

論文 硫酸侵食された鉄筋コンクリートの性状に関する基礎的研究

白勢 和道^{*1}・魚本 健人^{*2}

要旨：鉄筋コンクリート内部の鉄筋腐食，コンクリート表面部の剥落が問題になっている。硫酸によって侵食されたコンクリートは内部に硫酸イオン (SO_4^{2-}) が多く存在し，内部組織が変化、劣化する。そこで本研究では硫酸侵食されたコンクリート内部を模擬した高アルカリ溶液に鉄筋を浸漬させ，鉄筋腐食する可能性の高い最小の SO_4^{2-} 量を算出して，RC の硫酸浸漬実験から RC 供試体でコンクリート内部に存在する SO_4^{2-} 量の測定や，内部鉄筋の腐食過程を自然電位測定法により求めた。実験より高アルカリ環境でも SO_4^{2-} がある一定量存在すると鉄筋腐食する事，ひび割れの有無で内部鉄筋の腐食状況や形状も異なる事がわかった。

キーワード：鉄筋腐食，硫酸侵食試験，化学的侵食，耐硫酸コンクリート，耐久性。

1. 序論

近年，高度成長期に造成された下水道管路や下水道施設のコンクリート構造物が下水中の硫酸によって侵食され，大きな問題になっている。それに伴って，コンクリートの硫酸侵食に対する研究が取り組まれ，一般的に「硫酸環境下でのコンクリートは硫酸イオン（以下： SO_4^{2-} ）によって，コンクリート表面部のセメント水和物は難溶性の二水石膏に徐々に変化に変化する。」という，硫酸侵食されたコンクリートの基礎的機構が明らかになっている。¹⁾

一般的な土木構造物同様，下水道施設として供用されているコンクリートのほとんどは鉄筋コンクリート（以下：RC）であり，RC 部材中の鉄筋などの鋼材はコンクリートのアルカリ性によって形成されている不動態皮膜によって腐食から保護されている。

しかし，様々な補修，調査²⁾により下水道施設などの硫酸環境でのコンクリートでは内部鉄筋の腐食から RC の耐久性そのものを損なうという問題や，ひび割れを有したコンクリートが多く存在する事から硫酸が侵食される事でひび割れ部分に二水石膏が生成され，ひび割れを埋め

硫酸侵入を抑制するにも関わらず，内部鉄筋の腐食が発生する事が明らかになっている。

しかし，その内部鉄筋腐食の原因や硫酸浸漬中の RC 内部の鉄筋の腐食過程や内部鉄筋の腐食と SO_4^{2-} との関連性は明確ではなく，着目もあまりされていない。

そこで，本研究では実験 1.としてコンクリート内部を模擬した高アルカリ性溶液に SO_4^{2-} を含有された場合の鉄筋腐食の発生の有無を確認して，内部鉄筋が腐食する可能性が極めて高い硫酸イオン量の最小値「限界硫酸イオン量」（以下：限界 SO_4^{2-} 量）を算出する。

実験 2.では，ひび割れを有した RC 供試体部材を硫酸侵食させて内部鉄筋の腐食過程を明らかにしながら，実験 1 での限界 SO_4^{2-} 量が RC 供試体で存在するかどうか確認実験を行い，妥当性を評価した。

なお，本研究では，セメントは普通ポルトランドセメント（以下：OPC）を対象とした。これは古くから OPC を使用した RC 構造物は下水道施設として広く施工されており，実構造物に近い材料条件で実験を行なう事ができるためである。

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 (正会員)

*2 東京大学生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター 教授 工博 (正会員)

