

論文 塩化物イオンと中性化による腐食生成物の違いがひび割れ発生に及ぼす影響

前原 聡*1・伊代田 岳史*2

要旨：腐食生成物の一つである β -FeOOH は、塩化物イオンの共存した環境において生成され、他の生成物よりも体積膨張倍率が 3.5~4.2 と大きい。中性化による鉄筋腐食の場合、塩害と比較するとコンクリート中に存在する塩化物イオンは少ないことから、腐食生成物の種類とその含有割合が異なることが考えられる。そこで、腐食促進試験よって腐食させた鉄筋を対象に、X 線回折にて腐食生成物の含有割合を定量的に示し、腐食生成物と体積膨張倍率の違いについて考察した。その結果、塩化物イオンおよび中性化に起因する発錆機構によって、腐食生成物が異なり体積膨張倍率も変化し、ひび割れ発生に影響を及ぼすことが示された。

キーワード：塩害、中性化、鉄筋腐食、腐食生成物、体積膨張倍率

1. はじめに

RC 構造物の代表的な劣化として、塩害および中性化が挙げられる。塩害ではコンクリート中に塩化物イオンが浸透すること、中性化ではコンクリート中のアルカリ性を低下させることで、鉄筋の不動態皮膜を破壊、鉄筋腐食を引き起こす。これらの鉄筋腐食が進行すると腐食生成物の膨張圧により、かぶりコンクリートにひび割れや剥離・剥落を発生させる。

既往の研究では、塩害による鉄筋の腐食生成物は、酸化鉄 (Fe_3O_4)、オキシ水酸化鉄 (α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH) が主であり、これらが混在する腐食生成物全体の体積膨張倍率は 2.5~3.0 程度であるとされている^{1)~3)}。これら腐食生成物のうち、 β -FeOOH は、酸素、水分と塩化物イオンが共存した環境において生成され、体積膨張倍率は 3.5~4.2 と^{1)~3)}、他の生成物の体積膨張倍率 (1.7~3.0) よりも大きい。一方で、中性化による鉄筋の腐食生成物に関する知見は少なく、腐食生成物の種類および含有割合、特に、 β -FeOOH の有無または含有割合が塩害によるものと異なり、腐食生成物の体積膨張倍率も変化するものと考えられる。

また、高谷ら²⁾は、塩害を想定した乾湿繰り返し試験と電食実験での腐食生成物の種類を分析し、電食実験により腐食した鉄筋から採取した腐食生成物の種類が乾湿繰り返し試験によるものと異なることを示している。これによると、電食実験による腐食生成物の中には、一般的に知られていない腐食生成物の塩化酸化鉄(III)カルシウム (CaFeO_2Cl) が存在することを示しており、この体積膨張倍率は 6.9 であることから腐食生成物全体の体積膨張倍率が大きくなることを示している。さらに、この

腐食生成物は少量ではあるが実環境下においても生成される可能性があることを示している³⁾。

以上のことから、塩化物イオンが共存する環境での鉄筋腐食では、 β -FeOOH および CaFeO_2Cl などの体積膨張倍率の大きい生成物が生成され、腐食生成物全体の体積膨張倍率が大きくなると想定する。つまり、体積膨張倍率の大きい生成物が多く生成された場合、同じ腐食減少量であっても腐食生成物の体積が大きくなり、かぶりコンクリートに作用する応力も異なると考えられる。

そこで、中性化と塩害を模擬した乾湿繰り返しによる腐食促進試験でモルタル供試体中の鉄筋を腐食させ、X 線回折により腐食生成物の違いについて分析した。その結果から、腐食生成物全体の体積膨張倍率を算出し、塩化物イオンおよび中性化に起因する発錆機構の違いが体積膨張倍率に与える影響を示した。さらに、腐食促進試験と実構造物における腐食生成物の違いについて確認するために中性化により劣化した実構造物より鉄筋を採取し、腐食生成物を分析した。また、腐食生成物の体積膨張倍率の違いがコンクリートのひび割れ発生に及ぼす影響について検討した。

2. 腐食促進試験

2.1 試験概要

(1) 使用材料、配合および供試体

セメントは普通ポルトランドセメント (密度 3.16g/cm^3) を、細骨材は君津産山砂 (表乾密度 2.64g/cm^3) を用いた。モルタルの配合は、水セメント比が 65%、砂セメント比が 3.0 を基準とした。また、腐食を促進させるために、水セメント比が 150%、砂セメント比が 5.0 の配合も

