

[41] 海水からの塩害を受ける場所での構造物の金属腐食に関する研究

正会員 岸 谷 孝 一 (東京大学工学部)

佐久田 昌 昭 (日本大学理工学部)

正会員 ○川 上 光 男 (日本大学大学院)

伊 藤 雅 之 (日本大学大学院)

1. はじめに

世界の資源枯渇が問題となっている現在、海だけが地球上に残された資源未開発域である。資源の少ない我が国において海の開発は、将来を左右する重大な問題として注目されている。「海洋開発」は、海洋食糧資源・海底鉱物資源及び海洋エネルギー資源の「海洋資源開発」と「海洋空間の利用」に大別される。このうち、海洋構造物が主となるのは、「海洋空間の利用」であり、海洋開発が進むにつれて、これに必要な諸施設の建造も今後盛んになると予想される。これに伴い、沿岸域構造物の役割も重要となってくる。しかし海洋環境下は、構造物にとって苛酷な自然条件を有しており、構造物の部材・材料の劣化の増大など物理的耐久性に重大な影響を及ぼしている。海洋環境下の構造物が十分にその性能を発揮する為には、耐的に十分な材料が適切に使用され、かつ本来の性能を保持できるように構造部材及び非構造部材の金属材料の腐食状況やその防食方法の適正な管理が十分に行なわれる事が重要である。

今日、金属材料の腐食状況を把握する手法として、電気化学的な腐食モニタリングが注目を集めしており、その有効性も認められている。その一手法として自然電極電位法は、装置が簡便で、操作も容易であり、かつ非破壊に長期間連続的に測定を行える利点があり、現在各方面にて、研究が進められている。

2. 実験の目的

本実験は、海洋環境下における鉄筋コンクリート構造物が中性化し、更に海砂使用及び海塩粒子により内部鉄筋の腐食が助長される中で、鉄筋の腐食形態とその自然電極電位の変化傾向を把握し、中性化進行 (pH 値別) あるいは塩分濃度別による腐食状況 (形態と電位値) との相関関係を検討し、鉄筋コンクリート構造物の内部鉄筋の腐食モニターとして、自然電極電位法の有効性を究明し、その基礎となる腐食形態分類を行うことを目的とする。

3. 実験概要

1) 供試鉄筋

使用した供試鉄筋は、直径 10 mm のみがき棒鋼 (SGD-3) で、AA-600 のサンドベーパーで表面の鏽を落し、付着有機物をアセトンで洗浄除去した。液相と気相との境界面の問題と、浸漬面積を一定とする為に、ウレタン樹脂により表面被膜を行った。

2) 塩分濃度

人工海水の添加量は、表-1 に示すコンクリートの配合を想定し、砂の絶乾重量に対する重量比で塩分濃度の異なる水溶液を設定した。防鏽剤は、塩分量 0.1 % のものに使用した。液面は流動パラフィンによりシールした。実験条件

表-1 コンクリート配合

W/C (%)	C (Kg/m³)	W (Kg/m³)	S (Kg/m³)
6.0	300	180	800

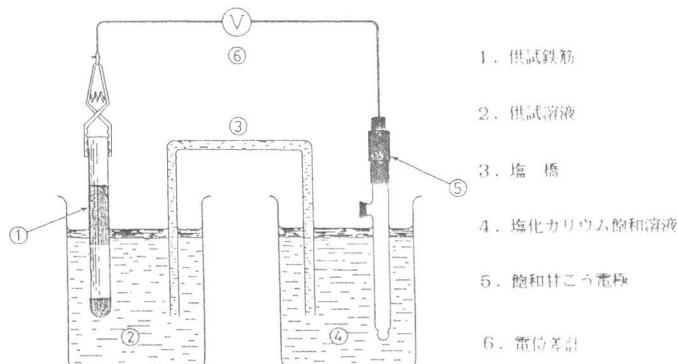


図-1 実験装置

を表-2に示す。実験装置を図-1に示す。

3) pH 値

海洋環境下におけるコンクリートの中性化を想定し、pH値を12.5～9.5まで0.5の差を持って7段階に設定した。pH値は、水酸カルシウムを炭酸ガスにより、調整を行った。

