

## フライアッシュ外割混合コンクリートの耐硫酸性および耐硫酸塩性に関する研究

伊藤, 是清  
東海大学熊本教養教育センター : 准教授

小山, 智幸  
九州大学大学院人間環境学研究院都市・建築学部門 : 准教授

原田, 志津男  
都城工業高等専門学校建築学科 : 教授

片村, 祥吾  
(株)竹中工務店

他

<https://doi.org/10.15017/1785659>

---

出版情報 : 都市・建築学研究. 28, pp.95-100, 2015-07-15. 九州大学大学院人間環境学研究院都市・建築学部門  
バージョン :  
権利関係 :

## フライアッシュ外割混合コンクリートの 耐硫酸性および耐硫酸塩性に関する研究

### Resistance to Sulfuric Acid and Sulfate Attack of Concrete Containing Large Quantity of Fly Ash

伊藤是清<sup>\*1</sup>, 小山智幸<sup>\*2</sup>, 原田志津男<sup>\*3</sup>, 片村祥吾<sup>\*4</sup>, 平山茉莉子<sup>\*5</sup>

Korekiyo ITO, Tomoyuki KOYAMA, Shizuo HARADA,  
Shogo KATAMURA and Mariko HIRAYAMA

In this paper, resistance to chemical deterioration of concrete containing large quantity of fly ash with constant Portland cement content was discussed by investigating the change of weight and length of specimens immersed in a 5% solution of sulfuric acid and sulfate. Specimens with no fly ash content (with Portland cement only), with higher cement content, and with lower water cement ratio were dissolved severely by the sulfuric acid of a pH value between 0.2 and 0.5. On the other hand, it was confirmed that with an increase in the fly ash content, the resistance of specimens to sulfuric acid and sulfate attack improved.

**Keywords** : Fly Ash, Sulfuric Acid, Sulfate Attack, Change of Weight, Change of Length  
フライアッシュ, 硫酸, 硫酸塩劣化, 質量変化, 長さ変化

#### 1. はじめに

我が国における石炭火力発電所等から微粉炭を燃焼する際に副産される石炭灰の発生量は、2012年度で約1266万トンであり、増加傾向にある。さらに、2011年3月の東日本大震災後の原子力発電の停止によりエネルギー事情が大きく変化する状況下において、石炭火力発電による発電量が大幅に増加したため<sup>2)</sup>、それに伴い石炭灰発生量も今後増加することが予測される。石炭灰のうち、石炭燃焼の際の燃焼ガスから電気集塵機で回収され、石炭灰のおよそ9割を占めるものがフライアッシュであり、混和材料としてコンクリートに用いられている。

フライアッシュをコンクリートに混和する利点として、単位水量の低減、水和熱の低減、ワーカビリティの改善、ポゾラン反応による長期強度の改善、アルカリシリカ反応の抑制効果などの耐久性向上効果などがあげられる。

筆者らはフライアッシュをコンクリートに大量かつ有効に利用する方法として、コンクリートの最低限の強度や耐久性能を満足するために必要な単位セメント量を確保したうえで、水セメント比を一定としてフライアッシュをセメントに対して外割混合したコンクリートの調合方法（外割調合）や基礎物性に関する研究を行ってきた。その結果、フライアッシュ外割混合コンクリートは、同一水セメント比のフライアッシュを混合していないコンクリート（以下、普通ポルトランドセメント単味）よりも圧縮強度や中性化抵抗性が混合量の増加に伴って向上することなどをこれまでに明らかにしている<sup>3)</sup>。

本稿では、フライアッシュ外割混合コンクリートの化学抵抗性を明らかにすることを目的として実施したモルタル試験体による硫酸および硫酸塩溶液浸漬試験結果について報告する。

#### 2. 実験概要

##### 2. 1 使用材料および調合

試験体の調合と使用材料を表-1および表-2に示す。既往の研究<sup>4)</sup>との比較用として、BB-50には高炉セメントB種を使用しており、それ以外の試験体には普通ポル

\*1 東海大学総合教育センター

\*2 都市・建築学部門

\*3 都城工業高等専門学校

\*4(株)竹中工務店

\*5(株)麻生

トランドセメントを使用した。調合番号②から④の試験体は①に対してフライアッシュを外割混合した調合であり、⑤と⑦も同様の関係になっている。また、調合番号②と⑤および③と⑧はそれぞれ、従来から一般的に行われている、水結合材比 (W/(C+FA)) 一定でフライアッシュをセメントの一部として混合する内割混合を想定した調合の組合わせになっている。

