

論文 メタカオリン含有人工ポゾランを利用したモルタルの硫酸抵抗性に関する検討

江口 康平*1・武若 耕司*2・山口 明伸*3・島中 優成*4

要旨：本研究では、メタカオリン含有人工ポゾラン(以下、MKP と称す)を、高炉セメントやフライアッシュセメントに混合したモルタル供試体を作製し、硫酸溶液に浸せき試験を行い、MKP 混入によるモルタルの化学的侵食抵抗性向上効果を検討した。その結果、MKP の混合率が増加するほど硫酸によるモルタルの質量減少量は小さくなり、MKP が硫酸による侵食を抑制することが確認された。また、その理由が、MKP の混合によるモルタル中に水酸化カルシウム量の減少や、50nm 以上の空隙を減少させることによる硫酸の侵入抑制にあることを定量的に明確にした。

キーワード：メタカオリン含有人工ポゾラン、硫酸抵抗性、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、細孔構造

1. はじめに

近年、高度成長期に造成された下水道管路や下水道施設のコンクリート構造物の劣化が問題となっている。このメカニズムは、一般的に次のように考えられている。すなわち、まず、し尿、排洗剤、あるいは海水流入に由来して下水汚泥中に存在する硫酸塩が、嫌気性の硫酸塩還元細菌によって還元されて硫化水素となって気相に拡散し、この硫化水素が、さらにコンクリート壁面の好気性細菌によって酸化されて硫酸となり、下水道施設のコンクリートが化学的侵食を受けるものである。

この場合の侵食は、コンクリート表層部のセメント水和物と硫酸イオンの反応で急速に進行し、早期にコンクリートの脆弱化や体積膨張による剥離・剥落を生じさせる。このため、使用するコンクリートには酸による侵食に対する高い抵抗性が求められるが、このような化学的侵食に対しては、耐硫酸塩セメントの使用や、高炉スラグ微粉末やフライアッシュ等の混和材を使用してセメント量を少なくする方法等では、十分な対応は難しく、現状では樹脂モルタルや樹脂含浸コンクリートの活用に頼らざるを得ない状況にある¹⁾²⁾。

一方、現在、炭質頁岩や炭鉱ボタ、石炭灰等の産業副産物を利用して人工的に製造されるメタカオリン含有人工ポゾラン(以下、MKP と称す)と呼ばれる材料の開発が進められている³⁾。この材料は、セメント中の水酸化カルシウム(CH)と急速に反応し、C-S-H や C-A-H を生成する高いポゾラン反応性を有することが明らかとなっており、混和材としての有効活用が期待される。著者らは、これまで、この MKP について検討を行ってきており、その結果、これを高炉セメントの一部に置換して用いる

ことで、高炉セメントコンクリートの遮塩性や長期強度発現性等の特徴を損なうことなく、若材齢時の強度発現性を向上させ、更には乾燥収縮を低減させる効果があることを明らかにした⁴⁾⁵⁾。また、現在、フライアッシュセメントに対する MKP の適用性も検討している。

本研究では、セメントの一部を MKP で置換することで、コンクリート中の CH 濃度を減少させ、また、水和生成物による緻密化効果に期待して、高炉セメントあるいはフライアッシュセメントに内割りで MKP を置換したモルタル供試体を作製し、硫酸溶液への浸せき試験を行うことで、MKP を利用したモルタルの耐硫酸性能について検討を行った。

2. メタカオリン含有人工ポゾランの物性および化学組成

本研究で使用した MKP の物性試験値を表-1 に示す。また、普通セメント、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュの値も併せて示す。結果を見ると、MKP はフライアッシュよりも密度は大きい、普通セメントや高炉スラグ部粉末よりも密度は小さい。また、ブレン値は 8504cm²/g で、高炉スラグ微粉末やフライアッシュの約 2 倍と非常に細かい材料であるといえる。

表-2 には、本研究で使用した MKP の化学組成を示す。なお、測定は、波長分散型の蛍光 X 線分析装置を使用し、

表-1 物性試験値

	密度 (g/cm ³)	ブレン値 (cm ² /g)
MKP	2.70	8504
普通ポルトランドセメント	3.15	3370
高炉スラグ微粉末	2.90	4189
フライアッシュⅡ種	2.25	4113

