

論文 超高性能コンクリートの耐酸性に関する評価について

槇島修*1・田中斉*2・津崎淳一*1・加藤淳司*3

要旨:本研究は、自己充てん性を有し高強度かつ高耐久性を有する超高性能コンクリートの耐酸性について検討を行った。

酸性雨を想定した酸性溶液への浸漬による劣化は、酸性溶液の濃度と浸漬期間の影響を受け、pHが小さいほど大きい。また、コンクリート強度が高いほど小さい傾向が見られ、高強度コンクリートは耐酸性の向上に有利である。

また、酸性劣化は、コンクリート表面の欠損とコンクリート内部への酸の浸透によって進行している。

キーワード: 高強度コンクリート, 高流動コンクリート, 酸性雨, 耐酸性, 化学分析

1. はじめに

S. Q. C 構造物開発・普及協会（以下 S. Q. C 協会と呼ぶ）では、コンクリート構造物の高強度化および高耐久化により、経済的なコンクリート構造物の部材形状の設計や、維持管理に伴うランニングコストの低減を目指したコンクリートの調査・研究を行っている^{1) 2)}。なお、S. Q. C 協会では高強度かつ高耐久性を有し、自己充てん性を兼ね備えたコンクリートを超高性能コンクリート（以下超高性能コンクリートと呼ぶ）と定義している。

また、近年では、強度が高く、自己充てん性を有するコンクリートとして、高強度コンクリートや高流動コンクリートなどが一般的に試行されつつある。

しかし、いずれのコンクリートについても、強度や自己充てん性などの主たる性能の評価が中心であり、高強度化や自己充てん性を有することにより、同時に向上すると考えられている耐久性^{3) 4)}については十分な評価と設計への反映がされていないのが現状である。

また、酸性雨によるコンクリート構造物への

影響は、未だ検討事例が少なく、その耐久性への影響も明確にされていないのが現状である。今後、近隣諸国の工業の進展に伴う国内の降雨 pH の低下も懸念される。

そこで、本研究では、超高性能コンクリートの酸性雨を想定した耐酸性の評価を目的に、酸性溶液への浸漬試験によって調査研究を行ったものである。

表-1 実験計画

区分	水準・範囲
配合強度	72, 96, 120 および 29 【比較用】 (N/mm ²)
スラブ厚	60, 65 (cm)
結合材種別	1) 低熱ポルトランドセメント [LC] 2) 普通セメント+フライアッシュ [FA] 3) 普通セメント+高炉スラグ微粉末 [BS1] 4) 高流動・高強度用ビークライトセメント [BL] 5) 高流動・高強度用ビークライトセメント+シリカフェーム [SF] 6) 高流動・高強度用ビークライトセメント+高炉スラグ微粉末 [BS2] 7) 普通セメント [OPC]
酸性溶液浸漬項目	1) 酸性溶液常時浸漬 2) 酸性溶液乾湿繰返し (短期乾燥) 3) 酸性溶液乾湿繰返し (長期乾燥)
主な検討	1) 目視評価 2) 浸食深さおよび質量測定 3) 中性化深さ 4) 相対動弾性係数 5) 総細孔容積 6) E P M A 分析および X 線回折分析

*1 飛島建設(株) 技術研究所材料研究室 主任研究員 (正会員)

*2 飛島建設(株) 技術研究所材料研究室 室長 (正会員)

*3 飛島建設(株) 技術研究所材料研究室 研究員 (非会員)

2. 試験概要

2. 1 実施概要

超高性能コンクリートの酸性雨を想定した耐酸性を評価するために、表-1に示す計画の試験を行った。設計基準強度60, 80, 100 N/mm²に応じる配合強度を設定した。なお、配合強度の設定は、土木学会コンクリート標準示方書の配合強度算定式に準じ、変動係数を10%として計算している。

また、配合強度に応じて結合材の種類を選んだ。なお、セメントは、今後の利用頻度が高まると考えられる高ピーライト系のセメントを中心に設定した。

配合強度を得る材齢は、各種の結合材を使用していることや、ピーライト系のセメントを使用していることから、材齢28日以降の強度増進が比較的大きいことを考慮して、材齢56日とした。また、比較のために普通ポルトランドセメントを用いた設計基準強度24 N/mm²の通常のコンクリート(管理材齢28日)も試験の対象とした。

