

## 論文 新ガラスサーフェスマットを用いた防食被覆工法の耐硫酸性評価

朴 同天<sup>\*1</sup>・兼松 学<sup>\*2</sup>・野口 貴文<sup>\*3</sup>・小林 勝雄<sup>\*4</sup>

**要旨**：下水道などの硫酸環境でのコンクリート構造物には、さまざまな防食被覆工法による対策が講じられている。本研究では、最も実績が多い塗布型ライニング工法を対象とし、ピンホールの発生を抑制するために開発した新しいタイプのガラスサーフェスマットの効果を検証するため、従来のガラスクロスを用いた工法との比較実験を行った。その結果、新ガラスサーフェスマットの目の細かさにより、ピンホールの数をはるかに減少し、耐硫酸性を高める効果があることがわかった。

**キーワード**：防食被覆工法，ガラス繊維シート，ピンホール，EPMA，硫酸浸透分析

### 1. はじめに

コンクリート中のセメントペーストは、ケイ酸カルシウム、水酸化カルシウム、アルミン酸カルシウムの水和物から構成され、水酸化カルシウムによって強いアルカリ性を示す。コンクリートの化学的侵食は、これらの成分が酸性物質、硫酸イオン、有機酸、塩類などと反応して溶出したり、析出物による体積膨張が生じたりすることによりセメントマトリックスの破壊につながるものである。その中で、下水道中の硫化水素に起因するコンクリートの侵食は、対象範囲が広く侵食速度も速いため、早急かつ適切な対応が求められている<sup>1)</sup>。

その対応技術の中で、コンクリート防食被覆工法には、「塗布型ライニング工法」、「シートライニング工法」があり<sup>2)</sup>、現在のところ、塗布型ライニング工法の実績が最も多く、コンクリートの侵食環境が著しく厳しい施設部位に関しては、シートライニング工法が採用されている。いずれの工法に対しても、要求性能として、コンクリート躯体との一体化が維持できること、硫酸に暴露されたとき、脆化や溶出などの劣化がなく、遮断性が維持できることなどが挙げら

れる。「塗布型ライニング工法」ではエポキシ樹脂が最も実績を有し、膜厚確保のためにガラスクロスと組み合わせる工法が多く採用されている。しかし、エポキシ樹脂は攪拌時にエアを巻き込み易い性質があるため、ガラスクロスと一緒に施工した場合、防食としては致命傷であるピンホールの発生を抑制することが難しい場合がある。そこで本研究では、このようなコンクリートの化学的侵食対策の一つとして採用される「塗布型ライニング工法」の問題点であるピンホール対策として、従来のガラスクロス代用の新ガラスサーフェスマットを開発し、ピンホール発生抑制効果に関する実験的な検証を行った。(以下、ガラスクロスと新ガラスサーフェスマットを総じてガラス繊維シートと称する)

### 2. 硫酸によるコンクリート侵食機構

下水処理関連施設で問題となっている硫酸環境下におけるコンクリート構造物の侵食は、硫酸塩還元細菌と硫黄酸化細菌が関与していることが明らかになっている<sup>3)</sup>。嫌気性状態の下水中および汚泥中で硫酸塩還元細菌により硫酸塩から硫化物が生成され、空気中に硫化水素が発生

\*1 東京大学 大学院工学系研究科建築学専攻 工博 (正会員)

\*2 東京大学 大学院工学系研究科建築学専攻 助手 工博 (正会員)

\*3 東京大学 大学院工学系研究科建築学専攻 教授 工博 (正会員)

\*4 アイカ工業株式会社 施工樹脂開発グループ 塗材樹脂開発チーム (正会員)

する。これが密閉されたコンクリート構造物気相部内面の結露と接触して硫酸となり、コンクリート中のセメント水和生成物と反応することで、コンクリートが劣化する<sup>4)5)6)</sup>。コンクリート表面に有機系樹脂を塗布することで硫酸の侵入を遮断する工法が「コンクリート防食被覆工法」である。

