

論文 硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの暴露7年目の微小構造

前田 悦孝^{*1}・松藤 泰典^{*2}・原田 志津男^{*3}・米澤 敏男^{*4}

要旨:本研究では硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの微小構造に関して検討を行っている。硫酸酸性地盤に7年間暴露した圧縮強度 60N/mm^2 以上を有する高品質コンクリートは中性化深さなどの物性面においては大きな変化を示さなかった。しかし、微小構造に関する分析結果、試験体表層部では酸の影響を受け、①硫酸イオンが侵入し、イオウ元素の凝集が認められる部分、②セメント硬化体の微小硬度が低下している部分、③セメント硬化体の一部が剥離し、中性化している部分の3箇所のゾーンが形成されていることが明らかになった。

キーワード: 硫酸酸性地盤, 高品質コンクリート, 微小構造, 硫酸イオン, 微小硬度

1. はじめに

本研究は硫酸酸性地盤に7年間暴露した高品質コンクリートの微小構造に関し検討を行ったものである。筆者等は高性能 AE 減水剤および高炉スラグ微粉末、シリカフュームなどを用いた低水結合材比高品質コンクリートの硫酸酸性地盤での耐久性能を検討する目的で、鹿児島県霧島温泉郷において高品質コンクリートの暴露試験を実施した。5年間の暴露試験結果では^{1), 2)}、動弾性係数および中性化深さなどのマクロな測定結果では、いずれの試験体も性能低下を示していなかった。しかし、試験体表層部の微小構造においては、地盤から侵入する酸の影響を受けて試験体内部にはエトリンガイトが生成されており、さらに、セメント硬化体の微小硬度も低下していることが明らかになった。

本報は、さらに7年目の暴露試験結果をくわえ、高品質コンクリートの硫酸酸性地盤における劣化性状を微小構造の面から検討し考察するものである。

2. 実験概要

2-1 試験体の使用材料および調合

セメントは普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm^3 ）、細骨材は大井川産川砂（表乾密度 2.61g/cm^3 、吸水率 1.64%、f.m.2.88）、粗骨材は青梅産碎石（表乾密度 2.63g/cm^3 、吸水率 0.80%、最大粒径 20mm）を使用した。混和材は高炉スラグ微粉末（記号 BFS、密度 2.90g/cm^3 、比表面積 $8400\text{cm}^2/\text{g}$ ）、シリカフューム（記号 SF、密度 2.20g/cm^3 、比表面積 $26\text{m}^2/\text{g}$ 、 SiO_2 含有量 97.7%）およびフライアッシュを原料とする活性超微粉末フライアッシュフューム（記号 FF、密度 2.55g/cm^3 、比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、 SiO_2 含有量 66.6%）を用いた。なお一部の調合で耐久性向上混和材（記号 HBG、成分グリコールエーテル誘導体・アミノアルコール誘導体）を使用した。HBG は中性化抑制および乾燥収縮低減効果などの機能改善効果を有する化学混和材である。

試験体の調合を表-1に示す。試験体は1991年5月に作製した。同表中に暴露開始（1992年7月22日）直前の圧縮強度を併記している。い

*1 新日鐵高炉セメント(株)技術開発センター 製品開発グループリーダー (正会員)

*2 九州大学大学院教授 人間環境学研究科 工博 (正会員)

*3 都城高専助教授 建築学科 (正会員)

*4 (株)竹中工務店技術研究所 研究開発部副部長 Ph.D. (正会員)

表－１ 試験体の調合と圧縮強度

調合No.	記号	材料	単位水量 (kg/m ³)	水結合材比 (%)	細骨材率 (%)	圧縮強度 (N/mm ²)	備考
1	モルタル	OPC	289	50	—	59.0	
2	OPC50	OPC	175		46	57.8	
3	OPC50+HBG	OPC HBG			48	59.9	HBG外割 10kg/m ³
4	OPC30+HBG	OPC HBG	160	30	43	99.3	HBG外割 10kg/m ³
5	BFS	OPC BFS				115.7	BFS置換率 内割50%
6	SF	OPC SF				105.7	SF置換率 内割10%
7	FF	OPC FF				106.3	FF置換率 内割10%
8	OPC30	OPC				103.0	

