

# 報告 含浸性表面改質材の効果に関する研究

宇野 洋志城<sup>\*1</sup>・市野 大輔<sup>\*2</sup>・歌川 紀之<sup>\*3</sup>

**要旨**：本研究では、平均径が 7nm（ナノメータ）程度の微細な粒子が水に分散した状態にある典型的な非結晶のケイ酸質材料からなる新しい含浸性表面改質材を対象に、その表面改質効果を定量的に評価するための実験を行った。その結果、コンクリート中の細孔組織の緻密化を表す指標である透水、中性化および塩分浸透に対する抵抗性が向上し、凍害に対しても改善効果が認められることが明らかとなった。

**キーワード**：耐久性、透水性、中性化、塩分浸透、凍害、含浸性、表面改質

## 1. はじめに

近年のコンクリート構造物のリニューアル案件の増加につれて、補修・補強工法およびそれに適した様々な性能が付与された新材料の開発・改良は多種多様化の様相を呈している。

たとえば、代表的なポリマーセメントのような無機系の断面修復材料以外にも、透過する水分や二酸化炭素を遮断するための樹脂系塗膜材料や、浸透性防水材料のように撥水効果がある新材料などが開発され、新設時に耐久性向上の観点からそれらが表面被覆・表面改質のために使われる事例が増えている。

このような表面被覆、表面改質技術について現状を調査するとともにコンクリートの劣化抑制、耐久性向上における要求性能を整理し、これらの技術の定量的な評価手法の検討が行われている（2004年2月）<sup>1)</sup>。

そこで、筆者らは新しい含浸性表面改質材として、極めて微細な SiO<sub>2</sub>粒子が水に分散した状態にある典型的な非結晶のケイ酸質材料を選定し、その表面改質効果を定量的に評価した。

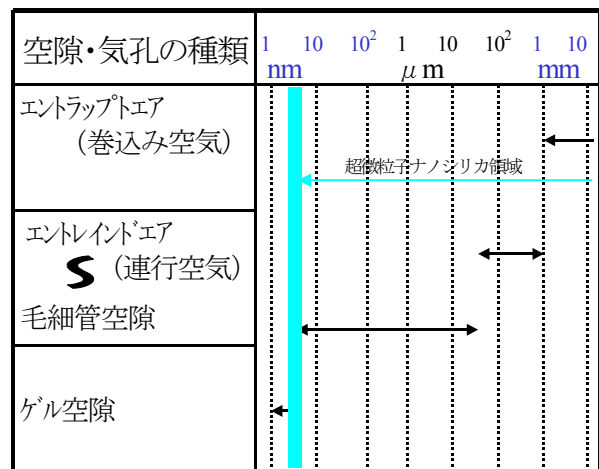
本報告は、この新材料（以下、超微粒子ナノシリカと称す）を含浸させた供試体による各種試験の結果について述べ、考察するものである。

## 2. 超微粒子ナノシリカ

### 2.1 特徴

超微粒子ナノシリカの特徴は、その粒子の細かさである。平均径は 7nm 程度とコンクリート中の毛細管空隙よりも小さく、深さ方向に含浸しながら細孔組織の緻密化が期待できる。

表-1 空隙・気孔分布



セメントコンクリート中の空隙・気孔の大きさを表-1に示す。大きい方から順番に未充てん箇所と呼ばれる空隙～エントラップトエア（巻き込み空気）>エントレインドエア（連行空気）～毛細管空隙>ゲル空隙に大別すると、毛細管空隙よりも小さい超微粒子ナノシリカはゲ

\*1 佐藤工業（株） 中央技術研究所 主任研究員（正会員）

\*2 佐藤工業（株） 中央技術研究所

\*3 佐藤工業（株） 中央技術研究所 チームリーダー Ph.D.

