

硫酸と硝酸の濃度比がセメント硬化体の化学的侵食に及ぼす影響

東北大学大学院 正会員 ○皆川 浩
 国土交通省 正会員 寺林明日美
 東北大学大学院 学生会員 納口恭太郎
 東北大学大学院 正会員 久田 真

1. はじめに

セメント硬化体の化学的侵食を引き起こす作用溶液の溶質としては硫酸や硝酸が挙げられる。これらの溶質を様々な濃度比で含有する酸性雨や下水がコンクリート構造物に作用するため、実環境下における化学的侵食の劣化性状は複雑になる。

硫酸や硝酸水溶液およびそれらの混合溶液による化学的侵食については、数多くの研究成果¹⁾が報告されているが、それらの多くは劣化を促進するために高濃度の水溶液 (pH=1.0 以下) を用いており、実環境での劣化挙動とは異なる可能性がある²⁾。

そこで本研究では、pH が 1.0 以上の酸性環境下において、硫酸と硝酸の濃度比がセメント硬化体の化学的侵食に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、硫酸および硝酸の濃度比を変化させた作用溶液にセメント硬化体を最大 12 カ月間浸せきさせ、劣化深さの測定および劣化部分の化学分析を実施した。

2. 実験概要

(1) 供試体の作製

本研究ではセメントペーストおよびモルタルを用いて検討を行った。セメントペーストの配合は W/C=0.35, 0.55, 0.65 の 3 水準とし、モルタルの配合は W/C=0.55, S/C=2.5 の 1 水準とした。セメントは普通ポルトランドセメントを、細骨材は宮城県大和町産山砂を用いた。

浸せき試験用の供試体は、JIS R 5201 に準じて打設した 4×4×16 cm の供試体を 28 日間 20°C 水中養生した後、4 つに切断して 4×4×4 cm の立方体に整形し、打設底面以外の 5 面をエポキシ樹脂で封緘して作製した。

(2) 浸せき試験

作製した供試体は、暴露面が鉛直方向と平行になるように作用溶液中に静置し、暴露面を所定の期間中、常時溶液に接するように完全に浸せきさせた。作用溶液の量は、浸せきする供試体の合計の体積の 6~9 倍と

した。そして 2 週間毎に作用溶液の全量を交換した。

本研究で用いた作用溶液は、硫酸水溶液、硝酸水溶液および酸性雨を模擬した硫酸と硝酸の混合水溶液である。硫酸水溶液の質量パーセント濃度は 0.3 % とした。(以下、溶液[S]と称す。) また、硫酸と硝酸の混合水溶液は、硫酸イオンと硝酸イオンを合計した陰イオンモル濃度が溶液[S]の硫酸イオンモル濃度と同等になるように調整した。また、混合比は硫酸イオンと硝酸イオンの質量比で 2:1 または 1:2 とした。(以下、それぞれ、溶液[SN21], [SN12]と称す。) 硝酸水溶液は、硝酸イオンモル濃度が溶液[S]の硫酸イオンモル濃度と同等になるように調整した。これらの作用溶液の pH はおおむね 1.6~1.8 程度である。

(3) 劣化深さの測定

本研究では、劣化深さとして侵食深さと中性化深さを図 1 のように定義した。侵食深さは、供試体の初期と浸せき後の長さの差とし、ダイヤルゲージを用いて測定した。侵食深さは、浸せき後の供試体の長さが剥落や溶解により初期長さよりも小さくなる場合を正とし、膨張によって大きくなる場合を負とした。侵食深さを測定した後、供試体を暴露面に対して垂直に割裂し、直ちにフェノールフタレイン 1% 溶液を噴霧した。そして、呈色しない部分を中性化領域とし、その厚さを中性化厚さとしてノギスで測定した。この中性化厚さと侵食深さの和を中性化深さとした。

(4) 化学分析

中性化深さ測定後、湿式ダイヤモンドカッタにより

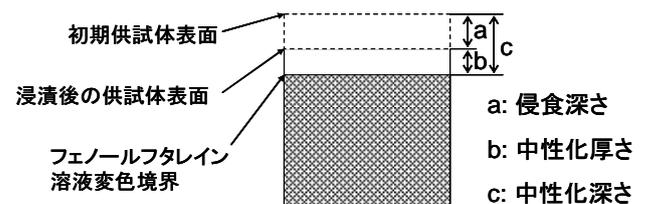


図 1 劣化深さの定義

キーワード 化学的侵食, 硫酸, 硝酸, 中性化深さ, 侵食深さ

連絡先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-06 東北大学大学院土木工学専攻 Tel 022-795-7430

試料を切り出し、これを大気圧条件下でエポキシ系常温硬化樹脂に埋め込んだ。そして、試料の観察対象面を湿式研磨処理し、エネルギー分散型 X 線分析装置にて元素分析を行った。

3. 実験結果および考察

(1) セメントペースト供試体の浸せき試験結果

図 2 および図 3 にセメントペーストの劣化深さの経時変化を示す。溶液[S]では侵食深さと中性化深さが浸漬 6 ヶ月付近を境に大きく変曲して推移し、剥落が生じることで劣化速度が一時的に大きくなることわかる。一方、溶液[SN21]では侵食深さと中性化深さはほぼ直線的に推移し、高 W/C ほど大きくなった。また、同一浸せき期間における中性化深さは、溶液[SN21]が溶液[S]と比較して大きくなった。

