

コンクリート中の鉄筋の腐食生成物の違いが ひび割れ発生腐食量に与える影響

高谷 哲¹・中村 士郎²・山本 貴士³・宮川 豊章⁴

¹正会員 京都大学助教 工学研究科社会基盤工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C1-454)

E-mail: takaya@sme.kuciv.kyoto-u.ac.jp

²正会員 住友大阪セメント セメントコンクリート研究所 (〒551-0021 大阪市大正区南恩加島7-1-55)

E-mail: snakamura@soc.co.jp

³正会員 京都大学准教授 工学研究科社会基盤工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C1-456)

E-mail: yamamoto@sme.kuciv.kyoto-u.ac.jp

⁴正会員 京都大学教授 工学研究科社会基盤工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C1-455)

E-mail: miyagawa@sme.kuciv.kyoto-u.ac.jp

構造物を維持管理する上で、劣化度を評価することは非常に重要であり、コンクリート構造物の場合には、ひび割れが劣化度の指標として用いられることも多い。そのため、コンクリート中の鉄筋が腐食した場合についても、ひび割れ発生腐食量やひび割れ幅と腐食量の関係についてこれまで数多くの研究が行われてきた。しかし、様々な結果が報告されており、かぶりや鉄筋径などの影響について体系的に整理されていないのが現状である。この原因の一つとして、生じる腐食生成物の種類が環境によって異なることが考えられるが、これまで腐食生成物の違いはあまり考慮されていなかった。

そこで本研究では、種々の環境が腐食生成物に与える影響を検討するとともに、腐食生成物の違いがひび割れ発生腐食量に与える影響について検討を行った。

Key Words : XRD, corrosion environment, corrosion product, weight loss of corrosion

1. はじめに

コンクリート中の鉄筋が腐食すると、腐食生成物の体積の方が元の鉄筋の体積よりも大きいため、かぶりコンクリートにひび割れが生じることが知られている。このひび割れが進展すると、ひび割れを通じて水や酸素、塩化物イオンといった腐食因子が侵入するため、腐食が加速し、最終的にははく落による第三者被害や構造物の耐力の低下につながる恐れがある。そのため、コンクリート構造物を維持管理する上で、鉄筋の腐食量を評価することは重要な課題の一つであると考えられている。かぶりコンクリートに生じたひび割れと鉄筋の腐食量には関係があると考えられており、ひび割れ発生腐食量やひび割れ幅と腐食量の関係については、これまでにも数多くの研究が行われている。ひび割れ発生腐食量について既往の研究をまとめた結果を表-1に示す。表を見ると、様々な値が報告されており、特に電食試験を用いた場合のひび割れ発生腐食量は他の腐食方法により得られた値

よりも総じて小さな値になっていることが分かる。この原因のひとつとして、生じる腐食生成物の種類が環境によって異なることが考えられる。

鉄の腐食生成物には、酸化鉄、水酸化鉄、オキシ水酸化鉄などがあり、これまでに約20種類の存在が確認されている。この中で、コンクリート中の鉄筋腐食に関係する可能性のある腐食生成物の反応経路を整理したものを図-1に示す^{1),2),3)}。図中の腐食生成物の名称は既往の研究³⁾中の記述に統一している。これらの研究は、水溶液実験の結果を元としており、実際にコンクリート中においてどのような腐食生成物が生じるかについての知見は少ない。腐食生成物の種類が異なると、密度や体積膨張倍率も異なるため、腐食ひび割れ発生腐食量やひび割れ幅と腐食量の関係にも影響すると考えられるが、これまで、腐食生成物の影響についての検討事例は少なく、かぶりや鉄筋径などのパラメータについても体系的に整理されていないのが現状である。

表-1 既往の研究におけるひび割れ発生腐食量

研究者等	実験手法	実験供試体形状 解析モデル	腐食長さ (mm)	かぶり (mm)	鉄筋径 (mm)	鉄筋の種類	ひび割れ発生 腐食量 (mg/cm ²)
維持管理編 ⁴⁾	電食	既往の研究を参考に					10以上
田森ら ⁵⁾	電食	270×300×300mm	200	25	φ19	丸鋼	2.22
Torres-Acosta & Sagues ⁶⁾	電食	円柱および角柱	$C/L = 0 \sim 2.0$		φ21	鉄パイプ	12
Andradeら ⁷⁾	電食	150×150×380mm	380	20,30	D16	異型棒鋼	16
武若・松本 ⁸⁾	電食	高さ100mmの円柱	100	40	φ13	丸鋼	5~10
						異型棒鋼	20
宇野ら ⁹⁾	電食	400×400×150mm	100	20	D13	異型棒鋼	31
					D19		31
					D29		48
松島ら ¹⁰⁾	電食	300×300×450mm	450	25	D25	異型棒鋼	50~80
	解析	二次元力学モデル		30~100	φ16,22		25~75
濱田ら ¹¹⁾	電食	200×300×1200mm	50~1000	40	D19	異型棒鋼	80
九富 ¹²⁾	電食	50×50×450mm	400	30	D10,13	異型棒鋼	2~8
中川ら ¹³⁾	乾湿 繰り返し	200×200×140mm	100	15~40	D16	異型棒鋼	38~116
佐々木 ¹⁴⁾	塩水 散布	300×400×550mm	200	20	D13	異型棒鋼	75.2
堀口ら ¹⁵⁾	海岸 曝露	100×100×1200mm	800	20	D13	異型棒鋼	138~576
松村・西内 ¹⁶⁾	海岸 曝露	150×150×1400mm	1200	15	φ19	丸鋼	150

