

論文 骨材品質の違いがコンクリートの化学的侵食に及ぼす影響

納口 恭太郎^{*1}・寺林 明日美^{*2}・久田 真^{*3}

要旨： 近年，良質な骨材資源の枯渇化により低品質骨材の有効利用の必要性が高まりつつある。本研究では，粗骨材の品質がコンクリートの化学的侵食過程に及ぼす影響について検討を行った。その結果，粗骨材自体の硫酸による侵食メカニズムには違いがあること，コンクリートの化学的侵食メカニズムは骨材の品質の影響を受けることが明らかになった。石灰石骨材を使用した供試体はやや侵食されやすい傾向を示したが，低品質骨材を使用した供試体は必ずしも化学的侵食に対する抵抗性が低くはないことが明らかになった。

キーワード： 化学的侵食，石灰石骨材，低品質骨材，中性化深さ，中性化厚さ

1. はじめに

コンクリート供試体の耐用年数は，その構造物が曝される環境によって大きく影響を受ける。例えば下水施設中のコンクリートは，下水中の微生物の働きによって生成する硫酸の作用で腐食することが知られており，近年被害が深刻化して問題になっている。また，土壌中の硫酸塩による劣化でも被害が出ているほか，酸性雨による中性化も耐用年数を下げる一因になることが懸念されている。

これまでのコンクリートの化学的侵食劣化の研究は，主にモルタル部に着目して行われてきた。これは，粗骨材がモルタルに比べて安定なために，粗骨材の性質がコンクリートの劣化に及ぼす影響は小さいと考えられたためでもある。しかし近年，良質な骨材の枯渇化¹⁾に伴って低品質骨材を有効利用する必要性が高まっており，今後は低品質骨材を使用したコンクリートが侵食環境下に置かれることも想定される。その場合，物性値が JIS 規格を満足しない，もしくは酸に対する抵抗性が低い骨材を使用したコンクリートが，JIS に適合する骨材を使用したコンクリートとは異なる劣化形態を取る可能性が考えられる。そこで本研究では，骨材品質の違いがコ

ンクリートの化学的劣化メカニズムに与える影響を明らかにすることを目的とした。JIS を満足する標準的な骨材と，JIS を満たさない低品質骨材 2 種，酸に対する反応性が高いと考えられる石灰石骨材 2 種，計 5 種類の粗骨材を使用したコンクリート供試体をそれぞれ作成し，侵食環境を模擬した水溶液に浸漬する実験を行った。これに加えて粗骨材単体での硫酸浸漬実験も行い，それぞれの骨材を使用したコンクリートの劣化程度との関係を調べた。

2. 実験概要

本研究は3つの実験によって構成されている。一つ目は骨材自体の耐硫酸性を調べることを目的とした粗骨材単体での硫酸浸漬実験で，これを 5 種類の粗骨材について行った。二つ目は異なる粗骨材を使用したコンクリート供試体の対硫酸抵抗性を調べる実験で，一つ目の実験で使用した 5 種類の骨材を用いて供試体を作成し，硫酸浸漬実験を行ってその劣化の違いを調べた。三つ目は侵食溶液の違いによるコンクリート供試体の劣化形態の違いに関する検討で，先の実験で使用した 5 種類の粗骨材のうち，JIS 規格を満足する標準的な骨材である玄武岩骨材を使用

*1 東北大学 大学院工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*2 東北大学 大学院工学研究科土木工学専攻

*3 東北大学 大学院工学研究科土木工学専攻助教授 博(工) (正会員)

して供試体を作製し、これを溶質と濃度の異なる 6 種類の溶液に浸漬させる実験を行い、それぞれの違いについて考察した。

2.1 粗骨材単体の耐硫酸性に関する実験

(1) 使用材料

対象とした粗骨材は次の通りである。まず JIS A 5005 を満たすものとして宮城県丸森町産砕石（玄武岩）と、規格を満たさない低品質骨材として岩手県滝沢村産の砂岩及び岩手県鷹生産の花崗岩骨材を対象とした。また、石灰石骨材については、含有ドロマイト量の多少に着目して 2 種類を対象とした。これらの骨材の物性値を表 - 1 に示す。

