

論文 表面改質材を用いたコンクリート構造物の劣化抑制効果に関する基礎的研究

審良 善和*1・武若 耕司*2・山口 明伸*3・上野 壽大*4

要旨：酸性雨によるコンクリート構造物の劣化現象としては、酸の作用によるコンクリート表層部の変色や侵食と、コンクリート内部でのイオンの移動や組織の変化等による鉄筋腐食の促進が挙げられる。特に、ひび割れが生じている箇所において、顕著に現れると考えられる。このような劣化形態を持つ酸性雨劣化に対し、コンクリート表層部およびひび割れ部に保護層を形成すると考えられるシリケート系表面改質材を塗布した場合の劣化抑制効果について検討を行った。その結果、改質材によるコンクリート表層部の性能改善や酸性雨劣化現象である中性化や鉄筋腐食に対する抑制効果が認められることが明らかとなった。

キーワード：表面改質材, 複合劣化, 酸性雨, 中性化, 鉄筋腐食

1. はじめに

酸性雨によるコンクリート構造物の劣化は、酸性雨中の酸による直接的な反応作用によるコンクリート表面部分の褐色化や侵食の他に、コンクリート内部でのイオンの移動や組織の変化等による中性化や鉄筋腐食の促進等が挙げられる。また、コンクリートにひび割れが生じている場合には、劣化が顕著に現れることとなる¹⁾。

一方、近年、コンクリート構造物の新たな劣化防止対策の開発研究も進められ、数多く材料・工法が提案されてきている。このような中、本研究では、コンクリート内部でのイオンの移動、拡散に伴う劣化が考えられる酸性雨劣化の予防対策として、コンクリート表層部およびひび割れ部に保護層を形成する珪酸アルカリ（水

ガラス）を主成分としたシリケート系表面改質材（以下、改質材と呼ぶ）に着目し、酸性雨劣化に対する抑制効果について検討を行った。検討に際しては、まず、新材料である改質材の特性を明らかとし、その後、酸性雨劣化抑制効果について検討した。

2. 改質材の特性

2.1 改質材の特徴

実験に用いた改質材は、珪酸アルカリである $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ および $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ を主成分とした 2 種類の塗料である。この改質材の特徴は、改質材を塗布後、乾燥および散水養生を行うことにより、防水保護層を形成し、外部から侵入する雨水等を遮断する性能を有していることである。

各改質材の物性値を表-1 に示す。実験に用いた 2 種類の改質材は、珪酸アルカリの全含有量、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 比ならびに混入されている界面活性剤が異なるものである。珪酸アルカリの含有量は、不揮発性物質質量によりある程度定量できるが、その量は改質材 A の方が 10% 程度少ない材料であることが分かる。また、いずれの改質材も高

表-1 改質材の物性値

	改質材 A	改質材 B	水
$\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$	3 : 7	7 : 3	
pH	11.23	11.21	—
比重 (g/cm^3)	1.10	1.23	
粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	4.5	6.5	2.5
不揮発性物質質量 (%)	16.32	26.22	

*1 鹿児島大学大学院 理工学研究科 工修 (正会員)

*2 鹿児島大学 工学部海洋土木工学科助教授 工博 (正会員)

*3 鹿児島大学 工学部海洋土木工学科助手 工博 (正会員)

*4 鹿児島大学大学院 理工学研究科 (非会員)

アルカリ性を呈し、水と比べ粘度の高い材料であることも分かる。これは、主成分である珪酸アルカリが、非常に粘度の高い物質であるためであると考えられ、珪酸アルカリ含有量の小さい改質材 Aの方が、粘度が小さな値を示している。特に、この粘度は、コンクリート表面から内部への改質材の浸透作用に影響を与え、コンクリート表層部での保護層の生成に関与すると考えられる。

2.2 コンクリート内部生成物の推定

改質材がコンクリート内部に浸透すると、コンクリート内部のカルシウムおよび水と化学反応を起こしシリカゲルが生成されると予想される。そこで、水酸基を持たない $\text{Ca}(\text{OH})_2$ よりも溶解性の高い CaCl_2 水溶液と各改質材との反応実験および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応実験を試みた。

CaCl_2 との反応実験においては、いずれの改質材もコロイド状のゲルが瞬時に生成された。これは、水酸基の有無に関わらず Ca^{2+} が接触することで沈殿生成物を生じることを示し、コンクリート中に浸透した場合を想定すると、コンクリート内部における中性化の進行程度の如何に関わらず、イオン化した Ca^{2+} が存在している時点でゲル化が生じるものと思われる。ただし、写真-1に示すように、このゲルは多孔質な状況で生成されることから、コンクリート中においても同様な状況で存在することも考えられる。

