

# 水ガラス系無機結合材の塗膜の硬化及び劣化機構

福島 敏夫\*

(受付 1994年3月18日 審査終了 1994年5月31日)

## 要 旨

水溶性珪酸アルカリとしての水ガラスの建築用の無機接着材及び表面コーティング材としての利用のための基礎特性の資料を得ることを目的として、温度 20℃、相対湿度 60% の恒温恒湿状態で各種の下地に塗布された塗膜の硬化過程を、反射吸収型赤外分光分析による赤外吸収スペクトルの経時変化で調べると共に、硬化後の塗膜の耐水性を、50℃温水浸漬下で、蛍光分析によるアルカリ金属イオン溶出量及び硬化塗膜の重量減少の経時変化として調べた。その結果、水ガラスの硬化塗膜は最も基本的なシロキサン構造を持つ無機高分子として位置づけられること、耐水性に硬化温度が大きく影響すること、硬化塗膜の温水中での劣化過程は、シロキサン構造からシラノール構造への解重合反応に基づくもので、その重量減少の経時変化は一定の誘導期を伴う定数項を伴う放物線則に従うことなどが明らかとなった。これらの劣化過程に関する実験結果についての考察と総合化を基礎として、塗膜の劣化機構に関する理論的解析が展開されている。

キーワード：水ガラス、塗膜、硬化、シロキサン構造、無機高分子、赤外分光分析、蛍光分析、耐水性、重量減少、放物線則

## 1. はじめに

水溶性珪酸アルカリとしての水ガラスは、資源的にも豊富で安価な無機高分子結合材として、土壌硬化材、耐火接着材、耐火セメント、表面処理材のビークルの形で建築・土木分野で利用されてきた<sup>1)</sup>。

最近では、シリコーン樹脂製造や無機発泡断熱泡ガラスの原料として<sup>2)</sup>、また中性化が進行した鉄筋コンクリート造建築物の補修材としての建築用途も検討されつつある。しかし、金属酸化物と化学結合させないかぎりには、その硬化塗膜は、単独では耐水性が乏しく、白華が起りやすいとされており、その利用に当たっては、的確な耐久性の評価が必要である。

水ガラスは、 $M_2O \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  ( $x, y$ : モル比;  $M$ : Na, K, Li,  $NR_4$ ) の一般的組成で表すことができ、水ガラス中での水溶性珪酸アニオンは、強く水分子が配位した、部分重合したシロキシシラノール塩の形で存在していると報告されている<sup>3)-6)</sup>。水ガラスは、乾燥すると水を失いながら硬化するが、水ガラスの組成は、最も簡単なガラス構造となっており、その硬化体は最も簡単な無機高分子として学術的にも興味がある。最近の地球環境問題の重要性の社会的認識が高まるなかで、高分子材料のリサイクルも環境負荷低減のための解決策の一つとして上げられているが、その場合に、硬化した高分子材料の解重合によるモノマーの再生法がその鍵とされている。硬化した水ガラスが、最も簡単な無機高分子の形となっており温水浸漬によるその劣化が、最も理想化された形の解重合反応過程と考えられることから、材料の長寿命化とリサイクル性の両立という観点

\*Toshio FUKUSHIMA

建設省建築研究所 〒305 茨城県つくば市立原1番地

から考えると、水ガラスの硬化と劣化の過程のメカニズムの解明は、高分子のリサイクルに向けての解重合の方法を探るうえでの一つの指標を与えることになるものと考えられる。

本研究は、水ガラス系無機結合材を無機接着材や表面コーティング材として利用する際の基礎資料を得ることを目的として、標準条件（20℃，60％RHの恒温恒湿室）で、各種の下地に塗布された水ガラス系結合材の塗膜の硬化過程と、温水浸漬試験による塗膜の劣化過程及び硬化温度が塗膜の耐水性に及ぼす影響について、反射吸収法による赤外分光分析による赤外吸収スペクトル解析及び蛍光分析によるアルカリ金属イオン溶出量及び硬化塗膜の重量減少の時間変化によって調べ、塗膜の硬化及び劣化機構についての考察を行い<sup>(6)~(9)</sup>、それを基にして、硬化塗膜の劣化機構について理論的解析を行った結果について報告するものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 水ガラスの種類及び試験体製作条件

実験に使用した水ガラスの種類を Table 1 に示す。多孔質下地（石綿スレート板及び段ボール紙）

及び非多孔質下地（ガラス及びスチール）の平板（50 mm×20 mm）に均一に2度塗り、標準条件（20℃，60％R.H.）及び Table 2 に示される乾燥条件で乾燥し硬化させた。すなわち、いっきに高温にして乾燥すると、硬化が急速に進行するが、水蒸気等の影響で塗膜に微細ひびわれや発泡が生じ易いために、常温、120℃，150℃，180℃と徐々に温度を上げて、緩やかに乾燥させた。塗膜の硬化温度は、乾燥条件により最終的に設定される温度に対応し、塗膜の種類に固有な明確な一定特性値は示さない。塗膜厚さは、20～50 mg/10 cm<sup>2</sup>であり、水ガラス系無機結合材の種類と下地材ごとにその厚さは異なっている。

### 2.2 赤外吸収スペクトル測定

反射吸収法（Reflection-Absorption Method）により、塗膜表面の赤外吸収スペクトルの測定を行った。すなわち、臭化タリウム-ヨー化タリウム混晶（TlBr-TlI）の全反射プリズムを利用し、全反射プリズムの反射スペクトルを赤外分光光度計に内蔵されたマイクロコンピュータにあらかじめ記憶させ、試料の反射スペクトルとの差を自動記録させることにより、硬化塗膜及び劣化した塗膜の特性赤外吸収スペクトル（IR）を得た。

