

論文 各種劣化を受けたモルタル供試体を対象としたけい酸塩系表面含浸材の改質効果の検討

菊地原 潤一*1・加藤 佳孝*2・江口 康平*3・小久保 佑樹*4

要旨：劣化した構造物に含浸材を適用し改質効果を検討した研究は少なく、十分に検討されているとは言い難い状況にある。そこで、劣化した既設構造物を想定し、養生終了後すぐに供試体を塩害、中性化、硫酸、硫酸塩の各種劣化環境下で劣化させた後、含浸材を適用した場合の改質効果や最適な方法を検討した。その結果、中性化劣化、硫酸劣化、硫酸塩劣化した供試体に含浸材を適用する場合、全ての塗布方法で改質効果が確認された。しかし、塩害劣化した供試体に含浸材を適用する場合は、通常の塗布方法では改質効果が得られず、塗布量を2倍、含浸材の濃度を1.5倍にするなど、塗布方法を工夫する必要がある。

キーワード：けい酸塩系表面含浸材、塩害、中性化、硫酸、硫酸塩

1. はじめに

日本では、高度経済成長期に建設された道路や橋梁等の土木構造物が多く、これらの構造物の多くは、当初予定していた供用期間の50年を迎えようとしている。現在のわが国では、厳しい財政状況から建設投資額は年々減少する傾向にあるが、必要となる維持管理費は急速に増加することが予想されており、既設構造物の維持管理に支障をきたす恐れが指摘されている¹⁾²⁾。このため、低コストで既設構造物の耐久性を向上させる補修材料や工法の重要性が高まっている。

その中で近年用いられている工法に表面含浸工法がある。この工法は、「所定の効果を発揮する材料をコンクリート表面から含浸させ、コンクリート表層部の組織を改質して、コンクリート表層部への特殊機能の付与を実現させる工法」と定義されており、構造物の外見を変えずに性能を向上させる事が可能で、施工性や経済性に優れている³⁾⁴⁾。

ここで、表面含浸工法の種類は、撥水効果が期待できるシランを主成分とするシラン系表面含浸工法と、けい酸塩を主成分とするけい酸塩系表面含浸工法の2種類がある。また、けい酸塩系表面含浸材は、固化型のけい酸リチウム系表面含浸材と、反応型のけい酸ナトリウム系に大別することができる。本研究は後者のけい酸ナトリウム系表面含浸材を対象とした。反応型の表面含浸材はコンクリート中に浸透し、内部の水酸化カルシウムとの反応を繰り返すことにより、長期的に空隙を充填する効果を期待した材料である。改質効果を発現させるためには、養生期間中はコンクリートを湿潤状態に保つ必要がある⁴⁾。これまでに実施されたけい酸塩系表面含浸材の

研究は、劣化する前のコンクリートを対象とした場合が多く^{例えば 3)}、今後増加していくと予想されている劣化した既設構造物を対象とした研究は十分には行われていない⁵⁾。

本研究では、新設構造物を模擬した供試体に加え、劣化した既設構造物を模擬した供試体に表面含浸材を適用した場合の改質効果を検討する。対象とする劣化要因は塩害、中性化、硫酸、硫酸塩の4種類とした。さらに、経年劣化している既設構造物の場合、通常の塗布量では改質効果が得られないことも考えられる。そこで、通常の塗布方法に加え、通常より塗布量を2倍にした場合、通常より濃度の濃い含浸材を用いた場合、補助材として飽和水酸化カルシウム溶液を使用する場合を検討することで、劣化した既設構造物にけい酸ナトリウム系表面含浸材を適用する場合の適切な方法についても併せて検討した（以下、塗布パターンと称す）。

2. 実験概要

2.1 使用材料および供試体概要

試験に使用するモルタル供試体は40×40×160mmの角柱供試体とした。セメントは、普通ポルトランドセメント（密度3.15g/cm³、比表面積3320cm²/g）を使用した。細骨材に富士川産川砂（表乾密度2.60g/cm³、粗粒率2.82）を用いた。供試体の配合を表-1に示す。

含浸材はけい酸ナトリウム系を使用し、メーカー指定の手順で打設底面（40×160mm）に塗布した。また、含浸材は市販の含浸材の濃度を基準（1.0倍）とし、濃度の高い含浸材として濃度1.5倍の含浸材も使用した。表-2に使用した含浸材の物性値を示す。補助材として用い

