

論文 セメントの耐硫酸塩性におよぼす混和材の複合効果

山下 弘樹*¹・野崎 隆人*¹・平尾 宙*²・山田 一夫*²

要旨: 普通ポルトランドセメント(OPC)の耐硫酸塩性に及ぼす, 高炉スラグ(SL), フライアッシュ(FA), 無水セッコウ(GYP)および石灰石微粉末(LSP)の混和の複合効果について検討した。5%Na₂SO₄溶液に浸漬したモルタルの膨張は, SL, GYP および LSP の併用により抑制でき, FA 単独で抑制されたため FA に対する GYP および LSP の併用による相乗効果の有無は不明である。水和物の解析から, FA もしくは SL の反応によるポルトランドタイトの消費による膨張性エトリンタイト(Ett)生成量の減少に加え, GYP および LSP の併用による硬化体中の初期 Ett 量の増加により, 膨張性 Ett 生成量がさらに減少し, より耐硫酸塩性が高まったと考察した。

キーワード: 耐硫酸塩性, フライアッシュ, 高炉スラグ, セッコウ, 石灰石微粉末

1. はじめに

コンクリートは, 土壌, 下水, 工場廃水, もしくは海水などに含まれる硫酸塩の作用で劣化する場合がある。国内には硫酸塩土壌は少ないことから, 海外と比較すると耐硫酸塩性に関する研究は少ないが, 近年, 国内でも洞道(通信ケーブル用トンネル)の歩床板の劣化事例¹⁾や, 海成粘土層における硫酸塩劣化の危険性が報告されている²⁾ことから, コンクリートの耐硫酸塩性増加への需要がある。

コンクリートの耐硫酸塩性に関しては数多く研究されており, 施工面では耐硫酸塩性塗料のコンクリート表面への塗覆などによる構造物の水密性の増加が有効である。また, 材料面では低 C₃A 量の耐硫酸塩セメント(SRPC)の使用, およびセメントの混和材として, セッコウ(Gy), 石灰石微粉末(LSP), 高炉スラグ(SL), フライアッシュ(FA), シリカフュームおよび天然ポズランなどの使用が耐硫酸塩性の増加に効果的^{3), 4), 5), 6), 7)}である。

材料面で混和材に着目すると, ポズラン材料を基として Gy および LSP の併用により耐硫酸塩性の増加を検討した報告がいくつかある。まず, SL を基とした系では, 竹本ら⁸⁾が, SL および Gy を混和した場合には, Gy 混和量(2~6 mass%)を増加させることにより SL 単独よりも耐硫酸塩性が増加することを報告している。また, 岩淵ら⁹⁾は, SL と LSP を併用して混和した場合に, SL 単独よりも耐硫酸塩性が増加すること, 大原ら¹⁰⁾は, SL と併用する LSP について, LSP の比表面積(3200~5840 cm²/g)が大きいほど, また LSP 混和量(2~5 mass%)が多いほど耐硫酸塩性が増加することを報告している。さらに, 下林ら¹¹⁾は, SL, Gy および LSP を併用して混和した場合に, Gy 混和量を増加させることにより, また Gy 混和量にかかわらず LSP を混和することで, SL 単独と

比較して著しく耐硫酸塩性が増加することを報告している。一方, FA を基とした系では, M. Sahmaran ら⁷⁾が, FA と LSP を併用して混和した場合に, LSP 単独の場合よりも耐硫酸塩性が増加することを示している。さらに, 混和材の併用とは異なるが, FA を混和した系における SO₃ 量の影響について, K. K. Sideris ら¹²⁾は, SO₃ 量の異なる二種類の FA を用いて, SO₃ 量の多い FA を用いることで耐硫酸塩性が増加することを示している。しかし, これらの各種混和材の添加効果の作用機構については必ずしも明らかになっていない。

一方, 著者らは, 普通ポルトランドセメント(OPC)の耐硫酸塩性へ及ぼす, 無水セッコウ(GYP), LSP および FA の効果について報告した¹³⁾。すなわち, LSP および GYP の混和では硬化体中に内在するエトリンタイト(Ett)量の増加により, FA の混和ではポルトランドタイト(CH)量の減少により耐硫酸塩性が高まることを考察し, 作用機構が異なるこれらの材料を適切に組み合わせることにより, さらなる効果が期待されることを示した。

