

論文 耐硫酸性を付与した低炭素型コンクリートの実験的研究

石塚 日和^{*1}・藤原 浩巳^{*2}・丸岡 正知^{*3}・王 涛^{*4}

要旨：産業副産物を用いた低炭素型でかつ耐硫酸性を有するコンクリートの開発を目的とし、高炉スラグおよびフライアッシュを、セメントに対し多量置換したコンクリートの諸性状について検討した。その結果、コンクリート中のセメントの水和により、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュが反応するために必要な水酸化カルシウムを所要量析出し、これらが十分に反応することで、耐硫酸性を必要とするコンクリートにおいて、目標とする圧縮強度発現性の確保、硫酸浸漬による質量変化率および中性化深さに対する抵抗性を満たす配合条件を得ることが可能であることが分かった。

キーワード：耐硫酸性、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、低炭素

1. はじめに

下水道施設のコンクリート構造物において、硫酸に起因する早期劣化が顕在化している。現在、硫酸による劣化防止対策として、樹脂の塗布を行い、硫酸の侵入を防ぐ方法が一般的であるが、接着障害や樹脂の劣化に伴い、定期的な樹脂の塗り替えと補修のための費用を要する。そのため、コンクリート自体に耐硫酸性を付与し、二次的な対策を必要としない下水道施設のコンクリートの構築が求められている。

一方で、地球温暖化による低炭素化が謳われる中、2016年の世界のCO₂総排出量約323億トン中、日本はCO₂排出量世界ランキング5位の約11億トンの排出を行っている¹⁾。日本の約束草案²⁾には、2030年度の二酸化炭素削減目標を、2013年度に排出された二酸化炭素に対して、25%減少させることを目標としている。多量にCO₂を排出し製造されるセメントを使うコンクリート分野においても、環境負荷の少ないコンクリートの研究・開発が現在進められている。

筆者らは、以前よりこれらの状況を鑑みて、低炭素かつ高耐硫酸性を有するコンクリートの開発を行っている。

硫酸腐食は、セメント水和生成物である水酸化カルシウムと硫酸とが反応することで二水石膏が生成され、侵食が進行することが一般的に知られている。また、コンクリートに高炉スラグ微粉末を用いることは、環境面および耐硫酸性付与の面から良好な結果が報告されている³⁾。したがって、硫酸腐食を抑制するためには、水酸化カルシウムを減じるために、セメントの一部を高炉スラグ微粉末やボゾラン材料であるフライアッシュで置換することでの水酸化カルシウムを消費させることが有効であるといえる。

以上より、本研究ではモルタルでの予備実験の結果を基に、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、高炉スラグ細骨材などを用いたコンクリートの耐硫酸性について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

結合材には、普通ポルトランドセメント(記号:OPC, 密度:3.16g/cm³)、高炉スラグ微粉末比表面積4,000cm²/g(記号:BS4, 密度:2.90g/cm³)および12,000cm²/g(記号:BS12, 密度:2.91g/cm³)、JIS II種に適合するフライアッシュ(記号:FA, 密度:2.20g/cm³)、細骨材には、笠間産砕砂(記号:S, 密度:2.56g/cm³)および高炉スラグ細骨材(記号:BFS, 密度:2.80g/cm³)、粗骨材には、笠間産砕石(記号:G, 密度:2.62g/cm³)を用いた。また、練混ぜ水として水道水(記号:W)、混和剤としてポリカルボン酸エーテル系高性能減水剤(記号:SP, 密度:1.10g/cm³)、樹脂酸系AE剤(記号:AE, 密度:1.06g/cm³)を用いた。

2.2 配合条件および練混ぜ方法

コンクリートの配合条件を表-1に、各配合の結合材構成割合を表-2に示す。あらかじめ行った予備実験結果を参考に、水結合材比30%、結合材中のセメント質量比20%一定とし、配合条件を定めた。

本研究では、セメント:BS4=2:8の割合を基に内割で、各種混和材をBS4と置換した。それぞれ異なる置換率でFAおよびBS12を混和した配合で、FAを混和したFAシリーズNo.1~3、およびBS12を混和したBS12シリーズNo.4~6について、それぞれが及ぼす影響について検討を行った。さらにNo.1を基に低水結合材比の配合No.7、そしてNo.1、No.4を基に、細骨材を高炉スラグ細

