

論文 硫酸によるコンクリートの劣化に関する実験的研究

山地 伸弥*1・河合 研至*2・新見 龍男*3

要旨：硫酸によるコンクリート劣化は硬化体中のセメント水和物との激しい反応によって、脆弱物質を生成するため、下水道施設などのような流れを有する環境に暴露されたコンクリート構造物の劣化を予測する場合流れの影響を考慮する必要があると考えられるが、現在の劣化予測ではその影響は考慮されていない。本研究では、流水と静水両方の環境に供試体を浸せきさせる事で、流れがコンクリートの侵食に及ぼす影響を検討した。その結果、浸せきに用いる硫酸濃度によっては、流れが脆弱物質を除去する事でセメント硬化体の腐食を促進させる事が認められた。

キーワード：流水, 硫酸濃度, 硫酸イオン, 二水石膏, 膨張

1. はじめに

硫酸は温泉地や下水道関連施設などに存在し、セメント水和物と激しく反応しコンクリート構造物を劣化させる。コンクリートはそれ自体が必ずしも化学的に安定な材料ではなく、暴露された環境によってはコンクリート構造物に致命的な劣化を及ぼす。このようなコンクリートの化学的腐食は古くからの問題でありながら、未だ酸によるコンクリートの劣化予測手法は確立に至っておらず、2001年に制定されたコンクリート標準示方書¹⁾においても劣化予測手法は提示されていない。

硫酸によるコンクリートの劣化予測の研究としてモルタルの浸せき試験は幾つか行われてきたが、実際に劣化を受ける構造物はほとんどコンクリート構造物であり、また、コンクリートを用いた浸せき試験は研究例が少ない。

また、下水道管などの管内には下水が流れているため、硫酸により発生する腐食生成物である脆弱物質を流し落とす恐れがあり、それを考慮する必要がある。

本研究では、モルタルおよびコンクリートの供試体を作製しそれぞれ硫酸溶液による浸せき

試験を行った。環境的要因として硫酸濃度、流れの有無、材料的要因としてコンクリートの水セメント比、混和材置換の有無を取り上げこれらの相違からコンクリートの硫酸劣化のメカニズムを把握することを目的として、実験的に検討を行った。

2. 実験概要

2.1 供試体の作製

セメントには普通ポルトランドセメント及び

表-1 使用材料

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)
	エコセメント 比重 3.17 比表面積 4240(cm ² /g)
混和材	フライアッシュ (JIS II種) 比重 2.30 比表面積 4160(cm ² /g)
	高炉スラグ微粉末 (JIS A 6206) 比重 2.91 比表面積 6220(cm ² /g)
粗骨材	シリカフューム 比重 2.20 比表面積 200000(cm ² /g)
	茨城県岩瀬産砕石 最大寸法 20mm 表乾比重 2.65 粗粒率 6.52 吸水率 0.74%実積率 61.2%
細骨材	静岡県小笠産陸砂 表乾比重 2.61 粗粒率 2.82 吸水率 1.44%

*1 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム専攻 (正会員)

*2 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム専攻助教授 工博 (正会員)

*3 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム専攻 (非会員)

表-2 コンクリートの配合要因及び圧縮強度

配合名	結合材	置換率 (質量%)	W/B	圧縮強度－ 材齢 [N/mm ²]
NC35	NC のみ	—	0.35	65.5(28 日)
NC50		—	0.50	43.5(28 日)
NC65		—	0.65	32.6(28 日)
EC35	EC のみ	—	0.35	72.8(56 日)
EC50		—	0.50	45.2(56 日)
EC65		—	0.65	—
BS30-50	NC+BS	30	0.50	43.5(42 日)
BS30-65		30	0.65	36.3(42 日)
SF15-35	NC+SF	15	0.35	62.4(14 日)
FA30-50	NC+FA	30	0.50	43.1(91 日)
FA30-65		30	0.65	33.7(417 日)
FA45-50		45	0.50	41.2(188 日)
FA60-50		65	0.50	35.6(396 日)

※SF：シリカフェーム，BS：高炉スラグ微粉末

FA：フライアッシュ，EC：エコセメント

混和材はセメント質量に対し内割で置換

エコセメントを使用した。また、表-1 の材料を用い表-2 に示す配合に従い、φ150×300mm のコンクリート円柱供試体とその配合から粗骨材のみを除いた配合で 40×40×160mm のモルタル角柱供試体を作製した。円柱供試体は上下端面を、角柱供試体は長さ方向の側面を耐酸性エポキシ樹脂によりコーティングし硫酸による侵食が1次元となるようにした。