Table 1 Types of compositions of water glass inorganic binders ( $M_2O \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ )

M	n	M <sub>2</sub> O(%)	SiO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O(%)	Specific gravity	PH
Na	2.1	17-18	36-38	44-47	1.69	12.2
	3.2	8-9	28-30	61-68	1.38	11.5
K	3.9	8.3	20.8	27-29	1.26	11.3
Li	4.5	2.9	20	77	-	11.0

Table 2 Drying conditions of water glass of sodium silicate types

Sample	Identification number	Drying condition
Na <sub>2</sub> O · 3.2 SiO <sub>2</sub>	1	20℃ 1 hr + 120℃ 3 hr
	2	20℃ 1 hr + 120℃ 1 hr + 150℃ 3 hr
	3	20℃ 1 hr + 120℃ 3 hr + 150℃ 1 hr + 180℃ 3 hr
Na <sub>2</sub> O · 2.1 SiO <sub>2</sub>	1	20℃ 1 hr + 120℃ 3 hr

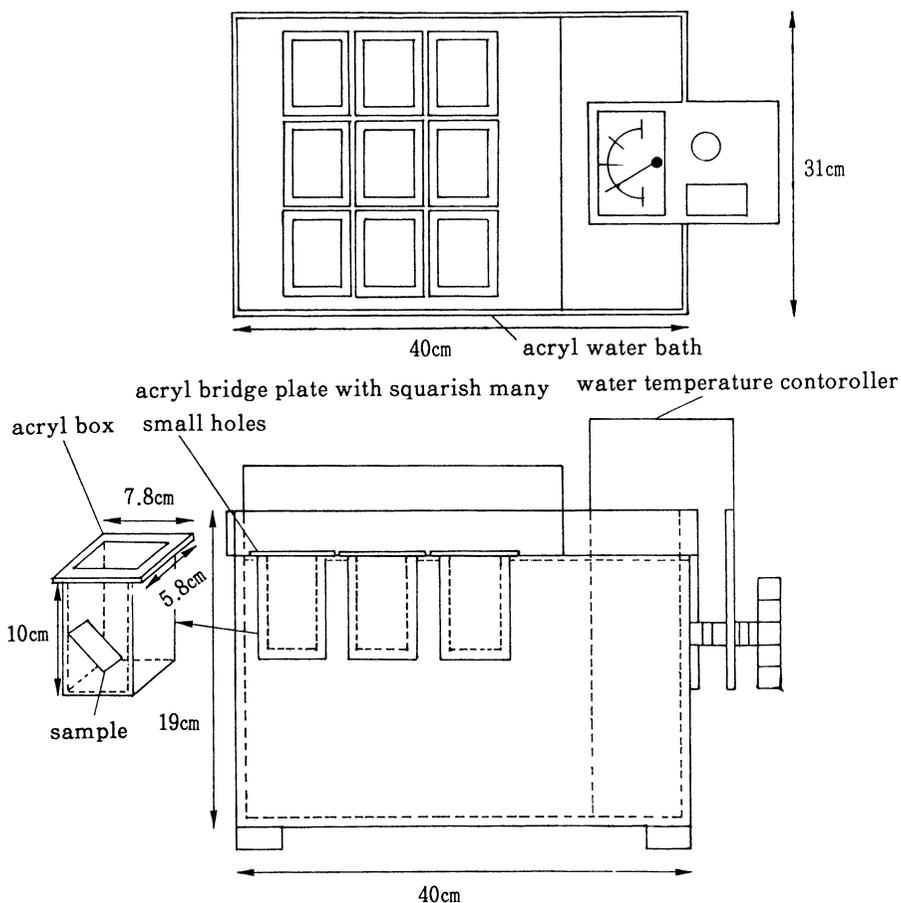


Fig.1 Situations of test specimens in transparent acrylic double basins.

### 2.3 硬化塗膜の温水浸漬による促進劣化試験及び炎光分析

典型的な水ガラスである各種組成の珪酸ナトリウムを Table 2 の条件下でスチール板下地に乾燥硬化させた後、試料を温度 50℃ の温水中に浸漬し、溶解した Na<sup>+</sup>イオン量を炎光光度計で測定した。また、Fig.1 に示されるように、透明アクリル 2 重層内に試料を設置して試験体の状況を観察し、まだ塗膜が残存していることを確認しながら、温水中からとりだして乾燥させ、塗膜の劣化進行状況を IR 変化として観測すると共に、その重量減少の時間変化を調べた。一時間後の硬化塗膜の重量減少量及び重量減少半減期、3 時間後に

おける溶出 Na<sup>+</sup>イオン量を、硬化塗膜の耐水性の尺度とした。

## 3. 実験結果及びその考察

### 3.1 塗膜の硬化過程と各種硬化塗膜の IR による分子構造の比較

Fig.2 は、3 号珪酸ナトリウム水ガラス Na<sub>2</sub>O・3.2 SiO<sub>2</sub> の塗膜の硬化過程を IR で調べた結果を示す。塗膜成形直後は、シラノール基 (≡Si-OH) によると思われる 400 cm<sup>-1</sup> 付近の赤外吸収ピークが主であり、水の残存吸収ピークも見られるが、硬化が進むにつれて、900 cm<sup>-1</sup> 付近の ≡Si-