*1 宇都宮大学 地域デザイン科学部社会基盤デザイン学科 (学生会員)

*2 宇都宮大学 大学院地域創生科学研究科社会デザイン科学専攻教授教授 工博 (正会員)

*3 宇都宮大学 大学院地域創生科学研究科社会デザイン科学専攻教授准教授 工博 (正会員)

*4 五洋建設(株) 技術研究所 土木材料チーム (正会員)

表-1 配合条件およびフレッシュ性状試験結果

No.	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)								SP (%)	AE (%)	フレッシュ性状		
			W	OPC	BS4	FA	BS12	S	BFS	G			SL (cm)	Air (%)	
1	30	45	170	113	397	57	-	676	-	845	0.85	0.90	16.5	4.5	
2					340	113				669	836	0.96	0.50	17.0	3.0
3					283	170				661	827	0.94	0.50	16.5	3.0
4					397	-	57	704		854	0.98	0.50	14.0	6.0	
5					340	-	113	704		854	0.90	0.50	15.5	3.5	
6					283	170	705	855		0.96	0.40	17.0	5.0		
7	25				476	68	-	630	788	0.82	1.00	13.0	3.7		
8	30				397	57	-	-	739	845	0.27	0.30	15.5	3.0	
9		397	-	57	-	747	854	0.27	0.05	17.0	4.2				

表-2 結合材構成割合

No.	W/B (%)	質量比 (%)				細骨材種類
		OPC	BS4	BS12	FA	
1	30	20	70	0	10	S
2			60		20	
3			50		30	
4			70	10	0	
5			60	20		
6			50	30		
7	25		70	0	10	BFS
8	30		70	0	10	
9			70	10	0	

骨材に置き換えたものそれぞれ No.8, No.9 とした。練混ぜには、公称容量 60L の強制二軸ミキサーを用いた。

はじめに結合材、細骨材をミキサーに投入し、30 秒間空練りを行った後、ミキサーの内壁に付着した材料を掻き落とした。その後、高性能 AE 減水剤、AE 剤をあらかじめ混合した練混ぜ水を投入し、120 秒間練り混ぜた後に粗骨材を投入し 90 秒間練り混ぜ、排出し、各種試験に用いた。

2.3 試験項目

(1) フレッシュ性状試験

スランプ試験は JIS A 1101 に、空気量試験は JIS A 1128 にそれぞれ準拠した。フレッシュ性状の目標値は、スランプ 15±2cm, 空気量 4.5±1.5% とした。

(2) 圧縮強度試験

JIS A 1108 に準拠した。材齢 1 日で脱型し、脱型後の養生は 20±3 °C, 相対湿度 60±5% の恒温恒湿室にて水中養生を行い、材齢 7, 28, 91 日にて圧縮強度試験を行った。目標値は、日本下水道事業団「下水道コンクリート構造物の腐食抑制及び防食技術マニュアル」の目標水

準を参考にし、材齢 28 日の測定において 45N/mm² 以上とした。

(3) 硫酸浸漬試験

質量変化率試験、硫酸中性化深さ試験、および EPMA 面分析を行った。本研究では脱型後、20±3 °C, 相対湿度 60±5% の恒温恒湿室にて水中養生を行い、材齢 28 日後に質量パーセント濃度 5%, 温度 20°C の硫酸溶液に浸漬し、各種試験を行った。

a) 質量変化率試験

質量変化率試験では浸漬期間が 7, 28, 56 日に硫酸溶液 5% の浸漬液から取り出した供試体を、下水道事業団が定める試験方法に従い、流水で 1 分間の洗浄を行い、余分な水分を除去した後に質量を測定した。これらを 3 つの供試体で同様の試験を行い、それらの平均値を質量変化率とした。

b) 硫酸中性化深さ試験

硫酸中性化深さ試験では硫酸溶液 5% の浸漬液を用い、硫酸浸漬期間 7 日, 28 日, 56 日に供試体を硫酸溶液から取り出し、ダイヤモンドカッターで供試体の高さ方向に半分切断し、切断面にフェノールフタレイン 1% 溶液を噴霧し、非呈色部を硫酸の侵食を受けた部分とみなした。呈色部の直径を 5 箇所測定し、その平均を供試体の直径の初期値である 100mm から差し引いた値の 1/2 を算出した。これらを 3 つの供試体で同様の試験を行い、それらの平均値を硫酸中性化深さとした。

