論文　けい酸塩系表面含浸材の Cl^- 侵入阻止効果を示す指標に関する実験的検討

近藤　拓也[*1]・樋口　和朗[*2]・宮里　心一[*3]・横井　克則[*4]

要旨：けい酸塩系表面含浸材による含浸部分の改質効果を示す新たな指標を検討するために，3 種類の異なるけい酸塩系表面含浸材をモルタル供試体に施工し，ビッカース硬度試験を実施することにより得られる硬度増分と含浸深さの面積について評価を行った。その結果，いずれの表面含浸材を用いた場合においても，W/C=55%以上の場合，W/C の増加とともに，硬度増分と含浸深さの面積が減少する傾向が見られた。また塩分浸透試験における塩分浸透阻止性とこの面積に相関が見られたため，この面積がけい酸塩系表面含浸材の改質効果を示す指標になる可能性を示した。

キーワード：けい酸塩系表面含浸材，ビッカース硬度試験，含浸深さ，水セメント比，中性化

1. はじめに

コンクリート構造物の品質確保の機運の高まりを受けて，近年積極的に研究開発を行われている工法の一つに表面含浸工法がある。このうち，けい酸塩系表面含浸工法は，コンクリート中に含浸させることでコンクリート中に存在する $Ca(OH)_2$ と反応し，C-S-H ゲルを生成することでコンクリートを緻密化させるものである。

これらけい酸塩系表面含浸工法の性能評価については，土木学会コンクリート標準示方書〔規準編〕[1]において規定化され，一定の整理は行われている。しかし，けい酸塩系表面含浸工法を適用したコンクリートの劣化因子侵入阻止性を物理的に評価する手法は現在においても構築されているとは言い難く，その理由もありけい酸塩系表面含浸工法の適用や技術開発が苦慮している現状がある。

近年になり，けい酸塩系表面含浸工法の含浸深さを特定する手段として，C-S-H ゲルの生成に伴う強度増加特性を利用した，ビッカース硬度試験による方法が検討された[2]。本方法は**図-1** に示すように，含浸層と非含浸層の硬度差を利用して含浸深さを特定するものである。宮島らは本方法を用いることにより得られる含浸深さと増加する表面硬度に着目し，この 2 つに囲まれる面積がけい酸塩系表面含浸工法の効果を物理的に評価する指標になる可能性を示した[3]。本方法は，けい酸塩系表面含浸工施工による空隙充填量の累積値を示すと考えられ，劣化因子侵入阻止性を示す物理量になると考えられる。しかし宮島らの報告では，検討しているサンプル数はわずかであるため，この指標を確立させるためには，更なる検討が必要と考える。

そのため本研究では，けい酸塩系表面含浸工法の効果を示す指標を確立させるための基礎実験として，水セメント比と使用する表面含浸材の種類を変化させたモルタル供試体を作製し，ビッカース硬度試験により得られる硬度増分と含浸深さによって囲まれる面積を測定して，その傾向等について考察を行った。また，劣化因子侵入阻止性としての指標確認のため，塩分侵入阻止性を用いて同指標の適用性について確認した。

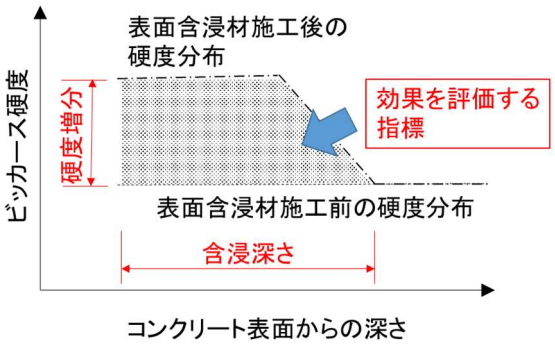


図-1　けい酸塩系表面含浸材施工前後の
ビッカース硬度分布の模式図

表-1　試験パラメータ

項目	水準
表面含浸材の種類（3 種類）	・けい酸ナトリウム系 ・けい酸カリウム系 ・けい酸リチウム系
水セメント比（4 種類）	・40%　・55% ・70%　・70%（事前に中性化）

