

論文 ケイ酸質系表面含浸材の浸透深さと浸透域でのコンクリート品質改善に関する基礎的研究

樋原 弘貴^{*1}・武若 耕司^{*2}・松元 淳一^{*3}・前田 聡^{*4}

要旨：本研究は、ケイ酸質系表面含浸材に着目して、コンクリート中への浸透深さを明確にするために各種分析を行い、表面含浸材のコンクリート浸透効果は表面から 20mm 程度の深さまでであることを確認した。さらに、この含浸材の浸透域で空隙が緻密化されることや、これに伴う 2～3%の強度増進なども確認した。一方、表面含浸材は主成分に Na が含まれていることから、ASR 促進の有無の検討を行ったが促進される傾向は確認されなかった。

キーワード：ケイ酸質系表面含浸材、浸透深さ、ASR、表面強度

1. はじめに

近年、耐久性向上、劣化抑制の観点から数多くの補修材料、工法が提案されている。その中で、ケイ酸質系表面含浸材に着目し、いくつかの検討を行った。今回の実験に使用した 2 種類の表面含浸材は表-1 に示すように Na, Si を主成分とする材料であり、高アルカリ性で水に比べ粘度、密度が高いという特徴がある。

ケイ酸質系表面含浸材は比較的新しい材料であるため、コンクリート表層部の浸透特性や浸透域におけるコンクリート品質改善効果については未だ十分に解明されていない。したがって、この表面含浸材を実際に耐久性向上や補修として用いる場合、その性能評価を行う上で、含浸材の浸透深さや浸透域における品質改善を定量的に把握することは重要となる。そこで、本研究は、含浸材がコンクリート内部へ浸透する深さを明確にするために、幾つかの化学分析手法を用いて検討を行った。また、浸透域でのコンクリートの緻密化について、浸透域における強度増進の観点からの確認や、含浸材の主成分である Na の濃縮による ASR 促進の可能性についても併せて検討を行った。

表-1 含浸材の組成および物性値

No	含浸材A	含浸材B
成分比 (%)	Na	5.7
	Si	10.6
	その他	83.7
pH	11.23	11.21
密度(g/cm ³)	1.1	1.23
粘度(mPa・s)	4.5	6.5

2. ケイ酸質系表面含浸材の特徴

この表面含浸材(以下；含浸材と称す)は、コンクリート表面に塗布後、散水および乾燥を繰り返し行うことでコンクリート内部に浸透していき、コンクリート中に存在する Ca²⁺および水と反応することで細孔空隙中に C-S-H 結晶を生成する働きがある。C-S-H 結晶の生成により、コンクリート表層部を緻密化することで外部からの物質の浸入を抑制する働きがあると考えられる。

3. 表面含浸材の反応状況および浸透深さの検討

3.1 表面含浸材によるコンクリート内部での C-S-H 結晶の生成状況

(1) 試験概要

この試験は、コンクリート内部において含浸材が C-S-H 結晶を生成する状況の確認を目的とした。コンクリートの細孔溶液中は水酸化カル

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 海洋土木工学専攻 (正会員)

*2 鹿児島大学 工学部海洋土木工学科 教授 工博 (正会員)

*3 鹿児島大学大学院 理工学研究科 海洋土木工学専攻 (正会員)

*4 鹿児島大学 工学部海洋土木工学科 産学官連携研究員 博(工) (正会員)

シウムで飽和されているものと仮定し、含浸材と飽和水酸化カルシウム水溶液(pH12.78)を表-2に示す割合でそれぞれ混合した。なお、混合比はコンクリート細孔容積量に対して、これを充填するために必要な含浸材の供給量を把握するため、1:1から1:0.05までの5水準とした。C-S-H結晶の生成状況を目視観察するとともに、SEMにて結晶形態と元素の同定を行い、イオンクロマトグラフで反応に使用される Ca^{2+} 量を定量化した。

