

無機系・無溶剤のコンクリート保護剤
パーミエイト
HS-300シリーズ

目 次

I. コンクリートとは何か	2
II. コンクリートの劣化はどのようにおこるのか	7
III. コンクリートの劣化を防止・抑制する方法	9
IV. パーミエイトによるコンクリートの劣化防止・抑制のメカニズム	13
V. パーミエイトの硬化特性	14
VI. パーミエイトによるコンクリート保護性能	16
VII. パーミエイトの特長	21
VIII. パーミエイトの施工要領	25
IX. 下水道コンクリート用保護剤	
X. ケイ酸塩系コンクリート保護剤	

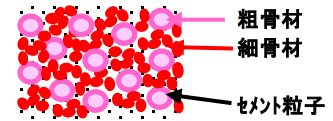
コンクリートとは何か

1. コンクリートとは

水硬性のセメントに、水、粗骨材（砂利、碎石等）、細骨材（砂、砕砂等）を加えて混合し硬化したものがコンクリートです。

コンクリートの破壊面は、右図の如く、粗骨材の間に細骨材が入り込み、それらの周囲をセメント粒子が覆っています。

つまり、コンクリートは粒径分布が違う骨材とセメント粒子が適当な割合で混合され固まったものです。



セメントとは

石灰石と粘土を1500°C程の高温で焼成し、それに石膏を加えて微粉碎したもので、ポルトランドセメント（普通、早強等12種類）、混合セメント（高炉セメント等3種類）、特殊セメント（アルミセメント、超速硬セメントの2種類）があります。

セメントの生産高は、2010年で5,605万トン、その内普通ポルトランドセメントが62%、高炉セメントが約20%、早強ポルトランドセメントが約5%となっています（（社）セメント協会統計データ）。

セメントの一般性状

表-1：セメントの一般性状

		普通ポルトランドセメント	早強ポルトランドセメント	高炉セメントB種
密度	g/cm ³	3.15	3.13	3.04
比表面積	cm ² /g	3,410 (2,500<)	4,680 (3,300<)	3,970 (3,000<)
凝結水量	%	27.9	30.6	29.3
圧縮強さ N/mm ²	3日	28.0 (12.5<)	47.5 (20.0<)	21.2 (10.0<)
	7日	43.1 (22.5<)	56.6 (32.5<)	35.1 (17.5<)
	28日	61.3 (42.5<)	67.9 (47.5<)	62.0 (42.5<)
化学組成 wt%				
	CaO	64.17	65.24	55.81
	SiO ₂	21.06	20.43	25.29
	Al ₂ O ₃	5.15	4.83	8.46
	Fe ₂ O ₃	2.80	2.68	1.92
	SO ₃	2.02	2.95	2.04
	MgO	1.46	1.31	3.02
	K ₂ O	0.42	0.38	0.39
	Na ₂ O	0.28	0.22	0.25
	TiO ₂	0.26	0.25	0.43
	P ₂ O ₅	0.17	0.16	0.12
	MnO	0.06	0.07	0.17
	Cl	0.006	0.005	0.005
上記計		97.86	98.53	97.91

() 内は規格値

() 外は測定値

吉兼亭著「コンクリートのおはなし」
Page52

セメントの主要化合物は？

上表の化学組成は、セメントの化学組成であり、それらは下記の如き化合物として存在しており、これら化合物が水と反応して（水和反応）して、セメントが硬化します。

表-2：セメントの化学組成

主要化合物	略号	セメント中の含量 wt%
3CaO・SiO ₂ ケイ酸三カルシウム	C ₃ S	53.0
2CaO・SiO ₂ ケイ酸二カルシウム	C ₂ S	21.0
3CaO・Al ₂ O ₃ アルミン酸三カルシウム	C ₃ A	9.0
4CaO・Al ₂ O ₃ ・Fe ₂ O ₃ 鉄アルミン酸四カルシウム	C ₄ AF	8.5
CaSO ₄ 硫酸カルシウム（石膏）		3.4
合計		94.9

左表のセメント中の含量は、上表の普通ポルトランドセメントの化学組成から計算した数値です。

骨材とは

細骨材と粗骨材があり、それぞれの品質はコンクリート標準示方書にて下記の如く規定されています。

表-3：骨材の品質

	細骨材	粗骨材
絶乾密度 g/cm ³	2.5<	2.5<
吸水率 %	3.5>	3.0>
粘土塊 %	1.0>	0.25>
塩化物付 %	0.04>	規定なし
安定性 %	10>	12>

1) 密度が小さく、吸水率が大きいことは骨材が多孔質で強度が小さい。強度が小さいと単位セメント量が増加、乾燥収縮がおおきくなる。耐凍害性を損なう恐れがあります。

2) 粘土塊は乾燥繰り返し、凍結融解により塊自体が破壊、コンクリート表面を損じる恐れがあります。

粒度	細骨材		粗骨材	
	篩の呼び寸法 mm	篩を通るものの質量百分率	篩の呼び寸法 mm	篩を通るものの質量百分率
			25	100
			20	90-100
10	100	10	20-55	
5	90-100	5	0-10	
2.5	80-100	2.5	0-5	
1.2	50-90			
0.6	25-65			
0.3	10-35			
0.15	2-10			
粗骨材は最大寸法が20mmの場合の標準値。他に最大寸法25, 20, 10mmの標準値あり。				

- 3) 塩化物イオン量は、コンクリート中の塩化物イオン量が鋼材保護のための許容限界0.30Kg/m³を超えないように規定されています。
- 4) 安定性は、JIA1122「硫酸ナトリウムによる骨材の安定性試験方法」による損失重量で評価し、凍結融解繰り返し耐性評価の目安となります。

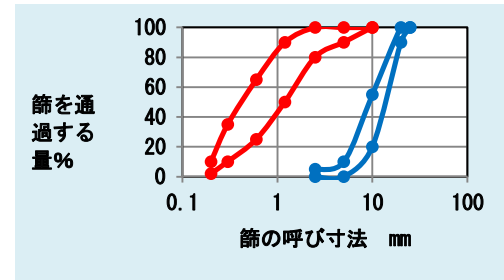
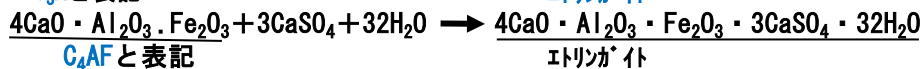


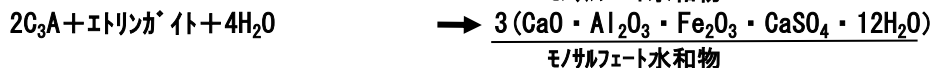
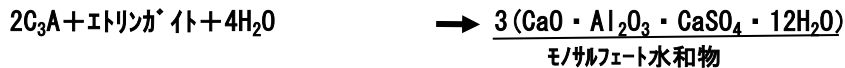
図-1：骨材の粒度

2. コンクリートはどうして固まるのか 水和反応

セメント粒子が水と接触すると粒子表面で水和反応が始まり、まず



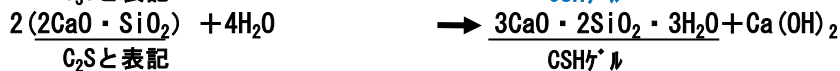
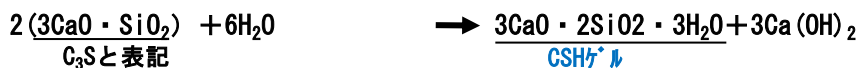
の反応により、セメント粒子表面にエトリンガイトの針状結晶が生成し
また、C₃Aはエトリンガイトと反応し、モルファイト水和物が生成します。



但し、この反応にはCaSO₄が必要となりますので、この含量が反応を制約することがあります。

結晶形態 エトリンガイト : 六角形の断面をもった針状結晶、0.5~10μm
モルファイト : 薄い六角板、0.01~0.1μm

それと併行して、CaO・SiO₂も水和反応を始め、CSHゲルが生成します。



但し、CSHは上記の3CaO・2SiO₂・3H₂O；略号C₃S₂H₃だけではなく、その組成は、材齢、温度、W/C、不純物の種類と量によって変動し、C/S比（CaO/SiO₂比）は1.4~2.0（平均1.7）にあるとのこと。

結晶形態 CSH : いろんな形態をしていて、繊維状のものは直径5~100nm*長さ約.1μm、粒子状の（カルシウムシケート水和物）ものは約0.1μm
Ca(OH)₂ : 六角板状、約0.01~0.1mm

