

論文 Article

高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの化学抵抗性に関する研究

原稿受付 2020 年 6 月 9 日

ものづくり大学紀要 第 10 号 (2020) 14 ~ 20

坂本大河^{*1}, 澤本武博^{*2}, 井手一雄^{*3}, 高橋直希^{*3}, 塚本師子^{*4}, 渡辺智^{*5}^{*1} ものづくり大学大学院 ものづくり学研究所^{*2} ものづくり大学 技能工芸学部 建設学科^{*3}(株)フジタ 技術センター 土木研究部^{*4}(株)太平洋コンサルタント セメントコンクリート営業部^{*5}(株)太平洋コンサルタント 分析技術部

A Study on Resistance for Chemical Action of Concrete Contained Blast Furnace Slag Fine Aggregate

Taiga SAKAMOTO^{*1}, Takehiro SAWAMOTO^{*2}, Ichio IDE^{*3}, Naoki TAKAHASHI^{*3},
Noriko TSUKAMOTO^{*4} and Satoshi WATANABE^{*5}^{*1} Graduate School of Technologists, Institute of Technologists^{*2} Dept. of Building Technologists, Institute of Technologists^{*3} Fujita Corporation.^{*4, *5} Taiheiyō Consultant.

Abstract

In this study, resistance for chemical action of concrete contained blast furnace slag fine aggregate was examined by soaking specimens in sulfuric acid solution and hydrochloric acid solution. As a result, the concrete contained blast furnace slag could make hard layer of calcium sulfate dehydrate on the concrete surface when the specimen was soaked in the sulfuric acid solution. Therefore, the hard layer reduced carbonation of the concrete. Also carbonation of the concrete contained blast furnace slag could be reduced when the specimen was soaked in the hydrochloric acid solution. It is considered that soft layer between cement paste and aggregate is hard because of latent hydraulic property of the blast furnace slag fine aggregate.

Key Words : Blast furnace slag fine aggregate, Sulfuric acid, Hydrochloric acid, Carbonation, Analysis

1. はじめに

コンクリートの化学的浸食には、硫酸および塩酸などがある。硫酸は下水道関連施設¹⁾、塩酸はダムや化学工場などの水に関連性が高いところにコンクリート構造物の劣化を引き起こす。

硫酸劣化は、まず、下水中に含まれる硫酸塩が硫酸塩還元菌により還元され、硫化水素が発生す

る。換気のできない空間では、硫化水素がコンクリート壁面に再溶解し、硫黄酸化細菌により、酸化され硫酸が発生する。そして、主にコンクリート中の水酸化カルシウムが硫酸と反応し二水石膏を生成する。その二水石膏がアルミン酸三カルシウムと反応し、エトリンガイトを生成することで、コンクリートを膨張させ劣化に繋がる。そのため、近年研究が進んでいる高炉スラグ細骨材を用いて

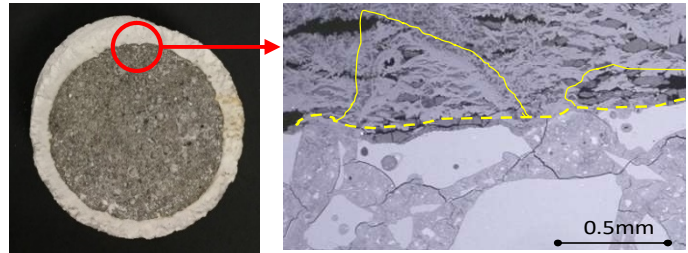
Table 1 Mix proportions of concrete and test results of fresh concrete

Sign	Cement	W/B (%)	Unit content(kg/m ³)							Agent (1)* (B×%)	Agent (2)* (B×%)	Agent (3)* (B×%)	Agent (4)* (B×%)	Test results of fresh concrete		
			W	B		S		G	LS					Slump (cm)	Air (%)	Temperature (°C)
				C	F	CS	BFS									
N+CS	N	55	175	318	—	897	—	897	—	0.7	—	0.2	—	10.5	4.3	25.3
M+F+CS	M	55	175	255	64	889	—	889	—	—	0.2	2.0	—	12.0	4.7	19.9
M+F+BFS	M	55	175	255	64	—	892	889	—	—	0.5	—	0.1	8.5	5.1	18.2
M+F+BFS+LS	M	55	175	255	64	—	740	889	153	—	0.4	0.4	—	9.5	3.4	16.2

