

論文 混和材を多量置換したコンクリートの中酸化抑制に及ぼす乳化処理精製食用油の影響

韓 千求*1・韓 敏喆*2・李 建哲*3・趙 萬基*4

要旨：本研究では、乳化処理精製食用油（EWCO）を混入した混和材多量置換コンクリートの基礎的特性および中酸化抑制特性について検討した。スランプと空気量の場合 EWCO の混入率が増加するほど減少する傾向を示した。圧縮強度の場合、OPC 調合の方が混和材を多く置換した調合に比べて高い強度を示しており、EWCO の混入率が増加するほどすべての調合で減少する傾向を示した。しかし、中酸化特性として中酸化測定深さは、EWCO を 1%混入した FA30 および BS60 の場合、OPC のみを使用した調合とほぼ同様の中酸化抑制効果を示した。

キーワード：フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、中酸化、乳化処理精製食用油

1. はじめに

最近、気候変化に関する政府間協議体（IPCC）の報告書では、地球温暖化の原因が人間の産業活動による温室効果ガス濃度の増加である可能性が非常に高いと指摘している。そのため、世界各国は、自国の産業を保護しながら二酸化炭素の排出量を減らそうとする研究が多角的に行われている。これに合わせて韓国では、2011 年“低炭素緑色成長基本法”を制定・公布するなど地球を保護しようとする世界情勢に賛同しており、最近、二酸化炭素の低減対策に関する多様の研究が進められている¹⁾。

特に、建設産業の分野では、二酸化炭素排出を抑制する手法の一環として、セメントの使用量を減らし、フライアッシュ（FA）、高炉スラグ微粉末（BS）などの鉱物質混和材を結合材として多量置換するコンクリートの使用が増大している。

このような鉱物質混和材を多量置換したコンクリートは、流動性改善、水和熱低減、長期強度増進、経済性向上、二酸化炭素低減など多くのメリットがあるが、初期強度低下や中酸化促進などの問題が報告されている²⁾。

特に、コンクリートの中酸化速度が早く進行される現象は、使用するセメント量の低減による水酸化イオン濃度（pH）の低下が原因と提起されているが、鉄筋コンクリート構造物におけるコンクリートの中酸化は、構造物の寿命を決定する最も重要な因子である²⁾。

一方、従来の中酸化防止対策としては、コンクリート表面を皮膜処理してコンクリート内部に流入される二酸化炭素を物理的に遮断する手法³⁾とアルカリ性を喪失した既存のコンクリートにアルカリ性を付与⁴⁾して鉄筋の腐食を防止する手法などが提案されている。しかし、

このような手法は高価であり施工性低下などの問題点が指摘されている。

既往の研究では、廃食用油がセメント水和物中にアルカリ性物質が鹸化反応⁵⁾を起こし、毛細管空隙を充填させることを確認した⁶⁾。特に、廃食用油を乳化処理する場合流動性低下および強度低下が防止されることがわかった⁷⁾。

そこで、高強度コンクリートに精製油脂類を混入する場合、油脂類の脂肪酸成分とコンクリート内に生成される水酸化カルシウムが反応（鹸化反応）して現れる微細せっけんの粒子がコンクリート内の毛細管空隙を充たすことで、自己収縮が低減されることを確認した⁷⁾。これらの効果に着目すると乳化処理精製食用油（Emulsified Waste Cooking Oil, 以下 EWCO）を普通のコンクリートに適用する場合、コンクリート内部の毛細管空隙を充たす微細せっけん粒子は、コンクリートの中酸化にも効果的な対応策になることが予測される。

したがって、本研究では、EWCO を混入および塗布したコンクリートの基礎的特性および中酸化抑制の効果について検討する。また、中酸化促進が問題になる混和材多量置換コンクリートに EWCO を適用することで中酸化抑制手法としての適用可能性を検討する。

