

# 論文 硫酸侵食が鉄筋の腐食発生条件に及ぼす影響

納口 恭太郎\*1・伊藤 真利子\*1・皆川 浩\*2・久田 真\*3

**要旨:**近年,下水道施設などでコンクリート構造物の硫酸侵食による劣化が深刻化しつつある。これに対し,特にセメント硬化体の劣化機構について多くの研究が行われてきたが,鉄筋腐食に関する知見はいまだ少ないのが現状である。そこで本研究は硫酸侵食に起因する鉄筋の腐食機構および腐食発生条件の解明を目的とし,鉄筋腐食開始時期における劣化深さと鉄筋近傍の硫酸イオン量を計測した。その結果,フェノールフタレイン法で判断される健全部でも鉄筋の腐食が認められ,鉄筋の腐食発生は中性化によるかぶりの鉄筋保護性能低下と硫酸イオンの侵入程度に影響を受けることが明らかとなった。

**キーワード:**化学的侵食,硫酸,鉄筋腐食,腐食発生条件,中性化残り,フライアッシュ,高炉スラグ微粉末

## 1. はじめに

近年,下水道施設中のコンクリートが硫酸侵食により劣化する現象が深刻化している。硫酸侵食は,下水道中で微生物が生成する硫酸とセメント水和物との反応によって生じ,コンクリート中の pH の低下や劣化部位の剥離によりかぶりの鉄筋保護性能を消失させ,構造物の耐力を低下させる。このコンクリートの硫酸侵食に対して,示方書レベルでの性能照査方法は未確立であり,これまでも照査方法の体系化を目指して劣化機構の解明,劣化予測体系の構築のために多くの研究が行われてきた。その結果,セメント硬化体の劣化に与える諸要因の影響に関しては多くの知見<sup>1)2)</sup>が得られてきたが,一方でコンクリートの硫酸侵食と鉄筋腐食を併せて検討した研究事例<sup>3)4)</sup>は未だ数少なく,硫酸侵食に起因する鉄筋の腐食機構については不明な点が残っている。また,硫酸侵食によるコンクリート劣化の診断方法としては,基本的にフェノールフタレイン法が用いられている<sup>5)</sup>。しかし,フェノールフタレイン法によって健全と診断される領域で鉄筋が腐食する事例も報告されており<sup>6)</sup>,鉄筋腐食を考慮した劣化診断や,劣化予測の精度向上のためには,この領域におけるセメント硬化体の変質を定量的に評価し,鉄筋の腐食発生条件を明らかにすることが必要である。

以上の背景を踏まえて,本研究は硫酸侵食に起因する鉄筋腐食の発生条件を明らかにすることを目的とした。また,

硫酸侵食が生じたコンクリート中では, pH 低下による中性化と硫酸イオンの侵入が同時に進行して鉄筋腐食を引き起こすと仮定し,これまで用いられてきたフェノールフタレイン法に加えてセメント硬化体中の硫酸イオン濃度もかぶりの変質の評価指標として用いた。なお,本研究では,配合と外部溶液の濃度に加え,硫酸侵食の抑制効果が期待される<sup>7)</sup>フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末といった混和材の有無を検討対象とした。

## 2. 実験概要

### 2.1 概要

本研究では,硫酸環境下に暴露されるセメント硬化体中の鉄筋の腐食発生条件を明らかにするために,水セメント比(以下 W/C)を3水準,混和材を3種類設定した。そして,鉄筋を埋設したモルタル供試体を作製し,これを硫酸浸せき試験に供した。硫酸水溶液の濃度は3水準である。同条件の供試体数は4個とし,そのうちの2供試体での鉄筋の自然電位が卑化した時期に供試体を全て割裂し,このときの中性化深さと鉄筋近傍のモルタル中における硫酸イオン濃度を測定した。

### 2.2 供試体の作製

#### (1) 使用材料

本研究では,結合材として市販の普通ポルトランドセメントと,フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用し

表 - 1 結合材の物性値と化学組成

結合材	物性値		化学組成 (%)		
	密度(g/cm <sup>3</sup> )	比表面積(cm <sup>2</sup> /g)	CaO	SiO <sub>2</sub>	強熱減量
普通ポルトランドセメント	3.17	3320	—	—	1.68
フライアッシュ	2.40	3780	—	53.7	0.6
高炉スラグ微粉末	2.91	7980	42.8	33.4	0.05 未満

