

論文 高含浸型シラン系含浸材による防食効果とそのメカニズム

金光 俊徳*1・高谷 哲*2・府川 勝也*3・山本 貴士*4

要旨: 本研究では、腐食鉄筋を埋設したモルタルにシランを塗布した後に分極試験を行い、シラン系含浸材のコンクリート中の腐食鋼材に対する腐食抑制効果の確認を行った。また、腐食鉄板にシランを散布し、腐食生成物の変化をラマン分光法により確認し、SPM(KFM)による表面電位測定および3Dレーザー顕微鏡による表面観察と併せてその作用メカニズムを考察することとした。その結果、シラン系含浸材は鋼材表面の赤さび(主に γ -FeOOH)を黒さび(Fe_3O_4)に変化させ、黒さびが安定化することで鋼材腐食の進行を抑制するという効果があることが分かった。

キーワード: 鋼材腐食, 腐食生成物, 高含浸型シラン系含浸材, ラマン分光, KFM

1. はじめに

コンクリート中の鋼材腐食を抑制することは、構造物の維持管理上重要である。鋼材腐食抑制対策の一つとして表面保護工法があり、シラン系含浸材を用いた表面含浸工法では、シランがコンクリート表面に疎水基をつくることで水分などの劣化因子の侵入を防ぐことを主な目的とする。この本来の目的に加え、シラン系含浸材が鋼材の表面に到達する場合には鋼材表面に直接作用する可能性がある。筆者ら¹⁾は既報において、健全鉄筋が入ったモルタルにシラン系含浸材を塗布し、分極試験を行うことで鋼材の電気化学的反応に変化があることを報告している。しかし、実構造物にシラン系含浸材を使用する際には、内部鋼材が既に腐食していることも考えられるため、本研究ではシラン系含浸材が腐食した鋼材に与える影響を分極試験により確認し、ラマン分光法によるさび成分の定量分析、SPM(Scanning Probe Microscope)のKFM(Kelvin Force Microscope)モードによる表面電位測定、3Dレーザー顕微鏡による表面観察を行い、シラン系含浸材の腐食鋼材に対する作用メカニズムの検討を行うこととした。

2. シラン系含浸材の腐食抑制効果

2.1 実験方法

ここでは、シラン系含浸材による鋼材腐食抑制効果を分極特性から検討することを目的とする。使用した供試体は、100×100×200mmの角柱供試体で、W/C=60%のモルタルとした。供試体の寸法を図-1に示す。また、Cl⁻濃度が10kg/m³となるように練混ぜ時にNaClを混入した。セメントの量は483kg/m³で、Cl⁻のセメントに対する割合は0.0207である。実験要因は、シラン系含浸材の塗布の

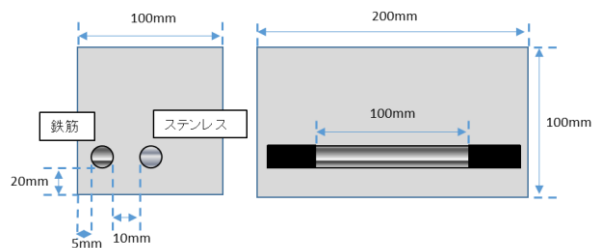


図-1 供試体の寸法

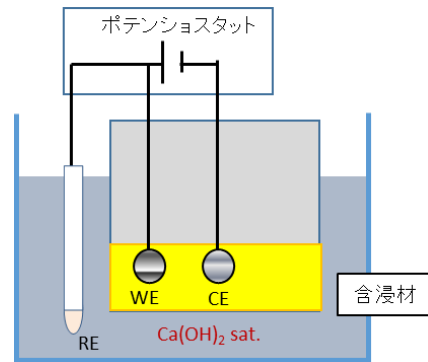


図-2 測定方法

有無とし、シラン系含浸材を塗布する供試体(S-P)、塗布しない供試体(S-N)の2種類の供試体である。予め3%のNaCl水溶液を、φ20×190mmの丸鋼(SS400)の腐食区間にまんべんなく水滴が付く程度に2週間散布し腐食させた。腐食区間は中央100mmとし、腐食させない区間についてはエポキシ樹脂で被覆している。この時、鋼材表面全体に薄く赤さびおよび黒さびが生成した。その後埋設し、鋼材の分極試験を行うことで腐食鋼材に対するシラン系含浸材の腐食抑制効果の確認を行った。シラン系含浸材は、静電容量式水分計で含水率が6%になった時点で規定量(528g/m²)塗布し、その1週間後に測定を行

