

コンクリートの硫酸溶液中における侵食に関する基礎的研究

Ⅱ. 表面凹凸の変動解析について

服部九二雄*

昭和51年8月31日受付

Fundamental Studies on the Corrosion of Concrete in Sulfuric Acid Solution

Ⅱ. Periodic Characteristics of the Variation of Roughness on Concrete Surface

Kunio HATTORI*

Concrete is chemically basic, having a pH of about 13, and therefore is attacked easily by acids, which have pH values less than 7. Therefore, the experiments on the influences of the corrosion of a 5% sulfuric acid solution on the periodic characteristics of the variation of roughness on concrete surfaces, and the strengths and the volume or weight changes were carried out, and the following factors were measured and analyzed respectively every week over a twelve week period.

- a. Volume and weight
- b. Bending strength
- c. Compressive strength
- d. Dynamic modulus of elasticity
- e. Carbonization of concrete
- f. Variation of pH values of a 5% sulfuric acid solution
- g. Periodic characteristics of roughness on concrete surfaces

Especially, new attempts were adopted for the measures of carbonization of concrete and roughness on concrete surfaces, and so good results could be obtained. In summary, the results were as follows.

1. For the factors b, c and d, the test pieces curing in a 5% sulfuric acid solution showed lower values than those curing in water.
2. Among the factors b, c and d, the influence on corrosion by a 5% sulfuric acid solution was minimum for the factor d.
3. The carbonization of concrete reached a level of 15% and more, five to six weeks later.

ま え が き

昨今、工場排水とか鉱山湧水などに含まれる無機、有機成分による公害問題が話題になることが多いが、それ

に附随して、それらを流下させる排水路及び周辺、附帯構造物の主構成材料であるコンクリートとか鋼材の侵食、腐食も問題となってきている。さらに、周辺を海で囲まれている我国においては、港湾施設の構築材料もその大

* 鳥取大学農学部農業工学科農業造構学研究室

Department of Agricultural Engineering, Faculty of Agriculture, Tottori University

部分が鋼材、コンクリートを使用しているので、海水自体による侵食、腐食および摩耗なども問題となっている。¹⁾

コンクリートは、約pH=13のアルカリ性混合物であるため、酸により容易に侵食されうる。従って、酸(例えば、空気中の炭酸ガスとか無機酸など)により中性化されたコンクリートの中性化量を調査したり、鉄筋コンクリートの腐食などの研究は、従来より比較的多くなされてきている。^{2,3)}

しかし、侵食、摩耗により変化した表面状態を研究した例は少ない。しかし、例えば、道路工学とか機械工学の分野において、道路表面の舗装の仕上がり状態及び車輪による表面摩耗の結果生ずる表面凹凸が、自動車走行中の人体に及ぼす影響を調査したり、⁴⁾後者においては、加工された機械表面の仕上がり状態を研究した著書もある。⁵⁾

そこで、前報⁶⁾に引き続きコンクリートの硫酸溶液中における侵食促進実験を行ない、その結果を、改良された表面凹凸測定方法と、コンクリートの侵食量を定量化する中性化法に重点をおき述べる。

実験および使用材料

1. 使用材料と供試体の作製・養生方法

使用した骨材およびセメントは、河砂利、河砂および普通ポルトランドセメントで、それぞれの物理的性質を第1表に、また、配合はできるだけ前回に近似させ、これを第2表に示す。

供試体は、10×10×40cmの曲げ試験用型枠で、各測定単位(1週間)4本ずつ作製し、成型後1日で脱型し、その内の2本を水中(標準)養生供試体、残り2本を硫酸溶液浸漬供試体とし、両者とも恒温水槽(20℃±2℃)で養生し、12週間実験を行なった。浸漬状態は完全水没とし、溶液濃度は5%と定めた。

2. 測定項目

a. 体積および重量の変化

- b. 曲げおよび圧縮強度の変化
- c. 動弾性係数の変化
- d. 溶液のpHの変化
- e. 供試体の中性化量(侵食量)の変化
- f. 供試体表面状態の変化
- g. 粗骨材の耐硫酸性状の変化

ただし、g.については、コンクリート表面に露出した粗骨材および内部の骨材が、侵食の進行が内部まで至ると、粗骨材の性状(体積、重量およびスリヘリ抵抗など)が変化すると考えられるので、このような場合外見上判読しがたく、供試体の体積および重量の変化に影響を及ぼすか否かを調べるため、粗骨材のみを5%硫酸溶液に浸漬し、その性状変化を調査した。

