

論文 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

藤井 隆史*1・細谷 多慶*2・松永 久宏*3・綾野 克紀*4

要旨：本研究は、結合材の一部に高炉スラグ微粉末を用い、細骨材の全量に高炉スラグ細骨材を用いることでモルタルおよびコンクリートの耐硫酸性が向上することを示したものである。高炉スラグ微粉末を結合材の一部に用い、セメントの使用量を減らすことで、セメント硬化体周辺に二水石こうを主成分とする白色の膜が残りやすくなる。また、高炉スラグ細骨材のような非晶質な材料を用いることで、セメント硬化体周辺に残る二水石こうを主成分とする白色の膜が密実なものになり、モルタルの耐硫酸性が向上することを示す。

キーワード：高炉スラグ細骨材, 高炉スラグ微粉末, 二水石こう, エトリンガイト, 水酸化カルシウム

1. はじめに

コンクリートと硫酸との反応によって、硫酸カルシウム（石こう）が生成される。この反応が、66°C以上で生じれば無水石こうが生成され、66°C以下であれば二水石こうが生成される。従って、下水道等の環境下では、硫酸によって生じるコンクリートの劣化は、二水石こうを伴うものである。二水石こうは、セメント中のアルミニウム三カルシウムと反応し、エトリンガイトを生成し、コンクリートを劣化させる原因となる¹⁾。しかし、二水石こうは、硫酸濃度が薄い場合には、コンクリートの空孔を塞ぐ作用があり、硫酸による分解生成物の溶出を抑えたり、硫酸がコンクリート中に浸透するのを抑える作用があり、侵食を防ぐ効果があるとも言われている²⁾。

本研究では、高炉スラグ微粉末および高炉スラグ細骨材を用いれば、モルタルおよびコンクリートの硫酸に対する抵抗性を高めることが可能であることを示す。硫酸とセメント硬化体との反応で生じる二水石こうが、セメント硬化体の硫酸による侵食を抑制する働きがあること、高炉スラグ細骨材を用いれば、モルタルおよびコンクリートの健全部の周りに剥がれ落ちにくい二水石こうの膜が形成され、耐硫酸性が向上することを示す。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

本実験に用いた配合を表-1に示す。結合材には、普通ポルトランドセメント(密度: 3.15g/cm³, ブレーン値: 3,300cm²/g)および高炉スラグ微粉末(密度: 2.89g/cm³, ブレーン値: 4,150cm²/g)を用いた。細骨材には、川砂(表乾密度: 2.61g/cm³, 吸水率: 1.96%, 粗粒率: 2.96)および高炉スラグ細骨材(表乾密度: 2.77g/cm³, 吸水率: 0.72%, 粗粒率: 2.15)を用いた。粗骨材には、砂岩碎石(表乾密

度: 2.75g/cm³, 吸水率: 0.54%, 単位容積質量: 1,640kg/m³), 石灰岩碎石(表乾密度: 2.71g/cm³, 吸水率: 0.35%, 単位容積質量: 1,590kg/m³)および高炉徐冷スラグ粗骨材(表乾密度: 2.63g/cm³, 吸水率: 4.71%)を用いた。

2.2 硫酸浸漬試験

硫酸浸漬試験には、φ50×100mm, φ75×150mm およびφ100×200mmの円柱供試体を使用した。供試体は、脱型後、材齢7日まで水中養生を行った。供試体1個に対し、2.5Lの硫酸に浸漬させた。硫酸の濃度は、質量パーセント濃度で5%である。質量変化の測定では、供試体の劣化した部分を流水で洗浄した後に質量を測定した。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。

