

論文 超高性能コンクリートの耐酸性に関する実験的研究

槇島修*1・田中健治郎*2・来海豊*3・津崎淳一*4

要旨: 本研究は、自己充填性を有し高強度かつ高耐久性を有する超高性能コンクリートの酸性雨による耐久性について以下の結果を得た。

- ①浸食深さは、酸性溶液濃度と浸漬期間の影響を受け、pHは小さいほど浸食は大きい。
- ②浸食深さは、コンクリート強度が高いほど小さい傾向が見られ、酸性雨抵抗性の向上に有利である。

キーワード: 高強度コンクリート, 高流動コンクリート, 酸性雨, 耐酸性

1. はじめに

S. Q. C 構造物開発・普及協会（以下 S. Q. C 協会と呼ぶ）では、コンクリート構造物の高強度化および高耐久化により、経済的なコンクリート構造物の部材形状の設計や、維持管理に伴うランニングコストの低減を目指した超高性能コンクリート (Super Quality Concrete) の調査・研究を行っている。

S. Q. C 協会の示す超高性能コンクリートとは、「特別な補修・補強を必要としない期間が 100 年程度以上、かつ適切な維持管理により 500 年程度耐用するコンクリート構造物」を開発コンセプトとした、高強度かつ高耐久性を有し、自己充填性を兼ね備えたコンクリートと定義している。

また、近年では、強度が高く、自己充填性を有するコンクリートとして、高強度コンクリートや高流動コンクリートなどが一般的に試行されつつある。

しかし、いずれのコンクリートについても、強度や自己充填性などの一面的な性能の評価が主であり、高強度化や自己充填性を有することにより、同時に向上すると考えられる耐久性の十分な評価がされていないのが現状である。

2. 研究計画

コンクリートの耐久性に関する要因のうち、凍結融解抵抗性や中性化速度などについては、これまでに多くの研究報告がなされており、また対象とする超高性能コンクリートについては筆者らも優れた耐久性を確認している。¹⁾

ただし、酸性雨に関しては、未だ検討事例が少なく、その耐久性への影響が明確ではないのが現状である。今後、近隣諸国の工業の進展に伴う国内の降雨 pH の低下も懸念される。

そこで、本研究では、超高性能コンクリートの優れた耐久性の評価と確認を目的に、酸性雨劣化を対象としたコンクリートの耐久性に関する調査研究を行った。

なお、本研究では、酸性溶液による促進試験と屋外による暴露試験を並行して実施しており、促進試験および実環境の面から、超高性能コンクリートの酸性雨劣化への有効性を明らかにする予定である。本研究で対象としたコンクリートは、高強度かつ自己充填性を有するコンクリートとして用いる可能性のあるものうち、代表的な配合を選定した。

*1 飛島建設(株) 技術研究所 材料研究室 主任研究員 (正会員)

*2 (株) 熊谷組 技術本部 副本部長 (正会員)

*3 (財) 鉄道総合技術研究所 技術開発事業本部 構造物技術開発事業部主幹 工博 (正会員)

*4 飛島建設(株) 技術研究所 材料研究室 主任研究員 (正会員)

3. 試験概要

3. 1 実施概要

高性能コンクリートの酸性雨による耐久性を把握するために、表-1に示す計画の試験を行った。設計基準強度60, 80, 100 (N/mm²) に応じる配合強度を3水準とし、それら配合強度に応じて結合材の種類を選んだ。セメントは、今後の利用頻度が高まると考えられる高ビークライト系のセメントを中心に設定した。

なお、配合強度を得る材齢は、結合材の強度発現性を考慮して材齢56日とした。また、比較のために普通ポルトランドセメントを用いた通常のコンクリートについても同様の試験を行った。

3. 2 使用材料

用いた材料を表-2に示す。強度レベルに応じて適応可能な結合材を設定した。

3. 3 試験方法

(1) 酸性溶液の条件

試験の対象とする酸性溶液の設定条件を、表-3に示す。酸性溶液は、現状の酸性雨を考慮して成分を設定することとし、環境庁のモニタリングによる国内の平均的な酸性雨の成分組成とされる²⁾ 硫酸(H₂SO₄) 2 : 硝酸(HNO₃) 1の混合酸性溶液とした。また、酸性濃度(pH)は、促進試験の観点からpH 2, 3, 4, 7 (比較用)の4水準とした。

