

硫酸腐食環境下でのコンクリートの劣化予測モデル

栗本雅裕* 東 邦和*
廣中哲也* 森本克秀**

1. はじめに

構造物の維持管理には、コンクリート構造物の劣化予測は重要で、劣化予測技術の向上に関する要求も高まっている。コンクリート構造物の劣化に関しては、塩害および中性化による劣化の研究が精力的に行われ、仕様規定型から耐久性照査型に改訂された土木学会コンクリート標準示方書¹⁾では、塩害および中性化について性能照査方法が明記された。

下水道施設のコンクリート構造物では中性化、塩害による劣化に加え化学的侵食による腐食、特に硫酸による腐食が問題となっている。硫酸によるコンクリートの腐食は、化学的な反応に伴うセメント水和物の分解、結合能力の消失、反応生成物の溶出によりコンクリートの組織が粗になること、反応に伴う膨張等によるコンクリート自体の耐力低下、ひび割れの発生、溶解、剥落等が発生し劣化が進む現象で²⁾適切な対応が求められている。

このようなことから、硫酸腐食環境下でのコンクリートの劣化予測モデルの構築を目的として硫酸溶液中への浸漬試験を行った。浸漬試験結果と解析結果を比較検討し提案モデルの妥当性を検証したので報告する。

2. 既往の研究

硫酸によるコンクリートの腐食はコンクリート表面から内部に向かって進行し反応が鉄筋部分に達するとコンクリート自体の耐力低下、鉄筋の発錆によりコンクリート構造物の機能が失われることになる。

化学的な腐食環境下でのコンクリートの劣化に対して、原田ら³⁾は硫酸性地盤中にコンクリートを暴露し暴露期間とコンクリートの物理的特性に関する実験

的な検討を行った。

蔵重ら⁴⁾は硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化機構を実験的に確認し、さらに拡散方程式に硫酸とセメント水和物との反応を考慮したモデル化を行いコンクリートの侵食深さに関する検討を行っている。さらに、コンクリートの細孔空隙、ひび割れと硫酸腐食との関係に関する知見も得ている。

渡邊ら⁵⁾は硫化水素から硫酸の生成、硫酸による腐食モデルを構築し、コンクリートの腐食速度の検討を行っている。また、豊増ら⁶⁾は下水管路の腐食状況の調査結果に基づき予測方法を提案している。森ら⁷⁾は硫化水素の生成は下水中の溶存酸素に依存するとして溶存酸素と腐食劣化の関係の研究を行っている。

これらの研究は実験的な研究が多く、劣化予測モデルと試験結果との比較検討事例は少ない。

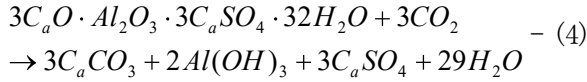
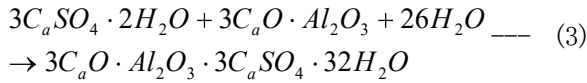
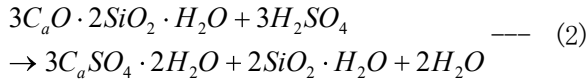
3. 硫酸腐食環境下での劣化予測のモデル化

硫酸によるコンクリートの腐食は式-1、式-2に示すようにコンクリート中の水酸化カルシウム、けい酸カルシウム水和物(C-S-H)と硫酸が反応して二水石膏を生成するために発生する。生成された二水石膏は式-3に示すようにセメント硬化体中のアルミン酸三石灰と反応してエトリンガイトを生成し硫酸をコンクリート中に固定する。

また、コンクリートが中性化すると式-4に示すようにエトリンガイトは二酸化炭素と反応し炭酸カルシウム、アルミン酸および二水石膏に分解され硫酸イオンを遊離すると仮定した。遊離された硫酸イオンは中性化領域より深い位置に拡散浸透し再びエトリンガイトとしてコンクリート中に固定される。



