

論文 腐食生成物の違いがひび割れ幅と腐食量の関係に与える影響

西澤 彩*¹・高谷 哲*²・中村 士郎*³・宮川 豊章*⁴

要旨：鉄筋コンクリート構造物は様々な環境下において使用されており、環境によって生じる腐食生成物の種類や性質が異なると考えられる。ひび割れ発生腐食量やひび割れ幅と腐食量の関係については、これまでも数多くの研究が行われているが、腐食生成物の影響についてはほとんど考慮されていない。そこで本研究では、電食試験および促進試験を行い、生じた腐食生成物を粉末 X 線回折分析により同定するとともに、ひび割れ幅と腐食量を測定した。さらに既往の研究結果との比較を行い、腐食生成物の違いがひび割れ幅と腐食量の関係に与える影響について検討した。

キーワード：鋼材腐食, 腐食生成物, 体積膨張倍率, 腐食減少量, ひび割れ幅

1. はじめに

構造物を作りこなす時代から使いこなす時代となった今、構造物の維持管理において劣化度を評価することは非常に重要である。鉄筋コンクリート構造物の場合はひび割れが劣化度の指標として用いられることも多い。そのため、鋼材腐食を原因とするひび割れに対しては、ひび割れ発生腐食量やひび割れ幅と腐食量の関係について、これまでも数多くの研究が行われている。しかし、実構造物においてひび割れ幅から腐食量を推定するにあたって、実験結果を適用することは依然として難しいのが現状である。この原因の一つとして、鉄筋コンクリート構造物は様々な環境において使用されており、環境によって生じる腐食生成物が異なることが考えられる¹⁾²⁾。腐食生成物ごとに密度や体積膨張倍率も異なると考えられるが、その種類や性質については、これまでほとんど考慮されていない。そこで本研究では、電食試験および促進試験で生じた腐食生成物を粉末 X 線回折分析により同定するとともに、ひび割れ幅と腐食量を測定し、腐食生成物の違いがひび割れ幅と腐食量の関係に与える影響について検討することを目的とする。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

本実験で使用した供試体概要図を図-1 に示す。100×100×400mm の角柱供試体で、かぶり 20mm の位置に長さ 350mm の鉄筋を一本配置した。早強ポルトランドセメント、骨材には砂岩を使用した。鉄筋の端部にリード線を接続し、中央 300mm の腐食区間以外はエポキシ樹脂およびブチルゴムテープで被覆した。本実験の供試体一覧を表-1 に示す。表中の () 内は各要因の記号

で、その記号を順に記したものを供試体名とする。実験要因は、モルタルとコンクリート、水セメント比 (W/C=40, 50, 60%)、初期混入塩分の有無 (6kg/m³ と 0 kg/m³)、鉄筋の種類 (異形棒鋼 D19 と磨き丸鋼 φ19)、腐食方法の違い (電食試験と促進試験)、電流密度の違い (高速と低速) とした。ただし、異形棒鋼 D19 の黒皮は、グラインダーを用いて削り取った。モルタルおよびコンクリートの配合を表-2 に示す。

2.2 腐食方法

電食試験の様子を図-2 に示す。電食試験は、確実に鉄筋に電流が流れるよう、かぶり面を上にして供試体を鉄筋位置まで 3%NaCl 水溶液に浸せきし、かぶり面に NaCl 水溶液で浸した脱脂綿、さらに銅板を乗せ、鉄筋を陽極、銅板を陰極として行った。脱脂綿は適宜塩水散布し、乾燥を防いだ。電流密度は、低速 0.168mA/cm² および高速 1.68mA/cm² とした。

促進供試体は、水セメント比 W/C=60% のモルタル製で、練混ぜ時に塩化物イオン 6.0kg/m³ を混入した。14 日間の水中養生の後、乾湿繰り返し環境下 (5 日間の湿潤 : 40°C, 95%RH, 2 日間の乾燥 : 20°C, 40%RH) で腐食の促進を行った。促進試験を開始してから約 200 日後に 0.10mm のひび割れが発生している供試体が一体確認されたため、本論文ではこの一体を促進試験体として用いることとした。

