

論文 腐食生成物の分析に基づくコンクリート中鉄筋の腐食環境評価

川上 圭司*1・高谷 哲*2・羽村 陽平*3・山本 貴士*4

要旨: 最近の研究では、コンクリート中の鉄筋に生成する可能性のある腐食生成物は 4 種類であることや、生じる腐食生成物が異なるとひび割れ幅と腐食量の関係に大きな違いがあることが報告されているが、温度や湿度、風雨といった環境条件から腐食生成物の種類を推測することは未だ難しいのが現状である。そこで本研究では、ラマン分光法により、実構造物中の鉄筋に生じる腐食生成物の分析を行った。この結果、腐食生成物の形態や構成比によって腐食環境を大きく 3 種類に分類することができると考えられる。また、ポータブルラマン分光分析装置を用いた In-situ 測定の適用性についても検討を行った。

キーワード: 鉄筋腐食, 腐食生成物, ラマン分光分析, 腐食環境

1. はじめに

コンクリート中の鉄筋は通常アルカリ環境下にあり不動態皮膜により保護されているため、腐食しにくい状態となっている。しかし、Cl⁻の侵入や中性化によるpHの低下に伴う鉄筋腐食の事例が数多く報告されているのが現状である。コンクリート中の鉄筋が腐食すると、腐食生成物の体積の方が元の鉄筋の体積よりも大きいため、かぶりコンクリートにひび割れが生じることが知られている。このひび割れが進展すると、ひび割れを通じて水や酸素、Cl⁻といった腐食因子が侵入するため、腐食が加速し、最終的にははく落による第三者被害や構造物の耐荷力の低下につながる恐れがある。コンクリート構造物を維持管理する上で、ひび割れは重要な情報源のひとつであり、ひび割れ発生腐食量やひび割れ幅と腐食量の関係などについては、これまでにも数多くの研究が行われている。しかし、研究者によって様々な結果が報告されており、かぶりや鉄筋径について体系的に整理されていないのが現状である。筆者らは既報¹⁾²⁾において、その原因のひとつとしては、かぶりや鉄筋径に加えて、腐食生成物と、その体積膨張倍率の違いによる影響が考えられることを報告している。このことから腐食環境と腐食生成物の関係を整理することは、ひび割れ幅から鉄筋の腐食量を推定するために必要であると考えられる。

鉄の腐食生成物には、酸化鉄、水酸化鉄、オキシ水酸化鉄などがあり、これまでに約 20 種類の存在が確認されている³⁾。しかし、コンクリート中で生成する可能性のある腐食生成物は主に Fe₃O₄、α-FeOOH、γ-FeOOH および β-FeOOH の 4 種類であることや、その生成プロセスについては明らかになりつつある⁴⁾⁵⁾が、コンクリートの外部環境と鉄筋周辺の腐食環境が異なるため温度や湿度、

風雨といった環境条件からコンクリート中の鉄筋に生じる腐食生成物を推定するのは難しいのが現状である。

そこで本研究では、実構造物中の鉄筋から採取した腐食生成物の分析を行うことにより、鉄筋周辺の腐食環境を評価することとした。

2. 腐食生成物の分析

2.1 鉄の腐食生成物

最初に本論文で取り扱う腐食生成物の主な特徴について簡単に述べることにする。

(1) Fe₃O₄ (Magnetite)

Fe₃O₄ は特にアルカリ環境下で生成しやすい腐食生成物である。奥野らは、Fe₃O₄ は高アルカリ環境で Cl⁻が存在しない場合には不動態皮膜として働くが、Cl⁻が存在すると保護皮膜として働かなくなり黒さびとして析出することを報告しており、その原因は結晶粒径の違いであると推察している⁵⁾。また、奥野らは塩水を滴下した鋼板を用いて様々な湿度に調整したデシケータ内で腐食試験を行い、水膜厚さが厚くなると水膜が酸素の拡散抵抗となるため、酸素欠乏により Fe₃O₄ が生成しやすくなると報告している⁵⁾。

