実際に、コンクリート中の 2 本の鉄筋をそれぞれアノードとカソードにしてマクロセル腐食を発生させた後に、それぞれの鉄筋の分極抵抗を測定したところ、カソード側鉄筋は全く腐食していなかったのにも関わらず、分極

Fig. 9. Change of polarization resistance after treatment (Keeping indoors).

抵抗はアノード側鉄筋の測定値と同程度となったとの実験結果も報告されている。¹²⁾ デサリネーションを適用した場合の分極抵抗については、上記のような状態を考慮して評価を行う必要がある。

Fig. 8 によると、通電処理終了直後に非常に小さかった分極抵抗値はその後徐々に増大している。これは、自然電位の場合と同様に、通電処理による電場の影響が徐々に緩和されていく現象に対応しているものと考えられる。ただし、自然電位の場合には、処理終了後の電位は無通電の供試体よりも貴な電位まで上昇し、デサリネーションによる腐食環境改善効果が確認できたが、分極抵抗の場合には、通電処理を行った供試体の値は経時的に増大はするものの、無通電の供試体の値を大きく上回るには到っていない。このことより、自然電位では現れないデサリネーションによるカソード分極の影響が何年もの長期間にわたって存在する可能性もあるが、この点については実際の鉄筋腐食状況と併せて今後さらに検討する必要がある。

また、混入 Cl^- 量が 8.0kg/m^3 の通電処理を行った供試体 2 体は分極抵抗値がばらついており、1 体は順調に経時的な分極抵抗の増大が見られるが、もう 1 体は小幅な増大に留まっている。Fig. 6 で早期に自然電位が卑化している供試体が後者であり、この供試体は通電処理終了直後から既に腐食傾向が強く、そのために早期に腐食状態が実現したものと考えられる。この様に、自然電位と分極抵抗を組み合わせることにより、鉄筋の腐食・防食状況に関するより多角的な情報を得ることができる可能性がある。なお、 Cl^- の浸透によると考えられる分極抵抗の低下現象も見られ、その開始時期は、自然電位の卑化が開始した時期とほぼ同じである。

4・2・2 室内静置 処理後に室内静置を行った供試体の分極抵抗経時変化を Fig. 9 に示す。4・1・2 項で述べたように、比較的防食性の高い環境条件であることから、分極抵抗は徐々に増大しており、自然電位の測定結果と高い相関を示している。また、混入 Cl^- 量が 4.0kg/m^3 の場合の方が 8.0kg/m^3 の場合より、大きな分極抵抗を示しており、腐食環境の改善効果が大きかっ

たことを示している。

ただし、静置期間が 800 日を越えた付近から分極抵抗の低下が見られ、自然電位ではまだ高い電位を維持しているが、今後、鉄筋腐食が発生する可能性も考えられる。

5 結 論

本研究結果をまとめると次のようになる。

(1) 鉄筋表面積に対して 5.0A/m^2 で 8 週間の通電処理を行ったところ、無通電供試体に対して約 6 割の Cl^- が抽出できた。特に鉄筋近傍で脱塩効果は大きかったが、コンクリート表面付近に未抽出塩分が残った。

(2) 4 週間通電後 10 週湿空静置を行った供試体は、 Cl^- の遊離は見られず、断続的通電処理の影響は見られなかった。これに対して、4 週通電後 20 週促進中性化を行った供試体では、 Cl^- の移動・濃縮現象が見られ、断続的通電処理により、コンクリート表面付近および鉄筋近傍の脱塩効果が若干向上した。

(3) 8 週間の連続通電後に塩水浸漬を行ったところ、自然電位および分極抵抗の経時変化より、デサリネーションによる鉄筋防食効果が確認された。また、その効果は混入 Cl^- 量が小さい方が大きかった。

(4) 8 週間の通電処理後に室内静置を行ったところ、自然電位および分極抵抗の経時変化より、処理後 900 日程度経過した段階で鉄筋防食効果が維持されていることが確認された。これより、通電処理後の適切な環境設定により、デサリネーションの効果を長期間持続させることが可能であることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) 上田隆雄, 小川智広, 宮川豊章, 芦田公伸, コンクリート構造物の補修工法に関するシンポジウム論文報告集, p.43 (1996).
- 2) 岸谷孝一, 小林一輔, 榎野紀元, 宇野祐一, コンクリート工学年次論文報告集, **13**, 601 (1991).
- 3) 大即信明, 榎野紀元, 片脇清士, 小林明夫, 宮川豊章, “コンクリート構造物の耐久性シリーズ 塩害 (I)” (1986) 技報堂出版.
- 4) 米澤敏男, V. Ashworth, R. P. Procter, コンクリート工学年次論文報告集, **10**, 475 (1988).
- 5) 芦田公伸, 石橋孝一, コンクリート工学年次論文報告集, **16**, 823 (1994).
- 6) G. K. Glass and N. R. Buenfeld, Corrosion Science, **39**, 1001 (1997).
- 7) J. Tritthart, K. Pettersson and B. Sorensen, Cement and Concrete Research, **23**, 1095 (1993).
- 8) D. A. Hausmann, Materials Protection, **6**, 19 (1967).
- 9) (社)日本コンクリート工学協会, “海洋コンクリート構造物の防食指針 (案)” (1990).
- 10) 横田 優, 佐々木晴敏, 福手 勤, コンクリート工学年次論文報告集, **14**, 849 (1992).
- 11) M. Stern and A. L. Geary, Journal of the Electrochemical Society, **104**, 56 (1957).
- 12) 横田 優, 土木学会第 52 回年次講演会講演概要集, **5**, 668 (1997).