

[17] 海水による鋼材発錆に関する基礎研究 —自然電位と細孔—

正会員 ○田代忠一(山口大学工学部)

上岡健三(山口大学工学部)

飯塚信之^{*}(山口大学工学部)

1. まえがき

コンクリート中の鋼材の発錆は、水、ガス、腐食性物質などによる鋼材表面の不動化状態の破壊によるものと言われている。したがって、鋼材の発錆や腐食及びそれらの防止法の研究には、電気化学的な視野及びコンクリートの組成や微細構造などからの研究も重要であろう。しかしながら、そのような観点からの研究は、必ずしも多くない。

本研究は、養生条件、水セメント比を変えたほか、海水と純水で混練した幾つかの鋼材被覆モルタルを対象に、長時間の促進養生を実施し、その間の自然電位、全細孔量、細孔径分布及び鋼材表面の発錆面積などを調べ、それらの相互関係を検討考察し、防錆に役立たせようと2、3の研究を実施した。なお、防錆を目的に $Zn(OH)_2$ を添加して同種実験を行った。

2. 実験方法

2.1 実験条件

供試体は $\phi 50 \times 100$ mmモルタル中に $\phi 34 \times 80$ mmの鋼管(水道用鋼管)を埋め込んだものを使用した。モルタルの作製条件及び混練養生条件は表-1及び2のようである。すなわち、 20°C 及び 5°C で養生された材令30日の供試体及びオートクレーブ養生後の供試体を対象に、発錆促進のために 65°C で、150日間養生した。なお、供試体は1種類につき3本製作した。

表-1 モルタルの作製条件

Item	Condition
Mixing	Sand/Cement = 2.57
	Cement: Ordinary Portland Cement
	Sand: Crushed andesite (Sanyocho, Yamaguchi)
	Coarse (0.6-5.0 mm) : Fine (< 0.6 mm) = 85 : 15
	Water/Cement = 0.4, 0.6, 0.8
	Water: Sea water, Distilled water
Curing	Moist curing: 20°C , 30 days, 5°C , 30 days
	Steam and autoclave curing: 65°C , 6h + 180°C , 6h
	Accelerated curing for corrosion: 65°C , RH 85%, 150 days

2.2 測定方法

発錆度は、所要材令にてモルタルを破壊し、それらの発錆面積/全表面積として算出した。

表-2 混練及び養生条件

Sample no.	Water*	W/C	Additive	Curing
A-1	S	0.6	None	20°C
A-2	D	0.6	None	20°C
B-1	S	0.8	None	20°C
B-2	D	0.8	None	20°C
C-1	S	0.4	None	20°C
C-2	D	0.4	None	20°C
D-1	S	0.6	None	5°C
D-2	D	0.6	None	5°C
E-1	S	0.6	None	65°C , 6h + 180°C , 6h
E-2	D	0.6	None	65°C , 6h + 180°C , 6h
G-2	D	0.6	$Zn(OH)_2$	20°C

* S : Sea water, D : Distilled water

自然電位の測定は、供試体の中央に定めた3点で測定を行った。電極は、一方にはカロメル電極を用い、他の方には鉄筋から白金線を出して使用した。測定はシールドケース内で行なった。端子間接触時の電位差は5mVであった。測定は1~2日毎に連続して実施した。

微細構造は水銀圧入式ポロソメータを使用して、 $37.5 \text{ \AA}$ から $75,000 \text{ \AA}$ までの全細孔量とその一部の細孔径分布を発錆度測定時と同材令で実施した。

3. 実験結果及び考察

3.1 発錆度

発錆度は、表-3に示した。促進養生直前の供試体について

^{*} 現在は島根県庁勤務

は、海水練り、オートクレープ養生の E-1 に僅かに斑点状の錆が認められたほか、他のものには全くみられなかった。促進養生後、60日間後の供試体については、先ず海水練りの場合、C-1を除いて、全供試体に発錆が全表面積に広がっていた。なお、C-1には20%程度の発錆がみられた。一方、水練りの場合には、全く発錆が認められない供試体はC-2で、ついでA-2、G-2が10%程度、その他では50~70%の発錆度を示した。促進養生後、150日後の供試体については海水練りの場合、C-1の発錆度90%を除き、いずれも全表面にわたって激しい腐食がみられた。一方、水練りの場合にはC-2、G-2が10%程度の発錆度で、その他は全表面にわたって発錆が認められた。

