

化学的手法を用いたコンクリート構造物の耐久性診断事例

齋藤 裕司 喜田 大三

Application of Chemical Methods for Diagnosing Durability of Concrete Structures

Hiroshi Saito Daizo Kita

Abstract

This paper deals with examples of application of chemical methods for diagnosing durability of a concrete structure. Various investigations are made according to deterioration phenomena (carbonation of concrete, corrosion of reinforcing bar, formation of cracks, reduction in strength, occurrence of deflection, erosion of concrete surface, etc.). Chemical methods are used for these investigations, and especially, are useful for investigating carbonation of concrete, corrosion of reinforcing steel, and erosion of concrete surface by chemical attack. The problems dealt with in this paper are (1) erosion of sewage storage tank by H_2S generation from sewage, (2) corrosion of reinforcing bar by electro-plating solution containing a large amount of Cl^- ions which penetrate into the concrete, and (3) penetration of salt into the concrete after immersion in sea water for approximately thirty years.

概 要

この報告は化学的手法を用いたコンクリート構造物の耐久性診断事例を述べている。構造物の耐久性診断では、各種の劣化現象（コンクリートの中酸化、鉄筋の腐食、ひびわれ、漏水、強度劣化、大たわみ、表面劣化など）に応じた調査が行なわれる。化学的手法はこれらの調査に利用されるが、特に中酸化、鉄筋の腐食、および化学的侵食による表面劣化には必要不可欠なものである。この報告で取り扱った調査事例は、(1) 汚水から発生した硫化水素によって侵食された汚泥濃縮槽の劣化診断、(2) 塩素を多量に含んだメッキ液の浸透による鉄筋の腐食、(3) 約30年間海水と接していたコンクリート中への塩分の浸透状況、などである。

1. 某下水処理場の汚泥濃縮槽の劣化診断と対策

1.1. まえがき

某下水処理場の RC 造汚泥濃縮槽は竣工から13年を経過し、現在、汚水面より上部の側壁コンクリート表面が全面的に劣化している。劣化の状況は粗骨材が露出し、モルタル部分は白色を呈し、非常にせい弱化している。

ここでは、適切な補修を行なうために、コンクリートの劣化程度の判定とその原因の推定を行なった。

1.2. 試料の採取と調整

1.2.1. コンクリートコアの採取と分析用試料の選定

(1) コンクリートコアの採取

コンクリートの強度試験と劣化状況調査のため、表面

の劣化が顕在化している汚水面より上部位置および劣化が顕在化していない汚水面より下部位置の側壁からそれぞれ3箇所ずつ、径10 cm、長さ約20 cmのコアを採取した。

(2) 分析用試料の選定と調整

コアの目視調査の結果、劣化範囲とその原因推定のための分析用に劣化程度が大きいと判断される側壁上部から採取したコア(No. 6)と劣化していないと推察される側壁下部から採取したコア(No. 5)を選定した。そして、各コアから3～4箇所部分を分析用試料としてとり出した。各試料のNo.と採取位置を図-1に示す。

分析用試料はできる限り骨材分は除去しながら、メノウ乳鉢で200 μm 以下に微粉碎し、X線回折、熱分析に供した。

1.2.2. 汚水の採取と調整 貯留槽内の汚水と汚泥を採取し、ろ紙 (No. 4) で浮遊物をろ過した後、水質分析に供した。

1.3. 調査項目と方法

この劣化診断では、調査の目的に応じて、図-2 に示すような調査項目と方法を選定した。以下に各調査法を簡単に説明しておく。

1.3.1. 中性化深さ 採取したコアの割裂面に、1% のフェノールフタレン溶液を噴霧し、淡赤色を呈する部分までの表面からの距離を測定した。

1.3.2. コアの強度 JISA 1107 (コンクリートからのコアと梁の切り取り方法および強度試験方法) に基づいて行なった。

1.3.3. コンクリート中の鉱物組成 コンクリート中のセメント水和物や反応生成物の種類を明らかにするため、X線回折と熱分析を行なった。

X線回折は結晶性の物質の種類を解明するのに非常に有効な手法で、しばしば利用されている。この方法は一定波長のX線を物質に照射すると、その物質の結晶構造に応じた特有の回折パターンが得られ、それを解析することによって、物質の種類や含有量が判定できる。

熱分析は物質を加熱していくと、その物質に特有の熱変化量が得られ、それを解析することによって物質の種類と含有量が判定できる。熱変化量の検出には各種の手法があるが、ここでは下記の二つを採用した。