\*1 東北大学大学院 工学研究科土木工学科専攻 (正会員)

\*2 東北大学大学院 工学研究科土木工学科専攻助教 博(工)(正会員)

\*3 東北大学大学院 工学研究科土木工学科専攻准教授 博(工)(正会員)

た。また、細骨材として、宮城県大和町鶴巣産の山砂（密度  $3.57\text{g/cm}^3$ 、吸水率  $1.06\%$ ）を使用した。表 - 1 に結合材の物性値と化学組成を示す。

### (2) 配合

供試体は全てモルタルとした。配合を表 - 2 に示す。混和材を使用しない NC シリーズは W/C を 35, 55, 65% の 3 水準とし、また、混和材使用シリーズとして、NC シリーズの W/C=65% の配合に高炉スラグ微粉末とフライアッシュをそれぞれ 50%, 20% 重量置換した 2 配合を設けた。本研究では W/C と単位セメント量の影響について検討できるように細骨材量を全ての配合で  $1340\text{kg/m}^3$  に統一した。

### (3) 供試体の作製

供試体の形状は  $40 \times 40 \times 160\text{mm}$  の角柱とし、打設底面から  $10\text{mm}$  の位置に長さ  $140\text{mm}$ 、直径  $9\text{mm}$  の磨き丸鋼を配置した。なお、丸鋼にはモニタリング用のリード線をハンダによりあらかじめ接続し、更に接続部はエポキシ樹脂により被覆している。全ての供試体は打設翌日に脱型し、打設 28 日後まで水中養生を施した。そして、養生終了後に打設面と打設底面以外の 4 面をエポキシ樹脂で封緘した。また、各配合のモルタル単体での劣化性状を評価するため、同配合の  $40 \times 40 \times 40\text{mm}$  のモルタル供試体も作製し、打設底面以外 5 面をエポキシ樹脂で封緘した。

### 2.3 浸せき試験

図 - 1 に鉄筋入り供試体の浸せき状況を示す。本研究では鉄筋腐食に及ぼす外部溶液濃度の影響を検討するために硫酸水溶液の濃度を重量パーセント濃度で 3.0%, 1.5%, 0.5% の 3 水準に設定した。水槽は内寸  $540 \times 430 \times 170\text{mm}$  のものを使用し、暴露面に常に十分な量の溶液を作用させるために高さ  $100\text{mm}$  の架台を水槽内に設け、その上に供試体を配置した。水位は常に鉄筋位置と同等となるように、かつ、モルタルの浸せき部分と浸せき液の重量比が 10 となるように溶液量を固定した。その上で、3.0%, 1.5%, 0.5% の各溶液の pH がそれぞれ 0.5- 0.7, 0.9- 1.1, 1.5- 1.7 の範囲に収まるよう 2 週間ごとに溶液を全量交換した。実験は  $20^\circ\text{C}$  恒温条件下で行った。なお、鉄筋無し の  $40 \times 40 \times 40\text{mm}$  供試体については暴露面を横向きに硫酸水溶液に浸せきした。

### 2.4 供試体の割裂

2.5 節に示す手順で供試体中の鉄筋の自然電位を計測し、自然電位が  $-350\text{mV vs. CSE}$  を超えて卑化したときに鉄筋腐食が開始したと判断し、浸せき試験を終了した。その後、鉄筋軸方向に供試体を割裂し、2.5 に示す項目を測定した。なお、同条件の供試体 4 個のうち 2 個以上で電位の卑下が発生した場合には残りの同条件の供試体も同時に割裂することとした。

表 - 2 配合表

供試体	W/C (%)	S/C	単位量 ( $\text{kg/m}^3$ )			
			W	C	F	S
NC35	35	1.9	247	707	0	1340
NC55	55	2.5	299	544	0	
NC65	65	2.8	317	487	0	
BBFS65	65	5.5	315	242	242	
FA65	65	3.9	312	384	96	

