

論文 耐酸性セメント系材料の化学成分による細孔構造と耐硫酸性への影響

大澤 友宏*1・久保田 賢*2・平田 隆祥*3・人見 尚*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, ポズラン物質により化学成分比率を調整した耐酸性セメント系材料を用い, その細孔構造と耐硫酸性の関係についてセメントペーストおよびコンクリートにより検討した。その結果, 総細孔容積が小さいほど耐硫酸性能が高い。また, 耐酸性セメント系材料中の過度の CaO の割合の減量は, 細孔容積の増加につながり中性化深さなど耐久性を損なうことを確認した。

キーワード: 耐硫酸性, セメント系材料, ポズラン物質, 化学成分, 細孔構造

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)}が増えており, 特殊なコーティング層を構築することなく構造物躯体コンクリートそのものに耐酸性を付与する技術が求められている。

今回検討した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ズ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, 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, 二水石膏の生成による膨張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⁵⁾, 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事例が増えている。図-2に各種セメントの CO₂ 排出量を示す。各種セメントの CO₂ 排出量は文献⁶⁾の数値

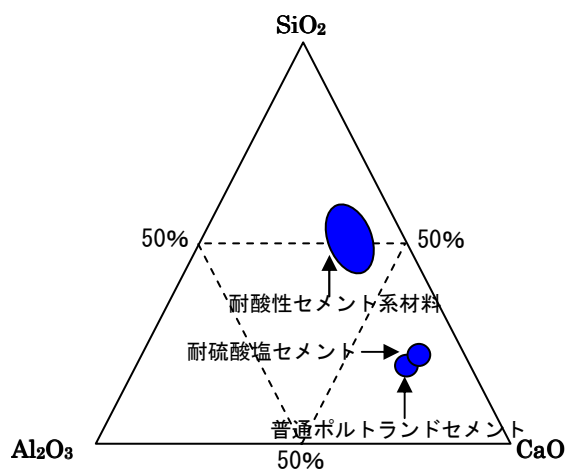


図-1 セメント化学成分の比較

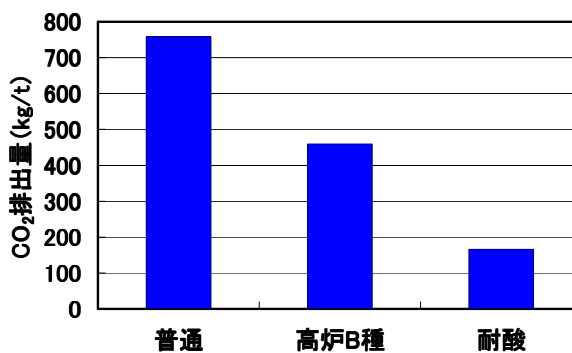


図-2 各種セメントの CO₂ 排出量

表-1 耐酸性セメントの試験結果例 (JIS R 5201, JIS R 5202)

	密度 (g/cm ³)	凝結(h-m)		安定性	化学成分(%)				モルタル圧縮強さ(N/mm ²)		
		始発	終結		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	3日	7日	28日
耐酸セメント	2.56	5-25	7-20	良	51.1	14.3	2.0	26.0	9.4	22.7	44.4
普通セメント	3.16	2-25	3-45	良	21.3	5.1	2.9	64.2	28.3	42.8	59.8

*1 株式会社デイ・シイ セメント事業本部営業部営業技術課営業技術係 修士 (工学) (正会員)

*2 株式会社デイ・シイ セメント事業本部営業部営業技術課長

*3 株式会社大林組本社技術本部 技術研究所生産技術研究部 主任研究員 博士 (工学) (正会員)

*4 株式会社大林組本社技術本部 技術研究所生産技術研究部 副主査 博士 (工学) (正会員)

から算出した。この耐酸性セメント系材料は、ポズラン物質等の産業副産物を用いていることから、図-2に示すように、製造時の炭酸ガス排出量が高炉セメントB種より少なく、より環境負荷が低減され、環境にやさしい材料となっている。