*Agent: (1) High performance AE water reducing agent (2) AE water reducing agent (3) Auxiliary agent (4) Anti-foaming agent

Table 2 Chemical composition of BFS (%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	FeO	SO ₃
42.64	34.88	14.80	5.37	0.87	0.49	0.01

Fig. 1 Calcium sulfate dehydrate and mortar surface⁵⁾

硫酸による劣化を抑制することが検討されている^{2,3)}。高炉スラグ細骨材を使用したモルタルは図1のように二水石膏の剥落が抑制され、耐硫酸性が向上し、高炉スラグ細骨材内のカルシウムやマグネシウムなどの溶出でできる空間が膨張力を緩和するといわれている⁴⁾。しかし、高炉スラグ細骨材を使用したコンクリートにおける耐硫酸性向上のメカニズムを裏付けるには不十分であり、現在研究段階である。

一方、塩酸劣化はコンクリート中のカルシウム分と塩酸が化学反応を起こすことで可溶性の塩化カルシウムを生成し、それが溶出することで劣化する。そのため、化学抵抗性の高いセメントを用いた研究は多いものの、塩酸劣化に対してスラグ骨材を研究した例はほとんどない。

本研究では、化学抵抗性の高いセメント、混和材および高炉スラグ細骨材を組み合わせたコンクリートの硫酸および塩酸に対する抵抗性を、浸漬試験を行い検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料およびコンクリートの配合

コンクリートの配合を表1に示す。セメントには、普通ポルトランドセメントおよび化学抵抗性の高い中庸熱ポルトランドセメントを、混和材にはフライアッシュを用い、コンクリートの水結合

材比は一般的な55%に統一した。細骨材には、砕砂、高炉スラグ細骨材および石灰石微粉末を用いた。以下、普通ポルトランドセメントをN、中庸熱ポルトランドセメントをM、フライアッシュをF、砕砂をCS、高炉スラグ細骨材をBFSおよび石灰石微粉末をLSと称す。BFSの化学組成を表2に示す。また、粗骨材にはいずれの配合においても砕石を用いた。なお、いずれの配合も、目標スランプを10±2.5cm、空気量を4.5±1.5%とした。

2.2 浸漬試験

浸漬試験は硫酸または塩酸の濃度を5%とした溶液に100×100×100mmのコンクリート供試体を浸漬し、1週間ごとに質量とpHの測定を行った。浸漬方法はN+CS、M+F+CS、M+F+BFS、M+F+BFS+LSの4種類を個別容器に分け、硫酸または塩酸に5週間浸漬することとした。また、コンクリート供試体の寸法の測定を浸漬試験前後で実施し、体積変化を検討した。そして、浸漬試験終了後、乾燥させた供試体を切断し、フェノールフタレイン溶液を噴霧して、中性化深さの測定を行った。実験の手順を図2に示す。

2.3 浸漬溶液の分析

濃度5%の硫酸または塩酸に供試体を5週間浸漬した溶液をろ紙(5種B, 110mm)でろ過後、希釈して濃度1%の硝酸酸性の測定溶液を作製した。そして、ICP発光分光分析装置を用いて、検量線法により浸漬溶液中に含まれるカルシウム(Ca)、