*技術研究所 **技術本部環境プロジェクト部



硫酸によるコンクリートの腐食劣化に関する化学物質は、式-1～式-4 の反応式から二酸化炭素(CO₂)、硫酸(H₂SO₄)、二水石こう(C_sSO₄·2H₂O)、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)、けい酸カルシウム水和物(C-S-H)、エトリンガイト(3CaO·Al₂O₃·3C_aSO₄)、アルミン酸三石灰(3CaO·Al₂O₃)の7種類とした。

硫酸による化学的腐食は腐食物質がコンクリート内に拡散しセメント水和物と反応することによって起こり、拡散は Fick の第2法則にしたがい、反応は1次反応である仮定した。

硫酸、二酸化炭素はコンクリート中を拡散する物質として取り扱い、他の化学的物質はコンクリート中に固定され移動しないものとした。硫酸腐食環境での劣化予測モデルを式-5～式-11 に示す。

式-5は二酸化炭素の濃度変化を示したものである。右辺第1項は雰囲気中の二酸化炭素の拡散浸透量、第2、3項は水酸化カルシウムおよびエトリンガイトとの反応による二酸化炭素の減少量を表している。また、右辺第3項のエトリンガイトと二酸化炭素の反応はコンクリートが中性化するまで、すなわち水酸化カルシウムが消失するまでは発生しないものとした。

式-6は硫酸の濃度変化を示している。右辺第1項は硫酸の拡散浸透量、第2、3項に水酸化カルシウム、けい酸カルシウム水和物と硫酸の反応による硫酸の減少量、第4項は二酸化炭素とエトリンガイトとの反応による硫酸イオンの増加量を示している。

式-5、式-6は拡散によりコンクリート中を移動する物質を対象にしているが、式-7～式-11 は化学的な反応により濃度変化するが拡散浸透をとみなさない物質を対象としている。

式-7は二水石こうの濃度変化を表している。式-7の右辺第1項および第2項は硫酸と水酸化カルシウ

ム、硫酸とけい酸カルシウム水和物の反応による二水石こうの生成項である。右辺第3項はアルミン酸三石灰と二水石こうとの反応によるエトリンガイトの生成による二水石こうの減少量を表す項である。

式-8は水酸化カルシウムの濃度変化を示し二酸化炭素および硫酸との反応による減少量を示している。

式-9は硫酸との反応によるけい酸カルシウム水和物の減少量を表している。

式-10 のエトリンガイトの濃度変化は二水石こうとアルミン酸三石灰の反応による増加量と二酸化炭素とエトリンガイトの反応による減少量で評価し、式-11 のアルミン酸三石灰の濃度変化とは対称となる。

$$\frac{\partial C_{CO}}{\partial t} = D_{CO} \frac{\partial^2 C_{CO}}{\partial x^2} \quad \text{--- (5)}$$

$$- K_C C_{CA} C_{CO} - K_E C_{ET} C_{CO}$$

$$\frac{\partial C_{HS}}{\partial t} = D_{HS} \frac{\partial^2 C_{HS}}{\partial x^2} - K_A C_{CA} C_{HS} \quad \text{--- (6)}$$

$$- K_B C_{CH} C_{HS} + K_E C_{ET} C_{CO}$$

$$\frac{\partial C_{CS}}{\partial t} = K_A C_{HS} C_{CA} + K_B C_{CH} C_{HS} \quad \text{--- (7)}$$

$$- K_D C_{AL} C_{CS}$$

$$\frac{\partial C_{CA}}{\partial t} = -K_C C_{CO} C_{CA} - K_A C_{HS} C_{CA} \quad \text{--- (8)}$$

$$\frac{\partial C_{CH}}{\partial t} = -K_B C_{HS} C_{CH} \quad \text{(9)}$$

$$\frac{\partial C_{ET}}{\partial t} = K_D C_{CS} C_{AL} - K_E C_{CO} C_{ET} \quad \text{--- (10)}$$

$$\frac{\partial C_{AL}}{\partial t} = -K_D C_{CS} C_{AL} + K_E C_{ET} C_{CO} \quad \text{--- (11)}$$

