

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号： 1 4 3 0 1

研究種目： 基盤研究(B)（一般）

研究期間： 2019 ~ 2021

課題番号： 1 9 H 0 2 2 1 5

研究課題名（和文）さび層安定化による鉄筋腐食抑制方法の開発

研究課題名（英文）Development of corrosion controlling method by stabilization of rust layer

研究代表者

高谷 哲（Takaya, Satoshi）

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号： 4 0 5 5 4 2 0 9

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,400,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では，腐食進行過程で形成する保護性さびの生成メカニズムを明らかにし，供用中のコンクリート構造物の鉄筋の腐食環境を制御することにより，さび層を改質することで，腐食の進行を抑制する方法を開発することを目的としている．
これまでの検討により，乾湿繰返し環境下では保護性のない剥離性さびが形成するが，比較的湿度の安定した環境では酸素欠乏状態でさび層が結晶成長するため，緻密な保護性さびが形成する可能性があることが分かってきた．
一方で，湿度を調整した環境で生成したFe3O4は50cm⁻¹程度のラマンシフトが確認されており，さび層改質のためには酸素欠乏が重要であることが実験的にも確認された．

研究成果の学術的意義や社会的意義

乾湿繰返しによる腐食の進行過程で形成した保護性さびは，緻密で結晶性の高いFe3O4であり，高い耐食性を有しているということが分かってきているが，その生成メカニズムについてはまだ不明な点も多い．保護性さびの生成メカニズムや生成条件を明らかにすることは学術的な意義があると考えている．また，鉄筋腐食はコンクリート構造物の抱える深刻な劣化のひとつであるため，腐食環境の制御により，現場で腐食進行過程にある鉄筋に生じたさび層を改質し，腐食抑制効果を高めることができれば，構造物の老朽化対策に要する費用を大きく低減できると期待され，社会的な意義は大きいと考えられる．

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research project is to clarify the formation mechanism of the protective rust formed in the process of corrosion in wet and dry cycle environment, and to develop a corrosion controlling method by modifying the rust layer of reinforcing steel in real life concrete structures. It has made clear that non-protective flake type rust forms in a dry and wet cycle environment, but in a relatively stable humidity environment, protective rust can be formed because of slow crystal growth in oxygen-lacking condition. Furthermore, it was confirmed that Fe3O4 with about 50cm⁻¹ Raman shift formed in a humidity-controlled environment. This experimental result shows that and oxygen lacking condition is important for rust layer modification.

研究分野：土木材料、施工および建設マネジメント関連

キーワード：鉄筋腐食 保護性さび 腐食環境 ラマン分光分析

1. 研究開始当初の背景

近年、社会基盤構造物の老朽化が社会問題となっている。日本は四方を海に囲まれ、冬季に腐食に大きな影響を与える凍結防止剤を散布する山間部も多いため、鉄筋腐食はコンクリート構造物の抱える深刻な劣化のひとつである。コンクリート中の鉄筋が腐食すると、腐食生成物の体積が元の鉄筋の体積よりも大きいこと、かぶりコンクリートに膨張圧が作用し、ひび割れが生じる。このひび割れが進展すると、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るため、鉄筋の腐食抑制対策は重要な課題となっている。

適切な腐食抑制対策を実施するためには、鉄筋腐食のメカニズムを十分に理解している必要がある。そのため、研究代表者らはこれまでにコンクリート中の環境を模擬したアルカリ環境下における腐食の進行メカニズムに関する研究を行い、さらに 30 か所以上の構造物の腐食状況を調査してきた。その結果、最近の研究により、コンクリート中における水の供給状況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（赤さび）が湿潤時に Fe_3O_4 （黒さび）に還元され、その際に鉄筋素地を酸化するために腐食の進行速度が大きいことが多い。乾湿繰返しによる腐食では Fe_3O_4 の層状さびが形成することも大きな特徴である。一方、乾湿繰返しによる腐食の進行過程で Fe_3O_4 を主成分とする保護性さびが生成することがあることが確認されている[2]