ル空隙からの吸収による浸透（スポンジ現象）が期待できる。そのため一般の浸透性防水材がコンクリート表面から 10～20mm 程度まで浸透するのに対し、超微粒子ナノシリカ（主成分：水溶性ケイ酸ナトリウム）は 100～150mm 程度まで浸透が可能である<sup>2)</sup>。

## 2.2 反応メカニズム

コンクリート中における超微粒子ナノシリカの反応メカニズムは以下のように推定される<sup>2)</sup>。

- (1) まず、コンクリート表面から毛細管現象や浸透圧によって超微粒子ナノシリカが内部侵入する。
- (2) 超微粒子ナノシリカはセメントの水和物である水酸化カルシウムと反応してケイ酸カルシウムと水に分解され、それ以外の遊離したアルカリ性水和物とも反応して非結晶のケイ酸ゲルが生成される。
- (3) これらのシリカゲルが毛細管空隙やゲル空隙へ充てんされ（＝細孔組織の緻密化）、細孔組織が緻密化される。

その結果、コンクリート表面および内部が改質されて中性化や塩害などの外的侵食要因に対するバリア効果が生まれ、耐久性の向上がもたらされる。

## 3. 性能確認試験

### 3.1 確認項目

室内試験により確認する項目およびその評価方法を表－2に示す。

### 3.2 供試体の種類

性能確認のために準備した供試体はセメントの種類を変えて最大3種類とした。

#### (1) 使用材料

使用セメントは一般構造物を想定した普通ポルトランドセメント、高炉セメント B 種およびダム等の大型マスコンクリート構造物を想定した中庸熟フライアッシュセメントとした。

#### (2) 配合

供試体作成に用いたコンクリートの示方配合と使用材料の物性値を併せて表－3に示す。

表－2 確認項目および評価方法

確認項目	評価項目	評価方法
透水性	透水係数	細孔組織の緻密化の指標に透水係数を選び、無処理の場合と比べる。
中性化	中性化深さ	中性化し易さの指標に中性化深さを選び、無処理の場合と比べる。傾向が現れるまでの時間を短縮するために、日常の環境より二酸化炭素濃度を高く設定して促進養生させて中性化させる。
凍結融解抵抗性	耐久性指数	内部劣化の指標に動弾性係数の低下を選び、無処理の場合と比べる。
塩分浸透性	塩化物イオン含有量	塩分の浸透し易さの指標に一定深さでの塩化物イオン含有量を選び、無処理の場合と比べる。

表－3 示方配合

No.	スランブ (cm)	W/C (%)	空気量 (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					備考
					W	C	S	G	A	
1	18±2.5	55.0	4.5±1.5	44.0	165	300	872	1050	0.75	C:普通ポルトランドセメント
2	8±2.5	53.6	4.5±1.5	43.9	161	300	793	1049	3.00	C:高炉セメントB種
3	3±1.0	46.7	3±1.0	28.0	98	210	601	1650	3.15	C:中庸熟フライアッシュセメント(30%置換)

使用材料はC:備考のとおり

S:栃木県葛生産石灰岩系砕砂 (No.1,3), 表乾密度 2.67g/cm<sup>3</sup>, 吸水率 1.19%, 粗粒率 2.74

S:茨城県鹿島産陸砂 (No.2), 表乾密度 2.60g/cm<sup>3</sup>, 粗粒率 2.60

G:栃木県田沼産玄武岩系砕石 (No.1,3), 表乾密度 2.85g/cm<sup>3</sup>, 吸水率 0.62%, 粗粒率 6.68

G:栃木県葛生産石灰岩系砕石 (No.2), 表乾密度 2.69g/cm<sup>3</sup>, 実積率 61.0%

A:AE減水剤

### 3.3 試験手順

試験全体のフローを図-1に示す。

#### (1) 供試体の作成

供試体作寸法は透水試験用にはφ15×30cmの円柱とし、それ以外は10×10×40cmの直方体とした。作成後は材齢1日で脱型し、以後表面改質材を含浸させるまで恒温恒湿室内にて気中養生(20℃, 60%RH)を実施した。養生条件に気中養生を選んだのは、無処理の供試体との相対比較により評価するために養生が共通であればよしとしたことに加えて、含水比を低くすることで含浸効果に差が表れ易いと考えたからである。

