

# 論文 表面含浸材の塗布方法による劣化セメントペーストの改質効果とその機構に関する研究

植 隆太郎\*1・菅沼 美紀\*2・吉田 亮\*3・加藤 諄\*1

**要旨:** 水酸化カルシウムが溶脱したセメントペースト供試体を用いて、含浸材成分の混合、塗布時の散水の有無、含浸材の濃度など、けい酸塩系表面含浸材の塗布方法による改質効果を確認した。含浸材成分を別々に塗布すること、溶液の濃度を小さくすること、けい酸（コロイダルシリカ）に対して十分な水酸化カルシウムを供給することによって、硬度や吸水抵抗性の向上が認められた。これらの改質効果は、塗布される母材の空げき内部において、セメント系水和物が生成することによりもたらされている。

**キーワード:** けい酸塩系表面含浸材、施工、ピッカース硬さ、吸水抵抗性、コロイダルシリカ

## 1. はじめに

日本では、高度経済成長期に建設された膨大なコンクリート構造物が設計耐用年数の 50 年を迎え、その維持管理の重要性が認識されるようになった。維持管理業務のなかでは構造物の補修・補強方法に加え、耐用年数を延長させる予防保全・延命の技術が求められている。そのひとつとして表面含浸工法が着目されており、施工事例が増加している<sup>1)</sup>。表面含浸工法は作業性に優れており、塗布することで劣化因子の侵入を抑制し、構造物の耐久性を向上させる。しかし、その施工方法によっては含浸材がもつ本来の性能を発揮できない事例も報告されている<sup>2)</sup>。含浸材が塗布される構造物コンクリートは配合や環境作用などによって、その緻密さが多様であり、塗布される母材コンクリートの緻密さに応じた施工を行うことで初めて含浸材本来の性能が発揮される。含浸材による改質の成否は、施工方法が重要因子といえる。

含浸材の施工方法に関する研究、特にけい酸塩系表面含浸材には、塗布後の養生に関する研究<sup>3)4)</sup>があり、養生による改質効果に与える影響が大きいことが明らかにされた。しかし、塗布量や回数など塗布方法に関する研究は十分ではない。また養生・塗布など施工方法の違いによる改質効果についても、反応物の種類、生成位置、生成量の視点から明らかにされていない。含浸材により硬度、物質移動抵抗性を向上させるためには、母材の空げきを生成物で効率的に充填する施工方法とそのメカニズムを明らかにする必要がある。

本研究では、水セメント比が 1.0 のセメントペーストでカルシウム分を溶脱させた劣化供試体を対象とし、けい酸塩系表面含浸材を用い、含浸溶液の事前混合の有無、塗布時の散水の有無、含浸溶液の濃度に着目し、塗布方法の違いが、表面硬度や吸水抵抗性へ与える影響と、そ

の改質メカニズムについて検討した。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および劣化供試体の作製

表面含浸材による生成物の観察を容易とするために、水セメント比が 1.0 のセメントペースト供試体(角柱供試体:10×10×100 mm, 直接引張試験用型供試体)を作製した。結合材にはホワイトセメント(密度 3.16g/cm<sup>3</sup>)を用い、表-1 に示す配合で作製した。なお、消泡剤(C×0.1%)は練り混ぜ時に混入する気泡を取り除くため、増粘剤(C×0.4%)はブリーディングによる材料分離を防ぐために用いた。

供試体は打設 3 日後から 28 日間の水中養生(養生水は水道水を用いて、恒温室内で水温 20°Cを保持)を行い、十分に水和反応を進行させた。さらに劣化を想定し、供試体は養生期間中、養生水がアルカリ性を示す(pH9 程度以上)度に養生水の交換を行い、供試体中のカルシウム分を溶脱させた。28 日の水中養生後、角柱供試体を各種評価試験に要する大きさ(10×10×20 mm, 10×10×10 mm, 8×8×8 mm)に切断し、供試体の塗布面を耐水研磨紙によって研磨した。また、供試体は乾燥によるひび割れ、収縮が生じないよう、含浸材を塗布するまでは、温度 20°C、湿度 100%程度のデシケータ内で保管した。なお、含浸材の塗布は 6 面全面であり、面による測定結果の差異(打設方向の影響)は見