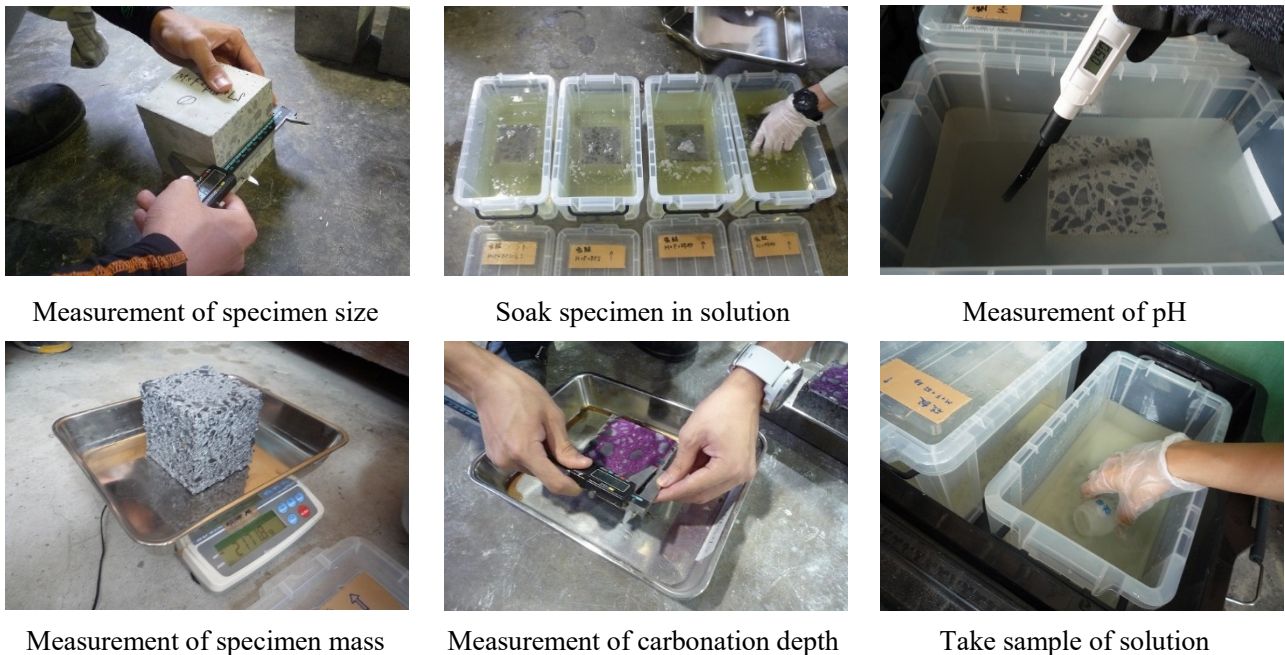


Fig. 2 Experimental process

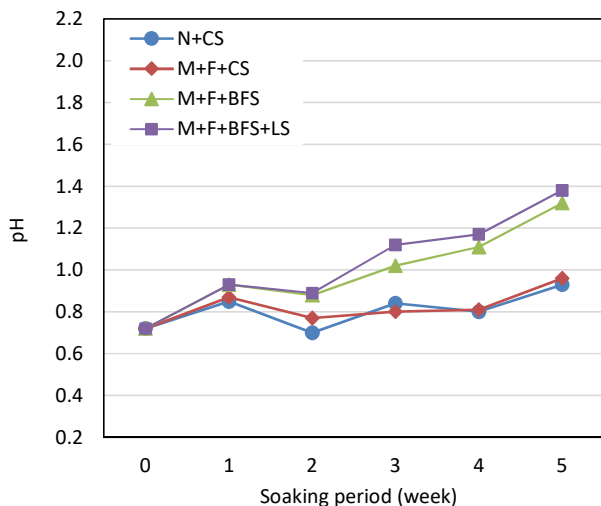


Fig. 3 Change in pH of sulfuric acid solution

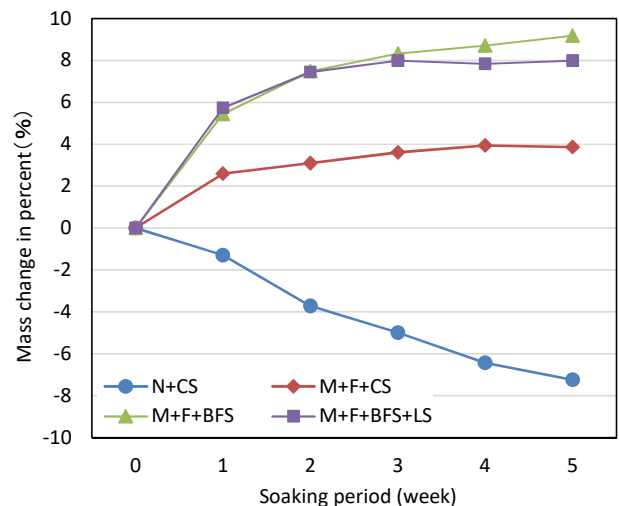


Fig. 4 Mass change of specimen in sulfuric acid solution

ケイ素(Si), アルミニウム(Al)およびマグネシウム(Mg)の4種類の元素濃度を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 硫酸浸漬試験結果

