

論文 配合と養生条件の違いがセメント硬化体の硫酸劣化に及ぼす影響

榎本 悠*1・宮本 慎太郎*2・皆川 浩*3・久田 真*4

要旨：本研究では、セメント硬化体の配合および養生条件が硫酸による劣化に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、浸せき試験による検討を行った。その結果、セメント硬化体の配合によらず、材齢初期に十分な湿潤養生を施した硬化体は空隙率、吸水係数が小さくなり、硫酸劣化による中性化深さも同様に小さくなることが明らかとなった。また、セメント硬化体に高炉スラグ微粉末やシリカフューム等の混和材を使用したものは普通セメントのみの場合に比べて中性化深さが大きくなることが明らかとなった。

キーワード：硫酸、化学的侵食、中性化深さ、養生、高炉スラグ微粉末、シリカフューム

1. はじめに

セメント硬化体はその施工性、耐久性の高さから、今までに数多くの土木構造物に用いられてきた。しかし、セメント硬化体は高アルカリ性であるがために、酸性環境下では変質や浸食を受けることが知られている。中でも下水道施設内のコンクリートは微生物起因の硫酸により激しい浸食を受け、それに伴う道路陥没事故が多発するなど社会問題化して久しい。また、硫酸によるコンクリートの化学的侵食のメカニズムの解明、劣化予測体系の確立について数多くの研究がなされてきている^{1) 2)}が、未だ不明確な点が多いのも事実であり、それらの解明が待たれている。

一方で、コンクリートの性能は材料の選定や施工方法に大きな影響を受ける。適切な材料選定や施工が施されなかった場合、要求される性能を十分発揮できない可能性がある。特に養生段階においては、良好な養生すなわち湿潤状態を保たれた養生を施したものは水和が進行し、強度や物質移動抵抗性といった諸性能が向上するが、養生段階において乾燥履歴を経た場合は、性能が大きく低下することが多い。また、コンクリートの耐久性能を向上させるために、高炉スラグ微粉末やシリカフュームを混和した混合セメントが使用されているが、これらの混合セメントは特に養生の影響を受けやすいといわれている³⁾。下水道施設内のように、化学的侵食を受ける過酷な環境下に供用されるコンクリート構造物は、より優れた耐久性能が求められるが、材料選定および養生方法が耐久性能に及ぼす影響を検討した事例というのは少ない^{3) 4)}。今後、硫酸が高濃度で存在する過酷環境下に供用されるコンクリート構造物の設計体系や維持管理体系を確立するためにも、材料選定と養生方法の両者が耐久性に及ぼす影響を整理しておくことは重要な課

W/B (%)	S/B	単位量 (kg/m ³)				
		水	セメント	砂	高炉スラグ微粉末	シリカフューム
35	2.5	213	607	1519	0	0
55	2.5	297	541	1352	0	0
55	2.5	289	261	1303	261	0
55	2.5	290	473	1315	0	53

表 - 1

題である。

以上を踏まえ、本研究ではセメント硬化体の配合および養生条件が硫酸による劣化に及ぼす影響を明らかにすることを目的として実験的検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では、モルタルの供試体を作製し、検討を行った。結合材として普通ポルトランドセメント(密度 3.15 g/cm³, 比表面積 3340 cm²/g)、混和材は高炉スラグ微粉末(密度 2.91 g/cm³, 比表面積 7980 cm²/g)と、シリカフューム(密度: 2.31 g/cm³, 比表面積: 204000 cm²/g)を使用した。細骨材は、宮城県大和町鶴巣産の山砂(表乾密度 2.62 g/cm³, 吸水率 1.76 %)を使用した。

2.2 配合

配合表を表 - 1 に示す。本研究では水結合材比(以下、W/B)を 35 %, 55 %, 砂結合材比(以下、S/B)を 2.5 とする 2 水準の配合のモルタルを基本とする。W/B=35 %の配合においては、結合材は普通ポルトランドセメントのみ、W/B=55 %の配合においては普通ポルトランドセメントのみの場合と、混和材として高炉スラグ微粉末およびシリカフュームを使用した配合を設けた。高炉スラグ微粉末は結合材の 50 %を質量置換、シリカフュームは結合材の 10 %を質量置換した。

