

論文 温泉土壌環境下における高炉スラグ微粉末の置換率を変化させたコンクリートの耐酸性

立石 大志^{*1}・審良 善和^{*2}・山口 明伸^{*3}・平本 真也^{*4}

要旨：本研究では、高炉スラグ微粉末の置換率を変えた供試体を作製し、硫酸による酸影響を受ける温泉土壌環境下での暴露試験を実施し耐酸性について評価した。暴露後 0.5 年、1 年および 3 年で供試体の調査を実施した結果、現時点では置換率による明確な差はなく、同程度の耐酸性を示した。また環境ごとに評価すると、土水中部において長期強度の維持やエトリンタイトの生成抑制など優れた耐酸性能を示した。

キーワード：高炉スラグ微粉末、硫酸劣化、硫酸塩劣化、化学的侵食

1. はじめに

近年、温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、カーボンニュートラルへの取り組みが世界中で進められている。我が国における CO₂排出量の多くを占める建設業においても、当然ながら同様の取り組みが求められている。構造物の建設時に発生する CO₂排出量のうち、建設資材においてはセメント製造時に発生する CO₂の割合が最も高いのが現状である。そこで改めて注目されているのがセメントの一部を産業副産物である高炉スラグ微粉末（以下 GGBS）に置き換えることで、CO₂排出量を低減することのできる低炭素コンクリートである。高炉による製鉄プロセスで発生する産業副産物である GGBS をコンクリート用混和材として使用し、普通ポルトランドセメント（以下、OPC）の使用量を減らすことにより、セメント製造に起因する CO₂排出量の削減が期待できる。また、GGBS を用いたコンクリートは組織が緻密になり、水密性や塩分遮蔽性に優れていることが知られ、現在では塩害環境下で広く利用されている。

一方、我が国には火山や温泉が多く存在し、その周辺では硫酸および硫酸塩の影響でコンクリートが劣化する化学的侵食が数々報告されている²⁾。ここで、化学的侵食の一つである硫酸塩劣化とは、硫酸塩がセメントペースト中の水和生成物と化学反応を起こし、膨張や組織の脆弱化を引き起こす現象である。既往の研究では、OPC の一部を GGBS で置換することで耐硫酸塩性が向上することが報告されている³⁾。しかし実環境下における GGBS の置換率の違いがコンクリートの耐硫酸塩性に及ぼす影響については十分検討されておらず、定量的な評価には至っていないのが現状である。特に、酸の影響を受ける温泉土壌環境の場合、熱による反応促進、地下水としての温泉水や土壌および水分移動に伴う地表面での劣化因子の濃縮の影響を考慮した検討事例は少なく、それぞれ

がコンクリートに及ぼす影響についても明らかになっていない。

さらに、GGBS を大量置換したコンクリートの利用が環境負荷低減や耐久性向上の観点から望まれているところではあるが、未だ広く普及していないのが現状である。

そこで本研究では、GGBS のセメントに対する置換率を 0%～85%と変化させたコンクリート供試体を作製し、酸の影響を受ける温泉水への浸漬試験を実施した。また、温泉土壌環境を模擬した土槽内での長期暴露試験を開始した。いずれも暴露期間を 10 年と設定している。本報では暴露 3 年までの結果について報告する。

