

論文 硫酸滴下試験による断面修復材の耐酸性評価

榊原 弘幸^{*1}・佐伯 俊之^{*2}・金沢 智彦^{*3}・西崎 到^{*4}

要旨：下水道施設コンクリート構造物の補修に用いられている断面修復材の耐酸性評価手法として希硫酸浸漬試験が一般的に行われているが、希硫酸浸漬試験では断面修復材のアルカリ性が硫酸を中和し希硫酸に濃度勾配が生じやすい。下水道施設の腐食環境は、コンクリート表面で微生物により硫酸が生成されることから、実際の腐食環境により近い希硫酸滴下試験により断面修復材の耐酸性評価を行った。その結果、希硫酸滴下試験では、試験温度が高く、希硫酸の pH が低いほど普通セメントモルタルおよび断面修復材の質量減少率、浸食深さが大きくなり、質量減少率および浸食深さが耐酸性の評価指標となることがわかった。

キーワード：下水道、硫酸、腐食、耐酸性、断面修復材、浸漬試験、滴下試験

1. はじめに

下水道施設コンクリート構造物の劣化は、施設内に生息する微生物が生成する硫酸による腐食劣化と考えられている。すなわち、上水、し尿、洗剤等から硫酸イオンが下水に供給され、下水もしくは汚泥中の嫌気性条件下で硫酸塩還元菌（生育温度 15～45℃）により硫化水素が生成される。この硫化水素は、下水もしくは汚泥の流れの乱れやかく拌により気相に放出され、中性化が進行した施設の天井や側壁のコンクリート表面の結露水中で硫黄酸化細菌（生育温度 10～35℃）により硫化水素から硫酸が生成され、セメント水和物と反応し二水石膏を生成する。二水石膏は pH1～2 領域でパテ状となり、軽微な振動でも剥離し、腐食界面が内部に移動する。さらに腐食の進行と共に腐食劣化は内部に進行していく^{1),2)}。

このような腐食劣化した下水道施設コンクリート構造物の損傷箇所を補修する際には、腐食劣化箇所をはつり取り、当初の断面位置までポリマーセメントモルタル等の断面修復材で断面修復し、防食ライニング等を施工する方法が一

般的である³⁾。しかしながら、断面修復までで補修を終了する場合や防食ライニング施工後の何らかの原因によるライニング塗膜の欠損等の場合には、断面修復材の耐酸性⁴⁾が、補修後の維持管理には重要な因子と考えられる。現在、断面修復材の耐酸性を評価する方法として 5%希硫酸への浸漬試験（以下、浸漬試験と記す。）が一般的に行われている^{5),6)}。この方法は簡便に行うことのできる方法であるが、試験体表面で希硫酸の濃度勾配が生じやすく、生成した二水石膏層の剥離の有無が劣化予測に影響を及ぼすと報告されている^{7),8)}。さらに、下水道施設内に生息する微生物と高濃度の硫化水素を用いて下水道施設の環境条件を再現した促進試験方法も検討されているが、微生物の繁殖に関わる方法であり、汎用的に行うには困難な面があると考えられる。

そこで本論文では、断面修復材の耐酸性評価方法のひとつとして、実際の下水道施設に近い環境条件を設定でき、生成した二水石膏の影響が少なく、耐酸性評価において安全側で浸食速度の検討に適用しやすいと考えられる希硫酸の

*1 住友大阪セメント（株） セメント・コンクリート研究所関連製品研究グループ主席研究員（正会員）

*2 太平洋マテリアル（株） 開発研究所複合材料グループサブリーダー

*3 日鐵セメント（株） 技術本部研究開発部研究開発グループ主任

*4 独立行政法人 土木研究所材料地盤研究グループ新材料チーム上席研究員

滴下試験（以下、
滴下試験と記す。）
を考案し、浸漬
試験との比較に
より、滴下試験
の耐酸性評価方
法としての適性
について考察を行った。

表－１ 耐酸性断面修復材の配合および物性

断面修復材	単位量(kg/m ³)			物性(材齢4週)			
	既調合粉体*1	混和液*2	水	圧縮強度 (N/mm ²)	曲げ強度 (N/mm ²)	長さ変化 率(%)	付着強度 (N/mm ²)
A	1826	110	164	51.7	8.6	-0.04	2.12
B	1757	—	281	93.4	9.7	-0.05	3.17
C	1609	主剤129+硬化剤26	201	56.7	7.8	-0.08	2.28

