

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04560

研究課題名(和文)分析手法を活用した、コンクリート構造物の複合劣化に対する表面含浸材の効果の解明

研究課題名(英文)Clarification of the effect of surface penetrant material on composite deterioration of concrete structures using chemical analytical methods

研究代表者

鶴田 浩章 (TSURUTA, Hiroaki)

関西大学・環境都市工学部・教授

研究者番号：90253484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：表面含浸材を塗布した試験体の基礎物性と劣化抑制効果の確認では屋外暴露試験においてアミノ基を有するシラン系表面含浸材が他のシラン系含浸材と比べ優れた中性化抑制効果を示し、他のシラン系含浸材との併用により中性化と塩害の複合劣化に対して高い抑制効果が得られることが確認できた。化学分析を用いた含浸材塗布部の組成変化等の確認では、SEM-EDX分析やラマン分光法、FT-IRを活用することで組成変化等を確認できる可能性が得られた。含浸材の劣化抑制効果の考察では、分析結果より中性化抑制効果を高める機構や塗布面脆弱層の強度向上が確認でき、劣化抑制機構の一部を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究成果により、けい酸塩系表面含浸材とシラン系表面含浸材を併用することで、中性化と塩害の複合劣化により優れた抑制効果を発揮させることが可能になることが明確となり、その劣化抑制機構を説明するための糸口が得られた。コンクリートの分野においては化学分析の適用実績が多くなく、複合材料であるコンクリートの分析自体が難しいこともあり、どの分析法が有効であるかさえ明確になっていない部分が大きかったが、今回の検討によりいくつかの分析法が有効であることがわかった。さらに、分析を工夫しデータを蓄積することで、多くのことがわかり、表面含浸工法の劣化抑制機構の明確化や工法の信頼性向上につながると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In confirming the basic physical properties and deterioration inhibition effect of the specimen coated with the surface penetrant material, the silane-based one having an amino group has an excellent carbonation inhibition effect as compared with other silane-based ones in the outdoor exposure test. It was confirmed that when used in combination with other silane-based ones, a high inhibition effect on the complex deterioration of carbonation and chloride induced deterioration can be obtained. In the confirmation of the composition change of the surface penetrant material coating part using chemical analysis, it was possible to confirm the composition change by utilizing SEM-EDX analysis, Raman spectroscopy, and FT-IR. In the discussion of the deterioration inhibition effect of the surface penetrant material, it was confirmed from the analysis results that a part of the deterioration inhibition mechanism could be clarified.

研究分野：土木工学

キーワード：表面含浸材 併用法 アミノ基 劣化対策 表面保護工

1. 研究開始当初の背景

これまでの表面含浸材の併用法に関する検討において、複合劣化に対する劣化抑制効果が期待できそうであることを確認することはできたが、そのしくみを明確に説明することができないことや有効な表面含浸材の組合せや塗布割合等の根拠を示すことが難しいことから、化学分野の研究者の協力を得て、その劣化抑制機構を明確にして工法の信頼性を向上させることが必要であると考えた。

そこで、化学系教員の丸山教授との従来からの研究連携を緊密にし、総合的な検討を重ねた結果、新たな方針を得て、研究目的を劣化抑制機構の明確化にしぼり、その解明に注力することにした。また、丸山教授は、日々、化学分析手法を使用しながら、鋳物の改良や品質評価等に從事されており、以前から表面含浸材の劣化抑制機構について相談や議論、検討の機会を設けている。その過程で、コンクリート中の表面含浸材の主成分の分布を特定できそうだと成果が得られたため、新たな併用法の検討も含めた形で検討を展開していくことにした。

