

論文 セメント硬化体の硫酸劣化メカニズムに関する基礎的研究

宮本 慎太郎^{*1}・納口 恭太朗^{*1}・皆川 浩^{*2}・久田 真^{*3}

要旨：本研究では、洗い作用による供試体表面の変質層の消失が、セメント硬化体の硫酸劣化挙動に及ぼす影響を検討した。その結果、セメント硬化体と硫酸の反応により生じる変質層は硫酸劣化に対してある程度のバリア効果を有するため、洗い作用の有無により中性化深さの経時変化に違いが生じることが明らかとなった。また、細骨材セメント比の小さなモルタルの場合、洗い作用の有無が中性化深さに及ぼす影響が大きくなるが、細骨材セメント比が大きくなるにつれて、洗い作用の有無が中性化深さに及ぼす影響の程度は小さくなることが明らかとなった。

キーワード：中性化深さ、洗い作用、変質層、細骨材セメント比、反応速度

1. はじめに

コンクリートは耐久性に富む材料であるが、特異な環境下に暴露されると種々の要因によって劣化してしまう。コンクリート構造物の主要な劣化としては、塩害や中性化などが挙げられるが、酸性環境下のコンクリート構造物に生じる化学的侵食も重要な劣化の1つである。

化学的侵食は、コンクリートの強塩基性が酸との反応で中和され、コンクリート中の水和物が変質することで生じる。この化学的侵食が生じる代表的なコンクリート構造物として、下水道施設が挙げられる。

下水道施設は、生活排水などの汚水を速やかに排除し、また、雨水を管理するなどの点で、我々の生活において重要な役割を果たしている。しかしながら、この下水道施設中の微生物が発生させる硫酸によりコンクリートが劣化し、コンクリート構造物の機能が低下もしくは消失するという現象が多く報告されている。現在、新設構造物を建設する際には、例えば水ガラス系コンクリートなどの耐酸性材料を用いるなどの対策が施されているが、既存の下水道施設の多くは普通ポルトランドセメントが用いられ、適切な維持管理計画およびその運用が求められている。また、硫酸によるコンクリートの劣化について数多くの研究がなされている^{1),2),3)}ものの、未だ不明確な点が多いのも事実であり、硫酸によるコンクリートの劣化メカニズムに関する研究は重要なものであると言える。

ところで、既往の硫酸劣化に関する研究では、静水中に供試体を浸せきする試験方法を用い、配合や硫酸濃度等の影響を検討するものが一般的であり、流水などによる洗い作用の影響を検討しているものは少ない。しかしながら、実環境を考慮すれば、配合や硫酸濃度だけでな

く、流水などによる洗い作用が劣化に及ぼす影響は無視することはできない。洗い作用の影響については、洗い作用の存在により反応生成物の剥落が促進され、コンクリートの侵食深さは経時的に直線的に増加する。また、静水環境下に常時浸せきさせた場合と比較して侵食量が増加する²⁾という知見が得られている。しかしながら、洗い作用が存在する環境下で、溶液の濃度や配合の違いが劣化に及ぼす影響については、いまだ未解明の部分が多い。

以上をふまえ、本研究では洗い作用の有無、硫酸濃度および細骨材セメント比の組み合わせが劣化に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料

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

2.2 配合

本研究では、水セメント比(以下、W/C)を55%とし、細骨材セメント比(以下、S/C)を0.0, 1.0, 2.0および3.0の4水準の配合を用いた。表-1に示方配合を示す。なお、S/C=3.0以外の配合については、増粘剤を練混ぜ水に対して1~2.3%となるように添加した。

2.3 供試体の作製

JIS R 5201に準拠して、まず寸法 40×40×160 mm の

*1 東北大学 工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*2 東北大学 工学研究科土木工学専攻助教 工博 (正会員)

*3 東北大学 工学研究科土木工学専攻准教授 工博 (正会員)

