

## 論文 Article

シラン系表面含浸材とシラン・シロキサン系表面塗布材の  
表面保護効果に及ぼす養生温度および養生期間の影響

原稿受付 2013年4月1日

ものづくり大学紀要 第4号 (2013) 69~75

降旗翔<sup>\*1</sup>, 大塚秀三<sup>\*2</sup>, 八木修<sup>\*3</sup>, 荒巻卓見<sup>\*1</sup><sup>\*1</sup>ものづくり大学 大学院 ものづくり学研究科 ものづくり学専攻<sup>\*2</sup>ものづくり大学 技能工芸学部 建設学科<sup>\*3</sup>株式会社M&MトレーディングEffect of Curing Temperature and Curing Period on Surface Protection Ability of  
Concrete Using Both Silane and Silane-Siloxane LayersSho FURIHATA<sup>\*1</sup>, Shuzo OTSUKA<sup>\*2</sup>, Osamu YAGI<sup>\*3</sup> and Takumi ARAMAKI<sup>\*1</sup><sup>\*1</sup> Graduate School, Dept. of Technologists, Monotsukuri Institute of Technologists.<sup>\*2</sup> Dept. of Building Technologists, Monotsukuri Institute of Technologists.<sup>\*3</sup> M&M Trading Inc.

## Abstract

Effect of three curing temperatures and two periods after coating of both silane and silane-siloxane layers on the surface protection abilities of concrete was investigated. Three temperatures were 5°C, 20°C and 60°C. One period was three days at 5°C, 20°C and 60°C, respectively, then eleven days at 20°C. Another was fourteen days at 5°C, 20°C and 60°C, respectively. The higher the temperature was, the deeper a penetrating depth and the lower ratios of water permeability and chloride-ion penetration were. On the other hand, a ratio of water absorption was little decreased when the curing temperature was increased. As for the curing period, there was only a little difference between the two in the measurement. This means that the difference within three days at the beginning of the curing conditions effectively influenced the surface protection abilities.

**Key Words** : Silane, Silane-Siloxane, Penetrant, Temperature, Curing period

## 1. 研究の背景および目的

コンクリート構造物劣化の原因となる劣化因子の侵入を抑制または防止することを主目的とした表面保護工には、表面含浸材をコンクリート表面から含浸させ、コンクリート表層部の組織を改質し、コンクリート表層部への物質移動抵抗性を付与させる工法（表面含浸工法）と、劣化因子の侵入を抑制または防止する効果を有する被覆をコンクリート構造物の表面に形成させる工法（表面被覆工法）に大別される。これらの工法は、通常の

新設コンクリート構造物および既設のコンクリート構造物の表面に適用可能で、水分や炭酸ガス、塩化物イオンといった劣化因子の侵入によるコンクリート構造物の劣化進行を抑制する効果が期待できる<sup>1)</sup>。これらは近年、土木構造物を中心として塗布されることが一般化しつつある。一方で、実際に表面保護工を施工する現場を想定した場合、気象環境による温度変化に少なからず影響されることが考えられる。しかし、既往の研究<sup>2), 3)</sup>では、コンクリート表層部における水分量などのコンクリート表面性状の相違が、表面保護効果に与

える影響に関する知見が示されているものの、温度の変化による影響と、それに伴う養生期間の相違に着目した文献は見当たらず、シラン系表面含浸材およびシラン・シロキサン系表面塗布材（以下、総称して表面処理材とする）の表面保護効果に及ぼす影響について不明な点が残される。

そこで本研究では、実際の現場施工で課題となる温度変化と、表面処理材塗布後の養生期間の違いが、表面保護効果に及ぼす影響について、実験的に検討する。

ここでは主として、JSCE-K571-2004<sup>4)</sup>に基づく表面保護効果の評価に加え、コンクリート表面の美観性に寄与する光沢度および表面色へ及ぼす影響についても併せて評価した結果を報告する。

## 2. シラン化合物の反応メカニズムの温度依存性

シラン化合物の反応機構を Fig.1, コンクリートの細孔内部における反応模式図を Fig.2 に示す。シラン系表面含浸材は、コンクリート表面に塗布すると、毛細管現象により細孔内部へと浸透する。コンクリートの細孔内部には、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、温度変化と養生期間の違いによる反応水量、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

