

報告 耐酸性セメント系材料の基礎的性質

平田 隆祥^{*1}・正木 栄一^{*2}・小澤 郁夫^{*3}・久保田 賢^{*4}

要旨：コンクリートは酸類，塩類，油類，温泉水等の化学物質により劣化し，浸食される。従来，これらの劣化現象は化学工場や海洋環境施設，温泉施設などで発生していたが，さらに近年，下水道施設で硫酸によるコンクリート構造物の劣化が問題となっている。ここでは，耐酸性能を高めたセメント系材料について報告し，この材料を用いたモルタル，コンクリートの基礎的な実験結果を示し，普通ポルトランドセメントに比べ耐硫酸性能が高いことを示した。

キーワード：耐硫酸性，セメント系材料，下水道施設，耐化学薬品性，ポゾラン物質

1. はじめに

下水道施設では，硫酸によりコンクリートが腐食を起こす事例^{1),2),3)}が増えている。今回報告する耐酸性セメント系材料⁴⁾は，普通ポルトランドセメントと酸に強いポゾラン物質から構成されており，耐酸性能を高めた無機材料である。その化学成分の組成は図-1，表-1に示すように普通ポルトランドセメントと比較するとSiO₂が2倍程度大きく，CaOが半分程度と小さい特徴を有する。これにより，セメントペーストマトリックスはガラス質になるとともに，水和生成物である水酸化カルシウムの生成量を少量に抑えられ，その結果，硫酸による二水石膏の生成を抑制して耐酸性の向上を図っている。

また，この材料は無機質な材料のみで構成さ

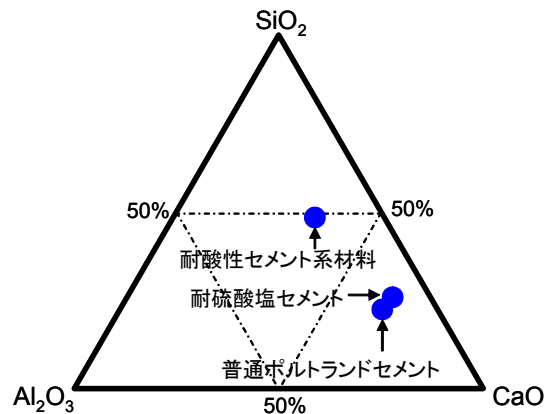


図-1 セメント化学成分の比較

れており，従来のセメントに替えて耐酸セメント系材料を使用することで生コンクリートの製造や，コンクリート二次製品，グラウト，補修

表-1 耐酸性セメント系材料の試験結果例

種類	記号	密度 (g/cm ³)	化学成分 (%)				モルタル圧縮強さ (N/mm ²)		
			SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	3日	7日	28日
耐酸性セメント系材料	TCR	2.56	49.8	13.6	2.6	26.7	9.4	22.7	44.4
普通	ポルトランドセメント	OPC	21.1	5.2	2.8	64.2	28.3	42.8	59.8
耐硫酸塩		SR	3.18	21.9	3.3	5.2	65.0	21.8	31.6

(JIS R 5201 による)

*1 (株) 大林組 技術研究所土木材料研究室 工博 (正会員)
 *2 (株) デイ・シイ セメント事業本部 営業部 営業技術課課長代理
 *3 (株) 大林組 技術研究所土木材料研究室 グループ長 技術士
 *4 (株) デイ・シイ セメント事業本部 営業部 営業技術課課長

