

論文 ハイブリッド補修材で補修されたセメントペーストの炭酸化過程における長さ・質量変化率の湿度・CO₂濃度依存性

辻本 亜美^{*1}・北垣 亮馬^{*2}・呉 多英^{*3}

要旨：ケイ酸塩系表面含浸材と水性ウレタンを併せた補修材を使用し、薄片のセメントペースト試験体に塗布した。その後、それらを相対湿度 12, 23, 33, 43, 60, 70, 85%の環境下に静置し、CO₂濃度がそれぞれ 0, 0.03, 5%の促進炭酸化試験を行った。補修材の有無に関わらず、試験体を同環境下に静置し、1, 3, 7, 14, 28 日における長さ変化率と質量変化率を測定した。結果から、長さ変化率は相対湿度と CO₂濃度の両方に依存し、湿度依存性は CO₂濃度によって異なることを明らかにした。一方、質量変化率は相対湿度と CO₂濃度の両方に依存するが、湿度依存性は CO₂濃度の影響が相対的に小さいことを明らかにした。

キーワード：長さ変化率, 質量変化率, 相対湿度, CO₂濃度, ケイ酸塩系表面含浸材, 水性ウレタン

1. はじめに

コンクリート表面のバリア性を高めるために用いられる補修材は、水分、CO₂、O₂などの物質移動抵抗性を改善し、中性化や鉄筋腐食といった劣化現象を低減することができる。一方で、近年、地球温暖化を防ぐ対策の一環として、コンクリートの中性化を劣化現象としてではなく、コンクリート表面に積極的にCO₂を固定させる手法と捉えて有効利用することが想定され始めている¹⁾。

ここで、コンクリートの表面から、大気中のCO₂を積極的に固定させようとした場合、一般的には補修されていない打放しコンクリートが望ましいと考えられる。しかし、打放しコンクリートの表面から大気中のCO₂を固定しやすいということは、水分やO₂など、それ以外の劣化因子もコンクリート内部へ侵入しやすいことが考えられ、コンクリート表面におけるCO₂固定性能とバリア性の確保はトレードオフの関係にある。

この課題を解決するためには、打放しコンクリートだけでなく、ガスバリア性の高い材で補修されたコンクリート表面におけるCO₂の固定性能を調べる必要がある。しかし、補修されたコンクリート表面の中性化抑制効果についての研究²⁾は多く存在するものの、CO₂固定性能とバリア性を両立させようとする観点から検討した研究事例は多くはなく、そのようなことをターゲットにした補修材は筆者の知る限り見受けられない。

例えば、土木コンクリートで用いられるケイ酸ナトリウムを主成分とするケイ酸塩系表面含浸材で補修されたコンクリート供試体を屋外暴露すると、短期的には中性化抑制効果があるものの、長期的には中性化深さが未補修のものと変わらなくなると報告されている。³⁾また、ケイ酸ナトリウムで補修したセメント硬化体は、CO₂濃度

5%, 20℃, RH60%の促進中性化試験において、未補修のセメント硬化体にくらべ、炭酸カルシウム生成量が多くなると報告されている。⁴⁾また、一般的に未補修コンクリートの中性化は湿度の影響を大きく受け、湿度が40%-60%の時に最も中性化の進行が進むと報告されている⁵⁾。さらに、バリア性の低下の一因であるひび割れに関わる炭酸化収縮は、炭酸化91日では相対湿度が43%の時のひずみが最も大きく、乾燥収縮ひずみの2.64倍になったと報告されている⁶⁾。そして、W/C=0.5のセメントペーストをCO₂濃度が100%の環境下に103日間静置した場合、CO₂濃度が0.03%の環境下に同じく静置した場合より、CaCO₃の生成量は約2倍になったことが報告されている⁷⁾。しかし、ケイ酸塩系表面含浸材などで補修されたコンクリートの中性化における湿度依存性、CO₂濃度依存性についての報告事例は決して多くはない。また、ケイ酸ナトリウム系補修材の補修効果の持続性については改善の余地があると考えられ、実際に、補修効果の向上を主眼とし、シラン系の高分子を混合した「ハイブリッド型ケイ酸塩系補修材」も存在する⁸⁾。このように、ケイ酸ナトリウムで補修されたセメント系材料は、当初の未補修に比べて相対的に高いバリア性を有するものの、中性化の進行に伴い、バリア性がやや失われている可能性がある。しかし、CO₂固定は継続しており、両者を両立させるという観点で検討の価値があると考えられる。ただし、これらの結果は、限られた湿度やCO₂濃度において得られた結果であり、網羅的ではない。さらに乾燥や中性化の進展にともない、表面部に局所的な寸法変化や重量変化が生じることで、バリア性も変化する可能性が考えられる。