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 (正会員)

*2 鹿児島大学大学院 理工学研究科 教授 工博 (正会員)

*3 鹿児島大学大学院 理工学研究科 准教授 博士(工学) (正会員)

*4 鹿児島大学大学院 理工学研究科 海洋土木工学専攻 (非会員)

粉末試料を用いて行った。分析結果を見ると、MKP ではメタカオリンの主成分である SiO_2 と Al_2O_3 の量は高炉スラグと同程度であり、また、同じポゾラン材料であるフライアッシュと比較すると、 SiO_2 の量は半分程であるが、 CaO を多く含む特徴がある。

3. 実験概要

3.1 供試体概要

実験に使用したモルタル供試体の配合を表-3 に示す。検討を行ったモルタルの配合は、MKP を混合した配合に関しては、高炉セメント B 種相当とした配合に、内割りで MKP を 10, 20, 30% 混合した 3 配合 (C45:B45:M10, C40:B40:M20, C35:B35:M30) ならびに、フライアッシュセメント B 種相当とした配合に MKP を混合した 3 配合 (C72:F18:M10, C64:F16:M20, C56:F14:M30) の計 6 種類とした。

また、比較用に、普通セメントのみを使用した OPC 供試体、普通セメントの 50% を高炉スラグ微粉末で置換し、高炉セメント B 種相当とした BB 供試体、普通セメントの 20% をフライアッシュで置換しフライアッシュセメント B 種相当とした FB 供試体も併せて作製した。なお、モルタルの配合は、いずれも、高性能 AE 減水剤を用い目標フロー $190 \pm 20 \text{ mm}$ を満足するように調整し、水結合材比 (W/B)、ペースト容積比は、それぞれ 50% および 45% で一定とした。

3.2 試験方法

(1) 硫酸浸せき試験

硫酸浸せきに使用したモルタル供試体は $\phi 5 \times 10 \text{ cm}$ の円柱供試体とし、初期水中養生 28 日終了後、硫酸浸せき試験を開始した。浸せき試験は、ポリプロピレン製の水槽を温度 20°C の室内に設置し、水温 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ の濃度 5% の H_2SO_4 溶液中で行い、また、浸せき溶液は水槽内の濃度を一定に保つため月 1 回の頻度で交換を行っている。

(2) 検討項目

モルタル供試体を用いて浸せき試験を行い、東京都下水道局、コンクリート改修技術マニュアル処理施設編を参考に、浸せき 28 日ごとに以下の検討項目について検討を行った。

i) 外観観察

供試体の表面状況を観察し、変状がみられた場合はデジタルカメラにより、その状況を撮影した。

表-2 化学組成

(単位: mass%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O
MKP	36.6	14.7	2.0	31.0	8.7	4.8	0.9
普通ポルトランドセメント	18.0	4.5	4.3	66.9	1.6	3.5	0.6
高炉スラグ微粉末	30.7	14.1	0.4	44.1	7.4	1.7	0.3
フライアッシュ	66.9	19.6	5.5	3.6	0.8	0.7	1.1

表-3 供試体配合

結合材混合割合 C:B or F:MKP	W/B (%)	ペースト 容積比 (%)	単位量 (kg/m^3)						
			W	C	B	F	MKP	石膏	s
OPC	50	45	275	550	-	-	-	-	1452
BB			270	271	271	-	-	-	1454
FB			266	427	-	107	-	-	1454
C45:B45:M10			269	242	242	-	54	0.3	1453
C40:B40:M20			268	214	214	-	107	0.5	1453
C35:B35:M30			267	187	187	-	160	0.8	1452
C72:F18:M10			266	383	-	96	53	-	1453
C64:F16:M20			265	339	-	85	106	-	1453
C56:F14:M30			264	296	-	74	159	-	1453

