

論文 急結剤の種類が吹付けポリマーセメントモルタルの硫酸塩腐食に及ぼす影響

渡辺宗幸*¹・佐藤正徳*²・佐藤雅男*³・松田芳範*⁴

要旨: レンガ積トンネルのレンガ表面の剥落防止を目的に吹付け施工したポリマーセメントモルタルに数年後, 材質劣化が生じた。このため当時使用された急結剤を用いて, ポリマーセメントモルタルの供試体を作製し, その耐硫酸塩性について検討を行った。その結果, 硫酸アルミニウム系急結剤添加がアルミン酸カリウム系急結剤添加に比べて, 膨張率の発現が大きく, 又, 二水セッコウやエトリンサイトなど, モルタルの劣化に影響を及ぼす硫酸塩化合物の生成量が多いことが判った。

キーワード: 急結剤, 硫酸塩, ポリマーセメントモルタル, 二水セッコウ, エトリンサイト

1. はじめに

現在, 急結剤を添加したポリマーセメントモルタルの湿式吹付けライニング工法が, レンガ積トンネルのレンガ表面の剥落防止工法として利用されている。

このような急結剤を使用した吹付けポリマーセメントモルタルにおいて, 施工後3年程度の早期にもかかわらず, 吹付けモルタルの材質劣化が認められた。この現場から採取したモルタル片の成分を分析した結果, 二水セッコウやエトリンサイトなどの硫酸塩化合物の生成が確認された。又, 同時に, モルタル採取箇所近傍のトンネル内湧水について水質分析を行った結果, 河川水の水質を相当に上回る硫酸イオン量が検出された。これらのことから, 吹付けモルタルの材質劣化に硫酸塩による化学的腐食がかかっていることが考えられた。

他方, セメントモルタルやコンクリートにおける硫酸塩による化学的腐食に関する研究報告^{1)~7)}は数多く見られるものの, 急結剤の種類に着目した報告例は見当たらない。

本研究は, 急結剤の種類がポリマーセメントモルタルの硫酸塩による化学的腐食に及ぼす影響を明らかにすることを目的として行ったものである。

2. 吹付けモルタルの劣化状況

約100年を経過したレンガ積トンネルにおいて, 覆工レンガの剥離・剥落が懸念されていたため, その剥落防止を目的に平成8年から急結剤を添加したポリマーセメントモルタルによる湿式吹付けライニングを実施した。このとき急結剤としては, アルミン酸カリウムと炭酸カリウムを主成分とするアルカリ急結剤を使用した。この施工箇所は, 施工後2年を経過して, ほぼ健全な状態を維持していた。しかし, アルカリ急結剤の強アルカリ性が人体へ有害であり, 作業者の労働安全衛生上の問題が懸念されたため, 急きょ途中から硫酸アルミニウムを主成分とするアルカリフリー急結剤を使用し, かつ, トンネル内漏水箇所でも吹付け施工可能にすべく早強ポルトランドセメントを使用して施工が行われた。

施工後3年を経過した時点で, 部分的に吹付けモルタルの浮きや剥離が認められた。この劣化物の調査を行った結果を要約すると次の通りである。

吹付けモルタルの剥離片の剥離界面は軟弱化し, 白色物質の析出が観察された。X線回折による成分分析により, この物質には二水セッコウ, エトリンサイトなどの硫酸塩化合物の明瞭な回折ピークが認められた。なお, 現場トンネル覆工背面から浸透する地山湧水の水質分析を実施した結

* 1 オバナヤ・セメンテックス(株) 技術部 工修 (正会員)

* 2 オバナヤ・セメンテックス(株) 取締役 技術担当 (正会員)

* 3 オバナヤ・セメンテックス(株) 技術部

* 4 東日本旅客鉄道(株) 建設工事事部 構造技術センター 主席 (正会員)

果, 190mg/l もの硫酸イオンが検出され, 覆工表面レンガ中心部より採取した試料からは, 乾燥質量当たり約1%の硫酸イオンが検出された。又, トンネルが新第三紀層の硫酸塩地盤⁸⁾にあり, 同一地層の近辺のトンネル覆工レンガ表面には, 硫酸ナトリウムの白色析出物が確認され, 飽和濃度(例えば10 で8.26%)に到達する場合があることを示唆している。

