

論文 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

江口 康平^{*1}・武若 耕司^{*2}・山口 明伸^{*3}・久徳 貢大^{*4}

要旨：著者らは、石炭灰や炭鉱ボタ等の産業副産物を利用して製造された人工ポゾランと呼ばれる材料に着目して検討を行っており、現在までに、人工ポゾランを高炉セメントに添加することで高炉セメントコンクリートの長所を損なうことなく、品質向上を図ることができることを確認している。ただし、実環境での性能については十分に検討が行われておらず、本研究では、海洋環境下に供試体を暴露し、長期的な耐久性について検討を行った。その結果、人工ポゾランを混合したコンクリートは、高炉セメントコンクリートに比べて中性化に対する抵抗性は幾分低下するが、高い遮塩性や防食効果を有することが確認された。

キーワード：人工ポゾラン、高炉スラグ微粉末、塩分浸透、鉄筋腐食

1. はじめに

現在、人類の活発な産業活動によるCO₂排出量が増加しており、温暖化や気候変動のような地球規模での環境悪化が危惧されている。建設産業においても、産業廃棄物の有効利用やCO₂排出量の削減などが強く求められており、鉄鋼を精製する際に生じる高炉スラグ微粉末や、石炭火力発電所から排出されるフライアッシュなどの産業廃棄物は建設材料としての有効利用法が確立されている。その中でも高炉スラグ微粉末は、入手のし易さや、コンクリート用混和材料として使用した場合に遮塩性を得られること、さらにアルカリ骨材反応に対して高い抑制効果が期待できることから、沿岸環境下のみならず、様々な構造物に利用されてきた¹⁾。しかし、高炉セメントを使用することで高い耐久性が得られる一方で、セメント量の減少による初期強度の低下や、乾燥収縮によってひび割れが発生するといった問題点があり、その改善が求められている。

一方、中華人民共和国では小型高炉の炉頂から排出されるガスを洗浄し、集塵する際に得られる超微粒粉末ダストである除塵灰が、Ca(OH)₂と急速に反応し、C-S-HやC-A-Hを生成するポゾラン材料であることが確認され、その有効活用が望まれていた。このため著者らは、この除塵灰を、普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末および石こうと併せて使用することで、除塵灰の急速なポゾラン反応による材齢初期での強度発現と、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性による長期強度の増進を併せ持つコンクリートの作製が可能であり、しかも、このコンクリートが高い遮塩性を有していることを確認した²⁾。

ただし、除塵灰の品質は高炉の規模や原料の産地に依

存する上、中国国内での小高炉の数も急激に減少しており、最近ではその安定的な供給も難しくなってきた。このような状況から、最近、除塵灰に代わる混和材として、除塵灰と同様の性能を有するように炭坑ボタ、炭質頁岩、石炭灰等の産業副産物を主原料とし製造したポゾラン材料（ここでは人工ポゾランと称す）が開発された。そこで著者らは、この人工ポゾランについても検討を開始し、これまでに、この材料を高炉セメントに混合することで、除塵灰を用いる場合と同様に、遮塩性を損なうことなくコンクリートの初期強度や乾燥収縮を改善できることを確認した³⁾。ただし、実環境での長期耐久性についての検討は、未だ十分にはなされていない。

人工ポゾランは、既に中国国内で安定的に供給できる体制も構築されており、今後、我が国でもその需要拡大が十分に期待できる。そこで、本研究では、高炉セメントコンクリートの品質改善を目指し、高炉スラグ微粉末・普通ポルトランドセメント・人工ポゾランを混合した三成分系セメントを用いたコンクリートについて、3年間の海洋暴露試験を行い、実環境下での長期的な耐久性について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 人工ポゾランの物性・化学組成

表-1 人工ポゾランの物性値

	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
人工ポゾラン	2.70	7444
高炉スラグ微粉末	2.90	4189
普通ポルトランドセメント	3.15	3370

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 (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 准教授 博士(工学) (正会員)

*4 鹿児島大学大学院 理工学研究科 海洋土木工学専攻 (非会員)

