混合セメントの化学抵抗性

山内俊吉・近藤連一・酒井亨

(東京工業大学)

The Resistivity of the Blended Cement Mortars to Acid and Sulphate Solutions

By Toshiyoshi YAMAUCHI, Renichi KONDO and Toru SAKAI.
(Tokyo Institute of Technology)

The resistivity of the blended cement mortars to acid or sulphate solution was measured by the change of appearance and the decrease of mechanical strength. The samples were immersed during the definite periods in acid or sulphate solution, after 7 days' water curing. The results were as follows :

- (1) Portland cement mortar was the most resistive of all the test cement to 1.8% H_2SO_4 solution.
- (2) Portland blast furnace cement caused the altered layer with large cracks in 3 mm depth from surface, and in this layer, many needle shape crystals were found out. It was made clear by X-ray analysis that the altered layer contained cement bacillus in it and needle shape crystal was gypsum.
- (3) Portland cement, mixed with Beppu-white clay, was more resistive than the other cements to 2% $MgSO_4 + 3\% NaCl$ solution. It seemed that it was ascribed to the action of soluble silica contained in the clay. Portland blast furnace cement showed remarkably expansive cracks on the surface layer, but the interior remained in unattacked state.
- (4) It would be desirable to cure in water more thoroughly, before immersing in aggressive solution, in order to increase resistivity of the blended cement mortar.

緒 言

コンクリートの安全性や経済性を考慮すると、その耐久性は今後一層重要視されねばならない。特に、海水に接する岸壁、棧橋、防波堤、護岸設備、あるいは酸類または硫酸塩を含む河川、土壌、温泉、その他化学工業における排水等に接触する各種構造物やコンクリート製品は化学的侵蝕を受けることが著しく、その抵抗性は使用するセメントの性能に大きな関係がある。

従来多くの研究によって、スラグを含む高炉セメントやボゾランを含むシリカセメントが、普通のポルトランドセメントよりも化学抵抗性が優れているというのは常識となっている¹⁾。これらに関して、どのような混合材が望ましいかを確める心算で実験を始めたところ、異常な現象が観察され、今後高炉セメントの化

学抵抗性について詳しい研究を要することが明らかになった。

本研究は著者らの1人酒井亨が前年度(昭和25年)の村上光一のあとを引ついで卒業論文として行ったもので、期限の関係から十分な検討のできなかった部分もあるが詳細については別に報告する。

I. 実験方法

1) 試料 本実験に用いた試料は、セメントは秩父セメントKK製ポルトランドセメント、混合材としては八幡製鉄所製水砕スラグ、別府白土、商品“鉄素”および相馬標準砂を再粉碎した珪砂等である。これらの化学組成は第1表のようである。

各混合材は100°Cに乾燥後、各3kgを鉄製ボトルミルでボール5kg、スラグイド10kgと共に5hr

Table 1 Chemical compositions

	Igloss	Insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	SO ₃	S	Total
Portland cement	0.98	0.68	21.93	5.30	3.26	—	64.46	1.52	1.49	—	99.62
Granulated slag	-1.06	—	32.10	16.01	1.41	1.35	44.58	5.44	—	1.03	100.86
“Beppu” white clay	8.0	—	87.7	3.4		—	0.3	0.1	0.1	—	99.6
“Koso”	4.7	—	77.0	11.3	2.0	—	2.5	1.5	—	0.2	99.2
Quartz sand	0.3	—	93.8	3.7	0.6	—	0.6	0.3	—	—	99.3

粉碎を行った。別府白土は微粉碎され易いが、凝集して篩分析し難いので、代用土規格に準じ湿式で粉末度を求めた。セメントや各混合材の粉末度と比重は第2表の通りであった。

Table 2 Finess and spenecific gravity

	Sp. gr.	Blaine cm ² /g	on 88 μ Sieve%
Portland cement	3.15	3490	2.1
Granulated slag	2.83	3620	1.1
“Beppu” white clay	2.18	16870	1.9
“Koso”	2.70	8680	1.5
Quartz sand	2.65	3740	1.1

