

論文 表面改質材を塗布したコンクリートの凍結融解作用による剥離促進メカニズムに関する考察

谷本 文由^{*1}・岸本 嘉彦^{*2}・新 大軌^{*3}・濱 幸雄^{*4}

要旨: 表面改質材を塗布したコンクリート供試体に対し, 吸水試験, 透気試験および凍結融解試験を行い, 三相系熱水分同時移動方程式を用いたシミュレーション解析結果とあわせて剥離促進のメカニズムについて考察を行った。シラン系表面改質材では高い吸水抑制効果を確認し, ケイ酸質系表面改質材ではコンクリートの表層部分の緻密化を確認した。しかし, 凍結融解試験では表面改質材による凍結融解抵抗性はほとんど期待できず, 剥離を促進させた。シミュレーション解析結果から, 表面改質材を塗布したものは無塗布に比べ改質層と無改質層の境界域で凍結水量の変化が大きいため剥離が促進されているものと考えられた。

キーワード: 表面改質材, 透気性状, 吸水性状, 凍結融解, スケーリング, 三相系熱水分同時移動方程式

1. はじめに

近年, 環境保護, 財政面での制約等から建築ストックの有効かつ長期的な活用が求められ, 現存する建築物について劣化診断や維持補修技術に関する新技術が盛んに開発されてきている。コンクリートの劣化には中性化, アルカリ骨材反応といったコンクリートの有する潜在的な性質に起因するものから, 塩害, 凍害, 酸性劣化といった過酷な環境によるものなど様々なものがあり, 劣化対策にはまず適切な調査, 施工管理が求められるが, 適切な施工を行ってもコンクリートには潜在的な劣化要因が常に存在し, 酸やアルカリによる浸食性に劣るため, 従来から混和材料の使用, 表面被覆工法もコンクリート構造物の耐久性確保の観点から有効とされている。

近年これらの方法に加え, セメント系材料の再水合などによりコンクリート自体が内部から修復する自己修復コンクリートの開発や, 既設構造物へ適用可能で施工が容易且つ比較的安価である表面改質材がコンクリート構造物の補修および劣化抑制対策として注目されている。中でもケイ酸質系の表面改質材は, コンクリート表面の組織を緻密化することにより, 塩害や凍害防止, 中性化抑制など総合的な劣化対策を行える材料として期待されており, ひび割れ抑制, 止水性に関しては, 劣化抑制効果が報告されている¹⁾²⁾。しかし, 表面改質技術へのニーズに対し, ケイ酸質系の表面改質材の反応メカ

ニズムには未だ不明な点が多く, また分類, 性能, 効果の評価方法などの基準は十分に整備されているとはいえないのが現状である。

また北海道などの寒冷地では, 凍結融解の繰り返しに対する劣化対策が求められており, 表面改質材の凍害劣化抑制への効果が期待されている³⁾。

こうした背景から, 表面改質材を塗布したコンクリートの凍結融解抵抗性の検討を行った研究が行われてはいるものの, 表面改質材を塗布したコンクリートは, 凍結融解の繰り返しにより表面改質材を塗布していないコンクリートよりも剥離が促進するという結果が報告されている⁴⁾⁵⁾。しかし, その剥離促進のメカニズムについては明らかになっていないのが現状である。

そこで本研究では, 表面改質材を塗布したコンクリート供試体を用いた凍結融解試験, 透気試験を行い, その凍害劣化抑制効果及び表面改質材によるコンクリートの表面組織の変化について比較検討し, 表面改質材を塗布したコンクリートの剥離が促進するメカニズムについて三相系熱水分同時移動方程式を用いたシミュレーション解析により検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および実験水準

使用したコンクリートは水セメント比 55%の non-AE

表-1 コンクリートの調査表

| W/C (%) | s/a (%) | 単位量 (kg/m ³) | | | | 練上がり性状 | | |
|------------|------------|--------------------------|-----|-----|-----|--------------|------------|------------|
| | | W | C | S | G | スランプ (cm) | 空気量 (%) | 温度 (°C) |
| 55 | 46.8 | 190 | 344 | 879 | 998 | 18 | 3.3 | 24.8 |

*1 JFE ミネラル(株) 環境プロジェクト部 部長 (正会員)

*2 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域 助教 博士(工学) (正会員)

*3 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域 助教 博士(工学) (正会員)