なお、供試体の養生期間は圧縮強度が同一 W/C の NC 供試体（材齢 28 日）とほぼ等しくなるまでとした。これは、圧縮強度が等しければ細孔量も等しいと仮定する事により、結合材の種類による水和進行の程度の相違の影響を排除するためである。圧縮強度の結果を併せて表-2 に示す。

2. 2 実験概要

(1) 浸せき環境

コンクリート供試体を用いた浸せき試験においては溶液温度を 20℃一定に保ち、硫酸濃度を 2.0mol/l (pH0.7)，1.0mol/l (pH0.1)，0.1mol/l (pH0.7) とし、モルタル供試体を用いた浸せき試験においては硫酸濃度を pH1.0 (約 0.09mol/l)，pH2.0 (約 0.06mol/l) とした。本研究では下水道のような流水環境における腐食の進行を把握する事を目的としている。下水道管の劣化を模

擬的に再現するため、ポンプを用いて流水状態を再現した。ポンプの吐出量は水槽内の硫酸溶液量 200l に対し 3.0l/min とした。また、硫酸濃度を一定に保つため、一定期間ごとに硫酸を追加した。このとき、硫酸濃度の測定には pH メーターを用い、pH の値を同一とすることで硫酸濃度が一定であるとみなした。

(2) 侵食深さ

硫酸との反応により初期表面から剥落、欠損した深さを「侵食深さ」と定義した。腐食生成物が供試体表面に残存している場合は、これを供試体の一部とみなし計測する。浸せき開始後 1 週間毎に侵食深さを測定した。

(3) 供試体内部の硫酸イオン含有量

所定期間の硫酸劣化後、供試体の深さ方向への硫酸イオン含有量を測定した。オイルカッターを用いて供試体表面から 5mm ずつ分析試料

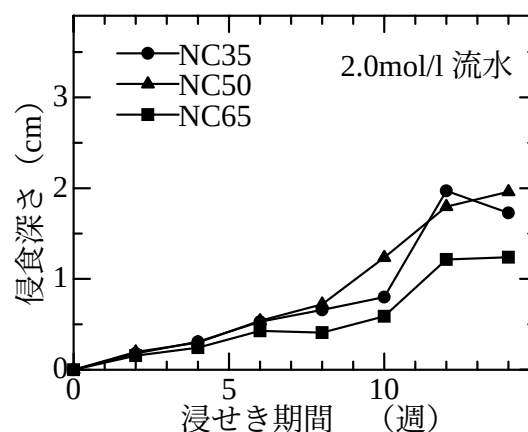


図-1 水セメント比と侵食深さの関係 (2.0mol/l)

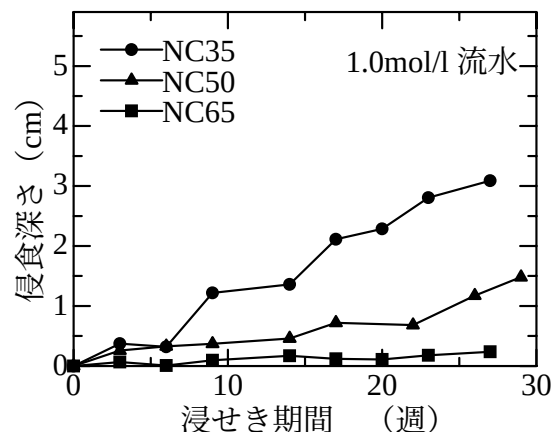


図-2 水セメント比と侵食深さの関係 (1.0mol/l 流水)

を採取した。試料を 2N 硝酸溶液に溶解させ、酸溶性の硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフにより測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 侵食深さ

(1) 水セメント比が侵食に及ぼす影響

水セメント比が異なり、普通ポルトランドセメントのみを使用して作製した供試体（以下、NC）の侵食深さの測定結果を図-1 及び図-2 に示す。

いずれの硫酸溶液に浸せきした場合でも、水セメント比の小さい配合の方が侵食深さが大きいことがわかる。また、水セメント比の大小に関わらず直線的に侵食深さは増加していった。これらの結果は静水状態の硫酸溶液中にセメント硬化体を暴露した蔵重らの研究結果²⁾と同様であり、流水と静水を比較した時に、程度は異なるがその腐食過程において大きな相違は無いと考えられる。つまり、静水に浸せきした蔵重らの研究結果と同様、セメント水和物である水酸化カルシウムが硫酸と反応し二水石膏を生成するため、コンクリート内の空隙中で固体体積の増加が発生するし、コンクリート内部で膨張を伴い、劣化が進行すると考えられる。そのため、空隙量の少ない低水セメント比の供試体の方が侵食の程度が大きくなったと考えられる。