ずれの試験体も、練り混ぜには、100ℓ強制パン型ミキサーを用い、先練りモルタルを60秒間練った後(空練り30秒+モルタル本練り30秒)、直ちに粗骨材をミキサーに投入し、本練りを90秒間行って作製した。本研究では、暴露開始まで1年以上の材齢をおいた。これは暴露開始後、初期における劣化の程度に水和反応が影響を及ぼさないように配慮したためである。また、水結合材比50%のコンクリート(調合No.2、記号OPC50)は、日本建築学会建築工事標準仕様書・同解説旧JASS5の高耐久性コンクリートの仕様に準じた調合である。なお、調合No.1モルタル試験体は硫酸酸性地盤におけるコンクリートの耐久性において、粗骨材が及ぼす影響を検討することを目的とし試験に供している。圧縮強度が示すように、本実験に供した試験体はいずれの試験体も高強度高品質コンクリート(モルタル)である。

2-2 暴露方法

暴露試験は霧島屋久国立公園霧島温泉郷硫黄谷温泉(鹿児島県始良郡牧園町)で実施した。試験体形状は100×100×400mmの角柱試験体とし、以下の暴露条件により設置した。地盤に接した状態としては、試験体の長手方向を水平にした状態で深さ300mmの土中に埋設した全埋設および試験体の高さ半分50mmを埋設した半埋

設の2条件で設置した。半埋設は地中暴露と気中暴露の境界部における劣化現象を検討する目的で行った。また、大気中の温泉ガスが及ぼす影響を検討する目的で地上からの高さ1mの台上に試験体を気中暴露した。さらに、本実験のブランク試験体としてビニールで密閉した封緘状態のものを暴露現場の気中および20℃恒温室内に設置している。実験開始時の暴露地盤の土壌分析結果、試験体を全埋設した地盤のpHは2.5～4.2、半埋設した地盤のpHは4.5であった。ただし、全埋設地盤では、pH3を下回る強酸性地盤も点在していたが、測定に供した試験体を設置した地盤のpHは概ね3.5～4.2の範囲であったと考えられる。また、本暴露地盤では硫酸イオン含有量は0.3～3.0(wt%)であったが、ナトリウムイオン等は殆ど検出されなかったことを確認している。したがって、本暴露地盤は、硫酸塩がほとんど存在しない硫酸酸性地盤であるといえる。また、地盤の温度は30℃～50℃程度であった。

2-3 測定項目

上記環境における試験体の微小構造の変化を検討するため、暴露開始後1.4、2.3、3.0、5.0年および7.0年において試験体断面の微小硬度測定を行った。また、暴露開始後3.0年、5.0年および7.0年にはEPMAによるイオウ元素、カ

ルシウム元素の面分析および粉末 X 線回折分析を行った。微小硬度分布は、各試験体の表面から 1.0, 3.0, 5.0mm 位置でのペースト部分のビッカース硬さを測定することにより求めた。ビッカース硬さは、対角線 136° のダイヤモンド正四角錐圧子を試験面に所定の荷重 ($2.45 \times 10^{-4}\text{N}$) で 30 秒間加圧することにより求めた。ただし、試験面下部に骨材粒子が存在する場合誤差の原因となるので、それぞれの位置で 15 点ずつ測定し平均値 $\pm 20\%$ 以内の平均値をそれぞれの位置での微小硬度として採用している。また、粉末 X 線回折では試験体表面から 5mm までのペースト部分を試料として採取し測定した。EPMA 分析用の試料は、約 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 20\text{mm}$ の板状に切断し、鏡面研磨の後、炭素蒸着を行い、EPMA 分析に供した。EPMA の面分析は加速電圧 20 kV、試料電流 $0.3\mu\text{A}$ で $50\mu\text{m}\phi$ のビームを照射し、ステップサイズ 0.167mm で縦横それぞれ 512 ポイントずつスキャンさせて行った。

