論文　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

西野　隆[*1]・藤井　隆史[*2]・細谷　多慶[*3]・綾野　克紀[*4]

要旨：本研究は，硫酸環境下におけるコンクリートの劣化について検討を行ったものである。その結果，コンクリートの硫酸による侵食深さは，硫酸への浸漬時間および硫酸濃度に比例した。この関係は，モルタルにおいても成り立つことを確認した。また，硫酸浸漬と乾燥を繰り返した場合や，異なる濃度の硫酸に浸漬させた場合にも成り立つことを確認した。ただし，この関係は，硫酸浸漬時における温度の影響を受けるため，温度変化のある環境では，温度の変化を考慮する必要があることを本論文では示す。

キーワード：耐硫酸性，侵食深さ，硫酸濃度，浸漬期間，温度，高炉スラグ細骨材，高炉スラグ微粉末

1. はじめに

下水道施設等におけるコンクリート等の硫酸による劣化が顕在化している。下水道の中では，生活排水が分解され，硫化水素，アンモニア，二酸化炭素およびメタン等が発生する。これらの気体の中で，硫酸塩還元細菌によって還元された硫化水素は，コンクリート表面で好気性の硫黄酸化細菌により硫酸に酸化され，コンクリートを激しく劣化させる[1)]。下水道施設では，想定された期間よりも早期に硫酸による劣化が生じるものが増加しており，その修繕費が増大し，地方自治体の財政を圧迫している。

コンクリートの硫酸による劣化の進行を予測することは，下水道構造物等の耐久性設計において必要不可欠なものである。コンクリートの硫酸劣化の進行予測は，多くの研究[2)3)4)]がなされている。本研究では，コンクリートおよびモルタルの硫酸による劣化を侵食深さと浸漬期間および硫酸濃度との関係から検討を行った。硫酸への浸漬期間と硫酸濃度の積と侵食深さの関係は線形関係であり，この関係は，硫酸への浸漬と乾燥を繰り返した場合や，硫酸濃度が変化する場合にも成り立つことを示す。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

表－1および**表－2**に本実験に用いたコンクリートおよびモルタルの配合を示す。結合材には，普通ポルトランドセメント（密度: 3.15g/cm^3，ブレーン値: 3,300cm^2/g）および JIS A 6206:1997 に規定される高炉スラグ微粉末 4000（密度: 2.89g/cm^3，ブレーン値: 4,150cm^2/g）を用いた。細骨材には，川砂（密度: 2.60g/cm^3，吸水率: 1.98%）および高炉スラグ細骨材（密度: 2.73g/cm^3，吸水率: 0.40%）を用いた。粗骨材には，砂岩系砕石（最大寸法: 20mm，密度: 2.74g/cm^3，吸水率: 0.36%）を用いた。混和剤は，ポリカルボン酸系高性能減水剤を用いた。

2.2 硫酸浸漬試験

(1) 供試体の寸法および養生条件

コンクリートの硫酸浸漬試験にはφ100×200mm の円柱供試体を，モルタルの硫酸浸漬試験にはφ50×100mm の円柱供試体をそれぞれ使用した。コンクリートおよびモルタルは，材齢 14 日まで水中養生を行った後，試験を開始した。

(2) 一定濃度の硫酸における浸漬試験

促進試験を行うために，質量パーセント濃度で 1%，3%，5%および 10%の硫酸にモルタルおよびコンクリートを浸漬させ，質量変化および硫酸侵食深さを測定した。硫酸は，7 日毎に全量入れ替えを行った。コンクリートを用いた実験は屋外で，モルタルを用いた実験は 20±1℃の条件で行った。供試体は，7 日毎に硫酸中から取り出し，直ちに劣化した箇所を除去して質量を測定した。また，硫酸に所定の期間浸漬させ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溶液を噴霧し，呈色域の直径を測定した。1 条件につき 1 個の供試体を使用した。なお，本研究では，硫酸侵食深さの測定は，円柱供試体の硫酸侵食により表面積が減少する影響が小さいことを確認した直径の 3 分の 2 程度までとした。

(3) 硫酸浸漬と乾燥の繰り返しによる影響

硫酸への浸漬と乾燥の繰り返しによる影響を調べるために，7 日間を 1 サイクルとして，そのうち 1 日間，2 日間，3 日間，4 日間，5 日間および 6 日間硫酸から取り出し，室内で気中乾燥させ，再び硫酸へ浸漬させた。促進試験を行うために，5%および 10%の濃度の硫酸を用いた。供試体には，φ100×200mm の円柱コンクリート供試体を用いた。質量の測定は，硫酸から取り出した直後に