*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 BASF ジャパン株式会社 建設化学品事業部

*4 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 准教授 (正会員)

った。測定は図-2に示すような浸せき法により行い、シラン系含浸材を塗布する場合、塗布面が飽和水酸化カルシウム水溶液に浸せきするように、下向きにして設置した。この方法により、シラン系含浸材の外部水分遮断の影響を低減することができる。試料極である鋼材、対極のステンレス丸鋼、および照合電極として銀塩化銀電極(SSE)をポテンシostatに接続し、はじめに照合電極と作用極間の溶液抵抗を測定した。これは、抵抗分極による影響(IR降下)を差し引くためである。次に自然電位を測定し、その後、電位走査速度 20mV/min で自然電位から-150mVまで動かし、その際の電流値を計測した(カソード側)。次に、自然電位から+150mVまで動かし電流値を計測した(アノード側)。

2.2 実験結果

図-3に分極試験の結果を示す。(S-N)、(S-P)の供試体は2体ずつ作製し、試験を行った。また、シラン系含浸材が鋼材に到達したかどうかは確認していないが、(S-P)と(S-N)の分極挙動に違いがあるため、鋼材に到達していると考えられる。図を見ると、シラン系含浸材を塗布していない(S-N)はどちらも同じような挙動を示しているが、(S-P)は若干の差が見られる。これは、シラン系含浸材の浸透深さや浸透量が異なっていたためと考えられる。シラン系含浸材無塗布の供試体(S-N)を基準とすると、腐食鉄筋入りモルタルにシラン系含浸材を塗布した供試体(S-P)は、アノード電流が大きく抑制され、一方カソード電流は大きくなる傾向が見られた。結果として、(S-P)は(S-N)に比べ腐食電流密度が10分の1程度となり、腐食抑制効果があることが確認できた。

カソード電流が大きくなったことは、本来のカソード反応として生じる酸素の還元反応に加えて別の還元反応が生じたことを意味している。その原因としては、シランの成分中に酸素と同様に還元される分子が存在している反応を促進したこと、あるいは、3価で腐食性の高い赤さびである β -FeOOHおよび γ -FeOOHが、より酸化数の低い黒さびである Fe_3O_4 に還元される反応が起こり、その反応による還元電流が酸素の還元電流と合わせて検出されたということが考えられる。

一方アノードは鉄が溶解する反応であり、アノード電流が抑制されるのは、鉄がイオンとして溶出しにくくなっていることを表す。この原因としてはシラン系含浸材が鋼材表面に吸着しアノードの拡散抵抗になったこと、あるいはシラン系含浸材が作用することにより腐食生成物が変化したことが考えられる。

以上のように、コンクリート表面に塗布したシラン系含浸材が、腐食鋼材まで含浸すれば腐食抑制効果が得られることは確認できた。しかし、シラン系含浸材の作用メカニズムが不明であったため、この作用メカニズムを

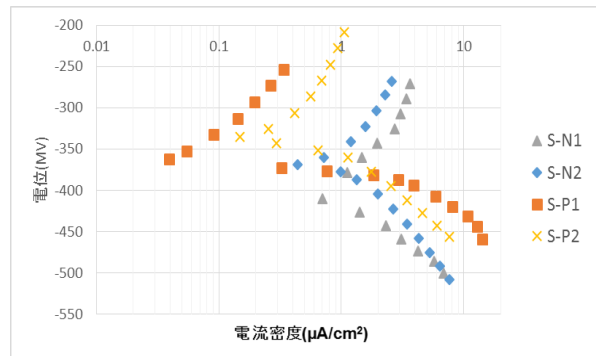


図-3 腐食鋼材に対するシランの影響

明らかにするためにより基礎的な検討を行うこととした。

3. シラン系含浸材による腐食生成物層の変化

3.1 実験方法

(1) 試験体要因

鉄が酸化することで生じる腐食生成物(さび)は約20種類の存在が確認されており^{2), 3), 4)}、コンクリート中でも環境によって生じる腐食生成物が異なることが報告されている⁵⁾。本実験では、主に腐食性の高いFeOOH系さび(赤さび： β -FeOOH、 γ -FeOOH)と防食効果のある Fe_3O_4 (黒さび)の3種類に着目することとする。

