

鉄の腐食感受性およびに腐食発生限界塩化物濃度に関する一考察

鹿児島大学 学生員 ○石田 健太
 鹿児島大学 正会員 前田 聡
 鹿児島大学 正会員 武若 耕司

1. はじめに

常に塩化物イオンの拡散浸透を受ける海洋環境下のコンクリート構造物では、塩化物イオンの侵入に伴う鋼材腐食に関する照査を行わなければならない。現在のコンクリート標準示方書においては、照査の際に必要な腐食発生限界塩化物イオン濃度を 1.2kg/m^3 としている。しかし、鉄筋の腐食性は、様々な条件によって変化すると考えられるものの、その検討は未だ十分ではない。そこで、本研究では、コンクリート環境を模擬したアルカリ溶液中における鉄の腐食試験を実施し、さらに、この溶液実験の結果を基に実際のコンクリート中での腐食発生限界塩化物イオン濃度を推定した。

2. 実験概要

腐食試験の概要を図-1 に示す。著者らは、既往の研究で、鉄をそのまま飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と NaCl の混合液に浸漬させただけでは、容易には腐食しないことを確認している¹⁾。そこで鉄の腐食感受性を高めるため、鉄を陽極として分極させた状態で飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と NaCl の混合液に浸漬させ実験を行った。なお、この場合の鉄の分極電位は鉛電極を用い定電位状態で管理した。

表-1 に実験の要因と水準を示す。分極電位は $100\sim 600\text{mV}$ の範囲で4水準(飽和 Ag/AgCl 電極基準:以下省略)とした。一方、鉄を腐食させる Cl^- と不働態皮膜の形成に寄与する OH^- の比は腐食に大きく影響すると考えられる。そこで、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と NaCl の混合液の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ については、 $0.1\sim 0.35$ の範囲の6水準で実験を行った。ここでは、まず、飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液に、目標とする $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ になるよう適量の NaCl を添加させ、その後 pH を測定し、 pH ならびに添加した NaCl 量から最終的な $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ を算出した。なお、この濃度比は目標値から $+0.01$ の範囲で管理しながら実験を行った。

3. 結果および考察

図-2 に分極電位 400mV における腐食率の経時変化を示す。ここで、腐食率とは、同一の分極電位および $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ において実験を行った20本以上の鉄線のうち、腐食した鉄線の割合を累計百分率で示したものである。この結果より $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ のいかに拘らず、時間が経つにつれ、腐食

する鉄線が増えており、特に $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が 0.3 以上の場合には、実験3日目までには90%以上の鉄線が腐食する傾向が見られた。なお、今回の実験では、念のため7日目まで継続し、腐食の傾向を検討している。

表-2 に、各分極電位の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ ごとに、鉄線の試験本数、実験7日目までの腐食本数および腐食率を示す。分極電位のいかに拘らず、 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が大きくなると、腐食率も高くなっている。また、 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ が同じでも分極電位が大きくなると腐食率は高くなる傾向にあることも確認できる。

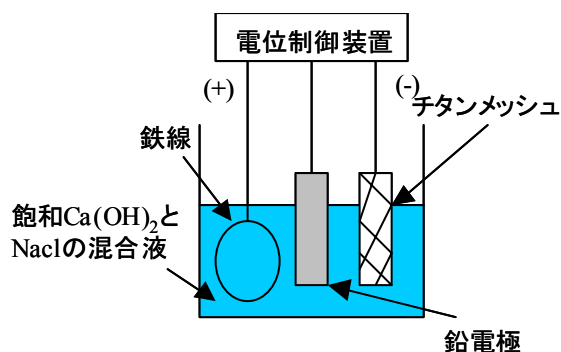
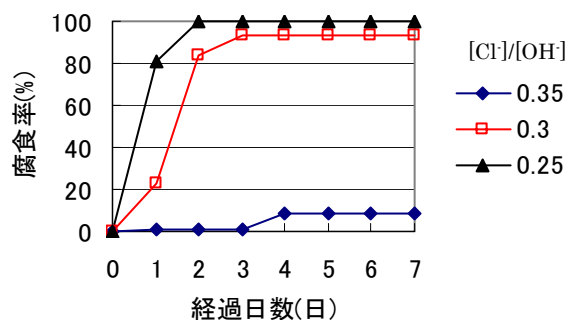


図-1 腐食試験の概要図

表-1 要因と水準

要因	水準
分極電位(mV)	100, 200, 400, 600
$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$	0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35

図-2 分極電位 400mV における経過日数と腐食率

キーワード 腐食 分極電位 $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 腐食発生限界 塩化物イオン pH

連絡先 〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40 鹿児島大学工学部海洋土木工学科 099-285-8480

