

平成 21 年 6 月 17 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560467

研究課題名（和文） 下水道コンクリートの高耐硫酸化に関する研究

研究課題名（英文） The study on improving of sulfuric acid-resistance for concrete in sewerage

研究代表者

米倉 亜州夫 (YONEKURA ASUO)

広島工業大学・工学部・都市建設工学科・教授

研究者番号：00034372

研究成果の概要： 下水道コンクリートの微生物が介在する硫酸によるコンクリートの劣化は、セメントと水との水和反応によって生成される水酸化カルシウムと硫酸とが反応して二水石膏が生成され、その石膏が泥状に軟化するためである。従って、水酸化カルシウムの生成をできるだけ少なくすることが、耐酸性を得る方法となる。本研究では、セメントの使用量を混和材で置換することによって、出来るだけ少なくして耐硫酸性コンクリートを実現している。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
平成 20 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：耐酸性コンクリート、硫酸劣化、混和材、高炉フェーム、化学的浸食、フライアッシュ、砥石粉、シリカフェーム

## 1. 研究開始当初の背景

近年、下水道コンクリートにおいて、微生物が介在する硫酸による劣化が社会的に大きな問題となっている。東京都では道路下の下水道管の劣化によって、道路が陥没する事故が年間 1000 件程度起こっていることが 2004 年 8 月の土木学会誌に報告されている。また、土木学会コンクリート委員会化学的浸食・溶脱研究賞委員会報告（2003. 6）でも、化学的浸食には、コンクリート自体の性能を高めるだけでは、要求性能を確保できない場合があることを指摘している。以上のように、耐硫酸性コンクリートの開発は緊急を要する課題となっていた。

## 2. 研究の目的

硫酸環境下におけるモルタルの硫酸劣化メカニズムを検討し、高耐硫酸性を得るために、セメントの一部を各種混和材と置換して、出来るだけセメントの使用量を減らすことによって達成する方法を検討することを研究の目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 中国産高炉フェーム、高炉スラグ微粉末およびフライアッシュをセメントの一部と置換して用いたモルタルの耐硫酸性の研究

普通ポルトランドセメント 100%のモルタル、セメントの 30~60%を高炉フューム、高炉スラグ微粉末と各々置換した二成分系モルタル、セメントの 50~70%を高炉フュームと高炉スラグ微粉末またはフライアッシュと併用して置換した三成分系モルタルまたはセメントペーストを材齢 3 日または 28 日標準養生後に硫酸濃度 5%または 10%の希硫酸中に 1 か月~1 年間暴露した後の質量減少および硫酸浸透深さを測定して硫酸劣化状況を検討した。

(2) 高耐酸性が得られる高炉フュームに替わる混和材としてシリカフューム、砥石粉をフライアッシュや高炉スラグ微粉末と併用して用いたモルタルの耐硫酸性に関する研究を(1)と同様な実験方法で検討した。ただしこの場合は硫酸濃度を 5%とした。

(3) 直径 5cm×10cm のモルタル供試体の図心位置にφ16mm の磨き鉄筋を型枠底面から 2cm の深さから型枠上面 5cm の位置まで配置し、硫酸濃度 5%の希硫酸中にモルタル上側 1cm が希硫酸水面から出た状態になるようにして静置し、モルタル表面部の硫酸劣化やひび割れ発生状況を観察するとともに硫酸浸漬 4 か月後に供試体を割裂して内部の鉄筋の腐食状況を調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 高炉フュームを用いた耐硫酸性モルタル

高炉フュームは中国の小型溶鉱炉の炉頂から集塵される超微粉末ダストで、平均粒径約 4 μm、比表面積 21,000cm<sup>2</sup>/g で、写真 1 に示すように、球形をしており、セメント粒子の 1/10 程度、密度 2.05g/cm<sup>3</sup>である。炉内の高温で気化した SiO が炉頂で酸化され、シリカ SiO<sub>2</sub> となるが、急冷されるために結晶化せず、反応性の高い非晶質(アモルファス)となる。ナトリウム換算の R<sub>2</sub>O が約 6.9%と高く、石膏が約 20%添加されている。