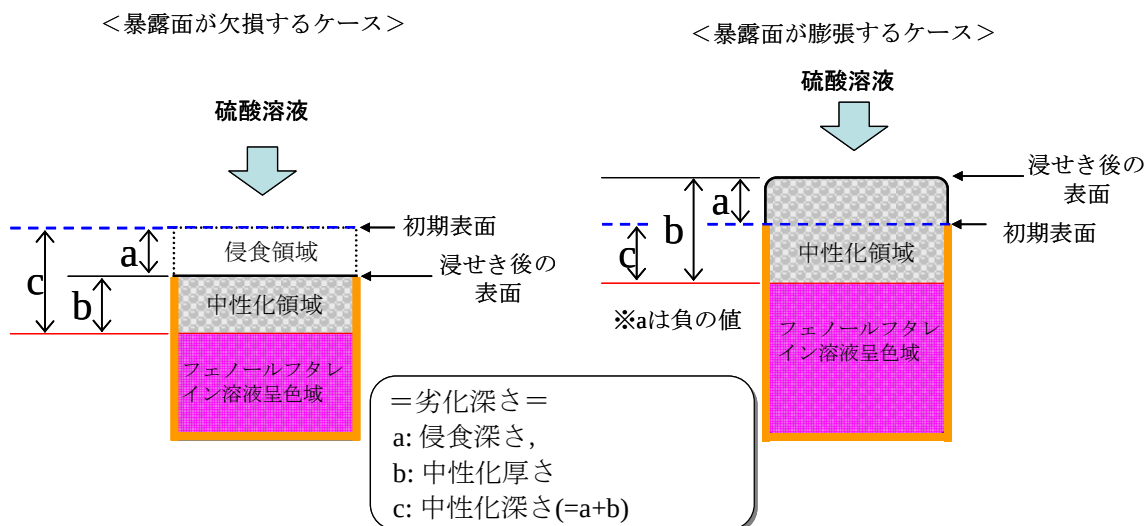


図-1 測定項目の概念図

表-1 配合表

W/C [%]	S/C	空気量 [%]	増粘剤 [kg/m³]	単位量 [kg/m³]		
				W	C	S
55	0.0	1.5	11.0	625	1136	0
55	1.0	1.5	6.0	431	784	784
55	2.0	1.5	1.0	329	599	1197
55	3.0	1.5	0.0	266	484	1452

※増粘剤はモルタル単位体積に対して外割りで添加した。

角柱供試体を打設した。脱型は打設後約 24 時間で行い、その後、材齢 28 日まで 20 ℃ の水中養生を行った。水中養生が終了した供試体は、湿式モルタルカッターによって 4 分割し、40×40×40 mm に成型した。その後、打設底面以外の 5 面をエポキシ樹脂にてシーリングした。以上の作業が終了した後、吸水作用によって硫酸の浸透が促進されることを防ぐために、供試体を 5 日間水中に浸せきさせて吸水処理を施した。

2.4 浸せき方法

本研究では、浸せき溶液の硫酸濃度は 0.5, 1.0, 3.0 % の 3 水準とした。浸せき方法は、一面浸せき試験、一面浸せき洗い試験の 2 水準とした。詳細を以下に説明する。

(1) 一面浸せき試験

一面浸せき試験では、硫酸溶液に侵されない性質のプラスチック容器を水槽とし、暴露面が水槽の底面に対して上向きになるように供試体を設置した。そして、供試体が硫酸溶液中に完全に浸せきする量の溶液を封入した。なお、一つの水槽に設置した供試体の全容積（約 1.0 ～1.5 L）に対する溶液容積（約 9 L）の比はおおよそ 6～9 である。また、浸漬溶液は 1 週間に 1 度全量交換するようにした。試験の実施環境温度は 20 ℃ とした。

(2) 一面浸せき洗い試験

一面浸せき洗い試験における供試体の浸せき方法は一面浸せき試験と同じである。本試験ではそれに加え、常に健全部が硫酸溶液に暴露されるように、2 日に 1 度の頻度でステンレス製ブラシにより、健全部と変質層の境界に存在する白色の Mg 層⁹⁾が除去されたことを目視で確認できるまで暴露面を洗浄し、再び溶液中に暴露することを繰り返した。

2.5 測定項目

(1) 侵食深さ

測定項目の概念図を図-1 に示す。侵食深さは、初期供試体高さ(打設面と暴露面である打設底面の距離)から、所定期間浸せき後の供試体高さの差とし、ノギスを用いて測定を行った。初期供試体高さ、浸せき後の供試体高さともに、同一供試体で 3 点ずつ測定しその平均を測定結果として用いた。また、侵食深さは、劣化により供試体高さが初期供試体よりも小さくなった場合を正とし、反応生成物の膨張などにより供試体高さが初期供試体高さより大きくなる場合を負と表すこととした。

