

## 論文 硫酸劣化を受けるセメント硬化体の変状に流水作用が及ぼす影響

新見 龍男<sup>\*1</sup>・河合 研至<sup>\*2</sup>・佐古 明弘<sup>\*3</sup>

要旨：硫酸を含めた酸性劣化は通常  $\sqrt{t}$  則に従うとされているが、コンクリートと硫酸の反応による腐食生成物は非常に脆弱であるために下水道関連施設などでは流れや飛沫水などで容易に脱離する可能性がある。本研究では浸漬試験に流水作用を付加することにより腐食生成物が剥離される環境で浸漬試験を行い、流水作用が侵食および硬化体内部の変状に及ぼす影響を実験的に検討した。その結果、流水作用により腐食生成物の剥離が促進されるために侵食量が増加することが確認された。

キーワード：流水作用，硫酸，侵食，浸透

## 1. はじめに

硫酸は温泉地や下水道関連施設などに存在し、セメント水和物と激しく反応しコンクリート構造物を劣化させる。コンクリートはそれ自身が必ずしも化学的に安定な材料ではなく、暴露された環境によってはコンクリート構造物に致命的な劣化を及ぼす。このようなコンクリートの化学的腐食は古くからの問題でありながら、未だ酸によるコンクリートの劣化予測手法は確立に至っておらず、2001年に制定されたコンクリート標準示方書<sup>1)</sup>においても劣化予測手法は提示されていない。

これまで、硫酸を含めたセメント硬化体の酸性劣化は、坂本<sup>2)</sup>、Pavlik<sup>3)</sup>などの研究により時間の平方根に比例して増加する報告がされている。これは、硬化体表面に劣化生成物が残留した場合に以降の劣化因子の浸透が劣化生成物中を拡散することに伴う拡散律速となることに起因している。しかし、下水道関連施設などの劣化ではコンクリート表面があらわになり骨材などがむき出しとなっている場合も少なくない。これは、硫酸とコンクリートの反応で生成される二水石膏などの劣化生成物が非常に脆弱であるために流れや飛沫水などで容易に脱離してし

まうためである。従来の硫酸劣化に関する研究では、供試体を硫酸溶液中に浸漬・静置した実験が概して実施されている。この場合には、劣化生成物が供試体表面に付着・残留するため、溶液の流れや飛沫によって劣化生成物が洗い流されるような実環境を正しく評価していないおそれがある。

そこで本研究では、流水作用を付加することによりセメント硬化体の表面から劣化生成物が剥離するような環境で浸漬試験を行い、流れの有無やセメント種類、混和材の置換などの相違から、流水作用がセメント硬化体の硫酸侵食に及ぼす影響を調べるとともに、硫酸の浸透に伴う硬化体内部の性状の変化を検討した。

## 2. 実験概要

## 2.1 供試体概要

本研究ではセメントには普通ポルトランドセメントおよび、今後その使用量の増大が見込まれる都市型廃棄物を用いて製造した普通型エコセメントを使用した。また、化学的抵抗性を向上させるために用いられる混和材が硫酸劣化に与える影響を把握するために、シリカフュームおよび高炉スラグ微粉末を普通ポルトランドセ

\*1 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム専攻 (正会員)

\*2 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム専攻助教授 工博 (正会員)

\*3 広島大学 工学部第四類(建設・環境系) (非会員)

表 - 1 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント 密度 3.16(g/cm <sup>3</sup> ) 比表面積 3080(cm <sup>2</sup> /g)
	普通型エコセメント 密度 3.17(g/cm <sup>3</sup> ) 比表面積 4240(cm <sup>2</sup> /g)
混和材	シリカフューム 密度 2.20(g/cm <sup>3</sup> ) 比表面積 200000(cm <sup>2</sup> /g)
	高炉スラグ微粉末 ( JIS A 6206 ) 密度 2.91(g/cm <sup>3</sup> ) 比表面積 6220(cm <sup>2</sup> /g)
細骨材	島根県江津産混合砂 表乾密度 2.61(g/cm <sup>3</sup> ) , 粗粒率 2.78 , 吸水率 1.54%

