

論文 けい酸塩系表面含浸材の劣化因子侵入阻止性に与えるカルシウム補助材の効果について

高橋 由菜*1・近藤 拓也*2・宮里 心一*3・黒岩 大地*4

要旨：近年、けい酸塩系表面含浸材の改質効果を高めるため、カルシウム補助材を供給する事例が確認できる。しかし、その効果についてはまだ一般化されていない。そのため、カルシウム補助材を供給したモルタルにけい酸塩系表面含浸材を施工し、ビッカース硬さ試験を実施して得られるビッカース硬さの分布および劣化因子侵入阻止性について検討した。カルシウム補助材を供給することにより、特に改質深さに明確な変化が生じた。一方で、硬度増分に明確な変化がみられなかったため、改質層内における劣化因子侵入阻止性については明確な差は確認できなかった。

キーワード：けい酸塩系表面含浸工法、ビッカース硬さ試験、改質深さ、カルシウム補助材、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が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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応し、C-S-H ゲルを生成することで部分的に緻密化させるものである。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に対する劣化因子の侵入抑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いえない状況である¹⁾。

近年になり、けい酸塩系表面含浸工法の改質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、ビッカース硬さ試験による方法が提案されている²⁾³⁾。本方法は図-1 に示すように、改質深さと

非改質層の硬度差を利用して改質深さを特定するものである。この方法を利用して求めた、図-1 に示す改質部分と非改質部分の硬度増分と改質深さで囲まれる面積（以下「面積」と示す）が、含浸材の劣化因子侵入阻止性を示す可能性があることを示した³⁾。

一方で、けい酸塩系表面含浸材と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応は様々な要因に左右されることから、各因子の影響の大きさについて特定することが重要である。過去の先行研究では、図-2 に示すけい酸塩系表面含浸材の反応に寄与すると考えられる3要素のうち、けい酸塩系表面含浸材の使用量について検討されている⁴⁾。その結果、使用量とともに改質深さが大きくなったが、硬度増分については大きな変化は示さなかった。

そのため本論文では、けい酸塩系表面含浸材の反応効

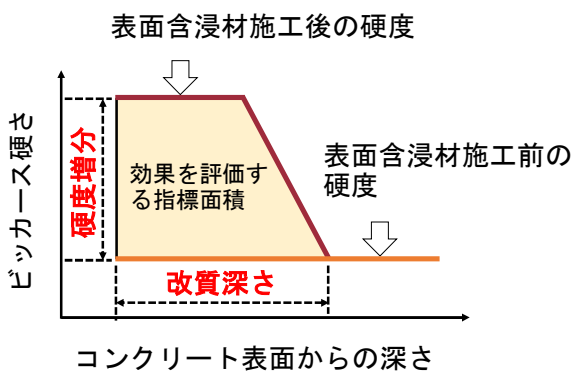


図-1 けい酸塩系表面含浸材施工前後のビッカース硬度分布の模式図

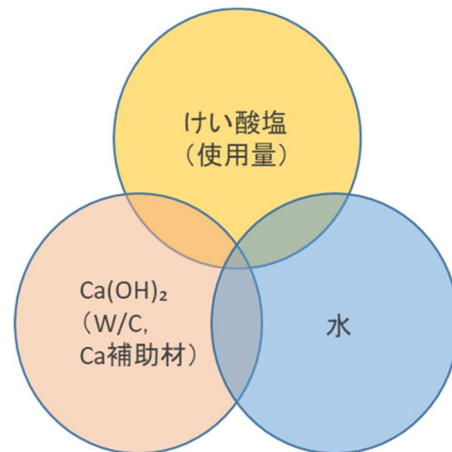


図-2 けい酸塩系表面含浸工の反応に寄与する3要素 (模式図)

*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 博士 (工学) (正会員)

*3 金沢工業大学 工学部環境土木工学科教授 博士 (工学) (正会員)

*4 富士化学 (株) チーム 21 (正会員)