### 3. 実験概要

「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指針・同マニュアル」<sup>4)</sup>では下水道の中の H<sub>2</sub>S の濃度によって腐食環境条件を 4 つに分類し、設計塗膜厚さを確保するためガラスクロスの使用を勧めているが、ガラスクロスを使用してもピンホールの発生を完全に抑制するのは難しい。そこで新たに開発したピンホール抑制用の新ガラスサーフェスマットの効果を検証するため、従来のガラスクロスとの比較実験を行った。ガラス繊維シートと塗料との組み合わせによるピンホール防止効果を評価するため、本実験では下地調整材を塗布せず、0.35kg/m<sup>2</sup>の塗料を下地コンクリートに直接ローラーで塗布し、ガラス繊維シートを貼り付けた後、再度ローラーで0.35kg/m<sup>2</sup>の塗料を塗布した。塗料には、塗料粘度の影響確認のため、ローラーで塗布可能な異なる粘度の 2 種類のエポキシ樹脂を使用した。実験項目は、塗料の各種物性測定、塗膜とコンクリートの付着強度、試験体の質量変化、EPMA による硫酸浸透状況の観察である。塗膜の実験水準を表-1に示す。

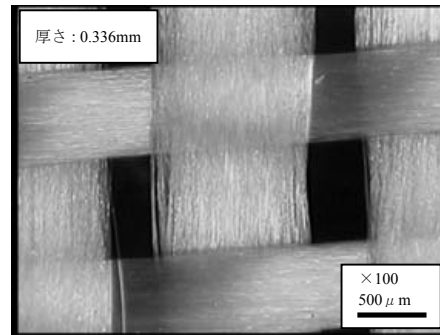
#### 3.1 使用材料

##### (1) 塗料

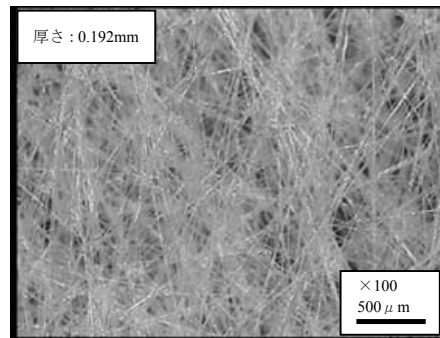
エポキシ系を主剤とする塗料 A、塗料 B と硬化剤を各々 4 : 1 の割合とし、電気攪拌機で混合した後、0.7kg/m<sup>2</sup>で下地コンクリートに塗布した。

##### (2) ガラス繊維シート

実験で用いたガラス繊維シートの顕微鏡の観察写真を図-1に示す。従来のガラスクロスは繊維の束が太く、目も粗い(ガラス繊維シートが厚くて目の間隔が大きい)状態になっている。一



従来のガラスクロス



新ガラスサーフェスマット

図-1 実験で用いたガラス繊維シートの種類と顕微鏡観察

表-1 実験の水準

記号	ガラス繊維シートの種類	塗料の種類
Case1	従来のガラスクロス	塗料 A
Case2		塗料 B
Case3	新ガラスサーフェスマット	塗料 A
Case4		塗料 B

表-2 下地コンクリートの調査

W/C (%)	単位水量 (kg/m <sup>3</sup> )	細骨材率 (%)	粗骨材 (kg/m <sup>3</sup> )
70	178	48	942