表-3 鋼材表面の発錆度

Sample no.	Rust area (%)		
	After curing	After accelerated curing for 60 days	After accelerated curing for 150 days
A-1	0	100	100
A-2	0	10	100
B-1	0	100	100
B-2	0	50	100
C-1	0	20	90
C-2	0	0	10
D-1	0	10	100
D-2	0	60	100
E-1	10	100	100
E-2	0	70	100
G-2	0	10	10

以上の結果から、水セメント比が他に比して小であるC-2及び $Zn(OH)_2$ 添加のG-2が発錆抑制に優れた性質を有していることがわかった。また、海水練りの場合でも、水セメント比が小であるC-1が他に比して優れていることがわかった。

3.2 自然電位

湿空養生30日間及びそれ以後の促進養生期間150日間、総計180日間の各供試体の自然電位の推移は図-1及び2に示した。同図から明らかなように、同供試体でも材令によってかなりの変動が認められるが、一般に、自然電位は、促進養生によって急激に卑に増大する。また、海水練りが水練り供試体よりも電位が卑であることがわかる。すなわち、海水練りの大部分は、-300~-500mVの電位を示す。次に、海水、水練り共に促進養生の長期材令では、途中の推移にかかわらず、-200~-300mVに収れんする。各供試体の自然電位をその変動性から次のように大別することが出来る。

- 1) 比較的電位の変動が少ないもの…………… C-1, C-2, G-2
- 2) 材令と共に電位が卑に増大するもの……… A-2, B-2
- 3) 材令と共に電位が増大するもの…………… A-1, B-1, D-1
- 4) 電位の変動が著しいもの…………… D-2, E-1, E-2

3.3 全細孔量及び細孔径分布

供試体の全細孔量と材令との関係は図-3, 4に示した。全細孔量は供試体の種類により大きく異なり、

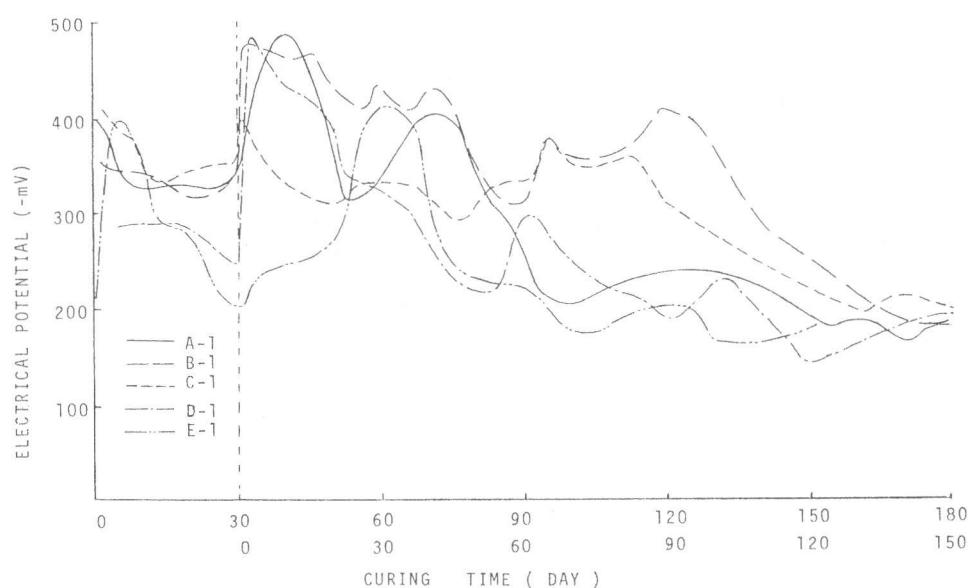


図-1 海水練りモルタルの自然電位

0.04~0.13 cm^3/g の範囲にある。海水練りと水練り供試体の差は一樣でないが、B については海水練り、A, C, D, E については水練りの方が大きい。材令との関係から次の3グループに分類出来る。

1) 全細孔量が材令にかかわらず0.06 cm^3/g 以下のもの…… C-1, C-2, G-2

2) 全細孔量が0.06 cm^3/g 以上のもの…… 上記を除く全試料

3) 促進養生60日以後全細孔量が増大するもの…… A-2, B-1, C-2, D-1, E-1

一般には、全細孔量は水和あるいは材令の経過に伴って減少するのが普通であるが、本実験にみられるように、促進期間に

幾つかの供試体の

全細孔量は増大している。これは、発錆による微小空げきの発生を示すものであろう。

次に細孔径分布は図-5 のように最も発錆の少ないCとGならびに発錆が著しいB供試体について示した。図から明らかなように、C, B間の差異は極めて大で、C供試体では $3,750 \text{ \AA}$ 以上の細孔が非常に少ない。また、B供試体では、海水練りと水練りではその分布が異なり、海水練りの方が $3,750 \text{ \AA}$ 以下の細孔が少なく、 $3,750 \text{ \AA}$ 以上の細孔が多い。海水によるセメント水和物の結晶増大が原因と考えられる。

