

# 論文 酸性劣化を受けたコンクリートの変質

松本 高明<sup>\*1</sup>・河合 研至<sup>\*2</sup>・林 宏樹<sup>\*3</sup>・宇野 祐一<sup>\*4</sup>

**要旨:** 酸性劣化を受けるコンクリート構造物の補修において、現在の補修工法では力学的な脆弱部のみが除去され、内部に残留する化学的な劣化因子については考慮されていない。本研究では、コンクリートの化学的な健全度を簡易に判断し、補修後の劣化予測を行うための基礎資料を得るために、セメントペースト硬化体を硫酸劣化させ、補修時に内部に残留している硫酸イオンの挙動とセメントペーストの硬度変化との関係について実験的検討を行った。その結果、コンクリート内部へ浸透し残留する硫酸イオンにより、硬化体微細組織の破壊が生じていることが認められた。

**キーワード:** コンクリート, 硫酸劣化, 硫酸イオン, 補修, エトリングایت

## 1. はじめに

下水道関連施設等における微生物劣化に代表されるような酸性劣化を受けるコンクリート構造物の補修工法において、劣化部として除去される箇所はコンクリート表層部に発生した力学的な脆弱部であり、内部に残留する化学的な劣化因子については考慮されていない。下水道関連施設においては、コンクリート表面部分が常時硫酸または硫酸塩と接しているため、硫酸イオンは表面から相当な深さまで浸透していることが予想される。したがって、内部に高濃度の硫酸イオンを残留したまま補修が行われることとなり、内部に残留する硫酸イオンによりエトリングایتを生成、膨張し、補修部を剥落させるなどの現象が起こる可能性がある。

本研究では、コンクリートの化学的な健全度を簡易に判断し、補修後の劣化予測を行うための基礎資料を得るために、セメントペースト硬化体を硫酸溶液により促進劣化させ、補修時に内部に残留している硫酸イオンの挙動とセメントペーストの硬度変化との関係について実験的

検討を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 供試体の作製

セメントには普通ポルトランドセメントを使用した。酸性劣化はコンクリート表面からの浸食によって進行する。石灰石骨材を用いていない場合には、骨材がほとんど浸食を受けないのでコンクリートの変質はセメントペーストの変質で代表できる。そこで、供試体はセメントペーストとし、W/Cを35%、50%とした。打設後1日で脱型し、その後4週間水中養生を行った。供試体寸法は4cm×4cm×4cmで、水中養生終了後、硫酸イオンの浸透方向が1次元となるように4面を耐酸性エポキシ樹脂でコーティングし実験に供した。

### 2.2 硫酸浸食を及ぼす劣化環境

#### (1) 供試体の促進劣化

硫酸浸食を受け、コンクリート内部に硫酸イオンを残留する供試体を早期に作製するため、硫酸溶液による促進劣化を供試体に施した。耐

\*1 広島大学大学院 工学研究科構造工学専攻 (正会員)

\*2 広島大学助教授 工学部第四類(建設系) 工博 (正会員)

\*3 ショーボンド建設(株)東京支店

\*4 ショーボンド建設(株)土木事業部 工博 (正会員)

酸性エポキシ樹脂によりコーティングした供試体を1%または10%硫酸溶液に4週間浸漬し、浸漬終了後、供試体表層の脆弱部を石膏となっている白色域がなくなるまではつりとり補修用供試体とした。

### (2) 補修供試体の硫酸劣化

補修用供試体は、表面を耐酸性エポキシ樹脂(以下、EP)または抗菌剤混入補修用セメント(以下、EM)で補修後、所定期間の養生を行い、以下の硫酸劣化環境に置いた。

- 1) 東広島市浄化センター汚泥濃縮槽内(以下、EX)で供試体が汚水に浸らないように気相部に2週および4週曝露
- 2) 1%硫酸溶液(以下、1%SC)に2週および4週浸漬
- 3) 10%硫酸溶液(以下、10%SC)に2週および4週浸漬

### 2.3 ペースト内部の硫酸イオン含有量

所定期間の硫酸劣化後、補修部分を取り除き、供試体の深さ方向への硫酸イオン含有量を測定した。供試体表面から深さ方向にドリルサンプリングにより0~5mm, 5~9mm, 9~13mm, 13~20mmの分析用試料を採取した。試料を2N硝酸溶液に溶解させ、酸溶性の硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定した。水和反応に消費された水量はセメント質量の28%として、得られた硫酸イオン濃度からセメントペーストに含まれるセメント1gあたりの硫酸イオン含有量を求めた。

