論文　モルタルの耐硫酸性に細骨材の種類が及ぼす影響

綾野　克紀[*1]・小河内　誠[*2]・藤井　隆史[*3]・入矢　桂史郎[*4]

要旨：本論文は，モルタルの耐硫酸性に及ぼす細骨材の影響を示したものである。セメントには，普通ポルトランドセメントおよび水和反応によって生じる水酸化カルシウムの生成量を抑制する耐酸性セメントを使用した。川砂を細骨材に用いた場合には，耐酸性セメントを用いることで，モルタルの耐硫酸性が著しく向上する。一方，高炉スラグ細骨材を用いた場合には，セメントの種類による影響は小さく，高い耐硫酸性を示すことを明らかとした。

キーワード：耐硫酸性，モルタル，高炉スラグ細骨材，耐酸性セメント，乾燥収縮

1. はじめに

下水道の中では，生活排水が分解され，硫化水素，アンモニア，二酸化炭素およびメタン等が発生している。これらの気体の中で，硫酸塩還元細菌によって還元された硫化水素は，コンクリート表面で好気性の硫黄酸化細菌により硫酸に酸化され，コンクリートを激しく劣化させる[1)]。従来，硫酸による劣化が懸念されるコンクリートでは，樹脂等による防食被覆を実施し，コンクリートの劣化を防止する方法が一般的に行われてきた。しかし，被覆が十分に行われていない場合には，被覆後わずか数年で劣化が顕在化することも少なくなかった。そのため，コンクリート自体にも耐硫酸性を付与する動きが高まっている。耐硫酸性を向上させる方法には，エトリンガイトの基となる水酸化カルシウムの生成を抑制する方法，セメント硬化体を緻密にする方法，防菌剤または抗菌剤によって硫酸の発生を抑制する方法等がある。中でも，水酸化カルシウムの生成を抑制するものおよび酸の浸透を抑制するものが多く，ポルトランドセメント系，アルミナセメント系，ポリマーセメント系，水ガラス系，硫黄固化体を用いる方法が提案されている[2)]。

硫酸による劣化が生じた下水道の補修に用いられるモルタルには，硫酸に対する抵抗性があることと同時に，まだ劣化を生じていない母材を保護するために，ひび割れが生じないことが求められる[3)]。本研究は，細骨材の種類がモルタルの耐硫酸性に及ぼす影響を示したものである。細骨材には，JIS A 5308: 2003 に規格されるレディーミクストコンクリートの材料としてその使用が認められている川砂，高炉スラグ細骨材および電気炉酸化スラグ細骨材を使用した。また，種々の金属を精錬する際に不純物を取り除く目的で使用される石灰岩も砕砂として使用した。さらに，本研究では，細骨材の種類がモルタルの乾燥収縮ひずみに及ぼす影響についても検討した。モルタルの細骨材として高炉スラグ細骨材を用いれば，硫酸との反応によって，モルタルの表面に二水石膏の被膜が形成され，硫酸イオンおよび水素イオンのモルタル内部への浸透が妨げられ，高い耐硫酸性を示すことを明らかとした。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

結合材には，普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm^3），高炉スラグ微粉末（密度：2.89g/cm^3）および耐酸性セメント（密度：2.56g/cm^3）を用いた。**表-1** に各々の結合材の化学組成を示す。高炉スラグ微粉末および耐酸性セメントは，普通ポルトランドセメントと比べてカルシウム分が少なく，ケイ素分を多く含んでいる。また，耐酸性セメントには，シリカフュームやフライアッシュが多く含まれており，セメントの水和反応によって生じる水酸化カルシウムの多くが消費されるために，硫酸との反応によって生じる二水石膏が生成されにくいものになっている。細骨材には，川砂（密度：2.61g/cm^3，吸水率：1.80%，F.M.：2.78），石灰岩砕砂（密度：2.68g/cm^3，吸水率：0.70%，F.M.：2.79），電気炉酸化スラグ細骨材（密度：3.36g/cm^3，吸水率：3.84%，F.M.：3.38）および高炉スラグ細骨材（密度：2.72g/cm^3，吸水率：1.01%，F.M.：2.03）を用いた。**表-2** に本実験に用いた細骨材の化学組成を示す。川砂はケイ素分を多く含んでおり，石灰岩砕砂，電気炉酸化スラグ細骨材および高炉スラグ細骨材はカルシウム分を多く含んでいる。**表-3**，**表-4** および**表-5** に本実験に用いたモルタルの配合を示す。いずれの配合も単位水量を 213kg/m^3 としている。混和剤には，ポリカルボン酸系高性能減水剤を使用した。