(2) α-FeOOH (Goethite)

α-FeOOH は Fe(OH)₃ の加水分解により生成する腐食生成物である³⁾。中性環境下では Fe(OH)₂ の酸化により生成することもあり、またアルカリ環境では Fe₃O₄ や β-FeOOH、γ-FeOOH などが溶解し、非晶質オキシ水酸化鉄を経て生成する³⁾。既往の文献では、他の腐食生成物から α-FeOOH に変化する過程を Aging と表現しており⁶⁾、溶解・再結晶に時間を要すると考えられる。溶解を経ることから、水の存在が必要であると考えられる。安

*1 京都大学 工学部地球工学科 (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 博士 (工学) (正会員)

*3 (株) 島津テクノロジー 試験解析事業部

*4 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻准教授 博士 (工学) (正会員)

定さびびとして知られており、一度生成すると他の腐食生成物に変化しにくいことが知られている。

(3) β -FeOOH (Akaganeite)

β -FeOOH は Cl が存在する環境下でのみ Green Rust (I) を経て生成する腐食生成物である。既往の文献ではアルカリ環境では生成せず、中性～酸性環境で生成しやすいことが報告されている⁷⁾。アルカリ環境下では溶解し、 α -FeOOH や Fe_3O_4 に変化することが知られている³⁾。奥野らの報告⁵⁾でも pH9 以上では Cl が存在する環境下であっても β -FeOOH の生成は確認されていない。

(4) γ -FeOOH (Lepidocrocite)

γ -FeOOH は $Fe(OH)_2$ から Green Rust (I) を経て生成する腐食生成物である³⁾。 β -FeOOH と同様にアルカリ環境では溶解し α -FeOOH や Fe_3O_4 に変化する³⁾。奥野らの報告⁵⁾ではアルカリ環境下でも pH11 以下では生成しやすくなり、その生成量は Cl の量が多くなるにつれて増加することが確認されている。

2.2 分析方法

分析はラマン分光法により行った。物質に単一の振動数を持つレーザーを照射すると、散乱される微弱な光の中には入射光と異なる振動数の光（ラマン散乱光）が観測される。ラマン散乱光と入射光の振動数差（ラマンシフト）は物質の構造に固有であるため、ラマン散乱光のスペクトルからは、測定対象となる化合物の構造などを解析することができる。なお、本研究では波長 532nm のレーザーを用いている。

2.3 分析試料

実構造物中の鉄筋から削り取った腐食生成物を分析試

料として用いている。鉄筋露出部では空気酸化の影響を大きく受けていると考えられるため、採取は断面修復等でかぶりをはつる際に露出した腐食生成物の表面を削り取ることで行っている。本研究で試料を採取したのは以下の構造物である。

(1) A 橋

建設後約 30 年を経過した道路高架橋で、海岸からの距離は約 1km。冬季には凍結防止剤を散布しており、Cl⁻の影響を受けやすい構造物であると推察される。試料採取箇所は地面から約 50cm の橋脚である、写真-1 (a) に示すように、鉄筋全体に赤さびびが付着している状態であった。ここで採取された試料を分析試料 1 とする。

(2) B 橋

内陸部に位置する道路高架橋。建設後約 40 年が経過している。冬季に凍結防止剤を散布しており、Cl⁻の影響を受けやすいと推察される。試料は床版端部の異なる 2 箇所から採取した。ここで採取された試料を分析試料 2, 3 とする。分析試料 2, 3 とともに写真-1 (b), (c) に示すように部分的に赤さびびが付着している状態であった。また、試料 2 を採取した個所では漏水が確認され、試料 3 を採取した個所では写真-2 に示すような孔食が見られた。

(3) C 橋

内陸部に位置する鉄道高架橋で、建設後約 80 年が経過している。Cl⁻の影響をほとんど受けていないと推察される。試料採取箇所は床版側面。写真-1 (d) に示すように薄い黒さびびの層状さびびの層間に赤さびびが混在している状態であった。ここで採取された試料を分析試料 4 とする。



