

論文 高炉フェームを用いたコンクリートの耐硫酸性能に関する検討

山本 大介*1・松下 博通*2・濱田 秀則*3・沼田 晋一*4

要旨: 本研究では高耐硫酸性コンクリートの開発を目的とし、高炉フェーム (BFF) を混和材として用いたコンクリート (BFF コンクリート) の耐硫酸性について検討を行った。その結果、混和材に高炉フェーム、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を用い、無水石膏を少量添加したコンクリートは、東京都下水道局の基準である 5%硫酸溶液に 28 日間浸漬時のフェノールフタレインによる非呈色深さ 3.0mm 以内、および 10%硫酸溶液に 56 日間浸漬時の質量減少率 5%以内を満たすという、優れた耐硫酸性能を有することが明らかになった。

キーワード: 高炉フェーム, BFF コンクリート, 耐硫酸性能, 硫酸浸漬試験

1. はじめに

我が国の下水道施設における下水道管渠の総延長は、平成 21 年度現在 40 万 km である。また、全国の下水道普及率は 72.7%で、政令指定都市ではほぼ下水道の普及が終わっているものの、一般都市においては今後も新たな建設が続くものと予測される¹⁾。しかし、下水道施設の主要な建設材料であるコンクリートは、下水道管渠内の特殊な環境下で早期に化学的劣化を起こすことが知られている。また、下水道施設を取り巻く環境においては、都市部では 2030 年を境に予定供用期間 50 年を超過する下水道管渠の急増が予測される中、予定供用期間より早期に劣化する下水道管渠が多数報告されるなど、維持管理において厳しい状況下にある。それ故、将来の予測として下水道事業の財政破綻も懸念されている²⁾。

上記の理由より、下水道施設構造物におけるコンクリートには、高い耐硫酸性が求められており、また新規の下水道管渠構成材料として高い耐硫酸性を有する材料の開発が求められている。平成 19 年に、日本下水道事業団より『下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル』が発刊された³⁾。このマニュアルの中では、断面補修材に性能照査型 (耐用年数 10 年保証など) が適用され、所要の耐硫酸性を定めている。この基準を満足する材料はいくつか開発されているが、平成 14 年に一部改正された、東京都下水道局が規定する『コンクリート改修技術マニュアル・汚泥処理施設編』の耐酸材料要求性能では、さらに厳しい耐硫酸性能が求められており⁴⁾、この基準を満足するコンクリート系材料は未だ開発されていない。これら 2 つの基準が定める、耐硫酸性に関する要求性能を表-1 に示す。以上より、現状では十分な耐硫酸性を有している材料は数少ないと言える。

そこで、本論文では、著者らによる既往の研究で混和材として用いた場合の耐硫酸性向上効果が高いと示した、高炉フェーム⁵⁾を混和材として用いたコンクリートの耐硫酸性能について検討を行った。

2. 高炉フェームの耐硫酸性について

高炉フェーム (以下 BFF と称する) は、現在中国において土木構造物および建築構造物の混和材として使用実績がある。普通ポルトランドセメント (以下 OPC と称す) の内割置換 10~20%で使用すれば種々の特性を発揮し高強度・高耐久コンクリートとすることができる混和材である⁶⁾。この BFF とは、小型高炉における銑鉄生産時に発生する高炉ガス中より捕集される。これは、非晶質の二酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよび酸化カルシウムを主成分とする除塵粉の変性メタカオリンから成るポゾラン質微粒子である。平均粒径は約 4 μm、比表面積 21,000cm²/g、密度 2.65g/cm³の超微粒子であり、これは我が国で製造される高炉スラグ微粉末とは異なる

