

コンクリートの劣化および劣化の事例：塩害・中性化・硫酸塩劣化の事例

日比野， 誠
九州工業大学大学院工学研究院：建設社会工学系：准教授

合田， 寛基
九州工業大学大学院工学研究院：建設社会工学系：助教

<https://hdl.handle.net/2324/21940>

出版情報：建設物価．(1116)，pp.30-34，2012-06-01．建設物価調査会
バージョン：
権利関係：



連載 素晴らしきコンクリート ⑩

Wonderful Concrete

コンクリートの劣化および劣化の事例 ～塩害・中性化・硫酸塩劣化の事例～

九州工業大学大学院 工学研究院 建設社会工学系 准教授 日比野誠・助教 合田寛基

1. はじめに

本連載は、素晴らしきコンクリートと題してコンクリートの良い面を毎月紹介するものであるが、今月と来月はコンクリートのマイナス面である劣化について紹介する。コンクリートの代表的な劣化・損傷には、塩害、中性化、アルカリ骨材反応などがあるが、本稿では、塩害、中性化および硫酸塩劣化について、劣化メカニズム、予測手法とその問題点および劣化事例を紹介し、アルカリ骨材反応に関しては、7月号で集中して取り上げる予定である。

1960年代まで、コンクリートは特別な維持管理が不要で耐久性に優れた建設材料だと言われていたが、1984年にNHK 特集「コンクリート・クライシス」が放送され、コンクリート構造物の早期劣化、特に塩害やアルカリ骨材反応による劣化が社会問題として認識されるようになった。それから30年以上経過するが、耐久性は未だにコンクリート材料の中では主要な研究分野であり、未解決な問題が多いことが現状である。

2. 塩害

コンクリート中は強アルカリ環境で、鋼材表面には Fe_3O_4 または Fe_2O_3 の緻密な酸化物、いわゆる不動態皮膜が形成され、腐食は進行しないとされている。これが鉄筋コンクリート構造物の成立する要因の一つとなっている。しかし、コンクリート中に塩化物イオンが侵入し、鋼材表面で一定以上の濃度になると不動態皮膜が部分的に破壊され、そこから腐食が開始する。

塩化物イオンの供給源には外来塩分と内在塩分があり、海水、飛まつ、飛来塩分および寒冷地で散布される融雪剤（凍結防止剤）などが外来塩分であり、コンクリートの製造時からコンクリート内部に存在する塩化物イオン、洗浄が不十分な海

砂やセメント、混和剤から供給されるものが内在塩分となる。飛来塩分は砕波時に気泡が破裂して約 $10\mu\text{m}$ の塩分粒子が発生し、これが風によって運ばれたもので、北海道、東北、北陸の日本海側および沖縄では海岸から1 km程度まで届きコンクリート構造物に塩害を引き起こすことがある¹⁾。これらの地域以外、太平洋側、瀬戸内ではおおむね500m以内の範囲で塩害に対する検討が必要となる¹⁾。コンクリート表面に付着した後、コンクリート内に侵入し、濃度差にしたがって拡散によってコンクリート内に侵入してくる。したがって図1に示すように外来塩分の濃度分布はコンクリート表面で大きくなり、内部に進むにつれて小さくなる傾向を示す。これに対して洗浄が不十分な海砂を使用した場合、濃度分布はほぼ一定となる。洗浄の程度や配合によって異なるが、深さ100mm程度まで約 4 kg/m^3 の塩化物イオンが分布していた事例²⁾も報告されている。

写真1は、1981年に竣工した鋼鉄桁橋で河口からの距離は約100mである。耐候性鋼材を使用しているため表面が褐色になっているが、桁の表面は腐食が進行しているようには見えない。しかし、

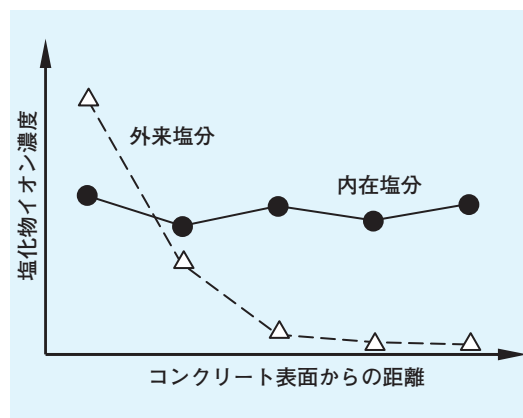


図1 塩化物イオンの分布



写真1 鋼橋の外観



写真2 桁内側の腐食状況

桁の内側（写真2）では腐食が進行している。このような事例は海岸付近のコンクリート橋でも良く見られるもので、桁表面は飛来塩分が付着しやすいが、雨水に晒されることも多く結果として含有塩化物イオンが減少しているのである。くわえて桁の内側は風が当たらないため湿度が高く、腐食が促進されることも一因となっている。

