オートクレーブ養生コンクリートおよびこれに ポリマーを含浸したコンクリートの耐薬品性*

福地利夫** 大浜嘉彦**

Chemical Resistance of Autoclaved Concrete with and without Polymer Impregnation

by

Toshio FUKUCHI and Yoshihiko OHAMA

(College of Engineering, Nihon University, Koriyama)

Cement concrete is a most popular structural material at present, but its basic weakness is a limited chemical resistance to various chemical agents.

In this paper, autoclaved concrete (AC), polystyrene-impregnated autoclaved concrete (PIAC) and water-cured concrete (WCC) were prepared and tested for chemical resistance to ten types of chemical agents such as hydrochloric acid, sulfuric acid, sodium hydroxide, etc..

The conclusions obtained are summarized as follows:

(1) In general, the chemical resistance of various concretes is in the following order; (good) PIAC>AC>WCC (bad).

(2) The aggressive chemical agents that attack markedly various concretes are hydrochloric acid, sulfuric acid, ammonium sulfate, etc..

(3) It seems that the chemical resistance of various concretes depends on the formation of free $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (highly reactive and susceptible to attack by chemical agents) and tobermorite (chemically resistant and watertight, produced as a result of autoclaving) in them.

(4) The superior chemical resistance of PIAC is due to the impregnation of autoclaved concrete with chemically resistant polymer (polystyrene).

(Received Mar. 22, 1977)

1 緒 言

現在、土木・建築分野において、最も一般的な構造材料の一つであるセメントコンクリートは、化学組成における本質的な面から、種々の化学薬品に対する抵抗性に乏しい。そのため、製紙、めっき、発酵、塗料、電解、肥料などの化学工業や機械工業の工場床、壁、廃液こうなどに使用されているコンクリートは浸食されやすく、しばしば大きな被害を生じている。

ところで、セメントに適当量のシリカを加えて作ったコンクリートをオートクレーブ養生すると、その硬化体は、高強度の短期発現、乾燥収縮の低減、耐衝撃性・耐薬品性にすぐれるなど、多くの特長を持つことが知られている。オートクレーブ養生におけるこれらの特長は、水熱合成による硬化体 (11 Å tobermorite など) の組織構造に由来するといわれる。そして、オ

ートクレーブ養生コンクリートのこれらの特長のうち、とくにその耐薬品性については、従来、文献上から優秀であるとの記述はあるが、具体的にその事象を明らかにした研究報告はほとんどなく、杉木らの行った5%塩酸および硫酸に対する実験例があるのみである。しかしながら、オートクレーブ養生コンクリート製品の実際の使用にあたっては、設計上から、薬品の種類や濃度などがそれに及ぼす影響を具体的に知る必要がある。

そこで、本研究ではオートクレーブ養生コンクリートの耐薬品性を検討するため、塩酸、硫酸、水酸化ナトリウムなど10種類の薬品について浸せき実験を行い、その結果を標準養生の普通コンクリートおよびポリマーを含浸したオートクレーブ養生コンクリートの場合と比較した。

2 使用材料

コンクリート用材料は、普通ポルトランドセメント、

* 原稿受理 昭和52年3月22日

** 正会員 郡山市田村町 日本大学工学部

Table I. Chemical compositions and physical properties of cement.

Chemical compositions (%)								
Ig. loss	Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Total
0.6	0.0	22.3	4.9	3.2	65.2	1.0	2.2	99.4

Physical properties										
Specific gravity	Fineness		Setting time		Bending strength			Compressive strength		
	Residue on sieve of 88μ	Blaine's specific surface area (cm²/g)	Initial set	Final set	(kg/cm²)			(kg/cm²)		
					3 days	7 days	28 days	3 days	7 days	28 days
(20°C)	(%)		(h-min)	(h-min)						
3.16	1.4	3170	1-58	3-30	36.9	55.3	76.4	153	241	404

Table II. Properties of aggregates.

Type of aggregate	Size (mm)	Specific gravity (20°C)	Water absorption (%)	Organic Impurities
Kinugawa river sand	<2.5	2.60	1.68	No
Kinugawa river gravel	5-20	2.60	1.91	No
Crushed andesite	<20	2.59	3.01	No

Table III. Properties of silica.

Specific gravity (20°C)	Fineness	Chemical compositions (%)		
	Residue on sieve of 44 μ (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
2.63	100	99.70	0.15	0.15

Table IV. Properties of styrene monomer.