(1) TG (熱重量測定: Thermogravimetry)

加熱によって、ある種の物質は脱水・分解するので、その際の重量減少量を測定する。

(2) DSC (示差走査熱量測定: Differential Scanning Calorimetry)

加熱によっておこる物質の脱水・分解あるいは相変化には熱の吸収 (または放出) を伴うので、その際の熱量を測定する。

1.3.4. 汚水の水質 コンクリートを侵食する成分²⁾ (pH, SO₄²⁻, NH₄⁺, Mg²⁺) と1.5. で後述するように、侵食の主要原因と推定された硫化水素 (H₂S) の発生源となる硫黄量と有機物量を工業用水試験法 (JIS K0102) によって測定した。

1.4. 調査結果

1.4.1. 中性化深さ 汚水面より上部から採取したコアでは中性化深さは10~30 mm で、白色に変質している部分と一致していた。一方、汚水面より下部から採取したコアでは1 mm 以下で、ほとんど中性化していなかった。

1.4.2. コアの強度 コアの強度は200~300 kgf/cm² と十分な強度を有していると判定された。

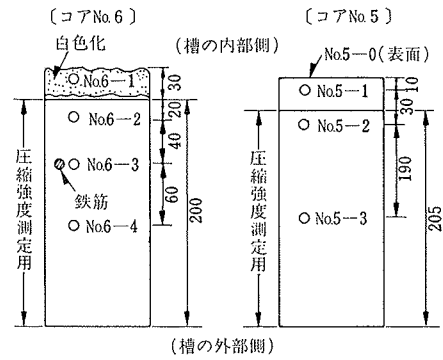


図-1 分析用試料の採取位置

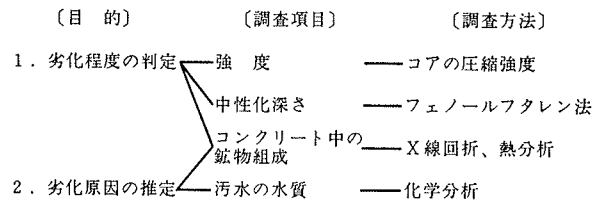


図-2 調査項目と方法

1.4.3. コンクリート中の鉱物組成 X線回折および熱分析の結果を解析して判明したコンクリート中の鉱物組成を表-1 に示す。また、この鉱物組成から各試料は侵食部、中性化部および健全部に分類されたので、その結果も同表に併記した。なお、各試料のX線回折図を図-3 に、熱分析図を図-4 にそれぞれ示しておく。

以下に、侵食部、中性化部および健全部のX線回折ならびに熱分析の結果をそれぞれ代表例で説明しておく。

(1) 健全部 (例: 試料 No. 6-2)

X線回折図では 2θ で 18.1° および 34° の位置に明確な回折線が認められ、これは代表的なセメント水和物の一つである水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) である。その他の回折線は骨材に由来する石英と長石を示している。

つぎに、熱分析図では、460°C の位置に明確な吸熱ピーク (DSC 曲線)、および重量減少 (TG 曲線) が認められ、これは Ca(OH)₂ → CaO + H₂O↑ の脱水反応を示している。

(2) 侵食部 (例: 試料 No. 6-1)

X線回折図では、2θ で 11.5°, 20.7° および 29.1° の位置に明確な回折線が認められ、これは硫酸カルシウム (CaSO₄・2H₂O) である。一方、健全部で検出された Ca(OH)₂ は全く認められない。

つぎに、熱分析図では、130~140°C の位置に大きな吸熱ピークと重量減少が認められ、これは CaSO₄・2H₂O → CaSO₄・1/2H₂O → CaSO₄ の脱水反応を示している。一方、460°C 位置のピークは認められない。

(3) 中性化部 (例: 試料 No. 5-0)

X線回折図では、2θ で 29.4° の位置に明確な回折線が

認められ、これは炭酸カルシウム (CaCO₃) であり、Ca(OH)₂ や CaSO₄・2H₂O は認められない。

つぎに、熱分析図では、常温から 600℃ の範囲で顕著な熱変化は認められない。

1.4.4. 汚水の水質 分析結果を表-2 に示す。表示のように、コンクリートを侵食する成分 (pH, SO₄²⁻, NH₄⁺, Mg²⁺) の濃度は試料によって異なるが、NH₄⁺ を除いていずれも DIN (ドイツ工業規格) 4030 に規定されている“弱い侵食性を示す”判定規準以下である。つぎに、NH₄⁺ の濃度は高いが pH が中性のため NH₃ ガスに変化しないのでコンクリートを侵食しないと判断される。従って、汚水ならびに汚泥そのものはコンクリートを侵食しないと判定される。

