

硫酸腐食環境下でのコンクリートの 劣化予測モデル（第2報）

Degradation Prediction Model of Concrete due to Sulfuric Acid Attack (Part 2)

栗本雅裕* 廣中哲也*
東 邦和* 森本克秀**

要 旨

本研究では硫酸腐食環境下でのコンクリートの劣化特性の把握および劣化予測モデルの構築を目的として、供試体を硫酸溶液に浸漬させる試験を行った。また、劣化予測モデルは硫酸腐食に関係する物質を7種類と仮定し、硫酸とセメント水和物との反応による二水石膏の生成、二水石膏とアルミン酸三石灰の反応によるエトリンガイトの生成等を拡散方程式に付加した形とした。提案した解析モデルによりコンクリート表面の侵食深さ、硫酸濃度分布、二水石膏分布等の試験結果を良好に模擬できることを確認した。

キーワード：硫酸、耐久性、コンクリート、エトリンガイト、下水道

1. まえがき

コンクリートは多くの長所を持った構造材料で大量に使われているが、化学的には安定な材料でないことが一つの欠点である。このためコンクリート構造物はその置かれた環境によって種々の化学物質と反応する。化学的な腐食は、化学的な反応に伴ってセメント水和物が分解されることによる結合能力の消失、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ある¹⁾。特に、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硫酸による化学的侵食が問題となっている。

硫酸腐食環境におけるコンクリート構造物の劣化形態は、化学的侵食による断面欠損および硫酸の浸透によるコンクリートの中性化が原因となる鉄筋腐食が考えられる。

このような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²⁾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ついて実験的な検討を行った。

蔵重³⁾ら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た。さらに拡散方程式に硫酸とセメント水和物との反応項を加え、硫酸腐食の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。また、コンクリートの細孔空隙およびひび割れと硫酸腐食との関係に関する知見も得ている。これらの研究

事例では実験的な研究が多く、解析と試験結果との比較検討事例は少ない。

そこで、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い試験結果への劣化予測モデル^{4)、5)、6)}の適用性について検討している。本文では高炉セメントを使った供試体の試験結果および劣化予測結果について述べる。

2. 浸漬試験

硫酸腐食環境下でのコンクリートの劣化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促進劣化試験を実施した。コンクリートの配合を表-1に示す。単位水量を 165kg/m³とし、普通ポルトランドセメントの場合は水セメント比を 40%、55%、70%、高炉セメントの場合は水セメント比 55%とした。供試体を打設後1ヶ月の標準養生を行った後、硫酸に浸漬させた。

3. 試験結果

3.1 侵食深さ

フェノールフタレインを噴霧した供試体の切断面を写真-1に示す。浸漬条件は硫酸溶液濃度が pH=0.5、浸漬期間は30日である。左からCase-1、Case-2、Case-3である。水セメント比が40%では硫酸溶液との浸漬面は激しく侵食され表面の凹凸が大きく、水セメント比が大きくなるに伴って凹凸が小さくなる傾向がある。また、

*技術研究所 **技術本部環境プロジェクト部

表-1 配合ケース

配合ケース	要因	水セメント比 W/C (%)	単位量(kg/m ³)				混和剤 (C×%)	スラブ (cm)	空気量 (%)	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				
Case-1	ポルトランドセメント	40	165	413	780	972	0.5	8.5	4.2	57.9
Case-2		55	165	300	822	1024	0.5	9.0	4.4	39.4
Case-3		70	165	236	846	1054	0.5	10.0	3.8	26.2
Case-4	高炉セメント	55	165	300	818	1019	0.5	12.5	3.5	32.2

【使用材料】
 セメント： Case-1~Case-3 普通ポルトランドセメント、密度3.16 g/cm³
 Case-4 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 g/cm³、吸水率2.19%、粗粒率2.60
 粗骨材： 新台産碎石、密度2.70 g/cm³、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 g/cm³

水セメント比が70%では、ほとんど侵食されていないが、コンクリート表面から約3mmまで白色を呈し中性化している。

3.2 EPMA 面分析

Case-2、Case-4の酸化カルシウムと硫化物に対するEPMA面分析結果を写真-2、写真-3に示す。浸漬条件は、硫酸濃度がpH=0.5、浸漬期間は30日である。写真-2に示すポルトランドセメントでは、硫酸浸漬面から約3mmの深さまでは青色を示し酸化カルシウムの濃度が低くなっていることが観察できる。また、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化物濃度が高く、それより深い位置では青色を示しほとんど硫酸イオンが浸透していない。