3.4 発錆度、自然電位及び全細孔量間の相互関係

上記の結果から促進養生60日後の諸結果をみると、発錆がみられない、または少ない供試体は、C-2, G-

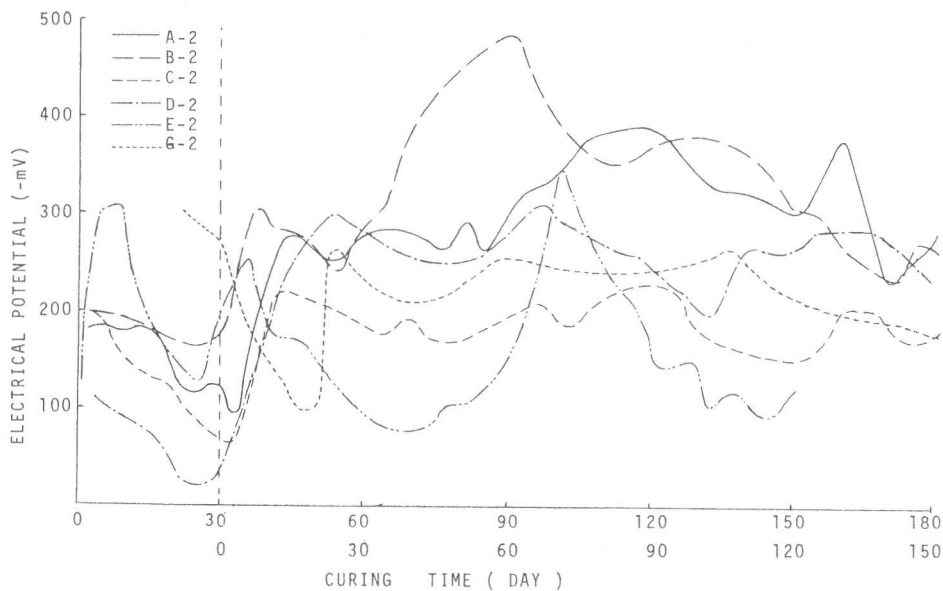


図-2 水練りモルタルの自然電位

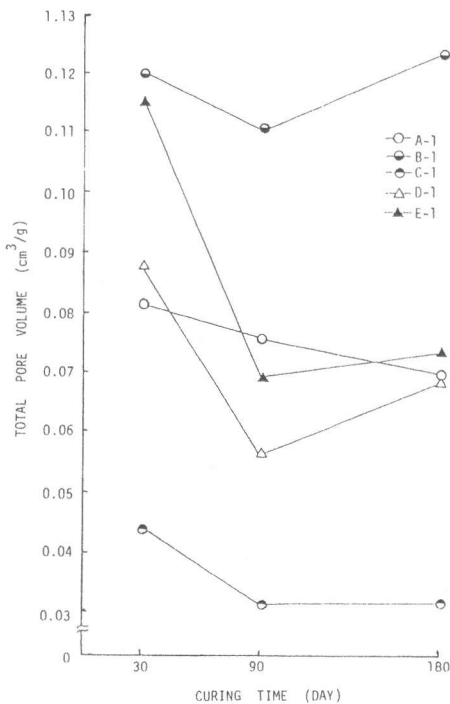


図-3 海水練りモルタルの全細孔量

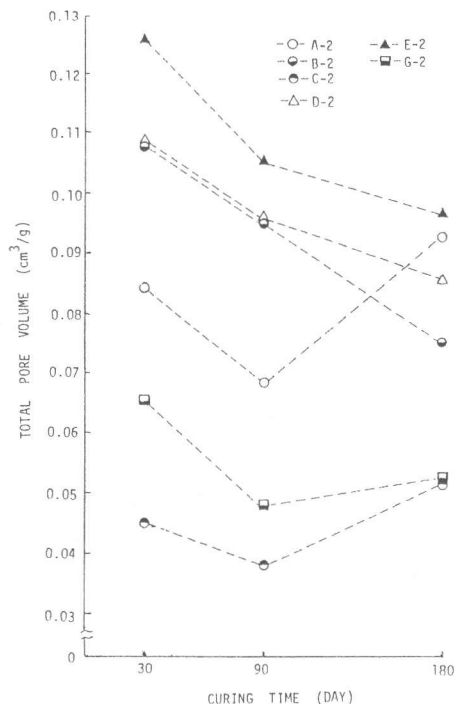


図-4 水練りモルタルの全細孔量

2のように自然電位が -300mV よりも貴で、比較的安定しているもので、また全細孔量が $0.06\text{cm}^3/\text{g}$ 以下のものである。換言すれば、水練りで水セメント比が0.4と小さく、 20°C 養生のものが発錆が少ない。この -300mV の自然電位は、発錆に関する危険予知の上限であるとする従来の研究結果、 $-300\sim-400\text{mV}$ と一致している。この他、発錆がみられない、または少ない状態では、自然電位の安定が重要であることを示している。自然電位の急激な卑への移行は発錆腐食を含む過程であろう。反応が激しいほど、鉄とコンクリート界面における電気化学的、及び物理的变化が急激で、しかも大であることを示すと思われる。

海水練り供試体の自然電位が、水練りのそれより卑を示すことは、塩素イオンが鉄鋼表面における保護被膜の生成を抑制し、発錆に関する電気化学反応が促進されているものと考えられる。この反応はpHとの関連が大きく、発錆腐食は塩素イオンとpHの相互関係が重要であることがわかる。実際C-1にみるように、自然電位が卑に大きくても、モルタル自体の組織が緻密で微細構造上からより安定である場合には、発錆腐食が他の海水練り供試体に較べてより少ない。すなわち、塩素イオンとpHが腐食しない領域下で釣り合っている状態が考えられる。従って、外部からの環境破壊がない限りは発錆が進行しなかったものであろう。この事実、海砂利用に伴うコンクリートの塩素イオン存在と発錆防止に関する基本的事項と考えられる。

