石積みや海底土で覆われた鋼材の 腐食特性に関する実験的研究

森木 美沙樹¹・大谷 俊介²・若林 徹³・岩波 光保⁴

¹ 東京工業大学大学院修士課程 理工学研究科土木工学専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)
(現在 日本工営株式会社 E-mail: moriki-ms@n-koei.jp)

² 正会員 (株) ナカボーテック 技術開発センター (〒362-0052 埼玉県上尾市中新井 417-16)
E-mail: s.otani@nakabohtec.co.jp

³ (株) ナカボーテック 技術開発センター (〒362-0052 埼玉県上尾市中新井 417-16)

⁴ 正会員 東京工業大学教授 環境・社会理工学院土木・環境工学系
(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

海水中の鋼材の腐食速度は、鋼材表面への酸素の供給速度に左右されることから、鋼材表面が石積みや海底土で覆われている場合、それらが酸素供給の障壁となり鋼材の腐食が抑制されると言われている。しかし、鋼材前面の環境条件と腐食速度との関係は厳密には明らかにされておらず、鋼材が石積みや海底土で覆われている場合の腐食速度は正確に評価されていないのが現状である。そこで本研究では、電気化学的な手法により鋼材前面の溶液や材料中の溶存酸素拡散係数を求めることで、鋼材表面への酸素供給速度を評価し、鋼材の腐食特性との関係性を検討した。その結果、鋼材表面を覆う材料の粒径や間隙比が溶存酸素拡散係数の大小を左右すること、また、鋼材前面の溶存酸素拡散係数と腐食速度には高い相関があることがわかった。

Key Words : *steel structure, corrosion, dissolved oxygen diffusion coefficient, rock-fill, seabed soil*

1. はじめに

海洋環境下にある鋼構造物において、腐食診断は目視調査により実施されることが一般的であるが、鋼材前面に石積みや海底土が存在すると、鋼材の状態を目視で確認することが難しく、深刻な腐食が進行していても気付かれない可能性が高い。また、鋼構造物に対して防食技術を適用した場合も、石積みや海底土が障壁となり、その有効性の確認や更新が難しいといった問題点がある¹⁾。このような背景から、目視以外の方法により、石積みや海底土で覆われた部分の鋼材の腐食速度を推定する手法が必要であると考えられる。腐食速度の推定は、鋼構造物の耐用年数を知るためだけでなく、防食更新時期の予測等にも活用でき、戦略的な維持管理にもつながると考えられる。

海水中の鋼材の腐食速度は、鋼材表面への溶存酸素の供給速度に左右されることが知られている²⁾。よって、鋼材表面が石積みや海底土で覆われている場合、それらが溶存酸素の供給の妨げとなり、鋼材の腐食速度が低減する可能性が考えられる。実際に、既設構造物の調査結果²⁾から、海底土中の鋼材の腐食速度は、海底土より上部に位置する鋼材の腐食速度よりも小さくなる傾向が見られ

ている。そこで本研究では、鋼材前面の材料中の酸素透過性に着目し、石積みや海底土で覆われている部分の鋼材の腐食特性の評価を試みた。

2. 研究概要

鋼材表面への溶存酸素の供給速度は、鋼材の腐食速度を左右するとされている。この供給速度は、鋼材前面を覆う材料の溶存酸素拡散係数に依存すると考えられる。そこで、電気化学的な手法を用いて、石積みや海底土を模擬した材料の溶存酸素拡散係数測定を行った。その後、溶存酸素拡散係数が既知な条件下において、鋼材の腐食速度試験を行い、鋼材の腐食速度と鋼材前面を覆う材料の溶存酸素拡散係数との関係について検討した。

3. 溶存酸素拡散係数測定

(1) 試験概要

図-1に試験の模式図を示す。内径10.7 cm、高さ22 cmのガラス容器の底にリード線を取り付けた直径8 cmのステ

表-1 溶存酸素拡散係数測定の実験条件

Case	充填材	粒径	間隙比
1	3% NaCl	—	
2	3% NaCl + 珪砂2号	2~4.5 mm ($D_{50}=4.0$ mm)	
3	3% NaCl + 珪砂8号	0.1 mm以下 ($D_{50}=53\sim 74$ μ m)	1.83
4	3% NaCl + 混合珪砂	~4.5 mm	1.28
5	海水	—	
6	海水 + 珪砂8号	0.1 mm以下 ($D_{50}=53\sim 74$ μ m)	1.83
7	海水 + 混合珪砂	~4.5 mm	1.28

