

論文 シラン系表面含浸材により改質されたモルタルの撥水性能が二電極法を用いた交流インピーダンス測定結果に与える影響

長岡 修司*1・中山 一秀*2・岩波 光保*3

要旨：著者らはシラン系表面含浸材の遮塩性能や吸水抑制効果といった保護効果の評価方法として、電気抵抗率や周波数特性といった電気的特性を用いた手法の検討を行っている。本研究では、紫外線による劣化を模擬した試験体やアルキル基の炭素数が異なるシランを塗布した試験体を用いて、撥水性能が電気的特性に与える影響について検討を行った。その結果、電気的特性に対して紫外線劣化による表面の撥水性能の影響は見られなかった。また、湿潤状態の試験体で測定した電気抵抗率は、アルキル基の炭素数が多い優れた撥水性能を有するシランを塗布した場合、高くなる傾向が得られた。

キーワード：シラン系表面含浸材、電気的特性、撥水性能、交流インピーダンス法、二電極法、電気抵抗率

1. はじめに

シラン系表面含浸材（以下、含浸材）は外部からの水の浸透抑制および塩化物イオンの拡散を低減する保護効果を有しており¹⁾、鉄筋コンクリートの塩害や凍害などの劣化現象対策として用いられる。疎水基を持つ有機ケイ素化合物であるシランおよびシロキサンを主成分とする含浸材がコンクリート内部に浸透することで、コンクリート表面層数 mm に撥水性を有するシラン改質層を形成し、保護効果が発揮される。

含浸材を塗布した鉄筋コンクリートの維持管理を行うためには、含浸材の保護効果を塗布後に定量的に評価できることが望ましい。しかし、含浸材の保護効果の変化を視覚的に判断することは困難であり²⁾、簡便かつ定量的な評価方法の確立が求められている。

著者らは、一般的なコンクリートにおいて塩化物イオンの拡散係数と電気抵抗率の間に相関関係が有る³⁾ことに着目し、含浸材の保護効果について電気的特性を用いた評価方法の検討を行っている。既往の検討³⁾では、二電極法による交流インピーダンス法（以下、EIS）を用いて測定し、得られたインピーダンススペクトルを解析することで、含浸材を塗布したモルタル試験体の電気抵抗率を求めた。その結果、含浸材を塗布したモルタルにおいても電気抵抗率と塩化物イオンの実効拡散係数の間に相関関係が有ることを確認した。また、含浸材を塗布した試験体のインピーダンススペクトルに適した等価回路を提案した。提案した等価回路を用いて、試験体のシラン改質層および非改質層それぞれの電気的特性を推定することが可能であることを確認し、電気的特性を用いた評価方法の有用性を示した。一方で、二電極法による EIS を用いて測定した含浸材を塗布した試験体の電気的特性

と保護効果の関係性については、含浸材の撥水性能や含浸深さなどの含浸材由来の要因、気温や湿度などの測定環境由来の要因による影響が複雑に作用しており、未解明な点が多い。そのため、より正確な評価を実現するために、さらなる検討が必要である。

本研究では含浸材の保護効果の根幹となる撥水性能が電気的測定に与える影響について着目した。シラン改質層の撥水性能は、シランのアルキル基（疎水基）の種類によって決定され、アルキル基の炭素数が多いほど良好な撥水性能を示す⁴⁾。また、シランは有機物であるため、施工後に紫外線の影響でシラン改質層表面の撥水性が消失することが知られている⁵⁾。このように、撥水性能は含浸材種類や塗布後の環境によって大きく変化するため、撥水性能と電気的特性の関係性を明らかにすることで、保護効果の定量的評価実現に大きく寄与できると考えている。

そこで、撥水性能が電気的特性に与える影響を明らかにするため、紫外線劣化シリーズおよびアルキル基種類シリーズと題して、紫外線による劣化を模擬した試験体やアルキル基の炭素数が異なるシランを塗布した試験体に対して二電極法による EIS 測定を実施した。