コンクリート中の鋼材に腐食が発生する塩化物イオン濃度（発錆限界濃度）に関しては多くの検討がなされており、製造時に塩化物イオンを混入した実験では $0.3\sim0.6\text{kg/m}^3$ 程度、実環境における暴露実験では $1.2\sim2.4\text{kg/m}^3$ 程度とする報告が多い³⁾。土木学会コンクリート標準示方書の提案する塩害に対する照査方法は、構造物の供用期間終了時に鋼材が腐食しないことを確認するものである。したがって、この規定を満足していれば、供用期間終了時に構造物の性能、特に安全性や使用性は塩害でまったく低下しないため、この発錆限界濃度は過剰に安全側に設定されているという指

摘もある。しかし、現状では腐食した鋼材とコンクリートとの付着強度の低下や腐食ひび割れの発生した部材の耐力など、鋼材が腐食した部材の挙動を実用的な精度で予測することが困難であるため、実用的に予測可能な範囲として腐食発生の有無が限界状態として採用されている。

鋼材の腐食が進行すると腐食生成物（ FeOOH ）の膨張によってコンクリート内部からひび割れが発生する。写真3は海岸の飛まつ帯に位置する橋脚の劣化状況である。腐食に伴って鉄筋に沿ったひび割れを確認することができる。このひび割れから塩化物イオン、酸素など腐食を促進させる物質が侵入し、劣化が進行する。最終的には、鋼材の断面減少、かぶりコンクリートのはく落が進み（写真4）、鉄筋コンクリートとしての機能を喪失するに至る。

最後に塩害の対策事例を一つ紹介する。写真5は沖縄県にある新数久橋の状況である。この橋は1975年に竣工したが、河口に位置するため飛来塩



写真3 腐食ひび割れの発生した橋脚



写真4 かぶりコンクリートのはく落



写真5 電気防食工法の事例

分の影響で損傷が進み、1991年には全面的保護塗装と一部桁に電気防食工法が実施された。その後、2006年の調査において鋼材位置の塩化物イオン濃度が約3 kg/m³であることが分かり、再補修が検討された。1991年の補修で設置した亜鉛陽極シートが15年で約80%消耗していたので、2006年の補修では外部電源方式とし、陽極材にはチタンリボンメッシュを採用している。陽極材の設置方法が特徴的で、幅8mm深さ20mmの溝に絶縁材と共に埋設することで防食電流の分布の改善を図っている⁴⁾。写真5にある桁に並行の縞は陽極材を埋設している溝である。

3. 中性化

コンクリートの中性化は、コンクリート中の水酸化カルシウムと大気中の二酸化炭素が式(1)の液相反応によって炭酸カルシウムとなり細孔溶液のpHが低下する現象である。



高アルカリ環境中では、鋼材表面に不動態皮膜が形成されているが、この不動態皮膜はpHが11以上の環境で安定であり、11以下になると形成されないため、鋼材の腐食が発生する。

中性化の進行は、構造物から採取したコアに1%フェノールフタレイン溶液を噴霧し、その発色反応から中性化深さを測定して行っている。しかし、図2に示すようにフェノールフタレインが発色するのはpHが10以上の領域であり、鋼材腐食の発生するpH11とギャップが存在する。このため、土木学会コンクリート標準示方書では、予測される中性化深さに中性化残り10mmを加えた距離とかぶりを比較することで中性化に対する照査を行うことを提案している。

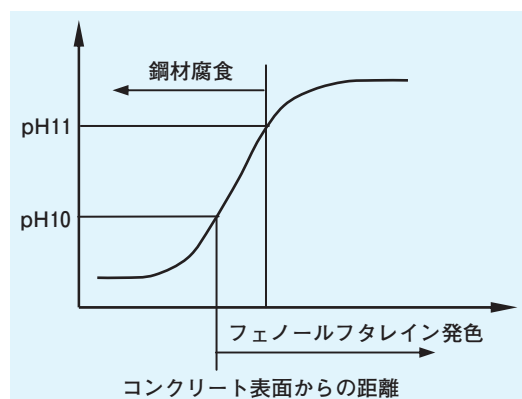


図2 中性化深さと鋼材腐食

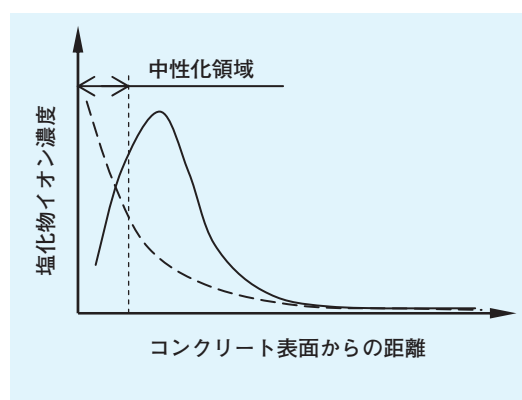
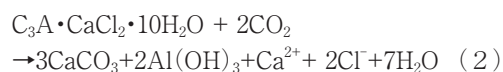


