

論文 耐硫酸塩ポルトランドセメントを使用したコンクリートの諸性質

玉滝 浩司*1・大和 功一郎*2・大西 利勝*3

要旨: 耐硫酸塩ポルトランドセメントを用いたコンクリートの耐硫酸塩性を含む諸性質を把握することを目的に、普通ポルトランドセメントや高炉セメント B 種を使用したコンクリートと比較して評価した。その結果、耐硫酸塩ポルトランドセメントを使用したコンクリートは、硫酸塩溶液浸せき試験において、浸せき 52 週経過後もスケーリングや圧縮強度の低下は認められず、比較用のセメントを使用したコンクリートに比べて優れた耐久性を示した。

キーワード: 耐硫酸塩ポルトランドセメント, 強度, 耐硫酸塩性, 硫酸マグネシウム, 硫酸ナトリウム

1. はじめに

ボタ造成地などの硫酸塩土壌に施工されたコンクリートの硫酸塩劣化が問題となり、近年では、このような土壌に施工されるコンクリートに耐硫酸塩ポルトランドセメント（以下 SR と略記）が指定される場合がみられるようになってきている。しかし、耐硫酸塩性の評価は、モルタルを用いた試験によるものが多く、コンクリートについて耐硫酸塩性を評価した例は少なく、その充実が望まれている。そこで本研究では、硫酸塩劣化が懸念され、SR の施工実績が多い場所打ちくいや住宅基礎などを対象として、水セメント比 45~65%および材齢 4 週の圧縮強度を 40N/mm^2 一定としたコンクリートについて、耐硫酸塩性およびその他の基礎物性を普通ポルトランドセメント（以下 N と略記）および高炉セメント B 種（以下 BB と略記）を用いた場合と比較して評価した。

硫酸塩劣化は、(a)セメントの水和により生成した水酸化カルシウムと硫酸塩とが反応してエトリンサイトや二水せっこうを生成し、劣化を生じる化学的劣化と、(b)硬化コンクリートの細孔溶液中に侵入した硫酸塩が乾燥によってコンクリート表面で結晶化し、その結晶生成圧で劣化を生じる物理的劣化の 2 つに大きく分類される¹⁾。本研究は、前者の化学的劣化について評価した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1 に使用材料を示す。また表-2 にセメントの物理的性質、化学組成および鉱物組成を示す。なお鉱物組成は、Bogue 式によって算出した。

2.2 配合

表-3 に水セメント比を変化させた配合を、表-4 に材齢 4 週圧縮強度を一定とした配合を示す。いずれの水準も目標スランプを $15 \pm 1.5\text{cm}$ 、目標空気量を $4.5 \pm 0.5\%$ とした。

2.3 練混ぜ方法

コンクリートの練混ぜは、 20°C 、R.H.70%の恒温室内で、容量 50 リットルの二軸強制練りミキサーを使用し、1 バッチの練混ぜ量を 30 リットルとして行った。セメント、細骨材および粗骨材を投入して 30 秒間空練りした後、水および混和剤を投入して 120 秒間練り混ぜた。

2.4 試験項目および試験方法

(1) 供試体の作成方法

各試験に使用する供試体の成形は、JIS A 1132 : 2006 「コンクリートの強度試験用供試体の作り方」に準拠して行った。

(2) ブリーディング試験

ブリーディング試験は、JIS A 1123 : 2003 「コンクリートのブリーディング試験方法」に準拠して行った。

(3) 凝結試験

凝結試験は、JIS A 1147 : 2001 「コンクリートの凝結時間試験方法」に準拠して行った。

(4) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は、JIS A 1108 : 2006 「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して行った。