(2) 実験方法

先に述べた 5 種類の粗骨材について、20~25mm の粒径から 200g を採取し、これをビーカーに入れ、粗骨材が十分に浸る量の 5% 硫酸水溶液を入れて浸漬させた。2 ヶ月間、毎週溶液を交換するとともに 2 週間おきにその表乾質量を測定した。浸漬の結果剥落した薄片がある場合には、これを取り除いてそれ以外の質量を測定した。また、骨材表面に析出した物質がある場合には、これを取り除かず骨材の質量として測定した。

2.2 異なる粗骨材を用いたコンクリートの

耐硫酸性に関する実験

(1) 使用材料

セメントは密度 3.16g/cm^3 、比表面積 $3270\text{cm}^2/\text{g}$ の普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材は吸水率 2.64%、粗粒率 2.71% の宮城県大和町産山砂を用いた。粗骨材は 2.1 で示した 5 種類を

用いた。なお、粗骨材の粒径はすべて 5~20mm であり、化学的侵食を受ける際の粗骨材表面積の影響をほぼ一定とみなせるように、一旦分級し粒度を調整したものを使用した。

(2) 供試体の作製

コンクリートの配合は W/C=55% とし、混和剤は使用しなかった。5 種の供試体の使用粗骨材と配合表を表 - 2 に示す。寸法 $100\times 100\times 400\text{mm}$ の型枠を使用し、高さが 60mm になるように打設した。打設した供試体は打設後約 24 時間後に脱型し、水中で 28 日間養生した。養生終了後の供試体は 4 等分し、 $100\times 100\times 60\text{mm}$ になるよう

表 - 1 粗骨材の物性値

粗骨材種類	表乾密度 (g/cm^3)	吸水率 (%)
玄武岩	2.89	1.32
低品質花崗岩	2.45	2.98
低品質砂岩	2.54	3.12
低ドロマイト石灰石	2.69	0.78
高ドロマイト石灰石	2.78	0.87

※網掛けは JIS A 5005 を満たさない項目を示す。

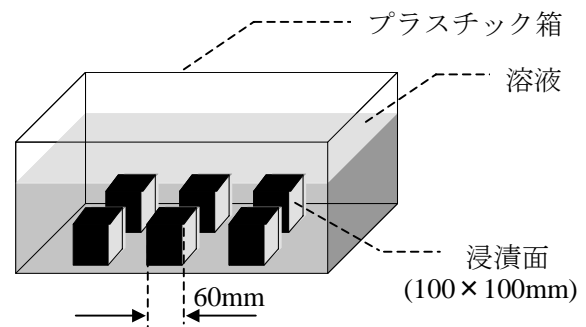


図 - 1 浸漬方法の概略図

表 - 2 配合表

供試体種類	使用粗骨材	W/C (%)	単位量(kg/m^3)			
			W	C	S	G
B	玄武岩	55	174	316	815	1140
LQ1	低品質花崗岩	55	162	295	761	1065
LQ2	低品質砂岩	55	165	300	773	1081
L1	低ドロマイト石灰石	55	169	307	792	1108
L2	高ドロマイト石灰石	55	171	311	802	1122

切断した。切断後、浸漬面となる打設底面のみを残して5面をエポキシ樹脂で封緘した。

(3) 浸漬方法

コンクリート供試体は硫酸 5%溶液に浸漬させた。浸漬を開始するにあたり、吸水の影響を除くために封緘後に約1週間水中で吸水させた。浸漬方法の概要図を図-1に示す。図のように一面浸漬実験とし、浸漬面はプラスチック箱の底面に垂直になるように置いた。また、溶液の濃度を一定に保つために1週間ごとに溶液を入れ換えた。

(4) 測定項目

実験では劣化の程度は浸漬面表面が侵食によって後退した幅を示す侵食深さと、供試体中の中性化領域の厚さを示す中性化厚さを測定し、これらの重ね合わせである中性化深さで劣化の程度を評価した。図-2にその概要図を示す。4週間おきに各所定浸漬期間を経た供試体を取り出し、まずその高さをダイヤルゲージで測り、その初期値との差を侵食深さとした。侵食深さ測定後に供試体を浸漬面に対して垂直に2つに割裂した上で、一方の割裂断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧した。ここで変色しなかった部分の厚さをノギスで測定し、これを中性化厚さとした。もう一方の割裂断面には過マンガン酸カリウムと塩化バリウムの混合溶液を噴霧し、硫酸イオンの存在を示す赤色の呈色反応を示した部分の厚さも同様に測定した²⁾。

