論文 鉄微粉末混入によるモルタル中の鉄筋の腐食抑制メカニズムに関す る研究

金 貞辰*1·朴 同天*1·兼松 学*2·野口 貴文*3

要旨:本研究では鉄粉の腐食生成物の空隙充填効果による耐久性向上技術の開発を目的として、中性化深さ、塩分浸透深さおよび空隙量の測定ならびに、EPMA による Fe 元素の分析 を行い、鉄微粉末の腐食抑制効果を微視的に究明するための一連の実験を行った。その結果、 中性化深さおよび塩分浸透深さは鉄粉混入により小さくなることが確認され、EPMA 測定結 果からも、表層部が鉄粉の腐食生成物で充填される現象が観察され、鉄微粉末の先行腐食に よる空隙充填効果によって中性化および塩分浸透が抑制されることを確認した。 キーワード:耐久性、鉄微粉末、塩水浸漬試験、中性化促進試験、空隙量、EPMA

1. はじめに

コンクリート中の鉄筋は,水酸化カルシウム 水溶液によるアルカリ性によって不動態化され 錆びにくくなっていると考えられていたが,実 際には,コンクリート中の多くの空隙を介して, 腐食反応に関与する酸素や水,塩化物イオン, 炭酸ガスなどが侵入して鉄筋の不働態皮膜を破 壊し,鉄筋に腐食反応を生じさせる。

筆者らは,鉄筋の腐食を防ぐ方法の一つとし て鉄微粉末をコンクリート中に混入させる方法 の開発を行ってきた¹⁾²⁾。鉄微粉末の腐食要因と の反応で生じた腐食生成物である"さび"は,コ ンクリート中においては緻密で密着性が良いた め,コンクリートの空隙を充填して,腐食反応 に関わる水,酸素,炭酸ガス,塩化物イオンな どの移動を抑制し,あたかも自ら塗膜のような "保護性のさび層"を形成することで,一般コ

ンクリートに比べて優れた腐食抵抗性能を発揮 することが予想される。"さびをもってさびを防 ぐ"この特性を活かせば、塩害や中性化を受け る環境におけるコンクリート構造物の耐久性を 鉄微粉末混入により向上させることができると 考えられる。 したがって、本研究では鉄微粉末の種類、混 入率を実験要因として、乾湿燥返す環境下にお ける鉄微粉末を混入したモルタルの塩分浸透抵 抗性、空隙構造および Fe 元素胞を測定するとと もに、鉄筋の腐食面積率および質量減少率を測 定することにより、鉄微粉末混入によるモルタ ル中の鉄筋腐食抑制メカニズムを究明すること を目的とする。

2. 実験概要

2.1 実験計画

表-1 は使用材料, 調合, 実験要因および水準 を表したものである。セメントと砂の質量混合 比は1:3の1水準, 水セメント比は65%とし, 鉄筋はφ10mmとした。鉄微粉末は成分および粒 度の異なる3種類を水準とし, 混入率を0, 2, 4%の3水準, かぶり厚さを20,40mmの2水準, 劣化方法として促進中性化, 塩水浸漬の2水準 を設定し, 合計28種類の実験条件で実験を実施 した。

測定項目については促進中性化試験,塩水浸 漬試験,水銀圧入型ポロシメータによる空隙量 測定試験,EPMA (Electron Probe Micro Analyzer)

*1 東京大学	大学院工学系研究科建築学専攻	(正会員)
*2 東京大学	大学院工学系研究科建築学専攻	助手 (正会員)
*3 東京大学	大学院工学系研究科建築学専攻	助教授 (正会員)

実験要因		水準	備考	実験事項		
	質量比	1	1:3(普通ポルトランドセメント:砂)			
調合	W/C	1	65%	促進中性化試験		
	骨材	1	大井川水系陸砂	JIS A 1153		
	鉄筋	1	SD345	塩水浸漬試験		
	鉄粉の種類	3	A, B, C	空隙量測定試驗 EPMA 測定試験		
	かぶり厚さ	2	20mm, 40mm			
	鉄粉混入率	3	0%, 2%, 4%			
養生方法 前養生		1	封緘養生(2週間)+気中養生(4週間)			
劣化方法	劣化促進試験	2	促進中性化試験, 塩水浸漬試験			

表-1 実験要因および水準

による Fe 元素分布分析(促進中性化試験のみ) を実施した。ただし, EPMA による Fe 元素分布 分析は鉄粉Cの混入率4%のみの試験体について, 中性化領域と未中性化領域に分けて実施した。

