

令和元年6月22日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K06306

研究課題名(和文)弱酸性環境におけるコンクリートの硫酸劣化メカニズムに関する研究

研究課題名(英文) Study on Deterioration of Concrete under Weak Sulfuric Acid Environment

研究代表者

伊藤 是清 (ITO, Korekiyo)

東海大学・九州教養教育センター・教授

研究者番号：50380663

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、弱酸性環境下におけるコンクリートの硫酸劣化に及ぼす水セメント比やフライアッシュ混合量の影響について検討した。pH4～5の硫酸溶液に浸漬したモルタル試験体の内部の中性化フロントの周辺に硫黄元素の濃集層が形成されることをXRF試験によって確認した。これらの結果は、弱酸性の土壌中に14年間埋設されたコンクリート試験体と概ね同様の傾向を示すことを確認した。硫酸イオンの侵入は、フライアッシュの混合量(セメント量を一定として混合)が多いほど、水セメント比が低い試験体ほど抑制されており、弱酸性の硫酸劣化においては、強酸性の場合の硫酸劣化とは逆に、硬化体組織を緻密化することが有効であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究のように、pH4～5の弱酸性領域を対象とし、硫酸による劣化過程を物質の移動や腐食物質生成の視点から実験室実験と暴露実験によって長期的に検討した研究はあまり見あたらない。また、弱酸性の硫酸劣化においては、緻密な硬化体ほど劣化の抑制効果が大きいことを明らかにし、石炭火力発電所から発生する産業副産物であるフライアッシュを所定のセメント量を確保した上で大量混合することは有効であることを示した。よって、本研究の成果は弱酸性環境下におけるコンクリート構造物の硫酸劣化の対策方法や耐久設計法の確立だけでなく、資源の有効利用によるセメント・コンクリート分野の環境負荷低減にも大きく貢献するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, influence of factors such as water-cement ratio and fly ash content on deterioration process of concrete under weak sulfuric acid environment was investigated. The main conclusions are as follows.

(1) As a result of XRF analysis, it was confirmed that a concentrated layer of sulfur element was formed around the position of neutralization front inside mortar specimens immersed in sulfuric acid solution of pH 4 to 5. And the results were basically the same as those obtained from concrete specimens embedded in weak acid soil for 14 years.

(2) In mortar specimens containing large quantity of fly ash with constant cement content and having a low water-cement ratio, penetration of sulfate ions into mortar specimens was largely avoided. Therefore, in contrast to strong sulfuric acid environment, densifying the concrete matrix is effective as a protective measure for deterioration of concrete under the weak sulfuric acid environment.

研究分野：建築構造・材料

キーワード：Concrete Sulfuric Acid Weak Acid Environment Fly Ash Blast Furnace Slag Durability

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

コンクリート構造物は使用される環境条件により耐久性が阻害される。その代表的な劣化現象に酸による化学的侵食がある。コンクリートは本来強アルカリ性であるため、酸によって次第に劣化が進行し、コンクリート組織が溶解・崩壊に至る。コンクリートの酸による劣化が問題となるのは、下水道関連施設、温泉地帯などの酸性地盤、薬品を扱う化学工場、食品工場などであり、近年では酸性雨による劣化も注視されている。

これまでに、コンクリート構造物の耐酸性における問題は、主として土木構造物において取り上げられ、pHが4を下回る強酸性領域において屋外における暴露試験や実験室における促進試験が多く実施されてきた。一方、建築物においても、自然環境下では、温泉余土などを含む比較的高濃度の硫酸酸性地盤にさらされる可能性は十分にある。ただし、建築物では、このような場合であっても、土木構造物のように強酸性の硫酸酸性地盤に接することは少なく、既往の研究調査等でもみられるように、pH4~5の硫酸酸性地盤に設置されているものが比較的多く存在すると考えられる。しかしながら、pH4~5の硫酸酸性地盤もカルシウム成分を主体とするコンクリートにとっては厳しい環境であると位置づけられているにもかかわらず、pH4~5における暴露試験などの検討事例はほとんど見受けられない。

