コンクリート中における鋼材の腐食生成物の生成プロセス

京都大学　正会員　○高谷　哲　　学生会員　　西澤　彩
住友大阪セメント　正会員　中村　士郎　　正会員　　山本　貴士　　フェロー　宮川　豊章

1. 研究目的

鉄の腐食生成物には酸化鉄や水酸化鉄，オキシ水酸化鉄など 20 種類以上の存在が確認されている[1)2)3)]が，コンクリート中における腐食生成物そのものに関する検討は少ない．そこで，本研究では，様々な環境下においてコンクリート中で生成する腐食生成物の分析を行い，コンクリート中における腐食生成物の生成プロセスの推定を行うこととする．

2. 実験概要

本研究で分析した試料は以下通りとする．分析は粉末 X 線回折により行った．

1) 実構造物

対象構造物は，内陸部に位置する建設後約 40 年を経過した RC ラーメン高架橋床版部で，鉄筋腐食による劣化のため，2012 年に断面修復工法による補修を実施している．2012 年に行った調査では，約 2.2kg/m^3 の内在塩化物イオンがあることや，中性化残りが約 9mm になっていることが確認されている．試料採取後，密閉容器に保存し，24 時間以内に分析を行った．

2) 暴露試験

三重県の漁港の防波堤に 26 年間自然暴露[4)]された供試体を解体し，鉄筋の長軸方向中央部付近から分析試料を採取した．試料採取後，1 時間以内に分析を行った．なお，本論文では，供試体名として暴露試験における据付番号を用いている．

3) 促進試験

促進供試体は，100×100×400mm のモルタル角柱供試体で，かぶり 20mm の位置に D19 鉄筋を 1 本配置した．W/C=60%で，早強ポルトランドセメント，骨材には砂岩を使用している．練混ぜ時に，塩化物イオン 6.0kg/m^3 を混入した．14 日間の水中養生後，乾湿繰り返し環境下（5 日間の湿潤；40℃，90%RH，2 日間の乾燥；20℃，40%RH）で腐食の促進を行った．腐食促進を開始してから約 200 日後に約 0.1mm のひび割れが確認されたため，供試体を解体し，分析試料を採取した後，1 時間以内に分析を行った．

4) 電食試験

電食供試体は，促進試験体と同様の供試体で，かぶり面を上にした供試体を 3%の NaCl 水溶液に浸せきし，かぶり面に NaCl 水溶液に浸した脱脂綿と銅板を設置した後，鉄筋を陽極，銅板を陰極として行った．本研究で分析を行った実構造物で中性化が進行していたため，中性化の影響を検討するために，中性化深さ 0mm（EC-0），中性化深さ 10mm（EC-10），中性化深さ 20mm(EC-20)の 3 種類の供試体について分析を行った．

3. 実験結果および考察

腐食生成物の分析結果を**表-1** に示す．また，試料を採取した位置でのひび割れ幅も合わせて示している．表を見ると，Goethite(α-FeOOH)や Magnetite(Fe_3O_4)はすべての試料で生成が確認されており，どのような環境下でも生成する腐食生成物であることが分かる．また，Akaganeite(β-FeOOH)や Lepidocrocite(γ-FeOOH)は，ひび割れ幅が 0.2mm 以下の試料では生成が確認されなかったが，ひび割れ幅の大きな試料では生成が確認された．このことから，コンクリート中では pH が高いため，通常は生成しないが，ひび割れ幅が大きくなるにつれて，外部環境の影響を受けて生成するようになると考えられる．実構造物のひび割れが生じていない

キーワード　鋼材腐食，腐食環境，腐食生成物，生成プロセス
連絡先　〒615-8540　京都市西京区京都大学桂 C1-454　構造材料学研究室　TEL 075-383-3173