2.3 供試体の作製

*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, 日本学術振興会特別研究員 DC1 修(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)

*4 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻教授 博(工) (正会員)

本研究では、深さ方向に均質な供試体を作製するために、寸法をφ50×15 mmとした図-1に示すような薄片供試体を作製した。

モルタルの練混ぜと打設は JIS R 5201 に準拠して行い、型枠は内径φ50×15 mmのプラスチック製シャーレを用いた。また、全ての供試体は打設後 24 時間まで湿空養生（温度 20 ℃、相対湿度 100 %）した。

2.4 養生方法

本研究では、養生条件が劣化に及ぼす影響を検討するために、脱型時期および材齢 28 日までの養生方法に水準を設けている。その水準を表-2 に示す。ここで、1 日脱型 - 水中とは、打設後 24 時間経過後に脱型し、材齢 28 日まで温度 20 ℃で水中養生を施したもの、1 日脱型 - 気中とは、打設後 24 時間経過後に脱型し、材齢 28 日まで 20 ℃一定、相対湿度 60 %の気中に置いたもの、5 日脱型 - 気中とは、打設後 120 時間経過後に脱型し、材齢 28 日まで相対湿度 60 %に置いたもの、28 日封緘とは打設後材齢 28 日まで脱型せずにポリ塩化ビニリデンのラップで封緘しておいたもののことである。

2.5 浸せき方法

材齢 28 日が経過した時点から、硫酸水溶液による浸せきを行う。供試体を浸せきさせる硫酸水溶液の濃度は重量パーセント濃度で 0.1 %、0.3 %、1.0 %の 3 水準に設定した。また、浸せき期間は 13 週とした。浸せき用水槽にはプラスチック製コンテナを使用し、供試体が完全に浸せきする量の硫酸水溶液を封入した。供試体の下面にはステンレス製の網棚を設置し、供試体の全面が硫酸水溶液に接触するようにした。なお、浸せきは 20 ℃の恒温条件下にて行った。また、浸せき開始から一週間毎に pH メータにて硫酸水溶液の pH を計測し、浸せき開始直後の pH と同等になるように濃硫酸を硫酸水溶液に添加して硫酸水溶液の濃度を一定に保った。

2.6 測定項目

(1) 中性化深さ

浸せき終了後の供試体を割裂し、直ちにフェノールフ

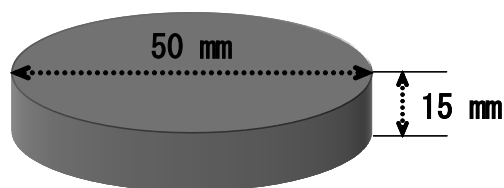


図 - 1 供試体の形状及び寸法

	1日脱型 - 水中	1日脱型 - 気中	5日脱型 - 気中	28日封緘
NC35	○	○	×	×
NC55	○	○	○	○
BB55	○	○	○	○
SF55	○	○	○	○

表 - 2 脱型時期及び養生方法

タレイン法により、中性化領域の判定を行った。フェノールフタレイン 1 %水溶液によって赤色に呈色する部分を健全部と判断し、割裂断面において健全部の厚みを 1 供試体あたり 3 点で測定し、その平均を健全部の厚みとした。初期の供試体厚みとこの健全部の厚みの差の 1/2 を中性化深さとした。

(2) 空隙率

材齢 28 日が経過した供試体を 24 時間吸水させ表面水をふき取り、表乾質量を計測、さらに 105 ℃において 24 時間乾燥させ、絶乾質量計測した。それらを元に以下の式(1)を用いて空隙率を算出した。

