

硫酸の浸透現象を考慮したセメント硬化体の硫酸劣化に関する劣化予測式の構築

東北大学 学生会員 ○宮本 慎太郎
 東北大学 学生会員 伊藤 真利子
 東北大学 正会員 皆川 浩
 東北大学 正会員 久田 真

1. はじめに

筆者らはセメント硬化体の硫酸劣化に関する予測式を提案している。この予測式では、1.0 %以上の高濃度硫酸が作用した場合においては、良好な精度で劣化を予測できたが、0.5 %程度の低濃度硫酸が作用した場合においては、劣化を過小評価することが問題であった。この理由としては、劣化指標である中性化深さが硫酸とセメント硬化体との化学反応のみで進行すると仮定して予測式を構築したためと考えられる。そこで本研究では、反応の他に硫酸の浸透現象を考慮し、予測式の精度を向上させることを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

本研究では、結合材として普通ポルトランドセメント(密度 3.15 g/cm³, 比表面積 3290 cm²/g)を使用した。また、細骨材として宮城県大和町鶴巣産の山砂(表乾密度 2.62 g/cm³, 吸水率 1.06 %)を使用した。また、材料分離を抑制する目的で、減水剤(主成分：ナフタリンスルホン酸塩)を適宜使用した。なお、供試体の配合および記号を表-1に示す。

2.2 供試体の作製

本研究では、JIS R 5201 に準拠してモルタルを練り混ぜ、φ50×100 mm の寸法の円柱供試体を打設した。脱型は打設後約 24 時間で行い、その後、材齢 28 日まで 20 °C の水中養生を行った。その後、円柱の上面と底面をエポキシ樹脂にてシーリングした。以上の作業が終了した後、供試体の乾燥に起因する吸水作用によって

表-1 供試体の配合

W/C	S/C	単位量(kg/m ³)			
		W	C	S	減水剤
35	2.5	210	601	1501	7.813
55	2.5	299	535	1338	0
65	2.5	330	508	1269	0

硫酸の浸透が促進されることを防ぐために、供試体を 5 日間水中に浸せきさせて吸水処理を施した。

2.3 浸せき条件および測定項目

本研究で浸せき実験に用いた硫酸の濃度は重量パーセント濃度で 0.1 %, 0.3 %, 0.5 %, 0.7 %, 1.0 %, 3.0 % である。容器に設置する全供試体の体積と硫酸の容積の比はおおむね 7 とした。供試体は供試体底面を下にして、供試体の全体が硫酸に浸せきされるように設置した。硫酸は 1 週間に 1 度全量交換し、20°C の恒温条件下にて浸せき実験を行った。また、本研究では、初期表面からフェノールフタレイン溶液で判定される中性化フロントまでの距離である中性化深さを測定した。

3. 劣化予測モデルの構築

まず、式(1)、(2)に筆者らが提案した予測モデル¹⁾を示す。

$$\frac{dy}{dt} = k_1 [A \cdot C_0]^\alpha [W/C]^\beta - k_2 [A \cdot C_0]^\gamma [S/C]^\delta \quad (1)$$

$$A = k_3 [W/C]^{-1} + [S/C] \quad (2)$$

ここで、 k_1 : W/C に関する反応速度係数=4.3×10⁻¹, k_2 : S/C に関する反応速度係数=3.0×10⁻², $\alpha=1$, $\beta=1/4$, $\gamma=1.0$, $\delta=1.0$, A : 浸透抑制係数, k_3 : W/C に関する浸透抑制係数=2.5×10⁻¹, k_4 : S/C に関する浸透抑制係数=1.3×10⁻¹

この予測式の問題点は、反応のみに着目した劣化予測式であるため、先に示したとおり、0.5 %程度の硫酸濃度において、予測値が実測値を大きく下回ってしまうことである。この原因については、硫酸溶液の反応表面への浸透が影響していると考えられる。高濃度硫酸がセメント硬化体に作用した場合、膨張性の反応生成物である二水石膏が大量に生成され、反応表面に存在する空隙を充填し、結果的に硫酸溶液の浸透を抑制する。これに対し、低濃度硫酸がセメント硬化体に作用した場合、二水石膏は少量しか生成されず、反応表面に存在する空隙を充填するまでに至らず、その

キーワード 化学的侵食, 硫酸溶液, 中性化深さ, 劣化予測

連絡先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻青葉 6-6-06 東北大学大学院工学研究科土木工学専攻 TEL 022-795-7430