*1 岡山大学大学院　環境学研究科資源循環学専攻博士前期課程　(正会員)
*2 岡山大学大学院　環境学研究科資源循環学専攻助教　工博　(正会員)
*3 ランデス（株）　本部技術センター副センター長　工博　(正会員)
*4 岡山大学大学院　環境学研究科資源循環学専攻教授　工博　(正会員)

表－１　コンクリートの配合

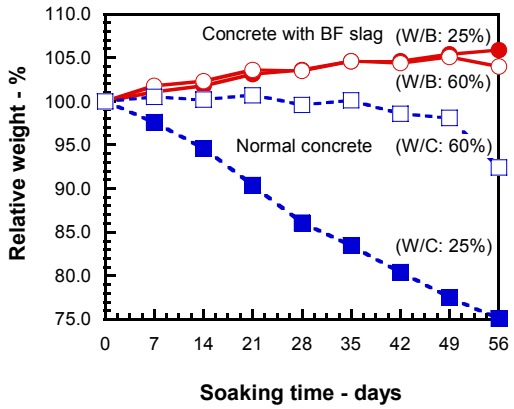
G_{max} (mm)	W/B (%)	C/B (%)	Air (%)	s/a (%)	Unit content (kg/m^3) W	OPC	GGBS*1	RS*2	BFS*3	CS*4	HRWRA*5 (B×%)
20	25.0	40.0	2.0	45.0	175	280	420	0	701	860	1.0
	60.0					117	175		869	1,066	0.4
	25.0	100.0				700	0	682	0	878	1.0
	60.0					292		834		1,074	0.4

*1 GGBS: Ground granulated blast furnace slag, *2 RS: River sand, *3 BFS: Blast furnace slag sand, *4 CS: Crushed stone
*5 HRWRA: High-range water reducing admixture

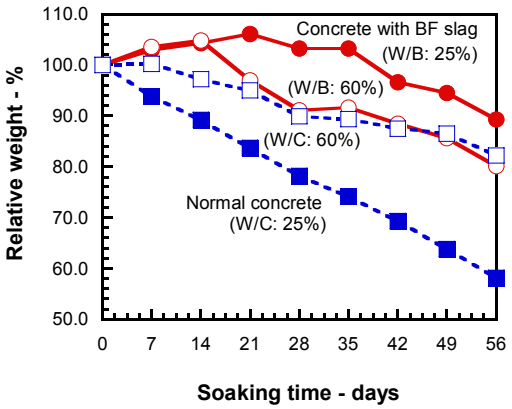
表－２　モルタルの配合

W/B (%)	C/B (%)	Air (%)	Unit content (kg/m^3) W	OPC	GGBS*1	RS*2	BFS*3	HRWRA*4 (B×%)
25.0	40.0	2.0	220	352	528	0	1,271	1.5
60.0				147	220		1,740	
25.0	100.0			880	0	1,250	0	
60.0				367		1,673		0.0

*1 GGBS: Ground granulated blast furnace slag, *2 RS: River sand, *3 BFS: Blast furnace slag sand,
*4 HRWRA: High-range water reducing admixture



図－１　5%硫酸に浸漬させたコンクリートの質量変化



図－２　10%硫酸に浸漬させたコンクリートの質量変化

劣化した箇所を除去して行った。乾燥期間を除いた硫酸への浸漬期間が 56 日間になった時点で供試体を切断し，硫酸侵食深さを測定した。本実験は，屋外において実施した。1 条件につき 1 個の供試体を用いた。

(4) 異なる濃度の硫酸に浸漬させた場合の影響

硫酸浸漬中に硫酸濃度が変化した場合の影響を調べるために，28 日毎で異なる濃度の硫酸に供試体を浸漬させて実験を行った。促進試験を行うために，硫酸は質量パーセント濃度で 3%，6%および 9%の 3 種類のものを用いた。硫酸への総浸漬期間は 84 日とし，浸漬期間が 0 日～28 日，28 日～56 日，56 日～84 日において，それぞれ 3 種類の濃度の硫酸を用いて試験を行った。φ50×100mm の円柱モルタル供試体を用い，84 日間浸漬後に供試体を切断し，硫酸侵食深さを求めた。本実験は，屋外で実施し，1 条件につき 1 個の供試体を用いた。