*4 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域 教授 博士(工学) (正会員)

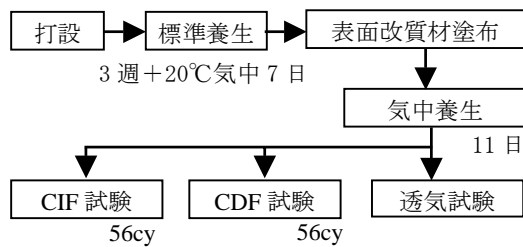


図-1 試験工程

表-2 表面改質材の種類

| 試験体記号 | 系統 | 塗布量 |
|-------|-----------|---------------------|
| N | — | — |
| S | シラン系 | 0.3L/m ² |
| KL | ケイ酸リチウム系 | 0.1L/m ² |
| KN | ケイ酸ナトリウム系 | 0.1L/m ² |

コンクリートとした。セメントは、JIS R 5210 に規定される普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm³）を使用した。骨材は陸砂（表乾密度 2.69 g/cm³，吸水率 1.52%）および碎石（表乾密度 2.67g/cm³，吸水率 1.83%）を用いた。表-1 にコンクリートの調合表および練上がり性状を示す。また、表-2 に示す 3 種類の表面改質材を塗布し、表面改質材を塗布していないコンクリートを比較用として用いた。各表面改質材の塗布量および塗布方法は、それぞれのメーカーの仕様に従った。表-2 中に塗布量を参考として示す。また、塗布方法は刷毛を用い、いずれの場合も 2 回塗りである。

2.2 実験方法

養生、表面改質材の塗布および凍結融解試験の工程を図-1 に示す。

凍結融解試験は、一面凍結融解試験（RILEM CIF試験およびRILEM CDF試験）により行った⁶⁾。一面凍結融解試験（RILEM CIF試験およびRILEM CDF試験）はRILEM に規定されており、限界飽水度による凍害を評価するものである。本試験ではφ100×200mmの試験体を作成し、それをコンクリートカッターで切断して作成されたφ100×100mmの試験体の切断面に表面改質材を塗布したものを使用した。試験体側面をブチルゴム付のアルミテープでシールし、20°C60%RHの恒温室中で7日間下面吸水を行い、その後、凍結融解試験装置で最高温度+20°Cを1時間保持、最低温度-20°Cを3時間保持、温度勾配±10K/hrで1日2サイクルの下面吸水状態での一面凍結融解試験を56サイクル繰り返し行った。RILEM CIF試験は吸水に真水を用いるのに対し、CDF試験は3%の塩化ナトリウム溶液を用いることが特徴であり、道路で 사용되는凍結防止剤による塩害と凍害の複合劣化の評価などに用いられる。測定項目はコンクリートからの剥離量、吸水率、一次共鳴振動数とした。

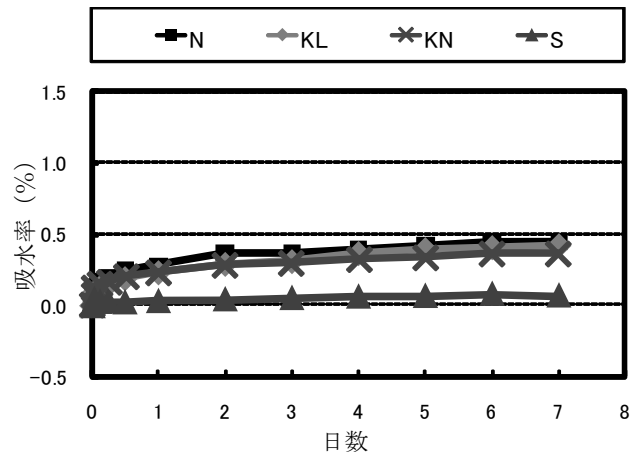


図-2 下面吸水による吸水率の変化

透気試験はφ100×100mmの試験体に表面改質材を塗布し、塗布面から厚さ10mmに切断した試験体を用いた。試験体は切断後、含水状態を一定にするために24時間水中浸漬後、20°C60%RHの恒温室で3日間乾燥させたものを用いた。その後、一般的に用いられている定圧法による透気試験をおこなった⁷⁾。なお、加圧方法は試験片の厚さを考慮して3N/cm²とし、式(1)により透気係数を算出した。

$$K_A = [2LP_2 / (P_1^2 - P_2^2)] \cdot (Q_A / A_A) \quad (1)$$

L: 供試体厚さ(cm), A_A: 透気面積(cm²)

