港湾環境における埋設鋼材の腐食速度測定 (第2報)*

花 田 政 明** 善 一 章*** 豊 部 正 義**

Estimation of Corrosion Rate of Buried Steel Structures
under Marine Environments (2nd Report)

Masaaki Hanada, Kazuaki Zen and Masayoshi Toyobe

Marine environments for buried steel structures consist of sea water and various soil zones (mud, silt, sand, etc.). At the boundary between different zones, macro-corrosion may occur on the anodic side of steel surface.

As it has been experimentally proved that for buried steel structures macro-corrosion may be more dangerous than micro-corrosion, so we studied at first the estimating method on macro-corrosion rate between two zones as described below. By analyzing the data in the 1st report, we got cathodic polarization resistance, γ_o (Ω -cm²), as a controlling factor for the corrosion rate of buried steel struc-

tures and obtained the following relation: $C = 0.34e^{-(\gamma_o/10^4)}$ where, C : micro-corrosion rate (mm/yr), $\gamma_o = [1.2 - 12 \times 2,000 \times (I_{KD} \times 10^{-6})] / (I_{KD} \times 10^{-6})$ (Ω -cm²), I_{KD} : galvanic current density (μ A/cm²).

But since it is considered difficult to determine macro-corrosion rate at the boundary by γ_o alone, we carried out some experiments to find other controlling factors. As the result, the ratio of anodic and cathodic surface areas of test pieces was found to be another controlling factor; namely, with decreasing the ratio from 1:1 to 1:4, the macro-corrosion rate doubled.

1. ま え が き

港湾環境は海水、砂層、粘土層のようないろいろな層からなっているので、港湾で使用する鋼材はこれら各層を貫いて打込まれる。このために埋設鋼材の腐食条件は単一層内と各層の相互間とに大別され、鋼材腐食としては単一層中におけるミクロ・セルによるミクロ腐食と、境界面付近を主とするマクロ・セルに基づくマクロ腐食の両反応の進行が考えられる。港湾における鋼材は最近30~40 mに及ぶような長尺杭が使用されるようになり、その使用目的が基礎杭であることから鋼材の腐食速度測定が一層重要な問題となってきたのであるが、港湾における鋼材腐食量を測定するには、ミクロ腐食速度とマクロ腐食速度の両者を測定する必要がある。しかしながら、マクロ腐食量測定はもちろんのこと、港湾におけるミクロ腐食量測定についてもあまり検討されていないため、まず港湾環境におけるミクロ腐食量測定から着手してミクロ腐食量の測定法ならびに同計測器を開発した¹⁻²⁾。次にマクロ腐食量測定に関する検討に進むのであるが、これの量的な説明は行なわれておらず、また非常に複雑な問題を含むので、まず簡単な2層から始め

た。

その結果これまではミクロ腐食量の測定で港湾における鋼材腐食を処理しようとする傾向が多いようであるが、以下に述べるようにマクロ腐食量はミクロ腐食量に比して相当大きく、その上各層の境界面のように垂直方向の環境の差が激しい部分において明瞭に帯状に発生し易い性質があるので、マクロ腐食による危険度は大きいと考えねばならないことがわかった。ミクロ腐食の検討から得た資料と技術を更に発展させて、マクロ腐食量の測定法ならびに同計測器の開発を運輸省港湾技術研究所と日本防蝕工業KKとが共同して実施しているが、本文ではマクロ腐食現象の紹介とその量的説明に関する考え方を2層の境界面付近について述べることにする。

2. マクロ腐食現象

マクロ腐食現象をはっきりさせるために図1のように同一ガラス容器内にA(粘土)、B(砂)2種の環境を填めた中に鋼材片 A_1 , B_1 , C_1 を埋めてみたところ、 A_1 , B_1 はミクロ腐食計実験の結果と一致して A_1 よりも B_1 が激しい腐食を示したが、 C_1 では B_1 に該当する環境B中の部分には全然腐食は見られず A_1 に該当する環境A中の部分だけが激しい腐食を受けた。このマクロ腐食現象の一例を写真1に示す。次に C_1 を2片に分けて A_2 , B_2 とし、これを電線でつないで図1のようにA,