ここでは, OPC に, 混和材として SL もしくは FA を主とし, さらに GYP および LSP を複合化させ, これらの混和材の耐硫酸塩性におよぼす効果について検討した。また, FA においては品質の違いによる影響が懸念される^{14), 15)}ため, FA の品質の違いが耐硫酸塩性におよぼす影響についても検討した。

2. 実験の概要

2.1 使用材料

(1) セメント

セメントとして, 市販の OPC および SRPC を用いた。これらのキャラクターを表-1 および表-2 に示す。

*1 太平洋セメント (株) 研究開発部セメント化学チーム 工修 (正会員)

*2 太平洋セメント (株) 研究開発部セメント化学チーム 工博 (正会員)

表-1 セメントおよび混和材の化学組成・物理特性

	比表面積 cm ² /g	強熱減量 mass%	活性度指数28日	化学成分/mass%							
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	3280	0.7	-	21.9	5.2	3.1	64.4	1.4	1.7	0.2	0.4
SRPC	3330	0.7	-	23.1	3.5	4.0	63.6	1.6	2.1	0.1	0.4
FA1	3950	0.9	83	57.8	29.1	3.9	3.2	1.1	0.3	0.5	0.5
FA2	3890	1.9	84	59.1	24.7	6.1	2.4	0.8	0.3	0.6	1.5
FA3	3200	2.8	78	45.9	28.4	7.8	9.7	0.5	1.0	0.3	0.6
SL	4670	0.1	-	33.8	15.0	0.3	41.8	6.4	0.0	0.2	0.4
LSP	8450	43.7	-	0.3	0.1	0.1	55.6	0.2	0.0	0.0	0.0
GYP	4140	0.5	-	0.5	0.2	0.1	40.8	0.0	57.5	0.0	0.0

表-2 セメントおよびフライアッシュの鉱物組成

	鉱物組成/mass%					
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	半水セッコウ	二水セッコウ
OPC	62.5	17.6	5.3	11.6	1.1	1.9
SRPC	51.2	32.1	1.6	13.0	1.2	1.0

	鉱物組成/mass%					
	α-石英	ムライト	マグネタイト	ライム	ポルトランドイト	ガラス
FA1	14.4	36.5	1.2	0.0	0.0	47.0
FA2	6.8	13.8	1.3	0.0	0.0	75.8
FA3	6.5	27.2	1.7	1.1	3.3	57.7

表-3 セメントの配合および Na₂SO₄aq に浸漬したモルタル供試体の浸漬期間 104 週までの外観変化

	配合(mass%)							Na ₂ SO ₄ aq に浸漬したモルタル供試体の浸漬期間104週までの外観変化
	OPC	FA1	FA2	FA3	SL	GYP	LSP	
BC _{F1}	75.0	23.8				1.3		モルタル側面に微小なひび割れ
BC _{F2}	74.3		24.8			0.9		浸漬期間が104週に満たない
BC _{F3}	74.3			24.8		0.9		浸漬期間が104週に満たない
BC _{F1-G(4.0)}	75.0	21.0				4.0		変化なし
BC _{F1-G(6.6)}	75.0	18.4				6.6		変化なし
BC _{F1-G(1.3)-L(4.0)}	75.0	19.8				1.3	4.0	モルタル側面に微小なひび割れ
BC _{F1-G(4.0)-L(4.0)}	75.0	17.0				4.0	4.0	モルタル側面に微小なひび割れ
BC _{F2-G(4.0)-L(4.0)}	75.0		17.0			4.0	4.0	浸漬期間が104週に満たない
BC _{F3-G(4.0)-L(4.0)}	75.0			17.0		4.0	4.0	浸漬期間が104週に満たない
BC _{F1-G(1.3)-L(8.0)}	75.0	15.8				1.3	8.0	変化なし
BC _{SL}	60.0				37.3	2.7		浸漬期間38-52週で膨張破壊
BC _{SL-G(5.4)}	60.0				34.6	5.4		モルタル両端部の剥離、ひび割れ
BC _{SL-G(8.1)}	60.0				31.9	8.1		変化なし
BC _{SL-G(2.8)-L(4.0)}	60.0				33.2	2.8	4.0	モルタル両端部の剥離、ひび割れ
BC _{SL-G(5.4)-L(4.0)}	60.0				30.6	5.4	4.0	変化なし
BC _{SL-G(2.8)-L(8.0)}	60.0				29.2	2.8	8.0	モルタル両端部の剥離、ひび割れ

