高炉スラグ細骨材によるコンクリートの 耐硫酸性改善に関する研究

Paweena JARIYATHITIPONG¹·細谷 多慶²·藤井 隆史³·綾野 克紀⁴

¹正会員 ランデス株式会社 本部技術センター研究所 (〒719-3192 岡山県真庭市開田630-1) E-mail: paweena-j@landes.co.jp

²正会員 ランデス株式会社 本部技術センター (〒701-1351 岡山県岡山市北区門前410-1) E-mail: k-hosotani@landes.co.jp

> ³正会員 岡山大学大学院准教授 環境生命科学研究科環境科学専攻 (〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中三丁目1-1) E-mail: t-fujii@okayama-u.ac.jp

 ⁴フェロー会員 岡山大学大学院教授 環境生命科学研究科環境科学専攻 (〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中三丁目1-1)
E-mail: toshiki@okayama-u.ac.jp

多くの下水道構造物において、コンクリートの硫酸侵食による劣化が社会的な問題となっている.一般 に、普通コンクリートでは、硫酸環境のpHが低い場合には、硫酸濃度が同じであれば、高強度なものほど 硫酸に対する抵抗性が低いといわれている.これに対して、本論文では、高炉スラグを細骨材として用い れば、硫酸と接するコンクリート表面に剥がれ落ちにくい密実な二水石こうの膜が形成されること、また、 密実な二水石こうの膜によってコンクリート内への硫酸の侵入が抑制されることで、コンクリートの耐硫 酸性が改善されるために、高強度なものほど硫酸に対する抵抗性が高くなることを示す.さらに、硫酸環 境のpHが低い場合には、コンクリートの硫酸による侵食深さと、浸漬期間と硫酸濃度の積との間には、線 形関係が成り立つことを示す.

Key Words : sulfuric acid attack, blast furnace slag sand, ground granulated blast furnace slag, gypsum, high strength, sewerage

1. はじめに

下水道施設に用いられるコンクリートは、社会基盤、 生活基盤を支える重要な建設材料である.しかし、建設 後数十年が経過した下水道構造物の中には、バクテリア の働きにより硫化水素から生成された硫酸による劣化が 原因で耐用年数が設計供用年数に達しないものもある¹⁰. 下水道施設のコンクリート腐食抑制技術としては、空気 注入、酸素注入といった硫化水素生成抑制技術や抗菌剤、 防菌剤といった硫酸生成抑制技術ならびに塗布型ライニ ングやシートライニングによるコンクリート表面被覆工 法がある².これらは、硫酸の発生を抑えたり、コンク リートの腐食の激しい箇所に局所的に用いられる技術で あり、下水道施設全体を対象とするコンクリート自体の 硫酸に対する抵抗性を向上する技術開発が望まれている. 高炉スラグは、高炉で銑鉄を製造する工程で発生する 副産物であり、非晶質で主にコンクリート用材料として 用いられる高炉水砕スラグと、結晶質で主に路盤等の道 路用材料として用いられる高炉徐冷スラグに分類される. 高炉スラグの製造量のうち8割が高炉水砕スラグで、2割 が高炉徐冷スラグである. 高炉水砕スラグは、国内で年 間2,000万トン程度が生産され、その内、約90%がセメン トおよびコンクリート用材料として使用されている3. 高炉水砕スラグを粉砕して製造した高炉スラグ微粉末を 混和材として使用したコンクリートは,水密性,化学抵 抗性、塩化物イオン浸透抑制、アルカリシリカ反応抑制 等が向上することが知られている4.また、硫酸に対す る抵抗性も、結合材に普通ポルトランドセメントのみが 用いられている場合よりも優れることが知られている. しかし、高炉スラグを微粉末とし、結合材として用いた 場合には、普通ポルトランドセメントのみを結合材に用 いた場合と同様に、高強度なものほど、硫酸に対する抵

表-1 セメントペーストの配合

Type of mixture	Water to binder ratio (%)	Cement to binder ratio (%)			
OPC30	20.0	40.0			
BB30	30.0	100.0			
OPC60	<i>(</i> 0.0	40.0			
BB60	60.0	100.0			

*Binder: Ordinary Portland cement and ground granulated blast furnace slag powder

表-2 硫酸による侵食に細骨材が及ぼす影響を調べるために用いたモルタルの配合

Type of	W/B	C/B	Air		HRWRA*5	Strength*6					
mixture	(%)	(%)	(%)	W	OPC	BF^{*1}	RS*2	BFS*3	LS*4	(kg/m ³)	(N/mm^2)
OPC30-RS							1,414	0	0		89.3
OPC30-BFS	30.0	100.0			710	0	0	1,500	0	12.78	71.3
OPC30-LS				213			0	0	1,451		68.5
BB30-RS	31.6	1.6 40.0			269	404	1,414 0	0		5.38	69.8
BB30-BFS			2.0					1,500			72.2
OPC60-RS	(0.0	100.0			470	0	1,414	0			31.3
OPC60-BFS	00.0	100.0		207	4/8	0	0	1,500	0	0.00	24.5
BB60-RS	(2)	(22) 100	40.0	287	101	070	1,414	0		0.00	21.9
BB60-BFS	03.2	40.0			181	212	0	1,500			21.3