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、多くなることは周知の事項であり、コンクリート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、シラン系表面含浸材によるコンクリートの細孔内部における組織構造の形成状態へ影響する可能性がある。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

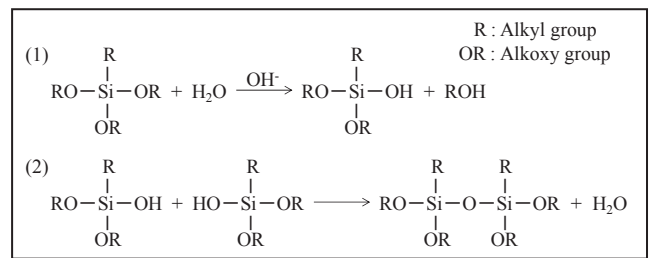


Fig.1 Reaction scheme of silane

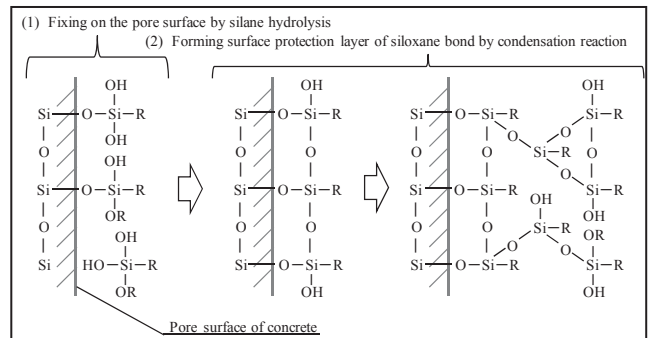


Fig.2 Image of silane condensation reaction on Pore surface in concrete

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し難く、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

化学反応速度論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<sup>5)</sup>。この法則は素反応に対して必ず通用することから、シラン系表面含浸材によるコンクリートの細孔内部における組織構造の形成状態へ影響する可能性がある。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にくくなるものと推測される。

### 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、シラン系表面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。シラン系表面含浸材は、多孔質材料であるコンクリートに毛細管現象によって浸透するため、液体の粘度変化に伴う流動性の相違が含浸深さに影響する可能性がある。

Table 1 Experimental factors and levels

Factor	Material and level	
Type of surface treatment material	Penetrant	Sample D : Silane
	Combined type	Sample H : Silane + Silane-Siloxane
	Control	Sample J : Typical commercial penetrant Untreated
Surface temperature (°C)	5, 20, 60	
Relative humidity (%)	60	
W/C(%)	30, 50, 60	

Table 2 Materials used in concrete

Material	Symbol	Substance	Specification
Cement	C	Ordinary Portland cement	Density:3.16g/cm <sup>3</sup> Specific surface area:3.280cm <sup>2</sup> /g
Water	W	City water	—
Coarse aggregate	G	Crushed stone	Air-dry density:2.70g/cm <sup>3</sup> F.M.:6.64 Water-absorption rate:0.63%
Fine aggregate	S	Pit sand	Air-dry density:2.61g/cm <sup>3</sup> F.M.:2.75 Water-absorption rate:2.30%
Chemical admixture	Ad	High-range air-entraining and water-reducing admixture	Polycarbonate
		Air-entraining and water-reducing admixture	Lignin sulfonate and oxycarbonate

Table 3 Mix proportion of concrete

W/C (%)	s/a (%)	Bulk volume of coarse aggregate per unit volume of concrete (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	Unit Content (kg/m <sup>3</sup> )				Properties of Fresh		
			W	C	S	G	Ad/C (%)	Air (%)	Slump (cm)
30	46	0.550	170	567	728	863	1.1	4.0	22.0
50	51			340	914		0.9	4.3	18.0
60	53			283	960		1.4	4.1	19.0

