報告 高純度鉄のコンクリート用補強材への適用可能性に関する基礎的検 討

平野 裕一*1・高谷 哲*2・山本 貴士*3

要旨:高純度鉄で作られた日本古来の和釘は,1300年以上ほとんど腐食せずに残っている建造物もあり,普通鋼材よりも高い耐食性を有していると考えられる。しかし,高純度鉄の耐食性に関する検討は少なく,特にアルカリ環境での知見はほとんどないのが現状である。そこで,コンクリート用補強材としての利用の可能性を検討することを目的として,強度試験ならびに,様々なpHおよび塩化物イオンの環境下における水溶液中での腐食試験,ラマン分光分析を行った。その結果,力学的性質は普通鋼材に比べやや劣るものの,pH11以上の水溶液中で耐食性に優れ,塩化物イオンに対する耐食性も優れていることが分かった。 キーワード:高純度鉄,アルカリ環境,耐食性,Fe₃O₄,腐食試験,引張試験

1. はじめに

奈良県にある法隆寺金堂は,7世紀初めに創建され, 一度消失した後,7世紀中に再建された³⁾。再建後1300 年以上が経過しているが,そこで使われている和釘はほ とんど腐食していないことが確認されている。和釘は砂 鉄を原料とし,たたらという技法で作られ,純度99%以 上であることが理由であると考えられている⁴⁾。本報告 では,この優れた耐食性能を持つ和釘の性質に着目した。

しかし,法隆寺金堂では,和釘は木材に用いられているが,木材中とコンクリート中では環境が大きく異なる。 木材中は弱酸性の pH4~6 と言われているが⁵,コンク リート中では pH12~13 である⁶。また,塩化物イオン (Cl)の影響を受ける可能性がある。

本報告では、コンクリート用補強材としての利用の可 能性を検討することを目的として、高純度鉄の力学的性 質およびアルカリ環境下における耐食性能を検討した。

2. 試験材料

高純度鉄の試験材料として、和釘と同じ性質の試験片 を入手するのが困難であったため、本報告では、JIS C 2504-2000 に規定する電磁軟鉄 SUY-1 を用いた。電磁軟 鉄は電磁石や磁気クラッチ、発電機、モータ鉄心などに 用いられる。JIS 規格に規定する成分は、炭素の質量パー セントが 0.030%以下であり、他の微量金属元素を含めて も鉄の純度は 99%以上である。例えば、普通鉄筋で用い られる SD345 の鉄の純度は 97%程度である。

和釘と電磁軟鉄とでは製造方法は異なるが、本報告で は鉄の純度の高さに注目し、鉄の純度が99%以上の点を 共通であるとし、電磁軟鉄を高純度鉄として取り扱う。 本報告では、普通鉄筋 SD345 および普通鋼材 SS400, ステンレス鉄筋 SUS410 と比較しながら検討を実施する。

3. 力学試験

3.1 引張試験

(1) 目的

コンクリート用補強材として用いるためには,高純度 鉄の機械的性質の把握が不可欠である。そこでまず,基 礎的な機械的性質を把握するため引張試験を行った。

(2) 実験概要

高純度鉄の試験片として直径 φ 10 mm の磨き丸鋼を用 いた。黒皮付きの SUY-1 である。比較用として,異形鉄 筋 SD345 および丸鋼 SS400,ステンレス異形鉄筋 SUS410 を用い,いずれも丸鋼は直径 10 mm,異形鉄筋は呼び名 D10 のものを用いた。これらを用い JIS Z 2241-2011 引張 試験を行い,応力-ひずみ関係を計測した。評点距離は直 径あるいは公称直径の 8 倍とし,計測した鉛直変位から ひずみを算出した。試験数はそれぞれ N=3 とした。

(3) 実験結果および考察

SUY-1 および SD345, SS400, SUS410 のそれぞれの応 力-ひずみ関係を図-1~4 に示す。これらのグラフから 読み取った降伏点と引張強さを図-5 に示す。なお,つ かみ部分に滑りがあったため,応力-ひずみ関係の立ち上 がり部分の応力増加がいずれも小さくなっている。

