

# [57] 酸性水によるコンクリートの侵食に関する研究

正会員 喜多 達夫 (間組 技術研究所)

正会員 O竹内 恒夫 (間組 技術研究所)

## 1 まえがき

酸性環境下におけるコンクリートは、セメントの水和生成物である水酸化カルシウムが酸と反応して中性化し、骨材相互の膠着力も失われ、最悪の場合には破壊に至ることもある。このような被害例は酸性河川水による砂防ダムや種々の酸類を含んだ工場などの廃液によるコンクリートの劣化などがあり、その被害は深刻な問題となりつつある。これらの状況に対応するには、種々の酸性環境下におけるコンクリートの侵食状況を基準となるべき一定条件下で解明しておく必要がある。そこで、侵食機構の異なる代表的な酸性水(塩酸水および硫酸水、ともにPH≒3)を対象として、セメント種別、水セメント比や浸漬期間(以下、材令という)の違いによる耐食性の関係を調べると同時に、防食塗装による効果を確認することを目的として、2年間にわたるコンクリートの酸性水侵食試験を行い、これらの結果をとりまとめ報告するものである。

## 2 実験概要

### 2.1 使用材料と配合

セメントは普通、耐硫酸塩、中庸熱ポルトランドセメント(以下、普通、耐硫酸、中庸熱セメントという)と油井の掘削に際して高温高圧下で使用される油井セメントを用いた。細骨材は鬼怒川産川砂(比重2.62、粗粒率2.77)、粗骨材は最大寸法20mmの大井川産川砂利(比重2.64、粗粒率6.62)を用いた。防食塗装は表-1に示す4種類を選定し、普通および耐硫酸セメントを用いた供試体に防食塗装を施し、その効果を確認することとした。

セメント種別と水セメント比の違いによるコンクリートの侵食状況を確認するために、普通および耐硫酸セメントを用いた供試体は、水セメント比を50、55、60%の3種類とし、中庸熱および油井セメントを用いた供試体は、55%の1種類とした。コンクリートの配合条件は、スランプ10±2cm、空気量は4±1%の範囲のものとした。

### 2.2 供試体の作製と酸性水の浸漬状態

供試体はφ10×20cmとし、打設後24時間で脱型し、養生水槽で27日間標準養生した後、各酸性水に浸漬した。一方、防食塗装を施す供試体は、同様に27日間標準養生した後、各防食塗装の仕様に準じて防食塗装を施し、各酸性水に浸漬した。表-2に供試体の組合わせを示す。

酸性水は塩酸水と硫酸水の2種類を使用し、酸性水のpHは3±0.1の範囲で用いた。pH調整はpHメータを用い、酸性水を均一に保持するため、攪拌器を取付け、絶えず酸性水を循環させることとした。また、反応をできるだけ一定にするため、各酸性水の入れ替えについては、浸漬した供試体から溶出する水酸化カルシウムがそれぞれの酸と反応して、塩化カルシウム、硫酸カルシウムを生成し、これらの生成物の濃度が上がると化学反応速度の減少を招くことから、本試験では個々の塩が飽和する半分の濃度に達した時点で行った。硫酸水は塩酸水に比べ反応速度が早いため硫酸カルシウムの濃度が0.3wt%となった時点で行った。pH測定間隔は浸漬開始後2週間は1日3回、以降は1日1回とした。

表-1 防食塗料

塗料名	塗料のタイプ	処理工程	塗布方法
E-P	エポキシ樹脂系	表面処理、中塗、上塗	はけ塗り
P-K	ポリエステル樹脂系	下地処理、下塗、中塗、上塗	手塗り
K-P	エポキシ樹脂系	下塗、上塗	スプレー
E-N	エポキシ樹脂系	下塗、上塗	スプレー

表-2 試験体の組合わせ

形状寸法	円柱供試体 φ10×20cm		円柱供試体 φ10×20cm	
	普通ポルトランドセメント	耐硫酸塩ポルトランドセメント	中庸熱ポルトランドセメント	油井セメント
セメントの種類	普通ポルトランドセメント	耐硫酸塩ポルトランドセメント	中庸熱ポルトランドセメント	油井セメント
水セメント比(W/C)(%)	50, 55, 60	50, 55, 60	55	55
使用防食塗料名	無処理	○	○	○
	E-P塗料	○	○	—
	P-K塗料	○	○	—
	K-P塗料	○	—	—
	E-N塗料	○	○	—
試験材令	3ヶ月、1年、2年			