本研究は、耐酸性セメント系材料のポズラン物質の調整により化学成分を変化させたセメントペーストやコンクリートの性状を比較し、耐酸性セメント系材料の化学成分が、細孔構造や耐硫酸性能に与える影響について検討することを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究は、最初に耐酸性セメント系材料の成分を変化させた表-2に示す8種類の耐酸性セメント系材料をセメントペーストにて比較検討(STEP1)した。次にSTEP1で良好な結果が得られた耐酸性セメント系材料を用いたコンクリートにて各種物性を検討(STEP2)した。

耐酸性セメント系材料は、普通ポルトランドセメント(N)、シリカフェーム(SF)、フライアッシュ(FA)および高炉スラグ微粉末(BF)の3成分または4成分から構成されている。

TCR1は従来の耐酸性セメント系材料であり、TCR4はTCR1に2割、TCR7は3割普通ポルトランドセメントを置換したものである。また、TCR2~6はセメント量を一定として混和材料(フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末)の割合を変化させたものである。なお、TCR2は普通ポルトランドセメント-高炉スラグ-シリカフェームの3成分系、TCR6は普通ポルトランドセメント-フライアッシュ-シリカフェームの3成分系である。他の水準は、普通ポルトランドセメント、シリカフェーム、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末の4成分系である。ここでは、高炉スラグ微粉末の粉末度は3240cm²/gを使用した。また、TCR4'は高炉スラグ微粉末4350cm²/gを使用した。

2.2 セメントペーストによる検討(STEP1)

STEP1はポズラン物質の混合量を調整したセメントの圧縮強度、細孔組織および耐硫酸性をW/C=50%のセメントペーストにて比較検討した。

表-2 各種セメントの混合比および化学成分

	混合比(%)				化学成分(%)			
	N	SF	FA	BF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
TCR1	20	20	30	30	51.1	14.3	2.0	26.0
TCR2	36	16	0	48	39.1	9.2	1.3	42.8
TCR3	36	16	10	38	41.6	10.6	1.7	38.9
TCR4	36	16	24	24	45.0	12.6	2.2	33.5
TCR5	36	16	38	10	48.5	14.5	2.7	28.0
TCR6	36	16	48	0	50.9	15.9	3.1	24.2
TCR4'	36	16	24	24	45.0	12.6	2.2	33.5
TCR7	44	14	21	21	42.0	11.7	2.3	37.2

作製した供試体は標準水中養生とし、圧縮強度試験は材齢7日および28日で行った。なお、本試験においてブリーディングによる材料分離は認められなかった。

また、圧縮強度試験を行った供試体を用いて、示差熱分析(株式会社リガク製TG8120)室温から1000℃まで10℃/分で上昇させ400℃から500℃までの質量減少を水酸化カルシウムの分解による減少として水酸化カルシウムの定量測定および、水銀圧入(島津製作所製オートポアIV9500)による細孔径分布の測定を行った。

硫酸浸漬による耐久性試験は、供試体を材齢28日まで水中養生を行った後、5%硫酸溶液に浸漬し硫酸浸漬期間7日、28日および56日にて中性化深さおよび質量変化率の測定を行った。中性化深さは、所定の材齢まで硫酸浸漬後の供試体を割裂して、フェノールフタレイン溶液の呈色部分を測定し、式(1)により中性化深さを求めた。

$$y = (x_1 - x_2) / 2 \quad (1)$$

y : 中性化深さ (mm)

x₁ : 硫酸浸漬前の供試体の直径 (mm)

x₂ : 呈色部分の直径 (mm)

表-3 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント(N)【密度3.16g/cm ³ 】
	耐酸性セメント系材料(TCR2')【密度2.82g/cm ³ 】
細骨材	吉野産山砂(S)【表乾密度2.60g/cm ³ 、吸水率1.93%】
粗骨材	大月産安山岩系砕石(G)【表乾密度2.62g/cm ³ 、吸水率2.39%】
混和剤	ポリカルボン酸系高性能AE減水剤(SP)