2.2 使用材料と試験体の概要

実験にセメントは普通ポルトランドセメント (比表面積:3290cm²/g,密度:3.16g/cm³)と骨材 は大井川水系陸砂(表乾密度:2.59 g/cm³,吸水 率:1.90%, f.m.:2.66),鉄微粉末はA,B,Cの 3種類であり,表-2は鉄粉の成分構成,表-3 は鉄粉の粒度分布(篩分級法)を示したものであ る。写真-1に鉄粉Aの電子顕微鏡写真を示す。

本実験に用いた供試体は、図-1に示す外形 寸法が $100 \times 100 \times 400$ mm の直方体(中性化およ び塩水浸漬用)、 $\phi 100 \times 200$ mm および $\phi 50 \times$ 100mm(透気係数および圧縮強度用)である。 鉄筋は、打設面からかぶり厚さ 20mm と 40mm の位置にそれぞれ配置した。二酸化炭素と塩化 物イオンの浸透を 2 方向からとするために打設 面及び下面以外をエポキシ樹脂で塗装した。

2.3 実験方法

(1) 促進中性化試験

促進中性化試験は,前養生期間(材齢 6 週ま で)終了後,温度 20℃,相対湿度 60%, CO2濃 度 5%の環境条件下で行い,試験開始後,4,8, 12,16 週材齢でフェノールフタレイン溶液を供 試体の切断面に噴霧し,中性化深さ(両端から 2cm の位置 2 箇所と中央部の合計 3 箇所)を測 定した。

表-2 鉄粉の成分構成(単位:%)

鉄粉 種類	Fe	T.C	Si	Mn	Р	S	見掛 密度
A^1	99.4	0.04	0.1	0.24	0.009	0.004	2.51
B^2	74.3	-	-	-	-	-	1.85
C ³	96.5	-	-	-	-	-	2.60

T.C(Total Carbon): 潤滑剤に含まれる炭素などを含んだもの 1: 粗還元-粉砕-分級-磁選-均質化+仕上還元があるもの 2: Fe 成分以外に 20%以上の酸素を含む酸化鉄

3: 粗還元-粉砕-分級-磁選-均質化で仕上還元がないもの

表-3 鉄粉の粒度分布(単位:%)

粒度範囲(µm) 種類	150~	106~ 150	75~ 106	63~ 75	45~ 63	~45
А	0.8	29.2	33.8	10.5	11.8	13.9
В	0.7	2.8	7.2	6.4	17.4	65.5
С	3.8	28.8	23.6	6.2	16.5	21.1



写真-1 鉄粉 A の電子顕微鏡写真



(2) 塩水浸漬試験

塩水浸漬試験は,前養生期間(材齢6週まで) 終了後,温度20℃の塩化ナトリウム3%の溶液中 に16週材齢(2日浸漬,1日乾燥)まで浸漬し た。塩水浸漬4,8,12,16週後に供試体端部か ら5cmの地点を切断し,硝酸銀溶液を噴霧し塩 化物イオン浸透深さ(両端から2cmの位置2箇 所と中央部の合計3箇所)を測定した。

(3) 空隙量測定試験

空隙量は水銀圧入型ポロシメータを用いて測 定した。試料は打設面から深さ 10mm 部分を 5 ×5×5mm 程度に切断し, 105℃の乾燥機の中で 24 時間乾燥した後, 測定隙直径 0.005~369 μ m の条件で測定を行った。

(4) EPMA 試験

EPMA 試験は加速電圧 0.2~30kV, プローブ径 Spot mode の装置を用いて, 100×100×400mm の 供試体を 5mm の厚さに切断した後, 打設面から 深さ 20mm まで切断した試料に対して, 中性化 領域及び未中性化領域に分けて鉄イオンを測定 した。

3. 腐食生成物の構造および特徴

3.1 不働態皮膜と鉄さびの構造

不働態皮膜と呼ばれる nm オーダーの酸化物 薄膜は安定的でもなく,かなり強い酸化環境で なければ持続できない。鉄の表面を覆っている 不働態皮膜と鉄の表面から数μm以上にまで達す るさびは構造,機能などの面で異なる性質を持 っている。不働態皮膜の組成は完全には解明さ れていないが,オキシ水酸化鉄あるいはγ-Fe₂O₃

(Maghemite) によって構成されていると考えら れる $^{3)}$ 。

鉄が大気に曝されると湿潤-乾燥サイクルの 中で鉄イオンが溶け出し,やがて表層部にさび が形成される。湿度の増減に伴う穏やかな酸化 還元-環境下では,その厚さは数 µm 以上まで成 長する。

Evans らのモデル⁴⁾に従って,鉄さびの成長モ デルを描くと図-2のようになる。湿潤状態で



(a)湿潤下でのさび層の酸化



(b)乾燥下でのさび層の酸化

図-2 湿潤-乾燥繰返しによるさび層の成長

の反応は式(1)~(4)のように表される。

 $3FeOOH(rust) + H^+ + e \rightarrow$

 $Fe_3O_4(rust) + 2H_2O \qquad (1)$

 $Fe (metal) \rightarrow Fe^{2+} (rust) + 2e$ (2)