図-1~4 を見ると、異形鉄筋として用いられている SD345 と SUS410 は、応力-ひずみの形状が比較的似てい るのに対し、SUY-1 は、破断伸びが半分程度である。降 伏後の応力増加が小さく、加工硬化を起こしにくいと考 えられる。また、SUY-1 は急激に破断することなく応力 がゼロ付近になるまで伸び続けた。SS400 は降伏点が判 別できず、引張強さは SD345 および SUS410 の 1.5 倍程

*1 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻技術職員 (正会員)

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

度あるが,破断伸びは SUY-1 のさらに半分程度である。

SUY-1 の実験値と JIS G 3112 – 2010 で規定する SD345 の降伏点および引張強さとの比較を表-1 に示す。降伏 点は,鉄筋コンクリート用棒鋼の JIS 規格を満たすが引 張強さは下回る。

3.2 金属材料曲げ試験

(1) 目的

金属材料曲げ試験を行い、材料の曲げ性を検討した。

(2) 実験概要

試験材料は, 3.1 で用いたものと同じ丸鋼 SUY-1 およ び異形鉄筋 SD345,丸鋼 SS400,ステンレス異形鉄筋 SUS410 を用い,いずれも丸鋼は直径 10 mm,異形鉄筋 は呼び名 D10 のものを用いた。これらを用い JIS Z 2248-2014 金属材料曲げ試験を行い,試験片湾曲部の外側の裂 けきずの有無を調べた。曲げ角度と内側半径は,JIS G 3112 鉄筋コンクリート用棒鋼に準拠し,それぞれ 180 度, 公称直径の 1.5 倍の 15 mm とした。試験数はそれぞれ N=1 とした。

なお、JISC 2504-2000 電磁軟鉄には SUY-1 の耐曲げ性 の記載はあるが、曲げ角度が 90 度と規定されていること から、構造材料の検討をするため、鉄筋コンクリート用 棒鋼に準拠した方法により実施した。

(3) 実験結果および考察

試験片湾曲部の外側の様子を**写真-1**に示す。SUY-1 および SD345, SS400, SUS410 のいずれも,試験片湾曲 部の外側の裂けきずは確認されなかったため, SUY-1 の 曲げ性は,鉄筋コンクリート用棒鋼の JIS 規格を満たす。

3.3 ビッカース硬さ試験

(1) 目的

ビッカース硬さ試験を行い、材料の硬さを検討する。

(2) 実験概要

試験材料は, 3.1 で用いたものと同じ棒鋼を切断した 断面に対して, JIS Z 2244-2003 で規定するビッカース硬 さ試験を実施した。試験荷重は 19.61 N, 試験保持時間は 15 秒とした。試験数はそれぞれ N=5 とした。

(3) 実験結果および考察

試験結果を図-6 に示す。示している結果は5回の平 均である。5回の試験値の範囲をエラーバーに示す。 SD345 および SS400, SUS410 はいずれも280 程度であ るが, SUY-1 は190 程度であり,他の金属と比較して3



写真-1 試験片湾曲部の外側の様子





800

表-1 JIS 規格との比較

		降伏点 (N/mm²)	引張強さ(N/mm²)
	電磁軟鉄 SUY-1 【実験値】	381	434
	異形棒鋼 SD 345 【JIS G 3112 – 2010】	345~440	490 以上

割程度低い値となった。SUY-1 は比較的柔らかい材料で あり、切断加工や切削加工はやや難しいと考えられる。

3.4 力学試験の考察

3.1(3)の応力-ひずみ関係から, SUY-1 は加工硬化を起 こしにくい性質が伺われ,普通鉄筋のように隅角部の加 工部分にき裂が生じにくい可能性も期待されることから, 曲げ内半径を十分に取れない場合のスターラップやフー プ筋,床版継手などの使用に効果があると考えられる。

