

論文 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^{*1}・廣中哲也^{*2}・東 邦和^{*3}・森本克秀^{*4}

要旨：本研究では硫酸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実験を行った。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, 劣化予測, エトリンガイト, 二水石膏

1. まえがき

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。硫酸による腐食は腐食速度が速いため早急で適切な対応が求められている。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ある²⁾。

このような反応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。

本文は、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。また、提案した予測モ

* 1 (株)奥村組 技術本部 技術研究所 企画・管理グループ (正会員)

* 2 (株)奥村組 技術本部 技術研究所 材料・LCEグループ (正会員)

* 3 (株)奥村組 技術本部 技術研究所 材料・LCEグループ (正会員)

* 4 (株)奥村組 技術本部 環境プロジェクト部

デルは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による二水石膏の生成、二水石膏とアルミン酸三石灰との反応により生成されるエトリンガイトの生成項を付加した。また、コンクリート表面の侵食は要素を削除することによりモデル化した。要素の削除の判定では二水石膏およびエトリンガイトの生成量とコンクリートの細孔空隙を考慮した。

2. 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、珪酸カルシウム水和物(C-S-H)と硫酸が反応して硫酸カルシウムを生成するために発生する。生成された硫酸カルシウムは式(3)示すようにセメント硬化体中のアルミン酸三酸化カルシウム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、アルミン酸および硫酸カルシウム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と仮定した。したがって、式(3)、式(4)に示すようにエトリンガイトを介して硫酸の濃縮・遊離が行なわれるモデルとなる。

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)、硫酸カルシウム(C_aSO₄・2H₂O)、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)、珪酸カルシウム水和物(C₃S₂H₄)、エトリンガイト

(3CaO・Al₂O₃・3C_aSO₄)、アルミン酸三石灰(3CaO・Al₂O₃)の7種類と仮定した。

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。

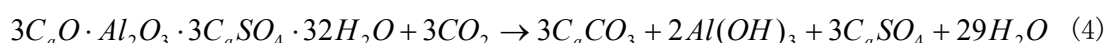
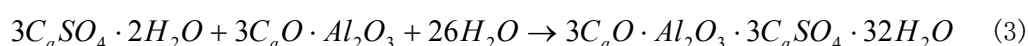
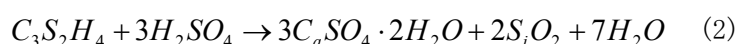
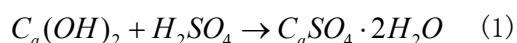
硫酸、二酸化炭素はコンクリート中を拡散する物質として取り扱い、他の化学的物質はコンクリート中に固定され移動しないものとした。硫酸腐食環境での劣化予測モデルを式(5)～式(11)に示す。

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と仮定した。

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、珪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にともなう濃度変化はない物質を対象としている。

式(7)は硫酸カルシウム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、硫酸と珪酸カルシウム水和物



の反応による硫酸カルシウムの生成項である。
右辺第3項はアルミン酸三石灰と硫酸カルシウムとの反応によるエトリンガイトの生成による硫酸カルシウム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り珪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硫酸カルシウム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。

$$\frac{\partial C_{CO}}{\partial t} = D_{CO} \frac{\partial^2 C_{CO}}{\partial x^2} - K_C C_{CA} C_{CO} - K_E C_{ET} C_{CO} \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_{HS}}{\partial t} = D_{HS} \frac{\partial^2 C_{HS}}{\partial x^2} - K_A C_{CA} C_{HS} - K_B C_{CH} C_{HS} + K_E C_{ET} C_{CO} \quad (6)$$

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

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

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

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

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

ここに

- C_{CO} : 二酸化炭素濃度
- C_{HS} : 硫酸濃度
- C_{CS} : 硫酸カルシウム濃度
- C_{CA} : 水酸化カルシウム濃度
- C_{CH} : 珪酸カルシウム水和物濃度
- C_{ET} : エトリンガイト濃度
- C_{AL} : アルミン酸三石灰濃度

各物質の反応速度定数

- K_A : 硫酸と水酸化カルシウム
- K_B : 硫酸と珪酸カルシウム
- K_C : 二酸化炭素と水酸化カルシウム
- K_D : 硫酸カルシウムとアルミン酸三石灰
(エトリンガイトの生成)
- K_E : 二酸化炭素とエトリンガイト
(エトリンガイトの分解)

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硫酸カルシウム量およびエトリンガイト量を比較し式(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

- e_{SH} : 珪酸カルシウム、水酸化カルシウムと硫酸の反応における膨張率
- C_{S0} : 珪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} : 計算時刻における珪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硫酸カルシウム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

3. 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 pH0.5, 1.0, 3.0 とし温度 20±2℃で浸漬した。