3. 実験結果および考察

3.1 セメントペーストの硫酸による劣化

図-1は、普通ポルトランドセメントおよび高炉スラグ微粉末を結合材に用いたセメントペースト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、普通ポルトランドセメントのみを結合材に用いた水セメント比が30%および60%のセメントペースト(以下、OPC30 および OPC60 とよぶ)の結果を示している。また、図中の□および■は、それぞれ、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質量比で4:6の割合で混合したものを用水結合材比が30%および60%のセメントペースト(以下、BB30 および BB60 とよぶ)の結果を示している。OPC30は、直線的に質量が減少しており、浸漬開始後56日には、浸漬前の質量の28.0%まで減少した。OPC60は、質量の増加と減少を繰り返しながら、徐々に質量が減少していつて

*1 岡山大学大学院 環境学研究科資源循環学専攻助教 工博 (正会員)

*2 ランデス(株) 本部技術センター副センター長 工博 (正会員)

*3 JFEスチール(株) スチール研究所スラグ・耐火物研究部主任研究員 (正会員)

*4 岡山大学大学院 環境学研究科資源循環学専攻教授 工博 (正会員)

表-1 実験に用いたセメントペースト、モルタルおよびコンクリートの配合

| Gmax (mm) | W/B (%) | C/B (%) | Air (%) | s/a (%) | Unit content (kg/m ³) | | | | | | HRWRA ^{*5} (kg/m ³) | | | |
|-----------|---------|---------|---------|---------|-----------------------------------|------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------------------------------|------|------|------|
| | | | | | W | OPC | BF ^{*1} | RS ^{*2} | BFS ^{*3} | CS ^{*4} | | | | |
| 0 | 30.0 | 40.0 | 2.0 | - | 0 | 0 | 464 | 618 | 927 | 0.00 | | | | |
| | | 100.0 | | | | | 476 | 1,587 | 0 | | | | | |
| | 60.0 | 40.0 | | | | | 629 | 419 | 629 | | | | | |
| | | 100.0 | | | | | 641 | 1,068 | 0 | | | | | |
| 5 | 31.6 | 40.0 | | | 100.0 | 2.0 | 1,414 | 0 | 213 | | 269 | 404 | 0 | |
| | | 30.0 | | | | | | | 100.0 | | 710 | 0 | | |
| | | 63.2 | | | | | | | 40.0 | | 287 | 181 | | 272 |
| | | 100.0 | | | | | | | 478 | | 0 | | | |
| | 60.0 | 40.0 | 213 | 269 | | | 404 | | | | | | | |
| | | 100.0 | 710 | 0 | | | | | | | | | | |
| | | 31.6 | 40.0 | 0 | | | 1,500 | 287 | 181 | 272 | | | | |
| | | | 30.0 | | | | | 100.0 | 478 | 0 | | | | |
| 63.2 | 40.0 | 213 | 269 | | 404 | | | | | | | | | |
| 100.0 | 710 | 0 | | | | | | | | | | | | |
| 20 | 25.0 | 40.0 | 100.0 | 2.0 | 0 | 0 | 50.0 | 150 | 240 | 360 | 872 | 863 | 1.60 | |
| | | | | | | | 45.0 | 280 | 420 | 711 | 865 | 0.55 | | |
| | | | | | | | 35.0 | 200 | 300 | 795 | 965 | | | |
| | | | | | | | 40.0 | 175 | 263 | 799 | 793 | 0.50 | | |
| | 50.0 | 50.0 | | | 175 | 50.0 | 175 | 175 | 982 | 975 | 0.40 | | | |
| | | | | | | 60.0 | 40.0 | 42.5 | 117 | 175 | 856 | 850 | 0.20 | |
| | | | | | | 42.5 | 700 | 0 | 684 | 0 | 881 | 0.65 | | |
| | | | | | | 25.0 | 100.0 | 45.0 | 700 | 0 | 684 | 0 | 881 | 0.65 |

*1 BF: Ground granulated blast furnace slag powder, *2 RS: River sand, *3 BFS: Blast furnace slag sand, *4 CS: Crushed stone