4. 腐食試験

4.1 自然電位測定

(1) 目的

高純度鉄の自然電位を把握し、普通鋼材との比較検討 を目的とする。

(2) 実験概要

試験片は 2000 番までのサンドペーパーで鏡面仕上げ した 10×10×1.5 mm の SUY-1 および SS400 を用いた。ア セトンで脱脂処理した後,試験片の鏡面仕上げをしてい ない方の面にリード線の一端を接触させ,鏡面仕上げを した面のみが露出するように周囲をエポキシ系樹脂によ り被覆した。約 1000 mL のふた付きの容器に水溶液を満 たし,リード線をぶら下げるように水溶液中に浸漬させ た。pH の調整は,コンクリート中を模擬した pH12.6 お よび中性化したコンクリートを模擬した pH11 とし, NaOH を溶質とした。測定時は電極が通る程度にふたに 開けた穴のみを開放し,測定終了後は直ちに穴をふさぎ 水溶液が大気に触れる時間を極力少なくするよう注意し た。参照電極には銀塩化銀電極を用い,水溶液中で測定 した。浸漬から 14 日経過後まで,数日おきに測定した。 試験数は N=2 とした。

(3) 実験結果および考察

自然電位測定結果を図-7 に示す。pH の次の添字は同 じ条件の試験片を区別するためである。図中の赤のライ ンは-240 mV を示す。浸漬から1 日後には電位が落ち着 き、2 日後以降は概ね安定し、電位が緩やかな低下傾向 になっている。全体的に SUY-1 の方が浸漬後の電位の低 下が早い傾向にある。

pH12.6の水溶液の試験片では、この期間で腐食が確認 されなかった。しかし、pH11の溶液の試験片では、浸漬 7日後にSS400に、浸漬9日後にSUY-1に、試験片端部 の一部に腐食が確認された。容器に入れ水溶液に浸した ままで撮影したので、鮮明ではないが、水溶液浸漬後に 腐食が確認された試験片表面の様子を**写真-2**に示す。

pH12.6 および pH11 の水溶液に浸漬した一つずつの SS400 の試験片以外は,浸漬 14 日後の自然電位が-400~ -600 mV となっている。一方で,腐食が確認されたのは pH11 の水溶液の試験片のみであった。

ここで, ASTM C 876⁵⁾ (銅硫酸銅電極基準(vs. CSE),





右:SUY-1 pH11 -1 (9 日経過時点)

20℃換算)を文献のにより銀塩化銀電極基準(vs. SSE)に 換算すると,-240 mV以下であれば90%以上の確率で腐 食発生とされており,pH12.6の水溶液に浸漬した試験片 も腐食発生電位といえるが,外観上の変化はないため, 試験片表面に耐食性の酸化皮膜が形成された可能性が考 えられる。また,pH12.6のSUY-1では電位の低下が早い ため,酸化皮膜の形成もSS400より早いと考えられる。

なお, pH12.6 および pH11 の水溶液に浸漬した一つず つの SS400 が-150 mV 程度であるのは,表面の欠陥が少 ないため電位の低下が緩やかになっていると考えられる。

4.2 腐食に与える pH および CI の影響

(1) 目的

Cl-による鋼材腐食を想定し, pH12.6 および pH11 の水 溶液に Cl-を加えた浸漬試験から腐食条件を検討した。

(2) 実験概要

試験片は,2000番までのサンドペーパーで鏡面仕上げ した10×10×1.5 mmのSUY-1およびSS400を用いた。ア セトンで脱脂処理した後,pHを調整した水溶液に浸漬さ せた。pH 調整の溶質は NaOH としそれぞれ pH12.6 および 11 に調整した。ふた付きのプラスチック製シャーレに約 80 mL 水溶液を入れ試験片を浸漬させ、20℃の室内に静置した。密封はしておらず、水溶液は空気との接触が常時ある状態である。