表-1 セメントペーストの配合

水セメント 比	単位量 (g/m <sup>3</sup> )			
	セメント	減水剤	消泡剤	増粘剤
1.0	1000	7	1	4

表-2 改質材中のコロイダルシリカの物性値

pH	粒径 (nm)	含有量 (%)
11.5	10~15	25 (質量比)

\*1 名古屋工業大学 社会工学科 (学生会員)

\*2 元・名古屋工業大学 社会工学科 学士

\*3 名古屋工業大学大学院 社会工学専攻准教授 博士 (工学) (正会員)

られなかった。

含浸材は、コロイダルシリカ (CS: 表-2) を主成分とする水溶液 (以下, 改質材) と飽和水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) 水溶液 (以下, 改質水) を塗布するものを使用した。

## 2.2 塗布方法の種類

表-3 に塗布方法の概要を示す。含浸材の塗布は、塗布回数 (一回塗り: 1, 二回塗り: 2), 含浸材溶液の混合・非混合 (混合塗り: a, 別塗り: b), 塗布時の散水の有無 (有り: w), 含浸材濃度 (改質材・改質水ともに原液: 1, とともに 50%希釈: 2, 改質材のみ 50%希釈: 3) の 4 項目について変化させ、24 種類の塗布方法で行った。

含浸材濃度は、改質材は原液, 改質水は飽和溶液における CS 量, Ca(OH)<sub>2</sub> 量を 1 とし, 脱イオン水を用いて質量比により濃度の操作を行った。また, 表-3 における混合材は, 改質材と改質水をあらかじめ混合したもので

あり, 混合後 3 日以上経過したものを使用した。

塗布量は, 混合材および改質材については膜厚が等しくなるよう 100 g/m<sup>2</sup> を基本として, 2 回ずつ重ねて塗布し, 散水および改質水については表面が濡れる程度に噴霧するものとした。

## 2.3 各種評価試験

含浸材の改質効果, また, 水和物による空けきの充填の違いについて, 評価するため, 含浸材塗布後 7 日および 28 日において, 各種性能評価試験を行った。

### (1) ビッカース硬さ試験

表面含浸材の効果を含浸材塗布面の表面硬度の変化によって評価した。塗布後 7 日の表面硬度について, 10×10×20 mm の供試体を用い, JIS Z 2244 に準じ, ビッカース硬さ試験によって測定した。本実験では, 試験力 5N, 載荷時間 15 秒として各供試体につき 10 点測定した。ビッカース硬度 *HV* は, 次式(1)によって算出した。

表-3 塗布工法の種類

塗布方法	塗布条件	濃度		1 日目	2 日目	3 日目	4 日目	5 日目
		改質材	改質水					
N	無塗布			無塗布				
1-1a	混合塗り	1	1	混合材	散水			
1-2a		0.5	0.5					
1-3a		0.5	1					
1-1aw	混合塗り + 散水	1	1	改質材	改質水			
1-2aw		0.5	0.5					
1-3aw		0.5	1					
1-1b	別塗り	1	1	改質材	散水 →改質水	散水		
1-2b		0.5	0.5					
1-3b		0.5	1					
1-1bw	別塗り + 散水	1	1	改質材	散水 →改質水	散水 →改質材	散水	
1-2bw		0.5	0.5					
1-3bw		0.5	1					
2-1a	混合塗り	1	1	混合材	混合材			
2-2a		0.5	0.5					
2-3a		0.5	1					
2-1aw	混合塗り + 散水	1	1	改質材	改質水 →改質材	改質水		
2-2aw		0.5	0.5					
2-3aw		0.5	1					
2-1b	別塗り	1	1	改質材	散水 →改質水	散水 →改質材	散水	
2-2b		0.5	0.5					
2-3b		0.5	1					
2-1bw	別塗り + 散水	1	1	改質材	散水 →改質水	散水 →改質材	散水	
2-2bw		0.5	0.5					
2-3bw		0.5	1					

※複数作業日の「→」前後の塗布間隔は, 6 時間とした。

$$HV = 0.102 \times \frac{F}{\frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}} = 0.1891 \times \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

ここに、0.102：単位変換のための係数、 $d$ ：圧こんの対角線長さの平均値 (mm)、 $\theta$ ：正四角すい圧子の対面角 ( $136^\circ$ )

また、測定のばらつきを考慮し、測定値は測定全データの四分位範囲を算出した後、その四分位範囲に近いものから抽出し、それらの平均値とした。

## (2) 浸漬による吸水試験

表面含浸材の効果の指標のひとつとして、吸水性から物質移動に関する効果を評価した。塗布後 28 日を経過する供試体について、吸水試験を実施し、一定時間における吸水率および吸水速度を算出した。