*5 HRWRA: High-range water reducing admixture

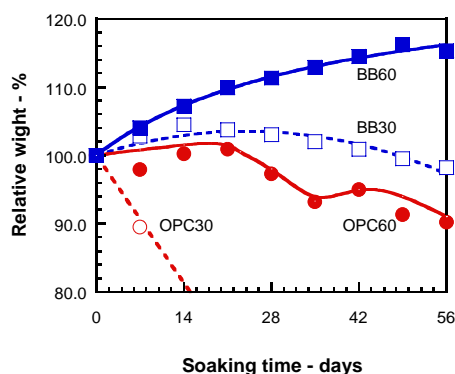


図-1 セメント硬化体の硫酸試験結果

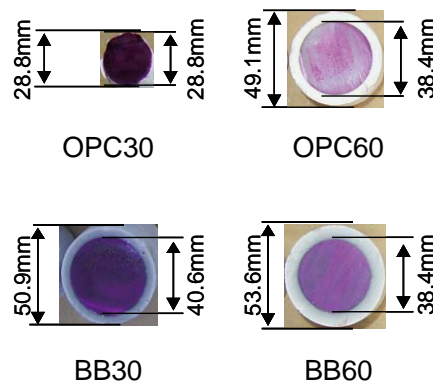


写真-1 硫酸に56日間浸漬したセメント硬化体

いる。一方、BB30では、質量が一度増加し、その後減少している。また、BB60は、浸漬期間56日まで質量が増加し続けている。写真-1に、硫酸に56日間浸漬させたセメントペーストの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。ただし、硫酸に浸漬する前の供試体の寸法は、φ50×100mmである。普通ポルトランドセメントのみを結合材に用いた場合、水セメント比の大きいOPC60には、供試体の表面にフェノールフタレイン溶液によって変色しない白色の層が確認できる。一方、結合材の一部に高炉スラグ微粉末を用いたBB30およびBB60は、いずれの水結合材比のものも、供試体の表面にフェノールフタレイン溶液によって変色しない白色の層が形成されている。白色の層が見られないOPC30に比べて、白色の層が確認されるBB30、BB60およびOPC60の方が、硫酸による侵食深さが小さい。白色の層をX線回折分析により分析した結果を図-2に示す。この図より、白色の層は、二水石膏を主成分としていることが分かる。

硫酸中でのセメントペーストの劣化の様子を観察し

た結果に基づく硫酸劣化のサイクルを図-3に示す。セメントペーストを硫酸中に浸漬させると、硫酸と接する面に、二水石膏の膜が形成される(図-3(b))。やがて、二水石膏は、セメント中の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する(図-3(c))。エトリンガイトは、セメントペーストの健全部に近いpHの高い側では安定しているものの、供試体表面に近いpHの低い側では、パテ状の二水石膏に変化する(図-3(d))¹⁾。エトリンガイトと硫酸との反応で生じたパテ状の二水石膏が多くなると、供試体表面の硬い二水石膏が健全部から剥がれ落ちる(図-3(e))。ペーストの健全部の近くに残ったエトリンガイトも、pHの低い環境にさらされることになり、パテ状の二水石膏に変化する(図-3(f))。パテ状の二水石膏は、容易に健全部から剥がれ落ち、健全部が硫酸に接し、新たな劣化のサイクルが始まる(図-3(a))。図-1中で示したOPC60は、図-3に示されるサイクルを2回繰り返したものであると思われる。OPC30は、非常に短い間隔で図-3に示す劣化のサイクルを繰り返したため、質量が直線的に