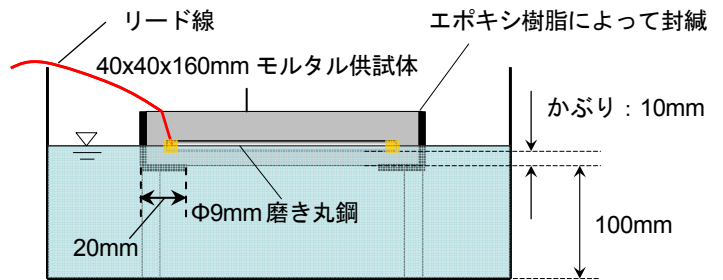


図 - 1 供試体の浸せき状況

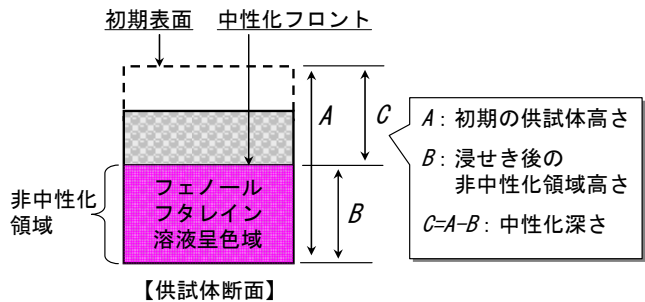


図 - 2 中性化深さの定義

### 2.5 測定項目

#### (1) 自然電位計測

鉄筋の腐食開始時期の判断のために、4 日おきに鉄筋の自然電位を計測した。計測は水槽の溶液中に浸せきした銀塩化銀電極と、鉄筋に接続したリード線を電位差計に接続して行った。

#### (2) 中性化深さ

図 - 2 に中性化深さの定義を示す。供試体を暴露面に対して垂直に割裂し、直ちにフェノールフタレイン 1% 水溶液を噴霧し、中性化領域の判定を行った。初期の供試体高さとして浸せき後の非中性化領域の高さをそれぞれノギスで 3 点ずつ計測し、その差を中性化深さとした。

#### (3) 中性化残り

供試体割裂後、フェノールフタレイン法で確認できる中性化フロントから鉄筋までの距離をノギスで測定し、約  $40\text{mm}$  おきに 3 点で測定した値の平均値を平均中性化残り、供試体中最も侵食が進行した点で測定した値を最小中性

化残りとして定義した。

#### (4) 鉄筋近傍のモルタル中における硫酸イオン濃度

鉄筋下部で、かつ、鉄筋表面の 0.5 mm 以内に存在するモルタルをマイクログラインダーによって削り取り、粉末試料を 200 mg 程度採取した。その際、モルタルは鉄筋方向の広い範囲から採取した。採取した試料を気中にて乾燥させた後、純水 190g と HCl(1+1)10g を加え、マグネティックスターラーで 30 分攪拌後 5 分静置し、ろ過した。その後、ろ液を 10 倍希釈した溶液をイオンクロマトグラフィで分析し、試料中の硫酸イオンの重量%濃度を算出した。

#### (5) 腐食面積率

目視で確認できる錆を対象として、鉄筋の腐食程度を測定するために JCI-SC1 に準拠して腐食面積率を測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 モルタル単体の劣化性状

鉄筋無しのモルタル供試体を 91 日硫酸水溶液に浸せきさせた後の中性化深さを図 - 3 に示す。これにより、高濃度条件ほど中性化深さの増加が著しく、低濃度条件になるほど中性化深さは減少することが分かる。また、硫酸 3.0% 水溶液に浸せきした結果から各配合の劣化挙動を比較すると、NC35、NC55 の中性化深さが大きいこと、OPC のみの NC65 に比べ FA65、BBFS65 の混和材を使用した供試体では劣化がやや抑制されることが分かる。なお、硫酸による中性化深さの進行は、生成物の膨張圧によるセメントマトリックスの崩壊と硫酸の浸透により進行する。試験条件によっては、低 W/C では生成物の膨張圧により中性化深さの進行が促進される場合がある<sup>2)・9)</sup>。一方、高 W/C では、組織が粗であるために、硫酸が浸透しやすく、中性化深さの進行が早まる場合がある<sup>2)・9)</sup>。本研究の試験条件においては、上記二つの効果が表れる W/C がともに 55% 付近であったため、W/C=55% の中性化深さが最も大きくなったものと考えられる。

