

論文 けい酸塩系表面含浸材を施工した高炉セメントモルタルの耐久性

二神 啓^{*1}・近藤 拓也^{*2}・黒岩 大地^{*3}・横井 克則^{*4}

要旨：材齢 28 日の高炉セメントモルタルに対して、けい酸塩系表面含浸材の使用量、そして反応補助材として使用した水酸化カルシウム溶液の供給が強度や耐久性に与える影響について、実験的に検討を行った。その結果、けい酸塩系表面含浸材を施工することで、圧縮強度が増加する傾向を示した。一方で、けい酸塩系表面含浸材を施工することで収縮が増加し、Cl⁻浸透深さや吸水率はブランク供試体とほぼ同等の値を示した。

キーワード：高炉セメント、けい酸塩系表面含浸材、圧縮強度、長さ変化、耐久性

1. はじめに

地球温暖化問題が世界共通の環境問題となっている現代、日本においても 2016 年に行われた COP21 でのパリ協定や地球温暖化対策計画などの閣議決定を経て、CO₂ 排出量の削減目標が定められている。建設業界においても CO₂ 排出量の削減を目的として、製鋼過程の副産物である高炉スラグ微粉末を地下躯体のコンクリートや PC 床版などに添加する事例が増加している。高炉セメントはセメントの水和反応に加え、pH=12 以上のアルカリ環境下で作用する高炉スラグ微粉末の潜在水硬性により、水和生成物中に 10nm 以下の空隙が大量に発生し、緻密な構造になると考えられる¹⁾。普通ポルトランドセメントを用いたコンクリート(以下、「普通コンクリート」)もしくは「普通モルタル」)と比較して高炉セメントを用いたコンクリート(以下、「高炉コンクリート」)もしくは「高炉モルタル」)は、長期強度の増加や塩化物イオンの浸透抑制、アルカリシリカ反応の抑制などに効果がある。また既往の研究において、練混ぜ時にアルカリ刺激剤を供給することにより潜在水硬性が促進し、強度が増加する研究事例がある²⁾。しかし、高炉コンクリートでは普通コンクリートと比較して、強度発現までに時間を要することや適切な養生を必要とすることが課題とされている。また、高炉コンクリートでは、自己収縮等により収縮量が増加する傾向が確認されている³⁾。

近年、既設構造物の維持管理や予防保全を目的として、表面含浸工法の利用が増加している。この中のけい酸塩系表面含浸材は、施工することでコンクリート中の Ca(OH)₂ および水と反応して、C-S-H ゲルを生成しコンクリート表面を部分的に緻密化するものである。普通モルタルにけい酸塩系表面含浸材を用いると、表面含浸材による改質域においてビッカース硬さの増加や劣化因子侵入抑止性の向上が確認されている^{4),5)}。高炉モルタルでは、生成される Ca(OH)₂ が少ないため、表面含浸材

との反応生成物が少なくなることが想定される。しかし、材齢 5 日まで湿潤養生を行い、その後材齢 28 日まで気中養生を行った高炉コンクリートにおいても、表面含浸材の施工或使用量の増加により、中性化抑制効果の向上が確認されている⁶⁾。これは残存している未反応の高炉スラグ微粉末(以下、「未反応スラグ」)に対して高いアルカリ性を有するけい酸塩系表面含浸材を施工したことで、未反応スラグが反応し、含浸部分を緻密化したためと考えられる。表面が緻密化しコンクリート内部の水分を保持できれば、養生期間の短縮やかぶり部分の品質向上につながり、新たな養生方法につながる可能性が考えられる。

そのため著者ら⁷⁾は施工材齢の早期化を目的として、材齢 28 日の高炉モルタルに表面含浸材を施工した。その結果、表面含浸材の使用量の増加とともに、ビッカース硬さおよび圧縮強度が増加する傾向を確認した。一方で、長さ変化は表面含浸材を施工していない供試体(以下、「ブランク供試体」)よりも収縮量が増加し、耐久性に対して課題も生じる結果となった。