*1 岡山大学大学院　環境学研究科資源循環学専攻准教授　工博　(正会員)
*2 岡山大学大学院　環境学研究科資源循環学専攻　環境理工修　(正会員)
*3 岡山大学　環境理工学部助教　工博　(正会員)
*4 大林組　技術研究所　工博　(正会員)

表-1　本実験に用いた結合材の化学組成

Type of binder	Component ratio in weight (%)			
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
Ordinary portland cement	63.9	22.0	5.1	2.9
Ground granulated blast-furnace slag	41.7	33.8	13.4	0.4
Acid resistant cement	26.7	49.8	13.6	2.6

表-2　本実験に用いた細骨材の化学組成

Type of aggregate	Component ratio in weight (%)							
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	S	MnO	T-Fe	P_2O_5
RS*1	6.0	60.0	17.0	3.0	0.2	1.0	3.0	
LS*2	54.8	0.8	0.1	0.3			0.3	
ES*3	22.8	12.1	6.8	4.8	0.2	7.9	29.5	0.3
BFS*4	41.0	33.4	14.5	6.0	1.0	0.7	0.4	

*1 River sand, *2 Limestone sand, *3 Electric arc furnace oxidizing slag, *4 Blast furnace slag sand

表-3　普通ポルトランドセメントを用いたモルタルの配合

Type of mixture	W/B (%)	Air (%)	s/b	Unit content (kg/m^3)						HRWRA*5 (B×%)
				W	C	RS*1	LS*2	ES*3	BFS*4	
C100-RS	30.0	2.0	2.40	213	710	1,414	0	0	0	1.8
C100-LS						0	1,451			
C100-ES							0	1,820		
C100-BFS								0	1,473	

*1 River sand, *2 Limestone sand, *3 Electric arc furnace oxidizing slag, *4 Blast furnace slag sand, *5 Superplasticizer

表-4　耐酸性セメントを用いたモルタルの配合

Type of mixture	W/B (%)	Air (%)	s/b	Unit content (kg/m^3)					HRWRA*5 (B×%)
				W	AC*1	RS*2	LS*3	BFS*4	
AC-RS	30.0	2.0	1.77	213	710	1,278	0	0	1.3
AC-LS						0	1,312		
AC-BFS							0	1,332	

*1 Acid resistant cement, *2 River sand, *3 Limestone sand, *4 Blast furnace slag sand, *5 Superplasticizer

2.2 試験方法

(1) 骨材の硫酸浸漬試験

骨材の硫酸浸漬試験には，質量パーセント濃度で 5%の硫酸を用いた。7 日毎に硫酸から細骨材を取り出し，水で洗浄し，乾燥後の質量を測定した。

(2) モルタルの硫酸浸漬試験

モルタルの硫酸浸漬試験には，φ50×100mm の円柱供試体を使用した。モルタルは，打設後 7 日間水中養生を行い，質量パーセント濃度で 5%の硫酸に浸漬させた。7 日毎に水で洗浄し，劣化した箇所を除去して質量を測定した。また，硫酸に 56 日間浸漬させた供試体は，乾式カッターで切断し，フェノールフタレイン溶液を噴霧し，切断面の呈色域の直径を測定した。本実験に用いた供試体の本数は，一つの配合につき 1 本である。