硫酸溶液のpHの変化を図3に示す。pHは供試体のアルカリ成分が溶出することで、浸漬期間に伴い高くなり、BFSを用いた場合に顕著であった。これは、BFSの構成成分が溶出したためと考えられる。

供試体の質量変化を図4に示す。硫酸の作用を受けると、コンクリート中の水酸化カルシウムと硫酸が反応し不溶性の二水石膏を生成するが、N+CSは、脆弱な二水石膏のため時間とともに剥がれ落ち、質量が減少したと考えられる。M+F+CSは、質量が若干大きくなっているが変化は小さかった。これは、化学抵抗性に強いセメントを用いたことで、二水石膏の生成が抑制されたことが考えられ、浸漬期間内では剥がれ落ちなかったと推測する。一方、BFSを用いることで、質量が8~9%程度増加した。そして、質量変化率は、日本下水

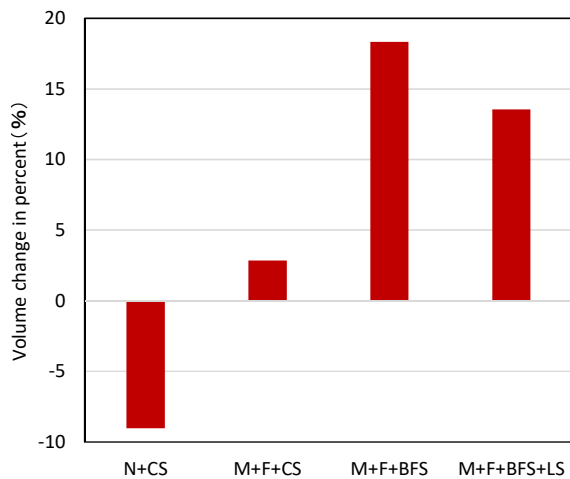


Fig. 5 Volume change of specimen in sulfuric acid solution

道事業団の耐硫酸試験の質量変化率の基準値±10%の範囲内であった¹⁾。これは、強固な二水石膏の層が生成され、コンクリート表面から剥がれ落ちないためと考えられる。

供試体の体積変化を図5に示す。N+CSは、供試体の寸法が9%程度小さくなり、生成した二水石膏が剥がれ落ちたことによると考えられる。M+F+CSは質量と同様に若干大きくなるが、その変化は小さい。BFSを用いると強固な二水石膏を生成することで寸法が15%程度大きくなった。

硫酸浸漬において図6のように二水石膏の層が供試体の一部として構成されている。N+CSおよびM+F+CSには、この二水石膏層が目視では確認できなかったため、通常の方法で中性化深さを測定し、BFSを用いたものは二水石膏層を除外した値とした。供試体の中性化深さを図7に示す。打込み面、側面、底面いずれもM+F+BFSが最も中性化深さは小さくなった。これは、BFSを用いることで強固な二水石膏を形成するためと考えられる。一方、LSを用いると逆効果になる結果となった。また、M+F+CSは中性化深さが最も大きくなった。これは、供試体の質量および体積が増加していたが、二水石膏層は確認できなかったため、供試体内部で二水石膏が成長していたと考えられ、その膨張分が質量および体積に加算されたと推測した。また、N+CSは体積の減少が大きかったため供試体の健全部は小さくなっていると考えられる。このことから長期に渡り硫酸が作用する環境