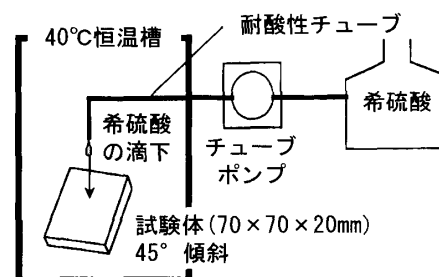
*1 A（特殊セメント、高炉スラグ微粉末、珪砂、混和剤）、B（特殊セメント、珪砂、混和剤）

C（特殊セメント、高炉スラグ微粉末、珪砂、混和剤）

*2 A（SBR系ポリマーディスパージョン）、C（水性エポキシ樹脂）

(1) 滴下試験

滴下試験装置の概要を図－１および図－２に示した。pHを調整した希硫酸を一定量で供給できるチューブポンプを用い、45°に傾斜させた試験体の試験面（成型時底面）に35mmの高さから平均14.3ml/hrの速度で4週間希硫酸を滴下させた。なお、滴下速度を14～48ml/hrまで変化させた予備試験結果では浸食深さに大きな差は見られなかった。滴下終了後、試験体から防食テープを取り除き、試験面をブラシおよびヘラを用いて水洗浄した後、20℃、65%RHの恒温恒湿槽内で7日間静置し、試験体の質量を測定して、試験前質量から試験後質量を差し引いた値



図－１ 希硫酸滴下試験の概要

2. 実験概要

2.1 使用材料

(1) 希硫酸

試薬特級硫酸（濃度 96%以上）を上水道水を用いて希釈して耐酸性試験に使用した。なお、試験に使用した希硫酸は、滴下試験ではpHメーターを用いてpH=0, 1, 2に測定・調整し、浸漬試験では質量比5%希硫酸（pH=約0.5）に調整した²⁾。

(2) 普通セメントモルタル

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準じ、普通ポルトランドセメント、標準砂、上水道水を使用し、S/C=3, W/C=0.5のモルタルを使用した。

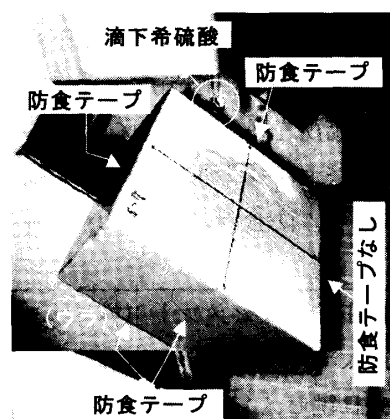
(3) 耐酸性断面修復材

表－１に示す配合および物性を有する市販の耐酸性断面修復材A, B, Cの3種類を使用した。

(4) 試験体形状および作製方法

滴下試験に用いる試験体寸法を70×70×20mm、浸漬試験に用いる試験体寸法をφ75×150mmとした。モルタルの練混ぜ方法、成型方法、養生方法は、JIS A 1171「ポリマーセメントモルタルの試験方法」に従った。成型後、20℃、90%RHの恒温室内で48時間経過した後、脱型し、20℃の水中で5日間養生し、さらに20℃、60%RHの恒温室内で21日間養生して試験体とした。滴下試験に用いる試験体については、成型時仕上げ面70×70mmを試験面とし、試験面と希硫酸の流下する下部1端面を除き、残りの4面を耐酸性を有する防食テープで被覆した。

2.2 耐酸性試験方法



図－２ 希硫酸滴下試験装置

を試験前質量で除し、滴下試験による質量減少率を算出した。また、図-3に示すように試験体の厚みを定点(25点)でマイクロメーターを用いて測定し、試験前の試験体厚みから試験後の試験体厚みを差し引いて、滴下試験による試験体の浸食深さとした。なお、試験温度は 10, 20, 30, 40℃とした。

