

Durability Improvement of Concrete by Mixture of Three Kinds of Silicate-based Surface Penetrants

社会基盤工学専攻 博士前期課程
破壊診断工学研究室 TRAN CONG PHUC

1. はじめに

近年、コンクリート構造物の補修工法の中で、けい酸塩系表面含浸工法が注目されている。この工法に用いられるけい酸塩系表面含浸材は、コンクリート中の水酸化カルシウムと反応し、生成される C-S-H ゲルがコンクリート表層部を緻密化し、劣化因子の侵入を防止するものである。

これまでの検討により、けい酸塩系表面含浸材により塩分浸透抑制、中性化抑制など、劣化に対する抵抗効果が得られることが報告されている。ただし、現在施工実績のあるけい酸塩系表面含浸材は多種多様であり、劣化因子ごと（特に CO₂、水）に侵入防止メカニズムがそれぞれ全て異なり、けい酸塩系表面含浸材の劣化因子の侵入防止機構は十分に理解されているとはいえない状況にある。このことから、けい酸塩系表面含浸材を適用した際の効果を最大化するため、けい酸塩系表面含浸材の選定ならびに劣化因子ごとに防止の化学的なメカニズムについて検討が必要である。

そこで本研究では、着目したけい酸塩三種混合型表面含浸材を塗布したコンクリートに対して中性化促進試験、塩化物イオン浸透抵抗性試験、ひび割れ透水性試験を行い、けい酸塩によるコンクリートの耐久性向上を調査した。その上で、劣化因子の侵入を抑制する機構を明らかにするために、二酸化炭素環境下における各種けい酸塩系表面含浸材の pH 確認試験、結晶観察及び塩酸滴下によるけい酸ゲル化確認試験を行った。

2. けい酸塩三種混合型表面含浸材の性能評価

2.1 表面含浸材の種類

本研究で用いた各種けい酸塩系表面含浸材は、濃度 16% (SiO₂) とし、表-1 に示す 6 種類である。コンクリート中の水酸化カルシウムは、時間経過にともない炭酸化、あるいは溶脱などによって徐々に失われてゆくため、供用開始してからある程度時間の経過したコンクリート構造物においては、けい酸塩系表面含浸工法を適用しても、その改質効果が十分に発揮できない可能性があり、含浸材を塗布する前にカルシウム補助材を付与する手法が研究されている。本研究では、防錆剤の一つである亜硝酸カルシウム 5%、10%、20%を用いた。

2.2 供試体概要

本研究では、低品質のコンクリートを模擬するために、水：普通ポルトランドセメント：細骨材＝

表-1 含浸材の種類

項目	主な成分	コード
けい酸塩	けい酸ナトリウム	Na
	けい酸カリウム	K
	けい酸リチウム	Li
	けい酸ナトリウム けい酸リチウム	Na-Li
	けい酸カリウム けい酸リチウム	K-Li
	けい酸ナトリウム けい酸カリウム けい酸リチウム	Na-K-Li
補助材	亜硝酸カルシウム	Ca(NO ₂) ₂