2. 研究の目的

コンクリート構造物の耐久性を向上させたり、早期劣化を予防・抑制したりするために、コンクリート用表面含浸材の使用が増加してきている。研究代表者らは、そのうち主流であるけい酸塩系とシラン系の両方を重ね塗りする「併用法」が優れた効果を発揮し複合劣化に有効である可能性が高いことを明らかにしてきたが、その劣化抑制機構が不明確であり、実用化に向けての信頼性が十分でない。そこで、本研究では「併用法」の劣化抑制機構の解明のために、けい酸塩系やシラン系を単独で使用する場合の分析結果を基にして、化学分析を中心にコンクリート表面近傍の化学成分の分布や組成変化に着目した検討により、その劣化抑制機構を明確にすることを目的とする。

3. 研究の方法

特に、コンクリート用表面含浸材の併用法において、含浸面がどのような状態になり、劣化抑制効果がどのようにして発揮されるのかを解明するために以下の項目について検討する。

- 1) 表面含浸材を塗布した試験体の基礎物性と劣化抑制効果の確認
- 2) 化学分析を用いた表面含浸材塗布部の化学成分の分布や組成変化の確認
- 3) 分析結果を基にした表面含浸材の劣化抑制機構の考察

4. 研究成果

1) 表面含浸材を塗布した試験体の基礎物性と劣化抑制効果の確認

(a) けい酸塩系表面含浸材 シラン系表面含浸材の併用

使用した表面含浸材の主成分、標準塗布量等を表1に、併用法における塗布割合を表2に示す。

表1 使用した表面含浸材

主成分	主要成分濃度 (%)	標準塗布量 (g/m ²)	略称	単価 (円/m ²)
けい酸ナトリウム・けい酸カリウム	30 以上	240	E	2640
けい酸カリウム	—	300	P	8000
けい酸リチウム	—	200	I	3000
けい酸ナトリウム・けい酸リチウム	16~22	160	K	1200
アルキルアルコキシシラン	98~100	300	A	1580
シラン・シロキサン	90 以上	200	S	1580
アルキルアルコキシシラン	90 以上	200	D	—

表2 併用法における塗布割合等

表面含浸材の種類	けい酸塩系塗布量 (g/m ²)	シラン系塗布量 (g/m ²)	記号
E:A-5:5	120	150	EA
E:S-5:5	120	100	ES
E:D-5:5	120	100	ED
P:A-5:5	150	150	PA
P:S-5:5	150	100	PS
P:D-5:5	150	100	PD
I:A-5:5	100	150	IA
I:S-5:5	100	100	IS
I:D-5:5	100	100	ID
K:A-5:5	80	150	KA
K:S-5:5	80	100	KS
K:D-5:5	80	100	KD

試験体は、W/C=60.0%、目標スランプ10±2cm、目標空気量4.5±1.5%のコンクリートで作製した。試験は、JSCE-K571-2013にしたがって基礎性状の試験を行い、新設および既設構造物を想定して複合劣化試験を行った。既設構造物を想定した試験では、あらかじめ中性化と塩害の劣化を生じさせた後に表面含浸材を塗布して、所定のサイクルの劣化を施した後で中性化深さや塩化物イオン浸透深さを測定した。23±2℃、塩分濃度3%±0.3%の塩水に浸漬9日、40℃乾燥5日、20℃二酸化炭素濃度5%±0.3%で促進中性化4日を1サイクルとして、4サイクル劣化促進試験を終えた供試体（平均塩化物イオン浸



図1 既設構造物を想定した試験の流れ

透深さ14.7mm、平均中性化深さ9.4mm)を3体割裂し、中性化と塩化物イオン浸透深さを測定した。その後、表面含浸材を塗布し、さらに6サイクルの促進試験を行った。具体的な実験手順は図1に示す。