O<sup>-</sup>及び1,100 cm<sup>-1</sup>付近の≡Si-O-Si≡のシロキサン分子構造の吸収ピークが現われ、やがて、それが主な赤外吸収ピークとなる。このことは、塗膜の硬化過程は、明らかに、シラノール基の脱水縮重合によるシロキサン構造への転化による無機高分子化の過程であることを意味するものであり、硬化塗膜は、シリコン樹脂に類似した典型的な無機高分子の形をしていると考えられる。他方、外観観察では、約2ヶ月後に、塗膜表面に白い粉が見られる白華現象が起こったが、IRでは、50日後頃に、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>による1,450 cm<sup>-1</sup>赤外吸収ピークが見られるようになった。このことは、一部加水分解しないままに残っていた末端のシラノール基のNa塩が空気中の二酸化炭素と炭酸化反応を起こし、炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)に変化していくことを意味している。

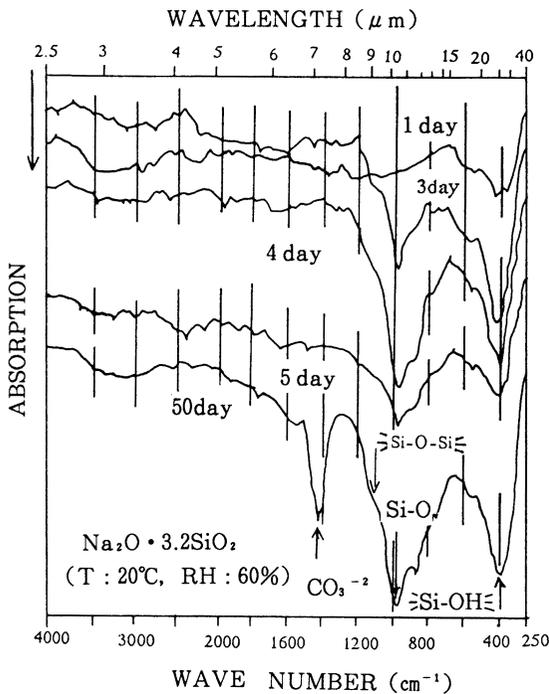


Fig.2 IR spectra showing the hardening process of a film of water glass of sodium silicate type (Na<sub>2</sub>O · 3.2SiO<sub>2</sub>) coated on an asbestos cement board.

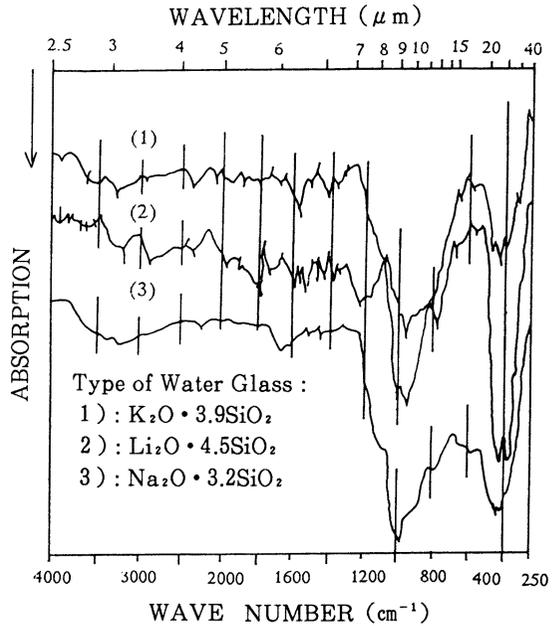


Fig.3 Comparison of IR spectra of films of various types of water glass dried for one month for the substrate of cardboard.

Fig.3は、段ボール紙の下地に塗布された3種類の水ガラス系無機結合材(珪酸カリウム(K<sub>2</sub>O · 3.9 SiO<sub>2</sub>), 珪酸リシウム(Li<sub>2</sub>O · 4.3 SiO<sub>2</sub>), 珪酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>O · 3.2 SiO<sub>2</sub>))の塗膜の標準条件下での硬化約1ヶ月経過後のIRを比べたものである。珪酸カリウム及び珪酸ナトリウムの塗膜では、重合が良く進行していて、シロキサン分子構造の赤外吸収強度の方がシラノール分子構造の赤外吸収強度よりも大きい。珪酸リシウムでは、SiO<sub>2</sub>成分含有量が一番大きいにもかかわらず、重合度が十分でなく、シラノール分子構造の赤外吸収強度の方がかなり大きくなっている。なお、珪酸リシウムでは、段ボール紙や石綿板のように下地への浸透が可能な多孔質下地の場合には、比較的塗膜性状がよいが、ガラスや、スチールのような非多孔質下地では、塗膜性状が悪く、特にスチール下地では、短期間にひびわれが観測

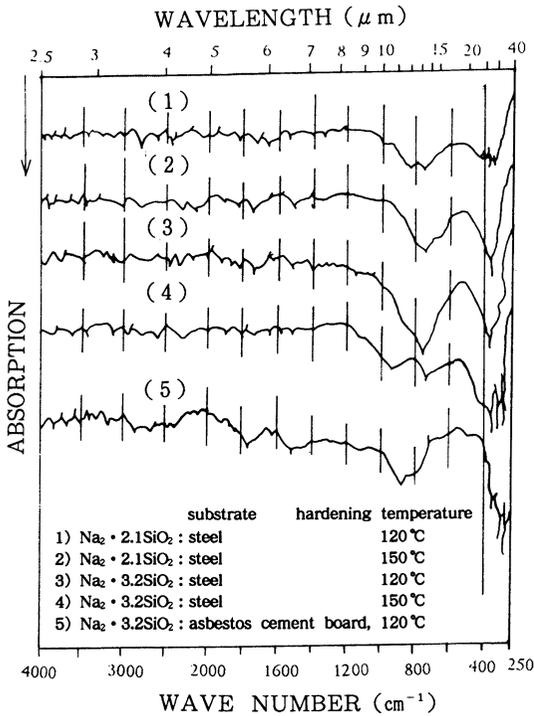


Fig.4 Comparison of IR spectra of films of sodium silicate type water glass under various drying conditions and for various substrates.