*1 BF: Ground granulated blast furnace slag powder, *2 RS: River sand, *3 BFS: Blast furnace slag sand, *4 LS: Limestone sand, *5 HRWRA: High-range water reducing admixture, *6 Compressive strength at 28 days

表-3 硫酸による侵食速度を調べるために用いたモルタルの配合

Type of	W/B	C/B	Air		Uı	HRWRA*4	Strength ^{*5}			
mixture	(%)	(%)	(%)	W	OPC	BF^{*1}	RS^{*2}	BFS*3	(kg/m ³)	(N/mm^2)
M25-OPC	25.0	100.0		220	880	0	1,250	0	12.20	84.2
M25-BF		40.0	20		352	528	0	1,271	15.20	87.4
M60-OPC	(0.0	100.0	2.0	220	367	0	1,673	0	0.00	19.1
M60-BF	60.0	40.0			147	220	0	1,740	5.51	17.9

*1 BF: Ground granulated blast furnace slag powder, *2 RS: River sand, *3 BFS: Blast furnace slag sand, *4 HRWRA: High-range water reducing admixture, *5 Compressive strength at 28 days

表-4 コンクリートの配合

Type of	Gmax	W/B	C/B	Air	s/a	Unit content (kg/m ³)						HRWRA*5	Strength*6
mixture	(mm)	(%)	(%)	(%)	(%)	W	OPC	BF^{*1}	RS^{*2}	BFS*3	CS*4	(kg/m^3)	(N/mm^2)
C25-OPC		25.0	100.0	20	45.0	175	700	0	864	0	881	0.65	74.0
C25-BF	20	25.0	40.0				280	420	0	711	865	0.55	83.5
C60-OPC	20	(0.0	100.0	2.0	45.0	1/5	292	0	834	0	1,074	1 17	35.9
C60-BF		60.0	40.0				117	175	0	869	1,066	1.17	39.3

*1 BF: Ground granulated blast fumace slag powder, *2 RS: River sand, *3 BFS: Blast fumace slag sand, *4 CS: Crushed sandstone, *5 HRWRA: High-range water reducing admixture, *6 Compressive strength at 28 days

抗性は低い 5,6,7).

本研究は、細骨材に高炉水砕スラグ(以下、高炉スラ グ細骨材と示す)を用いることで、高い強度のコンクリ ートほど、耐硫酸性を向上させることが可能になること を示したものである。高炉スラグ細骨材を用いれば、硫 酸と接するコンクリート表面に剥がれ落ちにくい二水石 こうの膜が形成され、コンクリート内部への硫酸の侵入 が抑制されることで、コンクリートの耐硫酸性が向上す る.高炉スラグ細骨材を用いれば、とくに、低水結合材 比のコンクリートにおいて、より密実な二水石こうの膜 が形成され、硫酸の侵入をより抑制でき、耐硫酸性が改 善されることを、本論文では実験的に明らかとした。

2. 硫酸浸漬試験の概要

(1) 使用材料および配合

本実験に用いたセメントペースト,モルタルおよびコ ンクリートの配合を表-1,表-2,表-3および表-4に示す. 結合材には,普通ポルトランドセメント(密度: 3.15g/cm³,ブレーン値:3,300cm²/g)および高炉スラグ微 粉末(密度:2.89g/cm³,ブレーン値:4,150cm²/g)を用い た.細骨材には,川砂(表乾密度:2.61g/cm³,吸水率: 1.97%,粗粒率:2.96),高炉スラグ細骨材(表乾密度: 2.77g/cm³,吸水率:0.72%,粗粒率:2.15)および石灰岩 砕砂(表乾密度:2.68g/cm³,吸水率:0.70%,粗粒率:



図-1 硫酸によるセメントペーストの劣化サイクル

2.79)を用いた.粗骨材には,硬質砂岩砕石(表乾密度:2.75g/cm³,吸水率:0.54%,単位容積質量: 1,640kg/m³)を用いた.混和剤には,ポリカルボン酸系 高性能減水剤を使用し,水セメント比が25%および30% のモルタルに対しては,モルタルフローが250mm程度に, 水セメント比が60%のモルタルに対しては,モルタルフ ローが180mm程度となるように添加量を決定した.また, 水セメント比が25%のコンクリートに対しては,スラン プフローが650mm程度となるように,また,水セメント 比が60%のコンクリートに対しては,スランプが5cm程 度となるよう高性能減水剤の添加量を定めた.