(2) 浸漬方法

表-4に浸漬方法を示す。

酸性溶液への浸漬条件は、常に浸漬状態とする酸性浸漬試験と乾湿の繰返しによる乾湿繰返し試験に大別し、乾湿繰返し試験は、乾燥期間の違いによって短期乾湿と長期乾湿の2条件を設定した。

このことは、コンクリートに与える酸性雨の作用を、吸水した酸による影響と吸水後に表面を流れる酸による影響に分けて評価するものである。

浸漬に使用した浸漬槽を写真-1に示す。

水槽は500ℓの容器で、毎分最大20ℓの流

表-1 試験計画

区分	水準・範囲
配合強度	72, 96, 120 および 29 [比較用] (N/mm ²)
スラブ厚	60, 65 (cm)
結合材種類	1) 低熱ポルトランドセメント 2) 普通ポルトランドセメント+フライアッシュ 3) 普通ポルトランドセメント+高炉スラグ微粉末 4) 高強度・高流動コンクリート用ビークライトセメント 5) 高強度・高流動コンクリート用ビークライトセメント+シリカフューム 6) 高強度・高流動コンクリート用ビークライトセメント+高炉スラグ微粉末 7) 普通ポルトランドセメント [比較用]
酸性溶液浸漬条件	1) 酸性溶液浸漬 2) 酸性溶液乾湿繰返し (乾燥期間短期) 3) 酸性溶液乾湿繰返し (乾燥期間長期)
主な検討	1) 目視評価 2) 浸食深さおよび重量変化 3) 相対動弾性係数 4) 中性化深さ

表-2 使用材料

材料種別	材料名および物性
セメント	普通ポルトランドセメント [OPC] (比重: 3.16) 低熱ポルトランドセメント [LC] (比重: 3.26) 高強度・高流動コンクリート用ビークライトセメント [BL] (比重: 3.20)
混和材	フライアッシュ [FA] (比重: 2.11, 比表面積: 3,480cm ² /g) 高炉スラグ微粉末 [BS1] (比重: 2.89, 比表面積: 5,830cm ² /g) 高炉スラグ微粉末 [BS2] (比重: 2.89, 比表面積: 15,000cm ² /g) シリカフューム [SF] (比重: 2.20, 比表面積: 200,000cm ² /g)
細骨材	川砂 (表乾比重: 2.54, 吸水率: 2.70%, 粗粒率: 2.61)
粗骨材	硬質砂岩2005砕石 (表乾比重: 2.65, 粗粒率: 6.52, 実積率: 60.1%)
混和剤	高性能AE減水剤 (ポリカルボン酸系) AE減水剤 (リグニンスルホン酸系)

表-3 浸漬液とした酸性溶液

区分	溶液
酸性種別	硫酸(H ₂ SO ₄)と硝酸(HNO ₃)を2:1に混合し混合酸性溶液とした
酸性溶液濃度	pH 2, 3, 4の3種類 比較用水道水 pH 7

表-4 酸性溶液浸漬試験方法

酸性浸漬項目	方法
酸性浸漬試験	常に浸漬 (温度20℃) pH 3, 7
短期乾湿乾湿繰返し試験	浸漬期間: 1日 (温度20℃) 乾燥期間: 6日 (温度20℃, 湿度60%) の7日間を1サイクルとして繰返した。 pH 2, 3, 4, 7
長期乾湿乾湿繰返し試験	浸漬期間: 1日 (温度20℃) 乾燥期間: 20日 (温度20℃, 湿度60%) の21日間を1サイクルとして繰返した。 pH 2, 3, 4, 7

量で循環している。

酸性浸漬試験では、機械的にpHの調整を継続して行った。また、乾湿繰返し試験では、一回の浸漬期間が1日間と短いため、浸漬開始前にpHの調整を行い、浸漬中のpH調整は行わないこととした。なお、1ヶ月に一度の頻度で酸性溶液の更新を行っている。

