

論文 各種撥水材を活用したセメント系材料の内部撥水性の評価と材料特性の検討

古田 悠佳^{*1}・欒 堯^{*2}・浅本 晋吾^{*3}・米田 大樹^{*4}

要旨：コンクリート構造物の劣化は、コンクリート内への水分の浸入と密接に関係している。水分浸入抑制手法としては表面含浸工法が一般であるが、本手法はコンクリートにひび割れが生じた場合には浸入抑制が困難となる。そこで、本研究では、市販撥水材を用いて、内部撥水性を有するセメント系材料の開発を試みた。事前検討によって、シリコン系の撥水材を表面に噴霧した細骨材を用いると、モルタルが効果的に撥水性を発揮することが分かった。さらに、シリコン系撥水材を使用した撥水モルタルは、ひび割れを有した場合でも撥水性を発揮し、強度は若干低下するものの、水分逸散、乾燥収縮も抑制することが分かった。

キーワード：撥水材、水分浸透、内部撥水性、乾湿繰り返し、ひび割れ、接触角

1. はじめに

炭酸化、凍害、アルカリ骨材反応などによるコンクリートの劣化や内部鉄筋の腐食は、コンクリート表面からの「水分」の浸入と密接に関連している。よって、表面からの水の浸入を防げば、鉄筋コンクリート構造物の様々な劣化現象を抑制できることが期待される。コンクリートへの水分浸入の抑制手法としては、表面含浸工法がある。本手法は、施工が容易で、外観を損ねることがないという利点を有している。しかしながら、施工状況や撥水層の経年劣化により、十分に撥水効果を発揮できないことも指摘されている¹⁾²⁾。さらに、許容応力下でのひび割れが撥水層より深く進行した場合、ひび割れ面は撥水性を付与していないため、ひび割れを通じてコンクリート内部まで水分が浸入することになる。従って、ひび割れが発生し得る環境で長期的な撥水性を発揮するためには、表層の撥水性のみでは不十分といえる。

そこで、著者らは、内部から撥水性を有する撥水コンクリートの検討を行うこととした。Giacmo-Moriconi らによれば、撥水材をセメントペースト練混ぜ時の混合物として使用することで、内部から撥水性を発揮することが報告されている³⁾。本研究では、まず、低価格で入手が容易である様々な市販の撥水材を活用し、2種類の練混ぜ手法でセメントペーストとモルタルの試作を行い、撥水性を評価した。その後、撥水性の高かったシリコン系の撥水材、練混ぜ方法で作製した撥水モルタルの内部撥水性について検討を行った。さらに、強度、乾燥収縮といった力学的特性についても検討した。

2. 撥水材を用いたセメントペーストとモルタルの試作

2.1 実験概要

(1) 使用材料および練混ぜ手法

まず、表-1 に示す安価で入手できる市販の様々な撥水材の活用を試みた。セメントには普通ポルトランドセメントを使用し、内部撥水を実現させる練混ぜ手法としては、以下の2種類を考えた。

- ・撥水材の直接混入法：既往の研究同様に、147kg/m³の撥水材を水に直接混入し、セメントとともに練り混ぜ、セメントペーストを作製
- ・撥水材の細骨材噴霧法：絶乾状態の細骨材に対して、霧吹きで細骨材 1g 当たり 0.05ml の撥水材を一様に吹きつけ、24 時間乾燥させたのち、セメントと水とともに練り混ぜ、モルタルを作製

2 種類の供試体の示方配合を表-2 に示す。直接混入法では、ブリージングを避けるため、ミキサーで練混ぜ

表-1 実験で用いた市販の各種撥水材

撥水材の種類(主成分)	略称
市販防水材 A(シリコン)	防水材 A
市販防水材 B(シリコンゴム)	防水材 B
市販防水材 C(ケイ酸化合物)	防水材 C
ウレタンニス(ウレタン樹脂)	ウレタン
アクリルニス(アクリル樹脂)	アクリル
ガラス用撥水材(メタノール)	ガラス
漆(有機溶剤)	漆
布用スプレー(フッ素樹脂)	布用
2 層スプレー (液化石油ガス/アセトン)	2 層

*1 埼玉大学大学院 理工学研究科 (学生会員)

*2 埼玉大学大学院 理工学研究科 博士(工学) (正会員)