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

ここで、 ε : 空隙率(%), W_1 : 絶乾状態における供試体の気中質量(g), W_2 : 表乾状態における供試体の気中質量(g), W_3 : 表乾状態における供試体の水中質量(g), ρ_w : 水の密度(g/cm³)である。

(3) 吸水係数

本研究では次に示す簡易吸水試験を用いて物質透過性を示す指標として吸水係数を評価した。材齢 28 日が

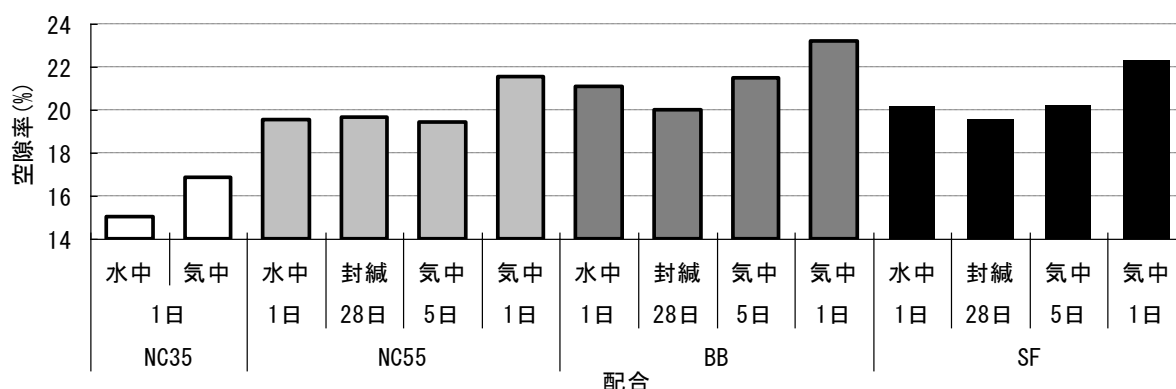


図 - 2 空隙率

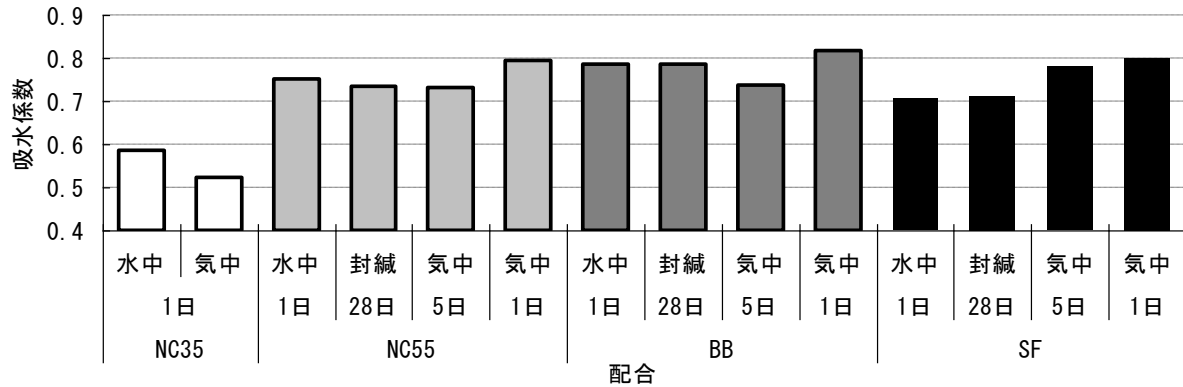


図 - 3 吸水係数

経過した供試体を 105℃ の乾燥炉で 24 時間乾燥させた後、20℃ の水中に浸せきさせ、所定の測定時間毎に取り出して表面水を拭き取り、直ちに供試体の質量をデジタル秤によって 0.001 g まで測定する。測定時間は 1, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 120 分とした。得られた時間の平方根と吸水量の関係を原点を 0 とした直線で最小二乗法により近似し、その直線の傾きを吸水係数とした。

