

## 論文 中性化されたコンクリートのアルカリ性回復に関する実験的研究

金武漢<sup>\*1</sup>・権寧璣<sup>\*2</sup>・姜錫杓<sup>\*3</sup>・金容魯<sup>\*3</sup>

要旨：最近、中性化のメカニズムに関する基礎的な研究と共に中性化によって性能低下した構造物の耐久性回復のため補修工法及び技術開発が活況に行なわれている。本研究では中性化したコンクリートに浸透性アルカリ性付与剤を塗布した後、表面被覆材を塗布して経過時間によるアルカリ性の回復性状と表面被覆材の種類によるアルカリ性の維持性能を定量的に比較・分析したものである。その結果、アルカリ性付与剤を塗布した場合、促進中性化によってpHが低下されたコンクリートのアルカリ性回復を確認した。また、アルカリ性付与剤を塗布した後表面被覆材の種類によってコンクリートのアルカリ性の維持性能の差が大きく現われた。

キーワード：アルカリ性付与剤, 中性化, 耐久性, pH, 表面被覆材

### 1. はじめに

コンクリートは半永久的な建設材料として建築・土木の分野で多く使用され、鉄筋コンクリート構造物は社会資本として大きな規模を占めている。しかし、設計、使用材料、調査条件、施工精度及び使用環境によってコンクリート構造物の耐久性能は大きく影響を受け、標準仕様に準じて施工した構造物でも時間の経過に伴って環境要因及び劣化要因などの複合的な相互作用によって徐々に劣化し、その性能が低下する。<sup>1),2)</sup>

特に、コンクリートの中性化は時間が経過するほど増加する代表的な劣化機構として、打設直後コンクリートのpHは12~13の強アルカリ性を示すが大気中の炭酸ガスの浸透、酸性雨などによってpH 8.5~10程度にアルカリ性を消失することになる。コンクリートの中性化が鉄筋部分に達していなければ一般的に問題ないが、中性化が鉄筋部分まで達するとコンクリートの強アルカリ性に基づく内部鉄筋に対する防食機能が低下して不動態状態が破れ、鉄筋の腐食によるかぶりコンクリートの亀裂・剥落及び鉄筋の耐力限界に到達して耐久性能が低下する。<sup>3),4),5),6)</sup>

最近、コンクリートの中性化メカニズムに関する

研究と共に中性化した構造物の耐久性向上技術に関する研究が多くなされ、代表的な中性化抑制工法としてコンクリート表面処理、含浸材処理、断面修復、表面被覆などの方法が提案されている。<sup>7),8),9),10),11)</sup>

本研究は既に報告<sup>2)</sup>されている浸透性アルカリ性付与剤を中性化したコンクリートに塗布した後、表面被覆材を塗布して経過時間によるアルカリ性の回復性状と表面被覆材の種類と屋外暴露材齢別アルカリ性の維持性能を定量的に比較・分析したものである。また、実験的にアルカリ性回復性能が確認されたアルカリ性付与剤を中性化及び塩害被害を受けた実構造物の補修工法に適用した事例を報告する。

### 2. 実験概要

#### 2.1 実験計画

本研究の実験計画はTable 1に示すように中性化促進させたコンクリートに浸透性アルカリ性付与剤を塗布した後、6種類の表面被覆材を塗布して屋外暴露材齢によってアルカリ性の回復性状と表面被覆材の種類によるアルカリ性の維持性能を評価した。

塗布前, 塗布直後, 屋外暴露1週, 4週, 12週,

\* 1 大韓民国 忠南大学校 工科大学 建築工学科, 教授・工博 (正会員)

\* 2 大韓民国 弘龍Refresh建設(株) 技術事業本部長, 専務理事, 工博(正会員)

