

令和 3 年 4 月 30 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01511

研究課題名(和文) 硫酸劣化を受けるコンクリートの実用的な劣化進行予測手法の構築

研究課題名(英文) Development of a practical prediction method for concrete deterioration caused by sulfuric acid attack

研究代表者

河合 研至 (Kawai, Kenji)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授

研究者番号：90224716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：コンクリートが硫酸と接触して劣化を生じるとき、コンクリート中に含まれるセメント硬化体成分のカルシウムシリケート水和物の組成の相違により(具体的にはCaO/SiO<sub>2</sub>比の相違により)、劣化の程度が異なることを明らかとした。さらに、硬化体と硫酸との反応によって生成される二水石膏が、一部は硬化体中に充填され、一部は硬化体を膨張させることに寄与することをモデル化することによって、劣化進行に伴い、コンクリートが膨張、剥落を繰り返す現象を再現できることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コンクリートの硫酸劣化は、下水道関連施設等において顕在化している。これらの施設を維持管理していくにあたり、コンクリートの劣化進行を正確に予測することは、適切な補修時期を設定する根拠となるものであり、施設の維持管理コストを最小限に抑えることに大きく貢献する。本研究の成果は、コンクリートの硫酸劣化の進行予測を行う上で有用な情報を提供するもので学術的意義があり、劣化進行の適切な予測は構造物の長期使用、延命化に資するものであり、社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：When concrete comes into contact with sulfuric acid and deteriorates, it is found that the degree of deterioration differs due to the difference in the composition of calcium silicate hydrate (specifically, due to the difference in CaO/SiO<sub>2</sub> ratio of calcium silicate hydrate), which is a component of cement hydrates in concrete. It is also confirmed that the phenomenon of repeated expansion and spalling of concrete during its sulfuric acid deterioration can be reproduced by modeling the contribution of gypsum produced by the reaction between cement hydrates and sulfuric acid to filling-in of pores in concrete and expansion of concrete.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：コンクリート 硫酸劣化 劣化進行予測

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

下水道関連施設に代表されるコンクリートの硫酸劣化では、劣化の進行は時間の平方根に比例する(いわゆる $\sqrt{t}$ 則となる)ことが、以前から指摘されてきた。一方、 $\text{pH}=0.5\sim 1.0$ といった著しく酸の濃度が高い厳しい硫酸環境では、劣化の進行は時間に比例する(いわゆる $t$ 則となる)ことが明らかとされている。これに対して実構造物では、現実には $\sqrt{t}$ 則と $t$ 則の中間程度の速さで劣化が進行する 경우가多く、近似的には $t^d$ ( $d$ は $0.5 < d < 1$ )で表される曲線に近い劣化進行となる。現行の土木学会コンクリート標準示方書[維持管理編]においては、点検結果に基づく化学的侵食の劣化予測式として、コンクリートの侵食深さについて、上述の $\sqrt{t}$ に比例する式、 $t$ に比例する式、 $t^d$ ( $d$ は $0.5 < d < 1$ )に比例する式を併記し、場合によって使い分けることを推奨しているが、実構造物における劣化現象をメカニズム的に説明して劣化予測式を定式化するに至っていない。

### 2. 研究の目的

本研究は、硫酸の作用による劣化生成物がコンクリート表面に固着していれば $\sqrt{t}$ 則に従って侵食が進行するところを、下水の飛沫や流れの作用を受けることにより劣化生成物が剥がれ、 $t$ 則に近づく侵食へ移行することから、劣化に及ぼす流れの作用の影響に対して理論的メカニズムを構築し、近似的に用いる $t^d$ ( $d$ は $0.5 < d < 1$ )に理論的根拠を与えることを目的とするものである。

### 3. 研究の方法

研究内容は、(1) 硫酸の作用によりコンクリート表面に固着した劣化生成物が剥がれるメカニズムを明らかとするための実験的検討、(2) セメント硬化体と硫酸との反応における劣化生成物が硬化体の空隙を充填した硬化体を膨張させ剥離を生じさせる過程をモデル化する解析的検討に大別される。以下に、それぞれの研究内容について概説する。

