

論文 硫酸のセメント硬化体への作用と浸透に関する一考察

宮本慎太郎^{*1}・伊藤真利子^{*1}・皆川 浩^{*2}・久田 真^{*3}

要旨： 本研究では，セメント硬化体に硫酸が作用した場合の劣化メカニズムを整理するため，セメント硬化体と硫酸の反応のほかにセメント硬化体への硫酸の浸透に着目し，検討を行った。その結果，中性化厚さと浸透硫酸イオン量の間に相関があることが明らかとなった。また，中性化深さについては，1.0 %以下の低濃度硫酸が作用する場合においては，中性化深さの進行は浸透硫酸イオン量に依存することが明らかとなり，3.0 %硫酸のような高濃度硫酸が作用する場合においては，中性化深さの進行は，浸透硫酸イオン量ではなく，作用する硫酸濃度に依存することが明らかとなった。

キーワード： 中性化厚さ，中性化深さ，硫酸濃度，化学的侵食

1. はじめに

現在，様々な環境において酸によるセメント硬化体の劣化¹⁾が問題となっている。例えば，下水道関連施設においては，嫌気性の微生物が生成した硫酸によるコンクリート構造物の早期劣化が問題となっている。また，温泉地域においては，温泉に含まれる硫酸などの酸によりコンクリートが溶解するという事例も少なくない。さらに，ヨーロッパ諸国では硫酸や硝酸などの酸を高濃度で含む酸性雨の影響により，コンクリートが侵食されるという被害が数多く報告されている。このようにコンクリート構造物には様々な酸が作用し，そのことが劣化の要因となっているが，様々な酸を組み合わせる劣化のメカニズムを解明することは容易ではない。そこで本研究ではコンクリート構造物の化学的侵食の代表的な劣化因子である硫酸に着目したコンクリートの劣化についての研究を行った。

硫酸による劣化に関する既往の研究として，寺林ら²⁾は，硫酸濃度 0.1, 0.3 および 0.5 % (pH=1.0~3.0) の低濃度領域についてのセメント硬化体の劣化に着目した研究を行っており，この範囲の硫酸濃度においては，劣化因子の浸透の影響が卓越するような劣化メカニズムとなり，より多孔構造となる高水セメント比(以下，W/C)ほど劣化が進行しやすいという結論を示している。その一方で，蔵重ら³⁾は，高濃度において，低 W/C の方が硫酸による劣化は促進されるという結論を示している。以上の知見から考えられるのは，硫酸が比較的高濃度でセメント硬化体と硫酸の反応が速やかに生じる場合においては，一般的にセメント量が多くなる低 W/C のセメント硬化体が最も反応速度が大きく，その結果として劣化の進行が速くなる。一方，低濃度硫酸がセメント硬化体に作用した場合においては，セメント硬化体と硫酸の反応が緩やかに進行し，セメント硬化体中の空隙の比率が

表-1 結合材の物性値と化学組成

結合材	物性値		化学組成(%)
	密度(g/cm ³)	比表面積(cm ² /g)	強熱減量
普通ポルトランドセメント	3.17	3320	1.68

表-2 供試体の配合

配合表						
供試体名	W/C	S/C	単位量(kg/m ³)			
			水量	セメント量	細骨材量	減水剤
M35	35	2.5	210	601	1501	7.813
M55	55	2.5	299	535	1338	0
M65	65	2.5	330	508	1269	0

*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 博(工) (正会員)

*3 東北大学 工学研究科土木工学専攻准教授 博(工) (正会員)

大きくなる高 W/C のセメント硬化体の方が緻密な構造を持つ低 W/C のセメント硬化体と比較して、硫酸溶液が内部まで浸透し、劣化が進行すると考えられる。

以上を踏まえて、本研究では、硫酸のセメント硬化体への浸透に着目し、浸透と中性化厚さの関係および中性化深さに及ぼす硫酸イオンの浸透の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、結合材として普通ポルトランドセメント（密度 3.15 g/cm^3 、比表面積 $3290 \text{ cm}^2/\text{g}$ ）を使用した。結合材の物性値と化学組成を表 - 1 に示す。また、本研究では、モルタル供試体を使用して検討を行った。また、細骨材として宮城県大和町鶴巣産の山砂（表乾密度 2.62 g/cm^3 、吸水率 1.06% ）を使用した。なお、材料分離抵抗性を統一する目的で、練り混ぜ直後のフロー値を 220 ± 20 の範囲に収まるように、また、材料分離を抑制する目的で、減水剤（主成分：ナフタリンスルホン酸塩）を適宜使用した。

