

論文 混和材混入による耐酸性モルタルの開発

松本 匡司*¹・米倉 亜州夫*²・伊藤 秀敏*³

要旨：現在，下水道コンクリート管の硫酸劣化が問題となっている。硫酸劣化のメカニズムより，モルタル内部の C_3A や水酸化カルシウムの量が問題である点に着目した。セメントを高炉フェーム，高炉スラグ微粉末，フライアッシュ等の各種混和材と多量置換する事によってセメント使用量を減らし，さらにセメントと水との水和反応時に生成される水酸化カルシウムを，混和材によるポズラン反応や潜在水硬性によって消費させた。その結果高炉フェームを用いることによって，硫酸に対する抵抗性を大きく向上させる事が判明した。

キーワード：混和材，耐硫酸性，高炉フェーム，

1. はじめに

現在，種々の都市で下水道コンクリートの硫酸及びその他の酸による劣化が社会的に問題となっている。東京都では下水道管の劣化によって，道路が陥没する事故が年間 1000 件も起こっていることが土木学会誌に報告されている。¹⁾ また，土木学会コンクリート委員会化学的侵食・溶脱研究小委員会報告「コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状」²⁾でも化学的侵食には，コンクリート自体の性能を高めても要求性能を確保できない場合があると報告しており深刻な問題となっている。¹⁾

これは，生活廃水等によって下水中に硫酸イオンが混入していて，これを嫌気性の硫酸塩還元細菌が硫化水素に変え，この硫化水素ガスが気中に漏れてくると，これを好気性の硫黄酸化細菌が硫酸に変え，この硫酸によってコンクリートが侵食される。²⁾ セメントと水との水和反応により生成される水酸化カルシウムと硫酸が反応して二水石膏が生成される。この石膏は中性環境下では硬化するが，強酸中では軟化し，泥状になる。そのため，下水道管の上半分，水

中と気中部との境目が著しく劣化する。さらに，セメント組織鉱物の 1 つであるアルミン酸三カルシウム (C_3A) が石膏と反応してエトリンガイトが生成される。これはアルカリ性の環境下では安定しているが中性域あるいは酸性域になると，エトリンガイトから二水石膏が再生成されるといわれている。

従って，硫酸によって生成される石膏を出来るだけ少なくすることが硫酸による劣化を防止することにつながると思われる。その 1 つとして本研究では，フライアッシュ，高炉フェーム高炉スラグ微粉末等をセメントと多量置換する事にした。セメントの使用量を減少させることでセメント中の C_3A を減らし，さらにポズラン反応や潜在水硬性によって水酸化カルシウムを消費させることによって耐酸性を得ようとするものである。さらに，これらの混和材と水酸化カルシウムとのポズラン反応および潜在水硬性を促進する方法として 65°C の水中促進養生を行った場合の耐硫酸性についても検討した。

* 1 広島工業大学大学院 土木工学専攻 (正会員)

* 2 広島工業大学 工学部建設工学科教授 工博 (正会員)

* 3 広島工業大学 工学部建設工学科助教授 工修 (正会員)

2. 下水道コンクリート劣化のメカニズム

下水道コンクリートの硫酸による劣化は、以下のようにして起こると言われている。³⁾

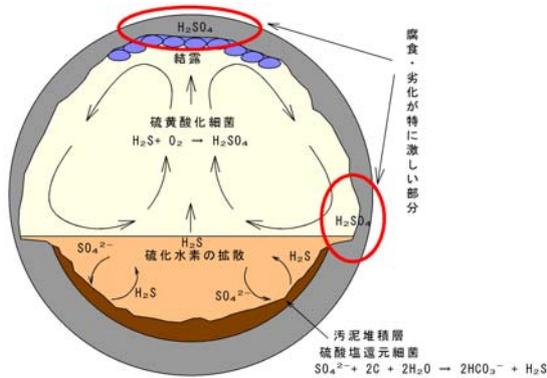
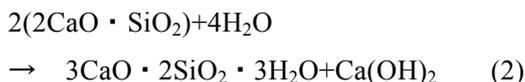
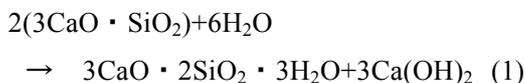


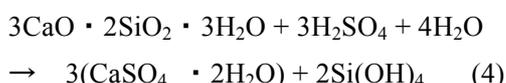
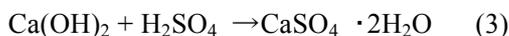
図-1 下水道劣化メカニズム