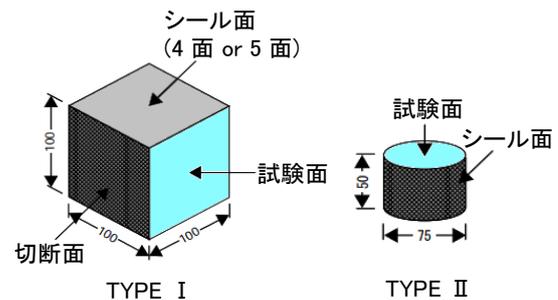


図-1 供試体概要

0.6 : 1 : 3 としたモルタルを用い、土木学会からの「けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針（案）、2012」に基づき、図-1 に示す 10×10×10 cm の立方体供試体（TYPE I）および 50×75 cm の円柱供試体（TYPE II）を作製した。なお、細骨材には一般の山砂を用いている。TYPE I 供試体は、打設翌日に脱型し、6 日間標準水中養生を行った後、中性化促進試験用の場合は切断面のうち 1 面を曝露面として、残り 5 面はエポキシ樹脂で被覆し、塩化物イオン浸透抵抗性試験用の場合は、切断面のうち 2 面を曝露面として、残り 4 面はエポキシ樹脂で被覆した。試験開始まで温度 20℃で 1 ヶ月養生を行った。なお、けい酸塩の塗布前後には、供試体の塗布面に対して散水は行っていない。また、供試体は同一要因のものを 3 体ずつ作製した。一方、TYPE II 供試体には、JIS A 1113 に基づきひび割れを導入した上で、クラックスケールにより測定したひび割れの幅が 0.2mm 以下であることを確認した。なお、ひび割れ幅が 0.2mm を超えた供試体は、ひび割れ透水性試験に用いないことにした。

2.3 試験方法

(1) 含浸材の塗布

本研究では、刷毛塗りをを用いた。塗布方法としては、亜硝酸カルシウムをコンクリート表面に塗布し、適切な期間で養生を行った後、けい酸塩系表面含浸材を塗布した。なお、含浸材の種類および塗布量は試験ごとに異なる。

(2) 中性化促進試験

表-2 に塗布パターンを示す。JSCE-K 571 に基づき、中性化促進試験を行った。促進開始 28 日後、試験体を割裂し、フェノールフタレイン法にて中性化深さを測定し、中性化抑制率を下記のように算出した。なお、中性化深さは 3 個の試験体の平均値で評価した。

$$\text{抑制率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{試験体の中性化深さ}}{\text{無塗布の中性化深さ}}\right) \times 100$$

(2) 塩化物イオン浸透抵抗性試験

表-3 に塗布パターンを示す。JSCE-K 571 に基づき、塩化物イオン浸透試験を行った。試験開始から 63 日間に供試体を割裂して、亜硝酸銀溶液及びフルオレセインナトリウムの噴霧により蛍光発色した部分を塩化物イオン浸透深さとして測定した。なお、試験体及び原状試験体の塩化物イオン浸透深さは、対面する割裂面で各々 3 箇所、合計 6 箇所計測した。

(3) ひび割れ透水性試験

表-4 に塗布パターンを示す。微細ひび割れが導入された試験体をひび割れが水平になるように調整し、ひび割れ透水性試験装置に設置した。乾燥状態による吸水の影響を制限するため、試験体による透水量を測定する前に予備的に 60 分間水圧をかけ、30 分静置を行った後、表面の水分を拭き取った。その後、60 分間のひび割れ透水性を行い、透水量を 1 日あたりの値に換算し、3 個の試験体の平均値を算出した。

2.4 結果および考察

(1) 中性化抑制率

図-2 に試験開始 28 日目の各種けい酸塩系表面含浸材を塗布した供試体の無塗布供試体に対する中性化抑制率を示す。図-2 より、けい酸塩の種類にかかわらず、中性化進行に対する抑制効果が認められる。その中では、中性化深さはけい酸 Na-K-Li が最も小さく、けい酸 Li が最も大きかった。また、カルシウム補助材を併用することより、けい酸塩の中性化抑制効果が向上することを期待していたのだが、けい酸 Li 単独を除き、逆の結果となった。本研究で試験を行ったのは新たに作製したモルタルであったため、前章で述べたような長期材齢のコンクリートと異なり、カルシウムを補助的に与える必要がなかったものと考えられる。

表-2 中性化促進試験の塗布パターン

シリーズ (n=3)	けい酸塩 (250g/m ²)	亜硝酸カルシウム (250g/m ²)
無塗布	無塗布	
1	Na	無
2	K	
3	Li	
4	Na-Li	
5	K-Li	
6	Na-K-Li	
1'	Na	有
2'	K	
3'	Li	
4'	Na-Li	
5'	K-Li	
6'	Na-K-Li	

表-3 塩分浸透抵抗性試験の塗布パターン

シリーズ (n=3)	亜硝酸カルシウム		けい酸塩	
	種類	塗布量	種類	塗布量
1	None		Na	250g/m ²
2	Ca 5%	250g/m ²		
3	Ca 10%			
4	None		Na-K-Li	
5	Ca 20%	125g/m ²		
6		250g/m ²		