※C:普通ポルトランドセメント
F:フライアッシュ

B:高炉スラグ微粉末
M:メタカオリン含有人工ポゾラン

ii) 質量変化率

モルタルの質量変化を測定し、浸せき開始時(初期値)からの質量変化を質量減少率として求めた。なお、質量測定にあたっては、供試体をたわしで擦り、供試体表面に析出する生成物を除去した後に測定した。

iii) 動弾性係数

動弾性係数の測定に関しては、「JIS A 1127:2010 共鳴振動によるコンクリートの動弾性係数、動せん断弾性係数及び同ポアソン比試験方法」に準拠し、超音波発生器 (super-sonic) を用いて $\phi 5 \times 10 \text{ cm}$ モルタル供試体の動弾性係数を測定した。

iv) 侵食深さおよび硫酸浸透深さ

硫酸による侵食深さの測定方法としては、浸せき開始前の直径と、浸せき終了後の供試体直径との差を侵食深さとした。測定に際しては電子ノギスで 5 箇所測定するものとし、供試体表面の析出物をたわしで除去した後に測定を行った。また、硫酸の浸透深さに関しては、フェノールフタレイン法による中性化深さを浸透深さとした。測定に際しては、浸せき終了後のモルタル供試体をダイヤモンドカッターで切断し、切断面にフェノールフタレイン 1% 溶液を噴霧して赤く呈色した部分の 5 箇所をノギスで測定し中性化深さとした。

v) 細孔径分布

細孔径分布の測定は、浸せき試験後の供試体を 1cm 角に粗砕し、水銀圧入式ポロシメーターを用いて行った。

vi) 供試体中の水酸化カルシウム量

モルタル内部の水酸化カルシウム量を測る手法として、示差熱重量分析(TG-DTA)を用いた。これにより測定された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水温度における質量減少量から、供試体中の水酸化カルシウムの残存量を推定した。

4. 実験結果および考察

4.1 硫酸浸せき試験結果

供試体の浸せき試験 28 日終了後の供試体外観を写真-1 に示す。写真を見ると、いずれの供試体も硫酸による浸食をうけ表面の光沢がなくなっていたが、特に OPC および FB 供試体では、硫酸による浸食作用により、表面のペーストが消失し細骨材が露出している状況が見られた。これらの配合ではポルトランドセメントの量が多く、その水和反応で硬化体内部には水酸化カルシウムが多く存在することから、硫酸の作用によって、この水酸化カルシウム等が二水石膏に変化して体積膨張が生じ、表層のペースト部が剥離したと考えられた。一方、BB および MKP を混合した供試体は OPC に比べ劣化の程度は小さく、MKP 混合率が増加するほど、外観上は劣化が少ない。

4.2 質量変化率

浸せき 28 日後の質量変化率を図-1 に示す。供試体の外観に明らかな変状の見られた OPC および FB 供試体は 5%を上回る質量変化が確認された。一方、供試体外観に大きな変化が見られなかった BB および MKP を混合した供試体に関しては、質量はかえって増加していたが、これは、供試体表層に反応生成物の緻密な層が形成されていたことに伴うものと考えられた。また、FB に MKP を混合した場合、MKP を 10%混合した供試体は外観上では浸食作用を受けているが、質量はわずかに増加していた。これは、二水石膏が供試体表層部に生成され、吸水したことで、質量が増加したためと考えられる。特に、20%以上混合した供試体では明らかに質量が増加していた。

4.3 相対動弾性係数

図-2 には養生 28 日+水中浸せき 28 日の計 56 日間水中に浸せきした供試体ならびに初期養生を 28 日間行った後、硫酸浸せきを 28 日間行った供試体について、それぞれの相対動弾性係数(初期養生 28 日後の動弾性係数に対する比率)を併せて示す。このうち、水中養生 56 日の供試体について見ると、全ての供試体で相対動弾性係数は 100%を上回っており、養生が進むことで内部が緻密

