

論文 セメントペーストへの耐硫酸性能に及ぼすゼオライトの影響に関する研究

青木 大*1・大槻 浩平*2・大下 英吉*3

要旨：近年、コンクリートの化学的侵食の中でも硫酸による劣化は特に問題となっている。既往の研究においては、新設構造物の耐硫酸性能を向上させるため様々な研究が行われているが、既設構造物に対して耐硫酸性能を付与させる、すなわち維持補修に関する技術は未だ確立されていない。そこで本研究では、塗布剤にゼオライトを使用した全く新たな手法による耐硫酸性能の付与に関する実験的検討を行った。その結果、塗布を行っていない供試体との相対比較から、耐硫酸性能の付与を可能にすることが明らかとなった。

キーワード：ゼオライト、耐硫酸性、塗布剤、ポズラン反応

1. はじめに

コンクリートは酸によって著しい化学的侵食を受けることはよく知られている。なかでも、温泉地帯¹⁾や酸性河川²⁾、下水道施設³⁾といった各種環境下において、地盤改良として使用されるコンクリートの硫酸による被害は多くの地域で報告されており、それら環境下においてコンクリートに耐硫酸性を付与する技術が早急に求められている。

硫酸による化学的侵食においては、まずセメント中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CSH が硫酸と反応することで二水石膏が生成される。そして、そこで生成された二水石膏の軟化、膨張により構造物の劣化が起こるとされている⁴⁾。

既往の耐硫酸手法として新設構造物に対しては、混和材にフライアッシュ、高炉スラグ微粉末等を使用することによりセメント中の CaO 量を低減させることで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成を抑制している。さらに、フライアッシュによるポズラン反応性や高炉スラグ微粉末の潜在水硬性により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を低減させ、二水石膏の生成を抑制している⁵⁾。しかし、この手法はセメント中の CaO 量の減少によって中性化を誘発させる問題があり、また既設の構造物には使用できないことから維持補修の分野において適用が難しい。

一方、既設構造物に対しては、表面含浸材としてアクリル系樹脂などを使用することにより、表面含浸層を形成させ、硫酸の拡散を抑制している⁶⁾。しかしながら、アクリル系樹脂には硬化性があるため塗布直前に2成分以上の薬剤を混ぜ合わせた後に使用しなければならず、外気温により可使時間が変動することなどが問題となっている。

そこで本研究では、セメント中の化学成分比率を変えことなく既設構造物に対しても簡易的に耐硫酸性能を

付与できる全く新たな手法として、結晶性のアルミノケイ酸塩であるゼオライトを使用した塗布剤による耐硫酸性能の評価ならびに検討を行った。

2. ゼオライトの材料性能と既往の研究^{7), 8)}

本章では、ゼオライトの一般的な性能について既往の研究例を交えて論じるとともに、本研究の具体的な目的を述べることにする。

ゼオライトとは図-1に示すように、ケイ素とアルミニウムが酸素を介して結合した四面体の籠のような立体構造をなした結晶であり、これらが3次的に連結することで結晶を構成している。その際、アルミニウムの周りは-1価となるため、この負電荷を補償するためゼオライト中には陽イオンが存在することとなる。

既往の研究より、ゼオライトはその籠状の骨格に含まれる陽イオンが外部に存在する他の金属イオンと容易に交換されるイオン交換能を有していることが大きな特徴である⁷⁾。一般に、この性能を利用したコンクリート分野におけるゼオライトの使用目的はアルカリ骨材反応の抑制である⁷⁾。

また、ゼオライトは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応するポズラン反応性の物質であり、この性能と前述のイオン交換能により、セメント中のアルカリイオン濃度を低下させることで、セメントの耐ひび割れ性能を向上させていることが既往の研究より明らかとなっている⁸⁾。

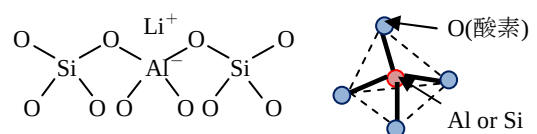


図-1 ゼオライト骨格の構造例

*1 中央大学 理工学部都市環境学科 (学生会員)

*2 中央大学 理工学研究科土木工学専攻 (学生会員)

