

表面含浸材の特性に着目した硫酸劣化に対する補修技術の開発

櫛原 弘貴¹、阿部 涼²

福岡大学工学部¹、福岡大学大学院資源循環環境工学²

概要：耐硫酸に優れるガラスの特性に着目し、粘度を増加させた水ガラスをコンクリート表面に塗装し、固化させることで硫酸環境下でのコンクリート保護材としての適用性を評価した。その結果、保護材中のシリカまたは金属塩の濃度を増加させたものを、120℃で加熱することで保護材の耐硫酸性が向上することが分かった。

1. はじめに

現在、下水道施設や温泉施設等における硫酸劣化が問題となっている(写真-1)。そのため、新設に対しては耐硫酸セメント等の使用が薦められているが、既存のコンクリートに対する補修技術は、十分に構築されていないのが現状である。硫酸劣化に対する補修技術として、断面修復工法や有機系樹脂による被覆工法が用いられているが、数年で補修材が劣化し、再びコンクリートの劣化が進行する等の問題が散見されている。また、この様な過酷な環境下に曝されている重要構造物では、施工期間が限られているため、短期で施工が容易な新たな補修技術の開発が重要となってきた。

そこで本研究は、耐酸性に優れるガラスの特性に着目し、粘度を増加させた水ガラスをコンクリート表面に塗装し、固化させることで硫酸環境下でのコンクリート保護材としての適用性を評価することを目的とした。具体的には、まず初めに市販のけい酸塩系表面含浸材を添加剤によってアルカリ金属や Si 濃度を増加させた種々の保護材を作成した。これらをモルタルあるいはコンクリートに塗装して、硫酸浸漬試験および曝露試験を実施した。上記の試験結果を踏まえて、保護材に加熱を与えて縮重結合を促進させることで pH5 程度の水溶液に対しても化学的安定性を発揮させることを期待し、加熱温度や加熱時間が保護材の性能に与える影響について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 保護材の種類

表-1 に、試作した保護材種類を示す。Na および K を主成分とするけい酸塩系表面含浸材に添加剤を加えており、いずれの保護材種類も粘性は 8~14Pa・s 程度としている。なお、保護材①は、粘性 6mPa・s 程度の市販のけい酸塩系



写真1 硫酸劣化が進行している施設

表1 実験に用いた保護材の種類

No	保護材の種類	混合比
①	含浸材	—
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

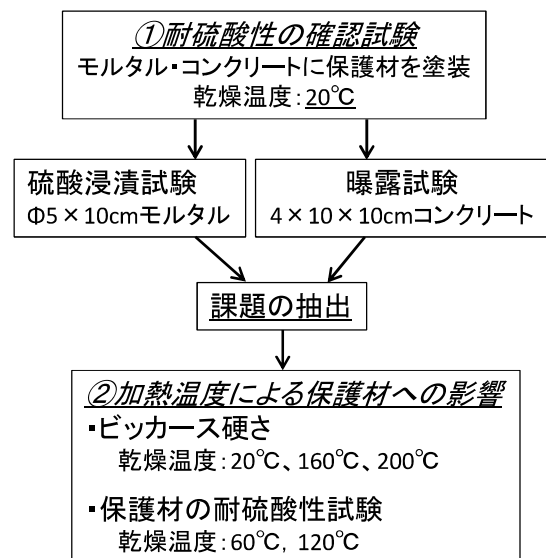


図1 本研究の流れ



写真2 硫酸浸漬状況

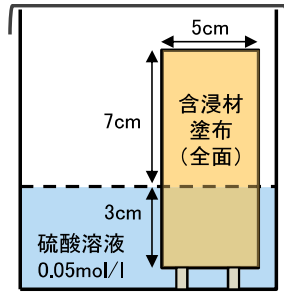


図2 硫酸浸漬の概要

表面含浸材（以下、含浸材と称す）を所定の粘性に調整したものである。保護材②は、けい酸塩系表面含浸材にメタけい酸Li水溶液を体積比10:1で混合させて、相対的なSi濃度を増加させた後に粘性調整を行った。また保護材③は、含浸材に水酸化Li水溶液を添加し、相対的にNaやLi等の金属塩濃度が高いものとした。保護材④は、含浸材にメタけい酸Li水溶液および水酸化Li水溶液を添加し、Siおよび金属塩の濃度を増加させたものである。

