

硫酸劣化に対するけい酸塩系表面含浸材の抑制効果に関する研究

Study on suppressing effect of silicate type surface penetrant on sulfuric acid corrosion

金沢工業大学バイオ・化学部 准教授 大嶋 俊一

(研究計画ないし研究手法の概略)

1. 研究の目的と背景

けい酸塩系表面含浸材は、コンクリート中の Ca^{2+} と反応することにより、表層を緻密化し、劣化因子の侵入抑制効果を付与する材料であり、中性化や塩害等に対する予防保全に用いられているが、硫酸劣化などの化学的侵食に対する抑制効果は一般的にないとされている。しかしながら、研究代表者のこれまでの研究により、けい酸塩系表面含浸材を塗布したモルタルでは、硫酸との接触により溶脱する Ca^{2+} 量が最大で50%程度抑えられることが分かっており、酸による劣化速度の低下が示唆され、硫酸劣化に対する抑制効果の可能性が見出された。本研究では、けい酸塩系表面含浸材が有する硫酸劣化に対する抑制効果について詳細かつ定量的に評価することを目的とした。

2. 実験概要

2.1 実験ケースおよび使用材料

本研究では、表面含浸材を塗布したモルタル試料を硫酸水溶液に浸漬し、その劣化度合いを調べることにより、けい酸塩系表面含浸材の硫酸劣化に対する抑制効果について評価した。本研究では予防保全（新設構造物への塗布を想定）および事後保全（既に硫酸劣化した既設構造物への塗布を想定）の2つの観点から、表1に示すような2つの実験ケースを設定した。また、本研究で用いた表面含浸材

表1 本研究における実験ケース

実験ケース	実験の流れ
A	表面含浸材塗布→硫酸浸漬→試験
B	硫酸浸漬→表面含浸材塗布→硫酸浸漬→試験

は、反応型に分類されるけい酸ナトリウム系（Na系）と固化型に分類されるけい酸リチウム系（Li系）の2種である。本研究における具体的な研究手法を以下に示す。普通ポルトランドセメントを用いて、水セメント比55%、砂セメント比3.0で作製した100×100×100mmのモルタル供試体を用いた。表面含浸材は1面だけに塗布し、塗布面以外はエポキシ樹脂によりシールした。硫酸浸漬は、試験項目により、表2のように浸漬条件を変えて行った。これは、pH1.0で7日間の浸漬を行った場合、比較対象である無塗布の試験体において、透水量試験を行うことができないほど劣化したため、他の2項目の試験に比べて温和な浸漬条件とした。

表2 各測定項目における浸漬条件

測定項目	pH	浸漬期間
透水量試験	2.0±0.2	1日
中性化深さ測定	1.0±0.2	7日
硫酸イオンの侵入深度測定	1.0±0.2	7日

2.2 試験項目

抑制効果を評価するために、近接目視、透水量試験、硫酸による中性化深さ測定、硫酸イオンの侵入深度測定（ケースAのみ）の4項目の試験を行った。さらに、Na系含浸材を塗布した試料については、表面から5 mmの範囲で試料を切り出し、D-dry処理後、水銀圧入法による細孔径分測定を依頼した。

硫酸劣化後の劣化度合いを評価するために透水量試験を行った。透水量試験は、けい酸塩系表面含浸材の試験方法（案）JSCE-K572-2012に準じて、試験体の含浸面および無塗布の試験体の試験面に透水試験器具を止め付けて行った。試験開始時から7日後の水頭の高さを読み取り、試験開始時の高さとの差から透水量を算出した。

硫酸の侵入抑制効果の評価として、酸により中性化した深さを測定するためにフェノールフタレイン溶液を用いた中性化深さ試験を行った。

硫酸イオンの侵入抑制効果を評価するために、硫酸イオンが侵入した深度を測定した。硫酸イオン侵入深度は、けい酸塩系表面含浸材の試験方法（案）JSCE-K572-2012の含浸深さ試験方法を応用して測定した。ドリルを用いて試験体表面から2 mmの深さごとに10 mmの深さまで粉体を採取した。採取した粉体を目開き150 μm の篩にかけた後、粉体試料0.30 \pm 0.01 gと純水30 gとを遠沈管内で混合し、24時間静置した。その後、ろ過して、溶出した硫酸イオン濃度をICP発光分析法により測定し、遊離硫酸イオン量とした。また、篩で選別した後の粉体を0.1 mol/L塩酸に溶解した後、溶液中の硫酸イオン量を測定し、全硫酸イオン量とした。ここで、遊離硫酸イオン量とは水に可溶性化学種の量であり、全硫酸イオン量とは水に可溶性化学種と難溶性化学種の合計量である。したがって、全硫酸イオン量と遊離硫酸イオン量との差から、難溶性化学種として存在する量を求めることができる。

