論文　高炉スラグ細骨材の粒径および表面積の違いが耐硫酸性に与える影響に関する研究

坂本　大河[*1]・髙橋　直希[*2]・井手　一雄[*3]・澤本　武博[*4]

要旨：本研究では，下水道関連施設における耐硫酸性向上のメカニズムの解明の一環として，粒径および表面積の異なる高炉スラグ細骨材(以下，BFS)を用いたモルタルの硫酸に対する抵抗性の検討を行った。ここでは，モルタル供試体の硫酸浸漬試験を行い，外観観察，質量変化率，体積変化率および未中性化領域を比較した。その結果，いずれの比較項目においても，BFS の粒径が小さくなるほど二水石膏の層は緻密であり，粒径が小さい方が硫酸劣化に対してより有効となる傾向にあった。また，BFS を使用した場合の，セメントの種類による差は小さかった。そのため，高炉セメントと BFS を併用する効果は小さいと考えられる。

キーワード：高炉スラグ細骨材，耐硫酸性，二水石膏，表面積，高炉セメント

1. はじめに

コンクリートの化学的侵食の一因には，硫酸が挙げられる。硫酸は下水道関連施設など，水に関連性が高いところにコンクリート構造物の劣化を引き起こす[1)]。

コンクリートの硫酸劣化は硫酸との反応で生成される物質の膨張圧によって起こる。下水道関連施設では，まず，下水中に含まれる硫酸塩が硫酸塩還元菌により還元され，硫化水素を発生させる。換気のできない空間では，硫化水素がコンクリート壁面に再溶解し，硫黄酸化細菌により，酸化され硫酸が発生する。そして，主にコンクリート中の水酸化カルシウムが硫酸と反応して二水石膏が生成される。その二水石膏がアルミン酸三カルシウムと反応し，エトリンガイトを生成してコンクリートを膨張させる。一方，**写真－1**[2)]のように，高炉スラグ細骨材(以下，BFS)を使用した硫酸浸漬試験後のモルタルと二水石膏の界面を走査型電子顕微鏡(SEM)で撮影した論文では，BFS が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，二水石膏の剥落が抑制されることで耐硫酸性が向上される結果となった。これは，BFS 内のカルシウムやマグネシウムなどの溶出で創出される空間が，膨張力を緩和するためであると考えられている。しかし，BFS を使用したセメント硬化体における耐硫酸性向上のメカニズムを裏付けるには不十分であり，現在研究段階である。

BFS は，日本産業規格(JIS A 5011)により粒度の区分が分けられている。一般に，骨材の粒径が小さくなると，コンクリート内における骨材全体の表面積は大きくなる。ここで，BFS を用いたコンクリートの耐硫酸性に関する研究は行われているものの[3),4)]，モルタルに使用される BFS の粒径および表面積の違いによる耐硫酸性への影響を検討した例は少ない。

本研究では，下水道関連施設における耐硫酸性向上のメカニズムの解明の一環として，粒径および表面積の異なる BFS を用いたモルタルの硫酸に対する抵抗性の検討を行った。ここでは，モルタル供試体の硫酸浸漬試験を行い，外観観察，質量変化率，体積変化率および未中性化領域の結果を比較した。

