

# 論文 パルス中性子透過分光法による電食鉄筋に付着する水酸化鉄の定量

石倉 我玖\*1・北垣 亮馬\*2・依田 侑也\*3・佐藤 博隆\*4

**要旨:** コンクリート内の鉄筋の腐食は鉄筋コンクリートの代表的な劣化現象であり、その研究は古くから行われてきたが、試料にパルス中性子を照射することによって得られる中性子透過率スペクトルによって腐食鉄筋やそれに付着する腐食生成物についての検討を行った研究はない。そこで本研究では、(1)粉末 X 線回折・ラマン分光法による腐食生成物の化学分析、(2)腐食生成物試薬・電食鉄筋の中性子透過率スペクトルの測定、により電食鉄筋に付着する水酸化鉄の定量を行った。その結果、中性子透過率スペクトルのフィッティング解析によって、電食鉄筋に付着する水酸化鉄の厚さの推定を行うことができた。

**キーワード:** 電食鉄筋, 粉末 X 線回折, ラマン分光法, パルス中性子透過分光法

## 1. はじめに

コンクリート内部の鉄筋の腐食は、鉄筋コンクリートの代表的な劣化現象の一つであり、鉄筋の腐食の研究は古くからおこなわれてきている。例えば森川ら<sup>1)</sup>は、鉄筋の腐食膨張によるひび割れ発生機構についての研究を行い、佐伯ら<sup>2)</sup>は、中性化によるモルタル中の鉄筋の腐食性状を明らかにした。鉄筋の腐食生成物について、Jiang ら<sup>3)</sup>は腐食生成物の微細構造やマイクロメカニクスの調査を走査型電子顕微鏡、ラマン分光法、ナノインデンテーションを組み合わせて検討している。また、コンクリート中の鉄筋の腐食量を検討する方法として道正ら<sup>4)</sup>はひび割れ幅から腐食量を推定する検討を行った。

このように、長年様々なアプローチでコンクリート中の鉄筋の腐食についての検討がなされているが、試料にパルス中性子を照射することによって得られる中性子透過率スペクトルと、中性子の多結晶回折に起因する透過率スペクトル変化「ブラッグエッジ<sup>5)</sup>」を用いて腐食生成物や腐食鉄筋についての検討を行っている研究はない。中性子は物質透過性が高く、水素などの軽元素との相互作用が大きいといった特性があり、X 線や電子線では得られない材料情報を得ることができ、鉄筋の腐食に関する新たな測定法として活用することができる。

そこで本研究では、中性子透過ブラッグエッジイメージング（中性子可視化技術）によって、モルタル中で電食させた電食鉄筋に付着する水酸化鉄を定量するため、(1)粉末 X 線回折・ラマン分光法による腐食生成物の化学分析、(2)腐食生成物試薬・電食鉄筋の中性子透過率スペ

クトルの測定を行った。

## 2. 実験材料

### 2.1 腐食生成物試薬

高純度化学研究所より純度 99% の  $\alpha$ -FeOOH および  $\gamma$ -FeOOH の試薬を購入した。表-1 にその概要を示す。

表-1 腐食生成物試薬の概要

製品名	形状	純度 [%]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	式量
$\alpha$ -FeOOH	微粉末	99	4.26	88.9
$\gamma$ -FeOOH	粉末			

### 2.2 電食用モルタル供試体の作製

表-2 に示す調合に基づきモルタルを作製した。このような調合にした理由は、今後、3 次元有限要素法解析によって、骨材や鉄筋の位置を正確に入力した上で、同じ供試体の曲げ試験を再現するシミュレーションを行う予定があり、計算機の負荷を考慮しながら、供試体中の骨材-セメント硬化体界面部分を正確に再現するため、あえて少ない骨材量の調合を採用した。また、骨材については骨材種類によるばらつきの影響を均質化するためにサンドブラスト用のガラスビーズ（粒径  $\phi$  1.5mm、密度 2.5 g/cm<sup>3</sup>）を用いた。その後、鉄筋を図-1 に示すように、黒皮がついた D6 異形鉄筋を配筋した 100×100×200mm の鋼製型枠にモルタルを打設し、28 日間水中養生した。