(2) 混和材

混和材として、SL、三種類の FA(FA1, FA2, FA3)、GYP および LSP を用いた。これらのキャラクターを表-1 および表-2 に、セメントの配合を表-3 に示す。LSP は、他の混和材と同時に粉砕した場合、LSP の被粉砕性が高いことから LSP の比表面積が大きくなると考えられるため、高ブレンのものを用いた。FA の活性度指数は JIS-A6201 に準じて求め、各混和材の混和率は、OPC に対して内割り、SL は 40 mass%、FA は 25 mass% とした。GYP および LSP は、SL もしくは FA に対して内割りそれぞれ 0~8 mass% 置換した。また、三種類の FA は、事前試験により国内の JISII 種相当の 12 品の中で活性度指数(実測 78~84)およびガラス量(X 線回折/リートベルト法によると 47.0~75.8 mass%)が異なるものを用いた。

2.2 試験方法

(1) 耐硫酸塩性の評価

耐硫酸塩性の評価は、ASTM-C1012 に準拠して行った。砂セメント比が 2.75、水セメント比が 0.485 のモルタルを用いた。角柱供試体(25×25×285 mm)を、圧縮強度が 20 MPa となるまで水中にて養生した後、23 °C の 5 % 硫酸ナトリウム溶液(以下、Na₂SO₄aq と略す)中に所定の材齢まで保持し、供試体の長さ変化を測定し外観観察を行った。試験期間は、硫酸塩による長さ変化が浸漬期間一年以上の長期に起こる場合も報告されている¹⁶⁾ことから、ここでは浸漬期間 104 週まで継続した。なお、本報告では、試験開始材齢の違いにより試験期間は 104 週と 38 週までの結果が混在しており、浸漬期間 38 週までの結果は、SRPC、BC_{F2}、BC_{F3}、BC_{F2-G(4.0)-L(4.0)} および BC_{F3-G(4.0)-L(4.0)} である。

(2) X線回折(XRD)による水和物の評価

モルタルの水和物の評価を、XRDを用いて行った。XRD測定用の試料は、内部の構成相と外来の硫酸塩によって影響を受けた表面の構成相を比較するため、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{aq}$ に25週浸漬した、一辺50mmの立方体供試体の表面5mmとその内側を採取、粉碎したものをを用いた。XRD測定は、 $\text{CuK}\alpha$ 、管電圧50kV、管電流350mA、走査範囲 $5\sim 65^\circ(2\theta)$ 、ステップ幅 0.0234° 、スキャンスピード0.13sec/stepの条件で行った。

3. 結果と考察

3.1 耐硫酸塩性試験の結果

(1) 供試体の外観

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{aq}$ に浸漬したモルタル供試体の外観の一例(膨張例)を写真-1に、浸漬期間104週までに認められた外観の変化をまとめて表-3に示す。なお、浸漬期間0週は $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{aq}$ への浸漬開始時である。浸漬期間38週までの外観は、OPCおよび BC_{SL} において劣化が著しく、OPCは浸漬期間15~25週において表面の一部が剥離して湾曲状を呈し、浸漬期間25~38週において膨張破壊に至った。 BC_{SL} は、浸漬期間25~38週において供試体の端部にひび割れを生じ、浸漬期間38~52週においてひび割れが進行して膨張破壊に至った。

また、浸漬期間104週までに膨張破壊に至らなかった BC_{F1} 、 $\text{BC}_{\text{F1-G(1.3)-L(4.0)}}$ 、 $\text{BC}_{\text{F1-G(4.0)-L(4.0)}}$ において供試体側面に微小なひび割れが観察され、 $\text{BC}_{\text{SL-G(5.4)}}$ 、 $\text{BC}_{\text{SL-G(2.8)-L(4.0)}}$ および $\text{BC}_{\text{SL-G(2.8)-L(8.0)}}$ においても、供試体両端部にモルタルの剥離もしくはひび割れが観察された。

一方で、 $\text{BC}_{\text{F1-G(4.0)}}$ 、 $\text{BC}_{\text{F1-G(6.6)}}$ 、 $\text{BC}_{\text{F1-G(1.3)-L(8.0)}}$ 、 $\text{BC}_{\text{SL-G(8.1)}}$ および $\text{BC}_{\text{SL-G(5.4)-L(4.0)}}$ においては、浸漬期間104週までに供試体の外観に変化は観察されなかった。