メントに置換し、供試体を作製した。表 - 1 に使用材料の物理的性質を示す。また、表 - 2 に示す結合材の種類、水結合材比を用いて 40 × 40 × 80mm の角柱モルタル供試体を作製した。供試体内への硫酸の浸透を一次元的に捉えるため硫酸との接触は両端部のみとし、供試体の全側面に耐酸性エポキシ樹脂を塗布した。各供試体の水結合材比、養生期間、圧縮強度の測定結果、表記方法を表 - 2 にあわせて示す。供試体は基本的に 28 日間の水中養生としたが、エコセメン

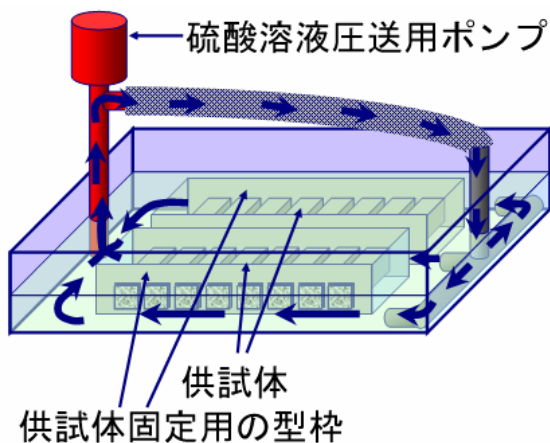


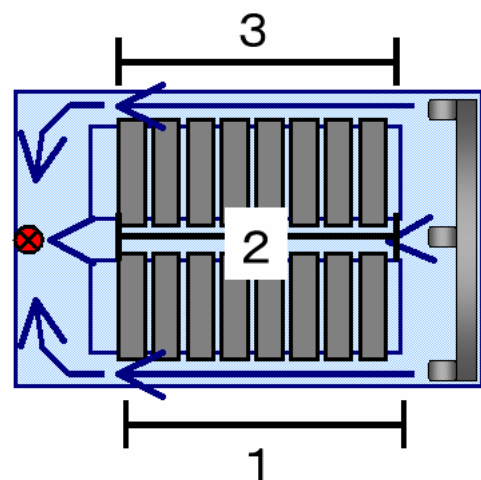
図 - 1 流水条件の実験装置図

表 - 2 供試体の配合要因および圧縮強度

配合名	結合材	W/B (置換率)	【モルタル】 圧縮強度 [ N/mm <sup>2</sup> ] (材齢)
NC35	NC	0.35	46.46 (28 日)
NC50		0.50	38.63 (28 日)
EC35	EC	0.35	32.72 (42 日)
SF15-35	NC+SF	0.35 (15%)	48.78 (28 日)
BS30-50	NC+BS	0.50 (30%)	35.61 (28 日)

NC：普通ポルトランドセメント，EC：普通型エコセメント，SF：シリカフューム，BS：高炉スラグ微粉末，混和材はセメント質量に対し内割で置換

トを用いた供試体 EC35 に関しては普通ポルトランドセメントを用いた供試体 NC35 と比較して圧縮強度の相違が大きかったため、水中養生期間を 42 日とした。



	流速 [m/s]		流速 [m/s]		流速 [m/s]
1	0.26	2	0.28	3	0.38

図 - 2 各区間における流速

## 2.2 実験方法

2.1 で作製した供試体を pH 1.0 (0.0896mol/L) 硫酸溶液に浸漬した。流水作用が硬化体の劣化に与える影響を把握するために、硫酸溶液内に供試体を静置する静水条件、および図 - 1 に示すような装置を作製しポンプで溶液を圧送することにより流れを発生させた流水条件の 2 種類の条件を用意した。場所による流速の相違によって、供試体の劣化性状が異なってしまうことを防ぐため、供試体は 2 日ごとに位置を移動させた。図 - 2 に流水条件の実験装置内の各区間における流速を示す。また、供試体浸漬後は硫酸濃度を一定に保つために硫酸を適宜追加した。

