T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	耐硫酸塩性を有する混合セメントの材料設計
Title(English)	Material design of blended cement for sulfate resistance
著者(和文)	小川彰一
Author(English)	Shoichi Ogawa
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9965号, 授与年月日:2015年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:坂井　悦郎,中島　章,岩波　光保,松下　祥子,宮内　雅浩
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9965号, Conferred date:2015/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

耐硫酸塩性を有する混合セメントの材料設計

Material design of blended cement for sulfate resistance

小川 彰一

目次

第１章　序論 1
1.1 研究の背景 2
1.1.1 国際貢献と耐久性確保 2
1.1.2 混合材のセメントへの活用 3
1.1.3 CO_2 排出量の抑制 4
1.1.4 世界の硫酸塩土壌 5
1.1.5 石灰石の利用拡大とタウマサイト生成の懸念 6
1.1.6 まとめ 6
1.2 既往の研究 7
1.2.1 硫酸塩劣化 7
1.2.2 タウマサイト生成による劣化 9
1.2.3 耐硫酸塩ポルトランドセメントによる対策 11
1.2.4 混合材による耐硫酸塩性の効果 12
1.2.5 まとめ 15
1.3 研究の目的 16
1.4 論文の構成 16
第２章　硫酸塩劣化の環境要因 18
2.1 本章の目的 19
2.2 日本における硫酸塩土壌 19
2.2.1 本節の目的 19
2.2.2 方法 20
2.2.3 結果と考察 20
2.3 東南アジアにおける硫酸塩土壌 23
2.3.1 本節の目的 23
2.3.2 方法 23
結果と考察 26
2.4 まとめ 30
第３章 混合材による耐硫酸塩性の向上 32
3.1 本章の目的 33

3.2 高炉スラグ微粉末を用いた耐硫酸塩性セメント 34
3.2.1 背景と目的 34
3.2.2 試験方法 35
3.2.3 結果と考察 37
3.2.4 耐硫酸塩性改善のメカニズムの推定 43
3.2.5 まとめ 45
3.3 フライアッシュを用いた耐硫酸塩性セメント 46
3.3.1 背景と目的 46
3.3.2 試験方法 46
3.3.3 結果と考察 49
3.3.4 まとめ 55
3.4 解析モデルによる検討 56
3.4.1 背景と目的 56
3.4.2 方法 57
3.4.3 結果と考察 58
3.4.4 まとめ 62
3.5 本章のまとめ 63
第４章 タウマサイト劣化 65
4.1 本章の目的 66
4.2 相平衡計算によるタウマサイト生成の可能性の検討 66
4.2.1 背景および目的 66
4.2.2 相平衡計算の手法 66
4.2.3 結果および考察 67
4.2.4 まとめ 71
4.3 タウマサイト分析法の検討 71
4.3.1 背景および目的 71
4.3.2 減圧処理条件の検討 72
4.4 水和セメントペースト粉末を用いたタウマサイト生成の検討 77
4.4.1 背景および目的 77
4.4.2 方法 77

4.4.3 結果および考察 78
4.4.4 まとめ 83
4.5 懸濁反応を用いたタウマサイト生成の検討 84
4.5.1 背景および目的 84
4.5.2 方法 84
4.5.3 結果および考察 85
4.5.4 まとめ 89
4.6 本章のまとめ 90
第５章　耐硫酸塩性混合セメントを用いたコンクリートの特性 91
5.1 本章の目的 92
5.2 使用セメント 92
5.3 硫酸および硫酸塩溶液への浸漬試験 93
5.3.1 試験方法 93
5.3.2 結果および考察 93
5.4 硫酸塩土壌への暴露 98
5.4.1 本節の目的 98
5.4.2 試験方法 98
5.4.3 結果および考察 100
5.5 コンクリートの基本的物性 106
5.5.1 強度発現性および単位水量 106
5.5.2 ブリーディングおよび凝結 108
5.6 その他の耐久性 109
5.6.1 断熱温度上昇 109
5.6.2 中性化速度 109
5.6.3 乾燥収縮 110
5.6.4 ひび割れ抵抗性試験 111
5.6.5 遮塩性試験 112
5.7 まとめ 114
第６章　結論 116
参考文献 120
本論文に関する研究報告 126
謝辞 128

第1章　序論

1.1 研究の背景

1.1.1 国際貢献と耐久性確保

コンクリートは、優れた力学的特性、経済性、耐久性から、インフラストラクチャーを支える建設材料として用いられ、人類の経済活動に大きな貢献をしてきた。コンクリートの製造に欠かせな材料であるセメントは、現在のような石灰石と粘土を焼成して得られる水硬性セメントが 18 世紀に発明され、産業革命とともに発展し、さらにロータリーキルンの発明によって製造効率は飛躍的に向上し、その後、産業廃棄物の有効利用など様々な技術革新を経て現在に至っている。このような発展の過程で、コンクリートは様々な劣化に遭遇し、耐久性を確保するための技術開発も同時に進められてきた。

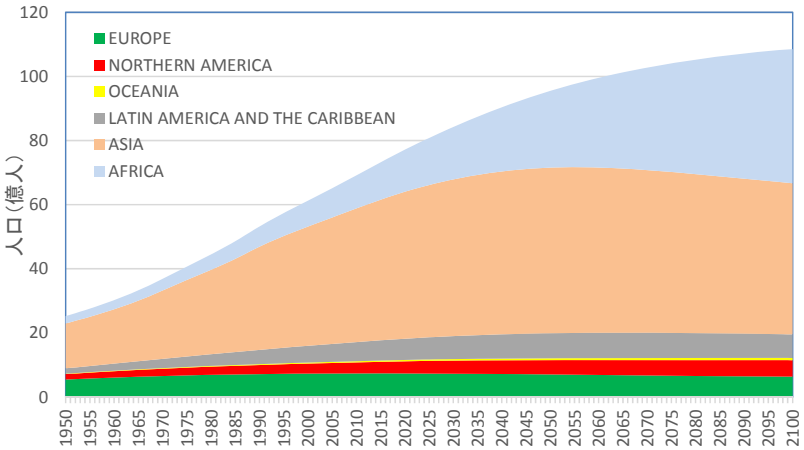


図 1.1-1　世界の人口推計 [2)]

経済成長期における建設では投資回収タームが短くなることから、例え耐久性を損なうことがあっても新たな投資によってインフラストラクチャーとして社会に求められる機能を保持することができたが、成熟した社会において投資は困難となり、今後はさらに耐久性を確保する技術が求められると考えられる。これは、1980 年以前に米国において道路の維持管理に十分な予算が投入されず、1980 年代初頭には米国の道路施設の多くが老朽化し「荒廃するアメリカ」と呼ばれる事態に至った事例[1)]に認められ、維持更新投資を継続する重要性とともに、構造物の更新や新設にあっては、耐久性のある構造物の建設を図る必要性は容易に理解できる。また、米国の状況は、30 年遅れて現在の日本の課題になっている。

経済成長の指標でもある世界の人口推計[2)]を図 1.1-1 に示した。先進国である欧州、北米の人口は 2000 年以後大きな伸びはなく、日本においては、2010 年の国勢調査で 1 億 2800 万人であったが 2060 年には 8674 万人(中位推計)と 50 年間で約 32%減少することが予測[3)]されている。すなわち、人口が増加せず租税収入の大幅な増加が見込めない中で、特に日本を含めた先進国では、如何に建設投資を抑制し、維持更新を行っていくか最も重要な課題であり、構造物は経年劣化することを前提に投資効率をどのように高めるか、技術的な解決が強く求められている。対して、アジア、アフリカなど開発途上国の人口は今後も増加すると予測されており、日本政府は、例えば、無償資金協力や ODA によって、日本の技術を供与し、日本企業の事業権・運営権の獲得や、途上国の開発と日本経済の活性化の両立を図り[4)]、日本と共に成長

して行くことを目指している。これら開発途上国に対しても、優れた技術であるはずの日本の技術によって整備された社会基盤としての構造物が経年劣化すれば、前述の米国や、現在日本が直面している維持更新の課題が何れ生じることは容易に推測される。耐久性を確保する技術は、日本の環境条件に対応するだけでなく、世界に対応できることが求められる。

1.1.2 混合材のセメントへの活用

世界的にみると、セメントにおける混和材の使用割合は増加している。各国／地域が生産するセメント量およびセメントへの混和材使用量のデータ[5)]を用い、セメント中の混和材の混合率として図 1.1-2 にその推移を示した。CIS（旧 ソ連諸国 12 カ国）および中東を除くと、混和材の混合率は増加している。なお、北米での混合率が低い理由は、北米で主に用いられるフライアッシュおよびポゾランはセメント混合ではなくコンクリート製造時に混合され、この量をセメント混合として計算すると混合率は 2012 年で約 13%となる。

混合材の混合率が増加している要因として、

①スラグ、フライアッシュやポゾランは、水硬性あるいは潜在的水硬性を有しセメント混合材として用いた場合の強度発現性が有利であること

②クリンカの製造技術が向上したことでポルトランドセメントを用いたコンクリートの強度は向上し、混合材を添加しても実用的な強度が確保できること

③混合材は産業副産物であることが多く、セメントへの混合で有効利用でき、またセメント製造における経済性を高める場合があること

が挙げられる。

一方、混合材は、コンクリートの耐久性向上に寄与できることが広く知られているが、現在では残念ながらこの観点で混合材の活用が進んでいるとは言い難く、混合材を活用し、汎用的にも耐久性のあるコンクリートを製造できるセメントが強く求められると考えられる。

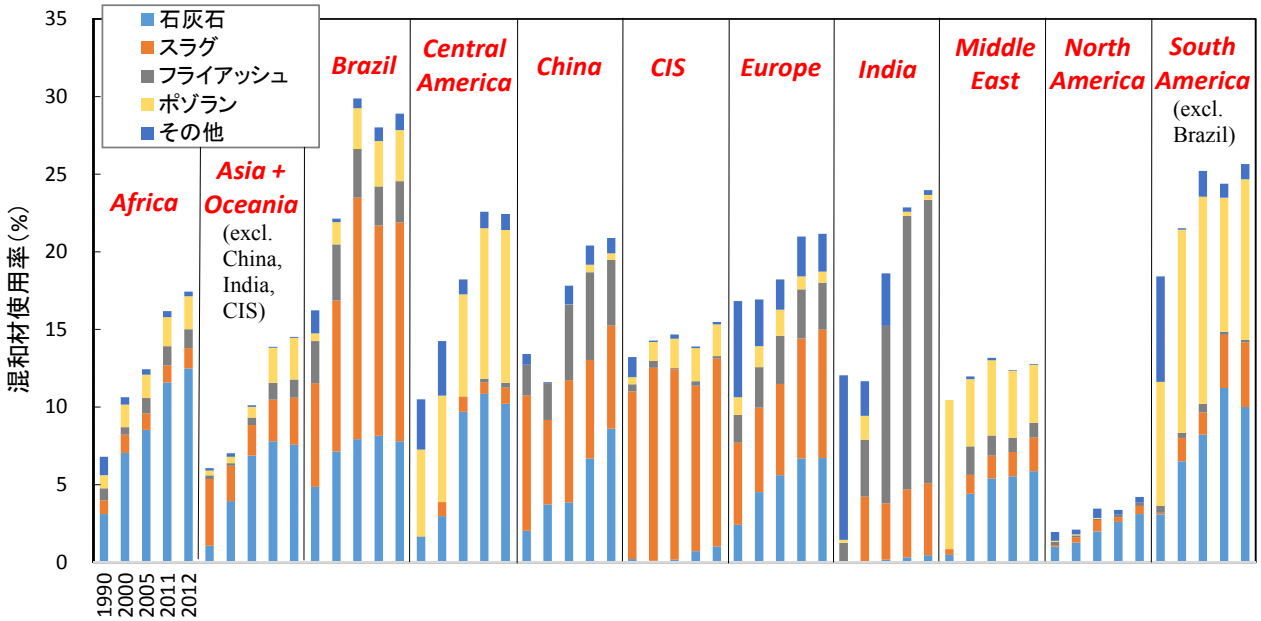


図 1.1-2　セメント中の混和材使用率の推移

1.1.3 CO_2 排出量の抑制

混和材のセメントへの活用は CO_2 排出量の抑制にも貢献できる。各国／地域が生産するセメント CO_2 原単位（セメントあたりの CO_2 排出量）およびクリンカ／セメント比のデータベース[5)]を用い、年度毎にプロットし図 1.1-3 に示した。クリンカ／セメント比と CO_2 原単位とは良い相関を示し、年を追ってクリンカ／セメント比は減少、すなわち、混和材のセメントへの利用は増加し、これに伴って CO_2 原単位が低くなることが分かる。このように、混合材のセメントへの活用は CO_2 の削減という観点でも今後さらに重要性を増すものと考えられる。

なお、データベースの根拠は異なるが、日本における 2012 年のデータ[6)]を用い図中にプロットした。日本におけるクリンカ／セメント比は世界的には小さいが、クリンカ製造におけるエネルギー消費の効率化によって CO_2 原単位は世界の平均的レベルより低い。日本においては、多種多様である混和材の利用率が低いことで、セメントは強度発現性に優れ、全国どこでも一定品質のセメントが供給され、また、凍害融解抵抗性を発揮するのに必要なコンクリートの空気量が調整しやすいな

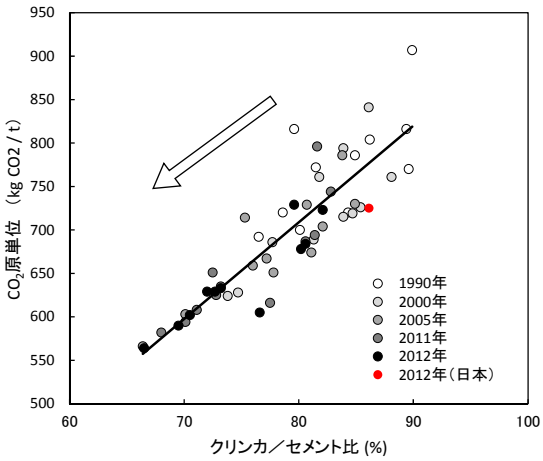


図 1.1-3　クリンカ／セメント比と CO_2 原単位

どのメリットもある。しかし、今後、地球温暖化対策による CO_2 削減がより求められれば、混合材の活用余地は残されていると考えられる。

1.1.4 世界の硫酸塩土壌

様々なコンクリートの劣化のうち、日本では、塩害、中性化、アルカリシリカ反応、凍害、疲労、硫酸劣化に対しては劣化事例も多く、また研究も進んでいる。日本においては、海水中の硫酸塩による硫酸塩劣化に関する研究を中心として研究[7)]されてきたが、現存する港湾構造物では、例えば明治時代に建設された横浜港の事例[8)]のように特に海水の硫酸塩による劣化は顕著ではなく、また、近年になっても硫酸塩土壌による劣化事例の報告は少なく、その研究も多くない。

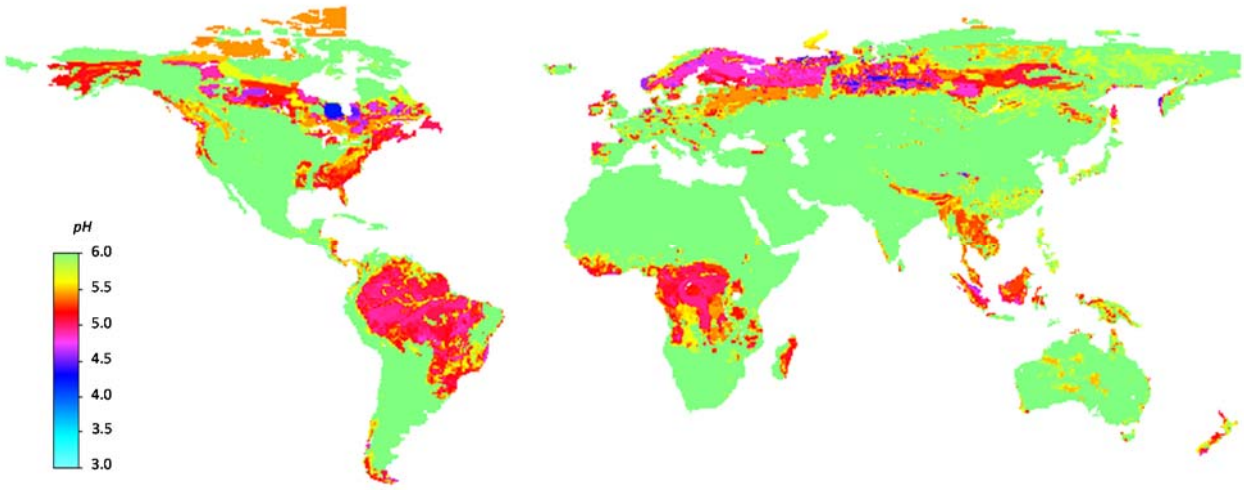


図 1.1-4　酸性土壌の分布

図 1.1-4 に世界の酸性土壌の分布図[9)]を示す。酸性土壌は必ずしも硫酸塩土壌と一致するものではないが，硫酸塩土壌が主に海水の硫酸イオンが還元して生成したパイライトが再び酸化されて硫酸塩を生じた海成層によるものと，火山性によるものに大別され，これらは何れも一般的には酸性を示す[例えば10),11)]。

世界的にみれば、硫酸塩が分布すると考えられる地域は欧州，北米，ロシア、東南アジア、アフリカ，オセアニアなど，ほぼ世界各地に存在し，また、硫酸塩土壌は，例えば，東南アジアの穀倉地帯であるデルタの沖積層に高濃度の硫酸塩土壌が分布し，作物の栽培に影響を与えていることが知られている[12)]。

硫酸塩土壌が分布すると考えられる地域のうち、経済先進国である北米では，ACI 201[13)]や ACI 318[14)]で硫酸塩環境の対策が示され耐硫酸塩ポルトランドセメントである ASTM Type II／V といったセメントが多用され、また、欧州では、DIN4030, DIN1045 などの規格、英国では BRE による硫酸塩土壌に対する対策[15)]がなされており、欧米系の建設コンサルタントが海外においてコンクリート構造物を設計する場合、耐硫酸塩ポルトランドセメントが仕様に入ることも多く、また、広く認知されている。

欧米では硫酸塩に対するセメントコンクリートの劣化研究は古くから行われており、1993 年の Miller らの報告[16]によれば、Chatelier（1887 年）、Michaelis（1891 年）、Feret（1890 年）らが、硫酸塩が接するセメントの劣化研究を行っており、また、Bied は 1909 年にポゾランを用いた 6 年間試験結果を報告していると記載されている。しかしながら、2000 年代になっても硫酸塩劣化のメカニズムは複雑で完全に理解されたものではなく[17]、現象的には耐硫酸塩性が認められても、そのメカニズムは未だ解明されない点が多く残されており、また、硫酸塩対策としての規格基準類についても新しい知見や材料開発に伴って、その整合性について議論されている[18]。

1.1.5 石灰石の利用拡大とタウマサイト生成の懸念

図 1.1-5 にコンクリートに用いられる砕石のうち、石灰石の割合の推移を示す[19),20]。近年は、骨材事情の悪化、コンクリートの乾燥収縮抑制やアルカリ骨材反応対策として、コンクリートに用いられる石灰石骨材の使用割合が増えており、また、地球温暖化対策として石灰石フィラーセメントが世界的に着目され、また、耐硫酸塩性を向上させることが知られ[21]、耐硫酸塩性を向上させる材料として期待される。

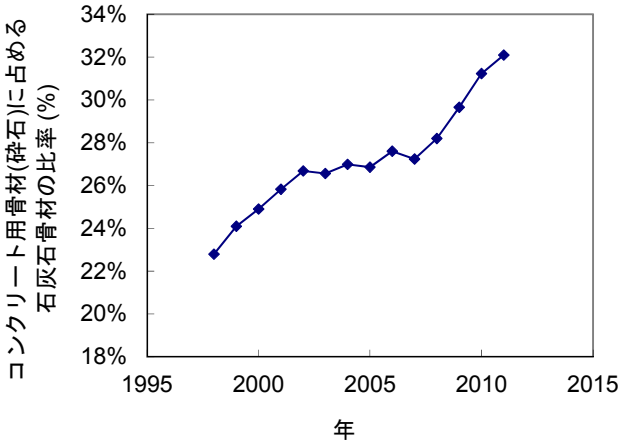


図 1.1-5　コンクリート用骨材(砕石)に占める石灰石骨材の比率の推移

しかしながら、石灰石を用いたコンクリートが硫酸塩環境に置かれると、タウマサイトの生成が懸念される。タウマサイト生成による硫酸塩劣化は、1965 年に下水道施設に生成した事例が報告[22]され、石灰石の存在下、硫酸塩の浸透で組織をマッシュ状に脆弱化[23),24),25]させることが報告されており、カナダ規格 A3000-2008[26]では石灰石微粉末を混合した Portland Limestone Cement を規定しているが、タウマサイト劣化の課題からこのセメントの硫酸塩環境への使用を制限している。日本においては、タウマサイト生成による劣化事例の報告は殆どないが、石灰石微粉末を含有するセメントの硫酸塩環境への使用では、検討すべき課題であると思われる。

1.1.6 まとめ

このように、人口予測から考えられる今後の経済発展による社会基盤整備を必要とする国／地域と、硫酸塩土壌が分布すると考えられる国／地域は重なっており、また、今後の日本の世界各国と協調した経済発展では、特に日本と近い東南アジアが一つの重要な地域となると考えられ，硫酸塩劣化に対するコンク

リート耐久性の確保の観点や日本が他の先進各国に対して競争力を発揮する上でも、硫酸塩劣化に対する耐久性を向上させる技術力は重要な課題であると言える。また、硫酸塩劣化に対する対策は、欧米においては古くから研究されているが、今後、社会資本整備が必要な新興国における硫酸塩環境は明らかではなく、また、硫酸塩劣化のメカニズムも未だ不明な点も残されている。地球温暖化対策の材料として、また、耐硫酸塩性の向上を図る材料として期待される石灰石微粉末は、硫酸塩環境においてタウマサイト生成の懸念があり、この点についても明らかとする必要がある。

1.2 既往の研究

1.2.1 硫酸塩劣化

（１）硫酸塩劣化の分類

硫酸塩劣化は化学的劣化の一つであり、SO_4^{2-}と陽イオンとの塩がコンクリートに作用し劣化を引き起こす現象である。コンクリートに硫酸塩劣化が生じると、組織の膨張や脆弱化を生じ、構造物としての機能は低下する。硫酸塩劣化は、劣化因子となる SO_4^{2-}の浸透速度が遅いため劣化が顕在化するには時間を要し、また、SO_4^{2-}は、セメントのアルミネート系水和物等との様々な反応が絡む。したがって、硫酸塩劣化のメカニズムを理解した上で硫酸塩に対する対策を講じる必要がある。

硫酸塩劣化として、古くは海水や硫酸塩土壌など、外部から浸透する SO_4^{2-}によって生成するエトリンガイトや二水石こうによる膨張破壊が知られていたが、その後、広義の硫酸塩劣化として、高温養生によるエトリンガイトの遅延生成(DEF, delayed ettringite formation)、タウマサイト劣化(TSA, thaumasite form of sulfate attack)、硫酸塩の結晶圧による物理的劣化なども硫酸塩劣化に分類される。DEF については、外部 SO_4^{2-}によって生成するエトリンガイトによる膨張劣化を含む場合もあるが、一般的には、セメント中に含有する過剰な SO_3 によって 70℃以上の高温養生を行った場合に時間をおいてエトリンガイト生成による膨張が生じる[27]現象を言う場合が多く、この DEF の膨張は高炉スラグ微粉末を用いることで著しく減少することが知られている[28]。一方で、毛管現象によってコンクリート地表面に吸い上げられた硫酸塩の結晶膨張圧による物理的劣化[29),30]が研究、報告されている。硫酸塩土壌による地表部における物理的劣化も硫酸塩土壌に置かれるコンクリートにとっては物理的劣化を生じる可能性はあるが、エトリンガイトや二水石こう生成による硫酸塩劣化とは劣化メカニズムが異なる。

（２）外来 SO_4^{2} による硫酸塩劣化

外来 SO_4^{2-}による劣化は、硫酸塩土壌や海水といった外部環境より供給される SO_4^{2-}とペースト部とが膨張性の反応物を生成するか、あるいは硬化組織を分解して脆弱化することで生じる。SO_4^{2-}の浸透性は、例えば鋼材腐食による劣化を生じる塩化物イオンと比較して低く[31]、反応は主に表面付近で進行するた

め、劣化が生じるまで時間がかかることも多い。

一方、硫酸塩劣化では、SO_4^2 のほか共存する陽イオンもコンクリートに作用する場合もある。以下に硫酸塩劣化に関与する化学種の作用について記載する。

・エトリンガイトの生成

硫酸塩劣化において、最も主要な反応がエトリンガイトの生成である。この反応に寄与するのはセメント中の間隙質相で、特に C_3A である。一般的なポルトランドセメントにおける SO_3 量では、C_3A は水和してエトリンガイトを生成した後、モノサルフェートや C-A-H に変化する。一方でエーライトやビーライトの水和によって、$Ca(OH)_2$ が生成する。

外来 SO_4^{2-}が供給される環境では、外来 SO_4^{2-}とモノサルフェートや C-A-H とが反応し、エトリンガイトを生成する。また、外来 SO_4^{2-}と $Ca(OH)_2$ とが反応し二水石こうを生成する。この二水石こうもモノサルフェートや C-A-H が反応することで、エトリンガイトを生成する。一般的には、エトリンガイトの結晶成長による膨張が、硬化した水和組織を破壊しながら進行することで、劣化が生じると考えられている。しかしながら、エトリンガイトによる膨張は未だ疑問な点が残されている。エトリンガイトはトポケミカル反応によって膨張を生じるとしているが、C_3A からのトポケミカル反応では膨張は生じず[32)]、モノサルフェートからのトポケミカル反応によって膨張が生じ、また、C-S-H ゲルの近傍に生成する必要など局在性が重要であることが指摘されている[33)]。すなわち、単純にエトリンガイトが生成すれば膨張を生じるものではない。

・二水セッコウの生成

二水セッコウは、エトリンガイトの生成原料になるが、それ自体も劣化に寄与すると考えられているが、二水石こうの生成が硫酸塩膨張に寄与するかどうかは議論 [17)]があり、二水石こうは液相から生成するため膨張には寄与しない[34)]とする見解もある。

・共存する Mg^{2+}による劣化

自然環境の硫酸塩土壌中でも SO_4^{2-}と Na^+, K^+, Mg^{2+}が共存するが、特に Mg^{2+}の作用が問題となっている土壌として “Brownfield” が挙げられる。Brownfield とは、工業用地の跡地および客土により化学系廃棄物を含有している可能性のある用地である。英国 BRE では、この Brownfield に対しても対策 [15)]を定めている。

SO_4^{2-}と Mg^{2+}が共存する場合、エトリンガイトの生成による劣化反応に加え、異なる反応も進行する。$Ca(OH)_2$ と SO_4^{2-}および Mg^{2+}が反応して $Mg(OH)_2$ と二水石こうを生成する。$Mg(OH)_2$ の溶解度は低く、表面に層となって析出する。この反応による pH の減少を補うため、C-S-H が Ca^{2+}を液相中に放出して分解し、劣化が進行する。Ca^{2+}を失ったハイドロシリケートは Mg^2+と反応し、M-S-H を生成する[35)]。

また海水には SO_4^{2-} と Mg^{2+} が存在しているが、同時に Cl^- が含まれている。Cl^- は硫酸塩劣化を緩和[36]し、海水のように Cl^- が過剰に存在する環境下では、エトリンガイトが生成しても膨張に結びつかないとされる[37]。これは、Cl^- によりモノサルフェートがフリーデル氏塩に変化することで、エトリンガイトの生成を抑制しているものと考えられている。また海水の pH では HCO_3^{2-} が存在できることから、$Mg(OH)_2$ 層の表面に、アラゴナイトの安定層が生成すると報告されている[38]。

・酸による劣化

硫酸など、酸によるコンクリート劣化は良く知られており、その劣化は、硫酸塩劣化とは異なり、酸による C-S-H などのセメント水和物の溶解と、二水石こうの生成とされている。しかしながら、酸性でも pH が比較的高い pH 4～6.5 程度の劣化については、その対策が DIN EN206-1 に示され、想定される劣化メカニズムから劣化予測が試みられている[39]が、水溶液ではなく、水の保持とイオン交換を生じるような土壌などの弱酸がコンクリートに及ぼす作用は明らかとはなっていない。

・骨材のパイライトによる劣化

骨材に含有するパイライト Fe_2S も、劣化事例は報告されていないが、エトリンガイト生成によってポップアウトを生成することで劣化を生じるとされている[40]。

1.2.2 タウマサイト生成による劣化

（1）タウマサイト劣化の特徴

外来 SO_4^2 による硫酸塩劣化の一つであるタウマサイト劣化は、1965 年に下水道施設に生成した事例が報告[22]され、その後、セメント系材料の劣化事例の報告[23),24),25]や英国の高速道路橋脚で硫酸塩土壌と接するコンクリートに劣化が生じ[41]、タウマサイトの生成が確認されたことからコンクリートの劣化の一つとして問題視されるようになった。日本においては、暴露試験体やセメント系材料にタウマサイト生成の事例は報告[42),43]されている。タウマサイトの鉱物組成は $CaSiO_3$・$CaSO_4$・$CaCO_3$・$15H_2O$ で表され[44]、その生成には、カルシウム源、シリカ源、硫酸イオン、炭酸イオン、水が必要なことがわかる。

外来 SO_4^2 による硫酸塩劣化のうち、エトリンガイト生成による劣化は膨張を生じるが、タウマサイトの生成はセメントの主要鉱物である C-S-H の分解を伴うため、組織が脆弱化[45),15]するとされている。コンクリートでの硫酸塩の浸透およびタウマサイトの生成過程は、構造物調査等の結果から推定[46)47]されており、硫酸塩の浸透でエトリンガイト生成や石こう生成による膨張破壊による硫酸塩劣化が生じ、さらに石灰石等からの炭酸イオンの供給によって、セメント水和物の主要鉱物である C-S-H の分解を伴って表層付近やひび割れ部からタウマサイトが生成し、組織が脆弱化すると考えられている。そして、現象的には、タウマサイトの生成ではエトリンガイトや二水セッコウの生成が優位となっている[48),49]。

図 1.2-1　タウマサイト劣化の事例

（左：スイスのトンネルコンクリートに生じたタウマサイト劣化事例[50]，
右：高速道路橋梁に生じたドロマイト骨材を用いたコンクリートのタウマサイト劣化事例[15]）

（２）タウマサイト生成温度

タウマサイト生成反応は10℃以下の低温で進行するとされ[44]、低温環境下において石灰石微粉末の混合セメントにおいて硫酸塩溶液への浸漬での生成する例[51),52),53)]が報告されている。しかしながら、20℃環境下でも生成するため低温環境下での劣化に限らないとの報告があり[48]、実験的には30℃条件下で生成した報告もある[54]。また、年間15℃以下となるのが数日しかない南カリフォルニアの硫酸塩土壌に接するスラブコンクリートにタウマサイトの生成が確認[55]されており、タウマサイトの生成は必ずしも低温環境だけに限定されたものではないと考えられる。

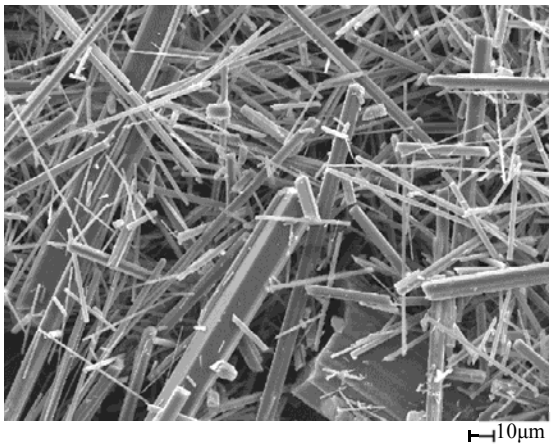


図 1.2-3 天然タウマサイトの SEM
(米国 Virginia 州 Centreville 近郊から産出)

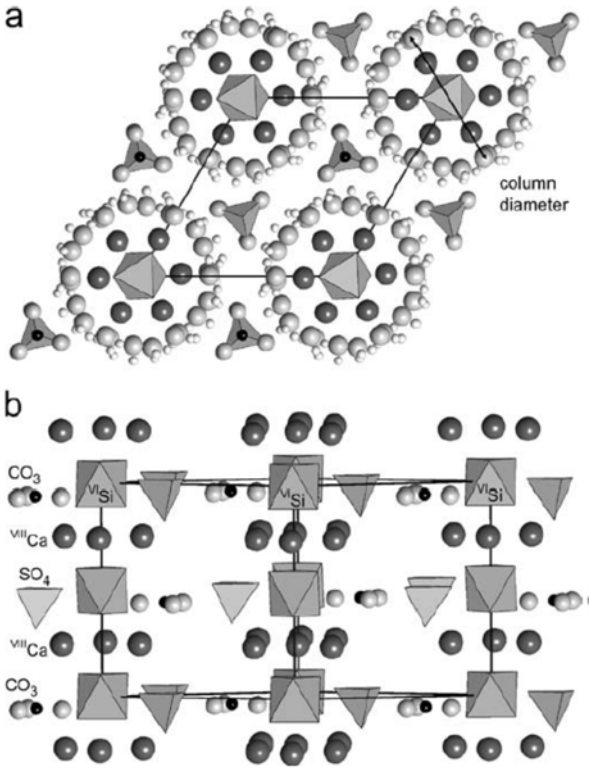


図 1.2-2 タウマサイトの結晶構造[58]

（3）タウマサイトの結晶構造

タウマサイトはエトリンガイトグループに属する鉱物で、天然にも産出し（図 1.2-3）、その結晶構造については種々研究されている[56),57),58),59)]。エトリンガイトの結晶構造と比較すると、$Al(OH)_6^{3-}$が $Si(OH)_6^{2-}$に，$3SO_4^{2-}$と H_2O が $2CO_3^{2-}$と SO_4^{2-}に，それぞれ置き換わった結晶構造を有する。タウマサイトの結晶構造を図 1.2-2[58)]に示した。NMR 分析の結果から、Si は特徴的な 6 配位であることが示されている。なお、その他の結晶構造に起因する特徴は第 4 章「4.3　タウマサイト分析法の検討」に示した。

（4）混合材による抑制

タウマサイト生成に対する混合材の抑制効果について、ポゾランの添加による C-S-H の C/S 比の低下はタウマサイト生成を抑制する[60),61)]ことが報告され、高炉スラグ微粉末とメタカオリンのような細孔構造に影響を与える混合材はタウマサイト劣化抑制に効果がある[62)]とされる。また、Tivillis ら[63)]は、石灰石微粉末を 15%含む石灰石セメントへの天然ポゾラン、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末の添加はタウマサイト生成を抑制するとし、Hossack ら[64)]は、石灰石セメントにフライアッシュ、スラグ、シリカフューム、メタカオリンを混合し 5℃および 23℃環境下において Na_2SO_4 溶液への浸漬での膨張と XRD で評価し、これら混合材は膨張開始までの時間を抑制するとしている。しかしながら、この温度の違いによる膨張が、混合材によるエトリンガイトや石こうによる膨張抑制効果なのか、タウマサイト生成による劣化なのか、XRD の結果ではエトリンガイトとタウマサイトとを区別して評価することが難しいという分析上の課題もある。

1.2.3 耐硫酸塩ポルトランドセメントによる対策

耐硫酸塩性を発揮するセメントとして、ASTM では 1941 年に現在の ASTM C150 の体系と同じ Type I～Type V として制定され、Type II および Type V が耐硫酸塩ポルトランドセメントである。この規格における耐硫酸塩ポルトランドセメントは、C_3A の含有量の最大値とともに、C_3S の最大値、C_2S の最小値が定められ、また、Al_2O_3／Fe_2O_3 比は最大 2 とされている[65)]。外部硫酸塩劣化が、エトリンガイトによる膨張および二水石こうによる膨張とすれば、エトリンガイトの源となる C_3A 量の制限と、エトリンガイトとともに石こうの源となる $Ca(OH)_2$ を生成する C_3S 量の制限は、硫酸塩メカニズムとも合致する。しかしながら、前述のように、二水石こうの生成が膨張に寄与するかどうかは議論が残るところであり、また、セメント中の Fe_2O_3 の主要鉱物である C_4AF の硫酸塩劣化への寄与も不明な点が多い。セメント中の Fe_2O_3 含有率はクリンカのガラス相を減らすことで耐硫酸塩性を発揮することは既に 1938 年に Parker らによって報告されたとされている[66)]。Fe_2O_3 の耐硫酸塩向上のメカニズムはその後も明確になってなく、

2000 年代になっても研究報告が続いており、C_4AF は含有率を増加または C_3A／C_4AF 比が低くなれば、外部硫酸塩による膨張を抑制する[67]が、結晶形態は異なる Al の一部を Fe と置換するエトリンガイトを生成[68]するとされ、また、耐硫酸塩ポルトランドセメントは、C_3A 量によって定まる Type II および Type V を用いた ASTM C1012 の硫酸塩溶液の浸漬試験で、0.1%膨張に達する期間がそれぞれ 5～11 ヶ月および 7～20 ヶ月と、C_3A 量によって膨張は抑制されるが、膨張抑制までの期間が大きくことなり、この原因の一つがフェライト相によるものと考えられている [18]。このように、耐硫酸塩性は耐硫酸塩ポルトランドセメントにおいても未だ不明な点があり、耐硫酸塩性を有する混合セメントにおいてもベースとするポルトランドセメントの化学組成や鉱物組成が耐硫酸塩性に影響を及ぼすと考えられる。

1.2.4 混合材による耐硫酸塩性の効果

（１）混合材の品質と性能

高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末などの混合材の使用は、多くのメリットがある反面、またデメリットもある。これらは多くの知見があるため詳細は省略するが、コンクリートに対する耐久性に関しては、高炉スラグ微粉末は、一般的には、水密性の向上、遮塩性の向上、水和熱低減、アルカリ骨材反応の抑制、化学侵食の抵抗性の向上、などの効果を発揮する。しかしながら、普通ポルトランドセメントと比較して中性化速度が速く、脱枠直後からの早期強度発現性はより劣り、高炉スラグ微粉末の置換では水和熱低減のためには置換率を大きくする必要があり 30-50%置換では逆に断熱温度上昇が高くなる[69]とされている。また、混合材の置換は、セメント品質にとって重要な強度発現性に影響するため、目標とする強度特性に合わせた置換率の選定とともに、耐硫酸塩性だけでなく、コンクリートにおいて所要の性能を確保できるものでなければならない。

（２）高炉スラグ微粉末の耐硫酸塩性

高炉スラグ微粉末の置換では，その置換量や高炉スラグのアルミニウム含有量によっては逆に硫酸塩による膨張が大きくなり、60～65%置換させた場合はスラグの組成によらず耐硫酸塩性を向上させることは 1966 年に Locher によって示されている[70]。しかしながら、用いる高炉スラグの置換量および化学組成の違いや，ベースセメントの組成によって，耐硫酸塩性がなぜ変わるのか，そのメカニズムは必ずしも明らかとはなっていない。化学組成については、例えば、高炉スラグ中の Al_2O_3 量は、日本においては、おおよそ 14%～15%と安定しているが、世界的にはおおよそ 5%～33%、西ヨーロッパでおおよそ 10%～16%である[71]とされ、世界的には大きく異なる高炉スラグが産出する。

硫酸塩劣化がエトリンガイト膨張によるものであるとすれば、エトリンガイトの構成元素である Al が

硫酸塩劣化に関与することは容易に推測され、その後の文献には高炉スラグ中の Al のエトリンガイト膨張への関与を示唆する記載は散見されるが確証は無く、近年になって Gallop ら[72]はこの問題に対して、硫酸塩溶液への浸漬試験による顕微鏡観察および粉末 X 線回折(XRD)の結果から、初期に水和する高炉スラグの Al_2O_3 によって生成するモノサルフェートが耐硫酸塩性に影響し、高炉スラグの Al_2O_3 はモノサルフェートになると推定している。しかしながら、高炉スラグの Al 量、添加量およびモノサルフェート生成に寄与するセメント中の SO_3 含有率の適正な範囲については未だ解決されていない。

（３）フライアッシュの耐硫酸塩性

フライアッシュ混合による耐硫酸塩性の向上は、フライアッシュがセメントに置換されることによって混合セメント中の C_3A 量が減少すること、ポゾラン反応による浸透性の低下と膨張を生じるエトリンガイトおよび二水石こうの源となる $Ca(OH)_2$ の低下とされている[73]。フライアッシュの耐硫酸塩性の向上は、古くは 1937 年に Davis ら[74]が各種ポルトランドセメントを用いたフライアッシュ混合セメントで耐硫酸塩性が向上することを報告し、その後、主にフライアッシュ中の CaO 含有量と耐硫酸塩性の観点から研究がなされ、Mehta[75]は、カルシウム量の異なるフライアッシュの置換率を 25-40%とした硫酸塩溶液への浸漬試験での強度低下によって評価し、それまで用いられていた R ファクターと言われる CaO と Fe_2O_3 との比が耐硫酸塩性を推定する妥当性が確認されなかったとし、また、Tikalsky[76]らは、コンクリートの 10%Na_2SO_4 溶液への 2 年間の浸漬試験でフライアッシュは耐硫酸塩性を向上させるがガラス中の CaO 含有量およびアルカリ量が耐硫酸塩性に影響し、CaO 量が混合セメント中に多いと耐硫酸塩性を損なうこともあることを示し、これはカルシウムアルミネートガラスの影響としている。また、Poon ら[77]は、フライアッシュの硫酸塩抵抗性の効果としてフライアッシュは骨材とセメントペーストとの間の空隙を減らすことで浸透を抑制するとし、化学組成だけでなく硫酸イオンの浸透抑制の重要性を指摘している。

フライアッシュは、一般的には、水和熱の抑制、乾燥収縮の抑制、遮塩性の向上、水密性の向上、アルカリ骨材反応の抑制、化学的侵食の抑制、長期強度の増進などの効果を発揮する。フライアッシュの反応性をだけを考えれば、高ブレーンや高 CaO によってフライアッシュの反応性が高いことが望ましい。しかしながら、前述のように高 CaO は耐硫酸塩性を損なうことも指摘されている。一方で、アルカリ骨材反応の抑制においては、フライアッシュの比表面積や非晶質 SiO_2 量[78]、あるいはムライトと非晶質相が混在する粒子[79]など、フライアッシュの品質によって抑制性能が異なることが知られている。また、フライアッシュは、火力発電所において用いる炭種や設備の違いによって品質は異なり[80]、産出されるフライアッシュの品質変動が報告[81]されている。従って、用いるフライアッシュの比表面積、活性度指数などの

反応性に影響を及ぼす指標、化学組成だけでなく、鉱物組成とその変動には特に注視する必要があると考えられる。

（４）石灰石微粉末の耐硫酸塩性

石灰石微粉末の置換は耐硫酸塩性を向上させるが、ベースとするセメントの C_3A 含有量によって耐硫酸塩性が異なることが知られている[82)]。石灰石微粉末を添加による耐硫酸塩性の向上は、セメント中の C_3A と反応してモノサルフェートより熱力学的に安定なモノカーボネートを生成し[83)]、また、モノサルフェートから遊離した硫酸イオンからエトリンガイトを生成するため体積が増え空隙を減少させて透過性抑制する[84)]とされている。また、石灰石微粉末と高炉スラグの複合効果として、耐硫酸塩性が向上することが知られ[85),86)]、早期強度を増進させることから経済的にも環境的にも優位である[87)]とされている。石灰石微粉末のこのような効果はフライアッシュについても研究されており、フライアッシュに石灰石微粉末を混合することで耐硫酸塩性は向上し[88),89)]、また、Weerdt ら[90)]はフライアッシュと石灰石微粉末との複合効果として、フライアッシュが反応することでフライアッシュ中の Al によって安定なエトリンガイトを生成し化学的収縮や圧縮強度を増進させるとしている。

しかしながら、石灰石微粉末量が 20%以上の高置換率は浸透性が高くなり、硫酸塩劣化を早期に生じる[91)]ことが知られており、また、外部からの硫酸イオンによってベースセメントの C_3A が高い場合にモノカーボネートは膨張に寄与するエトリンガイトに転化される[92)]ことが指摘されている。従って、外部硫酸塩劣化に対して混合セメントとして用いる高炉スラグ、フライアッシュの化学組成や鉱物組成、ベースセメントのアルミネート量に応じた石灰石微粉末の最適化には課題が残っている。

（５）SO_3 量増加効果

Gollop ら [72)]は、高炉スラグ置換率が 65%程度の混合セメントの SO_3 量が 0.7%および 3.0%の混合セメントの比較試験から、SO_3 量が高い場合に硫酸塩劣化が始める前の水和初期にエトリンガイトが生成し、それが保持されることから耐硫酸塩性を向上させることができることを指摘している。Medhat ら[93)]は、5 種類の混合材を用いた ASTM C1012 による浸漬試験を行い、フライアッシュは $Ca(OH)_2$ の消費で耐硫酸塩性を向上させるが、さらに二水石こうの添加で耐硫酸塩性を改善するとしている。また、Sideris ら[94)]は、SO_3 量の異なる二種類のフライアッシュを用いて、SO_3 量の多いフライアッシュを用いることで耐硫酸塩性が向上することを示している。Gomá ら[95)]は、CaO の高い ASTM Class C フライアッシュに SO_3 含有量を 5%と増加することで膨張が生じないとしている。また、下林ら[96)]は、高炉スラグ微粉末 40%を含む混合セメントにおいて $MgSO_4$ 溶液への浸漬試験での耐硫酸塩性は石灰石微粉末を 2.5%添加するこ

とで SO_3 量を 2.8%から 1.9%まで減じることができるとしている。

このように、セメントの SO_3 量増加による耐硫酸塩性の向上が確認され、また、高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュとの複合効果、あるいは、石灰石微粉末との複合効果についても現象的には知られていた。しかしながら、これらの研究は、耐硫酸塩性が海水に対する耐久性の向上が目的であったために $MgSO_4$ 浸漬での評価した結果が多く、また、これら混合材の組成や添加量も様々であり硫酸塩土壌環境に対する効果は明らかとはなっていない。

1.2.5 まとめ

硫酸塩土壌に対するコンクリートの劣化について、既往の研究のから抽出された課題、着目点を以下に挙げる。

（1）硫酸塩劣化の複雑性

硫酸塩劣化の研究は主要な劣化現象として欧米を中心に古くから研究されてきた。しかしながら、そのメカニズムは複雑であり、外部硫酸塩によるコンクリート膨張劣化は、基本的には硫酸イオンの浸透によって生成するエトリンガイトおよび二水石こうと考えられ、また、耐硫酸塩性を発揮するためにはこれらの制御が重要と考えられるが、未だ多くの異なった見解がある。

（2）混合材の耐硫酸塩性の効果

高炉スラグ、フライアッシュなどの混合材は、概して耐硫酸塩性を向上させるが、その化学組成、鉱物組成、あるいは添加量によっては、逆に耐硫酸塩性を損なうこともある。これは、主に混合材が含有する Al_2O_3 の作用によると考えられる。しかしながら、耐硫酸塩性に対する混合材の複合効果は、硫酸塩溶液浸漬による劣化現象からメカニズムを推察するに留まっており、特に長期耐久性に関する知見は少ない。

（3）タウマサイト劣化

石灰石微粉末の混合材への活用は、耐硫酸塩性を向上させると期待されるが、タウマサイト劣化を生じる可能性がある。タウマサイトは低温環境だけでなく、温暖な地域でも劣化を生じる可能性があり、タウマサイト劣化に対する検討が必要である。

（4）硫酸塩土壌

外部硫酸塩劣化を生じる土壌環境について、特に東南アジアなど今後の経済発展が見込まれる地域に関して、農業を目的とした硫酸塩土壌の調査研究事例、地下水の化学組成などの調査事例はあるが、コンクリートに作用する硫酸塩劣化という観点で土壌特性を調査研究した事例は見当たらない。外部硫酸

塩劣化の劣化外力となる硫酸塩土壌の特性を把握することは耐硫酸塩性を有する混合セメント材料の設計で重要である。

1.3 研究の目的

本研究では、前述の研究の背景から、地球環境保護の観点、今後の日本の海外協力関係の構築の観点から、混合材の利活用を図り、硫酸塩土壌に対して耐久性を有する混合セメントに関する検討を行い、材料設計に活用することである。