表-2 供試体用モルタルの調合

供試体	W/C [%]	W [kg/m <sup>3</sup> ]	C [kg/m <sup>3</sup> ]	S [kg/m <sup>3</sup> ]	NaCl [kg/m <sup>3</sup> ]
電食試験用	50	489	979	500	6

\*1 北海道大学大学院 工学研究院 空間性能システム専攻 修士課程 (学生会員)

\*2 北海道大学大学院 工学研究院 空間性能システム専攻 教授 工博 (正会員)

\*3 清水建設 技術研究所 主任研究員 工博 (正会員)

\*4 北海道大学大学院 工学研究院 量子理工学専攻 准教授 工博

## 2.3 電食

2.2 節で得られた供試体を図-2 に示すように文献<sup>6)</sup>に基づいた構成で電食を行った。なお、電食に用いた電流密度は  $1.32\text{mA}/\text{cm}^2$  とし、経過時間を 24 時間、72 時間、120 時間の 3 水準を用意した。24 時間では供試体にはひび割れが生じず、72 時間では、供試体には  $0.1\text{mm}$  程度のひび割れが生じ始め、120 時間では  $0.5\text{mm}$  以上のひび割れが上部のかぶり部分に生じた。

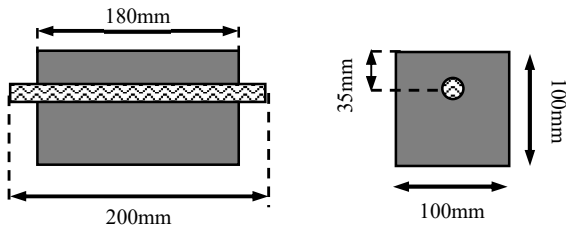


図-1 電食用供試体の配筋図

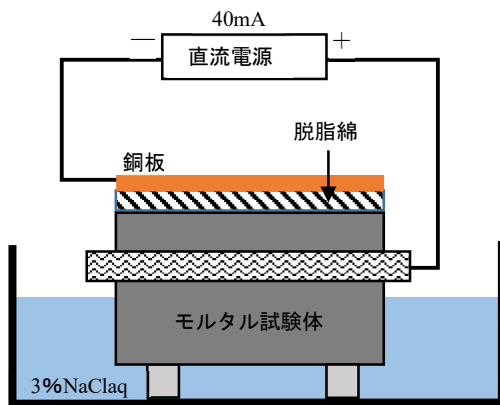


図-2 電食の概要図

## 2.4 腐食鉄筋と腐食生成物粉末の回収と保存

2.3 節の電食後すぐに電食用モルタル供試体を金槌で割裂し、鉄筋をモルタル中から取り出した。24 時間電食した供試体の鉄筋—モルタル境界部のモルタル側には微量の腐食生成物が付着しており、72 時間、120 時間電食した供試体は、鉄筋との境界面全体に腐食生成物が付着していた。また、鉄筋表面は、24 時間電食鉄筋では腐食生成物の付着は鉄筋表面の一部であったが、72 時間および 120 時間電食した鉄筋は、表面全体が腐食生成物でおおわれていた。モルタル側に付着していた腐食生成物を葉さじで削り取り、すぐさま真空容器で保存した。また、後述する粉末 X 線回折およびラマン分光法の分析では、測定直前にメノウ乳鉢で十分な粉末度になるように粉砕し、観察するまで真空容器で保存した。

## 3. 実験

### 3.1 腐食生成物試薬・採取粉末の X 線回折

腐食生成物採取粉末および試薬について粉末 X 線回折によって成分分析を行なった。測定条件はスキャン速度  $3^\circ/\text{min}$ 、測定範囲  $3^\circ - 90^\circ$  サンプリグ間隔  $0.02^\circ/\text{step}$  とした。

