

論文 セメント硬化体の硫酸による劣化に硫酸濃度が与える影響についての研究

寺林 明日美^{*1}・納口 恭太郎^{*1}・皆川 浩^{*2}・久田 真^{*3}

要旨：本研究では、硫酸濃度によってセメント硬化体の劣化形態が変化する点に着目し、既往の研究例が少ない、低濃度の硫酸を用いた浸漬実験を行った。供試体は W/C 及び S/C を変化させ、硫酸の濃度及び配合が劣化部の剥落性状に及ぼす影響を実験的に検討した。その結果、低濃度硫酸では、供試体表面での反応および膨張よりも、供試体内部への硫酸浸透の影響が卓越して劣化が生じるために、粗な配合である高 W/C ほど不利となることが分かった。また、低濃度硫酸の場合では、S/C がある程度大きくなると劣化部分の剥落は抑制される結果となり、細骨材による劣化抑制効果があることが示された。

キーワード：化学的侵食、侵食深さ、中性化深さ、硫酸濃度、W/C, S/C

1. はじめに

1.1 背景

コンクリートは優れた土木材料の一つとして構造物建設に多く使用されてきたが、材料や配合によっては、環境外力の作用を受けて耐久性が損なわれるという特徴があり、場合によっては供用開始後数年で劣化してしまうこともある。コンクリートの劣化としては塩害、凍害、中性化およびアルカリ骨材反応などが挙げられ、これらは長年の研究によりそのメカニズムが明らかになりつつある。それに対し、硫酸溶液によるコンクリートの劣化については、日本国内でも数多くの研究がなされてきたものの、未だ体系的な整理は十分になされていない。

また、供用中の多くの下水道施設において硫酸溶液による劣化が顕在化し、維持管理が急務となりつつある今日、予防保全的な恒久対策が望まれている。

1.2 目的

コンクリートの劣化予測体系構築のためには、環境条件および配合条件が劣化に与える影響を明確に解明することが不可欠である。硫酸によるセメント硬化体の劣化は低 W/C であると促

進されるという実験事実が注目されてきた¹⁾が、近年、硫酸濃度によっては必ずしもそうではないという研究報告²⁾が見られるようになった。しかし、実環境で作用する溶液は既往の研究にて検討された硫酸濃度よりも低濃度であることが多いにも関わらず、低濃度硫酸環境下におけるコンクリートの劣化現象について詳細に検討している研究は少ないのが実状である。また、既往の研究において、筆者らは粗骨材を多く含む配合が硫酸の浸透及び劣化部分の剥落に対し有効であることを確認³⁾したが、細骨材量が硫酸劣化に及ぼす影響については未解明なままであった。さらに、骨材とペーストとの境界部に存在する遷移帯は“コンクリートの物質透過性”に多大な影響を及ぼすと言われている⁴⁾⁵⁾が、硫酸による劣化の場合は硫酸の浸透だけではなく供試体表面での剥落の要素も加わるため、その両方に対する骨材の影響を考慮する必要がある。

以上の背景をふまえ、本研究では硫酸濃度が劣化に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。また、S/C が異なる複数のセメント硬化体の浸漬実験を行い、細骨材量が劣化に及ぼす影響についても検討した。

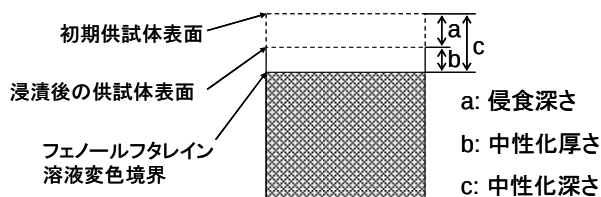
*1 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*2 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻助教 博(工) (正会員)

