

論文 コンクリート内の腐食環境が鋼材の腐食生成物の発生および成長に与える影響に関する研究

大賀 智史*1・濱崎 仁*2・今本 啓一*3

要旨：本研究は、コンクリート内の腐食環境と鉄筋に発生する腐食生成物の関係、およびその成長メカニズムを明らかにすることを目的として、湿度と pH および塩化物イオンを要因とした様々な環境下での鋼材の腐食試験および実構造物における腐食生成物について、ラマン分光法による分析を行ったものである。その結果、腐食生成物の発生を最も促進する要因は塩化物イオンであることが確認され、成長を最も促進する要因は中性化環境下と乾湿繰返し環境であることが確認された。また、実構造物の腐食生成物のラマンスペクトルと、腐食試験の腐食生成物のラマンスペクトルが一致したことから、腐食試験の結果が裏付けられた。

キーワード：鋼材腐食, 腐食生成物, ラマン分光法, 塩化物イオン, pH, 乾湿繰返し

1. はじめに

鉄筋コンクリート部材もしくは構造物が劣化する現象の一つとして、鉄筋の腐食が挙げられる。既往の研究¹⁾により、コンクリート中で発生する主な腐食生成物の様々な pH 環境下での生成プロセスに関しては明らかになりつつあるが、明確に腐食環境と関連付けることはできていないのが現状である。

腐食環境と腐食生成物の関係を明らかにすることは、RC 構造物を長期に利用するための大きな助けとなるため、本研究は、湿度や塩化物イオンの有無、pH を主要因とした様々な環境下での腐食試験により生成した腐食生成物と、実構造物に発生した腐食生成物についてラマン分光法を用いた評価を行うことで、腐食環境と腐食生成物の関係およびその成長メカニズムについて明らかにすることを目的とした。

2. 研究概要

2.1 鋼材に発生する主な腐食生成物

コンクリート中では、主に以下の(1)~(4)に示す腐食生成物が生じる。以下に、本論文で取り扱う腐食生成物の特徴とその標準スペクトルについて述べる。

(1) Fe_3O_4 (Magnetite)

図-1 が Fe_3O_4 のラマンスペクトルである。 Fe_3O_4 はアルカリ環境下で特に発生する黒色の腐食生成物で、 $Fe(OH)_2$ の酸化により生成することが分かっている。相対湿度が高い環境下では鋼材表面の水膜が厚くなり、それが酸素の拡散抵抗として働くことで酸素欠乏状態となると Fe_3O_4 が生成しやすくなるのが既往の研究²⁾より分かっている。

(2) α - $FeOOH$ (Goethite)

α - $FeOOH$ は $Fe(OH)_2$ の酸化により生成する黄色の腐食

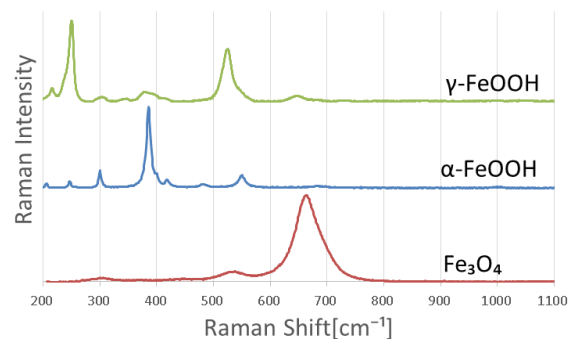


図-1 Fe_3O_4 ・ α - $FeOOH$ ・ γ - $FeOOH$ の標準スペクトル (ラマンデータベース²⁾より引用)

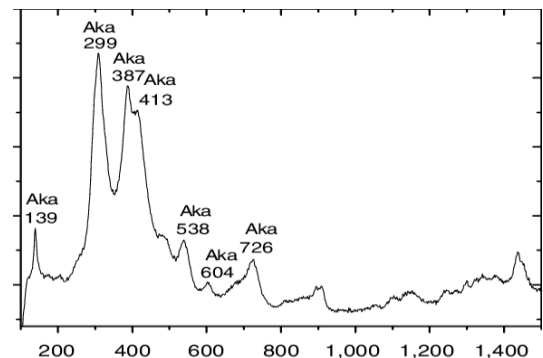


図-2 β - $FeOOH$ のラマンスペクトル⁴⁾

生成物である。アルカリ環境下では Fe_3O_4 や β - $FeOOH$, γ - $FeOOH$ などが溶解しゆっくりと時間をかけて変化することで生成する。また、一度溶解することから生成に水の存在が必要であると考えられる。一度生成すると環境要因に関わらず他の腐食生成物に変化しにくいことから、安定さびと呼ばれている。

