

論文 高炉スラグ細骨材を使用したセメント硬化体の耐硫酸性向上メカニズムに関する検討

高橋 直希*1・井手 一雄*2・戸邊 ころろ*3・澤本 武博*4

要旨：高炉スラグ細骨材を使用することで、セメント系硬化体の耐硫酸性が向上することが実験的に明らかにされている。しかしながら、耐硫酸性向上に及ぼすメカニズムについては、十分に検討されていない。本研究では、各種分析により高炉スラグ細骨材を使用したセメント系硬化体の耐硫酸性向上メカニズムの検討を行った。その結果、硫酸との反応によって高炉スラグ細骨材の構成成分であるカルシウムやマグネシウムなどが溶出することで、細骨材粒子の強度を保ったまま二水石膏が大きく成長できる空間が形成され、その空間がセメントペースト部分で生じる膨張力を緩和することで、二水石膏の剥落を抑制していると推測した。

キーワード：高炉スラグ細骨材, 耐硫酸性, 二水石膏, XRD, TG-DTA, SEM

1. はじめに

コンクリート構造物は酸によって化学的な侵食を受けることがよく知られている。例えば、下水道関連施設において、微生物が関与する硫酸によってセメント系硬化体の劣化が生じており、耐硫酸性を付与する技術が求められている¹⁾。このような背景から、セメントや混和材、細骨材により耐硫酸性の向上を図った研究が数多く行われてきている^{2)~4)}。

硫酸によるセメント系硬化体の劣化は、主にコンクリート中の水酸化カルシウムと硫酸が反応し、不溶性の二水石膏が生成し膨張することにより生じる。さらに、生成した二水石膏とセメント中のアルミネート相が反応してエトリンガイトを生成し、その膨張によりコンクリートが劣化する⁵⁾。硫酸による侵食を抑制するには、水酸化カルシウムの生成量やアルミネート相の少ないセメントを使用することが有効であると考えられている⁶⁾。このような背景から、高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどの置換や高ピーライト系セメントにより耐硫酸性を向上させる研究が行われている^{6)~8)}。また、普通ポルトランドセメントを使用した場合、水結合材比によって耐硫酸性が異なり、空隙量が多いほど反応生成物の膨張力が緩和でき、二水石膏の剥落を遅らせることが報告されている⁹⁾。

モルタルの細骨材として高炉スラグ細骨材(以下、BFS)を用いた際には、硫酸との反応によってモルタルの表面に硬質な二水石膏の膜が形成され、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ることにより、耐硫酸性が向上する¹⁰⁾。また、BFSを用いた際に生成される二水石膏は空隙が少なく、緻密になることが報

告されている¹¹⁾。さらに、BFSの酸化カルシウム含有量が多いほど、硬質な二水石膏の膜がより均質的に形成され、硫酸浸漬によるモルタルの質量減少率が小さくなることも報告されている¹²⁾。このように、高炉スラグを使用したセメント系硬化体は、耐硫酸性が向上することが実験的に明らかにされている。

高炉スラグ微粉末を混和した場合には、硫酸と反応する水酸化カルシウムが高炉スラグ微粉末の水和に消費されることで、二水石膏の生成が抑制されることにより、耐硫酸性が向上する¹³⁾。しかしながら、BFSを使用した場合に硬質な二水石膏の膜が形成される理由については報告されておらず、BFSによるセメント系硬化体の耐硫酸性向上のメカニズムについては、十分に検討されていないのが現状である。

そこで本研究では、BFSを使用したセメント系硬化体の耐硫酸性向上メカニズムの解明を目的とし、X線回折分析(以下、XRD)による反応生成物の同定、示差熱重量分析(以下、TG-DTA)による水酸化カルシウムの定量および走査型電子顕微鏡(以下、SEM)による組織構造の観察を行った。その結果、硫酸との反応によってBFSの構成成分であるカルシウムやマグネシウムなどが溶出することで、細骨材粒子の強度を保ったまま二水石膏が大きく成長できる空間が形成され、その空間がセメントペースト部分で生じる膨張力を緩和することで、二水石膏の剥落を抑制していると推測した。

