

論文 アクリル系樹脂表面含浸材を併用した耐硫酸性モルタル防食工法の耐硫酸特性に関する研究

宮口 克一^{*1}・寺村 悟^{*2}・持田 雅司^{*3}・遠山 晃二^{*4}

要旨：下水道関連施設の防食工法として、耐硫酸性を持つ耐酸性モルタルと含浸性能の高いアクリル系樹脂表面含浸材とを併用することで、防食性能を高めた工法を開発している。同工法について硫酸に対する耐久性を検証するため、3、5及び10%の各濃度における硫酸溶液に浸漬する試験を1年間行った。また、硫酸に対する劣化メカニズムについても検討を行った。試験結果から、同工法は硫酸に対する耐久性が一般的な普通モルタルや耐酸モルタル単体よりも高いものであることが確認された。

キーワード：耐久性、硫酸、耐硫酸性、表面含浸、下水処理施設

1. はじめに

近年、主として下水処理関連施設を中心として、硫黄酸化細菌等の微生物の活動によって生成された硫酸によるコンクリート構造物の劣化事例が増加している。一般にポルトランドセメントによって製造されるコンクリートは、ポルトランドセメントの水和物として生成されるC-S-Hや消石灰が硫酸と反応して最終的に二水セッコウとなるため、硫酸に対する耐久性が低く、所期の供用年数よりも前に劣化が顕在化する例が多くなっている。

こうした下水処理施設でのコンクリート構造物の劣化対策は、劣化部分をはつり取った後、モルタルによりはつり取った断面を修復し、耐硫酸性の高い樹脂等による表面被覆を主とする防食工法により対応されている¹⁾。こうした中で、断面修復に用いられるモルタルなどのセメント系材料の耐硫酸性を向上させることができれば、硫酸による劣化を受けるコンクリート構造物のより確実かつ経済的な劣化対策のひとつとなることが期待されている。

筆者らは耐硫酸性に優れるモルタル（以下、耐酸モルタルと称す）単独よりもさらに硫酸に対する耐久性を向上させるため、耐酸モルタルに含浸性能の高いアクリル系樹脂（以下、表面含浸材と称す）を併用する工法を開発している²⁾。本研究では、その新たに開発した工法の硫酸に対する耐久性を検証するため、3、5及び10%濃度の硫酸溶液への浸漬試験を実施し、各濃度における耐久性について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

(1) 表面含浸材

表面含浸材は既往の研究²⁾に従い、アクリル系樹脂のものを使用した。アクリル系樹脂とはアクリル酸エステルをベースとした樹脂のことで、本試験ではモルタル表面への含浸性能を考慮して、使用したアクリル系樹脂は粘度が300mPa・s程度の比較的粘度の小さい特性を有するものを使用した。**写真-1**に使用した表面含浸材の外観を示す。**写真-1**に示すように今回使用した表面含浸材は二種類に分かれており、使用直前に質量比で1:1の割合で十分に混合したものを使用した。



写真-1 表面含浸材外観

(2) モルタル材料

今回使用したモルタル材料のうち、耐酸モルタルについては既往の研究²⁾に従い、硫酸に対する耐久性を考慮して、アルミナセメントをベースに高炉スラグ微粉末を配合した高炉スラグ含有アルミナセメント系モルタルとした。なお、骨材は同様に硫酸に対する耐久性を考慮して、珪砂を使用した。

また、比較用として普通ポルトランドセメントを用いて、水セメント比50mass%、セメントと砂の比率が1/3のモルタルをJIS R 5201に準じて作製した。なお、砂は

*1 電気化学工業（株） セメント・特混事業部 技術室 工修（正会員）

*2 電気化学工業（株） セメント・特混事業部 技術室 室長（正会員）

*3 日本下水道事業団 技術開発部 技術開発課 研究員（非会員）

*4 日本下水道事業団 技術開発部 技術開発課 総括主任研究員（非会員）

JIS R 5201 に記載のある珪砂を用いた。以下、この比較とするモルタルを JIS モルタルと称す。

2.2 試験項目及び試験方法

(1) 供試体作製方法

供試体は 2.1(2) に示したモルタルについて JSCE-G505「円柱供試体を用いたモルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験方法」に準拠し、 $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ のモルタル供試体を作製した。材齢 1 日で脱型後、材齢 28 日まで 20℃水中にて養生を行った。表面含浸材を塗布する供試体は養生終了後、モルタル供試体表面をサンドブラスト処理した後、写真-1 に示した表面含浸材を塗布量が 200g/m² 及び 400g/m² となるように塗布・含浸させた。表面含浸材を塗布しない供試体は材齢 28 日の養生終了後に硫酸浸漬試験を開始した。表面含浸材を塗布するものは塗布後 7 日に硫酸浸漬試験を開始した。