検討する混合材は、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、および石灰石微粉末を主とし、また、耐硫酸塩性の向上が期待できる SO_3 含有量の制御である。これは、セメント混合材として世界的に用いられ、また使用量も増加しているが、混合材には様々な化学組成、鉱物組成があることから、これら混合材を用いた場合に耐硫酸塩を発揮するメカニズムは必ずしも明らかとされていない。また、石灰石微粉末については、耐硫酸塩性の向上が期待されるが、タウマサイト劣化の懸念がある。これら課題を解決し、硫酸塩土壌に対して耐久性を有する混合セメントの提供を図ることを可能とすることを目的とする。

1.4 論文の構成

本論文は６つの章から構成される。

第１章「序論」では、本研究を行うに至った背景、既往の研究成果を示し、本研究の目的を示した。

第２章「硫酸塩劣化の環境要因」では、硫酸塩環境としての硫酸塩土壌がどのような特性を持ち、コンクリートに対して考慮すべき劣化要因を明らかとするため、硫酸塩土壌に関する調査を実施した。

第３章「混合材による耐硫酸塩性の向上」では、高炉スラグ系、およびフライアッシュ系について、石灰石微粉末および SO_3 量増加の効果の確認とそのメカニズムを検討し、耐硫酸塩性を発揮するために必要な混合材の特性と添加量を求めた。また、解析モデルを用いて耐硫酸塩性を発揮するメカニズムの検証を行った。

第４章「タウマサイト劣化」では、硫酸塩劣化の一つとして知られているタウマサイト劣化について検討した。タウマサイトは硫酸塩の作用で石灰石が含まれるコンクリートに生成するため、耐硫酸塩性性を発揮する石灰石微粉末の混合セメントへの活用ではタウマサイト劣化が懸念される。タウマサイトの生成メカニズムを相平衡計算、硬化ペーストの浸漬試験、および、タウマサイト生成反応の基礎的な実験を行い、混合セメントのタウマサイト生成による劣化の可能性を検討した。

第５章「耐硫酸塩性混合セメントを用いたコンクリートの特性」では、高炉スラグ微粉末および石灰石微粉末を混合し SO_3 量を増加させた混合セメントを用いたコンクリートとしての諸物性を確認した。コン

クリートの一般的な基本物性、その他の耐久性の確認、硫酸塩溶液への浸漬試験と、硫酸塩土壌への暴露試験によって耐硫酸塩性を確認した。

第６章「結論」では、各章で得られた結果、考察をまとめた。

第2章　硫酸塩劣化の環境要因

2.1 本章の目的

本章では、コンクリートに外部硫酸塩劣化を生じさせる土壌環境について、研究した結果を述べる。硫酸塩劣化に対する耐久性の確保と向上を図るためには、まず、劣化外力となる環境要因について検討する必要がある。

硫酸塩劣化を生じる硫酸塩環境として、硫酸塩土壌、海水、および Brownfield と呼ばれる化学工場跡地など硫酸塩を含む汚染土壌がある。このうち、硫酸塩土壌は、日本を含む世界各地に存在し、海水の硫酸イオンが還元して生成したパイライトが再び酸化されて硫酸塩を生じる海成層によるものが主である。

本研究における研究対象は、この硫酸塩土壌を対象とした。これは、硫酸イオンを含む土壌として火山性の硫酸土壌も存在し、土壌だけでなく酸性河川も存在する。しかし、酸性が強くセメントペーストを溶解し二水石こうを生じる酸劣化であり硫酸塩劣化とは異なる劣化メカニズムによる。また、海水中には硫酸イオンを含有し、古くはコンクリートに対する硫酸塩劣化は海水中の硫酸イオンを対象にした研究が多く、耐硫酸塩はすなわち耐海水性を意味していた。しかしながら、コンクリートに対する耐海水性は、例えば、土木学会コンクリート標準示方書[97]では水セメント比を海中では 50%以下とする対策を講じることによって、現在では殆ど問題となる劣化は生じていない。一方、Broenfield はしばしば高濃度の硫酸塩を含有する場合がある。BRE[15]では、硫酸塩対策としてこの Brownfield も対象としているが、硫酸塩の他に高濃度の Mg イオンなどの様々なイオン種を含むこともあり、劣化メカニズムも硫酸塩による膨張劣化とは異なる。

調査対象とした地域は、日本の硫酸塩土壌でも比較的データが少なく、また、タウマサイト劣化が懸念される寒冷地域である北海道と、今後の海外展開で重要となると考えられる東南アジアとした。

2.2 日本における硫酸塩土壌

2.2.1 本節の目的

日本においても硫酸塩土壌は広く分布することが知られている。硫酸塩土壌の調査は、主に農作物に対するものが多いが、コンクリートに劣化を生じさせる硫酸塩土壌も知られている。硫酸塩土壌によるコンクリートの劣化は、主に住宅基礎における劣化事例 [30),98)]があり、また、硫酸塩土壌の水溶性硫酸イオン濃度に関する調査 [11)]が行われている。これらの劣化事例および調査事例は、本州および九州におけるものが主である。しかしながら、硫酸塩劣化の一つとして本研究での課題の一つは、低温環境下で生成するとされるタウマサイト劣化であり、北海道における硫酸塩土壌は、調査事例によれば過酸化水素処理によるパイライトの酸化で 0.11～1.52%の硫酸を遊離する硫酸塩濃度が高い土壌が存在する[99]とされ、近年になって、道路や河川事業における法面や後背地緑化の工事において、硫酸塩土壌によって植物が育成しな

いといった課題[100)]が生じている。そこで、硫酸塩土壌のサンプルを入手し、その土壌の性状について調査することとした。

2.2.2 方法

北海道における硫酸塩土壌は既往の文献において調査事例[100)]があり、採取された風乾土壌試料を寒地土木研究所から提供を受けた。土壌試料は、粉末 X 線回折(XRD)によるパイライトの確認、水抽出での pH(pH-H_2O)、30%過酸化水素水添加後の pH(pH-H_2O_2)、およびそれぞれの抽出された硫酸イオン濃度を測定した。このうち、過酸化水素水添加による pH 変化が最も大きかった豊栄および別海の土壌について、偏光顕微鏡によってパイライトの状態を観察した。

偏光顕微鏡観察は、各風乾土壌サンプルをエポキシ樹脂で固めた後，可視光が十分に透過する程度の厚さ(20μm 程度)の鏡面研磨薄片とし、反射・偏光顕微鏡下で観察した。

2.2.3 結果と考察

(1) XRD、pH および SO_4^{2-}濃度

図 2.2-1 に XRD の結果を、表 2.2-1 に pH および XRD から推定されたおおよそのパイライト含有量を示した。XRD では何れの土壌も石英、長石などの鉱物とモンモリロナイト、緑泥石などの粘土鉱物が認められ、幾つかの試料に硫酸塩の起源となるパイライトが確認された。一方、pH の測定結果では、pH-H_2O は 3.6～6.8 の範囲と各試料で異なっていたが、pH-H_2O_2 は大きく pH が低下する試料があり、これら試料は過酸化水素水の添加で激しく発泡した。また、これら試料はパイライト含有量も高く、過酸化水素水によってパイライトが酸化されるとともに、パイライトの触媒作用によって過酸化水素が分解しガスが発生したものと考えられ、また、過酸化水素水による pH 低下、発泡、およびパイライト含有量とは一致し、試料名：豊徳および豊栄が最も硫酸塩土壌となり得る潜在的な硫酸塩土壌であると考えられる。

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$$

$$FeS_2 + 15/7O2 + 7/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+$$

一方、試料名：別海および円山は、XRD ではパイライトは僅かに確認あるいは確認されず、過酸化水素水によっても pH は低下しなかったが、pH-H_2O は 3.6～3.7 と低い。各試料は何れも色調や植生等から硫酸塩土壌と考えられる場所からサンプリングされていることから、パイライトは既に酸化されて SO_4^{2-}

を放出したものと考えられる。

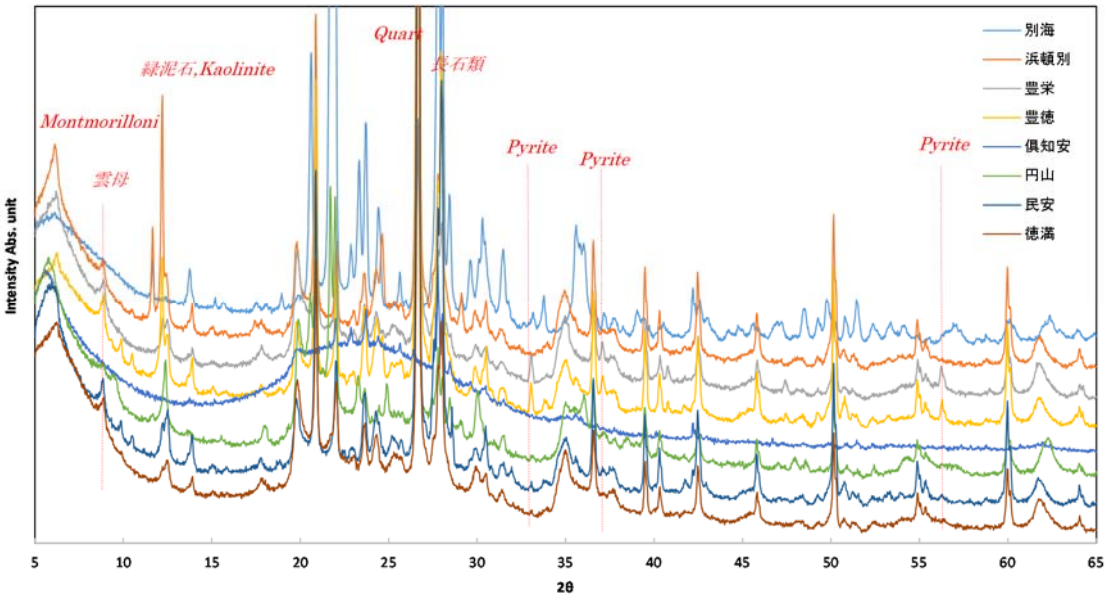


図 2.2-1 硫酸塩土壌の粉末 X 線回折

表 2.2-1 硫酸塩土壌サンプルの pH およびパイライト含有量

試料名	pH		H_2O_2 添加時の泡の様子	Pyrite 含湯量 *
	pH-H_2O	pH-H_2O_2		
別海	3.72	2.82	細かい泡	△
徳満	5.99	3.52	―	×
豊徳	6.36	2.08	激しく発泡	○
浜頓別	3.91	2.87	―	×
豊栄	6.35	2.01	かなり激しく発泡	○
倶知安	6.78	5.73	―	×
民安	7.91	6.09	細かい泡	×
円山	3.61	2.68	細かい泡	×

*：XRD による 2θ=33°の pyrite の回折強度が 1000cps 以上を○、500～1000cps を△、500cps 以下を×とした

(2) 偏光顕微鏡観察

前述の検討より、潜在的な硫酸塩土壌と考えられる試料名：豊栄および豊徳のうち豊栄を、また、pH-H_2O が低い試料名：別海および円山のうち、別海を用いて、偏光顕微鏡観察を行い、その結果をに示した。

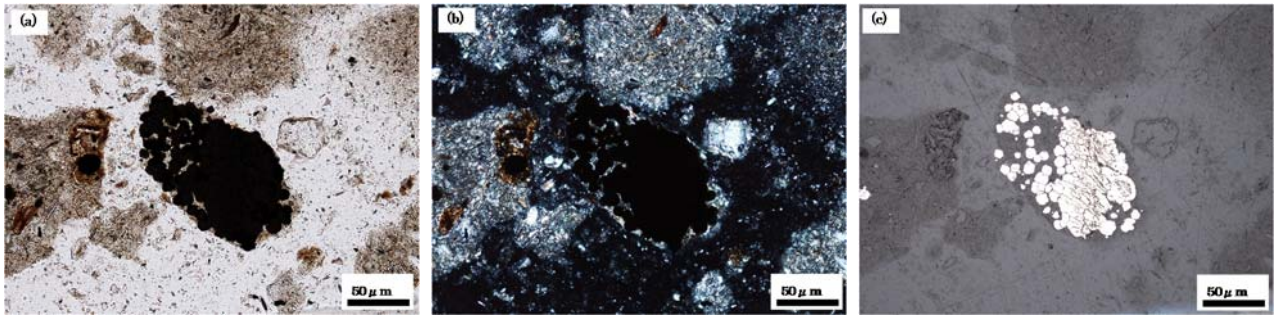


図 2.2-2 硫酸塩土壌の偏光顕微鏡観察（豊栄）

(A) 単ニコル、(B) 直交ニコル、(C) 反射光

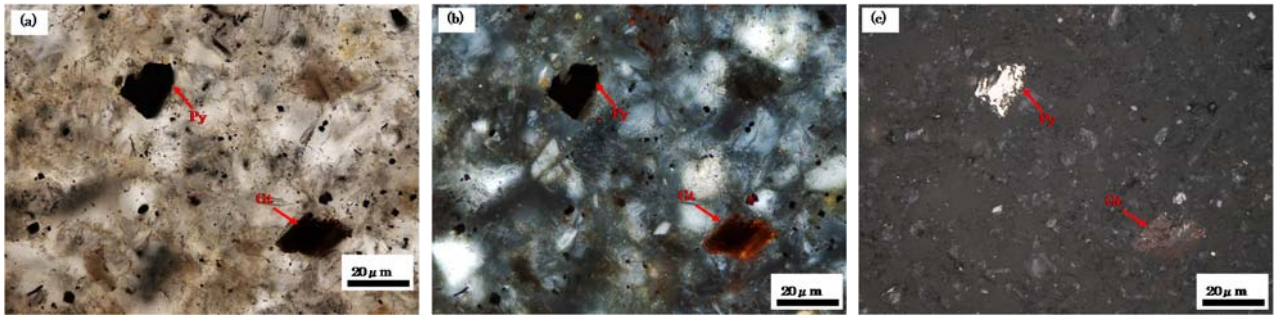


図 2.2-3 硫酸塩土壌の偏光顕微鏡観察（別海）

(A) 単ニコル、(B) 直交ニコル、(C) 反射光、酸化鉄(Gt)，黄鉄鉱(Py)

“豊栄”は新第三紀の勇知層の土壌であり、観察の結果から、この土壌は主に珪藻，石英，パイライトからなるものであった。パイライトは光を透過しないため単ニコル，直交ニコルともに暗黒となったが、反射光では輝いて観察された。パイライトはフランボイダル組織を呈しているものが確認され、また、隠微晶質(4μm 以下)なパイライトが多数観察された。フランボイダルな、または隠微晶質な黄鉄鉱は、海成層で形成されたと考えられ、粒子が小さく比表面積が大きいため，空気中で急激に酸化し硫酸イオンを発生すると考えられる。

一方、”別海”は、現世の沖積層の土壌であり、主に火山ガラス、軽石、石英、安山岩片、珪藻からなり、少量の酸化鉄と、少量のパイライトを含むものであった。少量で散在して認められたパイライトも 10μm 程度と小さいこと、また、pH-H_2O が低いことから、既に酸化を受け、硫酸塩土壌になったものと考えられる。

以上のように、北海道においても海成層による硫酸塩土壌が確認され、粒子径 10μm 以下のフランボイド組織を有するパイライトを含有した。また、パイライト含有量の多い土壌は過酸化水素水によって pH が低下した。パイライトの酸化は、硫酸イオンを放出するものと考えられる。したがって、土壌の水溶性硫酸イオン濃度が低くとも、空気中の酸素によって酸化されることで、何れ硫酸塩濃度の高い硫酸塩

土壌に変化する潜在的硫酸塩土壌であり、長期に及ぶコンクリートへの劣化外力の評価では、この潜在性も考慮した対策が必要になると考えられる。

2.3 東南アジアにおける硫酸塩土壌

2.3.1 本節の目的

東南アジアにおいても硫酸塩土壌地帯が広く分布することが知られ[101),102)]ている。しかしながら、これら調査は日本と同様に主に米などの食料に対する影響を目的としたものが殆どである。本節では、経済発展が著しいベトナムのメコンデルタにおける硫酸塩土壌について、コンクリートに対する作用に主眼を置き、土壌の基礎的な性状を調査することを目的とした。

2.3.2 方法

(1) 対象地域

ホーチミン市およびその郊外の 19 箇所から土壌のサンプリングを行った。硫酸塩土壌は、パイライトを含有するため、土色は、mud ctay と呼ばれる灰色～黒色を呈していることが多く(図 2.3-1 左)、また、酸化されるとパイライトから遊離した Fe^{3+}が、さらに部分的加水分解を受けて生成した $Fe(OH)_2^+$から jarosite が生成する(図 2.3-1 右)。

$$3\ Fe(OH)_2^+ + 2SO_4^{2-} + K^+ \rightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 \quad \text{(jarosite)}$$

jarosite は、淡黄色を呈するため、キャットクレイとも呼ばれ、mud cray において酸化された部分に黄色い斑紋として現れる。また、硫酸塩土壌は、パイライトの酸化によることから一般的に酸性が強く、インジケータープラントとして、酸性に強いニッパヤシ、白樺などの植物が生育していることがある(図 2.3-2)。また、マングローブ林の土壌は海水からもたらされる多量の硫酸イオンと、マングローブの落葉などにより有機物が供給され硫酸還元菌によって強い還元雰囲気環境となるため、パイライトが蓄積される。従って、マングローブ下の土壌も硫酸塩土壌である可能性が高い。

土壌のサンプリングでは、これらの土色や植生と、また、携帯型 pH 計を用い、土壌や周辺の河川等の水の pH を測定することで硫酸塩土壌の目安を付けて採取した。採取したサンプルの位置を図 2.3-3 に示した。

図 2.3-1 硫酸塩土壌の色調

（左：ニッパヤシの根元にある mud cray、中：mud cray 中に認められる斑紋状の jarosite、

右：陸上部にある黄色化した jarosite (cat cray)）

図 2.3-2 硫酸塩土壌でも生育するニッパヤシ(写真左)および白樺（写真右）

図 2.3-3 土壌調査を行った位置

(2) 分析法

サンプリングした土壌は、風乾後、以下の項目について測定を行った。

・構成鉱物：粉末 X 線回折(XRD)による定性分析を行った。なお、パイライト量については、試薬黄鉄鉱を外部標準物質として用い、回折強度から半定量値を求めた。

・pH：蒸留水中での pH(pH-H_2O)、KCl 溶液中での pH(pH-KCl)および 30%過酸化水素水で酸化させた後の pH(pH-H_2O_2)を測定した。

・水溶性イオン：固液比 10 として 6 時間振とう抽出した液相中の Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+を ICP を用いて定量した。また、SO_4^{2-}および Cl^-はイオンクロマトグラフィーで定量した。

・交換性陽イオン：酢酸液とアンモニア液を用いて pH7 の 1N 酢酸アンモニウム溶液を調製し、試験管中でこの溶液 6ml に対して風乾土壌試料 0.3g を入れ、振とう機を用いて 1 時間振とう後、遠心分離機を用いて、上澄み液を採取し、メンブレンフィルターを通した後、Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+を ICP を用いて定量した。

結果と考察

(1) 分析結果

結果を表 2.3-1 に示した。pH-H_2O は 2.3～7.9 の範囲であり pH がかなり低いサンプルが認められた。一方、pH-KCl は pH-H_2O と比較して若干低下する傾向にあったが大きな差異は無く、K^+置換によって遊離する H^+は少ないと考えられる。また、pH-H_2O_2 は pH-H_2O と比較して概して低下したが、特に XRD によって半定量された pyrite 量との相関は認められなかった。また、XRD で pyrite が検出された試料に jarosite が認められる傾向にあったが、これも相関性が認められない。これは、pyrite および jarosite の含有量が相対的に低く、pyrite の推定された含有量は最大でも 4wt%であり、XRD による検出が困難であったためと考えられる。SO_4^{2-}、Cl^-、および陽イオンについては後述する。

表 2.3-1 採取したサンプルの分析結果一覧

試料	pH			交換性陽イオン (mg/kg 乾土)				水溶性陽イオン (mg/kg 乾土)				水溶性陰イオン (mg/kg 乾土)		強制酸化後 SO4(mg/kg 乾土)	XRDによる定量値	
	H2O	KCl	H2O2	Mg++	Ca++	Na+	K+	Mg++	Ca++	Na+	K+	SO4--	Cl-	SO4--	pyrite (wt%)	jarosite
A	7.5	6.8	3.4	335	3860	305	292	64	469	94	95	1480	297	—	—	—
B	6.0	4.8	2.1	871	1720	514	327	145	171	268	98	1960	326	8110	—	—
C	7.3	6.7	1.4	1050	3210	873	637	326	669	587	130	3840	1280	19200	2.2	—
D	3.9	3.2	0.8	1050	1790	465	108	294	362	312	71	3230	588	—	—	—
E	3.2	3.0	1.3	369	625	236	0	307	582	23	4	3820	0	5030	—	tr
F	5.5	4.8	2.3	1470	905	936	229	298	72	964	484	801	1200	5610	—	—
G	8.2	7.5	6.7	1260	5720	2970	890	457	422	6690	468	4440	9170	23200	1.0	—
H	4.2	3.4	1.3	3000	2240	5080	570	2230	1720	11200	432	18800	11000	60800	4.3	—
I	4.2	3.4	2.0	1600	587	3940	584	526	138	7070	702	2460	10500	4880	—	tr
J	3.2	2.7	1.3	968	682	1510	196	664	236	3240	182	7150	3130	32500	1.3	tr
K	3.4	3.0	1.3	578	409	342	25	136	70	412	190	1550	516	2850	—	—
L	2.3	2.0	1.4	57	352	124	0	47	248	13	12	5500	0	50500	2.2	tr
M	2.9	2.7	1.1	75	103	111	0	90	74	9	4	1930	0	2790	—	—
N	4.4	3.1	1.6	434	927	269	245	51	66	154	177	844	281	3450	—	—
O	4.1	3.7	3.5	308	1040	179	111	65	171	314	118	0	1040	—	—	—
P	7.9	5.8	5.1	1640	1050	899	0	604	244	790	958	0	758	—	—	—
Q	3.9	3.2	1.8	132	173	178	0	22	22	109	22	532	532	2890	—	—
R	3.7	3.0	1.8	633	552	196	0	224	172	26	21	1930	0	2380	—	tr
S	3.5	3.1	1.6	1900	1200	2010	37	807	492	2880	248	6240	4750	—	—	—

(2) 水溶性 SO_4^{2-}

図 2.3-4 に測定した水溶性 SO_4^{2-}濃度および pH との関係を示した。サンプリングは、土壌の色調、インジケータープラント等によって選定したが、水溶性 SO_4^{2-}濃度が低い土壌がある一方、ACI 318[14)]に示される硫酸塩対策が必要とされる SO_4^{2-}濃度 1000ppm 以上のサンプルが 19 試料中 14 試料あった。

また、水溶性 SO_4^{2-}と pH との関係では、pH-H_2O および pH-H_2O_2 ともに、これらの pH が低い土壌ほど水溶性 SO_4^{2-}濃度は高い傾向があるが、pH-H_2O が低い土壌、あるいは過酸化水素水によって pH が低下する土壌(pH-H_2O_2)が、必ずしも水溶性 SO_4^{2-}濃度が高いとは言えず、pH 測定は現場で簡易的にも実施でき

る方法であるが、硫酸塩土壌現場での判断とはならないと考えられる。

以上の結果より、硫酸塩劣化に対する対策が必要と考えられる硫酸塩土壌は広域に分布しており、簡便な pH 測定では硫酸塩土壌を見分けることはできないと言える。

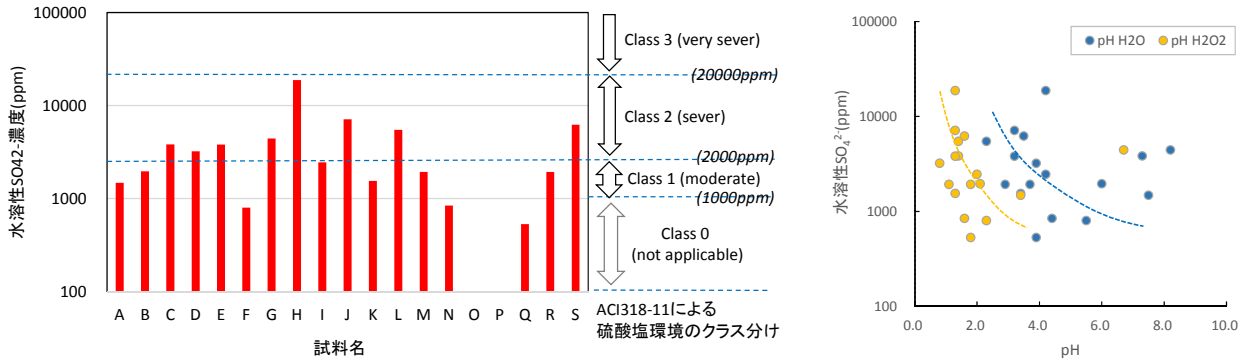


図 2.3-4 採取した試料の水溶性 SO_4^{2-}濃度(図左)、および水溶性 SO_4^{2-}濃度と pH との関係(図右)

(3) 水溶性 Cl^-

サンプル中の水溶性 Cl^-について、水溶性 Na^+との相関を図 2.3-5 に示した。水溶性 Cl^-と Na^+とは、よい相関を示した。また、サンプル採取位置と Cl^-とを見比べると、海に近い位置ほど水溶性 Cl^-濃度は高い傾向にあった。

水溶性 SO_4^{2-}濃度が高く、かつ水溶性 Cl^-の高い土壌があり(例えば、表 2.3-1 の試料 H)、硫酸塩劣化対策だけでなく塩害対策も必要な土壌が存在した。

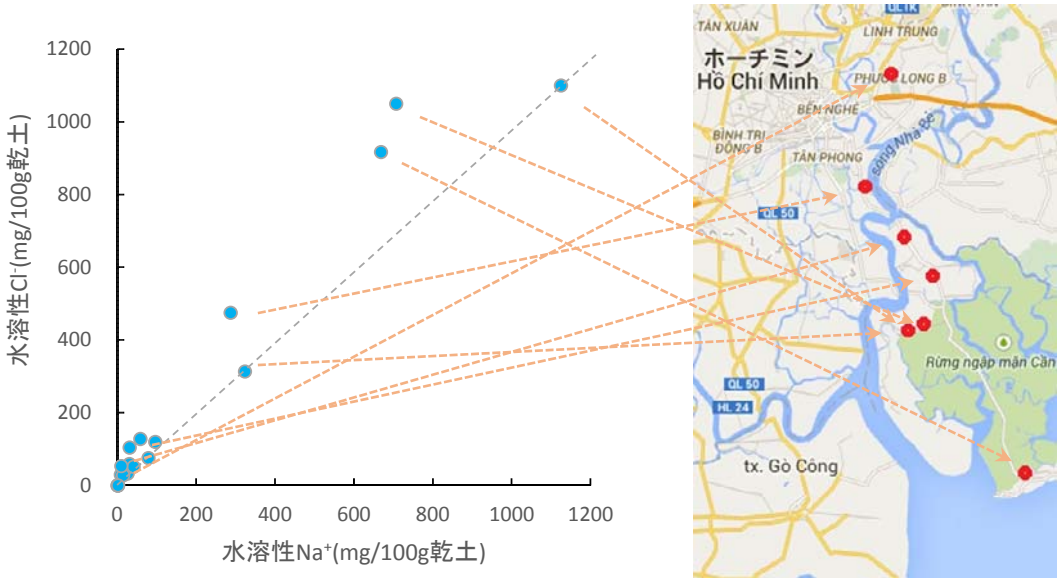


図 2.3-5 採取した試料の水溶性 Cl-（水溶性 Na+との関係および試料採取位置との関係）

(4) 陽イオン

図 2.3-6 に水溶性陽イオンと交換性陽イオンとの関係を示した。交換性陽イオンとは、土壌コロイドの電荷によって吸着しているイオンであり、酢酸アンモニウム処理で溶出してきたイオンである。交換性陽イオン量は Ca>Mg>Na>K の傾向を示し、荷電の高いものが低いものよりも強く保持され、また、同じ電荷を持つ陽イオンではイオン半径の大きいものの方が強く保持されるという選択性が認められた。

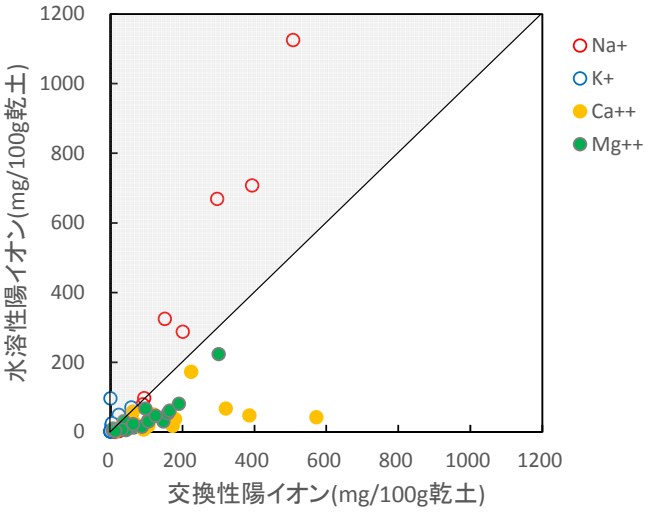


図 2.3-6 水溶性陽イオンと交換性陽イオンとの関係

また、土壌中から遊離してくる可能性のある全 Mg^{2+}、すなわち水溶性 Mg^{2+}＋交換性 Mg^{2+}が、全 Na^{+}と比較してどの程度あるかについて、図 2.3-7 に水溶性 SO_4^{2-}に対する全 Mg^{2+}および全 Na^{+}とを比較した結果を示した。土壌によって大きくばらつくが、遊離してくる可能性のあるイオン質量比で平均的には全 Mg^{2+}は全 Na^{+}のおおよそ 1/2 程度であった。

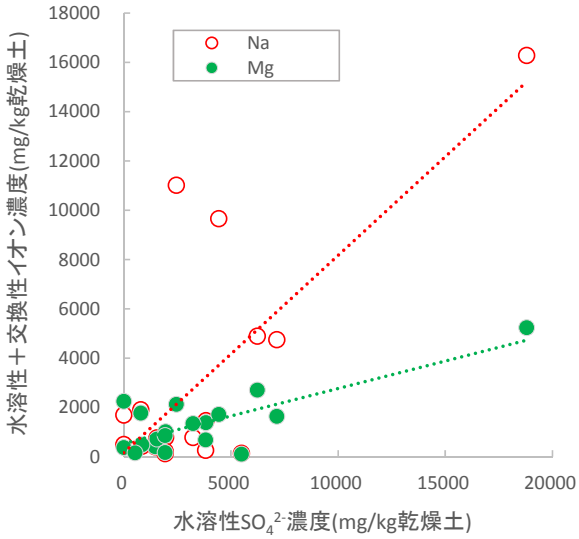


図 2.3-7 土壌中の水溶性 SO_4^{2-}に対する全 Na^{+} または全 Mg^{2+}のイオン当量比

Mg^{2+}はコンクリートに対して、ブルーサイトや M-S-H を形成して表層から劣化を生じる[103),104),105)]ことが知られており、また、前述のような陽イオンの吸着選択性から、コンクリートから Ca^{2+}が溶脱すれば Mg^{2+}とイオン交換が生じ、長期的には Mg^{2+}が供給される可能性があると考えられる。しかし、Na と比較して Mg^{2+}は交換性陽イオンとして存在するため、遊離には時間を要し、また、遊離したとしても、Na^{+}に対し質量比で 1/2 程度で、確認の必要はあるが、その程度は硫酸塩土壌では限定的であると考えられる。

(5) パイライト量と遊離 SO_4^{2-}

図 2.3-8 左に水溶性 SO_4^{2-}濃度と、H_2O_2 によって強制的に酸化した時に遊離してくる SO_4^{2-}濃度との関係を示した。採取した土壌は、H_2O_2 による強制酸化によって多くの SO_4^{2-}が遊離してくることが分かる。

また、XRD によってパイライトの回折線が得られた土壌試料について、その含有率を半定量した分析値と遊離 SO_4^{2-}との関係を図 2.3-8 右に示した。パイライト含有率が高い土壌ほど遊離 SO_4^{2-}が多い傾向にあったが、ばらつきは大きかった。

硫酸塩環境の評価として、ACI 318[14)]、BRE[15)]、土木学会コンクリート標準示方書[106)]では、水溶性 SO_4^{2-}で評価を行い、対応する対策を定めている。しかしながら、土壌は潜在的により多くの SO_4^{2-}を放出する可能性があるとともに、採取した土壌の酸化程度や、あるいは、分析に供するまでに受ける酸化程度によって SO_4^{2-}濃度が変化する可能性があり、水溶性 SO_4^{2-}濃度が高くない土壌においても、H_2O_2-pH が低い場合、あるいは、H_2O_2 による強制酸化で遊離 SO_4^{2-}が多い場合には、硫酸塩劣化対策を講じる必要があると考えられる。

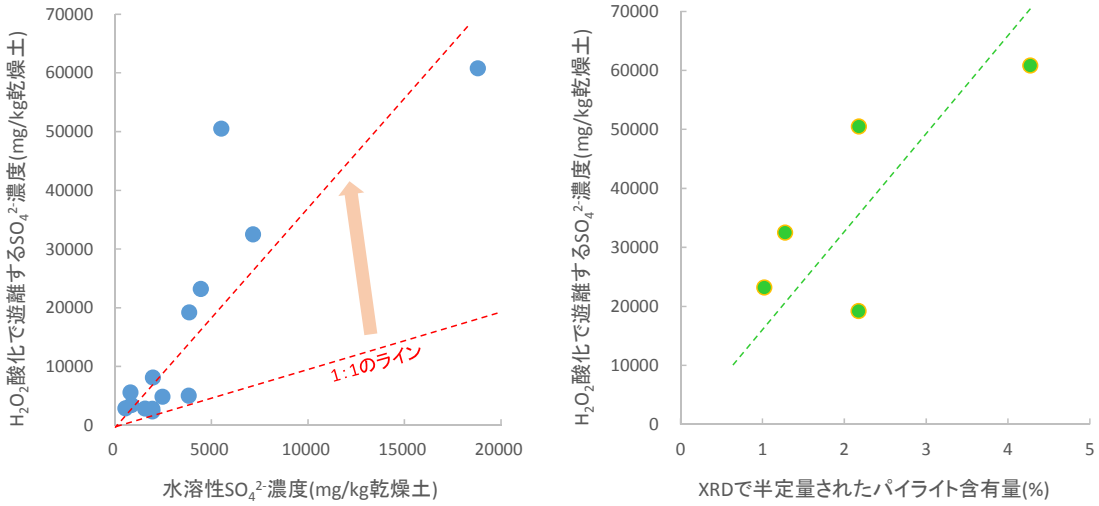


図 2.3-8 強制酸化による遊離 SO_4^{2-}と水溶性 SO_4^{2-}、パイライト含有量との関係

(6) 日本の硫酸塩環境との比較

図にベトナムで測定された水溶性 SO_4^{2-}濃度と、また、文献[107,108,109,110)]に記載されたタイで測定された水溶性 SO_4^{2-}濃度を、日本において調査された結果[11)]と比較して示した。ベトナムおよびタイの土壌の水溶性 SO_4^{2-}濃度は、日本における沖積粘土層とほぼ同等の硫酸塩土壌が存在することが分かる。また、文献における沖積層の全硫酸に対する水溶性硫酸（水溶性化率）が 34%とされる[111)]が、ベトナムの土壌の水溶性化率を H_2O_2 で遊離する SO_4^{2-}から計算すると、平均で 27%とより低い値を示した。これは、空気等による酸化によって、将来的には測定された水溶性 SO_4^{2-}濃度より多くの硫酸塩が生成する可能性を示している。

一方、今回の調査範囲は、ホーチミン市中心から約 80km の範囲であるが、メコンデルタはおおよそ

400 万平方 km と広大である。また、メコンデルタは硫酸塩土壌で覆われ 6m の深い位置でも硫酸塩濃度が高いことが知られている[112)]。日本における硫酸塩による腐食が最も懸念される沖積層の分布割合は少ないことを考えると、硫酸塩劣化対策が必要な地域は広いと考えられる。

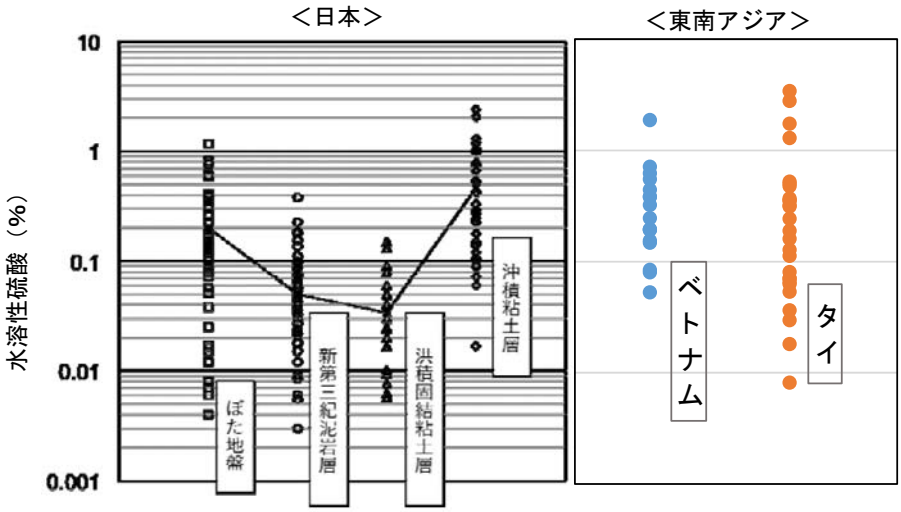


図 2.3-9 水溶性硫酸塩濃度の比較（日本[11)]、ベトナムおよびタイ）

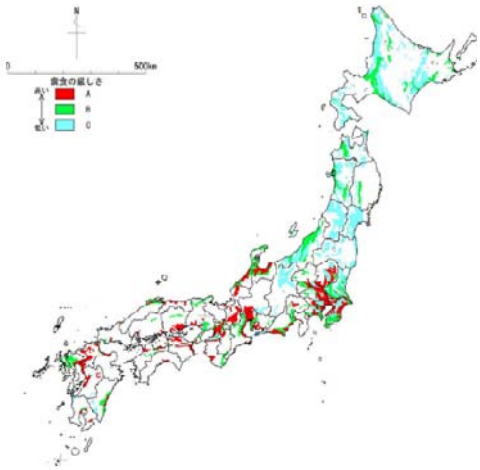


図 2.3-10 硫酸イオンによるコンクリートの腐食程度の厳しさ[11)]

（赤色が最も腐食が厳しい沖積層・洪積層の分布を示す）

2.4 まとめ

硫酸塩環境に対する劣化抵抗性を検討するために、本章では劣化外力となる硫酸塩土壌について調査を行い、その特性を明らかとした。その結果から、得られた結論を以下に示す。

（1）日本だけでなく東南アジアにも硫酸塩劣化に対して対策が必要と考えられる高い水溶性硫酸イオ

ンを有する海成層由来の硫酸塩土壌が広く分布する。

（２）海成層由来の硫酸塩土壌には粒子径の小さいフランボイド状のパイライトを含有し、容易に酸化を受け、土壌の水溶性硫酸イオンよりも多くの硫酸イオンを生成する可能性が考えられる。

（３）パイライトの酸化によって生成する硫酸塩土壌は pH 3 程度の酸性硫酸塩土壌となる場合がある。

（４）海岸に近い地域から採取された試料には硫酸イオンとともに海水由来と考えられる Cl イオンを含有する土壌がある。

（５）硫酸塩土壌の水溶性 Mg 濃度は、水溶性のアルカリ金属イオン（Na＋K）濃度よりも低いが、交換性 Mg イオン濃度の高い土壌も存在する。硫酸塩土壌に対する陽イオン置換効果は Ca>Mg>Na>K であり、Ca がコンクリートから溶出すれば Mg^{2+}が遊離し、最大で Na^{+}に対して 1/2 程度の Mg^{2+}がコンクリートに作用する可能性がある。

第3章 混合材による耐硫酸塩性の向上

3.1 本章の目的

本章では、硫酸塩劣化に対する混合材の効果と、そのメカニズムを明らかとし、最適な材料設計について検討を行った。混合材による耐硫酸塩性の検討では、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末の混合効果を検討し、また、耐硫酸塩性に効果のあるとされる石こう添加による SO_3 量の増加について、これらの複合効果と耐硫酸塩性を発揮するメカニズムを検討した。ベースとしたポルトランドセメントは汎用性の高い普通ポルトランドセメントであるが、ACI や BRE では、厳しい硫酸塩環境へのセメント系材料の適用として、C_3A の少ない耐硫酸塩ポルトランドセメントが規定されていることから、ベースセメントの違いについても検討を行った。

検討に用いた材料と、期待される効果および課題を表 3.1-1 にまとめた。実験では、期待される硫酸塩劣化に対する硫酸塩抵抗性のメカニズムを検証し、課題の解決を図った。耐硫酸塩性の評価は、前章の検討結果から硫酸塩土壌によるコンクリートへの作用は主に硫酸ナトリウムであることから、セメントの硫酸塩劣化に対する性能試験として用いられる ASTM C1012 によるモルタルの 5% Na_2SO_4 溶液への浸漬試験で実施した。

表 3.1-1 検討に用いた材料と期待される耐硫酸塩メカニズム

検討に用いた材料		期待される耐硫酸塩性 メカニズム	課題
反応性 混合材	高炉スラグ微粉末	組織の緻密化、アルミネートへの SO_4^{2-} の固定化による浸透抑制効果	化学組成と添加量、長期安定性
	フライアッシュ	組織の緻密化	ガラス中の Al_2O_3、反応性、添加量、長期安定性
フィラー	石灰石微粉末	モノカーボネートによるアルミネート相の安定化、他の混合材との複合効果	他の混合材との複合効果、添加量増加による耐硫酸塩性低下、タウマサイト劣化
水和制御	石こう	初期エトリンガイト生成によるアルミネート相の安定化	他の混合材との複合効果
ベース セメント	普通／耐硫酸塩ポルトランドセメント	エトリンガイト生成量低下による膨張抑制効果	混合材との複合効果、二水石こう生成による劣化

3.2 高炉スラグ微粉末を用いた耐硫酸塩性セメント

3.2.1 背景と目的

高炉スラグ微粉末を混合したセメントの耐硫酸塩性については、混合する高炉スラグ微粉末の Al_2O_3 量の影響を受けることが知られている[70]。高炉スラグ中の Al_2O_3 量は、世界的にはおおよそ 5%～33%、西ヨーロッパでおおよそ 10%～16%[71]である。日本における高炉スラグ Al_2O_3 量は比較的安定しているが、おおよそ 13-15%程度と高い。

一方、耐硫酸塩性に効果があるとされる石灰石微粉末や石こう添加 SO_3 量増加による複合効果やそのメカニズムは明らかとなっていない。

本項では, C_3A 量の異なる 2 種のポルトランドセメントと、Al_2O_3 量の異なる 2 種の高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末、および石こうを用いて SO_3 量を調整した混合セメントを処方し、材料配合、材料の特性、および SO_3 量増加による耐硫酸塩性に対する効果を検討した。

耐硫酸塩性は、ASTM C 1012 による長さ変化率により評価し、浸漬期間は耐硫酸塩性および長期安定性を確認する目的で 6 年とした。また、水和生成物、および外来からの硫酸イオンの浸透を評価し、耐硫酸塩性のメカニズムを考察した。なお、外部硫酸塩劣化に関する化学反応は、以下の式に従うとした。

$$C_3A + 2Ca^{2+} + 2SO_4^{2-} + 26H_2O \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \quad (1)$$

$$2C_3A + C_6A\bar{S}_3H_{32} + 4H_2O \rightarrow C_4A\bar{S}H_{12} \quad (2)$$

$$C_4A\bar{S}H_{12} + 2Ca^{2+} + 2SO_4^{2-} + 20H_2O \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \quad (3)$$

$$Ca(OH)_2 + 2SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2OH^- \quad (4)$$

$$C_3A + 0.5CaCO_3 + 0.5Ca(OH)_2 + 12H_2O \rightarrow C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12} \quad (5)$$

(1)式では、セメント中の二水石こう由来の硫酸イオンと C_3A との反応でエトリンガイト（$C_6A\bar{S}_3H_{32}$）が生成する。次の(2)式では未反応の C_3A がエトリンガイトと反応してモノサルフェート（$C_4A\bar{S}H_{122}$）が生じる。外部環境より硫酸イオンが供給されると、モノサルフェートと反応してエトリンガイトが生成し，膨張を生じる。この(3)式からなる反応にはカルシウムイオンが必要であり、C_3S や C_2S の水和で生成する $Ca(OH)_2$ がその供給源となる。また、(4)式で硫酸イオンの供給によって $Ca(OH)_2$ と反応し、二水石こうが生成する。石灰石微粉末が存在する場合は，カルボアルミネート水和物が(5)式のように生成する。

3.2.2 試験方法

（1）使用材料

用いた材料の化学組成を表 3.2-1 に示した。ベースとしたポルトランドセメントは、普通ポルトランドセメント(OPC)および ASTM C150 の規定による Type V である。ベースセメントの Bogue 式による鉱物組成は表 3.2-2 に示した通り、OPC の C_3A 量は 8.7%であり、Type V は 4.9%である。

高炉スラグ微粉末は、Al_2O_3 量が 15.2% (SL)の日本で産出する高炉スラグ微粉末と，Al_2O_3 量が 10.7%（lowSL）の北米で産出する高炉スラグ微粉末の 2 種類とした。石灰石微粉末は石灰岩を粉砕して調製したもので、構成鉱物相はカルサイトである。無水石こうと二水石こうは混合セメントの SO_3 量の調製に用いた。

表 3.2-1 使用材料の化学組成

	TypeV	OPC	SL	*low*SL	Limestone filler	Anhydrite	Gypsum
Surface area (cm^2/g)	3750	3280	4460	4480	8450	4140	6610
Chemical composition (%)							
SiO_2	21.2	21.9	34.3	35.0	0.3	0.5	1.7
Al_2O_3	4.4	5.2	15.2	10.4	0.1	0.2	0.8
Fe_2O_3	3.9	3.1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.2
CaO	65.5	64.4	42.8	35.9	55.6	40.8	32.3
MgO	1.2	1.4	5.9	11.7	0.2	0.0	0.1
SO_3	2.5	1.7	0.1	3.4		57.5	44.0
Na_2O	0.0	0.2	0.2	0.4			0.0
K_2O	0.6	0.4	0.3	0.5			0.2
TiO_2		0.3	0.5	0.7			0.0
P_2O_5		0.3	0.0				0.0
MnO		0.3	0.5				0.0
LOI	1.4	0.7	0.2	1.9	43.7	0.5	20.5
Total(%)	100.8	99.5	100.3	100.6	99.9	99.6	99.9

表 3.2-2 ベースとしたポルトランドセメントの鉱物組成（Bogue 式による）

	TypeV	OPC
Mineral composition(%)		
C_3S	59.2	51.2
C_2S	16.3	24.3
C_3A	4.9	8.7
C_4AF	11.9	9.4

（2）セメント処方

表 3.2-3 に混合セメントの処方を示した。Type V をベースとした処方は、高炉スラグ微粉末の置換率を 60%とした。Type II をベースに高炉スラグ微粉末の置換率を 50%以上とすると，硫酸塩劣化に対して高い抵抗性が得られたと報告されている[113)]。そこで、Type II よりもさらに C_3A 量が少ない Type V を用いることで、C_3A 量が耐硫酸塩性に与える影響を低減し高炉スラグ微粉末中の Al_2O_3 量の影響を顕著に捕らえられると考えられる。

OPC をベースとした混合セメントは、高炉スラグ微粉末の置換率を 30%から 40%の範囲とした。コンクリートの炭酸化抵抗性や初期強度の確保という観点では、高炉スラグ微粉末の置換率が小さいほうが好ましい。しかし，Locher の報告[70)]から、30 から 40%といった高炉スラグ微粉末の置換率が小さい範囲では硫酸塩劣化抑制効果は小さく、逆に耐硫酸塩性がベースセメント単独より劣る可能性がある。従って、この範囲の高炉スラグ微粉末量とすることで、石灰石微粉末添加と SO_3 量増加の効果が確認しやすく、また、複合効果により高炉スラグ微粉末量が少なくとも耐硫酸塩性が向上できると考えられる。なお、Al_2O_3 量の多い高炉スラグ微粉末は日本およびアジア諸国で広く用いられており、このような高炉スラグ微粉末を用いた場合の耐硫酸塩性の改善方策が実用的に重要であると考えられる。