質量変化率および中性化深さの目標値は、圧縮強度同様に日本下水道事業団「下水道コンクリート構造物の腐食抑制及び防食技術マニュアル」の目標水準を参考にし、硫酸水溶液に 28 日間浸漬した時、質量変化率が ±10% 以内、硫酸による中性化深さ(以下、硫酸中性化深さ)を 3mm 以内とした。

c) EPMA 面分析

材齢 28 日の供試体を硫酸溶液に 28 日間浸漬したもの

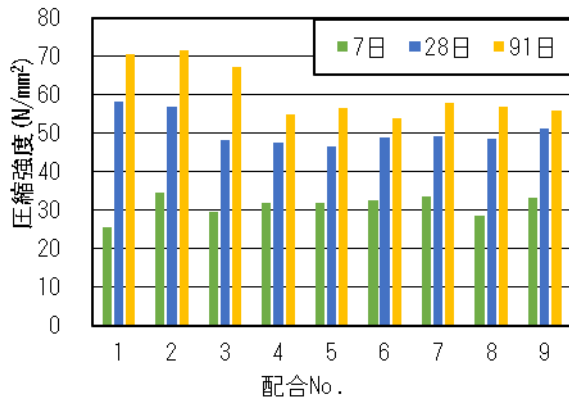


図-1 各配合における圧縮強度試験結果

を用い、EPMA 面分析を行った。コア中央部に樹脂を塗布した後、切断して円盤状の試料を切り出し、これを樹脂で包埋した。コア側面が 1 辺となるよう縦横 40mm×厚さ 20mm 程度の小片試料を切り出し、横 40×縦 40mm の面を分析面として湿式研磨した。その後、導電性を付与する目的で、分析面に炭素を蒸着し、分析試料とした。なお、研磨には伸展液、洗浄液とも有機溶媒を用いた。

測定は土木学会規準 JSCE-G574「EPMA 法による硬化コンクリート中の元素の面分析方法」を参考に、電子線マイクロアナライザーを用い、No.1, No.4, No.7, No.8, No.9 の 5 配合に対し、EPMA 面分析を行った。

3. 試験結果及び考察

3.1 フレッシュ性状試験

試験結果を表-1 に示す。いずれの配合も目標値を満たした。

3.2 圧縮強度試験

各配合の 7, 28, 91 日の圧縮強度試験結果を図-1 に示す。本試験では、全ての配合で目標値を満たした。

図-1 より、FA を混和した配合 No.1~3 と、BS12 を混和した配合 No.4~6 と比べると、FA を混和した配合は 7 日強度において同等か、やや低い圧縮強度を示した。しかし、91 日では FA を混和した No.1~3 の方が BS12 を混和した配合に比べ強度は大きくなった。BS12 を混和した No.4~6 では、比表面積が大きく反応速度の大きいと考えられる BS12 が早期に硬化体中の Ca(OH)₂ と反応したことにより、初期強度が発現したが、その後反応速度が比較的遅い BS4 が反応するために必要な Ca(OH)₂ が不足したため、長期的な強度の伸びは低下したと考えられる。また No.1~No.3 において材齢 91 日では、FA の特性である長期の緩やかなボゾラン反応により緻密で強固な内部組織となり強度発現性が卓越したものと考えられる。

BS12 シリーズにおいては、BS12 の置換率と強度に明確な傾向は認められなかった。よって BS12 混合による



図-2 No.1 の硫酸浸漬試験供試体劣化状況
(左から硫酸浸漬期間 7 日, 28 日, 56 日)