図-1に示すように、下水道の下水道には嫌気性の硫酸塩還元細菌が生息しており、この細菌が生活廃水中に存在する硫酸イオンを硫化水素に変化させる。生成された硫化水素が流れの乱れる箇所下水道上部大気中にガスとして放散される。下水道上部の大気中好気性環境においては、硫黄酸化細菌やその他種々の細菌が生息しており、これらの細菌が硫化水素ガスを硫酸に変え、この硫酸によって、コンクリートの劣化が生じる。

セメント（主成分 C_3S や C_2S ）と水との水和反応により、下記の化学式に示すように、硬いシリケート水和物（C-S-H ゲル）と水酸化カルシウム $Ca(OH)_2$ が生成される。

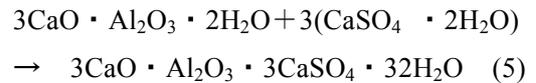


硫酸 H_2SO_4 と水酸化カルシウムとの反応によって、二水石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ が生成され、これが強酸中で軟化して、泥状になる。また、硬化した部分も徐々に反応する。



また、セメントの構成成分の一つであるアルミ

ン酸三石灰 C_3A は石膏と反応してエトリンガイトを生じるが、強酸中では石膏化する。



以上のことから、石膏の生成を抑制することが、耐酸性を得る有力な手段の一つといえる。そのためには、水酸化カルシウムの生成を減少させれば良いことになる。その抑制方法としては、第1に、セメントの使用量を出来るだけ減らすことにより C_3A も減少する。第2に、フライアッシュや高炉スラグ微粉末を出来るだけ多く混入して、フライアッシュのポゾラン反応性または高炉スラグ微粉末の潜在水硬性によって水酸化カルシウムを消費させることが考えられる。しかし、これらの反応は緩慢であるので、反応速度の大きい中国産の高炉フェームを添加した場合についても検討した。

3. 実験概要

3.1 使用材料

本試験で用いたセメントは普通ポルトランドセメント、混和材として高炉フェーム、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを使用した。高炉スラグ微粉末の密度 $2.85g/cm^3$ 、比表面積が $8000cm^2/g$ のものを使用した。フライアッシュは、火力発電所で石炭を燃焼させ、微粉碎した石炭をボイラー内で燃焼させ溶解状態になった灰の粒子を電気集塵機で集めた副産物で、密度は $2.13g/cm^3$ 、比表面積が $3200cm^2/g$ である。

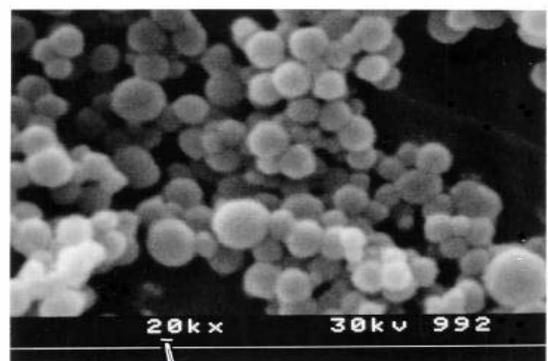


写真-1 高炉フェーム

高炉フュームは中国の小型溶鋳炉の炉頂から集塵される超微粉末ダストで、平均粒径約 4 μ m、比表面積 21,000 cm^2/g 、写真-1 に示すように、球形をしており、密度 2.05 g/cm^3 である。炉内の高温で気化した SiO が炉頂で酸化され、シリカ SiO₂ となるが、急冷されるために結晶化せず、反応性の高い非晶質（アモルファス）となる。ナトリウム換算の R₂O が約 6.9% と高く、収縮を低減させるためか石膏が約 20% 添加されている。日本の高炉は大変近代化されており、熱をリサイクルするため排ガスがほとんど出ない構造となっているため、高炉フュームは日本では採取出来ない。溶鋳炉の下部で、銑鉄の上に溜まる高炉スラグとは異なり、潜在水硬性でなくポゾラン反応性が高い。高炉フュームをセメント重量の 15~25% 置換したコンクリートの強度発現性が高いため、中国では高強度コンクリートに使用されている。しかし、材齢初期の強度発現性は大きい、その後はほとんど強度が増大しない。したがって、長期に強度を発現するフライアッシュや高炉スラグ微粉末と高炉フュームを併用することによって、耐酸性コンクリートを実現出来ると思われる。^{4) 5)}