浸漬後、7 日毎に侵食深さを測定した。侵食深さは、硫酸との反応により初期表面から剥落、欠損した深さとし、劣化生成物が供試体表面に残存している場合はこれを供試体の一部とみなし除去せずに測定した。測定には最小測定値 0.05mm のノギスを用い、浸漬後の供試体寸法を同一供試体につき 3 ヶ所測定し、その平均値と浸漬前の供試体寸法の差の 1/2 を侵食深さとした。

浸漬日数 1, 3, 7, 14, 28 日経過後、NC35 および NC50 供試体を表面から 5mm 幅でスライスし分析試料を採取、それを用いて細孔径分布測定を行い、また、同供試体を表面から 2mm 幅でスライスし分析試料を採取、それを用いて熱重量分析を行った。また、浸漬日数 28 日においては採取した試料を 2N 硝酸に溶解させ、酸溶性の硫酸イオン濃度を測定した。なお、硫酸イオン濃度の測定および熱重量分析に用いた試料は骨材補正を行い、測定結果はセメントペースト 1g あたりにおける値として算出した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 侵食深さ

図 - 3 に、pH 1.0 硫酸溶液に浸漬した各供試体の侵食深さを示す。いずれの供試体でも浸漬後は膨張挙動を示し、その後、流水条件に浸漬した供試体では BS30-50 供試体を除いて侵食が

進行しており、静水条件では NC35, EC35 供試体で侵食の進行が確認された。また、侵食は直線的に進行することが確認され、これは、これまでで得られている筆者らの研究<sup>4)</sup>や蔵重による研究<sup>5)</sup>と一致している。流水条件に浸漬した供試体は静水条件に浸漬した供試体と比較して、膨張挙動を示す期間が短い。供試体表面には硫酸との反応により二水石膏の腐食生成物が形成されていくが、二水石膏の膨張圧が腐食部分の結合力を上回ったときに侵食が進行する<sup>5)</sup>。静水条件では硬化体表面に残存している腐食生成物が自重で剥離することにより侵食が進行し、流水条件では流れによって腐食部の剥離が促進されて侵食が進行すると考えられる。流水条件に浸漬した供試体では、侵食へと挙動が移った後は急激な侵食の進行が確認された。

写真 - 1 に、pH 1.0 硫酸溶液に 28 日浸漬した NC35 供試体および SF15-35 供試体を示すが、SF15-35 供試体の表面には厚い腐食生成物の層が形成されており、この層は極めて脆弱であった。流水条件においては浸漬 35 日まで静水条件と同様の挙動を示し、その後は急激な侵食へと

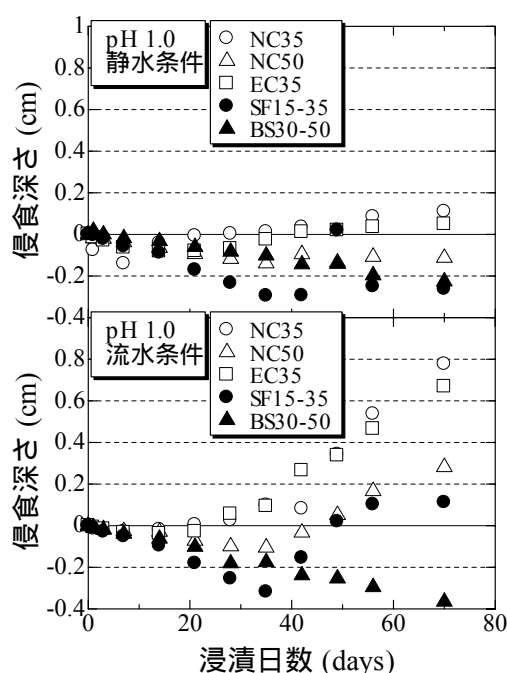


図 - 3 pH 1.0 硫酸溶液に浸漬した各供試体の侵食深さ

移った。これは、これまでに形成された腐食生成物の層が流水によって剥離したことによる。また、侵食が進行した後もある程度の腐食層が残存しており、その形成も著しいことから(写真 - 2), シリカフューム置換供試体は NC 供試体と比較して硫酸との反応性が高いと考えられる。高炉スラグ微粉末置換供試体は両条件で共に膨張挙動を示しているが、硬化体表面に形成された腐食生成物の層はシリカフューム置換供試体と比較して硬く、硫酸との反応後も強い結合力を維持していると考えられる。