そこで本論文では、材齢 28 日の高炉モルタルに施工したけい酸塩系表面含浸材の使用量や反応補助材として使用した水酸化カルシウム溶液(以下、「カルシウム補助材」)の供給が、耐久性に与える影響について検討を行った。

2. 試験概要

2.1 モルタルの配合および施工量

供試体パターンを表-1 に示す。アルカリ供給量が高炉モルタルの耐久性に与える影響を検討するため、けい酸塩系表面含浸材の使用量を 0.2L/m² と 0.8 L/m² の 2 水準とした。また、0.2 L/m² においてはカルシウム補助材の使用有無も試験要因とした。また、比較対象としてブランク供試体の養生環境を気中養生と水中養生とした。

*1 高知工業高等専門学校専攻科 建設工学専攻 (学生会員)

*2 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 (正会員)

*3 富士化学(株) チーム 21 (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 (正会員)

表-1 供試体パターン

供試体	養生環境
・水中ブランク	20℃, 水中
・気中ブランク ・けい酸塩系表面含浸材(0.2L/m ²) ・けい酸塩系表面含浸材(0.2L/m ²) +カルシウム補助材(0.2L/m ²) ・けい酸塩系表面含浸材(0.8L/m ²)	20℃ 60%R.H. 気中

表-2 供試体配合

セメント 種類	W/C (%)	単位量(kg/m ³)		
		W	C	S
高炉	55	257	468	1403

表-3 モルタルの使用材料

項目	内訳
セメント	高炉セメント B 種 (密度: 3.04g/cm ³)
細骨材	砂岩砕砂(密度: 2.58g/cm ³ , 吸水率: 1.29%)

本試験では供試体としてモルタルを使用した。モルタルの配合を表-2に、使用材料を表-3に示す。配合はセメントと水、細骨材の質量比が 1 : 0.5 : 3 の割合とした。目標空気量は 4.5±1.5%とした。混和剤に AE 剤を用い目標空気量の範囲内に収まるように使用量を調整した。使用した表面含浸材はけい酸ナトリウム系とし、乾燥固形分を溶解させた表面含浸材の密度が 1.2g/cm³ になるように配合した。なお、この時の pH は実測値で 11.46 である。カルシウム補助材は理論値で pH=12.6(20℃)の飽和酸化カルシウム溶液を使用した。

モルタルは打込み後 1 日で脱型し、材齢 7 日まで湿潤養生を行った。その後、材齢 28 日まで 20℃, 60%R.H.環境下に存置した。材齢 28 日で高周波容量式コンクリート・モルタル水分計を用いて表面含水率が 7%程度になるように管理しながら散水処理を行った。その後、表面含浸材およびカルシウム補助材を施工した。表面含浸材の使用量は 1 回あたり 0.2 L/m² とし、0.8 L/m² 施工供試体では施工間隔をメーカー仕様書を参考に 1 時間設け、4 回施工を繰り返した。カルシウム補助材を施工する供試体は、染谷ら⁹⁾の文献を参考に、表面含浸材施工直後に含浸材と同量を施工した。施工後の供試体および気中ブランク供試体は 20℃, 60%R.H.の環境条件下で、水中ブランク供試体は 20℃の水中で、各試験直前まで存置した。

2.2 供試体概要および試験方法

(1) 圧縮強度試験

供試体は φ50mm×100mm の円柱供試体とした。表面含浸材は、円柱供試体の全面に施工した。圧縮強度試験は JIS R 5201 に基づき実施した。ブランク供試体については打込み面を、表面含浸材を施工した供試体については

両底面を研磨した。試験は、材齢 28, 42, 56, 84, 182, 252 日に行った。1 要因につき 5 体の供試体を試験し、その平均値を採用した。

(2) 細孔径分布の測定

材齢 9 か月の供試体を 5mm 程度にハンマーを用いて砕き、既往の研究より、表面から 10mm 程度が含浸域と推察されるため⁷⁾、それより奥側から試料を採取した。また、採取した試料は、アセトンに浸漬し水和反応および潜在水硬性を止めた。測定前に D-dry 法により試料を乾燥状態にした。その後、水銀圧入式ポロシメータを用いて細孔径分布測定を行った。空隙の測定は、表面含浸材が影響を与えるとされている 0.003μm~30μm の範囲とした⁹⁾。

