

# 論文 環境温度がセメント硬化体の硫酸劣化に及ぼす影響に関する基礎的検討

榎本 悠<sup>\*1</sup>・宮本 慎太郎<sup>\*1</sup>・皆川 浩<sup>\*2</sup>・久田 真<sup>\*3</sup>

**要旨:** 本研究では、外部溶液である硫酸水溶液の温度がセメント硬化体の硫酸劣化に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、浸せき試験による検討を行った。その結果、浸せきさせる硫酸水溶液の温度上昇によってセメント硬化体の中性化はアレニウス則に基づいて促進され、高濃度硫酸浸せきの場合、水セメント比が低いほど温度の影響を受けやすくなり、低濃度硫酸浸せきの場合、水セメント比が高いほど温度の影響を受けやすいことが明らかとなった。また、低濃度硫酸浸せきでは、低温域において低 S/C ほど中性化深さが大きくなる傾向にあることが明らかとなった。

**キーワード:** 硫酸, 侵食深さ, 中性化深さ, 温度, アレニウス則, 化学的侵食

## 1. はじめに

コンクリートは施工性、耐久性に富んだ材料であり、今までに数多くの土木構造物に用いられてきた。しかし、コンクリートは様々な化学物質と反応し、種々の劣化を引き起こすことが知られている。中でも下水道などの酸性環境下で起こる化学的侵食は重要な劣化である。特に、下水道施設内のコンクリートは嫌気性の微生物などが発生させる硫酸により劣化を引き起こし、耐久性を著しく損なわせている事例が多く報告されている。近年、硫酸によるコンクリートの劣化機構の解明、劣化予測体系の確立について数多くの研究<sup>1) 2)</sup> がなされてきた。しかしながら、未だ不明確な点が多いのもまた事実であり、それらを解明していくことが今後重要になってくる。

ところで、既往の硫酸劣化に関する研究では、温度一定のもとで水溶液中に供試体を浸せきさせ、配合や硫酸濃度等の影響を検討するのが一般的であり、外部溶液温度の影響を検討しているものは少ない。しかし、実構造物が硫酸にさらされる環境を考えると、日本国内のことを考えただけでも、北海道のような寒冷地や沖縄のような温暖な地域などがあるように、明らかにその周辺の温度は多様であり、外部溶液の温度が劣化に及ぼす影響は無視することはできない。

以上をふまえ、本研究では外部溶液である硫酸水溶液の温度がセメント硬化体の劣化に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

本研究では、セメントペースト及びモルタルの供試体を

表-1 示方配合表

W/C (%)	S/C	空気量 (%)	増粘剤 (kg/m <sup>3</sup> )	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )		
				W	C	S
35	0	1.5	10.32	516	1475	0
35	2.5	1.5	0	212	607	1518
55	0	1.5	12.48	624	1135	0
55	2.5	1.5	0	297	540	1351
65	0	1.5	13.22	661	1018	0
65	2.5	1.5	0	333	512	1281

※増粘剤は水 100g に対して 2g 毎に混和する

作製し、検討を行った。結合材は普通ポルトランドセメント(密度 3.15 g/cm<sup>3</sup>, 比表面積 3340 cm<sup>2</sup>/g), 細骨材は、宮城県大和町鶴巣産の山砂(表乾密度 2.62 g/cm<sup>3</sup>, 吸水率 1.76 %)をそれぞれ使用した。また、材料分離を抑制する目的で、混和剤として高機能特殊増粘剤(アルキルアリルスルホン酸塩, アルキルアンモニウム塩系)を使用した。

### 2.2 配合

配合を表-1に示す。本研究では、W/C を 35, 55, 65 の3水準とし、S/C を 0.0, 2.5 の2水準の配合を使用した。S/C=0.0 の配合には増粘剤を練り混ぜ水に対して 2.0 %になるように添加した。