本研究で検討した人工ボゾランの密度および比表面積を表 - 1 に示す。また、比較用に高炉スラグ微粉末の

表 - 2 蛍光 X 線による成分含有量分析結果(単位 : mass%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Na ₂ O
人工ボゾラン	34.00	14.60	1.86	32.70	9.09	5.43	0.75	0.73	0.20	0.52
高炉スラグ微粉末	30.70	14.10	0.40	44.10	7.39	1.68	0.34	0.63	0.40	0.27
普通ポルトランドセメント	18.00	4.53	4.32	66.90	1.56	3.49	0.58	0.31	0.10	0.26

結果についても併せて示す。人工ボゾランは、密度は高炉スラグ微粉末に比べ幾分か小さいものの、比表面積は大きく、極めて細かい材料であることが分かる。

表 - 2 には、人工ボゾランの化学組成を XRF により測定した結果を示す。なお、分析方式は波長分散型であり、粉末試料を用いて分析した。化学成分を普通ポルトランドセメントや高炉スラグ微粉末と比較すると、SiO₂ が多く、CaO は少ないことが確認できる。

2.2 供試体概要

実験に用いた供試体は、水結合材比（以下、W/B と称す）を 50%として、図 - 1 に示すような 10×10×40 cm の角柱コンクリートに、かぶり 2cm および 3cm 位置に鉄筋を 2 本ずつ埋設したものである。なお、圧縮強度試験用供試体（φ10×20 cm）についても同時に作製した。使用したコンクリートの配合を表 - 3 に示す。なお、これらの配合では、単位水量を一定とし、目標スランブ値を 9±2cm としている。

コンクリートに使用した材料は、表 - 1 に示した密度、比表面積を有した人工ボゾラン（以下、BFF）、高炉スラグ微粉末（以下、BFS）および普通ポルトランドセメント（以下、OPC）である。また、BFF に関しては、既往の研究⁴⁾を参考として、無水石こうを内割りで 5%添加したものを用いた。細骨材には富士川産川砂（密度 2.64g/cm³、吸水率 1.76%）、粗骨材には鹿児島県始良産砕石（密度 2.55g/cm³、吸水率 0.93%）を用いた。混和剤は、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した。

結合材は、OPC、BFS および BFF の三成分系とし、その材料混合比については、過去に著者らが行った除塵灰コンクリートの圧縮強度試験結果を基に²⁾、OPC : BFS : BFF の割合を OPC : BFS : BFF = 40 : 40 : 20, 20 : 40 : 40 および 20 : 60 : 20 の 3 水準とした。なお、比較用として、OPC 単独および、OPC に BFS を 50%置換したもの（以下、BB と称す）についても併せて検討した。

作製した供試体は、打設 2 日後に脱型し、20 の水中で 28 日間養生後、供試体の両端から 5cm 区間、および鉄筋の露出部分をエポキシ樹脂にて被覆を行い、3 年間の暴露試験を実施した。

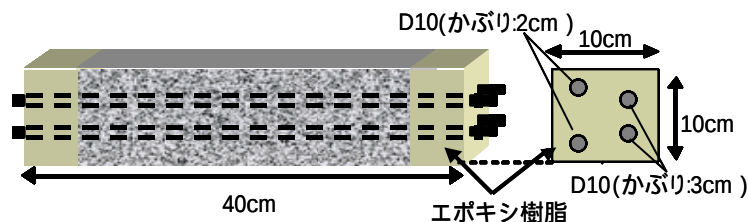


図 - 1 供試体形状

表 - 3 示方配合

W/B (%)	s/a (%)	結合材の 材料混合比	石こう 添加率 (%)	単位量 (kg/m ³)							スランブ (cm)
		OPC:BFS:BFF		W	C	BFS	BFF	S	G	SP (%)	
50	45	OPC	—	175	350	-	-	815	1000	0.18	8.5
		BB			175	175	-	810	993	0.15	9.5
		40:40:20	5		140	140	70	806	989	0.18	9.5
		20:40:40			70	140	140	802	984	0.22	9.5
		20:60:20			70	210	70	804	987	0.18	9.0