### 2.4 微小硬度

硫酸浸食によりセメント硬化体の微細組織が破壊され、強度低下を引き起こしていることが考えられるが、その強度低下の程度は浸透した硫酸イオン含有量に依存するため、強度は微小な領域で順次変化していくことが予想される。このような微小領域における強度変化を追跡していくことは困難であるため、微細組織の変化を硬度の変化として把握することにした。微小硬度試験機により、劣化表面から深さ2000 $\mu$ mまでのピッカース硬度をJIS B7725に準じて測

定した。

## 2.5 EPMA分析

微小領域の供試体深さ方向への硫酸イオン含有量を測定するため、EPMAにより元素Sについて面分析を行った。分析条件は加速電圧20kV、ビーム径10 $\mu$ m、ステップ10 $\mu$ mで、分析領域を5.12mm $\times$ 5.12mmとした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 硫酸イオン含有量

#### (1) 補修前の硫酸イオン含有量

硫酸溶液により促進劣化させた供試体の補修前の硫酸イオン含有量を図-1に示す。同一水セメント比で溶液濃度の異なる供試体を比較した時、表層の硫酸イオン含有量は10%溶液に浸漬した供試体のほうが高くなっているが、内部では1%溶液に浸漬した供試体のほうがやや高くなるかあるいは同じ程度である。これは表層部において、硬化体中のカルシウムが硫酸イオンと反応することにより二水石膏を生成するが、濃度の高い溶液に浸漬したほうが急速に反応するため、生成された多量の二水石膏により空隙部が充填され硫酸イオンの内部への浸透が妨げられたためであると考えられる。

また、同濃度の硫酸溶液に浸漬し、異なる水セメント比の供試体を比較するとW/C=50%のほうが高い硫酸イオン含有量を示しており、明らかに低水セメント比の供試体のほうが緻密な構造を有する結果となった。

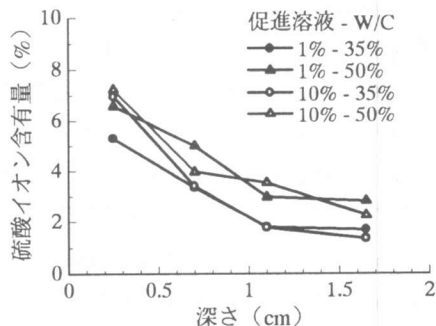


図-1 補修前の硫酸イオン含有量

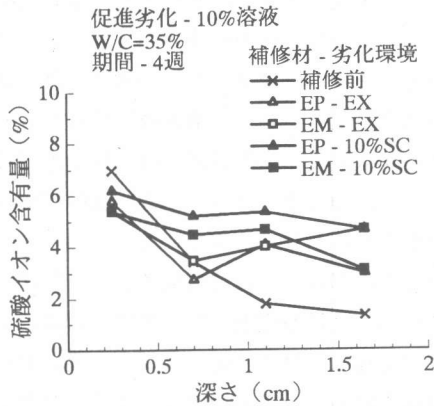


図-2 硫酸イオン含有量の補修材による影響

(2) 補修後の硫酸イオンの挙動

図-2 に各補修材により補修した供試体の硫酸イオンの挙動を示す。補修後の表層の硫酸イオン含有量は補修材 EP, EM のどちらにおいても増加は見られず、補修材が外部からの硫酸イオンの浸透を防いでいると思われる。また、補修後の硫酸イオン含有量の勾配は補修前に比べ緩やかとなっており、細孔溶液中の硫酸イオンが拡散により内部へと移動し、含有量の平均化が生じているためであると思われる。10%SC, EX のそれぞれの劣化環境において、補修材 EP と EM の違いはあまり見られず、同様な挙動を示しており、このことから補修材 EP, EM 共に母材への硫酸イオンの浸透を防いでいるもの

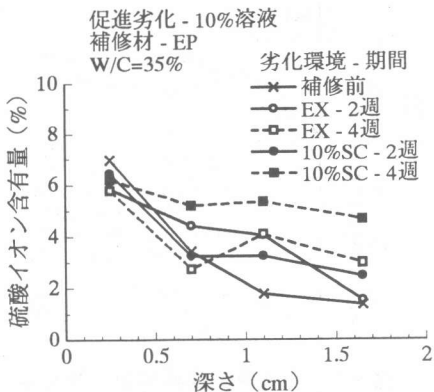


図-4 硫酸イオン含有量の経時変化 (補修材 EP)

