

論文 硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの暴露5年目の微小構造

松藤泰典*¹・原田志津男*²・米澤敏男*³・長尾之彦*⁴

要旨：本研究は硫酸酸性地盤に5年間暴露した高品質コンクリートの微小構造に関して検討を行ったものである。暴露試験は霧島温泉郷硫黄谷温泉地帯のpH2.0～4.5の強酸性地盤で実施した。試験体は、高炉スラグ微粉末、シリカフュームなどを用いた低水結合材比のコンクリートである。本論文では、これらの高品質コンクリート試験体は、表層部分で水酸化カルシウムの溶出、硬化体組織の軟化などの劣化現象が認められること、また、高炉スラグ微粉末等を用いることにより、普通ポルトランドセメントのみ使用のものより劣化の進行速度を低減できることを明らかにしている。

キーワード：硫酸酸性地盤、高品質コンクリート、Ca(OH)₂、エトリガイト、微小硬度

1. はじめに

現在、高性能AE減水剤および高炉スラグ微粉末、シリカフュームなどの鉱物質微粉末を使用することにより従来の普通コンクリートより高強度高品質なコンクリートの製造実用化が可能となった。筆者等はこれらの高品質コンクリートの硫酸酸性地盤での耐久性能を明らかにすることを目的とし、1992年から、鹿児島県霧島温泉郷の硫酸酸性地盤において暴露試験を実施している。すでに本試験により、暴露期間3年では、これらの高品質コンクリートは、動弾性係数、中性化深さなどの物理性状においては、いずれも顕著な劣化傾向は認められないが、一部の試験体には、試験体表層部分の粉末X線回折分析結果および微小硬度分布などから劣化の進行を示唆する変化が生じていたことを明らかにした^{1), 2)}。本論文は、さらに暴露5年の高品質コンクリート試験体についてEPMA、粉末X線回折分析等の機器分析を実施し、各種高品質コンクリートの硫酸酸性地盤における微小構造の変化について検討を行ったものである。

2. 実験概要

2.1 試験体

(1) 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント(記号OPC)、細骨材は大井川産川砂(表乾比重2.61, 吸水率1.64%)、粗骨材は青梅産碎石(表乾比重2.63, 吸水率0.80%)を使用した。混和材は高炉スラグ微粉末(記号BFS, 比表面積8400cm²/g)、シリカフューム(記号SF, 比表面積26m²/g)およびフライアッシュを起源とする活性超微粉末フライアッシュフューム(記号FF, 比表面積50m²/g)を用いた。化学混和剤は水結合材比50%の割合では標準形高性能AE減水剤およびAE助剤、水結合材比30%の割合では超高強度用AE減水剤およびAE助剤をそれぞれ用いている。

なお一部の割合で耐久性向上混和剤(記号HBG, 成分グリコールエーテル誘導体・アミノアルコール誘導体)を使用した。

*1 九州大学大学院教授 人間環境学研究所, 工博(正会員)

*2 都城高専助教授 建築学科(正会員)

*3 株竹中工務店 技術研究所主任研究員, Ph.D.(正会員)

*4 新日鐵化学(株) 高炉セメント研究センター課長(正会員)

表-1 調合表

No.	記号	材料	単位水量 (kg/m ³)	水結合材比 (%)	細骨材率 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)	備考
1	モルタル	OPC	289	50	—	59.0	
2	OPC50	OPC	175		46	57.8	
3	OPC50+HBG	OPC HBG			48	59.9	HBG外割 10kg/m ³
4	OPC30+HBG	OPC HBG	160	30	43	99.3	HBG外割 10kg/m ³
5	BFS	OPC BFS				116	BFS置換率 内割50%
6	SF	OPC SF				106	SF置換率 内割10%
7	FF	OPC FF				106	FF置換率 内割10%
8	OPC30	OPC				103	