(2) 硫酸浸漬試験方法

細骨材の硫酸浸漬試験には、粒径が0.3~5.0mmの川砂, 石灰岩砕砂,高炉スラグ細骨材を絶対乾燥状態でそれぞ れ120g用い、質量パーセント濃度で5%の硫酸溶液200mL に浸漬した.14日毎に試料を取り出して流水で十分に洗 浄した後、温度105±5℃の乾燥炉で12時間乾燥させ、 0.3mmのふるいに留まるものの質量を測定した.

セメントペーストおよびモルタルの硫酸浸漬試験には、 ¢50×100mmの円柱供試体を使用した. コンクリートの硫 酸浸漬試験には、¢100×200mmの円柱供試体を使用した. 供試体は脱型後、材齢7日まで水中養生を行った. 硫酸 浸漬試験には、質量パーセント濃度で0.1%、1%、3%、 5%および10%の硫酸溶液を用いた. なお、供試体は、 供試体質量の2倍の硫酸溶液に浸漬した. 硫酸溶液は、7 日毎に全量を入れ替えた. また、7日毎に硫酸溶液から 取り出した供試体は、下水道事業団の提案する試験方法 に従い、流水で洗浄して質量を測定した². 硫酸による 侵食深さは、所定の期間硫酸溶液に浸漬した供試体をコ ンクリートカッターで切断し、切断面にフェノールフタ レイン1%溶液を噴霧し、呈色域の直径をノギスで測定 し、硫酸に浸漬する前の供試体の直径から呈色域の直径



図-2 セメントペーストの硫酸浸漬試験結果

を差し引き、それを2で割ったものを侵食深さとした.

3. 硫酸浸漬試験結果

(1) 硫酸によるセメントペーストの劣化

図-1は、硫酸によるセメントペーストの劣化のサイク ルを示したものである. 図-1(a)は、セメントペーストを 硫酸溶液に浸漬した直後の状態である.図-1(b)は、セメ ント中のカルシウムと硫酸が反応し、セメントペースト と硫酸が接する面に二水石こうの膜が生成された状態で ある. 図-1(c)は、二水石こうとセメント中のアルミン酸 三カルシウムが反応し、 セメントペーストと二水石こう が接する面にエトリンガイトが生成された状態である. 図-1(d)は、セメントペースト表面のエトリンガイトが硫 酸の侵入によりpHが下がることでパテ状の二水石こう に変化した状態である. 図-1(e)は、エトリンガイトと硫 酸との反応で生じるパテ状の二水石こうの量が多くなり, 表面の硬い二水石こうの膜が剥がれ落ちる状態である. さらに、図-1(f)に示すように、剥がれ落ちずに残ったエ トリンガイトも、硫酸と直接接することで、全て、パテ 状の二水石こうに変化し、セメントペースト表面から消 失することで、セメントペーストの新たな健全部が硫酸 に接し、次の劣化のサイクルが始まる、このサイクルを 繰り返すことで質量が減少し、硫酸によるセメントペー ストの劣化が進行すると、一般に、いわれている^{2,8}.

図-2は、質量パーセント濃度で5%の硫酸溶液に浸漬 したセメントペーストの質量減少量を示したものである. 図中の○および●は、結合材に普通ポルトランドセメン トを用い、水セメント比を、それぞれ、30%および60% とした結果である(以下、OPC30およびOPC60と示す). また、図中の□および■は、結合材に普通ポルトランド セメントおよび高炉スラグ微粉末を用い、水結合材比を、



写真-1 硫酸溶液に56日間浸漬したセメントペースト

それぞれ、31.6%および63.2%とした結果である(以下、 BB30およびBB60と示す). ただし, 普通ポルトランド セメントと高炉スラグ微粉末の割合は、質量比で4:6と している. OPC30は、図-1に示す劣化のサイクルが速く、 質量減少量の変化は直線的であり、浸漬開始56日後には、 浸漬前の質量の28.0%までに減少している. OPC60は, 浸漬期間56日間の間に、質量が増加した後、減少する図 -1に示すサイクルを2回繰り返しており, BB30は, 浸漬 期間56日間の間に、質量が増加した後、減少する図-1に 示すサイクルを1回繰り返している.一方,BB60は、質 量が減少することなく、浸漬開始56日後まで質量が増加 している. このように、セメントペーストにおいては、 水結合材比の小さい高強度のセメントペーストほど、質 量減少量の変化が大きくなる. また, 結合材に高炉スラ グ微粉末を用いたものの方が、普通ポルトランドセメン トのみを用いたものよりも質量減少量の変化が小さくな る. 蔵重らは, 普通ポルトランドセメントを使った場合 に高強度なものほど耐硫酸性が劣る理由を、細孔空隙量 が多い水結合材比の大きいセメントペーストの方が、二 水石こうの生成に伴う膨張圧をある程度抑制でき、二水 石こうの脱離を遅らせることができるためとしている⁹