3. 4 試験項目および試験方法

コンクリートの評価試験方法を表-5、図-1に示す。評価試験は、目視評価、浸食深さ、重量、中性化深さ、動弾性係数、および化学分析(X線回折、EPMA分析、細孔径分布)を定期的実施している。

測定頻度を表-6に示す。

3. 5 実験に用いたコンクリート

(1) コンクリートの配合

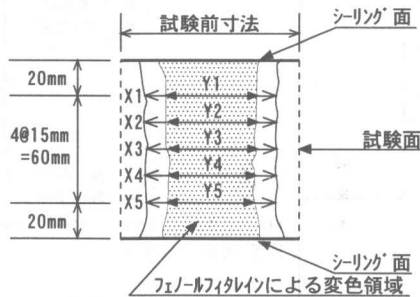
用いたコンクリートの配合を表-7に示す。比較用の配合名[OPC29]については、混和剤にAE減水剤を使用した。

(2) コンクリートの練混ぜ

コンクリートの練混ぜは、下記によった。

1) 使用ミキサ・練混ぜ量

2軸強制練りミキサ(容量100ℓ)を用いて70ℓを練混ぜた。



- ・浸食深さ：未浸食幅(X1~X5)を測定し、試験前寸法との差から浸食深さを算出する
- ・中性化深さ：未中性化幅(Y1~Y5)を測定し、試験前寸法との差から中性化深さを算出する

図-1 浸食深さ、中性化深さの測定方法

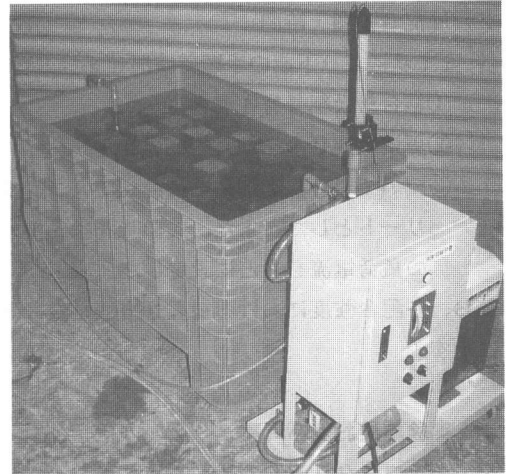


写真-1 酸性浸漬養生槽
表-5 試験項目および試験方法

試験項目	試験および測定方法
1)目視評価	供試体表面の劣化状態を目視により評価した
2)浸食深さ	10×10×8cm供試体を用い、所定位置5点の寸法を測定した(図-1参照)
3)重量測定	φ10×20cm供試体重量変化を測定した
4)相対動弾性係数	JIS A 1127「共鳴振動による動弾性係数試験方法」の縦振動の場合の測定によった。
5)中性化深さ	供試体を切断し、中性化の進行深さをフェノールフタラインにより測定、中性化がない場合は浸食深さを測定(図-1参照)

表-6 試験項目および試験頻度

試験項目	測定頻度		
	酸性浸漬試験	短期乾湿繰返し試験	長期乾湿繰返し試験
1)目視評価	2ヶ月毎	6~9サイクル毎	2~3サイクル毎
2)浸食深さ			
3)重量測定			
4)相対動弾性係数			
5)中性化深さ			

表-7 コンクリートの配合

配合名	結合材種別	配合強度(N/mm ²)	目標空気量(%)	目スランプロ(%)	水結合材比(%)	細骨材率(%)	単位量(kg/m ³)		
							水	セメント	混和材
LC-72	LC	72	4.0	60.0	38.6	52.9	165	472	—
FA-72	OPC+FA	72	4.0	60.0	34.9	50.0	165	378	95
BS-72	OPC+BS1	72	4.0	60.0	41.5	52.9	165	199	199
BL-96	BL	96	3.5	65.0	32.6	52.3	165	506	—
SF-120	BL+SF	120	3.0	65.0	25.7	49.6	165	578	64
BS-120	BL+BS2	120	3.0	65.0	22.0	47.2	165	675	75
OPC-29	OPC	29	4.5	スランプロ12.0	59.9	45.1	160	267	—