写真-3に示す高炉セメントでは、5mmより深い位置ではポルトランドセメントの場合より赤色が少なくなり酸化カルシウムの含有量が少なくなっている。また、酸化カルシウムが少なくなっていること表す青色の領域はポルトランドセメントより深くなっており、硫酸の浸透深さが大きくなっていると考えられる。さらに、コンクリート表面部の硫化物の濃度が高くなっていることを

表す赤色はポルトランドセメントの場合より淡くなっており硫酸との反応により生成される硫化物は少なくなっていると判断できる。

3.3 電子顕微鏡観察

写真-2に示した硫酸濃度がpH=0.5、Case-2の浸漬試験におけるコンクリート組織の電子顕微鏡写真を写真-4(0~3mm)に示す。

写真-4-①は浸漬面の写真で、コンクリート表面は白色で二水石こうが生成されており、二水石こうの結晶

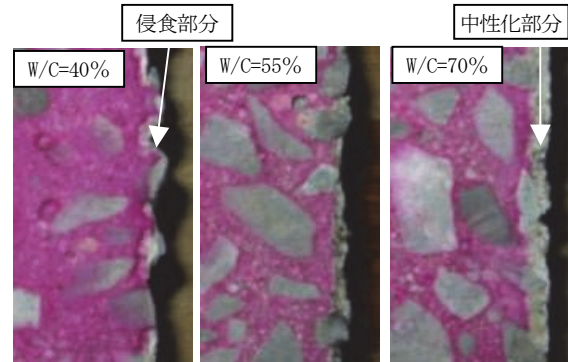


写真-1 コンクリート表面の侵食状況

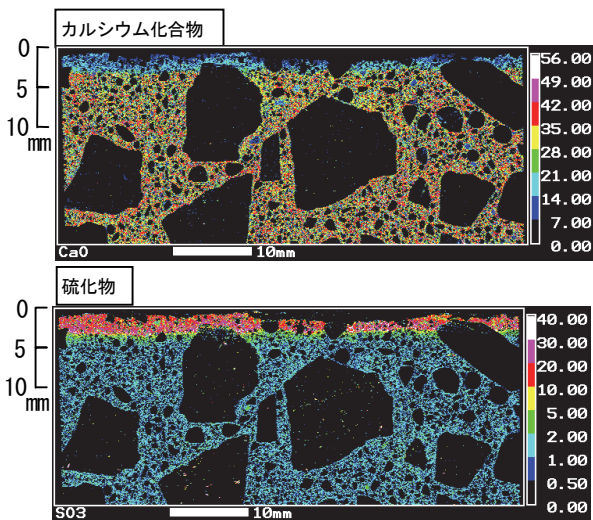


写真-2 EPMA分析結果 (ポルトランドセメント)

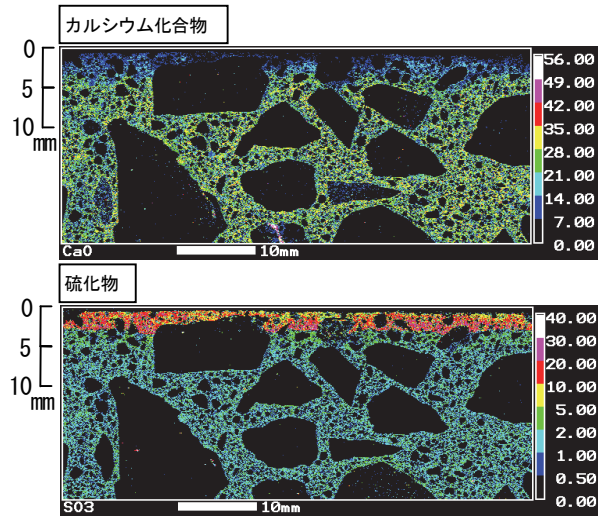
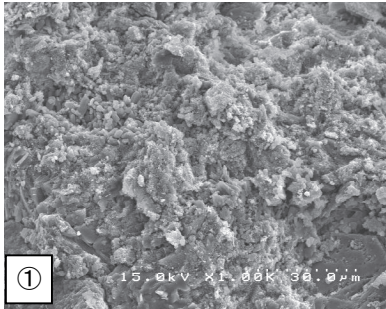
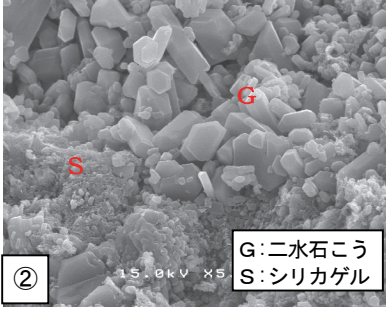