（実験調査によって得られた新しい知見）

3. 結果と考察

硫酸浸漬後の試験体の目視観察を行ったところ、ケースAにおいて、無塗布の試験体は白く変色し、細骨材の露出や表面を指で軽く擦ると表面が崩れるなど、硫酸により劣化したことが確認された。一方、表面含浸材を塗布した試験体では、含浸材の種類に関わらず、若干の変色が見られたが、無塗布のような硫酸劣化は確認できなかった。また、ケースBにおいて、無塗布の試験体ではケースAよりもさらに劣化が進行し、試験体を横にしただけでも剥落するなどの激しい劣化が見られた。一方、表面含浸材を塗布した試験体では、含浸材の種類に関わらず、硫酸劣化は確認できなかった。以上のことから、けい酸塩系表面含浸材を塗布することにより、硫酸劣化に対する形状維持効果が得られることが確認できた。

硫酸による中性化深さは、ケースAにおける無塗布の試験体では1.7 mmであったのに対し、Na系含浸材を塗布した場合1.1 mm、Li系含浸材では0.9 mmとなっており、けい酸塩系表面含浸材の硫酸による中性化抑止効果が確認できた。また、ケースBでは、無塗布の試験体の中性化深さは1.9 mm、Na系含浸材では1.3 mm、Li系含浸材では1.1 mmの深さであり、ケースBにおいても中性化抑止効果が確認できた。

表面から5 mmにおける細孔径分布の測定を行ったところ、無塗布の試験体では180～360 μm の大きな細孔による空隙率は0.73%であったのに対し、Na系含浸材を塗布した場合、0.43%と低く抑えられていた。以前に報告したように、ケースAにおいて、Na系含浸材を塗布した試験体の透水量は、無塗布の試験体の透水量の約1/3となっており、Na系含浸材を塗布することにより無塗布の試験体に比べて空隙率が小さくなったため、透水抑制効果が維持された可能性が考えられる。

次にケースAにおける表面からの深さごとの硫酸イオン濃度の変化を図1に示す。また、全硫酸イオン量に対する難溶性化学種の割合を図2に示す。図1より、遊離硫酸イオン量は、無塗布の試験体に比べ、Na系含浸材を塗布した場合は減少したが、Li系含浸材ではほぼ同程度であった。また、全硫酸イオン量は、深さ0-2 mmにおいて、無塗布では遊離硫酸イオン量とほぼ同じであったのに対し、

表面含浸材を塗布した試験体では、遊離硫酸イオン量の約2倍であった。図2より、無塗布の場合、0-2 mmの表層では、ほぼ全ての硫酸イオンが遊離硫酸イオンとして存在する一方、Na系含浸材を塗布した場合、全硫酸イオンの約60%が難溶性化学種として存在していた。セメント中に含まれる成分や硫酸劣化における反応を考慮すると、この難溶性化学種は主に硫酸カルシウム（セッコウ）であると考えられる。無塗布の場合は、2 mmまでの表層が硫酸カルシウムを生成する前に硫酸に侵食されるが、Na系含浸材を塗布した場合、2 mmまでの表層の一部が硫酸に侵食されると共に硫酸カルシウムを生成し、表層に残存していると考えられる。しかしながら、Na系含浸材を塗布した場合、深さ4 mm以上における全硫酸イオン量が無塗布の場合よりも多く、中性化深さ以上に硫酸イオンが侵入した可能性が示唆された。この原因は不明であり、今後の検討課題である。