### 3.2 硫酸イオン含有量

図 - 4 に、pH 1.0 硫酸溶液に 28 日浸漬した NC35、NC50 供試体の硫酸イオン含有量を示す。いずれの供試体でも表面のみにおいて高濃度の硫酸イオンが存在し、硬化体内部ではほとんど確認することが出来なかった。硬化体表面の硫酸イオン量は静水および流水の両条件において NC50 供試体の方が高い。浸漬 28 日において NC35 供試体は侵食を、NC50 供試体は膨張を示している(表 - 3)ことから、NC35 供試体では硬化体表面に生成された腐食生成物が侵食により失われたためと考えられる。また、NC35 および NC50 供試体ともに、硬化体内部においては静水、流水条件で差は見られなかった。

### 3.3 細孔径分布測定

図 - 5 に、pH 1.0 硫酸溶液に浸漬した NC35 および NC50 供試体の細孔径分布測定結果を示す。

静水、流水条件に浸漬した NC35 および NC50 供試体は共に、浸漬 7 日において 0.1 μm から 0.5 μm の径の細孔量が減少し、0.5 μm 以上の径の細孔量で増加が見られた。NC50 供試体においては、浸漬 7 日、28 日における空隙量は静水条件

表 - 3 浸漬 28 日における侵食深さ(cm)

	NC35	NC50
静水	0.003	-0.117
流水	0.026	-0.099



NC35

SF15-35

写真 - 1 NC35 および SF15-35 の初期供試体



NC35静水

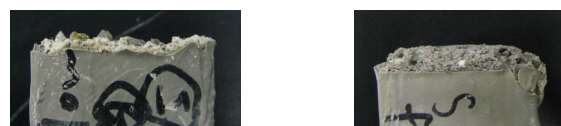
SF15-35静水



NC35流水

SF15-35流水

写真 - 2 pH 1.0 硫酸溶液に 28 日浸漬した NC35 および SF15-35 供試体



NC35流水

SF15-35流水

写真 - 3 pH 1.0 硫酸溶液に 70 日浸漬した NC35 および SF15-35 供試体

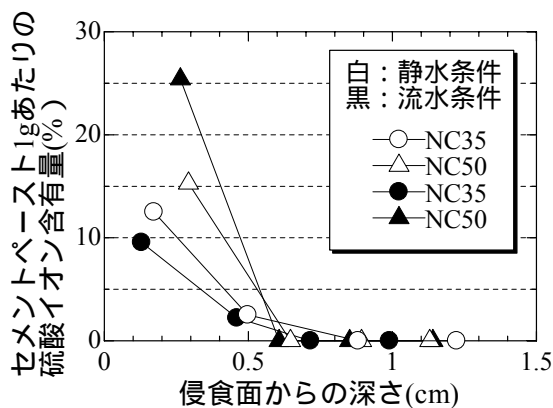


図 - 4 pH 1.0 硫酸溶液に 28 日浸漬した NC35、NC50 供試体の硫酸イオン含有量

と流水条件ではほぼ同様の傾向を示したが、7日から14日においては静水条件で細孔量の減少、流水条件で増加が見られた。NC35 供試体では浸漬14日では静水条件では細孔量の減少、流水条件では細孔量の増加が確認された。また、浸漬28日においては静水条件では浸漬14日とほぼ同様の分布、流水条件では浸漬14日より細孔量の減少が確認された。また、 $0.1\mu\text{m}$  から  $0.5\mu\text{m}$  の径の範囲では、静水条件の NC50 供試体では浸漬直後に細孔量の増加が確認されるものの、いずれの供試体でも浸漬日数の経過と共に細孔量の減少が確認された。硫酸溶液へ浸漬した後の細孔空隙は  $0.1\mu\text{m}$  以上の径の空隙で変化が大きく、硫酸とセメント硬化体との反応は比較的大きな径の空隙に影響を与えられられる。