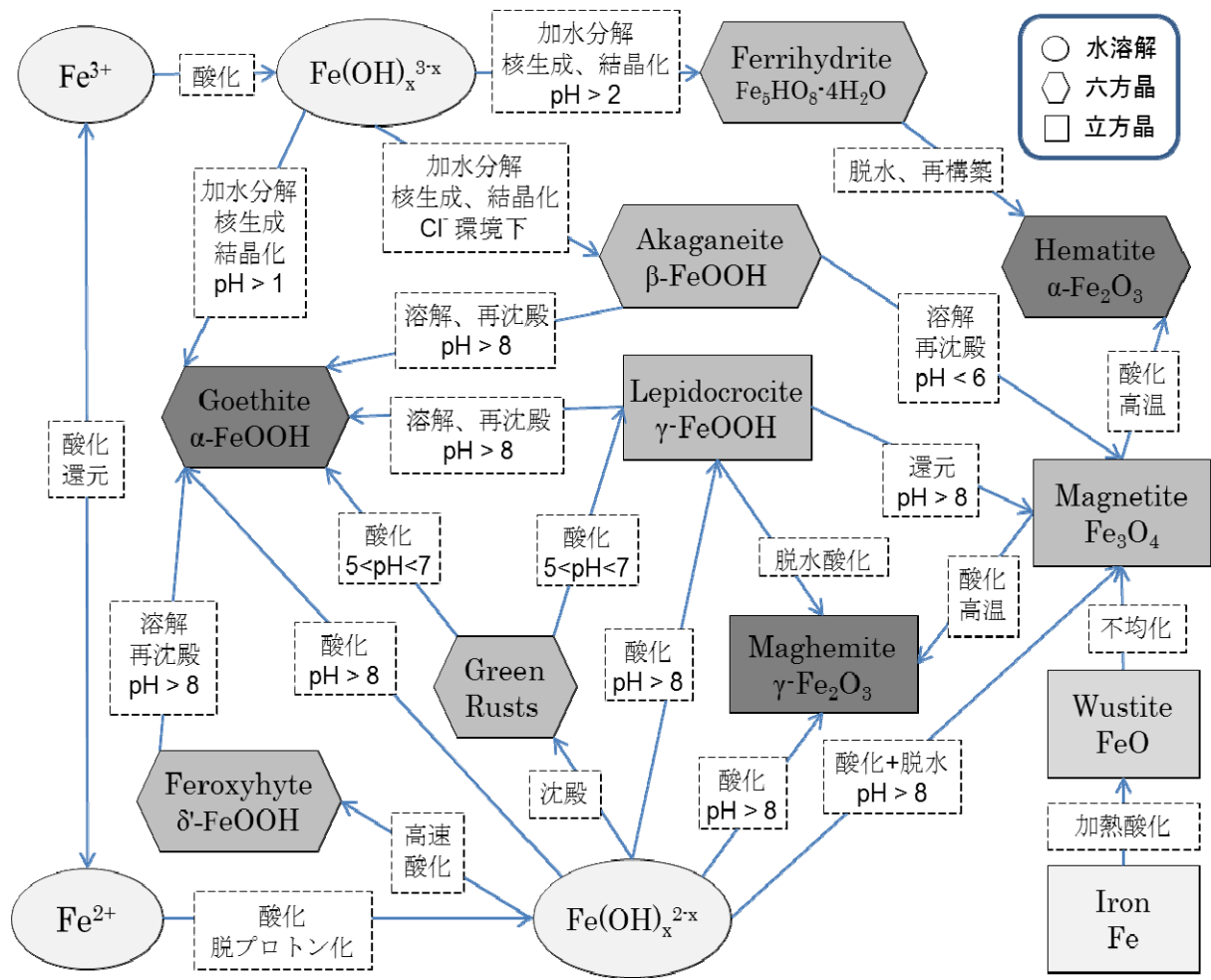


図-1 腐食生成物の反応経路¹⁾²⁾³⁾

そこで、本研究では、種々の腐食環境が腐食生成物に与える影響について整理するとともに、腐食生成物の違いがひび割れ発生腐食量に与える影響について検討することとした。なお、腐食生成物が非晶質な場合には細孔や空隙に溶出しやすいと考えられ、主に膨張圧を生じるのは結晶化した腐食生成物であると考えられるため、本論では細孔や空隙への溶出による影響については考慮していない。

2. 腐食環境が腐食生成物の生成に与える影響

(1) 実験概要

腐食方法は、鉄筋単体への乾湿繰り返し、塩水散布、電食、およびコンクリート埋設鉄筋への電食の4種類とした。鉄筋はD13の磨き異型棒鋼とし、腐食区間を300mmと設定した。コンクリート埋設鉄筋については、100×100×400mmのコンクリート角柱供試体を用い、かぶり20mmの位置に鉄筋を配置した。使用した鉄筋の成

表-2 鉄筋の成分構成比率

成分	Fe	C	Si	Mn	P	S	V
構成比率(%)	98	0.23	0.23	0.79	0.30	0.29	0.12

表-3 コンクリート配合

W/C	W	C	S	G	AE減水剤
%	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	cc/m ³
62	179	288	916	892	720

分構成比率を表-2に、コンクリートの配合を表-3に示す。セメントは早強セメントを用い、W/C=62%とした。なお、練混ぜ時には塩化物イオンは混入していない。

乾湿繰り返し試験では、5日間の湿潤環境（40℃，95%RH），2日間の乾燥環境（20℃，40%RH）を1サイクルとし、これを3サイクル行った。

塩水散布試験では、20℃，40%RHの恒温室に静置し

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週間繰り返した。

鉄筋単体への電食試験では、3%NaCl水溶液中に浸せきした鉄筋を陽極、銅板を陰極として1.22mA/cm²の電流を24時間供給した。

コンクリート埋設鉄筋の電食試験は、供試体を3%NaCl水溶液中に浸せきし、鉄筋を陽極、銅板を陰極として1.22mA/cm²の電流を24時間供給して行った。

それぞれの腐食方法につき4本の鉄筋を腐食させ、そのうち1本は腐食試験終了直後（2～3時間以内）に粉末X線回折により腐食生成物の分析を行った。残りの3本については、腐食試験終了後に、気中、真空、乾燥の3環境に2週間静置した後、粉末X線回折により、腐食生成物の分析を行い、腐食生成物に与える環境の影響を検討した。なお、これらの静置環境は、腐食生成物に与える水と酸素の供給条件の違いを表している。気中環境は20℃、40%RHの環境とし、酸素と水が十分に存在する環境とした。真空環境はデシケータと真空ポンプを用いて脱気し、酸素も水も不十分な環境とした。乾燥環境はシリカゲルを用いて酸素のみ十分に存在する環境を再現している。

(2) 実験結果および考察

各試験条件下で得られた腐食生成物を表-4に示し、X線回折チャートの一例として腐食試験直後のものを図-2に示す。腐食生成物の同定は、各腐食生成物のピークリスト中の3強線を用いて行った。表中の○印は当該腐食生成物が生じたことを表しており、△印はX線回折チャートでピークは見られたものの、ピークが小さく判別が難しかったものを表している。ここでは、これらの結果

から、それぞれの腐食生成物に与える環境条件の影響について整理することとする。なお、今回行ったX線回折では、定量分析は行っていないが、概ね同量（0.1g）の試料を用いて分析を行っており、同じ腐食生成物であればピーク高さの違いから生成量の多寡をある程度議論できると考え、量的な検討も行っている。ただし、コンクリート埋設鉄筋の電食試験については、得られた腐食生成物が0.1gに満たなかったため、量的な検討からは除いている。

a) Goethite(α -FeOOH)

Goethiteはすべての試験条件で生じており、どのような環境下でも生成する腐食生成物であることが分かる。Goethiteは緻密な構造を持っている安定錆として知られており、耐候性鋼などにも利用されているが、塩害環境下では耐候性鋼は効果を発揮しないことが分かっている。しかし、本実験における鉄筋単体の腐食試験結果を見ると、どの環境においても生成するGoethiteの量には大きな差は見られていない。

b) Akaganeite(β -FeOOH)

Akaganeiteの生成には塩化物イオンが必要なことが知られており、鉄筋単体の塩水散布試験および電食試験では全ての要因で生成が確認された。しかし、コンクリート埋設鉄筋では明確なAkaganeiteのピークが得られていない。図-1に示すように、AkaganeiteはpH>8の条件下でGoethiteに変化することが知られているが、腐食試験後に各種環境で暴露した場合でも明確な生成が確認されなかったことから、電食期間が短かったために鉄筋近傍の塩化物イオン量が不足していた可能性も考えられる。

c) Lepidocrocite(γ -FeOOH)