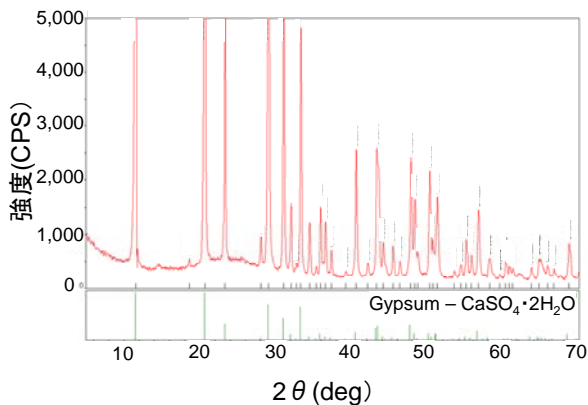


図-2 表面の白色物質のX線回折分析結果



写真-2 硫酸浸漬試験中の様子

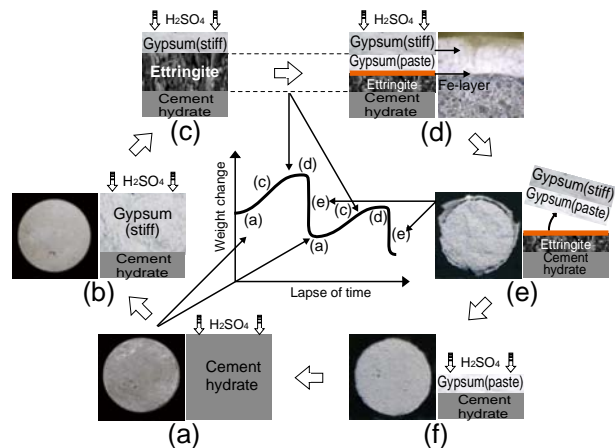


図-3 セメント硬化体の硫酸による劣化

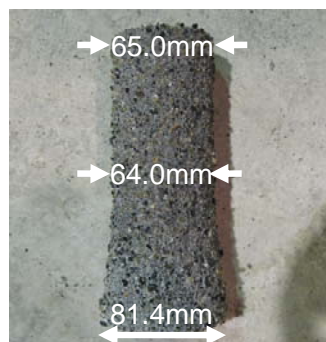


写真-3 二水石こうによる硫酸からの保護効果

減少したものと思われる。

写真-2に示すように、硫酸との劣化によって生じた二水石こうを取り除かず、硫酸浸漬試験を継続すると、写真-3に示すように、二水石こうが堆積した部分と堆積していない部分で侵食の程度が異なる。ただし、硫酸に浸漬する前の供試体の寸法は、φ100×200mmである。供試体上部の直径が65.0mmであるのに対し、二水石こうが堆積し供試体表面が覆われていた供試体下部の直径は81.4mmである。供試体を浸漬させた硫酸中のカルシウムイオン濃度を原子吸光度計によって測定した結果、溶液中のカルシウムイオン濃度は179mg/Lであったのに対し、二水石こうが堆積した内部では、200mg/Lであった。二水石こうが堆積した内部では、カルシウムイオン濃度が高くなっており、二水石こうが堆積していないところと比べて、コンクリートからのカルシウムイオンの溶出が少なく、硫酸による侵食が抑制されたものと考えられる。

3.2 モルタルの耐硫酸性

写真-4は、写真-1に示すセメントペーストを結合材に用い、骨材には川砂を用いたモルタルを硫酸に56日間浸漬させた後、断面にフェノールフタレインを噴霧した結果である。ただし、硫酸に浸漬する前の供試体の寸法は、φ50×100mmである。川砂を用いたモルタルでは、結合材に高炉スラグ微粉末と普通ポルトランドセメ

ントを用いた水結合材比が60%のもののみ、供試体周りに二水石こうの膜が確認できる。一方、高炉スラグ細骨材を用いたモルタルを、硫酸に56日間浸漬させた写真-5からは、いずれの結合材を用いた場合にも、供試体表面に二水石こうの膜が残っていることが分かる。これらの写真に示されるように、供試体の表面に二水石こうの膜が確認されるモルタルは、二水石こうの膜が確認できないものに比べて、硫酸による侵食深さが小さい。