### 3.2 腐食生成物試薬・採取粉末のラマン分光法

3.1 節で得られた成分分析の結果と比較するため、腐食生成物採取粉末および試薬をスライドガラスに載せ、RENISHAW inVia Reflex 顕微ラマン装置を用いて分光分析を行なった。また、用いるレーザーの波長は  $532\text{nm}$  とした。

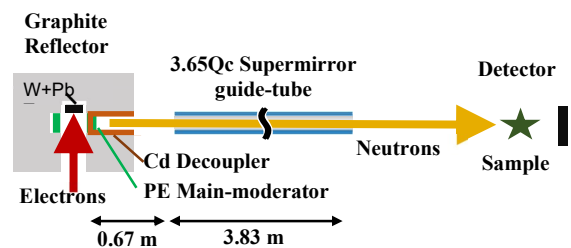


図-3 腐食生成物試薬測定時の中性子照射装置の概要

表-3 中性子照射試験の測定条件

試料	電食鉄筋	腐食生成物試薬
電子エネルギー	32.4 MeV	
電子ビーム出力	2.3 kW	
電子線パルス幅	4 $\mu\text{s}$	
中性子飛行距離	5.92 m	6.24 m
ダイレクトビーム測定時間	18.44 h	2 h
試料測定時間	11.00 h	2 h/run
試料—検出器間距離	89 mm	8.6 mm
検出器	GEM 型パルス中性子 TOF イメージング検出器	

### 3.3 中性子透過率スペクトルの測定

#### (1) 試薬の中性子透過率スペクトルの測定

2.1 節で得た  $\alpha\text{-FeOOH}$  と  $\gamma\text{-FeOOH}$  の粉末試薬を  $50 \times 50 \times 3\text{mm}$  の Al 製ホルダーに詰め、図-3 に示す北大 HUNS の中性子照射装置を用いて中性子透過率スペクトルを取得した。中性子透過方向の Al の厚さは合計で  $0.5\text{mm} \times 2$  であった。図-4 に試料および検出器の概要、表-3 に測定条件を示す。また、粉末試料の理論密度は  $4.26\text{g}/\text{cm}^3$  であるが、試料ホルダーに詰めてから実際に密度を測定した場合、 $\alpha\text{-FeOOH}$  の密度は  $0.7213\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  の密度は  $0.748\text{g}/\text{cm}^3$  であったので、水酸化鉄単結晶相当と仮定すると、 $\alpha\text{-FeOOH}$  は  $0.508\text{mm}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  は  $0.527\text{mm}$  相当の中性子透過率スペクトルを測定したこととなる。検出器には GEM 型パルス中性子 TOF イメージング

