

論文 ラマン分光分析を用いたシラン系含浸材の浸透性評価

鈴木 優人*1・星 博夫*2・羽村 陽平*3・高谷 哲*4

要旨：コンクリート中の鉄筋が腐食すると、かぶりの剥落や耐荷力の低下につながる危険性があり、鉄筋腐食はコンクリート構造物が抱える重要な問題の一つであるといえる。近年、腐食抑制対策としてシラン系含浸材を利用することが増えてきている。しかし、シラン系含浸材の浸透深さを現場で簡易に評価する手法が確立されていないのが現状である。そこで本研究では、シラン系含浸材の浸透深さを評価する方法としてラマン分光法に着目し、コンクリート表面に含浸材を塗布した際に含浸深さや濃度の違いを評価できるか検討した。

キーワード：鉄筋腐食、シラン系含浸材、浸透深さ、ラマン分光法

1. はじめに

コンクリート中の鉄筋は通常アルカリ環境下において、不動態皮膜により保護されているため、腐食しにくい状態となっている。しかし、塩化物イオンの浸入や中性化によるpHの低下に伴う鉄筋腐食の事例が数多く報告されているのが現状である。コンクリート中の鉄筋が腐食すると、腐食生成物の体積の方が元の鉄筋の体積よりも大きいので、かぶりコンクリートにひび割れが生じることが知られている。このひび割れが進展すると、ひび割れを通じて水や酸素、塩化物イオンといった腐食因子が浸入するため、腐食が加速し、最終的に剥落による第三者被害や構造物の耐荷力の低下につながる危険性もある。我が国は、四方を海に囲まれており、また山間部では冬期に凍結防止剤を散布している地域も多く、コンクリート中の鉄筋の腐食を抑制することはコンクリート構造物の抱える重要な課題であると言える。

コンクリート中の鉄筋の腐食を抑制するために、近年ではシラン系含浸材を塗布して使用する事例も増えてきている。シラン系含浸材は疎水基のはたらきにより劣化因子の浸入を防ぐほか、鋼材表面に到達したとき鋼材に直接作用し防せい効果を発揮する可能性があることが報告されている¹⁾。しかし、含浸材の浸透深さを現場で簡易に評価する手法は確立されておらず、塗布した含浸材が適切な効果を発揮しているか判断できないのが現状である。

そこで本研究では、将来的にコンクリート表面の分析を行うことで含浸材の浸透深さを推定する技術を開発するための基礎研究として、現地で用いることができる可能性のある含浸材の浸透深さの評価手段としてラマン分光分析に着目し、シラン系含浸材のラマン分光特性

の把握を行った。またその結果を利用して、実際にコンクリート表面に塗布したシラン系含浸材の浸透深さをラマン分光分析で評価できるかについて検討を行った。

2. シラン系含浸材のラマン分光特性

2.1 分析試料

はじめに、本研究で用いるシラン系含浸材の特徴について簡単に述べることにする。鋼材まで浸透するシラン系含浸材 A と、あまり浸透しないシラン系含浸材 B を用いた。

(1) シラン系含浸材 A²⁾

シラン系含浸材 A はコンクリート中に浸透して吸水防止層を形成し、劣化因子の浸入を防ぐことで腐食抑制効果が得られる。含浸材 A はアミノ基を含んでおり、シランの反応速度を遅延させ、深くまで浸透することが可能で、コンクリート中の鉄筋まで浸透すると鉄筋表面に含浸材が沈殿し保護層として働く。シラン系含浸材 A は、保護層を形成して防せい効果を発揮するだけでなく、鋼材表面に直接作用し防せい効果を発揮する可能性があることが報告されている。

(2) シラン系含浸材 B²⁾

シラン系含浸材 B はコンクリート表面に塗布するとコンクリートの内部に浸透し化学的に結合することで吸水防止層を形成する。こちらの含浸材はアルカリ骨材反応や凍結融解による劣化も防ぐことができるといわれている。また、コンクリート表面に塗布しても水蒸気透過性に優れているため、呼吸性が保たれる。

2.2 シラン系含浸材の反応過程

シラン系含浸材は加水分解反応と縮合反応が起きることで吸水防止層を形成し、劣化因子の鉄筋への到達を

*1 京都大学 工学部地球工学科 (学生会員)