表-8 練混ぜ方法

投入材料	練混ぜ時間(秒)				
	配合強度(N/mm ²)	72	96	120	29
結合材+細骨材		15	15	15	15
練混ぜ水		30	45	60	
粗骨材		90	120	150	90
合計時間		135	180	225	105

2) 練混ぜ手順・時間

ミキサにより下記の手順で練混ぜを行った。

- ①結合材と細骨材を混合した。
- ②更に練混ぜ水を加えて練混ぜた。
- ③続いて粗骨材を加えて練混ぜて、コンクリートとした。また、この時間はミキサの負荷電流をもとに設定した。

なお、各配合強度における練混ぜ方法を表-8に示す。

4. 実験結果および考察

4. 1 コンクリートの基本的品質

フレッシュ時および硬化後のコンクリートの実験結果を表-9に示す。

フレッシュ時の試験および供試体の採取は、コンクリートの練上がり後、15分間静置し、切返しを行って実施した。

フレッシュコンクリートの試験結果は、目標としたスランプフローおよび空気量を満足するものであった。

また、圧縮強度についても設計基準強度を満足するものであり、所用の品質を有したコンクリートであったことを確認した。

4. 2 目視評価

いずれの配合も、供試体はコンクリート色から茶褐色となり徐々にその濃さを増すとともに表層の欠落が生じるようになる。その後浸食の程度が進行するが、変色の進行は停止す傾向が見られた。

ペースト層の欠落は、対象とした配合のうち強度が最も低い配合名〔OPC29〕では、粗骨材の露出が生じ、その他の配合では、強度の違いに応じて差はあるものの、いずれも細骨材の露出にとどまっている。

この結果は、既往の研究³⁾で説明される、酸による劣化を受けたコンクリートの劣化課程と同様の傾向であった。

4. 3 浸食深さ

乾湿繰返し試験（短期乾湿・6カ月間）による浸食深さ結果を図-2に示す。pH2の場合

表-9 試験結果

配合名	スランプフロー (cm)	空気量 (%)	コンクリート 温度 (°C)	圧縮強度 (N/mm ²)		静弾性係数 (N/mm ²)	
				材齢56日	材齢56日	材齢56日	材齢56日
LC-72	57.0	4.3	20.0	70.6		33,900	
FA-72	58.0	4.2	19.5	67.2		31,800	
BS-72	62.0	3.7	20.0	67.2		32,200	
BL-96	62.0	4.5	22.0	95.5		35,800	
SF-120	65.5	2.7	21.5	121.9		38,600	
BS-120	69.0	3.1	22.0	112.6		38,600	
OPC-29	スランプ 11.5	4.4	20.0	39.7		30,400	

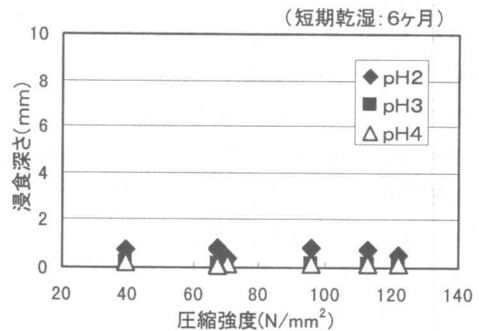


図-2 圧縮強度と浸食深さの関係

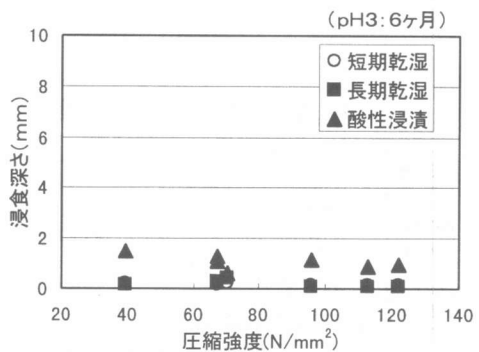


図-3 圧縮強度と浸食深さの関係

の浸食深さは、その他のpHに比べて大きく、0.5~0.8mmの範囲であった。また、pH3,4では、浸食深さが0.2mm以下と極めて小さかった。浸食深さとコンクリートの圧縮強度には明瞭な関係が見られなかった。