2. 研究の目的

本研究は、pH4~5程度の硫酸による弱酸性環境下における劣化メカニズムを明らかにするために、室内実験および屋外暴露実験により、この領域における硫酸劣化の基礎的データを得ることを目的としている。具体的には以下の項目について検討を行った。

(1) 硫酸による弱酸性環境における硬化体の劣化性状

モルタル硬化体の水セメント比および混和材（フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末）の混合が、pHが4~5程度の硫酸溶液に浸漬した場合の劣化性状（質量変化、断面欠損、中性化性状）に及ぼす影響について検討した。

(2) 硫酸イオンの試験体内部への侵入挙動

硫酸劣化の原因物質である硫酸イオンの硬化体内部への侵入挙動に及ぼす水セメント比や混和材の混合の影響について検討した。

(3) 硫酸イオンの侵入に伴う腐食物質の生成状況と微細組織変化の関係

硫酸イオンの侵入に伴う、硬化体内部におけるエトリングایت等の腐食生成物の生成状況を間接的に把握するために、硬化体組織の微小硬度の変化について検討した。

(4) 弱酸性硫酸土壌に長期暴露した試験体における劣化性状の把握

pHが4~5程度の弱酸性硫酸土壌中に長期暴露したフライアッシュコンクリートを用いて、フライアッシュの混合が硫酸劣化抵抗性や硫酸イオンの侵入挙動に及ぼす影響について検討し、室内実験結果と比較検討した。

3. 研究の方法

(1) 使用材料および調合

使用材料を表1に示す。セメントには、普通ポルトランドセメント、高炉セメントB種(BB)およびC種(BC)を用いた。なお、高炉セメントC種は、高炉セメントB種にC種相当となるように高炉スラグ微粉末を混合したものである。フライアッシュ(FA)はJIS規格II種に適合するものを使用した。細骨材にはセメント強さ試験用の標準砂を用いた。調合表を表2に示す。試験体はモルタルとし、水セメント比(W/C)を65、50および35%とした。調合記号②から④の試験体は、①に対してセメント量を一定としてFAを外割混合した調合となっている。モルタルの空気量はコンクリート換算で4.5%になるように調整した。

(2) 硫酸浸漬条件および試験体

本研究では、弱酸性環境を想定したpH4程度の水溶液（以下、pH4溶液）と、比較用として強酸性環境を想定したpH1程度の水溶液（以下、pH1溶液）への試験体の浸漬実験を実施した。試験体の寸法は40×40×160mm（A試験体）と40×88×160mm（B試験体）の2種類とした。B試験体は各調合で1体ずつ作成し、40×160mmの1面のみから硫酸溶液を浸透させるために、それ以外の面はエポキシでシールしている。これら試験体は、8調合分を1セットとして蓋付

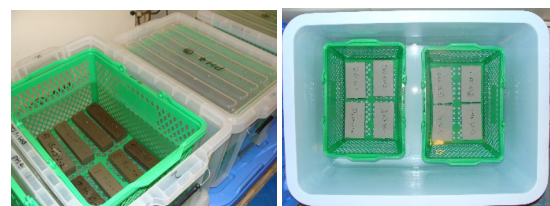
表1 使用材料

材 料	品 質
セメント	N 普通ポルトランドセメント, 密度:3.15g/cm ³
	BB 高炉セメントB種, 密度:3.04g/cm ³
	BC 高炉セメントC種(スラグ混合率65%)
フライアッシュ	FA JIS規格II種, 密度:2.29g/cm ³
高炉スラグ微粉末	- 密度:2.93g/cm ³
細骨材	S 標準砂, 密度2.64g/cm ³
混和剤	高性能減水剤(TC-403)
	AE剤(AE-300)
	消泡剤(AFK-2)
硫酸	硫酸 一級

表2 モルタルの調合

記号	W/C (%)	W/(C+FA) (%)	S/C	FA [*] (kg/m ³)	セメント種別	圧縮強度(N/mm ²)			
						7日	28日	91日	1年
①N-65	65	65	3.02	-	普通	20.1	32.1	39.1	41.8
②65-50					普通	22.5	37.1	50.6	60.4
③65-35					普通	28.5	44.9	54.3	72.9
④65-25					普通	29.0	42.4	45.3	73.2
⑤N-50	50	-	2.54	-	普通	34.4	46.5	54.2	59.9
⑥BB-50					高炉B種	31.8	50.7	59.2	64.0
⑦BC-50					高炉C種	25.3	46.5	54.3	68.3
⑧N-35					普通	55.0	67.7	76.3	76.8