K_A: 透気係数(cm⁴/sN), Q_A: 透気量(cm³/s)

P₁, P₂: 載加圧, 大気圧(N/cm²)

3. 実験結果および考察

3.1 吸水性の変化

図-2 に普通コンクリートおよび各種表面改質材を塗布したコンクリートの RILEM CIF 試験の下面吸水による吸水率の変化を示す。なお、本研究での吸水率は気中養生終了時の質量を基準として算出している。

いずれの試験体においても日数の経過とともに吸水率は増加し、7日程度で吸水は飽和に達していると考えられる。しかし、表面改質材の種類および塗布の有無により吸水性は異なっており、ケイ酸質系表面改質材を塗布した KL, KN では無塗布 N に比べわずかに吸水率が低下している程度であるのに対して、シラン系表面改質材を塗布した S では N に比べて吸水率が大きく低下し、シラン系表面改質材の高い吸水抑制効果を確認することができた。

3.2 透気性の変化

図-3 に各試験体の表層10mmの部分における透気係数を比較して示す。なお、試験体の含水状況は乾燥状態と加圧前に試験体の表面に散水処理を行った湿潤状態の2種類とし、それぞれについて透気係数を算出した。

まず乾燥状態では、表面改質材無塗布のNに比べてケイ酸系表面改質材を塗布したKL, KNでは透気係数が半分程度になっている。これは、ケイ酸系表面改質材を塗布することにより無塗布のコンクリートと比べて、表層部分が緻密化したことによるものと考えられる。一方、シラン系表面改質材Sでは無塗布Nと比べてほとんど差が見られず、表層組織に変化はないと考えられる。

次に、乾燥状態と湿潤状態の透気係数を比較する。無塗布Nでは湿潤状態にすることで透気係数が大きく低下しており、乾燥状態と湿潤状態の差が大きくなっている。それに対して、ケイ酸系表面改質材を塗布したKL, KNでも湿潤状態の方が乾燥状態よりも透気係数が小さくなっているが、その差は小さい。また、シラン系表面改質材を塗布したSでも乾燥状態と湿潤状態で透気係数にほとんど差が見られない。

これは、次のように考えることができる。まず、Nの場合は、乾燥状態では試験体中の水分が少ないのに対して、湿潤状態のときは試験体内部に存在する水分が透気係数を著しく低下させたものと考えられる。一方、ケイ酸系表面改質材を塗布した場合は、上述のように試験体に表面改質材が浸透して表層部の組織を緻密化することにより透気係数が低下していると考えられ、そのため乾燥状態と湿潤状態での透気係数に大きな差がないものと推察される。また、シラン系表面改質材の場合には、**3.1 吸水性の変化**の結果でも確認できたように、試験体表面に撥水効果が付与されたことにより試験体内部への水分量が減少しているものと思われ、乾燥状態と湿潤状態ともNの乾燥状態の透気係数とほとんど差が見られなかったものと考えられる。

表面改質材無塗布のコンクリートでは、表面の湿潤・乾燥状態により透気性は大きく変化するのに対して、ケイ酸系表面改質材の塗布により透気性が大幅に低下するとともに、乾燥・湿潤状態での差が小さくなるという特性は、中性化などの表面からの物質移動による劣化に対して優れた抵抗性の付与を期待できる。

3.3 RILEM CDF 試験

RILEM CDF 試験における剥離量の変化を図-4に示す。表面改質材無塗布のNと比較して、表面改質材を塗布したKL, KN, Sのいずれにおいても剥離量は大きく増加しており、CDF試験終了時の56サイクル後ではNに比べてKL, KN, Sでは3倍以上の剥離量となっている。また、表面改質材の種類による大きな差は認められなかった。