OPC:普通ポルトランドセメント BFS:高炉スラグ微粉末 BFF:人工ボゾラン



写真 - 1 暴露場写真

2.3 暴露環境

暴露場所は鹿児島県鹿児島市谷山港南に設けた暴露場であり、干満帯、海中部の 2 環境で試験を行った。暴露場の状況を写真 - 1 に示す。なお、海中部は L.W.L（大潮平均干潮面）を基準として -0.8m の位置にあり、年間を通じて海中に没している。干満帯は L.W.L から 1.5m の位置にあり、干潮と満潮による乾湿繰り返しを受ける環境となっている。暴露期間は 5 年間で予定しており、本論文は、干満帯および海中部における暴露 3 年までの調査結果に基づいたものである。

2.4 試験方法

(1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験に用いた供試体は、φ10cm×20cm の円柱とし、初期水中養生 28 日後、気中環境に移し、鉄筋入り角柱供試体と同時に暴露を開始した。試験時期は、水

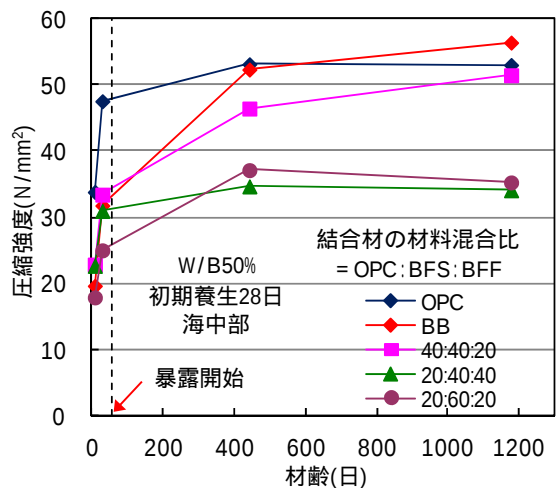
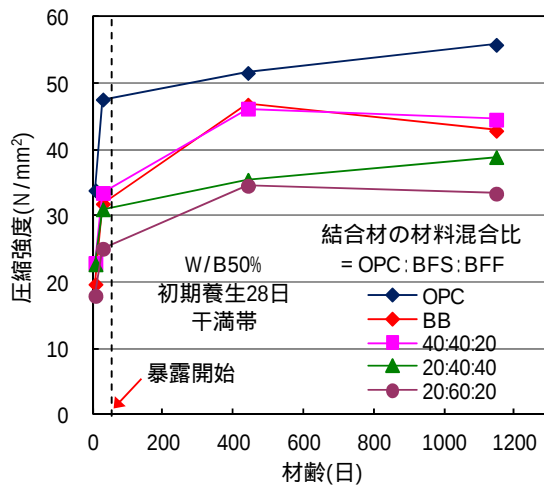


図 - 2 圧縮強度の経時変化

中養生 7 日, 28 日, および暴露期間 1 年, 3 年の時点であり, いずれも「コンクリートの圧縮強度試験方法 (JIS A 1108-2006)」に準拠して実施した。

(2) 細孔空隙分布状況

細孔分布の調査に関しては, 干満帯および海中部に暴露を行った角柱供試体の表面から 2~3cm の深さからコンクリート片を採取し, 水銀圧入式ポロシメーターを用いて行った。

(3) 中性化進行状況

中性化深さの測定は, 干満帯および海中部に暴露を行った角柱供試体の割裂面に対し, 暴露開始から 1 年, 3 年の時点で, フェノールフタレイン法により実施した。

また, コンクリート中の pH 分布を把握するために以下の手順による簡易的な pH 測定も実施した。すなわち, まず, 暴露終了後のコンクリートを所定の深さごとにスライスし, 150 μ m の篩を通過するまで微粉碎する。得られた粉末試料 0.35g を 30g の蒸留水に混入し, 24 時間攪拌する。その後, 溶液中の OH⁻ 量が安定した状態でその濃度を測定し, これを基に pH 値を求めた。

(4) 塩分浸透状況

全塩化物イオン量の測定に関しては, 粉碎により得られた試料を用い, 「JIS A 1154: 硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠して, 測定を行った。また, 見掛けの塩化物イオン拡散係数についても検討を行うものとし, 算出に際しては, 土木学会規準の JSCE - G572 - 2003 で示されている方法に準拠し, 全塩化物イオン量のデータを Fick の拡散方程式の解にフィッティングさせて求めた⁵⁾。