### 2.3 供試体の作製

供試体の形状はφ50×100 mm の円柱とし、打設後 24 時間で脱型し、材齢 28 日まで水中養生を行った。そして、養生終了後に打設面と打設底面をエポキシ樹脂でシーリングした。その後、吸水作用によって硫酸の浸透が

\*1 東北大学 工学研究科土木工学専攻 (正会員)

\*2 東北大学 工学研究科土木工学専攻助教 博(工) (正会員)

\*3 東北大学 工学研究科土木工学専攻准教授 博(工) (正会員)

促進されるのを防ぐために、供試体を7日間水中に浸せきさせて吸水処理を施した。

## 2.4 供試体の浸せき

供試体を浸せきさせる硫酸水溶液の濃度は重量パーセント濃度で 0.5 %, 1.0 %, 3.0 % の 3 水準に設定した。また、本研究ではセメント硬化体の硫酸劣化に及ぼす外部溶液温度の影響を検討するために、硫酸水溶液の温度を 5 °C, 20 °C, 40 °C の 3 水準に設定した。5 °C, 20 °C については恒温槽内に浸せき用水槽を置き、40 °C については浸せき用水槽に投込みヒーターを入れることで温度調整を行った。浸せき用水槽にはプラスチック製コンテナを使用し、供試体が完全に浸せきする量の硫酸水溶液を封入した。なお、1 つの浸せき用水槽に設置した供試体の全容積に対し、溶液体積の比が 7~9 になるようにした。また、硫酸水溶液は 1 週間に 1 度全量交換を行った。

## 2.5 測定項目

本研究で用いる侵食深さ、中性化深さの定義を図-1 に示す。

### (1) 侵食深さ

侵食深さは、浸せき前後の供試体半径の差とした。供試体の半径は、供試体の直径をノギスにより測定し、それを 1/2 にすることにより求めた。供試体の直径は、同一供試体で 3 点ずつ測定し、その平均を測定結果とした。また、侵食深さは、浸せき後の供試体直径が初期の供試体直径よりも小さくなる場合を正とし、膨脹性化合物の生成により浸せき後の供試体直径が初期の供試体直径

よりも大きくなる場合を負と表すことにした。

### (2) 中性化深さ

侵食深さを測定した後、供試体を軸方向に対して垂直に割裂し、直ちにフェノールフタレイン 1 % 水溶液を噴霧し、中性化領域の判定を行った。フェノールフタレイン 1 % 水溶液によって赤色に呈色する部分を健全部と判断し、割裂断面において健全部の直径を 1 供試体あたり 3 点で測定し、その平均の 1/2 を健全部の半径とした。初期の供試体半径とこの健全部の半径の差を中性化深さとした。