*1 高知工業高等専門学校　ソーシャルデザイン工学科准教授　博士(工学)　(正会員)
*2 高知工業高等専門学校　環境都市デザイン工学科
*3 金沢工業大学　環境・建築学部環境土木工学科教授　博士(工学)　(正会員)
*4 高知工業高等専門学校　ソーシャルデザイン工学科教授　博士(工学)　(正会員)

2. 試験方法

2.1 試験パラメータ

本研究における試験パラメータを**表-1** に示す。表面含浸材の種類については，一般的に使用されている 3 種類を選定した。水セメント比については，$Ca(OH)_2$ の量がけい酸塩系表面含浸工法の効果に影響を与えると考えるため 3 種類設定し，水セメント比 70%供試体については，事前に 28 日間中性化を行った供試体も使用した。

2.2 供試体概要

本研究で用いた基盤材料はモルタルとした。使用したモルタル材料を**表-2** に示す。また，使用した表面含浸材の種類を**表-3** に示す。表面含浸材は，密度が 1.20g/cm^3 となるように全乾燥固形分率を調整した。

モルタル供試体は，40mm×40mm×160mm 角柱供試体とした。配合はセメントと細骨材を質量比で 1 : 3 の割合とした。混和剤は無塩化タイプの AE 減水剤を用いた。空気量は 4.5%±1.5%となるように混和剤量を調整した。

モルタル打ち込み後 1 日で脱型し，材齢 7 日まで 20℃，60%R.H.の室内環境下で水中養生を行った。その後，同条件で供試体を材齢 28 日まで存置した。打ち込み面を含む 5 面にエポキシ樹脂被覆を行った後，所定の表面含浸材を施工した。表面含浸材施工時には，高周波容量式コンクリート・モルタル水分計を使用しながら，モルタル表面の含水率を 7%前後に保つように散水処理を行い，さらに 28 日間室内環境下に供試体を存置した。

なお，事前に中性化を行う供試体については，材齢 28 日から 20℃，60%R.H.，CO_2 濃度 5%環境下に 28 日間供試体を存置し，その後上述の処置を行った。なお，促進中性化 28 日目における中性化深さは 11mm であった。

2.3 測定方法

所定の期間養生を行った供試体について，表面硬度計を用いて硬度測定を行った。供試体については，測定前に供試体を厚さ 20mm 程度に切断し，文献 3)同様に切断面を測定した。なお測定には，目視で確認したうえ，切断の影響で測定面にひび割れが生じていないものを使用した。

測定は JIS Z 2244 に準拠して実施した。測定は試験力が 0.09807N，試験力の保持時間を 30 秒とした。測定はコンクリート表面から深さ 10mm まで，1mm 間隔で実施し，1 測定深さにつき 5 点測定を行い，平均値で評価を行った。また，表面硬度計に備え付けの光学顕微鏡を用いて，明らかに骨材と分かる箇所についてはその箇所を避けながら，打撃箇所の選定を行った。

また同時に，質量濃度 3%の塩水噴霧槽に供試体を設置し，塩分浸透試験を実施した。設置後 28 日および 84 日に供試体を取り出し後，供試体切断面に 0.1N 硝酸銀溶液を噴霧し，コンクリート表面から呈色域までの距離を測定した。

表-2　試験モルタル材料

項目	内訳
セメント	普通ポルトランドセメント （密度 3.16g/cm^3）
細骨材	砂岩系砕砂 （密度 2.58g/cm^3，吸水率 1.29%）

表-3　使用表面含浸材の性質

種類	使用量 (ℓ/m^2)	全乾燥 固形分率(%)
リチウム系	0.2×2 回	23.20
カリウム系	0.2×2 回	23.56
ナトリウム系	0.2×2 回	21.80

