

## 論文 硫酸の作用を受けるセメント硬化体の劣化予測手法に関する検討

蔵重 勲<sup>\*1</sup>・魚本 健人<sup>\*2</sup>

**要旨:** 硫酸によるセメント硬化体の腐食に関して工学的な劣化予測手法の確立を目指し検討を行った。セメント硬化体の侵食速度は、水セメント比と線形関係にあり、硫酸濃度の影響は水素イオン濃度として見ることで評価できることを示した。材料要因の水セメント比および環境要因の水素イオン濃度から侵食速度を定式化し、結合材種類による回帰係数の相違を比較した。その結果、硫酸侵食に対し影響の大きい水酸化カルシウム生成量を用いて回帰係数の傾向を整理することができ、実環境における劣化予測手法への可能性を示した。

**キーワード:** 耐久性, 化学的腐食, 硫酸, 侵食, 劣化予測

## 1. はじめに

硫酸によるコンクリートの劣化は、主として下水処理場の最初沈殿池や汚泥濃縮槽において問題となる。この他、下水管路や温泉地帯、食品・化学工場等でも、環境条件によってはコンクリートの劣化が顕在化する場合がある。現状では、硫酸の作用を受けるコンクリートに対して、適材適所を目的とした定量的な劣化予測は必ずしも実施されているとは言えない。近年、発行されたコンクリート標準示方書<sup>1)</sup>においても、硫酸による腐食を含めたコンクリートの化学的腐食全般について劣化予測手法の提示はされていないのが実状である。

硫酸によるコンクリート劣化に関する既往の研究では、劣化予測手法の提案を試みた報告例はほとんど見当たらない。そのような中、コンクリート構造物の建設における材料選定を目的とした実環境への暴露試験が温泉地や下水道施設を中心に数多く行われているが、乾湿繰り返し作用や異種化学物質の混在など実現場における硫酸作用形態の多様性から、試験結果を各硫酸環境で相互利用、転用することが困難である。性能照査型設計への移行の気運が高まる中、このような現状を鑑み、本研究において硫酸によ

るセメント硬化体劣化の予測手法について検討することとした。解析的手法に関する検討については既に報告しているが<sup>2)</sup>、本報告ではコンクリート標準示方書における予測式の確立を視野に入れ、汎用的な定式化について検討した。

実環境における多様な劣化状況を予測するには、基本的な劣化メカニズムの把握、および基礎的、定量的な劣化要因の評価が必要となる。前者に関しては幾つかの既報<sup>3),4)</sup>において説明を加えてきた。本研究では後者について、普通、低熱、耐硫酸塩ポルトランドセメント、また普通ポルトランドセメントにフライアッシュあるいは高炉スラグ微粉末を混合した結合材でセメントペースト供試体を作製し、硫酸浸漬試験を実施して検討した。その結果を用いて、硫酸濃度、結合材種類、水セメント比の影響を定量的に評価した侵食速度の定式化を図った。

本研究において提案した侵食速度の予測式は、硫酸溶液への浸漬試験における硬化体の劣化に関するものである。実環境においては流水の作用や乾湿繰り返し作用など、浸漬試験とは異なった条件が想定され、直接適用することは現状では困難と考えられる。しかしながら、従来、硫酸による硬化体の劣化を把握するために、簡便

\*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤工学専攻 工博 (正会員)

\*2 東京大学教授 生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター 工博 (正会員)

な浸漬試験が一般的に採用されてきた。また、硫酸とセメント水和物の反応は溶液中で生じることから、現象の理解や適用も容易と考えられる。実環境への応用は、浸漬試験から得られた予測式を基本にして今後発展させていく方法を採ることが、データの収集や蓄積が容易となり、合理的であると考えられる。

本報告では、侵食速度は水セメント比と線形関係にあり、その回帰直線の傾きおよび切片は硫酸溶液中の水素イオン濃度と直線関係で表せることを明らかにした。これらの関係から、各結合材を用いたセメント硬化体の侵食速度を水セメント比および水素イオン濃度を用いて定式化した。さらに予測式の係数と結合材特性に依存する硬化体性質を比較し、水酸化カルシウムの生成量により評価できることを示した。