Lepidocrociteは鉄筋単体の腐食試験では概ね全ての試験

表-4 X線回折チャートから得られた腐食生成物

鉱物名 試験条件		鉄筋単体												コンクリート埋設鉄筋			
		乾湿繰り返し				塩水散布				電食				電食			
		直後	気中	真空	乾燥	直後	気中	真空	乾燥	直後	気中	真空	乾燥	直後	気中	真空	乾燥
Goethite	α -FeOOH	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Akaganeite	β -FeOOH					○	○	○	○	○	○		○		△	△	△
Lepidocrocite	γ -FeOOH	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○		○		
Magnetite	Fe ₃ O ₄	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塩化酸化鉄(III) カルシウム	CaFeO ₂ Cl													○	○	○	○
塩化水酸化鉄	Fe ₆ Cl _{2-x} (OH) _{12+x}													○	○	○	○

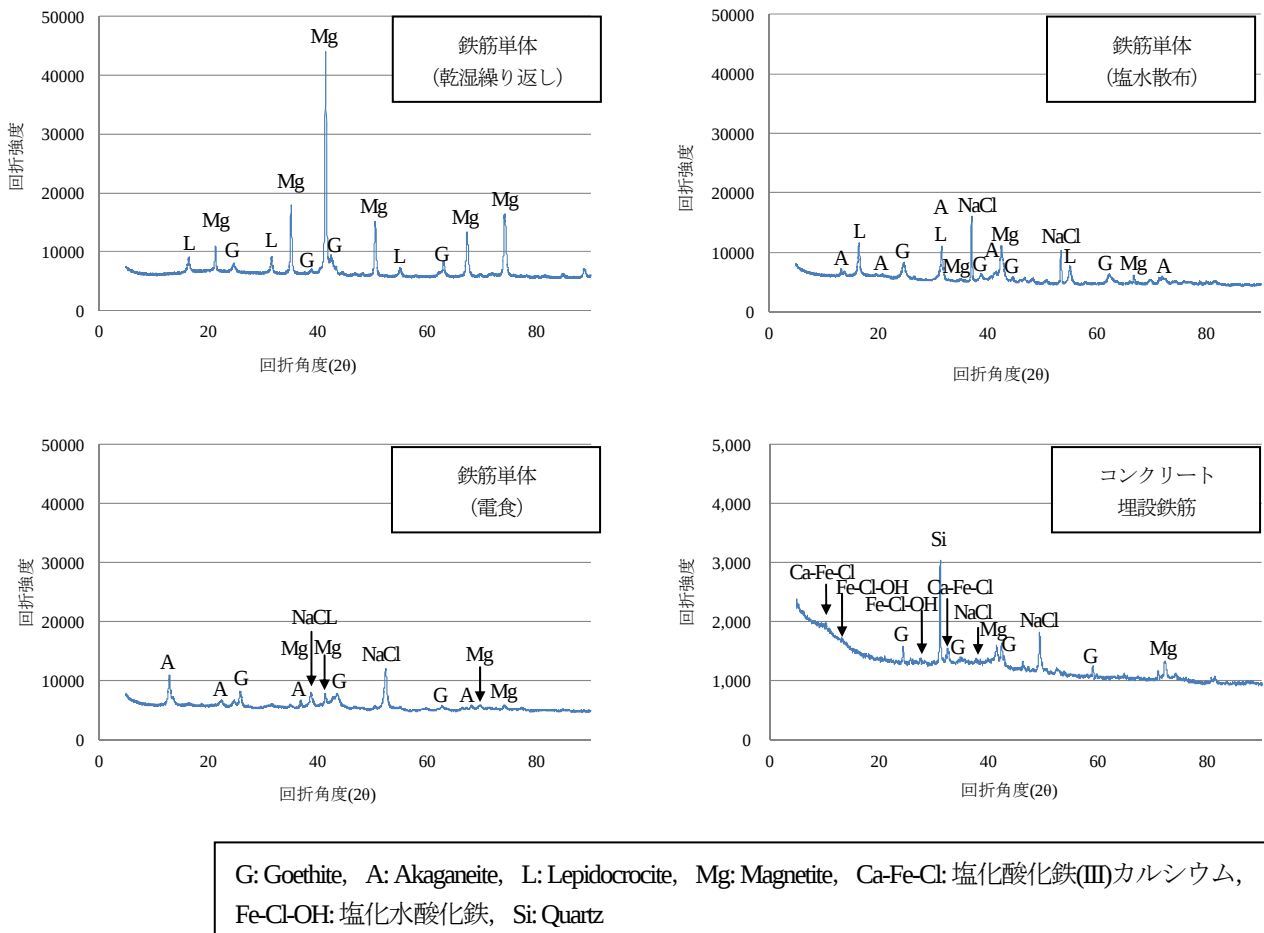


図-2 X線回折チャートの一例 (腐食試験直後)

条件で生じているが、電食試験直後のみピークが小さく明確な生成が確認できなかった。Lepidocrociteは水溶液中でも生成する腐食生成物であるため、本実験にいて電食試験で明確なピークが確認できなかったことから、酸化速度が影響していると考えられる。コンクリート埋設鉄筋の電食試験では、電食試験後に気中環境に暴露した場合でのみ確認されている。図-1を見ると、Lepidocrociteは $\text{pH} > 8$ の条件下でGoethiteやMagnetiteに変化することが分かる。本実験においても、高アルカリ環境であるコンクリート中ではLepidocrociteがGoethiteに変化したためにコンクリート埋設鉄筋の電食試験では生成しなかったものと考えられる。腐食試験後の暴露試験で、気中環境でのみ確認されていることから、Lepidocrociteの生成には十分な水と酸素の供給が必要であると考えられる。

また、鉄筋単体の腐食試験において、乾湿繰り返しに比べて塩水散布の場合はLepidocrociteのピークが明らかに大きくなっていることが分かる。耐候性鋼が効果を発揮するためにはGoethiteとLepidocrociteの比 α/γ^{17} が大きくなることが条件であり、Goethiteの生成量に差が見られなかったことから、塩害環境下ではLepidocrociteの生成量が大きくなるために耐候性鋼の効果が低下するものと考えら

れる。

d) Magnetite(Fe_3O_4)

Magnetiteはすべての試験条件で生じており、どのような環境下でも生成する腐食生成物であることが分かる。しかし、鉄筋単体の腐食試験の結果を見ると、乾湿繰り返し環境におけるMagnetiteのピークは他の要因におけるピークに比べて明らかに大きく、特に乾湿繰り返し環境下ではMagnetiteの生成量が多くなるものと考えられる。

e) 塩化酸化鉄(III)カルシウム(CaFeO_2Cl)