高性能 AE 減水剤 : 2000g/m<sup>3</sup>, 空気量 : 3.5%, スランプ : 15cm

方、新ガラスサーフェスマットは薄くて目が細かく形成されていることがわかる。

##### (3) 下地コンクリート

下地コンクリートの調査は、表-2に示す通りであり、セメントは早強セメントを使用した。経時劣化した下地コンクリートを想定し、W/C

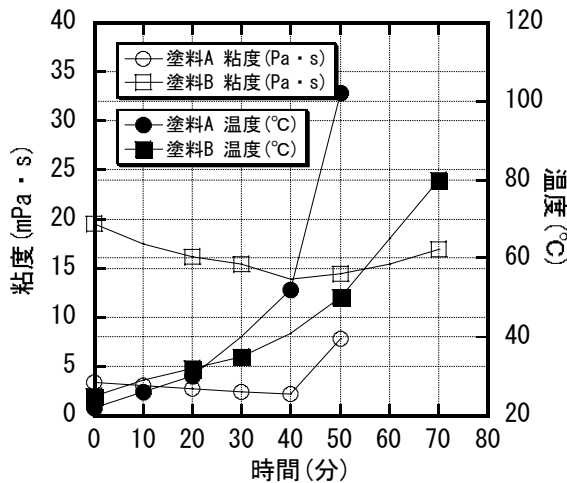


図-2 塗料の粘度および反応発熱温度の変化

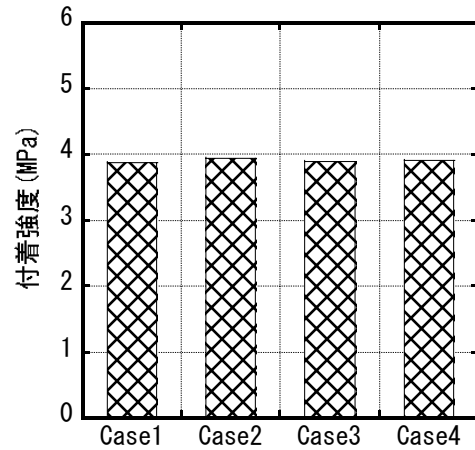


図-4 引張付着強度

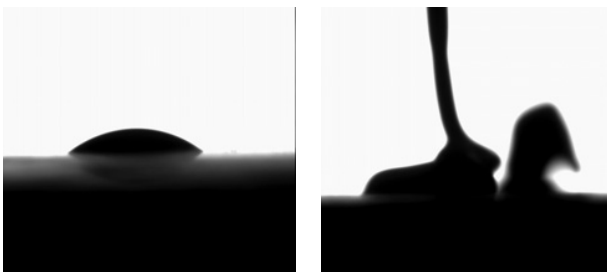


図-3 塗料の接触角(左:塗料A, 右:塗料B)

は70%にした。

### 3.2 測定項目

塗膜の耐硫酸性の評価については、塗料の塗れ性、塗膜とコンクリートとの付着強度、ピンホールの発生しやすさ、水分の透過性および硫酸浸透性を評価することにより実施した。

#### (1) 塗れ性

エポキシ塗料の塗れ性を評価するため、接触角および粘度測定を行った。エポキシ塗料の粘度の経時変化測定はJIS K 7233(エポキシ樹脂および硬化剤の粘度試験方法)に準じて行った。下地コンクリート表面に対する接触角は動的接触角測定装置を用いて測定した。

