

論文 けい酸塩を用いたコンクリート保護材の硫酸環境に対する性能に関する基礎的研究

阿部 稜^{*1}・榎原 弘貴^{*2}・添田 政司^{*3}・山田 浩嗣^{*1}

要旨：本研究は、けい酸塩系表面含浸材に着目した耐酸性に強いガラス質保護材の開発を目指し、けい酸ナトリウムを主成分とした水ガラスの保護材を試作して、硫酸環境に対する性能を室内試験および曝露試験によりその性能を評価した。さらに、加熱温度が保護材に及ぼす影響についても検討を行った結果、保護材を200°C程度に加熱することにより、その性能が飛躍的に向上することが確認された。また、硫酸環境における大気部では、保護材のコンクリート保護性能を確認することができたが、一方の液中部においては、隅角部から硫酸が侵入して保護性能を確認できず、保護材の塗装方法といった施工の課題が挙げられた。

キーワード：硫酸劣化、水ガラス、けい酸塩系表面含浸材、表面被覆

1. はじめに

下水道施設や廃液処理施設のコンクリートは、微生物が生成する硫酸により早期に脆弱化し、内部鉄筋を腐食させることが知られている¹⁾。現在の既設構造物に対する硫酸対策は、コンクリートの表面にエポキシ樹脂等の保護材で被覆する塗布型ライニング工法が主流となっており、この工法は、躯体コンクリートと硫酸との直接的な接触を遮断する方法として知られている。

しかしながら、従来のライニング工法では、表面の僅かなキズやピンホールが起点となって塗膜の膨れや剥れに至り、そこから硫酸が侵入することで、塗膜は健全であってもそこを起点として内部コンクリートが劣化することが考えられ、十分に性能が担保できていない場合がある。また、内部コンクリートの劣化状況が分かり難いため、塗膜に劣化性状が見られた際には、既に躯体の劣化が顕在化している恐れがある。そこで、より耐硫酸性に優れた保護材の開発が必要とされている。

一方で、ガラスは耐酸性に優れる特徴があるため、このガラス質材をコンクリートに塗装することで、耐硫酸性を持つ無色透明な無機質の新たな保護材として期待できる^{2), 3)}。コンクリート被膜の耐硫酸性を飛躍的に向上させることができれば、既存施設の高耐久化が可能となる。

そこで本研究は、下水道環境や廃棄物が常時滞水しているクリーニング工場、酒造の廃液施設においてエポキシ樹脂に代わる耐酸性に強いガラス質の新たな保護材の開発を目指し、けい酸ナトリウムを主成分とした保護材を試作して、硫酸環境に対する性能を室内試験および実際の下水道施設、廃液施設における曝露試験により確認した。

さらに、加熱温度の影響や施工方法について検討を進め、その性能をビッカース硬さ試験および円柱モルタルを用いた硫酸浸漬試験により評価を行った。本研究は、大きく分けて2つの検討を行っており、一つ目は、試作した保護材を用いた室内試験および曝露試験により、ガラス質保護材の物性の違いが耐硫酸性に及ぼす影響について検討した。もう一つは、より高耐久の保護材を開発するため、加熱温度が保護材性能向上に与える影響について、耐硫酸性と保護材の硬度によって評価した。

2. 保護材の物性の違いが耐硫酸性に及ぼす影響

2.1 実験概要

けい酸 Na および K を主成分とする表面含浸材およびそれに添加材を加えた数種類の保護材を作製し、廃液施設の環境を想定した室内試験及び、**写真-1**に示す気相部および界面部で硫酸劣化の見られる最初沈殿池や廃棄施設における曝露試験より、硫酸環境に対する保護性能を評価した。



写真-1 曝露環境における硫酸劣化の様子

(1) 使用材料および塗装方法

表-1 は、試作した保護材種類を示す。保護材①は、従来の Na および K を主成分とするけい酸塩系表面含浸

*1 福岡大学 工学部社会デザイン工学科 (学生会員)

*2 福岡大学 工学部社会デザイン工学科 博士 (工学) (正会員)

*3 福岡大学大学院 工学部資源循環工学 博士 (工学) (正会員)