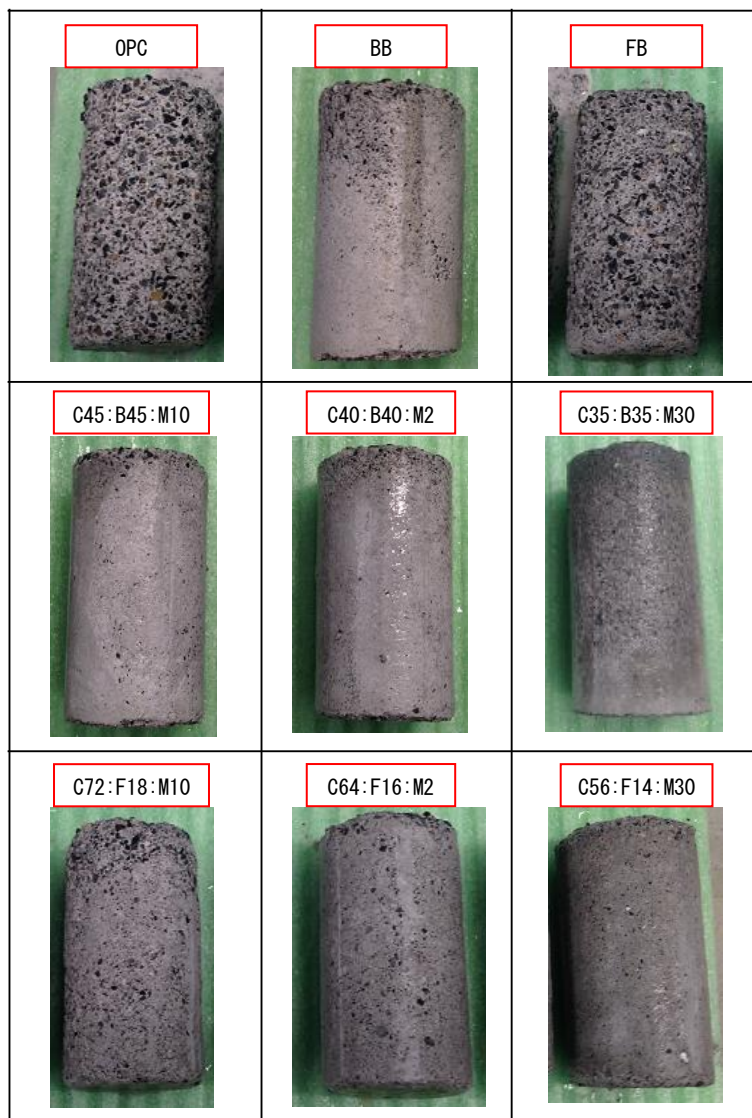


写真-1 硫酸浸せき 28 日後の供試体外観

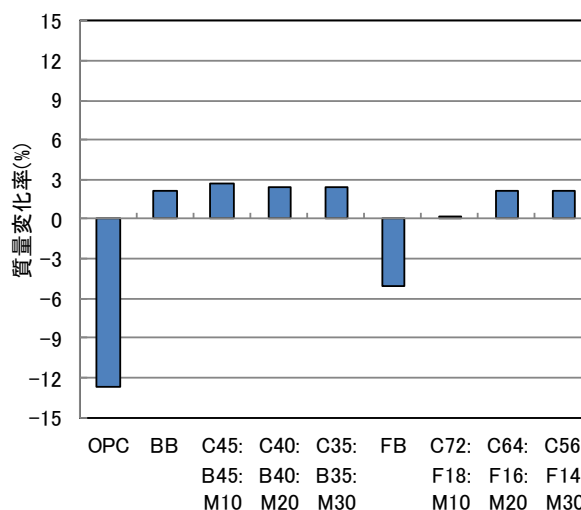


図-1 浸せき後の質量変化率

化している事が推測される。一方、硫酸浸せき 28 日後の供試体については、全ての供試体で相対動弾性係数は 100%を下回っていたが、特に、硫酸による侵食作用を大きく受けた OPC、FB 供試体では低い値となっていた。

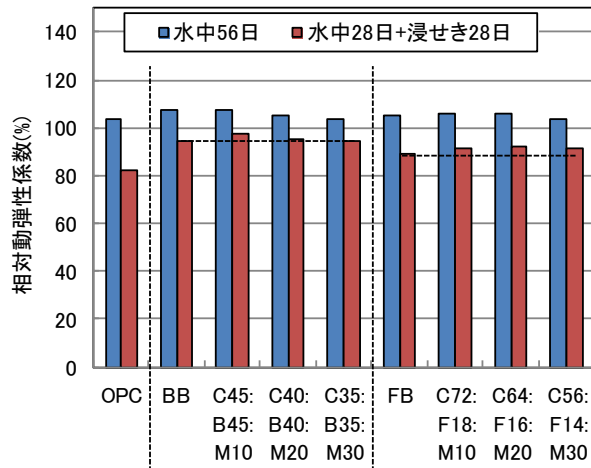


図-2 相対動弾性係数

また、質量が減少しておらず侵食をほとんど受けていないと考えられた BB でも、相対動弾性係数は 94%と、僅かに低下し、BB に MKP を混合した供試体に関しても BB とほぼ同程度であった。FB に MKP を混合した場合について見ると、僅かではあるが、MKP 混合率が増加する程相対動弾性係数は増加する傾向が認められる。

