

## V-152 コンクリートの塩害／酸性腐食の複合化に関する検討

近畿大学 正会員 川東龍夫 (株)大林組 正会員 玉野 達  
京都大学 正会員 井上 晋 正会員 宮川豊章 正会員 藤井 学

**1.はじめに** 例えば海洋環境におけるコンクリート構造物は、表面の中性化がすでに浸透した塩分の拡散に影響するような劣化原因の複合化により早期劣化する場合がある。早期劣化の原因には、塩害、中性化、酸性腐食などがあるが、このようにこれらが複合して劣化が生じることが多い。しかし、その複合劣化メカニズムに関しては研究例が少なく、そのメカニズムの解明および分析手法の確立はまだ十分とはいえない。本研究においては、劣化原因のうち塩害と酸性腐食による複合劣化について検討を行った。ここで、非常に厳しい酸性環境で促進劣化したコンクリート構造物は、表面劣化が顕著であると考えられるが、これに先んじて内部に塩分が存在している場合、酸性環境が塩分の化学的拡散に影響し、新たな劣化を生じる可能性がある。本研究では、塩化物イオンの拡散に及ぼす酸性環境の影響を捉えることを主たる目的とした。

**2.実験概要** 塩分が存在する環境下のコンクリート構造物に塩分の物理的浸透が行なわれることを想定し、フリーデル氏塩として固定される量(セメント重量の約0.4%)の塩化物イオンをNaClを用いてあらかじめ練り混ぜ水に混入した。さらに、酸性環境として供試体を硫酸(5%, 2%)に浸漬することによって塩害と酸性腐食の複合化を試みた。実験要因は、セメントの種類(普通、高炉B種)、水セメント比(W/C=40、60%)、環境条件(気中、水中、硫酸2%、硫酸5%)、練り混ぜ水(NaClの有無)、浸漬日数(7、28、56日)とした。

物理的試験として、外観観察、強度、中性化深さ(フェノールフタレイン法)、 $SO_4^{2-}$ 浸透深さ(ジメチルスルホナゾーⅢ、塩化バリウム)、重量測定を行い、化学的試験として、粉末X線回折(Cu-K $\alpha$ 、35KV-80mA)、電位差滴定法(1/200規定硝酸銀)による塩化物イオン分析、E P M A (15KV-2.5X10<sup>-7</sup>A、ビーム径200 $\mu$ )による面分析を行なった。なお、供試体寸法および化学的実験に用いた供試体の採取位置を図-1に示す。

**3.実験結果および考察** 外観観察：硫酸5%溶液に7日間程度浸漬したコンクリート供試体は普通セメント・W/C=40%に骨材の露出が顕著であり、28日～56日にいたっては全ての供試体に骨材の表面露出が認められた。硫酸5%ほど激しくはないものの、2%溶液においても浸漬期間の経過とともに表面荒れが進み、56日後にはほとんどの供試体に骨材の露出が認められた。モルタル供試体についても同様であった。

重量変化：硫酸との反応により供試体表面に形成された石膏の付着状態にもよるが、重量減少の程度はモルタル、コンクリート供試体のいずれにおいても外観観察結果の表面荒れの程度にしたがっていた。

中性化・浸透深さ試験：発色の境界は、フェノールおよびジメチルスルホナゾーⅢとも硫酸との反応によって白色化した部分と健全と思われる非白色部分との境界付近に一致していた。

強度試験：モルタル、コンクリート供試体の圧縮強度は、水中養生に比較して硫酸浸漬の供試体が低い。特に5%濃度におけるモルタルの圧縮強度はいずれの供試体も水中養生供試体の5割程度以下である。

以上のように各種の物理的試験の結果からは複合劣化の顕著な影響は認められなかったが、W/Cに関しては40%の方が、浸漬硫酸濃度に関しては5%の方が、また、使用セメントに関しては普通セメントの方が、浸漬日数の経過につれて表面荒れが激しくなり中性化深さ、重量減少、強度低下が大きくなることがわかった。これらのことから、高炉セメントの酸性環境に対する優位性が確認されたが、高濃度の硫酸環境ではW/Cを小さ

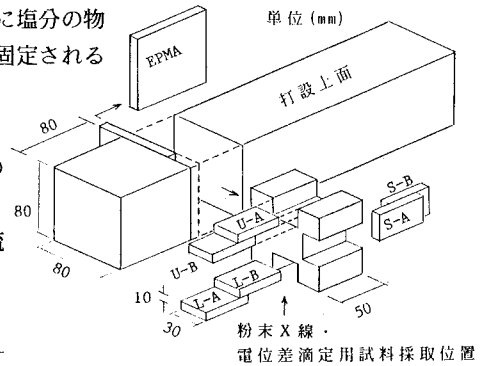


図-1 基本的な供試体寸法と各試料採取位置

くすることによる耐酸性向上は必ずしも認められないようである。

化学的試験において、硫酸に浸漬した供試体の表面は骨材が露出しており、粉末X線回折試験および塩化物イオン分析を行った供試体部分の表面から0~10mmの方は10~20mmに比べて単位コンクリート中の骨材が占める割合が高いと思われ、以下のような検討結果が得られた。

粉末X線回折試験  
: 図-2 A、B、表-1より、気中養生と硫酸環境では、セメントの水和の指標である水酸化カルシウムの分布に違いが見られる。水酸化カルシウムは、硫酸に浸漬した供試体において0~10mmより、10~20mm中に多く、0~10mmの部分については気中養生した供試体と比べて値が低い。石膏の分布は硫酸に浸漬した供試体の0~10mmの部分に認められ、水酸化カルシウムの分布とは対照的である。