(1) 実験的検討では、硫酸の作用によってコンクリートが膨張を来し、その後剥離に至る変化を把握する必要性から、特にコンクリートが硫酸と接触する初期段階での挙動に着目した実験を実施した。

硫酸との反応に伴う水和物からの溶出成分に関する検討：研究用ポルトランドセメント、試薬合成したエーライト、ならびに試薬合成したアルミン酸三カルシウムと二水石膏をモル比1:2/3で混合した粉体のそれぞれについて、脱イオン水を用いて水粉体比0.50で練り混ぜ28日間水とさせたのち、硬化体を微粉砕して0.1mol/L硫酸溶液との攪拌試験を行った。また、研究用ポルトランドセメントと脱イオン水を水セメント比0.55で練り混ぜ28日間養生を行った硬化体(寸法30mm×30mm×5mm)についても、0.1mol/L硫酸溶液への浸漬試験を行った。これらの攪拌試験、浸漬試験における溶出成分をICPにより分析した。

C/S比が異なるC-S-Hと硫酸との反応性：C/S比が0.97, 1.11, 1.40のC-S-Hを合成し、攪拌試験により硫酸との反応性の相違を検討した。C/S=0.97, 1.11のC-S-Hは、水酸化カルシウム、二酸化けい素を出発原料として水熱反応により合成した。C/S=1.40のC-S-Hは、実験室での合成が困難であったため、セメント会社に合成を依頼した。合成C-S-H 0.9gを $\text{pH}=1$ の硫酸溶液100mLで攪拌し、溶液の $\text{pH}$ の経時変化を測定した。

C-S-HのC/S比が硫酸浸漬した供試体の長さ変化に及ぼす影響：水結合材比0.55、結合材として普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末を使用し、高炉スラグ微粉末の置換率0%、20%、40%のペースト供試体を作製した。供試体寸法は30mm×30mm×10mmである。打設後、材齢1日まで20℃で密封し、その後材齢28日まで20℃、40℃、60℃の各温度下で封緘養生した。この供試体を20℃の環境下で濃度5%の硫酸溶液200mLに浸漬し長さ変化を経時的に測定した。

(2) 解析的検討では、既往の研究成果に基づき、セメント硬化体中の水和生成物、未水和化合物と硫酸との反応について、いずれも一次反応として反応速度係数を設定し、反応前後における体積変化から膨張量を算出した。ただし、劣化生成物(主として二水石膏)は、セメント硬化体の膨張を引き起こすとともに細孔の充填にも寄与する。従来は、体積膨張と細孔充填のそれぞれへの寄与率を細孔の充填割合に対して線形に変化するものと仮定していたが、この仮定を見直して検討することとした。また、細孔の充填に伴う細孔溶液中の各種イオンの拡散係数の変化は、Garboczi and Bentzの式を参照して考慮した。

### 4. 研究成果

(1) 実験的検討より得られた成果を以下に概説する。

硫酸との反応に伴う水和物からの溶出成分に関する検討：攪拌試験の結果より、セメント水和物からはけい素とアルミニウムの溶出が、合成エーライト水和物からはけい素の顕著な溶出が、合成アルミン酸三カルシウムと二水石膏の水和物ではアルミニウムの顕著な溶出が認められた。しかし、浸漬試験においてはアルミニウムの溶出のみが顕著となり、けい素の溶出はほとんど認められなかった。このことから、微粉砕した粉末と有姿の硬化体では、硫酸と接触した場合の溶出挙動が異なることが明らかとなり、有姿の硬化体の場合の細孔構造あるいは細孔溶液組成が、溶出挙動に強く関係していることが示唆された。