\* 3 大韓民国 忠南大学校大学院 建築工学科, 博士課程

Table 1 Experimental program

W/C	Compressive strength at 28 days (N/mm <sup>2</sup> )	Coating amount of alkalization agent (g/m <sup>2</sup> )	Kinds of coating type		Recovering condition	Item of measurement	Condition of accelerated carbonation
0.65	20.8	400~450	Nothing	Type0	out door	<ul style="list-style-type: none"> <li>• carbonation depth</li> <li>• photo</li> <li>• pH</li> <li>• ICP analysis</li> <li>• XRD</li> <li>• SEM</li> </ul>	temperature 40℃ humidity 50% RH CO <sub>2</sub> 10%
			R	Type1			
			R+P	Type2			
			R+RP	Type3			
			R+M	Type4			
			R+RM	Type5			
			R+RM+P	Type6			

\* R : Impregnating alkalization agent, P : Water paint, RP : Repellent paint, M : Paste, RM : Polymer cement paste

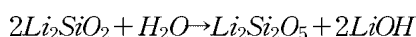
30週, 52週に中性化深さの測定, 写真撮影, pH測定(45週まで)を行なった。なお, 塗布直後及び屋外暴露30週にICP分析を行なった。

## 2.2 使用材料及び試験体製作

### (1) 使用材料

中性化促進及び回復に使用したコンクリート試験体の調査をTable 2に示し, 使用材料の物理的な性状をTable 3に示す。

中性化した試験体にアルカリ性を回復させるために使用した浸透性アルカリ性付与剤は, Table 4に示すようにケイ酸リチウム( $Li_2SiO_3$ )を主成分にしたpH11±0.5の強アルカリ性の水溶液を使用した。浸透性アルカリ性付与剤としてのケイ酸リチウムは化学式 $Li_2O \cdot xSi_2O \cdot aq$ で示され, その構造はポリシリケート(polysilicate)の形でイオンよりは大きい, コロイドよりはるかに小さく, 粘度も10cP程度と小さいため, コンクリートやモルタルによく浸透する。そのアルカリ性は末端の水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)によるものであり, pHは11.5以上で水と反応して水酸化リチウム及びシリカ固形分を生成する反応式を次に示す。



アルカリ性付与剤を塗布した後, 表面被覆材はペイント, ポリマーセメントペースト, 抜水ペイントを使用し, これらの物理的な性状はTable 5に示す。

### (2) 試験体製作

本研究に使用した試験体は7.5×10×40cmの角形試験体として製作し, 試験体は打込み後1日で脱型して4週間の標準水中養生を行なった後, 6週間の中性化促進試験を行なった。

Table 2 Mix proportions

W/C	S/A (%)	Unit weight (kg/m <sup>3</sup> )			
		Water	Cement	Sand	Gravel
0.65	39.1	196	302	710	1114

Table 3 Physical properties of used materials

Cement	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kinds : Ordinary portland cement</li> <li>• Specific gravity : 3.15</li> </ul>
Sand	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kinds : River sand</li> <li>• Specific gravity : 2.60</li> </ul>
Gravel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kinds : Crushed gravel</li> <li>• Specific gravity : 2.62</li> <li>• Limit size : 25mm</li> </ul>

Table 4 Physical properties of impregnating alkalization agent

Component	pH	Viscosity	Specific gravity	Color
$Li_2SiO_3$	11 ± 0.5	10cP	1.09 ± 0.02	Brown

Table 5 Physical properties of finishing materials

Anti-corrosive paste	<ul style="list-style-type: none"> <li>Anti-chloride · Anti-alkali : good</li> <li>Water-permeability : 0.4ml/day</li> <li>Steam-transmission : 20g/m<sup>2</sup> · day</li> <li>Adhesion to bar : 98.4kg/cm<sup>2</sup></li> </ul>
Repellent paint	<ul style="list-style-type: none"> <li>pH : more than 4</li> <li>Specific gravity : 0.87±0.02</li> <li>Volatile liquid : 4.8±2</li> </ul>
Paint	<ul style="list-style-type: none"> <li>Specific gravity : 1.38</li> <li>Viscosity : 88cP</li> <li>pH : 8.8~9.5</li> <li>Volatile liquid : 41%</li> <li>Component : acryl emulsion type</li> </ul>