写真-3 EPMA分析結果 (高炉セメント)

硫酸浸漬表面に生成した二水石膏



CSH+硫酸→二水石膏+シリカゲル



空隙中に二水石膏の大結晶

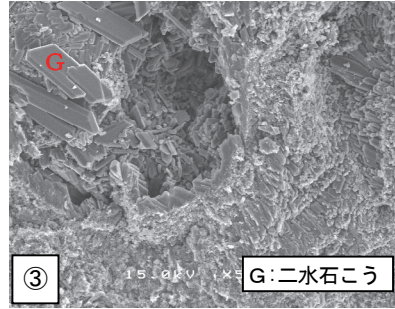


写真-4 電子顕微鏡画像

は大きなもので50 μ m以上に達している。また、写真-4-②では二水石膏とC-S-Hが硫酸と反応し分解されたシリカゲルが混在している。また、写真-4-③ではコンクリートの空隙中に生成された二水石膏の大結晶が観察できる。

このようにコンクリート表面から3mmの領域では硫酸とセメント水和物との反応が生じていることが確認できる。

3.4 示差熱分析

コンクリート中の二水石膏および水酸化カルシウムの含有量の把握を目的として示差熱分析を行った。

その測定チャートの一例を図-1に示す。浸漬条件はCase-2の供試体で、硫酸濃度がpH=0.5、浸漬期間は30日である。試料の採取位置は上から0~3mm、3~13mm、13~23mmである。図-1には熱変化曲線(TG)と重量変化曲線(DTA)を示している。一般にコンクリートに見られる各温度範囲での反応は以下の通りである⁷⁾。

エトリンガイトの脱水分解は100℃以下および、160~180℃に大きなピークを持ち、250~270℃に小さなピークを示し段階的に脱水する。二水石膏の脱水は約130℃で半水石膏になり、約160℃で無水石膏になる。水酸化カルシウムは450℃付近で、炭酸カルシウムは600~900℃で分解する。

0~3mmの領域では二水石膏の脱水ピークが明瞭に確認され、3~13mmでは二水石膏の脱水ピークは小さくなり、0~3mmの領域では表れなかった水酸化カルシウムの脱水ピークが表れている。13~23mmの領域では二水石膏の脱水ピークは確認できないが、水酸化カルシウムの脱水ピークが顕著に表れた。これらの結果は電子顕微鏡による観察から0~3mmでは二水石膏およびシリカゲル、3~13mmでは二水石膏、シリカゲルとコンクリートの健全な組織が混在していたことを確認した結果からも予想できる。

次に、示差熱分析により二水石膏および水酸化カルシウムの含有量を次のように求めた。

- ① 反応の開始点、終了点は、熱変化曲線(TG)の傾きに変化する点とした
- ② 分子量はCaSO₄·2H₂O=172.17、Ca(OH)₂=74.08、CaCO₃=100.08、H₂O=18.00、CO₂=44.00とした

