

[17] 硫酸塩によるコンクリートの劣化に関する基礎的研究

正会員 松下博通 (九州大学工学部)
 正会員 ○牧角龍憲 (九州大学工学部)
 浜田秀則 (九州大学大学院)

1. まえがき

硫酸塩によるコンクリートの劣化はエトリンガイトの生成時の膨張破壊であると言われているが、その破壊機構は明確にはわかっていない。そこで本研究においてはその劣化機構の特徴を把握することを目的として硫酸塩溶液へのコンクリートの浸漬試験を行い、その劣化過程を動弾性係数等の物理的側面とX線回折等の化学的側面から検討した。また、その劣化をとらえる指標として適切なものは何か、それらに相関性はないかについても検討を加えるとともに、一般に長期間を要する本試験の促進試験方法についても検討をくわえた。

2. 実験概要

使用材料は、セメントが普通ポルトランドセメント、細骨材が海砂、粗骨材が角閃岩碎石である。コンクリートの配合は表-1に示す2種である。供試体はφ10×20cm円柱供試体と10×10×40cm角柱供試体とした。浸漬溶液として硫酸ナトリウム溶液を用い、実験I：連続浸漬試験、実験II：乾湿繰返し試験、実験II'：乾湿繰返しを45サイクル与えた後連続浸漬へ移行する試験の3種類の実験を実施した。各試験のコンクリートの配合、供試体の前養生方法、浸漬溶液濃度、浸漬方法、及び測定項目をまとめて表-2に示す。なお、供試体は全面浸漬とした。

表-1 配合表

	W/C (%)	S/a (%)	単位量 (kg/m ³)				水和時 (ℓ/m ³)	
			W	C	S	G	HL-4000	303A
I	3.3	38.0	149	45.0	69.8	129.8	1.35	
II	5.7	45.4	178	31.3	72.9	108.5		1.25

表-2 実験概要

浸漬方法	実験 I		実験 II		実験 II'
	連続浸漬		乾湿繰返し (*1)		乾湿 → 連続
使用配合	配合 I		配合 II		
Na ₂ SO ₄ 溶液濃度	0.10%	0.2, 5, 10%	0.10%		
前養生方法 (*2)	湿空養生				
測定項目	1. 外観観察 2. 重量変化 3. 圧縮強度 4. 動弾性係数 5. 長さ変化 6. 細孔径分布 7. X線回折 8. SO ₄ ²⁻ 定量分析				外観観察

(*1) 40時間浸漬、8時間乾湿 (乾湿温度70°C) の2日を1サイクルとした。
 (*2) 湿空養生とは、材合1日で製型後、材合7日まで水中養生を行った後、材合28日まで温度20°C、湿度95%RHの室内で養生を行ったもの。

3. 実験結果および考察

3-1. 劣化供試体の外観的特徴

図-1に各試験による供試体の劣化性状を示す。(a)は、実験I、配合IIの供試体を10%溶液に14ヶ月浸漬した後の劣化性状を示している。円柱供試体は、その上部と下部にかなり大きな無数のひびわれが発生し極端に膨張している。特に下部の劣化がひどく、底面から1.5cmほど剥落している。角柱供試体は、供試体の角部に比較的小さなひびわれが無数に発生し、その部分が膨張しているが、劣化の程度は円柱供試体に比較してかなり小さい。(b)は、実験I、配合Iの供試体を10%溶液に14ヶ月間浸漬した後の劣化性状を示している。円柱供試体、角柱供試体ともに、表面のポップアウト周辺がふくらみ、全体的に表面のペーストがはげ、角部に沿って微細なひびわれが走っている。(c)は、実験II、配合IIの供試体を10%溶液に18週浸漬した後の劣化性状を示している。円柱供試体はその下部に、角柱供試体はその下部と角部に、ペーストがはげ落ち、骨材が露出するという劣化が見られる。(d)は、実験II'、配合IIの供試体を10%溶液の連続浸漬へ移行し、10ヶ月浸漬した後の劣化性状を示している。円柱供試体はその下部に(c)と同様の劣化

