

論文 アルミナセメントを用いた耐硫酸塩モルタルの性能評価

岡本 礼子^{*1}・大脇 英司^{*2}・新藤 竹文^{*3}・宮原 茂禎^{*4}

要旨：アルミナセメントを用いて、硫酸ナトリウムに対する耐久性に優れる補修用モルタルを開発した。アルミナセメントの特徴である水和生成物の転化を原因とする長期強度の低下が生じないことを確認し、飽和硫酸ナトリウム溶液を用いた浸漬試験により十分な耐久性を持つことを明らかにした。さらに、自己収縮特性、付着特性、凍結融解抵抗性、中性化に対する抵抗性について性能を確認した。以上の結果から、硫酸ナトリウムに対して優れた耐久性を持ち、補修用材料として必要な性能を備えた高強度モルタルを開発することが出来た。

キーワード：硫酸ナトリウム, 耐硫酸塩性, モルタル, 補修, 転化

1. はじめに

コンクリートの化学的な劣化機構の一つに、硫酸塩を原因とするものがある。このうち、硫酸ナトリウムによる劣化現象は、セメント成分との反応により生成するエトリンタイトの成長による膨張圧、セメント成分との反応とは無関係に硫酸ナトリウムの含水塩の結晶析出で生じる膨張圧、またはこれらの複合作用による膨張破壊である。

近年、イギリスなどを中心に、硫酸塩に起因するコンクリートの劣化現象として、ソーマサイト ($\text{Ca}_6\text{Si}_2(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) の生成によるコンクリートが崩壊する例が報告されている¹⁾。また、国内においては、従来から知られる硫酸塩含有の地盤上での住宅の基礎コンクリートの劣化事例及び²⁾、地下構造物建設時に使用した地盤改良用薬液注入剤の硫酸塩を原因とすると考えられる事例が報告されている³⁾。

一般にアルミナセメントは化学的な耐久性に優れ、補修材料としても用いられている。硫酸塩による劣化現象に対しては化学的な抵抗性に加え、物理的(力学的)な抵抗性も求められるため、十分な耐久性が得られない場合もある。

本研究では硫酸塩の複合作用に抵抗できる補修材料の開発を目的とし、開発材料の硫酸ナトリウムに対する抵抗性を確認した。

2. 検討した材料の構成

2.1 材料設計の方針

本研究においては、硫酸ナトリウムとの反応によるエトリンタイトの生成を抑制するために、カルシウム含有量が少なく、水和物の主生成物がアルミナゲル (AH_3) であるアルミナセメントを結合材として選定した。

アルミナセメントの主要構成相はモノカルシウムアルミネート (CA) であり、その水和過程は図-1 のようである。約 20°C 以下では(a)の反応が主に進行し、20~30°C では(b)の反応が主に生じる。30°C 以上では(c), (d), (e)の反応が中

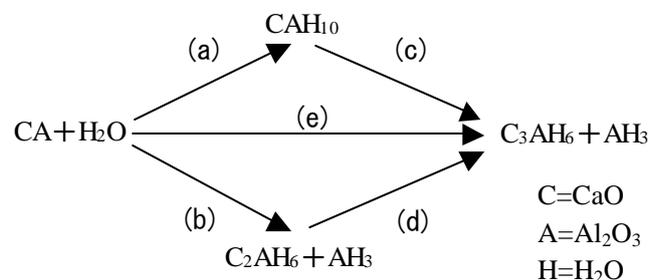


図-1 アルミナセメントの水和過程⁴⁾

*1 大成建設(株) 技術センター 土木技術研究所 土木構工法研究室 (正会員)

*2 大成建設(株) 技術センター 土木技術研究所 土木構工法研究室 主任研究員 工博 (正会員)

*3 大成建設(株) 技術センター 土木技術研究所 土木構工法研究室 主席研究員 工博 (正会員)

*4 大成建設(株) 技術センター 土木技術研究所 土木構工法研究室 工修 (正会員)