(2) 浸漬試験

20℃の恒温室において、1試験体に対する5%希硫酸の溶液比を4.4リットルとして4週間試験体を希硫酸に浸漬した。なお、浸漬する希硫酸は1週間毎に全量を交換した^{5),6)}。浸漬終了後、試験体を引き上げ、水道水で試験体全面を1分間洗浄した後、質量を測定し、試験前質量から差し引いた値を試験前質量で除して質量変化率を算出した。また、試験体を高さ方向で1/2に切断し、切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し、浸漬前の試験体寸法から赤色領域の寸法を差し引いた値の1/2を硫酸浸透深さとした²⁾。

3. 結果および考察

3.1 滴下試験結果

(1) 試験体の浸食状況

図-4および図-5に滴下試験による普通セメントモルタルおよび耐酸性断面修復材Aの試験体浸食状況例を示した。普通セメントモルタルおよび耐酸性断面修復材のいずれも希硫酸のpHが低くなるほど浸食が激しくなった。pH2では、普通セメントモルタルおよび耐酸性断面修復材とも希硫酸が流下する部分に沿って浸食が進行し、普通セメントモルタルでやや浸食が進行した。pH1では、普通セメントモルタルで試験面全面に浸食が進行し、特に希硫酸流下部で深さ方向に激しく浸食が進行した。これに対して耐酸性断面修復材ではpH2よりも希硫酸流下部分の浸食が広範囲になったが、深さ方

向にはあまり浸食が進行しなかった。pH0では、いずれのモルタルも浸食が進行した。普通セメントモルタルでは、試験体下部は完全に消失し、また、希硫酸流下部分の浸食が広範囲に、かつ

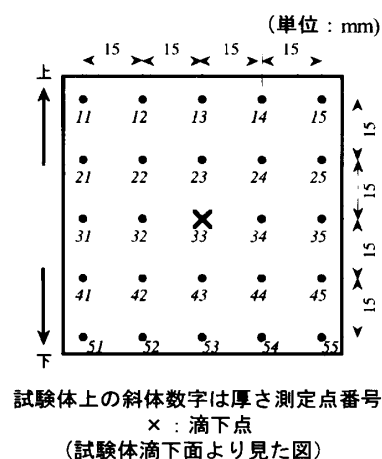


図-3 試験体浸食深さの測定

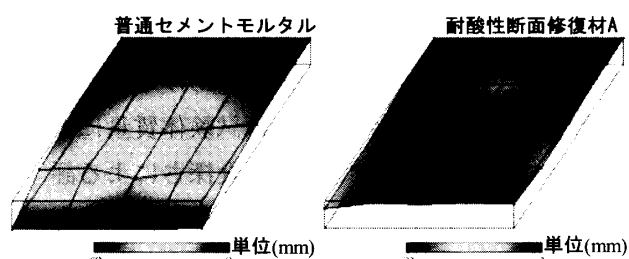


図-4 滴下試験後の浸食状況例
(試験温度 40℃, pH0 の場合)

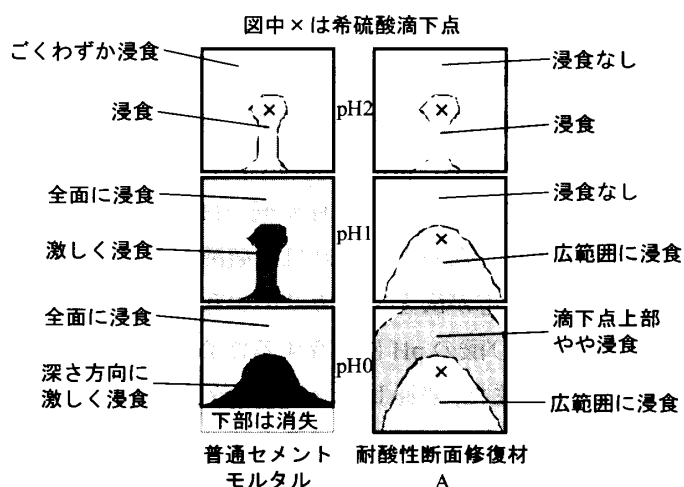


図-5 滴下試験後の滴下面の浸食状況例
(試験温度 40℃)

深さ方向に著しく進行した。耐酸性断面修復材では希硫酸流下部分の浸食は pH1 とあまり変化が見られないが、滴下点よりも上部で広範囲にやや浸食が進行し、普通セメントモルタルとは異なる浸食状況を示した。他の 2 種類の耐酸性断面修復材も希硫酸による浸食程度に差はややあるものの類似の浸食状況を示した。

