

硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性 (1)

Deterioration of Concrete due to Sulfuric Acid Attack (1)

蔵 重 勲*・魚 本 健 人**

Isao KURASHIGE and Taketo UOMOTO

1. はじめに

コンクリート構造物の合理的な耐久性設計や維持管理計画には、種々の環境作用に対してコンクリートの劣化程度を予測する手法が必要となる。近年、コンクリート構造物の劣化および維持管理問題が表面化し、劣化予測技術向上の要求が高まっている。その中で、平成 11 年度に土木学会コンクリート標準示方書が従来の仕様規定型のものから耐久性照査型のものに改訂された¹⁾。新示方書では塩害や中性化に関しては性能照査方法が明記され、今後の大幅な改訂に備える形となったが、化学的腐食劣化に関しては具体的な性能照査方法の記述は無かった。この背景としてコンクリートの化学的腐食に関する研究は過去に数多くあるものの、実環境への暴露実験などが主であり、劣化事例の報告も記録として残っているものは数少なく、耐久性照査に直接結びつく知見がほとんど見あたらないことが挙げられる^{2,3)}。また化学的腐食環境は温泉、硫酸塩土壌、下水道関連施設などさまざま、各環境において非常に複雑な劣化作用を呈していることから、劣化現象の説明や定量的な情報が不足しているのが現状である。このような事からも化学的腐食作用に影響を及ぼす各種要因を特定し、それぞれの影響を定量化する基礎的な研究が耐久性照査技術の確立に向けて不可欠と考えられる。

本研究では腐食性化学物質として温泉地や下水道関連施設などに広く存在し、腐食作用の大きな硫酸を対象とした。図 1 に示すように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、侵食による断面欠損および硫酸の浸透やコンクリートの中性化による鉄筋腐食が考えられる。硫酸腐食環境では塩害や炭酸化といった劣化現象と異なり、侵食によってコンクリートのかぶりか経時的に変化し、劣化因子の浸入・拡散に直接影響を及ぼす。ここで、「コンク

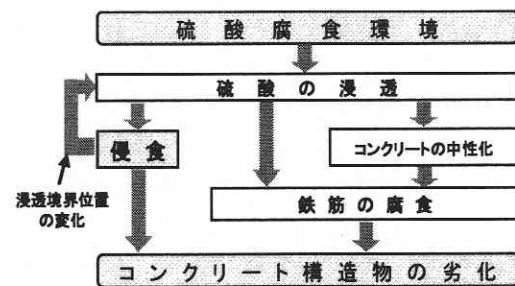


図 1 硫酸腐食によるコンクリートの劣化形態

リートの硫酸腐食」とはセメント水和物が硫酸と化学反応し石膏化する現象を、また「コンクリートの侵食」とは硫酸腐食により硬化性を失った腐食部コンクリートが脱離、剥落する現象である。

本研究では硫酸のコンクリート侵食作用について環境的要因として硫酸濃度を、材料的要因としてコンクリートの水セメント比を挙げ実験的検討を行い、その実験結果について考察を付け加えた。

2. 実験概要

2.1 供試体

表 1 に示す材料を用いて、表 2 に示す示方配合の 10 × 10 × 40 cm のコンクリート角柱供試体を作製した。打設後 24 時間で脱型し、材齢 28 日まで標準養生を行い、24 時間気温 20℃、相対湿度 60 ± 5% の環境で保管した後、コンクリート侵食実験に供した。

2.2 硫酸浸漬条件

濃度の異なる 3 種類の硫酸溶液に連続浸漬した。表 3 に各溶液中の硫酸濃度と pH の測定値を示す。なお、浸漬期間中に硫酸濃度は一定となるように逐次浸漬溶液の pH を測定し、上昇すれば必要量の硫酸を添加し、各実験溶液の pH を制御した。

*東京大学生産技術研究所物質・生命部門

**東京大学国際・産学共同研究センター

研究速報

2.3 測定項目

図2に示すように硫酸浸漬によって劣化したコンクリートは、セメント水和物と硫酸の反応生成物である二水石膏が脱離、剥落し、骨材が露出している。さらに劣化が進むとセメント硬化体の腐食部は骨材を保持できなくなり、骨材も剥落することになる。

本実験ではコンクリートの侵食程度を供試体の質量減少量を用いて調べ、これを供試体単位面積あたりの量である侵食深さに換算して評価した。供試体の質量は1週間毎に測定した。