(5) 硫酸塩溶液浸せき試験

硫酸塩溶液浸せき試験は、JIS 原案「コンクリートの溶液浸せきによる耐薬品性試験方法（案）」に準拠して行った。圧縮強度測定用供試体は $\phi 10 \times 20\text{cm}$ の円柱とし、外観観察、長さ変化および侵食深さ測定用供試体は $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ の角柱とした。試験体の養生は、材齢 1 日で脱型して材齢 7 日まで $20 \pm 1^\circ\text{C}$ で水中養生（6 日間）し、その後、材齢 21 日まで $20 \pm 1^\circ\text{C}$ にて封緘養生（14 日間）、材齢 26 日まで $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 5\%$ の恒温恒湿室で気中養生（5 日間）、材齢 28 日まで水中養生（2 日間）とした。浸せき液は 10%硫酸マグネシウム溶液、10%硫酸ナトリウム溶液および上水道水とした。

測定項目は、外観観察、質量変化、長さ変化、圧縮強

*1 株式会社宇部三菱セメント研究所 宇部センター コンクリートグループ 工修（正会員）

*2 株式会社宇部三菱セメント研究所 宇部センター コンクリートグループ主任研究員 工修（正会員）

*3 株式会社宇部三菱セメント研究所 宇部センター コンクリートグループリーダー 工修（正会員）

度 (26 週まで), および侵食深さとし, 測定は硫酸塩溶液浸せき後 1, 4, 8, 13, 26 および 52 週で行った。

なお, 浸せき材齢の経過に伴うスケーリングが予想されたため, 長さ変化測定用のゲージプラグは, $\phi 6 \times 30\text{mm}$ の埋込みプラグを用いた。また長さ変化の基長の測定は, 各溶液浸せき直前に行った。また侵食深さは, コンクリートが変質劣化した部分をワイヤブラシ等を用いて取り除き, ノギスを用いて, 打込み面と平行な方向の幅を 5 箇所測定し, 100mm からその平均値を差し引き, 2 で除した値とした。

(6) X線回折

硫酸塩溶液浸せき後に, コンクリート供試体の暴露面から 5mm 付近のモルタルを採取して, 粉末 X 線回折によってエトリンガイトの同定を行った。

(7) 元素マッピング

SEM-EDX によって, 硫酸塩溶液浸せき後にコンクリート供試体の元素マッピングを行い, S の分布図を作成することによって SO_4^{2-} の浸透深さを調査した。

(8) 乾燥収縮

乾燥収縮は, JIS A 1129-2 : 2001 「モルタル及びコンク

表-1 使用材料

材料	種類・性質等	記号
セメント	耐硫酸塩ポルトランドセメント	SR
	普通ポルトランドセメント	N
	高炉セメント B 種	BB
細骨材	海砂 : 砕砂 = 7 : 3, 表乾密度 2.65g/cm^3 , 粗粒率 2.91	S
粗骨材	砕石 (2005), 表乾密度 2.71g/cm^3 , 粗粒率 6.67	G
混和剤	リグニンスルホン酸系 AE 減水剤	Ad
空気量調整剤	アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤	AE

表-2 セメントの物理的性質, 化学組成および鉱物組成

セメント種類	密度 (g/cm^3)	比表面積 (cm^2/g)	凝結 (h-min)		安定性	圧縮強さ (N/mm^2)			化学組成 (%)				鉱物組成 (%)			
			始発	終結		3 日	7 日	28 日	ig.loss	MgO	SO ₃	Na ₂ O _{eq} ¹⁾	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
SR	3.20	3200	3-25	4-35	良	28.0	41.4	56.4	1.12	0.68	1.95	0.30	62	17	1	14
N	3.16	3270	2-10	3-20	良	30.0	46.1	62.3	2.04	0.91	1.88	0.45	54	19	10	10
BB	3.04	3900	2-55	4-20	良	21.9	35.8	62.4	1.15	2.95	1.89	0.45	—	—	—	—