2. 理論的考察

2.1 乳化処理精製食用油（EWCO）

EWCO は、高強度コンクリートの自己収縮低減および普通コンクリートの耐久性を向上させる目的で開発されたものであるが、コンクリート内部の毛細管空隙を充填させることができる。また、EWCO の主成分は、90%

*1 韓国清州大学校 建築工学科教授 工博（正会員）

*2 韓国清州大学校 建築工学科副教授 工博（正会員）

*3 韓国交通大学校 建築工学科助教授 工博（正会員）

*4 韓国清州大学校 建築工学科大学院生（正会員）

の油脂類，9%の乳化剤，1%の水分などで構成されており，水との混合が容易である。

2.2 水酸化カルシウムによる脂肪酸の鹸化反応

鹸化反応は，脂肪の塩基性加水分解プロセスである。天然油脂を水酸化カルシウム溶液（アルカリ水溶液）と反応させると，せっけん，すなわち高級脂肪酸アルカリ金属塩とグリセリンになる。脂肪酸を RCOOCH_2 として示すと鹸化反応式は，図-1のように示すことができる。また，図-2に，鹸化反応によって製造された微細せっけん粒子（脂肪酸カルシウム塩）の毛細管空隙充填メカニズムを示す⁸⁾。

2.3 乳化処理

乳化作業は乳化剤を精製食用油に対する質量費で10%を添加し，写真-1a)のように乳化処理装置を用いて2000rpmの速度で20分間攪拌した。写真-1b)およびc)に，乳化作業有無による精製食用油の状況を示した。乳化処理以前には水と精製食用油が混合されなくお互いに分離されるが，乳化処理後には水と精製食用油が適切に混合されたこと確認できる。

陰イオン系のものを使用した。乳化処理精製食用油および乳化剤は，韓国D社産の不飽和性油脂酸およびポリアクリレート系のものを用いた。

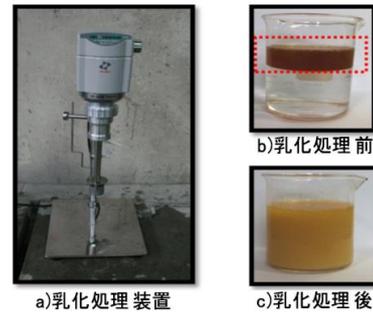


写真-1 乳化処理装置および乳化処理前後比較

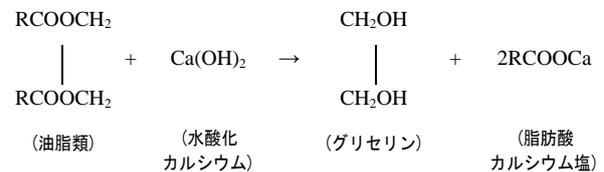


図-1 鹸化反応式

3. 実験概要

3.1 実験計画

表-1に本研究の実験計画を，表-2にコンクリート調合を示す。まず，調合条件としてW/B=60%，目標スランプ 150 ± 10 mm，目標空気量 4.5 ± 1.5 %を基本調合とした。結合材としては，フライアッシュ（以下FA）を普通ポルトランドセメントに30%置換した場合（FA/B=30%）および高炉スラグ微粉末（以下BS）を60%置換した場合（BS/B=60%）とし，全部で3種類の結合材を用いた。また，EWCOは，それぞれの結合材に単位結合材量を質量比で0，1，2%を混入した。塗布条件の場合，それぞれの結合材を用い，製作した試験体の表面に約 198 g/m^2 を塗布することにした。

実験条件でフレッシュコンクリートは，スランプおよび空気量を練混ぜ直後に測定した。また，硬化コンクリートでは，所定の材齢における圧縮強度および中性化浸透深さを測定した。

3.2 使用材料

表-3～9に，本実験に用いた材料の物理・化学的性質を示す。本実験で用いた材料としてセメントは，韓国産A社の1種普通ポルトランドセメントを使用した。骨材として細骨材は，韓国産の川砂と砕砂を質量比で6:4比率で混合した混合砂を，粗骨材は，韓国産砕石を用いた。混和材料としてFAは，韓国B火力発電所の2種のを，BSは，H社の3種のをを用いた。また，混和剤としてSP剤およびAE剤は，韓国D社産のポリカルボン酸系および