(3) 圧縮強度試験

圧縮強度試験には，φ50×100mm の円柱供試体を使用した。養生は，水中養生を行い，試験には，一つの配合につき 3 本の供試体を用いた。

(4) 乾燥収縮ひずみ試験

乾燥収縮ひずみ試験には，上下面にゲージプラグを埋め込んだ 40×40×160mm の角柱供試体を使用した。モルタルの打設から 24 時間後に脱型を行い，直ちに試験を開始した。試験には，一つの配合につき 3 本の供試体を用いた。試験は，温度が 20.0±1.0℃で，相対湿度が 65±5%の恒温恒湿度室内で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 骨材の耐硫酸性

図-1 および**図-2** は，それぞれ，川砂および電気炉酸化スラグ細骨材の硫酸による質量の経時変化を示したものである。図中の●，■および▲は，それぞれ，粒径が 2.5mm～5.0mm，1.2mm～2.5mm および 0.6mm～1.2mm の結果を示している。これらの図より，カルシウム分を多く含む電気炉酸化スラグ細骨材は，ケイ素分を多く含

表-5　高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの配合

Type of mixture	C/B (%)	W/B (%)	Air (%)	s/b	Unit content (kg/m^3)				HRWRA*3 (B×%)
					W	C	BF*1	BFS*2	
C20-BFS	20	32.2	2.0	2.40	213	132	530	1,473	0.6
C40-BFS	40	31.6				269	404		0.9
C60-BFS	60	31.1				411	274		1.2
C80-BFS	80	30.5				558	139		1.5
C100-BFS	100	30.0				710	0		1.8

*1 Ground granulated blast-furnace slag, *2 Blast furnace slag sand, *3 Superplaticizer

