

論文 Article

処理温度が異なるモルタルおよび4種類のシラン系表面含浸材が与える養生3日後の表面保護効果

原稿受付 2014年4月3日

ものづくり大学紀要 第5号 (2014) 57~62

降旗翔^{*1}, 大塚秀三^{*2}, 八木修^{*3}, 荒巻卓見^{*4}^{*1}ものづくり大学大学院 ものづくり学研究所 ものづくり学専攻^{*2}ものづくり大学 技能工芸学部 建設学科^{*3}株式会社 M&M トレーディング^{*4}日本大学大学院 理工学研究科 博士後期課程 建築学専攻 (ものづくり大学 大学院 ものづくり学研究所 修了)

Effect of Treating Temperature of Mortar and Four Kinds of Silane Penetrant on Its Surface Protection Ability after Three Days Curing Period.

Sho FURIHATA^{*1}, Shuzo OTSUKA^{*2}, Osamu YAGI^{*3} and Takumi ARAMAKI^{*4}^{*1} Graduate Student, Graduate School of Technologists, Institute of Technologists^{*2} Dept. of Building Technologists, Institute of Technologists, Dr. Eng.^{*3} M&M Trading Inc,^{*4} Graduate Student, Doctor's Degree Course, Graduate School of Science and Technology, Nihon University (Graduate, Graduate School of Technologists, Institute of Technologists)**Abstract**

Surface protection ability of specimens consisted of mortar and four kinds of silane penetrant both treated at 5°C, 20°C and 60°C, respectively, was measured after three days curing period. In the case of penetrating depth, it became long when the silane temperature was 5°C and the mortar temperature was raised. On the other hand, it became shot when the mortar temperature was 5°C and the silane temperature was raised. As for the ability defined by ratios of permeability, absorption and carbonation depth, it improved when the silane temperature was 5°C and the mortar temperature was raised. When the mortar temperature was 5°C and the silane temperature was raised, the ability defined by ratios of permeability and absorption improved. In the case of a ratio of carbonation depth, however, it improved in using three silanes and declined in using one silane.

Key Words :Temperature, Silane, Components, Surface Protection Ability,

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の劣化進行の抑制を目的とした表面含浸材は、コンクリート表面に塗布することで、その成分を含浸させ、コンクリート表層部における物質移動抵抗性を寄与する材料である。表面含浸材は、市販品のおよそ半数を占めるシラン系が主流¹⁾である。

シラン化合物のコンクリート細孔内部における反応メカニズムは、コンクリートの細孔内部に存在する「反応水量」に加え、シラン系表面含浸材の「反応速度」および「粘度」が大きく影響する。

筆者らは既報²⁾において、シラン系表面含浸材の塗布時におけるモルタル供試体の温度を変化要因とした場合の、表層組織の改質とその表面保護効果に及ぼす温度依存性について、2種類のシラン

