論文　高浸透性を付与した表面改質剤がセメント硬化体の透水性および耐久性に及ぼす影響

鈴木　美樹*1・長沼　洋*2・名和　豊春*3

要旨：コンクリート構造物の表層部が脆弱化すると内部への劣化物質の進入が容易となる。このため，表層部を改質するべく表面改質剤の塗布という工法が開発されているが，浸透深さが数ミリ程度であるものが多かった。本研究で用いたシリケートを主成分とした新規の表面改質剤は深さ 40mm までの浸透性を示した。また実験の結果コンクリートの遮水性および塩化物イオン遮蔽性，凍結融解に対する抵抗性を向上することが確認された。

キーワード：表面改質，透水係数，塩分浸透，耐凍害性

1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性を向上させることは，枯渇が深刻な状況にある骨材の省資源化，および構造物のライフサイクルコスト低減に対して大きな意味を持ってきている。

特に鉄筋コンクリート構造物において表層コンクリートは緻密かつひび割れを持たない健全なものであれば，鉄筋腐食を引き起こす塩化物イオンや凍害，アルカリ骨材反応等を促進する水，その他の劣化物質を遮断するという重要な役割を担う部分である。しかし同時に乾燥や温度差，化学物質侵食などの外部環境にさらされ脆弱化しやすい部分でもある。

この表層コンクリートを強化，改質する手段の一つとして，工法が簡便な浸透性の表面改質剤の塗布がある。これはコンクリート表面上に塗布した改質剤が内部に浸透し，セメント水和物と同様の結晶を生成，緻密化するものである[1)]。しかし，浸透の深さが数ミリ程度しかないという問題があり，凍結融解作用時には改質部分のみが剥離し，以後改質剤を塗布しないものよりも劣化が進行するといった報告もある[2)]。浸透性能を改善し，改質部分が深さ数十ミリ程度までに及んでいれば，各種の劣化作用に対しても優れた抵抗性を示す可能性が考えられる。本研究ではリチウムシリケートを主成分とした新規の表面改質剤について，浸透性の確認を行い，次にこの改質剤の塗布がコンクリートの耐久性に及ぼす影響を実験によって検討した。

2. 表面改質剤の物性と塗布方法

新規の表面改質剤は数種のアルカリ金属を配合したリチウムシリケートを主成分とするもので（以下 LS と呼ぶ），実験では比較のためシリケート系の市販表面改質剤（以下 SC と呼ぶ）も用いた。**表－1** に表面改質剤の物性を示す。

塗布方法は，湿潤状態とした供試体表面に，0.1L/㎡（SC の場合 0.15L/㎡）を塗布し 60～90 分かけ浸透させた後散水養生し，0.1L/㎡をさらに 60～90 分かけて浸透させた。

3. 浸透性能の確認

3.1　使用材料および供試体の作製

新規の表面改質剤の浸透性能を確認するため，モルタル内部を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。供試体には W/C60%，砂セメント比 2.7 の普通セメントモルタル(φ50×100mm)を用いた。材齢 7 日で打設面のみに表面改質剤を塗布

*1　㈱ビー・ブレイン　技術部研究開発室長（正会員）
*2　㈱ビー・ブレイン　技術部研究開発員
*3　北海道大学大学院　工学研究科　環境循環システム専攻　教授（正会員）

し，湿潤養生後材齢 68 日で打設面に対して垂直に切断した。

3.2　実験結果および考察

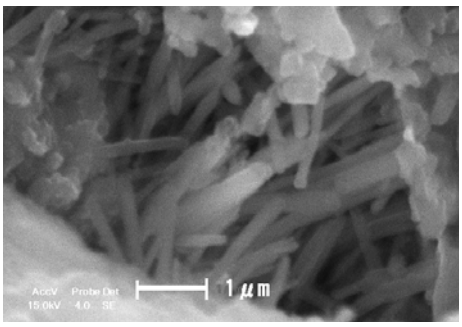
打設面から深さ 40mm 部分の SEM 画像を**図－１**に示す。また水酸化カルシウム飽和水溶液中に LS を滴下し生成された水和生成物（以下 LS ゲルと呼ぶ）の SEM 画像を**図－２**に示す。いずれにも類似した針状の生成物が確認された。同様の生成物は無塗布モルタルでは確認されず，SC 塗布の場合は表層から深さ 0.5mm 部分でわずかに観察された。