C/S 比が異なる C-S-H と硫酸との反応性：図 1 に、C/S=0.97, 1.11, 1.40 の C-S-H と pH=1 の硫酸溶液を攪拌したときの、溶液 pH の経時変化を示す。いずれの C/S 比の C-S-H においても、初期の反応速度はほぼ等しいものの、最終的に収束する pH が異なり、C-S-H の C/S 比によって酸の消費量が異なることが示された。C/S 比が高いほど、C-S-H の酸との反応性は高いと言える。ここで、既往研究<sup>(1)</sup>を参考にして、C/S=0.97, 1.11, 1.40 の C-S-H の化学組成をそれぞれ  $C_{0.97}SH_{1.76}$ ,  $C_{1.11}SH_{1.87}$ ,  $C_{1.40}SH_{2.11}$  と仮定すると、同質量当たり

では、C/S=1.11, 1.40 の C-S-H の酸の消費量が C/S=0.97 の C-S-H のそれぞれ 1.11 倍、1.26 倍、同モル当たりでは、C/S=1.11, 1.40 の C-S-H の酸の消費量が C/S=0.97 の C-S-H のそれぞれ 1.19 倍、1.52 倍となる。ただし、上記の計算は C-S-H が硫酸との反応により分解し、二水石膏とシリカゲルに変化したとした場合であり、高 C/S 比の C-S-H が硫酸との反応により低 C/S 比の C-S-H に変化することは考慮していない。反応後の最終的な形態は、反応後の pH にも依存する可能性があることから、今後さらに検討が必要である。

C-S-H の C/S 比が硫酸浸漬した供試体の長さ変化に及ぼす影響：図 2 に、硫酸浸漬前の供試体中の C-S-H の C/S 比と硫酸溶液浸漬 6 週における供試体の長さ変化との関係を示す。供試体中の C-S-H の C/S 比は、以下のようにして算出した。硫酸浸漬前の供試体につ

いて、XRD/リートベルト法ならびに熱分析により、供試体中の水和物量、未反応クリンカー鉱物量、未反応高炉スラグ微粉末量を定量し、水和したクリンカー鉱物量ならびに水和した高炉スラグ微粉末量から  $Al_2O_3$  量、 $Fe_2O_3$  量の物質収支により C-A-H 量、C-F-H 量を算出し、さらに CaO 量、 $SiO_2$  量の物質収支から C-S-H の CaO 量、 $SiO_2$  量を算出し C/S 比を求めた。求まった C/S 比は、高炉スラグ微粉末無置換の 20 養生、40 養生、60 養生の供試体がそれぞれ、1.65, 1.51, 1.49、高炉スラグ微粉末 20% 置換の 20 養生、40 養生、60 養生の供試体がそれぞれ、1.36, 1.32, 1.38、高炉スラグ微粉末 40% 置換の 20 養生、40 養生、60 養生の供試体がそれぞれ、1.30, 1.26, 1.25 である。図から明らかとなっており、濃度 5% の硫酸溶液浸漬 6 週の時点では、C-S-H の C/S 比が 1.5 を上回る供試体で剥落あるいは崩壊が認められ、C/S 比が 1.5 より低い供試体では膨張を生じるにとどまっている。このことから、硫酸浸漬に伴い供試体中の  $Ca(OH)_2$  がまず反応して二水石膏を生成し、空隙充填に寄与するとともに供試体の膨張を生じさせ、 $Ca(OH)_2$  の消費に伴って C-S-H と硫酸との反応が生じやすくなるが、先の<sup>(1)</sup>で示したとおり、C-S-H の C/S 比が高いほど硫酸との反応性が高くなることから、C/S 比が 1.5 を上回る供試体で劣化の進行が卓越したものと考えられる。ただし、供試体中の  $Ca(OH)_2$  と C-S-H の共存下における硫酸と両者の反応の関連性についてはまだ検討に至らず、今後さらに詳細に検討する必要がある。

(2) 解析的検討では、セメント硬化体と硫酸との反応によって生成された二水石膏が、空隙充填と体積膨張に寄与する割合について、硬化体内の空隙周辺で生成する二水石膏は空隙充填に寄与し、それ以外は膨張に寄与するものと仮定し、また、二水石膏が充填できる細孔は全細孔ではなく、下限に閾値があるものと仮定した。この結果、従来の解析と比較して、硬化体が膨張、剥離を繰り返す現象は、より明確に表現できるものとなったものの、硬化体中の骨材容積の相違により実験結果と一致する程度が異なり、遷移帯に対するモデル化の必要性が示唆された。