3.4 RILEM CIF 試験

図-5に RILEM CIF 試験における相対動弾性係数の変化を示す。凍結融解 56 サイクル後の試験終了時にお

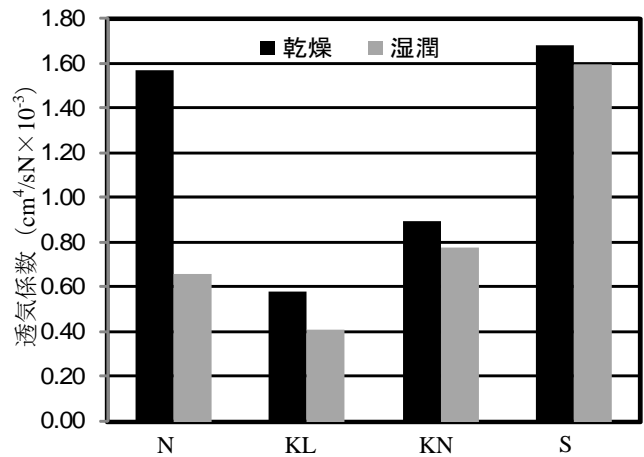


図-3 透気試験結果

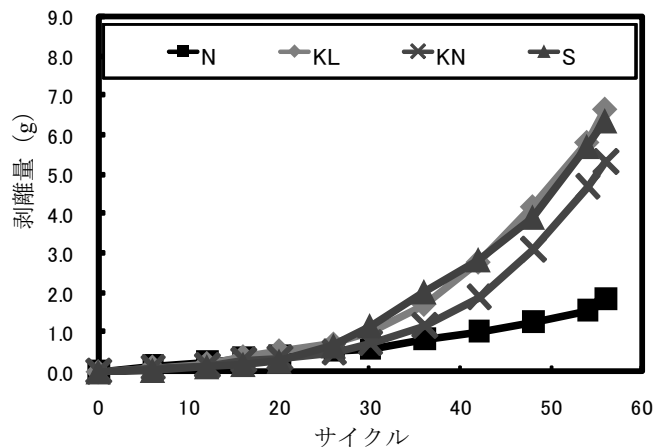


図-4 剥離量の変化 (CDF 試験)

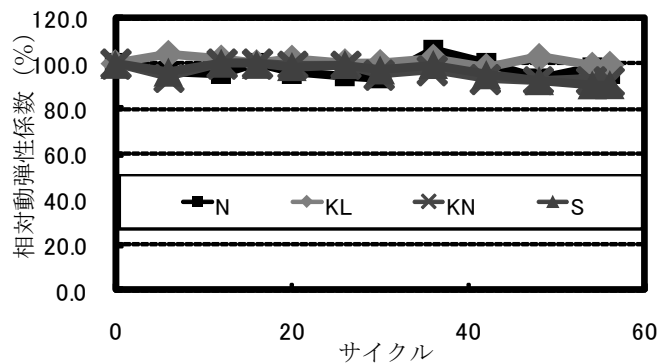


図-5 相対動弾性係数の変化 (RILEM CIF 試験)

いても、すべての試験体で相対動弾性係数の低下は確認されなかった。RILEM CIF 試験では、内部劣化が生じるほどの凍害劣化を受けていないといえる。

図-6に RILEM CIF 試験における吸水率の変化を示す。**3.1 吸水性の変化**と同様に、シラン系表面改質材を塗布したSでは、無塗布Nに比べて吸水率が低減しており高い吸水抑制効果を示している。また、ケイ酸系表面改質材を塗布したKL, KNでも、無塗布Nと比べて吸水抑制効果が確認された。

図-7に RILEM CIF 試験における剥離量の変化を示す。いずれの試験体においても塩分の影響のあるCDF

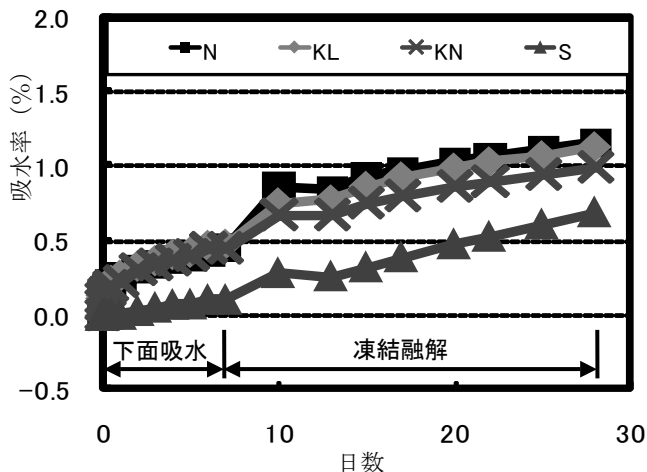


図-6 吸水率の変化 (RILEM CIF 試験)