更に LS ゲルの化学組成を蛍光 X 線分析装置(XRF)により分析した。試料には LS ゲルを遠心分離器で液層から分離し，そのゲルをイオン交換水で洗浄して未反応 Ca イオンを除去した後，乾燥させたものを用いた。分析結果を**表－２**に，またここから得られた成分の比を**表－３**に示す。**表－３**に示すように, LS ゲルの Ca/ Si 比は C-S-H の 1/2 程度，Ca/Al 比はエトリンガイトの 9 倍となっており，**図－２**の生成物は通常のセメントにおける水和生成物とは異なるものであると考えられる。

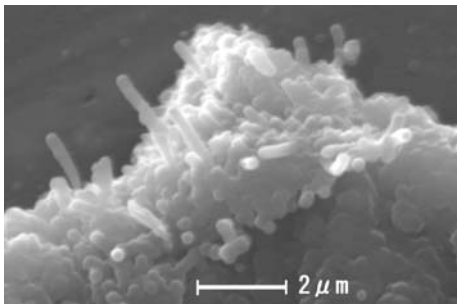
これらの結果より**図－１**に見られる針状の生成物はモルタル内部に浸透した LS が細孔内溶液中の Ca イオンと反応し形成されたものであると考えられる。

表－１　表面改質剤の物性

記号	主成分	比重	pH	塗布量 (L/m²)
LS	リチウムシリケート	1.10	12.68	0.20
SC	ナトリウムシリケート, カリウムシリケート	1.14	12.36	0.25



図－１　モルタル内部 SEM 画像（深さ 40mm）



図－２　LS と $Ca(OH)_2$ 飽和水溶液の反応生成物

表－２　LS ゲルの化学組成

元素	wt%	mol%
Al	0.64	0.79
Si	45.84	54.54
K	1.98	1.69
Ca	51.54	42.98

表－３　水和物中の成分比

水和物	Ca/Si	Ca/Al
C-S-H ゲル	1.5	－
エトリンガイト	－	6.0
LS ゲル	0.8	54.6

4. 表面改質剤の塗布がモルタル・コンクリートの物性および耐久性に及ぼす影響

4.1 使用材料および供試体の作製

使用材料を**表－４**に，配合を**表－５**に示す。供試体は特記しない限り打設後 24 時間で脱型し，材齢 14 日まで 20℃水中養生の後，打設面または切断面に表面改質剤を塗布，以降材齢 28 日まで 20℃，80%RH で湿潤養生した。

表－４　使用材料

分類	記号	種類及び物性等
セメント	OPC	普通ポルトランドセメント:密度 3.16g/cm³, 比表面積 3320cm²/g
	BB	高炉 B 種：OPC50%＋BS50%(BS=高炉スラグ微粉末:密度 2.916g/cm³比表面積 6200cm²/g)
	LH	低熱セメント:密度 3.22 g/cm³, 比表面積 3500cm²/g
混和剤	AE	リグニンスルホン酸塩系 AE 減水剤
細骨材		静内産砕砂:表乾密度 2.76g/cm³, 吸水率 1.49%
粗骨材		静内産砕石:表乾密度 2.77g/cm³, 吸水率 0.98%

表－５　モルタル・コンクリート配合

種類	記号	セメント種類	W/C (%)	空気量 (%)	細骨材率(%)	砂セメント比	単位量 (kg/m³)			
							水	セメント	細骨材	粗骨材
コンクリート	OPC50	OPC	50	4.9	49	－	176	352	896	941
	BB50	BB	50	4.0	51	－	173	346	899	941
	LH30	LH	30	3.7	51	－	170	567	800	875
モルタル	OM50	OPC	50	6.0	－	3.0	275	550	1489	－
	OM60	OPC	60	2.5	－	2.7	295	491	1489	－

