

論文 硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性

蔵重 勲^{*1}・魚本 健人^{*2}

要旨：温泉地や下水道関連施設等においてコンクリートは酸との反応により腐食し劣化する。化学的腐食に関する研究は過去に数多く有り、反応機構や化学物質の種類・濃度等の影響は実験的に明らかにされている。一方、化学的腐食環境におけるコンクリートの劣化予測についての研究は塩害や中性化と比べ少なく、2, 3の実験式が報告されているだけである。本研究は、硫酸によるコンクリートの化学的腐食劣化現象に関して「硫酸の拡散」、「硫酸とセメント水和物の反応」、「反応生成物の脱離」の3段階から構成される劣化モデルを考案し、硫酸腐食によるコンクリートの劣化予測について検討したものである。

キーワード：耐久性, 化学的腐食, 硫酸, 石膏化, 劣化予測

1. はじめに

コンクリートは必ずしも化学的に安定な材料ではなく、様々な化学物質と反応して構造物の劣化を引き起こす。中でも温泉地帯, 酸性河川, 下水道施設等に存在する酸類はセメント水和物と激しく反応し, 分解する。酸のコンクリート腐食作用は他の腐食性化学物質(硫酸塩, 強アルカリ, 動植物油等)と比較し非常に大きく, 腐食劣化予測およびその対策が重要となる。しかしながら, 化学的腐食作用に及ぼす影響要因(環境, 材料, 構造的要因)が多様であることや, 濃度の高い酸に対してはコンクリート自体の抵抗性は期待できないなどの理由から, 定量的および汎用的な劣化対策は実施されておらず, 下水道におけるコンクリート防食指針など^{1), 2)}, 特定の対象物に関するものに限られている。

酸によるコンクリートの腐食劣化予測に関する研究報告は数少ないが, 酸と水和物の反応生成物がコンクリート表面から脱離せずに残る場合, 酸の拡散速度が反応律速となるとした式(\sqrt{t} 則)によってコンクリートの侵食深さを予測できるとした報告³⁾がみられ, 各種の実験結果から予測式の係数を決定している。しかし

ながら, 石膏の脱離が抑制される酸性土壌中の腐食では \sqrt{t} 則にある程度従うものの, 温泉地等の環境ではコンクリートは化学的腐食作用により侵食され断面は減少する。その為, コンクリート中に拡散する硫酸とコンクリート断面の境界位置も経時的に変化し, \sqrt{t} 則は成り立たないものと考えられる。

本研究では硫酸によるコンクリートの腐食劣化について「硫酸の拡散」、「硫酸とセメント水和物の反応」、「反応生成物の脱離」の3段階から構成される劣化モデルを考案し, 化学的腐食によるコンクリートの劣化予測について検討した。また, この時予備実験から得られた $W/C=70(\%)$ より $40(\%)$ のコンクリートの方が侵食速度は大きいという結果について, 反応による膨張量とコンクリートの空隙量との関係で説明し, 腐食劣化モデルに導入した。

2. 予備実験

2.1 実験概要

硫酸によるコンクリートの劣化機構を調べるため, 表-1の使用材料で表-2に示す配合のコンクリート供試体(角柱 $10 \times 10 \times 40\text{cm}$)を作製し, 標準養生終了後から表-3の硫酸環境に連続

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 工修(正会員)

*2 東京大学教授 国際・産学共同研究センター 工博(正会員)

表-1 使用材料

材料名	物性値
セメント	普通ポルトランドセメント 比重 3.16 比表面積 3080 (cm ² /g)
細骨材	富士川産川砂 比重 2.62 粗粒率 3.01 吸水率 1.65 (%)
粗骨材	両神産碎石 最大寸法 20mm 比重 2.72 粗粒率 6.76 吸水率 0.63 (%) 実積率 58.9 (%)

表-2 コンクリートの配合と性質

W/C (%)	W (kg/m ³)	s/a (%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	f _{c28} (N/mm ²)
40	185	48	8.0	1.8	62.0
55			9.0	1.6	45.0
70			10.5	1.5	34.8

