

京都大学工学部 学生員○遠藤和宏

正会員 井上 晋

正会員 宮川豊章

京都大学工学部 正会員 藤井 学

近畿大学環境科学研究所 正会員 川東龍夫

1. はじめに コンクリートへの化学物質の浸透は、複合的な作用を引き起こし早期劣化の原因になる場合もあるが、その複合メカニズムに関しては未解明な部分が多い。そこで、劣化原因である塩害、中性化、酸性腐食に着目し、塩化物イオン、二酸化炭素、硫酸を組合せてこれらの複合メカニズムを実験的に検討した。

2. 実験概要 1) 実験要因: 表-1に示された○印の配合・環境条件について大きさ80X80X400mmの供試体を用い各々の実験を行った。配合は、高炉セメントを使用し、水-セメント比とC1/セメントを変化させることによって4種類とした。環境条件は、酸性環境として硫酸濃度0.5、0.15%の硫酸水溶液槽を、中性化には相対湿度60%、CO₂濃度10%の中性化槽を用い、所定暴露期間を28日としてこれら2環境を組み合わせた。表中の環境条件の記号において、たとえばS(0.5)14→C14は硫酸濃度0.5%の硫酸槽に14日間浸漬した後、中性化槽に14日間暴露したことを表している。

表-1 環境条件と配合

環境条件	配合	A	B	C	D
① S(0.5)14→C14	○	○	○	○	○
② S(0.5)21→C7	○	○	○	○	○
③ S(0.5)28	○	○	○	○	○
④ S(0.15)28	○	○	○	○	○
⑤ C14→S(0.5)14	○	○	○	○	○
⑥ C21→S(0.5)7	○	○	○	○	○
⑦ C28	○	○	○	○	○

2) 実験方法: 実験は、主として①重量測定、②中性化試験(フェノールフタイン法)、③塩化物イオン分析(硝酸銀を用いた電位差滴定法)、④粉末X線回折試験(Cu-Kα, 40kV-80mA)、⑤EPMA(15KV-2x10⁻⁷A, ビーム径200μm)の各項目とした。試料の切断方法は既報¹⁾にしたがって、コンクリート打設下面の表面から深さ0-10、10-20、20-30mmのプレート(20X80mm)を供試体から切断し170μ以下に粉碎した後、③④の測定試料とした。

3. 結果と考察 1) 硫酸水溶液のpHの変化: 硫酸環境条件を所定の範囲で一定とすることを目的に、浸漬開始から14、21、28日目に硫酸を加え、pHを経日毎に測定した(図-1)。変化の範囲が異なるものの硫酸濃度0.5%のpHの上昇は、0.15%と比べて緩やかである。これは濃度0.5%の環境ではコンクリートと硫酸との初期反応が激しく、①早期にコンクリート表面に石膏皮膜を形成し内部への硫酸の侵入と内部からの水和生成物の溶出が起これにくいため、あるいは②コンクリート表面付近のCa(OH)₂が硫酸によって消費され、それ以上の反応に必要なCa(OH)₂の溶出に時間がかかるなどの理由が挙げられよう。このような反応と反応の一時停止の後、水和生成物の溶出が生じて再びpHの上昇が開始すると推測される。

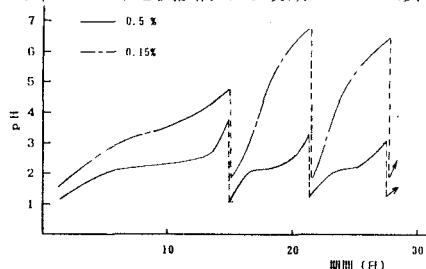


図-1 硫酸溶液のpHの変化

一方0.15%は硫酸濃度が低く、反応が0.5%に比較して緩慢で石膏形成の割合も低いいためコンクリート内部の水和物も溶出しやすくなる。そのため硫酸を加えるとすぐに反応が起こりpHが上昇するものと考えられる。

2) 外観観察: 中性化槽にのみ暴露したコンクリートには表面の変化がなかったが、硫酸槽に浸漬した供試体の1日乾燥後(風乾)の表面は石膏で覆われ、その程度は0.5%の方が大きいようである。外観の変化は、pH変化と同じように硫酸濃度の違いによる反応程度とそれに伴う石膏などの生成物形成の程度の違いなどが影響したものと考えられる。