3. 実験結果

3.1 硫酸によるコンクリートの侵食

硫酸溶液にコンクリートを連続浸漬した場合の侵食深さ

表1 使用材料の特性

材 料	種 類	特 性 値	
セメント	普通ポルトランドセメント	密度	3.16 (g/cm ³)
		比表面積	3080 (cm ² /g)
細骨材	富士川産砕砂	密度	2.62 (g/cm ³)
		粗粒率	3.01
		吸水率	1.65 (%)
粗骨材	秩父産碎石	密度	2.72 (g/cm ³)
		最大寸法	20 mm
		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

W/C (%)	W (kg/m ³)	s/a (%)	Slump (cm)	Air (%)	f' _{c28} (N/mm ²)
40	185	48.0	8.0	1.8	62.0
55			9.0	1.6	45.0
70			10.5	1.5	34.8

表3 硫酸浸漬条件

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	

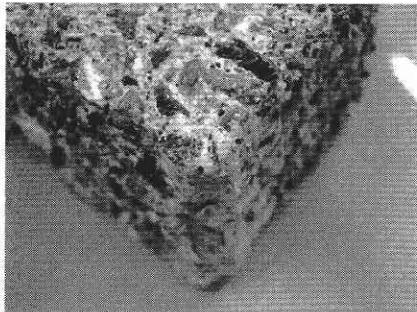


図2 硫酸腐食によるコンクリートの劣化

の経時変化について水セメント比別に図3～5に示す。コンクリートの侵食深さは浸漬期間に対して直線的に増加し、どの水セメント比においても侵食作用は明らかに硫酸溶液のpHが小さいほど大きくなっている。また、浸漬50日間程度ではpH 3.0硫酸溶液に浸漬したコンクリートの侵食はほとんど見られなかった。

これらの実験結果から回帰直線の傾きを取り、1日あたりの侵食深さとしてコンクリートの侵食速度を算出した。各硫

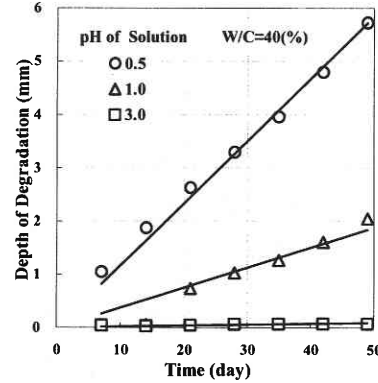


図3 侵食深さの経時変化 (W/C = 40%)

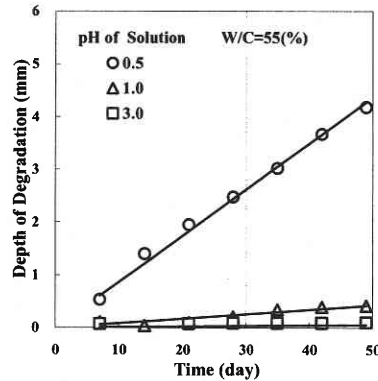


図4 侵食深さの経時変化 (W/C = 55%)

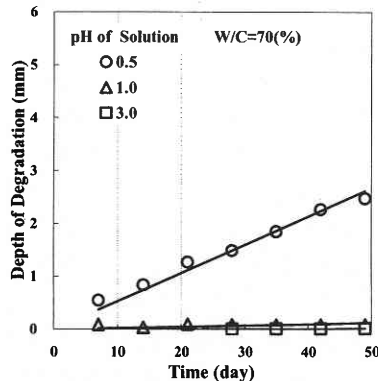


図5 侵食深さの経時変化 (W/C = 70%)

酸溶液中の水素イオン濃度と侵食速度の関係を図6に示す。コンクリートの侵食速度は水素イオン濃度に比例していることは明らかであるが、コンクリートの水セメント比が小さな供試体ほど侵食速度は大きくなる結果となった。この結果に対して、骨材量の影響を除き確認する目的で、セメントペーストおよび細骨材量を一定としたモルタルについて水セメント比を変化させて同様な浸漬試験を行った。その結果を図7, 8に示す。骨材の影響を省いた確認実験においても同様に水セメント比が小さいものほど侵食深さが大きくなる結果となった。以上の結果は硫酸腐食環境下のコンクリートは水セメント比が小さいほど腐食抵抗性は高いという一般的な考え方は異なるものである。以降、硫酸腐食とセメントペースト硬化体中の細孔空隙の関係から本実験結果およびコンクリートの侵食劣化機構に関して考察した。