3. 2 モルタルの配合

本研究ではセメント量と強度の面から考え、水結合比を 45% とし、セメント砂比を 1 : 2 とした。用いる混和材は過去の実験で用いたシリカフュームの代わりに安価なフライアッシュを用いた。配合としては、二成分系として高炉フュームを 20% 混入、フライアッシュを 20% 混入、高炉スラグ微粉末を 60% 混入したものを作成した。また、三成分系として高炉フューム 20%

フライアッシュ 40% を混入、高炉フューム 40% フライアッシュ 20% を混入、高炉スラグ微粉末 60% に高炉フュームを 10% または 20% 混入、高炉スラグ微粉末 40% フライアッシュ 20% を混入したものを作成した。表-1 にその配合表を示す。

3. 3 実験方法

本研究では高炉フューム、高炉スラグ微粉末、フライアッシュをセメントと置換したモルタルを作成し、pH=0.5 の希硫酸に浸漬させ、硫酸劣化した部分を削除した後の供試体質量を測定することによって耐硫酸性を検討した。脱形した後に、標準養生または 65°C 促進養生を行い材齢 3 日の時点で希硫酸浸漬させ質量変化、圧縮強度を測定した。なお希硫酸に浸漬させ、材齢が 7 日、28 日、60 日、90 日になる毎に供試体を取り出し各種実験を行った。また、pH を 0.5 に保つため、pH 測定器を用いて pH を定期的に測定し、硫酸を追加して調整した。

(1) 質量変化測定

供試体寸法は $\phi 5 \times 10\text{cm}$ である。質量の測定は写真-2, 3 に示すように供試体表面部に二水石膏があらわれ、底部に剥がれ落ちた部分が落下している。硫酸によって劣化した部分をワイヤブラシで削り取った後に質量を測定した。

(2) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は圧縮強度試験用の供試体を用い、劣化部分を削り取って行った。供試体に凹凸があるため正確な値を測定する事は困難であった。そのため本研究では、供試体の上部と底部に硫黄キャッピングをした後に圧縮試験を行った。

表-1 モルタル配合表

W/B (%)	45%								
混和材混入率 (%)	0	BFF20	FA20	BFS60	BFF20 FA40	BFF40 FA20	BFS60 BFF30	BFS60 BFF20	BFS40 FA20

BFF : 高炉フューム, BFS : 高炉スラグ微粉末, FA : フライアッシュ



写真-2 希硫酸浸漬試験状況



写真-3 PH=0.5 希硫酸浸漬材齢 90 日
(セメント単味)



写真-4 PH=0.5 希硫酸浸漬材齢 90 日
(三成分系)

4. 試験結果および考察

4. 1 耐硫酸性の判定

希硫酸浸漬試験によるモルタルの劣化の進展としては、まず希硫酸と接触したモルタル表面部が石膏化し、軟化していく。この泥状組織が剥離して酸に浸漬されにくい骨材部分が露出するといったように劣化していく。

圧縮強度試験では、供試体側面が箇所によって径が変わっているため応力計算に使用する断面積も正確でないといえる。そのため硫酸劣化に対する抵抗性の判定は主に外観調査と質量変化の測定によって行う事とした。

4. 2 外観調査

写真-3、写真-4は PH=0.5 の希硫酸に浸漬させた供試体の材齢 90 日の状態を示したも

ので、配合はセメント単味のもの、高炉フェーム 20%、フライアッシュ 40%、普通ポルトランドセメント 40%を混入した三成分系のものである。写真-3を見ると、モルタル表面部が泥状となり、側面部が剥がれ落ちているのがわかる。写真-4より、三成分系モルタルは、セメント単味の場合と比べても劣化が著しく少ないのが認められる。

4. 3 質量変化

図-1は PH=0.5 の希硫酸に浸漬させた供試体の材齢 90 日（希硫酸浸漬 87 日）における質量残存率を使用セメント量別に示したものである。図より、使用セメント量が少なくなるほど質量減少が少なくなっているのが認められる。これは、使用セメント量が少ない場合、モルタル内部の C₃A の量も少なくなることと、セメン

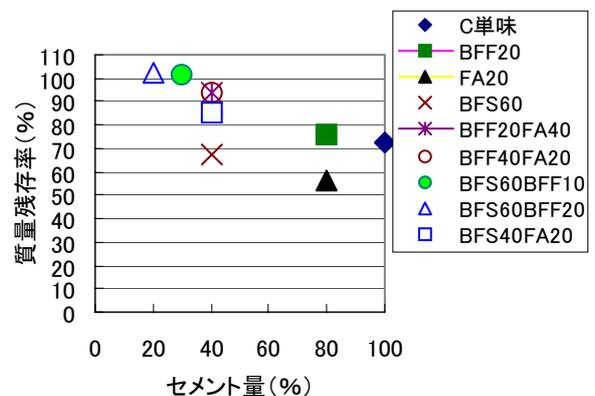


図-1 セメント量別の質量残存率
(標準養生)