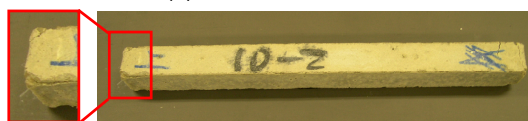
(2) SL混和系の長さ変化率

ASTM-C1157およびC989では、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{aq}$ に浸漬したモルタル供試体の長さ変化から、耐硫酸塩性を判断する指標が定められている。一例として、SRPC(ASTM-Type MS)では、ASTM-C1012に準拠した試験において、浸漬期間25週で0.1%以下が安全レベルとされている。

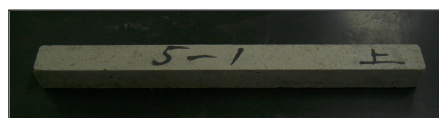
OPC、SRPCおよびOPCにSLを混和した系の膨張率の経時変化を図-1に示す。なお、SRPCに限っては、現時点で結果が判明している浸漬期間38週までの結果を示す。OPCおよび BC_{SL} の膨張率は、それぞれ浸漬期間8週および25週以降で急増して、浸漬期間38週および52週で膨張破壊により測定不能となった。既報⁸⁾のようにSLの混和のみでは耐硫酸塩性は改善されない。全体的に見ると、OPCにSL、GYPおよびLSPを混和した場合、浸漬期間38週まではSRPCよりも低くなった。これは、竹本ら⁸⁾および下林ら¹¹⁾の報告と同様である。



(1) OPC, 浸漬期間 38 週



(2) BC_{SL} , 浸漬期間 38 週



(3) $\text{BC}_{\text{FA1-G(6.6)}}$, 浸漬期間 104 週(健全)

写真-1 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{aq}$ に浸漬したモルタル供試体の外観

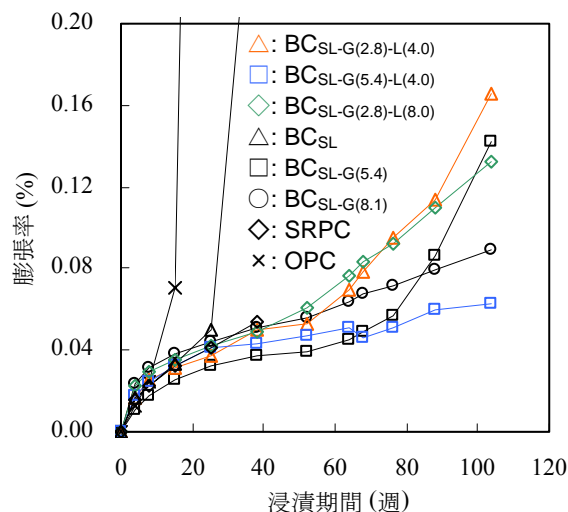


図-1 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{aq}$ に浸漬した OPC, SRPC および OPCにSLを混和した系のモルタル供試体の膨張率

高炉セメントに対するGYPの効果を詳しく考えると、80週を超える長期では $\text{BC}_{\text{SL-G(5.4)}}$ では不十分で、 $\text{BC}_{\text{SL-G(8.1)}}$ 程度までに増加させる必要がある。どの程度の耐硫酸塩性を求めるかによりGYP量を設計する必要がある。

高炉セメントに対するLSPの混和効果を考えると、少ないGYP量の水準 BC_{SL} よりも、 $\text{BC}_{\text{SL-G(2.8)-L(4.0)}}$ 、 $\text{BC}_{\text{SL-G(2.8)-L(8.0)}}$ の膨張率は大幅に改善された(大原らの報告¹⁰⁾と同様)。浸漬期間104週では、LSP量が多い水準の方が膨張が小さくなる傾向はあったが、このGYP量ではLSP量を増やしても耐硫酸塩性の増加には限界がある。より多いGYP量の水準($\text{BC}_{\text{SL-G(5.4)}}$)で比較すると、 $\text{BC}_{\text{SL-G(5.4)-L(4.0)}}$ では浸漬期間104週の膨張率は約0.08%低くなり、80週以降のような長期的な耐硫酸塩性の改善には、GYP量の増加に加え、GYPならびにLSPの併用が有効である。

(3) FAを混和した系の長さ変化率

OPC、SRPCおよびOPCにFAを混和した系の膨張率の経時変化を図-2に示す。OPCにFA、GYPおよびLSPを併用して混和した系の膨張率もまた、SL、GYPおよび

