

# 論文 シラン・ふっ素複合系含浸剤のコンクリート耐久性向上効果と養生効果

関 智行\*1・神頭 峰磯\*2・土井 一慶\*3・呉 承寧\*4

**要旨:** コンクリート構造物への耐久性向上効果と養生効果の付与を目的として、シラン・ふっ素複合系含浸剤の性能評価を行った。その結果、従来の含浸剤または養生剤と比較し、水分、塩化物イオンや二酸化炭素などの劣化因子を遮断することによる高い耐久性向上効果と、コンクリート中の水分を外部へ逸散しないことによる養生効果があることが知見として得られた。これによって、新規建設されるコンクリート施工時に本材料を適用することで、コンクリート中のセメントの水和反応を促し、さらには塩害、ASR や中性化などの劣化の抑制が期待できると考える。

**キーワード:** シラン, ふっ素, 複合系, 含浸剤, コンクリート, 耐久性向上効果, 養生効果, 遮塩性, ASR

## 1. はじめに

コンクリート構造物では、コンクリート表面に塗布材を被覆または含浸させることにより、耐久性の向上や劣化進行速度の抑制を目的とした表面被覆工法や表面含浸工法などの表面保護工法が多く行われている<sup>1)</sup>。しかしながら、それらの多くは、コンクリートの打設後しばらく経過した後に塗布されることから、未塗布状態の間はコンクリート内部へ劣化因子が侵入することが懸念される。

一方で、コンクリート構造物の建設時には、コンクリートの水和反応を促すため、脱枠後に塗布型の養生剤が用いられることがある<sup>2)</sup>。しかし、それらの多くは、表面保護工法のような劣化因子の侵入を抑制する効果は期待できない。このように、劣化因子がコンクリート内部へ侵入する期間が存在することや、一つの構造物に対し、養生剤と表面保護工法の二種類を、異なる時期に施工することによる施工費の増加などが懸念される。

そこで、従来の表面保護工法に求められる性能である、劣化因子の侵入抑制によるコンクリートの耐久性向上効果に加え、養生剤に求められる性能である、コンクリート脱枠後の養生持続効果を有する、シラン・ふっ素複合系含浸剤を検討している。

本稿では、シラン・ふっ素複合系含浸剤の耐久性向上効果および養生剤効果について報告する。

## 2. シラン・ふっ素複合系含浸剤の概要

シラン・ふっ素複合系含浸剤は、2種類の含浸剤から成る。1層目に適用する含浸剤は、シラン・シロキサン系に分類される。シラン・シロキサン系含浸剤は、**図-1**

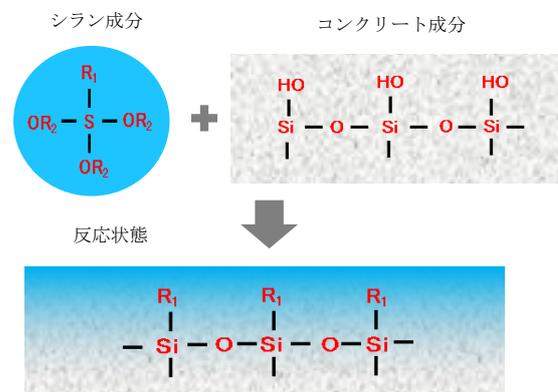


図-1 シラン・シロキサン系含浸剤

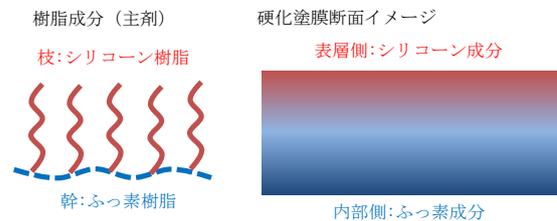


図-2 シリコーン変性ふっ素樹脂系含浸剤

1に示すように、主成分であるアルキル基を含有したシランモノマーおよびシランオリゴマーがコンクリート内部へ浸透し、コンクリートとシロキサン結合の網目構造を形成する。表面や空隙壁面にアルキル基が固着することで含浸域が疎水化され、水分や塩化物イオンの浸透抑制機能が発現する。そのため、主にコンクリートの塩害対策として有効であり、長期にわたり外部からの水分や塩化物イオンの侵入を抑制する機能を発揮し、コンクリート中の鉄筋の腐食を抑制する。