4.3 侵食深さおよび中性化深さ

写真-2 には、浸せき終了後の供試体を中央で切断し、フェノールフタレインを噴霧した後の呈色状況を示す。写真を見ると、質量変化率や相対動弾性係数の結果から劣化が予想される OPC および FB 供試体では、硫酸によって表層部のモルタルの消失したことから、結果的に中性化域が殆ど認められない結果となった。一方、目視による明確な侵食が認められなかった BB 供試体および MKP を混合したモルタルでは、劣化表面よりも幾分内側に中性化フロントが見られた。この BB や MKP 混合供試体の非呈色部で見られた白色の析出層を示差熱分析によって分析した。BB の分析結果を図-3 に示す。結果を見ると、二水石膏の脱水領域で質量の大きな減少が見られたことから、この層は二水石膏と考えられた。

図-4 には、浸せき後の侵食深さを示す。質量減少の生じていた OPC, FB 供試体は硫酸による侵食をうけ、供試体断面の減少が侵食深さからも確認されている。質量が増加していた BB 及び MKP を混合したモルタルでは、硫酸浸せきを行う前の供試体断面よりも、僅かではあるが大きくなっており、これは、供試体表面に石膏を主とする層が形成されていたことに起因すると思われる。また、表-4 には、フェノールフタレインにより呈色しなかった層の厚さを中性化厚さとし、侵食による形状変化を考慮した供試体初期直径からの中性化深さとして測定した結果を示す。OPC および FB 供試体においては、侵食により表層部のモルタルが消失したため、中性化厚さは小さくなっていたのに対し、BB および MKP を

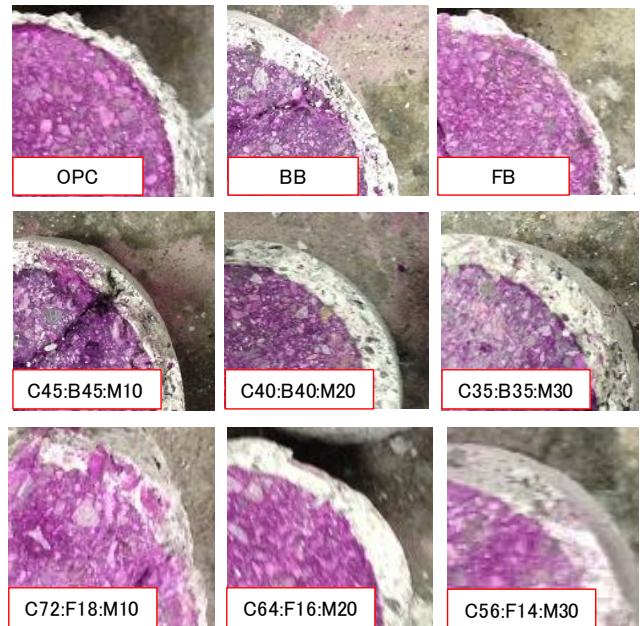


写真-2 硫酸浸せき後の供試体断面写真

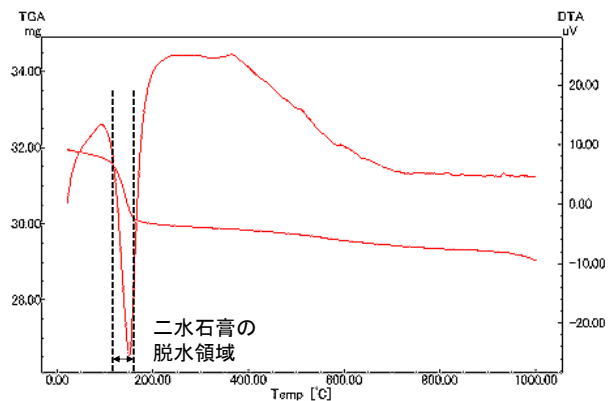


図-3 析出層の示差熱分析結果
(例：BB 供試体)