微粉末効果は本実験においては小さかったものと思われる。

また、細骨材の種類を比較すると、7 日圧縮強度の時点で砕砂を用いた No.1, No.4 の配合が高炉スラグ細骨材を用いた配合 No.8, No.9 の圧縮強度を下回っているのに対し、91 日時点では、砕砂を用いた配合が高炉スラグ細骨材を用いた配合の圧縮強度を上回っている。一般に、高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートは、高炉スラグの潜在水硬性により、長期の圧縮強度が確保できるとされている。しかし、高炉スラグ細骨材の骨材自体の強度はやや低く、高強度領域においては通常の骨材に比べコンクリートとしての強度は低下する⁴⁾。したがって、初期強度は高炉スラグ細骨材の潜在水硬性の影響で高かったが、材齢が進むにしたがって、強度が低下したと考えられる。

3.3 硫酸浸漬試験

硫酸侵食による劣化は、硬化体内部のセメントが水和反応により生成する Ca(OH)₂ と硫酸が反応することにより硬化体に二水石膏やエトリンガイトが生成し、それらの膨張圧によりクラックが発生し、劣化が生じると考えられる。本実験に用いた供試体の一例として No.1 の供試体の劣化状況を図-2 に示す。材齢が進むと共に、劣化が進んでいる様子が見える。また、供試体表面には二水石膏等の生成物が観察された。

a) 質量変化率試験

各配合の 7, 28, 56 日の質量変化率測定結果を図-3, 図-4 に示した。本試験では、全ての配合で目標値を満たした。

FA シリーズにおいては FA 混和率が高くなるほど質量変化率は小さく、FA 混入による耐硫酸性の向上が認められた。また BS12 シリーズでも BS12 の混和率が高いほど質量変化率は小さくなる傾向が認められた。これは、結合材全体系の充填率が影響するものと考えられるが、今後の検討課題である。