2.3 コンクリートの化学的侵食に関する実験

(1) 使用材料

セメント、細骨材は2.1の(1)に示したものと同一ものを用いた。粗骨材は、先に示した2実験で使用した5種類の粗骨材のうち最も標準的な玄武岩骨材を用いた。

(2) 供試体の作製

供試体の作成は2.2の(2)と同じ手順で行った。また、この実験で用いた供試体の配合は全て2.2の供試体種類Bと同配合とした。

(3) 浸漬方法

本実験では侵食環境を模擬した溶液として以

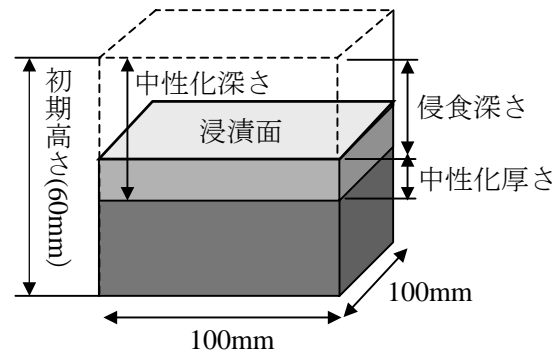


図-2 測定項目の概要図

下の3種類を用いた。1つは下水管施設等で問題となる、コンクリートの硫酸劣化を考慮した硫酸水溶液であり、濃度は促進実験と実環境を想定してそれぞれ重量%濃度で5%、1%のものを準備した。2種類目は、酸性雨を考慮した硫酸と硝酸の混合溶液である。これは既往の調査結果³⁾を参考にして、溶液中の硫酸イオンと硝酸イオンの質量比が2:1となるように調合した。濃度は、硫酸溶液と比較するため、陰イオンのモル濃度の和が1%と5%の硫酸溶液と等しくなるように高濃度と低濃度の2種設定した。

3種類目として、コンクリートの硫酸塩劣化についても調べるため、硫酸ナトリウム1.4%水溶液と7.0%水溶液を使用した。これらの濃度は、陰イオンのモル濃度がそれぞれ1%、5%の硫酸水溶液と等しくなるよう設定してある。また、各種溶液への浸漬は2.2の(3)と同様の方法で行った。

(4) 測定項目

2.2の(4)と同様にして侵食深さと中性化厚さ、硫酸イオンの浸透領域の幅を測定した。

表-3 供試体種類と浸漬溶液のpH

浸漬溶液	濃度	pH
硫酸水溶液	1%	0.49
	5%	1.47
酸性雨模擬水	高濃度	0.57
	低濃度	1.53
硫酸ナトリウム水溶液	1.4%	7.6
	7%	9.2

3. 結果と考察

3.1 粗骨材単体の耐硫酸性

粗骨材単体の硫酸浸漬実験から得られた、質量の変化率を図-3に示す。質量変化率は初期値を100%とした相対質量で表してある。図より、明らかに石灰石骨材の質量減少が大きいことが分かる。実験中、石灰石は激しく硫酸と反応し、骨材表面とビーカーの底面に石膏と推察される物質が沈殿しているのが観察された。また、骨材片の剥落はあまり見られなかった。

ここで、石灰石は主に組成式 CaCO_3 で表されるアラレ石と方解石、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ という組成式を持つドロマイトなどの炭酸塩鉱物で構成されており⁴⁾、これらが硫酸と反応し硫酸カルシウムと硫酸マグネシウムを生成することが知られている。その際、硫酸カルシウムは二水石膏となって沈殿し、硫酸マグネシウムは水に対する溶解度が高いため、一般には溶液中に溶出する。このことを考慮すると、高ドロマイト石灰石はマグネシウム含有量が多いため、硫酸との反応で硫酸マグネシウムが溶出して質量減少が大きくなったと考えられる。なお、低品質骨材は石灰石とは異なり、骨材片の剥落が多く生じており、これによって質量が失われたと考えられる。