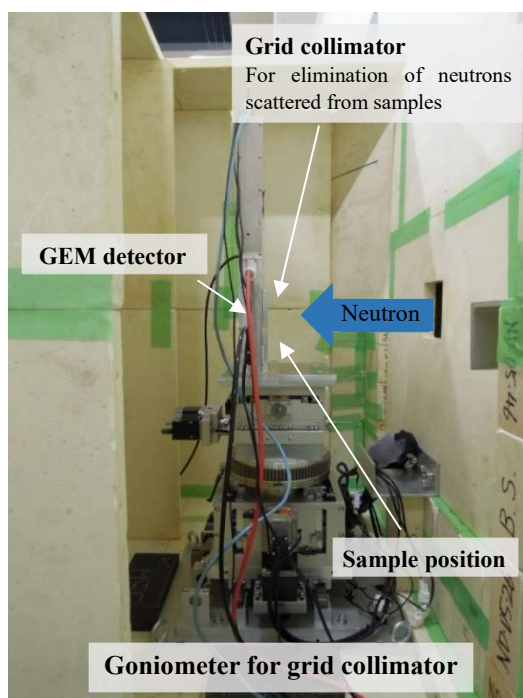


図-4 試料および検出器の概要

ング検出器<sup>7)</sup>を使用した。

#### (2) 電食鉄筋の中性子透過率スペクトルの測定

2.3 節で得られた供試体から鉄筋を取り出し、3.3 節(1)と同様の中性子照射装置で、図-5 に示す設置・取得箇所の中性子透過率スペクトルを取得した。

### 4. 実験結果

#### 4.1 腐食生成物の粉末 X 線回折

腐食生成物試薬の X 線回折チャートを図-6 に示す。また、腐食生成物採取粉末の X 線回折チャートを図-7 に示す。腐食生成物の同定に使用したデータベースには ICDD および既往の文献<sup>9)</sup>を用いた。その結果、モルタルに由来するポルトランダイトとカルサイトのピークが検出された。また、鉄筋の腐食による腐食生成物として、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  が検出された。電

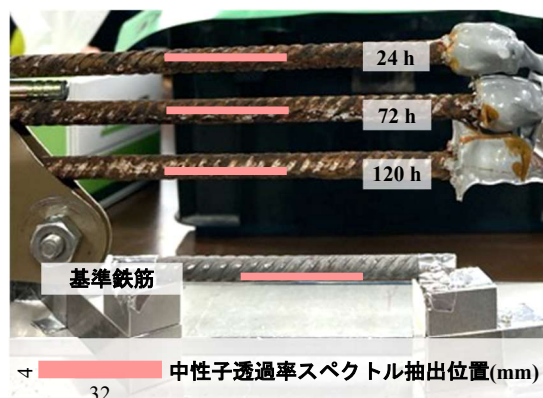


図-5 電食鉄筋の中性子照射概要

食時間による腐食生成物の大きな違いは見られなかった。

#### 4.2 腐食生成物のラマン分光法

腐食生成物試薬のラマンスペクトル測定結果を図-8 に示す。また、腐食生成物採取粉末のラマンスペクトル測定結果を図-9 に示す。腐食生成物の同定に使用したデータベースは既往の文献<sup>9)</sup>を用いた。ラマン分光法の場合も粉末 X 線回折の時と同様に鉄系酸化物が検出された。

#### 4.3 中性子透過率スペクトル

中性子透過率スペクトルは Lambert 則を用いて次式(1)で表すことができる。

$$T(\lambda) = \exp(-\sigma(\lambda)nt) \quad (1)$$

ここで、 $T(\lambda)$ は中性子波長 $\lambda$ 毎の中性子透過率、 $\sigma(\lambda)$ は微視的中性子全断面積( $\text{cm}^2$ )、 $n$ は原子数密度( $\text{cm}^{-3}$ )、 $t$ は厚さ( $\text{cm}$ )である。また、(1)式は次式のように記すことができる。