2.3 測定項目

各供試体について、以下の 3 項目の測定を行った。

(1) 平均ひび割れ幅

腐食試験終了後にクラックゲージを用いて、各供試体のひび割れ幅の測定を行った。測定箇所は、長さ 400mm の供試体の端から 50mm ピッチの 7 点とし、これらの値

1 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 修士課程 (学生会員)

2 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 助教 (正会員)

3 住友大阪セメント株式会社セメントコンクリート研究所 (正会員)

4 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻 教授 (正会員)

表-1 実験要因

供試体名	供試体	W/C(%)	塩	鉄筋種類	腐食方法	電流密度	供試体数	
c60N-D-L	コンクリート(c)	60	無(N) 0kg/m ³	異形棒鋼D19(D)	電食試験	低速(L)	4	
c60N-D-H						高速(H)	4	
m40N-R-H	モルタル(m)	40		磨き丸鋼φ19(R)		高速(H)	1	
m50N-R-H		50					1	
m60N-R-H		60					1	
c60N-R-H	コンクリート(c)	60		無(N) 0kg/m ³		異形棒鋼D19(D)	高速(H)	2
m60N-D-H	モルタル(m)					異形棒鋼D19(D)		1
c60C-R-H	コンクリート(c)			有(C)		磨き丸鋼φ19(R)		1
m60C-D-A	モルタル(m)			6kg/m ³		異形棒鋼D19(D)		促進試験(A)

表-2 配合表

シリーズ	粗骨材の最大寸法(mm)	スランブ(cm)	空気量(%)	水セメント比(%)	細骨材率 s/a (%)	単位量(kg/m ³)				単位量(cc/m ³)
						水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G	AE減水剤
コンクリート	15	12	4.5	60	47.3	191	318	815	926	795
モルタル	-	-	-	40	-	214	536	1607	-	1339
				50		254	508	1525	-	1271
				60		290	484	1451	-	1210

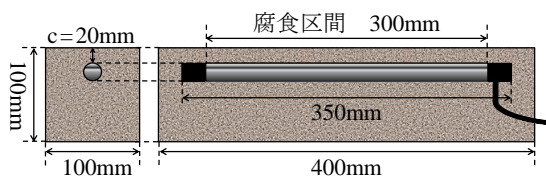


図-1 供試体概要

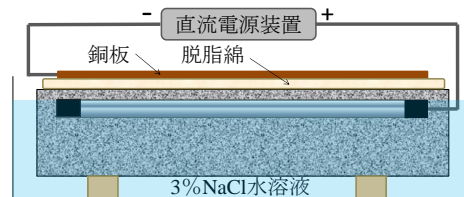


図-2 電食試験の様子

を平均して平均ひび割れ幅とした。

(2) 腐食生成物の分析

平均ひび割れ幅を測定したのち、供試体を解体し、鉄筋の腐食生成物を削り取って採取した。供試体解体後 1 時間以内に粉末 X 線回折により腐食生成物の分析を行った。

(3) 腐食減少量

腐食生成物の試料を採取したのち、各鉄筋の腐食減少量を測定する。JCI-SC1 に従って、60℃、10%のクエン酸水素二アンモニウム水溶液に 24 時間浸せさせ、腐食生成物を除去し、鉄筋の質量を測定した。異形棒鋼はそれぞれ黒皮を削り取った後の鉄筋の質量を、磨き丸鋼は試験前の鉄筋の質量を元の鉄筋の質量とし、腐食生成物除去後の鉄筋の質量との差を腐食面積で除したものを単位面積当たりの腐食減少量（以下、腐食量）とした。

3. 実験結果および考察

3.1 腐食生成物の分析結果

各供試体から採取した鉄筋の腐食生成物の分析結果を表-3 に示す。表中の○は存在が確認されたものを、△はピークが小さく明確に確認できなかったものを示し

ている。この結果より、電食試験および促進試験ともに、生じる腐食生成物は概ね同じであることが分かる。これまで、塩化酸化鉄(III)カルシウムおよび塩化水酸化鉄は、電食試験特有の腐食生成物であると考えられていた⁴⁾が、本実験では、すべての要因で得られ、促進試験においても生成することが分かった。