表-3 にフレッシュ性状および圧縮強度試験結果を示す。練上がり時の目標空気量は  $7.0 \pm 1.0\%$  (コンクリート換算で  $4.5\%$ ) とした。

表-1 モルタルの調合

記号	W/C (%)	W/(C+FA) (%)	S/C	FA (kg/m <sup>3</sup> )	AE剤 (C×%)	減水剤 ((C+FA)×%)	消泡剤 100倍液 (C×%)
①N-65	65	65	3.00	0	0.10	-	-
②65-50		50	2.66	85	0.12	-	-
③65-35		35	2.01	244	0.06	0.13	-
④65-25		25	1.17	455	-	1.00	0.08
⑤N-50	50	50	2.52	0	0.02	-	-
⑥BB-50		50	2.49	0	0.02	-	-
⑦50-25		25	1.37	338	-	1.20	0.10
⑧N-35		35	35	1.23	0	0.03	0.25

※単位 FA 量はコンクリート換算の値を示している。

表-2 使用材料

材料	記号	品質
セメント	N	普通ポルトランドセメント, 密度: $3.15\text{g}/\text{cm}^3$
	BB	高炉セメントB種, 密度: $3.04\text{g}/\text{cm}^3$
フライアッシュ	FA	JIS規格Ⅱ種, 密度: $2.29\text{g}/\text{cm}^3$
細骨材	S	君津産山砂 表乾密度: $2.62\text{g}/\text{cm}^3$ , 吸水率: $1.55\%$ , 実積率: $67.9\%$ , FM: $2.81$
混和剤	減水剤	TC-403
	AE剤	AE-300
	消泡剤	AFK-2
硫酸		硫酸 一級
硫酸ナトリウム		硫酸ナトリウム10水和物 特級(JIS K 8986)

表-3 フレッシュ性状および圧縮強度試験結果

記号	モルタルフロー(mm)		空気量 (%)	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )		
	0打	15打		7日	28日	91日
①N-65	162×152	241×229	6.0	12.5	20.7	27.2
②65-50	121×117	208×203	6.2	14.8	22.9	34.2
③65-35	104×103	167×167	6.6	19.1	30.1	38.1
④65-25	121×119	136×137	7.4	21.5	31.6	40.8
⑤N-50	101×101	196×197	6.5	21.4	30.7	37.3
⑥BB-50	105×105	184×180	7.2	15.3	27.2	33.9
⑦50-25	101×101	119×115	6.0	23.0	36.4	44.3
⑧N-35	102×104	180×176	6.8	36.3	44.4	58.2

※圧縮強度試験体は、試験体形状  $50\phi \times 100\text{mm}$ ,  $20^\circ\text{C}$ 水中養生とした。

## 2. 2 実験方法

### 2. 2. 1 耐硫酸性に関する実験 (実験 1)

各調合において、 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$  の角柱試験体を寸法変化測定用と質量変化測定用としてそれぞれ2体ずつ

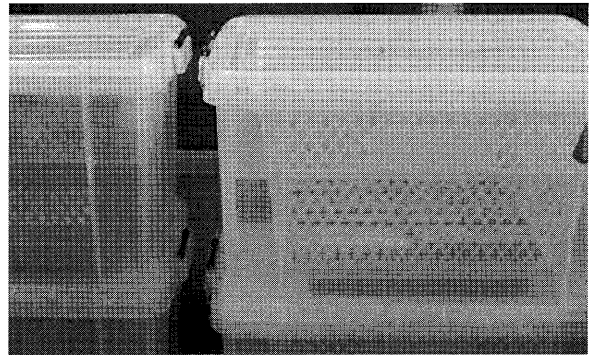
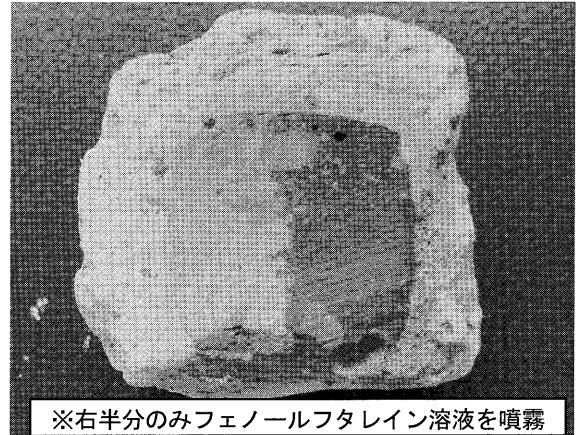