次に、このゲルの X 線回折結果を図-1に示す。この結果、改質材 B により生成されたゲルにおいては、 NaCl のみ同定され、一方、改質材 A に関しては NaCl 以外に NaOH や $\text{CaCl}(\text{OH})$ が同定された。しかし、いずれの改質材回折結果においても肝心の生成ゲルの X 線回折スペクトルは見当たらず、このカルシウムゲルは、非結晶な構造であると推定される。しかし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応実験においては、図-2に示すように、いずれの改質材も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のほかに C-S-H が同定され、OH 基が存在する場合には、セメント硬化体組織と同様な結晶が生成され、コンクリート内部を改質するものと考えられる。

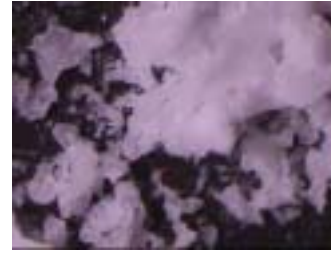


写真-1 改質材と CaCl_2 との反応により生成したゲル化化合物の拡大写真

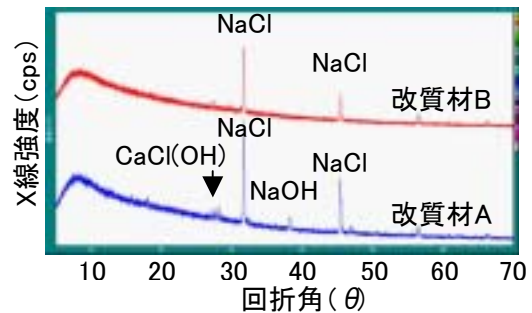


図-1 CaCl_2 溶液との反応実験によるゲル化化合物のX線回折結果

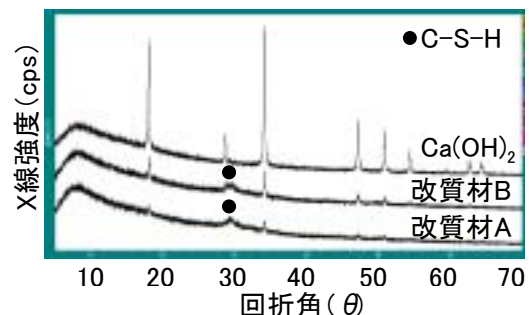


図-2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応実験によるゲル化化合物のX線回折結果

3. 改質材を塗布したモルタルの改質効果

ここでは、上記のような性質を持つ改質材をコンクリート表面に塗布した場合、コンクリート中の細孔空隙内もしくはひび割れ内でどのような改質効果が認められるかを実験的に検討した。検討項目と検討方法を以下に示す。

(1) 顕微鏡による微視的観察

モルタル表面およびひび割れ内部を顕微鏡により観察し内部の状況を定性的に把握した。

(2) モルタル内部の pH 分布

ドリル削孔粉を少量の水と混ぜ合わせ作製した溶液試料を用いモルタル内部の pH を測定し¹⁾、改質材を塗布した場合と塗布していない場合のモルタル内部の pH 分布の差について検討した。

(3) モルタル表面部の細孔径分布

モルタル中の細孔空隙径分布を水銀圧入式ポ

ロシメータにより測定し、モルタル内部組織の状況を確認した。

(4) ひび割れ部の透水性状

ひび割れ部の改質効果を確認するために外圧式透水試験機を用い、 $0.1 \sim 0.5 \text{ N/mm}^2$ の透水圧を作用させ、透水係数を測定した。これより、改質材を用いた場合のひび割れ幅と透水性状の関係を明らかにした。

3.1 実験供試体

透水試験用供試体を除く供試体は、いずれの場合も図-3に示すような $\phi 10 \times 10 \text{ cm}$ のモルタル円柱供試体にD10鉄筋をかぶり3cmとして配筋し、表-2に示す配合のモルタルを用いて作製した。また、実験の際に、試験面からのみの影響を調べるために、側面と底面はエポキシ樹脂で被覆した。また、一部の供試体においては割