表-1 試作に用いた保護材の種類

No	保護材の種類	混合比
①	含浸材	1
②	含浸材+メタけい酸 Li	10 : 1
③	含浸材+水酸化 Li	5 : 1
④	含浸材+メタけい酸 Li +水酸化 Li	10 : 1 : 2



写真-2 保護材

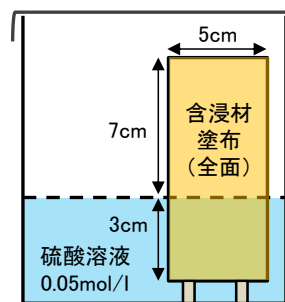


図-1 硫酸浸漬の概要

表-2 モルタルの配合

W/C (%)	S/C (%)	単位量(kg/m ³)		
		W	C	S
50	3	271	542	1626

表-3 コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	スランブ (cm)	単位量(kg/m ³)				
			W	C	S	G	混和剤
50	3	8	160	296	860	1009	2.52

材である。保護材②は、含浸材にメタけい酸 Li を添加し、Si 濃度および金属塩の濃度を高めたものとした。保護材③は、含浸材にメタけい酸 Li よりも比較的安価な水酸化 Li を添加し、金属塩濃度のみの高いものとした。保護材④は、含浸材にメタけい酸 Li および水酸化 Li 両方を添加し、金属塩の濃度を高めつつ、Si の増加を図った。いずれも混合比は、モル比とし、写真-2 に示すように、粘性は 8~14Pa・s 程度に調整した。保護材の pH は 12~12.5 とした。また、比較用の塗布材として、エポキシ樹脂、合成樹脂を用いた。

室内試験に用いたモルタルは、普通ポルトランドセメントを用いて、表-2 に示す配合でφ5×10cm の型枠で作製した。28 日間の水中養生を行った後は、隅角部を研磨機によって研磨した。

曝露試験に用いたコンクリートは、普通ポルトランドセメントを用いて、表-3 に示す配合で 10cm×10cm×40cm の型枠で作製した。28 日間の水中養生後は、コンクリートカッターにて 4cm 間隔でカットした 10cm×10cm×4cm を用いた。また、隅角部を研磨機で研磨した。

塗装方法は、いずれの試験においても高周波式水分計において供試体表面の含水率が 5%以下となるまで自然乾燥させたのち、保護材を 0.1g/cm²、固化後の平均塗装厚 1mm±0.1 mm になるように全塗装を行った。その後は、温度 20℃、湿度 60%の環境下に 7 日間静置させた。なお、塗装厚の測定は、1 供試体あたり、6 箇所をノギスで測定して確認した。

また、保護材は、高粘性であるためモルタルあるいはコンクリート内部への浸透は、濡れ色がなかったことから、殆どないものと思われる。



写真-3 円柱モルタルの外観

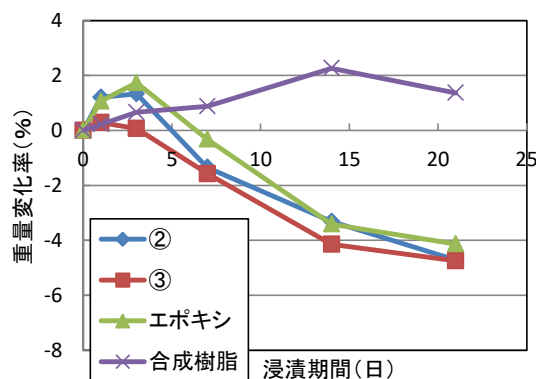


図-2 円柱モルタルの重量変化率の経時変化

供試体数は、いずれの試験においても 1 水準につき 3 体作製し、試験に供した。

(2) 試験方法

室内試験は、保護材②、③をモルタルに塗装したものを、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⁴⁾を参考に 0.05mol/l の高濃度とした硫酸溶液に、図-1 に示すように 21 日間半浸漬させ、経時的に外観観察と重量測定を行った。気中部の環境は、密封することで硫化水素が満たされる環境を当初想定していたが、実際は、硫化水素を満たすことができず相対湿度 90%以上となっている。また、別途比較用として、品