写真-1 硫酸溶液への浸漬状況



※右半分のみフェノールフタレイン溶液を噴霧

写真-2 割裂面にフェノールフタレイン1%アルコール溶液を噴霧した場合の呈色状況の一例 (65-25, 浸漬10週)

計4体作成した。脱型は材齢2日で行い、その後、 $20^\circ\text{C}$ 水中養生とした。材齢4週において硫酸5%溶液への浸漬を開始した。溶液の作成には水道水を用いた。浸漬13週までの溶液のpHは0.2~0.5であった。硫酸溶液の交換は、4週までは1週毎に、以降は2週毎に行った。試験体の浸漬は $20^\circ\text{C}$ に設定した恒温恒湿室内で行った。試験体の硫酸溶液への浸漬状況を写真-1に示す。

浸漬から1週毎に試験体の4辺の長さおよび質量を測定した。試験体の長さはノギス(精度 $0.01\text{mm}$ )で測定し、試験体長さの初期値に対する浸漬後の変化量を寸法変化率とした。

上田らの研究<sup>5)</sup>によると、強酸性域の硫酸劣化では、写真-2に示すフェノールフタレイン1%アルコール溶液を噴霧した場合の呈色域は健全であることが明らかになっている。本研究では、呈色域の寸法を経時的に測定し、浸漬前の寸法との差を劣化深さとして硫酸劣化の指標とした。浸漬4および8週において、試験体の端部から約 $32\text{mm}$ ,  $64\text{mm}$ の位置で圧縮強度試験機を用いて割裂し、切断面にフェノールフタレイン1%アルコール溶液を噴霧した後、呈色域の長さ(高さ方向、横幅方向各3カ所)をノギスで測定し、劣化深さを式(1)<sup>6)</sup>から求めた。

$$D_n = \frac{(D_0 - D_h)}{2} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $D_n$  : 劣化深さ(mm)  
 $D_0$  : 浸漬前の試験体の長さ(mm)  
 $D_h$  : 呈色域の長さ(mm)

### 2.2.2 耐硫酸塩性に関する実験 (実験 2)

試験体は、ASTM C-490 に準拠し、25×25×285mm の角柱試験体を各調合 3 体ずつ作成した。調合は実験 1 と同様である。脱型は材齢 2 日で行い、その後、20℃水中養生とした。材齢 2 週で硫酸ナトリウム 5% 溶液への浸漬を開始した。試験体の硫酸ナトリウム溶液への浸漬状況を写真-3 に示す。

浸漬溶液には試薬に硫酸ナトリウム特級試薬 (JIS K 8986) を用い、精製水で 5% に希釈した溶液を用いた。硫酸ナトリウム溶液の交換は試験材齢毎に行った。浸漬した試験体は 20℃ に設定した恒温室内に保管した。実験では、浸漬開始から 0, 1, 4, 6, 8, 11, 13, 15 週において試験体の長辺方向の長さおよび質量を測定し、各試験体の長さ変化率および質量変化率の経時変化を検討した。なお、これらの試験は 20℃ に設定した恒温恒湿室内で行った。長さ変化率は、試験体の両端に埋め込んだプラグ間の長さをデジタル式コンパレータ (精度 0.001mm) で測定し、式(2)により求めた。

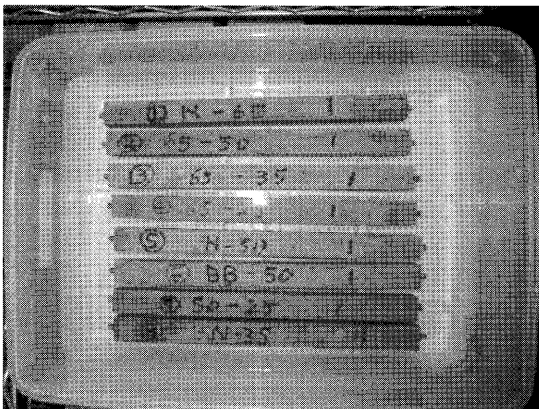


写真-3 硫酸ナトリウム溶液への浸漬状況

$$\varepsilon = \frac{(X_{01} - X_{02}) - (X_{i1} - X_{i2})}{L_0} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $\varepsilon$  : 長さ変化率  
 $L_0$  : 基長(mm)  
 $X_{01}, X_{02}$  : 基準とした時点(材齢 2 週)における標準尺および試験体の測定値(mm)  
 $X_{i1}, X_{i2}$  : 各測定材齢における標準尺および試験体の測定値(mm)