2. 2 酸性溶液への浸漬方法

酸性溶液への浸漬条件は、酸性雨がコンクリートに与える影響を評価することを目的として条件を設定した。現状での国内における気象条件と酸性溶液への浸漬試験条件を表-2に示す。

なお、実際の降雨は、その都度降水量や降雨間隔が異なるため、1回当たりの降雨によってコンクリートがどの程度雨水を吸水するかは厳密には不明である。そのため、屋外暴露による実際の酸性雨下による影響調査を実施中である。

表-2 国内の気象条件及び促進試験における条件

気象条件		試験条件	
項目	条件	項目	条件
酸 pH	4.3~5.3	浸漬 溶液濃度	pH2, 3, 4, 7
性 成分組成	硝酸:1.21	浸漬 溶液成分	硫酸:硝酸=2:1
雨 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	硫酸:2.56	溶液温度	20℃
相対湿度	約R.H. 60%	乾 相対湿度	60%
平均温度	約20℃	燥 環境温度	20℃
降水回数	60回/年	*1	A: 常に浸漬
降水時間	8時間/日	乾湿サイクル	B: 浸漬1+乾燥6 (日) C: 浸漬1+乾燥20

*1: A:「常時浸漬」, B:「短期乾燥」, C:「長期乾燥」

使用する酸性溶液は、環境庁のモニタリングによる国内の平均的な酸性雨の成分組成とされる⁵⁾ 硫酸2:硝酸1の混合酸性溶液とした。

また、実験に使用した酸性濃度(pH)は、酸性雨のpHの国内平均値が4.3~5.3とされており、促進試験の観点から実環境に比べて酸性濃度の高いpH2, 3, 4と比較用の上水道水(pH7)の4水準とした。pHの調整は、硫酸を加えて行った。常時浸漬では自動調整によって行い、乾湿繰返しでは浸漬前にその都度手動によって調整した。いずれの場合も1ヶ月に1回の頻度で、溶液の更新を行い硫酸と硝酸の比率を初期状態に戻している。

酸性溶液への浸漬は、常に浸漬状態とする「常時浸漬」と乾湿の繰返しによる「乾湿繰返し」に大別し、「乾湿繰返し」では乾燥期間の違いによって「短期乾燥」と「長期乾燥」の合計3条件を設定した。

2. 3 試験項目および試験方法

コンクリートの評価試験方法を表-3に示す。評価試験は、目視評価、浸食深さ、質量測定、中性化深さ、動弾性係数、総細孔容積、EPMA分析、X線回折分析とした。また、使用材料、検討の対象としたコンクリートの配合およびその品質を表-4、表-5、表-6に示す。

3. 実験結果および考察

3. 1 目視評価

いずれの配合も、供試体は、コンクリート色

表-3 試験項目および試験方法

試験項目	試験および測定方法
目視評価	供試体表面の劣化状態を目視評価した
質量測定	$\phi 10 \times 20\text{cm}$ 供試体の質量を測定した
浸食深さ	$10 \times 10 \times 8\text{cm}$ 供試体を用い、所定位置5点の寸法を測定した
中性化深さ	$10 \times 10 \times 8\text{cm}$ 供試体を切断し、中性化深さをフェノールフタインにより測定した
動弾性係数	$\phi 10 \times 20\text{cm}$ 供試体を用い、JIS A 1127「共鳴振動による動弾性係数試験方法」の縦振動測定とした
総細孔容積	水銀圧入式 ⁶⁾ ロンメタによった
EPMA分析	EPMA(電子線マイクロアナリシス)による面分析 測定材齢は12ヶ月
X線回折分析	粉末X線回折法による酸化カルシウムと炭酸カルシウムの定量、測定材齢は12ヶ月

注) 総細孔容積、X線回折分析については、表層から0~15mm(表層部)、15~30mm(境界部)、30~50mm(内部)の位置からサンプリングした試料を対象とした

