

論文 メタカオリン含有人工ポゾランを混和したコンクリートの硫酸に対する抵抗性

島中 優成*1・武若 耕司*2・山口 明伸*3・里山 永光*4

要旨: 本研究では、メタカオリン含有人工ポゾラン（以下、MKP と称す）を、普通セメント、フライアッシュセメントおよび高炉セメントに混和したコンクリート供試体を作製し、硫酸溶液への浸せき試験を行い、MKP を混和したコンクリートの濃硫酸による化学的侵食に対する抵抗性について評価した。その結果、普通セメント、フライアッシュセメントに MKP を混和することで硫酸抵抗性が向上することが確認され、これはポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費および細孔構造の緻密化によるものであることが推察された。

キーワード: メタカオリン含有人工ポゾラン, 化学的侵食, フライアッシュ, 高炉スラグ微粉末, 細孔構造

1. はじめに

近年、高度成長期に造成された下水道管路や下水道施設のコンクリート構造物の劣化が問題となっている。これらの劣化メカニズムは、一般的に次のように考えられている。すなわち、上水、し尿、洗剤等に由来して下水汚泥中に存在する硫酸塩が、嫌気性の硫酸塩還元細菌によって還元されて硫化水素となり気相に拡散、この硫化水素が、コンクリート壁面の好気性細菌により酸化され硫酸となることで、結果としてコンクリートが化学的侵食を受けるものである。下水道施設内では、硫酸以外にもさまざまな劣化因子が存在するが、硫酸による侵食が最も対象範囲が広く劣化速度も大きいと言われている¹⁾。また、国土交通省のアンケート調査によると平成 15~25 年度の下水道管路施設の劣化に起因する道路陥没はいずれの年も 3000 件を超えている²⁾。硫酸による侵食は、コンクリート表層部のセメント水和物と硫酸との反応で急速に進行し、早期にコンクリートの脆弱化や体積膨張による剥離・剥落を生じさせる。このため、使用するコンクリートには酸による侵食に対する高い抵抗性が求められ、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末等の混和材の使用が有効であるが、ポルトランドセメント系のコンクリートを使用する限り完全に防止することは不可能である^{3),4)}。

一方、炭鉱ボタを主原料とし炭質頁岩や石炭灰、高炉スラグ微粉末等の産業副産物を利用して人工的に製造されるメタカオリン含有人工ポゾラン（以下、MKP）の開発が進められている。MKP はセメント中の水酸化カルシウムと急速に反応し、C-S-H や C-A-H を生成する高いポゾラン反応性がある⁵⁾。著者らは、これまでに、MKP についての検討を行なってきたおり、高炉セメントに MKP を混和することで、若材齢時の強度発

現向上し、乾燥収縮が低減すること、フライアッシュセメントに MKP を混和した場合では、遮塩性が向上することなどが明らかになった^{6),7),8)}。そして、近年、さらにポゾラン反応性を高めた MKP が開発された⁹⁾。そこで、本研究では、この新たに改良された MKP でセメントの一部を置換することで、使用セメント量の削減と MKP のポゾラン反応の効果によるコンクリート中の水酸化カルシウムの減少ならびに、生成された水和物による緻密化効果を期待し、普通セメント、フライアッシュセメントならびに高炉セメントにそれぞれ内割りで MKP を置換したコンクリートの耐硫酸性能について、硫酸浸せき試験を実施し、検討を行った。

2. 使用材料の物性および化学組成

本研究で使用した材料の密度、ブレン値および化学組成を表-1 に示す。化学組成の測定は、波長分散型の蛍光 X 線分析装置を使用し、粉末試料を用いて行った。MKP はフライアッシュよりも密度は大きく、普通セメントや高炉スラグ微粉末よりも小さい。また、ブレン値は 9630cm²/g であり非常に細かい材料と言える。MKP はメタカオリンの主成分である SiO₂ と Al₂O₃ に加え、CaO を比較的多く含む。原料として高炉スラグ微粉末を使用していることから、潜在水硬性も併せ持つポゾラン材料と考えられる。図-1 に MKP と比較用としてカオリナイトを 750°C で焼成することで得た焼成カオリンの粉末 X 線回折（以下、XRD と称す）の測定結果を示す。結果より、MKP と焼成カオリンはいずれも 21° 付近にピークが存在し、メタカオリンを有していることがわかる。MKP には 11.6° 付近にピークが存在するが、これは二水石膏である。