試験結果の一例を図2に示す。併用法における塩化物イオン浸透抑制効果に対して、大多数において単体と同等な効果が維持されていた。しかし、けい酸塩系含浸材単体の結果と比べ、中性化抑制効果が半分以下に低下した組合せもあった。それは、併用法の場合、シラン系を塗布することによって、内部が乾燥し、多くの塩水が内部へ移動し再拡散が発生し、反応型けい酸塩系含浸材は再び反応できる状態になるからであると考えられる。しかし、塩化物イオンを含むコンクリートへシラン系表面含浸材を塗布した後の塩化物イオンの濃度勾配の変化の範囲では乾湿繰り返しを与えたところ、再拡散は確認されなかった。図2よりけい酸ナトリウム・けい酸リチウムを主成分とするけい酸塩系表面含浸材(K)とアルキルアルコキシシランを主成分とするシラン系表面含浸材(DとA)の組合せが中性化と塩化物イオン浸透に優れた効果を示したことがわかる。

(b) アミノ基を有するシラン系表面含浸材 - 他のシラン系表面含浸材の併用

使用した表面含浸材の主成分、標準塗布量等を表3に、併用法における塗布割合を表4に示す。

表3 使用した表面含浸材

記号	種類	主成分	標準塗布量 (g/m ²)
Z	アミノシラン	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	300
C	アミノシラン	アミノアルキルトリアルコキシシラン	600 (300×2)
S	シラン・シリカ	アルキル変性シリカ化学物	200
A	アルコキシシラン	アルキルトリアルコキシシラン	300

表4 表面含浸材の塗布割合等

単体	記号	一次塗布量 (g/m ²)	二次塗布量 (g/m ²)
	Z	300	
C	600 (300×2)		
併用	CとZ塗布順番	Z _{1/2} C _{1/2} 150	300 (150×2)
		C _{1/2} Z _{1/2} 300 (150×2)	150
	Cと他のシラン系	S _{1/2} C _{1/2} 100	300 (150×2)
		A _{1/2} C _{1/2} 150	300 (150×2)
Zと他のシラン系	S _{1/2} Z _{1/2} 100	150	
	A _{1/2} Z _{1/2} 150	150	

試験体は(a)と同様に作製し、新設構造物を想定し、表面含浸材を塗布後に促進中性化試験と塩分浸漬試験を行った。その結果を図3に示す。Z、ZCは塩害に対する抑制効果が低いが、CZ、SZ、AZの組合せは中性化、塩害に対する抑制効果が80%以上を示し、アミノ基を有するZ塗布の組合せは全て高い中性化抑制効果を示した。Zを除けば、Cと併用時の中性化抑制効果が低い。CZ、SZ、AZの結果に基づいて、Zと他の含浸材を先に塗布する組み合わせは高い中性化抑制効果を発揮すると同時に他の含浸材の高い塩害抑制効果も維持できる。併用法の組合せSC、ACに対して、Cと他の含浸材を先に塗布する組合せは他の含浸材の抑制特性をうまく発揮できないことがわかる。

2) 化学分析を用いた表面含浸材塗布部の化学成分の分布や組成変化の確認

(a) けい酸塩系表面含浸材 シラン系表面含浸材の併用

ここでは、ラマン分光法を適用して検討した。ラマン分光法は、入射光と分子との相互作用の結果、入射光の振動数が変化するという光散乱現象(ラマン効果)を利用し、試料の分子構造や結晶構造に関する情報を得られる。ラマンピークの位置から化学結合、ピークの強度から物質の濃度、ピークの幅から結晶性、ピーク位置のシフトから応力がわかる。

含浸材を対象として、原液・新設構造物を想定(養生終了後、含浸材を塗布したセメントペースト)・既設構造物を想定(塩水静置9日間、乾燥4日間、促進中性化5日間の劣化後、含浸材を塗布したセメントペースト)の3種類の試験体のラマンピークを比較した。図4に示したように原液と比べ、塗布後のラマンスペクトルに対応する強度が低下していることが観察できた。塗布後、結晶構造が乱れた、もしくは結晶サイズが減少した