LSP を併用して混和した系と同様に、浸漬期間 38 週までに限ると SRPC よりも低くなった。

フライアッシュセメントに対する GYP 量の影響を考えると、GYP 量を 1.3mass% から 4.0 mass% に増加した場合は浸漬期間 104 週で 0.03% 低くなったが、6.6 mass% とした場合は 0.08 % 高くなった。これは、ポルトランドセメントにおいて SO₃ の最適添加で耐硫酸塩性が高まるとした宮沢の報告¹¹⁾と同様に、GYP の最適量があることを示唆している。ただし、多い GYP 量での膨張挙動は外部から硫酸イオンが供給され急激な膨張を示した OPC とは挙動が異なり、長期的に膨張は収まる傾向を示した。

フライアッシュセメントに対する LSP の効果を考えると、GYP 量 1.3 mass% の場合には LSP 無混和(BC_{F1})よりも、LSP を混和(BC_{F1-G(1.3)-L(4.0)}, BC_{F1-G(1.3)-L(8.0)})すると浸漬期間 104 週で 0.03% 低くなったが、この条件では LSP の混和効果の顕著な差は検出できなかった。

(4) 品質の異なる FA を混和した系の長さ変化率

FA1, FA2 および FA3 をそれぞれ単独、もしくは 4 mass% の GYP および 4 mass% の LSP と併用して混和した場合の膨張率の経時変化を図-3 に示す。FA 単独を混和した場合の浸漬期間 38 週の膨張率は、FA1, FA2 および FA3 とともにほぼ同等で 0.04% と低く、良好な耐硫酸塩性を示した。

一方で、FA1, FA2 および FA3 をそれぞれ 4.0 mass% の GYP および 4.0 mass% の LSP と併用して混和した系の浸漬期間 38 週の膨張率は、活性度指数が最も低い FA3 が、活性度指数がより高い FA1 および FA2 よりも約 0.05 ~ 0.07 % 高くなった。また、活性度指数がほぼ同等でガラス量が異なる FA1 と FA2 には顕著な差は認められなかった。このことから、FA を 4 mass% の GYP および 4 mass% の LSP と併用して混和した系、すなわち FA 混和量が 17 mass% の場合には、活性度指数が低い FA においては硫酸塩膨張の抑制を十分にできない可能性が示唆された。SL 系とは異なり、FA 系の場合には、GYP および LSP に耐硫酸塩性増加効果は必ずしも認められない。

3.2 モルタルの水和物の評価

外来の硫酸塩によって膨張が起こる機構については、硫酸塩によって生成する Ett だけでなく、二水セッコウもまた関与していると考えられている場合が多い¹⁷⁾。ここでは、水和物の評価から機構を検討した。

Na₂SO₄aq に 25 週浸漬した OPC, BC_{F1}, BC_{F1-G(4.0)-L(4.0)}, BC_{SL} および BC_{SL-G(5.4)-L(4.0)} の水準の各モルタル供試体表面 5 mm とその内部からサンプリングし、XRD 分析した結果を図-4 に示す。なお、BC_{F1} および BC_{F1-G(4.0)-L(4.0)} で 2θ = 16° 付近に認められるピークは、FA の主要鉱物であるムライトである。表面部分では、すべての系で二水セッコウ、Ett および CH が確認された。また、BC_{SL}