(3) β - $FeOOH$ (Akaganeite)

図-2 に β - $FeOOH$ のラマンスペクトルを示す。 β -

*1 芝浦工業大学 工学部建築学科 (学生会員)

*2 芝浦工業大学 建築学部建築学科教授 博士 (工学) (正会員)

*3 東京理科大学 工学部建築学科教授 博士 (工学) (正会員)

FeOOH は中性環境下かつ塩化物イオンが存在する環境下でのみ Fe(OH)₃の加水分解により生成する淡褐色の腐食生成物である。アルカリ環境下では溶解し、Fe₃O₄やα-FeOOHに変化することが知られている。また、酸性環境下ではFe₃O₄に還元される。

(4) γ-FeOOH (Lepidocrocite)

γ-FeOOHはFe(OH)₂が酸化することで生成される橙色の腐食生成物である。β-FeOOHと同様にアルカリ環境下では溶解し、Fe₃O₄やα-FeOOHに変化する。また、酸性環境下ではFe₃O₄に還元される。既往の研究³⁾によると、アルカリ環境下であってもpH11以下では生成しやすくなり、その生成量は塩化物イオンの量が多くなるにつれ増加することが確認されている。

2.2 実験概要

(1) 腐食環境と腐食生成物の関係性に関する実験

試験体は、一般構造用圧延鋼材であるSS400の鋼板を50mm×50mm×3.0mmのサイズに切断したものをクエン酸水素2アンモニウム10%水溶液に3日間浸漬し、鋼材表面の黒色被膜を除去し、アセトンで脱脂したものを用いた。実験の要因は湿度や温度、塩化物イオンを主とした鋼材の腐食環境とし、湿潤環境、乾湿繰り返し環境、塩水塗布環境の3つを設定した。それぞれの環境での存置期間は14日とした。試験体数は各環境でN=3とした。環境の設定条件は既往の研究⁵⁾より、腐食が促進されやすい相対湿度が80%から95%の間であることから、湿潤環境は既往の研究が温度60℃相対湿度95%の環境で2時間存置した後、温度60℃相対湿度80%の環境で2時間存置するサイクルとした。乾湿繰り返し環境も同様に既往の研究⁵⁾の結果から、温度60℃相対湿度95%の環境で2時間存置した後、温度20℃相対湿度40%の環境で2時間存置するサイクルとした。また、塩水塗布環境については、温度20℃相対湿度60%の環境で濃度3%に調整した人工海水を1日に2回塗布した。人工海水はJIS G 0594(表面処理鋼板のサイクル腐食促進試験方法)を参考にして調製した。試験体は7日ごとにラマン分光法による多点測定を行った。

(2) 腐食生成物の成長メカニズムに関する実験

腐食させた鋼材を腐食環境とpHを要因とし、再度異なる環境で腐食を促進させた。腐食環境は乾湿繰り返し環境と塩水塗布環境の2種類とした。それぞれの腐食環境の条件は(1)と同様とする。pHは健全なコンクリート内を想定したpH12と、中性化を想定し、pH調整を一切行わないものの2種類を設定した。pH調整を行わなかったもののpHはリトマス試験紙で計測したところpH8~9程度の弱アルカリ性であった。pHの調整方法は、実験開始前にpH12に調整した水酸化ナトリウム水溶液を含んだ紙ウエスで鋼材を包み、1日存置することで再現し

表-1 試験条件の組み合わせ一覧

番号	(1)の試験条件	(2)の試験条件	pH
1	乾湿	乾湿	調整なし
2	乾湿	乾湿	12
3	乾湿	塩水	調整なし
4	乾湿	塩水	12
5	塩水	乾湿	調整なし
6	塩水	乾湿	12
7	塩水	塩水	調整なし
8	塩水	塩水	12