塩化酸化鉄(III)カルシウムは、一般的に知られていない腐食生成物であり、その性質や生成環境は明らかにはなっていない。電食中は供試体をNaCl水溶液に浸せきして行っているため、細孔はNaCl水溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液にはば満たされていると考えられ、鉄筋近傍の細孔溶液中に溶解している Ca^{2+} および Cl^- が Fe^{3+} の酸化の際に取り込まれ、塩化酸化鉄(III)カルシウムが生成したと考えられる。鉄がIII価であることを考えると、Akaganeiteの生成過程で結晶中に Ca^{2+} および Cl^- が取り込まれて生成した可能性もある。塩化酸化鉄(III)カルシウムの生成に与える酸化速度の影響は明らかではないが、酸化速度の影響が小さいとすれば、高架橋の桁端の常に漏水で濡れている

箇所や飛沫帯などのように水分率が高く、塩分の供給がある環境下では実構造物でも生成する可能性はあると思われる。また、鉄筋を取り出した後に気中、真空、乾燥環境のいずれに暴露した場合でも確認されていることから、塩化酸化鉄(III)カルシウムは、一度生成すると他の腐食生成物に変化しにくい化合物であると考えられる。

f) 塩化水酸化鉄 ($\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12+x}$)

塩化水酸化鉄も一般的に知られていない腐食生成物であり、生成環境などは明らかになっていない。化学式を見ると、Ⅱ価とⅢ価の鉄の複合構造で、水酸化鉄中のOHがClに置換した構造となっている。水酸化鉄は非晶質であり、徐々に酸化されてオキシ水酸化鉄や酸化鉄などの結晶に変化することが知られている。つまり、水酸化鉄は腐食生成物の生成過程における中間生成物であると言える。コンクリート中で電食試験を行った場合、水酸化鉄の生成速度は大きいですが、酸素が少ないため、その後の酸化速度は遅いと考えられ、未反応の水酸化鉄中にClが取り込まれて塩化水酸化鉄が生成したものと考えられる。したがって、塩化水酸化鉄はコンクリート中の電食試験特有の腐食生成物である可能性が高いと考えられる。また、水酸化鉄と同様に非晶質であると考えられる。非晶質の場合には、細孔や空隙に溶出しやすいと考えられるため、塩化水酸化鉄の腐食膨張圧への寄与は小さいと推察される。

(3) 実構造物における腐食生成物の推定

ここで得られた知見をまとめて、実構造物で生成する可能性の考えられる腐食生成物についてまとめた結果を表-5に示す。

腐食試験直後と、その後の暴露試験後では生じる腐食生成物が異なったことから、実構造物では腐食ひび割れ発生前と発生後で腐食生成物が異なる可能性が高いと考えられる。

腐食ひび割れ発生前には、コンクリート中のpHが高いことから、AkaganeiteやLepidocrociteは生成しにくく、主にGoethiteやMagnetiteが生じると考えられる。湿潤環境下にある構造物で塩分の供給もある場合には、塩化酸化鉄(III)カルシウムが生成する可能性もある。

腐食ひび割れ発生後には、周囲の環境の影響を受け、乾燥あるいは乾湿繰り返し環境の場合にはGoethiteやMagnetiteが、湿潤環境ではGoethite, Lepidocrocite, およびMagnetiteが、塩害環境の場合にはGoethite, Magnetite, LepidocrociteおよびAkaganeiteが生成すると考えられる。

3. 電食試験における腐食生成物と体積膨張倍率

前述の通り、これまでに、ひび割れ発生腐食量やひび

表-5 実構造物において生じると考えられる主な腐食生成物

鉱物名	環境条件	ひび割れ発生前		ひび割れ発生後		
		乾燥 (乾湿)	湿潤	乾燥 (乾湿)	湿潤	塩害
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	○	○	○	○	○
Akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$					○
Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$				○	○
Magnetite	Fe_3O_4	○	○	○	○	○
塩化酸化鉄(III) カルシウム	CaFeO_2Cl		△			

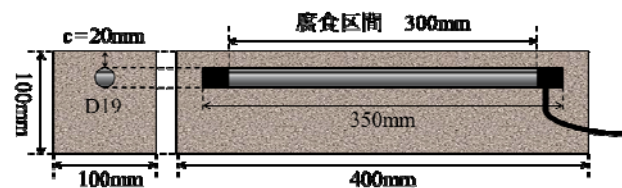


図-3 供試体概要

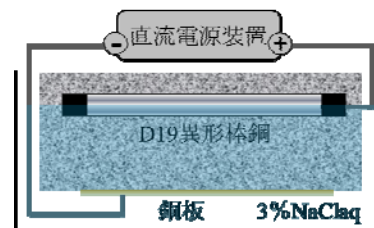


図-4 電食方法

割れ幅と腐食量に関する研究が数多く行われているが、その多くは電食試験により行ったものである。さらに、表-1を見ると、電食試験により得られたひび割れ発生腐食量はその他の試験により得られた値よりも小さくなっていることが分かる。これには電食試験特有の腐食生成物が関係している可能性があると考えられる。そこで、電食試験を行い、生じる腐食生成物および体積膨張倍率に関して検討を行うこととした。

(1) 実験概要

使用した供試体は100×100×400mmの角柱供試体で、かぶり20mmの位置にD19磨き異型棒鋼を1本配置した。腐食区間は300mmとし、腐食させない区間については、ブチルゴムテープを用いて防食処理を施した。使用した鉄筋の成分構成比率を表-2に、コンクリートの配合を表-3に示す。セメントは早強セメントを用い、W/C=62%とした。電食は、供試体を3%NaCl水溶液中に浸せきして、鉄筋を陽極、銅板を陰極として行った。供試体概要を図

-3に、電食方法を図-4にそれぞれ示す。既往の研究により¹⁹⁾、電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ を境にひび割れ発生速度が変わることが報告されていることから、電流密度は $0.168\text{mA}/\text{cm}^2$ （低速）と $1.68\text{mA}/\text{cm}^2$ （高速）の2種類に設定して電食試験を行った。また、ひび割れ発生以後は腐食生成物が変わる可能性があるため、実験要因は、電流密度およびひび割れ幅とした。供試体は各試験要因につき2体ずつ作製し、所定のひび割れ幅が得られた時点で電食試験を終了し、1体は粉末X線回折による腐食生成物の分析および腐食量の測定を、1体は体積膨張倍率の測定を行った。実験供試体一覧を表-6に示す。

(2) 実験結果および考察

a) ひび割れ幅

電食終了後に得られた各供試体のひび割れ幅を表-7に示す。表を見ると、腐食生成物の分析および腐食量の測定に用いる供試体(1)と体積膨張倍率の測定に用いる供試体(2)は、ともに概ね目標値に近いひび割れ幅が得られており、供試体(1)と供試体(2)の間には腐食生成物や体積膨張倍率の大きな違いはないものと考えられる。

ひび割れ幅は、測定箇所によってばらつきがあることが考えられたため、供試体端部から50mm間隔でひび割れ幅の測定を行い、その平均値を平均ひび割れ幅と定義している。なお、本論では、ひび割れ幅はクラックゲージを用いて測定しており、クラックゲージで測定できる最小のひび割れ幅（0.05mm）に到達した時点をひび割れ発生時と定義することとする。

b) 腐食量

積算電流量、積算電流量から求めた腐食量の理論値および腐食量の実測値を表-8に示す。腐食量の実測値は、JCI-SC1「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法」に従って、X線回折による腐食生成物の分析を行った後の鉄筋を 60°C 、10%のクエン酸水素二アンモニウム水溶液に24時間浸せきして求めた。