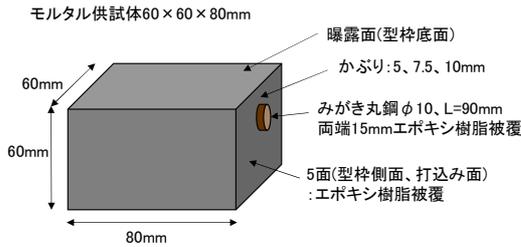
*1 東急建設株式会社 技術研究所 土木研究グループ 博士(工学) (正会員)

*2 芝浦工業大学 工学部 土木工学科 教授 博士(工学) (正会員)

表－1 分析試料の概要

試料 No.	供試体記号	発錆機構	水セメント比(%)	かぶり (mm)	塩水浸漬, 促進中性化 期間(日)	塩分浸透 深さ(mm)	中性化深さ (mm)	腐食促進 期間(日)	腐食面積率 (%)	備考
1	65-10-0-Cl	塩化物 イオン (塩害)	65	10	0	0	—	270	48.2	
2	65-10-10-Cl				28	10	—	270	44.5	
3	65-10-10-Cl							205	44.5	
4	65-7.5-7.5-Cl				14	7.5	—	205	45.3	
5	65-5-5-Cl				7	5	—	205	60.5	ひび割れ
6	65-7.5-7.5-C	アルカリ性 低下 (中性化)	65	7.5	35	—	7.5	227	58.5	
7	65-5-5-C				14	—	5	227	60.5	
8	150-5-10-C				1	—	10	121	68.2	
9	150-5-10-C		150	5				143	68.0	

供試体記号：水セメント比-かぶり-初期塩分浸透深さ，中性化深さ-Cl 塩害，C 中性化



図－1 モルタル供試体の概要

用いた。なお、水セメント比が 150%の配合では、材料分離を抑制するために、アルキルアリルスルホン酸塩およびアルキルアンモニウム塩系の高機能特殊増粘剤を単位水量の 3.0wt%を内割り添加した。

図－1 に供試体の概要を示す。供試体の形状は、60×60×80mm の角柱供試体で、かぶり 5, 7.5, 10mm となるように鉄筋を配置した。鉄筋は、径 10mm, 長さ 90mm のみがき丸鋼で、モルタルとの付着を良くするため型枠設置前に 80 番の研磨紙を用いて粗研磨し、アセトンにて表面の油分を除去した。なお、鉄筋の両端部から 15mm ずつの範囲はエポキシ樹脂にて被覆し、鉄筋の長手方向で 60mm の範囲が腐食するようにした。また、供試体は曝露面一面以外をエポキシ樹脂にて被覆した。

ここでの具体的な供試体概要、養生および腐食促進条件については、発錆機構の違いによる鉄筋の腐食形態およびひび割れ発生に着目した既報⁴⁾と同様にしている。

(2) 養生条件および腐食促進条件

供試体は、打込みから材齢 24 時間までは封緘養生とし、その後に脱型して材齢 7 日まで、塩化物イオンに起因する条件（以下、塩害条件と称す）では標準水中養生，中性化に起因する条件（以下、中性化条件と称す）では封緘養生とした。ここで、鉄筋腐食を促進させるために腐食促進試験の前に、塩害条件では塩化物イオンを初期に浸透させ、中性化条件ではかぶり側の一定の深さまで中性化させた。

まず、初期の塩化物イオン浸透深さおよび中性化深さを確認するために、腐食促進試験用の供試体とは、別途、鉄筋を配置していない供試体を作製した。塩害条件では、供試体の曝露面を上面とし、供試体全体が 10%NaCl 水溶液中に浸るように静置した。中性化条件では、封緘養生

後に材齢 14 日まで恒温恒湿室内（20℃，60%R.H.）での気中養生とし、その後、二酸化炭素濃度 5%の促進中性化環境下（20℃，60% R.H.）に曝露した。そして、所定の塩化物イオン深さおよび中性化深さとなったことを確認するために、任意の塩水浸漬および促進中性化期間にて供試体を割裂して、塩害条件では 0.1mol/L 硝酸銀水溶液の噴霧にて塩化物イオンの浸透深さを、中性化条件ではフェノールフタレイン溶液の噴霧にて中性化深さを確認した。