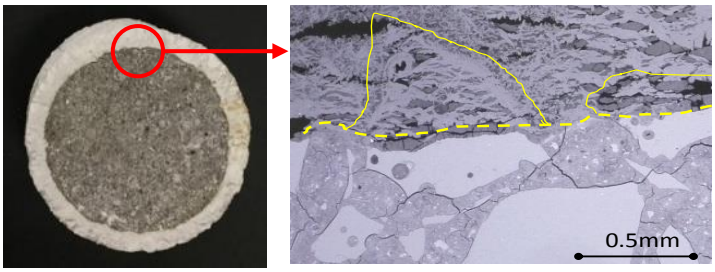
2. 実験概要

2.1 使用材料およびモルタルの配合

今回の実験では，BFS の粒径を 1.18mm, 0.6mm, 0.3mm, 0.15mm にふるい分けたものを用い，ふるい分けなし(以下，ALL)および陸砂を加えた 6 水準の細骨材の違いを，3 種類のセメントで検討した。実験で使用した細骨材の品質を，**表－1** に示す。また，BFS の表面積は，粒子の形状を球体と見立てて，各ふるい目間に存在する骨材の全骨材に対する体積割合と，各ふるいに留まる骨材の平均粒径を用いて算出した[5)]。**表－2** に示すように，BFS のモルタル 1m^3 当たりの表面積は，粒径が小さくなるほど大きく，ALL は粒径 0.3mm とほぼ同等である。

モルタルの配合および BFS の表面積を，**表－2** に示す。セメントは，**表－3** に示すように，普通ポルトランドセメント(以下，N)，高炉セメント B 種(以下，BB)および低発熱・収縮抑制型高炉セメント(以下，MKC)の 3 種類を用いた。細骨材には，BFS および陸砂を，混和剤には，高性能 AE 減水剤，AE 剤および消泡剤を使用した。すべての配合において細骨材の容積を一律とし，細骨材セメント比は容積比とした。ここで，実験で使用した高炉セ

*1 ものつくり大学大学院　ものつくり学研究科　ものつくり学専攻　(学生会員)
*2 （株）フジタ技術センター　土木研究部　修士(工学)　(正会員)
*3 （株）フジタ技術センター　土木研究部　博士(工学)　(正会員)
*4 ものつくり大学　技能工芸学部建設学科教授　博士(工学)　(正会員)



※実線および破線で囲まれた範囲は反応前に BFS が存在したと考えられる箇所である。

写真－1　硫酸浸漬試験後の供試体断面および拡大写真 [2)]

表－1　使用骨材の品質

骨材の種類	粒径(mm)	表乾密度(g/cm^3)
BFS	ALL	2.77
	1.18	2.60
	0.6	2.73
	0.3	2.81
	0.15	2.82
陸砂	－	2.57

表－2　モルタルの配合および BFS の表面積

呼び名	セメントの種類	W/C (%)	s/c[1)]	単位容積(ℓ/m^3) W	C	S	高性能AE減水剤 (C×%)	AE剤 (C×%)	消泡剤 (C×%)	フロー (mm)	空気量 (%)	BFSの表面積 (10^{7}cm^2/m^3)
N-ALL	N	40	1.7	305	241	410	－	－	－	191×191	4.5	5.68
N-1.18							－	－	0.5	187×187	4.3	1.43
N-0.6							－	－	5.0	192×191	3.7	2.92
N-0.3							0.50	－	20.0	192×191	4.4	5.79
N-0.15							1.50	－	7.0	189×189	4.1	11.59
N-陸砂							－	0.25	－	209×206	4.0	－
BB-ALL	BB	40	1.7	297	244	415	0.50	－	2.0	193×193	4.0	5.75
BB-1.18							0.50	－	0.5	201×196	5.5	1.45
BB-0.6							0.50	－	4.0	188×188	4.6	2.96
BB-0.3							0.50	－	10.0	191×188	4.5	5.86
BB-0.15							0.50	－	7.0	200×196	3.8	11.73
BB-陸砂							－	0.25	－	195×195	3.5	－
MKC-ALL	MKC	40	1.7	292	245	417	－	－	－	196×196	5.0	5.79
MKC-1.18							－	－	0.6	191×187	4.4	1.46
MKC-0.6							－	－	5.0	195×192	3.5	2.97
MKC-0.3							0.15	－	19.0	189×189	4.9	5.90
MKC-0.15							1.50	－	8.0	196×186	5.1	11.80
MKC-陸砂							－	0.35	－	215×215	5.0	－