同一のひび割れ幅に到達するまでに必要な積算電流量（腐食量の理論値）は、低速電食の方が高速電食で大きに比べて若干大きくなっているが、腐食量の実測値は高速電食を行った場合の方が低速電食を行った場合に比べて大きくなる傾向にあった。高速電食を行った場合の方が、ひび割れからの錆汁の滲出が顕著に見られたことから、腐食速度が大きい場合には、腐食生成物が結晶化する前にひび割れを通じて流出する割合が大きく、そのために同一のひび割れ幅に到達するまでの腐食量が低速電食よりも大きくなったと考えられる。これは、既往の研究¹⁹⁾とは異なる傾向である。この原因としては、既往の研究¹⁹⁾では、電食の電流密度と時間の積を腐食量としており、実際の腐食量について論じているわけではないことが一因として挙げられる。本研究においても、低速電

表-6 供試体一覧

供試体名	電食速度	目標 ひび割れ幅 (mm)	供試体数
L0	低速 $0.168\text{mA}/\text{cm}^2$	0.00	2
L5		0.05	2
L10		0.10	2
L30		0.30	2
L50		0.50	2
H0	高速 $1.68\text{mA}/\text{cm}^2$	0.00	2
H5		0.05	2
H10		0.10	2
H30		0.30	2
H50		0.50	2

表-7 平均ひび割れ幅

供試体名	目標 ひび割れ幅 (mm)	平均ひび割れ幅(mm)	
		供試体(1)	供試体(2)
L0	0	0.00	0.00
L5	0.05	0.04	0.07
L10	0.1	0.09	0.11
L30	0.3	0.24	0.37
L50	0.5	0.46	0.51
H0	0	0.00	0.00
H5	0.05	0.04	0.09
H10	0.1	0.12	0.14
H30	0.3	0.38	0.29
H50	0.5	0.49	0.45

表-8 積算電流量と腐食量

供試体名	積算電流量 (A・h)	腐食量(mg/cm^2)	
		理論値	実測値
L0	7.8	46	13
L5	10.8	63	30
L10	15.2	88	50
L30	25.3	147	87
L50	30.8	179	104
H0	7.8	45	34
H5	9.6	56	44
H10	14.1	82	71
H30	23.7	138	105
H50	27.0	157	133

表-9 X線回折チャートから得られた腐食生成物

電流密度(mA/cm ²)		0.168 (低速電食)					1.68 (高速電食)				
目標ひび割れ幅(mm)		0	0.05	0.1	0.3	0.5	0	0.05	0.1	0.3	0.5
鉱物名	試料名	L0	L5	L10	L30	L50	H0	H5	H10	H30	H50
Goethite	α -FeOOH	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Akaganeite	β -FeOOH										
Lepidocrocite	γ -FeOOH										
Magnetite	Fe ₃ O ₄	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塩化酸化鉄(III) カルシウム	CaFeO ₂ Cl	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塩化水酸化鉄	Fe ₆ Cl _{2-x} (OH) _x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

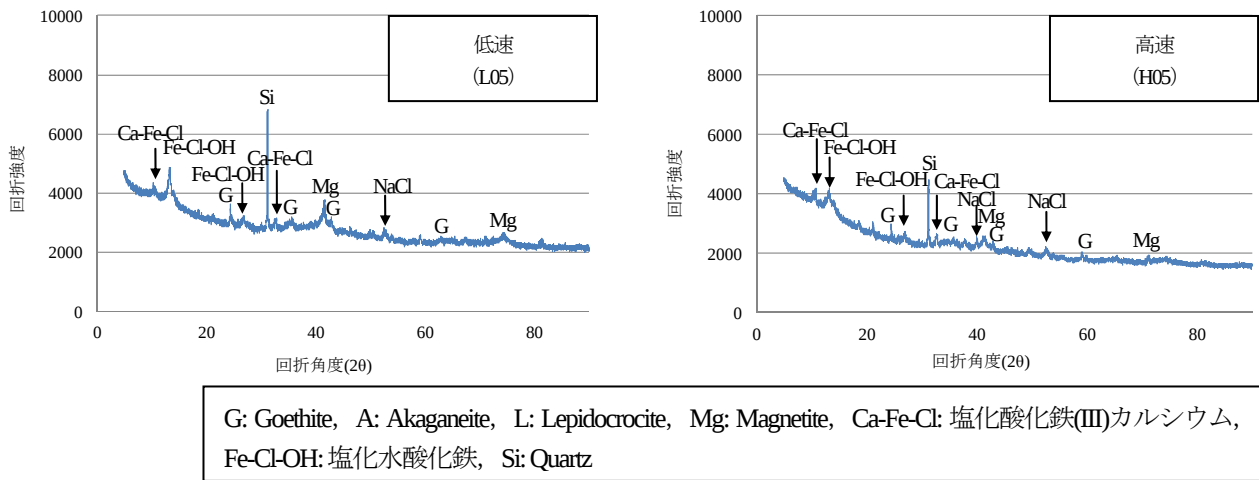


図-5 X線回折チャートの一例 (ひび割れ幅 0.05mm)

食よりも高速電食の方が電食効率は大きく、同一のひび割れ幅に到達するまでの腐食量の理論値は低速電食の方が大きくなっている。

c) 腐食生成物

X線回折により得られた腐食生成物を表-9に示し、X線回折チャートの例として目標ひび割れ幅0.05mmのものを図-5に示す。今回の実験では得られていない腐食生成物についても、表-3に対応させるために表中に記載している。表を見ると、低速電食、高速電食ともに、ひび割れ幅の影響はほとんど見られないことが分かる。実構造物であれば、ひび割れ発生以降に酸素や水の供給量が変わるため、ひび割れ発生前とひび割れ発生後では腐食生成物が異なると考えられる。本実験においてひび割れ幅の影響が表れなかったのは、供試体をNaCl水溶液中に浸せきして電食を行っているため、ひび割れをNaCl水溶液が満たしてしており、そこにCa(OH)₂が溶け込んでコンクリート中と同じような環境になっていたと推定される。どのひび割れ幅においてもLepidocrociteが生成しなかったことから、ひび割れ内のpHがある程度高めに保

たれていた可能性があると考えられる。

塩化酸化鉄(III)カルシウムは、本実験においても全ての要因で生成しており、コンクリート中で電食試験を行った場合には生成しやすいことが改めて確認された。

また、電食試験特有の腐食生成物であると考えられた塩化水酸化鉄についても、全ての要因で生成しており、コンクリート中の電食試験では生成しやすいことが改めて確認された。