*1 東京理科大学大学院 理工学研究科土木工学専攻（学生会員）

*2 東京理科大学 理工学部土木工学科准教授 博（工）（正会員）

*3 東京理科大学 理工学部土木工学科助教 博（工）（正会員）

*4 東京理科大学 理工学部土木工学科

る飽和水酸化カルシウム溶液は既往の文献に基づいて作製した⁹⁾。すべての塗布パターンを表-3に示す。

2.2 供試体の作製手順

劣化していない新設構造物を模擬した供試体と、劣化した既設構造物を模擬した供試体の2種類を作製した。

表-4に各供試体で行った試験パターンを示す。

(1) 新設構造物を模擬した供試体

劣化していない新設構造物を模擬する供試体は、打設し7日間水中養生を行った直後に含浸材を塗布した。塗布後養生として14日間の封かん養生の後に、劣化環境下に置き塗布後の劣化を模擬した。供試体の打設から試験開始までのフローを図-1に示す。供試体数の関係で硫酸浸せきは行わなかった。

(2) 劣化した既設構造物を模擬した供試体

劣化した既設構造物を模擬する供試体は、打設後3ヵ月水中養生を行った後に、塗布前劣化として一定期間各種劣化環境下に置き劣化をさせてから含浸材を塗布した。塗布後養生として14日間の封かん養生を行った後に、再度劣化環境下に置き塗布後の劣化を模擬した。供試体の打設から試験開始までのフローを図-2に示す。

2.3 試験方法

2.3.1 塩水浸せき試験

質量パーセント濃度10%、温度20℃の塩水で乾湿を繰返し(塩水浸せき3.5日、40℃炉乾燥3.5日)劣化を促進させた。劣化した既設構造物を模擬した供試体には、乾湿繰返しを塗布前劣化として13サイクル、塗布後劣化として再度3サイクル行った。新設構造物を模擬した供試体には、含浸材塗布後に乾湿繰返しを8サイクル行った。

塗布後劣化終了後に供試体を割裂し、割裂面に硝酸銀水溶液を噴霧して白色に呈色した部分を6点測定し、その平均値から塩分浸透深さを求めた。また、含浸材の改

表-1 モルタル供試体の配合

W/C (%)	S/C	単位量 (kg/m ³)		
		W	C	S
60	2.5	321	536	1340

表-2 表面含浸材の物性値

主成分	濃度 (倍)	乾燥固形分率 (%)
けい酸ナトリウム	1.0	22.2
	1.5	33.3

表-3 塗布パターン

塗布パターン	濃度 (倍)	塗布量 (g/m ²)	補助材
通常塗布	1.0	120	無
塗布量2倍	1.0	240	無
濃度1.5倍	1.5	120	無
補助材併用	1.0	120	有