表-1 日本下水道事業団および東京都下水道局 現行の耐硫酸性に関する基準

基準	東京都下水道局 『コンクリート改修技術マニュアル(案)』汚泥処理施設編(一部改正) 耐酸材料要求性能基準 平成14年	日本下水道事業団『下水道コンクリート構造物の腐食対策技術及び防食技術マニュアル』平成19年
質量変化率 (%)	10%の硫酸水溶液に56日浸漬後の質量変化率が±5%以内であること	5%の硫酸水溶液に28日浸漬後の質量変化率が±10%以内であること
硫酸浸透深さ (mm)	5%の硫酸水溶液に28日浸漬後のフェノールフタレインによる非呈色深さが3.0mm以下であること	5%の硫酸水溶液に28日浸漬後のフェノールフタレインによる非呈色深さが3.0mm以下であること

*1 九州大学大学院 工学研究院 建設デザイン部門 理学 (修士) (正会員)

*2 九州大学名誉教授 福岡建設専門学校 校長 工博 (正会員)

*3 九州大学大学院 工学研究院 建設デザイン部門 教授 博士 (工学) (正会員)

*4 元西日本工業大学教授 沼田環境建設研究所 工博 (正会員)

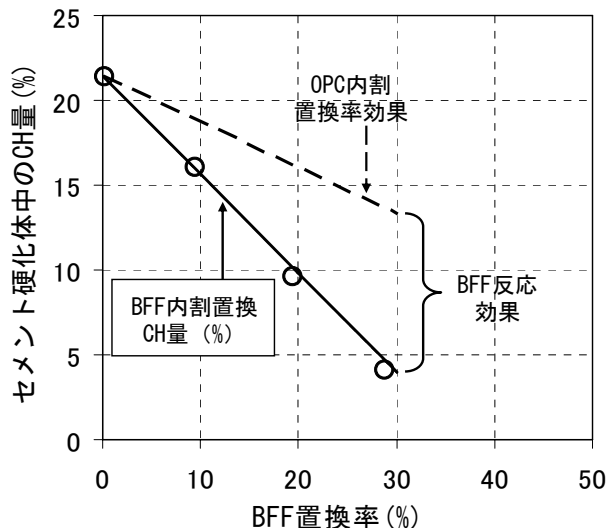


図-1 BFFのCH消費量

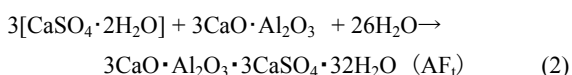
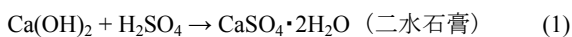
(W/B=50%, S/B=3.0のモルタル, 材齢6カ月)

性質を有する混和材である。このBFFを採取できる小型高炉は、炉頂温度1300℃程度、熱風温度900～1300℃と、極めて高温の炉頂ガスを排出するものであり、我が国の高炉のような合理化された鉄鋼製造工程では、このBFFを採取することはできない。

筆者らによる既往の研究では、BFFを用いたコンクリートは耐硫酸性が高いことを示している⁵⁾。そのメカニズムはセメント硬化体中の水酸化カルシウム（以下CHと称する）量の減少効果により以下のように説明できる。

図-1に、水結合材比W/B=50%およびS/B=3.0に固定したモルタルにおいて、OPCに対しBFFを内割置換した時の、置換率とセメント硬化体中のCH（実線）の関係を示す。ここでの結合材はOPCおよびBFFとした。また、CH量は示差熱分析を用いて計測した。ここで、図に示す破線は、内割置換によるOPC使用量の減少に伴う、セメント硬化体中のCH量の減少を表す。図より、BFFの内割置換は、セメント量減少による物理的效果に加え、反応の際のCH消費による減少効果があることがわかる。既往の文献⁷⁾による、フライアッシュ（以下FAと称する）の内割置換と比較すると、材齢6カ月においてFA内割20%でセメント硬化体中のCH量は14%、同じく40%で10%であり、BFFのCH量減少効果はFAより大きい結果となった。

ここで、コンクリートの硫酸劣化は、下記のメカニズムでCHと硫酸が反応し、二水石膏やエトリンガイト等を生成し、それらが多水和物であるため膨張し、コンクリート組織が膨張破壊するとされている。



