

硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性 (4)

—硬化体中のセメント水和物の影響—

Deterioration of Concrete Due to Sulfuric Acid Attack (4)

—Effect of Cement Hydrates on its Deterioration—

蔵重 勲*・魚本 健人*

Isao KURASHIGE and Taketo UOMOTO

1. はじめに

既報^{1,2)}ではコンクリートの水セメント比および硫酸濃度が侵食や中性化といった劣化の進行に与える影響について実験的検討を行い、コンクリートの硫酸劣化メカニズムについて考察した。これらよりセメント硬化体の性質がコンクリートの硫酸劣化に及ぼす影響を図1に示すような考え方で捉えることができることを提案した。

同図はセメント水和物と硫酸の反応による固体体積増加とセメント硬化体の性質（細孔空隙特性およびセメント水和物特性）の関係を示したものであるが、前報³⁾ではこれらの中から細孔空隙特性の影響、特に細孔空隙量および細孔空隙径に着目して行った数種の実験の結果を示し考察を加えた。その結果、細孔空隙は反応に伴う固体体積増加による膨張圧の発生ならびに硬化体の侵食を空間的に抑制し得ることを確認した。また、それとは反対に硬化体内部への硫酸の侵入は、塩化物イオンや炭酸ガスなどの侵入と同様に、細孔空隙が粗いほど助長される可能性も示した。

本報ではもう一つの影響要因として考えられるセメント硬化体中のセメント水和物の種類および量の影響に注目して、実験的に検討した結果を報告する。セメント水和物は硫酸と反応し、二水石膏等を生成し固体体積の増加を引き起こす²⁾。したがって、この固体体積増加の受容能力を左右する細孔空隙特性の他に、固体体積の増加ポテンシャルを決定する硬化体中のセメント水和物の性質を把握して、硫酸劣化との関係を明らかにする必要がある。

また、近年、下水道施設コンクリートの硫酸に起因する早期劣化が顕在化し、耐硫酸コンクリートの研究が盛んに行われ、数種のもの既に開発されている。これらはセメント水和物を改質し、耐硫酸性を向上させたものであるが、その耐硫酸性発現機構や使用限界、劣化予測手法など、完

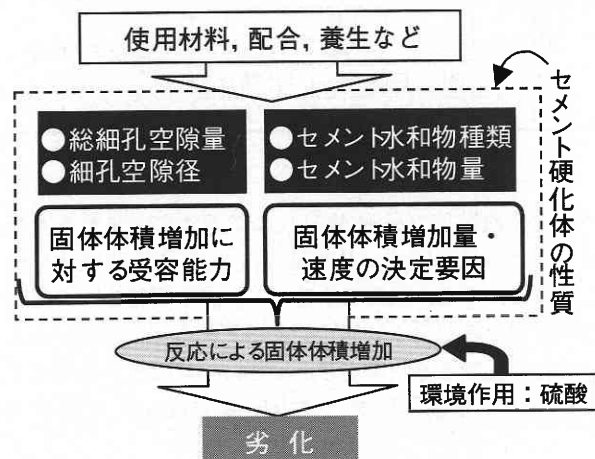


図1 硫酸腐食によるコンクリートの劣化

全には解明されていないところが多々ある。このような背景から、使用するセメントおよび混和材の種類を変化させた種々の供試体を硫酸浸漬試験に供し、硬化体中の水和物の種類・量と硫酸劣化との関係を調べた。

2. 実験概要

2.1 供試体作製と浸漬試験

表1に示す材料を用いて、表2に示す配合に従ってセメントペースト供試体（円柱φ5×10 cm）を作製した。供試体は材齢28日まで水中養生（20℃）した後、上下面を耐酸性エポキシ樹脂でコーティングし硫酸による侵食が側面のみから進行するようにした。浸漬する硫酸溶液の濃度はpH値で0.5, 1.0, 1.5, 3.0とした。また硫酸溶液は静水状態とし、pH値は一定となるよう制御した。硫酸劣化の評価には毎週測定した供試体の質量減少率を用いた。

2.2 セメント硬化体特性の把握

セメント水和物の特性が硫酸劣化に与える影響を調べる

*東京大学生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター

表1 使用した材料とその性質

略号 - 材料種類	性質	物理的性質		化学組成(%)			
		密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
OP	普通ポルトランドセメント	3.16	3080	20.9	5.0	2.9	64.5
LH	低熱ポルトランドセメント	3.22	3280	26.2	2.6	2.7	62.6
SR	耐硫酸塩ポルトランドセメント	3.22	2920	22.1	4.0	4.6	63.0
FA	フライアッシュ (Ⅱ種)	2.27	3630	50.6	27.0	6.1	3.8
BS	高炉スラグ微粉末 (6000:石膏無添加型)	2.91	6200	33.8	13.9	0.8	42.1