4) 裸材鉄筋の自然電極電位測定

本実験で使用した供試鉄筋を、実験後取り出し、1号電極により直接鉄筋表面からその腐食電位を測定し、形態と電位値との比較検討を行った。その測定方法を図-2に示す。

4. 結果及び考察

1) 自然電極電位値と腐食形態

本実験における結果を表-2に示す。本実験において供試溶液に浸漬させた鉄筋の電位変化は、経時とともに卑に傾き、鉄筋に腐食が発生した。

鉄筋の自然電極電位が卑に移行する程、その腐食は著しいものとなつた。(図-3, 4参照)、これは、鉄筋の腐食が進行すると、その電位値も、卑に移行し、形態と自然電極電位とには相関関係のある事を確認した。

又、供試溶液に防錆剤を混入すると、その電位変化は、貴に移行した。(図-5参照)これは、防錆剤による防錆効果が働き、鉄筋表面に保護被膜を形成した為と考えられる。

供試溶液中の鉄筋に発生する腐食形態は、点検、孔食、全面腐食とに区別される。

(図-6) 全面腐食の時では最終電位値は-700mV前後となり電位は12～24時間位で安定する。孔食腐食においては、最終電位値が-500～-550mVとなり、全面腐食に比べて電位が安定するのに時間がかかることが認められた。これは腐食が生成される過程を電気化学的に測定できる事の他に、腐食形態もその電位値及び電位変化によって判断できることが確認できた。又、防錆剤を混入した溶液中の鉄筋に孔食が発生すると最終電位