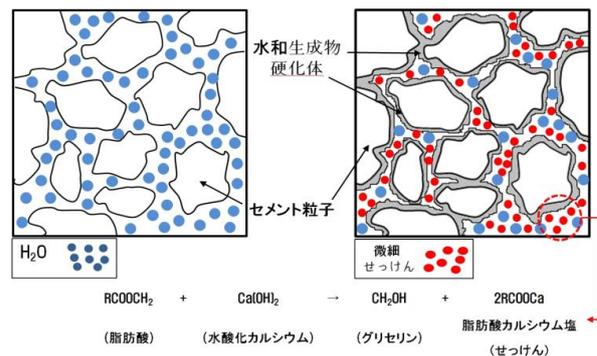


図-2 毛細管空隙の充填メカニズム

表-1 実験計画

実験要因		調合条件	
調合事項	基本調合	W/B (%)	1 60
		目標スランプ (mm)	1 150 ± 10
		目標空気量 (%)	1 4.5 ± 1.5
	試験変数	結合材の種類 ¹⁾	3 OPC, FA30, BS60
		EWCOの混入率 (%)	3 0, 1, 2
		EWCOの塗布	2 塗布 ²⁾ , 無塗布
試験事項	フレッシュコンクリート	2 ・スランプ ・空気量	
	硬化コンクリート	2 ・圧縮強度 (7, 14, 28, 56日) ・炭酸化 (1, 4, 8, 13週)	

1) OPC = OPC 100, FA30 = OPC70+FA30, BS60 = OPC40+BS60

2) 試験体の表面に 198 g/m^2 を塗布

表-2 コンクリート調合

記号	W/B (%)	s/a (%)	EWCO 混入率 (B×%) ¹⁾	SP/B (%)	AE/B (%)	単位質量 (kg/m ³)					
						W	C	FA	BS	S	G
OPC-0	60	47	0	0.7	0.008	175	292	0	0	843	940
OPC-1			1			173					
OPC-2			2			172					
FA30-0			0	0.6	0.019	175	204	88	0	826	921
FA30-1			1			173					
FA30-2			2			172					
BS60-0			0	0.7	0.010	175	117	0	175	837	933
BS60-1			1			173					
BS60-2			2			171					

1) EWCO は、混和剤として使用量を単位結合材量に対する質量比として混入し、混入量はコンクリートの調合時単位水量から減らす。

表-3 セメントの物理的性質

区分	粉末度 (cm ³ /g)	安定度 (%)	凝結時間 (分)		圧縮強度 (MPa)		
			始結	終結	3日	7日	28日
I種	3 390	0.05	230	345	24.8	39.3	56.9

安定度は KS の場合 0.8%以下、10mm 以下 (Lechatelier 測定)
JIS の場合 10mm 以下である。

表-4 骨材の物理的性質

区分	密度 (g/cm ³)	粗粒率 (FM)	吸水率 (%)	0.08mm ふるい通過率 (%)	
					細骨材
	砕砂	2.63	2.62	1.42	3.00
粗骨材	2.62	6.48	0.58	-	

表-5 フライアッシュの物理・化学的性質⁹⁾

区分	密度 (g/cm ³)	粉末度 (cm ³ /g)	強熱減量 (%)	SiO ₂ (%)	湿分 (%)
II種	2.21	3 520	4.60	52.3	0.13

表-6 高炉スラグ微粉末の物理・化学的性質¹⁰⁾

区分	物理的性質				化学成分 (%)			
	密度 (g/cm ³)	粉末度 (cm ³ /g)	強熱減量 (%)	湿分 (%)	CaO	SiO ₂	MgO	SO ₃
III種	2.90	4 254	1.91	0.23	42.50	34.20	5.26	1.95