2. 実験概要

2.1 紫外線劣化シリーズ

(1) 使用材料および試験体概要

表-1 に示す材料および水道水を用いて、Φ100×50 mm のモルタル円柱試験体を作製した。試験体は、水、セメントおよび細骨材が質量比で 1:2:6 となる配合で JIS R 5201 に準拠して練混ぜおよび打設を行った。打設終了から 24 時間後に脱型を行い、材齢 12 日目まで水中養生

*1 東京工業大学 環境・社会理工学院土木・環境工学系（学生会員）

*2 東京工業大学 環境・社会理工学院土木・環境工学系助教（正会員）

*3 東京工業大学 環境・社会理工学院土木・環境工学系教授（正会員）

表-1 使用材料

材料名	詳細
普通ポルトランドセメント	密度：3.16 g/cm ³
細骨材	産地：八王子，種類：砕砂 表乾密度：2.62 g/cm ³ ，吸水率 1.30%

表-2 試験体種類（紫外線劣化シリーズ）

凡例	含浸材種類
B	無塗布
S	シラン系 有効成分：約 70%・塗布量：0.2 kg/m ²
SS	シラン・シロキサン系 有効成分：約 90%・塗布量：0.2 kg/m ²

を行った。その後、20℃の室内で気中養生を行い、材齢 28 日目に表-2 に示す含浸材を試験体の底面 1 面に塗布した。また、試験体は B, S, SS それぞれ 12 個作製し、塗布後は 7 日間 20℃の室内に静置した。

(2) 紫外線劣化促進

含浸材を塗布したコンクリートにおいて、紫外線による撥水性の消失は紫外線の到達可能なごく表面でのみ発生する。そのため、含浸材の保護効果自体への影響は少ないとされている⁵⁾。一方で、表面の撥水性の変化が電気的特性にもたらす影響については明らかになっていない。表面の撥水性が消失した場合、電極とコンクリートの接触状況が変化し、電気的特性に影響が及ぶ可能性がある。

紫外線による撥水性の消失は、アルキル基の C-C 結合や C-H 結合などが紫外線のエネルギーによって切断されることで疎水性が失われることに起因していると考えられる。紫外線の波長域はおおよそ 100~400 nm とされており、小さな波長ほど大きなエネルギーを有している。本研究では、紫外線による劣化を促進するために、地表に到達する紫外線の中で最も大きいエネルギーを有している、UVB と呼ばれる波長域が 280~315 nm の紫外線を照射するランプを用いて紫外線劣化促進を行った。紫外線劣化促進は、RH90%以上の密閉された箱の中で行い、試験体表面に 6 W/m² 程度の強度で約 900 時間紫外線を照射した。2022 年のつくば市における日積算 UVB 量の年平均値が 15.6 kJ/m² であることから⁹⁾、紫外線劣化促進で照射した UVB 量は約 3.4 年分であると換算できる。また、紫外線劣化促進は B, S, SS それぞれ 6 個の試験体で行い、残る 6 個は紫外線劣化促進を行わず、促進期間は 20℃の室内に静置した。

(3) 二電極法による交流インピーダンス測定

本研究では、すべての試験体で電気化学計測器を用い

表-3 試験体種類（アルキル基種類シリーズ）

凡例	シラン種類	構造式	アルキル基の炭素数
N	無塗布	-	-
C0	テトラ エトキシシラン	Si(OC ₂ H ₅) ₄	0
C3	n-プロピルトリ エトキシシラン	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si(CH ₂) ₂ CH ₃	3
C6	ヘキシルトリ エトキシシラン	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si(CH ₂) ₅ CH ₃	6
C8	オクチルトリ エトキシシラン	(C ₂ H ₅ O) ₃ Si(CH ₂) ₇ CH ₃	8