pH 3 で浸漬方法が異なる場合の浸食深さを図-3に示す。今回の結果のうち、酸性浸漬試験が最も浸食深さが大きく、0.9~1.5mmの範囲であった。この浸食深さが比較的大きく現れた酸性浸漬では、強度が高いほど浸食深さが小さくなる傾向が見られた。

以上から、浸食深さの進行は、酸性溶液の濃度と浸漬期間により影響を受けることが確認された。また、コンクリート強度の高いほど浸食深さが小さい傾向が見られ、高強度コンクリートは、酸性雨抵抗性の向上に有利であるものと考えられる。

4.4 重量変化

浸漬を開始してから第一回目の測定値(試験期間2ヶ月)から試験期間6ヶ月間までの重量減少量と圧縮強度の結果を図-4に示す。

いずれの配合も、pHが小さいほど重量の減少が顕著であるが、pH3やpH4の場合に比べpH2は特に減少量が多い。

また、圧縮強度と重量変化の関係は、いずれのpHについても圧縮強度が高いほど重量減少量は小さくなっており、強度レベルが上がることによる耐酸性の向上がうかがえる。

このことから、コンクリートの高強度化は、酸性雨抵抗性の向上に有利と考えられる。

また、この結果は、コンクリートの化学的腐食の向上対策として考えられている組織の緻密化による効果⁶⁾と一致するものであった。

4.5 相対動弾性係数

乾湿繰返し試験(短期乾湿・6カ月間)による相対動弾性係数と圧縮強度との関係を図-5に示す。いずれの酸性濃度においても相対動弾性係数の低下はみられず、pHの違いによる影響が明確に現れていない。

また、pH3で浸漬方法が異なる場合の相対動弾性係数と圧縮強度との関係を図-6に示す。酸性溶液浸漬および乾燥期間の違いによっても、相対動弾性係数への影響が見られない。