HBG は中性化抑制および乾燥収縮低減効果などの機能改善効果を有する化学混和剤である。

(2) 調合

試験体の調合を表-1に示す。試験体は1991年5月に作製した。同表中に暴露開始(1992年7月22日)直前の圧縮強度を併記している。本研究では、暴露開始まで1年以上の材齢を置いた。これは暴露開始後、初期における劣化の程度に水和反応が影響を及ぼさないように配慮したためである。また、水結合材比50%のコンクリートは(調合No.2、記号OPC50)は、日本建築学会建築工事標準仕様書・同解説旧JASS5の高耐久性コンクリートの仕様に準じた調合である。なお、圧縮強度が示すように、本実験に供した試験体はいずれの試験体も高強度高品質試験体である。

2.2 暴露条件

暴露試験は霧島屋久国立公園霧島温泉郷硫黄谷温泉(鹿児島県始良郡牧園町)で実施した。試験体形状は100×100×400mmの角柱試験体とし、以下の暴露条件により設置した。地盤に接した状態としては、試験体の長手方向を水平にした状態で深さ300mmの土中に埋設した全埋設および試験体の高さ半分50mmを埋設した半埋設の2条件を設定した。半埋設は地中暴露と気中暴露の境界部における劣化現象を検討する目的で行った。また、大気中の温泉ガスが及ぼす影響を検討する目的で地上からの高さ1mの台上に試験体を気中暴露し

た。さらに、本実験のブランク試験体として同じ台上にビニールで密閉した気中封緘状態のものを設置している。実験開始直後の暴露地盤を土壌分析した結果、試験体を全埋設した地盤のpHは2.5~4.2、半埋設した地盤のpHは4.5であった。また、本暴露地盤では硫酸イオンは検出されたが、ナトリウムイオン等は殆ど検出されなかったことを確認している。したがって、本暴露地盤は、硫酸塩がほとんど存在しない硫酸酸性地盤であるといえる。

2.3 測定項目

上記環境における試験体の微小構造の変化を検討するため、暴露開始後1.4、2.3、3.0年および5.0年において試験体断面の微小硬度分布の測定を行った。また、暴露開始後3.0年および5.0年にはEPMAによるイオウ元素の面分析、粉末X線回折分析、示差熱分析および水銀圧入試験による細孔量測定を行った。各測定に供した試料は暴露現場で試験体の一部を8cmの長さで割裂採取したものをを用いた。微小硬度分布は、各試験体の表面から1.0、3.0、5.0mm位置でペースト部分のピッカース硬さを測定することにより求めた。ただし、試験面下部に骨材粒子が存在する場合、誤差の原因となるので、それぞれの位置で15点ずつ測定し、平均値±20%以内の平均値をそれぞれの位置での微小硬度として採用した。また、粉末X線回折、示差熱分析および水銀圧入試験では試験体表面から5mmまでの範囲を試料として採取し測定している。

3. 実験結果および考察

3.1 X線回折分析試験結果

暴露材齢3年試験体のX線回折試験の結果、いずれの暴露条件、調合のものも試料中に二水石膏は、同定されなかった。また、各試験体において、多少のエトリングサイトを同定することができたが、いずれの試料においても同定されたエトリングサイトのX線強度は小さく、材料、暴露条件による影響が明らかになるほどの顕著な傾向は表われていなかった²⁾。

暴露材齢5年における気中封緘試験体および全埋設試験体のX線回折分析試験結果を図-1に示す。本暴露試験では、暴露5年の試験体においても、いずれの暴露条件、調合のものも、二水石膏は同定されなかった。しかし、全埋設のものは、気中封緘のものとは比べ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折強度が小さく、エトリングサイトの回折強度はいずれの調合においても大きくなっている。特に、OPC50およびOPC30にこの傾向は顕著にあらわれている。また、気中暴露では、エトリングサイトの回折強度は、気中封緘のものとはほぼ同程度であつが、半埋設では、OPC50はエトリングサイトの回折強度が大きくなっていた。

