

CaCO₃ 添加による CaF₂ 混合セメント硬化体の耐硫酸性向上に関する研究

○日本大学 保坂成司, 日本大学 鶴澤正美, 日本大学 佐藤克己, 日本大学 高橋岩仁

1. はじめに

コンクリート製の下水管渠はその置かれている環境から、硫化水素に起因する微生物腐食が生じやすい。筆者らは、これまでの耐硫酸コンクリートの研究から、CaF₂ とセメントを混合したセメント硬化体に高い耐硫酸性があることを明らかにした。この耐硫酸性向上のメカニズムは、通常的环境下では起こらないと考えられていた CaF₂ と硫酸の反応により HF を生成、この HF が C-S-H 中のシリカを溶解しコロイド状シリカを生成し、さらに HF は周囲の Ca 系化合物と反応し微細な CaF₂ を再生成し、コンクリート中の細孔をコロイド状シリカと微細な CaF₂ が充填、緻密化したシリカ・CaF₂ 層を形成することによるものと結論した。また CaCO₃ を混合したセメント硬化体は硫酸の浸透は抑制できないものの、供試体の形状保持に効果があることを明らかにした(1,2,3,4)。

以上を踏まえ、本研究では CaF₂ 混合セメント硬化体のさらなる耐硫酸性向上を目的に、CaCO₃ 添加による実験を行った。

2. 実験概要

過去の研究において CaF₂ とセメントの配合比は 1:1 が最も耐硫酸性が高く、また W/C は高い方が耐硫酸性は高い傾向を示した。よって CaF₂ の一部を CaCO₃ により置換し、また W/C を変化させた供試体を作製し、10mass%硫酸水溶液曝露により耐硫酸性の検討を行った。各供試体の配合比は表-1 に示す通りであり、使用材料は普通ポルトランドセメント(太平洋セメント社製)、CaF₂ 試薬および CaCO₃ 試薬(富士フィルム和光純薬工業社製)である。供試体は打設後 24 時間湿潤養生と、脱型後 28 日間の標準水中養生を行い、実験に使用した。

表-1 各供試体の配合比

供試体	使用材料	配合比	配合割合	W/C
No.1	セメントのみ	1	100%	50%
No.2	セメント:CaF ₂	1:1	50%:50%	50%
No.3	セメント:CaF ₂	1:1	50%:50%	70%
No.4	セメント:CaF ₂ :CaCO ₃	2:1:1	50%:25%:25%	50%
No.5	セメント:CaF ₂ :CaCO ₃	2:1:1	50%:25%:25%	70%
No.6	セメント:CaF ₂ :CaCO ₃	4:3:1	50%:37.5%:12.5%	50%
No.7	セメント:CaF ₂ :CaCO ₃	4:3:1	50%:37.5%:12.5%	70%
No.8	セメント:CaF ₂ :CaCO ₃	8:7:1	50%:43.75%:6.25%	50%
No.9	セメント:CaF ₂ :CaCO ₃	8:7:1	50%:43.75%:6.25%	70%

2.1 質量および形状測定

質量測定は電子天秤(最小表示:0.01g)、形状測定はノギスを用いた。測定は供試体を硫酸水溶液から取り出し、表面の腐食剥離物を流水で十分洗い流し、表面の水分を拭き取り 5 分程度乾燥後に行った。

2.2 硫酸浸透範囲の測定

供試体を厚さ約 5mm に切断し、切断面に 1%フェノールフタレイン溶液を噴霧し呈色させ、総面積、二水石膏部、アルカリ保持部の各領域をデジタルマイクロSCOOP(キーエンス社製 VHX-1000)により測定した。

2.3 圧縮強度試験

硫酸未曝露と硫酸曝露の供試体を高さ 40mm に切断し、切断面を圧縮面として行った。

2.4 供試体密度

総面積と長さおよび質量の測定結果から計算した。

3. 実験結果

3.1 供試体の質量の変化率

供試体の質量の変化率を図-1 に示す。質量の変化は W/C により異なり、W/C=70%の供試体の減少傾向は穏やかで、30 日目以降は平衡状態となるが、W/C=50%の供試体は No.1(セメントのみ)と同様な減少傾向を示し、30 日頃まで急激に減少した後、平衡状態となる。なお CaCO₃ を添加しない供試体の変化が少ない。