#### 3.2 鉄筋の自然電位モニタリング結果

図 - 4 に鉄筋の自然電位をモニタリングした結果の例を示す。BBFS65 以外の供試体において、浸せき初期の鉄筋の自然電位は -350 mV vs CSE 以下であるが、その後 -200 mV vs CSE 程度にまで貴化した。これに対し BBFS65 では自然電位の貴化が鈍く、その電位は -200 mV vs CSE から -400 mV vs CSE とやや低い値となった。このような傾向は塩害の場合にも報告されており、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性の影響であると考えられる<sup>8)</sup>。硫酸 3.0% 水溶液に浸せきした供試体では、浸せき開始後 70 日以降に鉄筋の自然電位の卑化が認められた。卑化したときの鉄筋の自然電位は -400 から -700 mV vs CSE 程度であった。また、配合ごとに卑化の時期が異なり、NC シリーズの NC55 は浸せき開始 70 日後には電位の卑化が認められたのに対し、混和

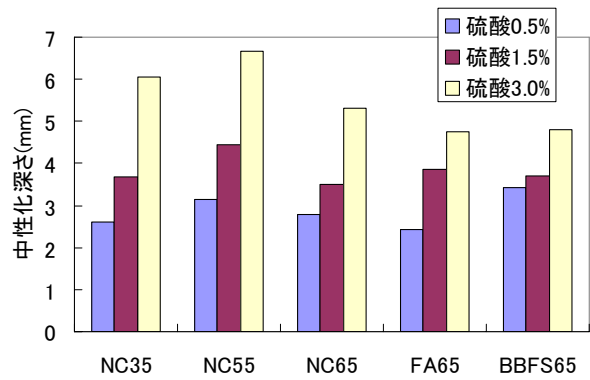
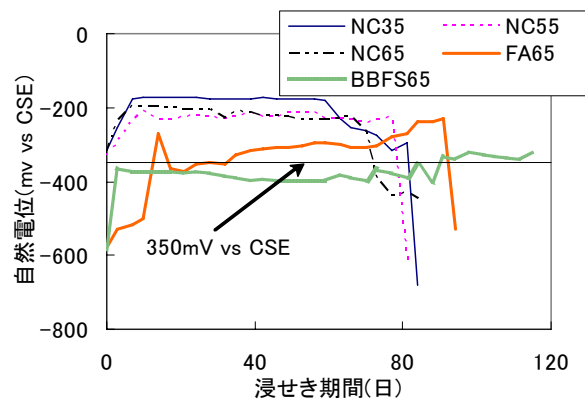
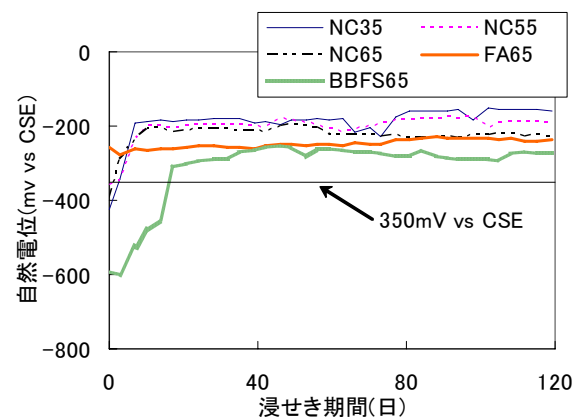