以上のことより、本暴露地盤に埋設されている試験体表面部では、地盤の酸の影響によりエトリングサイトが生成され、その傾向は混和材料を使用していないものに顕著に表われていることが明らかになった。しかし、現在のところ、エトリングサイトの生成量は、いずれの試験体も膨張ひびわれが発生するまでには到っていない。

3.2 示差熱分析試験結果

暴露5年の各試験体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量と CaCO_3 含有量($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 換算量)の総量を図-2に示す。

示差熱分析結果、いずれの調合、暴露条件のものも、暴露期間3年のものよりも、さらに、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量は減少していた。

しかし、気中封緘、気中暴露および地中半埋設のものでは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の総量には大きな変化は認められなかった。

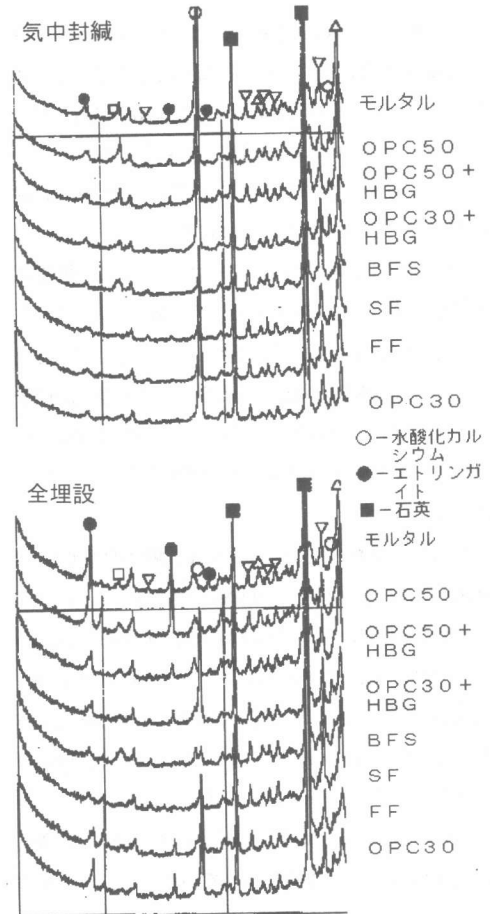


図-1 X線回折分析試験結果

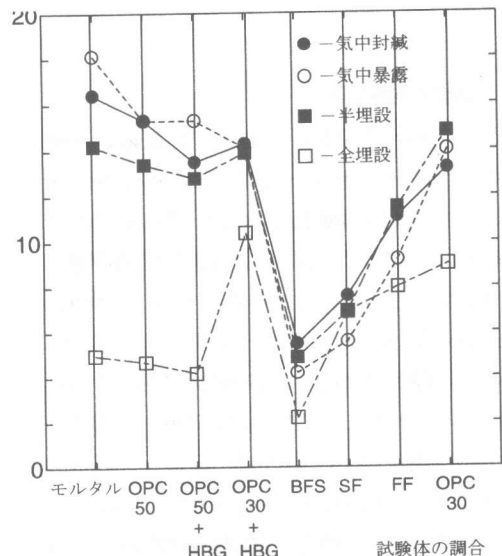


図-2 各試験体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$ 含有量

したがって、これらの試験体における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少は、主に大気中の CO_2 ガスにより起因したものであると考えられる。一方、全埋設試験体は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少量が最も大きく、かつ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の総量も減少している。また、粉末 X 線回折試験結果では、いずれの試験体においてもエトリンサイトは同定されているものの二水石膏が同定されなかった。したがって、全埋設試験体においては、地盤中の H_2SO_4 の影響によりセメント硬化体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は外部に溶出しているものと考えられる。特に、水結合材比 50% の系で、この傾向が顕著に表れており、封緘養生のものより $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の総量は、モルタル、OPC50 および OPC50+HBG では 70% 減少していた。