2) 調合セメント 上記各混合材をポルトランドセメントに 20% および 30% 置換し、スラグのみはさらに 40% 置換したセメントをも調製し、原ポルトランドセメントと各種性質について比較した。混合は原料 1kg を磁製ポットミルで 30 分間回転し、十分攪拌した。この混合ではほとんど粉碎作用は進まず、Blaine 比表面積を約 200 cm²/g 増す程度で、磁器の磨耗等も問題にならない。各種配合セメントの記号と組成を第3表に示す。

Table 3 Cement blending

Mark	Addmixturs%	Portland Cement%
P	—	100
S ₂	Granulated slag 20	80
S ₃	“ ” 30	70
S ₄	“ ” 40	60
O ₂	“Beppu” white clay 20	80
O ₃	“ ” 30	70

Table 4 Compressive strength (kg/cm²)

Mark	age	Cured in water				Immersed in 1.8% H ₂ SO ₄			Immersed in 3% NaCl + 2% MgSO ₄		
		7 d	28 d	3 m	6 m	28 d	3 m	6 m	28 d	3 m	6 m
P	133	273	363	351	—	297	162	—	245	227	—
S ₂	145	—	350	390	—	×	×	—	201	×	—
S ₃	162	—	334	407	—	×	×	—	240	×	—
S ₄	136	258	338	374	240	×	×	247	219	×	—
O ₂	96	215	366	342	227	146	×	205	279	244	—
O ₃	88	219	318	336	194	172	×	184	299	277	—
K ₂	123	191	270	260	—	133	88	—	160	127	—
K ₃	93	155	194	196	—	105	78	—	116	78	—
Q ₂	112	—	268	238	—	157	73	—	177	148	—
Q ₃	91	—	220	213	—	78	57	—	139	90	—

表中——印欄は当時電力事情悪く、停電で実験室温度が低下し、信頼し得る値を得られなかったことを示し、×印欄は供試体が膨脹または亀裂により著しく変形し、意味のある測定をなし得なかったことを現わす。なおこの小形供試体によると、規格試験よりやや低い 90% 程度の強度測定値を与える。

a. 水中養生結果 第4表から明らかなように、ポルトランドセメントの一部を混合材で置換した場合、スラグは初期強度を増し、添加量 30% で最高値

K ₂	“Koso”	20	80
K ₃	“ ”	30	70
Q ₂	Quartz sand	20	80
Q ₃	“ ”	30	70

3) 試験方法 各調合セメントの性質を比較するには、JIS による配合のモルタルで作った小形供試体を水中養生あるいは酸または鹹水溶液に浸漬し、各材齢で取出し、圧縮強さを測定することにした。すなわち、モルタルはセメント：豊浦標準砂：水比 1：2：0.65 で、供試体は直径 20 mm、高さ 30 mm とし、一つの測定点を求めるのに 5 個の平均を取った。成形後 24 hr 湿気箱中に置き、脱型後水中養生し、7 日目に耐酸および耐鹹性を求める試験体はこれら薬液に移した。酸液は 1.8% 硫酸溶液で、耐鹹性試験は食塩 3%、硫酸マグネシウム 2% の混合溶液とした。前年度の村上の実験では、これら薬液に浸漬後長期間放置すると薬液は中和または変質し、ある期間後ほとんど作用を失い、セメント間の性能の差異を現わすことができないことを見出したので、今回はたびたび更新することとした。本実験期間中の温度は 20～23°C、湿度は 80～90% であった。

II. 実験結果

1) モルタル強度試験結果 各セメントモルタルを、各種条件下に置いた後の圧縮強さ試験結果は第4表の通りであった。

を現わしたが、他の混合材はいずれも強度を低下した。別府白土は初期強度を特に低下したが、長期強度は害しない。これに反し鉄屑はむしろ長期強度を低下し、珪砂は初期、長期強度共に低下した。

b. 酸液浸漬結果 酸液に浸漬した場合の抵抗性はポルトランドセメントが最も良く耐え、スラグの添加は最も悪い影響のあることが認められたが、これはむしろ予想に反するものであった。全供試体の表面はいずれも白色の石膏の層でおおわれた。スラグを含む

供試体は、すべて表面は著しい膨脹亀裂を生じたが、内部にはほとんどおかされない堅硬な核があった。第1図にこれを示す。

Fig 1. Appearance of slag containing cement mortar (S_3) immersed in 1.8% H_2SO_4 soln for 6 months.

