

論文 高含浸性強化剤塗布によるコンクリートの塩化物イオン存在下での耐凍害性の改善効果に関する実験的研究

左口 泰平*1・長谷川 哲也*2・三島 直生*3・畑中 重光*4

要旨:筆者らは、コンクリートをはじめとした多孔質材料の表層部分の品質を改善できる表面含浸材として、新しいタイプの高含浸性強化剤の開発を目的とした研究を行っている。本報では、高含浸性強化剤を塗布した供試体に対して、実際の塩化物イオン存在下での凍害劣化のメカニズムに比較的近い方法である CDF 試験を行い、劣化作用への抵抗性について評価した。その結果、強度の低いセメントペーストであっても、塗布量が多い場合には十分に耐凍害・塩害性が付与されることが明らかとなった。普通強度のコンクリートに対しては、3 回ほどの塗布であっても凍結融解作用に対する耐久性は十分に有していることがわかった。

キーワード: 表面含浸材, CDF 試験, 凍害, 浸透性吸水防止材, スケーリング, 吸水率

1. はじめに

コンクリートをはじめとして、各種の構造物を構成する多孔質系材料の表層（本研究では 5～10mm 程度を想定）において、経年により、はく離や脆弱化などが進行し、耐久性・意匠性の両面に問題が発生している。写真-1, 2 に劣化状況の例を示す。写真-1 はコンクリートに海水が浸入し、凍結融解を繰り返すことによる凍害および塩害の複合劣化であると考えられる。また、写真-2 は煉瓦に硫酸塩を含む地下水が浸入し、煉瓦表層での水分の蒸発によって析出した結晶の膨張圧で引き起こされる塩類風化であると考えられる^{1),2)}。これ以外にも凍結防止剤による塩化物イオン存在下での凍害によるスケーリング劣化等も報告されている³⁾。いずれの場合も塩類を含む水分の浸入により、多孔質系構造材料の表層に劣化が生じている。

これらの劣化に対する耐久性を向上させるには、多孔質材料の表層部分への劣化因子の浸入を抑えるとともに、既に劣化作用を受けた部分の補強を行うことが必要となる。その方法として、含浸性のある強化剤を塗布することで、健全な表層に対しては深さ 5～10mm 程度まで、また、劣化した表層では劣化した層の奥にある健全な層に達するまで連続的に改善することが有効であると考えられる。

筆者らは、これらの劣化に対する抵抗性を高めるための表面含浸材の研究・開発の一環^{4),5)}として、多孔質材料の表層部分の品質を改善できる新しいタイプの高含浸性強化剤の開発を目的とした研究⁶⁾を行っている。本報では、実際の塩化物イオン存在下での凍害による劣化のメカニズムに比較的近い方法であり、供試体の指定した



写真-1 コンクリートの凍害および塩害による複合劣化（北海道）



写真-2 煉瓦の塩類風化（タイ）

表-1 高含浸性強化剤の成分とその機能

成分		機能
樹脂固形分	イソシアネート	強度の向上
	ポリオール	硬化および弾性の付与
シラン系添加剤+溶剤		自己浸透性および吸水性の制御

面に劣化作用を与えることができる CDF 試験⁷⁾を行い、高含浸性強化剤を塗布した供試体（セメントペーストおよびコンクリート）の塩化物イオン存在下における耐凍害性を評価した。

*1 ヨシコン（株） 修士（工学）（正会員）

*2 日本診断設計（株） 博士（工学）（正会員）

*3 三重大学 大学院工学研究科建築学専攻准教授 博士（工学）（正会員）

*4 三重大学 大学院工学研究科建築学専攻教授 工博（正会員）

2. 高含浸性強化剤

本研究で開発している高含浸性強化剤は、ウレタン系の樹脂に、シラン系添加剤および溶剤を加えて薬剤が塗布される材料（以下、被塗布材料）への含浸性能を向上させたものである。被塗布材料への含浸後、硬化して残存する固形分（イソシアネート+ポリオール）を樹脂固形分、高含浸性強化剤の全体量に対して含まれる樹脂固形分の質量比率を樹脂固形分率と呼ぶ。本報では樹脂固形分率 20%（密度：0.92g/cm³）の高含浸性強化剤を使用した。高含浸性強化剤の成分とその機能を表-1 に示す。

