

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04313

研究課題名（和文）けい酸塩系表面含浸材による硫酸劣化に対する抑制効果と下水施設の延命化への適用提案

研究課題名（英文）Fundamental study on suppressive effect of silicate-based surface penetrants for sulfuric acid degradation and suggestion for application to a service life extension of sewage facilities

研究代表者

大嶋 俊一（OSHIMA, Syunichi）

金沢工業大学・バイオ・化学部・教授

研究者番号：30367453

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：硫酸劣化に対するけい酸塩系表面含浸材の塗布効果を定量的に把握することを目的として、硫酸劣化後のモルタル試験体における透水量試験、中性化深さ試験、硫酸イオン侵入量測定、ビッカース硬さ試験を行った。硫酸劣化後にけい酸塩系表面含浸材を塗布した場合においても表面含浸材の塗布効果が発揮されることを確認した。また、けい酸ナトリウム系表面含浸材を塗布した場合、硫酸劣化後の形状や透水抑制効果が維持され、酸による中性化深さや硫酸イオン侵入量が抑制されたことを確認した。これらは、表層に難溶性化学種が残存することで表層の改質効果が維持され、表層の多孔化が抑制されることによるものであると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

硫酸劣化や硫酸塩劣化がけい酸塩系表面含浸材に及ぼす影響について、ほとんど議論されていないことに着目し、硫酸劣化後のモルタルにおける透水抑制効果や中性化抑制効果の評価に加えて、化学的な観点から、侵入した硫酸イオン量やその存在形態について検討し、硫酸劣化がけい酸塩系表面含浸材の塗布効果に及ぼす影響を定量的に評価したことは学術的かつ独創的である。本研究成果は、硫酸劣化を伴う環境下でのけい酸塩系表面含浸材の適用に関する情報を提供する点で社会的意義を有していると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, a water permeability test, determination of neutralization depth by sulfuric acid and amount of sulfate ion penetration, and measurement of the Vickers hardness were performed using a mortar with impregnated silicate-based surface penetrants in order to evaluate the influence of the surface penetrants on sulfuric acid degradation. It was found the sufficiently modification effect on mortar could be obtained by using the silicate-based surface penetrants even after the after sulfuric acid degradation. By using the silicate-based surface penetrants, it was suggested that the neutralization depth by sulfuric acid and the amount of sulfate ion penetration on the mortar after sulfuric acid degradation were suppressed. It seems that porosity of surface layer is suppressed because the modification effect is sustained by remaining of insoluble salts at the surface layer.

研究分野：分離分析化学、コンクリート工学

キーワード：けい酸塩系表面含浸材 硫酸劣化 透水抑制 硫酸塩劣化

## 1. 研究開始当初の背景

コンクリートは道路、鉄道、上下水道など多くのインフラで使用されており、塩害や中性化などにより環境中で徐々に劣化する。劣化原因の一つである化学的侵食に関する研究は様々な観点から行われているが、その劣化メカニズムや予防保全法が十分に検討されているとは言いがたい。コンクリート構造物のうち、化学的侵食を被り易いのが下水道管であり、下水中の微生物活動により発生した硫酸による劣化が近年問題となっている。さらに、酸性雨や酸性河川、工場排水など、コンクリート構造物が酸性水に接触する機会は多く、これら酸性水による劣化対策が必要である。

近年、コンクリートの補修法として用いられる表面含浸工法とは、コンクリート表面に表面含浸材を塗布することによりコンクリート表面に撥水効果等の機能を付与したり、表層を緻密化したりして、コンクリートの耐久性を向上させる工法である。表面含浸工法に用いられる表面含浸材は、主にシラン系とけい酸塩系に大別される。このうち、けい酸塩系表面含浸材は、コンクリート中の水酸化カルシウムと反応し、カルシウムシリケート水和物(C-S-Hゲル)を生成することでコンクリート表層を緻密化し、雨水等の劣化因子の侵入抑制効果を付与する材料であるが、生じたC-S-Hゲルは酸との接触により可溶性物質に変化するため、酸への耐久性は低く、けい酸塩系表面含浸材は化学的侵食に対しては一般的に適用不可とされている。そのため、アクリル系樹脂表面含浸材を利用した耐硫酸特性に関する報告例はあるが、けい酸塩系表面含浸材の塗布後に硫酸劣化を受けたコンクリートやモルタルに関する報告例は見受けられず、化学的侵食を受けたコンクリートにおける改質効果についても十分に解明されていないのが現状である。したがって、硫酸劣化および硫酸塩劣化に関する研究は重要であるにも関わらず、けい酸塩系表面含浸材の塗布が硫酸劣化に及ぼす影響について十分に検討されているとは言いがたい。