Molecular weight	Specific gravity (20°C)	Boiling point (°C)	Flash point (°C)	Surface tension (20°C, dyne/cm)
104.14	0.902	145.2	31.0	31.7

鬼怒川産川砂（以上各種コンクリートとも共通）、鬼怒川産川砂利（WCC および AC 用）、初狩産安山岩碎石（PIAC 専用）および高純度シリカ（AC および PIAC 用）であり、それらの性質を示すと、Table I～III のとおりである。

含浸材は工業用スチレンモノマー、架橋剤としてトリメチロールプロパントリメタクリレート、重合触媒として 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、カップリング剤として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランから成り、このうち、スチレンモノマーの性質を示すと、Table IV のとおりである。

供試薬液は各種の薬品グループの中で代表的なもの、化学的浸食が工業的に問題になっているものから10種選んだ。すなわち、塩酸、硫酸、酢酸、水酸化ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化ナトリウム（以上いずれも試薬一級品）、ナタネ油、重油、燈油、生ビールである。

3 実験方法

3・1 供試体の種類（記号）

実験は次の3種の供試体について行った。

- (1) 標準養生コンクリート（略称，WCC）
- (2) オートクレープ養生コンクリート（略称，AC）
- (3) ポリマー含浸オートクレープコンクリート（略称，PIAC）

3・2 供試体の作製

3・2・1 WCC 供試体 Table V に示す調合のコンクリートを JIS A 1132（コンクリートの強度試験用供試体の作り方）に準じて、寸法 $\phi 7.5 \times 15$ cm の供試体に成形し、24時間、20°C、80% R.H. の湿空養生を行って、脱型後、27日間、20°C水中養生を行った。なお、実験の性質上キャッピングは行わないこととした。以下、AC および PIAC についても同様である。

3・2・2 AC 供試体 Table V に示す調合のコンクリートを WCC と同様、JIS A 1132 に準じて、寸法 $\phi 7.5 \times 15$ cm の供試体に成形し、20°C、80% R.H. の恒温恒湿室にて24時間前養生し、脱型後、直ちにオートクレープ養生を行った。オートクレープの養生条件は、Fig. 1 に示すとおりである。

3・2・3 PIAC 供試体 Table V に示す調合のコンクリートを、ACC と全く同様な手順でオートクレープ養生を行い、さらに Fig. 2 に示すプロセスでポリマーを含浸せしめた。このようにして得られる PIAC のポリマー含浸率は、次式のごとく計算され、

$$\text{ポリマー含浸率(\%)} = \frac{\text{重合後の重量(g)} - \text{熱処理後の重量(g)}}{\text{熱処理後の重量(g)}} \times 100$$

本実験では 5.5～6.5%（重量）の範囲にあった。

なお、各種コンクリートの清水によって求めたおよその気孔率は、WCC では 0.105、AC では 0.014、PIAC では 0.003 である。

3・3 薬液の種類および調製

3・3・1 種類 供試薬液は、各種の薬品グループ

Table V. Mix proportions of concrete.

Type of concrete	Water-cement ratio W/C (%)	Slump (cm)	Water content per unit volume of concrete (kg/m ³)	Mix proportions by weight (kg/m ³)					Air content (%)
				Cement	Silica	River sand	River gravel	Crushed andesite	
Concrete for water curing	50.0	11.0	175	350	—	809	1023	—	1.5
Concrete for autoclaving	50.0	12.4	174	208	139	800	1014	—	1.3
Concrete for polymer-impregnation after autoclaving	50.0	11.7	194	233	155	710	—	1065	2.0

Fig. 1. Diagram for pre-curing and autoclaving.

Fig. 2. Preparation process of polymer-impregnated autoclaved concrete specimens.

の中で代表的なものおよび化学的浸食が工業的に問題になっているものの中から、10種選択した。以下にその分類を示す。

(1) 酸 類

(a) 無機酸：5% 塩酸 (HCl), 5% 硫酸 (H₂SO₄)

(b) 有機酸：5% 酢酸 (CH₃COOH)

(2) アルカリ類：50% 水酸化ナトリウム (NaOH)

(3) 塩類 (主に無機塩類)

(a) 硫酸塩：43% (飽和) 硫酸アンモニウム [(NH₄)₂SO₄]

(b) 塩化物：26.5% (飽和) 塩化ナトリウム (NaCl)