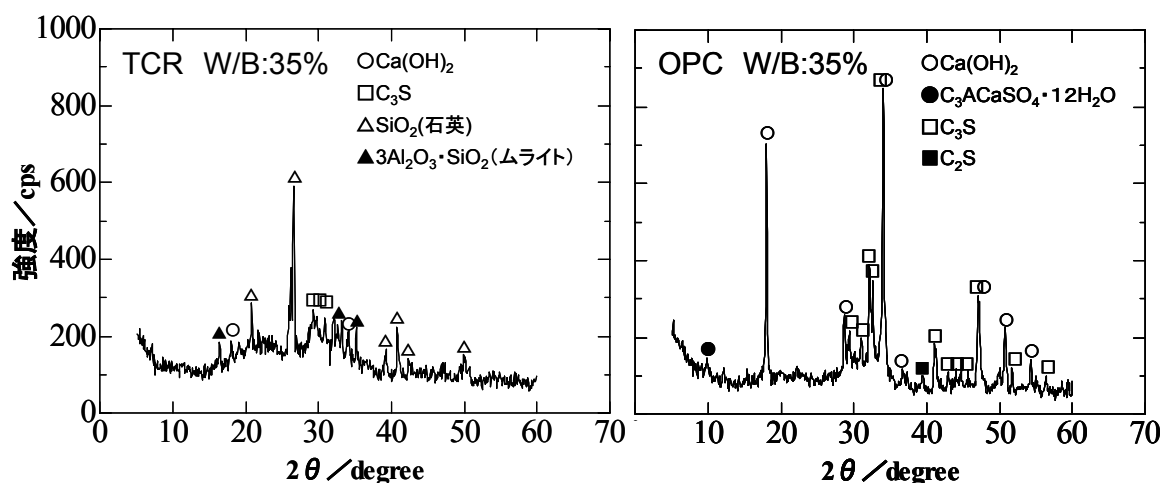


図-2 耐酸性セメント系材料のペーストX線回折図形

材料等への耐酸性の付与が可能となる。したがって、下水道処理施設だけではなく、し尿処理施設、酸性河川関連施設、酸性地盤への注入材、トンネルの裏込め、食品工場等の床材等、幅広い構造物への適用が考えられる。この耐酸性セメント系材料は、ポゾラン物質等の産業副産物を用いていることから、環境負荷が低減され、環境にやさしい材料となっている。

本報告では、耐酸性セメント系材料を用いたモルタル、コンクリートの性状と耐硫酸性能について、室内実験の結果を報告する。

2. 耐酸性セメント系材料を用いたペーストのX線回折測定と水和組成物の確認

2.1 実験概要

耐酸性セメント系材料と普通ポルトランドセ

メントを使用し、水結合材比 35%のペーストを材齢 28 日まで水中養生した寸法 40×40×160mm の試験体内部から試料を取り出し、アセトン中に浸漬し水和を停止した。水和停止後のペースト片を粗砕し、90 μ m のふるい通過分を乳鉢で微粉碎した試料について、X線回折測定を行った。

2.2 X線回折測定結果

X線回折測定の結果は、図-2に示すように普通ポルトランドセメントの試料からはセメント水和物である水酸化カルシウムのピークが顕著に確認されたが、耐酸性セメント系材料の試料からは小さなピークしか確認されなかった。このことから、耐酸性セメント系材料のペーストは、水和組織内の水酸化カルシウムの生成が非常に少ないことが明らかとなった。

表-2 硫酸浸漬試験に用いた耐酸性モルタル材料の物理的性質

種類	条件	記号	曲げ強度 (N/mm ²)			圧縮強度 (N/mm ²)		
			材齢 3日	材齢 7日	材齢 28日	材齢 3日	材齢 7日	材齢 28日
耐酸性セメント系材料	W/B:30%,C:S=1:1	TCR	4.9	7.6	9.2	38.0	47.8	64.4
耐酸性モルタル A	対比用市販品 (東京都補修用断面 修復材仕様適合品)	TM-A	5.1	4.7	8.7	29.3	41.6	57.8
耐酸性モルタル B		TM-B	5.9	7.5	8.5	37.0	51.0	80.6
耐酸性モルタル C		TM-C	4.8	7.4	9.2	25.2	47.6	74.7

(JIS R 5201 による)

