

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月11日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20360192

研究課題名（和文） 耐酸セメント系材料の硫酸抵抗性簡易評価法に関する研究

研究課題名（英文） A study on a simple evaluation method for sulfuric acid resistivity of acid-resistant cementitious materials

研究代表者

河合 研至（KAWAI KENJI）

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：90224716

研究成果の概要（和文）：

下水道関連施設など硫酸の作用による劣化が懸念される構造物に対して用いるセメント系材料を対象として、耐酸性を簡易に評価できる手法について実験的・解析的検討を行った。その結果、微粉碎した硬化体を硫酸溶液中で反応させ、その時の硫酸溶液の pH 変化から、硬化体の硫酸による劣化進行予測が概ね可能であることが明らかとなった。ただし、硬化体の場合には、細孔構造が劣化の進行に及ぼす影響を無視できず、劣化進行予測ではこれを加味する必要がある。

研究成果の概要（英文）：

A simple evaluation method of the acid resistivity of cementitious materials used for structures which are concerned about sulfuric acid deterioration, such as sewage treatment plants, was investigated experimentally and analytically. As a result, it was found that the deterioration prediction of cement hydrates due to sulfuric acid can be made from the changes of the value of pH in sulfuric acid solution where pulverized cement hydrates were reacted with sulfuric acid. In the deterioration prediction, however, the pore structure of cement hydrates must be considered since its effect on the deterioration rate cannot be negligible.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：セメント系材料，耐硫酸性，混和材，簡易試験

1. 研究開始当初の背景

下水道関連施設におけるコンクリート構造物の劣化が近年になって顕在化している。この劣化は、硫酸がコンクリートを侵食する、

いわゆる酸性劣化である。

一般的には、硫酸によるコンクリートの侵食を試験するための方法として、硫酸溶液を用いた浸漬試験が実施される。この場合の硫酸溶液の酸の濃度について、統一的

な規格はまだ整備されていない。実情を反映させ硫酸溶液の pH を 2 程度とした場合には、コンクリートが侵食するまでに相当年月を要し、また、侵食を促進させるために硫酸溶液の pH を 1 あるいは濃度で 5% とした場合には、侵食過程が実情を反映しているか否か、すなわち侵食のメカニズムが実情と相違しないか否かの問題が生じてくる。一方、硫酸侵食の判定方法には、中性化深さの測定が一般的に用いられるが、近年開発が活発化しているポルトランドセメント系の耐酸性材料では、水酸化カルシウムの生成抑制を意図した材料が多く、高炉スラグ微粉末やボゾランの使用によって緻密な硬化体形成は期待できるが、自ずとコンクリートのアルカリ性が低下することは明らかである。このような材料に対して、侵食の程度を判断する方法として、中性化深さの測定が妥当であるか否かは議論の余地のあるところである。

このようなことから、耐酸性能を有するとされるモルタルやコンクリートについて、その耐酸性能を十分に明らかとできていない現状がある。これは、耐酸性能を評価する方法として浸漬試験を行う場合に、硫酸溶液の濃度を如何に設定すればよいか明らかでない点と、侵食の程度を測定する方法として、あらゆる耐酸性材料に適用可能な汎用的な方法が確立していない点、すなわち、耐酸性能の評価方法と耐酸性能の測定方法の両者に課題点が残されているからである。当然のことながら、実情に近い硫酸溶液の濃度にて浸漬試験を行えば、その侵食の程度から劣化進行予測は可能となるが、それには相当な時間を要する。

本研究は、以上の点を鑑み、浸漬試験よりも簡便な方法にて、なおかつ、実情に即した硫酸溶液濃度における耐酸性セメント系材料の劣化進行予測を可能とする手法の開発を目指すものである。ここで取り上げる手法は、微粉碎した硬化体を硫酸溶液中で反応させ、その時の硫酸溶液の pH 変化から、硬化体と硫酸との反応性を把握して劣化進行予測へつなげようとするものである。

2. 研究の目的

本研究は、耐酸性を要求されるコンクリート構造物（主に下水道関連施設）の新設、補修・補強において、結合材として用いられる耐酸性セメント系材料の耐酸性能、具体的には劣化進行予測を簡易に行える手法を開発することを目的として、簡易評価試験方法の条件設定、通常実施される酸性溶液への浸漬試験結果との対応関係、簡易評価試験の精度を明らかとするものである。