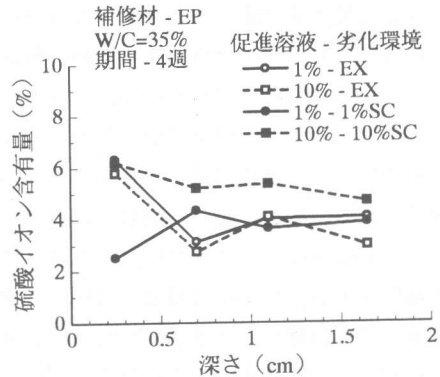


図-3 硫酸イオン含有量の劣化環境による影響

と思われる。

硫酸イオン含有量の劣化環境による違いを図-3 に示す。促進溶液の1%と10%を比較したとき、SCでは硫酸イオン含有量の違いはあるが勾配はほぼ同じで、EXでは含有量も勾配もほぼ同じである。EXとSCでは硫酸イオン含有量の勾配が異なっているが、補修を行った面以外のすべての面をEPでコーティングしていることを考えると外部からの水分の移動はない。従って、これは劣化環境の温度の違いにより硫酸イオンの拡散速度が異なったためであると考えられる。

図-4, 図-5 にそれぞれ補修材 EP および EM により補修を施した供試体内部の硫酸イオン含

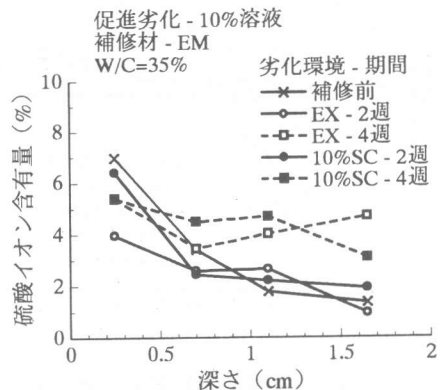


図-5 硫酸イオン含有量の経時変化 (補修材 EM)

有量の経時変化を示す。細孔溶液中の硫酸イオンが拡散により内部へと移動するため、浸漬期間が長くなるにつれ表層から内部にかけての硫酸イオン含有量の勾配が緩やかとなっている。本実験の範囲内では補修材 EP, EM 共に母材への硫酸イオンの浸透を防ぎ、補修部と母材ペースト間の界面は健全であったが、目視観察によると補修材 EM では SC に浸漬した場合、補修材表面に二水石膏が生成されていた。これは、補修材 EM は抗菌剤を用いて補修面での微生物の活動を抑え、下水道関連施設等での気相における硫酸の生成を抑制する効果はあるが、セメント系材料を主成分としているため、液体としての酸の接触に対する抵抗性に劣ることを示している。従って、更に長期間の浸漬後には母材ペーストまで硫酸イオンが浸透する可能性がある。

### 3.2 硬化体表層部の微小硬度

#### (1) 補修前の微小硬度

図-6 に補修前のビッカース試験結果を示す。1000  $\mu\text{m}$  以降ではそれぞれの硬度にあまり変化は見られず硫酸が作用していない領域と考えられ、水セメント比の小さいほうが緻密な構造を有するため硬度は大きくなっているが、最も表層のビッカース硬度はいずれの場合も同程度の硬度を示している。同一水セメント比で溶液濃度の異なる供試体を比較すると、溶液濃度の高

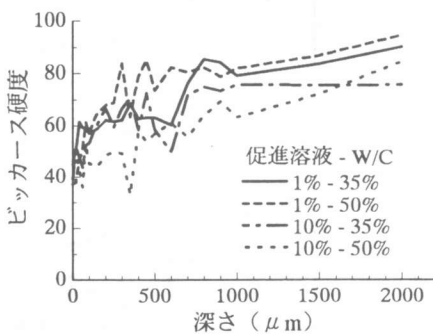


図-6 補修前の供試体表面からのビッカース硬度

いほうが硬度は小さく、硫酸あるいは硫酸塩によるセメント硬化体の破壊の程度が大きくなっている。また、水セメント比の大きいほうは小さいほうに比べ、異なる溶液濃度に対しての硬度の差が大きく、微細組織が疎な構造となる水セメント比の大きいほうが溶液濃度の差が顕著に反映される結果となっている。

グラフの形状を巨視的に見ると、階段状を示している。この原因として、まず表層部のセメント硬化体および水酸化カルシウム等が酸により破壊されることで表層付近の硬度が減少し、その内部では硫酸イオンにより二水石膏、エトリンガイトが生成され、二水石膏による空隙の充填、エトリンガイトによる微細組織の破壊が進行していることが考えられる。