そこで、中性化によるCO₂固定性能を維持しつつも、

*1 北海道大学大学院工学院 空間性能システム専攻 (学生会員)

*2 北海道大学大学院工学研究院 教授・博士 (工学) (正会員)

*3 北海道大学大学院工学研究院 助教・博士 (工学)

バリア性を長期に維持することを目的に、本論文では、ケイ酸ナトリウムに水分散したポリウレタン（以下水性ウレタン）を混合したハイブリッド型補修材を用い、補修されたセメントペースト試験体を様々な相対湿度環境下、CO₂ 濃度環境下において炭酸化させたときの長さ変化率と質量変化率を調べ、未補修の試験体と比較を行った結果を報告する。

2. 試験体概要

2.1 試験体作製

試験体は 40×80×5mm のステンレス製の型枠を作製し、W/C=0.55 のセメントペーストを打ち込んだ。本試験で作製した試験体は、相対湿度や CO₂ 濃度の影響を試験体全体で受けやすくするために、意図的に薄片のセメントペースト板を作製した。試験体は 20℃ の環境下で 1 日封緘養生したのち、20℃ で 28 日間の水中養生を行った。その後、表面水をウェスでよく拭き取り、後述する環境に供した。セメントは普通ポルトランドセメントを、水はイオン交換水を使用した。

2.2 促進炭酸化試験と相対湿度の設定

促進炭酸化装置は CO₂ 濃度を 3 種類 (0%, 0.03%, 5%) 用意した。ここで、0.03%CO₂ は大気中の CO₂ 濃度、5%CO₂ は JIS A 1153 促進中性化試験法の濃度をもとに設定した。また、相対湿度は 0%, 0.03% の CO₂ 濃度環境下では 12%, 23%, 33%, 43%, 60%, 70%, 85% の 7 種類、5%CO₂ 濃度環境下では 12%, 33%, 60%, 70%, 85% の 5 種類をそれぞれ用意した。温度条件は各 CO₂ 濃度下において 20℃ と設定した。表-1 に各試験体の相対湿度と CO₂ 濃度を示す。

2.3 使用した補修材に関して

補修材には、濃度 1.1mol/L のケイ酸ナトリウムと濃度 46.2wt% の水性ウレタンを用いた。試験に使用した補修材の濃度を表-2 に示す。

補修方法としては、まずセメントペースト試験体の全面をケイ酸ナトリウムに 3 分間浸漬させ、気中で 5 分間静置した。その後、余剰なケイ酸ナトリウムを紙で吸い取り、気中で 15 分間静置した。続いて、先ほどケイ酸ナトリウムで補修した試験体の全面を、水性ウレタンに 3 分間浸漬させた後、同様の処理をした。その後、促進炭酸化試験を行った。前後の重量変化から、塗布した補修材の量は平均 0.197g であった。

2.4 促進炭酸化装置の作製について

本試験では薄片のセメントペーストに補修材を塗布したのち、促進炭酸化試験を行った。促進炭酸化の際の CO₂ 濃度は 0%, 0.03%, 5% の 3 種類設定した。図-1 に促進炭酸化装置の作製方法について示す。

本試験では先述したように相対湿度を 7 種類設定した。

相対湿度を維持する方法として、飽和塩、シリカゲル、水を用いた。各相対湿度における飽和塩を表-3 に示す。

ここで、各 CO₂ 濃度別の促進炭酸化試験環境の作製方法について述べる。まず 0%CO₂ 濃度における促進炭酸化試験装置は、新しい大気を取り込まない密閉容器の中で相対湿度を維持する方式を用いた。0%CO₂ 濃度の促進炭酸化試験装置では、装置内に各相対湿度の飽和塩を設置し相対湿度を維持した。続いて、0.03%CO₂ 濃度における促進炭酸化試験装置は、大気を取り込む方式を用いた。相対湿度 12%, 23%, 33%, 43%, 60% においては大気がシリカゲルを通り、相対湿度 70%, 85% においては水を通った大気と、同温度、相対湿度 60% に調整された養生室の大気と混合されることで目的の相対湿度を維持することができる。最後に 5%CO₂ 濃度での促進炭酸化試験装置は、5%CO₂ を取り込み、循環させた。相対湿度は飽和塩を用いて維持した。

