

広島大学大学院工学研究科 正会員 河合 研至
広島大学大学院工学研究科 学生会員 ○森田 寛之
広島大学大学院工学研究科 学生会員 松井 康彦
広島大学大学院工学研究科 学生会員 仁科 雅登

1. はじめに

硫酸によるコンクリートの劣化が、下水処理施設等をはじめとして顕在化している。酸によるコンクリートの劣化は、酸によるコンクリートの侵食あるいはコンクリート中のカルシウムと硫酸との反応により生じる難溶性の塩の膨張圧によって生じる侵食が特徴である。このような侵食作用を抑制する対策として、水酸化カルシウムの生成を抑える目的で複数の混和材を併用した耐酸性材料の開発が行われている。混和材を併用した場合、硫酸による侵食作用を著しく軽減できることが確認されているが、このような材料の性質に対しての検討は十分行われていない。耐酸性材料の性質を把握し、耐硫酸性能を評価することはさらに優れた耐酸性材料の開発につながるものと考えられる。

セメント系材料の耐硫酸性を簡易的に評価する手法として、セメント硬化体を微粉碎した粉末試料と硫酸溶液との攪拌試験を行った。粉末試料とすることにより比表面積を大きくし、早期にセメント硬化体と硫酸との反応性について把握できると考えられる。

本研究では、混和材の置換率を様々に変化させた供試体を作製し、攪拌試験によって計測した pH 変化量からの、試料による硫酸溶液中の H⁺消費量の算出、反応前後における水和生成物の変化から硫酸抵抗性評価法の検討を行った。

2. 供試体概要

角柱セメントペースト供試体を作製し、打設後 24 時間で脱型しただちに 28 日および 91 日間水中養生を行った。その後、

粗粉碎し、アセトン浸漬により水和を停止させ、10 分間遊星ミルを使用して微粉碎した。結合材には普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微

表 2.1 結合材の主要化学成分

	化学成分(%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
普通セメント	20.50	5.46	3.09	64.23	1.86	2.10
高炉スラグ	34.04	14.56	0.53	42.37	5.59	
フライアッシュ	57.6	26.2	4.2	6.4	1.5	0.23
シリカフューム	94.7			0.2	0.6	0.5

粉末、フライアッシュ、シリカフュームを使用した。材料の主要化学成分を表 2.1 に示す。ここでは、それぞれ NC、BFS、FA、SF と略記し、各混和材の置換率とともに示すことにより供試体名を表わすこととする。なお、普通ポルトランドセメントのみを結合材とした供試体は NC で表わす。

3. 実験概要

(1) 示差熱重量分析

示差熱重量分析装置 (TG-DTA) を用いて熱重量分析を行い、材齢 28 日、91 日の水酸化カルシウム含有量を測定した。

(2) 攪拌試験

ビーカーに pH1.0 硫酸溶液 100m l を入れ、スターラーを用いて攪拌した。pH1.0 は下水関連施設において存在すると報告される硫酸濃度のうち最も厳しいとされる濃度である¹⁾。そこに所定量の粉末試料を加え pH メーターの電極を溶液に挿入し、pH の変化を測定した。また、その pH 変化量から H⁺消費量を算出し、その消費量の大きさから各供試体の硫酸反応性の考察を試みた。

(3) XRD 分析試験および原子吸光分析試験

攪拌試験後にろ過を行った際に採取した残渣及びろ液を使用した。

残渣は 60℃で 24 時間乾燥させ、分析までデシケーター内で保管した。その後、メノウ乳鉢を使用して微粉砕し、粉末 X 線回折分析装置を用いて、検出されるピークの積分強度から残渣中の二水石膏の定量を行った。分析角度は二水石膏の第 1 ピークが存在する 5° から 15° を計測した。なお、二水石膏の定量では、検量線作成のため試薬の二水石膏とアルミナ (Al₂O₃) を使用した。

また、ろ液を 100 倍に希釈した後、原子吸光分析装置を用いて、ろ液中に溶解したカルシウムイオン、ケイ素イオン、及びアルミニウムイオンの測定を行った。

3. 結果および考察

(1) 示差熱重量分析結果

示差熱重量分析により定量した各供試体の水酸化カルシウム含有量を図 3.1 に示す。いずれの混和材を置換した場合においても、セメント使用量の減少、及び高炉スラグの潜在水硬性、フライアッシュ、シリカフュームのポズラン反応により水酸化カルシウム含有量が減少していることが確認できる。

NC、BFS など養生が進むにつれて水和が進み生成される水酸化カルシウムは増えているが、ポズラン活性を有するフライアッシュ、シリカフュームを混和した供試体は養生期間が 28 日から 91 日と進むと水酸化カルシウム含有量が減少している。特に初期水和速度が比較的速いと考えられているシリカフュームを含む試料において減少率は大きい。

また、高炉スラグ微粉末、フライアッシュを添加した供試体の置換率と水酸化カルシウム含有量の関係を材齢別に比較したものを図 3.2 に示す。高炉スラグ微粉末およびフライアッシュともに水酸化カルシウム含有量は置換率により線形的に変化することがわかった。これは普通ポルトランドセメントの使用量を減じたことが要因であると考えられる。