試験には、角柱供試体を約  $10 \times 10 \times 10$  mm に切断した供試体を使用した。供試体は前処理として、塗布後 28 日後にアセトン浸漬を行い、シリカゲルを敷き詰めたデシケータ内で 7 日間以上の真空乾燥を行った。その後、絶乾状態での質量  $m_1$  (g) を測定し、脱イオン水に浸漬させ、 $x=15$  (分)・30 (分)・60 (分) 経過時点での質量  $W_x$  (g) を測定した。これと  $m_1$  (g) との質量差を吸水量として算出した。その後、24 時間の真空吸水を行い、体積  $V$  ( $\text{mm}^3$ ) をアルキメデス法により測定した。体積および吸水率は次式 (2)、(3) により算出した。

$$V = \frac{m_2 - m_w}{\rho_w} \quad (2)$$

ここに、 $m_2$ ：表乾状態での質量 (g)、 $m_w$ ：表乾状態での供試体の水中重量 (g)、 $\rho_w$ ：試験温度における水の密度 ( $\times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$ )

$$\text{吸水率} = \frac{W_x - m_1}{V} \quad (3)$$

## (3) 電子線マイクロアナライザ (EPMA) による含浸深さ

ビッカース硬さ試験に使用した約  $10 \times 10 \times 20$  mm の供試体を切断した約  $10 \times 10 \times 10$  mm の供試体の一方を EPMA に用いた。切断面の構成元素の変化を分析することにより、塗布後 7 日後における含浸材の改質深さを測定した。供試体は前処理として、ビッカース硬さ試験後に供試体をアセトン浸漬し、シリカゲルを敷き詰めたデシケータ内で 7 日間の真空乾燥を行った。その後、供試体を破断して、切断面を研磨した後、炭素蒸着 (厚さ 15.0 ~ 20.0 nm) を行った。本試験には JXA-8230 (JEOL 社) を使用した。分析元素は N, O, Al, Si, Na, Ca とした。なお、本実験では、ZAF 補正を行っていないため、試験結果は相対強度の値となっている。

## (4) 走査電子型顕微鏡による (SEM) 水和物の観察

含浸材溶液の混合および濃度の変化による水和物の種類の違いを検証するため、塗布後 7 日における供試体に

ついて、SEM を用いて水和物の観察を行った。

供試体はビッカース硬さ試験に使用した約  $10 \times 10 \times 20$  mm の供試体を破断した約  $10 \times 10 \times 10$  mm の供試体のもう一方を用い、破断面を SEM-JSM-6510 (JEOL 社) により観察した。破断面の水和物の様子を観察するため、研磨は行わず、白金-パラジウム蒸着 (厚さ 7.0 nm) を行い、観察した。

## (5) X 線回析による化学組成分析

含浸材の成分の反応による生成の相成を粉末 X 線回析により分析した。

試料には塗布後 28 日目でアセトン浸漬を行い、真空乾燥させた引張試験型用供試体 (塗布方法：1-1a, 1-3a, 1-1b, 1-3b) を研磨紙によって塗布表面から 1 mm 程度削り、その粉末を用いた。また、含浸材溶液の反応を検証するため、含浸材溶液そのもの、あるいは混合後の溶液を真空乾燥させ、これをメノウ鉢で粉末状にしたものも試料とした。

## 3. 塗布方法による改質効果の違い

### 3.1 塗布方法が表面硬度に与える影響

図-1 に各塗布方法において、塗布後 7 日後における無塗布 (N) に対するビッカース硬さの増加率を示す。

硬度の増加率の最大値に注目すると、混合塗り (a) では 1-2aw で 132%、別塗り (b) では 2-3bw で 177% の増加となった。以下の項において、同図における各塗布方法の影響をみる。

#### (1) 塗布回数による影響

一回塗り (1-) と二回塗り (2-) を比較すると、より混合塗りで一回塗り、別塗りでは二回塗りがより大きな硬度が得られている。別塗りでは、すべての塗布方法で二回塗りの方が大きくなっており、これは二回に分けて少量ずつ塗布することで、より空げき内部に浸透し、硬度の増加につながったと考えられる。一方で混合塗りでは、成分粒子が大きくなり、含浸材の多くが塗布面に残ることによって硬度が増加したと考えられる。