表－１ 硫酸浸漬条件

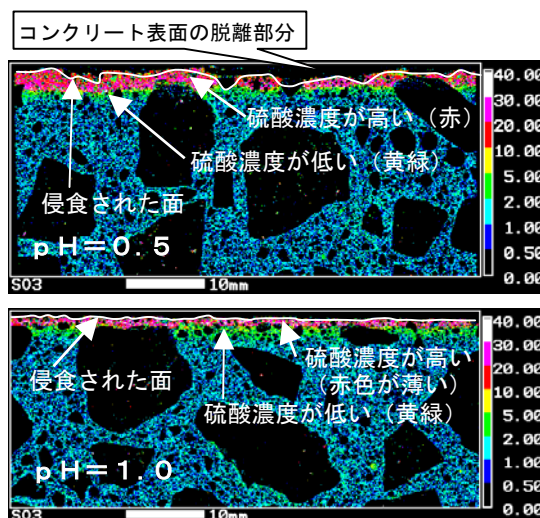
溶 液	測定 pH	温度 (°C)
硫酸	0.5	20±2
	1.0	
	3.0	

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 165kg/m³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。

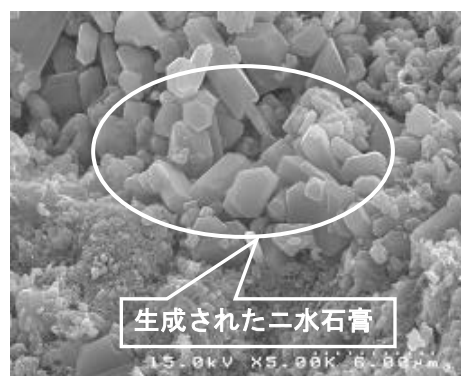
浸漬試験における侵食深さは、試験体表面の脆弱部を洗い流した後、計測対象の侵食面を 6 等分し 5 箇所計測しその平均値とした。さらに、硫酸の拡散浸透状況、反応生成物の分布状況の把握を目的とした EPMA（電子線マイクロアナライザー）および SEM（走査電子顕微鏡）による分析、二水石膏の生成量の定量を目的とした示差熱質量分析も行った。本文では試験結果の一例を示し解析結果と比較検討する。

4. 浸漬試験結果

写真－１に水セメント比が 55%，浸漬期間 30 日の硫酸濃度 pH0.5, pH1.0 の溶液に浸漬させた供試体の EPMA による硫酸の侵入状況を示す。写真上部の白線はコンクリートが侵食された面である。したがって、その上部の黒い部分はコンクリート表面の脱離部分を示し、pH0.5 の侵食



写真－１ EPMA による硫酸侵入状況



写真－２ 二水石膏の SEM 画像

深さが pH1.0 の侵食深さより大きくなっている。表面付近の硫酸濃度が高い部分は赤色を示し硫酸濃度が低い部分は黄緑色でコンクリート表面から数 mm 程度まで硫酸が侵入している。

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
4	セメント種類 (高炉セメント)	55	165	300	818	1019	0.5	32.2
【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								

また、pH1.0 の場合では赤色がうすく、コンクリート表面からの赤色部の範囲も小さくなっている。

硫酸が侵入した位置におけるSEM画像を写真-2に示す。硫酸とセメント水和物との反応による二水石膏の生成を確認した。

促進試験における水セメント比と侵食深さを図-1示す。硫酸濃度は pH0.5 である。水セメント比が小さほどコンクリート表面の侵食深さは大きく、浸漬期間 60 日では水セメント比が 40、55、70% の場合では、それぞれ侵食深さは 3.6、1.5、0.4mm である。また、図-2に水セメント比が 55% の場合の硫酸濃度と侵食深さを示す。pH が小さいほど侵食深さは大きくなっている。また pH3 ではコンクリート表面の侵食は観察できなかった。

EPMA 分析から硫酸濃度の高い侵食表面から 3mm までの試料を採取し示差熱質量分析を行った結果の一例を図-3示す。採取位置では二水石膏の生成が確認されている。図には熱変化曲線と重量変化曲線を示している。熱変化曲線は下に凸の場合が吸熱反応であり、主に化合物の脱水・分解を示している。エトリンガイトの脱水分解は主に 160～180℃に大きなピークあり、二水石膏の脱水分解は 130℃において半水石膏、160℃で無水石膏になる。したがって 160℃においてエトリンガイトと二水石膏の脱水分解のピークが重なるため、130℃付近の二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) に脱水する時の重量減少量をもとに二水石膏の生成量を算出した。また、0～3mm 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珪酸カルシウム水和物とエトリンガイトが混在し 13～23mm では二水石膏のピークは確認できなかった。