表-4 試験パターン

供試体		塩害	中性化	硫酸	硫酸塩
(1)	新設構造物を模擬	○	○	×	○
(2)	劣化した既設構造物を模擬	○	○	○	○

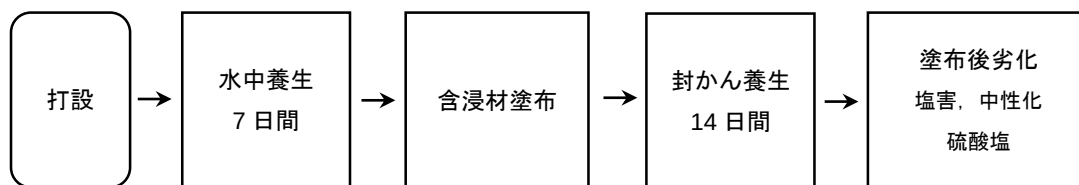


図-1 劣化していない新設構造物を模擬した供試体に含浸材を塗布する場合のフロー図

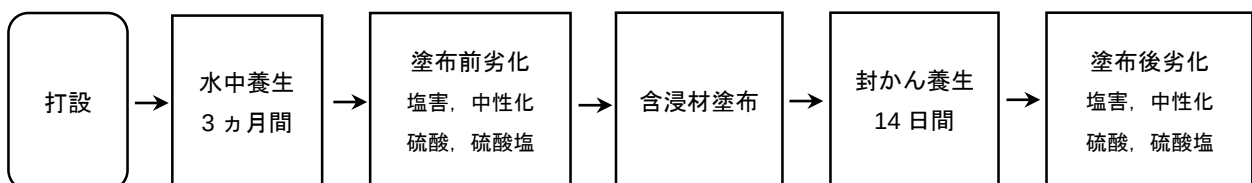


図-2 劣化した既設構造物を模擬した供試体に含浸材を塗布する場合のフロー図

質による水酸化カルシウムの消費量を検討するため、ドリル削孔にて深さ 1mm ごとに試料を採取し示差熱重量分析で水酸化カルシウム量を測定した。

2.3.2 中性化促進試験

供試体を JIS A 1153 に基づき、促進中性化環境下（温度 20℃、相対湿度 60%、二酸化炭素濃度 5%）に静置し、劣化を促進させた。劣化した既設構造物を模擬した供試体は、塗布前劣化として 104 日間、塗布後劣化として再度 32 日間促進中性化環境下に静置した。新設構造物を模擬した供試体は、含浸材塗布後に促進中性化環境下に 2 ヶ月間静置した。

中性化抑制効果を検討するために、中性化深さと水酸化カルシウム量を測定した。中性化深さの測定は、供試体を割裂し、割裂面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し非変色域を 6 点測定し、その平均値から中性化深さを求めた。また、水酸化カルシウム量は、ドリル削孔にて深さ 1mm ごとに試料を採取し、示差熱重量分析により測定した。

2.3.3 硫酸浸せき試験

供試体を質量パーセント濃度 5%、温度 20℃の硫酸溶液に浸せきし、硫酸劣化の進行を促進した。劣化した既設構造物を模擬した供試体は、塗布前劣化として 14 日間硫酸溶液に浸せきさせた後に含浸材を塗布した。その後、塗布後劣化として再度硫酸溶液に 14 日間戻した。

硫酸劣化の抑制効果は各供試体中の硫酸イオン量の大小で判断できることから、ドリル削孔にて深さ 1mm ごとに試料を採取し、イオンクロマトグラフィーにより硫酸イオン量を測定した。

2.3.4 硫酸塩浸せき試験

質量パーセント濃度 10%、温度 20℃の硫酸ナトリウム溶液で乾湿を繰返し（硫酸ナトリウム浸せき 3.5 日、40℃炉乾燥 3.5 日）、硫酸塩劣化の進行を促進した。乾湿繰返しを塗布前劣化として 12 サイクル行ってから含浸材を塗布した。その後、再度乾湿を 4 サイクル繰返し塗布後劣化させた。

硫酸塩がコンクリートに侵入すると、膨張性の鉱物などを生成しコンクリートを破壊する。コンクリートが破壊すると破壊部からカルシウムイオンが溶出する。そのため、硫酸塩の侵入の程度を硫酸イオン量から、改質による溶出抑制の程度をカルシウムイオン量から検討した。各イオン量の測定はドリル削孔にて深さ 1mm ごとに試料を採取し、イオンクロマトグラフィーで行った。

2.4 測定方法

2.4.1 水酸化カルシウム量の測定

示差熱重量分析試験を用いて、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の生成量を測定した。標準試料には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。生成量は DTA 曲線の変曲点から TG 曲線の重

量変化量を用いて式(1)より算出した。

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \left(A \cdot \frac{74}{18B} \right) \cdot 1000 \quad (1)$$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ：水酸化カルシウム量(mg/g)、A：脱水による質量減少量(mg)、B：試料のはかり取り量(mg)

2.4.2 各種イオン量の測定

ドリル削孔により採取した粉体試料 200mg と蒸留水 190g を混合し、マグネティックスターラーで 30 分間攪拌した。その後 5 分間静置し、孔径 0.2～0.5 μm のメンブランフィルタを使用して試料をろ過した。測定には SHIMADZU 社製の HIC-SP サンプルサイオンクロマトグラフを使用した。移動相にはメーカーが推奨する移動相の組成を採用した。

3. 結果および考察

3.1 塩害

(1) 新設構造物に含浸材を塗布した場合の改質効果

図-3 に劣化していない新設構造物を模擬した供試体に含浸材を適用した場合の塩分浸透深さを示す。無塗布に比べて含浸材を適用した場合は塩分浸透深さが 8 割程度に抑制されており、含浸材による塩分浸透抑制効果が確認された。