心となる⁴⁾。これらの反応のうち、(c)、(d)で示される Conversion では水和生成物の密度が高くなり空隙が生成するため、水和組成が粗になり、硬化体の強度が低下することが知られている⁴⁾。これらの“Conversion”は一般には“転化”と表すが、国内では“転移”を用いている例も多い。本論文では混乱を避けるため英文表記とした。この Conversion の抑制には高炉スラグの混和が有効であることから⁵⁾、適当量の高炉スラグ微粉末を混和することとした。

また、低水セメント比の配合として強度を高めることで、硫酸塩鉱物の生成に起因する膨張圧や水和物の Conversion による強度低下に抵抗することを考慮した。

2.2 使用材料と配合

使用したアルミナセメントは JIS R 2511-1995 に規定されている耐火物用アルミナセメント 3 種相当品である。なお、当該 JIS 規格は 2000 年に廃止されている。高炉スラグ微粉末には JIS A 6206-1997 に準拠したブレン比表面積が 6000～6500cm² の市販品を使用した。補修用の材料はモルタルとし、骨材にけい砂を使用した。また、高強度とするため、水セメント比は 20%以下とし、所定の流動性を確保するためポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤を添加した。表-1 に配合を示す。以下、この配合物を“高強度モルタル”と称する。

3. 温度変化に対する強度特性の安定性の検討

3.1 養生温度とアルミナセメントの水和生成物

アルミナセメントの水和生成物は、20～35℃では C₂AH₈ が主要相であり、35℃以上では C₃AH₆ が主要相となる⁴⁾。養生温度が異なると主要な水和相が異なる場合があり、また、養生温度が変化すると水和相が Conversion をおこす。これらの水和相の相違や Conversion は強度特性に大きな影響を及ぼす。そのため、養生温度が異なった場合の高強度モルタルの強度発現性と Conversion を伴う温度領域での温度変化に対する高強度モルタルの強度発現性について検討し

た。

3.2 試験方法

(1) 異なる養生温度での強度発現

表-1 に示す配合で φ5×10cm の円柱供試体を作製し、20℃で 24 時間密封養生後、脱型した。その後、表-2 に示す条件で材齢 28 日まで養生した。養生終了後、圧縮強度試験を行ない、養生温度が強度発現に与える影響を確認した。

(2) Conversion 促進試験

水和相の Conversion を促進するため、前項 3.2(1) に示した条件で養生を行った供試体に対して 80℃の恒温槽で 6 時間の密封養生を追加した⁶⁾。その後、圧縮強度試験を行ない、Conversion が生じる温度領域での温度変化に対する強度の安定性について検討した。

3.3 試験結果

養生温度が 20～30℃の範囲では、養生温度が高いほど圧縮強度は高くなった。30℃以上では温度による圧縮強度への影響は小さく 135MPa 程度でほぼ一定であった(図-2)。

所定の温度条件で養生を行なった供試体にさ

表-1 使用材料と配合 (kg/m³)

アルミナセメント、 高炉スラグ微粉末	けい砂	水	高性能 AE 減水剤
1553	588	167	72

表-2 養生条件

温度(℃)	20	25	30	40	50	80
湿度(%)	80					

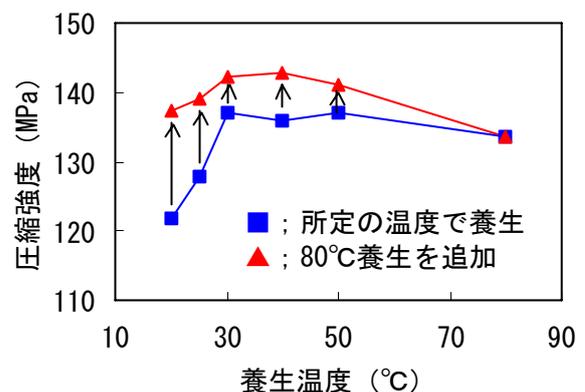


図-2 養生条件が圧縮強度に及ぼす影響

らに 80℃での養生を追加した。全ての温度条件において圧縮強度の増進が確認された。

3.4 温度変化に対する安定性

Hirose らはアルミナセメントとスラグの混合物について、20℃で所定の期間養生した後、さらに 80℃で 6 時間養生すると圧縮強度が低下することを示した⁶⁾。20℃での養生期間が長いほど強度低下の程度は小さくなるが、20℃で 28 日間養生を行なった後に 80℃に昇温して養生した場合においても 2 割程度の強度低下がある(図-3)。しかし、高強度モルタルでは強度の低下は認められず、80℃での養生の追加により強度が増進することが確認できた。

