

論文 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

吉田 行^{*1}・名和 豊春^{*2}・田口 史雄^{*3}・渡辺 宏^{*4}

要旨：火山地帯周辺などに存在する酸性硫酸塩土壌にコンクリート構造物を建設した場合、コンクリートは化学的侵食を受ける可能性がある。本研究では、ビーライト系セメントと高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの硫酸浸せき試験を実施し、結合材による化学的侵食の抑制効果を検討した。その結果、硫酸の濃度により侵食の程度が異なること、およびこれらの結合材を用いたコンクリートは硫酸による侵食を抑制できることがわかった。

キーワード：ビーライト系セメント、高炉スラグ微粉末、耐硫酸性、細孔組織

1. はじめに

硫黄を含む海成堆積物や火山性噴出物等は、化学的風化作用を受けると硫酸を生成する場合がある。このため、周辺の土壌は硫酸酸性となり、その酸性度によっては、反応生成物の膨張などによりコンクリートが劣化する恐れがある。日本コンクリート工学協会の自然環境下のコンクリート性能評価研究委員会では、火山活動や鉱床、および海成層による腐食性地盤図が提案されており、このような腐食性地盤が全国的に存在することが報告されている¹⁾。

硫酸によるコンクリートの劣化は、主にコンクリート中の水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) と硫酸が反応し水に溶けにくい二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が生成し膨張することに加え、さらに生成した $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とセメント中のアルミネート相 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 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ことが知られている²⁾。このため、硫酸による侵食を抑制するには、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量やアルミネート相が少ないセメントを用いることが有効と考えられる。

これらのことから、本研究では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量が少ない高ビーライト系セメントおよび

高炉スラグ微粉末を混和したセメントを用いたコンクリートの耐硫酸性について検討するため、硫酸の浸せき試験を実施し評価を行った。なお、本研究で用いた結合材は、著者らが長期耐久コンクリートの開発に関する研究の中で検討を行っているものである³⁾。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1 に使用材料、表-2 に結合材の性状を示す。セメントには高微粉末化したビーライト系セメント（以下 B6 と記述）、一般的なビーライト系セメント（以下 B3 と記述）および普通ポルトランドセメント（以下 OPC と記述）の3種類を用いた。高炉スラグ微粉末（以下スラグと記述）は、JIS A 6206 で規定される比表面積 4000, 6000, 8000（以下それぞれ S4, S6, S8 と記述）クラスのをそれぞれ用いた。なお、スラグに

表-1 使用材料

細骨材	登別産陸砂	密度 2.71g/cm ³ , FM 2.71
粗骨材	白老産碎石	密度 2.67g/cm ³ , Gmax 25mm
高性能AE減水剤	末端スルホン基を有するポリカルボン酸系	
A E 助 剤	樹脂酸塩系（ロジン系）	
消 泡 剤	ポリエーテル系	

*1 土木研究所寒地土木研究所 耐寒材料チーム研究員 工修（正会員）

*2 北海道大学教授 大学院工学研究科 工博（正会員）

*3 土木研究所寒地土木研究所 耐寒材料チーム上席研究員（正会員）

*4 日鐵セメント㈱ 研究開発部次長研究員（正会員）

表-2 結合材の性状

結合材		比表面積 (cm ² /g)	密度 (g/cm ³)	化学成分(%)							鉱物組成(%)			
				igloss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
ビーライト系セメント	B6	6410	3.25	0.5	25.0	4.1	3.9	61.6	1.5	1.9	21	56	4	12
	B3	3340	3.27	0.2	24.8	3.9	4.0	62.1	1.5	2.2	25	52	4	12
普通ポルトランドセメント	OPC	3320	3.16	0.3	21.8	5.4	2.9	64.5	1.9	1.7	54	21	9	9
高炉スラグ微粉末	S4	4111	2.91	0.3	34.3	15.1	0.6	41.7	5.1	2.0	—	—	—	—
	S6	6090	2.89	0.5	33.9	15.0	0.7	41.3	4.8	4.0	—	—	—	—
	S8	7200	2.89	0.6	34.1	15.2	0.5	41.5	5.0	6.0	—	—	—	—