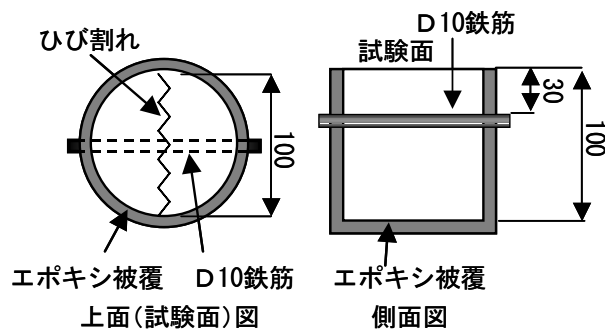


図-3 試験供試体概要図 (単位: mm)

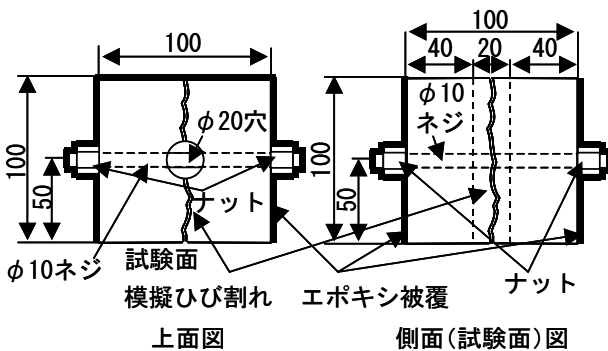


図-4 透水試験用供試体概要図 (単位: mm)

裂載荷により鉄筋に垂直に0.1および0.2mm程度となるひび割れを導入した。なお、「初期中性化あり供試体」として、中性化予測式である岸谷式で計算して約20年分の中性化深さに相当する様に、実験開始前にCO₂濃度10%の室内で促進中性化を施した供試体も作製した。また、透水試験用供試体は、図-4に示すような中空角柱供試体を用いた。その作製方法は次のようである。まず、 $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}$ の角柱供試体を表-2に示す配合のもと打設し、硬化後、供試体上面から下面に貫通する $\phi 2 \text{ cm}$ のドリル孔を設けた。その後、割裂載荷により割裂ひび割れをモルタルに導入し、このひび割れを供試体側面に開けた穴に通したネジで両端から拘束した後、試験面以外をエポキシ樹脂で被覆した。なお、モルタルに用いた材料は、いずれの供試体とも、セメントとして早強ポルトランドセメント(密度 3.14 g/cm^3)、細骨材として富士川産川砂(密度 2.62 g/cm^3 、吸水率2.13)である。

供試体試験面の改質材の塗布方法を図-5に

表-2 供試体のモルタル配合

W/C (%)	S/C	単位量 (kg/m ³)		
		W	C	S
70	3.5	298	426	1490

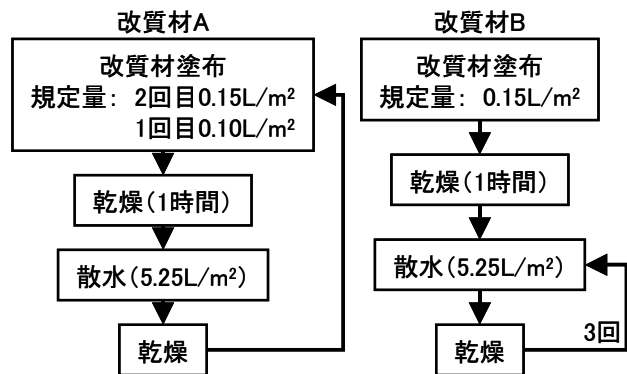


図-5 改質材の塗布方法

表-3 検討項目および供試体の要因と水準

検討項目	顕微鏡による 微視的観察	モルタル内部 のpH分布	モルタル表面 部の細孔分布	ひび割れ部 の透水
W/C (%)	70	70	70	70
初期中性化 (年)	0	0, 20	0	0
ひび割れ幅 (mm)	0, 0.1, 0.2	0	0	0~0.3
塗布量	規定量	規定量, 規定量2倍	規定量	規定量, 規定量2倍