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科海洋土木工学専攻（正会員）

*2 鹿児島大学大学院 理工学研究科教授 工博（正会員）

*3 鹿児島大学大学院 理工学研究科教授 博士（工学）（正会員）

*4 鹿児島大学 工学部海洋土木工学科

表-1 密度、ブレン値および化学組成

	密度 (g/cm ³)	ブレン値 (cm ² /g)	化学分析値 (mass%)					
			SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
MKP	2.62	9630	42.4	29.5	14.6	6.7	2.6	1.1
普通 ポルトランド セメント	3.15	3370	18.0	66.9	4.5	3.5	4.3	1.6
フライ アッシュ II種	2.25	4113	66.9	3.6	19.6	0.7	5.5	0.8
高炉スラグ 微粉末	2.90	4189	30.7	44.1	14.1	1.7	0.4	7.4

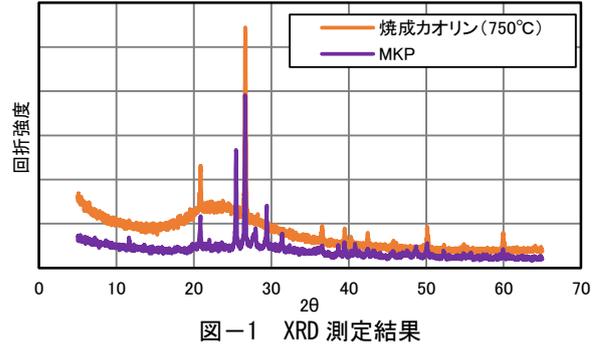


表-2 供試体配合

供試体名	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)								sp (B×%)	
			W	C	FA	BFS	M	g	S	G		
OPC	50	47	175	350	-	-	-	-	-	861	949	0.1
C80:M20				280	-	-	70	-	-	855	943	0.27
C50:M50				175	-	-	175	-	-	847	933	0.45
FB(C80:F20)				280	70	-	-	-	-	850	937	0.1
C72:F18:M10				252	63	-	35	-	-	848	935	0.18
C64:F16:M20				224	56	-	70	-	-	847	933	0.23
C56:F14:M30				196	49	-	105	-	-	845	931	0.28
BB(C50:B50)				175	-	172	-	4	-	855	942	0.2
C45:B45:M10				158	-	154	35	3	-	853	940	0.27
C40:B40:M20				140	-	137	70	3	-	851	937	0.32
C35:B35:M30				123	-	120	105	2	-	848	935	0.48

<表中記号> C:普通セメント FA:フライアッシュ BFS:高炉スラグ微粉末 M:MKP g:無水石膏 S:富士川産川砂(密度2.64g/cm³, 吸水率1.76%) G:鹿児島県始良産砕石(密度2.58g/cm³, 吸水率0.61%) sp:ポリカルボン酸系高性能AE減水剤

3. 実験概要

3.1 供試体概要

実験に使用したコンクリート供試体の配合を表-2に示す。検討を行ったコンクリートの配合は、普通セメント(C)のみを用いたOPC、OPCに対しMKP(M)を内割りで20%あるいは50%混和した配合(C80:M20, C50:M50)、普通セメントの20%をフライアッシュ(FA)で置換し、フライアッシュセメントB種相当としたFB(C80:F20)、FBに対しMKPを内割りでそれぞれ10, 20, 30%混和した配合(C72:F18:M10, C64:F16:M20, C56:F14:M30)、普通セメントの50%を内割りで2%の無水石膏(g)を添加した高炉スラグ微粉末(BFS)で置換することで高炉セメントB種相当としたBB(C50:B50)、BBに対しMKPを内割りで10, 20, 30%混和した配合(C45:B45:M10, C40:B40:M20, C35:B35:M30)とした。また、いずれの配合も高性能AE減水剤(sp)を用いて、目標スランプ8±2cm、目標空気量1.5±1%を満足するよう調整し、水結合材比(W/B)を50%、細骨材率(s/a)を47%、単位水量(W)を175kg/m³で一定とした。また、同時に反応生成物の同定およびペースト中の残存水酸化カルシウム量を調査することを目的としてコンクリート配合と同様な結合材割合のW/Bが50%のセメントペースト供試体(φ5×10cm)を作製した。