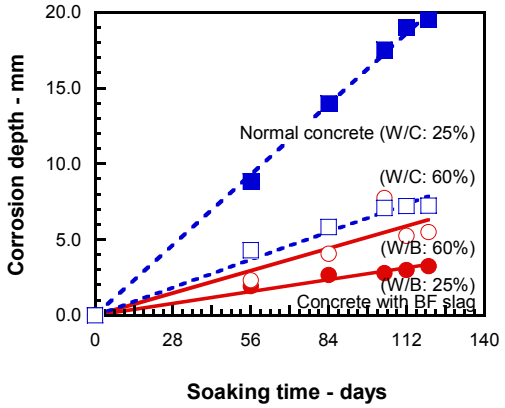
(5) 温度の影響

温度の影響を調べるために，5℃，20℃および 35℃の硫酸にφ50×100mm の円柱モルタル供試体を浸漬させ，侵食深さを測定した。促進試験を行うために，全ての温度において，質量パーセント濃度で 3%，5%および 10%の硫酸を用いた。1 条件につき 1 個の供試体を用いた。

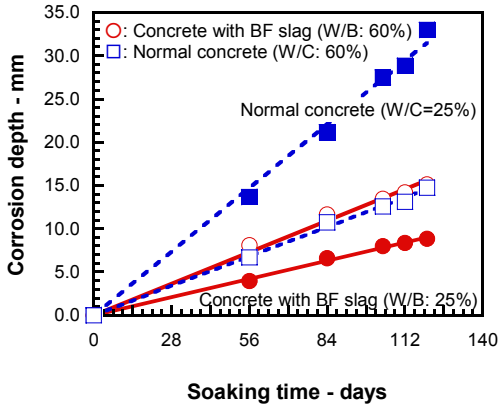
3. 実験結果および考察

3.1 硫酸への浸漬期間および硫酸濃度が及ぼす影響

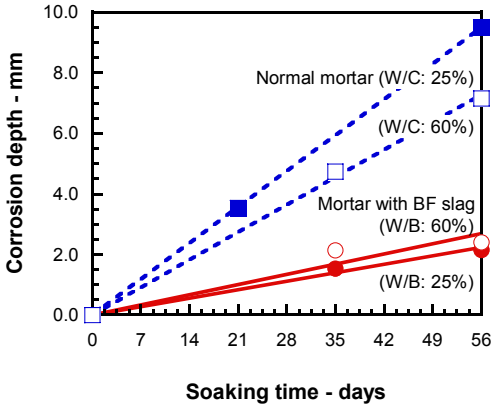
図－１および図－２は，表－１に示すコンクリートを 5%および 10%の硫酸に浸漬させたときの，質量の経時変



