論文 リチウムシリケート系表面改質剤を塗布したコンクリートにおける スケーリング抵抗性

鈴木 美樹^{*1}·長沼 洋^{*2}·小川 育恵^{*3}·名和 豊春^{*4}

要旨:コンクリート表層部の強化・改質を目的として塗布される表面改質剤による水および 塩化物イオン遮蔽性への影響とスケーリング抵抗性への関連を検討するために数種の表面 改質剤を用いて透水試験,電気泳動による塩分拡散試験および RILEM-CDF 試験を行った。 この結果,表層部の透水係数と塩化物イオン実効拡散係数との相関が良い場合にスケーリン グ抵抗性が高くなった。スケーリング抵抗性が最も劣ったのは透水係数が小さく,拡散係数 が大きい場合であった。表層部分で CIが濃縮したことによる,浸透圧の増大が原因と考え られる。

キーワード:表面改質剤,スケーリング,CDF 試験,透水係数,塩化物イオン拡散係数

1. はじめに

コンクリート構造物はその内部に骨材,セメ ントなどリサイクル可能な素材を含有した都市 鉱山ともされる資源塊であり,現在では供用後 の再利用が義務付けられている。しかし,再資 源化にはエネルギーやコストがかかるため,解 体前には可能な限り長期使用することが前提で ある。つまり構造物として劣化作用に対する耐 久性を向上させること,かつその方法がリサイ クルを阻害しない方法であることが望ましい。

表面改質剤の塗布は劣化要因の侵入口となる 表層の強化・改質を目的としたものであり,筆 者らの開発しているリチウムシリケートを主成 分とした新規の表面改質剤はセメント水和物成 分と同系の無機物のみで構成されており,リサ イクル時の障害となることは無く,これを塗布 したコンクリートの水分,塩分の拡散性が無塗 布の場合の 1/2 程度に低減することを確認して いる¹⁾。この様な性能が塩分存在下の凍結融解時 に発生するスケーリング劣化に及ぼす影響を検 討するため,本報では水分,塩分の遮蔽性能が 異なる数種の市販表面改質剤との比較を行った。

2. 試験概要

開発品および市販の表面改質剤がモルタルの 遮塩性,遮水性に及ぼす影響を電気泳動による 塩化物イオン拡散試験および,透水試験によっ て検討した。

スケーリング抵抗性への影響は RILEM-CDF 試験により検討を行なった。シリーズ I として 各種表面改質剤の比較によるスケーリング量お よび内部水分の変化をモルタルを用いて測定し, シリーズ II ではコンクリートにおける無塗布お よび新規改質材のスケーリング量比較を行った。

3. 使用材料

3.1 供試体

供試体は密度 3.16g/cm³ の普通ポルトランドセ メント,最大寸法 5mm,絶乾密度 2.63g/cm³,吸 水率 1.90 の沙流川産川砂,密度 2.56g/cm³,吸水 率 2.55,寸法 5~20mm の硬石山産砕石を用い表 -1 の配合でコンクリート (C) およびモルタル (M) を作製した。

塩分拡散試験にはφ100×15mm モルタル供試 体を用い,試験面は打設面とした。

*1,*2, 北海道大学大学院工学研究科 研究員 (正会員)

- *3 北海道大学大学院工学研究科 研究員
- *4 北海道大学大学院工学研究科教授 工博 (正会員)

透水試験およびスケーリング試験のシリーズ Iには図—1に示すように型枠に電極を設置し 打設した ϕ 100×100mm モルタル供試体を用い た。試験面は透水試験では打設面,スケーリン グ試験には型枠底面を用いた。

スケーリング試験のシリーズⅡでは 100×100 ×200mmのコンクリート供試体を用い,試験面 は型枠側面とし,試験面を残してシーリング剤 およびアルミテープにより被覆した。

3.2 表面改質剤

試験に使用した表面改質剤の主成分,種類, 塗布量を表-2に示す。開発品L以外は市販品 である。LおよびAは塗布面を散水により湿潤



図-1 電極形状および型枠内設置方法

插粨	W/C	s/a (C)	Air	単位量 (kg/m ³)			
作里沃貝	w/C	s/c (M)	(%)	W	С	S	G
С	0.5	0.5	5.7	180	360	879	881
М	0.5	2.7	5.5	276	552	1493	_