ここに

- C_{CO} : 二酸化炭素濃度 (mol/cm³)
- C_{HS} : 硫酸濃度 (mol/cm³)
- C_{CS} : 二水石こう濃度 (mol/cm³)
- C_{CA} : 水酸化カルシウム濃度 (mol/cm³)
- C_{CH} : けい酸カルシウム水和物濃度 (mol/cm³)
- C_{ET} : エトリンガイト濃度 (mol/cm³)
- C_{AL} : アルミン酸三石灰濃度 (mol/cm³)
- D_{CO} : 二酸化炭素の拡散係数 (cm²/day)
- D_{HS} : 硫酸の拡散係数 (cm²/day)
- K_A : 硫酸と水酸化カルシウムの反応定数
- K_B : 硫酸とけい酸カルシウムの反応定数

K_C : 二酸化炭素と水酸化カルシウムの反応定数
 K_D : 二水石こうとアルミン酸三石灰の反応定数
 (エトリンタイトの生成)
 K_E : 二酸化炭素とエトリンタイトの反応定数
 (エトリンタイトの分解)

式-5~式-11 をガラーキン法により定式化し連立させて解く。

また、予測モデルでは式-12 に示すようにコンクリートの空隙と生成された二水石こう量およびエトリンタイト量を比較し式-12 が 1.0 を越えると要素を削除しコンクリート表面の侵食量を求めた。

$$P_F = \frac{\sum e_{SH} (C_{S0} - C_{ST}) / C_{S0}}{\mu_{CS}} + \frac{\sum e_{EH} (C_{A0} - C_{AT}) / C_{A0}}{\mu_{CS}} \quad (12)$$

ここに

P_F : 反応生成物によるコンクリート空隙の飽和率
 e_{SH} : けい酸カルシウム、水酸化カルシウムと硫酸の反応における膨張率
 C_{S0} : けい酸カルシウムと水酸化カルシウム濃度の合計の初期値
 C_{ST} : 計算時刻におけるけい酸カルシウムと水酸化カルシウム濃度の合計
 e_{EH} : アルミン酸三石灰と二水石こうとの反応における膨張率
 C_{A0} : アルミン酸三石灰の初期濃度
 C_{AT} : 計算時刻におけるアルミン酸三石灰の濃度
 μ_{CS} : コンクリートの空隙率

4. 浸漬試験

硫酸腐食環境下でのコンクリートの劣化状況を把握するため硫酸溶液濃度と供試体の水セメント比を変化させた劣化促進試験を実施した。硫酸の浸漬条件を表-1に示す。硫酸濃度は pH=0.5、1.0、3.0 とし温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ で浸漬した。

表-1 硫酸浸漬条件

溶 液	測定 pH	温度 ($^\circ\text{C}$)
硫 酸	0.5	20±2
	1.0	
	3.0	

表-2に配合ケースを示す。コンクリートの配合は単位水量を $165\text{kg}/\text{m}^3$ とし、水セメント比を 40、55、70%の3ケースとした。供試体は打設後1ヶ月の標準養生を行った後、硫酸に浸漬させた。

浸漬試験における侵食深さは、試験体表面の脆弱部を洗い流した後、計測対象の侵食面を6等分し5箇所計測しその平均値とした。さらに、硫酸の拡散浸透状況、反応生成物の分布状況の把握を目的としたEPMA (電子線マイクロアナライザー) およびSEM (走査電子顕微鏡) による分析、二水石こうの生成量の定量を目的とした示差熱質量分析も行った。本文では試験結果の一例を示し解析結果と比較検討する。

5. 浸漬試験結果

EPMA 面分析結果を写真-1に示す。ポルトランドセメントの水セメント比が 55%、浸漬期間が 30 日、硫酸濃度が pH=0.5 の場合である。写真は上から CaO