(3) 長さ変化試験

供試体は 40mm×40mm×160mm の角柱供試体とした。表面含浸材は、6 面全てに施工し、長さ変化試験は JIS R 1129-2 に基づき、標点距離を 100mm とした。打込み面を含まない 2 面にコンタクトチップを貼り付け、表面含浸材施工前に初期値を測定し、表面含浸材を施工した。その後、材齢 9 か月まで継続的に測定を行った。1 要因につき供試体 2 体を測定し、その平均値を採用した。

(4) 塩水浸漬試験

供試体は 40mm×40mm×160mm の角柱供試体を 40mm×40mm×80mm に切断して用いた。表面含浸材は、打込み面および底面を除く 40mm×80mm の 1 側面に施工した。なお、表面含浸材施工前日に、含浸面以外の 5 面にエポキシ樹脂被覆を行った。材齢 9 か月で供試体を質量濃度 3%の塩水中に設置し、塩水浸漬試験を実施した。浸漬期間は 7 日と 14 日とした。浸漬終了後、さらに供試体を 3 体に切断し、供試体切断面に 0.1N 硝酸銀溶液噴霧を行った。その後、モルタル表面から呈色域までの距離を測定した。同一要因において供試体を 3 体とし、供試体 1 体につき 3 カ所(全 9 点)測定を行い、その平均値と最大値について評価を行った。

(5) 吸水試験

供試体は φ50mm×100mm の円柱供試体とした。表面含浸材は円柱供試体の全面に施工した。材齢 9 か月に供試体の質量を測定した。その後水中に浸漬し、6 時間まで 1 時間ごとに、その後は浸漬から 24 時間ずつ 168 時間まで質量を測定した。

3. 結果および考察

3.1 圧縮強度試験

圧縮試験結果を図-1 に示す。水中ブランク供試体は、圧縮強度が経時的に増加する傾向を示した。一方で、気中ブランク供試体は材齢 28 日以降に圧縮強度の顕著な増加は確認できなかった。これは水分の供給がない状態

で供試体を存置したため、反応が低下し強度が増加しなかったと考えられる。

表面含浸材を施工した供試体は、材齢 42 日において全ての供試体で圧縮強度が増加した。これは既往の研究におけるビッカース硬さ試験結果と同様の傾向を示している⁷⁾。そのため表面含浸材の施工が、モルタル供試体の圧縮強度増加に寄与したものと考えられる。しかし、材齢 56 日以降において顕著な強度増加は確認できなかった。これは表面含浸材の供給により未反応スラグの反応が、供給した直後には急激に生じたものの、その後の反応につながらなかったため長期強度が増加しなかったと考えられる。また、表面含浸材の使用量やカルシウム補助材の供給間での明確な差は確認できなかった。これは表面含浸材の使用量やカルシウム補助材の供給により、未反応スラグの反応は促進しているが⁷⁾、モルタル表層部のみの反応となったため、圧縮強度に差が生じなかったと考えられる。

3.2 細孔径分布

細孔径分布を図-2 に示す。表面含浸材を施工することにより、気中ブランク供試体と比べ 0.02 μm 以上の比較的大きな細孔径が部分的に減少し、0.005 μm 程度の小さな細孔径が増加する傾向を示した。これは、未反応スラグの反応により、モルタル中の大きな細孔径が埋められたためと考えられる。そのため強度や耐久性に影響を与えるとされる 0.05 μm ～0.1 μm 以上の細孔径¹⁰⁾が減少し、圧縮強度の増加につながったと考えられる。一方で、表面含浸材の使用量やカルシウム補助材の供給間での明確な差は確認できなかった。

累計細孔径分布を図-3 に示す。表面含浸材を施工することで累計体積が減少していることが確認できる。これは表面含浸材の施工により表面が緻密化され、モルタル内部の水分を保持することにより、モルタル内部も緻密化したため、累計体積が減少したと考えられる。また、表面含浸材の使用量の増加およびカルシウム補助材の供給による明確な差は確認できなかった。