* 昭和38年10月17日 第10回腐食防食討論会(宝塚)において発表

** 日本防蝕工業KK(東京都千代田区丸の内1の1 日本交通公社ビル8階)

*** 運輸省港湾技術研究所(横須賀市川間162)

表 1 埋設鋼材片腐食量

No.	埋設状況	アノード (A)				カソード (B)			
		環 境	腐食減量 (g)	表面積 (cm ²)	腐食速度 (mm/yr)	環 境	腐食減量 (g)	表面積 (cm ²)	腐食速度 (mm/yr)
1	短絡	砂・3% NaCl	0.0734	32.97	0.069	3% NaCl	0	33.81	0
	単独		0.0076	33.14	0.007		0.1254	33.14	0.117
2	短絡	粘土・3% NaCl	0.1271 0.0723 0.0196	66.12 32.94 8.61	0.060 0.068 0.070	砂・3% NaCl	0.0627 0.0392 0.0272	65.89 32.81 8.57	0.030 0.037 0.098
	単独		0.0445 0.0060	66.34 8.74	0.021 0.021		0.3357 0.0592	66.34 8.74	0.157 0.200
3	短絡	粘土・3% NaCl	0.4741 0.2434 0.0543	66.10 32.89 8.53	0.222 0.229 0.142	砂・3% NaCl	0.0661 0.0347 0.0052	66.10 32.85 8.63	0.031 0.033 0.014
	単独		0.1262 0.0210 0.0039	66.34 33.14 8.74	0.059 0.020 0.014		0.4658 0.2879 0.0859	66.34 33.14 8.74	0.217 0.269 0.304
4	短絡	粘土・水道水	0.2995 0.1621 0.0485	66.08 32.83 8.29	0.140 0.153 0.181	砂・水道水	0.1017 0.0553 0.0107	66.11 32.90 8.58	0.048 0.052 0.039
	単独		0.1500 0.0278 0.0117	66.34 33.20 8.74	0.070 0.026 0.030		0.3232 0.1728 0.0807	66.34 33.20 8.74	0.151 0.161 0.207

図 1 鋼材片埋設状況

る鋼材にもこのようなマクロ腐食が各層の境界面付近に進行するものと考えられる (ただし No. 1 のみはガラス容器の下半分が砂・3% NaCl, 上半分が 3% NaCl である)。

写真 1 マクロ腐食現象

3. マクロ腐食量推定に関する半理論的考察

3.1 カソード単位分極抵抗

マクロ腐食現象を量的に解明するために、便宜上次の

ような仮定を設けて考察を進めることにする。

いま図2のように電解質 (実際には土壌, または海水) 中に鋼材片2枚を電線でつないだものを埋め, 一方がアノード (A_1) となり他方がカソード (C_1) となったとする。考察に便利のため次の符号を用いる。

図 2 腐食機構説明図

E_a : アノード開路電位 (V), E_c : カソード開路電位 (V), ΔE : 開路電位差 (V), R_e : 腐食環境の抵抗 (Ω), R_d : 電線抵抗 (Ω), R_a : アノード分極抵抗 (Ω), R_c : カソード分極抵抗 (Ω), r_a : アノード単位分極抵抗^{*1)} ($\Omega\text{-cm}^2$), r_c : カソード単位分極抵抗^{*1)} ($\Omega\text{-cm}^2$), A_a : アノード表面積 (cm^2), A_c : カソード表面積 (cm^2), I : 測定電流 (A), i_a : アノード電流密度 (A/cm^2), i_c : カソード電流密度 (A/cm^2)。 A_1, C_1 間に流れる電流 I は (1) 式によって求められる。

$$I = \Delta E / \sum R = \Delta E / (R_a + R_c + R_e + R_d) \\ = \Delta E / (r_a / A_a + r_c / A_c + R_e + R_d) \cdots (1)$$