表-1 試験体の種類

CO ₂ 濃度	相対湿度 (RH) (%)
0%	12%, 23%, 33%, 43%, 60%, 70%, 85%
0.03%	12%, 23%, 33%, 43%, 60%, 70%, 85%
5%	12%, 33%, 60%, 70%, 85%

表-2 試験に使用した補修材の濃度

補修材	濃度
ケイ酸ナトリウム	1.1mol/L
水性ウレタン	46.2wt%

表-3 各相対湿度の飽和塩

相対湿度 (RH)	飽和塩	化学式
RH12%	塩化リチウム	LiCl ₂
RH23%	酢酸カリウム	CH ₃ COOK
RH33%	塩化マグネシウム 六水和物	MgCl ₂ · 6H ₂ O
RH43%	炭酸カリウム	K ₂ CO ₃
RH60%	臭化ナトリウム	NaBr ₂
RH70%	ヨウ化カリウム	KI
RH85%	塩化カリウム	KCl

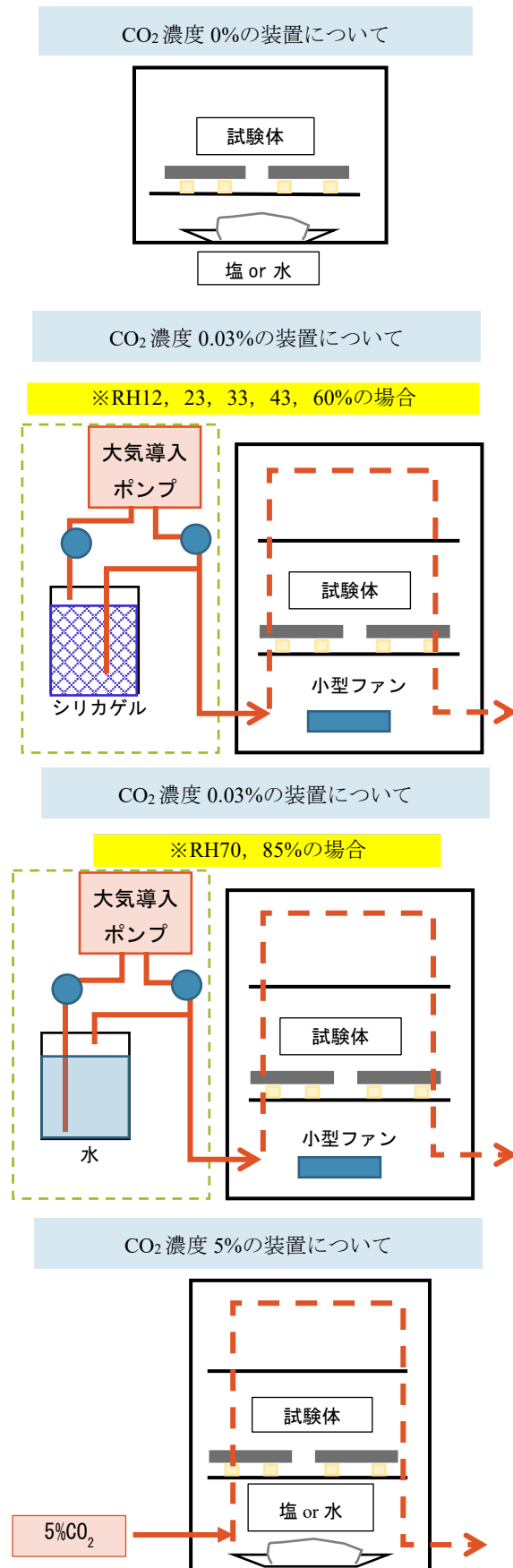


図-1 相対湿度維持装置の図式化

3. 試験方法

3.1 長さ変化率測定

各試験体の長さ変化測定は試験体を各環境下に静置してから 0 日, 1 日, 3 日, 7 日, 14 日, 28 日後に行った。試験体の長さ測定にはノギスを使用した。測定点は図-2 に示すように, 試験体の上下 2 点を測定し, 長さ変化量はその 2 点の変化量の平均を取った。また, 0 日を基準に変化率を求めた。