*3 中央大学 理工学部都市環境学科教授 工博 (正会員)

そして、種々のゼオライト粒径は $1\mu\text{m}$ 以上とセメント粒径の約 $10\mu\text{m}$ と比較し極小であるという特徴がある。このことは、ゼオライトをセメント粒子間にできる細孔に充填させ、前述した種々の性能をセメント内部において作用させることを可能としている。

本研究では、このゼオライトのイオン交換能およびポゾラン反応性とその籠状骨格および微小な粒径に着目し、塗布による耐硫酸性能の向上に関する検討を行う。具体的な手法としては、まず微小な粒径であるゼオライトを塗布剤として使用することにより、セメント中の化学成分比率は変えず、供試体表層 $1\mu\text{m}$ 以上の空隙にゼオライトを含浸させる。そして、その籠状骨格により、内部への硫酸の拡散を防ぎ、ゼオライトのイオン交換能、ポゾラン反応性を利用しセメント表層の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を低減させ、二水石膏の生成を抑制することを目的としている。

3. 耐硫酸性能評価

3.1 実験概要

(1) ゼオライトの使用方法

使用したゼオライトは陽イオンにリチウムを持ったLi-EDI型であり、水の質量に対し50%、80%の割合で混ぜて使用した(以下それぞれ塗布50%、塗布80%と記す)。また、ゼオライト粒子に分散性を付与させ、母材表層への含浸を促す目的で、ゼオライトの質量に対し3%の割合で減水剤を使用した(表-1)。

(2) 供試体

供試体はセメントペースト($\phi 50 \times 100\text{mm}$)を使用した。表-2に示すように、ゼオライトを塗布した供試体2種類との耐硫酸性能の比較のため、ゼオライトを混和材としてセメント質量に対し5%、10%の割合(内割り)で使用した供試体2種類および未塗布、未混入であるブランク供試体1種類の計5種類の供試体を用意した。なお、それぞれの供試体を塗布型、混入型、ブランクと記し、供試体は普通ポルトランドセメントを用いて打ち込んだ。

(3) 浸漬方法

浸漬硫酸濃度は5%、10%の2種類とし、硫酸溶液は質量パーセント濃度が95%以上の濃硫酸を純水により希釈し、一定濃度を維持するために1週間ごとに新しいものと交換した。硫酸への浸漬は、供試体打ち込み後56日間で水中養生した後に行った。塗布型の供試体は、水中養生後に供試体表面を水で洗い流し、表面の水分を拭き取り、塗布剤を塗り一日経過後に再度水で洗い流して浸漬を開始した。

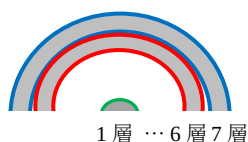


図-2 供試体試料採取領域

(4) 分析項目および各分析方法

分析項目は、表面性状変化、質量変化率、供試体表層の細孔構造、塗布剤含浸深さと中性化深さ変化とし、硫酸浸漬28日目までの耐硫酸性能の比較検討を行った。

表面性状変化は各供試体を1週間毎にカメラで撮影し観察を行った。

質量変化率は硫酸浸漬試験開始直前の質量を基準として、硫酸浸漬7、14、21、28日目において質量変化率を算出した。硫酸浸漬中の供試体については供試体表面の水分をふき取った後に質量を計測した。

細孔構造は、水銀圧入式ポロシメーターを用い各種供試体の細孔径分布の測定を行った。本実験では塗布剤の含浸による空隙への充填性を調べるため、各供試体を約8mmごとに分けた層の表層部分を分析の対象とした。

塗布剤の含浸深さと中性化深さに関しては、図-2に示すように、1層目を供試体中心から半径4.0mmの層厚8mmとし、2~7層目までを層厚3.5mmに分割した計7層を対象に分析を行った。分析には、熱分析装置を用いて各層の示差熱・熱重量の測定を行い、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ として、 1000°C まで試料温度を上昇させた。

塗布剤の含浸深さに関しては、ゼオライトの影響により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量がブランクと比較し低下するため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が低下した層までを塗布剤含浸深さとした。