3.2 試験方法

(1)圧縮強度試験



写真-1 浸せき試験の様子

コンクリート供試体の圧縮強度試験を行った。供試体形状はφ10×20cmの円柱供試体とし、所定の材齢まで水温20℃の水槽で水中養生を行なったのちに測定を行なった。

(2)硫酸浸せき試験

硫酸浸せき試験に使用したコンクリート供試体は、φ10×20cmの円柱供試体、10×10×40cmの角柱供試体とし、水中養生を材齢28日まで行った後に、供試体を水中から取り出し、ただちに硫酸浸せきを開始した。浸せき試験は、写真-1に示すような水槽を温度20℃の室内に設置し、濃度5%の硫酸溶液を用いて行った。なお、供試体の単位面積あたりの浸せき溶液量は3.6cm³/cm²とした。また、浸せき溶液は濃度を一定に保つために定期的にpHを測定し、浸せき溶液の濃度が4.7%を下回った時点で硫酸溶液を全量入れ換えた。コンクリート供試体に関しては浸せき期間が63日、161日になった時点で供試体を溶液から引き上げ、

以下の項目について検討を行った。

(a)外観調査

供試体の引き上げ直後に供試体の表面状況を観察し、変化が見られた場合はカメラを使用し撮影を行った。なお、供試体は所定の浸せき期間となる 63 日および 161 日時の調査用として、それぞれ 1 水準あたり 3 本準備した。

(b)質量変化率

外観調査後のφ10×20cmの円柱供試体の質量を測定し、浸せき開始時からの質量変化を質量変化率として求めた。なお供試体引き上げ後の質量測定は金属製のブラシで供試体表面の脆弱部を除去した後にいった。

(c)侵食深さおよび中性化厚さ

10×10×40cmの角柱供試体を引き上げ、脆弱部を除去した後、コンクリートカッターでカットした断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧後、図-2に示すように侵食深さとして減少した断面の深さを、中性化厚さとして暴露後の断面の中性化深さをそれぞれ測定した。測定はノギスを用いて打設側面を三箇所ずつ測定した。なお、供試体は1水準3本として試験終了となる浸せき期間161日まで同じものを用いた。

(d)供試体中の水酸化カルシウム量

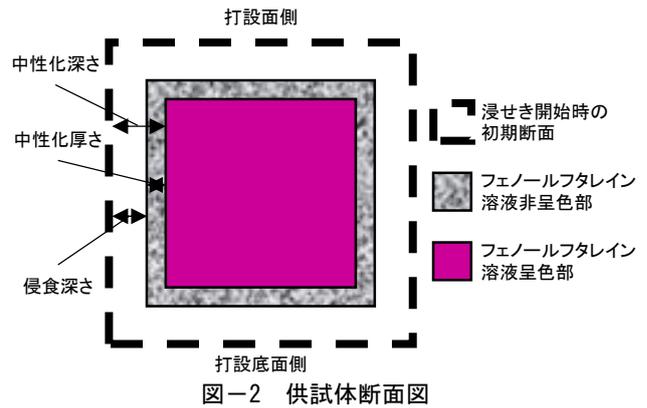
浸せき開始時(材齢28日)の圧縮強度試験後のコンクリート供試体の中央部からモルタルサンプルを採取し、多量のアセトンに浸せきし水和を停止させ、150μmの篩を全量通過するまで粉碎を行い、示差熱重量分析(TG-DTA)を行い、水酸化カルシウムの脱水温度における質量減少量から、モルタル試料中に含まれている水酸化カルシウムの残存量を算出した。

(e)細孔径分布

浸せき開始時(材齢28日)の圧縮強度試験後のコンクリート供試体の中央部からモルタルサンプルを採取し、多量のアセトンに浸せきし水和を停止させた状態で水銀圧入式ポロシメータによる測定を行い、モルタル中の細孔量を求めた。