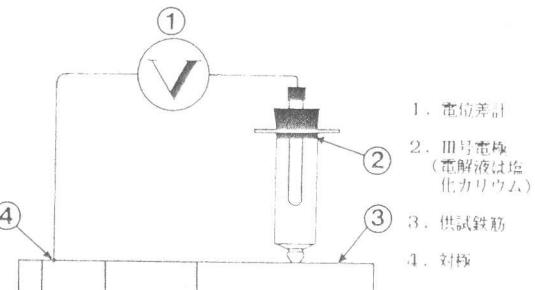


図-2 測定方法

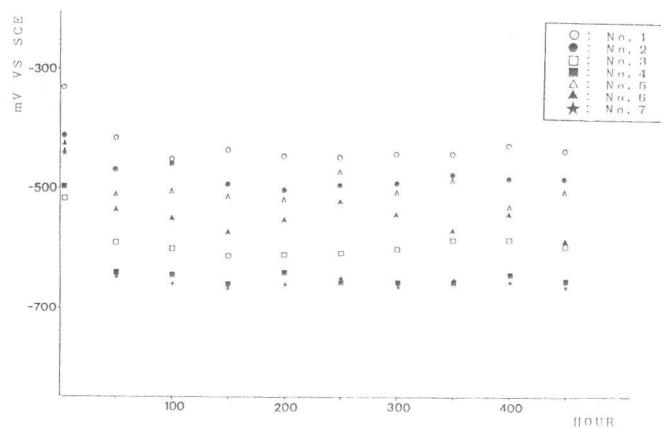


図-3 自然電極電位値の経時変化

表-2 実験要因及び結果

サンプル No.	要 因		所要量 (ml/500ml)			Ca(OH) ₂ (g)	供試溶液 のpH値	電極電位 (mV VS SCE)		腐食形態
	粒分量 (S%)	NR-1900 (1/m ²)	人工海水 (6.34%)	NR-1900 (1/m ²)	蒸留水			初期 (1 h)	終期 (600 h)	
1	0.02	-	7	-	493	0.6	12.16	-353	-454	孔食腐食
2	0.02	-	7	-	493	0.6	11.93	-421	-493	孔食腐食
3	0.02	-	7	-	493	0.6	11.55	-451	-528	全面腐食
4	0.02	-	7	-	493	0.6	11.01	-528	-576	全面腐食
5	0.02	-	7	-	493	0.6	10.50	-521	-597	全面腐食
6	0.02	-	7	-	493	0.6	9.99	-559	-682	全面腐食
7	0.02	-	7	-	493	0.6	9.44	-451	-674	全面腐食
8	0.50	-	175	-	325	0.6	12.13	-457	-537	孔食腐食
9	0.50	-	175	-	325	0.6	11.95	-479	-522	孔食腐食
10	0.50	-	175	-	325	0.6	11.59	-524	-500	孔食腐食
11	0.50	-	175	-	325	0.6	11.05	-553	-561	全面腐食
12	0.50	-	175	-	325	0.6	10.51	-621	-667	全面腐食
13	0.50	-	175	-	325	0.6	9.95	-575	-690	全面腐食
14	0.50	-	175	-	325	0.6	9.56	-576	-701	全面腐食
15	0.10	3	35	8.3	457	0.6	12.13	-154	-134	点食腐食
16	0.10	3	35	8.3	457	0.6	11.95	-145	-141	点食腐食
17	0.10	3	35	8.3	457	0.6	11.48	-127	-73	点食腐食
18	0.10	3	35	8.3	457	0.6	10.98	-106	-77	点食腐食
19	0.10	3	35	8.3	457	0.6	10.54	-67	-68	点食腐食
20	0.10	3	35	8.3	457	0.6	10.05	-88	-28	点食腐食
21	0.10	3	35	8.3	457	0.6	9.96	-79	-21	点食腐食

値は $+86\text{ mV}$ ～ -236 mV と電位が広範囲にわたる事が認められた。

2) 塩分量と腐食形態

pH 値が 0% ～ 0.04% と低い場合には、pH 値の低い水酸化カルシウム飽和水溶液（中性化が進行したモデル）に浸漬させた鉄筋ほど自然電極電位値（最終電位）が低く、腐食状況も著しい傾向が認められた。しかし、塩分量が 0.1% 以上になると、pH 11.0 以上は -510 mV で、pH 10.5 以下は -700 mV へ集中する傾向が見られる（図-4 参照）。

これは、pH 値が 10.5 以上であると、鉄筋表面に不働態皮膜が形成され、金属イオンの溶出を防ぎ腐食促進を遅らせる為と考えられる。又、pH 値が 10 以下であると、不働態皮膜が形成されず、腐食促進の傾向が強まり、鉄筋表面全体に腐食が発生したものと考えられる。（図-7 参照）

3) pH 値と腐食形態

pH 値の高い水酸化カルシウム飽和水溶液（中性化の進行していないモデル pH 11.0 ～ pH 12.5）に浸漬した鉄筋は、自然電極電位値（最終電位）が -510 mV 前後に集中しているが（図-4 参照），これは、pH 値が高い場合には、鉄筋表面に不働態皮膜が形成されるため、その皮膜の保護作用により、塩化物が鉄筋表面と遮断され、マクロ的な腐食電池が形成されなかつた為である。しかし、一部においては、局部的に塩化物により不働態皮膜が破壊され、孔食が発生したものも確認された。

一方、pH 値の低い水酸化カルシウム飽和水溶液（コンクリートの中性化が進行したモデル pH 値 10.5 以下）に浸漬させた鉄筋は自然電極電位値（図-4 参照）が -700 mV 前後に集中した。これは、pH 値が 10.5 以下であると不働態皮膜は形成されず、塩化物や酸素の供給により腐食促進の傾向が強まり、鉄筋表面全面に腐食したものと考えられる。

表-3 裸鉄筋表面の電位（III号電極使用）

形態	塩分量 (S%)	供試溶液 のpH値	裸鉄筋表面電位 (mV VS SCE)	
			健 全 部	腐 食 部
点食	0.10	11.95	-100 ～ -362	-362 ～ -486
孔食	1.00	11.98	-320 ～ -460	-464 ～ -531
全面	0.30	10.04	-414 ～ -464	-515 ～ -598