(2) 結晶生成状況

一例として、混合比 1:0.1 で混合したものについて、混合後 30 分、1 時間ならびに 3 時間経過した状況を写真-1に示す。混合して 30 分程度経過するとすでに結晶が目視でもはっきりと確認され、時間の経過に伴い結晶の生成は多くなる状況が確認された。これは、コンクリート内部に含浸材が供給されると細孔溶液中に存在する Ca^{2+} との反応が比較的短時間で進行することを示していると考えられる。

(3) 結晶の特徴

次に、写真-1に示すものと同様の混合比 1:0.1 で、SEMにて結晶形態および結晶の元素分析を行った。分析試料としては、混合後 24 時間経過したものをろ過して結晶部のみを取り出し、超純水で洗浄後、80℃で炉乾燥させたものを用いた。写真-2にろ過して残った結晶部を示す。含浸材と Ca^{2+} との反応で生じたと考えられる結晶部は、球体の結晶と水草状の結晶で構成されており、SEMによる元素分析結果からは Na が微小ながら確認されたものの、主に Si と Ca で構成されており、両者のおよその質量比率から、結晶は C-S-H 結晶のものと Si 系化合物から構成されていると推察された(Si/Ca: 11)。一方、ろ紙を通過し、結晶化されなかった液状のものについては、その後、ガラス状に変化しており(写真-3 参照)、元素分析結果からはこのガラス状物質中の Ca の含有はわずかであり、主に Si および Na から構成されていることから、水ガラスが生成されていると思われた(Si/Na: 3.5)。この

表-2 試験の水準

	飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液	含浸材B
混合比 (体積)	1	0.05
		0.1
		0.25
		0.5
		1



30 分 1 時間 3 時間
写真-1 結晶生成状況

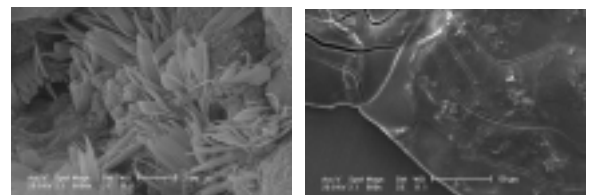


写真-2 結晶部のSEM写真 写真-3 液体部のSEM写真

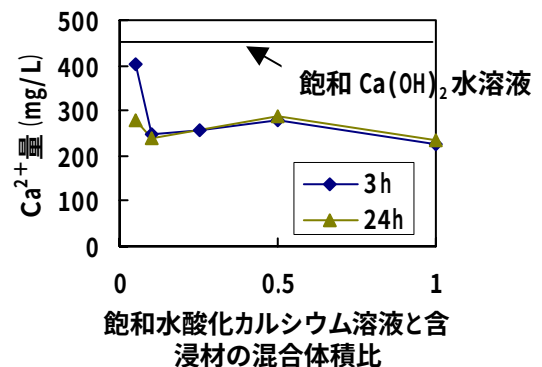


図-1 混合比ごとの Ca^{2+} と経時の関係

ことから、含浸材がコンクリート内部に供給された場合、反応に使用されなかった含浸材は水ガラスの状態で存在しているものと考えられた。

(4) Ca^{2+} 変化量

上記と同様に混合開始3および24時間経った混合液をろ過し、濾紙を通過したものの中に含まれる Ca^{2+} 量をイオンクロマトグラフで測定した結果を図-1に示す。いずれの混合比においても含浸材混入前の飽和状態の Ca^{2+} 量よりも減少していることが確認され、この差が結晶化に寄与したCa量と見なすことができる。ただし、混合比 0.1~1の間では、混合開始3、24時間で Ca^{2+} の減少量に差が見られないことから、少なくとも