#### < 引用文献 >

(1) 須田裕哉, 田中洋介, 佐伯竜彦, C-S-H の組成と物理的性質に関する基礎的研究, 土木学会論文集 E, Vol. 66, No. 4, 2010, 528-544

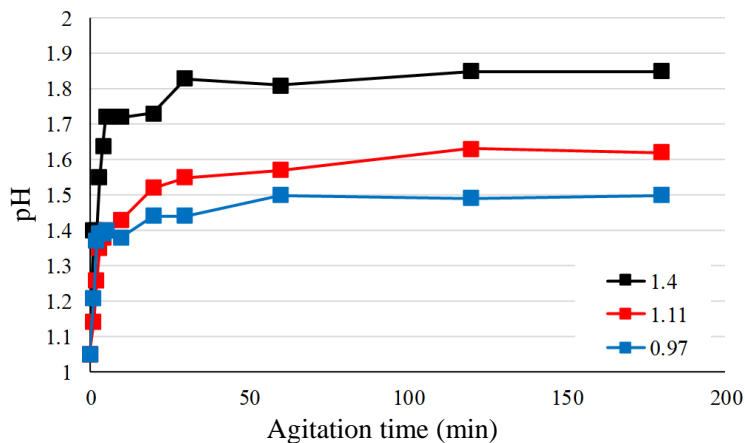


図 1 C/S 比の異なる C-S-H と硫酸溶液との攪拌による pH の経時変化

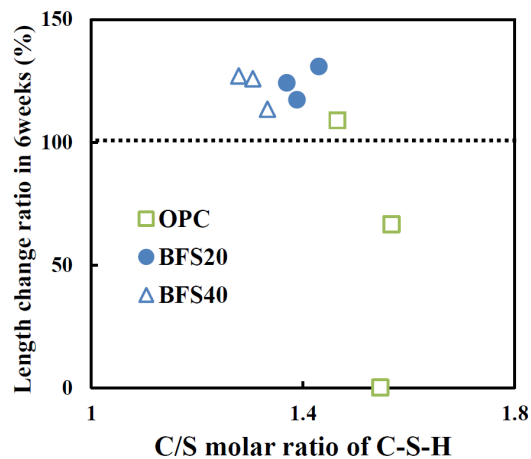


図 2 C-S-H の C/S 比と供試体長さ変化の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 新見 龍男, 加藤 弘義, 河合 研至	4. 巻 41
2. 論文標題 C3A-二水石膏水和物と硫酸の反応性に関する基礎的検討	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 503-508
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 内海 健太郎, 新見 龍男, 小川 由布子, 河合 研至	4. 巻 41
2. 論文標題 硫酸浸漬初期におけるセメント硬化体の化学的性状の変化	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 539-544
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 内海 健太郎, 新見 龍男, 鐘尾 圭惣, 小川 由布子, 河合 研至
2. 発表標題 硫酸によるセメントペーストの初期膨張挙動に関する検討
3. 学会等名 第71回土木学会中国支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新見 龍男, 内海 健太郎, 加藤 弘義, 河合 研至
2. 発表標題 硫酸浸漬初期におけるエーライト水和物の性状変化に関する検討
3. 学会等名 土木学会第74回年次学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 内海 健太郎, 新見 龍男, 小川 由布子, 河合 研至
2. 発表標題 硫酸浸漬初期におけるC3A-gypsum水和物の性状変化に関する検討
3. 学会等名 土木学会第74回年次学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tatsuo Shinmi, Kentaro Utsumi, Hiroyoshi Kato, Kenji Kawai
2. 発表標題 Changes in characteristics of alite hydrate and C3A gypsum hydrate at early stages of sulfuric acid immersion
3. 学会等名 Sixth International Conference on Construction Materials
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関