表-7 混和剤の物理的性質

区分	主成分	形態	密度 (g/cm ³)	pH	色相
SP 剤	ポリカルボン酸系	液状	1.06	6.50	暗褐色
AE 剤	陰イオン系	液状	1.04	-	微白色

表-8 乳化剤の物理的性質

品名	密度 (g/cm ³)	活性度 (%)	主成分	粘度 (cP)	形態
EMULSON	1.05	35	ポリアクリレート系	20	液状

表-9 乳化処理精製食用油の物理的性質

種類	密度 (g/cm ³)	粘度 (cP)	主成分 (%)			
			飽和性油脂酸	多重不飽和性油脂酸	ω-3 脂肪酸	単純不飽和性油脂酸
EWCO	0.98	25	15	54	8	23

3.3 実験方法

試験方法としてコンクリートの練混ぜは、強制式 2 軸ミキサーを用いた。また、フレッシュコンクリートのスランブフローおよび空気量試験は、JIS と類似である KS F 2402 および 2421 に準じて行い、硬化コンクリートの圧縮強度は KS F 2403 によりφ100×200mm 円錐形供試体をそれぞれ 3 つつ製作し、KS F 2405 により測定した。中性化抵抗性試験は 100×100×400 mm の試験体をそれぞれ 2 つつ製作し、20℃ の水中で 28 日間、また温度 20℃、湿度 60% の条件で 28 日間養生後に中性化試験を行った。ここで、中性化促進試験装置は、20±2℃、湿度 60±5%、CO₂ 5±0.2% の条件である。

4. 実験結果および分析

4.1 フレッシュコンクリートの特性

EWCO 混入率とスランブの関係を図-3 に示す。全般的に EWCO の混入率が 0% の場合 OPC, FA30, BS60 とともに目標範囲である 150±10 mm を満足したが、混入率が増加するほど流動性が低下する傾向を示した。すなわち、EWCO 混入率 1% で OPC, FA30, BS60 の場合、それぞれ 155 mm, 150 mm, 130 mm となり、7~15% の流動性低下を示した。また、EWCO 混入率 2% の場合 OPC, FA30, BS60 が無混入に比べて 20~28% 程度の流動性低下を示した。これは、EWCO の場合水より粘性が高いこと、または単位水量調節による空気量の消失などが要因として考えられる。

図-4 は、図-3 のように空気量との関係を示したものである。EWCO 混入率 0% の場合では、目標範囲である 4.5±1.5 を満足したが、EWCO の混入率が増加するほど空気量が大幅に減少する傾向を示したが、全般的に EWCO の混入率 1%, 2% において、50%~80% 程度の空気量の減少率を示した。これは、EWCO 混入による流動性減少の影響と考えられるが、EWCO の場合、特定乳化剤を使用しているが、その乳化剤の疎水基成分が AE 剤の疎水基成分と結合してコンクリート内部の連行空気発生を低下させたことも一つの原因と考えられる。