使用した供試片は、図-4に示すような10×10×1.5mmの鋼板(SS400)を用いる。3%NaCl水溶液を1日2回、2週間散布させると、図-4の右のような赤さびと黒さびが混ざった腐食鉄板となる。次に、表-1に試験体要因を示す。実験要因は、シラン系含浸材(Si)の散布の有無および飽和水酸化カルシウム(Ca)の散布の有無で、それぞれの組み合わせ計4種類の供試片を用意した。シラン系含浸材は薄めずに用い、散布後2~3日後に測定を行った。水溶液およびシランの散布量は、表面に水滴が付く程度(2ml程度)である。以下、各測定の説明を行う。

(2) ラマン分光法

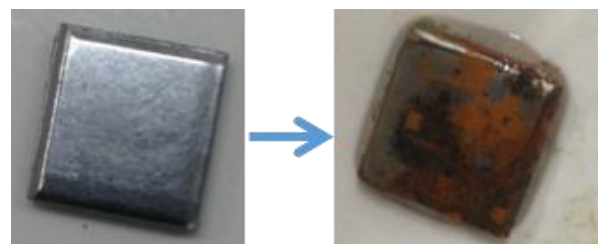


図-4 さびの測定、観察に用いた鉄板

表-1 供試片一覧

試験体名	腐食方法	シラン散布	飽和Ca(OH) ₂ aq散布
S-N	塩水散布	無	無
S-Ca			有
S-Si		有	無
S-Ca-Si			有

表-2 腐食生成物の定量分析結果

	S-N	S-Ca	S-Si	S-Ca-Si
Fe ₃ O ₄	36.1	85.6	64.6	62.0
β-FeOOH	1.8	11.4	8.1	33.4
γ-FeOOH	62.1	3.0	27.3	4.6
				%

物質に光を照射すると、光と物質の相互作用により反射、屈折、吸収、散乱という現象が起こる。散乱には波長が変化しないレイリー散乱と波長が変化するラマン散乱がある。ラマン分光法は、ラマン散乱光のみを検出し、波長と強度の関係から物質の構造を解析する方法である。複数の物質が含まれている場合には得られるスペクトルは複雑な形状を示すが、それぞれの物質固有のスペクトルを用いて多変量解析することにより定量分析を行うこともできる。しかし、1回で測定できる面積は、250×250μmという、非常に小さい面積であるため、測定箇所によって赤さびと黒さびの割合が異なる。そこで1枚の供試片に対して2点以上測定を行い、その平均値を結果とする。赤さびが多い箇所、黒さびが多い箇所を測定した平均であるため、誤差は大きい。

(3) SPMのKFMモード

SPM(Scanning Probe Microscope)はカンチレバー型の探針を試料表面に走査させて表面状態を観察する顕微鏡である。SPMのKFMモードでは、試料表面と導電性カンチレバーとの間に形成したコンデンサー間を流れる電流がゼロになるようにカンチレバーにバイアス電圧を印加し、このバイアス電圧をカンチレバーと試料の電位差として計測し、試料表面の電位を測定することができる。この時測定された非接触電位はKelvin電位と呼ばれ、一般的に用いられる電気化学的電位とは異なるが、Kelvin電位とAg/AgClなどで測定した電気化学的電位には相関があることが報告されており⁹⁾、同じ環境(温度や湿度等)で測定されたものであれば比較することはできる。またAFM(Atomic Force Microscope)モードでは、カンチレバーと試料の間に生じる原子間力を常にゼロにするように試料表面との距離を保つことで、表面形状を計測することができる。本研究では、KFM測定を行う際に、同時にAFM測定を行い、表面形状と電位の分布を重ねて表示した画像を使用することとする。なお、表面形状と電位の分布は、重ね合わせて表示しているが、それぞれ独立した値として測定されている。