3. 実験結果と考察

3.1 配合および養生条件の違いがセメント硬化体の品質に及ぼす影響

(1) 空隙率

材齢 28 日における各供試体の空隙率を配合および養生方法ごとに図 - 2 に示す。NC35 と NC55 を比較すると、養生方法に関わらず、W/B=55% の供試体のほうが空隙率が大きくなっていることがわかる。これは W/B の増加によって単位水量が増加したことによってセメント硬化体の組織が疎になっていると考えられる。また W/B=55% で比較すると、普通ポルトランドセメントのみの場合に比べて高炉スラグ微粉末を添加したものは空隙率が大きくなっていることがわかる。郭ら⁵⁾も高炉スラグ微粉末を添加した供試体について同様の結果を得ており、高炉スラグが生成する結晶が、セメント水和物の結晶の間に析出することに起因すると考察し、高炉スラグ微粉末の添加による緻密化は総空隙の減少ではなく、空隙構造の微細化であるとしている。

養生条件ごとに比較すると、NC35、では 1 日脱型 - 水中の空隙率が一番小さく、NC55 では 5 日脱型 - 水中の空隙率が一番小さく、BB55、SF55 では 28 日封緘の空隙率が最小となった。いずれの配合でも 1 日脱型 - 気中のものが最大となっていることから、養生初期に乾燥を受けたものは硬化体中の水和が十分行われず、組織が疎になっていると考えられる。特に、BB55、SF55 では 1 日脱型 - 気中の空隙率は突出しており、最小になった 28

日封緘との差が NC と比べて大きい。そこで各配合の空隙率の最小値と最大値の比を取ると、表 - 3 のようになり、混和材を添加したものは普通ポルトランドセメントのみの場合に比べて養生の影響が大きいことが確認される。

(2) 吸水係数

材齢 28 日における各供試体の吸水係数を配合および養生方法ごとに図 - 3 に示す。シリカフュームを添加した供試体では、1 日脱型 - 水中および封緘養生を施したもので NC55 よりも小さな値を示している。シリカフュームの添加によって硬化体中の細孔径分布がより小孔径のほう