も 3 時間以内に反応は終了していることが予想される。また、混合比の違いについて見てみると、混合開始 24 時間では混合比 0.01~1 の間では Ca^{2+} の減少量に大きな差はない。これは、水酸化カルシウム水溶液の濃度がある一定以下の濃度になった場合、反応は収束することを意味し、例えば、残存 Ca 量の少ない中性化域での含浸材の効果はあまり期待できない可能性がある。

3.2 表面含浸材のコンクリート内部への浸透深さおよび効果に関する検討¹⁾

(1) 試験概要

実験には、 $\phi 10 \times 10 \times 20\text{cm}$ の円柱供試体を 5cm 幅にカットしたコンクリートおよびセメントペースト供試体を用いた。これらはいずれも水セメント比を 50% とし、セメントとして普通ポルトランドセメントを使用した。また、コンクリートでは粗骨材に鹿児島始良産碎石（表乾密度 2.55g/cm^3 ，吸水率 0.93%），細骨材として富士川産川砂（表乾密度 2.63g/cm^3 ，吸水率 1.93%）を用いた。表-3 に実験の要因と水準を示す。化学分析による測定項目としては、含浸材の主成分である Na^+ および C-S-H 結晶の生成に使用されるコンクリート中の Ca に着目し Ca^{2+} ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および C-S-H 結晶生成に伴う緻密化の状況として細孔空隙量分布の測定を行った。また、含浸材塗布後の散水处理の有無による浸透状況の違いについても検討を行った。

いずれの供試体も 28 日間の水中養生後に乾燥を 2 日間行い、供試体側面のみエポキシ樹脂で被覆したのち、図-2 に示す方法で 2 日間含浸材に浸せきさせた。その後、供試体を含浸材から取り出し、散水处理を行わないものについてはそのまま 2 日間乾燥させ、一方、散水处理を行うものについては、実構造物での散水状態を再現するために、図-3 に示す方法で試験面の周囲をパテで覆って試験面に水を溜めて 1 日間冠水させたのちに 1 日間乾燥させ、測定に供した。

分析用の試料は、各供試体からドリルサ

ンプリングにより深さごとに採取した。試料中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は示差熱熱量分析により測定を行い、また、 Na^+ および Ca^{2+} については、試料 0.3 g と超純水 30 g を混合し、24 時間攪拌させた後に、吸引ろ過を行ったものに対してイオンクロマトグラフで、細孔空隙量は水銀圧ポロシメータで測定した。

(2) 供試体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量分布に関する検討

含浸材浸漬後に散水处理を施したセメントペーストおよびコンクリート供試体における深さ方向の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量分布を図-4 に示す。いずれの供試体においても深さ 20mm 程度まで $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の減少が認められた。これは、含浸材が 20mm 程度浸透し、供試体内部の Ca^{2+} と反応し、C-S-H 結晶を生成したことによると考えられる。ただし、含浸対象素材や含浸材の種類の違いにより $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少傾向には多少の違いも認められることから、コンクリート中の Ca^{2+} の絶対量あ

表-3 実験の要因と水準

供試体種類	表面処理	散水の有無	測定項目
・ペースト ・コンクリート	無塗布 含浸材A 含浸材B	あり なし	Ca^{2+} ， Na^+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 細孔空隙量