て二電極法による EIS 測定を行った。EIS は、印加する交流電流の周波数をシフトしながら、各周波数におけるインピーダンスを測定する方法である。二電極法は、2 つの電極で試験体を挟み込み測定を行う方法である。本研究では既報³⁾と同様に、粘性を持たせた電解液（水:NaCl:カルボキシメチルセルロースナトリウム=94:3:3）を介してΦ85×6 mm のステンレス電極で円柱試験体を挟み込み EIS 測定を行った。測定条件は電位制御で振幅を 100 mV とし、測定周波数領域は 500 kHz~500 mHz とした。

また、二電極法による EIS 測定を実施する際の含水状態を 2 パターン設定した。それぞれ、紫外線劣化促進終了直後の乾燥状態と、含水率分布の影響を極力排除するため 2 か月間の水中浸漬直後の湿潤状態とした。

(4) 水接触角試験

含浸材による撥水性を評価するため、水接触角試験を紫外線劣化促進後に行った。含浸材を塗布した面に置いた 0.01 ml の水滴をデジタル顕微鏡により撮影し、画像解析によって水滴接触角を求めた。

一般的には、水接触角が 90° 以上の場合撥水性があるとされ、110° から 150° を高撥水、150° 以上を超撥水と呼ぶとされている。

(5) 含浸深さ試験

S および SS で紫外線劣化促進したものとしていないものそれぞれ無作為に抽出した 3 個の試験体で含浸深さの測定を行った。含浸深さ試験は 2 分割した試験体を水に 1 分間浸漬した後、割裂面の撥水部分の厚さを測定した。測定箇所は割裂面の中心、および中心から 25 mm の位置の片面 3 か所とし、両面で測定した 6 か所の平均を含浸深さとした。

2.2 アルキル基種類シリーズ

(1) 使用材料および試験体概要

紫外線劣化シリーズと同様に、表-1 に示す材料を用いてΦ100×50 mm のモルタル円柱試験体を作製した。本シリーズでは養生終了後の水和反応による空隙構造変

化による影響を低減させるため、水中養生を材齢 29 日まで行い、材齢 36 日まで 50°C、RH20%で気中養生を行った。そのため、紫外線劣化シリーズの試験体に比べ、モルタルが緻密であると考えられるが、撥水性能への影響はほとんどないと考えられる。その後、表-3 に示すシランを試験体底面 1 面に塗布した。塗布量は紫外線劣化シリーズと同じく 0.2 kg/m² とし、分子量の小さいシランは揮発性が大きいいため、塗布後は表面をラップで養生し、7 日間 20°C の室内に静置した。試験体は N, C0, C3, C6, C8 それぞれ 9 個、合計 45 個作製した。また、養生条件が異なるため、紫外線劣化シリーズとの直接的な比較は不可能である。

(2) 二電極法による交流インピーダンス測定

全ての試験体で、紫外線劣化シリーズと同様に二電極法を用いた EIS 測定をシラン塗布後 7 日目の乾燥状態と 2 か月間の水中浸漬直後の湿潤状態で行った。

(3) 水接触角試験

紫外線劣化シリーズと同様の方法で、シラン塗布後 7 日目に行った。

(4) 含浸深さ試験

C0, C3, C6, C8 それぞれ無作為に抽出した 3 個の試験体で、紫外線劣化シリーズと同様の方法で含浸深さの測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 紫外線劣化シリーズ

(1) 水接触角

紫外線劣化促進を行った試験体と比較用の劣化促進を行わなかった試験体それぞれの水接触角を図-1 に示す。含浸材を塗布した試験体で、紫外線劣化促進を行わなかったものは水接触角が 90° 以上となり、撥水性を有していることが確認できる。一方で、紫外線劣化を行った試験体に関しては、水接触角が 90° 未満となり、表面の撥水性が消失したことが分かる。