水結合材比 30% の系では、全埋設試験体の OPC30 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の総量は、封緘試験体のもものと比べ、30% 程度減少していた。混和材料を用いたものでは、高炉スラグ微粉末およびシリカフェウムを用いた系は潜在水硬性およびポゾラン反応の影響により封緘試験体自身の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が少なく、また、全埋設試験体での溶出量も少ない。一方、フライアッシュフェウムおよび HBG を混入したものは、OPC30 のものより $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出量は減少する傾向を示している。これは、混和材料を用いた試験体の硬化体組織が OPC30 に比べより緻密であり、地盤中の酸の侵入が抑制されたためであると考えられる。

3.3 試験体の細孔量

いずれの調査、暴露条件のものも全細孔量は、封緘試験体のもものと比べ減少していた。この傾向は特に全埋設および半埋設の地盤に接していた試験体において顕著にあらわれていた。図-3 に各調査の封緘試験体に対する全埋設試験体の全細孔量比を示す。全細孔量の減少傾向は、暴露 3 年目より 5 年目に顕著に表われている。本暴露地盤に埋設した試験体の表層部分では、地盤からの酸の侵入により試験体中の大部分の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は溶出していると考えられるが、その一方ではエトリンサイトが生成されている。したがって、このエトリンサイトが表層部分の細孔構造を緻密化した原因物質であると考えられる。

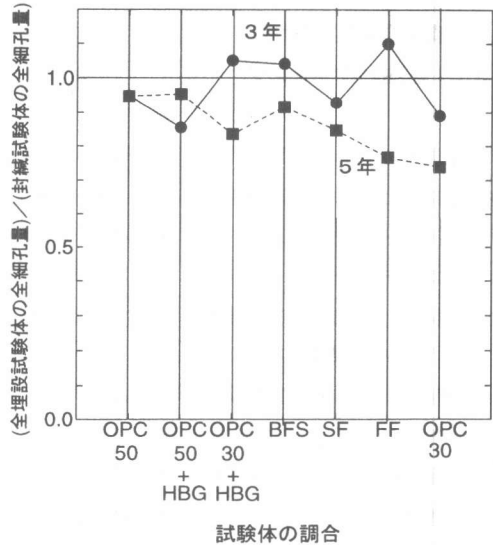


図-3 全細孔量比

以上のことから、地盤の酸に曝されている試験体表層部分には、地盤からの新たな酸の侵入抑制効果を有する可能性があり、エトリンサイトの生成量が異常膨張を発生しない範囲内に留まれば、酸による劣化の進行は徐々に収束していくものと考えられる。

3.4 EPMA によるイオウ元素面分析

同一調査のものでは、全埋設試験体が最もイオウ元素は表面から深い位置まで分布していた。全埋設試験体の EPMA によるイオウ元素面分析結果の一部を図-4 に示す。図中右上が試験体断面の隅角部である。同図に示すように、OPC50 は OPC30 に比べ僅かながら試験体断面の内部にまでイオウ元素が分布しており、また、高炉スラグ微粉末などの混和材料を使用しているものはイオウ分布が比較的表層部分に留まっていることが確認できた。このことから、水結合材比を低くし、混和材を用いることにより、地盤からの酸の侵入速度をある程度は低減できることは明らかである。

3.5 微小硬度

ビッカース硬さは、対角線 136° のダイヤモンド正四角錐圧子を試験面に所定の荷重 ($2.45 \times 10^{-1} \text{N}$) で 30 秒間加圧し、試験面に生じたピラミッド形の永久くぼみの表面積 (対角線長さ) から求めたものである。本実