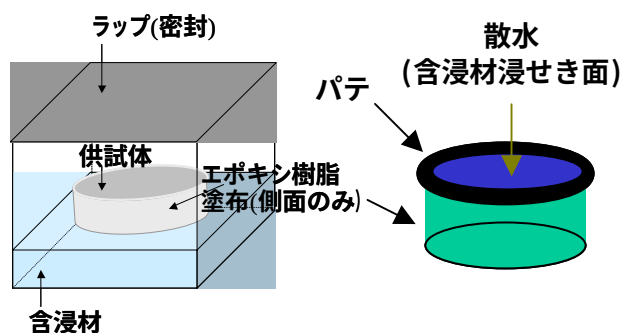


図-2 浸せき方法

図-3 散水方法

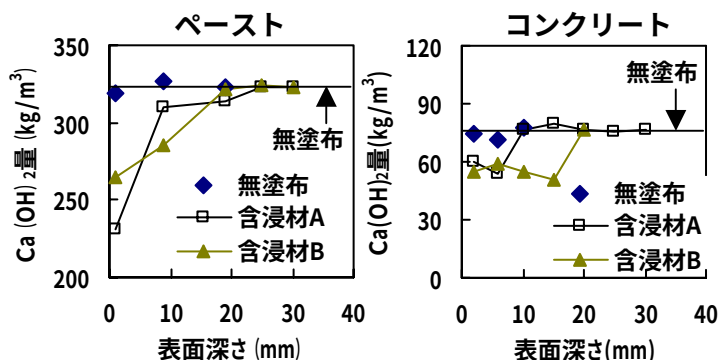


図-4 各表面深さにおける $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量

るいは、含浸材の成分比や含まれる活性材の種類などが含浸材浸透に影響するのではないかと予想された。

(3) 供試体中の Na^+ 、 Ca^{2+} 量分布

図-5, 6 には一例として、コンクリート供試体に含浸材 B を塗布したものについて、含浸材塗布後の散水処理なしの場合とありの場合の Na^+ 、 Ca^{2+} 量の分布をそれぞれ示す。この結果、散水処理がない場合には、いずれイオン量も深さ 10mm 程度までの範囲で含浸材無塗布との間に差が認められることから、含浸材の浸透は 10mm 程度であると思われるのに対し、散水処理を行った場合には、含浸材無塗布の場合とのイオン量の違いから、深さ 20mm 程度までは含浸材が浸透していると推察された。このことから、散水処理を施すことで水が媒体の役割を果たし、含浸材をよりコンクリート内部に浸透させたものと考えられた。

(4) 浸透域の細孔容積分布

含浸材 B を塗布し散水処理を行ったコンクリート供試体の表面からの深さ 2mm 位置の累積細孔量分布を無塗布の場合とともに図-7 に示す。ここでは、ドリルサンプリングによる粉体のものを測定試料としたために通常のオーダーより 1 オーダー程度大きな値を示しているものの、含浸材を塗布したものについては、無処理に比べて明らかに細孔量は小さくなっており、このことは、含浸材によってセメントの反応性生物と同様の C-S-H 結晶が生成されるために、これが毛細管空隙を充填したことを示していると思われる。

4. 表面含浸材の品質改善効果に関する検討

4.1 概要

ここでは、含浸材の塗布によって、コンクリートの緻密化が図れていることの定量的な指標を得るため、ほぼ全体に含浸材が含浸されていると予想されるモルタルの強度特性について検討を行うこととした。