## 2. 実験概要

### 2.1 供試体

各種結合材を用いてφ5×10cmのセメントペー  
スト円柱供試体を作製した(N=1)。配合は水セメント比30, 40, 55, 70%の4水準とし、水セメント比が大きい場合では、練り直しを行いながら時間をおき、ブリーディングが見られなくなってから型枠への打ち込みを行った。供試体は材齢28日まで20℃水中養生を行い、その後上下面に耐酸エポキシ樹脂の塗布を行った。

### 2.2 結合材種類

本研究では普通(OPと略記)、低熱(LH)、耐硫酸塩(SR)ポルトランドセメントを使用した。これらの物性を表-1に示す。3種類のセメントに加え、普通ポルトランドセメントにフライアッシュを体積割合で30%内割置換したもの(FA)、また高炉スラグ微粉末を体積割合で70%内割置換した結合材(BS)を用い、供試体を作製した。表-2にフライアッシュ、高炉スラグ微粉末のそれぞれの物性試験結果を示す。

### 2.3 硫酸浸漬試験

供試体の浸漬は静水状態で行い、温度は20℃一定に、pHは硫酸添加によって一定に制御した。また、供試体容積(約10~40L)に対する溶液容積(約250L)の割合は、6~25倍程度であった。

### 2.4 侵食深さの測定

浸漬試験は3か月間とし、供試体の上下端部から30mmの位置の断面直径を1か月ごとにノギスを用いて2回ずつ測定してそれらの平均値を侵食深さとした。また、1週ごとに測定した供試体の質量減少量は、供試体表面から剥落した部分の質量割合と等価であると仮定して侵食深さに換算した。両者の値は、供試体種類、硫酸濃度、浸漬期間に関わらずほぼ同一であったので、データ数の多い質量減少量からの換算値を用いて侵食深さを評価することにした。

表-1 ポルトランドセメントの物性試験結果

ポルトランドセメント	密度(g/cm <sup>3</sup> )	比表面積(cm <sup>2</sup> /g)	化学成分(%)								
			CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl
普通	3.16	3080	64.5	20.9	5.0	2.9	1.3	2.0	0.4	0.5	0.008
低熱	3.22	3280	62.6	26.2	2.6	2.7	0.9	2.2	0.2	0.2	0.002
耐硫酸塩	3.22	2920	62.9	22.1	4.6	1.0	1.0	2.2	0.3	0.4	0.004

表-2 フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末の物性試験結果

混和材	密度(g/cm <sup>3</sup> )	比表面積(cm <sup>2</sup> /g)	化学成分(%)				
			CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
フライアッシュ(II種)	2.27	3630	3.8	50.6	27.0	6.1	1.7
高炉スラグ微粉末(6000)	2.91	6200	42.1	33.8	13.9	0.8	5.9

### 3. 実験結果

写真-1 に浸漬試験 3 か月後の普通ポルトランドセメント供試体の外観写真を示す。硫酸溶液の pH が小さいほど、また水セメント比が低いほど侵食深さが大きくなっていることが既報<sup>3),4)</sup>と同様に確認できた。

図-1 に水セメント比が 30%の普通ポルトランドセメント供試体について、硫酸溶液の pH ごとに侵食深さの経時変化を示す。侵食は pH=0.5 の硫酸浸漬の場合に顕著に見られ、直線的に増加していることが分かる。また、図-2 は pH=0.5 硫酸浸漬における水セメント比の影響であるが、水セメント比が小さいほど侵食が激しいことが分かる。これらの実験結果は写真-1 の傾向と良く一致している。図-1, 2 における供試体の中には、侵食深さが負の値を示してから、侵食深さが大きく増加するという現象が見られるものもある。硬化体表面における硫酸とセメント水和物の反応では二水石膏を生じるが、この時膨張を伴う。このことから、ある大きさの膨張圧が生じるまで腐食が進んでから侵食が起こるものと考えられる<sup>4)</sup>。一方、水セメント比が小さい場合や pH が低い場合では、腐食部に加わる膨張圧増加速度が比較的大きく、腐食の進行に伴って侵食深さが増大していると