表-2 調査対象詳細

棟名	詳細		
	竣工年(築年数)	躯体構造	階数
16号棟	1918年(102年)	RC造	9
65号棟(北棟)	1945年(75年)	RC造	9

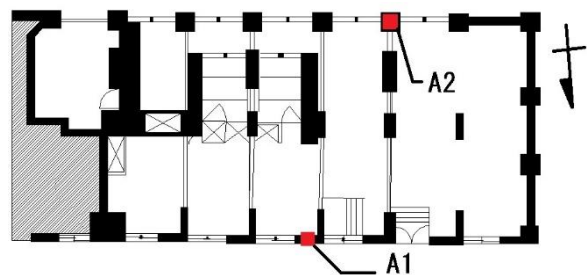


図-3 16号棟の平面図および調査箇所(A)

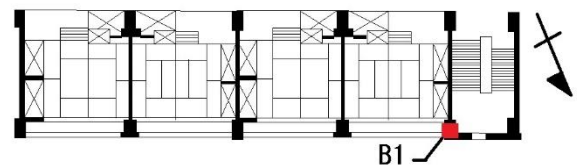


図-4 65号棟の平面図および調査箇所(B)

た。pH調整後、全ての試験体を同様に14日間存置し、その後ラマン分光法による多点測定を行った。試験条件の組み合わせを表-1に示す。

(3) 実構造物の腐食生成物の分析

本研究では表-2に示す、長崎県端島(通称:軍艦島)の既存RC造構造物2棟を対象とした実構造物の腐食生成物の評価を行った。今回は16号棟屋外の梁鉄筋、16号棟の屋内の柱鉄筋、65号棟屋外の柱鉄筋の計3つの実構造物の鉄筋を測定した。測定箇所の平面図⁶⁾および測定対象の位置を図-3から図-4に示す。鉄筋の材質、成分は当時の資料がないため不明である。それぞれの箇所で採取したものを湿度の影響を受けないようにシリカゲルを入れた袋で保管し、採取から48時間以内に分析を行った。分析方法は腐食鉄筋を任意の9点で測定を行い、得られたスペクトルをスペクトルの形で分類し、存置された環境や(1)や(2)の腐食実験の結果から得られたスペクトルと比較しどのような過程で腐食生成物が生成されたのかを考察する。

3. 結果・考察

3.1 腐食環境と腐食生成物の関係性に関する実験

腐食試験後の試験体表面の状態を図-5 に示す。表面の状態は、湿潤環境と乾湿繰返し環境では部分的に黒色と茶色の腐食生成物が点在している。一方、塩水塗布環境では全体的に黒色と橙色の腐食生成物が発生している様子が確認できる。また、目視で確認できる限りでは、湿潤環境と乾湿繰返しに存置した試験体が部分的に健全な部分が散見される一方で、塩水塗布環境で存置した試験体は全面が腐食生成物に覆われており、塩水塗布環境の方が腐食が促進されていることが分かる。

鋼材腐食は、鋼材表面と鋼材表面に張る薄い水の層の間で発生する電気化学的反応をきっかけとして発生するとされている⁷⁾。以上のことから、塩水塗布環境下で大きく腐食が促進される理由は、鋼材表面と水の層での塩化物イオンの濃度差により発生する起電力が鋼材の初期腐食を促進しているからであると推測される。

次に試験体をラマン分光により測定した結果の経時変化をそれぞれ図-6、図-7、図-8 に示す。それぞれの図の下側が腐食試験1週間経過後のラマンスペクトル、上側が2週間経過後のラマンスペクトルである。図の●印は α -FeOOH、▲印は γ -FeOOH、■印は Fe_3O_4 のピーク位置を示している。これより全ての環境で γ -FeOOHと Fe_3O_4 が生成していることが分かる。ここで、図-7と図-8を比較すると、スペクトルに大きな相違が見られないことが分かる。これより、腐食の初期段階では湿潤環境と乾湿繰返し環境で発生する腐食生成物に大きな相違がないことが分かる。ただし、湿潤環境下のみ微量ながら α -FeOOHが生成していることから将来的には湿潤環境では α -FeOOH、乾湿繰返し環境では γ -FeOOHと Fe_3O_4 の層状さびが発生すると推測される。次に図-8を見ると、 250cm^{-1} 付近で強い γ -FeOOHのラマンスペクトルが現れていることから、塩水塗布環境で存置した試験体は湿潤環境や乾湿繰返しで存置した試験体に比べ、腐食が促進していることが分かる。また微量ながら Fe_3O_4 が発生しているが、これは今回の実験が塩水を塗布するものであったため、一時的に鋼材表面が厚い水の層に覆われることで酸素欠乏状態に陥り、その結果として Fe_3O_4 が生成したものであると推測される。