(5) 鉄筋腐食状況

干満帯および海中部に暴露した供試体は, 暴露終了後, 供試体を割裂し, 内部鉄筋をはつり出す。その後, 鉄筋に付着したコンクリートを丁寧に除去し, 腐食が生じている箇所を透明なフィルムに写し取り, 画像処理することで鉄筋腐食面積率を算出した。

3. 結果および考察

(1) 圧縮強度試験

図 - 2 には, 干満帯および海中部に 3 年間暴露を行ったコンクリートの圧縮強度の経時変化を示す。まず, 暴露開始前の初期水中養生 7 日における強度をみると, 材料混合比を 40:40:20 および 20:40:40 とした供試体は, 僅かではあるが, BB 供試体を上回る強度を有しており, 高炉セメントに人工ボゾランを混合することで, 初期強度の改善効果が確認できた。干満帯に暴露後の供試体の長期強度についてみると, 人工ボゾランを混合した供試体はいずれの配合でも, OPC ほどの強度は得られていないが, 材料混合比を 40:40:20 とした供試体は, BB 供試体と同程度の強度を有していた。一方, 結合材中のセメント量を 20%とした供試体は, OPC や BB 供試体に比べ長期強度は大きく劣っていた。これは, 結合材中のセメント量が少ないため, 人工ボゾランが反応に必要とする OH⁻ 量が不足したことが原因だと考えられる。また, 海中部に暴露した供試体についてみると, 40:40:20 とした供試体は長期間にわたって強度の増加がみられ, OPC 供試体と同程度の強度が得られた。

(2) 細孔空隙分布状況

図 - 3 には, 暴露 3 年経過時の供試体内部の細孔分布状況を示す。OPC 供試体は 100nm 程度の細孔径にピークがみられ, BB 供試体では 10nm 付近に一次ピークと, 1000nm 程度の細孔径に 2 次ピークが確認できた。一方, 人工ボゾランを混合したコンクリートは 100nm 以上の比較的大きな空隙が減少し, 10nm 付近の非常に小さな径でピークが確認された。これにより, 人工ボゾランが長期的に反応を起こすことで, 緻密化が生じると考えられ, 塩分等の劣化因子のコンクリート中への浸透に対し, BB と同程度あるいはそれ以上の抑制効果が期待された。

(3) 中性化進行状況

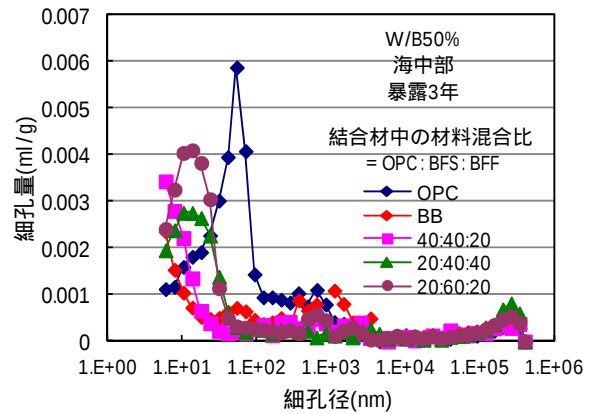
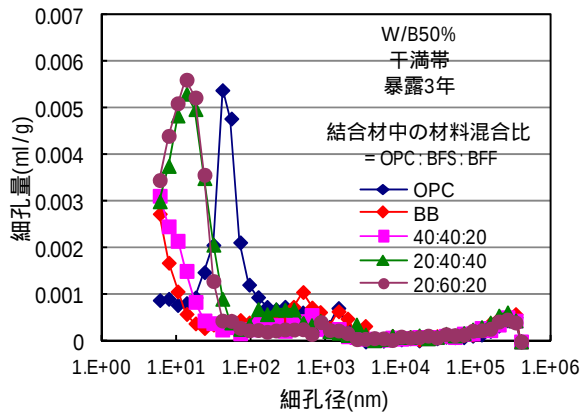