中性化深さは、浸漬期間7、14、28日目にて分析を行い、浸漬前と浸漬後の試料における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の比較により測定した。なお、本実験ではゼオライトと硫酸侵食による影響(絶対的比較)ならびに硫酸侵食のみによる影響(相対的比較)の2通りについて検討を行うこととした。絶対的比較による中性化深さに関しては、熱分析により計測される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が減少した層までを中性化深さとした。一方、相対的比較では、まず浸漬前のブランク各層に含まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量から浸漬前の塗布型、混入型各層に含まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を差し引くことでゼオライトの影響による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少量を求める。その値を各浸漬期間各層で求めた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量に加え、浸漬前の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量から差し引くことで、硫酸のみによる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少量を求めた。

表-1 塗布剤配合表

	水(g)	ゼオライト(g)	減水剤(g)
塗布50%	100	50	1.5
塗布80%	100	80	2.4

表-2 各種供試体

No	供試体名	セメント種類	W/C or W/B(%)	混和材	塗布剤
1	ブランク	OPC	50	無	無
2	塗布50%				水+ゼオライト+減水剤
3	塗布80%				
4	混入5%		50	ゼオライト	無
5	混入10%				

3.2 実験結果および考察

(1) 表面性状変化

各種供試体の代表的な表面性状変化として、浸漬前と浸漬開始 14, 28 日後の外観状況を表-3 に示す。

最も表面性状に変化が見られたのはブランクであり、2 番目に塗布型、そして最も変化が見られなかったのが混入型であった。

硫酸濃度 5%では、ブランクは浸漬 14 日目において既に表面が二水石膏で覆われていることがわかる。塗布型は 28 日目には表面が白くなり二水石膏の生成が確認できる。一方、混入型については大きな表面性状の変化は確認されなかった。

硫酸濃度 10%に関しては、混入 10%以外のすべての供試体において二水石膏およびエトリンガイトやモノサルフェートの生成による剥離・剥落が確認できる。ブランクは浸漬開始 7~14 日目頃から剥離が始まり、28 日目には断面が約 3mm 程度減少していた。塗布型においては 14 日目から二水石膏の剥離が始まり、28 日目にはブランクと同様に断面寸法の減少が認められた。このことから硫酸濃度 10%に浸漬しているブランクと塗布型の供試体は断面減少、質量減少を伴いながら表面性状が変化していることがわかる。それに対し、混入型は硫酸濃度 10%においても比較的良好に外観を保持していることがわかる。特に、混入 10%の外観保持は顕著であり、28 日目においても表面性状に大きな変化は確認されなかった。混入 5%においては二水石膏が供試体表面に覆われ、表面の剥離が確認された。しかし、ブランクや塗布型のような断面寸法の減少は確認されなかった。

(2) 質量変化率

各種供試体の質量変化率を図-3 および図-4 に示す。

図-3 より硫酸濃度 5%浸漬による各種供試体の質量変化率は、塗布型、混入型において 28 日目まで増加傾向にある。これは、硫酸とセメントとの反応により生成された二水石膏によるものである。この結果から塗布型、混入型においては 28 日目においても、表面の剥離などは生じず、二水石膏が生成され続けていることがわかる。一方、ブランクの質量変化率の増分は 14 日目以降から減少傾向にあることが確認できる。これは二水石膏の生成量の減少、もしくは二水石膏の生成と同時に若干ながら、表面の剥離が進行していることによるものと言える。

図-4 より硫酸濃度 10%浸漬による各種供試体の質量変化率は、混入 10%のみが増加傾向にあることがわかる。このことから混入 10%は浸漬 28 日目においても二水石膏は生成され続け、かつ表面の剥離などの劣化も生じていないと言える。また、混入 5%においては、21 日目から減少傾向を示しており、これは前項から確認できるように、生成された二水石膏およびエトリンガイトなどの膨張圧により表面が剥離および剥落したためである。一方、ブランクと塗布型に関しては、それぞれ 7 日目、14 日目から質量変化率の減少が始まり、供試体質量がブランクは 14 日目、塗布型は 28 日目において浸漬前のものよりも低下するという結果となった。この理由としては上述した混入 5%と同様に、二水石膏の生成における剥離・剥落により表面が激しく劣化し、断面が減少したためであると言える。