4.2 実験方法

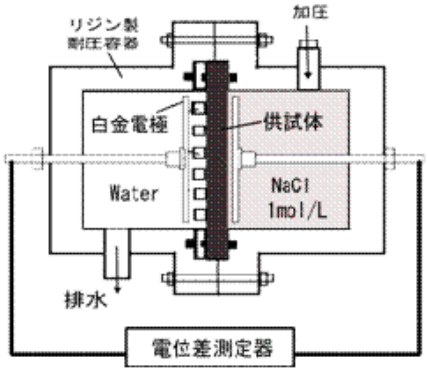
表面改質剤の浸透による遮水性の改善効果の確認をアウトプット法による透水試験で検討した。供試体はφ100×200mm の OM60 モルタルを用い、側面をシーリングして，打設面のみに表面改質剤を塗布した後，湿潤養生した。打設面より 10mm 毎に水平に切断し得られた供試体を用いて，0.1MPa 加圧下での透過水量を測定し，式(1)により算出した透水係数の深さによる変化について評価を行った。

$$Kw = \frac{\omega\ hQ}{PA} \qquad (1)$$

ここに Kw：透水係数（m/s），P：加圧力（kgf/m²），A：供試体の断面積（m²），h：供試体の厚さ（m），ω：水の密度（kg/m³），Q：透水量（m³/s）

表面改質剤の塗布が塩分遮蔽性に及ぼす影響について、JSCE-G571-2003 に準拠した電気泳動による塩化物イオン拡散試験により検討した。実効拡散係数は、供試体厚さ 10mm あたり 3V の直流電圧下で，陽極側の塩化物イオン濃度の増加割合が定常状態となった時点の流速から算出した。

表面改質剤塗布による遮塩効果の理由として水和物による組織の緻密化および，静電的な影響の 2 つが考えられ、後者の影響を表面電位測定により検討した。供試体にはφ100×5mm の OPC および BB セメントペースト（W/C50%）を用い，供試体に接した NaCl 水溶液を加圧して，Na イオンまたは Cl イオンが細孔中を通過する際に細孔表面の荷電との間に発生する起電力を測定することで，間接的に表面電位を測定するもので，試験装置の概要を図－３[4]に示す。



図－３　表面電位測定装置概要

表面改質剤の塗布が耐凍害性に及ぼす影響について検討する為 JIS-A-1148 A 法に準拠して水中凍結水中融解試験を行った。供試体には OPC50 および BB60 コンクリートを用いた。

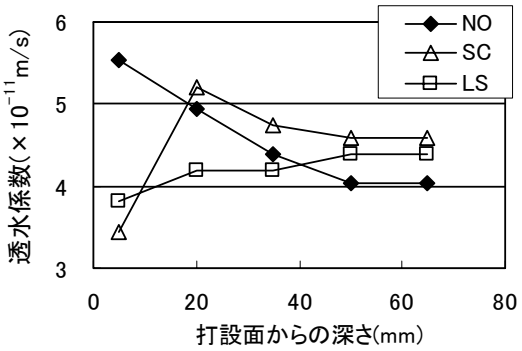
塩分環境下の凍害における影響を検討するものでは JIS-A-1171 に準拠し，OM50 モルタルの供試体を浸漬する溶液に JIS-A-6205 に規定する人工海水を用いた。

凍害劣化後に塗布した場合の影響を検討する実験では，材齢 28 日まで水中養生した OM50 モルタル供試体を事前に凍結融解サイクルにより相対動弾性係数(以下 RDM と記す）が 60%前後となるまで劣化させてから，サイクルを中断して表面改質剤を塗布し，無塗布供試体と共に 7 日間湿潤養生を行った。その後前述の人工海水中で凍結融解試験を再開した。

なお凍結融解試験においては、表面改質剤の塗布はコンクリートでは打設面のみ，モルタルへは底面以外の全ての面に施した。また事前劣化させたモルタル供試体では表層部の $Ca(OH)_2$ が劣化により溶脱していることが考えられたた

め，表面改質剤塗布の前に $Ca(OH)_2$ 飽和水溶液を塗布した。

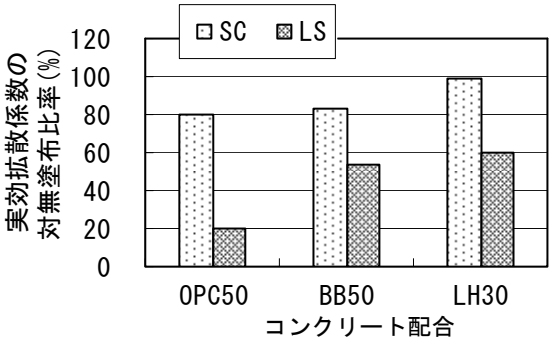
測定はコンクリートでは 30 サイクル毎，モルタルでは 10～30 サイクル毎に行った。



