# 論文 けい酸塩系表面含浸材によるセメントペーストの微視的構造の変化

渡辺 晋吾\*1・五十嵐 心一\*2

要旨:反応型けい酸塩系表面含浸材によるセメントペーストの改質機構を反射電子像の特徴の変化の観点から検討した。その特徴と、微小硬度および電気伝導率の関係について論じた。画像解析結果より、表面含浸材の反応により充填される毛細管空隙は、粗大毛細管空隙の中でも比較的小さな径以下の毛細管空隙であり、これによって、不連続な空隙径分布を形成することにより物質透過性を低下させていると考えられる。また、表面含浸材を塗布した供試体表層部では組織の緻密化にともない微小硬度の増加が認められ、ゲル空隙比および圧縮強度の変化として評価することが可能なようである。

キーワード:表面含浸材,反射電子像,微小硬度,電気伝導率, Powers モデル,空隙径分布

#### 1. 序論

今後,高度成長期に建設されたコンクリート構造物の 多くがその寿命を迎えるとされている。しかし,公共投 資が減り,厳しい財政難の中,それらすべてを造り直す のは現実的ではない。コンクリート構造物をライフサイ クルコストの観点から考えた場合,コンクリート構造物 の更新を行うのではなく,維持補修により延命してくこ とが重要である。この場合,コンクリートの劣化現象を 正しく評価し,補修・補強効果を寿命との関連において 合理的に評価することが必要である。

コンクリートの劣化現象は,主に毛細管空隙に浸透し た水分や塩分に起因することから,劣化の要因となる有 害因子の侵入を防ぐことで構造物の長寿命化を図ること が可能である。そのための技術として表面保護工が挙げ られる。表面保護工は大別して表面被覆工法,断面修復 工法および表面含浸工法に分けられる。特に,表面含浸 工法は容易に施工ができ,また安価に補修を行うことが できることから,近年注目されるようになっており,土 木学会においてもその設計施工指針(案)の作成に向けて, 土木学会 275 委員会 けい酸塩系表面含浸材設計施工研 究委員会が設置されている。

表面含浸工法に使用される表面含浸材はシラン系と けい酸塩系の2種類に大別され,改質のメカニズムが異 なる。シラン系は表層部に撥水層を形成し,水や塩化物 イオンの浸透を抑制するのに対し,けい酸塩系表面含浸 材は,コンクリート中の水酸化カルシウムと反応して C-S-Hを生成することにより,表層組織を緻密化し水や 炭酸ガスの侵入を抑制すると考えられている。しかし, けい酸塩系表面含浸材の反応により生成される C-H-S は セメントの水和反応生成物と同様のものであるため,こ れを区別することが難しく,したがって,けい酸塩系表 面含浸材自体がもたらす微視的な構造の変化については 必ずしも明らかではない。例えば、遠藤ら<sup>1)</sup>は水銀圧入 法を適用して、けい酸塩系表面含浸材効果により毛細管 空隙の変化について調べ、全空隙径の範囲において空隙 量が減少すると報告している。一方、志賀ら<sup>2)</sup>も水銀圧 入法を用いて細孔構造の変化を明らかにし、およそ 0.5  $\sim 2 \mu m$  の範囲にて空隙量が減少すると述べている。け い酸塩系表面含浸材は副成分や添加剤などが加えられて いることが多く、このことが統一的な組織変化の理解を 困難にしている部分もあると考えられる。

本研究においては,一旦含浸させた表面含浸材が乾燥 した後でも,水分が供給されると乾燥固形分として残存 していた主成分が再び溶解し,水酸化カルシウムとの継 続的な反応が可能である反応型けい酸塩系表面含浸材を 用いた。これを塗布したセメントペーストの組織変化を 反射電子像の画像解析法により明らかにし,改質効果を 毛細管空隙構造の変化としてとらえることを目的とする。 また,その組織変化を表層の微小硬度の変化および電気 伝導特性と関連付けて表層の組織変化がセメントペース トの物性に及ぼす影響について検討する。