1) 容積比

表－3　使用したセメントの品質

セメントの種類	記号	密度 (g/cm^3)	比表面積 (cm^2/g)	化学組成(%) 酸化マグネシウム	酸三化硫黄	強熱減量	全アルカリ	塩化物イオン
普通ポルトランドセメント	N	3.16	3250	1.50	2.07	1.83	0.55	0.022
高炉セメントB種	BB	3.04	3840	3.56	2.16	1.45	－	0.012
低発熱・収縮抑制型高炉セメント	MKC	2.98	3240	4.20	3.61	0.42	－	0.006

メント(BB, MKC)には硫酸と反応する高炉スラグ微粉末が含まれている。高炉セメントと BFS を組み合わせることでコンクリートが緻密化すると言われている [6)]。しかし，耐硫酸性に及ぼす影響は検討された例が少ないことから，高炉セメントと BFS の組み合わせによる検討も行った。

2.2 供試体の作製および養生

モルタルの練り混ぜは，20±2℃の屋内で実施し，容量 5L のモルタルミキサーを用いて，空練り低速 30 秒，本練り低速 30 秒後，高速 90 秒で行った。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。モルタル供試体はφ50×100mm の円柱供試体とし，それぞれ 3 本ずつ作製した。供試体の養生は，脱型後材齢 7 日までは 20±2℃の水中養生とし，材齢 26 日まで 20±2℃の恒温室内において封かん養生で保管，その後，材齢 28 日まで 20±2℃の水中で養生を行った。

2.3 硫酸浸漬試験

硫酸浸漬試験は，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)」[7)]を参考に実施した。1 週間ごとにモルタル供試体を濃度 5%の硫酸浸漬溶液から取り出し，質量および体積の測定を行った。溶液の交換は 1 週間ごとの測定時に行うこととし，4 週間まで浸漬した。なお，浸漬前の溶液の pH は 0.15~0.37 の範囲であった。

浸漬試験前の供試体からどれだけの割合で変化したかを，供試体 3 本の質量および体積の測定値の平均から算

N-ALL　N-1.18　N-0.6　N-0.3　N-0.15　N-陸砂

写真－2　硫酸浸漬後の供試体側面　－N の場合－

BB-ALL　BB-1.18　BB-0.6　BB-0.3　BB-0.15　BB-陸砂

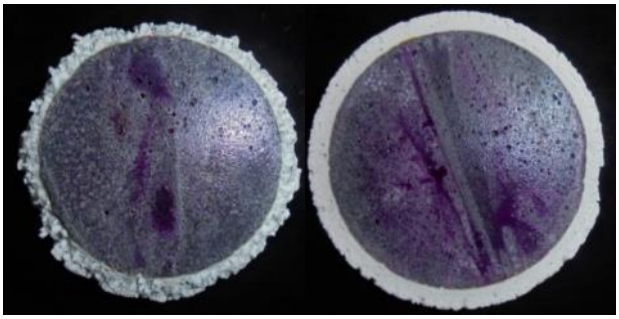
写真－3　硫酸浸漬後の供試体側面　－BB の場合－

MKC-ALL　MKC-1.18　MKC-0.6　MKC-0.3　MKC-0.15　MKC-陸砂

写真－4　硫酸浸漬後の供試体側面　－MKC の場合－

出した。質量の測定は，硫酸浸漬溶液から供試体を取り出し，流水で軽く洗った後，表面を布で擦らないように拭った状態で行った。体積の測定は，質量の測定と同時に行った。供試体の上部，中央部および下部の直径の平均値と，高さの平均値から見掛けの体積を求めた。

硫酸浸漬後に供試体をコンクリートカッターで輪切りにし，フェノールフタレイン 1%のアルコール溶液を霧吹きで散布した。そして，赤く反応する未中性化領域にあたる供試体内部の直径を 4 箇所測定し，その平均値を未中性化領域とした。