ここで、膨張圧に寄与すると考えられる結晶化した各腐食生成物の体積膨張倍率を推定した。体積膨張倍率は、各腐食生成物の密度と原子量を用いて、以下の式(1)より算出した。

$$\gamma = \frac{\rho_{Fe} \times \sum u_i n_i}{u_{Fe} \times n_{Fe} \times \rho} \quad (1)$$

ここに、 γ ：腐食生成物の体積膨張倍率、 ρ ：腐食生成物の密度 (g/cm³)、 ρ_{Fe} ：Fe の密度 (g/cm³)、 u_i ：Fe、O、H などの各原子量、 n_i ：腐食生成物の分子 1 個に含まれる Fe、O、H などの各原子の数とする。

算出結果を表-4 に示す。これらの値は、須田ら⁵⁾の報告する結果と若干異なっている。本論文では、腐食生

表-3 腐食生成物の分析結果

分析試料	腐食生成物					
	Goethite α -FeOOH	Akaganeite β -FeOOH	Lepidocrocite γ -FeOOH	Magnetite Fe_3O_4	塩化酸化鉄(III)カルシウム $CaFeClO_2$	塩化水酸化鉄 $FeCl_{2-x}(OH)_{12+x}$
c60N-D-L	○			○	○	○
	○			○	○	○
	○			○	○	○
	○			○	○	○
c60N-D-H	○			○	○	○
	○			○	○	○
	○			○	○	○
	○			○	○	○
m40N-R-H	○			○	○	
m50N-R-H	○			○	○	
m60N-R-H	○			○	△	○
c60N-R-H	○			○	○	○
	○		△	○	○	○
m60N-D-H	○			○	○	○
c60C-R-H	○	○	△	○	○	○
	○			○	○	○
m60C-D-A	○			○	○	○

成物の密度としてCornellら³⁾の報告している値を一例として用いているが、腐食生成物の密度に不明な点が多く、文献によって異なることが原因として考えられる。また、表-4に示すように、塩化酸化鉄(III)カルシウムの体積膨張倍率は他の腐食生成物に比べ約3倍大きい。この塩化酸化鉄(III)カルシウムは、鉄の溶解速度が大きく、十分な水分と塩化物イオンが供給される環境で生成し、一般的な実構造物では生成しない成分であると考えられる。一方、塩化水酸化鉄は非結晶質であり、膨張圧への寄与は小さいと考えられる。これより、電食試験と実構造物および暴露試験において、ひび割れ幅と腐食量の関係が異なる原因は、塩化酸化鉄(III)カルシウムの生成の有無や生成量によるものと考えられる。

3.2 各種要因におけるひび割れ幅と腐食量の関係

本実験で得られた平均ひび割れ幅と腐食量の測定結果を表-5に示す。また、横軸にひび割れ幅(w)、縦軸に腐食量(W_c)として表したものを図-3に示す。

実験要因ごとに見ると、モルタルとコンクリート(m60N-R-H, c60N-R-H)において大きな違いは見られない。水セメント比W/Cの異なる(m40N-R-H, m50N-R-H, m60N-R-H)を比較すると、W/Cの大きいものほど同じひび割れ幅での腐食量がわずかに小さくなっている。しかし、既往の研究において斎藤ら⁹⁾は、コンクリートのW/Cが腐食ひび割れ発生腐食量に与える影響について検討し、W/Cの違いによる引張強度の影響はほとんどなく、骨材のかみ合わせ効果の影響が大きいと報告している。本実験において、供試体はモルタル製であり、さらに一体ずつしかデータがないため判断できないが、ここではW/Cの影響はないと仮定した。初期混入塩分の有無(c60C-R-H, c60N-R-H)については、腐食量とひび割れ

表-4 各種腐食生成物の体積膨張倍率

化合物		密度 (g/cm^3)	体積膨張倍率
Goethite	α -FeOOH	4.3	2.9
Akaganeite	β -FeOOH	3.6	3.5
Lepidocrocite	γ -FeOOH	4.1	3.1
Magnetite	Fe_3O_4	5.2	2.1
塩化酸化鉄(III)カルシウム	$CaFeClO_2$	3.4	6.9
塩化水酸化鉄	$FeCl_{2-x}(OH)_{12+x}$	非結晶質	