表-4 ひび割れ透水性試験の塗布パターン

シリーズ (n=3)	亜硝酸カルシウム		けい酸塩	
	種類	塗布量	種類	塗布量
1	None		Na	300g/m ²
2	Ca 5%	300g/m ²	Na	
3	Ca 10%		Na	
4	Ca 20%		Na-K-Li	

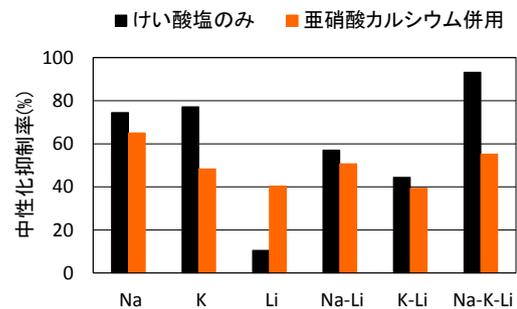


図-2 無塗布供試体に対する中性化抑制率 (%)

(2) 塩化物イオン浸透深さ

図-3 に試験開始 63 日目のシリーズ 1~6 のけい酸塩無塗布面に対する塩化物イオン深さを示す。図-3 より、けい酸塩塗布により塩化物イオン浸透深さは明らかに減少することがわかる。また、いずれのシリーズのけい酸塩系表面含浸材とカルシウム

ム補助材の組み合わせにおいても塩分浸透抑制効果を示していることがわかる。また、カルシウム補助材の塩分浸透効果に及ぼす影響をみると、亜硝酸カルシウム濃度あるいは塗布量が大きくなるにつれて、塩化物イオン浸透抑制効果は高まる傾向にあることがわかる。この原因はコンクリート中の細孔溶液の pH が高まる上で、塩化物イオンの移動経路としての細孔を緻密化されたためと考えられる。得られた結果からは、亜硝酸カルシウム併用のケイ酸塩表面含浸工法は有効であることが確認された。

(3) ひび割れ透水量

図-4 に算出した一日の透水量を示す。いずれのシリーズでもけい酸塩系表面含浸材の適用によって透水量が大幅に減少し、けい酸塩系表面含浸材の透水抑制性能が確認できたといえる。これは、けい酸塩系表面含浸材の反応物によってひび割れが充填し、微細ひび割れが閉塞したものと考えられる。一方、カルシウム補助材として用いた亜硝酸カルシウムの効果は認められなかった。

3. けい酸塩による劣化因子の侵入抑制機構の解明

各種けい酸塩系表面含浸材を塗布したコンクリートの劣化因子の進入に対する抑止機構を明らかにすることを目的とし、以下のような各試験を行った。

3.1 試験方法

(1) 二酸化炭素吸収試験

SiO₂ 濃度 16% に調整した各種けい酸をガス吸収瓶に 250g 取り、液化二酸化炭素ガスボンベより二酸化炭素を 2~5 分程度けい酸塩系表面含浸材に吸収させ、外観と pH 変化を確認した。試験方法を図-5 に示す。

(2) 塩酸添加によるゲル生成の試験

SiO₂ 濃度 16% に調整した各種けい酸塩系表面含浸材をビーカーに 250g 取り、スタラーで攪拌を行いながら、10% 塩酸を 5 ml 単位で参加していき、ゲル化した時の塩酸添加量を確認した。各けい酸塩について 3 回試験を行った。試験方法を図-6 に示す。

(3) 二酸化炭素環境下での結晶風乾

SiO₂ 濃度 16% に調整した各種けい酸塩系表面含浸材をシャーレに薄く塗布する。乾燥剤（無水硫酸マグネシウム）を入れたデシケータに、各種けい酸塩系表面含浸材を塗布したシャーレを置き、二酸化炭素を充填してから蓋をして、二酸化炭素環境下で 2~14 日間乾燥させ析出する結晶の様子を SEM で観察した。なお、比較対照として、二酸化炭素を充填しないデシケータに各種けい酸塩系表面含浸材を塗布したシャーレを置き、空気下で乾燥させ析出した結晶の様子も SEM で観察した。

