

## 硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性 (2)

—侵食および中性化の進行—

Deterioration of Concrete Due to Sulfuric Acid Attack (2)

—Progress of Erosion and Neutralization—

蔵 重 勲\*・魚 本 健 人\*\*

Isao KURASHIGE and Taketo UOMOTO

### 1. は じ め に

コンクリートの耐久性低下による早期劣化問題がマスコミを騒がせてから、既に 20 年が過ぎようとしている。この間、当時話題となった塩分およびコンクリートの炭酸化による内部鉄筋の腐食現象に関して精力的な研究が続けられ、その具体的な対策方法や劣化予測手法が確立するまでに至った。昨年には、耐久性についても従来のものとは比較にならないほど明確化されたコンクリート標準示方書—施工編—が土木学会により刊行された<sup>1)</sup>。また、これに続き今年 1 月には維持管理編が新しく制定され<sup>2)</sup>、コンクリートのメンテナンスについても耐久性や疲労を考慮した規準が設けられた。しかしながら、耐久性低下には反応性骨材の使用によるアルカリ骨材反応、凍結融解の繰り返しによる凍害およびコンクリートの化学的腐食劣化によるものなど、残された問題も数多く存在する。

コンクリートを腐食させる化学物質には酸類、硫酸塩、動植物油などがあるが、酸類はアルカリ性を示すコンクリートに対して非常に激しい腐食作用を有する。なかでも硫酸は温泉地、酸性河川および下水道関連施設などに存在し、コンクリート構造物の早期劣化を引き起こすことから様々な対策が講じられている。また、硫酸を含む酸性雨がコンクリートに与える影響も今後顕在化する可能性が考えられる。このような中で、厳しい腐食環境ではコンクリートの抵抗性を期待せず、ライニングまたはコーティング工法を用いて腐食性化学物質との接触を絶ち対策を採っているのが現状である。

以上の背景から、本研究では硫酸によるコンクリートの劣化機構の解明が、環境条件に応じたより合理的、経済的なコンクリート構造物の設計および既存構造物の劣化対策にとって非常に有益であるとの立場をとった。既報<sup>3,4,5)</sup>で

は硫酸による侵食現象に着目し、pH 0.5～1.0 の硫酸では水セメント比が小さく強度の高いコンクリートほど侵食が激しいという結果を得た。ここで、硫酸腐食劣化では侵食の他にコンクリート内部の中性化が問題となる場合がある。図 1 は下水処理施設のコンクリート天井部分の腐食状況であるが、硫酸によりかぶりコンクリートが完全に侵食され鉄筋も劣化しているのがわかる。これに対し図 2 はコンクリートの侵食は軽微であるが内部鉄筋の腐食による錆汁が表面に漏出していることが分かる。これは硫酸がコンクリートのアルカリ性を奪いながら内部へ浸透し鉄筋位置まで到達したことによるものと考えられる。したがって、硫酸腐食を考える場合、コンクリートの侵食および硫酸の浸透を考慮しなければならない。

本報告は硫酸によるコンクリートの侵食現象に加え、硫酸浸透によるコンクリートの中性化についても実験的に検討したものである。これにより、水セメント比の異なるコンクリートでは硫酸濃度に対する侵食および中性化の進行

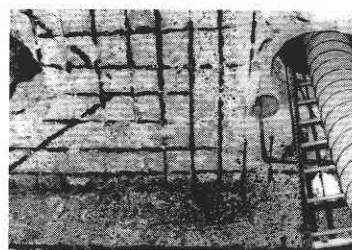


図 1 コンクリート構造物の侵食劣化

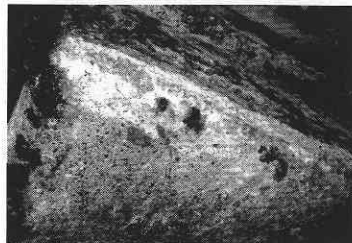


図 2 コンクリート構造物の鉄筋腐食

\*東京大学生産技術研究所 物質・生命大部門

\*\*東京大学国際・産学共同研究センター

傾向が異なることが明らかとなった。つまり、侵食については既報<sup>3,4,5)</sup>と同様な傾向を確認することができたが、中性化についてはpH 0.5～1.0の高濃度硫酸の場合では水セメント比が低いほど、pH 1.5～3.0では水セメント比が高いほど進行が速いことが分かった。さらにこの現象についてコンクリートの微細構造およびセメント水和物が硫酸腐食劣化に与える影響を考慮した概念を用いて説明した。