3.3 長さ変化試験

表面含浸材施工後におけるひずみの経時変化を図-4 に示す。図中縦軸の正は膨張方向、負は収縮方向を示す。水中ブランク供試体は、測定開始直後から膨張する傾向を示した。これは吸水効果によるものと考えられる。気中ブランク供試体については、測定開始以降も収縮ひずみが生じている。これは乾燥収縮ひずみに加え、自己収縮の影響が考えられる³⁾。

一方で、表面含浸材を施工した供試体は、施工直後から7日後までの収縮ひずみが気中ブランク供試体の2倍以上を示した。また、表面含浸材の使用量やカルシウム補助材の使用による違いは確認できなかった。

各測定期間におけるひずみ増加量を検討するため、各測定期間のひずみ増加量を測定日数間隔で除した値をひずみ速度と定義して、経過日数との関係を図-5 に示した。なお横軸については、各測定の間隔でプロットを行った。表面含浸材を施工した供試体については、施工初期において大きな収縮ひずみ速度を示している。しかし、測定開始7日以降では、収縮ひずみの発生やひずみ速度の変化は確認できたが、それらは気中ブランク供試

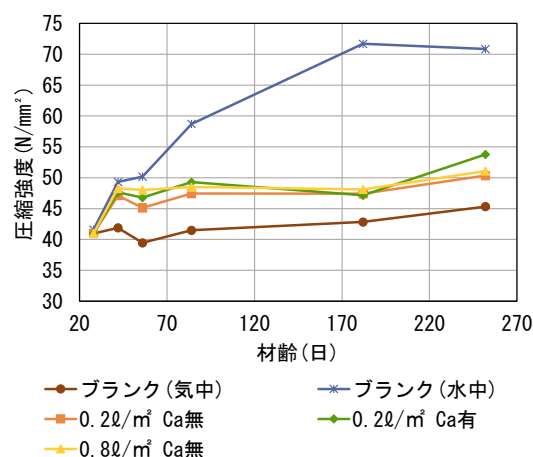


図-1 圧縮強度の経時変化

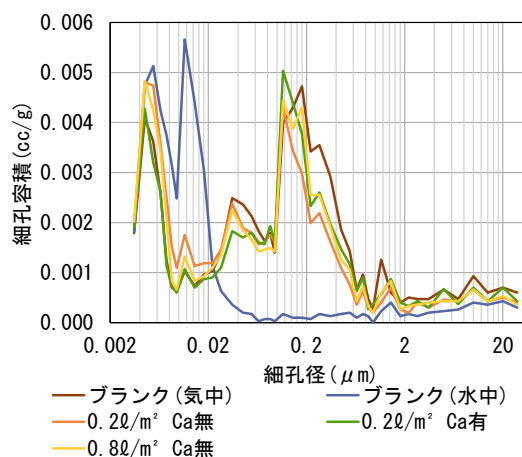


図-2 細孔径分布

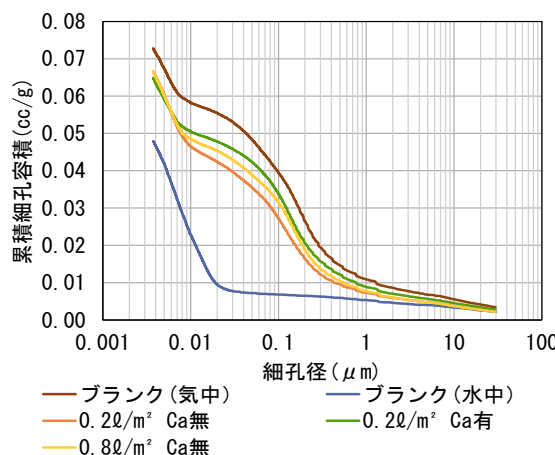


図-3 累積細孔径分布

体とほぼ同じ値で推移している。

高炉コンクリートは一般的に普通コンクリートより自己収縮が大きいと言われている¹¹⁾。また、本供試体は、高炉セメントB種を使用していることから、供試体中のスラグ反応率は材齢28日時点において、50%にも満たしていないと考えられる¹²⁾。