また、既往の研究⁸⁾によると塩水塗布環境下では β -FeOOHが腐食生成物として発生するはずであるが、今回の実験では確認できなかった。これより、 β -FeOOHは塩化物イオンの他に必要な要因が存在すると推測される。

3.2 腐食生成物の成長メカニズムに関する実験

(1) 乾湿繰返し環境下で腐食させた鋼材の再腐食試験

乾湿繰返し環境下で腐食させた鋼材を再度様々な環境で腐食させた結果を図-9、図-11、図-12 に示す。

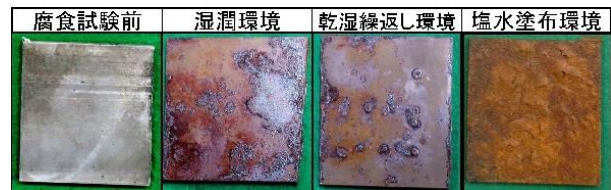


図-5 腐食試験後の試験体表面

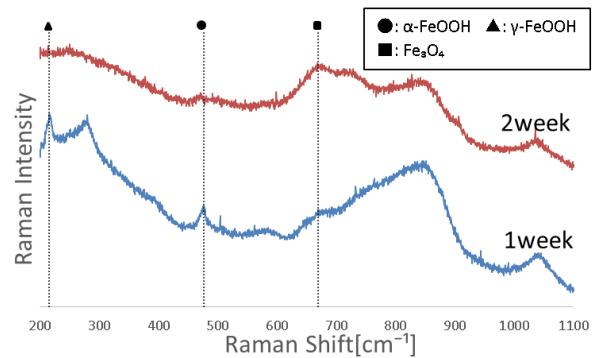


図-6 湿潤環境のラマンスペクトルの経時変化

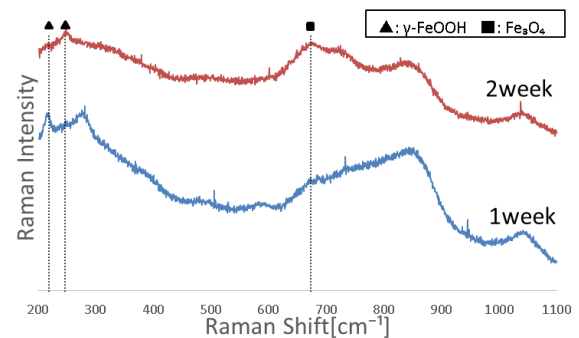


図-7 乾湿繰返し環境のラマンスペクトルの経時変化

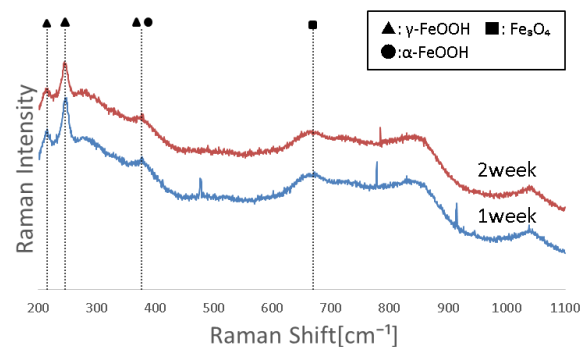


図-8 塩水塗布環境のラマンスペクトルの経時変化

3.1の結果より、湿潤環境と乾湿繰返し環境で発生する腐食生成物に大きな違いが見られなかったため、再度腐食試験を行うにあたり湿潤環境を要因から削除した。再度乾湿繰返し環境に存置した試験体に注目する。図-9を見る限りではpHに関わらず腐食生成物に大きな差異はないように思えるが、図-11を見るとpH12の方が 250cm^{-1} 付近で γ -FeOOHのスペクトルが強く現れていることが分かる。このことについて、鋼材腐食の過程で腐

