

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：22303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04215

研究課題名(和文) コンクリートに用いる塗布系材料の作用メカニズムと効果の包括的理解

研究課題名(英文) Comprehensive understanding of the mechanisms of action and effects of surface penetrants used in concrete

研究代表者

佐川 孝広 (SAGAWA, Takahiro)

前橋工科大学・工学部・准教授

研究者番号：90621045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：近年、コンクリート構造物の長寿命化・耐久性向上を目的として各種の塗布系材料に対する検討が進められている。本研究では、シラン系、けい酸塩系の代表的な表面含浸材を選定し、表面含浸材の塗布効果に及ぼすセメント種類やセメント水和反応へ及ぼす影響について着目し検討した。その結果、シラン系の含浸材は塗膜の形成により水分逸散が抑制されるメカニズムであることから、セメントの種類に依存せず高いスケール抵抗性が認められた。けい酸塩系の含浸材は水酸化カルシウムとの反応によるC-S-Hの生成が認められ、塗布による表面改質効果は試験体のごく表層であり、セメント種類による顕著な差異は認められなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果により、シラン系表面含浸材の塗布によるスケール抵抗性の高さを改めて示すと同時に、けい酸塩系表面含浸材と水酸化カルシウムとの反応生成物のデータや、算定されたスケール深さから推測される改質厚さ等を示すことができた。また、提案した小型試験体による凍結融解試験は、簡便にスケール抵抗性を評価する手法になり得ると考えられた。これらの結果は、各種塗布系材料の選定や耐久性能を評価する際の助になるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In recent years, various kinds of coating materials have been investigated to extend the service life and improve the durability of concrete structures. In this study, representative silane and silicate surface impregnation materials were selected and their effects on cement type and cement hydration reaction on the application effect of surface impregnation materials were investigated.

As a result, silane-type surface impregnants showed high resistance to scaling regardless of cement type, because the mechanism of moisture loss was suppressed by the formation of a coating film. The silicate-based impregnant showed C-S-H formation by the reaction with calcium hydroxide, and the surface modification effect by application was observed only on the very surface layer of the specimens, with no significant difference depending on the type of cement.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：表面含浸材 けい酸塩系 シラン系 塗布効果 セメント種類 水和反応

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

コンクリート構造物の長寿命化・耐久性向上を図るために、コンクリートの表層品質の確保・向上が重要との認識が近年高まっている。コンクリート表層部分は、躯体が外気と接するフィルター部分とも捉えられ、表層品質のコントロールが躯体の品質向上にも役立つと考えられる。このような観点から、コンクリート表層品質を改善する技術開発等の重要性が高まっており、近年では、数多くの表面含浸剤(ケイ酸塩系、シラン系)、被膜養生剤等が上市され、土木学会により設計施工指針(案)や試験方法(案)が制定されるなど、評価手法の整備が進みつつある。また、2020年には収縮低減剤の JIS 化が予定されており、塗布型の収縮低減剤の適用も今後進むものと考えられる。

しかしながら、これまでは塗布系材料の効果を実験的に検証することに主眼を置いた研究、かつ、各種の塗布系材料を販売している材料メーカーによる評価が主体であり、塗布系材料の作用メカニズムと硬化体特性へ及ぼす影響が包括的に理解されている状況とは言い難い。さらに、高炉スラグ微粉末やフライアッシュ等の混和材料を使用するなど、コンクリート使用材料が異なった際の影響についても知見が著しく不足しているのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、代表的な塗布系材料、セメント系材料を複数選定し、硬化体特性(強度、収縮、塩分浸透・凍結融解、中性化)へ及ぼす影響を評価するのみならず、セメント水和反応へ及ぼす影響を含めて包括的に評価することで、塗布系材料の作用メカニズムと硬化体特性との関係を明らかにすることを目的とする。本研究成果により、作用メカニズムに立脚した要求性能に応じた塗布系材料の選定、新規材料を含むコンクリート系材料に応じた塗布系材料の選定が可能となるものと考えている。