表2 セメントペースト供試体の配合

供試体略号	使用材料	水セメント比
OPC	OP	30,40,55,70 (%)
LHC	LH	
SRC	SR	
FAC	OP:FA=7:3 (体積比)	
BSC	OP:BS=3:7 (体積比)	

ため、浸漬試験前（材齢28日）の供試体に含まれる水酸化カルシウム量の測定（熱重量分析TG）を各供試体について行った。また、前報で示したセメント硬化体中の細孔空隙の影響を確認する目的で、水銀圧入式ポロシメータを用いて総細孔空隙量を測定した。それぞれの測定値はセメントペースト単位体積あたりの体積（ml/ml）で表示した。

3. 実験結果と考察

3.1 各供試体のセメント水和物特性

本研究ではセメント水和物の主成分である水酸化カルシウム（以降、CHとする）とカルシウムシリケート水和物（以降、CSHとする）の量に注目し、硫酸劣化に与える影響を検討した。

図2は使用材料および水セメント比の異なる硬化体中のCH量を測定した結果である。通常、水セメント比が小さくなるほどセメント量が増加するため、CH量も増加すると考えられるが、測定結果ではその傾向は見られない。これは水セメント比が小さい場合、セメント量に対して水量が少ないために水和の進行が比較的抑制されたものと考えられる。CHの生成量はOPC、SRC、LHCの順に多く、これは表1に示すセメント化学組成のCaO量の関係に等しく、SiO₂量と反対の関係にある。また、高炉スラグ微粉末を70%体積置換したBSCのCH量は0.018 ml/ml程度と極端に少なく、OPC供試体のCH量の16%程度と普通ポルトランドセメントの含有量（30%）以下の値になっていることから、高炉スラグ微粉末の水和の為にCHが消費

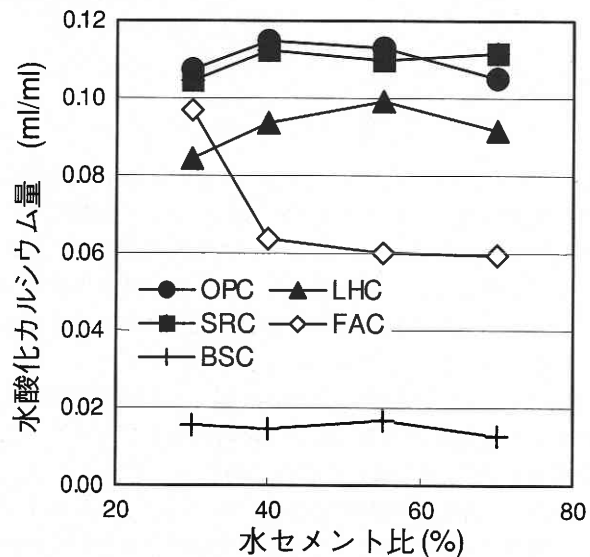


図2 水酸化カルシウム量測定結果

されたことが確認できる⁴⁾。FACで水セメント比が30%の時、CH量が多くなっているが、これは細孔中に存在する自由水が不足し、フライアッシュのポズラン反応が抑制されたためと考えられる。

CSHの定量は重液分離による方法が提案されている⁵⁾が、試験精度や所要分析時間の問題から本研究ではボグ式⁶⁾によるセメント鉱物の構成比算定および水和反応式⁷⁾を用いた水和物量の算出を図った。これらの計算から得られた各供試体のCH量とCSH量の比を用い、図2に示す測定CH量を用いてCSH量に換算した（図3）。この時、フライアッシュや高炉スラグ微粉末を混入したFACおよびBSCにはこの方法は適用できないので、OPCを体積置換した割合分減じた値をOPCの結果から仮定して算出し採用している。図3ではBSC、FACの順にCSH量が多くなっており、CH量と同様な傾向が確認できる。しかしながら、CSH量におけるOPC、LHC、SRCの関係はCH量の時のそれとは異なり、LHC、SRC、OPCの順に多く、これはSiO₂量の関係に等しく、CaO量の関係と逆である。

図4はセメント硬化体中の総細孔量の測定結果である。水セメント比が小さくなるに伴い総細孔量も減少することが分かる。

3.2 浸漬試験結果

浸漬試験結果の中で質量減少が特に大きかった水セメント比30%の結果をpH別に図5, 6に示す。また, pH=0.5におけるW/C=40%の結果を図7に示す。質量減少率は直線的に変化し, 明らかにpH=0.5の硫酸濃度の高い条件で質量減少率が大きく, 侵食作用が強いことが確認できる。BSCは質量が増加しているが, これは硫酸が供試体内部に浸透し, 若干の膨張はあるが侵食までには至らず供試体全体が膨潤したためである。