表 3.2-3 スラグ系混合セメントの処方

Symbol	Proportion by mass, %							Total SO_3, %
	Type V	OPC	SL	*low*SL	Limestone filler	Gypsum	Anhydrite	
V/(2.5)	100.0							2.5
V+SL/(1.0)	40.0		60.0					1.0
V+*low*SL/(3.0)	40.0			60.0				3.0
V+SL+L4/(1.0)	40.0		56.0		4.0			1.0
V+SL/(4.0)	40.0		53.6			6.5		4.0
V+SL+L4/(4.0)	40.0		49.6		4.0	6.5		4.0
OPC/(2.0)		99.4					0.6	2.0
OPC/(2.8)		97.9					2.1	2.8
OPC+L4/(2.0)		95.4			4.0		0.6	2.0
OPC+SL/(2.6)		60.0	37.3				2.7	2.6
OPC+SL+L4/(2.6)		60.0	33.2		4.0		2.8	2.6
OPC+SL+L8/(2.6)		60.0	29.2		8.0		2.8	2.6
OPC+SL/(4.2)		60.0	34.6				5.4	4.2
OPC+SL/(5.8)		60.0	31.9				8.1	5.8
OPC+SL+L4/(4.2)		60.0	30.6		4.0		5.4	4.2
OPC+SL55+L5/(3.5)		34.4	55.2		5.0		5.7	3.5

（3）耐硫酸塩性の評価

耐硫酸塩性の評価は ASTM C 1012 に従い、試験体の長さ変化率によった。試験体の圧縮強度が 20MPa となるまで養生した後、23℃下において 5% Na_2SO_4 溶液に浸漬した。なお、長期的な膨張挙動を確認するため、浸漬期間は最長 6 年とした。

（4）EPMA による S 浸透量の測定

5%Na_2SO_4 溶液に材齢 5 年まで浸漬した立方体試験体を用い、試験体中心で 2 つに切断し、エポキシ樹脂含浸後に切断面を研磨して測定用の試料とした。測定は, EPMA(日本電子(株)製 JXA-8100)により行い、加速電圧は 15kV、試料電流は $1x10^{-7}$A、ピクセルサイズ 100x100 μm とし、試験体断面 50x50mm の範囲を観察した。硫酸塩溶液に浸漬したモルタルへの S 浸透量は, 電子プローブマイクロアナリシス法（EPMA）により測定した。モルタル試験体を切断後，測定面を研磨、カーボン蒸着を施し、EPMA による SO_3 の面分析を行った。

（5）X 線回折(XRD)による水和物の評価

硫酸塩溶液に浸漬したモルタルの水和物の評価は XRD によって行った。モルタルを粗砕し、アセトンで水和停止後、さらに微粉砕し，XRD 用の試料を得た。XRD の測定条件は、Cu$K\alpha$、管電圧 50kV、管電流 350mA、走査範囲 5～65°（2θ）、ステップ幅 0.0234°、スキャンスピード 0.13sec/step とした。

3.2.3 結果と考察

（1）ベースセメントの耐硫酸塩性の比較

図 3.2-1 および図 3.2-2 に ASTM C 1012 による試験結果を示した。また、表 3.2-4 に長さ変化率が 0.10%となるのに要する推定期間を示した。OPC（OPC/(2.0)）単独では約 4 ヶ月で膨張破壊し、Type

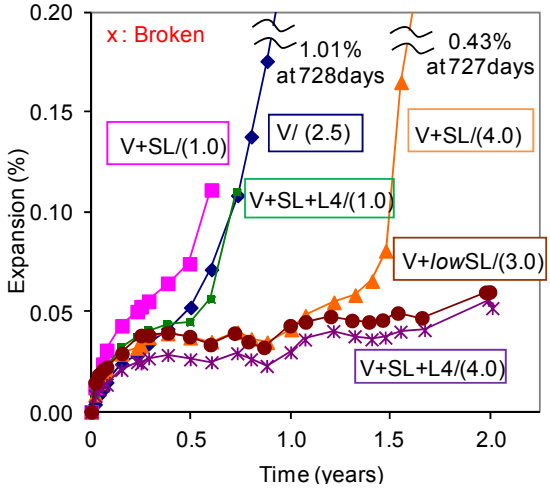


図 3.2-1 TypeV セメントをベースセメントとした混合セメントの耐硫酸塩性試験結果

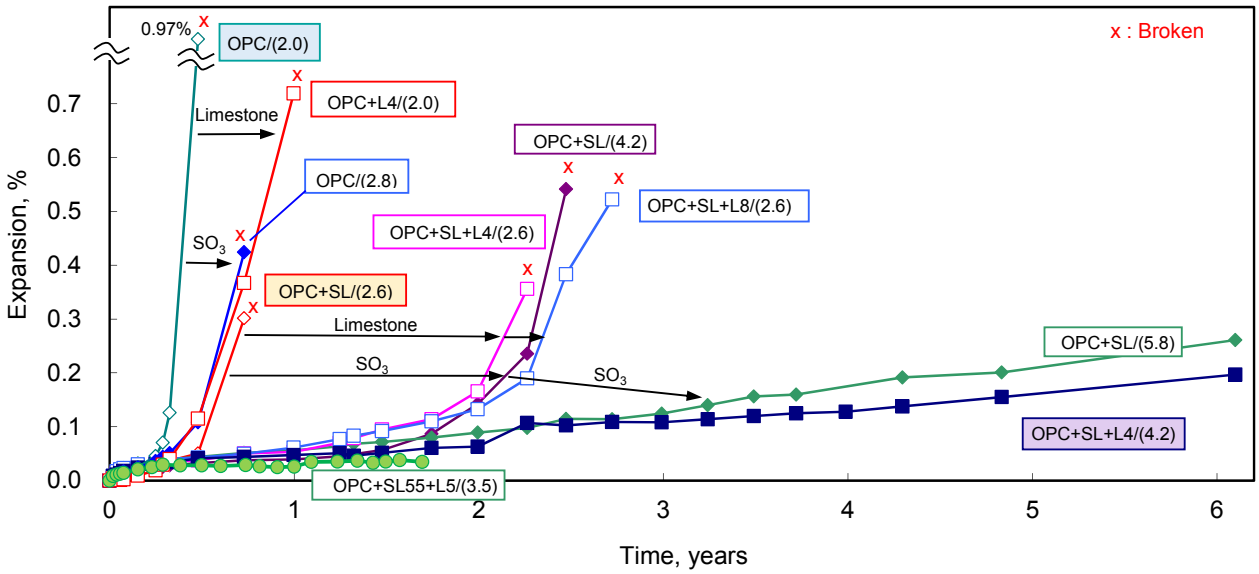


図 3.2-2 普通ポルトランドセメントをベースセメントとした混合セメントの耐硫酸塩性試験結果

V（V/(2.5)）単独では約 8 ヶ月で長さ変化率が 0.10%となった。ASTM C 1012 により耐硫酸塩性ポルトランドセメントを評価した結果、長さ変化率が 0.10%に到達する浸漬期間には 7 から 20 ヶ月程度と差があったという報告[18]がある。本試験における Type V の結果もこの範囲に入るものであった。しかしながら、同じ TypeV のセメントであっても、Na_2SO_4 への浸漬試験では、膨張を開始する浸漬期間はかなり異なることが分かる。

表 3.2-4　膨張率が 0.1%に達するのに必要な時間

Symbol	Time to expansion (0.1%), months
V/(2.5)	8.2
V+SL/(1.0)	6.8
V+*low*SL/(3.0)	>24
V+SL+L4/(1.0)	8.2
V+SL/(4.0)	18.0
V+SL+L4/(4.0)	>24
OPC/(2.0)	3.7
OPC/(2.8)	5.5
OPC+L4/(2.0)	5.4
OPC+SL/(2.6)	6.3
OPC+SL+L4/(2.6)	18.6
OPC+SL+L8/(2.6)	19.2
OPC+SL/(4.2)	21.7
OPC+SL/(5.8)	>24
OPC+SL+L4(4.2)	>24

（２）　Type V ベースの混合セメントの耐硫酸塩性

Type V をベースとした混合セメントは、置換する高炉スラグ微粉末の Al_2O_3 量によって異なる膨張挙動を示した。Al_2O_3 量の少ない高炉スラグ微粉末を混合した V+lowSL/(3.0)については、2 年の浸漬期間を経過しても長さ変化率が 0.06%と非常に小さいものであった。一方で、Al_2O_3 量の多い高炉スラグ微粉末を混合した V+SL/(1.0)は、ベースである Type V よりも急激に膨張が生じた。よって、高炉スラグ微粉末をポルトランドセメントに置換させた場合には、その Al_2O_3 量が少ないときには膨張が抑制されるが、反対に Al_2O_3 量が多いときには、ポルトランドセメント中の C_3A 量が少ない場合であっても膨張が加速されると考えられる。

石灰石微粉末や硫酸カルシウムの添加により、Al_2O_3 量の多い高炉スラグ微粉末を混合したスラグセメントにおける耐硫酸塩性が改善した。石灰石微粉末を含まない V+SL/(1.0)の長さ変化率が 0.10%に到達する期間は 7 ヶ月であったが、これに 4%の石灰石微粉末を添加することにより(V+SL+L4/(1.0)) 、その期間は 8 ヶ月となった。一方で，硫酸カルシウムを添加することで(V+SL/(4.0)) 、18 ヶ月における長さ変化率が 0.10%以下となり、ACI 318[14]に規定される「Class S3-very severe」を満足するまでに耐硫酸塩性が大きく向上した。これらを併用すると(V+SL＋L4/(4.0)) 、さらに耐硫酸塩性が改善され、Type V に Al_2O_3 量が少ない高炉スラグ微粉末を置換した V+lowSL/(3.0)と同等の膨張挙動となった。

ここまでの結果より、Type V に Al_2O_3 量の少ない高炉スラグ微粉末を混合することで耐硫酸塩性は向上した。しかし、Type V に Al_2O_3 量の多い高炉スラグ微粉末を混合するだけでは、耐硫酸塩性は向上せず、その向上には石灰石微粉末や硫酸カルシウムの添加が必要であった。さらに、石灰石微粉末と硫酸カルシウムの併用は、それぞれを単独で添加したときよりも、耐硫酸塩性を大きく改善した。

（３）OPC ベースのセメントの耐硫酸塩性

・石灰石微粉末、または石こうの OPC への単独置換

OPC については、石灰石微粉末や石こうの添加により(OPC+L4(2.0) 、OPC/(2.8)), 膨張の開始時期を約 2 ヶ月遅延させたが、長さ変化率は 6 ヶ月以内に 0.10%を超過した。

図 3.2-2 に示したように、OPC に Al_2O_3 量の多い高炉スラグ微粉末を混合すると(OPC+SL/(2.6)) 、約 6 ヶ月で長さ変化率が 0.1%以上となった。Al_2O_3 量の多い高炉スラグ微粉末の混合では、OPC の耐硫酸塩性が僅かにしか改善されない結果となった。

・高炉スラグ微粉末との併用置換による石灰石微粉末の効果

高炉スラグ微粉末を置換したセメントに、さらに石灰石微粉末を 4%または 8%添加すると(OPC+SL+L4/(2.6), OPC+SL+L8(2.6)) 、長さ変化率 0.10%に到達するまでの期間が 18 ヶ月となり、ACI318-11 の Class S3 の規定を満足した。しかし、石灰石微粉末 8%としても、4%とした際の膨張挙動と同等であり、石灰石微粉末の過剰添加では耐硫酸塩性は改善しなかった。González ら[114)]は、C_3A 量が 6%のポルトランドセメントに石灰石微粉末を 10%混合した場合、耐硫酸塩性には大きな影響がなかったが、20%置換した場合には、耐硫酸塩性が低下したと報告した。その原因として、毛細管空隙や水和物の差異等が考えられた。Schmidt ら[115)]は数%程度の石灰石微粉末の添加は空隙を減少させ、耐硫酸塩性を向上させるが、25%の添加は空隙を増加させ、耐硫酸塩性を低下させると報告している。本研究では、石灰石の添加により、スラグセメントの耐硫酸塩性が向上したが、その添加量は膨張挙動に大きな差を与えなかった。

・SO_3 量増加の効果

高炉スラグ微粉末を混合したセメントに、SO_3 量を増加させた OPC+SL/(4.2), OPC+SL/(5.8)では、ASTM C 1012 による膨張は大きく抑制された。さらに、石灰石微粉末と SO_3 量を増加した OPC+SL+L4/(4.2)は、4 年経過後の長さ変化率が 0.12%，6 年経過後の長さ変化率が 0.20%であった。石灰石微粉末と SO_3 量を増加の複合作用により、それぞれを単独で添加したときよりも、さらに耐硫酸塩性が向上した。

高炉スラグ微粉末の置換率を例えば 65%以上と大きくすれば、既往の知見[70)]から耐硫酸塩性能をより向上させると考えられるが、初期強度発現性、あるいは中性化速度に課題が残る。しかし、OPC をベースセメントとし、高炉スラグ微粉末置換率を 30 から 40%程度とした混合セメントであっても、石灰石微粉末と硫酸カルシウムを適正量添加することにより、長期間耐硫酸塩性を発揮する混合セメントとできることが分かった。これらのことから、厳しい硫酸塩環境を有するが、Al_2O_3 量の少ない高炉スラグ微粉末を利用できない地域や、初期強度発現性を求められる場合、あるいは、中性化など他の耐久性が求められる場合など、高炉スラグ微粉末の置換量を増加できない場合でも、石灰石微粉末と硫酸カルシウムの併用により、耐硫酸塩性に優れたセメントを設計することが可能になると考える。

（4）硫酸イオンの浸透性

耐硫酸塩性向上に関するメカニズム解明のため、ASTM C 1012 に用いた試験体を用い、試験体に浸透

する硫酸イオンに着目してイオウ(S)の EPMA による面分析を行った。

図 3.2-3 に浸漬期間 2 年における試験体断面のイオウ(S)の分布を示した。この断面は、ASTM C 1012 に用いた試験体の中央部において、長辺に垂直な方向で切断して得た。

硫酸イオンの浸透は対象とした試験体の全てにおいて確認され、SO_3 濃度は表層面のほうが、中心部よりも高く、硫酸イオンが浸透している様子が分かる。また、極表層部では SO_3 濃度は低くなっており、これは長期浸漬で Ca が溶脱し、エトリンガイトあるいは二水石こうが分解したためと考えられる。

高炉スラグ微粉末を置換しない V/(2.5)は、硫酸イオンの浸透深さが最も大きく、高炉スラグ微粉末を置換したセメント間では浸透深さに大きな違いはなかった。

浸透方向における SO_3 の分布図を図 3.2-4 に示した。これは、図 3.2-3 に示した SO_3 濃度を、垂直方向に平均して求めた値である。なお、試験体は角柱であり 2 面浸透するため、モルタルの表層上下 8mm は計算から除外した。

V/(2.5)では硫酸イオンが表層付近に濃集している上、中心付近まで浸透していた。高炉スラグ微粉末を置換したセメントでは、高炉スラグ微粉末の Al_2O_3 量に関わらず、中心付近で一定の SO_3 濃度となっており、硫酸イオンの浸透が抑制されていた。高炉スラグ微粉末の浸透抑制効果は、硫酸イオンの浸透抑制効果が大きく、本検討で用いた範囲での石灰石微粉末添加量の硫酸イオン浸透への影響、および SO_3 量増加による硫酸イオン浸透への影響は小さかった。

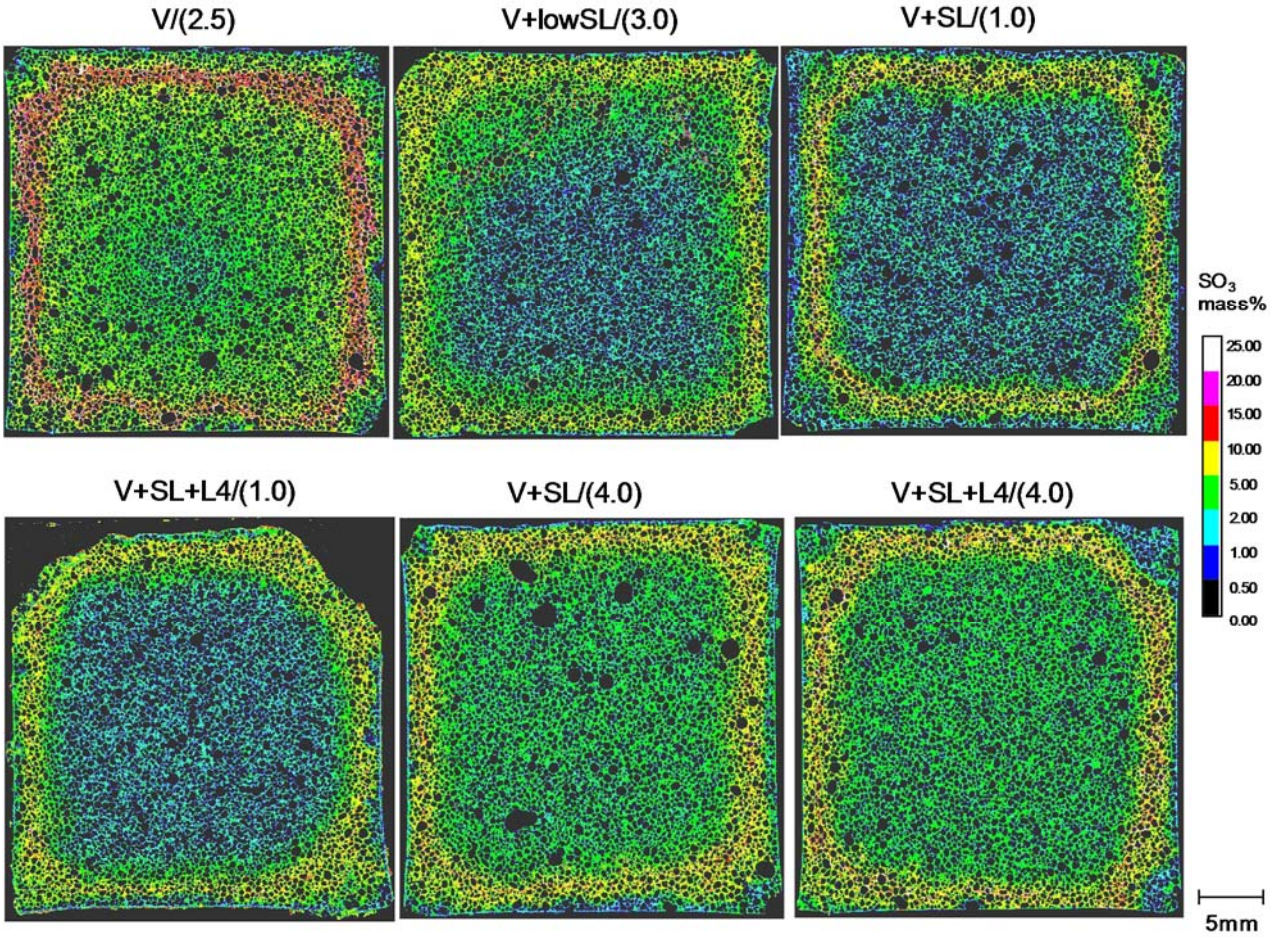


図 3.2-3　2 年浸漬後のモルタル試験体における SO_3 濃度分布

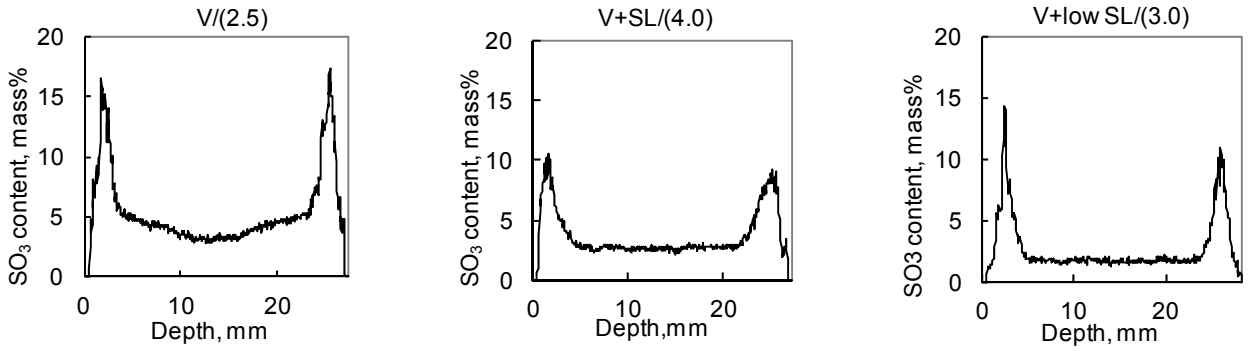


図 3.2-4　ASTM C1012 のモルタル試験体における SO_3 濃度分布

（５）生成水和物の評価

図 3.2-5 に浸漬期間 2 年における試験体の XRD パターンを示した。EPMA に供した試験体と同一のものを用い、硫酸イオン浸透の影響を受けている表層部と、その影響のない中心部とを区別することなく、平均化した試料を分析対象とした。

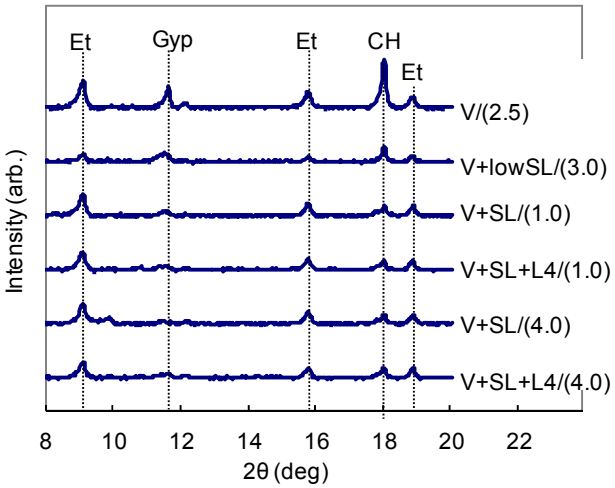


図 3.2-5 2 年浸漬後のモルタルの XRD

Et:エトリンガイト, Gyp:二水石こう, CH:$Ca(OH)_2$

Type V は混合セメントと比較すると、エトリンガイトとポルトランダイトに対応するピークが大きかった。高炉スラグ微粉末添加によって $Ca(OH)_2$ が減少し[116]、高炉スラグ微粉末の混合は、その Al_2O_3 量に関わらず、$Ca(OH)_2$ に対応するピークを減少させた。$Ca(OH)_2$ は、エトリンガイト生成に必要であり、また、硫酸イオンが供給されれば二水石こうを生成する。$Ca(OH)_2$ の低減は耐硫酸塩性向上に寄与すると考えられる。一方、高炉スラグ微粉末を混合したセメントのエトリンガイト量について、その Al_2O_3 量が少ない V+lowSL/(3.0)は，エトリンガイトのピークが減少した。Al_2O_3 量が多い V+SL/(1.0)では、ベースの Type V 由来の C_3A 量等が希釈されているのにも関わらず、エトリンガイト量は Type V と同等であった。これら混合セメントの高炉スラグ微粉末置換率は等しく、高炉スラグ微粉末中の Al_2O_3 成分が外来の硫酸イオンと反応してエトリンガイトを生成し、結果として膨張したと考えられる。高炉スラグ微粉末中の Al_2O_3 成分が外来の硫酸イオンと反応してエトリンガイトを生成したとすれば、V+SL/(1.0)が Type V より早期に膨張した理由も説明できる、さらに、高炉スラグ微粉末の置換が硫酸イオンの浸透抑制効果と、含有する Al_2O_3 量による膨張という相反する作用を有するとすれば、Al_2O_3 量の多い高炉スラグ微粉末の置換は置換量によって耐硫酸塩性が異なる既往の結果[70]も説明できる。

3.2.4 耐硫酸塩性改善のメカニズムの推定

耐硫酸塩性の改善メカニズム解明のため、表 3.2-3 に示した OPC をベースとした混合セメントに関し、一辺 50mm の立方体のモルタル試験体(配合等は ASTM C 1012 に準拠)を作製、5% Na_2SO_4 溶液に 6 ヶ月浸漬した。この試験体について、浸漬面から 5mm までを「表層部」、それ以降を「内部」と切り分け、それぞれを XRD による水和物評価に用いた。

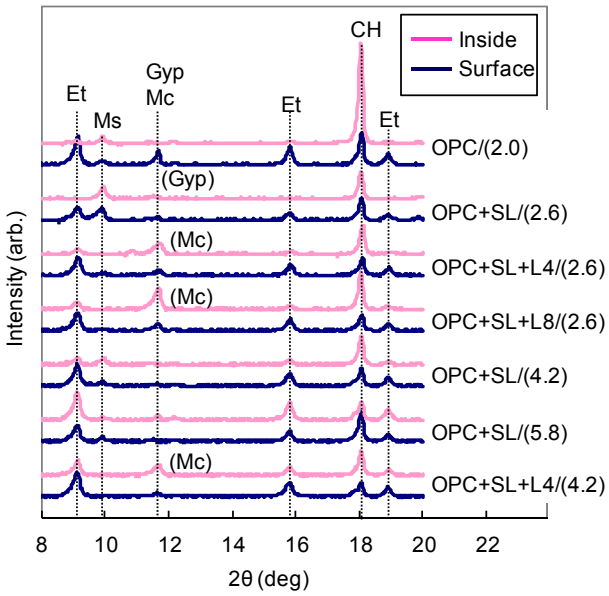


図 3.2-6　5%Na2SO4 溶液に 6 ヶ月浸漬したモルタルの XRD

Et:エトリンガイト, Ms：モノサルフェート, Gyp：二水石こう, Mc：モノカーボネート, CH：Ca(OH)2

図 3.2-6 に表層部と内部の XRD パターンを示した。モノカーボネート(Mc)に由来する 11.6°のピークと、二水石こう(Gyp)に由来する 11.7°のピークは近接しており、その区別が難しい。しかし、石灰石を含まない場合にはモノカーボネートは生成しないため、OPC/(2.0)の表層部における 11.6 から 11.7°付近のピークは二水石こうに由来するものであると考える。一方で、石灰石を含む場合(OPC+SL+L4/(2.6)と OPC+SL+L8/(2.6))について、そのピークは主にモノカーボネートに由来するものであると考えられる。これらの結果から推定された耐硫酸塩性のメカニズムを以下に示した。

1) OPC の場合

OPC/(2.0)の内部においては、$Ca(OH)_2$ とモノサルフェートの存在が確認できた。表層部では，それと比較してモノサルフェートと $Ca(OH)_2$ のピークが小さい一方で、エトリンガイトのピークが明瞭に確認できた。表層部ではモノサルフェートが外来の硫酸イオンと $Ca(OH)_2$ と反応し、二次的にエトリンガイトを生成したと考察される。

OPC に石灰石や硫酸カルシウムを添加しても、図 3.2-2 に示したように耐硫酸塩性は十分に改善しなかった。その理由として、OPC 単独では高炉スラグ微粉末を置換したセメントと比較して Al_2O_3 量が少ないこと、高炉スラグ微粉末添加による硫酸イオン浸透の抑制効果が無いことが考えられる。

2) 高炉スラグ微粉末の置換効果

OPC+SL/(2.6)の内部について、モノサルフェート量はベースの OPC と比較して多く、表層部ではエトリンガイトおよびモノサルフェートが確認できた。モノサルフェートと外来の硫酸イオンとの反応によ

り生じる膨張性のエトリンガイトは、OPC/2.0 の場合と同様に急速な膨張をもたらすと推測される。しかし、図 3.2-2 に示したように OPC と比較すると膨張が抑制されており、エトリンガイトの生成に必要とされる $Ca(OH)_2$ が高炉スラグ微粉末の水和反応で消費されることや、高炉スラグ微粉末の水和により組織が緻密化し硫酸イオンの浸透が抑制されたためと考えられる。

3) 石灰石微粉末の添加効果

石灰石微粉末を含む混合セメント(OPC+SL+L4/(2.6)、OPC+SL+L8/(2.6)等)では、内部においては、エトリンガイトとモノカーボネートが確認され、モノサルフェートは確認されなかった。これは、石灰石を含むスラグセメントにおけるカルシウムアルミネート相の水和反応に関する Hoshino らの研究[117]と一致した。

モルタルの表層部においては、内部と比較するとモノカーボネートのピークが小さく、逆にエトリンガイトのピークは大きかった。これは、硫酸イオンの存在下においてモノカーボネートは徐々に減少し、エトリンガイトが生成することを示唆している。Irasser[92]によると、モノカーボネート、モノサルフェート、ヘミカーボネート、ハイドロガーネットは不安定な相であり、外来の硫酸イオンと反応してエトリンガイトに変化し、その結果として膨張破壊をもたらすとしている。また、Matschei ら[118]は、C_3A、$Ca(OH)_2$、硫酸イオンと炭酸イオンが共存する系における熱力学的平衡計算を行っており，硫酸イオンが多い環境においては、モノカーボネートやヘミカーボネートは生成せず、エトリンガイトやジプサムが確認され、カルボアルミネート水和物がエトリンガイトへ変化するとしており、石灰石微粉末の添加によって生成する水和物が熱力学的にエトリンガイトより不安定なことが、耐硫酸塩性が限定的にしか向上しなかった理由の一つであると考える。

4) SO_3 量増加の効果

高炉スラグ微粉末を混合したセメントに硫酸カルシウムを添加すると(OPC+SL/(4.2)，OPC+SL/(5.2))、内部ではモノサルフェートのピークは小さくなり、エトリンガイトのピークは大きくなった。エトリンガイト生成に起因する膨張が、外部からの硫酸イオンによって二次的に生成するエトリンガイトによるものであると考えると、硫酸塩溶液に浸漬している間にエトリンガイト生成に寄与するアルミネート水和物の量が重要である。SO_3 量増加によって初期に生成するエトリンガイトの量は増加し、モノサルフェート量は減少する。そのため、外来の硫酸イオンとの反応による二次的なエトリンガイト生成が抑制されたと推測される。

5)石灰石微粉末と SO_3 量増加の複合効果

石灰石微粉末を含み、硫酸カルシウム量の多い OPC+SL+L4/(4.2)の内部においては、モノサルフェートは確認されず、エトリンガイトとモノカーボネートの存在が確認された。これは SO_3 量を増やさない

OPC+SL+L4/(2.6)や OPC+SL+L8/(2.6)でも同様であった。しかし、これらのセメント間で比較すると、OPC+SL+L4/(4.2)では、内部と表層部でのエトリンガイトのピーク強度の差が最も小さかった。これは二次的に生成するエトリンガイトが減少したことを示唆しており、SO_3 量を増加させたことに起因すると考える。石灰石微粉末を添加せず、SO_3 量を増加させてもモノサルフェートは完全に消失せず、これは、硬化体の内部組織の不均一性によるものと考えられる。しかし、石灰石微粉末の添加と SO_3 量を増加させモノサルフェートは認められなくなった。石灰石微粉末を併用することで、混合セメントの SO_3 量を過大とすることなく 6 年の浸漬期間においても耐硫酸塩性が大きく改善されたと考えられる。

3.2.5 まとめ

高炉スラグ微粉末を用いた場合の耐硫酸塩性について検討し、得られた結果を以下に示す。

・Type V(5% C_3A)と Al_2O_3 量の少ない高炉スラグ微粉末 (11% Al_2O_3，60% 置換率)からなる混合セメントは、耐硫酸塩性を大きく向上させた。しかし、Al_2O_3 量の多い高炉スラグ微粉末(15% Al_2O_3，60% 置換率)では、石灰石微粉末の添加、または SO_3 量を増加させないと、Type V セメントをベースセメントとして用いても耐硫酸塩性を改善しなかった。

・高炉スラグ微粉末の Al_2O_3 量によらず、高炉スラグ微粉末を Type V に置換することで硫酸イオンの浸透は抑制され、また、硬化体中の $Ca(OH)_2$ は減少した。高炉スラグ微粉末の Al_2O_3 は外来の硫酸イオンとの反応で二次的にエトリンガイトを生成すると考えられ、Al_2O_3 量の多い高炉スラグ微粉末を混合したセメントが十分な耐硫酸塩性を発揮しない原因であり、高炉スラグ微粉末の置換量によって耐硫酸塩性が異なるのは、高炉スラグ微粉末の浸透抑制効果と、含有する Al_2O_3 による膨張のバランスによるものと推察された。

・スラグセメント(OPC ベース，高炉スラグ微粉末置換率 30 から 40%）に石灰石微粉末を添加（4～8%）すると耐硫酸塩性が向上した。これは，モノカーボネートが生成し，外来の硫酸イオンと反応して膨張性のエトリンガイト生成に寄与するモノサルフェートが減少したためであると考えられた。しかし、石灰石微粉末添加による耐硫酸塩性の改善は限定的であり、これは、モノカーボネートは硫酸イオンが供給されると、より安定なエトリンガイトに転化するためと考えられた。

・高炉スラグ微粉末置換セメントの SO_3 量増加により耐硫酸塩性が向上した。これは，モノサルフェートの量を減少させることに起因する。

・適正量の石灰石微粉末(4～8%)と SO_3 量増加(4%)はスラグセメントの耐硫酸塩性を大きく向上させた。これら材料の複合的な効果は，Al_2O_3 量の多い高炉スラグ微粉末(15% Al_2O_3)を混合したセメントについても確認された。本実験では高炉スラグ微粉末量は、最も耐硫酸塩性が低いとされる 30～40%であり、高

炉スラグ微粉末添加量がこれより多い場合は、硫酸イオンの浸透抑制効果によって、より高い耐硫酸塩性を発揮すると考えられる。

3.3 フライアッシュを用いた耐硫酸塩性セメント

3.3.1 背景と目的

フライアッシュは、耐硫酸塩性を向上させる材料として知られ[119)]、また、耐酸性の向上、流動性の向上、環境負荷低減という効果も期待される。しかしながら、フライアッシュは、用いる炭種、火力発電所設備の違いによって品質は異なり[80)]、産出されるフライアッシュの品質変動が報告[81)]され、また、耐久性に関しては、例えば、アルカリ骨材反応の抑制で、フライアッシュの比表面積や非晶質 SiO_2 量[78)]、あるいはムライトと非晶質相が混在する粒子[79)]など、フライアッシュの品質によって効果が異なることが知られている。

フライアッシュは、Al_2O_3 として、おおよそ 16%～35%含有している[120)]。耐硫酸塩性における高炉スラグの抑制効果は、前項の検討より、含有する Al_2O_3 量によって異なり、高炉スラグ微粉末を用いたセメントの場合は、耐硫酸塩性は SO_3 含有量の増加、石灰石微粉末の添加によって向上した。フライアッシュについても、フライアッシュ中の Al_2O_3 含有量の相違が長期材齢において耐硫酸塩性に影響を及ぼすことが考えられる。

本項では、JIS II 種に相当し鉱物組成の異なる 3 つのフライアッシュ（FA1, FA2 および FA3）を用い、これらフライアッシュの特性と耐硫酸塩性との関係、および耐硫酸塩性に及ぼす SO_3 含有量の増加と石灰石微粉末の添加の効果について検討した。

耐硫酸塩性は、ASTM C1012 に準拠して 5%硫酸ナトリウム溶液への浸漬における長さ変化で評価し、浸漬期間は長期耐久性とフライアッシュの反応性を考慮して最長材齢 6 年まで行った。また、XRD を用いて生成する水和物と、試験体中の S 量を EPMA で測定することによって外部から浸透する SO_4^{2-}を評価し、耐硫酸塩性のメカニズムを考察した。

3.3.2 試験方法

（1）使用材料

実験には、少量混合成分を含まない普通ポルトランドセメント(OPC)、フライアッシュとして JIS II 種に適合する排出元が異なる 3 種類のフライアッシュ(FA1，FA2，FA3)および石灰石微粉末を用いた。各材料のキャラクターを表 3.3-1 に、また、フライアッシュのより詳細なキャラクターを表 3.3-2 に示した。フライアッシュは，入手した国内の JIS II 種相当の 12 品種のうち、活性度指数およびガラス量が異なる

ものを選定した。活性度指数は JIS A 6201 に準拠して求め、また、鉱物組成は XRD/リートベルト法によって求めた[121)]。なお、鉱物組成およびフライアッシュの組成から、フライアッシュガラス相中に存在する各元素の含有量を算出し、フライアッシュ質量に対する存在量として表 3.3-2 に併せて記載した。

表 3.3-1 使用材料の化学組成と比表面積

	ブレーン比表面積 (cm^2/g)	密度 (g/cm^3)	化学組成 (mass%)									合計
			Ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	
OPC	3280	3.13	0.7	21.9	5.2	3.1	64.4	1.4	2.0	0.2	0.4	99.3
FA1	3950	2.34	0.9	57.8	29.1	3.9	3.2	1.1	0.3	0.5	0.5	97.3
FA2	3890	2.34	1.9	59.1	24.7	6.1	2.4	0.8	0.3	0.6	1.5	97.4
FA3	3200	2.33	2.8	45.9	28.4	7.8	9.7	0.5	1.0	0.3	0.6	97.0
石灰石微粉末	8450	2.72	43.7	0.3	0.1	0.1	55.6	0.2	0.0	0.0	0.0	100.0
無水石こう	4140	2.91	0.5	0.5	0.2	0.1	40.8	0.0	57.5	0.0	0.0	99.6

表 3.3-2 フライアッシュの特徴

	活性化指数		鉱物組成 (質量%)				ガラス相中の化学組成 (全 FA に対する質量%)			
	28days	91days	Quartz	Mullite	Magnetite	Glass	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
FA1	83	98	14.4	35.4	1.2	47.6	33.4	3.7	3.1	3.2
FA2	84	100	7.0	14.1	1.4	74.9	48.1	14.6	5.2	1.9
FA3	78	91	6.9	24.7	1.6	60.2	32.0	10.6	6.7	6.2

（2）セメント処方

実験水準を表 3.3-3 に示した。OPC の混合比を 75%とすること、および混合して得られるセメント中の SO_3 量が最終的に 2%とすることを基本とし、フライアッシュ置換量、石灰石微粉末添加量、および SO_3 量の調整として無水セッコウ(Anh)の添加量を設定した。

なお、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末(SL)、および石灰石微粉末を混合した併用系についても試験を行った。

表 3.3-3 フライアッシュ系混合セメントの処方

symbol	Composition (%)							SO_3 (%)
	OPC	FA1	FA2	FA3	SL	Anh	Lsp	
OPC	100							2.0
FA1(5)	95.0	5.0						2.0
FA1(15)	85.0	15.0						1.9
FA1(25)	75.0	23.8				1.2		2.0
FA1+S(4)	75.0	21.0				4.0		3.7
FA1+S(5)	75.0	18.4				6.6		5.2
FA1+L(4)	75.0	19.8				1.2	4.0	2.0
FA1+L(8)	75.0	15.8				1.2	8.0	2.0
FA1+S+L	75.0	17.0				4.0	4.0	3.7
FA2(25)	75.0		24.8			0.2		2.0
FA2+S+L	75.0		17.0			4.0	4.0	3.9
FA3(25)	75.0			24.8		0.2		2.0
FA3+S+L	75.0			17.0		4.0	4.0	4.1
FA/SL/L	75.0	9.9			9.9	1.2	4.0	2.0
FA/SL/L/S	75.0	8.6			8.6	3.9	4.0	3.7

OPC:普通ポルトランドセメント, SL:高炉スラグ微粉末, Anh:無水石こう, Lsp:二水石こう

（3）耐硫酸塩性の評価

耐硫酸塩性の評価は、ASTM

C1012 に準拠し、砂セメント比が 2.75、水セメント比が 0.485 の角柱試験体(25×25×285 mm)を用いた。試験温度は 23℃とし、圧縮強さが 20MPa に達した後に、5 %硫酸ナトリウム溶液中で浸漬を開始し、試験体の長さ変化を測定した。浸漬期間は、ACI 318 においては、最も厳しい硫酸塩環境における評価として ASTM C1012 による 18 ヶ月の膨張率 0.1%を規定しているが、本実験では、長期耐久性とフライアッシュの反応性を考慮して最長 6 年まで浸漬を継続した。

（4）EPMA による S 浸透量の測定

分析用試料として、ASTM C1012 試験での角柱試験体と、別途 ASTM C1012 と同じ配合にて作製した一辺が 50mm の立方体試験体を、5%Na_2SO_4 溶液または水中に養生した試料を用いた。

硫酸塩溶液に浸漬したモルタルへの S 浸透量は、電子プローブマイクロアナリシス法（EPMA）により測定した。モルタル試験体を切断後、測定面を研磨、カーボン蒸着を施し、EPMA による SO_3 の面分析を行った。

（5）XRD による水和物の評価

硫酸塩溶液に浸漬したモルタルの水和物の評価は XRD によって行った 5%Na_2SO_4 溶液に材齢 6 ヶ月まで浸漬した立方体試験体を用い、外来の硫酸塩が浸透したと考えられる表面部と、浸透していない内部とを比較するため、立方体試験体の表層 5mm までを予め切断し、表層部および内部から各々試料を採取し測定した。

また、ASTM C1012 試験での角柱試験体、および水中養生試験体は、表層と内部とを区別することなく、全試料として分析に供した。モルタルを粗砕し，アセトンで水和停止後，さらに微粉砕し，XRD 用の試料を得た。XRD の測定条件は、Cu$K\alpha$、管電圧 50kV、管電流 350mA、走査範囲 5～65°(2θ)、ステップ幅 0.0234°、スキャンスピード 0.13sec/step とした。

3.3.3 結果と考察

（1）フライアッシュ添加効果

図 3.3-1 にフライアッシュ添加量を変えた試験体の ASTM C1012 での膨張率の変化を示す。OPC は材齢半年以内に大きく膨張したのに対し、フライアッシュは添加量に応じて膨張は抑制され、フライアッシュ添加量 5%では膨張抑制効果は小さいが、フライアッシュ添加量 15%では材齢 1 年で 0.1%以下の膨張量、フライアッシュ添加量約 25%では材齢 2 年以後に膨張率 0.1%に達した。一方、フライアッシュ種類を変えた場合（図 3.3-2）フライアッシュ種類によって膨張量は異なり、FA2 が最も膨張を抑制し、次いで FA1、FA3 となった。

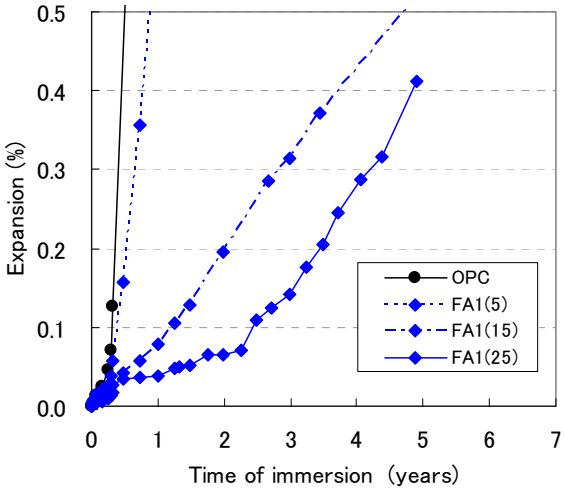


図 3.3-1 フライアッシュ添加量を変えた処方の ASTM C1012 による膨張挙動

図 3.3-3 に、5%Na_2SO_4 溶液に浸漬した 5 年後の立方体試験体について、フライアッシュ添加量を変えた試験体、およびフライアッシュ種類の異なる試験体の EPMA による S の分布を示す。FA1 を 5%添加した FA1(5)はひび割れを伴って S が内部まで浸透していた。

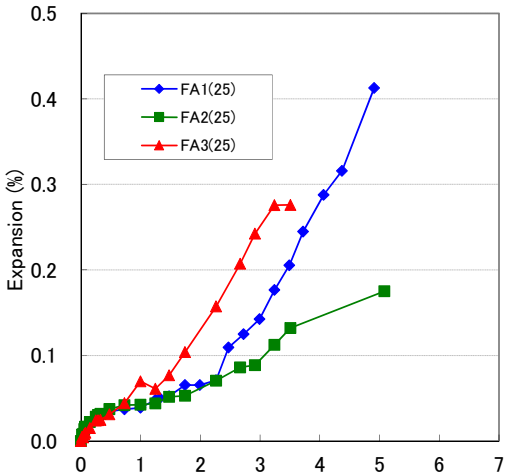


図 3.3-2 フライアッシュ種類が異なる混合セメントの ASTM C1012 による膨張挙動

浸透量の違いは図 3.3-3 では判別が難しいため、断面の上下 10mm を除いて深さ方向における SO_3 含有量の平均を求め、図 3.3-4 に示した。フライアッシュ添加量を増加すると S の浸透は抑制されていた。また、フライアッシュ種類の違いによる S の浸透深さは、FA2(25)が最も少なく、次いで、FA1(25)であり、FA3(25)が最も試験体内部まで浸透していた。

これらフライアッシュは単独で約 25%の添加量で、何れも材齢 1.5 年の膨張率は 0.1%以下であり(図 3.3-2)、しかしながら、材齢 2 年以後の長期の硫酸塩溶液への浸漬では膨張に違いが認められ、膨張抑制効果は FA2 が最も高く、次いで FA1、FA3 となった。この順番は、S の浸透深さと一致し、浸透を抑制するフライアッシュほど膨張抑制効果が大きくなったと考えられる。膨張の抑制効果が最も大きい FA2 はガラス含有量が多く、ガラス中に存在する SiO_2 量も多いものあり、活性度指数も高い(表 3.3-2)。このフライアッシュのポゾラン活性が外部からの SO_4^{2-}の浸透抑制に寄与したと考えられる。

一方、FA1 と FA3 との比較において、Chindaprasirt ら[122)]は、分級したフライアッシュを用い、耐硫酸塩性に及ぼすフライアッシュ比表面積の検討を行い、比表面積の大きいフライアッシュでの耐硫酸塩性が高い結果を示している。本検討においても、FA1 のブレーン比表面積は FA3 と比較して大きく、また、FA1 のガラス量は少ないが活性度指数は FA3 より高い。従って、ブレーン比表面積の大きい FA1 で反応性が高く、結果として外部からの SO_4^{2-}浸透を抑制して膨張が小さくなったと考えられる。