表-1 コンクリート模擬溶液

	溶液	水	Ca(OH) ₂	二水石膏 CaSO ₄ ·2H ₂ O	硫酸ナトリウム Na ₂ SO ₄	鉄筋腐食 状態
二水石膏量飽和+Ca(OH) ₂		500ml	3.00g	1.32g		部分的 孔食
二水石膏量2/3+Ca(OH) ₂				0.88g		
二水石膏量1/2+Ca(OH) ₂				0.66g		
Na ₂ SO ₄ 飽和+Ca(OH) ₂					97.00g	部分的 孔食
Na ₂ SO ₄ 1/10溶液+Ca(OH) ₂					9.70g	
Na ₂ SO ₄ 1/100溶液+Ca(OH) ₂					0.97g	
pH=10.0				0.00185g		
水+Ca(OH) ₂			3.00g			無

2. 実験1 限界 SO₄²⁻量の測定

2.1. 1 SO₄²⁻による鉄筋腐食の確認

普通、SO₄²⁻を含有している硫酸などの酸の場合、鉄筋は急激に腐食する。それはSO₄²⁻等の酸性物質によって鉄筋が酸化するためである。しかし、硫酸侵食されたコンクリート内部は高アルカリ性で中性化してないにも関わらず、内部鉄筋が腐食している状況が報告されている。本実験ではコンクリート内部を Ca(OH)₂ を使用して模擬した表-1のような溶液を 500ml ビーカーで作製、鉄筋を浸漬させ腐食過程を自然電位測定法で確認した。Ca(OH)₂ はコンクリート内部の高アルカリ環境を模擬したもので、溶液は pH=12.0~13.5 程度を示す。これら溶液は順番に溶液 ~ : 高アルカリを保ったコンクリート内部に二水石膏から解けた SO₄²⁻が浸透する環境で二水石膏 (CaSO₄) 溶液を使用する。溶液 ~ : 二水石膏より SO₄²⁻濃度が高い環境で硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) 溶液を使用する。溶液 : 中性化したコンクリートのような高アルカリ性が損なわれたコンクリート内部を模擬。溶液 : 健全なコンクリート内部を模擬した溶液で、比較用溶液である。となる。

なお、鉄筋は長さ 150mm、D13 丸鋼を使用し、アセトンで脱脂した後にこれらの溶液に浸漬させた。その時、長さ 150mm の鉄筋の下部 100mm 程度まで浸漬させる様にした。また、溶液の蒸発によって溶液の濃度が変化しないようにパラフィンでビーカーに蓋をした。測定は、照合電極は飽和銀 / 塩化銀電極の電位差計を用いて電

表 2 各溶液に存在する SO₄²⁻濃度

	溶液 番号	濃度 (× 10 ⁻³ mol/L)
二水石膏飽和		1.5
二水石膏 2/3		1.0
二水石膏 1/2		0.8
硫酸ナトリウム (Na ₂ SO ₄ ²⁻) 飽和		136
Na ₂ SO ₄ ²⁻ 1/10		13.6
Na ₂ SO ₄ ²⁻ 1/11		1.3

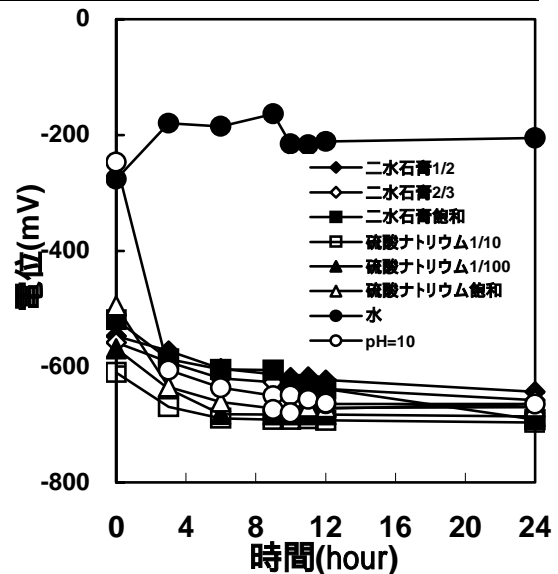


図-1 鉄筋の電位変化

位を 3 時間ごとに計測し、定常状態になるまで行なった。電位が定常状態になった浸漬終了後は腐食状況の目視確認を行なって、浸漬前後での鉄筋状況の比較をした。

2.1. 2 限界 SO₄²⁻量の定義

表-2は各種溶液の SO₄²⁻量を示す。この表を用いて、2.1. 1 で使用した溶液の浸漬結果や鉄筋が腐食した場合の溶液の SO₄²⁻濃度を算出して最小値を限界 SO₄²⁻量と定義した。