*コンクリート1m³当りに換算した値



a) A試験体 b) B試験体
写真1 試験体の硫酸溶液への浸漬状況

きの容器内に浸漬した。試験体は材齢 2 日で脱型後、材齢 4 週まで 20℃水中養生とし、その後、硫酸溶液への浸漬実験を 20℃に設定した恒温恒湿室内で開始した。硫酸溶液は、市販の硫酸を所定の pH となるように水道水で希釈して作製した。pH4 溶液に関しては試験体を浸漬した後の pH の上昇速度が大きいいため、浸漬後に上昇した容器内の溶液の pH が 4 程度 (3.95~4.05) となるように市販の硫酸を 100 倍に希釈した硫酸溶液を定期的に添加した。浸漬期間全体の容器内の硫酸溶液の pH の平均値は、pH4 溶液が 4.44 (A 試験体) および 4.04 (B 試験体)、pH1 溶液が 1.18 (A 試験体) および 1.13 (B 試験体) であった。

4. 研究成果

(1) 質量変化および寸法変化

硫酸溶液に浸漬した A 試験体の質量変化率および寸法変化量の経時変化を図 1 に示す。これらの値は、浸漬前の試験体質量および試験体幅を基準とした。

①pH1 溶液浸漬試験体

セメント単味の試験体 (①N-65、⑤N-50、⑧N-35) では、W/C が小さいものほど、質量変化率および寸法変化量の低下が大きくなった。FA を外割混合した試験体 (②65-50、③65-35、④65-25) を同一 W/C のセメント単味試験体の N-65 と比較すると、質量変化率、寸法変化量は 65-50 および 65-35 が同程度であり、65-25 において最も低下が小さくなった。高炉セメントを使用した試験体 (⑥BB-50、⑦BC-50) では同一 W/C の N-50 と比較して質量変化率および寸法変化量の低下が抑制された。

②pH4 溶液浸漬試験体

セメント単味試験体では W/C が小さくなるほど質量減少が抑制され、pH1 溶液とは逆の傾向が得られた。FA を外割混合したものは、65-25 では浸漬 9 週頃から質量が一時的に増加しており、65-35 では同一 W/C のセメント単味試験体よりも質量変化率の低下が大きくなるなど、FA の混合量との関係は明確でなかった。高炉セメントを使用した試験体では、同一水セメント比のセメント単味試験体と比較して、浸漬初期における質量変化率の低下がやや大きかったが、その後はほぼ同様の挙動を示した。

表層のペースト部が部分的あるいは全体的に溶解している状態であったが、寸法変化量は 186 週浸漬した時点でも最大で 0.2mm 程度であった。

(2) 劣化深さ

pH1 および pH4 溶液に 55 週まで浸漬した A 試験体の劣化深さを図 2 に示す。劣化深さは、所定の浸漬期間において試験体を切断し、浸漬前の試験体表面の位置から、切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧した後の呈色しない部分 (中性化領域) まで長さである。同図には、浸漬前の試験体幅と所定の浸漬期間における試験体幅の差を侵深さ (硫酸溶液浸漬後に溶解した部分の厚さ)、侵食深さと劣化深さとの差 (表層部の変色層の厚さ) を変色深さ (pH1 溶液浸漬試験体のみ) として併記している。フェノールフタレイン溶液の呈色状況および試験体表面からの侵食状況を写真 2 に示す。

①pH1 溶液浸漬試験体

pH1 溶液に浸漬した試験体の劣化深さおよび侵食深さは、セメント単味試験体では W/C が小さいものほど大きくなり、既往の研究と同様の傾向が得られた。高炉セメントを使用した試験体では同一 W/C のセメント単味試験体よりも小さくなった。FA を外割混合した試験体では、FA の混合量が多いものほど、劣化深さは大きくなっており、また、写真 2 からわかるように健全部である呈色域の周辺に存在する変色層 (図 2 中の変色深さ) が厚くなっていた。なお、XRD 分析の結果、変色層から