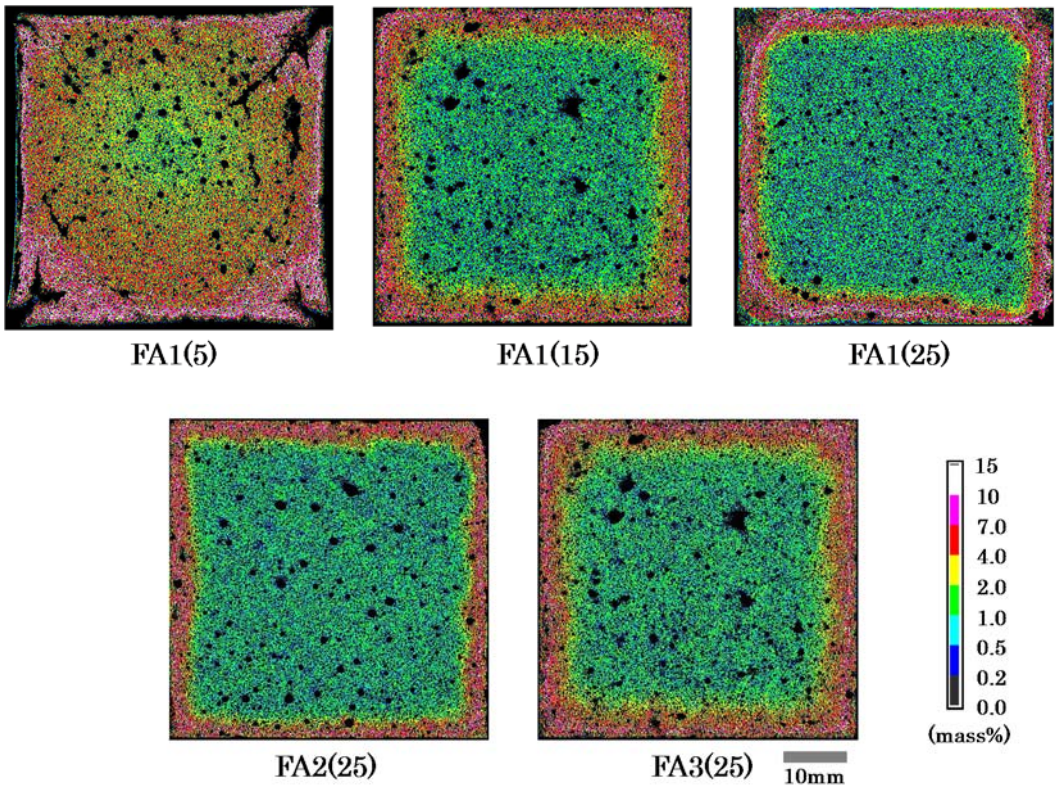


図 3.3-3　5% Na_2SO_4 溶液に 5 年間浸漬させた試料のイオウ(S)のマッピング

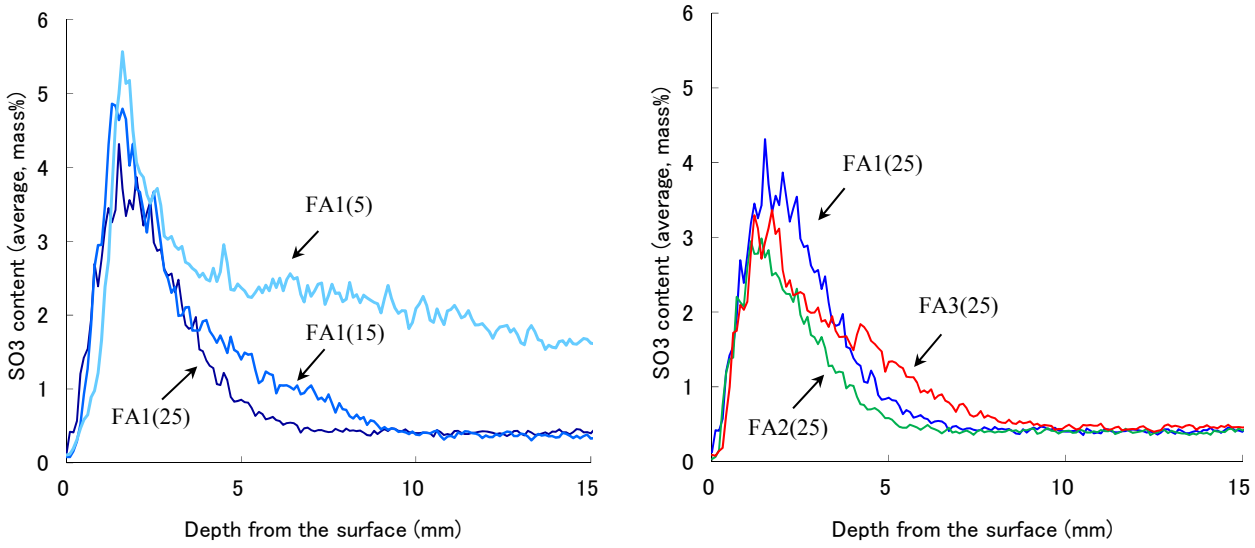


図 3.3-4　5%Na_2SO_4溶液に 5 年間浸漬させた試料のイオウ(S)の濃度分布

（２）SO_3 量および 石灰石微粉末添加効果　図 3.3-5 に FA1 に SO3 量増加、または石灰石微粉末を添加した試験体の膨張率の変化を示した。FA1(25)の SO_3 量が 2%に対して、セッコウを用いて SO_3 量を約 4%に増加させた FA1+S(4)は、膨張を大きく抑制し、材齢 6 年においても膨張率は 0.1%以下であった。しかしながら、SO_3 量をさらに約 5%に増加させた FA1+S(5)は、浸漬初期から膨張の傾向を示し、また浸漬初期ほど膨張率の変化は大きく、材齢が進むに従い膨張は緩やかとなった。ASTM C1012 での膨張率の変化は、例えば FA1(25)のように、材齢が進むと、ある時点から急激に膨張が生じる傾向にあるが、FA1+S(5)はこれとは異なった膨張パターンを示した。

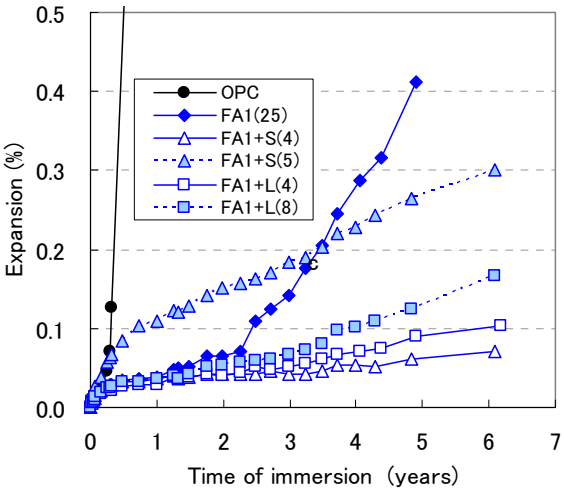


図 3.3-5 フライアッシュ系処方における SO3 または石灰石微粉末の ASTM C1012 による膨張への影響

図 3.3-6 に材齢 6 ヶ月における 5%Na_2SO_4 溶液に浸漬した立方体試験体の表層および内部の XRD を示した。概略的には、OPC に対してフライアッシュ置換で $Ca(OH)_2$ のピークは内部、表層ともに減少した。外部からの SO_4^{2-}が浸透したと考えられる表層部に関しては、何れの試験体でも大きな差は無く、エトリ

ンガイトおよび二水石こうが認められた。

内部に関しては、OPC は、エトリンガイトは認められず、モノサルフェートが認められ、これに対してフライアッシュのみ添加した FA1(25)では $Ca(OH)_2$ のピークの減少とともにモノサルフェートのピークも小さくなっていた。SO_3 量を増加した FA1+S(4)および FA1+S(5)は、硫酸塩が浸透していない内部でもエトリンガイトのピークが認められ、エトリンガイトのピーク強度は SO_3 量が多い FA1+S(5)の方が高かった。石灰石微粉末を添加した FA1+L(4)および FA1+L(8)は、内部でモノカーボネートのピークが認められ、モノカーボネートのピーク強度は石灰石微粉末添加量が多い FA1+L(8)の方が高く、また、両試験体も SO_3 が浸透していない内部でもエトリンガイトが認められた。

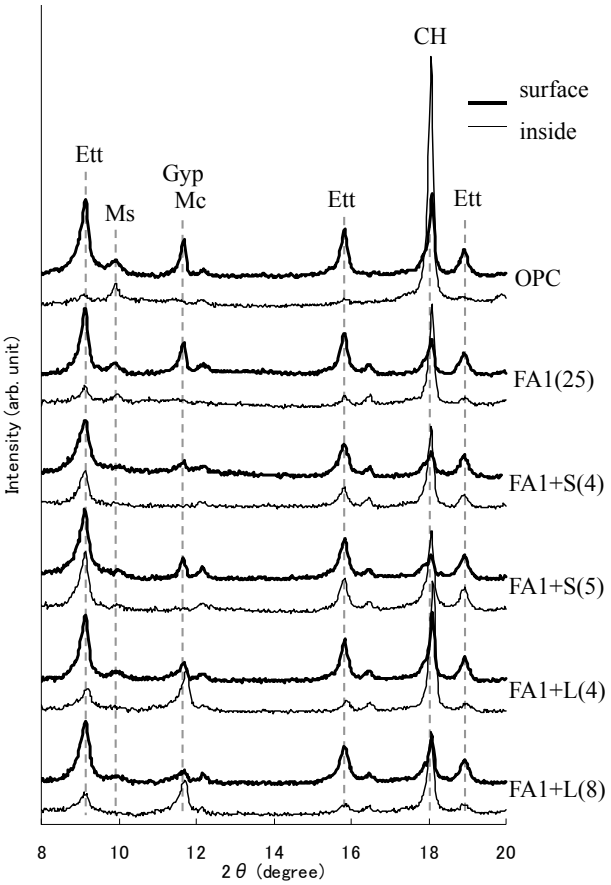


図 3.3-6 5%NaSO4 溶液への浸漬試験体の表層および内部から採取した試料の XRD(材齢 6 ヶ月)

Ett:エトリンガイト, Ms:モノサルフェート, Gyp:二水石こう, Mc:モノカーボネート, CH:$Ca(OH)_2$

以上の結果より、SO_3 増加による膨張抑制は、外部から SO_4^{2-} が浸透しても、内部のモノサルフェートの生成が少ないため、エトリンガイトへ転化される量も少なく、結果として膨張が抑制されたと考えられる。この SO_3 増加による効果は、高炉スラグ微粉末での膨張抑制効果と同様と考えられる。しかしながら、SO_3 が多い場合、浸漬初期から緩やかに膨張した。この膨張については後述する。

石灰石微粉末についても、フライアッシュとともに添加することで膨張が抑制された(図 3.3-5)。石灰石微粉末による膨張抑制は、試験体内部では石灰石微粉末の添加でモノサルフェートが減少するとともにモノカーボネートと考えられるピークが増加していたことから、外部から SO_4^{2-} が浸透してもモノサルフェートが少ないために膨張を生じるエトリンガイトへ転化する量も少なくなったため考えられる。外部から SO_4^{2-} が浸透すると石灰石微粉末の添加で生成するモノカーボネートは、熱力学的により安定なエトリンガイトになると考えられるが、本試験において、長期間の浸漬においても石灰石微粉末は膨張抑制効果を発揮した。この理由として、モノカーボネートが生成することで試験体内部に見掛け上、余剰の SO_3 が生じて結果としてセメント中の SO_3 量を増加させたと同じ効果を発揮した可能性があり、この効果

は前項の高炉スラグ微粉末を用いた系と同様である。しかしながら、特にフライアッシュの場合は、石灰石微粉末を添加することで SO_3 量を大きく増加させなくとも耐硫酸塩性を向上させることが可能で、SO_3 量増加による初期の膨張を回避でき有効であると考えられる。

石灰石微粉末の添加量をさらに増加させると膨張抑制効果は小さくなった(図 3.3-5, FA1+L(8))。この理由として、OPC 量を一定としたため石灰石微粉末の添加で相対的にフライアッシュ添加量が減ったこと、石灰石微粉末添加によって空隙量および空隙構造が変化した可能性が考えられる。

（3）SO_3 量および 石灰石微粉末添加の複合効果

キャラクターの異なるフライアッシュを用い、SO_3 量増加とともに石灰石微粉末を添加した試験体の膨張を図 3.3-8 に示した。FA1 を用いた場合、膨張は石灰石微粉末、SO_3 量増加によって抑制されたが、FA2 および FA3 では、石灰石微粉末添加および SO_3 を増加させない処方と比較して膨張は逆に大きくなるとともに、異なったパターンを示した。この膨張パターンは、図 3.3-5 で示した SO_3 量の多い FA1+S(5)と同様に、何れも材齢初期に膨張が大きく、その後の膨張変化は緩やかになる傾向を示した。膨張量は FA3+S+L が最も大きく、次いで FA2+S+L、FA1+S+L となった。特に FA1+S+L は、そのフライアッシュ添加量は約 17%であり FA1+S(4)より添加量は少ないが、FA1+S(4)と同様に膨張量は材齢約 6 年まで 0.1%以下と低いものであった。

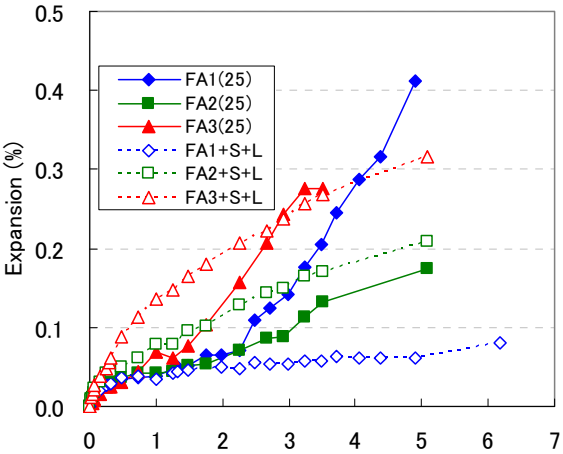


図 3.3-8 異なるフライアッシュを用いた混合セメントの膨張率

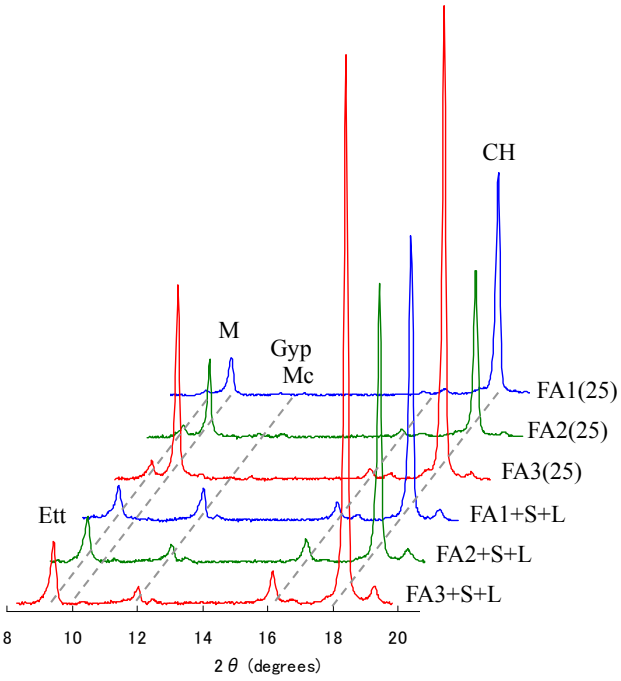


図 3.3-7 5 年間経過した試験体の XRD(水中養生)

この原因を調べるため、水中に 5 年間浸漬させた試験体において、外部からの硫酸塩が浸透していないと考えられる試験体中心付近から採取した試料の XRD を行い、その結果を図 3.3-7 に示した。

これら 3 種類のフライアッシュの単独添加では Ms が確認されたのに対して、SO_3 量増加および石灰石微粉末添加ではモノサルフェートが消失しエトリンガイトが確認された。また、このエトリンガイトのピ

ークは、FA1<FA2<FA3 の順で高くなり、この順で膨張量も大きく(図 3.3-8, FA1+S+L < FA2+S+L < FA3+S+L)なった。材齢が進むに従って膨張は緩やかとなることも併せて考慮すると、この緩やかな膨張はフライアッシュの反応に伴って生成してくるアルミネート水和物と、増加させた SO_3 とによってエトリンガイトが生成し、内部膨張を生じたと考えられる。

試験に用いたフライアッシュ中の全体としての Al_2O_3 量は、24.7～29.1%と大きな差異はない(表 3.3-1)。しかし、FA1 はガラス中に存在する Al_2O_3 量が約 3.7%と少ないことから、FA1 は反応に伴って組織中にフライアッシュから Al_2O_3 は溶出せず、セメント中の SO_3 含有量が多くとも膨張性のエトリンガイトの生成が少ないため、内部膨張を生じにくかったと考えられる。一方、FA2 と FA3 との差異について、ガラス中に存在する Al_2O_3 量は FA3 の方が少ないが FA3 の膨張は大きい。この理由として、FA3 はその活性度指数から反応が FA2 より遅いと考えられ、遅れてエトリンガイトが生成したため膨張量が大きくなった可能性が考えられる。

Tikalsky ら [76]は、18 種類の ASTM Class C および Class F に適合するフライアッシュを用いて Na_2SO_4 溶液への浸漬で耐硫酸塩性を評価し、Al_2O_3 と CaO に富むフライアッシュ中のガラスは時間をかけて溶解し、硫酸塩環境において膨張性のカルシウム硫酸アルミネートを生成する原因となると結論付けている。フライアッシュの場合も含有する Al_2O_3 が外部から浸透する SO_4^{2-}によって膨張の原因となるが、フライアッシュの反応は高炉スラグと比較して遅いと考えられ、また、フライアッシュの場合は単独での添加量が 25%と低くとも外部からの SO_4^{2-}の浸透膨張抑制効果が大きい。従って、SO_3 および石灰石微粉末の硫酸塩膨張抑制効果は特に長期間の浸漬で効果を発揮すると考えられるが、フライアッシュガラス相中の Al_2O_3 含有量が高い場合、過大な SO_3 によって内部硫酸塩劣化を生じる可能性があると考えられる。

（4）フライアッシュ、高炉スラグ微粉末併用系

フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、および石灰石微粉末を併用した系について、検討した結果を図 3.3-9 に示した。SO_3 量約 2%の FA/SL/L では約 1 年浸漬後に膨張を開始したのに対し、SO_3 量約 4%に増加させた FA/SL/L /S では、6 年間の浸漬において膨張率は 0.1%以下と抑制され、硫酸塩溶液に対して安定であった。フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末の置換率は何れも約 10%、合計で約 20%の置換率であるが、混合材による SO_4 浸透抑制効果が寄与し、また、混合セメント全体として Al_2O_3 量が少なく、SO_3 増加によるモノサルフェ

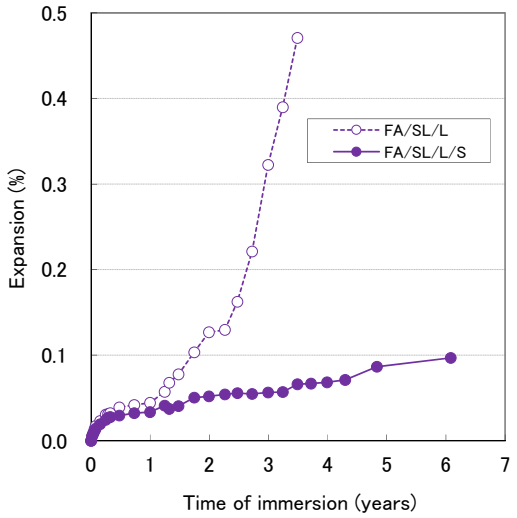


図 3.3-9　フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を併用した混合セメントの膨張

ート生成抑制効果が大きく、かつフライアッシュのガラス中の Al_2O_3 量が少ないことによる内部硫酸塩劣化が生じないことによって膨張が抑制されたと考えられた。このガラス中の Al_2O_3 量の少ないフライアッシュが利用可能であり、また、これら混合材を併用して混合セメントが製造可能であれば、実用的にも耐硫酸塩セメントとして有用になる可能性があると考えられる。

3.3.4 まとめ

JIS II 種に相当する 3 種類のフライアッシュを用いて耐硫酸塩性に及ぼす SO_3 量増加効果および石灰石微粉末の効果について、6 年間の 5%硫酸ナトリウムへの浸漬試験を行い、得られた結果を以下に示した。

・フライアッシュ添加量 5%では硫酸塩による膨張抑制効果は限定的であったが、添加量約 15%、25%と増加させることによって膨張は抑制された。膨張の抑制は、フライアッシュの添加によって、エトリンガイトおよび二水石こうの生成に必要な $Ca(OH)_2$ が少なくなり、また、外来からの SO_4^{2-}の浸透が抑制されたためと考えられる。

・ガラス中の Al_2O_3 量が少ないフライアッシュの場合、SO_3 量の増加または石灰石微粉末の添加によって 5%NaSO4 浸漬 6 年でも膨張を抑制した。これは、SO_3 または石灰石微粉末による膨張の抑制は、試験体内部のエトリンガイトまたはモノカーボネートが増加しモノサルフェートが減少することで、外部から SO_4^{2-}が浸透しても、モノサルフェートからエトリンガイトへ転化される量も少なく、結果として膨張が抑制されたと考えられた。このメカニズムは、高炉スラグ微粉末を用いた系でも同じである。

・ガラス中の Al_2O_3 量が少ないフライアッシュの場合、SO_3 量の増加または石灰石微粉末の添加によって、材齢初期から緩やかな膨張を示すフライアッシュがあった。これは、フライアッシュの反応に伴って生成してくるアルミネート水和物と、増加させた SO_3 とによってエトリンガイトが生成することによる内部膨張と考えられた。

・ガラス中の Al_2O_3 量が少ないフライアッシュ、高炉スラグ微粉末および石灰石微粉末を併用し、SO_3 量を増加させたセメントは、混合材置換率が 20%程度であっても安定した耐硫酸塩性を示した。しかしながら、フライアッシュのガラス中の Al_2O_3 量によっては、石灰石微粉末添加および SO_3 量増加で内部硫酸塩劣化を生じる可能性があることから、フライアッシュを用いて長期間の耐硫酸塩性を発揮するためには、フライアッシュ置換率を 20%より多く増大させるか、あるいは、ガラス中の Al_2O_3 量が少ないフライアッシュを選定する必要がある。

3.4 解析モデルによる検討

3.4.1 背景と目的

高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュを置換したセメントにおいて、石灰石微粉末、および混合セメント中の SO_3 量増加によって、耐硫酸塩性を向上させることができることが分かった。しかしながら、耐硫酸塩性は、ベースセメントの化学組成に影響され、また、高炉スラグ微粉末、あるいはフライアッシュの化学組成、鉱物組成、置換率によって異なり、さらに、これらの組合せによって最適な石灰石微粉末あるいは SO_3 量も変わってくる。また、耐硫酸塩性を有する混合セメントを設計しようとした場合には、強度や強度発現性などの物理的特性や、硫酸塩劣化以外の要因による耐久性確保、あるいは用いる地域や材料調達コストよって使用できる材料にも制限が生じることもある。

このような状況下において、混合セメント設計における材料の組合せの最適化では、無数の材料の組合せを考慮しなければならず、特に耐硫酸塩性試験は試験期間が長期に及ぶため、効率的に耐硫酸塩性を評価できる手法が望まれる。

一方、耐久性の予測手法として、熱力学的相平衡に基づいた数値計算によりセメント系材料の生成鉱物の検討[123),124)]や耐久性予測の研究[125)]が行われており、また、物質移動に伴うセメント硬化体内部への劣化因子の浸透による相組成変化を熱力学的相平衡モデルと組み合わせた連成モデル[126)]が研究され，材料設計や耐久性予測の手法としての有用性が示されている。特に、連成モデルでは外部から浸透する劣化因子が、セメント水和物との複雑な相互作用によって影響を受ける鉱物組成の変化や浸透速度の影響を再現することができ、劣化メカニズムの解明や劣化抵抗性のある材料設計、劣化予測などへの適用性が高く、塩化物イオンの浸透と中性化によって生じる複合劣化に対してもその有効性が示されている[127)]。これら連成モデルを硫酸塩劣化に適用した事例は殆ど無いが、耐硫酸塩性のあるセメント系材料の設計に有用であると考えられる。

本項では、物質移動と熱力学的相平衡とを組み合わせた連成モデルを用いた解析によって、混合セメントの耐硫酸塩性が評価できないか、その可能性について検討を行った。対象とした混合セメントは高炉スラグ微粉末を置換したセメントであり、これは、フライアッシュの場合には耐硫酸塩性に適する化学組成や鉱物組成を有するフライアッシュを実用的に選定して用いることが難しいためである。

3.4.2 方法

（1）解析モデル

熱力学的相平衡に基づいた数値計算によりセメント系材料の生成鉱物が検討[123),124)]されており、また、耐久性予測の研究[125)]が行われている。しかしながら、前項で示したように、混合材による硫酸イオンの浸透抑制効果も耐硫酸塩性に寄与するため、構成材料の相平衡による生成鉱物の構成だけでは耐硫酸塩性は評価できないと考えられる。一方、物質移動に伴うセメント硬化体内部への劣化因子の浸透による相組成変化を熱力学的相平衡モデルと組み合わせた連成モデル[126)]が研究され、材料設計や耐久性予測の手法としての有用性が示されている。特に、連成モデルでは、外部から浸透する劣化因子がセメント水和物との複雑な相互作用によって影響を受ける鉱物組成の変化や浸透速度の影響を再現することができ、劣化メカニズムの解明や、劣化抵抗性のある材料設計、劣化予測などへの適用性が高く、塩化物イオンの浸透と中性化によって生じる複合劣化に対しても、その有効性が示されている[127)]。

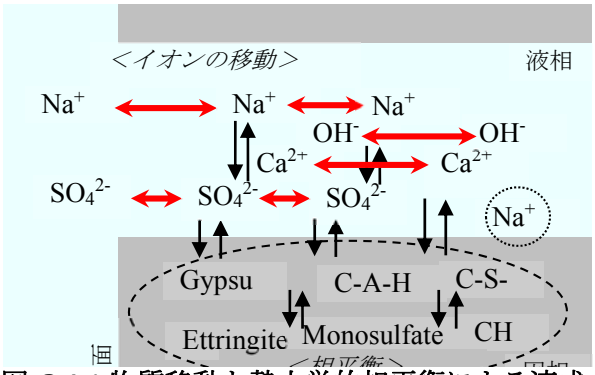


図 3.4-1 物質移動と熱力学的相平衡による連成モデルの概念

そこで、物質移動と熱力学的相平衡とを組み合わせた連成モデルを用いた解析により、硫酸塩膨張に対する解析の適用性を検討することとした。また、解析結果から、硫酸塩の浸透によって生じる膨張のメカニズムと、石灰石微粉末添加やセメント SO_3 量増加によって向上する膨張抑制メカニズムを検討した。

解析スキームおよび各定数の詳細は既往の文献[128)]に従った。解析モデルの概念を図 3.4-1 に示した。外部から供給される硫酸イオンを含めて空隙中の液相の各イオンは、物質移動モデルによって液相を通じて拡散し浸透する。一方で、液相中の各イオンの固相中の水和物と溶解析出による相平衡によって構成鉱物が変化する。解析では、各時間ステップ毎に表層からの各位置における相平衡および収着よる各化学種の相平衡を求め、次いで時間進行に伴う物質移動を求め、この繰り返しにより、経時的に変化する構成相を 1 次元で解析した。硫酸塩は、ASTM C1012 試験の結果と対比させるため、表層の Na_2SO_4 濃度を 5%一定とし、セメント鉱物の水和進行に伴う水和率変化は考慮せず、液相量はセメントの化学組成から生成する鉱物の体積によって定まるとし、また、解析時間ステップは 3 日で解析期間は 3 年とした。なお、ASTM での試験が 23℃であるため、ここでは、低温で生成しやすく浸漬試験での生成に時間を要するタウマサイトは考慮しなかった。

（2）セメント処方

セメント処方は、表 3.2-3 で示した処方の内、OPC をベースとした 7 つの処方とした（表 3.4-1）。

表 3.4-1 解析に用いたスラグ系混合セメントの処方

記号	(表 1.2-3 での記号)	組成（質量%）				
		OPC	SL	Limestone filler	Anhydrite	SO_3(%)
OPC	OPC/(2.0)	99.4			0.6	2.0
SL	OPC+SL/(2.6)	60.0	37.3		2.7	2.6
SL/Ls4	OPC+SL+L4/(2.6)	60.0	33.2	4.0	2.8	2.6
SL/Ls8	OPC+SL+L8/(2.6)	60.0	29.2	8.0	2.8	2.6
SL(s4.2)	OPC+SL/(4.2)	60.0	34.6		5.4	4.2
SL(s5.8)	OPC+SL/(5.8)	60.0	31.9		8.1	5.8
SL/Ls4(s4.2)	OPC+SL+L4(4.2)	60.0	30.6	4.0	5.4	4.2

3.4.3 結果と考察

（1） 解析結果と結果から推定された耐硫酸塩メカニズム

図 3.4-2 に 5%Na_2SO_4 溶液に 3 年間浸漬時の解析結果を示した。図では，生成した各水和物を単位容積あたりの体積として示している。また，コンクリートの内部（表面から深さ約 10mm よりも深い位置)は、SO_4^{2-}が浸透していない部分であり、各セメントの水和によって生成した水和物とその体積を示している。

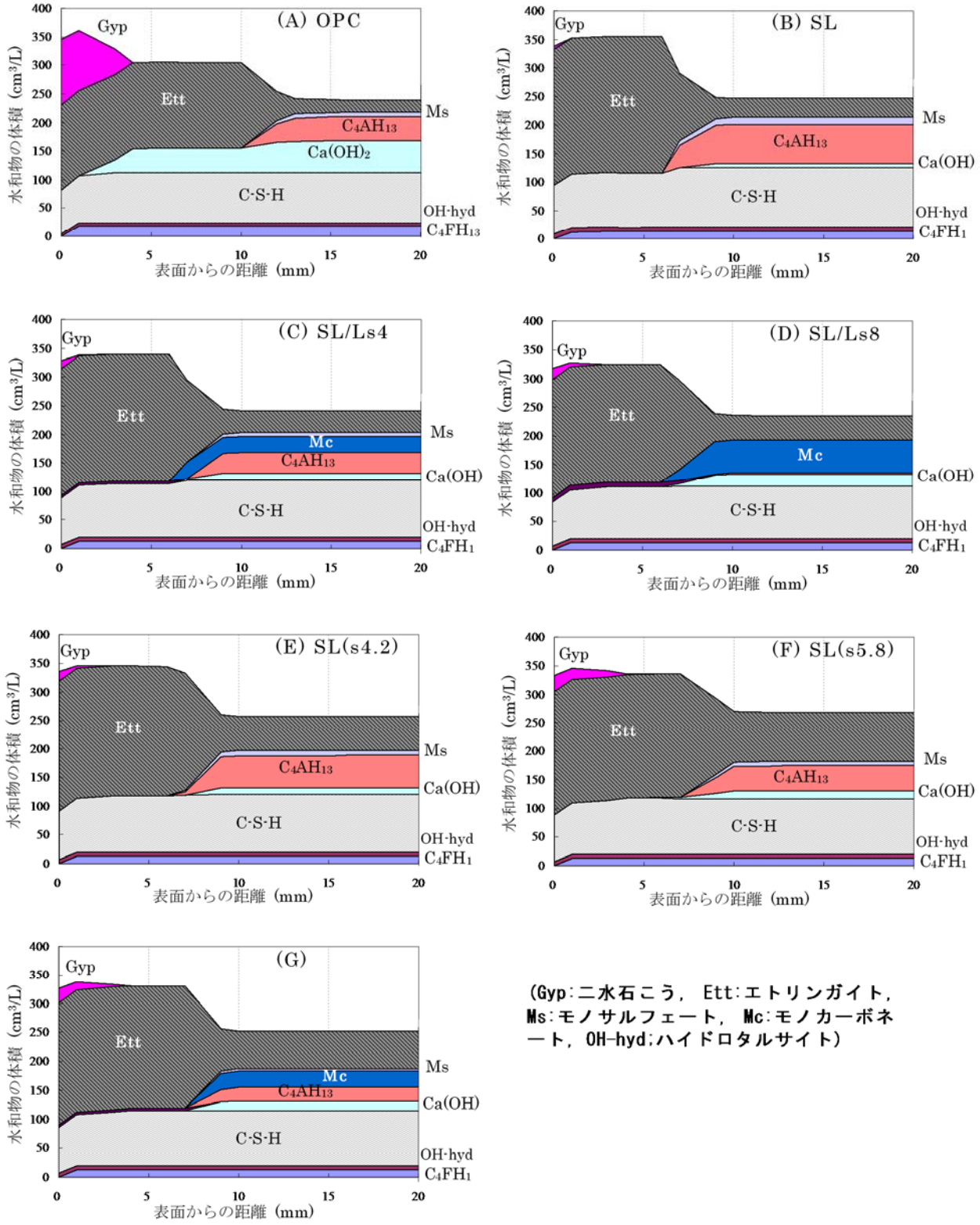


図 3.4-2 物質移動と相平衡による連成モデルを用いた解析結果（Na_2SO_4溶液に 3 年間浸漬後）

以下、連成モデルで得られた結果を記載する。

・OPC を用いた場合：図 3.4-2 (A)

SO_4^{2-}が浸透した位置（表面～約 10mm まで）ではエトリンガイトが生成して体積増加を示し、さらに、表面に近い位置（表面～数 mm）では、$Ca(OH)_2$を消費して二水石こうが生じて、さらに体積が増加した。表面に近い位置のみで二水石こうが認められる理由は、SO_4^{2-}の浸透に伴って、まず、二水石こうよりも熱力学的により安定なエトリンガイトが生成し、時間の経過とともに多くの SO_4^{2-}が浸透すると SO_4^{2-}はエトリンガイトによる消費量を超えて液相中の SO_4^{2-}濃度が高まり、$Ca(OH)_2$ の消費を伴って二水石こうが生成したと考えられる。従って、二水石こうの生成量は主に $Ca(OH)_2$ 量に依存すると考えられる。

・高炉スラグ微粉末を置換した場合：図 3.4-2 (B)～(G)

OPC と同様に何れも SO_4^{2-}の浸透に伴ってエトリンガイトが生成し体積が増加した。しかしながら、SO_4^{2-}が浸透していない内部における $Ca(OH)_2$ の含有量は少なく、結果として SO_4^{2-}が浸透しても二水石こうの生成は殆ど認められない。また、高炉スラグ微粉末の置換によって SO_4^{2-}の浸透深さは OPC と比較して何れも少ない。しかしながら、SO_4^{2-}が浸透した位置（表面～約 10mm）では OPC と比較してエトリンガイトの生成量が多く、SO_4^{2-}が浸透による体積増加も大きい。これは、高炉スラグ微粉末中のアルミネートから生成する C_4AH_{13}、モノサルフェートおよびモノカーボネートといったアルミネート系水和物が SO_4^{2-}と反応してエトリンガイトとなり、OPC よりも多くのエトリンガイトが生成したものと考えられる。従って、高炉スラグ微粉末の置換は、SO_4^{2-}の浸透を抑制するものの、SO_4^{2-}が浸透すると、より多くのエトリンガイトを生成するため、高炉スラグ微粉末のアルミネート含有量、置換量によっては、逆に膨張を助長する原因になると考えられる。

・高炉スラグ微粉末に石灰石微粉末を混和した場合：図 3.4-2 (C)および(D)

(C)SL/Ls4 および(D)SL/Ls8 では、モノカーボネートが生成することが分かる。しかしながら、SO_4^{2-}の浸透によって、これらもエトリンガイトに転換された。石灰石微粉末の添加は硫酸塩膨張を抑制することが知られているが [91]、モノカーボネートは、何れは熱力学的により安定なエトリンガイトとなるため、硫酸塩膨張の抑制効果は限定的となることが分かる。また、SO_4^{2-}が浸透によるエトリンガイトが増大する深さは、石灰石微粉末を置換していない(B)SL よりも若干ではあるが深く、これは、モノカーボネートは SO_4^{2-}のエトリンガイトによる固定化を僅かではあるが阻害したためと考えられる。

・高炉スラグ微粉末の置換とともに SO_3 量を増加させた場合：図 3.4-2 (E)(F)(G)

(E)SL(s4.2) 、(F)SL(s5.8)および(G)SL/Ls4(4.2)では、高炉スラグ微粉末のみを置換した(B)SL と比較して、何れも内部のエトリンガイト量が多い。これは、セメントとして初期に含有する SO_3 が多いことで材齢初期からエトリンガイトを生成するためと考えられる。また、初期からエトリンガイトを生成するため、

これらのセメント処方では、外部から SO_4^{2-}が浸透しても体積変化は小さくなり、硫酸塩膨張を抑制する効果があることが分かる。

以上のように、解析によって高炉スラグ微粉末を置換した各セメント処方において、SO_4^{2-}の浸透と、浸透によって変化する水和物の変化が把握することができ、高炉スラグ微粉末置換による硫酸塩膨張のメカニズムが連成モデルから推定可能であった。これらメカニズムは、前項で確認した XRD による構成鉱物および EPMA によるイオウ(S)の浸透量測定から得られた結果と合致し、解析からも高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末および石こう添加による耐硫酸塩性のメカニズムが検証された。

（２）解析による構成鉱物と XRD との比較

粉末 X 線回折(XRD)によって得られた各鉱物のピーク高さと、解析で得られた各鉱物の体積との相関を図 3.4-3 示した。用いた試料は 5%Na_2SO_4 溶液に 6 ヶ月浸漬させたモルタルであるが、SO_4^{2-}が浸透していない”内部”での構成水和物の比較を示している。これは、SO_4^{2-}が浸透する表層付近は数 mm の狭い範囲でイオウ(S)の濃度が異なるため、XRD を測定できる試料を採取することが困難であったためである。XRD の分析結果と解析値とはよい相関を示し、解析は試験体の構成水和物を定量的にもよく表していた。

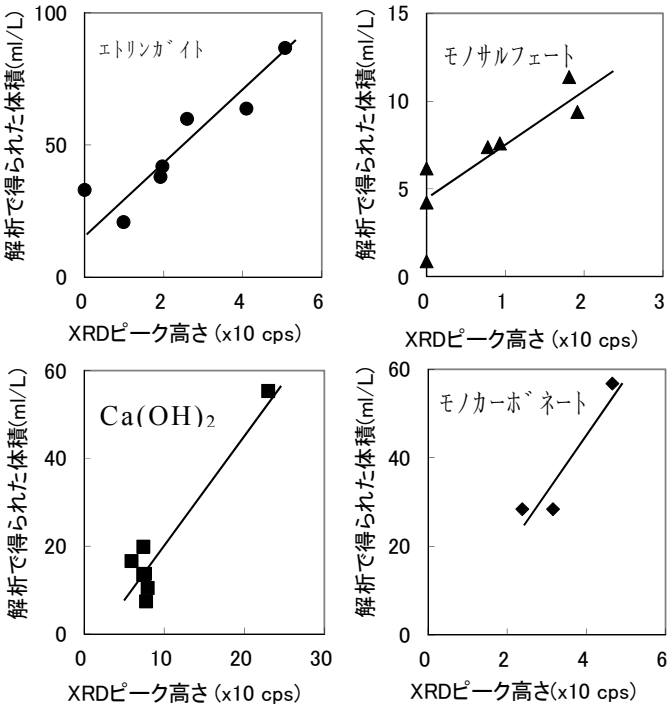


図 3.4-3 解析での構成鉱物量と粉末Ｘ線回折との比較

（３）膨張予測

図 3.4-4 に解析で求めた材齢 3 年での硫酸イオンの浸透よって変化した水和物の総体積の変化率と、ASTM C1012 を用いた浸漬試験による膨張率 0.1%に達するまでの時間との関係を示した。なお、図では、SO_4^{2-}が浸透によって生成する二水石こうを体積変化に算入した場合(●プロット)と、算入しない場合(○プロット)の両者を示している。二水石こうを算入した場合、ASTM C1012 による浸漬試験の結果と、解析での SO_4^{2-}が浸透による体積変化とは、良い相関を示した。解析は 1 次元の SO_4^{2-}の浸透であるのに対して実験では 2 次元で浸透するため、SO_4^{2-}浸透速度や SO_4^{2-}浸透によって変化する各構成相が変化するまでの

時間は異なり、また、浸透は側面からの浸透に対して膨張は試験体長さ方向に生じ試験体の引張強度の影響を受けるが、硫酸塩の浸透による膨張が解析によって予測可能であると考えらる。

また、解析での体積膨張率として二水石こう生成による体積変化を算入しない場合は相関関係を大きく損なった。二水石こうとエトリンガイトとでは結晶形態が異なり、また硬化体内での生成場所が異なると考えられる。二水石こうの生成が硫酸塩膨張に寄与するかどうかは議論があり、Mather[34]は過飽和溶液から二水石こうが生成するため膨張には寄与しないとしているのに対し、Tian ら[129]は、既往の二水石こうが膨張に寄与するとする見解を取り纏め、膨張試験と XRD による分析を行い、二水石こう生成は張力を与えるとしているが断定までに至っていない。しかしながら、本検討に結果、解析的にも SO_4^{2-}の浸透によって生成する二水石こうとエトリンガイトともに膨張に寄与することを示している。また、前述の「（1） 解析結果と結果から推定された耐硫酸塩メカニズム」で示した通り、解析的には二水石こうの生成量は、$Ca(OH)_2$ 量に依存した。既往の知見では耐硫酸塩性を高めるためには硫酸塩浸漬前の $Ca(OH)_2$ 量を減少させることが重要であると指摘[130]している。解析結果は、高炉スラグ微粉末置換による硫酸塩による膨張を抑制は、SO_4^{2-}の浸透抑制とともに $Ca(OH)_2$ 生成抑制による効果が寄与し、さらに、$Ca(OH)_2$ によって二水石こうが生成し、これが膨張に寄与することが分かった。さらに、耐硫酸塩ポルトランドセメントを用いた場合に ASTM C1012 による試験で 0.1%膨張に達する時間が 7 週～20 週と開きがあることが示されている[18]。この理由の一つとして、セメント中の C_3A および C_4AF 量によらず、セメントによって異なる $Ca(OH)_2$ 生成量が二水石こう生成に差異を生じ、結果として膨張に影響を及ぼした可能性が考えられる。

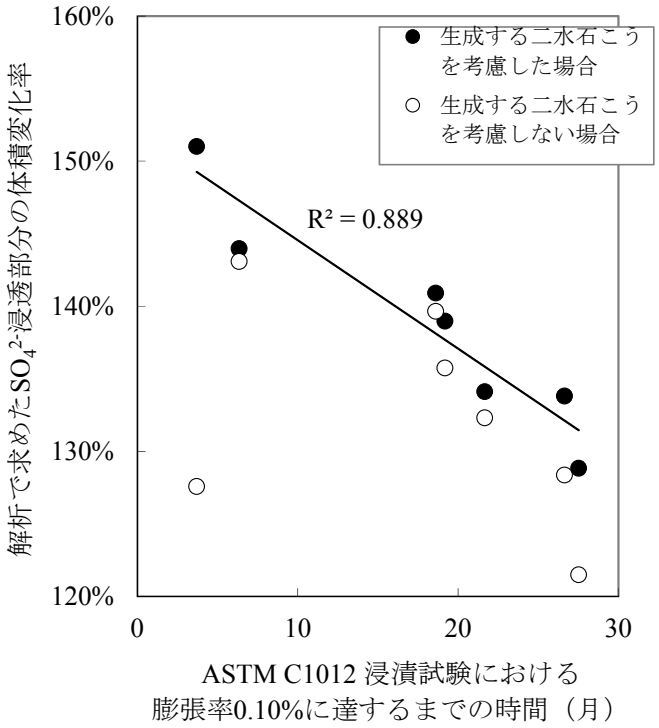


図 3.4-4 解析で求めた硫酸イオンの浸透による体積変化率と，ASTM C1012 を用いた浸漬試験による膨張率 0.1%に達するまでの時間との関係

3.4.4 まとめ

物質移動と熱力学的相平衡とを組み合わせた連成モデルを用いた解析によって、高炉スラグ微粉末を用いた混合セメントについて検討を行った。得られた知見を以下に示した。

・解析における構成鉱物は、XRD によって分析した構成鉱物と相関が得られ、また、連成モデルで得られた構成鉱物の体積変化率は、硫酸塩浸漬試験による膨張とよい相関を示した。

・高炉スラグ微粉末の Al_2O_3 含有量が異なることによって生じる SO_4^{2-}による膨張の違いは、高炉スラグ微粉末中の Al は C-A-H を生成し、SO_4^{2-}の浸透によってさらにエトリンガイトとなることが解析的にも裏付けられた。

・硫酸塩浸漬による膨張はエトリンガイトとともに二水石こうの生成が寄与し、セメント組成が異なることによる $Ca(OH)_2$ 生成量の違いが二水石こう生成に影響し、結果として膨張に影響する考えられた。

・硫酸塩への浸漬による膨張試験は数ヶ月から数年を要し、また、高炉スラグ微粉末置換など混合セメントでの検討においては混合材の組合せが無数にある。解析は、劣化メカニズムを考察する上でも、また耐久性を考慮したセメント系材料の設計においても、有用な手段になると考えられる。

3.5 本章のまとめ

以上、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末を混合し、SO_3 量を増加させた耐硫酸塩性を発揮する混合セメントについて検討を行った。その結果、得られた結論を以下に示す。

（1）高炉スラグ微粉末、またはフライアッシュを置換した混合セメントにおいて、石灰石微粉末の添加および SO_3 量を増加させることにより、耐硫酸塩性を向上させることが可能であった。

（2）耐硫酸塩性の向上は、外部から浸透する硫酸イオンの浸透抑制効果と、膨張に寄与する生成水和物の制御によって達成され、耐硫酸塩性のメカニズムは解析的にも検証された。

（3）検討の範囲内において、耐硫酸塩性を発揮する混合セメントとしては、各混合材の特性から以下の処方とするのが望ましいと考えられた。なお、これら処方は外部から浸透する硫酸イオンによる膨張劣化を抑制する観点であって、その他、要求される性能、セメント規格、経済性、製造の課題等は考慮していない。

・高炉スラグ微粉末

耐硫酸塩性は高炉スラグ微粉末の硫酸イオン浸透抑制効果によるところが大きく、浸透抑制の観点からは、高炉スラグ微粉末置換率 30%以上が望ましい。また、高炉スラグの Al_2O_3 量は耐硫酸塩性に影響し、高炉スラグ微粉末の Al_2O_3 量約 15%程度と高く、高炉スラグ微粉末の単独置換では置換率 30%～40%程度で最も耐硫酸塩性を損なう可能性があるが、この範囲であっても石灰石微粉末添加および SO_3 量増加で耐硫酸塩性を向上させることができる。

・フライアッシュ

耐硫酸塩性はフライアッシュの硫酸イオン浸透抑制効果、およびエトリンガイト生成に寄与する $Ca(OH)_2$ 生成抑制効果によるところが大きく、また、石灰石微粉末を含有すれば、置換率としては本章での長期浸漬試験で安定した耐硫酸塩性を示した 20%以上とするのが望ましい。しかしながら、フライアッシュの反応性やガラス中の Al_2O_3 の影響を受け、硫酸塩による長期膨張を抑制するにはフライアッシュを選定して用いる必要がある。

・石灰石微粉末

高炉スラグ微粉末、あるいはフライアッシュ置換セメントに添加することでモノカーボネートを生成し耐硫酸塩性は向上し、その効果は限定的であるが SO_3 量増加の併用で長期の安定した耐硫酸塩性を発揮する。しかしながら水和反応に寄与しない量の石灰石微粉末の増大は、空隙を増大させ耐硫酸塩性は低下させる可能性がある。置換率は 8%以下が望ましい。

・SO_3 量増加

混合セメント中の SO_3 量を 2%から 4%程度に増加させると耐硫酸塩性は向上する。これは、初期に生成するモノサルフェートを抑制し、硫酸イオン浸透によって膨張を生じるエトリンガイトを抑制することによる。ただし、フライアッシュを用いる場合には、ガラス中 Al_2O_3 量は反応に伴って溶出しセメント中の SO_3 と反応を生じて内部硫酸塩劣化を生じる可能性があるため、フライアッシュのガラス中 Al_2O_3 量が多い場合には SO_3 量の増加の可否は別途検討する必要がある。

第4章 タウマサイト劣化

4.1 本章の目的

前章までの検討において、石灰石微粉末は耐硫酸塩性を向上させるが、タウマサイト生成に対してはCO_2源として作用する可能性があり、また、タウマサイトの生成は高炉スラグ微粉末、フライアッシュはタウマサイト生成を抑制するとされるが、そのメカニズムは十分解明されてなく、高炉スラグ微粉末、フライアッシュに石灰石微粉末を混合したセメントにおいてタウマサイトが生成する可能性を否定できない。

本章では、混合材として石灰石微粉末を用いた場合のタウマサイト生成について検討を行った。タウマサイトの生成には時間を要することが知られ、例えば、モルタルの硫酸塩への浸漬実験ではタウマサイトは 8 ヶ月を経過してタウマサイト生成が確認されている[131)]。そこで本章では、タウマサイト生成をメカニズムから検討することとし、①相平衡計算によるタウマサイト生成の可能性の検討、②水和セメントペーストを用いた混合セメントのタウマサイト生成、および③試薬を用いた純粋な系におけるタウマサイト生成メカニズムの検討を行い、耐硫酸塩セメントとして用いる、石灰石微粉末、高炉スラグ微粉末、フライアッシュのタウマサイト生成への関与を検証した。

4.2 相平衡計算によるタウマサイト生成の可能性の検討

4.2.1 背景および目的

タウマサイト生成による劣化では、硫酸塩膨張と同様に実験的には長期間を必要とし、特に、高炉スラグ微粉末やフライアッシュを混合した場合に、硫酸イオンの浸透抑制効果でさらに時間を要することが想定される。一方、第３章の検討で、数値計算による劣化予測が有効であることが分かった。そこで、本項では、まず、相平衡計算を用いて、混合材によるタウマサイト生成の可能性について検討を行った。

4.2.2 相平衡計算の手法

（１）相平衡計算コード

熱力学相平衡計算は、地球上に存在する化学種の普遍的な熱力学的性質に基づいていることから地球化学コードと呼ばれている。計算手法としては、元素の質量保存の法則，および液相中の電荷保存則に則り、化学平衡を質量作用の法則から解くものと、反応系における Gibbs の生成自由エネルギーの最小化を解くものの主に 2 つの手法がある。前者としては，PhreeqC、The Geochemist's Workbench、MINTEQ、GEOSURF など、後者としては GEMS などのソフトウェアなどがある。

ここでは、セメント化学分野でも用いられている PhreeqC[132)]および GEMS[133)]を用いて基本的なバッチ反応におけるタウマサイト生成の検討を行った。PhreeqC は反応系において含まれる様々な鉱物やイオン種の熱力学的平衡定数 Log K を用いて、最終的に平衡状態となった鉱物相とイオン種を求めるものであ

