

鉄筋コンクリート構造物中で生じる鉄筋の腐食生成物とさびの構造

齊藤 亮介 清村 俊介

(技術研究所)

(技術研究所)

Composition and Structure of Rust of Reinforcement in Concrete Structure

Ryosuke Saito and Shunsuke Kiyomura

コンクリート中における鉄筋の腐食に関する基礎的な知見を得るため、鉄筋腐食劣化が生じた鉄筋コンクリート構造物を調査し、コンクリート中から採取した鉄さび試料の分析を行った。その結果、コンクリート中で生じる主要な腐食生成物は、 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ の4種類であることを確認したほか、コンクリート中では腐食が進行していく過程で層状さびが形成される場合が多いことがわかった。また、層状さびの断面観察および分析から、層状さびは黒色層と赤色層で構成されており、黒色層は Fe_3O_4 の緻密な層であること、赤色層はオキシ水酸化鉄が空隙の周囲に生成した層であることがわかった。さらに、鋼板および異形鉄筋を試料とした様々な溶液環境下での腐食試験にて上記腐食生成物の生成環境を把握した。

In this paper, two studies conducted in order to obtain basic knowledge on the corrosion phenomenon of reinforcement in concrete are described. First is a survey of concrete structures in service deteriorated by corrosion and an analysis of rust samples taken from the structures. Second is a corrosion test of iron in various environments. From the survey of structure, we found that the main corrosion products formed in the concrete were Fe_3O_4 (Magnetite), $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethite), $\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganeite), $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocite), and a layered rust often formed in the course of corrosion in concrete. And we also found that the layered rust is composed of a black layer and a red layer, the black layer was a dense layer of Fe_3O_4 , and the red layer was a layer the iron oxyhydroxide formed around voids. From the corrosion test, we understood about the production environment of the major four products.

1. はじめに

本来、コンクリート中のアルカリ環境下では、不動態被膜の形成により鉄筋が保護され、腐食が生じにくいとされているが、中性化や塩化物イオンの侵入により、不動態被膜が破壊されると、腐食が開始することが知られている。鉄筋腐食が進行すると、かぶりコンクリートの剥落による第三者被害や鉄筋の断面減少、鉄筋とコンクリートの付着低下による構造物の耐荷力低下が生じる危険性があることから、鉄筋コンクリート構造物の維持管理には鉄筋腐食劣化の評価診断、防せい、補修技術が必須となる。鉄筋腐食劣化は1970年代後半から問題視され、様々な研究がされてきたが、現状の評価診断、防せい、補修技術には未だ課題が残り、依然として鉄筋腐食は構造物の寿命を決定する重大な劣化現象である。

この背景として、コンクリート工学分野では、コンクリート中の鉄筋の腐食プロセスや、腐食生成物の詳細

な検討が十分でないことが挙げられる。特に、腐食生成物はかぶりコンクリートにひび割れを与える原因となるものであり、各生成物で物理的・化学的性質が異なることから重要な要素であるが、実構造物中で生じる腐食生成物を調査した事例は少ない(例えば1) 2)。

本研究では、鉄筋腐食劣化を生じた鉄筋コンクリート構造物を調査し、採取した鉄さび中に存在する腐食生成物を、ラマン分光法を用いて把握した。また、調査を行った全ての構造物において、層状さびの形成を確認した。コンクリート中で生じる層状さびについては、その形成メカニズムが乾湿繰り返しであることが報告されている²⁾が、組成や構造を詳細に分析した事例はほとんどなく、基礎的な情報が少ないことから、調査時に採取した層状さびの断面観察および定性分析を実施した。さらに、構造物にて採取した試料から検出された腐食生成物について、その生成環境を把握するため、pH や塩分の有無を水準とした水溶液を用いて鋼板および異形鉄筋を試料とした腐食試験を行った。

2. 腐食生成物の分析手法

腐食生成物の定性あるいは定量分析の代表的な手法として粉末 X 線回折法(XRD)が挙げられるが、鉄の腐食生成物は X 線の非晶質を多く含む³⁾ことがわかっているほか、試料は粉碎の前処理が必要となるといった側面があり XRD のみでは十分な評価が難しい。一方、ラマン分光法は結晶質、非晶質ともに検出可能であるだけでなく、特別な前処理が不要で非破壊かつ非接触で測定できるという特徴を有しており、金属の腐食生成物の分析事例も多い^(例えば4)ことから、本研究では、腐食生成物の定性分析にラマン分光法を採用した。ラマン分光法の概要は次に示すとおりである。

物質に単一の振動数を持つレーザーを照射した際に散乱される光には、入射光と同じ振動数である成分のレイリー散乱と、入射光と異なる振動数の成分であるラマン散乱(ストークス散乱およびアンチストークス散乱)が含まれる(図-1)。ラマン分光法は、ラマン散乱光と入射光の振動数差(ラマンシフト)が物質の構造に固有であることを利用した分析手法であり、散乱光の強度を縦軸、ラマンシフトを横軸として描かれるラマンスペクトルのピーク位置にて化合物の判定(定性分析)が、ピーク強度によって化合物量の評価(定量分析)が可能である。