そのためアルカリ性を有する表面含浸材の施工により、未反応スラグの反応が開始し、収縮ひずみが発生したものと考えられる。また、高炉スラグ微粉末を用いたセメントペーストにアルカリ刺激剤を混入することで、自己収縮が大きくなることが確認されている¹³⁾。今回は外部からの含浸であるがモルタル表面に同様の現象が生じた可能性が考えられる。そのため圧縮強度も増加したと考えられる。その後、気中ブランク供試体とほぼ同じ程度のひずみ速度になっていることから、3.1でも述べた通り、表面含浸材の施工による未反応スラグの反応は、施工後早期で終了したと考えられる。そのため長期強度の増加につながらなかったと考えられる。測定開始初期以降の収縮ひずみについては、気中ブランク供試体とほぼ同程度であるため乾燥収縮が中心であると考えられる。

3.4 塩水浸漬試験

塩水浸漬開始後7日と14日に実施した硝酸銀噴霧法

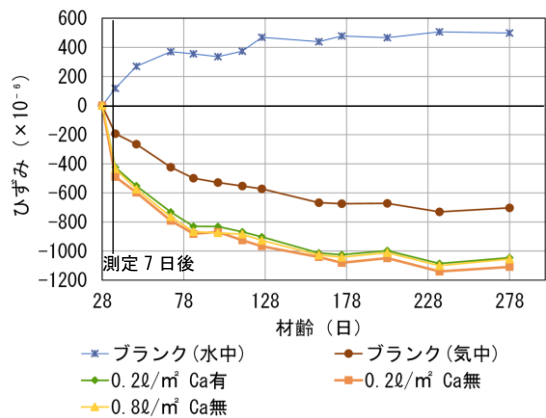


図-4 ひずみの経時変化

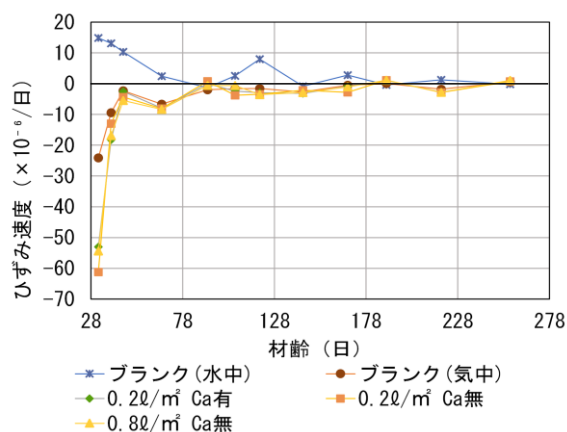


図-5 ひずみ速度の経時変化

によるCl⁻浸透深さの平均値による比較を図-6に示す。なお、エラーバーは標準偏差を示す。水中ブランク供試体については、水中養生を継続的に行っていたため、養生が十分に行えておりモルタルが緻密化していたこと、そして浸漬開始日まで水中養生を行っていたことにより、モルタルが飽水状態になり移流が生じにくかったため、Cl⁻が浸透しなかったと考えられる。一方で、気中ブランク供試体や表面含浸材を施工した供試体におい

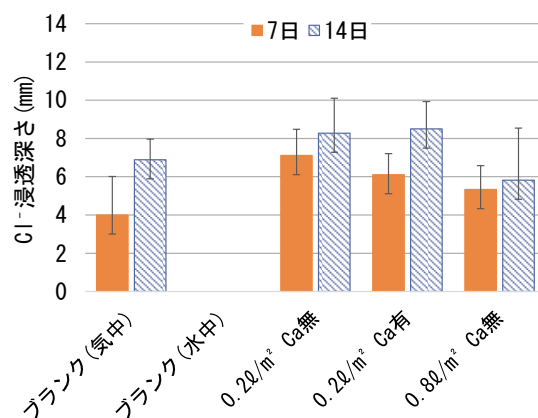


図-6 硝酸銀噴霧法によるCl⁻浸透深さ (平均値による比較)