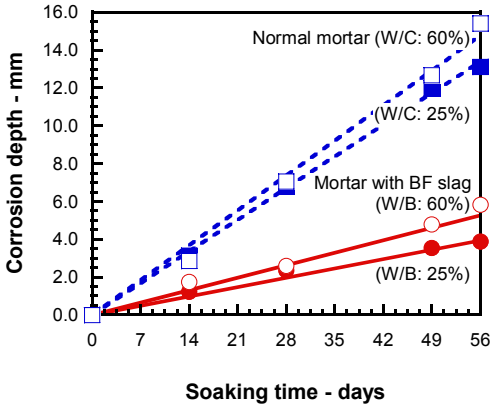
図－３　5%硫酸に浸漬させたコンクリートの侵食深さの経時変化



図－４　10%硫酸に浸漬させたコンクリートの侵食深さの経時変化



図－５　5%硫酸に浸漬させたモルタルの侵食深さの経時変化

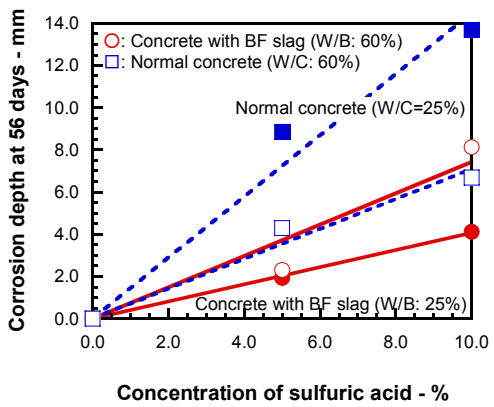


図－６　10%硫酸に浸漬させたモルタルの侵食深さの経時変化

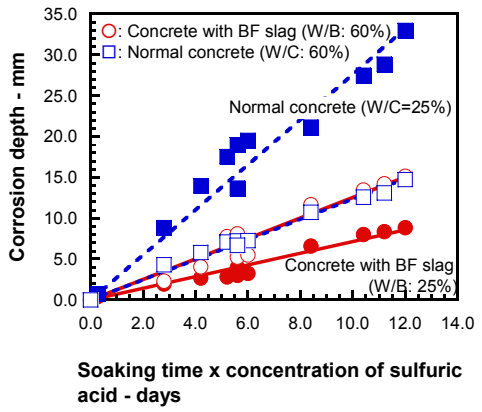
化を示したものである。図中の●および○は，それぞれ，結合材に普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を質量比で 40:60 の割合で混合したものを用い，細骨材には高炉スラグ細骨材を用いた水結合材比が 25%および 60%のコンクリート（以下，高炉スラグを用いたコンクリートと示す。）の結果を示している。■および□は，それぞれ，結合材には普通ポルトランドセメントのみを用い，細骨材には川砂を用いた水セメント比が 25%および 60%のコンクリート（以下，普通コンクリートと示す。）の結果を示している。水セメント比が 25%の普通コンクリートでは，いずれの濃度の硫酸においても質量が線形的に減少しているのに対し，水セメント比が 60%の普通コンクリートおよび高炉スラグを用いたコンクリートでは，質量の増減を繰り返しながら減少していることが分かる。

図－３および図－４は，表－１に示すコンクリートを質量パーセント濃度で 5%および 10%の硫酸に 56 日間，84 日間，104 日間，112 日間および 120 日間浸漬後の供試体を乾式カッターで切断し，切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し，侵食深さを調べた結果を示している。いずれの配合および硫酸濃度においても，硫酸への浸漬期間とコンクリートの硫酸による侵食深さの間には，線形関係が成り立つことが分かる。

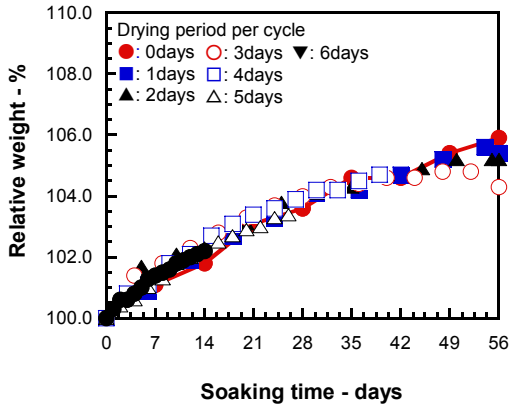
図－５および図－６は，それぞれ，表－２に示すモルタルを質量パーセント濃度で 5%および 10%の硫酸に浸漬させ，所定の期間に浸漬後の供試体を切断し，切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し，侵食深さを調べた結果を示している。図中の●および○は，それぞれ，結合材に普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を質量比で 40:60 の割合で混合したものを用い，細骨材には高炉スラグ細骨材を用いた水結合材比が 25%および 60%のモルタル（以下，高炉スラグを用いたモルタルと示す。）の結果を示している。■および□は，それぞれ，結合材には普通ポルトランドセメントのみを用い，細骨材には川砂を用いた水セメント比が 25%および 60%のモルタル（以下，普通モルタルと示す。）の結果を示している。これらの図より，モルタルにおいても，コンクリートの場合と同様に，硫酸による侵食深さと硫酸へ