#### (2) 補修後の微小硬度

図-7 に補修材 EP で補修を施した供試体の補修後のビッカース試験結果を示す。図-6 と比較すると補修前と補修後で内部の硬度に変化はないが、補修 4 週後には表層付近の硬度が減少しており、残留する硫酸イオンによりエトリンガイトが生成され微細組織の破壊が生じている可能性がある。このように、酸の作用は力学的な脆弱部のみを除去でほぼ取り除けるが硫酸イオンは硬化体内部に残留するため、補修後に劣化が進行し補修材と母材硬化体との接着強度を低下させ、補修部が剥落する恐れがある。この

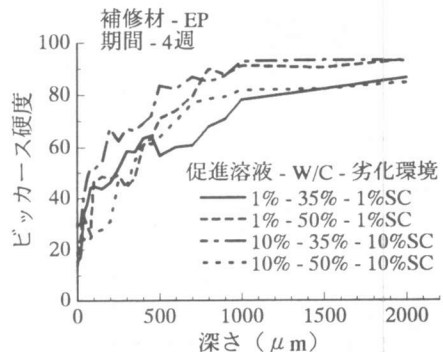


図-7 補修後の供試体表面からのビッカース硬度 (補修材 EP)

ことは今後さらに検討する必要がある。

補修前の硬度分布では階段状を示していたが、補修後にはその傾向が薄れ、明確な階段状部分を有しない二次曲線的な硬度増加傾向を示している。この傾向は水セメント比の小さいほうに顕著に見られ、構造の破壊が徐々に生じていると考えられる。

図-8は1%SCに浸漬した供試体のビッカース試験結果である。W/C=35%の場合においては、補修材EPとEMに差は見られないが、W/C=50%の場合には表層付近では補修材EMのほうが硬度が高く、内部では補修材EPのほうが硬度が高くなっている。3.1のペースト内部の硫酸イオン含有量では補修材EPとEMに違いは見られないと述べたが、微小硬度に関しては表層部の微小領域で若干異なっている。硫酸イオンが高濃度で残留している部分にセメント系材料で補修することにより、硫酸イオンの拡散が母材硬化体の深さ方向にだけでなく、補修材へも拡散していることが、10%SCに浸漬した供試体についてのEPMA分析結果より得られている。このことより、表層付近の微小領域では母材硬化体での内部への拡散速度が補修材EPとEMで異なり、それが硬度に影響したことが考えられる。

1%SCに浸漬した供試体のビッカース硬度の

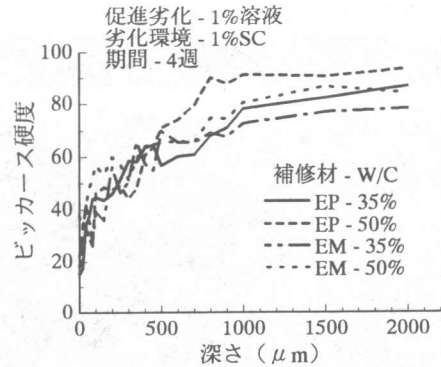


図-8 ビッカース硬度の補修材による影響

経時変化を図-9、図-10に示す。水セメント比50%の場合では、浸漬期間2週の供試体に比べ4週の供試体のほうが硬度の低下が見られる。しかし水セメント比35%の供試体ではその傾向は少なく、疎な構造である水セメント比の大きいほうが硬度の減少速度が大きいと言える。

### 3.3 硬化体表層部の硫酸イオン含有量

補修時のEPMA分析結果と補修4週後のEPMA分析結果をそれぞれ図-11、図-12に示す。図-11の供試体は図-6の促進溶液10%、W/C=50%の供試体、図-12の供試体は図-7のW/C=50%、劣化環境10%SCの供試体である。ビッカース試験での200μm付近までの硬度の

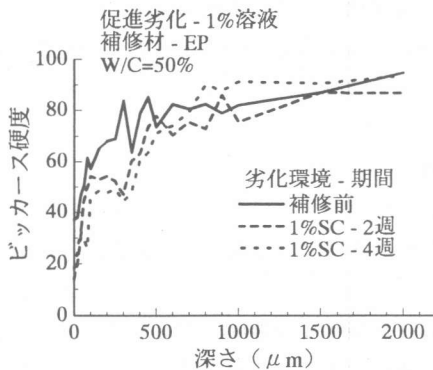


図-9 ビッカース硬度の経時変化 (W/C=50%)