2. 硫酸浸漬試験

細骨材の異なるモルタル供試体を硫酸に浸漬させ、質量変化率や外観観察により劣化状況の比較を行った。

*1 (株)フジタ技術センター 土木研究部 修士(工学)(正会員)

*2 (株)フジタ技術センター 土木研究部 博士(工学)(正会員)

*3 ものつくり大学 建設学科

*4 ものつくり大学 建設学科 教授 博士(工学)(正会員)

表-1 使用骨材の品質

骨材種類	表乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	粗粒率
砂岩砕砂	2.64	1.06	2.96
BFS5	2.73	0.65	2.51

表-2 本実験で使用した BFS の化学組成

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	SO ₃	S
42.64	34.88	14.80	0.49	5.37	0.01	0.87

単位 (%)

表-3 モルタル配合

配合名	W/C (%)	S/C	目標フロー	目標空気量 (%)	単位量(kg/m ³)			高性能AE減水剤 (C×%)	消泡剤 (C×%)	フロー	空気量 (%)	温度 (°C)
					W	C	S					
砂岩砕砂	50	3	180	8.0	236	471	1413	0.8	0.002	194	7.5	24.2
BFS5					240	480	1441	0.3	0.020	168	7.3	25.1

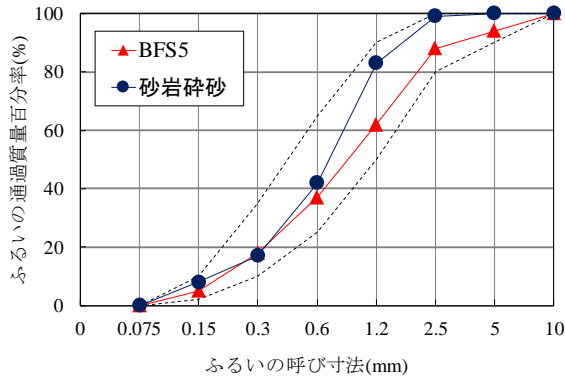


図-1 細骨材の粒度分布

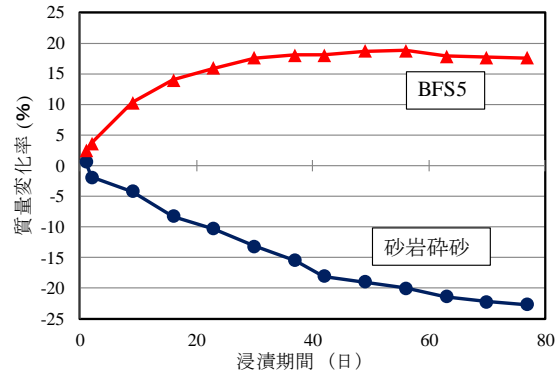


図-2 硫酸浸漬による質量変化率

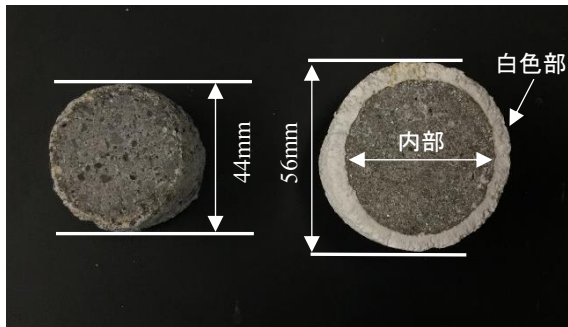


写真-1 硫酸浸漬終了後の各供試体の外観状況
(左：砂岩砕砂， 右：BFS5)