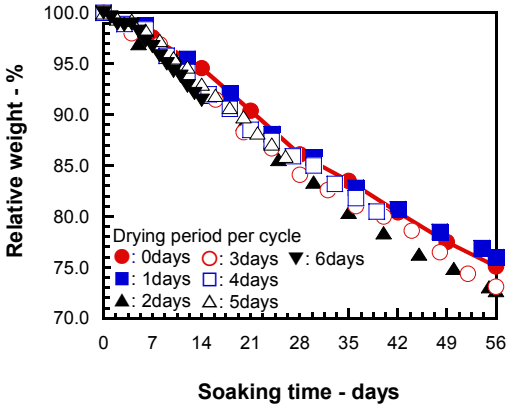
図－７　硫酸濃度とコンクリートの 56 日硫酸侵食深さとの関係



図－８　浸漬期間と硫酸濃度の積とコンクリートの侵食深さとの関係



図－９　硫酸浸漬と乾燥を繰り返した場合での高炉スラグを用いたコンクリートの質量変化



図－10　硫酸浸漬と乾燥を繰り返した場合での普通コンクリートの質量変化

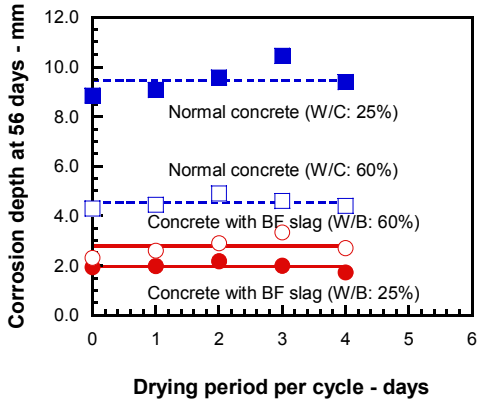
の浸漬期間の間には，線形関係が成り立つことが分かる。

一方，図－７は，コンクリートを質量パーセント濃度で 5%および 10%の硫酸に 56 日間浸漬させた供試体の侵食深さと硫酸濃度との関係を示したものである。図中の●および○は，それぞれ，水結合材比が 25%および 60%の高炉スラグを用いたコンクリートの結果を示している。■および□は，水セメント比が 25%および 60%の普通コンクリートの結果を示している。この図より，いずれの配合のコンクリートにおいても硫酸による侵食深さは，浸漬期間が同じであれば，硫酸濃度に比例することが分かる。

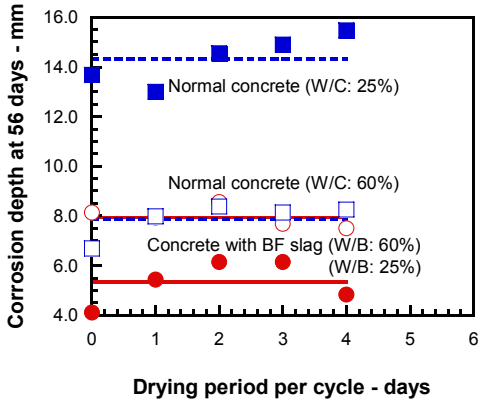
図－８は，図－３および図－４に示される結果に，1%の濃度の硫酸に浸漬させた結果も加えて，硫酸浸漬期間と硫酸濃度の積と硫酸侵食深さとの関係で整理したものである。図中の●および○は，それぞれ，水結合材比が 25%および 60%の高炉スラグを用いたコンクリートの結果を示している。■および□は，水セメント比が 25%および 60%の普通コンクリートの結果を示している。この図より，いずれの配合のコンクリートにおいても，硫酸浸漬期間と硫酸濃度の積と侵食深さとの間には，線形関係が成り立つことが分かる。水結合材比が 25%の高炉スラグを用いたコンクリートと水セメント比が 25%の普通コンクリートの侵食深さを比較すると 4 分の 1 程度であることが分かる。

3.2 硫酸浸漬と乾燥の繰り返しによる影響

図－９および図－10 は，それぞれ，水結合材比が 25%の高炉スラグを用いたコンクリートおよび水セメント比が 25%の普通コンクリートを，硫酸浸漬と乾燥を繰り返した場合の質量変化を示している。これらの結果は，いずれも質量パーセント濃度で 5%の硫酸を用いた場合のもので，これらの図の横軸は，乾燥期間を除いた硫酸浸漬期間を示している。図中の，●，■，▲，○，□，△および▼は，それぞれ一週間内で硫酸に浸漬させずに気中乾燥を行った期間が 0 日間, 1 日間, 2 日間, 3 日間, 4 日間, 5 日間および 6 日間の結果を示したものである。これらの図より，いずれの配合においても硫酸浸漬と気中乾燥の繰り返しに関わらず，硫酸への浸漬期間と質量損失との関係は，同程度であることが分かる。