3. 耐酸性セメント系材料を用いたモルタルの耐硫酸性能の確認

3.1 実験概要

耐酸性セメント系材料を使用したモルタルの硫酸に対する基本的な耐久性能を確認するため、東京都下水道局施設管理部「コンクリート改修技術マニュアル」汚泥処理施設編の断面修復材（補修モルタル）要求性能指標を満足する3種類の市販プレミックスモルタルとの比較試験を行った。試験に用いた材料とその物理的性質を表-2に示す。これらの市販の材料は、いずれも5%硫酸水溶液に30日間浸漬した後の質量変化率が±10%以内となる東京都の耐硫酸性能指標を満足する材料である。

そこで本実験では比較のため促進条件とし、硫酸溶液への浸漬と乾燥を繰り返す実験とした。なお、試験体はJIS R 5201に準拠して作製し、40×40×160mmの試験体2本を用いて質量変化の平均値を測定した。実験手順を以下に示す。

- ① 先ず、付着した養生水を拭き取った後、試験体のイニシャルの質量をそれぞれ測定した。
- ② 次に、試験体を5%硫酸溶液に2日間浸漬した後、水道水でモルタル試験体表面を洗浄し、水を拭き取った後、試験体の質量を測定した。
- ③ 45℃の乾燥炉の中で、試験体を1日間乾燥した後、試験体の質量を測定した。
- ④ ②と③のサイクルを、浸漬期間が30日となるまで繰り返した。

3.2 耐硫酸性能の試験結果

耐酸性セメント系材料を使用したモルタルと市販の3種類の耐酸性モルタルとを、5%の硫酸溶液に浸漬し、乾湿を繰り返した結果を図-3、図-4に示す。

4種類の材料は、いずれも水中養生期間が短い7日間の方が試験体の質量減少率の変動が大きくなっていた。若材齢から硫酸溶液への浸漬を開始すると、TM-Aのモルタルのように早期から

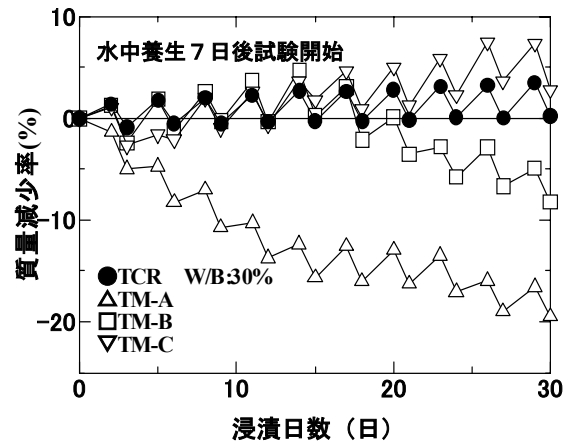


図-3 乾湿繰返し硫酸溶液浸漬試験結果
(硫酸濃度：5%，水中養生7日後試験開始)

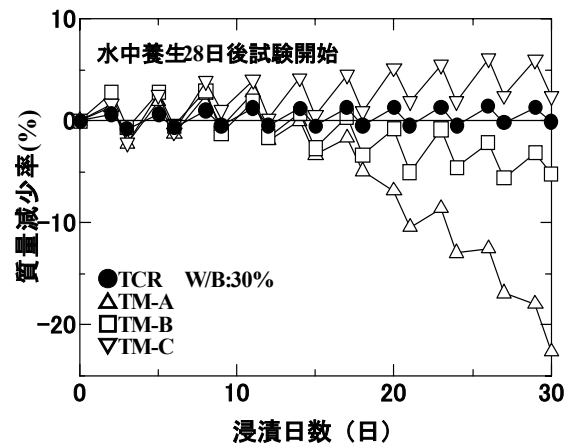


図-4 乾湿繰返し硫酸溶液浸漬試験結果
(硫酸濃度：5%，水中養生28日後試験開始)

劣化が始まることが明らかとなった。また、この4種類の耐酸性モルタルの中では、耐酸性セメント系材料を使用したモルタルが最も安定しており、5%の硫酸溶液中でも質量の減少はほとんどなく、逆に若干増加する傾向にあった。このような質量増加の傾向はTM-Cのモルタルにも見られた。この現象は、5%の硫酸溶液中において、セメント水和組織の空隙部分に二水石膏などの生成物が生じ、結果的に空隙部分が充填され質量が若干増加したと考えられる。したがって、長期的には他のモルタルと同様に、質量減少に転じるものと思われる。今後、浸漬したコンクリート中で質量増加した物質の特定や、その範囲を明らかにする必要がある。