2. 温泉水中での浸漬試験

2.1 実験概要

(1) 供試体概要

表－1 に本研究で作製したコンクリートの配合を示す。結合材として OPC (密度:3.14g/cm³, 比表面積:3620cm²/g) および GGBS (密度:2.91 g/cm³, 比表面積:4290cm²/g, SO₃=2.5%) を、細骨材として除塩した海砂と砕砂の混合砂 (等量混合) を、粗骨材として碎石をそれぞれ用いた。GGBS の置換率は OPC に対して内割りで、0% (N), 10% (B10), 25% (B25), 45% (B45), 65% (B65) および 85% (B85) とした。いずれの配合も W/B を 55%, s/a を 47%, 単位水量を 175kg/m³ 一定として、目標スランプを 18.0±2.5cm, 目標空気量を 4.5±1.5%として混和剤を用いて調整した。使用した混和剤は、リグニンスルホン酸系の高機能 AE 減水剤および助剤としてアルキルアリルスルホン酸系の AE 剤を用いた。今回の配合では、GGBS の置換率が大きくなるにつれ、高性能 AE 減水剤の使用量が少なく、助剤である AE 剤の使用量が多くなる傾向が示された。各配合のスランプ値および空気量は表－1 に示すとおりである。各骨材の物性を表－2 に示す。

*1 鹿児島大学 工学部 海洋土木工学科 (学生会員)

*2 鹿児島大学 学術研究院 理工学域工学系 准教授 博士 (工学) (正会員)

*3 鹿児島大学 学術研究院 理工学域工学系 教授 博士 (工学) (正会員)

*4 日鉄高炉セメント株式会社 技術開発センター (正会員)

表-1 コンクリートの配合

配合 記号	GGBS 置換率 (%)	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)					高機能 AE減水 剤 (B*%)	AE剤 (B*%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	封緘養生 期間 (days)	
				水	OPC	GGBS	細骨材							碎石
							海砂	混合砂						
N	0	55	47	175	318	0	416	416	983	1.30	0.035	18.0	5.3	5
B10	10				286	32	416	416	980	1.25	0.043	19.0	4.6	5
B25	25				239	80	415	415	980	1.20	0.065	19.5	4.6	5
B45	45				175	143	414	414	977	1.15	0.068	19.5	5.3	7
B65	65				111	207	414	414	975	1.00	0.085	18.5	4.4	9
B85	85				48	270	412	412	972	0.90	0.100	19.5	5.3	9

表-2 各骨材の物性

	密度(g/cm ³)	F.M	吸水率(%)
海砂	2.58	1.52	1.48
混合砂	2.64	3.62	2.37
碎石	2.73	6.74	0.44

浸漬試験に用いた供試体は、φ100×200mmの円柱である。なお、GGBSの置換率の増加に伴って水和反応速度が遅くなるため、コンクリート標準示方書を参考に、表-1に示すGGBSの置換率ごとに封緘養生期間を設けた。所定の養生が終了した後、脱型し、材齢28日まで雨掛かりの無い場所で静置し、温泉水中への暴露を開始した。

(2) 暴露環境

暴露試験は、硫黄谷温泉郷（霧島温泉郷、鹿児島県霧島市）の源泉を引き込んだ屋内暴露施設の水槽で実施した。水温50℃、pH3程度の硫黄泉環境での暴露試験となる。また、暴露試験室内のH₂S濃度はおよそ2～10ppmである。なお、温泉水は泉温およびpH等の水質を一定に保つために少量の流量でかけ流しの状態を維持した。

(3) 測定項目

暴露28日、0.5年、1年、2年および3年時に調査を実施した。測定項目は外観観察および質量変化である。いずれの測定も、温泉水中から引き上げた後に劣化した脆弱部を束子で取り除いた状態で行った。なお、質量変化については、暴露開始時の供試体質量を基準とした各供試体の質量変化率で評価した。

2.2 結果および考察

写真-1に暴露1年、2年および3年後における供試体の外観写真を示す。外観は、暴露初期から黒変し、徐々にモルタル部分の侵食が進んでいることがわかる。ただし、GGBS置換率の違いによる表面侵食の明確な差は確認されず、いずれも粗骨材の露出が確認できる。これは、温泉水中での酸による化学的侵食の影響であると推察される。目視観察ではGGBSの置換率による差は確認できず、概ね同程度の侵食であった。