本研究では、分析装置は顕微レーザーラマン分光光度計(レニショー社製 in-Via)を使用し、本装置にて利用可能な波長 532nm、633nm、785nm の 3 種類のレーザーのうち、最も検出感度の得やすい波長 532nm のレーザーを入射光として使用した。

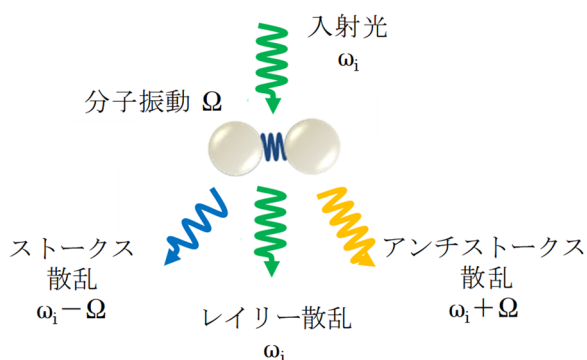


図-1 ラマン散乱の概要

3. 実構造物調査

3.1 調査した構造物の概要と劣化状況

調査を実施した 5 つの構造物 A~E の劣化状況を写真-1 に示す。それぞれの構造物の詳細を次に示す。

(1) 構造物 A

海岸から約 1km の位置に建設されたボックスカルバートの柱下部で、ひび割れ、浮きを伴う腐食劣化が確認された。劣化箇所は雨掛かりのない環境で、かぶりは実測で約 50mm であった。最外縁の鉄筋は全面が腐食しており、最大で 50% 程度の断面欠損が見られた。さびの形状は層状さびで、容易に剥離する脆いものであった。コンクリートの打設年は 1983 年であり、材料や配調合に関しては不明である。

変状の発見は 2003 年で打設から 20 年後である。近隣の住民が同柱に隣接する手摺に漁網を干していたことがわかっており、その際にコンクリート内部に海水が浸入したことが腐食の原因と推察される。

(2) 構造物 B

海上にかかる橋梁の橋脚にてひび割れ、浮き、かぶりコンクリートのはく落を伴う腐食劣化が確認された。劣化箇所は風雨にさらされる環境で、かぶりは実測で約 30mm であった。

最外縁の鉄筋は全面が腐食していたものの、大きな断面欠損は見られず、リブの形状が残存していた。さびの形状は層状さびであったが構造物 A のように剥離するような脆い状態ではなかった。コンクリート打設年は 1983 年、水セメント比は 54.1%、設計基準強度は 24N/mm²、セメントは普通ポルトランドセメント、細骨材は旧河川産の陸砂、粗骨材は不明である。最初に変状が発見されたのは 1992 年で打設から 9 年後である。海岸からの距離が数十 m であり、飛来塩分により腐食が生じたと考えられる。

(3) 構造物 C

海から約 20km の位置に建設された橋梁の主桁端部にて、ひび割れ、浮きを伴う腐食劣化が確認された。劣化箇所は風雨にさらされる部位で、かぶりは実測で約 40mm であった。最外縁の鉄筋は全面が腐食しており、断面欠損は構造物 A と同程度であった。さびの形状は層状さびで、容易に剥離する脆いものであった。コンクリート打設年は 1982 年、セメントは早強ポルトランドセメント、細骨材は海砂で、その他の詳細は不明である。

変状の発見は 2009 年で打設から 27 年後である。上部からの流水により冬場に散布された凍結防止剤の塩分が供給されたことが腐食の原因と推察される。ただし、細骨材として海砂が使用されていることや、打設年はコンクリート中の塩分総量の規制前であることから内的塩害の可能性も考えられる。

(4) 構造物 D

海から約 1.5km の位置に建設された橋梁の主桁端部にてひび割れを伴う腐食劣化が確認された。劣化

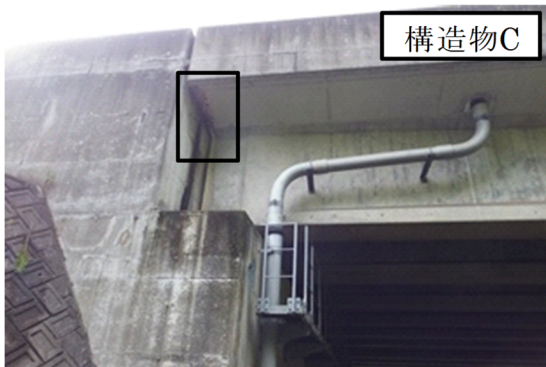
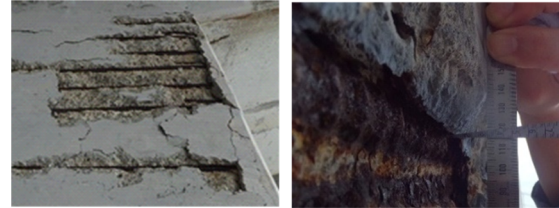
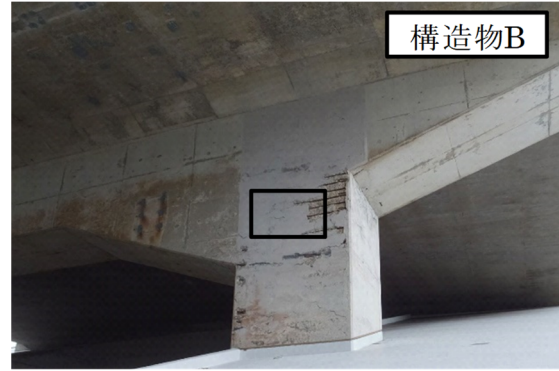