種規格 B 種であるエポキシ樹脂⁴⁾および有機系合成樹脂を塗装したモルタルも同様に試験に供した。

曝露試験は、保護材③をコンクリートに塗装したものを曝露箇所 A の水温 35℃、曝露時には pH4.9~5.9 の廃液が滞水して硫化水素が確認されている環境の大気中および曝露箇所 B の水温 20℃、pH4.5~5.5 の常時水流を受ける下水処理場における最初沈殿池の水中環境の 2 か所に 5 か月間設置した。なお、曝露箇所 A においては、酒造場で行っているため、酒造りの時期によっては、pH3.0 程度になることもあり、写真-1 に示した様に硫化水素によるコンクリートの劣化が認められている箇所である。その後供試体を引き上げて、外観観察および重量測定を行ったのち、供試体を割裂して、浸漬部と気中部の断面の中性化深さをフェノールフタレイン溶液を散布することにより呈色しなかった範囲をノギスで測定した。また、別途比較用として、無塗装およびエポキシ樹脂を全面塗布したコンクリートも同箇所を設置して測定を行った。

2.2 実験結果及び考察

室内試験にて保護材②、③をモルタルに塗装して硫酸浸漬を行った各種供試体の外観変化の一例を写真-3 に示す。その結果、いずれの保護材は、浸漬 21 日目で硫酸溶液中の保護材が溶解しており、さらにモルタルも浸食する状況が確認された。また、比較用のエポキシ樹脂や合成樹脂においても同様にモルタルの浸食が確認された。保護性能が確認されなかった要因として、塗装後の乾燥温度が 20℃であったため、十分に縮合重合が進んでおらず強固なガラス質層を形成できなかったと考えられる。

図-2 には、各種保護材を塗装した円柱モルタルの重量変化率の経時変化を示す。保護材を塗装したモルタルは、いずれもエポキシ樹脂塗装のモルタルと同様の重量変化率を示し、保護性能に差がないことが分かった。また、特に有機合成樹脂の重量変化率は、むしろ重量増加が見られているが、これは樹脂とモルタルの間に硫酸溶液が侵入しており、その分の質量が加算されたことによるものである。

室内試験においては、いずれの場合においても硫酸に対する保護性能を確認できなかった。また、保護材の成分の構成による違いについても確認できなかった。

次に、曝露試験にて保護材③および無塗装、エポキシ樹脂塗装のコンクリートの外観観察の一例を写真-4 に示す。その結果、曝露箇所 A における大気環境では、曝露 152 日目において、保護材のコンクリートは白色化している状況が確認された。これは、保護材を剥がしたところ、コンクリートに変状がなかったことから、保護材に含まれるナトリウムと言った金属塩が酸と反応して炭酸塩が生成したものと思われる。一方の、無塗装は、コンクリートの表層が赤褐色になる傾向が見られた。また、