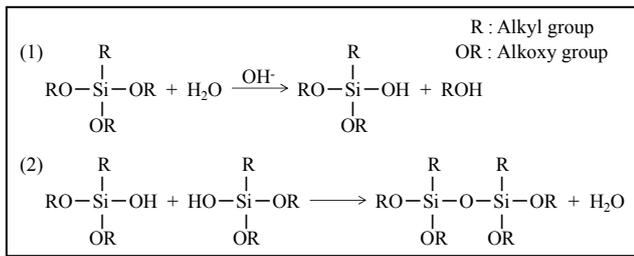


Fig.1 Reaction scheme of silane

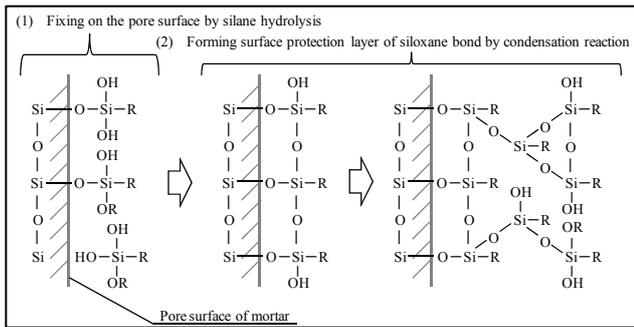


Fig.2 Image of silane condensation reaction on pore surface in mortar

系表面含浸材を対象に検討した結果、モルタル供試体の温度が高い程、シラン系表面含浸材の粘度の低下に伴い含浸し易くなることに加え、細孔内部におけるシラン化合物の反応速度が速まることで、シロキサン結合による網目構造が緻密となり、表面保護効果が向上することを明らかにした。

ところで、シラン系表面含浸材の成分は、疎水基（アルキル基）および官能基（アルコキシ基）で組合わされ、水または有機溶剤で希釈されているものが多く、それらの成分の相違によって性能が異なると考えられる。そのため、成分の異なるシラン系表面含浸材においても既報²⁾の知見が適用できるか不明な点が残される。

本研究では、既往の研究³⁾⁻⁶⁾を参考に成分の異なる4種類のシラン系表面含浸材を選定し、モルタル供試体とシラン系表面含浸材それぞれの温度を変化させた場合の温度依存性について検討する。既報の研究²⁾により、温度が高い程表面保護効果が発揮されるのに対し、温度が低い場合においては表面保護効果が十分に発揮されないと思われるため、本研究の範囲内において最悪な環境条件を想定した温度5℃を基準とし、モルタル供試体の表面温度あるいはシラン系表面含浸材の温度を変化させた場合における温度依存性について明らかにする。

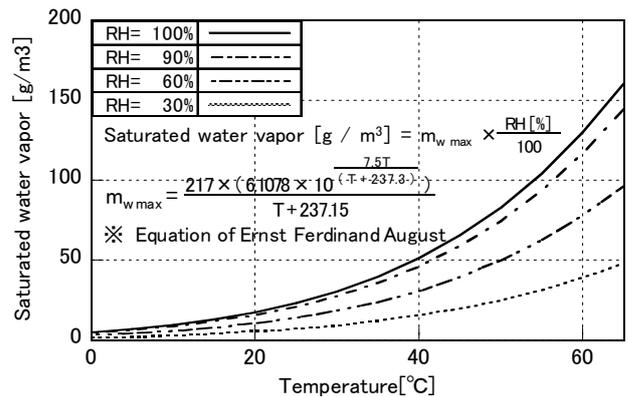


Fig.3 Relationship between saturated water vapor and temperature in the air

2. シラン化合物の反応メカニズム

シラン化合物の反応機構を Fig.1, モルタルの細孔内部における反応模式図を Fig.2 に示す。含浸材は、モルタル供試体の表面に塗布されると、毛細管作用により細孔内部へと浸透する。モルタルの細孔内部には、反応水が存在し強いアルカリ状態であるため、浸透したシラン化合物は直ちに加水分解し、細孔表面に固定化する(Fig.2 (1))。さらに、その上にシラン化合物同士の反応が生じ積層する(Fig.2 (2))ことで、シロキサン結合(Si-O-Si)の網目構造を生成し含浸層を形成する。

これらの反応メカニズムに基づいて、温度の相違による反応水量、反応速度および粘度が及ぼす影響に着目し、以降の考察を述べる。

2.1 反応水量

温湿度と大気中の単位容積に含まれる水蒸気量の関係を Fig.3 に示す。大気中の水蒸気量は、温度および相対湿度が上昇するほど多くなり、モルタル供試体の表層部における水分量もそれに追従するものと考えられる。これにより、シラン化合物の反応に寄与する反応水量に変化をもたらすこととなり、含浸材によるモルタルの細孔内部における組織構造の形成状態へ影響を及ぼす可能性がある。なお、反応水が多くなるほど、反応が早い段階で進行し比較的表層部に含浸層が形成されるのに対して、反応水が少ないと、シラン化合物の加水分解は不十分となり、シロキサン結合の積層が難しく、脆弱な含浸層が形成されるものと推測される。

