

化学的浸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



所属名：広島工業大学
工学部都市建設工学科
発表者：米倉 亜州夫

1. まえがき

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コンクリートの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土木学会誌に報告されている¹⁾。また、土木学会コンクリート委員会化学的浸食・溶脱研究小委員会報告「コンクリートの化学的浸食・溶脱に関する研究の現状」²⁾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、要求性能を確保出来ない場合があることを指摘している。さらに、下水道事業団では、2004年4月「通常のコンクリートや補修モルタルの10倍以上の耐硫酸性が得られる耐硫酸性コンクリートおよびコンクリート補修材料の開発共同研究」を募集した。

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であるので、今まで多くの研究が成されてきたが、全ての要求性能を満足する成果は得られていない。そのため、下水道コンクリートの補修は、樹脂系補修材または塩ビ管をコンクリート管内側に挿入する被覆工法や抗菌コンクリートを用いる工法が主流となっており、コンクリート自体を耐酸性にする工法の実績は少ない²⁾。

そこで、本研究は、耐硫酸性コンクリートを開発するために下水道コンクリートの劣化メカニズムを考慮して、次に示すコンセプトに基づいて行った。すなわち、硫酸劣化の主因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、その石膏が強酸中で軟化して泥状になるためである。したがって、出来るだけ水酸化カルシウムの生成を抑制するため、セメントの大部分をフライアッシュや高炉スラグ微粉末で置換えることにより、セメント使用量を少なくし、さらに、これら混和材のポゾラン反応もしくはスラグの潜在水硬性によって、水酸化カルシウムを消費させて石膏の生成を抑制する二成分系モルタルによる希硫酸浸漬を行った。その結果、これら二成分系モルタルでは要求性能を満たす耐酸性が得られず、特に初期強度発現性が小さかった。このようなことから、初期強度発現性に実績のある中国から輸入し

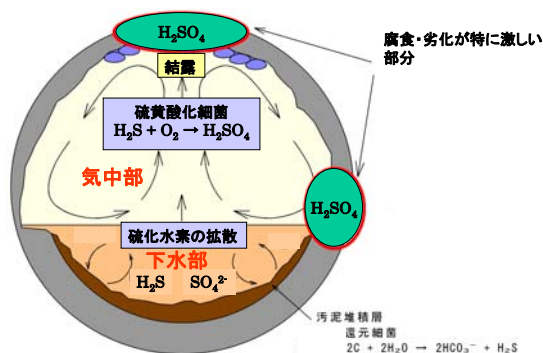


図-1 下水道管劣化メカニズム

た高炉フュームを、二成分系結合材に添加した三成分系モルタルとすることで、要求性能を満たす耐酸性モルタルを開発することができた。以下に現在本研究で明らかになっている事象の詳細について述べる。しかし、高炉フュームは溶鉱炉の炉頂で集塵される灰で、高炉の近代化に伴って集塵できなくなる。そのため代替材料の開発が必要である。

2. 下水道コンクリート劣化のメカニズム

下水道コンクリートの硫酸による劣化は、以下のようにして起こると言われている³⁾。

図-1に示すように、下水道の下水部には嫌気性の硫酸塩還元細菌が生息しており、この細菌が生活廃水中に存在する硫酸イオンを硫化水素に変化させる。生成された硫化水素が流れの乱れる箇所下水道上部大気中にガスとして放散される。下水道上部の大気中好気性環境においては、硫黄酸化細菌やその他種々の細菌が生息しており、これらの細菌が硫化水素ガスを硫酸に変えこの硫酸によって、コンクリートの劣化が生じる。

3. 高炉フューム

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 $4 \mu\text{m}$ 、比表面積 $21,000\text{cm}^2/\text{g}$ 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 $2.05\text{g}/\text{cm}^3$ である。炉内の高温で酸化した SiO が炉頂で酸化され、シリカ SiO_2 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_2O が約 6.9%と高く、石膏が約 20%添加されている。

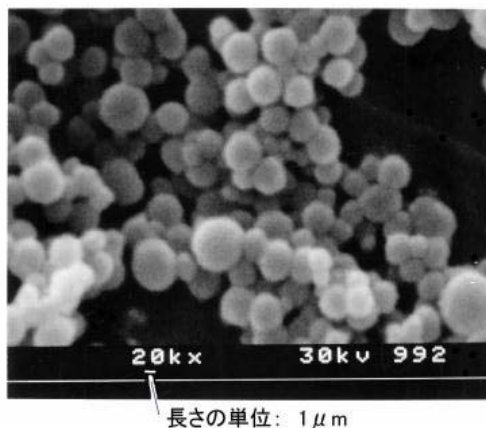


写真-1 高炉フューム

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ですが、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。