表－３ 試験項目および試験方法

試験項目	試験方法	耐酸性セメント系材料 TCR			普通ポルトランドセメント OPC		
		水セメント比(%)					
		30	40	50	30	40	50
スランプ	JIS A 1101 に準拠	○	○	○	○	○	○
空気量	JIS A 1118 に準拠	○	○	○	○	○	○
コンクリート温度	温度センサによる計測	○	○	○	○	○	○
圧縮強度	JIS A 1108 に準拠, 寸法: φ 100×200mm 所定材齢まで標準水中養生とした。	○	○	○	○	○	○
長さ変化率	JIS A 1129-1 に準拠, 寸法: □100×100×400mm 材齢 30 日まで標準水中養生を行った後に基長を測定し, 所定材齢まで温度 20℃, 湿度 60%の条件で気乾養生とした。	○	—	○	○	—	○
硫酸浸漬 ³⁾	東京都下水道局規格を参考とし, 試験体は 5mm の網でウェットスクリーニングしたモルタルで成型し, 質量変化率を測定。 寸法: φ 100×200mm, 材齢 30 日まで標準養生を行った後, 所定材齢まで 20℃, 5%の硫酸溶液に浸漬。	○	○	○	○	○	○
断熱温度	空気循環式の断熱温度測定装置による測定 試料容積:40L	—	—	○	—	—	—

* —記号は試験を行っていない項目。

表－４ 耐酸性セメント系材料を用いたコンクリートの配合およびフレッシュ試験結果

種類	記号	粗骨材 の最大 寸法 (mm)	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					フレッシュ試験結果		
					W	B	S	G	Ad.	スランプ (cm)	空気量 (%)	温度 (℃)
耐酸性 セメント 系材料	TCR30	20	30	39	155	517	606	956	6.20	11.5	4.5	18.7
	TCR40		40	41		388	691	1001	4.27	10.5	4.0	17.9
	TCR50		50	43		310	759	1014	3.57	12.0	3.8	17.8
普通ポル トランド セメント	OPC30		30	39		517	645	1017	3.10	10.5	4.0	18.9
	OPC40		40	41		388	722	1045	1.94	12.5	5.0	18.9
	OPC50		50	43		310	785	1048	0.62	14.0	5.5	18.9

Ad. : ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤使用

4. 耐酸性セメント系材料を用いたコンクリートの耐硫酸性能の確認

4.1 実験概要

耐酸性セメント系材料と普通ポルトランドセ

メントを用いた水バインダー比の異なるコンクリートの強度特性や長さ変化率, 耐硫酸性能などについて比較試験^{5),6),7),8)}を行った。試験項目および試験内容を表－３に示す。また, 試験を行ったコンクリートの配合およびフレッシュコ

ンクリートの試験結果を表-4に示す。

4.2 実験結果

(1) フレッシュコンクリートの試験結果

耐酸性セメント系材料を用いた耐酸コンクリートのフレッシュ試験結果は、表-4に示すように普通ポルトランドセメントを用いた場合と同様に、コンクリート用混和剤を用いることでスランプ値や空気量を調整することができ、フレッシュ性状は良好であった。耐酸性セメント系材料を用いると、混和剤の添加量は低水結合材比になると増える傾向が見られた。

(2) 耐酸コンクリートの強度発現

耐酸性セメント系材料の水結合材比を30%,40%,50%と変化させた場合の圧縮強度の発現は、図-5に示すように普通ポルトランドセメントに比べ材齢56日までの強度発現が遅い傾向を示し、材齢3日では半分程度と小さかった。