港研式マイクロ腐食計では,

A_1 : マグネシウム

C_1 : 鋼材

$R_e + R_d = 2,000 \Omega$

$A_a = A_c = 12 \text{ cm}^2$

*1) 本実験の範囲では腐食電流は陰分極特性に大きく支配されたので、便宜上単位面積当りの分極に基づく電気抵抗を単位分極抵抗と名づけ、これを $r_c (\Omega\text{-cm}^2)$ で表わす。陽分極に対するものを同様に $r_a (\Omega\text{-cm}^2)$ で表わす。

$$i_e = I_{KD}^{*2}) \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$$

$$\Delta E = 1.2 \text{ V}$$

であるから, (1) 式は (2) 式になる。

$$12 \times (I_{KD} \times 10^{-6}) = 1.2 / (r_a / 12 + r_o / 12 + 2,000) \quad (2)$$

第 1 報で述べたように, このマイクロ腐食計で測定した i_e から直接 C_1 の位置する場所の鋼材片のマイクロ腐食量が判定できるのであるが, 前記仮定の下にこの資料を解析すると次のようになりこの位置での鋼材腐食を支配するものは r_o であると考えてよさそうである。

このことから (2) 式は (3) 式となる。

$$r_o = [1.2 - 12 \times 2,000 (I_{KD} \times 10^{-6})] / (I_{KD} \times 10^{-6}) (\Omega\text{-cm}^2) \quad (3)$$

マイクロ腐食計で求めた r_o と腐食試験片の r_o は全く同じであるとみなして, 第 1 報のマイクロ腐食計による実験結果を (3) 式に代入して算出した r_o を表 2 に示す。 $r_o (\Omega\text{-cm}^2)$ とマイクロ腐食量 C^* (mm/yr) との関係は (4) 式で示される。これを図示すると図 3 となる。

表 2 ミクロ腐食計よりの算出値

No.	I_{KD} ($\mu\text{A/cm}^2$)	r_o ($\Omega\text{-cm}^2$)	C (mm/yr)	$C \times r_o$ (mm/yr) $\cdot (\Omega\text{-cm}^2)$
1	20.8	3.46×10^4	0.015	5.19×10^2
2	21.3	3.24×10^4	0.012	3.89×10^2
3	23.3	2.75×10^4	0.022	6.05×10^2
4	22.1	3.03×10^4	0.017	5.15×10^2
5	21.7	3.13×10^4	0.011	3.44×10^2
6	22.5	2.93×10^4	0.022	6.45×10^2
7	22.5	2.93×10^4	0.014	4.10×10^2
8	25.0	2.40×10^4	0.019	4.56×10^2
9	26.7	2.10×10^4	0.032	6.72×10^2
10	26.3	2.17×10^4	0.025	5.43×10^2
11	27.1	2.03×10^4	0.050	10.15×10^2
12	28.8	1.77×10^4	0.070	12.39×10^2
13	30.0	1.60×10^4	0.067	10.72×10^2
14	30.8	1.49×10^4	0.082	12.22×10^2
15	33.3	1.20×10^4	0.084	10.08×10^2
16	32.5	1.29×10^4	0.119	15.35×10^2
17	32.5	1.29×10^4	0.098	12.64×10^2
18	30.8	1.49×10^4	0.063	9.39×10^2
19	32.1	1.34×10^4	0.078	10.45×10^2
20	32.3	1.30×10^4	0.083	10.79×10^2
21	33.3	1.20×10^4	0.063	7.56×10^2
22	34.2	1.11×10^4	0.100	11.10×10^2
23	35.0	1.03×10^4	0.116	11.95×10^2
24	34.6	1.07×10^4	0.078	8.35×10^2
25	35.4	0.99×10^4	0.085	8.42×10^2
26	36.3	0.91×10^4	0.121	11.01×10^2
27	38.3	0.73×10^4	0.136	9.93×10^2
28	41.7	0.48×10^4	0.369	17.71×10^2
29	50.0	0	0.457	0