(f)ペースト供試体を用いた分析

ペースト供試体については初期水中養生を28日間実施後、打設底面である試験面を除く面をエポキシ樹脂で被覆し、コンクリート供試体と同条件の硫酸溶液



および水中へ浸せきさせた。浸せき期間28日終了後、脆弱部を金属製のブラシで除去し、除去後の表面から深さごとにカットし、アセトン浸せきによる水和停止後、XRD測定、示差熱重量分析(TG-DTA)を実施した。

4. 実験結果および考察

4.1 圧縮強度試験結果

図-3に材齢7, 28, 91日における圧縮強度試験の結果を示す。結果より、OPCに対しC80:M20は材齢28日において強度が若干高くなった。FBとC72:F18:M10, C64:F16:M20, C56:F14:M30を比較すると、C72:F18:M10, C64:F16:M20はいずれの材齢においてもFBと同程度の強度を有しているが、C56:F14:M30では強度が劣ることが確認された。BB, C45:B45:M10, C40:B40:M20, C35:B35:M30を比較すると、材齢7, 28日においてはMKPを混和した配合はいずれもBBより強度が高くなった。

4.2 硫酸浸せき試験結果

(1)外観調査

写真-2に浸せき63日, 161日終了後の供試体外観を示す。浸せき63日終了後で、OPC, C80:M20, FBは、硫酸の侵食により供試体表面のペーストが消失し骨材の露出が見られた。これは硫酸の作用により水酸化カルシウム等が分解、溶出、反応によって生じた二水石膏等の反応生成物の膨張圧によって表面部よりはく離が生じたためだと考えられた。これに対して、C50:M50, C72:F18:M10, C64:F16:M20, C56:F14:M30

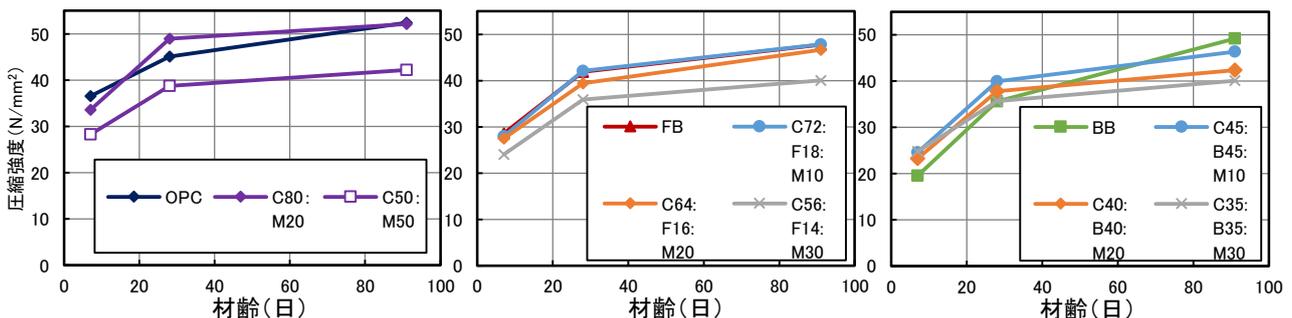


図-3 圧縮強度

では骨材の露出は少なく、MKPの混和率が増加するほど、外観上の劣化が少なくなった。浸せき161日終了後では、OPC、C80:M20、C50:M50、FB、C72:F18:M10、C64:F16:M20、C56:F14:M30で骨材の露出が見られ、特にOPCにおいては著しく劣化が進行していた。BB、C45:B45:M10、C40:B40:M20、C35:B35:M30は浸せき63日時点では顕著な劣化が見られず、浸せき161日終了後であっても骨材の露出は殆ど見られなかった。

(2)質量変化率

図-4に浸せき63、161日終了後における質量変化率を示す。浸せき161日終了後においてOPCは約56%質量減少が生じているのに対し、MKPを混和した供試体はMKPの混和割合が20、50%と増加するにつれ質量減少率が48%、31%と値が低くなり、質量減少を抑制していた。また、FBに対し、MKPを混和した供試体はいずれもFBより質量減少を抑制しており、C64:F16:M20で最も高い抑制効果が得られた。BB、BBにMKPを混和した供試体では、浸せきが161日終了後であっても質量減少は30%以下と他の供試体と比べ小さかった。