3. 試験概要

試験は異なる2種類の急結剤を添加したポリマーセメントモルタルについて, それらの硫酸塩水溶液浸漬による促進試験及びその後の成分分析により, 耐硫酸塩性について検討した。

3.1 試験条件

(1) 急結剤の種類

急結剤としては, 市販のアルカリフリー急結剤とアルカリ急結剤の2種類を使用した。急結剤の性質を表-1に示す。

(2) 供試モルタルの配合

供試モルタルの配合を表-2に示す。なお, ポリマーセメントモルタルの構成材料としては,

早強ポルトランドセメント, アクリル系再乳化形粉末樹脂及び乾燥珪砂を使用した。

(3) 硫酸塩水溶液の種類

硫酸塩としては, 同一地層の近辺レンガ積トンネルのレンガ表面から硫酸ナトリウム塩の析出が確認されたこと, 又, ポリマーセメントモルタルの耐薬品性試験方法(案)及びコンクリートの溶液浸漬による耐薬品性試験方法(案)に規定されていることから, 硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)を使用した。水溶液の濃度としては, 前述の試験方法に規定される10%水溶液を適用して試験を行った。硫酸ナトリウムは1級試薬を用い, 調整水としては上水道水を用いた。なお, 比較のためより低濃度の1%水溶液及び0%水溶液(上水道水)についても試験を行った。硫酸塩水溶液の種類と水質を表-3に示す。

3.2 室内促進試験

(1) 浸漬方法

表-2に示した配合の供試モルタルを練混ぜ, 寸法40×40×160mmに成形し, 1日湿空養生を行って供試体を作製した。供試体は, 現場吹付けモルタルの表面が大気中に露出されていることが

表-1 急結剤の性質

種類	主成分	pH	密度 (g/cm^3 , 20°C)
アルカリフリー	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2.6	1.43
アルカリ	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3	14	1.52

表-2 供試モルタルの配合

急結剤の種類	セメント:砂 (質量比)	ポリマーセメント比 (%)	水セメント比 (%)	急結剤添加率 (対セメント%)	略称
アルカリフリー	1:1.5	10.0	45.0	7.0	AF
アルカリ				7.0	AN
—				0	PCM

表3 硫酸塩水溶液の種類と水質

種類	pH	SO_4^{2-} (mg/l)	$\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ (mg/l)
10% Na_2SO_4	7.6	111,123*	—
1% Na_2SO_4	7.8	10,113*	—
0% Na_2SO_4 (上水道水)	7.9	12	0.19
現場湧水溜まり	7.8	190	240

注)*: 計算値

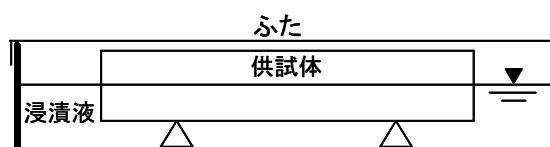


図-1 供試体の浸漬方法

ら、図 - 1に示すように高さの半分を硫酸塩水溶液に浸漬した。

(2) 測定方法

浸漬期間1, 4, 8, 16, 20, 28, 40及び48週経過後の各供試体について、その長さ及び質量を測定し、長さ変化率及び質量変化率を求めた。又、同時に、その外観を目視観察した。なお、硫酸塩水溶液は、各浸漬期間における測定終了の都度その半量を新鮮な水溶液と交換した。

(3) X線回折による反応生成物の同定

浸漬期間20週経過後の各供試体における表層部及び中心部から採取したモルタル片を粉碎し、X線回折により反応生成物の同定を行った。

3.3 現場湧水浸漬試験

(1) 測定方法

3.2(1)と同様に作製した供試体を現場に搬送し、表 - 3に示す水質の現場トンネル内湧水溜まりに浸漬した。

(2) 測定方法

浸漬期間48週において、供試体の外観を観察し、その長さ及び質量を測定し、長さ変化率及び質量変化率を求めた。

4. 試験結果及び考察

図 - 2には、ポリマーセメントモルタルの長さ変化率と浸漬期間の関係を示す。10%Na₂SO₄水溶液においては、AFの長さ変化率が浸漬期間8週以降から増大し、他のモルタルにおけるそれに