写真-1は、質量パーセント濃度で5%の硫酸溶液に56 日間浸漬した後、水洗したセメントペーストの切断面に、 フェノールフタレイン溶液を噴霧した結果を示したもの である.なお、硫酸溶液に浸漬する前の供試体断面の直 径は50mmである.これらの写真に示されるセメントペ ーストの中で、OPC30が最も硫酸による侵食が大きく、 硫酸溶液から取り出した時点でセメントペースト表面の 二水石こうは剥落して残っていなかった.一方、OPC60 は、セメントペースト表面に二水石こうが残っているが、 セメントペーストの直径は小さくなっている.また、 BB30およびBB60は、セメントペースト表面に二水石こ うが残っており、二水石こうを含めた全体の直径は、浸







図-4 種々の細骨材を用いたモルタルの硫酸浸漬試験結果

漬前よりも大きくなっている.フェノールフタレイン溶 液によって変色する層を健全部とすると、二水石こうの 残っているOPC60、BB30およびBB60のセメントペース トの方が、二水石こうが残っていないOPC30に比べて健 全な領域は広い.また、結合材に普通ポルトランドセメ ントのみを用いたセメントペーストは、水セメント比が 小さいほど健全な領域は狭く、結合材に高炉スラグ微粉 末を用いたものは、水結合材比の影響が小さくなってい る.セメント水和物と硫酸との反応で生じる二水石こう は、硫酸の濃度が低い場合には、コンクリートの空孔を 塞ぎ、硫酸による分解生成物の溶出が抑えられることで、 硫酸のコンクリート中への浸透も抑えられ、硫酸に対す る抵抗性が高くなるといわれている¹⁰.従って、二水石 こうが残るセメントペーストほど、その耐硫酸性が高く なるものと思われる.

(2) 硫酸によるモルタルの劣化に及ぼす細骨材の影響

図-3は、粒径が0.3~5.0mmの川砂、高炉スラグ細骨材



写真-2 セメントペーストと川砂を用いたモルタルの硫酸浸 漬試験結果



写真-4 川砂を用いたモルタルの表層部の断面

および石灰岩砕砂を質量パーセント濃度で5%の硫酸溶 液に浸漬した場合の質量変化を示したものである. 図中 の□, ○および△は、それぞれ、川砂,高炉スラグ細骨 材および石灰岩砕砂の結果である. 川砂は、硫酸との反 応性が最も低く、56日間浸漬しても質量変化は20%程度 である. これに対して、石灰岩砕砂は、硫酸浸漬直後よ り、炭酸ガスの発生を伴う著しい反応を生じ、硫酸溶液 に56日間浸漬した後には、質量変化が50%に達している. 一方.高炉スラグ細骨材は、硫酸浸漬直後においては質 量が減少しているが、浸漬期間14日以降は、質量が増加 している. これは、高炉スラグが硫酸と反応し、その表 面に二水石こうが生成されるためである. このように、 カルシウム分を多く含む石灰岩砕砂や高炉スラグ細骨材 は、硫酸との反応の程度は異なるが、いずれも川砂に比 べると、その反応性は高い細骨材である.

一方,図-4は,細骨材に川砂,高炉スラグ細骨材および石灰岩砕砂を用いた,水セメント比が30%のモルタルの硫酸浸漬試験結果を示したものである.なお,結合材



写真-3 セメントペーストと高炉スラグ細骨材を用いたモル タルの硫酸浸漬試験結果



写真-5 高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの表層部の断面

には、普通ポルトランドセメントのみが用いられている. 図中の□、○および△は、それぞれ、川砂、高炉スラグ 細骨材および石灰岩砕砂を用いた結果である. 質量減少 量は、細骨材に、川砂、石灰岩砕砂、高炉スラグ細骨材 を用いた順に大きくなっている. このように、硫酸との 反応性が最も低かった川砂を用いたモルタルの結果が、 最も硫酸によって侵食される結果となっている. これに 対して、硫酸との反応性が高かった石灰岩砕砂や高炉ス ラグ細骨材を用いたモルタルの結果の方が、硫酸に対し て高い抵抗性を示す結果となっている. とくに、高炉ス ラグ細骨材を用いたモルタルは、浸漬期間56日目におい ても、質量変化がほとんど認められない.

写真-2は、セメントペーストと同じ水結合材比のモル タルを質量パーセント濃度で5%の硫酸溶液に56日間浸 漬した後、切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し た結果を比較して示したものである.ただし、モルタル の細骨材には、川砂を用いている.また、硫酸溶液に浸 漬前の供試体の直径は50mmである.写真の左側には、



図-5 細骨材の違いがモルタル表層部に硫酸によって形成される石こうの細孔径分布に及ぼす影響

セメントペーストの試験結果を,また,写真の右側には, モルタルの試験結果を示している.セメントペーストで は、二水石こうの膜が残っていた水結合材比においても, 細骨材に川砂を用いたモルタルでは、二水石こうの膜が 消失している.さらに、水結合材比が小さいものほど硫 酸による侵食が大きいことが分かる.