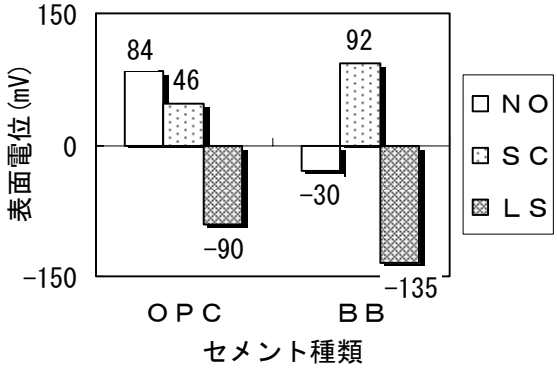
図－４　深さ方向における透水係数変化

表－６　実効拡散係数（$\times 10^{-8}$cm^2/s）

配合＼塗布	NO	SC	LS
OPC50	8.08	6.43	**1.58**
BB50	0.69	0.57	**0.37**
LH30	1.10	1.08	**0.65**



図－５　無塗布に対する塗布供試体の
実効拡散係数比



図－６　表面電位の改質剤塗布による変化

4.3　実験結果および考察

(1) 遮水性

深さ方向における透水係数変化を**図－４**に示す。無塗布供試体(以下図中では NO と記す)では表層 5mm 部分が最も透水係数が大きく，表層からの距離が大きくなるにつれ透水係数が小さくなる傾向が見られた。これはブリージングおよびセメント粒子や骨材の沈降により，表層に近いほど W/C が大きくなる [3]ため，透水係数の変化が見られたと考えられる。

他方 LS を塗布した供試体では逆に表面部の透水係数がやや低く，無塗布に見られるような深さによる大きな変化は無い。また LS 塗布の透水係数が無塗布を下回るのは 40mm 程度であり，前章で浸透性が確認された深さと一致する。従って LS 塗布によりモルタル内部に生成した水和物が，特に表層部で大きな遮水性の改善効果をもたらしたものと考えられる。

SC 塗布供試体では深さ 5mm 部分のみ LS 塗布より低い透水係数を示したが, 20mm 以下では無塗布より大きな値となった。SC 塗布による緻密化はごく表層のみでなされたことが推察される。

(2) 塩分遮蔽性

実効拡散係数の値を**表－６**に，無塗布の実効拡散係数に対する表面改質剤塗布の値の比を**図－５**に示す。いずれのコンクリート配合でも表面改質剤の塗布により実効拡散係数の低減が確認されたが，改質剤種類および W/C，セメント種類により効果は異なった。

また LS と SC を比較した場合は, SC の実効拡散係数低減率が 80～98%であったのに対し，LS では 20～60%といずれの場合も LS で高い効果が認められた。特に BB50 や LH30 では，スラグの混入や W/C が 30%と低いことから無塗布であっても実効拡散係数は著しく小さい。このような場合でも LS 塗布により，実効拡散係数を 60%以下に低減する効果が認められた。

(3) 表面電位

表面電位変化を**図－６**に示す。OPC では無塗布の場合正の電位を示したが，LS 塗布により大

きく負に変化した。BB では無塗布でも負の電位を示し，LS 塗布ではさらに大きく負に変化した。

セメントペーストの表面電位はCaイオンの存在形態によって影響を受けることが報告されている[5)]。OPC では水和により生成される $Ca(OH)_2$ により正の電位を示すが，この $Ca(OH)_2$ が BB では高炉スラグの水和反応に消費されることから OPC よりも負の電位を示すと考えられる。これらに対して LS を塗布すると，新たに水和物を生成しCaイオンを消費するために電荷が大きく負へ変化するものと考えられる。

セメント硬化体表面の電荷が負の大きな値を示すならば，Cl イオンは反発により浸透を強く阻害されることとなり，前節で得られた LS 塗布による高い塩分遮蔽効果の要因と考えられる。