表-5 平均ひび割れ幅と腐食量の測定結果

供試体名	平均ひび割れ幅 w(mm)	単位面積当たりの腐食減少量 $W_c(mg/cm^2)$
c60N-D-L	0.04	29.71
	0.09	49.92
	0.24	87.00
	0.46	104.09
c60N-D-H	0.04	43.50
	0.12	71.37
	0.38	104.82
	0.49	132.91
m40N-R-H	0.02	51.75
m50N-R-H	0.06	44.64
m60N-R-H	0.08	37.94
c60N-R-H	0.12	26.39
	0.17	68.04
m60N-D-H	0.08	34.07
c60C-R-H	0.49	80.98
	0.86	117.94
m60C-D-A	0.10	66.62

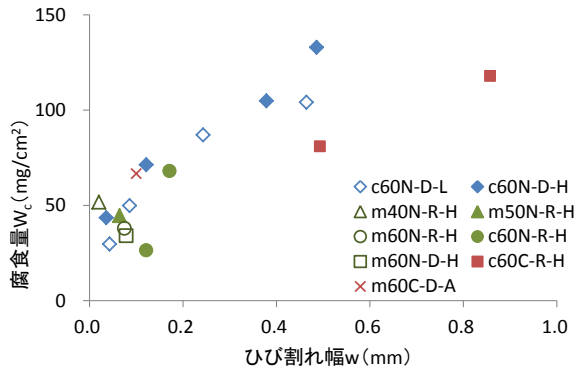


図-3 ひび割れ幅と腐食量の関係

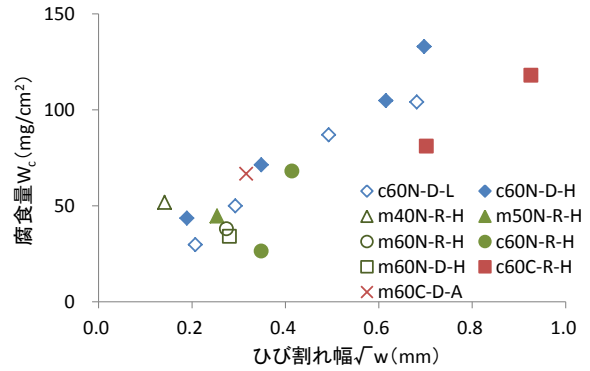


図-4 ひび割れ幅 \sqrt{w} と腐食量の関係

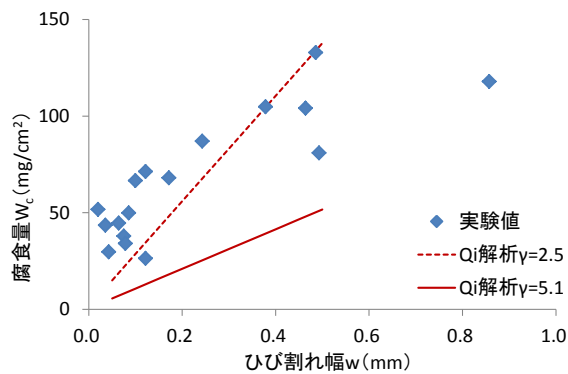


図-5 Qiらの算定式との比較

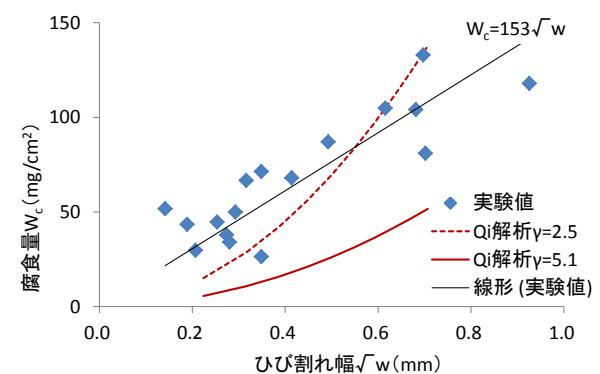


図-6 Qiらの算定式との比較 (ひび割れ幅 \sqrt{w})