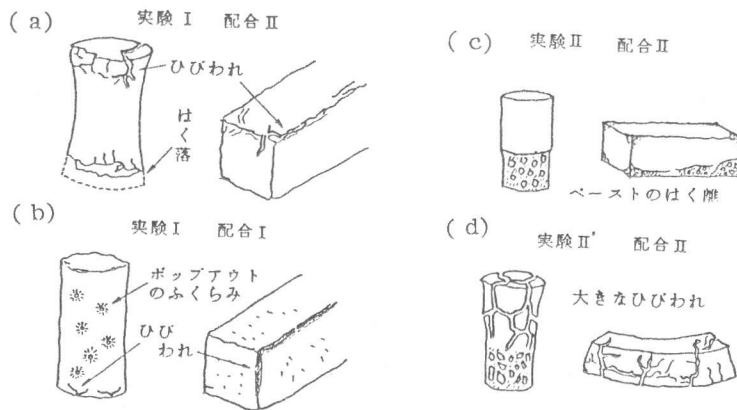


図-1 劣化性状

が見られ、その上部は、非常に大きなひびわれのために激しく膨張し剥落寸前である。角柱供試体は、その両端と下部に非常に大きなひびわれが発生し、図に示すように大きく湾曲している。なお、(a)のひびわれは、浸漬10ヶ月を経過した時点で発生したが、(d)のひびわれは、連続浸漬移行後2ヶ月で発生した。以上述べてきたように、コンクリートの配合の違いや、溶液への浸漬方法の違いにより供試体は異なる劣化性状を呈した。

3-2, 劣化に伴う物性の変化

a, 長さ変化

図-2は角柱供試体により求めた長さ変化の経時変化を示している。(a)は実験I, (b)は実験IIの結果である。配合IIの10%溶液浸漬供試体について実験Iと実験IIを比較してみると、実験IIの方が早く膨張を始め、浸漬18週で膨張ひずみ 18×10^{-4} に達するが、表面にひびわれは認められない。一方、実験Iは、膨張の開始はかなり遅いが、膨張ひずみ 9×10^{-4} に達する浸漬10ヶ月(図中矢印)において既に表面にひびわれが発生している。また、実験I, 配合IIの5%溶液浸漬供試体が、浸漬12ヶ月を経過した時点で膨張の兆しを示している。しかし、実験I, 配合Iの供試体は未だ膨張は認められない。

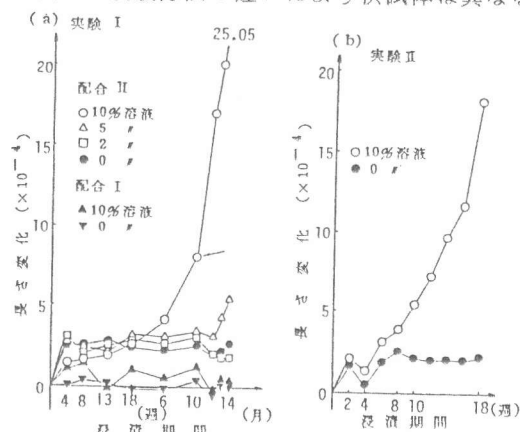


図-2 長さ変化

また、実験I, 配合IIの5%溶液浸漬供試体が、浸漬12ヶ月を経過した時点で膨張の兆しを示している。しかし、実験I, 配合Iの供試体は未だ膨張は認められない。

b, 動弾性係数

図-3は、動弾性係数の経時変化を示している(たて共振法は $\phi 10 \times 20$ cm円柱供試体を用い、たわみ共振法は $10 \times 10 \times 40$ cm角柱供試体を用いた)。たて共振法による測定値とたわみ共振法による測定値を比較してみると、たて共振法による測定値の低下の方がたわみ共振法による低下より大きい。この傾向は、実験Iにおいて特に顕著である。実験I, 配合IIの10%溶液浸漬供試体は、浸漬10ヶ月で急激にその値が低下し、実験I, 配合IIの5%溶液浸漬供試体は、浸漬12ヶ月頃から低下の兆しを見せている。しかし、実験I, 配合Iの供試体は、未だその値は低下していない。また、実験IIの10%溶液浸漬供試体は、実験Iよりもかなり早くその値が低下するが、浸漬初期における値の上昇は実験Iより実験IIの方が大きい。