中性化促進試験は恒温恒湿試験槽を用いて温度40℃, 相対湿度50%及び炭酸ガス10%の条件で行なった。

De-molding	Water Curing	Accelerated carbonation test	Alkalization agent + Finishing material coating (6Types)	Out door exposure
1day	4weeks	6weeks	-	52weeks (1year)

Fig. 1 Flow of experiment

中性化促進試験直後，角形試験体の全面を研磨して浸透性アルカリ性付与剤を標準塗布(400~450 g/m<sup>2</sup>)した後，6種類の表面被覆材を塗布して52週間(1年)Fig. 1のように屋外暴露試験を行なった。

### 2.3 測定項目及び測定方法

中性化深さの測定は試験体を一定厚さで切断して破断面に1%のフェノールフタレイン溶液を噴霧して赤色に着色しない部分までの距離を測定した。中性化深さを測定した面は大気に直接露出しないようにエポキシ樹脂でシールした。

なお，表面被覆材の種類によるアルカリ性の維持性能を定量的に評価するためにコンクリート表面から0~5mm, 5~10mm, 10~15mmまで3段階でペースト試料を採取して蒸留水に溶解させた後，電位差適定装置(716DMS Titrino, Metrohm)を使用してpHを測定した。本実験に使用した電位差適定装置をPhoto 1に示す。

アルカリ性付与剤の主成分のLi<sup>+</sup>の浸透量を定量的に分析するためにICP(Induced Coupled Plasma)分析を行なった。

## 3. 実験結果の分析及び検討



Photo 1 pH meter

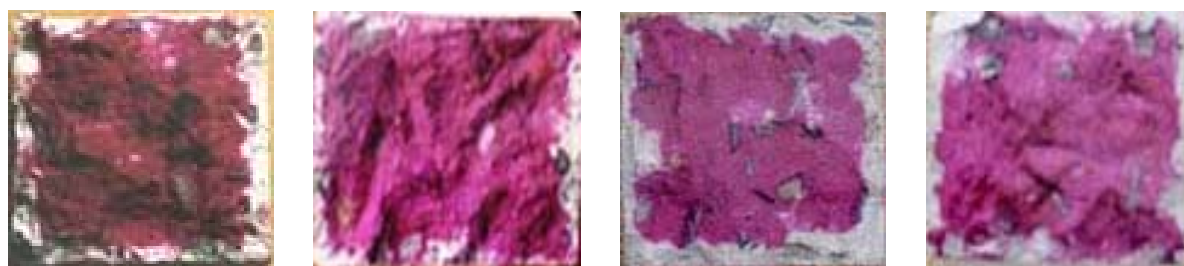
### 3.1 フェノールフタレイン法による評価

Photo 2はフェノールフタレイン法による測定結果を示したもので，中性化促進直後の中性化深さは9mm程度であるが，アルカリ性付与剤の塗布直後中性化された部位が着色になることを示している。

一方，アルカリ性付与剤のみ塗布した試験体の場合，中性化した部位が塗布直後では赤く着色してアルカリ回復性能を確認したが，材齢52週では浸透性アルカリ性付与剤の塗布前と同じになった。表面被覆処理を行ったType 6(アルカリ性付与剤+ポリマーセメントペースト+ペイント)試験体の場合，材齢52週でも中性化した部位が赤く着色しており，アルカリ性を維持していると考えられる。

### 3.2 pH測定結果

Fig. 2は表面被覆材の種類及び深さ別屋外暴露によるコンクリートのpH変化を示したもので，アルカリ性付与剤塗布前のpHはコンクリート表面から0~5mmの場合9.58, 5~10mmの場合11.54, 10~15mmの場合11.91を示している。中性化促進試験を行った後コンクリート表面から