しかし、コンクリートに有害な硫化水素 (H₂S) の発生源となり得る硫黄と有機物はそれぞれ 20~160 [mg/l] 180~620 [mg/l] 含まれている。

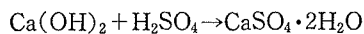
1.5. 調査結果の検討

1.5.1. 劣化 (侵食) 範囲 表-1 から明らかなように、汚水面より上部の側壁では、その表面に白色の硫酸カルシウムを生成し、非常にぜい弱化し、その部分は劣化していると判定される。しかし、その部分より内側は健全である。劣化した深さはコアによって異なるが、最大で約 30 mm であった。

つぎに、汚水面下に位置する側壁では、ごく表層が中性化しているものの、劣化していないと判定された。

1.5.2. 劣化原因の推定 1.4. に前述の侵食部の鉱物組成および汚水の水質分析結果に基づくと、劣化原因は以下のように推定された。

汚水内部において、微生物の働きによって硫黄の一部が硫化水素 (H₂S) に変化する。H₂S の発生は独特の臭気によって現場でも確認されている。この H₂S は汚水面より上部において、空気中の酸素 (O₂) と反応し、硫酸を生成する (H₂S + 2O₂ → H₂SO₄)。この硫酸が下記の反応式で例示するように、セメント水和物を硫酸カルシウムに変え、コンクリートを侵食していく。



上記のように、侵食には酸素が不可欠であり、その供給が充分に行なわれる汚水上面では侵食が発生し、汚水面下では酸素の供給が不十分のため侵食は発生しない。

1.6. 補修対策

1.5. で前述の劣化範囲および劣化原因を考慮し、以下の補修を行なうこととした。

(1) 劣化部分の処置; 劣化部はすべてはつり、豆砂利普通コンクリートで断面修復する。

(2) 耐食ライニング; 上記の処置後、エポキシまたはポリエステル樹脂による積層ライニングを行なう。

試料	採取位置	No*	検出された物質					判定
			水酸化カルシウム	硫酸カルシウム	炭酸カルシウム	石英	長石	
側壁	上部	6-1		●		○	○	侵食
	上部	6-2	●			○	○	健全
	(天端から)	6-3	●			○	○	健全
	-0.6m)	6-4	●			○	○	健全
側壁	下部	5-0			○	○	○	中性化
	下部	5-1	●		○	○	○	一部中性化
	(底版から)	5-2	●			○	○	健全
	+1.5m)	5-3	●			○	○	健全

○: X線回折によって検出されたもの (○は少量)

●: 熱分析によって検出されたもの

*: 図-1 参照

表-1 コンクリート中の鉱物組成

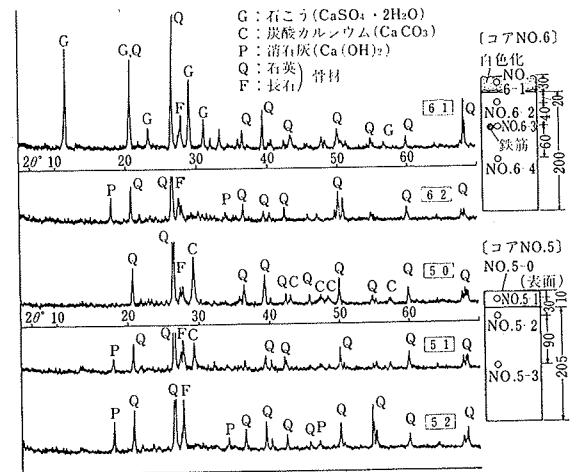


図-3 X線回折図

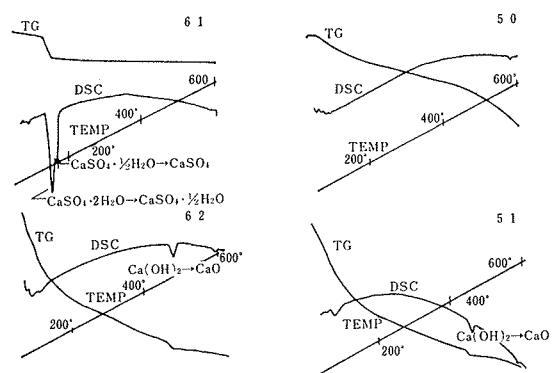


図-4 熱分析図

項目	pH	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	S (mg/l)	COD _{Mn} (mg/l)
汚水	7.4	380	170	120	160	180
汚泥	7.5	不検出	330	70	29	390
侵食性の* 判定基準	6.5~5.5	200~600	15~30	100~300	—	—