腐食生成物に与える電食速度の影響はほとんど見られなかった。しかし、ひび割れ幅0.05mm時点では、腐食量は高速電食の方が約1.5倍大きいにも関わらず、X線回折チャートのピークは低速電食の方が若干大きい結果となっている。このことから高速電食の方が結晶化していない非晶質の腐食生成物の割合が大きいと考えられ、既往の研究で言われている電食速度の影響¹⁹⁾は、腐食生成物の違いによるものではなく、結晶化の程度の違いにより、ひび割れからの腐食生成物の流出量の違いが生じたためと考えられる。

d) 体積膨張倍率

供試体(2)については、電食試験終了後、図-6に示すように5箇所供試体を切断し、断面をマイクロスコープで観察することにより半径減少量 (Δr) や錆層厚さ ($\Delta r'$) を測定し、体積膨張倍率を求めた。腐食鉄筋断面の模式図を図-7に示す。断面半径減少量と錆層厚さが分かれば、微小長さ ΔL (mm) の範囲における体積膨張倍率は幾何学的に求めることができると考えられ、以下の式により算出した。

$$\gamma = \frac{\pi \Delta L [(r' + \Delta r)^2 - r'^2]}{\pi \Delta L (r^2 - r'^2)} \quad (1)$$

ここで、 γ ：体積膨張倍率、 r ：元の鉄筋の半径(9.5mm)、 r' ：錆層除去後の鉄筋の半径(mm)、 Δr ：錆層厚さ(mm)、とする。

断面半径減少量と錆層厚さの測定値および体積膨張倍率の算出結果を表-10に示す。表を見ると、低速電食を行った場合の方が体積膨張倍率は大きくなっているが、ひび割れ幅が大きくなるにつれて低速電食、高速電食ともに体積膨張倍率が小さくなる傾向にあることが分かる。このことから、ひび割れが大きくなるにつれて、ひび割れからの錆汁の流出量が大きくなったと考えられ、高速電食の方が非晶質な腐食生成物の割合が多く、流出量が大きくなり錆層厚さが小さくなったものと考えられる。

腐食生成物が結晶化し、鉄筋表面に沈着しやすかったと考えられる低速電食の結果を見ると、体積膨張倍率は一般に言われる 2.5 倍¹⁹⁾よりも大きな値となっていることが分かる。この原因を検討するために、生成した各腐食生成物の体積膨張倍率を推定することとした。ここでは、腐食生成物の密度と原子量を用いて以下の式により算出した。

$$\gamma = \frac{\rho_{Fe} \cdot \sum u_i n_i}{u_{Fe} \cdot n_{Fe} \cdot \rho} \quad (2)$$

ここで、 ρ_{Fe} ：Fe の密度 (g/cm^3)、 n_i ：腐食生成物の分子 1 個に含まれる Fe、O、H などの各原子の数、 u_i ：Fe、O、H などの各原子量、 ρ ：腐食生成物の密度 (g/cm^3)、とする。

算出結果を表-11に示す。腐食生成物の体積膨張倍率については、須田ら²⁰⁾も報告しているが、表-11に示す結果は、須田らの結果とは若干異なるものとなっている。この原因は、腐食生成物の密度についても不明な点が多く、文献によって腐食生成物の密度が異なっていることが挙げられる。本論では、Comell & Schwertmann の報告³⁾している値を用いている。表-11に示す値は腐食生成物と鉄の体積比を表したものであり、腐食生成物の自由膨張のみを考えたものであるが、一般的な環境で生成する可能性の高い Goethite および Magnetite の体積膨張倍率はそれぞれ 2.1、2.9 (平均：2.5) と、従来言われている 2.5 倍に近い値が得られており、ある程度の妥当性はあるも

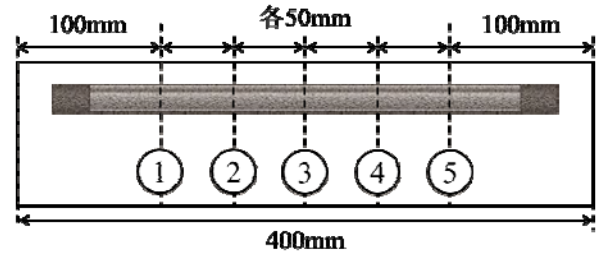


図-6 供試体切断箇所

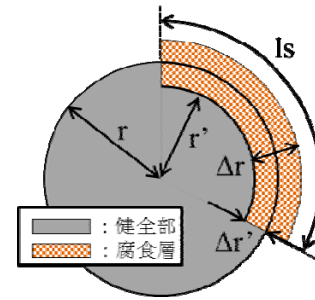


図-7 腐食鉄筋断面の模式図

表-10 体積膨張倍率算出結果

供試体名	半径減少量 (mm)	錆層厚さ (mm)	体積膨張 倍率
L0	-	-	-
L5	0.017	0.087	5.12
L10	0.021	0.143	6.81
L30	0.048	0.281	5.85
L50	0.062	0.265	4.27
H0	-	-	-
H5	0.021	0.050	2.38
H10	0.037	0.064	1.73
H30	0.076	0.109	1.43
H50	0.105	0.133	1.27

表-11 各腐食生成物の体積膨張倍率推定結果

腐食生成物		密度(mg/cm^3)	体積膨張倍率
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	4.3	2.9
Akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$	3.6	3.5
Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	4.1	3.1
Magnetite	Fe_3O_4	5.2	2.1
塩化酸化鉄(III) カルシウム	CaFeO_2Cl	3.4	6.9
塩化水酸化鉄	$\text{Fe}_6\text{Cl}_2\text{-(OH)}_{12+x}$	不明	不明

のと考えられる。一方で、塩化酸化鉄(III)カルシウムの体積膨張倍率が他と比べて大きいことが分かる。したがって、電食試験における体積膨張倍率が大きくなった原因は塩化酸化鉄(III)カルシウムの影響によるものと考えられる。なお、塩化水酸化鉄については、密度が明らかになっておらず、体積膨張倍率を算出できなかった。また、水酸化鉄と同様に非晶質で腐食膨張圧への寄与は少ないと考えられ、この後の検討からは除外することとした。本実験において生成した腐食生成物、Goethite, Magnetite および塩化酸化鉄(III)カルシウムの体積膨張倍率を平均すると、体積膨張倍率は約 4.0 倍となり、錆が沈着したと考えられる低速電食実験で得られた値よりも小さくなる。今回行った検討では、定量分析を行うことができなかったが、実験で得られた体積膨張倍率を考えると、コンクリート中の電食試験では、腐食生成物に占める塩化酸化鉄(III)カルシウムの割合が大きい可能性があると考えられる。

(3) 体積膨張倍率がひび割れ発生腐食量に与える影響

既往の研究により報告されているひび割れ発生腐食量とかぶりの関係を整理した結果を図-8 に示す。図を見ると、促進試験や暴露試験により得られたひび割れ発生腐食量は、電食試験により得られた値よりも約 3.0 倍大きな値になっていることが分かる。これは、腐食生成物の違いに起因する可能性が高いと考えられたため、腐食生成物の体積膨張倍率の違いがひび割れ発生腐食量に与える影響について検討することとした。

腐食による鉄筋の断面半径減少量と錆層厚さにより腐食生成物の体積膨張倍率が求まることを考えると、体積膨張倍率が異なる場合のひび割れ発生腐食量の比は、次式により表される。

$$\frac{W_{c1}}{W_{c2}} = \frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_1 - 1} \quad (3)$$