一方、**写真-3**は、細骨材に高炉スラグ細骨材を用いた モルタルの硫酸溶液への浸漬結果を、同じ水結合材比の セメントペーストと比較して示したものである.写真の 左側には、セメントペーストの試験結果を、また、写真 の右側には、モルタルの試験結果を示している.硫酸溶 液に56日間浸漬した後に二水石こうの膜が全く消失した OPC30であっても、細骨材に高炉スラグを用いることで、 二水石こうの膜が形成され、侵食深さが小さくなってい ることが分かる.また、硫酸溶液に56日間浸漬した後に 二水石こうの膜が残っていたセメントペーストでは、細 骨材に高炉スラグを用いてモルタルとすることで、耐硫 酸性がさらに向上しており、硫酸侵食深さに及ぼすモル タルの水結合材比の影響も小さくなっている.

写真-4は、細骨材に川砂を用いたモルタル表面の二水 石こうの膜を示したものである。川砂を用いたモルタル 表面の二水石こうの膜は、川砂の粒子の周りに空隙があ り、緻密になっていない.一方、写真-5は、細骨材に高 炉スラグ細骨材を用いたモルタル表面の二水石こうの膜 を示したものである。高炉スラグ細骨材を用いたモルタ ル表面に形成された二水石こうの膜は、厚さが4.0mm程 度で、セメントペーストと硫酸が反応した二水石こうの 中に、硫酸と反応した高炉スラグ細骨材が白くぼやけた 粒として存在している。高炉スラグ細骨材を用いたモル タル表面の二水石こうの膜は、この写真に示されるよう に、高炉スラグ細骨材の粒子の周りには空隙等が少なく、 緻密になっている.図5は、写真-4および写真-5に示し



図-6 高炉スラグ細骨材および川砂を用いたコンクリートの 耐硫酸性



写真-6 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートの硫酸浸漬 後の断面および表面

たモルタル表面に生成された二水石こうの細孔径分布を 比較したものである.この図からも明らかなように、高 炉スラグ細骨材を用いたモルタル表面に形成された二水 石こうの膜は、川砂を用いたモルタル表面に形成された 二水石こうの膜に比べて緻密であることが分かる。なお、 細孔径分布は、水銀圧入法により、3nmから120,000nmの 範囲の細孔を測定した.写真-4および写真-5に示したい ずれのモルタルも、結合材に普通ポルトランドセメント と高炉スラグ微粉末が用いられているが、硫酸との反応 によって生じる二水石こうの膜の緻密さは全く異なって いる。高炉スラグ細骨材の成分は、セメントとほぼ同じ であり、硫酸との反応速度もほぼ同じである.従って、 高炉スラグ細骨材を用いることで、硫酸との反応によっ て生じる二水石こうの膜が不均質にならず、緻密になる ものと考えられる. これに対して、川砂を用いた場合に は、硫酸との反応によって生じる二水石こうの膜が川砂 との境界で不均質となり、モルタルを保護する役割を果



Multiply soaking time by concentration of sulfuric acid - year •%

図-7 普通モルタルの硫酸による侵食深さ

たす二水石こうの膜が壊れやすくなり、セメントペース トの場合よりも耐硫酸性が劣る結果になったものと思わ れる.

(3) 硫酸によるコンクリートの劣化

図-6は、細骨材に川砂を用いたコンクリートと高炉ス ラグ細骨材を用いたコンクリートを、質量パーセント濃 度で5%の硫酸溶液に浸漬させた場合の質量変化を示し たものである.いずれのコンクリートも、粗骨材に硬質 砂岩砕石を用い、水結合材比を25%としている.ただし、 川砂を用いたコンクリートには、結合材に普通ポルトラ ンドセメントのみを用い、細骨材に高炉スラグ細骨材を 用いたコンクリートには、高炉スラグ微粉末も結合材に 用いたコンクリートには、高炉スラグ微粉末も結合材に 用いたいる.高炉スラグ微粉末の使用量は、質量比で結 合材の60%である.川砂を用いたコンクリートは、浸漬 開始後56日目において、質量減少量が30%に達している のに対し、細骨材に高炉スラグ細骨材を用いたコンクリ ートは、質量変化がほとんど生じていない.

写真-6は、細骨材に高炉スラグ細骨材を用いたコンク リートを、質量パーセント濃度で5%の硫酸溶液に56日 間浸漬させた後に切断し、切断面にフェノールフタレイ ン溶液を噴霧したものである.硫酸溶液に浸漬する前の 供試体の直径は、100mmである.コンクリートの表面に は、緻密な二水石こうの膜が形成され、高い耐硫酸性が 得られていることが分かる.