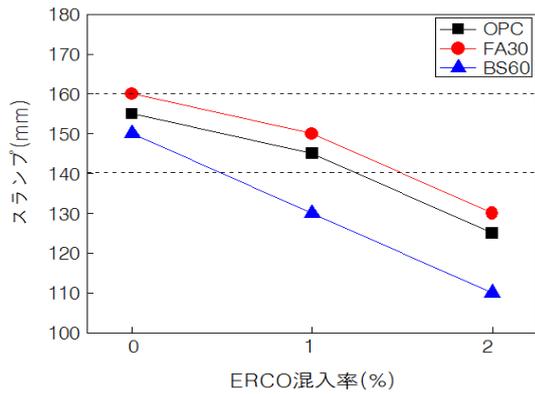


図-3 EWCO 混入率とスランプの関係

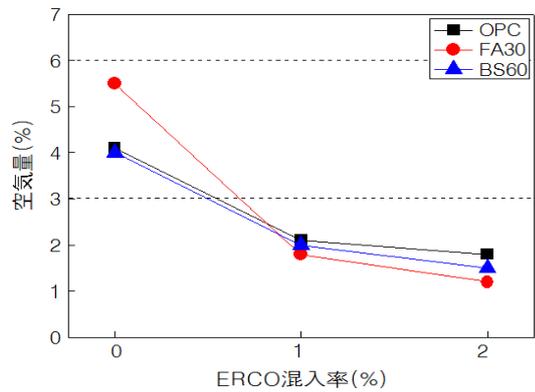


図-4 EWCO 混入率と空気量の関係

この部分は、今後追加検討が必要となる。

4.2 硬化コンクリートの特性

図-5は、結合材種類およびEWCO混入率別材齢経過による圧縮強度を示したものである。まず、結合材種類別圧縮強度は、当然のことであるがOPCの場合が最も高くなり、FA30およびBS60は、ほぼ同様の傾向を示した。EWCO混入率の場合、EWCO混入率が増加するほど圧縮強度が低下する傾向を示した。全般的にEWCO0%の場合材齢7日においては、OPCの圧縮強度がFA30およびBS60より約43%、33%高くなったが、材齢56日ではOPCの圧縮強度がFA30およびBS60より5%、14%高くなり、混和材を多量置換したにも関わらずOPCと同様の圧縮強度発現率を示した。一方、EWCOの混入率が1、2%の場合、EWCO0%に比べて低い圧縮強度発現率を示した。これは、EWCOの油脂成分がセメント水和反応阻害するためと考えられる。

4.3 中性化の特性

(1) EWCO混入による中性化特性

図-6は、EWCO混入率および結合材種類別材齢経過による中性化深さを示したものである。全般的に材齢が経過することによって中性化深さが深くなる傾向を示しており、混和材を多量置換した場合では、その傾向が顕著になっている。

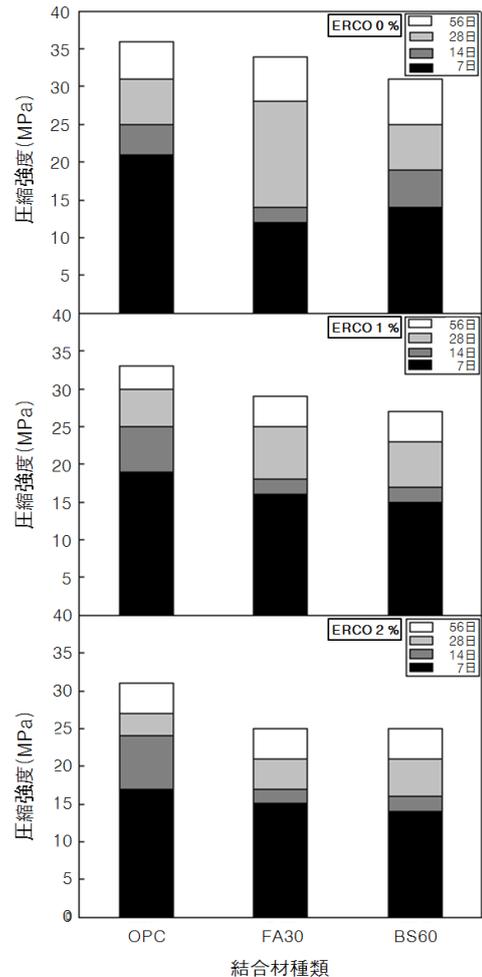


図-5 EWCO 混入率および結合材種類による圧縮強度

しかし、EWCOを1%、2%混入した場合、時間経過による中性化深さが著しく減少する傾向を確認できる。これは、EWCOがコンクリート内部に吸収されることによりEWCOの脂肪酸が水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)に加水分解され、脂肪酸カルシウム塩の生成を促進させたためと考えられる。すなわち、鹼化反応によって生成された微細せっけん粒子がコンクリート硬化体内部の毛細管空隙を密実に充たすことで CO_2 が外部から浸透することを防止し、中性化を抑制したためと考えられる⁷⁾⁸⁾。

