

論文 尿素, 石灰岩骨材および高濃度シラン系表面含浸材を用いた コンクリートに関する研究

田中 博一*1・宮川 豊章*2

要旨: コンクリートのひび割れ発生を低減し, 塩化物イオンなどの劣化因子の侵入を抑制する目的で, 尿素, 石灰岩骨材および高濃度シラン系表面含浸材を用いたコンクリートについて検討した。その結果, 尿素, 石灰岩骨材および高濃度シラン系表面含浸材を組み合わせた場合, 乾燥収縮が大幅に低減すること, 中性化抑制効果が期待できない高濃度シラン系表面含浸材に尿素を組み合わせることで中性化抑制効果が得られること, 塩化物イオン浸透抑制効果が期待できない尿素に高濃度シラン系表面含浸材を組み合わせることで塩化物イオン抑制効果が得られること, などを明らかにした。

キーワード: 尿素, 石灰岩骨材, 高濃度シラン系表面含浸材, 吸水防止, 乾燥収縮, 中性化, 塩化物イオン

1. はじめに

水分, 二酸化炭素, 塩化物イオンなどの劣化因子がコンクリート表面あるいはひび割れから侵入することによって, 塩害による鉄筋腐食やアルカリ骨材反応による膨張などの劣化が生じる。したがって, コンクリートに発生するひび割れを抑制し, 劣化因子の侵入に対する抵抗性を向上させることは, コンクリート構造物の耐久性を向上させるために有効であると考えられる。

コンクリート構造物に発生する主なひび割れにセメントの水和熱に起因する温度ひび割れやコンクリート中の水分の逸散に起因する乾燥収縮ひび割れがある。これらのひび割れを低減する目的で, 尿素あるいは石灰岩骨材を用いたコンクリートに関する研究が行われている。これまでに, 石灰岩骨材を用いた場合, 乾燥収縮低減効果が大きいこと, 尿素を用いた場合, 吸熱反応による練混ぜ時のコンクリート温度低減効果と硬化時におけるセメントの水和反応の抑制効果により, コンクリートの水和熱低減効果が得られること, 尿素的高い水溶性と非揮発性により, 乾燥収縮低減効果が得られること, 優れた中性化抑制効果が得られることなどが明らかになっている^{1)~5)}。さらに, 筆者らは尿素と石灰岩骨材を併用した場合, 実構造物において温度ひび割れおよび乾燥収縮ひび割れが大幅に低減することを実証している⁶⁾。

コンクリート中への劣化因子の侵入に対する抵抗性を向上させる方法として, コンクリート表面からシラン系, けい酸塩系などの表面含浸材を含浸させる表面含浸工法がある。筆者らは, 主成分濃度 80%以上の高濃度シラン系表面含浸材に関する研究を行っている。これまでに, 高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合, 優れた吸水防止効果および塩化物イオン浸透抑制効果が得られるが, 中性化抑制効果は期待できないことを明らかにし

ている^{7,8)}。

以上より, 尿素と石灰岩骨材を用いてコンクリートに発生するひび割れを抑制した上で, 高濃度シラン系表面含浸材を用いて劣化因子の侵入に対する抵抗性を向上させることにより, コンクリートの耐久性を向上させることができるものと考えられる。そこで, 本研究では, 尿素, 石灰岩骨材および高濃度シラン系表面含浸材を用いたコンクリートについて, 吸水防止性, 乾燥収縮特性, 中性化に対する抵抗性および塩化物イオン浸透に対する抵抗性について定量的に把握することを目的とした。

2. 実験概要

2.1 試験条件

試験条件を表-1に示す。要因は, 骨材の種類, 尿素的混入量および高濃度シラン系表面含浸材の塗布量とした。骨材の種類は, 細骨材に山砂, 粗骨材に硬質砂岩を用いた場合(以下, 普通骨材)と細骨材に山砂と石灰岩砕砂の混合砂, 粗骨材に石灰岩骨材を用いた場合(以下, 石灰岩骨材)の2水準とした。尿素的混入量は, 0kg/m^3 と既往の研究⁹⁾で実構造物においてひび割れ低減効果が確認された 20kg/m^3 の2水準とした。高濃度シラン系表面含浸材は, 既往の研究^{7,8)}で優れた吸水防止効果および塩化物イオン浸透抑制効果が確認された主成分がアルキルアルコキシシランおよびシロキサン, 主成分濃度が90%以上であるものを用いた。高濃度シラン系表面含浸材の塗布量は, 0g/m^2 と 200g/m^2 の2水準とした。