*3 埼玉大学大学院 理工学研究科 博士(工学) (正会員)

*4 前田建設工業株式会社 技術研究所 博士(工学) (正会員)

表-2 示方配合表

作製方法	W/C (%)	単位量(kg/m ³)			
		W	C	S	H
直接混入	50	440	1174	-	147
砂塗布	50	281	562	1305	*

H:使用した撥水材 *細骨材 1g に対し撥水材 0.05ml を噴霧



図-1 接触角の測定

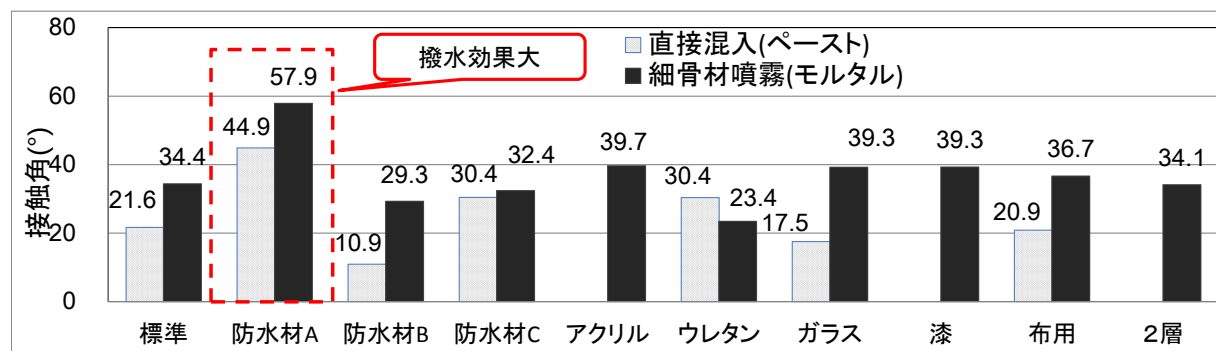


図-2 接触角

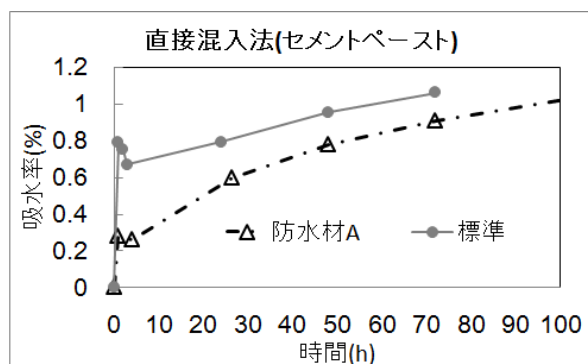


図-3 時間経過に伴う吸水率の変化（直接混入法）

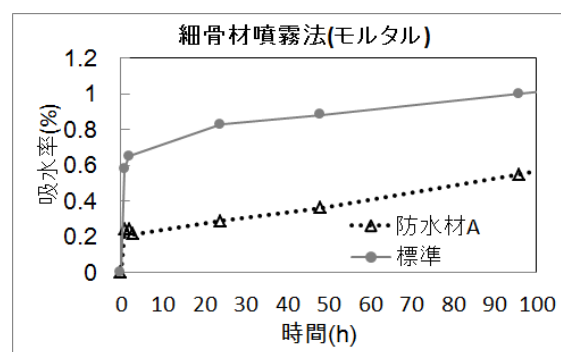


図-4 時間経過に伴う吸水率の変化（細骨材噴霧法）

後、密封袋に入れ 20℃一定環境に静置し、1 時間ごとに袋内で揉み混ぜをし、3 時間以上してから、型枠に打設した。細骨材噴霧法では、セメントと撥水材を塗布した細骨材を 30 秒ほど混ぜた後、水を加え 90 秒ほど全体を練り混ぜた。その後、型枠に打設した。供試体の形状・寸法は、いずれも 20×20×80mm の角柱供試体とし、養生は、20℃一定環境で 3 日間の封緘養生とした。

(2) 吸水試験と接触角の測定

撥水性の評価は、吸水試験による吸水率と接触角の測定に基づくこととした。吸水試験は、供試体を水の中に直接浸漬した。吸水率は、吸水量を吸水前の供試体の質量で除し求めた。吸水試験後、供試体を室温 20℃湿度 60%の恒温恒湿室で 3 ヶ月程度乾燥させたのち、接触角を測定した。接触角は、スポイトで表面に滴下した水滴を側方からデジタルマイクロスコープで観察し（図-1）、供試体表面と水滴の接触角を測定した。吸水率が小さく、接触角が大きいものを撥水性が高いと判断した。