3. 研究の方法

本研究は、簡易評価試験、浸漬試験、簡易評価法のモデル化で構成される。

簡易評価試験では、セメントペースト試料を粗粉碎、さらには微粉碎後、pH=1.0 硫酸溶液 100mL を入れたビーカーに所定量加え、pH メーターを挿入してスターラーによりかく拌し、かく拌開始から 3 時間後までの pH 変化を連続的に測定するとともに、24 時間かく拌後の pH を測定した。

用いたセメントペースト試料は、後述する浸漬試験で作製した供試体と同配合のものであり、24 時間かく拌後の pH 値とかく拌開始時の pH 値との差から、反応により消費された H⁺量を次式のようにして求めた。

$$C = \frac{2V}{w} \left(\frac{[H^+]_1^2 + K[H^+]_1}{[H^+]_1 + 2K} - \frac{[H^+]_2^2 + K[H^+]_2}{[H^+]_2 + 2K} \right)$$

ここで、C：試料単位質量あたりの H⁺消費量 (mol/g)、V：硫酸溶液の容積(L)、w：試料質量(g)、[H⁺]₁：かく拌開始前の硫酸溶液の H⁺濃度(mol/L)、[H⁺]₂：24 時間かく拌後の硫酸溶液の H⁺濃度(mol/L)、K：硫酸の電離定数(=1.02×10⁻²)である。なお、硫酸は 2 段階で電離しており、1 段目の電離は完全に起こり、2 段目の電離は電離定数と電荷のつり合い、物質均衡より成り立っているとして導出した。

浸漬試験では、結合材として普通ポルトランドセメント (N)、高炉スラグ微粉末 (B)、フライアッシュ (F)、シリカフェーム (S) を使用し、水結合材比を 0.35 として 40×40×160mm の角柱セメントペースト供試体を作製した。結合材の組合せは、下表に示す 8 種類とした。

表 1 実験で使用した結合材の組合せ

供試体名	結合材の質量割合 (%)			
	N	B	F	S
N	100	—	—	—
B30	70	30	—	—
F30	70	—	30	—
S20	80	—	—	20
B30F30	40	30	30	—
B30S20	50	30	—	20
F30S20	50	—	30	20
B30F30S20	20	30	30	20

各供試体は、打設後 24 時間で脱型し、材齢 28 日まで水中養生を行った。養生終了後、一部の供試体は前述の簡易評価試験に供し、他の供試体はオイルカッターにて 40×40×40mm の立方体に切断後、4 面を耐酸性アク

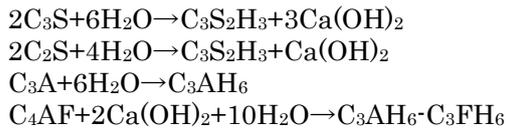
リロイド樹脂でコーティングした。これにより、硫酸溶液浸漬後の硫酸の浸透を一次元となるようにした。

供試体は pH=1.0 硫酸溶液に浸漬した。硫酸溶液は、pH が常時 1.0 となるよう、硫酸を適宜添加して制御した。また、概ね 1 ヶ月に一度の頻度で、溶液の全液交換を行った。供試体浸漬後、所定の期間経過時に供試体を引き上げ、最小測定値 0.05mm のノギスを用い、供試体寸法を同一供試体について 3 箇所測定し、その平均値と浸漬前の供試体寸法との差の 1/2 を侵食深さとした。なお、腐食生成物が供試体表面に残存している場合は、それを除去せず供試体の一部とみなして測定した。実験は 20°C の環境下で実施した。

なお、浸漬試験実施前（材齢 28 日）の供試体については、示差熱重量分析により供試体中の水酸化カルシウム量を、水銀圧入式ポロシメータにより供試体中の細孔径分布をそれぞれ測定した。