(2) 圧縮強度試験

圧縮強度は 2.1(2) に示したモルタルについて JSCE-G505「円柱供試体を用いたモルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験方法」に準拠し、材齢 7 日及び 28 日において測定を行った。

(3) 硫酸浸漬試験

硫酸溶液による促進劣化試験は、3、5 及び 10%硫酸溶液を用い、2.2(1) に示したモルタル供試体を各濃度の硫酸溶液に浸漬した。表-1 にモルタル供試体の種類及び表面含浸材の塗布量の条件を示す。なお、硫酸溶液は浸漬期間が 28 日までは 7 日ごと、28 日以降は 14 日ごとに全量を取り替えた。硫酸浸漬試験時における供試体の単位面積あたりの硫酸溶液量は 40cm³/cm² となるようにした。また、試験は 20℃の室内で行い、試験期間は 364 日間とした。

硫酸浸漬試験開始後、浸漬期間が 7、14、21、28、42、98、210 及び 364 日において供試体の外観観察を行い、質量変化、中性化深さを測定した。供試体の数は 3 本ずつとした。

質量変化は硫酸浸漬試験開始直前の質量を基準として、質量変化率を算出した。質量を測る際は供試体表面の水分を静かにウェスでふき取るだけで、それ以外の操作は行わなかった。

中性化深さはモルタル供試体の中心付近を直径方向にダイヤモンドカッタにて切断後、1%フェノールフタレイン溶液を噴霧し、呈色部分の直径を 5 点計測し、そ

の平均値を 50mm から引いた値の 1/2 を中性化深さとした。

3. 試験結果と考察

3.1 圧縮強度試験

図-1 に材齢 7 日と 28 日における圧縮強度の試験結果を示す。

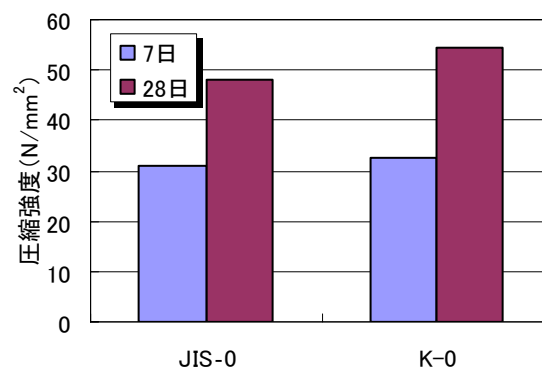


図-1 モルタルの圧縮強度

図-1 より、K-0（耐酸モルタル）は材齢 28 日において圧縮強度が 50N/mm² 以上発現しており、圧縮強度としては JIS-0（JIS モルタル）に比べて同等以上の結果となっている。

3.2 硫酸浸漬試験

(1) 外観観察

本試験時における代表的な外観状態として、表-2 に 10%硫酸浸漬試験における浸漬期間 28 日での各供試体の外観状態を示す。

表-2 より、JIS-0 と K-0 を比較すると、耐硫酸性の違いにより、K-0 は試験前の外観をほぼ保持している。しかしながら、K-0 は長期的（浸漬期間 180 日程度以降）には表面に骨材が散見されるようになり、徐々に劣化が進行しているようであった。JIS-0 は硫酸との反応による二水セッコウと思われる白色の生成物で覆われ、供試体自体も明らかに当初の大きさより小さくなっており、質量減少を伴いながら劣化が進行していることを伺わせる。表-2 の JIS-0 に試験前の供試体の大きさの目安を点線で示す。

JIS-0 及び K-0 の 3%及び 5%硫酸浸漬試験では 10%硫酸浸漬試験に比べて、表面の劣化状況に差は見られるが、概ね 10%硫酸浸漬試験と同じような外観状態であった。