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 耐硫酸性

浸漬13週までの寸法変化率と質量変化率の経時変化をそれぞれ図-1および図-2に示す。また、浸漬10週の試験体の外観を写真-4に示す。普通ポルトランドセメント単味の試験体 (N-35, N-50, N-65) では、蔵重らの研究<sup>7)</sup>と同様、単位セメント量の大きい試験体ほど寸法変化率、質量変化率ともに低下が大きく、耐硫酸性が低下した。一方、フライアッシュを外割混合した試験体では、W/C50% (50-25) は浸漬1週以降、普通ポルトランドセメント単味の試験体と同様に断面欠損ならびに質量減少が見られるが、W/C65% (65-35, 65-50) の試験体は、寸法変化率、質量変化率ともに普通ポルトランドセメント単味の試験体より小さくなっており、耐硫酸性が高い。

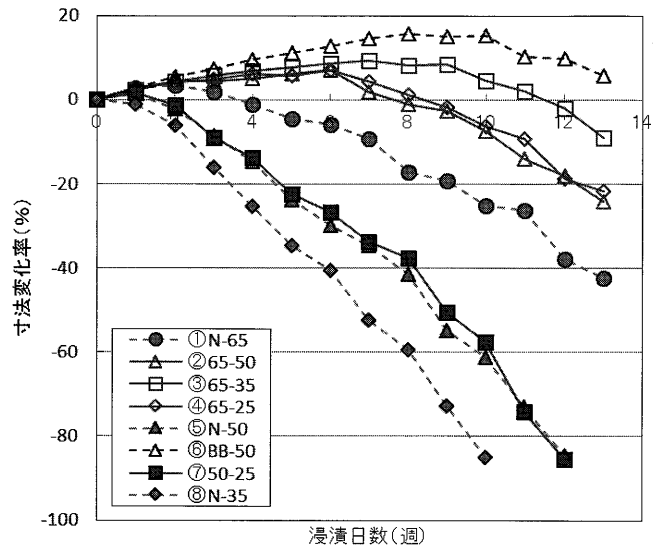


図-1 寸法変化率の経時変化

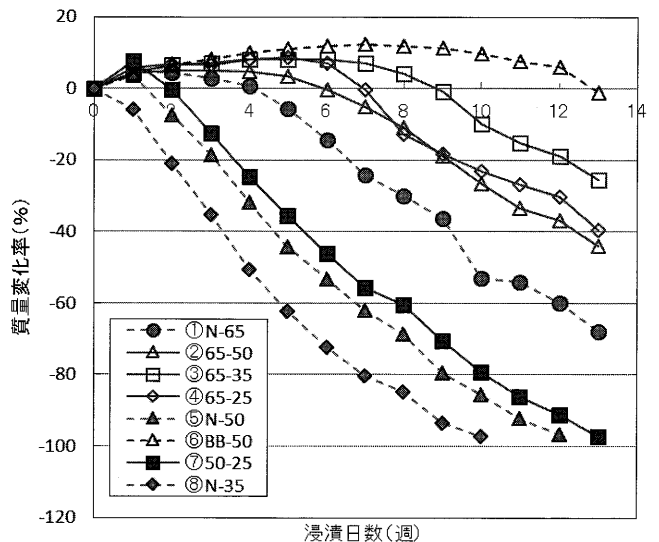


図-2 質量変化率の経時変化

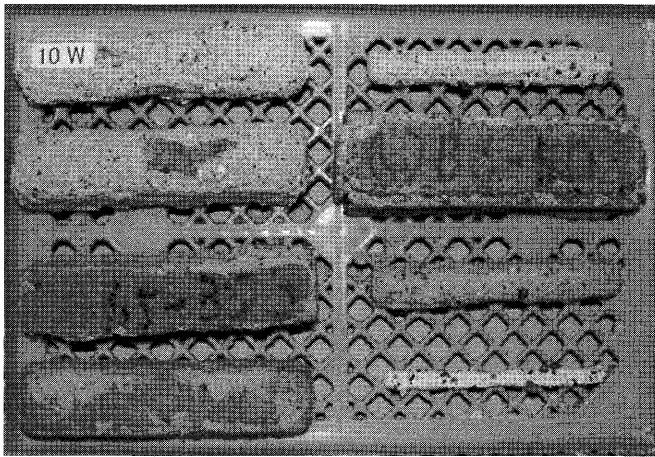


写真-4 試験体の外観 (浸漬 10 週)