水和反応と凝結・硬化

第1段階：

水・セメントが接触した数分間のみの反応で、C₃Aからエトリンガイト、C₃SからCSHがセメント粒子表面に生成し、これによって反応が抑制される。

第2段階：

水和反応速度が急速に低下し、数時間、水和がゆっくりと進行する。

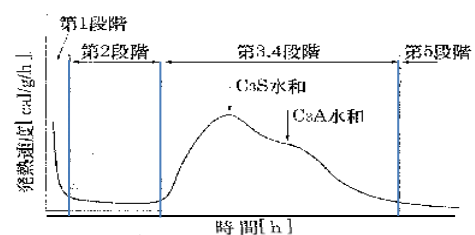


図-2：ポルトランドセメントの水和反応過程

川村満紀/チャタラー著「コンクリートの材料科学」Page58

第3段階：

C₃Sの水和反応が再び加速して、セメント粒子の周りのCSH層の厚さが増大し、隣接するCSH層がお互いに結合し始め、セメントペーストは粘着力を発揮し始める（凝結の終了に相当）。CSHはセメント粒子表面から成長するが、水和物と未水和物との間に0.5 μm程度の空間ができる。

第4,5段階：

セメント粒子の周りの水和物層の厚さが増大することで、その層を通しての水、各々の拡散が抑制されるため、水和速度が次第に低下する。この段階で5 μm以下の粒子の水和は完了するが、大きなセメント粒子では未水和部分が残る。

セメントの主要成分であるC₃Sの水和反応は、右図のように

経過日数	反応率	経過日数	反応率
10日	48%	40日	72%
20	59	50	77
28	66	60	80
30	67	120	92

の如く進み、水和反応の完了には約10年が必要。

川村満紀/チャタラー著「コンクリートの材料科学」Page52～55

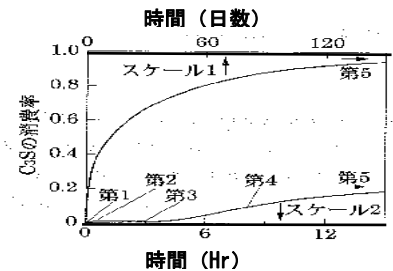


図-3：C₃Sの水和

水和反応の進行を図示すると下記の如くとなり、セメント粒子の周りに水和物が生成されていくと共に、溶液中で水和物が生成され、それらが空間を充填し骨格を形成します。水和反応は約10年間継続し、毛細管空隙を水和物が充填し緻密になっていきます。

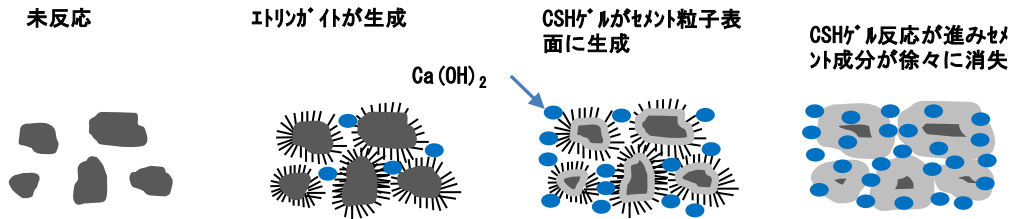


図-4：水和反応の進行モデル

3. コンクリートの配合組成は

コンクリートの配合組成は、必要な強度、水密性、耐久性、鋼材を保護する性能および作業に適するワーカビリティを持つ範囲内で、単位水量をできるだけ少なくするように定める（土木学会標準示方書施工編）とされており、種々の要因を考慮して決定されますが、代表的な指標である水/セメント比W/Cを変えた時の配合組成を下表に纏めました。

”単位水量をできるだけ少なくする”という意味は、セメント/骨材の充填をより密にするとの意味であり、最密充填により近づけた配合組成であると言えます。

表-4：コンクリートの配合組成

配合組成決定の前提

スラブ	10 cm
空気量	5 %
AE減水剤/AE剤使用	

粗骨材の比重	2.69
粗骨材の最大粒径	20 mm
細骨材の比重	2.62
細骨材の粗粒率	2.8 %
セメントの比重	3.15

計算結果

水/セメント比 W/C	40.0	45.0	50.0	55.0	60.0	65.0	70.0
圧縮強度 N/mm ²	42.4	36.7	32.2	28.5	25.4	22.7	20.5
細骨材率 s/a	42.7	43.7	44.7	45.7	46.7	47.7	48.7
配合	水 Kg/m ³	174	174	174	174	174	174
	セメント Kg/m ³	435	387	348	317	290	268
	細骨材 Kg/m ³	714	748	780	808	837	864
	粗骨材 Kg/m ³	983	989	991	986	981	972
	合計	2,306	2,298	2,293	2,285	2,282	2,278
容積比	水 %	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4
	セメント %	13.8	12.3	11.0	10.1	9.2	8.5
	細骨材 %	27.3	28.5	29.8	30.9	31.9	33.0
	粗骨材 %	36.5	36.8	36.8	36.7	36.5	36.1
	空気量 %	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

水和反応の結合水必要量	113	101	90	82	75	70	65	
セメント量の 26 %として算定 : Kg								
ゲル孔水の必要量	65	58	52	48	44	40	37	
セメント量の 15 %として算定 : Kg								
余剰水	水和反応のみ	61	73	84	92	99	104	109
	ゲル孔水考慮	-4	15	31	44	55	64	72
密度	Kg/m ³	2,245	2,225	2,209	2,193	2,183	2,174	2,165
空隙率%	28日経過後	12.7	13.8	14.6	15.3	15.9	16.4	16.9
	水和完了後	7.7	9.3	10.7	11.7	12.6	13.4	14.0

水和反応に必要な結合水量はセメント量の26% (25-28%の説もあり)、これは105°Cでも追い出せない結合水であり、もう少し緩い結合水を加えると28%程度となる。更にゲル孔内に保持される水分量 (ゲル孔水) はセメント質量の15%。; 戸祭邦之著「コンクリートの実像」Page68

上記計算の結果が示すように、水/セメント比を大きくすることで、圧縮強度は小さくなるとともに、余剰水量が大きくなり、結果としてコンクリート内の空隙率が大きくなります。

また、上表においてW/C=40%系においてゲル水を考慮した余剰水がマイナスとなっていますが、水和反応には結合水+ゲル孔水以外にゲル孔水相当量の水 (セメント量の13-18%相当) が必要であるとされており、W/Cが39~44%未満ではセメントは100%の水和を達成しないと言われていることと符合します。

4. コンクリートの空隙率は

コンクリート内にある空隙は

- ①ゲル孔 : セメント粒子表面には、GHS、モルファートの繊維状・板状水和物およびCa(OH)₂の結晶が絡み合っている層があり、その層中の空隙がゲル孔と呼ばれており、ゲル孔は下図の如く、大きさは水分子の5倍程度と小さく、ゲル孔内の水量はセメント量の15%程度と言われています。
このゲル孔に存在する水は、Ca²⁺、OH⁻等が溶解してアルカリ性となっています。
- ②毛細管孔 : コンクリートの水和反応が進むと、水であった空間がセメントゲルで置き換わっていきますが、置き換え占有できない空間ができ、これが毛細管孔と呼ばれています。
この毛細管孔に存在する水は、Ca²⁺、OH⁻等が溶解してアルカリ性となっています。
- ③連行空気泡 : AE剤 (Air Entraining Agent) によって連行された空気泡
- ④巻き込み空気泡 : コンクリート生産、打設等作業において巻き込まれる空気泡であり、それらの直径は下図の通りです。

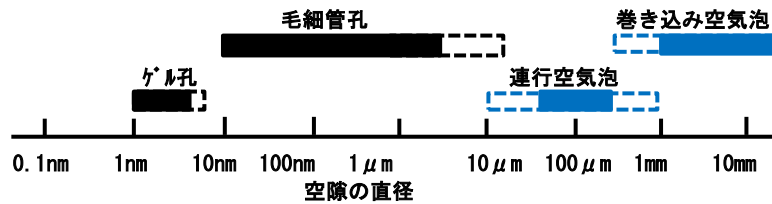


図-5: コンクリート内空隙の大きさ

戸祭邦之著「コンクリートの実像」Page67

また、ゲル孔と毛細管孔を図示すると下図のようになります。

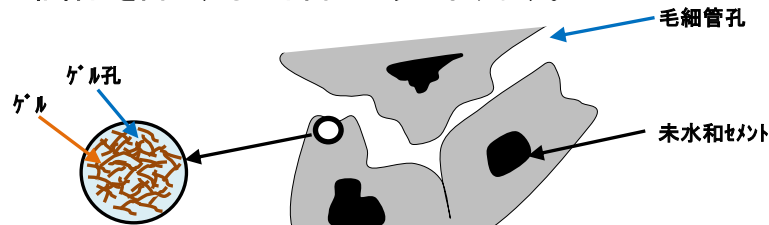
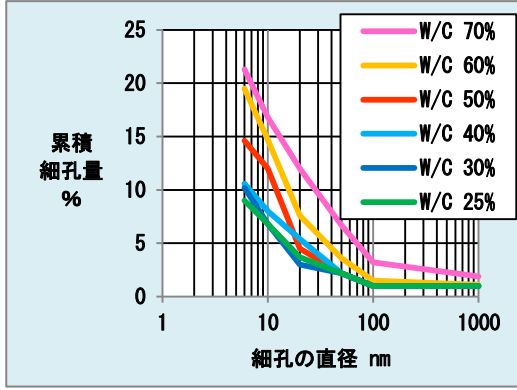
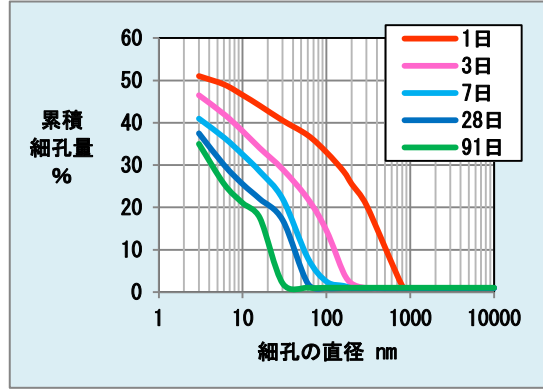


