

論 文

[1128] 腐食ひびわれ発生限界腐食量に関する解析的検討

正会員○須 田 久美子（鹿島技術研究所）

正会員 MISRA Sudhir (鹿島技術研究所)

正会員 本 橋 賢 一 (鹿島技術研究所)

1. はじめに

塩害を受ける鉄筋コンクリート構造物において腐食ひびわれの発生は鉄筋の腐食を更に促進し、構造物の性能に影響を与えるような重大な劣化を早めることになる。この意味で、塩害劣化を対象とした耐久性設計を行う場合、腐食ひびわれの発生を一つの寿命と考えるのが自然である。こうした塩害劣化のプロセスを解析モデルに組み込むためには検討すべき多くの問題があり、その一つに腐食ひびわれ発生時の腐食量（限界腐食量）の推定方法が挙げられる。限界腐食量に対しては鉄錆の体積膨張率が大きな影響を及ぼすことが明らかになっている[1]が、コンクリート中に生成される鉄錆の成分や物理的性質等に関するデータは非常に少ない。ここでは、海岸干溝帯に5年間暴露した鉄筋コンクリート供試体の腐食生成物についてX線回折及びEPMA分析を行い、コンクリート中に生成される鉄錆の成分とその含有割合を調べた。これらを用いて鉄錆の体積膨張率を推定し、得られた値をもとに、限界腐食量を試算した。

2. 鉄錆に関する既往の研究

限界腐食量を解析的に求めるには、コンクリート中に生成する鉄錆の物理的性質をどう与えるかということが問題になる。以下に既往の研究をまとめる。

2.1 海岸大気中における鉄錆

海岸大気中の腐食に関しては錆の生成過程やその種類について明らかになっている部分も多く[2][3]、おおよその含有割合も示されている[4]（表-1参照）。また、海岸大気中で生成される鉄錆は工業地帯などで生成される鉄錆よりも結晶化し易いことが判っている[2][3]。

結晶質錆の弾性係数はいろいろな因子の影響を受け易いが、常温の場合、金属鉄と同等かそれ以上であると予想される（例えば Fe_2O_3 で $2.71 \times 10^6 \text{ kgf/cm}^2$ [5]）。

2.2 電食実験でコンクリート中に生成される鉄錆

森川・関・奥村らは電食実験によりコンクリート中に生成される

表-1 鉄錆の種類とその性質[2][3][4]

| 化合物 | 色 調 | 密 度 (g/cm ³) | 体積 膨張率 | 鉄錆の成分(%) | |
|--------------------------------|--------|-----------------------------|-----------|--|---------------------|
| | | | | SO_4^{2-} 支配 | Cl^- 支配 |
| Fe(OH)_2 | 白～淡緑 | 3.40 | 3.7 | | |
| FeO | 黒 | 5.9 | 1.7 | | |
| Fe_3O_4 | 黒 | 5.2 | 2.1 | 0～20 | 10～85 |
| $\alpha-\text{FeOOH}$ | 褐～黄 | 3.3～4.3 | 3.8～2.9 | 30～65 | 15～80 |
| $\beta-\text{FeOOH}$ | 淡褐～白 | 3.0 | 4.2 | 0 | <30 |
| $\gamma-\text{FeOOH}$ | オレンジ | 4.1 | 3.0 | 20～30 | 0～10 |
| $\delta-\text{FeOOH}$ | 褐 | 3.95(4.32) | 3.2(2.9) | | |
| $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 赤褐～黒 | 5.2 | 2.2 | | |
| $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 褐 | 4.88 | 2.3 | | |
| 緑錆 I 緑錆 II | 緑 緑 | | | 緑錆 I の生成には Cl^- の共存が必要 緑錆 II の生成には SO_4^{2-} の共存が必要 | |
| 無定形な錆物質 (非晶質錆) | (褐) | | | 大気腐食さび層に含まれ、X線的にブロードな回折図形を与える鉄化合物。無定形オキシ水酸化鉄 $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ であると推定される。 | |

*)筆者が密度と分子量を用いて計算で求めた値

鉄錆のX線回折及びEPMA分析を行い、錆の構成成分について考察している[6]。錆成分の主成分は Fe_3O_4 (マグネオ)で $\alpha\text{-FeOOH}$ (ケイサイト)の存在が認められたとしているが、錆成分の定量化は行っていない。