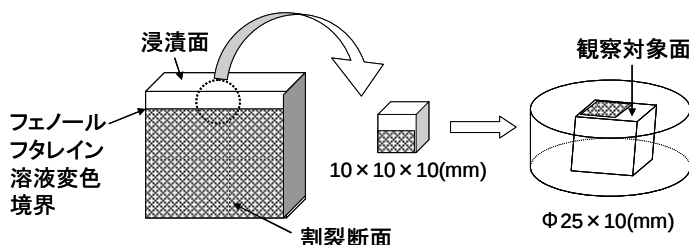
*3 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻准教授 博(工) (正会員)

表－1 ペーストおよびモルタルの配合

W/C	S/C	単位量(kg/m ³)		
		水 W	セメン トC	細骨 材S
0.35	0.0	517	1478	0
	1.0	328	937	937
	2.0	240	686	1372
0.55	0.0	625	1137	0
	0.5	512	930	465
	1.0	433	787	787
	1.5	375	682	1024
	2.0	331	602	1204
	2.5	296	539	1347
	3.0	268	488	1463
0.65	0.0	662	1019	0
	1.0	474	729	729
	2.0	369	567	1135
	3.0	302	465	1394



図－1 用語の定義



図－2 元素分析用の供試体の作成

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では、ペーストおよびモルタル供試体を用いた。結合材として普通ポルトランドセメント(密度 3.15g/cm³, 比表面積 3290cm²/g), 細骨材として、宮城県大和町鶴巣産の山砂(密度 2.57g/cm³, 吸水率 1.06%)をそれぞれ使用した。

2.2 配合

本研究では、W/C を 0.35, 0.55, 0.65 の 3 水準とした。また、細骨材量を変化させる目的で S/C を最大 7 水準に変化させた。配合を表－1 に示す。なお、配合毎に練混ぜ直後のフロー値を 220±20mm の範囲に収まるようにするため、W/C0.35 で S/C1.0, 2.0 の配合については減水剤(主成分：ナフタリンスルホン酸塩)を用い、また、W/C0.55 および 0.65 で S/C が 0.0～2.0 の各配合では、細骨材量が少ないことによる材料分離を抑制する目的で、高流動コンクリート用増粘剤(メチルセルロース系)を用いた。

2.3 供試体の作製

供試体は、JIS R 5201 に準拠し、寸法 40×40×160mm の角柱供試体を作製した。打設した供試体は、乾燥しないように濡れ簀をかけ、打設後約 5 時間で表面成形を行った後、湿気箱にて約 24 時間初期養生を行い脱型した。脱型した供試体は、20℃一定の水中養生を材齢 28 日まで行った。養生終了後供試体を 4 つに切断し、40×

40×40mm の立方体とした。切断後は打設底面を暴露面とするために、それ以外の 5 面をエポキシ樹脂により封緘した。封緘後、供試体を飽水状態にするために 5 日間水中養生を実施し、その後浸漬実験に供した。これによって、浸漬開始時の乾燥による供試体の吸水作用に起因する作用溶液の浸透効果を回避した。

2.4 浸漬方法

用いた硫酸の濃度は、質量%濃度で 0.1, 0.3, 0.5%とした。浸漬方法は、溶液に侵されない性質のプラスチック容器を用いて、供試体の暴露面を水槽の底面に対して垂直になるように置き、供試体が全て溶液中に浸漬されるように溶液を封入した。一つの容器に設置する供試体全容積と溶液容積の比はおよそ 6～9 とし、浸漬溶液は 2 週間に 1 度全量交換するようにした。浸漬試験の実施環境温度は 20℃とした。

2.5 測定項目

(1) 侵食深さ

侵食深さは、供試体の初期の高さから、浸漬後の供試体の高さを引いたものとし、ダイヤルゲージを用いて測定を行った。侵食深さは、劣化して初期高さよりも低くなる場合を正とし、膨張によって初期高さより大きくなる場合を負とした。