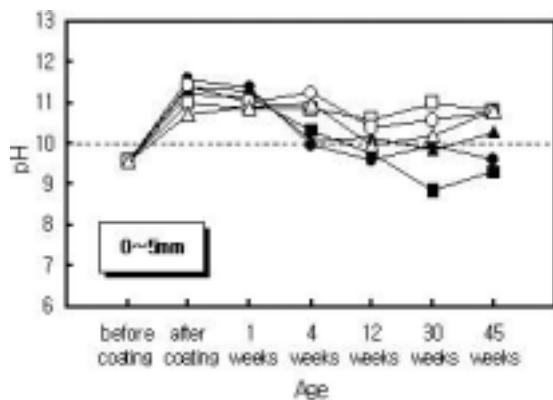
(a) After accelerated carbonation test

(b) After coating alkalinization agent (Type6)

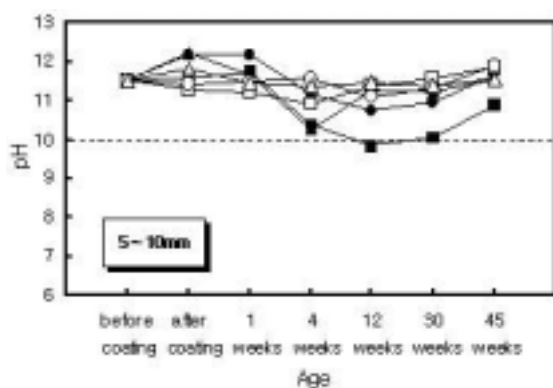
(c) Out door 52weeks (Type1)

(d) Out door 52weeks (Type6)

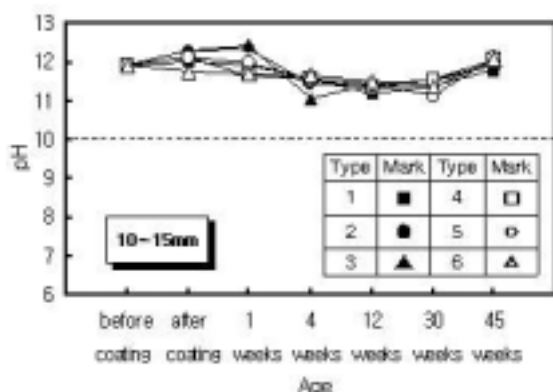
Photo 2 Alkali-recovery performance



(a) 0~5mm



(b) 5~10mm



(c) 10~15mm

Fig. 2 pH according to age and depths

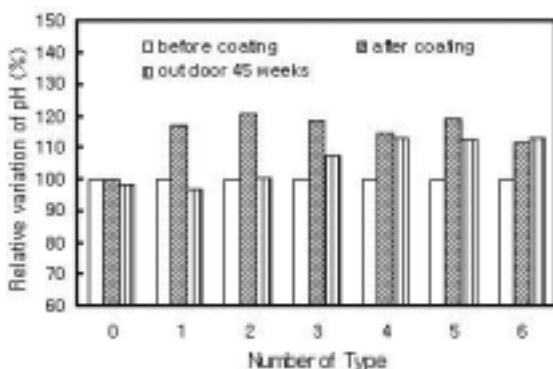


Fig. 3 Relative variation of pH between before and after of alkalinization agent coating (0~5mm)

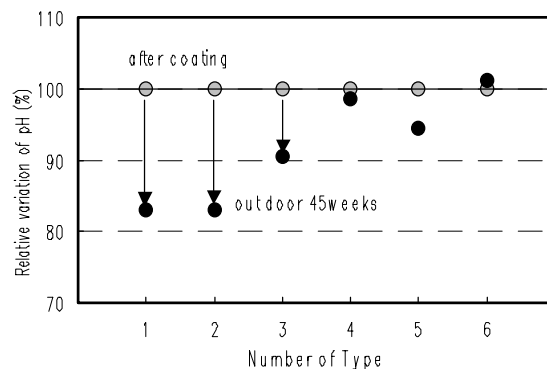


Fig. 4 Relative variation of pH after alkali recovered (0~5mm)

0~5mmでは炭酸ガスの侵透による中性化によってpHは10以下に低くなったが、アルカリ性付与剤を塗布した場合pHが11程度に増加してアルカリ性が回復したと考えられる。