また、水セメント比が異なると、単位体積あたりのセメント量も異なってくる（表-3）。水酸化カルシウム量が多いほど生成する二水石膏の量も多くなり、硫酸との反応後の体積増加量も大きくなると考えられることからセメント量が多いほど、すなわち、水セメント比が小さいほ

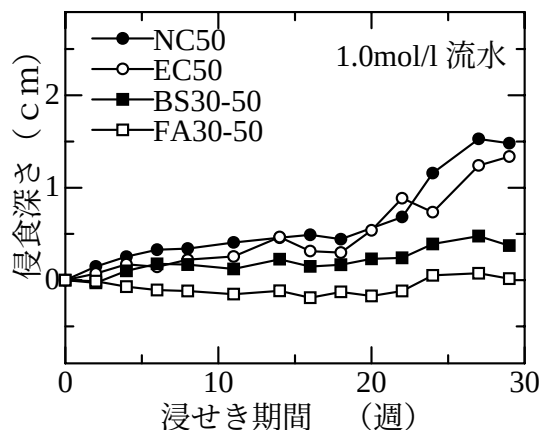


図-3 混和材が侵食深さに及ぼす影響

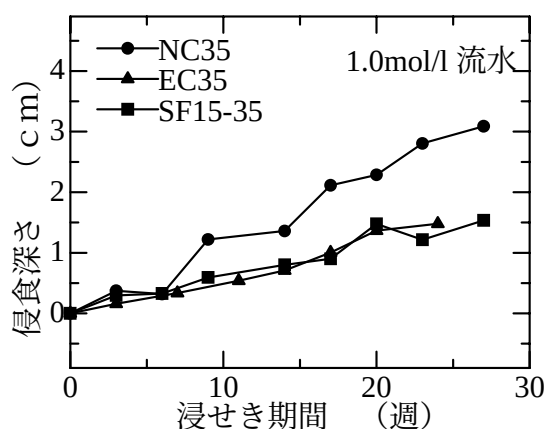


図-4 混和材が侵食深さに及ぼす影響

ど侵食の程度が大きいと考えられる。

いずれの理由から、水セメント比の小さい配合の方が硫酸による劣化の抵抗性に関しては不利であると推察できる。

これらの結果は蔵重らが行った過去の研究結果²⁾と一致している。

(2) 混和材が侵食に及ぼす影響

セメントを混和材で質量置換した場合における侵食深さの測定結果を、比較として同水セメント比における NC 供試体の侵食深さの測定結果を併せて図-3、図-4 に示す。

表-3 作製したコンクリート供試体の配合

	W (kg/m ³)	C (kg/m ³)	結合材 (kg/m ³)	s / a (%)	Slump (cm)	Air (%)
NC35	169.5	484.3	—	48.60	13.0	3.8
NC50		339.0	—		10.2	4.0
NC65		260.8	—		8.7	4.3
EC35		484.3	—		6.7	5.0
EC50		339.0	—		13.4	4.9
BS30-50		237.3	101.7		16.0	4.9
FA30-50		237.3	101.7		15.0	4.1
SF15-35		411.7	72.6		15.0	4.0