(2) 中性化深さ

侵食深さを測定した後、供試体を暴露面に対

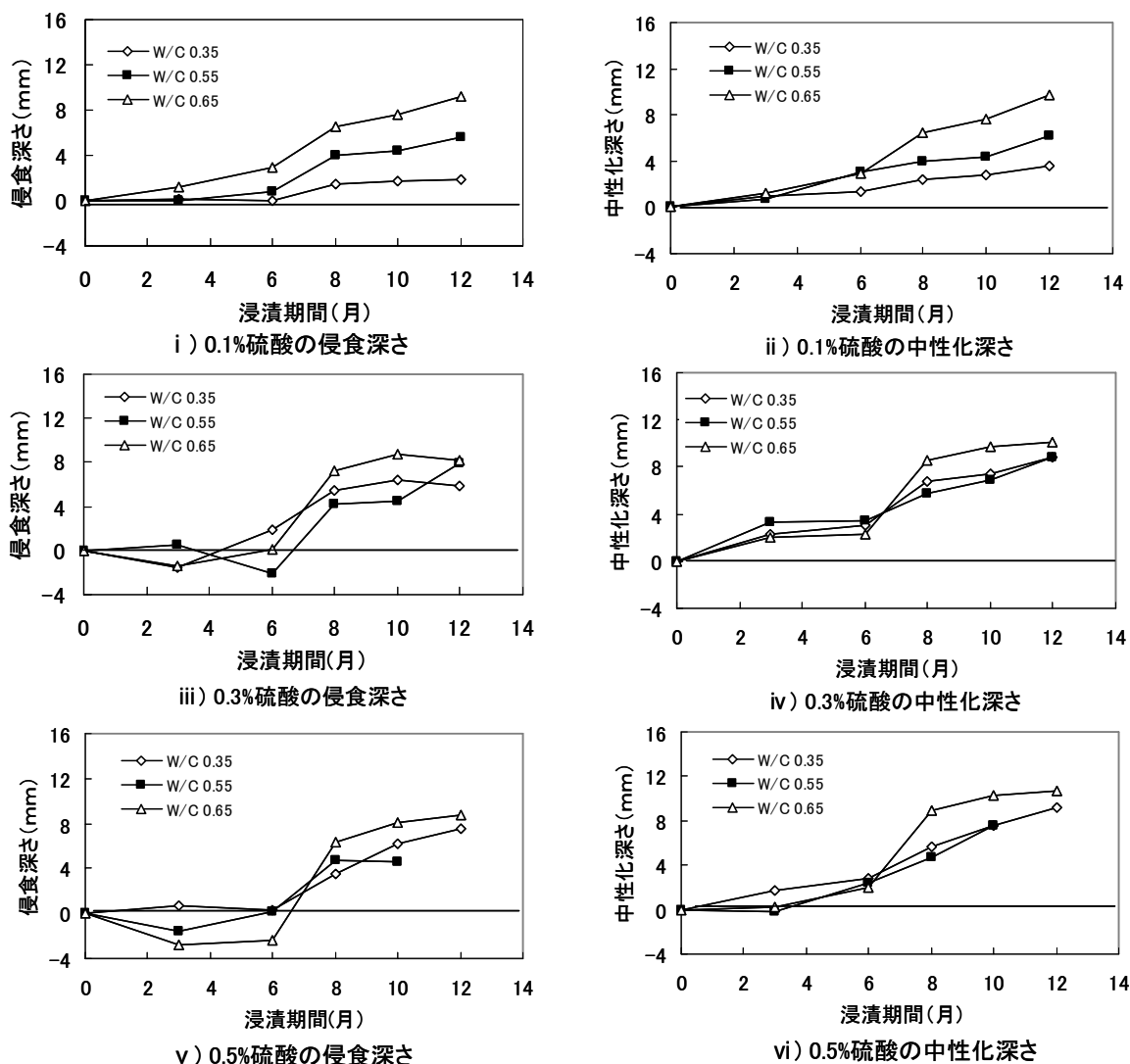


図-3 各硫酸濃度における侵食深さおよび中性化深さの経時変化

して垂直に割裂し、直ちにフェノールフタレイン 1%溶液を噴霧した。フェノールフタレイン 1%溶液によって赤色に呈色しない部分を中性化領域と定義し、その厚さを中性化厚さとして測定した。この厚さと侵食深さを足し合わせたものを中性化深さとした。