図-7は、材齢13週においてEWCO混入率と中性化深さの関係を示したものである。OPCの場合EWCO混入率が増加するほど中性化深さが大きく減少しているが、EWCO混入率2%の場合、EWCO0%に比べて約70%以上減少した。また、FA30およびBS60の場合もEWCOを1、2%混入することで中性化深さが約30~50%程度減少している。

一方、FA30+EWCO1%の場合、混和材多量置換にも関わらずOPC+EWCO0%と中性化深さが類似であり、中性化現象の防止を確認することができる。

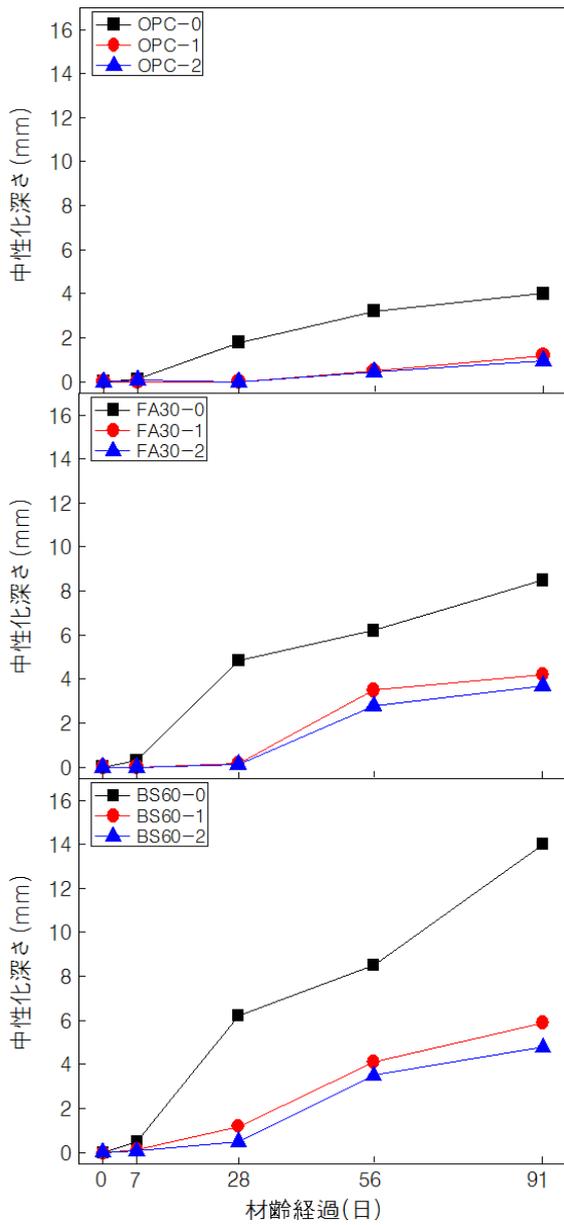


図-6 材齢経過による中性化深さ (混入の場合)