表-1 試験パラメータ

項目	水準
母材モルタル	普通供試体, 事前中性化供試体
塗り重ね回数	1層, 4層
Ca 補助材	有, 無

表-2 モルタルの使用材料

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)

表-3 モルタル供試体の配合

W/C	単位量(kg/m ³)		
	W	C	S
55%	270	480	1430

表-4 使用した表面含浸材

種類	使用量 (ℓ/m ²)	比重	全乾燥 固形分率(%)
ナトリウム系	0.2 ×1層, 4層	1.20	21.82

果を高める目的として近年使用されている Ca 補助材に着目し、その効果についてビッカース硬さ試験を用いることによって、定量的に評価を行うこととした。また同時に劣化因子侵入阻止性試験を行うことにより、表面含浸材の空隙充填による物理的効果について検証を行った。

2. 試験方法

2.1 パラメータ

試験パラメータを表-1 に示す。母材については、通常のモルタル供試体（「普通供試体」と呼ぶ）と、事前に中性化させたモルタル（「事前中性化供試体」と呼ぶ）の2種類とした。また、けい酸塩系表面含浸材の使用量の変化、および Ca 補助材の有無についても比較検討を行った。

2.2 使用材料および供試体概要

本研究で用いた基板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、本試験で用いたモルタル供試体の配合を表-3 に示す。作製供試体は、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 剤を使用し、スランプおよび空気量を調整した。モルタルは打ち込み後1日で脱型し、材齢7日まで20℃室内で水中養生を行った。なお、何も施工して

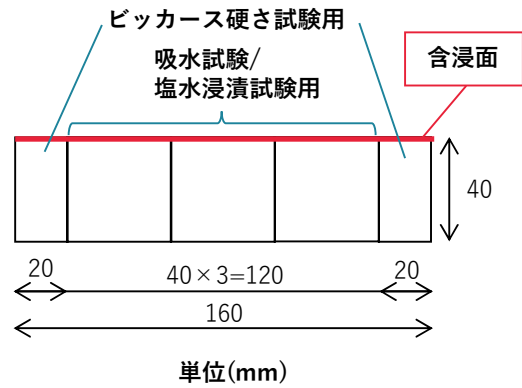


図-3 供試体概要図

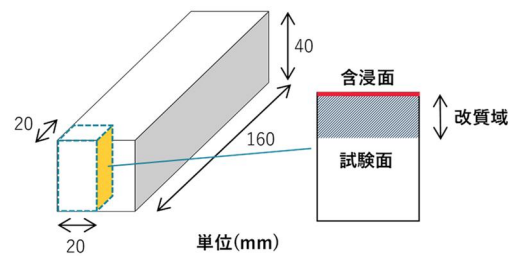


図-4 ビッカース硬さ試験体概要図

いない供試体をブランク供試体とした。

使用した表面含浸材を表-4 に示す。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、施工前のモルタル表面の含水率を7%程度に保つように散水処理を行った。表面含浸材および Ca 補助材は刷毛を利用して施工した。使用量は1層あたり0.2ℓ/m²とし、施工面に塗りむらが発生しないよう配慮した。なお、4層施工供試体の塗り重ね間隔については、各種仕様書を参考に、1時間とした。その後、さらに28日間室内環境下に供試体を存置した。Ca 補助材として用いた飽和水酸化カルシウム溶液(pH=12.45)は、既往の文献を参考に⁵⁾、けい酸塩系表面含浸材塗布直後、けい酸塩系表面含浸材と同量を施工した。4層施工供試体については、各層毎に Ca 補助材を供給した。普通供試体の表面含浸材施工時期については、材齢28日とした。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.、CO₂濃度5%環境下に28日間供試体を存置し、材齢56日から上述の処置を行った。