3. 中性化量

前報で、この量を測定する1方法を述べたが、中性化試験は定められているが、その定量化方法は、試案のみがある。⁷⁾一般に、中性化量を推定する中性化平均深さは、コンクリートが接する自然条件、セメントの種類、配合、打込み方法、打込み後の取扱いなどの要因によって変化するが、水セメント比との関係が深い。そして、コンクリートの弱点(例えば、亀裂、気泡、水みちなど)に沿って中性化は進行する。現在まで、中性化平均深さを測定する方法としては、以下のものがみられる。

- 1. 第1図の方法^{7,8)}
- 2. 第2図の方法⁹⁾
- 3. 第3図の方法(本実験で採用)

第1表 使用材料の物理的性質

材 料 名	比 重	吸水率 (%)	有効吸水率 (%)	F. M.	スリヘリ減量 (%)
セメント	3.15				
細 骨 材	2.52	2.12	1.55	2.90	
粗 骨 材	2.65	1.36	0.73	7.50*	16.14

* 人為的粒度配分による値

第2表 示方配合と現場配合

最大寸法(mm)	スランブ(cm)	空気量 (%)	W / C (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m ³)			
					水	セメント	細骨材	粗骨材
25	7 ± 1	1.4	65	43.8	178	273.9	877.6	1074.8
25	7 ± 1	1.4	65	43.8	7.98	10.95	35.10	42.99

(注) 下覧は、1バッチ(10本分40ℓ)に対する重量である。

(1)の方法は、土木学会フライアッシュコンクリート委員会が採用しているもので、次式より中性化平均深さを求めている。

(a) コア側面の場合

$$t = R - (S/2L_1)$$

R: 円柱半径 (cm)

S: 着色部分の面積 (cm²)

L₁: 供試体の高さ (cm)

(b) コア切断面の場合

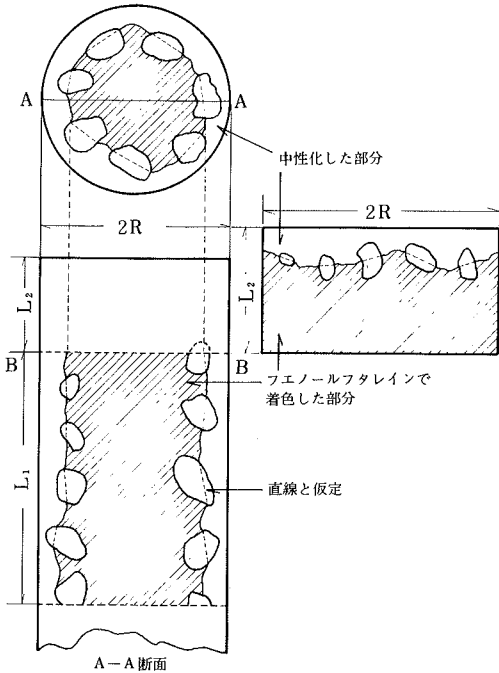
$$t = R - \sqrt{S/\pi}$$

(c) コア両端断面の場合

$$t = L_2 - (S/2R)$$

L₂: 供試体の高さ (cm)

(2)の方法は、コンクリートカッターによる切断面を洗浄後、表面がほぼ乾燥してから筆でフェノールフタレインを塗布し、変色した部分としない部分とをトレーシング用紙に写し、第2図の方法で各隅角部15mmを除いた残りの面積をプランメータで測定し、その面積を幅70mmで除して中性化平均深さを求めている。しかし、両方法では硫酸などによって侵食され原形をとどめず、且つ曲げで切断されて得られる断面は平滑でないので、中性化平均深さの算定は困難となる。従って、写真撮影した断面