(4) 油 類

(a) 植物油：ナタネ油

(b) 鉱物油：A 重油, 燈油

(5) その他：生ビール

3・3・2 調製 薬液の調製にあたって、無機酸、有機酸、アルカリ、塩類など水溶性の薬品は、試薬一級、あるいは工業用のものを水で一定濃度に溶解・希

釈し、油類など、水に不溶性なものは、そのまま使用した。

3・4 耐薬品性試験方法

耐薬品性試験は ASTM C 267-65 (Standard Method of Test for Chemical Resistance of Mortars) に準じて行った。WCC 供試体は27日間水中養生後、表面水を拭い、直ちに所定の薬液中に浸せきした。AC および PIAC 供試体は所定の養生および処理を行った後、48時間水中につけたものを所定の薬液中に浸せきした。なお、試験方法は、A および B 法の二種とした。A 法は浸食部分をはぎ取らないもの、B 法は一定期間ごとに浸食部分をはぎ取る方法をいう。

供試薬液の濃度、薬液交換サイクルは Table VI に示すとおりである。なお、薬液は試験期間中、恒温恒湿室にて20℃, 80% R. H を保った。

Table VI. Testing procedures.

Reagents	Testing methods	Changing of immersion medium
5% HCl	A, B	Every 3 days
5% H ₂ SO ₄	A, B	Every 3 days
5% CH ₃ COOH	A, B	Every 3 days
50% NaOH	A	No change
43%(Sat.) (NH ₄) ₂ SO ₄	A	Every 3 days
26.5%(Sat.) NaCl	A	No change
Rapeseed oil	A	Every 7 days
Heavy oil (A-grade)	A	No change
Kerosene	A	No change
Draught beer	A	Every 7 days

Method A.....No cleaning of the attacked portion of specimen
Method B.....Cleaning of the attacked portion of specimen after 3,7 and 28 days of immersion

重量測定は、浸せき前、3日、7日、28日の4回とし、重量変化率は次式を用いて計算した。

$$\text{重量変化率}(\%) = \frac{\text{浸せき後の重量}(\text{g}) - \text{浸せき前の重量}(\text{g})}{\text{浸せき前の重量}(\text{g})} \times 100$$

ただし、重量変化率の正数値は重量増加を、負数値は重量減少を表すものとする。

4 試験結果

試験結果は Fig.3~10 に示すとおりである。

5 考 察

5・1 酸類に対する抵抗性

試験方法 A および B 法にかかわらず, 塩酸, 硫酸および酢酸の各 5% 溶液に対してはいずれの場合も, 浸せき期間が増加するにつれて, AC, PIAC および WCC の重量は急激に減少する傾向にあり, その外観

Fig. 3. Immersion period vs. weight changes of specimens immersed in 5% HCl (Method A and B).

Fig. 4. Immersion period vs. weight changes of specimens immersed in 5% H₂SO₄ (Method A and B).

Fig. 5. Immersion period vs. weight changes of specimens immersed in 5% CH₃COOH (Method A and B).

Fig. 6. Immersion period vs. weight changes of specimens immersed in 50% NaOH (Method A).

Fig. 7. Immersion period vs. weight changes of specimens immersed in 43% (Sat.) (NH₄)₂SO₄ (Method A).

Reagents	Weight changes after 28-day-immersion (%)				
	-10	-5	0	5	10
5% HCl					
5% H ₂ SO ₄					
5% CH ₃ COOH					
50% NaOH					
43% (Sat.) (NH ₄) ₂ SO ₄					
26.5% (Sat.) NaCl					
Rapeseed oil					
Heavy oil (A-grade)					
Kerosene					
Draught beer					

Note. No cleaning of the attacked portion of specimen

Fig. 8. Weight changes of specimens after 28-day-immersion in various reagents (Method A).

Reagents	Weight changes after 28-day-immersion (%)				
	-20	-10	0	10	20
5% HCl					
5% H ₂ SO ₄					
5% CH ₃ COOH					

Fig. 9. Weight changes of specimens after 28-day-immersion in various reagents (Method B).

Fig. 10. Specimens after 28-day-immersion in 5% HCl.

も大きく変化し、AC および WCC では浸食部分が白色となり、骨材の露出が目立つものが多い。いずれにせよ、3種のコンクリートとも他の薬品に比べて、酸類に対する抵抗性はあまりすぐれないようである。しかしながら、AC および PIAC の耐酸性は、WCC に比較すると、明らかに差異があることがわかる。また、有機酸である酢酸に比べ、無機酸である塩酸および硫酸の方が、各種コンクリートに対する浸食が激しい。

さらに、試験方法AおよびB法を比較すると、一定期間ごとに浸食部分をはぎ取るB法の方が、A法より大きな重量変化を示す。

なお、A法による硫酸の場合、WCC では始めから著しい重量減少を生ずるのに対し、AC および PIAC の場合には、浸せき初期の3日、7日において、重量増加が認められ、その後は減少する傾向にある。

