

京都大学 学生会員 ○宇野 祐司

住友大阪セメント(株) 正会員 中村 士郎 京都大学 正会員 高谷 哲

京都大学 正会員 山本 貴士 フェロー会員 宮川 豊章

## 1. 研究目的

腐食ひび割れの発生は構造物の維持管理上の一種の限界状態と考えることができる。RC 構造物の腐食に関する研究はこれまで数多く行われてきているが、PC 構造物の腐食に関してはあまり研究が進んでいないのが現状である。そこで本研究では、PC 鋼棒と PC 鋼より線に対して緊張力の有無と 4 つの腐食環境を要因としてさびを生成させた後にさび成分を分析し、さび成分の構成に与えるこれらの要因の影響を検討することとした。

## 2. 実験概要

本実験では PC 鋼棒として直径 9.2mm の SBPR930/1080 を、PC 鋼より線として 7 本より 12.7mm の SWPR7BL をグラインダーで表面を研磨した後に使用した。全体の半数の要因に、各鋼材の最大引張荷重  $P_u$  の 70% の緊張力を導入した。そのため、 $P_u=71.8\text{kN}$  の鋼

表1 配合表

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )				
		W	C	S	G	AE 減水剤
62.0	51.0	179	288	916	892	0.72

棒に導入した引張力は 50.3kN、 $P_u=183\text{kN}$  のより線に導入した引張力は 128kN となった。2 種類の鋼材と緊張力の有無の計 4 要因それぞれに、4 種類の腐食方法(乾湿繰返し、塩水散布、鋼材単体の電食試験、コンクリート埋設鋼材の電食試験)を実施することでさびを発生させた。すべての要因で、腐食区間は 350mm に統一した。コンクリート埋設鋼材の電食試験に用いたコンクリートの配合を表 1 に示す。

乾湿繰返し試験は鋼材を高温多湿環境(40℃, 95%RH)に 5 日間存置し、次いで室温環境(20℃, 40%RH)に 2 日間存置することで実施した。これを 3 週間続けることで乾燥状態と湿潤状態の繰返しを行った。塩水散布試験は 20℃, 40%RH の恒温室に存置した鉄筋に、3%NaCl 水溶液を一日に 2 度全体的に散布することを 3 週間続けることでさびを生成させた。鋼材単体の電食試験は、直流電源装置の陽極につないだ鉄筋と陰極につないだ銅板を 3%NaCl 水溶液中に離して置き、1.22mA/cm<sup>2</sup> の電流密度を 24 時間供給することで行った。コンクリート埋設鋼材の電食試験では、直流電源装置の陽極に埋設鋼材につながっているリード線を、陰極に銅板をつなぎ、供試体と銅板を 3%NaCl 水溶液に浸漬した後、1.22mA/cm<sup>2</sup> の電流密度を 24 時間供給して行った。

各腐食試験終了後、鋼材表面に生成したさびを削り取り、粉末 X 線回折装置によりさび成分の分析を行った。

## 3. 実験結果および考察

各鉄さび試料の X 線回折分析から得られた結晶質成分の推定結果を表 2 に示す。鉱物名の右の○印はその鉱物が含まれていると推定される要因であることを示している。△印は X 線回折チャートにおけるその鉱物の回折ピークが非常に小さいため、その成分が実際には含まれていないか含まれているとしてもごく少量である要因であることを示している。

乾湿繰返し試験の結果をみると、Goethite と Lepidocrocite, Magnetite の 3 種類のさびがすべての要因で検出されている。今回の X 線分析では各さび成分の定量分析はできなかったが、X 線回折図の各さび成分のピーク高さの比を比べることで生成しやすいさびはある程度推測することができた。その結果、乾湿繰返し環境において Magnetite と Lepidocrocite は通常は無緊張の鋼材において生成される比率が大きく、緊張鋼材においては Goethite の比率が大きくなることが分かった。