吉岡・米澤は電食によりコンクリート中の鋼板を腐食させ、そのときの錆の膨張量及びコンクリートの側面から直接載荷した時の錆の応力ひずみ関係を求めた[7]。図-1はそのデータをもとに、筆者らが錆の体積膨張率と割線弾性係数の関係に書き直したものである。拘束なしの場合には吸水による影響を受けていると思われるものの、外部拘束を受けて生成した錆の体積膨張率は4~5程度で弾性係数が 1000kgf/cm^2 以上であり、載荷応力の影響をほとんど受けないことがわかる。

森永はコンクリートの中性化による鉄筋腐食を対象にした促進実験の結果に基づき、腐食生成物は鉄筋とコンクリートマトリックスの界面のみに留まらず、一部はマトリックス中の微細なポアを通してマトリックス中に拡散し、この分は膨張力に寄与しないと仮定して解析モデルに組み込んだ[8]。一方、森川・関・奥村らは塩害による鉄筋腐食を対象に、電食実験のモルタル成分に含まれる Fe_2O_3 総量の増加が認められないことから、電食実験のような腐食促進試験では空隙水中への腐食生成物の大規模な溶解・浸透現象はないと思われるとしている[6]。その理由として、コンクリート中のpHが高い場合はアノード反応により生成される Fe^{2+} が空隙水中の OH^- と結合するため、結晶化し易いことを挙げている。

2.3 既往の研究のまとめ

塩分の浸透を受けるコンクリート中ではpHが高いので、海岸大気中よりも結晶化しやすいと予想されるが、自然環境でコンクリート中に生成される鉄錆に関するデータはないのが現状である。

拘束状態で生成される鉄錆の弾性係数は比較的大きく、弾性体と仮定することが可能であると考えられる。鉄錆の弾性係数が $1000\sim2000\text{kgf/cm}^2$ 以上の場合は限界腐食量に及ぼす影響が小さい[1]ので、鉄錆の弾性係数そのものは腐食ひびわれの発生にあまり影響を及ぼさないと考えられる。

コンクリート中への錆の浸透現象に関しては、塩害による鉄筋腐食の場合、コンクリートのpHが高く、コンクリートの空隙中に拡散しようとする鉄イオンが結晶化し易い状況にあることから、考慮する必要性は少ないと考えられる。

3. コンクリート中に埋め込まれた鉄筋の錆に関する調査結果

3.1 実験方法

図-2に示す鉄筋コンクリート供試体を東京湾沿岸の干溝帯(神奈川県川崎市川崎区水江町)に5年間暴露した。表-2にコンクリートの配合条件を示す。

3.2 調査結果

(1) 錆の発生状況

表-3に腐食面積の測定結果を示す。5年次において鉄筋は全面腐食しており、横断方向の切断面には鉄筋から放射状に伸びた腐食ひびわれが観察された。また、塩化物イオン濃度は鉄筋位

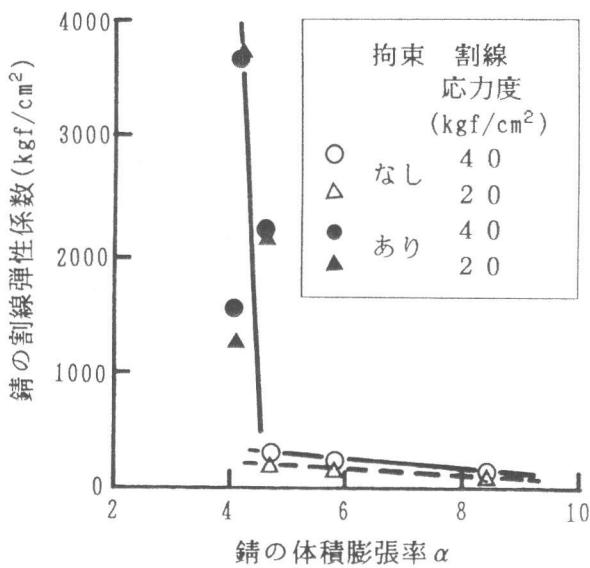


図-1 鉄錆の弾性係数と体積膨張率の関係

置で約0.4%、フェノールフタレイン法(1%エタノール溶液)による中性化試験の結果は0.0mmであった。写真-1に鉄筋を含む縦断面方向の切断面の一例として腐食の激しい部分(右)と比較的腐食の少ない部分(左)を並べて示す。