り、GEMS は反応系に存在する各分子の自由エネルギー(Gibbs' free energy)が最も小さくなるように数値計算で求めるものである。これらは，手法は異なるが、考慮している元素、化学反応式、熱力学データ、その他、計算に必要なパラメータが同じであれば、理論的には同じ解が得られることになるが、各ソフトウェアによって熱力学データベースが異なる場合があり、ここではその比較も行うこととした。

（２）計算条件

計算条件として、化学組成として普通ポルトランドセメント（OPC）および石灰石は既往の相平衡計算による文献[134)]に示される値を用いた。硫酸塩は、Na_2SO_4 として系内に含有させ、その濃度はセメント質量 100g あたりの SO_4 質量(g)として示した。計算における固液比は 7 とし、温度は 8℃を基本としている。なお、計算では生成鉱物へのイオンの吸着は考慮していない。用いた数値計算ソフト、およびその熱力学データベースの概要を表 4.2-1 に示す。

表 4.2-1 相平衡計算に用いた計算ソフトウェアおよび熱力学データベース

ソフトウェア	熱力学データベース	
	構成セメント鉱物および水和物	各鉱物のデータベース
GEMS (ver.3.1)	・CEMDATA07	Nagra/PSI Chemical thermodynamic Database 01/01
PhreeqC (ver.2)	・CEMDATA07 for PhreeqC (concrete_3T_V07_02.dat)	Nagra/PSI Chemical thermodynamic Database 01/01 for PhrreqC
	・Thermoddem (Phreeqc_lv1_thermoddem_lvl1_no-org.15dec11.dat)	（Thermoddemに含まれる）

CEMDATA07[135)], CEMDATA07 for PhreeqC[136)], Thermoddem[124),137)]

4.2.3 結果および考察

（１）タウマサイト生成における温度依存性

熱力学計算における温度依存性は、絶対温度 298.15k、1 気圧を標準状態とし Gibbs の生成自由エネルギーの最小化を図る計算ではエントロピー S° と熱容量に対する温度依存性の係数を設定することで、また、平衡定数に基づく計算では、平衡定数 Log K_T を温度によって変化させることで、それぞれ温度依存性を考慮している. 両者における各式の温度係数は、計算手法に違いがあっても理論的には同じ解を与えるので相互に変換して計算に用いることが可能であるが、変換における係数の近似で若干の差が生じることがある。

図 4.2-1 に、石灰石含有量をセメントの 15w/w%とした時の各温度での計算結果を示す。温度が高くなるにしたがい、タウマサイトの生成量は少なくなったが、30℃条件下でもタウマサイトは生成する結果と

なった。また、熱力学データベースとして CEMDATA を用いた GEMS および PhreeqC では 40℃でもタウマサイトが生成したが、Thermoddem を用いた PhreeqC の計算結果では 40℃でタウマサイトは生成しなかった。

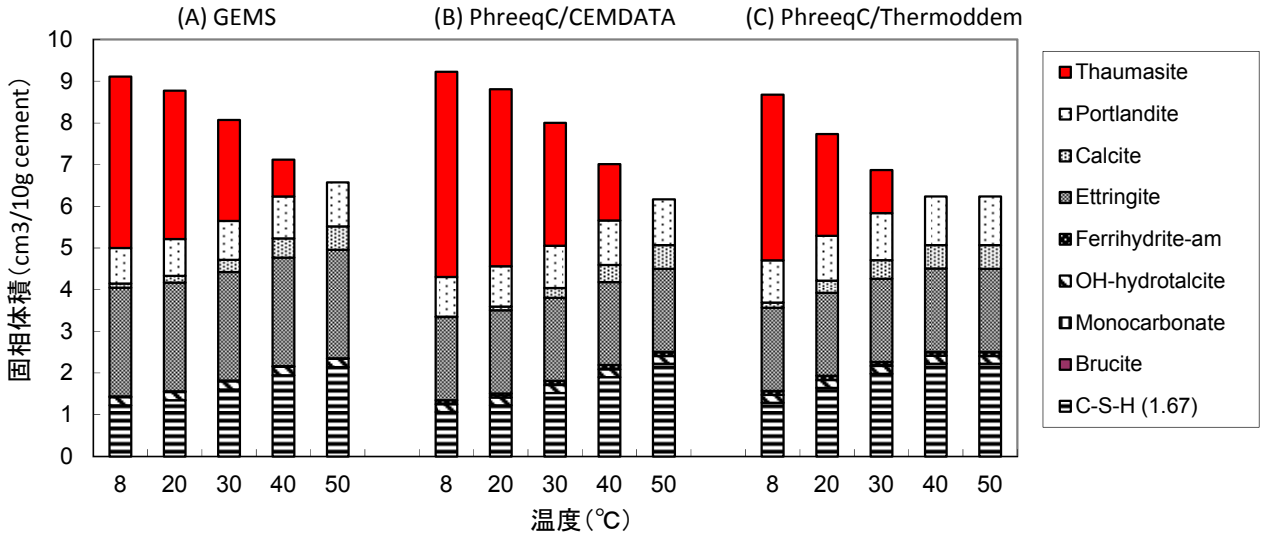


図 4.2-1 各ソフトウェア／データベースを用いたタウマサイト生成に及ぼす温度の影響

(石灰石微粉末含有率 15%)

タウマサイト生成に及ぼす温度の計算結果に差異が生じた理由として、主に計算で用いているタウマサイトの熱力学データが異なることによると考えられる。使用した CEMDATA および Thermoddem ともに、タウマサイトの熱力学定数は Macphee ら [54]の実験結果を用いて構築されたものであるが、タウマサイトの熱力学データを求めるのに参照した実験 [54]で測定されていない pH の取扱いの違いである [137]としている。このように、同じ実験結果から導き出されたにも関わらず、その解釈の違いから熱力学データは異なる場合があり、結果として各鉱物の生成温度と生成量に違いが生じる。また、熱力学データは，実験値だけでなく仮定値も含まれることが指摘 [137]されており、得られた計算結果の評価では、これら要因が含まれることを考慮する必要がある。

したがって、数値計算によるタウマサイト生成の有無は、単に、タウマサイトの熱力学的データを既存の数値計算手法に導入しただけでは評価することはできず、用いた数値計算全体として、実験値等で検証する必要があると考えられるが、タウマサイト生成の傾向に大きな差異は無く、何れのソフトウェア／データベースを用いても、硫酸塩に対する相平衡計算において鉱物種としてタウマサイト入れても評価することができると考えられる。

（2）石灰石含有量と硫酸塩濃度

図 4.2-2 に、石灰石量を 25%まで置換し、供給される硫酸塩濃度を変化させた時のタウマサイト生成量の計算結果を示す。石灰石を含有しなければタウマサイトの生成は認められず、一方で石灰石が 25%においても、硫酸塩濃度が SO_4 7.5g/100g セメントより低ければ、タウマサイトは生成せず、すなわち、石灰石量が少ない、あるいは硫酸塩濃度が低い場合にはタウマサイト劣化の懸念は低いと考えられる。

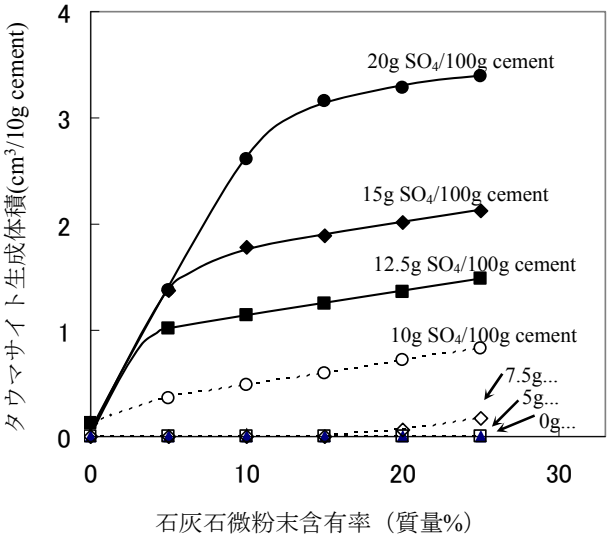


図 4.2-2 タウマサイト生成に及ぼす石灰石微粉末含有率および硫酸塩濃度の影響

石灰石量については、その量が多い場合、組織が粗になることでエトリンガイトによる膨張量が大きくなるが、石灰石微粉末が 10%以下の場合、耐硫酸塩性は向上する [92]、これは、石灰石の添加によってモノカーボネートが生成し、硫酸イオンの浸透によるエトリンガイトの生成を抑制するためと考えられる[138]。タウマサイトの生成が、高い濃度の硫酸塩が作用する表層やひび割れ部にまず生成することを考慮すると、5%程度の少量の石灰石の混合は、この量でもタウマサイトは生成する [134]が、タウマサイトは、まず、空隙やひび割れ部に生成する [47]ため、石灰石微粉末の添加でエトリンガイト膨張によるひび割れが抑制されれば、SO_4 の浸透は抑制され、内部の劣化に対して抑制的に作用すると考えられる。

SO_4 濃度については、タウマサイトは、SO_4 の浸透で熱力学的に安定なエトリンガイトが生成し Al が消費された後に生成するため、SO_3/Al 比が 3 を超える条件が必要とされ、相平衡計算においても検証されている [134]。計算における SO_4 7.5g/100g セメントは，SO_4 濃度として約 1.1%であり、たとえば、ACI318-14 に示される硫酸塩に対する対策において最も厳しい硫酸塩環境である S3 (Very Sevier) に相当する SO_4 濃度は 10,000ppm より高い濃度、すなわち 1%を超える濃度であることを考慮すると、かなり厳しい硫酸塩環境と考えることができる。

しかしながら、かなり長期に渡って硫酸塩が供給されるような環境においては、低濃度の SO_4 であっても持続的に SO_4 が供給された場合には、タウマサイトの生成は否定できない。硫酸塩浸透による劣化は、相平衡計算からも、また、暴露環境においても、エトリンガイトによる膨張破壊が先行する [46)),47)]とすれば、環境中の硫酸塩濃度を把握して硫酸塩膨張に対する対策を講じることが重要になると考えられる。

(3) 混合材の影響

混合材の効果を調べるため、高炉スラグ微粉末を 40%含有するセメント(BB) 、フライアッシュを 20%含有するセメント(FAB) 、およびシリカフュームを混合したセメントについて検討を行った。検討では、各セメントの化学成分は一般的な日本におけるセメントの化学組成値[139)]を用い、また、シリカフューム混合セメントは、OPC に内割りで 10w/w%および 30w/w%置換としたケースを示した。なお、硫酸塩濃度は硫酸塩ありの場合は、タウマサイトが生成しやすいように高い濃度である 20gSO_4/100g セメントとし、石灰石含有量はすべてのセメントに対して 15%とした。また、平衡計算では水和率は考慮せず、換言すると、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフューム、C_4AF ともにすべて水和する仮定となる。

図 4.2-3 に結果を示した。なお、ここでは、混合材の添加により C-S-H の C/S 比が大きく低下するため、相平衡計算で用いている C/S 比が 1.67 と 0.83 の C-S-H を区別して表示した。

OPC と比較して BB では、SO_4 を含まない場合には、BB は Al 含有量が多いためモノカーボネートの生成量が多く、また、Si 含有量が多いことよって C-S-H の増加とともにポルトランダイトが減少した。SO_4 の存在では、タウマサイトの生成量は OPC より少ないが多くのエトリンガイトが生成した。また、C-S-H(0.83)が増大し、これは、エトリンガイトの生成量が増大したため Ca が少なくなり、結果として C/S 比が低下したものと思われる。BB のエトリンガイト膨張による耐硫酸塩性は限定的であることが知られており、これは、高炉スラグの添加によって硫酸塩の浸透は抑制されるが多くの Al によってエトリンガイトの生成量が増大するためと考えられる [138)]。したがって、BB の場合はタウマサイトの生成量は少なくとも、エトリンガイト膨張による劣化が卓越する可能性が考えられる。

FAB では，SO_4 が存在しない場合，OPC と比較してポルトランダイトが減少したが、計算に用いた化学組成では C/S 比の大幅な低下は認められなかった。また、SO_4 の存在ではタウマサイトが生成し、これらの結果は、SF10%と同様であった。一方で SO_4 が存在しない場合、SF30%では C/S 比は大きく低下しポルトランダイトは残存していない。しかしながら SO_4 の存在でタウマサイトは生成する結果となった。

Bellmann ら[140)]は相平衡計算および中程度の硫酸塩イオン濃度である 1500mg/l 溶液への浸漬試験の結果から、高炉スラグあるいはフライアッシュを添加し C/S 比 1.0 以下の試験体では 4.5 年内にタウマサイトの生成は認められず、タウマサイトの生成には、高い pH と高濃度の SO_4 濃度が必要であり、C/S 比の低下でタウマサイトの生成を避けられるとしている。しかしながら、これはタウマサイト生成よりエトリンガイト生成が卓越するため、高炉スラグ中の Al によってエトリンガイト生成による SO_4 が消費されれば、タウマサイトが生成しないためと考えられ、SF30%のように C/S 比を低下させただけではタウマサイトは生成すると考えられる。

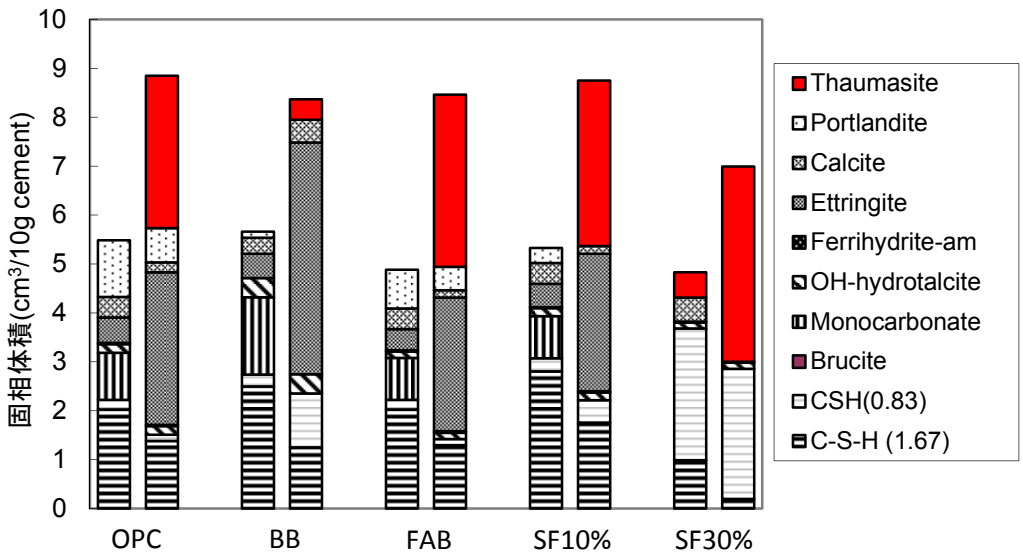


図 4.2-3 タウマサイト生成に及ぼす混合材の影響（相平衡計算）

（左カラム：SO_4なし，右カラム：20g SO4/100g セメント）

4.2.4 まとめ

相平衡計算によってタウマサイト生成の検討を行った結果、得られた知見を以下に示す。

・石灰石微粉末および硫酸イオンの存在では、タウマサイト生成よりも熱力学的に安定なエトリンガイトの生成が先行する。したがって、タウマサイトの生成にはエトリンガイト生成に必要なSO_4濃度以上のSO_4の供給が必要であると考えられる。したがって、タウマサイト生成抑制にはエトリンガイトや石こう生成による硫酸塩膨張に対する対策が有効と考えられる。

・5%程度の石灰石混合でも，タウマサイトは生成する可能性がある。しかしながら石灰石の少量混合はエトリンガイト膨張を抑制するため，実環境においては，石灰石混合したセメントでもエトリンガイトや石こう生成による硫酸塩膨張抵抗性が確認できれば、タウマサイトは生成し考えられる。

・セメント組成やポゾランの添加による C/S 比の低下では、タウマサイト生成を抑制できない可能性がある

4.3 タウマサイト分析法の検討

4.3.1 背景および目的

タウマサイトはエトリンガイトと化学組成は異なるが結晶構造は近く、タウマサイトの検討では、両者を区別して分析する必要がある。文献によって若干の差異はあるが，例えば，タウマサイトは、a 軸 11.05 Å，c 軸 10.41 Å[58]に対して、エトリンガイトは，例えば，a 軸 11.23 Å，c 軸 21.50 Å[141]であり，a 軸の格

子間隔は近く c 軸はタウマサイトの約 2 倍となっているため，両者の XRD の回折線は極めて近似している。X 線管のターゲットや，測定における低角での誤差はあるが，例えば，エトリンガイトの第 1 ピークが 2θ =9.08°に対してタウマサイトは 2θ =9.14°と近く[142]，XRD によって定性的にはタウマサイトの生成を確認することはできるが定量は難しい[91]とされている。図 4.3-1 に水和させた普通ポルトランドセメントに天然タウマサイトを 0～2%添加した試料の XRD を示した。タウマサイトの回折線はエトリンガイトの回折線と重なるため、両者を区別することが困難であることが分かる。

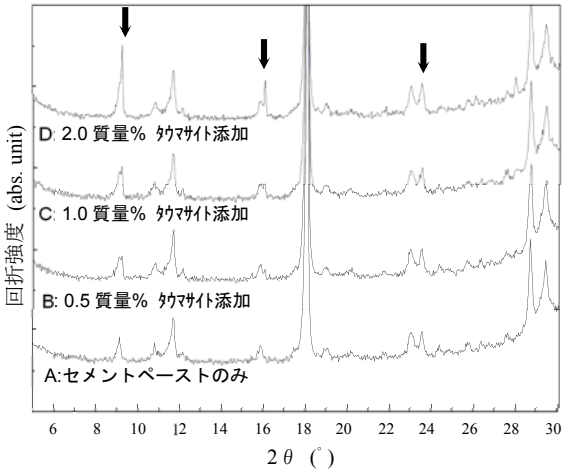


図 4.3-1 水和セメントペーストに天然タウマサイトを添加した試料の XRD

タウマサイトを定量する方法として、タウマサイトが特徴的な $Si(OH)_6^{2-}$を持つことから，対応する赤外吸収スペクトル波長を用いて分析する方法[143),144)]、$^{29}Si\{^1H\}$ CP/MAS NMR を用いる方法が[145)]、一定速度昇温と一定温度加熱との組み合わせによる TG-DTA のマルチステップによる方法[146)]、Na_2CO_3 溶液で処理しエトリンガイトを分解して定量する方法[147)]などが知られているが、分析に時間を要す、操作が煩雑、分析条件が用いる試料によって変える必要がある、骨材を含む試料に適用できない、などの課題があった。

一方、タウマサイトとエトリンガイトの特徴として、タウマサイトの結晶水は 393～443K の加熱により理論水量である 15 分子の水が脱水して構造が破壊され，アモルファスのタウマサイトガラスになる[148)]に対し、エトリンガイトは常温減圧下で容易に結晶水が脱水することが知られ[149),150)]、XRD の回折線が消失することが示されている[150)]。

そこで、このエトリンガイトとタウマサイトの脱水と、脱水による XRD の回折線の変化に着目し、減圧処理後の XRD 分析によってエトリンガイトを含む試料からタウマサイトのみを検出する方法を検討した。

4.3.2 減圧処理条件の検討

（1）方法

試験に用いたタウマサイトは、米国 Virginia 州 Centreville 近郊から産出された天然タウマサイトであり，ボールミルで粉砕して試験に用いた。SEM/EDS による分析結果では、六角針状結晶を有するものでタウマサイトの組成である Ca, Si, S, C, O が確認されている。 試験に用いたエトリンガイトは、電気炉焼

成した C_3A と二水石こうとを用い，水中で反応させ、ろ過後に相対湿度(RH)11%環境下で恒量となった状態のものを用いた。

減圧処理は、試料室を室温とし、真空ポンプ能力の異なる 3 つの装置を用いて水分トラップを配した耐圧容器中に暴露することで処理した。減圧処理における真空度の測定値は、それぞれ 0.2Pa, 200Pa および 300Pa であった。減圧処理条件の検討では、天然タウマサイトおよび合成エトリンガイトを用い、減圧処理後の質量減少量を測定した後、それぞれ石英微粉末と混合、成型して XRD を測定した。

XRD の測定条件は、管球 Cu，入射側発散スリット 1°、入射側散乱防止スリット 2°、受光側散乱防止スリット 5.5mm、管電流 40mA、管電圧 45kV、スキャン角度 2θ=5～60°、スキャンスピード 5°/分、サンプリング間隔 0.017°とした。

（2）標準物質を用いた検討結果

図 4.3-2 にエトリンガイトとタウマサイトの各減圧条件下における質量変化示した。エトリンガイトは 300Pa の条件下、3 時間後には質量は減少して恒量に達した。エトリンガイトの結晶水が 32 分子から脱水して 12 分子になったと仮定した場合、その質量減は 28.7%であり、減圧条件の 200.および 300Pa では、水 20 分子が、0.2Pa の高い減圧度ではさらに多くの水が失われたと考えられる。対して、タウマサイトは、200 および 300Pa では、質量減少は認められず、0.2Pa の高い減圧度では徐々に質量減少を生じ脱水が生じたと考えられる。

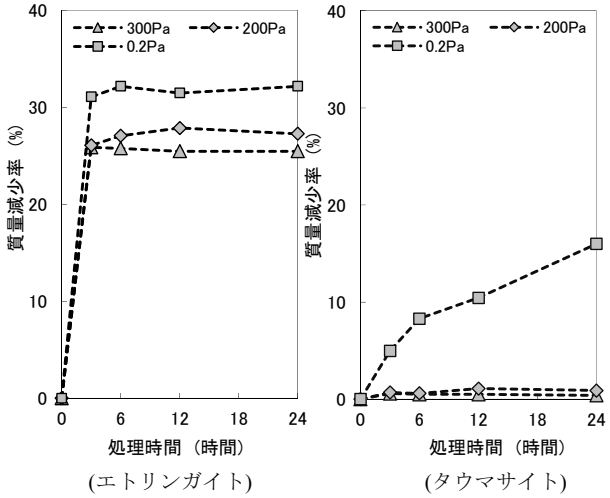


図 4.3-2 減圧処置によるエトリンガイトおよびタウマサイトの質量変化

図 4.3-3 に各試料の第 1 ピークである 2θ = 9°付近の XRD に回折線を示した。減圧処理しない試料は、エトリンガイトは 9.1°付近に、タウマサイトは 9.2°付近に僅かに異なる位置に回折線が認められる。なお、この回折線は、a 軸に対応するものである。

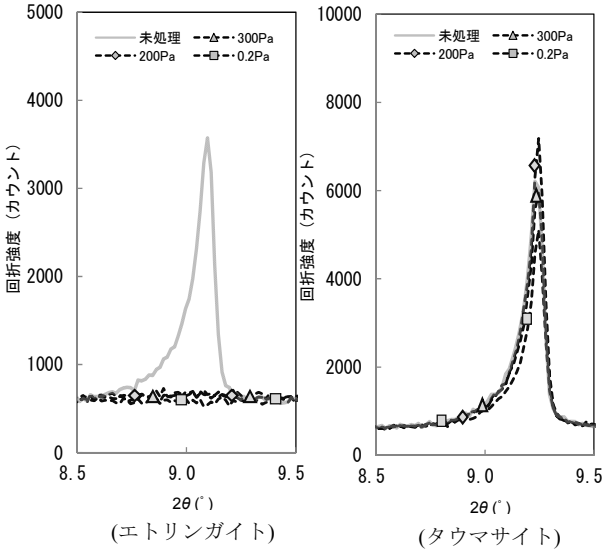


図 4.3-3 減圧処置したエトリンガイトおよびタウマサイトの XRD

エトリンガイトは、何れの減圧処理でも 2θ=9°回折線は消失したのに対し、タウマサイトは残存していた。ピーク面積を計算したところ、タウマサイ

トは 200Pa および 300Pa では 95%以上、0.2Pa でも約 80%以上の保持していた。減圧処理による XRD 分析は，他のタウマサイトの分析法と比較して容易な方法であり，また，タウマサイトは 0.2Pa の高真空でも約 80%残存したのに対して，エトリンガイトの回折線が消去される真空度の範囲は広く，減圧条件の差異が分析結果に与える影響も少なく、タウマサイトの分析法として活用できると考えられる。

（３）水和セメントペーストを用いた検討結果

セメントから生成するタウマサイトへの適用可能性を目的に，石灰石微粉末 10wt%を含む普通ポルトランドセメントの水粉体比 100%で硬化させたペーストを用い、SO_4^{2-}源として二水石こうとともに低温環境下で水中懸濁養生してタウマサイトを生成させた試料を，減圧処理および XRD によってタウマサイトの検出を試みた。

図 4.3-4 に減圧処理前の RH11%で保存した OPC ペースト試料の XRD 測定結果を示した。二水石こうを添加することで 2θ=9°付近にエトリンガイトあるいはタウマサイトと思われるピークが増大した。図 4.3-6 に示した SEM 像では，柱状の結晶が確認され，EDS（図 4.3-5）ではタウマサイトの組成である Ca, Si, S, C, O が確認された。

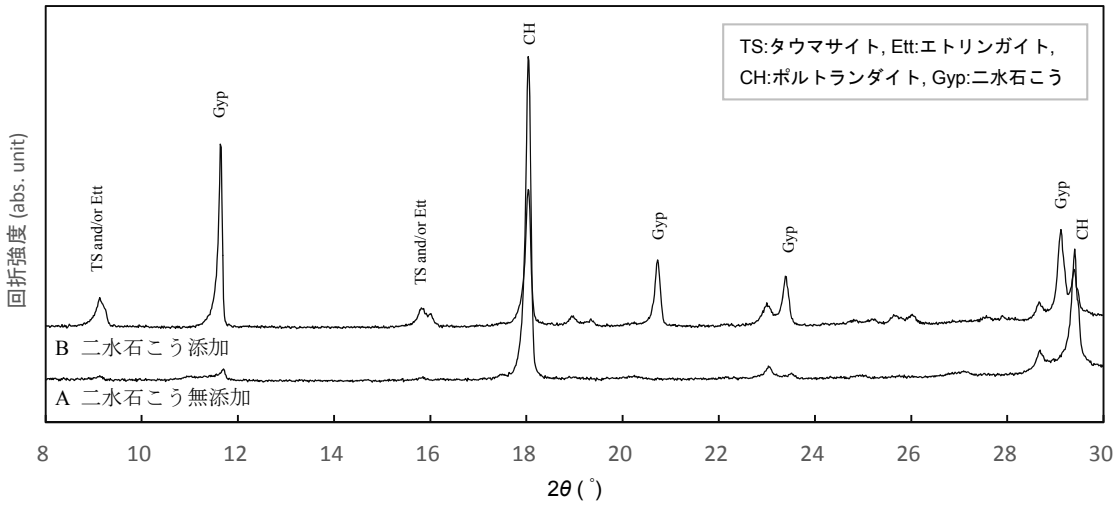


図 4.3-4　OPC 水和ペースト試料懸濁液の 5℃ 9 ヶ月養生後の XRD（減圧処理前）

図 4.3-7 に減圧処理前後の 2θ=9°付近の XRD を示した。図 4.3-7/A の減圧処理前の二水石こう無添加試料では，エトリンガイトと考えられる回折線がごく僅かに認められたが，二水石こう添加試料では，回折強度は大きくなり，右に肩を持つ形状となった。これは，二水石こうから供給された SO_4^{2-}がセメントのアルミネートと反応してエトリンガイトが生成するとともに，含有する石灰石微粉末によってタウ

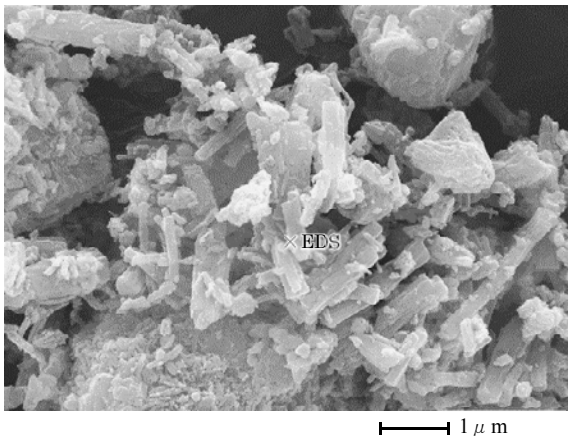


図 4.3-6 OPC 水和ペースト試料の SEM 像

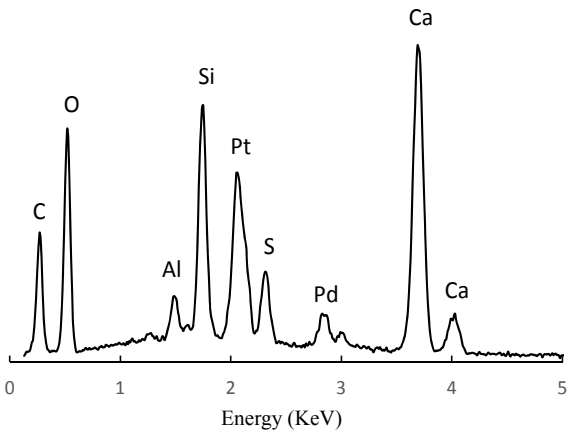


図 4.3-5　水和ペースト試料の EDS

マサイトが生成し，これらが混在した状態であることに起因すると考えられる。

一方，図 4.3-7/B の減圧処理後では，二水石こう無添加試料で認められたエトリンガイトと考えられる回折線は消失した。また，二水石こうを添加した試料の回折強度は処理前と比較して小さくなり，その形状は左右対称で，ピークトップ位置が高角側にシフトしてタウマサイトのピークである 2θ=9.2°となり，タウマサイトのみが回折線として検出されているものと考えられる。

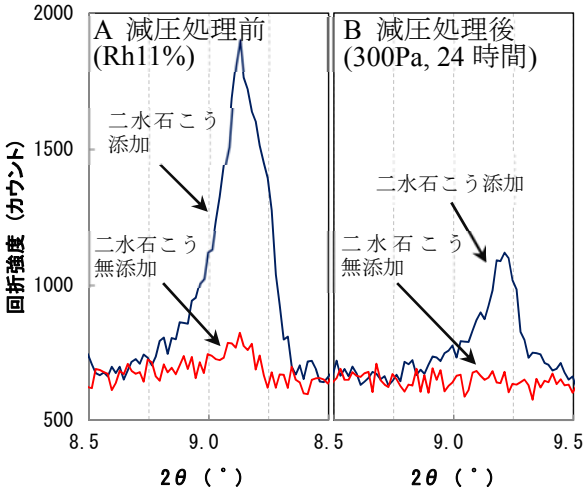


図 4.3-7 OPC 水和ペースト試料の減圧処理による XRD の変化

以上のように，セメントを原料とし，タウマサイトとエトリンガイトが共存する試料において，減圧処理と XRD によって両者を区別して分析できると考えられる。

（4）結晶水の安定性

エトリンガイトとタウマサイトの結晶水の安定性については、以下のように考えられる。エトリンガイトの結晶水は、32 分子程度の結晶水を持つが、減圧によって 30 分子まで容易に脱水する c 軸方向のカラム内に存在する水が存在し，その後，Ca に結合する水が脱水して構造的な変化が生じることが示されている[151)]。また、30～400Torr ($4x10^3$～$5.3x10^4$Pa)の減圧、または 55～95℃の加熱で 32 分子の結晶水が 11～13 分子の範囲で可逆的に脱水し、脱水時はメタエトリンガイトと呼ばれる XRD ではアモルファスであるが、これに対応する電子回折線が生じる結晶を生じることが示されている[152)]。このメタエトリンガイトはエトリンガイトの c 軸方向の構造は保持されるが，a 軸は 1.123nm(エトリンガイト)から 0.85nm(メタ

エトリンガイト)になるとされている[152]。図 4.3-8 に合成エトリンガイトを用い、90℃での加熱処理および 300Pa での減圧処理の XRD を示した。a 軸 1.123nm に相当する約 2θ=9.1°の回折線は、加熱または減圧処理で消失し、代わって c 軸 0.85nm に相当する 2θ=12°付近にブロードではあるがメタエトリンガイトに相当すると考えられる回折線が現われている。

一方、エトリンガイトの a 軸方向に存在する Ca と結合した頂点の水(Apical water)は，Ca-O 間距離が 2.43～2.75Åである[141]のに対し、タウマサイトの結晶水はパラレルに存在し、熱膨張の影響を受ける[58]が Ca-O 間距離が 2.37～2.52Å[148]とエトリンガイトよりも短い。また，タウマサイトの結晶水は 393～443K の加熱によりタウマサイトの理論水量である 15 分子の水が脱水して構造が破壊され、アモルファスのタウマサイトガラスになる[148]ことが知られている。結晶水の安定性は結晶構造全体系として成立しているが、脱水による XRD の a 軸距離に関与する Ca-O 間距離の違いが，タウマサイトの結晶水がエトリンガイトより安定である要因の一つと考えられる。

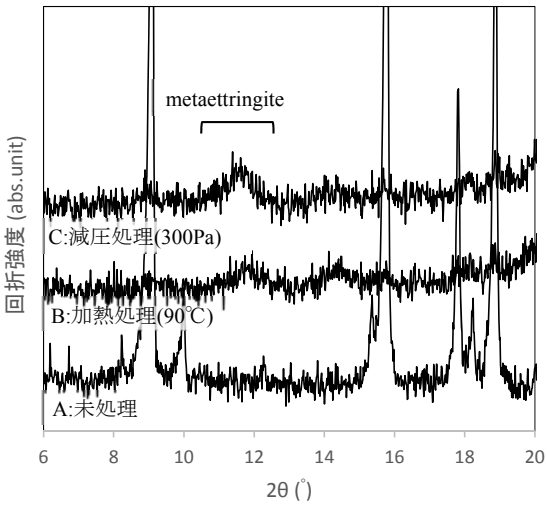


図 4.3-8 合成エトリンガイトの加熱処理および減圧処理後の XRD

一方、タウマサイトはエトリンガイトとは固溶体を生成することが知られている[54)144),153),154)]。また、検討の範囲では，SEM/EDS において，柱状結晶に少量ではあるが Al が確認されている（図 4.3-5）。しかしながら，タウマサイトの Si には Al は僅かにしか固溶せず両者は明確に分かれるとされ[153]、減圧処理による XRD では，左右対称とする 2θ=9.2°付近の回折線として確認されている（図 4.3-7/B）。固溶体については、今後，検討する必要はあるが、タウマサイトとエトリンガイトの結晶構造が分断された状態であれば、減圧処理によってタウマサイト構造中の結晶水は保持され、固溶体の影響を受けずに本手法によってタウマサイトが確認できると考えられる。

4.4 水和セメントペースト粉末を用いたタウマサイト生成の検討

4.4.1 背景および目的

相平衡計算において、高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどを混合しても、タウマサイトが生成する可能性が示唆された。そこで、各種セメントと石灰石微粉末を混合した水和セメントペースト粉末を用いて懸濁状態で硫酸塩を作用させ、タウマサイト生成について確認することとした。タウマサイトの確認では前項で検討した分析手法を用いた。

4.4.2 方法

（1）使用材料

表 4.4-1 に実験に使用した各種セメントの処方を示す。ベースセメントとして、JIS に規定される普通、低熱、中庸熱、早強の各ポルトランドセメント、およびエコセメントを用いた。これらセメントは何れも Al_2O_3 量が異なるためタウマサイトおよびエトリンガイト生成に影響すると考えられたためである。また、混合材として、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、および、Al_2O_3 を殆ど含まないシリカフューム用い、所定の割合で混合して各種セメントを調整した。なお、炭酸イオン供給源として炭酸カルシウム(Ls)の含有量を 10mass%添加することを基本とした。

表 4.4-1 混合セメント処方

記号	ベースセメント	使用混合材および含有量
N(0)	普通	なし
N(5)		Ls5%
N(10)		Ls10%
N(20)		Ls20%
L(10)	低熱	Ls10%
M(10)	中庸熱	Ls10%
H(10)	早強	Ls10%
Ec(10)	エコセメント	Ls10%
BB(10)	普通	Ls10%, GGBS36%
FAB(10)		Ls10%, FA18%
NSF(10)		Ls10%, SF9%
LSF(10)	低熱	Ls10%, SF9%

Ls:試薬炭酸カルシウム, GGBS:高炉スラグ微粉末, FA:JIS II 種フライアッシュ, SF:シリカフューム BET 比表面積 15.9m^2/g

（2）浸漬試験

各混合セメントを W/B=100%のペーストを作製した。ペーストは分離を抑制するために 2 液混合型の増粘剤を添加した。練混ぜ後は硬化が開始するまで適宜混合し、硬化後、材齢 7 日で脱枠し、以後材齢 28 日まで 60℃湿空養生し、さらに材齢 1 年まで封緘養生した。硬化ペーストは粉砕し 0.6mm 篩いを通過させ粉末を得た。この粉末に対して液固質量比 7 となるように 3 質量%の硫酸ナトリウム、または硫酸ナトリウムと SO_4 換算で同量となるように二水石こうおよび水を添加して懸濁させ、密閉容器中、5℃環境下で 1 年間振とう養生を行った。作用させた SO_4 量は水和セメントペースト質量あたり 14%と多い量である。懸濁液は容器に入れ密閉し、1 年間 5℃環境下で振とう機を用いて振とう養生した。

図 4.4-1　1 年間浸透養生させた各懸濁試料の状況、上段：Na_2SO_4、下段：$CaSO_4$

（上下段ともに左から、L(10), M(10), H(10), Ec(10), N(0), N(5), N(10), N(20), BB(10), FAB(10), NSF(10), LSF(10)）

（３）分析

養生終了した試料は、遠心分離後して固相を回収し、メタノール脱水して RH11%環境下に置いた。その後、各試料を粉砕後、100Pa, 24 時間処理し、XRD に供した。XRD の測定条件は前項で示した方法と同じである。なお、タウマサイトの定量値は、天然タウマサイトを外部標準として減圧処理後の XRD の 2θ=9°付近のピーク面積から、また、エトリンガイトの定量値は、減圧処理前の XRD の 2θ=9°付近のピーク面積から、減圧処理後の XRD の 2θ=9°付近のピーク面積（タウマサイトの面積）を減算し、合成エトリンガイトを外部標準とした試料から求めた[155]。

4.4.3 結果および考察

（１）減圧処理によるタウマサイトとエトリンガイトの分離

タウマサイトとエトリンガイトとを分離するために施した減圧処理前後での 2θ = 9°付近の XRD を例として図 4.4-2 に示した。試料は何れも硫酸イオン源として $CaSO_4$ を用いたものである。石灰石微粉末を含まない普通ポルトランドセメントを用いた N(0)ではエトリンガイトのみを含み、減圧処理によって回折線が消えていることが分かる。タウマサイトとともにエトリンガイト量が比較的多い BB(10)では、無処理は 2 つの重なった回折線となったが、減圧処理によってタウマサイトの回折位置の単一ピークとして現れ、エトリンガイト量が比較的少ない NSF(10)では、減圧処理の有無で、エトリンガイト回折である低角側において強度が低下したが、回折位置に殆ど差異は無かった。これらのことから、減圧処理によ

ってタウマサイトとエトリンガイトとを分別して識別できると考えられる。

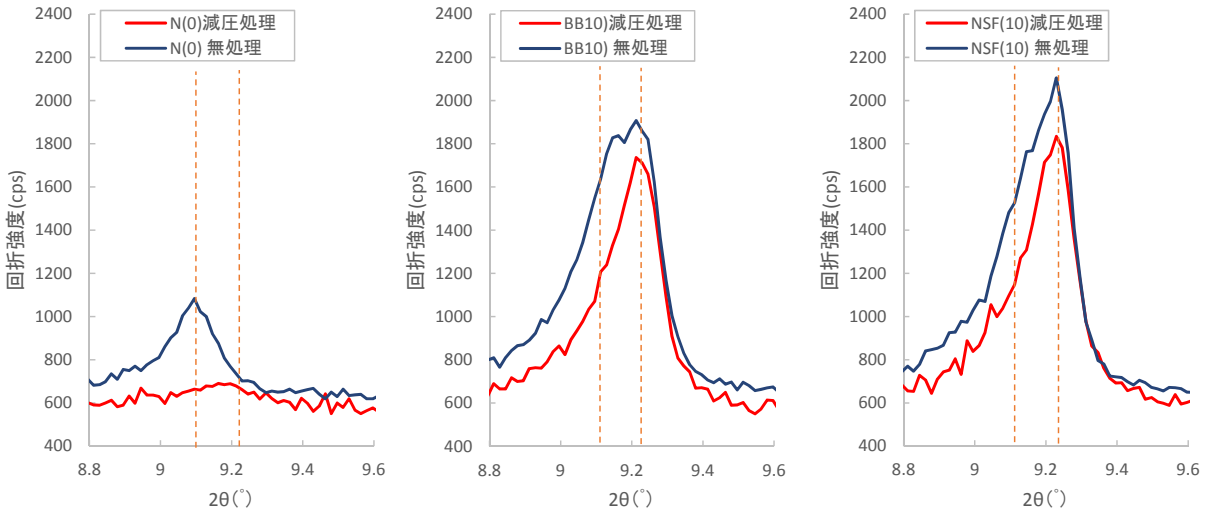


図 4.4-2 減圧処理前後における XRD の例

（左：石灰石微粉末を含まない N(0)、中：エトリンガイト量が比較的多い BB(10)、右：エトリンガイト量が比較的少ない NSF(10)）

（2）セメント種類とエトリンガイトおよびタウマサイト生成量の結果

図 4.4-3 に減圧処理有無での 2θ＝9°付近の回折線のピーク面積から、外部標準試料を用いてエトリンガイトおよびタウマサイトを定量した結果を示した。

硫酸イオン源として Na_2SO_4 を用いた場合には、$CaSO_4$ を用いた場合と比較して、概してエトリンガイト生成量には大きな差異はないが、タウマサイト生成量が少ない。Köhler ら [60]は、硫酸塩として硫酸ナトリウムと二水石こうを用いたタウマサイトの生成実験において、二水石こうでタウマサイト生成量が多くなる結果を示している。この理由については詳細な記載が無く不明であるが、Na がタウマサイトの生成を抑制している可能性が考えられる。

セメント種類別にみると、アルミネート含有量の低い低熱セメントおよび中庸熱セメントを用いた L(10)および M(10)ではタウマサイトを殆ど含まず、対してアルミネート含有量の多い早強セメント、エコセメントおよび普通セメントではタウマサイトが生成し、さらに高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを混合したセメントは多くのタウマサイトがエトリンガイトとともに生成していた。

この検討は、水和セメントペーストを用いた懸濁反応によるものである。従って、従来言われている高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、あるいはシリカフュームによるタウマサイト生成抑制効果 [60),61),62),63),64)]は、タウマサイト自体の生成を抑制するのではなく、SO_4^{2-}の浸透抑制効果が卓越するために結果としてタウマサイト生成を抑制すると考えられる。

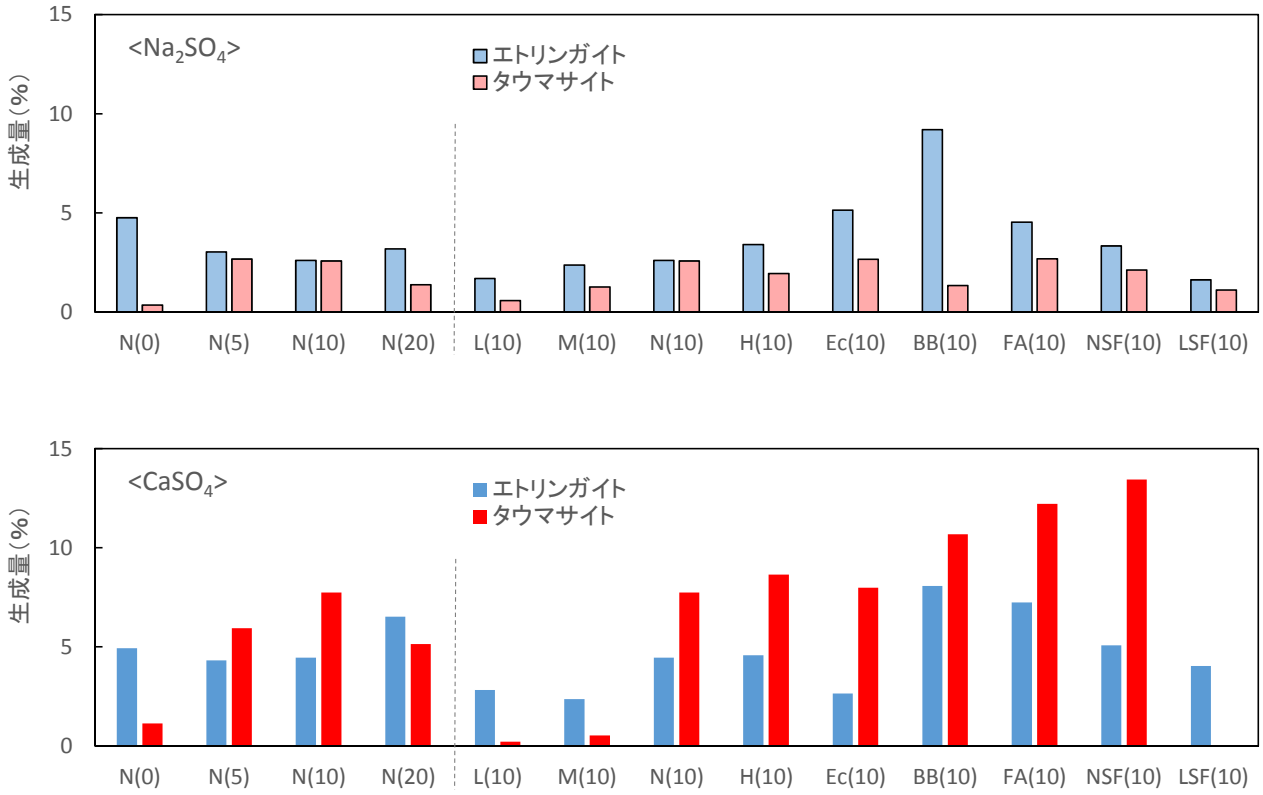


図 4.4-3 各種セメント水和ペーストを用いた硫酸塩への浸漬試験で生成した エトリンガイトおよびタウマサイト

（３）混合セメント中の Al_2O_3 含有量との相関

図 4.4-4 に混合セメント中の Al_2O_3 含有量とエトリンガイトおよびタウマサイト生成量との関係を示した。ばらつきは大きいが、Al_2O_3 含有量が多いほど、エトリンガイトおよびタウマサイト生成量が多い傾向を示した。ここで、アルミニウムはタウマサイトに含有しない。既往の研究 [60]において、アルミニウムはタウマサイト生成の核として作用することが指摘され、また、エトリンガイトのトポケミカルな置換反応で生成するとの見解[156]もある。

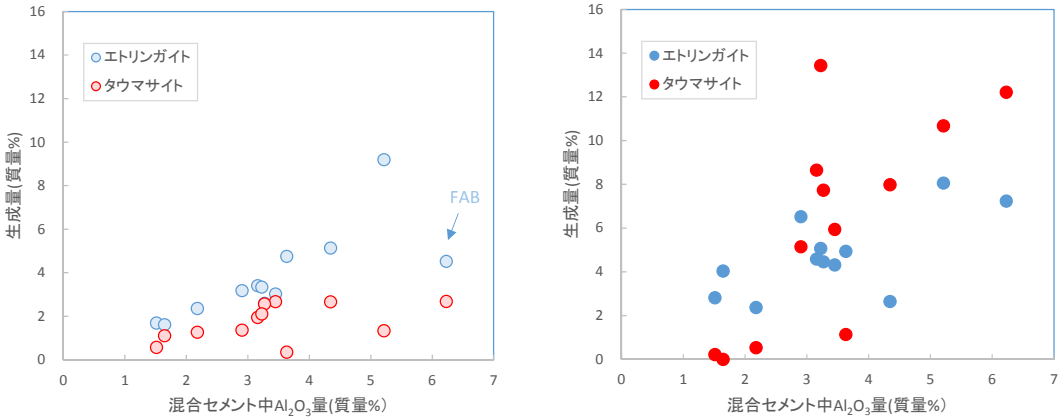


図 4.4-4 混合セメント中の Al_2O_3 含有量とエトリンガイトおよびタウマサイト生成量との関係

（左：Na_2SO_4 を用いた場合、右：$CaSO_4$ を用いた場合）

図 4.4-5 に石灰石微粉末量 10%のセメントについて、エトリンガイト生成量とタウマサイト生成量との関係を示した。Na によるタウマサイト生成抑制が無いと考えられる $CaSO_4$ を用いた場合、タウマサイト生成量が多い混合セメントではタウマサイト生成量も多い傾向を示した。タウマサイトが、エトリンガイトの分解を伴って生成するのかは不明であるが、タウマサイト生成にはエトリンガイトが必要であり、エトリンガイトには Al_2O_3 が必要なため、タウマサイトの構成元素ではない混合セメント中 Al_2O_3 含有量がタウマサイト生成量に影響したと考えられる。