2.2 配合

本研究では、W/C を 35% 、 55% 、 65% 、砂セメント比（以下、S/C）を 2.5 とする 3 水準の配合を使用した。供試体の配合および記号を表 - 2 に示す。

2.3 供試体の作製

本研究では、JIS R 5201 に準拠してモルタルを練り混ぜ、 $\phi 50 \times 100 \text{ mm}$ の寸法の円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°C の水中養生を行った。その後、円柱の上面と底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、供試体の乾燥に起因する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セメント硬化体中の空隙を可能な限り水で満たす状態とした。

2.4 浸せき条件

本研究で浸せき実験に用いた硫酸の濃度は重量パーセント濃度で 0.1% 、 0.3% 、 0.5% 、 0.7% 、 1.0% 、 3.0% である。浸せき実験には内寸 $290 \times 450 \times 170 \text{ mm}$ の蓋付プラスチック容器を使用し、各容器に設置する全供試体の体積と硫酸の容積の比はおおむね 7 とした。供試体は供試体底面を下にして、供試体の全体が硫酸に浸せきされるように設置した。硫酸は 1 週間に 1 度全量交換し、 20°C の恒温条件下にて浸せき実験を行った。

2.5 測定項目

(1) 侵食深さ

侵食深さは、浸せき開始前と所定材齢の供試体の直径の差を $1/2$ にした値と定義した。供試体の直径はノギス

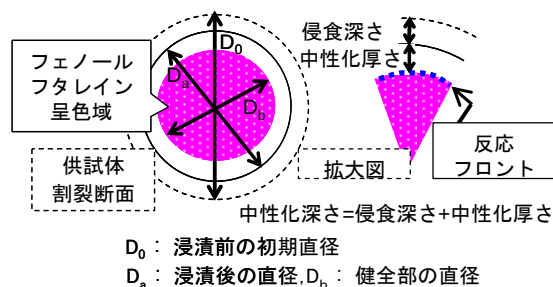


図 - 1 侵食深さ、中性化厚さおよび中性化深さの定義

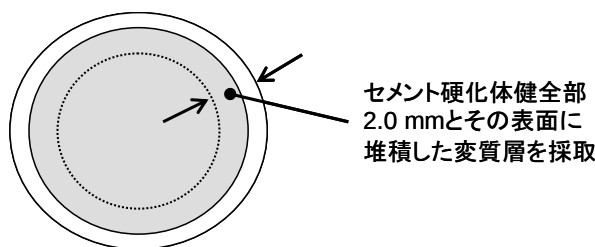


図 - 2 粉末試料の採取位置

を用いて測定した。測定箇所は供試体中央と中央部から上下 30 mm の箇所の 3 点とし、その平均を供試体の直径とした。供試体の直径が初期の直径よりも小さい場合、侵食深さを正の値、一方、膨張して測定直径が初期直径よりも大きい場合は侵食深さを負の値とした。

(2) 中性化厚さおよび中性化深さ

図 - 1 に中性化厚さと中性化深さの概念図を示す。

侵食深さを測定した後、供試体中央部で供試体軸方向に対して垂直に供試体を割裂した。供試体割裂後、ただ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% 溶液によって呈色する部分を健全部、呈色しない部分を中性化領域とした。健全部の直径を測定し、割裂時の供試体の直径と健全部直径との差の $1/2$ を中性化厚さとした。

中性化深さは、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) 供試体の空隙率および真密度

重量差法によって浸せき前の供試体の空隙率および真密度を測定した。式(1)および式(2)に供試体の空隙率および真密度の算定式を示す。

$$\varepsilon = \frac{(W_2 - W_1) / \rho_w}{(W_2 - W_3) / \rho_w} \times 100 \quad (1)$$

$$\rho_{con} = \frac{W_1}{W_1 - W_3} \quad (2)$$

ここで、 ε : 空隙率 (%), W_1 : 絶乾状態における試料の気中重量 (g), W_2 : 表乾状態における試料の気中重量 (g), W_3 : 表乾状態における試料の水中重量 (g), ρ_w : 水の密度 (g/cm^3), ρ_{con} : モルタルの真密度 (g/cm^3) である。

