

第V部門

ラマン分光法に基づくコンクリート中鉄筋の腐食環境評価

京都大学 学生会員 ○川上 圭司 京都大学 正会員 高谷 哲
 (株)島津テクノリサーチ株式会社 非会員 羽村 陽平 京都大学 正会員 山本 貴士

1. 研究目的

現在、鉄の腐食生成物は 20 種類程度確認されているが、環境条件等の外部情報からコンクリート内部に生じる鉄の腐食生成物を推定するのは難しいのが現状である。そこで本研究では、ラマン分光法により実構造物中の鉄筋に生じる腐食生成物の分析を行い、鉄筋周辺の腐食環境の評価を行うこととした。

2. 腐食生成物の分析

2.1 腐食生成物

ここでは本論分で取り扱う腐食生成物の主な特徴を簡単に述べる。

(1) Fe_3O_4 (Magnetite)

特にアルカリ環境で生成しやすく、鋼材表面に緻密に生成した場合は不動態皮膜として働くが、Cl⁻の存在または pH の低下により安定性が損なわれ黒さびとして析出する。鋼材表面に水膜程度の厚さの水が存在する場合、水膜が酸素の拡散抵抗となり酸欠状態になり、 Fe_3O_4 が生成しやすくなる¹⁾。

(2) $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethite)

アルカリ環境下では主に Fe_3O_4 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が水に溶解し非晶質オキシ水酸化鉄を経由して生成する。これは Aging と呼ばれ、溶解、再結晶にある程度時間を要する²⁾。一度生成したら容易には変化しない。

(3) $\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganeite)

Cl⁻存在下でのみ GreenRust(I)を経て生成する腐食生成物で中性～酸性環境で生成しやすい。

(4) $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocite)

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ から GreenRust(I)を経て、もしくは Fe_3O_4 の酸化により生成する。pH11 以下で生成しやすくなり、その生成量は Cl⁻量により増加する¹⁾。

2.2 分析試料

分析試料は 9 現場で採取し、11 試料の測定を行った。表 1 にその特徴を簡単にまとめる。

表 1 分析試料一覧

試料番号	採取現場	採取箇所	経過年数
1	A橋	橋脚下部	30年
海岸距離1km. 凍結防止剤散布. 全体に赤さび.			
2	B橋	床版端部	40年
凍結防止剤散布. 部分的に赤さび. 漏水あり.			
3	B橋	床版端部	40年
凍結防止剤散布. 部分的に赤さび. 孔食あり.			
4	C橋	床版側面	80年
薄い黒さびの層の間に赤さびが混在. (=層状さび)			
5	D橋	橋脚下部	40年
層状さびあり. 地面から20~30cmが腐食.			
6	E橋	橋脚下部	30年
全体に黒さびと赤さび. 地面から20~30cmが腐食.			
7	F橋	橋脚下部	40年
塗料により防錆経験あり. 全体に赤み.			
8	G橋	高欄	30年
層状さびあり. 風雨や太陽光の影響受けやすい.			
9	H橋	床版中央	40年
凍結防止剤若干散布. 赤さび多め.			
10	H橋	床版端部	40年
凍結防止剤若干散布. 黒さび多め. 漏水あり.			
11	I橋	床版中央	30年
沓まわり. 凍結防止剤散布. 層状さびあり.			

3. 分析結果

各分析試料においてラマン分光法により多変量解析を行った結果を表 2 に示す。これの結果や見た目などから大きく以下に示す腐食環境に分類した。

(1) 乾燥環境 (分析試料 1,3,7)

$\alpha\text{-FeOOH}$ が存在しないため、水の影響をあまり受けていないと考えられる。空気酸化の状態に近くなるため $\gamma\text{-FeOOH}$ が多量に生成している。

(2) 乾湿繰返し環境

見た目に層状さびの存在が確認される。層状さびは図 1 に示すメカニズムにより生成すると考えられるため、層状さびは腐食の主原因が乾湿の繰返しによるものと見なせる。

また $\alpha\text{-FeOOH}$ の存在の有無により短周期 (分析試料 10) と長周期 (分析試料 4,5,8,9,11) のものに分けられ、長周期の場合は例えば雨季と乾季のように比較