#### (2) 含浸材溶液の混合による影響

混合塗り (a) と別塗り (b) を比較すると、別塗りの方が混合塗りよりも大きな硬度が得られている。別塗りにおいて、混合塗りよりも最大値が大きくなった理由は、別々に塗布することで小さい粒子がより空げきの内部へと浸透し、空げきを充填したことが考えられる。また、別塗りでは、12 種類すべてで無塗布よりも硬度増加がみられたのに対し、混合塗りでは多くの種類であまり硬度増加がみられなかった。

#### (3) 塗布時の散水の有無による影響

散水あり (w) となしを比較すると、塗布時に散水を行うことで大きな硬度が得られている。別塗りでは特に、

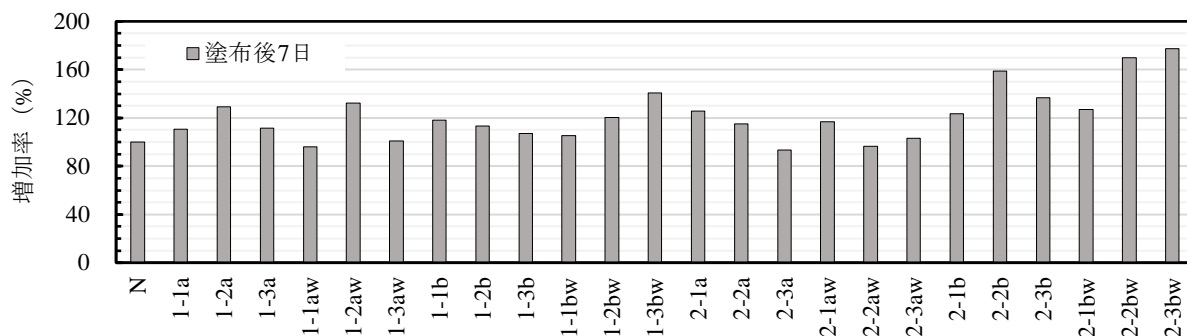


図-1 塗布後7日後のビッカース硬度

1-3bw, 2-3bw で散水なしと比べて 30%以上の増加になっている。これは散水による液状水が濃度の大きい改質水を空げきの奥に運び、反応場所となることで生成物が多くなったことによると考えられる。混合塗りにおいても、硬度にばらつきがあるものの、最大は1-2awの散水有りの場合であった。

#### (4) 含浸材の濃度による影響

含浸材の濃度(改質材:改質水=1:1(1), 0.5:0.5(2), 0.5:1(3))を比較すると、含浸材の濃度がより小さい場合の方(2, 3)がより大きな硬度が得られている。混合塗りにおいて2の場合が大きくなったのは、濃度がともに小さいことで、反応粒子が少なく、空げき内に浸透しやすくなったことが考えられる。また、別塗りにおいて3の場合が大きくなったことは、改質材の濃度が小さいことでより浸透しやすく、十分な水酸化カルシウム量の存在により大きな硬度が得られたと考えられる。

### 3.2 塗布方法が吸水性状に与える影響

図-2に24種類の吸水試験の結果から無塗布(N)に加えて、8種類の工法について吸水率(%)の時間変化を示した。また、図-3には24種類の工法について、0~15分と15~30分の吸水速度(%/√min)を示した。

はじめに、無塗布の場合の吸水性状についてみる。図-2, 3より、吸水開始15分で60分の吸水率にほぼ等しくなっており、10mm角の供試体における粗大な空げきは、吸水が完了していると考えられる。無塗布では吸水速度も15分までは最大値となっている。以降では、塗布方法による吸水性状への影響について検討する。

#### (1) 塗布回数による影響

一回塗りでは開始から15分間の吸水率、吸水速度ともに無塗布よりもやや減少していた。特に混合塗りの1-3a, 1-1aw, 1-1aで顕著であった。しかし、15分以降では吸水速度が減少せず、最終的な吸水率も無塗布と同程度であった。

二回塗りでは開始から15分まで無塗布、一回塗りのどちらよりも吸水率、吸水速度が減少している傾向が認められた。特に2-2bw, 2-3bwについては最終的な吸水率が