(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して垂直に割裂し、直ちにフェノールフタレイン 1 %エタノール溶液を噴霧し、中性化領域の判定試験を行った。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部分と判断して、割裂後の供試体中央部において 1 供試体あたり 3 点その厚さを測定した。この厚さを中性化厚さとする。そして、中性化深さは、前項の侵食深さと中性化厚さの和で算出した。このため、中性化深さは、劣化前の供試体の表面から中性化フロントまでの距離となる。

3. 結果と考察

3.1 浸せき条件が中性化深さに及ぼす影響

一面浸せき試験における 0.5, 1.0, 3.0 %硫酸に浸せきさせた各供試体の中性化深さおよび侵食深さの S/C ごとの経時変化を図-2 および図-3 にそれぞれ示す。

硫酸濃度が 3.0 %の場合、中性化深さは直線的に進行し、蔵重らの研究⁶⁾と同様の結果が得られた。一方、硫

酸濃度が 0.5 および 1.0 %の場合は、土木学会標準示方書⁷⁾や日本下水道事業団の防食技術指針⁸⁾に示されているように、中性化深さの進行程度は時間の経過に伴い減少する傾向を示した。

なお、一面浸せき洗い試験では、変質層の除去を定期的の実施したため、侵食深さと中性化深さはほぼ同等となった。

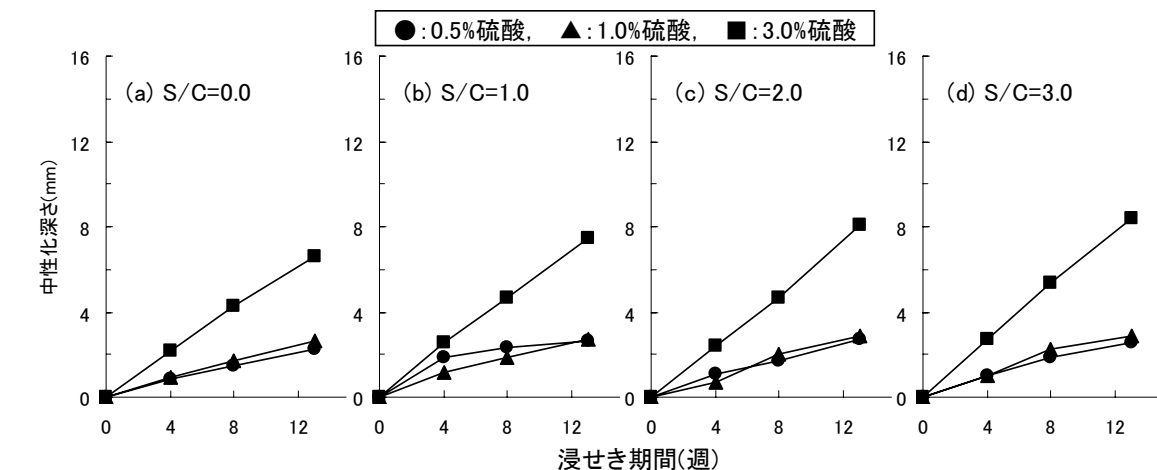


図-2 一面浸せき試験における中性化深さの経時変化