図-1に質量変化率の経時変化を示す。暴露期間が長くなることで化学的侵食を受けて質量が概ね一定の速度で減少していることが確認できる。各供試体の侵食速度

1年



2年



3年

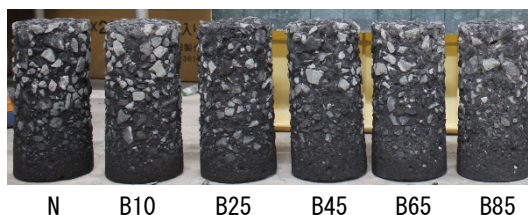


写真-1 外観写真

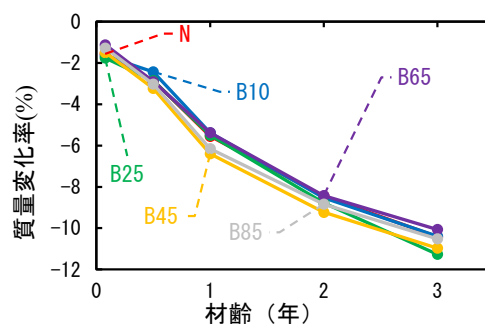


図-1 質量変化の経時変化

表-3 各供試体の侵食速度

	N	B10	B25	B45	B65	B85
侵食速度 (mm/年)	0.98	0.96	1.01	1.00	0.92	0.97

を表-3に示す。ここで、侵食速度はモルタル部分のみが侵食されたとして、質量変化より推定し求めたものである。この結果、各置換率において年間1mm程度侵食していることがわかる。これらの値も、目視観察と同様にGGBSの置換率による差は見られなかった。

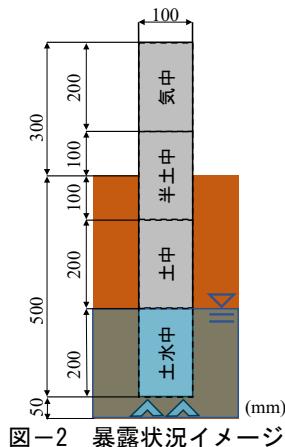


図-2 暴露状況イメージ

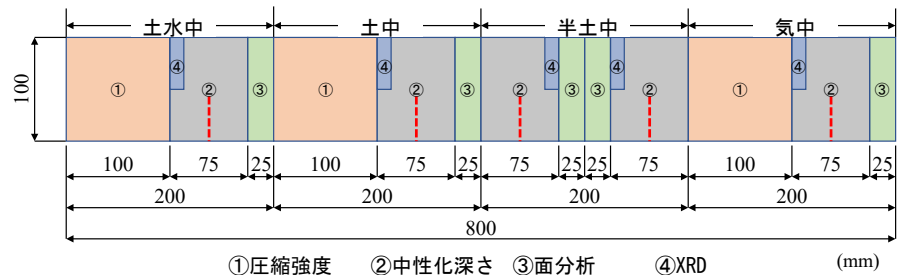


図-3 各試験測定位置

ブ(図-3 ①)を切り出し、圧縮強度試験を実施した。なお、打込み面および底面以外の側面を載荷面とした。また、比較用としてφ100×200mmの円柱供試体を作製し、表-1に示す期間で封緘養生を行った後、材齢28日まで雨掛かりのない屋内環境下に静置した供試体を用いて、材齢28日の圧縮強度試験も実施した。

b) 中性化深さ

0.5年、1年および3年暴露後の供試体(図-3 ②)を用い、「JIS A 1152:2011 コンクリートの中性化深さの測定方法」に準拠して土水中、土中、半土中(土中)、半土中(気中)、気中の5つの環境における中性化深さを測定した。中性化深さは採取した試料の割裂面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し、発色点までの深さとした。

c) X線分析

3年暴露後の供試体を用いて、微小部蛍光X線分析(μXRF)による面分析とX線回析分析(XRD)を行った。μXRFに関しては、カットした供試体を2週間の乾燥後、恒量に達するまで真空引きし、測定を行った。測定元素は硫黄(S)とし、ピクセルサイズは0.2mmで測定を行った。XRDに関しては、供試体の側面から深さ10mmの範囲を測定した。測定試料は粒度150μm以下に粉砕したものをを用い、測定条件は波長0.15405nm、電圧45kV、電流40mA、走査角度5~65度とした。