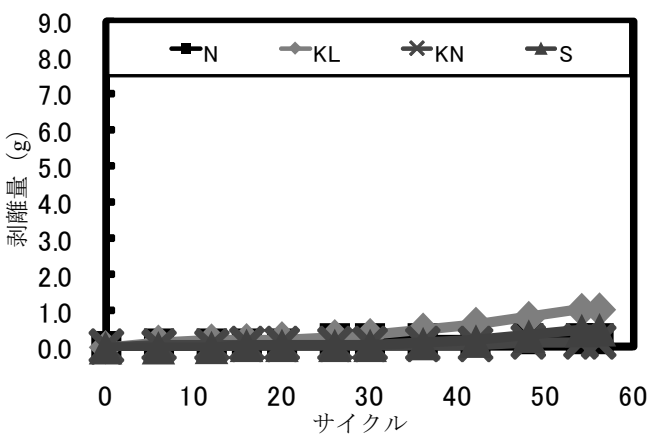


図-7 剥離量の変化 (RILEM CIF 試験)

試験ほどの顕著な剥離は見られなかったが、表面改質材を塗布した場合には、同等かむしろNよりも剥離量が多くなる傾向が見られた。

以上より、ケイ酸系表面改質材、シラン系表面改質材のいずれにおいても、その塗布によりコンクリートの吸水を抑制することができるが、凍結融解作用に対する剥離抵抗性の向上効果は認められず、塩分の有無によらずむしろ剥離を促進させてしまう可能性のあることが明らかとなった。

3.5 表面改質材塗布による剥離促進メカニズムに関する考察

ここでは、透気試験の結果から表層の緻密化を確認することができたケイ酸系表面改質材の場合について、凍結融解により剥離が促進してしまうメカニズムについての考察を行う。

剥離には、コンクリート内部の含水率のほかに、コンクリート組織の状態が大きく影響している。一般に、コンクリート内部が緻密であれば、表層部の強度も大きくなり、凍結水圧に対する抵抗性が大きくなるため、剥離抵抗性は向上する傾向にあるといわれている⁸⁾。しかし、同時に透水係数も低下するため、結果的に内部へ水分が

圧入されるような環境下では、表面から凍結が開始し、透水係数が低いいためその凍結余剰水が内部へ移動しにくくなり、表層に滞留することにより、凍結融解の繰り返しにより、結果的に表層に過大な負荷が集中的に作用し、剥離が大きく発生することがある。このメカニズムは、普通ポルトランドセメントを用いた場合に比べて、透水係数が小さい高炉セメントB種を用いたコンクリートの剥離が多い結果とも一致する⁹⁾。しかし、表面改質材に関しては、表層のみを緻密化させるものであるため、内部の組織に変化はないためこのようなメカニズムでは剥離の促進を説明できない。

そこで、三相系熱水分同時移動方程式を用いたシミュレーション解析により、RILEM CIF試験での凍結融解過程におけるコンクリート供試体内部の含水率、含水率などの変化性状を調べ、表面改質材を塗布することによる凍結融解過程の変化性状の違いから剥離促進のメカニズムを考察する。解析に関する基礎理論を以下に示す。

(1) 基礎理論¹⁰⁾

ここでは材料を気相、液相、固相の三相で構成されるものとして取り扱う。各相の水分は局所平衡している、材料の毛細管構造の変化は無い、履歴現象および過冷却現象は無い、等の仮定に基づき以下の支配方程式が導出される。

水分収支式：

$$\frac{\partial \rho_w \psi_w}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda'_{Tg} \nabla T) + \nabla \cdot \{ (\lambda'_{\mu g} + \lambda'_{\mu l}) \nabla \mu \} \quad (1)$$

エネルギー収支式：

$$c \rho \psi \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (2)$$

$$+ H_{gl} \{ \nabla \cdot (\lambda'_{Tg} \nabla T) + \nabla \cdot (\lambda'_{\mu g} \nabla \mu) \} + H_{li} \frac{\partial \rho_i \psi_i}{\partial t}$$