表-3 コンクリート示方配合

スランブ (cm)	W/C (%)	空気量 (%)	細骨材率 (%)	粗骨材 最大寸法	単位重量 (kg/m ³)				
					水 (W)	セメント (C)	細骨材 (S)	粗骨材 (G)	混和剤 (A)
8.2	55	3	48	20mm	185	336	892	974	0

2.2 実験結果

図 - 1 に各溶液に浸漬させた鉄筋の電位を、表 - 1 にそれら浸漬させた鉄筋の状態を示す。

表 - 1 から溶液 . . . ~ は部分的孔食した。これは、鉄筋周辺の不動体皮膜が SO_4^{2-} によって部分孔食したと考えられる。溶液 は鉄筋全体が発錆した。これは溶液の pH の低下から不動体皮膜全体が破壊され、鉄筋全面が腐食したと考察できる。その一方で、溶液 は高アルカリ性でコンクリート内部を模擬しており鉄筋は腐食せず、溶液 は SO_4^{2-} が存在しても鉄筋の腐食は見られなかった。

溶液 で鉄筋腐食しなかったのは、コンクリート中の塩化物イオンの浸透に対する限界塩化物総量のように鉄筋腐食の可能性が少ない濃度を示しているからであり、表 - 2 から溶液 の SO_4^{2-} 濃度は、鉄筋腐食が発生しない SO_4^{2-} 濃度の最大値（限界 SO_4^{2-} 濃度）で境界値である事が考察できる。

これら実験結果から今回使用した溶液の様に高アルカリ性の場合でも、 SO_4^{2-} が存在する事で鉄筋が発錆する。そして鉄筋の発錆は SO_4^{2-} 濃度がある一定量を超えないとまらない事がわかった。またその一定量とは本研究では、表 - 2 の二水石膏 $2/3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液の SO_4^{2-} 濃度 $0.8 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ であり、これを「限界硫酸イオン量」（限界 SO_4^{2-} 量）と定義した。また、図 - 1 のように鉄筋の電位は約 24 時間で定常状態となり、本研究では電位が -300mV 以上になるとほぼ鉄筋が腐食する事がわかった。

以上の結果を用いて、実験 2 として実構造物を模擬した RC 供試体で硫酸浸漬実験を行い、実験 1 の結果を確認する事とした。

3. 実験 2 コンクリートの硫酸浸食実験

3.1 実験概要

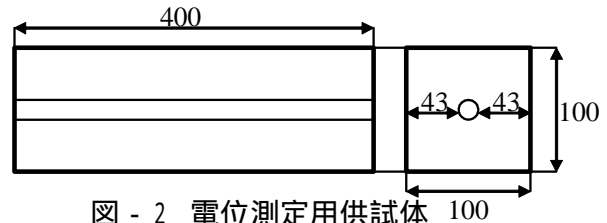
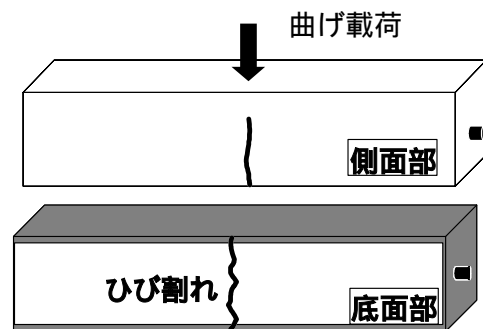