示す。改質材 A, B とともに、実験室内での塗布であるが、実際の施工方法と同様な方法で行った。

本実験における、検討項目および供試体の要因と水準を表-3 に示す。改質材塗布量は、いずれの試験においても規定量およびその 2 倍量とした。

3.2 顕微鏡による微視的観察

モルタル供試体表面の顕微鏡写真を写真-2 に示す。これより、改質材を塗布した供試体は、ひび割れの有無に関わらず、モルタル表面にガラス質の膜が生成していることが分かる。特に、改質材 B においては、水ガラスの結晶がモルタル表面を覆っている状況が顕著に現れている。これは、塗料の粘度が改質材 A より高いために、モルタル表面により残留しやすくなったためであると考えられる。次に、ひび割れ部に関しては、ひび割れ幅 0.1mm の場合には、改質材塗布により、ひび割れが完全に閉塞している状況も認められたが、ひび割れ幅 0.2mm の場合は、ひび割れが完全に閉塞しているものはなかった。それでも、いずれのひび割れ幅においても、ひび割れ部から改質材がコンクリート内部に浸透し、ゲルが生成していることは確認された。また、そのひび割れ部におけるゲル生成量については、目視による定性的な判断ではあるが、ひび割れ幅 0.1mm 程度の微細なひび割れであれば、粘度の小さい改質材 A の方が多く、ひび割れ幅 0.2mm 程度の大きなひび割れに関しては、改質材 B が多いようであった。次に、ひび割れ幅 0.2mm 供試体において、供試体を切断し、供試体内部のひび割れ部の状況を観察した結果を写真-3 に示す。いずれの改質材を塗布した場合においても、ひび割れ内部における白色あるいは透明なゲルの生成が認められた。ただし、ひび割れ幅 0.2mm の場合には、ひび割れ内部を完全に閉塞することは難しく、部分的に空隙が存在する状況であった。これに対して、ひび割れ幅 0.1mm の場合には、供試体内部においても、ひび割れ部が判定できない程度に閉塞していることを確認できた。

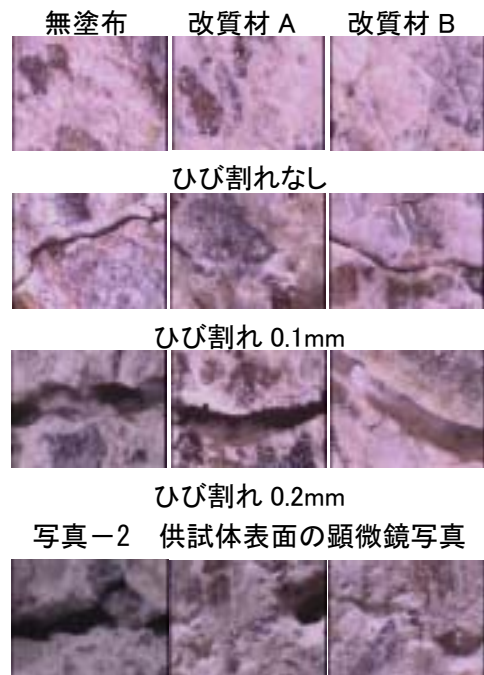


写真-2 供試体表面の顕微鏡写真

写真-3 ひび割れ幅 0.2mm 供試体内部のひび割れ部分の顕微鏡写真

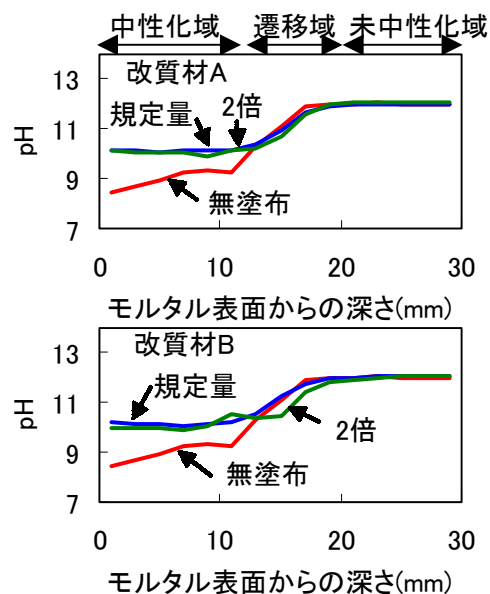


図-6 初期中性化あり供試体のモルタル内部の pH 分布

3.3 モルタル内部の pH 分布

図-6 に初期中性化あり供試体のモルタル内部の pH 分布について示す。この結果から、いずれの改質材を塗布した場合も中性化部分において、pH の上昇が確認された。これは、改質材中のアルカリ金属イオンが内部に浸透したために生じたものと考えられる。このことから、いずれの改質材においても、pH の上昇範囲から判断して、少なくとも 10mm 以上は内部に浸透