BFFを用いたコンクリートは硬化過程で多量のCHを

消費するため、セメントペースト中のCH量が少ない状態になる。その結果、硫酸劣化の反応に必要なCHが欠乏し、またBFFの反応によるセメント組織の緻密化が影響し、結果としてBFFを用いたコンクリートは耐硫酸性が向上すると推測される。

コンクリートの硫酸劣化は、コンクリート表面からの硫酸の浸透による化学反応に起因する。硫酸劣化を起こした部位は、コンクリートのアルカリ性を消失し、フェノールフタレイン溶液を噴霧しても赤紫色に呈色しなくなる。そのため、硫酸劣化を起こした深さを表す指標として、フェノールフタレインによる非呈色深さが用いられる。しかし、硫酸劣化はセメント硬化体そのものを崩壊させ消失させる。このフェノールフタレインによる判定法では、消失した部位は反映しない。本研究では耐硫酸性を表す指標として、消失した深さとフェノールフタレインにより呈色しない深さを合わせ、これを硫酸浸透深さと定義した。

硫酸による化学的腐食では、硫酸に接触する部分が化学反応を起こし、二水石膏やエトリンガイトなどの二次水和物を作り質量を増す、また、腐食部分が侵食を受け溶解して質量を減らす、等の現象を生じる。すなわち、質量減少率は、侵食を受けた硬化体部分が、溶解し易いのか、または二水石膏やエトリンガイトなどの水和物を形成し易いのか、などの性質の影響を受ける。このようなことから、耐硫酸性を表すもう一つの指標として質量減少率が用いられる。なお、硫酸劣化については、硫酸浸透深さより深い部位ではコンクリートは健全であるとされている⁸⁾。

筆者らによる既往の文献によると、BFFは水硬性を有しており、BFFに無水石膏を適量添加すると、耐硫酸性の機能の向上効果が促されることが示されている⁹⁾。

これを受け、本論文ではBFFを用いたモルタル・コンクリートの耐硫酸性に関し、BFFの置換割合や高炉スラグ微粉末（以下BFSと称する）、FAの併用、無水石膏の添加割合が耐硫酸性能に及ぼす影響を、硫酸溶液浸漬実験や温泉中への曝露を通して検証し、硫酸の影響を受ける実環境下へのBFFコンクリートの適応性について検討を行った。

3. BFFを用いたモルタルによる耐硫酸性の評価

3.1 BFFがモルタルの耐硫酸性に与える影響（実験1）

実験1では、BFFの混入によるモルタルの耐硫酸性に与える影響を明らかにするため、結合材にOPCとBFSから成るモルタルと、OPC、BFSおよびBFFからなるモルタルの硫酸劣化環境下への曝露実験を行った。配合表および使用材料を表-2に示す。供試体は、φ50×100mmとし、打設後2日間水中養生を行い、下水処理場の汚泥

表-2 BFF モルタル配合表 (実験 1, 2)

配合名	W/B (%)	結合材混合率 (%)				単位量 (kg/m ³)								
		OPC	BFS	FA	BFF	W	結合材B				無水石膏	S	高性能 AE減水剤	消泡剤
							OPC	BFS	FA	BFF				
実験1	1B	40	50	-	-	267	333	333	-	0	-	1332	5.00	0.0200
	2B	40	43	-	13	263	286	286	-	86	-	1299	4.93	0.0197
実験2	基準モルタル	50	100	-	-	225	450	-	-	-	-	1350	-	0.900
	BFFモルタル(ex5%)	50	10	30	30	225	45	135	135	135	22.5	1328	-	1.800
	BFFモルタル(ex1.5%)	50	10	30	30	225	45	135	135	135	6.8	1343	-	1.800

使用材料 [OPC:密度3.16g/cm³ FA:FA2種 密度2.56g/cm³, 比表面積3,970cm²/g 無水石膏:密度2.95g/cm³
 BFS:BFS6000, 比表面積5,790cm²/g, 密度2.91g/cm³ BFF:密度2.63g/cm³, 比表面積21,000cm²/g S:けい砂, 表乾密度2.64g/cm³]