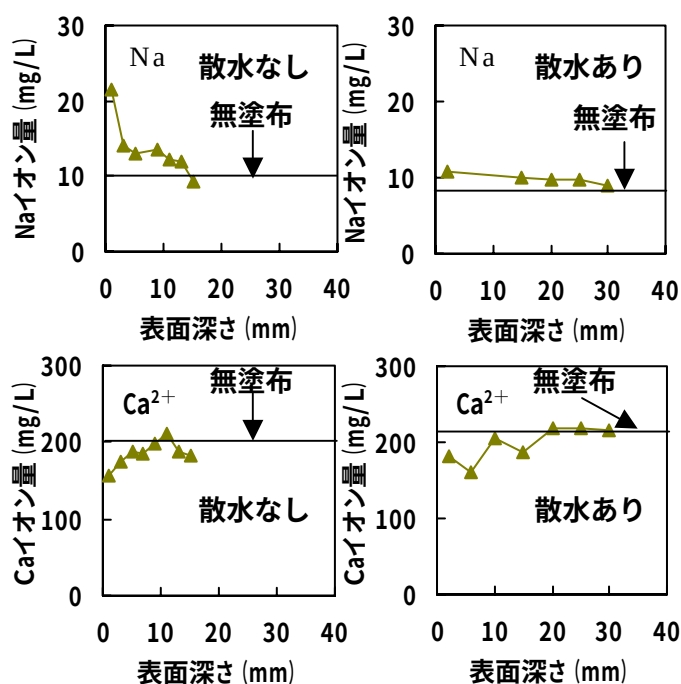


図-5 散水なしの場合の表面深さと各イオン量の関係

図-6 散水ありの場合の表面深さと各イオン量の関係

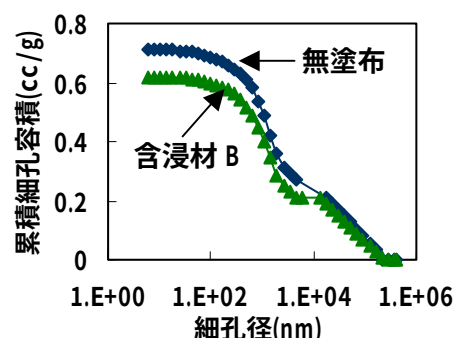


図-7 表面 2mm 位置の累積細孔容積分布

表-4 モルタル供試体の配合およびフロー

W/C (%)	S/C	単位量(kg/m ³)			フロー (mm)
		W	C	S	
40	1.62	300	750	1215	204
50	2.23		600	1340	219
60	2.85		500	1424	218
70	3.46		429	1483	211

4.2 使用材料および配合

実験に用いた供試体は、表-4 に示すような水セメント比が 40～70%までの 4 水準とし、それぞれの単位水量を等しくした配合で作製した 4×4×16cm の角柱モルタル供試体である。細骨材は富士川産川砂（表乾密度 2.63g/cm³、吸水率 1.93%）で、セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。実験の要因と水準を表-4 に示す。暴露環境は高温高湿(温度 40℃・湿度 95%)、常

温高湿(温度 20℃・湿度 95%)および常温乾燥(温度 20℃・湿度 60%)の 3 水準とした。

4.3 実験方法

供試体は、材齢 7 日まで湿潤養生をした後、1 週間かけて、図-8 に示すそれぞれの塗布方法で含浸材 A、B を供試体全面に塗布し、材齢 14 日から各環境で暴露した。含浸材の改質効果は塗布面から 2cm 程度の範囲であることから、供試体全面に塗布した場合は、ほぼ供試体全体に改質効果が得られると考えられる。強度試験は、材齢 28 日、91 日、半年および 1 年の時点で曲げおよび圧縮強度の試験を実施することにした。

4.4 結果および考察

水セメント比 40～70%の材齢 1 年での曲げおよび圧縮強度比を平均したものを暴露環境ごとに図-9, 10 にそれぞれ示す。いずれの暴露環境においても、無塗布の強度を上回る結果が認められたが、圧縮強度比と曲げ強度比の間での環境ごとの強度増進傾向が一致する結果にはならなかった。これは、含浸材を塗布したものは、供試体による強度増進のばらつきが大きいことが影響したものと考えられる。いずれにしても、含浸材を塗布することによって多少なりとも強度の増進があったということは、含浸材によって、その浸み込んだ箇所の緻密化が図れることの 1 つの証であると思われる。

5. 表面含浸材の浸透が ASR に及ぼす影響²⁾

5.1 使用材料および配合

実験に用いた供試体およびモルタルの配合は JIS A 1146 のアルカリシリカ反応試験(モルタルバー法)に準じた。また、使用したセメントはアルカリ等量 Na₂Oeq が 0.55%の普通ポルトランドセメントでセメントの全アルカリが等価アルカリ量 Na₂Oeq で 1.2 および 2.4%になるように NaOH 水溶液で調整した。非反応性骨材は富士川産川砂(密度 2.65g/cm³, 吸水率 1.93%)を、反応性骨材は化学法で無害でないと判定された鹿児島産の碎石を粉碎し、粒度調整して使用した。供試体は、細骨材としての反応性骨材と非反応