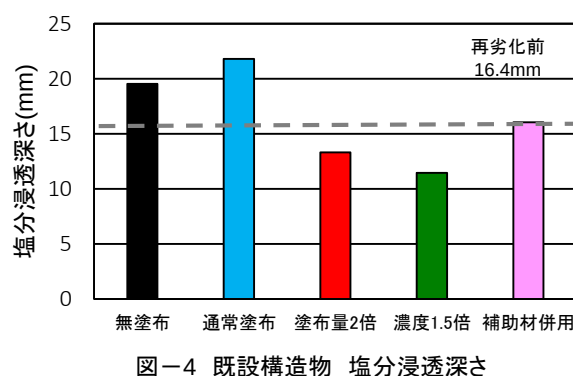
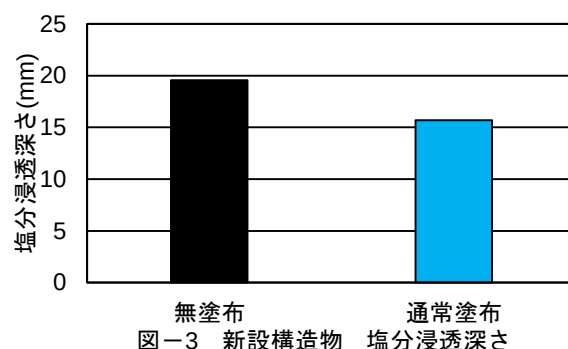


表-5 無塗布に対する塩分浸透抑制率

	通常塗布	塗布量 2 倍	濃度 1.5 倍	補助材 併用
抑制率	-72%	100%	100%	100%

※ 抑制率(%)=(無塗布-塗布)/無塗布×100

(2) 既設構造物に含浸材を塗布した場合の改質効果

図-4 に塩害で劣化した既設構造物を模擬した供試体に含浸材を適用した場合の塩分浸透深さを示す。なお、図中には再劣化前の塩分浸透深さも示している。また、表-5 に無塗布に対する含浸材を適用した場合の再劣化で進行した塩分浸透の抑制率を示す。抑制率は、無塗布の再劣化進行深さと含浸材を適用した場合の再劣化進行深さの差を、無塗布の再劣化進行深さで除した値のパーセント表記とした。なお、塗布前の塩分浸透深さより、再劣化後の塩分浸透深さが小さい場合は、再劣化後の劣化深さを 0mm とした。通常塗布した場合は、無塗布よりも塩分浸透深さが大きくなり改質効果は確認されなかった。これは、供試体製作や試験過程のばらつきによるものだと考えられる。また、通常より塗布量 2 倍と濃度 1.5 倍の含浸材を塗布した場合、無塗布に比べ大きく塩分の浸透を抑制していた。

図-5 に表面からの深さごとの水酸化カルシウム量を示す。無塗布の場合は塗布前の浸せきから続く溶脱により表層部 (0~1mm) の水酸化カルシウムが減少していることが確認された。含浸材を適用した場合に水酸化カルシウムが無塗布よりも減少しているのは、含浸材との反応により消費されたためだと推察される。また、6~7mm の水酸化カルシウム量が無塗布では減少していることから、内部から表面に水酸化カルシウムが移動していると考えられる。含浸材を適用した場合は、6~7mm で水酸化カルシウム量の減少が確認できないことから、含浸材による組織の緻密化により、水酸化カルシウムの溶脱が抑制されていると推察される。再劣化前の塩分浸透深さは 16.4mm であったため、塩分が浸透している供試体であっても含浸材は反応すると考えられる。

これらのことから、塩害を受けた既設構造物に含浸材を適用する場合、塗布パターンによっては改質効果を得ることができる。特に、塗布量を通常の 2 倍、または濃度 1.5 倍の含浸材を適用することで、より大きな改質効果を得ることができると考えられる。

3.2 中性化

(1) 新設構造物に含浸材を塗布した場合の改質効果

図-6 に劣化していない新設構造物を模擬した供試体に含浸材を適用した場合の中性化深さを示す。無塗布に比べて含浸材を適用した場合は中性化深さが 2 割程度に抑制されており、含浸材による中性化抑制効果が確認された。

(2) 既設構造物に含浸材を塗布した場合の改質効果

図-7 に中性化劣化した既設構造物を模擬した供試体に含浸材を適用した場合の中性化深さを示す。なお、図中には再劣化前の中性化深さも示している。また、表-6 に無塗布に対する含浸材を適用した場合の再劣化後の