された。

Fig.4は、各種の乾燥条件及び下地条件での各種の組成の珪酸ナトリウム水ガラスの硬化塗膜のIRを比較したものである。この場合、モル比と乾燥温度条件が硬化塗膜の重合度に大きく影響するが、下地条件の影響は、それほど顕著ではない。他方、Fig.2及びFig.3の多孔質下地の場合に顕著に観測された、水素結合した水酸基(-OH)及び会合した水酸基(-OH)の吸収等による2,100~3,400 cm<sup>-1</sup>の幅広い吸収は、非多孔質下地ではほぼ消失している。低い硬化温度の場合においては、770 cm<sup>-1</sup>の吸収のほかに、850及び950 cm<sup>-1</sup>付近にも吸収があるが、高い硬化温度においては、770 cm<sup>-1</sup>の吸収のみが観測された。これら

の実験結果は、その硬化過程は、下地条件や温度条件の影響を受けるものの、水ガラスの硬化塗膜は、明らかに、シロキサン分子構造を骨格とする無機高分子の形を取っており、その硬化過程は、シラノール分子構造からシロキサン分子構造への脱水縮重合過程であることを示すものである。

### 3.2 温水浸漬実験結果

#### (1) 硬化塗膜の赤外吸収スペクトル変化

Fig.5は、珪酸ナトリウム水ガラス (Na<sub>2</sub>O · 2.1 SiO<sub>2</sub> ; Na<sub>2</sub>O · 3.2 SiO<sub>2</sub>) の硬化塗膜の温水浸漬中でのIRスペクトルの変化を示す。温水浸漬時間が大きくなるにつれて、シラノール分子構造による赤外吸収が増大して行くことがわかる。

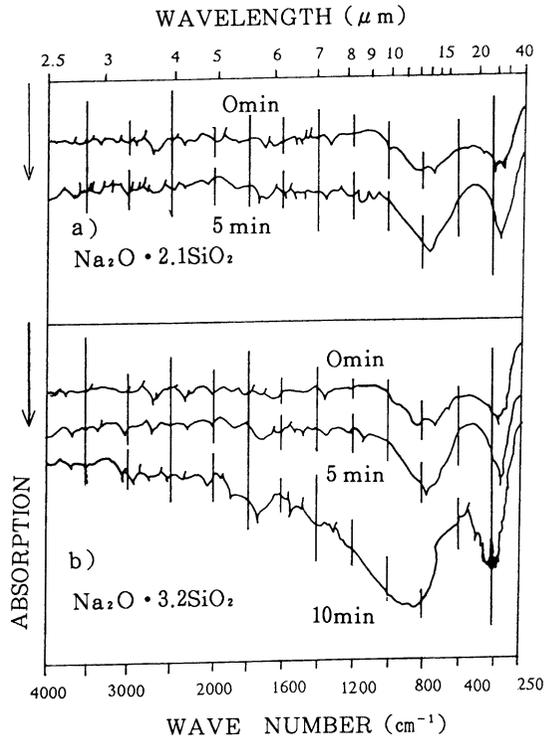


Fig.5 IR spectra of the deterioration processes of films of hardened sodium silicate type water glass coated on the substrate of steel plates during immersion in 50 °C hot water (dried at 120 °C).

また、塗膜の劣化と共に、 $600 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ に見られる微細構造が消え、 $900 \text{ cm}^{-1}$ にピークを持つ幅広い吸収に変わり、また、 $400 \text{ cm}^{-1}$ の $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 基に、水による形状の乱れが生じている。これらは、明らかに、温水浸漬中の硬化塗膜の劣化は、水の侵食によるシロキサン分子構造からシラノール分子構造への転換過程を示す無機高分子の解重合反応に基づくものであることを示すものである。

(2) 硬化塗膜の重量減量変化

Fig.6は、温水浸漬中における硬化塗膜の重量減少の時間変化を示すものである。ここでは、初期の塗膜厚さが硬化塗膜により違っているので、比較をするために、重量は換算重量比で表してある。重量減少は、硬化温度が低いときには、原点を通る経過時間の平方根に比例するが、高い温度で硬化した塗膜では、解重合反応が開始するまでに一定の誘導期があり、重量減少は、定数項を伴

う放物線則 ( $\sqrt{t}$  則) に従うことを示している。

他方、 $\text{SiO}_2$ 含有成分の多い程、放物線則の傾きが小さく、耐水性が比較的良好になることがわかる。

すなわち、重量減少の時間変化は、

$$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.1 \text{SiO}_2 \text{ (硬化温度 } 120^\circ\text{C)} : \frac{X}{X_{01}} = 20\sqrt{t} \quad (1)$$

$$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.2 \text{SiO}_2 \text{ (硬化温度 } 120^\circ\text{C)} : \frac{X}{X_{02}} = 6.5\sqrt{t} \quad (2)$$

$$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.2 \text{SiO}_2 \text{ (硬化温度 } 150^\circ\text{C)} : \frac{X}{X_{03}} = 5.5\sqrt{t} \quad (3)$$

$$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.2 \text{SiO}_2 \text{ (硬化温度 } 180^\circ\text{C)} : \frac{X}{X_{04}} = 8.9\sqrt{t} - 5 \quad (4)$$

で表せる。ここで $X_{01}$ 、 $X_{02}$ 、 $X_{03}$ 、 $X_{04}$ は、劣化前の初期硬化塗膜重量で、その値は、Fig.6内に表示されている。