#### (2) 供試体への含浸

供試体への含浸は材齢14日時点で実施し、円柱供試体および直方体の供試体ともに底型枠に接していた面に対して10cmの距離から5N/mm<sup>2</sup>程度の圧力で噴射した。噴射量の目安は0.3L/m<sup>2</sup>とした。

#### (3) 供試体の養生

含浸処理後における供試体の養生は、凍結融解試験用に材齢21日から水中養生を実施する以外は試験開始材齢まで気中養生を継続した。

#### (4) 各種試験の実施

凍結融解試験は材齢28日から開始し、それ以外の試験は材齢56日から開始した。

### 3.4 試験方法

#### (1) 透水試験

今回は、供試体に一定圧力の水を作用させ、一定時間内に供試体に圧入した水量、または浸透深さによってコンクリートの緻密さを評価するインプット法を採用した。

透水試験にはとくに規準がなく、既往文献<sup>2)</sup>に示す方法で試験を実施した。

なお、供試体は表-3で示した3種類すべてを用いた。

- 1) 材齢49日より円柱供試体の周囲(含浸処理を施した面と打ち上がり面以外)をエポキシ樹脂でコーティングする。
- 2) 材齢56日より透水試験を開始する。  
試験体の端面(含浸処理した面)に14日

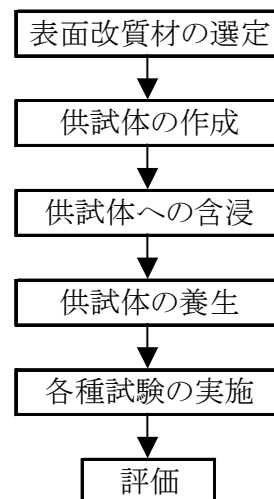


図-1 試験全体のフロー

間、0.5N/mm<sup>2</sup>の水圧をかける。

- 3) 試験体を割裂して表面からの浸透深さを測定し、透水係数を算出する。

#### (2) 促進中性化試験

試験方法は、基本的な部分は日本建築学会の高耐久性鉄筋コンクリート造設計施工指針(案)・同解説「コンクリートの促進中性化試験方法(案)」に準拠した<sup>4)</sup>。この試験方法では、屋内環境条件が二酸化炭素濃度0.1%であると想定すれば50倍、屋外環境条件が二酸化炭素濃度0.03%であると想定すれば167倍の促進試験に相当する。

なお、供試体は表-3で示した3種類のうち、普通ポルトランドセメントと高炉セメントB種を使用した2種類を用いた。

- 1) 材齢49日より含浸処理を施した1面を残してエポキシ樹脂でコーティングする。
- 2) 材齢56日より促進中性化試験を開始する。  
促進養生は、温度20℃、相対湿度60%、二酸化炭素濃度5%の恒温恒湿室内で実施する(促進期間全26週)。
- 3) 促進養生開始後、1, 4, 8, 13, 26週において部分割裂し、1%フェノールフタレイン溶液を噴霧した際の着色部を未中性化部分と判断して中性化深さを測定する。

### (3) 凍結融解試験

試験方法は、基本的に JIS A 1148 の「コンクリートの凍結融解試験方法」に準拠した。

なお、供試体は表-3 で示した3種類のうち、普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種を使用した2種類を用いた。

- 1) 材齢 28 日から凍結融解試験を開始する。
- 2) 30 サイクル毎に取り出し、300 サイクルまで重量変化と一次共鳴振動数を測定する。
- 3) 試験より得られた一次共鳴振動数より、相対動弾性係数および耐久性指数を算出する。