図-1 溶存酸素拡散係数測定の実験装置

ステンレス板を設置し、表-1に示す充填材を底面から10cmの高さに充填した。最後に、3mass%塩化ナトリウム(NaCl)水溶液または海水を底面から20cmの高さまで注ぎ、石積みや海底土で覆われた鋼材を模擬した。なお、今回の試験は鋼材前面の障害物(実環境における石積みや海底土など)の存在が腐食特性に与える影響を明らかにすることが目的であり、測定の安定性や簡便性を考え、ビーカーに納まるスケールで試験を行った。このため、鋼材の寸法や水深、土質材料の不均一性による影響は考慮していない。ガラス容器の上部には対極の複合酸化電極(MMO電極)と参照電極の飽和塩化銀照合電極(SSE)を設置した。また、充填材上部(バルク)溶液中の溶存酸素濃度測定のために、溶存酸素計(東亜DKK: DO-31P)を設置した。

各条件下における溶存酸素拡散係数は、電気化学計測装置(VersaSTAT4)を用いてステンレス板の電位を-600 mV vs. SSEに保持した際、対極-ステンレス板間を流れる電流密度の測定値から求めた。別途行ったカソード分極試験により、ステンレス板の電位が-600 mV vs. SSEに保たれている時、ステンレス板表面は酸素の拡散速度が酸化還元反応を律速する状態(拡散律速状態)となっていることを確認している。この時、ステンレス板-対極間を流れる電流密度は式(1)に示すコッレルの式³⁾で表現することができる。なお、式(1)は一般的なコッレルの式の両辺を対数変換したものである。

$$\log i = \log \frac{nF\sqrt{DC_b}}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} \log t \quad (1)$$

ここで、 i は電流密度(A/cm²)、 n は電極反応に関与する電子数(4 eq/mol)、 F はファラデー定数(96500 C/mol)、 D は

溶存酸素拡散係数(cm²/s)、 C_b はバルク溶液中の溶存酸素濃度(mol/cm³)、 t は経過時間(s)である。

式(1)より、測定結果を縦軸が電流密度、横軸が時間の両対数グラフ上に表した場合、-1/2の傾きを持つ直線で表されることがわかる。また、測定開始から1秒後の電流密度 i とバルク溶液中の溶存酸素濃度 C_b の値を用いることで、未知数である溶存酸素拡散係数 D を求めることができる。本試験では、電気化学計測装置(VersaSTAT4)を用いて、ステンレス板の電位を-600 mV vs. SSEに保持した状態で、ステンレス板-対極間を流れる電流密度を0.1秒間隔で自動測定し、測定開始から1秒後に相当する電流密度の値から、各条件下における溶存酸素拡散係数を求めた。

本研究では、充填材部分の溶存酸素拡散係数を変化させる要因として、充填材に使用する砂の粒径や間隙比の影響について検討した。また、溶液に含まれる各種イオンが溶存酸素拡散係数に与える影響についても検討した。

(2) 充填材の粒径や間隙比の影響

a) 試験条件

充填材として用いる砂の粒径や間隙比が溶存酸素拡散係数に与える影響を検討するべく、表-1のCase 1~4について溶存酸素拡散係数を測定した。

間隙比の測定はCase 3とCase 4の充填材についてのみ行った。なお、Case 4の測定に用いた混合珪砂は珪砂2号と珪砂8号を質量比1:1で混合したものである。間隙比は式(2)を用いて算出した。各Caseにおいて3回ずつ計測を行い、その平均値を表-1に併記した。Case 3に比べてCase 4の間隙比は小さい結果となり、珪砂2号と珪砂8号の混合珪砂は間隙が小さく密な状態であることを確認できた。