a は側面、b は上面からの外観を、c は余り変質を受けていない内部の堅硬な核を示す。

これに対し別府白土を含む供試体は、6ヶ月後に内部まで作用されて硬さを失ったが、表面の亀裂は僅かであった。その他鉱素や珪砂を含むものは、同様内部までおかされて強度を著しく低下したが、供試体の外形は角が丸味を帯びた程度で、大きな亀裂や崩壊を来すことなく原形を止めていた。

c. 鹹水浸漬結果 鹹水に浸漬した場合の抵抗性は、ポルトランドセメントに別府白土を置換して行くと明らかに改善された。スラグを含むものは、先の酸液の場合と同様6ヶ月で著しい膨脹亀裂を生じた。鉱素または珪砂を含むセメントの場合は、外観上の変化は少ないが、著しく強度を失い好ましくない結果を生じた。

2) X線分析結果 スラグを30%含むセメントのモルタルを、酸液に6ヶ月浸漬して著しい膨脹亀裂を生じた供試体は、詳細に見ると、大きな亀裂中に白色の長さ約2mmに達する針状結晶を生じており、表面近くの約3mmは膨脹性の灰色変質層となっているが、内部は青色の変質せぬ硬い核となっている。これら化学的侵蝕作用によって生成した結晶と、膨脹

性変質層が如何なる物質から成るかを調べるためX線分析を行った。針状結晶はピンセットで拾い試料とした。膨脹変質層はもろいので、変質しない部分から容易に分離できた。ただし、変質部分も砂を含んでいるが、標準砂は300~100 μ の粒度であるので、軽く乳鉢で碎き88 μ 篩で篩い取除き、変質した水和物のみを取出すことができた。

これら試料について粉末法によるX線分析を適用したところ、第5表に示すように、針状結晶は石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、膨脹性の灰色変質層はセメントバチルス $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ を主成分とすることが、明瞭に同定された。

Table 5 Results of X-ray analysis

Needle-shape crystals		Gypsum ²⁾		Altered gray layer		Cement bacillus ³⁾	
$d(\text{\AA})$	Int.	$d(\text{\AA})$	Int.	$d(\text{\AA})$	Int.	$d(\text{\AA})$	Int.
8.0	S	7.7	50			9.3	S
4.3	VS	4.29	100			7.23	W
3.81	W	3.81	15	5.4	S	5.66	m
3.08	VS	3.06	63			5.02	W
2.88	S	2.87	63			4.68	W
2.70	S	2.68	50			4.26	VW
2.49	M	2.48	20	4.0	S	3.92	M
2.23	M	2.22	20	3.1	VS	3.03	M
2.09	S	2.07	50	2.82	S	2.81	M
1.89	M	1.88	25	2.56	S	2.57	M
1.80	M	1.79	20	2.23	S	2.226	M
1.67	W	1.66	10	2.15	W	2.155	W
1.62	W	1.62	15	1.95	W	1.967	VW
1.58	VW	1.58	10	1.86	W	1.850	W
1.44	VW	1.435	13	1.68	W	1.673	W
1.37	VW	1.360	10	1.60	VW	1.586	VW
1.33	W	1.325	10	1.53	VW	1.547	W
1.27	VW	1.270	3			1.515	VW
1.24	W	1.240	15				
1.20	VW	1.200	10				
1.14	W	1.138	8				
1.08	VW	1.083	3				
		1.037	3				
		0.997	5				

III. 考 察

まず水中養生した場合、スラグを加えたセメントの初期強度が上昇しているのは、スラグが分離粉碎したためにセメントクリンカー部分よりさらに細かく粉碎されていることなどに原因するように思う。別府白土はオパール質可溶性珪酸を主体とするので、反応はむしろ遅いが長期強度には有効である。鉱素は反応性アルミナに富むアロフェンを含むらしく、反応はかなり速く初期強度は余り低下せず、活性のない珪砂粉末の添加は初期、長期強度共に低下した。