3. 実験結果および考察

3-1 硫酸イオンの侵入深さ

EPMA によるイオウ元素の面分析結果、いずれの調査のものも、表層部分にイオウ元素の凝集が認められ、その凝集幅は全埋設のものが最も大きく、ついで半埋設、気中暴露の順であった。全埋設では、表面からのイオウ元素の凝集幅は暴露 7 年間で水セメント比 50% の系で 12mm 程度、水セメント比 30% の系では、高炉スラグ、シリカフューム、フライアッシュフュームおよび HBG を使用したもので 5~6mm、OPC30 で 10mm 程度に達していた。また、半埋設試験体では、水結合材比 30% の系の試験体では表面部分にのみイオウ元素の凝集が認められたのにたいし、水セメント比 50% の系では 5mm 程度までイオウ元素の侵入が確認された。

イオウ元素の凝集幅と試験体のポロシティーの関係を図-1 に示す。なお、図中の試験体のポロシティーは、暴露試験開始直前の各試験体のポロシティー測定は行わなかったため、もっ

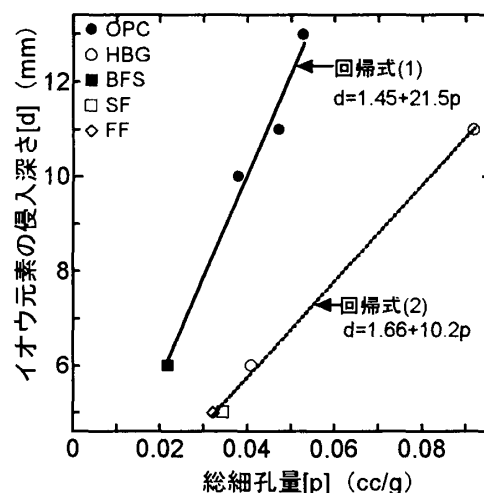


図-1 総細孔量とイオウ元素の侵入深さ

とも暴露試験開始時の値に近いと考えられる暴露 3 年目に測定した気中封緘試験体のものを採用している。硬化体が緻密である試験体ほど硫酸イオンの侵入速度が遅くなることは明らかである。また、細孔量とイオウの侵入深さの関係は本実験では 2 系列に分かれた。BFS を用いたものは OPC のみ使用した系の延長線上にあり、一方、HBG を使用したものは、SF および FF といったサブミクロンの粒径を有する超微粉末を用いた系に属している。これは、平均細孔半径の影響によるものである。すなわち、総細孔量がほぼ同量の場合、平均細孔半径が小さいものほどイオウ元素の進入深さは小さくなっている。

3-2 表層部分の反応生成物

全埋設試験体表層部分のセメント硬化体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はエトリンガイトに変化しているものと考えられる。

7 年間現地で気中封緘および全埋設した試験体表層部の X 線回折分析試験結果を図-2 に示す。全埋設された試験体の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は減少している。一方、全埋設試験体から同定される二水石膏は微量である。しかし、試験体を埋設していた周辺の地盤からは二水石膏が同定されている。また、EPMA によるカルシウム元素の面分析結果より、水セメント比 50% の系では表面から 1~3mm の範囲でカルシウム濃度が低下してい

ることも確認している。したがって、全埋設試験体の硬化体表層部に存在していた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の一部は、地盤に溶出したものと考えられる。なお、気中封緘試験体において、水セメント比 50% の系では、二水石膏が同定されている。これは大気中のガスがビニールを浸透したため生成されたものなのか、硬化体自身が練り混ぜ直後から本来有していたものなのか、現在のところ明らかではない。

また、全埋設試験体では、本来 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が少ない BFS および SF を除く試験体では、エトリンサイトにおいて比較的大きな X 線強度を示している。既往の研究では³⁾、セメント硬化体中に硫酸が侵入し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解される場合、強アルカリ性環境下ではエトリンサイトが生成され、pH が低下した場合二水石膏が生成されると報告されている。一方、全埋設試験体のフェノールフタレン溶液噴霧による中性化深さ試験結果では、いずれの試験体も平均中性化深さは表面から 0.5mm 程度に留まっていた。すなわち、全埋設試験体でも、硬化体の細孔溶液中の pH は地盤に直接接している表面以外は強いアルカリ性を保っていることは明らかである。したがって、全埋設試験体において同定されたエトリンサイトの多くは地盤から侵入した硫酸と