一方、K-200 及び K-400 では特に外観に大きな差は見られず、表面含浸材の光沢も認められ、良好な外観を保持している。これらの特徴は 3%及び 5%硫酸浸漬試験においても同様であった。

(2) 質量変化率

図-2 に 3%硫酸浸漬試験における質量変化率の試験

表-1 モルタルの種類と表面含浸材塗布量

表面含浸材 モルタル	塗布量		
	0g/m ²	200g/m ²	400g/m ²
耐酸モルタル	K-0	K-200	K-400
JIS モルタル	JIS-0	—	—

表-2 10%硫酸浸漬試験の浸漬期間 28 日におけるモルタル供試体の外観状況

JIS-0	K-0
	
K-200	K-400
	

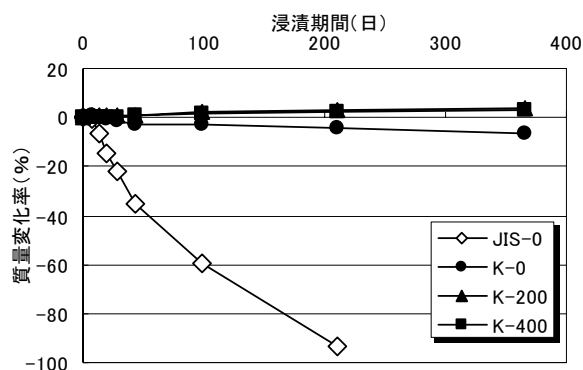


図-2 3%硫酸浸漬試験における質量変化率

結果を示す。

図-2 より、JIS-0 は浸漬直後から一貫してほぼ直線的に質量は減少傾向となり、浸漬期間 210 日以降は供試体が消失するという結果となった。

K-0 も浸漬直後から質量は減少傾向となったが、JIS-0 よりも質量減少率は小さく、364 日時点での質量変化率は約-7%であった。

K-200 及び K-400 については、浸漬直後から質量は増加傾向となり、364 日の浸漬期間を経ても質量減少傾向は見られなかった。364 日時点での質量変化率は K-200 で約 4%、K-400 で約 3%であった。これは後に考察するが、モルタル供試体中に硫酸が浸透し、モルタル供試体中の水和物と硫酸が反応して水和物が硫酸アルミニウム等になっても、K-200 及び K-400 には表面含浸材による表面含浸層が形成されているため、溶液中への溶出が抑えられるためと考えられる。

図-3 に 5%硫酸浸漬試験における質量変化率の試験結果を示す。

図-3 より、JIS-0 は 3%硫酸浸漬試験と同様に、浸漬直後から一貫して質量は減少傾向となり、3%硫酸試験よりも早期である浸漬期間 98 日以降、供試体が消失

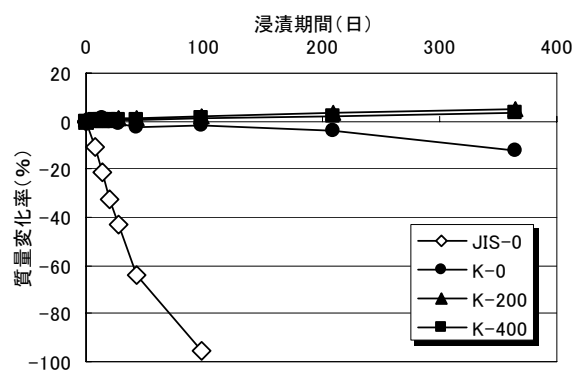


図-3 5%硫酸浸漬試験における質量変化率

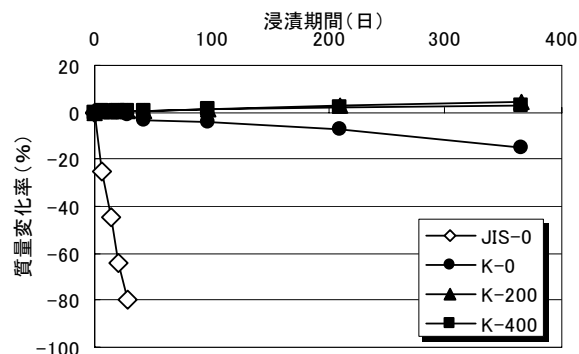


図-4 10%硫酸浸漬試験における質量変化率

するという結果となった。

K-0 も 3%硫酸浸漬試験と同様な結果となり、364 日時点での質量変化率は約-12%であった。

K-200 及び K-400 についても 3%硫酸浸漬試験と同様の傾向で質量増加傾向であり、364 日時点での質量変化率は K-200 で約 5%、K-400 で約 3%であった。