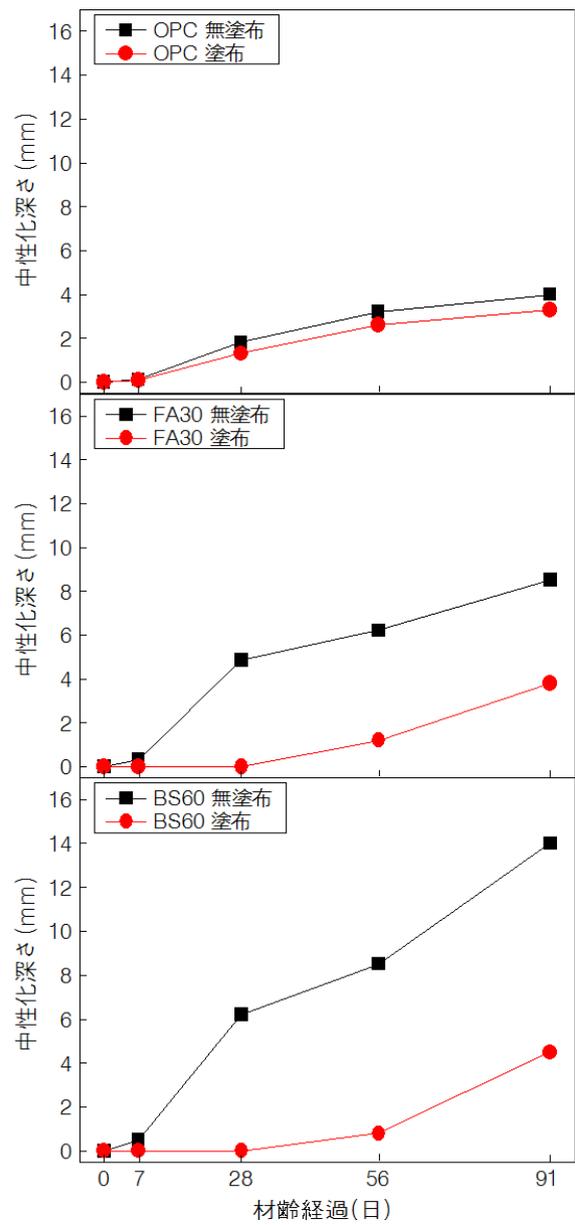


図-8 材齢経過による中性化深さ (塗布の場合)

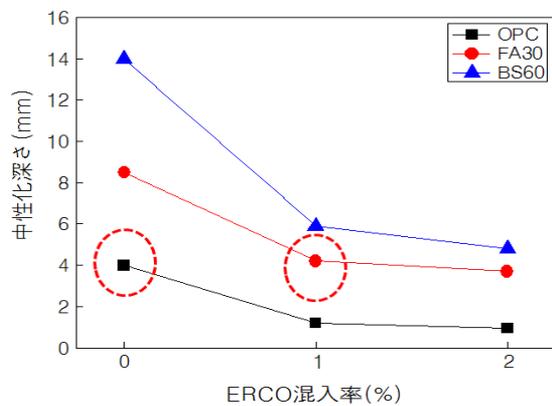


図-7 ERCO混入率の変化による中性化深さ (材齢13週)

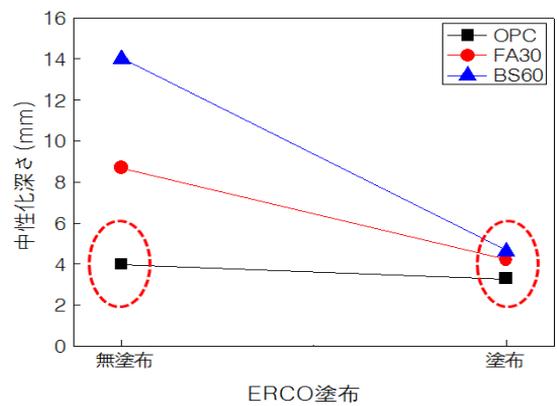


図-9 ERCO塗布有無による中性化深さ (材齢13週)

(2) EWCO 塗布による中性化特性

図-8は、EWCOの塗布有無および結合材種類別材齢経過による中性化深さを示したものである。

全般的に OPC に比べて混和材を多量置換した FA30 および BS60 の方が中性化現象が顕著であるが、EWCO を塗布することですべて結合材条件で中性化抑制効果が認められた。これは、EWCO の混入による中性化抑制分析と同様に EWCO の脂肪酸がコンクリート表面に被覆されることにより、毛細管空隙を充填して中性化反応を抑制したと考えられる。

図-9は、結合材種類別 EWCO 塗布有無による材齢 13 週の中性化深さを示したものである。OPC の場合 EWCO を塗布することで中性化が抑制される傾向を示すが、その差が小さい。しかし、FA30 の場合 EWCO 塗布することにより約 55% の中性化抑制効果を、BS60 の場合、約 70% の抑制効果を示しており、EWCO 混入と同様に EWCO 塗布も中性化抑制に効果的なことが分かった。