*2 BASF ジャパン (株) 建設化学品事業部 (非会員)

*3 (株) 島津テクノロジー 試験解析事業部 (正会員)

*4 京都大学大学院 工学研究科社会基盤工学専攻助教 博士 (工学) (正会員)

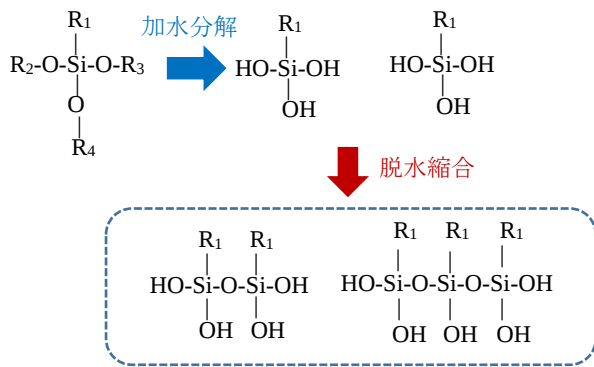


図-1 シラン系含浸材の反応過程

防ぐ。図-1にシランの加水分解反応と縮合反応を示す。シランは加水分解反応を起こすことでシラノールに変化し、部分的に縮合反応を起こしてオリゴマーとなる。このオリゴマーは、コンクリート中に含まれる骨材やセメントペーストなどの表面で脱水縮合することで吸水防止層を形成する³⁾。シランの加水分解反応と縮合反応の速度は pH に依存し、コンクリート中のように高アルカリ環境では加水分解反応が律速段階となっている⁴⁾。

2.3 ラマン分光分析の測定原理⁵⁾⁶⁾

物質に光を照射すると、反射や吸収と同時に散乱という現象も生じる。振動数 ν をもつ光子とエネルギー E の関係式は以下の式で表される。

$$E = h\nu \quad (1)$$

なお、 h はプランク定数である。照射するレーザー光の振動数を ν_0 、試料の分子振動を ν_R とすると散乱した光のエネルギーは以下の2種類となる。

$$E = h\nu_0 \quad (2)$$

$$E = h\nu_0 \pm h\nu_R \quad (3)$$

レーザー光を試料に照射したときに発生する散乱光は、式(2)で表される照射した光と同じ振動数のレイリー散乱と、式(3)で表される試料の分子振動の影響を受けるラマン散乱に分けられる。また、ラマン散乱には振動数が小さくなるストークス散乱と振動数が大きくなるアンチストークス散乱に分けられる。本研究ではストークス散乱を検知することで分析を行っている。

ラマン分光分析で得られるラマンスペクトルは、検出したラマン散乱光の強度を縦軸に、ラマンシフトを横軸にとったものである。ラマンシフトとは、入射光とラマン散乱光の振動数の差、すなわち $\pm\nu_R$ のことである。ラマンシフトの単位は波数(/cm)で表す。波数は波長の逆数で表せることから以下の関係式で示すことができる。

$$\text{波数} = 1/\lambda = \nu_R/c \quad (4)$$

なお、 λ は波長、 c は光の速度をあらわす。

得られたラマンスペクトルは測定対象の分子構造に特徴的であり、試料の分子構造に関する情報を得ること

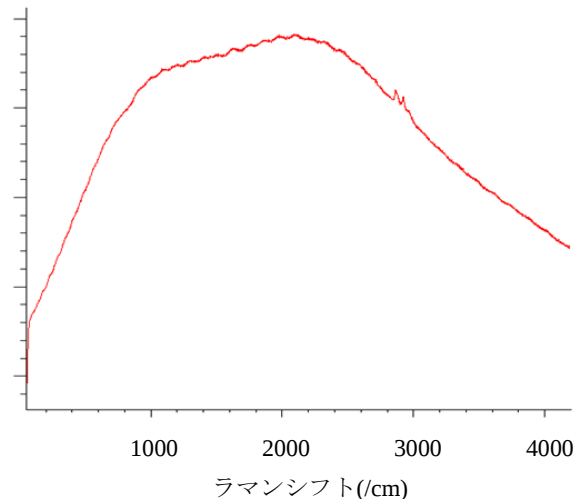


図-2 蛍光によるバックグラウンドの上昇

ができる。

なお、ラマンスペクトルの縦軸であるピーク強度は評価を相対的にのみすることができ、数値自体に意味を持たないため、本研究ではピーク強度の数値を省略した図を用いている。