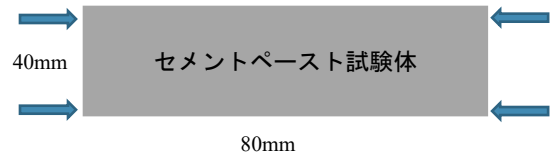


図-2 試験体の測定方法

3.2 質量変化率測定

各試験体の質量変化測定は試験体を各環境下に静置した後 0 日, 1 日, 3 日, 7 日, 14 日, 28 日後に行った。測定には電子天秤を用いて, 0 日を基準に変化率を求めた。また, 質量変化率測定は補修材を塗布前のセメントペースト試験体の質量に対して行った。

4. 結果

4.1 長さ変化率測定

図-3 に各 CO₂ 濃度別の長さ変化率を示す。本研究では, 28 日間の水中養生を終えた試験体を, その表面水をウェスで拭き取ったのち, 各環境に供したことから, 長さ変化率は乾燥収縮と炭酸化収縮の両方を考慮する必要がある。0%CO₂ (CO₂ の影響がない環境), 0.03%CO₂ (大気と同濃度の CO₂ 環境), 5%CO₂ (より濃厚な CO₂ 濃度の環境), それぞれの状態を比較することで長さ変化率に対する CO₂ 濃度の影響を考察する。

補修材を塗布した試験体と無塗布の試験体の長さ変化率を比較すると, 0%CO₂ 濃度環境下では, RH12%, 23%, 33%, 43%, 60%において補修材を塗布した試験体の長さ変化率が減少している。特に, RH60%での長さ変化率は大幅に減少している。RH70%, 85%における長さ変化率は, 補修材を塗布しても大して変化していない。0.03%CO₂ 濃度環境下においては, RH12%, 23%においては補修材を塗布した試験体の変化率は減少している。しかし, RH33%, 43%, 60%, 70%, 85%では補修材を塗布していても長さ変化率は大して変化していない。5%CO₂ 濃度環境下に静置した試験体は, 補修材を塗布した試験体の RH12%の除く全ての相対湿度環境下において, 長さ変化率が減少している。このことから, 長さ変化率は CO₂ 濃度と相対湿度の両方に依存していると考えられる。

また, 0%, 0.03%CO₂ 環境下においては補修材の有無

に関わらず、測定開始から 14 日目以降は長さが大して変わらない。これは、乾燥による長さ変化が 14 日で収束したのではないかと考えられる。一方で、5%CO₂ 環境下においては、補修材の有無に関わらず、特に RH12%, 33%,