Table 4 Characteristics of treatment materials

Material	Type	Concentration (%)	Catalyst	Characteristic
Penetrant	Silane	100	No	Repellency: not so strong Reaction speed: fast
Surface coating material	Silane-siloxane	18	Yes	Generating a polymer on the surface by a catalyst
Typical commercial penetrant*	Silane	15	No	—

\*Deduced from its catalog and MSDS data sheet

### 3. 実験の概要

#### 3.1 実験の要因と水準

実験の要因と水準を Table 1 に示す。本実験で用いる表面処理材は、シラン系表面含浸材のみ(供試体 D)が 1 種類、シラン系表面含浸材とシラン・シロキサン系表面塗布材を塗布した併用型(供試体 H)が 1 種類、比較用として市販されているシラン系表面含浸材(供試体 J)と無塗布の計 4 水準とした。コンクリートの温湿度環境は、温度が 5, 20 および 60°C の 3 水準で、相対湿度を 60% の

Table 5 Testing items and standards

Testing item	Testing standard
Gloss	Gloss meter(Type CM-508)
Appearance evaluation	Spectrophotometer ( Type GM-60)
Penetration depth	JSCE-K571-2004
Water permeability	
Water absorption	
Chloride-ion penetration	

Table 6 Viscosity measurement of penetrant D

Method (JIS Z 8803)	Rotary viscometer ( Type TVB-10M) Rotor : M1 Rotational speed : 30rpm Measurement time : 60s			
	Temperature (°C)	5	20	60
Result	Viscosity (mPs · s)	6.5	6.0	5.0

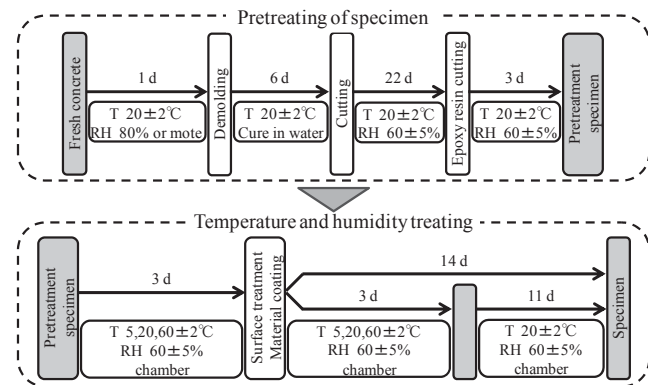


Fig.3 Flow chart of specimen manufacturing

Table 7 Symbols in Figs

Curing Temperature		Curing Period	
Sample D	●	Temperature(°C)	5
Sample H	▲		
Sample J	■	Sample D	○
Untreated	◆	Sample H	△
		Sample J	□
		Untreated	◇

一定とした。水セメント比は 30, 50 および 60% の 3 水準とした。養生期間は、表面処理材塗布前 3 日間を前述の所定の温湿度環境にて養生を行った後、表面処理材を塗布した。その後、所定の温湿度環境下にて 14 日間の養生を行うものと、3 日間の養生を行った後、恒温恒湿室内(温度 20±2°C, 相対湿度 60±5%)にて 11 日間(計 14 日間)の養生を行ったものの計 2 水準とした。

#### 3.2 供試体の概要

コンクリートの使用材料を Table 2, コンクリートの調合を Table 3, 表面処理材の種類と性質を Table 4, 供試体作製手順を Fig.3 に示す。供試体

シラン系含浸材とシラン・シロキサン系表面塗布材の塗布後における  
養生温度および養生期間の相違が表面保護効果に及ぼす影響

は、Table 2 および Table 3 に基づき練り混ぜたコンクリートを用い、JSCE-K571-2004 に準じて、恒温恒湿室内（温度  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $60 \pm 5\%$ ）において基板を作製した。表面処理材を塗布する際、含浸材のみの場合（供試体 D, J）では、含浸材を一度塗りとし、含浸材と表面塗布材を併用した場合（供試体 H）では、先行して含浸材を塗布し、表面が乾燥した後に表面塗布材を塗布した。なお、塗布量はいずれも  $250\text{g/m}^2$  とした。