NC35	NC55	BB55	SF55
1.12	1.1	1.16	1.14

表 - 3 空隙率の最大値/最小値

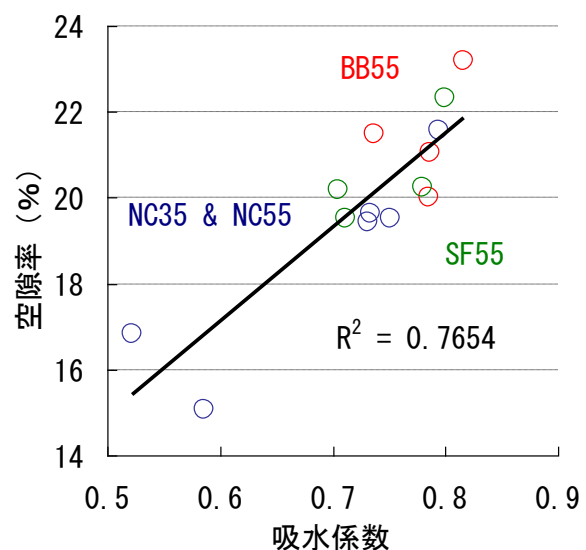


図 - 4 空隙率と吸水係数の相関

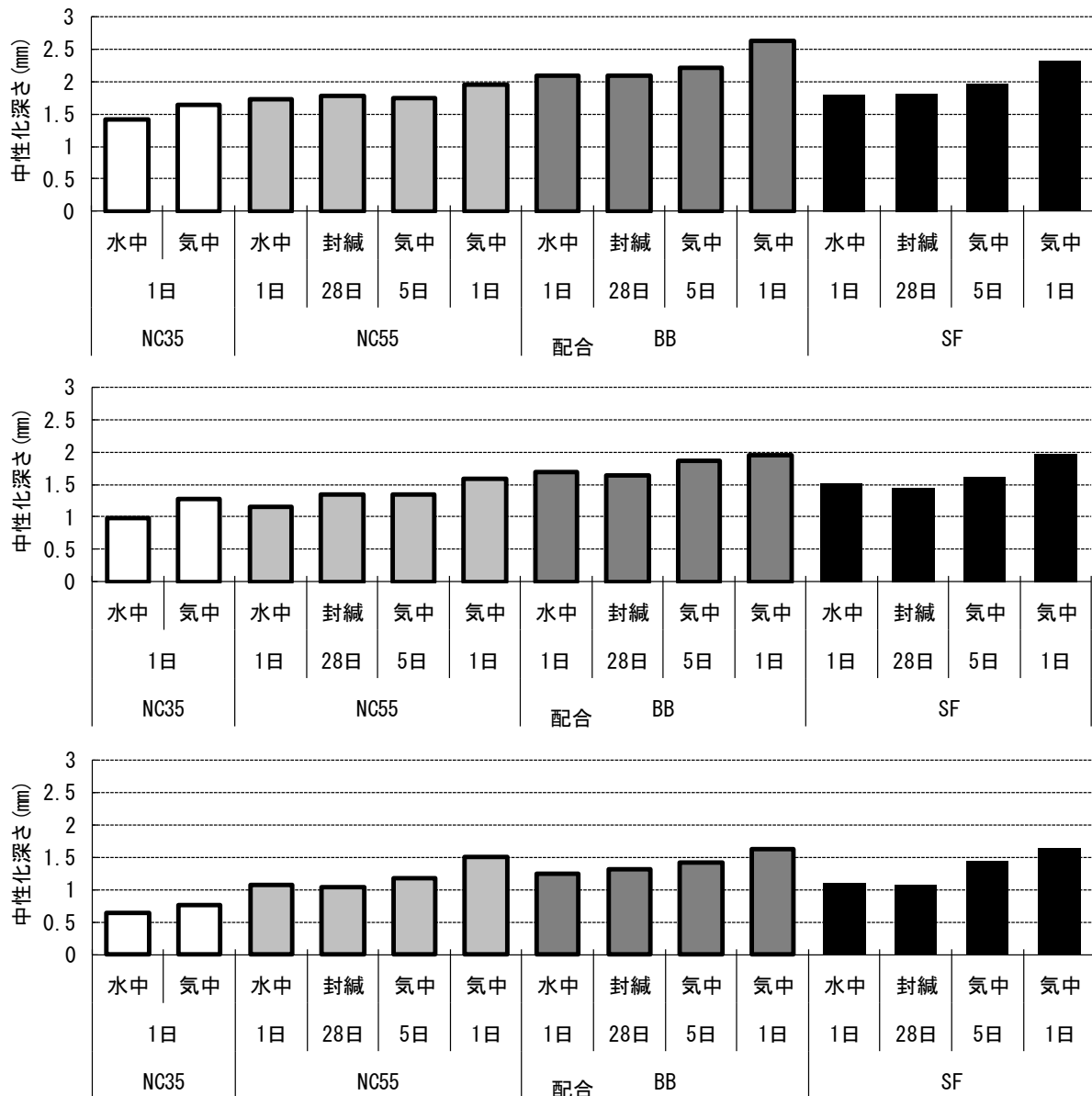


図 - 5 中性化深さ

ヘシフトし、水の浸入を抑制した結果と考えられるが、今後細孔径分布と吸水係数の関係を詳細に検討する必要があると考えられる。図 - 4 に、空隙率と吸水係数の関係を示す。図 - 4 から両者には比較的良好な相関があることから、空隙率が物質移動抵抗性に及ぼしている影響が大きいといえる。このことから、初期に十分な水分供給をして養生を行い、密な組織を作ることが重要であるといえる。