次に養生条件、水セメント比などの差によるモルタル組織の緻密性について考えてみる。 20°C 養生供試体は5であるいはオートクレーブ養生供試体よりも緻密性にすぐれているが、これは水和物の結晶成長に關与する所であらう。また $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を2%添加したG-2は、同水セメント比、同養生であるA-2に比し、負の自然電位がより貴で、モルタルの微細組織がより緻密となり、発錆が著しく抑制されている。

4. まとめ

- 1) 一般に、 -300mV より卑である自然電位は、鋼材の発錆腐食に起因する自然電位と考えられる。また、 -300mV よりも貴であっても、自然電位が急激に卑へ移行する場合には鋼材腐食に關係する。
- 2) モルタルの全細孔量の減少は、鋼材の発錆腐食を防止する。全細孔量が $0.06\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である場合、発錆が著しく抑制される。海水練りの場合にもその傾向が認められる。
- 3) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の添加は、自然電位をより貴にし、全細孔量を減少させ、防食効果を与える。

本研究の実施に当り、昭和53～55年度文部省科学研究費「RCおよびPC構造物における海砂使用上の問題点解明に関する総合研究（代表者 渡辺 明）」を使用した。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) A. W. Beeby, Reinforcing bar corrosion in concrete, Vol. 56, No 3, P77 (1978).
- 2) D. L. Spellman, Interim Report No. MSR 635116-3, P39 (1968).
- 3) 田代忠一, 上岡健三, 飯塚信之, 第1回コンクリート工学年次講演論文集, P45 (1979).

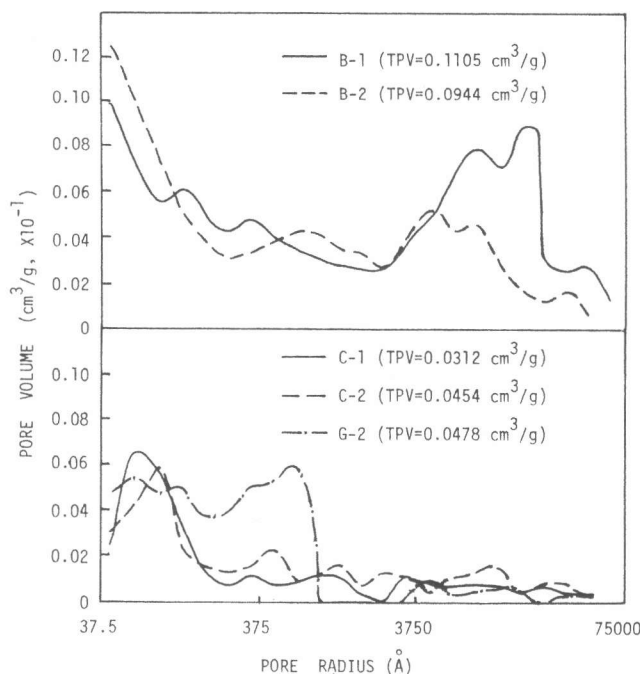


図-5 60日促進養生モルタルの細孔径分布