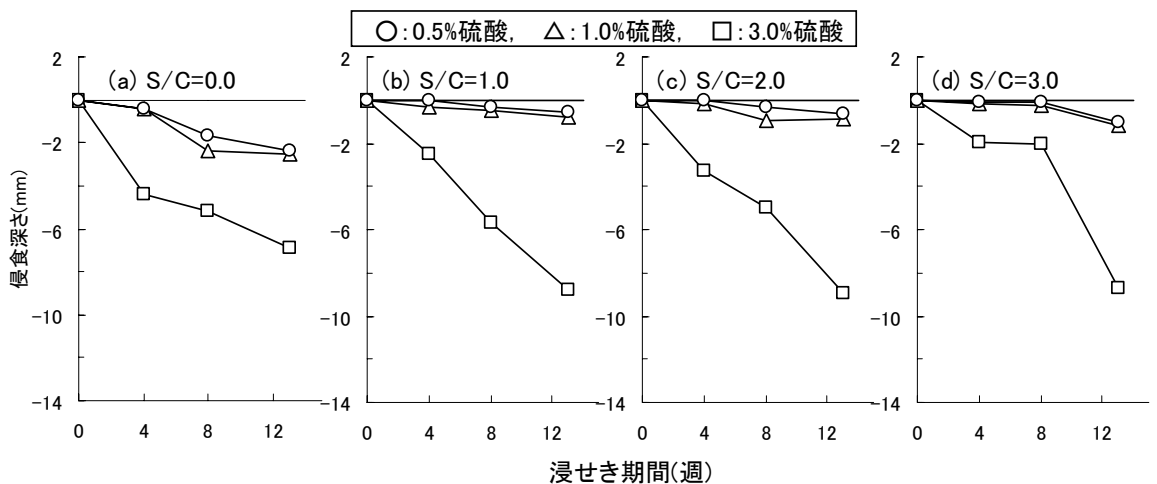


図-3 一面浸せき試験における侵食深さの経時変化

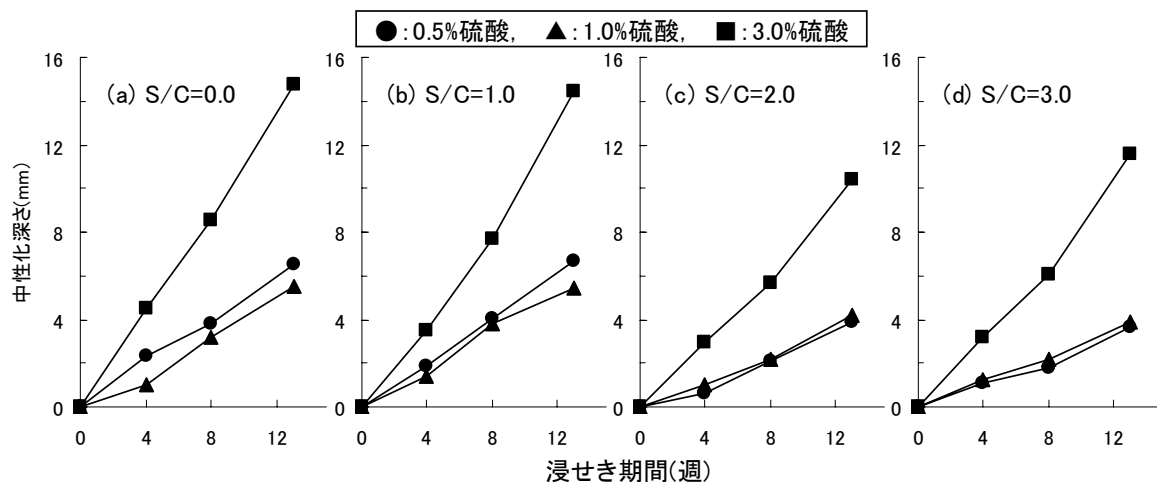


図-4 一面浸せき洗い試験における中性化深さの経時変化

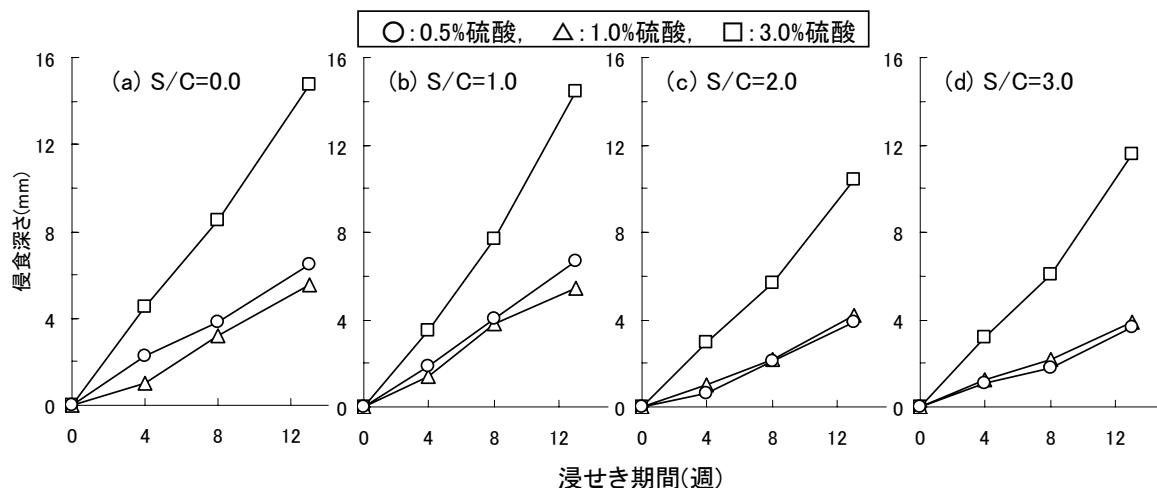


図-5 一面浸せき洗い試験における侵食深さの経時変化

一面浸せき洗い試験における 0.5, 1.0, 3.0 %硫酸に浸せきさせた各供試体の中性化深さおよび侵食深さの S/C ごとの経時変化を図-4 および図-5 にそれぞれ示す。図-4 より、硫酸の濃度によらず、中性化深さはほぼ直線的に推移することが確認できる。なお、3.0%硫酸に浸せきさせた供試体に関しては、浸せき期間が経つ毎に、グラフの傾きが大きくなり、中性化深さの進行速度が徐々に速くなっていることが確認できるが、この傾向はごく微小であるので、変質層が反応フロントに残存しない場合には、硫酸によるセメント硬化体の中性化深さはほぼ直線的に推移すると考えられる。また、図-2 と図-4 を比較すると、S/C=0.0 のセメントペーストにおいて、一面浸せき洗い試験の中性化深さは、およそ 2 倍程度の速度で深くなることを確認できる。他の供試体についても、程度の差こそあるが、洗い作用がある場合には洗い作用がない場合よりも中性化の進行が促進されるという結果になった。したがって、セメント硬化体と硫酸の反応によって生成される変質層には、セメント硬化体と硫酸との反応に対するバリア効果があるものと考えられる。