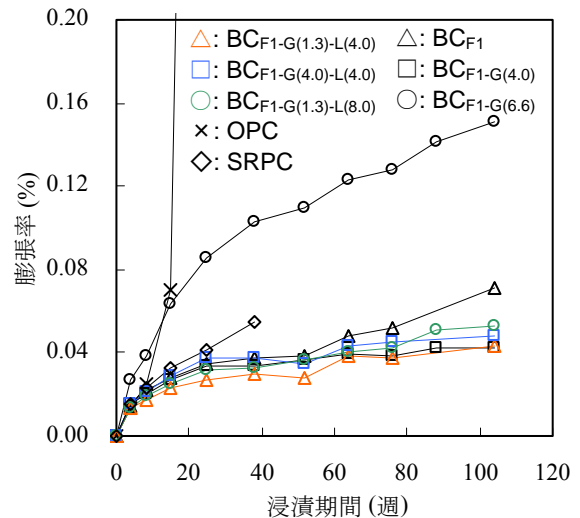


図-2 Na₂SO₄aq に浸漬した OPC, SRPC および OPC に FA を混和した系のモルタル供試体の膨張率

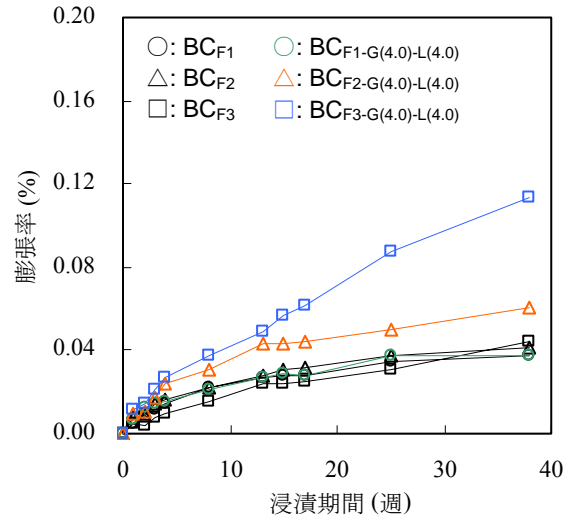


図-3 Na₂SO₄aq に浸漬した三種類の FA を混和した系のモルタル供試体の膨張率

の表面のみモノサルフェート(Ms)が確認された。

一方、内部では、OPC および BC_{SL} の場合には Ms および CH を確認した。また、BC_{F1} の場合には Ett, Ms および CH を確認した。これは、BC_{F1} では、OPC への FA の混和によってセメントの C₃A 量が減少し、セッコウが消費された後に起こる C₃A と Ett の反応が抑制されたため Ett が長期的に残存し、Ett が確認されたと考えられる。

LSP を含む BC_{SL-G(5.4)-L(4.0)} および BC_{F1-G(4.0)-L(4.0)} の場合には、Ett, モノカーボネート(Mc) および CH を確認した。これは、OPC では一般にセッコウが消費された後、C₃A が Ett と反応して Ms を生成するため Ett が減少するが、LSP が存在する場合には、C₃A が LSP と反応して Mc およびヘミカーボネートを生成するため、一旦生成した Ett が Ms に変化せずに残存することによる¹⁸⁾。

すべての系における内部の CH のピーク強度に着目すると、OPC と比較して BC_{SL}, BC_{SL-G(5.4)-L(4.0)}, BC_{F1} および BC_{F1-G(4.0)-L(4.0)} の方が低い。これは、CH が FA もしく

は SL のポズラン反応で消費されたためと考えられる。

表面と内部の水和物を比較すると、すべての系において表面の方が内部よりも CH のピークが減少、Ett のピークが増大もしくは生成していることから、モルタル表面の Ett は、外部から浸透した硫酸イオンがモルタル内部の CH および Ms と反応することにより生成したものと考えられる。また、LSP を混和した場合に生成する Mc もまた、熱力学的には Ett より不安定であり、最終的には外来の硫酸塩と反応して Ett に変化すると考えられる。

一方で、著者らは、OPC、OPC に FA、GYP および LSP をそれぞれ単独で混和した場合の、モルタル内部の構成相と、外来の硫酸塩によって影響を受けたモルタル表面の構成相を比較し、表面と内部の Ett 量の差が小さいほど硫酸塩による膨張が抑制される可能性を示した¹³⁾。

ここでは、混和材を併用した場合と単独の場合において、同様に表面と内部の Ett 量の差を比較した。高炉セメントでは GYP および LSP の併用によって、内部に Ett が残存して表面と内部の Ett 量の差が小さくなり、耐硫酸塩性が増加したものと考えられる。一方、フライアッシュセメントでは GYP および LSP の有無にかかわらず内部に Ett が残存し、表面と内部の Ett 量の差があまり変化しないことから、耐硫酸塩性の増加には効果がなかったと考えられる。

3.3 混和材の複合効果に関する考察

以上の結果から、セメントの耐硫酸塩性におよぼす混和材の複合効果は、以下のように考察できる。

SL もしくは FA を混和した場合では、ポズラン反応により外来の硫酸イオンによる Ett 生成のために必要な硬化体内部の CH が消費され、耐硫酸塩性が増加すると考えられる。

高炉セメントに GYP および LSP を混和した場合では、GYP によって内在する Ett が増加し、LSP によって内在する Ett 量が保持され、その結果として外来の硫酸塩によって生成する Ett 量とモルタル内部の Ett 量の差が、高炉セメントよりも小さくなるため、耐硫酸塩性が増加すると考えられる。これは、SL の相対的に多量の混和よりも、GYP および LSP の相対的に少量の混和が耐硫酸塩性の増加に効果的であることを示唆している。