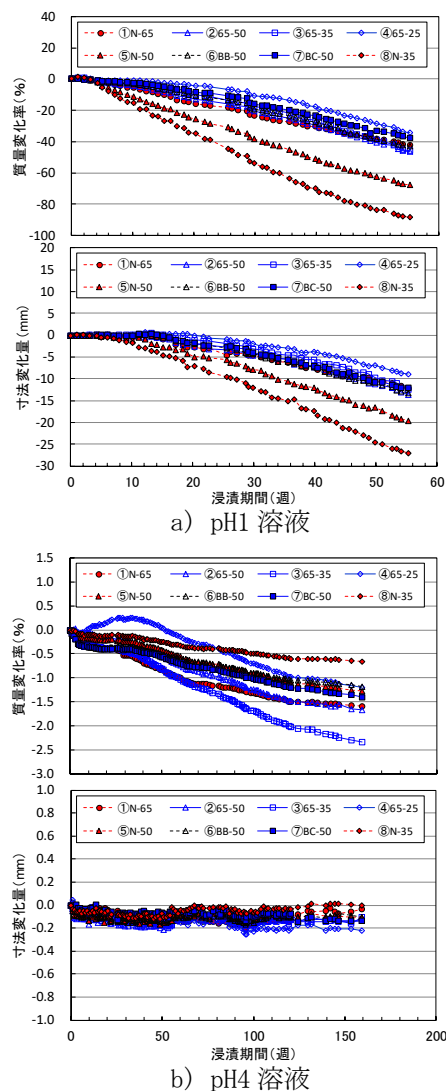


図 1 質量および寸法の経時変化

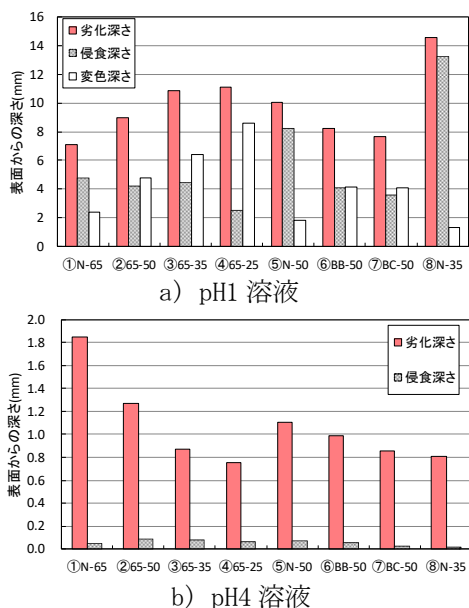


図 2 劣化深さ (浸漬期間 55 週)

存在する変色層 (図 2 中の変色深さ) が厚くなっていた。なお、XRD 分析の結果、変色層から

は主に二水石膏が検出された。既往の研究によると、強酸性環境における硫酸侵食の程度は、硫酸とセメント水和物の反応で生成する二水石膏の体積増加を抑制する能力を決める硬化体の細孔空隙量が少ないほど大きくなるため、W/Cが小さい緻密なものほど侵食が大きくなることが報告されている。表2からもわかるようにFAの混合量が多い試験体ほど圧縮強度が大きくなっていることから、FAの混合による劣化深さの増加には硬化体の空隙特性も影響しているものと考えられる。

②pH4 溶液浸漬試験体

pH4 溶液に浸漬した試験体の劣化深さは、pH1 溶液に浸漬した場合とは逆に、セメント単味ではW/Cが小さいものほど劣化深さは小さくなり、質量変化の傾向と同様であった。ただし、FAや高炉セメントを使用した試験体では劣化深さと質量変化の傾向は必ずしも一致していない。図3には材齢1年まで20℃水中で養生した試験体の圧縮強度と各浸漬期間における劣化深さの関係を示しているが、圧縮強度が大きいものほど劣化深さは小さくなった。すなわち、圧縮強度が大きく、硬化体組織が緻密なものほど劣化が抑制されており、弱酸性の硫酸環境では強酸性環境とは異なり、W/Cの低下や混和材の使用といった、硬化体組織を緻密にすることが対策として有効であることが確認できた。また、弱酸性環境の硫酸劣化の評価指標として、質量変化よりも、劣化深さや圧縮強度などが適切であるといえる。

