

論文の内容の要旨

論文題目 ケイ酸塩系補修材を用いたセメント硬化体の
物性変化に関する研究

氏 名 金 志訓

本研究は建築産業での環境負荷を減らすために構造物を長期寿命化する「表面補修材」に着目している。コンクリート構造物の表面耐久性を向上されることは長期寿命化のための重要な要素の一つであり、耐久性向上とその評価方法について多く研究されている。そのうち、コンクリート建築物の表面含浸材としてケイ酸塩系補修材は他の補修材に対して施工が簡単で外観の変化も少なく、目視による点検が可能である等の優れた点が多く、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」などの規準が出ている。基本的な補修原理はコンクリート中の水酸化カルシウムと含浸材が反応して、カルシウムシリケート水和物に近い物質が生成され表面を緻密化する原理として、劣化が生じたコンクリート構造物の事後維持管理および新しい建築物の予防維持管理を目的として使われている。しかし、実際に起こられる補修メカニズムに関する定量的な検討は少ない。

また、ケイ酸塩系表面含浸材の炭酸化挙動に対する性能評価の結果、補修直後においては効果があるが、長期間暴露した供試体は初期の高い補修効果が薄れてしまい、炭酸化深さに対する優位性が見いだせなかったことが報告されている。また、塩化物浸透抵抗性や炭酸化による鉄筋の腐食に対しても他の含浸材や補修してない場合よりも悪くなる結果を報告されており、補修された表面がその後の劣化挙動に与える影響について綿密な検討が必要であると考えられる。このような性能評価に関する問題点とともに、コンクリートの主材料であるセメントの研究分野で、セメントの水和反応および水和生成物の形成、変化メカニズムは、最も重要な未解決問題の一つである。ケイ酸塩系表面含浸材は外部からの劣化要素を物理的に抑制する方法ではなく、コンクリートそのものの水和物と含浸材との化学反応から表面を緻密化させ劣化要素の浸透を抑制する方法であることから、各水和物の変化を化学的に把握し、補修後の劣化挙動および再補修などを予測することが非常に重要だと考えられる。

そこで本研究では、ケイ酸塩系表面含浸材による水和物の変化が化学的な耐久性に与える影響および水和物のミクロな構造・組成変化を把握することに着目する。ケイ酸塩系表面含浸材を用いた場合の水和物の変化および劣化挙動を微視的に検討するため、ケイ酸塩系表面含浸材としてケイ酸ナトリウムを用いてセメント硬化体との反応実験を行い、反応による水和物の変化を観測し、観測から得られた水和物の変化が実際に劣化に及ぼす影響を

検討するため、炭酸化促進装置を用いて炭酸化された試験体から炭酸化挙動を観測する。また、検討した結果の再現およびケイ酸塩系表面含浸材が各水和物に直接的に及ぼす影響を検討するため、本研究では各水和物の合成から始め、合成水和物を用いた水和物への直接的な影響および実際のセメントに近い環境まで反応実験を行い、水和物の変化および炭酸化挙動を観測する。実験室で得られた結果は実際にケイ酸塩系表面含浸材が適用された現場から採取した試験体の微視的な観測からの比較を通じて、含浸材の反応メカニズムおよび炭酸化メカニズムを提案することを目的とする。

本論文は全7章で構成され、各章の概要及び主な内容を下記のようにまとめる。

第1章では、本研究の背景、目的および論文の構成を整理する。

第2章では、既往研究に関する文献調査を行う。ケイ酸塩系表面含浸材の適用現況および耐久性に関する既往文献の調査から、ケイ酸塩系含浸材の補修効果を整理する。また、補修に使われる添加材の種類および添加目的について整理する。補修された表面はアルカリ成分の投入により、C-S-H および水和物の構造や化学的变化が予想される。また、ケイ酸塩によって新たに生成される水和物も C-S-H に近い特性を現すことから、各水和物の構造、形成および変化メカニズムについて詳しく調べる必要があると考えられる。そこで、水和物の生成および劣化による変化に対する近年の研究動向について調査を行う。また、本研究で使った NMR は、材料の構造と定量、不純物の同定などに対する情報を得られる強力な測定方法として化学分析分野で広く使われている。さらに固体 NMR は結晶だけでなく非結晶物質も直接的に測定できる大きな特長と成っている。セメント系物質では ^{29}Si 、 ^{27}Al などを核子にする固体 NMR がよく使われている。そこで NMR の測定原理およびセメント系に活用されている NMR 測定に対して文献調査を行う。