(2) 鋼のX線回折

図-3に鋳層のX線回折チャートと定量分析の結果を示す。結晶質鋳の成分は Fe_3O_4 (マグネサイト)、 $\alpha\text{-FeOOH}$ (ゲーサイト)及び $\gamma\text{-FeOOH}$ (ヒドロキサイト)の3種類で、乾湿を伴うC1環境下で存在するとされている $\beta\text{-FeOOH}$ (アガナイト)は今回検出されなかった。定量的には結晶質鋳の割合が30.4%で、同時に暴露した裸鉄筋の場合(45.0%)や既往の分析データ[9](30~70%)に比べて低かった。また、ブロードな回折图形がはっきり認められ、X線的に無定形な非晶質鋳が存在した。

(3) 鋼のEPMA分析

図-4及び写真-2に鋳層のEPMA線分析と光学顕微鏡写真の一例を示す。写真-1で、比較的層の厚い暗部は黒色でマグネサイトが主成分であり、その間の白い筋状部分は明るい褐色でゲーサイト及びヒドロキサイトが主成分であると考えられる。EPMA面分析の結果も併せて総合すると、鋳は鉄筋の表面に沿って層状に構成されておりマグネサイトや非晶質鋳の層の間にゲーサイトやヒドロキサイトが混

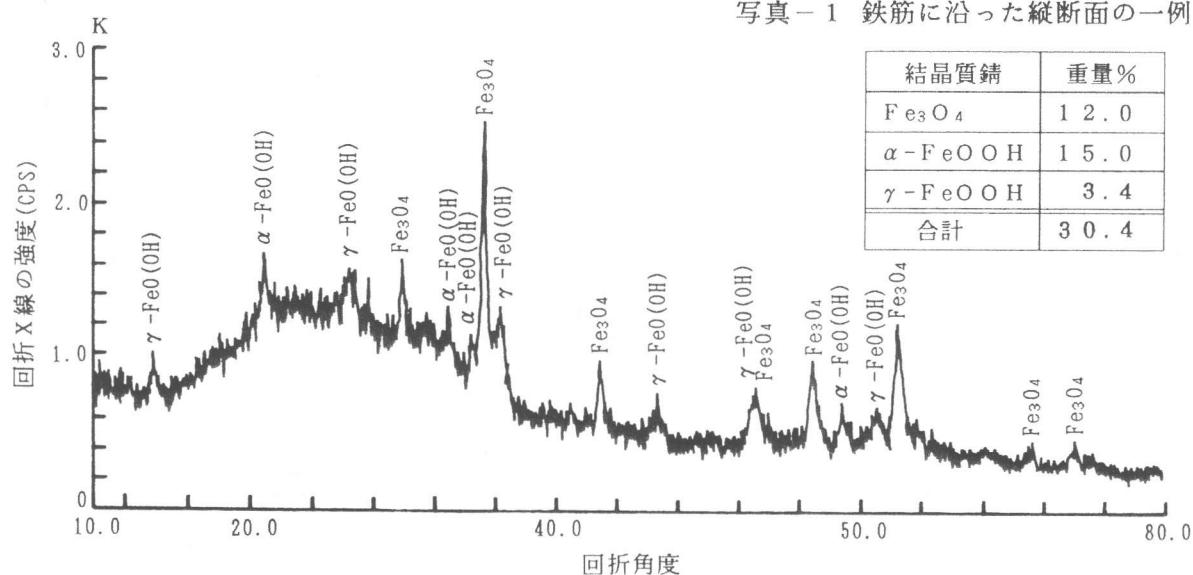


図-3 鉄鋳のX線回折チャート

-753-

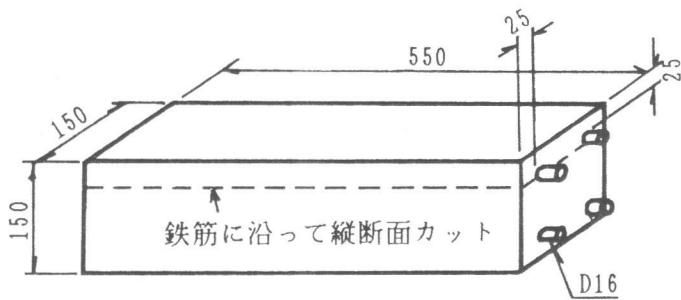


図-2 鉄筋コンクリート供試体の形状寸法

表-2 コンクリートの配合条件

| W/C | スランプ | 空気量 | G _{max} | NaCl |
|-----|------|--------|------------------|------------|
| 70% | 8 cm | 6 ± 1% | 20 mm | 細骨材重量の0.1% |

表-3 腐食面積

| 1年次 | 2年次 | 5年次 |
|-----|-----|------|
| 8% | 35% | 100% |

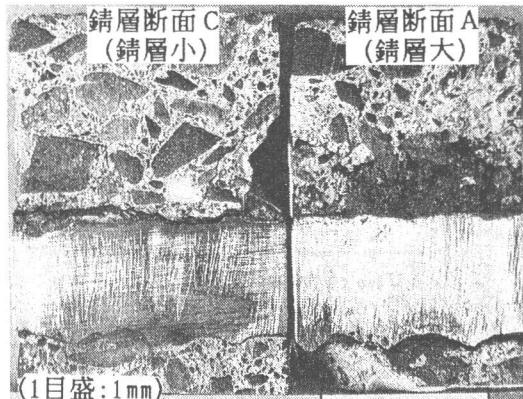


写真-1 鉄筋に沿った縦断面の一例

| 結晶質鋳 | 重量% |
|-------------------------|------|
| Fe_3O_4 | 12.0 |
| $\alpha\text{-FeOOH}$ | 15.0 |
| $\gamma\text{-FeOOH}$ | 3.4 |
| 合計 | 30.4 |

在していると推測された。また、部分的に存在する割れなどに C1 や Na など鉄層の外側から浸透・拡散した元素が集積しているが、その量は非常に少なく、C1, Na, Ca, K, S 及び Si を合計した重量で 2% 程度であった。