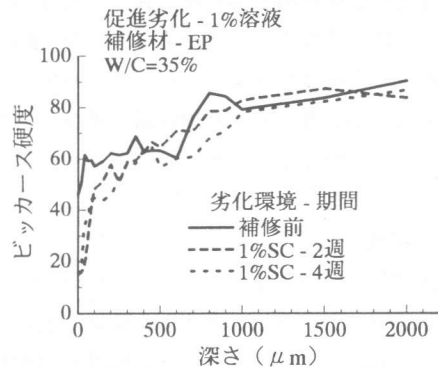


図-10 ビッカース硬度の経時変化 (W/C=35%)

600  $\mu$ m

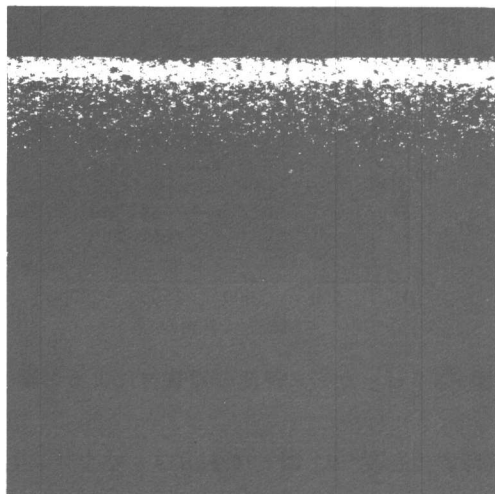


図-11 供試体表層部の EPMA 分析結果  
(補修時, 元素 S)

低い部分と EPMA 分析での非常に S が高くなっている部分とが一致しており、硬度の低下と S すなわち硫酸イオン含有量には相関性があると言える。より内部では、補修前の供試体において、硬度は階段状を示しているために S の分布との間に明確な相関性は見られないが、補修後の供試体においては、200  $\mu$ m 以降の内部になるに伴い S が低くなっていく部分と硬度との間に相関性がある。内部における硬度と S の分布との相関性が補修前と補修後で異なったのは、補修前では、硫酸イオンが浸透しているものの微細組織の破壊がそれほど進行しておらず、補修後は時間の経過により微細組織の破壊が進行していることが考えられる。

#### 4. 結論

下水道関連施設に見られるコンクリートの化学的腐食のひとつとして酸性劣化を取り上げ、なかでも硫酸によるコンクリートの浸食に着目した。本研究では、腐食を受けた構造物の補修を想定して各種補修材料による補修前後の硫酸イオンの浸透の様子とそれに伴うコンクリート

600  $\mu$ m

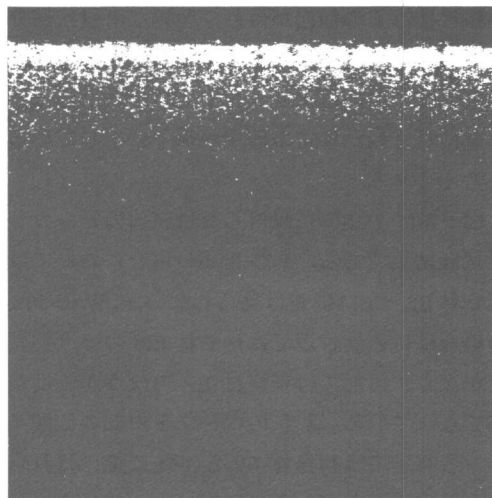


図-12 供試体表層部の EPMA 分析結果  
(補修 4 週後, 元素 S)

の硬度変化について実験的検討を行った。

本実験の範囲内で得られた結果を以下に示す。

- (1)コンクリートに浸透する硫酸イオンは高濃度の硫酸溶液よりも低濃度の硫酸溶液のほうがその浸透深さが上回る場合のあることが明らかとなった。
- (2)コンクリート内部に残留する硫酸イオンは補修後に拡散により内部へと移動し、時間の経過と共にその勾配が緩やかとなる。
- (3)硫酸劣化による力学的な脆弱部を除去後においても、水セメント比が大きいとき表層付近の微細組織に劣化が生じやすい。

#### 謝辞

本研究を実施するにあたって、東広島市東広島浄化センターには供試体の曝露場所のご提供をいただいた。また、イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオン濃度の測定では、東京大学生産技術研究所第5部魚本研究室のご協力をいただいた。ここに、記して深甚の謝意を表します。