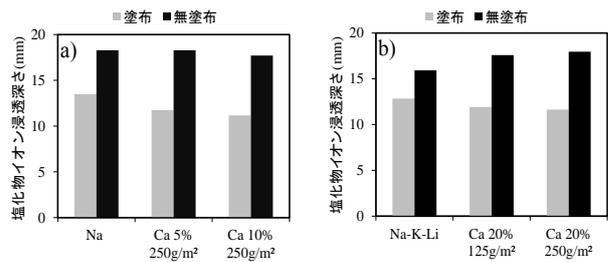


図-3 塩化物イオン浸透深さ (mm)

a) シリーズ 1~3, b) シリーズ 4~6

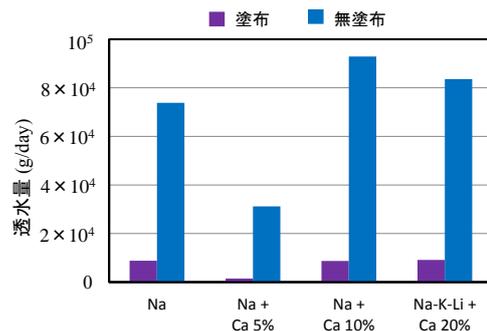


図-4 透水量 (g/day)

3.2 結果および考察

(1) 二酸化炭素吸収試験

図-8 に溶液の二酸化炭素吸収前後の pH を示す。図-8 より、二酸化炭素を吸収させると、酸性の二酸化炭素がアルカリ性のけい酸塩系表面含浸材と反応して pH が下がり、けい酸イオン同士の重合が進み粘度が上昇し、一部ゲル状に硬化した。けい酸塩系表面含浸材がコンクリート中の水酸化カルシウムと反応し、C-S-H ゲルが生成され、空隙が充填されることで、二酸化炭素の侵入が抑制されるだけでなく、既述の反応のようにコンクリート表層部においてけい酸が二酸化炭素を吸収・固定化する化学反応を生じることによっても、中性化を抑制する効果が得られていると考えられる。

(2) 塩酸添加によるけい酸ゲル生成

二酸化炭素を用いた方法では、けい酸塩による酸の吸収量を定量的に計測するのが難しいため、塩酸を用いて各けい酸の反応容量を明らかにすることとした。図-9 に、けい酸塩のゲル化時の塩酸添加量 (ml) を示す。図-9 より、けい酸 Na-K-Li はゲル化時の塩酸添加量が最も多く、逆にけい酸 Li はゲル化時の塩酸添加量が最も小さかったことがわかる。塩酸の添加量を二酸化炭素の吸収量と置き換えて考えてみると、けい酸 Na-K-Li の三種混合型は二酸化炭素の吸収量が最も多くなるために、中性化抑制効果が最も高くなったと考えられる。また、図-9 の塩酸添加量は図-2 の中性化抑制率とほぼ同じ傾向にあり、したがってけい酸塩の酸吸収能が中性化抑止性に大きく影響するものと考えられる。