2.2 反応速度

反応速度は化学反応の最も重要な項目の一つである。反応速度と温度の関係はアレニウスの法則で表され、一般的に温度が上昇すると反応速度は速くなる⁷⁾。この法則は素反応に対して必ず通用することから、含浸材においてモルタルの細孔内部における組織構造の形成状態へ影響を及ぼす可能性が考えられる。なお、一般的にシラン化合物の反応速度が速いほど、シラン化合物同士の縮合反応によるシロキサン結合の網目構造の生成が進み、より緻密な含浸層が形成されるのに対して、反応速度が遅いほど、シロキサン結合の積層がし難く緻密な含浸層が形成されるのに長時間かかると思われる。

2.3 粘度

一般的に液体は、温度が高くなると粘度が低下するため、含浸材においても同様な温度と粘度の関係が考えられる。含浸材は、多孔質材料であるモルタルに毛細管作用によって浸透するため、液体の粘度の変化に伴う浸透速度の相違が含浸深さに影響を及ぼすと考えられる。すなわち、粘度が低くなると、より浸透し易くなるものと思われる。

3. 実験概要

3.1 モルタル供試体の概要

本研究では JSCE-K571-2004⁸⁾に準拠し、モルタル供試体（以下、供試体とする）を用いて検討した。モルタルの調合を **Table 1**、モルタルの使用材料を **Table 2**、基板の作製フローを **Fig.4** に示す。モルタルの調合は、質量比でセメント 1、細骨材 3、水セメント比を 50%とした。モルタルのフレッシュ性状は、空気量 4.2%、モルタルフローが 158mm であった。

3.2 含浸材の種類

シラン系表面含浸材の種類を **Table 3** に示す。本研究では、国内で流通するシラン系表面含浸材の定着時間を検証するために、既往の文献³⁾⁻⁶⁾を参考に 4 種類の成分の異なるシラン系表面含浸材（以下、含浸材とする）を選定した。

3.3 温湿度の設定

既報⁹⁾の研究において、供試体または含浸材の

Table 1 Mix proportion of mortar

W/C (%)	Unit Content (kg/m ³)			Ad (C×%)	Properties of Fresh	
	W	C	S		Air (%)	Mortar Flow (mm)
50	265	530	1590	0.2	4.5	160

Table 2 Materials used in concrete

Material	Symbol	Substance	Specification
Cement	C	Ordinary Portland cement	Density:3.16g/cm ³ Specific surface area:3.280cm ² /g
Water	W	City water	—
Fine aggregate	S	Pit sand	Air-dry density:2.61g/cm ³ F.M.:2.75 Water-absorption rate:2.25%
Chemical admixture	Ad	High-range air-entraining and water-reducing admixture	Polycarbonate
		Air-entraining and water-reducing admixture	Lignin sulfonate and oxycarbonate

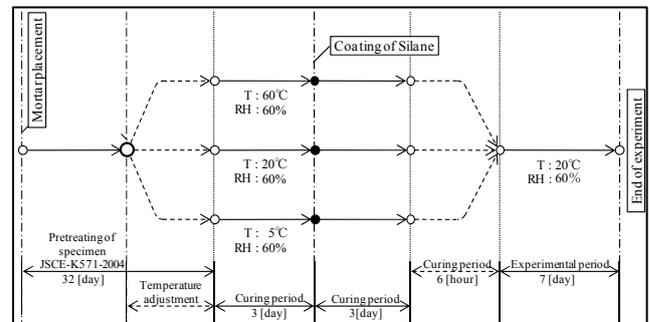


Fig.4 Flow chart of specimen manufacturing

Table 3 Silane penetrants

Penetrant	Structure	Carbon chain	Hydrophobic group	Functional group
Sample A	C ₉ H ₂₂ O ₃ Si	(C ₆)	Hexyl	Methoxy
Sample B	C ₁₂ H ₂₈ O ₃ Si	(C ₆)	Hexyl	Ethoxy
Sample C	C ₁₃ H ₃₀ O ₃ Si	(C ₁₀)	Decyl	Methoxy
Sample D	—	—	Methyl	Methoxy