写真-1 調査した構造物の劣化状況

箇所は風雨にさらされない狭隘部で、かぶりは実測で約25mmであった。構造物Bと同様に大きな断面欠損は見られず、リブの形状が残る程度であった。さびの形状は層状さびで、さび層の剥離は見られなかった。コンクリート打設年は1987年、細骨材は海砂で、その他の情報は不明である。

変状の発見は2016年で、打設から29年が経過している。劣化箇所は構造物Cと同様に上部からの流水によって凍結防止剤の塩分が供給されたことが腐食の原因と考えられる。

(5) 構造物E

海に隣接して建設された建物の基礎柱にてひび割れ、浮きを伴う腐食劣化が確認された。劣化箇所は満潮時に波飛沫を受ける厳しい塩害環境である。かぶりは実測で約40mmであった。最外縁の鉄筋は全面が腐食しており、わずかにリブの形状が残る程度まで断面が減少していた。さびの形状は層状さびで、容易に剥離する脆いものであった。コンクリート打設は1972年、設計基準強度は22N/mm²、その他の詳細は不明である。

1990年に塩害対策として表面被覆が施され、2003年に塗り直されている。その後も経過観察によって劣化の進行が認められ、補修に至った。2012年に実施された調査では、最外縁の鉄筋位置の塩化物イオン量が5.0kg/m³程度であったことが判明している。

3.2 採取した試料および実施した分析の概要

構造物A～Eにて、浮きやひび割れが生じた箇所のコンクリートをはつり取り、腐食した鉄筋を新たに露出させて長さ10mm～30mm程度、厚み2mm～15mm程度の鉄さび片を採取した。採取したさび片は直ちに密閉容器に保管した。構造物A～Eで採取したさび片をそれぞれ試料A～Eとする。

試料中に含まれる腐食生成物の同定のため、各試料の一部から粉末試料を作製し、40点程度の測定により平均スペクトルを取得した。また、試料B、D、Eについては残りのさび片をエポキシ樹脂に包埋し、さび片の層断面が露出するまで#2000の研磨板で研磨した後、デジタルマイクロスコープにて断面の観察を行った。さらに、試料Eについては黒色層と赤色層を走査電子顕微鏡(SEM)にて観察したほか、黒色層および赤色層にてラマン分光分析を行い、それぞれ数十点の測定結果から平均スペクトルを取得した。

3.3 分析結果および考察

3.3.1 粉末試料

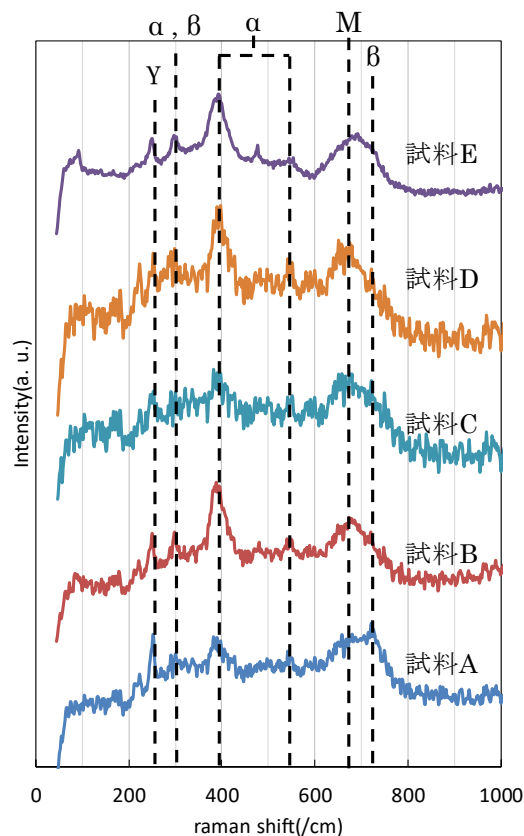
5つの構造物で得られた試料のラマンスペクトルを

図-2に示す。図-2から、5つの構造物で採取された鉄さびの主要な腐食生成物は、Fe₃O₄、α-FeOOH、β-FeOOH、γ-FeOOHの4種類であった。それぞれのラマンスペクトルを比較すると、試料B、Dは試料A、Cよりも、Fe₃O₄に起因する668/cm付近のピーク強度に対して、α-FeOOHに起因する400/cm付近のピーク強度が強い。このことから、構造物B、Dではその他の構造物に比べて、腐食生成物中のα-FeOOHの生成割合が高かったと考えられる。α-FeOOHは他の腐食生成物が溶解あるいは加水分解された後に再結晶化して生じる腐食生成物であり、生成には水分と時間を要すことから、構造物B、Dでは鉄筋周囲が構造物A、Cに比べて湿潤な環境に保たれていたと考えられる。