幅が異なるため一概に比較はできないが、大きな影響はないと考えられる。また、異形棒鋼と磨き丸鋼の鉄筋の種類による違い (m60N-D-H, m60N-R-H) もほとんど見られない。電食試験と促進試験の腐食方法の違い (m60N-D-H, m60C-D-A) についても大きな差は見られない。電流密度の低速および高速 (c60N-D-L, c60N-D-H) については、既往の研究⁴⁾ではこれらの関係を一次式で近似できるとしていたが、図-3を見ると、ひび割れ幅 0.15~0.20 mm を境にひび割れ幅の増加に対する腐食量の増加量が小さくなる傾向にある。そこで、ひび割れ幅の平方根 \sqrt{w} を横軸にして整理した。その結果を図-4に示す。図を見ると、すべての実験値がひび割れ幅の平方根 \sqrt{w} に対して線形関係にあること分かる。

以上より、今回の実験要因がひび割れ幅と腐食量の関係に与える影響は小さいと考えられ、これ以降ではこれら要因の影響はないものとして検討する。

3.3 既往の研究⁷⁾との比較

Qiらの既往研究⁷⁾のひび割れ幅と腐食量の関係を本実験結果と比較した。Qiらの算定式は、解析により求めた式を、電食試験での結果を考慮して補正したものである。この鉄筋腐食量とひび割れ幅の関係の修正算定式を式(2)に示す。

$$W_c = W_{c1} + W_{c2}$$

$$= \frac{\rho}{\pi(\gamma - 1)} \left[\alpha_0 \beta_0 \frac{0.22\{(2c + d)^2 + d^2\}}{E(c + d)} f_c^{\frac{2}{3}} + \alpha_1 \beta_1 \frac{c + d}{5c + 3d} w \right] \quad (2)$$

ここに、 W_c : 鉄筋腐食量 (mg/mm²)

W_{c1} : ひび割れ発生時の鉄筋腐食量 (mg/mm²)

W_{c2} : ひび割れ発生後の鉄筋腐食量 (mg/mm²)

γ : 腐食生成物の体積膨張係数

ρ : 鉄の密度 (7.85mg/mm³)

c : コンクリートかぶり (mm)

d : 鉄筋の直径 (mm)

w : ひび割れ幅 (mm)

E : コンクリートヤング率 (N/mm²)

f_c : コンクリート圧縮強度 (N/mm²)

ひび割れ発生時点の補正係数

α_0 : かぶりと鉄筋直径に関する補正

$$= (-0.0005d + 0.028)c + (-0.0292d + 1.27)$$

β_0 : コンクリート圧縮強度に関する補正

$$= -0.0055f_c + 1.07$$

ひび割れ発生後の補正係数

$$\begin{aligned} \alpha_1 &: \text{かぶりと鉄筋直径に関する補正} \\ &= (0.0007d - 0.04)c + (0.0663d + 1.27) \\ \beta_1 &: \text{コンクリート圧縮強度に関する補正} \\ &= -0.0016f_c + 1.04 \end{aligned}$$

ここで、電食試験における体積膨張倍率は、宇野ら⁴⁾の値を参考に、 $\gamma=5.1$ とした。実構造物および暴露試験における体積膨張倍率は、塩化酸化鉄(III)カルシウムが生成されず、GoethiteとMagnetiteが主な生成物であるとして、両成分の体積膨張倍率の平均値 $\gamma=2.5$ とした。これらの値を算定式に代入した結果を図-5に示す。さらにそれらのひび割れ幅の平方根 \sqrt{w} を横軸にしたグラフを図-6に示す。

Qiらの算定式を用いると、腐食量はひび割れ幅に比例する結果となり、本実験結果とは異なる挙動を示した。この原因は、Qiらの研究では、ひび割れ幅0.6mmまでを対象としていることにあると考えられる。本研究においても、ひび割れ幅0.6mm程度までは概ね線形近似できる結果となっている。しかし、本実験の電食試験による結果とQiらの算定式における体積膨張倍率 $\gamma=5.1$ の場合とは大きく異なる。本実験結果は体積膨張倍率の高い塩化酸化鉄(III)カルシウムが含まれているにもかかわらず、Qiらの算定式における体積膨張倍率 $\gamma=2.5$ の場合に近い値を示す。これはQiらの式は、電食試験の結果をもとにしており、その時の体積膨張倍率を $\gamma=3.1$ と仮定していることが原因であると考えられる。したがって、ひび割れ幅と腐食量の関係において、腐食生成物の影響を適切に考慮することが必要であると考えられる。