2.2 使用材料および配合

使用材料を表-2に, コンクリートの配合を表-3に示す。尿素は無色無臭で直径1~2mmの粒状結晶(濃度99.0%以上)であり, 水に溶けやすい(溶解度 $108\text{g}/100\text{mL}$ (20°C)), 水と混ぜると吸熱反応する(溶解熱

*1 清水建設(株)技術研究所企画部 主任研究員 工修 (正会員)

*2 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻 教授 工博 (正会員)

-15.4kJ/mol), 非揮発性 (ヘンリー定数 4.4×10^{-8} 気圧 m^3/mol) などの特徴がある。配合 No.1, No.2 では, 細骨材に山砂 (S1), 粗骨材に硬質砂岩砕石 (G1) を用いた。配合 No.3, No.4 では, 細骨材に山砂 (S2) および石灰岩砕石 (S3) を質量比 6:4 で混合させた混合砂と粗骨材に石灰岩砕石 (G2) を用いた。尿素を用いる場合, 尿素が水に溶解して液体の容積が増加するので, 同一スランブを得るために単位水量を尿素の容積分だけ減少させた³⁾。スランブと空気量の目標値は 12cm と 4.5% とした。

2.3 試験体の作製方法

試験体は, コンクリート打込み後 1 日で脱型し, 所定の養生方法で養生した。高濃度シラン系表面含浸材を塗布する場合には, 所定の材齢で塗布面を上に向け, 刷毛を用いて $200g/m^2$ 塗布した。

2.4 試験項目

(1) 基盤コンクリートの圧縮強度

基盤コンクリートの圧縮強度の試験体形状は直径 100 × 高さ 200mm とした。養生条件は封かん養生とし, 材齢 7 日, 28 日および 91 日において JIS A 1108 に準じて圧縮強度試験を実施した。

(2) 表面水分率

高濃度シラン系表面含浸材を塗布する際の基盤コンクリートの表面水分率を高周波容量式水分計および直流電気抵抗式水分計を用いて測定した。高周波容量式水分計は深さ 40mm 程度, 直流電気抵抗式水分計は深さ 5mm 程度の平均的な水分率を測定するものである。なお, 表面水分率の測定は含浸深さ試験の試験体を用いて実施した。

(3) 含浸深さ

含浸深さ試験の試験体形状は $150 \times 150 \times 150mm$ とした。材齢 28 日まで温度 $20^\circ C$ の室内で封かん養生した後, 材齢 42 日まで温度 $20^\circ C$, 相対湿度 60% の室内で乾燥させた。材齢 42 日において高濃度シラン系表面含浸材を塗布した後, 材齢 63 日まで温度 $20^\circ C$, 相対湿度 60% の室内で気中養生し, 材齢 63 日において含浸深さを測定した。含浸深さは, JSCE-K 571 の含浸深さ試験に準じて試験体の含浸面を割裂し, 試験体を水に 1 分間浸せきした後割裂面の撥水している部分の含浸面からの深さをノギスにより測定した。なお, 試験体数は 1 ケースにつき 1 体とした。

(4) 表面吸水量

表面吸水量試験の試験体形状は $150 \times 150 \times 150mm$ とした。材齢 28 日まで温度 $20^\circ C$ の室内で封かん養生した後, 温度 $20^\circ C$, 相対湿度 60% の室内で乾燥させ, 材齢 63 日において表面吸水量試験を実施した。高濃度シラン系表面含浸材を塗布する場合は, 材齢 42 日で塗布した。表面吸水量試験は, 容量 5ml のピペットを設置した内径

表-1 試験条件

| No. | 骨材の種類 | 尿素混入量 | 含浸材塗布量 |
|-----|-----------------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 普通骨材 (山砂, 硬質砂岩砕石) | 0kg/m ³ | 0g/m ² |
| 2 | | | 200g/m ² |
| 3 | | 20kg/m ³ | 0g/m ² |
| 4 | | | 200g/m ² |
| 5 | 石灰岩骨材 (山砂, 石灰岩砕石, 石灰岩砕石) | 0kg/m ³ | 0g/m ² |
| 6 | | | 200g/m ² |
| 7 | | 20kg/m ³ | 0g/m ² |
| 8 | | | 200g/m ² |