また、試料A、Eからβ-FeOOHが検出された。β-FeOOHの生成には、塩化物イオンが高い濃度で存在することが必要である⁵⁾。前述のとおり構造物Eでは鉄筋位置のコンクリートに5.0kg/m³程度の塩化物イオン量を含む環境であり、そのような環境においてβ-FeOOHが生成することを確認できた。

3.3.2 層状さびの断面観察と分析

層断面のデジタルマイクロスコープによる観察像を図-3に示す。いずれの層状さびも、厚い黒色層の層間に赤色の薄い層が存在していることが確認でき、層状



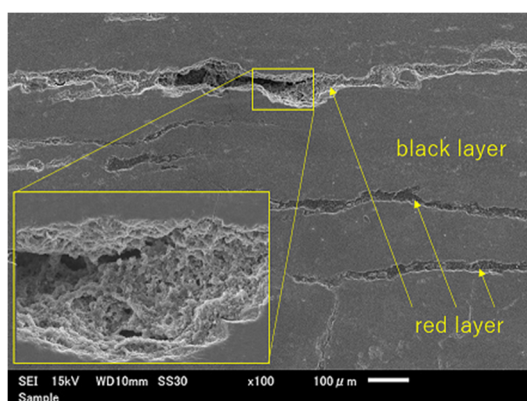
※M:Fe₃O₄ α:α-FeOOH β:β-FeOOH γ:γ-FeOOH

図-2 各試料のラマンスペクトル

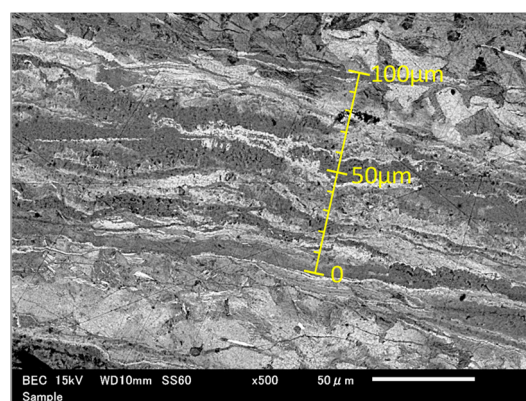


(1)試料 B 断面 (2)試料 D 断面 (3)試料 E 断面

図-3 デジタルマイクロSCOPEによる観察像(全て50倍)



(1) 黒色層および赤色層の二次電子像



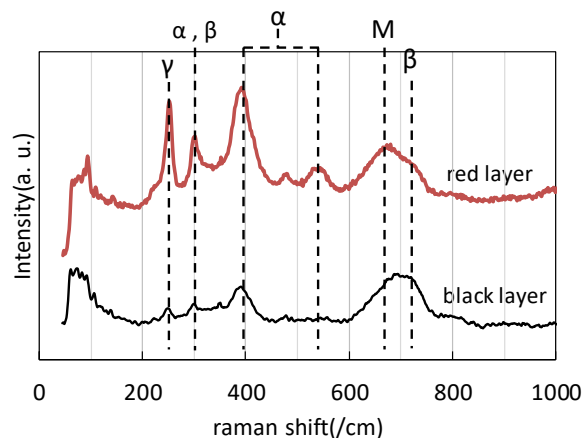
(2) 黒色層の反射原子組成像

図-4 試料 E 断面の SEM 像

さびの大部分は黒色層であった。試料 B、D、E の断面を比較すると、試料 E では、試料 B および D に比べて厚い赤色層が形成されていた。

試料 E 断面の SEM による観察像を図-4 に示す。図-4(1)から、赤色層は空隙となっており、空隙の表面に腐食生成物が存在している様子が確認できる。試料 E は容易に剥離する層状さびであったが、これは赤色層すなわち空隙部が大きいためであり、層状さびの層剥離はこの赤色層を起点として生じるものと考えられる。一方、黒色層は緻密な構造であることがわかった。二次電子像では均質な層に見えるものの、図-4(2)に示した反射電子組成像からは、組成の異なる厚さ数 μm ~ 数十 μm の層によって構成されている様子が確認できた。この組成あるいは層厚の差異は、腐食環境の違いによるものと考えられ、腐食環境と生成される層厚や層組成の関係性を把握することで、腐食速度評価へ利用できる可能性がある。

さらに、試料 E 断面の黒色層と赤色層から得たラマンスペクトルを図-5 に示す。黒色層では、 α -FeOOH や γ -FeOOH のピークに対して Fe_3O_4 のピークが強いため、黒色層の主成分は Fe_3O_4 であると考えられる。同様に、赤色層は Fe_3O_4 のピークに対して α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH のピーク強度が強い