(3)浸食深さおよび中性化厚さ

図-5に浸せき63、161日終了後における浸食深さ、中性化厚さの測定結果を示す。浸せき161日における結果を見ると、外観調査、質量変化率の結果より硫酸による劣化が予想されたOPC、C80:M20、FBは浸食深さが10mm以上であった。しかし、上記の3配合を除く供試体では浸食深さは10mm以下であり、OPC、FBに関してはMKPの置換率の増加に伴い浸食深さが小さくなった。また、図-6に示した浸せき161日終了後の浸食深さと中性化厚さの関係から、浸食深さが小さい程、中性化厚さが大きくなる傾向が見られ、浸食深さが小さいC50:M50やBBであっても中性化部（中性化厚さ）が広く存在する傾向が確認された。このことから、浸食が小さくとも硫酸が内部へ浸透していることが予想される。そこで、コンクリートと同時に浸せき試験を行なっているペースト供試体より得られた試料の各種分析から、劣化メカニズムの解明を試みた。

図-7に一例としてベースセメントにOPCを使用した

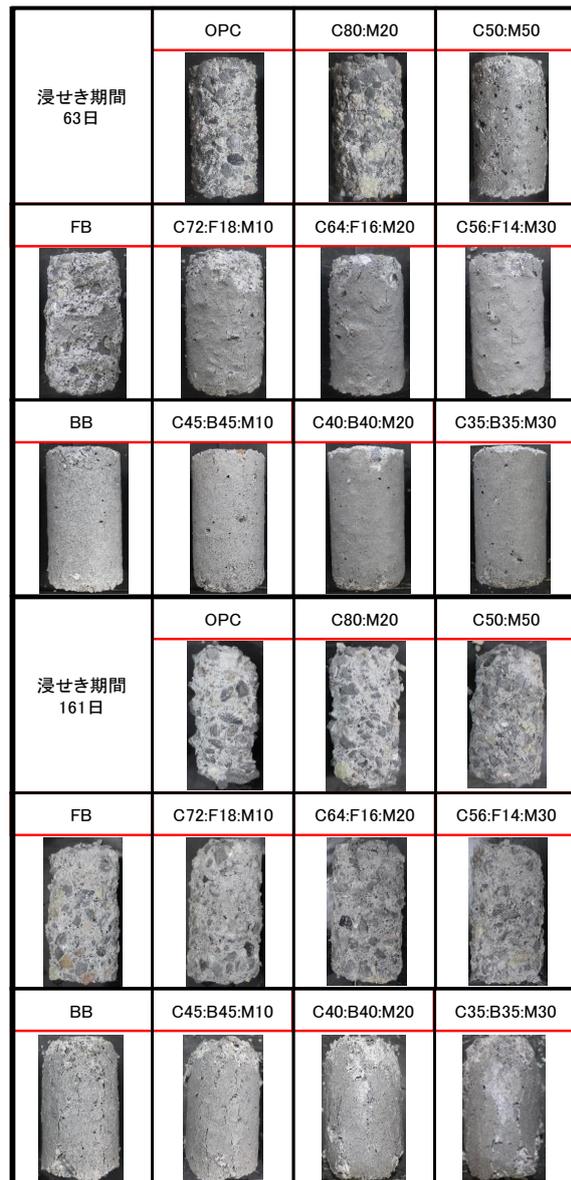


写真-2 供試体外観

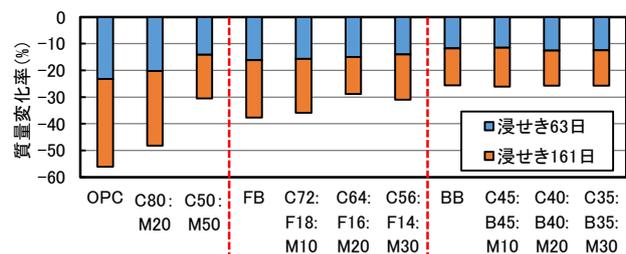


図-4 質量変化率

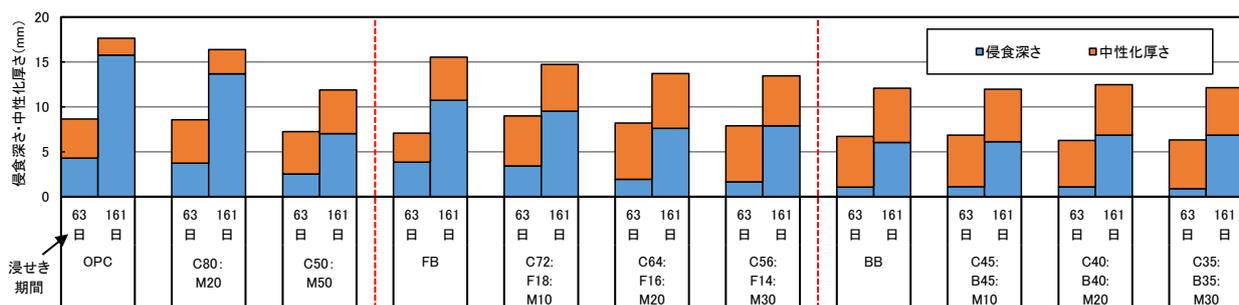


図-5 浸食深さおよび中性化厚さ

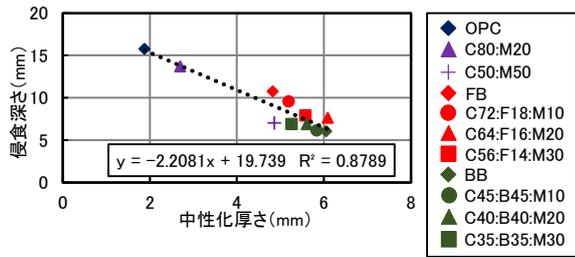


図-6 侵食深さと中性化厚さの関係

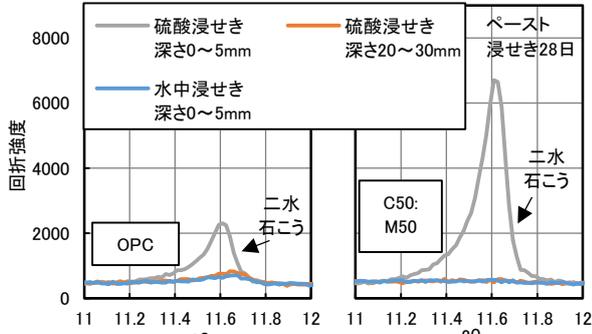


図-8 XRD 測定結果 (ペースト)