図－11　硫酸浸漬途中の乾燥がコンクリートの侵食深さに及ぼす影響（硫酸濃度 5%の場合）



図－12　硫酸浸漬途中の乾燥がコンクリートの侵食深さに及ぼす影響（硫酸濃度 10%の場合）

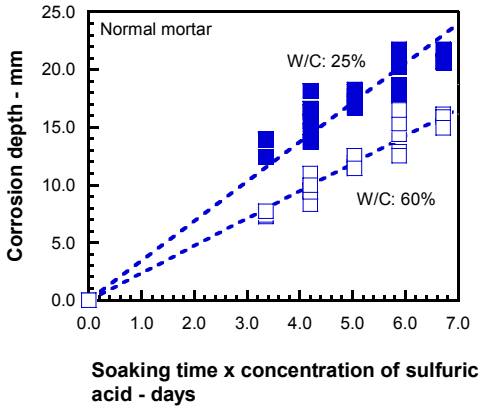
図－11 および図－12 は，それぞれ，質量パーセント濃度で 5%および 10%の硫酸へ浸漬と乾燥を繰り返した場合の，硫酸浸漬期間が 56 日における硫酸侵食深さと，乾燥期間の関係を示したものである。いずれの配合のコンクリートにおいても，乾燥期間に関わらず，硫酸に浸漬された期間が同じであれば，コンクリートの硫酸による侵食深さは同じであるといえる。

3.3 硫酸濃度の変化および硫酸温度が及ぼす影響

図－13 は，供試体を 28 日毎に 3 種類の異なる濃度の硫酸に浸漬させた場合における普通モルタルの侵食深さを，硫酸への浸漬期間と硫酸濃度の積との関係で示したものである。図中の■および□は，それぞれ，水セメント比が 25%および 60%の普通モルタルの結果を示している。この図より，硫酸濃度が変化する場合にも，浸漬期間と硫酸濃度の積と硫酸侵食深さとの関係は，線形関係であることが分かる。

一方，図－14 は，供試体を 28 日毎に 3 種類の異なる濃度の硫酸に浸漬させた場合における高炉スラグを用いたモルタルの侵食深さを，浸漬期間と硫酸濃度の積との関係を示したものである。図中の●および○は，それぞれ，水結合材比が 25%および 60%の高炉スラグを用いたモルタルの結果を示している。ただし，これらの結果は，屋外で実験を行った結果である。また，図中の直線は，温度が 20℃の条件で 1%，3%，5%および 10%の硫酸に所定の期間浸漬させた場合の結果を回帰し示したものである。この図より，いずれの水結合材比のモルタルにおいても，浸漬期間と硫酸濃度の積と硫酸侵食深さとの関係は，正の相関関係にあるものの，20℃で行ったものよりも，やや小さい値を示している。

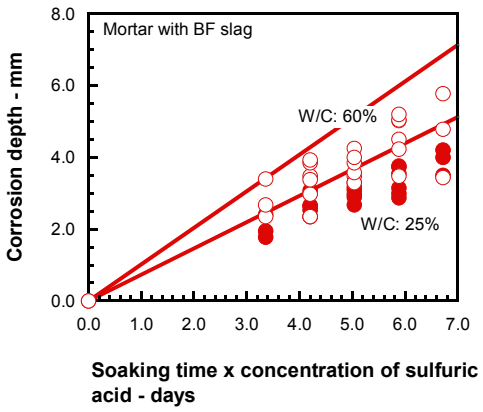
図－15 は，水結合材比が 25%の高炉スラグを用いたモルタルの硫酸侵食に及ぼす温度の影響を示したものである。図中の■，●および▲は，それぞれ，モルタルを浸漬させた硫酸の温度が 5℃，20℃および 35℃の結果



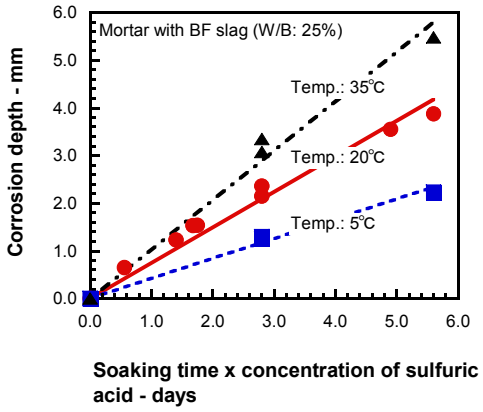
図－13　濃度が変化した場合の浸漬期間と硫酸濃度の積とモルタルの硫酸侵食深さの関係(普通モルタルの場合)

