

論文 コンクリート中の水和物および微細構造が耐硫酸性に及ぼす影響

蔵重 勲^{*1}・魚本 健人^{*2}

要旨: コンクリートの化学的侵食の中でも下水道施設や温泉地での激しい劣化が問題となる硫酸腐食に関して、セメント硬化体の化学的・物理的性質に着目し、その影響について実験的検討を行った。その結果、硫酸腐食によるコンクリートの中性化の進行は水セメント比によって大きく異なり、pH 0.5~1.0 程度の高濃度の場合では低水セメント比ほど、また pH 1.5 以上の低濃度では高水セメント比ほど速くなることが明らかとなった。また、この実験結果に対して化学反応論を基にセメント水和物およびセメント硬化体の微細構造からそれぞれ説明できる概念を示し、さらにその妥当性について硫酸浸漬実験を行って検証した。

キーワード: 耐久性, 化学的腐食, 硫酸, セメント水和物, 微細構造

1. はじめに

すでに施工編が性能照査型のコンクリート標準示方書¹⁾として平成 12 年に刊行され、維持管理編に関しても「維持管理標準」といった耐久性劣化に対する具体的な対策を含んだ示方書²⁾として平成 13 年 1 月に発刊されるに至った。しかしながら、性能照査、劣化予測といった技術には未だ研究および調査の余地が多分に残されており、これまで以上に有益な研究成果の集積が望まれている。

筆者らは昨年度の年次大会において pH 0.5~1.0 程度の硫酸による腐食劣化に関して報告したが³⁾、実環境に即したより広範囲の濃度における劣化進行およびそのメカニズムについては不明な点もあった。本論文では硫酸腐食によるコンクリートの劣化程度を決定する材料の主要因であるセメント硬化体の化学的・物理的性質に着目し、その影響について検討した。具体的には、水セメント比が異なるモルタル供試体について硫酸浸漬試験を実施し、硫酸とセメント硬化体の化学反応論的な立場から、水セメント比が侵食および中性化の進行に与える影響は化学的性質であるセメント水和物の種類および量

また物理的性質である硬化体の微細構造を用いて説明しようと考えた。またその妥当性について微細構造およびセメント水和物の種類と量を変化させた実験をそれぞれ行い検証した。

2. 硫酸濃度によって異なる水セメント比の影響

2.1 実験概要

(1) 使用材料および配合条件

供試体は普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm³, 比表面積 3080cm²/g）、富士川産砂（密度 2.62g/cm³, 粗粒率 3.01, 吸水率 1.65%）を使用したモルタルとし、配合条件は表-1 のように設定した。

(2) 供試体および実験方法

図-1 に供試体の概略と侵食深さおよび中性化深さの測定方法を示す。供試体は両端面を耐酸性エポキシ樹脂でコーティングした円柱供試体とし、φ5×10cm のものを作製した。また、

表-1 供試体の配合条件

種類	記号	W/C (%)	s/m (%)
モルタル	M30	30	53
	M40	40	
	M55	55	
	M70	70	

s/m: モルタルに対する細骨材の容積割合

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 工修（正会員）

*2 東京大学教授 生産技術研究所 工博（正会員）

硫酸（静水状態）の濃度はpH 0.5, 1.0, 1.5, 3.0の4種類とし、常時pHの制御を行い、環境温度は20℃一定に管理した。なお、pH 1.0～3.0の条件は温泉地や下水道施設などで実際にありうるが、pH 0.5については現在JISで検討されているコンクリートの耐薬品性試験法を参考に促進試験法を考慮して設定した。

測定項目は侵食深さおよび中性化深さとし、所要の浸漬期間を経過した供試体を図-1のように割裂し、それぞれの面の侵食深さ、中性化深さを直交する2方向について測定して平均値を算出した。なお、侵食深さは硫酸腐食によって断面が減少した深さであり、中性化深さは侵食深さを含めた初期断面位置からの中性化深さを表す。