表-3 浸漬環境

溶液	濃度 (mol/l)	測定 pH	温度 (°C)
硫酸	0.5	0.5	20 ± 2
	0.1	1.0	
	0.0005	3.0	

浸漬した。硫酸によるコンクリートの劣化程度は重量減少量を侵食深さに換算して評価した。ここで本研究では、硫酸と反応し石膏化する現象を「腐食」、反応生成物である石膏の脱離、剥落現象を「侵食」と呼ぶことにした。また侵食深さは石膏の脱離した深さとし、中性化深さは侵食深さを含めた深さで表した。供試体重量の測定は1週毎に行い、測定前に水洗いし容易に脱離する部分を取り除き測定した。

2.2 実験結果

実験結果よりコンクリートの侵食深さに与える硫酸濃度の影響を図-1に、水セメント比の影響を図-2にそれぞれ示す。図-1では硫酸濃度が高くなるほど劣化の進行が速くなる結果となったが、図-2では水セメント比が小さいほど侵食作用が大きくなり、劣化が速まる結果となった。この傾向はpH1.0の硫酸溶液に浸漬した場合も同様であった。この結果について、W/C=40, 55, 70(%)のセメントペースト及びモルタル供試体(角柱4×4×16cm)を作製しpH0.5の硫酸溶液に浸漬したところ同様な傾向を示す結果が得られた。また、この時セメントペースト供試体について表面の劣化状態を観察したところ、W/C=40(%)では石膏

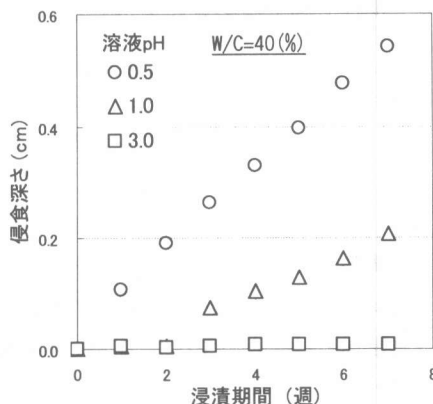


図-1 侵食深さに与える硫酸濃度の影響

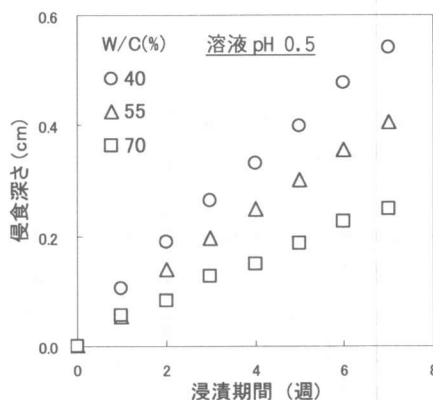


図-2 侵食深さに与えるW/Cの影響

化した部分は非常に脆弱で流水によってほとんどが脱離し、供試体表面からは健全部の灰色を確認することが出来た。これに対し70(%)では、石膏化のごく表層部分は軽く水を流す程度で脱離するものの、それより内部の石膏化部は比較的厚く白色を呈していた。また、浸漬中の供試体を観察したところ、いずれの供試体においても反応によって生じた石膏が膨張した状態で供試体表面に付着していた。

以上のように W/C=70(%)のセメントペーストの方が侵食作用が小さくなる理由として、セメント硬化体中の空隙量が40(%)のものより多いことが影響しているものと考えた。アルカリ骨材反応においても W/C=40(%)より70(%)の方が膨張率が小さいという実験結果⁴⁾が得られていることから、膨張を伴う石膏生成反応に対しても同様に考えることができ、細孔空隙量の多いセメントペー

ストの方が膨張圧をある程度抑制でき、石膏の脱離を遅らせるものと考えられる。

3. 硫酸腐食によるコンクリートの劣化モデル

3.1 概要

硫酸腐食はセメント水和物との反応によって生じるものであり、腐食劣化はセメントペースト中への硫酸の拡散、硫酸とセメント水和物の反応による石膏生成および石膏化部分の脱離からなるものと仮定しモデル化した⁵⁾。つまり、セメントペースト内部の硫酸濃度変化を外部からの「硫酸の拡散」、セメント水和物との反応による「硫酸の消費」、反応生成物の脱離による「硫酸拡散境界の移動」より説明し、反応生成物の脱離量によってセメントペーストの侵食深さを表現した。コンクリートの侵食深さはセメントペーストの侵食深さに比例するものと考え評価した。