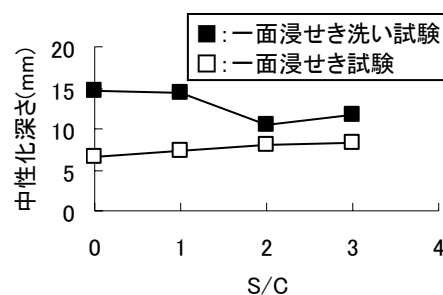
3.2 S/C が劣化に及ぼす影響

図-6 に一面浸せき試験および一面浸せき洗い試験を行ったときの 13 週後の中性化深さと S/C の関係を示す。

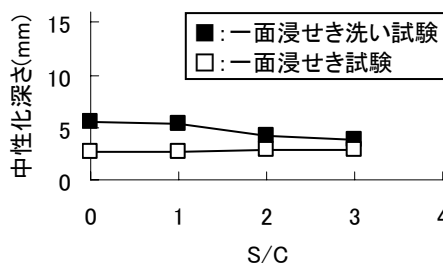
(1) 一面浸せき試験における影響

ここではまず一面浸せき試験の結果に着目する。図-6 より、硫酸濃度によらず、S/C の増加に伴い、一面浸せき試験の中性化深さの値は大きくなることを確認できる。また、どの供試体においても、一面浸せき洗い試験と比較して、中性化深さの進行は抑制されていることがわかる。

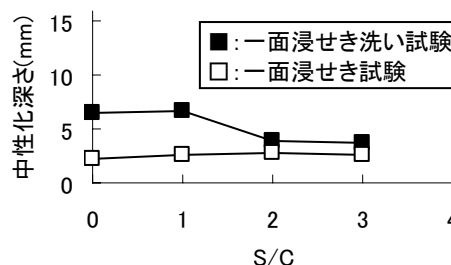
一面浸せき洗い試験と比較し、一面浸せき試験では洗い作用を付加していないため、変質層の残存量が多くなり、変質層のバリア効果により、硫酸の浸透が抑制されると考えられる。また、この変質層のバリア効果の大小



(a)3.0 %硫酸



(b)1.0 %硫酸



(c)0.5 %硫酸

図-6 浸せき13週後の洗い作用の有無による中性化深さの差

については以下のように考えられる。硫酸との反応で生成される二水石膏の膨張圧により、変質層内の細骨材とセメント水和物との界面が脆弱化する。このため、細骨材量が多く、セメントペーストと細骨材の間の界面が