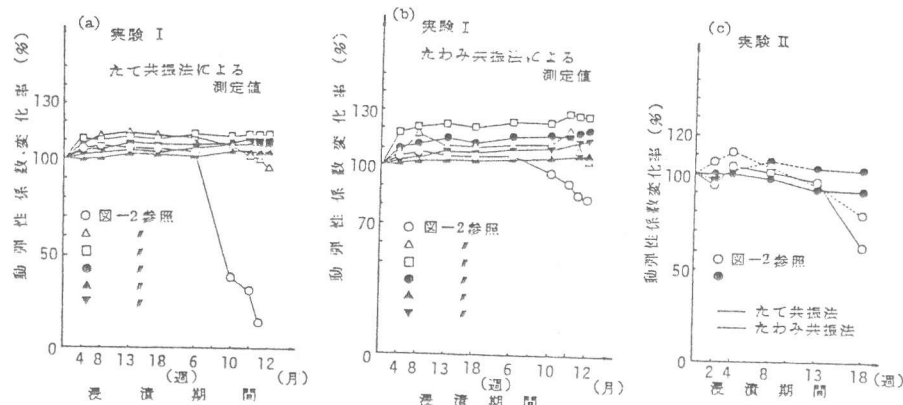


図-3 動弾性係数変化率

c, コンクリート中の硫酸イオン濃度

図-4は、円柱供試体の表面から1cmの部分から採取した試料を用いて測定した硫酸イオン濃度の経時変化を示している。実験IIの10%溶液浸漬供試体は浸漬4週で2.0%に達している。一方、実験I, 配合IIの10%溶液浸漬供試体は、2.0%に達するのに13週を要している。これより、乾湿繰返しによりコンクリート内部への硫酸イオンの浸透が促進されていることがわかる。また、実験Iの場合、いずれの溶液濃度浸漬供試体の場合も、濃度の上昇は2段階(第1段階:浸漬13週まで、第2段階:浸漬6ヶ月以降)に分かれている。また、実験I, 配合Iの10%溶液浸漬供試体と実験I, 配合IIの5%溶液浸漬供試体の濃度上昇はほぼ同じ上昇速度を示している。

d, 細孔径分布

図-5は、円柱供試体の表面から1cmの部分から採取した試料を用いて測定した細孔径分布の経時変化を示している。実験I, 配合IIの10%溶液浸漬供試体は、100~500Å付近の細孔が、また、配合Iの10

%溶液浸漬供試体は、50~200 Å付近の細孔が浸漬直後に減少し、ある程度時間がたつと、両方とも、1500~75000 Åという比較的大きな細孔が増加する傾向が認められる。この傾向は、先に述べた硫酸イオン濃度の2段階上昇と時を一致していることより、コンクリート中の細孔が増加したために溶液の浸透がさらに進みイオン濃度が上昇したものと考えられる。実験Ⅱの10%溶液浸漬供試体の場合、浸漬13週の測定値に疑問が残るが、浸漬開始後、250~500 Å付近の細孔が大幅に減少し、その後、浸漬18週になると、75~250 Åという小さな細孔が減少し、

500 Å以上の大きな細孔が増加する傾向にある。

3-3. 劣化指標間の相関性

a. 長さ変化と動弾性係数

図-6は、実験Ⅰ、配合Ⅱの10%溶液浸漬供試体と

5%溶液浸漬供試体、ならびに実験Ⅱの10%溶液浸漬供試体について、長さ変化と動弾性係数変化率の関係を示している。これを見ると、たて共振法とたわみ共振法による測定値の間にはかなりの差があるが、いずれも1次的な相関性が認められる。

b. コンクリート中の硫酸イオン濃度と動弾性係数

図-7(a), (b)は、実験Ⅰにおける硫酸イオン濃度と動弾性係数変化率との関係を示している。動弾性係数の測定方法の違いによらず

イオン濃度の小さな領域においては、濃度が上昇すると動弾性係数が上昇し、ある一定の濃度に達した後は、濃度上昇とともに1次的にその値が低下していく傾向がある。図-7(c)は、実験Ⅱについて同様の関係を示しているが、ある濃度に達した後の動弾性係数の低下が実験Ⅰに比べてかなり急であり、1次的相関性はない。