の反応生成物であると考えられる。

3-3 試験体表層部の微小硬度

いずれの試験体も暴露開始当初の微小硬度は 70 (HV) 程度であり、調合による有意差はほとんど認められなかった。しかし、気中暴露試験体では認められなかったが、暴露 3 年目以降、半埋設試験体および全埋設試験体では、表層部分で微小硬度低下を示すものが認められた。

暴露 7 年目の各試験体の微小硬度測定結果を図-3 および図-4 に示す。図中の微小硬度比とは、同材齢の 20℃ 封緘試験体に対する各暴露試験体の微小硬度比である。水セメント比 50% の系で全埋設のものは表面から 3mm 位置まで硬度低下を示しており、表層部 1mm 位置で 50%, 3mm 位置で 10~20% 低下している。また、5 年間の試験結果では認められなかったが、半埋設試験体においても表面から 1mm の位置では 20~30% 低下していた。

一方、水結合材比 30% の系は、半埋設試験体では 7 年間の暴露期間で微小硬度の低下を示すものはなかった。しかし、全埋設試験体ではいずれの調合のものも表面から 1mm 位置で硬度低下を示している。高炉スラグ微粉末を用いたもの以外では、30~40% の低下、高炉スラグ微粉末を用いたものでは 20% の低下が認められた。

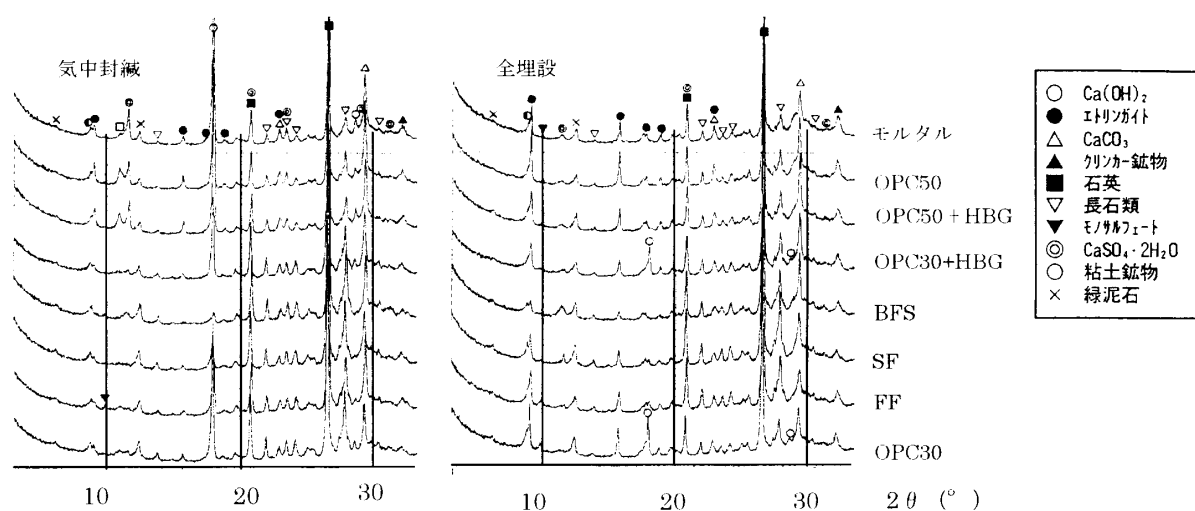


図-2 粉末 X 線回折分析結果

図-5にEPMAの面分析求めた硫酸イオン侵入部の先端部からの距離とそれぞれの位置での微小硬度の関係を示す。

試験体内部のある位置に硫酸イオンが到達した場合、その位置の硬化体硬度は直ちには低下せず、むしろ、若干硬度が大きくなる傾向を示している。しかし、硫酸イオンが4mm程度先に通過した時点で、硬度低下の可能性が大きくなることが分かる。また、硫酸イオンが15mm以上先に「通過した時点ではその位置の微小硬度はほぼ0になることが予想される。