表-4　モルタル圧縮強度一覧

水セメント比	圧縮強度(N/mm^2)
40%	84.2
55%	46.9
70%	24.1
70%+中性化	30.9

3. 試験結果

3.1 モルタルの圧縮強度

表面含浸材施工時における，管理モルタル供試体（材齢 28 日，中性化促進供試体については 56 日）の圧縮強度を**表-4** に示す。

3.2 ビッカース硬度測定結果

各条件で作製したモルタル供試体における，供試体表面から深さ 10mm までの硬度分布を**図-2** から**図-5** に示す。また整理は同一水セメント比毎とした。

表面含浸材を施工していないブランク供試体については，深さ毎にばらつきは確認できるものの，深さ方向に向かって，ほぼ同一の値を示す傾向が確認できる。水セメント比 70%では 35Hv 程度で推移，水セメント比 55%では 40Hv 程度で推移，水セメント比 40%では 50Hv 程度で推移しており，**表-4** に示すモルタル強度の増加とともに硬度が増加している状況が確認できる。

続いて，水セメント比毎の状況について説明する。水セメント比 40%では，ナトリウム系を使用した供試体では表面から深さ 5mm 程度，リチウム系を使用した供試体では表面から 3mm 程度まで，硬度が 70Hv 程度まで増加している状況が確認できる。カリウム系は深さ 3mm 程度まで 80Hv 硬度が程度まで増加している状況が確認できる。上記より深い位置については，ブランク供試体と

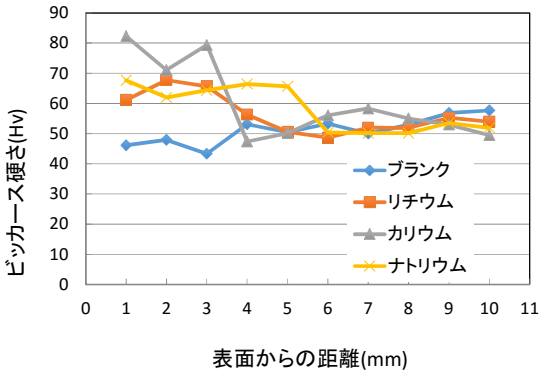


図-2　ビッカース硬度分布（W/C=40%）

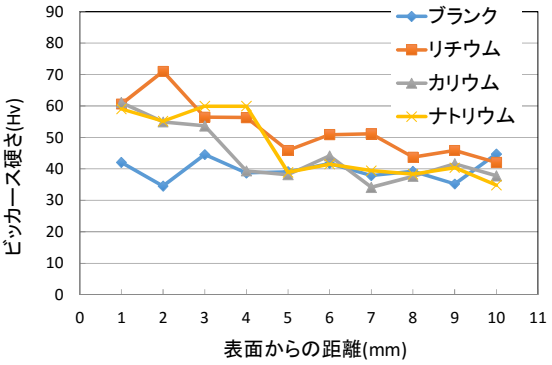


図-3　ビッカース硬度分布（W/C=55%）

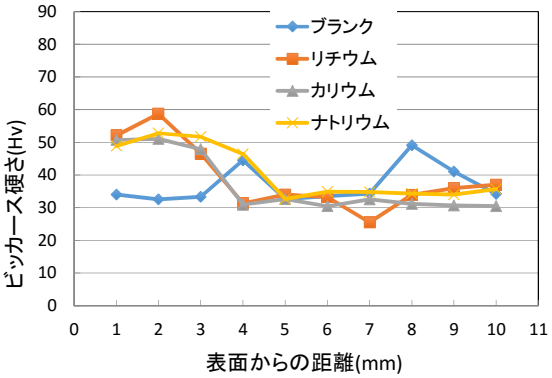


図-4　ビッカース硬度分布（W/C=70%）

各材料を使用して施工した工法ともに大きな相違は確認できなかった。黒岩らの研究結果に基づき [2]，含浸深さを推定すると，ナトリウム系およびリチウム系では約 4mm，カリウム系では約 6mm となる。また，ブランク供試体の全測定地点の平均値は 51.2Hv であった。