(左側：調査番号①～④，右側：調査番号⑤～⑧)

浸漬10週における、単位セメント量と質量変化率の関係を図-3に示す。単位セメント量の大きい試験体ほど質量減少が大きいことがわかる。単位セメント量が同じ場合、フライアッシュを外割混合した試験体の方が、質量減少が抑制されており、フライアッシュの混合により耐硫酸性が向上していることが明らかである。

浸漬4週と8週における劣化深さの算出結果を図-4に示す。劣化深さも寸法変化率、質量変化率とほぼ同様の傾向を示した。

弱酸性の硫酸環境下においては、低 W/C や単位フライアッシュ量を大きくすることで、硬化体組織が緻密になり、耐硫酸性が向上することが既往の研究によって明らかにされている<sup>8),9)</sup>。しかしながら本研究のような強酸性の硫酸においては、単位セメント量が大きく、W/C の低い試験体ほど耐硫酸性は低下していた。その一方でフライアッシュを外割混合することで耐硫酸性は向上していた。松本らの研究<sup>10)</sup>でも示されているように、セメントの水和反応によって生成される水酸化カルシウム  $\text{Ca(OH)}_2$  が硫酸と反応することが強酸性の硫酸による劣化における弱点となるため、単位セメント量の大きい試験体ほど  $\text{Ca(OH)}_2$  の生成量も多くなり、耐硫酸性は低下する。一方、フライアッシュのポズラン反応によって  $\text{Ca(OH)}_2$  は消費されるため、フライアッシュの混合により耐硫酸性が向上したと考えられる。このことから酸の強弱に関わらず、フライアッシュを外割混合することで耐硫酸性は向上するといえる。硫酸劣化に対する効果の違いを表-4に示す。

### 3.2 耐硫酸塩性

浸漬 15 週までの質量変化率と長さ変化率の経時変化をそれぞれ図-5 および図-6 に示す。また浸漬 15 週の試験体の外観を写真-5 に示す。質量変化率は高炉セメント B 種を使用した試験体 (BB-50) が最も小さい。ま

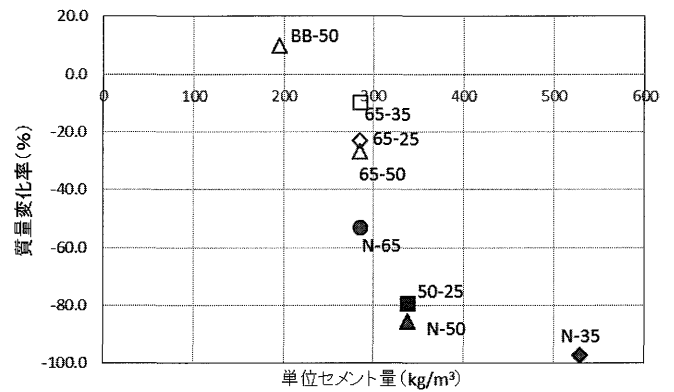


図-3 単位セメント量と質量変化率 (浸漬10週)

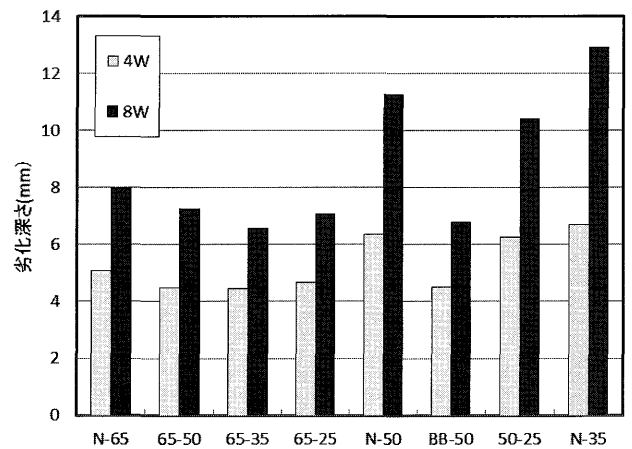


図-4 劣化深さ (浸漬4, 8週)