さび層内の Fe^{2+} は FeOOH と以下のように反応 する。

 $2FeOOH(rust) + Fe^{2+}(rust) \rightarrow$

 $Fe_3O_4(rust) + 2H^+$ (3)

全反応としては,以下のようになる。

$8FeOOH(rust) + Fe(metal) \rightarrow$

$$3Fe_3O_4(rust) + 4H_2O \qquad (4)$$

8 モルの FeOOH から1 モルの金属 Fe の酸化 が起こる。

乾燥状態に代わると,湿潤下で還元状態にあ る鉄さびの酸素による酸化が起こる。

 $4Fe_3O_4(rust) + O_2(air) + 6H_2O \rightarrow$

 $12FeOOH(rust) \tag{5}$

式(3), (4)ならびに(5)の反応を組み合わすと1回の湿潤-乾燥サイクルの間に以下の反応が起こる。

 $8FeOOH(rust) + Fe(metal) + \frac{3}{4}O_2(air) + \frac{9}{2}H_2O$ $\rightarrow 9FeOOH(rust)$ (6)

式(6)から,湿潤-乾燥サイクルに伴って起こる 還元-酸化サイクルにより,8モルのさびFeOOH から最大1モル分のFeOOHが新たに生成される ことによって,鉄さびが成長することがわかる。

3.2 腐食生成物の種類及び特徴

鉄が大気に曝された際に生成するさびはその 腐食環境条件によって異なる。腐食環境の塩分 濃度が低い場合には、腐食初期に γ -FeOOH が形 成し時間経過と共に安定的な α -FeOOH へと変 化する。(図-3参照)これに対して塩分濃度が 高い場合に生成する β -FeOOH は結晶構造中に 塩素が囲まれる構造³⁾となる。**写真**-2は異なる 腐食環境で生じた異なる腐食生成物ゲーサイト とアカガネアイトを示す。

(1) Goethite (α -FeOOH)

Goethite の結晶構造は斜方晶で,腐食生成物の 主成分である。この構造では FeO_6 八面体は FeIIIイオンに3つの O^{2-} と3つの OH⁻が配位してお り,Goethite ではアニオン (O^{2-} と OH⁻)が六方晶 的な配列をしている。(**図**-3の A, B 参照)

(2) Lepidocrocite (γ -FeOOH)

Lepidocrocite 構造は層状の FeO₆ 八面体からで きており、トンネル状の構造が見られる Goethite や Akaganeite とは対照的である。Lepidocrocite は、一般に Fe II の水溶液の酸化により Green rust を通して形成されると考えられている。(図-3 のC参照)

(3) Akaganeite (β -FeOOH)

Akaganeite 構造は正方晶あるいは単斜晶の単 位胞をもっている。Akaganeite は他の酸化物や水 酸化物と異なり、構造のトンネル部分にアニオ ン(CI)が位置し、より安定化していると考え られる。その量はトンネルの約2/3の占有率であ ると考えられている。Akaganeite の密度は、 Goethite や Lepidocrocite に比べ小さい Akaganeite から生じる腐食生成物は空隙充填効果が Goethite や Lepidocrocite に比べ低いと考えられる。



<u>КЕМ 10KV X6.00К</u> 5µm





4. 実験結果および考察

4.1 中性化深さ

図-4は鉄粉の種類及び混入率別中性化深さ を示したものである。鉄粉種類別では無混入モ ルタルより鉄粉混入モルタルの方が,中性化深 さは全て小さくなる傾向が現れた。

鉄粉混入率では 4%の方が 2%より中性化抑制 面で優れていることが分かった。鉄粉種類別で は C の中性化抑制効果が最も大きく,以下鉄粉 A,鉄粉 B の順となった。鉄粉混入モルタルで中 性化が抑制されるのはモルタル中にある鉄粉が 水や酸素などと反応して,その反応から生じた 腐食生成物 (α-FeOOH, γ-FeOOH) がモルタ ルの空隙を充填して,二酸化炭素の浸透が抑制 されためであると考えられる。

全般的に鉄粉混入モルタルの中性化抑制効果 は試験体の打設面で顕著である。打設面はブリ ーディングや水分の蒸発によってポーラスにな る傾向があり¹⁾, 二酸化炭素の浸透が活発に行な われ, 腐食生成物の空隙充填効果²⁾が十分発揮さ れた結果, 打設面では, 中性化深さの増加量が 鉄粉無混入より小さかったと考えられる。