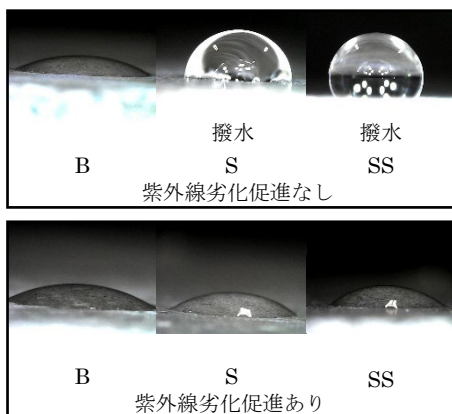


図-1 水接触角 (紫外線劣化シリーズ)

(2) 含浸深さ

含浸深さ試験の結果を図-2 に示す。割裂面を観察したところ、紫外線劣化促進を行った試験体において、試験体内部ではシラン改質層が存在していた。また、撥水性の消失はごく表面でのみ発生しており、試験体内部方向での撥水性の消失は確認できなかった。含浸深さに関しては、紫外線劣化促進を行った試験体の含浸深さがわずかに大きい、紫外線劣化促進によるものではなくばらつきの範囲内であると考えられる。

(3) 二電極法による交流インピーダンス測定結果

紫外線劣化促進終了後の乾燥状態と湿潤状態で行った EIS 測定結果を図-3 のボード線図に示す。上の図は、横軸が周波数、縦軸がインピーダンスの絶対値 (|Z|) となっており、下の図は横軸が周波数、縦軸が位相差 (Φ) となっている。図-3 には、図-4 にて後述する電気抵抗率が最も平均値に近い試験体の結果を代表値として示した。

図-3 より、含浸材塗布の有無によってインピーダンス特性に違いが生じていることが分かる。乾燥状態と湿潤状態ともに、|Z|の値は 100 Hz 以下の周波数領域では安定した値を示しており、既往の研究³⁾で提案した等価回路から試験体全体の電気抵抗値と等価であると考えられる。そのため、EIS 測定の結果から印加電圧の周波数が 10 Hz の時の|Z|を試験体全体の電気抵抗とし、電気抵抗率を求めたものを図-4 に示す。乾燥状態、湿潤状態それぞれの測定において、紫外線劣化促進により電気抵抗率が大きくなる傾向が見られた。しかし、無塗布の B においても同様の傾向が見られたことから、紫外線劣化促進による電気抵抗率増大の原因は表面の撥水性消失以外の要因を含んでいると推察される。要因として、主に紫外線劣化促進中に装置内部の温度が 60°C 程度まで上昇したことで試験体の水和反応が促進され、空隙構造が緻密化したことの影響が考えられる。含水率分布の影響が極力排除されている湿潤状態の B を見ると、紫外線劣化促進を行った試験体の電気抵抗率が増加しており、このことから電気抵抗率増大の原因は緻密化であると言える。

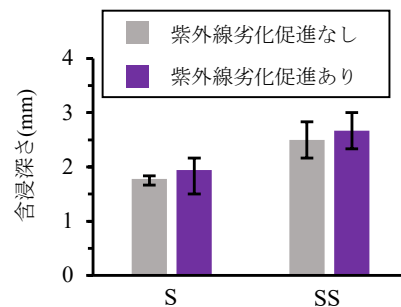


図-2 含浸深さ (紫外線劣化シリーズ)

