第Ⅴ部門　　硫酸イオンがコンクリート中の鉄筋の電気化学的特性に与える影響

京都大学　学生会員　○井澤　昌平　正会員　玉井　譲
正会員　山本　貴士　正会員　服部　篤史　フェロー　宮川　豊章

1.はじめに

本研究では、硫酸侵食に伴う鉄筋の腐食機構の中で、硫酸イオンが与えるコンクリート中の鉄筋への影響に着目し、コンクリート・モルタル中に硫酸イオンが存在する場合の鉄筋の腐食メカニズム、およびその電気化学的特性に与える影響について検討を行った。

2.実験概要

2.1　鉄筋単体の浸せき試験

水溶液中の塩化物イオン、硫酸イオンの存在、およびその pH が鉄筋の電気化学的特性に与える影響について把握するために、鉄筋のみを溶液に浸せきする実験を行った。実験概要を表１に示す。鉄筋は市販の D10 鉄筋を使用し、鉄筋断面全てを溶液に浸せきした。浸せきした状態で、鉄筋の自然電位(照合電極(Ag/AgCl)を鉄筋表面と同じ深さで鉄筋から 20mm の位置)、および溶液の pH の測定を行った。

表１　実験要因(鉄筋単体)

鉄筋	D10 異形鉄筋	
環境(要因)	1.42w%硫酸ナトリウム水溶液／0.98w%硫酸水溶液／0.58%塩水／水酸化カルシウム飽和水溶液	
測定	自然電位／溶液の pH	浸せき 0、1、3、7、14 日

表２　実験要因(コンクリート・モルタル)

材料	C:コンクリート(W/C=60%)／M:モルタル(粗骨材除去)	
鉄筋	有(D10)／無	
環境(要因)	7.1w%硫酸ナトリウム水溶液／0.98w%硫酸水溶液／4.9w%硫酸水溶液	
測定	コンクリート・モルタルの外観／質量	乾湿繰返し 0、7、14、21、35、56 日
	鉄筋の電気化学的特性	

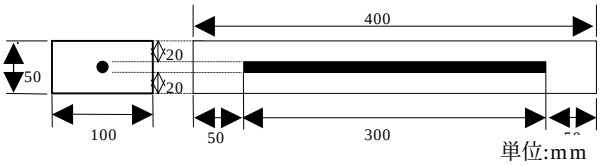

図１　コンクリート･モルタル供試体図(鉄筋入り)

2.2　コンクリート･モルタル供試体の浸せき試験

実験概要を表２に示す。W/C はコンクリートの溶出よりも硫酸イオンの浸透が卓越すると考えられる 60%とした。脱型後、材齢 28 日まで水中養生を行い、その後、浸せき時は鉄筋半分(25mm)までの喫水とし、乾湿繰返し(浸せき 3 日･乾燥 4 日)に供した。乾燥 4 日目に以下を測定した。

①コンクリート･モルタルの外観･質量･･･各環境の無筋供試体に対し、目視による外観観察を行った後、秤(感量：1ｇ)により質量測定を行った。

②鉄筋の電気化学的特性･･･鉄筋供試体に対し、30 分間湿布養生し、自然電位および矩形波法により分極抵抗およびコンクリート比抵抗を、浸せき面上で測定した。

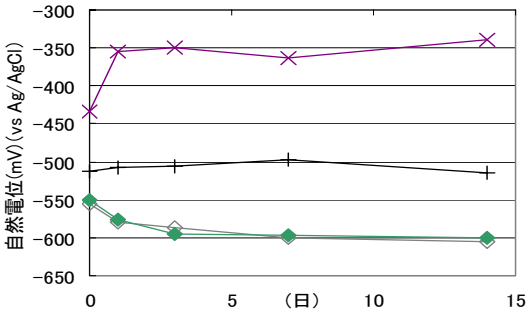

図２　鉄筋の自然電位

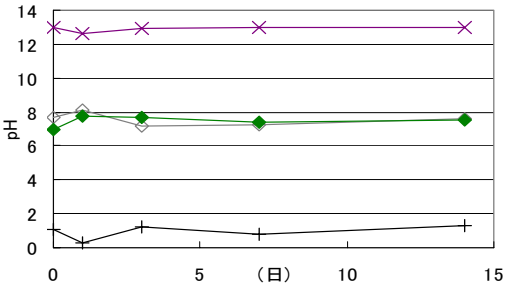

図３　溶液の pH

◇硫酸ナトリウム1.42%　＋硫酸0.98%
◆塩水 0.58%　×水酸化カルシウム

3. 実験結果および考察

3.1　鉄筋単体の浸せき試験

(1) 自然電位および pH の経時変化

自然電位の経時変化を図 2 に、各浸せき溶液の pH を図 3 に示す。自然電位に関しては、0.98w%硫酸水溶液に浸せきした鉄筋は約-500mV、1.42w%硫酸ナトリウム水溶液および 0.58w%塩水に浸せきした鉄筋は約-600mV で