2.2 水セメント比の影響

図-2～5は硫酸濃度別に水セメント比の影響を示した実験結果である。侵食深さおよび中性化に及ぼす硫酸濃度の影響はいずれの水セメント比においても明らかにpHが小さいほど大きい。また、pH 0.5～1.0程度の濃度の高い範囲ではM70やM55の供試体において、侵食深さがマイナスの値を示す現象が見られた。これは写真-1に示すように、水セメント比の高い供試体においては硫酸腐食反応によって膨張生成された二水石膏を主とする腐食部分が残ったことによる。さらに、これらの図で中性化深さと侵食深さの差を見てみると、水セメント比が小さく、硫酸濃度が高い場合ほど小さくなるのが分かる。この傾向についても写真-1で観察することができる。今回、静水状態で硫酸浸漬試験を行ったため、流水などの作用が加わる環境の劣化形態については確認が必要であることを付記する。

ここで、最も注目すべき実験結果は、水セメント比が中性化深さに与える影響は硫酸濃度によって全く異なることである。図-2, 3に示すpH 0.5～1.0の硫酸浸漬では水セメント比が小さいほど侵食深さが大きく、中性化深さも大きくなっている。一方、pH 1.5～3.0の場合ではい

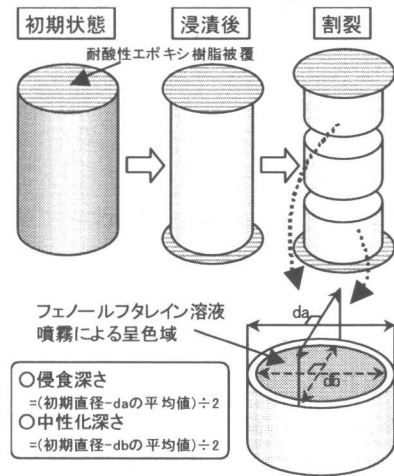


図-1 供試体の概略と測定方法

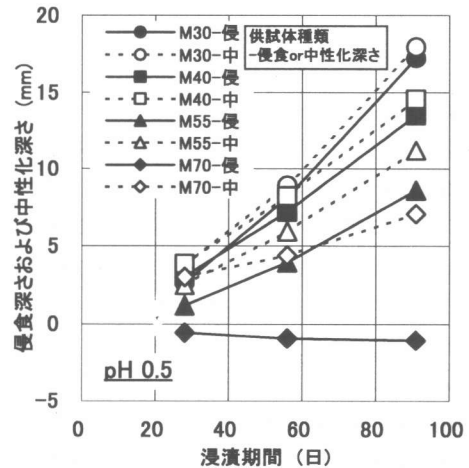


図-2 pH 0.5における水セメント比の影響

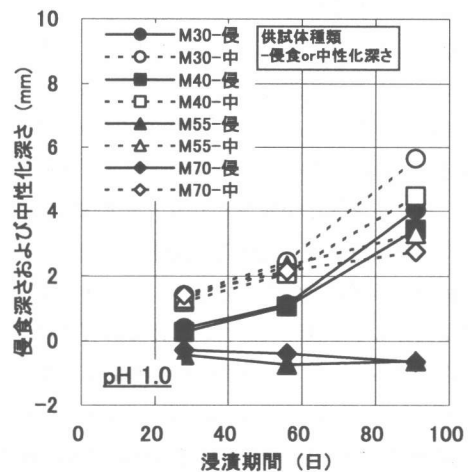


図-3 pH 1.0における水セメント比の影響

ずれの供試体についても侵食深さは微小であり、中性化深さは水セメント比が大きいかほど大きくなっている。この事実に関して、高濃度の硫酸の場合に水セメント比が小さいほど侵食速度が大きくなることについては既に報告しているが^{4),5)}、中性化の進行についてこのような現象を捉えた研究報告は見当たらない。