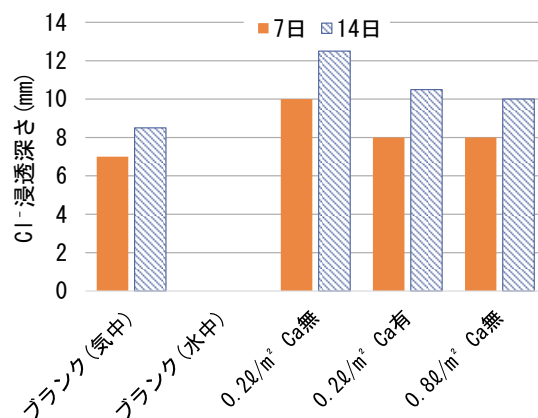


図-7 硝酸銀噴霧法によるCl⁻浸透深さ (最大値による比較)

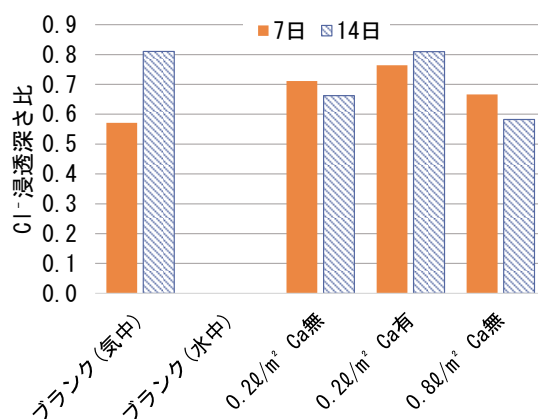


図-8 硝酸銀噴霧法によるCl⁻浸透深さ比 (平均値/最大値)

ては、浸漬期間の増加とともに Cl⁻が浸透していることが確認できた。また、気中ブランク供試体と比較し、同程度かそれ以上の Cl⁻浸透深さが確認できた。しかし、浸漬期間が 7 日から 14 日における Cl⁻浸透深さの増加量は、気中ブランク供試体と比較して、表面含浸材を施工した供試体が小さくなる傾向を示した。

硝酸銀噴霧法により得られた測点全 9 点における Cl⁻浸透深さの最大値を図-7 に示す。最大値による比較でも、塩水浸漬期間の増加とともに Cl⁻浸透深さが大きくなる傾向を示した。ただし、浸漬期間が 7 日から 14 日における Cl⁻浸透深さの増加量は、気中ブランク供試体と比較して、表面含浸材を施工した供試体が大きくなる傾向を示した。これは 3.3 で述べたように、表面含浸材を施工した供試体は未反応スラグとの反応により、急激な収縮ひずみが生じている。そのためモルタル内部と表面の応力差によりモルタル表面に引張応力が生じたことで、表面に微細ひび割れが発生した可能性がある。その部分から Cl⁻が浸透したと考えられる。

モルタル表面の Cl⁻浸透性状を確認するため、図-6 で示した Cl⁻浸透深さと、図-7 で示した Cl⁻浸透深さの比を図-8 に示す。気中ブランク供試体については、浸漬期間 7 日の浸透深さ比は小さいものの、14 日間では約 0.8 を示した。浸漬期間 14 日では、表面含浸材を施工した全ての供試体で、気中ブランク供試体より浸透深さ比が小さくなる傾向を示した。特に使用量 0.8L/m² 供試体では、他の要因よりも低い値を示した。また、図-6 より Cl⁻浸透深さのばらつきが大きい。これは表面含浸材の施工により、含浸部分は緻密化が生じたものの、微細ひび割れ発生部分に、Cl⁻の浸透が生じたため、その比が小さくなったためと考えられる。特に、使用量 0.8L/m² は Cl⁻浸透深さも大きくなるため、その傾向が顕著に表れた。なお、カルシウム補助材の使用有無による明確な違いは確認できなかった。