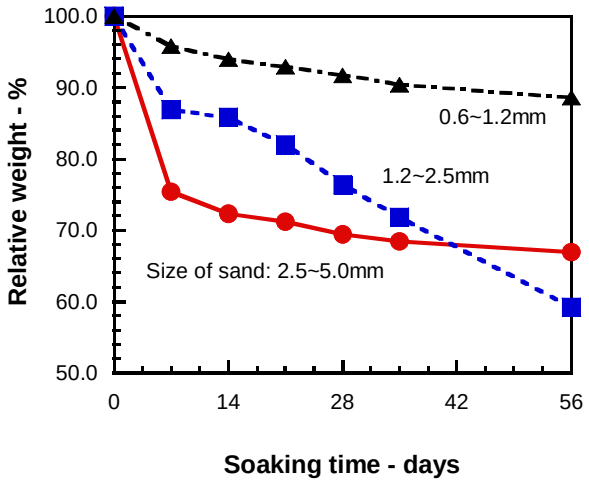

図-1　硫酸による川砂の質量損失

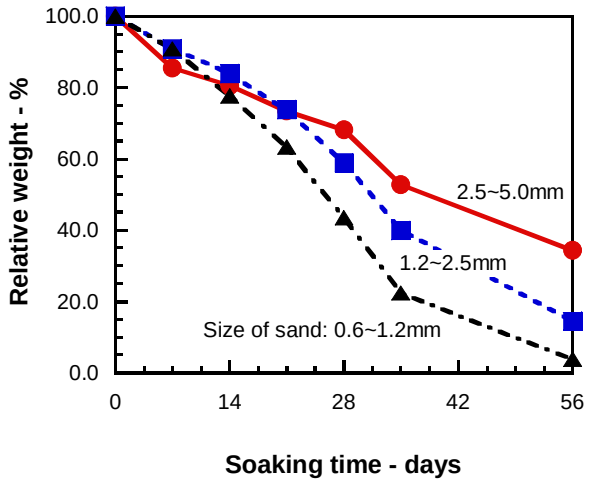

図-2　硫酸による電気炉酸化スラグ細骨材の質量損失

む川砂に比べて質量損失が大きくなっている。また，川砂の場合には，粒径の大きいものほど質量損失が大きいのに対し，電気炉酸化スラグ細骨材の場合には，粒径の小さいものほど質量損失が大きくなることが分かる。電気炉酸化スラグ細骨材の質量損失は，硫酸との反応により白色の二水石膏の生成を伴うものであり，粒径の細かなものほど硫酸との反応が早く，質量損失も大きくなっている。また，分級を行わずに高炉スラグ細骨材および石灰岩砕砂を硫酸に 56 日間浸漬させた場合の質量損失は，それぞれ，65.6%および 52.3%であった。カルシウム分の多い骨材の硫酸に対する抵抗性は小さい。

3.2 モルタルの耐硫酸性

図-3 は，**表-3** に示す普通ポルトランドセメントを用いたモルタルの硫酸による質量変化を示したものである。図中の○，■，▲および●は，それぞれ，骨材に川砂，石灰岩砕砂，電気炉酸化スラグ細骨材および高炉スラグ細骨材を用いた結果を示している。この図より，スラグ骨材を用いたモルタルに比べて，川砂を用いたものの方が，質量損失が大きいことが分かる。また，スラグの中でも，高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの質量損失が最も小さい。**写真-1** に，硫酸に 56 日間浸漬させたモルタルを切断し，その切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧した結果を示す。写真の左から，骨材に川砂，石灰岩砕砂，電気炉酸化スラグ細骨材および高炉スラグ細骨材を用いた結果である。川砂および高炉スラグ細骨材を用いたモルタルが，56 日間の硫酸による侵食を受けた深さは，それぞれ，13.9mm および 4.0mm で，川砂を用いた場合に比べて，高炉スラグ細骨材を用いた場合の硫酸による侵食深さは，3 分の 1 以下である。

図-4 は，**表-4** に示す耐酸性セメントを用いたモルタルの硫酸による質量の経時変化を示したものである。図中の○，■および●は，それぞれ，骨材に川砂，石灰岩砕砂および高炉スラグ細骨材を用いた結果を示している。この図より，石灰岩砕砂を用いたモルタルの質量損失が，最も大きいことが分かる。一方，川砂および高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの質量損失には，大きな差がないことが分かる。**写真-2** に，硫酸に 56 日間浸漬させたモルタルを切断し，その切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧した結果を示す。写真の左から，細骨材に川砂，石灰岩砕砂および高炉スラグ細骨材を用いた結果である。この写真より，川砂および石灰岩砕砂を用いたモルタルのフェノールフタレイン溶液によって測定された健全部の大きさは，ほぼ同じであることが分かる。すなわち，川砂を用いた場合には，健全部を取り巻く部分が硫酸による侵食後も残っているのに対し，石灰岩砕砂を用いた場合には，侵食と同時に健全部を取り巻く部分