し、モルタル内部でゲルを生成していると予想できる。また、このことのみを考えると、改質材を既存構造物に補修材として用いた場合、中性化部分において再アルカリ化の効果もあるのではないかと考えられるが、一方では、中性化遷移領域においては、改質材 B を 2 倍量塗布したものであるにおいて、pH の低下も認められる。この現象は、初期中性化なし供試体においても確認されており、改質材 B を塗布した場合には、ゲルの生成の際に水酸基を取り込んで、中性化を促進する可能性も考えられる。

3.4 モルタル表面部の細孔径分布

W/C70%モルタル供試体の表面部 0~1cm 区間の細孔径分布を図-7 に示す。この結果、細孔径 $10^{-2} \sim 10^{+2} \mu\text{m}$ の細孔容積量は、いずれの改質材を塗布した場合も無塗布の場合とほぼ同じ結果となった。これは、写真-1 で示したように、改質材により生成されるゲルが多孔質な性質であると予想されるため、モルタル組織の緻密化につながらなかったと考えられる。このことから、モルタル部材のようにコンクリートに比べて組織が緻密な状況では、改質材による効果はあまり期待できないとも考えられる。

3.5 ひび割れ部の透水性状

ひび割れ幅と透水係数の関係を図-8 に示す。また、多少ばらつきはあるものの、両者はほぼ線形関係にあると考えられたため、その近似線についても併せて示す。改質材を塗布することによって、無塗布の場合に比べ、ひび割れ部の透水係数が 1/3 程度となるようであった。ただし、近似線を見ると、この抑制効果は、ひび割れ幅 0.05mm 付近で無塗布の場合と差がなくなり、改質材を用いた場合においては、特に、0.05mm 以上の空隙が存在した場合に改質効果が得られるのではないかとと思われる。

4. 酸性雨が作用した場合の劣化抑制効果

4.1 実験方法

酸性雨劣化促進試験にあたっては、酸性雨劣化が一般大気環境下で起こる現象であることを

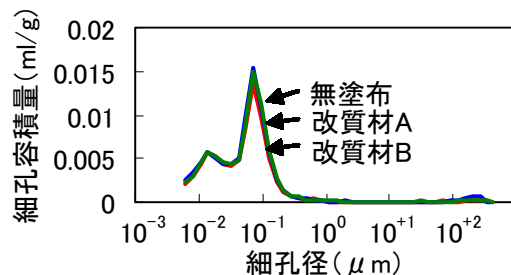


図-7 モルタル表面部 (0-1cm) の細孔径分布

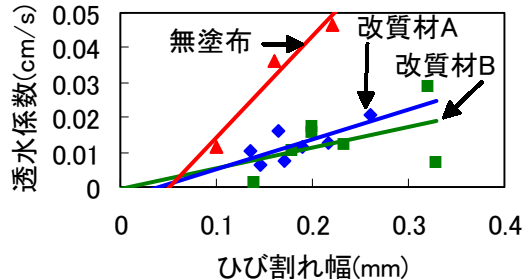


図-8 ひび割れ幅と透水係数の関係

表-4 酸性雨劣化促進試験の条件

CO ₂ 濃度	5%
温度	30°C
湿度	70~100%
1 サイクルの想定年数	1 年
1 サイクルの乾燥時間	74 時間/サイクル
1 サイクルの散布時間	22 時間/サイクル
1 サイクルの散布量	2250 l/m ² /サイクル

表-5 酸性雨劣化促進試験に用いた酸性溶液の化学組成 (mg/l)

pH	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl
3.0	34.52	6.09	8.12

考慮し、この劣化を炭酸ガスによる中性化と酸性雨による化学的劣化とが複合した劣化現象であると捉えて実施した劣化促進試験を用いた³⁾。この試験の諸条件について表-4 に示す。なお、この場合の設定条件は、酸性雨散布と乾燥の繰り返し 1 サイクルが 1 年に相当するものである³⁾。また、散布溶液に関しては、火山性酸性雨環境である桜島の降雨水の組成を考慮した表-5 に示す化学組成の酸性溶液を用い試験を実施した。また、供試体は図-3 に示したものをを用いた。

4.2 結果および考察

図-9 に W/C70%供試体の中性化深さの経時変化を示す。これより、改質材を塗布した場合の方が無塗布に比べ中性化の進行を抑制していることが分かる。また、改質材の種類による違

いについては、改質材 A の場合には暴露初期から中性化の進行が無塗布供試体の場合に比べて遅いのに対し、改質材 B の場合では、暴露初期において、無塗布供試体と変わらない結果となっている状況も認められた。ただし、20 サイクル終了時点においては、いずれの改質材もほぼ同程度、中性化が抑制されていた。このことは、改質材 A, B 共に、改質材塗布による再アルカリ化およびモルタル表面の改質効果によるものと考えられるが、改質材 B は、改質材を塗布する際の水酸基が消失し、暴露初期は中性化深さが大きくなる状況が生じたものと予想される。