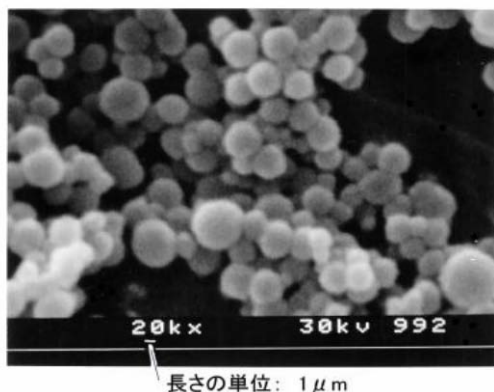


写真 1 高炉フューム

日本の高炉は近代化されており、熱をリサイクルするため排ガスがほとんど出ない構造となっているため、高炉フュームは採取出来ない。高炉フュームの特徴は、溶鉱炉の下部で、銑鉄の上に溜まる高炉スラグとは異なり、潜在水硬性でなくポゾラン反応性が高く、セメント重量の 15~25%置換したコンクリートの初期強度発現性が高いため、中国では高強度コンクリートに使用されている。しかし、材齢初期の強度発現性は大きい、その後はほとんど強度が増大しない。したがって、長期に強度を発現するフライアッシュや高炉スラグ微粉末と高炉フュームを併用することによって、耐酸性コンクリートを実現出来ると思われる。

##### 耐酸性モルタル実現のための実験

写真 2 は pH=1.5 の希硫酸中に 3 ヶ月間暴露しているモルタル供試体 (φ5×10cm) の様子を示したものである。供試体表面が白くふやけた状態になっているのは石膏が生成され強酸中で泥状になったものであり、普通ポルトランドセメント(OPCと略記)のみを用いたモルタルで顕著であった。一方、高炉フューム(BFF)25%、高炉スラグ微粉末(BFS)50%、OPC25%の三成分系モルタルは健全な状態を維持している。この健全度を評価するため、写真 2 に示すモルタル供試体の軟化した表層をワイヤブラシで取り除いた後の質量変化率とセメント量との関係を図 1 に示す。横軸は使用セメント量を示しており、セメント量 100%は OPCのみ使用で、BFF25 は高炉フューム 25%と OPC75%使用ということで、二成分系モルタルのことで、セメント量 75%の上にプロットしている。BFF25BFS50 は高炉フューム 25%、BFS50%、OPC25%の三成分系モルタルを意味している。この図より、セメント量を増加させると質量変化が大きくなる。前述のように、セメント量が多くなるに伴って、硫酸劣化の主因となる水酸化カルシウム量も多くなることを裏付けている。

##### OPC 50BFS 50 および OPC 50BFF

40SF10 の配合では、セメント量が同じであっても、OPC 50BFF 40 SF10 の質量変化はほとんどないのに対し OPC 50BFS 50 は 15%程度の質量減少が認められた。これは、セメントとの水和による水酸化カルシウムの生成量とポゾラン反応速度などによる水酸化カルシウム消費量および硫酸との反応速度のバランスによるものと考えられる。よって、BFF を 25%混入すると、ポゾラン反