比べても著しく上回っている。一方、1%及び0%Na₂SO₄水溶液における長さ変化率は、急結剤の種類にかかわらず、いずれのポリマーセメントモルタルにおいても小さい。なお、急結剤の種類にかかわらず、現場湧水溜まりにおける長さ変化率は、0%Na₂SO₄水溶液浸漬の場合と同様に小さく、明確な差違は認められない。

図 - 3には、ポリマーセメントモルタルの質量変化率と浸漬期間の関係を示す。硫酸塩水溶液の種類にかかわらず、ポリマーセメントモルタルの質量変化率は、浸漬期間の増加に伴って増大する傾向にある。この傾向は、10%Na₂SO₄水溶液に浸漬したAFにおいて特に顕著である。又、このような質量変化率における傾向は、長さ変化率におけるそれと一致する。

以上のことから、高濃度の硫酸ナトリウム水溶液においては、急結剤の種類によりポリマーセメントモルタルの長さ変化率及び質量変化率は大きく異なり、AFのそれらは、ANのみならずPCMのそれらに比べても著しく大きい。このような高濃度の硫酸ナトリウム水溶液浸漬下におけるAFとAN間の長さ変化率及び質量変化率の傾向は、現場吹付けモルタルにおける急結剤の違いによる変状傾向と相似する。従って、ポリマーセメントモルタルが吹付けられたレンガ積トンネルのレンガ表層部では、硫酸ナトリウムが濃縮され高濃度になっているものと考えられる。