養生温度を変えた場合の強度試験の結果から、高強度モルタルでは、養生温度の相違や養生温度の変化による圧縮強度への影響はみられず、環境温度に対して安定した強度特性を有しており、アルミナセメント使用時の問題点を解決できていると考えられた。

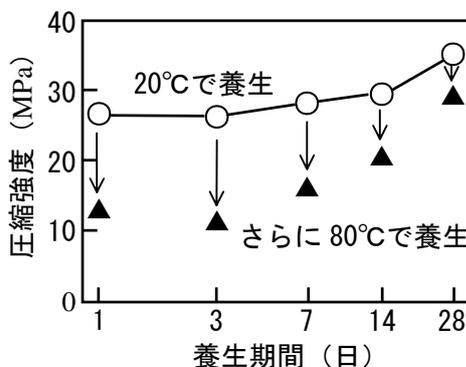


図-3 Conversionによる強度低下の例⁶⁾

4. 硫酸ナトリウムに対する抵抗性の検討

4.1 試験方法と抵抗性の判定方法

モルタルやコンクリートの耐硫酸塩性を評価するための試験方法は、規格化された方法を含め、種々提案されている⁷⁾。一方、各試験方法に耐硫酸塩性に関する評価指標の導出方法は記されるが、判断基準は示されていない。

本研究では評価試験の方法を 20℃の飽和硫酸ナトリウム溶液への浸漬試験とした。評価指標と判断基準については、高強度モルタルを補修

材として適用することを考慮し、供試体のはく離などによる質量減少の発生時期および膨張反応に起因する膨張の開始時期を指標とし、通常の高強度モルタルおよび市販されている補修用材料との比較により判断することとした。

4.2 浸漬試験の方法

高強度モルタルは表-1 に示す配合とし、2.5×2.5×13cm の角柱供試体を作製した。比較用の供試体として、JIS R 5201-1997 に規定される質量比でセメント 1、標準砂 3、水 0.50 のモルタル(以下、JIS モルタル)と、市販の耐硫酸塩モルタル(以下、市販材料 A)を用いて同様な形状の供試体を作製した。この材料はシリカを主成分とするセメント材料で、硫酸ナトリウム溶液中に静置した場合でもほとんど侵食しないとされる材料である。

供試体は温度 20℃、湿度 80% で 28 日間養生後、長さ変化測定用の標点を取り付け、20℃の飽和硫酸ナトリウム溶液中に静置した。所定の材齢毎に質量変化と、コンタクトゲージを用いて長さ変化を測定した。

4.3 浸漬試験の結果

飽和硫酸ナトリウム溶液への浸漬試験の結果、JIS モルタルは浸漬材齢 20 日程度の比較的早い材齢から表面のはく離による質量減少が著しく、硫酸ナトリウムに対する抵抗性が乏しいことが確認できた(図-4)。なお、表面からのはく離が激しいため、膨張量としての変化は小さい(図-5)。浸漬材齢 476 日までには、原形をとどめない程度にまではく離が進み、供試体は原形を失い崩れた(図-6(a))。

市販材料 A には質量変化は認められず(図-4)、供試体の表面にも顕著な変状は観察されなかった。JIS モルタルが“崩壊”してしまった浸漬材齢 476 日においても表面に変状は観察されず(図-6(b))、JIS モルタルと比較して抵抗性が高いことが分かる。一方、長さ変化については浸漬開始直後から膨張が始まり、浸漬材齢 476 日までに 600 μ 程度の膨張が観察された(図-5)。体積安定性の観点からは、抵抗性が高いとは判