図 - 3 暴露 3 年経過した供試体内部の細孔分布状況

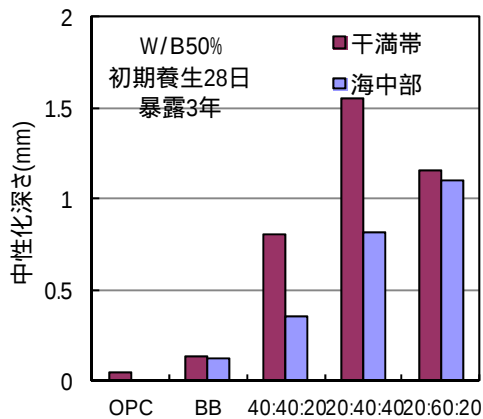


図 - 4 各環境に 3 年間暴露した
供試体の中性化深さ

図 - 4 は、干満帯および海中部に 3 年間暴露した供試体の中性化深さをフェノールフタレイン法により測定した結果である。いずれの供試体においても、中性化深さは 2mm 以下と小さいものであったが、海中部に暴露したもののよりも干満帯に暴露した供試体の方が中性化深さは大きく、また、人工ポゾランを混合した供試体は、OPC および BB 供試体よりも大きな中性化深さとなっており、人工ポゾランを混合した供試体は中性化に対する抵抗性が幾分低下すると考えられた。この理由としては、人工ポゾランを混合することで、結合材中のセメント量が相対的に低下し、また、人工ポゾランのポゾラン反応によって、供試体内部の OH^- を消費したためと考えられる。

図 - 5 に、供試体内部の pH 分布状況を示す。いずれの環境に暴露した場合でも、人工ポゾランを混合したコンクリートは、供試体内部での pH が OPC や BB 供試体に比べ低くなっていた。特に 結合材中のセメント量を 20% とした 20 : 40 : 40, 20 : 60 : 20 供試体においては、鉄筋位置であるかぶり 2 および 3cm 位置で、OPC 供試体は pH が 12.4 程度、BB 供試体では pH12.0~12.2 程度であったのに比べ、pH11.6~11.8 程度と低い値を示した。

(4) 塩化物イオン浸透特性

図 - 6 に各暴露環境における全塩化物イオン量分布を示す。まず、各環境に暴露した OPC 供試体内部の塩分浸

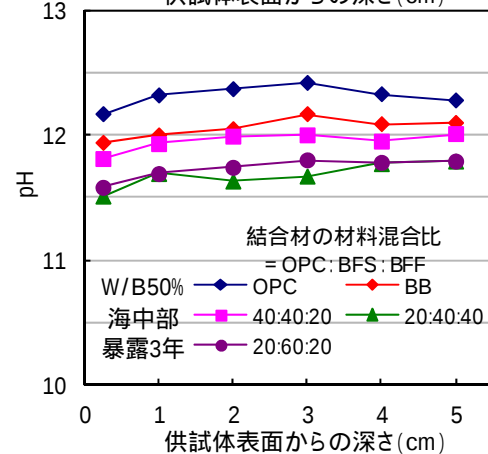
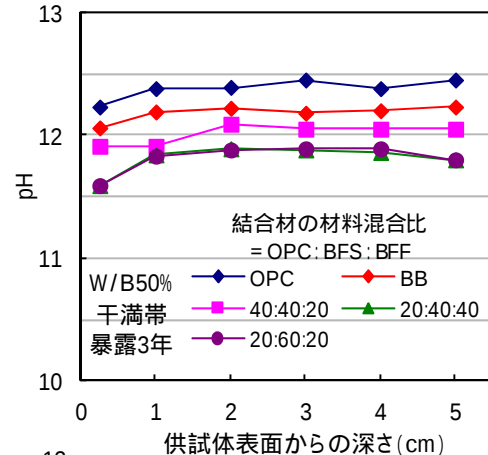