※M: Fe_3O_4 α : α -FeOOH β : β -FeOOH γ : γ -FeOOH

図-5 黒色層と赤色層のラマンスペクトル

ことから、オキシ水酸化鉄が主成分であると考えられ、図-4(1)で確認された空隙周囲の腐食生成物はこれらオキシ水酸化鉄であると考えられる。

4. 各種腐食生成物の生成環境

4.1 水溶液環境下での腐食試験概要

pH および塩化ナトリウムの有無を水準とし、水溶液

中にSS400の鋼板を浸漬し、試料の経時変化を観察した。水溶液の水準を表-1に示す。酸性域は0.2mol/L硝酸水溶液を、アルカリ性域は0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液を原溶液とし、これらを超純水で希釈してpHを調整し試験溶液を作製した。Cl添加の溶液は、原溶液に3wt%相当の塩化ナトリウム試薬を添加し、3wt%相当の塩化ナトリウム試薬を添加した超純水にて希釈し、所定のpHとなるよう調整した。

鋼板試料の寸法は20mm×20mm×d2.6mmで、表面を#350から#600の耐水研磨紙を用いて酸化物を除去し、アセトンで脱脂した直後に各水準の溶液300mLを注いだ解放容器中に浸漬させ、20℃・60%RH一定の室内にて試験を開始した。試験開始後は1日に1度の頻度で溶液のpHを確認し、目標pHから0.5以上変化している場合は、腐食生成物を乱さないよう再度pH調整を行った。試験開始から30日後に溶液から取り出し、乾燥等の処理は実施せず、そのまま鋼板表面に生成した腐食生成物の定性分析を行った。

表-1 水溶液環境の試験水準

項目	水準
pH	4、7、11、12
NaCl	Clなし、Cl添加(3wt%相当量添加)

4.2 乾湿繰り返し環境下での腐食試験概要

乾湿繰り返し環境下にて、異形鉄筋の腐食状況の観察と生成物の分析を行った。腐食環境の水準を表-2に示す。湿潤は20℃の溶液浸漬、乾燥は20℃・60%RHの環境下で気中乾燥とし、4時間湿潤の後20時間乾燥を繰り返すサイクルを40回与えた。溶液のpHはコンクリート中のアルカリ環境を想定してpH11、pH12、pH13の3水準とし、溶液の作製は水溶液環境の場合と同様に行った。試料は異形鉄筋D13を長さ5cmに切断し、両端の断面をエポキシ樹脂で被覆したものとした。黒皮は残したままアセトンで脱脂し、試験を開始した。全ての水準で外観の目視評価と鉄筋表面に生じた腐食生成物の定性分析を行った。

表-2 乾湿繰り返し環境の試験水準

項目	水準
pH	11、12、13
NaCl	Clなし、Cl添加(3wt%相当量添加)

4.3 水溶液環境下の実験結果および考察

試験開始前と30日経過時の鋼板の状態を写真-2に示す。pHが11より小さい水準は塩の有無による差異

が認められなかったことから、pH4～pH11はClなしを、pH12はClなしとCl添加の水準を示した。

pH4、pH7では、塩分の有無にかかわらず、試験開始から1日で黄褐色の腐食生成物が生成した。pH4は唯一の酸性環境であり、初期に水素と思われる気泡の発生を伴って鋼板素地が溶出したが黄褐色の腐食生成物の生成とともに気泡の発生が停止した。

pH11では、Cl添加の場合は1日で腐食が生じたものの、Clなしの場合は1週間までは腐食生成物の生成が見られず、1週間の時点で黄褐色の腐食生成物が確認された。その際のpHは10.52であった。pH-Clなしで初期に腐食が生じなかった理由は、不動態被膜によるものと考えられ、試験開始初期のpH11程度の環境で安定であった不動態被膜が、室内存置中に空気中の二酸化炭素によって溶液のpHが低下して安定性を失った段階で腐食が生じたものと考えられる。さらに、pH4、pH7、pH11では、黄褐色の腐食生成物が発生した後、時間の経過とともに黄褐色の腐食生成物層の下面に黒色の腐食生成物層が形成していることを確認した。一方、pH12では、Clなしの場合に試験期間中にわたって腐食生成物の析出は見られず、Cl添加の場合には数日で試料端部にて局所的に黄褐色の腐食生成物が生じた。その後、pH12-Cl添加では試験開始から20日程度経過した時点で赤褐色の腐食生成物と黒色腐食