3. CDF 試験方法

試験溶液には塩化ナトリウム水溶液（水：97%、塩化ナトリウム：3%）を使用して、図-1 に示すように、試験面（各薬剤を塗布した面）を下に向けて、試験容器との間に高さ 10mm のスペーサを挟み、試験溶液を 15mm の高さまで満たすようにした。断熱空気層は、セメントペーストを供試体とした場合は 30mm、コンクリートを供試体とした場合は 10mm とした。

また、図-2 に示すように、試験開始後、試験槽の温度を+20℃から 4 時間かけて-20℃まで降下させ、-20℃を 3 時間保持する。その後、-20℃から 4 時間かけて+20℃まで上昇させ、1 時間保持する。これを 1 サイクルとして、1 日 2 サイクルの凍結融解作用を与える。

凍結融解サイクルの前に、毛細管吸水させるために、1 週間の予備吸水を実施した。予備吸水期間が終了した

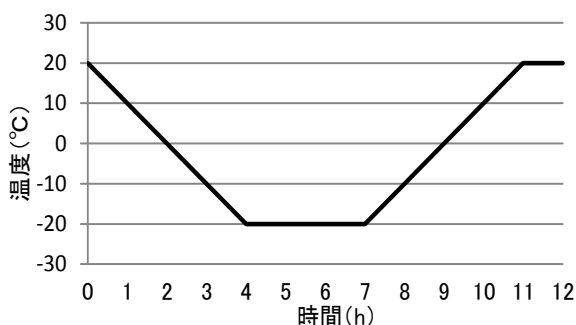
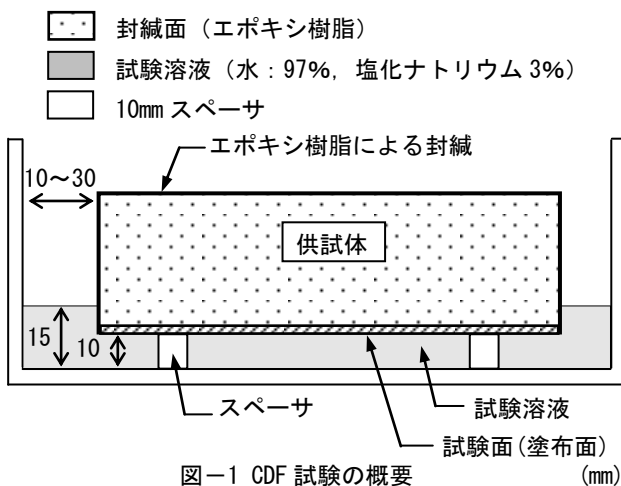


図-2 1 サイクルの温度変動

後に凍結融解作用を与え、各規定のサイクルに達した時点で供試体の劣化状況の確認と供試体の重量の計測を行った。計測時は超音波洗浄機で、劣化して剥離した部分をきれいに落とし、吸水した状態で供試体の重量を計測した。この時の供試体重量と吸水開始前の供試体重量の差分を吸水量として吸水率を求めた。ただし、スケーリングによる重量の損失はここでは考慮していない。

また、超音波洗浄後の剥離した材料を含む溶液を濾過し、110℃で 24 時間乾燥させ、重量を計測した。n サイクル終了後のスケーリング量 m_n (g/m²)は式(1)で求めた。

$$m_n = \frac{\mu_s}{A} \times 10^6 \quad (1)$$

ここに、 μ_s ：n サイクル後の剥離した材料の重量 (g)

A：試験面の面積 (mm²)

スケーリング量の管理基準値は、RILEM 基準値に準じて 28 サイクルにおいて 1500 g/m² とした。

供試体は試験面（各薬剤を塗布した面）を除いた他の面の影響を受けないよう、エポキシ樹脂で封緘した。

4. セメントペーストを供試体とした実験（実験 I）

4.1 実験概要

劣化した多孔質系材料の表層部分を想定して、W/C が 0.9 のセメントペーストを供試体として CDF 試験を行った。ただし、供試体数は各 3 体とした。塗布する薬剤は、本研究で開発した高含浸性強化剤（樹脂固形分率 20%）と市販されているシラン系浸透性吸水防止材を使用し、塩化物イオン存在下での耐凍害性の改善効果の比較を行った。また、薬剤の塗布による改善度合いを評価するために薬剤無塗布の供試体も用意した。