図 - 2 電位測定用供試体 100



5面をアクリル樹脂コーティング
図 - 3 電位測定供試体の前処理



図 - 4 イオンクロマトグラフィー

実験 2 では、硫酸浸漬されたコンクリートの内部鉄筋の腐食過程の把握及び、実験 1 での限界 SO_4^{2-} 量の評価という目的で、実構造物を模擬したひび割れを発生させ、その幅を変えた RC 角柱供試体を用いて硫酸浸漬実験を行った。

表 - 3 にコンクリートの配合、表 - 5 に使用材料と実験概要を記した。図 - 3 のように $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ の角柱供試体に D13 丸鋼を供試体断面の中央に配筋したコンクリートを打設した。そして脱型後、鉄筋防食を考慮しながら、28 日間水中養生を行い、表 - 4 のようなひび割れ幅を図 - 5 のような曲げ载荷によって導入した。表 - 4 のような目標とするひび割れ幅で曲げ試験を行う

と表のような測定ひび割れ深さまでひび割れが到達し、供試体によってはコンクリートを貫通する直前まで、ひび割れが導入される供試体もあった。ひび割れ導入後は、測定面以外の5面をアクリル樹脂でコーティングして、硫酸による影響を測定面以外が受けない様にした。

またセメント材料による鉄筋腐食の違いを見るために比較用として市販されている耐硫酸モルタル3種(以下:L1(下水溶融スラグ使用繊維混入型), L2(アルミナ含有型), L3(下水溶融スラグ型))を使用した角柱供試体も作製し、ひび割れを導入させずに pH=1.0 で硫酸浸漬実験を浸漬期間4, 13週で行った。

このように2種類のセメントで供試体の施工後、表-5に示す環境条件で供試体を硫酸浸漬させた。浸漬期間中毎週、内部鉄筋の自然電位をJSCE-E601-201「コンクリート構造物における自然電位測定方法」に従って実験1で使用した電位差計で測定した。その時、供試体中心部の電位をA、それ以外の電位をB、またひび割れが導入されている場合はその部分をAとした。浸漬終了後は内部鉄筋をコンクリートの割裂で取り出し、内部鉄筋状況を目視で確認、東京都下水道局制定の鉄筋腐食度の分類³⁾に準拠してランク付けをした。

また、鉄筋腐食が確認された場合は腐食している付近及びひび割れ面の SO_4^{2-} 濃度を図-6のイオンクロマトグラフィーで測定し、実験1で求めた限界 SO_4^{2-} 濃度と比較した。また、どの程度、硫酸浸漬によってひび割れ面やコンクリート表面から硫酸イオン (SO_4^{2-}) が浸透し、コンクリート内部が中性化したかという評価や鉄筋周りのコンクリートの中性化の確認から鉄筋腐食の要因が SO_4^{2-} のみかコンクリートの中性化と複合的に起きたのかという評価をコンクリートのひび割れ面や鉄筋の取り出しの際に割裂した鉄筋が配筋された付近に1%フェノールフタレインアルコール溶液を吹付け、中性化深さを測定する事で行った。