以上、実験結果よりさまざまな傾向を見ることができたが、これらの現象を統一的に解釈できる考え方として、セメント硬化体の化学的性質の中でも硫酸と反応するセメント水和物、また物理的性質の一つであるセメント硬化体の微細構造に着眼し、これらの影響を考慮して説明を行った。

3. セメント水和物および微細構造の影響

3.1 影響要因について

硫酸によるコンクリートの腐食劣化はセメント硬化体部分と硫酸の反応によって引き起こされる。したがって、セメント硬化体の性質を的確に把握し、耐硫酸性との関連を見出すことが重要であり、合理的と考えられる。2.の実験で観察された膨張現象は、図-6に示すようなセメント水和物と硫酸の化学反応における固相体積の膨張を用いて説明することができる。この時セメント水和物が硫酸と完全に反応すると固相の体積は約2倍に膨張することになる。

セメント水和物の大部分を占める水酸化カルシウムおよびカルシウムシリケート水和物は硫酸と反応し、二水石膏を生じる。二水石膏は水への溶解度が非常に小さいことから、写真-1のように表層部分に残存することになる。この時、腐食による膨張量を受容できる空間があれば、硬化体の侵食を軽減することができ、存在しなければ膨張圧が生じ、破壊強度を上回ると腐食部分は崩壊することになる。この空間はセメント硬化体の微細構造により決定される。また、外部の硫酸濃度が等しければ腐食反応における膨張量はセメント硬化体内部の反応性セメント水和物の量に依存することになる。よって、

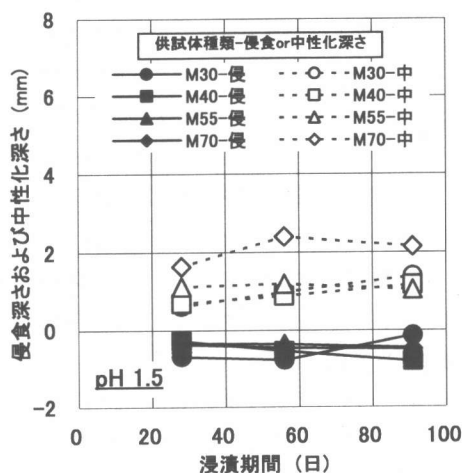


図-4 pH 1.5における水セメント比の影響

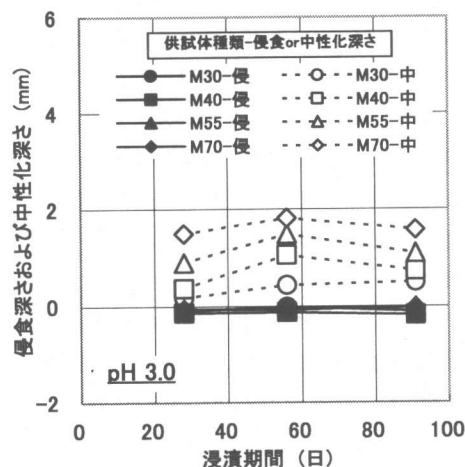


図-5 pH 3.0における水セメント比の影響

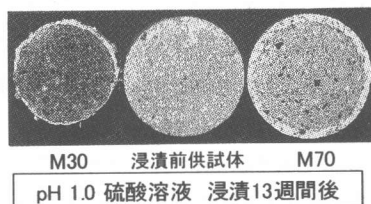
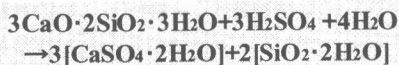


写真-1 浸漬後の供試体断面写真

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

式量	74.09	98.08	172.17
密度	2.24	1.84	2.32
体積	33.07	53.30	74.21

2.24倍



反応前 — 約2.11倍 — 反応後

図-6 主なセメント水和物と硫酸の反応

高炉スラグ微粉末等のカルシウム量が比較的小さい材料を使用するなどしてセメント水和物自体の硫酸との反応性を低いものにすれば優れた耐硫酸性材料を作ることができると考えられる。このように硫酸による侵食や中性化の進行および有害イオンの浸透といった硫酸腐食に対するコンクリートの抵抗性はセメント硬化体の微細構造および水和物といった物理的・化学的性質との関係から解釈できるものと考えられる。