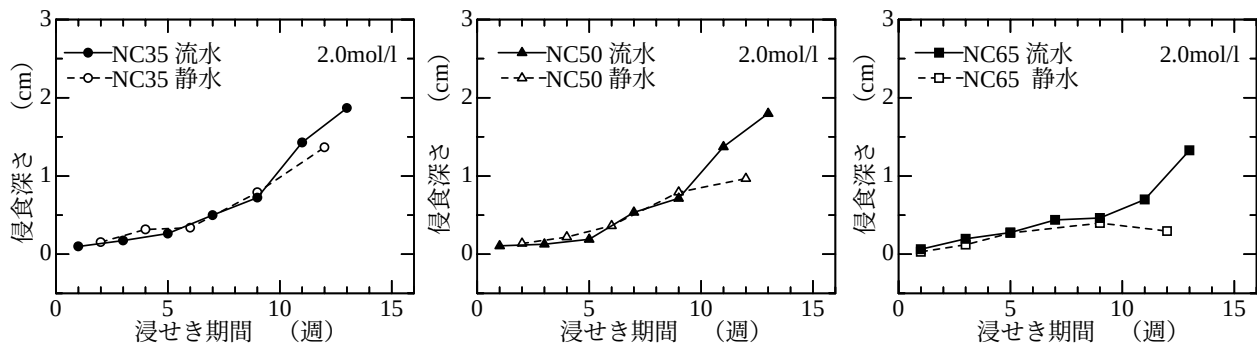


図-5 流水と静水による侵食深さの比較

普通ポルトランドセメントを高炉スラグ微粉末、フライアッシュで置換した供試体では、共に NC 供試体よりも侵食の程度は小さかった。

硫酸によるコンクリートの劣化の原因は、硫酸と水酸化カルシウムの反応によるものであり、混和材を置換することでセメント量が減少し、生成される水酸化カルシウム量が少なくなると考えられるため、BS および FA 供試体の方が侵食の程度が小さかったと推察される。また、フライアッシュは、ポゾラン反応の過程で水酸化カルシウムを消費することから、硫酸との反応に用いられる水酸化カルシウムが減少し、最も侵食の程度が小さかったと考えられる。

一方、シリカフュームで置換した供試体においても NC 供試体より侵食の程度が小さいことが確認された。シリカフュームもまたポゾラン活性を有することからフライアッシュと同様、NC 供試体よりも、硫酸と反応する水酸化カルシウム量が消費されることで、侵食の程度が小さくなったと考えられる。

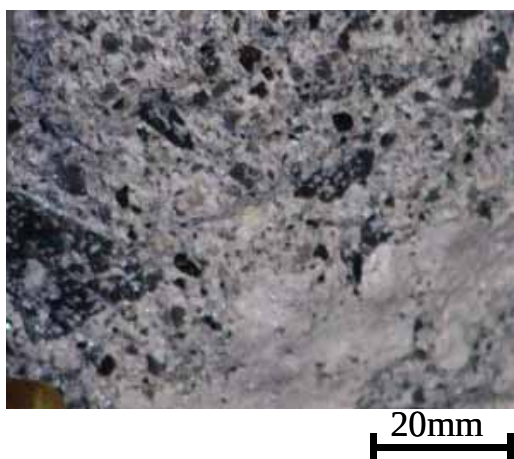


図-6 静水に浸せきした NC65 供試体表面に見られる腐食生成物

セメント硬化体中の水酸化カルシウム量を減少させることにより硫酸に対する抵抗性が向上することは既知のことではあるが、流水作用を付加した場合においても同様な傾向となることを明らかとすることができた。したがって、コンクリート中の水酸化カルシウム量がコンクリートの劣化を引き起こす体積増加と密接に関係があり、硫酸によるコンクリートの劣化を決定する要因の1つとなると考えられる。

(3) 流水が侵食に及ぼす影響

図-5 に流水と静水による侵食深さの相違を示す。NC35 ではその差が顕著には表れなかったものの、NC50、NC65 においては浸せき開始当初にはその違いは見られなかったが浸せき期間が進むにつれ、流水に浸せきした供試体の方が静水に浸せきしたもののよりも侵食深さが大きくなっていることがわかる。

静水に浸せきした NC 50、NC65 では図-6 の写真のように、腐食生成物が剥落しないまま供試体表面に付着しているのが確認された。このように、腐食生成物が除去される事無く残存する事によって、硫酸の内部への浸透が妨げられ、供試体内部でのセメント水和物との反応が遅延されたものと考えられる。一方、流水に浸せきしたものは、このような物質の存在は確認できなかった。これは、流水が供試体表層部に生じた腐食生成物を除去したためと考えられる。そのため、常に供試体表面には健全な層が露出し、常に供試体表層でセメント水和物と硫酸との反応を生じながら腐食が進行していったと考えられる。NC35 においては静水に浸せきした供試