無塗布より10%程度減少しており、二回塗りすることで空げきの緻密化がもたらされ、吸水抵抗性が高められたと考えられる。

#### (2) 含浸材溶液の混合による影響

混合塗りでは開始15分では無塗布より吸水率、吸水速度ともに減少していたが、最終的な吸水率は無塗布よりも微増していた。

別塗りでは、0~15分において混合塗りよりも吸水率が高くなったが、15~30分の吸水速度は小さくなっていった。また、別塗りでは散水養生を行うことで、吸水率、吸水速度を大きく下げる傾向がある。特に2-2bw, 2-3bwでその傾向は顕著となった。

#### (3) 塗布時の散水の有無による影響

散水ありでは、開始15分までの吸水率は無塗布と比較して、すべての方法で減少しているものの、その減少程度には差があった。また、減少量が大きい工法のうち、混合塗りでは最終的な吸水率が微増していたが、別塗りでは減少していた。

散水なしにおいても開始15分までの吸水率は無塗布と比較して減少しているが、減少の程度には差異がある。最終的な吸水率は同程度か微増であった。

上記の結果より、散水ありの方が初期の吸水速度を低下させ、最終的な吸水率も減少させられる可能性がある

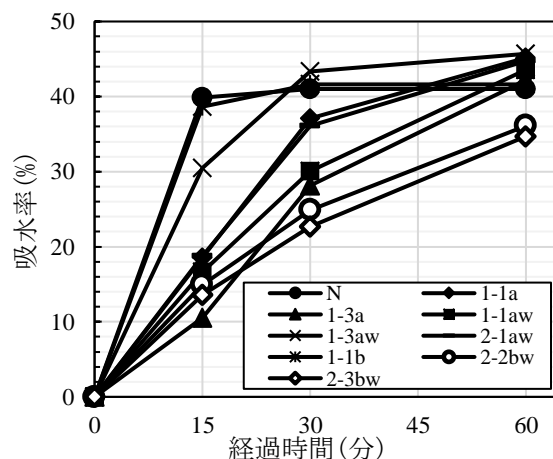


図-2 塗布後7日後の吸水率の時間変化(結果抜粋)

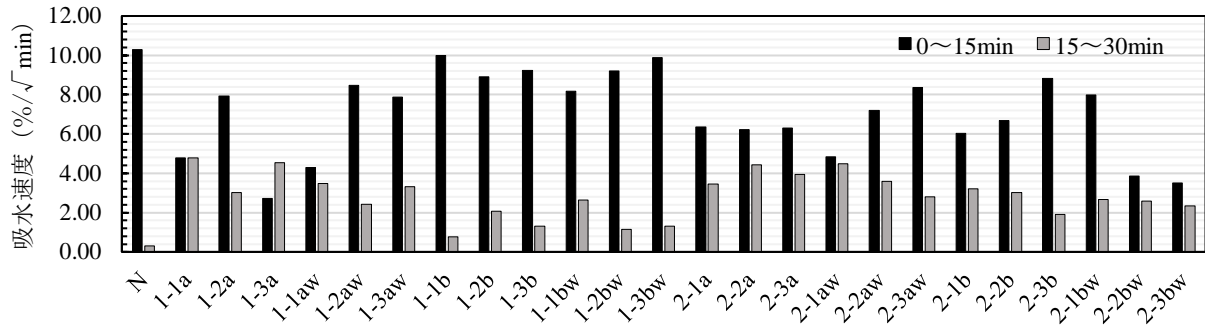


図-3 塗布後7日後の吸水速度

と言える。特に反応が完了していない別塗りにおいてその効果は大きいと考えられる。

#### (4) 含浸材の濃度による影響

3種類の濃度のうち、吸水率と吸水速度が無塗布のものよりも大きく減少したのは3(改質材:改質水=0.5:1)であった。特に1-3a, 2-3bwで大きく低下しており、2-3bwでは最終的な吸水率も無塗布よりも減少していた。

1-3aでは混合材のため塗布面に密な薄膜が生成し、15分までの吸水速度が減少したが、時間が経過すると薄膜の隙間から水が浸入し、吸水量が増加したものと考えられる。2-3bwは、別塗りのため、含浸材が空げき内部に浸透し、空げき内で生成物が析出したことで、空げきの緻密化がもたらされ、初期の吸水速度、最終的な吸水率ともに減少したのだと考えられる。