2.2 試験結果および内部撥水性を有するセメント硬化体作製手法の提案

吸水率と接触角は相関があったことから、まず、各供試体の表面で測定した接触角の結果を図-2 に示す。いずれも練混ぜ方法でも、シリコンを主成分とする市販防水材 A を用いた供試体（以下、防水材 A）の接触角が最も大きかった。また、細骨材噴霧法で作製した防水材 A の接触角が最も大きな値を示した。吸水率も防水材 A が最も小さかったため、防水材 A と撥水材を用いていない標準供試体の吸水率の比較のみを図-3、図-4 に示す。防水材 A を用いた場合、直接混入法と細骨材噴霧法ともに標準供試体より吸水率は低下し、特に、細骨材噴霧法で作製すると、初期吸水率が著しく低下した。よって、既往の直接混入法³⁾と比べ、細骨材噴霧法で作製した供試体の方がより高い撥水効果が得られることが分かった。

以上の事前検討より、シリコンを主成分とする防水材 A と細骨材噴霧法の組み合わせが最も撥水性を発揮する

ことが分かった。次章では、撥水効果のあった市販防水材 A に加え、既往の研究⁴⁾で直接混入による撥水効果が報告されているアルキル変性シロキサンポリマーを主成分とするシリコン系撥水材 D を用いて撥水モルタルを作製し、より詳細な撥水性の評価および、力学的特性の検討を行うこととした。

3. 撥水モルタルの内部撥水性と力学特性の検討

3.1 実験概要

(1) 各実験に用いた供試体概要

表-3 に本章の実験における各供試体の作製条件を示す。本実験では、直接混入法でもモルタルを作製し、表の撥水材添加率は、セメントの質量に対する撥水材質量の比率を示している。細骨材噴霧法では、2 章と同様に、細骨材 1g に対し、撥水材 0.05ml を噴霧した。

各種実験に用いた供試体の寸法・形状は、 $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ の円柱供試体、 $20 \times 20 \times 40 \text{mm}$ と $40 \text{mm} \times 40 \text{mm} \times 160 \text{mm}$ の角柱供試体の 3 種類であり、すべて材齢 7 日まで封緘養生を施した。さらに、ひび割れの有無が撥水性に与える影響を検討するために、直径 0.8mm の結束線を内部に入れ補強した $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ の円柱供試体（図-5）を割裂し、ひび割れを導入する供試体も作製した。材齢 7 日までの封緘養生ののち、両端 15mm をカッターにより切断し、割裂荷荷を行い、表面で観察される幅 0.5mm 程度のひび割れを導入した。

(2) 接触角と吸水率の測定

接触角は、 $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ の円柱供試体を 20°C 、60% の恒温恒湿環境下で 4 日間乾燥させた後、計測面を研磨し測定した。計測方法は、2.1 節(2)と同様である。

吸水試験は、 $20 \times 20 \times 40 \text{mm}$ の角柱供試体を用いた。吸水率は供試体の含水率によって大きな影響を受ける可能性があるため、湿度制御のない 20°C と乾燥を促進した 40°C の 2 種類の乾燥環境で事前乾燥を施した。いずれの条件においても乾燥期間は 4 日間である。その後、2.1 節 (2) と同様に、供試体を水に浸漬し、吸水率を測定した。

(3) 乾湿繰り返し環境でのモルタルの吸水試験

本吸水試験では、 $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ の円柱供試体の両端 15mm を切断した長さ 70mm の供試体を用い、0.5mm のひび割れを導入した供試体も用いた。これらの供試体の側面と底面はエポキシ樹脂で封緘し、上面のみの一次元の乾燥・湿潤条件とした。その後、上面に 1cm の貯水プール（図-6）を作製し、湿潤条件では、ここに水を入れることで湿潤環境を模擬した。実環境での撥水性の確認を行うために、 20°C の恒温環境下で、5 時間湿潤、19 時間乾燥の乾湿繰り返し環境に各供試体を曝露した。