から茶褐色となり徐々にその濃さを増すとともに表層の欠損が生じるようになる。その後浸食による欠損の程度は進行するが、変色はある濃度で変化が見られなくなった。

ペースト層の欠損は、対象とした配合のうち強度が最も低い配合(OPC29)が最も顕著であった。

3. 2 質量変化および浸食深さ

浸漬を開始してから試験期間12ヶ月間までの質量減少量と材齢56日の圧縮強度の結果を図-1に示す。いずれの配合もpHが小さいほど質量の減少が顕著であるがpH3やpH4の場合に比べpH2は特に減少量が多い。また、圧縮強度と質量減少量の関係は、いずれのpHについても圧縮強度が高いほど質量減少量は小さくなっている。

浸漬の条件が異なる場合の質量減少量と材齢56日の圧縮強度の結果を図-2に示す。常時浸漬の質量減少が乾湿繰返しに比べて大きい。ここでも、強度が高いほど質量減少が小さくなる傾向が見られた。

浸食深さと材齢56日の圧縮強度との関係を図-3に示す。浸食深さの測定結果は、質量変化の測定結果と同様に、pHの小さい場合が浸食深さが大きく、強度が高いほど浸食深さは小さくなる傾向が見られた。これは、浸食によって欠損したセメントペーストの質量変化とほぼ一致するものであった。

また、3種の浸漬条件のうち乾燥期間を省いた期間、すなわち酸性溶液に浸漬された期間のみを対象とし、酸性溶液との接触した期間1日当たりに換算した質量減少量を図-4に示す。

試験条件に乾湿繰返しを組み合わせたものは、常時浸漬に比べて質量減少量が2倍程度大きく、酸との接触による連続的な劣化だけではなく、乾燥によって劣化の進行が大きくなる傾向であった。また、緻密なコンクリート硬化体が得られる超高性能コンクリートは、酸劣化の抵抗性に優れるものであった。

高強度なコンクリートは、酸性劣化による

表-4 使用材料

種別	材料名および物性
セメント	普通ポルトランドセメント [OPC]
	低熱ポルトランドセメント [LC]
	高流動・高強度用ポルトランドセメント [BL]
混和材	フライアッシュ [FA] (比表面積 3,480cm ² /g)
	高炉スラグ微粉末 [BS1] (比表面積 5,830cm ² /g)
	高炉スラグ微粉末 [BS2] (比表面積 15,000cm ² /g)
	シリカフェューム [SF] (比表面積 200,000cm ² /g)
細骨材	川砂:表乾密度2.54, 吸水率2.70%, 粗粒率2.61
粗骨材	硬質砂岩2005碎石
	:表乾密度2.65, 粗粒率6.52, 実績率60.1%
混和剤	高性能A E減水剤 (ポリカルボネート系)
	A E減水剤 (リグニルスルホン酸系)

表-5 コンクリートの配合

配合名	結合材種別	配合強度 N/mm ²	水結合材比 %	スラン プロ プ cm	単位量 kg/m ³		混和剤種別	
					水	セメント		
LC72	LC	72	38.6	60	165	427	—	A
FA72	OPC+FA	72	34.9	60	165	378	95	A
BS72	OPC+BS1	72	41.5	60	165	199	199	A
BL96	BL	96	32.6	60	165	506	—	A
SF120	BL+SF	120	25.7	65	165	578	64	A
BS120	BL+BS2	120	22.0	65	165	675	75	A
OPC29	OPC	29	59.9	スラン プ12	160	267	—	B

*1混和剤種別 A:ポリカルボネート系高性能AE減水剤
B:AE減水剤

表-6 コンクリートの品質

配合名	スランプロ /スラン (cm)	空気量 (%)	材齢56日 圧縮強度 (N/mm ²)	材齢56日 静弾性係数 (N/mm ²)
LC72	57.0	4.3	70.6	33,900
FA72	58.0	4.2	67.2	31,800
BS72	62.0	3.7	67.2	32,200
BL96	62.0	4.5	95.5	35,800
SF120	65.5	2.7	121.9	38,600
BS120	69.0	3.1	112.6	38,600
OPC29	スラン プ11.5	4.4	39.7	30,400