60%において 14 日目以降も収縮が継続している。これは 5%CO₂ 環境下においては促進炭酸化させたことによる炭酸化収縮の影響があるものと考えられる。

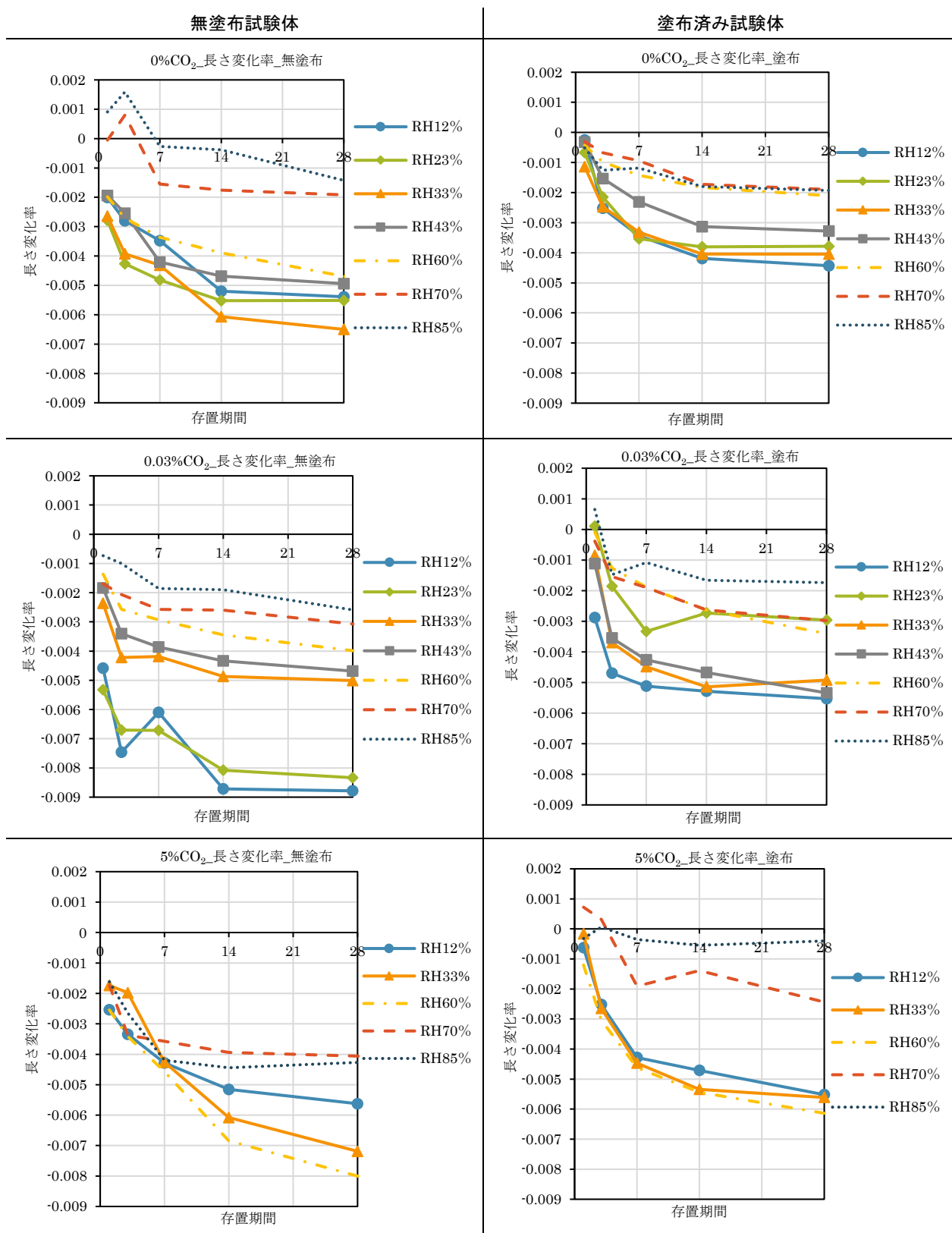


図-3 長さ変化率

4.2 質量変化率測定

図-4 に各 CO_2 濃度別の質量変化率を示す。質量変化率も長さ変化率と同じく、28 日間の水中養生を終えた試験体の表面水をウェスで拭き取り、各環境下に静置したため、質量変化率は乾燥による質量変化と炭酸化による質量変化の両方を考慮する必要がある。まず、 $0\%\text{CO}_2$ 環境下に静置した試験体に関して、補修材を塗布した試験体は、補修材を塗布していない試験体に比べて、相対湿度に関わらずすべての試験体で質量変化率は増加している。 $0.03\%\text{CO}_2$ 環境下においても、RH85%を除く全ての試験体で補修材を塗布した試験体は補修材を塗布していない試験体に比べて、質量変化率が増加している。これは、水性ウレタンと反応性のあるシリケートの間には相互作用が認められることが報告されており⁹⁾、単なる高分子に由来するバリア性ではなく、複雑な相互作用によって、水分や CO_2 の移動を許容しているものと考えられる。この現象に伴い、水分逸散速度においても補修材を塗布していないものと異なると考えられる。

一方、 $5\%\text{CO}_2$ 環境下においては、補修材を塗布していない試験体が材齢 7 日目以降、全ての相対湿度において質量変化率が減少している。それに対して、補修材を塗布した試験体は材齢 7 日目以降、補修材を塗布していない試験体と比較して RH70%を除くすべての相対湿度で質量変化率が増加している。これは補修材を塗布したことによって、促進炭酸化の影響が小さくなったためであると考えられる。