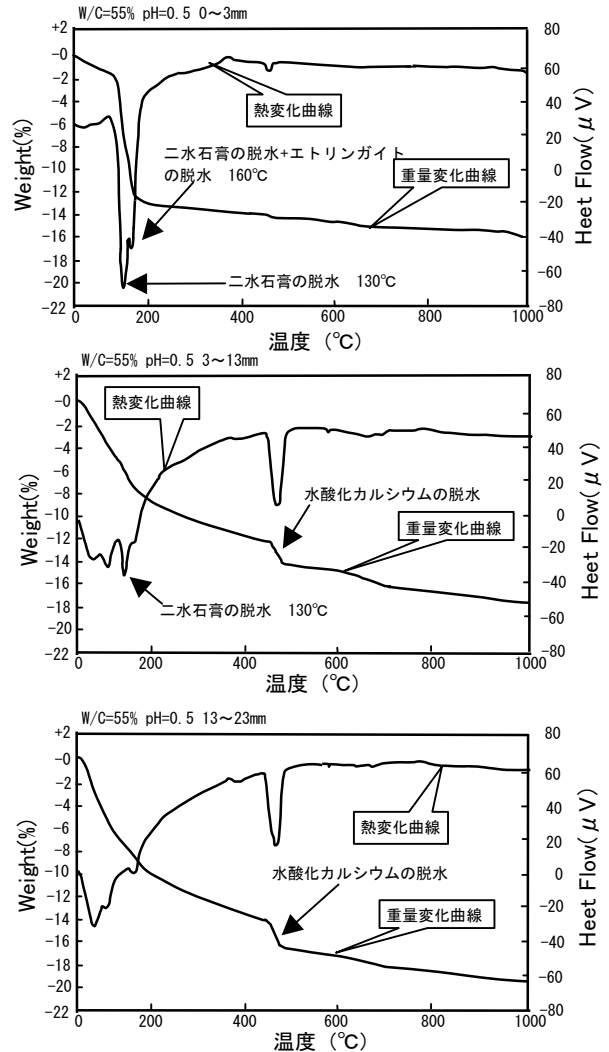


図-1 示差熱分析の一例

- ③ 二水石膏は約130℃と約160℃の二段階で脱水するが、160℃はエトリンガイトの脱水ピークと重なるため130℃の二水石膏から半水石膏の減量値より以下の式で計算した。 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 含有量(%)=(130℃付近の減量測定値) / (27.00 / 172.17)
- ④ 水酸化カルシウムは450℃付近の減量を水酸化カルシウムの脱水分解によるものとして、以下の式により計算した

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ 含有量 (\%)} = (450^\circ\text{C 付近の減量測定値}) / (18.00 / 74.08)$$

- ⑤ 炭酸カルシウムは 700°C 付近の減量を炭酸カルシウムの脱炭酸分解によるものとして、以下の式により計算した。 CaCO_3 含有量 (%) = (700°C 付近の減量測定値) / (44.00 / 100.08)

4. 試験結果と解析結果の比較

解析モデル⁶⁾は硫酸腐食に関係する物質を7種類と仮定し二酸化炭素、硫酸の拡散方程式に硫酸とセメント水和物の反応項を考慮した形とし、それぞれの物質の濃度、コンクリート表面の侵食深さを求めた。侵食深さはコンクリートの空隙と生成された二水石こうおよびエトリンガイト量を比較し、生成量が空隙量を超えた要素を削除した厚さとした。

解析に適用した定数を表-2に示す。コンクリート中の硫酸の拡散係数は、コンクリート標準示方書⁹⁾に示されている塩化物の拡散係数の算定方法を参考にした。高炉セメントの拡散係数は水セメント比 55%でポルトランドセメントの約 1/3 となっている。

侵食深さおよび中性化深さの定義を図-2に示す。侵食深さは初期のコンクリート表面から化学反応によりコンクリートが消失した深さ、中性化深さは侵食深さと侵食されたコンクリート表面からの中性化している深さの和として本文では定義する。

水酸化カルシウムの濃度分布を図-3に示す。水酸化カルシウムの初期含有量はポルトランドセメントで 90kg/m³、高炉セメントで 50kg/m³ とした。コンクリート中に浸透した硫酸と水酸化カルシウムが反応しコンクリート表面から水酸化カルシウムが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ク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。水酸化カルシウムの減少量から、ポルトランドセメントに比較して高炉セメントの中性化が若干遅くなると予測できる。

コンクリート中に浸透した硫酸と酸化カルシウムおよびC-S-Hとの反応により生成される二水石こうの分布を図-4に示す。ポルトランドセメントを使用したコンクリートの二水石こうの生成量が高炉セメントの場合より多くなっている。また、ポルトランドセメントの二水石こうの濃度分布は深さ 0.4cm で偏曲点が表れている。ポルトランドセメントはアルミン酸三石灰を高炉セメントより多く含んでいるため、エトリンガイトが生成される二水石こうとアルミン酸三石灰の反応が生じやすく、二水石こうの消費量が多くなる。このことから、二水石