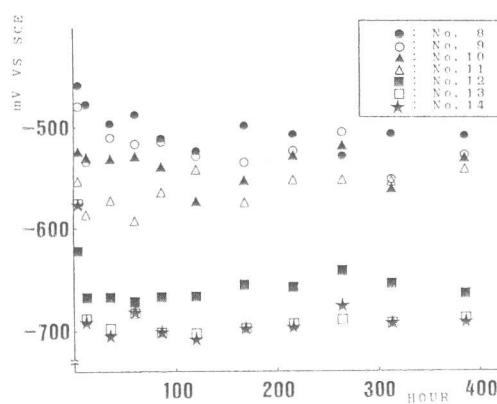


図-4 自然電極電位値の経時変化

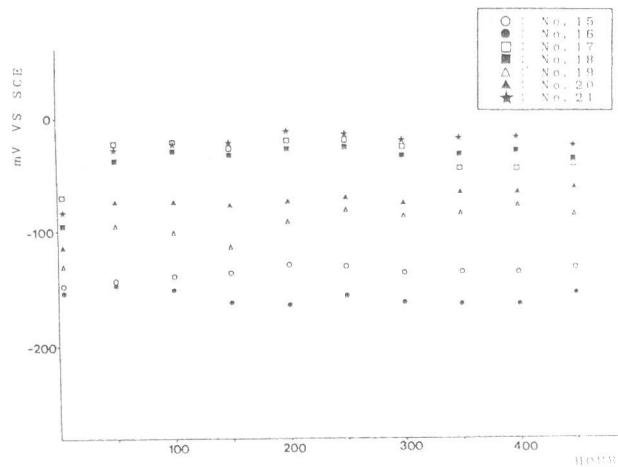


図-5 自然電極電位値の経時変化

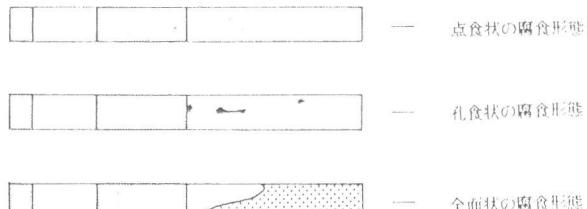


図-6 鉄筋の腐食形態

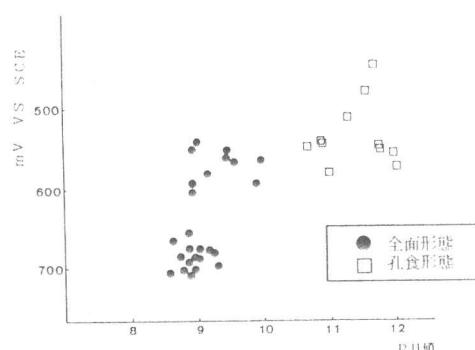


図-7 自然電極電位値とpH値

又、防錆剤を混入した供試溶液中において、 P_{H^+} 値が高くなるに従って鉄筋の自然電極電位値は低くなつた。これは、防錆剤を混入しない溶液と比較すると、全く逆の結果を得た。(図-5参照) 鉄筋の腐食形態は、 P_{H^+} 値には影響されず、全て点食状の腐食形態を呈している。

4) 溶液中の鉄筋と裸材鉄筋表面の電位値の比較

実験終了後、供試鉄筋表面の自然電極電位値をI号電極を用いて測定した結果を表-3に示す。

鉄筋の腐食箇所の自然電極電位は、腐食形態が点食一孔食一全面と著しくなるにつれて、その電位値も低くなる傾向が認められる。又、鉄筋の健全部(N型)の自然電極電位の値も同様の傾向が認められる。これは、溶液中の鉄筋の自然電極電位値が、点食形態の場合-200mV以下、孔食形態の場合-510mV前後、全面腐食形態の場合-700mVと低くなっている結果とよく似た傾向を示している。