図 - 5 供試体内部の pH 分布

透状況をみてみると、干満帯に暴露した場合、鉄筋位置となるかぶり 2cm 位置で 4.10kg/m^3 、かぶり 3cm 位置では 2.13kg/m^3 の塩分が確認された。また、海中部に暴露した供試体では、それぞれ 3.01kg/m^3 および 1.54kg/m^3 となっており、いずれの鉄筋位置でも腐食発生限界量とされる 1.2kg/m^3 を超える塩化物イオン量が確認された。一方、BB 供試体では、供試体表層において塩化物イオンが濃縮するような状況がみられたが、塩化物イオンの明確な浸透は、供試体表面から 1cm までしか認められず、既往の研究結果と同様に、OPC 供試体に比べ極めて少ない結果となった。一方で、人工ポゾランを混合したコンクリートは、BB 供試体と同程度あるいはそれ以上の高

い遮塩性を示し、特に、結合材の材料混合比を 20 : 40 : 40 および 20 : 60 : 20 とした供試体は供試体表層部においても塩分の浸透を抑制しており、人工ポゾランを高炉スラグ微粉末に併用することで、BB 供試体以上に塩化物イオンの浸透を抑制できることが確認された。

全塩化物イオン量分布を基に、見掛けの塩化物イオン拡散係数と表面塩化物イオン量を推定した結果を図 - 7 よび図 - 8 にそれぞれ示す。このうち見掛けの塩化物イオン拡散係数については、人工ポゾランを混合したコンクリートは、配合による大きな違いは見られず、OPC に比べ 1/3 ~ 1/5 程度の値となっており、BB と同程度の塩分浸透抵抗性を有していると考えられた。これに対して、表面塩分イオン量は、いずれのコンクリートにおいても海中部と干満帯でほぼ同程度か、若干海中部で大きくなる傾向を示し、また、人工ポゾランを混合したコンクリートは BB よりも表面塩分量は低く、特に、材料混合比を 20 : 40 : 40 とした供試体で最も表面塩分量が小さくなっていた。

(5) 鉄筋の腐食状況

干満帯および海中部に 3 年間暴露した供試体の鉄筋腐食面積率を図 - 9 に示す。まず、干満帯に暴露した供試体について見てみると、OPC 供試体において、かぶり 2 および 3cm 位置の鉄筋に 5% 程度の明らかな腐食が見られ、また、人工ポゾランを混合した 20 : 40 : 40、20 : 60 : 20 供試体においても 5% を超える腐食が生じていた。一方で、結合材中の材料混合比を 40 : 40 : 20 とした供試体は 1% 未満の僅かな腐食が生じたのみで BB 供試体と同程度の高い防食効果を有していると考えられる結果となった。ここで、結合材中の材料混合比を 20 : 40 : 40 および 20 : 60 : 20 供試体は、図 - 6 に示したように鉄筋位置であるかぶり 2cm 位置に殆ど塩分の浸透がなかったにも拘らず激しい腐食が生じていたため、鉄筋の腐食原因について精査した。検討方法としては、既往の検討に基づいて⁶⁾、可溶性塩化物量の測定し、細孔構造の調査により得られた細孔率から細孔溶液中の自由塩化物量 Cl^- を推定した。また、図 - 5 に示した pH 分布から水酸基イオン量 OH^- を算出し、鉄筋近傍での Cl^-/OH^- を求めた。一例として、かぶり 2cm 鉄筋近傍での結果を図 - 10 に示す。鉄筋腐食は一般に Cl^-/OH^- が 0.3 ~ 0.6 を超えると発生するといわれているが⁷⁾、OPC、20 : 40 : 40 および 20 : 60 : 20 供試体は 0.3 を越えており、鉄筋は腐食環境にあると考えられ、この結果は、図 - 9 に示したかぶり 2cm における実際の腐食状況と概ね一致した。BB および 40 : 40 : 20 供試体の Cl^-/OH^- は 0.3 を下回っており、実際の鉄筋にも僅かな腐食が生じているのみだった。この結果より、人工ポゾランを混合したコンクリートにおいても、 Cl^-/OH^- を求めることで、腐食判定が可能であることが確認