水セメント比 55%についても，水セメント比 40%とほぼ同様の傾向を示した。カリウム系を使用した供試体では表面から深さ 3mm 程度，リチウム系およびナトリウム系を用いた供試体では表面から深さ 4mm 程度まで，硬度が 60Hv 程度まで増加している状況が確認できる。上記より深い位置については，ブランク供試体と各材料

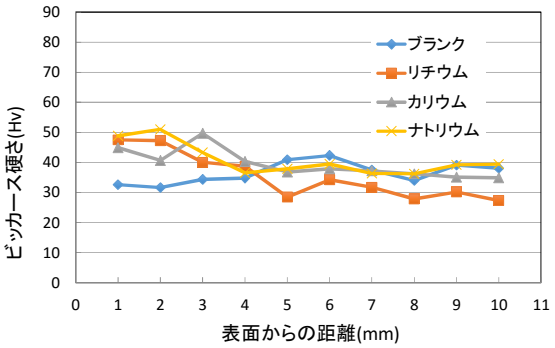


図-5　ビッカース硬度分布
（W/C=70%に中性化促進を行ったもの）

を使用して施工した供試体ともに大きな差は確認できなかった。推測される含浸深さは，カリウム系で約 4mm，リチウム系およびナトリウム系で約 5mm となる。また，ブランク供試体の全測定地点での平均値は 39.8Hv であった。

水セメント比 70%についても，上述の水セメント比と同様な傾向を示した。ナトリウム系を使用した供試体では，表面から深さ 4mm 程度まで，リチウム系およびナトリウム系を用いた供試体では，深さ 3mm 程度まで，硬度が 50Hv 程度まで増加している状況が確認できる。上記より深い位置では，ブランク供試体と各材料を使用して施工した供試体ともに大きな差は確認できなかった。推測される含浸深さは，リチウム系およびカリウム系で約 4mm，ナトリウム系で約 5mm となる。また，ブランク供試体の全測定地点での平均値は，36.9Hv であった。

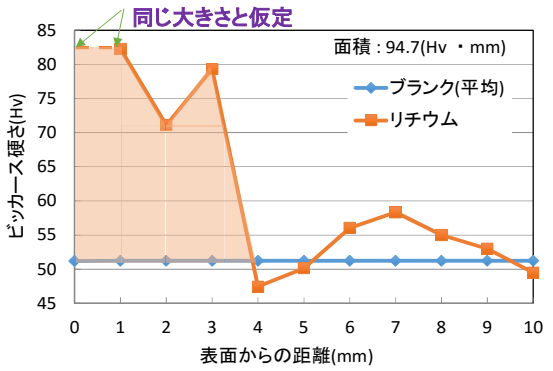
水セメント比 70%供試体を事前に中性化させた供試体についても，上述の水セメント比と同様の傾向を示した。リチウム系およびナトリウム系を使用した供試体では，表面から深さ 2mm 程度まで，カリウム系を使用した表面含浸材では深さ 3mm 程度まで，硬度が 50Hv 程度まで増加している状況が確認できる。上記より深い位置では，ブランク供試体と表面含浸材を施工した供試体ともに大きな差は確認できなかった。推測される含浸深さは，リチウム系およびナトリウム系で約 3mm，カリウム系で約 4mm となった。

