

論文 各種モルタルの耐硫酸性に関する研究

市坪 誠^{*1}・山田 宏^{*2}・堀口 至^{*3}・山口隆司^{*4}

要旨：化学的腐食を受けるコンクリート構造物の耐久性において、材料学的にはセメント及び混和材料による影響が把握され、他の材料による耐食性については十分に考慮されていない。そこで本論文は、コンクリート構造物の耐食性の向上を図るために、細骨材がモルタルの耐食性に及ぼす影響について実験的に検討を行った。特に細骨材にはリサイクル材料を用いることで、環境に優しい材料開発を目指すものである。その結果、細骨材に高炉スラグ水砕砂を使用することで耐硫酸性が向上することを明らかとした。また、高炉副産物において、高炉セメントより細骨材を用いた方がより良好な耐硫酸特性が生じることが認められた。

キーワード：耐久性、化学的腐食、硫酸、細骨材、高炉副産物

1. はじめに

近年、地下及び地中構造物の侵食・劣化が顕在化し、その耐久性が社会問題として大きく取上げられるようになった。一般に、建設構造物は社会基盤の根幹を形成するだけでなく、その膨大なストックから、構造物の使用性及び持続性が社会全体に与える影響は大きい。それ故に、日常点検の対象とならない地下構造物の健全性、耐久性の向上、劣化診断及び維持・管理技術の確立は非常に重要な要素といえる。なかでも下水道施設において、硫酸塩還元細菌と硫黄酸化細菌が関与する硫酸による侵食・劣化は著しくその対象範囲も広いとため、早急で適切な対応が求められている。

コンクリート構造物の侵食抑制技術と防食技術はその被覆や耐硫酸性の向上を中心とした手法が一般的である。下水道関連施設も他の社会基盤と同様に維持管理の時代を迎えており、施設の耐用年数を長期とし、できるだけコストが低減できる新規材料の開発が必要になってきている。ここで、コンクリート材料のなかでもセメント及び混和剤により耐硫酸性の向上を図っ

た研究^{1) 2) 3) 4)}は数多く存在するものの、他の材料、特に細骨材による耐硫酸性の影響を検討した知見は多いとはいえない。

そこで本研究は、コンクリート構造物の酸性劣化に対する耐久性の向上を図るための基礎的資料を得るために、細骨材がモルタルの耐硫酸性に及ぼす影響について実験的に検討を行った。使用材料の中で、特に細骨材には他産業から大量に発生するリサイクル材料を用いることで、耐硫酸性のみならず環境に優しい材料開発を目指すものである。

2. 実験概要

2.1. 使用材料

実験には、普通ポルトランドセメント（記号：NC）、高炉セメントB種（記号：BC）及びエコセメント（記号：EC）の三種類のセメントを用い、広島県産の混合砂（記号：n）、高炉スラグ水砕砂（記号：b）、フェロニッケルスラグ細骨材（記号：f）及び銅スラグ細骨材（記号：c）の四種類の細骨材を用いた。表-1に各材料の物性を示す。

*1 呉工業高等専門学校 環境都市工学科助教授 工博（正会員）

*2 呉工業高等専門学校専攻科 建設工学専攻

*3 呉工業高等専門学校 環境都市工学科助手 工博（正会員）

*4 呉工業高等専門学校 環境都市工学科助教授 工博

表－1 セメント及び細骨材の物性

		密度	比表面積	吸水率	F.M.	化学成分 (%)						鉱物成分 (%)				
		(g/cm ³)	(cm ² /g)	(%)		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
セ メ ン ト	NC	3.16	3290	—	—	22.2	5.2	2.8	—	64.2	1.5	2.0	64.8	9.4	8.2	9.4
	BC	3.04	3870	—	—	25.6	8.5	1.8	—	54.7	3.6	2.0	32.4	4.7	4.1	4.7
	EC	3.17	4260	—	—	18.4	7.9	3.4	—	61.3	2.3	4.1	52.2	9.6	13.7	13.3
細 骨 材	n	2.55	—	2.00	2.55	70.4	12.2	—	4.3	7.0	1.2	—	—	—	—	—
	c	3.41	—	0.81	3.17	33.8	14.4	—	0.6	42.7	6.7	—	—	—	—	—
	f	3.10	—	0.45	1.66	56.0	1.9	—	8.0	4.7	28.1	—	—	—	—	—
	b	2.80	—	0.46	2.57	34.0	6.0	—	38.0	34.1	2.8	—	—	—	—	—