次に2層目に適用する含浸剤は、ふっ素樹脂系に分類

\*1 大日本塗料株式会社 構造物塗料事業部テクニカルサポートグループ 主任 (正会員)

\*2 日本車輛製造株式会社 輪機・インフラ本部技術計画室技術計画グループ 主査 (正会員)

\*3 日本車輛製造株式会社 開発本部基盤技術部材料グループ 副グループ長 工博

\*4 愛知工業大学 工学部土木工学科特命教授 工博 (正会員)

される。ふっ素樹脂系含浸剤は、図-2に示すように、楕円構造を有するシリコン変性ふっ素樹脂ポリオール（主剤成分）とイソシアネート樹脂（硬化剤成分）から成る2液形であり、反応硬化によりウレタン結合を有する被膜を形成する。その被膜の表層には、撥水性を示すシリコン成分が多く存在し、被膜内部方向へ濃度勾配を形成する特徴を持つ。そのため、表面の高い撥水性により、塩分が付着、堆積しにくくなり、降雨による塩分洗浄効果が見込めることから、塩害抑制効果があると考えられる。また、シリコン変性ふっ素樹脂被膜による耐候性向上などが見込める。

### 3. 試験の概要

#### 3-1. 試験水準

試験要因は塗布剤の種類とし、試験水準はシラン・ふっ素複合系含浸剤 (SF)、養生剤 (E)、含浸剤 (S)、ブランク (N) を設定した。各種材料の種類と塗布量を表-1に示す。養生剤 (E) はエステル化合物であり、コンクリート構造物の塗布型養生剤として用いられている。含浸剤 (S) はシラン・シロキサン系材料であり、コンクリート構造物の耐久性向上を目的とした含浸剤として用いられている。ブランク (N) は未塗布である。塗布量は、SFの1層目が140g/m<sup>2</sup>、2層目が80g/m<sup>2</sup>、EとSは150g/m<sup>2</sup>である。塗装方法は全ての塗布剤で刷毛およびローラーを用いた。

#### 3-2. 試験項目

試験項目を表-2に示す。含浸性、撥水性、吸水性はそれぞれの塗布剤の基本性能を把握する目的で行い、保湿度は養生効果を把握する目的、塩化物イオン浸透抑止性、ASR抑止性、中性化抑止性はコンクリートの耐久性向上性能を把握する目的、促進耐候性、屋外暴露耐候性は材料の長期耐久性を把握することを目的として設定した。

#### 3-3. 供試体の種類

供試体のサイズと数量を表-3に、使用した材料を表-4に、コンクリートの配合を表-5に、モルタルの配

表-1 塗布剤の種類と使用量

No.	種類	使用量 (g/m <sup>2</sup> )
SF	シラン・ふっ素複合系含浸剤	140+80
E	エステル化合物系養生剤	150
S	シラン・シロキサン系含浸剤	150
N	未塗布	-

表-2 試験項目

種類	項目
基本性能	含浸性
	撥水性
	保湿度
	吸水性
コンクリートの耐久性向上	塩化物イオン浸透抑止性
	ASR抑止性
	中性化抑止性
塗布剤の耐久性	促進耐候性
	屋外暴露耐候性

表-3 試験項目

項目	サイズ	N数
含浸性	幅300mm×長さ300mm×高さ60mm	3
撥水性		1
保湿度		3
吸水性		3
塩化物イオン浸透抑止性	φ100mm×高さ200mm	1
ASR抑止性		3
中性化抑止性	幅100mm×高さ100mm×長さ400mm	3
促進耐候性	幅300mm×長さ300mm×高さ60mm	1
屋外暴露耐候性	幅300mm×長さ300mm×高さ60mm	3