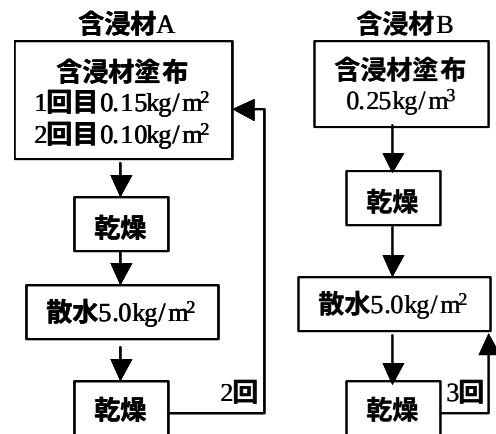


図-8 含浸材の塗布方法

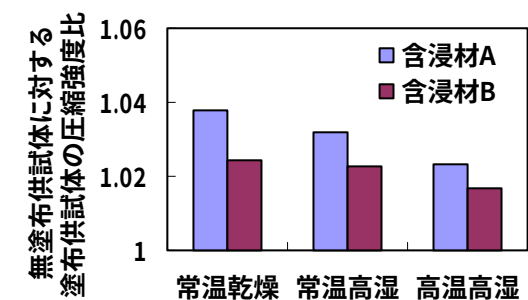


図-9 材齢 1 年の暴露環境ごとの曲げ強度比

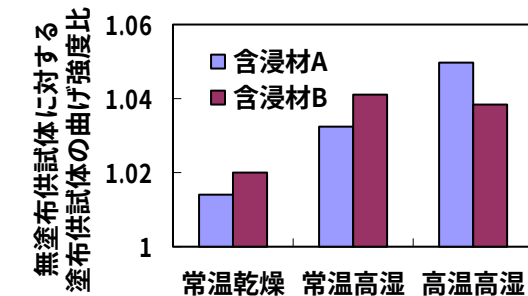


図-10 材齢 1 年の暴露環境ごとの圧縮強度比

性骨材の割合を 0 から 100%まで 25%ずつ振り分けて混合使用したものをそれぞれ作製した。

5.2 塗布方法および実験環境

供試体は、材齢 7 日まで湿潤養生後、材齢 14 日までに含浸材を塗布した後に促進試験を開始した。表面含浸材の塗布方法については、含浸材ごとに図-8 に示すものと同様な手順で行った。ただし、塗布中に供試体の重量変化を測定して、モルタル中の含浸材の量をほぼ同じにすることにしたため、供試体ごとに塗布回数や塗布期間は若干異なる。含浸材塗布後は、JIS の方法に準じて ASR の促進養生を行い、所定の材齢

に達した供試体は、乾燥させないように室温 20℃で供試体の温度が一定になったところで、ダイヤルゲージで長さ変化と重量を測定し、3本の平均を結果とした。

5.3 モルタルバー促進試験結果

アルカリ量 1.2%, 2.4% で 26 週後の供試体の膨張率と反応性骨材混入率との関係を図-11 に示す。当初、含浸材には Na などのアルカリ金属成分が多く含まれることから、含浸材塗布により ASR を助長する可能性が考えられたが、この結果によると、ASR を助長する傾向は認められず、アルカリ量 2.4% とした場合の結果では、無塗布に比べ含浸材を塗布した供試体の方が、かえって膨張率が抑制される傾向も示していた。なお、図-12 には重量変化率について示したが、含浸材を塗布することで、無塗布の場合に比べ重量増加は抑制される結果を示し、含浸材の特性である防水効果により水分の浸入を抑制していると考えられた。このことから、含浸材を塗布することによって、多少モルタル表面のアルカリ量が増えても、水分の浸透抑制効果により、結果として膨張が抑制されたものと考えられた。