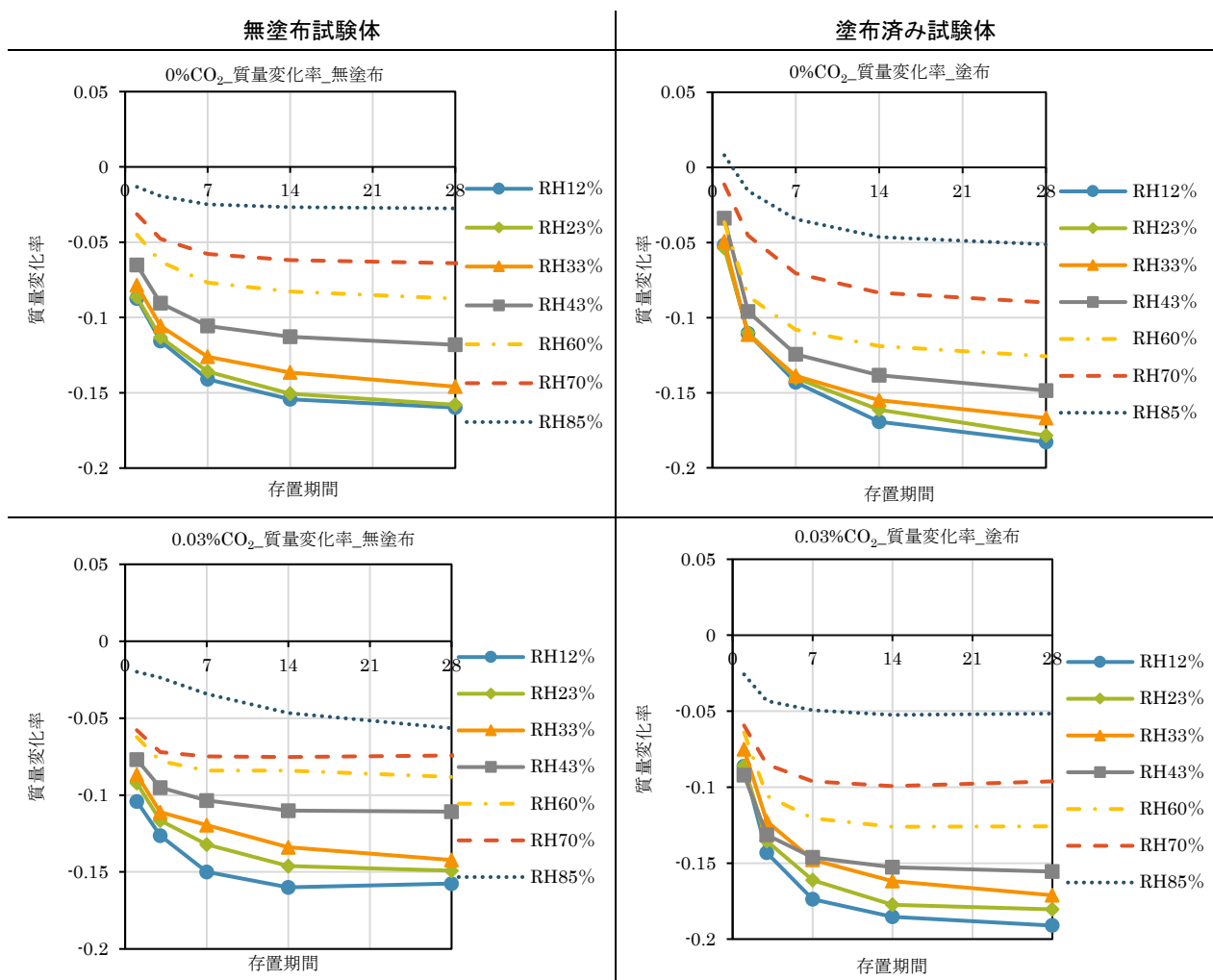


図-4 質量変化率

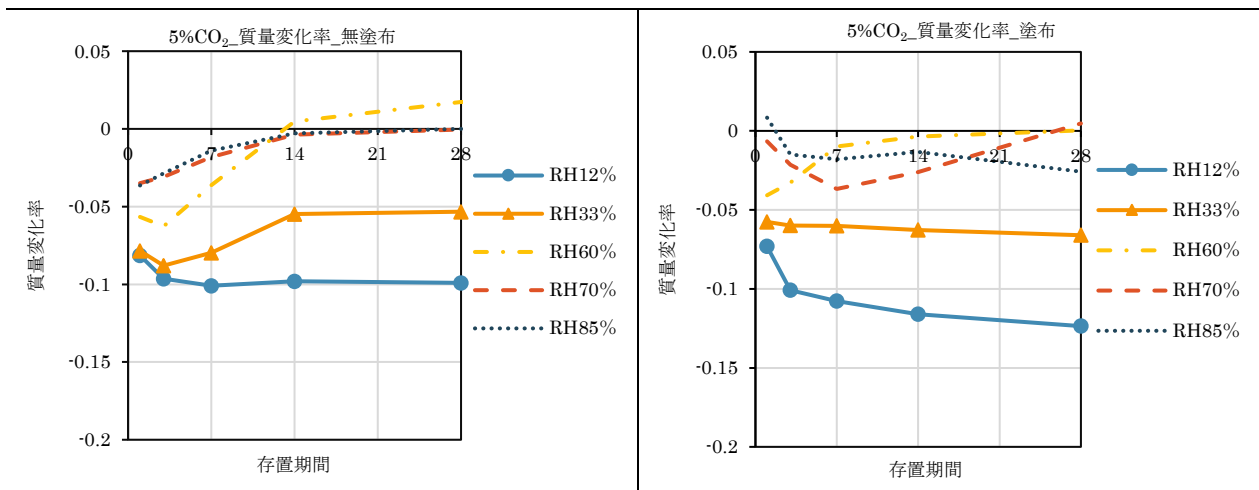


図-4 質量変化率 (続き)

5. 結論

本研究では、長さ変化率は相対湿度と CO₂ 濃度の両方に依存することを明らかにした。湿度が高く、CO₂ 濃度が高いほど長さ変化率は減少するが、湿度依存性は CO₂ 濃度によって変化する。さらに、補修材を塗布した試験体は、塗布していない試験体よりも長さ変化率が減少することを明らかにした。これは、補修材を塗布することで、乾燥もしくは炭酸化による収縮量の減少につながると考えられる。

質量変化率も長さ変化率と同様に相対湿度と CO₂ 濃度の両方に依存するが、湿度への依存性は長さ変化率とは異なり、CO₂ 濃度の違いによらないことを明らかにした。

さらに、5%CO₂ 濃度環境下では、補修材を塗布することで、質量変化率が補修材を塗布していない試験体と比較して、増加していることから、補修材がセメントペーストの炭酸化を抑制していると考えられる。

本研究における測定期間は、補修材を塗布し、各環境下に静置してから 28 日間である。中性化は長い年月をかけて発生するコンクリートの劣化原因であるため、より長期的な測定が必要である。

また、メカニズムのより詳細な検討を今後、熱分析や X 線分析など化学分析との組み合わせで考察していく予定である。

参考文献

- 1) 黒田 泰弘, 菊地 俊文: コンクリート塊による二酸化炭素の固定化に関する研究, 清水建設研究報告, 第 86 号 2007, pp29-36
- 2) 御園 麻衣子, 今本 啓一, 永井 香織, 清原 千鶴: 表面含浸材と表面コーティング材によるコンクリート躯体保護性能に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp1693-1698, 2013