(a) A 橋 (分析試料 1)



(b) B 橋 (分析試料 2)



(c) B 橋 (分析試料 3)



(d) C 橋 (分析試料 4)



(e) D 橋 (分析試料 5)



(f) E 橋 (分析試料 6)

写真-1 各試料採取現場の様子

(4) D橋

内陸部に位置する鉄道高架橋で、建設後約40年が経過している。採取箇所の様子を写真-1(e)に示す。橋脚の地面から20~30cmの範囲のみ腐食が進行しており、地盤からの水の供給が腐食の原因になったと推察される。試料採取箇所は地面から約20cmの橋脚である。写真-3に示すように黒さびの層状さびが見られ、層間に一部赤さびの存在が確認された。ここで採取された試料を分析試料5とする。

(5) E橋

内陸部に位置する鉄道高架橋で、建設後約30年が経過している。写真-1(f)に示すようにD橋と同様に橋脚の地面から20~30cmの範囲のみ腐食が進行しており、地盤からの水の供給が腐食の原因になったと推察される。試料採取箇所は地面から約20cmの橋脚である。全体に黒さびと赤さびが混在している状態であった。ここで採取された試料を分析試料6とする。



写真-2 分析試料3の孔食



写真-3 分析試料5の層状さび

2.4 分析結果および考察

各試料表面のラマン分光法による面分析の結果から、多変量解析により各化合物の割合を推計した(表-1)。得られた結果から各分析試料採取箇所における鉄筋の腐食環境を推定することとする。なお、文中にある層状さびは目視により層の形成が認められるものの呼称であり、 Fe_3O_4 を主体としたさび層を黒さび、他の3種の水酸化鉄を主体としたさび層を赤さびと呼称している。

(1) 分析試料1

さび層のほとんどを $\gamma-FeOOH$ が占めており、 Fe_3O_4 が少ない結果となっている。 $\beta-FeOOH$ が検出されたことから、Cl⁻の影響が大きく、鋼材周辺のpHが大きく低下していたことが分かる。ただし、全体的に腐食の程度は小さく、pH低下の主原因が腐食の進行によるOH⁻の生成とは考えにくい。環境省の調査によると、酸性雨や土壌のpHは全国的に4~5近辺であると報告されており⁸⁾、地盤から低pH溶液が侵入した可能性もあると考えられる。 $\alpha-FeOOH$ が観察されなかったことから、比較的乾燥しやすい環境にあったと推察される。水分の供給がないわけではなく、たまに供給される水分によりCl⁻などがコンクリート内部に移動し、乾燥過程で濃度が高まった可能性も考えられる。

(2) 分析試料2

さび層の主な成分は $\alpha-FeOOH$ および $\gamma-FeOOH$ といった赤さびであった。漏水が確認されており、また $\alpha-FeOOH$ が検出されたことから、水分供給が多い構造物であると推察される。水分供給が多い場合、水膜程度であれば酸欠状態になり Fe_3O_4 が多くなることが考えられるが、本試料では $\gamma-FeOOH$ が多くなっている。鉄筋下面のみ腐食していることから、ブリーディング等の影響に

表-1 分析結果一覧

	分析試料1	分析試料2	分析試料3
Fe_3O_4	23.8	12.2	33.4
$\alpha-FeOOH$	0.0	24.9	0
$\beta-FeOOH$	4.9	0.0	4.7
$\gamma-FeOOH$	71.3	62.9	61.9
	分析試料4	分析試料5	分析試料6
Fe_3O_4	33.0	34.5	37.3
$\alpha-FeOOH$	65.0	34.8	19.5
$\beta-FeOOH$	0.0	12.6	30.6
$\gamma-FeOOH$	2.0	16.1	12.7
			(%)