2.4 蛍光の影響

ラマン分光分析を行う際に、ラマンスペクトルの観察を妨げる要因の一つとして蛍光によるバックグラウンドの上昇が挙げられる。試料が蛍光を発する場合には、ラマン散乱光が観察される波長と同じ範囲にラマン散乱光に比べ非常に大きい光が生じ、ラマン散乱光のピークが検出できない場合がある。例えば、本研究で用いているシラン系含浸材 A は波長 532nm の入射光を用いて測定を行うと図-2 に示すようなバックグラウンドの上昇が見られ、試料に帰属するラマンピークは確認できない。このような試料を測定する場合には、蛍光の波長と重ならない入射光を用いるなどの工夫が必要となる。

2.5 測定方法

本研究では、シラン系含浸材の浸透深さを測定する実験を行う際のコンクリート試験体に粒状シリカを混入し、このシリカにラマン分光分析を行った。そのため、本試験ではシラン系含浸材の原液、シラン系含浸材を粒状シリカに浸入させて3時間後、14日後のラマンスペクトルを測定した。なお、本実験で使用した粒状シリカの直径は1.70-4.00mmとなっている。

2.6 測定結果および考察

シラン系含浸材 A の原液を波長 785nm の入射光で測定した結果と、シラン系含浸材 A をシリカに浸入させて3時間後と14日後に波長 532nm の入射光で測定した結果を図-3 に示す。図によると、2880、2930、2980(/cm)付近のピークがシリカに浸入させて3時間後および14日後には相対的に減少あるいは消失していることが確認できる。これはシランの反応過程で加水分解性官能基が

減少することに起因すると考えられる。一方、2920、2960(/cm)付近のピークは反応の経過に伴い新たに出現したことが確認できる。このうち、2960(/cm)付近のピークはシリカに侵入させて3時間後には確認できるが、2920(/cm)付近のピークは3時間後には確認できない。このことから、2960(/cm)付近に現れたピークは加水分解反応によって形成されるシラノール結合(Si-OH)に起因すると考えられ、2920(/cm)付近のピークは脱水縮合により形成される Si-O-Si の結合に起因すると考えられる。本研究ではシランの反応に寄与しないと考えられる 2875(/cm)のピークに着目することとした。

シラン系含浸材 B の原液を波長 532nm の入射光で測定した結果と、シラン系含浸材 B をシリカに侵入させて3時間後と14日後に波長 532nm の入射光で測定した結果を図-4 に示す。2880、2930、2980(/cm)のピークは時間の経過に伴い相対的に減少もしくは消失していることから加水分解性官能基であると考えられる。一方、2910、