写真-6および写真-7は、それぞれ、BB60に川砂および高炉スラグ細骨材を加えたモルタルの二水石こうの膜の部分撮影したものである。高炉スラグ細骨材を用いたモルタル表面の二水石こうの膜は、川砂を用いたモルタル表面の二水石こうの膜に比べて、空隙等が少なく緻密であることが分かる。図-4は、これらのモルタル表面に生成された二水石こうの細孔径分布比較したものであるが、この図からも、高炉スラグ細骨材を用いたモルタル表面の二水石こうの膜は、川砂を用いたモルタル表面の二水石こうの膜に比べて緻密であることが分かる。なお、細孔径分布は、水銀圧入法により、3nmから120,000nmの範囲の細孔を測定した。写真-4および写真-5に示したように、硫酸浸漬期間56日後にフェノールフタレイン溶液によって変色する健全部分の大きさは、川砂を用いたモルタルでは37.3mmであったのに対し、高炉スラグ細骨材を用いたモルタルでは

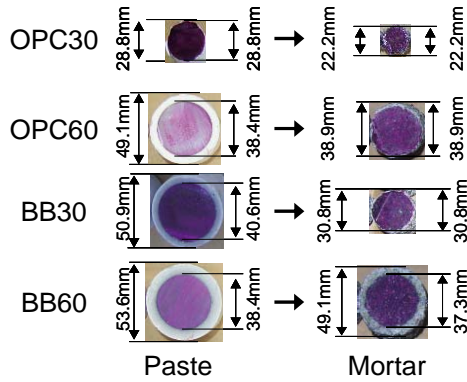


写真-4 川砂を用いたモルタルの硫酸浸漬試験結果

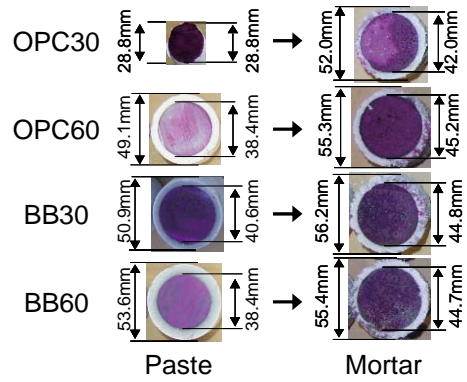


写真-5 高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの硫酸浸漬試験結果

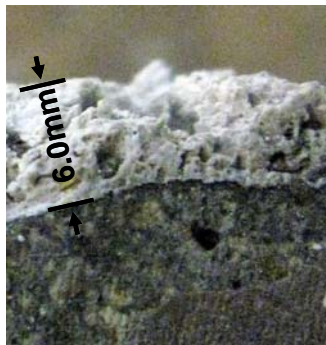


写真-6 川砂を用いたモルタルの表層部の断面

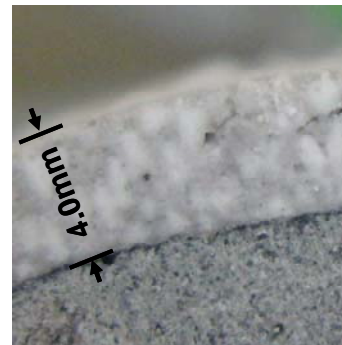


写真-7 高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの表層部の断面

44.7mm である。緻密な二水石こうが作られる高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの方が、川砂を用いたモルタルよりも、硫酸による侵食深さが小さくなるといえる。

写真-8 は、1,000℃まで加熱し結晶化させた高炉スラグ細骨材と、非晶質な一般の高炉スラグ細骨材を、質量比で 100 : 0, 50 : 50 および 0 : 100 の割合で混合した細骨材を用いたモルタルを、14 日間硫酸に浸漬させた後の劣化の様子を撮影したものである。非晶質な一般の高炉スラグ細骨材のみを用いたものは、供試体の全面に二水石こうの膜が確認されるのに対し、結晶化させた高炉スラグ細骨材のみを用いたものでは、二水石こうの膜が全て剥がれ落ちている。従って、成分が同じ高炉スラグ細骨材であっても、結晶化した高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの表面に形成される二水石こうの膜は、剥がれやすいものであることが分かる。なお、本実験に用いた 1,000℃に加熱した高炉スラグ細骨材と一般の高炉スラグ細骨材の X 線回折分析結果を図-5 に示す。1,000℃で加熱することで、非晶質な高炉スラグ細骨材が結晶化し、Gehlenite や Akermanite の結晶相が確認できる。写真-9 および写真-10 は、それぞれ、川砂および高炉スラグ細骨材を飽和水酸化カルシウム水溶液に浸漬させる前と浸漬させた後の骨材表面を、走査型電子顕微鏡により撮影したものである。飽和水酸化カルシウム水溶液に浸漬させた後の川砂の表面には、水酸化カルシウムの六方