### 2.3 試験項目および方法

- (1) 外観観察：供試体の侵食状況を定性的に判断するために、肉眼および、写真による観察を行い、供試体表面の変色および侵食状況を調べた。
- (2) 重量測定：材令ごとの供試体重量を測定し、浸漬前後の重量変化（減少率）から侵食の程度を判定するもので、侵食を受けた部分をナイロンブラシで除去し、乾燥状態のものを計量器にて計量した。
- (3) 侵食深さ：侵食深さは酸性水によりコンクリートが侵食して消失した深さと、残存部のうち中性化した深さとの和で定義した（図-1参照）。消失深さは、供試体の浸漬前後の直径の減少量の $\frac{1}{2}$ とした。中性化深さは、圧縮強度試験終了後の供試体を割裂し、割裂面にフェノールフタレイン1%溶液を散布して、非着色深さを測定することにより求めた。
- (4) 圧縮強度試験：酸性水に浸漬した供試体は、侵食により載荷面の平滑度が失われるため、硫黄キャッピングを施したのち、JIS A 1108 に準じて圧縮強度試験を行った。
- (5) 静弾性係数試験：酸性水によって侵食を受けた供試体や防食塗装を施した供試体では、健全なコンクリート面を露出し、ワイヤーストレインゲージを貼りつけて静弾性係数を測定した。

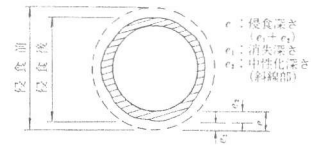


図-1 侵食深さの定義

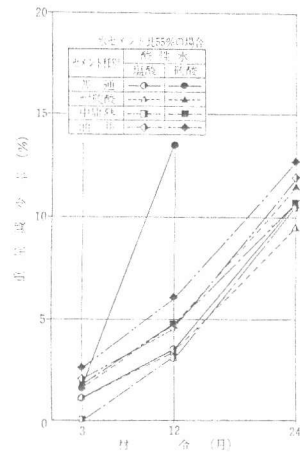


図-2 材令と重量減少率

### 3 試験結果および考察

#### 3.1 供試体の外観観察

供試体の外観を観察し、侵食状態を調査した結果を表-3に示す。

#### 3.2 重量変化と侵食深さ

表-4に重量減少率の試験結果を示す。

塩酸水に浸漬した無処理の供試体の重量減少率は、材令1年で3.1~4.9%、2年で9.5~11.8%と材令とともに増加する傾向を示すが、同一水セメント比では、セメント種別による差は比較的少ない。

一方、硫酸水に浸漬した供試体は普通セメントの侵食が激しく、他のセメントに比べ重量減少率は著しく大きくなっており、水セメント比の違いによっても重量減少率に著しく大きな差が生じている。特に、水セメント比

60%の供試体は材令1年で重量減少率が4.2%となり、供試体の約半分程度が消失し、侵食の激しさが認められる。

図-2に水セメント比55%の酸性水の種別による重量減少率を示す。重量減少率は材令とともにほぼ直線的に増加し、いずれも塩酸水に比べ硫酸水の重量減少率が増加する傾向を示す。

図-3に普通と耐硫酸セメントの供試体を酸性水に浸漬したときの水セメント比と侵食深さの関係を示す。消失深さと中性化深さを材令ごとに比較すると、材令3ヶ月

表-4 重量減少率測定結果

セメントの種別	水セメント比 (%)	重量減少率 (%)*					
		塩酸水		硫酸水		硫酸水	
		3ヶ月	1年	2年	3ヶ月	1年	2年
普通	50	1.5	4.0	11.8	3.0	7.9	16.5
	55	1.1	3.5	10.7	1.6	13.5	—
	60	1.0	3.7	11.2	2.1	41.6	—
耐硫酸	50	1.3	3.3	9.7	2.1	4.5	11.2
	55	1.1	3.4	9.5	1.7	4.7	11.5
	60	1.6	4.9	10.9	3.1	6.2	12.7
中間熟油井	55	0	3.1	10.5	1.8	4.7	10.7
	55	2.0	4.0	11.8	2.6	6.0	12.7