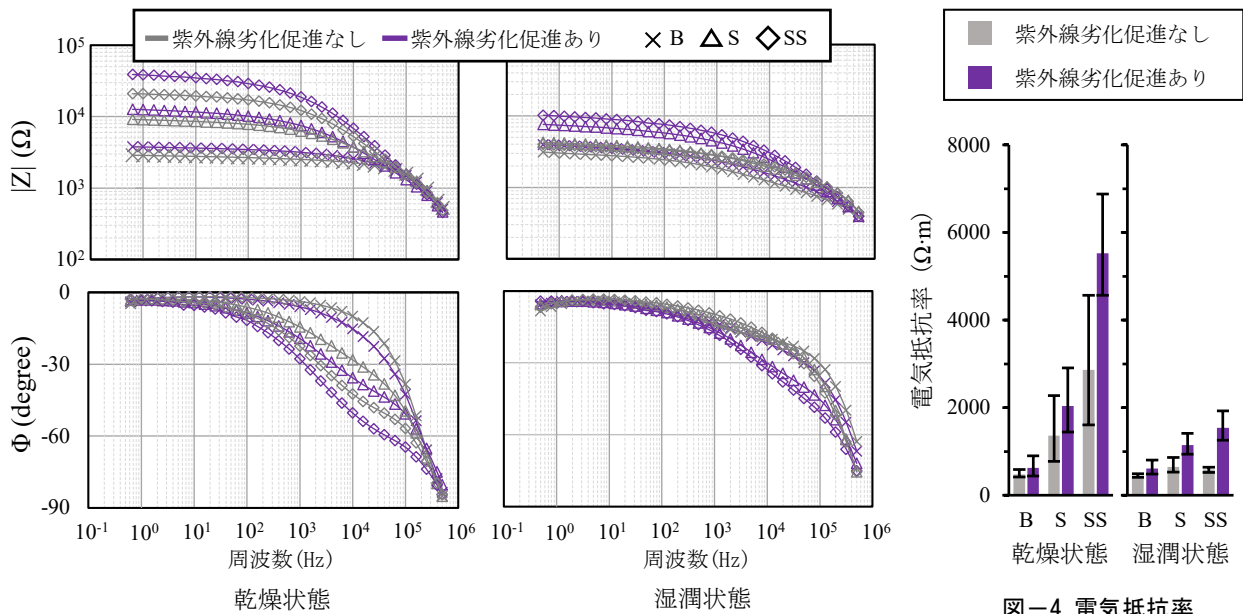


図-3 ボード線図（紫外線劣化シリーズ）

図-4 電気抵抗率（紫外線劣化シリーズ）

乾燥状態でのインピーダンスの位相差に着目すると、100 Hz～500 kHz の範囲で異なる傾向を示していることが分かる。S、SS の含浸材を塗布した試験体では、1 kHz～100 kHz で位相差の値は大きくなっている。これは、既往の研究³⁾で示したように、含浸材によって試験体の電気抵抗率が大きくなることに伴い時定数が増大または分散したことによるものと考えられる。一方で、湿潤状態では紫外線劣化促進を行った S、SS でのみ位相差の値の増大が見られた。これらの試験体は電気抵抗率も他に比べて高い傾向を示したことから、シラン改質層の影響であると考えられる。紫外線劣化促進を行っていない S、SS は無塗布の試験体と同程度の電気抵抗率であることから、水中浸漬によりシラン改質層の空隙に水が浸入したと考えられる。含浸材を塗布し、吸水抑制効果を有する試験体においても、水圧作用下では水が浸入することは知られている⁴⁾。紫外線劣化促進の有無によってシラン改質層への水の浸入程度が異なった理由として、紫外線劣化促進を行った S、SS は試験体の空隙構造が緻密化している影響で水の浸入が抑制されたことが原因であると推察される。

以上の結果から、二電極法による EIS で測定した電気的特性に対して、紫外線劣化による表面の撥水性の消失の影響は少なく、内部の健全なシラン改質層の影響が支配的であると考えられる。そのため、電気的特性を用いた含浸材の保護効果の評価に対して、紫外線劣化の影響を考慮する必要性は低いと言える。

3.2 アルキル基種類シリーズ

(1) 水接触角

塗布後 7 日目に行った水接触角試験結果を図-5 に示す。N や C0 では水接触角が 90° を下回ったことから、

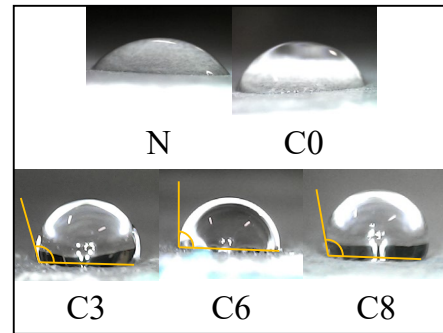


図-5 水接触角（アルキル基種類シリーズ）

撥水性を有していないことが分かる。一方、C3、C6、C8 のアルキル基を有しているシランを塗布した試験体では水接触角が 90° 以上となり、撥水性を有していることが分かる。また、水接触角の大きさと撥水性の強さの間に相関性は見られなかった。これは、試験体表面の凹凸の影響を受けているため、水接触角にわずかな撥水性能の違いが現れなかった可能性が考えられる。