表-4 使用した材料

種類	名称・産地	物性値
セメント	普通ポルトランドセメント	密度 3.16g/cm <sup>3</sup>
水	地下水	密度 1.00g/cm <sup>3</sup>
細骨材	M 砕砂 (滋賀県米原市)	密度 2.67g/cm <sup>3</sup>
粗骨材	2005 砕石 (滋賀県米原市)	密度 2.70g/cm <sup>3</sup>
反応性骨材	砕石 (北海道札幌市近郊産)	密度 2.68g/cm <sup>3</sup>
AE 減水剤	変性リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸系化合物の複合体	密度 1.09g/cm <sup>3</sup>

表-5 コンクリートの配合

試験体の種類	セメント種類	水セメント W/C (%)	細骨材率 s/a (%)	減水剤添加率 SP/C (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					
					水 W	セメント C	砕砂 S	砕石 G	反応性粗骨材	減水剤 SP
ASR 以外	普通	50	44	0.5	165	330	805	1037	0	1.65
ASR	普通	50	44	0.5	165	330	805	0	1036	1.65

表-6 耐候性試験のモルタル基板の配合

セメント種類	水セメント比 W/C (%)	砂セメント比 s/a (%)	数量 (kg)		
			水 W	セメント C	砂 S
普通	50	3	8.25	16.5	40.25

合を表-6に示す。

### 3-4. 試験方法

#### (1) 含浸性の試験方法

供試体作製後は、養生マットで湿潤養生を行い、材齢5日に脱枠をし、評価面である1面に各種材料を塗布した。含浸深さの測定はJCSE-K 571に準拠して行った<sup>3)</sup>。

#### (2) 撥水性の試験方法

供試体作製後の養生方法と各種材料の塗布は、(1)含浸性の試験方法と同様とした。

撥水性の評価はJIS R 3257を準拠し<sup>4)</sup>、各種材料が硬化乾燥後に、蒸留水の液滴による静滴法により供試体表面の水接触角を測定した。なお、測定間隔は滴下後10秒で、5回測定し平均値を算出した。また、得られた水接触角が90°以上の場合を撥水性ありとして評価した。

#### (3) 保湿性の試験方法

供試体作製後の養生方法は、(1)含浸性の試験方法と同様とした。湿潤養生後、供試体の重量を測定し、続けて供試体の全面に各種材料を塗布した。

各種材料を塗布した供試体は、20°C60%RHで気中保管し、1週毎に材齢4週目まで供試体重量を測定し、その重量変化から水分の蒸発率を求めて保湿性の評価とした。保湿性の算出方法を式(1)に示す。

$$\text{水分蒸発率(\%)}=(A0-AX)\times 100/A0 \quad (1)$$

A0…脱枠直後の供試体重量

AX…各測定日の供試体重量

#### (4) 吸水性の試験方法

上記保湿性試験完了後、直ちに供試体を20°Cの水中へ浸漬し、1週毎に材齢4週目まで供試体重量を測定し、その重量変化から吸水率を求めて吸水性の評価とした。吸水性の算出方法を式(2)に示す。

$$\text{水分吸水率(\%)}=(BX-B0)\times 100/B0 \quad (2)$$

B0…吸水性試験直前の供試体重量

BX…各測定日の供試体重量

#### (5) 塩化物イオン浸透抑止性の試験方法

供試体作製後の養生方法は、(1)含浸性の試験方法と同様とし、供試体の両端面に各種材料を塗布した。なお、供試体の両端面以外の円周面はエポキシ樹脂を塗布してシールした。塗布した供試体は、塗布後に20°C60%RHの室内で4週間保管後、材齢33日で20°Cの10%NaCl溶液に6ヵ月間浸漬した。