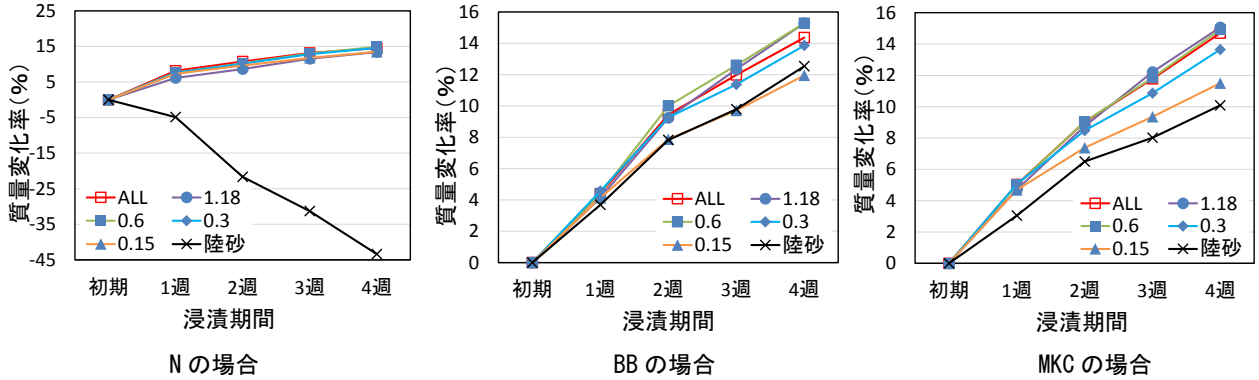


写真－5　硫酸浸漬後の供試体断面
（左）1.18mm　（右）0.15mm

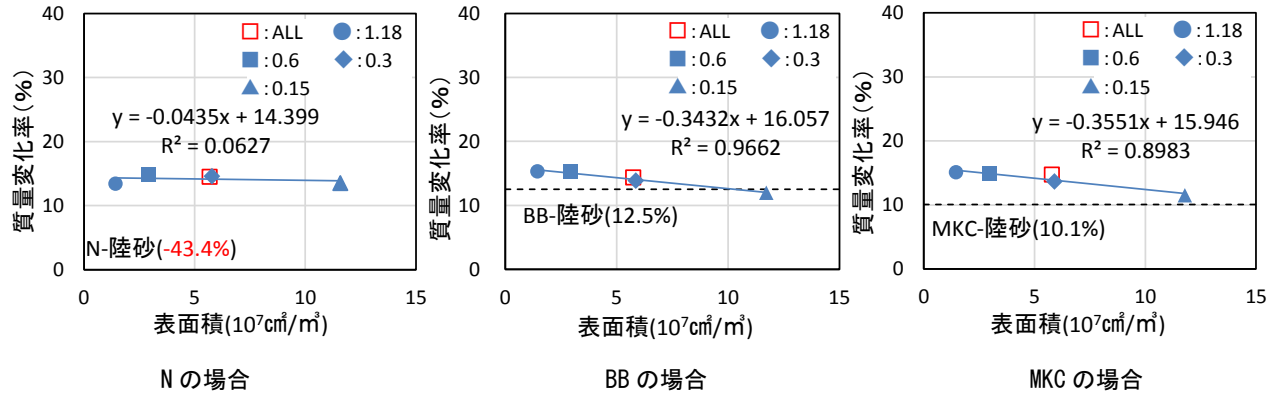
3. 実験結果および考察

3.1 外観観察

硫酸浸漬試験後の供試体側面を，**写真－2～4** に示す。高炉スラグ系材料が含まれていない N-陸砂は，劣化が著しく，供試体が大きく損傷している。一方，高炉スラグ系材料が含まれた供試体は，二水石膏と思われる白い層を形成している。また，モルタル供試体の表面は粒径が小さくなるほど，二水石膏の剥落も少なかった。触れた感触としても粒径の小さい供試体ほど硬く，強固な二水石膏であるように感じられた。**写真－5** に示すように，供試体断面を観察した結果，粒径が大きい供試体の二水



図－1　浸漬期間による質量変化率の推移



図－2　BFS の表面積と質量変化率の関係

石膏の層は粗であり，粒径の小さい供試体は緻密であるように感じられた。このことから，粒度の小さい BFS を使用する方が，耐硫酸性に対してより有効であると考えられる。