#### (2) 付着強度

接着力・付着力の簡易型引張試験機を用いて塗膜とコンクリートとの付着強度を測定した。

試験体の断面積は $40 \times 40 \text{mm}^2$ とした。

#### (3) ピンホール数の測定

直流高電圧放電式のコンクリート下地用ピンホール探知器(直流高電圧放電式)を使用してピ

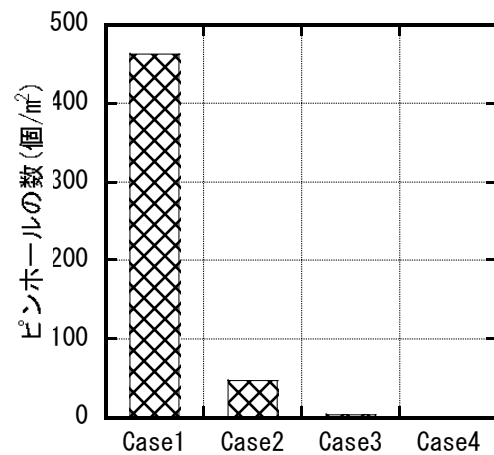


図-5 ピンホール数の比較

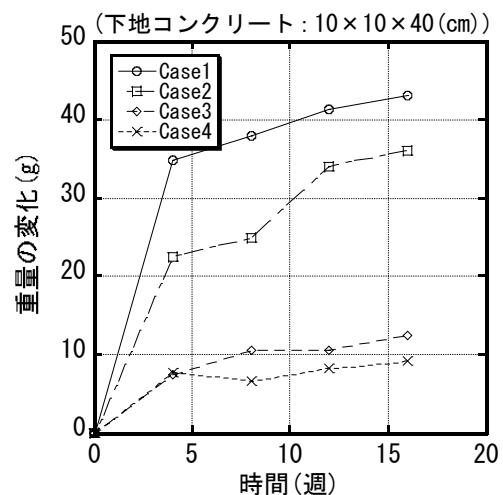


図-6 質量変化

ンホールを探知し、個数を数えた。

#### (4) 質量変化

下地コンクリートから塗膜およびピンホールを通じて蒸発する水分量を評価するため、飽水

状態の下地コンクリートにエポキシ系塗料およびガラス繊維シートを施工して供試体とし、その質量の経時変化を測定した。

#### (5) 耐硫酸性試験

「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指針・同マニュアル」<sup>4)</sup>に準じて、10%硫酸水溶液に120日間浸漬を行い、侵食状況などを確認した。その後、ピンホールを通じて浸透した硫酸の分布および侵食断面の形状をEPMAにより観察した。

### 4. 実験結果

#### 4.1 塗れ性

図-2に塗料の粘度および反応発熱温度の経時変化を示す。塗料Aは50分経過後、100℃以上になったものの、10Pa·s以下の粘度を維持した。しかし、塗料Bの場合は、70分間に渡って持続的に温度が上昇したが、粘度は若干低下する傾向を示し、混合した直後の粘度が最も高かった(約20Pa·s)。混合直後、接触角を測定した結果、図-3に示すように、塗料Aの場合は34.55°であったが、塗料Bの場合は粘度が高く、測定ができなかった。

#### 4.2 付着強度

付着強度に関しては、図-4に示すように、全てのケースでコンクリートの引張破壊が発生し、日本下水道事業団で定められている品質基準値<sup>4)</sup>1.5MPaをはるかに上回った。ピンホール数の多少にかかわらず、いずれのケースについても十分な付着強度が得られた。

#### 4.3 ピンホールの数

図-5にピンホール探知器で探知されたピンホール数を示す。ピンホールの直径は約0.2~2mm程度であった。従来のガラスクロスと低粘度の塗料Aを用いて施工したCase1の場合、最も多いピンホール数が観察された。一方、新ガラスサーフェスマットと高粘度の塗料Bを用いて施工したCase4では、ピンホールがほとんど観察されなかった。ガラス繊維シートが厚く、目の間隔が広い場合(目の粗い従来のガラスクロ

ス)、ローラー施工時に巻き込まれる空気量が多く、塗料が素地の凹んでいる部分に流れ込む際に、攪拌時に巻き込まれた気泡と混合し、薄くなった塗膜を突き破りピンホールになったと考えられる。一方、ガラス繊維シートが薄く、目が細かい場合(ピンホール防止用新ガラスサーフェスマット)、ローラー施工時に巻き込まれる空気量が少なくなり、塗料自体の重さおよびガラスサーフェスマットの繊維との界面張力によって、素地の凹んでいる部分に塗料が流れ込む場合でも塗膜の厚さが維持でき、欠陥が生じなかったと考えられる。すなわち、ガラス繊維シートの目が粗いほど、塗料の粘度が低いほど、ピンホールの発生確率は高くなる傾向にあると言える。