(4) 鉄の体積膨張率の推定

X 線回折と EPMA 分析の結果を用いて、生成された鉄の平均的な体積膨張率を推定した。まず、鉄層の構成成分を Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeO}$ 、 OH 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 及

び $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ (無定形オキシ水酸化鉄[2][3]) と仮定し、(1)式に示す連立方程式を解いて無定形オキシ水酸化鉄の含有割合を求めた。

$$\begin{aligned} \frac{3u_{\text{Fe}}}{3u_{\text{Fe}}+4u_0} a + \frac{u_{\text{Fe}}}{u_{\text{Fe}}+2u_0+u_H} (b+c+x_0) + \frac{u_{\text{Fe}}}{u_{\text{Fe}}+3u_0+3u_H} x_1 &= R_{\text{Fe}} \\ \frac{u_0}{3u_{\text{Fe}}+4u_0} a + \frac{2u_0}{u_{\text{Fe}}+2u_0+u_H} (b+c+x_0) + \frac{3u_0}{u_{\text{Fe}}+3u_0+3u_H} x_1 &= R_0 \end{aligned} \quad \dots \dots (1)$$

ここに、

a : Fe_3O_4 の含有割合 (重量%) b : $\alpha\text{-FeOOH}$ の含有割合 (重量%)

c : $\gamma\text{-FeOOH}$ の含有割合 (重量%)

x_0 、 x_1 : $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ の $x=0$ 及び $x=1$ のときの含有割合 (重量%)

u_{Fe} : 鉄の原子量 u_0 : 酸素の原子量

u_H : 水素の原子量

R_{Fe} : 鉄元素の平均的な重量%

R_0 : 酸素元素の平均的な重量%

つぎに、各鉄成分の含有割合、密度及び体積膨張率 (表-1 参照) から平均的な体積膨張率 α_{ave} を求めた。なお、無定形オキシ水酸化鉄の特性は $(\alpha, \gamma, \delta)\text{-FeOOH}$ に類似しており、特に $\delta\text{-FeOOH}$ に近いと考えられて