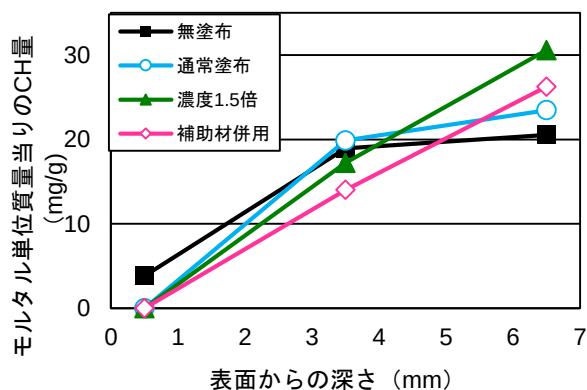


図-5 既設構造物 深さごとのCH量

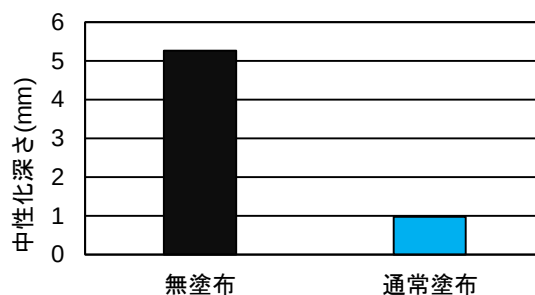


図-6 新設構造物 中性化深さ

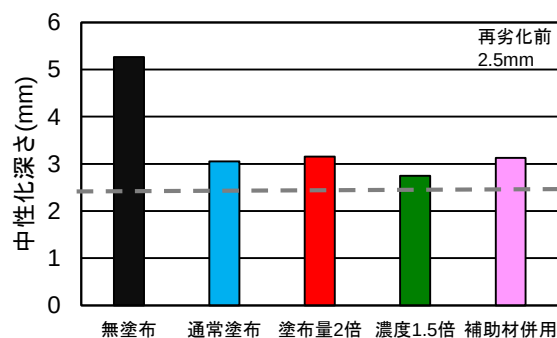


図-7 既設構造物 中性化深さ

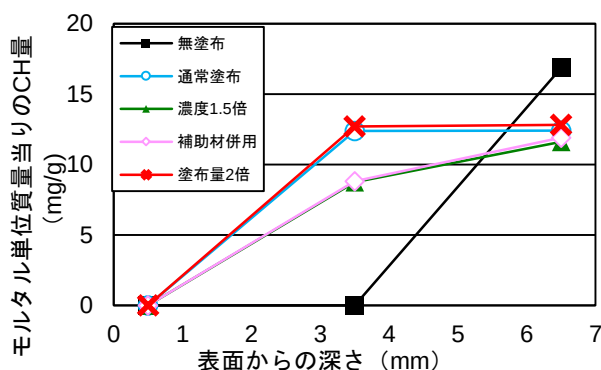


図-8 中性化した既設構造物 深さごとのCH量

表-6 無塗布に対する中性化抑制率

	通常塗布	塗布量 2 倍	濃度 1.5 倍	補助材 併用
抑制率	82%	78%	93%	79%

※ 抑制率(%)=(無塗布-塗布)/無塗布×100

中性化抑制率を示す。抑制率の求め方は、塩害の場合と同様である。再劣化前の中性化深さは2.5mmであったことから、含浸材を適用した場合はいずれの塗布パターンでも中性化の進行を抑制していることが確認された。

図-8 に表面からの深さごとの水酸化カルシウム量を示す。含浸材を適用した場合、無塗布に比べ3～4mmの水酸化カルシウム量が大きくなっていた。一方で、6～7mmでは含浸材を適用した場合の水酸化カルシウム量は無塗布よりも小さくなった。再劣化前の中性化深さは2.5mmであることから、6～7mmは中性化していないと考えられる。供試体中の水酸化カルシウムは中性化による消費と含浸材による反応で減少する。このことから、含浸材を適用した場合の6～7mmの水酸化カルシウムの低下分は、含浸材の反応に伴う減少と見なすことができ、少なくとも6mm程度までは含浸材が浸透し改質している。これは、含浸材の通常の浸透域である3～4mmより深く、表層部が中性化している場合は、含浸材がより深くまで浸透すること可能性が示唆された。また、無塗布の場合、中性化すると水酸化カルシウム量は0になっている。この様な含浸材による反応と中性化による水酸化カルシウムの低下を踏まえると、通常塗布と2倍量を塗布した場合、3～4mmでは中性化していないが、濃度1.5倍と補助材を併用した場合は6mmと比べ減少しているため、中性化の影響を少し受けていると考えられる。