3.2 粗骨材品質が中性化深さに与える影響

図-4と図-5に各粗骨材を使用したコンクリート供試体を硫酸5%溶液に浸漬した場合の浸漬期間と中性化厚さと浸食深さの関係をそれぞれ示す。2つの図より、石灰石骨材を使用した供試体であるL1,L2では浸食深さが最も大きくなり、中性化厚さは小さくなる傾向が確認できる。これはモルタルと硫酸との反応で生じたモルタル部が剥落するまでの時間が短いことを示している。ここで、コンクリートに硫酸が作用した場合、まずセメント中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と硫酸との反応で石膏が生成し、中性で軟らかい層が供試体中に形成される。次に、この軟弱化した部分が石膏の膨張圧によって剥落する。このような作用が繰り返されることでコンクリートの侵食が急速に進展することが一般に知られている⁵⁾。

◆ 玄武岩 -△- 低品質花崗岩
 -□- 低品質砂岩 -△- 低ドロマイト石灰岩
 -□- 高ドロマイト石灰岩

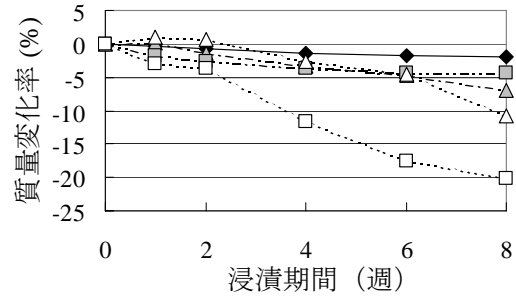


図-3 骨材の単体試験結果

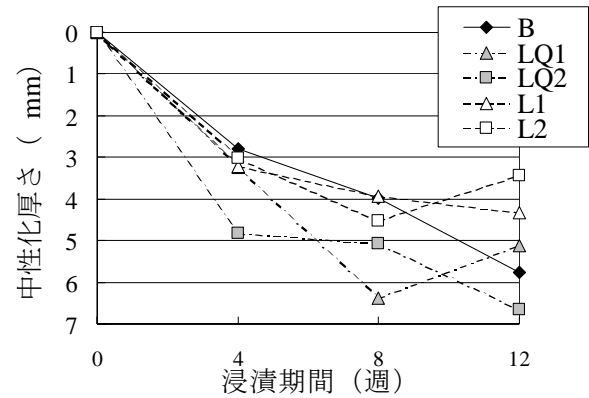


図-4 中性化厚さの経時変化

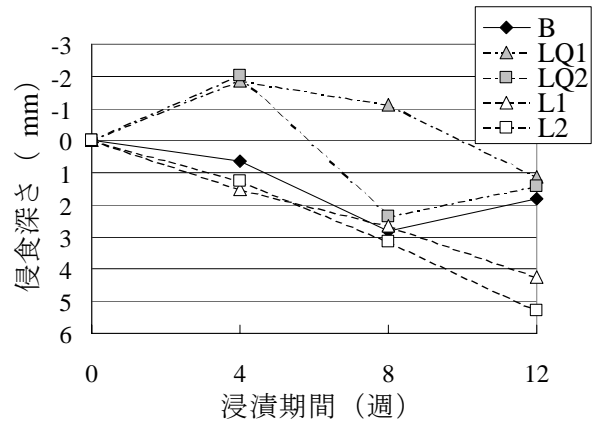


図-5 侵食深さの経時変化

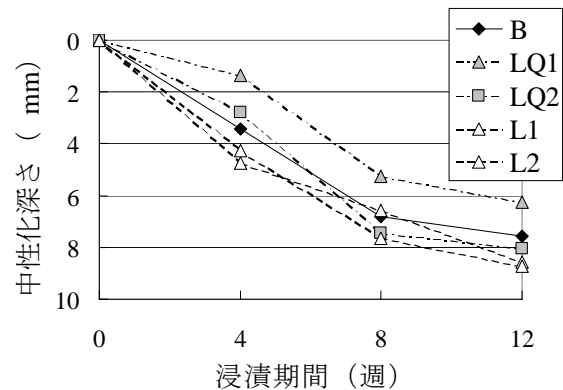


図-6 中性化深さの経時変化

以上のことから、石灰石を使用したコンクリートでは石灰石骨材自体が硫酸と反応し、骨材表面に骨材由来の石膏が生成するために、他の粗骨材を用いたコンクリートよりも脆弱化したモルタル部に働く膨張圧が大きくなり、石膏層の生成からその消失までの時間が短くなったと考えられる。