表-3 コンクリートの配合

配合名	セメントの種類	スラグの種類	スラグ置換率	W/B (%)	s/a (%)	SPの種類	SP添加率 (C×%)	コンクリート単位量 (kg/m ³)					
								W	B	S	G	AE剤 (C×%)	消泡剤 (C×%)
B6	B6	—	—	30	52	C	0.75	150	500	911	831	—	0.0006
B3	B3	—	—			D	0.70	157	523	891	813	—	0.0005
OPC	OPC	—	—			D	0.60	160	533	876	799	—	0.0006
S4-60	B6	S4	60			D	0.60	145	483	906	827	—	0.0005
S6-40		S6	40			C	0.70	148	493	899	821	—	0.0005
S6-60			60			C	0.70	145	483	906	827	—	0.0005
S8-40		S8	40			B	0.80	145	483	903	830	—	0.0006
S8-60			60			A	1.20	140	467	920	840	0.003	—

※SP:高性能 AE 減水剤 (分散性: A>B>C>D)

は石膏を添加して使用した。石膏添加率は、S4, S6, S8 それぞれスラグ内割で 2%, 4%, 6%とした。混和剤はセメントの分散性に応じて 4 種類の高性能 AE 減水剤 (分散性: A>B>C>D) を各配合の性状に合わせてそれぞれ用いた。併せて、空気量を調節するため AE 助剤あるいは消泡剤を用いた。

2.2 コンクリートの配合

コンクリートの配合を表-3 に示す。水結合材比 (W/B) は、これまでにこれらの結合材を用いて行ってきた長期耐久コンクリートに関する検討の中で性能の向上効果が大きい 30%とした³⁾。また、施工性も考慮して高流動コンクリートとし、目標スランプフローおよび目標空気量は、それぞれ 60±5cm および 4.5±1%とした。

2.3 実験項目

(1) 耐硫酸試験

耐硫酸試験として、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)」に準拠して、硫酸浸せき試験を行った。硫酸の濃度は、JIS 原案の試験法で硫酸の標準試験液濃度として示されている 5% (≒pH0.4) と、最近

の NATM 工事における地山で観測された最大濃度を参考として 0.1% (≒pH2) の 2 水準とした⁴⁾。なお、溶液は濃度を一定に保つため随時全量交換した。供試体は作製後、相対湿度 90%以上の試験室内に型枠のまま 1 日静置し、翌日脱型の後、材齢 28 日まで 20℃で水中養生を行った。測定項目は、供試体の質量変化および中性化深さとした。質量変化は、酸により劣化した脆弱部を流水中で軽く除去した後、表乾状態の供試体質量を測定し、初期質量に対する質量変化を百分率で示した。中性化深さ (D) は、コンクリートカッターで切断した面にフェノールフタレイン 1%エタノール溶液を噴霧し、赤紫色に発色した部分の直径 (D_t) を測定し、硫酸侵食により断面減少した部分を含む浸せき前の供試体直径 (D₀) を基準に式 (1) により求めた。なお、直径は発色部 5 点の平均値とした。

$$D = (D_0 - D_t) / 2 \quad (1)$$

それぞれの測定は、硫酸浸せき後 2, 4, 8, 13 および 26 週で行ったが、硫酸濃度 0.1%では硫酸による侵食が小さかったことからさらに試

験を継続し、硫酸浸せき後 39 および 52 週についても測定を行った。

(2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の測定

硫酸劣化とコンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係を調べるため $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の測定を行った。測定は、硫酸浸せき試験開始前の材齢 28 日で、熱分析装置を用いて昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で熱重量分析(TG-DTA)を行い、 450°C 付近の質量減量より求めた。試料はモルタル部を粉砕、ふるい分けした $75\mu\text{m}$ 以下の粉末を窒素雰囲気中にて定量になるまで乾燥した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、硬化セメントペースト質量当たりの割合で表記した。骨材質量は、試料中の不溶解残分質量率（セメント協会法 F-18 に準拠）により補正した。

(3) 細孔径分布の測定

硫酸劣化とコンクリートの細孔容積の関係を調べるため、細孔径分布測定を行った。測定は、硫酸浸せき試験開始前の材齢 28 日で、水銀圧入ポロシメータを用いて行った。試料は、供試体内部のコンクリートを 5mm 立方体に切断し、アセトン中で洗浄した後、D-dry ($5 \times 10^{-4}\text{mmHg}$) で 7 日間乾燥させて測定を行った。細孔容積は、硬化セメントペースト体積当たりの空隙率で表記した。なお、骨材体積は、不溶解残分質量率から体積換算して補正した。