今回、試験期間の途中であることから、比較的劣化進行が軽微であり、コンクリートの表面

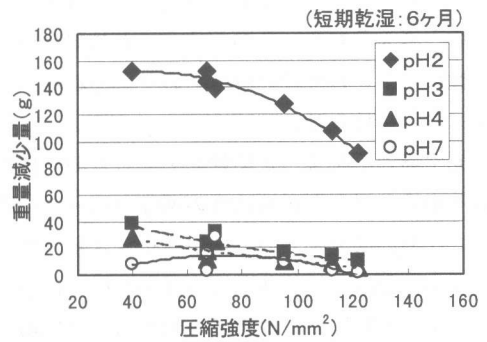


図-4 圧縮強度と重量減少量の関係

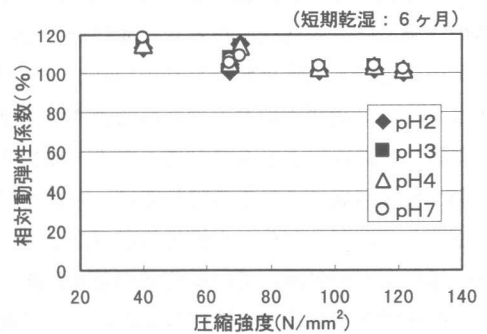


図-5 圧縮強度と相対動弾性係数の関係

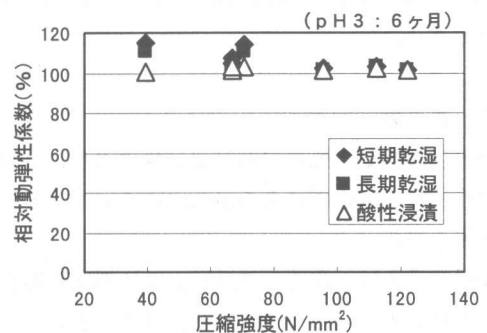


図-6 圧縮強度と相対動弾性係数の関係

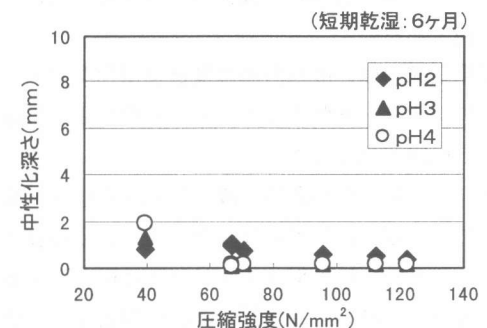


図-7 圧縮強度と中性化深さの関係

的な浸食が卓越して生じており、内部は健全なものと考えられる。そのため、まだ相対動弾性係数の低下として現れ難いものと思われる。

4. 6 中性化深さ

乾湿繰返し試験（短期乾湿・6カ月間）における中性化深さと圧縮強度の関係を図-7に示す。なお、図-7でいう「中性化深さ」とは、①浸食劣化前の試験体の原表面から中性化域までの距離または②中性化域の認められない場合はその浸食された深さと扱っている。

今回の試験では、浸食による欠落のない切断面の評価では、中性化域がみられずに健全であるケースと若干中性化域が生じているケースがあった。試験期間の途中であることや測定位置の違いによる前述の浸食深さとの不一致もあるが、酸性溶液による浸漬試験では、中性化域の生じることが少なく、中性化したコンクリートのほとんどが欠落している特徴が見られた。

これが酸性雨などの酸性作用による劣化による特有の現象なのか不明であるが、酸性溶液浸漬の継続や長期暴露試験などにより更に調査検討を進めたい。

5. まとめ

今回実施した酸性溶液浸漬試験により、コンクリートの酸性雨による耐久性について以下の結果を得た。

- ①浸食深さは、酸性溶液濃度と浸漬期間の影響を受け、pHは小さいほど浸食は大きい。
- ②浸食深さは、コンクリート強度が高いほど小さい傾向が見られ、酸性雨抵抗性の向上に有利である。
- ③重量減少は、酸性溶液濃度と浸漬期間およびコンクリート強度に対して、浸食深さと同様の傾向が見られた。
- ④6カ月間までの各種の酸性溶液への浸漬試験によれば、酸性劣化は表面的なもので浸食の生じていない内部コンクリートは健全であると考えられる。健全部では、相対動弾性係数低下や中性化進行はほとんど生じていない。

6. むすび

今回の報告は、酸性溶液浸漬試験の検討目的と検討方法および6ヶ月の試験の結果について評価したものである。今後は、継続して実施する当該試験の最終結果（1年間）とその他化学分析等（EPMA分析、X線回折、細孔径分布他）を含む評価が得られ次第報告する予定である。

【謝辞】

本研究の計画、実施に当たっては、東京大学岡村甫教授、前川宏一教授および(財)鉄道総合技術研究所のご指導を頂きましたことを付記し、謝辞と致します。

【耐久性部会構成会社】(50音順)

青木建設、奥村組、国光製鋼、熊谷組、サンフロー、新日鐵化学、住金鹿島鉱化、住友大阪セメント、太平洋セメント、竹本油脂、長大、鉄建建設、鉄道総合技術研究所、東亜建設工業、戸田建設、飛島建設、間組、フジタ、不動建設、ポゾリス物産、前田建設工業、三井建設

[(株)、(財)省略]

【参考文献】

- 1) 田中齊, 牛島栄, 来海豊, 星野実; 超高性能コンクリートの耐久性に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集20-1, pp. 227~232, 1998. 6
- 2) 環境庁地球環境部監修; 酸性雨-地球環境の行方-, 中央法規出版, 1997. 11
- 3) 坂井悦郎; コンクリート構造物の耐久性向上の問題点とその対策 化学的腐食, コンクリート工学 Vol. 33, No. 2, pp. 66~72, 1995. 2
- 4) 岸谷孝一, 西澤紀昭他編; コンクリート構造物の耐久性-ス' 化学的腐食, 技報堂, 1986. 12