図3 中性化による塩化物イオンの濃縮

また、塩害環境などコンクリート中に塩化物イオンを含む状態で中性化が進行すると鋼材の腐食を促進させる複合劣化を生じる。コンクリート中の塩化物イオンはフリーデル氏塩($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)などセメント水和物中に固定化されており、この固定化された分は鋼材腐食に寄与しないと考えられている。フリーデル氏塩は、未水和の C_3A と細孔溶液中の塩化物イオンとの反応、またはエトリンガイトやモノサルフェートと言った CSA 水和物中の SO_4 と Cl との置換によって生成すると考えられる⁵⁾。このフリーデル氏塩はアルカリ環境で安定なため中性化が進行すると、以下のように分解して塩化物イオンを解離することが知られている⁶⁾。



解離した塩化物イオンは濃度拡散によってコンクリート深部へ移動するため、中性化領域よりも深いところで塩化物イオンが濃縮し(図3)、鋼



写真6 中性化による鋼材腐食

材付近まで中性化が進行する以前に腐食が発生する。このため示方書では、塩害環境下で中性化残りを10mmよりも大きくするように提案している。

写真6は1970年代前半に竣工した建築物の底下面の状況である。雨水に直接晒されることがないため中性化が進行し、鋼材が腐食している。特に重ね継ぎ手の部分は、腐食生成物の量も多くなり、損傷が進む結果となっている。

写真7は、壁から採取したコアにフェノールフタレイン溶液を噴霧したものである。壁の表面(写真の右側)には仕上げモルタルが施工しており、躯体コンクリートと付着しているが、この境界面の躯体側が中性化を受けている事例である。仕上げモルタルが剥離している場合、境界部に二酸化炭素が浸透し、躯体コンクリートと仕上げモルタルの両方で中性化が進行すると考えられるため、躯体コンクリートが選択的に中性化を受けていると考えられる。躯体コンクリートと仕上げモルタルの材料の違いが影響していると考えられるが、既報⁷⁾では、仕上げモルタルの表面と躯体



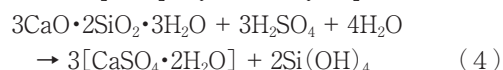
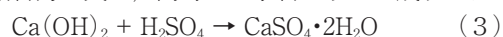
写真7 壁の中性化状況

コンクリートが中性化し、境界部分で仕上げモルタルは中性化していない事例が報告されている。

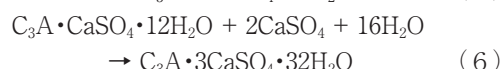
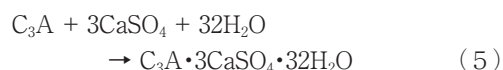
したがって、このような事例は複数存在すると考えられる。

4. 硫酸および硫酸塩劣化

最後に九州に特徴的な二つの劣化事例を紹介する。九州は火山や温泉が多く、その周辺では強酸である硫酸の影響でコンクリートが損傷を受ける事例⁸⁾がある。硫酸の場合、まず酸の作用により直接 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や CSH が分解され、ペーストの結合力を失い、同時に二水石膏が生成する。



生成した二水石膏と未水合の C_3A もしくはモノサルフェートが反応しエトリンガイトを生成する。



エトリンガイトが生成すると針状結晶の成長による膨張圧によってコンクリートを内部から破壊する結果となる。

このような硫酸による劣化は反応速度が速いうえ、温泉の熱によって反応が促進され、水流によって腐食部分が常に浸食されるため、きわめて急速に劣化が進行する。写真8は、雲仙温泉におけるコンクリートブロックの損傷事例である。