表-4 コンクリートの配合

No	セメント種類	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				SP (C×%)
				W	C	S	G	
1	N	50.0	45.3	165	330	807	983	1.00
2	N	40.0	43.1	165	413	739	983	0.90
3	N	30.0	39.1	165	550	626	983	0.90
4	TCR2'	50.0	44.3	165	330	775	983	0.70
5	TCR2'	40.0	41.7	165	413	698	983	0.90
6	TCR2'	30.0	37.0	165	550	572	983	0.90

なお、いずれの試験においても供試体は、φ50×100mmの円柱供試体を用いて試験を行った。

2.3 コンクリートによる検討 (STEP2)

STEP2は、STEP1の検討の結果、最も優れた性能を示した耐酸性セメント系材料を用いて、コンクリート供試体を作製し、圧縮強度、耐硫酸性、乾燥収縮特性について普通セメントを用いたコンクリート供試体と比較検討した。

なお、コンクリートの水セメント比は50, 40, および30%, スランプは15±2.5cm, 空気量は4.5±1.5%とした。また、混和剤にはポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を使用し、空気量はAE助剤で調整した。表-3に使用した材料を、表-4にコンクリートの配合を示す。コンクリートの配合は単位水量および単位粗骨材料を一定(モルタル量一定)とし行った。圧縮強度試験はφ100×200mmの供試体を水中養生し、材齢7, 28, 56 および91日にて行った。

耐硫酸性試験は圧縮強度同様φ100×200mmの円柱供試体を用い、材齢28日まで水中養生した後5%硫酸溶液に浸漬させ、硫酸浸漬期間7, 28, 56日にて質量変化率および中性化深さを測定した。中性化深さは、所定の材齢まで硫酸浸漬後の供試体を割裂して、フェノールフタレイン溶液の呈色部分を測定し、式(1)により中性化深さを求めた。

乾燥収縮試験は100×100×400mmの角柱供試体を用い、材齢7日まで水中養生後20℃, RH60%の恒温室にて長さ変化および質量変化率を測定した。

3. 試験結果

3.1 セメントペーストによる検討結果 (STEP1)

(1) セメントペーストの圧縮強度

図-3にセメントペーストの圧縮強度試験結果を示す。材齢7日ではTCR4の強度が高くなった。材齢28日では、CaOの成分比率が38.9%以上のTCR2およびTCR3が他の水準より高くなり長期の強度増進が認められた。また、セメント量の異なるTCR1, 4および7で比較すると、セメント量の多いTCR7の強度が高くなった。また、高炉スラグ微粉末の粉末度の異なるTCR4とTCR4'では、高炉スラグ粉末度の大きいTCR4'の強度発現が良好であった。

(2) セメントペーストのCa(OH)₂含有量

図-4にセメントペーストの示差熱試験によるCa(OH)₂の含有量測定結果を示す。ポゾラン反応によりCa(OH)₂の含有量が材齢7日より材齢28日が減少し、最大でも5%程度の含有量となった。とくに、耐酸性セメント系材料中のCaO含有量の小さいTCR1が1%未満の含有量であった。