3.2 質量変化率

浸漬期間による質量変化の推移を，**図－1** に示す。この図中の浸漬終了時における質量変化率と BFS の表面積の関係を，**図－2** に示す。縦軸が質量変化率，横軸が BFS の表面積である。図中の破線は，陸砂の質量変化率である。ここで，耐硫酸試験の質量変化率の基準値は，東京都下水道局では±5%，日本下水道事業団では±10%となっているため [1),8)]，質量変化率は，小さいほど元の状態を保持しており，良い状態であるものとする。

質量変化率は，BFS の表面積が大きくなるほど小さくなる傾向にあった。これは，BFS の表面積が大きいほど，BFS と硫酸の接触面積が増え，**参考文献** 2)に示される二水石膏生成時の膨張力の緩和作用が密に働くため，硫酸による侵食を受けたモルタルのひび割れや剥落が生じにくくなったことによるものと考えられる。ここで，いずれのセメントにおいても，ALL の質量変化率が，表面積の近い粒径 0.3mm と同程度であることは，質量変化率と表面積の相関性をより強めていると言える。

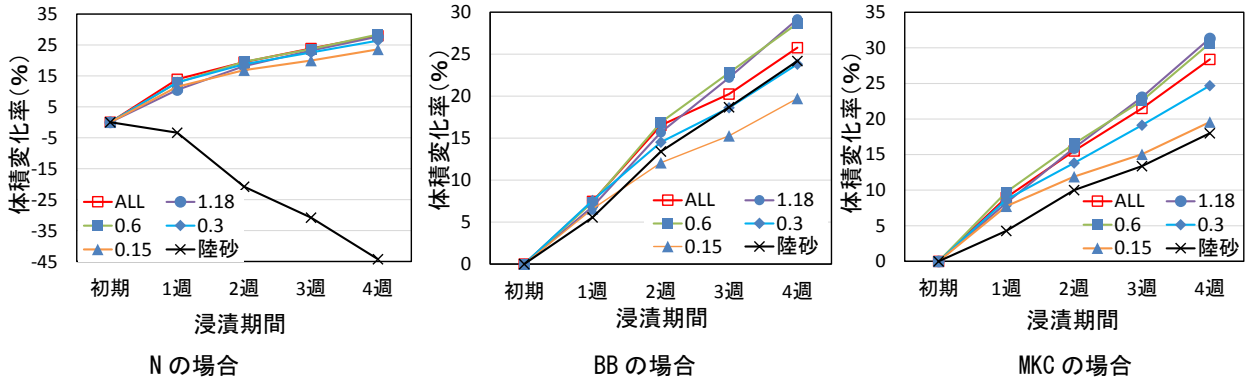
BFS を使用しない場合(各種セメント＋陸砂)には，高炉セメントを使用することで質量変化が大幅に抑制された。また，BFS を使用した場合，セメントの種類による質量変化率の差は小さかった。そのため，質量変化に及ぼす，高炉セメントと BFS を併用する相乗効果は小さいと考えられる。なお，全体的に評価すると MKC と陸砂を併用した場合が最も効果があった。