表－2 材料の組合せ及びモルタル配合

		W/C	S/C	W	W ₁	W ₂	C	S
				(kg/m ³)				
供 試 体 番 号	NCn	0.4	1	451	259	192	902	902
	NCb			466	268	198	931	931
	NCf			484	278	206	902	902
	NCc			495	285	210	931	931
	BCn			466	268	198	931	931
	BCb			466	268	198	931	931
	ECn			484	278	206	967	967
	ECb			495	285	210	990	990

※ W₁：一次水，W₂：二次水

2.2. 供試体の作成

供試体は、JIS R 5201 に準拠して作製したモルタル（4×4×16cm）を切断して、4×4×4cm に成形した。配合は、セメント：砂：水＝1：1：0.4 とした。練混ぜはホバート型モルタルミキサーを使用し、ブリーディング等の材料分離を抑制するためにダブルミキシング法⁵⁾にて行った（この時の一次水率は23%としている）。その後、材齢1日で脱型し、材齢21日まで水中養生（20℃）を行った。なお、表－2に材料の組合せ及び詳細な配合を示す。



写真－1 実験風景

2.3. 耐硫酸性試験

耐硫酸性試験は養生後のモルタル供試体を硫酸水溶液に浸漬し、1, 2, 4, 8, 16, 32日経過後にそれぞれ取り出し、外観観察及び重量測定を行った。採取試料は粉末X線回析により分析した。なお、今回の実験は促進試験としたので、硫酸水溶液は10%硫酸溶液とした。供試体を浸漬した硫酸水溶液は1個あたり500cm³とし、原則として1週間毎に全量交換した。なお、試料からの溶液への溶出量（Ca²⁺，SO₄²⁻）を把握す



写真－2 浸漬後32日の各供試体

る実験では硫酸の更新を行わない溶液を用い、イオンクロマトグラフィーによる測定を行った。また、写真-1に実験風景を示す。

3. 実験結果及び考察

3.1. 外観観察結果

写真-2に浸漬後32日の各供試体の状況、表-3に外観観察結果を示す。

細骨材に着目した外観観察の結果、溶液浸漬後1日で全ての供試体の稜角部においてひび割れが発生した。また、混合砂及び銅スラグ細骨材を用いた供試体の表面部の軟化が著しく、劣化が最も顕著に現れた。高炉スラグ水砕砂を用いた供試体は、膨張は確認できるものの、ほとんど軟化が認められず、浸漬後8日付近で外側が剥離する程度となった。また、浸漬時間の経過とともにひび割れが拡大した。フェロニッケルスラグ細骨材を用いた供試体については、表面部の軟化が若干認められるだけであった。

一方、セメントに着目した外観観察の結果、普通ポルトランドセメント及びエコセメントを用いた供試体はともに、溶液浸漬後1日で全ての配合で供試体の稜角部においてひび割れが発生した。また、表面部において軟化が顕著に現れ、劣化も激しい状態となった。高炉セメントを用いた供試体は、ほとんど軟化が認められず、浸漬時間の経過とともに稜角部においてひび割れが拡大した。

つまり、配合材料を変化させたモルタルの硫酸環境下での外観変化において、高炉スラグ系の材料を用いた供試体はその表面が剥離するなど材料の硬質性が維持されるのに対し、その他の材料を用いた供試体は表面がスラリー状となり材料自体が軟化する傾向となった。

3.2. 質量減少結果

図-1は細骨材に着目した供試体の質量の経時変化を示す。ここで示す値は、浸漬後に容易に剥離・剥落する部分をワイヤブラシで除去した後の試料の表乾質量を浸漬前の表乾重量に対する比率で示したもので、質量減少率(%)とし