4.2 塩分浸透深さ

図-5は鉄粉の種類及び混入率別塩分浸透深 さを示したものである。いずれの場合も材齢の 経過に伴って塩分浸透深さは増加しているが, 鉄粉混入モルタルの方が明らかに塩分浸透深さ は小さい結果が得られた。

鉄粉の種類に関しては、塩分浸透深さはさほ どの差がない結果となったが、鉄粉 A4%と鉄粉 C2%が塩分浸透抵抗性の面では優れていること でもっと低い結果が現れた。

混入率別には鉄粉 A と鉄粉 B の場合 2%より 4%方は塩分浸透深さが小さくなった反面,鉄粉 C の場合は大きくなる傾向が現れた。鉄粉 C の 場合腐食速度が大きく密度が小さい Akaganeite が多く生じてしまい,内部に微細ひび割れを生 じさせてしまった可能性もあると考えられる。 全般的に塩分浸透深さは鉄粉を混入した方が無 混入より 40%程度低い傾向を現れた。

4.3 空隙量

図-6は促進中性化試験の鉄粉種類および混 入率別空隙量を示したものである。鉄粉を混入 したモルタルの場合,混入率および種類に関わ らず,無混入モルタルに比べて細孔半径 10nm か ら 7.5µm の空隙が腐食生成物の空隙充填効果に よって非常に小さくなる結果が得られた。

促進中性化試験の際に生成する腐食生成物は, 先に述べたように Goethite と Lepidocrocite が主 成分なので, 緻密な腐食生成物が 10nm から 7.5μm の空隙を充填したものと考えられ,中性化 深さの減少をもたらしたと考えられる。

図-7は塩水浸漬試験の鉄粉の種類および混入率別空隙量を示したものである。塩水浸漬試験の場合,鉄粉 C2%と鉄粉 A4%,鉄粉 C4%は無混入モルタルに比べて細孔半径 10nm から 7.5µmの空隙量が小さくなる結果が得られた。塩水浸漬試験では、生成される腐食生成物の主成分は



図-4 鉄粉の種類及び混入率別中性化深さ



図-5 鉄粉の種類及び混入率別塩分浸透深さ



図-6 空隙量(促進中性化試験)







図-8 SEM および EPMA の面分析による Fe イオンの分布図

Akaganeite が主なので, 促進中性化試験の場合ほ ど空隙の減少はなかったものと考えられる。

4.4 Fe 元素の分布

図-8は促進中性化試験に使用した鉄粉混入 モルタルの Fe イオンに対する SEM および EPMAによる面分析結果を示したものである。

未中性化領域では,鉄粉が腐食されてないた め,低倍率および高倍率でも鉄粉と鉄粉周りの 空隙の存在がはっきり見られる。一方,中性化 領域ではモルタルが中性化され,湿潤-乾燥環 境に置かされると,前述のように不働態皮膜の 破壊から腐食生成物の生成および成長が始まっ て,鉄粉および骨材周りの空隙が充填される¹⁾²⁾ のが確認された。

5. まとめ

本実験で次の通りの結果が得られた。

- (1)促進中性化試験の結果,鉄粉種類別では無混 入モルタルより鉄粉混入モルタルのほうが全 て小さくなった。 鉄粉混入率では 4%のほう が 2%より中性化抑制面で優れていることが わかった。
- (2)塩水浸漬試験の結果,材令の経過によって塩 分浸透深さが無混入モルタル場合は各材令別 30~50%程度増加したが,鉄粉混入モルタルの

場合は各材令別10~30%程度増加した。

- (3)空隙量測定試験の結果,鉄粉の種類に関わら ず,毛細管空隙領域にある10nm~7.5µmの空 隙が無混入モルタルより少なくなった結果, 中性化及び塩分浸透が抑制されることが明ら かとなった。
- (4)EPMA 測定試験の結果,未中性化領域では鉄 粉がまだ腐食されてないため,周りに数多く の空隙の存在が見られるが,中性化領域では 鉄粉の腐食によって生じた腐食生成物の移動 が生じて,広範囲にわたり空隙が充填されて いるのが観察された。

参考文献

- 金貞辰,野口貴文:鉄微粉末混入によるコン クリート中の鉄筋の腐食抑制技術に関する 基礎的研究,建築学会大会,pp.989-990,2004
- 2) 金貞辰, 朴同天, 兼松学, 野口貴文: 鉄微粉 末混入によるモルタル中の鉄筋の腐食抑制 技術に関する実験的研究, 材料学会, 第5回 アップグレードシンポジウム, pp.51-56, 2005
- 3) 大塚俊明:材料と環境, 37 (1988), 228
- U.R.Evans, C.A.J.Taylor : MECHANISM OF ATMOSPHERIC RUSTING, Corrosion Science, Vol.12, pp.227-246, 1972