図-4 に 10%硫酸浸漬試験における質量変化率の試験結果を示す。

図-4 より、JIS-0 は 3%及び 5%硫酸浸漬試験と同様に、浸漬直後から一貫して質量は減少傾向となり、3%

及び5%硫酸試験よりも早期である浸漬期間28日以降に供試体が消失した。

K-0 も3%及び5%硫酸浸漬試験と同様な結果となり、364日時点での質量変化率は約-15%であった。

K-200 及び K-400 についても他の硫酸浸漬試験と同様に浸漬期間中、質量増加傾向であり、364日時点での質量変化率はK-200 で約5%、K-400 で約3%であった。

これらの結果について、すでに既往の研究³⁾でセメント硬化体中の空隙構造と二水セッコウ生成による膨張圧が侵食速度と関係することが示されている。今回の試験結果を考察するために、既往の研究³⁾で提示された劣化メカニズムを基に劣化メカニズムの概念図を再構成した。図-5 に JIS-0 の硫酸劣化メカニズムを示す。

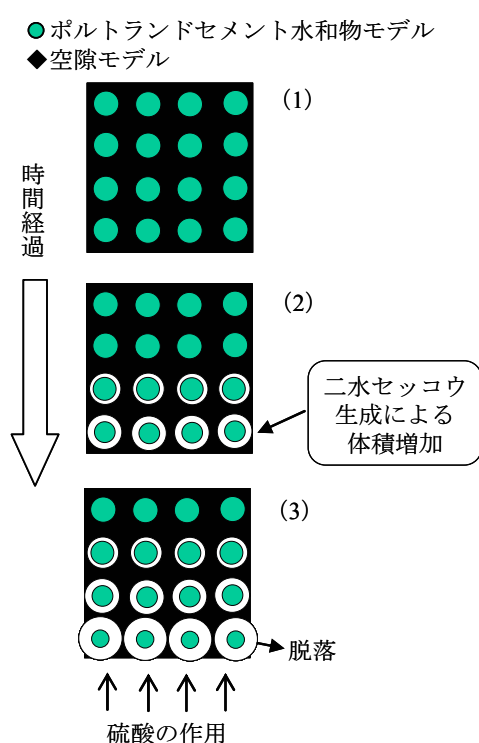


図-5 JIS-0 の硫酸劣化メカニズム

図-5 より、硫酸の作用によりセメント水和物から二水セッコウが生成される過程において、硫酸の作用開始初期のセメント硬化体中の空隙に余裕がある時は、質量は増加することになるが、さらに反応が進行し空隙に余裕がなくなるまで二水セッコウの生成が進行すると、生成時の膨張圧によって硫酸の作用を受ける面から脱落が始まり、質量は減少に転じることになる。

今回検討した3%、5%及び10%硫酸浸漬試験では、浸漬直後より質量減少傾向であった。これは硫酸濃度が高くなり、ポルトランドセメント水和物と硫酸との反応速度が大きいため、図-5 の(1)の状態から(3)の状態への変化が早く起こったためと考えられる。

これに対し、K-0 である耐酸モルタルはアルミナセメ

ント系モルタルであるが、一般にアルミナセメント水和物と硫酸との反応はpHによって異なり、pH=4程度以上の弱酸性では、硫酸との反応に伴い水酸化アルミニウムが生成するが、水酸化アルミニウムはpH=4程度以上では安定した物質であるため、硫酸との反応の抑制効果をもたらす。

一方、pH=4程度以下の場合はアルミナセメント水和物と硫酸との反応によって生成した水酸化アルミニウムがさらに硫酸と反応し硫酸アルミニウムとなり、それが表面から溶出することで劣化が進行するが、モルタル健全部が酸と接触することで再度水酸化アルミニウムが生成され、pHの低下を抑制することが知られている⁴⁾。