*DIN 4030による

表-2 水質分析結果

2. 某メッキ工場建家の鉄筋腐食原因の推定

2.1. まえがき

某メッキ工場は竣工後13年を経過し、缶詰用鋼板としてのスズメッキが行なわれている。メッキ槽は1FLに設置されているが、その直下のIBLの壁および梁のかぶりコンクリートの一部に浮きやはく落を生じ、露出した鉄筋は腐食していた。図-5に壁面の劣化状況を例示しておく。この補修に先立って、劣化原因の調査、補修範囲を決めるための劣化程度とその範囲の調査、ならびに両調査結果に基づいて補修材料の選定実験を行ない、最適な補修法を提案した。ここでは劣化原因の調査結果を報告する。

2.2. 試料の採取と調整

梁および壁において、劣化が顕在化している箇所および未だ顕在化していない箇所のかぶりコンクリートをはつり、それぞれから、表面部分および鉄筋位置の部分に分取し、そのモルタル部分を150 μ m以下に微粉砕して分析に供した。

2.3. 調査項目と方法

- (1) 中性化深さ; フェノールフタレン法
- (2) 塩分含有量; 化学分析によって、Cl⁻, CaO, および不溶残分(Insol)を測定し、それぞれから塩分(NaCl量に換算)セメント量ならびに細骨材量を算出した。

2.4. 調査結果と検討

中性化深さと塩分含有量の調査結果を表-3に示す。中性化深さは梁と壁とで異なるが、10~17mmといずれも鉄筋位置までは達していない。従って、中性化が鉄筋腐食の原因とは言えない。

一方、塩分含有量(細骨材量に対する割合で表示)はいずれの部位でも表面部では1.9~2.5%と非常に高い。

また、腐食した鉄筋が露出している部分の鉄筋位置では0.8~1.4%と、鉄筋が腐食しやすいといわれている基準値(0.1%)の8~14倍高い値を示している。従って、鉄筋腐食の主原因は高濃度の塩分によると判定した。この塩分の由来は言うまでもなくメッキ液で、当工場ではメッキ槽からこぼれたメッキ液の洗浄水が床のすきまから梁および壁に流れ出たものと推定される。

なお、図-5に示したように壁の上部の劣化が目立っているが、この理由はこの位置に打ち継ぎ部があり、その部分からのメッキ液の浸透が多かったためと推定される。また、健全部における塩分含有量もすでに0.1%に達しており、鉄筋は腐食しやすい環境にあると判断される。

3. 某発電所における冷却用水路の塩分浸透状況

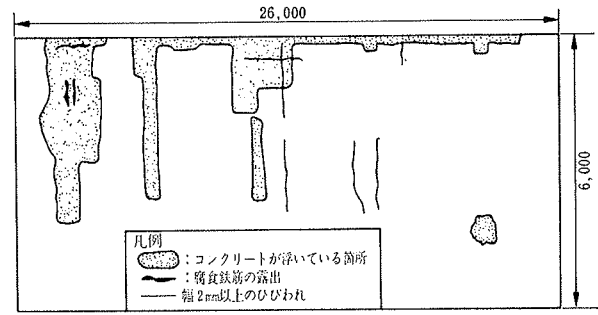


図-5 劣化の状況

部位	中性化深さ (mm)	かぶり厚さ (mm)	塩分含有量*1 (%)	鉄筋の 腐食程度*2	備考
梁	17	80	2.5 0.8	III	かぶりコンクリートがはく落し、鉄筋が露出
壁-1	12	50	2.0 1.4	III	同上
壁-2	9	50	1.9 0.1	II	劣化症状なし

*1 上段: 表面~2cmまで、下段: 鉄筋位置

*2 腐食程度II;部分的に浮きさびがあるが、小面積の斑点状である
" III;鉄筋の全周または全長にわたって浮きさびが生じている

表-3 調査結果

3.1. まえがき

某発電所のタービン冷却用水には海水が使用され、その取水および放水のための水路はRC造で、竣工後28年経過している。今回、常時、海水に接していたこの構造物の耐久性診断に伴って、塩分の浸透状況を調査したので、その結果を報告する。