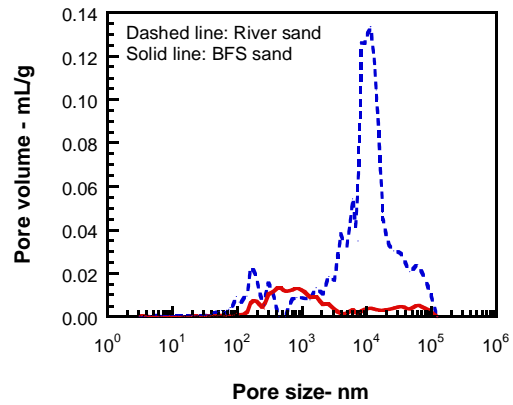


図-4 細骨材の違いがモルタル表層部に硫酸によって形成される石こうの細孔径分布に及ぼす影響

晶系の板状の結晶が確認される。一方、飽和水酸化カルシウム水溶液に浸漬させた後の高炉スラグ細骨材の表面には、C-S-H 硬化体の結晶が確認されている。川砂のように結晶質で反応性の低い骨材の場合には、骨材の周辺に集積する水酸化カルシウムが硫酸との反応で生成する二水石こうは、強度的に弱いものと考えられる。一方、非晶質な高炉スラグ細骨材を用いれば、セメントの水和反応によって生成された水酸化カルシウムとの反応で、高炉スラグ細骨材の表面には、C-S-H 硬化体の結晶が生成される。強度的に弱い二水石こうを形成する水