3. 研究の方法

本研究では、以下の3つのシリーズの実験を行った。

I: シラン系、けい酸塩系表面含浸材の塗布によるスケーリング抵抗性と水和反応の評価

II: けい酸塩系表面含浸材のキャラクタリゼーションおよび塗布後の養生条件の影響の評価

III: けい酸塩系表面含浸材の塗布効果に及ぼすセメント種類の影響

(1) シリーズ I

シリーズ I の実験では、普通セメント(N)、高炉スラグ微粉末(BFS)、JIS 標準砂を用い、セメントは N、N に BFS を内割 45% 置換した高炉セメント B 種(BB)とした。表面含浸材は市販のシラン・シロキサン系(無溶剤タイプ)及びけい酸塩混合型を選定した。ペーストおよびモルタルの水セメント比は 50 % とした。ペーストは 40×40×160 mm の型枠に成型し、脱型後 40×40×40 mm に切断して側面 1 面を解放し他面はアルミテープで封かんした。水中養生のペーストは、40×55 mm のチャック付ポリ袋に薄板状に成型した。モルタルは JIS 配合とし、50×100 mm の型枠および 15 cm³ のスチロール棒瓶にて円柱供試体を作製した。供試体は表 1 に示す養生を行った。表面含浸材の塗布はメーカーの指定した方法とし、モルタルは円柱供試体の全面、ペーストは 40×40 mm の一面に塗布した。測定項目は圧縮強度、結合水量、XRD/リートベルト法によるセメント水和反応解析、モルタル小型供試体を塩水浸漬した凍結融解試験とした。結合水量、セメント水和解析のペースト試料は表層 2-7 mm 程度の位置を採取した。凍結融解試験は 3 % の NaCl 水溶液を用い、材齢 28 日にて 2 日間の事前吸水を行い、試験開始時の表乾質量を 100 % とした質量残存率にて評価した。

表 1 養生方法

パターン	脱型	養生方法
水中	1d	20 水中
湿布	NIは1d	2日間湿布 20 RH60 %
塗布	BBは3d	規定量塗布 20 RH60 %

(2) シリーズ II

シリーズ II の実験では、普通セメント(N)、高炉スラグ微粉末(BFS)を用いた。実験に用いたセメントは N、N に BFS を内割 45 % 置換した高炉セメント B 種(BB)の 2 種類とした。表面含浸材は固化型のけい酸リチウム系(Li)、反応型のけい酸ナトリウム系(Na)、けい酸ナトリウムとリチウムを混合したけい酸塩混合系(K)の 3 種類を用いた。

表面含浸材のキャラクタリゼーション試験および反応性の評価として、各表面含浸材を乾燥固化したものを試料として粉末 X 線回折(XRD)、蛍光 X 線分析(XRF)を行った。また、等温熱量計による積算発熱量の測定、および表面含浸材と水酸化カルシウム(CH)のペースト硬化体の XRD 測定を行った。積算発熱量の測定は、N、BB の水セメント比 50 % のセメントペーストにて行い、表面含浸材はセメント質量の 2 % を混練水に内割置換した。XRD の測定は、各表面含浸材と CH を反応させた硬化体を粉砕し行った。

凍結融解試験によるスケーリング抵抗性の評価は、以下の方法により行った。JIS の配合のモルタルを 15 cm³ のスチロール棒瓶に成型した。養生は図 1 に示す方法で行った。含浸材の塗布は製造者の指定通り行い、Li は 150、Na は 200、K は 100 g/m² を供試体全面に 2 回塗布した。含浸材無塗布についても図 1 と同一の養生を行い、N、BB それぞれ 3 種類の養生条件とした。供試

体は材齢 28 日まで養生後、3 % の NaCl 水溶液に 2 日浸漬させた後に表乾質量を測定し、凍結融解試験を行った。供試体は各条件で 3 本使用した。

凍結融解作用は 24 時間を 1 サイクルとし、凍結温度 -20 で 16 時間、融解温度 20 で 8 時間とし、所定の凍結サイクル終了毎に供試体の表乾質量を測定し、試験開始時の表乾質量を 100 % とした質量残存率として評価した。