c. コンクリート中の硫酸イオン濃度と長さ変化

図-8(a)は、実験Ⅰについて、コンクリート中の硫酸イオン濃度と長さ変化の関係を示したものである。イオン濃度の低い領域ではそれらに相関

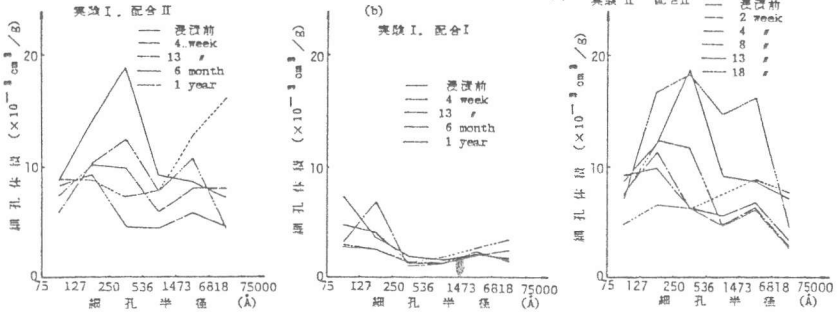


図-5 細孔径分布

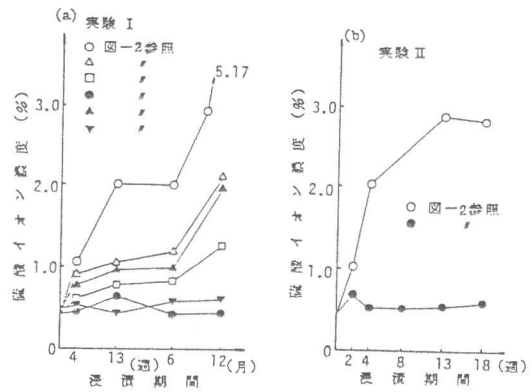


図-4 コンクリート中の硫酸イオン濃度

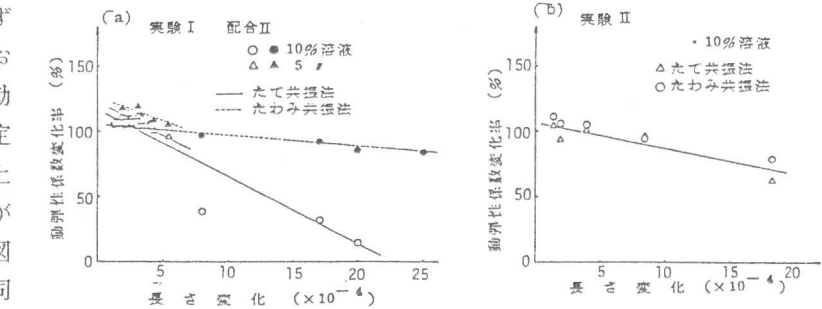


図-6 長さ変化と動弾性係数変化率の関係

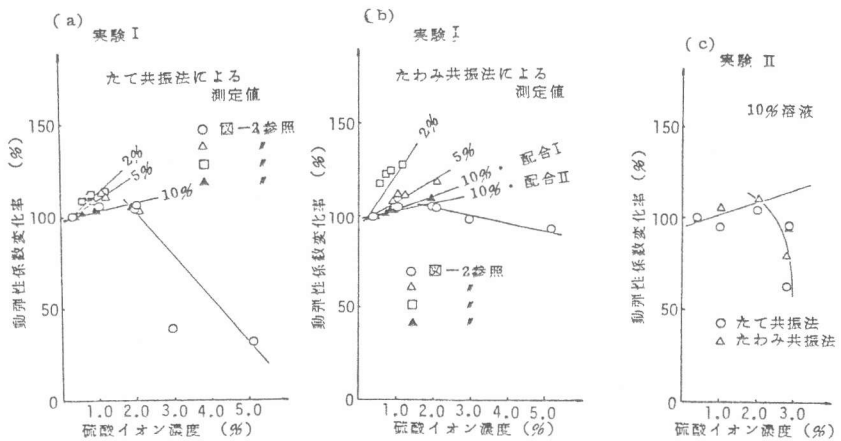


図-7 硫酸イオン濃度と動弾性係数変化率の関係

性は認められないが、配合Ⅱの10%溶液浸漬供試体について見ると、イオン濃度2.0%を超えた領域では、イオン濃度と長さ変化には1次的な相関性が認められる。図-8(b)は実験Ⅱについて同様の関係を示したものであるが、イオン濃度がある値に達すると、急激に膨張するという傾向が見られ、実験Ⅰのような1次的な相関性はない。