注)圧縮強度および静弾性係数は、標準水中養生による供試体の試験結果である

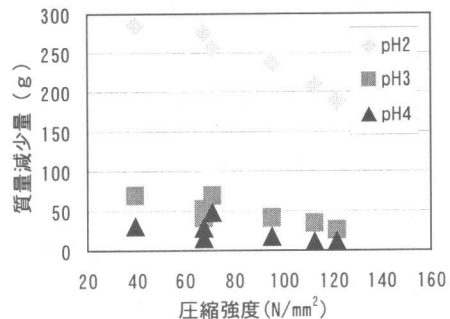


図-1 質量変化測定結果 (短期乾燥, 12ヶ月)

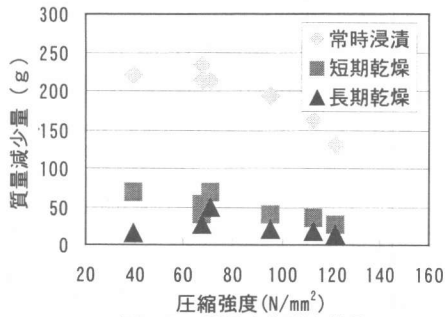


図-2 質量変化測定結果
(12ヶ月, pH3)

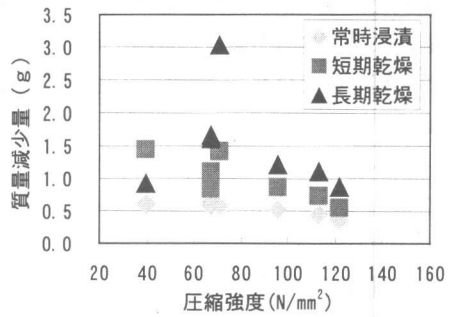


図-4 酸との接触期間1日当たりの質量減少(pH3)

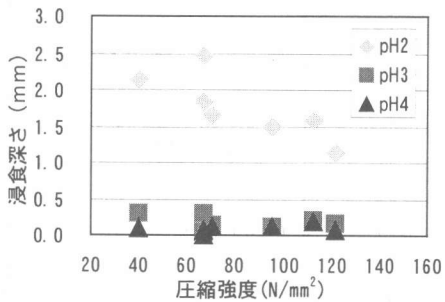


図-3 浸食深さ測定結果
(短期乾燥: 12ヶ月)

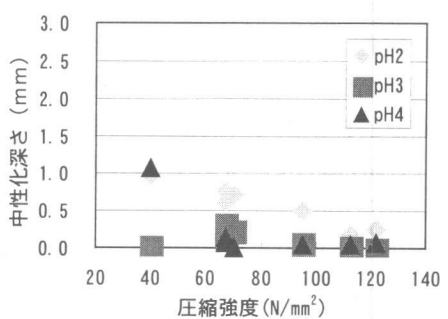


図-5 中性化深さ測定結果
(短期乾燥: 12ヶ月)

質量変化や浸食深さが小さいという結果は、コンクリートの化学的腐食に養生や混合セメントが組織を緻密化するので有効とする見解⁶⁾と一致するものであった。

3. 3 中性化深さ

乾湿繰返し(短期乾燥・12ヶ月間)における中性化深さと材齢56日の圧縮強度の関係を図-5に示す。なお、図-5で示した「中性化深さ」は、浸食で残存した表面からフェノールフタレインによる変色域までの深さであり、浸食深さは含まれていない。

測定された中性化深さは、いずれも1.0mm以下と極めて微小であり、残存する脆弱化していないコンクリート中での酸性成分による中性化の進行は極めて緩やかであるといえる。ただし、強度レベルが高いものほど中性化深さも少なくなる傾向が見られた。

3. 4 相対動弾性係数

乾湿繰返し試験(短期乾燥・12ヶ月間)による相対動弾性係数と材齢56日の圧縮強度との関係を

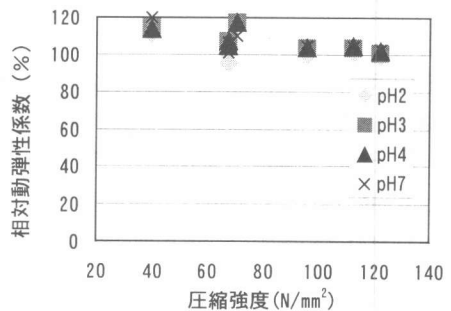


図-6 相対動弾性係数測定結果
(短期乾燥: 12ヶ月)