注 1) $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{K}_2\text{O}$

表-3 水セメント比を変化させたコンクリートの配合

セメント種類	スランブ (cm)		空気量 (%)		W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m^3)				混和剤 (C×%)	
	目標値	実測値	目標値	実測値			W	C	S	G	Ad	AE
SR	15 ± 1.5	14.5	4.5 ± 0.5	4.4	65	50.0	175	269	902	935	0.25	0.0025
		16.0		4.6	55	48.0	172	313	853	957		0.0035
		16.0		4.4	45	45.0	172	382	775	980		0.0045
15.0		4.2		65	50.0	180	277	894	923	0.0003		
15.5		4.9		55	48.0	175	318	848	949	0.0005		
16.0		4.6		45	45.0	175	389	770	972	0.0010		
14.0		4.7		65	50.0	178	274	894	923	0.0035		
15.0		4.9		55	48.0	175	318	842	944	0.0040		
14.5		4.8		45	45.0	175	389	762	965	0.0050		

表-4 材齢 4 週圧縮強度一定としたコンクリートの配合

セメント種類	スランブ (cm)		空気量 (%)		W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m^3)				混和剤 (C×%)	
	目標値	実測値	目標値	実測値			W	C	S	G	Ad	AE
SR	15 ± 1.5	15.0	4.5 ± 0.5	4.3	54.2	47.5	175	323	837	957	0.25	0.0025
N		14.0		4.1	59.9	48.9	175	297	868	939		0.0005
BB		14.0		4.6	61.0	49.2	175	287	879	936		0.0030

リートの長さ変化試験方法 第 2 部：コンタクトゲージ方法」に準拠して測定した。供試体は、10×10×40cmの角柱とし、材齢 1 日で脱型し、20±1℃の水中に材齢 7 日まで浸せきした後、20±1℃、湿度 60±5%の恒温恒湿室に静置して乾燥させた。

(9) 凍結融解試験

凍結融解試験は、JIS A 1148 : 2001「コンクリートの凍結融解試験方法 (A 法)」に準拠して行った。

(10) 促進中性化

促進中性化試験は、JIS A 1153 : 2003「コンクリートの促進中性化試験方法」に準拠して行い、中性化深さは、JIS A 1152:2002「コンクリートの中性化深さの測定方法」に準拠して測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 フレッシュ性状

図-1 に各種セメントを用いた水セメント比 55%のコンクリートのブリーディングおよび凝結試験結果を示す。SRのブリーディング率は、NおよびBBに比べて若干大きかった。

また SR の凝結時間は、N および BB に比べて、始発および終結時間がともに遅くなった。SR は N に比べて C₃A が 1%と少なく、一般的傾向として極初期の水和反応が遅く、水和物の微細組織の形成に時間を要しているためと推察される。

3.2 圧縮強度

図-2 にセメント水比と材齢 3 日、4 週および 26 週の圧縮強度との関係を示す。SR の圧縮強度は、材齢 3 日では、N より小さく、BB と同等であった。しかし、材齢 26 週では、N と同等の強度が得られた。また、いずれの材齢でも関係線の傾きは N および BB と同等であった。

図-3 に材齢 4 週強度を一定にした場合の材齢と圧縮強度との関係を示す。材齢 4 週強度を一定にした場合、水セメント比は SR の場合 54.2%、N の場合 59.9%、BB の場合 61.0%となった。SR は材齢 4 週以降の強度増進が、N より大きく、材齢 26 週では、3N/mm²程度大きくなった。BB は水セメント比が最も大きいにもかかわらず長期強度は大きくなった。

3.3 耐硫酸塩性

(1) 供試体の外観

写真-1、2 に 10%硫酸マグネシウム溶液および 10%硫酸ナトリウム溶液に 52 週間浸せきした水セメント比 55%のコンクリート供試体の外観を示す。SR は硫酸塩溶液の種類に拘わらず、ほとんど劣化が認められなかった。これに対して、N および BB は、10%硫酸ナトリウム溶液に浸せきした場合に劣化が激しく、打設面や供試体角部のスケーリングが目立った。実験範囲内で、10%硫酸