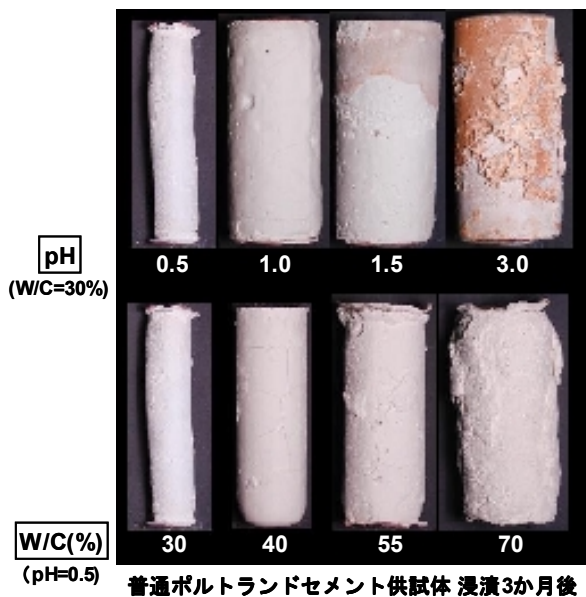


写真-1 浸漬後供試体の外観写真

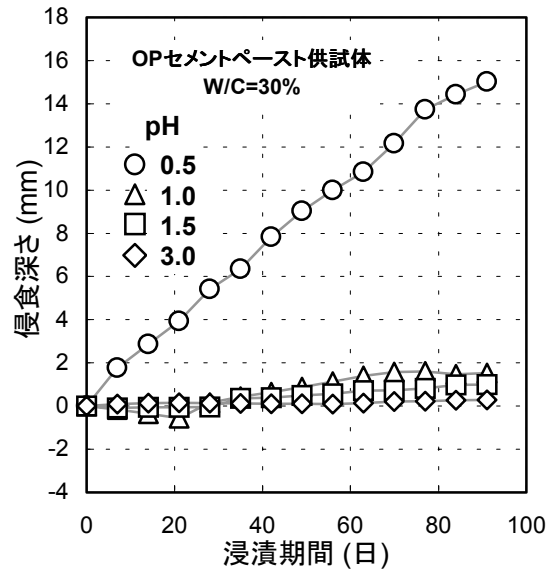


図-1 硫酸溶液 pH の影響

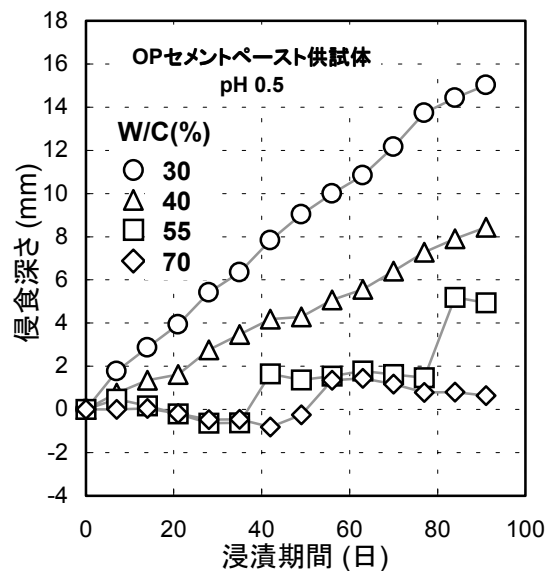


図-2 水セメント比の影響

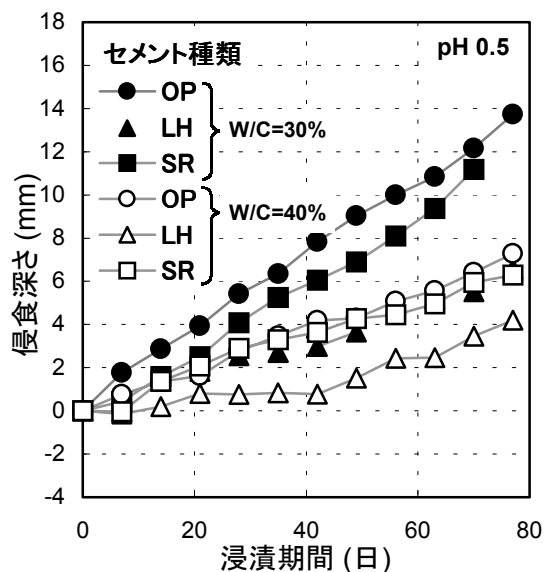


図-3 セメント種類の影響

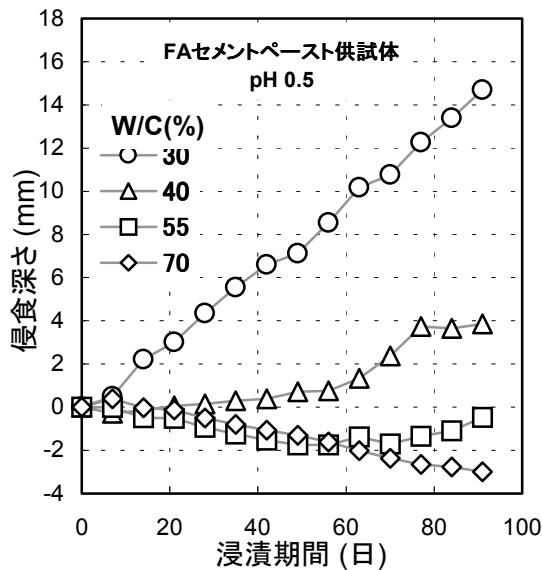


図-4 フライアッシュ置換の影響

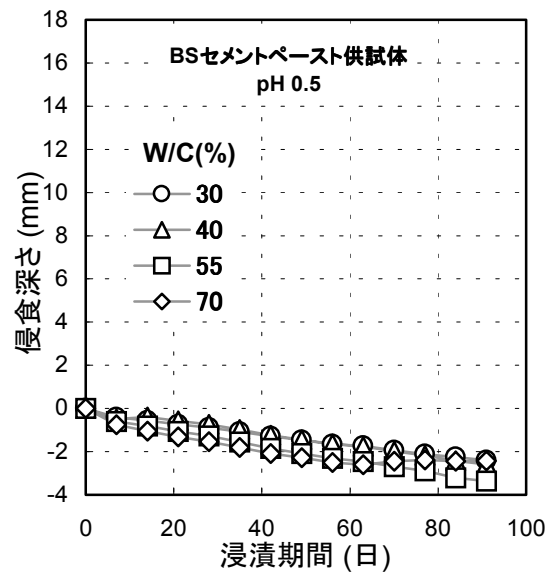


図-5 高炉スラグ微粉末置換の影響

考えることができる。

図-3 にセメント種類による侵食深さの相違を示す。侵食は水セメント比が 30 および 40% のいずれの場合でも、普通ポルトランドセメントが最も大きく、耐硫酸塩、低熱ポルトランドセメントの順に小さくなる。各セメントにおいて生成されるセメント水和物は、普通ポルトランドセメントで水酸化カルシウムが多く、カルシウムシリケート水和物が一般的に少ない。対照的に低熱ポルトランドセメントでは逆の傾向を取る。侵食の大小は、セメント水和物の観点から見ると水酸化カルシウム量が多い硬化体ほど大きくなる。水酸化カルシウムの影響に関する詳しい説明については既報<sup>3),4)</sup>を参照されたい。

図-4 にフライアッシュで置換した供試体について pH=0.5 における侵食深さの測定結果を示す。W/C=40%以上では図-2 の普通ポルトランドセメント単味の供試体に比べ、侵食深さが大幅に小さくなっていることが分かる。しかしながら W/C=30%では普通ポルトランドセメントの場合とほとんど変わっていない。これは、水セメント比が 30%と低い場合では、硬化体内部の自由水量が不足し、フライアッシュのポゾラン反応が十分に進行しなかったものと考えられる。その結果、生成される水酸化カルシウム