(3) シリーズ III

本研究では、普通セメント(N)、高炉セメント B 種(BB)、フライアッシュセメント B 種(FB)および高炉スラグ含有セメント(ECM)を用いた。BB および ECM のスラグ置換率は 45%、65%とし、FB のフライアッシュ置換率は 15%とした。表面含浸材は固化型のけい酸リチウム系(Li)、反応型のけい酸ナトリウムとけい酸リチウムを混合したけい酸塩混合系(K)の 2 種類とした。

凍結融解試験によるスケーリング抵抗性の評価は、以下の方法により行った。JIS の配合のモルタルを 15cm³ のスチロール棒瓶に成型し、養生は図 2 に示す方法で行った。含浸材の塗布は製造者の指定通りを行い、Li は 200 g/m²、K は 100 g/m² を供試体全面に 2 回塗布した。含浸材無塗布についても図 2 と同一の養生を行い、N、BB、FB、ECM それぞれ合計 3 種類の養生条件とした。供試体は材齢 28 日まで養生した後、3 % の NaCl 水溶液に 2 日浸漬させた後に表乾質量を測定し、凍結融解試験を行った。供試体は各条件で 3 本使用した。凍結融解作用は 24 時間を 1 サイクルとし、凍結温度 -20 で 16 時間、融解温度 20 で 8 時間とし、所定の凍結サイクル終了毎に供試体の表乾質量を測定し、試験開始時の表乾質量を 100 % とした質量残存率として評価した。また、凍結融解試験に用いたモルタルの圧縮強度試験を行った。50×100mm の円柱供試体を用い、20 封緘養生を行った。測定材齢は 28 日とした。

4. 研究成果

(1) シリーズ I

図 3 に材齢 28 日水中養生の強度を基準とした強度比を示す。N、BB のいずれも、シラン系は塗膜の形成により水分の逸散が抑制されることで湿布養生と同等の強度発現となった。けい酸塩系は、塗布後の水分供給が無かったことから強度発現は停滞した。

図 4 には凍結融解試験結果を示す。

シラン系を塗布したモルタルの凍結融解抵抗性は、N、BB のいずれも極めて高かった。N のけい酸塩系では、サイクル初期で含浸材の反応または内部劣化による吸水と思われる質量の増大が認められ、その後大きく質量は減少した。

図 5 には BB の生成水酸化カルシウム(CH)量を示す。けい酸塩系において、経時で生成 CH 量の減少が認められ、含浸材と CH との反応が示唆された。この傾向は N でも同様であった。

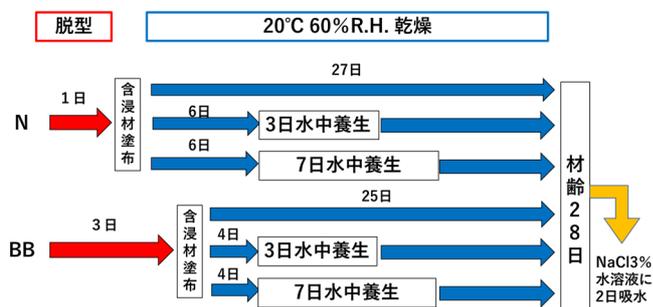


図 1 試験体の養生方法(シリーズ II)

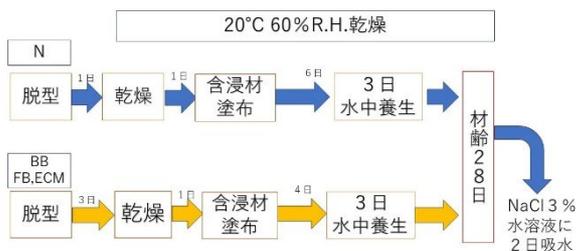


図 2 試験体の養生方法(シリーズ III)