他方、1時間後の重量減少量を比較すると、

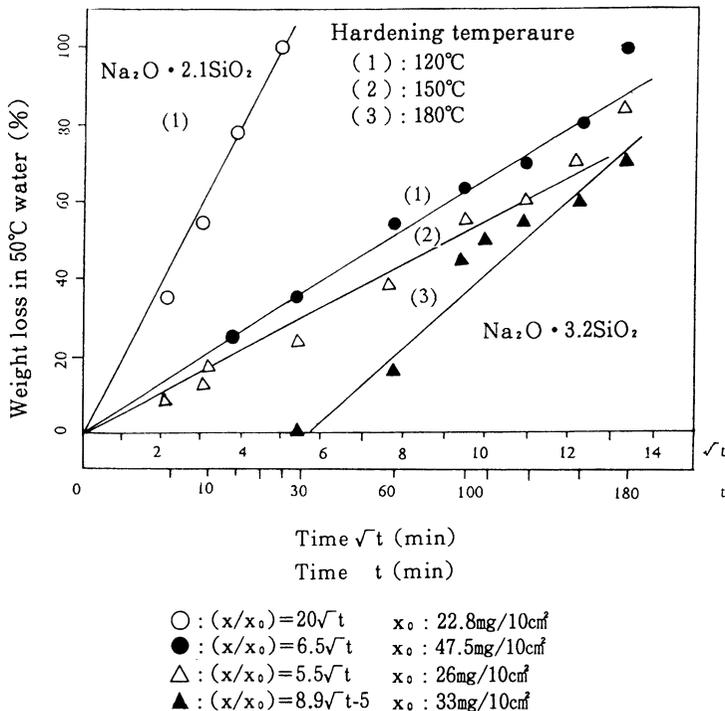


Fig.6 Change of weight loss with time of sodium silicate type water glass coated on the substrate of steel plates during immersion in 50°C hot water.

SiO<sub>2</sub>含有成分が少ない2号珪酸ソーダ (Na<sub>2</sub>O・2.1 SiO<sub>2</sub>) では、ほとんど100%近くまで重量が失われているのに対して、SiO<sub>2</sub>含有成分の多い3号珪酸ソーダ (Na<sub>2</sub>O・3.2 SiO<sub>2</sub>) では、かなり重量が残っており、また、同じ3号珪酸ソーダでは、硬化温度が低いほど重量減少は著しい。SiO<sub>2</sub>含有成分が少なく、硬化温度が低い塗膜ほど、解重合が起こりやすいことを示している。

重量半減期で比較すると、2号珪酸ソーダ (Na<sub>2</sub>O・2.1 SiO<sub>2</sub>) では、わずか10分に過ぎないが、硬化温度180℃の3号珪酸ソーダでは、105分まで長くなる。この場合には、重量減少が始まる前の誘導期30分も含まれており、それを差引くと75分となる。

(3) 溶出ナトリウムイオン量変化

温水浸漬直後から次第にNa<sup>+</sup>イオンが温水中に溶出してゆくが、溶出量の増大傾向は、ちょうど、硬化塗膜の重量減少の傾向とほぼ対応している。Na<sup>+</sup>イオンの溶解とそれに続く珪酸アニオンの溶解が、重量減少をもたらすものと考えられる。3時間後に温水中に溶存しているNa<sup>+</sup>イオンを比較すると、SiO<sub>2</sub>含有成分が少なく、硬化温度が低い塗膜ほど、溶存しているNa<sup>+</sup>イオン量が多く、1時間後の重量減少の場合と良い一致を示している。

温水浸漬試験で得られたこれらの結果に基づいて、硬化塗膜の耐水性について、一時間後の硬化塗膜の重量減少量、半減期、3時間後の溶出ナトリウムイオン量などのいろいろな尺度から評価を行った。その結果を、Table 3にまとめて示す。

4. 塗膜の劣化機構に関する理論的解析

4.1 数学的モデル

前節の実験結果を考慮して、拡散性の水及び二酸化炭素の化学的侵食による水ガラスの硬化塗膜の劣化過程について、以下のように数学的定式化を行った。数学的モデルの模式図をFig.7に示す。

(1)硬化した塗膜(厚さ:L)の劣化は、液層の水または気層の二酸化炭素が、境界層を介して硬化塗膜の固体表面と接触する時、表面から時間の経過と共に連続的に起こり、塗膜は変質するかまたは消失するものとする。この時、固体表面の最初の位置をx軸の原点とし、ある一定時間(t)経過後に更新される液-固界面(又は気-固界面)をx=δとする。

(2)硬化塗膜の劣化は、次の反応式に示される形のシロキサン分子構造の無機高分子の解重合反応によって進行する(ただし、m>n; k<sub>2</sub>, k<sub>2</sub>'は、それぞれの反応の2次反応速度定数)。

Table 3 Results of water-tightness of various types of hardened water glass films from points of view of weight loss, half life period and concentration of solvled Na<sup>+</sup> ion

Sample	Thickness of film	Weight loss after one hour	Half life period	Na <sup>+</sup> ion amount after three hours
Na <sub>2</sub> O・3.2 SiO <sub>2</sub> drying condition 1	47.5 mg/10 cm <sup>2</sup>	55.60 %	42 min	83 μg/ml
drying condition 2	26 mg/10 cm <sup>2</sup>	37.30 %	80 min	42 μg/ml
drying condition 3	33 mg/10 cm <sup>2</sup>	15.30 %	105 min	18 μg/ml
Na <sub>2</sub> O・2.1 SiO <sub>2</sub> drying condition 1	22.8 mg/10 cm <sup>2</sup>	100 %	10 min	184 μg/ml