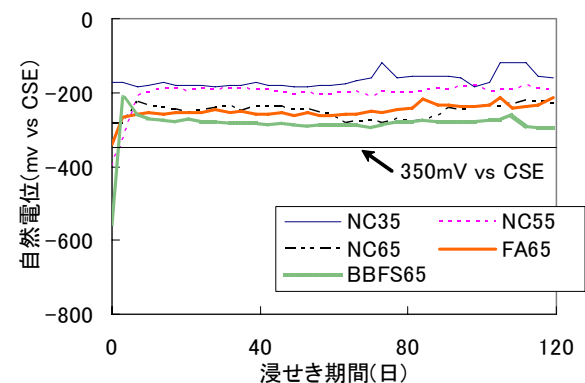
図 - 3 91 日浸せき時の中性化深さ



a) 硫酸3.0% 浸せき

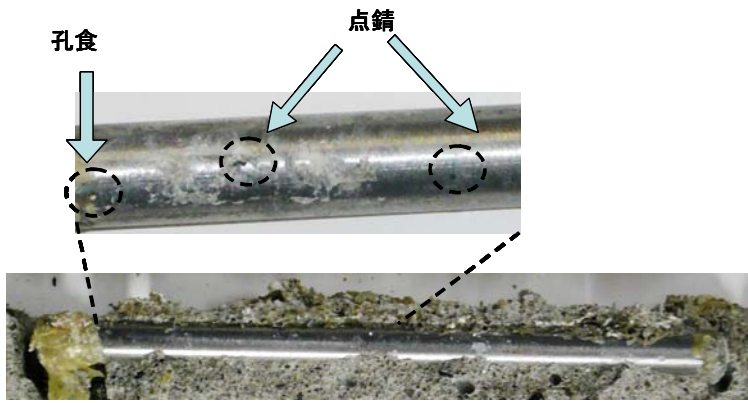


b) 硫酸1.5% 浸せき

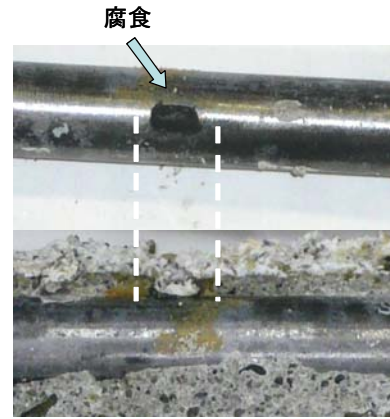


c) 硫酸0.5% 浸せき

図 - 4 鉄筋の自然電位モニタリング結果の例



鉄筋近傍に局所的な中性化箇所がない場合  
(硫酸 3%水溶液に浸せきした NC55 供試体)



鉄筋近傍に局所的な中性化箇所がある場合  
(硫酸 3%水溶液に浸せきした NC65 供試体)

図 - 5 鉄筋の劣化性状

材を使用した FA65 では 88 日以降とやや遅く、BBFS65 では 119 日を経過しても未だに電位の卑化が見られなかった。

硫酸 3.0% 水溶液に浸せきした供試体に比べ、硫酸 1.5%、0.5% の各水溶液に浸せきした供試体中の鉄筋の自然電位は卑化が遅く、浸せき開始 17 週現在、 $-350\text{ mV vs CSE}$  を超えて卑化した供試体はない。図 - 3 より、高濃度の硫酸に浸せきしたモルタルの中性化深さの進行速度は低濃度の硫酸に浸せきしたものよりも速いことがわかるが、自然電位の測定結果から、鉄筋腐食開始時期も、高濃度の硫酸に曝露した場合に早期に鉄筋が腐食することが明らかになった。

### 3.3 鉄筋の劣化性状

鉄筋の腐食が確認された供試体と鉄筋の腐食状況の写真を図 - 5 に示す。鉄筋の自然電位が卑化した供試体を割裂したところ、11 供試体中 4 つの供試体においてフェノールフタレイン法で非中性化部と判断される領域で鉄筋腐食が生じていた。これらの場合では点錆が生じ、供試体によっては孔食も見られた。一方、これら以外で鉄筋の自然電位が卑化した供試体では、鉄筋近傍に直径 1-2 mm 程度の空隙が見られ、空隙の周囲から局所的に鉄筋が腐食していた。この場合、錆は鉄筋が空隙に接する面全体に広がっていた。なお、卑化傾向は示すものの  $-350\text{ mV vs CSE}$  以下にまでは卑化しなかった供試体や、電位卑化が確認できなかった供試体では、目視により腐食が発生していないことが確認できた。

### 3.4 腐食発生条件に関する検討

#### (1) 中性化残り と鉄筋近傍のモルタル中における硫酸イオン濃度の関係

硫酸侵食が生じたコンクリート中では、pH 低下による中性化と硫酸イオンの侵入により鉄筋保護性能の低下が生じ、鉄筋腐食が発生する。しかし、これら二つの腐食因子の関係に関する知見は少なく、腐食発生限界条件を考える場合、二つの劣化因子のうち片方だけの検討で十分な