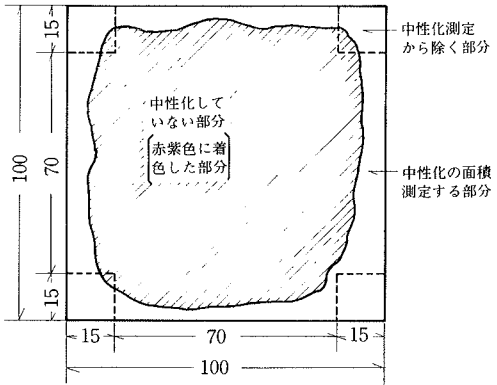
第1図 中性化量の算定

を利用する(3)の方法を採用した。

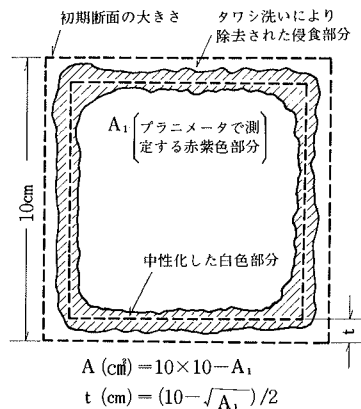
ただし、(2)と(3)の方法は、(1)と異なり、中性化境界線近傍の粗骨材の影響を考慮しておらず、今後改良すべき点であろう。

4. 表面状態の変化

前報では、10×10cm四方の石膏複写したものをダイヤルゲージを用いて2mm間隔の折返し測定をしたが、精度上問題が残るとともに、表面凹凸測定値の形状にひずみが入ったり、かなり測定に時間がかかるので、第4図に示すような0.5mm間隔で全測長200mmの測定方法を採用し

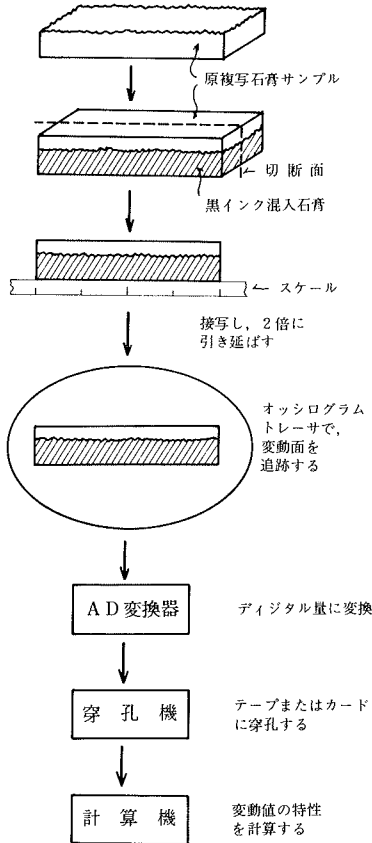


第2図 中性化量の算定 (単位: mm)



第3図 中性化の定量化

た。これによれば、オッシログラムトレーサとAD変換器と穿孔機の連結によって、石膏サンプルのアナログ量（表面凹凸）を電子計算機に入力させるのに必要な



第4図 表面凹凸の測定方法

FORMATで直ちにテープ穿孔されるので極めて都合が良く、短時間処理が可能である。ただし、石膏サンプルの切断面接写および写真の引き延ばしを慎重に行っても黒白石膏の境界の不鮮明さは避けられず、さらに、上記の器機の精度では、0.5mm以下の測定間隔は、写真を原寸大の2倍以上に引き延ばしても境界の不鮮明さが増すだけで、実際には不可能であった。

解析結果と考察

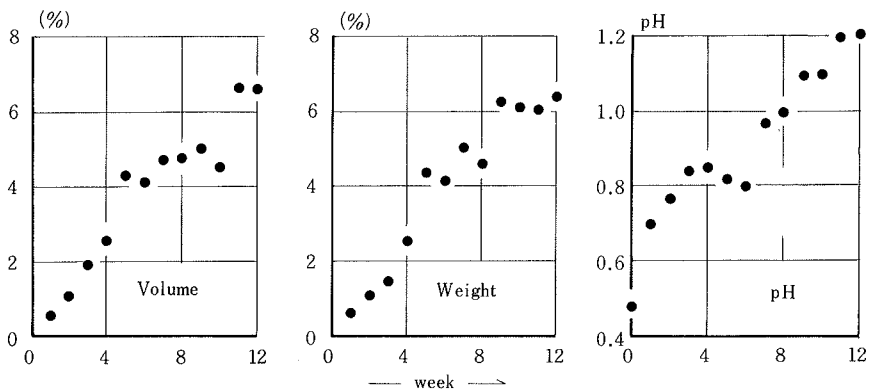
1. 重量、体積と溶液のpH変化

これらを第5図に示す。この図より、pHの変化に対応して重量および体積とも1～6週間目までほぼ直線的に減少し、等速度に侵食が進んでいることがわかる。しかし、7週日以降は表面に付着する反応生成物（石膏など）の層が厚くなるため、侵食速度が鈍化していることがわかる。この反応生成物の付着厚さ（表面保護層としての役割を持つ。）に関しては、第9図を参照することができる。