フライアッシュセメントに GYP および LSP を混和した場合では、内在する Ett 量があまり変化せず、外来の硫酸塩によって生成する Ett 量とモルタル内部の Ett 量の差もまた変化しないため、耐硫酸塩性の増加には効果がなかったと考えられる。また、混和する FA の活性が低い場合には、GYP および LSP を併用することで逆に耐硫酸塩性を減少させた。このことから、FA の相対的に多量の混和が GYP および LSP の相対的に少量の混和よりも耐硫酸塩性の増加に効果的であることを示唆している。

- : エトリンガイト ○: モノカーボネート
- △: モノサルフェート ◇: ポルトランドイト
- ◆: 二水セッコウ ■: ムライト

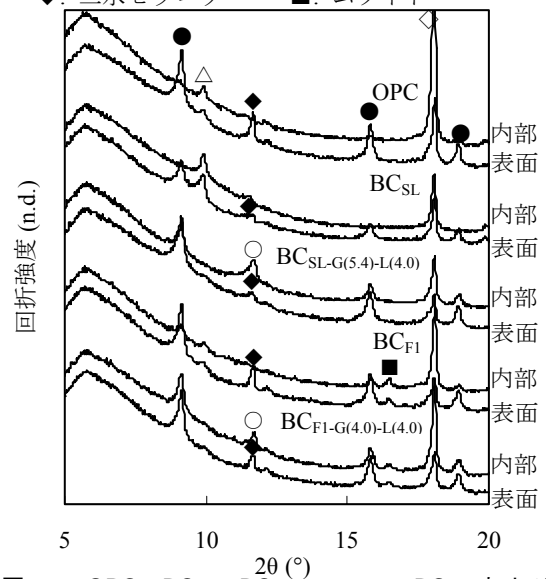


図-4 OPC, BC_{SL}, BC_{SL-G(5.4)-L(4.0)}, BC_{FA1} および BC_{FA1-G(4.0)-L(4.0)}における Na₂SO₄aq に 25 週浸漬したモルタルの表面 5mm および内部の XRD パターン

フライアッシュセメントの GYP 量を増加させた場合の膨張挙動について考えると、外来の硫酸イオンによる緩やかな膨張から急激な膨張に転じる挙動、外来の硫酸イオンよりも主に内在セッコウによって起こると考えられる緩やかで収束する膨張挙動とは異なり、初期に膨張が進行して長期に収まる挙動を示していることがわかる。これは、多い GYP 量の場合、外来の硫酸イオンだけではなく、セメントに含まれるセッコウによる硫酸塩膨張が複合して起こるためと考えられる。

SL と FA における耐硫酸塩性におよぼす効果の違いを考えると、FA は SL よりも耐硫酸塩性を増加させる効果が大きいことがわかる。これは、表-1 に示すとおり Ca 量の違いに起因すると考えられる。

また、外来の硫酸塩による膨張の一因と考えられている Ett は、主に微小空隙中や骨材の表面に生ずるが、ペーストのマトリックス中にも生ずる。すなわち、Ett の生成量だけでなく生成場所の条件によっても膨張におよぼす影響が異なると考えられるが、既報では硫酸塩膨張と Ett 生成の相関関係については議論が続いている¹⁹⁾。今後、電子顕微鏡の観察などによる詳細な検討が必要である。

以上より、耐硫酸塩性を増加させる機構が異なる混和材を併用することにより、高い耐硫酸塩性を得るための有益な知見を得ることができたと考えられる。

4. まとめ

普通ポルトランドセメントに、高炉スラグ、フライア

ッシュ、無水セッコウおよび石灰石微粉末を併用して混和した系について、耐硫酸塩性に及ぼす各混和材の複合効果、および FA の品質の違いが耐硫酸塩性におよぼす影響を検証し、以下の結論を得た。