表-2 配合ケース

No	要因 水セメント比	水セメント比 W/C (%)	単位量 (kg/m^3)				混和剤 (C×%)	圧縮強度 材齢 28 日 (N/mm^2)
			水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G		
1	単位水量一定	40	165	413	780	972	0.5	57.9
2		55	165	300	822	1024	0.5	39.4
3		70	165	236	846	1054	0.5	26.2
【使用材料】 セメント : 普通ポルトランドセメント、密度 3.16 高炉セメントB種、密度 3.03 細骨材 : 鬼怒川産川砂、密度 2.59、吸水率 2.19%、粗粒率 2.60 粗骨材 : 新治産碎石、密度 2.70、粗粒率 6.55 混和剤 : AE減水剤、リグニンスルホン酸化合物、密度 1.06								

(酸化カルシウム)、 SO_3^{2-} (硫酸イオン) の分布を示し写真上部が硫酸浸漬面である。写真-1-①より硫酸浸漬面から約3mmの深さまでは青色(濃度が低い)を示し酸化カルシウムが消失していることが観察できる。また、写真-1-②より硫酸浸漬面より約3mmの深さまでは赤色およびピンク色を示し硫酸イオン濃度が高く、それより深い位置では青色を示し硫酸イオンの浸透はないものと判断できる。

EPMA 分析より硫酸が侵入している領域(0~3mm)および硫酸の浸透がほとんどない領域(13~23mm)と考えられる領域のSEM画像を写真-2に示す。0~3mmの領域ではC-S-Hと硫酸の反応から生成された二水石膏とシリカゲルが混在している。また、13~23mmでは健全な水酸化カルシウム、C-S-Hが観察された。写真-2中の「EDS」の位置でEDS分析を行なった、その分析結果を図-1に示す。0~3mmでは通常のコングリートには含有されていない硫黄(S)が多く含まれている。これに対して13~23mmでは硫黄はほとんど見られない。

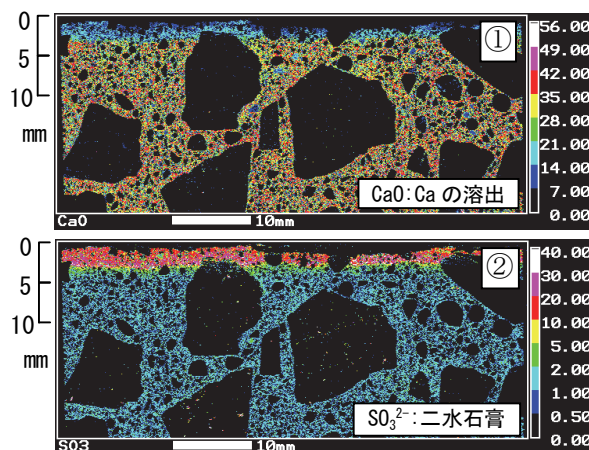


写真-1 EPMA分析結果

C-S-H + 硫酸 → 二水石膏 + シリカゲル (0~3mm)

健全緻密部 (13~23mm)

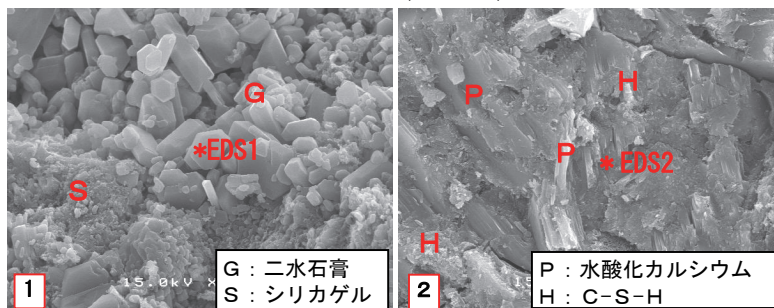


写真-2 SEM写真(0~3mm)