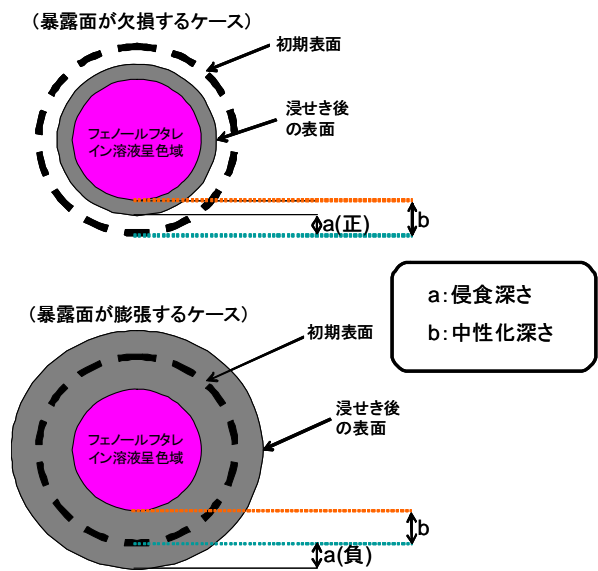


図-1 中性化深さと侵食深さの定義

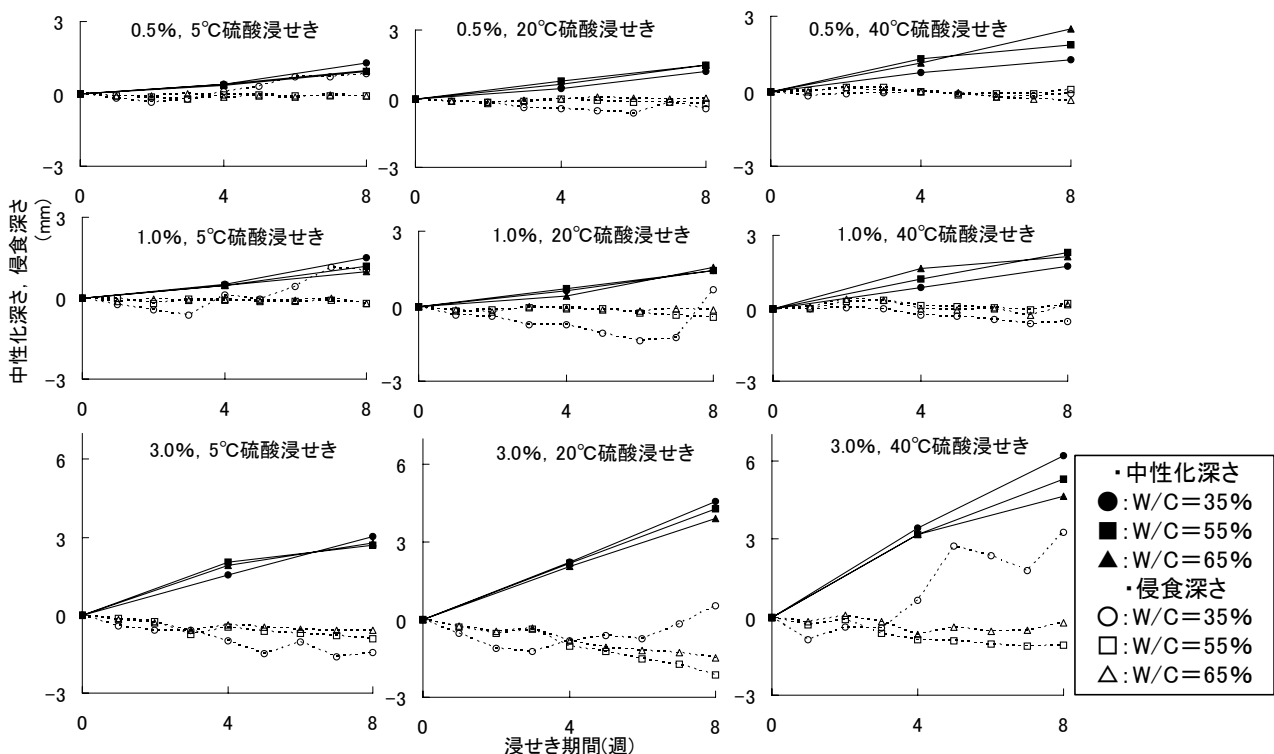


図-2 中性化深さ、侵食深さ経時変化 (S/C=0 供試体)