- ・ 耐硫酸塩性の評価から、混和材として SL, GYP および LSP を併用することで、SL 単独で用いた場合よりも耐硫酸塩性が増加し、GYP が多い場合にさらに耐硫酸塩性が増加した。
- ・ 耐硫酸塩性の評価から、混和材として FA, GYP および LSP を併用した場合、FA 単独で用いた場合と耐硫酸塩性はほぼ同等で、FA の活性が低い場合には耐硫酸塩性は減少した。また、GYP 混和量には耐硫酸塩性を最も高める最適量の存在が示唆された。
- ・ 以上から、SL の相対的に多量の混和よりも、GYP および LSP の相対的に少量の混和が耐硫酸塩性の増加に効果的であり、さらに FA の相対的に多量の混和が耐硫酸塩性の増加に効果的であることを示唆している。
- ・ 水和物変化の解析から、SL に GYP および LSP を併用することで、ポゾラン反応による CH の消費および硬化体中の初期 Ett 量の増加により、SL 単独と比較して、劇的に耐硫酸塩性が増加したと考察される。
- ・ 水和物変化の解析から、FA に GYP および LSP を併用した場合、GYP および LSP の有無にかかわらず硬化体中に Ett が残存することから、FA 単独と比較して外来の硫酸イオンによる Ett 生成にほとんど差はなく、耐硫酸塩性が増加しなかったと考えられる。

参考文献

- 1) 篠崎聡, 吉田安克, 江向直美: とう道歩床板の劣化原因とその補修, 防錆防食技術発表大会予稿集, No.23, pp.17-20, 2003
- 2) 土木学会: コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状, pp.18-25, 2004.6
- 3) 宮沢清: セメントに添加する石膏の最適量, セメント・コンクリート, No.254, pp.12-16, No.255, pp.22-26, 1968
- 4) M. Ghrici, S. Kenai, M. Said-Mansour: Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements, *Cem. Concr. Compos.*, Vol.29, pp.542-549, 2007
- 5) 寺西修治, 河合研至: 二種類の混和材を含むセメントペースト硬化体の化学的耐久性, セメント・コンクリート論文集, Vol.46, pp.244-249, 1992
- 6) S. T. Lee, H. Y. Moon, R. N. Swamy: Sulfate attack and role of silica fume in resisting strength loss, *Cem. Concr. Compos.*, Vol.27, pp.65-76, 2005
- 7) M. Sahmaran *et al.*: Effects of mix composition and water-cement ratio on the sulfate resistance of blended cements, *Cem. Concr. Compos.*, Vol.29, pp.159-167, 2007
- 8) 竹本國博, 伊藤岩夫, 鈴木節三: セッコウ添加量がポルト及び高炉セメントの強度, 膨張収縮, 水和熱, 化学抵抗性に及ぼす影響, 小野田研究所報, 第 10 巻, 第 2 冊, 第 36 号, pp.103-111, 1958
- 9) 岩淵俊次ほか: 高炉セメントコンクリートの強度と耐久性におよぼす石灰石粉末の影響, セメント技術年報, Vol.32, pp.297-300, 1978
- 10) 大原功ほか: 高炉セメントの諸特性におよぼす石灰石粉末の影響, セメント技術年報, Vol.32, pp.104-107, 1978
- 11) 下林清一, 岩淵俊次: セメントの強さにおよぼす石灰石粉末の影響, セメント技術年報, Vol.33, pp.84-87, 1979
- 12) K. K. Sideris, A. E. Savva, J. Papayianni: Sulfate resistance and carbonation of plain and blended cements, *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 28, pp.47-56, 2006
- 13) 山下弘樹ほか: 普通ポルトランドセメントの耐硫酸塩性に及ぼす混和材の効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.213-218, 2007
- 14) P. J. Tikalsky and R. L. Carrasquillo: Fly Ash Evaluation and Selection for Use in Sulfate-Resistant Concrete, *ACI Mater. J.*, Vol.90, No.6, pp.545-551, 1993
- 15) Reed B. Freeman and Ramon L. Carrasquillo: Influence of the method of fly ash incorporation on the sulfate resistance of fly ash concrete, *Cem. Concr. Compos.* Vol.13, pp.209-217, 1991
- 16) 岡本礼子, 大脇英司, 新藤竹文, 宮原茂禎: アルミナセメントを用いた耐硫酸塩モルタルの評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1745-1750, 2006
- 17) Santhanam, M., Cohen, M. D., Olek, J.: Effect of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack, *Cem. Concr. Res.*, Vol.33, pp.325-332, 2003
- 18) 李宗揆ほか: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ 系の水和反応におよぼす二水セッコウの影響, 無機マテリアル, Vol.5, pp.194-199, 1998
- 19) F. P. Glasser and K. L. Scrivener: Sulfate attack on concrete – Recent perspectives, SEVENTH CANMET / ACI DURABILITY OF CONCRETE, pp.495-505, 2006