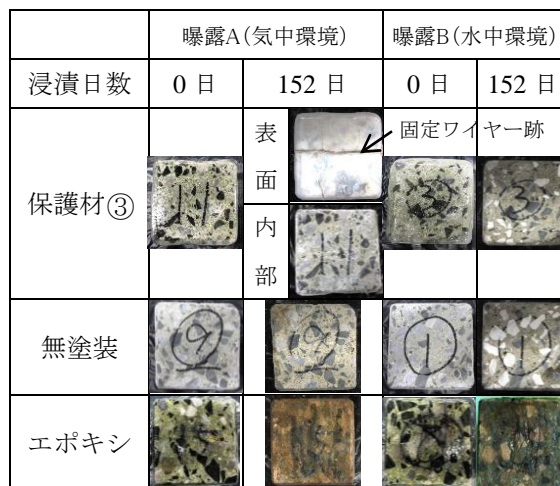


写真-4 角柱コンクリートの外観

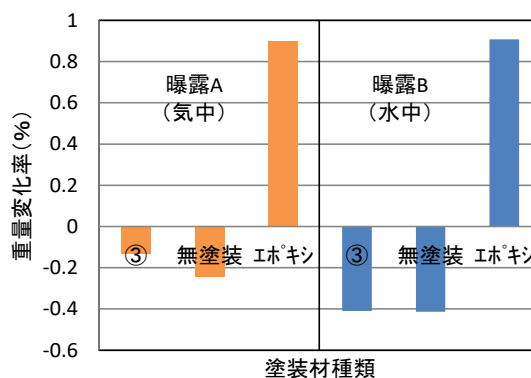


図-3 角柱コンクリートの重量変化率

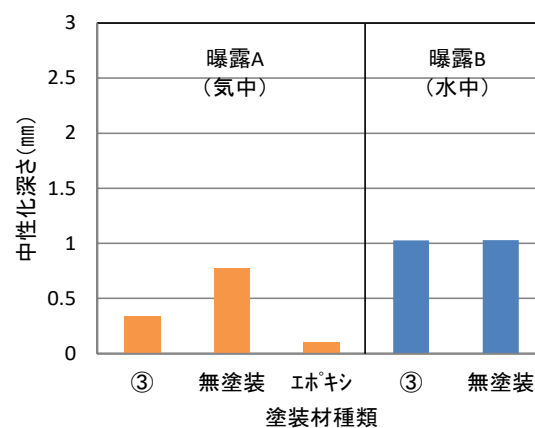


図-4 角柱コンクリートの中性化深さ

エポキシ樹脂塗装においては、全面で樹脂の膨れやコンクリートにも赤褐色化が確認された。これは、廃液による沈着によるものと思われる。

曝露箇所 B における水中環境では、曝露 152 日目において、保護材はすべて喪失しており、無塗装と同様にコンクリートの赤褐色化が見られた。これは、けい酸ナトリウムが十分に縮合重合しておらず、時間とともに溶解したものと考えられる。

図-3 には、各種コンクリートの曝露前後での重量変

化率を示す。曝露箇所 A における保護材塗装のコンクリートの重量変化率は、他の供試体よりも小さくなる結果を示したが、これは保護材が喪失した質量によるものである。また、比較用のエポキシ樹脂塗装のコンクリートでは、むしろ質量の増加が確認された。これは硫酸浸漬による劣化進行過程において、二水石膏の積層とその後エトリンガイトとなり膨張・剥離する劣化が生じたことやエポキシ樹脂に膨れが生じていることから樹脂とコンクリートの間に水分が蓄積していたことが考えられる。

一方の曝露箇所 B では、保護材と無塗装の間に明確な差が確認されず、エポキシ樹脂においては質量の増加が見られた。

図-4 には、各種コンクリートの中酸化深さを示す。保護材塗装したコンクリートの中酸化深さは、曝露箇所 A における大気環境のみで無塗装よりも小さくなる結果を示したが、エポキシ樹脂よりは幾分か大きかった。水中環境においては、無塗装と同程度となっている。以上のことから、大気中における保護材の性能は、確認されたが、水中においては性能が発揮されない結果となった。

3. 加熱温度が保護材性能に及ぼす影響

3.1 実験概要

高温加熱が保護材性能に及ぼす影響について検討を行うため、保護材への加熱温度を変化させて、保護材の硫酸浸漬試験およびビッカース硬さ試験によって保護材自体の性能を評価した。

3.2 試験方法

硫酸浸漬試験は、保護材①～④を用いて、温度 60℃、120℃に設定した乾燥炉で1時間の加熱したものを 3g、1 水準につき 3 試験分採取し、硫酸濃度 0.05mol/l の溶液に 15 日間全浸漬させて、外観観察及び重量変化、硫酸溶液の pH の経時変化を測定した。

ビッカース硬さ試験は、幅 50mm×高さ 100mm×厚さ 5mm の塩ビ板に 1mm 厚で塗装し、温度 20℃、湿度 60% の環境下にて 1 週間静置した。これに加熱を加えるため、塗装部に 160℃、200℃に設定した家庭用アイロンを 10、20、30 秒の所定の時間押し当てたものをビッカース硬度計にて硬度測定を行った。なお、ビッカース硬度の測定方法は JIS Z 2244 「ビッカース硬さ試験—試験方法」に従った。測定点は 1 試験体毎に 20 点とし、その平均としてあらわした。