3.5 吸水試験

吸水率の経時変化を図-9 に示す。なお(a)については対数表示で表示した。水中ブランク供試体は、試験開始まで水中養生をしていたこともあり吸水率は 0%であった。気中ブランク供試体は、吸水開始後すぐに吸水率が上がり、その後も継続的に吸水率が上昇傾向を示した。これは、供試体を気中環境下に長期間存置していたため、モルタル表面が乾燥しており、水に浸漬することでモルタル表面全体から吸水したと考えられ、その後も内部まで水が浸透したためと考えられる。

一方で、表面含浸材を施工した供試体は吸水率が低下する傾向を示した。図-9(a)より、施工量が 0.2L/m² 供試体およびこれにカルシウム補助材を供給した供試体は、ほぼ同等の傾向を示しており、初期の吸水率が約 2%で

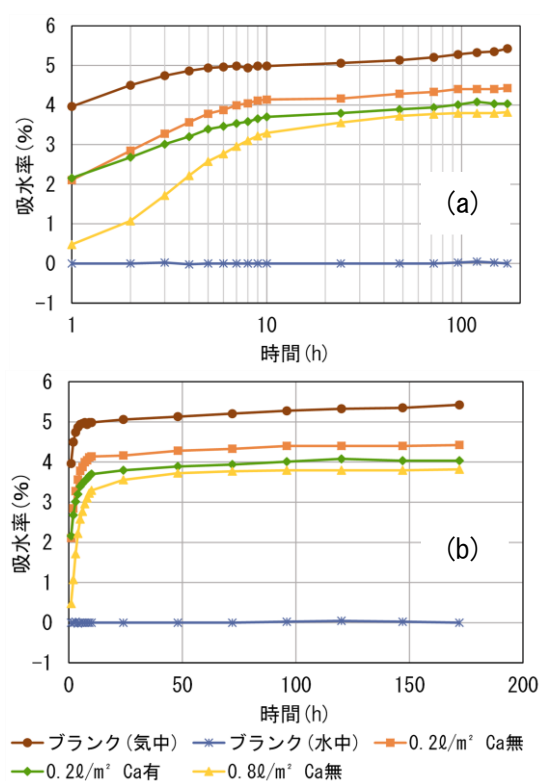


図-9 吸水率の経時変化
(a):対数表示, (b):常数表示

気中ブランク供試体の約 1/2 倍の値となった。その後、10 時間程度で約 4%を示した。この時、気中ブランク供試体よりも速い速度で吸水率が上昇していることが確認できる。吸水開始初期の傾向は、3.3 で述べたように気中ブランク供試体は試験面全体から吸水するのに対し、表面含浸材を施工した供試体は、モルタル表面に発生したひび割れからも吸水されるものと考えられる。しかし、その他の部分は緻密化されたことにより、吸水率は小さくなったと考えられる。その後、ひび割れ発生による表面積の増加もありモルタル内部に水分が浸透し吸水率が増加したと考えられる。

使用量 0.8L/m² 供試体では、吸水開始初期において 0.2L/m² 供試体より吸水率が 1.5%程度低い値を示した。これは施工量の増加で表面がより緻密化したため、表層品質の差によって生じたと考えられる。その後、約 24 時間で約 4%を示したが、0.2L/m² 供試体よりも吸水率が低い値となった。これは 3.4 と同じ傾向であることから、使用量の増加でモルタル表面がより緻密化し、さらに改質域も増加した⁹⁾ため、表面およびひび割れ部分からの水の浸透を抑制したと考えられる。

図-9(b)より、表面含浸材を施工した供試体はいずれの要因でも吸水率が 4%程度に収束し、24 時間後から 168 時間まで一定の値を示した。これは 3.4 で述べたように、表面含浸材を施工することで表面に微細ひび割れが発生する可能性があるが、その他のモルタル表層部は表面