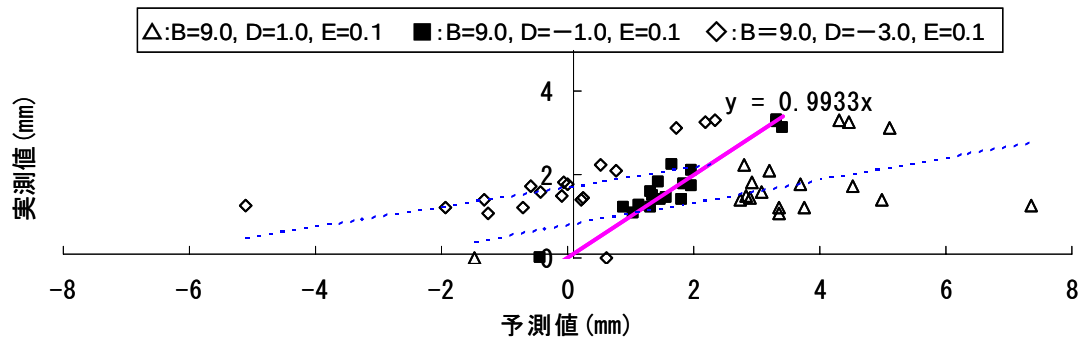


図 - 1 浸透影響度の係数の決定

結果，空隙から硫酸溶液が浸透し，劣化の進行が劣化予測式の予測値を大きく上回ったと考えられる．そこで本研究では，硫酸の浸透速度は反応生成物である二水石膏の生成速度と配合に依存すると仮定し，浸透影響度（X）を定義した．ここで浸透影響度（X）は，反応のみを考慮して作成した劣化予測モデルである式(1)の逆数にセメント硬化体の配合値をかけた値で得られるとした．

$$X = \frac{E}{k_1[A \cdot C_0]^p[W/C]^q - k_2[A \cdot C_0]^r[S/C]^s} \times \{B \times [W/C] + D \times [S/C]\} \quad (3)$$

本研究では，式(3)を式(1)に加えた式(4)を用いて，低濃度硫酸溶液の領域における劣化予測式の改善を行った．

$$\frac{dy}{dt} = k_1[A \cdot C_0]^p[W/C]^q - k_2[A \cdot C_0]^r[S/C]^s + X \cdot [A \cdot C_0] \quad (4)$$

式(4)のXの係数（BおよびD）については，本研究で行った実験データを用いて $B=9.0$ ， $D=-1.0$ ， $E=0.1$ と決定した．決定の過程および結果を図 - 1 に示す．

次に，式(4)の妥当性を検証する目的で，式(4)より得られた予測値と，筆者らの以前の研究により得られた実測値¹⁾を用いて比較および検証を行った．なお，検証に用いた供試体の配合，濃度，および浸せき期間を表 - 2 に，検証結果は図 - 2 に示す．

図 - 2 より，本研究で提案した劣化予測式は以前に提案した劣化予測式と比較して，低濃度硫酸領域において良好な精度で劣化を表現できていることが確認できる．また，高濃度領域についても，以上の考察から，セメント硬化体の硫酸劣化を検討する場合，硫酸溶液のセメント硬化体への浸透を考慮することで，劣化予測モデルの精度を向上できると考えられる．

4. まとめ

- (1) セメント硬化体の硫酸劣化を予測するためには，硫酸とセメント硬化体の反応と硫酸の浸透を考慮する必要がある．

表-2 検証に用いた供試体の配合

W/C (%)	S/C	増粘剤 (kg/m ³)	Air (%)	単位量(kg/m ³)		
				W	C	S
65	1.3	10.0	1.5	435	669	869
55	0.0	11.0	1.5	625	1136	0
55	1.0	6.0	1.5	431	784	784
55	2.0	1.0	1.5	329	599	1197
55	3.0	0.0	1.5	266	484	1452
35	1.5	0.0	1.5	276	787	1181

硫酸濃度：0.5%，1.0%，3.0%，浸せき期間：4週，8週および13週

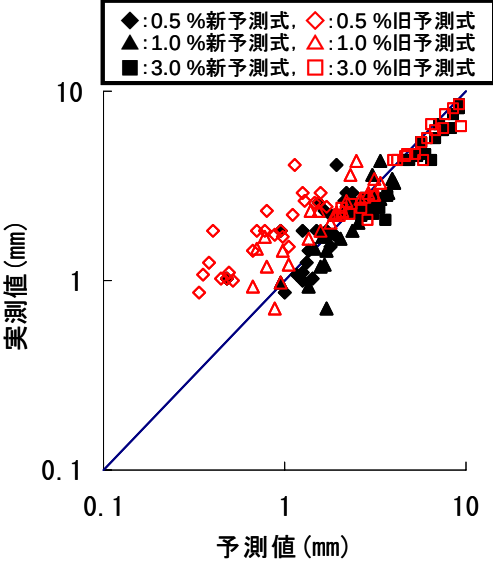


図 - 2 予測値と実測値の比較

- (2) 本研究において，硫酸溶液のセメント硬化体への浸透を考慮することで，劣化予測式の精度を向上させることができた．

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) 宮本慎太郎ほか：硫酸によるセメント硬化体の劣化予測モデルに関する基礎的研究，土木学会年次学術講演会講演概要集，Vol.63，pp.367-368，2008