3.3 実験結果および考察

写真-5 は、加熱温度 60℃における保護材①～④の硫酸溶液中での外観変化の一例を示す。各種保護材は、浸漬日数が経過するに従って、いずれも白色化する傾向を示した。これは、未固化の金属塩が硫酸と反応して炭酸塩が保護材内に生成されたと考えられる。

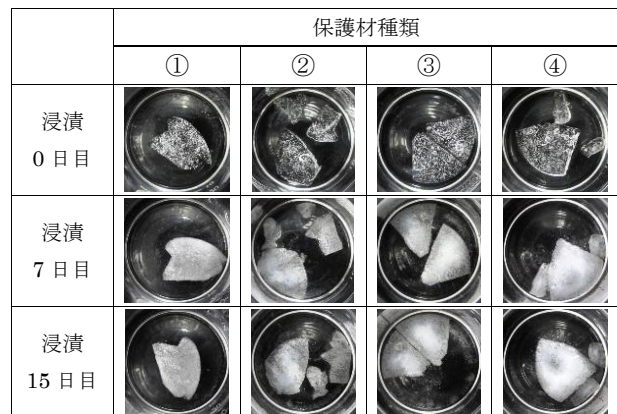


写真-5 加熱温度 60℃の保護材の外観の経時変化

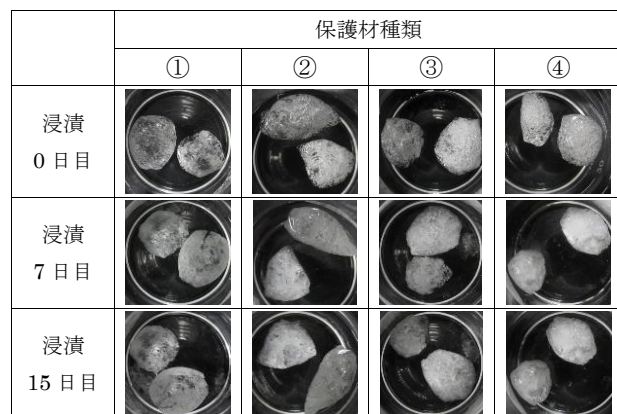


写真-6 加熱温度 120℃の保護材の外観の経時変化

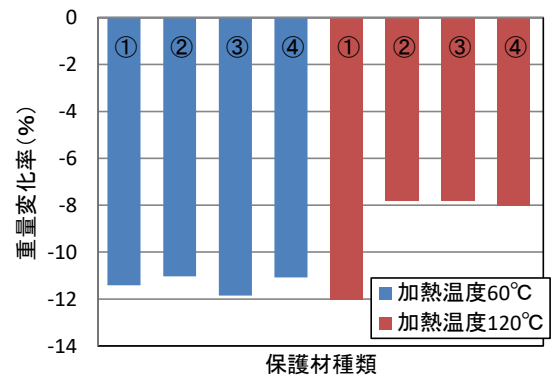


図-5 保護材の重量変化率

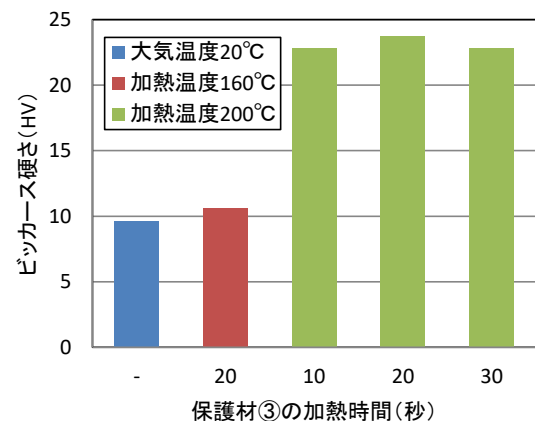


図-6 保護材③のビッカース硬さ

写真-6には、加熱温度 120℃のものを示す。各種保護材の白色化は、60℃加熱と比べると幾分か抑制される傾向を示した。このことから、加熱温度の上昇に伴って、保護材の固化が促進されると考えられる。