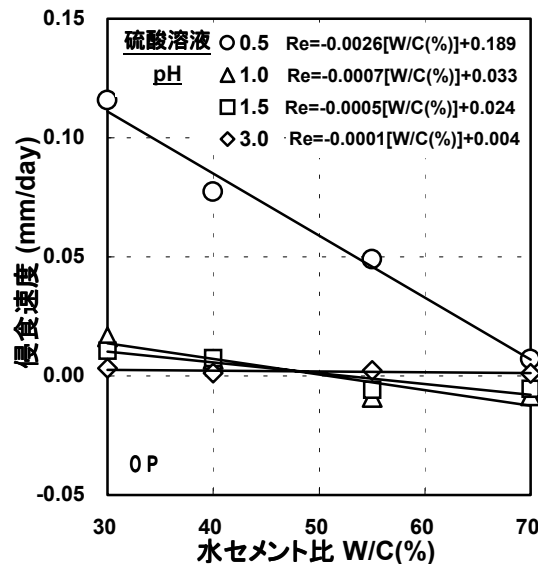


図-6 水セメント比と侵食速度の関係

量が普通ポルトランドセメントと同程度になり、侵食深さが大きくなったものと解釈できる。

図-5 は高炉スラグ微粉末を添加した場合の結果であるが、pH=0.5 の浸漬条件下においても侵食は見られず、硫酸との腐食反応により徐々に膨張する傾向を示している。

#### 4. 侵食速度の定式化

##### 4.1 水セメント比と侵食速度の関係

図-1~5 における侵食深さの増加傾向が、いずれの供試体においてもほぼ直線的であると見なし単回帰直線を求め、その傾きを侵食速度 (mm/day) として評価した。

図-6 に普通ポルトランドセメント供試体について、水セメント比と侵食速度の関係を浸漬溶液の pH ごとに示す。両者は直線関係にあると見なせ直線回帰すると図中に示したような回帰式が得られる。その他の結合材種類についても直線関係として同様に回帰式を得ることができ、侵食速度を定式化すると、式(1)のように表される。

$$R_e = a_{(pH, 結合材種類)} [W/C] + b_{(pH, 結合材種類)} \quad (1)$$

ここに、 $R_e$  : 侵食速度(mm/day)

$W/C$  : 水セメント比(%)

$a$  : 図-6 の関係における直線の傾き

$b$  : 図-6 の関係における直線の切片

式(1)は供試体の水セメント比から侵食速度を算定するもので係数  $a$ ,  $b$  は溶液の濃度および結合材種類の影響を受けて変化することになる。

#### 4.2 水素イオン濃度の影響

普通ポルトランドセメント供試体について式(1)における係数  $a$ ,  $b$  と硫酸溶液中の水素イオン濃度の関係を調べた。図-7, 8 にそれぞれ傾き  $a$ , 切片  $b$  との関係を示す。硫酸溶液の影響は水素イオン濃度として評価することで、両者とも原点から始まる直線関係で示すことができ、 $a$ ,  $b$  はそれぞれ式(2), (3)で表される。

$$a = A_{(結合材種類)} \cdot [H^+] \quad (2)$$

$$b = B_{(結合材種類)} \cdot [H^+] \quad (3)$$

ここに、 $H^+$  : 溶液中の水素イオン濃度(mol/l)

$A$  : 図-7 の関係における直線の傾き

$B$  : 図-8 の関係における直線の傾き

$A$ ,  $B$  の値はともに結合材種類の影響を受ける。なお、普通ポルトランドセメント以外の結合材においても水素イオン濃度と  $a$ ,  $b$  の関係はほぼ線形であり、同様に単回帰式を求めた。