(4) 3Dレーザー顕微鏡による観察

レーザーによる3D形状測定と光学顕微鏡により得られた色情報を重ね合わせるにより、色情報を持った3D形状測定を行うことができる。

3.2 実験結果

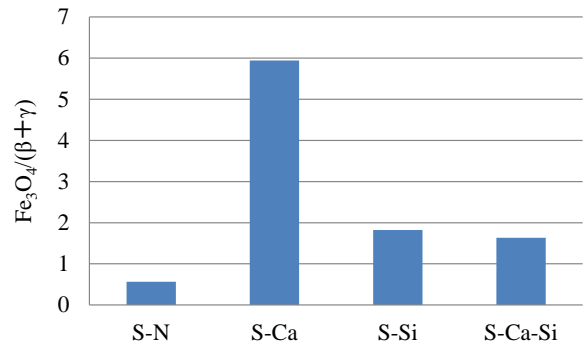


図-5 各要因における Fe₃O₄/(β+γ)

(1) 腐食生成物の定量分析

ラマン分光法による腐食生成物の定量分析結果を表-2に示す。表を見ると、塩水散布のみに比べて、シラン系含浸材または飽和水酸化カルシウム水溶液を作用させたものではFe₃O₄の量が大幅に増加している。例えば耐候性鋼の場合などでは、防せいさびであるα-FeOOHと腐食性さびであるγ-FeOOHの比(α/γ)で耐食性を表現することが多く⁷⁾、α/γ>2.0で十分な防せい効果が得られるとされている。そこで、本研究では防せい効果の指標として緻密で防せい効果があると考えられるFe₃O₄と腐食性のFeOOH系さびの比率Fe₃O₄/(β+γ)を考えることとした。その結果を図-5に示す。図を見ると、飽和水酸化カルシウム水溶液のみを作用させた場合のFe₃O₄/(β+γ)が最も大きく、シラン系含浸材を作用させた場合には飽和水酸化カルシウムの有無に関わらずFe₃O₄/(β+γ)は2.0よりやや小さい値を示した。

飽和水酸化カルシウムが作用した際にFe₃O₄が増加した原因は、元々アルカリ環境下でFe₃O₄が安定しやすいが一方で、その安定性は[OH⁻]/[Cl⁻]に影響を受けると考えられ、腐食生成物層の中の[OH⁻]/[Cl⁻]が十分に大きくなったためであると考えられる。

一方で、シラン系含浸材と飽和水酸化カルシウムを組み合わせた場合には、飽和水酸化カルシウムの影響が顕著に表れていない。これはシランを作用させたことにより表面に撥水層が形成され、飽和水酸化カルシウム水溶液の影響が表れにくかったことが原因であると考えられる。シランが作用してFe₃O₄が増加した原因は、はシランの撥水作用により、酸素の還元反応である