図-1には、本試験で行った実験の流れを示す。まず、保護材の耐硫酸性を確認するために、I.耐硫酸性の確認試験を実施した。試験項目としては、硫酸浸漬試験と曝露試験である。それらの得られた結果を基に課題を抽出し、その解決策として、II.加熱温度による保護材への影響についての検討を行った。

2.2 耐硫酸性の確認試験

(1) 硫酸浸漬試験：φ5×10cmの円柱モルタルに0.1cmの厚さで全塗装を行って、温度20℃、湿度60%の環境下に7日間静置させた。その後は、写真-2および図-2に示すように0.05mol/Lの高濃度(pH:0.5)の硫酸溶液に半浸漬させながら、経時的に外観観察と重量変化の測定を行った。また、別途比較用として、エポキシ樹脂および有機系合成樹脂についても検討した。

(2) 曝露試験：実環境下でのコンクリート保護材としての適用性を検討するため、コンクリートに各種保護材①～③を全面塗装し、温度20℃、湿度60%の環境下に7日間静置させたものを用いた。曝露個所A～Cの3環境に5カ月間の曝露を行い、その後外観観察および重量変化、中性化深さを試験体を割裂してフェノールフタレインを散布して呈色域をノギスによって測定した。曝露個所Aは、ピット内の大気中に設置し、ピット内の廃液は、常時温度35℃、pH4.9～5.9の環境である。一方の、曝露個所Bにおいては、温度20℃、pH4.5～5.5の常時水流を受ける水中環境である。曝露環境Cは、温度30℃、pH4.5

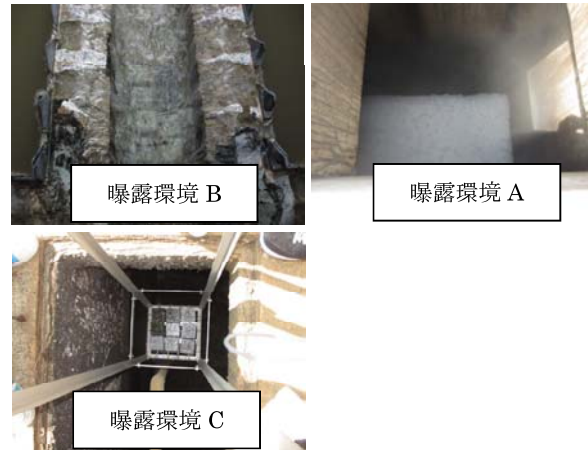


写真3 曝露環境

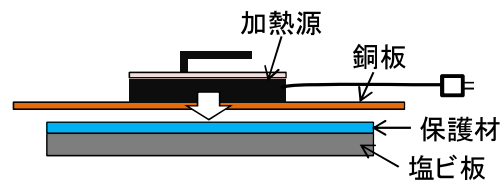


図3 保護材の加熱方法

～5.5の廃液がピット内を多少する乾湿の繰り返しを受ける環境である(写真-3)。また、いずれの曝露環境においても比較用として、無塗装およびエポキシ樹脂のものも併せて作製した。

2.3 加熱温度による保護材への影響

(1) ビッカース硬さ試験：保護材の縮重結合により硬化を図るため、加熱温度や時間が保護材に及ぼす影響をビッカース硬度により評価した。実験方法は、4cm×6cmの厚さ0.5cmの塩ビ板に保護材③を1mm厚で塗装し、温度20℃、湿度60%の環境下にて1週間静置させた。その後は、塗装部に図-3に示す方法で160℃、200℃に設定した加熱板を10、20、30秒の所定の時間押し当て、保護材が常温になったところで、ビッカース硬度計にて10箇所測定した。それらを平均してビッカース硬さとして算出した。

(2) 保護材の耐硫酸性試験：乾燥温度による保護材の耐硫酸性の違いについて、浸漬試験は保護材①～④を用いた。各種保護材を炉乾燥機で1時間、温度60℃、120℃で乾燥させたものを、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¹⁾を参考に5.0%硫酸溶液に全浸漬させた。測定項目は、外観観察および重量とし所定の浸漬日数で測定を行った。