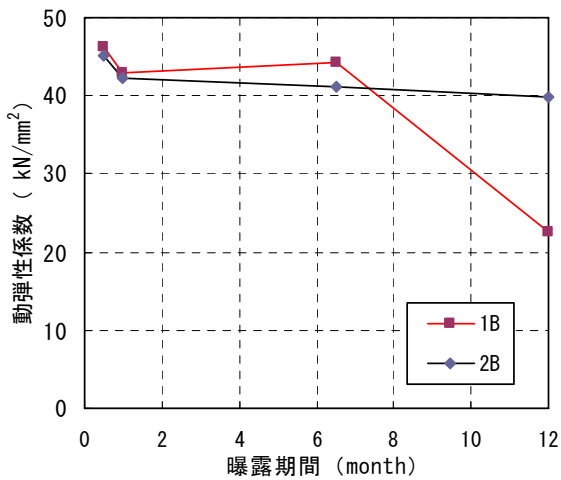


図-2 動弾性係数の変動 (実験 1)

濃縮槽において1年間の曝露試験を行った。汚泥濃縮槽の平均温度は30℃, 湿度は70%程度であり, 供試体が結露水に曝されるように設置した。測定項目は一次共鳴振動数による動弾性係数, 水銀圧入法による細孔径分布, および硫酸浸透深さである。

図-2 に, 一次共鳴振動数から算出される動弾性係数の経時変化を示す。図より, BFF を含まない 1B は 365 日動弾性係数が 50%程度低下しているが, BFF を混入した 2B は一年間の曝露期間に渡り, 動弾性係数があまり変化していない。次に, 一年間曝露の終了した供試体について硫酸浸透深さを計測した結果, 1B は 1.1mm, 2B は 0.8mm であり, 両者の差はあまり認められなかった。

28 日水中養生, および汚泥凝縮槽に 28 日, 91 日間曝露した供試体について, それぞれの供試体表層部から試料を採取し, 水銀圧入式ポロシメーターを用いて細孔量の測定を行った結果を図-3 に示す。この結果より, 28 日水中養生終了時では, 総細孔量は BFF を含まない 1B の方が小さい。これは, 2B は BFF を含むため, 水和が遅延していることを示していると考えられる。

曝露期間 91 日後の総細孔量については, 1B と 2B に大きな差は認められないが, 1B では 20~1000nm の粗大

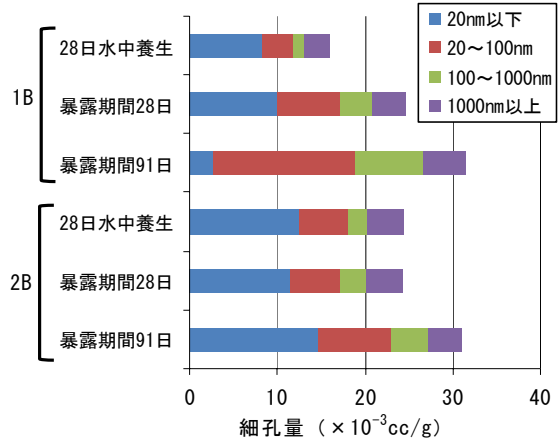


図-3 細孔径分布 (実験 1)

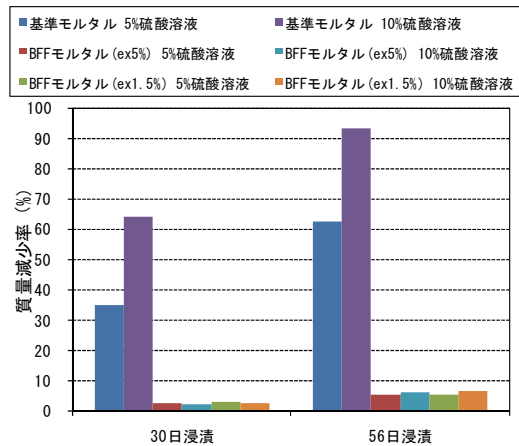


図-4 硫酸浸漬による質量減少率 (%) (実験 2)



写真-1 10%硫酸溶液浸漬後(56日)のモルタル供試体 (実験 2)