\* 重量減少率は材令28日の重量を基準とした。

表-3 外観観察による侵食状況調査結果一覧

試験条件	結果の概観		
	無処理	防食塗料あり	
硫酸水	無処理	セメント、配合、材令の種別によらず、表面は茶褐色（塩化鉄と考慮される）に変色し、粘性を有する遊離カルシウムが生成されていた。また、供試体表面のベースト部分は溶出し、粗骨材が露出していたが、き裂などの目録の異常は、発生していなかった。	
	防食塗料あり	被覆防食を施した供試体は、セメント、配合、材令、防食塗料の種別によらず、外観の異常は発生していなかった。	
硫酸水	無処理	セメントの種別	
		無	侵食の程度は普通セメントで作製した供試体が高く（耐硫酸、中間熟、油井セメント）は、W/C、材令の種別によらず、表面が侵食されている程度で、き裂や剥離は生じていなかった。
		普通セメント	表面のベースト部分が溶出し、粗骨材が露出 供試体の上端部に一部き裂が生じ、粗骨材が露出 供試体の上端部にき裂が発生
	防食塗料あり	W/C	供試体の上下端部が浮上り一部はく離
		材令	供試体の上、下端部から7mmの厚さにおいて完全に崩壊し、同供試体の形状をよどめない状態で粗骨材が露出
		1年	供試体の上、下端部が浮上る
普通セメント	9ヶ月	供試体の上、下端部から5cmの厚さにおいて崩壊	
	10ヶ月	残存部に多数のき裂発生	
	1年	供試体の形状をとどめない形で崩壊	
耐硫酸	防食塗料あり	一部防食塗料（R.P.塗料）で材令1年で供試体表面に直径2cm程度の水割れが生じ、P.K.材料は材令2年で同様に直径5mm程度の水割れが生じたが、その他の防食塗料では外観の異常は認められなかった。	

では、両酸性水ともセメントや水セメント比の種別に関係なく、侵食深さは供試体表面のみで、内部まで進行せず、中性化は見られず消失深さが卓越していたが、材令1年および2年では消失深さよりも中性化深さの方が大きくなっていった。普通セメントの侵食深さは、崩壊したものを除くと、硫酸水よりも塩酸水の方が大きくなっている。一方、耐硫酸セメントでは塩酸水、硫酸水とも水セメント比および材令が増すに従って侵食深さも増加する傾向を示す。

図-4に水セメント比55%時のセメント種別による侵食深さと材令の関係を示す。塩酸水中における侵食深さは、セメント種別に関係なく各材令でほぼ一定となる傾向を示す。しかし、硫酸水中における侵食深さは、材令1年でいずれのセメントも約3mmであるのに対し、材令2年になると普通セメントの侵食作用が激しいため、供試体の崩壊により測定不可能であったが、その他のセメントでは6~7mmの侵食深さにとどまった。

写真-1に材令2年における硫酸水に浸漬した普通セメントの供試体の侵食状況を示す。水セメント比が増加するほど侵食の程度は大きく、水セメント比60%では、供試体の形状をとどめない形で崩壊しており、水セメント比55%では、供試体上下端部が崩壊し、残存部も骨材相互の膠着力も失われていた。水セメント比50%の供試体は、供試体の上端部にき裂が生じ、粗骨材が露出しているような状態であった。