次に酸液に浸漬した場合は、ポルトランドセメント単独の場合が最も優れ、混合材の添加は悪く作用した。これは酸液浸漬が成形後7日目であるので、混合材が未反応状態にある部分が多く、事実上貧配合モルタルと同様な結果となり、容易に作用されたのかも知

れない。Miller & Manson の研究⁴⁾では、耐酸性は耐鹹性の場合程セメントの種類による影響が大きくなり、セメント配合量に主として関係する。このようにスラグを添加したモルタルが酸液浸漬で著しい膨脹亀裂を生じたのは、モルタル表面から水和物の中和反応で石膏を生じ、この作用は次第に内部におよぶと共に、主にスラグから支給されるアルミナ分と作用し、容積の大きなセメントバチルスを生じて緻密化し、内部へ酸液の浸透することを防ぐが、時間の経過と共にこの表面の変質層は過度に発達し膨脹亀裂を生ずる為であろう。とにかく、一般の高炉セメント程度のスラグを 30% 前後含む配合で、供試体表面に著しい膨脹亀裂を生じやすいことは事実で、今後さらに詳しくこの原因をつきとめると共に、改善のための研究がなされねばならない。

鹹水に浸漬した場合も、大体酸液に浸漬した場合と同様な傾向が見られる。スラグを添加した場合やはり長期に著しい膨脹亀裂を生じたが、硫酸マグネシウムも酸の場合と同様に水和物と作用し、石膏を生ずるから同じような機構に基づくものであろう。高炉セメントのように、スラグを含むセメントは化学的抵抗性が常に優れていると、従来一般的に考えられているが、本報に示すように逆の場合も起り得るので、この種セメントの製造あるいは使用上注意が望まれる。

その他の混合材として鉄素や珪砂も効果なく、別府白土のみ好結果を示した。別府白土による耐鹹性の改善は耐酸性試験の時よりも薬液の作用が緩慢なのでその間にポゾランによる硬化が進み、良い効果を現わしたのであろう。

要 旨

セメントモルタルの耐酸性、耐鹹性におよぼす各種混合材の影響について、材齢 6 ヶ月にわたり調べ、次のような結果を得た。

(1) モルタルを 7 日間 水中養生し、1.8% H_2SO_4 溶液に浸漬した場合、混合材を含まぬポルトランドセメントの抵抗性が最も大であった。

(2) ポルトランドセメントの一部をスラグで置き換えた混合セメントモルタルは、上記酸液浸漬で表面約 3 mm の厚さに膨脹性の変質層を生じ、終に亀裂を生じ、その中に針状結晶を生成するようになる。

(3) X線分析で変質層はセメントバチルスから成り、針状結晶は石膏であることを確認した。

(4) ポルトランドセメントの一部を、オパール質可溶珪酸を主体とする別府白土で置き換えた混合セメントは、ポルトランドセメントだけの時より 2% MgSO_4 + 3% NaCl 混合鹹水溶液に対する抵抗性を増した。

(5) ポルトランドセメントの一部をスラグで置きか

えた混合セメントモルタルは、上記混合鹹水浸漬の場合にも表面に著しい膨脹亀裂を生じたが、内部は余りおかされなかつた。

(6) 可溶性アルミナを多く含む鉄素は、添加材としてセメントモルタルの初期強度は低下しないが、長期強度や化学的抵抗性には良い作用が認められなかった。可溶性成分をほとんど含まない珪石粉末は強度、化学抵抗性共に好ましいとは考えられなかった。

(7) 一般に化学的抵抗性を要する場合、混合系セメントではその特徴を活かす意味で、予め十分養生することが望ましい。

本研究に際し X 線実験を行つた下平高次郎氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 永井彰一郎、窯協、43, 572(1935); 福島彌六・川畑健雄、窯協、48, 209(1940); 吉井豊藤丸・赤岩重雄、セメント技術年報 IV, 59, (1950) 等参照
- 2) 久保輝一郎、X線廻析による化学分析法、修教社 (1947) 参照
- 3) H.F. McMurdie による。—— R.H. Bogue, The Chemistry of Portland Cement, Reinhold publishing corporation, New York, (1947) p 547 参照
- 4) T. Thorvaldson, 3rd Symposium on Cement Chemistry, London, (1952) 参照
(10/16/53 受附)

鈴木 八 郎