(2) 浸食深さと質量変化率

表 2 に滴下試験結果を、図 6 に試験体の質量減少率と平均浸食深さの関係を示した。滴下試験後の質量減少率と平均浸食深さの間には相関係数 0.97 と強い相関が見られた。希硫酸による浸食範囲は、図 4 および図 5 に示すように、滴下点だけではなく、希硫酸流下部分の周囲にも及ぶため、ほぼ試験面全面の 25 点で測定している浸食深さの平均が質量減少率と相関が高くなっていると考えられる。耐酸性断面修復材を下水腐食環境下で防食ライニングを行わずに使用する場合、その耐酸性を示す有効な指標として、表面からの浸食深さがあげられる。質量減少率は試験体寸法または試験体質量により結果が異なるのに対して、浸食深さによる評価は、そのまま材料の寿命予測を行う際にも有効と考えられるため、本研究では主要評価項目とした。なお、滴下試験終了後、試験体を乾燥させるため 20℃、65%RH で 7 日間静置してから質量減少率を測定しており、浸食深さ測定の方が容易な手法である。

図 7 に各温度における滴下する希硫酸の pH と平均浸食深さの関係を示した。普通セメントモルタルの 20℃、pH0 を除いて、いずれの材料も試験温度が高いほど、pH が低いほど平均浸食深さが大きくなった。これは希硫酸とセメント系材料の反応が酸とアルカリの中和反応であり、温度および酸の pH に依存するためであると考えられる。また、普通セメントモルタルの 20℃、pH0 の平均浸食深さが 40℃のそれより大きくなっているが、図 5 に示すように 40℃、pH0 の滴下試験後、下部が著しく浸食し、消失しているため、20℃、pH0 との差が見られなくなって

いると考えられる。耐酸性断面修復材は普通セメントモルタルと比較して、各温度および pH において平均浸食深さが小さく、滴下試験においても耐酸性が優れている結果となった。

表 2 希硫酸滴下試験結果

試験体	温度 (℃)	希硫酸の pH	質量減少率 (%)	浸食深さ合計 (mm)	平均浸食深さ (mm)
普通セメントモルタル	10	0	24.3	90.1	3.60
		1	1.8	8.5	0.34
	20	0	46.5	222.1	8.88
		1	3.5	4.8	0.19
	30	2	1.6	6.5	0.26
		1	4.5	10.4	0.42
	40	2	1.6	3.2	0.13
		0	42.6	195.8	7.83
		1	11.8	37.7	1.51
		2	3.5	6.5	0.26
耐酸性断面修復材 A	10	0	2.9	8.3	0.33
		1	2.0	6.9	0.28
	20	0	8.0	25.4	1.02
		1	2.7	9.2	0.37
	30	1	4.5	18.7	0.75
		2	0.2	4.4	0.18
	40	0	23.1	83.7	3.35
		1	7.4	23.1	0.92
		2	0.2	4.3	0.17
耐酸性断面修復材 B	10	0	11.4	38.1	1.52
		1	3.1	8.5	0.34
	20	0	17.9	61.5	2.46
		1	5.0	15.0	0.60
	30	0	26.2	99.8	3.99
		1	5.6	16.2	0.65
	40	2	1.1	4.8	0.19
		0	28.8	130.2	5.21
		1	7.1	21.2	0.85
		2	1.5	3.1	0.12
耐酸性断面修復材 C	10	0	1.9	4.2	0.17
		1	1.2	3.7	0.15
	20	0	9.4	34.1	1.36
		1	1.9	6.4	0.26
	30	1	2.4	7.3	0.29
		2	0.1	1.0	0.04
	40	0	16.8	56.0	2.24
		1	4.4	12.0	0.48
		2	0.2	0.9	0.04