しかし、材齢91日の時点で耐酸性セメント系材料は、まだ圧縮強度が増加する傾向を示しており、最終的には普通ポルトランドセメントと同程度の圧縮強度になると考えられる。これは耐酸性セメント系材料がポズラン物質を用いていることに起因し、初期の強度発現が遅れるものと考えられる。

(3) 耐酸コンクリートの長さ変化率

耐酸性セメント系材料を用いた耐酸コンクリートの長さ変化率は、図-6に示すように普通ポルトランドセメントを用いた場合と比較すると、水結合材比30%の場合で6割程度、水結合材比50%の場合で4割程度に抑えられた。

また、耐酸コンクリートの長さ変化率は、材齢4週ではほぼ収束しており、水結合材比50%の方が長さ変化率は若干小さくなった。このように耐酸性セメント系材料を用いた場合は、長期的な乾燥収縮を抑制できると考えられる。

(4) 耐酸コンクリートの断熱温度上昇量

耐酸性セメント系材料を用いた耐酸コンクリートの断熱試験結果は、図-7に示すように水結合材比50%、単位結合材量 310kg/m^3 の場合で

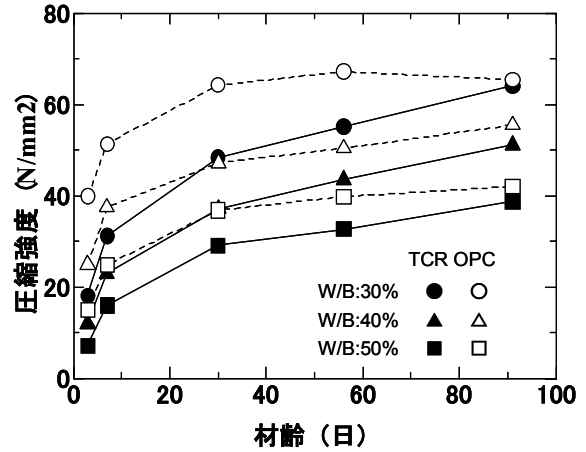


図-5 圧縮強度試験結果

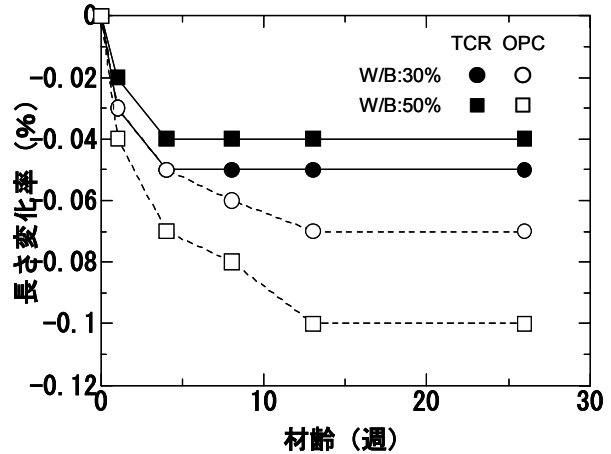


図-6 長さ変化試験結果

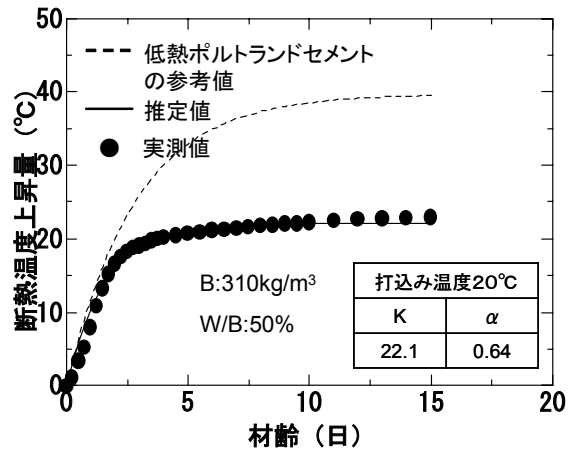


図-7 断熱温度試験結果

終局断熱温度上昇量Kは 22.1°C 、温度上昇速度定数 α は 0.64 となった。これは、低熱ポルトランドセメントより低発熱であり、耐酸コンクリートが低発熱性であることが明らかとなった。