2. 研究の目的

乾湿繰返し過程において生成する保護性さびは、海水相当の塩水を用いた腐食試験においても高い耐食性を示すことが示されている。この保護性さびは、ラマンスペクトル上で高波数側にシフトした緻密な Fe_3O_4 であることが分かっている。しかし、その生成メカニズムについてはまだ不明な点も多い。保護性さびの生成メカニズムや生成条件を明らかにすることができれば、腐食環境の制御により、現場で腐食進行過程にある鉄筋に生じたさび層を改質し、腐食抑制効果を高めることができると考えられるため、本研究課題では、 Fe_3O_4 を主成分とする保護性さびの生成メカニズムを明らかにし、さび層の改質による鉄筋腐食抑制手法を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

保護性さびの生成条件を明らかにするために、保護性さびが生成した環境において、環境調査を行うこととする。環境調査には腐食センサや温湿度センサ、風速計などを使用する。保護性さびが生成したかどうかは微細構造の観察およびラマン分光分析により評価し、耐食性を分極抵抗試験および塩水噴霧試験により確認する。その際に、 Fe_3O_4 のピークシフトの意味と耐食性の関連性についても明らかにする。量子化学計算（分子軌道法）により結晶構造に固有のラマンスペクトルを推定することができるため、ピークシフトの物理的意味を検討する際には分子軌道法も援用する。

また、コンクリート中の鉄筋の場合、大気腐食の鋼材と異なり、かぶりコンクリートを通じて水分が供給されるため、コンクリート表面とコンクリート内部の鉄筋では腐食環境が大きく異なることが考えられる。そこで、保護性さびが生成した環境においてコンクリート試験体を暴露し、コンクリート中の温度と湿度のモニタリングも行う。

その結果を受けて、コンクリートの品質（空隙構造）に応じてコンクリート内部の環境を調整し、コンクリート中の鉄筋のさび層の改質ができるかの検討を行う。耐食性を分極抵抗試験や塩水噴霧試験により評価した後、鉄筋を取出し、微細構造の観察ならびにラマン分光分析により Fe_3O_4 のピークシフトを測定する。

4. 研究成果

保護性さびの生成条件を明らかにするために、保護性さびの自然形成が確認された軍艦島（端島）において、環境調査を行った。調査を行ったのは図-1 に示す 16 号棟で、9 階建コンクリート建造物であり、その西側で渡り廊下とつながって 17～20 号棟と連結し、「日給社宅」と呼ばれる住居群の一部を構成する。1918 年に建設され、その劣化状態と、日本の初期コンクリート建造物という歴史性や超高密な居住環境の様相を顕著に示している点などの特徴から、軍艦島

の居住施設遺構の中でも、劣化抑制措置に取り組む場合の最も優先順位が高い建物のひとつとされている。

調査した梁の中で劣化度が激しい 3F と 9F、ならびに劣化度が比較的軽微な 6F と 7F の腐食環境を詳しく調べるために、梁の近くの渡り廊下に腐食センサや温湿度計を設置した。

腐食センサは、直径 15mm のピン電極 (SM490A 製) と外径 21mm のリング電極 (SM490A 製) からなる。電極間距離は 100 μ m で、電極間に 10kHz の微小な印可電圧を加えることで、腐食センサ表面の電荷移動抵抗 (分極) や溶液抵抗を求めることができる。腐食センサの設置直後の外観と経時的な外観変化を図-2 に示す

設置 9 ヶ月後に現地で行った腐食センサ表面のラマン分光分析のスペクトルを図-3 に示す。図を見ると、7F と 9F に設置した腐食センサ表面には、250、380 cm^{-1} 付近にピークが認められる。このことから、腐食センサ表面を覆っている鉄さびには、 γ -FeOOH が含まれることが分かった。一方、3F と 6F に設置した腐食センサ表面には 250 cm^{-1} 付近に γ -FeOOH に由来する強いピークが認められなかったが、670 cm^{-1} 付近に弱いピークを認めた。このラマン分光分析と図-2 に示す腐食センサの外観から、3F と 6F の腐食センサ表面を覆っている鉄さびは、マグネタイト (Fe_3O_4) が主成分であることが分かる。図-2 から、7F に設置した腐食センサは、茶色の γ -FeOOH を含む鉄さびが経時的に剥離するようすが観察された。また、9F に設置した腐食センサ表面からも、粗い剥離性さびの存在が認められる。剥離性さびが存在することは、その鉄の腐食反応の進行が抑制されにくく、激しい腐食環境にあることが推察される。しかし、明確な剥離性さびが腐食センサの表面に生成した環境 (7F と 9F) と、梁の劣化度の激しい環境 (3F と 9F) との間には、明確な関係は見られなかった。