3.2 硫酸の拡散・消費モデル

硫酸腐食は硫酸がセメントペースト内部に拡散しセメント水和物と反応することによって起こる。硫酸の拡散は Fick の第 2 法則に従い、硫酸とセメント水和物の反応は 1 次反応であるとして、反応による硫酸消費を考慮した任意の深さにおける硫酸の濃度変化式を式(1)のように表した。

$$\frac{\partial S_{ul}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 S_{ul}}{\partial x^2} - \sum (k_h \cdot S_{ul} \cdot C_h) \quad (1)$$

ここに、 S_{ul} : 硫酸濃度 (mol/ml)

t : 時間 (day)

x : 表面からの深さ (cm)

D : 硫酸の拡散係数 (cm^2/day)

k_h : セメント水和物 h と硫酸の
反応速度定数 ($1/(\text{mol}/\text{ml} \cdot \text{day})$)

C_h : セメント水和物 h の濃度 (mol/ml)

式(1)では各セメント水和物と硫酸の反応速度定数を k_h として、反応速度は硫酸濃度とセメント水和物の濃度に比例し大きくなるように表した。また、式(1)中のセメント水和物濃度 C_h の経時変化は、 C_h の Δt 時間の変化量を示した式(2)を積分し、初期のセメント水和物濃度と硫酸との

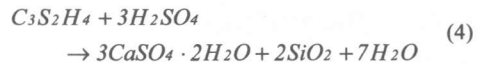
反応量を用いることで式(3)のように表される。

$$\Delta C_h = -k_h \cdot S_{ul} \cdot C_h \cdot \Delta t \quad (2)$$

$$C_h = C_{h0} \cdot e^{-k_h \int S_{ul} dt} \quad (3)$$

ここに、 C_{h0} : セメント水和物 h の初期濃度
式(1), (3)より硫酸は反応消費を伴って内部へ拡散し、反応によりセメント水和物が全て石膏化した部分では、反応消費されることなく内部へ拡散する。また、式(3)から水酸化カルシウムの濃度 $C_{Ca(OH)_2}$ の分布を示すことができ、経時的な中性化深さの変化を知ることができる。

セメント水和物の大部分を占める C-S-H や Ca(OH)_2 は式(4), (5)のように硫酸と反応し、それに伴う石膏濃度の変化は C-S-H, Ca(OH)_2 のそれぞれ 1mol から生じる二水石膏の mol 数に応じて式(6)のように表すことができる。



$$G_{yph} = \varepsilon_h (C_{h0} - C_h) \quad (6)$$

ここに、 G_{yph} : セメント水和物 h から生じた石膏の濃度 (mol/ml)

ε_h : 反応前後の石膏とセメント水和物 h のモル比 (C-S-H では 3)

3.3 石膏化部の脱離モデル

3.2 のモデルではコンクリートの中性化を表現することは可能でも、石膏化部分の脱離やそれに伴う硫酸の拡散境界位置の変化を考慮することはできない。そこで、石膏化に伴う膨張とセメントペースト中の細孔空隙との関係に着目し、細孔空隙量が多いほど石膏生成による膨張圧を低減し石膏の脱離を抑制するものと考えた。そこで、石膏の脱離現象は石膏生成時の膨張量が細孔空隙量を上回った場合に生じると考え式(7)のようにモデル化した。

$$\frac{\text{膨張量}}{\text{細孔空隙量}} = \frac{\sum (\varepsilon_h \cdot G_{yph} / G_{yph \max})}{\mu} = \frac{\sum (\varepsilon_h \cdot (C_{h0} - C_h) / C_{h0})}{\mu} \quad (7)$$

> 1 の時、石膏化部の脱離

ここに、 $G_{yph \max}$: セメント水和物 h が硫酸と

全て反応し生じる石膏の濃度(mol/ml)
 e_h :セメント水和物 h と硫酸の反応に
 における膨張率(%)
 μ :セメントペーストの細孔空隙率(%)