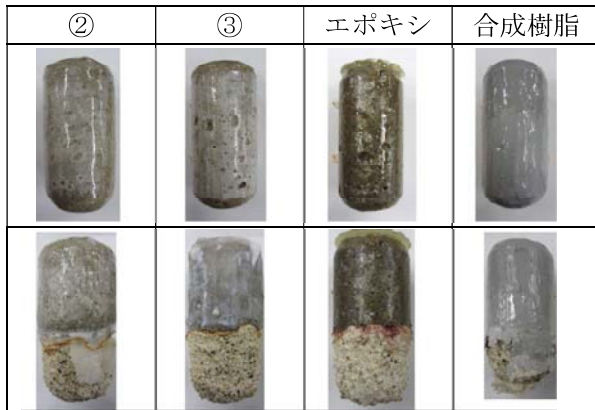


写真4 コンクリートの外観

3. 結果および考察

3.1 耐硫酸性の確認試験

(1) 硫酸浸漬試験：一例として、写真-4には、保護材②、④および比較用のエポキシ樹脂、有機系合成樹脂における硫酸半浸漬 21 日目での円柱モルタルの外観を示す。その結果、いずれの供試体においても硫酸浸漬部においては、保護材が硫酸に溶解し、内部のモルタルも劣化しているのが確認された。保護材の塗装後の乾燥温度が 20℃であったため、十分なガラス質層を形成できなかったことが要因と考えられる。また、図-4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。有機系合成樹脂を除く、いずれもが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小さいが、樹脂とモルタルの間に硫酸溶液が浸透しており、その分の重量が加算されたことによるものである。図-5には、硫酸溶液における pH の経時変化を示す。いずれもが pH の経時的な増加が確認された。これは、硫酸劣化によってモルタルおよび保護材の溶解に伴う OH⁻の溶出である。以上のことから、本検討においては、いずれの場合においても硫酸に対する保護性能を確認することができなかった。

(2) 曝露試験

写真-5には、曝露環境②における保護材②および無塗装、エポキシ樹脂塗装の曝露 152 日目における各環境下での外観観察の一例を示す。なお、写真に示す曝露 A は、大気環境であり、曝露 B は、常時液中環境である。この結果、曝露個所 A における大気環境では、保護材の全体が白色化している状況が確認された。これは、温度 20℃で乾燥していたため、未固化の Si が大気中の酸と反応することで炭酸塩が生成されたと考えられる。しかし、保護材を除去したとこ

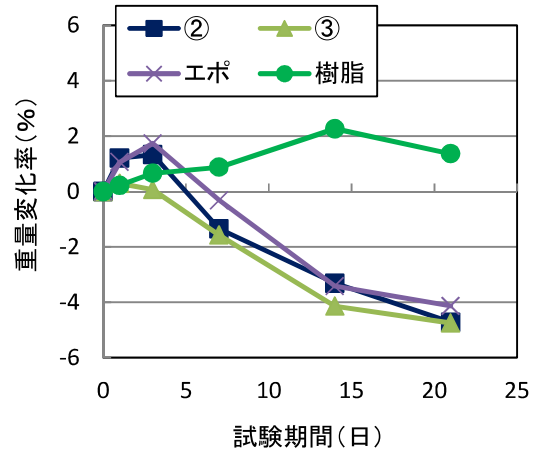


図4 重量変化率の経時変化

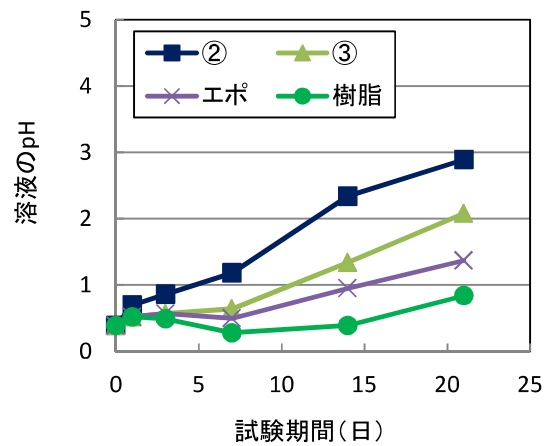


図5 pHの経時変化

ろ、内部のコンクリートの外観には、変状は現れておらず、曝露前と無塗装の曝露前供試体と大差ないことが確認された。一方の無塗装の場合は、コンクリートの表層が赤褐色になる傾向が見られ、セメントに含まれる鉄分が酸化されていると考えられる。比較用のエポキシ樹脂では、全面に樹脂の膨れが生じており、コンクリート内部も赤褐色となっていた。