より鉄筋-コンクリート界面に比較的大きな空隙が存在し、その空隙にCl⁻を含む水が溜まることでバルク水中に近い状態になっていたと推察される。

(3) 分析試料3

さび層の主な成分は赤さびである $\gamma-FeOOH$ で、 Fe_3O_4 や少量の $\beta-FeOOH$ も検出された。孔食の進行が認められたことから、腐食の進行に伴うpHの低下が生じ、 $\beta-FeOOH$ が生じたと推察される。 $\alpha-FeOOH$ は安定さびであるため、分析結果より腐食初期のpHが低下していない状態でも $\alpha-FeOOH$ は生じていなかったと考えられ、比較的乾燥しやすい環境であったと推察される。

(4) 分析試料4

フェノールフタレインの噴霧による呈色の様子を写真-4に示す。写真を見ると、分析試料採取箇所において中性化はほとんど生じていなかった。Cl⁻の作用も考えられないことから、腐食の原因は塩害でも中性化でもないが、腐食の原因は黒さびの層状さび形成メカニズムを考えることで説明ができる。層状さびのメカニズムは図-1のよ

うに説明できる。

- 1) アルカリ環境下のため湿潤状態で Fe_3O_4 が形成する。
- 2) 乾燥状態となった際に空気酸化によりさび層の表層が $\gamma\text{-FeOOH}$ に変化する。
- 3) 再び湿潤状態になると、表面に形成していた $\gamma\text{-FeOOH}$ が溶解し、 Fe_3O_4 に変化する。この時の反応は次式のように表現される。



この反応は還元反応であるために、対となる酸化反応として次式で表される鉄の溶解反応が生じ、鉄の腐食が促進される。



- 4) 生じた Fe^{2+} が酸化され、鉄筋表面に Fe_3O_4 層が新たに形成される。

黒さびの層状さびは以上のような反応を繰返して形成すると推察される。本分析試料採取箇所においてはこの乾湿繰返しを主要原因として腐食が進行したと推察される。乾湿繰返しによる腐食の場合、乾湿繰返し1サイクルで2~3層のさび層が形成すると推察されるが、本分析試料採取位置においては、供用約80年にも関わらず層状さびが薄かったことや多量の $\alpha\text{-FeOOH}$ が検出されたことから、例えば夏期に湿潤で冬期に乾燥など乾湿繰返し1サイクルが比較的長かったと推察される。

(5) 分析試料 5

分析試料 4 と同様に層状さびの形成が見られたため、乾湿繰返しが原因と推察されるが、層状さびが厚く形成していたことから、乾湿繰返しサイクルの周期は分析試料 4 の採取箇所よりも短かったと推察される。一方で、ある程度長期間水分が存在しないと形成しない $\alpha\text{-FeOOH}$ や pH が低下しないと形成しない $\beta\text{-FeOOH}$ が確認されていることから、以下のようなメカニズムで腐食が進行したと推察される。腐食初期の段階では乾湿繰返しにより腐食が進行し、やがてさび層間に水が溜まり、この水が抜けにくかったことで $\alpha\text{-FeOOH}$ が生じたと推察される。乾湿繰返しによる腐食の場合、式(1)で表されるカソード反応がさび層表面で生じ、式(2)で表されるアノード反応が鉄筋表面で生じるため、 OH^- を発生するカソードと OH^- を消費するアノードの場所が異なり、鉄筋表面での pH が低下していく。この pH 低下に伴い、 $\beta\text{-FeOOH}$ が生成するようになったと推察される。内陸の鉄道高架橋で本来、 Cl^- の影響が少ないと考えられるが、 $\beta\text{-FeOOH}$ が生成していることから、地盤の水に Cl^- が存在しており、それを吸水したと推察される。したがって、地盤の水の吸水の影響が大きいと考えられることから、分析試料 1 と同様に pH 低下に地盤の水が関与している可能性もあると推察される。