本試験では硫酸濃度は3%以上のため、pHは4以下である。従って、概念的には図-6のような形でpH=4以上の領域と以下の領域で2段階に分けて示される。

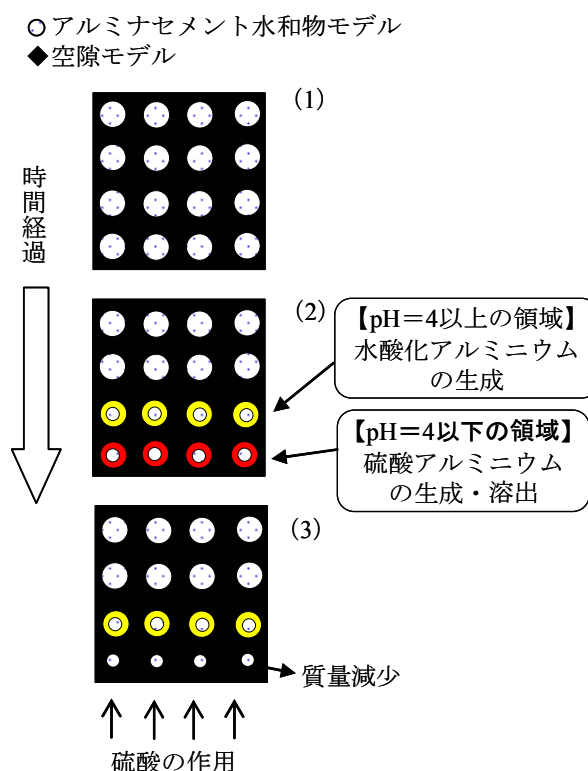


図-6 K-0 の硫酸劣化メカニズム

次に図-7 に表面含浸材を塗布した K-200 及び K-400 の硫酸劣化メカニズムの概念図を示す。表面含浸材を塗布することにより、硫酸の作用を受ける面に拡散係数の小さい表面含浸層が形成される。この表面含浸層が K-200 と K-400 の表面に存在することによって、モルタルへの硫酸浸透を抑制する効果と、アルミナセメント水和物と硫酸との反応によって生成された硫酸アルミニウムが表面から溶出することを抑制する効果を併せ持つことが考えられる。

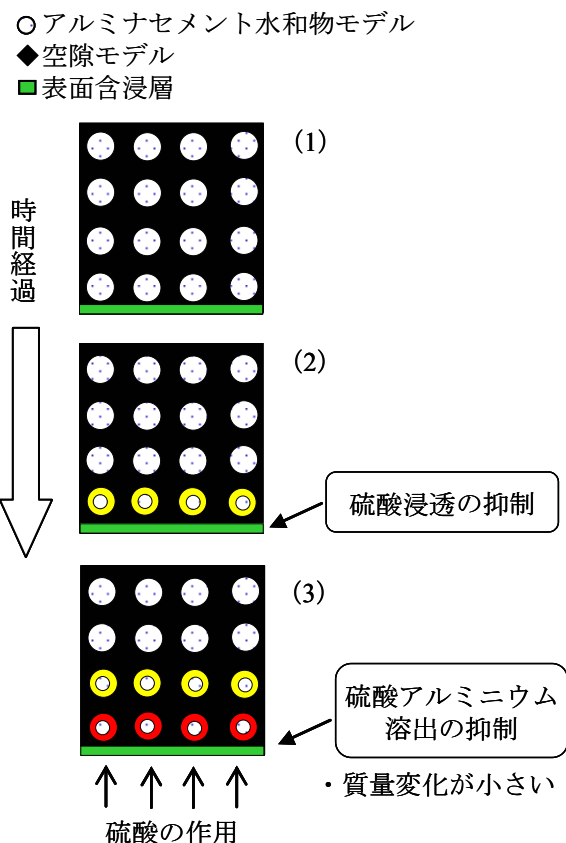


図-7 K-200 及び K-400 の硫酸劣化メカニズム

図-7 における表面含浸層の硫酸浸透の抑制効果及び硫酸アルミニウムの溶出抑制効果は、K-200 及び K-400 の質量変化率試験結果より、10%硫酸条件の浸漬期間が1年においても十分に効果を発揮しているものと考えられる。これは表面含浸材と耐酸モルタルとの一体性が浸漬期間1年においても維持されていることを示すものと考えられる。