(2) 攪拌試験結果

攪拌試験により計測した pH 値から算出した試料単位質量当たりの H⁺消費量を図 3.3 に示す。添加する混和材により、硫酸との反応性に差が見られる。高炉スラグ微

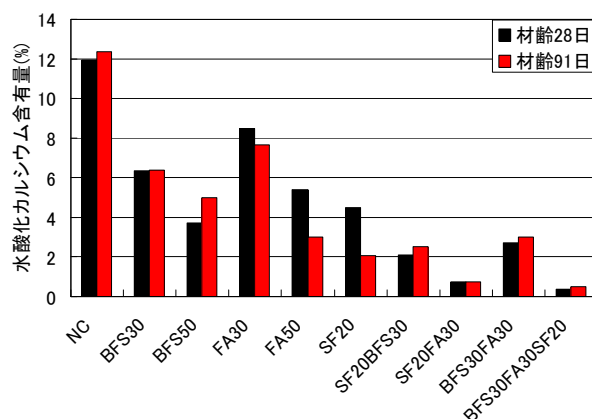


図 3.1 各供試体水酸化カルシウム含有量

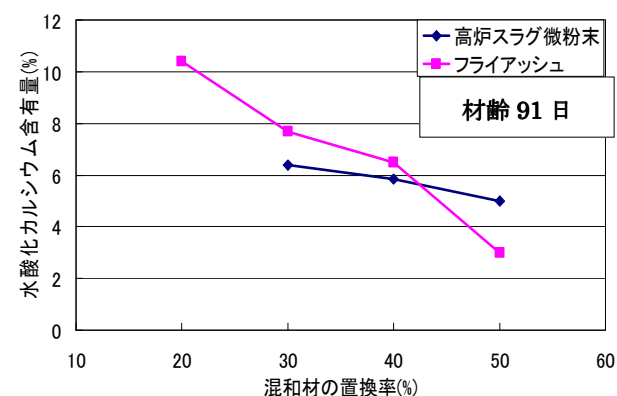
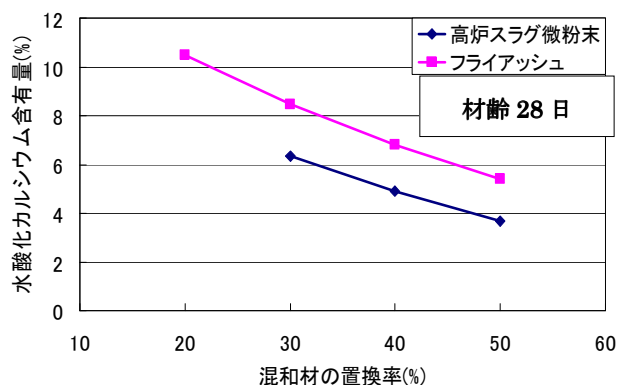


図 3.2 混和材置換率と水酸化カルシウム含有量の関係

粉末の反応量が高く、フライアッシュ、シリカフェームは反応量を抑えられている。また、複数の混和材の併用添加した供試体においても反応量が抑えられている。これは普通ポルトランドセメントの量が少なくなったことに加え、CaO 含有量の少ないフライアッシュ、シリカフェームを添加し、試料中のカルシウム量を抑えたことによる影響と考えられる。

(3) XRD 分析試験および原子吸光分析試験結果

材齢 28 日、91 日試料の硫酸反応後に採取した残渣中の二水石膏含有量内の Ca^{2+} 量およびろ液中の Ca^{2+} 量を図 3.4、図 3.5 に示す。なお、図 3.4 は材齢 28 日、図 3.5 は材齢 91 日の試料攪拌後の残渣および溶液中の Ca^{2+} 量を示したものである。また、残渣および溶液中に含まれる Ca^{2+} 量の各供試体における全 Ca^{2+} 量に対する割合を図 3.6 に示す。

混和材の違い、置換率の違いで残渣および溶液中の Ca^{2+} 量は変化している。とりわけフライアッシュを置換した供試体は他の混和材の置換によるものより少ない。同様に全 Ca^{2+} 量に対する割合においても他の供試体と比較し低く抑えられており、耐硫酸性の高さを示す結果となった。これはフライアッシュに含まれるカルシウム量が非常に少ないためであると考えられる。フライアッシュの水和速度は比較的遅いことからフライアッシュを置換した供試体の水和生成物は普通ポルトランドセメントから生成したと考えられる。普通ポルトランドセメントから生成される二水石膏は脆いと考えられ²⁾、形成された二水石膏が再び溶液中に溶解していることが推察される。またフライアッシュ置換による供試体中の未水和状態で残っている物質が硫酸と反応しにくい状態で存在していることが推察される。