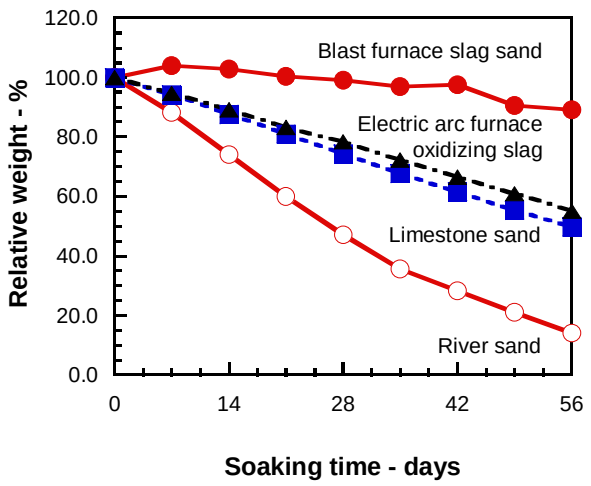

図-3　ＯＰＣを用いたモルタルの質量損失

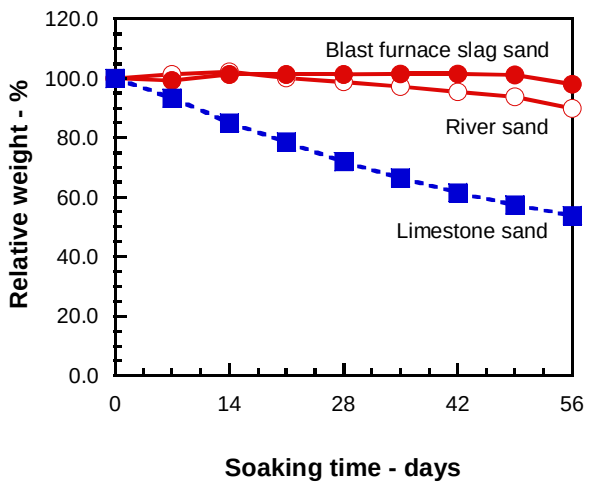

図-4　耐酸性セメントを用いたモルタルの質量損失

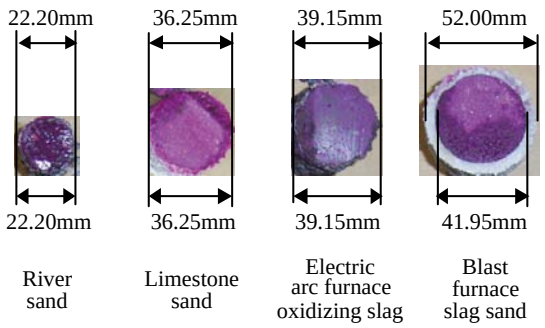

写真-1　ＯＰＣを用いたモルタルの侵食深さ

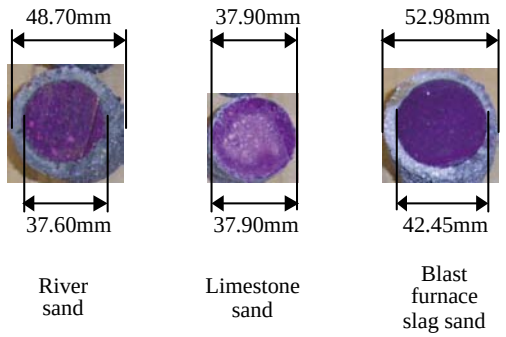

写真-2　耐酸性セメントを用いたモルタルの侵食深さ

が剥がれ落ちていることが分かる。これに対し，高炉スラグ細骨材を用いたモルタルは，耐酸性セメントを用いた場合においても，普通ポルトランドセメントを用いた場合と同様に，高い耐硫酸性を示している。

3.3 高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの耐硫酸性

図-5 は，硫酸による浸漬を 56 日間行ったモルタルの劣化に，結合材に占める高炉スラグ微粉末の割合が，及ぼす影響を示したものである。図中の○および●は，それぞれ，細骨材に川砂および高炉スラグ細骨材を用いた結果である。ただし，高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの配合は，**表-5** に示すとおりで，川砂を用いたものの配合は，**表-5** に示す配合において，細骨材の体積を同じとする条件で高炉スラグ細骨材の代わりに川砂を用いた配合としている。この図より，細骨材に川砂を用いたモルタルに比べて，高炉スラグ細骨材を用いたものは質量損失が小さいことが分かる。いずれの細骨材においても，結合材に普通ポルトランドセメントのみを用いた場合よりも，高炉スラグ微粉末を併せて用いた場合の方が，質量損失が小さくなっている。ただし，セメント結合材比が 20%以下においては，セメント結合材比が小さくなるにつれて，質量損失が大きくなっている。**図-6** は，**図-5** に示すモルタルと同じ配合のモルタルの圧縮強度を示したものである。図中の○および●は，それぞれ，骨材に川砂および高炉スラグ細骨材を用いた結果である。この図より，細骨材の種類がモルタルの圧縮強度に及ぼす影響は小さく，また，セメント結合材比が 60%以上のセメント結合材比においては，セメント結合材比が圧縮強度に及ぼす影響は小さいことが分かる。**図-5** および**図-6** より，モルタルの圧縮強度と耐硫酸性との相関性は低いことが分かる。