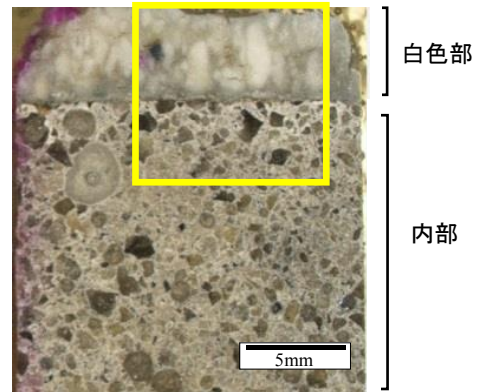


写真-2 硫酸浸漬後の BFS5 断面拡大写真

2.1 使用材料および供試体

セメントには普通ポルトランドセメント，細骨材には砂岩砕砂および高炉スラグ細骨材(BFS5)，混和剤には高性能 AE 減水剤(ポリカルボン酸エーテル系)を使用した。使用骨材の品質を，表-1 に示す。また，BFS の化学成分を表-2 に，各細骨材の粒度分布を，図-1 に示す。細骨材に砂岩砕砂および BFS を使用したモルタル供試体名を，それぞれ砂岩砕砂および BFS5 とした。また，空気量調整のため，消泡剤を使用した。各配合条件を，表-3 に示す。練り混ぜは，容量 5L のモルタルミキサーにて，空練り低速 30 秒，本練り低速 10 秒後，高速で 60 秒とし，直後にフロー試験(JIS R 5201)および空気量試験(JIS A 1128)を行った。

浸漬試験は濃度 5%の硫酸を用いて行い，モルタル供

試体の質量を定期的に測定した。硫酸溶液の交換は行わず，77 日間浸漬した。また，浸漬前の溶液の pH は 0.3，浸漬終了時点では 2.3 であった。モルタル供試体はどれも φ50×100mm の円柱供試体とした。

2.2 外観観察結果

写真-1 に，浸漬試験終了後の各供試体の状況を示す。BFS5 は，表面に白色の硬質な膜が形成されており，外径は 56mm と，浸漬開始前よりも大きくなっている。一方，砂岩砕砂の外径は 44mm となり，浸漬開始前の 50mm よりも小さくなっている。また，BFS5 のような白色の膜はほとんど存在していないことが確認できる。