図 - 6 に、pH 1.0 硫酸溶液に浸漬した NC35 および NC50 供試体の総細孔量の推移を示す。NC35 供試体は浸漬7日まで、NC50 供試体は浸漬35日までそれぞれ一定な膨張挙動を示しているが(図 - 3)、その期間においての空隙量は増加と減少を繰り返していることが確認された。ま

た、侵食挙動を示している浸漬7日以降における NC35 供試体の空隙量は、静水条件では減少傾向が、流水条件では浸漬14日で一旦増加するものの28日においては減少が確認された。いずれの供試体とも、静水、流水条件で浸漬7日においてほぼ同程度の空隙量を示したが、全体的な空隙量の変化に規則性は見られず、浸漬日数が経過すると共に増加と減少を繰り返しているこ

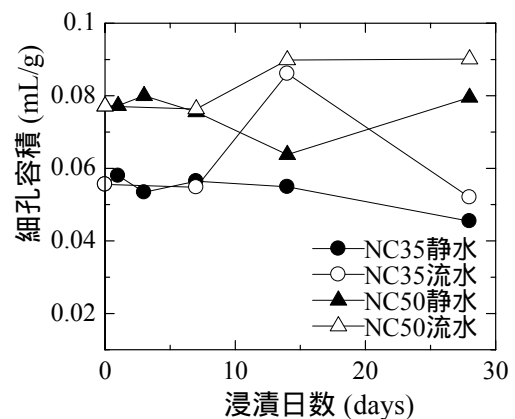


図 - 6 pH 1.0 硫酸溶液に浸漬した各供試体の総細孔容積の推移

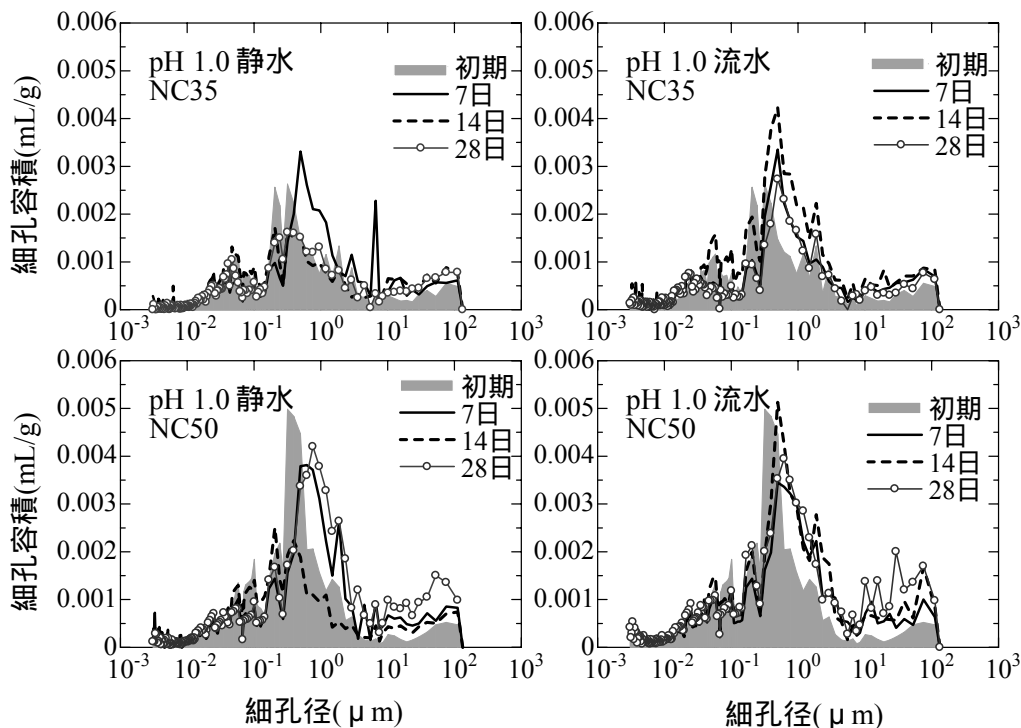


図 - 5 pH 1.0 硫酸溶液に浸漬した NC35 および NC50 供試体の細孔径分布測定結果

とが確認された。

### 3.4 熱重量分析

図 - 7 に、pH 1.0 硫酸溶液に浸漬した NC35、NC50 および EC35 供試体の表層部における水酸化カルシウム含有率の推移を示す。いずれの供試体でも浸漬直後に急激な水酸化カルシウムの低下が確認され、浸漬日数が経過するごとに減少は緩やかになっている。浸漬条件で比較した場合、水酸化カルシウムの減少傾向に違いがあるものの、同配合の供試体では浸漬 28 日において静水、流水条件でほぼ同程度の水酸化カルシウム量が確認された。

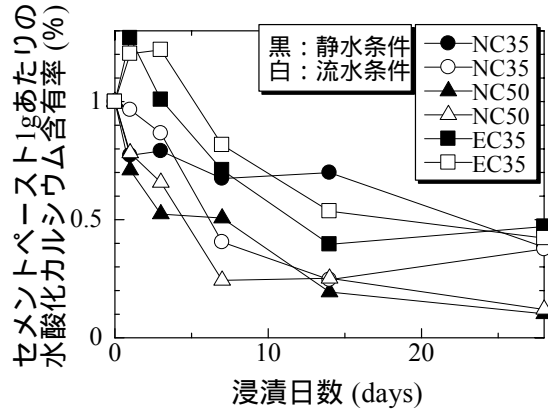


図 - 7 供試体表層部における水酸化カルシウム含有率の推移

### 4. 結論

本研究は、浸漬試験に流水作用を付加することにより流水作用がセメント硬化体の侵食および硬化体内部の性状の変化に与える影響を把握することを目的として実験的検討を行った。本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 硫酸によるセメント硬化体の侵食は直線的に増加し、流水の存在により腐食生成物の剥離が促進され、侵食量は増加する。また、混和材を置換した供試体は無置換供試体と比較して膨張が著しく、シリカフェーム置換供試体においては、腐食層の形成が著しかった。
