

硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性 (3)

—硬化体中の細孔空隙の影響—

Deterioration of Concrete Due to Sulfuric Acid Attack (3)

—Effect of Micro Pore in Hardened Cement on Sulfuric Acid Corrosion—

蔵 重 勲*・魚 本 健 人**

Isao KURASHIGE and Taketo UOMOTO

1. は じ め に

前報¹⁾では普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートにおいて水セメント比が侵食および中性化に与える影響について検討した。その結果、pH 0.5～1.0の硫酸浸漬では水セメント比が低いほど侵食および中性化の進行が速く、pH 1.5～3.0の範囲では硫酸による侵食作用は比較的軽微であったが中性化は進行しており、その程度は硫酸濃度の高い場合とは対照的に水セメント比が高いほど大きくなることが分かった。また、硫酸によるセメント硬化体の腐食反応に関して化学反応論を基に膨張を伴うものと考え、X線回折分析およびSEM観察によってそれを確認した。これらの実験結果から、硫酸腐食による侵食、中性化といった劣化現象は、硫酸と各種セメント水和物の反応による膨張、およびその膨張を受容する能力と硫酸の浸透性を左右するセメント硬化体の微細構造特性を用いて説明できることを示した。

図1にコンクリートの硫酸腐食に対する影響要因およびそれらと劣化現象の関係をまとめて示す。水セメント比、

使用材料、養生などの様々な要因が劣化現象に与える影響を個々に評価するのではなく、セメント硬化体の微細構造およびセメント水和物の特性に代表させ、硫酸腐食による劣化現象を把握できることが可能となれば、コンクリート構造物の劣化予測および材料設計を行う上で非常に有用なものになると考えられる。つまり、コンクリートの硫酸腐食劣化はセメント硬化体と硫酸の反応に起因することから、この現象を根本的に捉え、セメント硬化体の性質の中でも硫酸との反応の際の膨張量を左右するセメント水和物の量や種類、またその膨張反応による侵食の速度を左右する細孔の量や径から硫酸の腐食劣化現象を説明しようとしたものである。

前報では要因を水セメント比に絞ったため、微細構造およびセメント水和物の影響を個々に把握することはできなかったが、本報告は硬化体中の細孔空隙の量や径の大きさの違いに着目し、それらが硫酸腐食によるセメント硬化体の侵食および中性化に与える影響について実験的に調べたものである。

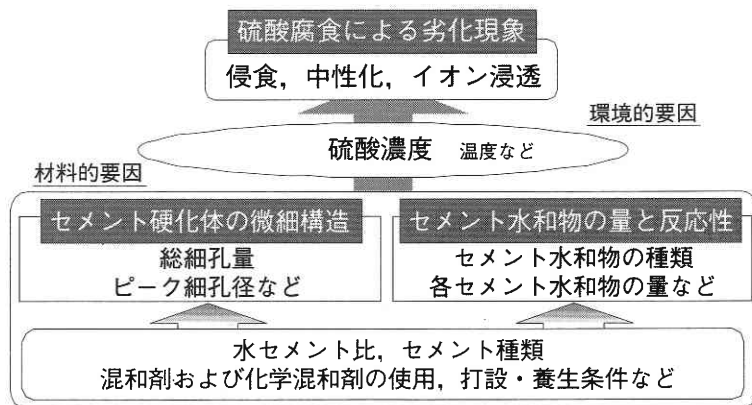


図1 硫酸腐食によるコンクリートの劣化

2. 予備実験

2.1 実験概要

セメント硬化体中の細孔空隙の特性が硫酸腐食による侵食および中性化に与える影響を調べるため、普通ポルトランドセメントを使用して水セメント比を30, 40, 55, 70%と変化させたセメントペースト供試体を作製した。その後、前報¹⁾と同様な方法で供試体をpH 0.5, 1.0, 1.5, 3.0の硫酸溶液に浸漬した。また、中性化深さと侵食深さの測定も同様な方法を採用した。

2.2 実験結果および考察

各供試体の侵食深さおよび中性化深さの経時変化を硫酸溶液のpH別に図2~5に示す。前報¹⁾で示したモルタル供試体における実験結果と同様にpH 0.5~1.0の硫酸浸漬では水セメント比が低いほど侵食および中性化の進行は速く、pH 1.5~3.0の範囲では硫酸による侵食作用は比較的軽微ではあるが、中性化の進行は確認でき、その程度は硫酸濃度の高い場合とは対照的に水セメント比が高いほど大きくなることがわかった。