次に、簡易評価法のモデル化は、以下のように行なった。

まず、普通ポルトランドセメントの各鉱物の水和反応を以下のように仮定した。



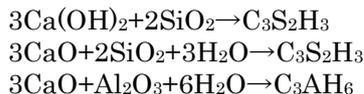
そして、各鉱物の水和率は、水和反応速度を考慮し、既往の文献を参考にして、以下のとおりとした。

$$\begin{aligned} \alpha_{C_3S} &= 21.3/75.4 \cdot \alpha_{C_3S}, \quad \alpha_{C_3A} = 47.5/75.4 \cdot \alpha_{C_3S}, \\ \alpha_{C_4AF} &= 41.7/75.4 \cdot \alpha_{C_3S} \end{aligned}$$

ただし、ここで α_i は鉱物 i の水和率である。

これにより、水和反応による CSH, 水酸化カルシウム, CAH, CAH-CFH の各生成量は、各鉱物のモル数と水和率から算出することができる。

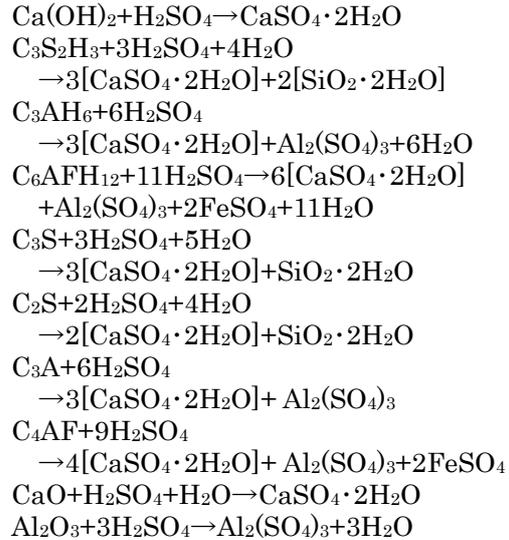
高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフェームの水和反応は、以下のように仮定した。



ここで、CaO はまず SiO₂ との反応で消費され、続いて Al₂O₃ と反応するものと仮定した。これらより、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフェームの水和反応による水酸化カルシウム、CaO、SiO₂、Al₂O₃ の消費量ならびに CSH, CAH の生成量が算出される。

以上の水和反応生成物ならびに未水和鉱

物が、それぞれ以下の式によって硫酸と反応すると仮定した。



それぞれの硫酸との反応において、反応速度は各成分濃度と硫酸濃度の積に比例すると仮定し、その比例定数を反応速度定数とすることで、試料と硫酸との反応による H⁺消費量が算出される。

4. 研究成果

かく拌試験より得た H⁺消費量ならびに前記のモデル化から算出した H⁺消費量を比較したグラフを図 1 に示す。計算結果は、F30S20, B30F30S20 を除けば、実験値とほぼ等しい値を得ている。計算において SiO₂ は硫酸と反応しないと仮定している。そのため、フライアッシュとシリカフェームの置換率が高く、SiO₂ 含有量が他の供試体と比較して大きい供試体において、実験値と計算値に差が生じていると考えられる。

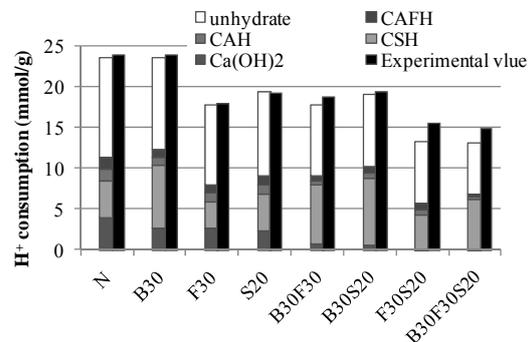


図 1 かく拌試験における H⁺消費量の実験値と計算値との比較

かく拌試験における pH の経時変化について、N または B30 の粉末試料 0.700g を pH=1.0 硫酸溶液 100mL でかく拌した場合

を例として、図2に示す。図中には実験結果とあわせて、図1で計算した各成分の量に硫酸との反応速度を考慮して pH 値を求めた計算結果を示している。図より、一部に若干の相違はあるものの、計算値は実験値をほぼ再現する結果となっており、反応速度計算の妥当性が確認された。他の供試体についても、同様の計算結果を得ている。