### 3.3 試験項目および方法

試験項目および方法を Table 5 に示す。含浸深さ試験、透水量試験、吸水率試験および塩化物イオン浸透に対する抵抗性試験は、JSCE-K571-2004 に準拠した。また、本研究ではコンクリート表面の美観性に寄与する光沢度および表面色についても併せて検討した。測定方法は、表面処理材の塗布面における中心および中心から各 25mm の 3 箇所的位置を光沢度計および分光測色計にて測定し、3 箇所の平均を評価値とした。表面色は JIS Z 8729 に準拠し、 $L^*a^*b^*$  表色系による評価とした。

## 4. 結果および考察

シラン系含浸材のシロキサン結合の網目構造の生成は、前述のとおり反応水量、反応速度および粘度が大きく影響するものと考えられる。このうち、含浸材 D の粘度測定結果を Table 6 に示す。これにより、温度が低くなる程含浸材の粘度が高くなることを確認した。以降に示す結果は、各種試験項目における温度依存性および養生期間の関係を示し、それぞれの凡例を Table 7 に示す。ここで、養生期間の比較では、温度  $5^\circ\text{C}$  と  $60^\circ\text{C}$  で行った。なお、透水比、吸水比および塩化物イオン浸透深さ比とは、無塗布の供試体に対する表面処理材ごとの比を表す。

### 4.1 光沢度

温度と光沢度の関係を Fig.4、養生期間と光沢度の関係を Fig.5 に示す。光沢度は、含浸材のみ（供試体 D, J）では、無塗布とほぼ同等であったが、表面塗布材を使用した併用型（供試体 H）では、光沢度が高く、コンクリート表面が濡れ色に変化していた。これは、表面塗布材の触媒的作用により