なお、事前中性化供試体に対するフェノールフタレイン溶液による中性化深さを測定した結果、中性化深さは5mmであった。

2.3 測定方法

各試験で用いた供試体の概要を図-3 に示す。中央120mm 区間のモルタルについては吸水試験および塩水

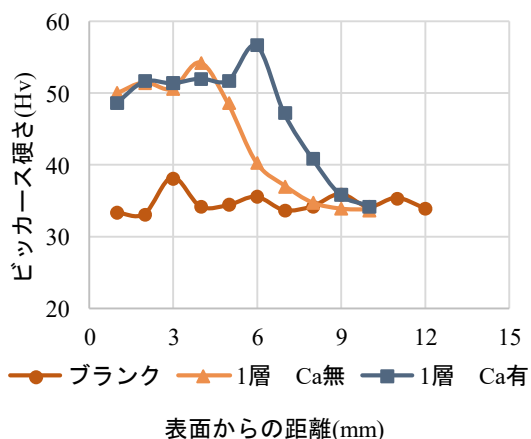


図-5 硬さの深さ方向分布(普通)

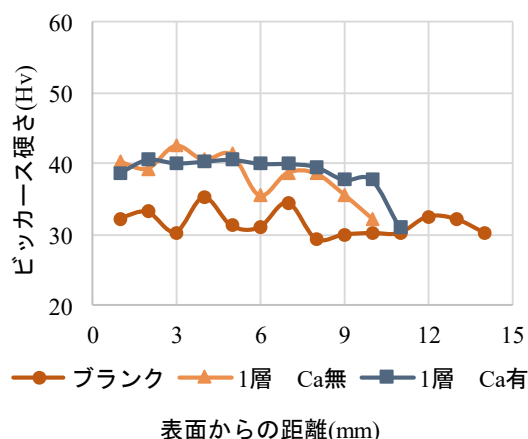


図-7 硬さの深さ方向分布(事前中性化)

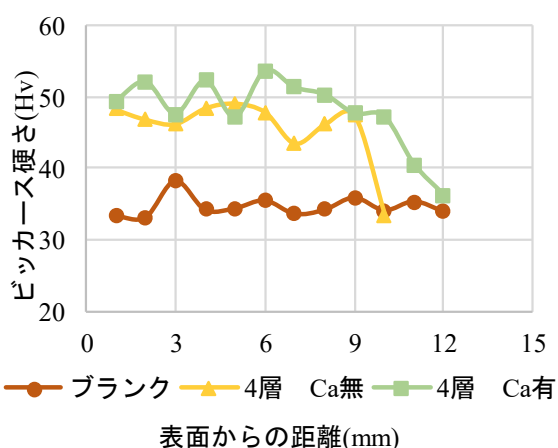


図-6 硬さの深さ方向分布(普通)

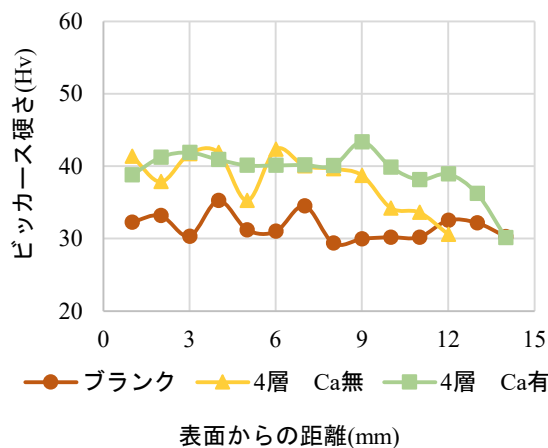


図-8 硬さの深さ方向分布(事前中性化)

浸漬試験用の供試体として使用した。両端の厚さ 20mm 供試体をビッカース硬度試験で用いた。

ビッカース硬度試験で用いた供試体の概要を図-4 に示す。ビッカース硬度試験は、JIS Z 2244 に準拠して実施した。測定は試験力を 0.09807N、試験力の保持時間を 30 秒とした。測定は供試体切断面を利用して実施した。切断面のモルタル表面側から深さ最大 14mm まで、1mm 間隔で測定を行った。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。なお、測定にあたっては、目視により切断の影響で測定面にひび割れが生じていないことを確認した。測定は、各要因 1 体とした。