(4) 浸透硫酸イオン量

図 - 2 に粉末試料の採取位置を示す。

侵食深さ、中性化厚さおよび中性化深さの測定が終了した後、変質層と中性化フロントから内部 2.0 mm 部分のモルタルをグラインダーで削り取り、粉末試料を採取した。粉末試料 2.0g に塩酸 HCl(塩酸：水 = 1：6) 0.07 L を加え、マグネティックスターラーで 30 分間攪拌した後、5 分間静置した。その後、ろ紙を用いてろ過し、ろ液を 200 倍に希釈して、試料中の硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定した。硫酸浸せき前の初期の供試体からも同様に試料を採取し、初期の硫酸イオン濃度を測定した。なお、粉末試料の採取、保存に関しては JIS A 1154 に準拠した。そして測定したモルタル中の硫酸イオン濃度と初期の硫酸イオン濃度との差を浸透硫酸イオン濃度(mol/L)と定義した。浸透硫酸イオン濃度と、塩酸 HCl(塩酸：水 = 1：6)の体積および粉末試料の質量から、式(3)により浸透硫酸イオン量 $C_M(\text{mol/g})$ を求めた。その後、(3)で求めた空隙率と真密度を用いて、式(4)により浸透硫酸イオン量 $C_V(\text{mol/cm}^3)$ と定義した。以上の浸透硫酸イオン量の算定式を式(3)、(4)に示す。

$$C_M = C_L \times \frac{V}{M} \quad (\text{mol/g}) \quad (3)$$

$$C_V = C_M \times \frac{\rho_{con} \times V \times (1 - \varepsilon / 100)}{V} \quad (\text{mol/cm}^3) \quad (4)$$

ここで、 C_L ：イオンクロマトグラフィーにより測定した浸透硫酸イオン濃度(mol/L)、 v ：測定溶液の体積（本研究では 0.07 L）、 M ：粉末の質量（本研究では 2.0 g）、 ρ_{con} ：モルタルの真密度(g/cm³)、 V ：セメント硬化体の単位体積(cm³)、 ε ：空隙率(%)

3. 実験結果と考察

3.1 中性化厚さが硫酸溶液の浸透に与える影響

浸せき 8 週における M35, M55, M65 供試体の中性化厚さおよび浸透硫酸イオン量の関係を図 - 3、図 - 4、図 - 5 に、中性化厚さと浸透硫酸イオン量および作用する硫酸溶液の濃度の関係を図 - 6、図 - 7、図 - 8 に示す。まず、図 - 8 に着目すると、0.1～1.0 %の濃度の硫酸が作用する場合においては中性化厚さと硫酸濃度の間に若干相関があることが確認出来るが、3.0 %硫酸が作用する場合においては両者に相関は確認できない。一方で図 - 6、図 - 7 に着目すると、M35, M55, M65 供試体の全てにおいて、中性化厚さと浸透硫酸イオン量の間に強い相関が確認できた。中性化厚さとは、硫酸とセメント硬化体との中和反応で生じた二水石膏を主とする変質層の厚さを表す指標である。したがって、この結果は変質層の厚さと表面に浸透した硫酸イオン量の間に大きな相関があるということを示していると考えることがで