図-7 は，浸漬期間 56 日目における高炉スラグ細骨材を用いた供試体の外径と，フェノールフタレイン溶液を噴霧して測定した健全部の直径を示したものである。図中の●は，フェノールフタレイン溶液を噴霧し，赤紫色に呈色した部分の径で，■は，供試体の外径である。この図より，セメント結合材比が 40%，60%および 80%のモルタルにおいては，硫酸との反応により，供試体の表面に目視で確認される白い二水石膏の被膜が形成され，外径が 55mm と，浸漬開始前の 50mm よりも大きくなっている。これに対しセメント結合材比が 20%以下と 100%のものは，供試体の表面の一部が剥がれ落ち，外径が小さくなっている。また，フェノールフタレイン溶液を噴

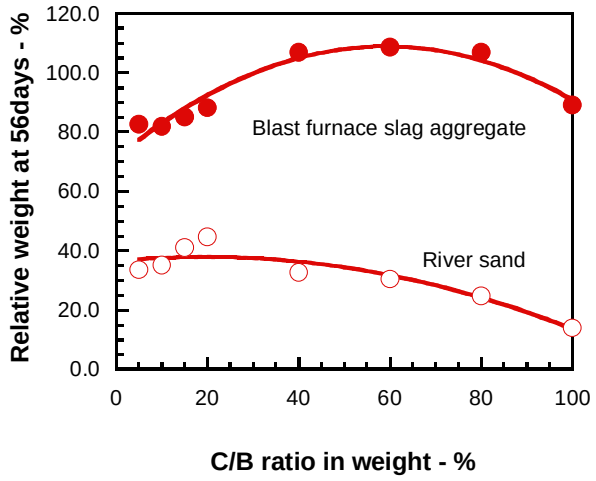

図-5　セメント結合材比が質量損失に及ぼす影響

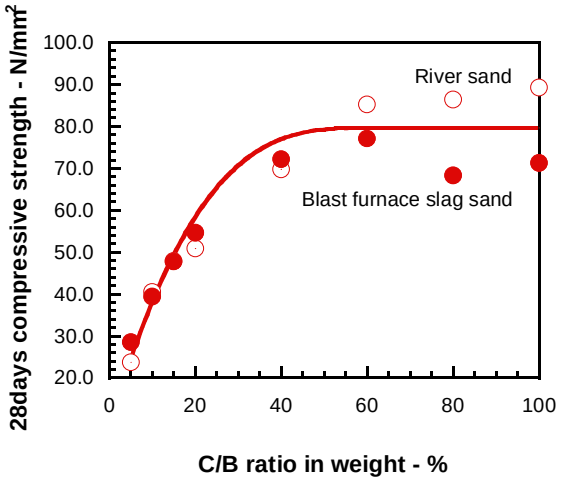

図-6　セメント結合材比が圧縮強度に及ぼす影響

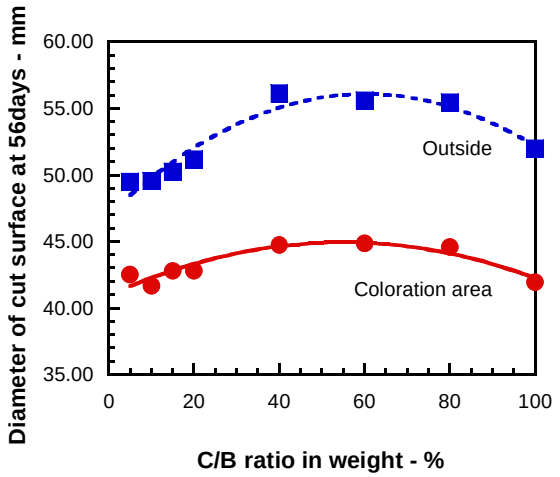

図-7　セメント結合材比が侵食深さに及ぼす影響

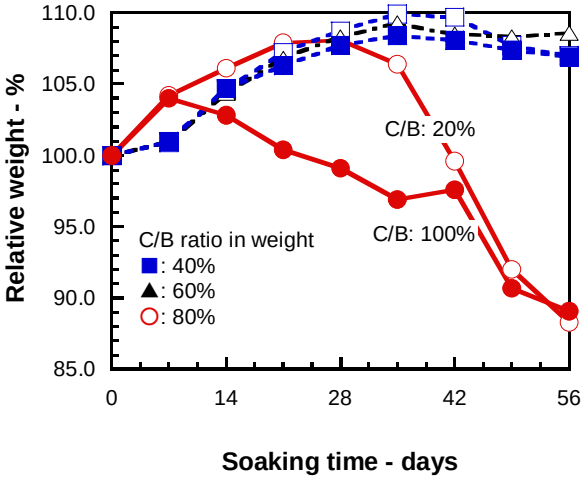

図-8　高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの質量損失

霧して測定した健全部の直径とセメント結合材比との関係は，供試体の外径とセメント結合材比の関係と同様な傾向にある。**図-8** は，高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの硫酸による質量変化を示したものである。図中の○，□，△，■および●は，それぞれ，セメント結合材比が，質量比で 20%，40%，60%，80%および 100%の結果を示している。この図より，セメント結合材比が 40%，60%および 80%のモルタルは，浸漬開始後 28 日まで質量が増加するが，その後の質量変化は小さいことが分かる。これらに対し，セメント結合材比が 100%のモルタルは，浸漬開始直後より質量が減少している。また，セメント結合材比が 20%のモルタルは，浸漬開始後 28 日まで質量が増加するが，その後，質量が急激に減少している。セメント結合材比が 100%のモルタルの質量変化は，**図-3** および**図-4** に示されるモルタルの質量変化の傾向と同様であり，エトリンガイトの生成によって，モルタルの表面が剥がれ落ちたものと思われる。これに対し，セメント結合材比が 20%のモルタルは，二水石膏の生成により外径が大きくなるとともに，質量が増加した後に断面欠損が生じている。従って，セメント結合材比が 20%と 100%のものでは，劣化のメカニズムが異なることが予想される。しかし，**図-7** に示すように，セメント結合材比がモルタルの健全部の大きさに及ぼす影響は小さい。