以上のことから、中性化している供試体であっても、含浸材が中性化していない領域まで浸透し反応することで、改質効果を得ることができると考えられる。

3.3 硫酸

(1) 既設構造物に含浸材を塗布した場合の改質効果

図-9 に硫酸劣化した既設構造物を模擬した供試体に含浸材を適用した場合の表面からの深さごとの硫酸イオン量を示す。無塗布は再劣化前に比べ0～1mmの硫酸イオン量が増加している。一方で、含浸材を適用した場合は、いずれの塗布パターンでも再劣化前と同程度となっていた。これは含浸材がモルタル中に残っていた水酸化カルシウムと反応し表層部を緻密化して、硫酸の侵入を抑制したためだと考えられる。このことから、既に硫酸が浸透して劣化した既設構造物に含浸材を適用しても改質効果を得られると考えられる。

3.4 硫酸塩

(1) 新設構造物に含浸材を塗布した場合の改質効果

図-10 に劣化していない新設構造物を模擬した供試体に含浸材を適用した場合の表面からの深さごとの硫酸イオン量を示す。含浸材を適用した場合でも無塗布と大

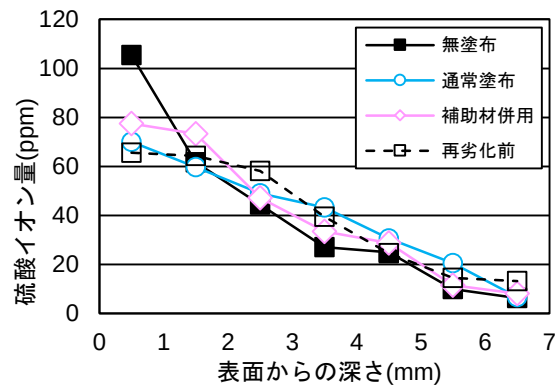


図-9 硫酸劣化した既設構造物
深さごとの硫酸イオン量

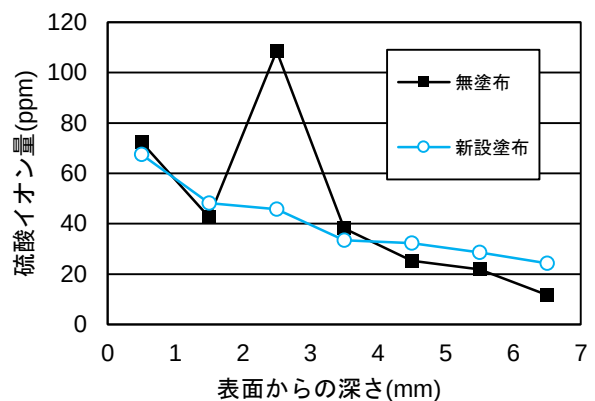


図-10 新設構造物
深さごとの硫酸イオン量

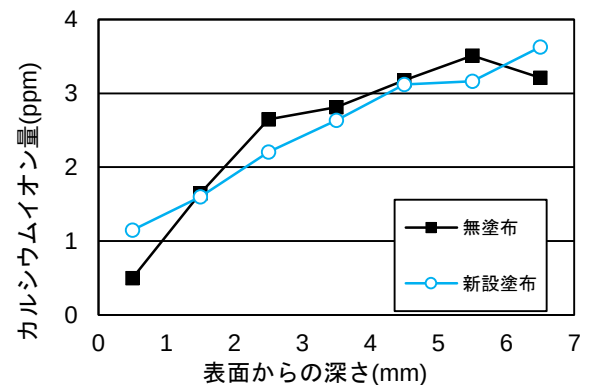


図-11 新設構造物
深さごとのカルシウムイオン量

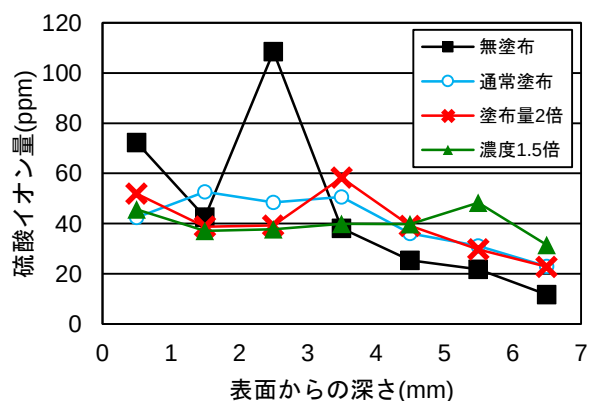


図-12 硫酸塩劣化した既設構造物
深さごとの硫酸イオン量

きな差は認められなかった。なお、無塗布の深さ 2～3mm では硫酸イオン量が著しく大きくなっているが、これは測定ミスによるものだと考えられる。

図-11 に劣化していない新設構造物を模擬した供試体に含浸材を適用した場合の深さごとのカルシウムイオン量を示す。深さ 0～1mm に着目すると、含浸材を適用した場合は、無塗布に対しカルシウムイオン量が多くなっている。これらのことから、含浸材の緻密化によりカルシウムの溶出は防ぐことができたが、劣化因子の侵入を完全には防ぎることができず硫酸イオンが浸透したと考えられる。

(2) 既設構造物に含浸材を塗布した場合の改質効果

図-12 に硫酸塩劣化した既設構造物を模擬した供試体に含浸材を適用した場合の表面からの深さごとの硫酸イオン量を示す。深さ 0～1mm に着目すると、含浸材を適用した場合は、無塗布に対し硫酸イオン量が少なくなっていることが確認された。これは、含浸材の緻密化により劣化因子の侵入が抑制されたためだと考えられる。