3.2 配合が劣化に及ぼす影響

図 - 5 に 0.1 %, 0.3 %, 1.0 % 硫酸水溶液に 13 週間浸せさせた供試体の中性化深さを配合ごとに示す。中性化深さは W/B が大きいものほど、また、高炉スラグ微粉末およびシリカフュームを添加したもののほうが大きくなっていることがわかる。

一般的に高炉スラグ微粉末およびシリカフュームを添加したものは耐硫酸性が高いとされている⁶⁾⁷⁾。しか

しながら、それらの知見は硫酸濃度 5~10 % の促進試験を用いて得られたものがほとんどである。既往の研究⁸⁾によると、セメント硬化体の劣化形態は硫酸濃度によって異なり、高濃度硫酸環境化ではセメント水和物と硫酸の化学反応によって生成する石膏の剥落が主となって劣化が進行する形態、低濃度環境下では硫酸の硬化体内部への浸透が主となって劣化が進行する形態をとることが知られている。高濃度硫酸環境下では、硫酸と反応し難い化学抵抗性の大きいセメント水和物が多く生成する混和材を使用した高炉スラグ微粉末やシリカフュームを用いた供試体の方が劣化を抑制することができるが、本研究のように比較的低濃度の環境下で行われた場合には、硫酸浸透が卓越する劣化形態をとるために、アルカリ度の低い BB55, SF55 では硫酸が消費されずにより深部へと浸透したために中性化深さが大きくなったと考えられる。また、W/B の低いものや養生を十分行