## 2. 実 験 概 要

### 2.1 使用材料および配合条件

供試体は普通ポルトランドセメント（密度  $3.16 \text{ g/cm}^3$ 、比表面積  $3080 \text{ cm}^2/\text{g}$ ）、富士川産砂（密度  $2.62 \text{ g/cm}^3$ 、粗粒率 3.01、吸水率 1.65 %）を使用したモルタルとし、配合条件は表1のように設定した。

### 2.2 供試体および実験方法

図3に供試体の概略と侵食および中性化深さの測定方法を示す。供試体は両端面を耐酸性エポキシ樹脂でコーティングした円柱供試体とし、 $\phi 5 \times 10 \text{ cm}$ のものを作製した。また、硫酸の濃度はpH 0.5, 1.0, 1.5, 3.0の4種類とし、常時pHの制御を行い、環境温度は  $20^\circ\text{C}$  一定に管理した。測定項目は侵食および中性化深さとし、所要の浸漬期間を経過した供試体を図3のように割裂し、それぞれの面の侵食深さ、中性化深さを直交する2方向について測定してそれらの平均値を算出した。なお、侵食深さは硫酸腐食によって断面が減少した深さであり、また中性化深さは侵食深さを含めた初期断面位置からの深さを表し、この値を用いて硫酸の浸透程度を評価した。

表1 供試体の配合条件

種類	記号	W/C (%)	s/m (%)
モルタル	M30	30	53
	M40	40	
	M50	55	
	M70	70	

s/m：モルタルに対する細骨材の容積割合

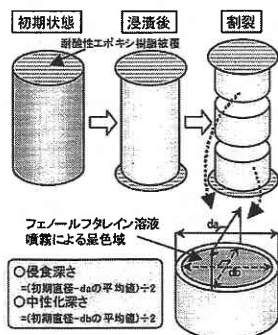


図3 供試体の概略と測定方法

### 3. 水セメント比の影響

侵食および中性化の進行に与える水セメント比の影響を硫酸濃度別に図4～7に示す。いずれの水セメント比においても明らかにpHが低いすなわち硫酸濃度が高い条件で侵食および中性化が大きくなっている。また、pH 0.5～1.0程度の濃度の高い範囲ではM70やM55の供試体において、侵食深さがマイナスの値を示す現象が見られた。これは図8に示すように、水セメント比の高い供試体では硫酸腐食反応によって膨張生成された二水石膏を主とする腐食部分がそのまま残存したことによる。一方、pH 1.5～3.0ではいずれの供試体についても侵食深さがマイナスの値を示しており、剥落にまでには至っていないが腐食反応が進行し、表層部分が膨張したことが分かる。さらに、これらの図で中性化深さと侵食深さの差を見てみると、水セメント比が小さく、硫酸濃度が高い場合ほど小さくなることが分かる。この傾向についても図8において観察できる。

ここで、最も注目すべき実験結果は、水セメント比が中性化深さに与える影響は硫酸濃度によって全く異なることである。図4、5に示すpH 0.5～1.0の硫酸浸漬では水セメント比が小さいほど侵食深さが大きく、同様に中性化深さも大きくなっている。一方、pH 1.5～3.0の場合ではいずれの供試体についても侵食深さは微小であるが、中性化

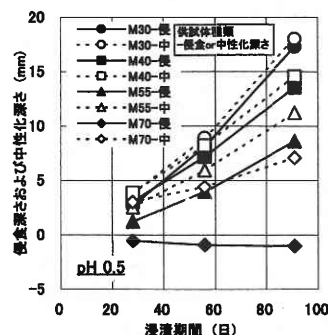


図4 pH0.5における水セメント比の影響

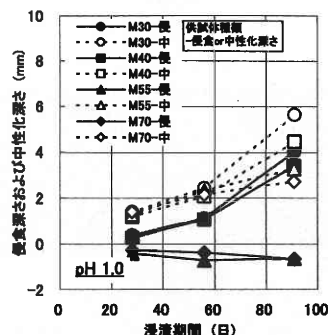


図5 pH1.0における水セメント比の影響

## 研 究 速 報

深さは水セメント比が高いほど大きくなっている。これらの事実のうち、硫酸濃度の高い場合に水セメント比が小さいほど侵食速度が大きくなることについては既に報告しているが<sup>3,4,5)</sup>、中性化の進行についてこのような現象を捉えた研究報告は過去に見当たらない。