$$C = 0.33e^{-1.02(r_o/10^4)} \quad (4)$$

しかし $\Delta E = 1.2 \text{ V}$ はあまり確実といい難いので $\Delta E = 1.15 \text{ V}$ および $\Delta E = 1.25 \text{ V}$ と仮定した場合を計算すると, $C = 0.28e^{-1.05(r_o/10^4)}$, $C = 0.36e^{-0.97(r_o/10^4)}$ が得られた。これから $\Delta E = 1.2 \text{ V}$ とすると, $C = 0.34e^{-(r_o/10^4)}$ が正しい値のように考えられる。以上から上記の仮説は実用上はほぼ正しいと考えてよさそうである。

したがって港研式マイクロ腐食計は直接には測定できないマイクロ・セルのカソード単位分極抵抗 $r_o (\Omega\text{-cm}^2)$ を

*2) I_{KD} は回路全抵抗 $2,000 \Omega$ で短絡したときの 30 分後のガルバニック電流密度。

*3) 第 1 報では $A(\text{mm/yr})$ で表わしたがアンペアとまぎらわしいので $C(\text{mm/yr})$ とする。

図 3 r_o と C との関係

間接的に測定するものであるということになる。次に図 2 の A_1 と C_1 が次第に小さくなり段々と接近した場合の極限をマイクロ腐食反応と考えると, このとき $R_a + R_c$ は無限に小さな値となるので (1) 式は (5) 式となる。

$$I = \Delta E / (r_a / A_a + r_o / A_o) \quad (5)$$

マイクロ・セルの A_a , A_o はきわめて小さくなり, ΔE は鋼材面上の同じ電解質中のアノードとカソードの電位差で一定であるので (5) 式は (6) 式となる。

$$I = \Delta E / (r_a + r_o) = \Delta E / r_o \quad (6)$$

仮定によれば $I \times r_o = \Delta E = \text{一定}$ であるが, ファラデーの法則から 1 cm^2 当りの 1 mm/yr は $86 \mu\text{A/cm}^2$ に相当するので, I の代りに $C(\text{mm/yr})$ を用いて $C \times r_o$ を算出した。この値を表 2 に示す。 C と $C \times r_o$ との関係を図示すれば, 図 4 のようになって $C \times r_o$ は一定とはならない。このとき考えられることは r_o は $A_a : A_o = 1 : 1$ のときのカソード単位分極抵抗であるが, C の値は必ずしも鋼材表面に発生するマイクロ・セルの $A_a : A_o = 1 : 1$ のときのものとは限らないということである。しかし以上のマイクロ腐食計の測定データからは鋼材腐食

図 4 C と $C \times r_o$ との関係

速度 C とミクロ・セルのアノード対カソード表面積比 $A_a:A_c$ の関係はわからない。

3.2 表面積比 $A_a:A_c$ と腐食量 C との関係

表 3 鋼材片寸法ならびに表面積比

No.	アノード (cm)	カソード (cm)	表面積比 $A_a:A_c$
1	2×2×0.1	4×8×0.1	1:8
2	2×2×0.1	4×4×0.1	1:4
4	2×2×0.1	2×2×0.1	1:1
5	4×4×0.1	2×2×0.1	4:1
	4×8×0.1	2×2×0.1	8:1
3	2×2×0.1	4×8×0.1	1:8
	2×2×0.1	4×4×0.1	1:4
	2×2×0.1	2×3×0.1	1:1.5
	2×2×0.1	2×2×0.1	1:1
	2×3×0.1	2×2×0.1	1.5:1
	4×4×0.1	2×2×0.1	4:1
	4×8×0.1	2×2×0.1	8:1

表 4 鋼材片埋設要領

No.	埋設容器	環境境界面より鋼材片中心までの距離 (cm)	埋設深さ(鋼材片上縁までの距離) (cm)	同一環境における鋼材片間隔 (cm)	腐食期間 (day)
1	内径 50 cm, 深さ 40 cm	5	9	8	15
2	内径 50 cm, 深さ 40 cm	7	9	8	15
3	90 cm×70 cm×30 cm	15	5	8	17
4	内径 50 cm, 深さ 40 cm	5	5	8	15
5	内径 50 cm, 深さ 40 cm	5	5	8	15