一方 SC 塗布供試体では OPC でわずかに負に変化したものの BB では正に大きく変化し，Cl イオンに対する影響を関連付けることは難しく，表層部のみの緻密化による遮水効果が影響したものと考えられる。

(4) 耐凍害性

コンクリート供試体における耐久性指数変化を**図－７（Ａ）**に示す。OPC50の耐久性指数は無塗布で60以下と低い結果であった。これは消泡剤により微細な気泡の量が低減したためと考えられる。しかしOPC50およびBB60ともに表面改質剤を塗布することで耐久性指数は向上し，特にLS塗布ではいずれの配合でも耐久性指数は100前後を維持する結果となり，LSによる改善効果が確認された。

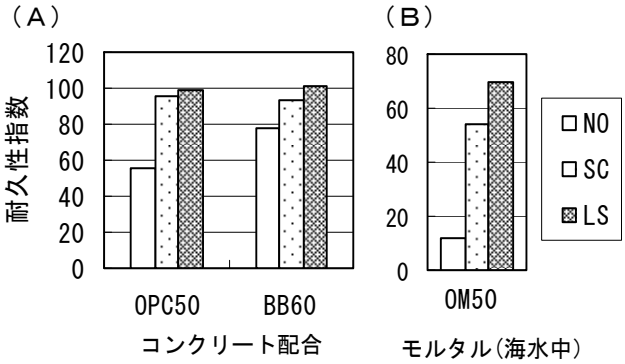
塩分環境下でのモルタル供試体の耐久性指数変化を**図－７（Ｂ）**に示す。無塗布は早期に劣化が進行したため，耐久性指数が 12 と極めて低い値となった。これに対して表面改質剤を塗布した場合では劣化の進行が抑制され，特に LS 塗布では 69 まで大きく向上した。

図－８に示す試験終了時（200 サイクル）の打設面において，無塗布では表層が完全に剥離しており，耐久性指数では向上がみられた SC 塗布でも表層部は半ば以上が剥離した。これらに対し LS 塗布では表層の剥離はほとんどみられず，スケーリング抵抗性の向上が認められた。

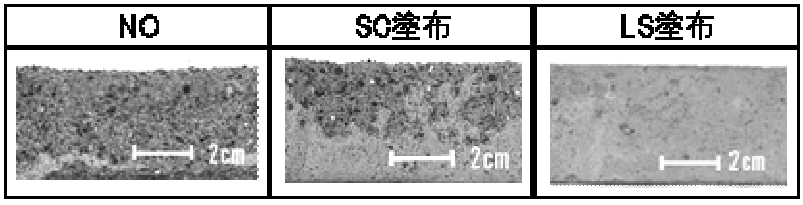
凍害劣化供試体への表面改質剤塗布実験で事前劣化により RDM を 70%まで低下させたものを D70，同じく 50%の場合を D50 とし，それぞれの RDM および質量変化を**図－９**，**図－１０**に示す。

D70 では無塗布供試体の RDM および質量が再開後急激に低下した。これは中断前の表層部が比較的残存しており，再開後に人工海水中の影響により剥離，損壊が促進されたものと考えられる。一方 LS を塗布した供試体では再開後 RDM の値が 100%まで上昇し，終了時でも 60%以上となった。質量についても再開後 80 サイクル程度までほとんど減少が見られなかった。

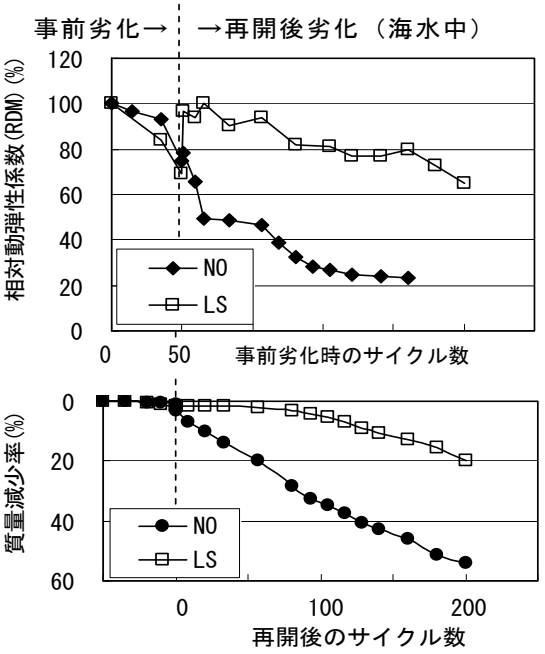
凍害耐久性限界以下の劣化状態から再開した D50 でも，無塗布は RDM，質量共に低下し続けた。これに対し LS 塗布では再開後緩やかに RDM が上昇し，再開後 50 サイクルで 60%以上となり再開後 150 サイクル程度まで約 60%を維持した。また質量も若干の増加を示し，再開後 80 サイク