図4に示すW/C=30%の時の総細孔量がいずれの供試体も同等であると見なすと, 図5, 6における供試体の質

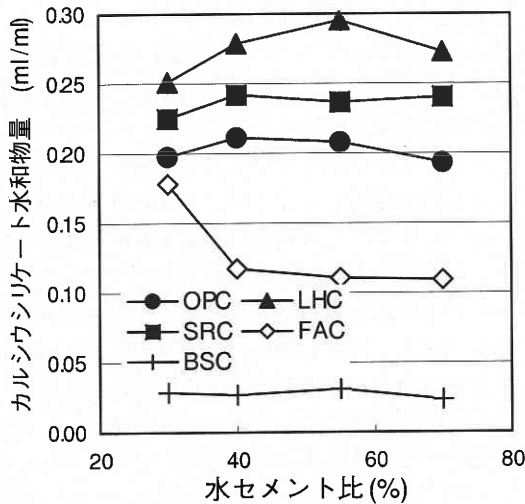


図3 カルシウムシリケート水和物量の算出値

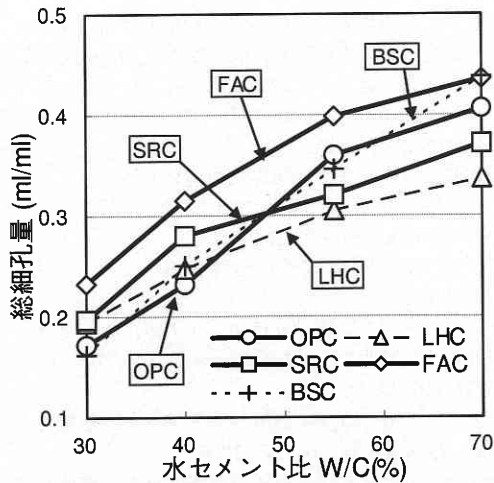


図4 総細孔量測定結果

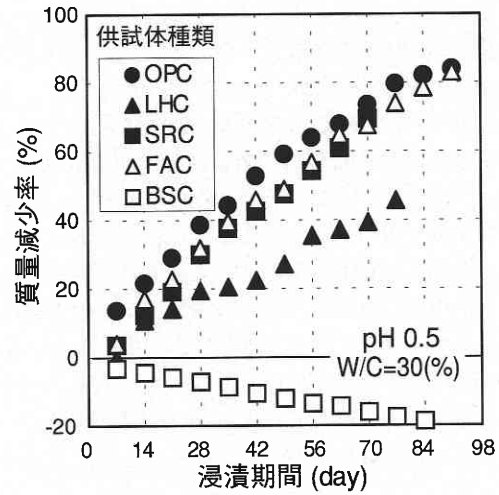


図5 質量減少率の経時変化 (W/C=30%, pH=0.5)

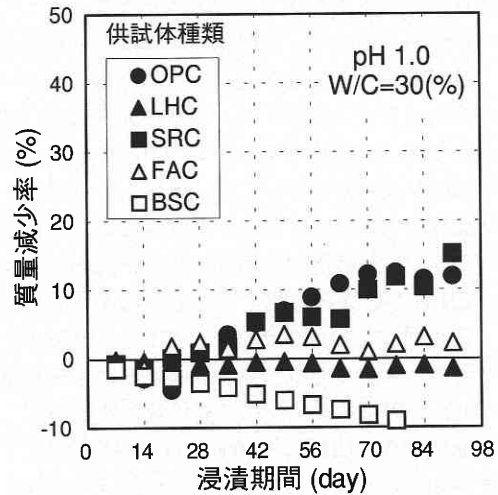


図6 質量減少率の経時変化 (W/C=30%, pH=1.0)

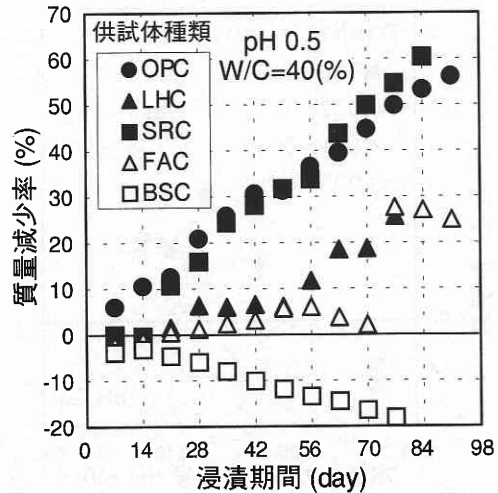


図7 質量減少率の経時変化 (W/C=40%, pH=0.5)