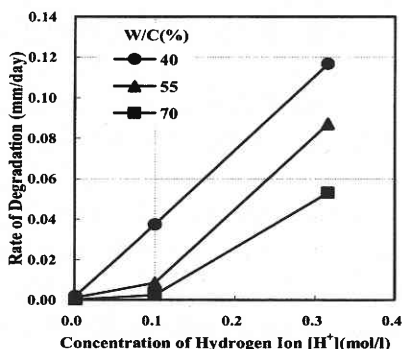


図6 溶液中の水素イオン濃度と侵食速度の関係

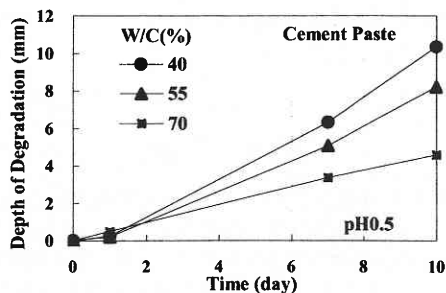


図7 セメントペーストの侵食深さ

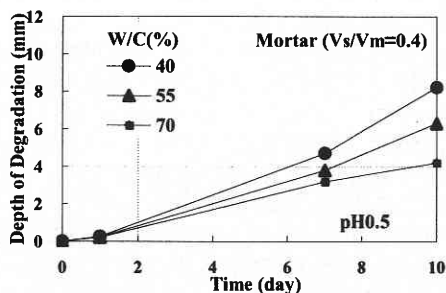


図8 モルタルの侵食深さ

3.2 侵食に与える水セメント比の影響

国内外の各種規準類⁴⁾では酸による腐食環境では水セメント比の小さい密実であるコンクリートほど耐久性に優れると示されているが、実験結果のように硫酸溶液に連続浸漬した場合、顕著な侵食が確認された pH 0.5 ~ 1.0 の範囲では水セメント比が小さいほど侵食速度が大きくなった。この結果に対し、二水石膏を生成する硫酸とセメント水和物との反応では膨張を伴い、侵食速度はコンクリートの細孔構造と硫酸腐食反応における膨張量との関係で説明できるものと考えた。

図9にセメント水和物と硫酸の反応式を示す³⁾。硫酸はセメント水和物中の水酸化カルシウム：CHと反応し二水石膏を生じる。またカルシウムシリケート水和物：C-S-Hと反応し二水石膏およびシリカゲルを生成する。さらに、反応により生じた二水石膏はセメント中のアルミン酸三カルシウム：C₃Aと反応しエトリンガイトを生じるとされている。二水石膏の溶解度は0.209 g/水 100 g (30℃)であり、溶液中に浸漬した場合、反応により生じた二水石膏はほとんど溶液中に溶けることなく、最終的にはコンクリートから剥落する。

本実験においてコンクリートの侵食劣化が見られたのは pH 1.0 以下の硫酸溶液であり、このような環境ではエトリンガイトは生成されないことが報告されている⁵⁾。そのためエトリンガイト生成による膨張反応は起こらない。しかしながら、固体物質である CH および C-S-H は外部より供給される硫酸と化合して固体である二水石膏を生じることから、エトリンガイト生成時ほど大きいものではないが、この第一段階の反応においても膨張が生じているものと考えられる。一方、材料的要因である水セメント比はセメント硬化体中の細孔空隙量を決定する主要因であり、細孔空隙量は硫酸腐食時の膨張によって生じるセメント硬化体内部の応力に影響を及ぼすものと考えられる。

以上より本実験で顕著な劣化が見られた pH 1.0 以下の硫酸腐食では、コンクリートの侵食に対する水セメント比の影響は、硫酸腐食による膨張現象と水セメント比に依存

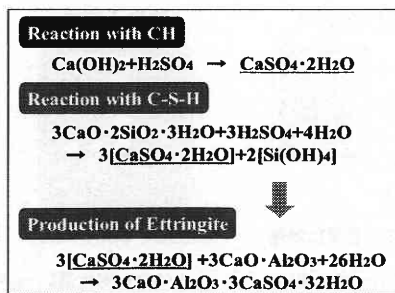


図9 セメント水和物と硫酸の化学反応

研 究 速 報

するセメント硬化体の細孔空隙量との関係から説明できると考えた。その概念図を図 10 に示す。水セメント比が 40 (%) と 50 (%) のセメント硬化体部分をモデル化した図であるが、水銀圧入式ポロシメータで測定した細孔量はそれぞれ 0.216 (ml/ml), 0.304 (ml/ml) である。硫酸腐食で生じる膨張圧はこの細孔空隙量に大きく依存し、空隙量が多いほどその膨張圧を軽減することができ、結果的に侵食速度は小さくなるものと考えられる⁶⁾。