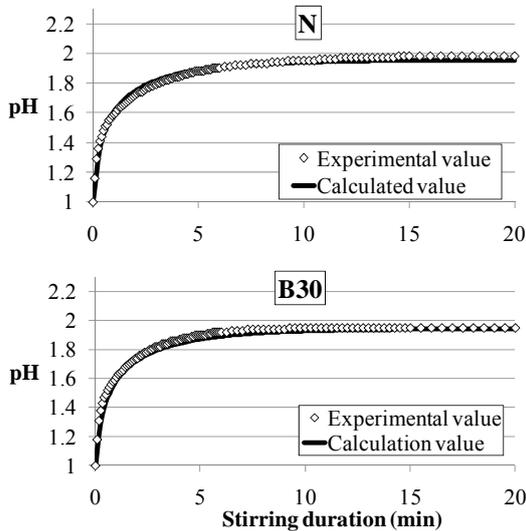


図2 かく拌試験における pH 経時変化の実験値と計算値との比較

また、ここで反応速度を考慮した化合物について、全て同モル量でその化合物と pH=1.0 硫酸溶液のかく拌試験を行った場合の、初期濃度に対する残存濃度の比の経時変化の計算値を図3に示す。いずれの化合物もかく拌開始直後から急激に濃度が減少していくが、C-S-H、C-A-H などの水和生成物の減少は、C₃S などの未水和物の減少と比較して緩慢である。硫酸との反応の初期の段階では、水酸化カルシウムならびに未水和物の反応が支配的で、未水和物の硫酸に対する抵抗性は低いといえる。このことから、水和を進行させ、未水和物の量を減少させることにより、セメント硬化体の硫酸に対する抵抗性は向上することが示唆された。

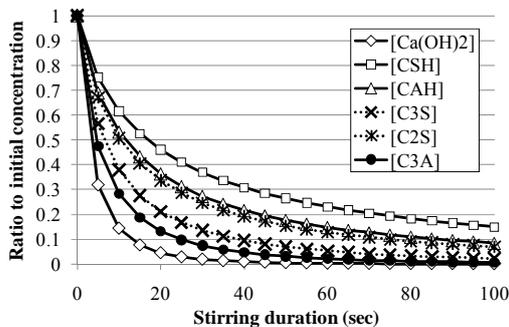


図3 かく拌試験における水和生成物・未水和物の硫酸との反応速度（計算値）

硫酸の作用を受けるセメント硬化体の劣化進行予測手法に関しては、蔵重によって検討がなされている。本研究においても、セメント硬化体の侵食に関する劣化進行予測は蔵重の手法に基づくこととし、その中に、上記で妥当性が確認された、各成分の反応速度定数を導入することとした。

セメント硬化体中への硫酸の拡散は Fick の第2法則に従うものとし、また、セメント硬化体中の各成分は反応速度が各成分濃度と硫酸濃度の積に比例するとし、拡散方程式に反応項を導入した。硫酸との反応によるセメント硬化体の体積膨張は、硬化体中のカルシウム成分が消費され二水石膏を生成することに起因するものとし、固体体積の増加は、化学反応式より求まる固体体積の増加率、セメント中の各成分濃度、反応前のセメント中の各成分の体積を用いて表現した。そして、この固体体積の増加量の一部は膨張に、それ以外は供試体腐食部の剥落に寄与するものとした。本研究では、固体体積の増加量における腐食部剥落への寄与率を、供試体の種類では変化させず一定値 (0.5) とした。

なお、硬化体の細孔量には、実験結果を用いた。細孔径分布の測定結果を累積細孔容積として図4に示す。混和材使用量の増加に伴い総細孔容積は増加している。また、置換する混和材の種類により総細孔容積は相違し、特にフライアッシュ置換の供試体において、総細孔容積が大きくなる傾向が確認された。