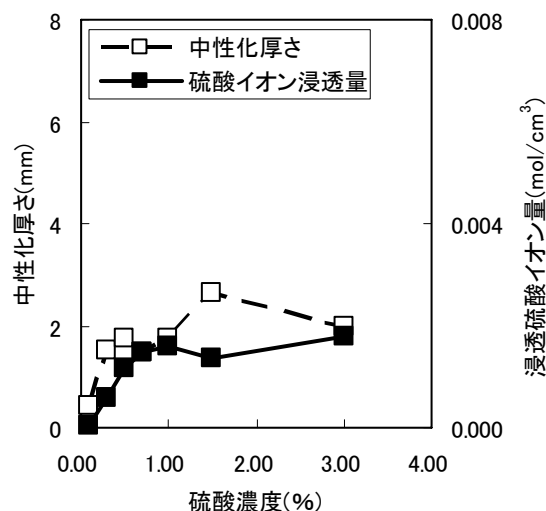


図-3 M35供試体の中性化厚さと浸透硫酸イオン量の関係

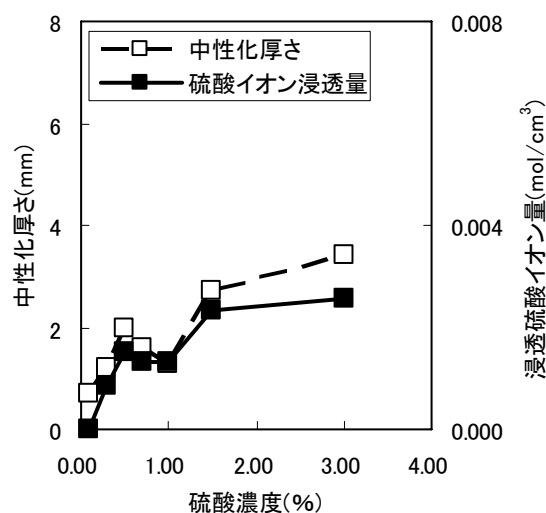


図-4 M55供試体の中性化厚さと浸透硫酸イオン量の関係

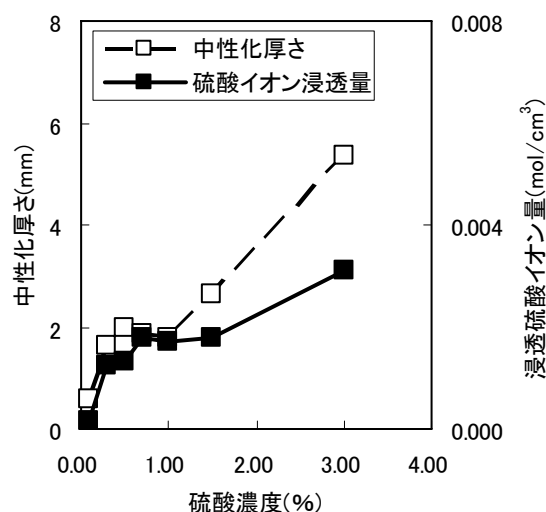


図-5 M65供試体の中性化厚さと浸透硫酸イオン量の関係

きる。

これらの理由を図 - 3、図 - 4、図 - 5 に基づいて考察すると、M35 のように単位セメント量が多く、セメントが密な構造の供試体に 3.0 %硫酸のような高濃度硫酸が作用する場合、セメント硬化体と硫酸の反応が卓越し、生成された変質層が反応フロントに堆積せずに剥落していく劣化の傾向を示す⁴⁾。なお、この場合、変質層の剥落が卓越しているため、浸透硫酸イオン量は M55、M65 と比較して大きくはなっていない。一方、M65 のように、空隙率の大きい供試体に 3.0 %硫酸のような高濃度硫酸が作用する場合には、変質層が堆積しつつ、浸透も生じるため、浸透硫酸イオン量が大きくなるという結果が得られた。

また M55、M65 において 0.5 %～1.0 %硫酸が作用したとき、それらの中性化厚さは 0.5 %硫酸が作用した場合の方が、1.0 %硫酸が作用した場合と比較して若干大きい値を示した。そして、そのときの浸透硫酸イオン量もまた、0.5 %硫酸が作用した場合の方が、1.0 %硫酸が作用した場合と比較して若干大きい値を示した。

このことから、反応フロントに浸透している浸透硫酸イオン量は、単に作用する硫酸濃度に依存するわけではなく、その劣化の傾向に依存して変化していくと考えられる。例えば、0.5 %硫酸がセメント硬化体に作用した場合には、3.0 %硫酸が作用した場合とは異なり、反応が緩やかであるため、変質層の生成も緩やかとなり、変質層の剥落がそれほど生じなくなる。そして、反応が緩やかであるということは、反応と同時に浸透が生じる割合も大きくなり、浸透硫酸イオン量が多くなると考えられる。

一方で 3.0 %硫酸がセメント硬化体に作用した場合には、0.5 %硫酸が作用した場合と比較して、反応速度が速くなる。その結果、活発に生成された変質層は 0.5 %硫酸が作用した場合と比較して容易に剥落していく。このように、3.0 %硫酸が作用した場合には、0.5 %硫酸が作用した場合と比較して反応が卓越しているため、浸透硫酸イオン量が小さくなったと考えられる。