3.3 外部環境による硫酸腐食劣化形態の違い

国内外の各種規準類⁴⁾では酸による腐食環境では水セメント比の小さい密実であるコンクリートほど耐久性に優れると示されているが、前節で述べた水セメント比とコンクリートの侵食の関係を元に考えると、図 11 のように外部環境によって腐食劣化形態が違い、それにより水セメント比の影響も異なってくるものと考えられる。溶液中では反応で生じた二水石膏が膨張圧によって容易に剥落し、水セメント比が小さいほど侵食速度も大きくなり、侵食深さは直線的に増加する。これに対し、酸性土壌中では腐食反応で生じた二水石膏は土壌により剥落が抑制され、コンクリート表面に残存することになる。そのため、外部からの硫酸の浸透を抑制することになり、この程度は残存する二水石膏の量に比例する。したがって、水セメント比が小さく、セメント量が多いコンクリートではより硫酸の浸透を抑制し、硫酸による腐食速度は小さくなるものと考えられる。この時、硫酸による腐食の進

行は外部からの硫酸浸透に依存することから、コンクリートの腐食深さは直線的には増加せず、二水石膏の反応生成量すなわち浸透を抑制する程度が大きくなるほど腐食速度は経時的に小さくなっていくものと考えられる。⁷⁾

5. ま と め

本研究では硫酸腐食環境におけるコンクリート構造物の劣化予測手法の確立に向け、コンクリートの侵食劣化に着目し実験的検討を行った。その結果、以下に示す知見が得られた。

- (1)コンクリートを硫酸溶液に浸漬した場合、本実験で顕著な侵食劣化がみられた pH 0.5 ~ 1.0, W/C = 40 ~ 70 (%) の範囲では、水セメント比が小さいほど侵食速度は大きくなる。これは硫酸とセメント水和物の反応における体積膨張と水セメント比に依存する細孔空隙量との関係で説明できるものと考えられる。
- (2)コンクリートの侵食速度は硫酸溶液中の水素イオン濃度に比例する。
- (3)コンクリートの硫酸腐食劣化に対する水セメント比の影響は、溶液中と土壌中では異なる可能性がある。

今後は、さらに広範囲な水セメント比での確認実験や骨材量の影響など、コンクリートの侵食に与える配合の影響について詳しく調べるつもりである。また今回ほとんど劣化がみられなかった pH 3.0 程度の硫酸環境での長期的なコンクリート侵食メカニズムについても調べる必要がある。さらに硫酸とセメント水和物の反応による膨張およびセメント硬化体の空隙と硫酸侵食の関係について検証していきたいと考えている。

(2000年7月10日受理)

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」—耐久性照査型一、土木学会、2000。
- 2) 厳しい腐食性地下埋設コンクリート構造物の耐久性に関する設計ガイドライン、九州橋梁・構造工学研究会、pp. 93-164, 1995。
- 3) 水上国男：コンクリート構造物の耐久性シリーズ「化学的腐食」、技報堂出版、1996。
- 4) 厳しい腐食性地下埋設コンクリート構造物の耐久性に関する設計ガイドライン、九州橋梁・構造工学研究会、pp. 72-92, 1995。
- 5) 野中資博ほか：硫酸腐食を受けたモルタルの生成物分析、農業土木論文集、第 161 号、pp. 25-30, 1992。
- 6) 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、コンクリート工学論文集、Vol. 22, No. 2, 2000。
- 7) 原田志津男ほか：硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの暴露 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。

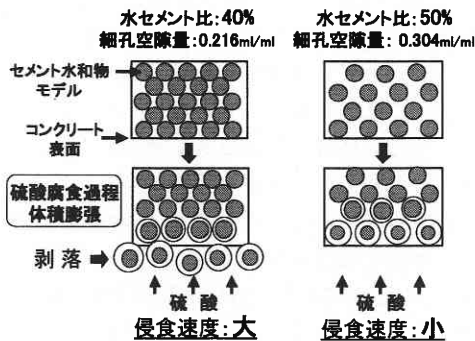


図 10 水セメント比が侵食に与える影響

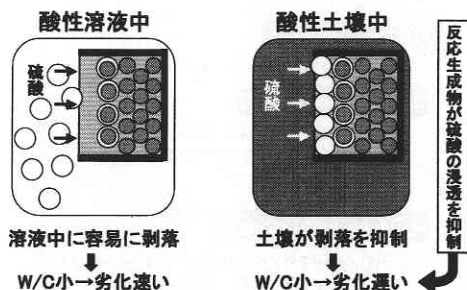


図 11 外部環境による劣化の違い