(3) 元素分析

中性化深さを測定した後、湿式ダイヤモンドカッタにより中性化領域を中心に切り出し、直径 25mm の樹脂埋め用型枠に試料の観察対象面が型枠底面に接するように設置して、高さ 10mm 程度になるように大気圧条件下で樹脂を流し込んで固めた。脱形後、観察対象面を研磨処理し、この面をエネルギー分散型 X 線分析装置によって元素分析した (図-2)。

3. 実験結果と考察

3.1 硫酸濃度が劣化に及ぼす影響

図-3 に 0.1, 0.3, 0.5%硫酸に浸漬したセメントペーストの侵食深さと中性化深さの経時変化を濃度別に示すとともに、以下に考察を記す。

(1) 侵食深さ

0.1%硫酸では浸漬開始後の膨張量が少なく、早い時期から侵食深さが正の値へ変化し始めていることが分かる。また、その値は高 W/C ほど大きく、W/C による差が明確である。0.3, 0.5%硫酸については、浸漬して 6 ヶ月目までは膨張が生じており、侵食深さは負の値を取っている。6 ヶ月後に侵食深さが正となり断面欠損が生じ始めると、侵食深さは W/C0.65 が最も大きく、W/C0.35 と W/C0.55 は侵食挙動にさほど違いが

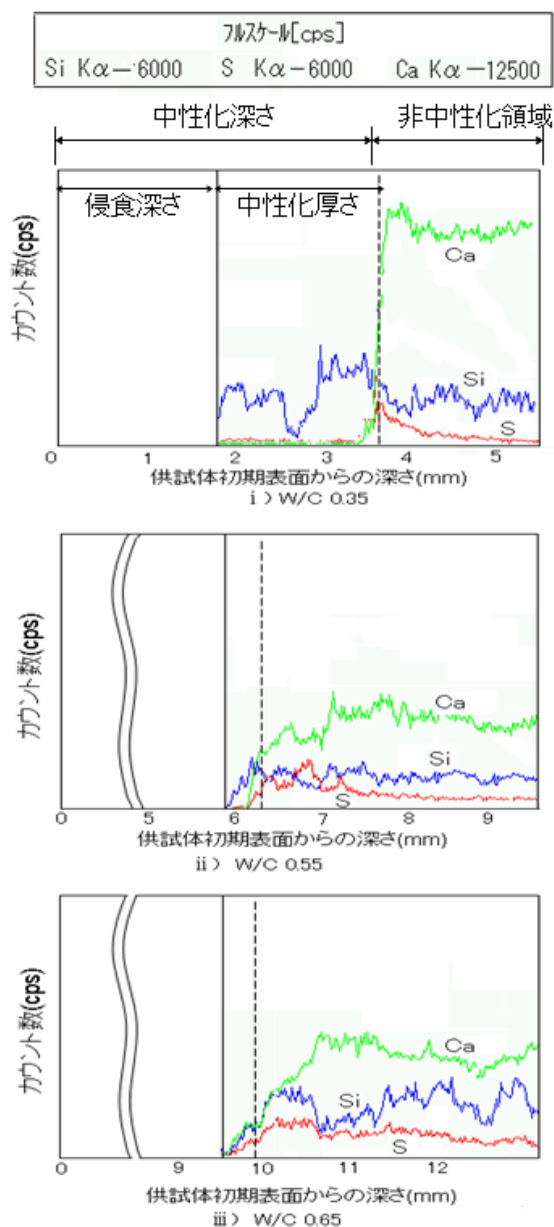


図-4 0.1%硫酸に12ヶ月浸漬したセメントペースト供試体の浸漬面付近の元素分析結果

見られない。また、硫酸濃度が0.1%から0.5%に高くなるにつれ、W/Cによる侵食深さの違いは縮小されていることが確認される。既往の研究では、硫酸溶液が高濃度の場合、低W/Cの配合ほど侵食されると報告されている¹⁾。この既往の研究と本研究で実施した低濃度の硫酸溶液浸漬試験結果より、侵食深さのW/C依存性は硫酸溶液の濃度によって変化すると考えられる。