(3) 中性化深さ

図-8 に 3%硫酸浸漬試験における中性化深さの試験結果を示す。

図-8 より、JIS-0 は時間の経過に伴ってほぼ直線状に中性化が進行している。これは、質量変化率試験結果と図-5 の劣化メカニズムの考察から、JIS-0 では 3%硫酸の条件では、硫酸が作用する面で常に二水セッコウの生成と脱落が起こっているものと考えられる。つまり、断面欠損深さがほぼそのまま中性化深さとなるので、質量変化の傾向と中性化の傾向が一致するものと思われる。

これに対して K-0 の時間の経過に伴う中性化の進行は時間の平方根に比例するような形状であった。これは図-6 の質量変化率試験の劣化メカニズムの考察で述べたように、耐酸モルタルは硫酸アルミニウムが溶出することで劣化が進行することになるが、硫酸アルミニウムの前段階の反応で生成する水酸化アルミニウムはある程

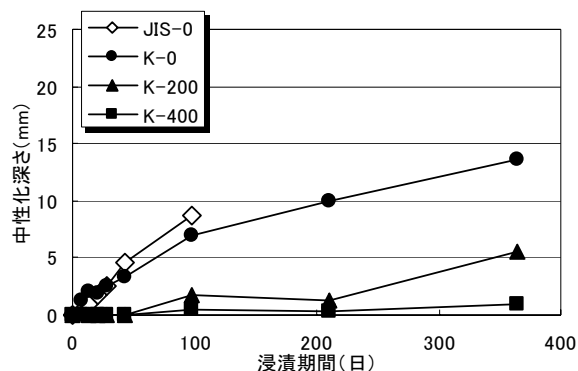


図-8 3%硫酸浸漬試験における中性化深さ

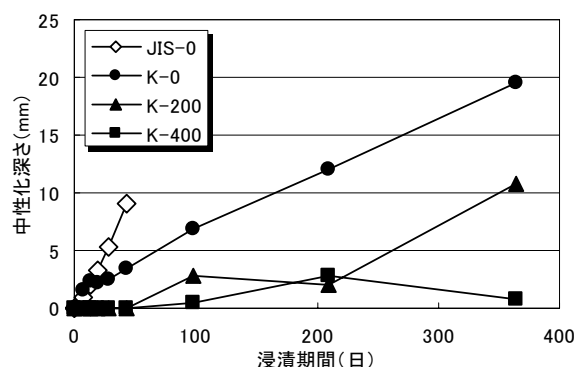


図-9 5%硫酸浸漬試験における中性化深さ

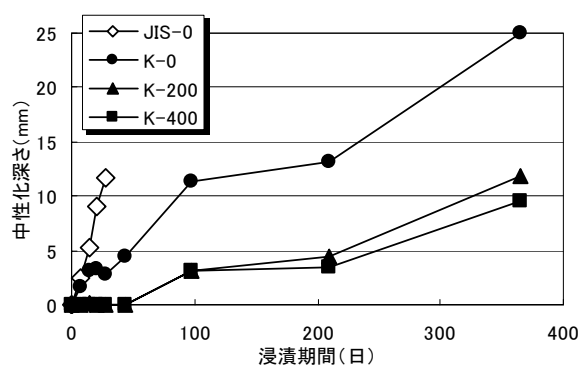


図-10 10%硫酸浸漬試験における中性化深さ

度の酸には安定的な物質であるので、硫酸との反応を緩やかにする役割を持つためではないかと考えられる。

K-200 は浸漬期間 42 日まで中性化が見られず、98 日以降に中性化が見られるようになった。

K-400 も同様に浸漬期間 42 日まで中性化が見られず、98 日以降に中性化が見られるようになった。364 日における中性化深さは K-200 で 5.5mm、K-400 で 1.0mm であり、K-0 の 13.6mm に比べて硫酸による中性化に対して高い抑制効果を持つ。また、表面含浸材の塗布量が増えるほど、その抑制効果は顕著になる。

