

腐食進行過程で生成する保護性さびの微細構造

京都大学 学生会員 ○吉川 昂博 京都大学 正会員 高谷 哲 京都大学 正会員 山本 貴士
株式会社島津テクノロジー 非会員 羽村 陽平 京都大学 正会員 高橋 良和

1. はじめに

コンクリート中の鉄筋が腐食すると、かぶりの剥落や構造耐荷力の低下につながる危険性があり、適切な腐食抑制対策が求められる。しかし、腐食のメカニズムには不明な点も多く、メカニズムに基づく効果的な抑制対策は確立されていないのが現状である。最近の研究により、水が腐食の進行に与える影響が大きいことが分かってきている¹⁾。特に乾湿繰返し環境では乾燥時に生成した γ -FeOOH が湿潤時に Fe_3O_4 に還元され、その際に鉄を酸化するために腐食の進行速度が大きいことが多い。一方で、高谷らは、乾湿繰返しによる腐食が進行する過程で結晶性の良い緻密な Fe_3O_4 層が素地表面に形成する可能性があることを報告し、このさび層が高い耐食性を有していることから保護性さびであるとしている²⁾。本研究ではその鉄筋が耐食性を示す要因の解明および生成環境を明らかにするためにラマン分光分析およびSPM分析を行った。

2. 電子顕微鏡(SEM)による観察

本研究では、軍艦島において採取された、鋼素地表面に保護性が生成していると考えられる鉄筋を試料として用いた。鉄筋を切断して断面を出した後、イオンミリングによる研磨を行った。試料の断面を図1に示す。図中の四角で囲っている範囲がさび層部分である。さび層の電子顕微鏡像を図2に示す。図を見ると、内層が外層に比べて凹凸が少なく滑らかな面であることが分かる。これは、イオンミリングによる断面出しの際に、結晶性が高く硬い内層は一樣に削れるのに対し、結晶性の低い外層は脆く、不均一に削れるからと考えられる。

3. ラマン分光分析

内層と外層の違いを検討するために、図2中の枠囲いの範囲でラマン分光法によるマッピング分析

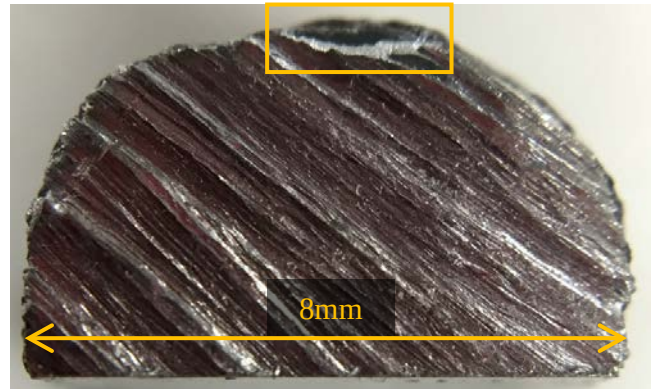


図1 試料の断面

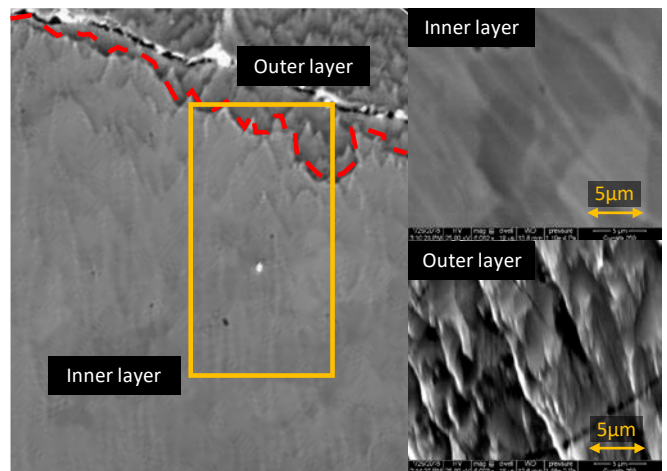


図2 電子顕微鏡像

を行った。ラマン分光法は、ラマン散乱光と呼ばれるレーザー光の散乱光を観測し、その照射光に対する波数(波長の逆数)変化が物質の結合の励起にかかるエネルギーに比例することを利用して、結合の同定を行う分光分析手法である。尚、ラマン分光法が鉄腐食生成物の区別および結晶性の評価に適用できることは高谷らの研究¹⁾²⁾および齊藤らの研究³⁾によって示されている。ラマン分光分析の結果を図3に示す。ラマンマッピング測定の結果、内層側と外層側でスペクトルの傾向が大きく異なったため、矢印が指す内層と外層それぞれの代表値のラマンスペクトルを用いて赤と青で二値化して示している。ラマンスペクトルは横軸にラマンシフト(波数の変