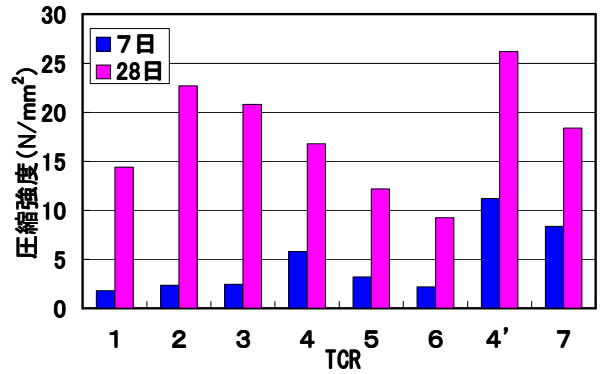


図-3 セメントペーストの圧縮強度

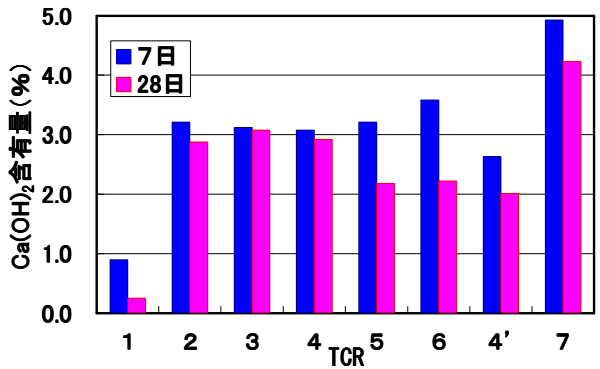


図-4 セメントペーストの示差熱試験結果

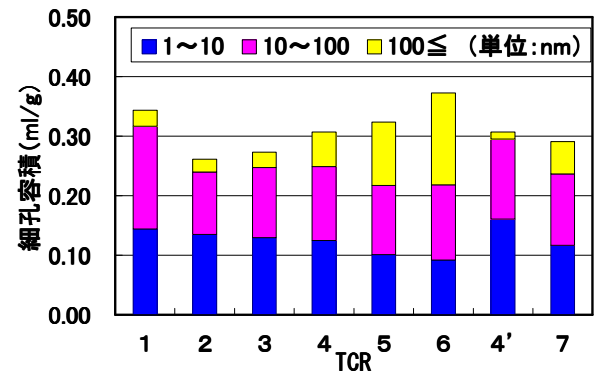


図-5 セメントペーストの総細孔容積

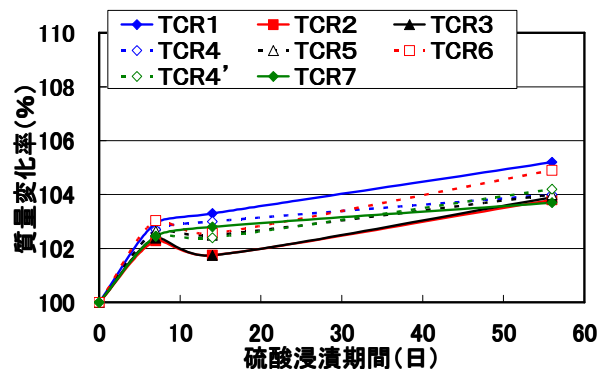


図-6 セメントペーストの硫酸浸漬による質量変化率

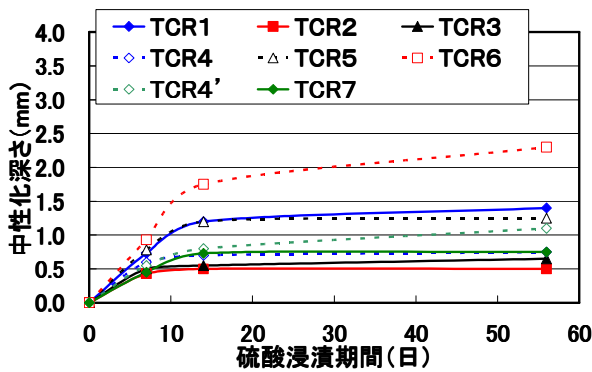


図-7 セメントペーストの硫酸浸漬による中性化深さ

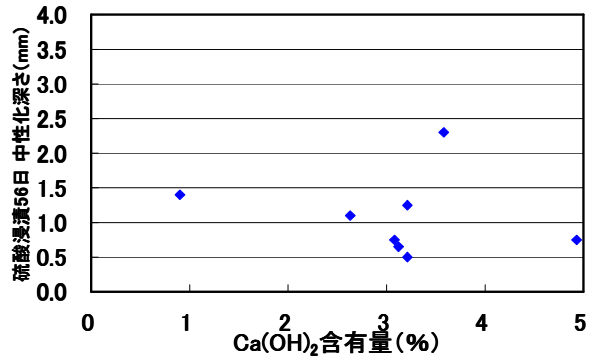


図-8 セメントペーストの Ca(OH)₂ 含有量と硫酸浸漬 56 日 中性化深さの関係

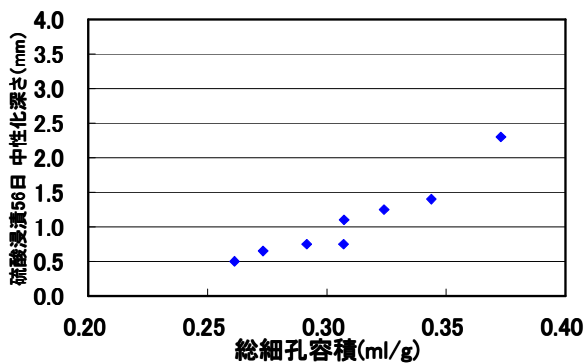


図-9 セメントペーストの総細孔容積と硫酸浸漬 56 日 中性化深さの関係

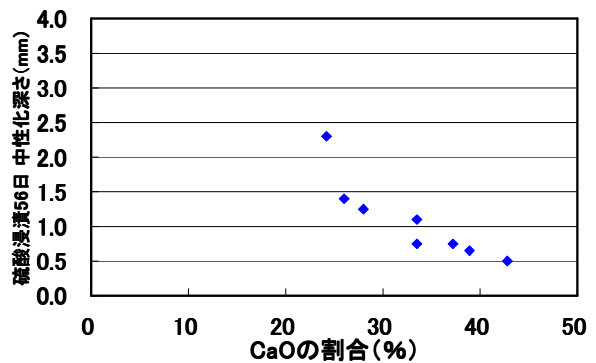


図-10 CaO 量とセメントペーストの硫酸浸漬 56 日 中性化深さの関係

(3)セメントペーストの細孔径分布