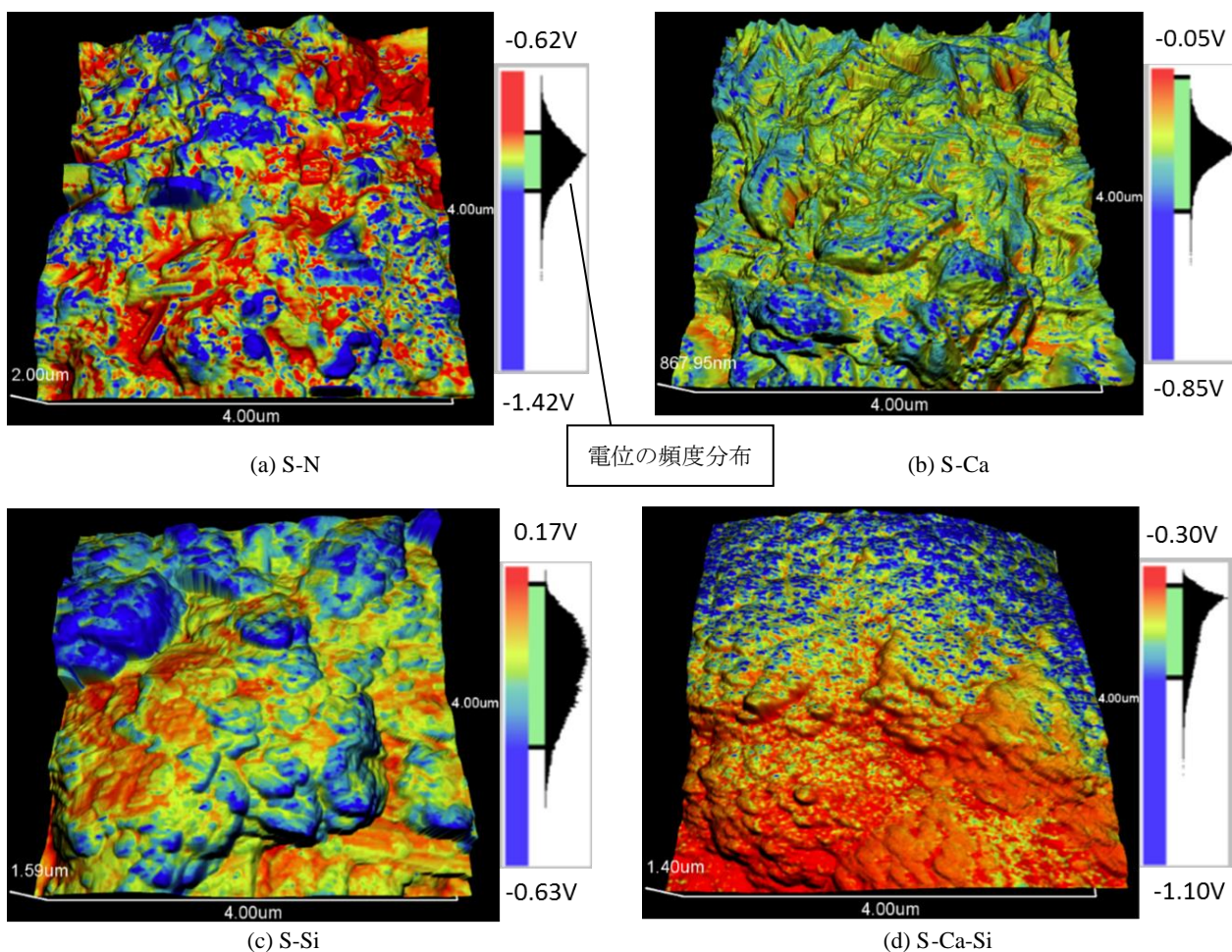


図-6 表面電位測定結果

$1/2O_2+H_2O+2e^- \rightarrow 2OH^-$ において H_2O が不足し、反応が進まなくなるためと考えられる。

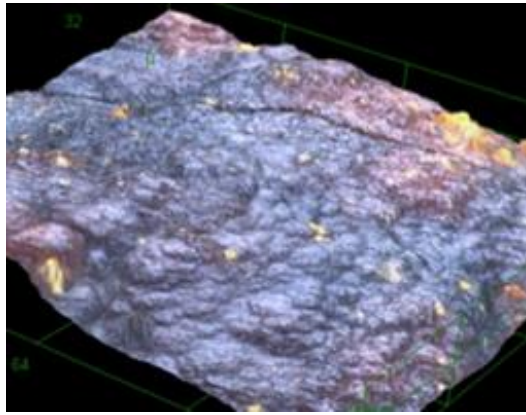
(2) 表面電位

SPM で測定した結果を図-6 に示す。注意すべき点は、測定された電位の高低幅が各測定で異なるため、異なる試験体を色によって比較することはできない点である。例えば、図-6 (a)における赤い箇所の電位は、図-6 (b)における色分けでは青色で表示される。したがって、色による比較は同一の試験体上のみで行わなければならない。

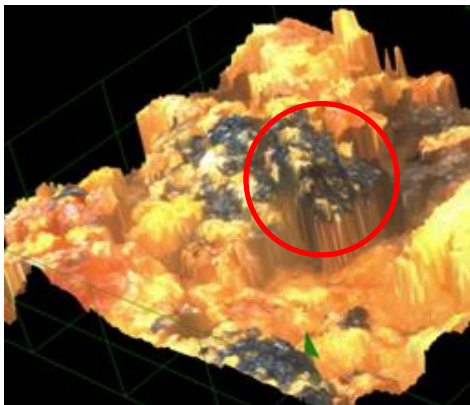
図-6 を見ると、(S-N)は全体的に電位が卑になっており、 $-0.8 \sim -1.2V$ 付近の電位領域が多く、本測定条件における $FeOOH$ 系さび生成領域の電位は $-0.8 \sim -1.2V$ 付近であると考えられる。一方で、(S-Ca)、(S-Si)および(S-Ca-Si)では特に凹凸の凹の箇所や平坦な箇所で(S-N)に比べて電位が貴になる傾向を示しており、 $-0.2 \sim -0.6V$ 程度の電位領域となっている。この電位が貴になっている領域が Fe_3O_4 の生成箇所であると考えられ、シラン系含浸材や飽和水酸化カルシウム水溶液を散布した際に、作用させた溶液が特に凹の箇所や平坦な箇所に滞留しやすかったためにこれらの箇所で効果が現れる傾向になったと考えられる。