3. 実験結果および考察

3.1 硫酸浸せき試験による質量変化率

図-1 に各硫酸濃度における硫酸浸せき期間と供試体の質量変化率の関係を示す。なお、硫酸濃度 5% の試験結果を示した左図と、硫酸濃度 0.1% の試験結果を示した右図の縦軸および横軸のスケールはそれぞれ異なっている。

硫酸濃度 5% の場合、OPC は浸せき初期より質量減少が最も大きかった。また、ビーライト系セメントは OPC よりも質量減少が小さく、高微粉末化した B6 の方が B3 よりも質量減少は抑制され、高微粉末化により耐硫酸性は向上した。

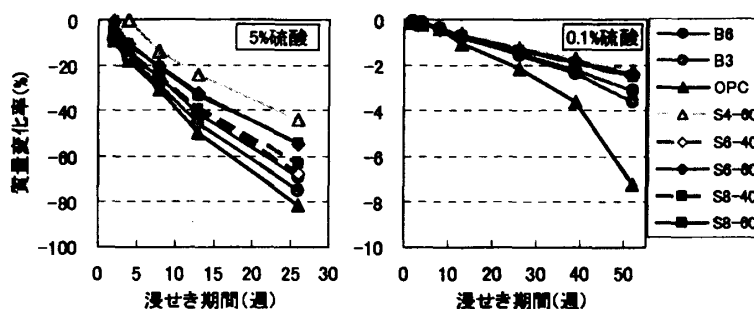


図-1 硫酸浸せき期間と質量変化率の関係

一方、B6 の一部をスラグで置換した場合、セメント単味の場合よりも質量減少はさらに小さくなり、OPC と比べると最大で 5 割近く質量減少が抑制された。スラグ比表面積の違いでは、スラグ比表面積が小さい S4 が最も質量減少が小さかったが、S6 と S8 はほぼ同程度だった。また、スラグ置換率の違いでは、スラグ置換率が大きいほど質量減少は抑制された。

これに対して、硫酸濃度が 0.1% の場合、質量減少は硫酸濃度 5% の場合の 1/10 以下と極めて小さかった。結合材の違いでは、硫酸濃度 5% の場合と同様、OPC の質量減少が最も大きく、ビーライト系セメントやスラグを用いたものは質量減少が抑制され、OPC のほぼ 1/2 程度であった。また、ビーライト系セメント単味よりもスラグを用いたものの方が質量減少は抑制されたが、硫酸浸せき 52 週後においてもその差は小さかった。

3.2 硫酸浸せき試験による中性化深さ

図-2 に各硫酸濃度における硫酸浸せき期間と中性化深さの関係を示す。なお、図-1 と同様、図-2 の左図と右図の各軸のスケールはそれぞれ異なっている。

硫酸濃度 5% の場合、全体としては、硫酸浸せき後 8 週までは直線的に中性化深さが増大したが、硫酸浸せき後 13 週以降、結合材の違いによる差が大きくなり、中性化深さは OPC が最大となり、次いで B3、B6 の順となった。また、スラグを用いたものはセメント単味の場合よりも中性化の進行が抑制され、スラグ比表面積が小さく、スラグ置換率が大きいほど中性化は抑制された。一方、硫酸濃度 0.1% の場合、中性

化の進行は極めて小さく（各データの標準偏差は平均値の1～2割程度）、結合材の種類の違いによる傾向は明確とならなかった。全体に硫酸浸せき後8週から13週にかけて中性化の進行が増大しているが、それ以降中性化の進行は極めて遅くなり、52週まで試験を継続しても中性化深さの進行はほとんどみられなかった。以上より、硫酸の濃度や結合材の種類によって硫酸によるコンクリートの劣化は異なることが明らかとなった。