#### 4.4 質量の変化

飽水状態のコンクリート試験体に対して、従来ガラスクロスおよび新ガラスサーフェスマットを用いたライニング施工を行い、塗膜およびピンホールを通じての乾燥を試験体の質量変化を測定することにより評価した。図-6にその結果を示す。全般的に、探知されたピンホール数に比例して質量変化が大きくなる傾向を示した。従来のガラスクロスを用いた場合、塗料の粘度が高くなるほどピンホールの発生抑制効果が高い傾向にあったものの、乾燥抑制効果はほぼないと判断された。一方、新ガラスサーフェスマットを用いた場合、4週目以後はほぼ水分乾燥が発生しなかった。

#### 4.5 耐硫酸性試験

硫酸10%の水溶液中に12週間浸漬した後、硫酸の浸透分布をEPMAによって測定した結果を図-7および図-8に示す。従来のガラスクロスを用いて施工を行ったCase1とCase2の場合、ピンホールを通じて約5~8mm程度の深さまで硫黄が浸透していることが分かる。特に、ライニングのピンホール部分から離れたコンクリートマトリクス部分でも高濃度の硫黄が観察されたことから、硫黄とセメントの水和生成物との反応に伴う膨張ひび割れの発生、そのひび割れ

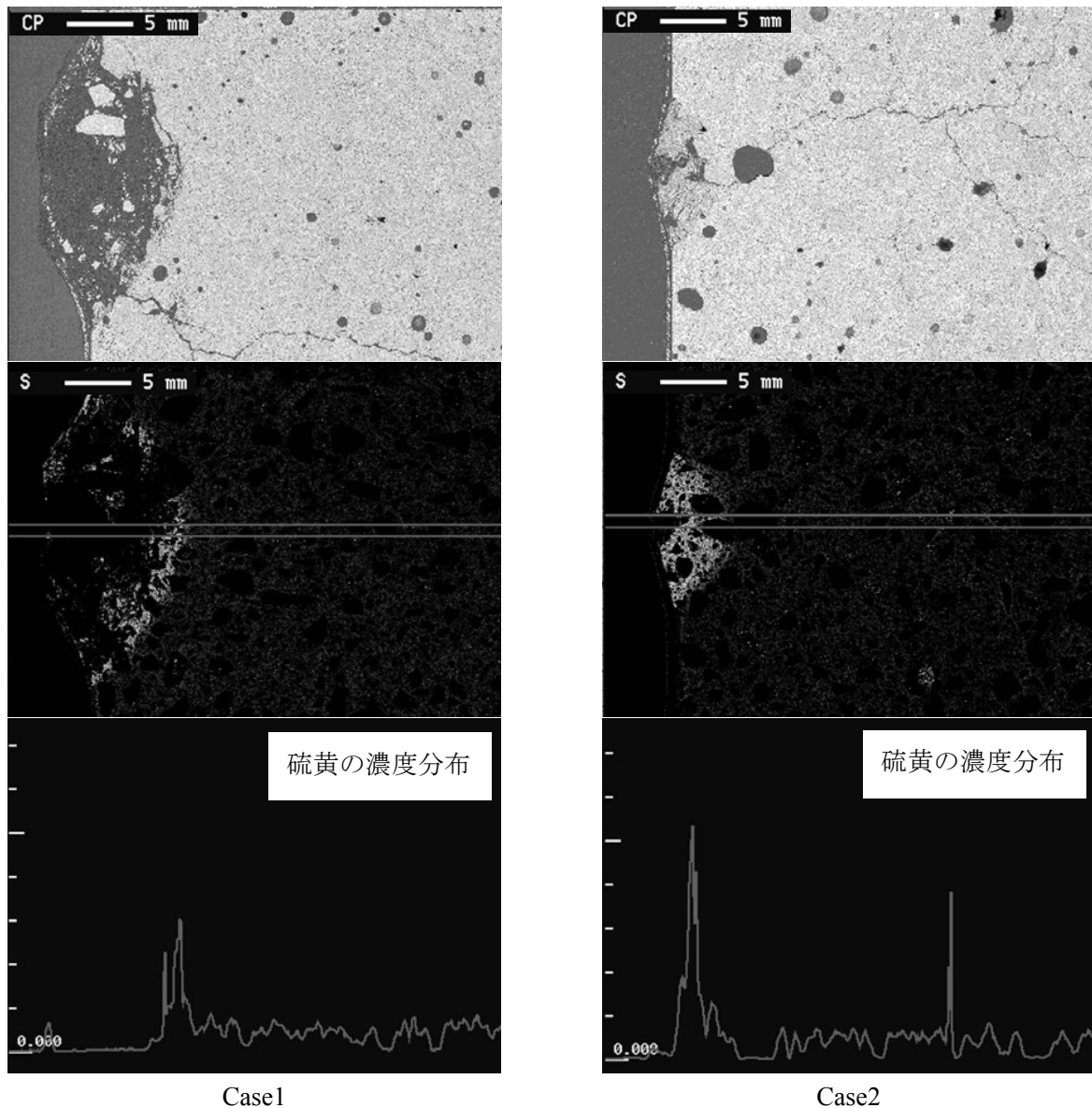


図-7 Case1 および Case 2 の硫酸の浸透分布(EPMA 測定結果)

を通じての硫黄のさらなる内部への浸透と反応物の生成が生じたものと推定される。一方、新ガラスサーフェスマットを用いた Case3 と Case4 の場合(図-8), ピンホールを通じてのコンクリートの侵食はほとんど観察されなかったため、ライニング塗膜内で拡散した硫黄元素を観察した。塗膜の厚さは、施工のばらつきがあったものの、約  $500\sim 600\mu\text{m}$  の範囲にあり、硫黄元素の拡散深さは、いずれのケースにおいても、 $20\mu\text{m}$  以下であった。以上の観察結果より、健全に施工されたエポキシ樹脂塗料は非常に耐硫酸性が強く、「塗布型ライニング工法」においてはピンホールの発生を抑制することが非常に

重要であると考えられる。

## 5. まとめ

目の粗い従来ガラスクロスと、従来ガラスクロス代用のピンホールの発生を防止する目的で開発された新ガラスサーフェスマットを用い、一連の比較実験を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) 膜厚を確保する目的で用いたガラス繊維シートの中、厚く、目の粗い従来のガラス繊維クロスを用いた場合、薄く、目の細かいガラス繊維シート(ピンホール防止用新ガラスサーフェスマット)を用いた場合より、巻き込