キーワード 保護性さび, ラマン分光分析, SEM, SPM

連絡先 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1-458 TEL : 075-383-3176 FAX : 075-383-3177

化量), 縦軸に観測量を取る. 外層部分において観測されるピークは 660cm^{-1} と通常の Fe_3O_4 のピークであったのに対し, 内層部分のピークは 810cm^{-1} と, 内層に比べ 150cm^{-1} 程度波数が大きくなる方向にピークシフトしていることが分かった. 波数が大きくなる方向にピークがシフトするということは, 結晶の結合の励起にかかるエネルギーが大きくなっていることを意味している. 結晶の結合エネルギーは, 結晶間距離の2乗に反比例するため, 内層の方が外層に比べて結晶間距離が近く, 緻密な構造になっていると考えられる. 高谷らは, 保護性さびの生成メカニズムとして緻密でない Fe_3O_4 の結晶の組換えにより, 結晶性の良い Fe_3O_4 が形成したとの仮説を発表しているが, $100\mu\text{m}$ 以上の厚みで結晶質の均質な層が形成していることを考えると, 結晶の組換えによって形成した可能性は高いと考えられる.

4. 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による観察

Fe_3O_4 の結晶性の違いをさらに検証するために, SPMの原子間力顕微鏡モード (AFM) および磁気力顕微鏡モード (MFM) により内層と外層の比較を行った. ラマン分光分析を行ったのと同じ視野に対して, AFM, および MFM によるマッピング測定を行った結果を図4に示す. AFMは表面の形状を, MFMは表面の磁気力の強さを表しており, 図中 a) における白黒は高さの高低に対応し, b) において赤青は磁気力の強弱に対応している. AFMの結果から, 表層部分に比べて内層部分の試料表面の凹凸がなだらかなであることがわかる. SEMの観測結果より, それぞれ外層と内層にあたると考えられる. これに MFMの結果を加えて考慮すると, 内層部分の磁気力が外層に比べて高いことが分かる.

5. 結論

軍艦島の鉄筋に生成していた保護性さびの微細構造を検討した結果, 外層は通常の Fe_3O_4 により形成されていたが, 内層は緻密で結晶性の高い Fe_3O_4 により形成されていることが分かった. この内層が保護性さびの高い耐食性の要因と考えられる.

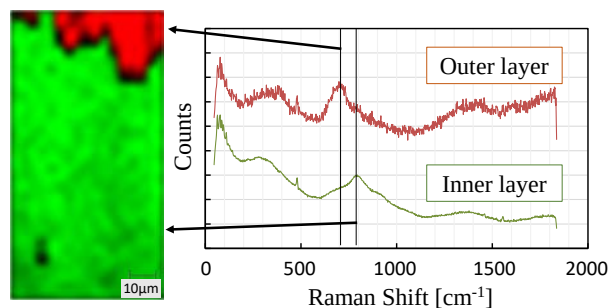


図3 ラマンマッピングの結果

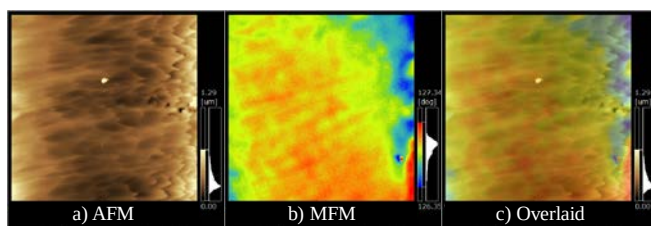


図4 AFM および MFM マッピングの結果

謝辞

本研究を行うにあたり, 長崎市の栗脇善朗氏には軍艦島上陸に際してご協力を, 大阪産業技術研究所の左藤眞市氏, 佐谷真那実氏には試料の加工などご協力いただきました. ここにお礼申し上げます.

参考文献

- 1) 高谷哲, 奥野翔矢, 本田正和, 川上圭司, 佐藤眞市, 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, 2017.
- 2) 高谷哲, 羽村陽平, 土井康太郎, 佐藤眞市, 野口貴文: 軍艦島(端島)における鉄筋腐食の進展メカニズム, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.17, 2017.
- 3) 齊藤亮介, 高谷哲, 西村徹也, 羽村陽平: 実構造物から採取した鉄さびのラマン分光法による生成物評価, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.17, 2017.