図-6: ゲル孔と毛細管孔

これらコンクリート中の空隙率は、細孔量として水銀圧入ポロメータ法によって求められており



材齢28日標準養生、普通ポルトランドセメント
図-7：コンクリートの細孔量



普通ポルトランドセメント、W/C60%標準養生
図-8：コンクリート内細孔の経時変化

戸祭邦之著「コンクリートの実像」Page73,74より数値を引用し再グラフ化

図-7, 8の如く、

- 1) 水/セメント比W/Cが大きくなると、細孔量が大きくなっていく
- 2) その細孔も、材齢の経過とともに、最大直径も小さくなり、且つ細孔量も減少することが確認されており、1-2, 3, 4に記述したメカニズムと合致しています。

然しながら、水銀圧入ポロメータ法による測定値は、測定原理的に細孔径vs細孔容積の真値を求められないことより、細孔径分布は不確かであり、最終的な累積細孔量%のみを採用すべきだと考えます（これも細孔の状況により大きな誤差となる場合もあり得ます）。

参考) 水銀圧入ポロメータ法は、水銀の圧力とその圧力で浸透する細孔の径との相関式を基に細孔径毎の容積を求めていますが、水銀が試料に浸透していく際に、特定の内部の細孔に達するまでの経路の径がその細孔径より小さい時には、内部の細孔の容積も最初の細い径の容量として計算してしまいます。

よって、各細孔径の容量は真値とはならず、大きな誤差を持っています。ある研究報告においては、水銀圧入ポロメータ法で累積細孔量が0.2 μm付近で立ち上がった試料を画像解析法で求めると約9 μmで立ち上がっています。

なお、真値に近い値を求めるには電子顕微鏡写真による画像解析に頼らざるをえません。

川村満紀/チャタジ-著「コンクリートの材料科学」Page79

図-7の水銀圧入ポロメータによる累積空隙量とPage5表-4のコンクリート配合組成計算をベースとした空隙率計算の結果を纏めると、図-9の如くとなり、材齢28日の実測値と計算値は大きくはずれていないので、今後の検討にはこの計算値を採用します。

- 図-7実測値：28日経過時
- 計算値：28日経過時
- 計算値：水和反応100%完了時

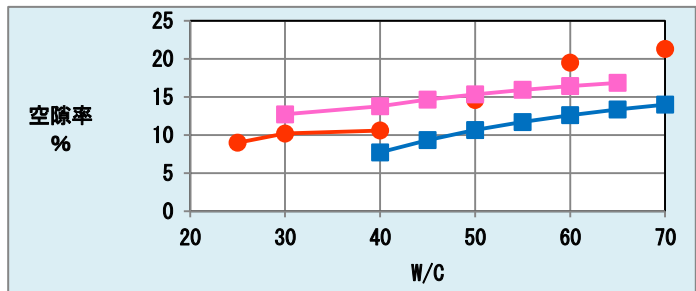


図-9：空隙率の実測と計算

但し、上記空隙率計算は、表-4の配合組成、つまり各W/Cにおいてセメント粒子/骨材が最密充填に近く充填されているs/aをもとに算定されたものであり、s/aが変化すると最密充填から外れるので、空隙率は上記値より大きくなります。

s/aが外れた系の空隙率は計算できませんが、コンクリート工学年次論文集Vol25、No1, 2005「コンクリートの熱特性を活用した季節構造物の物質拡散性状評価に関する研究」において

表-5：s/aによる空隙率変化

	W/C	s/a	S/C	配合 kg/m ³				空隙率 %
				水	セメント	細骨材	粗骨材	
コンクリート	50	40	2.4	160	320	777	1,197	11.92
	50	45	2.7	160	320	875	1,097	13.74

空隙率測定はASTM C642-97
水浸漬後の重量変化
による空隙率算定

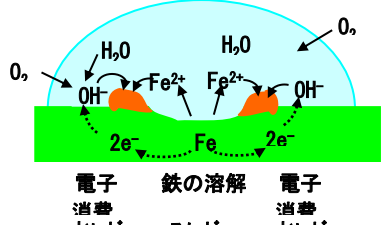
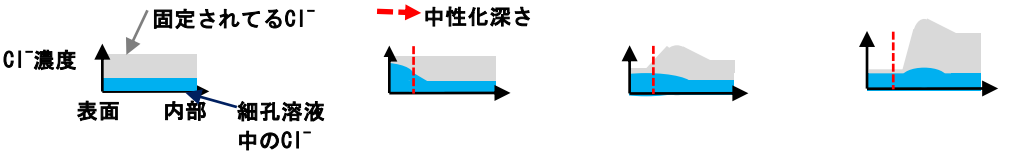
と5%のs/a変化が15%の空隙率増となっていることが発表されています。

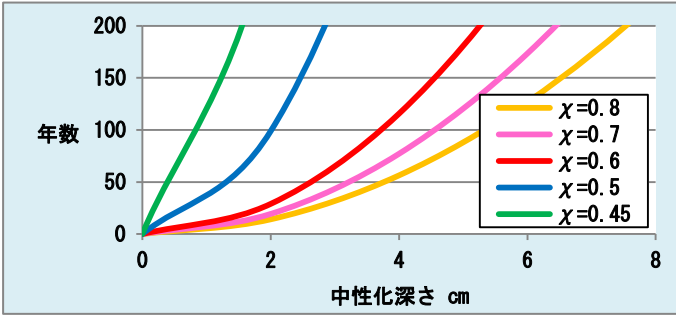
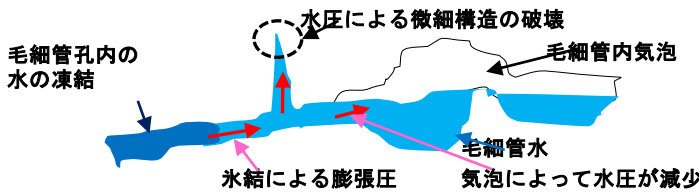
コンクリートの劣化はどのようにおこるのか

劣化の原因は、「塩害」「凍害」「中性化」「アルカリ骨材反応」など様々ですが、いずれも、コンクリート中の微細孔に水分、塩化物、酸性物質などが入り込むことで生じます。