3-4 試験体の劣化性状

以上の試験結果より、本暴露地盤に接している試験体は、地盤からの酸の侵入の影響を受け、大別すると図-6に示すような3種類の現象をしめす部位を形成していると考えられる。すなわち、試験体内部の方から順に①硫酸イオンが侵入し、イオウ元素の凝集が認められている部分、②セメント硬化体の微小硬度が低下している部分、③セメント硬化体の一部が剥離し、中性化している部分の3箇所である。

②および③の部分は、地盤からの酸の影響をうけ硬化体強度自身が低下している部分である。一方、①の硫酸イオンの凝集部分は、エトリンガイトが過剰に生成され、膨張ひびわれを発生する原因となる可能性がある部分と考えられる。ただし、本暴露試験体では、7年間で膨張ひびわれを呈した試験体はない。また、硫酸イオンが凝集していると考えられるこの部分では、鉄筋が腐食する可能性がある。

暴露5年目および7年目の各全埋設試験体の劣化状態を図-7に示す。本暴露試験体は、7年間で水セメント比50%の系は表面から12mm程度、水結合材比30%の系の多くは5mm程度まで地盤からの酸の影響を受けているものと考えられる。暴露5年目から7年目にかけて、OPC50およびOPC30のものでは、硫酸イオンの侵入ゾーンが大きく進行していることが分る。ただし、微小硬度低下領域はいずれの試験体も5年から

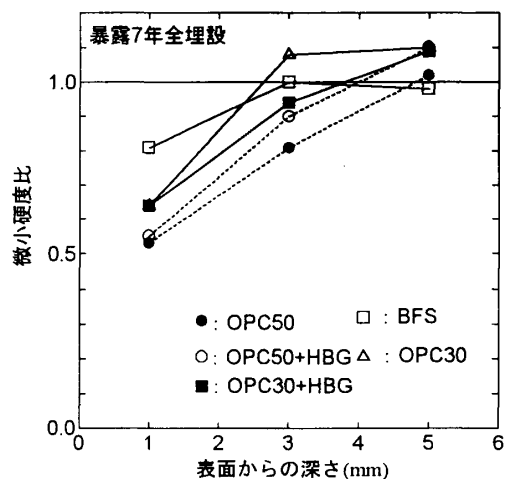


図-3 試験体の微小硬度比分布
(全埋設/20℃封緘)

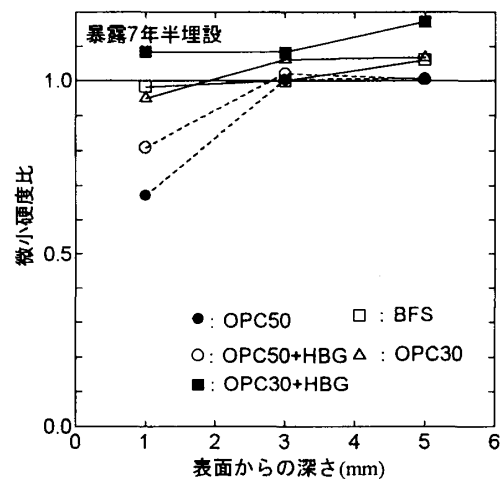


図-4 試験体の微小硬度比分布
(半埋設/20℃封緘)