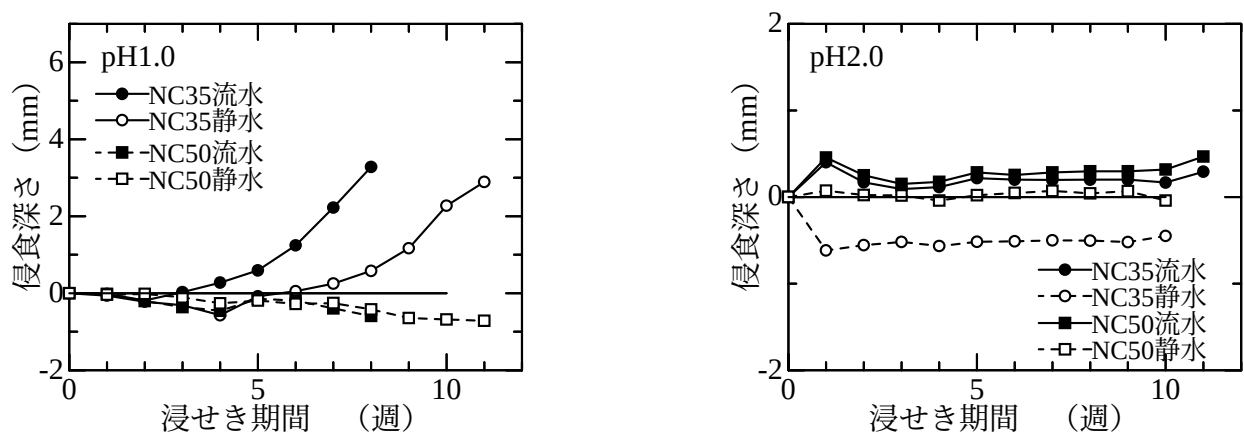


図-7 流水と静水のモルタルの侵食深さの比較

体においてこのような現象が確認されなかったが、これは、NC35 はその配合において最もセメント量が多く、硬化体中のセメント水和物量も多いため、供試体表層部における硫酸との反応が活発であるため、固体体積増加による膨張が他よりも大きくなり、腐食生成物が剥落したものと考えられる。そのため、NC35 においては、流水と静水による侵食深さの違いが表れなかったものと考えられる。

(4) モルタル供試体を用いた侵食深さ試験

コンクリート供試体と同様、モルタル供試体をそれぞれ流水、静水に浸せきし、侵食深さを計測した(図-7)。pH1.0 の硫酸溶液に浸せきした NC35 の侵食深さを見ると、流水では2週目で、静水では4週目で膨張から侵食に転じている事がわかる。

流水に浸せきした場合、浸せき開始後、静水に浸せきした供試体と同様、供試体表層において硫酸イオンが浸透し、劣化反応を生じ腐食生成物である脆弱物質を生成するが、流水による

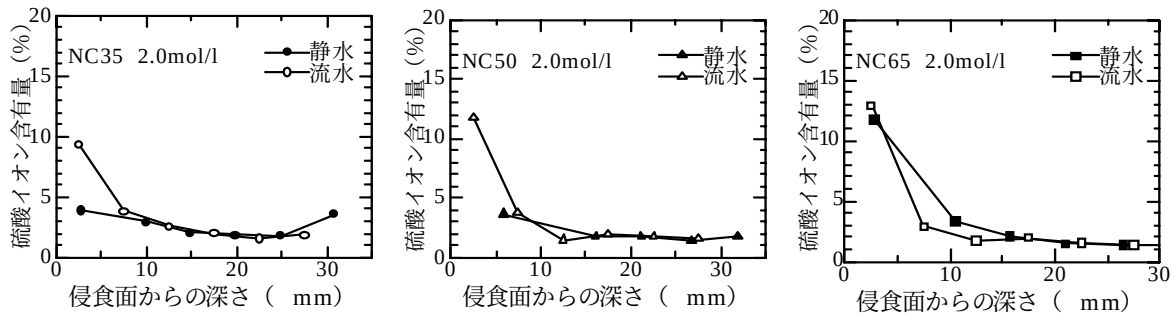


図-8 流水が及ぼす硫酸イオン含有量の影響(浸せき期間28日)