測定はJSCE-G 574に準拠し、EPMA法によるコンクリート中の元素の面分析方法にて、塩素の侵入深さを測定した<sup>5)</sup>。

#### (6) ASR抑止性の試験方法

ASR抑止性は修正デンマーク法に準拠して行った。供試体作製後の養生方法は、(1)含浸性の試験方法と同様とし、供試体全面を各種材料にて塗布した。

供試体は、20°C60%RHの室内で4週間保管し、40°CのNaCl飽和溶液に浸漬し、一定期間毎に長さ測定を行い、供試体の膨張率を求めた。また、試験は全ての供試体の平均膨張率が0.1%以上になった時点で終了とした<sup>6)</sup>。

#### (7) 中性化抑止性の試験方法

中性化抑止性はJIS A 1153に準拠して行った。供試体作製後の養生方法は、(1)含浸性の試験方法と同様とした。養生後、供試体の長手方向の両側面を無塗布、それ以外の面に各種材料を塗布し、20°C60%RHの室内にて材齢14日まで気中乾燥とした。その後、供試体を20°Cの水中で材齢42日まで養生し、さらに20°C60%RHの室内で材齢70日まで気中養生した。なお、材齢60日に両端部、上面および底面にエポキシ樹脂を塗布してシールした。材齢70日からは、温度20°C60%RH、二酸化炭素濃度5%の試験槽内で中性化促進を行った<sup>7)</sup>。

評価は、中性化促進26週目に供試体を割裂し、断面にフェノールフタレイン溶液を吹き掛けて中性化深さを測定した。

#### (8) 促進耐候性の試験方法

耐候性はJIS5600-7-7に準拠し、キセノンランプによる促進耐候性試験にて行った<sup>8)</sup>。供試体作製後の養生方法と各種材料の塗布は、(5)塩化物イオン浸透抑止性の試験方法と同様とした。

促進耐候性試験の設定条件は、照射強度180W/m<sup>2</sup>、温度38±3°C、相対湿度40～60%として、合計4600時間照射した。なお、照射時は、照射および降雨を18分、照射のみを102分の、計120分のサイクルを繰り返した。

評価は、920時間毎に外観観察及び吸水率を測定し、耐久性評価とした。なお、吸水率試験は、供試体を40°Cで24時間乾燥した後に供試体の質量を測定し、20°Cの水中で24時間浸漬した。その後、再び供試体の質量を測定し、その変化率を吸水率とした。

#### (9) 屋外暴露

供試体作製後の養生方法と各種材料の塗布は、(5)塩化物イオン浸透抑止性の試験方法と同様とした。

暴露環境は愛知県半田市の衣浦港海岸沿いとし、2018年12月より暴露を開始した。なお、隣接する常滑市の気象庁データでは、3年間の平均気温が17.1°C、最も気温が高い月が2019年8月の31.7°C、最も気温が低い月が2021年1月の3.2°Cであり、総降雨量が4589mmである。

評価は、1年毎に外観観察及び吸水率を測定し、耐久性評価とした。なお、吸水率測定は、促進耐候性の試験方法と同様である。

## 4. 試験結果

### 4-1. 含浸性

含浸深さ試験の結果を図-3に示す。SFは2.70mm、

Eは2.98mm, Sは2.08mmと、いずれの水準もコンクリートへ含浸を認めた。SFはSよりも深く含浸し、Eと同程度の高い含浸性を示した。

#### 4-2. 撥水性

水接触角の1回目測定結果を図-4に示す。Nの水接触角(平均値)は43.0°であったのに対して、SFは103.9°, Eは71.2°, Sは118.8°であった。SFおよびSは90°以上の水接触角を示し、コンクリート表面は撥水性域にある。一方、Eの水接触角は90°未満であり親水性域にある。SFは、シリコーン変性ふっ素樹脂の特性である表層に配置されたシリコーン成分により撥水性を示していると考えられる。