吸水試験については、所定の養生期間終了後、角柱供試体を 40mm×40mm×40mm に切断した。切断面にエポキシ樹脂被覆を行った後に、JSCE-K 572-2012「18. けい酸塩系表面含浸材の試験方法(案)」の吸水試験に従い試験を行った。試験体数は、各要因 3 体とした。質量測定は試験開始から 24 時間毎に測定を行い、7 日まで実施した。供試体質量から試験開始時の供試体質量を差し引いた値

を試験開始時の供試体質量で割ることにより、吸水率とした。

また同時に、質量濃度 3% の水槽に供試体を設置し、塩水浸漬試験を実施した。供試体設置後 28 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。供試体数は各要因 3 体とした。

なお、吸水試験および塩水浸漬試験については、普通供試体のみで検討を行った。

3. 試験結果

3.1 ビッカース硬度試験

各供試体におけるビッカース硬度試験により得られた深さ方向硬度分布を図-5 から図-8 に示す。

いずれの供試体についても、ブランク供試体と比較して、けい酸塩系表面含浸材を施工したことにより硬度増分が大きくなる部分が生じた。ここで、ブランク供試体と表面含浸材供試体の差である硬度増分について比較すると、普通供試体が 15~20Hv に対して事前中性化供試体は 10Hv 程度と小さくなる傾向を示した。これは、中性化により、セメントの水和生成物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消

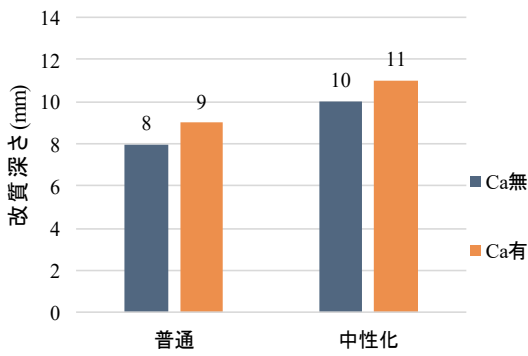


図-9 改質深さ(1層施工)

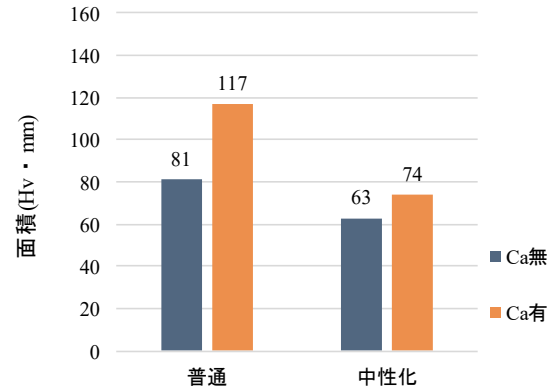


図-11 面積(1層施工)

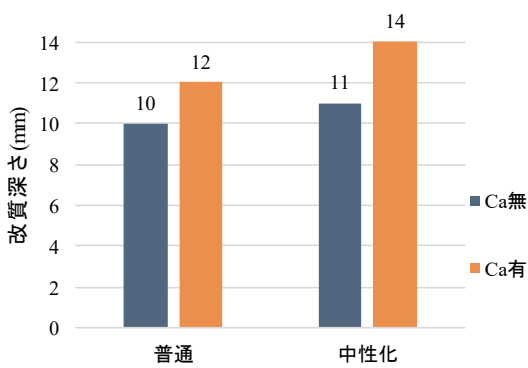


図-10 改質深さ(4層施工)

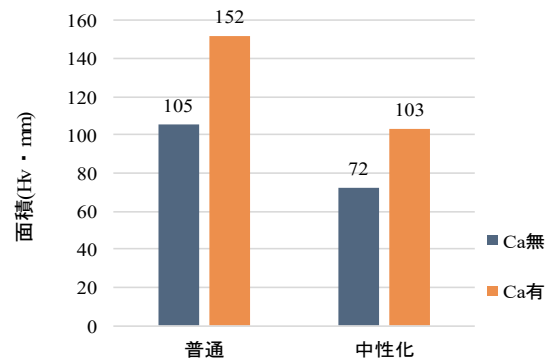


図-12 面積(4層施工)