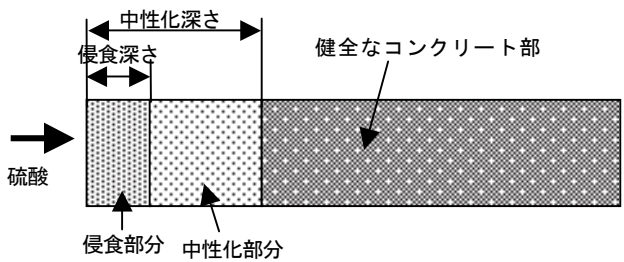


図-2 侵食深さおよび中性化深さの定義

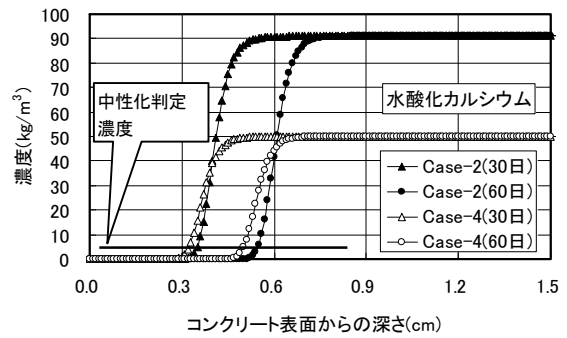


図-3 水酸化カルシウム濃度分布

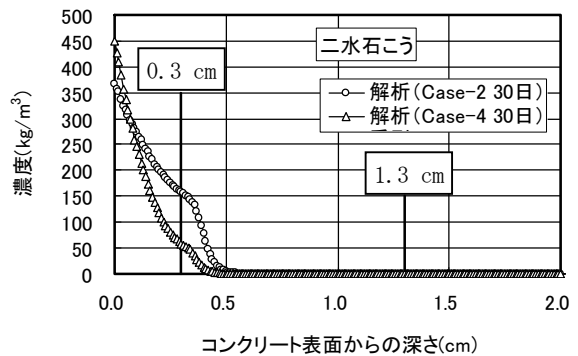


図-4 二水石こう濃度分布

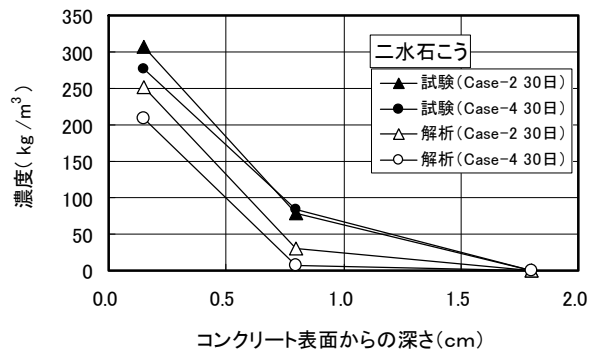


図-5 硫酸濃度分布

こうの減少量が多くなり偏曲点が表れたと考えられる。また、エトリンガイトは膨張圧が大きくコンクリート表面の侵食に影響を及ぼすと考えられる。

次に、図-4に示す二水石こうの濃度分布から表面 ~0.3cm、0.3cm~1.3cm、1.3cm より深い位置での平均値を求め試験結果と比較して図-5に示す。解析結果は試験結果より 30~50kg/m³ 少なくなっているが、ほぼ傾向は模擬できたと考えられる。

表-2 解析定数

ケース	水セメント比	PH	拡散係数(硫酸)	水酸化カルシウム濃度	C-S-H濃度	アルミン酸三石灰濃度
Case-1	40	1.0, 2.0, 3.0	4.00×10^{-3}	1.683×10^{-3}	7.610×10^{-4}	1.350×10^{-4}
Case-2	55	同上	9.00×10^{-3}	1.228×10^{-3}	5.527×10^{-4}	9.993×10^{-5}
Case-3	70	同上	1.20×10^{-2}	7.482×10^{-4}	5.396×10^{-4}	8.793×10^{-5}
Case-4	55	pH=2.0	3.20×10^{-3}	6.754×10^{-4}	1.228×10^{-3}	5.496×10^{-5}

注) 濃度は mol/cm³

硫酸濃度が pH=0.5、Case-2 と Case-4 の浸食深さおよび中性化深さを図-6、図-7 に示す。浸食深さは浸漬期間 60 日においてポルトランドセメントの場合で 1.5mm、高炉セメントの場合で 0.5mm となっており、高炉セメントを使用した供試体の浸食深さが小さくなっている。また、解析結果は浸漬期間 60 日ではほぼ一致しているが、浸漬期間 30 日では違いが表れた。

また、中性化深さについてはポルトランドセメントを使用した供試体の中性化深さが高炉セメントを使った供試体より大きくなっている。

5. 劣化予測

提案した解析方法を適用して表-2 に示す Case-1~Case-4 の条件で 30 年後までの劣化予測を行った。解析ではコンクリートの厚さを 40cm と仮定し、その半幅を解析対象とした。