浸漬期間55週、120週、186週におけるA試験体の劣化深さと浸漬期間の平方根との関係を図4に示す。図中の直線は、直線近似式であり、その際の傾きを劣化速度係数としてまとめたものを表3に示す。B試験体の劣化深さは、浸漬期間55週、120週、174週において約5mmの厚さで切断し、切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧した際の試験体表面から呈色域までの長さをノギスで3点測定し、それらを平均したものである。なお、B試験体においてもA試験体と同様に、試験体表面の硫酸による侵食はわずかであった。劣化深さは、浸漬期間よりも、浸漬期間の平方根との相関が良く、本研究の範囲では、劣化深さの進行は \sqrt{t} 則に従う傾向となった。

(3) 硫酸イオンの硬化体内部への侵入挙動

XRF試験によって測定したB試験体における硫酸浸透面（各画像の上面）から試験体の内部方向における、S元素をはじめとする各種元素の分布を図5に示す。pH1溶液の場合は浸漬期間55週の結果を、pH4溶液の場合は浸漬期間55週および174週の結果をそれぞれ示している。図中には各浸漬期間における試験体の表面位置を赤の実線で、劣化深さの位置を黄色の破線で示している。以下に、各元素の分布の特徴と考察を述べる。

①pH1 溶液浸漬試験体

S元素が侵入している領域は、硫酸により白色（フライアッシュを混合した試験体では灰色）に変色した層（劣化層）の領域と一致しており、先に述べたように、XRD試験により、変色層からは主に二水石膏が検出された。また、劣化深さとS元素の侵入先端位置はほぼ一致していることがわかる。モルタルの表層では、外部から侵入した硫酸とCa(OH)₂やカルシウムシリケート水和物(CSH)などのセメント水和物と硫酸が反応して二水石膏が生成し、組織が脆弱化する。二水石膏は難溶性であるため、一部が劣化層に残るが、ごく一部は溶解し、劣化層外に溶出または健全部に移動する。二水石膏は高pH環境では存在できず、健全部でAl(OH)₃とともにエトリンガイトとして健全部の内側で固定される。これにより劣化部の境界面が形成されると考えられる。Sの侵入域ではCa元素の溶脱がみられる。硫酸の侵入により、生成した二水石膏はpHが低いため軟化して溶け出し、表層部の組織が崩壊することでCa(OH)₂やCSHなどのCa元素を含む水和生成物も溶解したと考えられる。

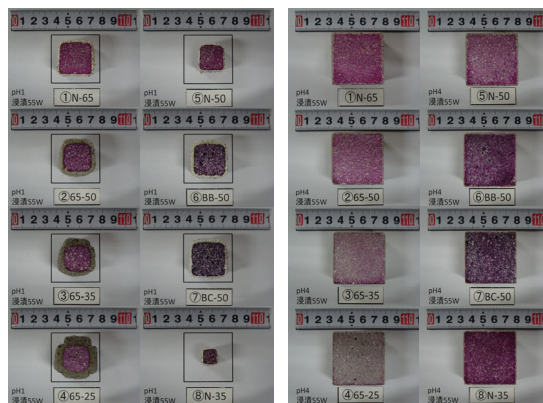


写真2 フェノールフタレイン溶液の呈色状況および浸漬状況 (A試験体 浸漬期間55週)