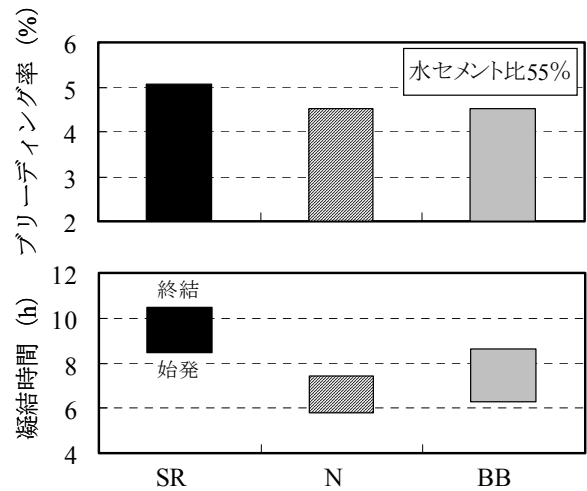


図-1 ブリーディングおよび凝結試験結果

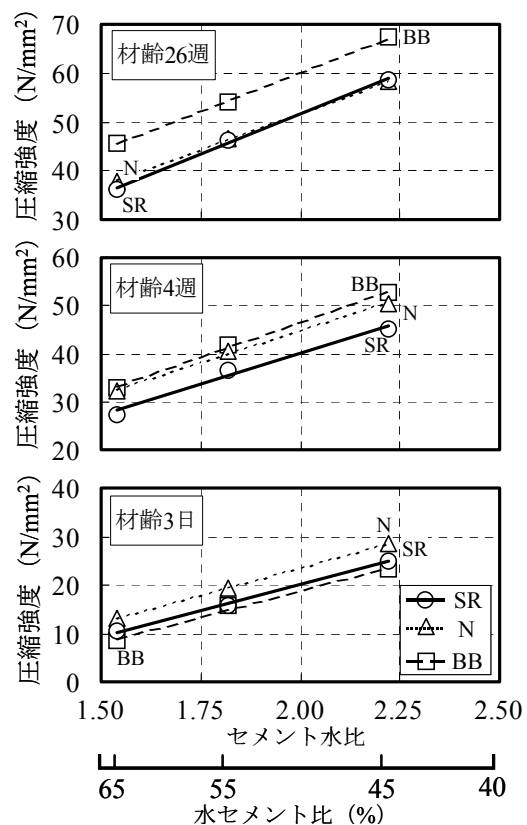


図-2 セメント水比と圧縮強度との関係

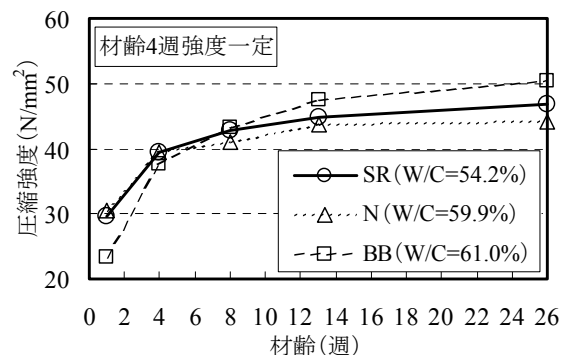


図-3 材齢と圧縮強度との関係

マグネシウム溶液よりも10%硫酸ナトリウム溶液に浸せきした場合に劣化の程度が大きくなった要因として以下の要因が挙げられる。

まず、硫酸マグネシウム溶液中の侵食機構について以下のことが知られている^{2), 3)}。硬化体中の水酸化カルシウムやアルミネート化合物と硫酸イオンとの反応により二水せっこうやエトリンガイトが生成して膨張し、さらに長期的には水酸化マグネシウムの生成・析出による浸せき溶液の pH 低下が生じ、けい酸カルシウム水和物の分解が起こるため侵食が激しくなるが、このときに生成される水酸化マグネシウムは、コンクリート表面に緻密な被膜を形成するとされている。一方、硫酸ナトリウム溶液の場合も二水せっこうまたはエトリンガイト生成に伴う膨張は硫酸マグネシウム溶液と同様に生じるが、生成する水酸化ナトリウムの溶解度が大きいいため、コンクリート表面に被膜は形成しない。よって硫酸マグネシウム溶液に浸せきした場合は、水酸化マグネシウムの被膜が一時的に硫酸塩による侵食を抑制し、硫酸ナトリウム溶液に浸せきした場合は、被膜が形成されないため、硫酸マグネシウム溶液よりも硫酸イオンの浸透・侵食反応が促進されたものと推察される。

(2) 浸せき期間 52 週の長さ変化率および質量変化率