これら結果を用いて，次節ではけい酸塩系表面含浸工法の効果を示す指標について算定および比較検討を行うこととする。

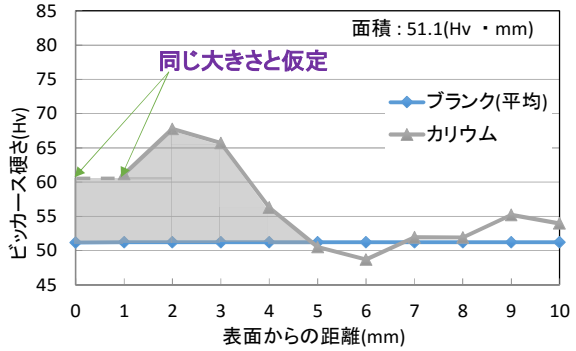
3.3 硬度増分と含浸深さの面積について

ここでは，3.2 で得られたビッカース硬度を用いてけい酸塩系表面含浸材の効果を示す指標について算定する。

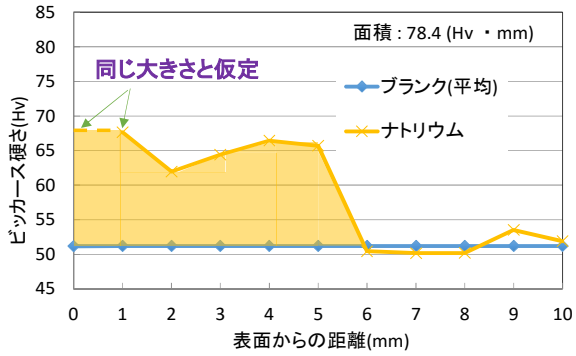
水セメント比 40%での効果を示す指標算定例を図-6 に示す。効果を示す指標は図-1 に示す「効果を評価する指標」を表す。「硬度増分」については，各表面含浸材施



(a) リチウム系



(b) カリウム系



(c) ナトリウム系

図-6　硬度増分と含浸深さの面積算定方法
(W/C=40%)

工後の各深さでの硬度から，図-1 に示す「表面含浸材施工前の硬度分布」を差し引いた値とする。ここで，「表面含浸材施工前の硬度分布」については含浸域を明らかとするため，試算を行い値の変化が小さいことを確認したうえで，同一水セメント比のブランク供試体全測点の平均値とした。またコンクリート表面の表面硬度は深さ1mm 地点での表面硬度と同一と仮定した（図－6 中，「同じ大きさと仮定」と表記）。このような前提条件で，含浸深さまでの硬度増分を足し合わせ，面積すなわち効果を示す指標を算定した。図-6 における効果を示す指標については，その部分について着色を行っている。また図－

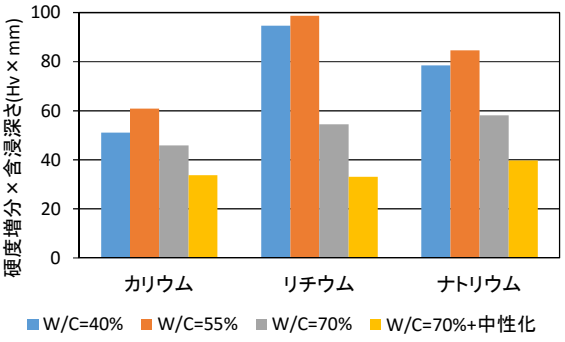


図-7 けい酸塩系表面含浸材の効果を示す指標
（硬度増分×含浸深さ）一覧

6 では，含浸域より深部でビッカース硬さが増加している傾向が確認できる。これは，供試体表面より内部で水和が進んだため，生じた傾向と考えられる。

上記の前提条件で算定した効果を表す指標について，使用した表面含浸材毎に整理したものを図-7 に示す。いずれの表面含浸材についても，効果を示す指標は水セメント比 55%のものが大きい値を示した。続いて，水セメント比 40%のものが大きい値を示した。一般的にけい酸塩系表面含浸材は，セメントペースト中の $Ca(OH)_2$ と反応し，水和生成物の強度を担保する C-S-H ゲルを生成するが [4]，今回の結果では必ずしもそのような結果を示さなかった。原因としては，今回施工した表面含浸材の使用量や全乾燥固形分率がほぼ同一であるため，反応で使用される表面含浸材が不足した可能性が考えられる。また，櫨原らはけい酸塩系表面含浸工法について，施工を行う母材に対して，特に低水セメント比のものについては表面含水率の影響を強く受けることを指摘している [5]。今回，表面水分計を使用し，施工を行う供試体の水分を調整したが，水セメント比 40%の供試体については，供試体中に表面からの水が浸透しにくいために，けい酸塩系表面含浸材による改質効果が十分に発揮できなかった可能性がある。そのため，本試験における水セメント比 40%と 55%の結果については，十分に考察を行う必要がある。