図-2 電流密度の挙動(Case 2)

$$e = \frac{M - M_w}{(A \cdot h_s) \rho_d} - 1 \quad (2)$$

ここで、 e は間隙比、 A はガラス容器の底面積(cm^2)、 h_s は底面から砂表面までの高さ(cm)、 M はガラス容器に砂を h_s の高さまで詰め、容器上面まで水で満たした状態の容器全体の質量(g)、 M_w はガラス容器を水のみで満たした状態での容器全体の質量(g)、 ρ_d は砂の乾燥密度(2.59 g/cm^3)である。

b) 溶存酸素拡散係数の測定結果

例として、Case 2における電流密度の挙動を図-2に示す。式(1)より、測定結果を縦軸が電流密度、横軸が時間の両対数グラフ上に表すと、 $-1/2$ の傾きで直線的に減衰する挙動を示すことが予測されるため、図中には、 $-1/2$ の傾きを持つ直線(点線)を図示した。本試験の測定結果は、約1秒までの曲線の傾きは小さかったものの、その後は概ね $-1/2$ の傾きの直線に近似したことから、本手法による溶存酸素拡散係数の評価が適正であると判断した。Case 2に限らずすべてのCaseで、電流密度の測定結果は、測定開始から約1秒後まで緩やかな曲線を描き、その後概ね $-1/2$ の傾きの直線に近似した。測定時の充填材上部溶液中の溶存酸素濃度はいずれのCaseにおいても、 7 mg/L 程度であった。

各Caseにおける測定結果を表-2に示す。測定結果から、充填材として砂を用いていないCase 1に比べて、ステンレス板表面が砂で覆われているCase 2, 3, 4の方が、溶存酸素拡散係数は低減することが分かった。今回の条件では、ステンレス板表面が砂で覆われている場合は、覆われていない場合に対して、溶存酸素拡散係数が80%以下の値となった。また、Case 2とCase 3を比較すると、充填材に粒径の小さな砂を用いたCase 3の方が溶存酸素拡散係数は小さな値となった。Case 3の砂の粒径はCase 2の2%程度の大きさであり、これに対して、溶存酸素拡散係数は約31%小さな値をとった。また、Case 3とCase 4を比較すると、Case 4の方が溶存酸素拡散係数は小さかった。両充

表-2 溶存酸素拡散係数の測定結果

Case	バルクの溶存酸素濃度 (mg/L)	電流密度($t=1$) (A/cm^2)	溶存酸素拡散係数 (cm^2/s)
1	7.07	1.61×10^{-4}	1.13×10^{-5}
2	6.98	1.43×10^{-4}	8.87×10^{-6}
3	7.08	1.19×10^{-4}	6.08×10^{-6}
4	7.05	1.03×10^{-4}	4.63×10^{-6}
5	6.41	1.66×10^{-4}	1.39×10^{-5}
6	6.47	1.31×10^{-4}	8.89×10^{-6}
7	7.10	1.28×10^{-4}	7.11×10^{-6}

表-3 海水中の主要化学成分

イオン	量(mg/L)	イオン	量(mg/L)
Na^+	8200	Cl^-	18000
Mg^{2+}	1200	SO_4^{2-}	2800
K^+	540	HCO_3^-	120
Ca^{2+}	380		

填材ともに砂の最小粒径は同じであるが、表-1に示したように、Case 4の方がCase 3に比べて間隙比が小さかったことから、溶存酸素拡散係数は間隙比の影響も受けていることが考えられる。Case 4の間隙比はCase 3よりも30%程度小さかったのに対し、溶存酸素拡散係数は約24%小さな値をとった。

(3) 海水を用いる場合

a) 試験条件

続いて、試験溶液として、3mass%塩化ナトリウム水溶液の代わりに、各種イオンを含有する海水を用いた場合、溶存酸素拡散係数にどのような影響が出るかを検討するべく、表-1のCase 5~7について測定を行った。なお、海水は、神奈川県横須賀市で採取した自然海水である。海水中の主要化学成分を表-3に示す。

b) 溶存酸素拡散係数の測定結果

各Caseにおける測定結果を表-2に示す。本試験条件において、溶存酸素拡散係数の値は、充填材として砂を用いていないCase 5よりも、砂を用いたCase 6, 7の方が、小さな値となった。また、充填材に用いる砂の間隙比が小さい方が、溶存酸素拡散係数の値も小さくなる傾向が見られた。この傾向は、試験溶液に3mass%塩化ナトリウム水溶液を用いたCase 1~4と同様であった。