図-4に10%硫酸マグネシウム溶液に52週間浸せきした供試体の長さ変化率および質量変化率を示す。浸せき52週におけるSRの長さ変化率は、NおよびBBよりやや小さくなった。また質量変化率は、BBのみ大きく減少した。これは、外観観察で、BBの表面部ペーストのスケーリングが顕著であったことと対応した。

図-5に10%硫酸ナトリウム溶液に52週間浸せきした供試体の長さ変化率および質量変化率を示す。SRの長さ変化率および質量変化率は、いずれも小さかった。これに対して、Nは水セメント比の大きい領域で長さ変化率および質量変化率が特に大きく、BBも質量変化率が大きかった。これらの現象は、10%硫酸マグネシウム溶液浸せき時よりも大きく、同濃度であっても硫酸ナトリウムの侵食速度が大きいことが確認できる。

(3) 圧縮強度

図-6に材齢4週強度を一定とした配合について、26週間水道水に浸せきした供試体の圧縮強度を1.0とした場合の各硫酸塩溶液浸せき26週間後の強度比を示す。なお強度比は、式(1)にて算出した。

$$\text{強度比} = F_1 / F_2 \quad (1)$$

F_1 : 硫酸塩溶液 26 週間浸せき後の圧縮強度

F_2 : 水道水 26 週間浸せき後の圧縮強度

SRの強度比は、いずれの硫酸塩溶液浸せきでも26週間後で1.0以上であり、硫酸塩劣化による強度低下は認められなかった。しかし、NおよびBBの強度比は、10%



写真-1 52週間浸せき後の供試体の外観
(10%MgSO₄溶液, W/C=55%)



写真-2 52週間浸せき後の供試体の外観
(10%Na₂SO₄溶液, W/C=55%)

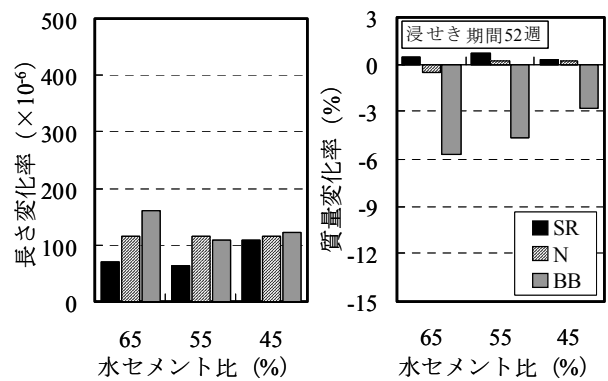


図-4 長さ変化率および質量変化率 (10%MgSO₄溶液)

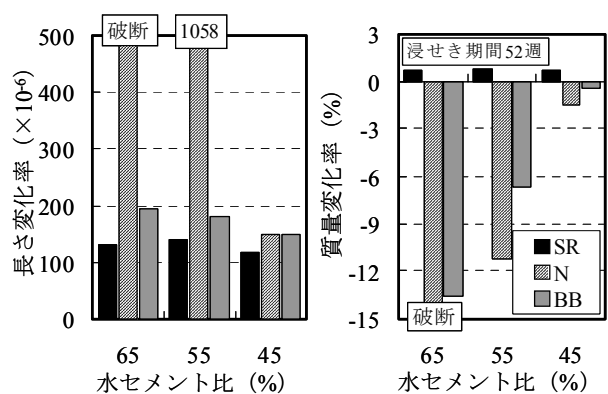


図-5 長さ変化率および質量変化率 (10%Na₂SO₄溶液)