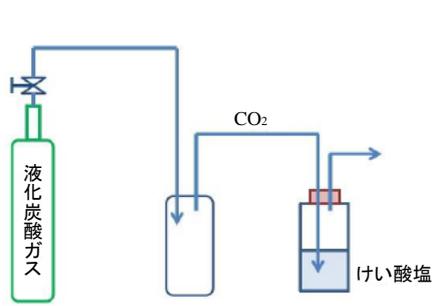


図-5 二酸化炭素吸収試験

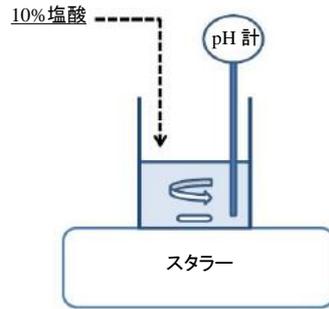


図-6 塩酸添加によるゲル生成確認

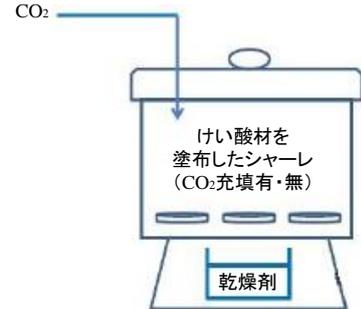


図-7 結晶観察

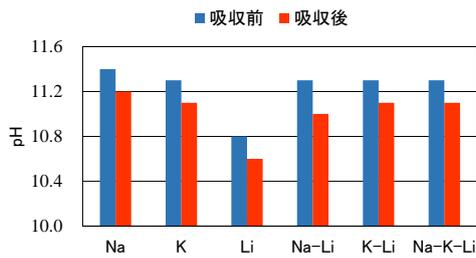


図-8 二酸化炭素吸収前後の pH

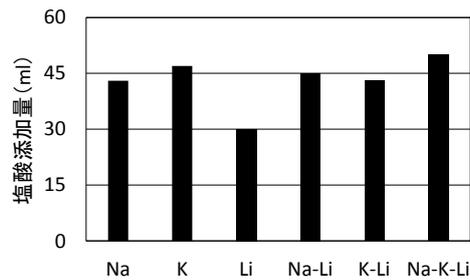


図-9 塩酸添加量 (ml)

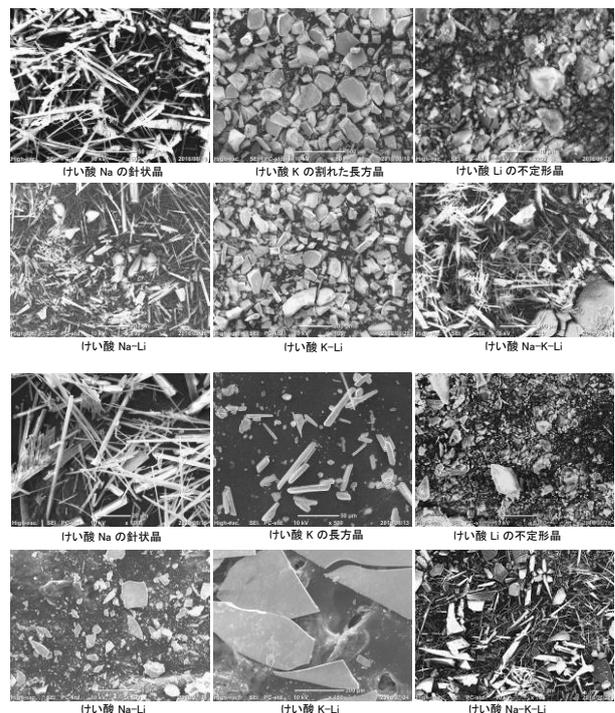


写真 1 & 2 二酸化炭素及び空気下で析出した結晶

えられる。

(3) 二酸化炭素環境下で結晶観察

二酸化炭素環境下および空気下で乾燥して析出した結晶の様子を写真-1と写真-2に示す。写真-1および写真-2より、風乾環境にかかわらず、けい酸 Na からは針状晶、けい酸 K からは割れた長方形が、けい酸 Li からは不定形晶がそれぞれ多く析出していた。さらに、けい酸塩混合型(けい酸 Na-Li, K-Li, Na-K-Li) の場合では、種々な形状の結晶が混在して析出していた。従って、各種けい酸塩系表面含浸材をコンクリート表面に塗布することで、C-S-H ゲルを含む一層結晶構造、二層結晶構造、三層結晶構造の複雑な結晶層が表面に形成されることで、劣化因子の侵入を抑制することが考えられる。

4. 結論

本研究では、けい酸塩三種混合型表面含浸材を

塗布したコンクリートの耐久性向上に関する検討を行った。またけい酸塩による劣化因子の侵入を抑制する機構を把握するために、二酸化炭素環境下におけるけい酸の pH を確認し、けい酸塩結晶観察、及びけい酸塩への塩酸を滴下によるけい酸ゲル化確認試験を実施した。得られた知見を次にまとめる。

1. けい酸塩三種混合型表面含浸材は、中性化抑制効果、塩分浸透抑制効果およびひび割れに対する透水抑制効果があることが確認され、特に中性化抑制効果が最も高かった。
2. けい酸塩系表面含浸材による劣化因子の侵入防止のメカニズムは化学反応による吸収と析出物が空隙を充填することによる遮断効果の相乗使用であると考えられる。