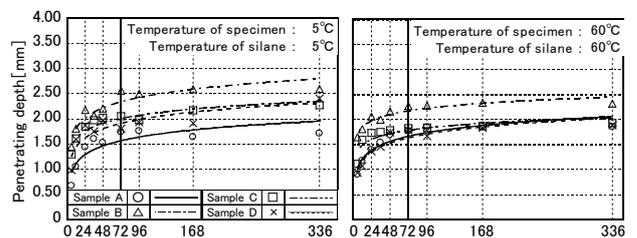


Fig.5 Penetrating depth after coating

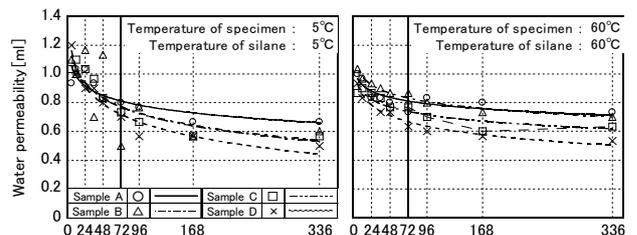


Fig.6 Water permeability after coating

温度の相違が、含浸材の塗布から表面保護効果が発揮されるまでの時間に及ぼす影響について検討した結果について、Fig.5 および Fig.6 に示す。いずれの温度においても含浸材塗布後、概ね3日(72時間)で定着することを明らかにした。

そこで、供試体の養生条件について、含浸材を塗布する前後3日間において、Table 4 に示す所定の温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ および相対湿度 $60\pm 5\%$ を維持するように、低温恒温恒湿槽 (T社製 AGX-226 型) を用いて調整した。その後、試験開始の6時間前より、温度 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ および相対湿度 $60\pm 5\%$ の環境下にて養生を行い、供試体の表面温度が 20°C に追従したことを確認した後、試験に供した。

3.4 試験項目および方法

試験項目および方法を Table 5 に示す。試験項目は、供試体の表面水分率、含浸材塗布後の供試体の表面温度の経時変化、各種含浸材の粘度および JSCE-K571-2004 に準拠した含浸深さ試験、透水量試験、吸水率試験および中性化に対する抵抗性試験とした。含浸材の粘度測定は、JIS Z 8803 : 2011 に基づいた単一円筒形回転粘度計により、温度が $5\sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲で計測を行い、試験開始から60秒後の粘度を試験値とした。含浸深さ試験、透水量試験、吸水率試験および中性化に対する抵抗性試験では、含浸材塗布後、Table 4 に示す所定の温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ および相対湿度 $60\pm 5\%$ の環境を維持するように、低温恒温恒湿槽を用いて3日間の養生を行った。その後、試験環境による影響を等価に判断する目的で、試験材齢の6時間前より恒温恒湿槽 (温度 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ および相対湿度 $60\pm 5\%$) にて養生を行い、供試体の表面温度が 20°C に追従したことを確認した後、試験に供した。

4. 結果および考察

4.1 反応メカニズムにおける予備検討

(1) 供試体の温度と表面水分率の関係

供試体の温度と表面水分率の関係を Fig.7 に示す。ここでは、相対湿度 60%一定として温度が $5, 20$ および 60°C の環境下に3日間静置した供試体の表面水分率について、表面含水率計 (K社製 HI-520) を用いて測定した。その結果、供試体の

Table 4 Temperature of silane and specimen

		Temperature of specimen		
		5°C	20°C	60°C
Temperature of silane	5°C	○	○	○
	20°C	○	—	—
	60°C	○	—	—

○ : Penetrating depth, Water permeability, Water absorption
 ■ : Carbonation depth