## 2. 実験概要

#### 2.1 使用材料およびセメントペースト供試体の作製

セメントには普通ポルトランドセメント(密度 3.15g/cm<sup>3</sup>,比表面積3310cm<sup>2</sup>/g)を使用した。また,使用 したけい酸塩系表面含浸材はけい酸ナトリウムおよびけ い酸カリウムを主成分とする反応型表面含浸材であり, その物性を表-1に示す。

JIS R 5201 に準じて水セメント比が 0.5 のセメントペ ースト円柱供試体(直径 100mm,高さ 200mm)を作製 した。打ち込み後 24 時間にて脱型し,水中養生(20℃)を 行った。材齢 7 日にて,供試体中央部から直径 100mm, 高さ 25mm および 50mm の円板状供試体を切り出し,湿

<sup>\*1</sup> 金沢大学大学院 自然科学研究科社会基盤工学専攻(学生会員)

<sup>\*2</sup> 金沢大学 理工学域環境デザイン学類 教授 博(工)(正会員)

# 表-1 けい酸塩系表面含浸材の物性

外観	無色・無臭の液体
密度	1.3以上(濃縮液)
pH	11以上
主成分含有量	30%以上(X <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> ・nH <sub>2</sub> O)
標準塗布量	1m <sup>2</sup> 当たり0.24kg(清水と1:1の割合で希釈)

空養生(相対湿度 80%)を行った。湿空養生期間7日(材齢 14 日)にて製造業者の仕様に従ってけい酸塩系表面含浸 材を円柱供試体の切断面に所定量塗布した。塗布完了後, 所定の材齢まで再び湿空養生を継続した。また、比較の ために水中養生を継続した供試体も作製した。なお、 JSCE K 571<sup>3)</sup>においては同一の条件で比較するために,表 面含浸材の性能評価の基準とする原状供試体は表面含浸 材を塗布せずに含浸処理供試体と同様の養生を行ったも のとしている。しかし、本研究においては表面含浸材に よる改質効果の確認には、性能発現に関して不利な条件 で養生された普通セメントペーストと比較するより、セ メント硬化体として十分な性能を発現したものを基準と すべきと考え,水中養生を行ったセメントペーストを比 較用供試体とした。

#### 2.2 微小硬度試験

表面含浸材塗布後の養生期間 14.28 および 77 日(供試 体の材齢 28,42 および 91 日)にて供試体の中央部から約 20×20mmの試料を含浸深さ方向に切り出した。耐水研 磨紙を用いて切断面を研磨し、 JIS Z 2244 に準じて微小 硬度試験(ビッカース硬度)を行った。押し込み荷重は 0.098Nとし、ビッカース圧子の押し込み位置を含浸深さ 方向に変化させて測定を行った。

#### 2.3 電気伝導率の測定

2.1 で作製した供試体(直径 100mm, 高さ約 50mm)から 材齢 28, 42, 91 日で JSCE-G571 および ASTM C 1202 に 準拠し、直流電源を用いた電気泳動法による電気伝導率 の測定を行った4)。所定材齢前日にて、試料の円周面上 にエポキシ樹脂を塗布し、樹脂の硬化後、3時間の真空 飽水処理を施した。さらに21時間水中にて飽水処理を行 い、セル溶液として 0.3mol/L の水酸化ナトリウム溶液を 使用して,直流電流により 30V の電圧を負荷した。この とき,通電開始15分後の電流値を測定することで,式(1) より電気伝導率σを算出した。

$$\sigma = (I \cdot L)/(V \cdot A) \tag{1}$$

ここに, I は電流値(A), L は供試体長さ(cm), V は電 圧値(V), A は供試体の投影面積(cm<sup>2</sup>)である.