一方、試験溶液に3mass%塩化ナトリウム水溶液を用い

表-4 腐食速度試験の試験条件

Case	充填材	溶存酸素 拡散係数 (cm^2/s)	腐食速度 (mm/y)
1	3%NaCl	1.13×10^{-5}	0.2
2	3%NaCl + 珪砂2号	8.87×10^{-6}	0.05
3	3%NaCl + 珪砂8号	6.08×10^{-6}	0.01
4	3%NaCl + 混合珪砂	4.63×10^{-6}	0.01
5	海水 + 珪砂8号	8.89×10^{-6}	0.01
6	海水 + 混合珪砂	7.11×10^{-6}	0.01

たCase 1と、海水を用いたCase 5を比較すると、Case 5の方が溶存酸素拡散係数は約1.2倍程度大きな値となった。この傾向はステンレス板の表面が砂で覆われているCase 6とCase 7でも同様に見られ、各Caseとも試験溶液に3mass%塩化ナトリウム水溶液を用いた場合と比べ、溶存酸素拡散係数はそれぞれ1.5倍程度大きな値となった。一方、測定時のバルク溶液中の溶存酸素濃度は、平均で6.7 mg/Lであり、試験溶液として3mass%塩化ナトリウム水溶液を用いたときよりも若干低い値であった。試験溶液に海水を用いたCaseの方がバルク溶液中の溶存酸素濃度が低いにもかかわらず、溶存酸素拡散係数が大きな値となった理由としては、海水中に、酸素以外にも鋼材の腐食反応の酸化剤として働く物質が含まれていたことが考えられる。酸化剤として作用し得る物質としては、硫酸イオン(SO_4^{2-})や炭酸水素イオン(HCO_3^-)の他、海水中に微量に溶解しているとされる臭化物イオン(Br^-)やヨウ化物イオン(I^-)⁴⁾が考えられる。

4. 腐食速度試験

(1) 試験概要

試験条件を表-4に、試験の模式図を図-3に示す。水槽の底に供試面積が152 cm^2 の鋼材を3枚設置し、表-4に示す充填材を10cmの高さまで詰めた後、3mass%塩化ナトリウム水溶液または海水を水槽底面から20cmの高さまで注ぎ、石積みや海底土で覆われた鋼材を模擬した。また、水槽を静置しておくと、バルク溶液中の溶存酸素濃度が経時的に低下してしまうため、水槽上部にはポンプを設置し、バルク溶液中の溶存酸素濃度を一定に保った。水槽内の溶液は1週間毎に上部5cm分だけ入れ替え

図-3 腐食速度試験の模式図

図-4 鋼材電位の経時変化

を行った。試験期間中は、鋼材の電位測定を約1週間ごとに行い、試験開始時と終了時には鋼材の分極曲線を測定した。試験終了後は鋼材の質量減少量から腐食速度を求めた。試験期間は94日とした。

(2) 試験結果

a) 鋼材の電位変化と分極挙動

鋼材の電位測定は、水槽上部に参照電極(SSE)を設置し、高抵抗電位差計を用いて行った。分極曲線の測定は、水槽上部に参照電極(SSE)と対極(アルミニウム陽極)を設置し、電気化学計測装置(ポテンシオガルバナスタットまたはVersaSTAT4)を用いて行った。試験開始時は、ポテンシオガルバナスタットを用いて鋼材に所定の電流を4分間流した後、鋼材の電位を測定して分極曲線を求めた。一方、試験終了時はVersaSTAT4を用いて、60 mV/minの挿引速度で鋼材の電位を変化させて分極曲線を求めた。なお、今回の目的に際しては、測定方法の違いに関わらず、両結果を比較することができると判断した。分極曲線の測定は各水槽の底に設置した3枚の鋼材のうち中央に位置する鋼材(図-3の鋼材2に当たる)を用いて測定した。