費し、けい酸塩と反応する量が減少したためと考えられる。事前中性化供試体においては、Ca補助材を施工しても、硬度増分がほとんど変化していないことが確認できた。これは、供給したCa補助材中のCa(OH)₂量が、硬度増分を増加させるために十分ではなかった可能性が考えられる。しかし、Ca補助材を施工することにより、改質深さが増加する傾向を示した。大野らの文献においても⁹⁾、奥行き方向でアルカリ金属含有量が増加する傾向を示している。これは、Ca補助材の供給により、供試体中に水分を補充することにより、表面含浸材がモルタル内部により深く浸透した可能性が考えられる。

3.2 改質深さ

ビッカース硬さ試験から得られた改質深さを図-9および図-10に示す。改質深さの定義として、ブランク供試体の硬さと表面含浸材を施工した供試体の硬度が交差する表面からの深さとした。

既往の研究と同様に⁴⁾、表面含浸材の使用量の増加とともに改質深さが増加する傾向を示した。また、普通供試体よりも事前中性化供試体の改質深さが大きい傾向を示した。これは、中性化後のモルタル中の細孔は、Ca(OH)₂の流出によりポーラス化する可能性が佐伯により指摘されている⁷⁾。また、渡辺らが述べているように⁸⁾、けい酸塩系表面含浸材による改質はゲル空隙を中心

とした径を中心に行われているものと考えられる。したがって、事前中性化供試体に塗布したけい酸塩系表面含浸材は、中性化により増加した粗大空隙を経由してより奥へ浸透していると考えられる。また、Ca補助材を使用した供試体については、使用していない供試体と比べ改質深さが大きい傾向を示した。特に、4層施工で改質深さが大きくなる傾向を示した。これは、Ca補助材の使用量増加に伴う水分供給によるものと考えられる。しかし1層施工と4層施工を比較すると、4層施工で必ずしも改質深さが4倍になっていない。硬度増分が増加していないことを踏まえると、けい酸塩系表面含浸材およびCa補助材が、モルタル表面付近で滞留している可能性が考えられる。これについては、今後深さ毎の濃度分析を行うなどして、詳細に調査を行う必要があると考えられる。

3.3 表面含浸工の効果を示す指標面積

面積は、図-1で示すように含浸材施工によるビッカース硬度増分と、改質深さの積から算定した。面積を図-11および図-12に示す。

普通供試体と事前中性化供試体を比較すると、普通供試体において面積の増加が大きくなる傾向を示した。これは、事前中性化により改質深さは増加するが、それ以上にCa(OH)₂量の減少による硬度増分の低下が顕著であるため、そのような傾向を示したものと考えられる。ま