## 2.4 画像解析

#### (1) 電子顕微鏡試料の作製

材齢28,42および91日にて供試体から試料を切り出し, エタノールに24時間以上浸漬し,傾斜溶媒置換により内

部水分を除去した。さらに t-ブチルアルコールとエタノ ールによる傾斜溶媒置換を行った。その後凍結真空乾燥 装置により乾燥を行った後、真空樹脂含浸装置を用いて エポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、耐水研磨紙 およびダイヤモンドスラリーを用い試料観察面を注意深 く研磨し、金-パラジウム蒸着を行い反射電子像観察試料 とした。

## (2) 反射電子像の取得

観察倍率 500 倍にて研磨面の反射電子像を取得した。 1 画像は 1148×1000 画素からなり、1 画素当たりの寸法 は約0.22 µmである。取り込んだ反射電子像に対してグ レースケールに基づく2値化処理を施し、未水和セメン トおよび分解能以上の毛細管空隙(以後,粗大毛細管空隙 と称す)を抽出した。画像解析ソフトウェアの機能を用い て, 取得した2値画像の面積率を算出した。構成相の面 積率を,対象材料のランダム性を仮定したモデルベース のステレオロジーの原則に従い体積率に等しいとした。 得られた未水和セメント粒子の体積率と初期のセメント 体積率の差から、(2)式に基づき、水和度αを計算した。 (2)

 $\alpha = 1 - VC / VC_0$ 

ここに、VC は画像から取得した未水和セメント粒子 の体積率, VCoは初期のセメントの体積率である。また, 求めた粗大毛細管空隙を面積の等しい円に置換し、それ らを円相当径の順に並べ替えて粗大毛細管空隙径分布を 求めた<sup>5)</sup>。

#### (3) Powers モデルによる構成相の推定

(2)式より算出した水和度を用い, Powers の水和反応モ デル のを適用して水和反応生成物量および全毛細管空隙 量を求めた。セメント1gが水和反応すると0.23gの水と 結合して水和反応生成物の固体相を形成し、このときの 化学収縮による体積減少量は結合水体積の 0.254 倍とし た。また、水和反応生成物中のゲル空隙の空隙率は0.28 とし、ゲル空隙は水で満たされて、そのゲル空隙水和反 応生成物固体相が一体となってセメントゲルを構成する とした。(2)にて求めた水和度から Powers モデルにより 生成されたセメントゲル体積を求め、全体積から未水和 セメントおよびセメントゲルを差し引くことによって全 毛細管空隙を求めた。全毛細管空隙から画像解析によっ て求めた粗大毛細管空隙を差し引いた残りの空隙は分解 能以下の空隙であり、これを微細毛細管空隙とした<sup>7)</sup>。

# (4) 最近傍距離関数

画像解析にて求めた毛細管空隙の個々の空隙の重心 点を求め、これらを2次元平面内の点過程Xとし最近傍 距離関数を求めた<sup>8)</sup>。

最近傍距離関数は、任意の点 $x_i \in X$ から距離r離れた 位置に最近傍点 $x_i \in X(i \neq j)$ が存在する確率を求める関数 であり,式(3)より計算される。



写真-1 セメントペースト表層部の SEM 像(材齢 28 日) (a) 表面含浸材塗布 (b) 水中養生



図-2 セメントペーストの水和度

$$\hat{G}(r) = \frac{\sum_{i=1}^{N} 1(s_i \le r) \cdot 1(s_i \le b) \cdot w(s_i)}{\sum_{i=1}^{N} 1(s_i \le b_i) \cdot w(s_i)}$$
(3)

ここに、 $s_i$ は最近傍距離、 $b_i$ は各点 $x_i$ から画像縁まで の最短距離である。また、式(4)に示す $w(s_i)$ はエッジ補正 係数であり、前述の $s_i$ を半径とする領域だけ縮退させた 観察領域面積の逆数であり、観察視野 W の辺長をx、yとすると、式(4)より与えられる。

$$w(s_i) = \left\{ (x - 2s_i) (y - 2s_i) \right\}^{-1}$$
(4)