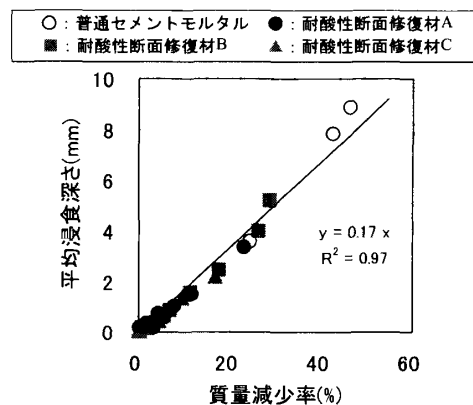
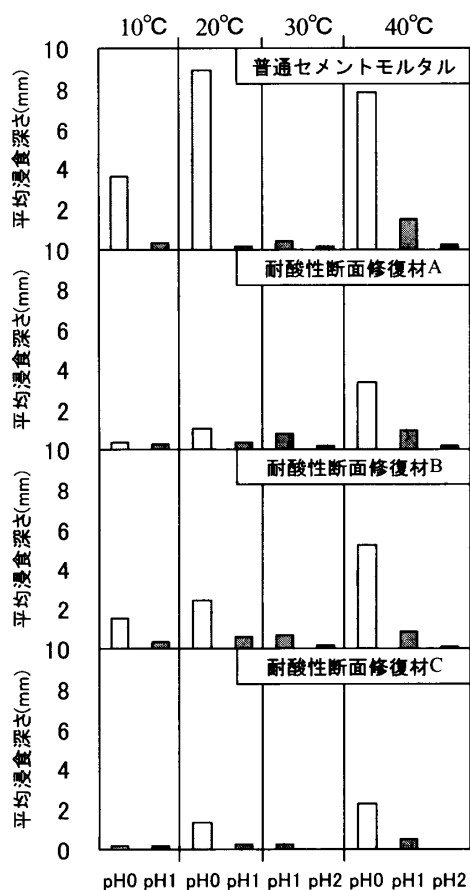


図 6 滴下試験における質量減少率と平均浸食深さの関係

3.2 希硫酸浸漬試験結果

表－3に浸漬試験結果を示した。耐酸性断面修復材のいずれも普通セメントモルタルに比較して質量減少率が約 1/7～1/30，硫酸浸透深さが約 1/3～1/2 であり，浸漬試験で高い耐酸性を示した。ここで，滴下試験と浸漬試験を比較するために，図－8に浸漬試験の硫酸浸透深さと滴下試験の平均浸食深さの関係を示した。なお，浸漬試験の 5%希硫酸の pH が約 0.5 であること，滴下試験の pH2 ではいずれの試験体でも浸食が小さく大きな差が見られなかったことから，

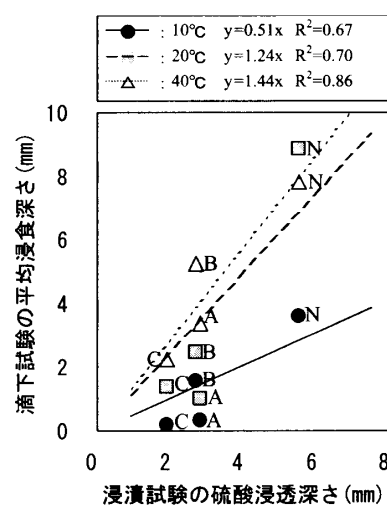


図－7 各温度における滴下する希硫酸の pH と平均浸食深さの関係

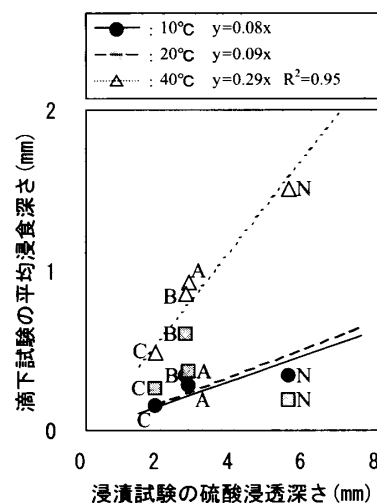
表－3 浸漬試験結果

試験体	質量減少率 (%)	硫酸浸透深さ (mm)
普通セメントモルタル	28.0	5.5
耐酸性断面修復材A	1.1	2.8
耐酸性断面修復材B	3.6	2.7
耐酸性断面修復材C	1.0	1.9