研 究 速 報

量減少率の大小，すなわち侵食の強弱は図2に示すセメント硬化体中のCH量の多少に一致する．この傾向は図3に示すCSHの量の多少とは一致していない．

また，図5，7でFACの質量減少率を比較してみると，大小の差はあるがFAC以外の質量減少傾向はW/C = 30%と40%でほぼ一致しているが，FACはW/C = 40%の供試体で質量減少率が相対的に小さくなっている．この傾向についても図2のCH量の測定結果を用いて説明することができる．FACはW/C = 30%の場合，空隙中の自由水が不足しフライアッシュのポゾラン反応が抑制され，結果的にCHが比較的多く残存した．これに対しW/C = 30%では図中に示すようにポゾラン反応がある程度進行し，CHが消費され，質量減少率が小さくなったと考えることができる．

以上，供試体の質量減少，すなわち侵食劣化に与える影響は主要なセメント水和物である水酸化カルシウムとカルシウムシリケートのうち，水酸化カルシウムの影響が大きく，この量が多いほど侵食劣化も大きくなることが分かった．この理由としては硫酸とアルカリの非常に速い酸塩基反応であること，水酸化カルシウムの溶解度が大きく細孔溶液中への溶解速度が大きいこと，硫酸との反応による固体体積増加量が多いことなどが考えられる．これら水酸化カルシウムの影響機構の解明は今後の検討課題である．

図8はCH量の影響を確認するため，図4で示した総細孔量を一定範囲別に分けて整理し，CH量と質量減少速度の関係性を調べたものである．いずれの範囲の総細孔量においてもCH量が増加するにつれて質量減少速度が大きくなることを確認でき，CH量が0.05～0.07 ml/ml程度で質量減少速度が0に近づいていることが分かる．また，CH

量が少ない範囲では質量減少速度が負の値を取り，侵食現象が起こらないで供試体が膨張している．これは硫酸とセメント水和物の反応により腐食部が剥落するほどの膨張圧は生じず膨張傾向を示したものであり，CH量が約0.02 ml/mlのプロットはBSC供試体の結果である．このように，今回の実験的検討から水酸化カルシウムの影響性を知ることができたが，水酸化カルシウム量が十分小さい場合でも，膨張挙動を示すなど，耐硫酸性コンクリートの開発には水酸化カルシウム以外のセメント水和物の影響も十分配慮されなければならないし，この点も今後明らかにしていきたい．

4. ま と め

以上，セメント硬化体中のセメント水和物特性が硫酸劣化に与える影響に関して実験的検討を行った．その結果，得られた知見を以下に列挙する．

- (1) ポルトランドセメント中のCaO量がSiO₂に比べて多いほど，カルシウムシリケート水和物と比較し水酸化カルシウムを多く生成する．
- (2) フライアッシュや高炉スラグ微粉末をポルトランドセメントに置換使用することで，水酸化カルシウム，カルシウムシリケート水和物の生成量を低減することができ，耐硫酸性を向上させることができる．
- (3) フライアッシュを置換使用しても，水セメント比が低い場合(W/C = 30%程度)では，セメント水和物の生成量を抑制する効果が低下する場合がある．
- (4) 硬化体の硫酸劣化に与える影響は水酸化カルシウムの方が強く，その量が多いほど劣化も大きくなる．

(2001年9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 (1)，生産研究，Vol. 52, No. 10, pp. 50-53, 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 (2) —侵食および中性化の進行—，生産研究，Vol. 53, No. 3, pp. 50-53, 2001.
- 3) 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 (3) —硬化体中の細孔空隙の影響—，生産研究，Vol. 53, No. 5, pp. 69-72, 2001.
- 4) セメント硬化体研究委員会報告書，セメント協会，pp. 31-41, 2001.
- 5) コンクリートの試験・分析マニュアル，コンクリートの長期耐久性に関する研究委員会，日本コンクリート工学協会，pp. 97-110, 2000.
- 6) セメント・セッコウ・石灰ハンドブック，無機マテリアル学会，技報堂出版，pp. 177, 1996.
- 7) セメント・セッコウ・石灰ハンドブック，無機マテリアル学会，技報堂出版，pp. 194, 1996.

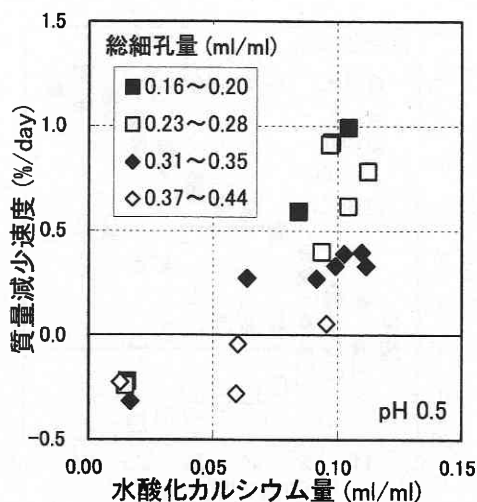


図8 水酸化カルシウム量の影響