申請者はこれまでに化学的侵食を受けていないモルタルにおいて、けい酸塩系表面含浸材を塗布することにより、硫酸との接触で溶脱する $\text{Ca}^{2+}$ 量が最大で50%程度抑制され、硫酸劣化後も透水抑制効果が維持されたことを報告しており、そのメカニズム等の詳細は不明であるが、表層の緻密化により劣化因子である酸や硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ の侵入抑制が可能ではないかとの仮説に着想した。

そこで、本研究では、産業界はじめ他では着手されておらず、硫酸劣化や硫酸塩劣化環境下におけるけい酸塩系表面含浸材の劣化抑制効果および塗布効果について定量的に把握することとした。実環境においては、化学的侵食を含むいくつかの複合的な要因によるコンクリート劣化が想定されるため、化学的侵食が塗布効果に及ぼす影響について把握することは重要である。

## 2. 研究の目的

本研究では、予防保全としての硫酸劣化抑制効果の定量的評価と事後保全としての硫酸劣化後の塗布効果の定量的評価という観点から、けい酸塩系表面含浸材の塗布がモルタルにおける硫酸劣化に及ぼす影響について基礎的知見を得ることを目的とし、けい酸塩系表面含浸材を塗布したモルタル試験体を用いて、硫酸劣化後の透水抑制効果や硫酸イオンの侵入量、表層のピッカース硬さなどの測定を行い、けい酸塩系表面含浸材の塗布後のモルタルにおける硫酸劣化の影響について評価した。また、硫酸劣化後のモルタル試験体におけるけい酸塩系表面含浸材の改質効果についても検討した。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究では、けい酸塩系表面含浸材の試験方法(案)(JSCE-K 572-2012)に準拠して、 $100 \times 100 \times 100$  mmのモルタル供試体を作製した。また、反応型けい酸塩系表面含浸材に分類されるけい酸Na系と固化型けい酸塩系表面含浸材に分類されるけい酸Li系の2種を用い、一定量の含浸材塗布後、所定の期間養生し、試験に用いた。

作製したモルタル供試体を硫酸溶液に浸漬することで硫酸劣化させた。硫酸浸漬の条件は、pH 1.0、2.0、3.0とし、浸漬期間は1日から84日に設定した。

(2) 硫酸劣化後の劣化度合いおよびけい酸塩系表面含浸材の改質効果を評価するために、目視観察、透水量試験、酸による中性化深さ試験、硫酸イオン侵入量測定、ピッカース硬さ測定を行った。また、必要に応じて、蛍光X線分析(XRF)、X線回折分析(XRD)、水銀圧入法による細孔径分布測定を行った。これらの評価試験は、JISまたはJSCE-K 572-2012に準拠して行い、硫酸イオンの侵入量の測定では、JSCE-K 572-2012の含浸深さ試験方法を応用した。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 $150 \mu\text{m}$ の篩にかけ、篩を通過した粉体を測定用試料とした。粉体試料0.30 gと純水30.0 gとを遠沈管で混合し、横にした状態で10分間静置後、ラックで24時間静置した。その後、濾過して濾液中に溶出した硫酸イオン濃度をICP発光分光分析法によって測定した。また、粉体試料0.30 gを量り取り、0.1 mol/L塩酸30.0 gに溶解させた後、同様に硫酸イオン量を測定した。本研究では、水に溶出した硫酸イオンを水溶性の遊離 $\text{SO}_4^{2-}$ 、塩酸に溶解した際の硫酸イオンを

全  $\text{SO}_4^{2-}$  と定義した。ここで、遊離  $\text{SO}_4^{2-}$  量とは水に可溶性な化学種の量であり、全  $\text{SO}_4^{2-}$  量とは水に可溶性な化学種と難溶性な化学種の合計量である。したがって、全  $\text{SO}_4^{2-}$  量と遊離  $\text{SO}_4^{2-}$  量の差から、難溶性な化学種としてモルタルに存在する  $\text{SO}_4^{2-}$  量を求めた。