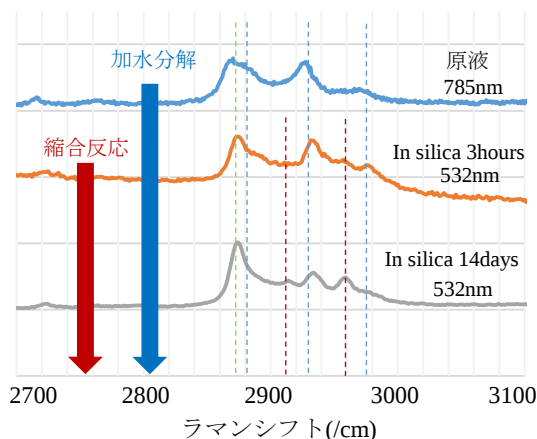


図-3 シラン系含浸材 A の測定結果

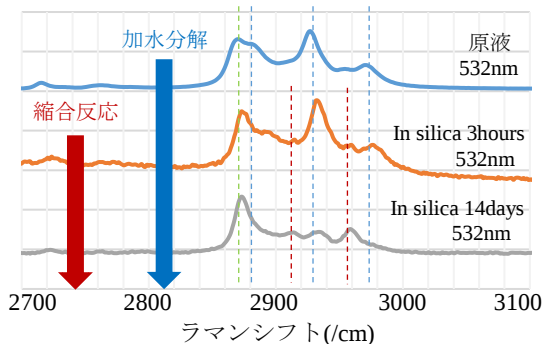


図-4 シラン系含浸材 B の測定結果

2960(/cm)には時間の経過に伴って新たにピークが出現している。シリカに侵入させて3時間後の 2960(/cm)のピークが 2910(/cm)のピークに比べて大きいことから、2960(/cm)のピークが Si-OH に起因し、2910(/cm)のピークは Si-O-Si 結合に起因すると考えられる。本研究では、シランの反応に寄与しないと考えられる 2875(/cm)のピークに着目することとした。

シラン系含浸材 B はシラン系含浸材 A に比べて Si-O-Si に起因するピークが早く現れることが確認できたことから、シラン系含浸材 B は加水分解反応後、速やかに縮合反応が生じオリゴマーを形成するため、浸透しにくいのではないかと推察される。

3. シラン系含浸材の浸透深さ評価

3.1 供試体概要

供試体は図-5 に示すような 100×100×100mm の角型コンクリート供試体とし、W/C は 40、50 および 60%の3種類とした。塗布するシラン系含浸材は前章で使用したのと同じ2種類を用いた。また、ラマン分光分析では、測定結果のピークの強度が必ずしも濃度との相関性

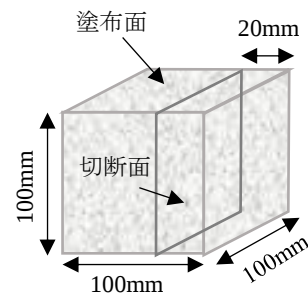


図-5 供試体概要



図-6 供試体切断面

表-1 供試体の配合およびスランプ、空気量の測定結果

W/C(%)	W(kg)	C(kg)	S(kg)	G(kg)	Si(kg)	スランプ(cm)	空気量(%)
40	165	411	726	1010	60	16.0	4.5
50	165	330	808	995	60	17.0	4.5
60	165	275	884	965	60	17.0	4.3

表-2 使用材料

	水	セメント	細骨材	粗骨材	混和剤	混和剤
材料	上水道	普通ポルトランドセメント	山砂	硬質砂岩	リグニンス ルホン酸系 AE 減水剤	ポリカルボン酸 系 AE 減水剤(高 機能タイプ)
密度		3.16g/cm ³	2.62g/cm ³ (表乾)	2.64g/cm ³ (表乾)		
備考			千葉県君津産	栃木県鹿沼産		

があるわけではないため、含浸材のピーク強度との相対量の比較を行うために、分析のターゲットとして図-6 に示すような白色の粒状シリカを 60kg/m³ 混入した。単位量の配合表と、スランプおよび空気量の測定結果を表-1 に、使用した材料を表-2 に示す。各配合につき、150×150×150mm の角型供試体も作成し、この供試体をトレント試験を用いた透気係数の測定に用いた。

3.2 実験概要

本研究における試験の流れは以下の通りである。

まず、供試体を打設後 2 週間の水中養生と 2 週間の気中養生 (20°C±2°C, 60±5%RH) を行った。その後、供試体の表面水分率が概ね 5.0%程度になっていることを確認し、シラン系含浸材をカタログに記載されている規定量塗布した。塗布面は打設時の側面とし、シラン系含浸材 A は 600mL/m²、シラン系含浸材 B は 250mL/m² 塗布した。図-5 に示すようにシラン系含浸材の塗布後 2 週間の養生期間を経て湿式カッターで 20mm 切断し、切断面でラマン分光法により分析を行った。塗布面から 3mm ずつの線を引き、その区間内にある粒状シリカの中心を測定点とし、塗布面に近い区間から入射光 532nm のレーザーを用いてラマン分光分析を行い、シラン系含浸材のピークがラマンスペクトルで確認できなくなる深さまで分析を行った。切断した際につぶれず、より分析のしやすいシリカを分析の点としている。また、切断面において目視観察により吸水防止層の形成深さの確認も行った。