FA シリーズと BS12 シリーズを比較すると No.4 を除き FA シリーズの方が、質量変化率は若干小さい傾向を

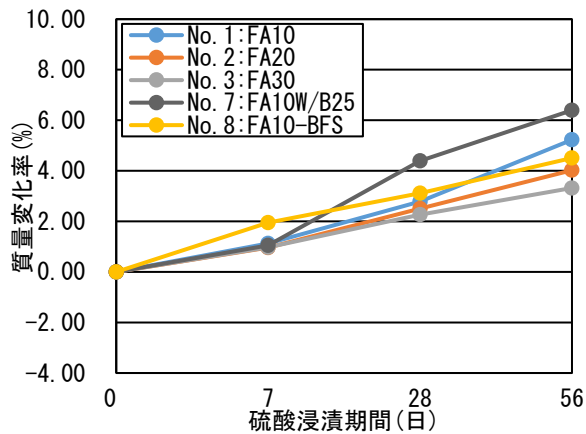


図-3 FA を混和した配合の質量変化率試験結果

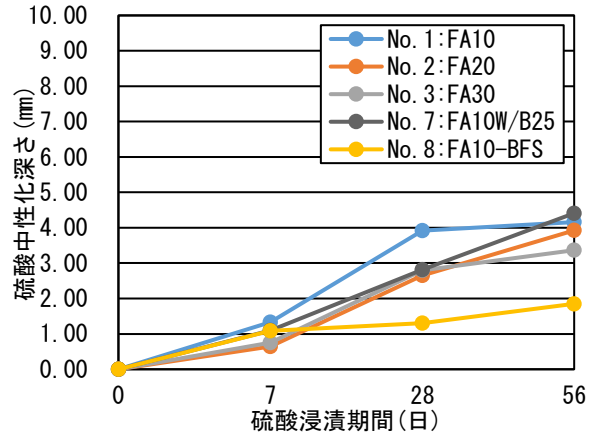


図-6 FA を混和した配合の硫酸中性化深さ試験結果

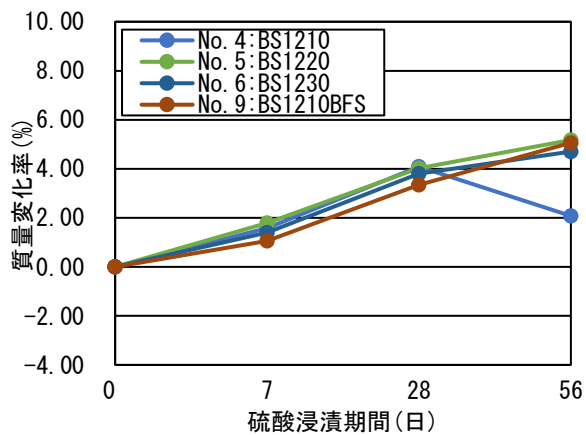


図-4 BS12 を混和した配合の質量変化率試験結果

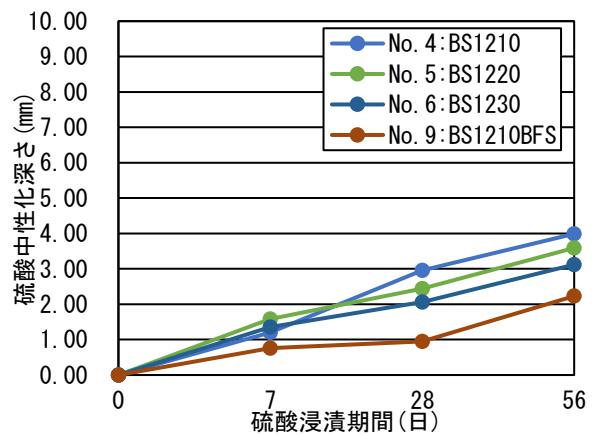


図-7 BS12 を混和した配合の硫酸中性化深さ試験結果



図-5 水結合材比の違いによる供試体劣化状況 (硫酸浸漬期間 28 日)

示した。

また、図-3 において、硫酸浸漬期間 28 日での質量変化率は、水結合材比が異なる No.1 と No.7 を比較すると、水結合材比が大きい No.1 の方が質量変化率が抑制され

ている。既往の研究⁵⁾によると、一般のコンクリートでは水セメント比が高くなるほど二水石膏生成時の膨張圧が細孔で緩和されるために、耐硫酸性が向上することが報告されている。しかし、図-5 のように実際の供試体をみると、No.1 の供試体上部に赤丸で印したように、剥離した箇所が見られる。これは、No.7 と比べ、水結合材比が大きいことで硫酸の浸透速度が大きくなり、石膏の生成による膨張圧で剥離が生じ、このことが No.1 の質量増加を見かけ上低減させたと思われる。よって、水結合材比の大きい No.1 は No.7 より、見かけ上質量変化率の抑制はしているものの、耐硫酸性が高いとは一概には言えないと考えられる。

また、砕砂を用いた配合よりも高炉スラグ細骨材を用いた配合 No.8, No.9 の配合では FA シリーズ、BS12 シリーズともに、硫酸浸漬期間が長いほど質量変化が抑制されていることがわかる。既往の研究⁶⁾において、高炉スラグ細骨材を水酸化カルシウム溶液に浸漬したとき、骨材表面に C-S-H 硬化体の結晶が確認されている。本実験においても、非結晶質である高炉スラグ細骨材は、セメントの水和反応により生成された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応で高炉スラグ細骨材の表面に C-S-H 硬化体の結晶が生成され

ると共に、二水石膏を形成するために必要な $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が骨材周りに集積されにくくなり、界面における硫酸の侵入を抑制したと考えられる。

b) 硫酸中性化深さ試験

各配合の 56 日までの硫酸中性化深さ試験結果を図-6、図-7に示す。

FA シリーズ、BS12 シリーズともにそれぞれの混和材の置換率が大きくなるほど、硫酸中性化深さが小さくなる傾向が認められる。また、FA シリーズは BS12 シリーズと比較すると、両シリーズの間での差異は明確には認められない。

また、水結合材比の異なる No.1 と No.7 を比較すると、硫酸浸漬期間 28 日までは低水結合材比である No.7 の硫酸中性化深さが抑制されていることがわかる。これは高水結合材比に比べ細孔量が少なく硫酸侵入速度が小さくなり、硫酸との反応が抑制されたためと考えられる。しかし、硫酸浸漬期間 56 日においては No.7 が No.1 の硫酸中性化深さを上回っている。これは、長期の硫酸侵食によって膨張圧が大きくなり、組織の細孔量による膨張圧の緩和が機能しなくなることにより、硫酸中性化が進行したと考えられる。