(3) けい酸ナトリウムのモル比が改質効果に及ぼす影響を評価するために、モル比の異なるけい酸ナトリウム系表面含浸材（モル比  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.1\sim 3.7$ ）を調製し、試験に用いた。改質効果を評価するために、JSCE-K 572-2012 に準拠して、反応性確認試験、透水量試験、塩化物イオン浸透に対する抵抗性試験の 3 つの性能評価試験を行った。また、改質深さを評価するためにピッカース硬さ測定を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 硫酸劣化に対するけい酸塩系表面含浸材の塗布効果について検討した。

pH 1.0 で 1 日浸漬させた場合、無塗布の試験体で白く変色し、孔の増加や細骨材の露出など表層の劣化が確認された。一方、けい酸 Na 系およびけい酸 Li 系表面含浸材を塗布した試験体では、わずかに白く変色したが、無塗布の試験体のような明らかな劣化は確認できず、硫酸劣化による形状変化が抑制されたと考えられる。

硫酸劣化後の透水量試験結果より、けい酸 Na 系表面含浸材を塗布した場合、無塗布の試験体と比較して、透水量は約  $1/3$  であった。さらに、浸漬条件を変えて透水量試験を行ったところ、pH 1.0 での 7 日間浸漬や pH 2.0 での 28 日間浸漬では、無塗布の試験体では透水量試験ができないほど劣化していたが、けい酸 Na 系表面含浸材を塗布した試験体の透水量は、硫酸浸漬も塗布も行っていないブランクの試験体の透水量よりも少なく、pH 3.0 の 28 日間浸漬では、塗布した試験体の透水量は同条件の無塗布の試験体よりも少なかった。一方、けい酸 Li 系表面含浸材を塗布した試験体では、無塗布の試験体の透水量と大きな差は無く、表面含浸材の塗布による透水抑制効果は確認できなかった。この結果より、C-S-H ゲル生成能の高い反応型に分類されるけい酸 Na 系表面含浸材を塗布することにより、硫酸劣化後でも透水抑制効果が維持され、透水による劣化因子の侵入抑制の可能性が示唆された。

pH 1.0 で 7 日間の硫酸浸漬を行った試験体における酸による中性化深さを比較したところ、表面含浸材を塗布した試験体の中性化深さは、 $0.9\sim 1.1$  mm であり、無塗布の試験体の約  $56\sim 85\%$  と浅く、けい酸 Li 系表面含浸材の方が中性化深さは浅かった。これは、けい酸 Li 系表面含浸材の方が高い pH を示すために、試験体内部の pH 低下がより抑制されたことが原因と考えられる。

硫酸劣化後にモルタル内に侵入した硫酸イオン量を測定したところ、ブランクにおける遊離  $\text{SO}_4^{2-}$  量および全  $\text{SO}_4^{2-}$  量は深さに関わらずほぼ一定であったのに対し、硫酸劣化後の  $\text{SO}_4^{2-}$  量は深さごとに変化が確認できた。 $0\text{-}2$  mm の表層における遊離  $\text{SO}_4^{2-}$  量は無塗布の試験体が最も多く、けい酸 Na 系表面含浸材を塗布した試験体では無塗布の試験体の約  $1/7$  であった。また、全  $\text{SO}_4^{2-}$  量においても同様の傾向が確認でき、その量は含浸材を塗布した場合は、遊離  $\text{SO}_4^{2-}$  量の約 2 倍であった。硫酸による中性化深さは含浸材の含浸深さ（約 6 mm）よりも浅いため、硫酸浸漬により劣化したと考えられる  $0\text{-}2$  mm の表層における  $\text{SO}_4^{2-}$  量が増加したと考えられる。

次に全  $\text{SO}_4^{2-}$  量と遊離  $\text{SO}_4^{2-}$  量の差から、モルタル試験体中に難溶性な化学種として存在していると考えられる  $\text{SO}_4^{2-}$  の割合を検討した。なお、ここでの難溶性な化学種とは、石膏である  $\text{CaSO}_4$  以外にエトリンサイトやモノサルフェートを含む。ブランクでは、深さに関わらず全  $\text{SO}_4^{2-}$  量の約  $80\%$  が難溶性な化学種として存在していることを確認した。無塗布の場合、硫酸劣化による中性化が進行した  $0\text{-}2$  mm の表層では、全  $\text{SO}_4^{2-}$  量の約  $20\%$  が難溶性な化学種として存在していたのに対し、けい酸 Na 系表面含浸材を塗布した場合、全  $\text{SO}_4^{2-}$  量の約  $60\%$  が難溶性な化学種として存在していることがわかった。また、表面含浸材を塗布した場合、4 mm 以降の深さにおける難溶性な化学種の割合はブランクとほぼ同程度であった。