3.3 実験結果および考察

透気係数および表面水分率の測定結果を表-3 に示す。透気係数は打設面の側面を測定した。表を見ると、W/C が大きいほど透気係数 kT 値が大きくなる傾向が見られるが、最も透気係数が大きい W/C60%でも kT 値は 0.0270(×10⁻¹⁶m²)となっており、一般的に用いられている透気係数の指標⁷⁾では優〜良とされる 0.001~0.1(×10⁻¹⁶m²)となっている。既往の研究⁸⁾から、物質透過抵抗と透水係数、透気係数は正の相関があることが報告されている。したがって、本研究で用いた供試体は総じて物質透過抵抗の高いコンクリートであったと考えられる。

吸水防止層の目視観察結果を図-7 に示す。図を見ると、

表-3 透気係数および表面水分率の測定結果

W/C(%)		kT 値(×10 ⁻¹⁶ m ²)	表面水分率(%)
40	1	0.0042	5.0
	2	0.0073	5.2
	3	0.0048	5.1
	平均	0.0054	5.1
50	1	0.0069	4.8
	2	0.0090	5.0
	3	0.0069	4.8
	平均	0.0076	4.9
60	1	0.0140	5.1
	2	0.0390	4.8
	3	0.0270	4.8
	平均	0.0270	4.9

シラン系含浸材 A では吸水防止層の形成深さは W/C50% > 40% > 60%となっていることが分かる。シラン系含浸材 B では吸水防止層の形成深さは W/C40% > 50% > 60%となっており、シラン系含浸材 A、B とともに最も深くまで浸透すると考えられた W/C60%が吸水防止層の形成深さが最も小さい結果となっていることが分かる。

次にラマン分光分析によるシラン系含浸材の測定結果を図-8 に示す。シラン系含浸材 A では W/C40%および 60%で 6~9mm、W/C50%では 12~15mm の深さまでシラン系含浸材 A に起因するピークが現れており、概ね吸水防止層の形成深さと一致していることが分かる。一方、シラン系含浸材 B では、全ての W/C で 3~6mm の深さまでシラン系含浸材 B に起因するピークを確認することができた。ラマン分光分析で得られた、浸透深さの傾向と、目視による吸水防止層が形成した深さの傾向は概ね一致した。ただし、シラン系含浸材 B の W/C40%の結果は大きく外れたものとなった。この理由として、大