(5) 耐酸コンクリートの耐硫酸性能

耐酸性セメント系材料を用いた耐酸コンクリートの耐硫酸性能は、材齢 1 年まで確認した結果、5%の硫酸溶液中では質量が低下しないことが明らかとなった。また、材齢 6 箇月で質量の増加傾向は収束していた。

一方、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートは、水結合材比が小さいほど質量の低下が大きく、水結合材比 30%の場合で 65%程度低下した。普通ポルトランドセメントを低水結合材比で用いた場合のこのような質量減少の現象は、蔵重の研究²⁾によって指摘されている。

以上の比較により明らかなように、耐酸性セメント系材料を用いた耐酸コンクリートは、5%の硫酸溶液中でも質量減少が見られず非常に安定しており、耐硫酸性能に優れていることが明らかとなった。

5. まとめ

本検討をまとめると以下の通りである。

- (1) 耐酸性セメント系材料は普通ポルトランドセメントと比較すると、その化学成分の組成は SiO_2 が 2 倍程度大きく、 CaO が半分程度と小さい特徴を有しており、ポゾラン反応により水酸化カルシウムの生成が非常に少ない。
- (2) 耐酸性セメント系材料を用いた耐酸モルタルは、W/B:30%,C:S=1:1 の条件において、市販の耐酸モルタルと比較して同等以上の耐硫酸性能を有する。
- (3) 耐酸性セメント系材料を用いた耐酸コンクリートは、普通コンクリートと同様の配合で製造することができる。材齢初期の強度発現は遅いが、長期的には普通ポルトランドセメントと同等の強度となる。また、長さ変化率が小さく、低熱ポルトランドセメントより断熱温度上昇量が小さい。
- (4) 耐酸性セメント系材料を用いた耐酸コン

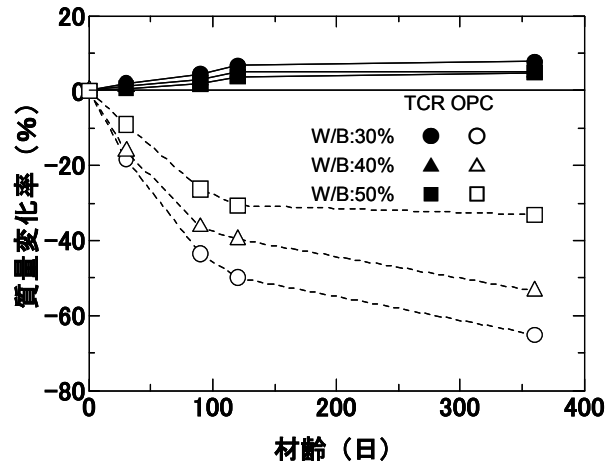


図-8 硫酸浸漬試験結果

(硫酸濃度：5%，水中養生 30 日後試験開始)

クリートの耐硫酸性能は、普通ポルトランドセメントと比較すると非常に高く、長期材齢でも安定している。耐酸コンクリートの質量は、硫酸溶液に浸漬すると若干増加する傾向にあり、今後、この現象の解明が必要である。

参考文献

- 1) 二戸信和ほか：生コン供給を可能にする耐酸性セメント系材料の開発，セメント・コンクリート，No.698，pp.45-51，2005
- 2) 蔵重 勲：硫酸によるコンクリート劣化のメカニズムと予測手法，東京大学博士論文，2001
- 3) 東京都下水道局：コンクリート改修技術マニュアル処理施設編，2003.3
- 4) 正木栄一ほか：耐酸性セメント系材料に関する基礎的研究，土木学会講演集V部門，2004
- 5) D.F.Orchard：Concrete Technology, Vol.1
- 6) 河野俊夫：コンクリート工学，Vol.17, No.12, Dec. 1979
- 7) 斉藤邦秀：コンクリート工学，Vol.17, No.11, Nov. 1979
- 8) 長岡誠一：セメント・コンクリート，No535, Sep. 1991