表-3 BFF コンクリート配合表 (実験 3, 4)

配合名	W/B (%)	s/a (%)	結合材混合率 (%)						示方配合 (kg/m ³)										スランプフロー (cm) ※Bは測定せず	空気量 (%)
			OPC	BFS	FA	BFF	無水石膏	W	結合材 B					S	G	高性能AE減水剤	消泡剤			
									OPC	BFS	FA	BFF	無水石膏							
実験3	No. 1	29.2	50.0	16.0	10.8	43.2	28.6	1.4	175	96	65	259	172	8.4	760	780	7.80	0.780	62.5	2.4
	No. 2	29.2	50.0	10.0	30.0	30.0	29.5	0.5	175	60	180	180	177	3.0	768	788	7.80	0.780	63.0	2.2
	No. 3	29.2	60.0	16.0	10.8	43.2	28.6	1.4	175	96	65	259	172	8.4	912	623	7.92	0.792	57.5	2.9
	No. 4	29.2	60.0	10.0	30.0	30.0	29.5	0.5	175	60	180	180	177	3.0	920	630	7.92	0.790	60.0	2.7
実験4	A	29.2	50.0	12.0	23.2	34.8	29.2	0.8	175	72	139	209	175	4.8	758	788	6.00	0.012	58.5	2.0
	B	40.0	52.0	100.0	-	-	-	-	180	450	-	-	-	-	920	869	4.50	0.090	-	-

使用材料
 OPC:密度3.16g/cm³ 無水石膏:密度2.95g/cm³ S:けい砂, 表乾密度2.64g/cm³
 BFS:BFS6000, 比表面積5,790cm²/g, 密度2.91g/cm³ G:硬砂岩碎石, 表乾密度2.71g/cm³
 FA:FA II種, 密度2.26g/cm³, 比表面積3,970cm²/g BFF:密度2.55g/cm³, 比表面積21,000cm²/g

表-4 BFF コンクリート圧縮強度 (実験 3)

配合名	7日	28日
No.1	64.0	78.0
No.2	57.7	75.5
No.3	63.2	79.4
No.4	60.6	78.9

単位 : N/mm²

な空隙が多くなっており、反対に 2B では 20nm 以下の微小な空隙が多くなっている。よって、1B と 2B の総細孔量は同程度であるものの、2B の方が 1B より緻密な組織であることが認められる。

以上の結果より、BFF を混入した 2B の方が耐硫酸性に優れる結果となった。実験 2 では、さらに耐硫酸性を向上させるため、無水石膏を添加した BFF モルタルを作製し、その耐硫酸性能について検討を行う。

3.2 無水石膏が BFF モルタルの耐硫酸性に与える影響 (実験 2)

実験 1 では、BFF を用いた場合、モルタルの耐硫酸性が改善されるという結果を得た。実験 2 では、BFF モルタルの更なる耐硫酸性の向上を目的として、無水石膏を添加した BFF モルタルの耐硫酸性について検討した。ここで、セメント硬化体中の CH 量を少なくし、耐硫酸性をさらに向上させるため、実験 2 では結合材を OPC, BFF, BFS, FA の 4 成分系とした。また、無水石膏の添加量が BFF モルタルの耐硫酸性能に及ぼす影響について検討するため、BFF モルタルへの無水石膏の添加割合を変えた供試体を作製した。配合条件および使用材料を表-2 に示す。ここで、配合名の BFF モルタル(ex5%)は、結合材全体に対し外割で無水石膏を 5%添加したことを示す。作製したモルタル供試体を、それぞれ 5%、10%硫酸溶液に 56 日間浸漬し、その質量減少率を計測した。

実験 2 における、5%、10%硫酸溶液に 56 日間浸漬させたモルタルの質量減少率を図-4 に示す。図より、いずれの BFF モルタルも基準モルタルに比べ、30 日、56 日ともに質量減少率が 10 分の 1 以下であり、耐硫酸性能が向上していることが分かる。しかし、5%、10%硫酸溶液浸漬双方で、BFF モルタル (ex1.5%) と BFF モルタル (ex5%) の耐硫酸性能はほぼ同程度であった。写真-1 には、10%硫酸溶液浸漬後 56 日経過した基準モルタルと BFF モルタル (ex1.5%) の写真を示す。写真から、基