ここで、 W_{c1} ：体積膨張倍率 γ_1 の時のひび割れ発生腐食量(mg/cm^2)、 W_{c2} ：体積膨張倍率 γ_2 の時のひび割れ発生腐食量(mg/cm^2)とする。

電食試験により得られる腐食生成物の体積膨張倍率を、本実験における低速電食試験により得られたひび割れ発生時の体積膨張倍率である 5.12 倍とし、促進・暴露試験で得られる腐食生成物の体積膨張倍率を、生成する可能性が高いと考えられる Goethite および Magnetite の体積膨張倍率の平均値である 2.5 倍とすると、ひび割れ発生腐食量は、促進・暴露試験により得られる値の方が、電食試験により得られる値に比べて約 2.7 倍大きくなることになる。これは、図-8 に見られる電食試験と促進・暴露試験のひび割れ発生腐食量の違い（約 3.0 倍）に近い値であり、電食試験を行った場合と促進・暴露試験を行った場合でひび割れ発生腐食量が異なる主要な原因は、

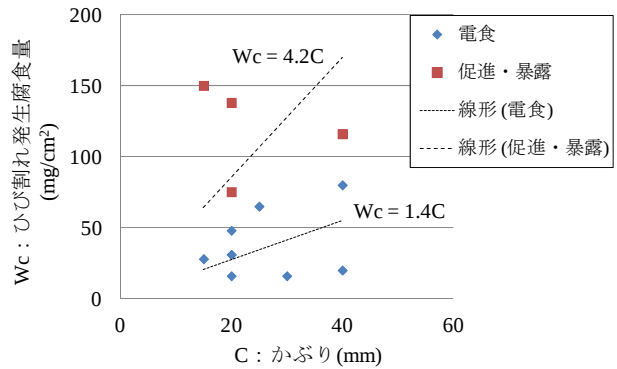


図-8 ひび割れ発生腐食量とかぶりの関係における電食試験と促進・暴露試験の違い

表-12 各種環境におけるひび割れ発生時の体積膨張倍率推定値

鉱物名	環境条件	体積膨張倍率	電食	実構造物	
				乾燥(乾湿)	湿潤
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	2.9	○	○	○
Akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$	3.5			
Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	3.1			
Magnetite	Fe_3O_4	2.1	○	○	○
塩化酸化鉄(III)カルシウム	CaFeO_2Cl	6.9	○		△
体積膨張倍率 (括弧内は平均値)			2.1~6.9 (4.0)	2.1~2.9 (2.5)	2.1~

腐食生成物の体積膨張倍率の違いであると考えられる。

4. 様々な環境下におけるひび割れ発生腐食量

本研究で得られた結果をまとめると、ひび割れ発生時に生成している可能性のある腐食生成物およびその体積膨張倍率は表-12 のようになる。なお、表中の体積膨張倍率は全て推定値であり、表中の△は、現段階で生成するかどうか明確には分からないことを表している。環境によって生成する各腐食生成物の割合が変わる可能性があることを考慮すると、体積膨張倍率は、電食試験を行った場合は 2.1~6.9 倍、実構造物では乾燥あるいは乾湿繰り返し環境で 2.1~2.9 倍、湿潤環境で 2.1 倍以上となる。湿潤環境で 2.1 倍以上としているのは、塩化酸化鉄(III)カルシウムの生成量によって大きく変わると考えられるためであり、実環境において生成するかどうかは今後検討が必要であると考えられる。

本実験では、かぶり 20mm、鉄筋径 D19 の供試体に対して低速電食試験を行い、ひび割れ発生腐食量 $30 \text{ mg}/\text{cm}^2$ という結果を得ている。この時、得られた腐食

生成物の体積膨張倍率が 5.12 倍であった。これを考慮すると、電食試験におけるかぶり 20mm の場合のひび割れ発生腐食量は、 $\gamma=2.1\sim6.9$ と仮定すると、 $22\sim73 \text{ mg/cm}^2$ となり、実環境におけるかぶり 20mm の場合のひび割れ発生腐食量は、 $\gamma=2.1\sim2.9$ と仮定すると、 $53\sim73 \text{ mg/cm}^2$ となる。これを既往の研究と比較すると、図-9 のようになる。なお、既往の研究^{7,14)}ではかぶりに比例してひび割れ発生腐食量が大きくなるという報告もあり、ここでは、かぶりに比例してひび割れ発生腐食量が大きくなると仮定している。図を見ると、電食試験の結果のばらつきは、概ね体積膨張倍率 $\gamma=2.9\sim6.9$ の範囲内に収まっているが、実構造物における腐食環境に近いと思われる促進・暴露試験の結果は $\gamma=2.1\sim2.9$ の範囲から大きくずれているものもある。また、塩化酸化鉄(III)カルシウムが実構造物において生成する可能性については今後検討が必要であるものの、既往の研究結果を見る限りでは、生成してもその量は電食試験ほどは多くないと考えられる。

今回の検討では、鉄筋径やコンクリート強度など、かぶり以外の要因を考慮していないため、今後こうした要因の影響についても検討が必要であると考えられる。また、使用するセメントや鉄筋の種類によっても腐食生成物が変わる可能性も考えられ、促進・暴露試験や実構造物において実際に生成する腐食生成物についても今後検討が必要であると考えられる。

なお、本研究の結果を元にとすると、実構造物におけるひび割れ発生腐食量は $\gamma=2.1$ として推定するのが妥当であると考えられ、この時のひび割れ発生腐食量とかぶりの関係は以下のように表される。

$$W_c = 3.65C \quad (4)$$

ここで、 W_c : ひび割れ発生腐食量(mg/cm^2)、 C : かぶり(mm), とする。

本研究では、様々な環境において生成する腐食生成物の検討を行い、腐食生成物の違いがひび割れ発生腐食量に与える影響について検討を行っているが、本実験において X 線回折で得られた腐食生成物が腐食速度を決定しているわけではないことに注意が必要である。例えば、実構造物中では、ひび割れ発生前に生成する主な腐食生成物は安定錆として知られる Goethite と鋼材の黒皮の主成分であると考えられている Magnetite であるが、これは腐食速度が小さいことを表すものではない。腐食挙動や酸化速度を決定するのは鋼材表面に吸着している酸化物被膜であり、二次的な溶液反応により生じる沈殿物には保護作用はないという報告もある²¹⁾。一般的にはコンクリート中の pH は高いことが知られているが、腐食反応によりアノード部の pH が低下する可能性も指摘されており²²⁾、鋼材表面に吸着している酸化物被膜とコンクリート中の環境で沈殿する二次的な腐食生成物は異なる可能性が高い。しかし、本実験で行った X 線回折では