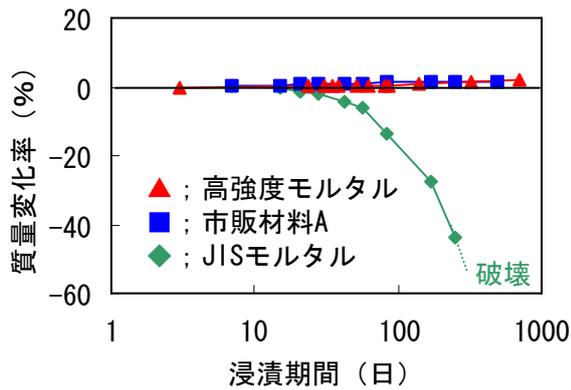


図-4 20°C硫酸ナトリウム飽和溶液への浸漬による質量変化

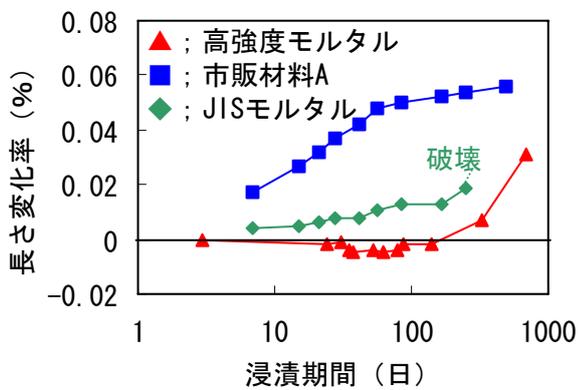


図-5 20°C硫酸ナトリウム飽和溶液への浸漬による長さ変化

断できなかった。

高強度モルタルの場合には、市販材料 A の場合と同様に質量変化や表面の変状は観察されておらず(図-4, 図-6(c)), 市販材料 A と同様に JIS モルタルと比較して高い抵抗性を持つことが分かる。長さ変化の測定に基づく体積安定性については、浸漬材齢半年程度まで供試体の膨張は観察されず、市販材料 A と比較した場合においても優れた抵抗性を持つことが確認された。浸漬開始1年経過前後から供試体は膨張を始め、浸漬材齢 693 日では 310μ の膨張を示した(図-5)。膨張後においても供試体の表面に変状は認められなかった(図-6(c))。

4.4 硫酸ナトリウムに対する抵抗性

モルタルやコンクリートの化学的な劣化に対する耐久性の評価手法や評価基準は十分には確立されていないが、一般的な材料や、類似の性能を持つと思われる材料の性能と比較して、高強度モルタルの硫酸ナトリウムに対する抵抗性を検討した。

浸漬試験における質量変化や供試体の変状の

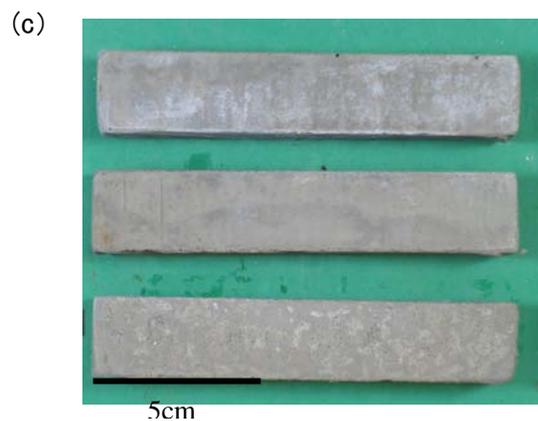
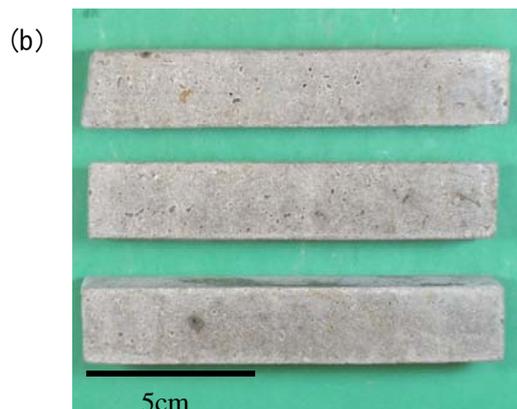


図-6 20°C硫酸ナトリウム飽和溶液への浸漬による表面性状の変化

- (a) JIS モルタル(材齢 : 476 日) (左上)
- (b) 市販材料 A(材齢 : 476 日) (左下)
- (c) 高強度モルタル(材齢 : 686 日) (上)