### 4. 塗布方法による改質機構の違い

#### 4.1 含浸深さの確認

##### (1) EPMAによる劣化深さおよび含浸深さの確認

劣化深さは無塗布(N)を用い、含浸深さは表面硬度、吸水性の試験において最も優れた効果が発現した別塗り(2-3bw)を用いた。Caのカラーマッピング像と色度図を図-4に示す。

無塗布では表面付近のCa濃度が内部より低くなっており、これにより養生時のCaの溶脱が確認できる。一方で、別塗り(2-3bw)では内部と表面部でCa濃度の差は減少している。無塗布の分布と比較して、およそ2mm程度の深さまで含浸材が浸透していると考えられる。

##### (2) SEMによる確認

図-5にSEMを用いて観察した、混合塗り(1-3a)と別塗り(2-3bw)供試体の破断面の端部を示す。図の中央に位置する斜めの黒い帯が供試体の端部であり、帯の左が塗布面、右が内部である。混合塗りでは塗布面に凹凸が確認できるが、別塗りでは塗布面がきれいな滑面になっている。このことから、混合塗りでは塗布面で反応生成物が表面に留まり、薄膜が形成されたと考えられる。ケイ酸ガラスの緻密な層が塗布面に形成され、水の浸入

に抵抗をもたらす。母材内部の空げきの緻密化には寄与しないため、最終的な吸水量を大きく減じることができないが、吸水速度を1/2程度に低下させることができる。一方で、別塗りでは塗布面から空げき内に含浸材が浸透し、生成物によって空げきが緻密となり、改質効果が発揮されたと考えられる。

#### 4.2 塗布方法により生成される水和物の違い

##### (1) 水和物の化学組成

図-6に混合塗りおよび別塗りのXRD試験の結果を示した。混合塗りの結果は1-1a, 1-3aと改質材と改質水の混合物(改質材:改質水=1:1(1), 0.5:0.5(2), 0.5:1(3))の結果を重ね合わせたものである。また、別塗りの結果は1-1b, 1-3bの結果を重ね合わせたものである。ピークサーチの結果からは、混合塗りではケイ酸ガラス、別塗りではけい酸塩水和物およびセメント由来の水和物が確認された。なお、ケイ酸ガラスは結晶質ではないため、チャートにピークはなく、非晶質であることを示すハローが確認されている。混合塗りと別塗りを比較すると、混合塗りでは、混合してから72時間後に塗布を行っているため、反応生成物であるケイ酸ガラスを塗布していることとなり、塗布材は母材と反応することはなく、

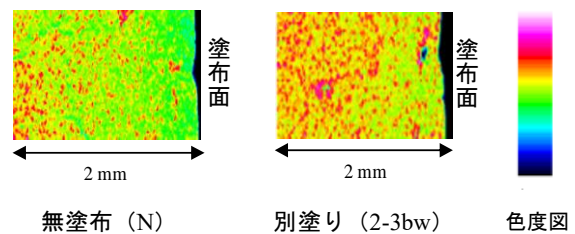


図-4 EPMA試験結果(Ca分布)

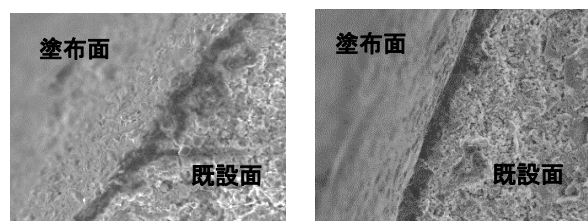
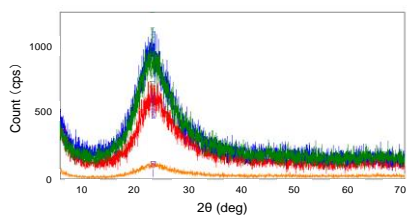
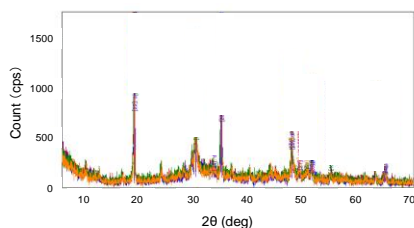


図-5 供試体側面付近のSEM画像(いずれも600倍)



混合塗り



別塗り

図-6 供試体側面付近のXRD試験結果

母材表面にはケイ酸ガラスの層が形成されたと考えられる。一方で、別塗りでは、母材内部の空げきにおいて、母材の水和物ならびに含浸材と改質水が反応することで、セメント由来の水和物が生成されたと考えられる。