応等による水酸化カルシウムの消費量が多くなり、その消費量分が硫酸との反応を抑制するものと考えられる。

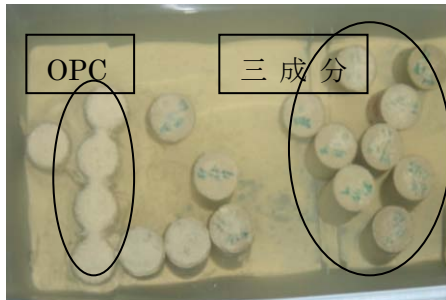


写真2 希硫酸暴露供試体

ここで **SF** は、シリカフュームであり、比表面積  $200,000\text{cm}^2/\text{g}$  の超微粒子である。次に、高炉フュームとポゾラン反応性を有するフライアッシュを混入した二・三成分系モルタルの耐酸性について示す。**写真3** および**写真4** は  $\text{pH}=0.5$  の希硫酸中に3ヶ月間浸漬したときの劣化状況を示したものであり、**写真3** は、フライアッシュ(FA)30%と OPC70%の二成分系モルタル、**写真4** は BFF 20%、FA40%、OPC40%の三成分系モルタル供試体である。三成分系の場合、ワイヤブラシで表面を削る前は、原形をとどめており、質量減少はわずかであった。二成分系の場合、供試体表面がタマネギの皮が剥がれるように劣化が進行するのが特徴的であり、高炉スラグ微粉末を用いた配合に比べて、劣化の進行状況が異なることが判明した。このときの質量減少は約25%であった。**写真4** の三成分系の場合、原形を保持していたので圧縮強度試験を行い、その結果を**図2**に示す。三成分系モルタルの圧縮強度は、同一期間  $20^\circ\text{C}$  水中で標準養生した場合の1/2程度に減少している。しかし、実構造物の断面は大きいので、従来のコンクリートの場合より遙かに耐酸性の大きいものを実現できたと思われる。



写真3 OPC(70%)+FA(30%)  
( $\text{pH}=0.5$  希硫酸中)

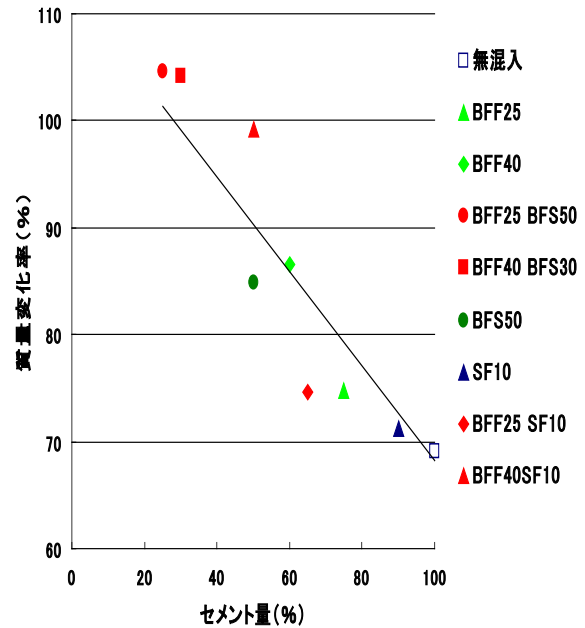


図1 質量残存率とセメント量の関係  
W/B=0.3, 14日標準養生後  $\text{pH}=1.5$  に暴露



写真4 OPC(40)+FA(40)+BFF(20%)

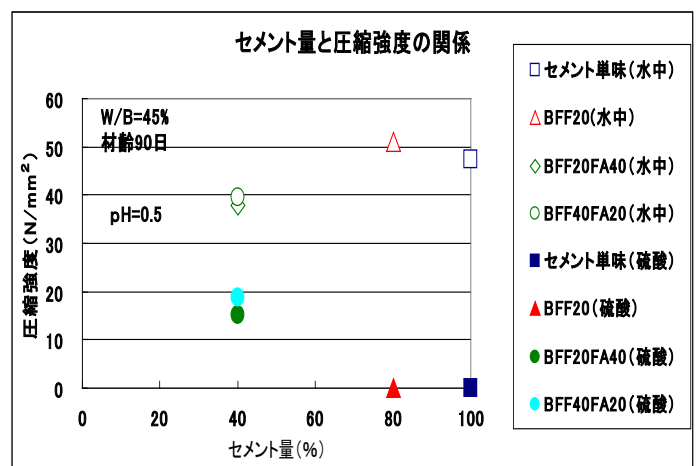


図2 希硫酸中暴露及び標準養生したモルタルの  
圧縮強度

## コンクリートおよびペーストによる耐硫酸性の評価

以上は、特に、補修材としてのモルタルの耐硫酸性を希硫酸浸漬試験により検討したものである。

その結果、高炉フェームを用いた三成分系モルタルが高耐硫酸性を示すことが判明した。

これらの結果を踏まえ、水結合材比および各材料の混合比率をモルタルの場合と同様のコンクリートと結合材自体の劣化状況を把握するため、同条件のペーストで希硫酸浸漬下での耐硫酸性を検討した結果を以下に示す。