表一1 供試体配合

表-2 表面改質剤概要

記号	主成分	種類, 撥水性	塗布量 (kg/m ²)	
N	(無塗布)	—	(水 0.2)	
L	リチウム シリケート系	開発品,非撥水	0.2	
А	シリケート系	高浸透性, 非撥水	0.2	
D	シリケート系	水和活性+表層強	0.2	
D	+亜硝酸塩	化,非撥水	0.1	
C	シラン・シロ	エマルジョン型,	0.2	
C	キサン系	撥水性	0.2	

状態としてから,所定量を2回に分け2時間程 度かけて塗布浸透させた。Bはその後1日試験 室中に静置し表面強化材を塗布した。Cは散水 を行なわず乾燥状態で塗布した。なお無塗布の 供試体にも散水をおこなった。

それぞれの試験で表面改質剤を塗布した材齢 はモルタルで材齢 14 日, コンクリートでは材齢 28 日であり, 塗布後は試験室内(23±3℃, 50% RH)に14 日間静置してから試験に供した。

4. 試験方法

4.1 塩分拡散試験

JSCE-G571-2003 に準拠し電気泳動による塩化 物イオン拡散試験を行った。試験条件は陰極側 に 0.5mol/l NaCl 水溶液, 陽極側に 0.3mol/l NaOH 水溶液を用い, 4.5V 直流電圧を印加した。

4.2 透水試験

前報¹⁾では表面改質剤を塗布後に深さ 10mm 毎にスライスした供試体を用いてアウトプット 法の透水試験を行ったが,この方法では材齢の 変化に伴う継続的な測定ができないため本試験 では非破壊で測定が可能なインプット法試験を 行い,継続的に深さ毎の透水係数を求めること とした。

本試験方法は桂ら²⁾による電極法を応用した もので,供試体に埋設した電極間の抵抗値変化 から電極位置の水分変化を間接的に測定した。 抵抗測定に用いた交流電流は1V,電極にはφ2.0 ×40mm(通電部長34mm)のSUS304を用いた。 電極の中心深さは試験面から10,20,40,60mm, 同じ深さの二つの電極の中心間隔を10mmとし た。また試験の加圧力は0.1MPaである。測定し た抵抗値から(1)式により比抵抗を求めた。

$$\mathbf{R} = \frac{\log(d/a)}{\pi \cdot \mathbf{l}} \quad \rho \tag{1}$$

ここに, R:抵抗値(Ω), d:電極間隔(m), a:電極の半径(m), l:通電部長さ(m), ρ:比抵 抗(Ωm)

比抵抗の変化は電極位置の水分量変化を意味 している。図-2は試作した2供試体を用いた 測定例で,比抵抗はある時点から急激に低下し, 緩やかな変化を経てほぼ一定となる。ここで透 水係数を求めるには、特定の深さに水が浸透す るまでの時間を求める必要がある。図-3は試 作供試体を電極位置で割裂した写真で、深さ 20mm まではi, iiともに濡れ色を呈している。 この時、比抵抗もほぼ一定となっていた。しか し深さ 30mm の i では濡れ色を呈し, ii は一部 が乾燥している。この時の比抵抗変化はそれぞ れ緩やかな低下と急激な低下中と見えるが、明 確な判断はできない。そこで 30mm の比抵抗を 時間で微分したものを図-4に示す。濡れ色を 呈していた i はほぼ 0 に到達しているが, ii で はまだ変化中である。



図-2 試作供試体の比抵抗の変化



図-3 水の浸透状況



なお深さ 10,20mm の比抵抗微分値はすべてほぼ 0 に達している。

以上から電極位置での水の浸透は比抵抗の微 分値がほぼ 0 に達する時間とし、これを T_e とし て (2) 式⁴⁾の時間 t に、浸透深さ d_m に電極の 埋設深さを用いて深さごとの透水係数を求めた。

$$K = \frac{\omega_0}{2 P t} d_m^2 \qquad (2)$$

ここに, K:透水係数(m/s), ω₀:水の単位容積 重量(9.8N/m³), P:圧力(MPa),t:時間(s),dm: 浸透深さ(m)