表2 X線回折チャートから得られた結晶質成分の推定結果

鋼材の種類	鋼棒		より線		鋼棒		より線		鋼棒		より線		鋼棒		より線		
	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有	
緊張力																	
腐食方法	乾湿繰返し				塩水散布				電食				コンクリート中				
鉱物名																	
Fe / 鉄			○			○				○		○			○	○	○
α-FeOOH / Goethite	○	○	○	○	△	△	△	△	○		○						
β-FeOOH / Akaganeite					○	○	○	○									
γ-FeOOH / Lepidocrocite	○	○	○	○	○		○	○				○				○	○
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Magnetite	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Fe(OH) <sub>2</sub> / 水酸化鉄(II)										○	○						
Green Rust I										○		○	○				

塩水散布試験の結果を見ると、ほぼすべての要因で Goethite, Akaganeite, Lepidocrocite, Magnetite が生成していた。Akaganeite の生成には、塩化物イオンの存在下で十分な酸素の供給が必要であることが分かっている<sup>1)</sup>が、本実験に関しても同様に Akaganeite が生成する結果となった。

鋼材単体への電食試験において Goethite は無緊張の鋼材に生成したが、緊張鋼材には生成しなかった。Goethite は既往の研究<sup>2)</sup>に示すように通常の気温、気圧下の水溶液中で結晶化すれば他のさびには変態しない。そのため、鋼材を緊張して電食試験を行った要因では Goethite はまだ酸化が進んでおらず、Goethite が生成する前の段階であった可能性がある。緊張した鋼材に電食試験を行ったこれら2要因の回折図形には、X線的にブロードな範囲が特に広く見られた。このブロードな範囲はX線で捉えられない非晶質さびの存在を示唆しており、まだ結晶化する前の段階の水溶解の状態の鉄系化合物である。すなわち、まだ非晶質さびの多いこの2要因ではまだ結晶化・構造変態が十分に進んでおらず、Goethite が生成していないと考えられる。反対に、緊張していない要因の回折図形ではブロードな範囲は小さくなっており結晶化・構造変態が進んでいるため、Goethite が検出されたと考えられる。また、水酸化鉄(II)と Green Rust I が電食試験のいくつかの要因で検出されたことは、さびの結晶化・構造変態が十分に進んでいないことを裏付けている。これらのさびは一般に初期さびとして生成し、酸素が供給されることでオキシ水酸化鉄(FeOOH)などに変化していく<sup>2)</sup>。そのため、これら初期さびが存在している要因では十分に酸化されておらず、さびの結晶化・構造変態が進んでいないと言える。

これまでの研究<sup>1)</sup>で、コンクリート中の電食試験では Lepidocrocite は検出されなかったという結果が得られている。しかし、Lepidocrocite がコンクリート中のより線において緊張力の有無に関わらず生成した。この理由は明確ではないが、鋼より線のより合わせ部がセメントペーストで埋まらずに空隙が発生しており、その空隙部に Lepidocrocite が生成した可能性も考えられる。このことから、コンクリート中においても鋼材周りに空隙が残っている場合、コンクリート中では発生しにくいさびも生成する可能性があると考えられる。

#### 4. 結論

- 1) 乾湿繰返し環境では鋼材の種類に関係なく、Magnetite, Lepidocrocite, Goethite の3種のさびが生成された。また、緊張鋼材では Goethite が、無緊張鋼材では Magnetite と Lepidocrocite が多く生成すると考えられる。
- 2) XRD チャートに非晶質さびとみられるブロードな図形が見られるときは、同時に水酸化鉄(II)や Green Rust I といった初期さびが含まれていることが多く、これが酸化などによって結晶化・構造変態を起こすことで Lepidocrocite や Goethite といったさびへと変化していくと考えられる。
- 3) コンクリート中においても鋼材周りに空隙が残っている場合、コンクリート中では発生しにくいと考えられる Lepidocrocite などのさびも生成する可能性があると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 宇野祐司, 中村士郎, 高谷哲, 山本貴士, 宮川豊章: 環境の違いが鉄さびの生成プロセスに与える影響に関する一考察, 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.11, pp.105-110, 2011
- 2) R. M. Cornell, U. Schwertmann: The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, 1996, VCH