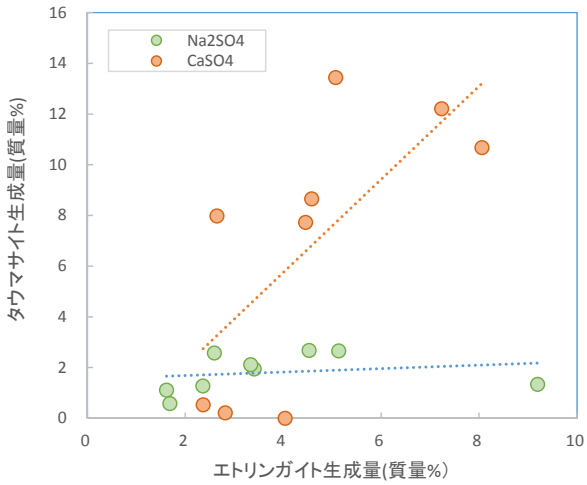


図 4.4-5 エトリンガイト生成量とタウマサイト生成量との関係

（4）石灰石微粉末消費量との相関

図 4.4-6 にタウマサイト量と、XRD の $2\theta = 29.3 \sim 29.6^{\circ}$ のカルサイトの回折線面積から求めた炭酸カルシウム量との関係を示した。タウマサイトの生成に伴って炭酸カルシウム量は減少しており、タウマサイト生成によって石灰石微粉末が消費されたと考えられる。ただし、炭酸カルシウム 1 モル（分子量 100）に対しタウマサイト 1 モル（分子量 618）生成するので、量的に考えれば添加した 10 質量%から減った炭酸カルシウムはすべてタウマサイトになったのではなく、モノカーボネートなど他の水和物として消費されたものと考えられる。従って、この相関はタウマサイト生成にアルミネートが必要であり、タウマ

サイトが生成する混合セメントではアルミネート含有量が多く、アルミネートが炭酸カルシウムと反応したため、結果として、タウマサイト生成量と炭酸カルシウム量の減少とは相関したと考えられる。

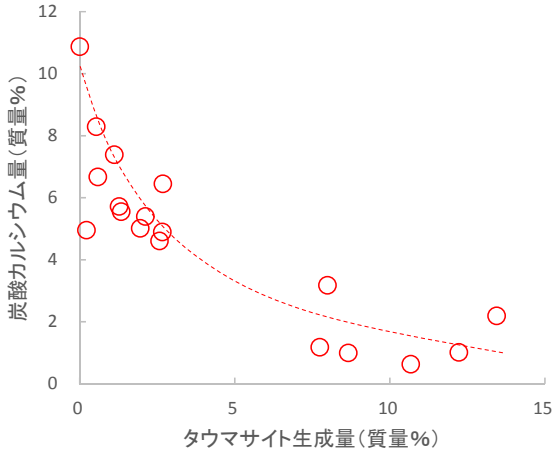


図 4.4-6 タウマサイト生成量と炭酸カルシウム量との関係

（5）シリカフュームの効果

図 4.4-3 においてシリカフュームの添加有無の N(10), NSF(10), L(10)および LSF(10)を比較検討した。CaSO4 を硫酸イオン源として用い、普通セメント N(10)に対してシリカフュームを添加した NSF(10)ではエトリンガイト生成量に差異はないがタウマサイト生成量が大きく増加したが、その他、低熱セメントおよび Na_2SO_4 を用いた場合にはエトリンガイト生成量およびタウマサイト生成量に大きな差異は認められなかった。

①N(10)では、L(10)よりも Al_2O_3 含有率が高いためエトリンガイト生成量が多く、②エトリンガイトはタウマサイト生成に必要であり、③Na_2SO_4 を用いた場合に Na によってタウマサイト生成が抑制され、かつ、④シリカフュームの Si がタウマサイト生成の原料として使用されたとすれば、この現象が説明できる。①については、他の混合セメントの Al_2O_3 含有率とエトリンガイト生成量との関係から妥当と考えられ、 ④については、図 4.4-3 の相平衡計算で示したようにシリカフューム添加量が増加すればタウマサイトが生成する結果と矛盾しない。なお、②および③については、以降の「4.5 懸濁反応を用いたタウマサイト生成の検討」で検証した。

（6）相平衡計算との比較

図 4.2-3 で示した相平衡計算との結果と、図 4.4-3 で示した粉末水和セメントペーストを用いた結果を対比する。両者では、用いたセメント化学組成、石灰石微粉末含有量に差異があり、また、相平衡計算における SO_4 量は 20gSO_4/100g 混合セメント（未水和）に対して水和セメントペースト実験では 15gSO_4/100g 混合セメント（水和）であるが、両者に大きな差異はないと考えられる。

タウマサイト生成量に大きな差異が認められたのは高炉スラグ微粉末を用いた系であり、相平衡計算ではタウマサイト生成量が少なく、代わってエトリンガイト生成量が多い。Richardson ら[157]は、高炉スラグ微粉末を混合したセメントでは、高炉スラグ微粉末の混和率が増えるとともに C-S-H の C/S 比が低下するとともに C-S-H 中の Al/Ca 比が増大することを示している。相平衡計算では、この C-S-H への Al の固溶は考慮していないため、高炉スラグ微粉末を用いた水準では含有する Al_2O_3 の殆どが SO_4 と反応してエトリンガイトとなり、その結果 SO_4 量が消費されたためタウマサイト生成が少なくなったと考えら

れる。相平衡計算における Al の挙動は、さらに検討する必要はあるが、何れにしてもエトリンガイト生成量を上回る SO_4 によってタウマサイトが生成することには変わりない。

4.4.4 まとめ

石灰石微粉末を含む各種セメントを用いた水和セメントペースト粉末による 5℃環境下でのタウマサイト生成実験から得られた結論を以下に示す。

・タウマサイトは、水和ペースト粉末を用いた場合には高炉スラグ微粉末、フライアッシュを混合でも生成する。高炉スラグ微粉末、フライアッシュを混合は硫酸イオンの浸透を抑制することから、硬化体における混合材のタウマサイト抑制は、硫酸イオンの浸透抑制効果が卓越するためと考えられた。
・エトリンガイト生成量が多いほどタウマサイト生成量が多い傾向にあり、タウマサイトは Al を含有しないが、混合セメント中の Al_2O_3 がタウマサイト生成に影響する。
・Na_2SO_4 よりも $CaSO_4$ を用いた場合に、より多くのタウマサイトが生成した。Na が存在するとタウマサイト生成を抑制すると考えられる。

4.5 懸濁反応を用いたタウマサイト生成の検討

4.5.1 背景および目的

前項の検討において、タウマサイト生成にはエトリンガイトが関与し、また、Na_2SO_4 よりも $CaSO_4$ を用いた場合にタウマサイト生成量が多く Na はタウマサイト生成を抑制することが分かったが、そのメカニズムは不明であった。本項では、試薬を用いた懸濁反応によるタウマサイト生成実験を行い、これら課題について検討を行った。

4.5.2 方法

タウマサイトの生成実験は、タウマサイトの化学組成となるよう、試薬の水酸化カルシウム、二水石こう、炭酸カルシウムおよび非晶質シリカを用いた懸濁液として反応させることを基本とした。実験を行った水準の配合条件を表 4.5-1 に一覧として示した。

まず、タウマサイト生成系における Na の影響を検討した。試薬合成におけるタウマサイトは長時間要することが知られている。そこで、タウマサイトが核生成として作用する可能性がある結晶タウマサイトの添加も検討した。結晶タウマサイトとして天然タウマサイトの微粉末を用い、また、Na 源としては水酸化ナトリウム、硫酸ナトリウムを系内に添加し比較した。

次いで、液相からのタウマサイト生成に作用する可能性のあるアルミネート系水和物の添加を検討した。アルミネート系水和物として、合成エトリンガイト（$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O$）、合成モノサルフェート($3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O$)、合成モノカーボネート($3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaCO_3\cdot 12H_2O$)、およびシリカ系水和物としてを含有する合成ハイドロガーネット($3CaO\cdot Al2O3\cdot 6H_2O$)を添加した。ここで、仮にトポケミカル反応あるいは触媒作用によってタウマサイトが生成するとすれば、合成エトリンガイトの添加でタウマサイト生成は促進されることになる。

表 4.5-1 懸濁反応によるタウマサイト生成実験での配合

記号 / 材料	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16
$Ca(OH)_2$	5.9															
$CaSO_4\cdot 2H_2O$	13.8															
$CaCO_3$	8.0															
SiO_2	4.8															
NaOH	—	2.5	—	2.5	—	2.5	—	2.5	—							
Na_2SO_4	—	—	2.5	2.5	—	—	2.5	2.5	—							
添加鉱物	—				TS 0.25				Ett 0.15	Ms 0.25	Mc 0.25	HG 0.25	Ett 2.9	Ms 5.0	Mc 5.0	HG 5.0
水	67.4															

Ts : natural thaumasite, Ett : synthesized ettreingite, Ms : synthesized monosulfate, Mc : monocarbonate, Hg : synthesized hydrogarnet, unit : g

反応懸濁液は、プラスチック容器に入れ、8℃にて材齢 3 ヶ月まで反応させ、適宜、一部の懸濁を採取し、有機溶剤で脱水処理後、XRD に供した。XRD の測定条件は，管球 Cu，入射側発散スリット 1°，入射側散乱防止スリット 2°，受光側散乱防止スリット 5.5mm，管電流 40mA，管電圧 45kV，スキャン角度 2θ=5～30°，スキャンスピード 5°/分，サンプリング間隔 0.017°とした。

4.5.3 結果および考察

（1）天然タウマサイト添加

核生成物質として天然タウマサイト添加有無での Na 源を変えた水準(表 4.5-1 の T1～T8)の反応 1 ヶ月経過後における反応懸濁液を入れた容器の状況を図 4.5-1 に、また、図 4.5-2 に反応 3 ヶ月後の XRD 測定結果を示した。

図 4.5-1 懸濁反応の状況(反応 1 ヶ月後)

タウマサイトの主要な回折線である 2θ=9.2°および 16.0°付近の回折線強度は Na 源を添加せず、天然タウマイトを 0.5%添加した T5 で著しく大きくなり、また、図 4.5-1 に示したように、プラスチック容器の壁面に懸濁液が付着し、懸濁液の粘性を大きくなったことが分かる。対して、天然タウマサイトを添加しない T1～T4 は何れもタウマサイトの生成は認められず、また、懸濁液の粘性は増加しなかった。従って、天然タウマサイトの存在でタウマサイトの結晶成長は著しく促進され、また、結晶成長に伴い溶液の粘性が増加したものと考えられる。

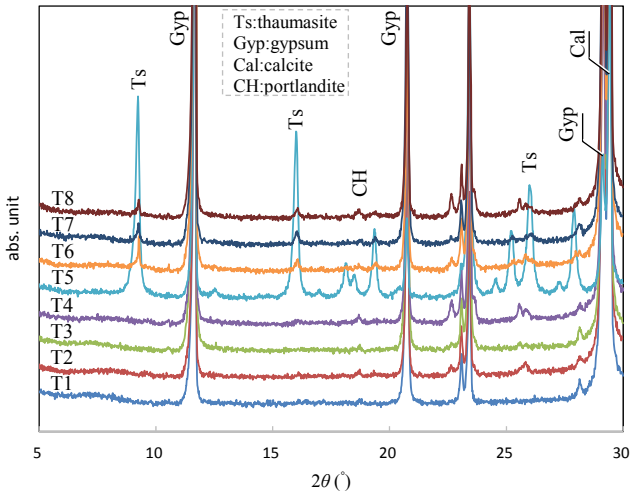


図 4.5-2 反応 3 ヶ月後の XRD

図 4.5-3 に T5 の各反応時間での 2θ=9°付近の XRD を拡大して示した。T5 ではタウマサイトの回折線である 2θ=9.2°に左右対称の単一ピークとして認められ、時間の経過とともに回折強度は増大した。また、図 4.5-3 の T5 について天然タウマサイトを外部標準として、2θ=9.2°のピー

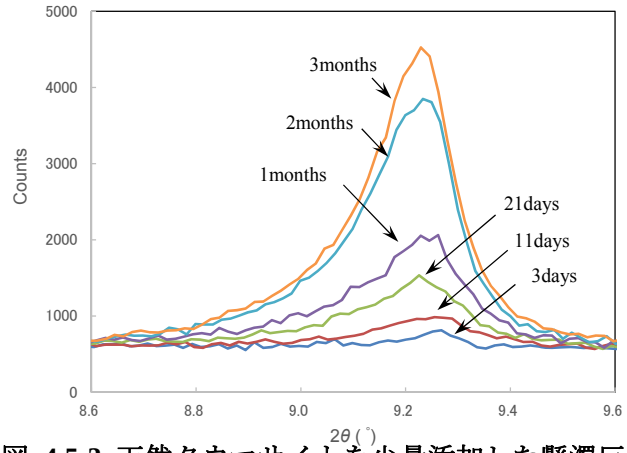


図 4.5-3 天然タウマサイトを少量添加した懸濁反応によるタウマサイト生成

ク面積からタウマサイトの生成量を定量した結果、タウマサイトの生成量は反応 3 ヶ月で約 20%に達した。

添加した天然タウマサイトの量は、懸濁液が全量反応したと仮定した量の僅か 0.5 モル%であることから、少量のタウマサイトの存在は反応における核生成として作用し、タウマサイトの生成が著しく促進されると考えられる。

（２）Na の影響

Na の影響について、タウマサイトが生成する T5 の配合に対して、Na として NaOH、または Na_2SO_4 とともに NaOH を添加した水準 T6～T8 では XRD におけるタウマサイトの生成は僅かに認められた程度であった。

表 4.5-2　懸濁液の pH

Time	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
1 month	12.8	13.6	12.8	13.7	12.6	13.7	13.1	13.7
3 months	12.2	13.4	12.6	13.4	12.0	13.4	12.6	13.4

表 4.5-2 に、反応開始から 1 ヶ月後および 3 ヶ月後の pH の測定結果を、以降で検討する T9～T16 の測定結果と併せて示した。pH は材齢が進むに従って低下する傾向にあり、特にタウマサイトが生成した T5 で pH が低下し、これは、タウマサイト生成によって水酸化カルシウムが消費されたことによるものと考えられる。また、Na が存在しない T1 および T5 の pH は 12.0～12.8 の範囲であったのに対し、Na_2SO_4 のみを添加した T3 および T7 は pH 12.6～13.1 であり、これは T5 がタウマサイトを生成した範囲であったにも関わらず Na_2SO_4 の添加はタウマサイト生成は抑制され、pH が影響したものではないと考えられる。

一方、NaOH のみを添加した T2 および T6 と、Na_2SO_4 とともに NaOH を添加した T4 および T8 とは何れも pH 13.4～13.7 の範囲であり pH は NaOH 添加により上昇した。この系における NaOH による pH 上昇がタウマサイト生成に及ぼす影響は不明であるが、反応 3 ヶ月において NaOH を添加した系においても僅かではあるがタウマサイトの回折線が認められたことから、添加した天然タウマサイトが溶解したことによって核生成できなくなり、タウマサイト生成が抑制されたのではないと考えられる。

タウマサイトの生成は Na の存在で抑制されたが、Na の存在がタウマサイトの生成速度、すなわち長期間の反応で生成するのか、あるいは、生成自体を抑制するのかは不明である。先の熱力学的相平衡計算を用いた検討[158)]では、硫酸源として Na_2SO_4 および $CaSO_4$ を用い比較しているが、両者ともタウマサイト生成量に違いはない。また、多くの既往の研究において Na_2SO_4 を用いても長期にはタウマサイトが生成していることを考え合わせると、Na はタウマサイト生成速度の抑制効果が大きいと考えられる。この理由として、核生成におけるタウマサイト結晶において Na が吸着阻害する、あるいは、液相において Si が Na によって安定化したためタウマサイト生成を阻害した可能性が考えられる。

なお、Na によってタウマサイト生成が抑制されるとすれば、海水中の SO_4^{2-}による硫酸塩劣化におけるタウマサイト生成も抑制されると考えられるが、海洋環境下におけるタウマサイト劣化の事例は少なく、さらなる検証が必要と考えられる。

（３）各合成鉱物の作用

天然タウマサイトまたは合成鉱物を懸濁反応液に添加させた場合のタウマサイトおよびエトリンガイトの生成を XRD によって経時的に測定した。図 4.5-4 は各鉱物添加量が少ない場合(合成エトリンガイトのみ 0.15g、その他の合成鉱物は 0.25g)、図 4.5-5 は各鉱物添加量が多い場合(少ない場合の 20 倍量）を示した。XRD は 2θ=9°付近を示し、2θ = 9.1°付近（ピークの左側）がエトリンガイトの回折線に相当し、2θが 9.2°付近（ピークの右側）がタウマサイトの回折線に、それぞれ相当する。

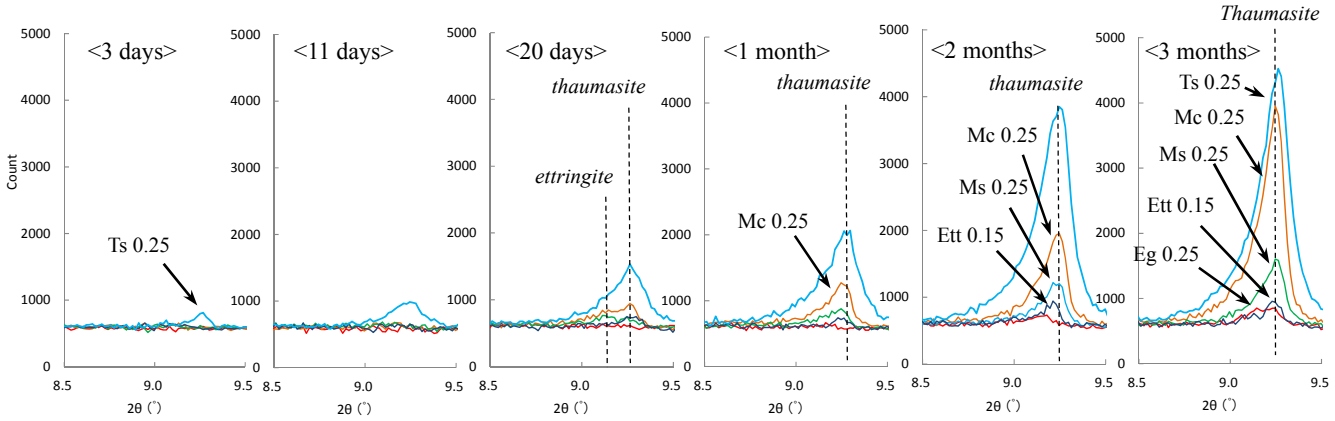


図 4.5-4　懸濁反応におけるエトリンガイトおよびタウマサイト生成の経時変化（各鉱物添加量少）

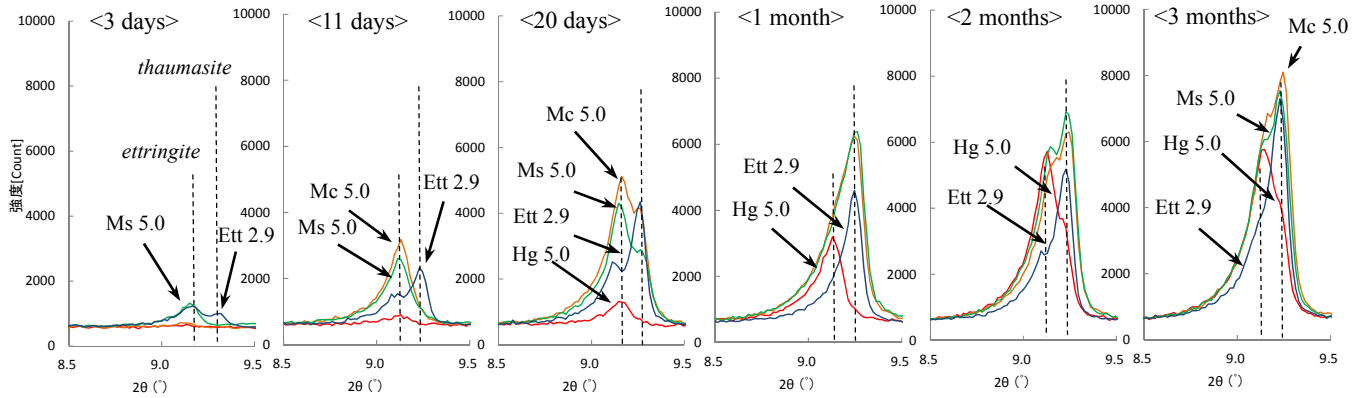


図 4.5-5　懸濁反応におけるエトリンガイトおよびタウマサイト生成の経時変化（各鉱物添加量多）

図 4.5-4 の各鉱物添加量が少ない場合、天然タウマサイトを添加した場合(Ts 0.25(T5))、最もタウマサイト生成量が多く反応材齢 3 日からタウマサイトが生成した。対して、合成エトリンガイト(Ett 0.15(T9))

および合成ハイドロガーネット(Hg 0.25(T12))を添加した場合は、タウマサイトは生成するが反応材齢 3 ヶ月でもタウマサイト生成は僅かであった。一方、合成モノサルフェートの添加(Ms 0.25(T10))はタウマサイトが生成するが生成量は少なく、合成モノカーボネート(Mc 0.25(T11))は反応材齢初期にはタウマサイトは生成しないが、反応材齢 3 ヶ月では天然タウマサイト添加と同程度のタウマサイトが生成した。これらのことから、系内に存在する結晶タウマサイトは核生成として作用しタウマサイトを生成させるが、エトリンガイトの核生成作用は弱いと考えられる。また、モノサルフェートおよびモノカーボネートはタウマサイトの生成を促進させると考えられる。

図 4.5-5 に示した各鉱物添加量が多い場合、反応材齢 3 日から合成エトリンガイト(Ett 2.9(T13))でタウマサイトの生成が認められたが、反応材齢 1 ヶ月において、合成モノサルフェート(Ms 5.0(T14))および合成モノカーボネート(Mc 5.0(T15))を添加した系の方がタウマサイト生成量は多くなった。

ここで、合成エトリンガイトおよび合成モノサルフェートを添加した場合、反応材齢 3～11 日においてはエトリンガイトが生成しており、材齢 20 日からタウマサイトが生成し始め、材齢 3 ヶ月ではエトリンガイト回折線位置のピークはショルダーとなっており、エトリンガイトが残存したままタウマサイトが生成したと考えられる。合成ハイドロガーネットについても反応材齢 1 ヶ月で、まずエトリンガイトが生成し、次いで反応材齢 2 ヶ月でタウマサイトが生成していた。

これらのことから、タウマサイトの生成はエトリンガイトが分解し、あるいは核生成として作用して促進するのではなく、エトリンガイトを経由してタウマサイトを生成したものと考えられる。

しかしながら、純粋な合成エトリンガイトにはタウマサイト生成を大きく促進させなかった。エトリンガイトはタウマサイトと固溶体を生成することが知られており、また、実験の結果、合成モノサルフェートや合成モノカーボネート添加のようにタウマサイトが生成する条件となっている懸濁反応系内でタウマサイトの生成が促進された。

以上より、タウマサイト生成において純粋なエトリンガイトは核生成として作用しないか作用しにくいが、硫酸イオンおよび炭酸イオンの存在下でタウマサイトを固溶するエトリンガイトが存在すると、それが結晶核となってタウマサイト生成を促進すると推察される。

（4）エトリンガイト生成とタウマサイト生成の生じやすさ

エトリンガイトの生成とタウマサイト生成のタイミングについて、既往の研究 [46),47)]では、タウマサイトが生成するコンクリートの観察から、硫酸塩の浸透によって、まずエトリンガイトが生成し続いてタウマサイトが生成するとされている。

図 4.5-6 に合成モノサルフェート添加量が多い T14 の XRD の経時変化を示した。反応材齢 3 日においては添加した合成モノサルフェートの回折線と僅かなエトリンガイトの回折線が認められたが、反応材

齢 11 日ではモノサルフェートからエトリンガイトへ転化したがタウマサイトの回折線は認められず、反応材齢 20 日でモノサルフェート認められなくなるとタウマサイトの生成が開始した。また、タウマサイトの回折線とエトリンガイトの回折線は重なるため正確な判別はできないが、タウマサイトの生成が開始する材齢 20 日以後、エトリンガイトの量に変化が無いようであった。すなわち、モノサルフェートが残存していると硫酸塩の存在によってタウマサイトより安定なエトリンガイトに転化され、エトリンガイトが生成する系内のアルミネートが無くなると、タウマサイトの生成が開始すると考えられた。試薬を用いた懸濁反応においても、エトリンガイト生成の後にタウマサイトが生成すると報告されている既往の研究[46),47),134)]と矛盾しない結果であった。

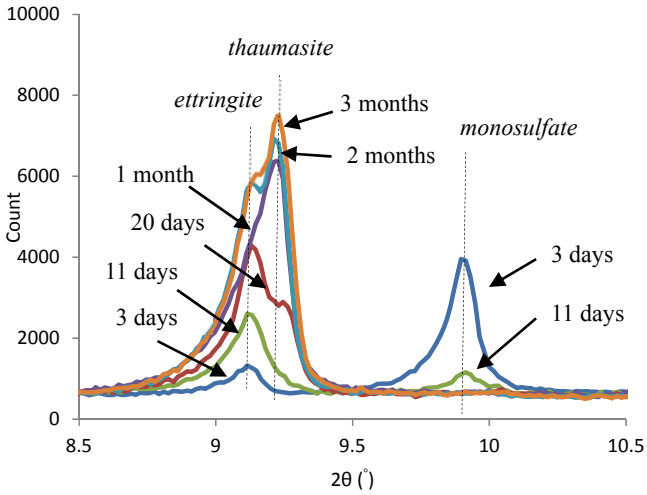


図 4.5-6 合成モノサルフェート添加系(T14)におけるモノサルフェートのエトリンガイトへの転化およびタウマサイト生成

4.5.4 まとめ

試薬を用いた懸濁反応によってタウマサイト生成条件を検討した結果、得られた結論を以下に示す。

・タウマサイトによる核生成により、試薬を用いた懸濁反応におけるタウマサイト生成は大きく促進された。

・エトリンガイトによるタウマサイト核生成は生じないか生じにくいが、タウマサイトが生成する条件下の反応系内で生成したエトリンガイトによって核生成する。核生成を生じるエトリンガイトは、タウマサイトとの固溶体と考えられた。

・系内の Na の存在はタウマサイト生成を抑制した Na による生成抑制は pH の影響ではないと推測されたが、そのメカニズムの解明までには至らなかった。

以下、推定したタウマサイトの生成ルートを図にまとめる。

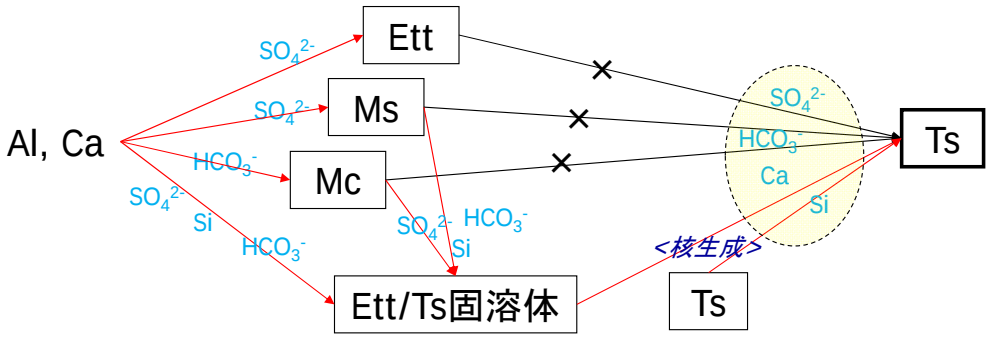


図 4.5-7 タウマサイト生成ルートの推定

4.6 本章のまとめ

（1）高炉スラグ微粉末およびフライアッシュは Al_2O_3 を含有し、石灰石微粉末存在下で硫酸イオンが供給されれば、本実験においても、また、相平衡計算においてもタウマサイトは生成する。

（2）硫酸イオンが供給されると、まず、タウマサイトより安定なエトリンガイトを生成し、エトリンガイト生成で消費される硫酸イオンを超えるとタウマサイトが生成する。従って、エトリンガイト生成による膨張を抑制すればタウマサイトによる劣化は生じないと推察された。

（3）タウマサイト生成は、石灰石を含有する系内で生成した、タウマサイトを固溶したと考えられるエトリンガイトによって核生成する。従って、エトリンガイトが生成する条件、すなわち、膨張を生じる条件ではタウマサイトが生成しやすいが、硫酸イオンの浸透でもエトリンガイト膨張を生じなければ、タウマサイトの生成も抑制されると推察される。

（4）高炉スラグ微粉末またはフライアッシュ置換によるタウマサイト生成抑制は、これら混合材による硫酸イオンの浸透抑制効果と、エトリンガイト生成が卓越するためと推察された。

（5）タウマサイト生成は Na の存在で抑制されることが分かった。

第５章　耐硫酸塩性混合セメントを用いたコンクリートの特性

5.1 本章の目的

前章までにおいて、モルタルを用いた硫酸塩溶液への浸漬試験によって、高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末を併用し、さらに石こうを用いて SO_3 量を増やすことで、ベースセメントに耐硫酸塩性ポルトランドセメントを用いることなく耐硫酸塩性を向上させ、また、膨張劣化を抑制することで石灰石微粉末を添加してもタウマサイト劣化のリスクは低いことが明らかとなった。

しかしながら、高炉スラグ微粉末、あるいは石灰石微粉末の併用は、耐硫酸塩性だけでなく流動性の改善や水和熱の低減効果などが期待される一方、中性化が進行しやすいなどの懸念があり、また、第２章における土壌調査の結果から、土壌環境における Mg による劣化、酸性が強いことによる酸劣化の課題が残されている。

本章では、第３章の検討結果から、実用的にも供給可能と考えられる高炉スラグ系の耐硫酸塩混合セメントを試製し、コンクリートとしての特性を確認した。まず、コンクリートを用いて、硫酸塩溶液への浸漬、および硫酸塩土壌への 2 年間の暴露試験によって耐硫酸塩性を確認し、また、コンクリートによる基本的物性、および耐硫酸塩性以外の耐久性の評価を行った。

5.2 使用セメント

石灰石微粉末混和量 7%の石灰石セメント(PLC)、普通ポルトランドセメント(OPC)、および耐硫酸塩セメント(SRPC)に対し、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末を混和するとともに、SO_3 量を所定の量となるように混合した混合セメントである。検討した各混合セメントは表 5.2-1 に、また、各混合セメントの化学組成を表 5.2-2 に示した。

本章における検討で主体とした耐硫酸塩セメントは表 5.2-1 に示した PLC(BS55/S)である。これは PLC をベースとして高炉スラグ微粉末を置換したセメントで、第３章における検討の結果から、優れた耐硫酸塩性を発揮させるため、硫酸イオンに対する浸透抑制効果を発揮する高炉スラグ微粉末置換率を 55 質量%とし、石灰石微粉末を最終的に 5 質量%となるように調整した。また、高炉スラグ微粉末とフライアッシュを併用した混合セメント PLC(BS/FA/S)についても検討を行い、これは、東南アジアなど高温環境下で使用することを考慮して耐硫酸塩性とともに低発熱性を考慮した混合セメントである。SO_3 量は、耐硫酸塩性とともに、各国の規格適合性、および初期膨張による耐久性の低下を考慮して 3.5%とした。両セメントともに、ASTM C1012 による 5%硫酸ナトリウムへの浸漬試験で材齢 18 ヶ月において ACI-318 に記載される最も厳しい硫酸塩環境に使用される Class 3 の膨張率 0.1%以下を満足するものであり、また、SO_3 量を増加による内部硫酸塩劣化による膨張に対して ASTM C1038 による水中膨張試験の基準である 14 日での膨張率 0.02%以下を満足している。

表 5.2-1 検討に用いた混合セメントの混合材含有率

記号	ﾌﾞﾚｰﾝ比表面積 (cm^2/g)	密度 (g/cm^3)	含有率(%)			
			高炉スラグ	フライアッシュ	石灰石微粉末	SO_3
PLC	3700	3.08	—	—	7	2.0
PLC(BS20)	3540	3.08	20	—	5	3.5
PLC(BS60)	4046	2.99	60	—	3	2.0
PLC(BS55/S)	3930	2.93	55	—	5	3.5
PLC(BS/FA/S)	3470	2.86	40	20	2	3.5
OPC	3280	3.13	—	—	—	2.0
FAC	3550	2.93	—	15	—	2.3
SRPC	3750	3.20	—	—	—	2.5
SRPC(BS60)	4232	3.02	60	—	—	2.2

表 5.2-2 検討に用いた混合セメントの化学組成

記号	化学組成(%)									
	Ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Total
PLC	4.0	22.0	5.2	3.3	63.2	1.2	2.0	0.0	0.7	101.9
PLC(BS20)	0.8	24.1	7.1	2.6	59.9	2.3	2.0	0.2	0.4	99.3
PLC(BS60)	0.9	28.5	10.8	1.5	51.1	4.0	2.0	0.2	0.3	99.4
PLC(BS55/S)	3.3	26.5	10.0	1.6	48.3	3.6	3.5	0.1	0.4	97.2
PLC(BS/FA/S)	2.1	29.5	12.2	2.2	43.2	3.5	3.5	0.2	0.5	96.9
OPC	0.7	21.9	5.2	3.1	64.4	1.4	2.0	0.2	0.4	99.3
FAC	5.4	24.6	8.5	4.1	54.8	2.0	2.3	0.3	0.7	102.7
SRPC	1.4	21.2	4.4	3.9	65.5	1.2	2.5	0.0	0.6	100.8
SRPC(BS60)	1.2	28.2	10.5	1.9	51.6	3.9	2.2	0.1	0.4	100.0

5.3 硫酸および硫酸塩溶液への浸漬試験

5.3.1 試験方法

水粉体比 50%、単位水量 170kg/m^3 一定としたコンクリートを練混ぜてφ10 x 20cm に成形し、脱枠後、材齢 1 ヶ月まで 30℃水中養生を行った後、10% Na_2SO_4 溶液に浸漬し、また、φ10 x 10cm に切断した試験体を 5%H_2SO_4 溶液に浸漬させた。各溶液は材齢 3 ヶ月までは約 1 ヶ月毎に、その後は半年毎に溶液交換を行った。浸漬期間は 10% Na_2SO_4 溶液浸漬は 3 年まで、5%H_2SO_4 溶液浸漬では 6 ヶ月までとし、適宜、試験体の状態観察と質量変化を測定した。

5.3.2 結果および考察

図 5.3-1 に質量変化率を、図 5.3-2 に 10% Na_2SO_4 溶液浸漬での浸漬 1 年および 3 年の試験体を状況を、図 5.3-3 に 5%H_2SO_4 溶液浸漬での浸漬 6 ヶ月の試験体の状況を示した。

（1） 10% Na_2SO_4 溶液浸漬

10% Na_2SO_4 溶液浸漬での質量変化は、何れも材齢初期には増加した。これは硫酸塩膨張により質量増

加が生じたものと考えられる。また、図 5.3-1 において、SRPC(BS60)は浸漬 100 日から、OPC は浸漬約 1 年から質量減少に転じた。これは、硫酸塩劣化によって試験体の一部が剥離等を生じたためと考えられる。

PLC(BS55/S)は最も質量変化が小さく、次いで、PLC(BS60)、FAC、PLS(BS20)であった。PLC(BS55/S)と PLC(BS60)との差異は小さいが、第 3 章における ASTM C1012 試験において、前者は 5% Na_2SO_4 浸漬約 2 年で膨張に転じたのに対し後者は浸漬 6 年でも安定しており、この違いはコンクリート試験の試験体サイズは大きく、硫酸イオンの浸透に時間を要するためと考えられる。一方、OPC に対して、耐硫酸塩ポルトランドセメントである SRPC は、両者ともに質量増加したが、OPC は浸漬約 1 年から質量減少に転じ SRPC は耐硫酸塩性を有した。しかしながら、SRPC に高炉スラグ微粉末を 60%添加した SRPC(BS60)では早期に質量減少が生じた。第 3 章における ASTM C1012 試験においても、耐硫酸塩ポルトランドセメントである ASTM TypeV と比較して TypeV に高炉スラグ微粉末を 60%置換したセメント(V+SL/(1.0))は膨張に至る時間は短く、コンクリートでの浸漬試験結果と一致した。

3 年間浸漬の試験体の状況では、PLC(BS55/S)、PLC(BS60)、および FAC では、試験体にひび割れや角欠けは認められず、試験体表面もきれいな状態を保っていた。対して、SRPC(BS60)、SRPC、OPC、PLC は両端部にひび割れが生じ、また、角欠けを起こしていた。

試験を行ったセメントの劣化状況の優劣は、何れも、第 3 章における ASTM C1012 試験と合致し、高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末を含み SO_3 を増加させたセメントはコンクリートにおいても耐硫酸塩性を有することが確認された。

（２）5%H_2SO_4 溶液浸漬

5%H_2SO_4 溶液浸漬では、図 5.3-1 に示したようにポルトランドセメントである OPC, SRPC と、石灰石微粉末を含む PLC, 高炉スラグ微粉末を 20%含む PLC(BS20)は、何れも質量を大きく低下させた。一方、PLC(BS55/S)およびフライアッシュを 15%含有する FAC は改善傾向が見られたが質量変化は大きく、高炉スラグ微粉末を 60%含有する PLC(BS60)および SRPC(BS60)は質量変化を抑制した。図 5.3-3 に示した試験体の状況から、質量変化はセメントペーストを溶解させることで生じていた。PLC(BS60)に対して PLC(BS55/S)の質量変化が大きい理由は、既に含有する SO_3 によって生成したエトリンガイトによって水和物中のポルトランダイトが少なくなったこと、PLC(BS55/S)は高炉スラグ微粉末量が若干であるが少ないことが原因として考えられた。

BRE に示される硫酸塩劣化対策[15)]では、pH が 2.5 未満の brownfield などの人工的な土壌環境、あるいは地下水の pH が 2.5 未満の環境ではセメント系材料の使用に関する規定がなく、別途、ライニングによる対策が記載されている。従って、極めて強い酸が作用した場合、PLC(BS55/S)は OPC や PLC と比較し

てペーストの溶解による劣化を改善する傾向にあるが、pH2.5 など酸性の強い環境下ではライニングなどの何らかの対策が必要と考えられる。

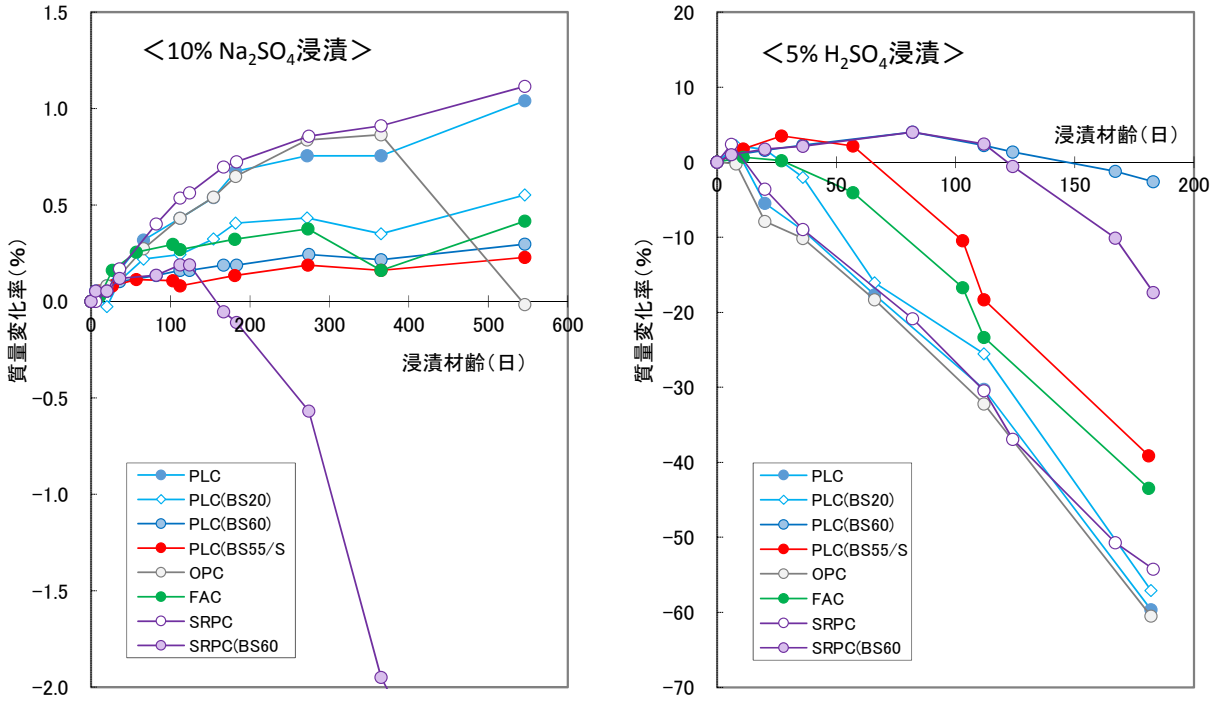


図 5.3-1 試験体の質量変化

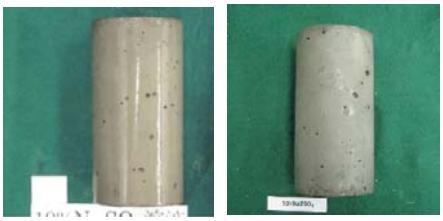
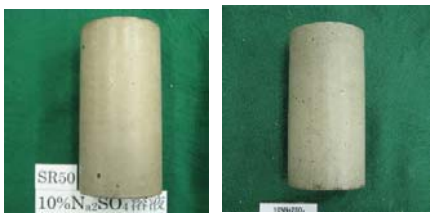
セメント	浸漬１年　　浸漬３年	セメント	浸漬１年　　浸漬３年
PLC		OPC	
PLC(BS20)		FAC	
PLC(BS60)		SRPC	
PLC(BS55/S)		SRPC(BS60)	

図 5.3-2　10% Na_2SO_4 溶液浸漬での試験体の状況

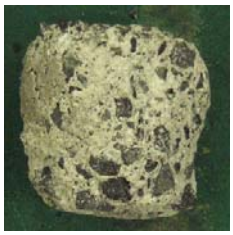
セメント	浸漬 6 ヶ月	セメント	浸漬 6 ヶ月
PLC		OPC	
PLC(BS20)		FAC	
PLC(BS60)		SRPC	
PLC(BS55/S)		SRPC(BS60)	

図 5.3-3　5%H_2SO_4 溶液浸漬での試験体の状況

5.4 硫酸塩土壌への暴露

5.4.1 本節の目的

前章までの検討において、高炉スラグ微粉末、あるいはフライアッシュを混和し、石灰石微粉末の添加と SO_3 増加によって耐硫酸塩性は向上するが、硫酸塩劣化外力となる土壌環境では、Cl を含む場合があること、Mg 濃度が高い場合があること、酸性が強くなり酸劣化が生じる可能性があることが明らかとなった。Cl については、高炉スラグ微粉末、あるいはフライアッシュを用いることで、浸透抑制効果が得られることが分かったが、Mg、酸については懸念が残る。そこで、本節では硫酸塩土壌を用いてコンクリートの暴露試験を行い、前述の課題に対するコンクリートによる耐久性を評価した。

5.4.2 試験方法

（1）硫酸塩土壌

硫酸塩土壌として、第 2 章における土壌調査結果から、水溶性 SO_4^{2-}濃度が高く、Mg 濃度も高い土壌 2 種類を採取した。採取位置は、第 2 章 表 1.3-1 の E 試料の付近、および H 試料の付近である。採取した土壌の分析値を以下の表に示した。SO_4^{2-}濃度は ACI 318 に記載される最も硫酸塩環境の厳しい Class 3, Very Severe に該当する土壌であり、水溶性 Mg^{2+}および交換性 Mg^{2+}も調査した土壌の中でも高い水準であり、かつ、pH も低い土壌である。

表 5.4-1 暴露試験に用いた土壌

No.	pH			交換性陽イオン (mg/100g 乾土)				水溶性陽イオン (mg/100g 乾土)				水溶性陰イオン (mg/kg 乾土)	
	H_2O	KCl	H_2O_2	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^{+}	K^{+}	$SO4^{2-}$	Cl^{-}
土壌1	2.8	2.1	1.2	221	77	245	4.7	95.2	39.9	141	10.2	25300	6240
土壌2	3.1	2.3	1.6	127	137	52	4.5	64.0	75.9	20.6	6.1	13400	1400

図 5.4-1 暴露試験用土壌の採取場所
（写真左/中：土壌 1、写真右：土壌 2）

採取した土壌は、土壌と試験体が密に接触できるよう土粒子を細かくするため、5mm のふるいを通過させ（図 5.4-2）、均一になるよう混合した。

図 5.4-2 採取した土壌

（２）コンクリート

使用したコンクリートは、3 年間の浸漬試験で最も硫酸塩に対する抵抗性を発揮した LCP(BS55/S)と、その比較として PLC および OPC を用いた。コンクリート試験体はφ 10 x 30cm であり、材齢 28 日間 27℃水中養生後に土壌に埋設させた。使用したコンクリートの配合は、暴露での劣化を早めるため水粉体比を 61%とし、単位水量 183kg/m^3 一定条件とした。用いた細骨材は、密度 2.63g/cm^3 吸水率 4.0%、F.M. 2.25 のカンボジア産の天然砂、粗骨材は密度 2.83g/cm^3 吸水率 0.5%の現地で採取される砂利である。なお、ベトナム規格 TCVN 3118-1993 での圧縮強度試験結果を表 5.4-2 に示した。。

表 5.4-2 暴露試験に用いたコンクリート強度
（TCVN 3118, 15 x 15 x 15 cm, 27℃）

	圧縮強度(N/mm^2)		
	7 日	28 日	91 日
PLC	36.6	46.3	47.8
PLC(BS55/S)	31.9	40.8	46.3

（３）暴露方法

図 5.4-3 に暴露試験に用いた試験体の埋設図および埋設状況を示した。底部に排水穴を開けたプラスチック製容器を用い、採取した土壌に試験体を全浸漬、または半浸漬させた。半浸漬を行った理由は、毛管現象によってコンクリート地表面に吸い上げられた硫酸塩の結晶膨張圧による物理的劣化 [29),30)]が知られており、耐硫酸塩混合セメントが実際にはこのような環境条件となることもあると考えられたためである。半浸漬の場合の暴露方法はプラスチック製容器の蓋を半分開放し、雨水が浸透するようにした。暴露場所はホーチミン郊外にある建屋屋上である。暴露期間は 3 年であり、暴露期間中に土壌表層部が乾いた場合には水道水を 0.5ℓ～1ℓ散水した。なお、散水量はおおよそ約 2 週間毎となった。

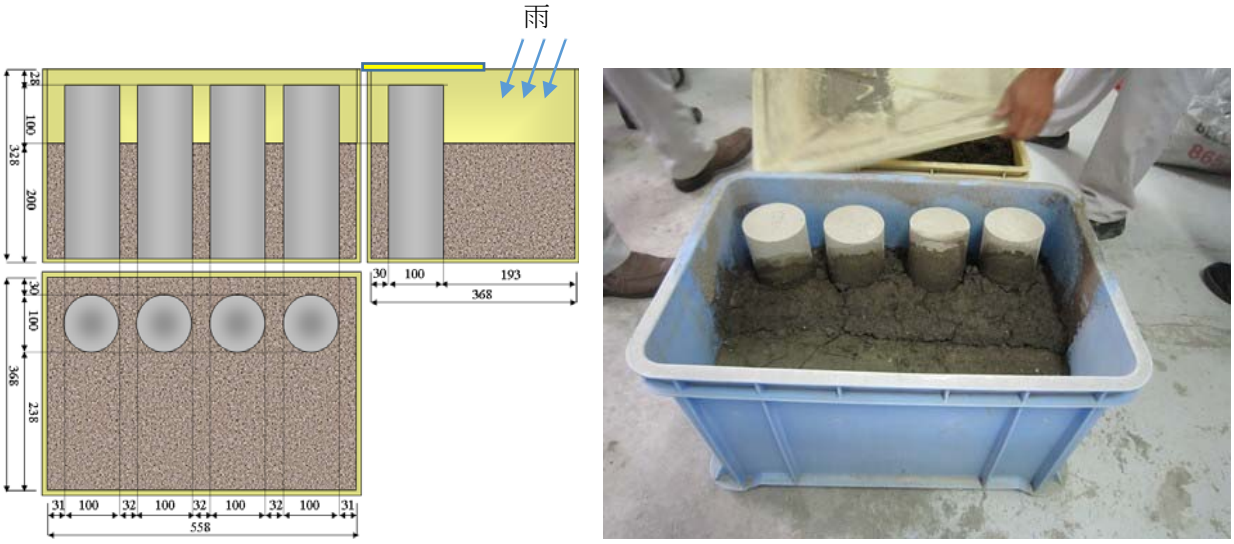


図 5.4-3　試験体の半浸漬での暴露状況（写真は暴露 1 年半後の状況）

5.4.3 結果および考察

（1）試験体の外観

図 5.4-4 に全浸漬した試験体の暴露 3 年での状態を示した。表層部は何れも白色化し、一部骨材が露出して劣化していた。表層からでは、PLC(BS55/S)が最も骨材が露出し劣化しているようであったが、劣化程度の差異は判断できなかった。