(6) 分析試料 6



写真-4 分析試料 4 の呈色の様子

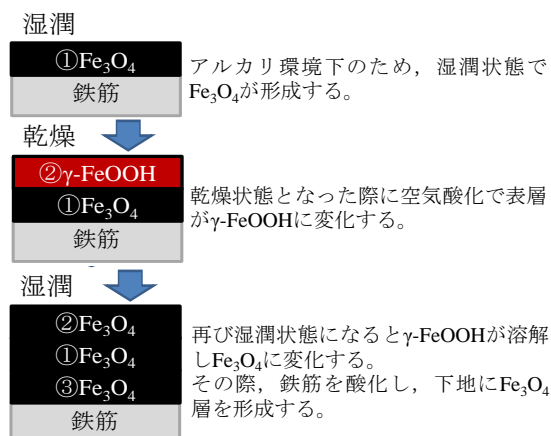


図-1 層状さび形成のメカニズム



(a)健全部 (b)腐食部

写真-5 分析試料 6 における呈色の様子

本研究で分析した試料の中で最も多量の $\beta\text{-FeOOH}$ が検出された。写真-5 に示すように、腐食の程度は大きくないが、健全部ではフェノールフタレインを噴霧して鉄筋も呈色したのに対して腐食部では周囲のコンクリートは呈色したにもかかわらず鉄筋は呈色していない。このことから、鉄筋-コンクリート界面を通じて地盤から Cl^- を含む pH の低い水が供給され、このことが腐食の原因になったと推察される。 $\alpha\text{-FeOOH}$ の形成が見られることから、比較的湿潤状態で、水が乾燥しにくかったと推察される。

(7) 分析結果まとめ

以上の結果により、各分析試料採取箇所における腐食環境を主に「乾燥」、「乾湿繰返し（表中では乾湿）」、「湿潤」の3つの環境に分類し、表-2 に示した。乾燥環境も水の影響を全く受けないという意味ではなく、比較的乾燥期間が長いという意味を表していることに注意が必要である。湿潤環境はこれの逆を意味する。腐食環境を評価する上での主なポイントを以下に示す。

- 1) α -FeOOH が生成している場合には水の影響を大きく受けている可能性が高い。
- 2) 黒さび (Fe_3O_4) の層状さびが形成している場合には乾湿繰返しによる腐食の可能性が高い。
- 3) β -FeOOH が生成している場合には鉄筋周辺の pH が著しく低下している可能性が高い。腐食反応に伴う pH の低下も考えられるが、橋脚などの構造物の場合には pH の低い地盤水とともに Cl が供給される可能性がある。

3. In-situ ラマン分光分析

3.1 In-situ 分析の意義

以上のように、実構造物から採取した腐食生成物を分析することでコンクリート中鉄筋の腐食環境が推定できる可能性が示された。これらの知見は将来的に腐食生成物の推定に役立つだけでなく、腐食抑制対策を施す際にも役立つと考えられる。本研究では主に採取試料を持ち帰って分析を行っているが、現地で持ち帰った試料の中には図-2 のように右上がりのバックグラウンドの影響により、良好なスペクトルが取得できないものもあった。これは、試料採取時に蛍光を発する物質が含まれた際に生じ、本研究では地金の鉄やコンクリートが該当する。蛍光とは、レーザーを照射した際に試料から熱が発生し、熱によるエネルギーの損失分だけずれた波長が検出される現象のことである。In-situ 分析を行うことができれば、適切な試料の選定を行えるだけでなく、予想外の腐食生成物が検出された際に現地で周辺情報を収集することもでき、また補修対策等を行う際に利用する場合にはその場で結果を得られるなど数多くの利点がある。そこで、In-situ 分析の可能性を検証することとした。

3.2 測定方法

測定にはポータブルタイプのラマン分光分析装置を用いた。今回使用したポータブルタイプの装置ではプローブを介して測定部に入射光を導くが、照射するレーザーのエネルギー密度が小さく、腐食生成物のスペクトルは得られなかった。そのためプローブ先端に対物レンズを取り付けることで焦点を絞り測定を行った。また、現地で測定を行うに際しては、外部からの光の影響により腐食生成物のスペクトルが得られなかったため、外部からの光を遮断する為に写真現像用の暗幕を用い、写真-6 の構成で分析試料 5 の採取現場にて測定を行った。図-3 は事前検討で同じ分析試料の測定を行った結果で、暗幕の有無で比較したものであるが、暗幕なしでは十分な測定結果が得られていないことが分かる。