3.2 結果および考察

(1) 外観

写真-2に暴露3年時の外観を示す。いずれの供試体も土水中部においてコンクリート表面は温泉水浸漬と同様に黒変し、目視で確認できる侵食が認められた。また、その侵食の程度はGGBSの置換率が増加するに伴い減少している傾向にあった。ただし、いずれの侵食も温泉水中に比べ軽微であり、著しい侵食は認められなかった。また、土水中と土中の境界には褐色の層が確認できる。これは、コンクリート中のFe⁴⁺と、温泉水に含まれる硫酸(H₂SO₄)が反応し生成された塩基性硫酸鉄と考えられるが、土水中で生成された後に流水によって土中との境界面に浮き上がることで、境界付近に集中的に付着したものと推察される。

半土中部においては、土中と気中の境界において白色

3. 温泉土槽での暴露試験

3.1 実験概要

(1) 供試体概要

温泉土槽での暴露試験で用いる供試体の使用材料およびコンクリート配合などは、2. 温泉水中での浸漬試験と同様とした。供試体は、100×100×800mmの無筋供試体を作製した。養生は2. 温泉水中での浸漬試験と同様の期間行った後、暴露試験を開始した。

(2) 暴露状況

暴露場所は、2.1(2)暴露環境と同様である。試験室内は温度等を管理していないため、年間で温度が0~35℃、湿度が40~100%となる環境である。図-2に供試体設置状況の概要図を示す。供試体を200mmずつの4ブロックに分けて土水中・土中・半土中(200mmの内100mmを土中埋設)・気中環境となるように設置した。土壌は市販されている陸砂を用いた。なお、土水中環境は、泉温約50℃の温泉水を少量であるが常時注水し、一定水位を保って排水されるようにした。なお、土槽は温度管理しておらず、土槽内の温度は不明である。また、各環境において深さ方向ごとに土槽サンプリングを行い、105℃で乾燥させ乾燥前後の質量変化量から土の含水率を算出した結果、半土中環境が7.5%、土中環境が15.5%、土水中環境が25.5%であった。

また、供試体引上げ時に土槽内の全環境においてにリトマス紙を挿入しpHを測定した結果、全ての環境でpH5程度であった。2.と同じ源泉を使用しているため土中で中和した可能性が高い。土槽内のpHの変化は不明であるが、少量ながらも温泉水は常時循環していることから酸性環境は同等であると想定される

(3) 測定項目

a) 圧縮強度

0.5年、1年および3年暴露後の供試体を用いて、土水中、土中、気中の3環境から100×100×100mmのキュー

の析出物，および若干の侵食が確認できる。暴露時においても土表面に多くの白色析出物(写真-3)が確認できるため，徐々に硫酸塩劣化が進行していると推察される⁵⁾。いずれにしても，外観上では，土水中またはそれぞれの境界部で明確な変状が起きていることを確認した。

(2) 圧縮強度

図-4 に各暴露環境における圧縮強度と材齢の関係を示す。なお，材齢 28 日の圧縮強度は，比較用に試験を行った円柱供試体の強度である。角柱供試体の圧縮強度は円柱供試体よりも大きくなる傾向にあり，形状の異なる 2 つを比較するには，角柱供試体の圧縮強度に対し 0.8 倍することで，円柱と同程度になるという報告がある⁶⁾。これに従い，図-4 には 0.5 年，1 年および 3 年暴露後における角柱供試体で測定された圧縮強度に 0.8 を乗じた値を“圧縮強度”として示している。