表-4 硫酸劣化に対する効果の違い

		コンクリート	
		単位セメント量・W/C	フライアッシュ外割混合
耐硫酸性	強酸性	大きく(低く)なるほど $\text{Ca(OH)}_2$ 増加の影響が卓越 →耐硫酸性は低下	$\text{Ca(OH)}_2$ の消費により耐硫酸性は向上
	弱酸性	大きく(低く)なるほど 硬化体組織の緻密化の影響が卓越 →耐硫酸性は向上	組織の緻密化により耐硫酸性は向上

た、普通ポルトランドセメント単味のもの (N シリーズ) では、単位セメント量が小さいもの、すなわち、W/C が大きいものほど質量変化率が増大した。一方、フライアッシュを外割混合した試験体は、同一水セメント比の N シリーズのものに比べ、いずれの試験体も質量変化率の増大は明らかに低減されており、さらに、単位フライアッシュ量を増大させることによりその効果はより一層増大している。

長さ変化率については、N-65 が著しく膨張しており、質量変化率と同様に単位セメント量や単位フライアッ

量の大きい試験体ほど膨張は抑制されている。特に、フライアッシュ外割混合試験体の中では、50-25、65-35および65-25のものは、比較的耐硫酸塩性が大きいと考えた高炉セメントB種を使用した試験体(BB-50)およびN-35試験体に比べ、優れた膨張抑制効果が認められた。なお、いずれの試験体においても、浸漬15週では外観上の大きな変化は認められなかった。

また、W/C65%の試験体における、単位フライアッシュ量と長さ変化率の関係を図-7に示す。フライアッシュを外割混合したものの膨張抑制効果は、浸漬開始後8週から明確に表れ、単位フライアッシュ量を本実験で最も少ない85kg/m<sup>3</sup>としても、試験材齢15週での膨張率は普通ポルトランドセメント単味試験体の膨張率の15%程度に留まっている。さらに、単位フライアッシュ量を大きくすることによる膨張抑制効果は増大しており、フライアッシュの外割混合による硫酸塩抵抗性の向上は明らかである。

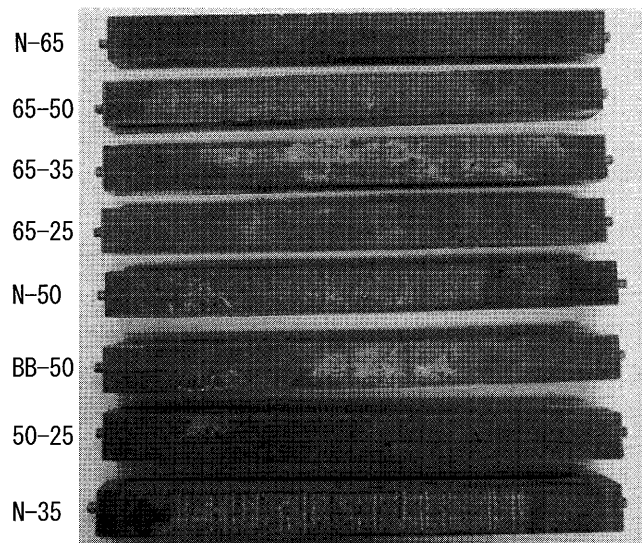


写真-5 試験体の外観 (浸漬15週)