一例として、Case 3の鋼材電位の経時変化を図-4に示す。Case 3に限らず、すべてのCaseにおいて、一般的な防食電位である-725 mV vs. SSEよりも貴な(高い)電位を示した。このことから、試験期間を通して、大小の差

(a) Case 2

(b) Case 3

図-5 分極曲線

はあるものの、すべての Case において鋼材の腐食は進行していたものと予測される。

Case 2 と Case 3 における分極曲線の測定結果を図-5に示す。なお、図中の青い線が試験開始時、赤い線が終了時の測定結果を示している。鋼材表面の溶存酸素濃度が低くなると、鋼材の腐食には酸素の代わりに H_2O の還元反応が関与することが知られており⁹⁾、この時、カソード分極曲線の傾きは 120 mV/decade に近似することが知られている⁹⁾。このことから、図中には参考として 120 mV/decade の直線を点線で示した。試験終了時における Case 3 の鋼材のカソード分極曲線は、120 mV/decade の直線に近似しており、鋼材表面において溶存酸素の供給速度が小さい状態であったと考えられる。このような挙動は、Case 4~6 においても見られた。一方、Case 2 では、試験終了時においてもカソード分極曲線に大きな変化は見られなかった。試験終了時のカソード分極曲線が若干右にシフトしているように見えるが、これは試験開始直後の分極曲線測定は水槽上部のポンプを運転する前に行ったのに対し、試験終了時の計測は、ポンプの運転を止めてからあまり時間が経たないうちに測定を行ってしまったために生じた誤差であると思われる。Case 1 におけ

図-6 溶存酸素拡散係数と腐食速度の関係

る分極曲線の挙動は、Case 2 と同様に、試験開始時と終了時の間で大きな変化は見られなかった。

b) 腐食減量から求めた鋼材の腐食速度

腐食減量より求めた鋼材の腐食速度を表-4に併記した。各 Case とも3枚の鋼材の平均値を示した。一般に、海水中の鋼材の腐食速度は 0.10~0.20 mm/y と言われており²⁾、Case 1 における鋼材の腐食速度の平均値は 0.20 mm/y であったことから、本試験は一般的な海洋環境を模擬できていたものと考えられる。

腐食速度の測定結果は、Case 1 > Case 2 > Case 3 = Case 4 となったことから、鋼材表面が砂などで覆われている場合、腐食速度が低減することが確認された。また、表-4に示した各 Case における溶存酸素拡散係数と腐食速度を比較すると、溶存酸素拡散係数が小さな Case ほど、腐食抑制効果が高いことが明らかである。

c) 溶存酸素拡散係数と腐食速度の関係

鋼材表面を覆う材料の溶存酸素拡散係数と腐食速度との関係について検討した。検討には試験溶液として 3mass% 塩化ナトリウム水溶液を使用した Case 1~4 を用いた。鋼材表面が砂で覆われていない Case 1 の溶存酸素拡散係数の値(D_0)を基準として、各 Case の溶存酸素拡散係数(D)で除した、拡散係数比(D_0/D)を横軸、各 Case における腐食速度を縦軸として、両対数グラフで表したものを図-6に示す。図-6においては、拡散係数比(D_0/D)の上昇に伴い、腐食速度が直線的に減少する傾向が見られた。そして、腐食速度が 0.01 mm/y に達すると、拡散係数比(D_0/D)の増加にかかわらず腐食速度は一定となった。この理由としては、鋼材表面の酸素濃度が十分に小さくなると、酸素を酸化剤とした腐食反応に代わって、 H_2O の還元反応によって腐食が進行することが考えられる。 H_2O の還元反応によって腐食反応が進行する時、腐食速度は 0.01 mm/y 程度になるとされている⁹⁾ことから、腐食速度の下限値は 0.01 mm/y であり、溶存酸素拡散係数がある値よりも小さくなると、拡散係数の値にかかわらず腐食速度は 0.01 mm/y で推移すると考えられる。