図-5に材齢 28 日のセメントペーストの細孔径分布測定による総細孔容積の結果を示す。

TCR 2 の総細孔容積が最も小さくなり、組織が緻密になった。TCR 1 は 100nm 以上の細孔が少ないが、総細孔容積が大きくなった。TCR 3 から TCR 6 は 100nm 以上の細孔の増加により総細孔容積が大きくなった。

セメントの割合が異なる場合においても同様の傾向が見られ、セメントの割合が多いほど総細孔容積が減少した。高炉スラグ微粉末の粉末度の違いによる総細孔容積量は違いが認められなかった。しかし、粉末度が大きい高炉スラグ微粉末を用いた TCR 4' は 100nm 以上の細孔容積が TCR 4 と比較して減少した。

(4)セメントペーストの硫酸浸漬による質量変化率

図-6にセメントペーストの硫酸浸漬による質量変化率の結果を示す。

いずれの耐酸性セメント系材料においても徐々に質量が増加している傾向が認められた。また、いずれの耐酸性セメント系材料でも 56 日間の硫酸浸漬では 105%程度の質量変化であり、質量減少が認められなかった。

(5)セメントペーストの硫酸浸漬による中性化深さ変化

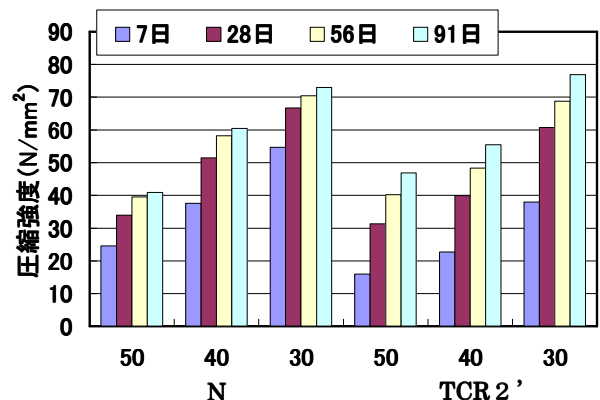
図-7に硫酸浸漬後の中性化深さの測定結果を示す。TCR 2, 3, 4 が 0.5mm から 0.7mm 程度と 1mm 未満の