水セメント比 55%と 70%の供試体を比較すると，表面含浸材の効果を示す指標は，いずれの種類の表面含浸材を用いても水セメント比 70%の供試体において小さい値を示した。また，水セメント比 70%の供試体で中性化促進有無による比較を行うと，中性化促進後に表面含浸材を施工した供試体について，効果を示す指標が小さい値を示した。これら供試体中に含まれる $Ca(OH)_2$ 量は，水セメント比 55%＞70%＞70%中性化の順になると考えられる。効果を示す指標についても，いずれの表面含浸材による施工でも，同様の傾向を示した。そのため，水セ

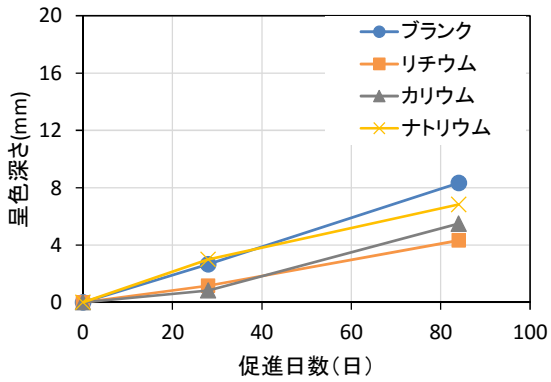


図-8　硝酸銀噴霧後の呈色反応深さ（W/C=40%）

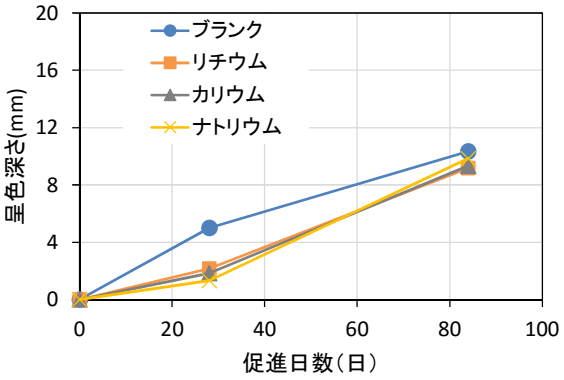


図-9　硝酸銀噴霧後の呈色反応深さ（W/C=55%）

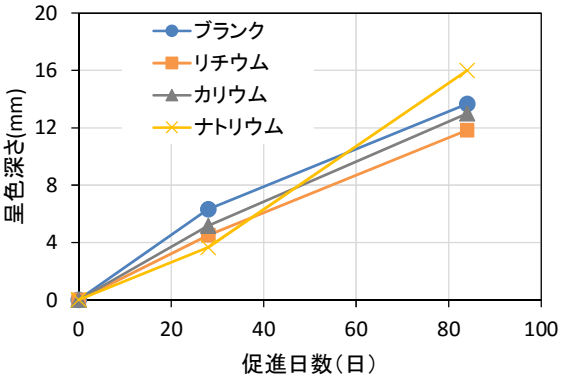


図-10　硝酸銀噴霧後の呈色反応深さ（W/C=70%）

メント比 40%を除く，本試験で得られた効果を示す指標については，けい酸塩系表面含浸工法の効果を示している可能性が高いと考えられる。

次節では，これら得られた指標と劣化因子侵入阻止性との相関を検討するため，塩分浸透試験で得られた塩分浸透深さを用いて検討を行う。

3.4 塩分浸透試験

ここでは，上記で検討したものと同条件で作製した供試体を用いて実施した塩分浸透試験実施後の塩分浸透深さを用いて検討する。なお，水セメント比 70%で促進中性化を行った供試体については，供試体中の塩分固定メ