一方、表面被覆材によるアルカリ性回復性能の維持はコンクリート表面から5mmまで屋外暴露材齢によるpHは最も大きく変化して屋外暴露材齢が増加するほどpHが徐々に低下する。特にType 1, 2, 3の場合、アルカリ性付与剤塗布直後と比べ屋外暴露材齢によるpH低下幅は大きくなる。一方、Type 4, 5, 6の場合、相対的に屋外暴露材齢によるpH低下幅は小さい。また、このような傾向は表面から深さ5~10mmまでも示している。

Fig. 3はコンクリート表面から5mmまでのアルカリ性付与剤塗布前後の相対pH変化率を示したもので、アルカリ性付与剤塗布によるpHの増加は試験体の種類によって多少の差異を示しているが、アルカリ性付与剤塗布前と比べpHが10%以上増加した。しかし、屋外暴露45週ではType 1とType 2の場合、pHはアルカリ性付与剤の塗布前と同じ値を示しており、屋外暴露材齢によるアルカリ性の維持性能が多少落ちる傾向を示す。一方、Type 4, 5, 6の場合、塗布前と比べ10%以上高い値を示しており、アルカリ性回復性能維持が相対的に良好なものと考えられる。

Fig. 4はコンクリート表面から5mmまでのアルカリ性付与剤塗布直後と比べて屋外暴露材齢45週の相対pH変化率を示したもので、Type 4とType 6の場合、アルカリ性付与剤塗布直後と同一程度のpHを維持している。

しかし、Type 1とType 2の場合、屋外暴露材齢45週のpHはアルカリ性付与剤塗布直後と比べ20

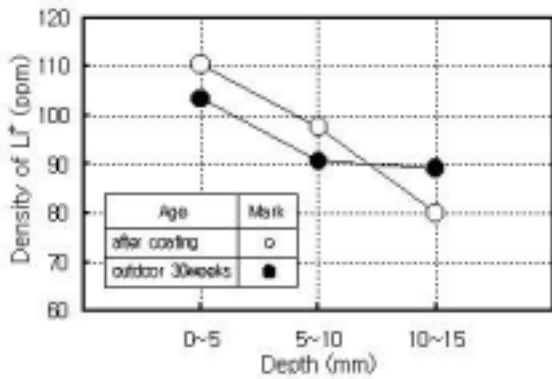


Fig. 5 Density of  $Li^+$  according to depth

%程度減少しており、アルカリ性付与剤塗布前と同様の水準を示している。したがって、アルカリ性付与剤を塗布した後、適切な表面被覆材を塗布すると回復したアルカリ性を維持することができると考えられる。

### 3.3 ICP分析の結果

コンクリート表面から深さ方向の浸透量を定量的に把握するためにアルカリ性付与剤の主成分である $Li^+$ をICP分析を通じてアルカリ性付与剤塗布直後及び屋外暴露30週で測定した。その結果をFig. 5に示す。

アルカリ性付与剤塗布直後の $Li^+$ 濃度はコンクリート表面から0~5mmの場合110.4ppm、5~10mmの場合97.6ppm、10~15mmの場合80.2ppmとなり、表面部のアルカリ性付与剤の浸透量が最も高い値を示した。浸透深さはコンクリート表面から15mm以上であると考えられる。

一方、屋外暴露30週においてもコンクリート表面から深さごとに、 $Li^+$ の濃度はアルカリ性付与剤塗布直後と比べ同様の結果を示しているが、表面から深さ15~30mmにおいては表面から内部へ濃度拡散によってアルカリ性付与剤塗布直後と比べ $Li^+$ 濃度が高い値を示したもので考えられる。

## 4. 補修工事の適用例

### 4.1 対象構造物の概要

本研究で検討した浸透性アルカリ性付与剤と塩害防止材を塗布する補修工法を適用した対象構造物は、Table 6及びPhoto 3のように大韓民国仁川地方に位置している構造物として1975年に建設されたRC造栈橋式の埠頭である。

Photo 4は本補修工事の対象構造物の劣化状

Table 6 Synopsis of Structure

Classify	Substance
Completion	1975
Form	Reinforced Concrete Structure
Location	Handong, Incheon, Korea