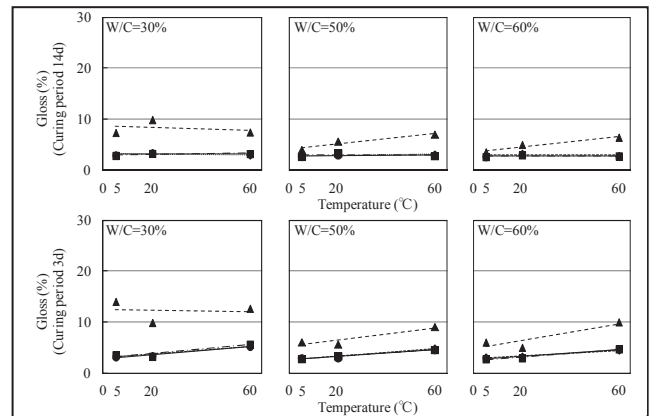


Fig.4 Relationship between temperature and gloss

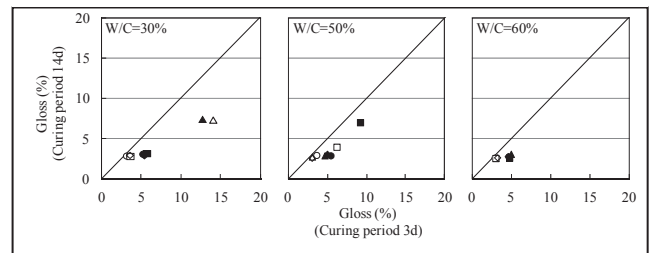


Fig.5 Relationship between curing period 3d and 14d in gloss measurement

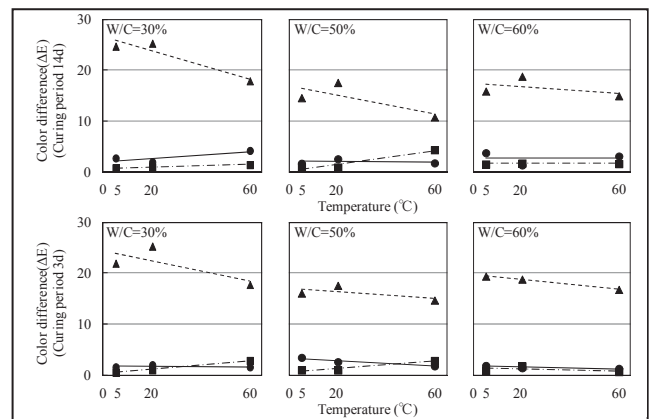


Fig.6 Relationship between temperature and color difference

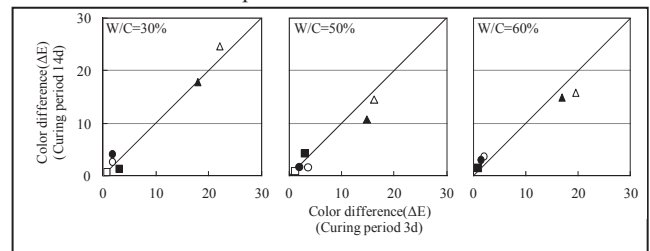


Fig.7 Relationship between curing period 3d and 14d in color difference measurement

コンクリートの表面に塗膜を形成したためと思われる。温度による影響については、温度が高いほど、光沢度が大きくなる傾向を示した。一方、養生期間の相違が光沢度へ及ぼす影響については、養生 3 日間の方が光沢度が大きくなる傾向を示した。



### 4.2 表面色

温度と色差の関係を Fig.6 に、養生期間と色差の関係を Fig.7 に示す。色差( $\Delta E$ )は無塗布との差であり、(1)式により算出した。

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

ここに、 $\Delta E_{ab}$ :  $L^*a^*b^*$  表色系による色差  
 $\Delta L^*$ : JIS Z 8729 に規定する  $L^*a^*b^*$  表色系における二つの物体色の明度  $L^*$  の差  
 $\Delta a^*$ : JIS Z 8729 に規定する  $L^*a^*b^*$  表色系における二つの物体色の色座標  $a^*$  の差  
 $\Delta b^*$ : JIS Z 8729 に規定する  $L^*a^*b^*$  表色系における二つの物体色の色座標  $b^*$  の差

色差は、含浸材のみ(供試体 D, J)と比較して、併用型(供試体 H)の方が大きくなる傾向を示した。これは前述したように、表面塗布材がコンクリート表面に塗膜を形成したことで、表面が濡れ色に変化したためと考えられる。色差の温度による影響については、併用型(供試体 H)では温度が高くなるほど色差が低下する傾向を示したが、含浸材のみ(供試体 D, J)では、その差異がほとんど無かった。このことから含浸材のみの場合、温度の変化が表面色に与える影響は少ないものと思われる。一方、養生期間の相違が色差へ及ぼす影響について、養生期間の違いによる差異はほとんど確認されなかった。このことから、養生期間による色差への影響は少ないものと思われる。

### 4.3 含浸深さ

温度と含浸深さの関係を Fig.8, 養生期間と含浸深さの関係を Fig.9 に示す。含浸深さは、温度が低いほど浅くなる傾向を示した。これは、温度が低い程含浸材の粘度が上がり、流動性が低くなることで含浸し難くなったものと思われる。このことより、低温環境下では十分な深さまで含浸しない可能性があることが分かった。一方、養生期間の相違による影響については、養生 14 日間の方が若干深くなる傾向を示したが、その差異は小さかったことから、含浸深さに与える影響は少ないものと思われる。よって、含浸深さは表面処理材の塗布後、3 日以内における養生温度により大きく影響される可能性が示唆された。これは、塗布後の初期段階における環境条件が所用の性能発揮には重要であることを意味する。