3 環境とも GGBS の置換率増加に伴いセメント量が低下することで，圧縮強度は低下する傾向にある。土水中環境では，暴露 1 年目までは強度の増加が見られるが，3 年目では強度の低下が見られた。これは，写真-2 に示したように，その他の環境に比べて劣化が激しい箇所であり，温泉水による影響が考えられる。この強度の低下は，GGBS の置換率の低いコンクリートの方が大きい傾向にあった。土中環境においては，他の環境と比べて材齢 0.5 年までの強度の発現が良く，最も高い圧縮強度を維持していることが確認できる。これは，土水中環境からの水分供給によるものと予想される。ただし，GGBS の置換による長期強度の増進は認められず 0.5 年以降は概ね一定の強度となった。気中環境においては，土中環境と概ね同等の変化となったが，圧縮強度は若干小さい傾向にあった。これは，水分の供給の違いであると推察される。いずれにしても，環境条件によらず，すべての環境において，置換率 45%以上の供試体において，GGBS が持つ潜在水硬性による強度増加⁷⁾は明確には認められなかった。これは酸(温泉水)による化学的侵食が影響していると予想される。

(3) 中性化深さ

図-5 に中性化深さの経時変化を示す。湿潤環境となる土水中，土中，半土中(土中)では GGBS 無混和と比べ中性化深さが大きい値を示すものの，中性化深さは 5mm 以下となった。これは，土中湿潤環境であることで，炭酸化的進行が抑制されたことによると推察される。ただし，土中 3 環境で比較すると土水中の中性化深さが最も大きく，これは酸による中性化が進行したものと考えられる。一方で，大気環境となる半土中(気中)，気中においては，大気中の炭酸化の影響を受けるため中性化の進行は土中部に比べ大きくなった。また，GGBS の置換率の増加に伴い中性化深さも大きくなる傾向を示した。

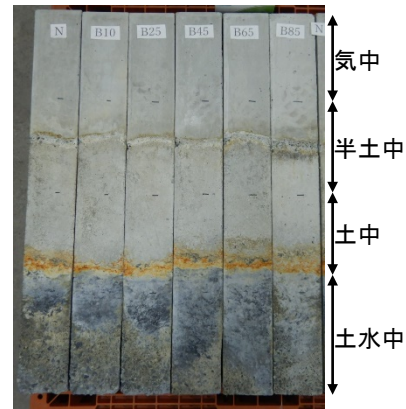
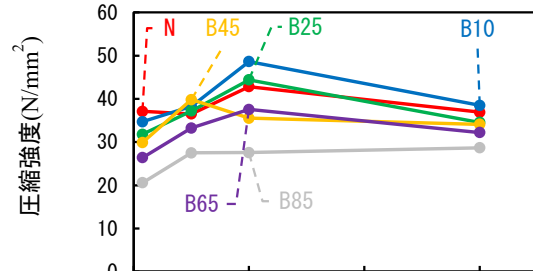