一方、防食塗装を施した供試体は、セメント、水セメント比、防食塗料や酸性水の種類によらず、±1.3%の重量増減が認められた。これは防食塗料の吸水性あるいは侵食によるものと思われる。また、防食塗装を施す供試体は、プライマーなどで下地処理を行ったが、中にはこの処理が十分でなく、図-5に示すように酸性水によって部分的に中性化したものがあつた。中性化領域は、防食不全部から酸性水が浸透したような状態となっており、また、粗骨材とペーストの境界に侵入するような状態となっていた。このような中性化は、KP塗料に生じ、材令1年で0.4~1.5mm、材令2年で0.8~6.8mm程度を示し、材令2年ではPK塗料にも同様な中性化が生じていた。防食塗装は酸性水の侵食に対し有効な対策工法と考えられるが、コンクリート表面の下地処理をおろそかにすると、これが欠陥部となり、中性化を促進し、耐久性が低下するので注意する必要がある。

### 3.3 圧縮強度と静弾性係数

図-6に無処理で水セメント比別の普通および耐硫酸セメントの酸性水における材令と圧縮強度の関係を示す。標準養生の供試体は、材令とともに強度の増加を示しているが、酸性水の場合は標準養生に比べ強度が相対的に低下する傾向を示す。特に、硫酸水に浸漬した普通セメントの強度低下が著しく、水セメント比の影響を顕著に受けており、水セメント比55%では材令1年で材令3ヶ月の50%強

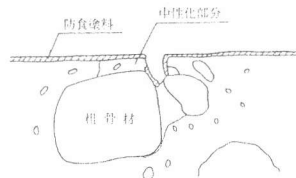


図-5 被覆防食を施した供試体表面の空隙部の中性化

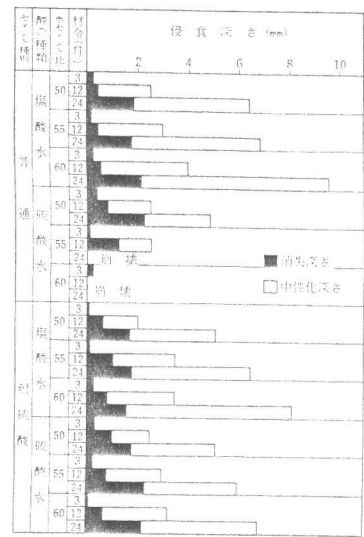


図-3 水セメント比と侵食深さ

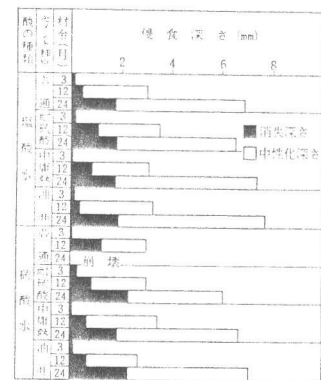


図-4 セメント種別と侵食深さ (水セメント比 55%)

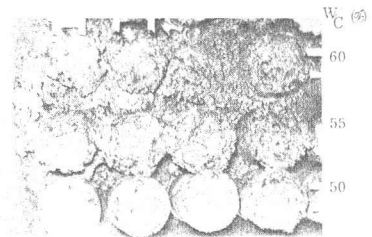


写真-1

硫酸水に浸漬した供試体の侵食状況 (材令2年の普通セメント)

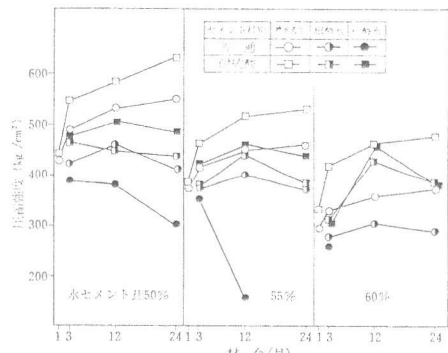


図-6 材令と圧縮強度

の強度低下を示し、材令2年では崩壊により測定が不可能となった。また、水セメント比60%では材令1年で測定不可能となり、硫酸水中における普通セメントの侵食の激しさが推察される。

図-7に水セメント比55%のセメントと酸性水の種別による材令と圧縮強度の関係を示す。酸性水に浸漬した供試体は、材令1年で強度のピークを示し、以降強度低下を示す傾向となっている。この図からも明らかなように硫酸水に浸漬した普通セメントは、耐硫酸、中庸熱、油井セメントに比べ著しい強度低下を示しており、材令とともに侵食作用が激しくなっている。これはセメント中のC<sub>3</sub>Aの含有量が、耐硫酸、中庸熱、油井セメントに比べ多いためと思われる。