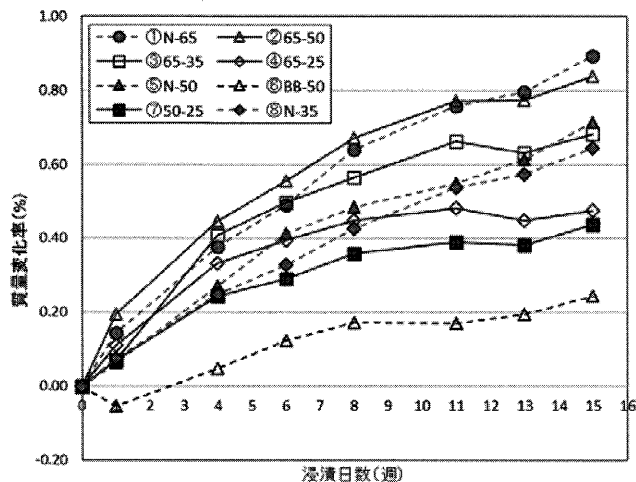


図-5 質量変化率の経時変化

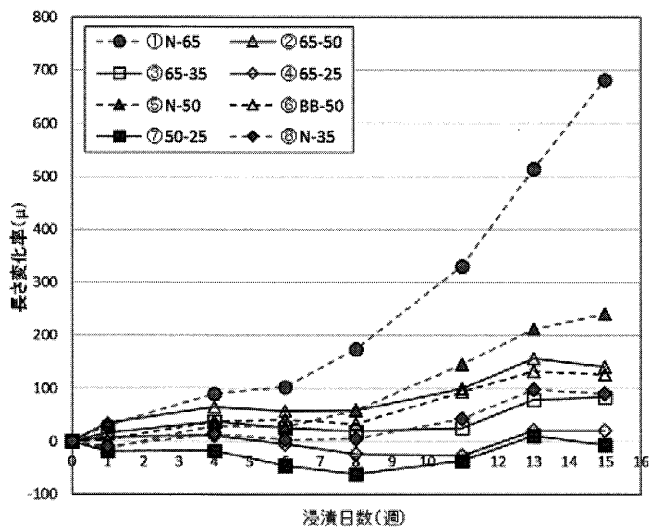


図-6 長さ変化率の経時変化

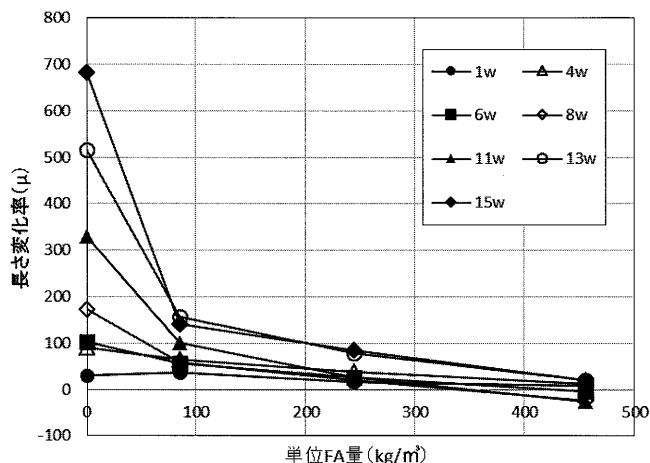


図-7 単位フライアッシュ量と長さ変化率 (W/C65%)

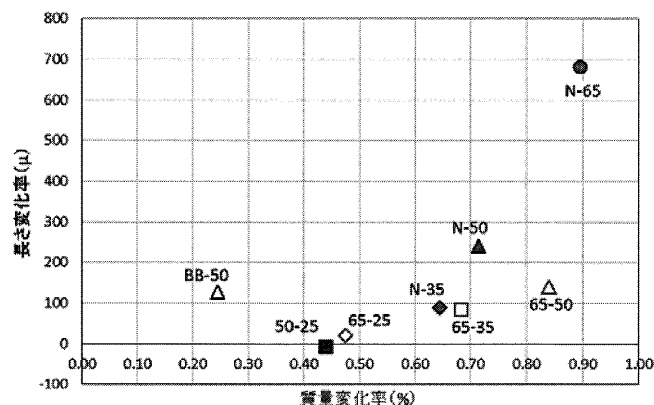


図-8 質量変化率と長さ変化率 (浸漬15週)

浸漬15週における質量変化率と長さ変化率の関係を図-8に示す。BB-50の試験体は他の試験体と比べ、質量増加が小さいにも関わらず、長さ変化率は比較的大きくなっていることが分かる。その他の試験体においては、

普通ポルトランドセメント単味の試験体はW/Cが低いほど、フライアッシュを外割混合した試験体は単位フライアッシュ量が多いほど、質量変化率、長さ変化率ともに小さくなっている。既往の研究より<sup>11),12)</sup>、水セメント比の低減や混和材の混合によって硬化体組織が緻密になり、硫酸イオンの侵入を抑制し、またフライアッシュのポゾラン反応によるCa(OH)<sub>2</sub>の消費によって、エトリンガイトの生成が抑制されることにより硫酸塩抵抗性が向上することが明らかにされており、本研究においても同様の効果があらわれたものと考えられる。特に、本実験では、フライアッシュ外割混合モルタルの50-25および65-25試験体において優れた硫酸塩抵抗性が認められた。