表－1 に腐食生成物の分析試料とする供試体の水準を示す。材齢 7 日以降において、塩害条件では、塩化物イオンが浸透していない No.1 供試体として標準水中養生を材齢 14 日まで継続した。初期条件は、No.2～No.5 供試体で、鉄筋表面まで塩化物イオンが浸透している状態を模擬するため、それぞれの期間、10%NaCl 水溶液に浸漬させ、初期状態とした。中性化条件の No.6～No.9 供試体では、中性化深さが所定の深さとなるまで初期に中性化させた。塩水浸漬および促進中性化させた後、供試体は恒温恒湿室内にて気中養生とした。そして、各供試体は材齢 91 日以降に腐食促進試験に供した。

塩害条件の腐食促進試験は、40℃，10%NaCl 水溶液に 3 日間浸漬，その後，恒温恒湿室内で 4 日間乾燥させる乾湿繰返しを 1 サイクルとした。中性化条件では、40℃ の水道水に 3 日間浸漬，4 日間の室内乾燥とした。そして、所定の腐食促進期間まで乾湿繰返しを継続し、供試体内の鉄筋を腐食させた。各腐食促進試験期間後に供試体を割裂して鉄筋を採取し、鉄筋表面積に対する腐食面積率を求めた。なお、鉄筋の採取は乾湿繰返しサイクルの乾燥期間において行った。

表－1 に各供試体鉄筋の腐食面積率を示す。各分析試料の腐食面積率は、40～70%程度であった。また、No.5 供試体は、腐食促進試験終了時点において、モルタル表面に幅 0.1mm 以下のひび割れが発生していた。

(3) X線回折

X線回折では、まず鉄筋表面の腐食生成物を対象とした定性分析を行い、腐食生成物の同定を行った。定性分析では、採取した鉄筋の腐食した箇所 X線を照射して分析する手法とした。この方法では、鉄筋を供試体より

採取した状態のまま分析することが可能であることから、簡易的に腐食生成物を把握することができる。

次に、定量分析試料として、定性分析後の試料表面から、腐食生成物をステンレスヘラおよび回転研磨機にて削り落として採取した。各々の分析試料では腐食量が少なく定量分析での所要の試料量が採取できなかったため、定性分析の結果を踏まえ、分析試料 No.1～No.4 を塩害条件の腐食生成物（以下、分析試料 C1 と称す）、分析試料 No.6～No.9 を中性化条件の腐食生成物（以下、分析試料 C と称す）として、それぞれ 4 試料を混合して定量分析での分析用試料とした。

なお、定量方法は内部標準試料を用いたリートベルト解析により分析を行った。内部標準試料は、既往の研究⁹⁾を参考に ZnO を 20wt% 添加した。ZnO はアルカリ環境下では溶解しやすい酸化物ではあるが、鉄筋を乾燥期間に採取して水分量が少ないこと、また、X 線回折の結果として、ZnO 以外の Zn 化合物が認められなかったことから、分析に支障を及ぼす反応量ではないと考える。

2.2 腐食促進試験での分析結果

表-2 に定性分析による腐食生成物の同定結果を示す。No.1～5 の塩害条件の分析試料では、塩化物イオンの共存下で生成される β -FeOOH が確認された。塩害条件のうち、No.1～4 の腐食生成物は、主に Fe_3O_4 、 α -FeOOH および β -FeOOH であるが、No.5 は β -FeOOH の単相となり、他の塩害条件の分析試料と異なる傾向を示した。これは、No.5 は腐食促進試験終了時点において、ひび割れが確認されており、かぶりが 5mm で他の条件よりも腐食しやすい条件であったこととひび割れを介して塩化物イオンや水分、酸素の供給が大きくなったことが影響していると考えられる。また、No.4 においては、回折ピークが小さく断定は難しいが $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ が検出され、塩化鉄(II)四水和物が生成されている可能性が示された。