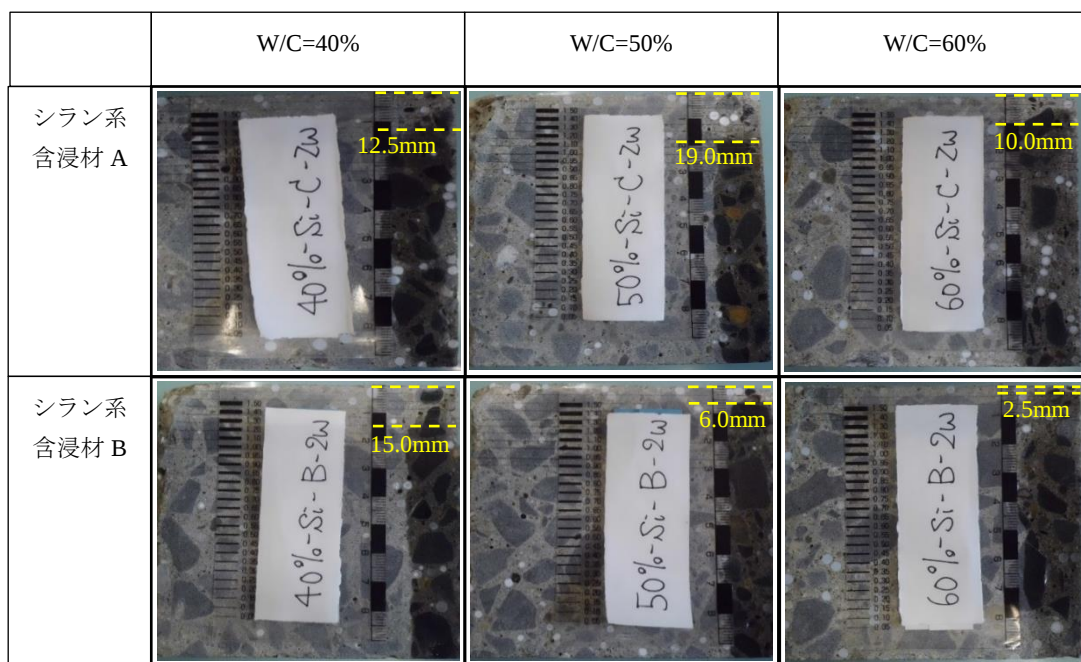


図-7 吸水防止層の目視確認結果

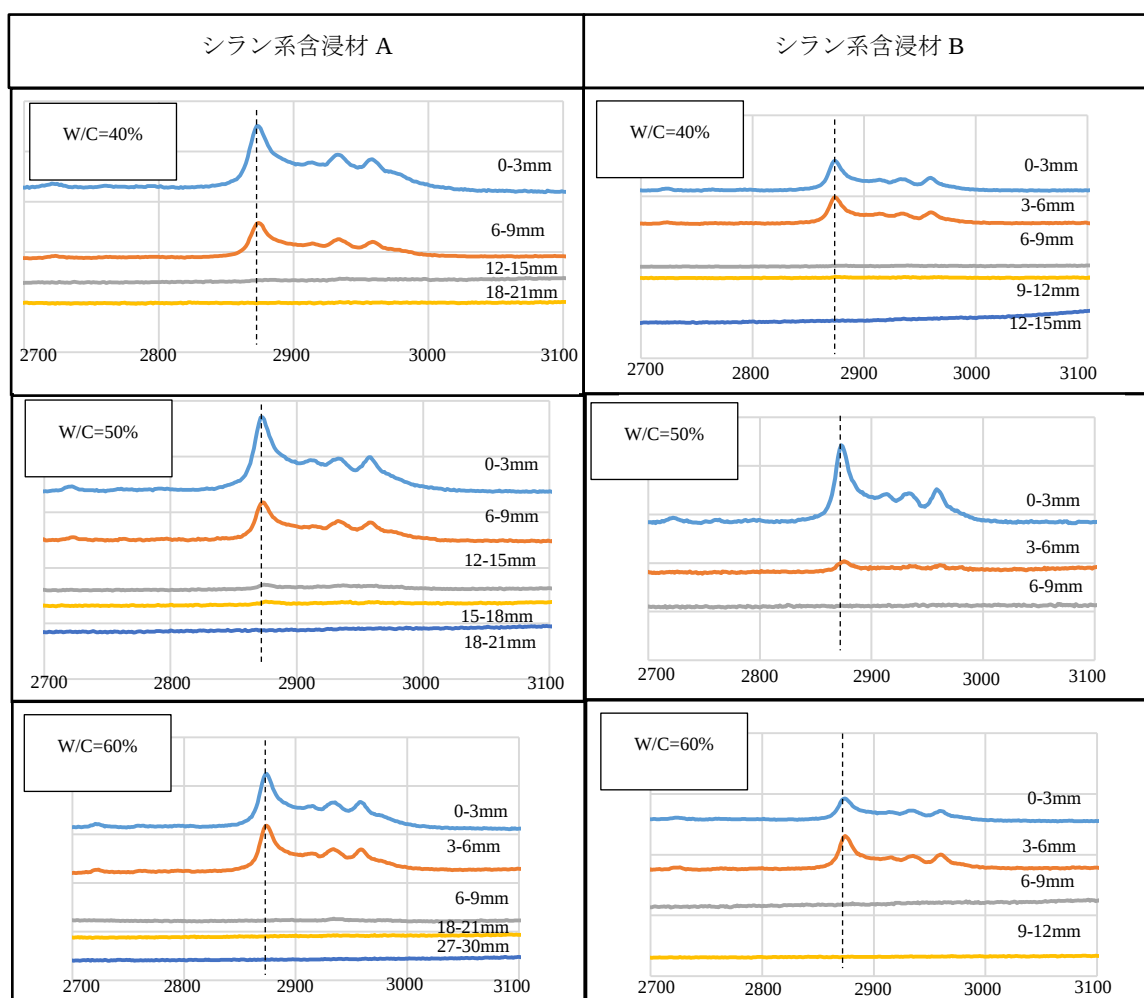


図-8 ラマン分光分析の測定結果

きい骨材が塗布表面付近に存在し、より深くまで浸透したことが考えられる。

シラン系含浸材 A, B ともに透気係数の大小と実際の浸透深さの大小が一致しなかった理由についても今後

研究が必要であるが、本研究で用いた供試体の細孔構造が浸透深さに大きく影響を与えている可能性が考えられ、供試体の細孔構造と浸透深さの関連性を検討する必要があると考えられる。