4. 硫酸腐食によるコンクリートの劣化解析

4.1 概要

コンクリートの硫酸腐食による侵食深さ及び
 中性化深さの経時変化を解析的に求めるため、
 図-3 に示す「硫酸拡散モデル」, 「硫酸反応消
 費モデル」, 「石膏部脱離モデル」からなる硫酸
 腐食解析モデルを構築した。図中の数字は計算
 の順序を示すものである。A は反応による消費
 を考慮した硫酸の拡散計算であり, B に示す水
 酸化カルシウムの濃度低下率で中性化を表すこ
 とができる。また, C の石膏濃度から侵食深さ
 を推定し, 硫酸拡散境界位置の変化とセメント
 水和物濃度の低下に伴う硫酸消費量の減少を考
 慮した次のステップの計算を行うことができる。

なお, ③' は石膏化による細孔空隙の緻密化
 が硫酸の拡散係数に及ぼす影響を考慮したもの
 であるが, 本解析では時間的, 場所的に拡散係
 数は一定として計算した。

4.2 差分近似式と解析条件

数値計算のために式(1)を差分近似したもの
 を式(8)に示す。

$$Sul(x_i, t_{j+1}) = \frac{D}{\Delta x^2} \Delta t \{ Sul(x_{i-1}, t_j) + Sul(x_{i+1}, t_j) \} \\ + \left(1 - \frac{2D}{\Delta x^2} \cdot \Delta t \right) Sul(x_i, t_j) \quad (8)$$

$-kh \cdot Sul(x_i, t_j) \cdot Ch_0 \cdot e^{-kh \sum_{a=0}^j \{ Sul(x_i, t_a) \Delta t \}} \cdot \Delta t$
 ここに, $i=0 \dots M, j=0 \dots N,$

M : Δx の分割数, N : Δt の分割数

初期条件は $Sul(x_i, 0) = 0$ ($i=1 \dots M$), 境界条
 件は $Sul(0, t_j) = Sul_0$ ($j=0 \dots N$) とした。 Sul_0 は
 表-3 に示す外部の硫酸濃度を mol/ml に換算
 して用いた。また本解析ではセメント水和物の
 大部分を占める $C_3S_2H_4$ と $Ca(OH)_2$ を考慮し, そ
 れぞれの初期水和物濃度 Ch_0 はセメントの化
 学成分からボーグ式によって C_3S と C_2S の含

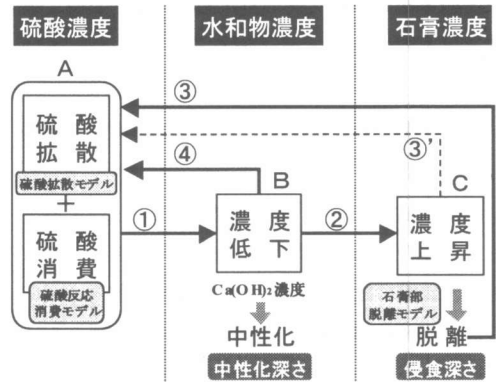


図-3 解析フロー図

表-4 セメント水和物の初期濃度 Ch_0

W/C(%)	$C_3S_2H_4$ (mol/ml)	$Ca(OH)_2$ (mol/ml)
40	2.43×10^{-3}	6.13×10^{-3}
55	2.01×10^{-3}	5.07×10^{-3}
70	1.71×10^{-3}	4.32×10^{-3}

有率を求め, セメントペーストの W/C と水和反
 応式を用いることによって表-4 のように算出
 した。

4.3 数値計算の結果

計算に用いた各パラメータの値を表-5 に示
 す。拡散係数 D については, 硫酸が石膏化した
 部分を拡散することから場所的, 時間的な石膏
 濃度の変化が影響するものと考えられるが, こ
 こでは一定として考えた。細孔空隙率 μ は水セ
 メント比と対応させて設定した。反応速度定数
 k と膨張率 e については明らかになっていない
 ので予備実験結果を参考に表中の値を仮定した。

計算は深さ 20cm まで 1mm 間隔で, 浸漬期間
 1000 日まで 1 日間隔で行い, 侵食深さ・中性化
 深さ・硫酸濃度分布・水酸化カルシウム濃度分
 布を出力した。図-4, 5 に各時間における硫
 酸の濃度分布計算結果を W/C=40, 70(%)につ
 いてそれぞれ示す。いずれの水セメント比でも時
 間の経過に伴って硫酸の拡散境界が移動してお