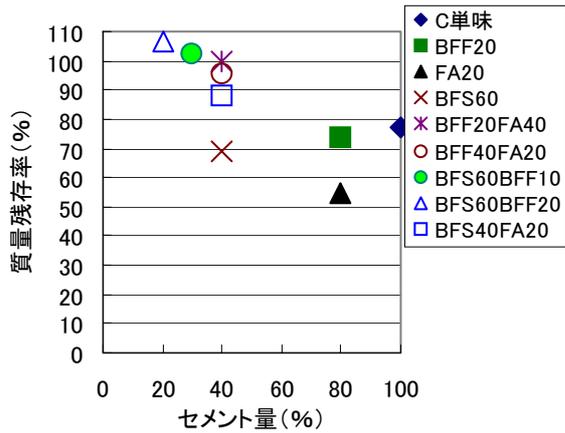


図-2 セメント量別の質量残存率
(65°C促進養生)

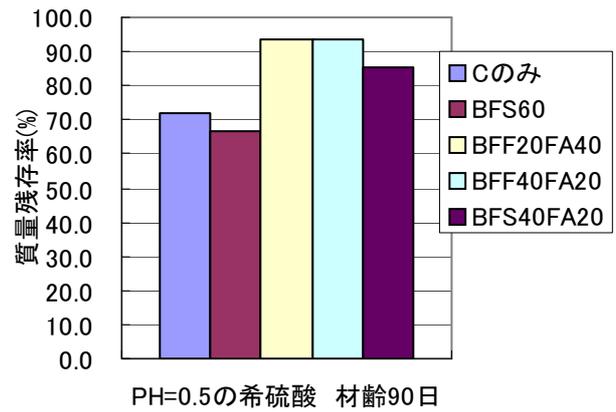


図-3 セメント量 40%のモルタルの
質量残存率

ト量が減少すれば水和に伴って生じる水酸化カルシウムの生成量も減少するためと思われる。更に、ポゾラン反応や潜在水硬性によって水酸化カルシウムの量が減少しているためだと考えられる。

図-2は、同じ配合で促進養生を行った供試体を用いて希硫酸に浸漬させた場合の質量残存率を使用セメント量別に示したものである。図より、標準養生したものと大差ないことがわかる。高温で促進養生を行い、ポゾラン反応や潜在水硬性を促進させることによって水酸化カルシウムを初期に減らす。それによって耐硫酸性の向上を試みた。しかし、反応を促進させた事により空隙が多くなり硫酸が浸透しやすくなったためか、効果は認められなかった。

また、図-3に示す使用セメント量が40%の配合のモルタルで混和材の種別が残存質量に及ぼす影響を比較してみると、セメント量が同じにも関わらず二成分系と三成分系では質量減少が大きく異なる事が認められる。これらの混和材はポゾラン反応性や潜在水硬性を有するのだが、その反応時期がそれぞれ違うため、一つの混和材だけでは水酸化カルシウムを消費しきれないためだと考えられる。高炉フェームのポゾラン反応は早期に起こる。セメントと水との水和反応によって生成された水酸化カルシウムが硫酸と反応する前に水酸化カルシウムを消費する。

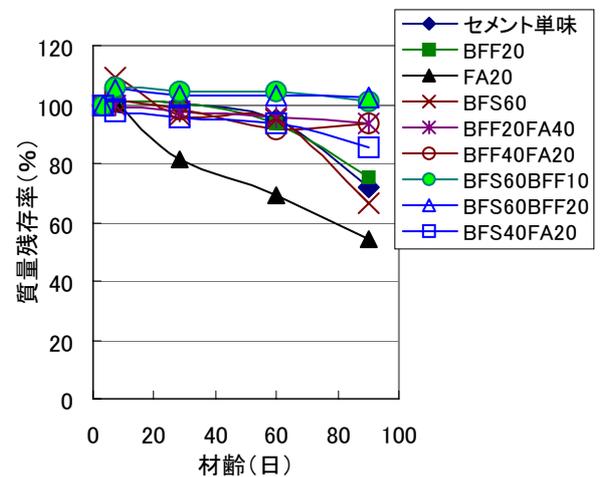


図-4 希硫酸浸漬による質量の経時変化
(標準養生)