Table 5 Testing items and standards

Testing item	Testing standard	Curing periods [day]
Surface moisture of specimen	(Type HI-520)	—
Surface temperature of specimen	(Type AD-56111A)	
Viscosity of silane	(Type TVB-10M) JIS Z 8803 : 2011	
Penetration depth	JSCE-K571-2004	—
Water permeability		7
Water absorption		28
Carbonation depth		

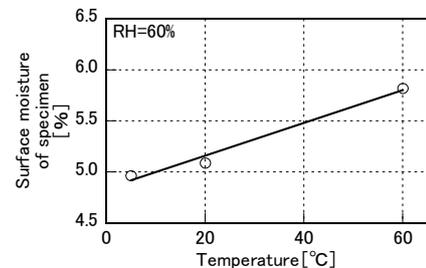


Fig.7 Relationship between surface moisture and temperature

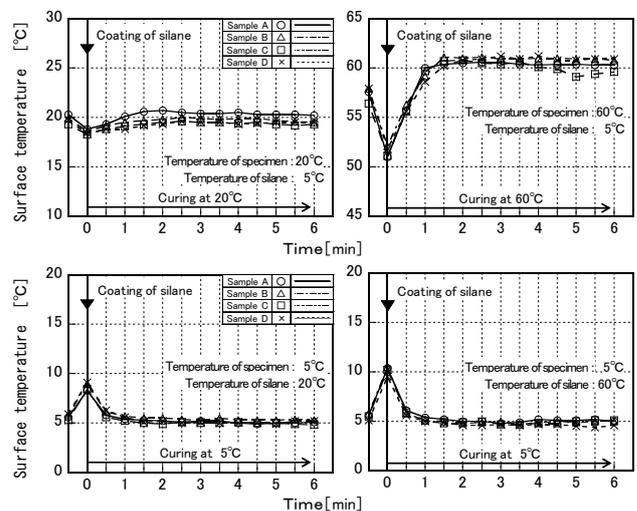


Fig.8 Surface temperature after silane coating

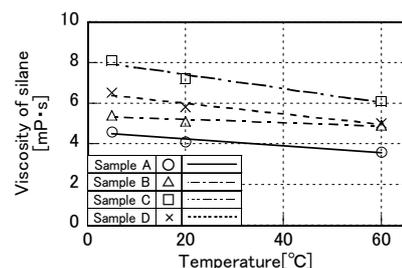


Fig.9 Relationship between viscosity of silane and temperature

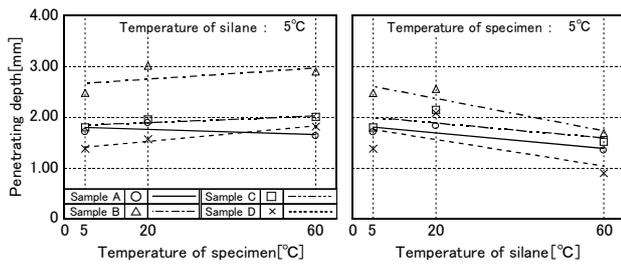


Fig.10 Relationship between temperature and penetrating depth

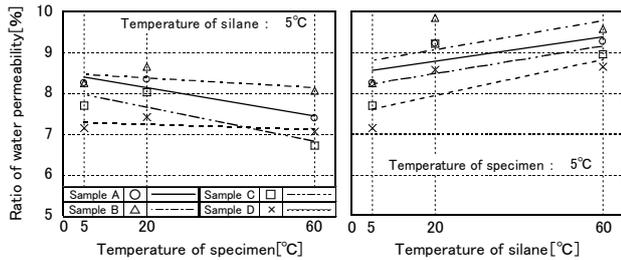


Fig.11 Relationship between temperature and ratio of water permeability

表面水分率は、温度の上昇に伴いほぼ直線的に増加する傾向を示した。このことから、供試体の表面水分率は、Fig.3に示す温湿度と大気中に含まれる水蒸気量の関係に追従することが確認され、供試体の温度が高い程、供試体内部の反応水が多くなる。結果、含浸材の反応が促進されることで、供試体表層部に緻密な網目構造を形成し、耐水性能が向上するものと思われる。