図-5には、各種保護材の硫酸浸漬前後における重量変化率を加熱温度 60℃と 120℃のものを併せて示す。加熱 60℃での重量変化率は、保護材種類別にみると比較的、添加物により Si 濃度を増加させた保護材②、④が小さくなる結果を示し、逆に、Si の割合が減少した保護材③で増加する傾向であったが、材料種類による明確な差は確認されなかった。一方の、加熱 120℃では、含浸材のみである保護材①が最も大きく、その他の保護材②～④のいずれもが小さくなる結果を示した。材料種類による差については、Li の割合の高い保護材③は加熱温度の上昇に伴う性能の向上が最も顕著に現れた。これは、保護材中の Na と Li が置換して保護材内の水分が減少したことで縮合重合が進んだものと思われる。以上のことから、白色化や重量変化の観点より、保護材種類③が高温加熱によって最も良好な結果を示したものと思われる。この結果を踏まえて、さらなる高温域における保護材の性能をビッカース硬度により検討した。

その結果を図-6に示す。加熱温度 160℃では、大気温度 20℃で乾燥させた場合と大差ない結果となったが、温度が 200℃になると急激に硬度の増加が確認された。また、加熱時間の違いについてみると、ビッカース硬さは、加熱時間が増加しても大差がなかったことから、保護材表面を一時的にでも加熱することで硬化を図ることが可能であると思われる。また、加熱温度を 200℃以上にすることで、飛躍的に縮合重合を形成できることが分かった。

4. 塗装後の高温加熱が保護材性能に及ぼす影響

4.1 実験概要

これまでの結果を踏まえて、実際のモルタルに塗装し高温加熱した供試体を用いて、硫酸浸漬試験によって保護材の性能を評価した。

4.2 試験方法

モルタルに塗装した保護材は、表-1に示す保護材③を用いた。2.1.1で記したものと同様の配合および形状、養生条件で作製した円柱モルタルに塗装厚 1mm で全塗装を行った。その後は、温度 20℃、湿度 60%の環境下に 7日間静置させて加熱を行った。加熱温度は、200℃に設定した家庭用アイロンを図-7に示すように、厚さ 1mm の銅板を挟んで塗装部の底面部および曲面部全体に 20、30、40 秒毎に位置をずらして押し当てる方法を用いた。加熱後は、温度 20℃環境で 1日間静置させて図-1に示すように 0.05mol/l の硫酸溶液に半浸漬させた。浸漬期間

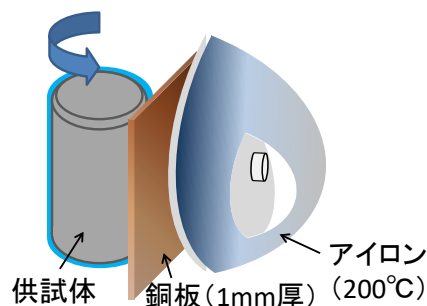


図-7 供試体加熱の概要

	塗装材種類				
	保護材③			エポキシ	無塗装
	20秒	30秒	40秒		
浸漬 0日目					
浸漬 7日目					
浸漬 14日目					

写真-7 円柱モルタルの外観変化

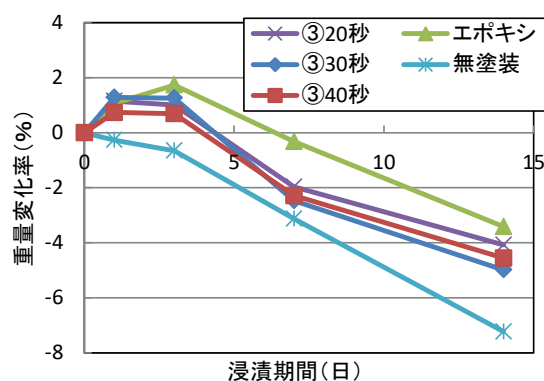


図-8 円柱モルタルの重量変化率

は、最大で 14 日間行い、その間は経時的に外観観察および重量測定を行った。また、別途比較用として、エポキシ樹脂および無塗装のものも設けた。14 日間の浸漬終了後は、下端から 1.5cm の浸漬部の位置と上端から 6cm の気中部の位置で割裂して、浸食深さの測定後、中性化深さをフェノールフタレイン溶液を散布することにより呈