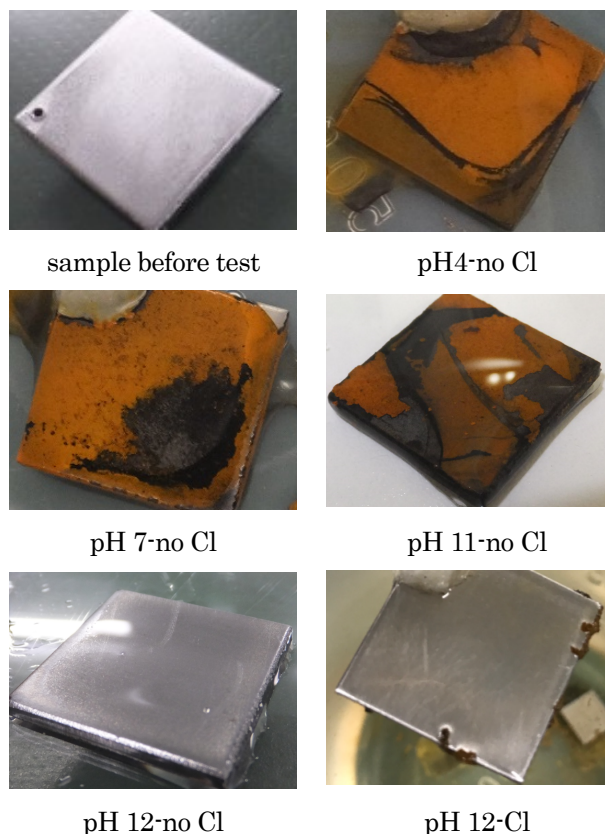


写真-2 水溶液環境下での各試料の腐食状態

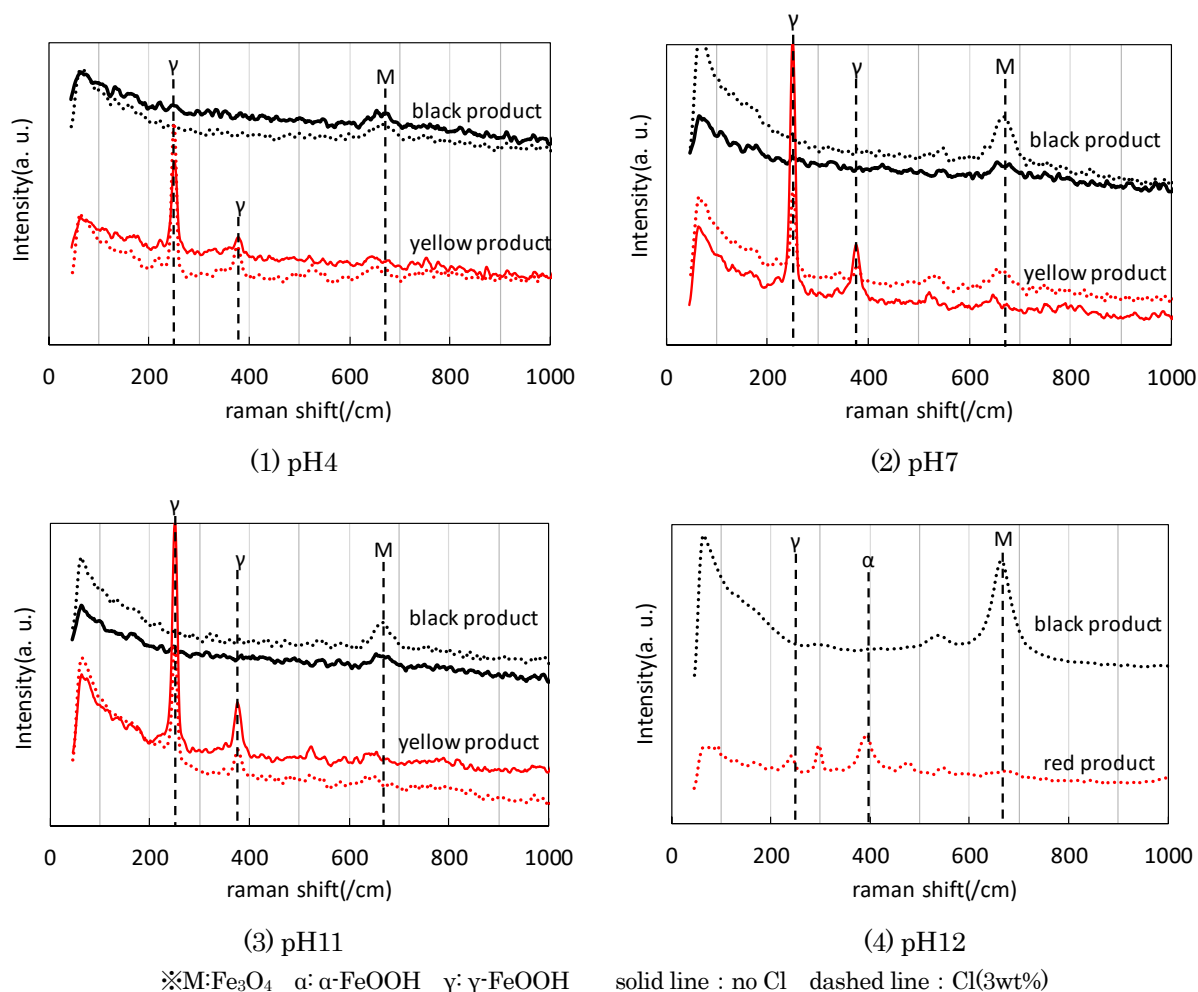


図-6 水溶液環境下で腐食した各試料のラマンスペクトル

生成物が生成していることを確認したが、その生成順序は確認できなかった。

それぞれの試料で確認された黄系色、赤系色、黒色の腐食生成物から得たラマンスペクトルを図-6に示す。pH4、pH7、pH11の黄系色の腐食生成物ではγ-FeOOHに起因する大きなピークが確認できることからこの腐食生成物はγ-FeOOHと判断できる。同様に、pH12-Cl添加で見られた赤系色の腐食生成物はα-FeOOHであり、pH12-Clなしを除く全ての水準で生じた黒色腐食生成物はFe₃O₄である。