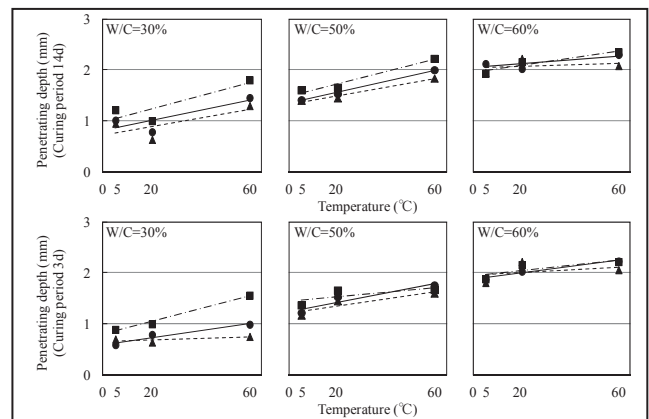


Fig.8 Relationship between temperature and penetrating depth

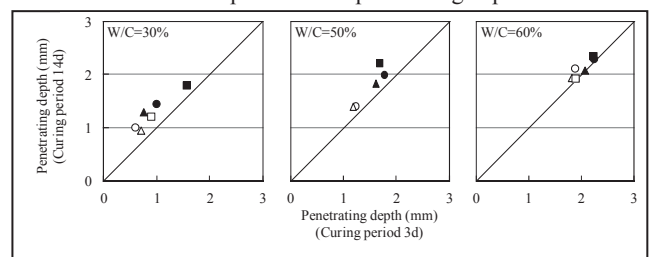


Fig.9 Relationship between curing period 3d and 14d in penetrating depth measurement

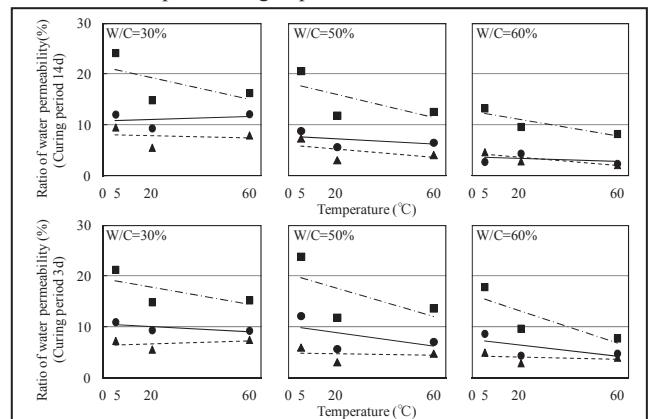


Fig.10 Relationship between the temperature and ratio water permeability

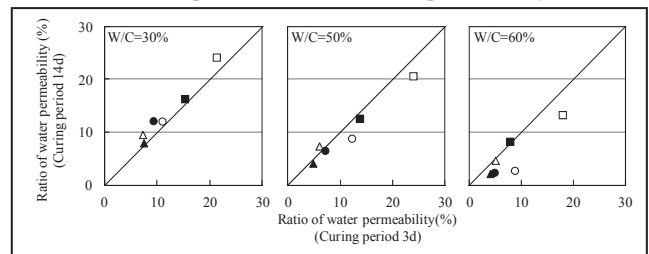


Fig.11 Relationship between curing period 3d and 14d in ratio of water permeability measurement

### 4.4 透水比

温度と透水比の関係を Fig.10, 養生期間と透水比の関係を Fig.11 に示す。透水比は、温度が 5°C の場合で大きくなる傾向を示した。これは、温度が低い場合細孔内部での反応が不十分となり、その結果シロキサン結合の網目構造が十分に生成し

シラン系含浸材とシラン・シロキサン系表面塗布材の塗布後における  
養生温度および養生期間の相違が表面保護効果に及ぼす影響

なかったためと思われる。一方、温度が 20℃以上では、透水比が小さくなる傾向を示した。これは、含浸材の反応が十分に進行し、網目構造がより緻密になったためと思われる。

併用型(供試体 H)では、いずれの温度でも含浸材のみ(供試体 D, J)と比較して透水比が低下する傾向を示した。これは、表面塗布材の部分および含浸層の双方により水の浸透を低減したためと思われ、特に含浸材のみでは、温度が 5℃の場合透水比が高くなったが、表面塗布材を併用することにより、20℃および 60℃とほとんど差異が無く、表面保護効果の改善が確認できた。このことから、低温環境下での施工が求められても、併用型にすることにより通常の温度環境での施工と遜色ない耐水性が維持でき、塗布時における温度依存性を改善できる可能性が示唆された。