表 5 供試腐食環境

No.	アノード	カソード
1	粘土・水	砂・水
2	粘土・水	砂・水
3	粘土・水	砂・水
4	粘土・N/100 酒石酸	砂・N/100 酒石酸
5	粘土・N/100 酒石酸	砂・N/100 酒石酸

次のような方法で $A_a:A_c$ の C に及ぼす影響を検討した。研磨・脱脂をした表 3 に示す形状・寸法の鋼材片の一隅に直径 1 mm の穴をあけ、これに電線を接続して裸電線の部分はリゴラック注型用樹脂で完全に絶縁・被覆をする。これら各鋼材片の中から表 3 の $A_a:A_c$ となるようなテスト・ピースの組合せを作り、表 4 の要領で表 5 の腐食環境に埋設した。測定項目ならびに結果は表 6 に示す通りである。これを図示すれば図 5 のようになる。ただし、横軸はアノード(粘土中)の腐食速度 C (mm/yr) をとり、縦軸には $A_a:A_c$ をとる。図 5 によれば 5 点(黒丸)が直線関係から大部はずれているので腐食試験片を観察してみると、5 点に相当する試験片はその他の試験片に対していずれもカソード部分(すなわち、さびずに研磨光沢を有している部分)が認められる。このことは、ミクロ腐食の測定はマクロ

図 5 $A_a:A_c$ と C との関係

表 6 表面積比変化による鋼材腐食量

No.	粘 土 (－)			砂 (＋)			補正前の $A_a:A_c$	補正した $A_a:A_c$
	減量 (g)	A_a (cm ²)	(mm/yr)	減量 (g)	A_a (cm ²)	(mm/yr)		
1	0.0798	8.52	0.29	0.2882	73.70	0.12	1:8.7	—
	0.0690	8.52	0.25	0.0805	32.99	0.08	1:3.9	—
	0.0413	8.50	0.15	0.0031	8.62	0.01	1:1	—
	0.0607	32.73	0.06	0.0007	8.52	0.003	3.8:1	—
	0.1656	73.75	0.07	0	8.44	0	8.7:1	3:1
2	0.1244	8.41	0.46	0.1587	74.05	0.07	1:8.8	—
	0.0875	8.54	0.32	0.0245	32.92	0.02	1:3.9	—
	0.0520	8.58	0.19	0.0044	8.58	0.02	1:1	—
	0.0723	32.97	0.07	0.0022	8.58	0.01	3.8:1	—
	0.0954	74.00	0.04	0.0025	8.57	0.01	8.6:1	—
3	0.0763	8.61	0.42	0.2548	73.93	0.09	1:8.6	—
	0.0634	8.61	0.20	0.0726	32.96	0.06	1:3.8	—
	0.0583	8.45	0.19	0.0199	12.64	0.04	1:1.5	—
	0.0388	8.58	0.12	0.0174	8.53	0.06	1:1	—
	0.1084	12.85	0.27	0.0118	8.61	0.04	1.5:1	1:1.5
	0.0724	32.97	0.06	0.0041	8.61	0.01	3.8:1	—
	0.2677	73.98	0.10	0.0043	8.47	0.01	8.7:1	2:1
4	0.0796	8.57	0.29	0.0202	32.94	0.02	1:3.8	—
	0.0567	8.18	0.22	0.0006	12.91	0.001	1:1.6	—
	0.0372	8.62	0.13	0.0008	8.57	0.003	1:1	—
	0.0475	12.80	0.12	0.0006	8.59	0.002	1.5:1	—
	0.0596	32.96	0.06	0.0002	8.57	0.001	3.8:1	—
5	0.0934	8.64	0.34	0.0434	33.01	0.04	1:3.8	—
	0.1196	8.65	0.43	0.0071	12.84	0.02	1:1.5	1:4
	0.0828	8.47	0.30	0.0069	8.49	0.03	1:1	1:1.3
	0.0558	12.73	0.14	0.0005	8.57	0.002	1.5:1	—
	0.0704	32.72	0.07	0.0001	8.57	0	3.8:1	—