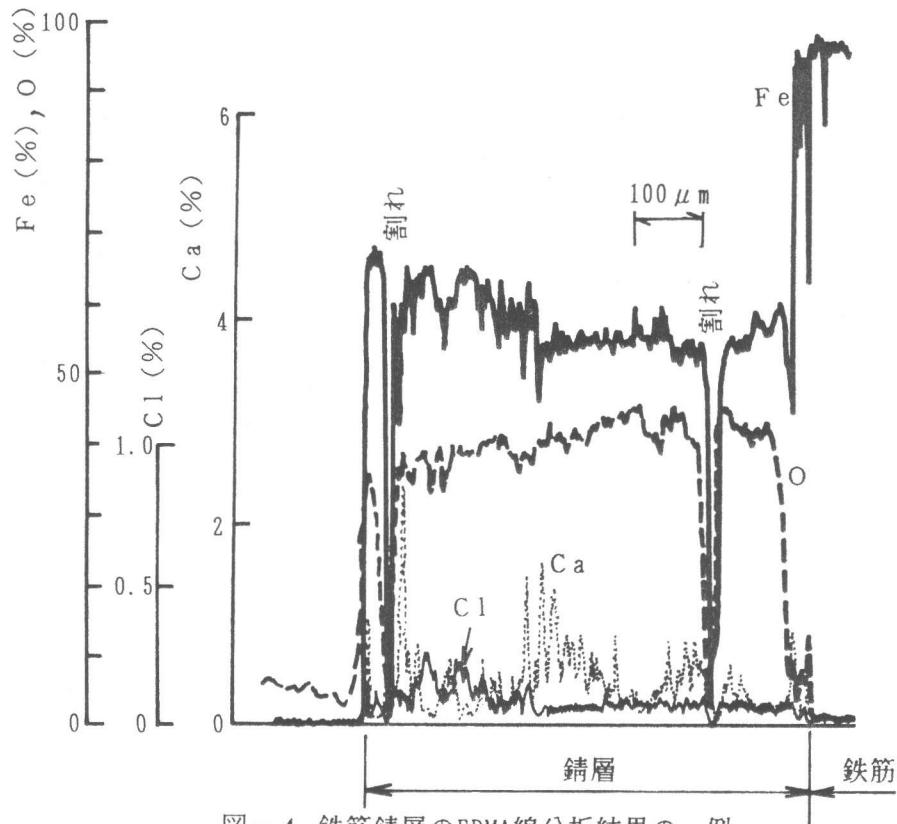


図-4 鉄筋鉄層のEPMA線分析結果の一例

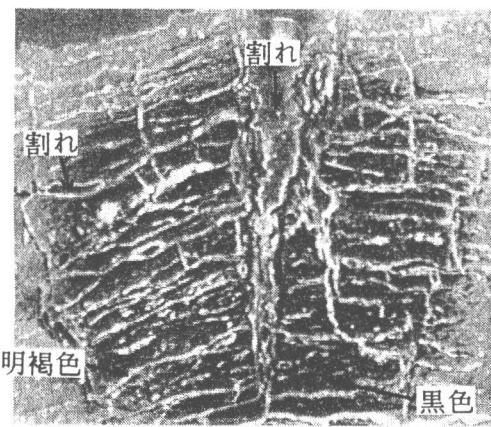


写真-2 鉄層断面の顕微鏡観察の一例

いるので、密度を4、体積膨張率を3と仮定した[10]。

(1)式により、厚い鉄層、薄い鉄層及びその中間厚さの鉄層のそれぞれの分析結果に基づいて鉄の体積膨張率を算出した結果を表-4に示す。鉄層の厚さに関係なく、体積膨張率は3.02~3.20の範囲にあった。

表-4 体積膨張率の推定値

| 鉄層断面A (鉄層大) | 鉄層断面B (鉄層中) | 鉄層断面C (鉄層小) |
|----------------|----------------|----------------|
| 3.02~3.20 | 3.04~3.20 | 3.02~3.20 |