$$T(\lambda) = \exp(-\Sigma(\lambda)t) \quad (2)$$

$\Sigma(\lambda)$ は巨視的中性子全断面積( $\text{cm}^{-1}$ )で、線減弱係数とも呼ばれる。

#### (1) 腐食生成物試薬での中性子透過率スペクトル

腐食生成物試薬の中性子透過率スペクトルを図-10 に示す。このスペクトルは典型的な水素の波長依存性と考

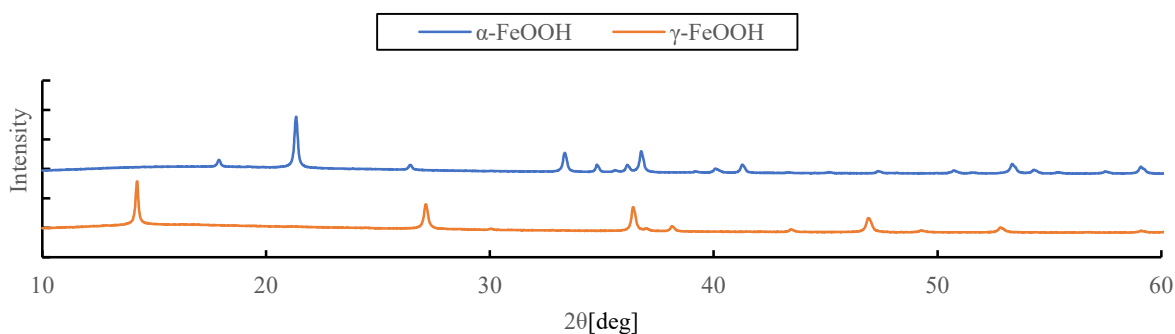


図-6 腐食生成物試薬の粉末 X 線回折

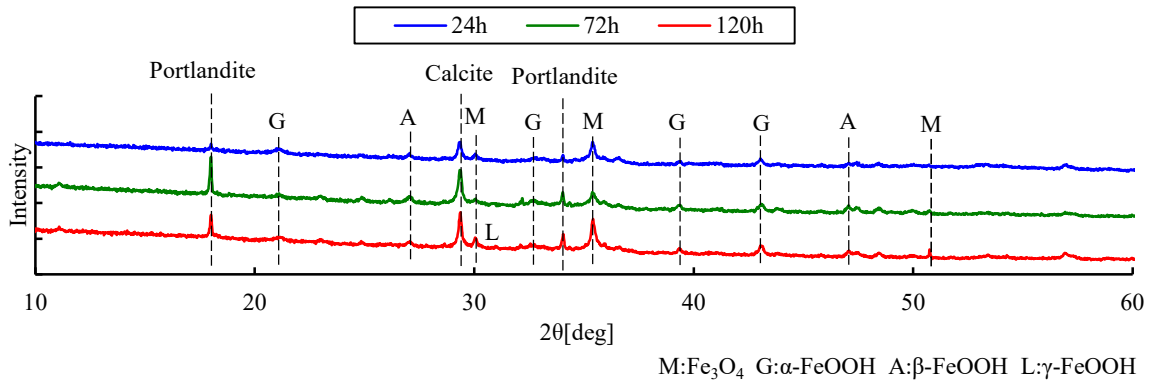


図-7 腐食生成物採取粉末の粉末 X 線回折

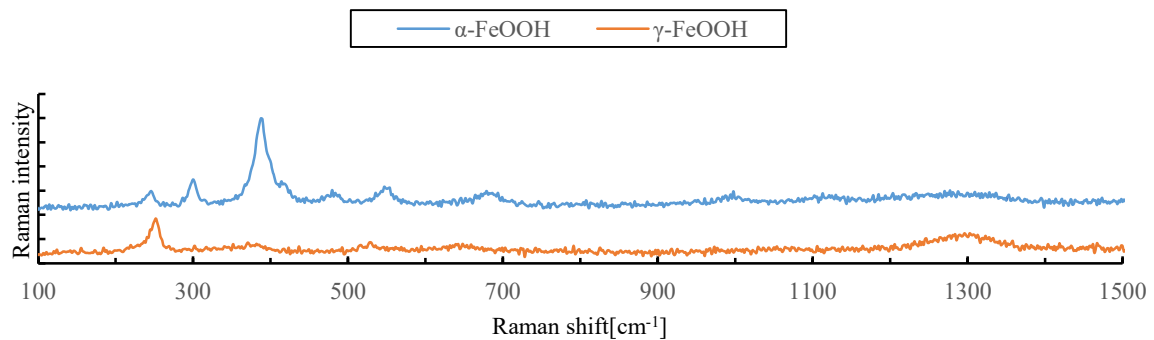


図-8 腐食生成物試薬のラマン分光分析

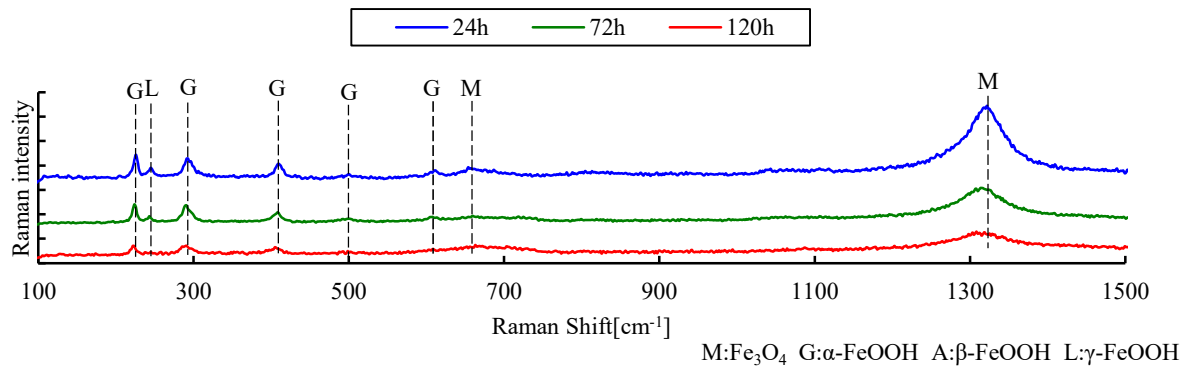


図-9 腐食生成物採取粉末のラマン分光分析

えてよい。この結果から、式(2)を用いて水酸化単結晶相当の線減弱係数を導出した。結果を図-11に示す。 $\alpha$ -FeOOH と  $\gamma$ -FeOOH では、0.2nm 以下の短波長領域では値が異なることが示唆されている。