

コンクリート構造物の塩害／酸性腐食による
複合劣化メカニズムに関する検討

京都大学工学部 学生員○玉野 達 正会員 藤井 学 正会員 宮川豊章
京都大学工学部 正会員 井上 晋 近畿大学環境科学研究所 正会員 川東龍夫

1.はじめに コンクリート構造物の早期劣化の原因には、塩害、中性化、酸性腐食などがあり、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。そこで、本研究においては、上述の劣化要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、新たな劣化をまねく可能性がある。本研究では、塩化物イオンの物理的浸透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。実験要因は表-1に示すように、セメントの種類、水セメント比、環境条件、練り混ぜ水、浸漬日数とした。

表-1 実験要因

セメントの種類	W/C (%)	環境条件	練り混ぜ水	浸漬日数 (日)
普通	60	硫酸5%	水道水	7
高炉50%	40	硫酸2%	NaCl水	28
		水中		56
		気中		

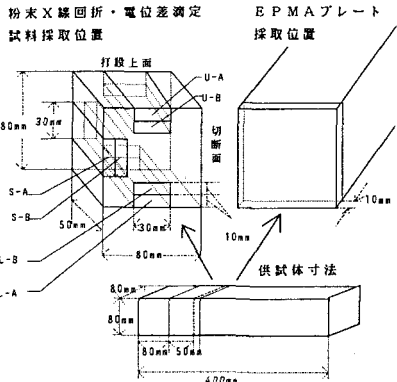
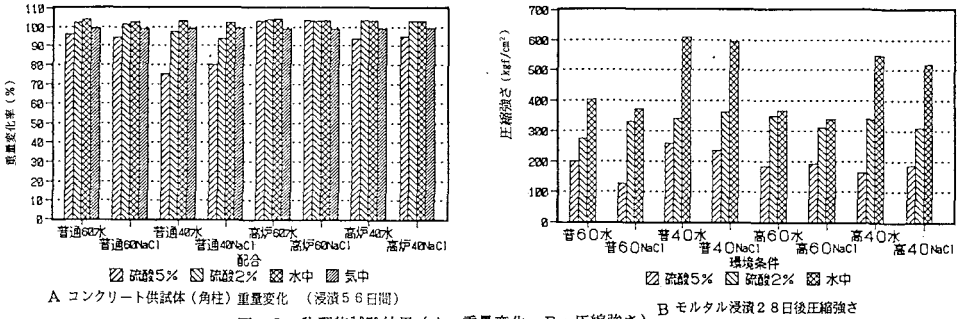


図-1 供試体寸法と各試料採取位置

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、電位差滴定法による塩化物イオン分析、EPMA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 物理的試験結果：図-2 A、Bに56日後のコンクリート供試体の重量測定結果および28日後のモルタル供試体の圧縮強度試験結果の一例を示す。本実験範囲において、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。しかし、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、高炉セメントの化学



薬品抵抗性の大きさが確認されたが、高濃度の硫酸環境ではW/Cを小さ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。

化学的試験結果：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において、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要素が占める割合が高いと思われ、以下のような検討結果を得た。

粉末X線回折試験の結果(図-3 A、B、表-2)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。また、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。また、電位差滴定による塩化物イオン分析(表-3)によると、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。

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Cl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、Cl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CO₂侵入によるClのコンクリート内部への移動現象と同様に、ここではSO₄²⁻によるCl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Cl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。

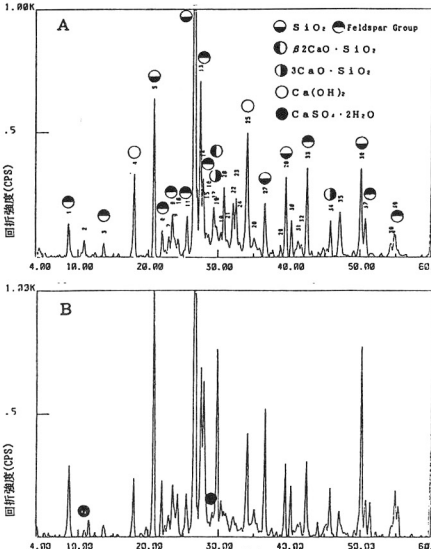


図-3 コンクリート供試体のX線回折図の一例(0-10mm)
(A: 普通セメント、W/C=40%、気中養生
B: 普通セメント、W/C=40%、硫酸2%、56日浸漬)

表-2 粉末X線回折結果 (単位cps)

2θ (°) d (Å)	C ₃ S, βC ₂ S 29.4 3.040	SiO ₂ 26.6 3.348	Ca(OH) ₂ 18 4.924	CaSO ₄ ·2H ₂ O 11.6 7.622
普通・40・NaCl L-A	201	3378	335	—
気中 L-B	154	4581	289	—
普通・40・NaCl L-A	—	8338	187	49
硫酸2% 7日 L-B	121	4024	262	—
普通・40・NaCl L-A	118	4684	248	80
硫酸2% 28日 L-B	121	7799	278	—
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	—	6410	171	109
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	6162	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	—	5576	333	144
硫酸2% 56日 U-B	98	4464	342	—
S-A	—	4956	385	132
S-B	101	5644	340	—

C₃S: 3CaO·SiO₂, βC₂S: β2CaO·SiO₂
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

表-3 試料単位重量あたりの塩分濃度 (%)

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	0.0652	0.0605
普通・40・NaCl S-A	0.111	0.0894
硫酸2% 56日 S-B	0.0782	0.0476
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	0.0388	0.0345
硫酸2% 56日 L-B	0.0286	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

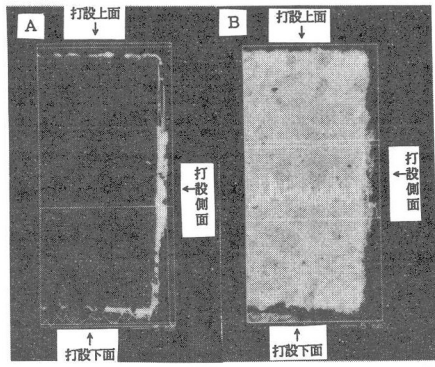


写真-1 EPMAによる面分析(高炉・W/C=40%・NaCl水 硫酸2% 56日)
(A: Sの分布 B: Clの分布)