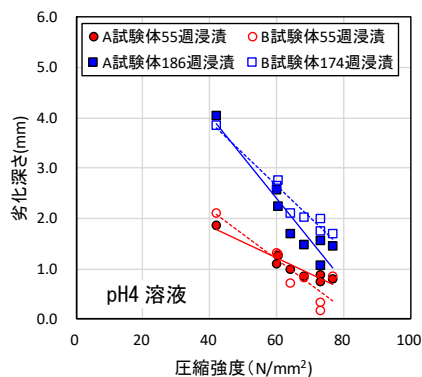


図3 圧縮強度と劣化深さの関係

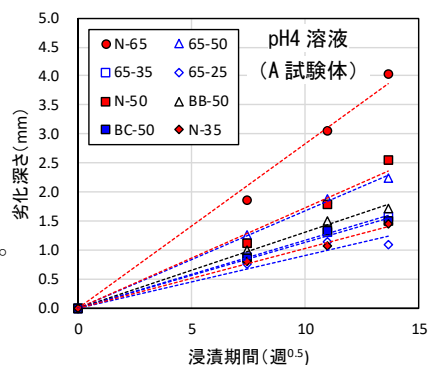


図4 劣化深さの経時変化

表3 劣化速度係数

記号	A試験体		B試験体	
	A(mm/週 ^{0.5})	R ²	A(mm/週 ^{0.5})	R ²
①N-65	0.28	0.9891	0.30	0.9951
②65-50	0.17	0.9986	0.20	0.9882
③65-35	0.12	0.9993	0.12	0.8048
④65-25	0.09	0.9377	0.11	0.7612
⑤N-50	0.17	0.9759	0.20	0.9921
⑥BB-50	0.13	0.9931	0.15	0.9306
⑦BC-50	0.11	0.9917	0.14	0.9659
⑧N-35	0.10	0.9942	0.12	0.9804

Fe および Al 元素の濃集層は S 元素の侵入先端位置付近に分布している。既往の研究において、変色域から内部に向かって、Fe、Al、Mg の濃集層が生成し、Fe 層は pH1~2、Al 層は pH2.5~3.5、Mg 層は pH8~9 程度の位置に沈着することが報告されている。本実験では、Fe と Al 層がほぼ同じ位置に濃集しており、境界付近の pH 勾配が著しく大きくなっているものと考えられる。Mg 層については、Fe の濃集層付近に分布しているものもあるが、劣化層に分布しているもの一部見られた。

②pH4 溶液浸漬試験体

S 元素の濃集層が見られ、劣化深さ付近に分布していることがわかる。これは、中性化域では硫黄化合物のほとんどは pH の関係で二水石膏として存在しており、一部は溶解して劣化境界から外側もしくは健全部に移動したことが考えられる。健全部では pH が高いので、強酸の場合と同様に不溶性のエトリンガイトなどの形で固定化されることになる。このように S 元素の侵入の程度は、劣化深さの大小関係と対応するため、弱酸性環境下では、硬化体組織が緻密なものほど劣化の原因物質である硫酸イオンの侵入を抑制することができるといえる。

S 元素の濃集が見られない表層部に Ca 元素の溶脱が見られ、Ca 元素の溶脱部分には Fe、Al 元素が濃集していた。これらの濃集層の生成と pH の関係から考察すると、pH4 以上では Fe および Al 層は存在しないことになるが、試験体の表層部は全体的に茶褐色に変色しており、目視観察の結果とは一致していた。

(4)微小硬度分布

試験体表面からの微小硬度（ビッカース硬さ）をコンクリートカッタで約 5mm 厚に切断し、切断面を鏡面研磨した後、硫酸浸透面から約 10mm 内部の範囲においてを測定した。1 深度における測定点数は 10~15 点程度とした。pH1 溶液浸漬試験体では変色層の内側（劣化深さ）の位置から、また pH4 溶液浸漬試験体では浸漬面から内部方向の微小硬度を測定した。図中には劣化深さを破線で、また測定位置毎の標準偏差を示している。

全体的な傾向から、微小硬度の測定結果より、硫酸溶液の pH にかかわらず劣化深さよりも内部は健全であると考えられる。硫酸酸性環境下に長期間暴露した試験体を調査した既往の研究において、中性化域の内側において S 元素が侵入し、エトリンガイトが生成され硬化体組織が一時的に緻密化することが報告されている。本研究においても図 5 で示したように劣化深さの位置付近に S 元素の濃集が見られたため、健全部におけるエトリンガイトの生成の可能性が予想されたが、pH4 溶液浸漬試験体では、他の浸漬期間（55 週、120 週）においても微小硬度の深さ方向の変化に明確な傾向は認められなかった。ただし、エトリンガイトの生成を微小硬度の変化として検出できなかった可能性もあるため、今回の結果を踏まえ、測定方法を今後検討したいと考えている。