表 - 4には、10%Na₂SO₄水溶液に20週浸漬した

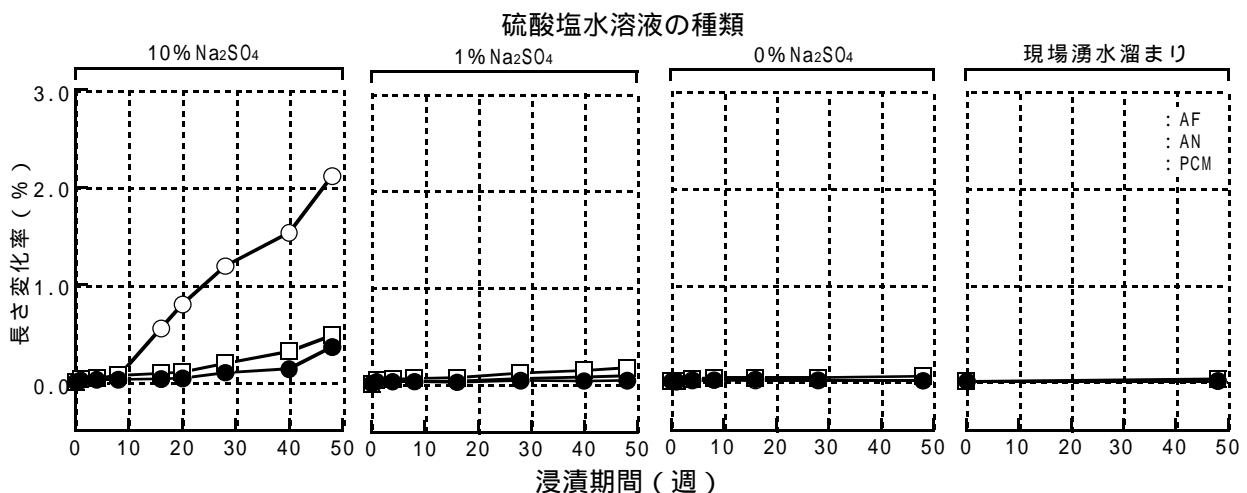


図 - 2 ポリマーセメントモルタルの長さ変化率と浸漬期間

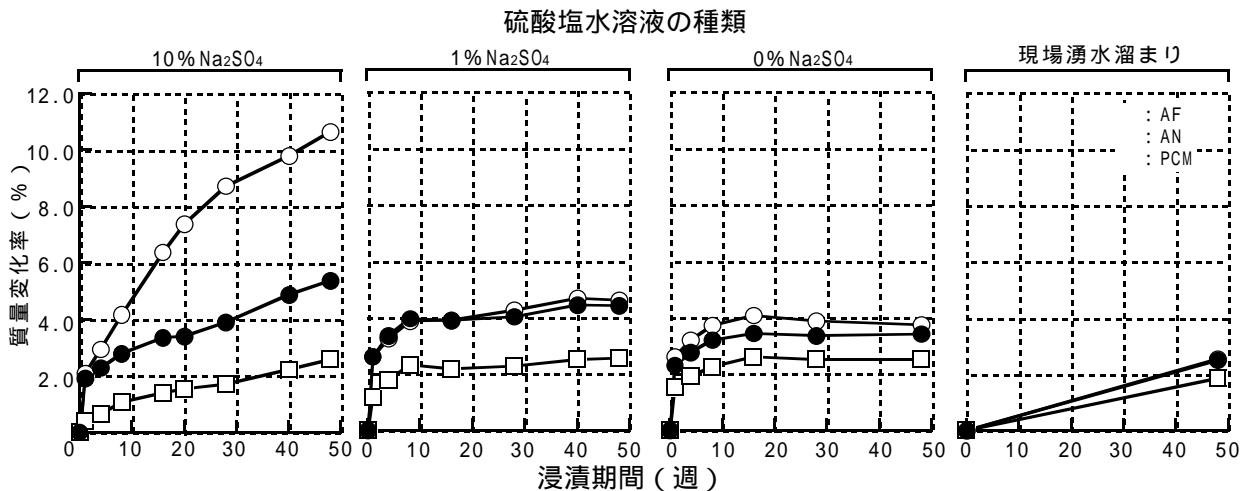


図 - 3 ポリマーセメントモルタルの質量変化率と浸漬期間

表 - 4 10%Na₂SO₄ 水溶液 20 週浸漬後の外観

モルタルの種類	AF	AN
打込み面		
側面 1		
側面 2		
底 面		

～ ひび割れ, ■ 白色析出物 (硫酸ナトリウム)

AF 及び AN の外観を示す。AF の外観は、AN のそれに比べてひび割れの発生が著しく、急結剤の種類による差違が認められる。すなわち、AF は、組織の脆弱化が進行し、容易に破損する状態であるが、AN は、若干のひび割れが認められるものの、硬化体組織の脆弱化はほとんど進行していない。特に、供試体底面における外観の差違は、現場吹付けモルタルにおける劣化状況の差違と対応しているように見受けられる。なお、モルタルの種類にかかわらず、現場湧水溜まりを含む1%以下の硫酸ナトリウム水溶液への浸漬では、外観上の変化がほとんど認められない。

前述の通り、ポリマーセメントモルタルの硫

酸塩腐食は、10%の高濃度硫酸ナトリウム水溶液で極めて著しい。トンネル覆工背面から覆工レンガ層へ浸透した多量の硫酸イオンを含む湧水は、特に乾季において、吹付けモルタル表面からの水分蒸発により、レンガ表面と吹付けモルタルとの境界周辺で硫酸イオンが濃縮されることが予想される。又、過去にレンガ表面に堆積した煤煙により、レンガ表面域の硫酸イオン濃度が高くなっていたことも考えられる。このことは、前述の通り、同一地層の近辺のトンネル覆工レンガ表面において、硫酸ナトリウムの白色析出物が確認されたこと、並びに、覆工表面レンガ中心部より採取した試料から、約1%の硫酸イオンが検出された

ことから明らかである。アルカリフリー急結剤を添加した現場吹付けモルタルは、この高濃度の硫酸イオンにより、化学的腐食をもたらされたものと推察される。

図 - 4 及び図 - 5 には、10% 及び 1% Na₂SO₄ 水溶液に 20 週浸漬後の各供試体の X 線回折図形を示す。試料採取箇所にかかわらず、いずれのモルタルにおいても、現場で材質劣化したモルタルに認められた二水セッコウ及びエトリンガイトの回折ピークが認められる。表層部における AF の二水セッコウ及びエトリンガイトの回折ピークは、AN のそれらに比べて大きく、特に二水セッコウについて差違が著しい。中心部におけるエトリンガイトの回折ピークは、AF と AN の差違が顕著である。このことは、長さ変化率の結果とも対応すると考えられる。又、10% Na₂SO₄ 水溶液における二水セッコウ及びエトリンガイトの回折ピークは、1% Na₂SO₄ 水溶液におけるそれらに比べて大きく、水溶液が高濃度なほど、それらの生成量が多いことを示唆している。