既往の研究より、 β -FeOOH は、塩化物イオンが共存する環境下のみで Green Rust (I) を経て生成し、特に中性から酸性環境下において生成しやすいこと、また、アルカリ環境下で生成されるが溶解し、 Fe_3O_4 や α -FeOOH に変化することがあると報告されている⁴⁾⁵⁾。分析試料 No.1～4 では、初期に中性化させていないことからモルタル供試体中の鉄筋周辺環境は、アルカリ環境であり、 β -FeOOH が生成されるものの Fe_3O_4 や α -FeOOH に変化しやすい環境であることが推測される。分析試料 No.5 では、モルタル自体はアルカリ環境であるが、ひび割れを介して NaCl 水溶液、酸素が浸透しやすく、モルタル供試体中の鉄筋周辺環境ではアルカリ性が低下し中性に近づいていると考えられ、 β -FeOOH が生成されやすい環境であったと推測する。No.6～9 の中性化条件での腐食生成物は、主に Fe_3O_4 、 α -FeOOH であり、塩害条件の分

表-2 定性分析における腐食生成物の同定結果

試料 結晶相	塩害条件					中性化条件			
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
Fe_3O_4	◎	◎	◎	◎	—	◎	◎	◎	◎
α -FeOOH	△	△	△	△	—	△	△	△	△
β -FeOOH	◎	△	◇	△	◎	—	—	—	—
γ -FeOOH	—	—	—	—	—	—	—	◇	△
$\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	—	—	—	◇	—	—	—	—	—

※各結晶相のメインピークの強度を試料ごとに◎>△で示した
※◇は存在する可能性があるが、回折ピークが小さく、特定はできない結晶相である

表-3 X線回折による定量分析結果 (単位: wt%)

腐食生成物	分析試料 C1 (No.1～4)	分析試料 C (No.6～9)
Fe_3O_4	15	34
FeO	—	—
α -FeOOH	8	14
β -FeOOH	11	—
γ -FeOOH	—	—
$\text{Fe}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	5	—
CaFeO_2Cl	—	—
非晶質+未同定相	61	52

析試料と異なる傾向を示した。

表-3 に定量分析による腐食生成物の結晶相の定量結果を示す。塩害条件の分析試料 C1 では、 Fe_3O_4 が 15%、 α -FeOOH が 8% および β -FeOOH が 11% 検出された。また、定量分析において $\text{Fe}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ が 5% 含有していることが分かった。定性分析では、 $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ が含有している可能性が示され、さらに、定量分析において $\text{Fe}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ が検出された。これは、試料分析範囲の違いや試料処理過程で $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ から $\text{Fe}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ に変質した可能性などが考えられるが、塩害条件においては塩化鉄(II)四水和物や塩化水酸化鉄が生成されることを示唆している。

3. 実構造物の鉄筋の分析

3.1 対象構造物および分析試料の概要

表-4 および図-2 に対象構造物と採取した鉄筋の諸元を示す。分析試料とした鉄筋は、中性化により劣化した A 高架橋および B 高架橋よりスラブの一部を切出して、保管していた試験体より採取した。

A 高架橋のスラブ試験体は、供用年数 45 年時に 1m×2m 程度を切出して、スラブ下面が上面となるように 10 年間、屋外に曝露した。その後、中性化深さやかぶり、鉄筋の腐食度を調査し、分析試料 A-1 と A-2 の鉄筋を採取した。それらの分析試料は、調査時点で 55 年が経過しており、A-1 はスラブ下面からのかぶりが 86.3mm で、中性化深さが 65.5mm であった。なお、A-1 は切出した試験体の切断面からのかぶりが 25mm で、中性化深さは 22.7mm であったことから、鉄筋の腐食は、試験体を切出した後に中性化が進行して発生したものである。次に A-2 はスラブ下面からのかぶりが 8.1mm、中性化深さが 42.1mm であり、中性化残りが 34.0mm と鉄筋背面まで中性化が進行していた。A-2 では、中性化は供用開始から

表-4 対象構造物および分析試料の概要

分析試料	構造物種類	部材	経過年数(年)	鉄筋径(mm)	腐食度	かぶり(mm)	中性化深さ(mm)	中性化残り(mm)	圧縮強度(N/mm ²)	全塩分量(kg/m ³)	雨掛かりの有無	備考
A-1	A 高架橋	スラブ	10 ^{※1}	φ8	IIa	25.0 ^{※2}	22.7 ^{※2}	2.3	13.0	0.14	あり	健全部
A-2			55	φ8	IIa	8.1	42.1	-34.0				剥離・剥落
B-1	B 高架橋	スラブ	64	φ19	IIa	70.0 ^{※3}	92.4 ^{※3}	-22.4	22.7	-	なし	補修部