3.3 侵食深さと中性化深さの関係

前節までに示した中性化深さは、実際に硫酸劣化により欠損した侵食深さ（ここでは供試体の欠損深さと定義する）とは異なる。このため、硫酸浸せき試験による供試体の質量変化率を用いて侵食深さを算出し、供試体の侵食深さと中性化深さの関係について調べた。なお、質量変化率（ W ）から侵食深さ（ dr ）への換算は、供試体側面から均等に侵食が進行するものと仮定して、式(2)により行った⁵⁾。なお、式中の r は供試体の初期断面半径(mm)である。

$$dr = r - r \times \sqrt{1 - W/100} \quad (2)$$

図-3に各硫酸濃度における中性化深さと侵食深さの関係をそれぞれ示す。いずれの硫酸濃度においても、中性化深さの方が侵食深さよりも大きかった。これは、断面が欠損していない部分においても硫酸がコンクリート内部まで侵入していることを意味している。硫酸濃度5%の場合、中性化の進行は侵食深さの1.2～2.0倍程度であり、中性化深さと侵食深さは直線的に増加していた。一方、硫酸濃度0.1%の場合、劣化初期には侵食深さに対する中性化深さの進行の割合が硫酸濃度5%の場合に比べて大きくなったが、中性化深さ2mm程度で進行は止まり、侵食深さのみが増大する結果となった。

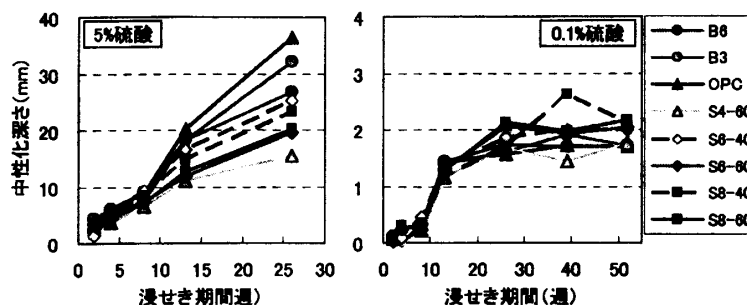


図-2 硫酸浸せき期間と中性化深さの関係

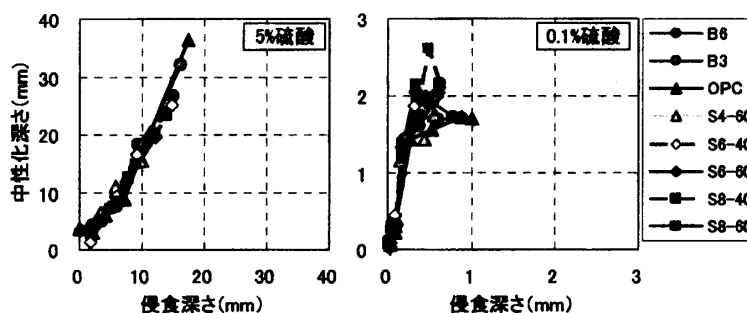


図-3 中性化深さと侵食深さの関係

硫酸によるコンクリートの侵食は、冒頭で述べたように、主にセメント水和物と硫酸の反応により生成される二水石膏の体積増加により起こる²⁾。一方、蔵重らは⁵⁾硫酸濃度が高い場合には、セメント水和物と硫酸の反応生成物である大きく成長した二水石膏の結晶が観察されると報告している。これより、硫酸濃度が高い場合には、二水石膏の体積膨張圧によって微細ひび割れが発生し、コンクリートの侵食および硫酸イオンによる中性化が同時に進行したものと考えられる。他方、硫酸濃度が低い場合には、二水石膏の生成量は小さく、著しい膨張ひび割れの発生は抑制されたため、侵食深さおよび中性化深さとともに余り増大しなかったものと考えられる。なお、二水石膏はコンクリートの細孔中に析出するため、ひび割れが発生しなければコンクリートの細孔をふさぐ作用があり、硫酸のコンクリート中への侵入を抑制する作用を示す²⁾。したがって、硫酸濃度が低い場合には、生成した二水石膏により内部に供給される硫酸が減少するため中性化の進行が小さくなったことも原因として考えられる。

3.4 硫酸劣化と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係

図-4に各硫酸濃度における浸せき試験終了

時の侵食深さと試験開始前のコンクリートの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係を示す。なお、図には両者の関係を最小二乗法を用いて求めた近似式も示した。