3.3 体積変化率

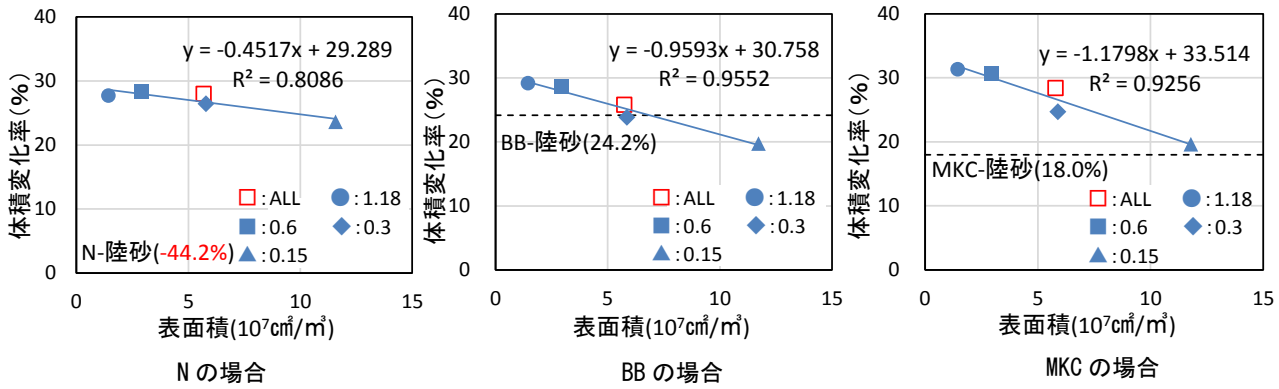
浸漬期間による体積変化の推移を，**図－3** に示す。この図中の浸漬終了時における体積変化率と BFS の表面積の関係を，**図－4** に示す。縦軸が体積変化率，横軸が BFS の表面積である。図中の破線は，陸砂の体積変化率である。ここで，質量変化率と同様に，体積変化率も小さいほど良い状態であるとしている。なお，供試体 3 本の体積変化率の最大値と最小値の差は 2%未満であった。

体積変化率は質量変化率と同様に，BFS の表面積が大きくなるほど，小さくなる傾向にあった。これは，**3.2 質量変化率**で示したように，BFS の表面積が大きくなるほど，二水石膏生成時の膨張力の緩和作用が密に働くため，硫酸による侵食を受けたモルタルのひび割れや剥落が生じにくくなったことによるものと考えられる。

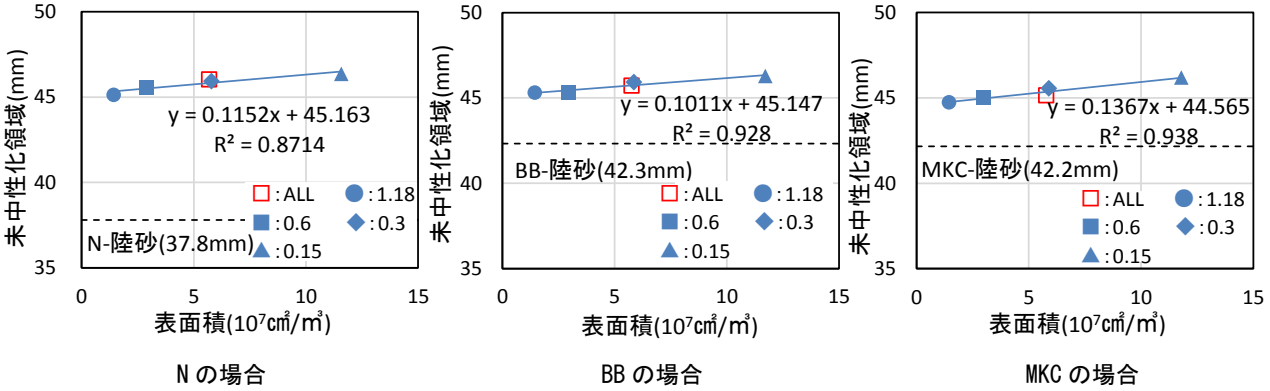
質量変化率と同様に，BFS を使用しない場合(各種セメント＋陸砂)には，高炉セメントを使用することで体積変化が大幅に抑制された。また，BFS を使用した場合，セ



図－3　浸漬期間による体積変化率の推移



図－4　BFS の表面積と体積変化率の関係



図－5　BFS の表面積と未中性化領域の関係

メントの種類による体積変化率の差は小さかった。そのため，体積変化に及ぼす，高炉セメントと BFS を併用する相乗効果は小さいと考えられる。なお，全体的に評価すると MKC と陸砂を併用した場合が最も効果があった。