図-6に示す。いずれの酸性濃度においても相対動弾性係数の低下はみられず、pHの違いによる影響は見られなかった。

このことは、今回実施した程度の酸性濃度では、劣化が極めて表面的に生じているものと考えられ、相対動弾性係数による劣化評価は有効な評価方法とならないものと考えられる。

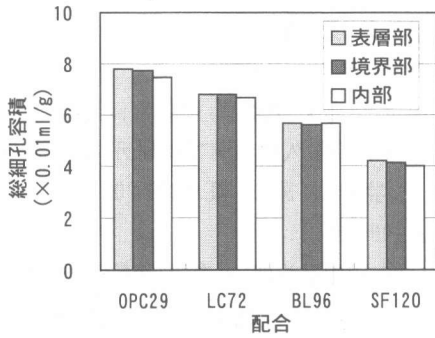


図-7 総細孔容積測定結果 (短期乾燥, 12ヶ月)

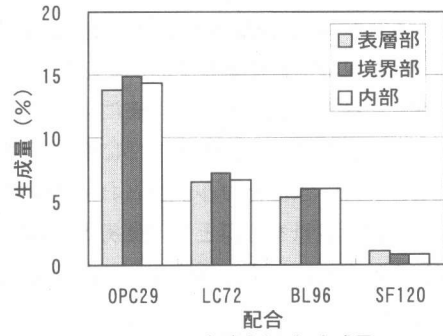


図-8 水酸化カルシウム生成量 (短期乾燥, 12ヶ月)

表-7 E P M A分析結果

分析成分	各成分の濃縮層深さ (mm)			
	OPC29	LC72	BL96	SF120
N	-	-	-	-
C	-	-	-	-
A l	-	-	-	-
C a	1.0	1.0	0.5	-
S	2.0	1.0	0.2	-

注) -: 濃縮層の存在が確認できなかったもの

3. 5 総細孔容積

乾湿繰返し試験 (短期乾燥・pH3・12ヶ月間) における各コンクリートおよび深さ方向の総細孔容積の測定結果を図-7に示す。

水結合材比または配合強度に応じて総細孔容積に違いが見られ、配合強度の高いものものほど総細孔容積が少なく、組織が緻密であることを示している。ただし、深さ方向の総細孔容積に差異は見られず、酸による細孔組織への影響は明確には認められなかった。

なお、表層部とした部位は、表層の脆弱層がとれた状態を試料としたため、残った部分の細孔状態は維持されていたものと考えられる。

3. 6 E P M A分析およびX線回折分析

乾湿繰返し試験 (短期乾燥・pH3・12ヶ月間) における各コンクリートのE P M A分析結果を表-7に示す。

一般にセメント硬化体と硫酸との反応によって変化するセメント硬化体と生成物質の関係は、以下のものが主なものといわれている^{6), 7)}。

- ・水酸化カルシウム→石こう
- ・C-S-H→石こう+シリカゲル

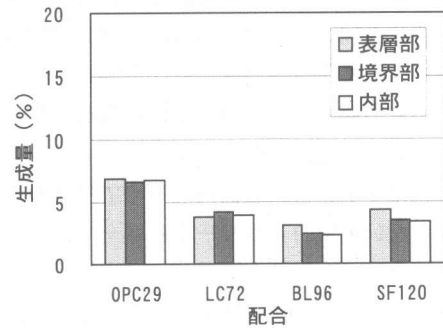


図-9 炭酸カルシウム生成量 (短期乾燥, 12ヶ月)

・エトリンガイド→石こう+硫酸アルミニウム
分析の対象とした窒素(N)、炭素(C)、アルミニウム(A l)についてはコンクリート内部と表層に違いはみられなかったが、硫黄(S)、カルシウム(C a)については表層付近に濃度の高い層(以下濃縮層と呼ぶ)が確認された。このことは、浸透した硫酸成分の存在および硫酸との反応によって生成された硫黄(S)を含む化合物がコンクリート内部に蓄積していることを示している。濃縮層の存在は、強度レベルの低い配合ほど顕著であり、より内部に存在していることが確認された。これは、緻密なコンクリートほど酸の浸透が少なく酸による生成物質が表層に存在していることを示しており、耐酸性に優れることを示しているものと考えられる。