3) 重量測定: 各環境に暴露した供試体の暴露前後の重量の変化を表-2に示す。一般的にはコンクリートが中性化するとCaCO₃によって内部が密実となり重量が中性化以前より大きくなることが考えられる。一方、硫酸においてはコンクリート内部の水和生成物が分解溶出する可能性があるものの、石膏の生成およびそれによともなう保水の影響によって重量が増加するものと思われる。硫酸濃度の違いにおいては、0.5%より0.15%

に浸漬した供試体の方が水和生成物の溶出が多いと考えられる。暴露環境順序の違いによる重量変化の違いは、①中性化→硫酸において最初の環境である中性化により生成した炭酸カルシウムと後の環境である硫酸とが反応して石膏が形成され易くなるため、最初に硫酸によって生成した石膏がコンクリートの細孔を塞ぎ後環境である二酸化炭素の侵入を妨げる②硫酸槽→中性化よりも比較的重量増加は大きいことがわかる。また②は液相→気相の過程をたどるため水分の逸散も考えられる。

4) 中性化深さ試験：表-3における中性化深さの大きさは、環境順序によっては逆転する値があるものの、概ね配合C ($W/C=60\%-Cl/\text{セメント}=0.6\%$)>配合A ($W/C=60\%-Cl/\text{セメント}=0.4\%$)>配合B ($W/C=40\%-Cl/\text{セメント}=0.4\%$)の順に小さくなっている。こうした結果は水-セメント比の違いによりコンクリートの細孔構造が異なったことと、混練時のNaCl濃度の相違がコンクリート中のアルカリ濃度を変化させたことなどの要因に影響を受けたものと考えられる。中性化期間が長いほど中性化深さは大きい。同一中性化期間であっても硫酸→中性化による中性化深さは中性化→硫酸より小さく、硫酸による石膏皮膜の影響がうかがえる。したがって中性化深さは、配合、中性化期間、硫酸濃度および環境順序などに影響を受けるようである。

5) 電位差滴定試験：表-4の $W/C=60\%-Cl/\text{セメント}=0.4\%$ において、深さ0-10および10-20mmの範囲に全塩分量と可溶性塩分量の逆転が多く見られ、可溶性塩分量が全塩分量にほぼ等しいようである。中性化深さもこの範囲にあることから固定された塩分が外部環境（この場合中性化）の影響を受け遊離したものと考えられる。一方、 $W/C=40\%$ においては全塩分量と可溶性塩分量の逆転がほとんど認められず両者に差もあることから、環境の作用を受けても固定塩分の一部が遊離せずそのまま存在していると考えられる。また、 $W/C=60\%-Cl/\text{セメント}=0.4\%$ の中性化→硫酸においては、20-30mmに含まれる塩分量が0-10および10-20mmの値より大きいことから中性化によって固定されたClが遊離し内部へ移動したものと考えられる。 $W/C=40\%$ のClの遊離と内部への移動の割合は $W/C=60\%$ に比較して低く、中性化深さ結果と同様に中性化による影響が $W/C=60\%$ より少なかったものと考えられる。

6) 粉末X線回折試験：中性化を行った試料は炭酸カルシウムの存在が明瞭であり、その存在深さは $W/C=60\%$ の試料の方が $W/C=40\%$ の試料より大きいことがわかる。全体的に炭酸カルシウムは深さが大きくなるにしたがって存在量は減少し、水酸化カルシウムは増加する。水酸化カルシウムは炭酸カルシウムが存在する試料にほとんど存在しないが、一部の試料に両者が混在することが認められる。この混在状態は中性化と非中性化の遷移領域に存在すると考えられるが、中性化→硫酸にはほとんど認められず硫酸→中性化に認められた。

7) EPMA：写真-1は、EPMA測定結果の一例を示したものである。同一配合で環境作用順序の相違によるC、S、Cl元素の分布を比較すると、Cは中性化→硫酸の方が硫酸→中性化より内部へと分布しており、Sはその逆であった。また、Clも全体に均一でなく、試料の多くにおいて内部に分布していることが認められた。

表-2 重量変化 (kg)

環境条件	配合	A	B	C
S(0.5)14~C14		0.044	0.014	0.103
S(0.5)21~C7		0.079	0.057	0.113
S(0.5)28		0.125	0.120	0.154
S(0.15)28		0.082	0.112	0.082
C14~S(0.5)14		0.052	0.099	0.129
C21~S(0.5)7		0.040	0.091	0.131
C28		0.026	0.052	0.018

表-3 中性化深さ (mm)