CI・の添加時期の検討として、4.1 より、自然電位が概 ね安定した水溶液浸漬2日後に、最初に浸漬した水溶液 中での条件において試験片表面の反応が安定すると考え、 最初はCI・を加えずに試験片を水溶液に浸漬し、水溶液浸 漬2日後にCI・を添加することとした。CI・をコンクリー トに対し0.5、5 kg/m³相当の量添加し、試験片表面の変 化を観察した。試験数はN=1とした。

ここで, Cl・が 0.5 kg/m³相当とは, 45 L の水に 0.5 kg の Cl・が溶けているときの濃度とした。これは, JIS A 5308 -2014 に規定するレディーミクストコンクリートの普通 コンクリートの空気量 4.5%を参考にしたものである。コ ンクリート 1 m³中の空気量 4.5%の部分と同じ体積分の 水がコンクリート細孔中を自由に移動できると仮定した。 この仮定の下で Cl・/OH・を計算すると, pH12.6 の Cl・0.5 kg/m³では Cl・/OH・= 7.75, Cl・5 kg/m³では Cl・/OH・= 77.5, pH11 の Cl・0.5 kg/m³では Cl・/OH・= 310 となる。

(3) 実験結果および考察

浸漬中の SUY-1 および SS400 の試験片表面の変化の 様子を変化の様子をそれぞれ図-8, 10 に示す。その際 の水溶液の pH 推移をそれぞれ図-9, 11 に示す。

pH12.6 の水溶液において, SUY-1 では CIの添加にか かわらず,いずれも表面状態に変化が見られず,腐食し ていないことが分かる。CI 0.5 kg/m³,5 kg/m³の水溶液で も腐食しないことから,形成した酸化皮膜が高い耐食効 果を維持していると考えられる。

一方, pH12.6の水溶液において, SS400ではCF0 kg/m³,
0.5 kg/m³のいずれも表面状態に変化が見られなかった。
Cl⁻5 kg/m³の水溶液ではCFの添加1日後である浸漬後3日後から表面の一部に黒色の腐食生成物が見られた。
Cl⁻の添加後に腐食が生じたことから、CFの影響により酸化皮膜が部分的に破壊されたことが考えられる。

pH11の水溶液において, SUY-1, SS400 共に Cl-の添加 の有無にかかわらず, いずれも水溶液浸漬2日後までに 切断端部の一部が赤茶色に変色し,7日後までに試験片 表面に赤茶色の腐食が確認された。Cl-0kg/m³の水溶液 において,SS400では,Cl-の添加1日後である浸漬後3 日後から,表面の大部分を覆う赤茶色の腐食が確認され た。SUY-1では,4日後までは表面に腐食は確認されな いが,7日後に表面の半分程度の面積に腐食が確認され た。よって,pH11で Cl-の添加がない水溶液では,SUY-1の方が腐食の進行が遅いと考えられる。

また, pH11 の Cl の添加がある水溶液において, 3 日後, つまり Cl 添加の1日後には腐食が確認された。腐食







図-9 SUY-1 の浸漬水溶液の pH 推移



図-10 浸漬中の SS400 の試験片表面の変化 (2 日後に CI⁻添加)



図-11 SS400の浸漬水溶液のpH 推移

の開始時期は SUY-1 と SS400 とでは同程度であると考 えられる。Cl⁻0 kg/m³, 0.5 kg/m³の水溶液では赤茶色の腐 食と鋼材との間に黒色の腐食層が見られる。しかし, Cl⁻ 5 kg/m³の水溶液では黒色の腐食層が見られず,赤茶色の 腐食生成物が試験片表面に浮遊しているのがわかる。水 溶液中の Cl-濃度が高くなると溶存酸素量が減少するた め⁷⁾, 5 kg/m³相当の Cl⁻量は,腐食速度が最大となる Cl⁻ 量よりもかなり多くなる。したがって, Cl⁻ 5 kg/m³の水 溶液では初期の酸化で Fe₃O₄の皮膜が形成し,その後の 腐食進行が遅くなったことから酸素欠乏状態とならず, 赤さびが形成したと考えられる。なお, pH12.6 の水溶液 では十分な量の水酸化物イオンが存在するため, pH は浸 漬直後からほとんど変化していない。