以上、実験結果よりさまざまな傾向を見ることができたが、これらの現象を統一的に解釈できる考え方として、セメント硬化体の化学的性質であるセメント水和物、また物理的性質であるセメント硬化体の微細構造の影響を考慮した劣化メカニズムの概念を示し、以降説明する。

## 4. セメント水和物および微細構造の影響

硫酸によるコンクリートの腐食劣化はセメント硬化体と硫酸の反応によって引き起こされる。したがって、セメン

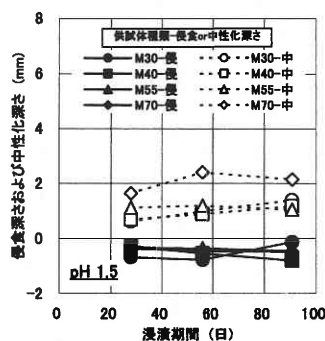


図6 pH1.5における水セメント比の影響

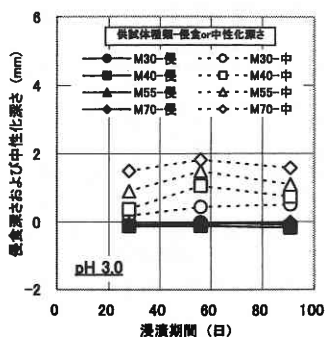


図7 pH3.0における水セメント比の影響

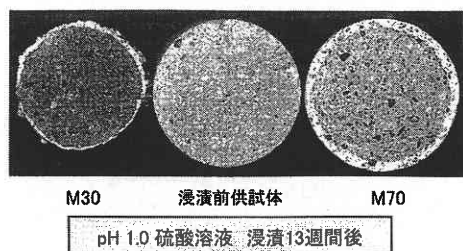


図8 浸漬後の供試体断面図

ト硬化体の性質を的確に把握し、耐硫酸性との関連を見出すことが重要であり、合理的であると考えられる。実験で観察された膨張現象およびそれによる侵食現象は、図9に示すようなセメント水和物と硫酸の化学反応における固相体積の膨張を用いて説明することができる。この時セメント水和物が硫酸と完全に反応すると固相の体積は約2倍に膨張することになる。この現象を確認するため W/C = 55 % のセメントペースト供試体について X 線回折分析による反応生成物の同定および走査電子顕微鏡による微細組織変化の観察を行った。図10, 11はそれぞれ健全部、腐食部の試料の鉱物同定結果であるが、水酸化カルシウムやカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) 等のセメント水和物は硫酸との反応によって二水石膏に変化していることが確認できた。また、図12は健全部の SEM 像でありセメント水和物の存在を確認できるが、図13では硫酸との反応で生じた単斜晶である二水石膏の結晶が数多く見られ、その寸法も健全部のセメント水和物と比較し大きくなっていることが分かる。