食生成物が加水分解されることで pH が低下する事例が報告⁹⁾されていることを考慮すると、pH 調整しなかった試験体は pH が酸性側まで到達することで γ -FeOOH が Fe_3O_4 に還元される反応が発生していると推測される。その一方で pH を 12 に調整したものは、pH が中性に近づくことで γ -FeOOH が溶解や還元反応することもなく最終生成物として析出したと推測される。これらのことから、乾湿繰返し環境下での腐食生成物の成長には pH が大きな要因として働いていると推測される。

次に腐食環境を塩水塗布環境に変更した試験体に注目する。図-9 と図-12 に注目すると、外見、ラマンスペクトル共に概ね一致していると言える。これより、塩水塗布環境では、pH は腐食生成物の成長の環境要因としては影響が小さいと考えられる。

(2) 塩水塗布環境下で腐食させた鋼材の再腐食試験

次に、塩水塗布環境下で腐食させた鋼材を再度様々な環境で腐食させた結果を図-10、図-13、図-14 に示す。腐食環境を乾湿繰返し環境に変更した試験体について、図-10 を見ると、pH を調整していないものと pH を 12 に調整したもので外見に大きな差異が出ていることが分かる。また、図-13 のラマンスペクトルを比較しても生成する腐食生成物が異なっていることがわかる。これまでの実験で初期腐食の段階で乾湿繰返し環境よりも塩水塗布環境の方が腐食が促進されることと、乾湿繰返し環境下では pH 調整しない試験体より pH を 12 に調整した試験体の方が腐食が促進されることが分かっていたが、この結果よりその両方の条件を組み合わせたものが腐食が一番促進されることが確認された。つまり、腐食生成物の発生と成長ではそれぞれの現象が促進するために必要な要因が同一ではないという可能性が考えられる。

次に再度塩水塗布環境に存置した試験体について、図-10 と図-14 から、外見、ラマンスペクトル共に概ね一致していると言える。これより、塩水塗布環境では pH は腐食生成物の成長の環境要因としては影響が小さいことが裏付けられる。

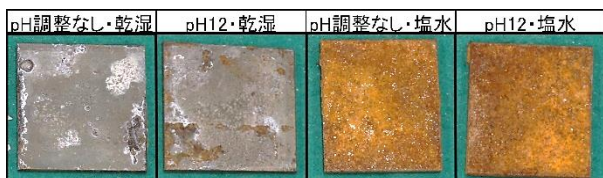


図-9 腐食促進結果(乾湿繰返し)

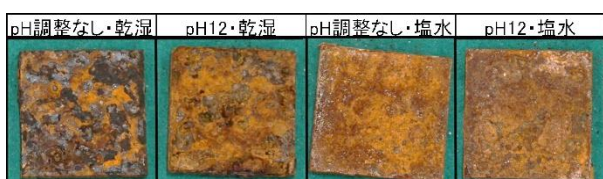


図-10 腐食促進結果(塩水塗布環境)