写真-2 暴露 3 年目の供試体外観

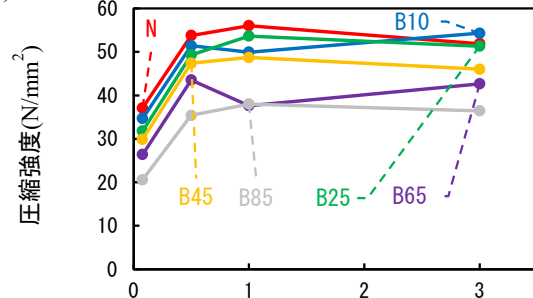


写真-3 土表面の白色析出物

(a)土水中



(b)土中



(c)気中

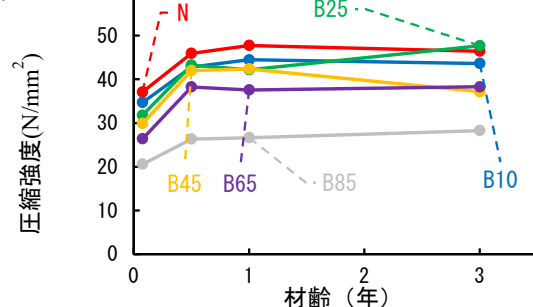


図-4 圧縮強度と材齢

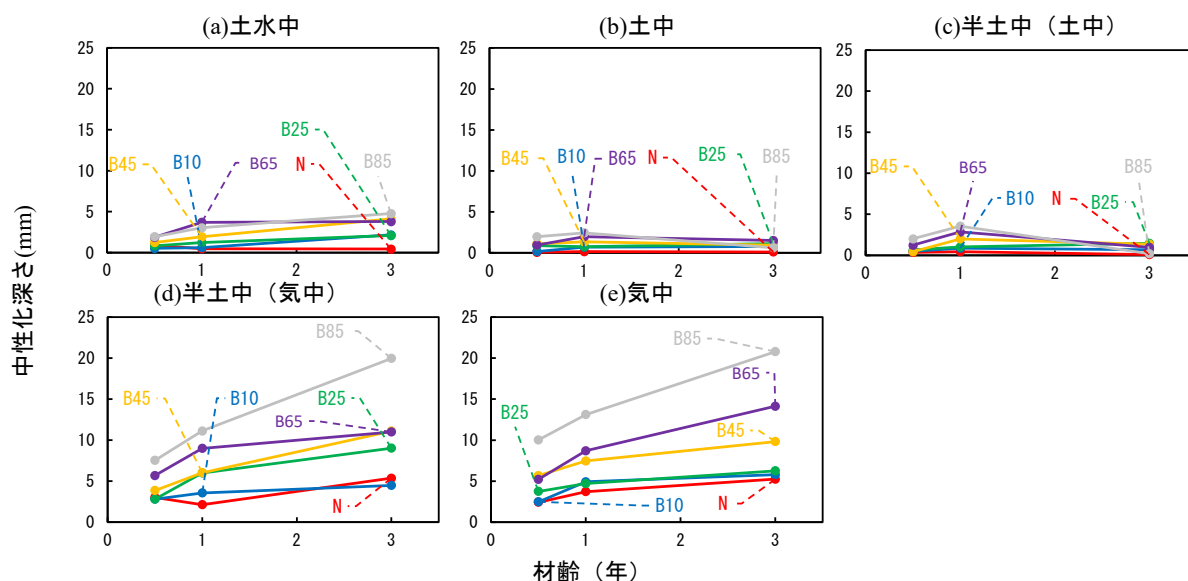


図-5 中性化深さの経時変化

図-6 に中性化深さの結果から予測した中性化速度係数と GGBS の置換率の関係を示す。いずれの環境においても、GGBS の置換率の増加に伴い中性化速度係数は増加し、その増加割合は概ね線形関係にあった。これは GGBS の置換率増加に伴い OPC の量が少なくなるため水酸化カルシウムが減少することで、中性化抵抗性が低下したと考えられる。

大気環境となる半土中（気中）、気中の中性化速度係数は、図中に併せて示したコンクリート標準示方書掲載の中性化速度係数の予測式から算出した予測値と比較すると非常に大きな値となった。これは、暴露試験室内の H_2S 濃度はおよそ 2~10ppm であることから、硫化水素による中性化の進行によるものと予想される⁸⁾。土中湿潤環境に関しては、温泉水が直接作用する土水中のみ中性化の進行が大きくなり予測値と同程度となった。一方、土中環境では酸による影響が小さいため、中性化の進行が小さく予測値を下回る結果になったと予想される。

(4) X 線分析

土水中環境で 3 年間暴露を行った供試体の面分析による硫黄マッピング像を図-7 に、コンクリート表面からの硫黄分布を図-8 に示す。なお、面分析は全断面で行ったが概ね同等の変化であったため、図-7 には供試体の断面を 1/4 に切り出したものを示す。また、図-8 の濃度分布は、供試体中央 50mm の範囲の各深度の平均値の分布であり、粗骨材は値から除去した。