環境条件	配合	A	B	C	D
S(0.5)14~C14		15.0	4.8	12.2	8.2
S(0.5)21~C7		11.2	1.1	6.6	1.6
S(0.5)28		1.5	0.0	2.4	0.9
S(0.15)28		2.9	1.6	2.5	1.4
C14~S(0.5)14		18.9	2.0	22.2	—
C21~S(0.5)7		19.9	1.0	21.7	—
C28		20.5	4.6	22.7	—

表-4 コンクリート試料中の塩化物イオン量

配合	環境条件	全塩分 (%)				可溶性塩分 (%)			
		0-10mm	10-20mm	20-30mm	平均	0-10mm	10-20mm	20-30mm	平均
A	S(0.5)14~C14	0.27354	0.25409	0.34319	0.28888	0.46412	0.40289	0.37457	0.41386
	S(0.5)21~C7	0.29510	0.24171	0.29900	0.27860	0.45049	0.42355	0.28087	0.38497
	S(0.5)28	0.28796	0.12199	0.21017	0.20671	0.29972	0.31624	0.32186	0.31261
	S(0.15)28	0.22059	0.18633	0.29762	0.23818	0.26363	0.25211	0.28579	0.26718
	C14~S(0.5)14	0.18955	0.23121	0.35688	0.25921	0.39619	0.29446	0.49524	0.39549
	C21~S(0.5)7	0.19923	0.19408	0.35894	0.25075	0.24747	0.31194	0.51862	0.35934
B	S(0.5)14~C14	0.31109	0.36154	0.34350	0.33871	0.58557	0.21151	0.26171	0.35259
	S(0.5)21~C7	0.33017	0.34684	0.33827	0.33821	0.38821	0.20179	0.10838	0.23279
	S(0.5)28	0.32024	0.29043	0.25627	0.28898	0.21580	0.21580	0.20849	0.21339
	S(0.15)28	0.23514	0.23257	0.30429	0.25733	0.16384	0.16384	0.22455	0.18408
	C14~S(0.5)14	0.27736	0.31999	0.33283	0.31005	0.25612	0.19855	0.21021	0.22161
	C21~S(0.5)7	0.22187	0.24027	0.32288	0.26151	0.21026	0.21021	0.22453	0.21351
C	S(0.5)14~C14	0.52671	0.45475	0.41294	0.51313	0.36863	0.30586	0.30586	0.39345
	S(0.5)21~C7	0.51479	0.47774	0.32458	0.50604	0.35358	0.35358	0.35358	0.37384
	S(0.5)28	0.54843	0.22017	0.45347	0.40734	0.33013	0.34654	0.34654	0.34154
	S(0.15)28	0.62124	0.47953	0.54332	0.54803	0.36719	0.36712	0.37151	0.37151
	C14~S(0.5)14	0.20153	0.51256	0.68596	0.46682	0.18179	0.51905	0.51209	0.40445
	C21~S(0.5)7	0.40553	0.42218	0.30863	0.37874	0.32969	0.45560	0.70129	0.49581

表-5 粉末X線回折試験結果 (単位: cps)

配合	環境条件	深さ	SiO ₂ 26.6°	Ca(OH) ₂ 29.4°	Ca(OH) ₂ 18.0°	CaSiO ₃ 2θ: 11.6°
A	C14	1	3922	208	—	152
	1	2	5958	169	—	—
	S14	3	7824	47	122	—
	S14	1	4176	86	—	78
	1	2	5112	65	179	—
	C14	3	5053	—	81	—
C	C14	1	5929	138	—	158
	1	2	3563	71	—	—
	S14	3	4193	—	174	—
	C28	1	5644	143	—	—
	2	4865	131	—	—	—
	3	5283	105	—	—	—
B	S14	1	2500	55	32	—
	1	2	3422	83	169	—
	C14	3	3608	—	141	—
	C14	1	4176	114	—	—
	1	2	3242	—	119	—
	S14	3	3570	—	156	—
C28	1	5293	242	—	—	—
	2	3623	121	104	—	—
	3	4184	78	164	—	—

表中のSiO₂、水溶性の濃度はすべて0.5% 数字1、2、3は、それぞれ深さ0-10mm、10-20mm、20-30mmを表す

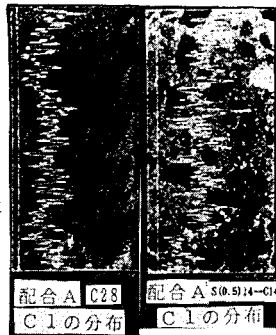


写真-1 EPMA結果