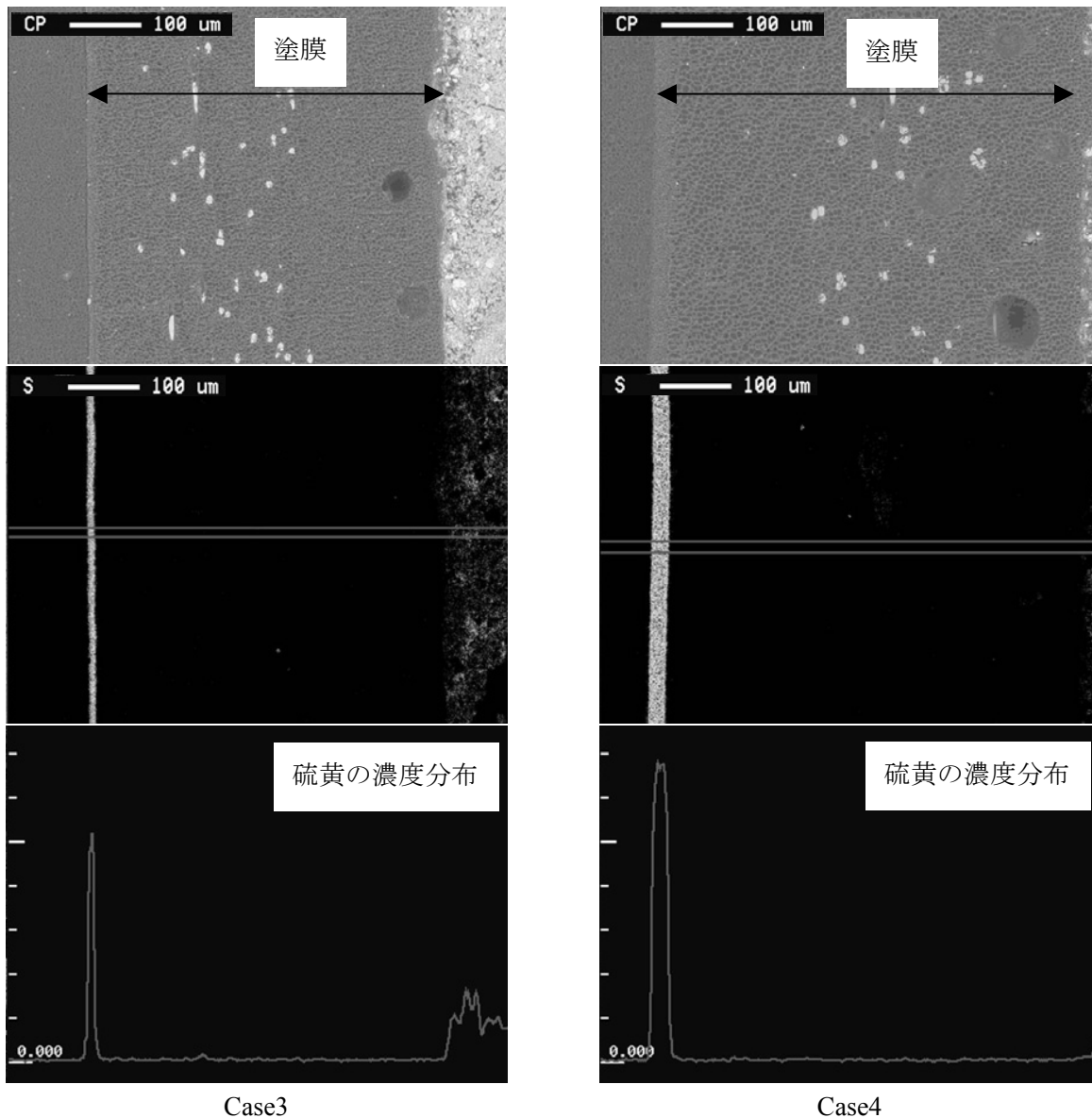


図-8 Case3 および Case4 の硫酸の浸透分布(EPMA 測定結果)

まれた空気量や塗料の粘性の影響によってピンホールの発生確率が高くなることが実験的に明らかになった。

- (2) 塗料の粘度が高いほどピンホール抑制効果が高くなる傾向が見られた。

#### 参考文献

- 1) 野中資博, 三品文雄, 宇野祐一, 藤澤健一: 上下水道施設のコンクリート防食実務, 森北出版株式会社, 2005
- 2) 遠田和行: コンクリート防食被覆工法に用いられる各種樹脂の耐硫酸性評価の手法, 下水道協会誌, Vol.39, No.477, pp.21-24, 2002

- 3) 遠田和行: 下水管施設における酸環境発生メカニズム, 材料の科学と工学, Vol.39, No.1, pp.2-7, 2002

- 4) 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・同マニュアル, (財)下水道業務管理センター

- 5) 中沢均: コンクリートの防食対策について, 下水道協会誌, Vol.39, No.473, pp.12-18, 2002

- 6) 森田弘昭: 下水道における硫酸水素の生成と腐食のメカニズム, 下水道協会誌, Vol.39, No.477, pp.10-13, 2002