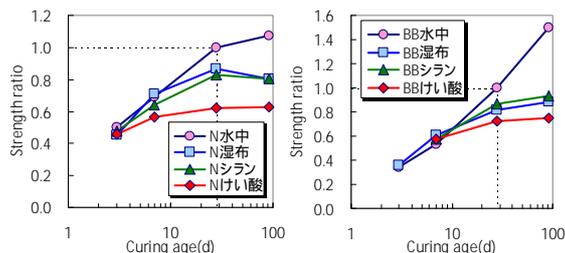


図 3 水中 28 日に対する強度比

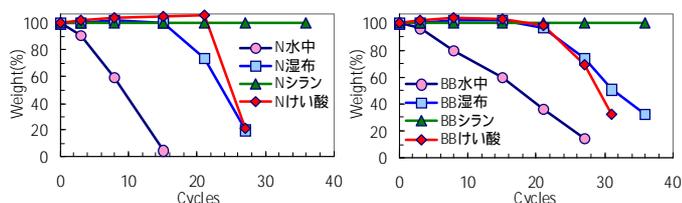


図 4 凍結融解試験結果

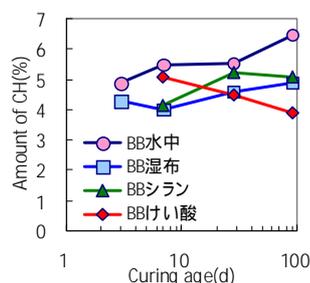


図 5 CH 生成量

(2) シリーズ II

表 2 に XRF 測定結果を示す。軽元素の Li_2O は測定範囲外であるが、けい酸塩系表面含浸材 Li, Na, K のいずれも化学組成は SiO_2 が主体であり, Na_2O , K_2O の含有量が異なった。

図 6 に XRD 測定結果を示す。表面含浸材-CH 硬化体は、すべての試料で反応生成物である C-S-H のピークが認められ、固化型の Li で回折強度が高かった。

図 7 に積算発熱量の測定結果を示す。表面含浸材を混練時に添加した場合には、材齢 24 時間程度以降の積算発熱量は低下する傾向にあった。

図 8 に凍結融解試験結果の一例として、水中養生を 3 日行ったケースの質量残存率を示す。質量残存率は供試体 3 本の平均とし、最大、最小値も併せて示した。含浸材無塗布では、N のバラつきが大きいものの、BB に比較して N のスケール抵抗性は高かった。なお、水中養生 7 日や水中養生なしの条件についても概ね同様な傾向であった。ただし、水中養生なしの条件では、劣化程度は小さかった。

含浸材の影響については、N, BB ともに、含浸材の塗布によりスケール抵抗性は抑制された。バラつきを考慮すると、含浸材種類の影響は小さいと考えられる。なお、含浸材塗布後の水中養生の有無や水中養生期間の影響は小さかった。

ここで、図 8 の 31 サイクル時点での質量残存率について、含浸材塗布の有無を比較し、各含浸材の塗布による改善率として整理したものを図 9 に示す。含浸材の塗布により N で 20% 程度、BB で 20-30% 程度の改善率となった。BB の改善率がやや高くなるのは、含浸材無塗布の劣化状態が N と BB で異なることが影響すると考えられ、本実験の範囲内では、セメント種類の影響は小さいと推察される。

(3) シリーズ III

図 10 に凍結融解試験の結果として、質量残存率を示す。質量残存率は供試体 3 本の平均とし、最大、最小値も併せて示した。含浸材無塗布では、N が 20 サイクルまでの質量残存率が高く、それ以降は ECM が高くなった。30 サイクルの質量残存率を比較すると ECM, BB, N, FB の順で高くなった。

N 以外の 3 種類のセメントにおいては Li の塗布により 15 サイクルまでのスケール抵抗性は抑制された。K を塗布した際は BB, ECM は 30 サイクルまで、FB は 15 サイクルまでのスケール抵抗性が抑制された。

表 2 表面含浸材の化学組成 (%)

	SiO_2	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	P_2O_5	SO_3
K	86.27	12.31	-	0.67	0.14	0.45	0.09
Na	74.32	6.00	19.51	0.03	0.07	-	0.02
Li	92.75	5.93	-	0.61	0.12	0.41	0.12