3.2. 試料の採取と調整

潮の干満に応じて、海水への浸漬が繰り返される3箇所からコアを採取した。各コアは表面から2cmごとに乾式切断し、それぞれ分析に供した。

3.3. 調査項目と方法

- (1) 塩分含有量; 化学分析法による。
- (2) コンクリート中の鉱物組成; X線回折法による。

3.4. 調査結果と検討

3.4.1. 塩分の浸透状況 各コアについての塩分浸透状況を図-6に示す。図示したように、各試料ともセメント量に対する塩分含有率は海水に接する位置で高く、内部位置ほど減少する傾向が明確に認められる。その際、塩分含有率および浸透範囲は試料によって異なり、表面位置での塩分含有率は試料④で約9%、試料③で約5%、試料⑥で約2%、浸透範囲は④、③両試料で約10cm、⑥試料で約5cmと判定される。約10cmという浸透範囲は類似の調査結果⁹⁾ともほぼ一致した値である。

上記のように、試料によって塩分含有率と浸透範囲が異なる結果が得られた。この主原因の一つにはコンクリ

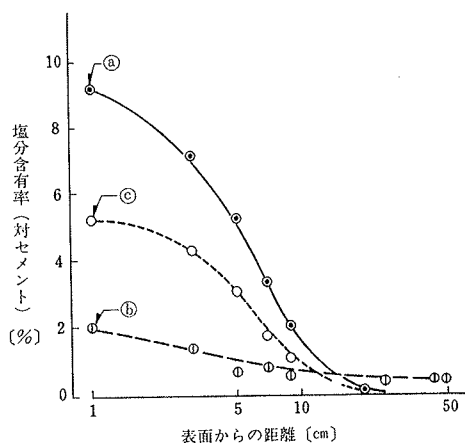


図-6 塩分浸透状況

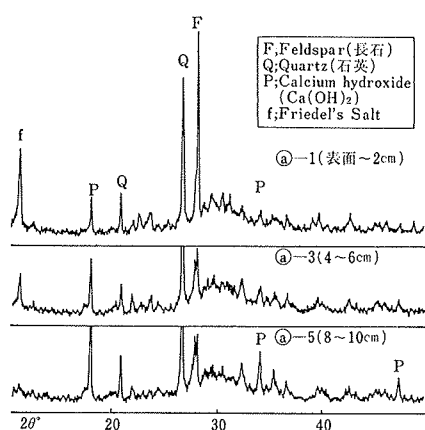


図-7 X線回折図



写真-1 電子顕微鏡写真

ートのミクロな組織の差異が考えられ、この面からの検討を実施する予定である。なお、この構造物のかぶり厚さは15~18cmであり、まだ、鉄筋は腐食する環境にはないと判定される。

3.4.2. コンクリート中での塩分の存在形態 塩分含有率が大きかった試料①のX線回折図を図-7に示す。図示したように、表面から6cmまでの範囲のコンクリート中にはフリーデル氏塩 ($3\text{CaO} \cdot (\text{AlFe})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) の明確な回折線が認められ、浸透した塩分の一部は結晶の形で存在することがわかる。このフリーデル氏塩は①、③両試料では認められたが、塩分含有量が少なかった⑤試料では認められなかった。また、参考までに、フリーデル氏塩と思われる電子顕微鏡写真を写真-1に示しておく。

4. あとがき

主として、化学的手法を用いたコンクリート構造物の耐久性診断事例を紹介した。耐久性の診断では、構造物の劣化が顕在化し、その補修のための調査と考えられがちであるが、調査結果、特に原因の調査結果には、今後の耐久性向上のための対策を暗示することが非常に多く含まれている。今後共、耐久性診断を行ない、その結果を耐久性向上に役立てていく所存である。

謝 辞

この報告にまとめた各調査において、当技術研究所土木第三研究室の青木 茂、竹田宣典両研究員、ならびに化学研究室の守屋正裕、住野正博両研究員に協力していただいた。厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 喜田, 他: RC 造建築物の劣化診断マニュアル, 社内資料, (1986)
- 2) 土質工学会編: 土質工学における化学の基礎と応用, 土質工学ライブラリー15, (1978)
- 3) セメント協会: 海水中の塩素成分はコンクリートにどの程度浸透するか, セメント・コンクリート, No. 433, (1983), pp. 9~15