硫酸によるセメント系材料の侵食深さと硫酸 濃度の関係

図-7は、結合材に普通ポルトランドセメントを用い、 細骨材に川砂を用いたモルタルの硫酸による侵食深さと、



Multiply soaking time by concentration of sulfuric acid - year %

図-8 高炉スラグを細骨材および微粉末に用いたモルタルの 硫酸による侵食深さ

浸漬期間と硫酸濃度の積との関係を示したものである. 硫酸による侵食深さと、浸漬期間と硫酸濃度の積との間 には線形関係が成り立つことをこれまでにも報告"して いるが、さらにデータを加えた本図においても、実験上 のばらつきはあるが、線形関係が成り立っていることが 確認できる. なお、図中に示す直線の傾きは、水セメン ト比が25%のモルタルの場合は13.0mm/(year·%)で、水セ メント比が60%のモルタルの場合は9.4mm/(year·%)となっ ており、強度の高い水セメント比が25%のモルタルの方 が耐硫酸性が低くなっている.これに対して、図-8は、 細骨材に高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの硫酸によ る侵食深さと、浸漬期間と硫酸濃度の積との関係を示し たものである. なお, 結合材には, 普通ポルトランドセ メントと高炉スラグ微粉末を質量比で4:6の割合で用い ている. 高炉スラグ細骨材を用いたモルタルにおいても, 硫酸による侵食深さと、浸漬期間と硫酸濃度の積との間 には線形関係が成り立っていることが分かる.ただし, 水結合材比が25%のモルタルの図中に示す直線の傾きは、 2.6mm/(year·%)で、水結合材比が60%のモルタルの直線の 傾きは、3.0mm/(year·%)であり、高炉スラグ細骨材を用 いた場合には、川砂を用いた場合とは異なり、水結合材 比が低くなっても耐硫酸性が劣らないことが分かる. ま た、川砂を用いた水セメント比が25%のモルタルの直線 の傾きが13.0mm/(year·%)に対して、高炉スラグ細骨材を 用いた水結合材比が25%のモルタルの直線の傾きは, 2.6mm/(year.%)である.水結合材比が25%のモルタルの場 合は、高炉スラグ微粉末と高炉スラグ細骨材を用いるこ とで耐硫酸性が5倍改善されたといえる.

図-9は、細骨材に川砂を用いたコンクリートの硫酸に よる侵食深さと、浸漬期間と硫酸濃度の積との関係を示 したものである.なお、結合材には、普通ポルトランド セメントのみを用い、粗骨材には硬質砂岩砕石を用いた



Multiply soaking time by concentration of sulfuric acid - year %

図-9 普通コンクリートの硫酸による侵食深さ



Multiply soaking time by concentration of sulfuric acid - year %

図-10 高炉スラグを細骨材および微粉末に用いたコンクリー トの硫酸による侵食深さ



図-11 曝露試験を行った下水処理場の施設

結果である.川砂を用いたコンクリートにおいても、硫 酸による侵食深さと、浸漬期間と硫酸濃度の積との間に は線形関係が成り立っている.なお、水セメント比が 25%のコンクリートの場合は、図中に示す直線の傾きは 10.1mm/(year·%)であり、水セメント比が60%のコンクリ ートの場合は4.5mm/(year·%)で、コンクリートの場合に おいても、川砂を用いた場合には、高強度のものほど硫 酸に対する抵抗性が低くなることが分かる. さらに、コ ンクリートの場合は、モルタル以上に水セメント比が耐 硫酸性に及ぼす影響が大きくなっている. これに対して、 図-10は、細骨材に高炉スラグ細骨材を用いたコンクリ ートの硫酸による侵食深さと、浸漬期間と硫酸濃度の積 との関係を示したものである. なお、結合材には、普通 ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を質量比で 4:6の割合で用い、粗骨材には、硬質砂岩砕石を用いて いる。高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートにおいて も、硫酸による侵食深さと、浸漬期間と硫酸濃度の積と の間には線形関係が成り立っており、水結合材比が25% のコンクリートの場合は,図中に示す直線の傾きは

2.6mm/(year-%)で、水結合材比が60%のコンクリートの場合は4.6mm/(year-%)となっている.高炉スラグ細骨材を用いた場合には、川砂を用いた場合と異なり、水結合材比が小さく強度の高いものでも硫酸に対する抵抗性が高くなっている.また、川砂を用いた水セメント比が25%のコンクリートの直線の傾きが10.1mm/(year-%)に対して、高炉スラグ細骨材を用いた水結合材比が25%のコンクリートのもした、高炉スラグ微粉末および高炉スラグ細骨材を用いることで耐硫酸性が4倍改善されたといえる.