6. まとめ

本研究では、ケイ酸質系表面含浸材の浸透深さと浸透域でのコンクリート品質改善に関する検討を行い、以下の知見を得た。

- (1) コンクリート内部に浸透した含浸材は、含浸後 3 時間程度で既に細孔溶液中の Ca^{2+} と反応し、C-S-H 系の結晶が生成させながら、未反応のものが水ガラスとして水を媒体として内部に浸透していくものと推察された。
- (2) 含浸材の Na^{2+} およびコンクリート中の Ca^{2+} 量の分布に着目することで、含浸材の浸透深さや改質深さを把握できると考えられる。
- (3) 含浸材は細孔溶液中の Ca 濃度がある一定以

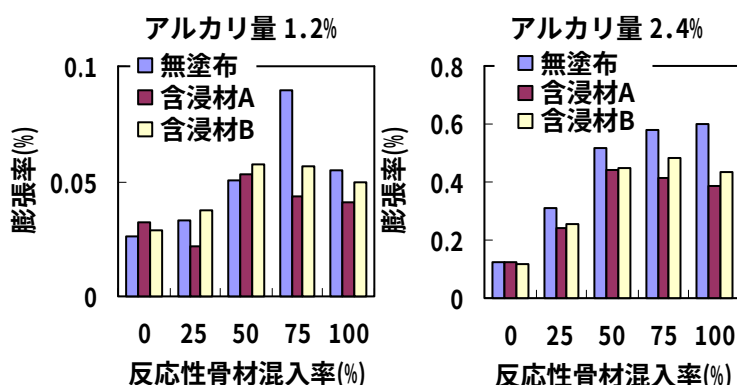


図-11 試験材齢 26 週の膨張率と

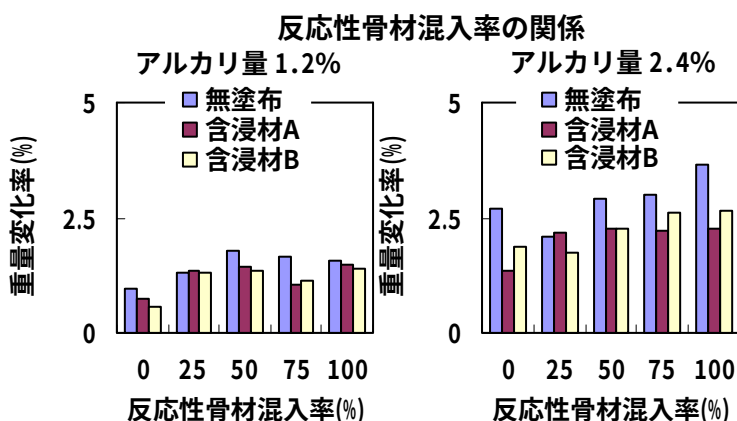


図-12 試験材齢 26 週の重量変化率と
反応性骨材混入率の関係

下になると反応は収束するものと思われる。

- (4) 含浸材の浸透深さは、散水処理を行わない場合で 10mm 程度、行った場合で 20mm 程度であると考えられた。
- (5) 含浸材の浸透域における改質効果による強度増加は 2~3% 程度得られ、浸透域の緻密化を確認できた。
- (6) 含浸材浸透域での Na^{2+} の濃縮により ASR を促進すると考えられたが、結果として水分浸透を抑制したことで、膨張が抑えられた。

謝辞

本研究は、鹿児島大学と(株)環境美建との共同研究であることを付記する。関係者各位に感謝する次第である。

参考文献

- 1) 審良善和ほか：コンクリート用表面改質材の材料特性と劣化抑制効果に関する基礎的研究 コンクリート工学年次論文集, vol.26, No.1, pp1719-1724, 2004
- 2) 櫛原弘貴ほか：アルカリシリカ反応におよぼす無機系表面改質材の影響 土木学会第 60 回年次学術講演会, 5-024, pp.47-48, 2005