本研究では 0.2~0.5nm 領域の波長を利用するので、その違いは本研究では考慮しないものとする。また、求めた線減弱係数 $\Sigma(\lambda)$ および式(2)より、2つの水酸化鉄の線減弱係数を平均して、水酸化鉄 100 $\mu$ m 相当の中性子透過率スペクトルを導出した。図-12にその結果を示す。後述する電食鉄筋に付着する水酸化鉄の厚さの推定では、ここで得られたスペクトルを用いてフィッティングを行う。

## (2) 電食鉄筋における中性子透過率スペクトル

図-13に電食鉄筋と無電食の基準鉄筋の中性子透過率スペクトルを示す。鉄筋の中性子透過率スペクトルには、特徴的なのこぎり状の「ブラッグエッジ<sup>5)</sup>」が検出される。ブラッグエッジは多結晶回折に起因するものであり、回折指数  $\{hkl\}$  に対して、出現波長は  $\lambda=2d_{hkl} \sin 90^\circ$  に対応する。電食鉄筋のブラッグエッジは、基準鉄筋に比べて、電食時間 72, 120 時間の鉄筋のブラッグエッジにおいて、中性子透過率が減少しているという結果が示された。これは鉄筋周囲に付着している腐食生成物が中性子透過率に影響したためであると考えられる。