また、比較のため、撥水材を用いていない同一配合の

表-3 各供試体の作製条件

	使用した 撥水材	作製方法	W/C	撥水材添加 率(噴霧量)
標準	-	-	0.5	-
A-3	防水材 A	直接混入		3%
A-S		細骨材噴霧		0.05mL/g
D-3	シリコン系	直接混入		3%
D-S	撥水材 D	細骨材噴霧		0.05mL/g

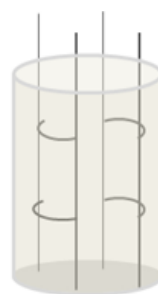


図-5 ひび割れ導入用の円柱供試体



図-6 供試体上面の貯水プール

標準供試体及び使用撥水材を表面に塗布する表面塗布の供試体も用いた。

(4) 強度および乾燥収縮

圧縮強度は、 $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ の円柱供試体を用い、材齢 7 日の強度を測定した。乾燥収縮の供試体は、 $40 \text{mm} \times 40 \text{mm} \times 160 \text{mm}$ の角柱供試体を用い、封緘養生後、室温 $20 \pm 1^\circ \text{C}$ 、湿度 $60 \pm 10\%$ の恒温恒湿室で乾燥させ、コンタクトゲージにより長さ変化を計測した。質量変化も同時に測定した。