Photo 3 Panoramic view of structure



Photo 4 Deterioration Conditions



Photo 5 Completion condition of the work

況を示したもので、中性化及び塩害によるものと思われる鉄筋の腐食が観察された。

#### 4.2 補修工事の内容

本補修工事ではケイ酸リチウム系浸透性アルカリ性付与剤塗布によりコンクリートの再アルカリ化と表層強化を図り、更に、塗布形防せい剤を塗布して、含有する塩化物から鉄筋を保護し、SBR系ポリマーセメントペースト及びモルタルによる断面修復と下地調整を行った。

#### 4.3 補修工事の結果及び考察

Photo 5は補修工事1年経過後の対象構造物の現状を示したもので、補修後さび汁の流出や補修用モルタルの欠落などの異常及び仕上げ材の劣化は認められていない。このように、補修後1年経過した時点で、耐久性上問題となるような変状は認められず、本補修工法の有効性が確認できた。

#### 5. まとめ

中性化したコンクリートにアルカリ性付与剤を塗布して中性化回復及び表面被覆材の種類によるアルカリ性維持性能に関する実験的研究をまとめると以下のようになる。

- 1) 中性化したコンクリートのアルカリ付与剤塗布によるアルカリ性回復性能がpH及びフェノールフタレイン法を通じて認められた。また、アルカリ性付与剤塗布によってpHはアルカリ性付与剤塗布前と比べて10%以上増加した。
- 2) アルカリ性付与剤を塗布した後、屋外暴露材齢によるアルカリ性維持性能は表面被覆材の種類によって差異を示しており、アルカリ性付与剤を塗布した後に適切な表面被覆材を塗布すると回復したアルカリ性を長く維持することができると考えられる。
- 3) アルカリ性付与剤塗布による $Li^+$ のコンクリート浸透はICP分析を通じて認められ、その浸透深さはコンクリート表面から15mm以上になると考えられる。

#### 謝辞

本研究は大韓民国建設交通部産・学・研共同開発事業(2001年度)である『塩害及び中性化の被害を受けたコンクリート構造物の耐久性回復のための補修工法システム開発及び実用化方案』に関する一連の研究の結果である。ここに記して感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 小林一輔ほか：炭酸化研究委員会報告書，日本コンクリート工学協会，東京，1993
- 2) 和泉意登志：構造物の耐久性設計手法例 -鉄筋のがぶり厚さの信頼性設計手法-，コンクリート工学，pp. 38~42，1988
- 3) 森永 繁：鉄筋の腐食速度に基づいた鉄筋コンクリート建築物の寿命予測に関する研究，東京大学学位論文，1986
- 4) 岸谷孝一・西沢紀昭：コンクリートの耐久性シリーズ 中性化，技報堂出版，東京，1986，pp.1~4
- 5) 金武漢ほか：モルタル及びコンクリートの中性化に影響を及ぼす透気係数に関する実験的研究，日本コンクリート工学年次論文報告集，2000. 6，pp.193~198
- 6) 福島敏夫：鉄筋コンクリート造建築物の寿命，技報堂出版社，1990
- 7) 伊部 博：防せい剤，アルカリ性付与剤及びポリマーセメントモルタルの併用による鉄筋コンクリート構造物の耐久性改善，日本大学博士学位論文，平成8年3月
- 8) 日本建築学会：鉄筋コンクリート造建築物の耐久性調査・診断および補修指針(案)・同解説，社団法人日本建築学会，東京，1997，pp.163~171
- 9) 防食研究委員会：中性化したコンクリート構造物の補修技術の現状，日本コンクリート工学協会，1989
- 10) Moo-han Kim, Young-Jin Kwon：Technology and Application of Impregnating Alkalization Agent to Concrete Structures, Journal of Korea Concrete Institute, Vol 8, No. 5, 1996, pp.52~60
- 11) (財)国土開発技術研究センター：鉄筋コンクリート造建築物の耐久性向上技術，技報堂，pp. 32~48，1986