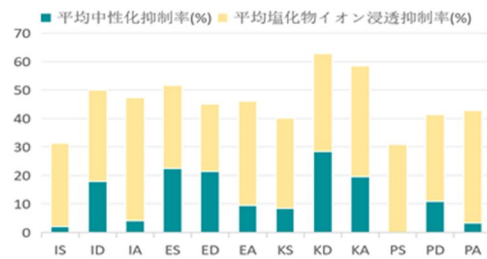


図2 既設構造物を想定した併用法の結果

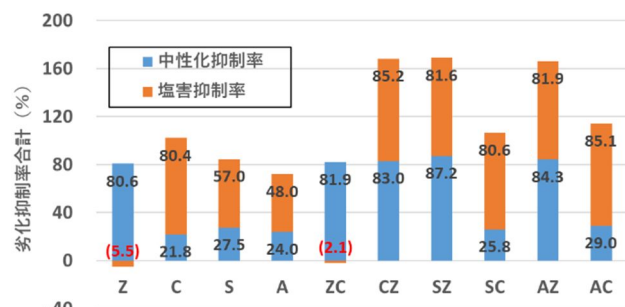


図3 試験結果

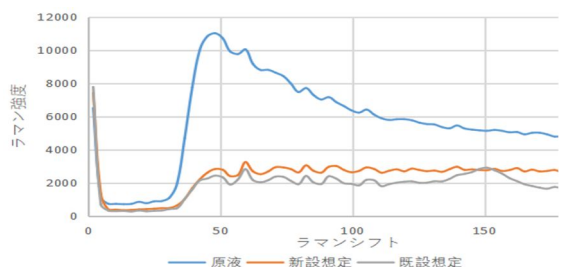


図4 含浸材に関するラマン分光測定結果

と考えられる。それは、含浸材のコンクリート改質作用が発揮され、脆弱層の強度が向上すると考えられるからである。そして、この現象は供試体への劣化因子の侵入有無と関係なく発生している。中央部（未含浸部）と含浸部を比較した結果について、中央部は相対的に安定なピーク図が表されていた。その中に、コンクリートの水和成分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と特定される 3619cm^{-1} が確認されたが、含浸部では確認できなかった。 OH^- のある生成物は水溶性が高く、二酸化炭素と反応し、セメント硬化体の中性化抑制を促進したと考えられる。

新設構造物を想定する場合と既設構造物を想定する場合を比較した結果から、同じ傾向が示された。ラマンスペクトルと対応するピークの強度から、その濃度は劣化の有無に関わらず変わっていない。結晶化の変化も観察できなかった。含浸材塗布前に劣化を受けたことによっても濃度は変わっていないので、既設構造物を想定する場合に対して、抑制効果も維持されていると考えられる。よって、併用法は既設構造物を想定する場合にも有効だということが明らかとなった。

また、図5にラマンスペクトルの比較結果を示す。IDのラマンスペクトル： $2400 \sim 2500\text{cm}^{-1}$ に、併用法IDのラマンピークが上昇する傾向が観察できた。無塗布と単体塗布には、このような現象がなかったことから、これは併用法の反応過程における特有な現象だと考えられる。そうであれば、併用法の反応過程に関する検討では、このピークにもっと注目すべきと考えられる。

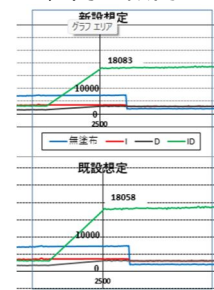


図5 分析結果比較

(b) アミノ基を有するシラン系表面含浸材 - 他のシラン系表面含浸材の併用

図6にSEM-EDX分析用モルタル供試体種類及び分析位置を示す。Z含浸材に対して塗布1日から促進中性化28日までの塗布表面の性状変化および元素分析を行った。Z含浸過程および含浸反応を明確にするために含浸材塗布前後の表面を観察分析した。