- (2) 硫酸溶液に浸漬後の供試体表面には高濃度の硫酸イオンが確認された。硬化体内部においては静水、流水間に差は見られなかった。
- (3) 硫酸溶液へ浸漬した後の細孔空隙の変化はほとんど  $0.1\mu\text{m}$  以上の径の空隙の範囲で生じており、硫酸とセメント硬化体との反応は比較的大きな径の空隙に影響を与えると考えられる。また、硬化体の総細孔量は増加と減少を繰り返していることが確認された。
- (4) いずれの供試体でも、供試体表層部において浸漬直後に急激な水酸化カルシウムの低下が確認され、浸漬 28 日においてはいずれの配合でも静水、流水条件でほぼ同程度の水酸化カルシウム量が確認された。

### 参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート標準示方書〔維持管理編〕，2001
- 2) 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，pp.38-44，1972
- 3) V. Pavlik：Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids - Part 2：Calculation of Corrosion Depth，Cement and Concrete Research，Vol.24，No.3，pp.551-562，1994
- 4) 河合研至，新見龍男，吉牟田卓：流水作用がセメント硬化体への硫酸浸透および侵食に及ぼす影響，第 58 回セメント技術大会講演要旨，pp.166-167，2004
- 5) 蔵重勲：硫酸によるコンクリート劣化のメカニズムと予測手法，東京大学学位論文，2002
- 6) 河合研至，新見龍男，吉牟田卓：セメント硬化体の硫酸侵食に及ぼす流水作用の影響，土木学会第 59 回年次学術講演会講演概要集，pp.433-434，2004