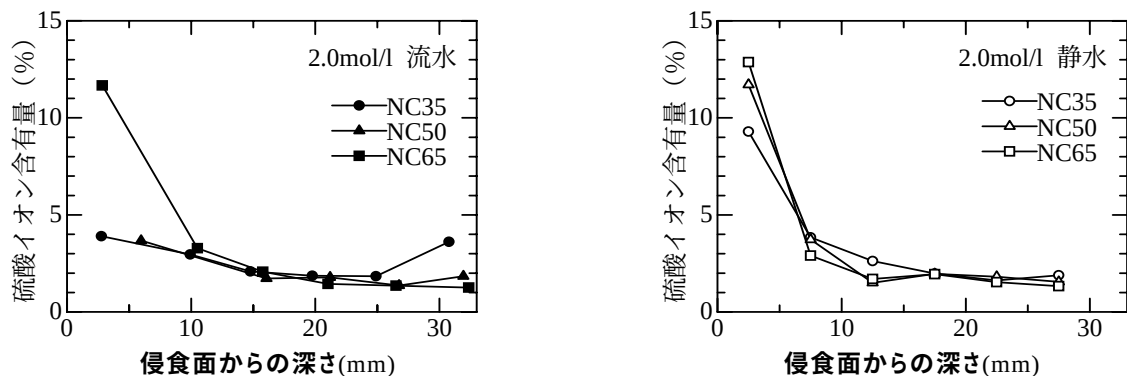


図-9 水セメント比の違いによる硫酸イオン含有量比較(浸せき期間28日)

力学的要因により、静水に浸せきしたものよりも小さな腐食程度において供試体表面に付着している脆弱物質が除去されたためと考えられる。

一方、静水においては、その後、4 週まで膨張しているが、4 週目で侵食に転じた。どちらの場合においても、その後、再び膨張するといった現象は確認できなかった。

pH1.0 の硫酸溶液に浸せきした NC50 の侵食深さ試験の結果を見てみると浸せき期間 9 週まで侵食深さの挙動が酷似しているが、9 週目において流水に浸せきした供試体は急激に侵食した。これは、NC50 は NC35 と比較し空隙量が多いため、NC35 よりも硫酸イオンが内部まで浸透するため、硫酸とセメント水和物との反応によって生じる固体体積増加に起因し膨張圧の発生を引き起こす、硫酸とセメント水和物が反応を生じている層が大きい事を意味している。

pH2.0 の硫酸溶液に浸せきしたモルタル供試体の侵食深さ試験においては、浸せき期間 12 週の時点においては、NC35、NC50 どちらの場合においても、その結果に大きな差は見られなかった。

3. 2 硫酸イオン含有量

(1) 流水の影響

流水および静水の硫酸溶液に浸せきさせ促進劣化させたコンクリート供試体（浸せき期間 28 日）の硫酸イオン含有量を図-8 に示す。

同一の硫酸濃度および同一配合供試体を用い、流水と静水それぞれに浸せきした供試体の硫酸イオン含有量を比較し、その影響を検討した場合、どちらの場合も表層部では濃度が高く、少し内部に入ると硫酸イオンの濃度がほぼ一定となる結果が得られた。

これは、流水、静水に関係なく表層部において、硬化体中のセメント水和物が硫酸イオンと反応することにより二水石膏を生成することで、空隙の一部が充填したため硫酸イオンの内部への浸透が妨げられたためと考えられる。また、その濃度も同程度であり流水と静水による違いは見られなかった。

(2) 水セメント比の影響

流水、静水どちらの場合においても、水セメント比の違いによる硫酸イオン含有量の違いに大きな差は見られない。通常、水セメント比の大きい方が、空隙量が増加するため、内部へ浸透しやすいと考えられる。しかし、本実験で用いたような高濃度の硫酸溶液に浸せきした場合、濃度差によって生じる拡散現象での硫酸イオンの浸透よりも、供試体表層付近におけるセメント水和物との反応が早いため、硫酸の浸透が遅延されるものと考えられる。

4. 結論

本研究は硫酸濃度、流れの有無、コンクリートの水セメント比、混和材置換の有無を取り上げこれらの相違からコンクリートの硫酸劣化のメカニズムを把握することを目的として、実験的に検討を行った。本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) コンクリートの侵食は、硫酸の濃度、流れの有無に関わらず、水セメント比が小さいほうが侵食深さが大きくなる。
- (2) シリカフューム、フライアッシュ、高炉スラグなどの混和材をセメントに対し質量置換した場合、強度がほぼ等しくなる材齢と比較すると、侵食が低減される。
- (3) モルタル供試体、コンクリート供試体とも、流水環境の硫酸溶液に浸せきした供試体の侵食は、浸せきに用いる硫酸溶液の濃度によっては、供試体表層の腐食生成物である脆弱物質を除去し、侵食の速度を増加させる。

参考文献

- 1) コンクリート標準示方書〔維持管理編〕, 土木学会, 2001
- 2) 蔵重勲, 魚本健人: 硫酸によるコンクリートの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