を示している。この図より，硫酸温度が低いほど硫酸による侵食深さが小さいことが分かる。

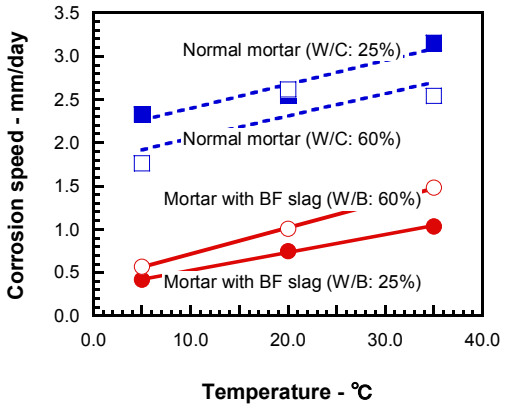
図－16 は，図－15 中の直線の傾きとして示される硫酸侵食速度と硫酸温度との関係を示したものである。図中の●および○は，それぞれ，水結合材比が 25%および 60%の高炉スラグを用いたモルタル結果を示している。■および□は，それぞれ，水セメント比が 25%および 60%の普通モルタルの結果を示している。この図より，いずれの配合のモルタルも温度が低くなると硫酸による侵食速度が遅くなることが分かる。この図に示されるように，硫酸温度がモルタルの硫酸侵食に及ぼす影響は，いずれの配合においてもほぼ同じである。図－17 は，図－14 に示される実験結果を，図－16 に示される温度と硫酸侵食速度との関係を用いて，温度が 20℃で一定とした場合の侵食深さに補正し，示したものである。温度による影響を考慮することで，屋外で行った実験による実験値が温度一定の条件で行った実験結果を表す直線とよく一致していることが分かる。



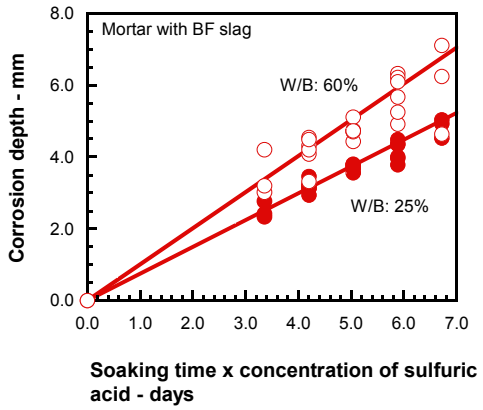
図－14　濃度が変化した場合の浸漬期間と硫酸濃度の積とモルタルの硫酸侵食深さの関係(高炉スラグを用いたモルタルの場合)



図－15　モルタルの硫酸侵食深さに及ぼす温度の影響



図－16　硫酸侵食速度と温度との関係



図－17　温度による補正を行った後の浸漬期間と硫酸温度の積と侵食深さの関係

4. まとめ

コンクリートおよびモルタルの硫酸による侵食深さは，硫酸への浸漬期間と硫酸濃度の積との間で比例関係にある。この関係は，硫酸への浸漬と乾燥を繰り返した場合や，異なる濃度の硫酸に浸漬させた場合にも成り立つ。また，温度が変化した場合にも，温度による補正を行うことで，温度が一定の場合と同じ関係で示されることが分かった。ただし，本論文中に示される強酸性領域では，コンクリートの硫酸による侵食は，t 則に従ったものの，pH が 1.0 以上の低濃度の硫酸の場合では，浸漬期間の平方根に比例する√t 則に従う可能性も考えられる。しかし，√t 則に従う場合でも，t 則を用いて設計することは硫酸による侵食を過大に評価するため，安全側に設計することになる。この関係を用いることで，硫酸による侵食されるかぶり厚さを考慮した設計が可能となるものと思われる。

謝　辞

本研究は，（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構の助成金により行われたものである。ここに，謝意を表する。

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'07[基礎編]，pp. 51-54，2007. 1

2)　宮本慎太郎，伊藤真利子，皆川浩，久田真：硫酸のセメント硬化体への作用と浸透に関する一考察，コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.865-870, 2009. 7

3)　榎本悠，宮本慎太郎，皆川浩，久田真：環境温度がセメント硬化体の硫酸劣化に及ぼす影響に関する基礎的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.871-876, 2009. 7

4)　永野敬喜，岡部泰治，佐藤嘉昭，大谷俊浩：硫酸劣化に起因するコンクリートの中性化深さの予測に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.979-984, 2009. 7