表-3 外観観察結果

	溶液浸漬後					
	1日後	2日後	4日後	8日後	16日後	32日後
NCn	○△	—	—	—	—	—
NCb	○	—	—	◇	—	—
NCf	○△	—	—	—	—	—
NCc	○△	—	—	—	—	—
BCn	○	—	—	◇	—	—
BCb	○	—	—	—	◇	—
ECn	○△	—	—	—	—	—
ECb	○	—	—	◇	—	—

(凡例) ○：ひび割れ発生，△：軟化，◇：剥離，—：変化なし

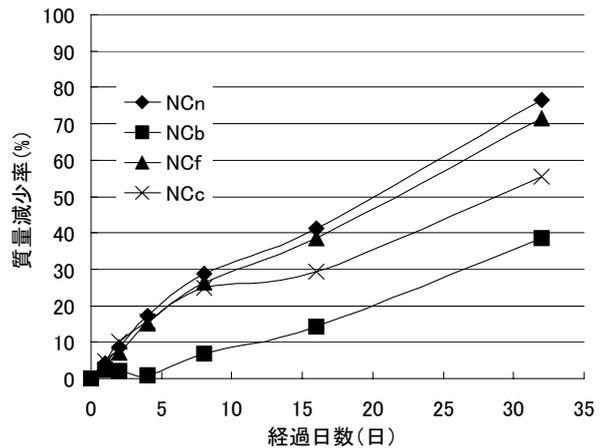


図-1 細骨材に着目した質量減少率

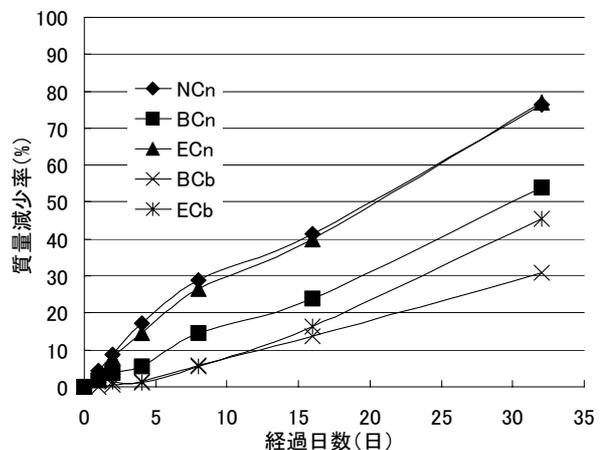


図-2 セメントに着目した質量減少率

た。混合砂、銅スラグ細骨材及びフェロニッケルスラグ細骨材を用いた試料の質量減少率は浸漬後32日で約55~75%となった。高炉スラグ水砕砂を用いた試料の質量減少率は、浸漬後32日で40%となった。以上の結果、高炉スラグ水砕砂を使用することにより、モルタルの耐硫酸性の向上に寄与するものと考えられる。

また、図-2はセメントに着目した供試体の

質量減少率を示したものである。普通ポルトランドセメント及びエコセメントを用いた供試体 (NCn, ECn) は、浸漬初期より質量が減少しており、浸漬後 32 日では約 75%減少した。一方、高炉セメント (BCn) を用いた供試体は、浸漬初期より質量が減少しており、浸漬後 32 日では約 55%減少した。

細骨材及びセメント両者を高炉スラグ系のものを用いた供試体 (BCb) は浸漬後 32 日で約 30%減少し、今回用いた供試体の中で最も耐硫酸性に優れている結果となった。なお、高炉セメントのみを用いた場合と高炉スラグ水砕砂のみを用いた場合を比較した結果、後者がより良好な耐硫酸性を得ることとなった。

3.3. 溶液のイオン溶出及び消費

供試体から溶出するイオン濃度及び溶液から消費されるイオン濃度を把握するために、採取した溶液に対してイオンクロマトグラフィー解析を行った。ここでは代表的な試料として、質量減少率が最も高かった供試体 (NCn) 及び最も低かった供試体 (BCb) について考察を行った。