(2) 中性化深さ

中性化深さは、全ての濃度でW/C0.65が最も大きくなった。また、中性化深さは侵食深さの影響を大きく受けており、侵食深さの正の値へ

の変化が小さい浸漬開始後6ヶ月までは中性化深さの変化も小さく、W/Cによる差も小さい。しかし、6ヶ月以降では、断面欠損に伴って中性化深さも大きく変化し始める傾向を示した。経時変化の形態は、0.1%硫酸ではW/Cによらず直線的であり、0.3%、0.5%硫酸については侵食深さが正の値へと変化する前後で異なっている。これらのことから、侵食深さが負の値または0の値をとる場合と、侵食深さが正の値をとる場合では中性化深さの挙動が異なると考えられる。これは、断面欠損が生じず、硫酸が浸透した場合中性化深さは $\sqrt{t}$ 則に従うが、侵食による断面欠損が卓越した場合は蔵重らの研究⁶⁾と同様、 t 則に従ったためであると予想される。

(3) 硫酸濃度による劣化形態の違い

以上のように、供試体の劣化形態は、0.3%硫酸と0.5%硫酸の挙動が類似しており、それらと0.1%硫酸の挙動に若干の違いが見られる。以下ではそれぞれの濃度における、セメント硬化体の劣化形態について考察する。

一般に、硫酸によるセメント硬化体の膨張は、生成した二水石膏が侵食前のセメント水和物の体積よりも大きいために生じる現象である。高濃度硫酸環境下では、その膨張に起因する圧力により断面欠損が生じるとされている¹⁾。これに対し、3.1(1)で示したように、0.1%硫酸では浸漬開始後に暴露面が膨張しないという結果になった。このため、0.1%程度の低濃度硫酸環境下での断面欠損の要因は二水石膏の膨張圧ではないと考えられる。0.1%硫酸に12ヶ月浸漬したセメントペーストの劣化部分の元素分析の結果を図-4に示す。横軸を初期供試体表面からの深さとし、侵食深さも併せて示す。また、中性化深さを示す破線はフェノールフタレイン溶液を噴霧することで得られた結果である。

W/C0.35では中性化厚さの部分にCaはほとんど残存しておらず、非中性化領域でのCa量と比較して極端に差が生じていること分かる。W/C0.65とW/C0.55では中性化領域でCaが残存しているにもかかわらず、非中性化領域にお