図-7 のマッピング像を見ると、いずれの場合もコンクリート表層の硫黄濃度が高いこと、中性化領域において高濃度の硫黄分布が確認できる。この表層の硫黄は温泉水からの供給によるものと推察される。図-8 の硫黄濃度分布をみると、いずれの供試体も表面の硫黄濃度が

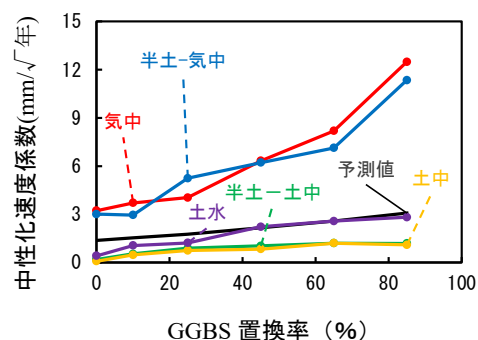


図-6 中性化速度係数と GGBS 置換率

高く、また、表面から 10mm 以上離れた位置において概ね一定の硫黄濃度が確認できる。表面は温泉から供給された硫黄であり、内部の硫黄はセメント中に含まれる硫黄であると考えられる。初期濃度となる内部の硫黄濃度に比べ表層の硫黄濃度は高いことから表層の増加分は外部から浸透した硫黄であると推察される。図-8 に示す点線は各供試体の暴露 3 年目の中性化深さの位置を示し、点線より左側を中性化領域として表現している。この結果、中性化深さの小さい GGBS 置換率が 25% 以下の供試体においては中性化領域での明確な濃縮が確認されず、供試体内部へ硫黄が拡散していることが確認できる。その浸透深さは 10mm 程度であった。一方、中性化深さの大きい GGBS 置換率が 45% 以上の供試体においては、中性化領域に硫黄の濃縮が確認され、GGBS 置換率が 25% 以下の供試体に比べ内部 10mm 程度への浸透を抑制していることが確認できる。このように中性化の進行程度または GGBS の混和量によって硫黄の浸透機構が異なる可能性がある。ただし、温泉水からコンクリート内部へ浸透する硫黄量はいずれの供試体も同程度であった。図-9 に表層 10mm 部分の XRD の分析結果を示す。異なる浸

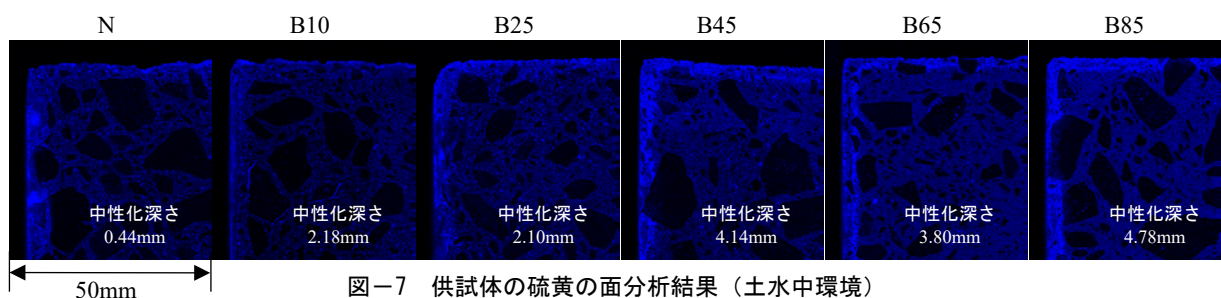


図-7 供試体の硫黄の面分析結果（土水中環境）

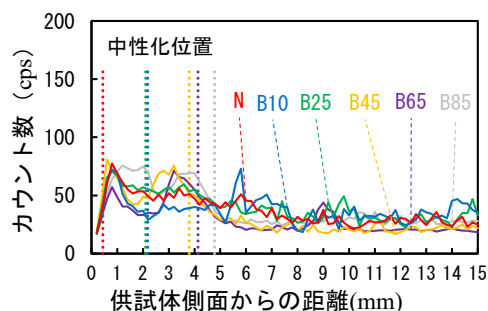


図-8 供試体表面からの硫黄分布状況

透機構を示したものの、同定された鉱物はいずれの供試体も概ね同じであった。いずれの供試体も二水石膏のピークが高く、硫酸による二水石膏の生成が進行していることがわかる。一方で、膨張によるコンクリート劣化を引き起こすエトリンガイトは微量ではあるが確認できた。図-10 にエトリンガイトのピーク値を示す。これより GGBS の置換率を大きくすることで生成量を抑制していることがわかった。