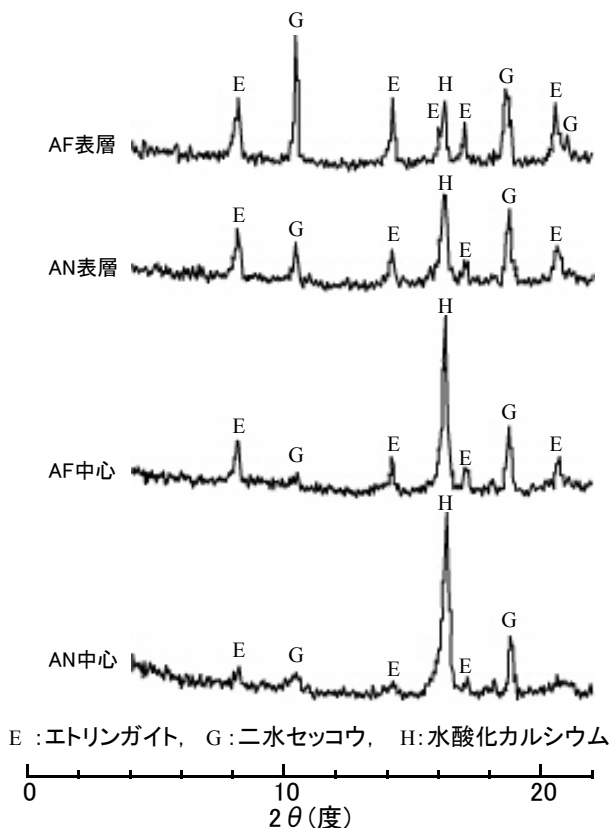
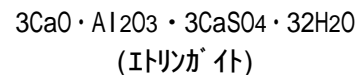
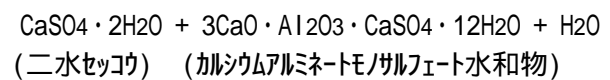


図 4 10% Na₂SO₄ 水溶液 20 週浸漬後の各供試体の X 線回折図 (CuK)

以上のことから、AF では、AN に比べて、硫酸ナトリウムの高濃度下で二水セッコウの生成量が多いことが推測され、この二水セッコウの多量生成が、レンガと吹付けモルタルとの境界部分の軟弱化に影響を与えたと考えられる。又、AF は、硫酸アルミニウムを含有しているため、エトリンガイトがカルシウムアルミネートモノサルフェート水和物（以下、モノサルフェート）に転化し、AN に比べて、モノサルフェートの生成量が多くなると考えられる。これが以下の通り、二水セッコウと反応して再びエトリンガイトを生成し、この水和物特有の針状又は柱状結晶により、吹付けモルタル層に膨張力が生じ、ひび割れ、更には崩壊をもたらしたものと考えられる^{9), 10)}。



以上の試験結果から、アルカリフリー急結剤を使用したときの現場吹付けモルタルの硫酸塩による化学的腐食は以下のようなステップで生じたと推察される。

(1) アルカリフリー急結剤を使用して吹付けたモルタルには、エトリンガイトが転化したモノサルフェートが多量に存在する。

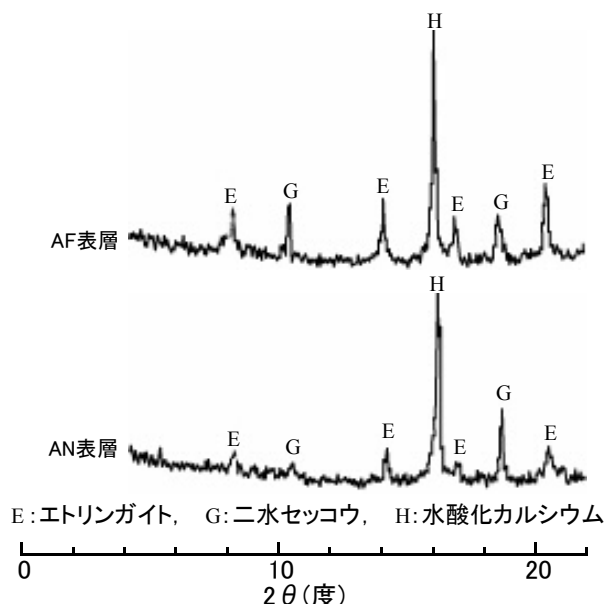


図 5 1% Na₂SO₄ 水溶液 20 週浸漬後の各供試体の X 線回折図 (CuK)