結氷条件式：

$$\mu = H_{li} \log_e \left(\frac{T}{T_o} \right) \quad (3)$$

ここで、

$$\rho_w \psi_w = \rho_g \psi_g + \rho_l \psi_l + \rho_i \psi_i \quad (4)$$

$$c \rho \psi = c_s \rho_s \psi_s + c_g \rho_g \psi_g + c_l \rho_l \psi_l + c_i \rho_i \psi_i \quad (5)$$

ただし、

ρ ：密度(kg/m³)、 c ：比熱(J/kgK)、 λ ：熱伝導率(W/mK)、

t ：時間(s)、 μ ：水分化学ポテンシャル(自由水基準)(J/kg)、

ψ ：含水率(m³/m³)、 H ：水分の相変化熱(J/kg)、 λ_{μ} ：化学ポテンシャル勾配による水分伝導率(kg/ms(J/kg))、

λT ：温度勾配による水分伝導率(kg/msK)、 T ：絶対温度

(K)、 T_o ：自由水の結氷温度=273.16(K)、 ∇ ：

divergent (gradient)、添字 w ：水分、 s ：固体物質部、 g ：気相、 l ：液相、 i ：氷である。

また、水分化学ポテンシャル・含水率関係は、0°C以上と結氷条件下で同じであるものとして扱う。

(2) 移動係数

解析に用いた水分伝導率曲線を図-8に示す。本解析モデルにおいては、水分化学ポテンシャル勾配による水分伝導率 λ'_m と温度勾配による水分伝導率 λ'_t を含水率の関数として作成し、解析に用いた。ここでは、横軸を相対湿度に変換したものを示す。

コンクリートの水分伝導率は、不飽和時においてはGöran¹¹⁾によって測定された湿気伝導率 (1.02×10^{-12} (kg/msPa)) を、飽和時 (水分移動係数の最大値) には透水係数の文献値¹²⁾ (3×10^{-10} (cm/s)) を用いた。相対湿度 98%RHから飽和にかけての含水状態における湿気伝導率については、測定値が無いため内挿により与えた。

解析に用いた平衡含水率曲線を図-9に示す。非改質部の平衡含水率についてはGöran¹¹⁾によって測定されたデータを用いた。表面改質材による改質部については測定を行っていないが、空隙組織が緻密化されることを考慮して、飽水含水率が非改質部の 60vol.%程度になるように作成した。また、3.2 透気性の変化に示した透気係数の測定結果に基づき改質部の水分伝導率を気相、液相ともに非改質部の 1/2 とした。計算においては、これらを水分化学ポテンシャル μ - 容積含水率 ψ 関係に変換して用いた。

(3) 解析対象と計算条件

解析に用いたコンクリート供試体の断面を要素分割とともに図-10に、物性値を表-3に示す。なお、W/C についてはGöran¹¹⁾の実測値に近い値を用いた。

初期条件は7日間の下面吸水直後を想定し、材料内の全領域を 20°C96%RH とした。ここでは、下面吸水後に液水は気泡中に存在しないと仮定し、飽水含水率 (14vol.%) より 2vol.%低い 12vol.%を初期含水率とし、これに平衡する相対湿度である 96%RH を与えた。

ここでは、実験と同様に試験槽底面の温度を制御し、供試体下面との熱伝導率については流水を想定した第3種境界条件 ($\alpha = 930$ [W/m²K]) を与えた。湿度については、材料表面が飽和状態になると想定し、供試体下面の相対湿度を 100%とした。上面空気は、試験水との熱伝達を考慮した第三種境界条件 ($\alpha = 9.3$ [W/m²K]) を与え、さらに上面空気と供試体上面にも同様の第三種境界条件 ($\alpha = 9.3$ [W/m²K]) を与えた。

表面改質材の改質深さに関しては明らかになっていないが、3.2 透気性の変化での透気試験に用いた試験体厚が 10mmであったため、ここでは塗布時の改質深さを

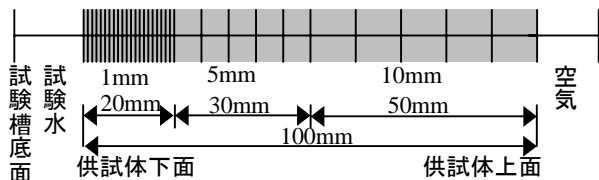


図-10 解析対象

表-3 各種物性値

| W/C [%] | 比重 [kg/m ³] | 比熱 [J/kgK] | 熱伝導率 [W/mK] |
|---------|-------------------------|------------|-------------|
| 50 | 2300 | 933.5 | 1.62 |