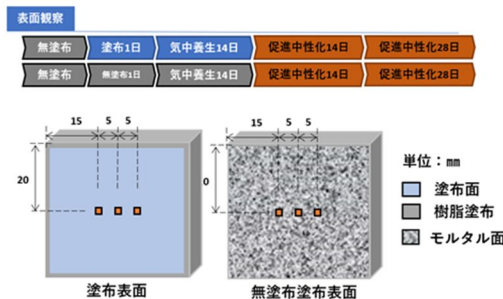


図6 SEM-EDX分析した供試体種類及び分析位置

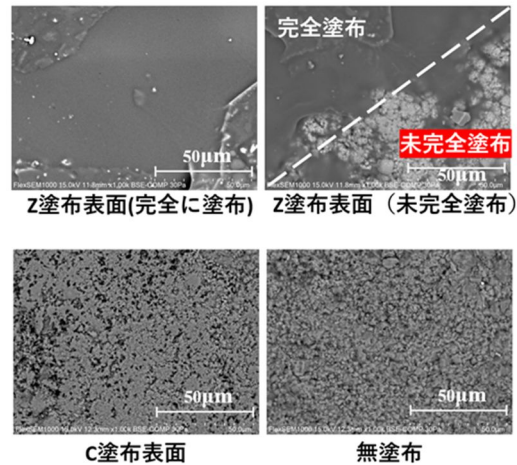


図7 塗布1日後の表面変化 (倍率1000倍)

まず、SEMでZ、C含浸材塗布1日前後のモルタル供試体の表面性状の変化を撮影して図7に示す。C塗布後の表面がはっきり緻密になると確認できないが、大多数のZを塗布した表面は完全に塗布されたことがわかった。稀に存在する未完全塗布区域と比較して、Z塗布前後では表面がかなり変化していることがわかった。表面は生成したシロキサンオリゴマーで覆われていると考えられ、別途実施したpH値測定の結果(図8および図9)を併せて考え、Zは均一なシロキサンオリゴマー被膜によって、 CO_2 の侵入を遮断できると予想する。

EDXで測定した表面元素原子数濃度は表5に示す。Z含浸材塗布14日後のO:C:Si:N元素の比率は約6:9:2:4とわかった。元素原子数濃度から元素原子数濃度比を算出して、図10に示す。C/NとO/Siの比率が3ぐらい、シロキサンオリゴマーの元素比率に近似していると思

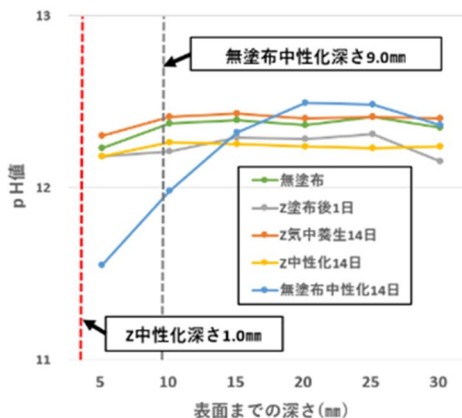


図8 ZのpH値の変化

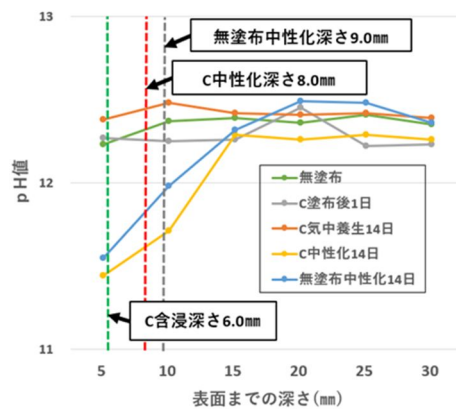


図9 CのpH値の変化

われる。同時に中性化が進むと C/N が徐々に減少し、O/C が増えることがわかった。中性化が進行する時に無塗布では O/Ca、C/Ca は高くなるべきと考えたが、実際は予想と異なっていたことから、具体的な反応はまだ明確になっていない。