図－8では pH0 および 1 についてのみ示した。pH1 の場合，40℃で高い相関が見られるが，10℃ および 20℃では浸漬試験の硫酸浸透深さに対して滴下試験の平均浸食深さがほぼ一定であり，希硫酸による浸食が滴下試験ではあまり進行していない。これに対して pH0 では，試験温度が高いほど相関が高くなる傾向が認められる。また，pH0 では浸漬試験であまり差が見られない断面修復材において浸食深さに差が認められた。これは，浸漬試験では pH 約 0.5 の希硫酸の交換



(a) 滴下希硫酸の pH0



(b) 滴下希硫酸の pH1

図－8 浸漬試験の硫酸浸透深さと滴下試験の平均浸食深さ

(図中の記号 N：普通セメントモルタル，A：耐酸性断面修復材 A，
B：耐酸性断面修復材 B，C：耐酸性断面修復材 C)

が 1 週間毎であるのに対して、滴下試験では常に滴下点に新しい pH0 の希硫酸が供給されること、生成する二水石膏の影響が少ない等が理由として考えられる。今後、滴下試験に関して、希硫酸の pH や試験温度、試験期間等、さらに詳細な検討が必要である。実際の下水道施設における腐食劣化が、硫酸塩還元菌や硫黄酸化細菌が活発に繁殖する 30～40℃付近で進行しやすく、また、硫黄酸化細菌が生成した硫酸による劣化が気相部コンクリート表面の結露水中で起こることなどから、滴下試験が下水道施設コンクリート構造物の腐食環境により近い評価方法と考えられ、補修に用いられている断面修復材の耐酸性評価手法として適用できると考えられる。現在、稼働中の下水処理施設を用いて各種断面修復材の暴露試験を継続している。今後、滴下試験に関して、実際の腐食劣化との対比を行い、下水道処理施設に適用する補修材料の寿命予測について検討する予定である。

4. まとめ

下水道施設コンクリート構造物の補修に用いられている断面修復材の耐酸性評価手法として普通セメントモルタルおよび耐酸性断面修復材について希硫酸滴下試験を行った結果、以下のような知見が得られた。

- (1) 滴下試験における試験体の浸食状況は滴下する希硫酸の pH に影響される。pH0 において普通セメントモルタルは硫酸流下部分周辺で深さ方向に激しく浸食し下部が消失した。耐酸性断面修復材はほぼ全面で浸食が進行したが、その浸食深さは小さく、普通セメントモルタルと比較して高い耐酸性を示した。
- (2) 滴下試験における試験体の質量変化率と平均浸食深さの間には高い相関が見られ、平均浸食深さが耐酸性の評価指標となると考えられた。
- (3) 滴下試験では、試験温度が高いほど、また、pH が低いほど平均浸食深さが大きくなった。

- (4) 耐酸性断面修復材は普通セメントモルタルと比較して、各温度および pH において平均浸食深さが小さく、浸漬試験と同様に滴下試験においても耐酸性が優れていることがわかった。
- (5) 浸漬試験では 3 種類の耐酸性断面修復材の硫酸浸透深さに差があまり見られなかったが、滴下試験では浸食深さに差が認められた。
- (6) 滴下試験は下水道施設コンクリート構造物の腐食環境により近い評価方法と考えられ、補修に用いられている断面修復材の寿命予測を考慮に入れた耐酸性評価手法として適用できると考えられた。

参考文献

- 1) 日本下水道事業団編著：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
- 2) 中本至，谷戸善彦：下水処理場におけるコンクリートの劣化に関する調査研究，土木学会論文集，No.403，VI-10，pp.111-120，1989
- 3) セメント新聞発行：コンクリートテクノ，Vol.21，No.2，pp.43-64，2002.2
- 4) 若杉三紀夫，榊原弘幸，杉浦章雄，深田和彦：下水道補修用ポリマーセメントモルタルの耐酸性と試験施工：アップグレードシンポジウム論文報告集，No.3，pp.157-162，2003.10
- 5) 東京都下水道局施設管理部編集・発行：コンクリート改修技術マニュアル処理施設編 2003.3
- 6) 浅上修，岡田昌巳，五十嵐秀明，米田俊一：各種セメントの耐硫酸性に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.50，pp.152-157，1996
- 7) 蔵重勲，魚本健人：コンクリートの硫酸腐食劣化に関する考察，セメント・コンクリート論文集，No.54，pp.383-389，2000
- 8) 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