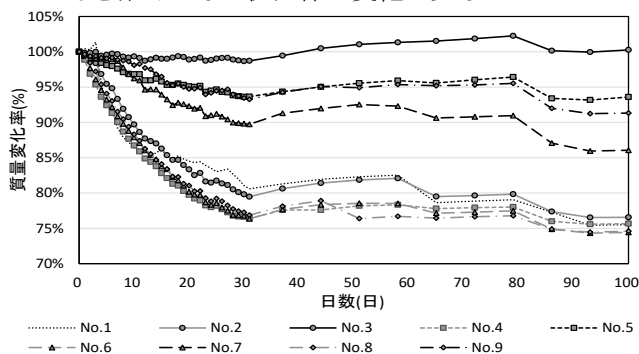


図-1 質量の変化率

3.2 供試体の長さの変化率

供試体の長さの変化率を図-2 に示す。質量の減少率と同様に W/C により異なる傾向を示し、W/C=70%の供試体は実験期間を通して平衡状態を示したが、W/C=50%の供試体は 30 日頃まで急激に減少し、その減少量は No.1(セメントのみ)よりも大きい。なお、CaCO₃ 添加量

Keywords : CaF₂, CaCO₃, 硫酸曝露実験, 耐硫酸コンクリート, 耐硫酸モルタル, 下水道施設

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

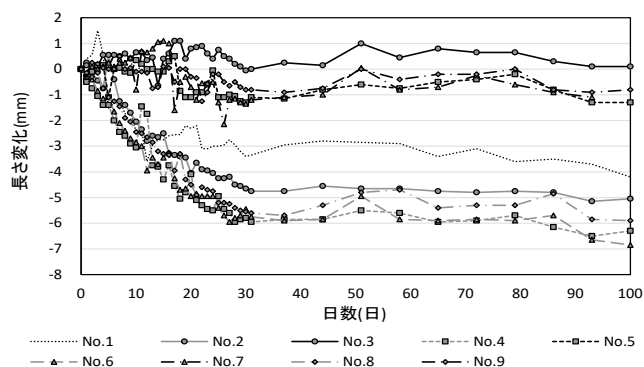


図-2 長さの変化率

が少ない供試体の方が減少量は小さい。

3.3 総面積の変化率

総面積の変化率を図-3に示す。全供試体とも10日目ぐらいまで減少傾向を示すが、その後は質量および長さと同様に、W/Cにより異なる傾向を示し、W/C=70%の供試体は平衡状態となるが、W/C=50%の供試体は60日目頃までは減少傾向を示した。なお質量の変化率同様、CaCO₃添加量が少ない供試体の方が変化が小さい。

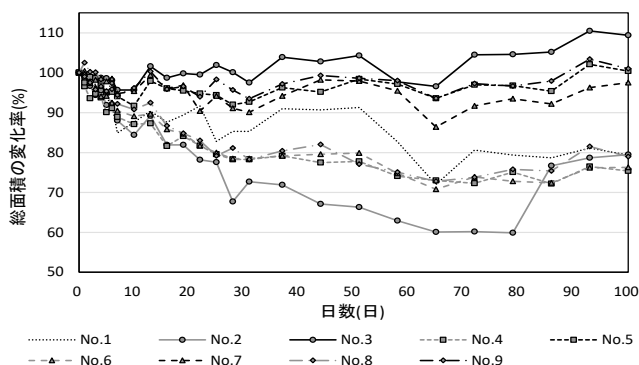


図-3 総面積の変化率

3.4 圧縮強度

圧縮強度の変化を図-4に示す。W/C=50%の供試体は、いずれもJISモルタルの基準値(42.5N/mm²)を超えているが、W/C=70%はほとんどが基準値以下である。なお硫酸曝露によりNo.1, No.2以外は圧縮強度が増加した。