5. 試験結果と解析結果

二水石膏分布の試験結果と解析結果の比較を図-4に示す。試料の採取位置はコンクリートの侵食面から 0～3mm、3～13mm、13～23mm であ

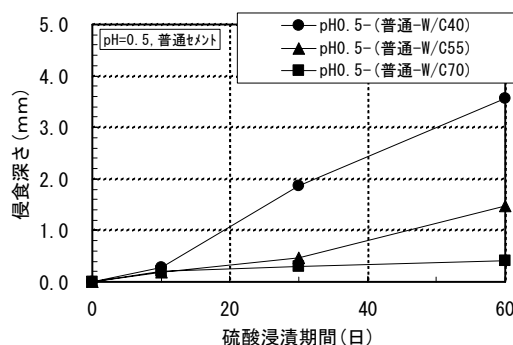


図-1 水セメント比と侵食深さ

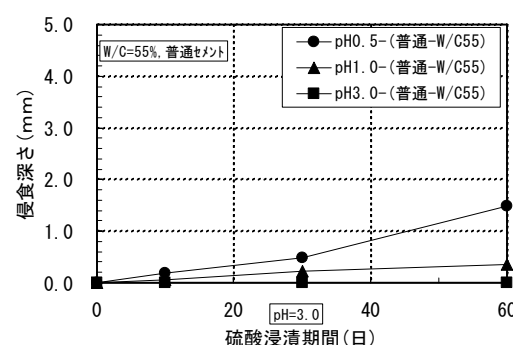


図-2 硫酸濃度と侵食深さ

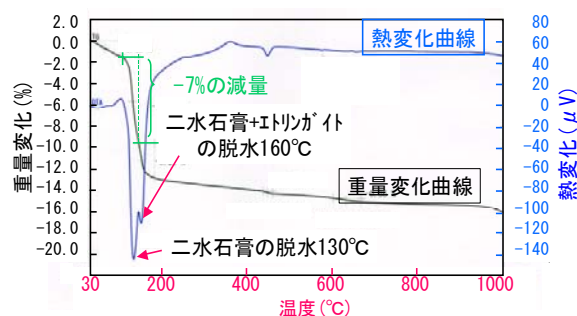


図-3 示差熱質量分析の一例

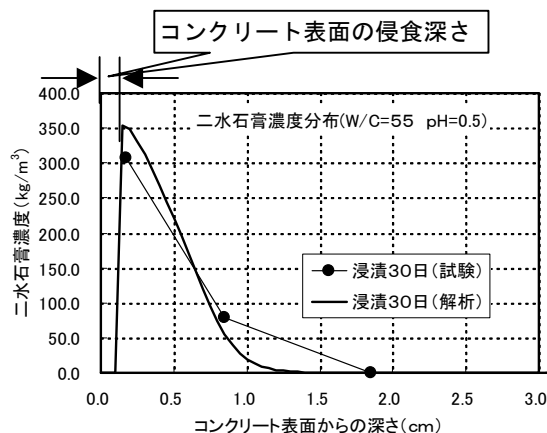


図-4 二水石膏分布の比較

る。二水石膏はコンクリート内部へ行くほど減少している。二水石膏の分布形状はほぼ試験結

果とほぼ一致している。また、濃度分布が約 0.2cm で始まっていることはコンクリート表面が侵食された結果を示している。

次に、コンクリート表面の侵食深さの比較を図-5に示す。硫酸濃度が pH0.5, 水セメント比が 40, 55% の場合の結果である。コンクリート表面の硫酸による侵食深さは浸漬期間に比例しており、解析結果はほぼ試験結果と一致している。

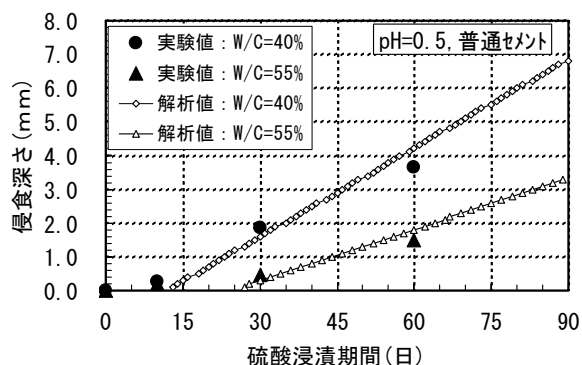


図-5 侵食深さの比較

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。コンクリート表面の侵食深さは生成された二水石膏量および二水石膏とアルミン酸三石灰との反応により生成されるエトリンガイト量とコンクリートの空隙量から判定した。浸漬試験および解析結果からの結論は以下の通りである。

- (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) E PMA, S E M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。
- (3) 示差熱分析から生成された二水石膏量を定量できること確認した。
- (4) 上述した(1)～(3)の現象は提案した劣化予測モデルで模擬できた。提案した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。

謝辞

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) 平成11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, pp883 - 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, pp117-pp119
- 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, pp120-pp122
- 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, pp123- pp125