### 1) コンクリート供試体による耐硫酸性の検討

写真5は水セメント比が40%の普通ポルトランドセメントのみを用いた場合（以下普通コンクリートとする）であり、写真6は水結合材比が40%の高炉フェーム：フライアッシュ：普通ポルトランドセメント=3:4:3の混合比率の三成分系コンクリートの供試体を、それぞれ硫酸濃度10%の希硫酸溶液に約1年間、暴露した場合のコンクリートの劣化状況を示したものである。なお、希硫酸濃度は浸漬時に、10%に調整した後の濃度調整は行っていない。

写真5に示す普通コンクリートの場合、希硫酸に浸漬した直後から激しく硫酸劣化が起こり、1日で、表面部1~2mmは白色化して、泥状になった。この写真は希硫酸浸漬後、約1年間経過した時の状況は、骨材以外は石膏化し、泥状を呈していた。

一方、写真6に示す高炉フェーム、フライアッシュおよび普通ポルトランドセメントから成る三成分系コンクリートの場合、約3ヶ月間は、外観の変状は認められなかったが、その後、表面部に膨張性のひび割れが発生した。しかし、1年経過後においても、表面部は、かなり軟化していたが、原形を保っていた。このコンクリートをウェットスクリーニ

ングして作製したモルタルの円柱供試体（φ5×10cm）の場合、表層部がたまねぎの皮状になって剥離寸前の状況になっているが原形をとどめている。従って、希硫酸浸漬による質量減少は極めて小さいが、写真5に示す普通コンクリートの場合よりも、耐硫酸性が著しく向上していることは明らかであるが、硫酸が内部まで、浸透している可能性があるため、以下、セメントのみおよび三成分系の結合材によるペーストにより、硫酸浸漬深さおよび細孔径分布等により、耐硫酸性を検討した。



写真5 普通コンクリートの劣化状況



写真6 三成分系コンクリートの劣化状況

### 2) ペーストによる耐硫酸性の検討

写真7および写真8は、3週間標準養生後、約2ヶ月間、希硫酸浸漬した角柱ペースト供試体（4×4×16cm）の硫酸劣化状況を示したものである。なお、硫酸濃度と浸漬条件は、コンクリートの場合とおなじである。これらの写真より、普通ポルトランドセメント単味のセメントペースト（OPC）は、ほとんど二水石膏化して泥状となっている。これらの試験は、主として、ポゾラン反応性および潜在水硬性を有する材料と

の組合せによる耐硫酸性を検討することを目的として、ポゾラン反応については、フライアッシュ (FA)、潜在水硬性については高炉スラグ微粉末 (BFS) を主成分として行ったものである。なお、これら材料の反応速度を考慮して、粒度の異なる場合の耐硫酸性についても併せて行った。

写真7は高炉スラグ微粉末 (BFS) を主体的に用いた場合であり、硫酸劣化は普通ポルトランドセメント OPC (3) + BFS (6) + 石膏 GP (1) の配合のペーストが最も大きく、次いで、OPC (3) + BFS (4) + フライアッシュ FA (3) であり、OPC (3) + 高炉フェーム BFF(3) + BFS (4) のペーストが最も小さかった。この材料の組合せの領域では、高炉スラグ微粉末と高炉フェームとの組合せ、すなわち、ポゾラン反応性を有するフライアッシュおよび高炉フェームであっても、耐硫酸性が異なることが判明した。これは、前述のように、それぞれの混和材特有の反応速度が耐硫酸性に影響することによるものと考えられる。耐硫酸性を有する高炉フェームの物理的特徴として、粉末度が高いことが挙げられる。このようなことから、高炉フェームとほぼ同じ粉末度のフライアッシュと通常のフライアッシュを組合せたペーストの耐硫酸性について、次のように検討した。写真8はフライアッシュ (FA) を主体的に用いた場合を示しており、C : FA3000 : FA20000 (高炉フェームとほぼ同じ粉末度) 比表面積 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) = 3:4:3 の配合のペーストであり、原形を留めていることと、高炉スラグ微粉末との組合せのペーストで見られた、たまねぎの皮状の表層剥離は認められなかった。この配合で高耐酸性は得られているが、通常の標準養生のみの場合の強度が他の配合の場合より小さかった。