硫酸溶液に浸漬させたコンクリート表面の浸食深さを図-8、図-9、図-10 に示す。図-8 に示す pH=1.0 の場合では、水セメント比が 40%、55%、70% において 200mm まで侵食される期間は 19 年、23 年、27 年となり、水セメント比が小さいコンクリートの侵食が速くなっている。例えば、鉄筋の被りが 50mm と仮定すると、5~8 年で鉄筋位置まで侵食されることになる。

図-9 は pH=2.0 の場合の浸食深さを示している。水セメント比が 40%、浸漬期間が 30 年では侵食量は約 40mm となっている。また、水セメント比が大きくなるに伴って浸漬開始時間から遅れてコンクリート表面の侵食が始まる傾向が表れている。水セメント比が 55% の高炉セメントとポルトランドセメントの供試体の浸食深さを比較すると、高炉セメントの場合が小さくなっている。

図-10 は pH=3.0 の場合で、水セメント比が 70% では 30 年経過してもコンクリート表面は侵食されていない。

また、図-8~図-10 の結果から水セメント比が 40%、pH=1.0、2.0、3.0 において浸食深さの勾配は pH=1.0 で 10.5mm/年、pH=2.0 で 1.3mm/年、pH=3.0 で 0.4mm/年となっている。

次に、浸漬期間と中性化深さの関係を図-11 に示す。pH=3.0、水セメント比が 55%、70% でコンクリート表

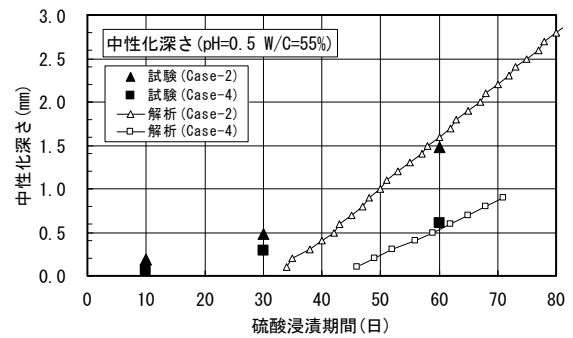


図-6 侵食深さ

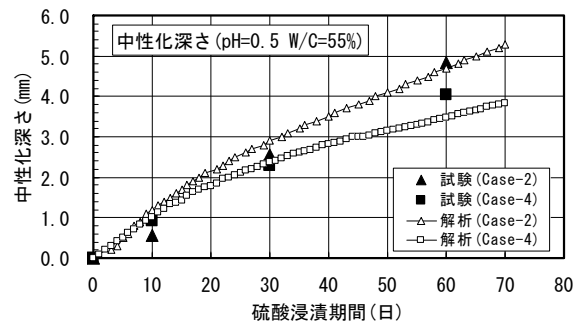


図-7 中性化深さ

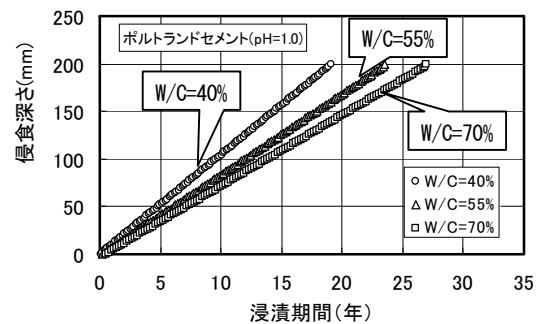


図-8 侵食深さの予測 (pH=1.0)

面の侵食が発生しない場合である。水セメント比が 70% では 30 年で 60mm まで中性化している。鉄筋の被りが 50mm と仮定すると約 20 年で鉄筋位置まで中性化することになる。

以上の結果から、水セメント比が大きいコンクリートが化学的腐食に対する抵抗性は高いと考えられるが、中性化に対する抵抗性は低くなる。したがって、コンクリートの化学的腐食に対する劣化予測ではコンクリート表面の侵食と硫酸の浸透による中性化について考慮しておく必要がある

6. 結論

コンクリートの硫酸腐食環境下の劣化予測方法を開発するため、硫酸と二酸化炭素の拡散方程式に硫酸とセメント水和物との反応モデルを付加したモデルを提案した。コンクリートの硫酸溶液への浸漬試験結果と解析結果から次のことが明らかになった。