センサ設置 18 か月間の電荷移動抵抗の変化

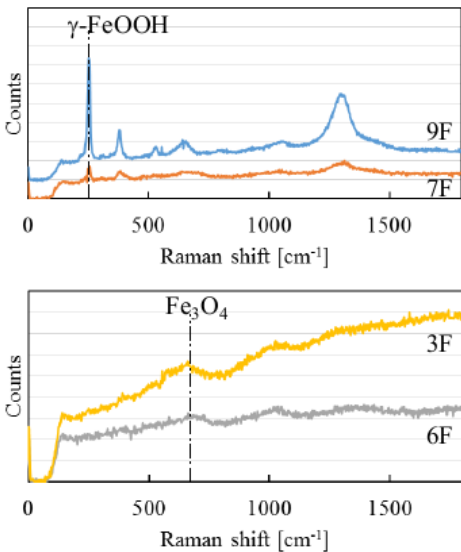


図-3 さび層のラマンスペクトル
(設置 9 か月後)

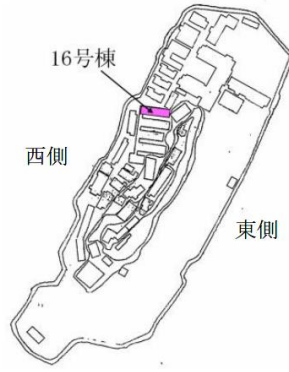


図-1 本研究で調査を行った
端島 16 号棟の位置

	6 か月後	13 か月後	18 か月後
3F			
6F			
7F			
9F			
設置直後			

図-2 腐食センサの外観変化

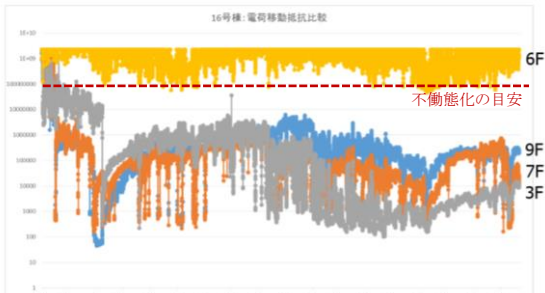


図-4 電荷移動抵抗の変化
(設置 18 か月間)

を図-5に示す。図を見ると、6Fのセンサは不動態化の目安の値よりも高い値を示しており、高い腐食抵抗を有していることが分かる。そこで、この時点におけるさび層をラマン分光分析により評価した結果、6Fのセンサでは 50cm^{-1} 以上シフトした Fe_3O_4 が観測された。したがって、6Fではセンサ設置後18か月時点ですでに保護性さびが形成していたものと考えられる。この結果は、6Fだけ腐食環境が異なっていた可能性があることを示唆している。

センサの溶液抵抗の変化を図-6に示す。3F、7Fは9Fと同様に溶液抵抗の変化が大きかったが、6Fのみ溶液抵抗の変化が小さく、 10000Ω 以下で推移していた。6F設置の腐食センサの溶液抵抗は、設置期間を通して高い値を維持していたものの、図-2に示したとおり腐食反応が起きていることから、溶液抵抗が高い状態であっても、必ずしも完全な乾燥状態ではなくある程度の高湿度が保持されていたと考えられる。したがって、保護性さびの形成には、一定の高湿度環境が保持されていることが重要である可能性があると考えられる。