3.3 分析結果

In-situ 測定の結果を図-4 に示す。分析の結果、測定点における主な腐食生成物は β -FeOOH および γ -FeOOH で

表-2 腐食環境まとめ

	分析試料1	分析試料2	分析試料3
腐食環境	塩害(乾燥) 地盤水が 影響の可能性	塩害(湿潤)	塩害(乾燥)
	分析試料4	分析試料5	分析試料6
腐食環境	乾湿	乾湿→塩害 地盤水が 影響の可能性	塩害(湿潤) 地盤水が 影響の可能性

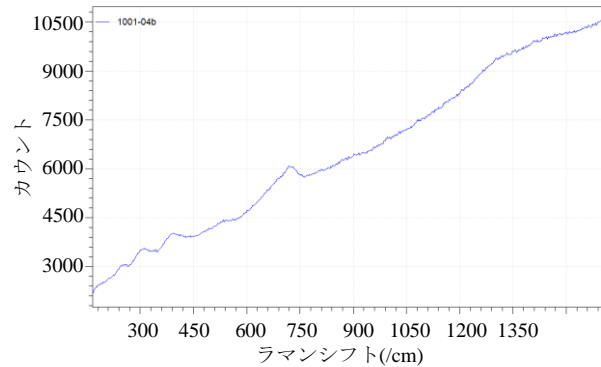


図-2 蛍光が出るケースの例

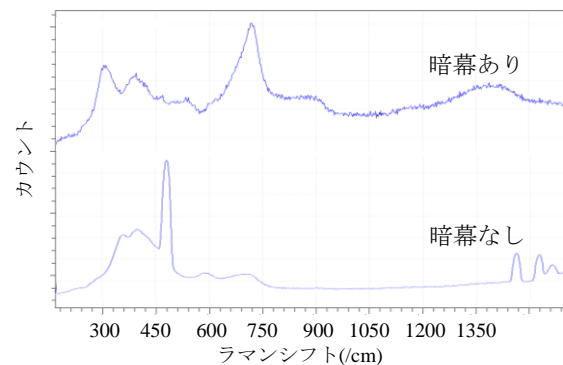


図-3 In-situ 測定に与える暗幕の影響



写真-6 現地での測定の様子

あると考えられたことから、これらの腐食生成物のレファレンスも示している。また、同じ現場から採取した試料を卓上ラマン分光分析装置で測定した結果を比較のために載せている。卓上タイプの場合には、短時間に多数の測定を行うことができるため、非常に多くの測定データを基にして多変量解析を行うことができるが、ポータブルタイプでは難しい。ただ、本測定結果からも分かるように、1点ごとの測定結果は卓上タイプを用いた場合

と大きな差はなく、複数の測定点で分析を行うことで生じている腐食生成物の構成を推定することは可能であると考えられる。また、形成しているさび層の様子と併せれば、ある程度腐食環境の推定を行える可能性もあると考えられる。今回 In-situ 分析を行った現場は、前述の分析試料 5 の現場で、内陸の鉄道高架橋橋脚部であり、通常は Cl⁻の影響はないと思われる構造物である。しかし、本測定結果のように β-FeOOH が In-situ 分析で検出できれば、Cl⁻の影響があることや鉄筋周辺の pH が低下していることが分かり、Cl⁻の供給源や pH 低下の原因などの周辺情報を現地で収集できるのも利点であると考えられる。In-situ 分析は実績が少ないため、今後さらに In-situ 分析のデータを蓄積していきたい。

4. 結論

本研究では、実構造物において生じている鉄筋腐食生成物の分析を行い、分析結果を基に腐食環境の評価を行った。また、現場において In-situ ラマン分析による腐食生成物の評価を試みた。本研究で得られた主な結論を以下に示す。