(2) 含浸深さ

含浸深さ試験の結果を図-6 に示す。C0 は撥水性を有しておらず含浸深さの測定が不可能であったため、C3、C6、C8 の結果を示している。この結果から、アルキル基の炭素数が小さいほど含浸深さが大きくなる傾向が見られた。これは久保らの研究⁴⁾と同様の傾向を示しており、分子量が小さくなるほど単位質量あたりの分子数が大きくなることでより含浸したものと考えられる。

(3) 二電極法による交流インピーダンス測定結果

乾燥状態および湿潤状態での測定結果を図-7 のボード線図に示す。位相差は紫外線劣化シリーズと同様に、1 kHz～500 kHz の範囲で傾向に違いが生じた。この傾向の違いも、紫外線劣化シリーズと同様に時定数の増大ま

たは分散の影響であると考えられる。また、湿潤状態での測定では、50 Hz で外乱が現れたが、これは家庭用電源から発生した電場の影響を受けたものと考えられる。

紫外線劣化シリーズと同様に EIS 測定の結果から、印加電圧の周波数が 10 Hz の時の $|Z|$ を試験体全体の電気抵抗とし、電気抵抗率を求めたものを図-8 に示す。乾燥状態での測定結果では、シランを塗布した C0, C3, C6, C8 は無塗布の N に比べて電気抵抗率が増大する傾向が見られた。また、C0 は C3, C6, C8 に比べると電気抵抗率は小さな値を示した。一方で、アルキル基の炭素数、つまり撥水性能と電気抵抗率の関係性は見られなかった。

湿潤状態での測定ではアルキル基を有するシランを塗布した C3, C6, C8 は N に比べて電気抵抗率が増大する傾向が見られたが、C0 は N と同程度の電気抵抗率となった。また、アルキル基の炭素数が大きい、つまり撥水性が良好であるほど湿潤状態での電気抵抗率は大きくなる傾向が見られた。

これらの結果から、シランを塗布した試験体の電気抵抗率は、シラン改質層の撥水性能とシラン改質層内部の含水率の低下による影響が支配的であると推測される。湿潤状態で N と C0 の電気抵抗率が同程度であったことから、撥水性能を有していない C0 ではシラン改質層の空隙中に N と同程度の水分が存在していたと考えられる。一方、乾燥状態では試験体に含浸したテトラエトキシシランが加水分解で水を消費したため、シラン改質層の含水率が低下していたことで C0 の電気抵抗率は N に比べて大きな値となったと考えられる。また、乾燥状態で C3, C6, C8 に比べて C0 が低い電気抵抗率となった原因としては、撥水性能を有していないため電解液がシラン改質層の空隙に浸み込んだことや、エトキシ基が加水分解によ

りヒドロキシ基となったことで空気中の水分を空隙壁面に吸着させ、シラン改質層の含水率が増加したことが考えられる。

C3, C6, C8 について、乾燥状態で測定した電気抵抗率とアルキル基の炭素数の間に関係性が得られなかった原因として、エトキシ基の加水分解によりシラン改質層の含水率が低下したことによる影響が支配的であるとされる。また、アルキル基の炭素数が少なくなるほど含浸深さは大きな値となったが、既往の研究⁷⁾で含浸深さが大きくなるほど試験体の電気抵抗率は大きくなる傾向が得られている。このことから、エトキシ基の加水分解による含水率の低下と含浸深さの影響が複雑に作用した結果、撥水性能と電気的特性の間に関係性が得られなかった可能性がある。