3.2 実験結果

表-4 導入ひび割れの幅と深さ

目標ひび割れ幅	測定ひび割れ幅	測定ひび割れ深さ
0.2	0.19 ~ 0.22	82.0 ~ 91.1
0.5	0.47 ~ 0.50	88.0 ~ 94.9

Unit:mm

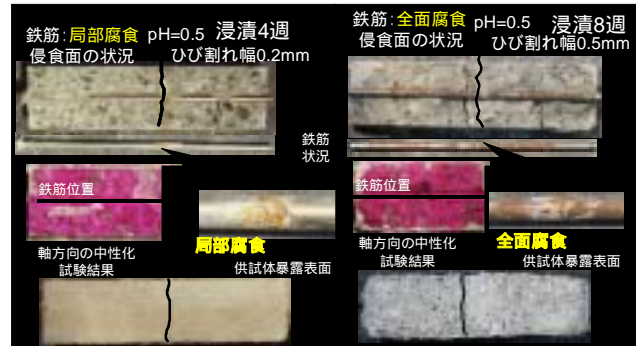


図-5 供試体と内部鉄筋の様子

表-5 使用材料と浸漬条件, 測定項目

使用材料	セメント	普通ポルトランドセメント		耐硫酸セメント (L1,L2,L3)	
	鉄筋	鉄筋 D13丸鋼			
ひび割れ幅	0.5	0.2mm	無	無	
水中養生	28日				
浸漬環境	硫酸濃度	pH=0.5, 1.0, 2.0			
	浸漬期間	4週	8週	4週	13週
測定項目	各週	内部鉄筋の自然電位の測定			
	浸漬終了後	供試体をひび割れ方向鉄筋軸方向に2回割裂。割裂面をフェノールフタレイン散布 中性化深さ測定			
		鉄筋腐食を目視確認			
		鉄筋腐食付近の SO_4^{2-} 濃度測定			

図-6に pH 別の電位を図-1の結果を基に鉄筋の自然電位の目安として点線に「非腐食(腐食の可能性が低い)」「不確定」「腐食(腐食の可能性が高い)」の3段階に分け、合わせて示した。表-6では、それら内部鉄筋腐食の有無及び鉄筋付近の SO_4^{2-} 濃度が限界 SO_4^{2-} 濃度以上かどうかの判定及び、各供試体の中性化深さについて示した。また、図-5は浸漬8週、pH=0.5、ひび割れ幅0.5mmのフェノールフタレイン溶液散布後のひび割れ断面、測定面及び、鉄筋軸方向に割裂した断面を鉄筋とともに写した写真である。

図-6からひび割れ部周辺とそれ以外の電位を比較してもほとんど相違がなかった。しかし、ひび割れの無い0Aや0Bの各供試体では、内部鉄筋の自然電位は不確定で浸漬後の内部鉄筋状況とほぼ一致した。これら結果から硫酸浸漬さ