4. まとめ

本研究では GGBS の置換率を 0%~85%に変化させたコンクリート供試体を用いて温泉土槽に暴露し各試験を行った。圧縮強度に関しては環境ごとに差があり、さらに置換率増加に伴い強度は低下傾向にあった。しかし、低置換の供試体においては暴露 1 年目から 3 年目にかけ強度が低下していたものの、高置換の供試体では強度が維持されていた。大気環境下においては中性化が進行し、GGBS の置換率による差も大きくなる傾向であったが、土中湿潤環境下においては中性化の進行も小さく GGBS による進行の差も小さかった。

材齢 3 年目では置換率による明確な差を評価することはできないため今後も調査を継続し、GGBS の耐酸性能を把握する予定である。

参考文献

- 1) 檀康弘ほか：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの凍害および凍結防止剤に対する劣化抵抗性，土木学会論文集 E, Vol.65, No.3, pp291-299, 2009.7
- 2) 吉田夏樹ほか：硫酸および硫酸塩によるコンクリート

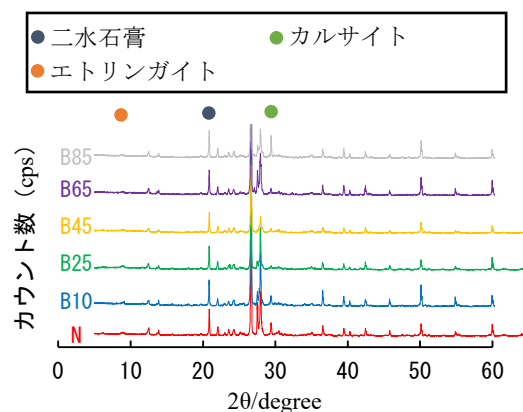


図-9 0~10mm 位置の XRD 結果（土水中環境）

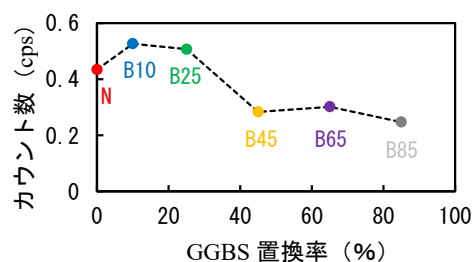


図-10 エトリンガイトの生成量

の化学的侵食に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.35, No.1, pp715-720, 2013

- 3) 佐藤賢之介ほか：混和材を用いたセメント系硬化体の耐硫酸塩性に及ぼす浸漬環境の影響，Cement Science and Concrete Technology, Vol.67, pp348-355
- 4) 吉田夏樹ほか： H_2SO_4 および Na_2SO_4 によるコンクリートの化学的侵食，土木学会論文集 E2, Vol71, No.2, pp97-106, 2015
- 5) 吉田夏樹ほか：温度条件が硫酸ナトリウムによるモルタルの塩類風化に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.32, No.1, pp.677-682, 2010
- 6) 公益社団法人日本コンクリート工学会：マスコンクリートのひび割れ制御指針改訂調査委員会報告書，2014
- 7) 井貝武史ほか：材齢 3 年が経過した 3 成分系結合材コンクリートの諸特性，Cement Science and Concrete Technology, Vol75, pp218-224
- 8) 徳光善治ほか：温泉地帯とコンクリート，コンクリート工学年次論文集，Vol.17, No.11, pp31-35, 1979