5. 消化タンク脱離液ピットおよび流入マンホー ルにおける曝露試験

(1) 実験概要

下水道施設における曝露試験の実施場所を,図-11に 示す.曝露試験に用いた供試体は,消化タンク脱離液ピ



写真-7 消化タンク脱離液ピット



図-12 消化タンク脱離液ピット内の温度

ット内および流入マンホール内に設置した.なお,曝露 試験には、 (\$0×100mmのモルタル供試体を用いた.写真 -7に,曝露試験を実施した下水処理場の消化タンク脱離 液ピットを,また,写真-8に,流入マンホールを示す. 硫化水素濃度の測定には,拡散式硫化水素濃度測定器

(測定範囲:0~1,000ppm,分解能:10ppm)を使用した. 曝露試験に用いたモルタルは、細骨材に川砂を用いた ものと、高炉スラグ細骨材を用いたものを用いた.川砂 を用いたモルタルの結合材は、普通ポルトランドセメン トのみで、高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの結合材 は、普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を質 量比で4:6の割合で混合したものを用いた.なお、川砂 を用いたモルタルの水セメント比は30%および60%で、 高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの水結合材比は 31.6%である.

(2) 実験結果および考察

図-12は、写真-7に示す消化タンク脱離液ピット内の 温度を測定した結果を示したものである.消化タンク脱 離液ピット内は、液面が常時変化するため、硫化水素濃 度の測定は、およそ月1回程度の間隔で、液面が下がる ときに行った.約1年間の測定の結果、平均硫化水素濃 度は、11.4ppmであった.これは、日本下水道事業団の



写真-8 流入マンホール



図-13 流入マンホール内の硫化水素濃度および温度



写真-9 流入マンホール内に298日間曝露したモルタル供試体

下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術 指針における腐食環境III類の上限にほぼ相当する². 図-13は,写真-8に示す流入マンホール内の硫化水素濃度お よび温度を測定した結果を示したものである.流入マン ホール内部の液面は一定で,温度の変化は,消化タンク 脱離液ピット内に比べて小さい.15分間隔で,約1年間 測定を行った硫化水素濃度の平均は,49.6ppmである. これは,日本下水道事業団の下水道コンクリート構造物 の腐食抑制技術及び防食技術指針における腐食環境I類 の下限にほぼ相当する².すなわち,平均硫化水素濃度 で判断をすれば,消化タンク脱離液ピット内の環境より



Multiply soaking time by concentration of sulfuric acid - year %

図-14 消化タンク脱離液ピット内および実験室における硫酸 によるモルタルの侵食

も、流入マンホール内の環境の方が硫酸による腐食が激 しい環境と判断される条件で曝露試験を実施した.

写真-9は、流入マンホール内の気相部に298日間曝露 したモルタル供試体を示したものである. 曝露試験にお いても、川砂を用いたモルタルでは、水セメント比の小 さい強度の高いモルタルの方が、硫酸によって大きな侵 食を受けている. 一方、高炉スラグ細骨材を用いたモル タルは、硫酸による侵食が極めて小さいことが分かる.

図-14中の実線および破線は、それぞれ、水結合材比 が31.6%の高炉スラグ細骨材を用いたモルタルおよび水 セメント比が30%の川砂を用いたモルタルにより、実験 室内で硫酸による侵食深さと、浸漬期間と硫酸濃度の積 との関係を求めた結果である. 室内試験で用いたモルタ ル供試体は、曝露試験に用いたモルタル供試体と、同じ バッチから採取され同じ条件で養生されたものである. また、図中の●および■は、それぞれ、高炉スラグ細骨 材および川砂を用いたモルタルを消化タンク脱離液ピッ ト内には462日間曝露したときの侵食深さを示している. 消化タンク脱離液ピット内に置かれた川砂を用いたモル タルの侵食深さは、3.8mmで、高炉スラグ細骨材を用い たモルタルの侵食深さは、0.7mmである. 図-14に示され るように、図中の直線で示される、実験室内で求めた硫 酸による侵食深さと、浸漬期間と硫酸濃度の積との関係 を用いれば、消化タンク脱離液ピット内に置かれたモル タルの侵食深さから、消化タンク脱離液ピット内の見か けの硫酸濃度を求めることが原理的に可能である.

図-14中の実線または破線の傾きを硫酸侵食速度係数 と定義すれば、水セメント比が30%および60%の川砂を 用いたモルタルの硫酸侵食速度係数は、それぞれ、 18.1mm/(year·%)および9.32mm/(year·%)となり、水結合材 比が31.6%の高炉スラグ細骨材を用いたモルタルの硫酸 侵食速度係数は、3.39mm/(year·%)となる。各々のモルタ



図-15 消化タンク脱離液ピットにおける硫酸によるモルタル の侵食



図-16 流入マンホールにおける硫酸によるモルタルの侵食

ルの硫酸侵食速度係数と曝露期間の積を横軸にとり、ま た、その曝露期間における侵食深さを縦軸にとった図を 図-15および図-16に示す. ただし、図-15は、消化タンク 脱離液ピットに322日間,415日間,462日間および758日 間曝露した結果で、図-16は、流入マンホール気相部に 298日間,382日間および438日間曝露した結果である. 図中の■および□は、それぞれ、水セメント比が30%お よび60%の川砂を用いたモルタルの結果を、また、●は、 水結合材比が31.6%の高炉スラグ細骨材を用いたモルタ ルの結果を示している.いずれの図においても、幾分の ばらつきはあるが,実験データは,原点を通る直線で回 帰できることが分かる.なお、図-15の原点を通る直線 の傾きが消化タンク脱離液ピット内の見かけの硫酸濃度 であり、その値は0.24%となる.また、図-16の原点を通 る直線の傾きから求められる流入マンホール気相部の見 かけの硫酸濃度は0.08%となる。消化タンク脱離液ピッ ト内の平均硫化水素濃度は、流入マンホール気相部より