(3) 3D レーザー顕微鏡による観察

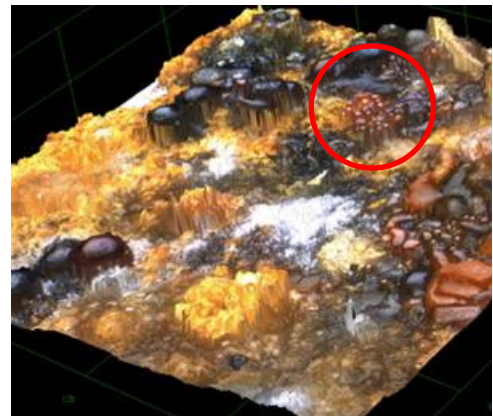
塩水散布のみの(S-N)、飽和水酸化カルシウム水溶液を散布した(S-Ca)およびシラン系含浸材を散布した(S-Si)における Fe_3O_4 生成箇所を 3D レーザー顕微鏡で観察した。その結果を図-7 に示す。スケールは、図-7 (a)および図-7 (b)が $129\mu m \times 130\mu m$ 、図-7 (c)が $257\mu m \times 259\mu m$ である。(S-N)は $\gamma-FeOOH$ が主体であるが、比較のために Fe_3O_4 生成箇所を観察した。そのため、(S-N)のほぼ全面が Fe_3O_4 生成箇所となっている。図-7 (a)を見ると、本測定箇所の(S-N)は、塩水散布において水膜が厚く酸素不足になり腐食初期に生成した Fe_3O_4 であると考えられ、全体的に薄い層状構造をしていることが分かる。一方で、(S-Ca)や(S-Si)で見られる Fe_3O_4 生成箇所は、図-7 (b)中○で示すように、 $FeOOH$ の結晶構造を留めた状態で、表面だけ Fe_3O_4 に変化していることが分かる。また、 $FeOOH$ が残っている箇所では針状結晶の尖った形状が見られるが、表面が Fe_3O_4 に変化している箇所は、先端が丸みを帯びており、一度溶解していることが確認できる。このことから、シラン系含浸材や飽和水酸化カルシウム水溶液が $FeOOH$ 系さびに作用すると、一度 $FeOOH$ が溶解して表面に Fe_3O_4 が再結晶することで生成すると考えられ



(a) S-N



(b) S-Ca



(c) S-Si

図-7 各要因における Fe₃O₄ 生成箇所の 3D レーザー顕微鏡観察結果

る。また、例えば図-7(c)中○で示すように、先端が丸みを帯びた褐色になっている箇所も見受けられ、これらは FeOOH が溶解し、Fe₃O₄ に変化していく過程にあるものと考えられる。

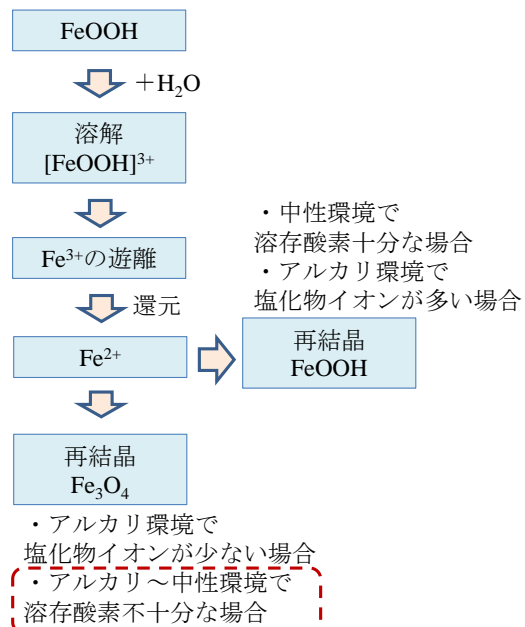
4. シラン系含浸材の腐食抑制メカニズム

以上の結果から、コンクリート中の腐食鋼材に対するシラン系含浸材の腐食抑制メカニズムについて考察することとする。

コンクリート表面に塗布したシラン系含浸材が塩害等により腐食した鋼材の表面に到達すると、腐食性の高い FeOOH を溶解させ、Fe₃O₄ に変化させると考えられる。