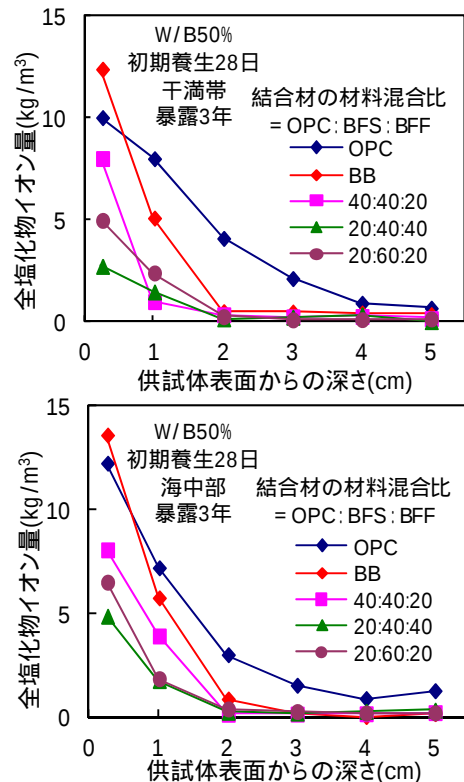


図 - 6 供試体内部の全塩化物イオン量分布

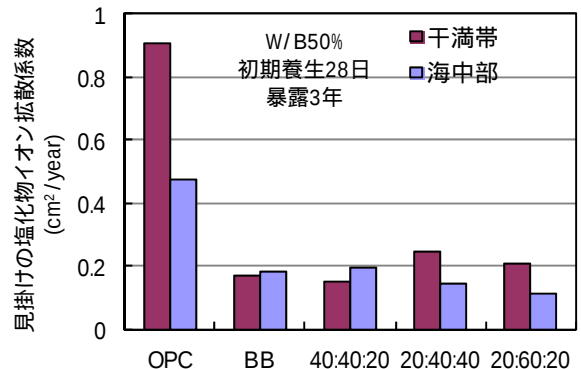


図 - 7 見掛けの塩化物イオン拡散係数

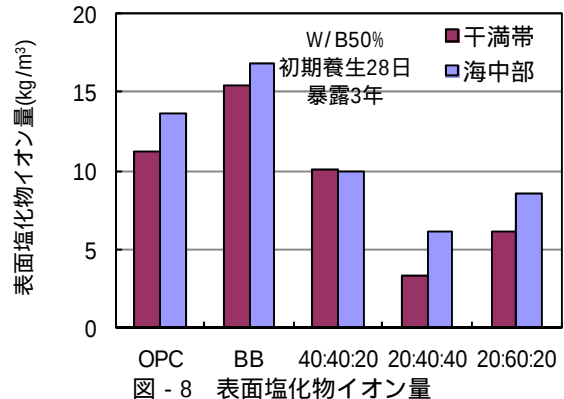


図 - 8 表面塩化物イオン量

された。一方で、人工ポゾランを混合したコンクリートでは、相対的にセメント量が少なくなることやポゾラン反応により OH^- を多量に消費することから、 Cl^-/OH^- が低下し少量の塩分でも容易に腐食が生じる可能性があると言える。今回検討を行った配合では、結合材中の人工ポゾランがセメントと同等、あるいは人工ポゾランの方