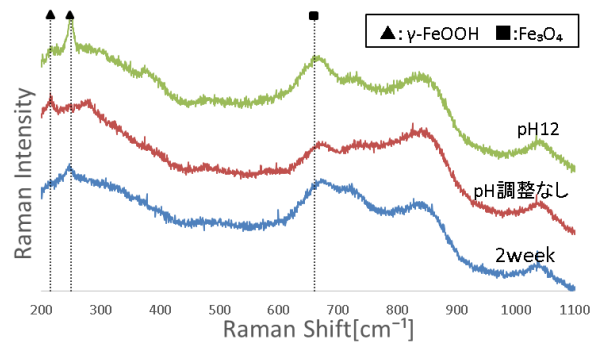


図-11 乾湿繰返し環境で腐食させ、再度乾湿繰返し環境に存置した試験体のラマンスペクトル

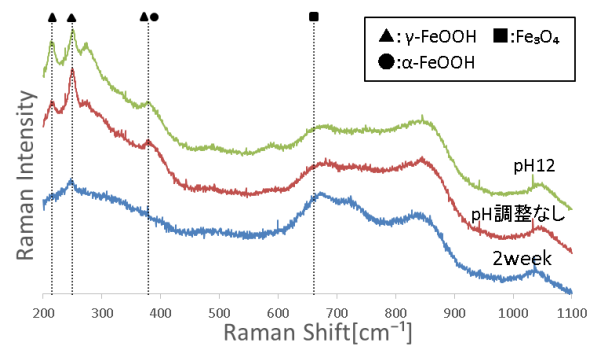


図-12 乾湿繰返し環境で腐食させ、その後塩水塗布環境に存置した試験体のラマンスペクトル

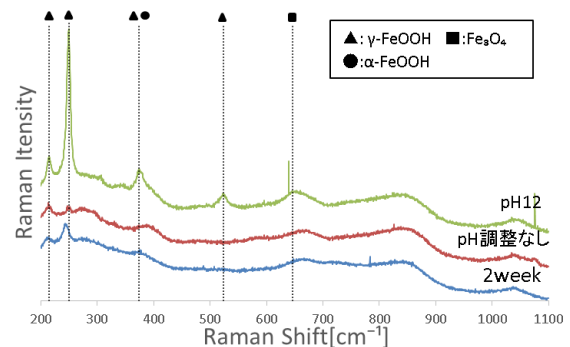


図-13 塩水塗布環境で腐食させ、その後乾湿繰返し環境に存置した試験体のラマンスペクトル

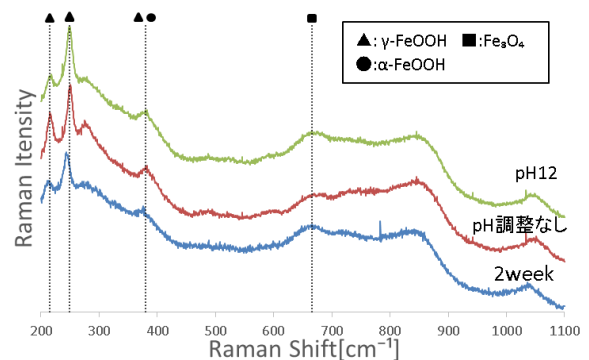


図-14 塩水塗布環境で腐食させ、再度塩水塗布環境に存置した試験体のラマンスペクトル

3.3 実構造物の腐食生成物の分析

今回採取した腐食鉄筋の外見を図-15に示す。

(1) 16号棟屋外の梁鉄筋

採取箇所は図-3のA1である。16号棟屋外の柱鉄筋周りの湿度環境は図-16によると、外気の相対湿度はおおよそ60%から95%の間での乾湿繰返し、コンクリート内の相対湿度は80%程度の湿潤環境である。塩分飛来環境については楠らの報告¹¹⁾、および濫井らの報告¹²⁾により、島内でも比較的飛来塩分量の多い厳しい環境であると推測される。腐食鉄筋の任意の箇所でもラマン分光法による多点測定を行ったところ、16号棟屋外の腐食鉄筋は図-17にある通り3種類のラマンスペクトルが観測された。1000 cm^{-1} 以降のスペクトルは様々なスペクトルの重ね合わせである為、今回は考慮しないこととする。Aでは $\alpha\text{-FeOOH}$ や Fe_3O_4 が生成していることから非常に相対湿度の高い環境で存置されていたと推測される。コンクリート内の相対湿度は80%程度であり、著しく高いとは言えないため、Aのラマンスペクトルに示される腐食生成物のはかぶりが剥落し、鉄筋が大気に暴露されてから生成した腐食生成物であると推測される。Bは $\gamma\text{-FeOOH}$ と Fe_3O_4 が生成しており、乾湿繰返し環境下で生成した腐食生成物であると推測される。Cは $\gamma\text{-FeOOH}$ のスペクトルが強く出ていることから、塩化物イオンの影響を強く受けた腐食であることが推測される。様々なスペクトルが観測された理由として、16号棟が海辺に位置しており、台風などの理由で非常に水が入り込みやすく、温度や塩化物イオン濃度を始めとした環境が変動しやすいといったことなどが挙げられる。