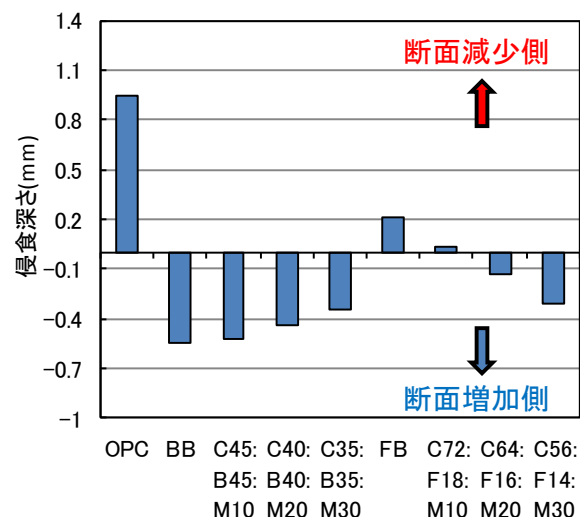


図-4 浸せき後の侵食深さ

混合した供試体は二水石膏の析出により中性化厚さは大きくなっている。ただし、二水石膏析出による断面増加分を取り除き、供試体の初期直径からの中性化深さを見てみると、いずれの配合も OPC(初期直径からの中

表-4 浸せき後の中性化領域

	中性化厚さ(mm)	侵食深さを考慮した初期直径からの中性化深さ(mm)
OPC	0.428	1.381
BB	1.723	1.173
C45:B45:M10	1.848	1.321
C40:B40:M20	1.838	1.373
C35:B35:M30	1.643	1.283
FB	0.763	0.978
C72:F18:M10	0.822	0.861
C64:F16:M20	1.350	1.223
C56:F14:M30	1.619	1.308

性化深さ 1.381mm)より中性化深さは小さい結果となった。これは、二水石こうの層が生じることで硫酸の浸透が抑制され、OPC よりも中性化深さが減少したものと考えられた。

4.4 細孔構造

硫酸浸せき 28 日後の各供試体の細孔量を細孔径で区分して図-5 に示す。結果を見ると、浸食の大きい OPC および FB 供試体は 50nm 以上の空隙が多く存在しており、逆に侵食の少なかった BB 供試体は 50nm 以上の細孔が少ない。また、外観観察による劣化が軽微であった MKP を混合した供試体に関しては、総細孔量は増加している配合もあるが、50nm 以上の細孔量を見ると、全ての配合で、ベースとなる混合セメント単体の場合よりも減少しており、MKP を混合することで供試体内部の緻密化が図られ、劣化因子の侵入を物理的に抑制したことが考えられる。また、図-6 には、50nm 以上の細孔量と質量変化率の関係を示す。結果を見ると、質量変化率と 50nm 以上の細孔量には相関がみられ、質量が減少していた OPC および FB 供試体はほかの供試体よりも細孔量は多くなっていたのに対して、MKP を混合した供試体は基となるセメントよりも細孔量は少なく、質量減少も見られない。以上のことから、MKP を混合した供試体は、内部構造が緻密化することで、硫酸の浸透を抑制し、抵抗性が向上したと考えられた。

4.5 残存水酸化カルシウム量と質量変化率の関係

示差熱重量分析の結果を基に算出した⁹⁾、浸せき終了後のモルタル 1g 当たりの水酸化カルシウム量を図-7 に示す。MKP を混合したモルタルでは、混合率が増加するほど、モルタル中の水酸化カルシウム量は少なくなっている。また、図-8 には、各供試体の残存 CH 量と結合材中のポルトランドセメント割合の関係を示す。また、図に示す破線は、内割り置換によるポルトランドセメント量減少に伴うモルタル中の CH 量の推定値を表す。測定された CH 量が推定値よりも下にある場合、混和材によって CH が消費されたと考えられるが、BB、FB いずれのセメントに MKP を混合した場合でも、その置換率