#### 4.3 侵食速度の算定

式(1)に式(2), (3)を代入することにより、式(4)のように水セメント比および水素イオン濃度を用いた侵食速度の定式化を行った。

$$R_e = A_{(結合材種類)} [H^+] [W/C] + B_{(結合材種類)} [H^+] \quad (4)$$

各結合材を用いた供試体の実験結果から式(4)中の  $A$ ,  $B$  の値を算定した。その結果を図-9

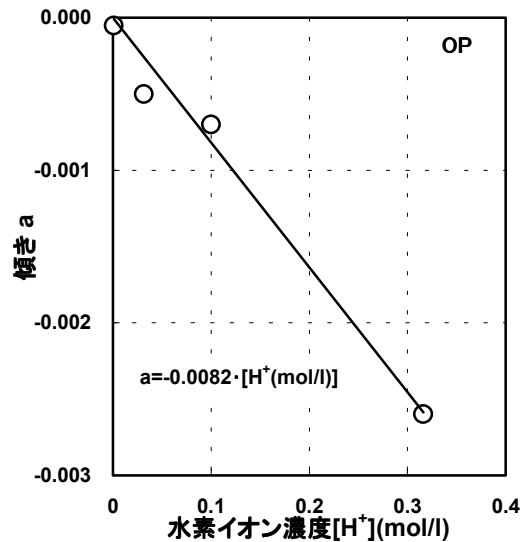


図-7 水素イオン濃度と傾き  $a$  の関係

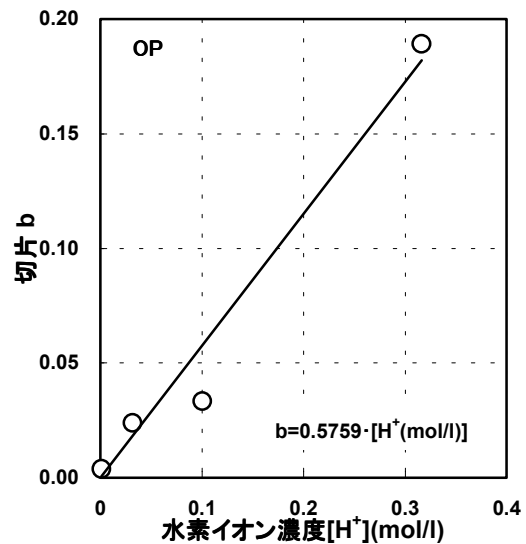


図-8 水素イオン濃度と切片  $b$  の関係

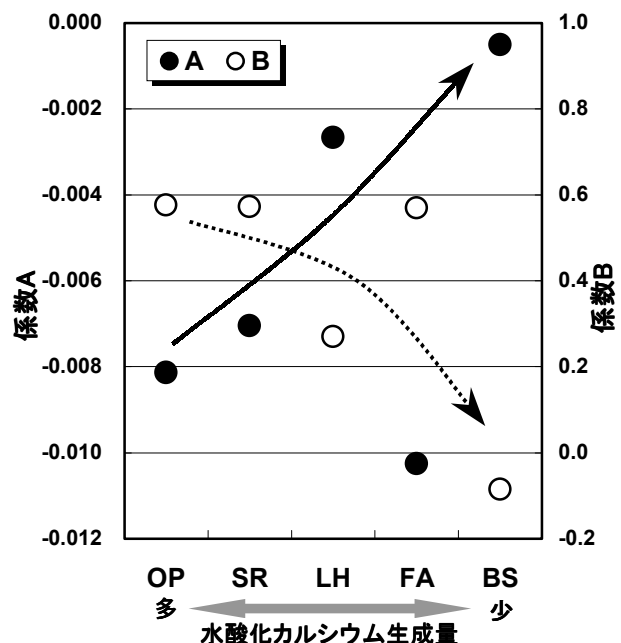


図-9 結合材種類と回帰係数  $A$ ,  $B$  の関係

に示す。係数 A は負の値を示し、普通ポルトランドセメントでその絶対値が大きく、高炉スラグ微粉末を加えたもので 0 に近い値を示している。また、B は普通ポルトランドセメントで大きく、高炉スラグ微粉末を加えたもので小さい値となっている。これらの傾向は結合材の水和による水酸化カルシウム生成量と相関があると考えられる。図中では同一配合で測定した水酸化カルシウムの多少に従って結合材種類を表示している。つまり、水酸化カルシウム生成量を捉えることで A, B の値を評価できる可能性が考えられる。B の値は間接的には W/C=0% 時の侵食速度であり、言い換えれば W/C の影響を取り除いた結合材自体の潜在的な硫酸侵食性として見る事ができる。また、A の値は B の要素に加え、各結合材における水セメント比の影響度も併せて表している。