※1 A 高架橋が供用年数 45 年時に実構造物から 1×2m 範囲のスラブを切出して保管, ※2 切断面からのかぶりと中性化深さ, ※3 吹付け補修箇所での補修厚を含む

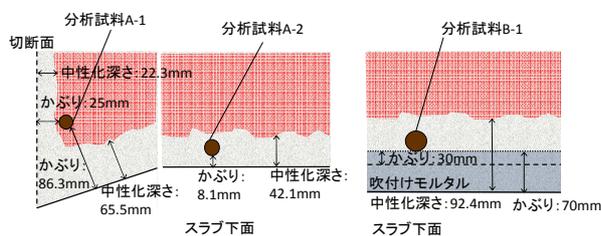


図-2 対象構造物および分析試料の概要

55 年をかけて進行したもので、切出す前の 45 年間は雨掛かりがない環境で、切出してから 10 年間に雨掛かりのある環境で腐食したものである。

分析試料 B-1 は、供用年数 64 年が経過した B 高架橋より切出した試験体を雨掛かりのないように養生して保管していたものから鉄筋を採取した。B 高架橋の試験体は、供用年数 64 年が経過しており、供用年数 32 年時に吹付け補修がなされていた⁸⁾。吹付け補修前のかぶりは、過去の記録より 30mm 程度と推測され、調査時点において鉄筋背面よりも中性化が進行していたことから、中性化の期間は吹付け補修がなされる前までの 32 年間と推測される。吹付け補修によるかぶりが 70mm 確保されていることから吹付け補修後の中性化と鉄筋腐食の進行は著しく少なく、B-1 は 32 年間、雨掛かりのない環境下で腐食したものであると考えられる。

分析試料は、スラブ試験体から鉄筋長さ 400mm 程度を採取し、鉄筋表面に付着したコンクリートを可能な限り除去した。そして、腐食生成物の定量に際しては、前述の X 線回折の定量分析と同様の方法とした。

3.2 実構造物における分析結果

表-5 に実構造物における腐食生成物の定量結果を示す。雨掛かりのある A-1 と A-2 の腐食生成物の種類は Fe₃O₄、α-FeOOH、β-FeOOH、γ-FeOOH が生成されていた。B-1 においては β-FeOOH が生成されていなかった。雨掛かりのある A-1 と A-2 では、コンクリート中の塩化物イオン濃度が 0.14kg/m³ と腐食促進試験における塩害条件よりも少ないが、β-FeOOH が検出された。B-1 のコンクリートおよび腐食促進試験の中性化条件におけるモルタル中の塩化物イオン濃度は不明であるが、塩化物イオンの影響が少なく中性化により劣化した構造物においても、セメントや混和剤に存在する微量の塩化物イオンと雨掛かりによる水分供給により β-FeOOH が生成されたと推測する。

表-5 X 線回折による定量分析結果 (単位: wt%)

分析試料 腐食生成物	A-1	A-2	B-1
Fe ₃ O ₄	12	20	20
FeO	2	-	2
α-FeOOH	20	30	30
β-FeOOH	7	6	-
γ-FeOOH	10	3	6
Fe ₂ Cl(OH) ₃	-	-	-
CaFeO ₂ Cl	-	-	-
非晶質+未同定相	49	41	42

また、腐食促進試験における中性化条件の分析試料 C は水分供給が十分にあり、実構造物の分析試料 A-1 と A-2 に近い環境下であると考えられるが β-FeOOH は検出されなかった。これは、モルタル中の塩化物イオン濃度や腐食期間の違いなどが影響していると推測されるものの今後の課題として検討の余地があると考えられる。

4. 腐食生成物の体積膨張倍率

各々の腐食生成物の密度は 2.0~5.2g/cm³ とそれぞれで異なり、鉄素地 Fe の密度 7.9g/cm³ よりも小さい。そこで、それぞれの腐食生成物の鉄素地 Fe に対する体積膨張倍率を式(1)により算出した^{1)~3)}。腐食生成物の密度は、PDF (Powder Diffraction File) に示されている値を用いた。

$$\gamma = \frac{\rho_{Fe} \cdot \sum u_i n_i}{u_{Fe} \cdot n_{Fe} \cdot \rho} \quad (1)$$

