

第 V 部門

保護性さびの生成条件に関する基礎的研究

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リサーチ 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⁾。保護性さびの生成条件を明らかにすれば、新たな腐食抑制対策につながる可能性がある。そこで本研究では、保護性さび生成条件を明らかにするために、様々な湿度条件の中で鋼板表面にさびを生成し、その耐食性を評価することとした。

2. 実験概要

試験体は $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ の鋼板 (SS400) とし、鋼板表面の状態をできるだけ均一にするため

に、#150~1200 の研磨紙で表面研磨した後、アセトンで脱脂した。鋼板の裏面にリード線を設置した後、腐食範囲を限定するために裏面および側面はエポキシ樹脂で覆った。

作製した試験体の表面に 4.5mL の $3\%\text{NaCl}$ 水溶液を、マイクロピペットを用いて滴下し、 $75\%\text{RH}$ の環境で 10 日間静置して腐食させた後、グリセリン水溶液を用いて湿度 55% 、 70% 、 90% に調整した環境に 21 日間静置して生成するさびのコントロールを行った。なお、湿度調整した環境に静置して 4 日目に $3\%\text{NaCl}$ 水溶液を再滴下している。腐食試験における操作および湿度の測定値を図 1 に示す。

さびが生成した鋼板の耐食性を評価するために交流インピーダンス試験を行い、生成したさびの組成はラマン分光分析により評価した。試験体は、それぞれの条件につきインピーダンス試験用 1 枚とラマン分光分析用 1 枚用意し、合計 6 枚の試験体を用いた。

インピーダンス測定は、エアレーションを行った $5\%\text{NaCl}$ 水溶液中で、交流 2 極式で $1\text{mHz} \sim 20\text{kHz}$ の範囲で行った。対極には Pt、参照電極には飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。

ラマン分光分析は、各湿度条件の鋼板表面のさび表面に対して行った。ただし湿度 90% の試験体のみ、

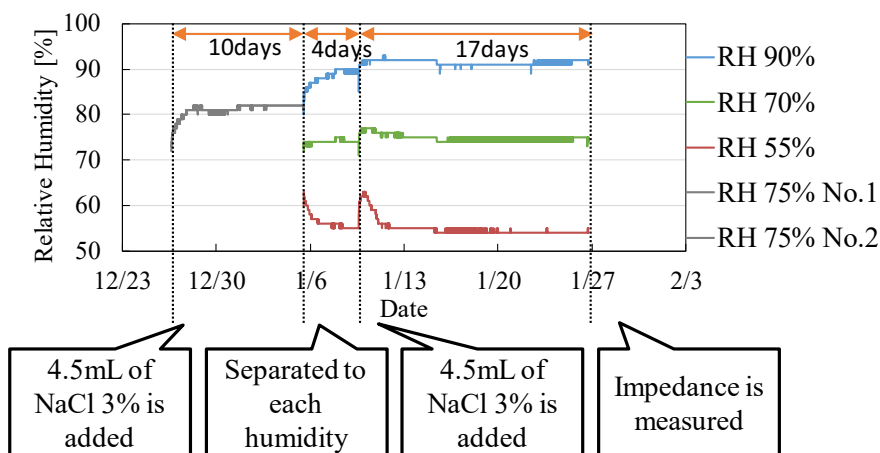


図 1 腐食試験時の操作および湿度の測定値

表面のさびを削り落とし、水洗した後に残った内層のさびについても分析を行っている。ラマン分光分析には 532nm の入射光を用い、 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ の範囲で 25 点測定を行い、その平均スペクトルを求めた。

3. 実験結果および考察

腐食試験後の試験体の外観を、交流インピーダンス試験(EIS)前後の比較も含めて表 1 に示す。表を見ると、RH55%では表面に赤さびが多く、RH70%で黒さびが多いように見える。交流インピーダンス試験前後での大きな変化は見られなかった。

インピーダンスの測定結果を Nyquist 図として図 2 に示す。Nyquist 図において、溶液抵抗、電荷移動抵抗(分極抵抗)、電気二重層からなる一般的な等価回路仮定した場合、半円の直径は分極抵抗を表す。結果を見ると、湿度が高い環境でさびが生成した場合の方が分極抵抗は高くなっており、湿度 90% の環境でさびが生成した場合には特に高い抵抗値を示すことが分かる。湿度が高くなると鋼板表面に形成する水膜が厚くなり、酸素欠乏状態になりやすくなることが知られている。腐食進行過程で生じる保護性さびの生成にも水持ちが良く、酸欠になることが必要であると推察されており²⁾、本研究の結果は既往の文献の推察を裏付けるものと考えられる。

ラマン分光分析の結果を図 3 に示す。表面分析の結果、RH に関わらず $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ および Fe_3O_4 が見られる。しかし、RH90%の内層の分析結果を見ると、検出されたのは Fe_3O_4 のみであり、ピークが他の要因で見られた Fe_3O_4 よりもシャープであり、結晶性が良いことが分かる。また、ピークがわずかに右にシフトしているのが確認できる。これは、結晶が緻密になり、結合エネルギーが大きくなっていることを表している。

4. 結論

湿度を調整した環境下で鋼板を腐食させ、生成したさびと耐食性の関連を検討した結果、高湿度環境で生成した Fe_3O_4 の結晶性が良く、耐食性の向上に寄与していることが分かった。

表 1 腐食試験後の試験体の外観

	RH55%	RH70%	RH90%
Before EIS			
After EIS			

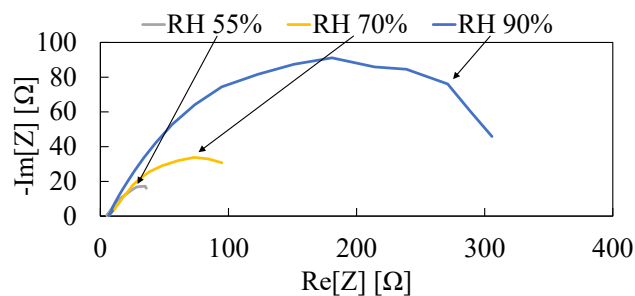


図 2 インピーダンス測定結果

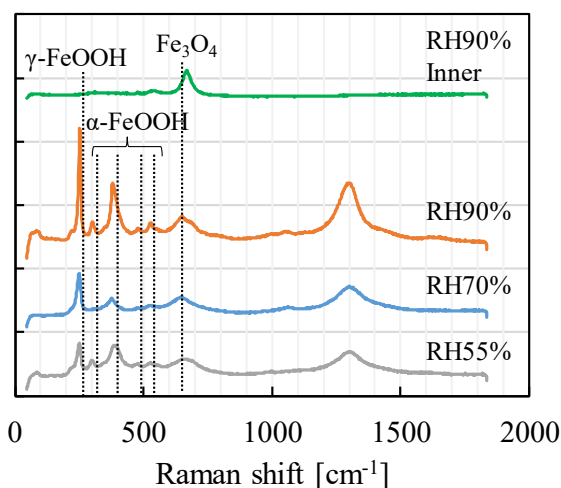


図 3 ラマン分光分析結果

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.