準モルタルは硫酸により激しく溶解を起こし、元の形状がわからないほど劣化をしている。これに対し、BFF モルタルである BFF モルタル (ex1.5%) では、表面に凹凸が見られるものの、基準モルタルに対し十分に耐硫酸性が向上していることが確認できる。

4. BFF を用いたコンクリートによる耐硫酸性の評価

4.1 種々の配合条件による BFF コンクリートの耐硫酸性に関する検討 (実験 3)

実験 2 において、無水石膏の添加が BFF コンクリートの耐硫酸性能の向上に寄与することが示されたことから、実験 3 では無水石膏の添加量を変化させた 4 成分結合材による BFF コンクリートで、BFS, FA と BFF の混合割合を変化させた No.1~4 の供試体を作製し、それぞれの配合条件における耐硫酸性能について検証を行った。これらの配合条件は、無水石膏の混和量の違い、FA の混和量の違い、s/a の違いが耐硫酸性能に及ぼす影響について明らかにすることを目的に設定した。配合条件および使用材料を表-3 に示す。なお、コンクリート供試体の寸法はφ100×200mm とし、打設後 24 時間で脱型、その後は水中養生を行い、試験開始材齢を 14 日とした。これらを 5%、10%硫酸溶液に浸漬させ、質量減少率と硫酸浸透深さをもとに耐硫酸性の確認を行った。

実験 3 で作製した BFF コンクリートの水中養生における圧縮強度を表-4 に、劣化過程による質量減少率および硫酸浸透深さを図-5, 6 に示す。表より、No.1~4 は、

7日強度で60N/mm²程度、28日強度は70N/mm²以上となり、配合条件による強度の差はあまり見られなかった。

質量減少率を示す図-5から、No.1~4は10%硫酸溶液56日浸漬という硫酸腐食環境下において、質量減少率5%以下と高い耐硫酸性を示した。さらに図-6より、No.1~4の5%硫酸溶液30日浸漬後の硫酸浸透深さは3mm以下であり、質量減少率および硫酸浸透深さとともに、表-1に示す東京都下水道局の耐酸材料要求性能基準を満足している。なお、No.1~4の中ではOPC量、無水石膏量が少なく、BFSの混合割合が高いNo.2、およびNo.4が、No.1およびNo.3より高い耐硫酸性能を示した。この結果はOPCが少ないため、内在するCH量が少なかったことが原因と考えられる。なお、無水石膏の添加量に関しては、さらに検討を重ねる必要があると考える。また、No.1とNo.3ではs/aの高いNo.3の方がより耐硫酸性能が高い。これは粗骨材量が少ないため、骨材が大きく剥がれる割合が少ないことが影響したと考えられる。

なお、東京都下水道局の耐酸材料要求性能基準はわが国で最も厳しい耐硫酸性能基準とされており、既往の研究ではこれを満足するセメント系材料の開発は未だ達成されていない。これを鑑みるに、実験3の結果から示される無水石膏を混入したBFFコンクリートは耐硫酸性能に著しく優れることがわかる。

4.2 BFFコンクリートの温泉水中への曝露実験(実験4)

実験4では硫酸劣化環境の代表的事例である、高水温下にある温泉水中への曝露実験を行った。BFFコンクリートの配合については、実験3のNo.1~4の配合をもとに、OPCやBFS、FAの混合率の中間的な結合材混合率となる配合Aを設定した。また、配合は異なるが、比較のために結合材をOPCのみとした配合Bの供試体も作製した。配合条件および使用材料を表-3に示す。28日水中養生後に別府温泉の泉源付近の温泉水中へ、またBについては5%、10%濃度硫酸溶液へ浸漬し、硫酸腐食耐久性の試験を行った。曝露した温泉水はpH=2.5、平均水温50℃、最高水温60℃である。