3-4, 乾湿繰返し試験の劣化促進性に関するX線回折試験による化学的検討

図-9(a), (b)は、配合Ⅱの供試体の10%溶液への連続浸漬1ヶ月目, 2ヶ月目、(c), (d)は、配合Ⅱの供試体の10%溶液への乾湿繰返し浸漬

1ヶ月目, 2ヶ月目、(e)は乾湿繰返しを1ヶ月行った後、連続浸漬へ移行した後1ヶ月目のX線回折試験の結果を示している。(a)と(c)を比べてみると、石こうにはさほど差はないが、エトリンガイトは(c)の方が

多い。次に、(b)と(d)を比べてみると、エトリンガイト、石こうともにさほど差は見られない。また、(e)を(b), (d)と比べてみると、エトリンガイト、石こうともにさほど差は見られない。これより、乾湿繰返しにより初期の段階はエトリンガイトの生成が促進されることがわかるが、ある程度時間がたてば、連続浸漬の場合も乾湿繰返しの場合も乾湿繰返しと連続浸漬を組み合わせた場合も、エトリンガイトの存在量に大差はないものと考えられる。エトリンガイトの結晶には2つのタイプがあり、その膨張は水酸化カルシウム等の環境に左右されるというMehtaの報告もあることより、その存在量のみがコンクリートの劣化因子とは成り得ないものと思われる。

4. 結論

これまでの一連の実験から得られた結果をまとめると次のようになる。

劣化性状に関して

- (1) 乾湿繰返しには連続浸漬には見られない劣化が生じる。
- (2) 乾湿繰返しを与えた後連続浸漬を行うと連続浸漬のみを行った場合に比べて急速に膨張破壊が起こる。

劣化指標に関して

- (3) 長さ変化における膨張と動弾性係数の低下は同一の劣化をとらえており、それらはコンクリート中の硫酸イオン濃度と密接な関係がある。

促進試験に関して

- (4) 乾湿繰返しを適切に利用することにより、促進試験を確立する可能性はある。

化学的考察

- (5) エトリンガイトの生成量が少量であってもコンクリートは劣化する。

〔参考文献〕

P. K. Mehta, Mechanism of Sulfate Attack on Portland Cement, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol. 13, pp. 401~406, 1983

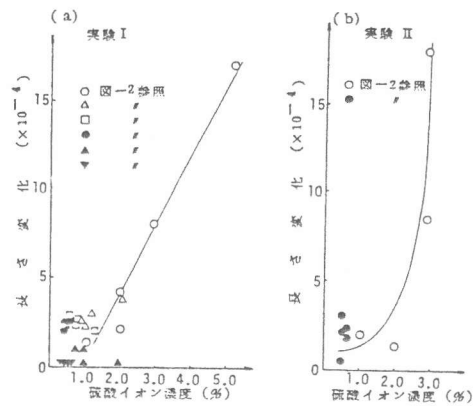
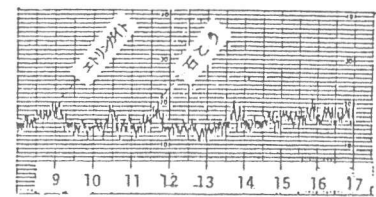
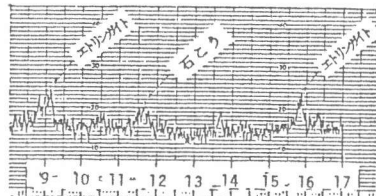


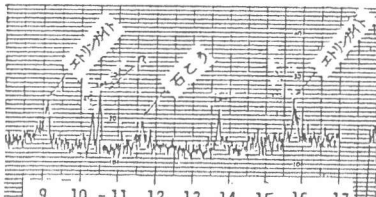
図-8 硫酸イオン濃度と長さ変化の関係



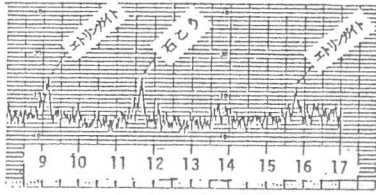
(a) 連続浸漬・1ヶ月経過



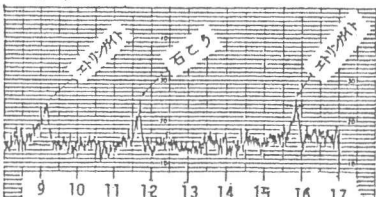
(b) 連続浸漬・2ヶ月経過



(c) 乾湿繰返し・1ヶ月経過



(d) 乾湿繰返し・2ヶ月経過



(e) 乾湿—連続・1ヶ月経過

図-9 X線回折試験結果チャート