- (1) 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表面からの侵食深さが大きくなる。
- (2) コンクリートの侵食深さおよび中性化深さは高炉セメントを使用した供試体の場合がポルトランドセメントを使用した供試体より小さくなる傾向を示し、高炉セメントは硫酸に対する抵抗性が強いと判断できる。
- (3) 硫酸の浸透深さ、硫化物の生成量をポルトランドセメントと高炉セメントを使用した供試体について EPMA 分析により比較した結果、ポルトランドセメントを使った供試体の硫化物の生成量が多くなる傾向が現れた。
- (4) 示差熱分析から二水石膏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。この傾向は EPMA 面分析の硫酸イオン濃度分布、電子顕微鏡観察からも確認した。
- (5) 上述した傾向は提案した劣化予測モデルを適用した解析結果とほぼ一致し、コンクリートの硫酸腐食の劣化予測に適用できることを確認した。また、塩害、中性化より硫酸腐食の劣化が急速に進むことが明らかになった。

7. あとがき

本研究では硫酸腐食環境下でのコンクリートの劣化予測モデルを提案し試験結果との比較から劣化予測に適用できることを確認した。今後は劣化予測の精度の向上を図り、さらに補修が加えられた場合の劣化予測にも対応できるように拡張し、構造物の適切な維持管理方法の提案に適用する予定である。

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・ご指導を賜った。ここに謝意を表す。

【参考文献】

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 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)～生産研究54巻12号(2002.1)

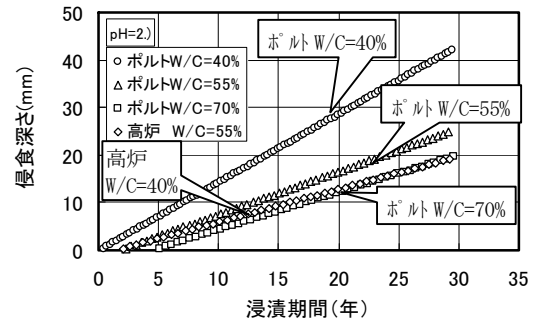


図-9 侵食深さの予測 (pH=2.0)

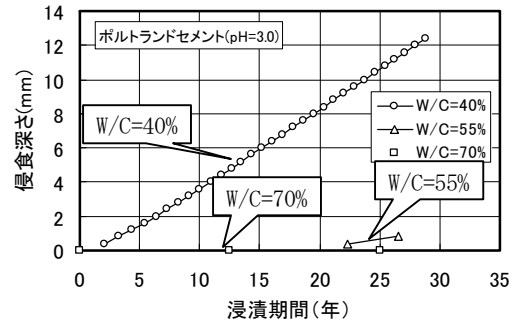


図-10 侵食深さの予測 (pH=3.0)

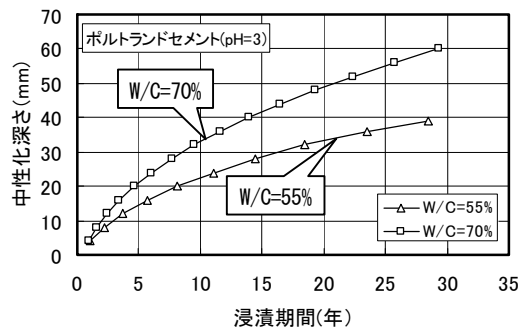


図-11 中性化深さの予測 (pH=3)

- 4) 栗本雅裕、廣中哲也、東 邦和、森本克秀、「硫酸腐食環境下でのコンクリートの劣化予測モデル」、コンクリート工学年次論文集、Vol. 27、No. 1、pp. 853-858、2005
- 5) 栗本雅裕、東 邦和、廣中哲也、森本克秀、「硫酸腐食環境下でのコンクリートの劣化予測モデル」、奥村組技術研究年報、No. 31、pp. 43-48、2005年7月
- 6) 栗本雅裕、廣中哲也、東 邦和、「塩害と中性化の複合劣化および硫酸腐食によるコンクリートの劣化予測モデル」、コンクリート工学、Vol. 44、No. 2、2006.02、pp. 23-30
- 7) 「コンクリート構造物の火災安全性研究委員会報告書 日本コンクリート工学協会」、2002.6
- 8) 1999 年度版コンクリート標準示方書、「施工編」— 耐久性照査型一、土木学会、2000.1