(2) 含浸材塗布後の表面温度の経時変化

本研究では、例えば供試体の表面温度 60°C に対し、5°C の含浸材を塗布あるいはその反対の条件において検討を行っている。そのため、含浸材塗布後の供試体の表面温度は、熱量保存の法則に従い影響が生じるものと思われ、前述した表面含浸材の反応速度に影響を及ぼす可能性が考えられる。

そこで、含浸材塗布前後の供試体の表面温度の経時変化を把握する目的で、放射温度計 (A 社製 AD-56111A) にて計測を行った結果を Fig.8 に示す。いずれの条件下においても、含浸材塗布後ほぼ 2 分という比較的早い段階で、含浸材の温度が供試体の表面温度に追従することが確認できた。したがって、含浸材の温度より供試体の温度が支配的となり、結果として含浸材の温度の相違が反応性に与える影響は少ないものと思われる。

(3) 含浸材の温度と粘度の関係

含浸材の粘度は Fig.9 に示す通り、温度が 5~

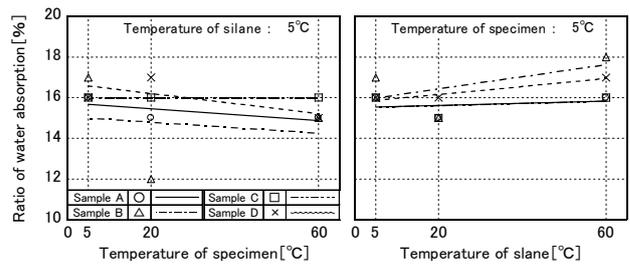


Fig.12 Relationship between temperature and ratio of water absorption

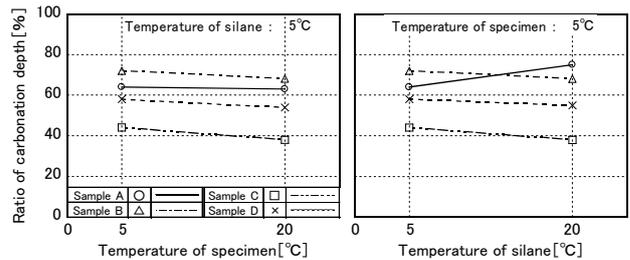


Fig.13 Relationship between temperature and ratio of Carbonation depth

60°C の範囲において、温度の上昇に従い直線的に低下する傾向を示した。このことから、含浸材の粘度と温度の関係には、高い相関性があることが認められた。すなわち、温度が高くなると含浸材の毛細管作用によって浸透し易くなると思われる。

4.2 温度依存性

ここで以下に示す透水比、吸水比および中性化深さ比とは、無塗布の供試体に対する比を表す。

(1) 温度と含浸深さの関係

温度と含浸深さの関係を Fig.10 に示す。含浸材の温度を 5°C とし、供試体の温度を上げた場合、含浸深さが長くなることが確認できた。一方、供試体の温度を 5°C とし、含浸材の温度を上げた場合、含浸深さが短くなる傾向が示された。Fig.8 に示すように、含浸材の温度はおよそ 2 分以内で供試体の表面温度に追従することから、供試体の温度がその後の含浸材の表面保護効果に強く影響を与えるものと推測された。

表面保護効果に与える影響に関し、2 章で述べたように、含浸材の粘度は温度の上昇に伴い低下し含浸し易くなるものと思われる。一方で温度の上昇に伴い反応速度が速くなり、また、反応分量が増えることで含浸材が反応し、比較的表面上において固定化されることで、含浸深さは浅くなると思われる。

供試体の表面温度を上げた場合、Fig.8 に示すよ

うに含浸材の温度はおよそ2分以内で供試体の表面温度に追従するため、含浸材の粘度が低下し含浸し易くなったものと思われる。すなわち、粘度の低下による影響が、反応温度（反応速度）、反応水分量の効果よりも卓越したものと思われる。