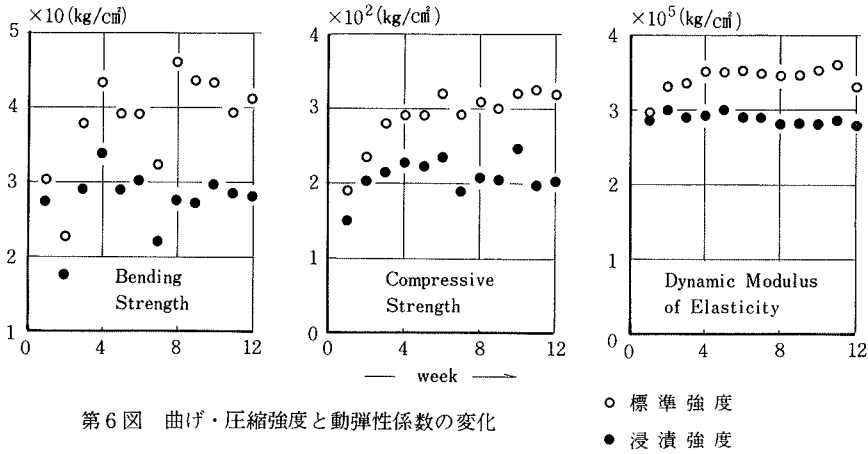
2. 曲げおよび圧縮強度と動弾性係数

これらの変化を第6図に示す。この図より硫酸溶液に浸漬された供試体が、相対的に低い値を示すとともに、7週日以降の強度低下が顕著となる。しかし、曲げ強度において供試体作製時の影響がかなりはっきりと現われている。例えば、第2と7週目の強度は、標準供試体と対応して低い値を示している。このようなバラツキをできるだけ少なくするには、供試体数を多くし、極端な値を除外してから平均値を求める方法が良いであろう。

第7図に、3つの強度の標準強度に対する比を示す。この図より、動弾性係数が硫酸による侵食の影響を最も受けにくいことがわかる。つまり、動弾性係数は、供試



第5図 体積・重量およびpHの変化



第6図 曲げ・圧縮強度と動弾性係数の変化

体内部の欠陥（例えば、クラック、空洞、気泡など）により影響を受けやすいが、本研究のように室内侵食促進実験では、侵食が表面的なものとなり、十分な硫酸溶液の浸透が達せられる前に、反応生成物による表面保護層が形成されてしまい、その浸透が妨げられるようになるので、供試体内部に密実な部分が残っている結果、それ際立った動弾性係数の低下がみられないのではないかと考えられる。

逆に、曲げおよび圧縮強度は、侵食による断面縮少のため次第に強度低下が著しくなる。

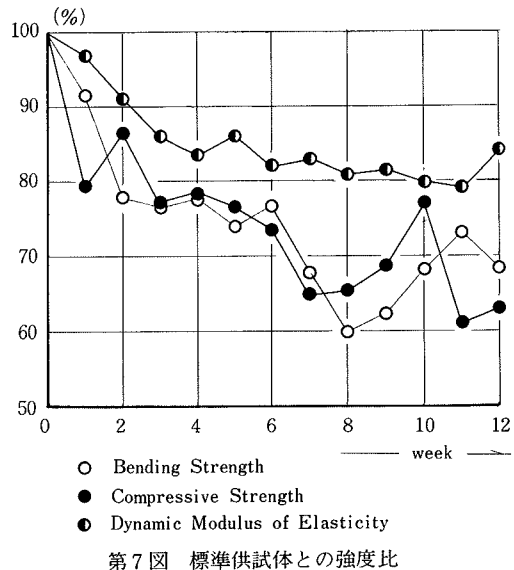
3. 中性化量

前述の方法で測定した結果を第8図に示す。ただし、曲げ試験で2分された1つの断面についてのみ測定したので、その結果は幾分信頼をおきたいが、重量および体積変化（第5図）と比較すれば、同様な傾向を示しているといえる。また、6週目以降は表面保護層の厚さが増大するため、侵食速度がかなり鈍化していることがわかる。さらに、中性化平均深さを利用して供試体に付着している侵食量（表面保護層で、今後付着侵食量と呼ぶ。）を含めた実際の侵食量（体積および重量減少率は実際の侵食量を意味するものではなく見掛け上の侵食量となる。）を計算上次式で求めてみると第9図となる。

$$S(\%) = 0.002t^3 - 0.06t^2 + 0.45t$$

S：実際の侵食量（％）
t：中性化平均深さ（cm）

この図より供試体の付着侵食量を含めた計算上の侵食量がかんりの値となることがわかる。ただし、初期においては、プランメータを利用した面積測定よりも、直接体積測定より推定した方が望しい。つまり、初期において、タワシ洗いでほとんどの侵食部分が除去され、付着