また、E P M A分析による硫黄およびカルシウムの濃縮層の程度や位置の測定は、酸劣化の抵抗性の評価に有効と考えられる。

X線回折分析結果を図-8, 図-9に示す。水酸化カルシウム, 炭酸カルシウムの生成量は, 配合(結合材種別)により差異が見られた。

ただし, 深さ方向の違いは明確に見られず, 酸によるコンクリート硬化体内部に変化は認められなかった。水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの生成量を指標として酸劣化の抵抗性を評価することは必ずしも適さないと考える。

4. まとめ

酸性雨を想定した酸性溶液への浸漬試験によって以下の結果を得た。

- ①酸による劣化は, 酸性溶液濃度と浸漬期間の影響を受け, pHは小さいほど劣化は大きい。
- ②酸による劣化は, コンクリート強度が高いほど小さい傾向が見られ, 酸性雨抵抗性の向上に有利である。
- ③酸による劣化は, 表面的なもので浸食の生じていない内部コンクリートは健全であると考えられる。
- ④E P M A分析による硫黄およびカルシウムの濃縮層の程度や位置の測定は, 酸劣化の抵抗性の評価に有効であると考えられる。

5. おわりに

本報告では, 実際の酸性雨の降雨条件を想定して, 比較的近い酸性濃度(pH4)や乾湿繰返しも試験条件に加えた。実際の酸性雨による影響も今回の結果とほぼ同様の傾向であるものと考えて。さらに, 屋外暴露による長期試験により, 実際の酸性雨下による影響調査を実施中である。

〔謝辞〕

本研究の計画, 実施に当たっては, 高知工科大学岡村甫教授, 東京大学前川宏一教授, 小澤一雅助教授および(財)鉄道総合技術研究所のご指導を頂きましたことを付記し, 謝辞と致します。

〔S. Q. C協会耐久性部会構成会社〕(50音順)
青木建設, 奥村組, 国光製鋼, 熊谷組, サンフロー, 新日鐵化学, 住金鹿島鉍化, 住友大阪セメント, 太平洋セメント, 竹本油脂, 長大, 鉄建建設, 鉄道総合技術研究所, 東亜建設工業, 戸田建設, 飛鳥

建設, 間組, フジタ, 不動建設, ポゾリス物産, 前田建設工業, 三井建設 [(株), (財)省略]

〔参考文献〕

- 1) 田中斉, 牛島栄, 来海豊, 星野実; 超高性能コンクリートの耐久性に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集 20-1, pp. 227 ~ 232, 1998. 6
- 2) 植島修, 田中健治郎, 来海豊, 津崎淳一; 超高性能コンクリートの耐酸性に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文報告集 21-2, pp. 391~396, 1999
- 3) (財)国土開発技術研究センター, 建設省総合技術開発プロジェクト鉄筋コンクリート造建築物の超軽量・超高層化技術の開発, 平成4年度高強度コンクリート分科会報告書, 1993. 3
- 4) 超流動コンクリート研究委員会報告書(II), (社)日本コンクリート工学協会, 1994. 5
- 5) 環境庁地球環境部監修; 酸性雨-地球環境の行方-, 中央法規出版, 1997. 11
- 6) 岸谷孝一, 西澤紀昭他編; コンクリート構造物の耐久性シリーズ化学的腐食, 技報堂, 1986. 12
- 7) 坂井悦郎; コンクリート構造物の耐久性向上の問題点とその対策 化学的腐食, コンクリート工学, Vol. 33, No. 2, pp. 66~72, 1995. 2
- 8) 小林一輔, 宇野祐一; 酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構に関する考察, コンクリート工学年次論文報告集, 13-1, pp. 615 ~ 620, 1991
- 9) 河野広隆, 渡辺博志, 堤博文; コンクリート構造物に及ぼす酸性雨の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, 14-1, pp. 909 ~ 914, 1992
- 10) (社)セメント協会耐久性専門委員会耐久性分科会; コンクリートに及ぼす酸性雨の影響《模擬酸性雨による促進試験》, セメント・コンクリートNo. 569, pp. 25~35, 1994. 2
- 11) 浅上修, 岡田昌巳, 五十嵐秀明, 米田俊一; 各種セメントの耐酸性に関する研究, セメント技術大会講演要旨, pp. 62~63, 1996