硫酸ナトリウム溶液に浸せきした場合に低下が特に顕著であり、Nでは0.5まで低下した。

(4) コンクリートの侵食深さ

図-7に材齢4週強度を一定とした配合について、浸せき期間52週におけるコンクリートの侵食深さを示す。

いずれの溶液に浸せきした場合も、侵食深さはSRを用いたコンクリートが最も小さくなり、BBを用いたコンクリートが最も大きくなった。この傾向は、10%硫酸ナトリウム溶液に浸せきした場合に特に顕著となり、BBを使用したコンクリートの侵食深さは約6mmとなった。

(5) X線回折

硫酸塩溶液浸せき試験を実施した結果、劣化が最も激しくなった、10%硫酸ナトリウム溶液に52週間浸せきした場合のコンクリート供試体についてX線回折を行った。なお、試料は表面から深さ5mmの範囲で採取した。その結果を図-8に示す。一般的にエトリンガイトは、材齢28日を経過したコンクリート中に認められないことから、浸せき期間52週において同定されたエトリンガイトは、硫酸塩溶液に浸せきしたことによって生成したものと推察される。同定されたエトリンガイトのピーク強度は、Nを使用した場合に最も大きくなり、SRを使用した場合に最も小さくなった。SRはC₃Aが極めて少ないため、エトリンガイトの生成量が少なくなったと推察され、これは、前述の長さ変化率の結果と対応している。また、いずれの試料も8.8度付近にピークが認められるが、これは、細骨材（砕砂）に含まれる雲母によるものと推察される。

(6) SEM-EDXによる元素マッピング

図-9に10%硫酸ナトリウム溶液に52週間浸せきした各種コンクリートのSEM-EDXによる元素マッピングを示す。なお、供試体の表面は侵食を受けているため、試験開始時の表面からの位置を図に示す。SRを使用したコンクリートはNおよびBBを使用したコンクリートよりもSの分布が表面近傍の浅い部分に止まっており、SO₄²⁻の浸透が抑制されていることが確認された。また