4. 耐酸性モルタル実現のための実験

写真-2は $\text{pH}=1.5$ の希硫酸中に3ヶ月間暴露しているモルタル供試体 ($\phi 5 \times 10\text{cm}$) 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

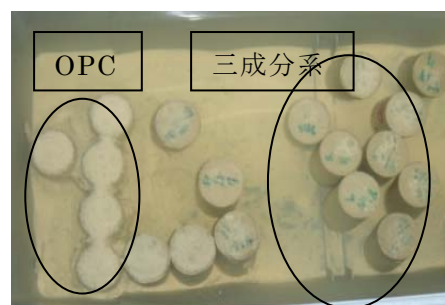


写真-2 希硫酸暴露供試体

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-2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は高炉フェーム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は高炉フェーム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ズ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、ポズ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。

ここでSFは、シリカフェームであり、比表面積200,000cm²/gの超微粒子である。次に、高炉フェームとポズ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BFF20%、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-3に示す。三成分系モルタルの圧縮強度は、同一期間20℃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。

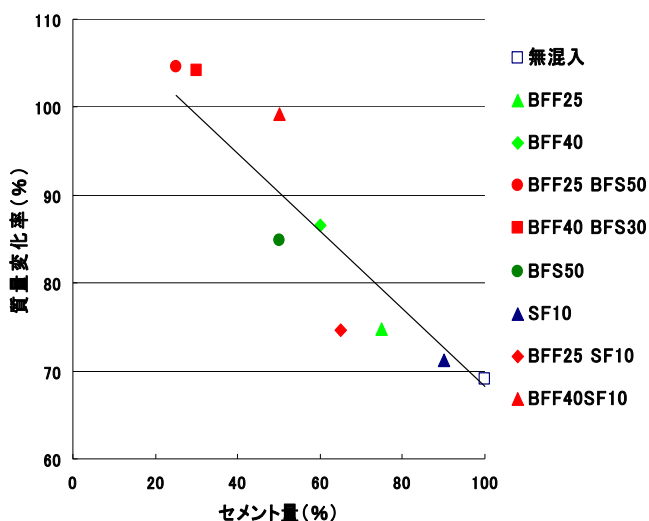


図-2 質量残存率とセメント量の関係
W/B=0.3, 14日標準養生後 pH=1.5 に暴露

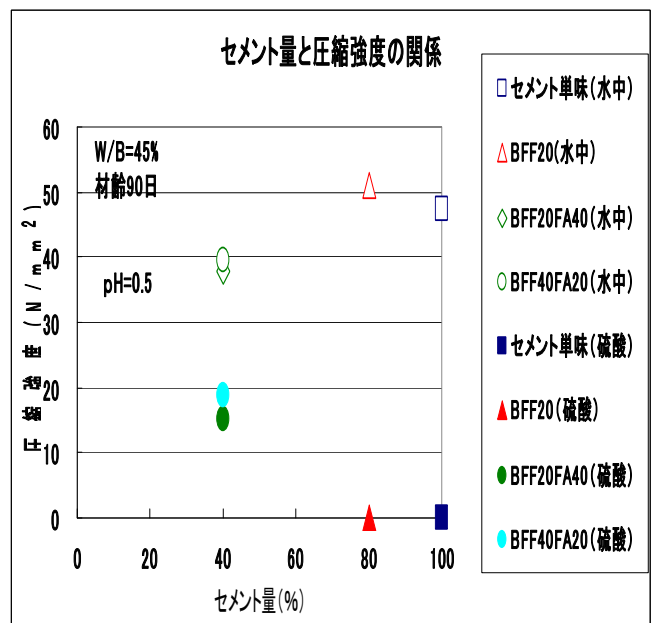


図-3 希硫酸中暴露及び標準養生したモルタルの圧縮強度

5. 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、高炉フュ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%の高炉フューム：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-3 OPC(70%)+FA(30%)

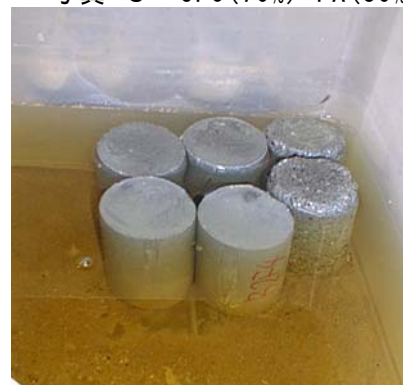


写真-4 OPC(40)+FA(40)+BFF(20%)



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

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に示す高炉フューム、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。

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同じである。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(cm^2/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。