表-2 使用材料

| 材料 | 記号 | 仕様 |
|------|----|---|
| セメント | C | 普通ポルトランドセメント 密度 3.16g/cm ³ |
| 細骨材 | S1 | 山砂 表乾密度 2.62g/cm ³ 吸水率 1.73%, F.M.2.94 |
| | S2 | 山砂 表乾密度 2.61g/cm ³ 吸水率 2.34%, F.M.2.02 |
| | S3 | 石灰岩砕石 表乾密度 2.66g/cm ³ 吸水率 1.59%, F.M.3.23 |
| 粗骨材 | G1 | 硬質砂岩砕石 表乾密度 2.65g/cm ³ 吸水率 0.56%, 最大寸法 20mm |
| | G2 | 石灰岩砕石 表乾密度 2.69g/cm ³ 吸水率 0.97%, 最大寸法 20mm |
| 混和材 | U | 尿素 密度 1.32g/cm ³ , 窒素分 46% |
| 混和剤 | Ad | AE 減水剤 |

表-3 配合

| No. | W/C (%) | (w+u)/c 容積比 (%) | s/a (%) | 単位量(kg/m ³) | | | | |
|-----|---------|-----------------|---------|-------------------------|-----|----|-----|------|
| | | | | W | C | U | S | G |
| 1 | 50 | 1.58 | 45 | 160 | 320 | 0 | 817 | 1012 |
| 2 | 45 | 1.58 | 45 | 145 | 320 | 20 | 817 | 1012 |
| 3 | 50 | 1.59 | 44 | 165 | 330 | 0 | 793 | 1035 |
| 4 | 45 | 1.59 | 44 | 150 | 330 | 20 | 793 | 1035 |

75mm × 高さ 21mm のアクリル製の円筒容器をシリコン系シール材により含浸面に固定して実施した。水頭高さは円筒容器中心部から 250mm とし, 吸水後 5 分, 10 分, 30 分, 60 分, 90 分, 120 分, 150 分, 180 分後においてピペットの目盛りを測定して表面吸水量を算出した。なお, 試験体数は 1 ケースにつき 1 体とした。

(5) 乾燥収縮

乾燥収縮試験の試験体形状は $100 \times 100 \times 400mm$ とした。材齢 7 日まで温度 $20^\circ C$ の室内で封かん養生した後, 温度 $20^\circ C$, 相対湿度 60% の室内に静置して JIS A 1129 のコンタクトゲージ法により乾燥期間 182 日まで乾燥収縮ひずみを測定した。高濃度シラン系表面含浸材を塗布する場合は, 乾燥開始から 14 日後に試験体全面に塗布した。なお, 試験体数は 1 ケースにつき 3 体とし, 試験結果は 3 体の平均値で表した。

(6) 中性化に対する抵抗性

中性化に対する抵抗性試験の試験体形状は 100×100

×400mmとした。材齢 28 日まで温度 20℃の室内で封かん養生した後、材齢 63 日まで温度 20℃、相対湿度 60%の室内で乾燥させた。材齢 63 日から JIS A 1153 に準拠して温度 20℃、相対湿度 60%、二酸化炭素濃度 5%の環境下で促進中性化させた。高濃度シラン系表面含浸材を塗布する場合は、材齢 42 日で試験体全面に塗布した。促進中性化期間 28 日、56 日および 91 日後、試験体を割裂させフェノールフタレイン法によりノギスを用いて中性化深さを測定した。なお、試験体数は 1 ケースにつき 1 体とした。

(7) 塩化物イオン浸透に対する抵抗性

塩化物イオン浸透に対する抵抗性試験の試験体形状は 100×100×100mm とした。材齢 28 日まで封かん養生した後、材齢 63 日まで温度 20℃、相対湿度 60%の室内で乾燥させた。材齢 63 日から 3%の NaCl 水溶液に 63 日間浸せきした。高濃度シラン系表面含浸材を塗布する場合は、材齢 42 日で塗布した。なお、試験面の 2 側面以外の 4 面はエポキシ樹脂によりシールした。63 日間浸せきした後、EPMA により塩化物イオンの濃度分布を測定した。なお、試験体数は 1 ケースにつき 1 体とした。