ペースト供試体の硫酸浸せき 28 日時における深さごとの水酸化カルシウム量分布を示す。いずれの供試体も脆弱部除去後の表面付近の、水酸化カルシウム量が減少しており、硫酸の侵食を受けていないと考えられる内部では MKP を混和することで水酸化カルシウム量が少なくなっていることがわかる。図-8 に示すペースト供試体の浸せき 28 日時における XRD の測定結果より、OPC、C50:M50 のいずれも水中浸せき供試体 (試験面からの深さ 0~5mm) および硫酸浸せき供試体 (脆弱部除去後の表面からの深さ 20~30mm) からは同定されない二水石こうのピークが硫酸浸せき供試体 (脆弱部除去後の表面からの深さ 0~5mm) に確認された。ピーク強度から脆弱部を除去した後の供試体表面付近の二水石こう生成量は OPC よりも C50:M50 の方が多いと予想される。これらの結果より、C50:M50 も OPC 同様にコンクリート表面より硫酸による侵食が進行しているが、二水石こうの生成に伴う離等が生じるほどの影響はなく、中性化部 (中性化厚さ) に二水石こうが析出している状態にあると予想される。

(4)示差熱重量分析

図-9 に浸せき開始時 (材齢 28 日) の圧縮強度試験後のコンクリート供試体の示差熱重量分析によって求められた各配合の水酸化カルシウム量を示す。OPC、FB に対し MKP を混和した供試体は MKP の置換率の増加に伴い水酸化カルシウム量が減少している。また、浸せき 63 日終了後の侵食深さ、中性化厚さと浸せき開始前の水酸化カルシウム量との関係 (図-10) を見ると、コンクリート中の水酸化カルシウムが少ない程、侵食深さが小さくなり、中性化厚さが大きくなる傾向が確認された。このことから、上述した二水石こうの