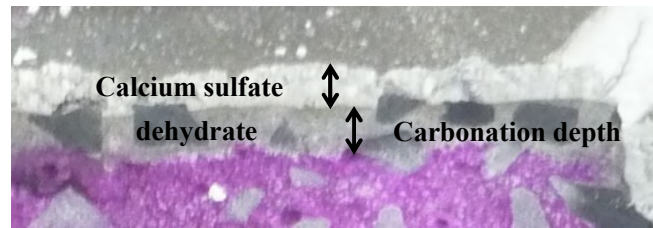


Fig. 6 Layer of calcium sulfate dehydrate and carbonation depth

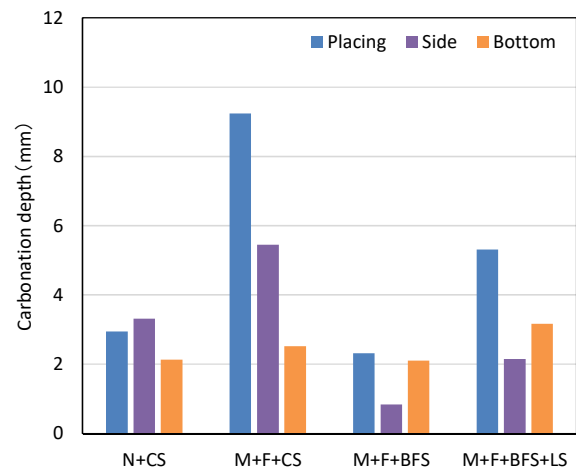


Fig. 7 Carbonation depth of specimen in sulfuric acid solution

においては、BFSを用いることで生成される強固な二水石膏がバリアになり、中性化が抑制されると考えられる。

硫酸溶液の分析結果を表3および図8示す。BFSを用いたものは砕砂を用いたものと比べ、BFSに多く含まれるケイ素、アルミニウムおよびマグネシウムの溶出が大きくなった。このことからBFS内のケイ素、アルミニウムおよびマグネシウムの溶出でできる空間が、二水石膏生成の際の膨張圧を緩和して、強固な二水石膏層を形成し、耐硫酸性を向上させたと考えられる⁴⁾。

3.2 塩酸浸漬試験結果

塩酸溶液のpHの変化を図9に示す。硫酸溶液と同様に供試体のアルカリ成分の溶出によるpHの変化が考えられたが、砕砂を用いた場合のpHの変化は小さくなった。一方、BFSを用いた場合では、pHの変化が大きくなり、BFSの構成成分の溶出によるものと考えられる⁵⁾。

供試体の質量変化を図10に示す。M+F+CSがN+CSより質量変化が少なく、化学抵抗性が高い

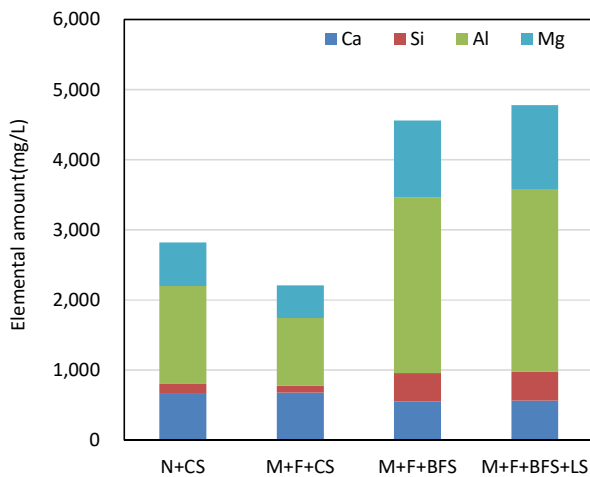


Fig. 8 Results of sulfuric acid solution analysis

Table 3 Results of sulfuric acid solution analysis

Sign	(mg/L)			
	Ca	Si	Al	Mg
N+CS	660	140	1400	620
M+F+CS	680	100	960	470
M+F+BFS	550	410	2500	1100
M+F+BFS+LS	560	420	2600	1200

セメントの使用に加え、混和材の置換が影響していると推測する。一方、BFSを用いた場合には、質量減少が大きくなり、pHの変化と同様に、BFSの構成成分の溶出が原因であると考えられる。

供試体の体積変化を図11に示す。質量変化の結果とは異なり、体積変化率は±1%程度で、いずれの配合においても体積変化は小さかった。これは、供試体が形状を保ったまま、内部に空隙が生じたことによると考えられる。

供試体の中性深さを図12に示す。N+CSおよびM+F+CSの場合、供試体を切断する際にコンクリート表層部が崩れる現象が見受けられ、表層部が脆弱化し、中性化深さも10mm程度と大きく、劣化していた。一方、BFSを用いた場合は、供試体の質量減少が大きく、BFSの構成成分が溶出して空隙ができていたため劣化が進行していると考えられたものの、中性化深さは5mm程度と小さかった。これは、BFSを用いることで細骨材の遷移帯が潜在水硬性により強固になり、遷移帯を通じて侵入してくる塩酸を抑制することに加え、BFSの構成成分の溶出による空隙がBFSと塩酸の作用により生成したシリカゲルで満たされることにより、塩酸の侵入を防ぎ、中性化の進行も抑制で