- 3) 染谷 望, 加藤 佳孝: ケイ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, pp181-189, 2014
- 4) 金 志訓, 北垣 亮馬: ケイ酸ナトリウムを補修材として用いたセメント硬化体の炭酸化特性に関する基礎的な研究, 日本コンクリート工学年次論文集 38(1), pp1911-1916, 2016
- 5) 鄭 載東, 平井 和喜, 三橋 博三: モルタルの中性化速度に及ぼす温度・湿度の影響に関する実験的研究, コンクリート工学論文集, 第 1 巻第 1 号, pp85-94, 1990, 1
- 6) 須田 裕哉, 富山 潤, 斎藤 豪, 佐伯 竜彦: セメント硬化体中の炭酸化収縮と水和物に及ぼす相対湿度の影響, Cement Science and Concrete Technology, Vol.73, pp71-78, 2018
- 7) Marta Castellote, Lorenzo Fernandez, Carmen Andrade, Cruz Alonso : Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonates at different CO₂ concentrations, Materials and Structures (2009) 42:pp515-525
- 8) 徳廣 美沙: ケイ酸塩系補修材と水性ウレタンを併せたハイブリッド補修材によるコンクリートの補修効果, 北海道大学大学院工学院修士論文, pp1-51, 2022
- 9) Xiaodong Hong, Wei Dong, Shaobin Yang, Boyuan Mu, Bing Liang : Study on Structure and Performance of Reactive Silicate Reinforced Polyurethane Composite, POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE-2015, pp2322-2327