また、FA30 および BS60 に EWCO を塗布した場合、混和材を大量使用しているにも関わらず、OPC + EWCO 0% とほぼ類似な中性化深さを示した。

5. まとめ

本研究では、混和材を多量置換するコンクリートの中性化を抑制する手法の提示を目的とし、乳化処理精製食用油を混入したコンクリートの基礎的特性と中性化特性について検討し、その結果を以下に示す。

1) フレッシュコンクリートの流動特性としてスランプおよび空気量は、EWCO の高い粘性と AE 剤吸着作用により EWCO の混入率が増加するほど減少する傾向を示した。

2) 圧縮強度は、EWCO の混入率が増加するほどすべての結合材条件において減少することが分かった。これは EWCO の油脂成分がセメントの水和反応を阻害するためと考えられる。

3) 中性化深さの場合、EWCO の混入率が増加するほど、また EWCO を塗布することによって中性化特性が顕著に改善されることがわかった。これは、EWCO がコンクリート内部の毛細管空隙を充填して中性化反応を抑制するためと考えられる。特に、FA30 + EWCO 1% の場合、OPC のみを使用した場合と中性化深さはほぼ類似であった。

以上を総合すると、混和材を多量置換するコンクリートに EWCO を混入あるいは塗布する場合、スランプ、空気量および圧縮強度は低下するが、中性化面では、EWCO を混入または塗布する場合、EWCO 混入していないプレーンに比べて中性化抑制効果が非常に優れていること

を示し、混和材の多量置換コンクリートの耐久性向上に非常に効果的であることが予想される。

謝辞

本研究は、韓国教育科学技術部により行った。付記して謝意を表す（課題番号：2012R1A1A4A01018971）。

参考文献

- 1) Cengiz Duran Atis, "Accelerated carbonation and testing of concrete with fly ash" Construction and building materials 17, pp147-152, 2003.
- 2) Kim Su-Hyun, Shin Sang-Tae, Seo Chee-Ho, "An experimental study on the carbonation property of cement mortar with fly ash" Korean Intellectual Property Office, Vol. 20, No 2, pp475~478, 2000.
- 3) W. Aperador R. Mejia de Gutierrez D. M. Bastidas, "Steel corrosion behaviour in carbonated alkali-activated slag concrete" Corrosion Science 51, pp 2027~2033, 2009.
- 4) Kim Jung-jin, Park Dong-Cheon, "Effects of Steel Powder on Carbonation Control of Cement Mortar" Journal of Architectural Institute of Korea Vol.18 No.2, pp 123~130, 2002. 2
- 5) Kim Tae-Wan, "A Study on the Engineering Properties of the Concrete with the Types of Non Water Based Liquid", Thesis(MS), Graduate School of Cheongju University, 2009. 2
- 6) Song Ri-Fan, Baek Dae-Hyun, Choi Young-Wha, Baek Byung-Hoon, Han Min-Cheol, Han Cheon-Goo, "Study on Reduction of Autogenous Shrinkage of High Strength Mortar by Plant Edible Oil" KIC, Vol. 9, No1, pp69~72, 2009.
- 7) Kim Tae-Cheong, Han Min-Cheol, "Autogenous Shrinkage of the High Strength Concrete Using Emulsified Waste Cooking Oil" Architectural Institute of Korea, Vol 28, No9, pp139~146, 2012.
- 8) Han Min-Cheol, Han Sang-Yun, Jo Man-Ki, Lee Dong-Gyu, Kim Tae-Cheong, "Autogenous Shrinkage and Engineering Properties of High Strength Mortar incorporating Waste Cooking Oil depending on the Types of Emulsifier", Architectural Institute of Korea, Vol 29, No10, pp67~74, 2013.10
- 9) Korean Agency for Technology and Standards, KS L 5405 Fly ash, 2009.
- 10) Korean Agency for Technology and Standards, KS F 2563 Ground granulated blast-furnace slag for use in conc, 2009.