ここで、γ: 腐食生成物の体積膨張倍率、ρ: 腐食生成物の密度(g/cm³)、n_i: 腐食生成物の分子 1 個に含まれる各原子の数、u_i: 各原子量、ρ_{Fe}: 鉄の密度(g/cm³)

図-3 に各々の腐食生成物の体積膨張倍率を示す。塩化物イオンの共存下において生成される β-FeOOH および CaFeO₂Cl は、他の Fe₃O₄、α-FeOOH といった腐食生成物よりも体積膨張倍率が大きく、腐食生成物全体における体積膨張倍率に与える影響が大きいことがわかる。

そして、腐食促進試験および実構造物における腐食生成物の含有割合(表-3 および表-5)と各々の腐食生成物の体積膨張倍率(図-3)を用いて、腐食生成物全体の体積膨張倍率を算出した。ここで、横田ら⁹⁾¹⁰⁾は電食実験および塩水を用いた腐食促進試験により求めた腐食量や数値解析から求めた腐食量を整理することで、腐食生成物がコンクリートと鉄筋の界面やひび割れに充填することで腐食膨張に寄与しない腐食量がある可能性を示唆している。そこで、本研究では腐食生成物全体の体積

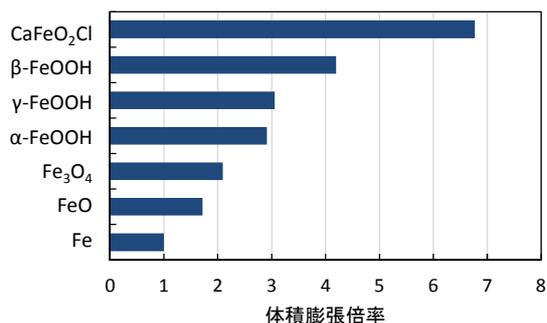


図-3 各腐食生成物の体積膨張倍率

膨張倍率を算出するにあたり、非晶質の腐食生成物は溶液中に液化し、腐食膨張には寄与しないと想定して、X線回折の結果として「非晶質+未同定相」と判断されたものを除外して算出した。また、既往の研究¹¹⁾によるとFe₂Cl(OH)₃は、β-FeOOHとなる初期の生成物であり、α、β、γ以外の水酸化鉄は結晶性としての安定性が低く、経時的に他結晶相に変化するものと考えられていることから、ここでは経時的にβ-FeOOHに変化すると仮定して腐食生成物全体の体積膨張倍率を算出した。

図-4に腐食促進試験および実構造物での腐食生成物の含有割合と全体の体積膨張倍率を示す。分析試料C1は、体積膨張倍率の寄与率が大きいβ-FeOOHが11%とFe₂Cl(OH)₃が5%、腐食生成物中に含有していることから、腐食生成物全体の体積膨張倍率として3.13となった。また、分析試料No.5は、ひび割れが発生していた供試体であり、定性分析の結果はβ-FeOOHの単相であったことから、腐食生成物の体積膨張倍率はβ-FeOOH自体の4.20となる。つまり、塩化物イオンに起因する鉄筋の腐食生成物は、鉄筋腐食が開始されて初期の段階からひび割れ発生後の期間において経時的に変化し、それに伴い、腐食生成物の体積膨張倍率が2~4程度の範囲で変化しながら鉄筋腐食が進展するものと考えられる。

次に、A-1とA-2の腐食生成物全体の体積膨張倍率はA-1が2.76、A-2が2.87と腐食促進試験の分析試料Cの2.33より、若干大きくなった。これは、実構造物から採取したA-1とA-2の腐食生成物では、体積膨張倍率の寄与率の大きいβ-FeOOHが6、7%含有していることが影響している。

以上の腐食促進試験後および実構造物の鉄筋を対象とした腐食生成物の定量分析結果から、塩化物イオンおよび中性化に起因するそれぞれの発錆機構において、腐食生成物が異なることが示された。また、腐食生成物は、経時的に変化するものがあり、特に塩化物イオンに起因する発錆条件では、体積膨張倍率の寄与率の高いβ-FeOOHやFe₂Cl(OH)₃などが初期の段階で生成され、かぶりコンクリートのひび割れ発生に大きく影響を及ぼすものと考えられる。