表 5 EDX で測定した表面元素原子数濃度

		O	C	Si	N	C/N	O/Si	O/C
Z	塗布後1日	31.1	44.9	9.9	13.9	3.23	3.14	0.69
	塗布後14日	30.8	44.9	9.7	14.4	3.12	3.18	0.69
	促進中性化14日	31.1	44.1	10.4	14.3	3.08	2.99	0.71
	促進中性化28日	33.4	42.1	9.2	15.1	2.79	3.63	0.79
		O	C	Si	Ca	O/C	O/Ca	C/Ca
無塗布	塗布後1日	60.6	21.8	2.1	14.5	2.78	4.18	1.50
	塗布後14日	62.0	16.8	5.6	12.5	3.68	4.96	1.35
	促進中性化14日	58.4	23.7	3.6	12.9	2.47	4.54	1.84
	促進中性化28日	60.1	20.3	2.4	15.5	2.96	3.89	1.31

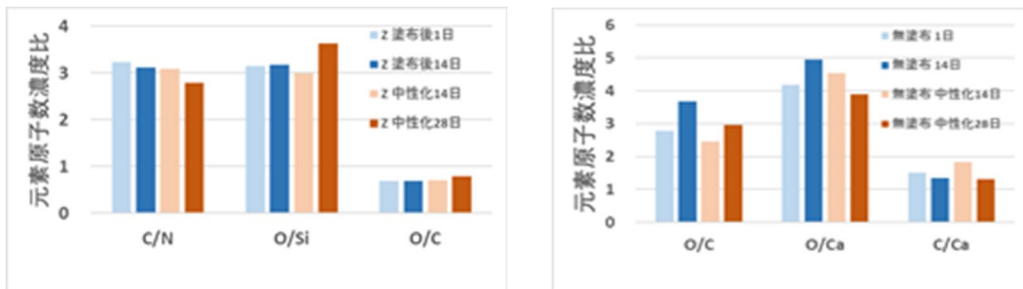


図 10 無塗布、Z 塗布表面元素原子数濃度比率

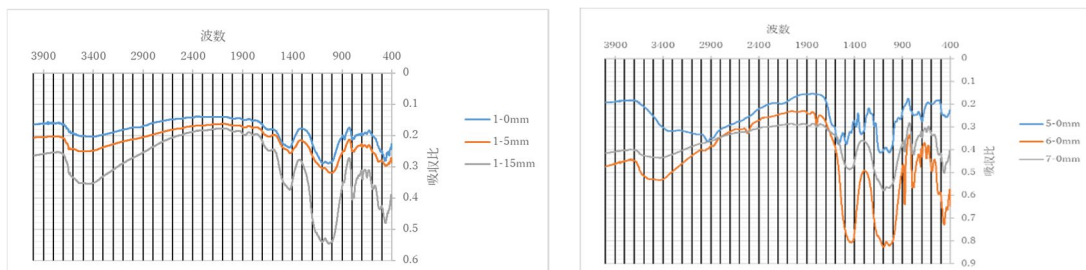


図 11 含浸深さごとの FT-IR 分析結果 (左: Z 塗布 0、5、15 mm、右: 5; Z; 6; C; 7; 無塗布)

次に含浸材の深さ方向への浸透と CO₂ 吸収との関係について FT-IR を用いて調査した結果を示す。図 11 左より、CaCO₃ に由来する波数 876 の赤外線吸収ピークが認められ、そのピークの大きさは表面からの距離が深くなるにつれて小さいことが認められた。また、含浸材に含まれる Si-O-CH₃ の伸縮振動 (波数: 1192) の赤外線吸収ピークは小さいためか明瞭には認められなかった。含浸材が CO₂ を吸収し、カルバメート基が生成すればその CO の伸縮振動 (波数: 約 1650-1750) の赤外線吸収ピークが検出される可能性があるが、生成量が微量のせいかわけられなかった。図 11 右より、含浸材を塗布した試料番号 5 より波数 1192 付近に比較的大きな吸収ピークが認められ含浸材の存在が考えられる。また、同試料では CaCO₃ に由来するピークはほとんど認められず、含浸材による中性化抑制作用を裏付ける結果となった。