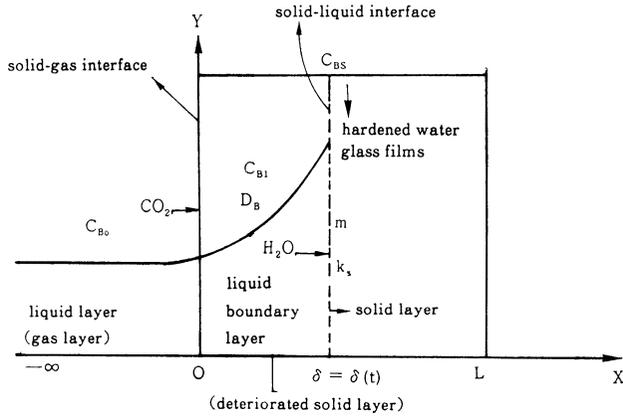
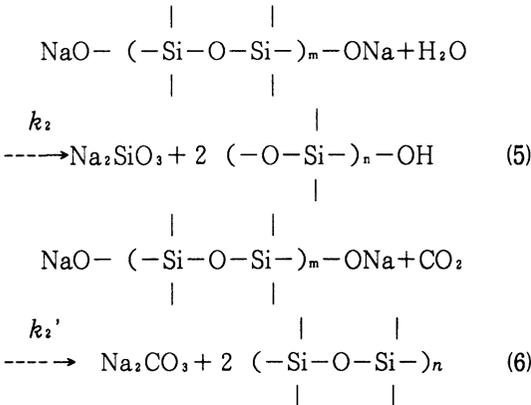


Fig.7 Schematic diagram of mathematical model of deterioration of hardened water glass films by chemical attack of diffusive water or carbon dioxide.



これらの反応は、水及び二酸化炭素の拡散と比較した場合に十分早くて、事実上瞬間的な反応と見なすことができ、非定常拡散過程が律速段階であるものと考えられることとする。

(3)水による化学的侵食の場合には、固体表面は、経過時間と共に  $x$  軸の正の方向に移動し、拡散性の水は、硬化塗膜の固体表面の最初の位置と劣化により連続的に移動するある一定時間後の位置との間に形成される液層境界層内で、拡散障害性の物質移動抵抗を生じることになる。これは、見方を変えるならば、硬化塗膜から溶出する珪酸ナトリウムが、液一固界面での物質移動抵抗を受けながら、液層境界層内を逆方向に拡散することに対応する。他方、二酸化炭素による侵食の場合には、

表面部分に劣化層が形成され、反応面は連続的に内部に移動するが、物質移動抵抗は、最初の固体表面の位置で表面物質移動抵抗を受けることになる。

(4)有効拡散係数は、次のようなアレニウス式に従った温度依存性を示すこととする。

$$D_B = D_{B0} \exp\left(-\frac{E_A}{kt}\right) \quad (7)$$

以上の前提条件に基づいて、数学的定式化を行うと、珪酸ナトリウムの溶出と境界層内の逆拡散過程として考えられる硬化塗膜の劣化過程に関しては、次の初期条件及び境界条件に基づく非定常拡散方程式の形に表すことができる。

[基礎微分方程式]

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \quad (8)$$

[初期条件]

$$t \leq 0, \quad 0 \leq x < L : C_B = C_{BS} \quad (9)$$

[境界条件]

$$t > 0, \quad -\infty < x < 0 : C_B = C_{B0} \quad (10)$$

$$t > 0, \quad x = 0 : C_B = C_{B0} \quad (11)$$

$$t > 0, \quad x = \delta : \quad C_B = C_{Bs} \quad (12)$$

$$t > 0, \quad x = \delta : \quad -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} = k_s (C_B - mC_{Bs}) \quad (13)$$

$$t > 0, \quad \delta \leq x < L : \quad C_B = C_{Bs} \quad (14)$$

ここで、

$C_B$  : 液層境界層内での珪酸ナトリウムの時間と距離により連続的に変化するモル濃度

$C_o, C_{Bs}$  : 液相境界層外部及び硬化塗膜内部における珪酸ナトリウムのモル濃度

$D_B$  : 液層境界層における珪酸ナトリウムの有効拡散係数

$m$  : 液一固界面での珪酸ナトリウムの平衡定数

$k_s$  : 液一固界面での珪酸ナトリウムの物質移動係数

なお、式(13)の境界条件は、液一固界面における珪酸ナトリウム濃度が非平衡状態にあり、拡散過程が界面物質移動抵抗を受けることを示すものである。

#### 4.2 解析結果

上記の基本方程式を、与えられた初期及び境界条件のもとで、ラプラス変換法によって解くと、付録に示されるように、近似解として、時間 ( $t$ ) と重量減少 ( $W/W_o$ ) に関する次のような定数項を伴う放物線則が得られる。

$$W/W_o = A\sqrt{t} - B : (B/A)^2 \equiv t_o < t \quad (11)$$

$$W/W_o = 0 : 0 \leq t \leq t_o \quad (12)$$

すなわち、誘導期までは、重量減少は起こらないが、誘導期以降から重量減少が始まり、その進行は、負の定数項を伴う経過時間の平方根に比例する一般的な放物線則に従うことになる。この定数項を含む一般的な放物線則は、高分子仕上塗材で表面処理したコンクリートの中酸化進行の場合にも導出され、実りある研究成果が得られた<sup>8)-10)</sup>。

今回もこの式により、塗膜の劣化に関する実験結果を理論的に裏付けることができる。

#### 5. 結 論

各種の下地材への各種の水ガラス系無機結合材の塗膜の硬化及び劣化過程を経時的変化としてとらえると共に、理論的解釈を行い、耐久性評価の基礎資料を得た。

その結果、次のことが明らかになった。

- 1) 水ガラス系無機結合材の塗膜の硬化過程は、シラノール分子構造からシロキサン構造への転換に基づく縮重合過程であり、硬化塗膜は、最も基本的なシロキサン構造を持つ無機高分子である。
- 2) 水ガラス系無機結合材の塗膜の劣化過程は、空気中では二酸化炭素、水中では、水の侵食によって生じる、解重合過程である。
- 3) 硬化塗膜の浸水中での重量減少の経時変化は、一定の誘導期を伴う放物線則に従うが、耐水性は、塗膜の硬化温度が大きく影響する。