(2) 16号棟屋内の柱鉄筋

採取箇所は図-3のA2である。16号棟屋内の柱鉄筋周りの環境は、外気の相対湿度がおおよそ50%から80%の間での乾湿繰返し、コンクリート内の相対湿度が80%前後の湿潤環境、塩分飛来環境も比較的島内で厳しい環境であると推測される。16号棟屋内の腐食鉄筋は、図-18のような1種類のラマンスペクトルが観測された。調査時点では柱のかぶりは剥落していたものの、鋼材腐食以前は健全なコンクリートに守られていたこと、腐食を促進させる為に十分な塩分飛来があること、外気の環境が乾湿繰返しであることを考慮すると前述の腐食促進実験の塩水塗布環境下で腐食生成物を生成させ、pHを12に調整し、乾湿繰返し環境に存置した試験体と環境が概ね一致していると言える。図-13の該当するラマンスペクトルと図-18のラマンスペクトルを比較しても概ね一致していることからこれらの腐食生成物は同じメカニズムで生成されたものだと考えることができる。

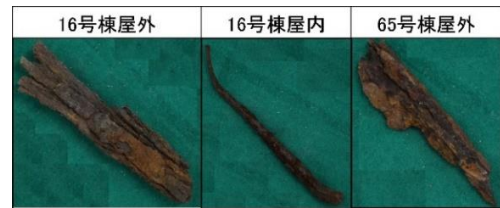


図-15 軍艦島の腐食鉄筋

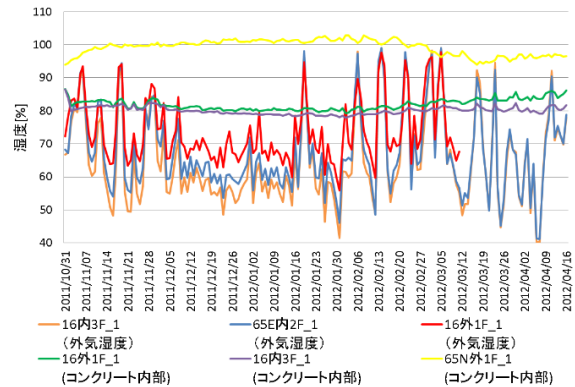


図-16 軍艦島の湿度変化(文献¹⁰⁾より作成)