中性化深さであった。TCR 1, 5 が 1.0mm から 1.5mm 程度であった。TCR 6 が浸漬 56 日で 2.3mm 程度と他の水準より中性化深さが大きくなった。

セメントの割合が多い TCR 4, 7 は TCR 1 より中性化深さが小さくなった。水中養生での材齢 28 日までの強度発現が TCR 4, 7 がよく組織が緻密なため、硫酸イオンが浸透しにくくなったものと考えられる。

図-8に水和セメントペースト中の Ca(OH)₂ の量と中性化深さの関係を示す。今回の検討範囲では、Ca(OH)₂ の量と中性化深さには相関が認められなかった。

一方、図-9に示すセメントペースト中の総細孔容積



【上段；W/C (%)、下段；セメント種類】

図-11 コンクリートの圧縮強度

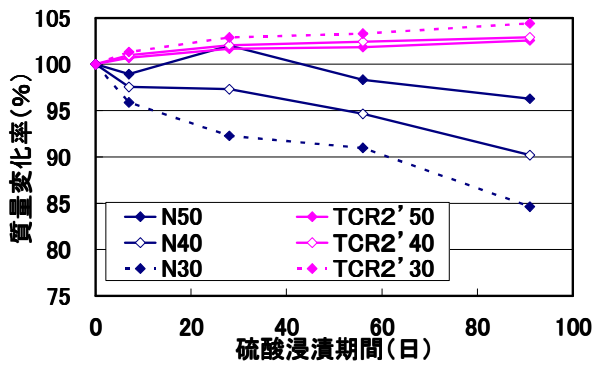


図-12 コンクリートの硫酸浸漬による質量変化率

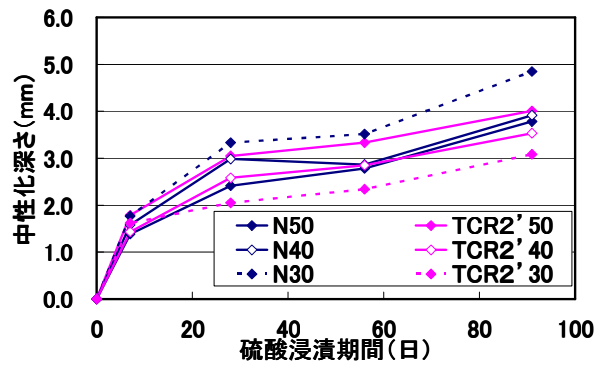


図-13 コンクリートの硫酸浸漬による中性化深さ

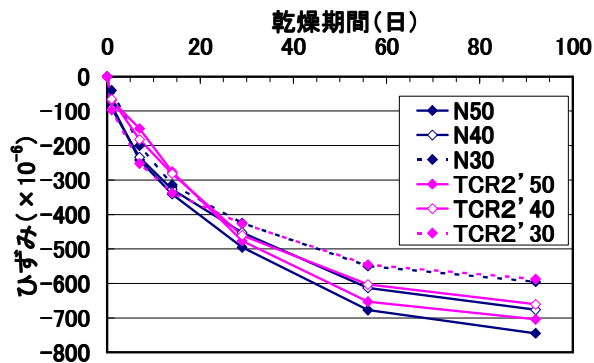


図-14 コンクリートの乾燥収縮ひずみ

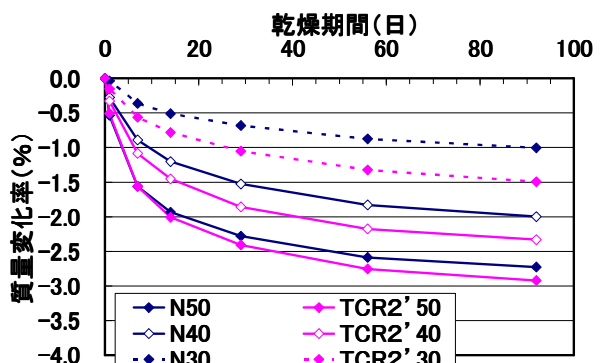


図-15 コンクリートの乾燥による質量変化率

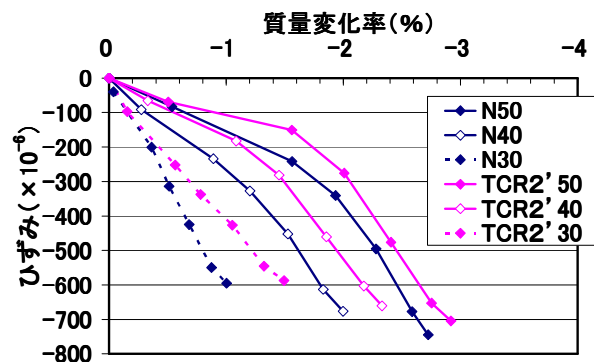


図-16 コンクリートの乾燥収縮ひずみと乾燥による質量変化率

と中性化深さの関係は、総細孔容積が小さい場合に中性化深さが小さい傾向であった。これは、組織が緻密なため硫酸イオンの浸透が抑制されたものと考えられる。

図-10 に耐酸性セメント系材料中の CaO の割合と中性化深さの関係を示す。耐酸性セメント系材料中の CaO の割合が多いほど、中性化深さが小さくなった。

このことから、CaO の割合を減ずることは、水酸化カルシウムの生成量の減少となり、耐硫酸性能を高めるために必要と考える。しかし、過度の減量は、細孔容積の増加につながり中性化深さなど耐久性能を損なう結果となると考えられる。