- 1) コンクリート中の鉄筋腐食環境は大きく分けて、比較的乾燥しにくい「湿潤環境」、乾湿のサイクルが繰り返される「乾湿繰返し環境」および比較的乾燥しやすい「乾燥環境」の3つに分類することができる。水分の有無は α-FeOOH の存在がひとつの指標となり、乾湿繰返し環境では層状さびの形成が見られる。
- 2) β-FeOOH が生じている場合 Cl⁻の影響が大きいことや鉄筋周辺の pH が著しく低下している可能性が高いことを示していると考えられる。内陸部の構造物であっても、地盤からの塩分を伴った水分供給及び酸性雨の影響によって β-FeOOH が生成する可能性はある。
- 3) ポータブラマン分光分析装置を用いた In-situ 測定でも、卓上ラマン分光分析装置を用いた場合と同程度の精度で分析は可能であると考えられる。ただし、プローブの先端に対物レンズを設置してエネルギー密度を上げ、暗幕により外部からの光を遮断するなど、工夫が必要である。

謝辞

本研究を行うに当たり、東日本高速道路株式会社の東田典雅氏、中日本高速道路株式会社の大橋岳氏および東日本旅客鉄道株式会社の松田芳範氏に多大なるご協力をいただいた。また、京都大学大学院の宮川豊章特任教授および大阪府立産業技術総合研究所の左藤眞市氏より多大なるご助言、ご協力をいただいた。ここに謝意を表し

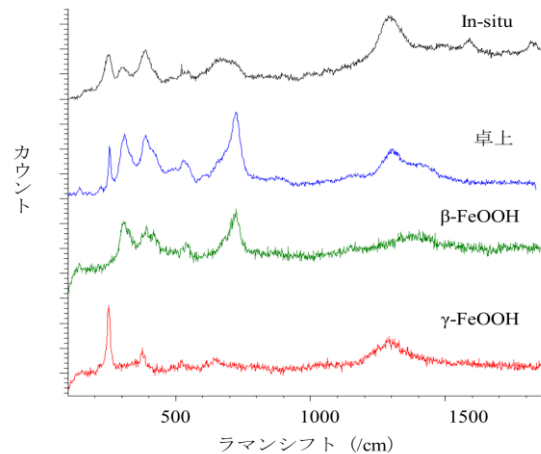


図-4 In-situ 測定結果

たい。なお、本研究は総合科学技術・イノベーション会議の SIP (戦略的イノベーション創造プログラム)「インフラ維持管理・更新・マネジメント技術」(管理法人:JST)により実施されたものである。

参考文献

- 1) 高谷哲, 中村士郎, 山本貴士, 宮川豊章: コンクリート中の鉄筋の腐食生成物の違いがひび割れ発生腐食量に与える影響, 土木学会論文集 E2, Vol69, No.2, pp.154-165, 2013.
- 2) 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.
- 3) Cornell, R. M. and Schwertmann, U.: *The Iron Oxides*, VHC, 1996.
- 4) 高谷哲, 西澤彩, 中村士郎, 山本貴士, 宮川豊章: コンクリート中における鉄筋の腐食生成物の生成プロセスおよび電気化学的特性, 土木学会論文集 E2, Vol71, pp.235-247, 2015.
- 5) 奥野翔也, 本田正和, 左藤眞市, 高谷哲: 鉄腐食生成物の環境依存性に関する基礎的研究, 物理化学的解釈に基づく電気化学的計測手法の体系化に関するシンポジウム論文集, pp361-366, 2015
- 6) 三澤俊平: 鉄鋼腐食科学の温故知新, 材料と環境, Vol50, pp.538-545, 2001.
- 7) J.L.JAMBOR, J.E.DUTRIZAC, : Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide, Chemical Reviews, Vol.98, pp.2549-2585, 1998.
- 8) 環境省 HP : 降水中の pH 分布図, 土壤化学分析結果 13.1.2015
「<http://www.env.go.jp/air/acidrain/monitoring/h24/index.html>」