多く存在する高 S/C では、変質層のバリア効果が低 S/C と比較して小さくなると考えられる。

以上の理由により、変質層が除去されない環境下では、低 S/C ほど硫酸の浸透に対するバリア効果が発揮され、中性化の進行が抑制されるものと考えられる。よって、静水環境下においては、S/C の小さな配合の方が硫酸劣化に対して有利になると考えられる。

(2) 一面浸せき洗い試験における影響

図-6 より、洗い作用がある場合には、S/C の増加に伴い中性化の進行は抑制されていることがわかる。洗い作用がある場合には、除去の程度や頻度によって、反応抑制要因の影響は異なるものの、洗い作用を付加しない場合と比較し、硫酸とセメント硬化体との間に反応を抑制する要因はほぼ細骨材量の増減に伴うセメントペースト量の変化によるものと考えられる。

つまり、一面浸せき洗い試験の結果を整理すると、中性化深さの進行速度は図-4 より、硫酸濃度に依存し、図-6 より、S/C の変化に伴うセメントペースト量の変化に影響を受けることになる。ここで、供試体に作用する硫酸溶液と供試体中のセメントペーストを反応物、変質層を生成物と考える。また、供試体中セメントペーストの濃度を単位セメント量で、生成物の反応速度を中性化深さの進行速度に工学的に置換可能であるとすると、反応速度論より、式(1)が成立する。

$$v = k[C]^{\alpha}[SO_4^{2-}]^{\beta} \quad (1)$$

ここに、

[C]	: 単位セメント量(kg/m ³)
[SO ₄ ²⁻]	: 硫酸イオンのモル濃度(mol/L)
v	: 中性化深さの進行速度(mm/week)
k	: 反応速度定数
α, β	: 実験により決定する反応次数

3.0 %硫酸に浸せきさせた試験を用いて式(1)中のパラメータを重回帰分析にて求めたところ、k=0.29、α=1/3、β=1 が得られた。さらに、α=1/3、β=1 として[C]^{1/3}[SO₄²⁻]を算出し、この結果と全ての浸せき期間、配合、および硫酸濃度の一面浸せき洗い試験から得られた中性化深さの進行速度を比較したところ、図-7 が得られた。図-7 より、中性化深さの進行速度は単位セメント量と硫酸濃度の積で示すことができ、一面浸せき洗い試験においては、中性化深さの進行速度は、浸せき期間によらず単位セメント量と硫酸のモル濃度で整理可能であると考えられる。

よって、高 S/C の供試体では、反応物質であるセメントペーストの供試体中の濃度が低いため、中性化が抑制

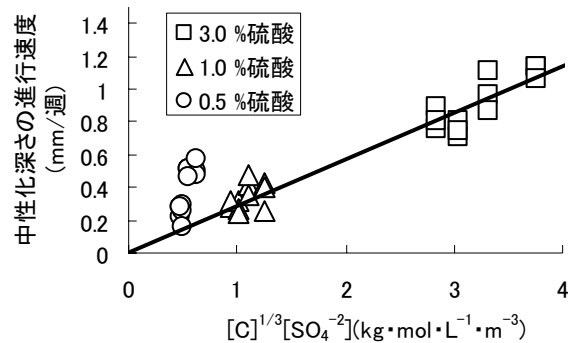


図-7 単位セメント量と硫酸モル濃度の積と中性化深さの進行速度の関係

されたものと考えられる。したがって、流水が作用する環境下では、S/C の大きな配合の方が劣化に対して有利に働くと考えられる。

(3) S/C が中性化深さに及ぼす影響の整理

前項の考察を踏まえ、図-8 において、S/C が中性化深さに及ぼす影響について、洗い作用の有無ごとにそのメカニズムを整理した。これより、洗い作用による変質層の有無が劣化メカニズムに及ぼす S/C の影響を変化させていることがわかる。なお、図-6 より、硫酸の濃度によらず、S/C の増加に伴い、中性化深さは洗い作用の有無の影響が小さくなる傾向を示している。つまり、低 S/C では、洗い作用の有無が中性化深さに及ぼす影響が大きくなるが、S/C が大きくなるにつれて、洗い作用の影響程度が小さくなると考えられる。