一方、養生期間の相違が透水比に及ぼす影響について、その差異はほとんど確認されなかった。透水比の測定では、水頭 250mm の水圧がかかるため、コンクリート内部のシロキサン結合の網目構造の形態に大きく影響を受けると思われる。しかし、養生期間の相違による透水比の差異が少ないことから、表面処理材の塗布後、3 日以内での養生温度の相違が、シロキサン結合の網目構造の形成に大きな影響を及ぼしたものと思われる。

#### 4.5 吸水比

温度と吸水比の関係を Fig.12、養生期間と吸水比の関係を Fig.13 に示す。吸水比は、透水量と同様に温度が高いほど吸水比が低下すると予想していたが、実際はほとんど影響を受けなかった。これは、試験方法の違いによるもので、動的耐水性である透水量試験および、静的耐水性である吸水率試験では、供試体に掛かる水圧の相違により、双方の耐水性能に差異が生じたものと思われる。

併用型(供試体 H)の場合、含浸材のみ(供試体 D, J)と比較して、吸水比が低下する傾向を示した。これは、透水量試験と同様に、表面塗布材の部分および含浸層の双方により水の浸透を低減したためと思われる。

また、吸水比では養生期間の相違による影響が、ほとんど確認されなかった。養生期間の相違による吸水比の差異が少ないことから、表面処理材の

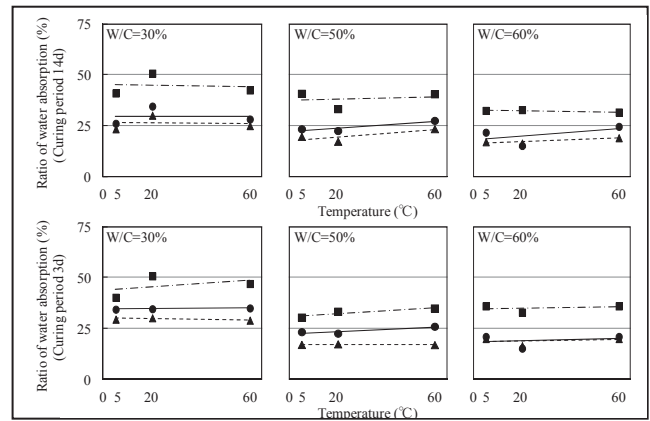


Fig.12 Relationship between temperature and ratio of water absorption

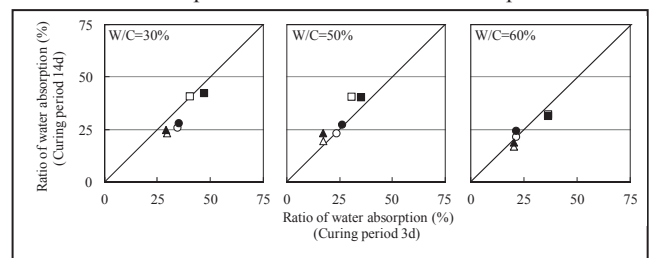


Fig.13 Relationship between curing period 3d and 14d in ratio of water absorption measurement

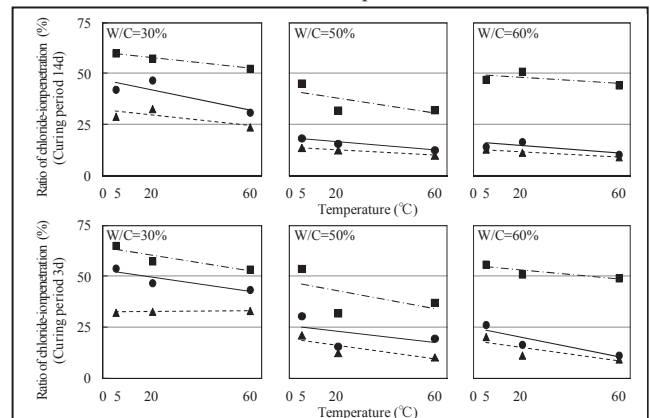


Fig.14 Relationship between temperature and ratio of chloride-ion penetration

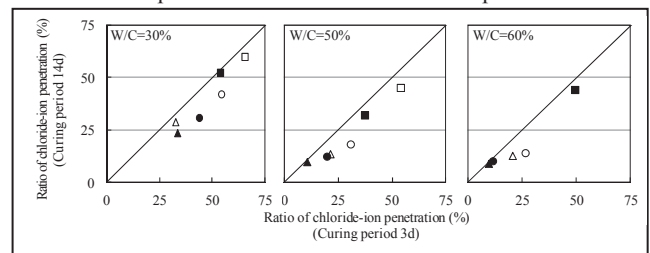


Fig.15 Relationship between curing period 3d and 14d in ratio of chloride-ion penetration measurement