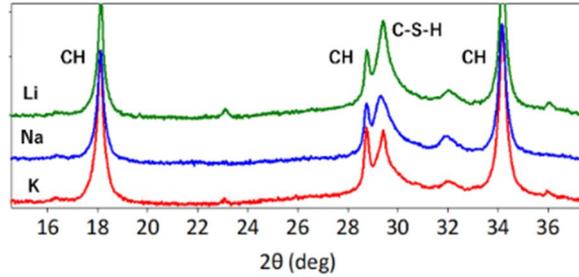


図 6 表面含浸材-CH 硬化体の XRD プロファイル

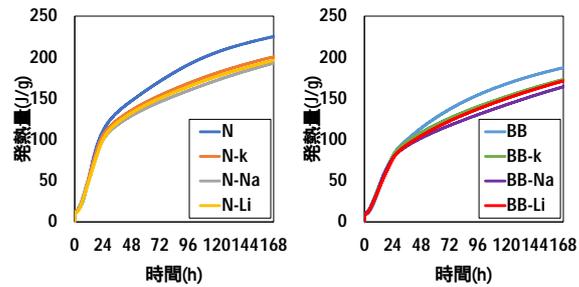


図 7 積算発熱量

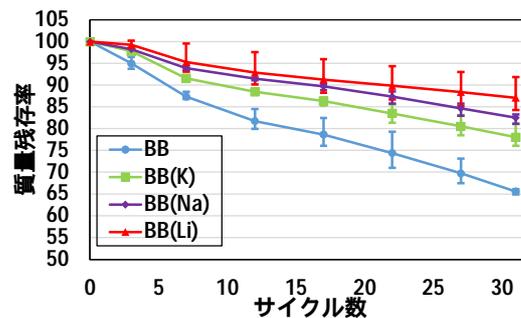
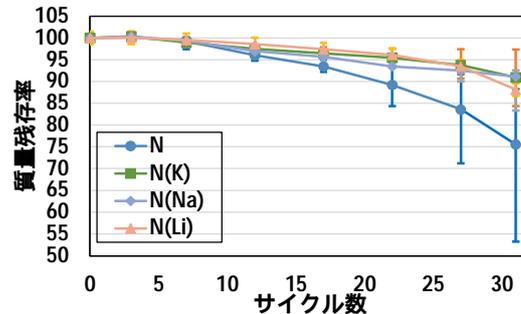


