

V-178

鋼材腐食に及ぼす塩化物および酸素の影響に関する実験的検討

東京大学生産技術研究所 正会員 星野富夫
 茨城職業訓練短期大学校 正会員 辻 恒平
 東京大学生産技術研究所 正会員 魚本健人

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の鋼材腐食に大きく作用するといわれている塩化物や酸素が、鋼材腐食に関与しているかを具体的に示した報告は少ない。本報告は、これらの塩化物や酸素が鋼材腐食にどのように関与しているかを定量的に把握するために、電気化学的手法を用いてコンクリートをモデル化した飽和水酸化カルシウム溶液（以下、水酸化カルシウム溶液という）中に、塩化物量を変えて混入した場合の鋼材の分極特性を調べるとともに溶存酸素量の変化も測定し、鋼材腐食との関係を実験的に検討したものである。

2. 実験方法

使用した鋼材は、厚さ0.4mmの磨き鋼板で、幅20mm長さ200mmに切断したものである。端部からの30mmの区間を溶液に浸漬して試験に供した。塩化物の混入は、塩化カルシウムを飽和水酸化カルシウム溶液（500cc）にC₂₋換算で混入した。実験は、参照電極に銀／塩化銀電極を、対極に幅4cm長さ22cmのステンレス板（t=0.4mm）をL字型にして用いた。分極試験ならびに定電流の印加による腐食試験は、微少電流・電位を制御出来るボテンショ・ガルバノスタットおよびファンクション・ジェネレーターを用い、X-Yレコーダーに記録させた。試験の開始は、溶液に鋼材を浸漬して自然電位がほぼ安定する1時間後から行った。分極試験の掃引速度はできるだけ小さい方がよいといわれているが、本実験では100mV/minとした。また、溶存酸素の測定は、測定範囲が0.01ppm～19.99ppmのものであり、再現性が±0.03ppmの酸素電極による溶存酸素計を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 通電による積算電流量と腐食減量の関係

図-1は、純水および水酸化カルシウム溶液に塩化物を混入して、定電流（10,30,50mA）を印加した場合の腐食試験の結果である。塩化物の混入量は、水酸化カルシウム溶液の場合には、0.5kg/m³と5.0kg/m³であり、純水の場合には0.5kg/m³である。図のように積算電流量と鋼材の腐食減量の関係をみると、溶液の種類および添加した塩化物量に関わらず、腐食減量は積算電流量と直線関係を示す。この関係は、ファラデー則にもとづいた腐食量にあてはめても良く一致していた。一方、同じ電流を通電するには環境側が異なると電位に変化が生じ、腐食性の環境であれば自然電位から僅かに分極しただけで容易に所定の電流が流れるが、腐食性の弱い環境であれば、分極をより大きくしなければ同じ電流は流れないと考えられる。そこで、次項ではこれらの環境と電位-電流の関係を検討するためにアノード分極曲線を作成した。

3.2 アノード分極曲線におよぼす塩化物濃度の影響

水酸化カルシウム溶液に塩化物を添加した場合のアノード分極曲線を図-2に示す。試験は-1.0Vまでカソード分極を行った後に+1.5Vまでアノード分極試験を行った。塩化物量が多くなることにより、電流が増大し始める立ち上がりの電位が自然電位に近づき、不動態の領域が狭くなる。また、塩化物量が多くなることにより電流値が増大する。ちなみに、電位が1.5Vにおいて、塩化物量が0のものと比較すると、塩化物量が0.5kg/m³では約3倍程度になり、5.0kg/m³の場合には約7倍の電流密度を示している。これらの図から、前項で

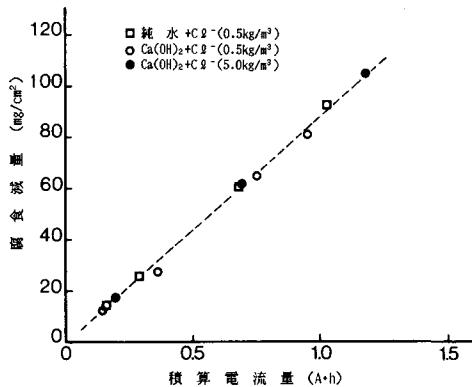


図-1 積算電流量と腐食減量の関係

の積算電流量の基礎となる電流密度をみると、例えば $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流を通電する場合、塩化物量が0のものと比較して、 $0.5\text{kg}/\text{m}^3$ では約0.3V低く、 $5.0\text{kg}/\text{m}^3$ では同じく0.7V低く、自然電位側になる。前項では塩化物量が無関係であるように示されていたが、このことは塩化物が入ることにより腐食しやすくなることを示唆している。