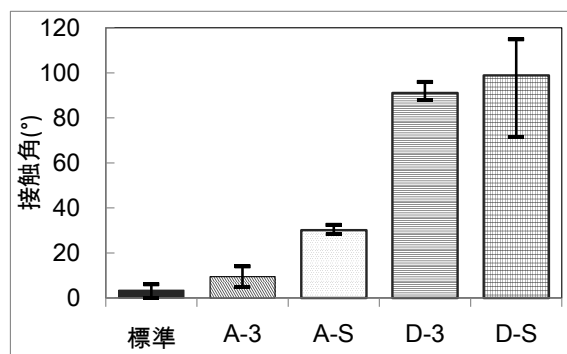


図-7 各供試体の接触角

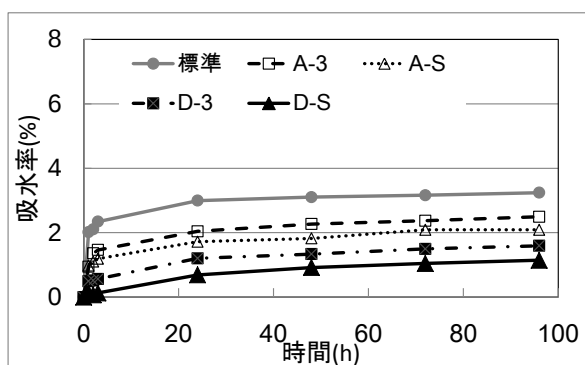


図-8 事前乾燥 20°C 供試体の吸水率

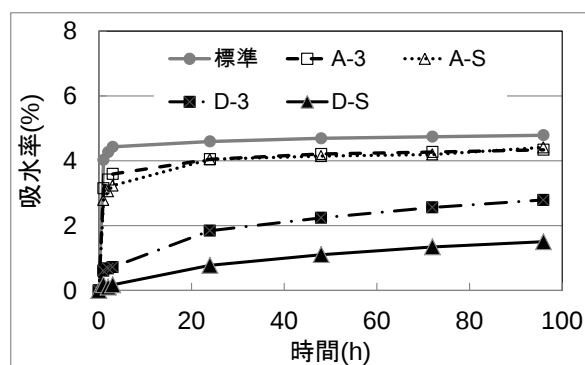


図-9 事前乾燥 40°C の供試体の吸水率

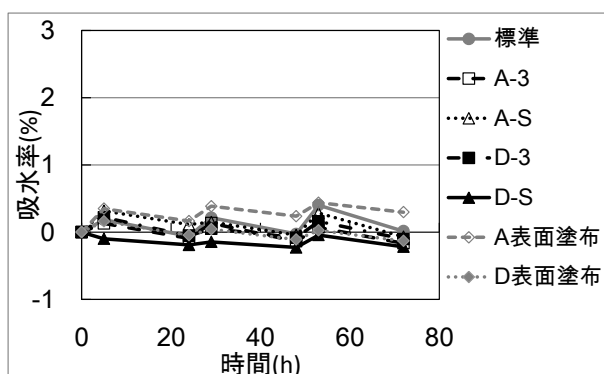


図-10 ひび割れのない供試体の吸水率

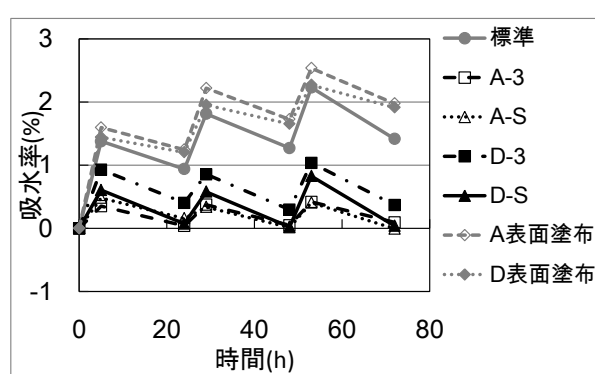


図-11 ひび割れを有する供試体の吸水率

4 結果および考察

4.1 接触角と吸水率

図-7 に、各供試体の接触角の結果を示す。いずれの撥水モルタルも標準供試体と比較すると、接触角が増加した。特に、防水材 D を使用した場合、いずれの練混ぜ方法でも接触角が大幅に増加した。

図-8、図-9 に吸水率の結果を示す。20°C、40°C、いずれの乾燥条件も、防水材 D を細骨材噴霧法で作製した D-S 供試体の吸水率が最も小さくなった。また、40°C で乾燥を促進させると、標準供試体、防水材 A を用いた供試体は、20°C 乾燥に比べ、大幅に吸水量が増加するが、防水材 D を用いた供試体は、いずれの練混ぜ手法もさほど吸水率は増加せず、事前乾燥に依存しない結果となった。よって、防水材 D を用いると、高い撥水性を発揮することが期待される。

4.2 乾湿繰り返し環境でのモルタルの吸水試験

乾湿繰り返し環境で、ひび割れのない供試体、ひび割れを有する供試体の吸水率を、図-10、11 にそれぞれ示す。

ひび割れがない場合、乾湿繰り返し環境で、撥水モルタル供試体と表面塗布供試体の吸水率は、A-3 供試体以外は、標準供試体よりも吸水率が小さく、撥水性能が発揮された。しかし、ひび割れを有する場合、表面塗布供試体の吸水率は、時間経過とともに増加し、撥水性を発

揮しなかった。表面塗布供試体の吸水率が標準供試体よりも若干大きくなっている理由としては、割裂荷荷でひび割れ幅の正確な制御は難しかったため、導入ひび割れ幅が標準供試体より若干大きかったことが考えられる。

一方、撥水モルタル供試体では、ひび割れを導入しても、吸水率は、乾湿繰り返し環境で、ほぼ一定の値を保った。標準供試体・表面塗布供試体ではひび割れ面からの吸水が支配的になり吸水率が増加したが、撥水モルタルでは、ひび割れ面でも撥水性を発揮したため、吸水率が大きく低下したと考えられる。なお、撥水効果の高い防水材 D を用いた場合より防水材 A を用いた方が吸水率は低くなったが、これは上述のように、導入したひび割れ幅のばらつきにも依存すると考えられる。撥水材種による内部撥水性の違いについては、より統一した導入ひび割れ幅での検証が今後必要と考える。

次に、供試体をひび割れ面に沿って割裂し、撥水モルタルのひび割れ面での撥水性を確認した。ひび割れ面にスポイトで水を滴下したところ、標準供試体では、水が瞬時に浸透したのに対し、撥水モルタルでは、水は表面において球形を維持した。よって、割裂面からも撥水モルタルは内部撥水性を有することを確認することができた。

4.3 撥水モルタルの力学的特性の実験結果

(1) 圧縮強度

図-12 に材齢 7 日の圧縮強度の結果を示す。撥水材を

混入したモルタル供試体は、直接混入法と細骨材噴霧法いずれの練混ぜ方法でも、標準供試体と比較して圧縮強度が低下した。練混ぜ時の空気量の結果を表-4に示す。撥水材を混入した撥水モルタルは、標準供試体より空気量が増加しており、これが圧縮強度低下に影響したと考えられる。