表-3 浸漬期間 28 日における各種供試体の外観状況

		ブランク	塗布50%	塗布80%	混入5%	混入10%
浸漬前						
硫酸濃度 5%	14日目					
	28日目					
硫酸濃度 10%	14日目					
	28日目					

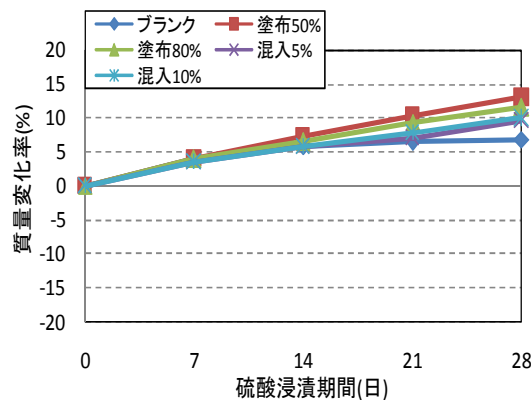


図-3 硫酸濃度 5%浸漬による質量変化率

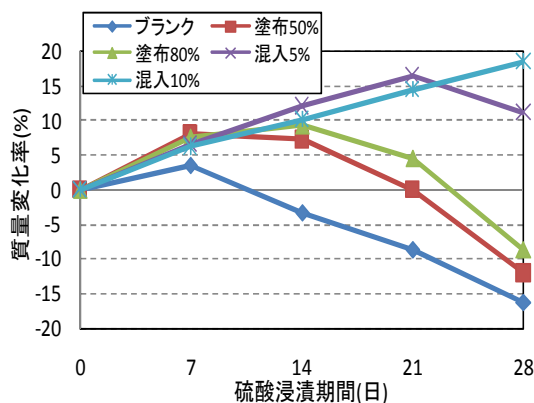


図-4 硫酸濃度 10%浸漬による質量変化率

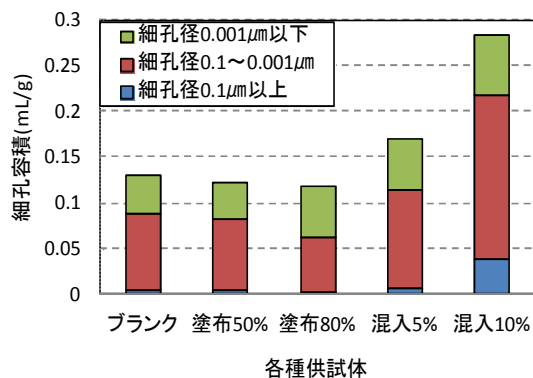


図-5 各種セメントペーストの総細孔容積

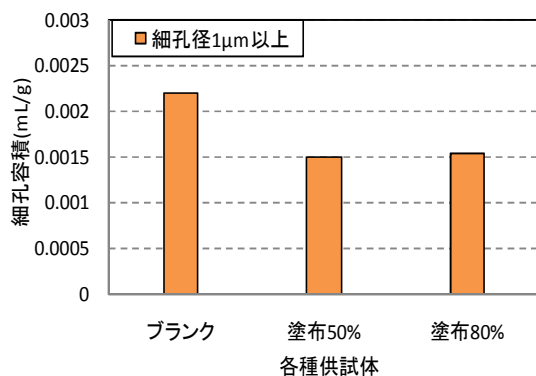


図-6 各種セメントペーストの粗大空隙量

(3) 細孔構造

図-5に水中養生56日後の各種供試体の表層位置における細孔径分布測定による総細孔容積の結果を示す。

ブランクと塗布型の総細孔容積はほぼ同程度であることに對して、混入型の総細孔容積は大きいことがわかる。これは、ゼオライトを内割りとして混入したことによりセメントの絶対量が減少しているからである。

ここで、各種供試体の総細孔容積が耐硫酸性能に及ぼす影響を把握するため、表面性状変化および質量変化率との関係について論じる。

まず、総細孔容積と表面性状変化については、本実験においては混入型の総細孔容積が最も大きいにもかかわらず、表面の劣化は最も少ない。一方、総細孔容積が小さいブランクおよび塗布型の表面劣化は激しいという結果となった。すなわち、既往の耐硫酸性手法における含浸材の塗布による組織の緻密化のみでは、硫酸の拡散を防ぐことは可能であっても、硫酸による表面の劣化を防ぐことはできないことがわかる。