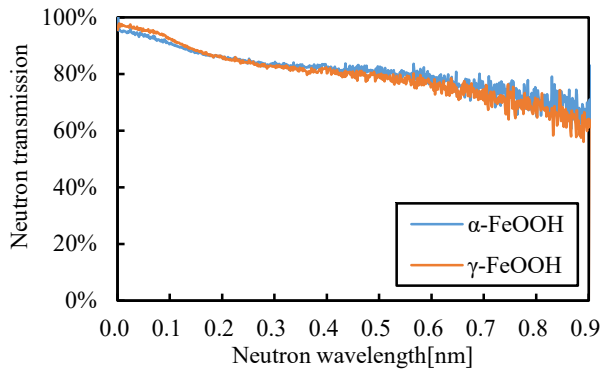


図-10 腐食生成物試薬の中性子透過率スペクトル

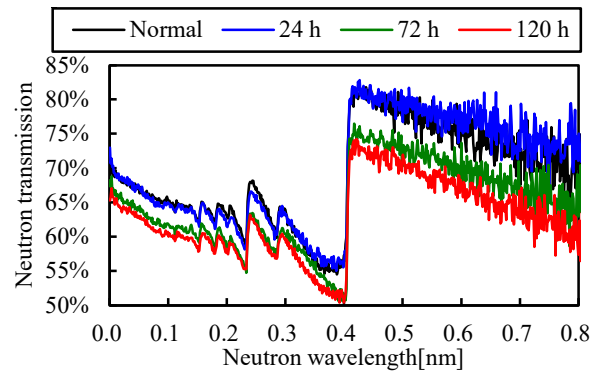


図-13 電食鉄筋の中性子透過率スペクトル

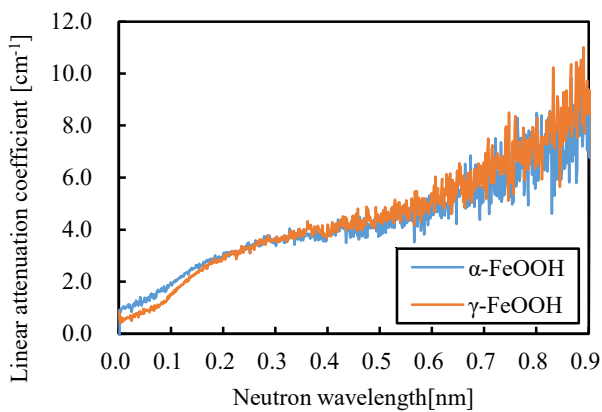


図-11 水酸化鉄単結晶相当の線減弱係数

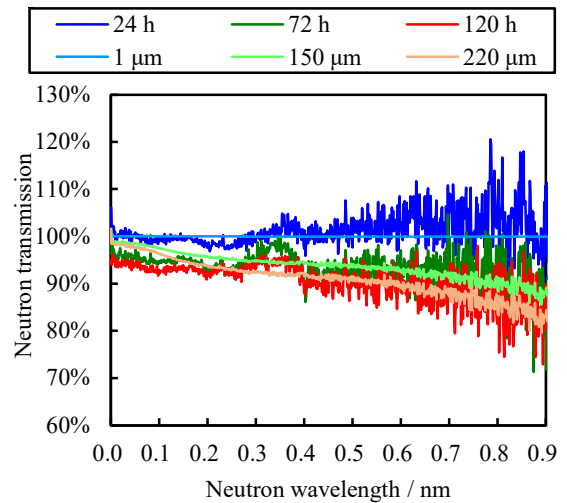


図-14 電食鉄筋—水酸化鉄フィッティング

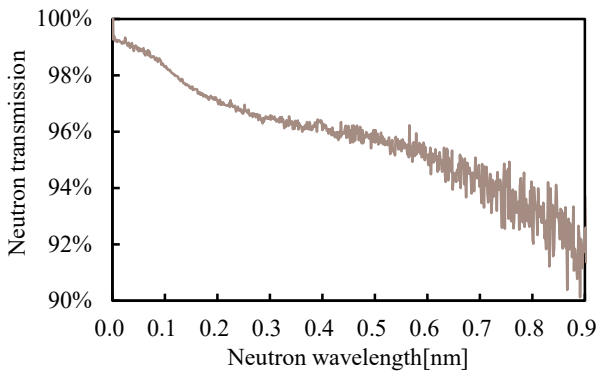


図-12 100 μm 相当の中性子透過率スペクトル

### (3) 電食鉄筋の水酸化鉄の厚さの推定

4.3(2)で得た基準鉄筋および電食鉄筋の中性子透過率スペクトルを用いて、電食鉄筋に付着している腐食生成物の中性子透過率スペクトルを抽出した。また、4.2(1)で得た水酸化鉄 100μm 相当中性子透過率スペクトルを用いて、抽出した腐食生成物の中性子透過率スペクトルに対して目視によるフィッティングを行った。0.6nm 以降の長波長側に合わせるように、100μm 相当の中性子透過率スペクトルを、24 時間電食鉄筋の腐食生成物に対して