#### 4. まとめ

本研究では、コンクリートの耐硫酸および耐硫酸塩性能においてフライアッシュを外割混合する効果についてモルタル試験体により検討した結果、以下のことを明らかにした。

##### 4. 1 耐硫酸性

弱酸性の硫酸環境下ではW/Cの低い試験体ほど硬化体組織が緻密になり、耐硫酸性は向上する。しかし、今回のような強酸性の硫酸環境に対してはW/Cが低く、単位セメント量の大きくなるほど耐硫酸性が低下した。これは、セメントの水和反応によって生成されるCa(OH)<sub>2</sub>が硫酸と反応し、石膏となることが硬化体組織劣化の大きな要因であるためである。

一方、フライアッシュ量が多い場合、弱酸性硫酸環境では硬化体組織の緻密化によって劣化を抑制し、強酸性ではポゾラン反応によるCa(OH)<sub>2</sub>の消費により硫酸と反応するCa(OH)<sub>2</sub>を減らすことで劣化を抑制したものと考えられる。よって、これまでと今回の実験結果から、酸の強弱に関わらず、フライアッシュを混合することで、耐硫酸性が向上することが明らかになった。

##### 4. 2 耐硫酸塩性

フライアッシュを混合しない場合は、W/Cを低減することで硬化体内部の組織が緻密になり、硫酸イオンの侵入を抑制し耐硫酸塩性が向上することが本実験でも確認できた。一方、フライアッシュを外割混合すると同一水セメント比のフライアッシュ無混合セメント硬化体に比べ、耐硫酸塩性能は大幅に向上した。これは、フライアッシュを混合することによって硬化体組織が緻密化し、硫酸イオンの侵入を抑制するとともに、ポゾラン反応によりCa(OH)<sub>2</sub>が消費された結果、膨張原因となるエトリンガイトの生成が抑制されるためと考えられる。なお、本実験ではいずれのフライアッシュ外割混合モルタルも高炉セメントB種セメントを用いたものとほぼ同等以上の膨張抑制効果を確認できた。特に本実験では水セメント比65%および50%のモルタルにおいても、フライアッシ

ュを外割混合することにより、水結合材比を25%とした試験体において優れた硫酸塩抵抗性を認められた。

以上から、フライアッシュの外割混合は耐硫酸酸性および耐硫酸塩性を向上させる有効な手段であることは明らかである。

今後は、硫酸溶液のpHの違いによる硬化体内部への硫酸イオンの侵入量と力学的な物性との関係などについて検討し、硫酸環境におけるフライアッシュを外割混合したコンクリートの耐久性能をさらに明確にしていく予定である。

#### 参考文献

- 1) 一般財団法人石炭エネルギーセンター：石炭灰全国実態調査報告書(平成24年度実績)
- 2) 経済産業省資源エネルギー庁：電力調査統計
- 3) 小山智幸ほか：石炭灰を大量使用したコンクリートの強度・中性化特性，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.22，No.2，pp.97-102，2000
- 4) 伊藤是清ほか：高炉スラグ高含有セメントを用いたモルタルの耐硫酸および耐硫酸塩性に関する研究，日本建築学会九州支部研究報告，第53号，pp.157-160，2014.3
- 5) 上田洋ほか：酸の影響を受けたセメントペーストの劣化メカニズム，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.879-884，1996
- 6) 河合研至ほか：耐酸性セメント系材料の硫酸抵抗メカニズムに関する基礎的研究，セメント・コンクリート論文集，No.61，pp.344-350，2007
- 7) 蔵重勲ほか：コンクリートの耐硫酸腐食劣化に関する考察，セメント・コンクリート論文集，No.54，pp.383-389，2000
- 8) 原田志津男ほか：弱酸性環境下に20年間暴露された高品質コンクリートの劣化性状，日本建築学会九州支部研究報告，第52号，pp.89-92，2013.3
- 9) 伊藤是清ほか：フライアッシュ外割コンクリートの各種環境下における耐久性に関する研究その1弱酸性の硫酸環境における長期暴露実験1，日本建築学会学術講演梗概集.A-1，材料施工2011，pp.699-700，2011.8
- 10) 松本匡司ほか：混和剤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報告集，Vol.27，No.1，pp.883-888，2005
- 11) 鳥居和之ほか：コンクリートの耐硫酸塩性に及ぼすフライアッシュの影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.9，No.1，pp.205-210，1987
- 12) 山下弘樹ほか：普通ポルトランドセメントの耐硫酸塩性に及ぼす混和材の効果，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.29，No.1，pp.213-218，2007

(受理：平成27年6月11日)