図-13 に表面からの深さごとのカルシウムイオン量を示す。無塗布は含浸材を適用した場合に比べ、カルシウムイオン量が少なくなっていることが確認された。これは、含浸材の緻密化により、水酸化カルシウムの溶出を防いだためだと考えられる。これらのことから、硫酸塩劣化した既設構造物に含浸材を適用しても改質効果を得られると考えられる。

4. 結論

本研究では、けい酸塩系表面含浸材を劣化していない新設構造物を模擬した供試体と、劣化した既設構造物を模擬した供試体に適用した場合の改質効果や適切な方法について検討した。得られた知見を次にまとめる。

- (1) 新設構造物を模擬した供試体に含浸材を適用した場合は、塩分浸透、中性化抑制効果が確認された。
- (2) 塩分が浸透した供試体に含浸材を適用する場合、通常塗布では改質効果が確認されなかった。塗布量を 2 倍、濃度 1.5 倍の含浸材を塗布した場合は、より大きな改質効果を得ることができた。
- (3) 中性化劣化、硫酸劣化、硫酸塩劣化した供試体に含浸材を適用する場合、全ての塗布方法で改質効果が

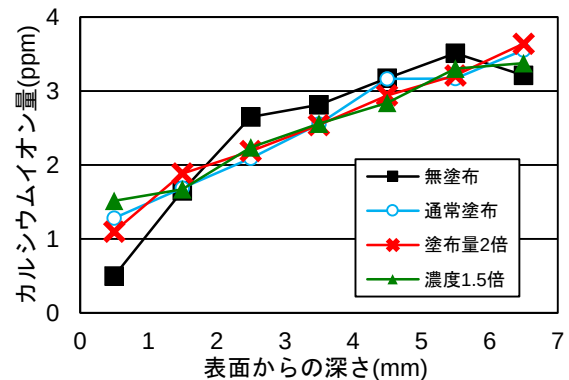


図-13 硫酸塩劣化した既設構造物
深さごとのカルシウムイオン量

確認された。

謝辞

本研究の一部は、SIP インフラ維持管理・更新・マネジメント技術の「適用可能な補修工法を提示するエキスパートシステムの研究開発」の一環として実施したものである。

参考文献

- 1) 平成 25 年度国土交通白書，国土交通省，2014
- 2) 工藤徹郎，ボンコグゲサクルナタコーン，那須清吾：劣化のばらつきを考慮した構造物の補修シナリオ，土木学会論文集 E2，Vol.68，No.4，pp.316-329，2012
- 3) 坂元貴之，武若耕司，山口明伸，樋原弘貴：各種表面含浸材の塩分浸透および中性化に対する抑制効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.35-40，2001.6
- 4) けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針（案），土木学会，コンクリートライブラリー137，2012.7
- 5) 原沢蓉子，伊代田岳史：劣化した構造物への表面含浸材の適用に関する一検討，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集 第 14 巻，pp547-552，2014.10
- 6) 理科年表 平成 22 年，丸善株式会社，2011
- 7) 大脇英司，平尾宙，二戸信和：硫酸塩侵食に抵抗できるコンクリートの開発，大成建設技術センター報 第 40 号，2007