図-8に防食塗装を施した供試体の材令と圧縮強度の関係を示す。材令1年までは、いずれの供試体も強度増加を示しており、材令2年になるとEP、PK塗料を施した供試体ではほぼ横ばいか、若干の強度低下を示しているのに対し、KP、EN塗料を施した供試体は急激な強度の低下を示している。これは、塗布前の下地処理が不十分のために生じた部分的な中性化、あるいは防食塗装の耐久性に原因があるのかどうか不明である。

### 3.4 静弾性係数

図-9に無処理供試体の材令と静弾性係数の関係を示す。普通セメント以外の静弾性係数は、材令1年および2年で材令28日の標準養生と比較して、±2%の範囲内にあり、コンクリートが酸性水の侵食を受けてもその内部は健全であると思われる。一方、普通セメントで水セメント比が55%の場合、硫酸水に浸漬した供試体の材令1年の静弾性係数は、 $0.22 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ を示し、材令28日の標準養生に比べその割合は7%程度であった。

また、防食塗装を施した供試体の静弾性係数は、材令とともに増加する傾向を示し、材令28日の標準養生に比べ最大で19%の増加を示し、防食塗装を施したコンクリートの内部は健全と考えられ、防食塗装による効果が期待できるものと思われる。

## 4 まとめ

酸性水 (PH=3) によるコンクリートは、材令の増加とともに耐久性が低下し、普通セメントを用いた供試体では水セメント比の影響を著しく受けることが判明した。特に、硫酸水中のコンクリートは、C<sub>3</sub>Aの少ないセメントを選定する必要があるが、普通セメントに比べ侵食の程度が著しく小さくても、材令の増加とともに同様に侵食を受けるので防食塗装などで被覆する必要がある。しかし、この防食塗装は下地処理が十分でない酸性水の侵入による中性化の原因となるため、塗装に際しては十分注意する必要がある。

### 参考文献

- 坂本浩行：セメントモルタルの耐酸性に関する実験、土木技術資料、14-8、1972
- 喜多達夫、竹内恒夫：酸性水によるコンクリートの侵食に関する研究（第1報）、間組研究年報、1981
- 喜多達夫、竹内恒夫：酸性水によるコンクリートの侵食に関する研究（第2報）、間組研究年報、1983

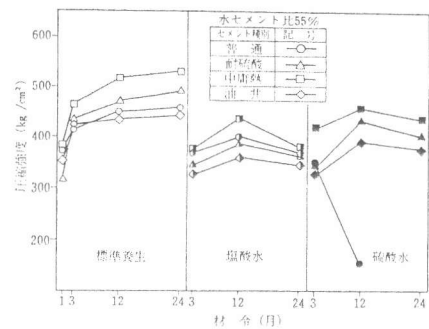


図-7 材令と圧縮強度（セメント種別と酸性水の違い）

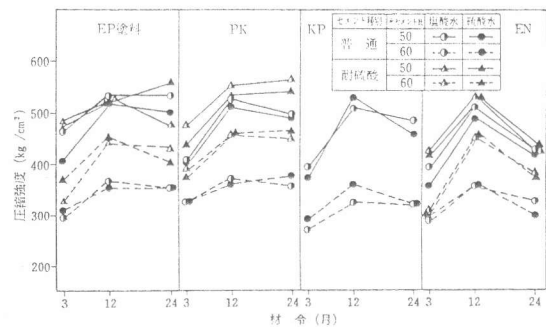


図-8 材令と圧縮強度（水セメント比、防食塗料）

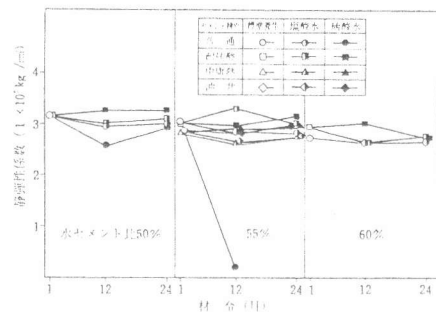


図-9 材令と静弾性係数