また、中塚の研究では、かぶり20mmの位置に異形棒鋼D16を配筋したコンクリート供試体を用い、塩水散布試験を行っている⁸⁾。そのひび割れ幅と腐食量の関係の結果を図-7に示す。図を見ると、塩水散布試験における腐食量は、電食試験の3~4倍大きい。中塚の研究において腐食生成物の分析は行っていないが、塩化酸化鉄(III)カルシウムは生成されず、体積膨張倍率が小さかったことが推察される。

3.4 長期暴露供試体の結果との比較

三重県の漁港の堤防に26年間自然暴露⁹⁾された供試体(かぶり25mm)のひび割れ幅を測定し、その後解体して腐食量の測定を行った。測定結果から得られたひび割れ幅と腐食量の関係を図-8に示す。なお、既往の研究⁴⁾を参考に、腐食量がかぶりに比例するとしてかぶり20mmの場合の腐食量に換算した。図を見ると、暴露試験体の腐食量は、電食試験に比べて2~2.5倍大きく、ひび割れ幅が大きくなるにつれて単調増加する傾向となっている。

3.5 ひび割れ幅と腐食量の関係式の算出

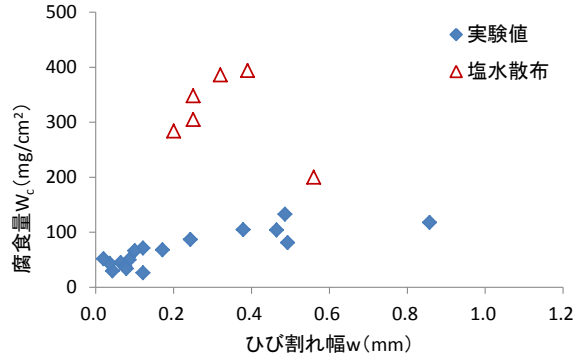


図-7 中塚らの塩水散布試験結果との比較

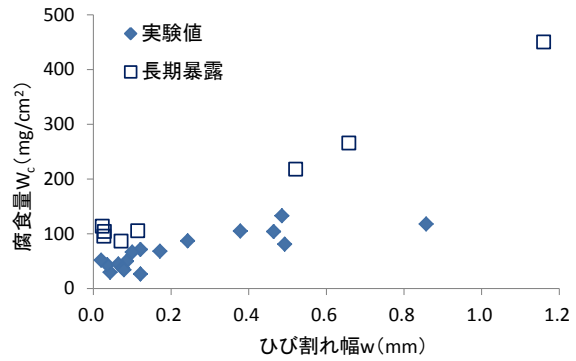


図-8 長期暴露試験結果との比較

本実験結果から、Qiらの腐食量の算定式を参考に、ひび割れ幅と腐食量の関係の定式化を試みた。本実験結果、中塚の塩水散布試験の結果および長期暴露供試体の測定結果を踏まえて、腐食量はひび割れ幅の平方根に比例すると仮定し、以下のようにひび割れ幅(w : mm)と腐食量(W_c : mg/cm²)を関係付けた。

$$W_c = \frac{k\sqrt{w}}{\gamma - 1} \quad (3)$$

ここで、図-6における本実験値から得られた近似線の傾きより、式(3)における係数は、以下のように求まる。

$$\frac{k}{\gamma - 1} = 153 \quad (4)$$

ただし、この値を用いる関係式はかぶり20mmの場合に限られる。今、体積膨張倍率 γ を電食試験における平均的な値である $\gamma=5.1$ とすると、 $k=613$ となる。この値を用いて、実構造物で生成すると考えられるGoethite($\gamma=2.1$)およびMagnetite($\gamma=2.9$)の体積膨張倍率の場合のひび割れ幅と腐食量の関係を、中塚らの塩水散布試験結果および長期暴露供試体の結果とあわせて図-9