(1) Ca^{2+} について

図-3 はコンクリートの主成分であるカルシウム化合物から溶液浸漬による Ca^{2+} 溶出の経時変化を示したものである。浸漬後 1 日で Ca^{2+} は溶出を開始していることが把握できる。その後、NCb においては、溶出量が減少していく傾向にあることが把握された。一方、BCb においては、浸漬後 16 日まで Ca^{2+} の溶出量が増加し、その後、溶出量が減少していく傾向にあることが把握された。

(2) SO_4^{2-} について

図-4 は供試体から二水石膏生成の原因である SO_4^{2-} 消費の経時変化を示したものである。NCn 及び BCb とともに浸漬初期より、 SO_4^{2-} を多量に消費していることが確認できる。NCn においては、ほぼ一定の割合で、 SO_4^{2-} を消費しているのに対して、BCb については浸漬後 16 日以降、 SO_4^{2-} の消費が一定値に抑制されることが把握された。

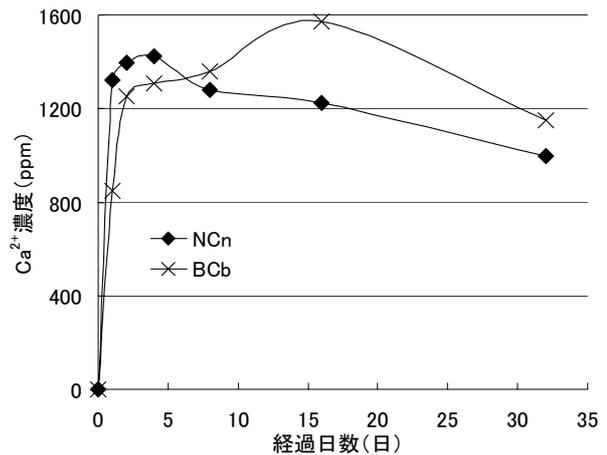


図-3 Ca^{2+} 溶出の経時変化

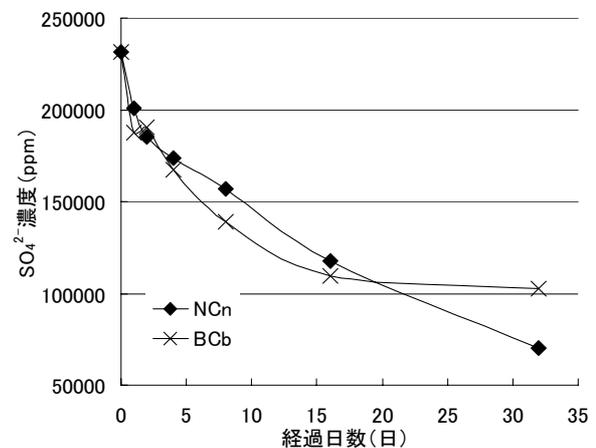


図-4 SO_4^{2-} 消費の経時変化

3.4. 粉末 X 線回析結果

硫酸環境下では石膏及びシリカゲルが安定な生成物となる。これを踏まえ、二水石膏の成長及びシリカの消費性状を把握するため粉末 X 線回析を行った結果を示す。ここで取上げる供試体は、質量減少率が最も高かった供試体 (NCn) と最も低かった供試体 (BCb) である。

図-5 及び 6 はそれぞれ NCn 及び BCb における供試体表層部の粉末 X 線回析結果を経時的に示したものである。これより、二水石膏及びシリカのピークが検出され、経過日数毎に二水石膏が成長及びシリカが消費されていることが確認できる。

NCn 及び BCb における経時的な供試体表層部のピーク強度総和比結果を図-7, 8 に示す。ここで示す値は、全ピーク強度の総和 (ΣI) と

着目する結晶のピーク強度の総和 (ΣI_p) との比で求めた値である。NCn において二水石膏及びシリカの成長及び消費を示す係数は 0.1097 及び -0.0363 となった。また、BCb においては 0.0305 及び -0.0332 となった。これより、BCb において、石膏生成の原因となる水酸化カルシウム生成量は小となると考えられる。また、シリカと硫酸の反応速度でもあるシリカの消費は BCb の方が遅いことが把握された。