4. まとめ

本研究では、暴露面への洗い作用の有無、および配合パラメータとして S/C に着目し、一面浸せき試験および一面浸せき洗い試験を行うことで、上記のパラメータがセメント硬化体の硫酸劣化メカニズムに及ぼす影響を検討した。本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 一面浸せき試験において、3.0 %硫酸に浸せきした場合、中性化深さの経時変化は直線的に進行した。一方、0.5、1.0 %硫酸に浸せきした場合は、中性化深さの進行程度は経過時間に伴い減少する傾向を示した。また、S/C の増加に伴い、中性化の進行は促進される傾向を示した。
- (2) 一面浸せき洗い試験においては、硫酸濃度によらず、中性化深さの経時変化は経過時間と比例する形で進行した。また、S/C の増加に伴い、中性化の進行は抑制される傾向を示した。
- (3) セメント硬化体と硫酸の反応により生じる変質層は、硫酸劣化に対してバリア効果を有する。このため、洗い作用の有無により、中性化深さの経時変化が変化する。また、低 S/C では、洗い作用

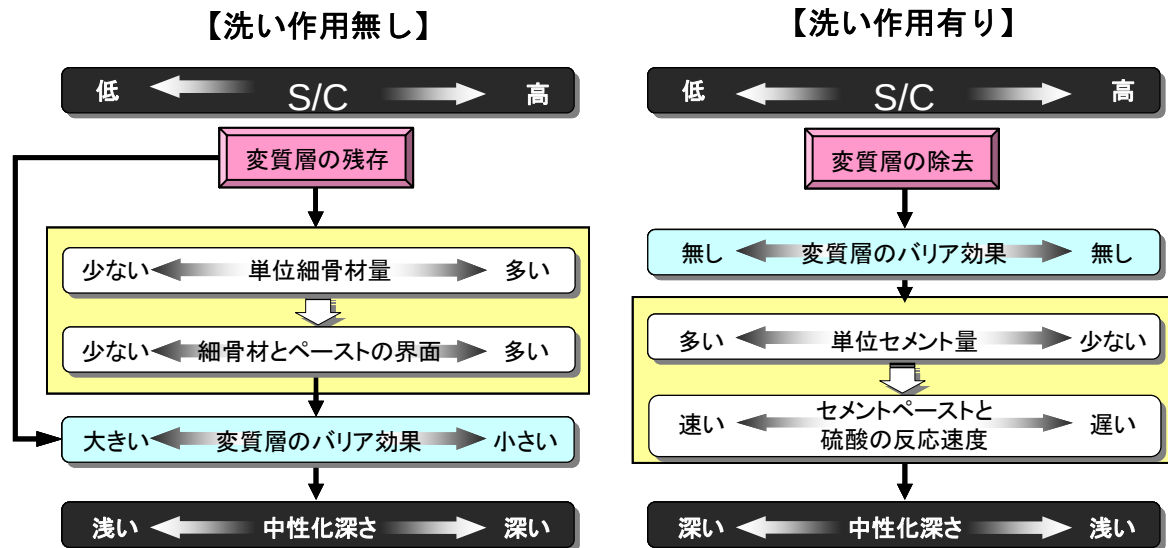


図-8 S/Cが中性化深さに及ぼす影響の整理

の有無が中性化深さに及ぼす影響が大きくなるが、S/Cが大きくなるにつれて、洗い作用の影響程度は小さくなる。

謝辞

本研究は財団法人建設工学研究振興会 平成18年度建設工学奨励金により行われたことをここに記し、謝意を表します。

参考文献

- 1) 中本至：下水道施設におけるコンクリート構造物の化学的劣化，土木学会論文集 No.472/V-20，pp.1-11，1993.8
- 2) 吉田祐介，板橋洋房，岩城一郎，三浦尚：硫酸の影響を受けたコンクリート劣化の進行に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.57，pp. 308-314，2004
- 3) 寺林明日美，納口恭太郎，皆川浩，久田真：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.921-926，2007

- 4) 新見龍男，河合研至，佐古明弘：硫酸劣化を受けるセメント硬化体の変状に流水作用が及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.721-726，2005
- 5) 上田洋ら：酸の影響を受けたセメントペーストの劣化メカニズム，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.879-884，1996
- 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，pp.241-246，2000
- 7) 土木学会：コンクリート標準示方書〔維持管理編〕，p.129，2001年制定
- 8) 日本下水道事業団：下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術および防食技術指針・同マニュアル，p.9-6，2002