代表的な劣化とそれへの対応策、評価試験方法について纏めますと次表の通りです。

表-6：コンクリートの劣化要因と対策

<p>塩害</p>	<p>劣化の機構</p>	<p>コンクリートに浸透した塩化物イオンによって、たとえアルカリ性が保持されている場合でも、鉄筋表面の不動態皮膜が破壊され、鉄筋が腐食し、発生した錆が膨れてコンクリートがひび割れ、破壊、剥落をおこします。</p> <p>海水の飛沫、塩化カルシウム等の凍結防止剤の散布が水に溶けてコンクリートへ浸透する、海砂およびコンクリート混和剤などの使用材料が主な原因となります。</p> <p>この場合、鉄筋表面には不動態皮膜の大きな面積のカソード（電子が流れ込むので腐食はしない）と塩化物イオンで不動態皮膜が破壊されたアノード（電子が出ていく箇所であり、Fe^{2+}が溶け出すことで腐食する）が形成され、孔食となって断面欠損や激しい腐食を引き起こす。</p>  <p>電子消費カソード 鉄の溶解アノード 電子消費カソード</p> <p>図-10：腐食のメカニズム</p>
<p>対応策</p>	<p>コンクリート細孔中への塩化物侵入の防止（塩化物は水に溶解して侵入するので、水の侵入防止）</p>	
<p>評価試験</p>	<p>土木学会 JSCE-K571-6.7 塩化物イオン浸透に対する抵抗性試験 JHS 417-4.2 しや塩性試験（単膜の透過率測定）</p>	
<p>中性化</p>	<p>劣化の機構</p>	<p>コンクリート内の水は水酸化カルシウム$Ca(OH)_2$が溶解してアルカリ性に保たれており、このアルカリ性が内部の鉄筋表面に不動態皮膜を形成して鉄筋の腐食を防止しています。しかしコンクリート内に炭酸ガスCO_2が侵入し$Ca(OH)_2$と反応して炭酸カルシウム$CaCO_3$に変化して溶液が中性化されると、不動態皮膜が破壊されて鉄筋が腐食します。</p> <p>また、CO_2から生成した炭酸H_2CO_3がCSH、エtringイト、フリーデル氏塩をSiO_2、$Al(OH)_3$、$CaSO_4$、$CaCl_2$に分解し、コンクリートを脆化させます。</p> <p>この中性化（炭酸化）の速度は、空隙が多いほど、毛細管孔を満たしているアルカリ溶液の濃度が高いほど、つまり水/セメント比が大きいほど、セメントのアルカリ量や骨材の塩化物量が多いほど、大きくなります。</p> <p>更に、中性化された領域では、主にフリーデル氏塩に固定化されていたClが$CaCl_2$に分解されClイオンとして溶解してClイオン濃度が上がって、細孔中を拡散移動することで、中性化されていないコンクリート内部のClイオン濃度が非常に高くなります。</p> <p>フリーデル氏塩：$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$</p>  <p>Cl⁻濃度 ↑ 固定されてるCl⁻ 細孔溶液中のCl⁻ 表面 内部</p> <p>炭酸化領域では固定されたClが溶解、溶液中のCl⁻濃度が上昇。</p> <p>溶液中のCl⁻が細孔中を拡散し、徐々にコンクリート内部の溶液中のCl⁻濃度が上昇。溶液中のCl⁻濃度が上昇するとフリーデル氏塩の量も増加。</p> <p>溶液中のCl⁻濃度勾配により、更にコンクリート内部へ移動。</p> <p>図-11：塩化物の濃縮現象の概念図 小林一輔等著「コンクリート構造物の維持管理」Page48</p> <p>中性化速度式（岸谷式）</p> $t = [0.3 * (1.15 + 3\chi) / (R^2 * (\chi - 0.25)^2)] * C^2 \quad (\chi \geq 0.6)$ $t = [7.2 / (R^2 * (4.6\chi - 1.76)^2)] * C^2 \quad (\chi \leq 0.6)$ <p>χ：水/セメント比 C：中性化深さcm R：中性化比率=1</p> <p>岸谷式を図化すると下図-12となるが、1960年代以降に建設されたコンクリート構造物では、本式の3～5倍の速度で中性化が進行しているものが多い。</p> <p>小林一輔等著「コンクリート構造物の維持管理」Page50</p>

中性化	劣化の機構	 <p>図-12：岸谷式による中性化速度</p>
	対応策	コンクリート細孔中へのCO ₂ ガスの侵入防止
	評価試験	土木学会 JSCE-K571-6.6 中性化に対する抵抗性試験 JIS A1153 コンクリートの促進中性化試験
凍害	劣化の機構	<p>コンクリート中の毛細管孔に存在する水が凍結するとその体積が9%増加し、その氷の膨張が周辺の水圧を上昇し、ペーシの微細構造に影響を与え、膨張圧が大きくなればペーシの微細構造を破壊する。融ければこの膨張圧力は解放されるので、1回だけの凍結融解ならば影響は大きくないが、この凍結融解が繰り返されると、内部からコンクリートを破壊する。</p>  <p>図-13：凍結融解のモデル図</p> <p>毛細管内の水は、-12℃でほぼ100%、-8℃で約86%、-4℃で70%、-2℃で60%が凍結し、融解する温度は-1.6~-0.05℃。ゲル孔水は凍結しない。</p> <p>膨張圧の大きさに関わる要因</p> <ol style="list-style-type: none"> 凍結の始まった毛細管の圧力が、隣の毛細管、空気泡などによって解放されるまでの距離；周囲の空気泡の大きさが重要 凍結した水の量；温度 湿潤の程度；コンクリート中の水が少なければ、空気層が大きくなるので、氷の膨張圧力の及ぶ範囲は小さくなる
	対応策	フレッシュコンクリート作製時のAE剤添加；連行空気による膨張圧力の軽減 コンクリート細孔中への水侵入の防止、コンクリート中の余剰水の放出
	評価試験	JIS A 1148-2001 コンクリートの凍結融解試験方法 但し、本法はコンクリートそのものの凍結融解試験方法を規定したものであるため、被覆剤・含浸剤の塗布後の評価においては試験体処理に考慮が必要；上記③への対応
アルカリ骨材反応	劣化の機構	<p>骨材に含まれるある種のシカ鉱物（opal、クリスタラスト等）がセメントに含まれるアルカリ（正確には、Na₂O、K₂Oのアルカリ金属）と水の存在下で反応して、ケイ酸アルカリ水和ゲル（アルカリシカゲル）を生成し、このゲルが吸水して膨張し、この膨張圧により、コンクリート表面に亀甲状（マップ）状のひび割れ、ホップアウト（円錐状のクレータ剥離）、部材の変形（塀等の拘束が少ない薄い壁状の部材）を発生する。</p> $4\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>上記式は典型例であり、コンクリート中で発生したゲル組成は、SiO₂が60-95wt%、Na₂Oが45-5wt%、CaOが0-5wt%が多い様です。</p> <p>また、NaClが存在するとアルカリ骨材反応が助長される。</p>
	対応策	骨材の選定（反応鉱物少）、アルカリの総量規制 水酸化リチウム、硝酸リチウム等のリチウム塩の添加（練り混ぜ水に0.8mol/Lのリチウムイオンがあるとコンクリートの膨張はなし） コンクリート細孔中への水侵入の防止、コンクリート中の余剰水の放出
	評価試験	JIS A 1146-2001 骨材のアルカリシカ反応性（モルタル法） ： コンクリートへのアルカリ分増加し、40℃95%RH保持 デマーク法： 50℃NaCl飽和溶液に浸漬 但し、両法ともに骨材のアルカリシカ反応性を評価するものであるため、被覆剤・含浸剤の塗布後の評価においては試験体処理に考慮が必要。

乾燥収縮	劣化の機構	<p>コンクリートは養生が終わって型枠を解体すると同時に表面から乾燥が始まり、コンクリート中の余剰水が毛細管孔などを通じて空気中に逸散する。これにより乾燥収縮が始り表面にひび割れが発生する。</p> <p>乾燥収縮によるひび割れは、土木構造物の場合は2年程度で収束するが、外装材で被覆する建物では最長で4年程度を要する。</p> <p>なぜ収縮するのか？</p> <p>主な理論としては毛細管張力説、表面エネルギー説、膨張圧説があるが、毛細管張力説で説明する。</p> <p>毛細管孔中の水が減ると、毛細管張力（水の表面張力で、水表面は凹）が働き、ペ-スト粒子間に吸引力を及ぼしあっているが、この吸引力が収縮力となる。よってペ-ストが吸水して毛細管張力が弱まれば、その分収縮は回復する。</p> <p>乾燥収縮は、材齢が大きいほど大きくなるが、水/セメント比の影響の方がはるかに大きく、材齢28日の乾燥収縮率は、水/セメント比70%品は30%品に比べ1.7倍程度となる。</p> <p>戸祭邦之著「コンクリートの実際」Page225</p> <p>また、水中養生の期間が長いほど、その後の乾燥収縮ひずみが小さくなる。これは水和反応の進行に伴い水和性生物の間隔が緻密になることによる。</p> <p>吉兼亭著「コンクリートのおはなし」Page111</p>
	対応策	打設後、湿潤養生を行い、急激な温度変化が生じないようにし、直射日光、風を当てない。
	評価試験	JIS A1151-2002 拘束されたコンクリートの乾燥収縮（ひび割れ試験方法） 拘束形鋼にて外部拘束されたコンクリートを打設7日後脱型し、20°C60%RHにて乾燥し、ひび割れ発生日数を判定
スケーリング	劣化の機構	NaCl、CaCl ₂ 等の融氷剤（融雪剤）の影響を受けたコンクリート表面は早期に鱗状に剥げ落ちるスケーリング現象が起こる。初期段階ではコンクリート表面直下で大きな骨材粒子の頂点から薄いモルタル層が剥げ落ち、スケーリングが継続すると骨材粒子が弛み、コンクリート表面が荒々しくなる。
	対応策	コンクリート細孔中への塩化物侵入の防止（塩化物は水に溶解して侵入するので、水の侵入防止）
	評価試験	土木学会 JSCE-K571-6.7 塩化物イオン浸透に対する抵抗性試験

コンクリートの劣化を防止・抑制する方法

土木学会発行「119コンクリートライブラリー表面保護工法設計施工指針(案)」等を引用

コンクリートの劣化の原因となる劣化因子の侵入を防止・抑制することを主目的としてコンクリート構造物の表面に保護的措置を施すことで、コンクリートの劣化を防止・抑制する。