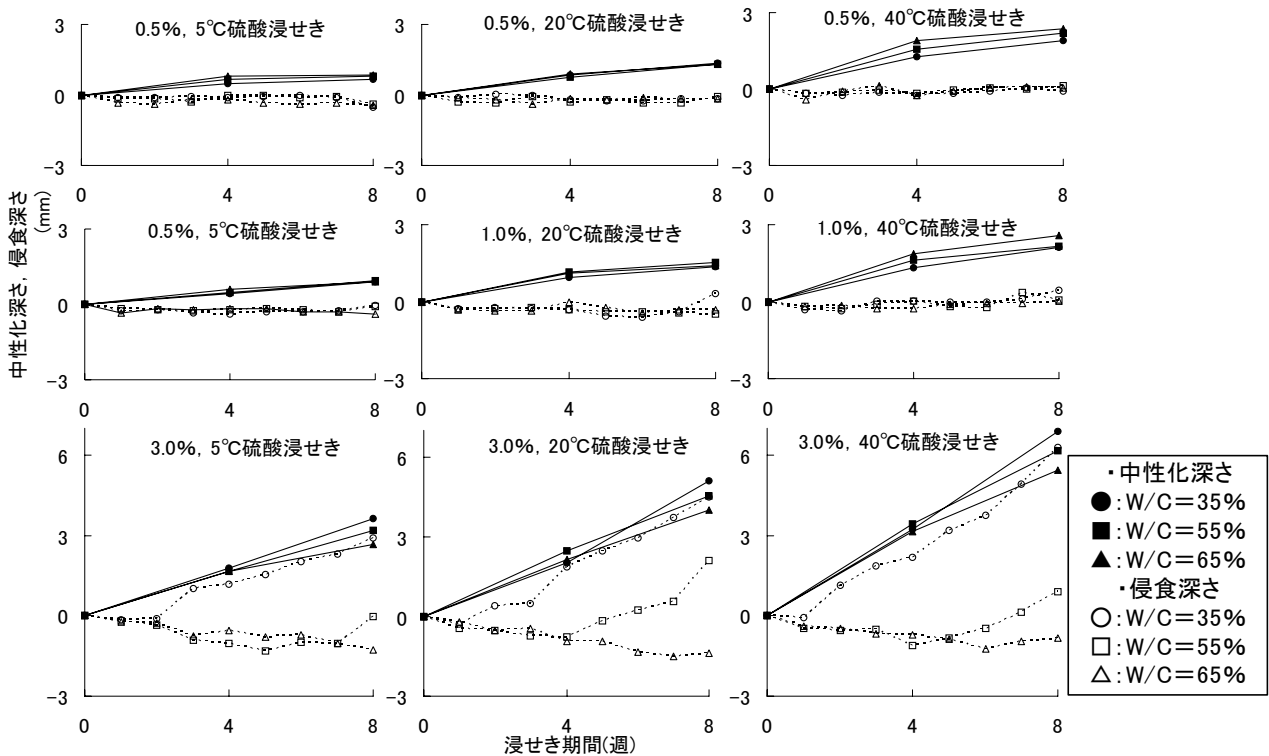


図-3 中性化深さ，侵食深さ経時変化 (S/C=2.5 供試体)

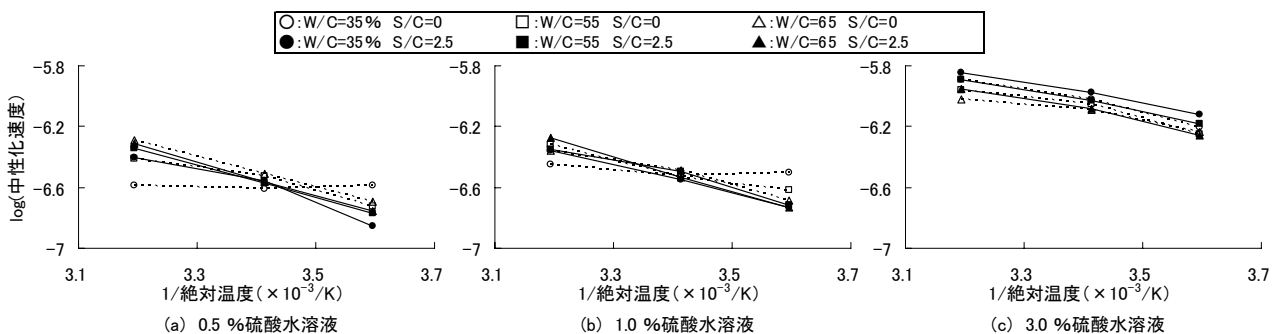


図-4 アレニウスプロット (中性化速度の対数と絶対温度の逆数の関係)