塗布後、3 日以内での養生温度の相違が、シロキサン結合の網目構造の形成に大きな影響を与えたものと思われる。

#### 4.6 塩化物イオン浸透に対する抵抗性

温度と塩化物イオン浸透深さ比の関係を Fig.14、養生期間と塩化物イオン浸透深さ比の関係を

Fig.15 に示す。塩化物イオン浸透に対する抵抗性試験は、吸水率試験と同様な試験方法であるが、試験期間が長いのが特徴であるため、吸水比と比べるとその差はより大きく表れていた。塩化物イオン浸透深さは、他の試験結果と同様に温度が低い程、深くなる傾向を示した。これは、温度が低いため、シロキサン結合の網目構造が十分に形成されなかったためと思われる。一方、温度が 20°C 以上の場合は、含浸材の反応が十分に進行し、網目構造がより緻密になったものと思われる。

併用型(供試体 H)では、塩化物イオン浸透深さが小さくなった。これは、表面塗布材の部分および含浸層の双方により、塩化物イオンを含む水の浸透に対する抵抗が生じたためと思われる。

一方、養生期間の相違が塩化物イオン浸透深さに及ぼす影響については、養生 3 日間において塩化物イオン浸透深さが大きくなる傾向を示した。この理由としては、本試験が 63 日間の長期試験であるため、養生期間の差により生じたシロキサン結合の網目構造の僅かな変化に対して、影響を受けたものと思われる。

## 5. 結論

本研究では、シラン系含浸材とシラン・シロキサン系表面塗布材の併用による表面保護効果の温度依存性および、表面処理材塗布後における養生温度と養生期間の相違が表面処理材の表面保護効果に及ぼす影響について検討した。

その結果、養生期間の相違が表面保護効果に与える影響は、ほとんど確認されなかったことから、表面処理材の塗布後 3 日以内における養生温度の相違がコンクリートの表面保護効果に影響を及ぼす可能性が示唆された。

また、温度変化がコンクリートの表面保護効果に及ぼす影響について、以下にまとめる。

- (1) 光沢度および表面色では、光沢度の温度依存性が確認された。
- (2) 含浸深さは、温度が高いほど大きくなった。
- (3) 透水比および塩化物イオン浸透深さ比では、温度が高い程コンクリートの表面保護効果が向上した。
- (4) 吸水比では、温度による影響は確認されなかった。

以上から、シラン系表面含浸材の表面保護効果の温度依存性が明らかとなり、低温環境下における施工は、表面保護効果を十分に発揮できないことが懸念される一方で、構造体コンクリート表面あるいは、シラン系表面含浸材を加温することで、表面保護効果が向上できる可能性が予見された。

また、表面処理材塗布後の比較的早期での養生温度の相違により、表面保護効果が影響を受ける可能性が考えられる。そこで、寒冷地においても通常環境下と遜色ない表面保護効果の確保を目的とした、加温による塗布方法(プレヒーティング工法)の確立および、表面処理材の塗布後における最適な養生温度の検討が、今後の検討課題としてあげられる。

## 謝辞

実験に際して、ものつくり大学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：表面保護工法設計施工指針(案)，pp.1-9，2005.4
- 2) 久保善司ほか：シラン含浸コンクリートの発水効果の耐久性，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.1，pp.421-426，2001
- 3) 審良善和ほか：コンクリートの含水状態が表面含浸材の補修性能に与える影響について，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.2，pp.535-540，2007
- 4) 土木学会：表面保護工法設計施工指針(案)，pp.55-67，2005.4
- 5) Keith J. Laidler：化学反応速度論 I，産業図書株式会社，pp.41-44，1997