硫酸劣化後において透水抑制効果が確認されたけい酸 Na 系表面含浸材を塗布した試験体について、表面から 5 mm における細孔径分布測定を行った。無塗布の試験体では、ブランクに比べて硫酸劣化後に  $180\ \mu\text{m}$  以上の大きな細孔による空隙率が増加しており、硫酸との反応により表層の C-S-H ゲルが溶解し、表層の多孔化が進行したことが示唆された。一方、けい酸 Na 系表面含浸材を塗布した場合、硫酸劣化により生じたと考えられる  $180\ \mu\text{m}$  以上の大きな細孔による空隙率はブランクとほぼ同程度であったことから、難溶性な化学種が表層に残存することで表層の多孔化が抑制されたと考えられる。

表層に残存している難溶性な化学種について、XRF による硫黄の測定および XRD による  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の測定により検討したところ、ブランクではセメント由来の成分が確認できたが、硫酸浸漬後は表面含浸材の塗布の有無に関わらず、セメント由来成分のピークが消失しており、 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の成長が確認された。また、けい酸 Na 系表面含浸材を塗布した場合、pH 1.0 で 1 週間までの硫酸浸漬では、 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の成長が抑制されており、その後、硫酸浸漬時間と共に硫酸塩の生成が認められ、表面含浸材の塗布効果は pH 1.0 で 1 週間までの硫酸浸漬では維持されていることが示唆された。

以上の結果より、けい酸 Na 系表面含浸材の塗布した場合、硫酸浸漬により表層の C-S-H ゲルは溶解するが、 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のような難溶性な化学種が表層に残存することで、表層の多孔化が抑制され、硫酸劣化後の形状や透水抑制効果の維持に寄与したと考えられる。また、この塗布効果

は、pH 1.0 での 1 週間までの硫酸浸漬条件において維持されることが示唆された。

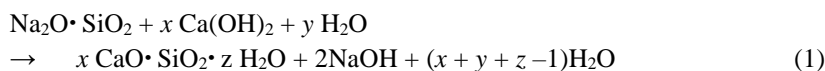
本研究では、pH 1.0 で 1 週間の硫酸浸漬に相当する条件下では、硫酸劣化は進行するものの、けい酸塩系表面含浸材による改質効果が維持されることを見出すことができ、本研究における実験的事実は、けい酸塩系表面含浸材の特性に関する新しい知見である。今後、実現場において、改質効果が維持される条件を検討していく必要がある。

(2) 硫酸劣化したモルタルにおけるけい酸塩系表面含浸材と塗布効果について検討した。

塗布前の硫酸劣化した状態では指で擦ると崩れるなどの劣化現象が確認できたが、硫酸劣化後にけい酸 Na 系表面含浸材を塗布したところ、指で表面を擦っても崩れることはなかった。また、透水量は無塗布の試験体の透水量の約 44~60% となり、けい酸 Li 系表面含浸材を塗布した場合はより大きな透水抑制効果が得られた。けい酸 Na 系表面含浸材は反応型であり、表層に存在する  $\text{Ca}^{2+}$  との反応により表層を緻密化するが、硫酸劣化により反応に利用できる  $\text{Ca}^{2+}$  量が減少したと考えられる。一方、けい酸 Li 系表面含浸材は含浸材自身の固化により表層を緻密化するため、表層に残存する  $\text{Ca}^{2+}$  量には大きく影響されないと考えられる。

以上のことより、硫酸劣化後に表面含浸材を塗布しても透水抑制効果が得られることが確認でき、上述の(1)の結果と併せると、硫酸劣化環境下において、けい酸 Na と主成分とするけい酸塩系表面含浸材を予防保全・事後保全のために利用できる可能性は少なからずあると考える。しかしながら、実環境下では劣化条件は多岐にわたり、また劣化が繰り返し起こるため、これらを想定した検証が必要不可欠である。

(3) 硫酸劣化に対する塗布効果を検討する過程において、けい酸 Na 系表面含浸材の主成分であるけい酸ナトリウムの組成と改質効果の関係を検討した。反応型けい酸塩系表面含浸材を用いた場合の生成メカニズムは一般的に式(1)のような反応式で示される。



ここで、主成分であるけい酸ナトリウムに着目すると、けい酸塩のモル比 ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ) は 1 であるが、けい酸ナトリウムには種々のモル比のものが存在し、また、けい酸アルカリ金属塩の水溶液では、水溶液中におけるシリケートの構造がモル比によって異なるため、表面含浸材の主成分であるけい酸ナトリウムのモル比が異なる場合、得られる改質効果が異なる可能性が考えられる。そこで、けい酸ナトリウムのモル比が改質効果に及ぼす影響について検討した。