験での試験体に生じた永久くぼみの対角線長さはおよそ0.02~0.04mm程度であった。

封緘試験体断面の表面から5mm部分までの平均微小硬度の経時変化を図-5に示す。水結合材比30%の系においては、封緘試験体断面の微小硬度は、暴露材齢による大きな変動が認められないが、水セメント比50%の系では、暴露3年以降、封緘状態であったにもかかわらず、測定当初より25%程度の低下が認められた。本実験のように長期間試験体を暴露した場合、ビニールによる密閉方法では雨水の侵入を完全に防ぐことは困難であった。よって、封緘試験体も雨水に浸されており、試験体表面は雨水による乾湿の繰り返し作用を受けていた。したがって、比較的水結合材比が大きい50%の系は、封緘状態であっても、乾湿の影響により表層部硬化体組織が徐々に軟化したものと考えられる。また、気中封緘試験体の微小硬度について、表面からの深さ位置および材齢を要因とした2元配置分散分析結果、深さ位置に関しては、有意差は認められなかったものの、材齢は、シリカフュームおよびフライアッシュフューム試験体を除きいずれの調合のものも危険率5%もしくは1%で有意であった。そこで、本研究では、各暴露試験体の微小硬度の経年変化を同一材齢、同一深さ位置における封緘試験体の微小硬度を基準にした微小硬度比により検討を行った。微小硬度比に関する分散分析結果、地中半埋設および気中暴露試験体においては、表面からの深さ位置による有意差はほとんど認めることはできなかった。一方、全埋設試験体では、シリカフュームおよびフライアッシュフューム試験体を除きいずれの調合のものも、表面からの深さ位置は危険率5%で有意であった。全埋設試験体の表面からの各深さ位置での封緘試験体に対する微小硬度比を図-6および図-7に示す。暴露3年ではいずれの調合のものも、表面から1mmの位置において、封緘試験体に比べ、微小硬度は10~25%低下している。しかし、3mm位置ではいずれの調合のものも大きな低下は認められなかった。しかし、暴露5年ではいずれの試験体も1mm位置では封緘試験体に比べ40%程度まで低下しており、材齢とともに表層部硬化体組織の軟化傾向が気中封緘のものに比べ顕著になることが明らかで

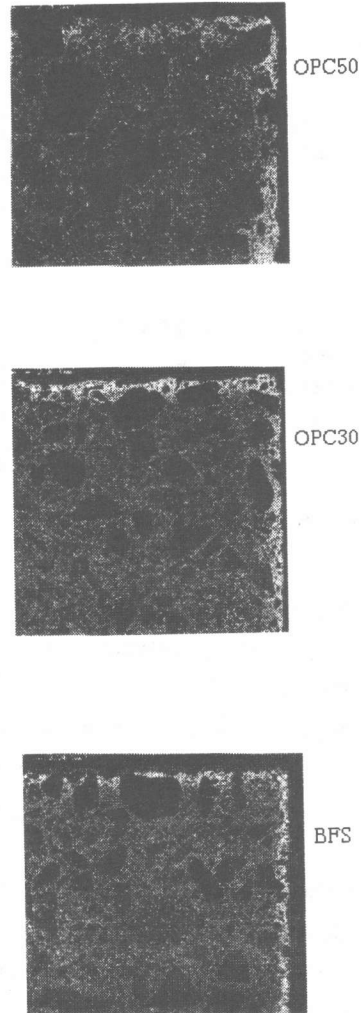


図-4 イオウ元素の面分析

ある。さらに、水セメント比50%の系および水結合材比30%の系でもOPC30は、軟化領域が深くまで及んでおり、表面深さ3mm位置でも25%低下している。一方、高炉スラグ微粉末およびHBGを混入したものは、3mm位置での微小硬度の低下は認められない。すなわち、硬化体組織の軟化現象においても、その劣化速度に結合材の種類の違いによる有意差を認めることができた。