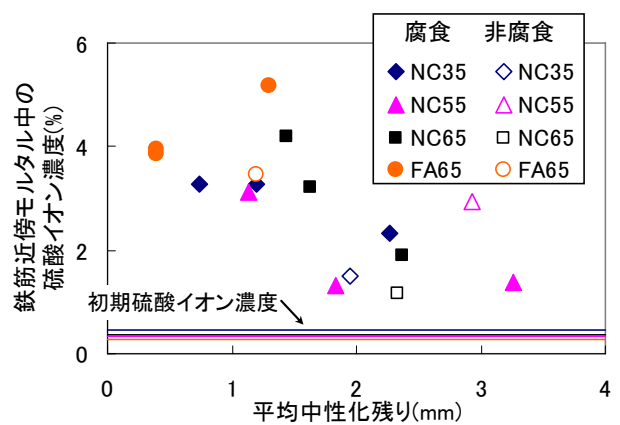


図 - 6 平均中性化残り と鉄筋近傍モルタル中の硫酸イオン濃度の関係

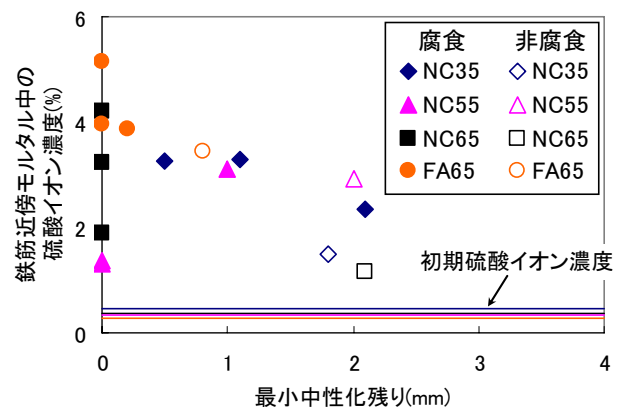


図 - 7 最小中性化残り と鉄筋近傍モルタル中の硫酸イオン濃度の関係

き前の供試体から採取したモルタルの硫酸イオン含有量も併せて示した。今回測定した硫酸イオン濃度は、前処理において十分な量の塩酸で粉末試料を溶解する処理を行っているため、エトリンガイトなどでセメント硬化体中に固定化されたイオン量と、液相中にイオンとして存在する量の和であると考えられる。

図-6より、全ての配合で、中性化フロントより深部において、硫酸イオン濃度が浸せき前よりも高濃度で存在していることが確認できる。このことより、硫酸イオンは中性化フロントよりも奥まで到達していることがわかる。また、平均中性化残りや鉄筋近傍モルタル中の硫酸イオン濃度の間には相関関係が見られ、平均中性化残りが小さいほど、鉄筋近傍モルタル中の硫酸イオン濃度が大きくなる傾向となった。また、図-6から各配合の腐食・非腐食の条件を考慮すると、平均中性化残りが小さく、硫酸イオン濃度が高い供試体中で腐食が生じやすいことが分かるが、NC55のように必ずしもそうでない場合も見られた。

### (2) 最小中性化残りや硫酸イオン濃度の関係

硫酸 3.0%水溶液に浸せきした供試体割裂時の最小中性化残りや鉄筋近傍モルタル中における硫酸イオン濃度の関係を図-7に示す。図-7には図-6と同様に、各配合における鉄筋腐食状況と、浸せき前の供試体から採取したモルタルの硫酸イオン含有量を示した。図-7からは、図-6よりも明確に各配合の腐食・非腐食の条件が確認され、NCシリーズでは最小中性化残りが1.8 - 2.1 mmで腐食が確認されなかった。これは、鉄筋腐食の発生に最小中性化残りが大きく影響している可能性を示しており、腐食発生時の最小中性化残りはOPCでは1.8 - 2.1 mmであったと考えられる。

一方、最小中性化残りだけでは腐食・非腐食を整理できない場合もあった。同条件のNC35供試体において、最小中性化残り 1.8 mmでは腐食が確認できない場合と、最小中性化残り 2.1mmで腐食が確認できた場合があった。ここで、両者の鉄筋近傍モルタル中の硫酸イオン濃度を比較したところ、鉄筋腐食が発生した場合の硫酸イオン濃度は2.3%、非腐食の場合には1.5%であった。このことから、最小中性化残り以外にも硫酸イオン濃度が鉄筋腐食に影響した可能性が考えられる。以上より、硫酸侵食に起因する鉄筋の腐食は、最小中性化残りや鉄筋近傍モルタル中における硫酸イオン濃度によって生じる可能性が明らかになった。また、腐食・非腐食の境界は配合によって異なっており、FA65では最小中性化残りが0.8mm、鉄筋近傍モルタル中の硫酸イオン濃度が3.5%と、非常に腐食しやすい条件にも関わらず鉄筋腐食が確認できない場合があった。これはフライアッシュの使用によって発錆限界条件が変わる可能性を示唆しているが、この点に関しては今後さらに検討する必要がある。

### (3) 鉄筋の腐食面積率に及ぼす中性化残りの影響

図-8、図-9にそれぞれ平均中性化残りや鉄筋の腐食面積率の関係、および最小中性化残りや鉄筋の腐食面積率の関係を示す。図-8からは中性化残りや腐食面積率の間に明確な関係は認められないが、図-9から、明らかに最小中性化残りが小さいほど腐食面積率が增大する傾向が認