第3章では、ケイ酸塩系表面含浸材の塗布によって表面で発生する化学的な変化を模擬するために、ケイ酸塩系表面含浸材としてケイ酸ナトリウムを用いてセメント硬化体との反応実験を行う。反応させた粉末サンプルを用いて反応による pH の変化から、TG-DTA を活用した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少確認および XRD を用いた結晶質の変化を観察する。また、固体 ^{29}Si 、 ^{27}Al NMR を用いて C-S-H および Aluminates 系水和物の変化を観察する。さらに、ケイ酸塩系表面含浸材に浸漬させたプレートサンプルの FT-IR および Raman Spectroscopy の分析から、ケイ酸塩系表面含浸材を塗布した表面の変化を観察する。得られた結果によりケイ酸塩系表面含浸材の補修反応による変化および反応メカニズムを検討する。

第4章では、第3章から得られた結果に基づいて、ケイ酸塩系表面含浸材との反応によ

って改質されたセメント硬化体の炭酸化特性を把握するために促進炭酸化実験を行い、ケイ酸塩表面含浸材が炭酸化に与える影響について検討する。ケイ酸塩系表面含浸材は予防維持管理のために新築構造物・建築物にも活用されるが、すでに劣化された表面の事後維持管理にも活用されていることから、炭酸化された表面での適用まで観察するために促進炭酸化させる区間をケイ酸塩系表面含浸材との反応前後に区別して実験を行う。各粉末サンプルの炭酸化による pH の変化から、XRD を活用して CaCO_3 の生成を観察し、NMR を通じた C-S-H および Aluminat 系水和物の炭酸化による変化を観察する。また、炭酸化させたプレートサンプルを用いた FT-IR および Raman 分析から炭酸化による表面の変化を観察する。得られた結果により、改質された表面の炭酸化抑制に悪影響を与える可能性がある要因について検討を行う。

第 5 章では、セメント硬化体を活用した第 3 章および第 4 章で得られた結果の検証および水和物の組成による影響を確かめるために、合成水和物を用いた反応および促進炭酸化実験を行い、補修メカニズムおよび炭酸化に関する検討を行う。C-S-H および Aluminat 系水和物の合成から出発し、各合成水和物とケイ酸塩系表面含浸材の単独反応およびセメントの環境と似ている条件まで組成を変えて反応による変化およびケイ酸塩系表面含浸材の有無による炭酸化挙動などを把握し、第 3 章および第 4 章の結果を裏付ける。

第 6 章では、第 3 章から第 5 章で得られた結果に基づいて、本研究で使ったケイ酸塩表面含浸材のアルカリ成分である Na の炭酸化による変化および外部水分による溶出可能性について検討し、また、プレートサンプルを用いた炭酸化による耐久性低下について検討する。ケイ酸塩表面含浸材の適用現場から採取した試験体の XRD、EPMA 測定から塗布表面からの距離による観察を行う。Na 成分の外部水分による溶出および炭酸化による溶出を確認するために Na 溶出実験を行い、炭酸化による溶出 Na 濃度および ^{23}Na 3QMAS NMR を用いた Na の変化を観察する。最後に、耐久性の性能評価の指標として各種の表面含浸材を塗布したプレートサンプルの含水率経時変化および水蒸気拡散係数を算出することから物質移動抵抗性を把握する。

第 7 章では、まとめとして本研究の成果および今後の課題について総括して述べる。