炭酸カルシウム混合セメントペーストの耐硫酸効果について

日本大学生産工学部　正会員　○保坂成司
日本大学生産工学部　正会員　河合糺茲
管清工業（株）　正会員　亀 田 瞬

1. はじめに

現在、下水道施設において微生物によるコンクリート腐食が問題となっている。この腐食は、下水道管内に生息する微生物が下水中の硫酸イオンから硫酸を生成し､この硫酸がコンクリートを腐食するものである。

これまでの研究より $CaCO_3$(炭酸カルシウム)に耐硫酸効果があること確認されていることから、本研究では、$CaCO_3$ を混合したセメントペースト試験体を作成し、硫酸水溶液による曝露試験により耐硫酸効果について検討を行うものである。

2. 実験方法

普通ポルトランドセメントに $CaCO_3$ 粉末を混合した試験体を作成し、硫酸水溶液による曝露試験を行い定期的に硫酸水溶液の濃度や試験体の重量や形状変化、および試験体の硬度について測定を行った。なお、曝露試験に使用する硫酸水溶液の濃度は 1wt%、5wt%、10wt%とし、硫酸水溶液は試験体の配合比ごとにそれぞれ用意した。

2.1 試験体について

試験体は 160×40×40mm の形状で、下記に示す4種類の配合比のものを作成し､材齢 28 日まで標準水中養生を行った。

試験体①　セメントのみ
試験体②　セメント：$CaCO_3$＝2：1
試験体③　セメント：$CaCO_3$＝1：1
試験体④　セメント：$CaCO_3$＝1：2

なお W/C は、セメント＋$CaCO_3$ の質量に対し 60%とした。

2.2 硫酸水溶液濃度測定

これまでの実験より、コンクリートは硫酸との反応により重量が増加することが明らかとなっている。よって本研究では重量測定に加え、試験体を浸漬した硫酸水溶液の濃度測定を行うこととした。濃度測定は硫酸水溶液を採取、濾過後に濃度測定器DMA35（アントンパール社製）を用い行った。なお測定間隔は実験開始直後は3時間毎としたが､その後は濃度変化を確認の上、最大24時間まで拡大した。

2.3 重量測定

硫酸濃度測定と同時に試験体を硫酸水溶液から取り出し、純水に5分程度浸した後、10分程度乾燥させ、電子天秤により重量測定を行った。

2.4 表面硬度測定

試験体①～④と同ロットの試験体を40mmに切断したものを同じ硫酸水溶液内に静置し、硫酸濃度測定と同時に試験体表面の硬度測定を行った。硬度測定は試験体を重量測定と同じ手順で乾燥後、微小硬度試験機 DHU-201（島津製作所製）で行った。

2.5 試験体内部の硬度測定

硫酸水溶液における曝露試験終了後、試験体を切断した。切断面を写真-1に示す。写真-1より試験体に硫酸が浸透した結果、表面から内側にかけ$CaSO_4 \cdot 2H_2O$(二水石膏)の層が生成されている。この硫酸と反応し生成された二水石膏部を外部、硫酸と反応していないと思われる部分を中央部、外部と中央部の境界で茶褐色を呈している部分を境界部とし、各箇所の硬度測定を行った。

3. 実験結果

ここでは、紙面の都合上10wt%硫酸水溶液における実験結果についてのみ記述する。

図-1 に重量の経時変化率を示す。グラフより実験終了時の重量変化率は試験体①＞試験体④＞試験体②＞試験体③となり、重量変化が最も少ない試験体は③であった。

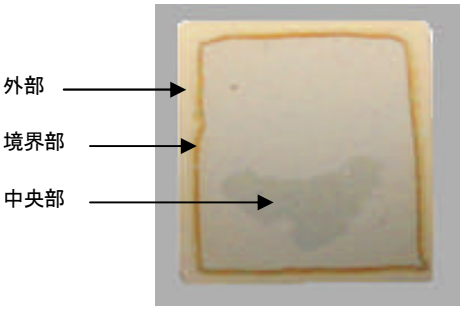

写真-1　10wt%硫酸曝露試験終了後の試験体④の切断面

Keywords：$CaCO_3$，セメントペースト，硫酸曝露試験，硫酸濃度，表面硬度
連 絡 先：275-8575　千葉県習志野市泉町 1-2-1　Tel:047-474-2444　E-mail:hosaka.seiji@nihon-u.ac.jp