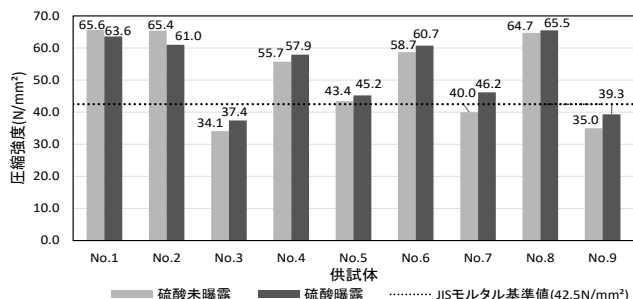


図-4 硫酸曝露による圧縮強度の変化

3.5 供試体の密度

硫酸との反応により供試体は緻密化し、圧縮強度が増加したと仮定すると、供試体の密度が高いほど圧縮強度は高くなることから、各供試体の健全部と二水石膏部の密度を求めた結果を図-5に示す。W/C=70%の供試体の

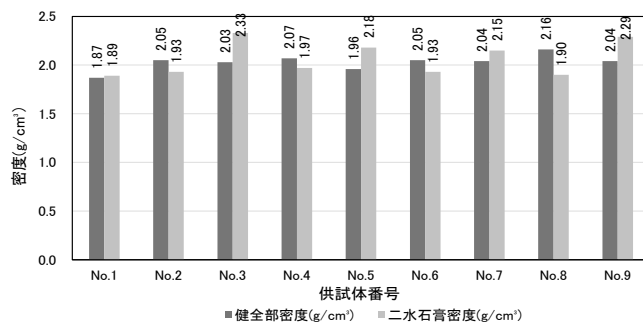


図-5 硫酸曝露による密度の変化

二水石膏部の密度は、圧縮強度の結果と連動するように増加するが、W/C=50%の二水石膏部の密度は低下した。

4. 考察およびまとめ

W/Cが大きいと空隙の多い疎な硬化組織となる⁵⁾。このためW/C=70%の供試体では空隙が多くなるが、硫酸との反応により生成する二水石膏などの膨張圧をこの空隙が受容するため、組織が緻密化する。一方W/C=50%の供試体は空隙が少ないため、膨張圧を受容できずに二水石膏部は膨張した疎な組織となり、容易に剥離する。またCaCO₃を混合した供試体は、CaF₂よりも早くCaCO₃が硫酸と反応し、二水石膏などを生成するため、供試体表面の二水石膏層の生成には効果があるが、添加量が多いと二水石膏生成量が増え、その膨張圧により剥離し、さらに硫酸の浸透を抑制するシリカ・CaF₂層の形成を妨げると推察する。

以上、本実験で設定したCaCO₃添加量では耐硫酸性向上の効果は認められなかったが、添加量をさらに少なくすることで効果が現れる可能性も考えられる。

参考文献

- 1) 保坂成司, 町長治, 古川茂樹: カルシウム系化合物混合セメントペーストの耐硫酸性に関する研究 - 硫酸曝露による供試体の物理的変化からの検討 -, 下水道協会誌, Vol.50, No.613, pp.99~107, 2013
- 2) 保坂成司, 町長治, 古川茂樹: カルシウム系化合物混合セメントペーストの耐硫酸性に関する研究 - 硫酸浸透範囲およびX線回折からの検討 -, 下水道協会誌, Vol.51, No.619, pp.101~110, 2014
- 3) 保坂成司, 古川茂樹, 町長治: カルシウム系化合物混合セメントペーストの耐硫酸性に関する研究 - 示差熱-熱重量分析, BET 比表面積測定からの検討 -, 下水道協会誌, Vol.51, No.622, pp.125~133, 2014
- 4) 保坂成司, 古川茂樹, 町長治: CaF₂混合セメントペーストの耐硫酸性向上と耐硫酸メカニズムの解明, 下水道協会誌, Vol.52, No.634, pp.126~135, 2015
- 5) 松下博通, 三宅純一: コンクリートの配合設計と品質管理, コンクリート新聞社, p.64, p.74, 2015