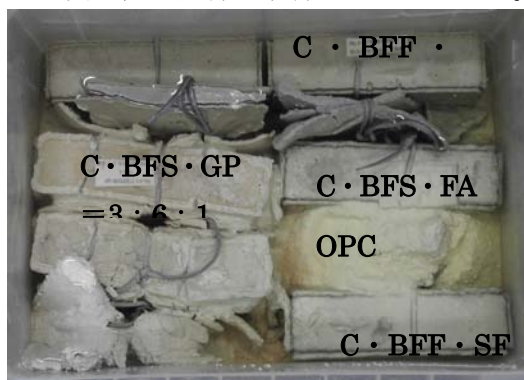


写真7 10%希硫酸中のセメントペーストの劣化状況

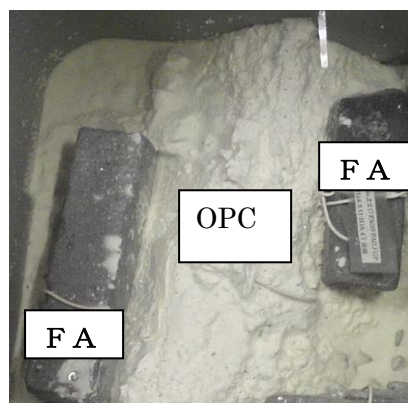


写真8 10%希硫酸溶液中のFA供試体

### 硫酸浸透深さ

この試験は、硫酸浸漬試験によって、硫酸がペースト内部に浸透することによって、アルカリ性がなくなるものと仮定して、コンクリートの中酸化試験と同様にフェノールフタレイン 1%アルコール溶液を供試体破断面に噴霧して行った。

硫酸浸透状況を、セメントペースト角柱供試体 (4×4×16cm) を用いて調べた結果を写真9に示す。

セメント単味ペースト、高炉フェーム (BFF)30%、フライアッシュ (FA) 40%、普通ポルトランドセメント 30% の3成分系ペーストおよび BFF30%、高炉スラグ微粉末 (BFS)40%、普通ポルトランドセメント 30% の三成分系ペーストの3種について、材齢3週間で10%濃度希硫酸溶液に2ヶ月浸漬し、水道水で水洗後、断面にフェノールフタレイン 1%アルコール液を吹付け、赤変部 (アルカリ性) と無赤変部とを調べた。セメント単味ペーストの場合は、表面部の泥状化した部分が水洗の際、無くなっているため、断面が著しく小さくなっている。三成分系ペーストの場合、原形は保っているが、フライアッシュを用いた場合の健全部が、高炉スラグ微粉末を用いた場合より小さく、硫酸が表面から内部まで浸透している。これは、フライアッ

シュを用いた場合、無赤変部が多いということは、高炉スラグを用いた場合より、強度発現性が遅く、ポーラスになっているためと思われる。このことを、裏づける結果を図3に示す。

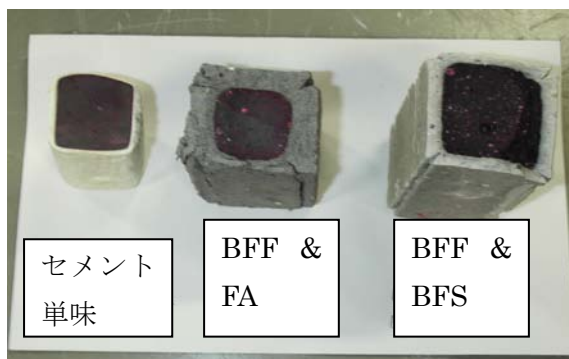


写真9 セメントペースト供試体断面の硫酸浸透状況（アルカリ性健全部の大きさ）

#### まとめ

下水道コンクリートの硫酸による劣化を防止するためには、硫酸と反応する水酸化カルシウムの量を極力減少させることが必要である。その第1は、セメント量を出来るだけ減少させることである。そのためには、フライアッシュや高炉スラグ微粉末を多量添加して、セメント量を減らすと同時にポズラン反応や潜在水硬性によって、水酸化カルシウムを消費して減少させる。