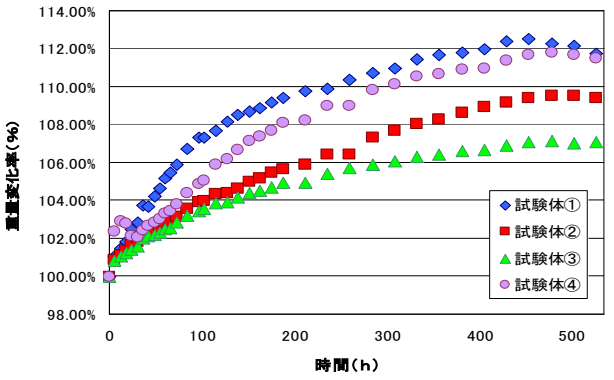

図-1　10wt%硫酸曝露試験における重量変化率

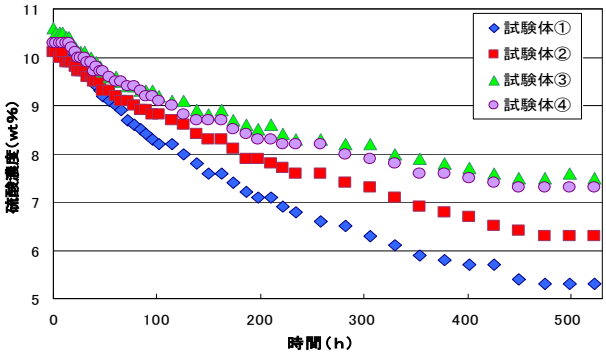

図-2　10wt%硫酸水溶液の濃度変化

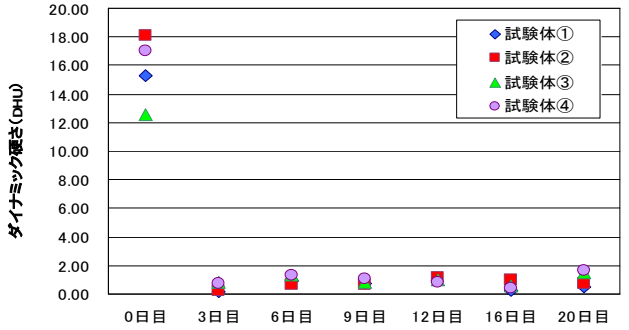

図-3　10wt%硫酸曝露試験における試験体表面のダイナミック硬さ

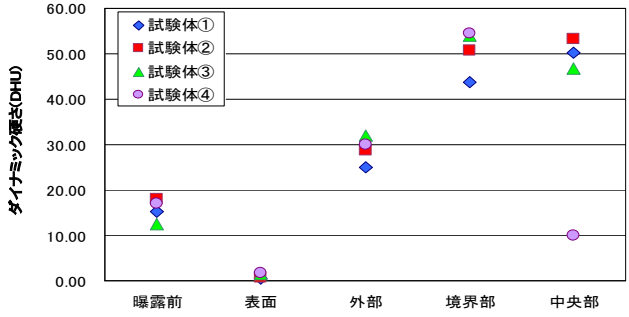

図-4　10wt%硫酸曝露試験による試験体内部のダイナミック硬さの変化

図-2に10wt%硫酸水溶液の濃度の経時変化を示す。実験終了時の硫酸濃度は試験体③と試験体④がほぼ同じであり、試験体②、試験体①の順で低くなった。

図-3 に 10wt%硫酸曝露試験における試験体表面硬度の経日変化を示す。いずれの試験体においても実験開始後から終了まで表面硬度は著しく低下した。

図-4 に 10wt%硫酸曝露試験による試験体内部のダイナミック硬さを示す。全ての試験体において表面硬度は低下したが、試験体内部に関しては④の中央部以外は曝露前より硬度が増加した。

4. まとめ

本研究より、以下のことが明らかとなった。

a) 全ての試験体において曝露試験開始と同時に重量が増加する一方、硫酸濃度は低下した。すなわち、硫酸とセメントの主成分である $Ca(OH)_2$ (水酸化カルシウム)の反応（(1) 式）により、$Ca(OH)_2$ より分子量の多い $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ が生成されたことが重量増加と硫酸濃度の低下の一因であると考えられる。

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \quad \cdots (1)$$

また、目視による観察ではセメントの割合が多い試験体は腐食による剥離や形状変化が激しい状態に対し、$CaCO_3$ を混合した試験体は剥離や形状変化は少なく、さらに重量変化も小さいことから、$CaCO_3$ が試験体中の $Ca(OH)_2$ と硫酸の反応を抑制したものと考えられる。

b) 硫酸水溶液の濃度測定結果より、セメントに対し $CaCO_3$ の比率を１以上で混合した試験体③、④における硫酸濃度の低下が最も少なく、次いで $CaCO_3$ １／２の試験体②が少ないことからも $CaCO_3$ が $Ca(OH)_2$ と硫酸の反応を抑制していると考えられる。

c) 硬度試験結果より、表面硬度は総ての試験体において低下したが、外部、境界部、中央部ともに曝露試験前より硬度が増加した。しかし、試験体④に関しては、中央部の硬度が曝露前より低下し、また重量についても同様に $CaCO_3$ が混合されている試験体②、③に比べ大きな変化を示した。しかし硫酸濃度の低下は試験体①、②に比べ少なく、重量変化の最も少ない試験体③と同様であった。目視観察では試験体④は表面剥離が確認されなかったが、試験体①においては硫酸による形状寸法の減少、②、③では表面剥離が確認されていることから、この減少および剥離の有無が重量の変化に大きな影響を与えているといえる。

また一方で、$CaCO_3$ の配合量により硫酸濃度の変化に差が現れていることから、セメントに対し $CaCO_3$ を100%以上混合した場合、硫酸の浸透を抑制し硫酸濃度の低下を妨げることも考えられる。

以上、本実験結果を総合すると $CaCO_3$ には $Ca(OH)_2$ と硫酸の反応を抑制する効果があると考えられ、$CaCO_3$ の配合量により、耐硫酸性効果が高まることが明らかとなった。しかし、試験体④においては、中央部の硬度が低下したことから $CaCO_3$ の混合量についてさらに詳細な実験が必要と考える。