的長いスパンの乾湿の繰返しにより腐食が進行したと考えられる。

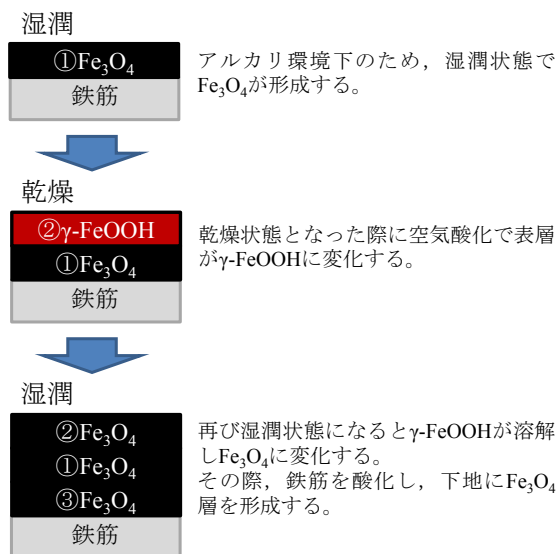


図1 層状さび形成のメカニズム

(4) 湿潤環境

以上のどれにも該当しない場合、湿潤環境であると考えられる。湿潤環境は以下の2つに分けられる。

(a) 黒さび環境（分析試料6）

α-FeOOHが存在し、かつFe₃O₄が多く生成している環境である。湿潤状態で生成したFe₃O₄が水に溶解することでα-FeOOHに変化し混在する。その後、乾燥することでFe₃O₄表面がβ-FeOOHやγ-FeOOHに変化し空隙を埋め、緻密な構造となることで腐食の進行が抑制されるものと考えられる。

(b) 赤さび環境（分析試料2）

α-FeOOHが存在し、かつγ-FeOOHが多く生成している環境である。ブリーディング等の影響により鉄筋-コンクリート界面に空隙が生じ、バルク水中に近い状態になったと考えられる。

4. 結論

以下に本研究で得られた主な結論を示す。

(1) 腐食環境は大きく「乾燥環境」「乾湿繰返し環境」「湿潤環境」に分けることができる。「乾湿繰返し環境」についてはα-FeOOHの存在の有無により、「湿潤環境」についてはFe₃O₄とγ-FeOOHの多寡によりさらに分別することができる。

(2) α-FeOOHが生成している場合には、水がある程度の期間連続して存在している可能性が高く、水の影

表2 各分析試料の多変量解析結果

	分析試料1	分析試料2	分析試料3	分析試料4
Fe ₃ O ₄	23.8	12.2	33.4	33.0
α-FeOOH	0.0	24.9	0.0	65.0
β-FeOOH	4.9	0.0	4.7	0.0
γ-FeOOH	71.3	62.9	61.9	2.0
	分析試料5	分析試料6	分析試料7	分析試料8
Fe ₃ O ₄	34.5	37.3	0.6	27.6
α-FeOOH	34.8	19.5	0.0	59.0
β-FeOOH	12.6	30.6	0.0	2.5
γ-FeOOH	16.1	12.7	99.4	10.9
	分析試料9	分析試料10	分析試料11	
Fe ₃ O ₄	37.9	60.9	32.6	
α-FeOOH	57.4	0.0	26.5	
β-FeOOH	1.5	11.9	34.5	
γ-FeOOH	3.2	27.3	6.4	(%)

表3 分析試料の腐食環境一覧

分析試料1	分析試料2	分析試料3
塩害（乾燥） 地盤水が影響の可能性	塩害（湿潤）	塩害（乾燥）
分析試料4	分析試料5	分析試料6
乾湿（α） 周期がかなり長い	乾湿（α）→塩害 地盤水が影響の可能性	塩害（湿潤） 地盤水が影響の可能性
分析試料7	分析試料8	分析試料9
乾燥	乾湿（α）→塩害	乾湿（α）→塩害
分析試料10	分析試料11	乾湿（α）= α-FeOOHが生成する 程度長い周期の乾湿繰返し
乾湿→塩害	塩害（乾湿（α））	

響を大きく受けているものと考えられる。

(3) Fe₃O₄による層状さびが生成している場合には、乾湿繰返しによる腐食の可能性が高い。

(4) β-FeOOHが生成している場合には鋼材周囲のpHが低下している可能性が高い。その要因として、腐食反応に伴うpHの低下や酸性雨の影響、橋脚下部の場合には低pHの地盤水の吸い上げなどが考えられる。またCl⁻の影響も大きいと考えられ、地盤水にCl⁻が含まれている可能性や凍結防止剤、海岸部ならば潮風の影響などが考えられる。

5. 参考文献

- 1) 奥野翔也ら：鉄腐食生成物の環境依存性に関する基礎的研究，物理化学的解釈に基づく電気化学的計測手法の体系化に関するシンポジウム論文集，pp361-366，2015
- 2) 三澤俊平：鉄鋼腐食科学の温故知新，材料と環境，Vol50，pp.538-545，2001