またコンクリートの各種劣化を防止・抑制に必要な表面保護工の要求性能は下表の通りですが、◎性能が満たされれば、○性能は大きなファクターとはなりません。；Ⅱに記述した劣化メカニズムをご参照願います。

要求性能	中性化	塩害	凍害	アルカリ骨材反応	化学的浸食	◎ 主として必要な要求性能
CO ₂ 遮断性 (中性化阻止性)	◎					○ 副次的に必要な要求性能
塩化物イオン遮断性 (遮塩性)	○	◎	○	○		
酸素遮断性	○	○				
凍結融解抵抗性			◎			
耐酸性、耐硫酸性					◎	
耐アルカリ性					◎	
遮水性		○	◎	◎	○	
水蒸気透過性 (透湿性)				◎		

なお酸素遮断性については、単独ではコンクリートの劣化要因とはならないが引用した文献のまま記述。

表-7：劣化対策として用いる保護工に対する主な要求性能

土木学会発行「119コンクリートライブラリー表面保護工法設計施工指針(案)」Page25

この表面保護工法には、(表面)被覆工法、(表面)含浸工法があり、それぞれの特長と保護性能は表-8, 9, 主要な保護性能の概要は表-10の通りです。

なお、パーミットは要望される保護性能により下記の如きグレードを準備しております。；詳細はⅣにて記述します

被覆工法：HS-300

含浸工法：HS-300、HS-350、HS-360、HS-370、HS-380

表-8：被覆工法

被覆工法：劣化因子の侵入やコンクリートの剥落を防止・抑制する効果を有する被覆をコンクリートの表面に形成させる工法で、有機系、無機系がある。

		有機系被覆工法	無機系被覆工法
工法の概要	概要	グラimer・パテ施工後、各種有機系樹脂塗料を複数層(2-5層)塗布 土木学会発行「119コンクリートライブラリー表面保護工法設計施工指針(案)」Page 135-146には劣化要因毎に適正な塗布仕様の例示があります。	グラimer・パテ施工後、ポリマーセメント厚付け、有機塗料の上塗り 土木学会発行「119コンクリートライブラリー表面保護工法設計施工指針(案)」Page 189-190に塗布仕様の例示があります。
	塩害対応仕様の1例		
	保護性能の纏め	緻密な有機系樹脂塗料の多層塗りであるため、遮水性・塩化物イオン遮断性・CO ₂ ガス遮断性が優れており、中性化・塩害・凍害の防止・抑制に効果大。但し水蒸気遮断性もあることよりアルカリ骨材反応の抑制効果はない。 耐候性(耐紫外線性)は上塗りの塗料系に依存。	上塗り塗料の性能如何んではあるが、有機系被覆工法とほぼ同等な保護性能を持つ。 緻密だと喧伝されているPCMでも空隙率は大きいので、遮水・塩化物イオン遮断・CO ₂ 遮断はできない。 耐候性(耐紫外線性)は上塗りの塗料系に依存。
	塗布回数	4~7回	4回
	塗膜厚さ	90~1,060 μm	1,000~2,000 μm

表-9：含浸工法

含浸工法： 所定の効果を発揮する材料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て、コンクリート表層部への特殊機能の付与を実現させる工法で、いろんな材料が提供されている。

		ケイ酸塩系（水ガラス系）	コロイドシリカ系
工法の概要	<p>効果</p> <p>巣穴 mm～cmオーダー</p> <p>微細孔 μm ～数100μm</p>	<p>ケイ酸ソーダ $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応してコンクリートの微細孔内でゲル化。</p> <p>一般的には、5号水ガラス（固形分 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ が33wt%）を更に水で希釈し、固形分濃度を15wt%程度としたものが含浸材として使われている。</p> <p>また浸透性の向上、ゲル化時間調整等のためにケイ酸ゾルを添加する2液系もある。</p> <p>$n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2$ が 約85%の水が蒸発した跡が孔となるので、微細孔を塞ぐことはない</p>	<p>10-300nmのケイ酸 SiO_2 粒子を水中に分散させたコロイドをコンクリートに含浸させると、SiO_2 が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応してゲル化。</p> <p>一般的にはアルル酸エステル等とコロイドシリカとの固形分50%程度のマルジョンとして使われている。</p> <p>コンクリート微細孔における状態は左図と同様</p>
	保護性能の纏め	<p>撥水性もなく、固形分も少ないので微細孔の径を低下させるのみであるため、水・塩化物イオン・CO_2 ガス等劣化因子の侵入抑制は小さく、中性化・塩害・凍害の防止・抑制に効果も小さい。但し安価であるため、かぶり厚さの不足対応等用途限定で使用される。</p>	<p>ケイ酸ソーダ系と同じような効果、固形分量であるため、保護性能もケイ酸ソーダ系とほぼ同等。</p>
塗布量	200～550 g/m ²	200～400 g/m ²	
塗膜厚さ	含浸なので塗膜なし	含浸なので塗膜なし	

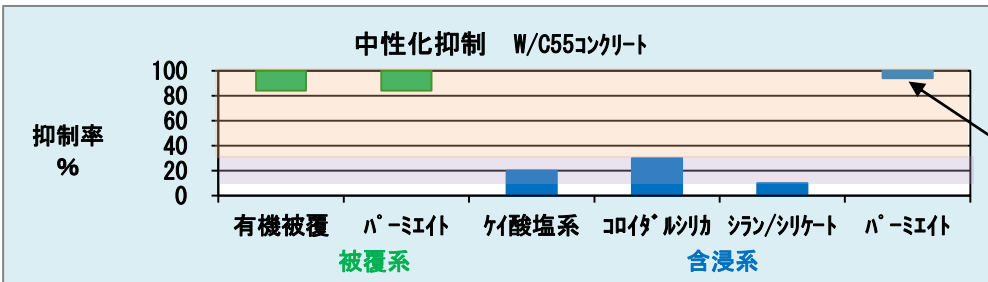
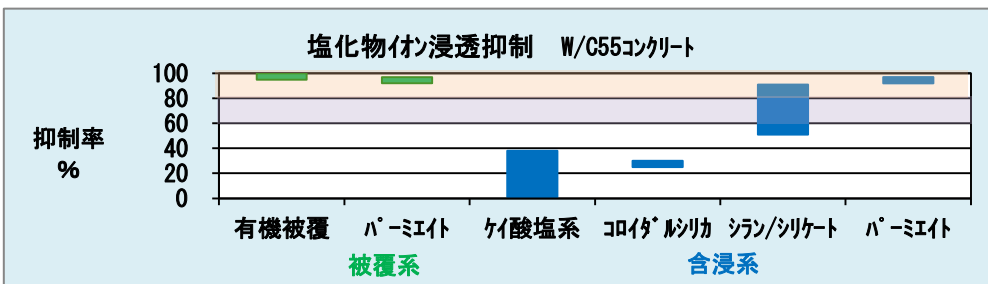
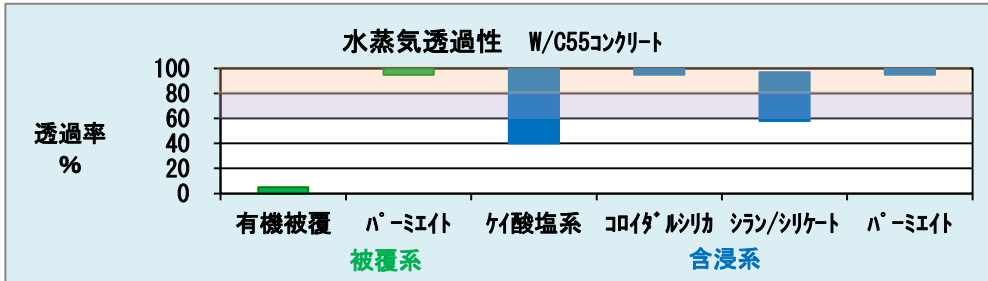
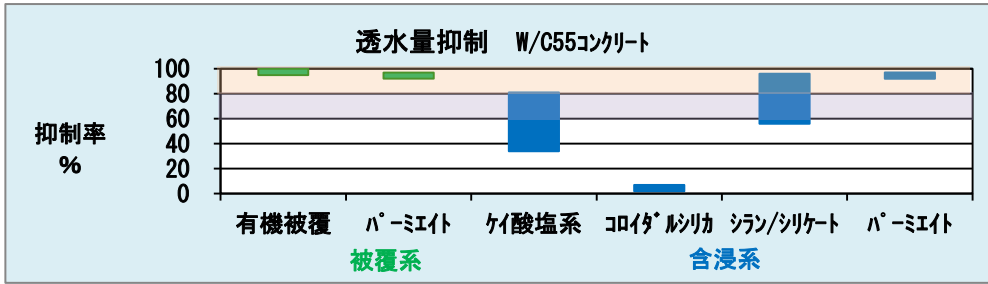
		シリル/シリケート系	パ-ミートHS-300, 350, 360, 370
工法の概要	<p>効果</p>	<p>シリル/シリケートをコンクリートの微細孔へ浸透させ、コンクリート表面および微細孔の内壁に撥水性の分子膜を形成させる。</p> <p>撥水性を強くするために、$\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基を側鎖に持ったシリルを活用しているメーカーが多い。</p> <p>コンクリート 撥水系シリル シリルの配向</p> <p>撥水基を持ったシリルは、コンクリート中のSiと水素結合して、$\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ の撥水基を細孔の中心に向けて配列し、この撥水基が水の侵入を抑制している。</p> <p>但し、この撥水形シリル同士を化学反応させてポリマー化するのは難しく、上図の如く各分子がコンクリート表面に配向している。</p>	<p>シリル/シリケートを微細孔へ浸透させ、硬化反応によって形成される無機系ポリマーで微細孔を完全に塞ぐ。</p> <p>また形成される無機系ポリマーは撥水性を持たせているので、たとえ細孔を完全に塞ぐことができなくても水は侵入できません。</p> <p>詳細はPage14参照</p>
	保護性能の纏め	<p>シリルの撥水効果により、水・塩化物イオン（水に溶解）の侵入抑制に優れている。</p> <p>然し、コンクリート細孔の内壁に分子膜を形成しているだけなので、細孔径が細くなっただけとなり無処理品と同等な CO_2・水蒸気等のガス透過があり、中性化抑制効果は殆んどない。</p> <p>シリルはコンクリートのSi-OHに弱く配向しているのみなので、経時的にコンクリート細孔から表面（or深部）へ動いていき、撥水基が紫外線で分解されて撥水性能は失われる。；消失する期間は暴露条件により変動（現在評価研究中）</p>	<p>細孔を完全に塞ぎ、且つ撥水性をもっているため、水・塩化物イオンの侵入抑制に優れている。</p> <p>更に、この無機系ポリマーは H_2O 分子（水蒸気）は透過させるが、CO_2 分子は透過させないので、中性化抑制効果も大きい。</p> <p>3次元細孔の中で3次元ポリマーを形成しているので動くこともなく、効果はほぼ永久的。；コンクリート表層の摩耗に依存</p>
塗布量	200～550 g/m ²	100～150 g/m ²	
塗膜厚さ	含浸なので塗膜なし	含浸なので塗膜なし	