Amorphous sand 0% Amorphous sand 50% Amorphous sand 100%

写真-8 高炉スラグ細骨材のガラス化率がモルタルの耐硫酸性に及ぼす影響

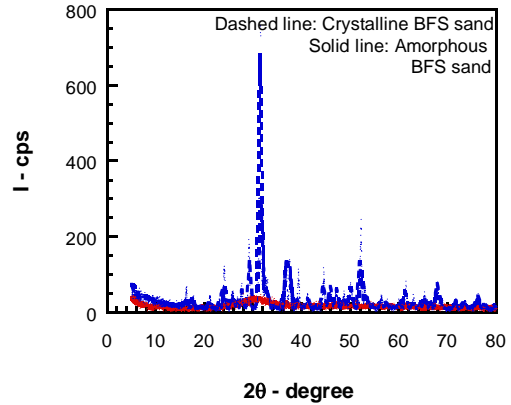


図-5 加熱した高炉スラグ細骨材のX線回折分析結果

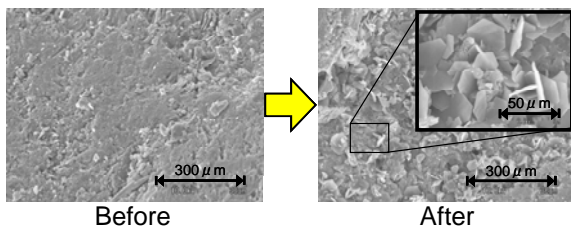


写真-9 水酸化カルシウム水溶液に浸漬させた川砂の表面

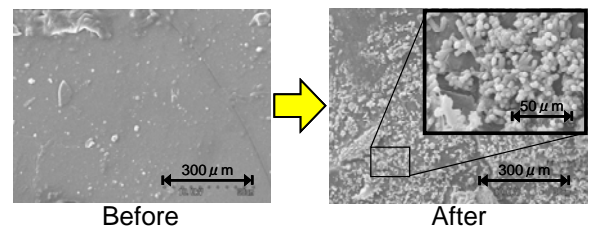


写真-10 水酸化カルシウム水溶液に浸漬させた高炉スラグ細骨材の表面

酸化カルシウムが骨材周りに集積されにくくなることで、剥がれにくい二水石膏の強固な膜が、モルタルと硫酸の接する面に形成されることが考えられる。

3.3 コンクリートの耐硫酸性

写真-11は、細骨材の全てに高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートを、56日間硫酸に浸漬させた後の様子を撮影したものである。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質量比で4:6の割合で混合したものを用い、水結合材比は35%である。コンクリート表面には、エトリングタイトの膨張によると思われるポップアウト²⁾や粗骨材周辺でのモルタルの剥離が確認できる。川砂を細骨材に用いたモルタルの場合と同様に、粗骨材周辺へ水酸化カルシウムが集積することによって、二水石膏の膜の一部が破損していることが分かる。

写真-12は、粗骨材に砂岩碎石、石灰岩碎石および高炉徐冷スラグ粗骨材を用いたコンクリートを、硫酸に56日間浸漬させた結果を示す。いずれのコンクリートも、結合材には、普通ポルトランドセメントおよび高炉スラグ微粉末を質量比で4:6の割合で混合したものを用い、細骨材には、高炉スラグ細骨材のみを用いている。水結合材比は25%である。硫酸に浸漬する前の供試体の寸法は、φ100×200mmである。いずれの粗骨材を用いたコンクリートも表面にポップアウト等の劣化が確認される。しかし、コンクリートへの硫酸の侵食深さは、浸漬期間56日で1.7mmから2.3mmと小さいものである。また、

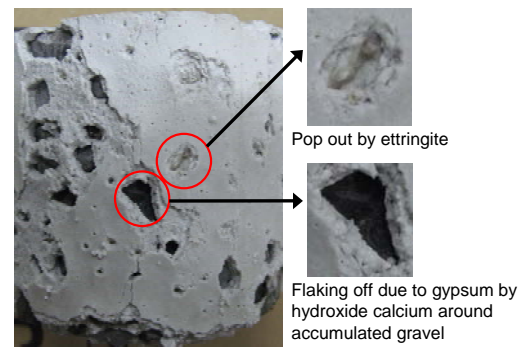


写真-11 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの硫酸浸漬後の表面

これらのコンクリートの質量変化と、結合材に普通ポルトランドセメントを用い、細骨材には川砂、粗骨材には砂岩碎石を用いた水セメント比が25%のコンクリートの質量変化とを比較した結果を図-6に示す。図中の○、□および△は、それぞれ、粗骨材に砂岩碎石、石灰岩碎石および高炉徐冷スラグ粗骨材を用いたものの結果である。また、図中の●は、普通ポルトランドセメントと、川砂および砂岩碎石を用いたコンクリートの結果である。細骨材の全てに高炉スラグ細骨材を用いても、結晶性の高い粗骨材を用いたコンクリートの表面に形成される二水石膏の膜には、破損箇所が発生する。しかし、質量変化によって判断される硫酸に対する抵抗性は、細骨材に川砂を用いたものよりも、はるかに高いものにな