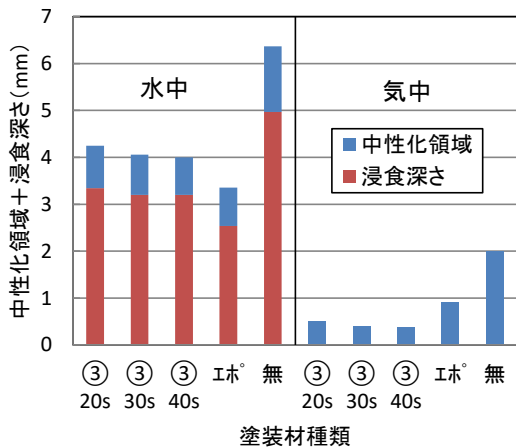


図-9 円柱モルタルの中性化深さ

色しなかった範囲をノギスで測定した。

4.3 実験結果および考察

写真-7には、20、30、40秒高温加熱を行った円柱モルタルおよびエポキシ樹脂塗布、無塗装の円柱モルタルの半浸漬試験における外観の経時変化を示す。その結果、7日目において、保護材は、いずれも隅角部から剥離して浸漬部のモルタルの浸食が確認された。隅角部に対しては、塗装厚が薄くなっており、均一に塗装できなかったことが要因として考えられる。14日目における浸漬部の保護材は、完全に剥離し、エポキシ樹脂と同程度の浸食状況を示した。写真-5に示した固化体を硫酸浸漬させた試験では、200℃の高温加熱により保護材の耐硫酸性を確認することができていたが、モルタルに適用した場合には、その効果を確認することができなかった。

図-8には、各種供試体の浸漬前からの重量変化率を示す。保護材を塗装した場合の重量変化は、浸漬14日目で無塗装よりは小さいものの、エポキシ樹脂塗装と大差なく、また、保護材の種類による明確な違いは確認されなかった。

図-9には、各種供試体の浸漬部と気中部における浸漬14日目の浸食深さと中性化深さの和を示す。浸漬部における保護材の中性化と浸食深さは、無塗装の2/3程度と抑制されていたが、エポキシ樹脂よりは大きくなる結果を示した。一方の気中部では、いずれの保護材においても硫酸に対する抑制が確認され、無塗装の1/4程度、エポキシ樹脂の1/2以下となった。大気中においては、曝露試験の結果と同様に硫酸環境における抵抗性を確認できた。しかし、硫酸溶液中においては、隅角部から硫酸が侵入して、内部のモルタルを浸食したことが、抑制効果が発揮されなかった要因と考えられたため、その後、隅角部を厚塗りして同様の試験を行った。

写真-8には、その硫酸浸漬させた14日目の外観を示



写真-8 隅角部を厚塗りした円柱モルタルの様子

す。この結果によると、写真-7の状況よりも保護材が残存しており、内部のモルタルも比較的健全であった。適切に保護材を塗装された場合には、硫酸溶液中でもそれなりの保護性能を発揮できると期待された。以上のことから、硫酸環境における大気環境では、保護性能を期待できるが、現状で液中部への適用は難しく、塗りムラや乾燥による保護材のひび割れといったリスクを低減する塗装方法の改善と工夫が今後の課題として挙げられた。

5. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 曝露試験及び半浸漬試験から、硫酸環境における大気部では、エポキシ樹脂と同等かそれ以上の保護性能が期待できた。
- (2) 保護材は、加熱温度を一時的でも200℃程度にすることで縮合重合が進み、硫酸に対する難溶性が上昇し、硬度が向上した。
- (3) 保護材の硫酸環境における水中部への適用には、さらなる塗装方法の改善と工夫が必要であり、改善された場合には、保護性能が期待できると考えられた。

参考文献

- 1) 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
- 2) 原川卓真, 鶴田浩章: コンクリート用表面含浸材料の諸性質と劣化抑制効果, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第10巻, pp.405-412, 2010
- 3) 大嶋 俊一ほか: けい酸塩系表面含浸材を塗布したモルタルの耐酸性に関する化学的基礎検討, 土木学会第66回年次学術講演会, V-269, pp.537-538, 2001
- 4) 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, 2012, 4