γ-FeOOHは、pH12-Clなしを除く全ての水準で、腐食の初期に生成することを確認した。pH12-Cl添加では極端にピーク強度が小さいことから、pH≧11のアルカリ環境下では生成量が少ないことがわかった。

α-FeOOHは、前述のとおり、他の腐食生成物が溶解あるいは加水分解された後に再結晶化して生じる腐食生成物である。生成には塩化物イオンの存在は不要であるが、pH12-Cl添加のみで生成したのは、先に生じたFe₃O₄あるいはγ-FeOOHが変性したためと考えら

れる。

Fe₃O₄は塩化物イオンが存在しない場合に高アルカリ環境で不動態化する生成物であり²⁾、安定性を失うと黒色の腐食生成物として析出する。pH11-ClなしではpH10.52まで低下した際に腐食生成物が生じたことから、pHが10.5~11.0の間にFe₃O₄の不動態域の境界があると考えられる。また、Fe₃O₄は2価と3価の鉄イオンから構成され、3価の鉄イオンで構成されるα-FeOOHおよびγ-FeOOHによりもFeの酸化程度は小さい。全てのpHにてα-FeOOHあるいはγ-FeOOHの下層に生成していたことから、先に生じたα-FeOOH層あるいはγ-FeOOH層が酸素拡散を阻害し、溶液からの酸素供給が少ない状態となることでFe₃O₄が生じたものと考えられる。

4.4 乾湿繰り返し環境下の実験結果および考察

試験終了時の試料の腐食状況を写真-3に示す。Clなしの場合はpH11にて試料の全面に腐食が確認されたが、pH12、pH13では腐食が生じなかった。Cl添加の

場合は pH11、pH12 では全面が腐食していたが、pH13 では局所的な腐食であった。水溶液環境の pH12-Cl(写真-2)と乾湿繰り返し環境の pH12-Cl(写真-3)を比較すると、乾湿繰り返し環境の方が腐食の進行が認められ、乾燥過程を受けることで、腐食環境としては厳しくなることがわかった。Evans らは、乾燥したオキシ水酸化鉄に水分が供給されると Fe_3O_4 に還元され、さらに乾燥されるとオキシ水酸化鉄に再度酸化されることを報告している⁶⁾。水溶液中の腐食試験結果と同様に、乾湿実験においても $pH \geq 12$ では試験後の試料にて γ -FeOOH がほとんど確認できなかったことから、乾湿を受けて変性していくはずの初期の γ -FeOOH の生成量が pH が高いほど少なく、その結果腐食程度が小さくなったものと考えられる。

腐食が確認された pH11-Cl なし、pH11-Cl 添加、pH12-Cl 添加、pH13-Cl 添加の4水準について、腐食生成物から得たラマンスペクトルを図-7 に示す。Cl なしの場合、水溶液中と同様の Fe_3O_4 、 α -FeOOH、 γ -FeOOH の3種類が検出され、Cl 添加の場合はこれらに加えて β -FeOOH が検出された。Remazeilles らは、水溶液中に β -FeOOH が析出するには、塩化物イオン濃度および2価の鉄イオン濃度がある程度高い状態であることが必要と報告している⁷⁾。水溶液環境下での腐食試験にて β -FeOOH の生成が確認できなかったのは、塩化物イオン濃度が低かったためであり、乾湿繰り返し環境においては乾燥過程にて水分の蒸発と共に塩分濃度が高まったことで β -FeOOH の生成に至ったものと考えられる。また、Jambor らによって、 β -FeOOH は pH が中性以下の環境で安定化することが報告されている⁸⁾が、本試験では中性以下ではなく、pH13 の強アルカリ環境下でも生成を確認した。乾燥時に腐食が進むことで、鉄筋に付着した溶液中の水酸化イオンが消費され、溶液の pH が低下した可能性が考えられる。また、図-7 の pH11-Cl 添加と pH12-Cl 添加を比較すると、 β -FeOOH の生成を確認した pH12-Cl 添加の方が赤系食の腐食生成物が多くみられることから、 β -FeOOH は赤系色の腐食生成物であると考えられる。

5. まとめ

鉄筋腐食劣化を生じた鉄筋コンクリート構造物の調査および採取した鉄さび試料の分析から得られた主な結論を次に示す。

- 1) 鉄筋コンクリート構造物中で生成される代表的な腐食生成物は、 Fe_3O_4 、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH の4種類であった。
- 2) さび中の α -FeOOH の生成割合が高かったと考