表-10：保護工法と保護性能の概要

土木学会による性能評価グレードA

土木学会による性能評価グレードB

土木学会による性能評価グレードC



空隙率に対応した塗布量を確保することが必要です。詳細はPage19をご参照下さい。

パーミエイトによる コンクリートの劣化防止・抑制のメカニズム

パーミエイトは無溶剤 1 液型無機系封孔剤と称していますように、**シラン/シケート**を微細孔へ浸透させ、硬化反応によって形成される**無機系のポリマー**で微細孔を完全に塞ぐ技術を基本としています。
シケートとはシランのポリマー（シラン分子が数個～数十個反応したもの）を意味しています。

図-14：パーミエイトの浸透と硬化



シラン/シケートがコンクリートの微細孔へ浸透しつつ、空気中の水分と反応して、無機系ポリマーを形成し硬化します。

なお、コンクリートの微細孔を塞いでいることは、水銀圧入ポロメーターによる細孔容積の測定、および透水・塩化物イオン・中性化抑制等の性能評価結果から実証できています。

W/C=55%のコンクリートをHS-300、360により処理し、水銀圧入ポロメーターにより細孔径分布を測定した結果、 $0.02\mu\text{m}$ 程度以上の細孔量が大きく減少しています。

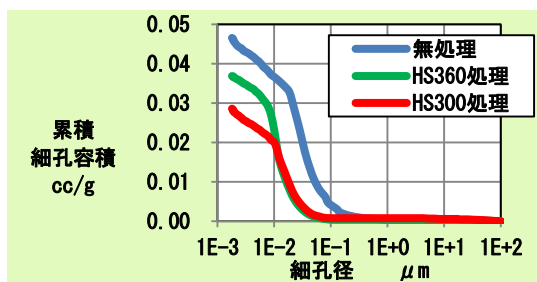


図-15 コンクリート封孔による細孔容積減少

また細孔内に形成される無機系ポリマーは、細孔を完全に塞ぐとともに撥水性をもっていますので液体の水の侵入を完全に防ぎますが、 H_2O 分子（水蒸気）は透過し、 CO_2 分子は透過させない性質を持っていますので、コンクリートのあらゆる劣化を防止・抑制できます。

更に、このシラン/シケートの組成を変えたり、硬化反応速度を変えることにより、コンクリートの表面、微細孔内におけるパーミエイトから形成されるポリマーを次の4種類の形態とすることで、目的に合わせたコンクリート保護を可能としました。

表-11：パーミエイトによるコンクリート保護

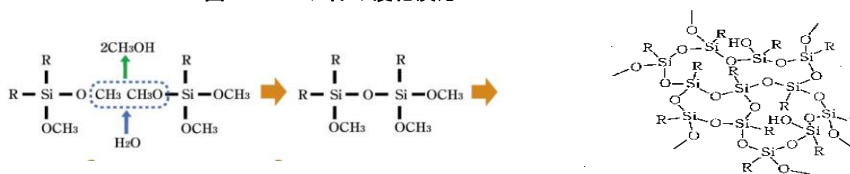
グレード	コンクリート断面状況	特長
HS-300調色系 クリア系 ; 含浸/被覆系		顔料を分散させたパーミエイトであり、クリア成分が微細孔へ浸透し硬化し、顔料を含んだ調色成分がコンクリート表面で硬化して塗膜を形成します。 あたかも塗装されたコンクリート表面景観となりますが、微細孔に浸透し硬化したポリマーが表面の塗膜と一体化して根付き塗膜を形成しますので、剥離することはありません。
HS-300クリア系 ; 含浸系		パーミエイトのクリアを塗布し、約10～15分後にコンクリート表面に残ったパーミエイトをウェス等で拭き取る工法であり、コンクリート表面には塗膜はなく、微細孔が完全に塞げます。 拭き取らない場合は、塗布量によっては上の含浸/被覆系となります。 なお、コンクリート表面までの微細孔がパーミエイトで充填されていますので、コンクリートは濡れ色（黒ぼい）を呈します。
HS-350/360 ; 含浸系		パーミエイトの組成をより低分子とし、且つ硬化速度をより遅くすることで、コンクリート表面から約2mm深さの微細孔をポリマーで塞ぎます。 HS-350：含浸系のペー。コンクリートの緻密性如何で濡れ色が出やすい。 HS-360：撥水性をより高くした系。濡れ色は出にくい。
HS-370 ; 含浸系		浸透は早いですが、HS-300の如くコンクリート表層の細孔を塞ぐことができるパーミエイトの組成とし、且つ形成されたポリマー表面に極く小さなクラックを発生させることで濡れ色を防止した特殊グレードです。 細粒化した砂と混ぜてパテ材とすることで、濡れ色を出さないように岩石のクラックの補修もできます。
HS-380 ; 含浸系		パーミエイトをより深く浸透させるために、組成を変え、硬化させないようにした系であり、メカニズム的には他社のシラン/シケート系と同じです。 微細孔を塞がないので、濡れ色は全く呈しません。

パーミエイトの硬化特性

パーミエイトは、図-16の如く、コンクリートへの塗布開始と同時に空気中の水分を吸収して反応し、無機系ホリマーを形成し硬化します。

但し、パーミエイトHS-380はホリマーを形成しません。

図-16 パーミエイトの硬化反応



この硬化反応の速度はグレード、温度・湿度によって大きく変わりますが

HS-300 : コンクリート表面に塗膜を形成するので、作業上で硬化速度が重要です

HS-350, 360, 370, 380 : 塗布2~3時間後に全てコンクリート細孔へ浸透しますので、作業上で硬化速度は重要ではありません

ので、HS-300について硬化速度をご説明します。

HS-300は、図-17に示しますように、塗布後直ちに硬化反応を開始し、23°C50%RHにおいて、1 Hrで約50%、1日で約70%反応しますが、その後反応速度は急激に遅くなり、約6ヶ月間反応が継続します。

硬化反応が進むことにより低粘度だったパーミエイトは粘度が上昇し、更に反応が進むと固まってきますが、この液粘度上昇/固体化の状況を”タック”を指標として採用し、その経時変化を纏めたのが図-18です。

よって、約2Hrで指触乾燥、約30Hrで爪で軽く引っ掻いても傷がつかない程度まで硬化することになります。

ちなみに、HS-350/360は反応速度を非常に遅くしており、指触乾燥には約24Hrが必要です。またHS-370はの硬化反応は非常に早く1Hr程度で硬い塗膜となります。