次に、低品質骨材を使用した供試体であるLQ1,LQ2では、中性化厚さは大きくなるが、侵食深さは小さくなる傾向が見られた。これは、石膏の生成からその剥落までの期間が長いことを示しており、低品質骨材を使用した供試体でこの傾向が見られた。このことから、低品質骨材がコンクリート中で石膏の生成による膨張圧を低減する役割を果たし、石膏層の剥落が起きづらくなった可能性が考えられる。これに関しては、低品質骨材の物性が大きく関わってくるものと考えられるため、今後粗骨材の侵食以前の物性だけでなく、侵食後の物性についても調べ、これらとコンクリートの侵食との関連を調べる必要がある。

最後に、侵食深さと中性化厚さの和である中性化深さは図-6のように経時変化した。中性化深さはコンクリートの劣化の最終的な評価指標となるため、図に示した結果から、石灰石骨材を使用した供試体はやや侵食を受けやすい傾向であったと言える。また、図-7に骨材単体での硫酸浸漬実験2ヶ月での結果と、各粗骨材を使用したコンクリート供試体を5%硫酸溶液に3ヶ月間浸漬させた後の中性化深さとの関係を示す。この図からは骨材自体の耐硫酸性と、その骨材を使用したコンクリートの耐硫酸性との間の相関性は特に見られない。したがって、低品質骨材は単体では硫酸の侵食に弱い傾向を示すが、これがコンクリート全体の劣化に及ぼす影響は小さい、ということが言える。

3.3 溶液の種類が中性化深さに与える影響

図-8に、玄武岩を粗骨材に用いた供試体を各溶液に浸漬させたときの、浸漬期間と中性化深さの関係を示す。図より硫酸水溶液、酸性雨模

擬水とも高濃度溶液に浸漬した供試体の方が低濃度溶液に浸漬した供試体よりも中性化深さが大きくなっていることが分かる。また、5%溶液で比較すると、陰イオンのモル濃度が等しく、pHも大きく変わらない溶液ではあるが、硫酸水溶液と酸性雨模擬水では中性化深さに差が見られる。

前述したとおり、高濃度酸性雨模擬水は硫酸5%水溶液よりも中性化深さの増大が遅かった。これは両溶液中の硫酸イオン濃度の違いによるものだと考えられる。図-9は硫酸水溶液と酸性雨模擬水に16週浸漬した供試体の中性化深さと各溶液の硫酸イオンの濃度の比較である。図より、低濃度領域においてばらつきが見られるが、全体を通じて概ね比例関係にあることが認められる。