次に材齢 28 日の供試体と 91 日の供試体の結果を比較すると、材齢 91 日の供試体の Ca^{2+} 方がほぼ少なくなっている。したがって養生が進み、硬化されるほど硫酸に対する抵抗性が増していることがわかる。しかし、高炉スラグ微粉末を置換した供試体においては材齢 91 日の方が Ca^{2+} 量が多くなっており、全 Ca^{2+} 量に対する割合も高く、特に BFS50 に関しては全 Ca^{2+} 量のほぼ全てが残渣および溶液中に存在している結果となった。そのため、高炉スラグ微粉末の水和によるカルシウム水和物は非常に硫酸との反応に富み、脆弱であることが推察される。

また、BFS30FA30SF20 などの二種類以上混和材を置

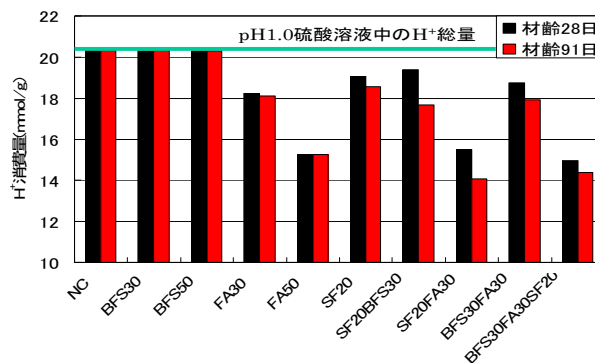


図 3.3 H⁺消費量

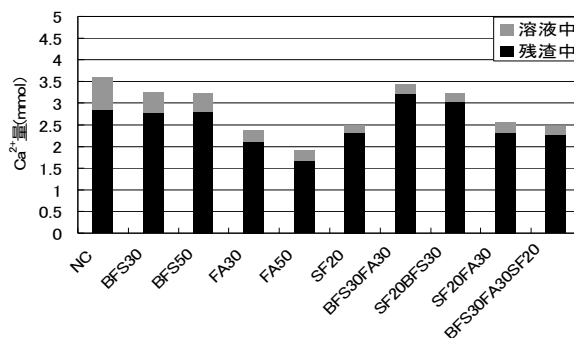


図 3.4 材齢 28 日攪拌後の

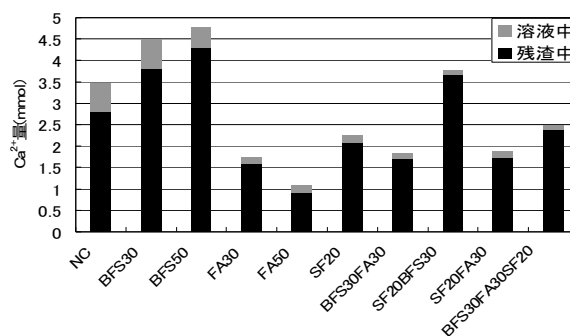


図 3.5 材齢 91 日攪拌後の

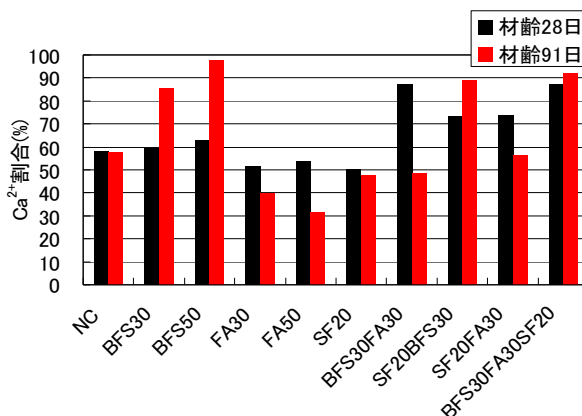


図 3.6 残渣・溶液中の Ca^{2+} 量の各供試体における全 Ca^{2+} 量に対する割合

換させた供試体に関しては、 Ca^{2+} 量は低く抑えられているものの、その全 Ca^{2+} 量に対する割合においては高い値を示している。これは図 3.1 の水酸化カルシウム含有量を例にしてもわかるとおり、もともと供試体中にカルシウムの含有量が非常に少なくなっているためであると考えられる。

4. 結論

- (1) 混和材の種類、置換、材齢によって、最も硫酸との反応性が高い水酸化カルシウムの生成量を効果的に減少させることができることが示された。また、混和材の置換率により線形的に水酸化カルシウム含有量は変化することが示された。
- (2) H^+ 消費量および残渣、溶液中の Ca^{2+} 量を各供試体における反応性を比較することにより各硫酸抵抗性を評価することが可能であることが示唆された。
- (3) フライアッシュを置換したセメント硬化体は H^+ 消費量および残渣、溶液中の Ca^{2+} 量の観点から他の供試体と比較し、耐硫酸性が高いことが示された。

5. 参考文献

- 1) 日本下水道事業団技術評価委員会：下水道構造物に対するコンクリート腐食抑制技術の評価に関する報告書、日本下水道事業団、pp.3-6、2001.3
- 2) 生田智哉：混和材を含むセメント硬化体の硫酸劣化進行予測、広島大学大学院修士論文、2008