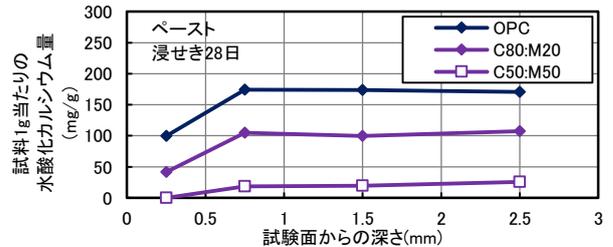


図-7 水酸化カルシウム量分布 (ペースト)

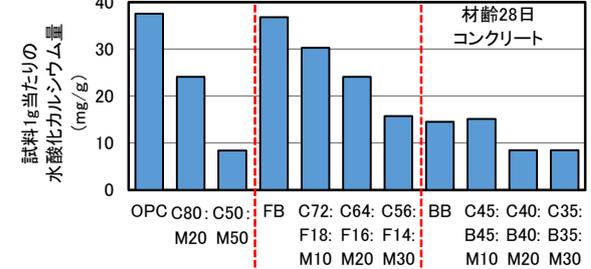


図-9 水酸化カルシウム量 (コンクリート)

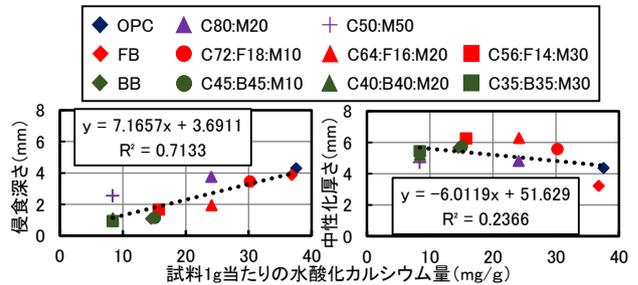


図-10 侵食深さ・中性化厚さと水酸化カルシウム量の関係

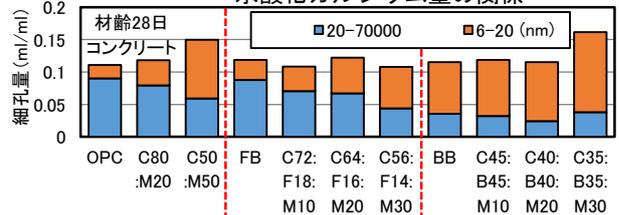


図-11 区分細孔径分布

生成量はコンクリート中の水酸化カルシウムの量に依存しており、水酸化カルシウムが多く存在する OPC、FB、C80:M20 は、二水石こうの生成量も増加し、膨張圧が大きくなり、コンクリート表面より生成した二水石こうによる離が急激に生じたと考えられる。一方で、それ以外のコンクリートは、コンクリート中の水酸化カルシウムが減少していることで、結果として二水石こうによる膨張は離を抑制したと推察される。

(5)細孔径分布

図-11 に浸せき開始時 (材齢 28 日) の圧縮強度試験後のコンクリート供試体の水銀圧入試験の結果を細孔径 20nm 以下の空隙を硫酸が浸透し難い微細な空隙、20nm 以上を硫酸が浸透し易い比較的に大きな空隙とみなし、両者の空隙量を区別した区分細孔径分布として示す。OPC、FB に MKP を混和することで、20nm 以上の空隙量が減少していることが確認でき、MKP の混和によりコンクリート組織が緻密になったと言える。そこで、図-12 に 20nm 以上の空隙量と侵食深さ

の関係を示したが、両者の関係には高い相関が得られ、20nm 以上の空隙が増加するにつれ侵食深さが大きくなっている。結果から、MKP を混和したコンクリートは緻密化し、硫酸の浸透を抑制することで、硫酸による劣化（侵食）を抑制したと推察される。一方、図-11 より C50:M50 や C35:B35:M30 では MKP を混和することで総空隙量が増加しているが、高い硫酸侵食抵抗性を有していた。この総細孔量の増加は MKP の水和に起因すると考えられ、いずれの場合も 20nm 以下の空隙が非常に多い結果となった。硫酸侵食の影響を受けるとされる多大な空隙は明らかに少ないことから、高い硫酸抵抗性が得られたと推察された。

