高炉スラグ微粉末を高比率で置換したセメント硬化体の化学的侵食抵抗性の評価

東北大学大学院　学生会員　○大石　好紀　　橋口　徹
正会員　　宮本　慎太郎　皆川　浩　　久田　真

1. はじめに

近年，環境負荷低減対策として，高炉スラグ微粉末（以下，GGBS）を高比率でセメントに置換したコンクリートの需要が高まっている．また，GGBS をセメントに置換した硬化体は，化学的侵食抵抗性が向上するという特徴がある．ただし，GGBS をセメントに高置換した場合の化学的侵食抵抗性についての報告は少ない．

本研究では GGBS を高炉セメントC種相当まで置換した硬化体の化学的侵食抵抗性を検討する目的で，高炉セメントB種およびC種相当に GGBS を置換した硬化体の硫酸への浸せき試験を行った．

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

本研究では，普通ポルトランドセメントおよび GGBS を用いて，W/B=40 %のセメントペースト供試体を作製した．供試体は普通ポルトランドセメントのみを用いたもの（以下，N）と，N に対して GGBS を 40，70 mass%置換した水準（以下，それぞれ B，C）を作製した．

2.2　供試体の作製

本研究では，JIS R 5201 に準拠してセメントペーストを練り混ぜ，40×40×160 mm の供試体を作製した．脱型は打込みから 24±2 時間後に行い，水を張ったプラスチック製の容器内で 28 日間の封緘養生を施した．その後，浸せき面を除く 5 面をエポキシ樹脂で塗布した供試体を浸せき試験に供した．

2.3　試験概要

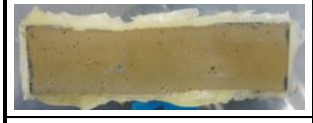
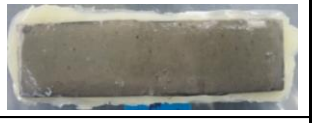
浸せき試験に使用した作用溶液は，試薬の硫酸（濃度 96 %）を用いて pH を 0.5 と 2.0 程度に調整した．固液比は 1：10 とし，1 週間ごとに溶液を交換した．また，浸せき期間は最大で 56 日間，試験時の室内温度は 20±2.0 ºC に設定した．浸せき試験後に，各ペースト供試体の劣化状状況を目視にて観察し，質量減少率を測定した．劣化の著しかった pH0.5 の硫酸に浸せきした供試体については，表層の劣化部分を採取し，粉末X線回折（以下，XRD）と走査型電子顕微鏡（以下，SEM）により分析した．

3. 実験結果および考察

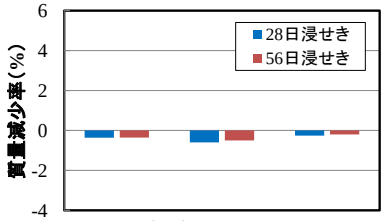
pH を 2.0 と 0.5 に調整した溶液に 56 日間浸せきした各ペースト供試体の外観観察結果を**写真-1** に，質量減少率を**図-1** に示す．まず，**図-1（ⅰ）**に着目すると，pH2.0 の場合では全ての水準で質量が増加していることが分かる．しかし，増加率はどの水準においても 1 %未満と非常に小さく，水準ごとで大きな差は確認できなかった．そこで，**写真-1** の pH2.0 の場合に着目すると，全ての水準で供試体の表面が褐色に変色しており，GGBS の置換率が大きいほど，表面の褐色の程度が薄くなっている様子が確認できる．これについては，GGBS の置換率の増加に伴って物質移動性が向上することが報告されており [1)]，それにより，GGBS を多量に置換した水準では水和物の変化が生じにくく，変色が抑えられたものと考えられる．

次に，**図-1（ⅱ）**に着目すると，pH0.5 の場合，N の水準では 4 %程度の質量減少が認められたが，GGBS を置換した B と C の水準では，質量増加が認められた．ここで，**写真-1** の pH0.5 の場合に着目すると，N の水準では浸せき面表層に白色物質が析出している．この白色物質は，供試体を溶液から引き上げた際に容易に剥落するほど脆弱であり，経時的に白色物質の生成及び剥落が進行した．これにより，N の水準では経時的に質量が減少したものと考えられる．

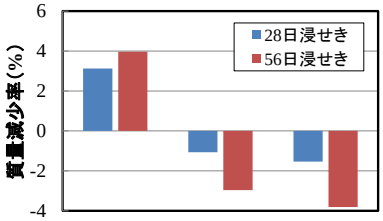
写真-1　浸せき試験後の各供試体の外観観察結果

	pH 2.0	pH 0.5
N		
	表層が褐色に変色	表層に脆弱な白色物質が析出
B		
	表層が褐色に変色	表層に灰色の薄い層が形成
C		
	表層がわずかに褐色に変色	表層に黒色の薄い層が形成

キーワード　高炉セメント，高炉スラグ微粉末，化学的侵食，硫酸イオン，ジプサム
連絡先　〒980-8579　宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06　東北大学大学院工学研究科　TEL 022-795-7427