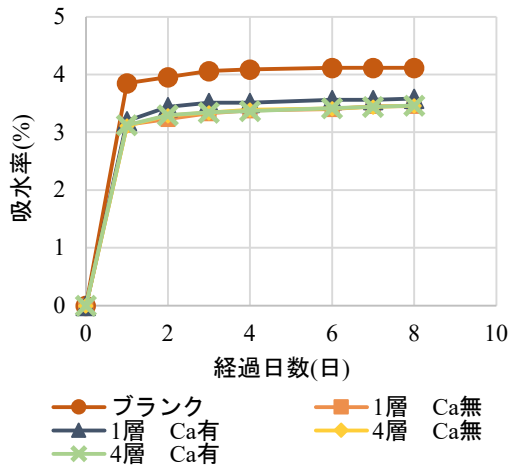


図-13 吸水率の経時変化

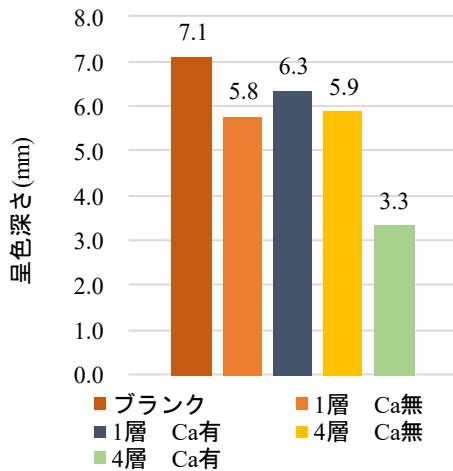


図-14 硝酸銀噴霧による呈色深さ

た、Ca 補助材の使用有無による比較については、Ca 補助材を使用した供試体で面積が大きくなる傾向を示した。図-9 および図-10 に示す改質深さの増加割合は、Ca 補助材使用により、約 1.1~1.2 倍程度であった。しかし、面積の増加割合については、約 1.2~1.5 倍であった。これは、Ca 補助材の使用により、奥行き方向でのビッカース硬度が増大したため、改質深さ以上に面積の増加として表れたものと考えられる。

3.4 劣化因子侵入阻止性に関する検討

前節までは、表面含浸材の施工による改質効果について検討を行ってきた。ここでは、水および塩分を対象とした劣化因子侵入阻止性について検討を行った。なお、供試体については、普通供試体のみとした。

吸水試験による吸水率の経時変化を図-13 に示す。なお、ここでは試験供試体 3 体の平均値を用いた。Blank 供試体と比較し、表面含浸材を施工した供試体につい

ては、いずれも吸水率が低くなる傾向を示した。表面含浸材施工により表層部が緻密となり、水分浸透阻止を図ることができたものと考えられる。ただし、図-11 および図-12 において、表面含浸材の使用量および Ca 補助材の有無で面積の差が確認できたが、吸水率に明確な差は確認できなかった。これは、吸水 1 日以降で、経時的な吸水率の増加が確認できなかったため、吸水 1 日で水分が含浸層を超えている可能性が考えられる。そのため、これら条件による明確な差を検討するためには、吸水 1 日以前の検討が必要である。

塩水浸漬試験 28 日後に実施した硝酸銀噴霧による呈色深さについて図-14 に示す。ここでは、供試体 3 体の平均値について示した。Blank 供試体と表面含浸工を実施した供試体を比較すると、表面含浸工実施供試体で呈色深さが小さくなる傾向を示した。そのため、表面含浸工実施による、含浸部分の改質効果が発揮されているものと考えられる。また、表面含浸材実施供試体と比較すると、4 層で Ca 補助材を供給した供試体で呈色深さが少し小さいものの、その他の供試体では、呈色深さに差はほとんど確認されなかった。これは、図-8 および図-9 に示す改質深さより、呈色深さが小さいためと考えられる。また、図-5 および図-6 より、普通供試体における改質域内でのビッカース硬さはほぼ 50Hv で推移している。そのため、改質域内での塩化物イオン濃度浸透速度は、Ca 補助材および表面含浸材の施工量による差は小さいものと考えられる。そのため、呈色深さに差は確認できなかったものと考えられる。

3.5 Ca 補助材使用による改質効果

3.1 から 3.3 においては、けい酸塩系表面含浸材施工にあたって、Ca 補助材使用有無による改質効果について検討を行ってきた。3.4 では、けい酸塩系表面含浸材施工にあたって、Ca 補助材使用有無による劣化因子侵入阻止性について検討を行ってきた。これら 2 つの検討から、Ca 補助材使用による効果について考察を行う。

Ca 補助材使用により、けい酸塩系表面含浸材の硬度増分に明確な差は見られなかった。これは、ビッカース硬度増分に与える Ca(OH)_2 量は 10% 程度であればほとんど差が生じないと考えられる。今回供試体中に供給した Ca 補助材量は、この程度の量、もしくはそれ以下であるため、硬度増分として差が生じなかったと考えられる。しかし、改質深さについては Ca 補助材使用により、大きくなる傾向が示された。これは、水分を供給することにより、反応がより奥で生じたものと考えられる。けい酸塩系表面含浸材の浸透および Ca(OH)_2 との反応については、それぞれが複雑に関連していると考えられるため、深さ毎の成分分析等により、今後詳細に考察を行っていく必要があると考えられる。