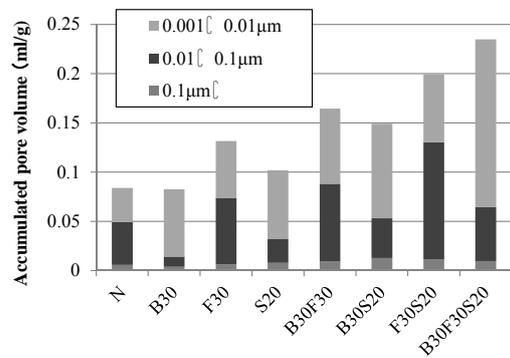


図4 各セメントペースト供試体の累積細孔容積（材齢 28 日）

以上の考え方に基づいて、N、B30、F30 の侵食深さを求めた計算結果を、セメントペースト供試体による侵食深さの実験値と比較して、図5～図7に示す。いずれの供試体においても、概ね実験値と計算値は一致しているが、F30 において剥落後の挙動で再現できていない。本研究における計算では、硬化体表面にかかる腐食物の自重によるせん断力を考慮に入れておらず、急激な剥落を表現できなかったものと考えられる。

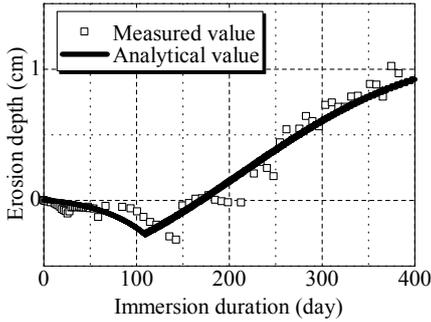


図5 セメントペースト供試体における侵食深さの実験値と計算値の比較 (N)

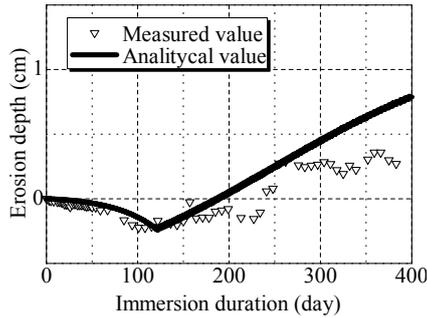


図6 セメントペースト供試体における侵食深さの実験値と計算値の比較 (B30)

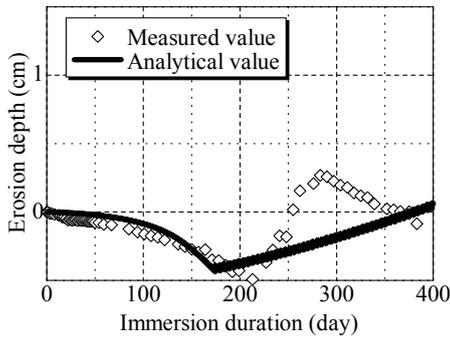


図7 セメントペースト供試体における侵食深さの実験値と計算値の比較 (F30)

また、NとB30の総細孔量および H^+ 消費量はほぼ同じであり、硬化体中の化合物に関し反応速度の考慮も行っているが、B30の浸漬250日以降の侵食挙動も計算では十分に表現できていない。セメント硬化体の侵食において、セメント各成分の硫酸との反応速度が侵食の進行に及ぼす影響よりも、セメント硬化体の細孔構造が侵食の進行に及ぼす影響の方が大きく、このことを計算で十分に表現しきれなかったことが原因として考えられる。

図8には、かく拌試験における H^+ 消費量と硫酸浸漬したセメントペースト供試体における侵食速度との関係を、図9には、セメ

ントペースト供試体の総細孔容積と侵食速度との関係を示す。なお、ここでの侵食速度とは、浸漬開始431日目における侵食深さを浸漬期間(431日)で除したものである。図より、侵食速度と H^+ 消費量との間に相関性は認められるが、侵食速度と総細孔量の相関性の方が、より強い結果となっている。このことから、セメント硬化体の硫酸による侵食速度に、硬化体の細孔構造が及ぼす影響は無視しえないものと考えられる。