反応性確認試験では、モル比が高いほど半透明のゲルが早期に生成する傾向にあった。これは、モル比が高いけい酸ナトリウムほど、pH は低く、不安定となるため、材料自身のゲル化も含めて早期にゲルが生じたと考えられる。また、モル比 2.5~2.9 では、生じたゲルが他のものよりも沈降しており、生じたゲルの密度等が異なる可能性が示唆された。

次に透水抑制効果について検討したところ、低いモル比の方が遮水性が高く、特にモル比 2.5 と 2.7 では大きな効果が得られたが、モル比が 2.9 以上では遮水性が小さくなったことを確認した。これは、モル比 2.9 以上では、早期のゲル化が確認されたことから、水酸化カルシウムと反応するけい酸量の減少に伴う C-S-H ゲル生成量の減少の可能性が考えられる。

塩化物イオンの浸透抑制効果について検討したところ、いずれのモル比においても高い遮塩性が確認できたが、透水抑制効果と同様に、モル比によりその効果に違いが見られ、モル比 2.5 の表面含浸材において最も高い遮塩性が得られた。これは、試験体表面の緻密性が高いほど遮水性が高く、塩化物イオンの侵入が抑制されることに起因すると考えられる。

ビッカース硬さはけい酸塩系表面含浸材の含浸深さと相関性があり、ビッカース硬さが内部よりも高い値となる深さまで改質されていると判断することができる。そこで、各モル比の含浸材を塗布したモルタルにおけるビッカース硬さを測定したところ、モル比 2.5 では深さ 8~9 mm 程度まで改質されており、他のモル比の改質深さ(約 6~7 mm)に比べて改質深さが深いことが確認できた。これは、モル比が低いほど粘度が低下し、さらにモルタルとの反応が比較的穏やかであるためモルタルへの浸透性が高くなると考えられる。

以上の結果は、水溶液中におけるけい酸ナトリウムの存在形態に由来すると考えられる。すなわち、モル比が小さい場合、シリケートイオンはほとんどがモノマー ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) として存在するが、モル比が高くなるにつれて自己会合し、二量体やオリゴマーとなり、さらにモル比が大きくなると複雑なポリマー構造となることが知られている。本研究で得られた結果より、けい酸ナトリウムのモル比を変えた場合、溶液中のシリケートイオンの構造が C-S-H ゲルの生成に最も影響を与えていると考えるのが妥当であり、シリケートイオンのモノマーが多くなる低いモル比のけい酸ナトリウムでは、水酸化カルシウムとの反応性に富んだ活性種が多く、緻密な C-S-H ゲルを多く生成しやすいと考えられる。ただし、モル比 2.1 の場合、けい酸ナトリウムの pH が高く、アルカリが C-S-H ゲルの生成を抑制していると考えられる。一方、けい酸ナトリウムのモル

比が高くなると、自己会合によるポリマーが優先種となり、その一部は早期にゲル化する。また、このポリマー化した化学種は水酸化カルシウムとの反応活性が低いと考えられ、緻密な C-S-H ゲルの生成が抑制されるのではないかと推測される。

以上のように、詳細な検討が必要な項目はあるものの、けい酸ナトリウムを主成分とする表面含浸材においては、主成分であるけい酸ナトリウムのモル比を 2.3~2.7 とすることで高い改質効果が得られる実験的事実を見出すことができ、反応型けい酸塩系表面含浸材の反応機構に関する新しい知見であり、特筆すべき結果と言える。また、この知見は改質効果の高いけい酸塩系表面含浸材の開発に寄与するものと考えられる。

(4) 以上のように、本研究では、硫酸劣化に対するけい酸塩系表面含浸材の塗布効果と塗布時の劣化メカニズムに関する知見を得ることができ、けい酸塩系表面含浸材の適用範囲の拡大に繋がる可能性を示したが、そのためには、硫酸劣化を生じる実環境での検証と表面含浸材を塗布した際の詳細な硫酸劣化メカニズムの解明が必要不可欠である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 大嶋俊一、大溝尚英、宮里心一、黒岩大地	4. 巻 73
2. 論文標題 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基礎的検討	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート論文集	6. 最初と最後の頁 229-236
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14250/cement.73.229	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大嶋俊一、黒岩大地、西野英哉、宮里心一	4. 巻 41
2. 論文標題 けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムのモル比とモルタルの改質効果に関する検討	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 1577-1582
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大嶋俊一、黒岩大地、西野英哉、宮里心一
2. 発表標題 けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムのモル比とモルタルの改質効果に関する検討
3. 学会等名 コンクリート工学年次大会2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山崎 誠志  (YAMAZAKI Satoshi)  (40291760)	静岡理科大学・理工学部・教授    (33803)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------