表-5 解析に用いた値

W/C	D	k	e	μ
40	0.3	0.1	30	6
55				10
70				16

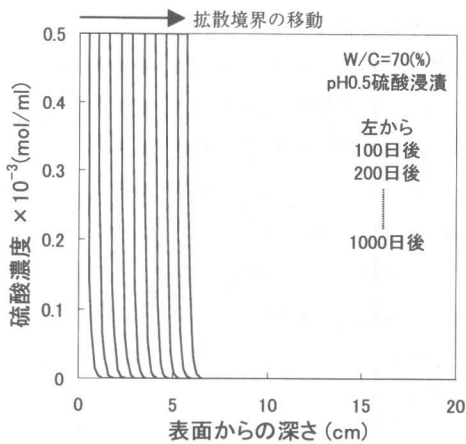


図-4 硫酸濃度分布の経時変化 (W/C=70%)

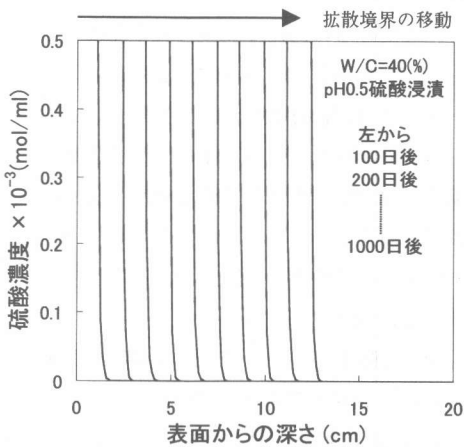


図-5 硫酸濃度分布の経時変化 (W/C=40%)

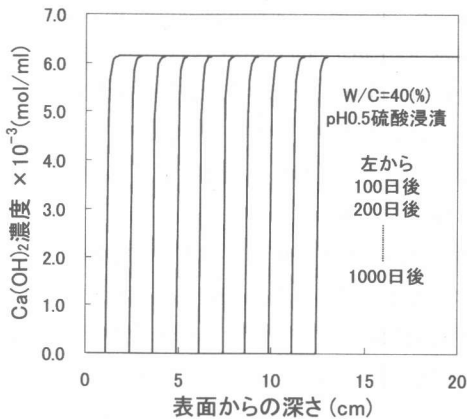


図-6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度分布の経時変化

り、また水セメント比の違い、つまり細孔空隙量の相違により石膏の脱離速度が異なっている。図-6は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の濃度分布の変化を示したも

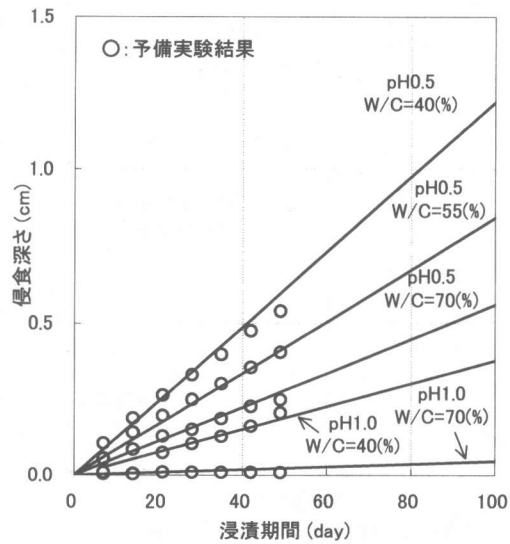
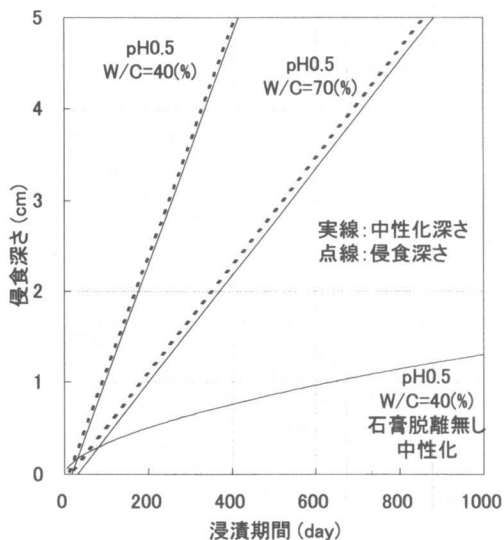