写真-3 は，高炉スラグ細骨材を用いたモルタルを，質量パーセント濃度で 5%の硫酸に 56 日間浸漬させた結果である。浸漬後の供試体を切断し，切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧している。この試験に用いた供試体の寸法は，直径が 75mm で高さが 150mm である。写真の左は，結合材に耐酸性セメントを用いたもので，写真の右は，普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を質量比で 4 対 6 の割合で用いたものである。耐酸性セメントおよび普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの健全部の直径は，それぞれ，73.3mm および 72.0mm である。耐酸性セメントを用いたモルタルでは，二水石膏の被膜が形成されていないのに対し，普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を

Type of mixture:
AC-BFS (Table-4)

Type of mixture:
C40-BFS (Table-5)

写真-3　モルタル表面の劣化状況

用いたモルタルでは，供試体の表面が二水石膏で被覆されていることが分かる。このため，耐酸性セメントを用いたモルタルの表面は，エトリンガイトの生成は少ないものの，水素イオンによって供試体の表面が侵食されていることが分かる。

3.4 高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの乾燥収縮

図-9 は，細骨材の種類がモルタルの乾燥収縮ひずみに及ぼす影響を示したものである。ただし，これらのモルタルの水結合材比は 30%で，細骨材セメント比は 2.07 である。乾燥収縮ひずみの最終値は，式(1)を用い，乾燥収縮ひずみの経時変化を回帰して求めたものである。

$$\varepsilon'_{ds}(t) = \frac{\varepsilon'_{ds\infty} \cdot t}{\beta + t} \qquad (1)$$