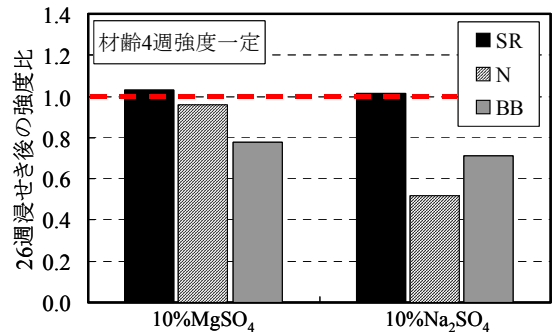


図-6 浸せき期間26週での強度比

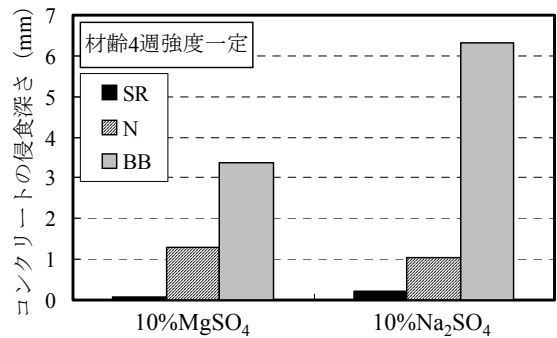


図-7 浸せき期間52週での侵食深さ

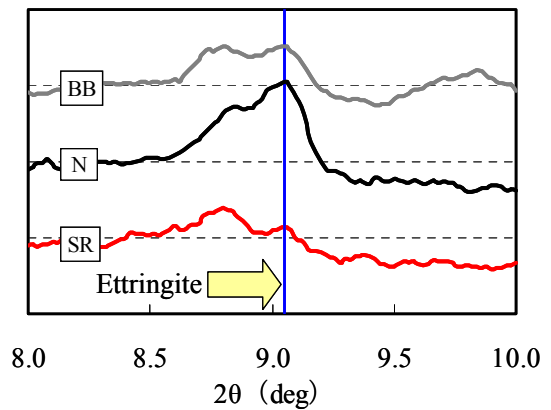


図-8 X線回折結果—材齢4週強度一定 (10%Na₂SO₄溶液, 浸せき期間52週)

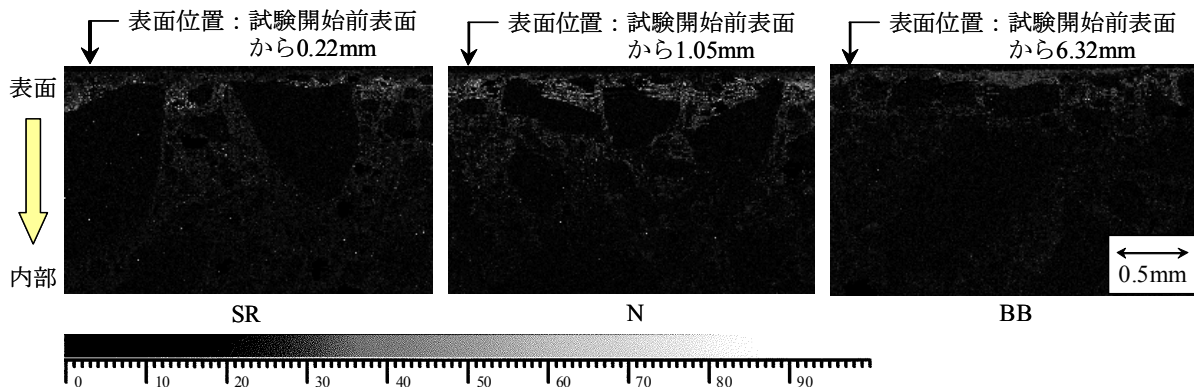


図-9 SEM-EDXによる元素マッピング—材齢4週強度一定 (10%Na₂SO₄溶液, 浸せき期間52週)

BBを使用したコンクリートは、Sが表面付近に高濃度で分布し、この部分でエトリンガイトが多く生成され、その結果、写真-2のようにペースト部分のスケーリングが激しく、侵食速度が大きくなったと推察される。Nの場合は内部までSが分布しており、エトリンガイトが比較的深い位置で生成され、その膨張圧によってモルタル塊の欠けや試験体の破断を生じたと推察される。

3.4 その他耐久性

(1) 乾燥収縮

図-10に4週強度を一定とした配合での乾燥期間と長さ変化率および質量変化率との関係を示す。SRの長さ変化率は、NおよびBBと比較して小さくなった。

(2) 凍結融解抵抗性

図-11に4週強度を一定とした配合での凍結融解サイクル数と相対動弾性係数および質量減少率との関係を示す。SRの相対動弾性係数は、300サイクル経過後も約90%であり、他のセメントより良好であった。

(3) 促進中性化

図-12に4週強度を一定とした配合での促進中性化期間の平方根と中性化深さとの関係を示す。この関係から求められる中性化速度係数は、BBを用いたコンクリートが最も大きく、SRはNと同等となった。