5. まとめ

本研究では、石積みや海底土で覆われた部分の鋼材の腐食特性について、鋼材表面を覆う材料の酸素透過性という観点から検討した。

石積みや海底土を模擬した材料中の溶存酸素拡散係数の測定から、鋼材表面が砂で覆われている場合、鋼材表面への溶存酸素の供給が抑制される傾向が見られた。また、抑制の度合いは、鋼材表面を覆う材料の粒径や間隙比によって影響を受けることが明らかとなった。溶存酸素拡散係数測定を海水中で行った場合、3mass%塩化ナトリウム水溶液中で行った場合よりも測定結果が大きな値となった。このことから、本試験は海水中に溶解している各種イオンの影響を受ける可能性が示唆された。

溶存酸素拡散係数が既知な条件下で行った腐食速度試験の結果からは、鋼材表面を覆う材料の溶存酸素拡散係数が小さいと、鋼材の腐食速度も小さくなるという相関がみられた。また、拡散係数がある程度小さくなると、腐食速度は約 0.01 mm/y で一定となることが明らかとなった。これは、鋼材前面の材料中の溶存酸素拡散係数が小さいと、鋼材表面に腐食反応に必要な酸素が供給されなくなるため、酸素を酸化剤として生じる腐食に代わって、 H_2O の還元反応が腐食に関与するためであると考えられる。

本研究により、鋼材を覆う材料の溶存酸素拡散係数と腐食速度との間には強い相関があることが明らかになった。なお、今回の試験では考慮していない、試験時の水温、水流などの環境条件や、鋼材前面における土質材料

の不均一性も、鋼材表面への溶存酸素の供給速度や腐食特性を変化させる要因になると考えられる。上記を考慮した条件下で、溶存酸素拡散係数と腐食速度の関係を検討、整理することで、鋼材表面が石積みや海底土で覆われて目視点検が難しい箇所における鋼材の腐食速度をより正確に予測できるようになると考えている。また、実環境における鋼材の寸法は、本試験に用いた鋼材よりも大きく、深さ方向に鋼材前面の環境条件も異なるため、実環境への適用を考える上では、これらの影響についても検討する必要があると考えている。

謝辞: 本研究の一部は、一般社団法人日本鉄鋼連盟の2014～2015年度鋼構造研究・教育助成事業により実施したものである。ここに記して関係者に謝意を表する。

参考文献

- 1) 山路徹, 宇津野伸二, 与那嶺一秀, 審良善和, 小林浩之, 渡部要一, 吉田倫夫, 前園優一, 川瀬義行, 松本茂: 港湾鋼構造物の海底土中部の電気防食および土壌抵抗率を考慮した電気防食設計に関する研究, 港湾空港技術研究所資料, No.1314, 2015.
- 2) 沿岸技術開発センター: 港湾構造物 防食・補修マニュアル (2009年版), pp.9-15, 2009.
- 3) 玉虫伶太, 高橋勝緒: エッセンシャル電気化学, pp.41-42, 2000.
- 4) 東京化学同人: 化学大辞典, pp.385, 1989.
- 5) 腐食防食協会: 金属の腐食・防食 Q&A 電気化学入門編, pp.59-60, 2002.
- 6) 石原顕光, 太田健一郎: 化学サポートシリーズ 原理からとらえる電気化学, pp.88-91, 2007.

(2017.2.2 受付)

EFFECT OF ROCK-FILL AND SEABED SOIL ON STEEL CORROSION UNDER MARINE ENVIRONMENT

Misaki MORIKI, Shunsuke OTANI, Toru WAKABAYASHI and Mitsuyasu IWANAMI

Under marine environment, corrosion rates of steel materials depend on oxygen supply rate to the steel surface. Therefore, it is said that corrosion rates are mitigated if the steel surface is covered by rock-fill or seabed soil. However, the relationship between the corrosion rate and the environmental condition in front of the steel structure is still unclear and corrosion rates of steel materials which covered by rock-fill or seabed soil are not evaluated correctly. In this study, dissolved oxygen diffusion coefficient of solution or materials which exist in front of the steel material was measured by the electrochemical method to evaluate the oxygen supply rate to the steel surface. Then, the relationship between corrosion characteristics and oxygen supply rates was investigated. As the result, it was found that the particle size and void ratio of the material which covers the steel surface control the amount of dissolved oxygen diffusion coefficient. A high correlation was found between corrosion rates and dissolved oxygen diffusion coefficient.