ここで、各種酸類による浸食機構を考えてみると、塩酸および硫酸では、次式のごとく、コンクリート中のケイ酸石灰およびアルミン酸石灰が分解する。^{2)~4)}

とくに、硫酸では、水酸化カルシウムと次式のような反応が起り、

または、

水に難溶性の大きな針状結晶であるセメントバチルスを生成し、約2.5倍の体積増加をおこして膨張する。^{5)~7)}

また、酢酸の場合には、水酸化カルシウムと次式のごとく反応して、

酢酸カルシウムを生成するが、この水に対する溶解度は、水酸化カルシウムのそれよりも大きいので、かなりの浸食が起ることになる。⁸⁾⁹⁾

一般に、AC および WCC に比べて、PIAC の塩酸、硫酸および酢酸に対する抵抗性が著しく優れる原因は、コンクリート中の多くの空げき¹⁰⁾が、耐酸性に優れたポリマーで充てんされているためと考えられる。

オートクレーブ養生コンクリートの塩酸および硫酸に対する抵抗性については、前述の杉木らのデータがあるが、これと本実験の結果とはほぼ一致している。

5.2 アルカリ類（水酸化ナトリウム）に対する抵抗性

代表的なアルカリである水酸化ナトリウムに対するコンクリートの抵抗性は、セメント自体が pH 12 程度の強アルカリであるため、ほとんど問題はないとされている。¹¹⁾

本実験では、水酸化ナトリウムに対する重量減少率は、AC、WCC および PIAC のいずれにも極めて小さく、かつ、三者ともほぼ等しい値である。

水酸化ナトリウム浸せき後28日目において、WCC では表面がねばねばし、多少キズがつく軽微な浸食を受ける。AC は WCC ほどではないが、わずかな表面変化が観察される。PIAC は表面も硬く、外観上の変化はほとんど認められない。

5.3 塩類に対する抵抗性

試験した塩類薬液の中で、食塩は各種のコンクリートにほとんど無害であるのに対し、硫酸塩の代表である硫酸アンモニウムは、一般にコンクリートに対し大きな浸食作用を与える。

硫酸アンモニウムへの浸せき期間が長くなるにつれて、WCC の重量減少は多く、著しい浸食を受けるのに対して、AC および PIAC の重量変化は極めて小さく、相当の抵抗性を有することがわかる。

この理由を考えると、WCC では次式のごとく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ ¹²⁾遊離した水酸化カルシウムと硫酸アンモニウムとの反応で石こうを生じ、これと先に述べたセメントバチル

スの生成反応が続いて起り、硫酸の場合と同様、大きな害作用を及ぼすのに対し、AC では、ち密な組織と遊離の水酸化カルシウムをもっていないため、また、PIAC では、ち密な組織にさらに耐硫酸性のすぐれたポリマーが充てんされているため、WCC の場合のような有害な化学反応を生じにくくなっているものと考えられる。

塩化ナトリウムは、有害なセメントバチルス ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) の水に対する溶解度を高めるので、この結晶生成を妨げる効果があり、コンクリートにとっては無害であるとの報告がある¹³⁾。

本実験においても、塩化ナトリウムは WCC, AC および PIAC のいずれをもほとんど浸食しない。

5・4 油類に対する抵抗性

ナタネ油は、高級脂肪酸のグリセリドである。ナタネ油に最初から含まれる遊離の脂肪酸は、更にコンクリートのアルカリと反応して、脂肪酸カルシウムとなり、また、ケン化によって生じたグリセリンは水酸化カルシウムを溶解するため、一般にナタネ油に対するコンクリートの抵抗性は不良となる。しかしながら、本実験の結果からみると、ナタネ油の浸せき期間の増加に対して、AC, PIAC および WCC の重量変化率は、極めて小さく、その抵抗性は、優れているようである。なお、AC と PIAC は外観変化がないのに比べ、WCC ではその表面に亀甲状のひび割れを生じる。

コンクリートは燈油および重油^{15)~17)}とは全く反応せず、浸食を受けないといわれる。

本実験結果についても同様で、3種類のコンクリートとも浸せき28日後においても、外観上、ほとんど変化がみられない。重量変化率はいずれも極めて小さく、燈油および重油に対する抵抗性は充分大きいことがわかる。

5・5 ビールに対する抵抗性

A. Moyeによれば、ビールがコンクリートに及ぼす影響は、主として発酵の際に多量に発生する炭酸ガスによるものであって、その他、乳酸、酢酸、タンニン酸などの酸類も発酵したビール中には、少量存在して害をなすとしているが、別の文献^{18) 19) 20)}では、生ビールはコンクリートを全く浸食しないという報告もある。