また、劣化因子侵入阻止性についても、ビッカース硬さ試験で得られた硬度増分とほぼ同様の傾向が示された。これにより、ビッカース硬さ試験の妥当性について確認できたものと考えられる。しかし、特に塩水浸漬試験においては、呈色深さが改質深さまで到達していなかったため、Ca補助材使用による特に改質深さ部付近での劣化因子侵入阻止性については、さらなる検討が必要であると考えられる。

4. おわりに

本論文では、カルシウム補助材使用によるけい酸塩系表面含浸材の反応効果について検討するために、普通ポルトランドセメントで作製した供試体に加え、事前に中性化した供試体を作成した。表面含浸材施工時にカルシウム補助材を併用し、それら供試体のビッカース硬さ分布について検討を行った。また、吸水試験および塩水浸漬試験を行うことにより、それら供試体の劣化因子侵入阻止性について検討を行った。得られた結果について下記に示す。

- (1) ビッカース硬さ試験による検討については、カルシウム補助材を使用することにより、硬度増分量に明確な差は確認できなかった。また、事前中性化供試体は普通供試体に比べ、硬度が小さくなる傾向を示した。
- (2) 改質深さについては、カルシウム補助材を使用することにより、改質深さが大きくなる傾向を示した。また、事前中性化供試体は普通供試体に比べ、改質深さが大きくなる傾向を示した。
- (3) 硬度増分と改質深さの積で示される劣化因子侵入阻止性の指標を示す面積は、カルシウム補助材を施工することにより、大きくなる傾向を示した。
- (4) 吸水試験および塩水浸漬試験後の硝酸銀噴霧試験により、けい酸塩系表面含浸材を施工することによる劣化因子侵入阻止性を確認することができた。しかし、本試験範囲においては、けい酸塩系表面含浸材の施工条件による明確な差は確認できなかった。
- (5) これら結果を踏まえて、カルシウム補助材を施工することによるけい酸塩系表面含浸材の反応メカニズムについて考察を行い、カルシウム補助材の供給が改質深さに与える影響を確認した。

謝辞

本研究は、科学研究費 基盤研究(C)(研究課題：19K04564)の補助を受けて実施した。なお、本試験実施にあたっては、高知工業高等専門学校環境都市デザイン工学科 掛水咲良氏に多大な協力をいただいた。また、研究実施にあたり、高知工業高等専門学校 横井克則教授、および富士化学(株) 西野英哉氏に助言をいただいた。深く謝意を表す。

参考文献

- 1) 近藤拓也, 樋口和朗, 宮里心一, 横井克則, 山田悠二: けい酸塩系表面含浸工法の塩分浸透抑制指標に関する定量的評価, 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, Vol.17, pp.137-142, 2017.10
- 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, 2015.5
- 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, アップグレード論文報告集, Vol.15, pp.7-12, 2015.10
- 4) 高橋由菜, 近藤拓也, 西野英哉, 横井克則: 劣化因子侵入阻止性に与えるけい酸塩系表面含浸材の使用量に関する検討, プレストレストコンクリートの発展に関するシンポジウム論文集, Vol.28, pp.587-592, 2019.11
- 5) 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, Vol.25, pp.181-189, 2014.11
- 6) 大野公輔, 小林孝一, 馬居武志, 浅野達夫: けい酸塩系表面含浸材の含浸深さへの雨掛かりの影響の検証および撥水性の添加による改良品の開発, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.1697-1702, 2019.7
- 7) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長滝重義: 中性化によるコンクリートの微細組織の変化, 土木学会論文集, Vol.42, No.13, pp.33-42, 1990.8
- 8) 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, pp.1606-1611, 2012.7