図 6 補正した $A_s:A_o$ と C との関係

との関係を図示すると図 6 のようになり、両者の間には大体直線関係が認められる。 $A_s:A_o$ による C の変化割合を概算してみると、 $A_s:A_o$ が 1:1 から 1:4 に変化するとき C は 1:1 のときの 2 倍となる。この両者の

腐食の推定資料としては不十分であることを意味する。したがって光沢を有する部分の面積を粘土中の試験片の表面積から除いて補正した $A_s:A_o$ と粘土中の鋼材腐食速度 C (mm/yr)

変化割合を図 4 に適用すれば (6) 式と実験値との偏差が修正できると考えられ、これから逆にマイクロ・セルの $A_s:A_o$ が推察されよう。

4. 考察結果

以上の考察から次のことが明らかとなった。

- (1) ミクロ腐食速度 C (mm/yr) は測定電極によって求めたカソード単位分極抵抗 r_o ($\Omega\text{-cm}^2$) に支配される。
- (2) ミクロ・セルの電位差が一定であるとする仮定は、 $A_s:A_o$ による補正を考えれば実験値とよく一致する。
- (3) マクロ腐食量推定に以上の仮説をとり入れて、マクロ腐食速度も腐食環境における鋼材のカソード単位分極抵抗 r_o ($\Omega\text{-cm}^2$) の測定と、 $A_s:A_o$ による腐食速度 C (mm/yr) の変化割合による補正から推定できるのではないかと考えられる。(昭和 38 年 11 月 19 日受理)

参 考 文 献

- 1) 善: 港研報告, 1, No. 1, 1~22 (1963)
- 2) 善: 防蝕技術, 12, No. 10, 466~70 (1963)

国内の気象要素と鉄鋼の大気腐食に関する研究 (第 1 報)*

尾 間 一 彦** 菅 野 照 造** 植 木 質** 平 井 陽 一**

Studies on Atmospheric Corrosion of Steels Related with Meteorological Factors in Japan (1st Report)

Kazuhiko Oma, Teruzô Sugano, Tadashi Ueki and Yôichi Hirai

Atmospheric corrosion tests of steels were conducted for one year from April, 1962 to March, 1963 at 19 typical districts in Japan selected from meteorological viewpoint. The tests were designed to investigate the effect of meteorological factors on corrosion rates and corrosion tendency of steels.

The results obtained were as follows.

(1) The corrosion tendency was highest in industrial districts, and decreased in the following order: Pacific coastal districts, Japan-Sea coastal districts, inland districts.

(2) Corrosion rates were measured every month through the period, and the average corrosion rates

decreased in the following order: Industrial districts (55.3 mdd), Pacific coastal districts (20.4 mdd), Japan-Sea coastal districts (18.8 mdd), inland districts (5.1 mdd). The average corrosion rate for the all districts was 21.9 mdd.

(3) Among the meteorological factors such as temperature, humidity, precipitation, etc., the temperature effect is most important on the atmospheric corrosion of steels, even though sulfur dioxide and sea-salt particles (chloride) could become decisive in conjunction with the meteorological factors.

ま え が き

陸上鉄骨構造物防食研究会 (以下陸防研会と略す) で

は昭和 35 年 4 月より全国 7 ヶ所の代表地域における各種金属材料および有機皮覆の大気暴露試験を行なっているが¹⁾、研究の進展にともない気象要素が鉄鋼の大気腐食と密接な関係にあることが明らかにされつつある。

* 昭和 38 年 10 月 17 日 第 10 回腐食防食討論会 (宝塚) において発表

** 石川島播磨重工業 (株) 技術研究所 (東京都江東区深川豊洲 2 の 3)