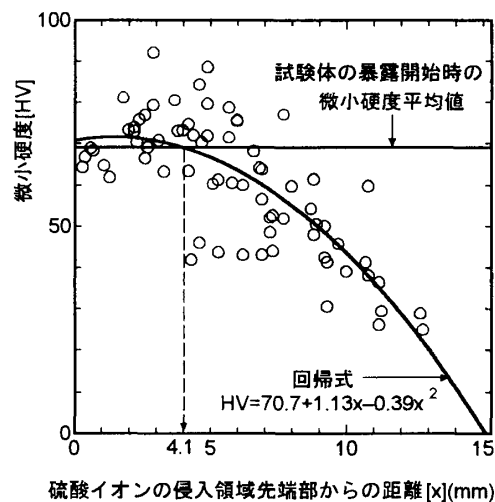


図-5 硫酸イオンの侵入深さと微小硬度の関係

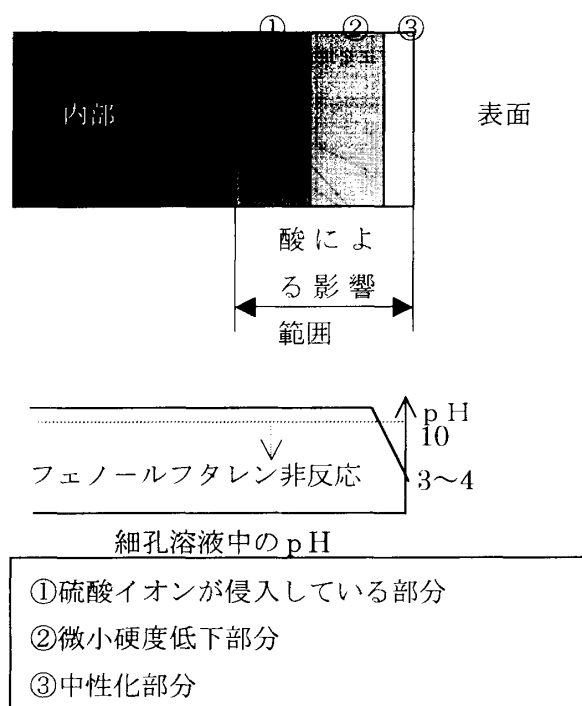


図-6 全埋設試験体の内部状態

7年にかけては進行しておらず、全体的には各試験体の劣化の進行は緩慢であると考えられる。また、①および②の領域は、使用材料および調合により異なる傾向を示した。水結合材30%でシリカフュームおよび高炉スラグ微粉末などの混和材料を用いたものは、水セメント比50%の系に比べ、これらの領域が半減している。一方、③のゾーンすなわち中性化およびセメントペースト硬化体の剥離部分は、5年目から7年目にかけて若干進行しているものの、いずれの試験体も1mm未満であり、使用材料および調合による有意差は認められない。

4. まとめ

微小構造に関する分析試験結果、全埋設された試験体表層部は大別すると試験体内部の方から順に①硫酸イオンが侵入し、イオウ元素の凝集が認められている部分、②セメント硬化体の微小硬度が低下している部分、③セメント硬化体の一部が剥離し、中性化している部分の3箇所のゾーンを形成していると考えられる。5年目と7年目の各劣化ゾーンを検討した結果、各高強度高品質試験体の劣化の進行は非常にゆっ

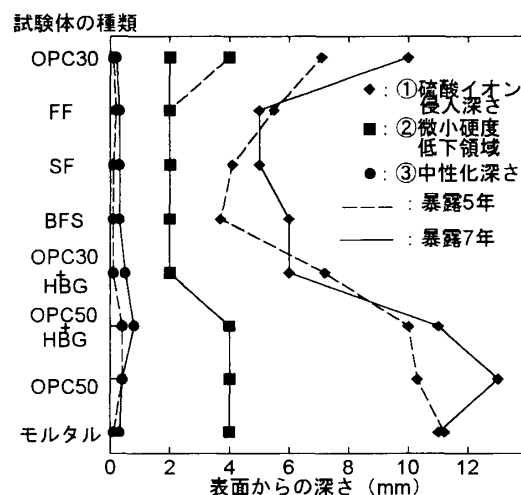


図-7 各試験体の劣化状態

くりであった。しかし、試験体内部における地盤から侵入する酸の影響範囲には明らかに調合・使用材料による有意差が認められる。すなわち、60N/mm²以上の圧縮強度を有する高品質コンクリートにおいても、高炉スラグ微粉末およびシリカフュームなどを用いることにより、硫酸酸性地盤における耐久性能は、さらに向上するものと考えられる。

謝辞

本暴露試験では、エフ・ピー・ケー(株)の協力を得ている。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 松藤泰典他, 硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの暴露5年目の微小構造, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 21, No. 2, pp. 805-810, 1999
- 2) 原田志津男他, 硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの暴露5年目の物理性状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 21, No. 2, pp. 883-888, 1999
- 3) E. J. Reardon, AN ION INTERACTION MODEL FOR THE DETERIORATION OF CHEMICAL EQUILIBRIA IN CEMENT/ WATER SYSTEMS, CEMENT & CONCRETE RESEARCH, Vol. 20, pp. 175-192, 1990