4.2 供試体

表-2 に供試体の概要を示す。供試体は 40×40×160 (mm)のセメントペースト角柱体とし、調合は W/C=0.9 のみとした。使用材料は普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm³）および水道水とし、練混ぜ時に、材料分離の低減のためにセルローズ系の増粘剤を添加した。三連型枠に打設後、材齢 2 日で脱型し、材齢 14 日まで水温 20℃で水中養生した。なお、表層の品質への影響を考慮して、型枠剥離剤は使用しなかった。その後は気中養生で供試体を乾燥させ、材齢 28 日以降に各薬剤を塗布した。φ5×10 cm の円柱供試体を用いた材齢 28 日における圧縮強度試験結果は 12.3 N/mm²であった。

表-2 供試体名と薬剤の塗布回数

供試体名	使用薬剤	塗布回数
N	無塗布	—
H	シラン系浸透性吸水防止材	3
J5	高含浸性強化剤	5
J20		20

薬剤の塗布は、打設時の側面（型枠面）に対して、シラン系浸透性防止材は規定量を刷毛で塗布した。高含浸性強化剤は過去の研究結果⁹⁾を参考に、表-2 に示す回数で塗布し、塗布回数による試験結果の比較を行った。薬剤の塗布は刷毛を用いて繰り返し塗布した。塗布の間隔は、前に塗布した薬剤が概ね含浸して表面の液膜が消失した後（約 10 秒後）とした。なお、表-2 には供試体名も併せて記載してある。試験面以外はエポキシ樹脂により封緘し、薬剤を塗布した後に 28 日間の気中養生を行い、その後に予備吸水を開始した。

また、含浸深さの測定用供試体も同様に作製した。

4.3 試験方法

前述の CDF 試験方法により、供試体の薬剤塗布面に凍結融解作用を与え、6, 14, 28, 56 サイクルに達した時点でのスケーリング状況を写真に収め、スケーリング量の計測を行った。また同時に吸水率の測定を行った。

含浸深さの測定は、薬剤の塗布後に供試体をカットし、断面に散水した時に濡れ色とならない部分（吸水しないため濡れていない）の表面からの深さを含浸深さとした。

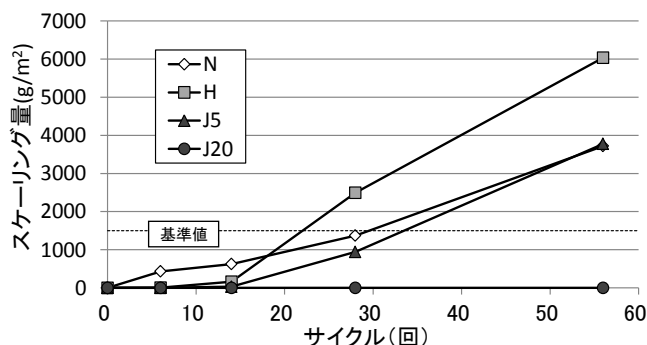


図-3 スケーリング量の推移

表-3 各サイクル終了時の供試体状況

サイクル数 (回)	供試体名			
	N	H	J5	J20
6				
14				
28				
56				

4.4 実験結果と考察

図-3 に、凍結融解期間におけるスケーリング量の推移を示す。同図より、無塗布供試体は試験開始後より徐々にスケーリングが発生したが、高含浸性強化剤およびシラン系浸透性吸水防止材を塗布した供試体は 14 サイクルまでほとんどスケーリングの発生はなかった。28 サイクル後までに J5 および H 供試体でスケーリングが発生したが、J20 供試体においては依然スケーリングは見られなかった。最終的に 56 サイクルを終えた時点で J5 および H 供試体のスケーリング量は無塗布供試体と同様に基準値（1500g/m²）を大きく上回る結果であった。J20 供試体では 56 サイクルが経過してもスケーリングはほとんど見られなかった。