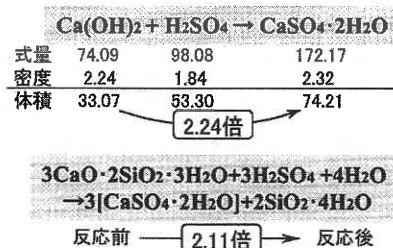


図9 セメント水和物と硫酸の反応

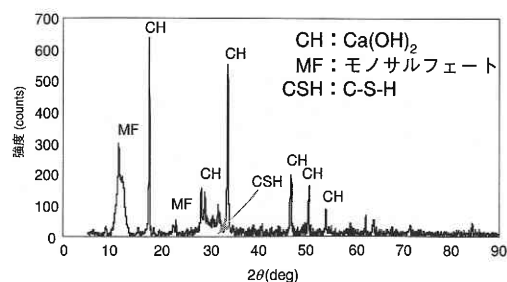


図10 健全部の X 線回折分析結果

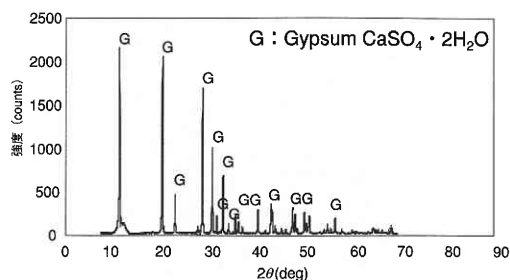


図11 腐食部の X 線回折分析結果

以上のようにセメント水和物の大部分を占める水酸化カルシウムおよびカルシウムシリケート水和物は硫酸と反応し、二水石膏を生じる。二水石膏は水への溶解度が非常に小さいことから、図8のように表層部分に残存することになる。このような過程において、腐食による膨張量を受容できる空間がセメント硬化体中にあれば侵食を軽減することができ、存在しなければ膨張圧が生じ、それが破壊強度を上回ると腐食部分は崩壊することになる。この空間はセメント硬化体の微細構造により決定される。また、外部の硫酸濃度が等しければ腐食反応における膨張量はセメント硬化体内部の反応性セメント水和物の量に依存し、反応性の無いもしくは低いものにすれば優れた耐硫酸性材料を作ることができる。

このように硫酸による侵食や中性化の進行およびイオンの浸透といった硫酸腐食に対するコンクリートの抵抗性はセメント硬化体の微細構造および水和物といった物理的・化学的性質との関係から解釈できるものと考えられる。

したがって実験で得られた水セメント比によって異なる侵食や中性化の進行は、これらセメント硬化体の微細構造や水和物量といった材料的要因および硫酸濃度等の環境的要因の相互関係から決定されるものと考えられる。すなわち、pH 0.5～1.0の高濃度の硫酸環境では激しい腐食作用により、水和物が多く細孔構造が緻密である水セメント比の低いセメント硬化体において侵食ならびに中性化が進行したものと考えられる。対照的に、pH 1.5～3.0の低濃度の硫酸環境ではセメント硬化体の侵食はいずれの水セメ

ント比においても軽微であるが、中性化に関しては組織が比較的粗く水和物量の少ない水セメント比が高い場合に進行したものと解釈することができる。

今回明らかとなった硫酸濃度により水セメント比が腐食劣化に与える影響が異なるという知見は、実環境を対象にした促進試験やJIS案として検討されている「コンクリートの浸漬による耐薬品性試験」の結果の取り扱いやその適用性について注意を要することを示す。

#### 4. ま と め

以上、普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の水セメント比が硫酸による腐食劣化現象に及ぼす影響を検討した結果、以下に示す知見が得られた。

- (1) 硫酸濃度によって水セメント比が中性化の進行に与える影響は異なった。pH 0.5～1.0の硫酸では侵食速度が大きな低水セメント比であるほど中性化の進行は速く、pH 1.5～3.0ではいずれの水セメント比においても侵食は軽微であり、中性化は高濃度の場合とは対照的に水セメント比の高いセメント硬化体において進行した。
- (2) 硫酸による腐食劣化現象は硫酸と反応するセメント水和物の特性および反応による膨張を受容するセメント硬化体の微細構造特性の相互関係から説明できるものと考えられる。すなわち、高濃度の硫酸環境では水和物が多く、緻密な構造となる低水セメント比であるほど侵食ならびに中性化の進行は速く、対照的に低濃度では侵食作用は軽微であり、比較的組織が粗く水和物量が少ない高い水セメント比であるほど中性化が進行する。

#### 謝 辞

本研究費の一部は平成12年度科学研究費補助金基盤研究(A)(2)課題番号12305029(代表:魚本健人)によったものであることを付記する。

(2001年2月6日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) コンクリート標準示方書[施工編], 土木学会, 2000.
- 2) コンクリート標準示方書[維持管理編], 土木学会, 2001.
- 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, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 22, No. 1, pp. 241-246, 2000.
- 4) 蔵重勲, 魚本健人: 硫酸によるコンクリートの腐食劣化に関する一実験, 第54回セメント技術大会講演要旨, pp. 242-243, 2000.
- 5) 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), 生産研究, Vol. 52, No. 10, pp. 501-504, 2000.

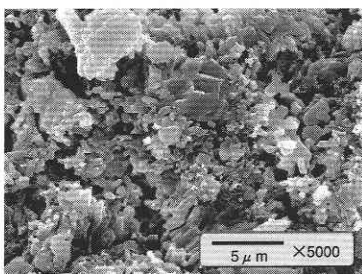


図12 健全部のSEM像

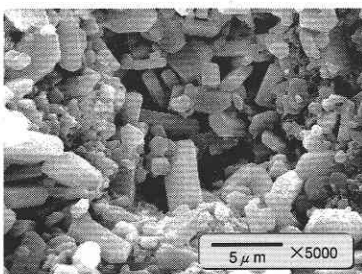


図13 腐食部のSEM像