そこで、実際に腐食鉄筋をコンクリート供試体に埋設し、環境を制御することで保護性さびが形成するか検討を行った。コンクリート供試体の水セメント比は、0.4、0.5および0.6とし、塩害環境を想定して供試体には 3kg/m^3 のNaClを添加した。水セメント比0.6のケースのみ、NaCl無添加も作製している。埋設する鉄筋は事前に 50g/L の塩水噴霧により腐食（JIS Z 2371）させ、表面に赤さびの付いた鉄筋と黒さびの付いた鉄筋の2種類を用意した。コンクリート供試体のかぶり厚は 20mm とし、かぶり面以外の5面をエポキシ樹脂で被覆した後、3wt.%の塩水に浸漬した。浸漬後約6か月の時点で解体し、取り出した鉄筋の外観を図-7に示す。なお、供試体解体の際、一部の腐食鉄筋のさびは、コンクリートに付着して剥がれた。これは、外層に剥離性さびが残っていることを表している。そこで、供試体解体後の腐食鉄筋の表面の剥離性さびを軽く削り取ったところ、その下部に緻密な黒色さびの形成が確認された。また、食塩を添加しなかった供試体4の腐食鉄筋は、ほかの食塩を添加した供試体の腐食鉄筋に比べて厚いさび形成が認められなかった。このことから、コンクリート供試体に埋め込んだ後も、特に食塩を添加した供試体においては、腐食が進行したと推察される。図からも分かるように、供試体内で鉄筋の腐食が進行したにも関わらず、すべての鉄筋において赤さびが残存していた。この原因はとして、さび外層でクラックなどが発生した結果、保護性さびがさび内層に形成され、結果的に鉄素地での鉄の腐食反応が抑制されるために、さび表層のオキシ水酸化鉄が還元できずに取

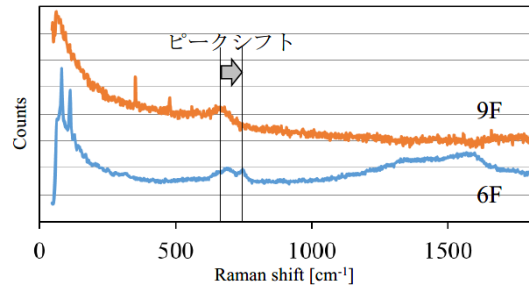


図-5 さび層のラマンスペクトル
(設置18か月後)

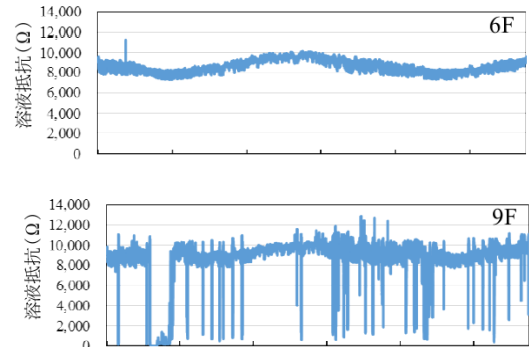


図-6 溶液抵抗の変化
(設置18か月間)

供試体 1 水セメント比 0.6 塩添加有		供試体 2 水セメント比 0.5 塩添加有		供試体 3 水セメント比 0.4 塩添加有		供試体 4 水セメント比 0.6 塩添加無	
赤さび 鉄筋	黒さび 鉄筋	赤さび 鉄筋	黒さび 鉄筋	赤さび 鉄筋	黒さび 鉄筋	赤さび 鉄筋	黒さび 鉄筋

図-7 供試体解体直後の鉄筋の外観

り残されたと考えられる。保護性さびの形成が示唆されたことから、さび内層のラマン分光分析を行った。その結果を図-8に示す。供試体2黒さび鉄筋を除く全てのスペクトルにおいて、 Fe_3O_4 （マグネタイト）の標準的なピーク位置に相当する 670 cm^{-1} から高波数側へのシフトが生じていることが確認できる。なお、何れのスペクトルでもオキシ水酸化鉄（ FeOOH ）に由来するピークは認められなかった。この分析結果と、腐食鉄筋の表面に赤さびが残存していたこととをまとめて考察すると、本実験の供試体を水没保管した途中から腐食鉄筋に保護性さびが形成され始めた可能性が高いと考えられる。本実験では、塩害を想定してコンクリート供試体に食塩を添加したものを用いている。このような塩害環境のコンクリート供試体においても、腐食鉄筋のさびを改質できる可能性がある点は意義が大きいと考えられる。