次に、総細孔容積と質量変化率の関係について論じる。本実験より総細孔容積が大きい混入型は、硫酸濃度 10% の浸漬 28 日目においても質量変化率は増加傾向にあり、総細孔容積が小さいブランク、塗布型の質量変化率は減少傾向にあった。したがって、総細孔容積が大きい、すなわち組織が粗であるほど、その細孔が二水石膏の生成されるスペースとなり質量変化率は増加することになると言える。逆に混入型と比較し、ブランクや塗布型のように組織が密であると二水石膏の生成されるスペースが減少し、二水石膏およびエトリンガイトなどの膨張圧により表面の剥離・剥落が生じると考えられる。

また、塗布によるゼオライトの含浸を確認するため、ゼオライト粒径が 1μm 以上であることを考慮し、細孔径が 1μm 以上におけるブランクと塗布型の細孔容積の比較を行ったものを図-6 に示す。ゼオライトの含浸により、塗布型はブランクと比較すると表層空隙が充填され、細孔径 1μm 以上の細孔容積が小さくなっていることが確認された。

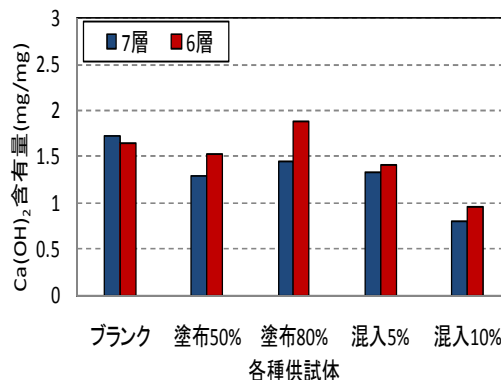


図-7 浸漬前の各種供試体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量

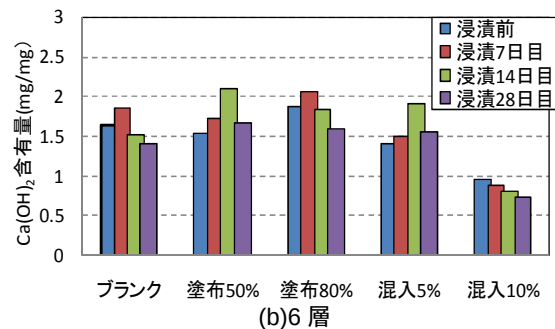
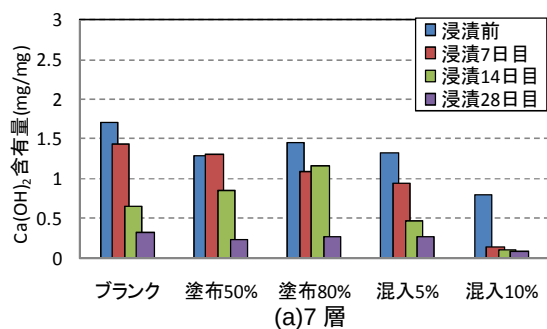


図-8 硫酸濃度 5%浸漬での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量

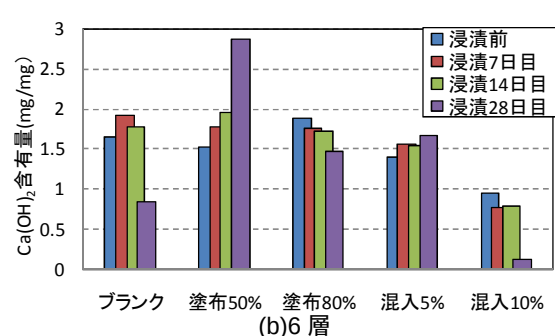
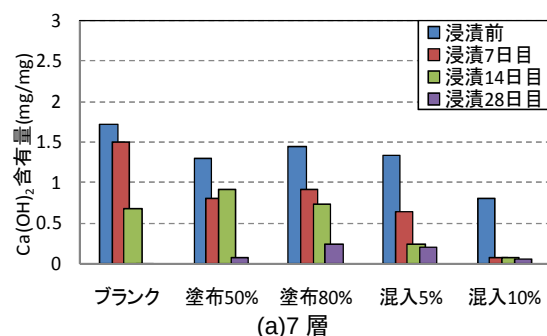