## 3. 結果

**写真-1** に表面含浸材塗布および水中養生を行ったセ メントペースト表層部の研磨面の反射電子像を示す。含 浸材塗布供試体表層部と水中養生供試体では特徴的な相 違は認められず,いずれの供試体にも粗大毛細管空隙が 多数存在している。

図-1 に表面含浸材を塗布した供試体の微小硬度試験 結果を示す。図中破線は水中養生を行ったセメントペー ストのバルクセメントペースト部(表面の影響を受けな いと考えられる位置)の微小硬度を示している。塗布面に 近いほどビッカース硬さが大きく、内部に向かうにつれ て値は減少し、ある深さ以上では硬度の変化が小さくな る傾向が認められる。また、その硬度に変化が認められ なくなる値は、水中養生を行ったバルクセメントペース トの値とほぼ同程度となっている。材齢の進行に伴い、 バルクセメントペーストよりも大きな微小硬度を示す範 囲が拡大しており、材齢 91 日においては約 10mm まで の深さにおいて高い値を示すようになる。この範囲にお いて表面含浸材の反応によって C-S-H が生成され、表層 部の空隙が充填され緻密化したと考えられる。

図-1 微小硬度試験結果

図-2 に表面含浸材を塗布したセメントペーストの表面から1mm および10mmの深さにおける水和度を示す。 いずれの材齢においても水中養生の水和度が最も高く, 含浸処理のために湿空養生を行った供試体の水和度は明 らかに低い。また,含浸処理したセメントペーストでは 深さによって水和度が若干異なるが,材齢91日において は深さによる差は小さく,水中養生を行ったものとの差 も小さくなる。すなわち,表面含浸材を塗布した供試体 においてはセメントの水和度が低く,生成されるセメン トゲル量も少ないと考えられるにも関わらず,表層が緻 密化して微小硬度が増大したことになり,このことから もけい酸塩系表面含浸材の効果が理解される。

図-3 に電気伝導率試験の結果を示す。材齢 28 日の含 浸材塗布供試体は水中養生よりも値が低い。これは、表 面含浸材の改質効果により表面が緻密化したことにより 表層部において電気伝導経路の毛細管空隙量および連続 性が低下したことを示している。長期材齢における電気 伝導率の低下割合は十分に水和が進行していると考えら れる水中養生を行った供試体と同程度である。前述のよ うに含浸材塗布供試体においては、水和度は低いことか らこのような伝導経路の遮断は表面含浸材の反応による ものが大きいと考えられる。

# 4. 考察

# 4.1 空隙の構造変化

前述のように、表面含浸材を塗布した供試体において

はセメントの水和反応は水中養生を行ったものよりも進 行はしてはいないのに,組織は緻密化し電気伝導率も低 下していた。これらの特徴は空隙構造に関連すると考え られ,以下において,毛細管空隙構造の変化から考察を 試みる。

図-4 は画像解析により求めた水和度と Powers のモデ ルを組み合わせて求めたセメントペーストの構成相割合 を示したものである<sup>7)</sup>。いずれの材齢においても含浸材 塗布供試体においては、表層からの深さに関わらず水中 養生を行った供試体よりは固体相の割合が小さい。さら に、粗大毛細管空隙率も水中養生に比べ必ずしも小さい とは限らない。このような構成相割合に基づくならば、

含浸材塗布供試体の表層部がより多孔質であることを示 し,図-1の結果および微小硬度と空隙率の間には正の相 関関係が存在することと矛盾するようである<sup>9)</sup>。したが って,この構成相割合の計算において体積率が直接求め られないために,体積の差として求めた微細毛細管空隙 の体積率が減少していることになる。すなわち,けい酸 塩系表面含浸材の改質効果による空隙の充填は主に 0.2 μm以下の微細な空隙径範囲にて生じていることになる。

図-5 は画像解析により求めた粗大毛細管空隙径分布 を示したものである。材齢28日においては水中養生を行 った場合は、粗大毛細管空隙の範囲内で2µm以下の空 隙も存在するが、表面含浸材を塗布した場合には2µm 以下の空隙はほとんど存在しない。このような粗大毛細 管空隙径の範囲内でも小さい側の空隙量が減少する傾向 は材齢 91 日にてより顕著であり、表面から 1mm および 10mm のいずれの地点においても  $2 \sim 3 \mu$  m 以下の空隙は ほとんどない。これに対して水中養生を行ったものは 2  $\sim 3 \mu$  m 以下の空隙が多量に存在しており、空隙径分布 の特徴が大きく異なる。また、材齢 91 日においては粗大 毛細管空隙率も含浸材塗布供試体においては、水中養生 よりも若干小さくなっている。これらのことも本研究に 使用したけい酸塩系表面含浸材による空隙構造の変化に 関しては、 $2 \sim 3 \mu$  m 以下の相対的に径の小さい側の空隙 が充填されていくことを示していると考えられる。