実験条件として水セメント比を変化させたことから、図1に示すセメント硬化体の性質が各供試体それぞれで異なる

っていることが考えられるが、セメント水和物の種類については統一して普通ポルトランドセメントを使用したため同一であると考えられる。これに対しセメント水和物の量は、熱分析(TG)により水酸化カルシウムを測定した結果、水セメント比30:40:55:70(%)に対して、それぞれ0.22:0.23:0.23:0.21(g/ml)であった。そのほか未水和セメントの影響は小さいとし、これらセメント水和物の性質を同等のものに見なすと、侵食や中性化に及ぼす影響の要因としては図6に示す各供試体の細孔空隙特性の違いが挙げられる。細孔空隙は硫酸とセメント水和物の反応の際に生じる体積膨張を空間として受容し、腐食によるセメント硬化体の崩壊速度を左右すると考えられる。図6を見ると総細孔量がW/C=30%では0.172(ml/ml)であるのに対し、W/C=70%では0.406(ml/ml)と多い。このことと図2~5でW/C=70%の供試体で侵食が観察されなかったことを比べてみると次のようになる。pH 1.5~3.0では他の水セメント比の供試体と同様、硫酸とセメント水和物の反応量が少なく膨張量が硬化体の崩壊まで至っていないのに対し、pH 0.5~1.0では硫酸との反応が激しく起こっているにもかかわらず²⁾、侵食は見られない。つまり、腐食反応による膨張量を細孔空隙量が上回

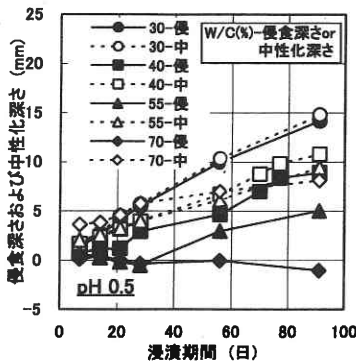


図2 侵食深さ・中性化深さの経時変化 (pH 0.5)

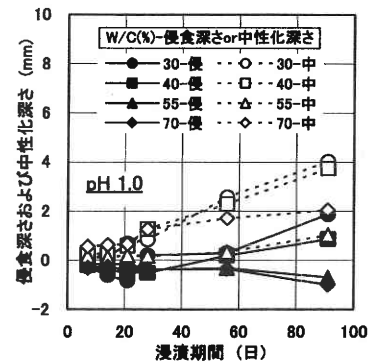


図3 侵食深さ・中性化深さの経時変化 (pH 1.0)

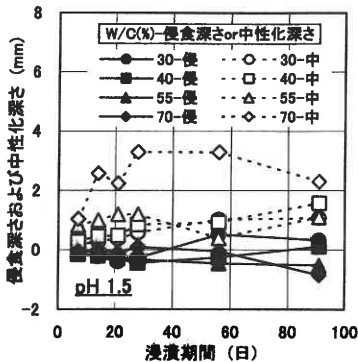


図4 侵食深さ・中性化深さの経時変化 (pH 1.5)

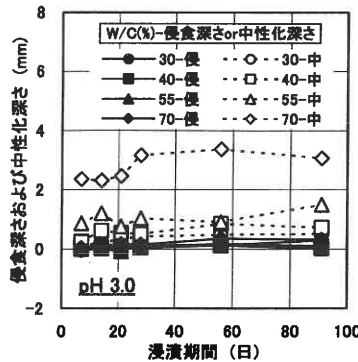


図5 侵食深さ・中性化深さの経時変化 (pH 3.0)