4. 腐食ひびわれ発生限界腐食量の試算

腐食ひびわれ発生限界腐食量は、鉄筋と鉄層を弾性体、コンクリートを弾塑性体と仮定し、膨張力によって内部から伸展したひびわれがコンクリート表面に達した時のそれぞれの接触面における変位 u_{cr} 及び平均的な応力 p_{ave} の釣合を考慮して求める方法[1](図-5参照)を用いて試算した。かぶり40mm、鉄筋径20mm、コンクリートの引張強度25kgf/cm²及び弾性係数 $E_c = 3.0 \times 10^5$ kgf/cm²の条件で、コンクリートの見掛けの弾性係数を $E_c' = E_c / (1 + \phi)$ とし、 $\phi = 0$ 及び $\phi = 2$ の2ケースについて弾塑性FEM解析を実施した。この結果を鉄筋と鉄層の厚肉円筒の弾性理論式[1]に入れて限界腐食量を求め、図-6に示す鉄の体積膨張率と腐食減量の関係を得た。限界腐食量は鉄の体積膨張率が小さくなるほど大きくなり、また、 $\phi = 2$ の場合は $\phi = 0$ の場合の約2.5倍程度になった。限界腐食量は、今回推定した体積膨張率の範囲(3.0~3.2)で、 $\phi = 0$ で約2.6mg/cm²、 $\phi = 2$ で約7.2mg/cm²であった。これらは鉄層の厚さに換算するとそれぞれ10μm及び30μmであり、感覚的には非常に小さな値であると言える。

電食実験で限界腐食量を求めた既往の研究によれば、 $\phi = 25$ 丸鋼でかぶり3~7cmの時に限界腐食量が約2~10mg/cm² (ひびわれ発生までの時間は約70~80時間) [6]、鉄筋径が13mmでかぶりが4cmの時にみがき丸鋼で5~10mg/cm²程度 (ひびわれ発生までの時間は約30~60時間) [11]の値が報告されている。これらの電食実験の諸条件は今回の解析条件とは多少異なるものの、限界腐食量のオーダーは今回の解析値と一致していた。

5. まとめ

海岸干満帯に暴露した鉄筋コンクリート供試体中の鉄の調査結果とともに、鉄の体積膨張率を推定し、限界腐食量の試算を行なった。検討結果をまとめると以下のとおりである。
①コンクリート中に生成される鉄のX線回折による成分分析の結果、結晶質鉄の構成成分は Fe_3O_4 (マグネサイト)、 $\alpha-FeOOH$ (α -サイト) 及び $\gamma-FeOOH$ (γ -ヒドロキサイト) の3種類で、結晶化率は30.4%であった。また、残