Shohei IZAWA, Yuzuru TAMAI,Takashi YAMAMOTO, Atsushi HATTORI and Toyoaki MIYAGAWA

ほぼ一定の値を示した。また、コンクリートの細孔溶液を模擬した水酸化カルシウム飽和水溶液に浸せきした鉄筋は-350mV で一定の値を示した。硫酸ナトリウム水溶液に浸せきした鉄筋の自然電位が塩水に浸せきした鉄筋と同様に卑な値を示していることから、硫酸イオンも塩化物イオンと同様に腐食を生じさせると考えられる。一方、pH に関しては、0.98w%硫酸水溶液は約 1.5 で、1.42w%硫酸ナトリウム水溶液および 0.58w%塩水は約 7.0 で一定の値を示した。水酸化カルシウム飽和水溶液については約 13.0 で一定の値を示した。硫酸水溶液と硫酸ナトリウム水溶液および塩水において自然電位に差が生じたのは、酸性領域では水素の還元反応($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)がカソードで生じるのに対し、中性・アルカリ性領域では酸素の還元反応($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)が生じているためだと考えられる。このため、化学的侵食に伴う鉄筋腐食においては、コンクリート中の pH が低下していくために、自然電位による鉄筋の腐食の判定については pH を考慮した基準が必要であると考えられる。また、水酸化カルシウム飽和溶液に浸せきした鉄筋は、表面が不動態被膜に覆われ腐食反応が抑制され、他の水溶液へ浸せきしたものに比べ自然電位が貴な値を示した。

3.2　コンクリートおよびモルタル供試体の浸せき試験

(1) コンクリートおよびモルタルの外観および質量

供試体の外観については 4.9w%および 0.98w%硫酸に浸せきしたコンクリート・モルタル供試体の劣化が激しく、コンクリート表面のペースト部分が溶出し、白色の二水石膏の生成も見られた。これに対し、7.1w%硫酸ナトリウム水溶液に浸せきした供試体では、浸せき開始 56 日目において外観上の目立った変化は見られなかった。

図 4 に質量減少率を示す。全ての要因において質量は減少傾向を示し、特に 0.098w%および 4.9w%の硫酸水溶液に浸せきさせたモルタル供試体において顕著であった。

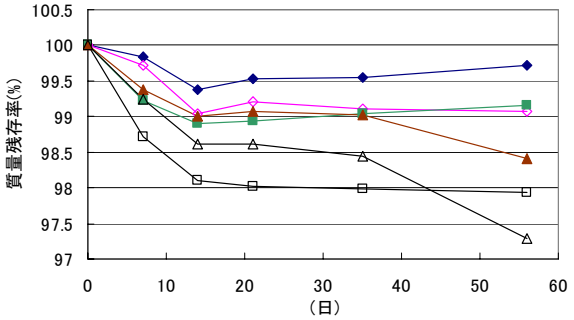

図 4　質量減少率

(2) 鉄筋の電気化学的特性

自然電位および分極抵抗では、浸せき開始 56 日目において、全ての水溶液浸せきの供試体において腐食傾向は認められなかった。コンクリート比抵抗の経時変化を図 5 に示す。全ての供試体において増加傾向を示した。硫酸ナトリウム水溶液および硫酸水溶液環境下のコンクリートでは、膨張生成物であるエトリンガイトおよび二水石膏が生成され、浸せき面側の表面付近に粗な部分が存在し、抵抗が大きくなったためと考えられる。

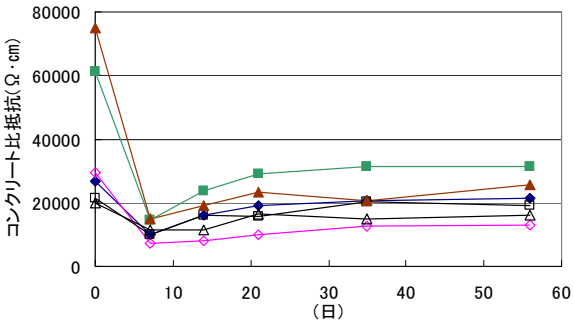

図 5　コンクリート比抵抗

7.1w%硫酸ナトリウム:◆C◇M
0.098w%硫酸:■C□M　4.9%w%硫酸▲C△M

4. 結論

(1) 鉄筋単体の浸せき試験より、鉄筋の自然電位の卑変傾向から、硫酸イオンも塩化物イオンと同様に鉄筋の腐食を生じさせると考えられる。

(2) 鉄筋の腐食におけるカソード反応は、酸性領域($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)、中性領域($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)で反応の形態が異なる。これにより硫酸水溶液(pH 約 1.0)と硫酸ナトリウム水溶液、塩水(pH 約 7.0)では自然電位に約 100mV の差がある。

(3) 硫酸水溶液および硫酸ナトリウム水溶液浸せきのコンクリート・モルタル供試体では、エトリンガイトおよび二水石膏の生成により浸せき面側の表面付近に粗な部分が形成され、コンクリート比抵抗の上昇が認められた。