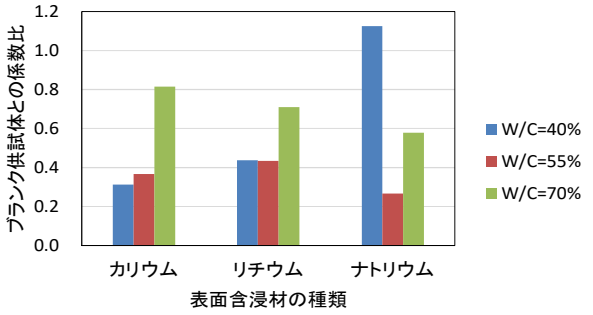


図-11　Cl-侵入阻止性を示す定数 A
ブランク供試体との比較（促進 28 日後）

カニズムが異なるため，ここでは検討対象から除外する。

塩水噴霧試験後において硝酸銀噴霧後の呈色深さを図-8 から図-10 に示す。なお測定点は 2 断面とし，1 断面 3 点ずつ測定を行った。

促進 28 日後の呈色深さは，一部の供試体（W/C=40%のナトリウム）を除いて，ブランク供試体で大きくなる傾向を示した。いずれの水セメント比においてもほとんどが含浸領域内のため，けい酸塩系表面含浸材の改質効果により，Cl^-の侵入阻止が図られたものと考えられる。促進 84 日においてもブランク供試体での呈色深さが大きくなる傾向を示したが，促進 28 日と比較し，明確な差は確認できないものも確認された。

改質部の Cl^-侵入抵抗性を評価するために，呈色域が含浸域内もしくはその付近にある促進 28 日における結果を用いて，けい酸塩系表面含浸材による改質効果の定量化を図る。フィックの第 2 法則に基づく拡散方程式により定量化を図るが，前提条件として硝酸銀噴霧による変色境界部分での塩化物イオン量は同一であると仮定し，また促進 28 日における硝酸銀噴霧による呈色深さはけい酸塩系表面含浸材の含浸区域内にあるものとする。その前提に基づくと，呈色深さ x は式(1)で示される。

$$x = A \cdot t^{1/2} \qquad (1)$$

ここで　x：呈色深さ(mm)
　　t：促進期間（年）
　　A：定数（mm/√年）

定数 A はモルタル表面の塩化物イオン量や見かけの拡散係数を含む値となり，塩化物イオン侵入阻止性を示す値となる。そのため，定数 A の評価を行うことにより，けい酸塩系表面含浸材による改質効果の定量化を試みる。

促進試験 28 日後における呈色深さから算定した，各けい酸塩系表面含浸材を施工した供試体における定数 A と，同期間促進試験を行って得られたブランク供試体の定数 A の割合について，表面含浸材の種類で整理したものを図-11 に示す。水セメント比 40%でナトリウム系を用いた供試体については 1.0 を超えているが，それ以外

の供試体については水セメント比の増加とともにブランク供試体との係数比が 1.0 に近づいている。そのため，表面含浸材による Cl^-侵入阻止性が発揮されているものと考えられる。

そのため，ここで求めた Cl^-侵入阻止性を示す定数 A と，3.3 で算定した表面含浸材の効果を示す指標の関連性について検討する。硬度増分と含浸深さの面積と，塩水噴霧試験で得られた侵入阻止性を示す係数 A のブランク供試体との比の関係性について，図−12 に示す。なお，水セメント比 40%でけい酸ナトリウム系を使用した供試体については，塩水噴霧試験で得られた塩分浸透阻止性 A のブランク供試体との比が 1.0 を超えているため除外している。使用した表面含浸材の種類毎に整理を行ったが，いずれの材料においてもビッカース硬さ試験で得られた硬度増分と含浸深さの面積の増加とともに，塩分浸透阻止性が増加していることが確認できる。そのため本論文で示した，ビッカース硬度試験で得られたけい酸塩系表面含浸材の効果を示す指標は，塩分浸透阻止性を評価できる可能性があると考える。