低濃度領域では硫酸イオン濃度と中性化深さの関係が明確ではないことに関して、低濃度で

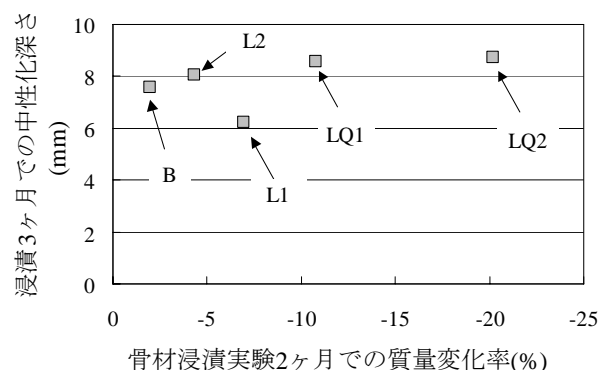


図-7 骨材単体とコンクリートの侵食程度の比較

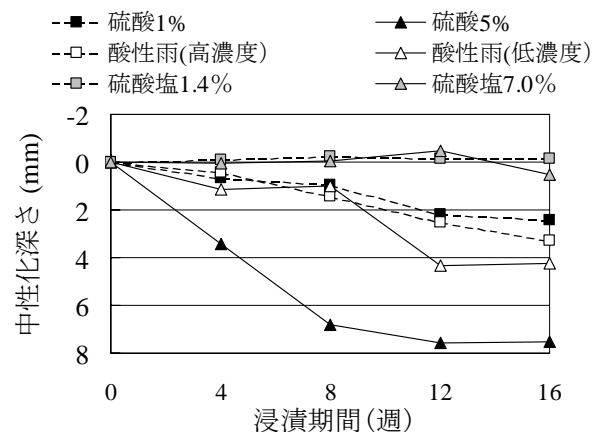


図-8 溶液の違いと中性化深さの関係

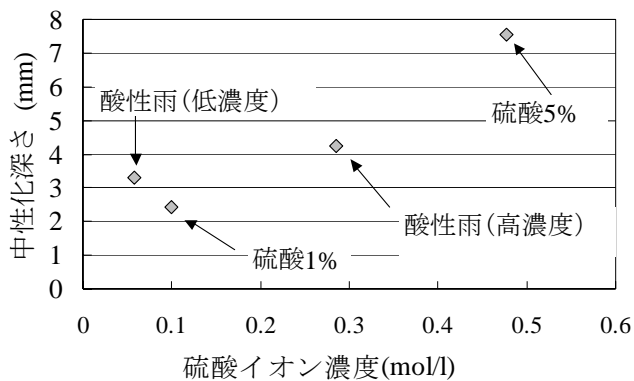


図 - 9 中性化深さと硫酸イオン濃度の関係

は石膏の生成が少ないため、イオンの浸透が生じ易くなり、モルタルとの反応で石膏を生じない硝酸イオンによる中性化への影響が大きくなったことが考えられる。このことは、酸性雨による侵食のモードが高濃度領域と低濃度領域で異なる可能性を示唆しているため、酸性雨による侵食の濃度依存性に関して今後更に詳細に検討する必要があると言える。

なお、硫酸ナトリウム水溶液中では供試体表面の剥落のような大きな劣化は見られず、中性化領域も確認できなかった。ただし、硫酸イオンの浸透は起こっており、わずかながら供試体表面が膨張してひび割れを起こしていたため、何らかの劣化が進行していることが示された。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下に示す。

- 1) 粗骨材を単体で硫酸に浸漬した実験から、石灰石骨材は硫酸との反応に伴う石膏の生成及び、骨材中の成分の溶出により、質量減少が大きくなるという結果が得られた。また、低品質骨材単体の硫酸抵抗性は標準的な骨材よりも低いことが分かった。
- 2) コンクリート供試体の硫酸浸漬実験から、侵食の程度は骨材の組成や吸水率などの物性

によって異なることが明らかになった。特に、石灰石骨材を使用したコンクリート供試体は、硫酸の作用によって劣化が進行しやすいが、低品質骨材を使用した供試体では標準的な骨材と比較しても、必ずしも劣化が進行しやすいとは言えないという結果が得られた。

- 3) 溶液の種類を変えた実験からは、特に高濃度領域で酸性雨模擬水より硫酸溶液の浸食作用が大きくなること、また、浸食作用は硫酸イオンの濃度に強く影響されることがわかった。

なお、1)と 2)から、化学的侵食環境に置かれるコンクリートの粗骨材に関して次のようなことが示唆された。すなわち、物性値が JIS の規格を満足しない粗骨材で、骨材単体での酸に対する抵抗性が低い場合でも、それを使用したコンクリートは必ずしも酸による侵食に対して不利になるとは言えない。仮に構造物が曝される環境がはっきりしている場合に、他の要求性能を満たすのであれば、この粗骨材を、他の JIS の規格を満足する粗骨材と同様に使用できる可能性がある。

参考文献

- 1) 社団法人 日本コンクリート工学協会:セメント系材料・骨材研究委員会報告書, pp42-43, 2005
- 2) 土木学会, コンクリート標準示方書[維持管理編], 2001
- 3) 土木学会, コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状, 2003
- 4) 石灰石工業協会, 石灰石骨材とコンクリート, 2005
- 5) 水上国男, 化学的腐食, 技法堂, 1986