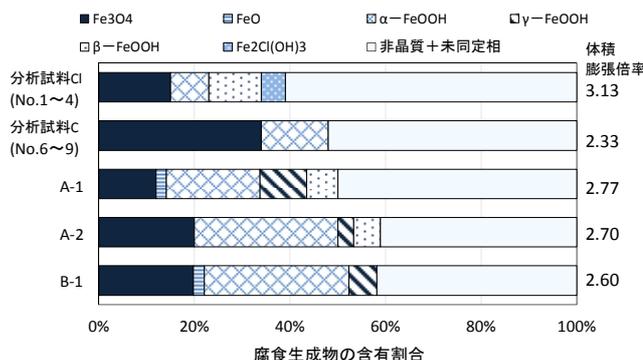


図-4 腐食生成物の含有割合と全体の体積膨張倍率

表-6 ひび割れ発生時の腐食深さの算出条件

ケース	鉄筋径 (mm)	かぶり (mm)	体積膨張倍率γ	含有割合* (%)
1	10	0~50	2.5	50
2			3.0	
3			4.0	

※腐食膨張に寄与しない腐食生成物

5. ひび割れ発生に及ぼす影響

鉄道構造物等維持管理標準¹²⁾では、塩害および中性化による鉄筋腐食でのひび割れ発生時の腐食深さが示されている。ここで、腐食生成物全体の体積膨張倍率を変化させた場合のひび割れ発生時の腐食深さについて検討する。表-6に腐食深さの算出条件を示す。算出条件として、腐食生成物全体の体積膨張倍率2.5を中性化によるもの、体積膨張倍率3.0、4.0を塩害によるものと想定した。なお、腐食膨張に寄与しない腐食生成物の含有割合はX線回折の結果を参考に50%とした。

まず、式(2)により表-6における配筋条件での腐食深さを算出した。この腐食深さより、式(3)、(4)を用いて腐食生成物の体積膨張倍率を2.5とした場合の腐食による断面減少量と腐食量を求めた。ひび割れが発生する際の腐食量は、腐食生成物の体積膨張倍率に係わらず同じとして、体積膨張倍率2.5の腐食量と同一となる体積膨張倍率3.0、4.0の腐食深さを式(3)、(4)により算出した。

$$\Delta r_{ck} = 13(c/D) \times 10^{-3} \quad (2)$$

$$\Delta A = (D^2 - (D - 2\Delta r)^2) \cdot \pi / 4 \quad (3)$$

$$A' = \Delta A \cdot \gamma \cdot (1 - w_n / 100) \quad (4)$$

ここで、 Δr_{ck} : ひび割れ発生時の腐食深さ(mm), c : かぶり(mm), D : 鉄筋径(mm), ΔA : 腐食による断面減少量(mm²), A' : 腐食量(mm²), γ : 腐食生成物全体の体積膨張倍率, w_n : 腐食膨張に寄与しない腐食生成物の含有割合(%)

図-5に腐食生成物全体の体積膨張倍率を変化させた場合のひび割れ発生時の腐食深さの算出結果を示す。かぶりが大きくなるにつれて、ひび割れ発生時の腐食深さ

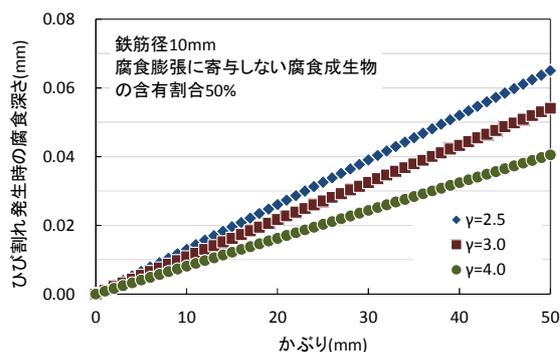


図-5 ひび割れ発生時の腐食深さ

は大きくなり、同一かぶりにおけるひび割れ発生時の腐食深さは体積膨張倍率が大きくなるほど小さくなった。かぶり 50mm では、腐食生成物の体積膨張倍率が 2.5 の場合ひび割れ発生時の腐食深さは 0.06mm 程度で、体積膨張倍率が 4.0 で腐食深さは 0.04mm 程度となった。また、体積膨張倍率が 2.5 と 4.0 のひび割れ発生時の腐食深さの差は、かぶりが大きくなるほど大きくなった。