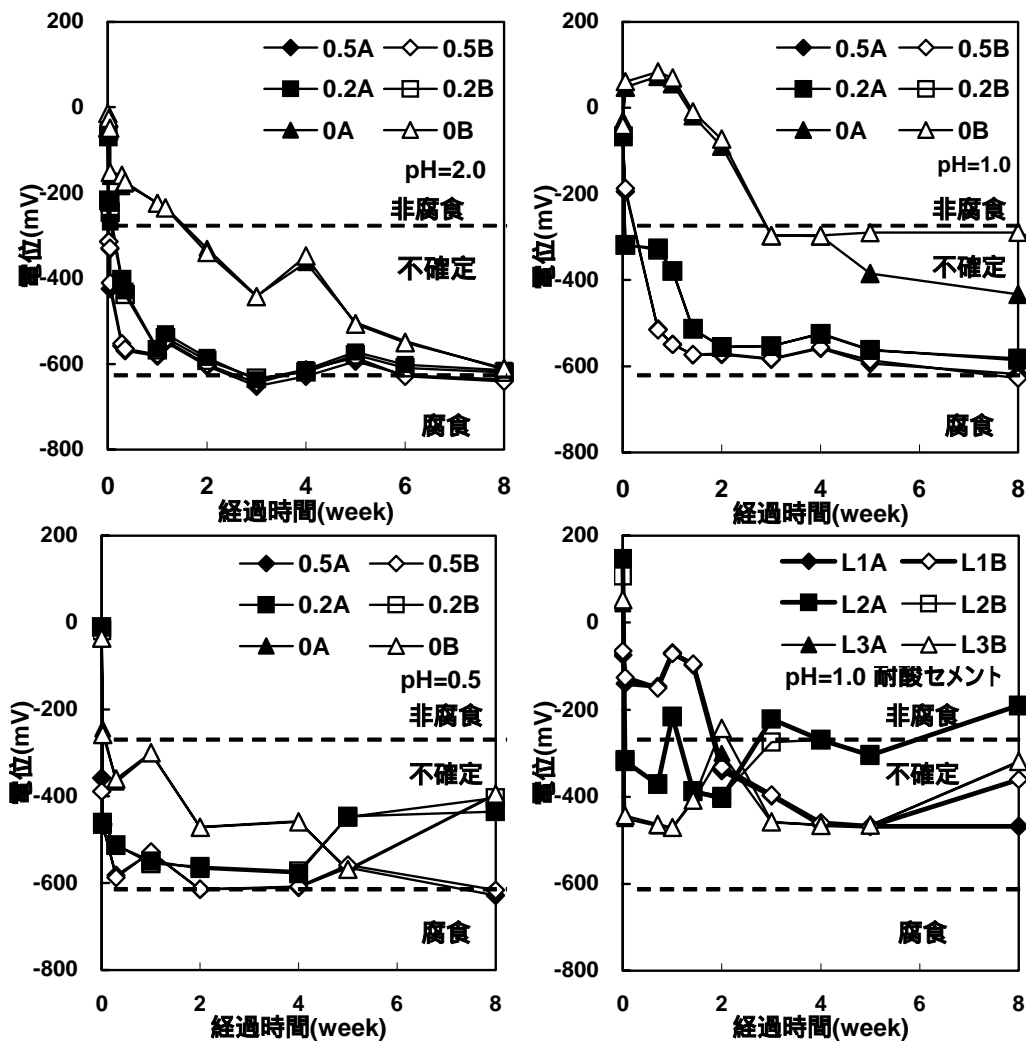


図 - 6 各pHでの内部鉄筋の電位変化

れたコンクリートの内部鉄筋の自然電位はひび割れのある場合はコンクリート内部の鉄筋腐食を把握できず、実構造物では適応するのは難しい事がわかった。

次に、表 - 6 から鉄筋腐食が発生している供試体の鉄筋付近の SO_4^{2-} 量はすべて限界 SO_4^{2-} 量 $0.8 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 以上であった。このことから限界 SO_4^{2-} 量 $0.8 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ は鉄筋が腐食しない最大の SO_4^{2-} 量の目安になる事がわかった。また、硫酸濃度で比較すると pH=0.5 が最も鉄筋が腐食し、ひび割れ幅 0.2mm のように浸漬 4 週で部分的孔食、浸漬 8 週では全面腐食する事がわかった。また、図 - 5 の浸漬 8 週の鉄筋から見ても浸漬 4 週のようにひび割れ部は部分的孔食して全面腐食している事から硫酸の進入によって鉄筋は部分的孔食から全面腐食に腐食過程が移行する事がわかった。

また、ひび割れの有無、その幅の大きさで比較をすると pH=2.0、ひび割れ幅 0.5mm のように硫酸濃度が低い場合でもひび割れがある時は、確実に鉄筋は腐食している事がわかった。しかし、ひび割れ幅の大きさでは鉄筋の腐食状況に差は無く、硫酸侵食による鉄筋腐食はひび割れによる影響が最も強い事がわかった。

また、使用したセメント材料での比較として耐硫酸セメントを使用した供試体の内部鉄筋は、腐食しなかった。こうした事からこれら材料では硫酸侵食による鉄筋腐食を保護する性能を有している事もわかった。

また、内部鉄筋の腐食要因の確認を目的とした中性化深さは、表 - 6 および図 - 6 から鉄筋が腐食しているひび割れを有している供試体はひび割れ断面では鉄筋位置まで中性化している事がわかった。また、全面腐食した鉄筋の周辺は、