図-6 は粗大毛細管空隙を点過程として再現したとき の最近傍距離関数を示したものである。いずれの 材齢に おいても関数が収束する距離は水中養生の 2~3 倍の距 離であり,点過程としては点間の距離が大きく離れてい ることになる。よって,図-1に示したように表面含浸材 塗布の供試体の微小硬度が大きいのは,微細な空隙が充 填されて,すなわち粗大毛細管空隙間のマトリックスが 充填されて硬度として反映されたことを示している。換 言すれば,通常の水銀圧入法の結果にて示唆されるよう に,セメント水和反応が進行する場合,最大細孔径およ び空隙率が減少し毛細管空隙は微細な空隙から粗大な空 隙まで連結した空隙径分布を示し,それらがネットワー





クを形成して存在していると考えられる。これに対して, けい酸塩系表面含浸材の反応が進行する場合には,粗大 毛細管空隙をある程度残したまま微細な空隙の充填が進 行して,この範囲の空隙量が減少して不連続な空隙径分 布(ギャップグレード分布)<sup>7)</sup>を形成していることが考え られ,これが結果として物質透過性を低下させていると 考えられる。

# 4.2 表面含浸材による表面硬化の力学的特性評価

けい酸塩系表面含浸材による改質は表層の数 mm の範 囲に限られるため,強度増加もその領域に限られる。そ のため,供試体全体の強度増加として反映されないため 直接強度への効果として改質効果を求めることはできな い。しかし,けい酸塩系表面含浸材の用途,使用目的を 考えると,改質効果を表層強度の増加として評価できれ ば,効果を直感的に理解しやすく,実務上便利と考えら れる。そこで,微小硬度が空隙率や強度と良い相関性を 有することを利用して,表層の圧縮強度増加として評価 を試みる。Feldman ら<sup>10</sup>は微小硬度とセメントペースト の圧縮強度間には直線関係で近似できる正の相関がある ことを示しており,それによると圧縮強度 f'c と微小硬 度 Hv 間には次式で示される関係が存在する。

## Hv = 0.688 f'c

(5)

図-1 に示した微小硬度のそれぞれの値を(5)式に代入 して圧縮強度を求めると表-2 の結果を得る。すなわち, セメントの水和反応は進行していなくとも,圧縮強度と して 7~8N/mm<sup>2</sup> の強度増加をもたらす効果があったこ とになる。また,これらの圧縮強度から,渡辺ら<sup>11)</sup>が求 めた圧縮強度 - ゲル空隙比関係(図-7)を用いてセメント ペーストのゲル空隙比を求めることが出来る。

図-8はこの様にして求めたゲル空隙比と微小硬度の



関係を示したものである。両者の間には直線で近似され る関係が存在する。すなわち,けい酸塩系表面含浸材に よる表層の改質効果は空隙の充填機構が水和反応の進行 によるものとは異なるが,ゲル空隙比の変化として統一 的に解釈し,表層硬度を圧縮強度の増加として評価する ことの可能性を示している。

図-9 に塗布面から深さ 1mm におけるセメントペーストの構成相割合を示す。(a)は材齢 28 日の水和度から

表−2	微小硬度よ	り算出し	った 圧縮強」
12 2	吸い咬反み	ッチロロ	ノノニノ上が旧り出し

	材齢28日			材齢42日		材齢91日		
	1mm	10mm	水中	1mm	10mm	1mm	10mm	水中
微小硬度	27.4	22.8	21.9	35.3	23.8	31.0	24.7	26.1
圧縮強度	39.8	33.2	31.8	51.3	34.6	45.1	35.9	37.9