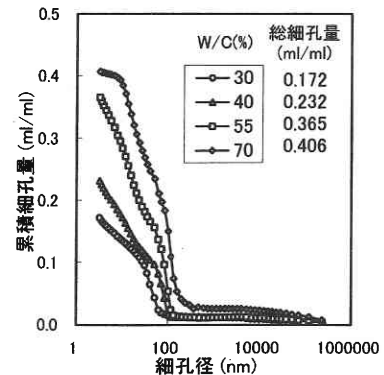


図6 各供試体の細孔経分布

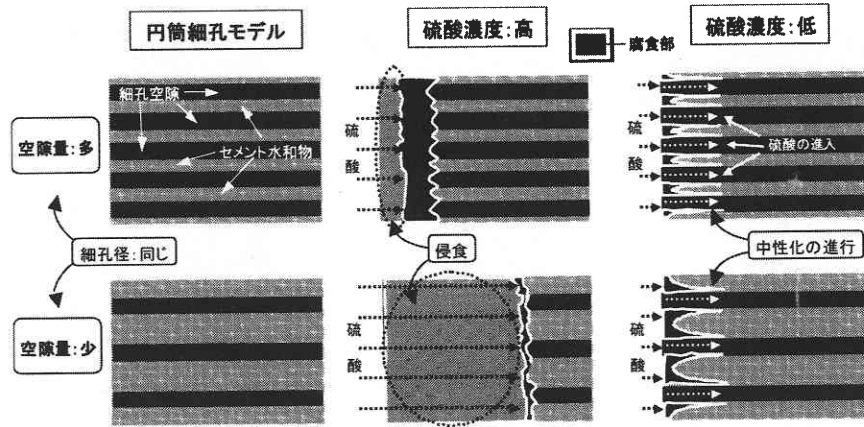


図7 細孔量が硫酸腐食によるセメント硬化体の侵食・中和化の進行に与える影響の概念図

っており崩壊に至らない、もしくは量が上回っていないにしても崩壊に至るだけの膨張圧が作用していないと考えることができる。

以上、予備実験結果を細孔空隙量の影響に着目し考察した。図7は細孔空隙量が硫酸腐食による侵食・中和化の進行に与える影響について、概念的に示したものである。ここで、硫酸濃度が低い場合の中和化の進行について実験結果と一致しない点があるが、これは純粹に細孔空隙量の影響だけを考えれば、硫酸イオン・水素イオンに対して細孔の径が非常に大きいため、硫酸の浸透には細孔空隙量は関係ないと考えられるからである。実験で細孔空隙量が多いほど中和化が進行したのは、細孔空隙径の大きさやその割合の違い、および細孔空隙の連結性が異なっていたことによるものと考えられる。

3. 細孔空隙径の影響

3.1 実験概要

セメント硬化体の細孔空隙径が侵食や中和化の進行に与える影響を調べるため、AE減水剤および高性能AE減水剤を使用したセメントペースト供試体(略号:それぞれAE, SP)を作製し硫酸浸漬試験を実施した。なお、供試体の水セメント比は水和物量を一定にする目的で30%に統一した。また、初期の細孔空隙特性を調べるため、水銀圧入式ポロシメーターを用い、浸漬前の供試体の細孔径分布および総細孔量を測定した。

3.2 実験結果および考察

図8に細孔空隙特性の測定結果を示す。どちらの供試体も総細孔量は同程度であるがSPのピーク細孔径はAEと比較し小さく、小さな細孔空隙が多く存在していることが分かる。

図9, 10はそれぞれpH 0.5, 3.0の硫酸溶液に浸漬した場合の侵食深さと中和化深さの測定結果である。pH 0.5で

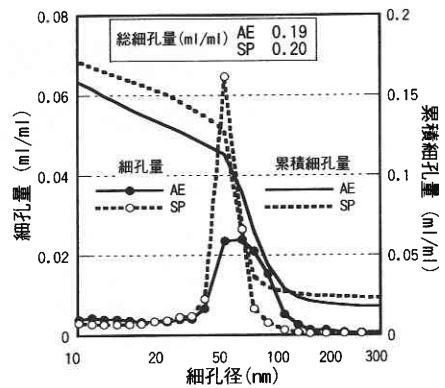


図8 細孔径分布測定結果

は侵食深さ、中和化深さとともにSPの方が大きくなり、これに対してpH 3.0ではAEで中和化深さが大きくなっていることが分かる。

このようにAE, SPの微細構造の違いが図9, 10に示されるような腐食進行の差異との関係を、図11に示す腐食メカニズムの概念図を用いて説明する。既往の研究^{2,3)}では総細孔量が与える影響については記述があったが、SPのように総細孔量がAEと同程度であっても小さい径の細孔が比較的多く存在している場合、高濃度の硫酸環境では腐食による膨張により表層から侵食され、その程度は細孔の大きさにも影響されると考えられる。つまり、細孔径が大きければ細孔壁面から硬化体内部への腐食反応による膨張量を比較的多く受容できると考えられる。一方、低濃度の硫酸環境の場合、細孔壁面から内部への腐食作用は比較的小さく、細孔中をより内部へと硫酸が拡散していくことから、細孔径の大きなAEの中和化深さが相対的に大きくなったものと考えられる。