6. 試験結果と解析結果

提案した解析モデルにより求めた硫酸濃度分布を図-2に示す。解析条件は水セメント比が55%、硫酸濃度がpH=0.5で、浸漬期間が10、20、30、60、80日の濃度分布を示している。浸漬期間が長くなるに伴ってコングリートの深い位置まで硫酸が浸透している。また、図中の「コングリート表面」は、コングリートが硫酸との反応により侵食されコングリート表面が移動した位置で硫酸と接触する浸漬面を表している。したがって、初期のコングリート表面位置との差が侵食深さとなる。

図-3に水酸化カルシウムの分布を示す。水酸化カルシウムがコングリート中に浸透した硫酸と反応しコングリート表面から消失していく傾向が表れている。図中の中性化判定濃度はコングリートの中性化を判定する濃度を示しており、要素の濃度が中性化判定濃度以下になれば要素は中性化したと判断する。解析では計算ステップ毎に各要素の水酸化カルシウム濃度と中性化判定濃度を比較し中性化深さを求めている。浸漬

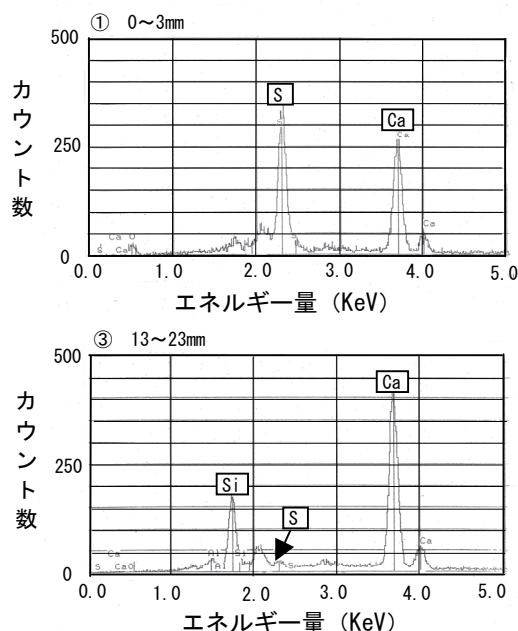


図-1 SEM分析結果

期間が30日では中性化深さは約2.8mmで、写真-1-①のCaOの消失から求めた中性化深さ約3mmとほぼ一致した。

促進試験における浸漬期間と侵食深さを図-4、図-5に示す。図-4は硫酸濃度 pH=0.5、水セメント比が 40%、55%、70%、図-5は水セメント比が 55%、pH=0.5、1.0 の場合である。水セメント比が小さいほどコンクリート表面の侵食深さは大きく、浸漬期間 60 日、水セメント比が 40%、55%、70% の場合ではそれぞれ侵食深さは 3.6、1.5、0.4mm であった。また、pH が低いほど侵食深さは大きくなる傾向を示した。水セメント比が小さいコンクリートはセメント量が多いため、硫酸と反応して生成される二水石こうおよびエトリンガイトの発生量が多くなること、さらにコンクリートの空隙量が少なくセメント水和物と硫酸の反応による生成物が空隙を埋める時間が短くなり、空隙が埋められた後は膨張圧により侵食を促進させると考えられる。また、解析結果は試験結果を良好に模擬している。また、解析では水セメント比が 55%、70% では侵食が始まる時刻が若干遅れる結果になっている。

中性化深さを図-6、図-7に示す。図-6は硫酸濃度が pH=0.5、水セメント比が 40%、55%、70% の場合で中性化深さはそれぞれ 3.7、4.9、5.3mm で水セメント比が大きいほど中性化深さは大きくなる傾向を示した。図-7は水セメント比が 55%、硫酸濃度が pH=0.5、1.0 の場合で浸漬期間が 60 日において中性化深さは 4.9、2.2mm で pH が低いほど中性化深さは大きくなる傾向を示した。解析結果は水セメント比が 40%、硫酸濃度が pH=0.5、浸漬期間 60 日において試験結果より 0.8mm 程度大きい値を示すが、ほぼ試験結果を模擬していると考えられる。