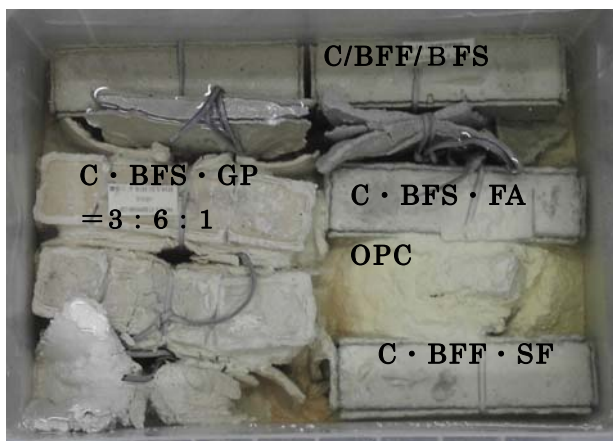


写真-7 10%希硫酸中のセメントペーストの劣化状況

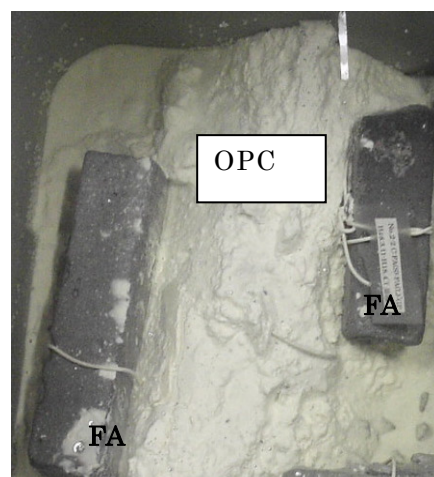


写真-8 10%希硫酸溶液中のFA供試体

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、コンクリートの中性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%の三成分系ペースト

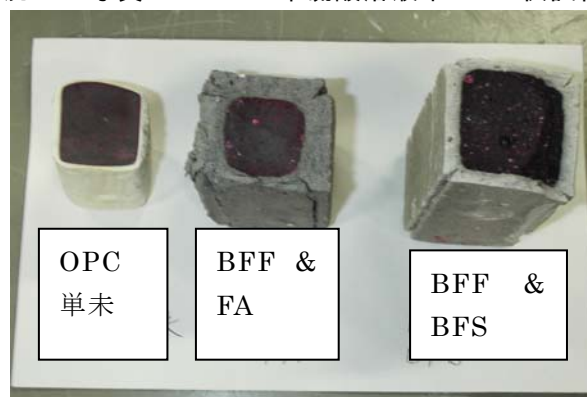


写真-9 ペースト断面の硫酸親戚状況(呈色部はアルカリ性:健全部)

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。

6. 以上の結果のまとめ

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ゾ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ュ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。高炉フュ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ため、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。以上の高炉フュ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）。

7. 新しい「耐酸性コンクリート」の開発研究

広島工業大学では共同研究機構プロジェクト研究センター事業として企業 8 社と耐酸性コンクリートの開発研究を平成 17 年度より進めてきた。高炉フュームの代替品となる早期強度発現性の高いセメント代替材を国内で産出されている産業副産物および廃棄物について調べた。平成 18 年度および 19 年度の 2 年間は、中国建設弘済会の助成金を広島工業大学と大広エンジニアリングの共同研究として得て研究を行った。

高炉フュームを用いた三成分系モルタルの耐酸機構及び高炉フュームの成分を調査し、その結果から、アルミナ(Al_2O_3)とシリカ(SiO_2)を多く含有している砥石微粉末を見出した。砥石粉 25%、高炉スラグ微粉末 25%、普通ポルトランドセメント 50%の三成分系モルタルを 5 %希硫酸に浸漬した質量減少はほとんど無く耐酸性が得られたが、材齢 3 日における初期強度発現が小さかった。初期強度発現性を大きくするため、砥石粉（25%）の半分をシリカフュームと置換した四成分系モルタル（砥石粉 12.5%、シリカフューム 12.5%、高炉スラグ微粉末 25%、普通ポルトランドセメント 50%）の場合、耐酸性と初期強度発現性の大きい高耐酸性モルタルが得られた。これは東京都下水道局の断面修復材に関する「コンクリート改修マニュアル（案）」の要求性能を満足するものであるため、補修材だけでなく下水道管コンクリート本体にも適用可能である。

《参考文献》

- 1) 松浦将行：東京区部における計画的、効率的な下水道官渠の再構築，土木学会誌，特集「社会資本へのアセットマネジメント導入に向けて」，Vol.89No.8, pp.027-029, 2004
- 2) 土木学会コンクリート委員会化学的浸食・溶脱研究小委員会：コンクリートの化学的浸食・溶脱に関する研究の現状，コンクリート技術シリーズ，2003,6
- 3) 日本下水道事業団・技術評価委員会・防食専門委員会：下水道構造物に対するコンクリート腐食抑制技術及び防食技術の評価に関する報告書，2001,3