から 10mm 程度⁷⁾まで緻密化していたため、試験面全体としては吸水率の低下および吸水阻止につながったと考えられる。

これら一連の検討で、材齢 28 日において、高炉セメントモルタルにけい酸塩系表面含浸材を施工することにより、収縮量や Cl 浸透深さが大きくなる傾向を示した。しかし、供試体の強度増加や内部構造の緻密化、そして吸水率の低減を確認できた。そのため養生材としての可能性は示されたが、拘束条件によっては発生するひび割れが大きくなる可能性があり、適用箇所を含めさらなる検討が必要である。

4. おわりに

本論文では、材齢 28 日の高炉モルタルにけい酸塩系表面含浸材の使用量やカルシウム補助材の使用有無を要因として施工を行った。その後、圧縮強度と長さ変化を継続的に測定した。また、材齢 9 か月においてモルタルの細孔径分布、Cl 浸透深さおよび吸水率を測定した。その結果を下記に示す。

- (1) けい酸塩系表面含浸材を施工することにより圧縮強度が増加する傾向を示した。また、内部構造が緻密化されることが確認された。
- (2) けい酸塩系表面含浸材施工直後、供試体が大きく収縮する傾向を示した。しかしその後、ブランク供試体とほぼ同程度の収縮ひずみおよび収縮速度を示した。
- (3) 材齢 9 か月において、けい酸塩系表面含浸材を施工した供試体は、気中ブランク供試体とほぼ同程度かそれ以上の Cl 浸透深さとなることを確認した。一方で、吸水率は気中ブランク供試体よりも低下する傾向を示した。

謝辞

(株)四国総合研究所、中川裕之氏には、水銀圧入法による細孔径分布測定において有益な助言をいただいた。また、富士化学(株)西野英哉氏には試験計画作成にあたり貴重な意見をいただいた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 伊代田岳史：高炉スラグ微粉末を大量使用したコンクリート，コンクリート工学，Vol.32，No.5，pp.409-414，2014.5

- 2) 武田均，岡本礼子，宮原茂禎，丸屋剛：高炉スラグ微粉末の硬化性状に及ぼす各種アルカリ刺激剤の効果，土木学会第 66 回年次学術講演会，pp.1003-1004，2011.9
- 3) 三浦智哉，藤木昭宏，綾野克紀，阪田憲次：コンクリートの自己収縮に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17，No.1，pp.359-364，1995.7
- 4) 近藤拓也，宮里心一，西野英哉，横井克則：けい酸塩系表面含浸工を施工したモルタルのビッカース硬度分布に関する一考察，セメント・コンクリート論文集，Vol.73，pp.333-339，2020.3
- 5) コンクリートライブラリー137 けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針（案），土木学会，2012.7
- 6) 檀原弘貴，武若耕司，坂本貴之，山口明伸：ケイ酸塩系表面含浸材を高炉セメントを用いたコンクリートに塗布した場合の劣化抑制効果に関する検討，土木学会第 65 回年次学術講演会，pp.783-784，2010.8
- 7) 二神啓，近藤拓也，高橋由菜，黒岩大地，横井克則：けい酸塩系表面含浸材を施工した高炉セメントモルタルの強度特性，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 20 巻，pp.331-336，2020.10
- 8) 染谷望，加藤佳孝：けい酸塩系表面含浸材の浸透機構および改質効果に関する基礎的検討，コンクリート工学論文集，第 25 巻，pp.181-189，2014
- 9) 渡辺晋吾，五十嵐心一：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，2012.7
- 10) 伊代田岳史，魚本健人：若材齢時の乾燥がセメント硬化体の内部組織形成と物理特性に与える影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.551-556，2003.7
- 11) 田澤栄一，宮澤伸吾：セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材および配合の影響，土木学会論文集，No.502/V-25，pp.43-52，1994.11
- 12) 井元晴丈，小泉信一，杉山知巳，小山広光：高炉セメントコンクリートの強度発現性に及ぼす C-S-H 系早強剤の効果，プレストレストコンクリート工学会，第 24 回シンポジウム論文集，pp.327-330，2015.10
- 13) 藤井隆史，藤木昭宏，綾野克紀，阪田憲次：鉄鋼スラグ水和固化体の変形に関する研究，土木学会論文集 E，Vol.63，No.3，pp.468-484，2007.8