表-1 腐食生成物の分析結果

分析試料		腐食生成物						ひび割れ幅 (mm)
		α-FeOOH	β-FeOOH	γ-FeOOH	Fe_3O_4	$CaFeClO_2$	$FeCl_{2-x}(OH)_{12+x}$	
実構造物		○	○	○	○			―
暴露	77海側	○		○	○			0.15~4.6
	77陸側	○			○			―
	大7	○	○	○	○			0.25~0.95
	大28	○	○	○	○			0.1~0.5
	大33	○		△	○			0.1～0.2
促進		○			○	○	○	0.1
電食	EC-0	○	○	△	○	○	○	0.5
	EC-10	○			○	○	○	0.1～0.15
	EC-20	○			○	○	○	0.05

箇所から採取した試料では，Akaganeite や Lepidocrocite の生成が確認されたが，中性化 20mm の供試体でも生成が確認されなかったことから，これは中性化の影響ではなく，採取してから分析するまでの時間が長かったために，採取後に腐食生成物が変化した可能性があると考えられる．試料採取から腐食生成物が変化するまでの時間については今後さらに検討する必要がある．塩化酸化鉄(III)カルシウム($CaFeClO_2$)および塩化水酸化鉄($FeCl_{2-x}(OH)_{12+x}$)は，促進試験体および電食試験体でのみ生成が確認されている．生成条件が一致しており，塩化水酸化鉄の化学式を見ると II 価と III 価の水酸化鉄の複合体になっていることから，塩化水酸化鉄は水酸化鉄同様に非晶質であり，塩化酸化鉄(III)カルシウムの中間生成物であると考えられる．促進試験および電食試験では，鉄の溶解速度が大きく，その後の酸化速度が遅いと考えられるため，細孔溶液中に溶け込んでいた塩化物イオンやカルシウムイオンが未酸化の水酸化鉄中に取り込まれて，その後の酸化により塩化酸化鉄(III)カルシウムや塩化水酸化鉄が生成したと考えられる．これらを元にコンクリート中における腐食生成物の反応プロセスをまとめると図-1 のように表されると考えられる．

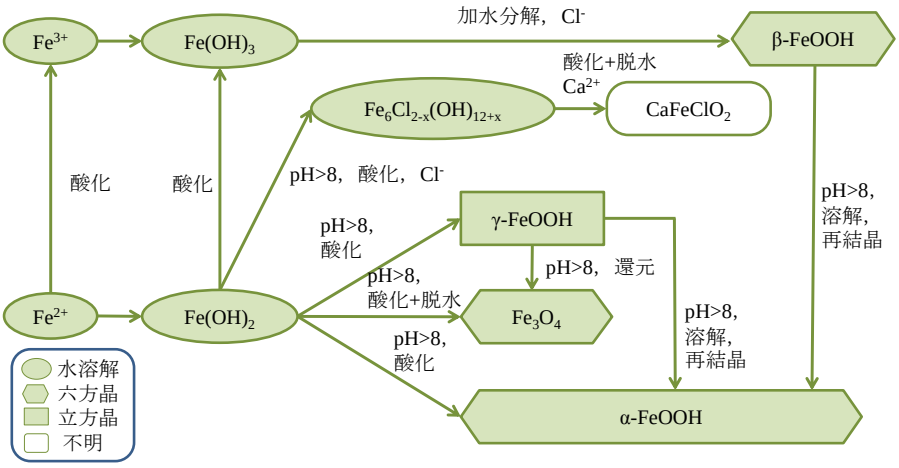

図-1 コンクリート中における腐食生成物の生成プロセス

4. 結論

コンクリート中では pH が高いため，Akaganeite や Lepidocrocite は生成しないが，ひび割れ幅が大きくなると外部環境の影響を受けて生成するようになる．また，塩化酸化鉄(III)カルシウムや塩化水酸化鉄は，腐食速度が大きい環境下で生成する可能性のある腐食生成物であると考えられる．

参考文献

1) 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.
2) 三沢俊平：鉄さび生成の現状と未解明点，防食技術，32，pp.657-667，1983.
3) Cornell, R. M. and Schwertmann, U.：The Iron Oxides, VHC, 1996.
4) 鈴木宏信，疋田奈緒也，高木宣章，児島孝之：14 年間海洋環境下に暴露した鉄筋コンクリート供試体の耐久性，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.719-724，2003.