### (4) 促進塩分浸透試験

促進塩分浸透試験にはとくに規準がなく、既往文献<sup>2)</sup>に示す方法で試験を実施した。

なお、供試体は表-3 で示した3種類のうち、普通ポルトランドセメントを使用した1種類を用いた。

- 1) 材齢 49 日より含浸処理を施した1面を残してエポキシ樹脂でコーティングする。
- 2) 材齢 56 日より促進塩分浸透試験を開始する。促進養生は、温度 20°C、相対湿度 60%の恒温恒湿室内で塩分濃度 3%の人工海水に供試体を繰返し浸漬して実施する(3日浸漬+4日乾燥を1サイクルとして全26サイクル)。
- 3) 供試体浸漬前(初期値)、1ヶ月後、3ヶ月後、6ヶ月後において、表層から深さ 10±5mm および 25±5mm の2箇所の全塩分(塩化物イオン含有率)を、JCI SC-5「硬化コンクリート中に含まれる全塩分の簡易分析方法」に準拠して測定する。

## 4. 試験結果および考察

### 4.1 不透水性

透水試験結果を図-2に示す。

試験結果から算出した透水係数に関しては、普通ポルトランドセメントを使用した供試体で

は含浸処理の有無による差は殆ど認められなかったが、高炉セメント B 種と中庸熱フライアッシュセメントを使用した供試体では含浸処理を施した面の方が無処理面に比べて明らかに小さく、前者で 24%、後方で 58%になり、コンクリート中の透水を妨げる改善効果(遮水効果)が十分認められた。

一般のコンクリートの透水係数が  $10^{-10}$  cm/sec レベルであるのに比べてこれら供試体の透水係数は大きい印象を受けた。これは、一般に乾燥は水密性を低くする<sup>5)</sup>といわれているように、試験開始材齢までの気中養生がその原因であると考えられた。

養生条件が気中養生であったことは、とくに高炉セメント B 種と中庸熱フライアッシュセメントを使用した供試体において影響が大きく、含浸処理を施した材齢 14 日段階では水和反応に加えて供試体中コンクリートに含まれるスラグの潜在水硬性やポゾラン反応を不十分なものとし、湿潤養生を実施した場合と比べて細孔組織が粗な状態であったものと考えられた。

その結果、超微粒子ナノシリカはより深く含浸し、無処理に比べて十分な効果(含浸効果の差)が表れたものと考えられた。

逆に、普通ポルトランドセメントを使用した供試体では、養生条件が気中養生であったとしても材齢 14 日以前の段階で含浸処理を施した方が透水係数の改善効果がより明確に得られたのではないかと考察された。

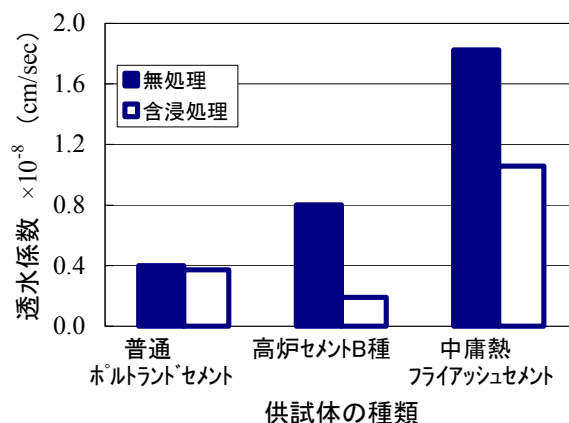


図-2 透水試験結果

## 4.2 中性化抵抗性

促進中性化試験結果を図-3に示す。

セメント種類による差は認められるが、各供試体で同様の傾向を示し、含浸処理を施した面の方が中性化深さは小さく、普通ポルトランドセメントを使用した供試体では含浸処理を施した面の中性化深さは無処理面の70%、高炉セメントB種を使用した供試体では同様に84%となった。

本来、中性化深さに関しては初期段階における水酸化カルシウム生成量（アルカリ度）の差により高炉セメントB種よりも普通ポルトランドセメントを使用した供試体の方が小さくなるのが予想されるので、絶対値で評価した場合でもこの結果は妥当であると考えられた。