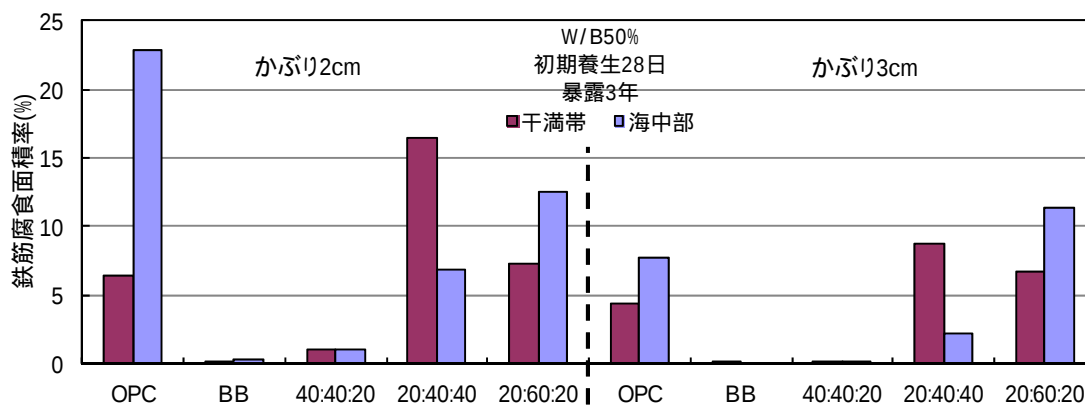


図 - 9 鉄筋腐食面積率

が混合割合の大きい 20 : 60 : 20 , 20 : 40 : 40 供試体では明らかな腐食が生じており, 人工ポゾランの 2 倍量のセメントを混合した 40 : 40 : 20 供試体では殆ど腐食が生じていないことから, 塩害に対し防食効果を期待して, 人工ポゾランを使用する場合, その混入量をセメントの 1/2 程度以内とする必要があることが示唆された。

4. まとめ

本研究では, 産業副産物を利用して製造された人工ポゾランを用いたコンクリートを海洋環境の干満帯および海中部に 3 年間暴露し, その解体調査から, 以下の結論が得られた。

- (1) 人工ポゾランを高炉セメントに混合したコンクリートは, 中性化に対する抵抗性は普通セメントコンクリートや高炉セメントコンクリートに比べ幾分劣るが, 適切な混合量を選定することで, 3 年間海洋環境下に暴露した場合でも中性化深さを 1mm 以下に抑えることが出来る。
- (2) 高炉セメントのように普通セメントと高炉スラグ微粉末が使用されるコンクリートに人工ポゾランを添加することで, 塩分浸透抵抗性を更に向上する効果があることが確認された。
- (3) 人工ポゾランを混合したコンクリートは, その適切な混合割合を選定することで, 高炉スラグ微粉末使用コンクリート(高炉セメント B 種相当)と同程度の高い鉄筋防食効果が得られる。また, 今回の検討の範囲では, OPC : BFS : BFF = 40 : 40 : 20 とした配合で, 強度, 耐久性ともに良好な結果が得られた。
- (4) 人工ポゾランを使用したコンクリートは腐食発生限界塩分量による腐食状況の判定は難しいが, Cl^-/OH^- を指標とすることで適切に評価出来る。

謝辞

本研究は, (株) 柏木興産との共同研究により実施した研究の一部である。関係者各位に心より感謝する。

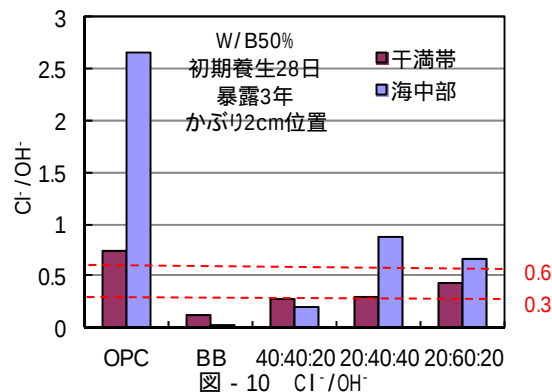


図 - 10 Cl^-/OH^-

参考文献

- 1) 松元淳一ほか; 塩害と ASR の複合劣化に及ぼす高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの抑制効果, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 30, No.1, pp.639-644, 2008
- 2) 梅木真理ほか; 高炉フュームを用いたコンクリートの物理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報告集, Vol. 31, No.1, pp.193-198, 2009
- 3) 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報告集, Vol. 33, No.1, pp.761-766, 2011
- 4) 沼田晋一ほか; 多機能特殊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)
- 5) 土木学会編; コンクリート技術シリーズ, No.55, コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向, pp.91-92, 2003
- 6) 石田哲也ほか; 異なる鉱物組成ならびにセッコウ量を有するセメント硬化体の塩分平衡特性, コンクリート工学年次論文集, vol26, No.1, pp.849-854, 2004
- 7) 石田健太ほか; 鉄筋腐食発生限界塩化物イオン量の定量評価に関する実験的検討, コンクリート工学年次論文集, vol29, No.1, pp.1065-1070, 2007