次に、W/C70%のひび割れあり供試体の鉄筋腐食面積率の経時変化について図-10 に示す。ひび割れ幅 0.1mm の場合においては、改質材 B を規定量塗布した場合は無塗布の場合とほぼ同程度の腐食量となり、2 倍量塗布した場合においても約 1/2 に抑制される程度であった。しかしながら、改質材 A を塗布した場合は、腐食の発生自体をほぼ抑えており、0.1mm 程度の微細なひび割れに関しては、粘性の少ない改質材 A が優れていることが分かる。ひび割れ幅 0.2mm の場合においては、いずれの改質材も腐食の発生を完全に防止することはできないものの、20 サイクル終了時点において、無塗布の場合の 1/2 程度に腐食の進行を抑制できるようであった。

5. まとめ

本研究は、シリケート系表面改質材の塗布によるコンクリート構造物の劣化抑制効果について基礎的な検討を行い、以下の結果を得た。

- 1) 改質材は少なくとも 1cm 以上浸透し、保護層を形成するものと考えられる。また、ひび割れ部の修復効果に優れ、透水係数で 1/3 程度に低減できる。
- 2) 改質材を用いることにより、酸性雨による劣化現象である中性化や鉄筋腐食に対し抑制効果が認められた。よって、劣化抑制対策としての適用が可能であると考えられる。
- 3) 中性化が進行したモルタルに改質材を用い

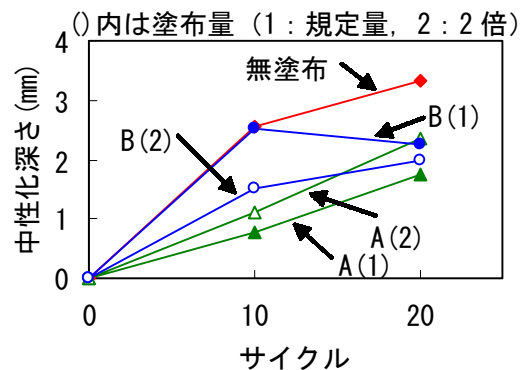


図-9 W/C70%供試体の中性化深さの経時変化

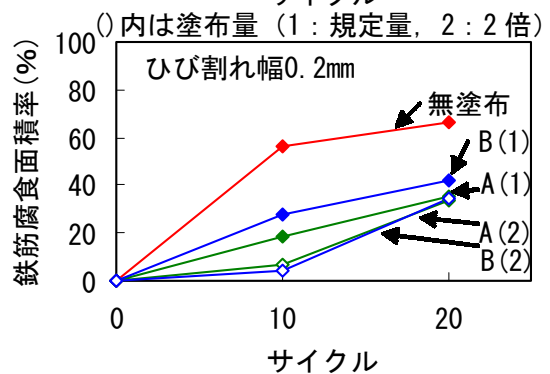
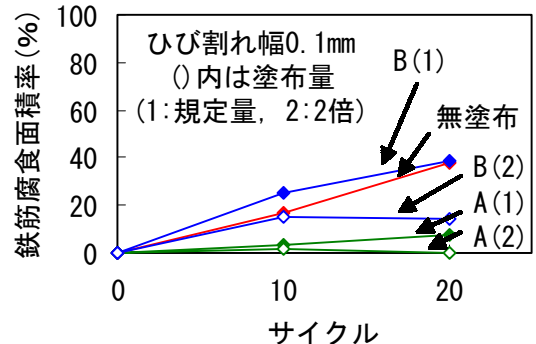


図-10 W/C70%ひび割れあり供試体の鉄筋腐食の経時変化

た場合、中性化部の再アルカリ化による副次的効果も認められる。

最後に、本研究は、鹿児島大学と㈱環境美健の共同研究の一部であることを付記し、関係各位に謝意を表す。

参考文献

- 1) 久場公司：酸性雨が作用したコンクリート内部組織の変化に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.25, No.1, pp.713-718, 2003
- 2) 久場公司：防水剤によるコンクリート構造物の酸性雨劣化抑制効果に関する実験的検討，土木学会第58回土木学会年次学術講演会講演概要集，第5部門，pp.57-58, 2003
- 3) 審良善和：酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.23, No.2, pp.649-654, 2001