## (2) 生成物の違い

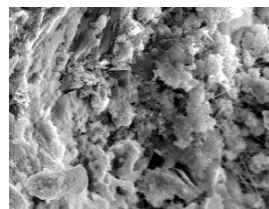
図-7 に無塗布 (N) と各濃度 (改質材 : 改質水 = 1 : 1 (1), 0.5 : 0.5 (2), 0.5 : 1 (3)) における供試体破断面の SEM 画像を示した。いずれも表面から 1 mm 付近の位置である。無塗布では針状と粒状の生成物が確認でき、空げきも多く確認できる。一方で含浸材を塗布すると、いずれの濃度においても空げきが減少しているようにみえる。濃度 1 では、小さな粒状の生成物が多量にみられた。濃度 2 では、大粒の生成物がまばらに分布し、無塗布でみられた針状物質も確認できた。濃度 3 では、大小の粒状の生成物が多量にみられた。

上記の生成物の形状と量の違いからは、濃度 1 と濃度 3 においては、改質水である水酸化カルシウム分が多く、十分に反応が進行されたが、濃度 2 は水酸化カルシウム分が少なく、反応が十分に進まなかったと考えられる。

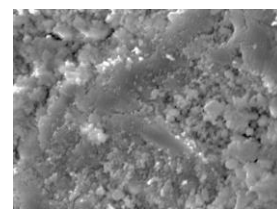
## 5. まとめ

本研究は、Ca を溶脱させた劣化セメントペースト供試体について、けい酸塩系含浸材 (改質材 : コロイダルシリカを主成分とする水溶液, 改質水 : 水酸化カルシウム水溶液) の塗布方法の違いによる改質効果とその機構に関して検討した。得られた知見を以下にまとめる。

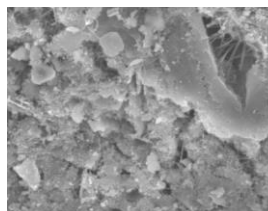
- 1) 改質材と改質水を別々に塗布し、その改質材の濃度を小さくすることにより、より大きな表面硬度や吸水性が大きく抑制される傾向を確認できた。
- 2) 改質材と改質水を事前に混合して塗布を行うと、母材内部に浸透せずに塗布面にけい酸ガラスの薄膜が形成される。この薄膜は吸水率を一時的に減少さ



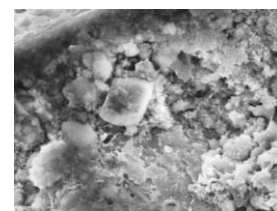
無塗布 (N)



濃度 1 (2-1bw)



濃度 2 (2-2bw)



濃度 3 (2-3bw)

図-7 供試体破断面の SEM 画像 (いずれも 2500 倍)

せるが、表面硬度の上昇には寄与しなかった。

- 3) 散水養生は、含浸材の反応が完了していない場合 (別塗り) において、表面硬度の上昇をもたらした。吸水性の低下も同時にもたらされていることから、散水養生によって生成物が多く析出し、空げきの緻密化が起きていると推察される。
- 4) Ca が溶脱した供試体では、含浸材が反応するために十分な Ca が必要である。

## 謝辞

本研究は、豊橋市イノベーション創出等支援事業の助成を受けて実施しました。三信建材工業 (株) 石田敦則氏、日研 (株) 北村真也氏、(株)サイエンス・クリエイト 伊村智史氏には、実験にあたり多くのご協力をいただきました。ここに記し、深く感謝を申し上げます。

## 参考文献

- 1) 土木学会 : けい酸塩系表面含浸工法設計指針 (案), コンクリートライブラリー137, 2012.7
- 2) 菅沼美紀, 吉田亮, 北村真也, 石田敦則 : 表面含浸材の塗布方法が劣化コンクリートの表面硬度に与える影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, pp.1607-1612, 2019.7
- 3) 山邊勝, 井ノ口公寛, 伊代田岳史 : 表面含浸材の施工の違いがコンクリートの耐久性に与える影響, 第 39 回土木学会関東支部技術研究発表会, V-35, 2011
- 4) 染谷望, 加藤佳孝 : 塗布後の養生方法が表面含浸材の改質効果に及ぼす影響の検討, コンクリート工学, Vol.35, No.1, pp.1687-1692, 2013
- 5) 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, Vol.34, No.1, pp.1606-1611, 2012