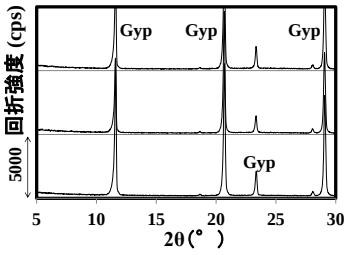


（ｉ） pH2.0



（ii） pH0.5

図－1 浸せき試験後の供試体の質量減少率



図－2 供試体白色部の XRD チャート

一方，B と C の水準では，それぞれ灰色と黒色の薄い層が形成され，その内側で白色物質が生成されていた．しかし，B と C の水準で析出した白色物質は，N の水準で析出したものと比較して強固であり，剥落しなかった．

ここで，pH0.5 の硫酸に浸せきさせた供試体の表層から 2 mm の白色物質の部分を採取し，アセトンを用いて水和停止及び乾燥処理を施した粉末試料を XRD にて測定した（**図-2**）．その結果，全ての水準で Gyp のピークが確認でき，その他のピークは確認できなかったため，供試体表層の白色部は Gyp が主体であると考えられる．しかし，前述の通り GGBS を置換していない N の水準では Gyp は容易に剥落し，GGBS を置換した B と C の水準では Gyp は剥落しなかった．このように劣化状況に違いが生じた原因について，以下のように考察した．

まず，N の水準では浸せき面表層に析出した Gyp が容易に剥落したが，これは既往の報告 [2]を参考にすると，細孔中の pH が 0.5 程度まで低下したことで Gyp が溶解し組織が脆弱になったためと考えられる．それに対し，前述の通り GGBS を置換した B と C の水準では Gyp 層は強固であり剥落しなかった．ここで，小西ら [3]は，Gyp が剥落せず化学的侵食の抑制層を形成する場合，生成した Gyp 層の粒子が大きく，隙間なく密集していることを報告している．そこで，N と C の水準において生成された Gyp の形状を，SEM により観察した（**写真-2**）．その結果，C の水準では N の水準と比較して Gyp の粒子が大きくなり，密に集合している様子が確認できる．

以上から，GGBS を置換した水準では，Gyp の結晶が密に集合し緻密な Gyp 層を形成することで，N の水準と比較して物質移動抵抗性が高かったと考えられる．この効果により Gyp 層内の細孔溶液の pH が低下しにくく Gyp が溶解しなかったため，Gyp 層は脆弱化せず剥落しなかったものと考えられる．

また，GGBS を置換したセメント硬化体は portlandite や AFm 相が OPC のみを結合材として用いたセメント硬化体と比較して少量となる．これに加え，浸せき面に析出した緻密な Gyp 層が硫酸イオンなどのイオンの侵入を防ぐことで，Gyp 層の内部で Ettringite の析出が抑制でき，膨張が小さかったため Gyp の剥落が生じなかった可能性がある．

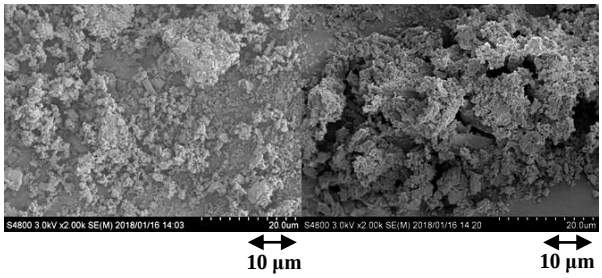


写真-2 生成した Gypsum の SEM 画像（左が N，右が C）

4. 結論

セメントペーストに pH が 2.0 程度の低濃度の硫酸が作用した場合，供試体表層が褐色に変色したが，高炉スラグ微粉末（以下，GGBS）の置換率の増加に伴い，供試体表層の変色は抑制された．これは，GGBS の置換率の増加に伴い物質移動抵抗性が向上し，水和物の変化が生じにくかったためであると考えられる．

また，セメントペーストに pH が 0.5 程度の高濃度の硫酸が作用した場合，高炉セメント B 種および C 種相当に GGBS を置換することで，浸せき面に緻密な Gypum 層が析出し，劣化の進行を抑制する効果を示した．

謝辞

本研究の一部は，鉄鋼スラグ協会より研究助成を受けた．また，実験を遂行するにあたり，東北大学工学部技術部 山口潤技術職員の多大なる助力を得た．ここに記して深甚なる謝意を表します．

参考文献

1) 橋口徹ほか：高炉スラグ微粉末を高比率で置換したセメント硬化体の化学的侵食抵抗性に関する検討，土木学会東北支部技術研究発表会講演概要，2018
2) 宮本慎太郎ほか：化学的作用に伴うセメント硬化体中の鉱物の変質と物質移動特性，土木学会論文集 E2，Vol.73，No.3，pp271-290，2017
3) 小西和夫ほか：下水道施設用コンクリー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，Vol.30，pp315-320，2003