したがって、化学成分を変化させたセメントペーストによる実験の結果、TCR2 が他の耐酸セメントに比べ圧

縮強度が大きくかつ耐硫酸性能に優れていることが確認された。また、高炉スラグ微粉末の比表面積が高いほうが、圧縮強度が高くなることが確認された。

3.2 コンクリートによる検討結果 (STEP2)

STEP2 では、STEP1 で良好な結果が得られた TCR2 の耐酸性セメント系材料および初期強度改善のため粉末度 4350cm²/g の高炉スラグ微粉末を使用した TCR2' を用いたコンクリートと普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートとの性能を比較した。

TCR2' を用いたコンクリートは普通ポルトランドセメント N を用いた場合とほぼ同程度の混和剤の添加率で所要のスランブを得ることが確認された。

(1) コンクリートの圧縮強度

図-11 にコンクリートの圧縮強度試験結果を示す。耐酸性セメント系材料 TCR2' を用いたコンクリートは普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べ初期強度は低く、約 70% 程度となった。しかし、長期強度の伸びは大きくなり材齢 56 日で同程度、材齢 91 日ではそれ以上になる傾向が認められた。これは、TCR2' が高炉スラグ微粉末を多く含むために、普通ポルトランドセメント N に比べ強度発現に時間を要したことに起因すると考えられるが、標準養生において強度範囲が 30 ~ 70N/mm² のコンクリートに対応できることを確認した。

(2) コンクリートの硫酸浸漬による質量変化

図-12 にコンクリートの硫酸浸漬による質量変化の

結果を示す。普通ポルトランドセメント N を用いたコンクリートは、徐々に質量が減少していく傾向にある。また、水セメント比が低いほど（単位セメント量が多いほど）質量減少が大きくなる傾向が認められた。