図-9 硫酸濃度 10%浸漬での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量

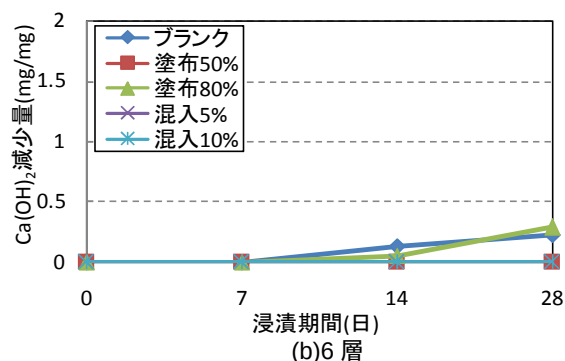
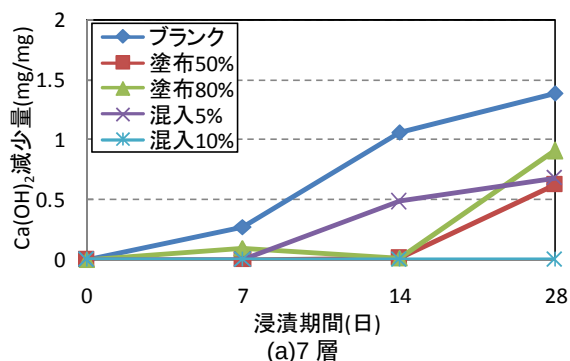


図-10 硫酸濃度 5%浸漬での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少量

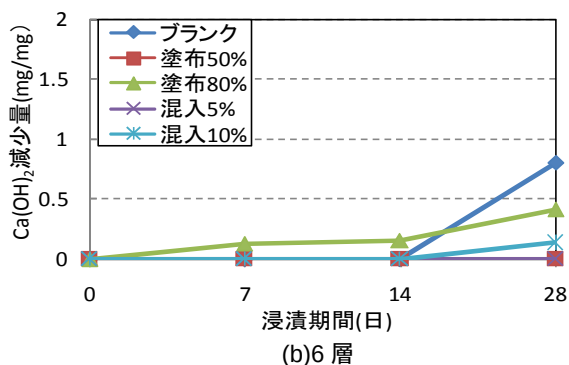
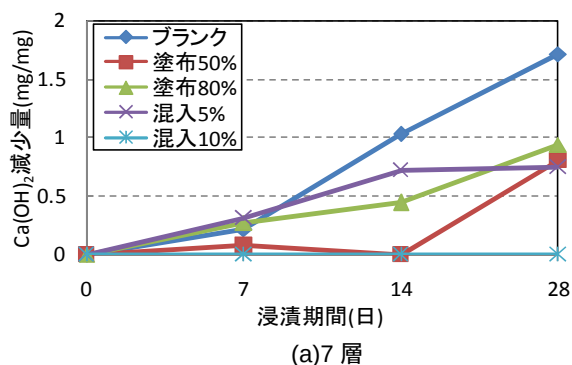


図-11 硫酸濃度 10%浸漬での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少量

(4) 塗布割合浸深さと中性化深さ変化

熱分析により得られた各種供試体における層別の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の結果を図-7～9に示す。なお、硫酸浸漬およびゼオライトの塗布により最も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の変化が大きかった 7 層および 6 層における結果を示すこととする。

まず、ゼオライトの含浸深さに関しては、図-7 より浸漬前におけるブランクと塗布 50%、80%との $\text{Ca}(\text{OH})_2$

含有量の比較を行うと、塗布型の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量は 7 層まで低下していることが確認できる。すなわち、含浸領域ではゼオライトの影響により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が低下するため、7 層までは含浸していると考えられる。

次に、中性化深さについては、ゼオライトおよび硫酸侵食による影響を考慮した絶対的比較と硫酸侵食のみによる影響を抽出した相対的比較の 2 通りについて考えることとする。