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 硫酸水溶液の温度が中性化深さに及ぼす影響

0.5%，1.0%，3.0%の各硫酸水溶液に浸せきさせた各供試体の中性化深さと侵食深さの経時変化を溶液温度ごとに図-2および図-3に示す。

図-2，および図-3より，3.0%硫酸に浸せきさせた場合，中性化深さはほぼ直線的に進行しており，蔵重らが行った研究<sup>3)</sup>と同様の傾向を示した。また，0.5%，1.0%硫酸に浸せきさせた場合は，中性化深さの進行速度は時間の経過とともに減少しており，土木学会標準示方書<sup>4)</sup>に記載されている内容と同様の傾向を示した。

同じ硫酸濃度に浸せきさせた供試体を温度ごとに比較すると，高温になるほど中性化深さが大きくなっており，その傾向は硫酸濃度が高いほど顕著であることがわかる。また，中性化深さの進行速度も高温ほど速くなっていることが確認できる。このことから，セメント硬化体の硫

酸による中性化は硫酸水溶液の温度が高いほど進行しやすいと考えられる。これには，①温度上昇によってセメント水和物と硫酸の反応が促進された②温度上昇によって硫酸の浸透が促進された，という理由が考えられる。

ここで，中性化の進行速度と温度との関係をアレニウスプロットで表現したものを図-4に示す。なお，ここでの中性化速度は図-2および図-3に示した中性化深さのグラフを原点を0にとって直線近似したときの傾きから求めた。