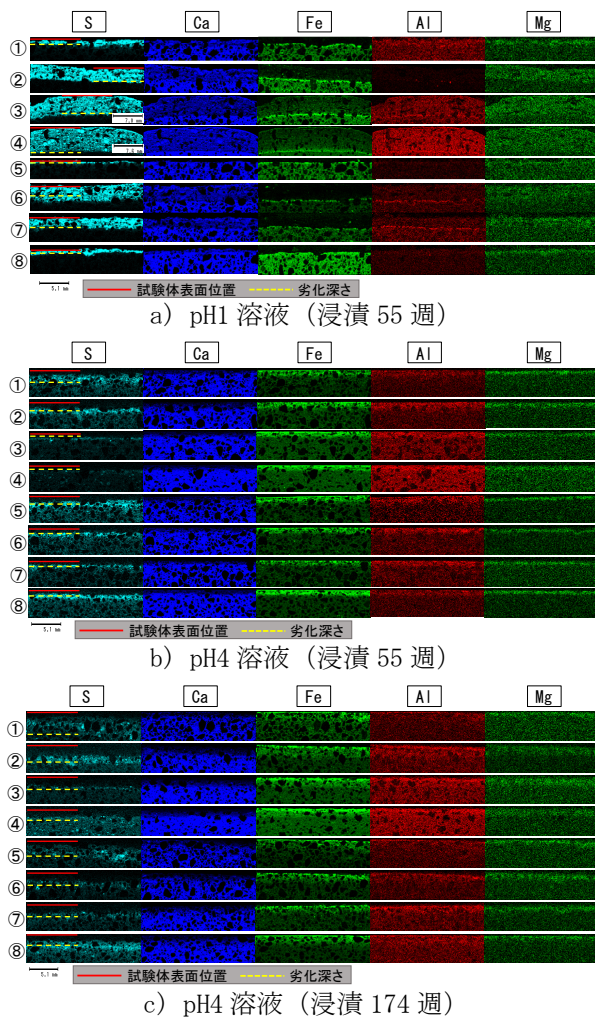


図 5 試験体表面からの元素分布

の分布を図 6 に示す。微小硬度は、B 試験体

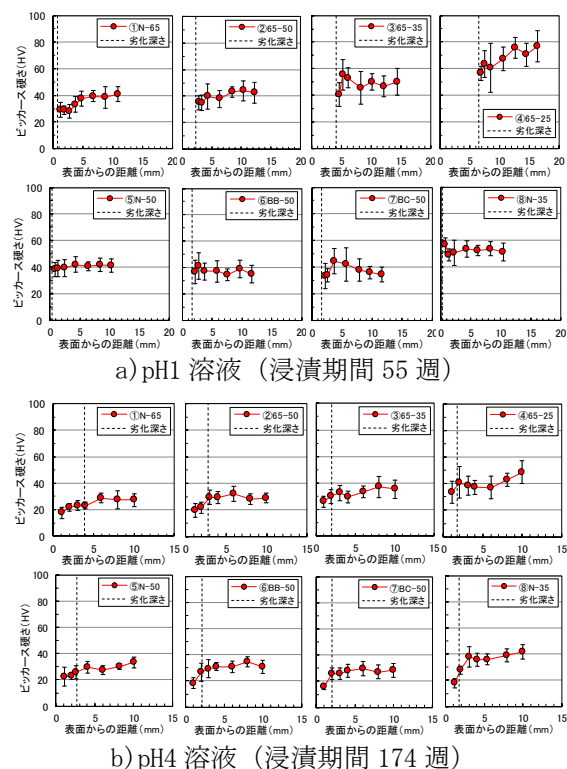


図 6 試験体表面からの微小硬度分布 (B 試験体)