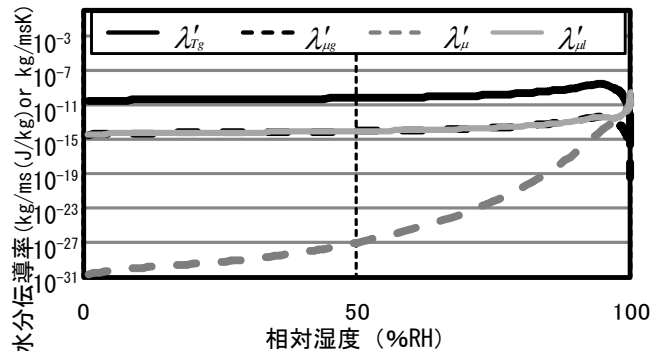


図-8 水分伝導率曲線

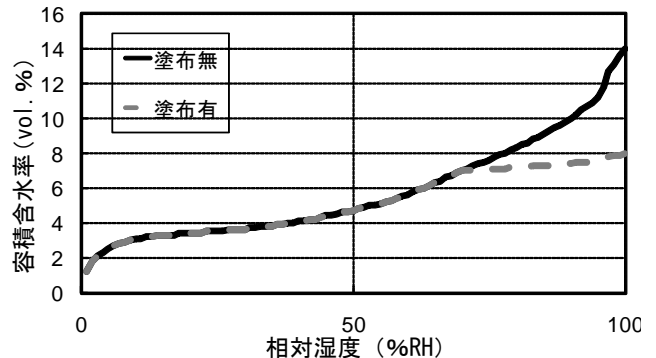


図-9 平衡含水率曲線

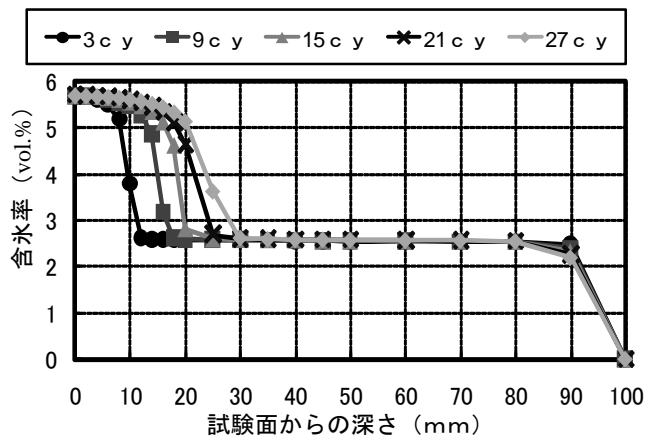


図-11 凍結融解過程での含水率分布 (無塗布)

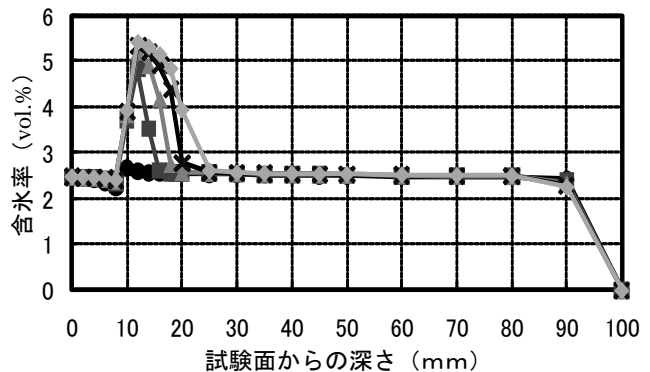


図-12 凍結融解過程での含水率分布 (ケイ酸質系表面改質材塗付時)

10mm とした。

(4) 解析結果

図-11, 図-12 に表面改質材無塗布, 塗布時の供試体凍結融解過程での含水率分布をそれぞれ示す。

表面改質材無塗布の供試体では, サイクル数が増えても最大含水率は増加しないが, ピーク値が供試体内部へ移動していることがわかる。一方, 表面改質材を塗布した供試体は, サイクルの増加とともに含水率の最大値も増加し, あるサイクルで最大値は一定になることがわかった。しかし, 無塗布の供試体は表層部の含水率が最大になっているのに対し, 表面改質材を塗布した供試体は改質深さの境界線である 10mm前後で大きく含水率が変化し, 改質深さの境界付近が最大となっている。このように, 含水率の最大値には大きな差がないにも関わらず, 内部の含水率分布に大きな差が確認された。