曝露個所 B における常時液中環境では、塗装した保護材は、全て喪失しており、無塗装と同様にコンクリートの表層が赤褐色になる傾向が見られた。これは、水ガラスが十分に硬化しておらず、無塗装と外観に大差ないことから早期に容易に溶解したと推察される。一方のエポキシ樹脂は、表層が赤褐色になる傾向が見られ、膨れが一部生じていた。また、他の水中環境においても保護材は喪失しており、温度 20℃での乾燥では、十分な硬化は行われていなかった。

たとえられる。

重量変化率は、他よりも小さくなる結果を示した。また、比較用のエポキシ樹脂においては、むしろ重量の増加が確認されている。これは、エポキシ樹脂に膨れが生じていたことから、樹脂とコンクリートの中に水分が蓄積されていた可能性が考えられる。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、保護性

図-6 は、曝露前からの各種供試体における重量変化率を示す。曝露箇所 A では、保護材の性能を確認することができなかった。また、エポキシ樹脂は、曝露箇所 A と同様の傾向を示している。

図-7 は、各種試験体の中性化深さを示す。保護材の中性化深さは、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。以上のことから、温度 20℃での乾燥では、保護材は十分な硬化は行われなかったと考えられる。そこで、保護材の硬化促進を図るため、加熱条件を設定して検討を行った。以下に試験結果を示す。

3.2 加熱温度による保護材の影響

(1) ビッカース硬度試験

図-8 は、ビッカース硬さ試験による保護材③におけるビッカース硬さを示す。この結果、ビッカース硬度は、加熱温度を上げるに従って、増加する結果を示した。加熱温度 160℃では、常温乾燥 20℃のものと同様な差は確認されなかったが、加熱温度 200℃になると概ね 2.3 倍程度の硬度が得られることが分かった。また、加熱時間による明確な違いは確認されず、保護材表面を一時的にでも 200℃程度で加熱することで表面硬化が縮合結合によりなされると思われる。なお、保護材の加熱時間を 200℃で 30 秒以上になると、硬度は確保されていたが、保護材にひび割れが発生することを確認した。

(2) 保護材の耐硫酸性試験

写真-6, 7 には、保護材を温度 60℃, 120℃で 3 日間乾燥させた後に硫酸水溶液に浸漬させた保護材の外観変化を示す。温度 60℃で乾燥させた場合には、時間の経過に伴って白色化する状況が確認された。特に、相対的にアルカリ金属濃度が少ない保護材③, ④で顕著であったことから、アルカリ金属が硫酸によって酸化されてアルカリ金属塩による白色化であると思われる。一方の、120℃で乾燥させた保護材の白色化は、いずれの保護材種類においても 60℃より抑制される傾向を示した。また、乾燥温度に関わらず、いずれの保護材も形状の変化は確認されず、硫酸によって溶解する状況は確認されなかった。