3 試験結果および考察

3.1 基盤コンクリートの圧縮強度

基盤コンクリートの圧縮強度試験結果を図-1 に示す。材齢 28 日における圧縮強度は約 34N/mm²~37N/mm²の範囲ではほぼ同等であり、骨材の種類や尿素的混入量が圧縮強度に与える影響は小さいものと考えられる。

3.2 表面水分率

塗布時の表面水分率測定結果を図-2 に示す。深さ 40mm 程度の平均的な水分率を測定する高周波容量式による表面水分率は、骨材の種類、尿素混入量によらず、約 5%となった。一方、深さ 5mm 程度の平均的な水分率を測定する電気抵抗式による表面水分率は約 3%~4%であり、尿素混入量 0kg/m³と比較して尿素混入量 20kg/m³の方が表面水分率は高くなる傾向が認められた。これは、尿素が非揮発性であるため、コンクリート中の水分の逸散が抑制された結果、尿素を用いない場合よりコンクリート中の含水率が高くなっているためと考えられる。

3.3 含浸深さ

含浸深さ試験結果を図-3 に示す。骨材の種類、尿素混入量によらず、高濃度シラン系表面含浸材の含浸深さは約 6mm となった。したがって、骨材の種類、尿素混入量が本研究で用いた高濃度シラン系表面含浸材の含浸深さに与える影響は小さいものと考えられる。

3.4 表面吸水量

表面吸水量試験結果を図-4 に示す。骨材の種類によらず、尿素あるいは高濃度シラン系表面含浸材を用いるこ

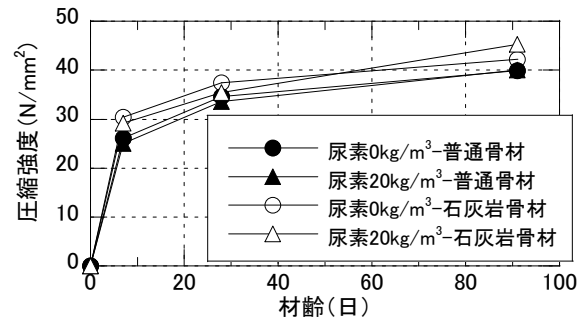


図-1 圧縮強度試験結果

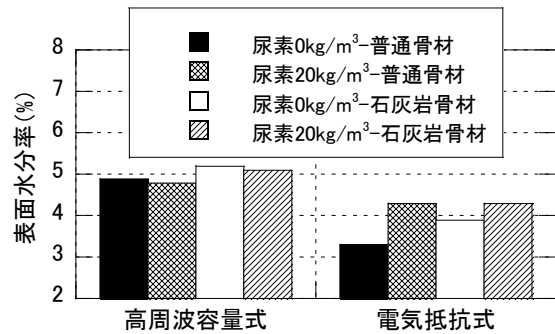


図-2 塗布時の表面水分率測定結果

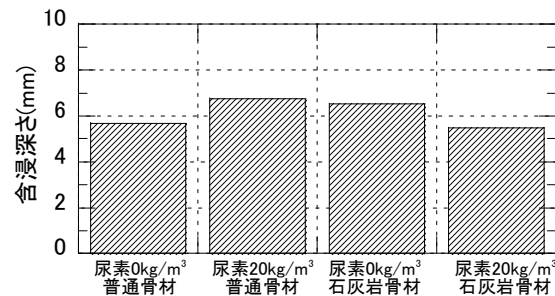


図-3 含浸深さ試験結果

とで吸水量が低減する結果となった。

尿素、高濃度シラン系表面含浸材を用いず、普通骨材を用いた場合の経過時間 180 分後における吸水量を 1 とすると、高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合の吸水比は、骨材の種類によらず、0.1 以下となり、優れた吸水防止効果が認められた。尿素を用いた場合の吸水比は約 0.5~0.6 となり、骨材の種類によらず、吸水量が大幅に低減された。これは、尿素が非揮発性であるため、コンクリート中の水分の逸散が抑制された結果、尿素を用いない場合よりコンクリート中の含水率が高くなっているためと考えられる。尿素と高濃度シラン系表面含浸材を併用した場合の吸水比は、骨材の種類によらず約 0.15 となり、尿素を用いず、高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合と比較して若干大きくなったものの、尿素のみを用いた場合と比較して、高濃度シラン系表面含浸材を併用することで吸水防止効果が向上することが明らかになった。

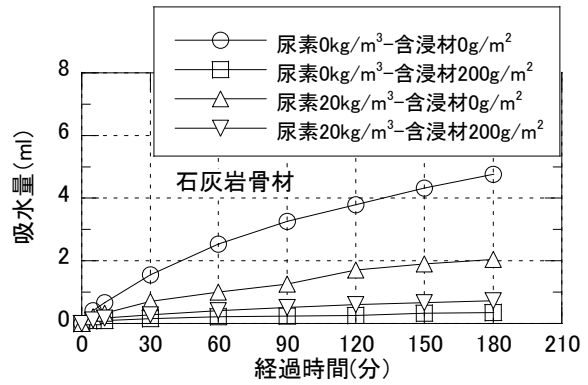
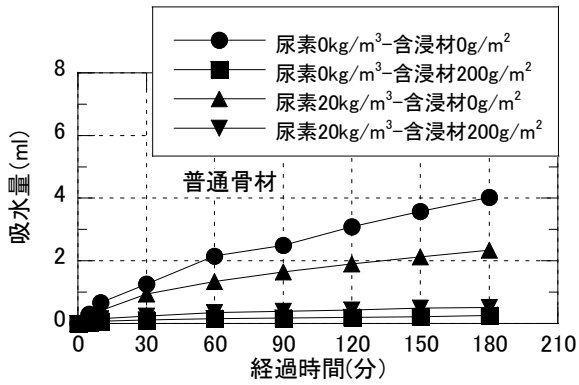


図-4 表面吸水量試験結果 (左：普通骨材，右：石灰岩骨材)

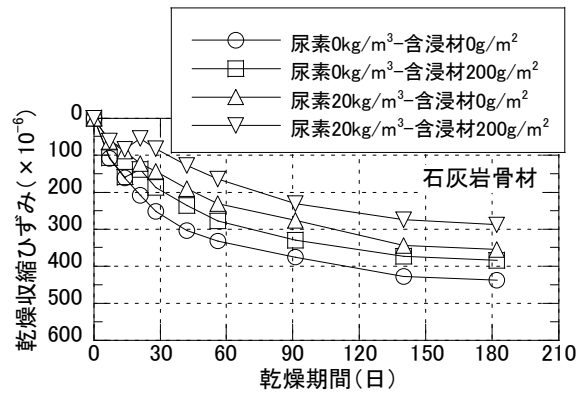
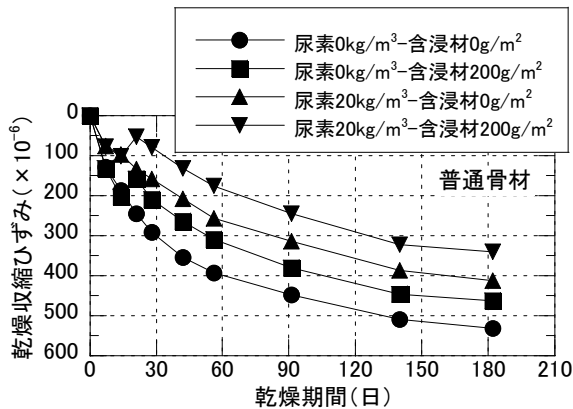


図-5 乾燥収縮試験結果 (左：普通骨材，右：石灰岩骨材)

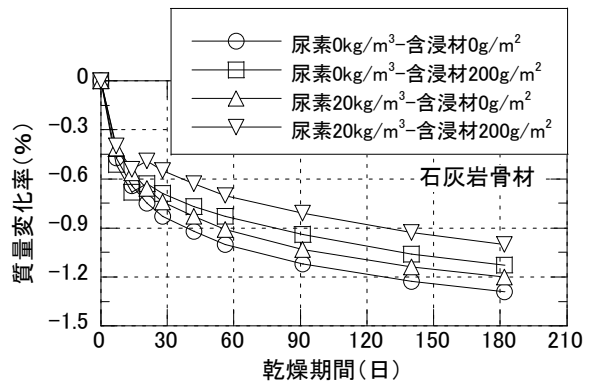
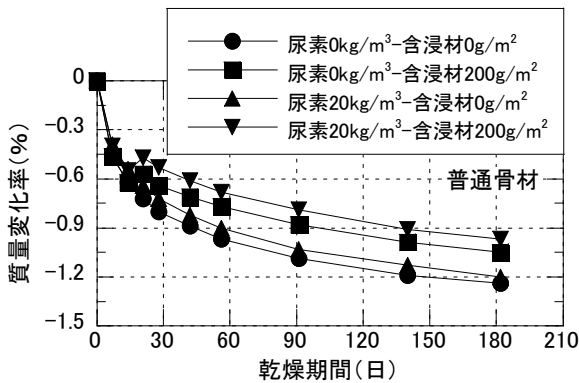


図-6 質量変化率測定結果 (左：普通骨材，右：石灰岩骨材)

3.5 乾燥収縮

乾燥収縮試験結果を図-5に示す。骨材の種類によらず、尿素あるいは高濃度シラン系表面含浸材を用いることにより乾燥収縮ひずみが小さくなる傾向が認められた。高濃度シラン系表面含浸材を乾燥期間14日後に塗布した場合、乾燥期間21日の乾燥収縮ひずみが、塗布しない場合と比較して約70~90×10⁻⁶小さくなり、その差が乾燥期間182日まで維持される傾向が認められた。

尿素、高濃度シラン系表面含浸材を用いず、普通骨材を用いた場合の乾燥期間182日における乾燥収縮ひずみに対する乾燥収縮低減効果は、高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合で約13%、石灰岩骨材を用いた場合で約

18%、尿素を用いた場合で約20%となった。さらに、尿素と石灰岩骨材を併用した場合で約33%、尿素、石灰岩骨材および高濃度シラン系表面含浸材を組み合わせた場合で約46%となった。尿素、石灰岩骨材および高濃度シラン系表面含浸材を組み合わせることで、乾燥収縮ひずみが大幅に低減できることが明らかになった。

乾燥収縮試験の試験体で測定した質量変化率を図-6に示す。骨材の種類によらず、尿素あるいは高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合、質量減少率が小さくなる傾向が認められた。尿素、高濃度シラン系表面含浸材を用いず、普通骨材を用いた場合の乾燥期間182日における質量変化率に対する質量変化率低減効果は、尿素を用

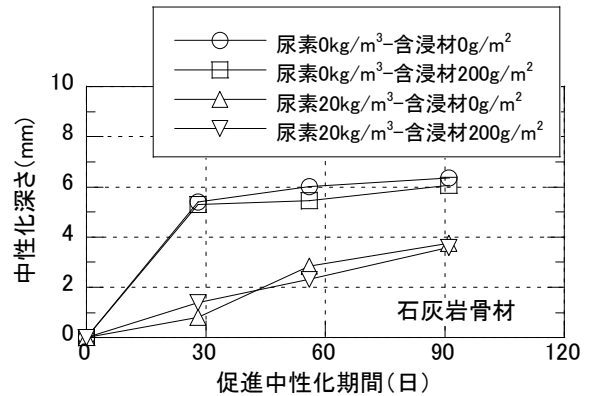
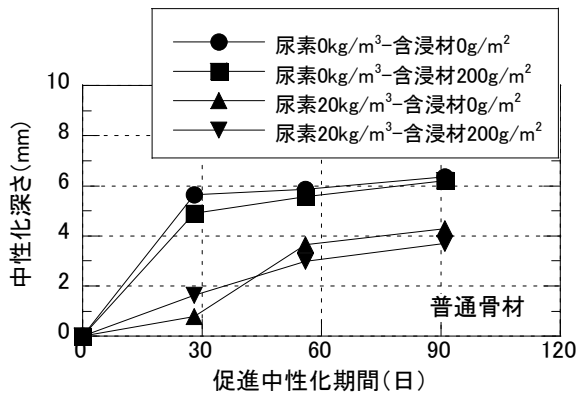


図-7 促進中性化試験結果 (左：普通骨材，右：石灰岩骨材)

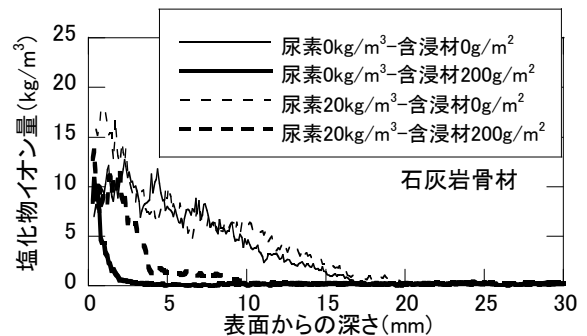
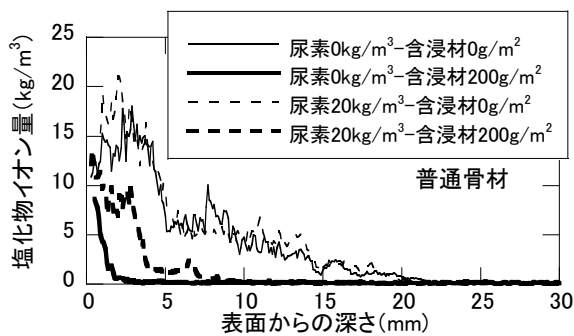


図-8 塩化物イオン濃度プロファイル (左：普通骨材，右：石灰岩骨材)

いた場合で約 5%，高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合で約 15%，尿素と高濃度シラン系表面含浸材を組み合わせた場合で約 22%となった。尿素を用いた場合，尿素が非揮発性であることから，コンクリート中の水分逸散が低減されたものと考えられる。高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合，無塗布と比較して透湿性が若干小さくなるため，コンクリート中の水分の逸散が低減されたものと考えられる。したがって，尿素あるいは高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合に乾燥収縮ひずみが小さくなったのは，コンクリート中の水分の逸散が抑制されたためと考えられる。乾燥収縮低減効果がある石灰岩骨材を組み合わせることで，乾燥収縮ひずみはさらに小さくなったものと考えられる。

3.6 中性化に対する抵抗性

促進中性化試験結果を図-7に示す。骨材の種類によらず，尿素を用いた場合，中性化抑制効果が認められたが，高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合，中性化抑制効果は認められなかった。尿素混入量 0kg/m^3 で，普通骨材を用いた場合の促進中性化期間 91 日後における中性化深さに対する中性化抑制効果は，高濃度シラン系表面含浸材の塗布量によらず，尿素混入量 20kg/m^3 で約 40%となった。中性化抑制効果が期待できない高濃度シラン系表面含浸材に尿素を組み合わせることで，中性化抑制効果を得られることが明らかになった。

3.7 塩化物イオン浸透に対する抵抗性

EPMAによる塩化物イオン濃度の面分析結果から同一深さにおいて平均し，表面から深さ方向の平均濃度分布として算出した塩化物イオン濃度プロファイルを図-8に示す。塩化物イオンの浸透深さは，高濃度シラン系表面含浸材を用いない場合，尿素の混入量によらず，約 20mm であり，尿素による塩化物イオン浸透抑制効果は認められなかった。一方，高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合，塩化物イオン浸透抑制効果が認められ，塩化物イオン浸透深さは尿素混入量 0kg/m^3 で約 2mm，尿素混入量 20kg/m^3 で約 10mmであった。塩化物イオン浸透抑制効果が期待できない尿素に高濃度シラン系表面含浸材を組み合わせることで，塩化物イオン浸透抑制効果を得られることが明らかになった。

フィックの第2法則に基づいた拡散方程式の解を用いて，塩化物イオン濃度プロファイルの塩化物イオン量を回帰分析し，塩化物イオンの見掛けの拡散係数および表面塩化物イオン量を算出した。算出された塩化物イオンの見掛けの拡散係数および表面塩化物イオン量を図-9，図-10に示す。尿素および高濃度シラン系表面含浸材を用いない場合の塩化物イオンの見掛けの拡散係数と比較すると，骨材の種類によらず，尿素を用いた場合ではほぼ同等となった。一方，高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合では，骨材の種類によらず，尿素混入量

0kg/m³で約 1/100, 尿素混入量 20kg/m³で約 1/5 となり, 高濃度シラン系表面含浸材を用いることで塩化物イオンの見掛けの拡散係数は著しく小さくなった。表面塩化物イオン量は, 高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合に小さくなる傾向が認められた。これは, 既往の研究⁹⁾と同様にシラン系表面含浸材を塗布することにより, コンクリート表面が撥水性を示すため, コンクリート表面に付着する塩化物イオン量が低減されたためと考えられる。

以上の結果から, 塩化物イオン浸透抑制効果が期待できない尿素に高濃度シラン系表面含浸材を組み合わせることで, 塩化物イオン抑制効果を得られることが明らかになった。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

(1) 高濃度シラン系表面含浸材の含浸深さは, 骨材の種類, 尿素混入量によらず, 約 6mm となった。したがって, 骨材の種類, 尿素混入量が本研究で用いた高濃度シラン系表面含浸材の含浸深さに与える影響は小さいものと考えられる。

(2) 尿素と高濃度シラン系表面含浸材を併用した場合, 尿素のみを用いた場合と比較して, 吸水防止効果が向上することが明らかになった。

(3) 尿素, 石灰岩骨材および高濃度シラン系表面含浸材を組み合わせた場合の乾燥収縮ひずみは, 尿素および高濃度シラン系表面含浸材を用いず, 普通骨材を用いた場合と比較して約 46% 低減した。尿素, 石灰岩骨材および高濃度シラン系表面含浸材を組み合わせることで, 乾燥収縮ひずみが大幅に低減できることが明らかになった。

(4) 尿素を用いた場合の中性化深さは, 尿素を用いない場合と比較して約 40% 低減した。中性化抑制効果が期待できない高濃度シラン系表面含浸材に尿素を組み合わせることで, 中性化抑制効果を得られることが明らかになった。

(5) 高濃度シラン系表面含浸材を用いた場合, 塩化物イオンの浸透が著しく抑制された。塩化物イオン浸透抑制効果が期待できない尿素に高濃度シラン系表面含浸材を組み合わせることで, 塩化物イオン抑制効果を得られることが明らかになった。

参考文献

1) 田中博一, 橋田浩: 骨材の種類がコンクリートの乾燥収縮に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.553-558, 2009

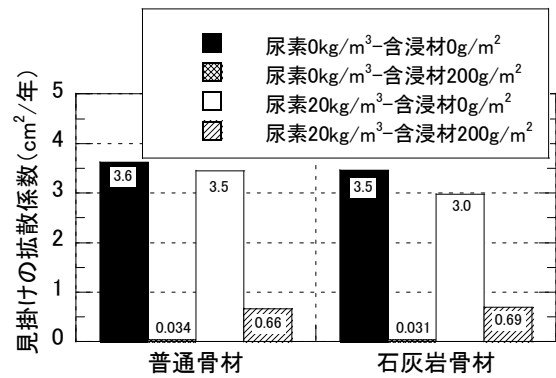


図-9 塩化物イオンの見掛けの拡散係数

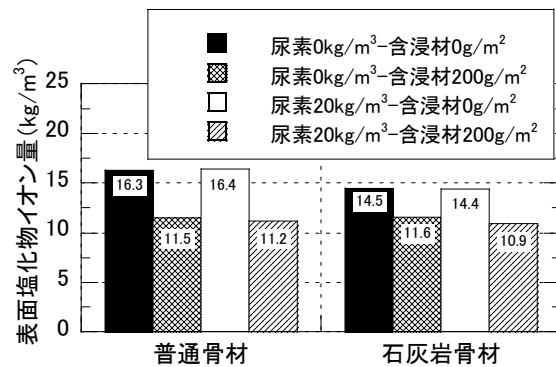


図-10 表面塩化物イオン量

2) 綾野克紀, Mwaluwinga, S., 亀高誠治, 阪田憲次: 高流動コンクリートの水和熱低減に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.17, No.1, pp.87-92, 1995

3) 河井徹, 阪田憲次: 尿素を用いたコンクリートの諸特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.639-644, 2007

4) Tanaka.H, Hashida.H, Kawai.T: Effect of limestone as aggregate and urea on reducing drying shrinkage of concrete, Proceedings of ConMat'09, pp.1160-1165, 2009

5) 田中博一, 根本浩史, 橋田浩, 河井徹, 綾野克紀: 尿素を用いたひび割れ低減コンクリートの開発, セメント・コンクリート, Vol.775, pp.18-23, 2011.9

6) 田中博一, 河井徹, 野田宏昭, 綾野克紀: 尿素を用いた低収縮コンクリートの実構造物への適用, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.491-496, 2011

7) 田中博一, 滝本和志, 栗田守朗: 表面改質材を用いたコンクリートの耐久性向上に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.2, pp.667-672, 2008

8) 田中博一, 浦野真次, 栗田守朗, 宮川豊章: シラン系表面含浸材の含浸深さおよび物質透過抵抗性に関する研究, 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, pp.399-404, 第10巻, 2010.10

9) 竹田宣典, 十河茂幸, 迫田惠三: 各種表面保護工を用いたコンクリートの耐久性向上効果の評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.753-758, 2004