は 0.01 乗、72 時間電食鉄筋の腐食生成物に対しては 1.5 乗、120 時間電食鉄筋の腐食生成物に対しては 2.2 乗することによりフィッティングした。電食鉄筋の中性子透過率スペクトルから抽出した腐食生成物の中性子透過率スペクトルおよびフィッティングした結果を図-14 に示す。式(2)より、中性子透過率スペクトル $T(\lambda)$ を  $n$  乗すると

$$T(\lambda)^n = \exp(-\Sigma(\lambda) \cdot nt) \quad (3)$$

となり、厚さ $t$ を  $n$  倍することと同義であることがわかる。よって図-15 において、 $t=100\mu\text{m}$ 、 $n=0.01$ 、(24 時間)、1.5 (72 時間)、2.2 (120 時間)であるから、それぞれの電食鉄筋の腐食生成物の厚さの平均値は  $1\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $220\mu\text{m}$ であることが推定された。

## 5. まとめ

本研究では、粉末 X 線回折・ラマン分光法による腐食生成物の化学分析、腐食生成物試薬・電食鉄筋の中性子透過率スペクトルの測定を行い、中性子透過ブラッグエッジイメージング技術により、電食鉄筋に付着する水酸化鉄の定量を試みた。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) モルタル供試体中の電食鉄筋に生成した腐食生成物について、粉末 X 線回折・ラマン分光法で化学分析した結果、酸化鉄  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および各種水酸化鉄が検出され、電食時間による生成物の変化は見られなかった。
- (2) 電食鉄筋の中性子透過率スペクトルを測定した結果、基準鉄筋と比較して、中性子透過率が減少していた。
- (3) 電食鉄筋の中性子透過率スペクトルを用いて付着している腐食生成物の中性子透過率スペクトルを抽出し、 $100\mu\text{m}$  相当の腐食生成物試薬の中性子透過率スペクトルをフィッティングすると、電食鉄筋に付着する腐食生成物の厚さを推定した。

#### 謝辞

本研究の遂行にあたり、北海道大学 工学院 量子理工学専攻 中性子ビーム応用理工学研究室 加美山隆教授と修士2年正木杏実氏に多大なる貢献をいただいた。ここに感謝の意を表す。

#### 参考文献

- 1) 森川雅行ほか：鉄筋の腐食膨張によるひびわれの発生機構に関する基礎的研究，土木学会論文集 第 378 号/V-6, pp.97-105, 1987.2
- 2) 佐伯竜彦ほか：中性化によるモルタル中の鉄筋腐食の定量的評価，土木学会論文集 No. 532/V-30, pp.55-66, 1996.2
- 3) Baozhen Jianga et.al. : Micromechanical properties of steel corrosion products in concrete studied by nano-indentation technique, Corrosion Science 163 (2020) 108304
- 4) 道正泰弘ほか：鉄筋腐食ひび割れ幅による鉄筋腐食量の推定に関する研究，コンクリート工学年次論文, vol.36, No.1, pp.1180-1185, 2014
- 5) 佐藤 博隆：中性子透過ブラッグエッジ法による金属組織情報のイメージング，まてりあ, 55 巻, 11 号, pp. 532-536, 2016
- 6) 高谷 哲ほか：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, 71 巻, 3 号, pp.235-247, 2015
- 7) S.Uno et.al. : Two-dimensional Neutron Detector with GEM and its Applications, Physics Procedia 26, pp.142-152,2012
- 8) JunyoFan et.al. : Synthesis of different crystallographic  $\text{FeOOH}$  catalysts for peroxymonosulfate activation towards organic matter degradation, RSC Adv. ,8pp.7269-7279,2018

- 9) Thibeau RJ et.al. : Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron. Applied Spectroscopy.,32(6),pp.532-535,1978