直接混入法は、細骨材噴霧法より空気量が大幅に増加するにもかかわらず、A-3 供試体と A-S 供試体の圧縮強度はさほど変わらず、D-3 供試体の強度は細骨材噴霧法の D-S 供試体の強度を大きく上回った。細骨材噴霧法で強度が低下する要因として、セメントペーストと細骨材の界面の付着が弱まったことが挙げられる。細骨材噴霧法では、細骨材に撥水材を浸透させたことから、水分を多く含んだフレッシュ状態のペーストと骨材は付着力も弱いと考えられ、硬化後、他の配合に比べ、遷移帯部分が脆弱化し、供試体全体の圧縮強度が低下したと推測できる。

また、撥水材を用いた場合、硬化中、硬化後の撥水性によって、セメントの水和を阻害する可能性もある。撥水材を用いたモルタルの水和過程について、今後詳細な検討が必要である。

(2) 乾燥時の質量減少と収縮ひずみ

図-13 乾燥中の質量減少率の経時変化を示す。A-3 供試体を除き、撥水モルタルの質量減少率は、標準供試体の質量減少率よりも小さくなる傾向にあった。同種類の撥水材の場合、直接混入法より、撥水効果が高い細骨材噴霧法で作製したモルタル供試体の方が質量減少率は小さくなった。撥水材で比較すると、防水材 D を使用した方が質量減少率は小さくなった。これは、撥水材添加によって空隙内に保水され、水分逸散が阻害された可能性もあるが、接触角が大きく封緘中に水分が表面に移動し、内部の水分が減少したことも理由に考えられる。実際、封緘のシートを取り除くと、表面に水分が観察された。これについては、今後検証が必要である。

図-14 に、乾燥収縮ひずみの経時変化を示す。乾燥収縮においても、撥水モルタルの方が標準供試体と比べ、低下する傾向が見られた。特に、D-S 供試体の乾燥収縮率が最も小さくなり、7 日までの収縮率は標準供試体の 1/3 程度になった。既往の研究⁴⁾でも、直接混入法で撥水材 D を混入すると、乾燥収縮は小さくなっており、本研究でも同様の傾向が示されたといえる。

図-15 に、質量減少率と乾燥収縮ひずみとの関係を示す。同じ質量減少率のもとで、標準供試体と比較すると、すべての撥水モルタルは収縮ひずみが減少している傾向が見られた。乾燥収縮をもたらす古典的な理論として、水の表面張力に起因する毛細管張力説がある⁵⁾。これは、気液界面のメニスカスによって生じる水の負圧が固体の