写真-1 の白色部と内部の拡大写真を，写真-2 に示す。劣化が生じていると思われる部分は比較的明瞭に識別できる。また，濃い白色の粒子が表面方向に膨張している。

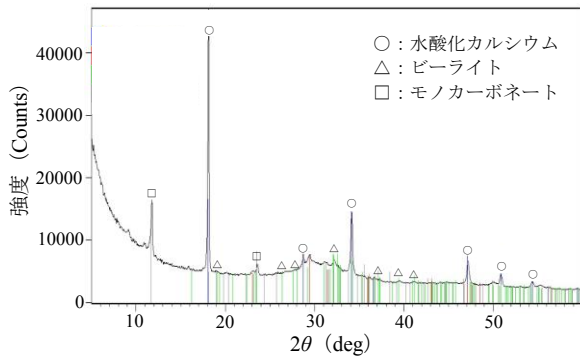


図-3 内部のX線回折分析結果

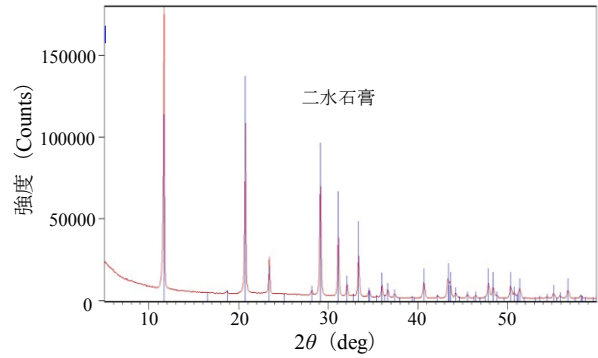


図-4 白色部のX線回折分析結果

表-4 各供試体の水酸化カルシウム量

試料名	不溶残分量 (%)	水酸化カルシウム含有量 (%)
砂岩砕砂	50.8	13.8
BFS5	50.3	14.4

この粒子は、BFSが硫酸と反応したものである¹¹⁾。手で触った感覚ではあるが、この粒子は強度を維持しており、粒状の形状を保っていた。

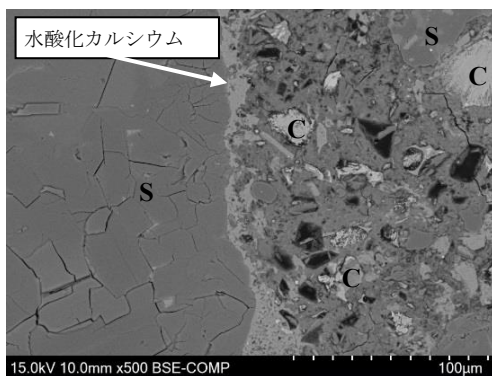
2.3 質量変化率結果

図-2は、濃度5%の硫酸溶液に浸漬したモルタルの質量変化率を示している。砂岩砕砂は浸漬開始直後から質量が減少している。一方、BFS5は、生成された白色の層が剥落せず残存したため、質量が増加している。

3. 各種分析による組織観察

3.1 反応生成物の同定

セメント水和物と硫酸との反応により生じる二水石膏の体積は、約2倍に膨張する。そのため、硫酸浸漬によって観察された劣化現象は、セメント水和物と硫酸の化学反応における膨張によって生じることになる。この現象を確認するため、BFS5に対して、XRDによる反応生成物の同定を行った。対象範囲は、写真-1に示す「白色部」と「内部」とした。なお、試料は可能な限り骨材を除いて採取した。



(C: セメント粒子, S: 砂岩砕砂)

写真-3 硫酸浸漬前の内部組織(砂岩砕砂)

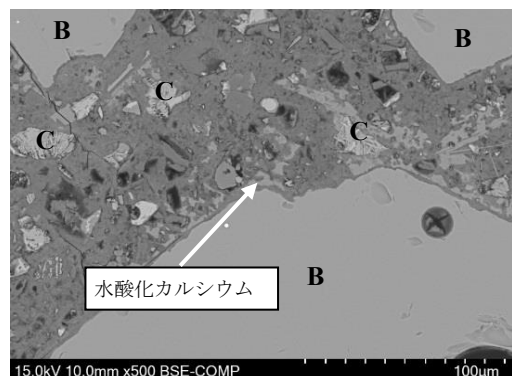
図-3および図-4は、それぞれ内部と白色部の鉱物同定結果である。内部からは水酸化カルシウムやモノカーボネート、未水和セメントの鉱物としてビーライトが認められた。一方、白色部からは、既往の研究⁸⁾と同じく、二水石膏のピークのみが確認でき、硫酸による劣化が生じている領域であることが分かる。なお、骨材由来の鉱物は同定されなかった。

3.2 水酸化カルシウム量の比較

高炉スラグ微粉末をセメントに置換した際には、水和反応によって水酸化カルシウムが少なくなり、耐硫酸性が向上する¹³⁾。このことから、BFSにおいても、BFSの水和が水酸化カルシウムを消費することで、耐硫酸性が向上していることが考えられる。

そこで、砂岩砕砂とBFS5を使用したモルタルの水酸化カルシウム量を、TG-DTAにより定量した。測定対象は、硫酸浸漬前のそれぞれの供試体とした。測定用試料の不溶残分量の測定は、サリチル酸、アセトンおよびメタノールによる溶解法¹⁴⁾とし、どちらの供試体に対しても同じ方法を適用した。その結果、表-4に示すように、いずれの試料とも、水酸化カルシウム量に大きな差は見られなかった。

写真-3および写真-4は、砂岩砕砂およびBFS5を硫酸に浸漬する前の骨材周辺の内部組織をSEMにより撮影したものである。砂岩砕砂を使用した際には、骨材周辺に沿うようにして(写真中央の薄い灰色の縦の帯状)水酸



(C: セメント粒子, B: BFS)

写真-4 硫酸浸漬前の内部組織(BFS5)