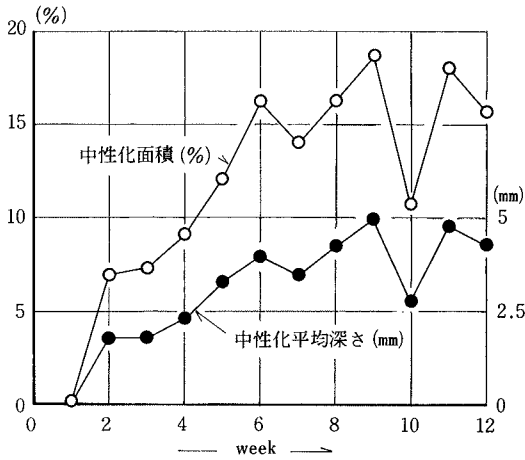


第7図 標準供試体との強度比

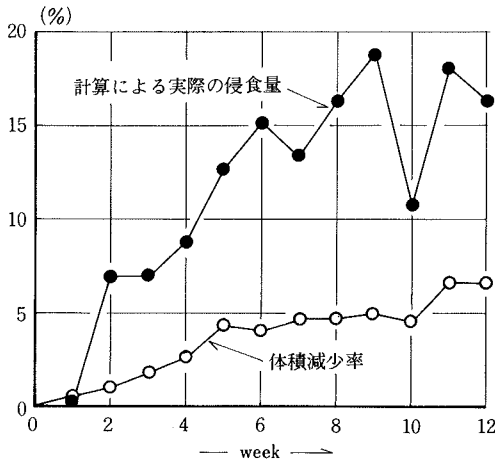
侵食量が極めて少ないので、供試体断面を接写する際、赤紫色に着色した部分としない部分（侵食された部分）との境界が明確ではないので、両方法を併用して比較すべきであろう。

4. 表面状態の変化

前述（第4図）のような測定方法により得られた表面凹凸の変動値を利用して、自己相関関数、フーリエスペクトル、パワースペクトルの計算を行ない考察を加えた。ただし、原系列の自己相関関数およびフーリエスペクトルの形状は、前報で述べたように石膏サンプルのセット状態と測定長さおよび測定間隔による長周期および短周期成分によって周期性の見い出せない、かなりひずんだ



第8図 中性化面積と中性化平均深さ



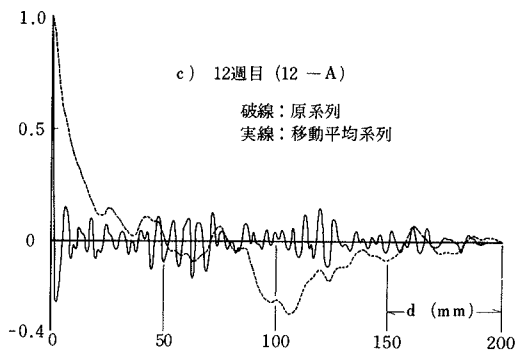
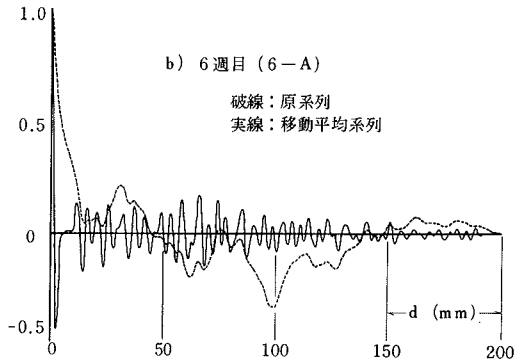
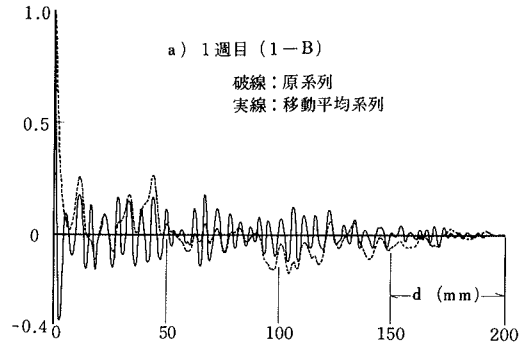
第9図 中性化平均深さより求めた実際の侵食量