3.4 未中性化領域

BFS の表面積と未中性化領域の関係を，**図－5** に示す。縦軸が未中性化領域，横軸が BFS の表面積である。図中の破線は，陸砂の未中性化領域である。ここで，硫酸浸漬試験前の供試体の直径が 50mm であるため，未中性化領域が 50mm に近いほど，中性化の進行が抑制されており，良い状態であるとしている。

未中性化領域は，BFS の表面積が大きくなるほど，大きくなる傾向にあった。これは，**3.2 質量変化率**で示したように，BFS の表面積が大きくなるほど，二水石膏生成時の膨張力の緩和作用が密に働くため，硫酸による侵食を受けたモルタルのひび割れや剥落が生じにくくなったことによるものと考えられる。また，質量変化率と同様に，いずれのセメントでも ALL の未中性化領域が，表面積の近い粒径 0.3mm と同程度であることは，中性化に対する抵抗性と表面積の相関性をより強めていると言える。

未中性化領域においても，BFS を使用しない場合(各種セメント＋陸砂)には，高炉セメントを使用することで中性化に対する抵抗性が向上した。そして，BFS を使用し

た場合，セメントの種類による未中性化領域の差は見られなかった。そのため, 中性化に対する抵抗性に及ぼす, 高炉セメントと BFS を併用する相乗効果は小さいと考えられる。また，長期的な耐久性は今後の課題である。ここで，BFS のみを使用した場合(N＋BFS)において，高炉セメントのみを使用した場合(高炉セメント＋陸砂)と比べて，未中性化領域は，より大きかった。つまり，中性化に対する抵抗性には, 高炉セメントよりも BFS を使用する方が効果的であると考えられる。

4. まとめ

粒径および表面積の異なる BFS を用いたモルタルの硫酸に対する抵抗性の検討として，モルタル供試体の硫酸浸漬試験を行い，外観観察，質量変化率，体積変化率および未中性化領域を比較した結果, (1)および(2)のことが明らかになった。

(1) いずれの比較項目においても, BFS の粒径が小さくなるほど二水石膏の層は緻密であり, 粒径が小さい方が硫酸劣化に対してより有効となる傾向にあった。

(2) 質量変化率, 体積変化率および未中性化領域において，BFS を使用した場合の，セメントの種類による差は小さかった。そのため，高炉セメントと BFS を併用する効果は小さいと考えられる。また，長期的な耐久性は今後の課題である。

以上のことから，セメントの種類に関わらず，BFS の粒度を小さくすることで耐硫酸性が向上できると考えられる。そして，BFS の粒径および表面積は耐硫酸性向上のメカニズムを解明することにおいて必要な要素であると考えられる。

今後は，BFS の粒径および表面積の違いが，どのように二水石膏の品質を左右しているのかを分析し，さらに耐硫酸性向上のメカニズムの解明について検討していきたいと考えている。

謝辞

本研究を行うに当たり，ものつくり大学の永沼和紀氏および（株）フジタ技術センターの皆さまに多大なるご協力を賜りました。ここに記して深謝いたします。

参考文献

1) 下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル：日本下水道事業団，2007
2) 高橋直希，井手一雄，戸邊こころ，澤本武博：高炉スラグ細骨材を使用したセメント硬化体の耐硫酸メカニズムに関する検討，日本コンクリート工学会, コンクリート工学年次論文集， Vol.40， No.1， pp.645-650，2018
3) 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
4) 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
5) 取違剛，松下博通，三宅淳一，Le Quang Nhut：コンクリートの振動締固め時の挙動を考慮した配合設計手法に関する研究，日本コンクリート工学会，コンクリート工学年次論文集， Vol.26， No.1， pp.1215-1220，2004
6) 齊藤和秀ほか：高炉スラグ細骨材と高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートの特性，土木学会第 67 回年次学術講演会，pp.1039-1040，2012.9
7) 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)」, コンクリート工学, Vo1.23, No.3, pp.59-62，1985
8) コンクリート改修技術マニュアル汚泥処理施設編(一部改正)：東京都下水道局，2002