(2) セメントペースト供試体の化学分析結果

図 4 および図 5 に溶液[S]および溶液[SN21]に 12 ヶ月間浸せきさせた W/C=0.55 セメントペースト供試体の元素分析結果を示す。図 4 より、溶液[S]では中性化領域全体および中性化領域より深部においても S が存在し、二水石膏が堆積していると考えられる。一方、図 5 より、溶液[SN21]における S は供試体表面付近に集中しており、N が中性化領域の最深部に到達していることが確認できる。また、Ca の分布について比較すると、溶液[S]では中性化領域より深部においても Ca 量が減少しているのに対し、溶液[SN21]では、中性化領域の最深部を境に Ca 量が激変している。

以上より、溶液[S]が作用すると、硫酸は二水石膏と考えられる生成物を中性化領域に堆積させ、これが剥落するまでセメント硬化体中の Ca はゆるやかに中性化領域よりも深部から溶脱する。一方、溶液[SN21]が作用すると、硝酸は硫酸よりも深く浸透し、Ca 水和物を分解させると考えられる。また、溶液[S]よりも二水石膏の堆積量が少ないため、Ca 溶脱が進行しやすく、中性化領域の最深部における Ca 量の変化が明瞭に現れたものと考えられる。

(3) モルタル供試体の浸せき試験結果

図 6 に、各溶液に 5 ヶ月間浸せきさせたモルタルの劣化深さの経時変化を示す。図 6 より、作用溶液に硝酸が多く含有されるほど、中性化深さは大きくなることわかる。これは前述のように、硫酸と硝酸の混合比によって二水石膏の堆積量および硝酸による Ca 水和物の分解量が増えるためと考えられる。

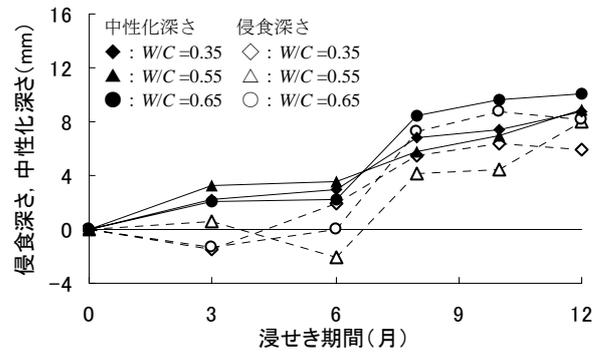


図 2 劣化深さの経時変化 (セメントペースト, 溶液[S])

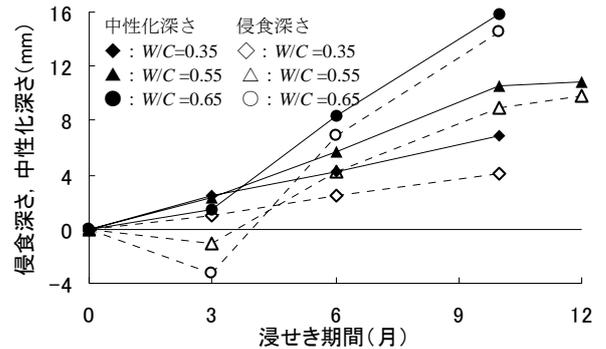


図 3 劣化深さの経時変化 (セメントペースト, 溶液[SN21])

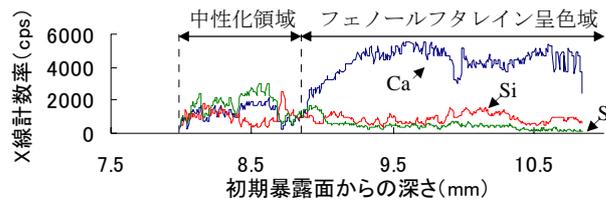


図 4 元素分析結果 (セメントペースト W/C=0.55, 浸せき期間 12 カ月, 溶液[S])

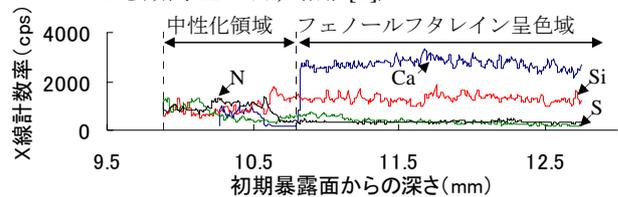


図 5 元素分析結果 (セメントペースト W/C=0.55, 浸せき期間 12 カ月, 溶液[SN21])

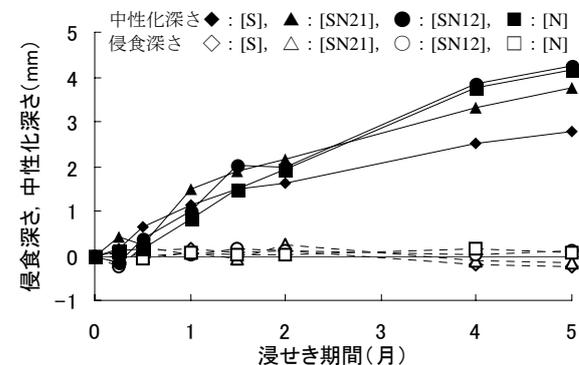


図 6 劣化深さの経時変化 (モルタル, W/C=0.55)

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート技術シリーズ No. 53 コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状, 2003.
- 2) 蔵重勲, 魚本健人：硫酸によるセメント硬化体劣化に関する影響要因, 耐久性シンポジウム論文集, pp. 47-50, 2002.