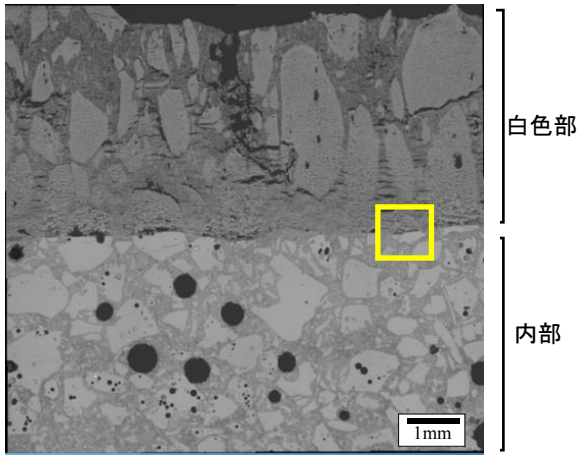


写真-5 硫酸浸漬後の反射電子像(BFS5)

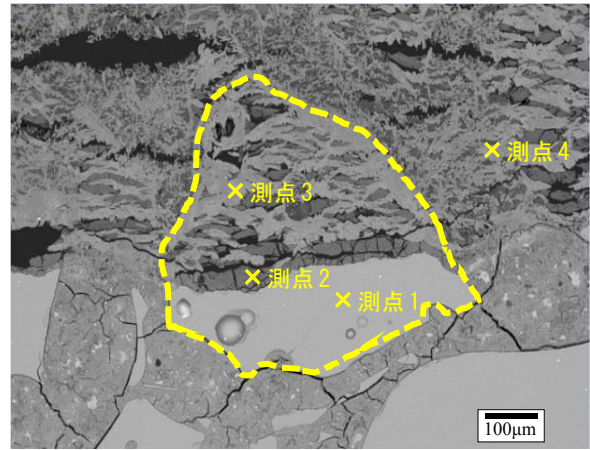


写真-6 BFS5 硫酸浸漬後の拡大写真

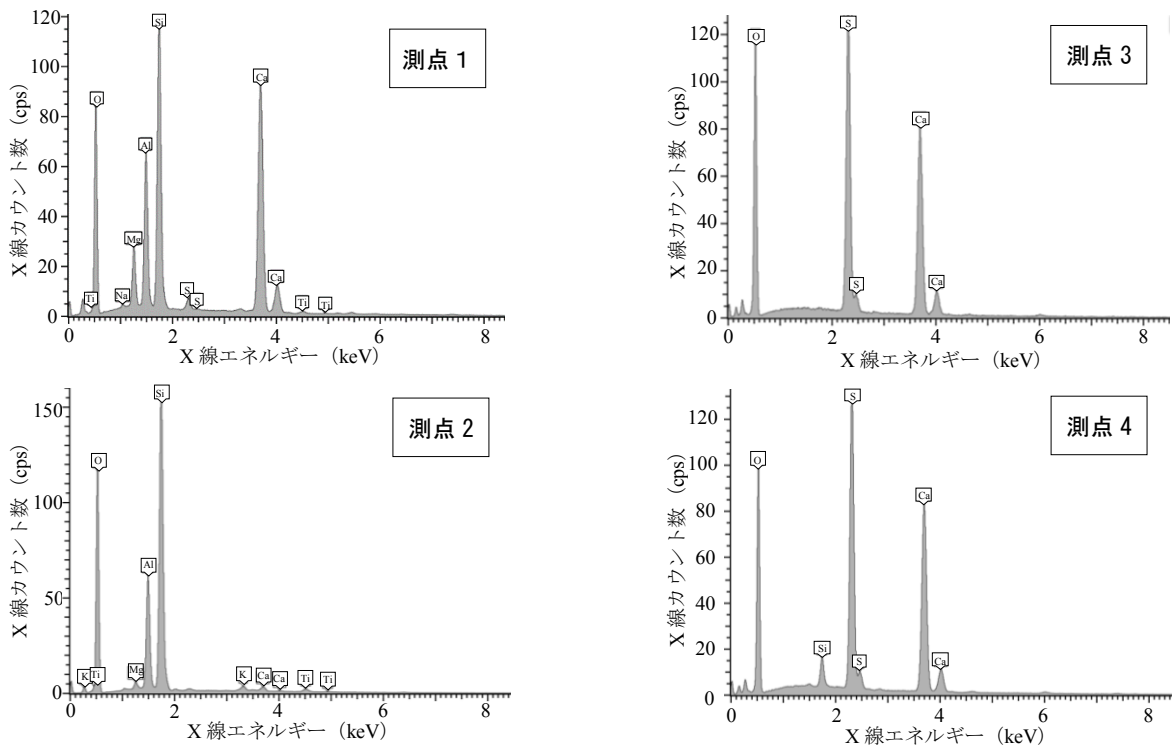


図-5 各測点における定性分析結果

化カルシウムが連続的に存在している。一方、写真-4に示す BFS 周辺の水酸化カルシウムは、まばらに存在している。これは、水酸化カルシウムと BFS との反応により、BFS 周辺の水酸化カルシウムが消費され、BFS 表面に C-S-H 硬化体の結晶が生成されたためである⁸⁾。

以上より、BFS による水酸化カルシウムの消費は認められるものの、本研究の範囲では、骨材周辺に限定されるものであった。

これらの結果から、BFS による耐硫酸性向上の主要なメカニズムは、水酸化カルシウムの消費による二水石膏の生成抑制ではないと言える。

3.3. 硫酸による内部組織の変化

写真-2 の枠線で囲まれた部分の反射電子像を、写真-5

に示す。前述のように、白くぼやけた粒子は硫酸と反応した BFS であり¹¹⁾、写真-6 は白くぼやけた粒子を含む拡大写真(写真-5 の枠線部分)である。測点 1 は、硫酸との反応が生じていないと思われる BFS である。測点 2 は、硫酸との反応が生じている界面である。測点 3 は、硫酸との反応前に BFS が存在していた領域の反応生成物である。測点 4 は、セメントペースト部の反応生成物である。