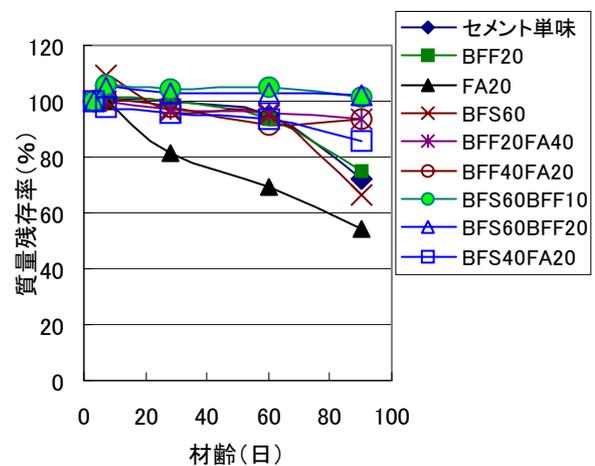


図-5 希硫酸浸漬による質量の経時
変化 (65°C促進養生)

一方、フライアッシュや高炉スラグ微粉末のポゾラン反応や潜在水硬性の反応は緩慢である。高炉フェームが初期に反応し終わって長期における水酸化カルシウムの消費には、寄与しない点を補う事が出来る。従って、高炉フェームと高炉スラグ微粉末またはフライアッシュおよび普通ポルトランドセメントの三成分系とすることで、水酸化カルシウムを初期から長期にわたって消費できるようになる。フライアッシュと高炉スラグ微粉末を用いた三成分系モルタルの結果が比較的良好なのは、反応が高炉フェームに比べると緩慢ではあるが、水酸化カルシウムを消費するという点においては同じであるからである。

図-4, 5は質量残存率の経時変化を表したものである。先に述べたように、標準養生と促進養生の結果に差異は認められない。セメント単味、高炉フェームを20%混入、高炉スラグ微粉末を60%混入させた二成分系モルタルは材齢60日の時点では質量の減少が、あまり見られないのだが60~90日の間に大きく減少している。フライアッシュを20%混入した供試体は材齢20日の時点から質量が減少し続けている。高炉スラグ微粉末を60%、高炉フェームを10~20%混入した三成分系の配合の場合は、高炉スラグ微粉末60%混入した二成分系の配合の場合と比較してセメント量の10%を高炉フェームと10~20%置換しただけで材齢60~90日間の大きな質量減少がなくなった。これはセメント量が減った事によるC₃A量の減少効果もあるが、高炉フェームが10%混入された事によるポゾラン反応、もしくはその他の要因による影響が大きく寄与していることが考えられる。

5. まとめ

(1)高炉フェームを高炉スラグ微粉末またはフライアッシュと併用し、出来るだけ普通ポルトランドセメントの使用量を減少させた三成分系モルタルとすることによって、極めて良好な耐酸性モルタルが得られた。

- (2)使用セメント量の減少に伴い、希硫酸に浸漬させた供試体の質量減少が軽減されていたので、使用セメント量を減少させる事は耐硫酸性を向上させるのに効果的である。
- (3)フライアッシュまたは高炉スラグ微粉末を単独で普通ポルトランドセメントに混入した二成分系モルタルの場合は、耐硫酸性の向上が見られなかった。
- (4)高炉フェームと普通ポルトランドセメントとの二成分系モルタルの場合は、耐賛成が得られなかった。
- (5)高い耐硫酸性を得るためには、使用セメント量を大幅に減らし、高炉フェームとほかの混和材との三成分系モルタルとすることが有効である。

参考文献

- 1)松浦将行：東京区部における計画的、効率的な下水道官渠の再構築，土木学会誌，特集「社会資本へのアセットマネジメント導入に向けて」，Vol. 89 No.8, pp27-29, 2004
- 2)土木学会コンクリート委員会化学的侵食・溶脱研究小委員会：コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状，コンクリート技術シリーズ，2003，6
- 3)日本下水道事業団・技術評価委員会・防食専門委員会：下水道構造物に対するコンクリート腐食抑制技術及び防食技術の評価に関する報告書，2001.3
- 4)財団法人 中国技術振興センター：下水道用高耐酸性コンクリートの開発研究，ハイテクインフォメーション No.158pp22-24, 2004.11
- 5)若杉哲ほか：高炉フェームによる耐硫酸性モルタルの開発研究，セメント・コンクリート論文集，No.57, pp91-96, 2003