図-7は上記の考え方をまとめた概念図である。侵食や中性化の進行は、水セメント比、セメント種類などによって決まる微細構造や水和物量といった材料的要因および硫酸濃度等の環境的要因に左右されると考えた。その他の影響因子として骨材などの物理的影響等が考えられるが、さまざまな材料的要因の影響をセメント硬化体の微細構造および水和物量に代表することの妥当性が確認できれば、性能照査および維持管理計画に対して非常に有益な情報になるものと考えられる。

3.2 セメント硬化体の微細構造の影響

微細構造が侵食や中性化の進行に与える影響を調べるため、セメント硬化体の細孔径分布を変化させる目的でAE減水剤および高性能AE減水剤を使用し、セメントペースト供試体(それぞれP30AE, P30SP)を作製した。これらについて2.1と同様な方法で硫酸浸漬試験を実施した。なお、供試体の水セメント比は水和物量を一定にする目的で30%に統一した。

図-8, 9はそれぞれpH 0.5, 3.0の硫酸に浸漬した場合の侵食深さと中性化深さの測定結果である。pH 0.5では侵食深さ、中性化深さともにP30SPの方が大きくなり、これに対してpH 3.0ではP30AEで中性化深さが大きくなっていることが分かる。またモルタル供試体においても同様な傾向を確認することができた。

ここで、初期の微細構造を調べるため、水銀圧入式ポロシメーターを用いて浸漬前の供試体の細孔径分布および総細孔量を測定した(図-10)。いずれの供試体も総細孔量は同程度である