に示す。

中塚の塩水散布試験結果は体積膨張倍率 $\gamma=2.1$ の算定式に、長期暴露供試体の測定結果は体積膨張倍率 $\gamma=2.9$ の算定式によく一致していることが分かる。図-8において、長期暴露供試体の腐食量の測定結果は、ひび割れ幅とともに単調増加する傾向があると述べたが、図-9において、提案の関係式で精度よく表現できている。長期暴露供試体のうち、腐食生成物が採取できた4体について腐食生成物の分析を行ったが、いずれの供試体からも体積膨張倍率の高い塩化酸化鉄(III)カルシウムは検出されなかった。また、Akaganeite ($\gamma=3.5$) および Lepidocrocite ($\gamma=3.1$) が検出されたため、全体の体積膨張倍率としては $\gamma=2.5$ よりも高い $\gamma=2.9$ に近い値になったと考えられる。

4. まとめ

以下に、本研究で得られた主な結果をまとめて本論文の結論とする。

- (1) 体積膨張倍率の高い塩化酸化鉄(III)カルシウムは電食試験および促進試験において生成が確認された。このことが、両実験の体積膨張倍率と、実構造物および暴露試験の体積膨張倍率とが相違する一因であると考えられる。
- (2) 水セメント比、塩分の有無、鉄筋の種類、腐食促進方法、腐食速度の各要因が、ひび割れ幅と腐食量の関係に与える影響は小さいと考えられる。
- (3) 本実験結果、既往の研究における塩水散布試験結果および長期暴露試験結果をもとに、ひび割れ幅と腐食量の関係式の構築を試みた。その結果、電食試験と塩水散布試験、長期暴露試験の同じひび割れ幅における腐食量の違いを体積膨張倍率の違いで表現できる可能性があることが示された。

謝辞：本研究の遂行にあたり、(株)中研コンサルタントの中山公彦氏、北之防敏成氏、新日鉄住金(株)の松岡和巳氏、(株)日鉄テクノリサーチの立木一緑氏、高木康夫氏に多大なるご協力、ご助言を賜りました。さらに、長期暴露供試体の結果については(株)中研コンサルタントの抜木幸次氏より頂きました。心より感謝申し上げます。

なお、本研究は科学研究費助成事業(24760347)により行ったものである。

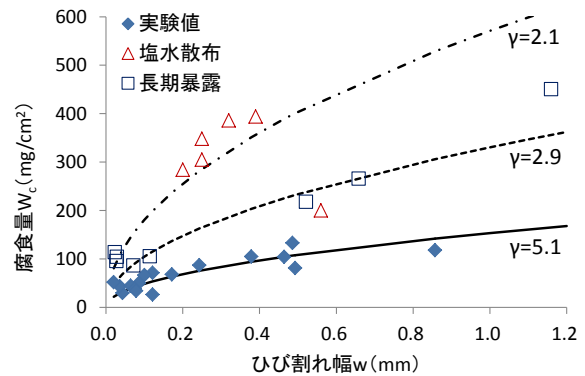


図-9 本論文の算定式と各結果との比較

参考文献

- 1) 三沢俊平：鉄鋼の湿食形態と腐食生成物，日本金属学会会報，第24巻，第3号，201，1985
- 2) 三沢俊平：鉄さび生成の現状と未解明点，防食技術，32，pp.657-667，1983
- 3) R. M. Cornell, U. Schwertmann：The Iron Oxides, 1996
- 4) 宇野祐司，中村士郎，高谷哲，山本貴士，宮川豊章：ひび割れ幅と腐食速度が鉄さび生成に与える影響に関する研究，土木学会年次学術講演会概要集，V-102，pp.203-204，2012
- 5) 須田久美子，MISRA Sudhir，本橋賢一：腐食ひび割れ発生限界腐食量に関する解析的検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.14，No.1，751-756，1992
- 6) 齊藤亮介，高谷哲，山本貴士，宮川豊章：軸方向腐食分布が腐食ひび割れ発生腐食量に与える影響，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第11巻，pp.123-128，2011.10
- 7) Lukuan Qi，関博：鉄筋腐食によるコンクリートのひび割れ発生状況及びひび割れ幅に関する研究，土木学会論文集 No.669，V-50，pp.161-171，2001.2
- 8) 中塚猛：曲げおよびせん断圧縮部の鉄筋が腐食したRCはりの耐荷特性に関する研究，京都大学大学院修士論文，2008
- 9) 鈴木宏信，疋田奈緒也，高木宣章，児島孝之：14年間海洋環境下に暴露した鉄筋コンクリート供試体の耐久性，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.719-724，2003