図-4より，中性化の進行速度は見かけ上アレニウス則に従うことがわかり，硫酸による中性化の反応速度の対数は絶対温度の逆数に比例して進むと言える。

#### 3.2 配合の違いが中性化深さに及ぼす影響

##### (1) W/Cに着目した考察

各種の硫酸水溶液に浸せきさせ，浸せき期間が8週を経過したときの各供試体の中性化深さおよび侵食深さを

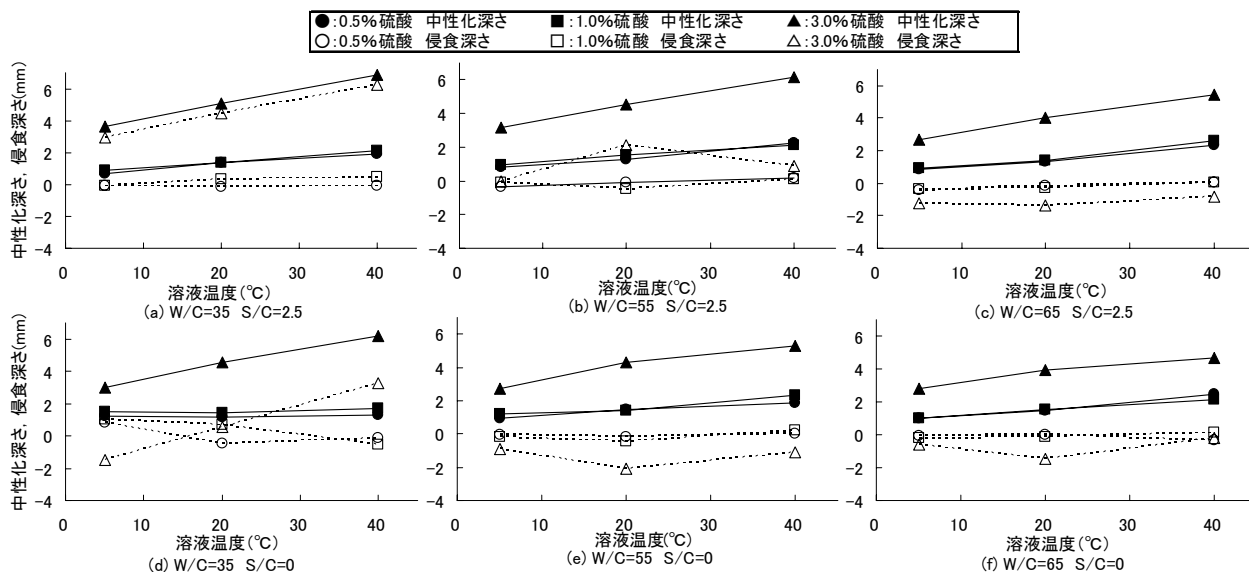


図-5 浸せき 8 週後の中性化深さおよび侵食深さ

図-5 に示す。

硫酸濃度、モルタルの配合によらず、ほとんどの条件で硫酸水溶液の温度上昇に対し、中性化深さはほぼ直線的に大きくなる傾向を示した。このことから、中性化は硫酸水溶液の温度上昇に比例して促進されると考えられる。ここで、その比例定数を W/C との関係で整理したものが図-6 である。

図-6 より、硫酸濃度 3.0 % に浸せきさせた場合、比例定数は W/C が高くなるにつれて小さくなっていることがわかる。このとき図-5 中の点線で示した侵食深さは全体的に低下する傾向、つまり膨張する傾向にある。逆に、硫酸濃度 0.5 %, 1.0 % に浸せきさせた場合、図-6 で示した比例定数は W/C が高くなるにつれて大きくなっている。なお、このとき侵食深さは各配合で大きな差異は見られない。

ここで、高濃度硫酸の場合、S/C が一定であれば低 W/C ほど石膏の生成と剥落のサイクルが速くなる<sup>5)</sup>ことが知られている。したがって、3.0 % 硫酸に浸せきさせた場合、石膏層が多く残存している高 W/C ほどそのバリア効果によって温度上昇による硫酸浸透の促進の影響を受けにくくなる傾向を示すことが考えられる。一方、低濃度硫酸に浸せきさせた場合には、石膏の生成反応よりも硫酸の浸透が卓越し、高 W/C のような組織が粗な配合の方が温度上昇による硫酸浸透の促進の影響を受けやすくなると考えられる。

## (2) S/C に着目した考察

図-7 に浸せき期間が 8 週を経過したときの各供試体の中性化深さと S/C との関係を示す。

図-7 より、3.0 % 硫酸に浸せきさせた場合、S/C=2.5、つまりモルタルの方が中性化深さは大きくなる傾向を示し、その傾向は温度によらないことがわかる。一方、