これらの結果から, SUY-1 は SS400 と比べ耐食性能が 向上し,耐食性の酸化皮膜により pH12.6 の水溶液中では CI・に対し,その効果を維持していると考えられる。また, pH11 で CI・の添加がない水溶液では SUY-1 は SS400 と比 べ腐食の進行が遅く,耐食性に優れていると考えられる。 4.3 ラマン分光分析

(1) 目的

ここまで議論してきた耐食性の酸化皮膜の考察を進め るため, pH および Cl・の各条件で表面に形成される酸化 皮膜の結晶性を, ラマン分光による分析により検討した。

(2) ラマン分光分析の原理

図-12に示すように、物質に光を照射すると、ほとん どが照射光と同じレイリー散乱光と、わずかに波長の異 なるラマン散乱光に分光する。レイリー散乱光とラマン 散乱光のエネルギー差は、物質中の原子間振動のエネル ギーに対応する。エネルギーに比例する単位として波長 の逆数である波数(単位は cm⁻¹)を用いて、レイリー散乱 光との波数差がラマンシフトとなる⁸⁾。ラマンシフトを 並べたものがラマンスペクトルである。そのため、原子 間振動のエネルギーに対応するラマンスペクトルには、 物質中原子の結合情報が反映される。

ラマンスペクトルからは、ピークの位置で分子の構造 (結合)、ピークの高さで相対的な濃度、半値幅で結晶性 などの情報を得ることができる。半値幅とはピークの高 さが半分の位置でのピークの幅のことである。Fe₃O₄の結 晶性と半値幅の関係を図-13に示す。なお、図中のFe₃O₄ では酸素が省略されている。Fe₃O₄の結晶性が悪いときは 分子や結晶組織が規則正しく並んでいないため、結合エ ネルギーのバラツキが大きくなるため半値幅が大きくな るが、Fe₃O₄の結晶性が良いと、結合エネルギーのバラツ キが小さく振動モードが揃うため、半値幅が小さくなる ことが知られている⁹。本報告では、SS400 と SUY-1 の pH12.6 における耐食性の違いを検討するため、皮膜の結 晶性を半値幅により比較した。



図-13 Fe₃0₄の結晶性と半値幅

(3) 実験概要

pH12.6 Cl⁻0 kg/m³の条件の試験片について,7. で使用 した SUY-1 を水溶液浸漬後 11 日目に,SS400 を水溶液 浸漬後 14 日目にラマン分光分析を実施した。入射光には 532 nm のレーザーを使用し,熱による試料の変質を防ぐ ために 20℃の室内に静置した水溶液中で測定した。

(4) 実験結果および考察

測定したラマンスペクトルを図-14 に示す。横軸はラ マンシフト(cm⁻¹),縦軸はカウント数である。スペクトル は上から SUY-1, SS400 である。Fe₃O₄のレファレンスス ペクトルを図-15 に示す。662 cm⁻¹の補助線は,レファ レンススペクトルに見られる Fe₃O₄の特徴的なピークを 表している。 SS400 では662 cm⁻¹にピークが確認され, 酸化皮膜は Fe₃O₄ であると考えられる。高アルカリ環境 での SS400 の酸化皮膜が Fe₃O₄ であることは先行研究¹⁰⁾ の結果と一致している。一方で,SUY-1 ではカーブフィ ッティングを行うと 662 cm⁻¹に加えて 720 cm⁻¹付近の 2 つのピークの複合スペクトルであると判断された。720 cm⁻¹のピークはシフトした Fe₃O₄ であると考えられる。 ピークが右にシフトするということは結合エネルギーそ のものが強くなっていることを表しており,Fe₃O₄の結晶 層が緻密になったことを表している¹¹。