解析結果から, 表面改質材による剥離促進メカニズムとして, 剥離表面改質材を塗布したものは無塗布に比べ改質層と無改質層の境界域で凍結水量の変化が大きいために剥離が促進されているものと考えられる。

ここで行ったシミュレーション解析はケイ酸質系表面改質材を塗布した場合に対して行ったものであるが, シラン系表面改質材の場合, 改質層が撥水作用をもつため改質層内の液水量はさらに少なくなり, 凍結融解の繰り返しなどにより供試体内部へ水分が浸透した後は, ケイ酸質系と同じメカニズムが働くことが考えられる。

4. まとめ

本研究の内容を以下に要約する。

- (1) 下面吸水による吸水率の変化により, シラン系表面改質材では高い吸水抑制効果を確認した。
- (2) 透気試験時では, ケイ酸質系改質材によって表層が緻密になっているということが明らかになった。またシラン系は撥水作用により乾湿での差が表れず, 表面組織の変化はないと考えられる。
- (3) 凍結融解試験では表面改質材による凍結融解抵抗性はほとんど期待できず, 劣化(剥離)を促進させた。
- (4) 三相系熱水分同時移動方程式を用いたシミュレーション解析結果から, 表面改質材を塗布したものは無塗布に比べ改質層と無改質層の境界域で凍結水量の変化が大きいために剥離が促進されているものと考えられた。

謝辞

本研究の一部は株式会社アール・アンド・イー 技術部次長・高橋勝氏および室蘭工業大学 CRD センタープ

レ共同研究経費の助成を受けて実施いたしました。ここに謝意を表します。また, 本研究の実施にあたり, 室蘭工業大学大学院生・鈴木好幸氏の協力を得ましたのであわせて, 感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 審良善和ほか: 表面改質材を用いたコンクリート構造物の劣化抑制に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, vol.26, No.1, pp.1719-1724, 2004
- 2) 坂ノ上宏ほか: 浸透性防水剤の止水性能確認実験, 建築学会学術講演会梗概集, pp.209-210, 1998
- 3) 日本コンクリート工学協会 北海道支部: ケイ酸質系含浸材の現状, コンクリートのひび割れ修復技術の現状と課題—コンクリートのひび割れ修復に関する研究委員会成果報告書—, pp.68-122, 2007.7
- 4) 鈴木好幸ほか: コンクリートの凍結融解抵抗性に及ぼす表面改質材および被覆材の影響, コンクリート工学年次論文報告集, 2009
- 5) 遠藤裕丈ほか: 撥水材を塗布したコンクリートのスケール抵抗性に関する基礎的研究, コンクリートの表面被覆および表面改質に関するシンポジウム論文集, pp.19-22, 2004
- 6) RILEM TC 176-IDC, Setzer, M.J, et al : Final Recommendation of RILEM TC 176-IDC 'Internal Damage of Concrete due to frost action' Test methods of frost resistance of concrete :CIF-Test(Capillary suction, internal damage and freeze thaw fest)-Reference method and alternative methods A and B Materials and Structures, 37, pp.743-753, 2004
- 7) 笠井芳夫ほか: コンクリートの試験方法(下), 技術書院, pp.153-155, 1993.1
- 8) H.Endoh et al, Fundamental Study on Estimation of Concrete Scaling Deterioration, Concrete under Sever Conditions : Environment&Loading, Vol.1, pp.673-680, 2007.6
- 9) 遠藤裕丈ほか: 塩化物水溶液による長期凍結融解作用を受けたコンクリートのスケール特性, 土木学会論文集, No.725, V-58, pp.227-244, 2003.2
- 10) 松本衛ほか: 地盤の凍結と融解過程の解析に関する研究, 日本建築学会計画系論文集, 第 462 号, pp.25-34, 1996
- 11) Göran Hedenblad, : Moisture Permeability of Mature Concrete, Cement Paste, Division of Building Materials Lund Institute of Technology, 1993
- 12) 日本コンクリート工学協会編: コンクリート便覧, 第 2 版, 技報堂出版, 第二刷, 1996.7