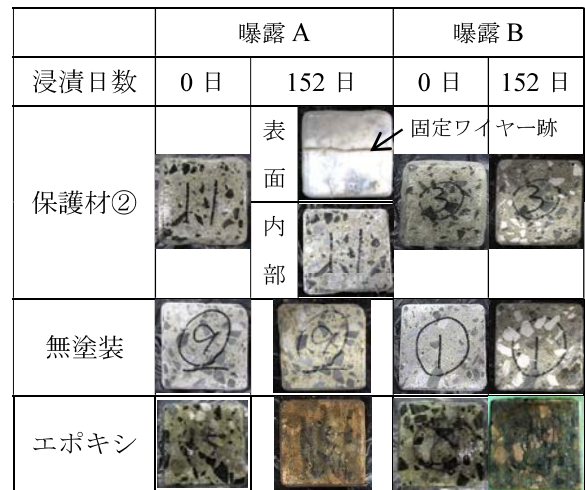


写真 5 コンクリートの外観

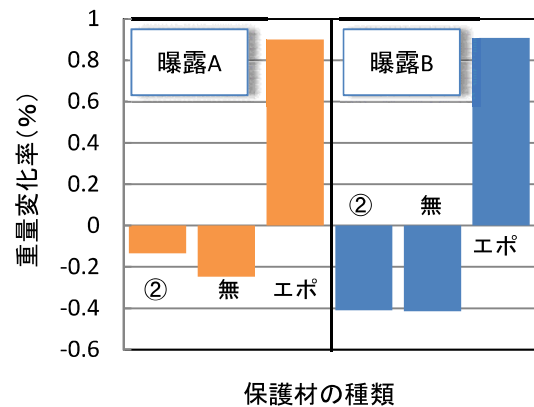


図 6 曝露 152 日目における重量変化率

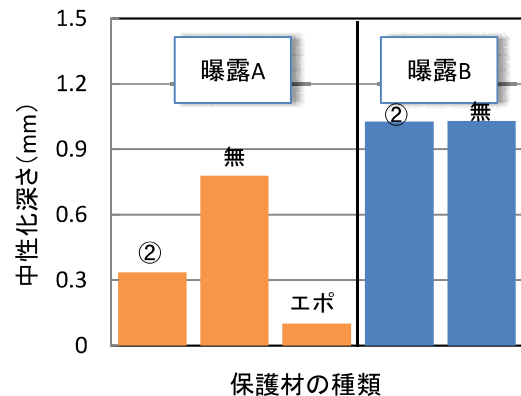


図 7 曝露 152 日目における中性化深さ

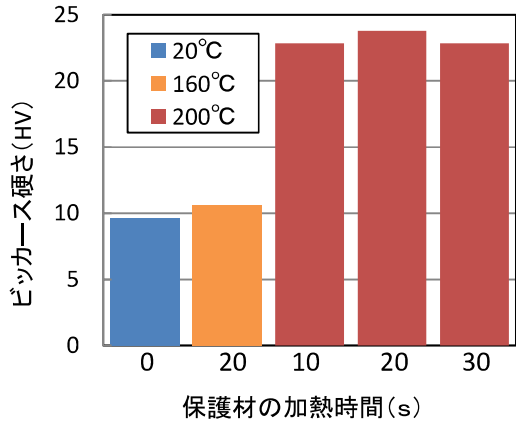


図8 加熱によるビッカース硬さの違い

図-9, 10には、保護材を浸漬させた硫酸溶液中の pH の経時変化を加熱温度ごとにそれぞれ示す。硫酸溶液中の pH は、加熱温度の違いに関わらず、大きな変化はなかった。また、保護材種類による違いもなく、pH0.5程度の硫酸環境では、化学的な安定性を確認することができた。

図-11には、15日間の硫酸浸漬を行った保護材の重量変化率を示す。この結果、温度による重量変化率の違いは、全体的に乾燥温度が高いものほど小さくなる傾向を示した。これは、温度が増加したことで保護材内の水分が減少したため縮重結合が進んだものと思われる。また保護材種類の違いについて見ると、温度 60°Cでの重量変化率は、Si 濃度の高い保護材種類②、④が小さく、逆に Si が最も低い③で大きくなる結果となった。Si 濃度を高くすることで耐硫酸性が高まることが分かった。一方の、温度 120°Cにおける重量変化率は、含浸材のみの保護材種類①が最も大きく、その他のアルカリ金属塩が比較的多いものは小さくなっている。何らかの添加剤を加えた場合には、種類による明確な差もなく、Si とアルカリ金属の濃度比と言った成分の違いは確認されなかった。アルカリ金属塩が比較的が多いものは、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重結合が進んだものと思われる。これらのことから、高温乾燥による硬化促進により、保護材の性能が向上すると考えられる。

以上のことから、乾燥温度を高くすることで耐硫酸性が増加し、また、白色化や経済性の観点から保護材種類③が最も良好な結果を示したものと思われる。今後は、保護材種類③を基本材料とし、さらなる高温域での耐硫酸性やコンクリートへの施工方法等について検討していく。

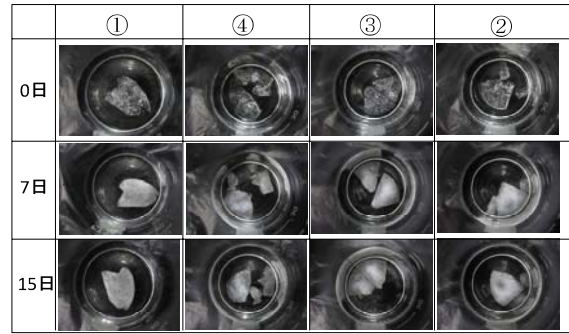


写真6 硫酸浸漬の保護材の外観 (加熱温度 60°C)