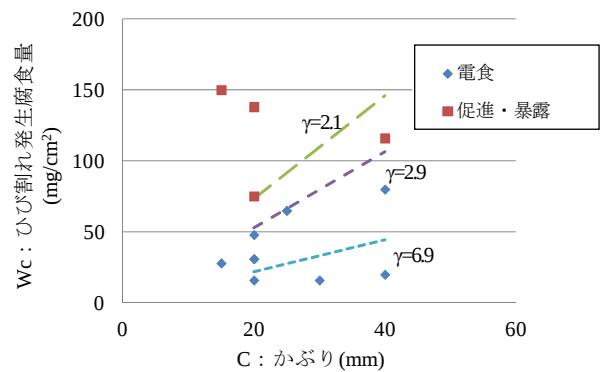


図-9 体積膨張倍率がひび割れ発生腐食量に与える影響

鉄筋表面に吸着している微量な酸化物は同定できていない。コンクリート中における鋼材の腐食挙動に関しては未解明点も多く、錆層の構造についてはさらなる検討が必要であると考えられる。

5. 結論

本研究で得られた主な結論を以下に示す。

- (1) 腐食生成物の生成には、水や酸素、pH、酸化速度などが複雑に関与しており、腐食生成物はひび割れ発生前とひび割れ発生後では異なると考えられる。Goethite や Magnetite はコンクリート中で生成する可能性が高いが、Akaganeite や Lepidocrocite はひび割れ発生前のコンクリート中では生成しないと考えられる。
- (2) 電食試験を行う場合、腐食生成物に与える電食速度の影響やひび割れ幅の影響は見られなかった。また、高速電食を行うと、腐食生成物が結晶化する前にひび割れから滲出する量が多く、低速電食に比べて同一ひび割れ幅に達するまでの腐食量は大きくなる傾向にあることが分かった。
- (3) ひび割れ発生腐食量に与える腐食生成物の影響は大きく、電食試験におけるひび割れ発生腐食量が促進・暴露試験に比べて小さくなる原因は、体積膨張倍率の大きい塩化酸化鉄(III)カルシウムが生成するためであると考えられる。実構造物において塩化酸化鉄(III)カルシウムが生成する可能性については今後さらに検討が必要である。

謝辞：本研究を行うに当たり、京都大学の宇野祐司氏、株式会社中研コンサルタントの中山公彦氏、北之防敏成氏には多大なるご協力をいただいた。ここに謝意を表したい。

参考文献

- 1) 三沢俊平：鉄鋼の湿食形態と腐食生成物，日本金属学会会報，第24巻，第3号，pp. 201, 1985.
- 2) 三沢俊平：鉄さび生成の現状と未解明点，防食技術，Vol. 32, pp. 657-667, 1983.
- 3) Cornell, R. M. and Schwertmann, U. : *The Iron Oxides*, VHC, 1996.
- 4) 土木学会：2007年制定コンクリート標準示方書（維持管理編），丸善，2007.
- 5) 田森清美，丸山久一，小田川昌史，橋本親典：鉄筋の発錆によるコンクリートのひび割れ性状に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 10, No. 2, pp. 505-510, 1988.
- 6) Torres-Acosta, A. A. and Sagues, A. A. : Concrete cracking by localized steel corrosion-geometric effect, *ACI Material Journal*, Vol. 101, No. 6, pp. 501-507, 2004.
- 7) Andrade, C., Alonso, C. and Molina, F. J. : Cover cracking as a function of bar corrosion, *Materials and Structures*, Vol. 26, pp. 453-464, 1993.
- 8) 武若耕司，松本進：コンクリート中の鉄筋腐食がRC部材の力学性状に及ぼす影響，コンクリート工学年次講演会論文集，Vol. 6, No. 2, pp. 177-180, 1984.
- 9) 宇野祐司，高谷哲，山本貴士，宮川豊章：ひび割れ発生腐食量に与える鉄筋径の影響に関する研究，土木学会関西支部年次学術講演会概要集，2009.
- 10) 松島学，関博，横田優：鉄筋の腐食膨張によるひび割れ時腐食減量，土木学会第58回年次学術講演会，V-077, pp. 153-154, 2003.
- 11) 濱田宏，丸山久一，木村哲士：土木学会第51回年次学術講演会，V-150, pp. 300-301, 1996.
- 12) 九富理：鉄筋腐食によるコンクリート部材の軸方向ひび割れとその補修効果に関する研究，京都大学大学院修士論文，1985.
- 13) 中川裕之，田中大博，横田優，松島学：塩水を用いた乾湿繰返し促進腐食実験によるひび割れモードとひび割れ発生時の腐食量，土木学会論文集 E, Vol. 64, No. 1, pp. 744-757, 2008.
- 14) 佐々木孝彦：コンクリート構造物の鉄筋腐食による劣化の診断と補修に関する研究，大阪市立大学大学院博士論文，2005.
- 15) 堀口賢一，武田均，丸屋剛：自然電位を用いた鉄筋腐食の定量評価手法に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 26, No. 1, pp. 1065-1070, 2004.
- 16) 松村卓郎，西内達雄：海岸での暴露実験によるひび割れ発生後の鉄筋腐食評価，土木学会第61回年次学術講演会第5部，pp. 583-584, 2006.
- 17) Vu, K., Stewart, M. G. and Mullard, J. : Corrosion-induced cracking: experimental data and predictive models, *ACI Structural Journal*, Vol. 102, No. 5, pp. 719-72, 2005.
- 18) 伊藤純，長野博夫：耐候性鋼に含まれる合金元素を蒸着または注入した炭素鋼の加速腐食環境におけるさび層形成挙動，*Zairyo-to-Kankyo*, Vol. 52, pp. 287-292, 2003.
- 19) 堤知明，安田登，松島学，大賀宏行：腐食生成物によるひび割れ幅のモデル化に関する研究，土木学会論文集，No. 585/V-50, pp. 69-77, 1998.
- 20) 須田久美子，Misra Sudhir，本橋賢一：腐食ひび割れ発生限界腐食量に関する解析的検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 14, No. 1, pp. 751-756, 1992.
- 21) 永山真和：鉄の腐食と腐食生成物，防蝕技術，Vol. 17, No. 12, pp. 26-36, 1968.
- 22) 山本悟，上野萌，石井浩司，関博：マクロセルを形成したコンクリート中鉄筋の電気防食効果に関する実験的研究，土木学会論文集 E2, Vol. 68, No. 1, pp. 9-25, 2012.

(2012. 5. 25 受付)

INFLUENCE OF STEEL CORROSION PRODUCTS IN CONCRETE ON CRACK OPENING WEIGHT LOSS OF CORROSION

Satoshi TAKAYA, Shiro NAKAMURA, Takashi YAMAMOTO
and Toyoaki MIYAGAWA

Crack width is sometimes used for evaluation of deterioration grade of concrete structures. Therefore, for crack opening weight loss of corrosion or the relationship between weight loss and crack width, many studies have been carried out. However, various results were reported, and at this point these results have not been arranged systematically with several parameters such as cover thickness, bar diameter, or concrete strength yet. It would be because influence of corrosion products have not been investigated. About 20 kinds of steel corrosion products have been found, and each products have its own density and volumetric expansion ratio. Therefore, it can be thought that difference of corrosion products will have large influence on crack opening weight loss of corrosion. Then, in this paper, at first influence of environment on corrosion products was investigated, and next influence of difference of corrosion products on crack opening weight loss of corrosion was investigated.