図-17 HS-300の硬化反応速度

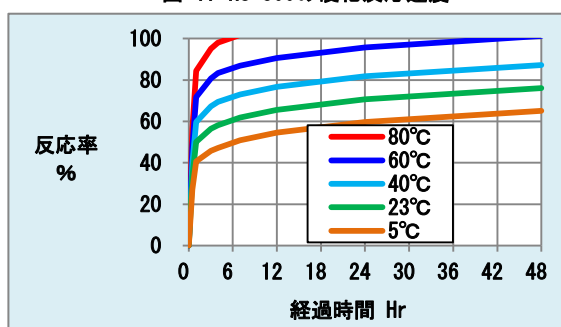


図-18 HS-300の硬化反応による硬化状況

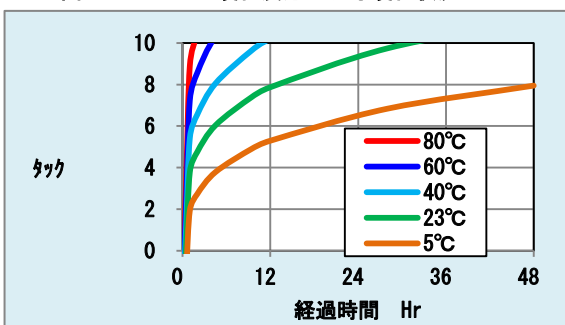


表-12 タック評価表

0	指で触ると液がつく
1	液が指に付着するものの付着量が減った
2	3に近いがまだ液が付着する
3	指で触ると指跡が残る
4	指跡は残らないが軽くなでると擦り傷がつく
5	軽くなでた時にキュッと音がして擦り傷がつく
6	軽くなでた時跡が付いたり付かなかったりする
7	軽くなでた時跡が付かないが、強くなでると跡がつく
8	強くなでた時跡が付いたり付かなかったりする
9	爪で軽く引っかくと傷が付く
10	爪で軽く引っかいても傷が付かない

塗装で使われる指触乾燥はタック4に相当します。

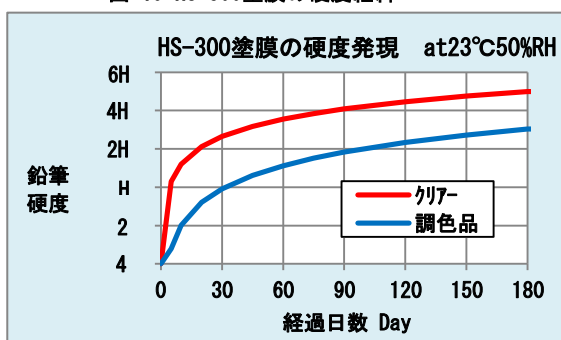
タック9, 10は鉛筆硬度B, HBに相当します。

パーミエイトは、その後も反応を続け、図-19の如く徐々に硬くなっていき、最終的には5Hの硬度を持った塗膜となります。

よって、塗膜の緻密さが大きく影響する塗膜性能、特に耐薬品性については塗布後の経過時間が大きな影響を持ちますので、ご理解下さい。

なお、他の保護性能は、塗布7日後に評価しており経過時間の大きな影響はありません。

図-19 HS-300塗膜の硬度経緯



硬化時間を短縮するには 温度の上昇

図-18、19の如く、温度によって硬化反応速度は大きな影響を受けますので、**温度を上げるこ**
とにより硬化時間を大幅に短縮することが可能ですが、逆に温度が低下しますと硬化反応速度が
低下し、5℃ではタタ10の達成が約100Hrとなりますのでご注意ください。

塗布後4Hr程度の温度が大きな影響を持ちますが、その後の温度影響は少ないので、塗布後4Hrの温度上昇が重
要となります。

硬化触媒量の増加

硬化反応速度は、**添加する触媒量によっても調整**できますので、必要あらばご相談願います。

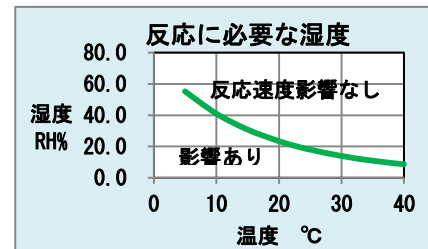
湿度の影響

23℃において20%RHに相当する空気中の水蒸気量以下にな
ると、パ-ミエトの水分吸収速度が低下し、反応速度は比例的
に低下します。

その他の温度においては、その温度における反応速度の増
減を考慮して図-19の如き相対湿度が必要となりますが、
20℃以上においては加熱する空気の相対湿度が40%以上であ
れば反応に影響を及ぼしません。

なお日本国内においては冬季においても50%程度の湿度がありますので、
大気条件下での養生の場合は5℃以上では現実的な問題はないと考えられます。

図-19 湿度の影響



パーミットによるコンクリート保護性能

パーミットによるコンクリート保護性能、塗工要領は表-13の通りですが、グレードをどう選定して頂けるかは、要求される保護性能に対応して概ね表-12の通りの選定が望ましいと考えます。

表-12 コンクリート保護の要求性能と工法の選定



コンクリート保護に対する性能等の要求												選定工法/グレード					
被覆有無	外観	塗膜性能			コンクリート保護性能							浸透深さ mm	工事費	選定工法/グレード	施工性		工事費
		耐候性	ひび割れ追従	付着性	塩害	凍害	中性化	7ル骨反応	化学的浸食						塗布量 g/m ²	塗工回数	
									酸	7ルカリ	溶剤						
有	指定色	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	2	安	HS-300調色品	150	1	
無	濃い濡色	-	-	-	◎	◎	◎	◎	○	○	△	2	安	HS-300クリア	100	1	
	淡い濡色	-	-	-	◎	◎	◎	◎	○	○	△	2	安	HS-350	100	1	
	濡色極少	-	-	-	◎	◎	◎	◎	○	○	△	2	安	HS-360	100	1	
	濡色なし	-	-	-	◎	◎	◎	◎	○	○	△	2	安	HS-370	100	1	
	濡色なし	-	-	-	◎	◎	×	◎	○	○	△	6	安	HS-380	100	1	

化学的浸食への耐性は酸・7ルカリ・溶剤の種類および濃度によって異なります。



表-13 パーミットのコンクリート保護性能

	含浸/被覆系				含浸系			
	HS-300調色				HS-300クリア			
コンクリート保護のメカニズム このメカニズムが保護性能を決定します。	クリア成分が微細孔を塞ぎ、表面には調色された根付き塗膜を形成				クリア成分がコンクリート表面までの微細孔を塞ぐ			
塗工仕様 標準的な塗布量	150 g/m ²				100 g/m ²			
塗布回数	1~2回				1回			
保護性能 コンクリートの外観（塗布後）	指定色 淡色、特に白は隠蔽性が悪いので、塗膜が厚くなり必要塗布量が大きくなりますのでご注意ください				濃い濡れ色 コンクリート表面までパーミットが封孔しますので濃い濡れ色となります			
含浸深さ	2mm程度				2mm程度			
中性化抑制率 評価法：JSCE K571 28日間	基材	塗布量	抑制率	出典	基材	塗布量	抑制率	出典
	W/C=50モルタル	150	84	2	長岡新幹線軌道 コンクリートスラブ板 W/C=60コンクリート	150	100	4
	W/C=55モルタル	150	89			200	100	6
	W/C=65モルタル	150	89			100	100	
塩化物付浸透抑制率 評価法：JSCE K571 63日間	基材	塗布量	抑制率	出典	基材	塗布量	抑制率	出典
	W/C=50モルタル	150	100	2	W/C=60コンクリート	100	100	6
	W/C=55モルタル	150	100					
	W/C=65モルタル	150	100					
透水抑制率 評価法：JSCE K571 7日間	基材	塗布量	抑制率	出典	基材	塗布量	抑制率	出典
	W/C=50モルタル	150	87	2	スレート W/C=55コンクリート	90	97	6
	W/C=55モルタル	150	95			140	98	
	W/C=65モルタル	150	98			180	99	
	W/C=55コンクリート	150	91			220	99	
						57	79	
				100	98	7		
吸水率 評価法：JSCE K571 7日間	基材	塗布量	抑制率	出典				
	W/C=50モルタル	150	81	2				
	W/C=55モルタル	150	88					
	W/C=65モルタル	150	82					
	W/C=55コンクリート	150	65					

	含浸/被覆系				含浸系				
	HS-300調色				HS-300クリ7-				
水蒸気透過性 評価法：JSCE K571 7日間	基材	塗布量	透過率	出典	基材	塗布量	透過率	出典	
		g/m ²	%			g/m ²	%		
	W/C=50モルタル	150	100	2	W/C=60コンクリート	100	90	6	
	W/C=55モルタル	150	-						
	W/C=65モルタル	150	96						
W/C=55コンクリート	150	56							
モルタル (S/C=3)	100	92							
	200	85	6						
保護性能の効果期間	30年以上 紫外線劣化は起こさないことより、砂礫等による摩耗が効果期間を制約するが、砂礫40ppm流水中においてもコンクリートの摩耗は40μm/Y程度と考えられるため、2mm/40μ=50年となる。				30年以上 同左 左記摩耗量については、「パ-ミエの特長-8」をご参照願います。				