以上述べてきた細孔空隙特性が硫酸腐食による侵食や中

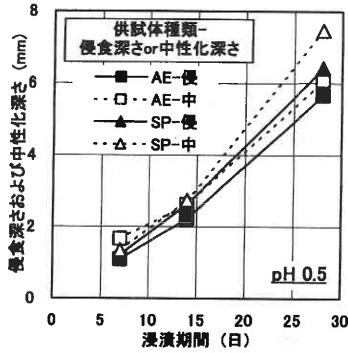


図9 侵食深さ・中性化深さに及ぼす細孔径の影響 (pH 0.5 硫酸浸漬の場合)

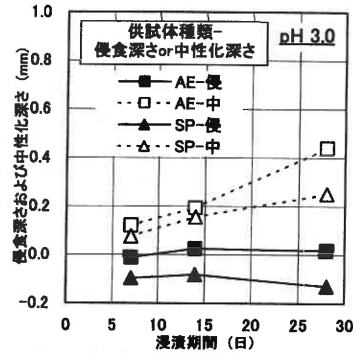


図10 侵食深さ・中性化深さに及ぼす細孔径の影響 (pH 3.0 硫酸浸漬の場合)

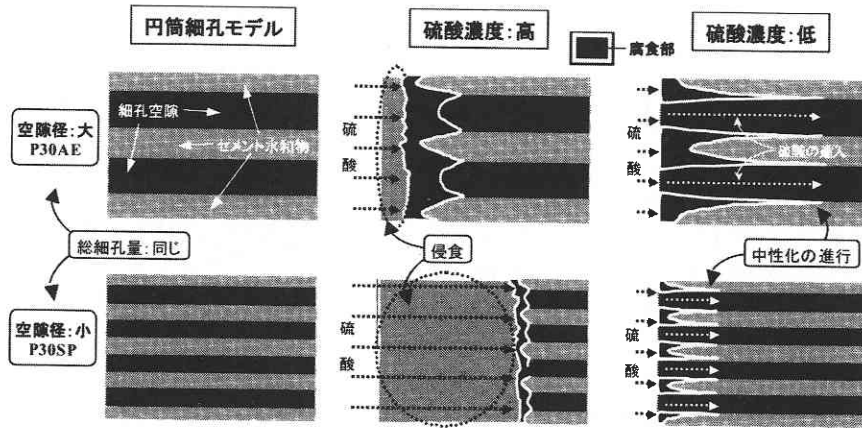


図11 細孔径が硫酸腐食によるセメント硬化体の侵食・中性化の進行に与える影響の概念図

性化の進行に与える影響に関するこれらの概念を用いれば予備実験結果に対してもセメント水和物の影響と併せて同様に説明することができると考えられる。硫酸濃度が高い場合には、総細孔量が少なくピーク径も小さい低水セメント比であるほど侵食や中性化の進行は速く、低い硫酸濃度の時には細孔量が多くピーク径の大きい高水セメント比のものほど中性化深さが大きくなっていることが確認できる。以上のように、硫酸腐食はセメント水和物の種類・量および硫酸濃度から決まる腐食反応速度ならびに膨張量と、その膨張を受容する細孔の特性を用いて解釈することができると思われる。

4. 結 論

以上、セメント硬化体の細孔空隙特性が硫酸腐食による侵食および中性化の進行に与える影響に関して実験的検討を行った。これより得られた知見を以下に列挙する。

(1) セメントペースト供試体においても pH 0.5 ~ 1.0 の硫酸腐食で低 W/C であるほど侵食深さおよび中性化深さは大きくなった。対照的に、pH 1.5 ~ 3.0 の場合で

は侵食深さは微小で、中性化深さは高 W/C であるほど大きくなった。

- (2) セメント硬化体中の細孔空隙量が多いほど、硫酸腐食による侵食を抑制でき、硫酸とセメント水和物の反応による膨張量に応じてある値以上の細孔空隙量が存在すれば侵食は見られない。
- (3) 細孔空隙径の影響は高濃度硫酸環境の場合、ピーク径が小さいものほど劣化が進行するが、低濃度環境ではピーク径が大きいものほど中性化が大きくなる。

(2001年4月10日受理)

参 考 文 献

- 1) 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 (2), 生産研究, Vol. 53, No.3, pp. 198-201, 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: 硫酸によるコンクリートの腐食劣化に関する一実験, 第54回セメント技術大会講演要旨, pp. 242-243, 2000.