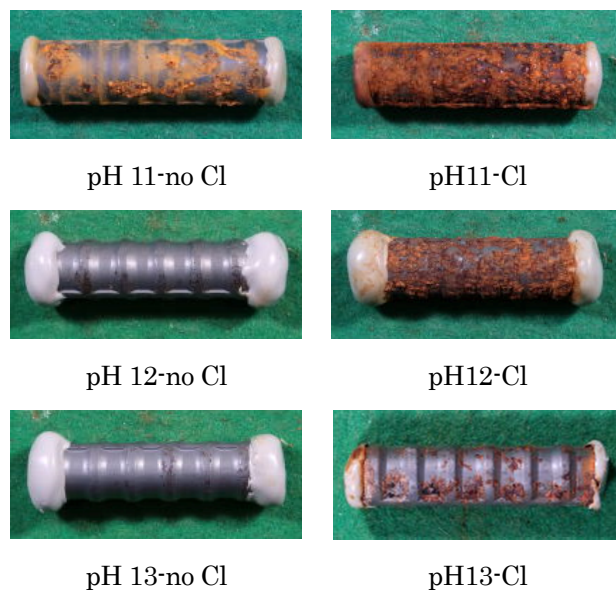
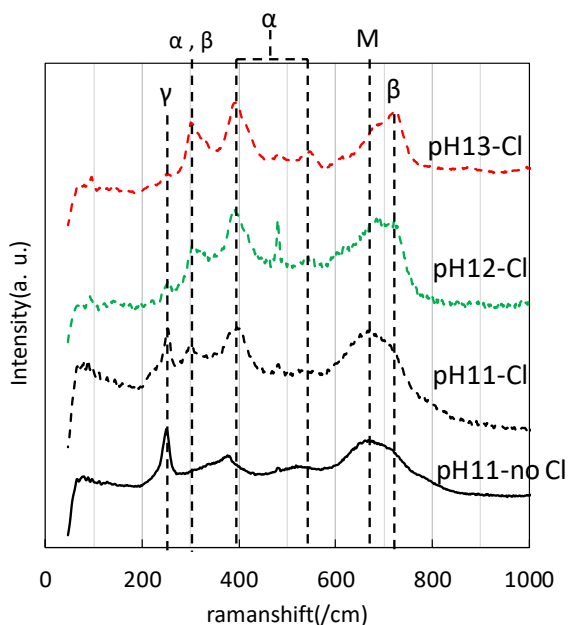


写真-3 40サイクル後の腐食状況



※M: Fe_3O_4 α : α -FeOOH β : β -FeOOH γ : γ -FeOOH

図-7 鉄筋表面に生成したさびから取得したラマンスペクトル

られる構造物(構造物 B、D)は、そうでない構造物(構造物 A、C)に比べて鉄筋の損傷が軽度であった。

- 3) 調査した全ての構造物で層状さびが形成しており、層状さびは黒色層と赤色層で構成されていた。黒色層の主成分は Fe_3O_4 、赤色層の主成分はオキシ水酸化鉄であった。
 - 4) 黒色層は緻密な層であるのに対し、赤色層は空隙を有する疎な構造であった。
- 鋼板および異形鉄筋を用いた腐食試験から得られた

主な結論を次に示す。

- 1) Fe_3O_4 は黒色の腐食生成物であり、 $\text{pH} \geq 11$ では不働態化する。 $\text{pH} \geq 11$ であっても塩化物イオンの存在により安定性を失い、黒色生成物として析出する。本試験ではいずれも試料の表層ではなく、オキシ水酸化鉄層の下層にて生成を確認した。
- 2) $\alpha\text{-FeOOH}$ は赤系色の腐食生成物であった。 Fe_3O_4 あるいは $\gamma\text{-FeOOH}$ が変性して生成するものと考えられるが、本試験では詳細な生成条件を把握できなかった。
- 3) $\beta\text{-FeOOH}$ は赤系色の腐食生成物で、本試験では、塩分が存在する環境で、乾湿繰り返しを受ける場合に生成を確認した。
- 4) $\gamma\text{-FeOOH}$ は黄系色の腐食生成物であり、 $\text{pH} \leq 11$ にて、塩分の有無にかかわらず、腐食の初期段階から生成を確認した。

<参考文献>

- 1) 尾崎 昶、松谷正憲：60年間海洋環境下にあったコンクリートについて、コンクリート工学年次論文集，Vol.8，1986
- 2) 高谷 哲、奥野翔也ほか：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.545-552，2017.08

- 3) 上村隆之、山下正人ほか：耐候性鋼上に生成した結晶性さびの組成と腐食速度との相関，日本金属学会誌，Vol.65，No.10，pp.922-928，2001.
- 4) F. Dubois, et al, "Raman mapping of corrosion products formed onto spring steels during salt spray experiments. A correlation between the scale composition and the corrosion resistance", Corrosion Science, Vol.50, pp.3401-3409, 2008
- 5) Shengxi Li and L. H. Hihara, "A Micro-Raman Spectroscopic Study of Marine Atmospheric Corrosion of Carbon Steel: The Effect of Akaganeite, Journal of The Electrochemical Society, 162 (9), C495-C502, 2015
- 6) U. R. Evans and C. A. J. Taylor "MECHANISM OF ATMOSPHERIC RUSTING", Corrosion Science, Vol.12, pp.227-246, 1972.
- 7) C. Rmazeilles and Ph. Refait "On the formation of β -FeOOH(akaganeite) in chloride-containing environments", Corrosion Science, Vol.49, pp.844-857,2007.
- 8) J. L. Jambor and J. E. Dutrizac, "Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide", Chemical Reviews, Vol.98, pp.2549-2585, 1998.