ただし，本論文で示した塩分浸透阻止性は，硝酸銀噴霧を用いた簡易的な方法で行った。そのため，ビッカース硬度試験を用いた方法を指標化するためには，モルタル中の濃度分布を測定し，拡散係数の評価を行う必要があると考える。また，塩分浸透阻止性以外にも中性化阻止性等，他への展開についても検討を行う必要があると考える。

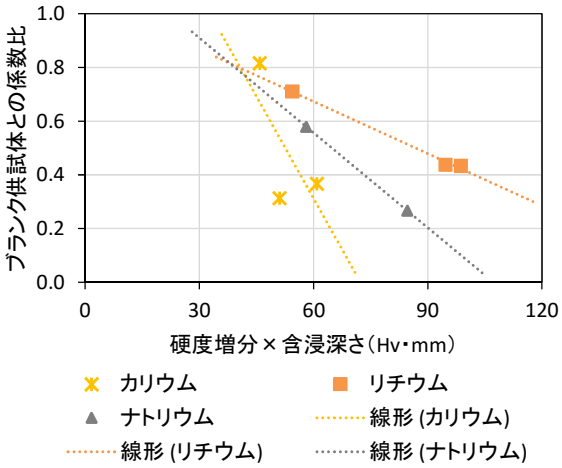
4. おわりに

本論文では，けい酸塩系表面含浸材の効果を示す指標として，含浸域に対してビッカース硬度試験を実施し，その硬度増分と含浸深さの面積の適用性について検討を行った。また，塩分を劣化因子として，硬度増分と含浸深さの面積と塩分浸透阻止性の関係についても検討を行った。得られた結果を下記に示す。

(1) モルタルの水セメント比が 55%より大きい供試体では，水セメント比の低下とともにけい酸塩系表面含浸材の含浸部分でのビッカース硬度試験による硬度増分と含浸深さの面積は増加する傾向が得られた。一方で水セメント比が 55%より大きい供試体では，水セメント比と硬度増分と含浸深さの面積の関係に明確な相関は確認されなかった。

(2) 硬度増分と含浸深さの面積については，同一水セメント比の場合，中性化促進を行った供試体にけい酸塩系表面含浸材の施工によるビッカース硬さ試験と含浸深さの積については，中性化促進を行っていないものと比較して，小さくなる傾向を示した。

(3) ビッカース硬度試験により得られた硬度増分と含浸深さの面積と，塩分浸透阻止性の関係について相関を確認した。その結果，硬度増分と含浸深さの面積の増加とともに塩分浸透阻止性が高くなる傾向を示したため，硬度増分と含浸深さの面積が塩分浸透阻止性を示す指標として適用できる可能性を示した。



図−12　ビッカース硬度試験により得られた劣化因子侵入阻止性と塩水噴霧試験により得られた劣化因子侵入阻止性の関係

謝辞

本研究は科研費若手研究(B)（研究課題：16K18133）の補助を受けて実施した。また，けい酸塩系表面含浸材については，富士化学（株）の協力をいただいた。ここに謝意を表する。

参考文献

1) 土木学会：2012 年度制定コンクリート標準示方書〔規準編〕，2012

2) 黒岩大地，宮里心一：けい酸塩系表面含浸材の改質部における見かけの拡散係数の推定方法の提案と発錆遅延期間の試算，土木学会論文集 E2（材料・コンクリート構造），Vol.71, No.2, pp.124-134, 2015

3) 宮島英樹，近藤拓也，佃洋一，宮里心一：13 年暴露したけい酸塩系表面含浸材の性能に関する一考察，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレート論文報告集，Vol.15，pp.7-12，2015.10

4) 土木学会：けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針（案），2012.7

5) 櫨原弘貴，武若耕司，山口明伸，白澤直，松元淳一：ケイ酸塩系表面含浸材の浸透特性および保護性能に関する基礎的研究，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム論文報告集，Vol.8, pp.77-84, 2008.1