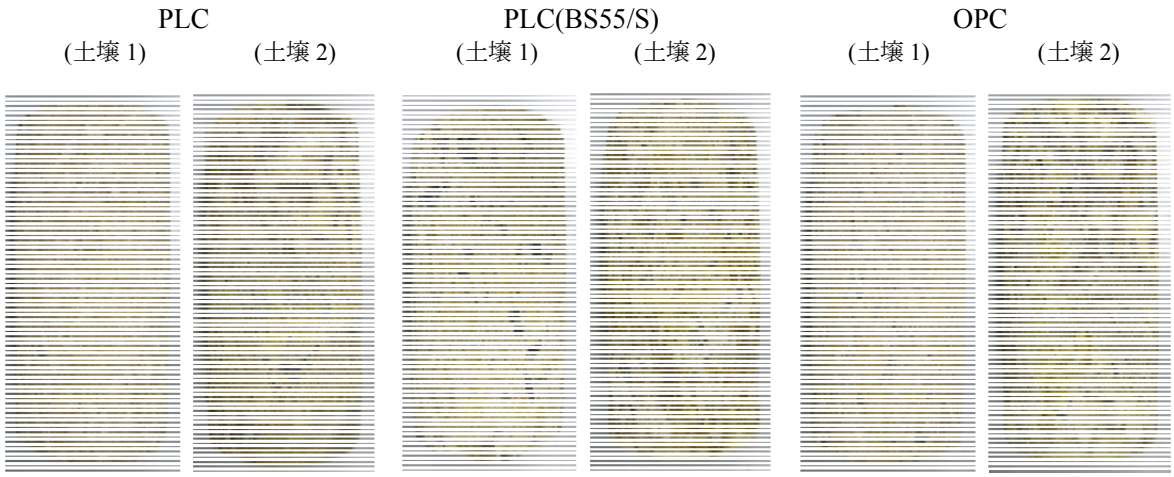


図 5.4-4　全浸漬した試験体の暴露 3 年での状態

（2）粉末 X 線回折

図 5.4-5 に試験体表層の白色物質を含む表層部、および試験体中心に近い内部から採取した試料の

XRD 結果を示した。何れの試験体も表層部では二水石こう(Gyp)が多く生成しており、白色物質は二水石こうと考えられる。また、内部では両試験体ともに二水石こう(Gyp)と重なる 2θ=11.6°にモノカーボネート(Mc)と考えられる回折線が認められ、試験体内部では石灰石微粉末の添加でモノカーボネートが生成していると考えられる。エトリンガイト(Ett)については回折強度が弱く、その大小は確認できず、また、Mg によるブルーサイトの生成は確認されず、また、タウマサイト生成についても判別できなかった。なお、PLC(B55/S)の内部では、未確認の回折線(uk)が現れており、一部はカルシウムアルミネート水和物（$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$）と考えられたが、試料はコンクリートから採取したものであるため、粘土鉱物など骨材由来の回折線である可能性もある。

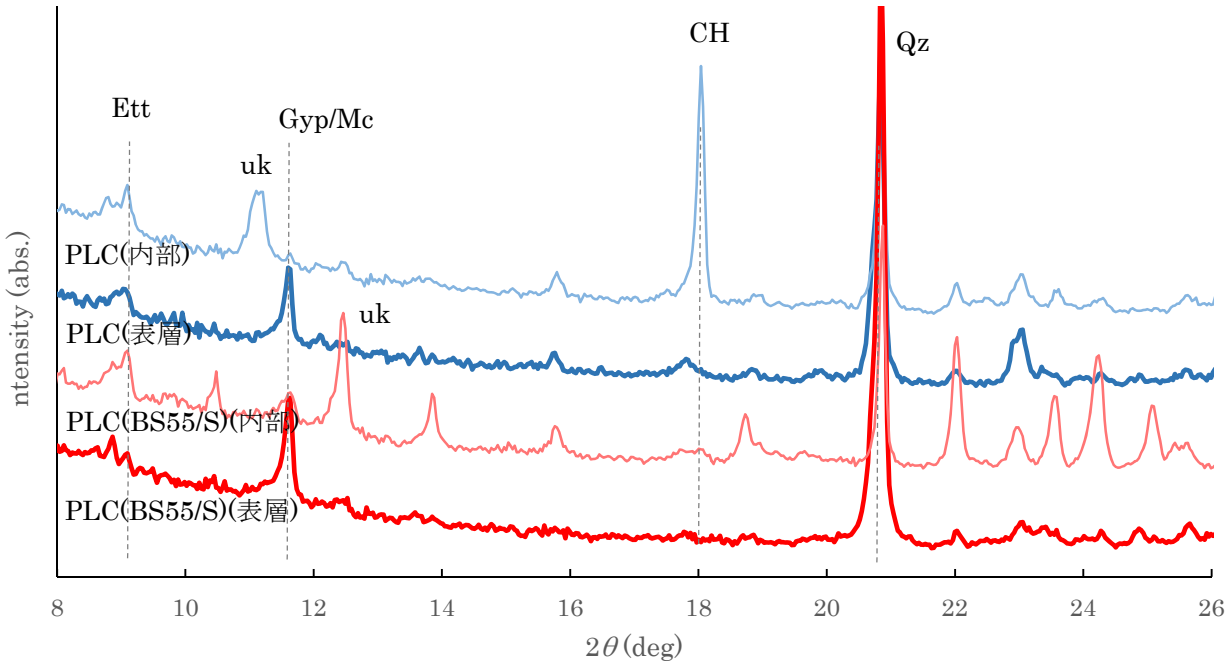


図 5.4-5　暴露試験体の粉末 X 線回折

（Ett : ettringite,　Gyp : gypsum,　Mc :monocarbonate,　CH : portlandite, Qz : quartz,　uk : unkown peak）

（３）中性化深さ

暴露終了後の切断面にフェノールフタレインを噴霧した試験体を図 5.4-6 に示した。中性化深さは室内での促進中性化試験での結果と同様、PLC に対して PLC(BS55/S)はおおよそ 2 倍程深くなった。一方、図中の黄色破線で示した土壌埋設位置の数 cm 上（図の赤色破線で示した部分）では、コンクリートの雨掛りする側面において、少しであるがコンクリートが一部欠損していた。

欠損部分について EPMA 分析による元素分布を測定した結果を図 5.4-7 に示した。欠損部分でイオウ(S)濃度が高く、また、PLC(BS55/S)は PLC と比較してイオウ濃度は高くなっていた。

吉田ら[159), 160), 161)]は、硫酸塩土壌に接するコンクリートにおいて、テナルダイト(Na_2SO_4)またはミラビライト($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)生成による物理的な塩類風化でのスケーリングを生じることを示しており、32.4℃以上ではテナルダイトのみ生成することから温度変化で促進され、水粉体比が高い、炭酸化を受ける、あるいは高炉スラグ微粉末の置換で塩類風化ではむしろ劣化が進むことを示している。

試験に用いたコンクリートは、暴露による劣化を促進するため水粉体比を 61%に設定し、また硫酸塩土壌は、常に乾燥と、降雨および散水による湿潤を繰り返したため、中性化速度は速く、塩類風化による劣化が生じやすくなったと考えられる。しかしながら、本試験では、高炉スラグ微粉末を含み、中性化も進んでいる PLC(BS55/S)の方が PLC と比較して劣化程度は低かった。この理由はとして、PLC(BS55/S)は硫酸塩による膨張が抑制されるため、欠損部においてもエトリンガイトおよび石こう生成による膨張劣化が関与し、結果として PLC(BS55/S)の劣化が小さくなったと考えられる。

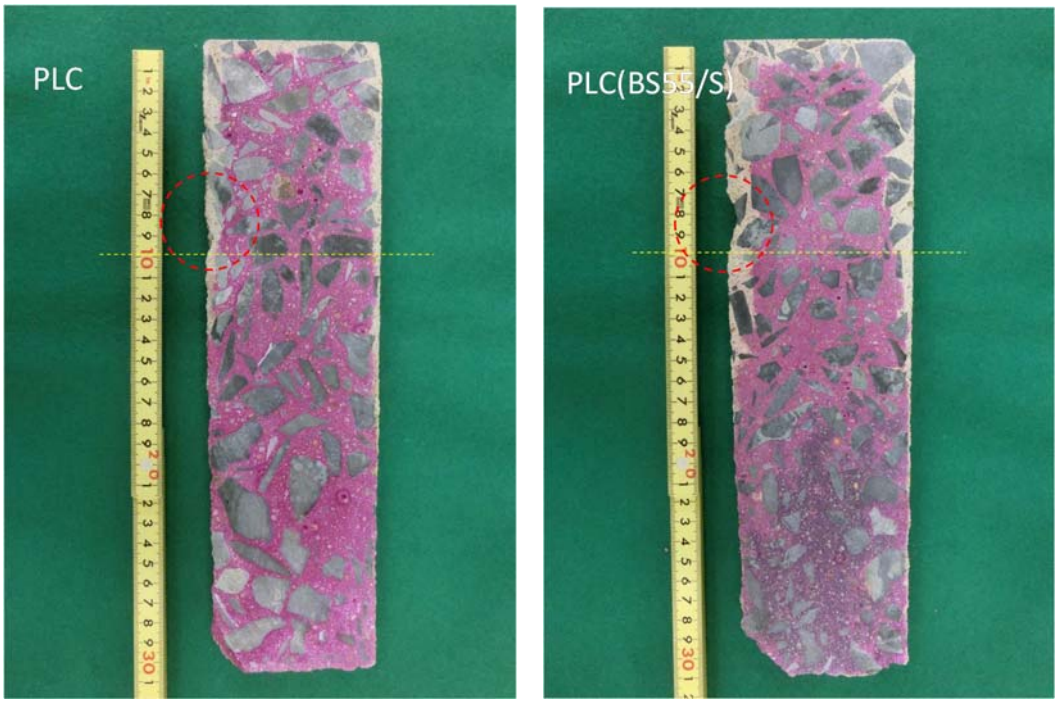


図 5.4-6　半浸漬した暴露試験体の切断面（暴露 3 年後）

（黄色破線は、土壌の埋設位置を示す）

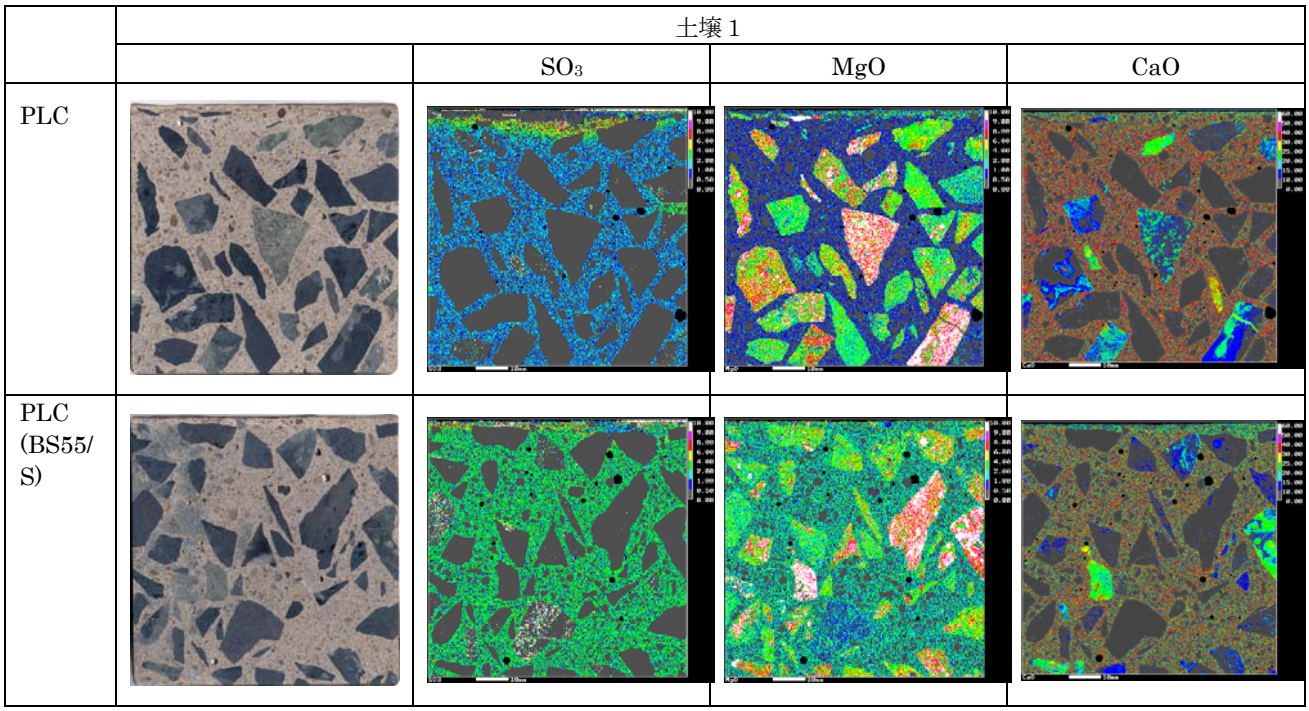


図 5.4-7　半浸漬による試験体欠損部分の EPMA による元素分析

（4）試験体の EPMA による組成分析

図 5.4-8 に土壌に全埋設させた試験体の EPMA によるイオウ(S)およびマグネシウム(Mg)の濃度分布を測定した結果を示した。S の浸透深さは、PLC および OPC で同程度で 10mm 程度まで浸透していた。対して PLC(BS55/S)では S 濃度は表層付近の 5mm 程度に留まっていた。土壌の水溶性 SO_4^{2-}は土壌 1 では土壌 2 と比較し約 2 倍高い値を示していたが、土壌による差異は確認できなかった。この理由として、暴露試験では、土壌は篩い分けにより団粒構造を有し、常に乾湿繰り返し条件となるように散水を行ったため、土壌中のパイライトが暴露試験中に酸化され、暴露試験中の SO_4^{2-}濃度が土壌分析時より高まり、両者に大きな差異が生じなかったためと考えられる。

Mg の分布は、何れの試験体でも劣化した表層部数 mm 付近に留まり、土壌 1 の方が土壌 2 よりも濃度が高い傾向にあり、また、PLC および OPC と比較して PLC(BS55/S)で表層付近の濃度が高い傾向にあったが差異は明確では無かった。高炉スラグ微粉末を用いたことによって Mg による劣化が懸念されたが、土壌調査で最も水溶性および陽イオン交換性 Mg が高い土壌を選定して用いても、Mg の浸透は SO_4^{2-}の浸透深さより浅く表層付近に留まっており、土壌による硫酸塩劣化は、Mg による劣化よりも SO_4^{2-}による劣化が優先して生じると考えられる。但し、Mg による劣化は SO_4^{2-}による硫酸塩劣化とは劣化メカニズムが異なるため、土壌環境において Mg 濃度が高い場合は別途、対策を講じる必要があると考えられ

る。

硫酸塩劣化対策では、水粉体比の低下が有効であり、Monteiro ら [119]は 1940 年代に開始された U.S. Bureau of Reclamation での硫酸塩土壌へのコンクリート暴露試験結果を取り纏めており、耐硫酸塩性では C_3A が 8%未満のセメントを用いた場合、水粉体比を 45%以下とすることで 40 年間劣化ば生じないことを示している。また、Brown ら[162]は高炉スラグ微粉末を 45%および 72%置換し、水粉体比 50%としたコンクリートの 23 年間の 0.3% $MgSO_4$ 溶液への室内での浸漬試験を行い、表層のみに劣化を生じ、劣化部にブルーサイト、エトリンガイト、タウマサイトが認められ、SRPC(Type V セメント)単独よりスラグ置換が劣化抑制に有効であることを示している。

本試験で暴露に用いたコンクリートは、劣化を促進させるため水粉体比 61%としている。一方、第 3 章で示したように、水セメント比が 48.5%である ASTM C1012 による 5%Na_2SO_4 溶液への浸漬試験で、C_3A 量が 4.9%の SRPC(Type V セメント)では約 8 ヶ月で 0.1%の膨張に達したのに対し、高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末の置換と SO_3 量を増加させた混合セメントの膨張は 6 年間の浸漬でも安定していた。従って、本暴露試験で用いた水粉体比をさらに低下させることで、実環境においても硫酸塩土壌に対する耐久性の向上が図れると考えられる。

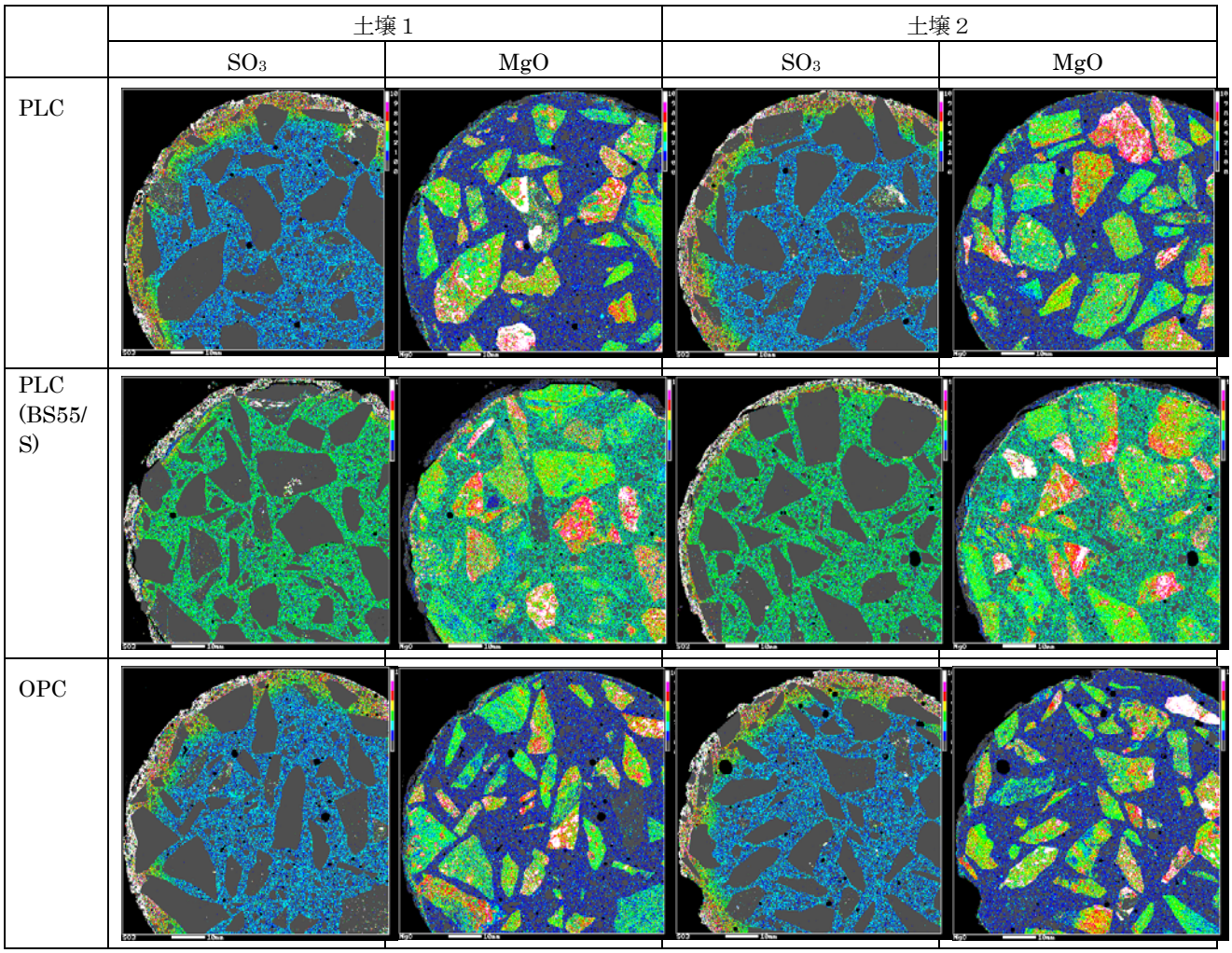


図 5.4-8　暴露試験体のイオウ(S)およびマグネシウム(Mg)の分布（暴露 3 年後）

5.5 コンクリートの基本的物性

5.5.1 強度発現性および単位水量

（1）試験方法

コンクリートの基本的特性を把握するために、異なる水粉体比のコンクリートを練混ぜ、単位水量を求めるとともに、圧縮強度発現性を確認した。用いたセメントは、LCP(BS55/S)、LCP(BS/FA/S)と、比較として LCP である。コンクリート配合を表 5.5-1 に示した。コンクリートは東南アジアでの高温環境を考慮し、環境温度および養生温度はシンガポール規格 SS-EN、ベトナム規格 TCVN 等、東南アジアで主に採用されている 27℃とした。

表 5.5-1 単位水量、強度特性検討で用いたコンクリートの配合

	W/C（%）	s/a（%）	単位量（kg/m³）					スランプ試験結果（cm）
			セメント	水	細骨材	粗骨材	混和剤*（C×%）	
LCP	45.0	42.0	389	175	738	1054	1.0	12.0
	55.0	44.0	318		799	1051	1.0	12.0
	65.0	46.0	269		854	1037	1.0	12.0
LCP(BS55/S)	45.0	42.0	378	170	742	1060	1.0	12.0
	55.0	44.0	309		804	1057	1.0	12.0
	65.0	46.0	262		859	1043	1.0	12.0
LCP(BS/FA/S))	45.0	42.0	371	167	745	1063	1.0	12.0
	55.0	44.0	304		807	1061	1.0	12.0
	65.0	46.0	257		862	1046	1.0	12.0

混和剤としてポゾリス No.78R を使用

（2）結果および考察

1) 単位水量

同一スランプを得るのに必要な単位水量は、LCP と比較して LCP(BS55/S)では約 5kg/m³、LCP(BS/FA/S)では約 8kg/m³ 減じた。これは、高炉スラグ微粉末あるいはフライアッシュの混合で粒度構成が広くなったためと考えられる。なお、各練混ぜたコンクリートは目視による確認でコンクリート打設に適すると判断される性状を示していた。

2) 強度発現性

図 5.5-1 に各材齢におけるセメント水比と圧縮強度との関係を示した。セメント水比と圧縮強度は一般の構造物用コンクリートと同様に直線関係を示し、所定の設計基準強度に合わせて配合での水セメント比を設定できると考えられる。

強度発現性は、PLC に高炉スラグ微粉末を用いた LCP(BS55/S)では、材齢 28 日までの強度は LCP より

低く、また、高炉スラグ微粉末とともにフライアッシュを用いた LCP(BS/FA/S)では、さらに強度発現性が LCP より低い結果であった。しかしながら、これら混合セメントにおいても材齢 91 日では養生温度が 27℃であることもあり、PLC とほぼ同様の強度が期待できることから、高炉スラグ微粉末、あるいはフライアッシュを用いたコンクリートと同様に、管理材齢を考慮することで実用的にもワーカビリティの優れたコンクリートとすることができると考えられる。

また、図 5.5-2 に圧縮強度と引張強度との関係、および圧縮強度と静弾性係数との関係を示す。各コンクリートは水粉体比、材齢の異なるものであるが、それぞれの関係は土木学会コンクリート標準示方書に示されるこれら関係と同等であり、用いた混合材によって特異な性状を示すものでは無かった。

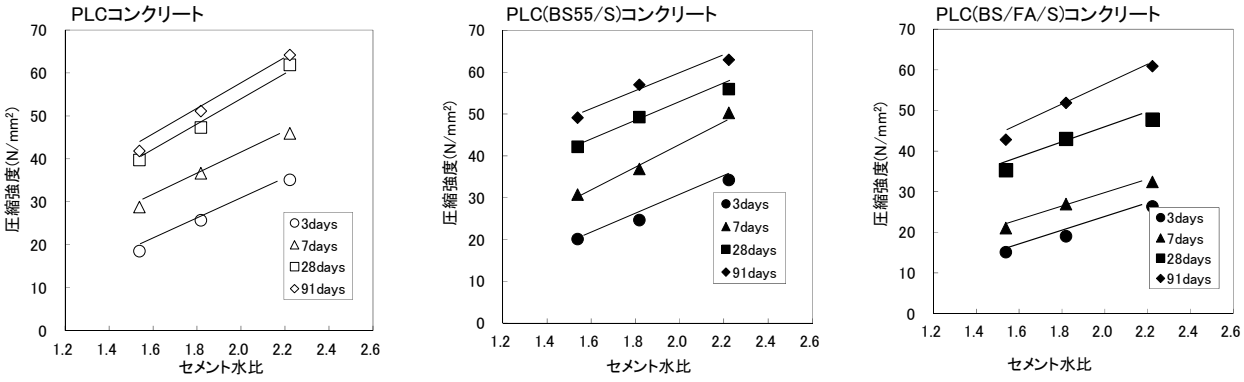


図 5.5-1 セメント水比と圧縮強度との関係

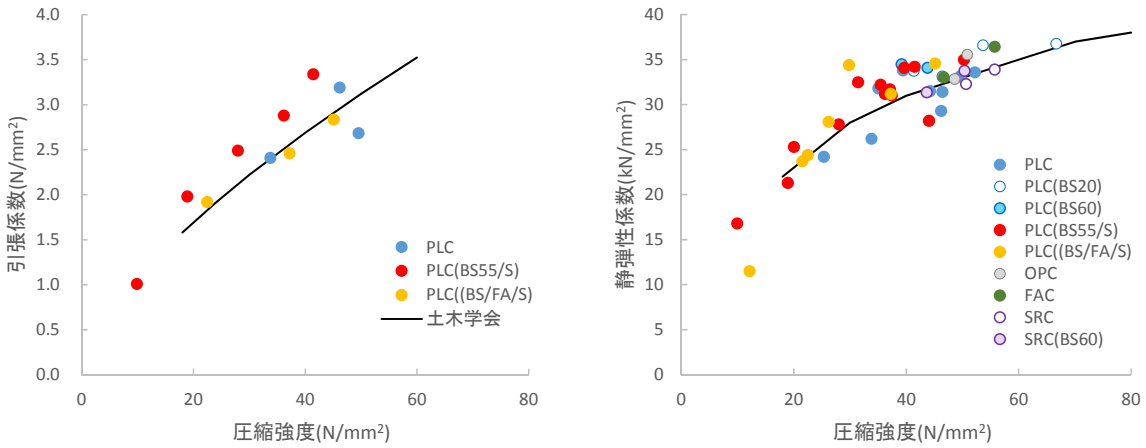


図 5.5-2 圧縮強度と引張強度または静弾性係数との関係

5.5.2 ブリーディングおよび凝結

（1）試験方法

単位水量 170kg/m^3、水粉体比 55%としたコンクリートを練混ぜ、凝結およびブリーディング率を測定した。試験方法は、JIS A 1147「コンクリートの凝結時間試験方法」および JIS A 1123「コンクリートのブリーディング試験方法」に準拠した。但し、コンクリートの練混ぜおよび試験は 30℃環境下で行った。

（2）結果および考察

図 5.5-3 にブリーディングの経時変化を示した。LCP に対して PLC(BS55/S)はブリーディング量が少なくなったが、高炉スラグ微粉末とともにフライアッシュを混合した PLC(BS/FA/S)ではブリーディング量は多くなったが、OPC(普通ポルトランドセメント)や PLC(低熱ポルトランドセメント)と同程度であり、また JASS 5 の高耐久コンクリートの基準の 0.3cm^3/cm^2 以下であったことから、実用上は問題にはならないと考えられる。図 5.5-4 に凝結試験結果を示した。PLC(BS55/S)は PLC と比較して終結時間が遅れたが OPC と同程度であった。PLC(BS/FA/S)は終結時間が遅れ、PLC よりも遅い。

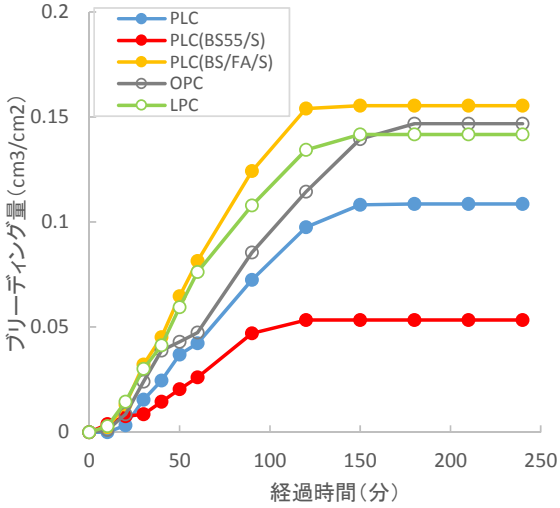


図 5.5-3 ブリーディング試験結果

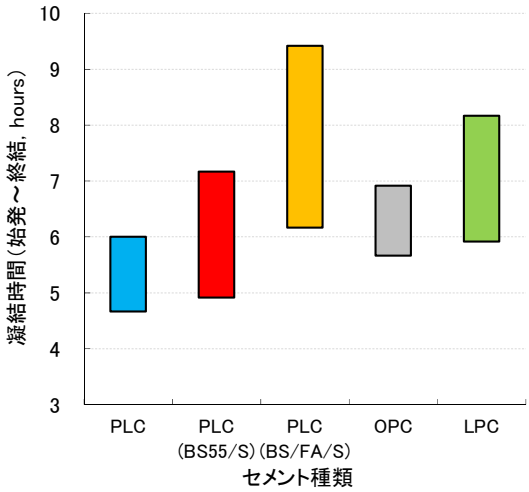


図 5.5-4 凝結時間

試験は単位水量一定としているため、PLC(BS55/S)あるいは PLC(BS/FA/S)では実用上は単位水量が少なくなるが、一方、試験は 30℃で実施しているため、高炉スラグ微粉末は活性化し、ブリーディングが少なく、かつ凝結時間が短くなった可能性がある。これらセメントを低温環境下で使用する場合には、ブリーディング量を確認し、また、終結時間が遅いことに対する対応が必要と考えられる。

5.6 その他の耐久性

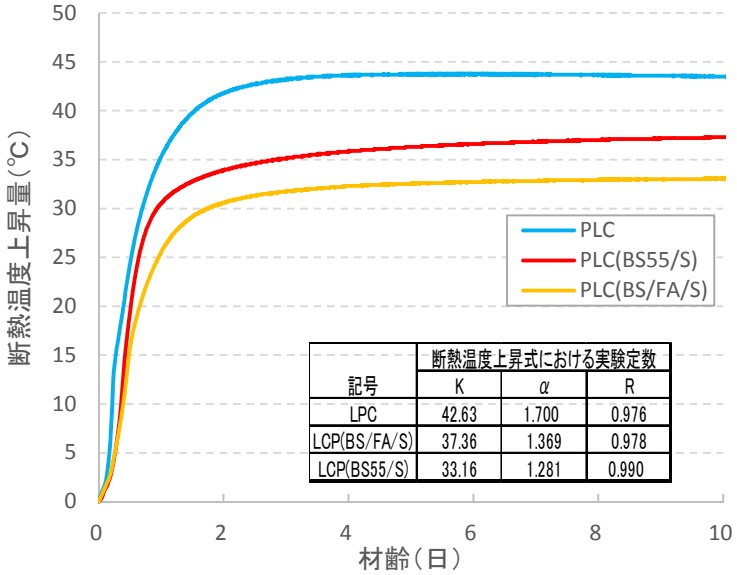
5.6.1 断熱温度上昇

（1）試験方法

水粉体比 55%、単位水量 170kg/m^3 としたコンクリートを用い、JCI-SQA3 による断熱温度上昇試験を行った。用いた配合は PLC、PLC(BS55/S)、PLC(BS/FA/S)で、練上がり時の目標温度は 27℃とした。

（2）結果および考察

図 5.6-1 に断熱温度上昇試験の結果を示した。終局断熱温度上昇量は PLC に対して、高炉スラグ微粉末を添加した LCP(BS55/S)は約 5℃、PLC(BS/FA/S)は約 10℃低減し、また、温度上昇速度定数も PLC と比較して小さな値を示した。



記号	断熱温度上昇式における実験定数		
	K	α	R
LPC	42.63	1.700	0.976
LCP(BS/FA/S)	37.36	1.369	0.978
LCP(BS55/S)	33.16	1.281	0.990

図 5.6-1 断熱温度上昇試験結果

本試験では、コンクリート練上がり目標温度を 30℃としている。高炉スラグは温度が高いほど活性が高くなるため、断熱温度上昇抑制では置換率を大きくする必要がある。試験に用いた PLC(BS55/S)の高炉スラグ含有率は 55%であることから、高温条件では断熱温度上昇に対する抑制効果が低くなったと考えられる。一方、PLC(BS/FA/S)は、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュの合計の含有率は 60%であり、その他石灰石微粉末含有量等を勘案すると、クリンカ量は PLC(BS55/S)とほぼ同様である。従って、PLC(BS/FA/S)に含まれる 20%のフライアッシュが断熱温度上昇抑制に大きく寄与したと考えられる。

5.6.2 中性化速度

（1）試験方法

中性化速度は、水粉体比 55%、単位水量 170kg/m^3 としたコンクリートを用い、試験体は、前養生として材齢 28 日まで 30℃水中養生を行い、材齢 28 日後、20±2℃、湿度 60±5%で材齢 56 日まで静置した。中性化促進条件は、温度 20±2℃、相対湿度 60±5%、二酸化炭素濃度 5±0.2%として、中性化深さは、JIS A 1152「コンクリートの中性化深さの測定方法」に準拠し、促進期間 1、4、8、13、26 週にて測定した。なお、20℃の場合の試験体作製は、JIS A 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」に準拠した。

（2）結果および考察

図 5.6-2 に中性化深さ測定結果を示した。図では、土木学会コンクリート標準示方書「設計編」[163]に示されるコンクリートの有効水結合材比と結合材種類から予測される中性化速度係数を用いた中性化深さを併せて示した。ここで、混和材の種類により定まる係数 k は、高炉スラグ微粉末の場合は k=0.7、フライアッシュの場合は k=0 としている。

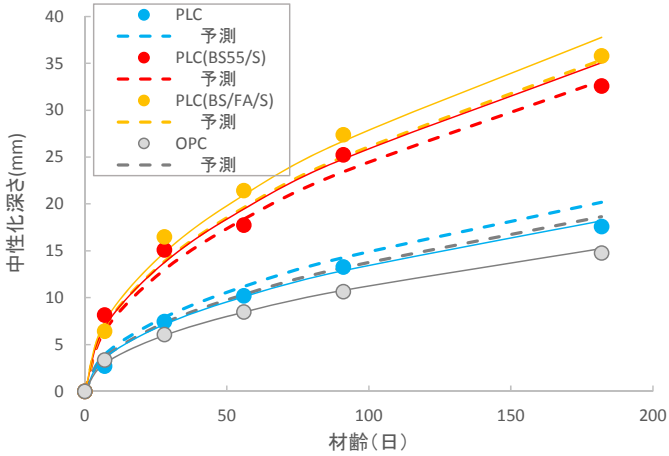


図 5.6-2 促進中性化試験結果

PLC は OPC と比較して約 2 割程度中性化が深く、PLC に対して高炉スラグ微粉末、フライアッシュを含有する LCP(BS55/S)、LCP(BS/FA/S)ではおおよそ 2 倍程度中性化が深くなった。しかしながら、これらの中性化深さは土木学会に示される中性化速度係数の予測[163]から求めた中性化深さと近い値を示した。

これらのことから、耐硫酸塩性を向上させるために用いる混合材によって中性化速度は速くなり、セメント材料設計ではこの点について配慮する必要があるが、中性化速度は、土木学会での予測式などを用いることで予測可能であると考えられる。

5.6.3 乾燥収縮

（1）試験方法

水粉体比 55%、単位水量 170kg/m^3 としたコンクリートを用いて 10×10×40cm の角柱試験体とし、材齢 1 日で脱型し、30±1℃の水中に材齢 7 日まで浸漬した後、20±1℃、湿度 60±5%の恒温室に静置して所定材齢まで乾燥させた。乾燥収縮の測定は、JIS A 1129「モルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法」コンタクトゲージ方法に準拠して測定した。

（2）結果および考察

図 5.6-3 に長さ変化率および質量変化率の材齢半年までの結果を示した。PLC および OPC と比較して PLC(BS55/S)および PLC(BS/FA/S)の長さ変化率は小さく、乾燥収縮に対しても抵抗性が高いと考えられる。なお、本試験では、練混ぜ温度および水中養生は 30℃で実施したが、水中養生期間は 7 日である。PLC において材齢初期の質量変化率が大きく、また、フライアッシュを混合した PLC(BS/FA/S)が PLC(BS55/S)と比較して長さ変化率に対する質量変化率の割合が大きいのは、水和が十分進行せずに乾燥の影響を受けたためと考えられる。

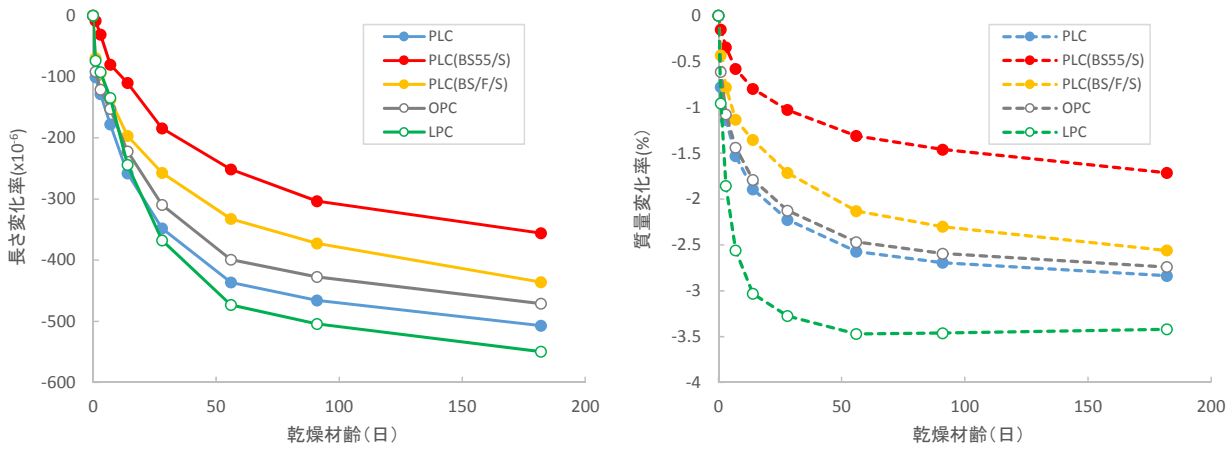


図 5.6-3 乾燥収縮試験結果

5.6.4 ひび割れ抵抗性試験

（1）試験方法

ひび割れ抵抗性試験は、日本コンクリート工学協会「自己収縮研究会委員会報告書」[164]に記載されている自己収縮応力測定方法に準じて、内寸法 100×100×1500mm の鋼製型枠に中心部 300mm のリブと節を取り除いた公称直径 31.8mm の異形鉄筋を設置し、鉄筋の中央部にひずみゲージを貼り付けて鉄筋に発生するひずみを測定し、収縮応力を算出した。コンクリートは、水粉体比 55%、単位水量 170kg/m^3 とし、打ち込み後、材齢 24 時間で試験体を脱型して全面をアルミ箔粘着テープでシールした。その後、実構造物を想定して材齢 7 日でアルミテープをはがし、相対湿度 65%、温度 20℃環境下に暴露し、連続的に鉄筋ひずみを測定した。試験体数は各配合 2 本とした。

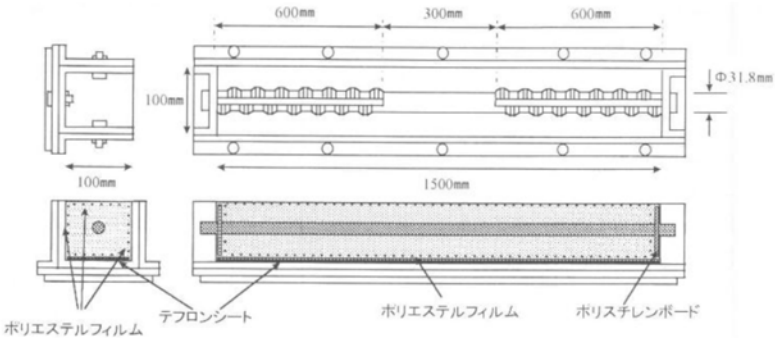


図 5.6-4 鉄筋高速試験型枠 [164]

（2）結果および考察

図 5.6-5 に鉄筋ひずみ計測結果を示した。PLC が材齢 14 日および 19 日でひび割れが生じ鉄筋ひずみが開放されたのと比較して、PLC(BS55/S)は材齢 22 日および 36 日で、PLC(BS/FA/S)は材齢 17 日および 31 日で、それぞれ鉄筋ひずみが開放された。試験体数 2 本でばらつきがあるが、PLC(BS55/S)および PLC(BS/FA/S)のひび割れ発生までの時間は PLC より延長した。ひび割れが最初に発生した時の鉄筋応力は、2 体の平均で、PLC が 4.9N/mm^2、PLC(BS55/S)が 4.3 N/mm^2、また、PLC(BS/FA/S)が 2.9 N/mm^2 であ

った。PLC に対して PLC(BS55/S)および PLC(BS/FA/S)では、特にフライアッシュを混合した PLC(BS/FA/S)で鉄筋応力が低い。これは、試験では材齢 7 日で脱枠して乾燥条件に置いたため、十分な養生がされず、コンクリート強度が低下したためと考えられる。乾燥収縮試験での収縮率はこれら混合セメントで小さく、また、強度発現が PLC より遅れることを考え合わせれば、これら混合セメントのひび割れ抵抗性は PLC より優れていると考えられる。なお、鉄筋ひずみは PLC において封かん養生期間である材齢 7 日でおおよそ 60 x 10^{-6} 収縮したのに対して、PLC(BS55/S)および PLC(BS/FA/S)では収縮せず、さらに、これらセメントでは、初期水和が活発な材齢 1 日付近で若干ではあるが膨張している。これらセメントは SO_3 量を 3.5%としており、PLC の 2%より多く、また高炉スラグ中にはアルミネートが含まれる。SO_3 とアルミネートが反応しエトリンガイト生成によって練混ぜ直後に膨張応力が導入され、ひび割れ発生時期を遅延させたと考えられる。

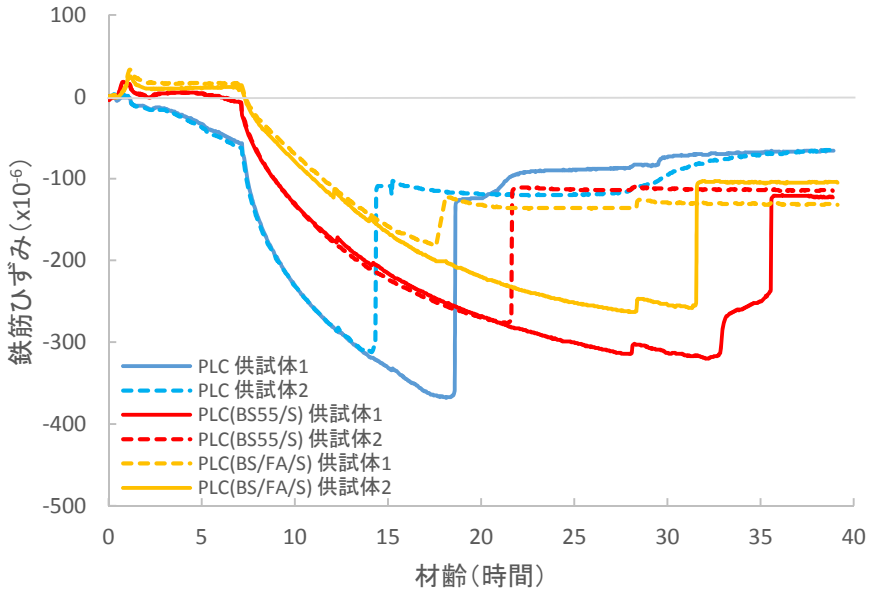


図 5.6-5 ひび割れ抵抗性試験における鉄筋ひずみ計測結果

5.6.5 遮塩性試験

（1）試験方法

水粉体比 50%、単位水量 170kg/m^3 一定としたコンクリートを練混ぜ、φ10 x 20cm に成形し、脱枠後、材齢 28 日間 30℃水中養生を施した試験体を切断し、切断面を除く面をエポキシ樹脂被覆して、JSCE-G 572-2007 に準拠し 10%塩化ナトリウム溶液に 6 ヶ月間浸漬させた。見掛けの拡散係数は、EPMA 法（JSCE-G 574-2005 に準拠）によって求めた全塩化物イオン濃度と浸透深さとの関係を拡散方程式で回帰し、拡散係数試験を求めた。

（2）結果および考察

図 5.6-6 に NaCl 溶液への 6 ヶ月浸漬後の EPMA による塩化物イオン測定結果を示した。PLC は OPC とほぼ同様なプロファイルを示した。これは PLC の石灰石微粉末含有量が約 7%であり、塩化物イオン浸透への影響が少なかったためと考えられる。

PLC に対し、PLC(BS55/S)は PLC と比較して遮塩性を大きく向上させた。これは高炉スラグ微粉末を 60%置換した PLC(BS60) とほぼ同等である。PLC(BS55/S)の SO_3 量は PLC(BS60)より多く、モノサルフェートはエトリンガイトに転化され、塩化物イオンのフリーデル氏塩への固定化が少なくなるため塩化物イオンが浸透しやすくなる可能性があるが、その影響は軽微であると考えられ、高炉スラブ微粉末添加による組織の緻密化が卓越したものと考えられる。

LC(BS/FA/S)についても塩化物イオンの浸透は PLC(BS33/S)と同等であった。PLC(BS33/S)と比較して高炉スラグ微粉末添加量は少ないがフライアッシュを添加したことで遮塩性が同等になったと考えられる。

また、これらの遮塩性は SRPC に高炉スラグ微粉末を 60%添加した SRPC(BS60)と同等以上であった。SRPC は OPC と比較してアルミネート含有量が低く塩化物イオンが固定化されにくいと考えられ、本試験でも OPC と比較して遮塩性は劣る結果となったが、高炉スラグ微粉末の置換効果で遮塩性が向上したものと考えられる。