#### 4-3. 保湿性

保湿性試験の結果を図-5に示す。水分蒸発の抑制は、E, SF, S, Nの順で優れていた。SFはNと比較して、水分蒸発を1週目で61%, 2週目で51%, 3週目で42%, 4週目で26%抑制する結果となった。SFは、水分の放出を遮断し、型枠脱型後の保湿性を確保していた。これは、SFの構成材料であるシリコーン変性ふっ素樹脂が、コンクリートの細孔へ含浸し充填し被膜化することで、コンクリート中の水分が外部へ逸散することを防いでいると考える。

#### 4-4. 吸水性

水分の吸水率を図-6に示す。水分吸収の抑制は、SF, S, E, Nの順に優れていた。SFはNと比較して、水分吸水を1週目で78%, 2週目で74%, 3週目で70%, 4週目で67%抑制する結果となった。これはシラン・シロキサン疎水層とシリコーン変性ふっ素の撥水性が発揮し、またそれらの材料が深い領域まで含浸していることにより、コンクリート内部への水分の侵入を抑制していると考えられる。

#### 4-5. 塩化物イオン浸透抑止性

EPMA法による、深さ方向の塩素濃度を図-7に示す。塩素の含有量は、深さ10mmではSFが0.011%, Eが0.300%, Sが0.498%, Nが0.687%であった。また、深さ20mmではSFが0.003%, Eが0.285%, Sが0.243%, Nが0.407%, 深さ30mmではSFが0.003%, Eが0.133%, Sが0.070%, Nが0.120%であり、Nと比較し、いずれの水準も塩化物イオンの侵入を抑制していた。その中でもSFは、他の水準と比べると塩化物イオンの遮断効果が極めて高い結果となった。

この優位性は、吸水性試験結果と同様に、シラン・シロキサンの疎水層とシリコーン変性ふっ素の撥水性が発揮し、またそれらの材料が深い領域まで含浸していることにより、水分を介して侵入する塩化物イオンを遮断しているものと考えられる。