5. MKP 混和コンクリートの侵食抑制メカニズム

4. の検討結果から、MKP 混和コンクリートの侵食抑制メカニズムは、以下のように考えられる。

(1)OPC や FB に MKP を混和した場合

単位セメント量の減少、MKP のポゾラン反応により水酸化カルシウムが消費され、硫酸による二水石膏の生成量が減少し、膨張によるはく落が起き難い状況となったこと、緻密化により 20nm 以上の空隙量が減少し硫酸の浸透を抑制したことなどに起因する。

(2)BB に MKP を混和した場合

BB と同程度の侵食抵抗性が得られた。これは、BB 自体の細孔構造が緻密であり、また、コンクリート中の水酸化カルシウム量が少ないためと考えられる。ただし、細孔径と侵食深さとの関係より、BB および BB に MKP を混和した場合は OPC や FB と異なり 20nm 以上の空隙量が非常に少ないため、二水石膏の生成に伴う膨張圧の許容能力が低くなり、少量の二水石膏が生成した場合においてもはく落が生じる可能性もあり¹⁰⁾、今後、長期的な検討が必要であると考えられる。

6. まとめ

本研究では、コンクリートの耐硫酸性向上を目的とし、普通セメント、フライアッシュセメントおよび高炉セメントにメタカオリン含有人工ポゾラン（MKP）を混和したコンクリート供試体を作製し、濃度 5% の硫酸溶液への浸せき試験を行い以下の結論を得た。

(1)MKP を OPC と FB に混和することで硫酸に対する抵抗性を向上させることができる。

(2)浸せき開始時のコンクリート中の水酸化カルシウム量と侵食深さには相関がある。各種セメントに MKP を混和することで、単位セメント量の減少やポゾラン反応により水酸化カルシウム量が減少するため、結果として硫酸に対する抵抗性が向上する。

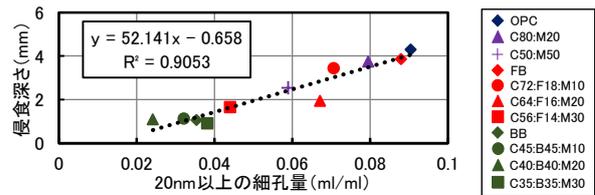


図-12 侵食深さと 20nm 以上の細孔量の関係

(3)浸せき開始時のコンクリートの細孔構造と侵食深さには高い相関があり、20nm 以上の空隙量が多いものほど侵食を受けやすい。

謝辞：本論文はメタカオリン含有人工ポゾラン実用化研究会で行なった成果の一部を取りまとめたものである。関係各位に心より感謝する。

参考文献

- 1) 野中資博, 三品文雄, 宇野祐一, 藤澤健一共著：上下水道施設のコンクリート防食実務, 森北出版, 2005
- 2) 国土交通省ホームページ, http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/crd_sewerage_tk_000135.html
- 3) 松本匡司ほか：混和材混入による耐酸性モルタルの開発, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.883-888, 2005.6
- 4) 水上国男：コンクリート構造物の耐久性シリーズ 化学的腐食, 技報堂出版, 1986
- 5) 沼田晋一：多機能性ポゾランを使用したコンクリートの施工ガイドマニュアル（私案）—耐久性照査型—多機能特殊ポゾランコンクリートの技術の現状, 2007
- 6) 江口康平ほか：高炉セメントコンクリートの高耐久化を目指した人工ポゾランの品質改善効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.761-766, 2011.7
- 7) 江口康平ほか：海洋環境下に3年間暴露した人工ポゾランを用いたコンクリートの耐久性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.215-220, 2006.7
- 8) ブイキャンハオほか：フライアッシュセメントにメタカオリン含有人工ポゾランを混和したコンクリートの海洋環境下での耐久性に関する基礎的検討, 土木学会第70回年次学術講演会 V-298, pp.595-596, 2015.9
- 9) 畠中優成ほか：改良されたメタカオリン含有人工ポゾランの反応性に関する基礎的研究, 土木学会第69回年次学術講演会 V-206, pp.411-412, 2014.9
- 10) 魚本健人：コンクリート構造物のマテリアルデザイン, オーム社, 2007