BFS は、白色部と内部に連続して存在しており、粒子の形を保ったまま、硫酸との反応が BFS の内部へ進行しているものと考えられる。この領域における色調を見ると、反応が生じていないと考えられる BFS の部分(測点 1)は明るく、劣化の界面と思われる部分(測点 2)は暗く、

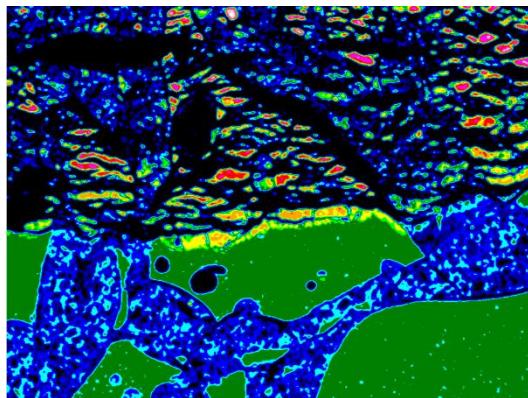
白色部では明暗の物質が積層していることが確認できる。そこで、色調の異なる物質を同定するため、写真-6 に示す4つの測点について、電子顕微鏡に付属したエネルギー分散型 X 線分析装置(以下、EDS)を用いて、構成元素の定性分析を行った。図-5 に、各測点における定性分析の結果を示す。また、写真-6 の全領域における EDS マッピングの結果を、図-6 に示す。白で表された箇所ほど濃度が高く、赤、黄、緑、青、黒の順で小さくなっている。

硫酸との反応が生じていない BFS(測点 1)では、カルシウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウムの存在が確認でき、表-2 に示す BFS の化学成分とも一致する。硫酸との反応が生じている測点 2 の劣化界面付近に着目すると、アルミニウムやケイ素は存在しているものの、カルシウムやマグネシウムは少ない。このことから、カルシウムやマグネシウムは硫酸との反応により溶出したことが考えられる。ケイ素は、XRD において二水石膏のピークしか確認できなかったことから、ケイ素を主成分とする非晶質な物質、すなわちシリカゲルとして存在しているものと考えられる。測点 3 は、カルシウムや硫黄が存在しており、二水石膏であることが確認できる。これは、BFS が存在していた箇所で生成した二水石膏であり、カルシウムは、BFS と硫酸との反応が生じている界面で