図 8 凍結融解試験結果

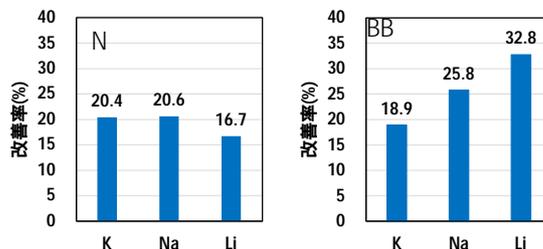


図 9 スケール抵抗性の改善率

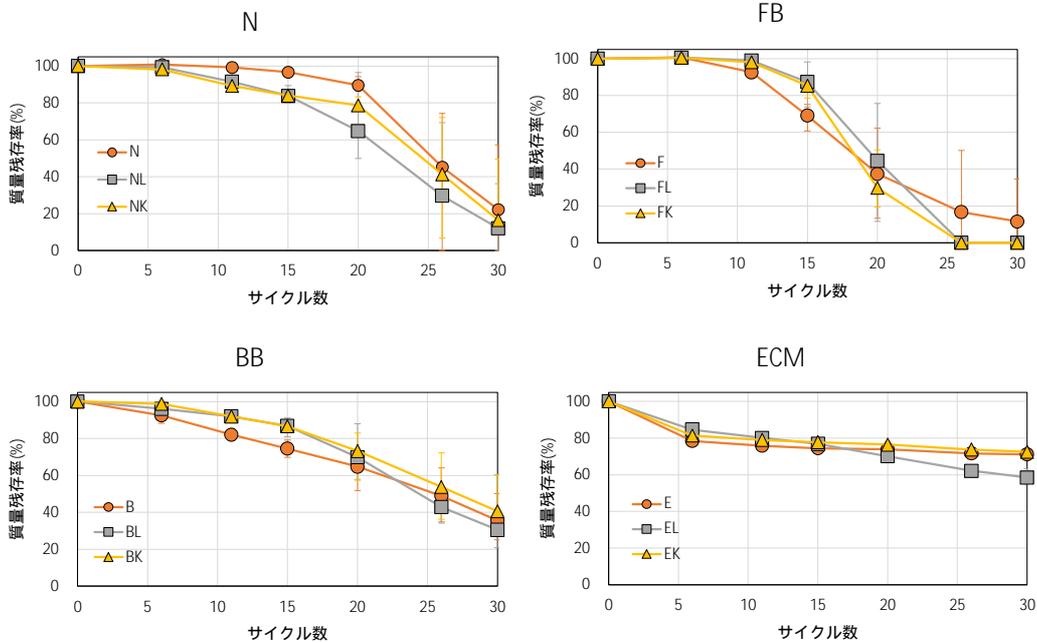


図 10 凍結融解試験結果

ここで初期のスケーリング抵抗性について、質量残存率が、80%を下回るサイクル数にて評価した。その結果を表 3 に示す。N 以外で含浸材の塗布により 80%を下回るサイクル数は増加し、初期のスケーリング抵抗性は改善された。

表 4 に圧縮強度試験結果を示す。材齢 28 日の圧縮強度は N, FB, BB, ECM の順で高くなった。表 3 の結果と比較すると、圧縮強度と質量残存率が 80%を下回るサイクル数とに相関が認められ、圧縮強度が高いほど初期のスケーリング抵抗性は高くなると考えられる。

一方で、質量残存率が 80%より低下した 30 サイクル時点では、圧縮強度との相関は認められず、高炉セメント系(BB, ECM)の質量残存率が高くなった。これは、高炉スラグは塩化物イオン遮蔽効果が高いことが一因と考えられる。

したがって、本実験の範囲では、初期のスケーリング抵抗性は材料強度に依存し、含浸材塗布による改善が認められた。スケーリングが大きく進行した場合には、含浸材塗布の効果は小さく、高炉スラグの塩化物イオン遮蔽効果が卓越すると考えられる。

表 3 質量残存率が 80%を下回るサイクル数(回)

N	21.3	B	12.1	F	13.1	E	5.6
NL	15.5	BL	17.0	FL	15.9	EL	11.1
NK	18.7	BK	17.5	FK	15.5	EK	8.9

表 4 圧縮強度(N/mm²)

N	59.1	FB	51.4
BB	52.3	ECM	47.7

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐川孝広, 小口拓海
2. 発表標題 けい酸塩系表面含浸材の塗布がモルタルのスケーリング抵抗性に及ぼす影響
3. 学会等名 土木学会第78回年次学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小口拓海, 佐川孝広
2. 発表標題 けい酸塩系表面含浸材の塗布がモルタルのスケーリング抵抗性に及ぼす影響
3. 学会等名 第50回土木学会関東支部技術研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐川孝広, 鬼澤来輝, 小池拓斗
2. 発表標題 表面含浸材の塗布効果に及ぼすセメント種類の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鬼澤来輝, 佐川孝広
2. 発表標題 シラン系表面含浸材の塗布効果に及ぼすセメント種類の影響
3. 学会等名 第49回土木学会関東支部技術研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小池拓斗, 佐川孝広
2. 発表標題 けい酸塩系表面含浸材の塗布効果に及ぼすセメント種類の影響
3. 学会等名 第49回土木学会関東支部技術研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高野翼, 佐川孝広
2. 発表標題 けい酸塩系表面含浸材の塗布が各種セメントのスケーリング抵抗性に及ぼす影響
3. 学会等名 第51回土木学会関東支部技術研究発表会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関