ここで、鉄道構造物等維持管理標準¹²⁾では、剥離・剥落に至るまでの腐食速度は、中性化の場合、 3.0×10^{-3} (mm/年)としている。塩害での腐食速度は、鉄筋位置の塩化物イオン濃度により定式化されており、一般的には中性化より速くなるが、算出結果を比較するにあたり、体積膨張倍率 2.5 と 4.0 による腐食速度を同一の 3.0×10^{-3} (mm/年)として考える。体積膨張倍率が 2.5 と 4.0 では、かぶり 50mm におけるひび割れ発生時の腐食深さの差は 0.024mm であり、体積膨張倍率が 4.0 の場合、2.5 よりも 8 年早く、ひび割れ発生時の腐食深さに至ることになる。

以上の結果から、塩害による鉄筋腐食においては、体積膨張倍率の寄与率の高い β -FeOOH や $\text{Fe}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ などが初期の段階で生成され、中性化による腐食生成物全体の体積膨張倍率よりも大きくなると考えられる。つまり、塩害の場合、同じ腐食断面減少量であっても腐食生成物の体積が大きくなり、かぶりコンクリートに作用する応力も中性化の場合よりも大きくなることでひび割れが発生し易いと考えられる。

6. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 塩化物イオンと中性化に起因する発錆機構の違いによって、コンクリート中の鉄筋の腐食生成物が異なることが示された。
- (2) 腐食促進試験における塩化物イオンに起因する発錆機構では、 β -FeOOH の初期生成物であり、安定性が低く、経時的に他の結晶相に変化すると言われていた $\text{Fe}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ が確認された。
- (3) 塩化物イオンに起因する発錆機構では、鉄筋腐食が

開始されて初期の段階からひび割れが発生した後の期間において、腐食生成物全体の体積膨張倍率が 2~4 程度の範囲で変化しながら、鉄筋腐食が進展するものと考えられる。

参考文献

- 1) 須田久美子, S.Misra, 本橋賢一: 腐食ひびわ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集, Vol.14, No.1, pp.751-756, 1992.
- 2) 高谷哲, 中村士郎, 山本貴士, 宮川豊章: 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, 土木学会論文集 E2, Vol.69, No.2, pp.154-165, 2013.
- 3) 高谷哲, 西澤彩, 中村士郎, 山本貴士, 宮川豊章: コンクリート中における鉄筋の腐食生成物の生成プロセスおよび電気化学的特性, 土木学会論文集 E2, Vol.71, No.3, pp.235-247, 2015.
- 4) 前原聡, 伊代田岳史: 塩害と中性化における劣化機構の違いが鉄筋の腐食形態に及ぼす影響, 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, 第 16 巻, pp.147-152, 2016.
- 5) Current advances in materials and processes : report of the ISIJ meeting 13(3), pp.446-449, 2000.
- 6) Cornell, R. M. and Schwertmann, U. : The Iron Oxides, VHC, 1996.
- 7) J.L.JAMBOR , J.E.DUTRIZAC : Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide, Chemical Reviews, Vol.98, pp.2549-2585, 1998.
- 8) 峰松敏和, 瀬野康弘, 大橋潤一, 住田裕紀: 鉄道高架橋における吹付けモルタルによる補修工事と追跡調査, コンクリート工学年次論文集, Vol.21, No.2, pp.229-234, 1999.
- 9) 横田優, 佐々木孝彦, 飯島亨, 松島学: 塩害により鉄筋が腐食したコンクリートの劣化予測, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.1041-1046, 2004.
- 10) 中川裕之, 田中大博, 横田優, 松島学: 塩水を用いた乾湿繰り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.110-121, 2008.
- 11) 三沢俊平, 末高洽, 下平三郎: 水溶液における酸化鉄, オキシ水酸化鉄の生成と物性, 材料 19 (201), pp.537-542, 1970.
- 12) 鉄道総合技術研究所: 鉄道構造物等維持管理標準・同解説 (構造物編) コンクリート構造物, 2007.