以上の理由から、中性化厚さは変質層の厚さを示す指標であるとともに、劣化モードを表す 1 つの指標であると考えられるため、中性化厚さと浸透硫酸イオン量の間に強い相関が示されたと考えられる。

3.2 中性化深さが硫酸溶液の浸透に与える影響

浸せき 8 週における M35、M55、M65 供試体の中性化深さおよび浸透硫酸イオン量の関係を図 - 9、図 - 10、図 - 11 に、中性化深さと浸透硫酸イオン量および硫酸濃度の関係を図 - 12、図 - 13、図 - 14 に示す。まず図 - 14 に着目すると、3.0 %硫酸が作用する場合においては中性化深さと硫酸濃度の間に相関が確認できるものの、1.0 %硫酸以下の濃度においては、0.3 %～1.0 %硫酸が作用し

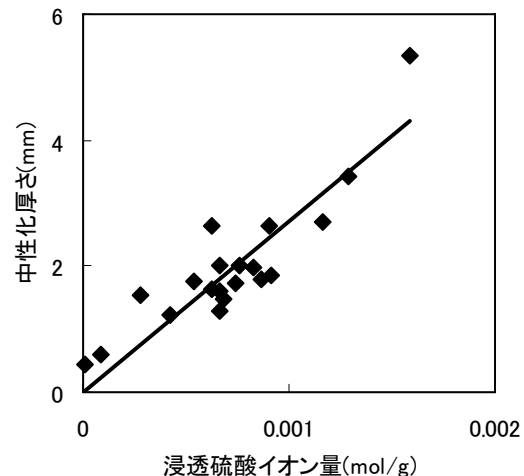


図-6 中性化厚さと浸透硫酸イオン量の関係

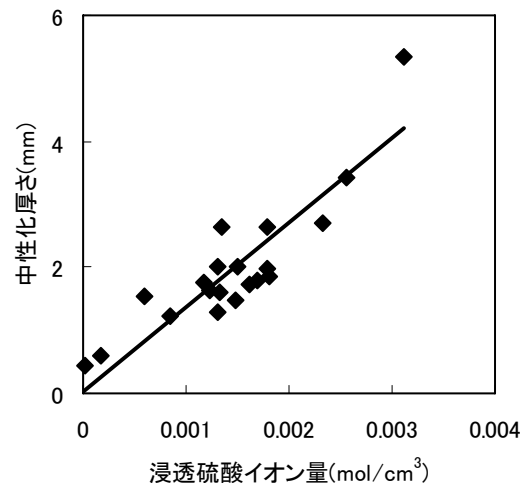


図-7 中性化厚さと浸透硫酸イオン量の関係

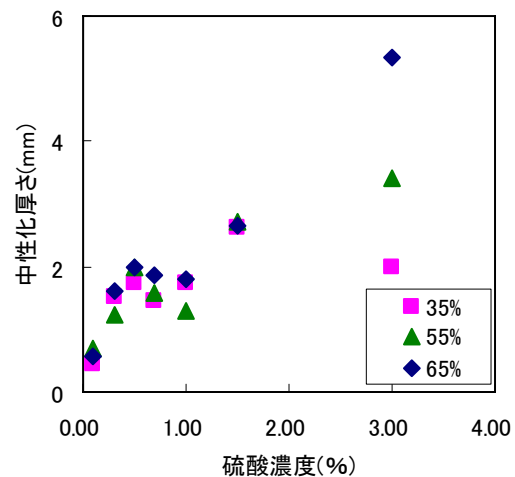


図-8 中性化厚さと硫酸濃度の関係

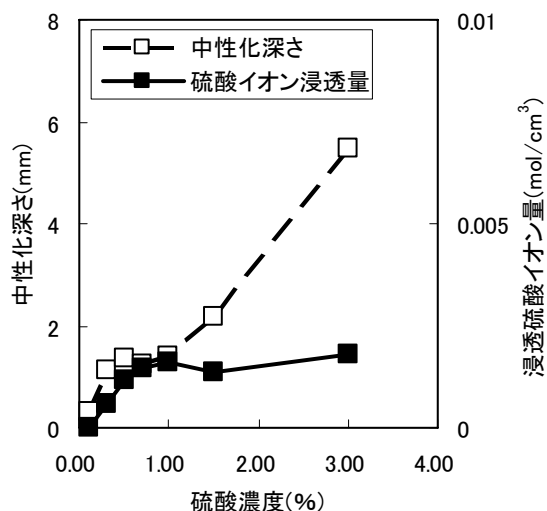


図-9 M35供試体の中性化深さと浸透硫酸イオン量の関係

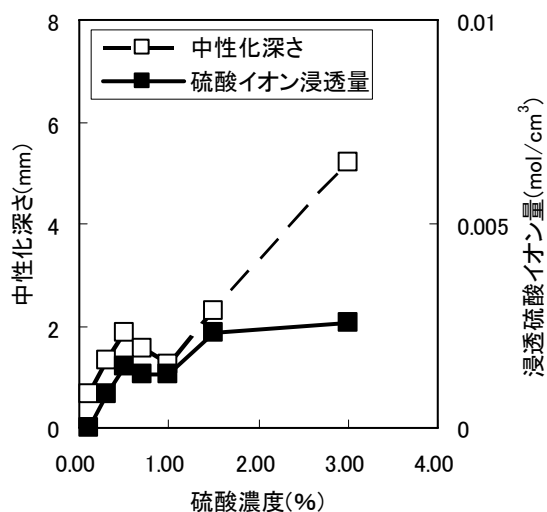


図-10 M55供試体の中性化深さと浸透硫酸イオン量の関係

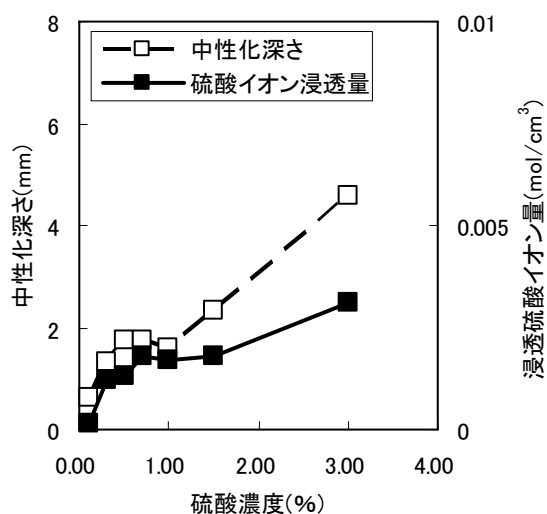


図-11 M65供試体の中性化深さと浸透硫酸イオン量の関係