3.5. 耐硫酸性に及ぼす鉱物・化学成分の影響

表-4 に 32 日後の質量減少率とセメントの鉱物成分及び細骨材の化学成分との関係について重回帰分析を用いた結果を示す。ここで、取上げている説明変数は、セメントからは比較的化学抵抗性が高い C_2S 及び耐硫酸性に多大に貢献する C_3A を選定した。細骨材からは構成する化学成分のうち、主成分である CaO 及び SiO_2 を選定した。

決定係数は 96.62% と高くこれら 4 つの鉱物・化学成分で耐硫酸性を説明できる。

耐硫酸性に及ぼす説明変数の影響力を意味する偏回帰係数の結果より、正の値である細骨材中の CaO は耐硫酸性を向上させることが把握できた。これに対し、偏回帰係数が負の値となるセメント中の C_2S 及び C_3A と、細骨材中の SiO_2 は耐硫酸性を低下させる傾向にあることが把握できた。

絶対値が大きく、正の値となるものが耐硫酸性の向上を意味する標準偏回帰係数の結果より、

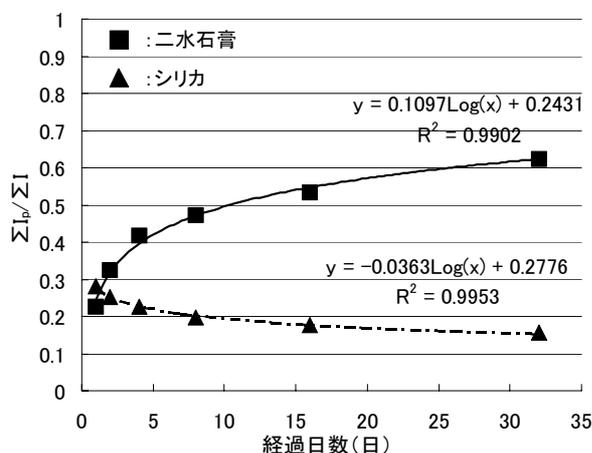


図-7 NCn におけるピーク強度総和比

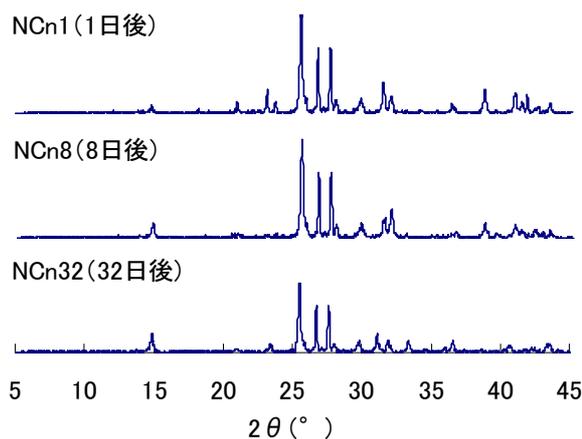


図-5 NCn における粉末 X 線回析結果

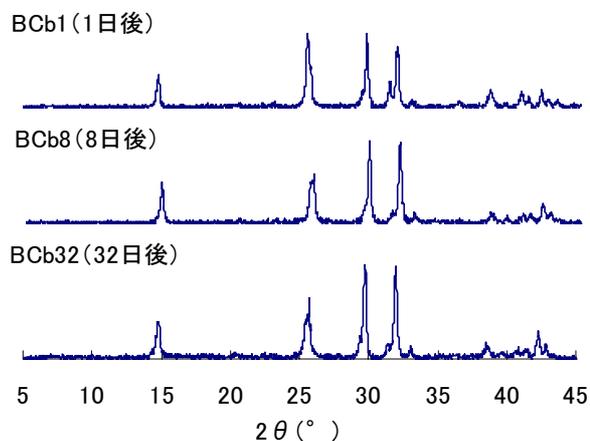


図-6 BCb における粉末 X 線回析結果

細骨材中の CaO が、耐硫酸性向上に寄与することが把握できた。

なお、解析を行うに際し、サンプル数は 8 と少なかったものの有意水準 0.05 (信頼度 95%) で分析の精度は良い結果となった。

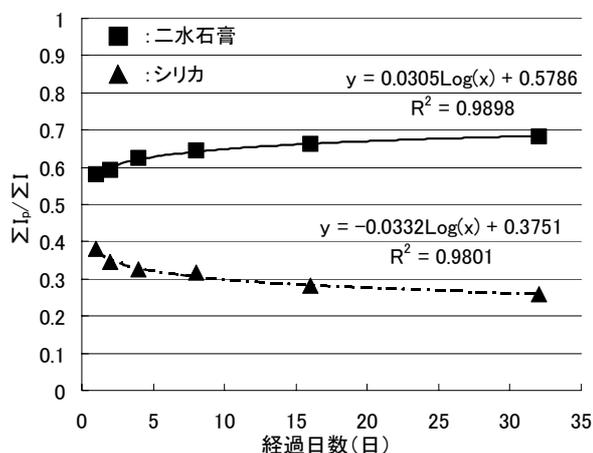


図-8 BCb におけるピーク強度総和比

表-4 耐硫酸性に及ぼす鉱物・化学成分の影響

重回帰式

変数名	偏回帰係数	標準偏回帰係数	F 値	T 値	P 値	判定
C ₂ S (セメント)	-8.260601944	-0.3914	3.9056	1.9763	0.1426	
C ₃ A (セメント)	-0.923860822	-0.0720	0.1420	0.3768	0.7314	
CaO (細骨材)	0.961642305	0.3896	5.1050	2.2594	0.1090	
SiO ₂ (細骨材)	-1.392552181	-0.5395	10.6176	3.2585	0.0472	*
定数項	91.21488836		35.3177	5.9429	0.0095	**

変数名	標準誤差	偏相関	単相関
C ₂ S (セメント)	4.179908105	-0.7520	-0.4837
C ₃ A (セメント)	2.451714706	-0.2126	-0.3743