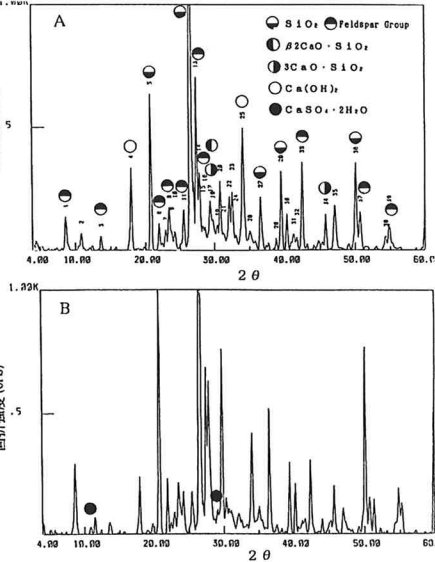


図-2 コンクリート供試体のX線回折図の一例(0-10mm)

(A: 普通セメント、W/C=40%、気中養生)  
(B: 普通セメント、W/C=40%、硫酸2%、56日浸漬)

表-2 試料単位重量あたりのC1濃度(%)

供試体の種類	全塩分	可溶性塩分
普通・40・NaCl L-A	0.0685	0.0663
気中 L-B	0.0627	0.0505
普通・40・NaCl L-A	0.0799	0.0633
硫酸2% 56日 L-B	0.0679	0.0549
普通・40・NaCl U-A	0.1388	0.1044
硫酸2% 56日 U-B	0.0682	0.0605
普通・40・NaCl S-A	0.1111	0.0894
硫酸2% 56日 S-B	0.0782	0.0478
高炉・40・NaCl L-A	0.0728	0.062
硫酸2% 56日 L-B	0.0635	0.062
普通・60・NaCl L-A	0.0398	0.0345
硫酸2% 56日 L-B	0.0288	0.0237

採取位置 U: 打設上面、S: 打設側面、L: 打設下面  
採取深さ A: 0~10mm、B: 10~20mm

電位差滴定による塩化物イオン分析: 全塩分量は、0~10mmの方が10~20mmに比べて大きいようである。固定化されている塩分量の割合はいずれも低く、セメントの種類、W/Cによって影響を受けているようである(表-2)。

EPMAによる面分析: 粉末X線回折試験および電位差滴定による塩化物イオン分析は、各深さ方向の平均値であり任意の濃度を知ることは困難であるので、着目元素であるSとC1の連続的な分布を見るためにEPMAによる面分析を行った。Sの分布(写真-1のA)について、外側周辺の白色部分は石膏と思われるその分布は最も高く、白色部分の内側で急減していることがわかる。一方、C1の分布(写真-1のB)については、Sの分布が高い部分が最も低く、その内側の存在量が最も高いようである。したがって、外部からのCO<sub>2</sub>侵入によるC1のコンクリート内部への移動現象と同様に、ここではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>によるC1の移動が起こっていると推測される。

4.まとめ 現在考えられる酸性環境と比較すると、今回の酸性環境は極めて苛酷である。しかし、コンクリート構造物に対する酸の影響によって、目視で確認できるコンクリート自身の劣化のみならず、コンクリート内部に侵入しているC1がさらに内部へ移動して鋼材腐食も促進されることが予測される。

表-1 粉末X線回折結果 (単位cps)

	2θ (°) d (Å)	C <sub>2</sub> S, βC <sub>2</sub> S 28.4 3.940	SiO <sub>2</sub> 28.5 3.348	Ca(OH) <sub>2</sub> 18 4.824	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O 11.6 7.822
普通・40・NaCl L-A	201	3378	335	-	
気中 L-B	164	4681	289	-	
普通・40・NaCl L-A	-	8338	187	49	
硫酸2% 7日 L-B	121	4024	282	-	
普通・40・NaCl L-A	116	4684	246	80	
硫酸2% 28日 L-B	121	7789	276	-	
普通・40・NaCl L-A	-	4909	240	70	
硫酸2% 56日 L-B	79	4718	317	-	
普通・40・NaCl L-A	-	8410	171	169	
硫酸5% 56日 L-B	79	5700	302	-	
普通・60・NaCl L-A	-	5458	200	174	
硫酸2% 56日 L-B	46	8182	246	-	
高炉・40・NaCl L-A	-	5356	109	308	
硫酸2% 56日 L-B	144	4373	124	-	
普通・40・NaCl U-A	-	6578	333	144	
硫酸2% 56日 U-B	98	4484	342	-	
S-A	-	4858	385	132	
S-B	101	5644	340	-	

C<sub>2</sub>S: 3CaO·SiO<sub>2</sub>, βC<sub>2</sub>S: β2CaO·SiO<sub>2</sub>  
採取位置 U: 打設上面、S: 打設側面、L: 打設下面  
採取深さ A: 0~10mm、B: 10~20mm

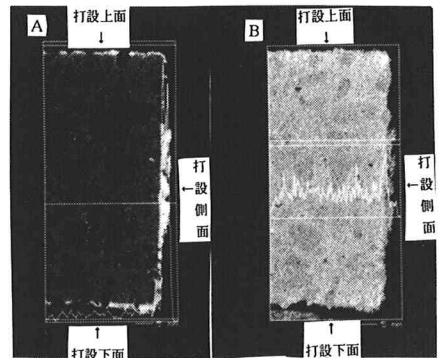


写真-1 EPMAによる面分析結果

(高炉・W/C=40%・NaCl水 硫酸2% 56日)  
(A: Sの分布 B: Clの分布)