観察結果から、高強度モルタルおよび市販材料 A は、通常モルタルと比較して抵抗性に優れていることが確認できた。さらに、長さ変化率の測定結果における膨張反応の開始時期の相違から、高強度モルタルは市販材料 A と比較してさらに高い抵抗性を持つことが期待された。市販材料 A は種々の構造物での実績があり、その施工結果と比較することにより、高強度モルタルについても現地環境におけるおおよその耐久性を判断できると考えられる。

一方、浸漬試験の材齢が 1 年を超えるころから供試体に体積変化が認められた。一般的な評価試験は半年～1 年間程度で実施されることが多いと推察され、この期間では高強度モルタルは変状を全く示さない。硫酸ナトリウムを用いる浸漬試験では、試験・評価の期間についても十分な検討が必要であることが指摘された。

5. 補修材料に必要なその他の性能の評価

5.1 自己収縮量の測定

高強度モルタルは硫酸ナトリウムに対する抵抗性を有することを確認した。当該モルタルを補修材料として使用する場合には、施工時におけるひび割れやはく離を防ぐため収縮量が小さいことが望まれる。特に高強度モルタルは水セメント比が小さいため自己収縮について確認をする必要がある。

表 1 に示す高強度モルタルを、図 7 に示す 10×10×40cm の型枠に打設し、温度 20℃、湿度 80% の恒温室内に静置した。非接触型レーザ変位計を用いて、打設直後から 28 日後までの試験体の長さ変化を測定した。収縮率は約 3500 μ であった。ひび割れの発生について、高強度モルタルを 100×100×5cm の型枠に打設して確認し、硬化過程において幅 0.2mm 以上のひび割れが発生することが確認された。

5.2 自己収縮量の低減対策

表 1 に示す高強度モルタルは自己収縮量が大きく、ひび割れを生じることが確認された。収縮量を低減するため、市販のアルキレンオキ

シド系収縮低減剤を添加した。添加量はメーカー仕様どおりとした。高強度モルタルの配合は表 1 を基本とし、収縮低減剤を水と置換して添加した。

配合に調整を加えた高強度モルタルの自己収縮率を同様に材齢 28 日まで測定した。自己収縮率は 800 μ 程度にまで低減し、自己収縮によるひび割れの発生は抑制できるものと判断した。以後の性能評価についてはこの高強度モルタルについて行なった。

なお、硫酸ナトリウムに対する抵抗性について、当初の高強度モルタルと同様の試験を行ない、浸漬材齢 4 ヶ月までの期間において、当初の高強度モルタルと自己収縮量を低減した高強度モルタルは、抵抗性に変化がないことを確認した。

5.3 付着特性の評価

補修材料として使用する場合に、既存のコンクリートとの付着特性を確保することが重要である。高強度モルタルの接着性を確認するため、東京都下水道局施設管理部制定の「コンクリート改修技術マニュアル 処理施設編」(平成 15 年 3 月)に準じて建研式接着力試験機による引張試験を実施した。付着強度は 2.5N/mm² であり、規定値である 1.5N/mm² を上回り、十分な接着性能を有していることが分かった。