## 4.3 耐凍害性

凍結融解試験結果を図-4に示す。

その傾向はセメント種類により差があり、普通ポルトランドセメントを使用した供試体（供試体作成時の空気量は3.0%、試験開始材齢28日の圧縮強度39 N/mm<sup>2</sup>）では含浸処理を施した方が動弾性係数の減少が少なく、300サイクル終了時点でも耐久性指数は90以上を確保することが確認でき、240サイクル時点で耐久性指数が60を下回った無処理と比べて改善効果が十分に認められた（60以上あれば凍害に対して高耐久のと判断した）。

一方、高炉セメントB種を使用した供試体（供試体作成時の空気量は4.3%、試験開始材齢28日の圧縮強度33 N/mm<sup>2</sup>）では結果に差異が認められず、処理の有無にかかわらず同様の傾向で動弾性係数が減少し、240サイクル時点で耐久性指数は共に60を下回った。

また、試験終了後の供試体の表面状況を比較すると（写真-1参照）、含浸処理面では300サイクルを経過した後もスケーリングやポップアウト等の痕跡は確認されず、スケーリングに対する抵抗性が向上していること明らかである。

これは、細孔組織が緻密化されることによって表層が強化されたからと考えられた。

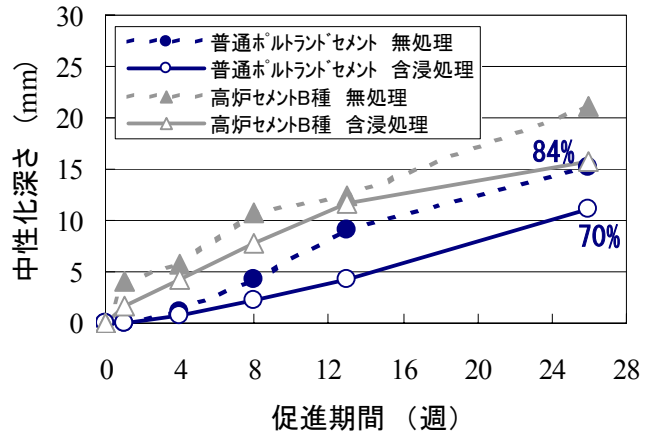


図-3 促進中性化試験結果

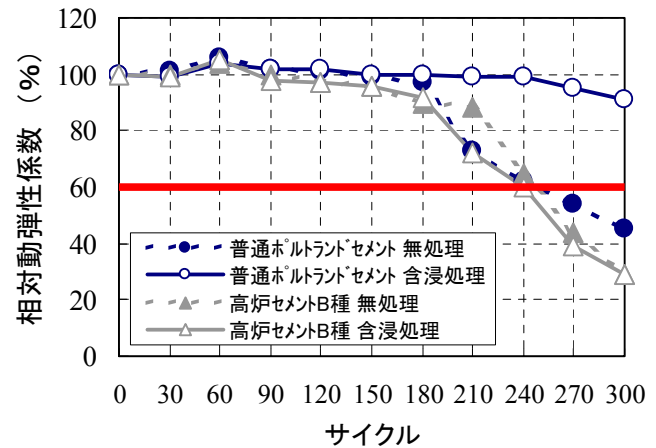
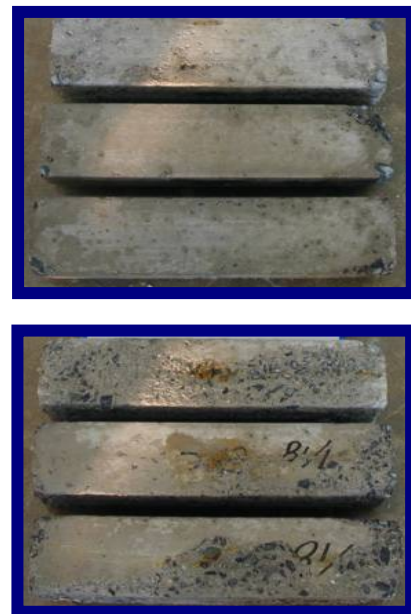


図-4 凍結融解試験結果



(上: 含浸処理を施した普通ポルトランドセメント供試体 300サイクル後)  
(下: 無処理の普通ポルトランドセメント供試体 300サイクル後)