次に、示差熱分析を適用して求めた二水石こうの生成量と解析から求めた二水石こう量の比較を図-8に示す。水セメント比が 55% で硫酸溶液が pH=0.5、1.0 の場合である。解析値は二水石こうの濃度分布から、試験において採取した領域に対応させた平均値とした。例えば、測定深さが 2mm であれば 0~4mm 間の平均値である。

二水石こうの生成量は表面付近において pH=0.5 の場合 307kg/m³、pH=1.0 の場合 260kg/m³ であり内部に行くほど生成量は少なくなり、13~23mm では全く二水石こうは生成されなかった。この傾向は EPMA 分析による硫酸濃度分布の結果から予測できる。解析から求めた二水石こうの量は表面付近では 30kg/m³ 程度試験値を上回る結果であったが傾向をほぼ模擬している

と言える。

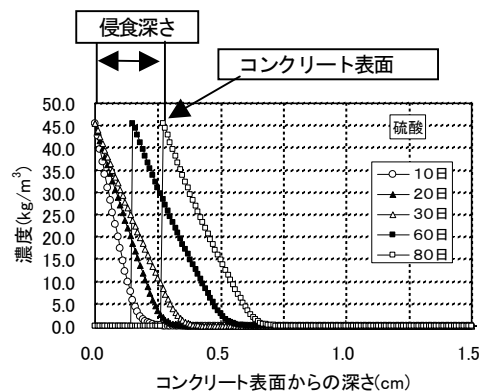


図-2 硫酸濃度分布

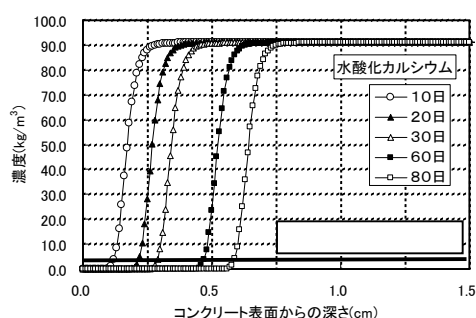


図-3 水酸化カルシウム濃度分布

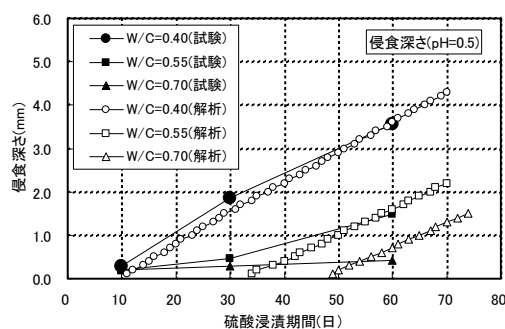


図-4 水セメント比と侵食深さ

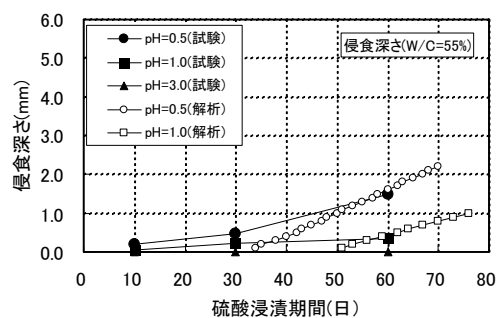


図-5 硫酸濃度と侵食深さ

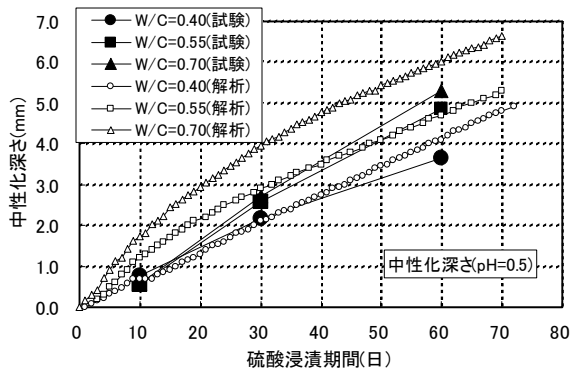


図-6 水セメント比と中性化深さ

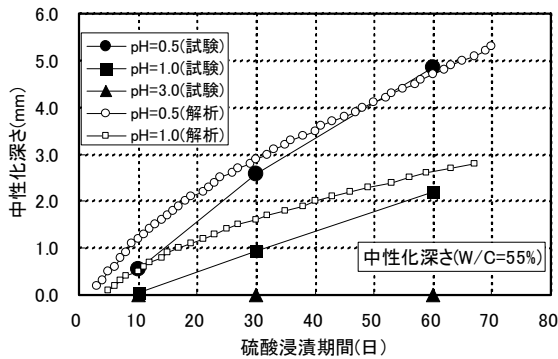


図-7 硫酸濃度と中性化深さ

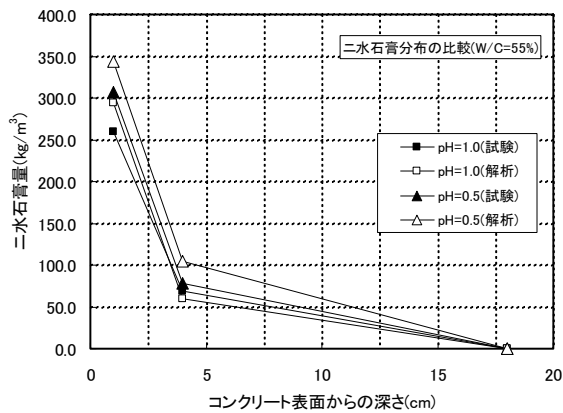


図-8 二水石膏量の比較

7. 結論

コンクリートの硫酸腐食環境下での劣化予測モデルの構築を目的として予測モデルを提案した。解析方法の妥当性を検討するため浸漬試験結果と比較検討し以下の結論が得られた。