図-7に、浸漬日数の平方根と質量減少率の関係を示す。図中に、比較のため実験3によるNo.2の5%、10%硫酸溶液浸漬による質量減少率を合わせて示す。10%硫酸溶液への浸漬で、56日浸漬後の普通コンクリートBの質量減少率は41.4%であるのに対し、BFFコンクリートNo.2は1.1%であり、高い耐硫酸性が確認された。また温泉水中への浸漬実験でも、BFFコンクリートAは普通コンクリートBに対し、質量減少率で4倍以上耐硫酸性能が高い。56日間10%硫酸溶液浸漬後のコンクリート供試体の外観状況を写真-2、1年間温泉水中へ浸漬した外観状況を写真-3に示す。これらの写真から、普通コンクリートBはいずれも粗骨材が露出し激しく損傷してい

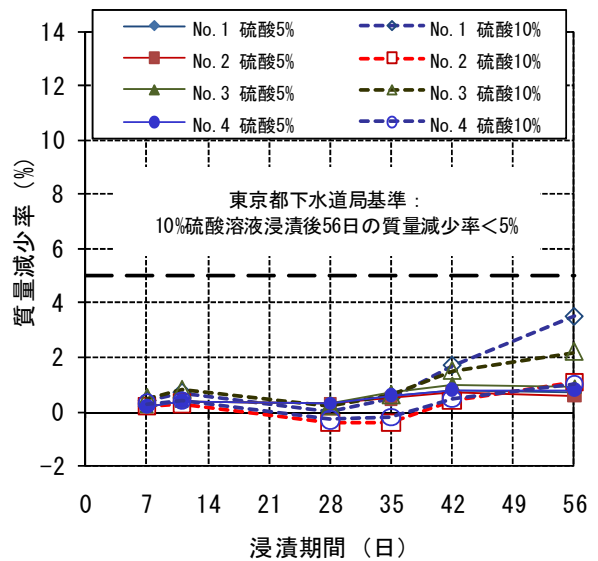


図-5 BFFコンクリートの質量減少率 (実験3)

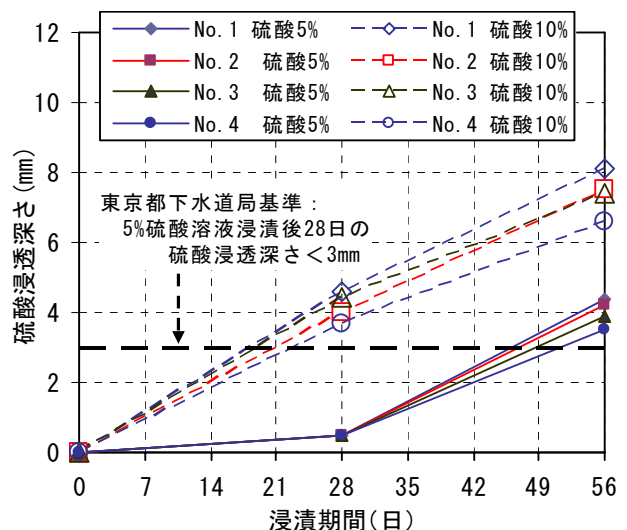


図-6 BFFコンクリートの硫酸浸透深さ (実験3)

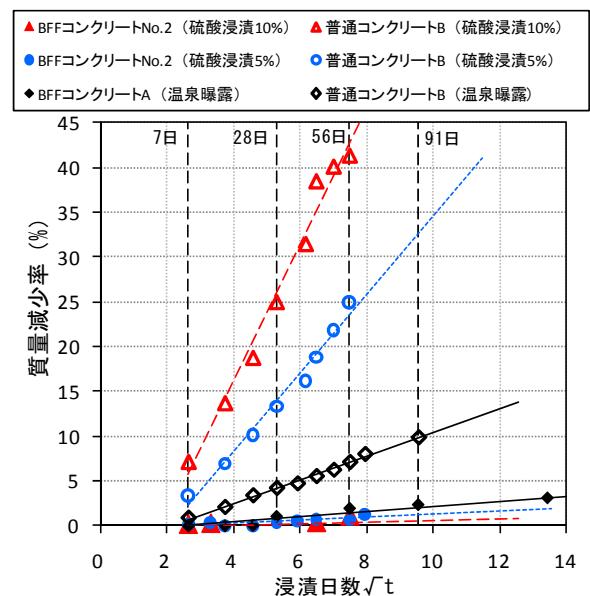


図-7 普通・BFFコンクリートの質量減少率 (実験4)