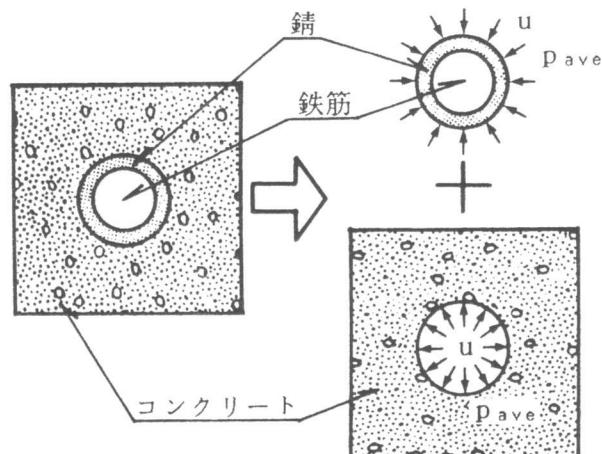


図-5 限界腐食量算定モデル

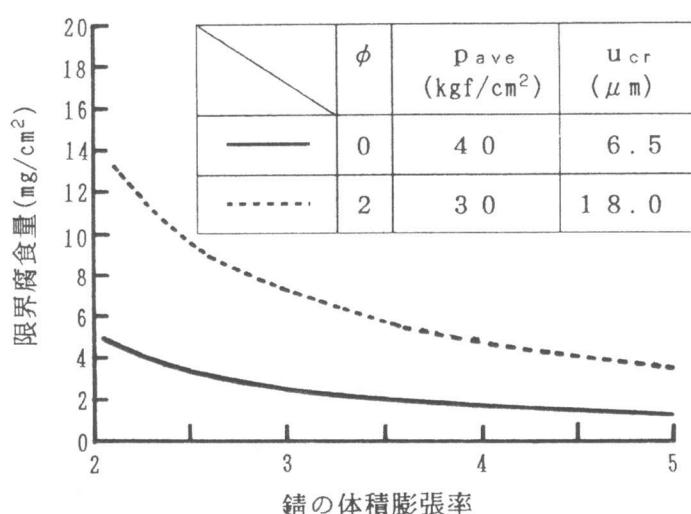


図-6 鉄の体積膨張率と限界腐食量の関係

部は大部分が非晶質鉄と考えられる。

②鉄層のEPMA分析や光学顕微鏡写真から、鉄は鉄筋の表面に沿って層状に構成されておりマグネシウムや非晶質鉄の層の間にゲーサイトやビドキサイトが介在していると推測された。また、部分的に存在する割れなどにC1やNaなど鉄層の外側から浸透・拡散した元素が集積しているが、その量は非常に少なく、C1、Na、Ca、K、S及びSiを合計した重量で2%程度であった。

③X線回折とEPMA分析結果を用いて、コンクリート中に生成された鉄鉄の平均的な体積膨張率を推定し、3.02～3.20の値を得た。

④限界腐食量の試算に当たってはコンクリートのクリープによる見掛けの弾性係数の低下を考慮して、クリープ係数2の場合とクリープを考慮しない場合の2ケースを比較した。 $\phi=2$ の場合の限界腐食量は $\phi=0$ の場合の約2.5倍程度になり、今回推定した体積膨張率の範囲では、 $\phi=0$ で約2.6mg/cm²、 $\phi=2$ で約7.2mg/cm²であった。この値は既往の電食実験による限界腐食量の測定値と同程度であった。

6. おわりに

解析的に得られた限界腐食量の値は非常に小さい値となったが、実際の自然環境における限界腐食量がこの程度であるとはにわかに信じ難い。鉄鉄のコンクリート中への浸透拡散現象の可能性や限界腐食量に及ぼすコンクリートのクリープ変形の影響等今後さらに検討していくきたいと考えている。

暴露試験に当たっては昭和シェル石油(株)及び東亜石油(株)の関係各位に御協力を戴きました。また、鉄鉄の分析及び評価に当たっては室蘭工業大学の三沢俊平教授及び(株)コベルコ科研の藤原和雄博士、諸岡鍊平氏に多大の御助言を戴きました。これらの方々のご好意に深謝いたします。

[参考文献]

- 1)須田久美子、本橋賢一、MISRA Sudhir：鉄筋の腐食生成物の物理的性質が腐食ひびわれ発生限界腐食量に及ぼす影響、土木学会年次学術講演会、第45回、第V部門、pp. 520-521、1990.9
- 2)三沢俊平：さびの腐食科学、防食技術、Vol. 37、No. 8、pp. 501-506、1988.8
- 3)三沢俊平：鉄鉄の生成機構、大気腐食と試験法、日本材料学会、腐食防食部門委員会、165.1、pp. 1-16、1991
- 4)岡本剛、井上勝也：新版 腐食と防食、日本化学会編産業化学シリーズ、大日本図書、p. 95
- 5)本間禎一：酸化皮膜の機械的性質と金属の酸化、防食技術、Vol. 25、No. 4、pp. 251-265、1976.4
- 6)森川雅行、関博、奥村隆：鉄筋の腐食膨張によるひびわれの発生機構に関する基礎的研究、土木学会論文集、第378号、V-6、pp. 97-105、1987.2
- 7)吉岡保彦、米澤敏男：鉄筋の腐食生成物の力学的特性に関する基礎的な検討、土木学会年次学術講演会、第37回、第V部門、pp. 271-272、1982.10
- 8)森永繁：鉄筋の腐食速度に基づいた鉄筋コンクリート建築物の寿命予測に関する研究、東京大学博士論文、5章のp. 41及びp. 67、1996.11
- 9)飯島保雄、松島巖：鉄鋼のさびと環境因子、防錆管理、Vol. 16、No. 1、pp. 7-13、1972.1
- 10)三沢俊平教授（室蘭工業大学）による personal suggestion.
- 11)武若耕司・松本進：コンクリート中の鉄筋腐食がRC部材の力学的性状に及ぼす影響、コンクリート工学年次講演会論文集、第6回、pp. 177-180、1984