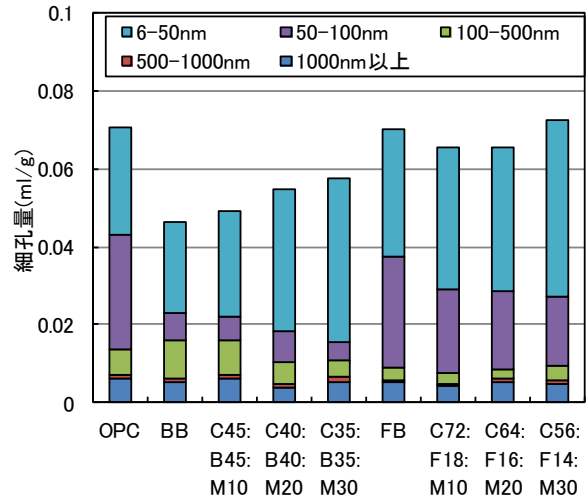


図-5 硫酸浸せき 28 日後の細孔構造

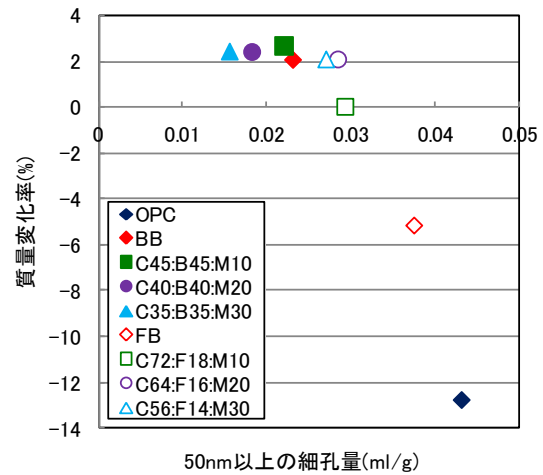


図-6 質量変化率と 50nm 以上の細孔量の関係 (硫酸浸せき 28 日後)

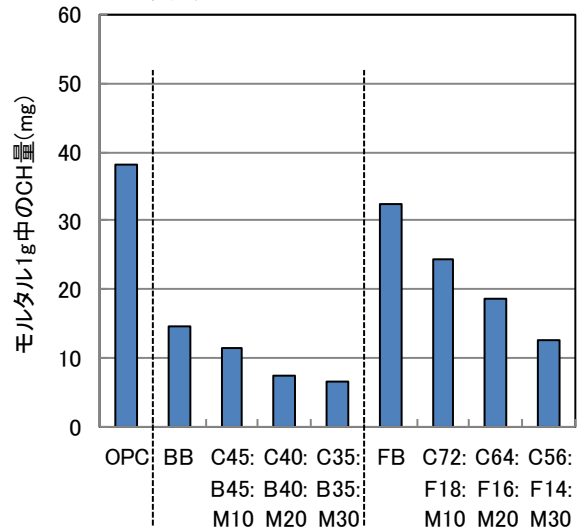


図-7 モルタル内部の残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 (硫酸浸せき 28 日後)

が増加するほど CH 量は減少しており、CH を消費している状況を確認できる。

図-9 にはモルタル中の CH 量と質量変化率の関係を

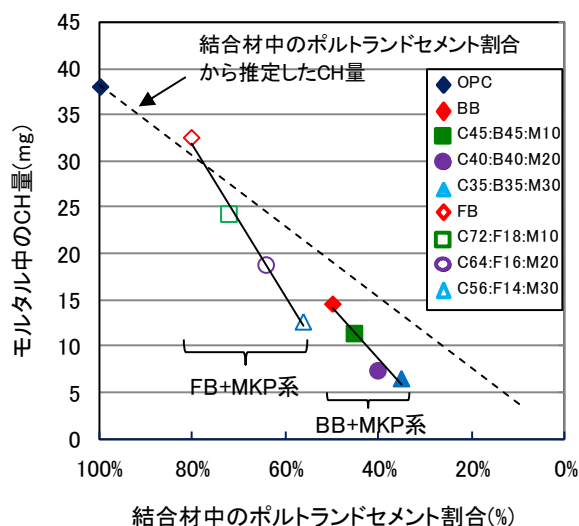


図-8 供試体種類ごとのCH量
(硫酸浸せき 28 日後)