既往の文献によると²⁾、酸性領域における FeOOH の還元は、以下のように説明されている。(1) 水溶液中の H⁺ の作用で FeOOH がイオン錯体になり溶解する、(2) このイオン化が進行すると、FeOOH の Fe の酸化数は 3 価であるので、最終的に [FeOOH]³⁺ となる。(3) [FeOOH]³⁺ から Fe³⁺ が遊離する。(3) この遊離した Fe³⁺ が Fe²⁺ に還元され、(4) 再結晶により Fe₃O₄ が生成する。

本研究の結果を見ると、中性～アルカリ性の環境においても FeOOH の溶解が確認され、上記の反応と同様の反応が生じていると考えられる。Fe₃O₄ 生成のイメージ



コンクリート中のシラン系含浸材の
作用条件はここに該当する

図-8 FeOOH 系さび還元のメカニズムと
シラン系含浸材の作用

を図-8 に示す。中性環境では FeOOH 系さびは安定であるため、溶解しても再結晶の際に再び FeOOH が生じる可能性が高いと考えられるが、シランは撥水作用があるため、中性環境下でも FeOOH の溶解が起きれば、再結晶により Fe₃O₄ を生成すると考えられる。

本研究で行った分極試験の結果を改めて見てみると、シラン系含浸材が作用した場合には、アノード電流が抑制され、カソード電流が増大している。これは、FeOOH が緻密な Fe₃O₄ に変化したことによるアノードの溶解抵抗と、腐食生成物の変化の過程で Fe³⁺ から Fe²⁺ への還元反応が通常の酸素の還元反応に加えて生じたことが原因であると思われる。ただし、FeOOH 系さびの還元反応が終了すれば、その後の還元反応は酸素の還元反応のみとなり、シランの撥水性を考えると、鋼材表面におけるカソード電流は通常のコンクリート中の鋼材のカソード電流よりも小さくなると考えられ、より顕著な腐食抑制効果を発揮する可能性があると考えられる。

5. 結論

- 1) シラン系含浸材はアノード電流を抑制することによって腐食鋼材に対して腐食抑制効果を発揮する。これは、腐食性さびである FeOOH を溶解し、緻密な防せいさびである Fe₃O₄ を生成するためであると考えられる。
- 2) 一方、カソード電流は少し増加した。これは、FeOOH 系のさびが Fe₃O₄ に還元される反応が酸素の還元反応と合わせて検出されたと考えられる。そのため、FeOOH の還元反応が終了すればカソード電流は小

さくなると考えられる。

- 3) シランには、撥水性により酸素の還元反応を抑制させる作用があり、FeOOH より Fe₃O₄ が生成されやすい環境にすることができると考えられる。

参考文献

- 1) 金光俊徳, 高谷哲, 山本貴士, 宮川豊章: 亜硝酸リチウムとシラン系含浸材が鋼材の分極特性に与える影響, 土木学会第69回年次学術講演会, V-393, 2014
- 2) Cornell, R. M. and Schwertmann, U.: *The Iron Oxides*, VHC, 1996.
- 3) 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, pp.201, 1985.
- 4) 三沢俊平: 鉄さび生成の現状と未解明点, 防食技術, Vol.32, pp.657-667, 1983.
- 5) 西澤彩, 高谷哲, 中村士郎, 宮川豊章: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, pp.1051-1056, 2013
- 6) 田原晃, 小玉俊明: ケルビンプローブによる金属電極の電位分布測定, Zairyo-to-Kankyo, Vol.48, pp.717-723, 1997.
- 7) 伊藤純, 長野博夫: 耐候性鋼に含まれる合金元素を蒸着または注入した炭素鋼の加速腐食環境におけるさび層形成挙動, Zairyo-to-Kankyo, Vol.52, pp.287-292, 2003.