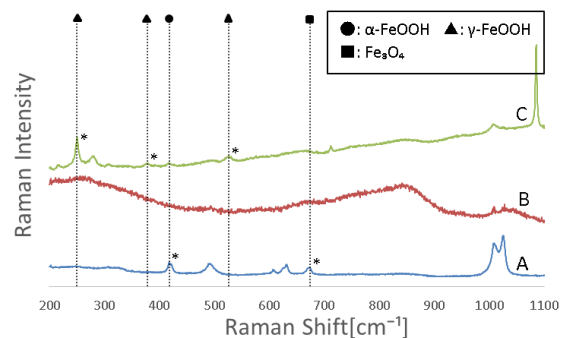


図-17 16号棟屋外の梁鉄筋のラマンスペクトル

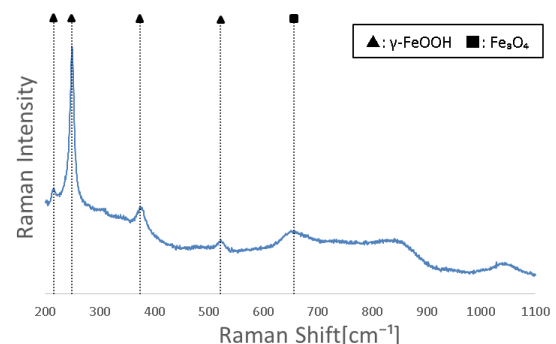


図-18 16号棟屋内の柱鉄筋のラマンスペクトル

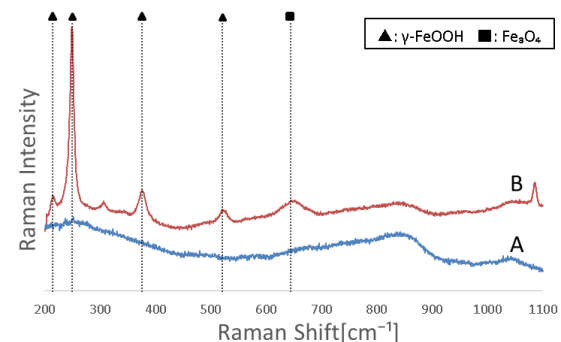


図-19 65号棟屋外の柱鉄筋のラマンスペクトル

(3) 65号棟屋外の柱鉄筋

採取箇所は図-4のB1である。65号棟屋外の柱鉄筋周りの環境は、外気の相対湿度がおおよそ50%から80%の間での乾湿繰返し、コンクリート内の相対湿度が95%前後の湿潤環境、塩分飛来環境は島内では平均的な環境であると推測される。65号棟屋内の腐食鉄筋は図-19のような2種類のラマンスペクトルが観測された。Aは図-13のpH調整なし、Bは図-13のpH12のラマンスペクトルと概ね一致している。つまり65号棟屋外の腐食生成物の生成メカニズムは基本的には16号棟屋内と同じであるが、かぶりが剥落した等の理由で鉄筋のpHが一樣でなくなり、部分的にpH調整なしと同じく Fe_3O_4 が析出したと推測できる。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 腐食生成物の生成の初期段階では湿潤環境と乾湿繰返し環境でその生成物に相違はない。また、塩水塗布環境では目視で確認できる限りその他の腐食環境に比べ腐食が促進されているが、これは塩化物イオンが腐食の初期段階において電気化学的反応の触媒として働いているからであると考えられる。
- (2) 中性環境下かつ塩化物イオンが存在する環境下でのみ生成する β -FeOOHが確認できなかった為、 β -FeOOHの生成にはその他の要因が絡んでいると考えられる。
- (3) 腐食生成物の生成は塩化物イオンが存在する環境下で大きく進むが、腐食生成物の成長は中性に近いpHと乾湿繰返し環境が揃った時に大きく進むことが分かった。これより、腐食生成物の発生と成長ではそれぞれの現象の促進に必要な要因が同一ではないという可能性が考えられる。
- (4) 塩水塗布環境下ではpHに関わらず同じような腐食生成物が見られたことから、塩水塗布環境下でpHは環境要因としての影響が小さいと考えられる。
- (5) 実構造物の腐食鉄筋を分析した結果、腐食促進試験と概ね同じ結果が得られた。これより、腐食促進試験で確認された腐食メカニズムが実構造物でも発生することを確認した。

謝辞

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究S課題16H0636)の一環として実施しました。また、本研究を行うに当たって、京都大学大学院の高谷哲助教および島津テクノロジーの羽村陽平氏には多大なるご助言を頂きました。ここに記して謝辞と致します。

参考文献

- 1) 高谷哲ほか：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，E-2，Vol71，No.3，pp.235-247，2015.9
- 2) Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals : <http://ruff.info/> (閲覧日：2020年1月9日)
- 3) 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，pp361-366，2015.9
- 4) S.M.Cambier，D.Verreault and G.S.Frankel：Raman Investigation of Anodic Undermining of Coated Steel During Environmental Exposure，Corrosion，Vol70，No.12，pp.1219-1229，2014.12
- 5) 山田宗範，今本啓一，清原千鶴，野口貴文：実構造物におけるコンクリート内部の水分が鉄筋腐食に与える影響に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.40，No.1，pp.621-626，2018.7
- 6) 阿久井善孝，滋賀秀実編著，軍艦島実測調査資料集：大正・昭和初期の近代建築群の実証的研究，東京電機大学出版局，1984
- 7) 三沢俊平：鉄さび生成の現状と未解明点，防食技術，Vol32，pp.657-667，1983.11
- 8) 川上圭司，高谷哲，羽村陽平，山本貴士：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，コンクリート工学年次論文集，Vol38，No.1，pp.1107-1112，2016.7
- 9) 山本悟，上野萌，石井浩司，関博：マクロセルを形成したコンクリート中鉄筋の電気防食効果に関する実験的研究，土木学会論文集，E-2，Vol68，No.1，pp.9-25，2012.9
- 10) 今本啓一，野口貴文，山田義智，楠麻希：軍艦島構造物軍の劣化調査 その6 環境劣化外力としての湿度の評価，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1，pp.1205-1206，2013.8
- 11) 楠麻希，野口貴文，山田義智，今本啓一：軍艦島構造物軍の劣化調査 その5 暴露モルタルへの塩化物イオンの浸透と鉄筋腐食特性，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1，pp.1205-1206，2013.8
- 12) 澁井雄斗ほか：端島のコンクリート構造物中の塩化物イオン量に関する調査結果，日本建築学会大会学術講演梗概集，A-1，pp.601-602，2017.7