- (2) レンガ表面に堆積した煤煙により，硫酸イオン濃度が高くなっている。又，高濃度の硫酸イオンを含んだトンネル湧水が，レンガ表面域に移動するにつれ水分蒸発により，より一層，硫酸イオンが濃縮される。
- (3) レンガ表面域で，高濃度の硫酸イオンが吹付けモルタル中のセメント水和物である水酸化カルシウムと反応して，二水セッコウが生成する。この二水セッコウがレンガとの境界部分のモルタル層を脆弱化させる。
- (4) アルカリフリー急結剤を使用して吹付けたモルタル中の多量のモノサルフェートが二水セッコウと反応して，針状結晶のエトリンガイトが生成し，これの膨張力によりモルタルが膨張し，ひび割れが発生して劣化する。

5. まとめ

本研究により得られた結果をまとめると以下の通りである。

- (1) 使用する急結剤の種類により，ポリマーセメントモルタルの硫酸塩による化学的腐食は，著しく異なる。
- (2) 硫酸アルミニウム系急結剤を添加したポリマーセメントモルタルは，アルミン酸カリウム系急結剤を添加したそれに比べて，腐食の度合いが著しく大きい。
- (3) 硫酸アルミニウム系急結剤を添加したポリマーセメントモルタルは，硫酸ナトリウム10%水溶液に浸漬した場合，著しく腐食が進行する。
- (4) 硫酸アルミニウム系急結剤を添加したポリマーセメントモルタルでは，アルミン酸カリウム系急結剤を添加したそれに比べて，二水セッコウ及びエトリンガイトの生成量が多いことが推測される。この二水セッコウの生成によるモルタルの軟弱化，並びに，二水セッコウとモノサルフェートの水和反応で生成するエトリンガイトの針状結晶による膨張力が，モルタルのひび割れ，劣化を引き起こしたと考えられる。

参考文献

- 1) 松下博通，牧角龍憲，浜田秀則：硫酸塩によるコンクリートの劣化に関する基礎的研究，第7回コンクリート工学年次講演会論文集，pp65-68，1985.6
- 2) 松下博通，浜田秀則，牧角龍憲：硫酸塩を含む土壌におけるコンクリートの劣化，第8回コンクリート工学年次講演会論文集，pp225-228，1986.6
- 3) 中沢隆雄，松田豪紀，田口 司：土壌中の硫酸塩の高濃度化によるコンクリートの劣化について，セメント・コンクリート論文集，No.44，pp494-499，1990.12
- 4) 松下博通，菅伊三男：硫酸性土壌における床下基礎コンクリートの劣化と劣化防止対策に関する検討（その1 - 硫酸イオンの浸入過程の検討），土木学会第46回年次学術講演会V，pp380-381，1991
- 5) 松下博通，菅伊三男：硫酸イオンを含む地盤における住宅コンクリート基礎の劣化崩壊について，自然環境とコンクリート性能に関するシンポジウム論文集，pp159-166，1993.5
- 6) 落合英俊，松下博通，林 重徳：硫酸イオンを含む地盤における住宅基礎，土と基礎，Vol.34，No.6，pp45-50，1986.6
- 7) 高谷精二：束石崩壊の発生した地域にみられる塩類集積現象について，土と基礎，Vol.31，No.1，pp101-104，1983.1
- 8) 菅伊三男，松下博通：我が国における硫酸塩地盤の分布について，自然環境とコンクリート性能に関するシンポジウム論文集，pp.147-154，1993.5
- 9) Collepari, M:Thaumasite formation and deterioration in historic buildings, Cement and Concrete Composites, Vol.21, pp147-154, 1999
- 10) 羽原俊祐：硫酸塩膨張とDEF，セメント・コンクリート，No.671，pp61-63，2003.1