ただし、本研究で用いた供試体の透気係数は総じて小さく、実際にシラン系含浸材による補修を必要とするコンクリートでは本質的に物質透過性が異なる可能性もあり、この点についても今後検討が必要である。

また、本研究では供試体に粒状シリカを混入することで分析を行ったが、この方法は実構造物に適用することができない。そのため、分析する構造物の表面に設置したガラスを通してラマン分光分析を行うなどの工夫が必要である。

4. 結論

本研究では、将来的にコンクリート表面の分析を行うことで含浸材の浸透深さを推定する技術を開発するための基礎研究として、現地で用いることができる可能性のある含浸材の浸透深さの評価手段としてラマン分光分析に着目し、シラン系含浸材のラマン分光特性を評価し、さらにコンクリート表面に塗布した時に深さ方向の濃度の違いをラマン分光法により評価できるかの検討を行った。その結果得られた結論を以下に示す。

- (1) シラン系含浸材のラマン分光特性としては、3000～2800(cm^{-1})に特徴的なピークが複数現れる。シランが反応するに伴い3本のピークは減少し、2本新たなピークが現れる。2960(cm^{-1})に現れるピークは加水分解により生じる Si-OH 結合に起因すると考えられ、2920(cm^{-1})に現れるピークはその後の脱水縮合により生じる Si-O-Si に起因すると考えられる。また、2880～2870(cm^{-1})に現れるピークは変化が見られなかったことから、反応に寄与しないと考えられる。
- (2) シラン系含浸材 A ではシリカに浸入させてから3時間後に Si-O-Si に起因するピークが確認できなかったが、シラン系含浸材 B では3時間後に Si-O-Si に起因するピークを確認することができた。このことから、シラン系含浸材 B の方が加水分解後の脱水縮合が早く生じたと考えられる。
- (3) シラン系含浸材 A では目視により吸水防止層が形成していた深さと、ラマン分光によりピークが確認された深さは概ね一致したが、シラン系含浸材 B で

は異なる傾向を示した。この原因の一つとして、断面全体での吸水防止層の平均深さを測定できなかったために表面付近における骨材配置の影響を大きく受けた可能性が考えられる。また全体的に透気係数の傾向と吸水防止層の形成深さには相関が見られなかったことから、細孔構造とシラン系含浸材の浸透性の関連についても今後さらに検討が必要である。

謝辞

本研究を行うにあたり、京都大学大学院の宮川豊章名誉教授および山本貴士准教授より多大なるご助言、ご協力をいただいた。ここに謝意を表したい。

参考文献

- 1) 金光俊徳, 高谷哲, 府川勝也, 山本貴士: 高含浸型シラン系含浸材による防食効果とそのメカニズム, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, pp.913-918, 2015
- 2) 田中博一, 滝本和志, 栗田守朗: 表面改質材を用いたコンクリートの耐久性向上に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, pp.667-672, 2008
- 3) 信越化学工業株式会社: シランカップリング剤, 2016
- 4) 東レ・ダウコーニング株式会社: シランカップリング剤, 2008
- 5) 濱口宏夫, 岩田耕一: ラマン分光法, 講談社, 2015
- 6) 羽村陽平, 高谷哲, 上田尚史, 廣井幸夫, 山本貴士: ASR 反応性骨材および反応性生成物のラマン分光特性に関する基礎的研究, 材料, Vol.65, No.11, pp.793-799, 2016
- 7) R. Torrent, M. Basheer and A.F. Gonçalves: Non-destructive methods to measure gas-permeability, Non-destructive evaluation of the penetrability and thickness of the concrete cover, RILEM TC 189-NEC, pp.45-51, 2007
- 8) 酒井雄也, 中村兆治, 岸利治: コンクリートの物質移動抵抗性を代表する空隙構造指標の抽出と検証, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol.70, No.4, pp.390-401, 2014