#### 引用文献

- 1) Horikawa, N. R., Lange, K. R and Schleyer, W. L. : "Drying and water resistance of sillicate films" , *Adhesives Age*, July, 30-34 (1967)
- 2) 湖浜重実 : 水ガラスを原料として利用したシロキサンポリマーの新しい合成, *科学と工業*, **51**, 9-17 (1977)
- 3) Naumann, R. V. and Debye, P. : "Light scattering investigation of carefully filtered sodium silicate solutions" , *Journal of Physical Colloid Chemistry*, **55**, 1-9 (1951)
- 4) 浮橋寛 : 旭硝子研究報告 No.10 (1960) p.69
- 5) Meyer, H. 著, 奥田進訳 : 「水ガラス」, 54-63, コロナ社, (1950)
- 6) 福島敏夫 : 水ガラス系無機結合材の塗膜の硬化過程と耐久性について, 日本建築学会大会学術

- 講演梗概集 (近畿), 材料・施工, 363-364 (1980)
- 7) Fukushima, T.: Mathematical Model of the Deterioration of Water-Glass Films, Proc. 3rd Internl. Conf. Durability of Building Materials and Components, Espoo, Finland, 536-548 (1984)
- 8) 福島敏夫: 水ガラス系無機結合材の塗膜の硬化及び劣化過程, マテリアルライフ学会第3回研究発表会要旨集, 32-37 (1992)
- 9) 福島敏夫: 高分子仕上塗材のコンクリートの中性化進行抑制効果, マテリアルライフ学会第2回研究発表会要旨集, 23-28 (1991)
- 10) 福島敏夫, 福士勲: 高分子仕上塗材がコンクリートの中性化進行に及ぼす影響の定量的評価-鉄筋コンクリート造建築物外壁の耐久性予測法に関する研究(その2), 日本建築学会構造系論文報告集, No.428, 1-12 (1992)
- 11) 福島敏夫, 福士勲, 友沢史紀: 劣化の影響を考慮した表面仕上材の中性化抑制効果の定量評価と等価かぶりコンクリート厚さの設定法, セメント・コンクリート論文集, No.46, 598-603 (1992)

付 録

水ガラス硬化塗膜の温水浸漬条件下での重量減少過程に対する一般的な放物線則の導出

[基礎微分方程式]

$$\partial C_B / \partial t = D_B \partial^2 C_B / \partial x^2 \quad (A 1)$$

[初期条件]

$$t \leq 0, \quad 0 \leq x < L : C_B = C_{B_0} \quad (A 2)$$

[境界条件]

$$t > 0, \quad -\infty < x < 0 : C_B = C_{B_0} \quad (A 3)$$

$$t > 0, \quad x = 0 : C_B = C_{B_0} \quad (A 4)$$

$$t > 0, \quad x = \delta : C_B = C_{B_s} \quad (A 5)$$

$$t > 0, \quad x = \delta : -D_B \partial C_B / \partial x = k_s (C_B - m C_{B_s}) \quad (A 6)$$

$$t > 0, \quad \delta \leq x < L : C_B = C_{B_s} \quad (A 7)$$

(A 1) に Laplace 変換を行い,

$$C_B(x, s) \equiv L [C_B(x, t)] = \int_0^{\infty} e^{-st} C_B(x, t) dt$$

とおき, (A 2) の初期条件を用いると,

$$D_B d^2 C_B / dx^2 - s C_B + C_{B_0} = 0$$

$$\therefore d^2 C_B / dx^2 - (s/D_B) C_B = - (C_{B_0}/D_B) \quad (A 8)$$

積分定数を A, B とすると,

$$C_B = A \exp(x\sqrt{s/D_B}) + B \exp(-x\sqrt{s/D_B}) + C_{B_0}/s \quad (A 9)$$

$$\therefore dC_B/dx$$

$$= \sqrt{s/D_B} \{ A \exp(x\sqrt{s/D_B}) - B \exp(-x\sqrt{s/D_B}) \} \quad (A 10)$$

境界条件 (A 3) から,

$$x = \delta : C_B = C_{B_s}/s \quad (A 11)$$

境界条件 (A 4) から,

$$x = 0 : C_B = C_{B_0}/s \quad (A 12)$$

したがって,

$$C_B(x, s) = (C_{B_s} - C_{B_0}) \times \sinh(x - \delta) \sqrt{s/D_B} / s \cdot \sinh \delta \sqrt{s/D_B} \quad (A 13)$$

また,

$$dC_B/dx = \sqrt{s/D_B} \times (C_{B_s} - C_{B_0}) \cosh(x - \delta) \sqrt{s/D_B} / s \cdot \sinh \delta \sqrt{s/D_B} \quad (A 14)$$

よって, 液-固界面から溶解する珪酸ナトリウムのモル流束は,

$$N_B(\delta, s) = -D_B (dC_B(x, s)/dx)_{x=\delta} = -D_B \sqrt{s/D_B} (C_{B_s} - C_{B_0}) / s \cdot \sinh \delta \sqrt{s/D_B} = -\sqrt{D_B} (C_{B_s} - C_{B_0}) / \sqrt{s} \cdot \sinh \delta \sqrt{s/D_B} \quad (A 15)$$