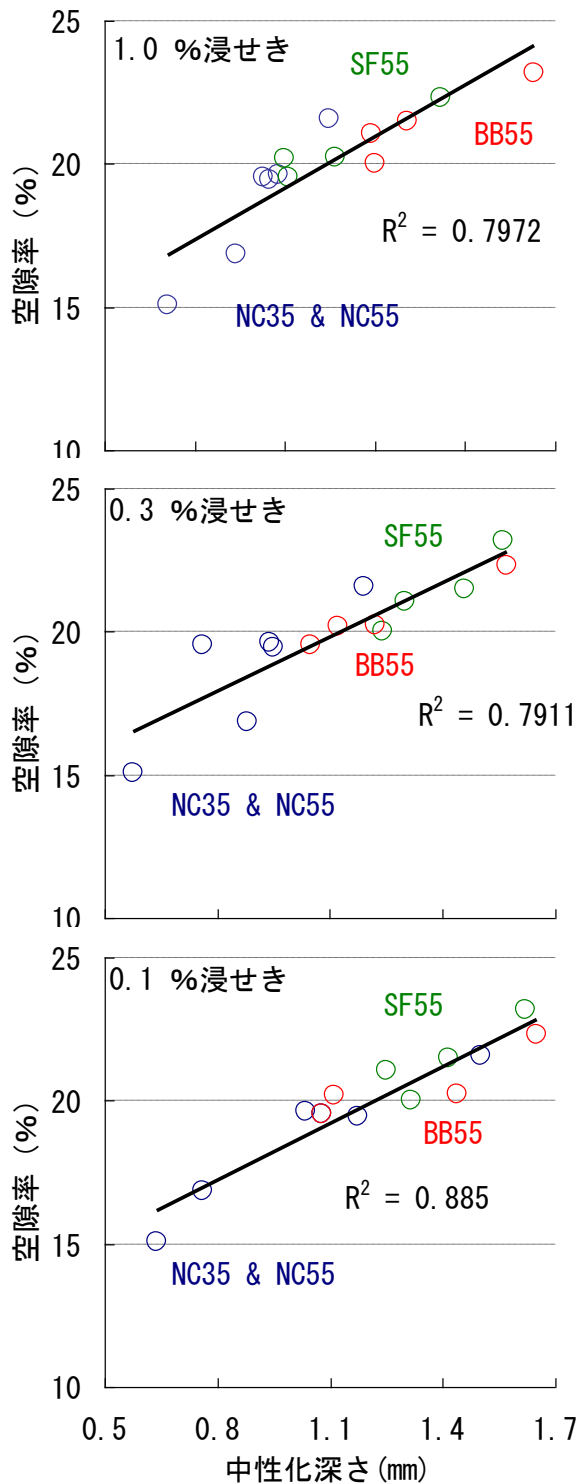


図 - 6 空隙率と中性化深さの相関

ったものでは初期の空隙率が小さく、少量生成した反応生成物が空隙を閉塞するためにさらに硫酸の浸透を抑制していると考えられる。

3.3 品質の違いが劣化に及ぼす影響

図 - 5 から、配合によらず、中性化深さは概ね 1 日脱型 - 水中<28 日封緘<5 日脱型 - 気中<1 日脱型 - 気中の

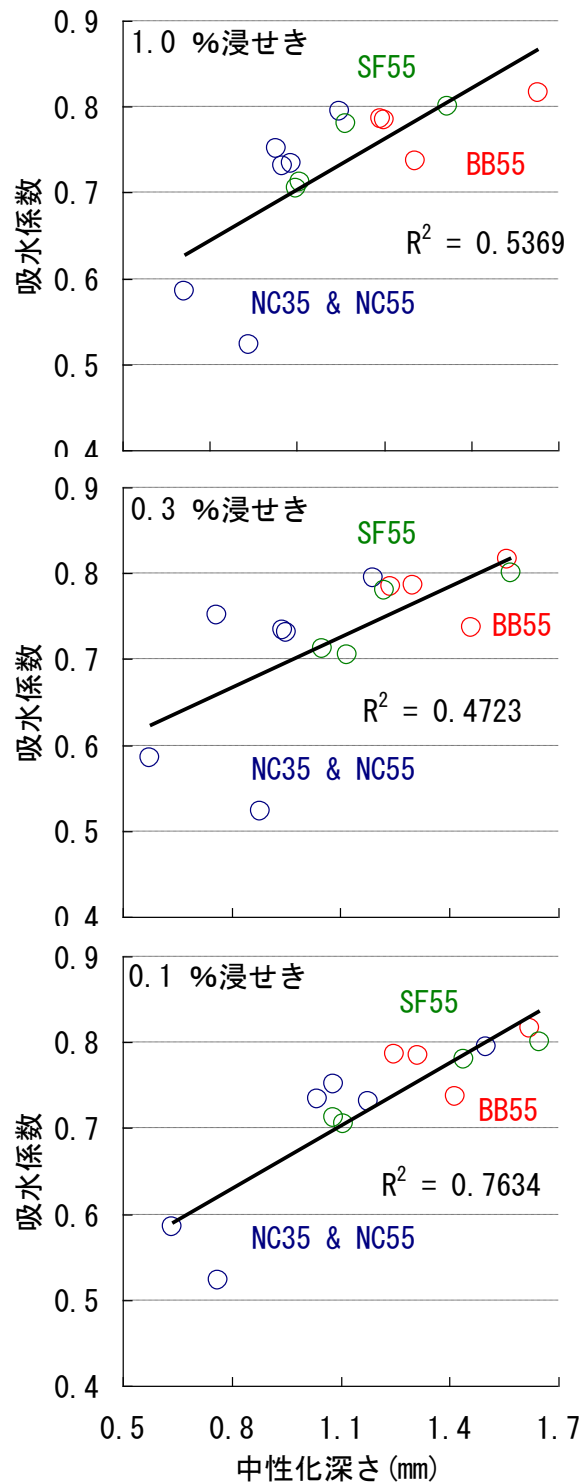


図 - 7 吸水係数と中性化深さの相関

順に大きくなっていることがわかる。これらの傾向は材齢 28 日の空隙率と吸水係数の傾向と酷似している。硫酸水溶液の飽和状態におけるセメント効果体内部への浸透は硬化体内の空隙を伝わる形で進むと考えられるので、初期に十分な養生あるいは低 W/B のものでは中性化深さが小さくなったと考えられる、また初期の空隙率が低い場合は、内部に浸透した硫酸によって少量生成し