そこで、表-2の中から $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.25、0.3および0.35の結果を抽出し、分極電位と腐食率の関係を図-3に示した。この結果において $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.25の場合に着目すると、分極電位 600mV では腐食率 100%ととなっているものの、分極電位が 400mV よりも低い場合には10%以下となり、さらに分極電位が 200mV より低い場合には、腐食率は5%以下となった。さらに、分極電位 100～400mV の範囲では、 $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.3から0.25と小さくなると腐食率が急激に低下する状況も認められる。これらのことを総合すると、 $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.3の間に非腐食から腐食に移行する遷移域が存在する可能性が高いと考えられる。

この、模擬実験の結果を踏まえ、実際のコンクリート中で鉄線が腐食を開始する時の塩化物イオン濃度を推定することにした。以下にその推定方法を示す。まず、コンクリート中の細孔溶液のpHが12～13の範囲にあると仮定し、次に、この溶液の $[Cl^-]/[OH^-]$ が0～0.5の範囲にある場合の自由塩化物イオン量をpHと $[Cl^-]/[OH^-]$ から求めた。さらに、コンクリート中の細孔溶液量を考慮し、コンクリート1m³あたりの自由塩化物イオン量を求め、また、石田らの提案による(1)式より²⁾、コンクリート中の可溶性塩化物イオン量を求めた。

$$C_{sol} = 2.3 \cdot C_{free}^{0.56} \quad (1)$$

ここで C_{sol} =可溶性塩化物量 (wt % powder)、 C_{free} =自由塩化物量 (wt % powder) である。一方、可溶性塩化物イオン量と固定化塩化物イオン量の関係については、検討結果も比較的多い。したがって、これらの既往の結果も考慮して、7:3、6:4、5:5の3水準を設定し、固定化塩化物イオン量を推定することにした。以上の説明において、仮定として用いたパラメータをとりまとめて表-3に示す。ここで、細孔溶液が20%、セメント量350kg、可溶性塩化物量と固定塩化物量の比を6:4と仮定した場合の全塩化物イオン量の推定結果を図-4に示す。これに、今回の水溶液実験の結果から、細孔溶液の $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.25～0.3の間に鉄筋が腐食開始するとした場合、全塩化物量は約1～2.5kg/m³の範囲となり、示方書の規定値である1.2kg/m³と同程度から2倍程度までの範囲となる。

4. まとめ

鉄線を100～400mVの範囲で分極させて腐食実験を行った結果から、 $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.25～0.3の間に非腐食から腐食に移行する遷移域が存在しているものと考えられた。さらに、今回の実験結果をコンクリート中の全塩化物イオン量に換算した場合、鉄筋が腐食開始する時の値は約1～2.5kg/m³となった。

<参考文献>

1)武若耕司ら：コンクリート中の塩化物浸透過程非破壊的モニタリングシステムの開発研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.23、No. 1、pp. 1183-1188、2001

2)石田哲也ら：異なる鉱物組成ならにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性、コンクリート工学年次論文集、Vol.26、No. 1、pp. 849-854、2004

表-2 実験結果

分極電位 (mV)	$[Cl^-]/[OH^-]$	試験数	腐食数	腐食率 (%)
100	0.25	21	1	4.8
	0.30	21	13	61.9
	0.35	21	14	66.7
200	0.25	21	1	4.8
	0.30	22	16	72.7
	0.35	21	21	100
400	0.25	24	2	8.3
	0.30	30	28	93.3
	0.35	21	21	100
600	0.10	55	0	0
	0.15	32	25	78.1
	0.20	30	28	93.3
	0.25	24	24	100
	0.35	21	21	100

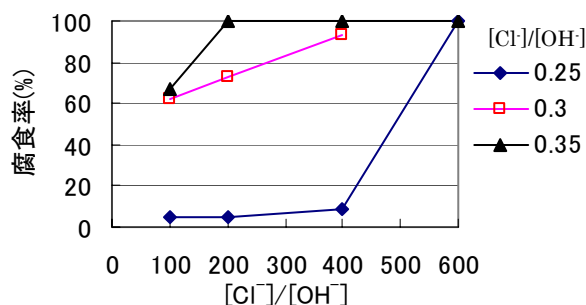


図-3 $[Cl^-]/[OH^-]$ が0.25、0.3、0.35の時の各分極電位における腐食率

表-3 要因と水準

要因	水準
細孔容積(%)	15, 20, 25
セメント量(kg)	300, 350, 400
可溶:固定	7:3, 6:4, 5:5
pH	12, 12.5, 13

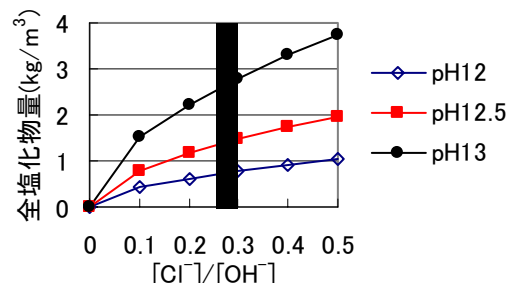


図-4 細孔溶液20%、セメント量350Kg、可溶性塩化物6割、固定塩化物量4割とした時の $[Cl^-]/[OH^-]$ と全塩化物量