

混和材を併用したセメント硬化体の硫酸抵抗メカニズムに関する実験的検討

広島大学大学院工学研究科 学生会員 ○仁科雅登
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 正会員 河合研至

1. はじめに

近年、温泉地帯や下水関連施設において硫酸によるコンクリートの劣化が深刻な問題となっている。硫酸によるコンクリートの劣化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。このようなコンクリートの化学的腐食は古くからの問題でありながら、未だ酸によるコンクリートの劣化予測手法は確立に至っておらず、酸性劣化に対して早急な対策が必要不可欠であり、高い耐酸性能を有する構造物が普及するのが望まれる。既往の研究では劣化対策として混和材を併用したセメント硬化体の硫酸抵抗メカニズムの解明が試みられてきた。

そこで本研究では、既往の研究⁽¹⁾で有効であると考えられる混和材を置換したセメントペーストに加え、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフュームの混和材の置換率をさらに変化させたセメントペースト供試体を作製し、浸漬試験を中心に実験的検討を行い、各混和材の耐硫酸性に及ぼす影響について検討することで耐硫酸メカニズムを明らかとすることを目的とした。

2. 実験概要

2. 1 供試体概要

寸法が $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ の角柱セメントペースト供試体 ($W/C=0.35$) を作製し、打設後 24 時間で脱型し 28 日間の水中養生を行った。その後、オイルカッターで $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}$ に切断した。また、硫酸の侵食方向を一方向のみとするため、図 1 に示すように側面を耐酸性樹脂（アクリロイル変性アクリル樹脂系ライニング材）でコーティングした。

結合材には普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフュームを用いた。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すこととする。例として、シリカフューム 20% 置換、フライアッシュ 30% 置換を行った供試体は SF20FA30 で表わす。作製した供試体の略記ならびに各混和材の置換率を表 1 に示す。

2. 2 実験方法

溶液は静水状態とし、硫酸溶液濃度は pH1.0, pH2.0 の 2 種類で浸漬試験を行った。また、硫酸溶液の pH が一定となるように硫酸を適宜添加して制御した。実施環境は 20°C とした。

2. 3 測定項目および測定方法

a) 侵食深さ

浸漬後、硫酸との反応により初期表面から剥落、欠損した深さを侵食深さとし、劣化生成物が供試体表面に残存している場合はこれを供試体の一部とみなし除去せずに測定した。測定には最小測定値 0.05 mm のノギスを用い、浸漬後の供試体寸法を同一供試体につき 3 ヶ所測定し、その平均値と浸漬前の供試体寸法の差の $1/2$ を侵食深さとした。侵食深さは式 [1] を用いて算出する。

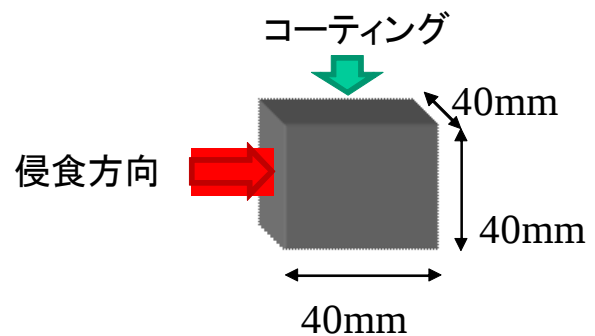


図 1 供試体概要

表 1 セメントペースト供試体の置換率

表記法	NC 普通ポルトランドセメント	BFS 高炉スラグ微粉末	FA フライアッシュ	SF シリカフューム
NC	100	—	—	—
BFS30	70	30	—	—
BFS50	50	50	—	—
FA30	70	—	30	—
FA50	50	—	50	—
SF20	80	—	—	20
BFS30FA30	40	30	30	—
SF20BFS30	50	30	—	20
SF20FA30	50	—	30	20
BFS30FA30SF20	20	30	30	20
BFS10FA10SF10	70	10	10	10
BFS20FA20SF20	40	20	20	20
BFS30FA10SF20	40	30	10	20
BFS20FA10SF20	50	20	10	20
BFS30FA20SF20	30	30	20	20
BFS30FA20SF30	20	30	20	30

$$L = (l_0 - l_t) / 2$$

[1]