5.4 凍結融解抵抗性の評価

補修材料として一般的に要求される耐久性として凍結融解作用に対する抵抗性を調べた。凍結融解試験を JIS A 1148-2001 に準じて実施した。

規定された 300 サイクルを終了した時点で動弾性係数の減少は認められず(図 8)、高強度モルタルは凍結融解に対して優れた耐久性を備える

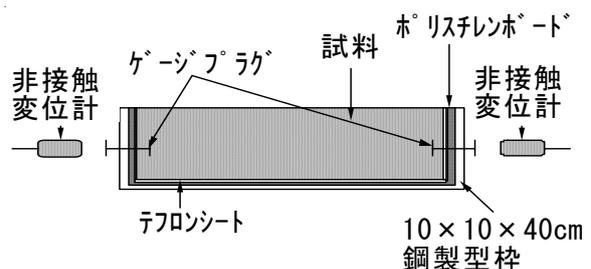


図 7 自己収縮測定装置

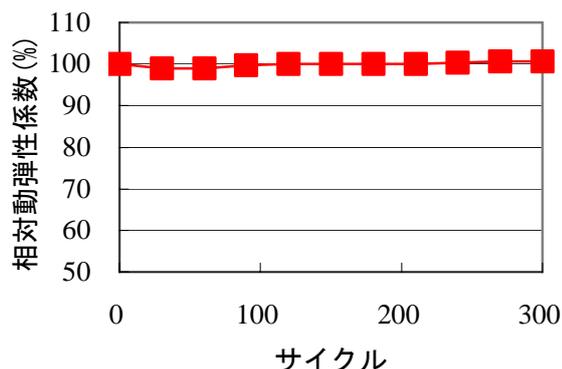


図-8 凍結融解抵抗性試験結果

ていることを確認した。

5.5 中性化に対する抵抗性の評価

一般的に要求される耐久性として凍結融解抵抗性に加え、中性化に対する抵抗性を JIS A 1153-2003 に準拠し、温度 20℃、湿度 60%、二酸化炭素濃度 5% の条件で促進試験を行なった。図-9 に示すとおり、試験開始後 13 週を経過した時点で中性化深さは 0mm であり、中性化に対する抵抗性にも優れることを確認した。

6. まとめ

本検討で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) アルミナセメントの課題である、温度変化による強度低下を克服した高強度モルタルについて、硫酸ナトリウムに対する抵抗性が市販の補修材料を上回ることを確認した。
- (2) このモルタルは自己収縮量が大きく、ひび割れを発生することが予想されたが、収縮低減剤の適切な使用により硫酸ナトリウムへの抵抗性を損なわずに収縮を抑制することが可能であった。
- (3) 配合を修正したモルタルは、凝結時の体積変化や既存のコンクリートとの付着特性、凍結融解抵抗性、中性化に対する抵抗性など、補修用材料として必要な性能を有することを確認した。
- (4) また、劣化の促進のための硫酸ナトリウム飽和溶液への浸漬試験では、一般的な評価期間である半年～1年間の以降に変状が生じる場合があり、試験の条件の設定には十分な

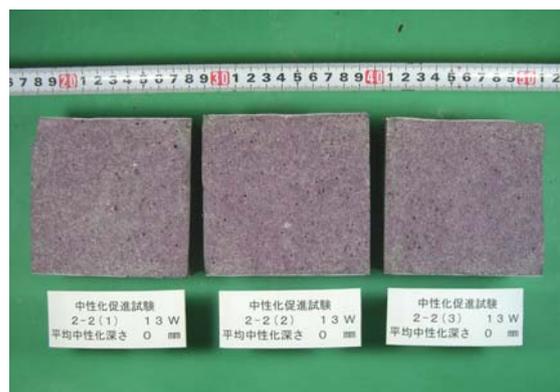


図-9 中性化促進試験結果 (13 週)

検討が必要であることを指摘した。

以上より、今回開発した高強度モルタルは、硫酸ナトリウムに対する抵抗性を持つ補修材料として十分な性能を有していることが確認できた。

参考文献 (記載例)

- 1) 例えば、Proceedings of 1st International Conference on Thaumasite in Cementations Materials, BRE, 2002
- 2) 松下博通, 浜田秀則, 牧角龍憲: 硫酸塩を含む土壌におけるコンクリートの劣化, 第 8 回コンクリート工学年次講演会論文集, pp.225-228, 1986
- 3) 篠崎 聡, 吉田安克, 江向直美: どう道歩床板の劣化原因とその補修, 第 23 回防錆防食技術発表大会, pp.18-20, 2003.7
- 4) 廣瀬 哲: アルミナセメント, C&C エンサイクロペディア, pp.12-14, セメント協会, 1996.7
- 5) 星野清一: アルミナセメントコンクリートの特性とその利用に関する海外の研究, コンクリート工学, Vol.41, No.2, pp.46-50, 2003.2
- 6) Hirose, S. and Yamazaki, Y.: Hydration of AluminaCement mixed with Blast Furnance Slag, Gypsum&Lime, No.233, pp.8-12, 1986
- 7) 土木学会コンクリート委員会: 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 53, pp120-126, 土木学会, 2003