表-3 に測定を行ったサイクル毎の供試体の劣化状況を示す。表-3 からは、N 供試体では微細なひび割れから浸入した水の凍結により破壊が進行したと考えられる。

図-4 に、吸水期間および凍結融解期間における吸水率の推移を示す。同図より、N 供試体は浸漬直後より吸水が始まり、凍結融解サイクル開始時には吸水率は約 24%であった。また、凍結融解サイクル開始時に H 供試体は約 6%、J5 供試体は約 3%の吸水率であり、J20 供試体は吸水がほとんど無かった。凍結融解を開始して 6～14 サイクル中に、H および J5 供試体は吸水率が 20%以上となった。この後、これらの供試体にスケーリングが発生していることから、吸水した塩を含む水が内部で凍結膨張したことで破壊が起これ、スケーリングが発生したと考えられる。これに対して、J20 供試体の吸水率が

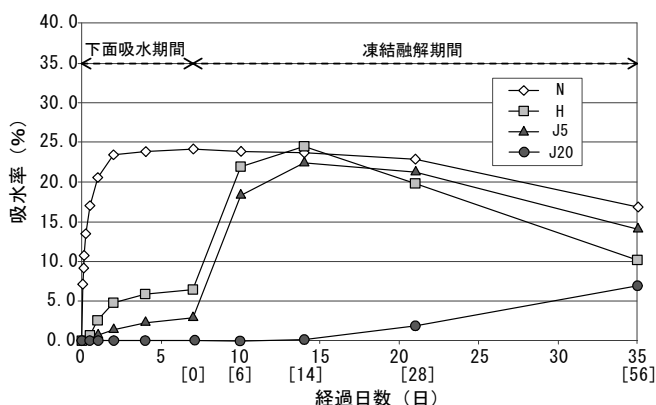


図-4 セメントペースト供試体の吸水率の推移

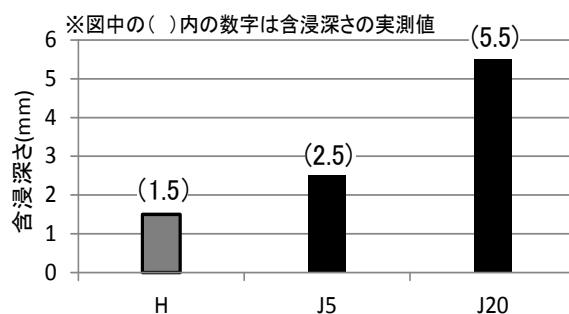


図-5 薬剤の含浸深さ

最大値となる 56 サイクル経過後の吸水率は 6% 程度であった。

図-5 に各供試体の含浸深さの測定結果を示す。含浸深さは H 供試体では 1.5 mm, J5 供試体では 2.5 mm であったのに対し、J20 供試体では 5.5mm と、他と比べて深くなった。

5. コンクリートを供試体とした実験（実験Ⅱ）

5.1 実験概要

一般的なコンクリートに対して高含浸性強化剤を塗布し、塩化物イオン存在下での耐凍害性の評価を行うため、CDF 試験を行った。また、シラン系浸透性吸水防止材を塗布した供試体、無塗布供試体も同時に試験を行い、結果の比較を行った。

5.2 供試体

コンクリート供試体の材料および調合を表-4 および表-5 にそれぞれ示す。コンクリートは、100×100×400 (mm) の鋼製型枠に打設し、材齢 1 日で脱型した後に、標準養生を行った。材齢 21 日に水中から取り出し、各コンクリート角柱体より、100×100×100 (mm) の大きさの供試体を 3 個ずつ切り出し CDF 試験用供試体とした。端材は薬剤の含浸深さ測定用として用いた。供試体整形後は気中乾燥養生を行い、材齢 28 日が経過した後に薬剤を塗布した。φ10×20 cm の円柱供試体を用いた材齢 28 日における圧縮強度試験結果は 22.8 N/mm² であった。

薬剤の塗布は、表-6 に示すように、目標とする塗布量を設定し、コンクリート供試体のカット面に対して、刷毛を用いて繰り返し塗布を行った。実際の塗布量とそれまでに要した塗布回数は表中に示すとおりである。薬剤の塗布面は、JSCE-K571-2005 表面含浸材の試験方法