#### 4-6. ASR抑止性

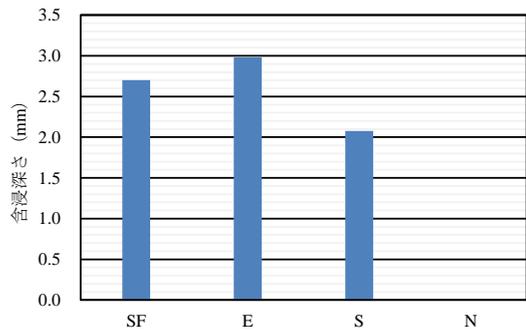


図-3 各種塗布剤の含浸深さ

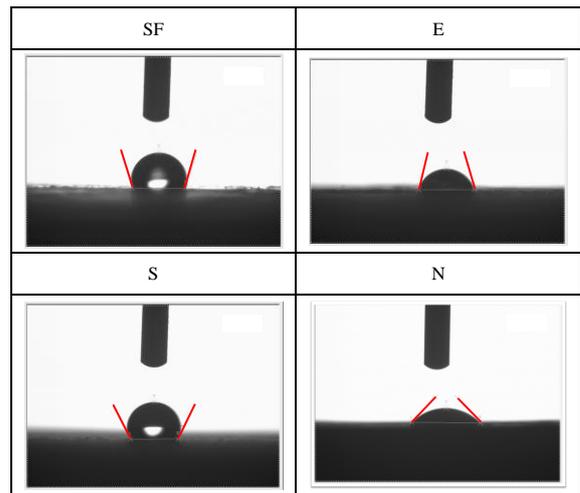


図-4 撥水性試験における水接触角

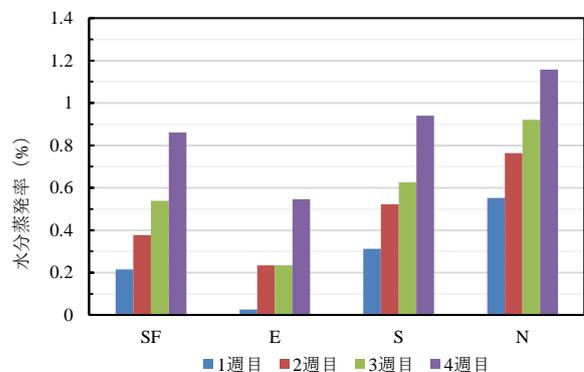


図-5 保湿性試験における水分蒸発率

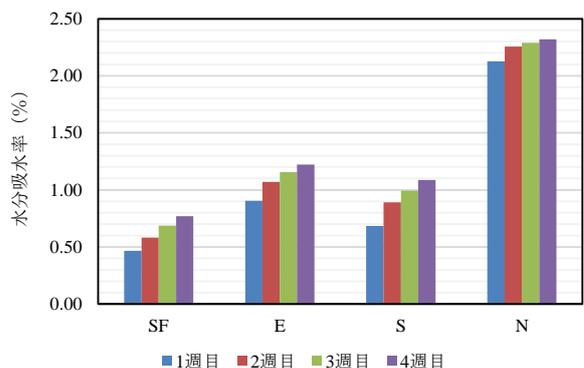


図-6 吸水性試験における水分吸水率

ASR 試験による供試体の膨張率を図-8に示す。ASRの抑止性能は、SF, S, E, Nの順で優れていた。材齢91日における膨張率は、Nが0.079%, Eが0.022%, Sが0.010%, SFが-0.020%であった。促進91日までの結果による差が少ないため、ASRをさらに進行させて、供試体にひび割れが生じるまで試験を継続した。SF以外の供試体は、材齢331日でひび割れが生じたため測定を終えた。この時点Nの膨張率は0.670%, Eが0.551%, Sが0.420%であった。一方で、SFの供試体にひび割れは生じず、膨張率は0.051%であり、促進450日以降は膨張率の増加がほとんどなかった。また、材齢626日時点の膨張率は0.091%であり、極めて高いASR抑止性を示した。

この優位性は、他試験と同様に、シラン・シロキサンの疎水層とシリコーン変性ふっ素の撥水性が発揮し、またそれらの材料が深い領域まで含浸していることにより、ASRの要因の一つである水分を遮断する効果によるものであると考えられる。

#### 4-7. 中性化抑止性

促進中性化試験の結果を図-9に示す。中性化の抑止性能は、SF, E, N, Sの順で優れていた。促進26週目では、Nの中性化深さが4.46mmであるのに対し、SFは3.30mm、Eは4.05mm、Sは5.27mmであった。Sの中性化深さはNよりも大きい結果となった。Sはシラン・シロキサンであり、コンクリートの細孔表面に疎水性を付与するため外部から水分の浸入は少なくなるが、その一方、細孔を充填することは無いため内部の水分が蒸発する特性を有している<sup>9)</sup>。そのため、未塗布のNより水分が蒸発して、乾燥による空隙が増えたために二酸化炭素が空隙に入り込んで中性化が進行しやすくなったと考えられる。

一方、SFの1層目はSと同様にシラン・シロキサンであるが、2層目はシリコーン変性ふっ素樹脂から成り、コンクリート表層の細孔を充填することで二酸化炭素を遮断しており、その結果、中性化に対する抵抗性が高くなっていると考えられる。

#### 4-8. 促進耐候性

促進耐候性試験後の吸水率の変化を図-10に、試験前後の外観状況を図-11に示す。塗布剤のないNは、初期から最も高い吸水率を示し、促進耐候性試験時間に伴う吸水率の変化はほとんど認められなかった。一方で、N以外の各水準は、いずれの測定時期においてもNより吸水率は低く、また経時で吸水率は増加する傾向を示した。

試験前後の外観写真において、E, Sは試験前と比較して、Nと同様に表面が変色していることから、表層の含浸剤は紫外線により劣化または消失していることが示唆される。Sは吸水率が経時増加は上記の理由によるものと