- (1) コンクリート表面の侵食量は硫酸濃度が等しければ、水セメント比の小さいコンクリートの腐食が速く、侵食深さは浸漬期間に比例する。

- (2) 中性化深さは水セメント比の大きいコンクリートが大きくなる。
- (3) E PMA、SEM分析より硫酸が拡散浸透した部分では二水石膏が生成され、コンクリートの内部へ行くほど減少する傾向が確認された。
- (4) 示差熱分析から求めた二水石膏の含有量はコンクリート表面部が多く内部へ行くほど減少する傾向を示した。
- (5) 拡散方程式に反応モデルを付加した硫酸劣化予測モデルを適用し、(1)～(4)の現象を模擬できることを確認した。提案した予測モデルがコンクリートの硫酸腐食の劣化予測に適用できる見通しがついた。

本研究を行うにあたり京都大学宮川豊章教授に貴重なご助言・ご指導を賜りました。ここに謝意を表します。

【参考文献】

- 1) 2002 年度版コンクリート標準示方書「施工編」—耐久性照査型—、土木学会、2000
- 2) 岸谷孝一、西澤紀昭「化学的腐食、コンクリート構造物の耐久性シリーズ」技報堂出版
- 3) 原田志津男ほか「硫酸性地盤に接する高品質コンクリート暴露5年目の物理性状、コンクリート工学論文集」Vol. 21、NO. 2、pp. 883 - 888、1999
- 4) 蔵重 勲、魚本健人「硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性」(1)～(6)、生産研究第 52 巻 10 号 (2000. 10)
- 5) 渡邊賢三、横関康祐、坂田昇、安田和弘、須賀雄一、橋本敏一、三品文雄「下水道コンクリート施設の劣化予測モデルの開発、第 40 回下水道研究発表会講演集」 pp. 117—pp. 119
- 6) 豊増 進「下水道管渠の腐食調査および腐食予測とその対策、第 40 回下水道研究発表会講演集」 pp. 120—pp.122
- 7) 森一夫、濱田知幸、森田弘昭、越智孝敏、田中直也「下水管内の硫化物と溶存酸素の挙動、第 40 回下水道研究発表会講演集」 pp. 123—pp. 125