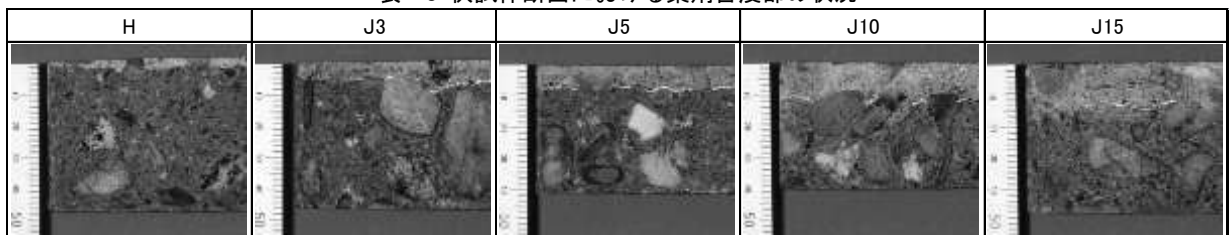
表-4 コンクリートの使用材料

項目	記号	種類
練混ぜ水	W	地下水
セメント	C	普通ポルトランドセメント(密度:3.15g/cm ³)
細骨材	S	橿田川水系(密度 2.60、粗粒率 2.8%、最大寸法 25mm)
粗骨材	G	橿田川水系(密度 2.62、実積率 62.0%、最大寸法 25mm)
混和剤①	A1	AE減水剤
混和剤②	A2	AE助剤

表-5 コンクリートの調合

調合条件					単位容積質量(kg/m ³)					
水セメント比 W/C (%)	スランプ (cm)	粗骨材の最大寸法 (mm)	空気量 (%)	細骨材率 s/a (%)	水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G	混和剤① A1	混和剤② A2
59	18	25	4.5	47.3	174	295	845	948	2.95	2.36

表-8 供試体断面における薬剤含浸部の状況



(案)を参考に、コンクリートの切断面とした。

また、供試体作製時の端材にも同様に塗布し、含浸深さの測定を行った。

5.3 試験方法

凍結融解作用を与え、表-7 に示すサイクル終了時点でのスケーリング状況の確認と、重量損失の計測を行った。また、吸水率の測定も同時に行った。当初は 84 サイクルまで試験を行う予定であったが、84 サイクル終了時に、高含浸性強化剤を塗布した供試体において、顕著な差が見られなかったため、最適塗布回数の選定を行う事を目的として、H, J3, J5, J10 の 4 種類の供試体に対して、表中下線部の 98, 112, 126, 140 サイクルを設定し、長期にわたる供用での耐久性、および高含浸性強化剤の最適塗布回数の評価を行うこととした。

含浸深さの測定は薬剤の塗布後に供試体をカットし、断面に散水した時に濡れ色とならない部分（吸水しないため濡れていない）の表面からの深さを含浸深さとした。供試体の断面の状況を表-8 に示す。

5.4 実験結果と考察

各供試体の含浸深さの測定結果を図-6 に示す。塗布量がほぼ同量の H および J3 供試体の含浸深さを比較す

表-6 目標塗布量と塗布結果

供試体名	使用薬剤	目標塗布量 (g/m ²)	実際の塗布量 (g/m ²)	塗布回数 (回)
N	無塗布	—	—	—
H	シラン系浸透性 吸水防止材	300	300	3
J3	高含浸性強化剤	300	312	3
J5		500	525	5
J10		1000	1012	8
J15		1500	1500	11

表-7 測定サイクル

供試体名	測定サイクル
N	6, 14, 28, 42, 56, 70, 84
H	6, 14, 28, 42, 56, 70, 84, <u>98, 112, 126, 140</u>
J3	6, 14, 28, 42, 56, 70, 84, <u>98, 112, 126, 140</u>
J5	6, 14, 28, 42, 56, 70, 84, <u>98, 112, 126, 140</u>
J10	6, 14, 28, 42, 56, 70, 84, <u>98, 112, 126, 140</u>
J15	6, 14, 28, 42, 56, 70, 84

(注) 下線部は長期供用での検証のために追加で行った

ると、J3 供試体は H 供試体の 2 倍程の含浸深さであり、高含浸性強化剤の方が含浸しやすいことがわかる。また、高含浸性強化剤は塗布量に伴い深く含浸する傾向が見られる。