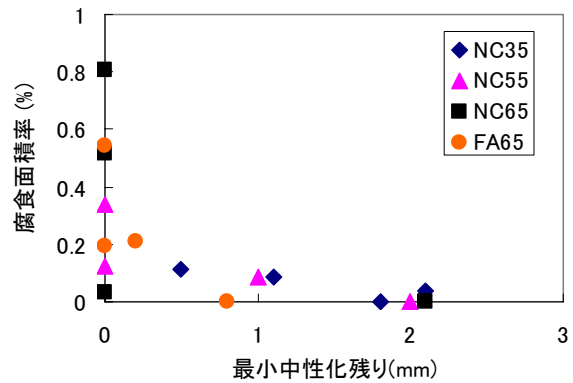


図-8 平均中性化残りや鉄筋の腐食面積率の関係

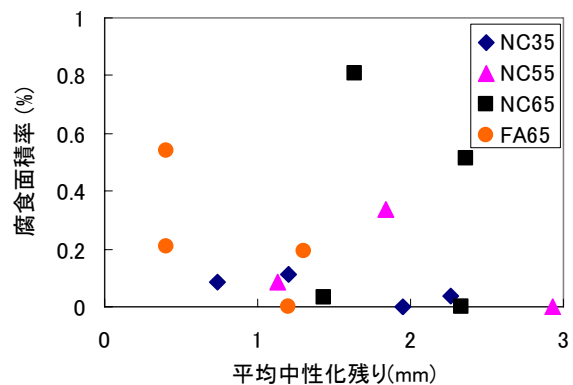


図-9 最小中性化残りや鉄筋の腐食面積率の関係

が進んでも鉄筋腐食は発生しにくくなる可能性を示唆している。

## 4. 結論

本研究は硫酸侵食に起因する鉄筋の腐食発生条件を明らかにすることを目的として、鉄筋を有するモルタル供試体の硫酸水溶液浸せき実験を行った。以下に得られた知見をまとめる。

- 1) かぶりと同じ場合、高濃度の硫酸に曝露した供試体は低濃度の硫酸に曝露した場合に比べ早期に腐食が開始する。
- 2) フェノールフタレイン法で判断される健全部でも硫酸イオンの増加が認められ、中性化フロントからの距離とモルタル中の硫酸イオン濃度の間には相関関係が見られた。
- 3) 鉄筋の腐食発生条件は鉄筋近傍モルタル中の硫酸イオン濃度と最小中性化残りによって表せる可能性がある。
- 4) 鉄筋腐食初期における鉄筋の腐食面積率は最小中性化残りの影響を受ける、また、普通ポルトランドセメントを使用したモルタルでは、腐食開始時の中性化残りは2mm程度であった。
- 5) フライアッシュを使用した供試体はフライアッシュ

を使用しない供試体と比較して、モルタルの侵食が抑制される傾向が見られた。また、フライアッシュを使用した場合は、フライアッシュを使用しない場合と比較して鉄筋腐食が開始する最小中性化残りが小さくなった。

#### 参考文献

- 1) 蔵重勲：硫酸によるコンクリート劣化メカニズムと予測手法，東京大学博士論文，2002
- 2) 寺林明日美ほか：コンクリート工学年次論文集，Vol.29, No.1, pp.927-931, 2007.7
- 3) 玉井譲ほか：「材料」，vol. 54, No. 7, pp. 772-779, 2005.7
- 4) 白勢和道，魚本健人：コンクリート工学年次論文集，vol. 26, No.1, pp. 1005- 1010, 2004.7
- 5) 武部雅彦ほか：コンクリート工学年次論文集，vol. 18, No.1, pp. 897-901 , 1996.7
- 6) 土木学会：コンクリート標準示方書[維持管理編]，pp. 131, 2002
- 7) 宮口克一ほか：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 3 巻 pp.323-328, 2003.10
- 8) 大賀宏行・平間貴司・国府勝郎：塩化物透過性に及ぼす高炉スラグ微粉末混和の影響，土木学会第 50 回年次学術講演会，pp.244- 245, 1995.9
- 9) 蔵重勲ほか：コンクリート工学年次論文集，Vol.23, No.2, pp.469-474, 2001.7