L : 侵食深さ(cm)

l_0 : 浸漬開始前の供試体長さ(cm)

l_t : 浸漬期間(t)における供試体長さ(cm)

b) 中性化深さ

所定の浸漬期間において供試体を引き上げ割裂した。フェノールフタレイン溶液によって呈色しないことを確認した中性化領域は目視で確認できるほど明らかであるため、変色した部分を中性化領域（腐食領域）とし、最小測定値 0.05mm のノギスを用いて供試体の厚さ及び健全領域（変色していない領域）の厚さを測定し、式[2]から中性化深さを算出した。

$$D_n = (D_0 - D_h) / 2$$

[2]

D_n : 中性化深さ(mm)

D_0 : 初期の供試体の厚さ(mm)

D_h : 健全領域の厚さ(mm)

c) 示差熱重量分析

養生期間終了後、供試体中央部付近から試料を採取し、粗粉碎した後ただちにアセトンに 24 時間浸漬し水和を停止させた。真空脱気装置により脱気し、分析までデシケーター内で保管した。その後、粉碎機遊星ミルを用いて微粉碎し、示差熱重量分析装置（TG-DTA）を用いて熱重量分析を行った。

3. 実験結果

3. 1 水酸化カルシウム含有量

材齢 28 日における各供試体の水酸化カルシウム含有量を図 2 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および高炉スラグの潜在水硬性、フライアッシュ、シリカフェームのポゾ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を確認できる。