一方、硫酸塩劣化のメカニズムはやや複雑で、本稿では硫酸塩土壌が原因で生じる住宅基礎の硫酸塩劣化について紹介する。北部九州で代表的な



写真8 硫酸劣化の事例

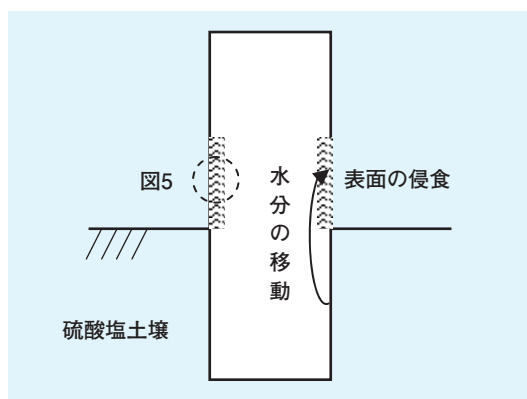
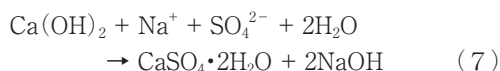


図4 住宅基礎の損傷

硫酸塩土壌は、採炭の選鉱で生じるボタである。

ボタは硫黄を多く含み、これが酸化し土壌中では硫酸イオンとして存在する。図4に住宅基礎の損傷の概要を示す。土壌から浸透した SO_4^{2-} や Na^+ はコンクリート中を毛管現象で上昇し、気中部で水分が蒸発するにつれて濃縮していく。まず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と硫酸塩が反応し、二水石膏が生成し中性化が進行する。



中性化によりCSHやCSA水和物が分解するためペーストの結合力がなくなる。同時に濃度拡散で CaSO_4 が移動し、未中性化領域の前面でエトリンガイトが生成し、膨張圧によって内部組織の破壊が進行する。

一方、表面では水分の蒸発により Na_2SO_4 が析出する。 Na_2SO_4 は環境の温度、湿度により $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ と平衡状態となるが、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ に変化する際、体積が4倍に膨張し⁹⁾、コンクリート表面のモルタル層を破壊する。このように硫酸塩土壌におけるコンクリートの侵食は、水和物の分解とエトリンガイトの2次生成と硫酸ナトリウムの結晶圧の3つが複合的に作用して進行する。

硫酸塩土壌による劣化は、ボタのほか隆起した海成粘土地盤や黄鉄鉱など硫化金属を含む地盤を掘削したり客土した場合に生じることが報告^{10), 11)}されている。

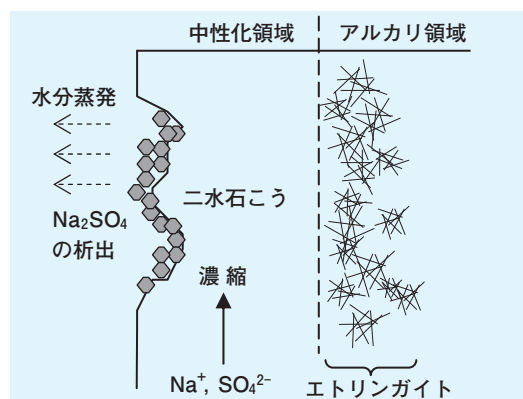


図5 住宅基礎の損傷 拡大図

【参考文献】

- 1) 日本道路協会，道路橋示方書Ⅲコンクリート橋編，p.171，2002.3
- 2) 青木伸之：水門堰柱コンクリートの健全度調査，コンクリート診断士研修会調査報告書'08，pp.51-56，2008.8
- 3) 大即信明ほか，塩害（Ⅰ），コンクリート構造物の耐久性シリーズ，技報堂出版，1986.5
- 4) 篠原 貴ほか：電気防食施工後15年経過した新数久田橋の調査と補修工事報告，第16回PCシンポジウム論文集，pp.79-82，2007.10
- 5) 平尾 宙ほか：塩化物イオンの固定化に及ぼすセメント組成の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.855-860，2004
- 6) 小林一輔：コンクリートの炭酸化に関する研究，土木学会論文集，No.433/V-15，pp.1-14，1991.8
- 7) 田中 斉：建築物の劣化調査および補修対策の事例報告，2009年度診断士研修会での調査報告特集，コンクリート工学，Vol.48，No.8，2010.8
- 8) 徳光善治ほか：別府温泉におけるコンクリートの腐食試験，コンクリート工学，Vol.16，No.11，pp.10-19，1978
- 9) 佐藤俊幸ほか：ぼた造成地における住宅コンクリート基礎の劣化崩壊について，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.2，pp.673-678，2001
- 10) 吉田夏樹：住宅基礎コンクリートの硫酸塩劣化に関する調査報告，コンクリート診断士研修会調査報告書'09，pp.119-124，2009
- 11) 松山雄紀：硫酸塩土壌に侵された住宅基礎の調査報告，コンクリート診断士研修会調査報告書'08，pp.63-68，2008.8