侵食深さと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量には比較的良好な相関がみられ、いずれの硫酸濃度においても、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が多いほど侵食深さは大きくなる傾向がみられた。硫酸によるコンクリートの侵食は、前述したようにセメント水和物と硫酸の反応により生成される二水石膏の体積増加により生じる²⁾。このため、硫酸と反応する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が多いほど二水石膏の生成量は増大し、コンクリートの侵食が大きくなったものと考えられる。

図-5 に各硫酸濃度における中性化深さと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係を示す。中性化深さと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量についても比較的良好な相関がみられ、硫酸濃度 5% の場合には侵食深さと同様、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が多いほど中性化深さが大きくなる傾向がみられた。しかし、硫酸濃度が 0.1% と低い場合には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が少ないほど中性化深さが大きくなる逆相関となった。中性化深さは図-3 に示したように侵食深さよりも大きい。これより、硫酸自体もコンクリートの中性化に関与していることがわかる。このため、侵食深さは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が多いほど、生成した二水石膏により増大するが、中性化の進行は残存する硫酸濃度と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量、ひび割れ発生の有無、生成した二水石膏による細孔空隙の閉塞などの相乗効果で決定されるため、硫酸濃度が低い場合には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が少なく侵食速度が小さいにもかかわらず、中性化の進行が速くなったことが推論される。

以上のように、硫酸劣化と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量には相関がみられた。しかし、硫酸による劣化は反応生成物の生成速度だけでなく、生成物が析出する空間、すなわちコンクリートの細孔容積とも

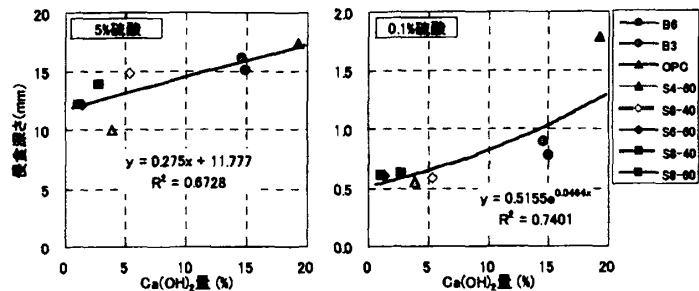


図-4 侵食深さと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係

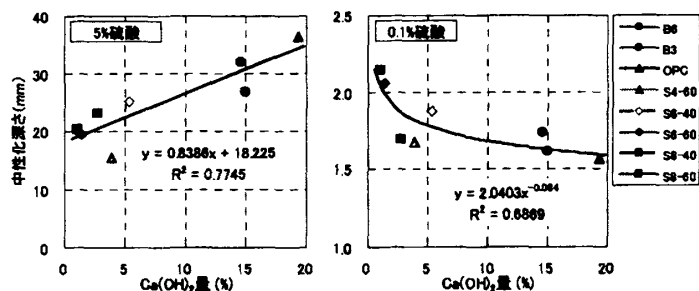


図-5 中性化深さと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係

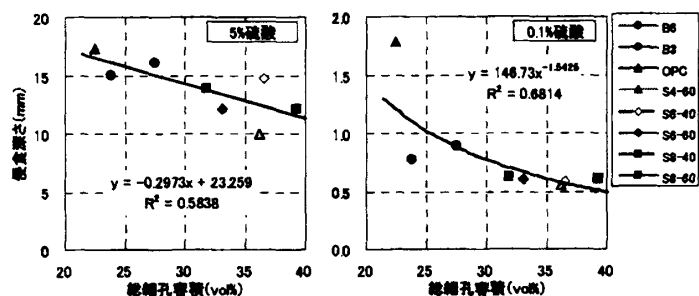


図-6 侵食深さと総細孔容積の関係

相関があると考えられる。次節では硫酸劣化と総細孔容積の関係について検討を行った。

3.5 硫酸劣化と総細孔容積の関係

図-6 に各硫酸濃度における浸せき試験終了時の侵食深さと試験開始前の総細孔容積の関係を示す。いずれの硫酸濃度においても、総細孔容積が少ないほど侵食深さは大きくなる傾向が概ねみられた。これは、3.3 節で述べたように、セメント水和物と硫酸との反応生成物は、コンクリートの細孔中に生成されるため、細孔組織が緻密でその量が少ないほど、細孔中に生じる反応生成物の膨張圧力は大きくなるためと考えられ、これらの結果は、既往の研究とも対応している⁵⁾。