Laplace 逆変換を行うと,

$$N_B(\delta, s) = (C_{B_0} - C_{B_s}) [ 2\sqrt{D_B/\pi t} \exp(-\delta^2/4D_B t) + \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{D_B/\pi t} \exp(-(n+1)\delta^2/2D_B t) ] \quad (A 16)$$

したがって, 液-固界面の断面積 A を介して, 時間 0 ~ t に, 水ガラス効果塗膜から溶解する珪酸ナトリウムの重量は, 分子量を M\_0 とすると,

$$W = M_0 A (C_{B_0} - C_{B_s}) \times \int_0^t N_B(\delta, s) dt = M_0 A (C_{B_0} - C_{B_s}) \times \{ [ 4\sqrt{D_B t/\pi} \exp(-\delta^2/4D_B t) - \delta \operatorname{erfc}(\delta/2\sqrt{D_B t}) ] + \sum_{n=1}^{\infty} [ 4\sqrt{D_B t/\pi} \exp(-(n+1)\delta^2/2D_B t) - \delta \operatorname{erfc}\{(n+1)\delta/\sqrt{D_B t}\} ] \} \quad (A 17)$$

となる.

$x/2\sqrt{D_B t} \approx 0$  の場合,

$$\exp(-\delta^2/4D_B t) \approx 1 - \delta^2/4D_B t$$

$$\operatorname{erfc}(\delta/2\sqrt{D_B t}) \approx (2/\sqrt{\pi}) \delta/2\sqrt{D_B t}$$

と近似することができる. また, 級数項は, 一定値 P に近似すると, 次の式が得られる.

$$W \approx M_0 A (C_{B_0} - C_{B_s}) \times \{ 4\sqrt{D_B t/\pi} (1 - \delta^2/4D_B t) - \delta (2/\sqrt{\pi}) \delta/2\sqrt{D_B t} \} + P = M_0 A (C_{B_0} - C_{B_s}) \times (4\sqrt{D_B t/\pi} - 2\delta^2/\sqrt{\pi D_B t})$$

したがって、 $W_0$ を水ガラス硬化塗膜の初期重量とすると、その重量減少率は、

$$W/W_0 = (M_0/W_0) A (C_{Bs} - C_{Bo}) \times (-4\sqrt{D_B t}/\pi + 2\delta^2/\sqrt{\pi D_B t} - P) \quad (A19)$$

で与えられることになる。

他方、境界条件 (A 6) に Laplace 変換を行うと、 $-D_B (dC_B(\delta, s)/dx) = k_s \{C_B(\delta, s) - C_{Bs}/s\}$  (A20)

したがって、 $(C_{Bs} - C_{Bo}) / \{\sqrt{s/D_B} \cdot \sinh \delta \sqrt{s/D}\}$   
 $= k_s (m-1) C_{Bs}/s$  (A21)

したがって、Laplace 逆変換を行うと、 $2(C_{Bs} - C_{Bo}) \{\sqrt{D_B/\pi t} \exp(-\delta^2/4D_B t) + \sum_{n=1}^{\infty} [\sqrt{D_B/\pi t} \exp(-(2n+1)\delta^2/4D_B t)] = k_s (m-1) C_{Bs}$  (A22)

短い接触時間に関しては、 $t \approx 0$ であるから、級数

項は無視し、

$$\exp(-\delta^2/4D_B t) \approx 1 - \delta^2/4D_B t \text{ という近似を行うと、}$$

$$\delta^2 \approx 4D_B t \times \{1 + \sqrt{\pi t/D_B} k_s (m-1) C_{Bs}/2(C_{Bs} - C_{Bo})\} \quad (A23)$$

$$\delta \approx 2\sqrt{D_B t} \quad (A24)$$

(A24) を (A18) に代入すると、

$$W/W_0 \approx M_0 A (C_{Bo} - C_{Bs}) \times (4\sqrt{D_B t}/\pi - 2 \times 4D_B t/\sqrt{\pi D_B t} + P) = (M_0/W_0) A (C_{Bs} - C_{Bo}) (4\sqrt{D_B t}/\pi - P) \quad (A25)$$

となり、水ガラス硬化塗膜の温水浸漬下での重量減少に関する定数項を伴う一般的な放物線則が導出されたことになる。

## Mechanisms of Hardening and Deterioration of Films of Water Glass Inorganic Binders

Toshio FUKUSHIMA \*

\* *Building Research Institute, Ministry of Construction (1-Tatehara, Tsukuba-shi, 305 Japan)*

### Synopsis

On the purpose of obtaining fundamental data necessary for application of water glass as alkali silicate soluble in water for inorganic adhesives and surface coating materials, hardening processes of films of various types of water glass ( $\text{MO}_2 \cdot n\text{SiO}_2$ ;  $M = \text{Na, K, Li}$ ) coated on steel plates, asbestos cement boards and cardboards were examined under controlled constant condition (20 °C, 60 % R.H.) by reflection-absorption type infrared spectroscopy. Water resistance of various types of films hardened at high temperatures were examined by the change with time of the weight loss under immersion in 50 °C hot water and the change with time of the concentration of  $\text{Na}^+$  ions solved in hot water by flame photospectroscopy. It was found that hardened films of water glass are assigned as the most fundamental inorganic polymers having siloxane molecular structures, and that they deteriorate in water by depolymerization process. The weight loss of films in immersion in 50 °C obeys the parabolic law concerning time involving a constant term, which shows a certain induction period before the weight loss occurs. Based upon consideration and comprehension of these experimental results, theoretical dynamic analysis are carried out on the deterioration mechanisms, and the parabolic law concerning time involving a constant term is derived.

[ *Materials Life*, 6 [ 3 ] 146–157 (July 1994) ]