まず、ゼオライトおよび硫酸による影響を考慮した場合、図-8 および図-9 より硫酸濃度 5%、10%の 7 層においては全ての供試体において浸漬前と比較し $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の低下、すなわち中性化が確認できる。一方、6 層では、塗布 50%と混入 5%においては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の低下は見られなかった。また、図-7 より浸漬前の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量を比較すると混入 10%が最も低いことがわかる。このことは、供試体にボゾラン物質であるゼオライトを混入したことにより、中性化の進行が促進されていることを示している。しかしながら、混入 10%の表面劣化は最も少ないことから、硫酸による表面の劣化を抑制するには、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量を低下させることが有効であると言える。

次に、硫酸のみによる影響について図-10 および図-11 に示す $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少量の経時変化により検討を行う。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少量が最も大きい供試体はブランクであった。これはゼオライトの影響が作用していない分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が多くなり、硫酸との反応が促進されたためである。また、塗布 50%、80%と混入 5%では、図-7 からわかるように浸漬前 7 層の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量は同程度であり、図-10 および図-11 における 7 層の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少量も同程度の結果となった。このことから、硫酸による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少量は浸漬前の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量に起因していると言える。一方、混入 10%では、ゼオライトが最も多く混入されていることにより、イオン交換およびボゾラン反応が活発となり、それにより $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の低下率が大きくなることで、硫酸との反応が抑制された。

3.3 ゼオライトの影響評価

前節までの結果から、質量減少や表面性状の劣化、中性化の抑制といった耐硫酸性能向上には組織の緻密化以上に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が大きく関係していることが明らかとなった。そのためには、一つの手法としてゼオライトのようなボゾラン物質により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量を低下させることが効果的である。しかしながら、混入型のようにボゾラン物質を過度に使用しすぎると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の低下が促進され、中性化の問題が生じてしまう。

本実験で実施した塗布による手法では、表層のみの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の低下を促すことが確認できた。そのため $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の多いブランクと比較し、硫酸侵食度合いの点において、ある一定の耐硫酸性効果が得られることが確認でき、混入型のような $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の大幅な減少による過度な中性化の問題も生じないことがわかった。

4. まとめ

以下に本研究で得られた知見を示す。

- (1) 表面性状変化の抑制には、各実験結果との関係から表層組織の緻密化以上に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量を低下さ

せることが有効であることがわかった。

- (2) 質量変化率において浸漬 28 日目までは、塗布型とブランクは同程度の変化率であった。
- (3) 表層の細孔構造は混入型の総細孔容積が最も大きく、ブランクと塗布型は同程度であった。また、細孔径が $1\mu\text{m}$ 以上の総細孔容積において、塗布型の細孔は充填されていることが確認できた。
- (4) 熱分析法により得られる各層での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量を比較したところ、塗布型は 7 層において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量が低下していることがわかった。このことから 7 層までは塗布剤が含浸し、ゼオライトの効果が作用したと言える。
- (5) ゼオライトおよび硫酸の影響を考慮した絶対的比較では塗布 50%と混入 5%の 6 層において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量の低下が見られなかったことから他と比較し中性化が抑制されたと言える。
- (6) 一方、硫酸侵食のみによる影響を考慮した相対的比較ではブランクの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 減少量が最も大きく、塗布型は混入 5%と同程度の減少量であった。このことから塗布型はブランク以上の硫酸侵食抑制効果があったと言える。

参考文献

- 1) 土木学会:2002 年制定コンクリート標準示方書【施工編】、P30, 2002.3
- 2) 日経コンストラクション 8 月 22 日号, pp.46-47, 2008.8
- 3) 土木学会コンクリート委員会化学的侵食・溶脱研究委員会: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
- 4) 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
- 5) 松本匡司・米倉亜州夫・伊藤秀敏 コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, 2005 論文 混和材混入による耐酸性モルタルの開発
- 6) 宮口克一ほか:アクリル系樹脂表面含浸材を併用した耐硫酸性モルタル防食工法の耐硫酸特性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, 2009
- 7) 山岸隆典ほか:リチウムを含有するアルミノシリケートの ASR 抑制効果, セメント協会第 62 回セメント技術大会講演要旨, pp.82-83, 2008
- 8) 木下貴史・大下英吉 コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, 2005 論文 ゼオライトのイオン交換能に着目したセメントの耐ひび割れ性能向上に関する研究