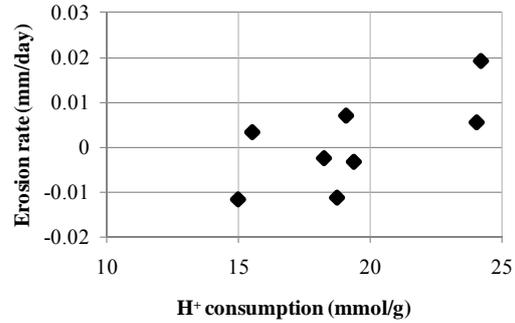


図8 かく拌試験における H^+ 消費量と浸漬試験における侵食速度との関係

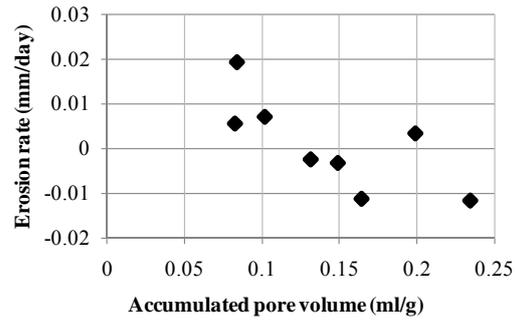


図9 セメントペースト供試体の細孔容積と浸漬試験における侵食速度との関係

以上の結果を総括すると、微粉砕した硬化体を硫酸溶液中で反応させ、その時の硫酸溶液のpH変化から、硬化体と硫酸との反応性を把握する簡易評価試験方法により、その硬化体を用いた場合の、およその劣化進行を予測可能であることを明らかとした。このとき、硬化体に使用するすべての結合材について、その構成成分と硫酸との反応をモデル化し、さらに水和生成物についても硫酸との反応をモデル化して、すべての反応について反応速度定数を簡易評価試験結果に基づき決定する必要がある。ただし、硫酸による硬化体の劣化進行は、簡易評価試験によって求められる結合材の耐酸性とともに、硬化体としての細孔構造の影響を強く受けるため、硬化体としての劣化進行予測にあたっては、簡易評価試験結果に対して、細孔構造の影響を加味する必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. 河合研至, 森田寛之, 村田元太郎, 大亀寛, 簡易評価法を用いたセメント系材料の耐硫酸酸性評価, セメント・コンクリート論文集, 巻なし, No. 65/2011, 査読有, 2012, pp. 368-375

〔学会発表〕(計 10 件)

1. 大亀寛, コンクリートの硫酸劣化の進行に混和材が及ぼす影響, 第 66 回セメント技術大会, 2012 年 5 月 29-31 日, 東京

2. 波多野裕侍, コンクリート中の粗骨材量が硫酸劣化の進行速度に及ぼす影響, 第 66 回セメント技術大会, 2012 年 5 月 29-31 日, 東京

3. Morita Hiroyuki, Study on modeling for sulfuric acid resistance of cement hydrates using a simple test method, The 4th ACF International Conference, 29-30 Nov. 2011, Taipei, Taiwan

4. 大亀寛, 流水作用がコンクリートの硫酸劣化進行に与える影響, 第 63 回平成 23 年度土木学会中国支部研究発表会, 2011 年 5 月 21 日, 岡山市

5. 森田寛之, セメント水和物の硫酸との反応速度の検討による耐硫酸酸性簡易評価, 第 65 回セメント技術大会, 2011 年 5 月 18-20 日, 東京

6. 大亀寛, 混和材を用いたコンクリートにおける硫酸劣化の進行に流水が与える影響, 第 65 回セメント技術大会, 2011 年 5 月 18-20 日, 東京

7. Morita Hiroyuki, Simplified resistance evaluation of cementitious materials to sulfuric acid, The Sixth International Conference on Concrete Under Severe Conditions - Environment and Loading, 7-9 Jun. 2010, Merida, Mexico

8. 森田寛之, 簡易試験法を用いたセメント硬化体の硫酸抵抗性に関する実験的検討, 第 61 回平成 21 年度土木学会中国支部研究発表会, 2009 年 5 月 30 日, 広島市

9. 仁科雅登, 混和材を併用したセメント硬化体の硫酸抵抗メカニズムに関する実験的検討, 第 61 回平成 21 年度土木学会中国支部研究発表会, 2009 年 5 月 30 日, 広島市

10. 森田寛之, 簡易試験法によるセメント系材料の硫酸抵抗メカニズムに関する実験的検討, 第 63 回セメント技術大会, 2009 年 5 月 20-22 日, 東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河合 研至 (KAWAI KENJI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 90224716

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし