

論文 けい酸塩系表面含浸材とカルシウム溶液を併用したコンクリートの品質改善に関する基礎的研究

金堀 雄伍*1・樫原 弘貴*2・添田 政司*3・西嶋 大貴*1

要旨: 反応型けい酸塩系表面含浸材は、コンクリート中のカルシウムイオンとの反応を前提とするため、中性化が進行している場合や混和材を使用したコンクリートに対しては、十分に化学反応が行われない可能性がある。そこで、表面含浸材を塗布する前にカルシウムをコンクリート表面に付与することで品質改善を期待した。まず本研究は、適当なカルシウム溶液の検討およびその効果について検討を行った。さらに、生コンスラッジの有効利用の観点からカルシウム成分を抽出し、カルシウム溶液に適用した。その結果、中性化や混和材を使用したコンクリートに対して、従来のけい酸塩系表面含浸材のみを塗布するよりも高い品質改善が得られることが分かった。

キーワード: けい酸塩系表面含浸材, カルシウム, 中性化, 生コンスラッジ

1. はじめに

近年, 既設構造物の維持管理や予防保全を目的として, 安価で施工の容易な表面含浸工法の利用が増加してきている^{1),2)}。その中の一つのけい酸塩系表面含浸材は, 固化型と反応型に分類され, 前者はコンクリート中のカルシウムイオンおよび水と反応し C-S-H 結晶を生成した後に, 未反応の含浸成分が乾燥することによって不溶性の水ガラスとして空隙中に存在する。この機構によって含浸域のコンクリートを緻密化するものである。一方の後者は, カルシウムイオンおよび水と反応し C-S-H 結晶を生成するまでは同様であるが, 未反応の含浸材成分は可溶性の水ガラスとして存在するため, 水が供給されると溶解し, コンクリート中のカルシウムイオンと再反応を起こすものである¹⁾。コンクリートの改質機構の違いから, 適切な効果を得るためには, 固化型の表面含浸材は, 塗布後の乾燥状態を保ち, 反応型の場合には湿潤状態を保つ必要がある^{1),3)}。しかし, この材料は, カルシウムとの反応を前提とするため, 例えば中性化が進行している場合や高炉セメントを使用したコンクリートに対しては, コンクリート中のカルシウムイオンが少なく不足しているため, 適切に化学反応が行われない可能性がある^{4),5),6)}。この様な場合には, 固化型を選択し, 含浸材をコンクリート中で固化させることで, コンクリートの改質を図れる可能性が高いが, 施工箇所においては十分な乾燥期間を設けることが難しい。そのため, けい酸塩系表面含浸材の効果を得られ難いコンクリートに対し, 含浸材を塗布する前にカルシウム溶液を付与し, 人工的にコンクリート空隙内に C-S-H 系結晶を生成させる新たな手

法を検討した。事前の検討で, 高炉セメントを使用したコンクリートに対し, 飽和水酸化カルシウム水溶液を塗布したところ, 幾分かの中性化に対する抑制効果が得られた⁶⁾が, 表面含浸材の性能とコストパフォーマンスに見合うだけのものではなかった^{7),8),9)}。これは, 飽和水酸化カルシウムでは, 表面含浸材との反応性も弱く, カルシウムの溶解度も限られている為, 反応に必要なカルシウム量をコンクリートに供給できなかったものと考えられる。そこで本研究は, まず, 飽和水酸化カルシウムに添加材を加えカルシウム濃度を高くし, 表面含浸材との反応性の観点からより適当なカルシウム溶液の検討を行った。次に, より環境面に配慮するため, 埋立て処分されている生コンスラッジの有効利用の観点からカルシウム成分を抽出し, カルシウム溶液への利用を検討した。これらの, カルシウム溶液を用いて, 中性化の進行や混和材を使用したカルシウムイオンが少ないコンクリートに対しての本手法の耐久性向上効果について各種促進試験によって検討を行った。

2. カルシウム溶液の検討

2.1 実験概要および方法

カルシウム溶液には, 事前検討をもとに表-1 に示す 4 種類を選定して用いた。飽和水酸化カルシウム水溶液(成分 A) に 3 種類の水溶液(成分 B, C, D) を添加している。なお, 成分 B および C は, それぞれ 0.2mol/L の亜硝酸カルシウム水溶液および亜硝酸リチウム水溶液であり, 成分 D は pH 調整材としての NaOH 水溶液である。亜硝酸カルシウムは, 溶液中のカルシウム濃度を高める

*1 福岡大学 工学部社会デザイン工学科 (学生会員)

*2 福岡大学 工学部社会デザイン工学科 助教 博士 (工学) (正会員)

*3 福岡大学大学院 工学研究科資源循環・環境工学専攻 教授 博士 (工学) (正会員)

表-1 検討に用いたカルシウム溶液の構成

No.	成分構成 (cc)			
	A	B	C	D
1	280	18	—	2
2	280	—	18	2
3	280	12	6	2
4	280	6	12	2

表-2 実験に用いたコンクリート配合

略号	W/C (%)	単位量 (kg/m ³)					
		W	C	S	G	AE1	AE2
OPC	55	165	300	824	994	0.04	0.27
BB	55	165	300	819	996	0.04	0.31

ために使用しており、亜硝酸リチウムは、けい酸ナトリウムと反応の際に無色に近い結晶の生成を狙ったものである。これらを表面含浸材と体積比 1:1 で混合し、反応生成物確認および 40℃ の炉乾燥で 28 日間静置させ不揮発性物質量の測定を行った。

次に、表-2 には実験に用いたコンクリートの配合を示す。セメントには、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント B 種を用いた。配合には、普通セメントを用いて作成したコンクリート（略号 OPC）および高炉セメント B 種を用いたコンクリート（略号 BB）で表している。細骨材に海砂，粗骨材には砕石をそれぞれ使用している。配合表の AE1, AE2 は、AE 剤および AE 減水剤である。供試体は、100×100×400 mm の角柱コンクリートをそれぞれ 4 体作製し、OPC は、28 日間の水中養生を行った後に、妻面をエポキシ樹脂で被覆した後、CO₂ 濃度 5±0.2%，湿度 60±5%，温度 20±2℃ の環境下に 1 カ月静置させた。その後、供試体をコンクリートカッターで 100×100×100 mm にカットし、カット面にフェノールフタレイン溶液を散布して呈色しなかった範囲を中性化深さとし、中性化深さが 2.6±0.2mm のものを選別し用いた。一方の、BB は 91 日間の水中養生を行った後に、供試体をコンクリートカッターで 100×100×100 mm にカットし用いた。その後は、いずれの供試体もカット面および打設上下面をエポキシ樹脂で被覆した。塗布方法としては、刷毛を用いて各種カルシウム溶液を塗布後に一日間の乾燥を設けて、Na, Si を主成分とする反応型けい酸塩系表面含浸材を塗布した。また、比較用としてカルシウム溶液を塗布せず、けい酸塩系表面含浸材のみを塗布したものを設けた。カルシウム溶液と表面含浸材の塗布割合は、供試体の 1 面に体積比 1:1 で塗布し、その対面を 4:1 とした。その後は、本手法のコンクリートの品質改善を

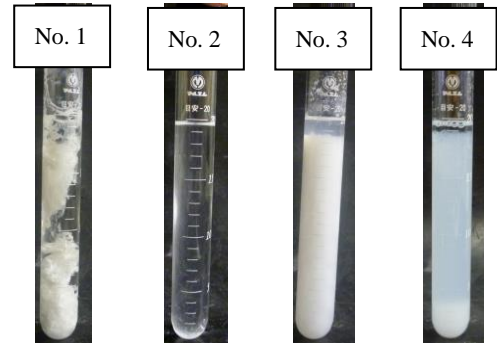


写真-1 カルシウム溶液と表面含浸材の反応

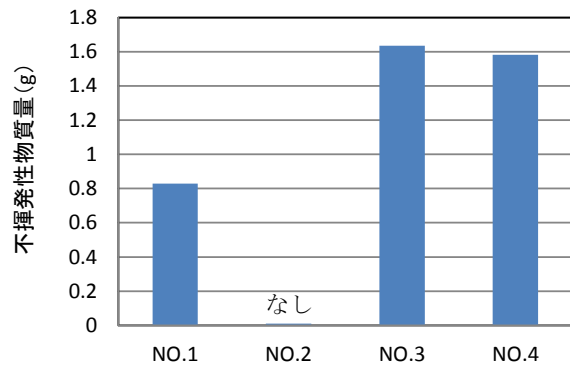


図-1 反応後の不揮発性物質質量

検討するために CO₂ 濃度 5±0.2%，湿度 60±5%，温度 20±2℃ の環境下で 91 日間の中性化促進を行い、万能試験により供試体を割裂し、フェノールフタレイン溶液の散布により中性化深さを測定した。また、JSCE-G572 に準拠して塩水浸漬試験を行い、91 日間の浸漬終了後は、コンクリート粉体を採取し、JIS-A 1154 に準拠して電位差滴定装置により全塩化物イオン量の測定を行った。

さらに、本手法の実構造物への適用性を検討するため、27 年経過した PC 梁に塗布し、外観観察および品質改善の確認として、4 点電極法を用いて施工前と後の抵抗値の測定^{1),4)}を行った。

2.2 結果および考察

写真-1 には、各種カルシウム溶液と表面含浸材を体積比 1:1 で混合させた 24 時間後の反応状況を示す。No. 1 は、飽和水酸化カルシウム溶液（成分 A）に成分 B を加えて溶液中のカルシウム濃度を増加させたものである。この場合には、混合直後に反応し、不均一な白色の結晶が生成されている。一方の No. 2 は、飽和水酸化カルシウム溶液に成分 C を加えたものであり、当初の予想とは反し結晶の生成は確認できなかった。これは、金属塩の溶解度や pH が上手く相互せず反応しなかったものと思われる。一方の、No. 3 は、成分 A に成分 B, C を加えたものである、この場合には、良好な反応を示し均一な生成物が確認された。また、混合してから 90 分後には、既に写真に示した生成状態であった。No. 4 は、同様に良好な反応を示し、

No. 3に比べると透明性が高まっている。本手法をコンクリートに適用しても外観は変化しておらず、表面含浸材の特徴を保持できると思われる。

図-1は、写真-1に示した反応生成物の不揮発性物質質量を示す。各種カルシウム溶液の不揮発性部質量は、良好な反応を示したNo. 3およびNo. 4は1.6g程度と同程度であり、乾燥によって反応生成物が減少せずにある一定量を保持している。

図-2は、OPC供試体における塗布前の中性化深さ2.6mmから91日間の中性化促進終了後までに進行した中性化深さを示す。なお、No. 2においては、反応生成物を確認することができなかつたため、検討対象とはしていない。中性化の進行は、カルシウム溶液を塗布していないものに比べ、いずれもが抑制される結果を示した。また、いずれもカルシウム溶液と表面含浸材の塗布割合が異なっても、同程度の中性化進行深さを示しており、1:1で塗布することで十分に抑制効果が期待できることを確認した。さらに、カルシウム溶液種類の違いについてみると、No.4のものが最も中性化を抑制する結果を得られたのに対し、不揮発性物質質量が最も多かつたNo.3は、No.1のものと大差がなかつた。不揮発性物質質量と中性化に対する抑制効果の間に関係性を確認することができなかつた。反応生成物の結晶構造や反応速度の違いにより品質改善されたコンクリート深さ等が影響したものと思われる。

図-3には、BB供試体における91日間の中性化促進を行った場合の中性化深さを示す。高炉セメントは、元来使用されているセメント量が少ないため、水酸化カルシウムがOPCより少ないが、本手法を適用することで、カルシウム溶液を塗布していないものよりも抑制する結果を示した。さらに、カルシウム溶液の種類の違いについては、中性化したOPC供試体の結果と同様にNo.4が最も中性化を抑制する結果を示した。

次に、写真-2は、PC梁にNo.3およびNo.4のカルシウム水溶液を塗布し、その後1日間の乾燥期間を設けてい酸塩系表面含浸材を塗布した場合の外観である。NO.3のカルシウム水溶液は、表面含浸材を塗布した場合に直ちにコンクリートの白華が見られた。この白華は、室内試験時においては見られていない。特に、上側に強く白色が現れており、下側になるに従って見られなくなっている。コンクリートの品質によっては、白華が現れる可能性が高いことが分かつた。一方の、No.4では、いずれの塗布面においても白華は確認されなかつた。表面含浸工法の外観を変化させない特徴を維持できている。

図-4は、No.3のカルシウム溶液と表面含浸材を用いた場合の塗布前と塗布後28日での抵抗値の違いを示す。ここでは、写真-2に示した抵抗値の測定範囲において横方

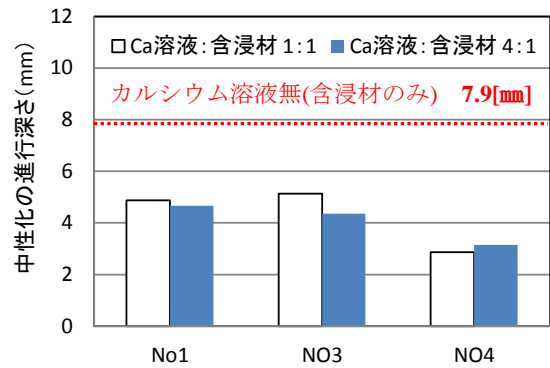


図-2 OPCにおける中性化深さ 2.6mmからの促進中性化深さ

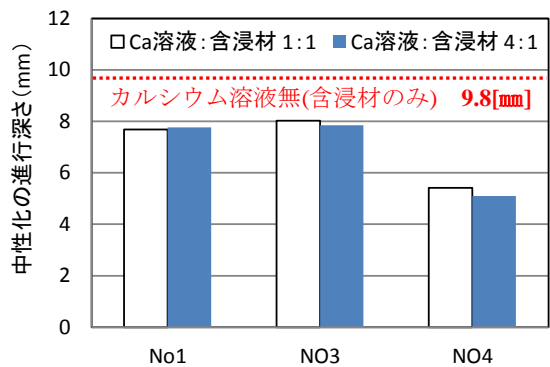


図-3 BBにおける促進中性化深さ

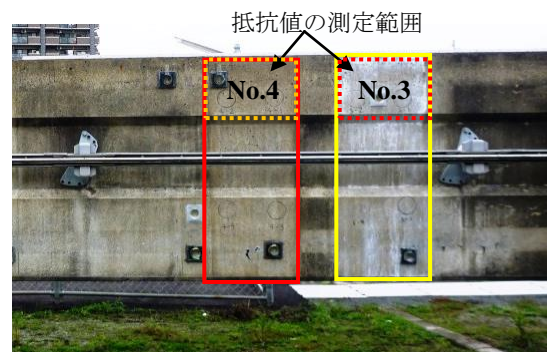


写真-2 本手法の適用後の外観

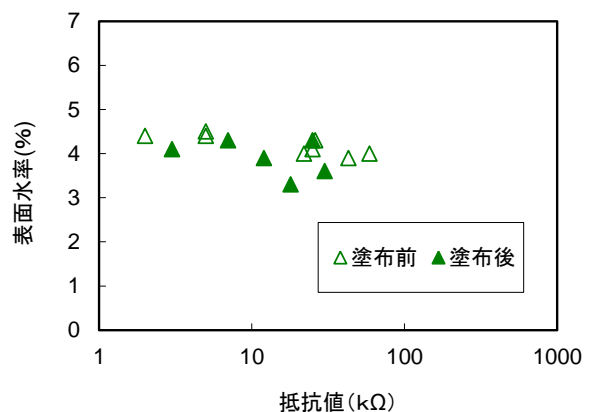


図-4 No. 3 おける塗布前後の抵抗値の違い

向に等間隔で8点測定している。塗布前に比べて塗布後の抵抗値が増加している場合には、コンクリートが緻密になり品質改善が行われたものと推察できる。また、測定時のコンクリート含水状態によって抵抗値は変化するため、その指標として高周波式水分計により併せて表面水率の測定も行った^{1),10)}。測定位置ごとの表面水率に大きな差は見られていないが、塗布前の抵抗値に大きなバラツキがあった。No.3の塗布後の抵抗値は、全体的な傾向でみると、塗布前と明確な差は見られず、コンクリートの品質改善がなされなかったものと推察できる。これは、コンクリート表面のみでカルシウムと表面含浸材が反応したため、抵抗値を増加させるに至らなかったものと考えられる。

図-5は、No.4のカルシウム溶液を用いた場合の表面水率と抵抗値の関係を示す。測定は15点とした。表面水率が塗布前と後で同程度であり、なおかつ抵抗値も全体的な傾向として増加していることが分かる。No.4はNo.3に比べてカルシウム溶液と表面含浸材の反応が遅いため、コンクリート内部まで品質改善が行われ、結果として抵抗値が増加したものと考えられる。以上のことから、表面含浸材の反応に必要なカルシウムを予め付与することで、今まで効果が得られ難かった中性化や混和材を用いた既設コンクリートにおいて外観を変化させることなく、本手法によってけい酸塩系の効果を発揮できることが分かった。

3. カルシウム溶液への生コンスラッジの有効利用

3.1 実験概要および方法

ここでは、2.1での検討結果を基に検討を行ったカルシウム水溶液の構成を表-3に示す。No.4は、2.1で検討を行ったものと同様である。カルシウム溶液は、従来のNo.4に加えて、新たにpHを高める目的で成分Dの添加量を増やしたNo.4-1、No.4-2である。また、No.4(ス)～No.4-3(ス)は、飽和水酸化カルシウムの代わりに重量比で生コンスラッジと水を1:10で混合し、24時間静置後の上澄み水を用いた。成分Eは、KOH水溶液である。表面含浸材との反応性については、各種カルシウム溶液に対してけい酸塩系表面含浸材を1:1の割合で混合し40℃の乾燥炉に28日間静置して不揮発性物質量を算出した。品質改善効果は、水セメント比65%のOPCを用いたコンクリートについて確認し、2.1で記述した同様の材料および方法で供試体を作製した。この検討においては、塗布前の中性化深さが5mmのコンクリートに対し、試験面にカルシウム溶液を塗布し1日間の乾燥を経て、表面含浸材を同量塗布している。その後、CO₂濃度5±0.2%、湿度60±5%、温度20±2℃の環境下で中性化促進を91日間行った。さらに、作製した供試体で中性化促進試験を行っていない残

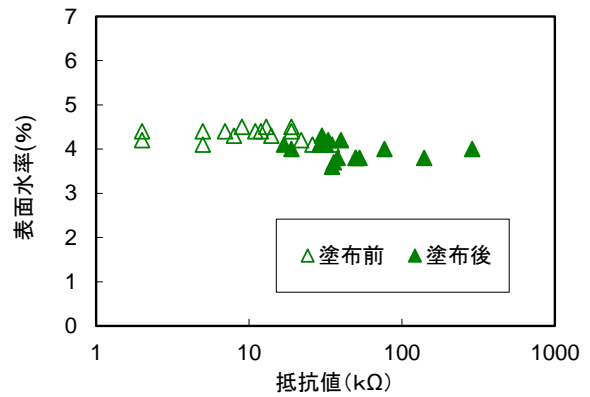


図-5 No. 4 おける塗布前後の抵抗値の違い

表-3 検討したカルシウム水溶液の種類

No.	成分構成 (cc)					pH	
	A	B	C	D	E		
4	280	6	12	2	-	11.34	
4-1	276			6		12.38	
4-2	264			18		12.80	
4 (ス)	280			2		11.54	
4-1 (ス)	276			6		12.44	
4-2 (ス)	264			18		12.82	
4-3 (ス)	264			-		18	13.02

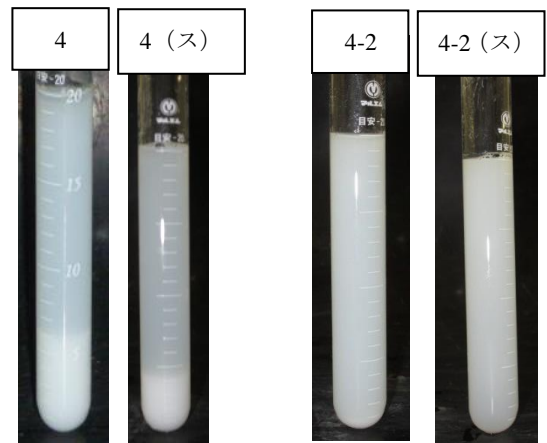


写真-3 水酸化カルシウムと生コンスラッジを用いた場合の反応生成物の違い

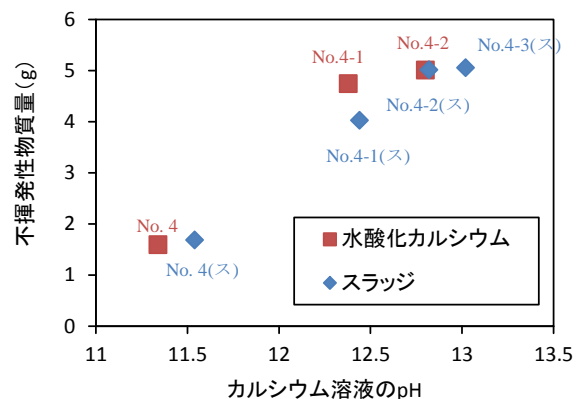


図-6 pH と不揮発性物質量の関係

りの未中性化のコンクリートに対して、カルシウム溶液および表面含浸材を塗布し、水銀圧入法によりコンクリート表層1cmまでの空隙量を測定した。

3.2 結果および考察

写真-3は、各種カルシウム水溶液と含浸材を混合させた場合の反応生成物を示す。No.4のものは、上側と下側で半透明および白色の反応生成物に分かれており、異なる組成の生成物であると思われる。また、成分A（飽和水酸化カルシウム）を生コンスラッジを使用した上澄み水で代替した No.4(ス)においても同様の結果を示した。一方の No.4-2 および No.4-2(ス)の反応生成物は均一なものとなっており、pH を上げることで同一の生成物で構成できることが分かった。

図-6には、各種カルシウム水溶液の pH と不揮発性物質の関係を示す。この結果、いずれの場合においてもカルシウム溶液の pH を上昇させることによって不揮発性物質質量が増加しているのが分かる。また、pH12.5 以下では、水酸化カルシウムの方が生コンスラッジを利用したものに比べて不揮発性物質質量は多いが、それ以上の pH になると大差がない結果を示している。

図-7は、各種カルシウム溶液と表面含浸材を塗布した場合の初期中性化深さ 5mm から促進終了後までに進行した中性化深さを示す。加えて、無塗布（無）および表面含浸材のみ（Ca 無）のものについても併せて示している。従来手法である表面含浸材のみを塗布した場合よりも中性化の進行がいずれも抑制されている。特に、不揮発性物質質量が多かった No.4-2, No.4-2(ス), No.4-3(ス)においては、高い中性化に対する抑制効果を確認できた。

図-8は、一例として中性化抑制効果が高かった No.4-2(ス), No.4-3(ス)および比較用として Ca 無の細孔径分布を示す。なお、本結果は、未中性化のコンクリートに適用したものである。No.4-2(ス), No.4-3(ス)の細孔径分布をみると、物質移動に大きく影響を及ぼすとされる 50~1000nm 付近の毛細管空隙が Ca 無に比べて減少している。ただし、両者で細孔径分布に違いが確認され、No.4-2(ス)を塗布した場合には、50nm~1000nm の毛細管空隙の緻密化に伴って 50nm 以下の空隙が増加しているのに対し、No.4-3(ス)を塗布した場合には、50nm~1000nm の毛細管空隙径の範囲のみが減少している。

図-9には、総細孔空隙量を示しているが、No.4-2(ス)と No.4-3(ス) の総細孔空隙量の間には明確な差がないが、100nm 以下の空隙径に差が生じていることから、空隙に生成する結晶量は同程度であっても、緻密化される空隙やその機構が pH 調整材によって異なってくるものと思われる。

図-10は、一例として、未中性化の OPC における各種カルシウム溶液と表面含浸材を塗布し、10%NaCl 溶液

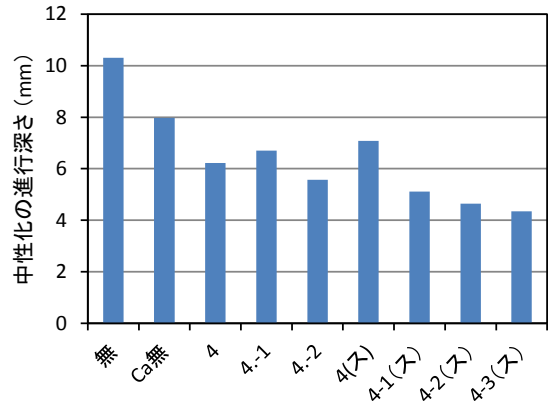


図-7 各種カルシウム溶液と中性化進行深さの関係

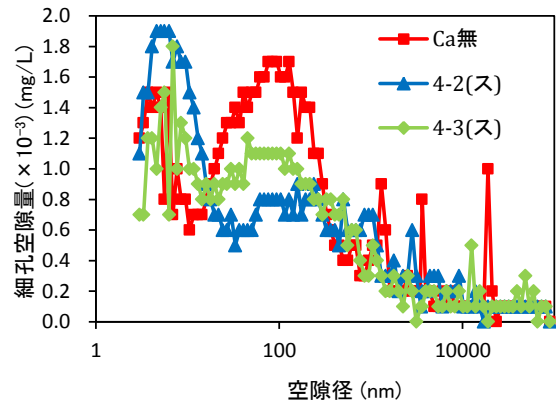


図-8 細孔径分布

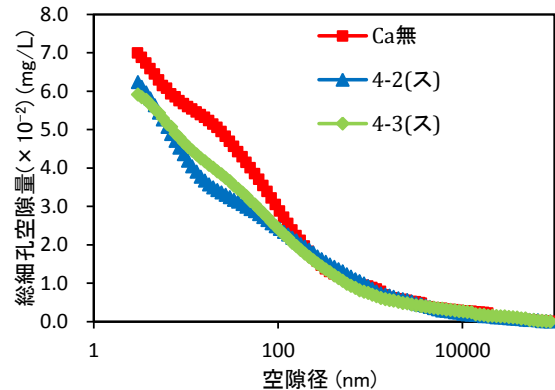


図-9 総細孔空隙径分布

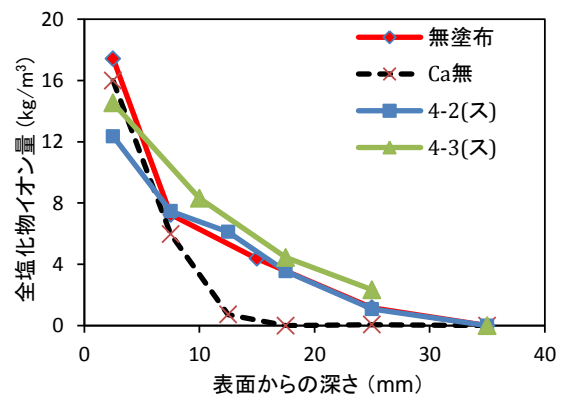


図-10 全塩化物イオン量分布

に 91 日間浸漬させた場合の塩化物イオン量分布を示す。この結果、無塗布に比べて、表面含浸材のみ(Ca 無)を塗布した場合には、塩化物イオンの浸透は抑制されているが、カルシウム溶液と併用した場合には、無塗布と同程度であり抑制効果が得られなかった。この原因については定かではないが、今回のカルシウム溶液は中性化抑制を目的として検討を進めた為に、アルカリ金属塩を多量に含ませている。このため、塩化物イオンを内部に吸着する働きが影響した可能性が予想される。この点については、今後の検討課題である。

以上のことから、中性化に対して本手法の有効性を確認することができ、さらにコンクリート構造物の建設の際に排出され、埋立て処分されていた生コンスラッジを利用し、コンクリートの長寿命化に役立つ新たな有効利用法を提案することができた。今回の結果から、生コンスラッジ以外にも回収水等の利用も可能であると思われる。今回の検討を行ったカルシウム溶液の組成以外にもけい酸ナトリウムは、それよりも酸性な溶液や Mg^{2+} 等の様々な多重金属イオンとの反応性も有しているため、用途に応じた反応生成物を作製することが可能であると思われる。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) けい酸塩系表面含浸材と反応に必要なカルシウムをコンクリートに付与することで中性化の進行や混和材を使用したカルシウムイオンが少ないコンクリートに対しても外観を変化させることなく、品質改善ができる。
- (2) 本手法の効果を塗布前後の 4 点電極法による抵抗値の違いによって確認した。
- (3) カルシウムと酸で構成されたカルシウム溶液は、pH を増加させるに従って表面含浸材との良好な反応性を示した。
- (4) 本手法には、コンクリート構造物の建設の際に排出され、埋立て処分されていた生コンスラッジを利用

することができ、コンクリートの長寿命化に役立てることができると考ええる。

参考文献

- 1) 土木学会：けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針(案)，コンクリートライブラリー137,2012
- 2) 土木学会：表面保護工法，設計施工指針(案) pp.31
- 3) 伊藤貴峰，武若耕司，山口明伸，中村慎，坂元貴之：塗布後養生方法の違いが表面含浸材の中性化抑制性能に与える影響，土木学会西部支部研究発表会，pp.761-762,2012.3
- 4) 坂元貴之，武若耕司，山口明伸，中村慎：塗布時のコンクリート材齢の違いが表面含浸材の塩害抑制効果に及ぼす影響について，土木学会西部支部研究発表会，pp.719-720,2011
- 5) 村谷賢佑，宮里心一，畔柳昌己，青山實伸：中性化状態が表面含浸材塗布による劣化進行抑制効果に及ぼす影響：土木学会第66回年次学術講演会，pp.535-536,2011
- 6) 樋原弘貴，武若耕司，坂元貴之，山口明伸：ケイ酸塩系表面含浸材を高炉セメントを用いたコンクリートに塗布した場合の劣化抑制効果に関する検討，土木学会第65回年次学術講演会，pp.783-784,2010
- 7) 樋原弘貴，武若耕司，山口明伸，白澤直：各種表面含浸材の性能把握と効果の違いに関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集Vol.32,No.1,pp.1619-1624,2010
- 8) 樋原弘貴，武若耕司，山口明伸，白澤直：コンクリート用表面含浸材の中性化に対する劣化抑制効果に関する検討，土木学会第63回年次学術講演会，pp.713-714,2008
- 9) 樋原弘貴，武若耕司，山口明伸，白澤直：ケイ酸塩系表面含浸材の浸透特性および保護性能に関する基礎的研究，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，第 8 巻，pp.77-84,2008.10
- 10) 林亮太，樋原弘貴，武若耕司，山口明伸：けい酸塩系表面含浸材の施工状態評価に用いる現場試験方法に関する研究，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，第 11 巻，pp.343-348,2011.10