普通コンクリート B BFF コンクリート No. 2
写真-2 10%硫酸溶液に 56 日浸漬した供試体



普通コンクリート B BFF コンクリート A
写真-3 温泉水中に 1 年間浸漬した供試体

るが、BFF コンクリート No.2 および A はそれほど大きな劣化を受けていないことが分かる。

以上の結果より、高温の温泉水中における腐食環境下においても耐硫酸性が著しく高いことが明らかとなった。よって BFF コンクリートは、結合材を OPC, BFS, FA, BFF の 4 成分結合材とした時、温泉環境下や下水道施設など、硫酸腐食の影響を受ける環境下で耐硫酸性能が期待できると言える。

5. まとめ

本論文では、中国の小型高炉より採取される高炉フェーム (BFF) について、その混和材効果を耐硫酸性に着目し検討を行った。本論文で得られた知見をまとめる。

- (1) モルタル供試体を用いた示差熱分析を行った結果、BFF を内割置換することで、セメント硬化体中の CH 量は材齢 6 ヶ月で初期の 4 分の 1 以下となった。すなわち、BFF の反応によりセメント硬化体中の多量の CH が消費されることを示した。その結果、BFF が耐硫酸性を向上させる性質を有するのは、硫酸劣化に必要なセメント中の CH を減少させるためと推測された。
- (2) BFF を混入したモルタル試験結果より、混和材に BFF を適用した場合、耐硫酸性の改善が見られた。
- (3) 4 成分結合材からなる BFF コンクリートで耐硫酸性試験を行った。その結果、結合材置換率を上げ OPC 量を少なくすると耐硫酸性が高くなることが分かった。また、BFF コンクリートは、わが国で現行の耐硫酸性能では最も厳しい基準とされる、東京都下水道局の基準を満足する結果となった。
- (4) BFF コンクリートを温泉水中に曝露し、耐硫酸性試験を行った。その結果、BFF コンクリートは実環境の温泉水中下でも優れた耐硫酸性を示した。

謝辞

本研究における実験は、株式会社 柏木興産の実験施設において実施された。本論文の執筆にあたり、同社社長である柏木武春氏、および開発部部长前田博人氏ならびに開発部次長八丁一英氏に多大なご協力を頂いている。ここに、謝意を表する。

参考文献

- 1) 下水道協会ホームページ
- 2) 下水道管路施設改築，修繕に関するコンサルティング・マニュアル（案）：管路コンサルタント協会，pp.45-50，2006
- 3) 下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル：日本下水道事業団，2007
- 4) コンクリート改修技術マニュアル 汚泥処理施設編（一部改正）：東京都下水道局，2002
- 5) 若杉哲，米倉亜州夫，伊藤秀敏，沼田晋一：高炉フェームを用いたモルタルの諸物性，セメント・コンクリート論文集，No.55，pp.189-196，2002
- 6) 梅木真理，武若耕司，山口明伸，松本淳一：高炉フェームを用いたコンクリートの物性特性と耐久性に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.193-198，2009
- 7) セメント硬化体研究委員会報告：社団法人セメント協会，pp.53-54，2001
- 8) 山本大介ほか：超音波法による硫酸劣化深さの推定手法に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.1491-1496，2009
- 9) S.Numata, K.Tajima, S.Kuba and A.Nakagawa: Addition of Gypsum to GGBFS for the Improvement of Sulfate Resistance and other Characters in PC-Slag Blends, Peer-view Publication for International Conference on Engineering Materials, Vol.1, Advan, pp.135-147, 1997