以上の結果から、塩害により腐食した場合であっても、湿潤環境を維持できれば保護性さびへの改質が可能であると考えられる。

しかし、さび層の改質には湿潤環境を保持してから数か月から半年程度かかること、その期間実構造物において同じ環境を維持することが難しいこと、などを考えると、現時点では現実的ではなく、より効果的に保護性さびへの改質を行う手法の開発が望まれる。

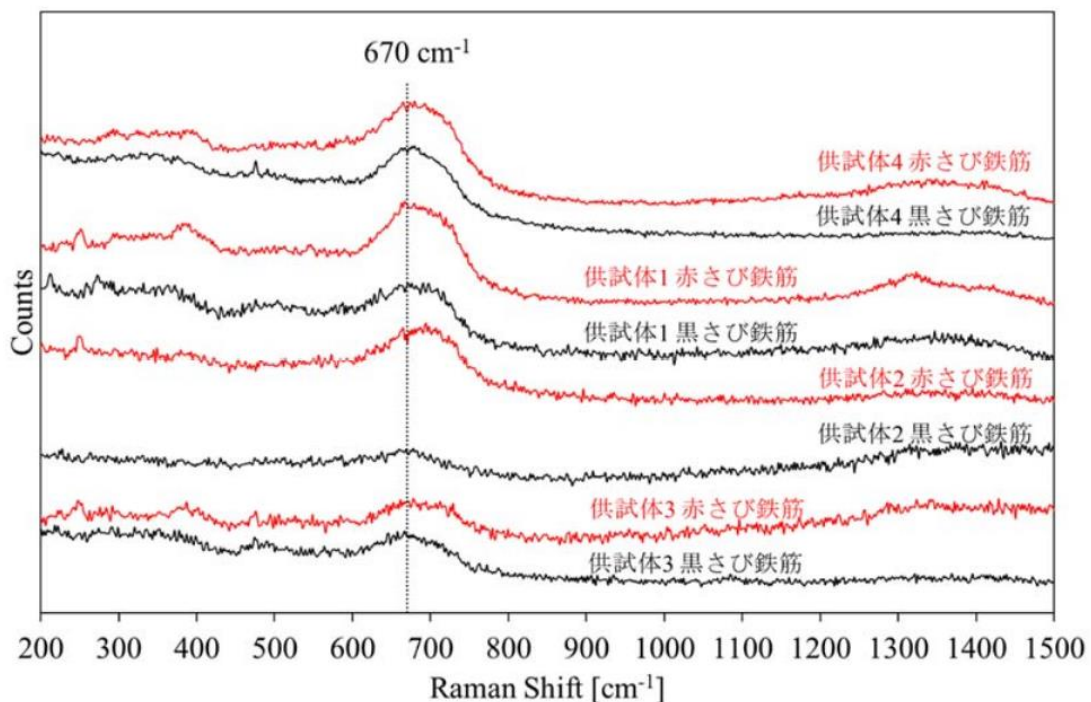


図-8 さび内層のラマンスペクトル

参考文献

- [1] 高谷哲, 奥野翔也, 本田正和, 川上圭司, 左藤眞市, 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, No.8, pp.545-552, 2017
- [2] 高谷哲, 羽村陽平, 土井康太郎, 左藤眞市, 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, pp.19-24, 2017

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 齊藤亮介, 高谷哲, 羽村陽平, 左藤眞市	4. 巻 20
2. 論文標題 潮解性塩の存在が乾湿繰返しにより形成した鉄さびの腐食抵抗に 与える影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレードシンポジウム論文報告集	6. 最初と最後の頁 CD-ROM
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 左藤眞市	4. 巻 42
2. 論文標題 鉄筋の腐食環境としてのコンクリート内の湿度挙動とぬれ特性	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 掲載決定済み
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	左藤 眞市 (Sato Shinichi) (20359409)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主幹 研究員 (84431)	
研究 分担者	土井 康太郎 (Doi Kotaro) (80772889)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・ 独立研究者 (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------