第2に、初期強度発現性を大きくすることである。そのために、初期強度発現性の大きい高炉フェームとその他の混和材を併用して、セメントの使用量を30%以下にすることで、従来の下水道コンクリートより、はるかに大きい高耐酸性コンクリートが得られる。初期に密実なコンクリートになっていることで、外部からの硫酸の浸透を防ぐことが出来る。その際、水セメント比を小さくすれば、セメントの使用量が增大して、耐酸性が得られない。セメントでなく、強度を発現できる混和材が望まれる。高炉フェームは中国の旧式の小型溶鉱炉の炉頂で副産されるものである。近代化に伴って、消滅する恐れがある。水酸化カルシウムがあまり生成されない混和材や方法の一層の開発が望まれる。以上の高炉フェームを用いた耐酸性コンクリートの研究は平成19年5月に特許となっている（特許第3953469号 耐酸性コンクリート）。

#### (2) 新しい「耐酸性コンクリート」の開発研究

(1) の試験で高炉フェームを用いたモルタルは高炉スラグ微粉末やフライアッシュと

併用して普通ポルトランドセメントの使用量を大幅に低減した三成分系モルタルとすることによって高耐硫酸性を実現できたが、高炉フェームは中国からの輸入品であり、溶鉱炉の排ガス規制強化に伴う近代化によって将来なくなっていくと思われるので、高炉フェームに替わる混和材の開拓が是非とも必要である。

そこで、下記の研究テーマを設定した。

① 高炉フェームの耐酸機構を化学的解明し、どのような成分が耐酸性に寄与しているかの解明

② 高炉フェームの代替材の開発

#### 高炉フェームの成分と物理的性質

高炉フェームの成分のX線回折試験により高炉フェームは粒径が小さく  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含有している。ポズラン反応による強度の発現と耐酸性が期待できる。また、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  などのアルカリ金属の含有量が高いことから、アルカリ骨材反応によるコンクリートの劣化が懸念されるので、モルタルバー法により、膨張性の有無を確認したところ、問題ないとの分析結果を得ている。また、 $\text{SO}_3$  を約7%含有しているのは、初期強度の発現と収縮の低減を考慮して石膏が添加されているためと考えられる。

#### モルタルの配合と耐硫酸性能

モルタルの配合は、セメント単味その他、耐硫酸性モルタルとして、セメント30%、高炉フェーム30%をベースとして、残りの40%をフライアッシュまたは高炉スラグ微粉末で置換した三成分系とした。これらの耐硫酸性モルタルは、(1)の試験で耐硫酸性能が優れていることを実証しているモルタルと同一のものである。

モルタル及びコンクリートの耐硫酸性能は、圧縮強度、重量残存率及び硫酸浸透深さの三要素の要求性能を満足する必要がある。現在、耐酸性モルタルに関する性能規定を設けているのは東京都下水道局の「コンクリート改修マニュアル(案)」しかない。この規定は補修被覆材を対象にして定められたものであるが、評価の参考とする。従って、下水道管コンクリート自体を対象とした規定ではないことに注意すべきである。

この規定の硫酸浸透深さの数値は、早期に、硫酸アタックを受ける補修材を想定して水中3日養生後、5%硫酸水溶液に28日浸漬したものであり、3mm以下としている。本研究の高炉フェーム30%、フライア

ッシュ 40%、普通ポルトランドセメント 30%の三成分系モルタルで 5%希硫酸に 28 日間浸漬した場合の硫酸浸透深さは、2.8mm となり規定値を満足していた。

高炉フューム代替材料を発見するために試験した試験において、28 日間水中養生後に、28 日日間 5%硫酸濃度の希硫酸中に浸漬した場合、耐硫酸性モルタルとして優れている配合は普通ポルトランドセメント 50%、高炉スラグ微粉末 25%、シリカフューム 12.5%、砥石粉 12.5%であった。