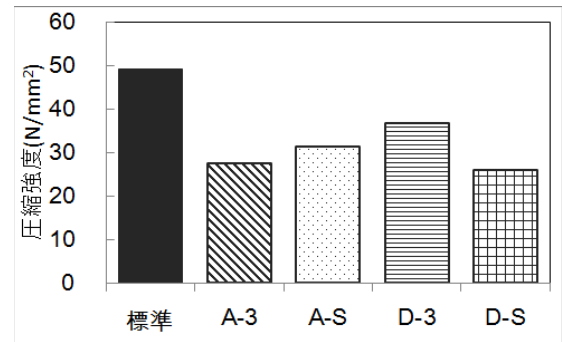


図-12 各供試体の材齢 7 日目の圧縮強度

表-4 打設時の空気量

	空気量(%)
標準供試体	3.74
A-3	8.33
A-S	4.78
D-3	8.22
D-S	5.20

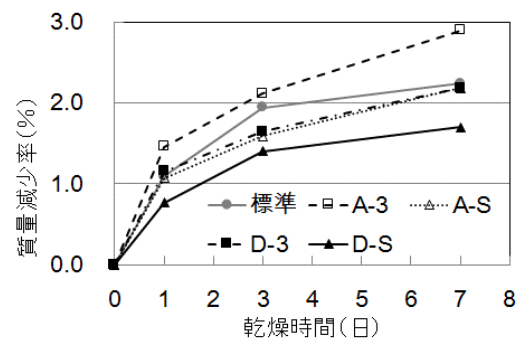


図-13 各供試体の質量減少率

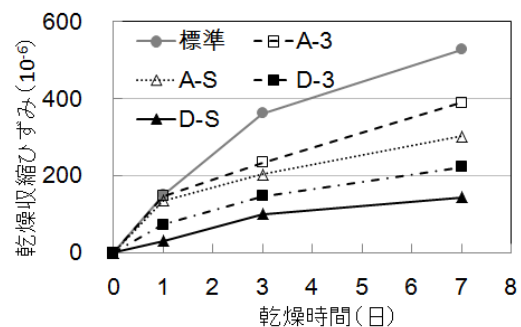


図-14 各供試体の乾燥収縮ひずみ

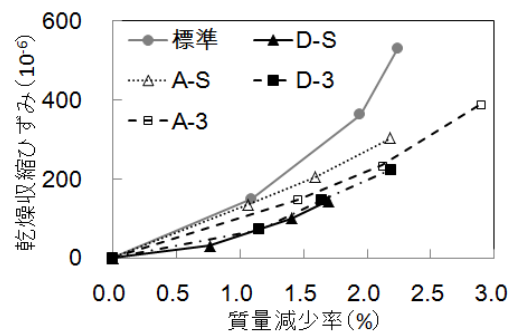


図-15 質量減少率と乾燥収縮ひずみ

接触界面に作用し、収縮駆動力として乾燥収縮を引き起こすという理論である。この理論に従えば、負圧は接触角の余弦に比例することになり、撥水材によって接触角が増加すると、負圧が減り、収縮駆動力が低下し、収縮率の減少の要因となり得る。一方で、近年、毛細管張力に対しては否定的な意見も多く^{6),7)}、撥水材の混入による収縮抑制のメカニズムについては、他の理論も含め、今後詳細な検討が必要である。

5. 結論

本研究では、撥水コンクリートの開発を眼目に、撥水材の直接混入、および細骨材への噴霧の2種類の方法で作製したモルタル供試体の接触角・吸水率、乾湿繰り返し環境下での吸水試験、強度・乾燥収縮について検討した。以下に結論を述べる。

- (1) 市販の撥水材を用いたセメント硬化体では、接触角が増加し、吸水率が減少する傾向にあった。特に、アルキル変性シロキサンポリマーを主成分とするシリコン系撥水材 D を細骨材噴霧法で使用し、作製した供試体の接触角、および吸水率は最も小さくなった。
- (2) ひび割れを有する撥水モルタル供試体は、同条件の標準供試体・表面塗布供試体と比較すると吸水率が減少し、時間経過に伴い、その差は顕著になった。これは撥水モルタル供試体が、ひび割れ面でも撥水効果を発揮したからと考察した。
- (3) 撥水モルタルの強度は、標準供試体の強度の50%~70%程度に減少した。これは、空気量の増加と細骨材とセメントペーストの界面の付着の低下を要因として考えた。今後、撥水材がセメントの水和反応に与える影響についても検討を行う必要がある。

- (4) 撥水モルタルの質量減少率と収縮ひずみの関係は、同一の質量減少率で比較すると、撥水モルタルは標準モルタルに比べ収縮ひずみが小さくなった。

参考文献

- 1) 渡辺晋也, 佐川洋亮, 谷倉 泉, 野島昭仁: 塗布量が異なる各種シラン系表面含浸材の初期性能とコンクリート表面の性状に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No1,2011
- 2) 久保善司, 玉井 譲, 栗原慎介, 宮川富章: シラン含浸コンクリートの撥水効果の耐久性, コンクリート工学年次論文集, Vol.23.No1.2001
- 3) Moriconi, G. and Tittarelli, F.: Use of Hydrophobic Agents as Concrete Admixtures, ACI special publication, 212, pp.279-288, 2003
- 4) 矢野宇三郎, 菊地雅史, 小山明男: シリコーン系撥水材を添加したモルタルの基礎性状に関する実験, 日本建築学会関東支部研究報告書, pp.61-64,2002
- 5) Powers, T. C. : Mechanisms of Shrinkage and Reversible Creep of Hardened Cement Paste, International conference on the structure of concrete, cement and concrete association, London, pp.319-344, 1968
- 6) Beltzung, F. and Wittmann, F. H.: Role of Disjoining Pressure in Cement Based Materials, Cement and Concrete Research, Vol. 35, pp.2364-2370, 2005
- 7) Setzer, M. J.: The Solid-liquid Gel-system of Hardened Cement Paste, Proceedings of the eight international conference on creep, shrinkage and durability of concrete and concrete structures, Vol.1, pp.237-243, 2008