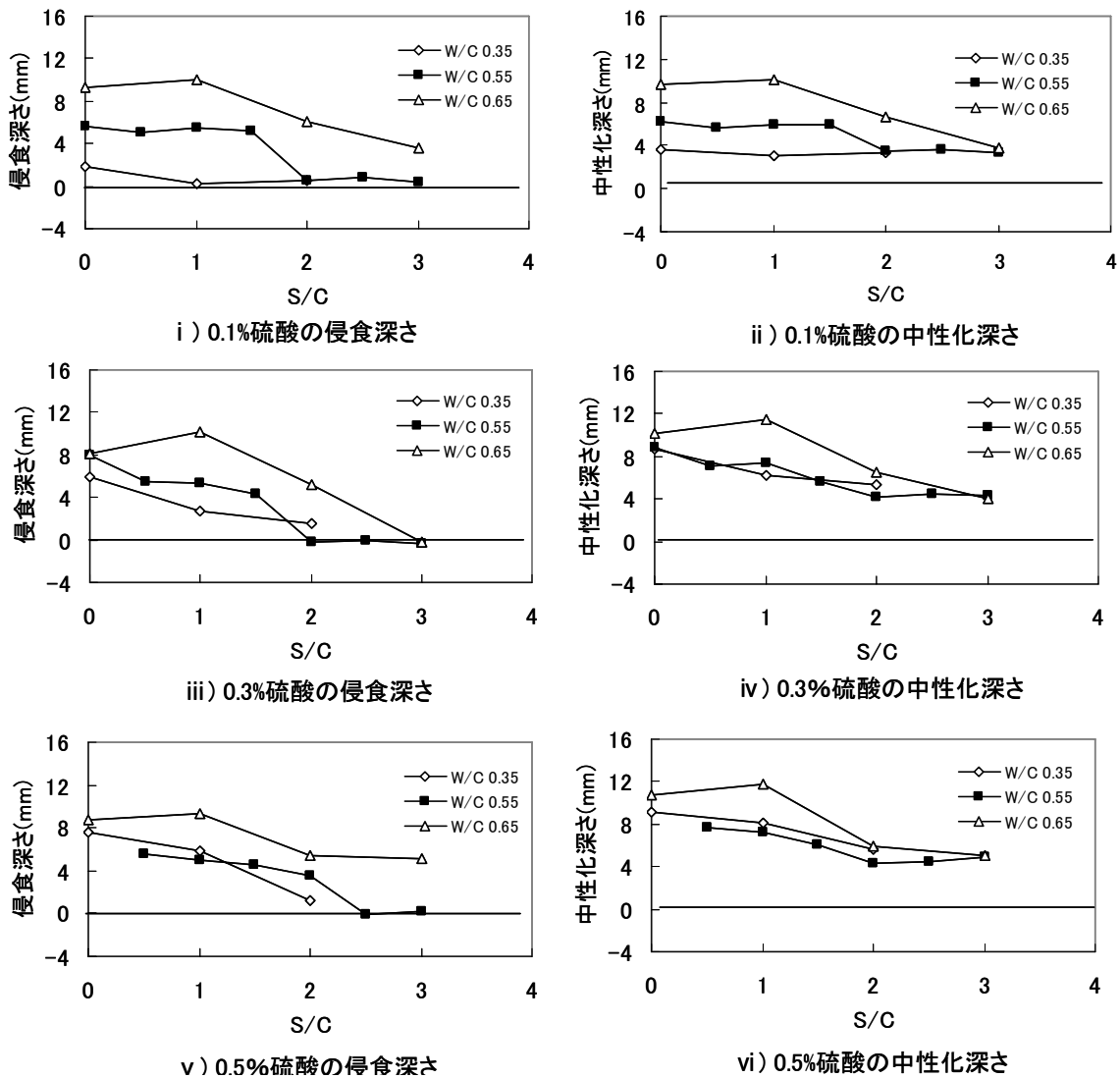


図-5 12ヶ月浸漬後の侵食深さおよび中性化深さと S/C の関係

いて Ca が減少しており, W/C0.35 に比べ緩やかに変化している。一方, Si は W/C0.35 の中性化領域における残存率が高く, 非中性化領域での Si 量とほとんど差異がないことが分かる。W/C0.65 と W/C0.55 では, 非中性化領域での減少は見られないが, 中性化の境界から供試体表面に向かって緩やかに減少していることが分かる。また, S については, 非中性化領域への浸透量が W/C0.35 よりも, W/C0.55, 0.65 の方が大きいことが分かる。

以上をまとめると, 低濃度硫酸環境下では, 低 W/C の配合において Ca の消失が先に起こるものの, Si は消失しにくいいため, 侵食深さが小さくなることが分かった。また, 非中性化領域では硫酸の浸透量も小さく, Ca や Si は消失しないことが分かった。高 W/C では, ペースト中

の Ca や Si が少ないために, 表面付近において消失しやすく, それに伴って順次断面欠損が起こり侵食深さが大きくなったと考えられる。また, 非中性化領域においても硫酸が浸透しており, Ca 量の消失も起こっていることが確認された。このように, 低濃度硫酸環境下では, ペースト中の水和物量によって侵食の形態が異なることが示唆される結果となった。低濃度硫酸環境下では, 硫酸の浸透により分解した水和物が溶出して侵食が進行する劣化形態を取るために, セメント水和物が少ないものほど硫酸溶液抵抗性が低くなると考えられる。