### (3) モルタル中の鉄筋の希硫酸中での腐食試験

直径 5cm×10cm のモルタル供試体の図心位置にφ16mm の磨き鉄筋を型枠底面から 2cm の深さから型枠上面 5cm の位置まで配置し、硫酸濃度 5%の希硫酸中にモルタル上側 1cm が希硫酸水面から出た状態になるようにして静置したモルタル表面部の硫酸劣化および鉄筋の腐食試験の結果、希硫酸浸漬 3 ヶ月後、鉄筋の腐食は認められなかった。普通ポルトランドセメント 100%の場合、表層部モルタルは硫酸劣化により、剥がれ落ちていたが、鉄筋位置までは到達していなかった。そのためか鉄筋は腐食していなかった。混和材を混入したモルタルの場合も鉄筋表面がやや黒ずんでいるものがあつたが、鉄筋は腐食していなかった。赤錆びは水酸化第二鉄によって生じるので、本実験の環境下では生じなかったと思われる。一層の検討が必要である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 米倉亜州夫、伊藤秀敏、山本修照：化学的侵食環境下のコンクリート構造物の長寿命化に関する研究、(社)中国建設弘済会「建設事業の技術開発に関する助成事業成果報告書」査読無、2009. pp.105-123
- ② 米倉亜州夫：下水道用高耐酸性コンクリートの開発、電力土木、総説、査読無、2007,pp.1-6

[学会発表] (計 5 件)

- ① 高野修壯、米倉亜州夫、伊藤秀敏、山本修照：下水道用モルタルの耐硫酸化に関する研究、土木学会中国支部年次学術講演会概要集、2009、広島工業大学
- ② 高野修壯、米倉亜州夫：砥石粉を用いたコンクリートの耐酸性、土木学会年次学術講演会講演集、2008、東北大学
- ③ 片山直希、池岡靖文、高野修壯、米倉亜州夫：砥石粉混入による耐酸性モルタルの開発研究、土木学会中国支部年次学術講演会概要集、2008、広島大学

- ④ 池岡靖文、片山直希、高野修壯、米倉亜州夫：各種混和材を用いたコンクリートの耐硫酸性、土木学会中国支部年次学術講演会概要集、2008、広島大学
- ⑤ 米倉亜州夫、伊藤秀敏、山本修照：耐酸性コンクリートの開発研究、セメント・コンクリート研究討論会、2007.11.23、岡山国際交流センター

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

(1) 特許：

発明者：米倉亜州夫、伊藤秀敏、沼田晋一、後藤誠史、前田博人、大利正生、徳能剛

権利者：米倉亜州夫、沼田晋一、後藤誠史、柏木興産

特願 2003-185012 「耐酸性コンクリート」

出願年月日：2003. 6. 27

(2) 特許

発明者：米倉亜州夫、伊藤秀敏、山本修照

権利者：学校法人鶴学園、(株)大広エンジニアリング

特願 2007-93113 「耐酸性モルタル補修材及び耐酸性コンクリート材料」

出願年月日：2007. 3. 30

○取得状況 (計 1 件)

(1) 2008. 5. 11 特許取得

発明者：米倉亜州夫、伊藤秀敏、沼田晋一、後藤誠史、前田博人、大利正生、徳能剛

権利者：米倉亜州夫、沼田晋一、後藤誠史、柏木興産

特願 2003-185012 「耐酸性コンクリート」

出願年月日：2003. 6. 27

特許第 3953469 号 2008. 5. 11

### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

米倉 亜州夫：広島工業大学・工学部都市建設工学科・教授

(2) 研究分担者

伊藤 秀敏：広島工業大学・工学部都市建設工学科・教授

(3) 連携研究者

山本 修照：大広エンジニアリング・取締役

高野 修壯：広島工業大学大学院・工学研究科・大学院生

池岡靖文：現在山口大学大学院生、本研究は広島工業大学学部在学中に卒業論文として実験

片山直希：現在山口大学大学院生、本研究は広島工業大学学部在学中に卒業論文として実験