写真-1 供試体表面のスケーリング状況



#### 4.4 塩分浸透抵抗性

普通ポルトランドセメントを用いた供試体の促進塩分浸透試験の結果を図-5に示す。

塩化物イオン含有量は、各サイクルで明らかに含浸処理を施した面の方が浸透し難く、表層からの深さ $10\pm 5\text{mm}$ の位置における塩化物イオン含有量は促進期間26週経過時点で無処理面の65%となった。

塩化物イオンの浸透状況は拡散理論に基づいており、この促進試験がどこの環境を再現しているかは断定できないが、相対的に評価すれば、含浸処理により遮塩性に対する改善効果が確実に得られることがわかった。

#### 5. まとめ

超微粒子ナノシリカにより表面改質された供試体の性能確認試験結果から明らかになったことを以下に示す。

- (1) 不透水性の改善効果が認められる。その効果はセメントの種類により差が生じ、無処理に比べて透水係数は高炉セメントB種を使用した場合で24%、中庸熟フライアッシュセメントを使用した場合で58%になった。
- (2) 中性化抵抗性の改善効果が認められる。その効果はセメントの種類により差が生じ、無処理に比べて中性化深さは普通ポルトランドセメントを使用した場合で70%、高炉セメントB種を使用した場合で84%に抑えられた。
- (3) 耐凍害性の改善効果が認められる。その効果はセメントの種類により差が生じ、無処理に比べて耐久性指数は普通ポルトランドセメントを使用した場合で90以上を確保した。また、スケーリングに対する抵抗性も高まり、耐凍害性の向上と同時に表層の強化も図ることができる。
- (4) 塩分浸透抵抗性の改善効果が認められる。無処理に比べて表層から深さ $10\pm 5\text{mm}$ 位置の塩化物イオン含有量は普通ポルトランドセメントを使用した場合で65%に抑えられた。

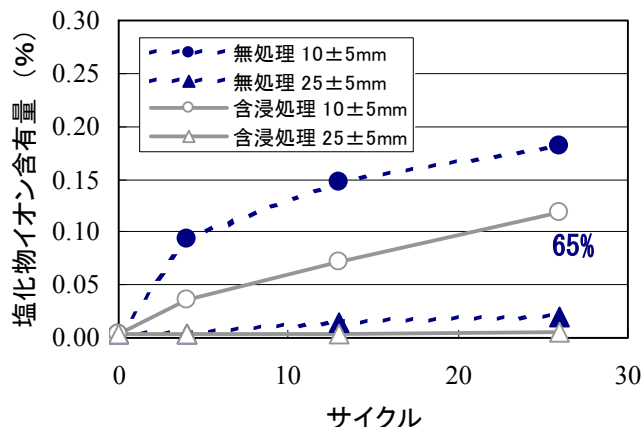


図-5 促進塩分浸透試験結果

今回の供試体は噴射前後において気中養生を実施した。そのため含浸効果が向上した可能性がある。今後は噴射前後の養生条件が及ぼす影響に関して、湿潤養生を含めてさらに検討が必要である。

#### 6. おわりに

本報告では、新しい表面改質材として超微粒子ナノシリカを選定し、含浸処理した場合の性能確認試験の結果について考察を述べた。

現在、実構造物を対象に施工性と耐久性に関するデータを収集している段階であり、今後これらの結果を報告する予定である。

#### 参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート技術シリーズ 58 コンクリートの表面被覆および表面改質に関する技術の現状，2004
- 2) プロテクリート技術資料
- 3) 木村定雄・岡村直利・宇野洋志城・清水幸範・小泉淳：シールド工事用コンクリート系セグメントの耐久性能と耐火性能，土木学会論文集，No.728/VI-58，pp.107-119，2003
- 4) 日本建築学会：高耐久性鉄筋コンクリート造設計施工指針（案），pp.179-184，1991
- 5) 日本コンクリート工学協会：コンクリート便覧（第二版），pp.264-265，1996