(5) 屋外長期暴露試験体の硫酸劣化性状

温泉地帯の pH4~5 程度の硫酸酸性土壌中に 14 年間埋設したコンクリート試験体について XRF 試験による試験体表面からの各種元素分布を実施した結果を図 7 に示す。屋外暴露試験体の記号は、65、50、35 が硫酸溶液浸漬実験の①N-65、②65-50、③65-35 と水セメント比およびフライアッシュ混合量が対応している。コンクリート 1m³当たりの FA の混合量は、65、50、35、30 の順に、0、85、244、332kg/m³である。図中には試験体の表面位置を赤の実線で、フェノールフタレイン溶液で呈色しない部分の表面からの長さを劣化深さとして、その位置を黄色の破線で示している。

劣化深さは、硫酸溶液浸漬試験体と同様に、FA の混合量が多いものほど小さくなっており、硫酸劣化が抑制されていることがわかる。各種元素の分布を、粗骨材を除いた部分で見た場合（粗骨材には Fe などの元素が最初から含まれているため）、硫酸浸漬実験ほど明瞭ではないが、65、50、35 において S 元素の濃集層が観察され、浸漬実験と同様に劣化深さ付近に分布していることがわかる。また、S 元素の濃集が見られない表層部に Ca 元素の溶脱が見られ、Ca 元素の溶脱部分には Fe 元素と一部の試験体で Al 元素が濃集しており、室内実験における弱酸性硫酸溶液に浸漬した試験体と、屋外の弱酸性土壌に暴露した試験体の表層部における元素の濃度分布は概ね同様の傾向を示すことが確認された。

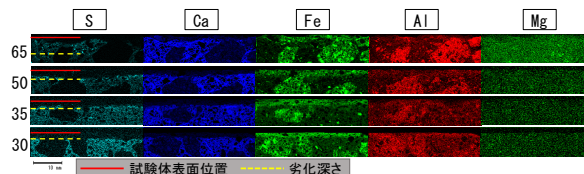


図 7 試験体表面からの元素分布（暴露試験体）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

- ① 伊藤是清、小山智幸、原田志津男：フライアッシュ外割コンクリートの弱酸性硫酸環境における長期暴露実験、自然環境下のコンクリート劣化に関するシンポジウム論文集 JCI-C95、査読なし、2018、pp. 291-296

〔学会発表〕（計 6 件）

- ① 伊藤是清、小山智幸、原田志津男、平山茉莉子、松本直樹：混和材を大量混合したコンクリートの弱酸性環境における耐硫酸性に関する研究 その 1 実験概要、日本建築学会学術講演梗概集、2016
- ② 平山茉莉子、伊藤是清、小山智幸、原田志津男、松本直樹：混和材を大量混合したコンクリートの弱酸性環境における耐硫酸性に関する研究 その 2 硫酸溶液浸漬 20 週までの実験結果、日本建築学会学術講演梗概集、2016
- ③ 伊藤是清、小山智幸、原田志津男、平山茉莉子：混和材を大量混合したコンクリートの弱酸性環境における耐硫酸性に関する研究 その 3 硫酸溶液浸漬 55 週までの実験結果 1、日本建築学会学術講演梗概集、2017
- ④ 伊藤是清、小山智幸、原田志津男、平山茉莉子：混和材を大量混合したコンクリートの弱酸性環境における耐硫酸性に関する研究 その 3 硫酸溶液浸漬 55 週までの実験結果 2、日本建築学会学術講演梗概集、2018
- ⑤ 関雅明、小山智幸、伊藤是清、原田志津男：フライアッシュ外割コンクリートの各種環境下における耐久性に関する研究 その 2. 弱酸性の硫酸環境における長期暴露実験 2、日本建築学会九州支部研究報告、2019
- ⑥ 関雅明、小山智幸、伊藤是清、原田志津男：フライアッシュ外割コンクリートの各種環境下における耐久性に関する研究 その 3. 弱酸性の硫酸環境における長期暴露実験 1、日本建築学会学術講演梗概集、2019（掲載予定）

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：小山智幸

ローマ字氏名：KOYAMA, tomoyuki

所属研究機関名：九州大学

部局名：大学院人間環境学研究院

職名：准教授

研究者番号（8 桁）：50215430

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。