ここに，$\varepsilon'_{ds}(t)$は乾燥期間 t における乾燥収縮ひずみ，$\varepsilon'_{ds\infty}$およびβは，回帰によって求める未定係数で，それぞれ，乾燥収縮ひずみの最終値および乾燥収縮ひずみの経時変化を表す項である。この図より，川砂を用いたモルタルに比べ，高炉スラグ細骨材を用いたものの方が，乾燥収縮ひずみは小さいことが分かる。**図-10** は，結合材に普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を用いたセメントペーストの乾燥収縮ひずみに，養生方法の違いが及ぼす影響を示したものである。ただし，水結合材比は 30%としている。また，蒸気養生は，打設の 2 時間後から開始し，昇温速度 10℃／時で，最高温度 65℃に達した後は，65℃の温度を 4 時間保った。この図より，セメント結合材比が小さくなるにつれ，蒸気養生によって，より乾燥収縮ひずみが小さくなることが分かる。

4. まとめ

モルタルの骨材に高炉スラグ細骨材を用い，結合材には普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を用いることで，供試体の表面には二水石膏の被膜が形成される。この被膜によって，水素イオンおよび硫酸イオン

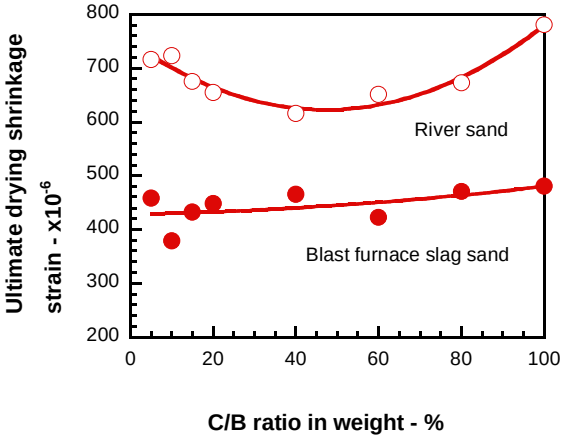

図-9　骨材の種類が乾燥収縮に及ぼす影響

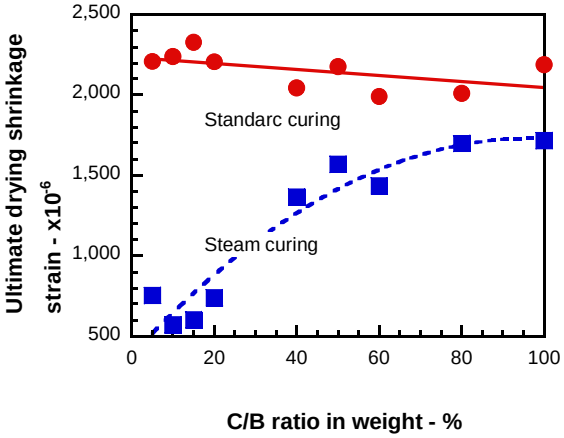

図-10　養生方法の違いが乾燥収縮に及ぼす影響

による侵食が妨げられ，耐硫酸性をもったモルタルになるものと思われる。また，高炉スラグ細骨材を用いることで，川砂を用いた場合よりも乾燥収縮ひずみを小さくすることが可能となる。さらに，普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を結合材に用いれば，蒸気養生によって乾燥収縮ひずみをさらに小さくすることが可能である。

参考文献

1) 社団法人日本コンクリート工学協会：コンクリート診断技術'07[基礎編]，pp. 51-54，2007. 1
2) 平田隆祥，正木栄一，小澤郁夫，久保田賢：耐酸性セメント系材料の基礎的性質，コンクリート工学年次論文集，Vol. 28，No. 1，pp. 1055-1060，2006. 7
3) 土木学会コンクリート委員会：吹付けコンクリート指針（案）[補修・補強編]，コンクリートライブラリー，No. 123，p. 244，2005. 7