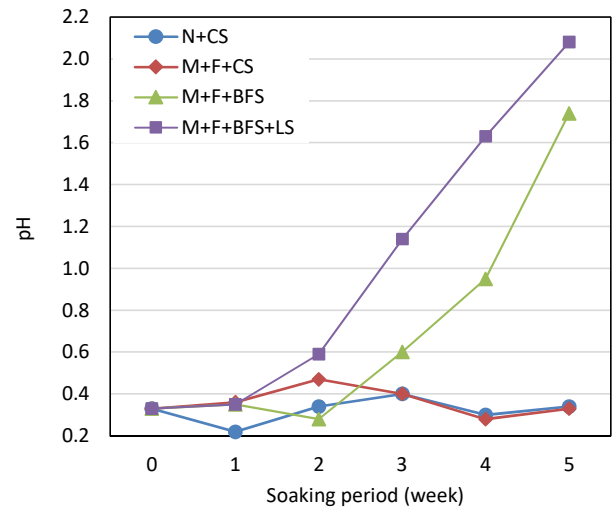


Fig. 9 Change in pH of hydrochloric acid solution

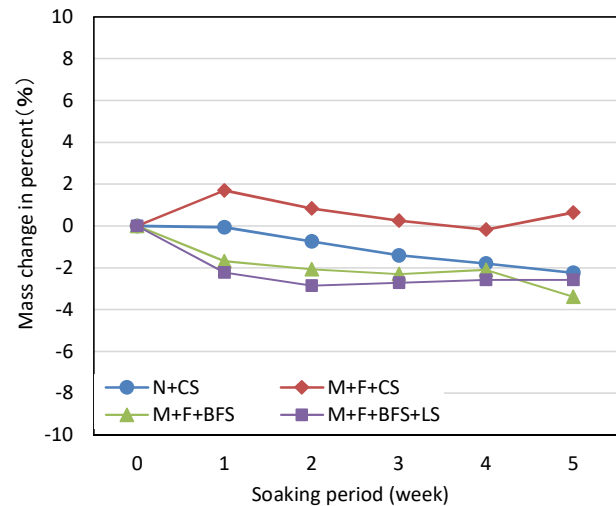


Fig. 10 Mass change of specimen in hydrochloric acid solution

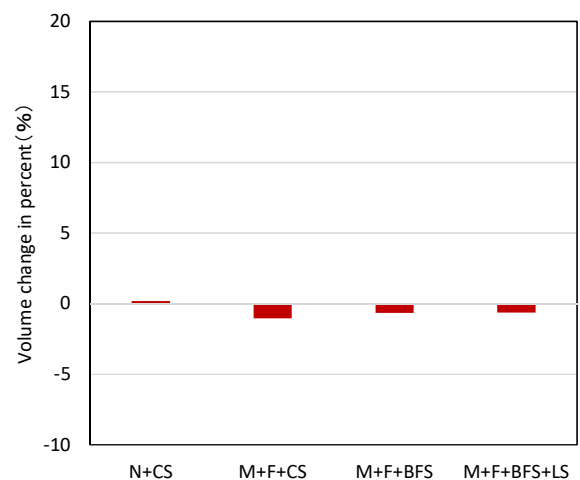


Fig. 11 Volume change of specimen in hydrochloric acid solution

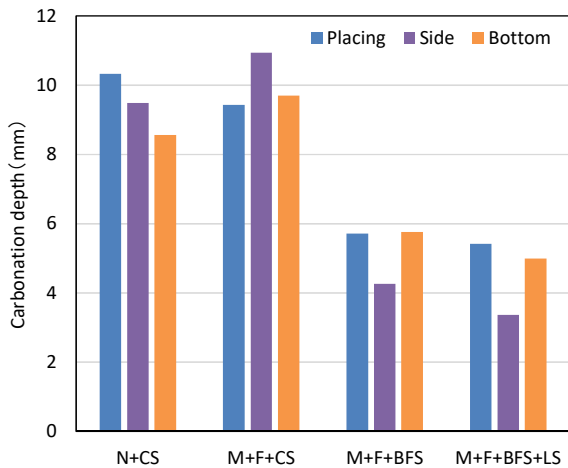


Fig. 12 Carbonation depth of specimen in hydrochloric acid solution

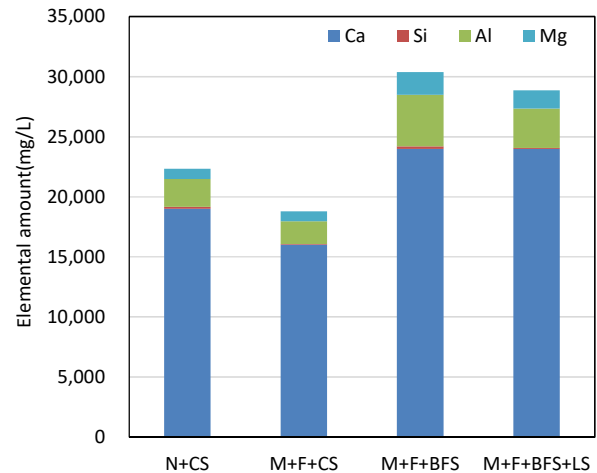


Fig. 13 Results of hydrochloric acid solution analysis

きたと考えられる。

塩酸溶液の分析結果を表 4 および図 13 に示す。BFS を用いたものは砕砂を用いたものと比べ、カルシウム、アルミニウムおよびマグネシウムの溶出が大きかった。いずれも BFS の化学組成の割合の高い元素である。BFS を用いることで、塩酸の作用を受ける場合に、コンクリート表層部が脆弱化しないこと、中性化が抑制される結果となったことのメカニズムの解明については、今後の課題とする。

4. まとめ

浸漬試験によるコンクリートの硫酸および塩酸に対する抵抗性を検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 硫酸の作用を受ける場合は、BFS を用いることでコンクリート表層部に強固な二水石膏を形成し、バリアの役割を果たすことで、中性化を抑制できると考えられる。強固な二水石膏の層は、BFS に含まれるアルミニウム、マグネシウムおよびケイ素などが溶液中に溶出することで生じる空隙が二水石膏の膨張圧を緩和することによると考えられる。
- (2) 中庸熟ポルトランドセメント、フライアッシュおよび BFS を用いることで、硫酸および塩酸のいずれの作用を受ける場合でも中性化に対する抵抗性が向上した。