4.3 スケーリング試験

試験条件は RILEM-CDF 法³⁾ に準拠した。試 験溶液に 3%NaCl 水溶液を用い,凍結融解サイ クルの前に 7 日間毛管吸引させた。凍結融解 1 サイクルは 12 時間で温度条件は 20℃から-20℃ まで変化させ,スケーリング量の測定は 7~14 サイクルごとに行った。

なおモルタルを用いたシリーズ I では、試験 中の抵抗値測定も行った。

5. 試験結果

5.1 塩分拡散試験

試験により求めた実効拡散係数を**表-3**に示 す。表面改質剤塗布で実効拡散係数が N より小 さい結果となったのは L のみであった。表面改 質剤塗布による遮塩効果の大きさは L>C>A> B となった。

5.2 透水試験

材齢28日の測定では内部が飽水状態にあった ため,試験を中断し供試体を前述の試験室中に 静置した後,材齢63日から再度試験を行った。 ここでも比抵抗の明瞭な変化が認められたのは

表-3 塩化物イオン実効拡散係数

塗布種類	Ν	L	А	В	С
実効拡散係数 (×10 ⁻⁷ cm ² /s)	1.45	0.88	1.76	1.91	1.42
対無塗布比率		0.60	1.21	1.31	0.98

N で 40mm まで, L, A, B で 20mm までで, C では 20mm の比抵抗低下も非常に緩慢で, 今回 定常に達するまで測定が出来なかった為, 比抵 抗の傾きから T_eを推定した。

材齢 63 日の 20mm 深さの比抵抗変化,比抵抗 の時間微分値がほぼ 0 になった時点をそれぞれ 図-5,6に示す。表-4は図-5より求めた 透水係数で、ここに示すように表面改質剤を塗 布した供試体のうち新規の表面改質剤 L および 撥水剤の C では透水係数の低減効果が示され,L は N の 1/2~2/3 程度,C は 1/10 程度の低減であ った。またシリケート系のA,B では N よりも



図-5 深さ 20mm の比抵抗変化(23±3℃)



図-6 深さ 20mm の比抵抗の時間微分値

えー4	変化	係数の	透水係	:るi	表面改質剤塗布によ	表-4
-----	----	-----	-----	-----	-----------	-----

	透水係数 (×10 ⁻¹⁰ m/s)		対無塗布比率		
	10mm	20mm	10mm	20mm	
Ν	4.82	1.35		_	
L	2.76	1.00	0.57	0.74	
А	4.27	1.48	0.89	1.09	
В	3.44	1.34	0.71	0.99	
С	0.29	0.18	0.06	0.13	

透水係数が大きい結果となった。

しかしながら,深さ 20mm の定常状態におけ る比抵抗はNが最も低く,L,A,BではNより 高い値となった。これは水分量の違いを示して おり,表面改質剤の浸透により組織が緻密化し, 含有できる水量に差が現れたものと考えられる。

5.3 スケーリング試験・シリーズ I

30 サイクルまでのスケーリング量変化を図-7に示す。表面改質剤Lを塗布した場合,14 サ イクルまでのスケーリング量がNより大きいも のの,以後は低い値となった。Lと同系のシリケ ート系であるA,Bでは30 サイクルまでNと同 程度またはN以上のスケーリング量を示した。 これに対して,撥水剤であるCは14 サイクルま ではNより低いスケーリング量であるが,以後 大幅に増加した。

5.4 スケーリング試験・シリーズⅡ

91 サイクルまでのスケーリング量の変化を図 -8に示す。Nの場合は42 サイクルまでに CDF 法で限界値とされている1.5kg/m²以上となった。 これに対して表面改質剤Lを塗布した場合は91 サイクルでも0.61kg/m²と高いスケーリング抵抗 性を示した。

また試験終了後に供試体を試験面に垂直に切 断し EPMA で CIの浸透深さを測定した画像を図 -9に示す。N ではスケーリングにより当初の 試験面からモルタル部分が大きく欠損し,粗骨 材が露出している。また塩分浸透深さはN で不 均一であるのに対してL では,深さがほぼ均一 となった。

6. スケーリング要因に関する考察

図-7においてスケーリング量変化は2つの パターンに大別された。まず N, L, A, Bのグ ループではスケーリング量はほぼ一定の割合で 増大した。次に C では初期のスケーリング量が 少ないものの,あるサイクル数を経過すると急 激に増大するものであった。