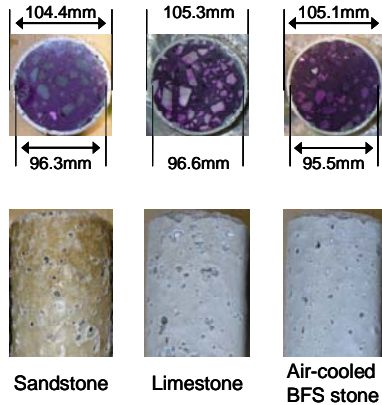


写真-12 種々の粗骨材を用いたコンクリートの硫酸浸漬後の断面および表面



W/B: 25% W/B: 40% W/B: 60%

写真-13 水結合材比が高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの表面に及ぼす影響

っている。

写真-13は、細骨材の全てに高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの硫酸劣化に及ぼす水結合材比の影響を調べた結果である。水結合材比の小さいものほど、表面の劣化が少ないことが分かる。また、図-7は、高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの表面に硫酸との反応によって生じた、二水石こうの膜の総細孔容積と水結合材比の関係を示したものである。なお、細孔径分布は、水銀圧入法により、3nm から 120,000nm の範囲の細孔を測定している。この図より、水結合材比が小さいものほど、総細孔容積が小さくなっていることが分かる。すなわち、水結合材比を小さくすれば、密実な二水石こうが生成され、二水石こうの膜に発生する破損箇所が少なくなると考えられる。

4. まとめ

本研究によって得られた結果を以下に示し、本論分のまとめとする。

- (1) 硫酸と接するモルタルおよびコンクリートの表面に形成される二水石こうの膜は、硫酸による侵食を抑制する効果がある。しかし、結晶性の高い骨材を

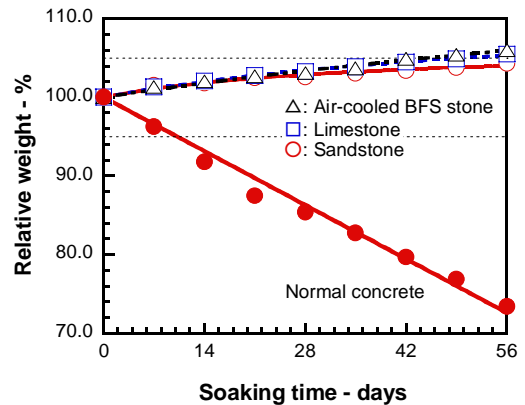


図-6 種々の粗骨材を用いたコンクリートの耐硫酸性

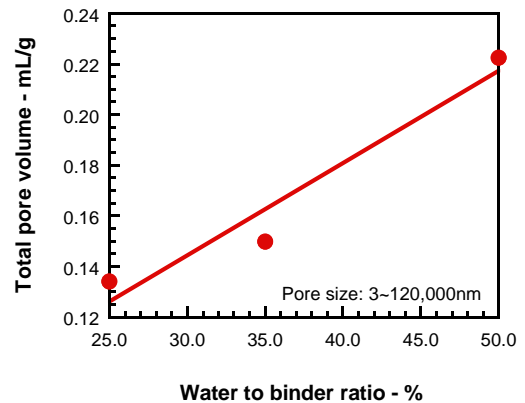


図-7 水結合材比が二水石こうの総細孔容積に及ぼす影響

用いた場合には、セメントの水和によって生成された水酸化カルシウムが骨材周辺に集積し、強度的に弱い二水石こうが生成され、二水石こうの膜自身が剥がれやすくなる。

- (2) 非晶質な高炉スラグ細骨材を細骨材の全てに用いた場合は、緻密な二水石こうの膜を形成でき、硫酸に対する侵食を大幅に抑制することが可能となる。
- (3) 細骨材の全てに高炉スラグ細骨材を用いても、結晶性の高い粗骨材を用いた場合には、二水石こうの膜に欠損箇所が生じる。しかし、5%の濃度の硫酸に56日間浸漬させた結果からは、細骨材の全てに高炉スラグ細骨材を用いれば、川砂を用いたコンクリートに比べて、著しく硫酸に対して高い抵抗性を持ったコンクリートを製造することが可能である。

参考文献

- 1) 日本下水道事業団編著：下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術および防食技術マニュアル、(財)下水道業務管理センター、pp.12-17、2007.7
- 2) 水上国男：コンクリート構造物の耐久性シリーズ化学的腐食、技報堂出版、p.22、1986.12