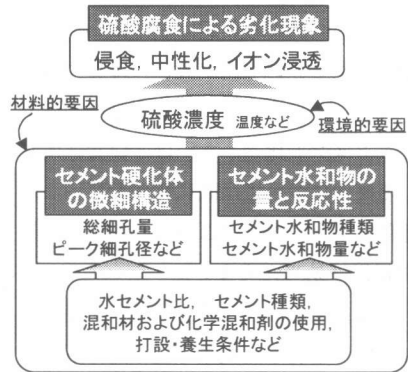


図-7 硫酸腐食に与える影響要因

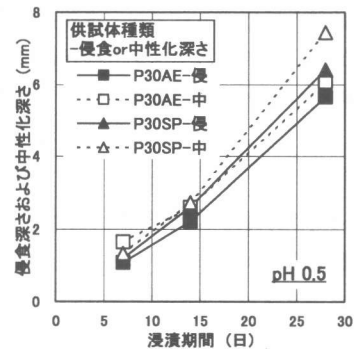


図-8 pH 0.5における微細構造の影響

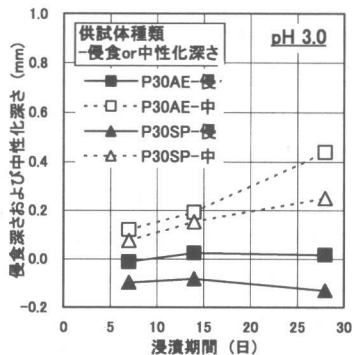


図-9 pH 3.0における微細構造の影響

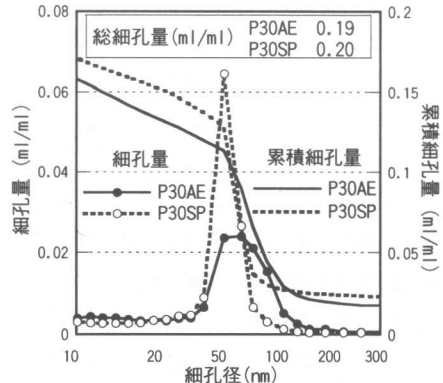


図-10 微細構造の分析結果

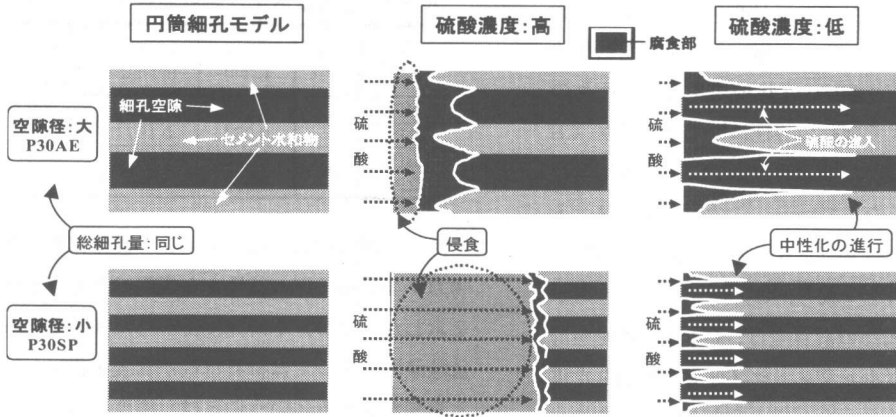


図-11 硫酸腐食環境における劣化メカニズムの概念図

が P30SP のピーク細孔径は P30AE と比較し小さく、小さな細孔が多く存在していることが分かる。このような微細構造の違いが図-8, 9 で示された腐食進行の差異に及ぼす影響は、図-11 に示す腐食メカニズムの概念を用いて説明できると考えられる。

既往の研究^{3), 4), 5)}では総細孔量が与える影響については記述があったが、P30SP のように総細孔量が P30AE と同程度であっても小さい径の細孔が比較的多く存在している場合、高濃度の硫酸環境では腐食による膨張により表層から侵食され、その程度は細孔の大きさにも影響されると考えられる。つまり、細孔径が大きければ細孔壁面から硬化体内部への腐食反応による膨張量を比較的多く受容できると考えられる。一方、低濃度の硫酸環境の場合、細孔壁面から内部への腐食作用は比較的小さく、細孔中をより内部へと硫酸が拡散していくことから、細孔径の大きな P30AE の中性化深さが相対的に大きくなったものと考えられる。

以上述べてきた硫酸による腐食メカニズムの概念を用いれば 2.2 の実験結果に対しても同様に説明することができる。ここで、2.2 の供試体は水セメント比の違いによって水和物量や総細孔量も変化しているので、この影響も含めて考慮する必要があるが、硫酸濃度が高い場合には、総細孔量が少なくピーク径も小さい低水セメント比であるほど侵食や中性化速度は大きく、

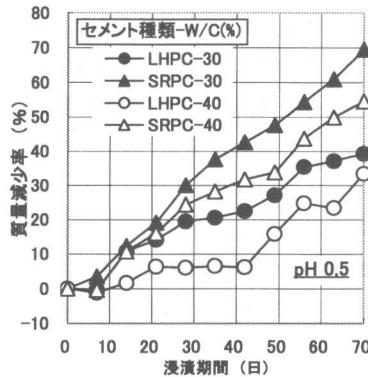


図-12 セメント種類が侵食に与える影響

低硫酸濃度の時には細孔量が多くピーク径の大きい高水セメント比のものほど中性化深さが大きくなっていることが確認できる。

このように、硫酸腐食はセメント水和物の種類・量および硫酸濃度から決まる腐食反応速度ならびに膨張量と、その膨張を受容する細孔の特性を用いて解釈できると思われる。

3.3 セメント水和物量の影響

図-12 は低熱ポルトランドセメント (LHPC)、耐硫酸塩ポルトランドセメント (SRPC) をそれぞれ使用したセメントペースト供試体 ($\phi 5 \times 10\text{cm}$) の pH 0.5 硫酸溶液浸漬における質量減少率を表したものである。W/C が 30, 40% のいずれにおいても質量減少率は耐硫酸塩ポルトランドセメントを使用した供試体の方が大きくなっている。また、表-2 は供試体中の水酸化カルシウム量 (以下、CH 量) および総細孔量、ピ