図-7 に中性化深さと総細孔容積の関係を示

す。硫酸濃度 5% の場合には、総細孔容積が少ないほど中性化深さが大きくなる傾向がみられた。他方、硫酸濃度 0.1% の場合には、総細孔容積が多いほど中性化深さは大きくなる傾向を示した。このように、中性化深さは硫酸濃度により異なり、前節で中性化の進行は浸食によるひび割れの影響だけでなく細孔空隙の閉塞などの相乗効果で決定されるとした仮説を実証した。

以上より、硫酸劣化は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量とともに総細孔容積とも相関があることが示された。しかし、これらの要因は配合等により異なるため、どちらかが支配的要因となる場合もあれば相互に影響する場合もあると考えられる。図-8 に本研究で測定した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と総細孔容積の関係を示す。両者には比較的良好な相関があり、劣化が大きくなったセメント単味は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が多く総細孔容積が少ないため、反応生成物の膨張により劣化が生じやすいことがわかる。他方、スラグを用いた場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が少なく総細孔容積が多いため、細孔の閉塞は起こりにくいとと考えられ、本試験結果だけでは、細孔の閉塞による影響を明確に説明できないことから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ だけでなく硫酸と反応し生成物を生成するカルシウムシリケート水和物の影響などについて今後検討する必要がある。

4. まとめ

本研究により得られた知見を以下に示す。

- (1) 硫酸によるコンクリートの劣化は結合材の種類により異なり、ビーライト系セメントやその一部を高炉スラグ微粉末で置換したコンクリートは普通セメントを用いた場合より耐硫酸性が向上する。
- (2) 硫酸によるコンクリートの劣化は、硫酸の濃度により異なり、硫酸濃度 5% では侵食が極めて激しいが、硫酸濃度 0.1% では侵食が極めて小さい。
- (3) 硫酸の侵入による中性化深さは、供試体の侵食深さ（欠損深さ）より大きく、断面が欠損

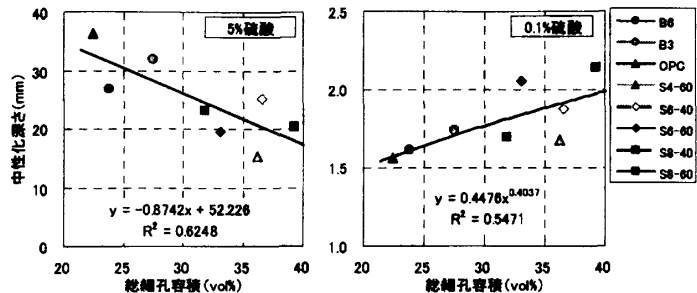


図-7 中性化さと総細孔容積の関係

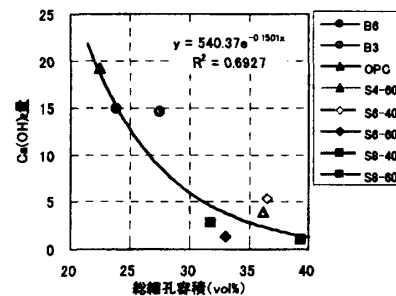


図-8 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と総細孔容積の関係

していない部分にも硫酸は侵入している。

- (4) 高炉スラグ微粉末を用いた場合の劣化の抑制機構については、今後詳細な検討が必要である。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学協会自然環境下のコンクリート性能評価研究委員会：自然環境とコンクリート性能評価に関するシンポジウム委員会報告書・論文集, JCI-C65, pp.80-87, 2005.6
- 2) 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
- 3) 吉田行, 田口史雄, 名和豊春, 渡辺宏：改質ビーライト系セメントおよび高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートの諸性状：コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.1051-1056, 2005.6
- 4) 橋本, 関口, 山中：酸性硫酸塩土壌におけるトンネルの吹付けコンクリートについて－神岬トンネル工事－, 第46回(平成14年度)北海道開発局技術研究発表会
- 5) 蔵重勲, 魚本健人：硫酸腐食によるセメント硬化体の侵食メカニズム, セメント・コンクリート論文集, No.55, pp.458-464, 2001