表 - 6 各pH・ひび割れ幅における鉄筋腐食状況，中性化深さと限界SO₄²⁻量との比較

pH	ひび割れ幅	鉄筋腐食の状況 (鉄筋腐食度の分類)				限界SO ₄ ²⁻ 量との比較 (ひび割れ断面)		中性化深さ (mm)	
		4週		8週		4週	8週	4週	8週
		無	分類	無	分類	限界量以下	限界量以上		
0.5	0.5mm	無	A	全面腐食	C	限界量以下	限界量以上	1.50	43.00
	0.2mm	局部腐食	B	全面腐食	C	限界量以上		43.30	36.55
	0mm	無	A	無	A	限界量以下		0	0
1.0	0.5mm	無	A	無	A	限界量以下		1.20	33.20
	0.2mm							23.50	20.25
	0mm							0	0
	耐硫酸セメント								
	L1	無	A	無	A	限界量以下		0	
L2									
L3									
2.0	0.5mm	全面腐食	B	全面腐食	B	限界量以上	限界量以上	40.15	26.60
	0.2mm			無	A		限界量以下	12.70	12.05
	0mm	無	A			限界量以下		0	0

フェノールフタレイン散布すると赤色を呈している事から腐食している鉄筋周りの中性化しておらず，硫酸侵食によるコンクリートの中性化によって鉄筋腐食が発生していない事がわかった。また，中性化が鉄筋位置まで到達していながら，鉄筋腐食の状態が異なる等中性化とSO₄²⁻との複合的な鉄筋腐食に関する明確な結果が得られなかった。

4. まとめ

本研究の結果をまとめると以下の通りである。

- (1) 硫酸侵食されたコンクリート内部を模擬した溶液の鉄筋浸漬実験より，高アルカリ環境下でもある程度SO₄²⁻が存在する場合は，鉄筋が腐食する。
- (2) コンクリート角柱供試体の硫酸浸漬実験より鉄筋腐食している供試体の鉄筋付近のSO₄²⁻量は限界SO₄²⁻量0.8×10⁻³mol/L以上であり，鉄筋が腐食しない最大のSO₄²⁻量である限界SO₄²⁻量0.8×10⁻³mol/Lは，鉄筋腐食するコンクリート内部のSO₄²⁻量の目安になる事が判った。
- (3) 硫酸侵食されたコンクリートの内部鉄筋の自然電位の変化はひび割れ部，それ以外で差が無く，鉄筋が腐食していない箇所でも鉄筋が腐食している箇所と同じ電位を示してしまう事から，実構造物での内部鉄筋の測定に適応させるのは難しい。
- (4) ひび割れを有しているコンクリートはその硫酸濃度，ひび割れ幅に関係なく腐食す

る事から，硫酸浸食されたコンクリートの内部鉄筋の腐食で最も重要なファクターは内部の中性化ではなく，そのコンクリートのひび割れの有無であり，硫酸環境下の実構造物では，施工時のコンクリート表面のひび割れに注意してひび割れ充填などの補修を行なう事が重要だと考えられる。

- (5) 硫酸侵食されたコンクリートは，ひび割れを有している場合，SO₄²⁻によってひび割れ面から徐々に浸透し，ひび割れ断面を中性化されながら鉄筋位置まで到達し，不動態皮膜が局部的破壊をされ，局部腐食する。そして，そのひび割れ面からコンクリートの付着の悪い鉄筋軸方向に進入していき，鉄筋が全面腐食するという過程をとる。

謝辞：本研究にあたり，千葉工業大学工学部土木工学科学生，青木寛知君には多大なご協力をいただいた事を感謝し，ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 蔵重 勲：硫酸によるコンクリート劣化のメカニズムと予測手法，東京大学博士論文，2002
- 2) 土木学会編 コンクリート技術シリーズ：コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状，pp.3-17，2003
- 3) 東京都下水道局施設管理部編：コンクリート改修技術マニュアル，pp.27-29，2002.3