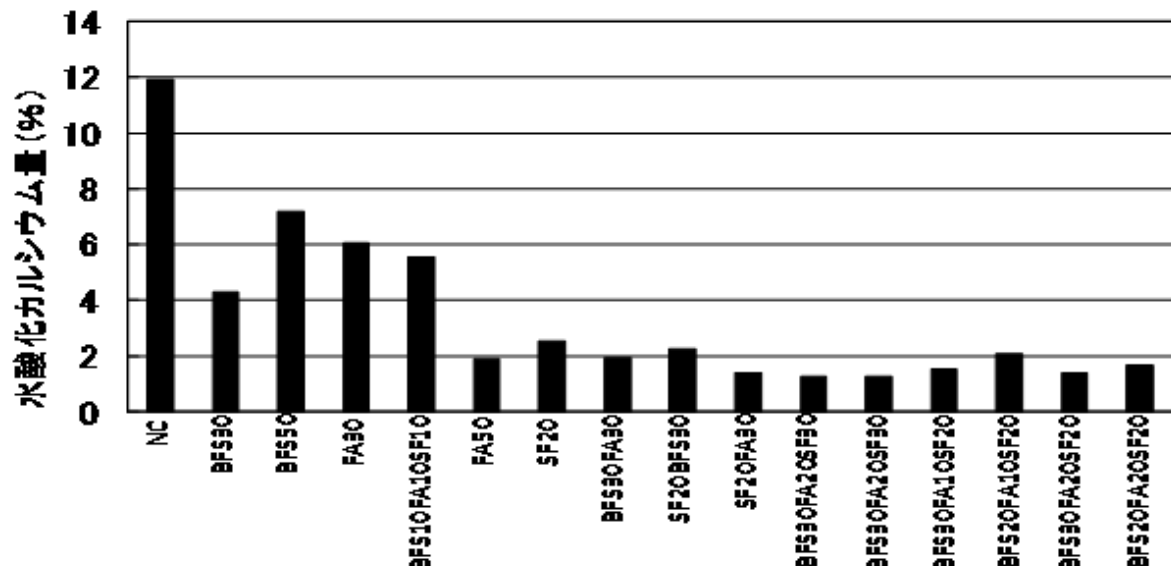


図 2 水酸化カルシウム含有量

3. 2 浸食深さ

pH1.0 硫酸溶液に浸漬した各供試体の配合に混和材を 1 種類用いたもの、2 種類併用したもの、3 種類併用したものの侵食深さを図 3 に示す。これらの結果の中で浸食傾向に移行していない供試体は BFS30FA30SF20, BFS30FA20SF20, BFS30FA30SF20, BFS30FA20SF30, BFS30FA30 である。これらの共通の特徴として挙げられるのが高炉スラグ微粉末とフライアッシュがともに 20% 以上併用されていることである。これは、弱材齢時にフライアッシュが有するポゾラン反応がそれほど進行していないため、細孔構造がポーラスであるため腐食生成物の膨張圧をある