4. まとめ

高品質コンクリートの硫酸酸性地盤における5年間の暴露試験結果、以下のことが明らかになった。

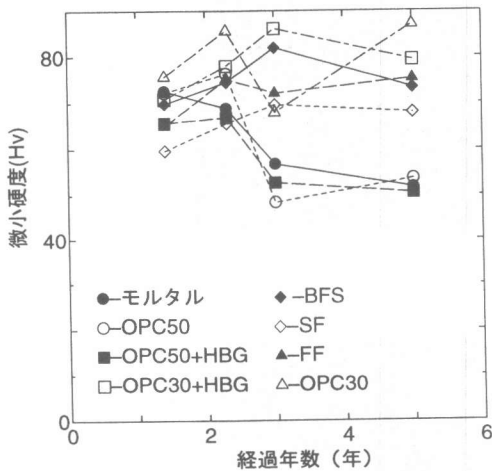


図-5 封緘試験体の微小硬度

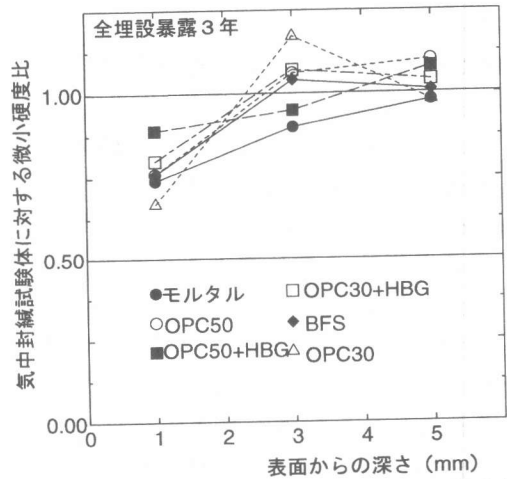


図-6 全埋設試験体の微小硬度比分布（暴露3年）

- 1) 霧島温泉郷硫黄谷温泉の硫酸酸性地盤はpH3~4の強酸性地盤であるが、埋設した試験体表面での二水石膏の析出は確認されなかった。
- 2) 試験体表層部分の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の多くは地盤からの酸の侵入にともなう、外部に溶出している可能性があるが、一方で、エトリンガイトが試験体中に生成されている。
- 3) 試験体表層部の細孔構造はエトリンガイトの生成により暴露材齢の進行とともに緻密化している。
- 4) 表層部分の細孔構造は緻密化しているものの硬化体自身の硬度は軟化している。この傾向は水結合材比50%および水結合材比30%のものでは普通ポルトランドセメントのみ使用しているものに顕著に表われていた。
- 5) EPMAによる面分析結果から、地盤からのイオウ成分すなわち硫酸の侵入速度は高炉スラグ微粉末およびシリカフェームを用いることにより普通ポルトランドセメントのみ使用のものより低減できることが明らかになった。

＜謝辞＞

本暴露試験は、試験体作製および5年間の暴露試験実施にあたり、エフ・ピー・ケー(株)の協力を得ている。記して感謝の意を表す。

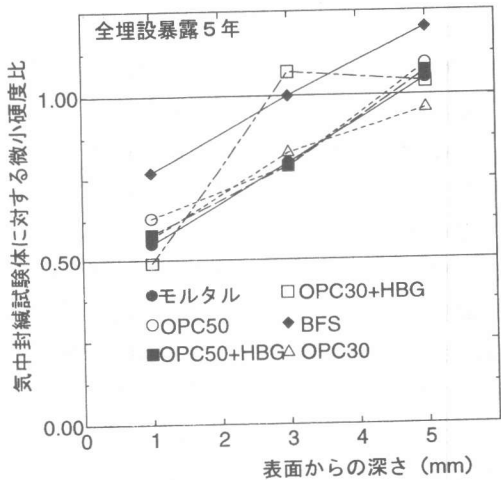


図-7 全埋設試験体の微小硬度比分布（暴露5年）

参考文献

- 1) 原田志津男・松藤泰典・小山智幸・田中恭一：硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの物理性状、コンクリート工学年次論文報告集、第18巻、第1号、pp885-890、1996.6
- 2) 小山智幸・松藤泰典・米澤敏男・長尾之彦：硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの微小構造、コンクリート工学年次論文報告集、第18巻、第1号、pp891-896、1996.6