も小さいが、モルタルの侵食から求められる見かけの硫 酸濃度は、消化タンク脱離液ピット内の方が、流入マン ホール気相部よりも3倍高いと判定される. すなわち、 モルタル供試体を用いて侵食深さを測定することで、平 均硫化水素濃度を用いるよりも、より現実的な硫酸によ る腐食環境を評価できることが分かる. さらに、本論文 で示す手法を用いれば、拡散式硫化水素濃度測定器を用 いて硫化水素濃度を常時測定することが困難な、液面が 頻繁に変化する消化タンク脱離液ピット内のような環境 下でも、硫酸による侵食深さを予測するための見かけの 硫酸濃度を測定することが可能である.

6. まとめ

本研究によって得られた結果を以下に示し、本論文の まとめとする.

- (1) 硫酸環境のpHが低い場合に,硫酸濃度が同じであ れば、川砂を用いたコンクリートは、高強度なもの ほど硫酸に対する抵抗性が低い.
- (2) 高炉スラグ細骨材を用いたコンクリートは、緻密で 剥がれ落ちにくい二水石こうの膜が硫酸と接する面 に形成され、高い耐硫酸性を発揮する.とくに、高 炉スラグ細骨材を用いたコンクリートは、水結合材 比が25%の場合のように、水結合材比の小さい、高 強度なものでも、硫酸に対する抵抗性が高い.
- (3) 硫酸によるコンクリートの侵食深さと、浸漬期間と 硫酸濃度の積との間には、線形関係が成り立つ.こ

の関係を用いれば、実際の下水道環境下における硫酸による侵食深さを予測するために用いる見かけの硫酸濃度を測定することが可能である.

参考文献

- 1) (社)日本コンクリート工学協会:コンクリート診断技術'11【基礎編】, p. 54, 2011.
- 2) 日本下水道事業団編著:下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術および防食技術マニュアル,(財)下水 道業務管理センター,2007.
- 3) 鐵鋼スラグ協会:鉄鋼スラグ統計年報(平成 22 年度 実績), pp.2-3, 2011.
- 4) 鐵鋼スラグ協会:環境資材鉄鋼スラグ, pp.30, 2009.
- 5) 魚本健人: コンクリート構造物のマテリアルデザイン, p.193, オーム社, 2007.
- 6) 綾野克紀,小河内誠,藤井隆史,入矢桂史郎:モル タルの耐硫酸性に細骨材の種類が及ぼす影響,コン クリート工学年次論文集,Vol.30,No.2, pp.559-564, 2008.
- 7) 西野隆,藤井隆史,細谷多慶,綾野克紀:硫酸環境 下におけるコンクリートの耐久性設計に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.659-664, 2010.
- 8) 藤井隆史,細谷多慶,松永久宏,綾野克紀:高炉水 砕スラグを用いたセメント硬化体の耐硫酸性に関す る研究,コンクリート工学年次論文集,Vol.31,No.1, pp.847-852, 2009.
- 9) 蔵重勲, 魚本健人: 硫酸腐食環境におけるコンクリ ートの劣化特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.1, pp.241-246, 2000.
- 10) 水上国男: コンクリート構造物の耐久性シリーズ化 学的腐食, p.22, 技報堂出版, 1986.

(2012.8.13 受付)

IMPROVEMENT OF RESISTANCE TO SULFURIC ACID ATTACK OF CONCRETE BY USE OF BLAST FURNACE SLAG SAND

Paweena JARIYATHITIPONG, Kazuyoshi HOSOTANI, Takashi FUJII and Toshiki AYANO

The deterioration of concrete by sulfuric acid attack in sewage environments has become a serious problem for many existing sewage structures. By using the blast furnace slag fine aggregate and blast furnace slag fine powder, it is possible to enhance the resistance to sulfuric acid of mortar and concrete. When mortar or concrete reacts to sulfuric acid, the gypsum film is formed around the surface of concrete. This gypsum film could retard the penetration of sulfuric acid, thus improving the resistance to sulfuric acid. Higher compressive strengths of ordinary concrete yields lower resistance to sulfuric acid. By using the blast furnace slag sand as a fine aggregate, a high compressive strength concrete also has a high resistance to sulfuric acid. Furthermore, it has been proved that that the relationship between the corrosion depth by sulfuric acid attack and the product of immersion period and concentration of sulfuric acid can be expressed by linear. This relationship is independent of the type of materials of concrete.