図-9 に 5%硫酸浸漬試験における中性化深さの試験結果を示す。

図-9 より、JIS-0 は 3%硫酸浸漬試験と同様に直線的

に中性化が進行しており，進行速度も 3%に比べて大きくなっている。

また，K-0 の中性化進行の形状は，3%硫酸浸漬試験とは違って，直線状に近い形となってきた。これは，K-0 の硫酸濃度の増加に伴い硫酸アルミニウムの生成と溶出が顕著になることで，質量減少率が大きくなることが影響しているものと思われる。

K-200 は 3%硫酸浸漬試験と同様に，浸漬期間 42 日まで中性化が見られず，98 日以降に中性化が見られる結果となった。

K-400 も同様に浸漬期間 42 日まで中性化が見られず，98 日以降に中性化が見られるようになった。364 日における中性化深さは K-200 で 10.8mm，K-400 で 0.8mm であり，3%硫酸浸漬試験と同様に K-0 の中性化深さ 19.5mm に比べて硫酸による中性化に対して高い抑制効果を持つ。

図-10 に 10%硫酸浸漬試験における中性化深さの試験結果を示す。

図-10 より，JIS-0 は 3%及び 5%硫酸浸漬試験と同様に直線的に中性化が進行しており，進行速度も 5%に比べてさらに大きくなっている。

K-0 の中性化進行の形状は，ほぼ直線状となっている。10%という高い硫酸濃度であるため，耐酸モルタルといえども，アルミナセメント硬化体からの硫酸アルミニウムの生成及び溶出の速度が相当大きくなり，それに伴う質量減少率も増加しているため，3%硫酸浸漬試験において考察した水酸化アルミニウムの効果が小さくなっているものと思われる。

K-200 は 3%及び 5%硫酸浸漬試験と同様に，浸漬期間 42 日まで中性化が見られず，98 日以降に中性化が見られる結果となった。

K-400 も同様に浸漬期間 42 日まで中性化が見られず，98 日以降に中性化が見られるようになった。このことから，表面含浸材によって表面を改質した耐酸モルタルには，硫酸による中性化について，硫酸濃度に関わらず，40 日程度中性化が見られない誘導期間のようなものがあると考えられる。これは表面含浸層を硫酸が浸透するまでの期間ではないかと考えられる。

なお，364 日における中性化深さは K-200 で 11.8mm，K-400 で 9.6mm であり，3%及び 5%硫酸浸漬試験と同様に

に 364 日時点で供試体が完全に中性化した K-0 に比べて硫酸による中性化に対して高い抑制効果を持つ。

4. 結論

表面含浸材を併用した耐酸モルタルの耐硫酸性特性について，JIS モルタルと実験的に比較検討し，以下の結果を得た。以下の結論の中で「耐硫酸性」とは「硫酸の作用に対する供試体の質量変化の抑制及び中性化を抑制する性質」を意味している。

- (1) 耐酸モルタル単体では，3%，5%及び 10%硫酸浸漬試験においては，JIS モルタルよりも高い耐硫酸性を持つ結果となった。
- (2) 表面含浸材を併用した耐酸モルタルは，3%，5%及び 10%硫酸浸漬試験において，JIS モルタルや耐酸モルタル単体よりも高い耐硫酸性を持つ結果となった。
- (3) 表面含浸材を耐酸モルタルに塗布して形成される表面含浸層の硫酸の作用に対する質量変化の抑制及び中性化の抑制効果は，10%硫酸浸漬試験で浸漬期間が 364 日経過した時点でも，その効果を維持することが分かった。
- (4) 耐酸モルタルと併用する表面含浸材の塗布量を増加させることによって，耐硫酸性も高くなる結果となった。

参考文献

- 1) 例えば日本下水道事業団：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マニュアル，2007
- 2) 宮口克一ほか：アクリル系樹脂の含浸改質材を併用した耐硫酸性モルタル防食工法の開発，第 44 回下水道研究発表会講演集，pp.64-66，2007
- 3) 魚本健人監修：コンクリート構造物のマテリアルデザイン，pp.186-207，オーム社，2007
- 4) 日本下水道事業団：耐硫酸モルタル防食技術の技術評価に関する報告書，2008