脱型時期	養生方法	NC. 35	NC55	BB55	SF55
1日	水中	1.00	1.00	1.00	1.00
	気中	1.11	1.26	1.35	1.27
5日	気中	／	1.17	1.09	1.06
28日	封緘	／	1.14	0.94	1.00

表 - 4 養生の違いによる中性化深さの変化

た石膏が空隙を閉塞するために新たな硫酸の浸透を抑制していると考えられる。そこで、図 - 6 に 0.1 %, 0.3 %, 1.0 % 硫酸水溶液に浸せきさせたときの中性化深さと材齢 28 日の空隙率、図 - 7 に中性化深さと材齢 28 日の吸水係数の相関を配合ごとに示す。両者とも比較的良好な相関を得ることが確認される。このことより、配合によらず初期に十分な養生を施して硬化体組織をち密にしたものほど、硫酸浸食に対して高い抵抗性を示すといえる。特に、空隙率との相関が良いことから、供用開始時点における空隙率が与える影響が大きいと考えられる。表 - 4 に各配合の 1.0 % 硫酸浸せきにおける中性化深さの 1 日脱型 - 水中の値を 1 としたときの各養生条件の中性化深さの値を示す。浸せき期間 13 週においては 1 日脱型 - 気中のものでは最大 1.35 倍も劣化が促進される結果となったが、28 日封緘では 1 日脱型 - 水中と同等かそれ以上の耐久性を有し、5 日脱型 - 気中では最大 1.17 倍程度まで抑えられることがわかった。

4. 結論

本研究は配合と養生方法を変えたセメント硬化体に対して硫酸浸せき試験を行い、配合と養生が劣化に及ぼす影響を検討した。その結果、混和材を添加した供試体では劣化が促進される結果となった。また、配合に関わらず、十分な養生を行うことで劣化の進行を抑制できることがわかった。以下に本研究の範囲内において得られた知見を示す。

- (1) 配合によらず、養生初期に乾燥を受けたセメント硬化体は、水中養生または封緘養生を行ったものと比較して、空隙率が大きくなる。また、空隙率の増加に伴い、吸水係数も大きくなる。
- (2) 配合によらず、養生初期に乾燥を受けた供試体の中性化深さは、水中養生または封緘養生を行ったものと比較して大きくなる。また、中性化深さと材齢 28

日における空隙率または吸水係数との間には良好な相関が確認される。

- (3) 高炉スラグ微粉末またはシリカフュームを普通ポルトランドセメントに混和して作製されたセメント硬化体は、普通ポルトランドセメントのみの場合に比べて中性化深さが大きくなる。
- (4) 養生方法の違いで中性化深さは最大 1.35 倍程度変化する。養生期間中の水分の供給量が多いものほど、また、脱型時期までの期間が長いほど中性化深さの進行は抑制される。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート委員会化学的浸食・溶脱研究小委員会(323 委員会)報告，社団法人土木学会，2003
- 2) 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及び防食技術マニュアル，財団法人下水道業務管理センター，2007
- 3) 壇ら：高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの養生方法と耐久性の関係，土木学会論文集 E, Vol.65, No.4, pp431-441, 2009
- 4) 佐藤ら：脱型時期の違いがコンクリートの乾燥と品質に及ぼす影響に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.30, No.1, 2008
- 5) 郭ら：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの内部組織の形成に及ぼす置換率の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.26, No.1,
- 6) 藤井ら：高炉スラグを用いたコンクリートの耐久性に関する研究，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告書，Vol.9, pp57-62, 2009
- 7) 河合ら：耐硫酸セメント系材料の硫酸抵抗性に関する基礎的研究，セメント技術大会講演要旨，Vol.61, pp294-295, 2007
- 8) 久田真ら：硫酸が作用するセメント硬化体の劣化進行に関する研究，土木学会論文集，Vol.64, No.3, pp.449-459, 2008