3.3 アノード分極曲線におよぼす酸素の影響

図-3は、塩化物量が $5.0\text{kg}/\text{m}^3$ の水酸化カルシウム溶液中で、酸素量を変えた場合のアノード分極曲線を示したものである。図中の(O)は、強制的に酸素を送り込んだものであり、溶存酸素計で測れない値となつた。また、酸素を排除するために、窒素を送り込んで置換した(N)の試験開始時溶存酸素量は、 $0.3\sim 0.5\text{ppm}$ であった。一方、通常の溶液(C)の溶存酸素量は $8\sim 8.5\text{ppm}$ であった。

塩化物量が0と $0.5\text{kg}/\text{m}^3$ の溶液においては、酸素量の違いによる分極曲線に大きな相違が見られなかつた。しかし、図-3に示すように塩化物量が $5.0\text{kg}/\text{m}^3$ の場合には自然電位近傍の電位領域で、酸素過剰のものの電流値が若干大きくなつた。一般に硬化コンクリート中の鋼材腐食は、カソード支配であると言わわれているが、本実験では、電位を $100\text{mV}/\text{min}$ の速度で人工的に掃引して分極を生じさせたために顕著な差が現れなかつたものと考えられる。

3.4 腐食と溶液中の酸素消費量の関係

アノード分極では、溶存酸素量と分極の関係が明確に認められないことから、定電流を印加した場合の鋼材の腐食量と溶液の溶存酸素量の関係を調べた。図-4は、水酸化カルシウム溶液に、塩化物を $0.5\text{kg}/\text{m}^3$ と $5.0\text{kg}/\text{m}^3$ 添加したものについての、腐食減量と酸素消費量との関係である。試験前の溶液の溶存酸素量が $8\sim 8.5\text{ppm}$ であるので、腐食がある程度以上進行すると酸素消費による腐食に限界がある。また、塩化物の添加が多いものの方が、酸素の消費も大きくなつているようにも考えられるが、この点については今後の検討課題としたい。

4.まとめ

鋼材腐食のメカニズムについて、電気化学的手法を用いて塩化物や酸素が実際の鋼材腐食にどのように関与しているか調べた。塩化物は鋼材腐食の発生の時期(電位)に対しては関与するものの、鋼材の腐食減量には直接関与していない。また、酸素消費量については、腐食とともに増加するものの、溶存酸素が限界に達した後の腐食の進行は、別のメカニズムによるものと考えられる。

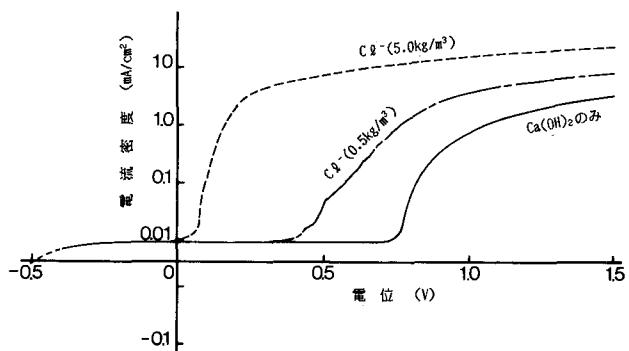


図-2 Ca(OH)_2 溶液における塩化物量とアノード分極曲線

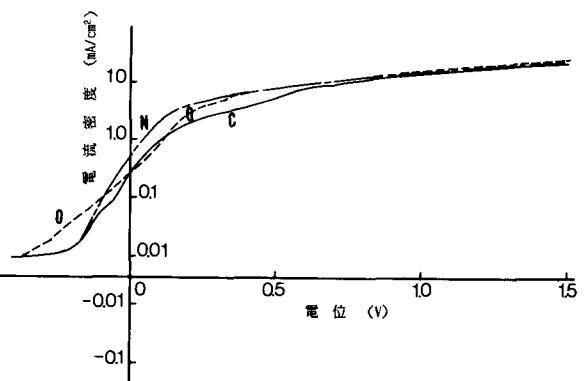


図-3 溶液の酸素量を変えた場合のアノード分極曲線

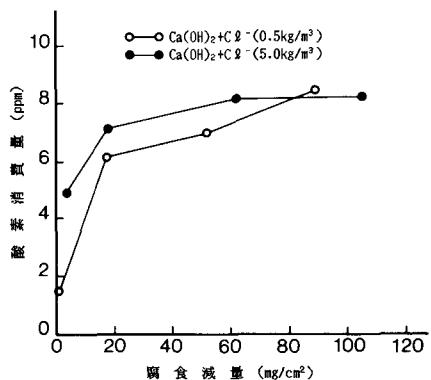


図-4 鋼材の腐食減量と溶存酸素の減少