た場合で中性化深さが同程度であるということが認められる。一方で図 - 8~10 に着目すると、全ての配合において、1.0 %以下の硫酸濃度においては、中性化深さと浸透硫酸イオン量の間に相関が確認できた。したがって、1.0 %硫酸より低濃度の硫酸がセメント硬化体に作用した場合、中性化深さの推移は、作用した硫酸濃度に依存するのではなく、反応フロントに浸透している浸透硫酸イオン量に依存すると考えられる。しかしながら、M35、M55 供試体に 3.0 %硫酸が作用した場合においては、中性化深さと浸透硫酸イオン量の間に相関は見られない。このことは図 - 12、図 - 13 に着目するとよく理解できる。図 - 12、図 - 13 の白抜き点の点は左から順に M35、M55 供試体に 3.0 %硫酸が作用したときの中性化深さを示している。この点に着目すると、より単位セメント量の多い M35 供試体の点が最も近似直線から乖離しており、M35 ほど単位セメント量の多くない M55 供試体については、近似直線からは乖離しているものの、M35 ほどは乖離していないことが確認できる。この理由としては、M35、M55 供試体は M65 供試体と比較して、単位セメント量が多く、セメント硬化体自体が密な構造となっているため、前項で示したように反応が卓越し、生成された変質層が反応フロントに堆積せずに剥落していく劣化のモードを示すからであると考えられる。したがって、中性化深さの進行は浸透硫酸イオン量に依存せず、作用する硫酸の濃度に大きく依存すると考えられる。なお、本項で述べた 3.0 %程度の高濃度硫酸がセメント硬化体に作用した場合と 1.0 %以下の低濃度硫酸が作用した場合における劣化傾向の違いについての概念図を図 - 15 に示す。