図-9 において、フライアッシュ置換した供試体では若干傾向が異なっている。これは図-10 に示すように W/C=30% の場合に、図-4 で説明したようにポゾラン反応が抑制されたため、侵食が大きくなったことに起因する。その為、図-11 に示すように侵食速度の計算値と実測値を比較するとフライアッシュ置換した供試体の誤差が比較的大きくなっている。しかしながら、式(4)に図-9 の係数を代入した算定式を用いると、結合材種類、水セメント比、硫酸濃度に関わらず、精度良く侵食速度を表現できることが明らかとなった。

### 5. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 水セメント比と侵食速度の関係は直線関係で表すことができる。
- (2) 硫酸溶液の侵食速度への影響は水素イオン濃度として評価できる。
- (3) 本研究で行った硫酸浸漬試験における侵食速度を、結合材の種類、水セメント比および水素イオン濃度を用いて簡易的に定式化できる可能性を示した。

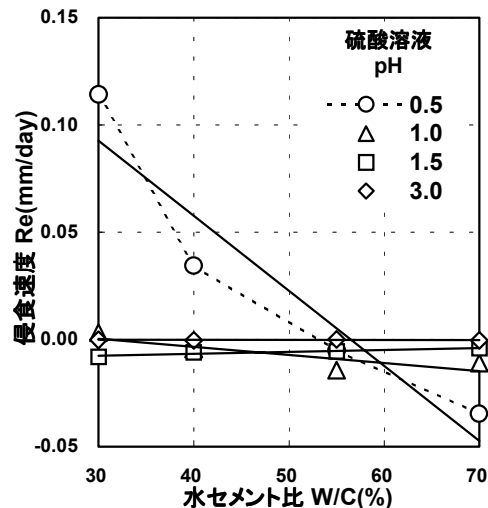


図-10 フライアッシュを置換した場合の水セメント比と侵食速度の関係

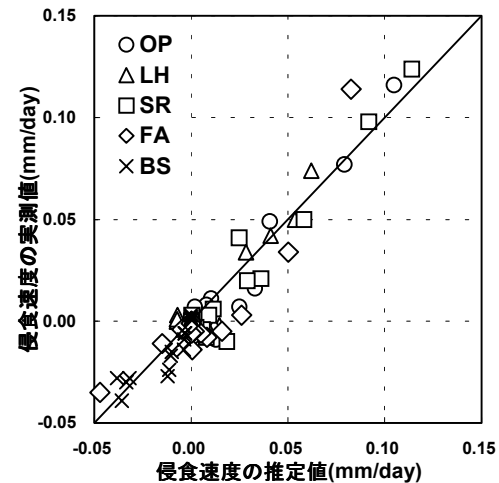


図-11 計算値と実測値の関係

### 謝辞

本研究を進めるにあたり芝浦工大卒論生高島理恵さん、佐藤雄二君、また東京大学卒論生畑中菜穂子さんには数々の実験に快く協力して頂きました。ここに記して深甚の謝意を表します。また、その他の芝浦工大および千葉工大の卒論生にも日々の実験進行を支えて頂きました。ここに深く感謝いたします。なお、本研究費の一部は平成 13 年度科学研究費補助金（基盤研究(A)(2)課題番号 12305029、代表魚本健人）によるものであることを付記し、謝意を表します。

### 参考文献

- 1) コンクリート標準示方書 [維持管理編], 土木学会, 2001
- 2) 蔵重勲, 魚本健人: 硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.1, pp.241-246, 2000
- 3) 蔵重勲, 魚本健人: コンクリート中の水和物および微細構造が耐硫酸性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.23, No.2, pp.469-475, 2001
- 4) 蔵重勲, 魚本健人: 硫酸腐食によるセメント硬化体の侵食メカニズム, セメント・コンクリート論文集, No.55, 2001