CDF 試験における、84 および 140 サイクル終了時の供試体の様子を表-9 に、スケーリング量の推移を図-7 に示す。28 サイクル時点のスケーリングの量は、N 供試体は 820.0g/m²と顕著であり、J3 供試体は 36.7 g/m²、J5 供試体は 26.7 g/m²のスケーリングが生じていた。他の供試体はスケーリングが生じていなかった。この時点で、一般的なコンクリートの通常の供用では、本試験で使用した供試体はいずれも塩化物イオン存在下での耐凍害性を有していると判定できる。

84 サイクル時点では、28 サイクルの時点でスケーリングが生じていなかった H 供試体のスケーリング量が 933.3 g/m²で急激に増加した。28 サイクルの時点でスケーリングの生じていた J3 供試体の 84 サイクル時点のスケーリング量は 440.0 g/m²で、J5 供試体が 360.0 g/m²であったので、これを上回ったことになる。

図-7によれば98サイクル時点におけるスケーリング量は、H 供試体が 1513.5 g/m²で基準値を僅かに超えていたが、J3 供試体は 596.7 g/m²、J5 供試体は 530.0 g/m²、J10 供試体は 170.0 g/m²で高含浸性強化剤を塗布した供試体は基準値を大きく下回っていた。

最終的に 140 サイクルまで試験を継続した結果、H 供

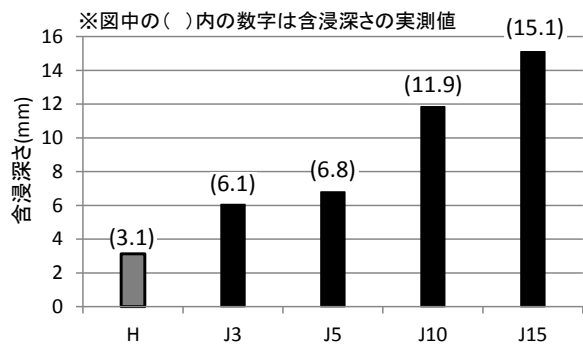


図-6 薬剤の含浸深さ

表-9 84, 140 サイクル終了時の供試体の状況

		供試体名					
		N	H	J3	J5	J10	J15
サイクル数(回)	84						
	140	—					—

試体はスケーリング量が 4450.0 g/m²で非常に多かった。これに対して高含浸性強化剤を塗布した供試体のスケーリング量は J3 供試体が 1310.0 g/m²、J5 供試体は 1216.7 g/m²、J10 供試体は 673.3 g/m²で基準値を上回ることにはなかった。CDF 試験に関する RILEM 基準値との比較から判断して、以上の結果より、長期の供用においては、本試験で使用したシラン系浸透性吸水防止材は、塩化物イオン存在下での耐凍害性については疑問が残る。一方で、高含浸性強化剤は塩化物イオン存在下での耐凍害性を十分に有しているものと言える。また、高含浸性強化剤は塗布量が多いほど塩化物イオン存在下での耐凍害性の効果は大きくなるが、塗布回数が 3 回であっても十分にその性能を発揮するものと考えられる。