図-10はシリーズ I の CDF 試験での深さ毎 の比抵抗(20℃時点)を塗布種類別に示したも のである。なお、ここでは塩分の浸透や細孔内 の電解質による導電率の違いは考慮せず、それ ぞれの供試体における相対的比較とした。スケ ーリング量変化の傾向と深さ毎の比抵抗変化を 対比すると、第一のグループはサイクルの進行 に伴う比抵抗の変動量が小さく、スケーリング 量のサイクルによる変化も一定または少ない。 これに対してCは10、20mmの比抵抗がサイク ル進行に伴い大きく変化した。特にスケーリン





図-9 CDF 試験後のコンクリート EPMA 画像

グ量が増大し始めた 14 サイクルの前に 10mm 部 分で比抵抗の急激な変化が認められる。

図-11には深さ 20mm の透水係数と塩化物 イオン実効拡散係数との関係を示す。Cを除く N, L, A, B間に高い相関が確認された。Cでは透 水係数が小さく,実効拡散係数が大きい。この 場合,わずかな水分の浸透と CIの浸透により, 表層部で CIが濃縮され浸透圧が増大することに なる。しかし内部への水分移動も難しいため,



図-10 サイクル毎の比抵抗変化(20°C)





表層近くの内部圧力が増大し発生した引張応力 が表層部の引張強度を越えた時点でスケーリン グが進展するもので、図-10、Cの7~14サイ クル間の大きな比抵抗低下はスケーリング発生 時の組織破壊に伴う含水量の増大を示すものと 考えられる。高炉 B 種コンクリートで同様の状 況が発生することを遠藤ら⁵⁾が報告している。

これに対して N, L, A, B では深さによる比 抵抗の勾配は緩慢で,内部の水分勾配,水分移 動が容易に行なわれるものと考えられる。この ため表層で浸透圧が増大しても,圧力は内部方 向へ開放される。またこの際,CIの遮蔽性が高 い方が,耐久性を向上させるものと予想され, CI 実効拡散散係数の小さい表面改質剤 L はこの 条件に適合しているといえる。

また図-9に示すようにNの場合は部分的に 深部までClが浸透しており,組織の脆弱部の存 在が示唆される。これに対しLではClの浸透深 さはほぼ均一となっており,浸透した改質剤由 来の生成物が特に骨材界面のような脆弱部を緻 密化する改質効果¹⁾が影響していると考えられ る。なおNおよびLのスケーリング量でモルタ ルとコンクリートの場合に大きな違いが見られ たのは,試験面の違いの他に,このような粗骨 材の有無が影響しているものと考えられる。

7.まとめ

コンクリートの水および CI 遮蔽性とスケーリ

ング抵抗性の関係について数種の表面改質剤を 用いた透水試験,塩分拡散試験および CDF 試験 を行い以下の結果が得られた。

1) スケーリング量の変化が一定のものは表層部 の透水係数と CF実効拡散係数との間に高い相関 が見られた。

2) 透水係数が小さく CF実効拡散係数が大きい 場合にスケーリング量が試験サイクル途中で急 激に増大した。

3) 水および Cl 遮蔽性に優れる表面改質剤ではス ケーリング抵抗性の向上が認められた。

謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機 構(NEDO)による「平成 17 年度大学発事業創出 実用化研究開発事業」の助成を受けて実施した ものです。また供試体の作製は共和コンクリー ト工業株式会社・高野智宏氏のご協力をいただ きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

1) 鈴木美樹,長沼洋,名和豊春: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,コンクリート工学年 次論文集, Vol.27, No.1, pp829-835, 2005

 2)桂修,吉野利幸,田畑雅幸,鎌田英治:交流
2 電極法によるコンクリート中の含水率測定についての理論的検証,コンクリート工学年次論 文集, Vol.16, No.1, pp.735-740, 1994

3) CDF test — Test method for the freeze-thaw resistance of concretetests with sodium chloride solution (CDF), Materials and Structures, vol.29, No.9, pp.523-528, 1996

4)村田二郎:コンクリートの水密性とコンクリート構造物の水密性設計,技報堂出版,p43,2002.05

5) 遠藤裕丈,田口史雄,嶋田久俊:コンクリートのスケーリング長期抑制に効果的な品質条件に関する一考察,北海道開発土木研究所月報,No.600,pp9-20,2003