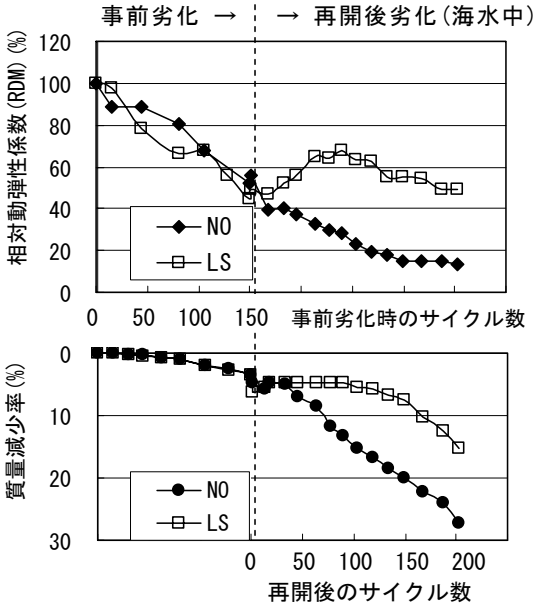
図－７　表面改質剤塗布による耐久性指数変化（Ａ：コンクリート，Ｂ：モルタル）



図－８　塩分環境下でのモルタル打設面のスケーリング状態（200 サイクル時）



図－９　RDM70%で塗布後に凍結融解再開



図－１０　RDM50%で塗布後に凍結融解再開

ルまで減少が認められなかった。

これらの結果より凍害劣化を受けた場合でも，LS 塗布により強度回復を図ることができ，またその後の凍結融解作用に対する抵抗性を向上させる効果が認められた。

5. まとめ

新規の表面改質剤について以下の性質および劣化作用に対する効果が確認された。

1）新規の表面改質剤を塗布したモルタルでは，本改質剤と $Ca(OH)_2$ との反応生成物に形状の類似した針状生成物が深さ 40mm まで確認された。また新規の表面改質剤と $Ca(OH)_2$ との反応生成物は化学組成が通常のセメント水和物と異なることから，新規の表面改質剤は 40ｍｍ程度まで浸透し，水和物を生成するものと考えられる。

2）浸透した新規の表面改質剤は $Ca(OH)_2$ との生成物により組織を緻密化し，表層部から 40mm までの透水係数を低減した。この効果は特に表層部で顕著である。

3）新規の表面改質剤は $Ca(OH)_2$ を反応に消費することでセメント硬化体表面の電荷を負へと変じ，Cl イオンの拡散係数を 20～60%に低減することが確認された。

4）コンクリートに塗布した新規の表面改質剤は耐久性指数が 100 に維持され，高い凍害耐久性を示した。また塩分環境下でスケーリング抵抗性が向上した。さらに凍害により劣化したモルタルへの塗布では相対動弾性係数が回復し，塗布後の凍害耐久性が改善された。

参考文献

1）コンクリートの表面被覆および表面改質に関する技術の現状，pp.12～37，土木学会，2004.2
2）遠藤裕丈，田口忠雄，林大介，坂田昇：浸透性吸水防止剤を塗布したコンクリートのスケーリング特性，コンクリート年次論文集，VOL.26，No.1，pp.987-992，2004
3）神田衛ほか：コンクリート打込み後のスラブ断面における水セメント比の分布性状，セメント技術年報，38，pp163-167，1974
4）阿部晋也，田中亨二，胡桃澤清文:セメント硬化体のイオン選択透過性，セメント・コンクリート論文集，Vol53，pp.928～933，1999
5）名和豊春ほか：C_3A および C_4AF への高性能減水剤の吸着挙動に及ぼす pH の影響，セメント・コンクリート論文集，Vol44，pp80～85，1990