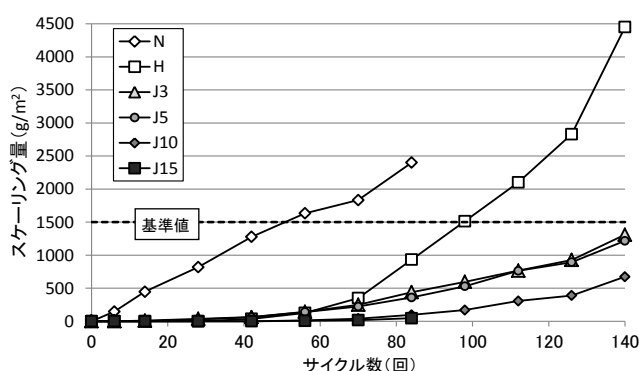


図-7 スケーリング量の推移

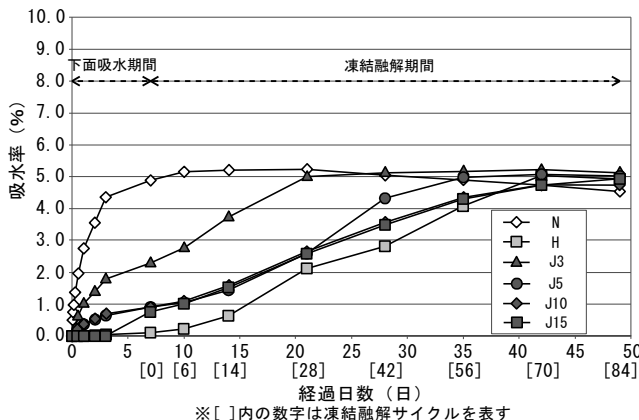


図-8 コンクリート供試体の吸水率の推移

図-8 に吸水期間および凍結融解期間におけるコンクリートの吸水率の推移を示す。同図より、N 供試体は浸漬直後より吸水を始め、凍結融解サイクル開始時には約 5%であった。また、凍結融解サイクル開始時には、J3 供試体は約 3%、J5、J10、J15 供試体は約 1%、H 供試体はほとんど吸水していなかった。凍結融解作用を進めていくと N 供試体以外は徐々に吸水率が上昇し、吸水開始から 40 日を経過した頃 (66 サイクル) には吸水率は全ての供試体で 5%前後の値となった。吸水率で差がないにもかかわらず、H 供試体と J 供試体でその後のスケーリング量の結果に差が出ている理由としては、図-6 に示したとおり、シラン系浸透性吸水防止材の含浸深さが高含浸性強化剤よりも浅かったため、供試体の表面からスケーリングが進行していき、先に水の浸入を抑えることができなくなったためと考えられる。また、シラン系浸透性吸水防止材が、撥水により塩を含んだ水分の浸入を抑えることでスケーリングの発生を低減させているのに対して、高含浸性強化剤は、吸水防止作用に加え接着により被塗布体を強化するため、これによってスケーリング量の増加を抑えられたと考えられる。以上の結果より、長期に渡る供用においては、シラン系浸透性吸水防止材よりも、高含浸性強化剤の方が塩化物イオン存在下での耐凍害性が優れていると考えられる。

6. まとめ

新たに開発した高含浸性強化剤を塗布した供試体について CDF 試験を行い、以下の事項が確認できた。

- (1) 強度の低いセメントペーストであっても、塗布量が多い場合には十分に塩化物イオン存在下での耐凍害性が付与された。
- (2) コンクリートに対しては、3 回ほどの塗布であっても塩化物イオン存在下における凍結融解作用に対する耐久性は十分に有していると考えられる。

謝辞

本研究の遂行にあたり谷川恭雄先生 (名古屋大学名誉教授) および伊藤敬人先生 (三重大学大学院教授) にご

助力を得た。本研究費の一部は、平成 22 年度国土交通省建設技術研究開発助成金 (研究代表者: 畑中重光) によった。付記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 畑中重光, 長谷川哲也, Prinya, C., Thanudku, C.: タイ国アユタヤー遺跡 (世界文化遺産) の保存・修復に関する調査診断について, 歴史的建造物の診断・修復に関するシンポジウム, 日本コンクリート工学協会, pp.149-158, 2006.6
- 2) 畑中重光, 長谷川哲也, Prinya, C., Thanudku, C.: タイ国アユタヤー遺跡の劣化調査と修復方法の提案, 日本仕上学会大会学術講演会研究発表論文集, pp.191-194, 2006.10
- 3) 田口史雄, 小尾稔, 遠藤裕丈: コンクリートの凍害および塩害による複合劣化に関する調査, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.971-976, 2006
- 4) 宇野洋志城, 市野大輔, 歌川 紀之: 含浸性表面改質材の効果に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.1903-1908, 2005
- 5) 寺澤正人, 木村裕俊, 中村洋二, 鈴木基行: 寒冷地域にて使用する表面含浸材の耐久性性能試験, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.2, pp.553-558, 2007
- 6) 金子光二, 長谷川哲也, 左口泰平, 畑中重光, 三島直生: 含浸強化剤の樹脂固形分率および塗布回数が含浸深さに及ぼす影響に関する基礎的研究 (セメントペースト硬化体を対象とした検証), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (北陸), A-1, pp.163-164, 2010
- 7) RILEM TC 117-FDC / Freeze-thaw and deicing resistance of concrete pp.540-551, Materials and Structures, Vol.29, 1996
- 8) 左口泰平, 長谷川哲也, 三島直生, 畑中重光: 高含浸性強化剤による改質効果の評価手法に関する基礎的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (関東), A-1, pp.265-266, 2011