3) 分析結果を基にした表面含浸材の劣化抑制機構の考察

まず、併用法のメカニズムについては、原液の場合と比べ、塗布後のラマンスペクトルに対応する強度が低下し、結晶構造が乱れた、もしくは結晶サイズが減少したので、含浸材のコンクリート改質作用が有効になり、脆弱層の強度が向上したものと考えられる。新設構造物を想定する場合と既設構造物を想定する場合に関わらず、塗布過程による濃度は変わっておらず、結晶化の変化も観察できなかったことから、表面含浸材は既設構造物を想定する場合も抑制効果が維持されていると判明した。含浸材を塗布することで、酸化カルシウムの含有量が減少し、二酸化ケイ素が増加した。そこで、ゲル空隙の量が影響し、中性化と塩化物イオン浸透の抑制効果が得られると考えられる。また、ラマンスペクトル: 2400 ~ 2500cm⁻¹ が併用法の反応過程に特有なピークの可能性があることが分かり、今後の検討の着目点となることが明確となった。

アミノ系の Z 含浸材に対して、塗布 1 日から促進中性化 28 日までの塗布表面の性状変化を確認すると、劣化時間が経つにつれて、長さも幅も拡大して、ひび割れが進行していたことがわかった。劣化抑制機構を考えると Z 含浸材により保護層が生成して CO₂ の侵入を遮断することにより、中性化抑制効果が生じる。均一なシロキサンオリゴマー層が生成することにより CO₂ の侵入を遮断すると同時に Z 含浸材と CO₂ の反応により CO₂ の侵入を阻み、中性化抑制効果を高める機構が存在する可能性が確認できた。

表面含浸材を使用した場合の化学分析については、適用可能な分析手法を絞ることができ、より詳細に着目した分析の蓄積でメカニズムの解明ができる可能性が高まった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hiroaki TSURUTA , Naoya NAKAMURA , and Naoshi UEDA	4. 巻 -
2. 論文標題 THE INHIBITORY EFFECT OF SILANE-TYPE SURFACE PENETRANTS CONTAINING AMINO GROUP ON CARBONATION IN CONCRETE	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advances in Construction Materials Proceedings of the ConMat ' 20	6. 最初と最後の頁 1852-1861
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 鶴田浩章、中村直哉、上田尚史	4. 巻 19
2. 論文標題 アミノ基を有するシラン系表面含浸材によるコンクリートの中性化抑制効果	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集	6. 最初と最後の頁 167～172
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 鶴田浩章、丸山 徹、東口剛士	4. 巻 43、No.1
2. 論文標題 アミノ基を有するシラン系表面含浸材によるコンクリートの乾湿繰返しに対する効果	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 1091-1096
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鶴田浩章、中村直哉、上田尚史
2. 発表標題 アミノ基を有するシラン系表面含浸材によるコンクリートの中性化抑制効果
3. 学会等名 第19回コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 SiMeng Chen and Hiroaki Tsuruta
2. 発表標題 The effect of surface penetrants on combined deterioration of existing structures
3. 学会等名 The 15th International Symposium in Science and Technology 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hongyu Song and Hiroaki Tsuruta
2. 発表標題 Study on the Deterioration Inhibition Effect of silane-type Surface Penetrants containing Amino Group and Its Mechanism
3. 学会等名 The 15th International Symposium in Science and Technology 2021
4. 発表年 2021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
研究分担者	丸山 徹 (Maruyama Toru) (80330174)	関西大学・化学生命工学部・教授 (34416)	

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
---------	---------