また、高炉スラグ細骨材を用いた No.8、No.9 では硫酸中性化深さが抑制される結果となった。a)質量変化率試験結果と同様、高炉スラグ細骨材表面での化学反応により、供試体表面に緻密な層が形成されたため、硫酸の侵食が抑制できたと考えられる。

ここで、図-6 および図-7 の硫酸中性化深さ試験結果におけるグラフの傾きは、硫酸中性化速度となる。しかし、本試験で用いた質量パーセント濃度 5%の硫酸環境は、実際の暴露環境とは異なっており、非常に深刻な環境であるため、グラフの傾きからわかる硫酸中性化深さの速度は実際の暴露環境の腐食速度とは異なると考えられる。本試験において、各配合による硫酸浸漬期間ごとのグラフの傾きは異なっている。実際のコンクリート供試体は、硫酸に浸漬するに伴い、二水石膏等の生成物が付着したり、腐食の進行で生成物が剥離を起こしたりするため、質量が変化し続けている。そのため、本試験の測定時は、質量変化途中の段階であるため、一概にグラフの傾きが硫酸中性化深さ速度であるとは言い難いと考えられる。なお、グラフの傾きと暴露環境での腐食速度の関係は、下水道事業団のマニュアルに記載されていないため、今後の課題検討としたい。

c) EPMA 面分析

面分析結果の写真と各物質の面分析結果を図-8、図-9、図-10、図-11、図-12に示す。いずれも画像も上辺が供試体表面である。各画像の左は SO_3 、右は CaO の濃度分布を示し、各分布図右上のカラーバーは各物質の濃

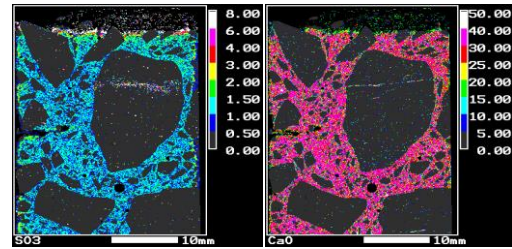


図-8 No. 1:FA10 の EPMA 面分析結果

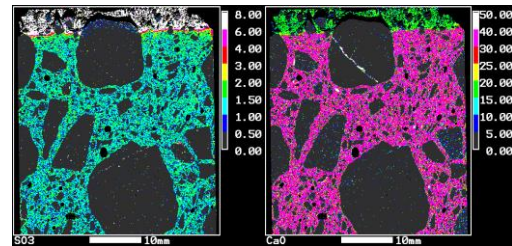


図-9 No. 4:BS1210 の EPMA 面分析結果

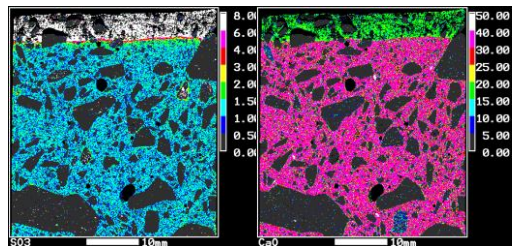


図-10 No. 7:FA10W/B25 の EPMA 面分析結果

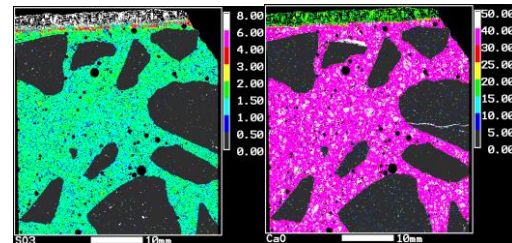


図-11 No. 8:FA10BFS の EPMA 面分析結果

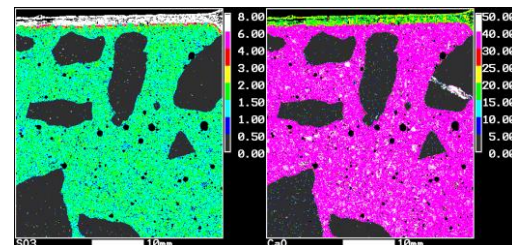


図-12 No. 9:BS1210BFS の EPMA 面分析結果

度(%)をそれぞれ示している。それぞれの物質の水和反応を以下の式(1)、式(2)に示す。



式(1), 式(2)より, SO_3 の存在下では H_2SO_4 が, CaO の存在下では Ca(OH)_2 が存在するとし, 検討を行う。

図-8, 図-9 および図-11, 図-12 に着目すると, 高炉スラグ細骨材を用いた配合において, CaO の濃度が高い。これより, 高炉スラグ細骨材を用いることにより, 硬化体内部への硫酸の侵入が少なかったため, 硫酸と未反応な Ca(OH)_2 が十分に残存し, 高炉スラグ細骨材を用いた配合において CaO の含有量が大きくなったといえる。