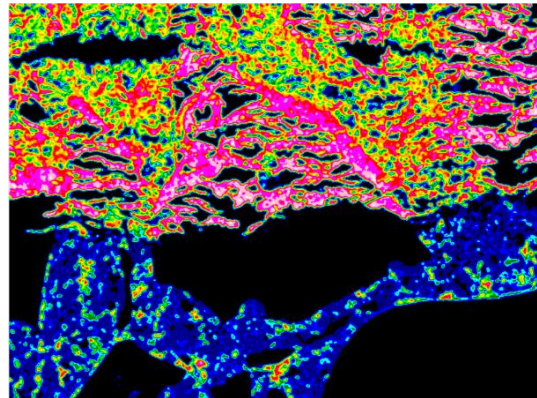
二水石膏へ変化するのではなく、一度溶出した後、二水石膏へと変化することが分かる。測点 4 は、測点 3 と同様、カルシウムや硫黄が存在しており、二水石膏であることが確認できる。ここで、セメントペースト部の二水石膏(測点 4)は、細かく点在しているのに対し、BFS が存在していた箇所の二水石膏(測点 3)は、大きな塊として存在している。

4. 耐硫酸性向上メカニズムにおける一考察

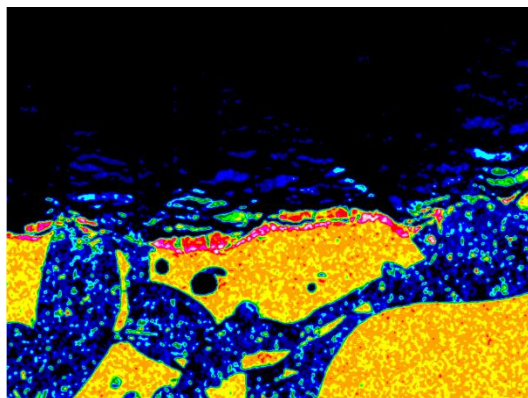
セメント系硬化体の耐硫酸性は、水酸化カルシウムの量を低減し、二水石膏の生成が抑制されることで向上する¹³⁾。また、細孔空隙量が多いセメントペーストの方が



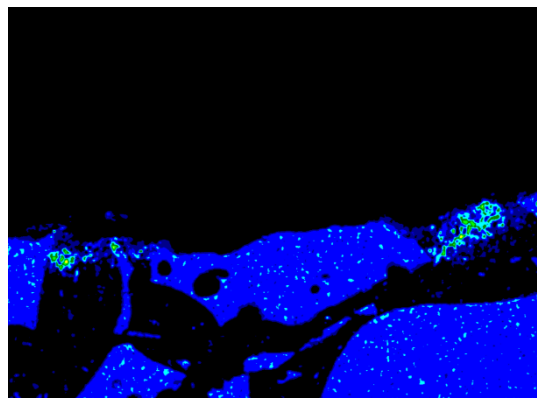
Si : ケイ素



S : 硫黄



Al : アルミニウム



Mg : マグネシウム

図-6 EDS マッピング分析結果

反応生成物の膨張力を緩和し、二水石膏の剥落を抑制することができる⁹⁾。

本研究においては、砂岩砕砂と BFS5 を使用したモルタルの水酸化カルシウム量には、ほとんど差が生じていない。そのため、BFS による耐硫酸性の向上は、BFS による水酸化カルシウムの消費が主たる要因とは言えない。