含浸材の温度を上げた場合において、2分以内に供試体の温度5°Cに追従するため、粘度の低下に伴う影響は小さく、含浸深さに大きな差は無いものと思われた。しかし、3日後の含浸深さが明らかに浅くなるのが説明できず、「第4番目の要因」の存在が示唆される。

(2) 温度と透水比及び吸水比の関係

温度と透水比の関係を Fig.11 に吸水比の関係を Fig.12 に示す。含浸材の温度を5°Cとし、供試体の表面温度を上げた場合、透水比と吸水比はともに低くなるのが確認できた。一方、供試体の表面温度を5°Cとし、含浸材の温度を上げた場合、透水比と吸水比が高くなるのが確認できた。

前節(1)で述べたように、供試体の表面温度を上げた場合、含浸材の温度は約2分後に供試体の表面温度に追従するため、シランの反応が促進されることで、3日後の透水比と吸水比で示される表面保護効果は向上することになる。一方、含浸材の温度を上げた場合、含浸材の温度は2分以内に供試体の温度5°Cに追従するため、3日後の表面保護効果に大きな影響は与えないものと思われていたが、実際には含浸材の温度を上げた場合は、保護効果が大きく低下していた。ここでも、「第4番目の要因」の存在が示唆される。

(3) 温度と中性化深さ比の関係

温度と中性化深さ比の関係を Fig.13 に示す。2点での測定であるため、必ずしも確定的ではないが、供試体の表面温度を上げた場合、透水比、吸水比と同様に、小さくなるのが確認できた。一方、含浸材の温度を上げた場合、含浸材 B, C, D では中性化深さ比は小さくなるが、含浸材 A では大きくなった。

5. まとめ

本報告で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 4種類のシラン含浸材を用いた場合、含浸深さは、供試体の表面温度を高く、また含浸材の温度を低くした場合において深くなった。
- (2) 透水比および吸水比は、供試体の表面温度を高く、また含浸材の温度を低くした場合において小さくなった。
- (3) 中性化深さ比は、供試体の表面温度を高くした場合に小さくなった。含浸材の温度を高くした場合、含浸材 B, C, D では小さくなったが、含浸材 A では大きくなった。
- (4) 表面保護効果を、含浸材の粘度、反応温度（反応速度）および反応水量の3点で評価をしたが、必ずしも十分に説明できなかった。そのことから「第4番目の要因」の存在が示唆される。

謝辞

本実験に際して、ものづくり大学技能工芸学部建設学科大塚研究室の学生より多大な助力を得た。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリートの表面被覆および表面改質技術研究小委員会報告，pp.16-17，2006
- 2) 荒巻卓見，大塚秀三ほか：シラン系表面含浸材の表面保護効果に及ぼす温湿度の影響に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，pp.1645-1650，2013
- 3) 久保善司ほか：ASRにより劣化したコンクリート構造物のシラン系表面処理による補修効果の検討，土木学会論文集，Vol.53，No.690，pp.95-107，2001
- 4) 久保善司ほか：シラン含浸コンクリートの撥水性評価，材料，Vol.52，No.9，pp.1095-1100，2003
- 5) 小池正俊ほか：種々の発水系材料を含まないコンクリートの発水性評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.1615-1620，2005
- 6) 兼子弘ほか：低水セメント比のコンクリートにおけるシラン系表面含浸材の含浸深さと吸水抑制効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.2，pp.643-648，2008
- 7) Keith J. Laidler：化学反応速度論 I，産業図書株式会社，pp.41-44，1997
- 8) 土木学会：表面保護工法設計施工指針（案），表面含浸材の試験方法（案），pp.55-67，2006
- 9) 降旗翔，大塚秀三ほか：シラン系表面含浸材の定着時間に及ぼす温度の影響に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，2014（投稿中）