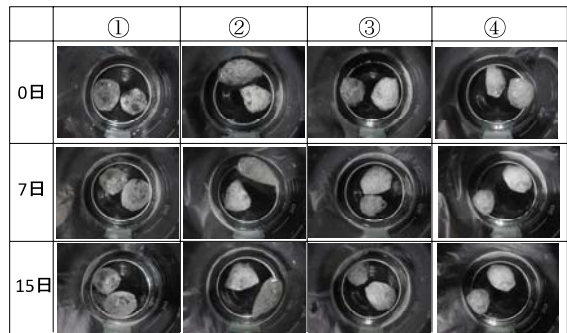


写真7 硫酸浸漬の保護材の外観 (加熱温度 120°C)

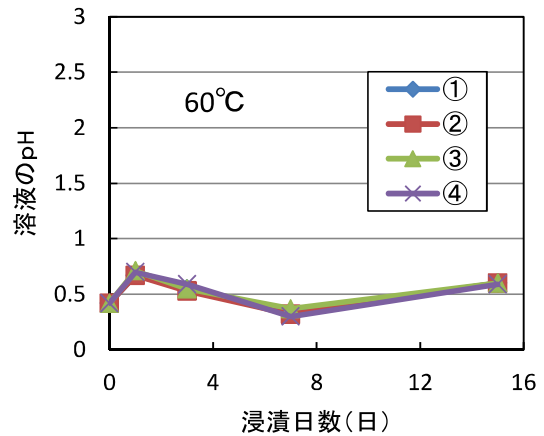


図9 硫酸溶液中の pH 変化 (加熱温度 60°C)

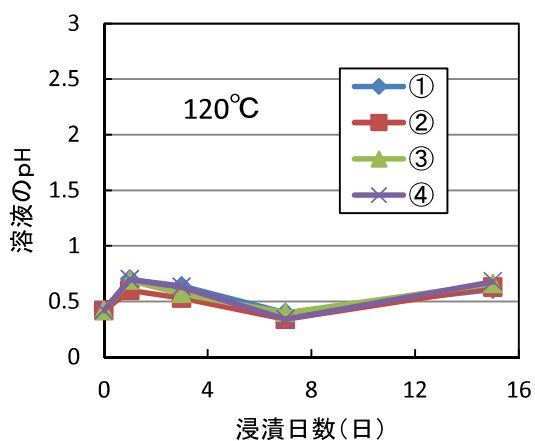


図 10 硫酸溶液中の pH 変化
(加熱温度 120°C)

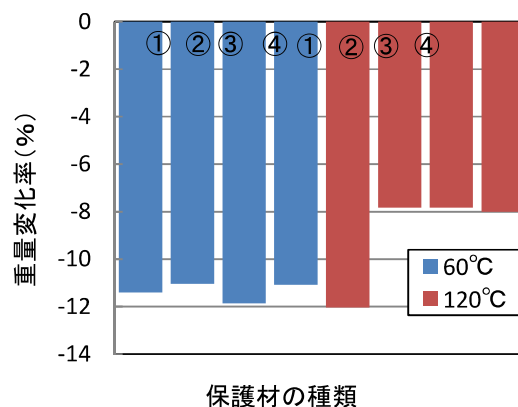


図 11 保護材の重量変化率

4. まとめ

ガラスが持つ耐酸性の特性に着目し、水ガラスをコーティングすることによる硫酸環境での保護性能について検討を行った結果、以下の知見を得ることができた。

- 1) 20°Cで乾燥した保護材は、大気中にて保護性能が発揮したが、水中環境では容易に溶解し、酸性環境下での保護性能を確認することはできなかった。
- 2) 塗装後の加熱温度を 200°C程度にすることで、保護材の硬度が明確に向上し、硫酸に対する保護性能も期待できた。
- 3) 保護材中の Si または金属塩を増加させることで、120°Cの炉乾燥により保護材の耐硫酸性が向上することを確認した。

参考文献

- 1) 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