半値幅を比較すると, SUY-1 が 53 cm⁻¹, SS400 が 73 cm⁻¹であった。したがって, SUY-1 の方が半値幅が小さく結晶性が良くなっていると考えられる。結晶性が良くなると,結晶構造の欠陥が少なく溶解しにくくなるため, SUY-1 では SS400 に比べ酸化皮膜の結晶性が良く緻密になったことで耐食性が向上したと考えられる。

4.4 腐食試験の考察

SUY-1 は SS400 に比べて結晶性が良く緻密な酸化皮膜 により pH12.6 の水溶液で耐食効果を維持していると考 えられる。また, pH11 で Cl・の添加がない水溶液では SUY-1 は SS400 に比べて腐食の進行が遅く,耐食性に優れて いると考えられる。

5. 結論

普通鋼材 SS400 に対する定量的な耐食性改善効果については今後さらなる検討が必要ではあるものの,本報告の範囲内で得られた高純度鉄(SUY-1)の鉄筋コンクリート用補強材としての可能性を示す特性の知見をまとめる。

- (1) 鉄筋コンクリート用棒鋼のJIS規格に対し,降伏点, 曲げ性は満足したが,引張強さは下回り,ビッカー ス硬さは普通鋼材より小さかった。このことから, 加工硬化を起こしにくく,隅角部の加工部分にき裂 が生じにくいと考えられることから,曲げ内半径を 十分に取れない場合のスターラップやフープ筋,床 版継手などへの使用に効果があると考えられる。
- (2) pH11の水溶液に浸漬した状態において、Clの添加があるものは、高純度鉄と普通鋼材の腐食進行は同程度であった。一方、Clの添加がないものは、高純度鉄の方が普通鋼材よりも腐食の進行が遅く、耐食性により優れている可能性が見出された。
- (3) pH12.6 の水溶液に浸漬した高純度鉄に形成される 耐食性の酸化皮膜は、Fe3O4と考えられる分析結果で あった。普通鋼材に形成される酸化皮膜よりも結晶 性の良い緻密な構造であり、CI-の作用に対し腐食の 進行を抑えることができると考えられる。

謝辞

本報告の一部は JSPS 科研費 JP18H00277 の助成を受けたものである。

参考文献

- 法隆寺金堂:http://www.horyuji.or.jp/garan/kondo(閲 覧日:2018年5月24日)
- いよぎん地域経済研究センター:http://irc.iyoba nk.co.jp/topics/close-up/no084.htm(閲覧日:2015年9 月 25日)
- 北尾弘一郎:木材中における成分分布,材料,第12
 巻,第121号,pp.727-732,1963.10
- 宮川豊章, 六郷恵哲編:土木材料学, 朝倉書店, p.55, 2013.6
- ASTM C 876-91(Reapproved1999) : Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, Annual Book of ASTM Standards, Vol.03.02, pp.457-462, 1999



図-15 Fe₃0₄のレファレンススペクトル

- 6) 日本コンクリート工学会:コンクリート診断技 術 '16 [基礎編],日本コンクリート工学会,p.192, 2016.2
- R. T. Foley: Role of the Chloride Ion in Iron Corrosion, Corrosion, vol.26, No.2, pp.58-70,1970
- 日本分析機器工業会:https://www.jaima.or.jp/jp /analytical/basic/spectroscopy/raman/(閲覧日:2019 年4月25日)
- 9) 磯尾賢太郎,足立涼子:顕微レーザーラマン分光法 による先端材料評価技術,こぺるにくす,No.40, pp.8-10, 2013.2
- 10) 高谷哲,奥野翔矢,本田正和,川上圭司,左藤眞市, 羽村陽平,山本貴士,宮川豊章:アルカリ環境下に おける鉄系腐食生成物の生成プロセスおよびコン クリート中における鉄筋の腐食環境,材料, vol.66, No.8, pp.545-552, 2017.8
- 吉川昂博,高谷哲,山本貴士,羽村陽平,高橋良和: 腐食進行過程で生成する保護性さびの微細構造,第 73回土木学会年次学術講演会講演概要集,V-350, 2018