CaO (細骨材)	0.425614311	0.7936	0.8251
SiO ₂ (細骨材)	0.427363904	-0.8830	-0.7941
定数項	15.34861827		

精度	
決定係数	0.9662
修正済決定係数	0.9211
重相関係数	0.9829
修正済重相関係数	0.9597

** : 1%有意 * : 5%有意

分散分析表

要因	偏差平方和	自由度	平均平方	F 値	P 値	判定
回帰変動	2072.799584	4	518.1998961	21.42250605	0.0152	*
誤差変動	72.56852606	3	24.18950869			
全体変動	2145.368111	7				

** : 1%有意 * : 5%有意

以上の結果より、高炉副産物（セメント及び細骨材）を用いることで耐硫酸性を向上できると考えられる。今後の下水道施設等、耐硫酸性が必要な箇所に、高炉副産物を積極的、複合的に用いることが必要であると判断された。

4. 結論

本研究の範囲で得られた結論は以下のとおりである。

- (1) 高炉セメントと高炉スラグ水砕砂を使用することにより、耐硫酸性を向上することができた。
- (2) NCn の SO₄²⁻は、浸漬時間とともに直線的に消費され、BCb の SO₄²⁻消費は、浸漬後 16 日以降一定値に抑制されることが把握された。
- (3) 高炉副産物を用いたモルタルの耐硫酸性は二水石膏及びシリカの成長及び消費速度の遅延からも把握できた。
- (4) 高炉副産物において、高炉セメントより細骨材を用いたほうが耐硫酸性を得られることが把握された。
- (5) 細骨材中の CaO が耐硫酸性に寄与することが把握された。

謝辞

使用した細骨材は、三井金属鉱業（株）、カヤ興産（株）及び鉄鋼スラグ協会により提供を受けた。記して謝意を表する次第である。

参考文献

- 1) 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, pp.152-157, 1996
- 2) 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, pp.642-647, 1997
- 3) 寺西修治, 河合研至: 二種類の混和材を含むセメントペースト硬化体の化学的耐久性, セメント・コンクリート論文集, No.46, pp.244-249, 1992
- 4) 新田智博, 杉山 武, 石森正樹, 石田康之: 下水溶融スラグを用いた耐酸性コンクリートの諸物性, コンクリート工学年次論文集, vol.22, pp.1249-1254, 2000
- 5) 田澤榮一編著: エース・コンクリート工学, 朝倉書店, pp.127-128, 2002