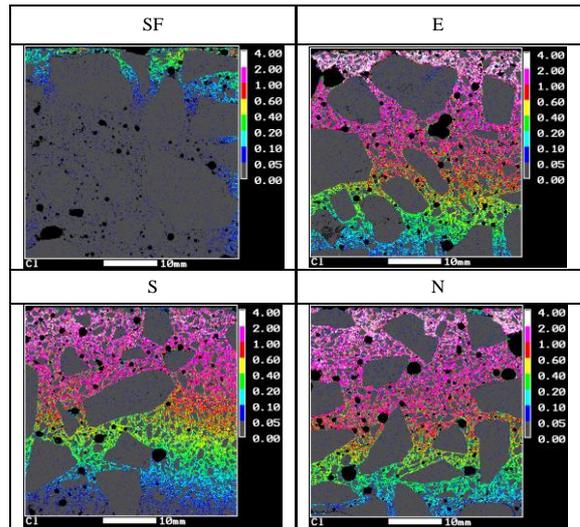


図-7 塩水浸漬試験後のCl濃度画像データ

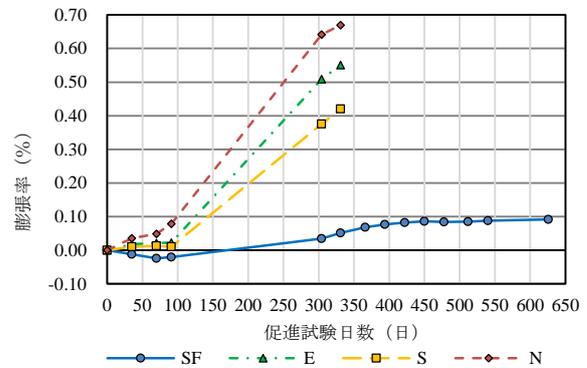


図-8 ASR促進試験における膨張率



図-9 中性化促進試験における中性化深さ

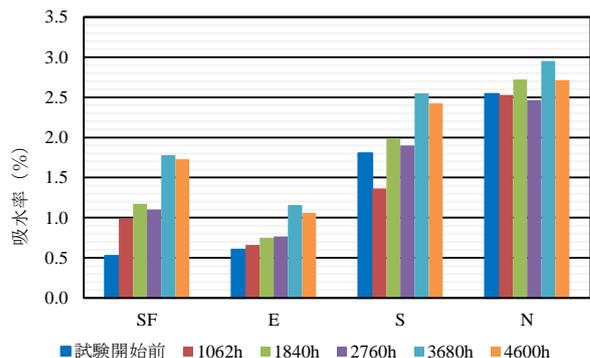


図-10 促進耐候性試験後の吸水率

考えられる。一方、Eは他の水準と比較すると吸水率に変化が少ない。これは、塗布材が深く含浸しているため、表面劣化による吸水率の増加には至らなかったことや、保湿性が高いため、コンクリート中の空隙が少ないことが考えられる。

一方で、SFは試験後の変色が限定的であり、他水準と比較すると、外観上の表面劣化の程度が低い様に見受けられるが、他の水準と同様に吸水率は増加している。吸水率の増加は紫外線劣化以外の可能性も考えられることから、今後の課題として検討を行っていく。なお、吸水率は増加しているものの、Nと比較した場合に吸水率は抑制されていることから、塗布剤の効果は十分に維持されることが考えられる。

#### 4-9. 屋外暴露耐候性

屋外暴露耐候性試験の吸水率の変化を図-12に示す。塗布剤のないNは、初期から最も高い吸水率を示し、暴露時間に伴う吸水率の変化はほとんど認めなかった。一方、N以外の各水準は、いずれの測定時期においてもNより吸水率は低く、また経時で吸水率は増加する傾向を示した。なお、試験後の外観状況は、いずれの水準も暴露前と変化がなく、外観目視上では劣化傾向は見受けられなかった。