4. 結論

耐硫酸塩ポルトランドセメントを用いたコンクリートの各種試験を実施した結果、以下の知見を得た。

- (1) SRの3日強度は、Nより小さくBBと同等であるが、材齢26週では、Nと同等であった。
- (2) SRを用いたコンクリートの耐硫酸塩性は、溶液の種類に拘わらず、浸せき期間の経過に伴う外観上の劣化および圧縮強度の低下は認められず、NおよびBBよりも優れていた。
またSRは、X線回折によるエトリンガイトのピーク強度も小さく、SEM-EDXによる元素マッピングによって推定された SO_4^{2-} の浸透深さも小さくなり、これに対応して硫酸塩溶液浸せき後の長さ変化率（膨張率）もNやBBよりも小さくなった。
- (3) 材齢4週強度を一定とした場合、乾燥収縮はNおよびBBより小さくなった。また、凍結融解抵抗性はBBと同等以上、中性化に対する抵抗性は、Nと同等で良好な耐久性を示した。

今後は、SRを用いたコンクリートの硫酸塩による化学的劣化と物理的劣化の複合劣化に対する抵抗性を評価し、さらに実用的なデータを収集する。

参考文献

- 1) 吉田夏樹：コンクリート構造物における硫酸塩劣化

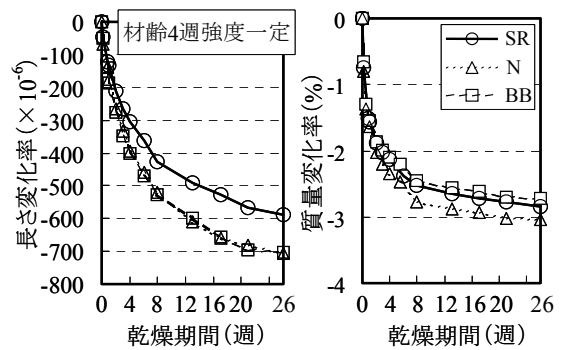


図-10 乾燥期間と長さ変化率および質量変化率との関係

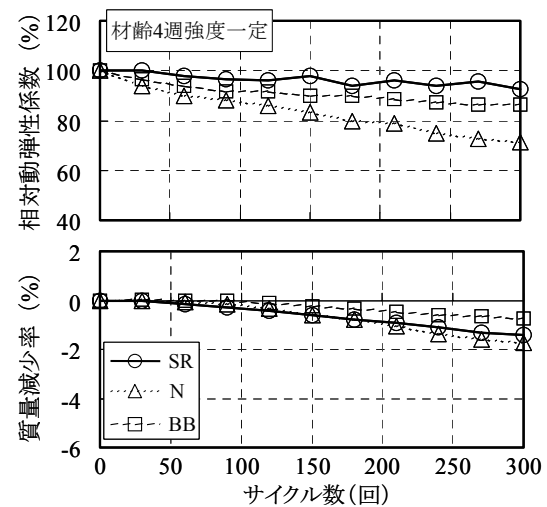


図-11 サイクル数と相対動弾性係数および質量変化率との関係

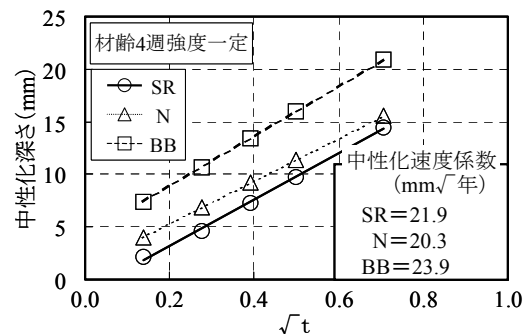


図-12 促進期間と中性化深さとの関係

の現状—ソーマサイト生成による新たな劣化問題—, GBRC, No.114, pp.32-38, 2003

- 2) Van Aardt, J.H.P. : The Resistance of Concrete and Mortar to Chemical Attack, Progress Report on Concrete Corrosion Studies, National Building Research Institute Bulletin No.13, series DB-13, Pretoria, pp.44-60, 1955
- 3) P.BARNES : Structure and Performance of Cements, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS LONDON and NEW YORK, pp.398-401, 1983