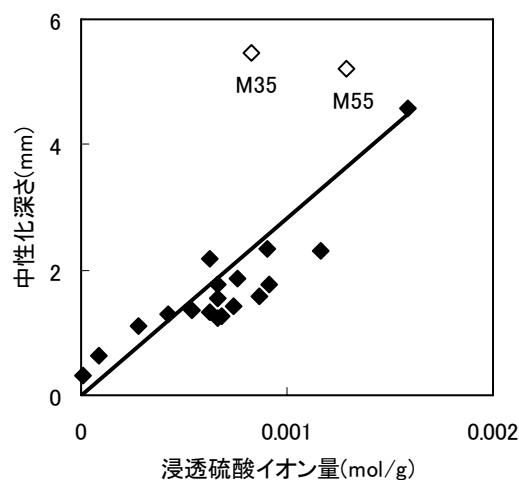


図-12 中性化深さと浸透硫酸イオン量の関係

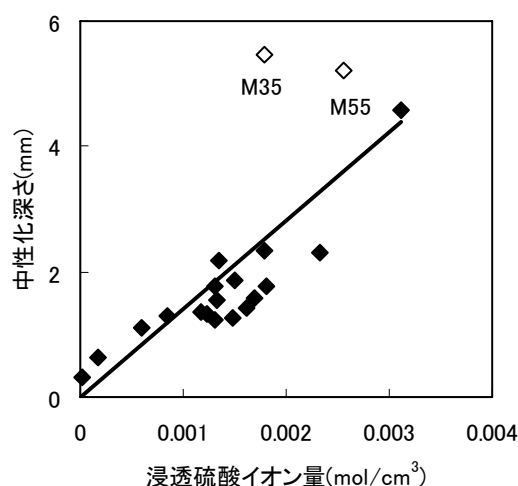


図-13 中性化深さと浸透硫酸イオン量の関係

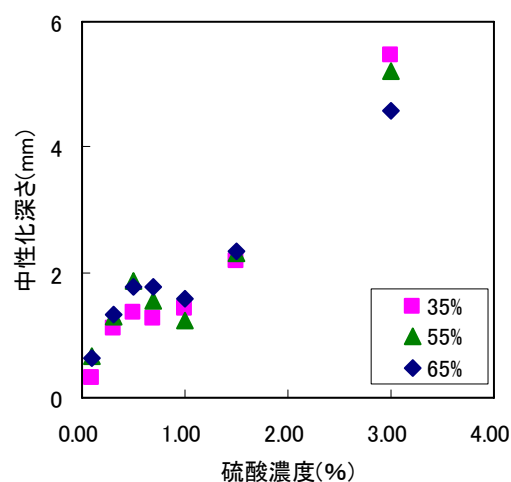


図-14 中性化深さと硫酸濃度の関係

硫酸濃度	0.1 %	1.0 %	3.0 %
セメント硬化体の劣化傾向			
凡例	 セメント硬化体健全部	 変質層	 剥落部分

図-15 濃度毎における劣化形態の違い

4 まとめ

本研究では、硫酸イオンの浸透および硫酸濃度と中性化厚さおよび中性化深さの各劣化指標との関係についての検討を行った。本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 中性化厚さと浸透硫酸イオンの間に相関があることが確認できた。このことから、反応フロントに作用する硫酸量は変質層に影響を受けることが確認できた。
- (2) 1.0 %以下の濃度の硫酸が作用した場合において、中性化深さと浸透硫酸イオン量の間に大きな相関があることが確認できた。このことから、1.0 %硫酸以下の濃度の硫酸が作用する場合には、反応とともに浸透の影響も大きいので、中性化深さの進行は浸透硫酸イオン量に依存すると考えられる。
- (3) 3.0 %硫酸が作用した場合において、中性化深さと硫酸濃度の間に相関があることが確認できた。このことから、3.0 %硫酸のような高濃度硫酸がセメント硬化体に作用する場合においては、反応が卓越するため中性化深さの進行は作用する硫酸濃度に依存すると考えられる。

謝辞

本研究は(財)前田記念工学振興財団平成20年度研究助成とショーボンド建設(株)による材料提供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) 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
- 3) 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
- 4) 宮本慎太郎，納口恭太郎，皆川浩，久田真：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.627-632，2008