ーク細孔径をそれぞれ熱分析装置 (TG), 水銀圧入式ポロシメーターを用いて測定した結果である。LHPC と SRPC を比較するとそれぞれの水セメント比で細孔の特性は同等であるが, CH 量は耐硫酸塩ポルトランドセメントを使用した供試体で多くなっている。この傾向はセメントの化学成分から Bogue 式と水和反応式を用いて計算した場合と一致し, この時のカルシウムシリケート水和物の計算量は, CH 量とは対照的に耐硫酸塩ポルトランドセメントを使用した供試体で少なくなった。以上の結果を図-6 に示す硫酸腐食反応における各水和物の膨張率と併せて図-12 の実験結果について考えると, 膨張率が比較的大きな CH 量が多い, 耐硫酸塩ポルトランドセメントを使用した供試体で質量減少率が大きくなったと解釈できる。

4. まとめ

以上, 硫酸腐食に及ぼすセメント硬化体特性の影響について検討を行った結果, 以下に示す知見が得られた。

- (1) pH 0.5~1.0 程度の硫酸による腐食の場合, W/C が小さい範囲では表面から侵食が進行するが, W/C が 70%以上の大きい範囲では腐食部が剥落せず, 硫酸が内部に浸透し中性化が進行する傾向が見られる。
- (2) 侵食深さと中性化深さの差, つまり中性化部分の厚さは高 W/C であるほど大きくなる。
- (3) pH 0.5~1.0 の硫酸腐食では低 W/C であるほど侵食深さや中性化深さは大きくなるが, pH 1.5~3.0 の場合は侵食深さは微小で, 中性化深さは高 W/C であるほど大きくなる。
- (4) ピーク細孔径の影響は高濃度硫酸環境の場合, ピーク径が小さいものほど劣化が進行するが, 低濃度環境ではピーク径が大きいものほど中性化が大きくなる。
- (5) 水和物量の影響はカルシウムシリケート水和物と比較して水酸化カルシウムの方が大きく, その程度は反応における膨張率に左右される。

表-2 CH量および細孔特性の測定結果

セメント種類	W/C (%)	CH 量 (g/ml)	総細孔量 (ml/ml)	ピーク細孔径 (nm)
LHPC	30	0.189	0.194	52
SRPC		0.234	0.197	
LHPC	40	0.210	0.247	
SRPC		0.252	0.280	

以上, 硫酸腐食劣化がセメント硬化体の水和物および微細構造の特性から説明できる可能性を示した。なお, 本研究で得られた知見である硫酸濃度によっては材料特性が腐食劣化に与える影響が異なるということは, 濃度を高くした促進試験を行って中性化の進行を予測した場合に, 本実験結果でしたように濃度の低い実際の現象とは全く反対の結果が得られる可能性があることを示している。促進試験方法については今後大いに議論される必要があると考える。

謝辞

本研究を進めるにあたり芝浦工大卒論生佐藤雄二君には数々の実験に快く協力して頂きました。ここに記しまして深甚の謝意を表します。また, そのほかの芝浦工大および千葉工大の卒論生の皆さまにも日々の実験進行を支えて頂きました。深く感謝いたします。

参考文献

- 1) コンクリート標準示方書 [施工編] -耐久性照査型-, 土木学会, 2000
- 2) コンクリート標準示方書 [維持管理編], 土木学会, 2001
- 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報告集, Vol.22, No.1, pp.241-246, 2000
- 4) 蔵重勲, 魚本健人: 硫酸によるコンクリートの腐食劣化に関する一実験, 第 54 回セメント技術大会講演要旨, pp.242-243, 2000
- 5) 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(1), 生産研究, Vol.52, No.10, pp.501-504, 2000