Powers の水和反応モデルを用いて算出した値である。(b) は図-8 で求めたゲル空隙比を元に構成相割合を推定し たものである。微細毛細管空隙率の約 50%が表面含浸材 の反応により生成された C-S-H によって充填された空隙 量と推定できる。簡便な計算で,仮定の妥当性について は詳細に検討する必要があるが,このような C-S-H によ る充填量として計算しうることは,けい酸塩系表面含浸 材の性能を評価する上で有用なものと考えられる。

# 5. 結論

反応型けい酸塩系表面含浸材を塗布したセメントペ ーストの組織変化を反射電子像の画像解析法により評価 し、また、組織変化がセメント硬化体の物性に及ぼす影 響について検討した。本研究によって得られた主な結果 は以下の通りである

- (1) けい酸塩系表面含浸材の塗布により、セメントペースト表層部の微小硬度は増大し、改質深さは材齢91日で10mm程度である。
- (2) 水和度が低いにも関わらず含浸材塗布供試体は水中 養生供試体と同程度の電気伝導率を示した。これは、 表面含浸材の改質効果により表層部が緻密化して、 電気伝導のための毛細管空隙量およびその連続性が 低下したためと考えられる。
- (3) けい酸塩系表面含浸材の反応による空隙の充填は、 粗大な空隙の中でも径の小さい空隙およびそれより 微細な空隙径範囲にてなされていると考えられる。 これにより不連続な空隙径分布が形成され、物質透 過性を低下させると考えられる。
- (4) 微小硬度の変化からゲル空隙比の変化を計算し,け い酸塩系表面含浸材の反応による C-S-H 生成量を推 定する方法を示した。

# 謝辞

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究 (A),課題番号:23246081,研究代表者:武若耕司(鹿児 島大学))の交付を受けて執り行われたものである。ここ に記して深甚の謝意を表す。また、本研究の一部は同様 に、日本学術振興会、科学研究費補助金(基盤研究(c)、課 題番号:21560482、研究代表者:五十嵐心一)の交付を受 けたものである。併せてここに記し深甚の謝意を表す。

## 参考文献

- 遠藤裕丈,田口史雄,小野俊博,登靖博:ケイ酸塩 系表面含浸材を施工したコンクリートのスケーリ ング抵抗性の基礎的評価,コンクリート工学年次論 文集, Vol.29, No.1, pp.1203-1208, 2007
- 2) 志賀正和,黒井登起雄,金久保雅之,松村仁夫:表 層改質剤によるコンクリートのモルタル層の特性 変化,土木学会第59回年次学術講演会講演概要集, pp.1131-1132,2003
- コンクリートライブラリー119 表面保護工法設計施 工指針(案) 表面含浸材の試験方法(案), 土木学会, pp.55-67, 2004
- Nokken, M.R. and Hooton, R.D.: Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete, Materials and Structures, Vol.41, No.1, pp.1-16, 2008
- Diamond, S. and Leeman, M.: Pore size distribution in hardened cements paste by SEM image analysis, Microstructure of cement-based system/ Bonding and interfaces in cementitious materials, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.370, MRS, Pittsburgh, pp.217-226, 1995
- Powers, T.C.: The non-evaporable water content of hardened Portland cement paste, ASTM Bulletin, No.158, pp.68-76, 1949
- Igarashi, S., Watanabe, A. and Kawamura, M.: Evaluation of capillary pore size characteristics in high-strength concrete at early ages, Cement and Concrete Research, Vol.35, No.3, pp.513-519, 2005
- Stoyan, D., Kendall, W.S. and Mecke, J.: Stochastic Geometry and Its Application, John Wiley and Sons, pp.99-143, 1995
- Igarashi, S., Bentur, A. and Mindess, S.: Microhardness testing of cementitious materials, Advanced Cement Based Materials, Vol.4, No.2, pp.48-57, 1996
- Feldman, R.F. and Huang C.Y.: Properties of portland cement-silica fume pastes II. Mechanical properties. Cement and Concrete Research, Vol.15, No.6, pp.943-952, 1985
- 渡辺暁央,五十嵐心一,川村満紀:養生条件の相違 によるセメントペーストの細孔構造の変化と圧縮 強度特性,コンクリート工学年次論文集,Vol.25, No.1, pp.539-544,2003