水結合材比の違いについて No.1 と同粉体構成で水結合材比を 25%とした No.7 で比較すると, CaO の含有量が低水結合材比である No.7 の配合が若干大きい。これは, 目視観察で判断を行った a)質量変化率試験結果および b)硫酸中性化深さ試験結果の水結合材比の違いによる考察より, 水結合材比が小さい場合, 硬化体中の細孔量が減少し, 硫酸が浸透しにくくなったと考えられる。

4. まとめ

本研究から得られた成果を以下に示す。

- (1) 圧縮強度試験において, 高炉スラグ微粉末およびフライアッシュをセメントに対し多量置換した本研究において, 材齢 28 日での圧縮強度は全て目標値 45N/mm^2 を満足した。またフライアッシュを混和した配合は, 高炉スラグ微粉末 BS12 を混和した配合と比べると, 7 日強度において同等か, やや低い圧縮強度を示したが, 91 日では強度は大きくなった。また, 細骨材の種類を比較すると, 7 日圧縮強度の時点で高炉スラグ細骨材を用いた配合は砕砂を用いた配合より高強度を示したが, 91 日時点では砕砂を用いた配合が高炉スラグ細骨材を用いた配合の圧縮強度を上回った。
- (2) 硫酸浸漬試験の質量変化率試験において, フライアッシュおよび BS12 を用いたシリーズとも混和材置換率が高くなるほど質量変化率は小さかった。また, フライアッシュ混和シリーズの方が質量変化率は若干小さい傾向

を示した。また, 高炉スラグ細骨材を用いた配合においても, 質量変化率の増減が大幅に抑制できた。

- (3) 硫酸浸漬試験の硫酸中性化深さ試験において, フライアッシュシリーズ, BS12 シリーズともにそれぞれの混和材の置換率が大きくなるほど, 硫酸中性化深さが小さくなる傾向が認められる。また, 高炉スラグ細骨材を用いた配合では硫酸中性化深さが抑制される結果となった。
- (4) EPMA 面分析において, 低水結合材比の配合において Ca(OH)_2 の含有量が大きく, また, 硬化体中の細孔量が減少し, 硫酸の浸透速度が小さくなり, 硫酸の侵食が抑えられる結果となった。なお, 水結合材比については, 硬化体中の細孔量と硫酸劣化による膨張圧の関係を検討する必要がある。

参考文献

- 1) 全国地球温暖化防止活動推進センター「データ集 [1] (世界の CO_2 排出量)」 参照:
https://www.jccca.org/global_warming/knowledge/kno03.html (閲覧日: 2020 年 1 月 3 日)
- 2) 環境省, 日本の約束草案(2020 年以降の新たな温室効果ガス排出削減目標) 参照:
<https://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/2020.html> (閲覧日: 2020 年 1 月 3 日)
- 3) 笠井芳夫, 坂井悦男: 新セメント・コンクリート混和材料, pp23-41, 技術書院, 2007
- 4) 石東昇, 榊田佳寛, 李榮蘭: 高炉スラグ細骨材の性状とコンクリート圧縮強度への影響に関する実験, 日本建築学会構造系論文集第 76 巻第 667 号, pp1541-1546, 2011
- 5) 蔵重勲, 魚本健人: 硫酸防食によるセメント硬化体の浸食メカニズム, セメント・コンクリート論文集, No.55, pp.458-464, 2001
- 6) 藤井隆史, 細谷多慶, 松永久宏, 綾野克紀: 高炉水砕スラグを用いたセメント硬化体の耐硫酸性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.847-852, 2009