図-7 侵食深さの計算結果

のであり、中性化深さは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度が50%低下した深さとして求めた。

図-7に侵食深さの計算結果を予備実験結果と併せて浸漬期間100日まで示す。侵食深さは既往の研究^{5), 6), 7)}と同様な結果となり直線的な増加を示した。また、水セメント比による侵食速度の違いをセメントペースト中の細孔空隙量と硫酸濃度から定量的に評価することができた。この様に直線的に侵食が進行するのは硫酸とセメント水和物の反応が硫酸の拡散速度に比べ非常に速く、生成した石膏の脱離速度は硫酸とセメント水和物の反応速度に依存することによるものと考えられる。

図-8に示す中性化深さの計算値についても同様に直線的に増加した。また石膏脱離を考慮しない、すなわち硫酸の拡散境界の変化がない場合の推定結果も併せて示した。これは硫酸性地盤等の環境では生成した石膏は容易には脱離できずに残ることを考慮したものである。このように石膏の脱離傾向を定量評価し、解析に取り入れることで土壌中や乾湿繰り返し等石膏の脱離程度の異なる様々な環境に対して本解析手法を拡張できるものと考えられる。また、図中に示す実線と点線の間の厚さ、つまり石膏化し



図一八 中性化深さの計算結果

た部分が脱離せずに残っている厚さは W/C=70(%)よりも 40(%)の方が小さくなっており予備実験で得られた結果を表現することができた。

5. まとめ

硫酸腐食によるコンクリートの劣化予測手法について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 硫酸によるコンクリートの侵食作用はセメントペースト中の細孔空隙量の影響を受け、細孔空隙量が多いほど石膏生成時の膨張圧を抑制でき、石膏の脱離が遅れる。
- (2) 石膏の脱離現象はセメントペーストの細孔空隙量を石膏生成時の膨張量が上回った場合に生じると仮定し、「硫酸の拡散」、「硫酸とセメント水和物の反応」、「石膏の脱離」からなる解析モデルを構築した。同モデルを用いて侵食深さを計算した結果、侵食深さは時間に対して直線的に増加することがわかった。この傾向は既往の研究結果に合うものであった。
- (3) 本モデルを用いることによって硫酸濃度及び W/C が侵食深さおよび中性化深さに与える影響を定量的に評価することができた。

本研究では硫酸によるコンクリートの腐食劣化の予測手法を構築することを目的とした。今後は本解析で仮定した値を確認し、硫酸の拡散係数に及ぼす石膏濃度の影響を定量的に評価して時間的、場所的に拡散係数が変化することも考慮していきたい。また、本研究では水セメントは 40~70(%)の範囲であったが、より小さい場合の劣化形態についても確認したい。さらには骨材や環境温度の影響を考慮し、より実際の現象に近づくようなモデル化について検討したいと考えている。

謝辞

本研究を進めるにあたり実験材料を提供して下さいました太平洋セメント(株)吉田氏およびショーボンド建設(株)宇野氏に謝意を表します。また、日々の実験を手伝って頂いた芝浦工業大学卒論生高島理恵女史に深く感謝いたします。

<参考文献>

- 1)コンクリート防食指針(案), 下水道事業団業務普及会, 1991.3
- 2)九州横断自動車道コンクリート構造物の温泉腐食対策調査研究報告書, 1984.3
- 3)水上国男:化学的腐食, 技報堂出版, pp.27-28, 1996.5
- 4)Jones, F.E. and R.D. Tarleton: National Building Studies, Research Paper No25, 1958
- 5)河合研至, 森永力, 田澤栄一: 合成有機酸を用いたコンクリートの劣化シミュレーション, セメント・コンクリート論文集, No.50, pp.422-427, 1996
- 6)齊藤利一郎, 樋渡重徳, 原口誠夫: 重量構造物の耐久性に関する研究, 鹿児島工業高等専門学校研究報告, 第14号, pp.45-52. 1979
- 7)水上国男:化学的腐食, 技報堂出版, pp.20-27, 1996.5
- 8)山根輝夫: 工場および事業所廃水による遠心力鉄筋コンクリート管渠の腐食とその防止対策について, 設備設計, Vol.17, pp.26-34