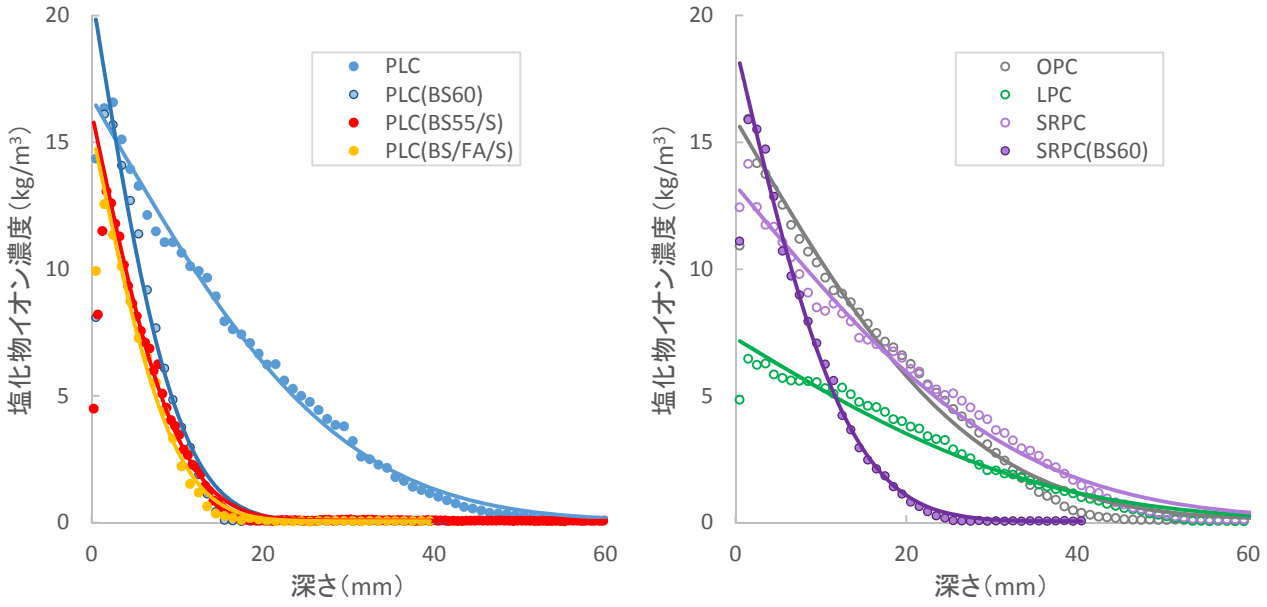


図 5.6-6　EPMA による塩化物イオン測定結果

5.7 まとめ

耐硫酸塩性の向上を目的とし、石灰石微粉末、高炉スラグ微粉末を混合し、SO_3 量を増加させたセメントを試製し、石灰石微粉末を 7%混合した PLC セメントとの比較で、コンクリートにおける各種物性と、コンクリートによる Na_2SO_4 溶液、H_2SO_4 溶液への浸漬試験、および、硫酸塩土壌への暴露試験によって、耐硫酸塩性を評価した。得られた結果を以下に示す。

（1）コンクリートを用いた浸漬試験

1) コンクリートにおける Na_2SO_4 浸漬試験においても、3 年間の浸漬で劣化が生じず、また、モルタルを用いた ASTM C1012 での試験結果と整合する結果が得られた。

2) H_2SO_4 溶液への浸漬における耐酸性試験ではコンクリートのペースト部が早期に溶解し、高炉スラグ微粉末の添加は酸溶解を抑制し、また、PLC および OPC と比較して高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末および SO_3 を増加させたセメントを使用した PLC(BS55/S)では H_2SO_4 溶液での溶解は改善されるが、その効果は低かった。硫酸塩土壌環境では酸性の強い土壌が存在することから、BRE[15)]に示されるように、例えば、酸が極めて強い pH2.5 以下の土壌においてはライニング等の処置が必要と考えられた。

（2）硫酸塩土壌への暴露試験

1) 水溶性 SO_4^{2-} 量が高く、かつ水溶性 Mg^{2+} および陽イオン交換性 Mg^{2+} が高い土壌を用い、3 年間の暴露試験を行って耐硫酸塩性を確認した。用いたコンクリートの水粉体比は 60%程度と高く、また、土壌は団粒構造を有して極めて厳しい硫酸塩環境と推定される。暴露したコンクリート表層は二水石こうを生じて白色化した。EPMA 分析の結果、PLC および OPC で同程度で 10mm 程度まで浸透していた。対して PLC(BS55/S)では S の浸透は表層付近の 5mm 程度に留まっており、硫酸塩劣化に対する抵抗性が確認された。

2) Mg の分布は、PLC および OPC と比較して PLC(BS55/S)で表層付近の濃度が高い傾向にあったが差異は明確では無かった。しかしながら、Mg の分布は何れのコンクリートでも数 mm の表層部に留まっており S の浸透深さよりも浅かった。高炉スラグ微粉末を置換することによって Mg による劣化が懸念されたが、土壌による硫酸塩劣化は、Mg 劣化よりも硫酸塩による劣化が卓越すると考えられる。

3) 土壌埋設位置より数 cm 上部で塩類風化と考えられるコンクリートの部分劣化が認められた。しかしながら、劣化は PLC と比較して PLC(BS55/S)で小さく、また、EPMA 分析では PLC(BS55/S)で S の濃度は低く、塩類風化による劣化抵抗性も高いと考えられた。

4) 暴露試験体コンクリートの空中部では中性化を受け、PLC と比較して PLC(BS55/S)では約 2 倍の中性

化深さであった。

（３）コンクリート物性

1)単位水量は PLC と比較して減じることが可能であった。また、フレッシュコンクリートは特異な性状を示さず、凝結時間は PLC と同等または短く、ブリーディング率は PLC と比較して多い傾向にあったが、実用的に用いることができる範囲内にあると考えられる

2)圧縮強度は、セメント／粉体比と直線関係を示し、所定の設計基準強度に応じて定めることができることを確認した

（４）その他、耐久性

1) 発熱特性

練り上がり温度 30℃の断熱温度上昇試験の結果、最終断熱温度上昇は高炉スラグ微粉末を置換し試製した PLC(BS55/S)は約 5℃、さらにフライアッシュを置換した PLC(BS/FA/S)は約 10℃低減し、また、温度上昇速度定数も PLC と比較して小さな値を示した。混合材を用いた耐硫酸塩セメントは温度応力に対しても改善できると考えられる。

2) 中性化

促進中性化試験による中性化速度は PLC(BS55/S)を用いたコンクリートは PLC と比較して早く、中性化を受ける可能性がある環境では、中性化に対して考慮する必要がある。また、中性化速度の違いは、暴露試験での中性化深さの結果とほぼ合致した。しかしながら、混合材の混和量によって中性化速度は予測可能であり、中性化に対する鋼材腐食に対する耐久性確保は、水粉体比の低下やかぶりを厚くするなど、構造物設計で対応できると考えられる。

3) ひび割れ抵抗性

PLC と比較して PLC(BS55/S)は乾燥収縮率が小さく、また、ひび割れ抵抗性は向上した。これは、混合材の使用とともに、耐硫酸塩性を向上させるために増加させた SO_3 が寄与したものと考えられた。

4) 遮塩性

耐硫酸塩ポルトランドセメント(SRPC)と比較して PLC(BS55/S)は遮塩性に優れるものであった。また、SO_3 の増加によってモノサルフェートが減じていると考えられる PLC(BS55/S)においても、SO_3 の増加させない PLC(BS60)と比較して Cl の浸透は同等であった。これは、高炉スラグ微粉末の置換による Cl の浸透抑制効果はモノサルフェートによる固定化よりも高炉スラグ微粉末のよる組織の緻密化が卓越するためと考えられた。第 4 章における検討では、硫酸塩土壌には Cl 濃度の高い土壌も存在することから、これら環境に対しても試製した耐硫酸塩性を有する 1 混合セメントは耐久性を向上させる効果が期待できる。

第6章　結論

硫酸塩土壌は世界に広く分布し、古くからセメント系材料の硫酸塩劣化に対する抵抗性に関する研究がなされ、また、硫酸塩抵抗性のあるセメント系材料が供給されてきた。硫酸塩劣化のメカニズムは複雑であり、また、既存の硫酸塩劣化に対する規格も室内試験の結果と必ずしも合致するものではないことが指摘されている。一方、地球温暖化対策や廃棄物活用の観点から、セメント材料にも高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末が活用され、その使用量も増えている。これら材料は、硫酸塩劣化に対して概して抵抗性を発揮するが、混合材の添加量や石こうなど副材料の混合率によって硫酸塩抵抗性が影響を受けるだけでなく、セメントクリンカや混合材の化学組成によっては逆に抵抗性が劣る場合もある。

混合セメント設計では、硫酸塩抵抗性だけで無く、強度や強度発現性などのコンクリート物性や、塩害や中性化などの耐久性に対しても考慮する必要がある。また、混合材の組合せはベースのセメントクリンカ種類を含めると無数にあり、硫酸塩劣化の試験は半年～数年と時間を要し、さらに、硫酸塩抵抗性を発揮する石灰石微粉末の混合はタウマサイト劣化を生じる懸念が指摘されている。

本論文では、混合材として高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、および石灰石微粉末を用い、さらに、SO_3 含有量の制御により、硫酸塩土壌に対して耐久性を有する混合セメントの材料設計について提案した。混合材によって硫酸塩抵抗性が発揮されるメカニズムを明らかとし、硫酸塩土壌に対して耐久性を有する混合セメントの材料設計について検討を行った。各章で得られた知見を以下に示す。

第１章「序論」では、本研究を行うに至った社会的背景から、セメント材料として混合セメントに対するニーズが高まっていること、また、コンクリートの耐久性として硫酸塩に対する劣化抵抗性は世界的には求められ、特に日本における将来の経済発展を考えた場合に東南アジアが一つの対象となると推察され、また、既往の研究から硫酸塩劣化に対して取り組むべき課題から、研究の目的を示した。

第２章「硫酸塩劣化の環境要因」では、研究で目的とした硫酸塩劣化の原因となる硫酸塩土壌の持つ特性からコンクリートに対して考慮すべき点を明らかとするため、硫酸塩土壌に関する調査を実施した。その結果、硫酸塩劣化に対して対策が必要と考えられる高い水溶性硫酸イオンを有する海成層由来の硫酸塩土壌が東南アジアに広く分布すること、硫酸塩土壌は、pH 3 程度の酸性硫酸塩土壌となる場合があること、海岸に近い地域では硫酸イオンとともに海水由来と考えられる Cl イオンを含有する土壌があること、交換性 Mg イオン濃度の高い土壌が存在する場合があり Mg に対する検討が必要であると推察した。

第３章「混合材による耐硫酸塩性の向上」では、高炉スラグ微粉末、またはフライアッシュを置換した混合セメントを用い、耐硫酸塩性を向上させる材料として、石灰石微粉末および SO_3 量増加の効果の確認

と、そのメカニズムを検討した。その結果、高炉スラグ微粉末、またはフライアッシュを置換した混合セメントは、石灰石微粉末の添加および SO_3 量を増加させることの複合効果により耐硫酸塩性を著しく向上させ、6 年間の硫酸塩溶液への浸漬試験でも膨張を生じないことを示した。これは、混合材による硫酸塩イオンの浸透抑制効果、水和によって生成するモノサルフェートおよび水酸化カルシウムの生成量の抑制によることを明らかとした。また、解析的検討によって、高炉スラグが含有する Al_2O_3 が硫酸イオンの浸透によってエトリンガイトとなること、二水石こうは主に水和物中の水酸化カルシウム量に応じて生成し、これらは何れも膨張に寄与することを明らかとし、また、解析モデルによって耐硫酸塩性を予測可能であることを示した。一方、フライアッシュを用いた混合セメントについては、SO_3 量の増大は耐硫酸塩性を向上させるが、フライアッシュのガラス中の Al_2O_3 が多い場合には内部硫酸塩劣化による膨張が生じる可能性があり、材料の選定、あるいは SO_3 量の調整が必要であると推察された。これらの研究から、耐硫酸塩性を発揮する混合セメントとして、各混合材の特性から耐硫酸塩を発揮する混合セメントとして望ましいと考えられる処方を示した。

第４章「タウマサイト劣化」では、外部から浸透する硫酸イオンによる硫酸塩劣化の一つとして知られるタウマサイト劣化について検討した。これは、タウマサイトは石灰石が含まれるコンクリートに生成するため、耐硫酸塩性の向上に効果を発揮する石灰石微粉末を混合した場合にタウマサイトによる劣化が懸念されたためである。タウマサイトの生成には長時間を要すると推察されたため、その生成メカニズムから検証を行うこととし、相平衡計算による検討、硬化セメントペーストを用いた浸漬試験、および、タウマサイト生成反応の基礎的な実験を行った。その結果、①硫酸イオンの浸透ではタウマサイトより熱力学的に安定なエトリンガイトが優先して生成し、タウマサイトが生成するためには高い濃度の SO_4^{2-} が必要なこと、②高炉スラグ微粉末またはフライアッシュの置換は硫酸イオン浸透抑制効果は大きいこと、③タウマサイト生成速度は遅く、タウマサイト生成にはエトリンガイト／タウマサイト固溶体が必要であり、エトリンガイトと共にタウマサイトが生成する条件となる必要があることから、外部からの硫酸イオン浸透ではエトリンガイト生成による膨張が卓越し、高炉スラグ微粉末またはフライアッシュ置換でコンクリート表層部ではタウマサイトが生成する可能性はあるが、浸透する硫酸イオンによる膨張を抑制すればタウマサイト劣化の懸念は低いと推察された。

第５章「耐硫酸塩性混合セメントを用いたコンクリートの特性」では、高炉スラグ微粉末を用いて耐硫酸塩性を向上させた混合セメントを試製し、主にベースとした石灰石微粉末を 7%含有するセメントを比較対照として、コンクリートを用いた硫酸塩溶液への浸漬試験による耐硫酸塩性の確認、硫酸塩土壌への暴

露試験による耐硫酸塩性を確認、およびコンクリートとしての諸物性と、その他の耐久性について検討した。

その結果、10%硫酸ナトリウム溶液を用いた 3 年間の浸漬試験ではひび割れ等の劣化は認められず、コンクリートにおいても第３章で検討したモルタルでの浸漬試験と同様に耐硫酸塩性を有することを確認した。

水溶性 SO_4^{2-}量が高く、水溶性 Mg^{2+}および陽イオン交換性 Mg^{2+}が高く、かつ pH が 3 程度である酸性硫酸塩土壌を用い、水分および酸素が供給される厳しい条件下で 3 年間の暴露試験を行った結果では、コンクリート表層は二水石こうを生じて白色化したが、対照とした石灰石微粉末を含有するセメントと比較して S(イオウ)の浸透深さは約半分程度に抑制され、また、Mg の浸透は S の浸透よりも浅く、土壌による硫酸塩劣化は硫酸イオンによる膨張劣化が卓越し、硫酸塩膨張を抑制するセメントが効果的であると推察された。

一方、試製したセメントのコンクリートとしての諸特性について検討した結果、単位水量を減じることができ、発熱特性、ひび割れ抵抗性、遮塩性にも優れることが分かった。また、中性化速度は対照とした石灰石微粉末含有セメントと比較して早いが、混合材の置換量から予測可能であり、実用的にもコンクリートとして用いることができることを明らかとした。

第６章「結論」では、各章で得られた結果、考察をまとめた。

＜参考文献＞

[1] 国土交通白書 2014, 国土交通省
[2] World Population Prospects: The 2012 Revision, Population Division, United Stats, 2013 から作成
[3] 日本の将来推計人口（平成 24 年 1 月推計）,
[4] 無償資金協力・技術協力を活用したインフラシステム輸出戦略に資する取組，外務省・国際協力機構，2014.6, http://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/seisaku/keitai/musho/pdfs/201406_infra.pdf
[5] Getting the Numbers Right database on energy and CO_2 emissions, Cement Sustainability Initiative , http://www.wbcsdcement.org/GNR-2012/index.html
[6] セメント協会：セメントハンドブック（2013 年度版）、2013
[7] 近藤連一：耐海水セメント、コンクリート・ジャーナル、Vol.10、No.8、pp.28-31、1972
[8] 風間亨、上杉忠男、飯田勲、守分敦郎：明治時代に建造されたコンクリート製港湾構造物の耐久性について、土木学会第 45 回年次講演会、V-220、pp.466-467、1990
[9] 小川彰一、細川佳史、山田一夫、坂井悦郎：熱力学的相平衡物質移動モデルを用いたスラグ系セメントの硫酸塩膨張劣化メカニズムに関する研究、セメント・コンクリート、No.813、pp.37-43、2014
[10] 青木正雄　ほか：強酸性土による作物および工作物への被害と強酸性土の分布、日緑工誌、25(1) 、pp.35-44、1999
[11] 松下博通、佐川康貴、佐藤俊幸：地盤調査結果に基づくコンクリートの硫酸塩劣化地盤の分類、土木学会論文集 E、Vol.66、No.4、pp.507-519、2010.12
[12] 久馬一剛、村上英行、加村崇雄、川崎弘：酸性硫酸塩土壌をめぐって、アーバンクボタ、No.25、pp.42-56、1986
[13] American Concrete Institute : Guide to Durable Concrete, ACI 201.2R-08, 2008
[14] American Concrete Institute : Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary, ACI 318-14, 2014
[15] BRE Construction Division : Concrete in aggressive ground, Special Digest 1,Third edition, 2005
[16] D.G. Miller, P.W. Manson : Laboratory and field tests of concrete exposed to the action of sulphate waters, U.S.Department of Agriculture, Technical Bulletin, No.358, 1933
[17] A.Neville : The confused world of sulfate attack on concrete, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1275–1296, 2004
[18] R.D. Hooton : Bridging the gap between research and standards, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.247–258, 2008
[19] 石灰石鉱業協会：統計資料、石灰石の生産・出荷推移、2011
[20] 経済産業省製造産業局住宅産業窯業建材課：砕石等統計年報、2012
[21] S.K. Chatterji : Mechanisms of sulphate expansion of hardened cement pastes, Proceedings of the fifth international symposium on the chemistry of cement, Tokyo, PART III, p. 336-341, 1968
[22] B.Erlin, D.C. Stark : Identification and occurrence of thaumasite in concrete a discussion for the 1965 HRB symposium on aggressive fluids, Highway Research Record, Vo.113, pp108-113, 1965
[23] G.R. Gouda, D.M. Roy, A. Sarkar : Thaumasite in deteriorated Soil-Cements, Cement and Concrete Research, Vol.5, pp.519-522, 1975
[24] N.J. Crammond : Thaumasite in field cement mortars and renders from exposed brickwork, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.1039-1050, 1985
[25] J.A. Bickley, R.T. Hemmings, R.D. Hooton, J. Balinski : Thaumasite related deterioration of concrete structures, ACI SP-144, Mohan Malhotra Symposium, Concrete Technology: Past, Present, and Future, pp.159-176, 1994
[26] Canadian Standard CSA A3000-08, Cementitious Materials Compendium, 2008
[27] H.F.W. Taylor, C. Famy, K.L Scrivener : Delayed ettringite formation, Cement and Concrete Research, Vol.31, Issue 5, pp.683–693, 2001
[28] D. Heinz, U. Ludwig, I. Rüdiger : Delayed ettringite formation in heat treated mortars and concretes, Concrete Precast Plant Technology, Vol.11, pp. 56–61, 1989
[29] 松下博通、濱田秀則、牧角龍憲：硫酸塩を含む土壌におけるコンクリートの劣化、コンクリート工学年次論文集、Vol.8、pp.225-228、1986
[30] 吉田夏樹：住宅基礎コンクリートの硫酸塩劣化に関する調査報告、コンクリート工学、Vol.48、No.8、pp.68-71, 2010

[31] 山路 徹、中野松二、濱田秀則、山田一夫：実海洋環境下に長期間暴露されたコンクリートの諸性能に関する調査結果、コンクリート工学年次論文集、Vol.30、No.1、pp.609-614、2008
[32] B. Mather : A discussion of the paper “theories of expansion in sulfoaluminate-type expansive cements: Schools of thought,” by M.D. Cohen, Cement and Concrete Research, Vol.14, Issue 4, pp.603–609, 1984
[33] R.S. Gollop, H.F.W. Taylor : Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary portland cement paste, ement and Concrete Research, Vol.22, Issue 6, pp.1027–1038, 1992
[34] B. Mather : Discussion of “the process of sulfate attack on cement mortars, Advanced Cement Based Materials, Vol.5, pp.109–110, 1996
[35] D. Bonen : Composition and Apparence of Magnesium Silicate Hydrate and Its Relation to Deterioration of Cement-Based Materials, Journal of the American Ceramic Society, Vol.75, pp.2904-2906, 1992
[36] W.H. Harrison : Effect of chloride in mix ingredients on sulphate resistance of concrete, Magazine of Concrete Research, Vol.42, Issue 152, pp.113 –126, 1990
[37] M. Santhanam, M. Cohen, J. Olek : Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars, Cement and Concrete Research, Vol.36, pp.2132-2137, 2006
[38] N.R. Buenfeld, J.B. Newman : The development and stability of surface layers on concrete exposed to sea-water, Cement and Concrete Research, Vol.16, pp.721-732, 1986
[39] R.E. Beddoe, Horst W. Dorner : Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms, Cement and Concrete Research vol.35 pp.2333 – 2339, 2005
[40] 小林一輔：コンクリート構造物の耐久性診断技術－現状と課題－、生産研究、Vol.39、3 号、pp.83-91、1987.3
[41] T.L. Longworth : Contribution of construction activity to aggressive ground conditions causing the thaumasite form of sulfate attack to concrete in pyritic ground, Proceedings of the First International Conference on Thaumasite in Cementitious Materials, Paper No.14, 2002
[42] 細川佳史、北澤健資、野崎隆人、山田一夫：実海洋環境におけるタウマサイト硫酸塩劣化の可能性、コンクリート工学年次論文集、Vol.33、No.1、pp.707-712、2011
[43] 上田洋、西尾壮平、渡邉恭崇、一條健吾：Thaumasite の生成によるセメント系補修材の劣化、コンクリート工学年次論文集、Vol.30、No.1、pp.687-692、2008
[44] J. Bensted : Thaumasite - background and nature in deterioration of cements, mortals, and concretes, Cement and Concrete Composites, Vol.21, Issue 2, pp.117-121, 1999
[45] J.A. Bickley : The repair of arctic structures damaged by thaumasite, Cement and Concrete Composite, Vol/21, No.2, pp.155-158, 1999
[46] D. Wimpenny, D. Slater : Evidence from the highways agency thaumasite investigation in Gloucestershire to support or contradict postulated mechanisms of thaumasite formation and thaumasite sulfate attack, Cement and Concrete Composites, Vol.25, Issue 8, pp.879-888, 2003
[47] The Thaumasite Expert Group : The Thaumasite Form of Sulfate Attack: Risks, Diagnosis, Remedial Works and Guidance on New Construction, Department of the Environment, Transport and the Regions, p.180(1999)
[48] E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, M.A. Trezza, M.A. Gonzalez : Thaumasite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20℃, Cement and Concrete Composites, 27, pp.77-84(2005)
[49] M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek : Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack, Cement and Concrete Research, 33, pp.325-332(2003)
[50] M. Romer, L. Holzer, M. Pfiffner : Swiss tunnel structures: concrete damage by formation of thaumasite, Cement and Concrete Composites Vol.25, pp.1111–1117, 2003
[51] H. Justnes : Thaumasite formed by sulfate attack on mortar with limestone filler, Cement and Concrete Composites, Vol.25, Issue 8, pp.955–959, 2003
[52] S.M. Torres, J.H. Sharp, R.N. Swamy, C.J. Lynsdale, S.A. Huntley : Long term durability of portlandlimestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack, Cement and Concrete Composites, Vol.25, Issue 8, pp.947-954 2003
[53] Q. Zhou, J. Hill, E.A. Byars, J.C. Cripps, C.J. Lynsdale, J.H. Sharp : The role of pH in thaumasite sulfate attack, Cement and Concrete Research, Vol.36, pp.160–170, 2006
[54] D.E. Macphee, S.J. Barnett : Solution properties of solids in the ettringite-thaumasite solid solution series, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1591-1598, 2004
[55] S. Diamond : Thaumasite in Orange County, Southern California: an inquiry into the effect of low temperature, Cement and Concrete Composites Vol.25, pp.1161–1164, 2003
[56] R.A. Edge, H.F.W. Taylor : Crystal Structure of Thaumasite, a Mineral containing $[Si(OH)_6]^{2-}$ Groups, Nature, Vol.224, Issue 5217, pp.363-364, 1969
[57] R.A. Edge, H.F.W. Taylor : Crystal Structure of Thaumasite, $[Ca_3Si(OH)_6 \cdot 12H_2O](SO_4)(CO_3)$, Acta Crystallogr.,

SECT. B., Vol.27, pp.594-601, 1971
[58] S.D. Jacobsen, J.R. Smyth, R.J. Swope : Thermal expansion of hydrated six-coordinate silicon in thaumasite, $Ca_3Si(OH)_6(CO_3)(SO_4)\cdot 12H_2O$, Physics and Chemistry of Minerals, Vol.30, pp.321‐329, 2003
[59] A. Martucci, G. Cruciani : In situ time resolved synchrotron powder diffraction study of thaumasite, Physics and Chemistry of Minerals, Vol.33, pp.723-732, 2006
[60] S. Kohler, D. Heinz, L. Urbonas : Effect of ettringite on thaumasite formation, Cement and Concrete Research, Vol.36, pp.697–706, 2006
[61] F. Bellmann, J. Stark : Prevention of thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack, Cement and Concrete Research, Vol.37, pp.1215–22, 2007
[62] A. Skaropoulou, S. Tsivilis, G. Kakali, J.H. Sharp, R.N. Swamy : Thaumasite form of sulfate attack in limestone cement mortars: A study on long term efficiency of mineral admixtures, Construction and Building Materials, Vol.23, pp.2338–2345, 2009
[63] S. Tsivilis, G. Kakali, A. Skaropoulou, J.H. Sharp, R.N. Swamy : Use of mineral admixtures to prevent thaumasite formation in limestone cement mortar, Cement and Concrete Composites, Vol.25, Issue 8, pp.969–976, 2003
[64] A.M. Hossack, M.D.A. Thomas : Varying fly ash and slag contents in Portland limestone cement mortars exposed to external sulfates, Construction and Building Materials, Vol.78, pp.333–341, 2015
[65] T. Poole : Revision of Test Methods and Specifications for Controlling Heat of Hydration in Hydraulic Cement, Portland Cement Association, PCA R&D Serial No.3007, 2007
[66] E.P. Flint, L.S. Wells : Relationship of the garnet-hydrogarnet series to the sulfate resistance of Portland cements, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol.27, pp.171-180, Aug. 1941
[67] P.J. Tikalskya, D. Roy, B. Scheetz, T. Krize : Redefining cement characteristics for sulfate-resistant Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol.32, pp.1239–1246, 2002
[68] I. Odler, M. Gasser : Mechanism of sulfate expansion in hydrated Portland cement, Journal of the American Ceramic Society, Vol.71, Issue 11, pp.1015–1020, 1988
[69] 日本建築学会：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの技術の現状、p.21、1992
[70] F. W. Locher : The problem of the sulfate resistance of slag cements, Zement-Kalk-Gips, 9, pp.395-401, 1966
[71] H.F.W. Taylor : Cement Chemistry 2nd Edition, Thomas Telford, pp.262-263, 1997
[72] R.S. Gollop, H.F.W. Taylor : Microstructuial and microanalytical studies of sulfate attack. V. comparison of dofferent slag blends, Cement and Concrete Research, Vol.26, pp.1029–1044, 1996
[73] P. J. Tikalsky, R.L. Carrasquillo : Influence of Fly Ash on the Sulfate Resistance of Concrete, Materials Journal, Vol.89, Issue 1, pp.69-75, 1993
[74] R.E. Davis, R.W. Carlson, J.W. Kelly, H.E. Davis : Properties Of Cements And Concretes Containing Fly Ash, ACI Journal Proceeding, Vol.33, Issue 5, pp. 577-612, 1937
[75] P. K. Mehta : Effect of Fly Ash Composition on Sulfate Resistance of Cement, Journal Proceedings, Vol.83, Issue 6, pp.994-1000, 1986
[76] P. J. Tikalsky, R.L. Carrasquillo : Fly Ash evaluation and selection for use in Sulfate-Resistant Concrete, Materials Journal, Vol.90, pp.545-551, 1993
[77] C.S. Poon, L. Lam, Y.L. Wong : Effect of fly ash and silica fume on interfacial porosity of concrete, ACI Materials Journal, pp. 197–205, 1999
[78] 西政好　ほか：フライアッシュ混和コンクリートの ASR による膨張挙動に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.31、No.1、pp.1327-1332、2009
[79] 高橋晴香、山田一夫：ASR 抑制効果を支配するフライアッシュキャラクターの SEM-EDS/EBSD による解析、コンクリート工学論文集、Vol.23、No.1、pp.1-11、2012
[80] T. Tanosaki et al. : Characterization of East Asian fly ash by polarization Microscope, 2009 World of Coal Ash Conference, 2009
[81] 佐藤道生、長谷川登、山中譲、鍵本広之：定期的に採取したフライアッシュの品質変動、第 63 回セメント技術大会講演要旨集、pp.210-211、2009
[82] J.D. Matthews : Performance of limestone filler cement concrete. RK Dhir, MR Jones (Eds.), Impact of ENV 197 on Concrete Construction, E&FN Spon, London, pp.113‐147, 1994
[83] V.L Bonavetti, V.F Rahhal, E.F Irassar : Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements, Cement and Concrete Research, Vol.31, Issue 6, pp.853–859, 2001
[84] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser : The role of calcium carbonate in cement hydration, Cement and Concrete Research, Vol.37, pp.551–558, 2007
[85] 大原功、岩淵俊次、岳上広光、竹内昭治：高炉セメントの諸特性におよぼす石灰石粉末の影響、セメント技術年報 32 号、pp.104-107、1978

[86] E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, G. Menendez, H. Donza, M.F. Carrasco, Durability of Ternary Blended Cements Containing Limestone Filler and GBFS, ACI Special Publication, SP-234, pp. 327-346, 2006
[87] G Menéndez, V Bonavetti, E.F Irassar : Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag, Cement and Concrete Composites, Vol.25, Issue 1, pp.61–67, 2003
[88] E.F. Irassar, , M. González, V. Rahhal : Sulphate resistance of type V cements with limestone filler and natural pozzolana, Cement and Concrete Composites, Vol.22, pp.361–368, 2000
[89] M. Sahmaran et al. : Effects of mix composition and water-cement ratio on the sulfate resistance of blened cements, Cement and Concrete Composites, Vol.29, pp.159-167, 2007
[90] K.D. Weerdt, M.B. Haha, G.L. Saout, K.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach : Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, Cement and Concrete Research, Vol.41, pp.279–291, 2011
[91] E.F. Irassar, V.L. Bonavetti, M. González : Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature, Cement and Concrete Research, Vol.33, pp.31–41, 2003
[92] E.F. Irassar : Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler - A review, Cement and Concrete Research, Vol.39, pp.241–254, 2009
[93] M.H. Shehata, G. Adhikari, S.Radomski : Long-Term Durability of Blended Cement Against Sulfate Attack, Materials Journal, Vol.105, issue 6, pp.594-602, 2008
[94] K.K. Sideris, A.E. Savva, J. Papayianni : Sulfate resistance and carbonation of plain and blended cements, Cement and Concrete Composites, Vol. 28, pp.47-56, 2006
[95] F. Gomá : Concrete incorporationg a high volume of ASTM Class C fly ash with high sulfate content, ACI Special Publication, SP 132-23 pp. 403-418, 1992
[96] 下林清一、岩淵俊次：セメントの強さにおよぼす石灰石粉末の影響、セメント技術年報 33 号、pp.84-87、1979
[97] 土木学会：2012 年制定 土木学会標準示方書 施工編、p.269、2012
[98] 松下博通、佐藤俊幸：硫酸イオンを含む地盤におけるコンクリートの劣化過程について、土木学会論文集 E、Vol.65、No.2、pp.149-160、2009.4
[99] 北海道開発局開発土木研究所：北海道における各種賛成硫酸塩土壌の区分、分布および性状、平成 6 年度北海道農業試験会議資料、1995.1
[100] 石田哲也ほか：北海道で出現した酸性硫酸塩土壌の位置（経度・緯度）および参考文献の紹介、寒地土木研究所月報、No.695、2011.4
[101] L.Q. Minh, T.P. Tuong, M.E.F. van Mensvoort, J. Bouma : Contamination of surface water as affected by land use in acid sulfate soils in the Mekong River Delta, Vietnam, Agriculture, Ecosystems and Environment Vol. 61, pp. 19-27, 1997
[102] D.L. Dent, L.J. Pons : A world perspective on acid sulphate soils, Geoderma Vol.67, pp.263-276, 1995
[103] D. Bonen, M. D. Cohen : Magnesium sulfate attack on portland cement paste-I. Microstructural analysis, Cement and Concrete Research, Vol.22, Issue 1, pp.169-180, 1992
[104] R.S. Gollop, H.F.W. Taylor : Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack III. Sulfate-resisting portland cement: Reactions with sodium and magnesium sulfate solutions, Cement and Concrete Research, Vol.25, Issue 7, pp.1581-1590, 1995
[105] E.E. Hekal, E. Kishar, H. Mostafa : Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances, Cement and Concrete Research, Vol.32, Issue 9, pp.1421-1427, 2002
[106]土木学会：2012 年制定 土木学会標準示方書 設計編、p.161、2012
[107] I. Kheoruenromne, A. Suddhiprakarn : Morphology and properties of some extremely acid lowland soil in southern Rhailand, Journal of national reseach council Thailand, Vol.25, No.1, pp.19-34, 1993
[108] T. Attanandana, S. Vacharotayan: Acid sulfate soils : Their characteristics, genesis, amelioration and utilization, Southeast Asian Studies, Vol.24, No.2, 1986.9
[109] Department of Public Works and Town & Country Planning : Standard for durability and service life design of concrete structure, DPT 1332-55, 2012
[110] 松本聡：酸性硫酸塩土壌の特性と利用開発南-タイ沿岸部における新しい農用地の可能性を探る、化学と生物、Vo.25、No.1、pp.34-41、1987
[111] 佐藤俊幸、松下博通：コンクリート腐食性の地盤における硫酸イオン濃度について、コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，2005
[112] J. Gröger, U. Proske, T.J.J. Hanebuth, K. Hamer : Cycling of trace metals and rare earth elements (REE) in acid sulfate soils in the Plain of Reeds, Vietnam, Chemical Geology Vol. 288, pp.162–177, 2011
[113] F. J. Hogan, J. W. Meusel : Evaluation for durability and strength development of grand granulated blast-

furnace slag, Cement Concrete and Aggregates, Vol.13, No.1, pp.40-52, 1981
[114] M.A. González, E.F. Irassar : Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C3A Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol.28, pp.1655-1667, 1998
[115] T. Schmidt, B. Lothenbach, M. Romer, J. Neuenschwander, K. Scrivener : Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements, Cement and Concrete Research, Vol.39, pp.1111-1121, 2009
[116] H. Uchikawa, Effect of blending components on hydration and structure formation, 8 th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.249-280, 1986
[117] S. Hoshino, K. Yamada, H. Hirao : XRD/Rietveld analysis of the hydration and strength development of slag and limestone blended cement, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.4, No.3, pp.357-367, 2007
[118] T. Matschei, B. Lothenbach, F. P. G lasser : The AFm Phase in Portland Cement, Cement and Concrete Research, Vol.37, pp.118-130, 2007
[119] P.J.M. Monteiro, K.E. Kurtis：Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack, Cement and Concrete Research, Vol.33, Issue 7, pp.987-993, 2003
[120] 石炭灰ハンドブック 2005、環境技術協会・日本フライアッシュ協会、2005
[121] 林建佑、河野克哉、山田一夫、原健悟：石灰岩砕石と海砂を使用したコンクリート構造物のアルカリ骨材反応による劣化診断、セメント・コンクリート論文集、No.62、pp.334-341、2008
[122] P. Chindaprasirt, S. Homwuttiwong, V. Sirivivatnanon : Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1087-1092, 2004
[123] B. Lothenbach, F. Winnefeld : Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol.36, pp.209-226, 2003
[124] Ph.Blanc, X. Bourbon, A.Lassin, E.C. Gaucher : Chemical model for the cement-based materials : Thermodynamic data assessment for phases other than C-S-H, Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.1360-1374, 2010
[125] D. Jacques, L Wang, E Martens, D Mallants : Medelling chemical degradation on concrete during leaching with rain and soil water type, Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.1306-1313, 2010
[126] Y. Hosokawa, K. Yamada, B. Johannesson, L.O. Nilsson : Development of a multi-species mass transport model for concrete with account to thermodynamic phase equilibriums, Materials and Structures, Vol.44, Issue 9, pp.1577-1592, 2011
[127] 細川佳史、山田一夫：塩害と中性化による複合劣化を再現する熱力学的相平衡と物質移動の連成システム，、太平洋セメント研究報告、No.161、pp.4-14、2011
[128] 細川佳史、山田一夫：熱力学的相平衡を考慮した Multi-species 物質移動モデルの構築、コンクリート工学年次論文集、vol.29、No.1、pp.957-962、2007
[129] B.Tian, M.D. Cohen : Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?, Cement and Concrete Research Vol30, pp.117–123, 2000
[130] 内田雄久、斎藤豪、李允燮、大即信明：普通ポルトランドセメントの耐硫酸塩性に及ぼす高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末および無水石こうの影響と浸漬温度の影響、材料、Vol.61、No.2、pp.189-196、2012
[131] A.M. Ramezanianpour, R.D. Hooton : Thaumasite sulfate attack in Portland and Portland-limestone cement mortars exposed to sulfate solution, Construction and Building Materials, Vol.40, pp.162–173, 2013
[132] D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo : User's guide to PhreeqC (version 2) , U.S. Geological Survey, pp.1-8, 1995
[133] D.A. Kulik, T. Wagner, S.V. Dmytrieva, G. Kosakowski, F.F. Hingerl, K.V. Chudnenko, U. Berner : Computational Geosciences, Vol.17, Issue 1, pp.1-24, 2013
[134] T. Schmidt, B. Lothenbach, M. Romer, K.Scrivener, D. Rentsch, R. Figi : A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation, Vol.38, pp.337-349, 2008
[135] D. Damidot, B. Lothenbach, D. Herfort, F.P. Glasser : Thermodynamics and cement science, Cement and Concrete Research, Vol.41, Issue 7, pp.679–695, 2011
[136] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F. J. Pearson, T. Thoenen : Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Radiochim. Acta, 90, Issue 9-11, pp.805-813, 2002
[137] Ph. Blanc, A. Lassin, P. Piantone, M. Azaroual, N. Jacquemet, A. Fabbri, E.C. Gaucher : Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials, Applied Geochemistry, Vol.27, Issue 10, pp.2107–2116, 2012
[138] S. Ogawa, T. Nozaki, K. Yamada, H. Hirao, R.D. Hooton : Improvement on sulfate resistance of blended cement with high alumina slag, Cement and Concrete Research, Vol..42, pp.244-251, 2012.
[139] セメント協会：セメントの常識、pp.19-20、2013

[140] F. Bellmann, J. Stark : Prevention of thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack, Cement and Concrete Research, Vol.37, pp.1215-1222, 2007
[141] A.E. Moore, H.F.W. Taylor : Crystal structure of ettringite, Acta Crystallogr., SECT. B., Vol.26, pp.386-393 1970
[142] N.J. Crammond : Quantitative X-ray diffraction analysis of ettringite, thaumasite and gypsum in concrete and mortars, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.431-441, 1985
[143] S.J. Barnett, D.E. Macphee, E.E. Lachowski, N.J. Crammond : XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite, Cement and Concrete Research, Vol.32, pp.719-730, 2002
[144] S.M. Torres, C.A. Kirk, C.J. Lynsdale, R.N. Swamy, J.H. Sharp : Thaumasite-ettringite solid solutions in degraded mortars, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1297-1305, 2004
[145] J. Skibsted, S. Rasmussen, D. Hertfort, H.J. Jakobsen : ^{29}Si cross-polarization magic-angle spinning NMR spectroscopy‑an efficient tool for quantification of thaumasite in cement-based materials, Cement and Concrete Composites, Vol.25, pp.823-829, 2003
[146] M. Drábik, L. Gáriková : Methods of Thermal Analysis in the Detection of Thaumasite and its Presence in the Sulfate-attacked Concrete, Solid State Phenomena, Vols.90-91, pp.33-38 2003
[147] 平尾宙、山田一夫、広野真一、森大介：モルタル中に生成したソーマサイトの分析方法とコンクリートへの適用、セメント・コンクリート論文集、No.58、pp.225-232、2004
[148] A. Martucci, G. Cruciani : In situ time resolved synchrotron powder diffraction study of thaumasite, Physics and Chemistry of Minerals, Vol.33, pp.723-732, 2006
[149] H.F.W. Taylor : Cement Chemistry 2nd Edition, Thomas Telford p.169, 1997
[150] セメント化学専門委員会報告：セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討、セメント協会、pp.38-49、2008
[151] N.N. Skoblinskaya, K.G. Krasilnikov : Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 1, Cement and Concrete Research, Vol.5, pp.419-432, 1975
[152] Q. Zhou, E.E. Lachowski, F.P. Glasser : Metaettringite, a decomposition product of ettringite, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.703-710, 2004
[153] S.J. Barnett, C.D. Adam, A.R.W. Jackson : Solid solutions between ettringite, Ca6Al2(SO4)3(OH)12·26H2O, and thaumasite, $Ca_3SiSO_4CO_3(OH)_6 \cdot 12H2O$, Journal of Materials Science, Vol.35, pp.4109-4114, 2000
[154] J. Bensted : Thaumasite-direct, woodfordite and other possible formation routes, Cement and Concrete Composites, Vol.25, pp.873-877, 2003
[155] 柴田真仁、小川彰一ほか：特許出願 2014-160138
[156] N.J. Crammond : The thaumasite form of sulfate attack in the UK, Cement and Concrete Composites, Vol.25, pp. 809-818, 2003
[157] I.G. Richardson, G.W. Groves : Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag, Journal of Materials Science, Vol.27, pp.6204– 6212, 1992
[158] 小川彰一、細川佳史、坂井悦郎：熱力学的数値計算によるタウマサイト生成に及ぼす各種条件の影響、無機マテリアル、Vol.21、pp.83-92、2014
[159]吉田夏樹、松浪良夫、永山勝、坂井悦郎：モルタルの塩類風化に及ぼす細孔構造および引張強度の影響、セメント・コンクリート論文集、Vol.64、pp.398-405、2010
[160] 吉田夏樹、松浪良夫、永山勝、坂井悦郎：モルタルの塩類風化に及ぼす細孔構造および引張強度の影響、セメント・コンクリート論文集、Vol.63、pp.378-385、2009
[161]吉田夏樹、松浪良夫、永山勝、坂井悦郎：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
[162] P.W. Brown, R.D. Hooton, B.A. Clark : The co-existence of thaumasite and ettringite in concrete exposed to magnesium sulfate at room temperature and the influence of blast-furnace slag substitution on sulfate resistance, Cement and Concrete Composites Vol.25, pp.939–945, 2003
[163]土木学会：2012 年制定 土木学会標準示方書　設計編、p.147、2012
[164] 日本コンクリート工学協会自己収縮研究委員会：自己収縮研究委員会報告書、日本コンクリート工学 協会、1996

本論文に関する研究報告

査読付き論文

・S. Ogawa, T. Nozaki, K. Yamada, H. Hirao, R.D. Hooton : Improvement on sulfate resistance of blended cement with high alumina slag, Cement and Concrete Research, Vol.42, pp.244–251, 2012

・小川彰一，野崎隆人，山田一夫，坂井悦郎 ： フライアッシュ混合セメントの耐硫酸塩性に及ぼすフライアッシュの特性と SO_3 量および石灰石微粉末の効果，セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.414-421, 2012

・小川彰一，細川佳史，山田一夫，坂井悦郎 ： 熱力学的相平衡物質移動モデルを用いたスラグ系セメントの硫酸塩膨張メカニズムに関する検討，セメント・コンクリート論文集, Vol.67, pp.340-347, 2013

・小川彰一，細川佳史，坂井悦郎 ： 熱力学的数値計算によるタウマサイト生成に及ぼす各種条件の影響, 無機マテリアル, Vol.21, pp.83-92, 2014（セメント協会論文賞受賞）

・小川彰一，柴田真仁，扇嘉史，坂井悦郎 ： 減圧処理と粉末 X 線回折によるタウマサイトの分析法に関する研究，コンクリート工学論文集，Vol.25，pp.157-166，2014

・小川彰一、柴田真仁、高橋晴香、坂井悦郎 ： 懸濁反応を用いたタウマサイト生成条件に関する検討，セメント・コンクリート論文集, Vol.68, pp.404-410, 2014

国際会議発表

・Shoichi Ogawa, Hikotsugu Hyodo, Hirhoshi Hirao, Kazuo Yamada, Atsushi Matsui, Doug Hooton : Sulfate resistance improvement of blended cement based on ground granulated blast furnace slag : The 3rd ACF International Conference- ACF/VCA, A51, 2008

・Shoichi Ogawaa, Yoshifumi Hosokawa, Yoshifumi Ohgi, Kazuo Yamada, Etsuo Sakai : Mechanism of sulfate resistance on slag blended cement with limestone filler and calcium sulfate, International Conference on Traditional and Advanced Ceramics, Thailand, 2012

その他公表

・野崎隆人，扇嘉史，小川彰一，山田一夫 ： 高炉スラグセメントの耐硫酸塩性に対する Na, Mg の影響，第 65 回セメント技術大会講演要旨, pp.286-287, 2011

・S. Ogawa, K. Yamada, H. Hirao, H. Hyodo, A. Matsui, R.D. Hooton：sulfate resistance improvement of blended cement based on ground granulated blast furnace slag, Journal of Research of the Taiheiyo Cement Corpration, Vol.156, pp.3-11, 2009

・小川彰一，野崎隆，山下弘樹，吉山大介，扇嘉史，細川佳史，平尾宙，山田一夫，坂井悦郎 ： フライアッシュを混合したセメントの長期耐硫酸塩性，太平洋セメント研究報告, Vol.166, pp.3-14, 2014

・小川彰一，柴田真仁，高橋晴香，坂井悦郎 ： タウマサイト生成に及ぼすナトリウムの影響，第 68 回セメント技術大会講演要旨, pp.80-81, 2014

・小川彰一，細川佳史，山田一夫，坂井悦郎 ： 熱力学的相平衡物質移動モデルを用いたスラグ系セメントの硫酸塩膨張メカニズムに関する研究，セメント・コンクリート, No.813, Nov. 2014

・小川彰一，柴田真仁，扇嘉史，坂井悦郎 ： タウマサイト生成に及ぼすセメント種類の影響，第 69 回セメント技術大会講演要旨, pp.292-293, 2015

・小川彰一，野崎隆人，扇嘉史，山下弘樹，吉山大介，平尾宙，山田一夫 ： 高アルミナ高炉スラグを用いた混合セメントの耐硫酸塩性向上に関する研究，太平洋セメント研究報告, Vol.167, pp.3-13, 2014

謝辞

本研究のテーマである硫酸塩劣化は、長期間におよぶ浸漬試験や暴露試験による確認が必要であり、研究を進めるにあたって本当に多くの皆様にご指導、ご鞭撻、ご助言とともに、多大なご協力を賜りました。ここに記して感謝の意を表します。

特に東京工業大学大学院理工学研究科教授・坂井悦郎先生におかれましては、本研究に携わった当初からご指導頂くとともに論文審査における主査をお引き受け頂き、また、同准教授・宮内雅浩先生は論文審査の副査を、同教授・中島章先生、同教授・岩波光保先生、同准教授・松下祥子先生には論文審査員をお引き受け頂き、各先生方におかれましては、ご多忙にも関わらずご指導頂くとともに貴重なご意見を賜りました。深く感謝の意を申し上げます。

本研究を行なうに至ったのは、2008 年頃、私が太平洋セメント株式会社中央研究所在籍時に、同社・山田一夫博士が携わられてきた海外向けの耐硫酸塩性混合セメントの業務を引き継いだことがきっかけでした。当時、研究を遂行するにあたり同社中央研究所に在籍されていた、市川牧彦博士（現 有隣興業株式会社社長）、平尾宙博士、細川佳史博士、橋本真幸氏、野崎隆人氏、扇嘉史氏、原健吾氏（現 オリエンタル白石株式会社）、内田雅隆氏には、本研究を進めるにあたりご指導ご鞭撻と、また、実験のご協力を賜りました。さらに、当時、海外セメント事業を遂行されていた同社・朝倉秀明氏（現 ギソンセメント社長）、松井淳氏（現 さくらコンクリートプロダクツ社長）、小畠明氏、耐硫酸塩混合セメントの共同研究をさせて頂いた株式会社テツゲン・花香實氏（元 常務取締役）、竹田重三氏（現 日鉄住金スラグ製品株式会社）、益川和正氏（現 株式会社 GOEN 社長）、テツゲンベトナム社長・加藤徹也氏（現 株式会社テツゲンマテックス）にはベトナムにおける調査、暴露試験など多大なご協力を得ました。

2012 年に株式会社太平洋コンサルタントに在籍してからは、主にタウマサイト劣化の研究を進めるとともに本研究を取り纏めさせて頂き、同社・柴田真仁氏, 高橋晴香氏には多大なご協力を賜りました。また、太平洋セメント株式会社・小川賢治専務取締役、三浦啓一執行役員中央研究所長、岡村隆吉中央研究所第 1 研究部長ほか太平洋セメントの方々、株式会社太平洋コンサルタント・下山善秀相談役、栩木隆社長、石川雄康副社長、綾田隆史取締役ほか株式会社太平洋コンサルタントの方々には研究遂行をご支援賜わるとともに温かく見守って頂きました。

各位に対しまして心より感謝申し上げます。