5) 腐食状況と腐食形態

一般に腐食の状況は、腐食している部分の面積が小さい程、腐食深さが大きくなり、腐食部分の面積が大きい程、腐食深さが小さいと言われている。本実験の結果でも、全面腐食の場合、腐食部分の面積が大きいため腐食深さは平均で0.034mmとなり、腐食面積の小さい場合は、平均で0.148mmとなっている。供試鉄筋での重量減量は、全面腐食の方が大きくなっている。自然電極電位が低くなると腐食量が増加する。これは電位値が高い点では孔食である為に腐食量が少なく、電位値が低い点では全面腐食である為に腐食量は多くなったものである。

5. 鉄筋の腐食形態分類の提案

本実験において、供試溶液中の鉄筋腐食に関して、目視と、自然電極電位値の両面から検討し、次に挙げる項目について、その相違点を確認した。その相違点は、全面腐食形態と、孔食形態において、初期電位、最終電位、電位安定時間、腐食重量減少、腐食深さ、腐食生成物に認められた。そこで、全面腐食と孔食腐食を、目視により表-4に示すグレードにより分類し、図-8にその腐食形態分類を示す。腐食形態分類において、B型を加えてあるが、これは海洋環境下において、著しい腐食事例を調査した結果である。ここに示した腐食形態分類は、鉄筋コンクリート構造物の内部鉄筋の腐食分類を行う為の評価方法として提案するものである。

6. おわりに

本実験において、コンクリートの中性化(P_{H^+} 値別)と内部鉄筋の腐食には、十分な相関関係のある事を確認した。そして、孔食腐食と全面腐食の境界が P_{H^+} 10.5付近である事は確認できたが、正確な値を求める為に今後も実験研究を進めていく考えである。又本報で提案した腐食形態分類は、過去5カ年間、沿岸構造物(鉄筋コンクリート造)の実地調査を行い、その有用性を確めている。今後も、その分類をより明確にし、腐食電位(自然電極電位値)との相関を取り、今後の海洋構造物の耐久性調査に十分対応し得るものとしてゆきたい。

最後に、本実験を行う上で、御協力をいただいた、佐久田研究室院生、佐久川氏、古川氏、に感謝いたします。

参考文献

- 1) 佐久田 昌昭, 岸谷 孝一, 川上 光男, 伊藤 雅之

海水からの塩害を受ける構造物の金属腐食に関する研究(13) 日本大学理工学部 学術講演会論文集 昭和58年

表-4 腐食分類

形態分類	腐食分類	腐食状況
N型	鉄筋は健全である (Normal)	鉄筋は健全で腐食は認められない
G1型	平坦な全面腐食 平坦な部分腐食	鉄筋表面が一様に腐食している。
G2型	凹凸な全面腐食 凹凸な部分腐食	鉄筋表面が凹凸状に荒れた状態で腐食している。
P1型	V型の孔食 *1 (深い)	孔食が鉄筋に深く入りこんで腐食している。
P2型	U型の孔食 *2 (深い)	孔食が群をなし鉄筋に広く深く入りこんだ腐食。
B型	はくり状及び層状 (Exfoliation) (Ranned)	鉄筋から剥離片状または層状になって離脱する腐食。

*1 食孔が独立又は存在している。

*2 食孔群が密在している。

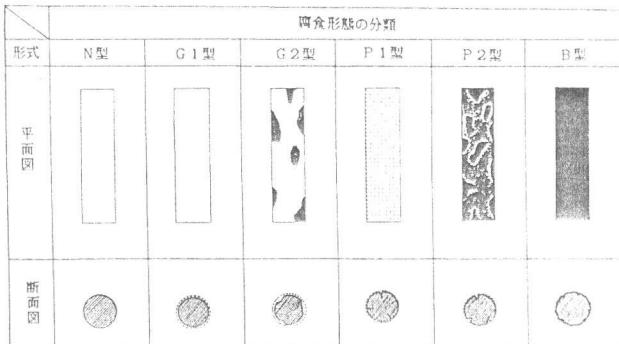


図-8 鉄筋の腐食形態分類(パターン分類)