程度許容でき、そこに高炉スラグの潜在水硬性が寄与していると考えられる。さらにシリカフェームを置換することで硫酸の浸透が妨げられていると考えられる。

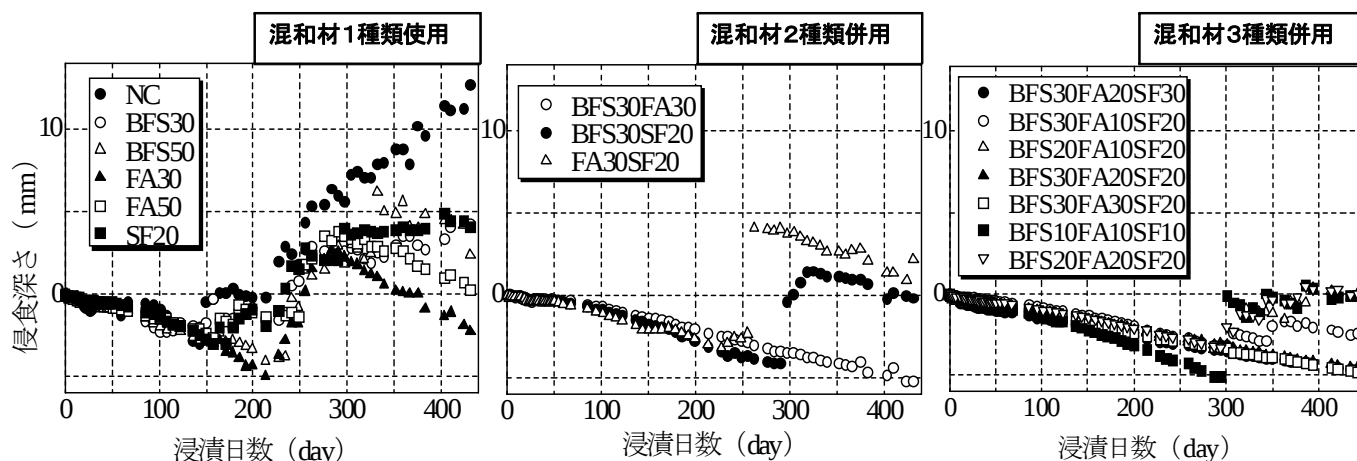


図 3 浸食深さ

3. 3 中性化深さ

pH1.0 硫酸溶液に浸漬した各供試体の浸漬期間 180 日における中性化深さを図 6 に示す。浸漬 180 日時点での中性化深さは、BFS30FA20SF30, BFS30FA30SF20 供試体で大きい結果となっている。FA 供試体において中性化深さが大きくなることの原因としては、フライアッシュを混和した場合、フライアッシュのポゾラン反応の進行が緩やかであり、弱材齢時にはポーラスな細孔構造となることが考えられる。FA30 供試体の水酸化カルシウム含有量が BFS30 供試体と比較して多いにも関わらず浸食が進行していないことから、FA 供試体において腐食生成物の膨張圧を許容できる空間的余裕が存在することが推察される。また硫酸と反応して二水石膏を生成するカルシウムの含有量がフライアッシュに少ないことから、腐食時のセメント水和物の体積膨張自体も小さいものと考えられ、腐食生成物による空隙の充填も期待できず、硫酸が硬化体内部へと到達し中性化深さが大きくなっているものと考えられる。一方、BFS 供試体においてはフライアッシュのポゾラン反応よりも比較的早期に発揮されると考えられる潜在水硬性によって細孔構造が緻密化されるが、水酸化カルシウムの消費量がシリカフェームと比較し少ないため、表面に比較的厚い腐食層が生成されたと考えられる。また、フライアッシュと比較しカルシウム含有量の大きい高炉スラグを混和した場合、硫酸との反応により生成する二水石膏によってもともと緻密となっている細孔構造が充填され硫酸の浸透を妨げているため中性化深さが FA 供試体よりも小さくなっているものと考えられる。混和材を 2 種類以上置換した供試体が NC 供試体と同程度、またはそれ以上となる理由は初期水酸化カルシウム含有量が小さいため、アルカリ性を維持できなくなり中性化深さが大きくなることが考えられる。

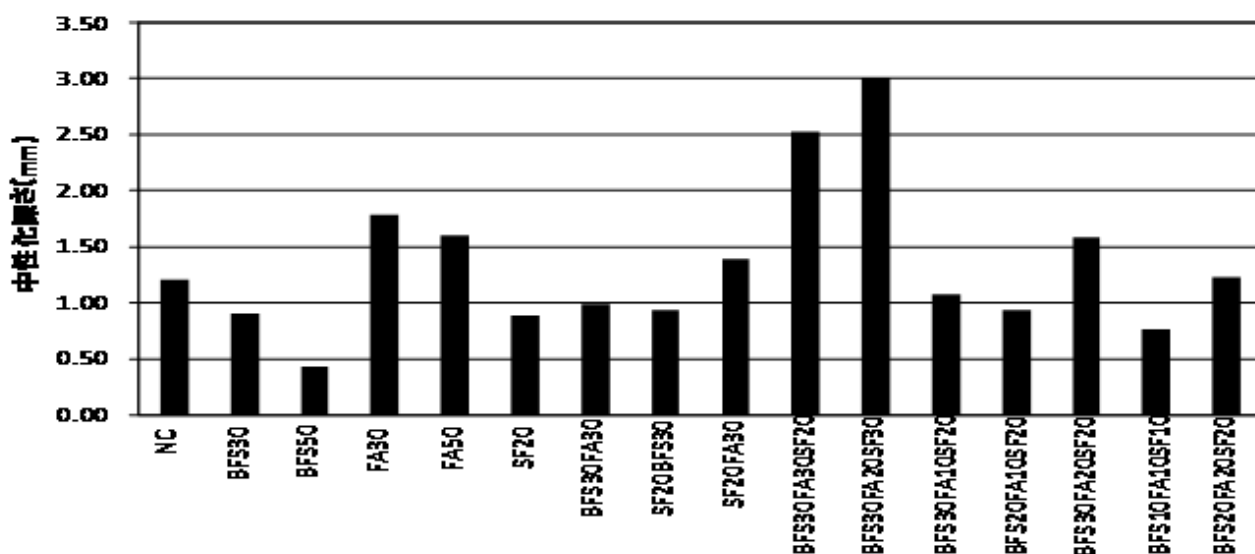


図 6 浸漬期間 180 日における中性化深さ

4. 結論

- ・硫酸の浸食を低減させるためには高炉スラグ微粉末とフライアッシュがともに 20%以上併用されることが望ましいと推測された.
- ・混和材を組み合わせることで水酸化カルシウム含有量を低減した供試体の場合、アルカリ性を維持できなくなり中性化深さが無置換供試体よりも大きくなる場合がある.

参考文献

- (1) 佐古明弘：セメント系材料の耐硫酸性に評価に関する研究，広島大学大学院修士論文(2006)