形状となった。そこで、このような場合、原系列を系列変換し、各系列について比較検討し、より良い変換方法を採用することにした。まず、系列変換の方法としては、

- (イ) 平均値=0の系列
- (ロ) 平均値=0, 分散=1の系列
- (ハ) 移動平均を施した系列

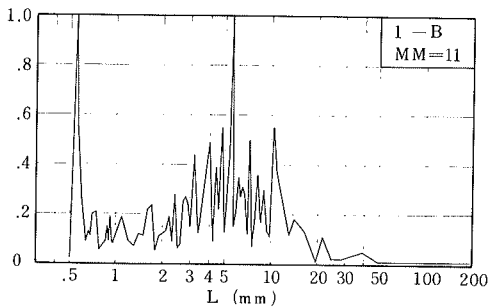
を考えて比較した。その結果、(イ)および(ロ)については原系列とほとんど変わらない傾向が得られたので、移動平均

法で系列変換した系列について考察を進めた。さらに、移動平均項数を変化させて得られる多くの系列について、それらの特性を比較し、最適の項数を検討した結果、項数が9以上で17程度が最適であることが判明した。まず、第10図に自己相関関数の例を与える。第11図に対応するフーリエスペクトル図を示す。ただし、スペクトル値は

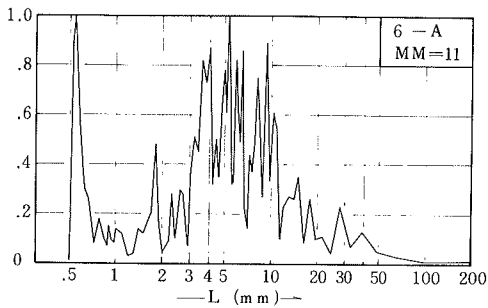


第10図 自己相関関数の例

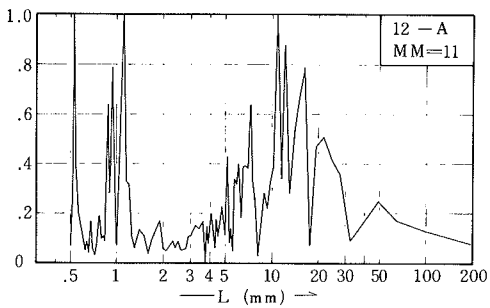
その最大値で除して正規化してある。また、自己相関関数およびスペクトル図は、移動平均項数が11を基礎としている。これらの図より、経日するにつれ、周期性の変化、ピーク周波数（波長）の移行がうかがえる。特に、10mm前後の波長（粗骨材により生ずる周期成分）の移行に注目したい。



a) 1週目 (1-B)



b) 6週目 (6-A)



c) 12週目 (12-A)

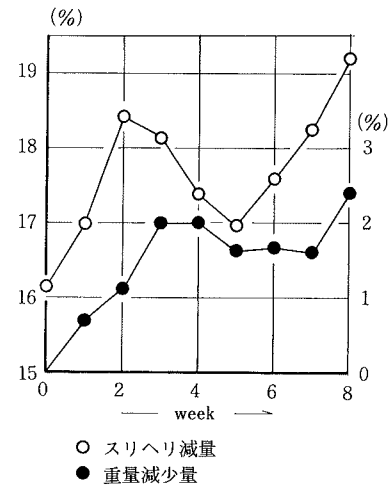
第11図 フーリエスペクトルの例

5. 粗骨材の耐硫酸性状

一般に、骨材は密実で硫酸などに対し極めて強いといわれているが、勿論骨材の種類によって異なる。そこで、実際にはいかなる変化を呈するかを調べるため、5%硫酸溶液中に浸漬して週単位で重量とスリヘリ減量の変化を追跡した結果を第12図に示す。また、第3表に、1%硫酸溶液中に浸漬した実験結果の例を与える¹⁰⁾両者を比較して、浸漬溶液の濃度差を考慮すれば、本実験に使用した骨材は5%硫酸溶液によってコンクリートの体積変化などの結果に多大な影響を及ぼす程大きなものでないと判断されうる。