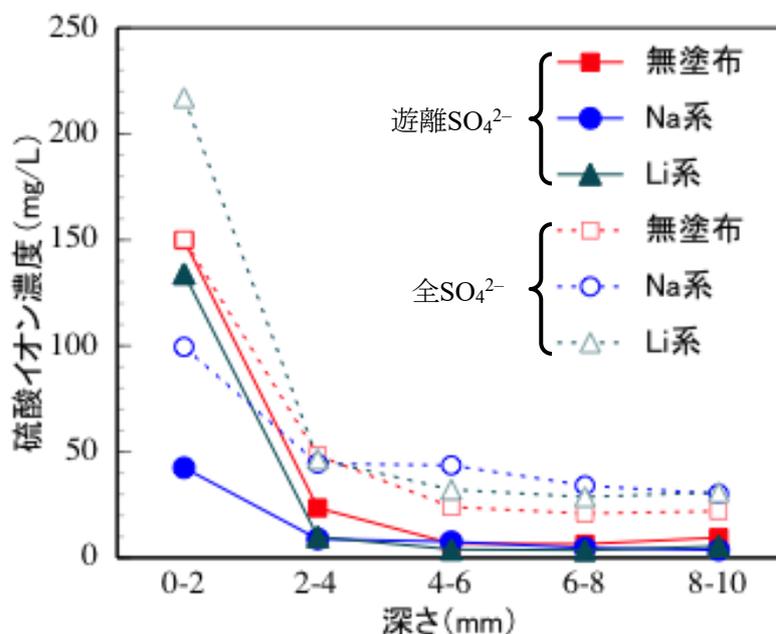


図1 ケースAにおける表面からの深さごとの硫酸イオン濃度変化

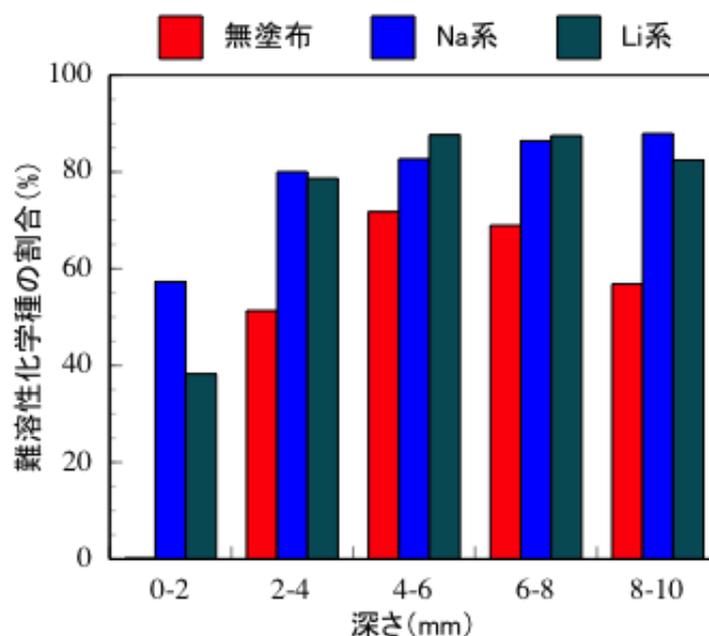


図2 ケースAにおける全硫酸イオン量に対する難溶性化学種の割合

Li系含浸材では、材料自身が固化することにより表層を緻密化するため、ケースAにおいては、

材料自身と硫酸が反応し、シリカゲルを生成したと考えられるが、その細孔に硫酸イオンが取り込まれると共に、難溶性化学種である硫酸カルシウムを生成したため、深さ0-2 mmにおいて無塗布よりも高い全硫酸イオン量となったと考えられる。

以上の結果を考慮すると、Na系含浸材を塗布することにより、表層の一部は硫酸に侵食されるが、その際生成する難溶性化学種（硫酸カルシウム）が表層に残存することにより、無塗布に比べて多孔化が抑制され、透水抑制効果が確認され、その結果、透水による硫酸や硫酸イオンのような劣化因子の侵入が抑制されと考えられる。また、ケースBのように、硫酸劣化した後に表面含浸材を塗布し、さらに硫酸劣化した場合でも、表面含浸材を塗布することで透水抑制効果は維持され1)、試験体の形状維持効果や中性化抑止効果を確認することができたが、この理由については今後の課題である。

4. まとめ

けい酸塩系表面含浸材を塗布したモルタルにおける硫酸劣化について基礎的検討を行ったところ、けい酸Na系表面含浸材を塗布した後に硫酸劣化を受けた場合、硫酸により表層の一部は侵食されるが、硫酸との反応により生じた難溶性化学種が表層に残存するため、硫酸劣化による表層の多孔化が抑制され、透水抑制効果は硫酸劣化後でも維持されることが示唆された。そのため、透水による劣化因子の侵入抑制効果が得られたと考えられる。

参考文献

1) 大溝尚英ほか：化学的侵食に対するけい酸塩系表面含浸材の塗布効果に関する検討，セメント技術大会講演要旨，pp.298-299（2016）.

（発表論文）

1) 大溝尚英ほか：けい酸塩系表面含浸材を用いた硫酸の侵入抑制効果に関する基礎的検討，土木学会第72回年次学術講演会講演概要集第5部，pp.1009-1010（2017）.

2) 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硫酸劣化に関する一考察，土木学会第73回年次学術講演会、(2018)、発表予定.

現在、学術論文1報を執筆計画中.