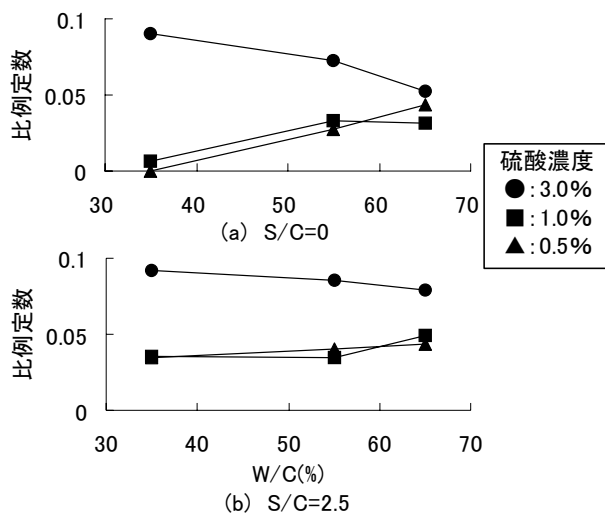


図-6 比例定数と W/C の関係

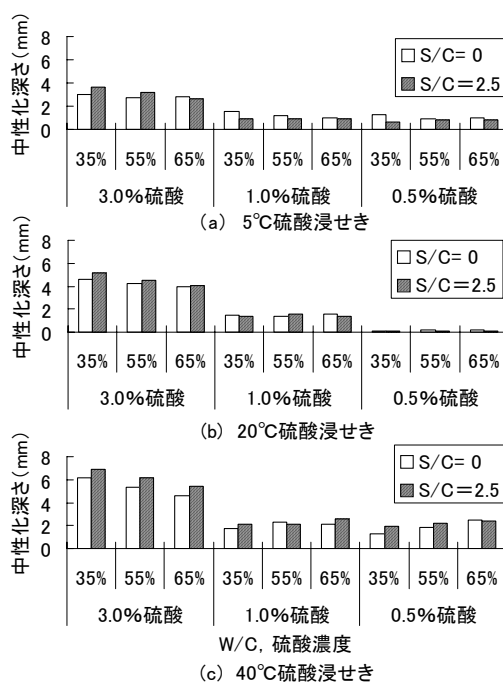


図-7 中性化深さと S/C の関係

0.5 %、1.0 %硫酸に浸せきさせた場合は、低温浸せきにおいて  $S/C=0$ 、つまりセメントペーストのほうが中性化深さは大きくなる傾向を示した。

ここで、中性化深さという評価指標は化学的な浸食を受けて、生成した石膏などの析出物が供試体に残留するか否かに関わらず、健全部がどれだけ残存しているかを示す指標といえる。したがって、低温かつ低濃度という条件下ではモルタルよりもセメントペーストのほうがより劣化しやすいということが出来る。これに関しては今後、反応速度の温度依存性メカニズムについて明らかにする必要があると考えられる。

#### 4.まとめ

本研究はセメント硬化体の硫酸浸せき試験を行うことで硫酸水溶液の温度がセメント硬化体の硫酸劣化メカニズムに及ぼす影響を検討した。実験結果より、硫酸劣化によるセメント硬化体の劣化の進行は、環境温度に依存して変化すること、劣化進行の配合依存性も温度の影響を受けて変化することが明らかとなった。以下に本研究で得られた知見をまとめる。

- (1) 硫酸濃度 3.0%に浸せきさせた場合、中性化深さの経時変化は直線的に進行した。硫酸濃度 0.5%、1.0%に浸せきさせた場合、中性化深さの進行速度は時間の経過とともに減少した。
- (2) 同じ濃度の硫酸水溶液に浸せきさせた場合、高温ほど中性化深さは大きくなる。また、中性化の進行速度も高温ほど速くなる。
- (3) 中性化の温度依存性は見かけ上アレニウス則に従い、硫酸による中性化はアレニウス則に基づいて進む。
- (4) 硫酸濃度、モルタルの配合によらず、硫酸溶液の温度上昇に対し、中性化深さは直線的に大きくなる傾向を示した。

(5) 3.0 %に浸せきさせた場合、高 W/C ほど温度上昇による硫酸浸透の促進の影響を受けにくくなる。一方、1.0 %以下の硫酸に浸せきさせた場合、高 W/C ほど温度上昇による硫酸浸透の促進の影響を受けやすくなる。

(6) 高濃度硫酸に浸せきさせた場合、 $S/C$  が高い方が中性化深さは大きくなる傾向を示し、その傾向は温度によらない。低濃度硫酸に浸せきさせた場合は、低温浸せきにおいては  $S/C$  が低いほうが中性化深さは大きくなる傾向を示した。

#### 謝辞

本研究は(財)前田記念工学振興財団平成 20 年度研究助成とショーボンド建設(株)による材料提供により行われたことをここに記し、謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート委員会化学的侵食・溶脱研究小委員会(323 委員会)報告，社団法人土木学会，2003
- 2) 日本下水道事業団：下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル，財団法人下水道業務管理センター，2007
- 3) 蔵重勲，魚本健人：硫酸腐食環境下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集，Vol.22，No.1，pp.241-246，2000
- 4) 土木学会：コンクリート標準示方書〔維持管理編〕，p.147，2007 年制定
- 5) 蔵重勲：硫酸によるコンクリート劣化メカニズムと予測手法，東京大学博士論文，2002
- 6) 宮本慎太郎，納口恭太郎，皆川浩，久田真：セメント硬化体の硫酸劣化メカニズムに関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.627-632，2008