これは、 Ca(OH)_2 と硫酸との反応で石こうが生成し膨張剥離していく過程が、 Ca(OH)_2 が多く水セメント比の低いコンクリートで顕著になる傾向²⁾を示していると思われる。しかし、TCR 2' を用いたコンクリートはほとんど劣化がなく、徐々に質量が増加する傾向にあった。これは Ca(OH)_2 をほとんど含まないために、石こうが生成してもその量は少なく、コンクリートの膨張破壊に至っていないことを示すと考える。

(3) コンクリートの硫酸浸漬による中性化深さの変化

図-13 にコンクリートの硫酸浸漬による中性化深さの結果を示す。普通ポルトランドセメント N を用いたコンクリートは前述の通り水セメント比が小さくなるにつれ、供試体の劣化が著しくなるため中性化深さが大きくなる傾向が認められた。しかし、耐酸性セメント系材料 TCR 2' を用いたコンクリートは逆に、水セメント比が小さいほど中性化深さが小さくなる傾向が認められた。このことは質量変化率の結果に対応し、耐酸性セメント系材料 TCR 2' では水セメント比の大きく、かつ空隙量の大きいコンクリートで中性化深さが大きくなることによると考える。

(4) コンクリートの乾燥収縮

図-14 にコンクリートの乾燥収縮ひずみの結果を示す。いずれのセメントにおいても水セメント比が小さくなるにつれ乾燥収縮ひずみが小さくなる傾向が見られた。また、耐酸性セメント系材料 TCR 2' を用いたコンクリートは普通ポルトランドセメント N を用いたコンクリートと乾燥収縮ひずみ量が同程度または若干小さくなる傾向が認められた。

図-15 にコンクリートの乾燥による質量変化の結果を示す。いずれのセメントにおいても水セメント比が小さくなるにつれ質量減少が小さくなる傾向が見られた。しかし、耐酸性セメント系材料 TCR 2' を用いたコンクリートは普通ポルトランドセメント N を用いたコンクリートに比べ質量減少が大きくなる傾向にあり、また、水セメント比が小さいほどその差は顕著である。この現象は乾燥収縮の測定開始材齢が 7 日と初期なため、十分に水和反応が進んでおらず組織が緻密でない状態であるためではないかと考えられる。このことから TCR 2' を用いたコンクリートは普通ポルトランドセメント N を用いたコンクリートの場合より初期養生期間を長くする必要があると考えられる。

図-16 にコンクリートの乾燥収縮ひずみと乾燥による質量変化率の結果を示す。この結果より、同一の質量変化率による乾燥収縮ひずみは水セメント比が小さいほど大きくなる傾向がわかる。また同一水セメント比で比較すると耐酸性セメント系材料 TCR 2' を用いたコンクリートは普通ポルトランドセメント N を用いたコンクリートに比べ同一質量変化における乾燥収縮ひずみが小さくなる傾向が認められた。

また、今回使用した耐酸セメント系材料の自己収縮については今後の検討課題とする。

5. まとめ

本研究は、耐酸性セメント系材料のポズラン物質の調整により化学成分を変化させたセメントペーストやコンクリートの性状を比較検討した結果を以下に示す。

- (1) 普通ポルトランドセメント・シリカフェーム・高炉スラグ微粉末を用いた 3 成分系の耐酸性セメント系材料は、総細孔容積が小さくなることによって、圧縮強度発現が良く、硫酸浸漬後の中性化深さが抑制された。
- (2) 過度の CaO の割合の減量は、細孔容積の増加につながり中性化深さなど耐久性を損なうことを確認した。
- (3) 耐酸性セメント系材料を用いたコンクリートは、標準養生において普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べ初期強度が小さいが、強度範囲が 30 ~ 70N/mm² のコンクリートに対応できる。
- (4) 耐酸性セメント系材料を用いたコンクリートは普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートに比べ乾燥収縮ひずみは同程度であるが、乾燥による質量減少は若干大きい。

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) 日経コンストラクション 8 月 22 日号、pp.46-47, 2008.8
- 6) 土木学会：コンクリート技術シリーズ 44、コンクリートの環境影響評価、pp.87, 2002