一方、BFS の構成成分であるカルシウムやマグネシウムなどが溶出することで、BFS 内部には二水石膏が大きく成長できる空間が形成される。その空間がセメントペーストの細孔空隙と同様の効果を発揮するものと考えれば、セメントペースト部分で生じる生成物の膨張力を緩和することが可能となり、二水石膏の剥落を抑制できるものと推測する。硫酸浸漬後の BFS は、写真-2 のように膨張はするものの、強度は保たれている。このことから、二水石膏は硫酸によって BFS の成分が溶出した後に残ったシリカゲルの結晶構造を、完全に破壊することはなく、成長できるものと思われる。また、BFS を使用したモルタルは、細骨材の水酸化カルシウム含有量が多いほど、耐硫酸性が改善されることが報告されている¹²⁾。これは、硫酸との反応で溶出する成分を多く含んでいる方が、成分の溶出によって形成される空間が多くなり、この空間がセメントペースト部の膨張力をより緩和した結果であると考えれば、本研究の推測とも合致する。

5. まとめ

BFS を使用したモルタルの耐硫酸性向上メカニズムについて検討を行い、以下の知見を得た。

- (1) BFS と砂岩砕砂の水酸化カルシウム量には、ほとんど差が生じていないことから、BFS による耐硫酸性向上の主要なメカニズムは、水酸化カルシウムの消費による二水石膏の生成抑制ではない。
- (2) BFS を使用した際は、BFS の構成成分であるカルシウムやマグネシウムなどが溶出することで、BFS 内部には二水石膏が大きく成長できる空間が形成される。その空間がセメントペースト部分で生じる反応生成物の膨張力を緩和することで、二水石膏の剥落が抑制され、耐硫酸性が向上する。

謝辞

本研究の遂行にあたり、(株) 太平洋コンサルタントの小林信一氏、塚本師子氏、青山一真氏にご協力頂きました。ここに感謝の意を示します。

参考文献

- 1) 土木学会コンクリート委員会化学的侵食・溶脱研究委員会：コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状、コンクリート技術シリーズ、2003、6
- 2) 浅上修、岡田昌巳、五十嵐秀明、米田俊一：各種セメントの耐硫酸性に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.50、pp152-157、1996
- 3) 浅上修、五十嵐秀明、米田俊一：各種混和材料添加モルタルの耐硫酸性に関する研究、セメント・コンクリート論文集、No.51、pp642-647、1997
- 4) 市坪誠、山田宏、堀口至、山口隆司：各種モルタルの耐硫酸性に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.26、No.1、pp.1119-1124、2004
- 5) 水上国男：化学的腐食、コンクリート構造物の耐久性シリーズ、技報堂出版、1986
- 6) 松本匡司、米倉亜州夫、伊藤秀敏：混和材混入による耐酸性モルタルの開発、コンクリート工学年次論文集、Vol.27、No.1、pp.883-888、2005
- 7) 吉田行、名和豊春、田口史雄、渡辺宏：高炉スラグ微粉末を用いたビーライトセメントコンクリートの耐硫酸性、コンクリート工学年次論文集、Vol.29、No.1、pp.291-296、2007
- 8) 藤井隆史、細谷多慶、松永久宏、綾野克紀：高炉水砕スラグを用いたセメント硬化体の耐硫酸性に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.31、No.1、pp.847-852、2009
- 9) 蔵重勲、魚本健人：硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性、コンクリート工学年次論文集、Vol.22、No.1、pp.241-246、2000
- 10) 綾野克紀、小河内誠、藤井隆史、入矢桂史郎：モルタルの耐硫酸性に細骨材の種類が及ぼす影響、コンクリート工学年次論文集、Vol.30、No.2、pp.559-564、2008
- 11) PAWEENA Jarivathitipong、細谷多慶、藤井隆史、綾野克紀：高炉スラグ細骨材によるコンクリートの耐硫酸性改善に関する研究、土木学会論文集、Vol.69、No.4、pp.337-347、2013
- 12) 山田宏：コンクリート骨材の乾燥収縮特性及び耐硫酸性の性能評価に関する研究、長岡技術科学大学博士論文、2017
- 13) 蔵重勲、魚本健人：硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性(4)-硬化体中のセメント水和物の影響-、生産研究、Vol.53、No.11、pp.103-106、2001
- 14) 近藤連一、大沢栄地：高炉水砕スラグの定量およびセメント中のスラグの水和反応速度に関する研究、窯業協会誌、Vol.77、pp39-46、1969