本実験では、WCC のみ、生ビール浸せき28日後、0.45%の重量減少があり、その表層部がやや軟化する。AC および PIAC はその表層部も硬く、かつ、ひび割れなど、外観上の変化は全く見られない。

6 結 論

オートクレープ養生コンクリート (AC) およびポリマー含浸オートクレープコンクリート (PIAC) の耐薬品性を標準養生による普通コンクリート (WCC) のそれと比較すると、本実験の結果からは、次のことが要

約される。

(1) AC の塩酸、硫酸、酢酸のような無機および有機酸類に対する抵抗性は必ずしも優れないようであるが、WCC と比べれば、はるかに良好である。なお、PIAC はいずれの酸類に対しても AC より抵抗性は大きい、浸せき期間が長くなると、やはり浸食度合は漸増する。

(2) アルカリ類の代表である水酸化ナトリウムに対しては、AC および PIAC とも浸食作用は認められない。WCC では、浸せき28日後にいたり、その表面にねばねばした物質が生じ、つめの痕跡が残る程度の極めて軽微な浸食が見られる。ただし、重量変化率は AC, PIAC および WCC とほとんど等しく、浸せき28日後において-0.24%である。

(3) 塩化ナトリウムに対しては、AC, PIAC および WCC とほとんど浸食されない。硫酸アンモニウムに対しては、AC はやや膨潤して表面組織が粗となるが、PIAC では浸食はほとんど認められず、すぐれた抵抗性を示す。AC および PIAC に比較して、WCC は硫酸アンモニウムによる著しい浸食を受け、表層部の粗骨材が露出する。

(4) AC および PIAC のナタネ油に対する抵抗性は、かなりすぐれている。WCC では重量変化率は極めて小さいが、その表面に亀甲状のひび割れを生じる。燈油および重油のような鉱物油については、AC, PIAC および WCC のいずれも浸食はほとんど認められない。

(5) 生ビールに対しては、AC および PIAC とも浸食はほとんど認められない。WCC では表面の薄層部がやや軟化し、軽微な浸食を受ける。

最後に、本研究は昭和51年度日本大学工学部建築材料研究室の卒業研究生犬石衛一君、他4名の協力により行われたものであることを記し、謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 日本コンクリート工学協会編, “コンクリート便覧”, p. 887 (1976) 技報堂
- 2) Frederick, M. Lea, “The Chemistry of Cement and Concrete”, p. 294 (1956) Edward Arnold Ltd., London
- 3) Imre Biczók, “Concrete Corrosion and Concrete Protection”, p. 247 (1964) Akadémiai Kiadó, Budapest
- 4) 大浜嘉彦, 建築研究報告, No. 65, 205 (1973) 建設省建築研究所
- 5) Frederick, M. Lea, “The Chemistry of Cement and Concrete”, p. 345 (1970) Edward Arnold Ltd., London
- 6) Neville, A. M., “Properties of Concrete”, p. 335 (1963) Pitman Publishing, London
- 7) Imre Biczók, “Concrete Corrosion and Concrete Protection”, p. 172 (1964) Akadémiai Kiadó, Budapest

- 8) Fredrick, M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete", p. 661 (1970) Edward Arnold Ltd., London
- 9) Imre Biczók, "Concrete Corrosion and Concrete Protection", p. 252 (1964) Akadémiai Kiadó, Budapest
- 10) 須本一郎, "スチロール系樹脂", p. 115 (1970) 日刊工業新聞社
- 11) Imre Biczók, "Concrete Corrosion and Concrete Protection", p. 305 (1964) Akadémiai Kiadó, Budapest
- 12) Czernin, W. (徳根吉郎訳), "建設技術者のためのセメントコンクリート化学", p. 139 (1969) 技報堂
- 13) Imre Biczók, "Concrete Corrosion and Concrete Protection", p. 175; p. 232 (1964) Akadémiai Kiadó, Budapest
- 14) Frederick, M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete", p. 662 (1970) Edward Arnold Ltd., London
- 15) Frederick, M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete", p. 660 (1970) Edward Arnold Ltd, London
- 16) Imre Biczók, "Concrete Corrosion and Concrete Protection", p. 324 (1964) Akadémiai Kiadó, Budapest
- 17) 大浜嘉彦, 建築研究報告, No. 65, 212 (1973) 建設省建築研究所
- 18) Kleinlogel, A. (浜田稔訳), "コンクリート総覧", p. 128 (1942) コロナ社
- 19) Frederick, M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete", p. 675 (1970) Edward Arnold Ltd., London
- 20) Imre Biczok, "Concrete Corrosion and Concrete Protection", p. 265 (1964) Akadémiai Kiadó, Budapest