吸水率の増加は紫外線劣化以外の可能性も考えられることから、今後の課題として検討を行っていく。なお、吸水率は増加しているものの、Nと比較した場合に吸水率は抑制されていることから、塗布剤の効果は十分に維持されることが考えられる。

#### 5. まとめ

ここまでにシラン・ふっ素複合系含浸剤の、コンクリートに対する耐久性向上効果や保湿性による養生効果について、他の塗布材と比較する各種試験を行い、以下の知見を得た。

- 1) S (シラン・シロキサン系) よりも、優れた含浸性を有する。
- 2) コンクリート表面に撥水性を付与することができる。
- 3) 脱枠後の保湿性は、E (エステル化合物) には、及ばないものの、N (未塗布) や S (シラン・シロキサン系) と比べて優れた性能を有している。
- 4) 水分や塩化物イオン、二酸化炭素などの劣化因子の侵入を抑制する。そのため、塩害や ASR、中性化に対する高い抑制効果が期待できる。

#### 参考文献

- 1) 土木学会：コンクリートライブラリー119，表面保

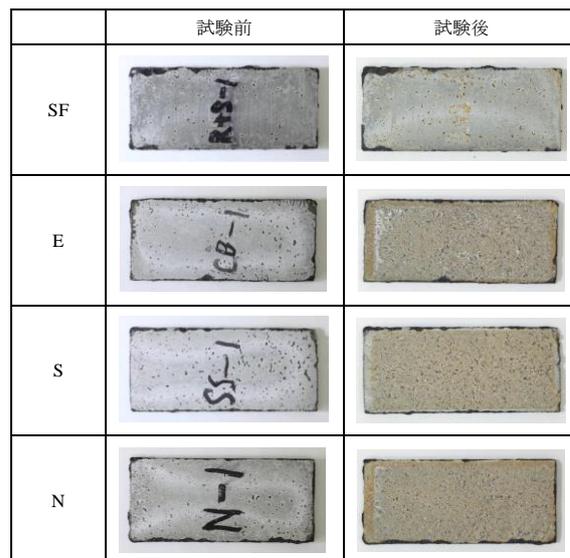


図-11 耐候性試験前後の外観状況

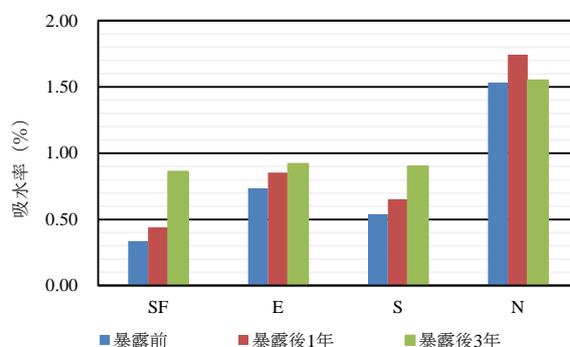


図-12 屋外暴露耐候性試験後の吸水率

#### 護工法 設計施工指針(案)

- 2) 土木学会：コンクリートライブラリー標準示方書，施工編
- 3) 土木学会：コンクリート標準示方書，基準編，JSCE-K 571 表面含浸材の試験方法
- 4) 日本工業規格：JIS R 3257 基板ガラス表面の濡れ性試験方法
- 5) 土木学会：コンクリート標準示方書，基準編，JSCE-G 574 EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法
- 6) 日本コンクリート工学会：融雪剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会，アルカリ骨材反応 WG
- 7) 日本工業規格：JIS A 1153 コンクリートの促進中性化試験方法
- 8) 日本工業規格：JIS K 5600-7-7 塗料一般試験方法 第7部 塗膜の長期耐久性 第7節 促進耐候性及び促進耐光性 (キセノンランプ法)
- 9) 土木学会：コンクリートライブラリー119，表面保護工法 設計施工指針(案) 工種別マニュアル編