一方で、C3, C6, C8 において、湿潤状態では水圧により浸入した水分量の差が表れているため、撥水性能が良好であるほど大きい電気抵抗率になったと推察される。久保らの検討⁴⁾において、アルキル基の炭素数が大きくなるほど水移動抵抗性が増加することが示されている。これは、管径一定の直線円管における毛管張力を Washburn の式により表した場合、水接触角が大きくなるほど液状水の浸入が抑制されることが原因であると考えられる⁸⁾。つまり、アルキル基の炭素数が多いほど、撥水性能が良好となり液状水の浸入を抑制しシラン改質層の含水率が上がらなかったことで、電気抵抗率が大きくなる傾向が得られたものと考えられる。

以上の結果から、シランを塗布したモルタル試験体の電気的特性は撥水性能に比べシラン改質層の含水率の影響が支配的であることが分かった。塗布後、水圧のかかるような環境に置かれた場合、液状水の浸入によってシ

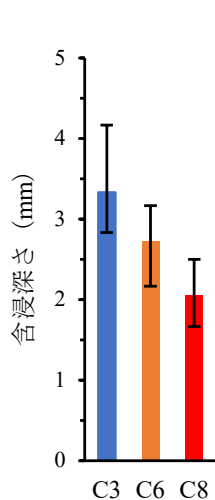


図-6 含浸深さ
(アルキル基種類シリーズ)

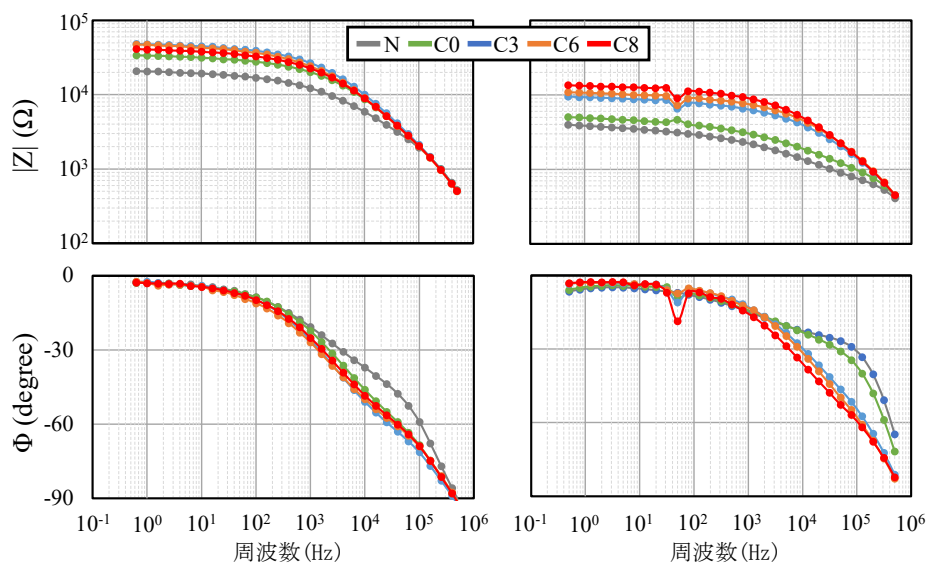


図-7 ボード線図 (アルキル基種類シリーズ)