示す。CH 量と質量変化の間にも相関関係が認められ、CH 量が多いものほど質量変化率も大きくなっており、最も CH 量が多い OPC で質量変化も最大となっている。これは、既往の研究²⁾でも示されているように、ポルトランドセメントの水和反応によって水酸化カルシウムが多量に生成され、硫酸による劣化が激しくなったと考えられる。これに対して、MKP を混合した場合にはポルトランドセメント量が相対的に減少することやポゾラン反応により水酸化カルシウムが減少しており、このことも、硫酸抵抗性が向上した理由の 1 つと考えられた。

5. まとめ

本研究では、耐硫酸性向上を目的に、高炉セメントやフライアッシュセメントにメタカオリン含有人工ポゾランを混合したモルタル供試体を作製し、硫酸浸せき試験を行い以下の結論が得られた。

- (1) MKP を高炉セメントあるいはフライアッシュセメントに混合することで、硫酸侵食抵抗性を向上させることが出来る。また、置換率が増加するほどその効果は顕著である。
- (2) 硫酸によるモルタルの質量減少率とモルタル内部の細孔構造には相関があり、50nm 以上の細孔が多いものほど侵食を受けやすい。また、MKP を混合したモルタルは 50nm 以上の細孔を減少させることで、物理的に硫酸の浸透を抑制し、抵抗性を向上出来る。
- (3) モルタル中の水酸化カルシウム量と質量変化率に関しては、既往の研究でも指摘されているように、富配合でモルタル中の水酸化カルシウム量が多い供試体ほど硫酸による影響が大きい。MKP を混合した供試体は、セメント量を少なくでき、また、ポゾラン反応によって水酸化カルシウムが消費されるため硫酸に対する抵抗性が向上する。

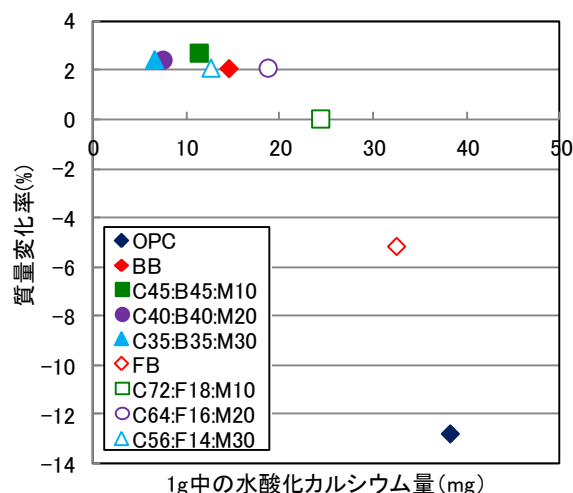


図-9 質量変化率と水酸化カルシウム量の関係
(硫酸浸せき 28 日後)

謝辞：本論文はメタカオリン含有人工ポゾラン実用化研究会で行った成果の一部を取りまとめたものである。関係各位に心より感謝する。

参考文献

- 1) 堀口至ほか：PFBC 灰硬化体の耐硫酸性に対する細孔構造の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.31, No.1, pp.1855-1860, 2009
- 2) 山本大介ほか：高炉フェームを用いたコンクリートの耐硫酸性能に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.32, No.1, pp.1865-1870, 2010
- 3) 沼田晋一：多機能特殊ポゾランを使用したコンクリートの施工ガイドマニュアル(私案)ー耐久性照査型ー多機能特殊ポゾランコンクリートの技術の現状，2007
- 4) 江口康平ほか：高炉セメントコンクリートの高耐久化を目指した人工ポゾランの品質改善効果，コンクリート工学年次論文集，コンクリート工学年次論文集，Vol.33, No.1, pp.761-766, 2011
- 5) 江口康平ほか：海洋環境下に 3 年間暴露した人工ポゾランを用いたコンクリートの耐久性に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.34, No.1, pp.682-687, 2012
- 6) 上野敦ほか：養生温度および置換率がフライアッシュの反応性に及ぼす影響コンクリート工学年次論文集，Vol.28, No.1, pp.215-220, 2006