3.2 砂セメント比が劣化に及ぼす影響

図-5 に 0.1%, 0.3% および 0.5% の硫酸に 12 ヶ月間浸漬した供試体の侵食深さおよび中性化深さと W/C の関係を示す。

(1) 侵食深さ

図-5 より、全ての濃度で、S/C によらず W/C0.65 の侵食深さが最も大きくなっていることが分かる。また、W/C0.35 の侵食深さが高濃度になるに従って大きくなり、高濃度ほど W/C 間での相違が小さくなっていることも分かる。さらに、いずれの W/C においても、S/C が大きくなるに従って侵食深さが小さくなっており、侵食を受け難い細骨材が増加することで剥落が抑制されたと考えられる。

また、断面欠損がほとんど生じない S/C の下限値は、低 W/C ほど硫酸濃度にかかわらず小さくなるのが分かる。以上より、細骨材が加わることによって、全体的に侵食は抑制されるものの、その抑制効果の程度は W/C によって異なり、侵食が起こりやすい高 W/C の配合ほど、細骨材量を多く必要とすることが分かった。

(2) 中性化深さ

侵食深さ同様、W/C0.65 が最も中性化深さが大きくなった。しかし、侵食深さと異なる点は、各 W/C において S/C の影響が小さいことである。例えば、0.1%硫酸での侵食深さと中性化深さを比べると、W/C0.35 の S/C0.0～2.0、および W/C0.55 の S/C2.0～3.0 については、侵食深さがほぼ 0 であるにも関わらず、中性化深さは全て 4mm 程度となっている。つまり、S/C が大きく、断面欠損していない配合でも、供試体の内部深くまで pH の低下が生じていることになる。この点に関しては 0.3%、0.5%硫酸の場合も同様であり、侵食深さが変化していない配合の中性化深さはどれも 4 mm 程度となった。このことから、本研究で用いた硫酸濃度では、断面欠損が起こらない間は濃度と配合によらず、中性化深さの値はほぼ一定となることが分かった。

4. 結論

本研究で得られた結果を以下に示す。

- 1) 0.1%程度の低濃度硫酸環境下では、Ca や Si の溶出により劣化が進行する。このため、低濃度硫酸環境下では、物質透過性が大き

い高 W/C の配合ほど劣化が進行しやすいと考えられる。

- 2) 硫酸濃度 0.1～0.5%の環境下では、モルタルの劣化の程度は細骨材量に依存し、細骨材が多いモルタルほど侵食が抑制される。また、その抑制効果は W/C によって異なり、高 W/C の配合ほど、侵食を抑制するために必要な S/C は大きい。
- 3) 0.1～0.5%硫酸に浸漬した実験を通じ、濃度の違いが、劣化メカニズムの違いに及ぼす影響を明らかにした。

参考文献

- 1) 蔵重 勲，魚本健人：コンクリート中の水和物及び微細構造が耐硫酸性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.23, No.2, pp469-474, 2001
- 2) 松本高明ほか：酸性劣化を受けたコンクリートの変質，コンクリート工学年次論文集，Vol.22, No.1, pp235-240, 2000
- 3) 寺林明日美ほか：粗骨材量が硫酸によるコンクリートの劣化に与える影響，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol.60, pp403-404, 2005
- 4) 加藤佳孝，魚本健人：遷移帯の特性に着目した硬化体の物質移動特性のモデル化，土木学会論文集，V-48, pp13-21, 2000.8
- 5) 大即信明ほか：骨材周囲の境界相がコンクリートの Cl⁻拡散係数に与える影響に関する実験的研究，「材料」，Vol.55, No.10, pp.899-904, Oct.2006
- 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，コンクリート工学年次論文集，Vol.22, No.1, pp241-246, 2000

謝辞：本研究は、(財)電力中央研究所 蔵重勲氏による実験指導とショーボンド建設(株) 宇野祐一氏による実験材料の提供を受けて行われた。ここに記して謝意を表す。