第3表 石材のCO₂とH₂SO₄による重量減

石材名	CO ₂ 飽和液による重量減(%)	硫酸1%溶液中による重量減(%)
花崗岩	0.002~0.029	0.06~0.13
大理石	0.004~0.017	2.63~6.63
石灰岩	0.008~0.087	2.20~5.83
砂岩	0.005~0.104	0.02~1.01
粘板岩	0.004	0.07



第12図 粗骨材の硫酸溶液中における性状の変化

総括

以上の結果を重複する部分もあるが、まとめれば次のようになる。

1. 体積および重量は、pHの変化と対応して4~6週目までほぼ直線的に減少し、それ以降はコンクリートと硫

酸との反応生成物による表面保護層が厚くなるため侵食速度が鈍化し、かなりのバラツキとともに一定化傾向がうかがえる。

2. 曲げおよび圧縮強度と動弾性係数は、3者とも標準養生供試体に比較して相対的に低い値を示しているが、動弾性係数は他の2つの強度に比較して、侵食の影響を最も受けにくい。

3. 標準供試体と強度比較をする場合、動弾性係数については表面の平滑度、曲げ強度については打込み時の影響の入り易さを考えると、圧縮強度による比較が最も信頼がおける。

4. 中性化量は、プランメータなどの簡略な面積測定器を利用して、概略的ではあるが十分傾向を把握できる。

5. 実際の侵食量は、中性化試験を利用しないと得ることができず、それにより得られた侵食量は、5週以降で10%以上にも達する。

6. 原系列の系列変換法は、移動平均法が最も適切である。特に、その項数は9~17が最適で、これはデータ総数(400)の約 $\frac{1}{40}$ ~ $\frac{1}{60}$ に相当する。

7. フーリエスペクトルなどの解析結果から侵食の進行形態を推考すると次のようになる。

(イ) 打込み時に生ずる表面のモルタル部分(特に型枠の隅角部)が侵食され細骨材が露出する(1~3週間)

(ロ) 打込み時の良否(粗骨材などの偏寄など)の状態により侵食されやすい部分が侵食を受けて長周期成分(ここでは、うねりと呼ぶ)が顕著となってくる(5~7週間)

(ハ) 最終的には、露出した粗骨材が、その周辺の侵食のため突き出しが顕著となり剝離し、表面がなだらかになり中間的な周期成分が支配的となる。

(ニ) 以降は、粗骨材と細骨材が混在した形で侵食剝離を繰返していく。

以上のようなサイクルでもって侵食が進行していくものと考えられる。従って、(6)と関連して、移動平均法に

よってどのような周期成分が抽出され、これらが細骨材および粗骨材の寸法とどのような関係を有するか今後一層研究する必要がある。

その他、養生方法、例えば、水中で2~4週間養生した後に硫酸溶液に浸漬する方法の採用、骨材最大寸法およびセメント量の変化の影響、表面凹凸の測定方法の改良、動弾性係数測定時の表面平滑化処理の影響、圧縮試験時のキャッピング有無の影響などの検討の必要性を痛感している。

本実験を遂行するに当り、昭和49年度専攻生森井俊広、横川信行両君の多大なる援助と、柘植教授の御指導、御助言に感謝いたします。なお、計算には、鳥取大学TOSBAC-3400/21と京都大学計算機センターFACOM 230-75を利用した。

文 献

- 1) 善 一章：海中構造物腐食の実態と対策(第1版)、鹿島出版会、東京(1974) pp.12~41
- 2) 森 徹・白山和久・依田彰彦：セメント・コンクリート、**225** 27(1965)
- 3) 左右田孝男・山崎寛司：セメント・コンクリート、**138** 2(1958)
- 4) 市原 薫：路面の凹凸(第1版)、技術書院、東京(1968) pp.20~61
- 5) 山本健太郎：表面アラサ(第6版)、コロナ社、東京(1971) pp.1~137
- 6) 浜島九二雄：鳥大農研報、**28** 101(1976)
- 7) 土木学会コンクリート委員会フライアッシュ小委員会：コンクリート・ライブラリー、**20** 2(1968)
- 8) 関 博：土木学会論文報告集、**181** 91(1970)
- 9) 上村克郎：セメント・コンクリート、**273** 12(1969)
- 10) 岡田 清・明石外世樹・神山 一・児玉武三：土木材料学(第1版)、国民科学社、東京(1964) pp.70~71