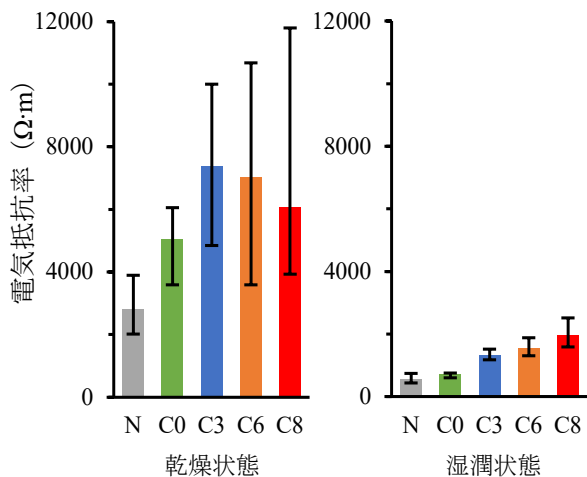


図-8 電気抵抗率（アルキル基種類シリーズ）

ラン改質層の含水率は変化するため、湿潤環境下では撥水性能と電気抵抗率の間に相関関係が生じると考えられる。このことから、含浸材を塗布されたコンクリート構造物において、液状水の浸入に伴うコンクリートの電気的特性の変化を含浸材の塗布後から時系列的に追うことで、含浸材の保護効果について定量的な評価が可能になると考えられる。

4. まとめ

本研究では、シラン系表面含浸材の撥水効果が二電極法による交流インピーダンス測定結果に与える影響について検討を行った。以下に得られた結果をまとめて示す。

1. シラン系表面含浸材を塗布したモルタル試験体のごく表面の撥水性は、波長域が 280～315 nm の紫外線により消失することを確認した。ただし、試験体内部ではシラン改質層が存在していた。
2. 紫外線による表面の撥水性の消失が二電極法を用いた交流インピーダンス測定結果に与える影響は、本研究では確認されなかった。
3. アルキル基の種類が異なるシランを塗布した試験体で水接触角試験を行った結果、アルキル基の炭素数と水接触角の間に相関性は確認されなかった。これは、炭素数の変化に伴うシランの撥水性能の違いと比較して、試験体表面の凹凸が水接触角試験結果に及ぼす影響の方が大きかったものと考えられる。
4. アルキル基の種類が異なるシランを塗布した試験体について乾燥状態で EIS 測定した結果、撥水性の有無による違いは見られたが、アルキル基の炭素数と電気的特性の関係性は見られなかった。
5. 湿潤状態での EIS 測定では、シランを塗布した試験

体の電気抵抗率は、アルキル基の炭素数が多くなるほど高くなる傾向を示した。これは、優れた撥水性能によって水圧作用下における、シラン改質層内への水の浸入が抑制されたことで、シラン改質層の含水率の上昇が抑えられた影響であると考えられる。

謝辞

ショーボンド建設（株）の山崎大輔氏には有益な助言をいただきました。また、本研究は JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2106 の支援を受けたものです。この場を借りて深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 土木学会：表面保護工法設計施工指針（案），コンクリートライブラリー119，2005.
- 2) 皆川 浩，久田 真，榎原彩野，齊藤佑貴，市川聖芳，井上浩男：コンクリートの電気抵抗率と塩化物イオンの見掛けの拡散係数との関係に関する基礎的研究，土木学会論文集 E，Vol.66，No.1，pp.119-131，2010.3
- 3) 長岡修司，中山一秀，岩波光保：電気的特性を用いたシラン系表面含浸材の改質効果の評価方法に関する基礎的研究，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，Vol.22，pp.351-356，2022.10
- 4) 久保善司，玉井 譲，服部篤史，宮川豊章：シラン含浸コンクリートの発水性能評価，材料，Vol.52，No.9，pp.1095-1100，2003.9
- 5) 古谷英彦，細田 暁，鈴木雄大，松田芳範：シラン系表面含浸材の紫外線劣化の吸水試験による評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.1945-1950，2009.7
- 6) 気象庁，日積算 UV-B 量の月平均値の数値データ表：https://www.data.jma.go.jp/env/uvhp/uvb_monthave_tsu.html（閲覧日：2024年1月2日）
- 7) 長岡修司，中山一秀，岩波光保：シラン系表面含浸材によるコンクリート保護効果の完全非破壊評価に関する実験的検討，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，Vol.23，pp.151-156，2023.10
- 8) 中村兆治，酒井雄也，岸 利治：コンクリート中の液状水挙動に与える物理的ならびに化学的性質の影響に関する検討，セメント・コンクリート論文集，Vol.66，No.1，pp.444-451，2012.2