Table 4 Results of hydrochloric acid solution analysis

Sign	(mg/L)			
	Ca	Si	Al	Mg
N+CS	19000	160	2300	890
M+F+CS	16000	74	1900	830
M+F+BFS	24000	200	4300	1900
M+F+BFS+LS	24000	59	3300	1500

- (3) 塩酸の作用を受ける場合は、BFS を用いることで、コンクリート表層部が脆弱化せず、中性化が抑制された。これは、BFS を用いることで、細骨材の遷移帯が潜在水硬性により強固になり、遷移帯を通じて侵入してくる塩酸を抑制することや、BFS が塩酸の作用によりシリカゲルを生成し、コンクリート中の空隙を満たすことで塩酸の侵入を抑制することが考えられるが、メカニズムの解明については、今後の課題とする。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ものづくり大学技能工学部建設学科澤本研究室の皆様にも多大なる御協力を賜りました。

文 献

- 1) 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
- 2) 綾野克紀，小河内誠，藤井隆史，入矢桂史郎：モルタルの耐硫酸性に細骨材の種類が及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.30, No.2, pp.559-564, 2008

- 3) PAWEENA Jarivathitipong, 細谷多慶, 藤井隆史, 綾野克紀: 高炉スラグ細骨材によるコンクリートの耐硫酸性改善に関する研究, 土木学会論文集, Vol.69, No.4, pp.337-347, 2013
 - 4) 高橋直希, 井手一雄, 戸邊こころ, 澤本武博: 高炉スラグ細骨材を使用したセメント硬化体の耐硫酸メカニズムに関する検討, 日本コンクリート工学会, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.645-650, 2018
 - 5) 藤井隆史ほか: 鉄鋼スラグ水和固化体の耐薬品性に関する研究, コンクリート工学年次論文集 Vol.29, No.2, pp.449-504, 2007
-