	含浸系							
	HS-350				HS0-360			
コンクリート保護のメカニズム このメカニズムが保護性能を決定します。								
塗工仕様	標準的な塗布量				標準的な塗布量			
	100 g/m ² コンクリートの空隙率と要求性能、特に中性化抑制率によって塗布量に考慮が必要です				100 g/m ²			
塗布回数	1回				1回			
保護性能	コンクリートの外観 (塗布後)				コンクリートの外観 (塗布後)			
	濡れ色出やすい 中性化抑制率を向上させる為には塗布量を多くせざるを得ず、その場合は濡れ色が出やすくなります				若干の濡れ色～濡れ色なし			
含浸深さ	2mm程度				2mm程度			
中性化抑制率 評価法：JSCE K571 28日間	基材	塗布量	抑制率	出典	基材	塗布量	抑制率	出典
	g/m ²	%			g/m ²	%		
	W/C=60コンクリート	100	100	6	W/C=60コンクリート	100	100	6
		200	100		W/C=70コンクリート	200	99	
					W/C=55コンクリート	150	88	5
					100	100		
					50	94		
					W/C=45コンクリート	100	100	4
					50	100		
					長岡新幹線軌道 コンクリートスラブ板	100	100	
	コンクリートの空隙率に対して塗布量が適切でないと、中性化抑制率は大きく低下します。；詳細はPage19をご参照願います。							
塩化物イオン浸透抑制率 評価法：JSCE K571 13week	基材	塗布量	抑制率	出典	基材	塗布量	抑制率	出典
	g/m ²	%			g/m ²	%		
					W/C=60コンクリート	100	94	6
透水抑制率 評価法：JSCE K571 7日間	基材	塗布量	抑制率	出典	基材	塗布量	抑制率	出典
	g/m ²	%			g/m ²	%		
	スレート	100	95	7	スレート	100	96	7
					50	93		
					W/C=55コンクリート	100	98	6
					W/C=60コンクリート	100	97	
					50	95		

	含浸系							
	HS-350				HS0-360			
吸水率 評価法：JSCE K571 7日間					基材 W/C=60コンクリート	塗布量 g/m ² HS360: 100 HS360: 50	抑制率 % 94 83	出典 6
水蒸気透過性 評価法：JSCE K571 7日間	基材 モルタル (S/C=3) W/C=60コンクリート	塗布量 g/m ² 100 100 100	透過率 % 100 100 94	出典 6	基材 W/C=60コンクリート	塗布量 g/m ² 100 100	透過率 % 98 98	出典 6
保護性能の効果期間	30年以上 紫外線劣化は起こさないことより、砂礫等による摩耗が効果期間を制約するが、砂礫40ppm流水中においてもコンクリートの摩耗は40μm/Y程度と考えられるため、2mm/40μ=50年となる。				30年以上 同左 左記摩耗量については、「パ-ミエトの特長-8」をご参照願います。			

	含浸系							
	HS-370				HS-380			
コンクリート保護のメカニズム このメカニズムが保護性能を決定します。	 コンクリート表面の微細孔を塞ぎ、ポリマー表面に微細なクラック発生。クラック補修用パテ材として開発。				 コンクリート表面および微細孔内壁に撥水性の分子膜を形成			
塗工仕様 標準的な塗布量	100 g/m ²				100 g/m ²			
塗布回数	1回				1回			
保護性能 コンクリートの外観（塗布後）	濡れ色なし				濡れ色なし			
	コンクリートが非常に緻密な場合、塗布量によっては僅かな濡れ色を呈することもあります							
含浸深さ	2mm程度				6mm程度			
中性化抑制率 評価法：JSCE K571 28日間	基材	塗布量 g/m ²	抑制率 %	出典	基材	塗布量 g/m ²	抑制率 %	出典
塩化物イオン浸透抑制率 評価法：JSCE K571 13week	基材	塗布量 g/m ²	抑制率 %	出典	基材	塗布量 g/m ²	抑制率 %	出典
透水抑制率 評価法：JSCE K571 7日間	基材 W/C=50モルタル	塗布量 g/m ² 50 100 150	抑制率 % 98 98 98	出典 7	基材 W/C=50モルタル	塗布量 g/m ² 50 100 150	抑制率 % 98 98 98	出典 7
保護性能の効果期間	30年以上 紫外線劣化は起こさないことより、砂礫等による摩耗が効果期間を制約するが、砂礫40ppm流水中においてもコンクリートの摩耗は40μm/Y程度と考えられるため、2mm/40μ=50年となる。				5~10年 撥水性分子はコンクリートSiと弱い水素結合してるだけなので、コンクリート内を移動し、経時的に消失。			

出典 2：金沢工業大学環境・建築学部木村定雄研究室：“コンクリートの表面処理材の性能および施工性評価” 2006. 6. 20

4：日本塗料検査協会西支部H20. 4. 17報告書

5：三重県工業研究所：H21年度カラーワ-ン企業育成技術開発支援事業におけるH22. 3. 4付け報告書

6：住友大阪セメント（株）評価研究報告書

7：社内評価

コンクリート/モルタルの空隙率と保護性能

コンクリート、モルタルはその配合組成等により空隙率が大きく変化しますが (Page5にて記述)、この空隙率によってパ-ミートの保護性能がどう影響されるかについて概説します。

透水量

無処理のコンクリート、モルタルの空隙率と透水量は、図-20の如く空隙率が大きくなれば急速に透水量が増加します。

透水抑制

一方、図-21に示すように、パ-ミートで処理したモルタルの透水量は、モルタルの空隙率およびパ-ミートの塗布量に関わらず、ほぼ一定となっています。

これは、空隙率が小さいと透水抑制率が小さく、空隙率が大きいと透水抑制率が大きくなるということであり、パ-ミートの場合は、保護性能を抑制率で表現することにはささか問題が残ることを意味します。

この現象を図-22にて説明します。

コンクリート、モルタルの空隙量に対して塗布量が適切である場合、パ-ミートホ-リマーが微細孔を完全に塞ぎ、このホ-リマーは撥水性ですが、透湿性がありますのでホ-リマーを透過する水分子が透水量としてカウントされることとなります。

一方、空隙量に対して塗布量が少量の場合、パ-ミートホ-リマーは微細孔を塞げず、ホ-リマー内に細孔を作ってしまう。

然しながら、パ-ミートホ-リマーは撥水性であるため液体の水はホ-リマー内の細孔を通過することはできず、水分子のみが透過することとなりますので、結果的に50g/m²以上の塗布量があれば、透水量は空隙率によらずほぼ一定値を保持できます。

よって、多少の塗布量変動は、透水抑制に影響を与えません。

塩化物イオン浸透抑制

塩化物イオンを溶解した水がコンクリート中へ浸透していくことで塩化物イオンのコンクリートへの浸透が進みますので、図-23の如くコンクリートの透水量が塩化物イオンの浸透深さに比例的に関与します。よってコンクリートの透水量を抑制することで塩化物イオンの浸透が抑制できます。

図-23は、土木学会119コンクリートライブラリー表面保護工法Page215, 225のデータを引用し作成しています。

中性化抑制

コンクリートは、大気中のCO₂ガスがコンクリートの細孔内へ侵入し、Ca(OH)₂がCaCO₃に変化することで中性化されます (詳細はPage7参照)。

一方、パ-ミートで適切に封孔されたコンクリートは、Page17, 18で実証していますように中性化がほぼ完全に抑制されており、パ-ミートホ-リマーはCO₂分子を透過させないことが実証できています。

一方、パ-ミートホ-リマーはH₂O分子を透過しますが、これはCO₂分子径は0.405nm、H₂O分子径は0.310nmと分子の大きさの違いによって、あたかも篩によって粒度が違う砂が篩分けられることと同じメカニズムであり、この膜分離技術は空気中の酸素と窒素の分離、H₂分離、CO₂分離、人工肺等として使われています。

然しながら、コンクリートの空隙量に対してパ-ミートの塗布量が適切でないと、図-22に示しましたようにパ-ミートホ-リマー内に細孔を作り、CO₂分子はこの細孔を通過し、コンクリートは徐々に中性化されることとなります。

図-20 空隙率vs透水量

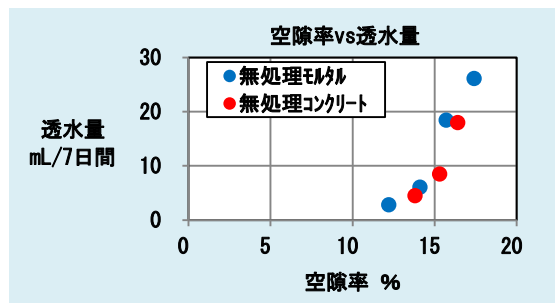


図-21 パ-ミート処理後と処理前の透水量

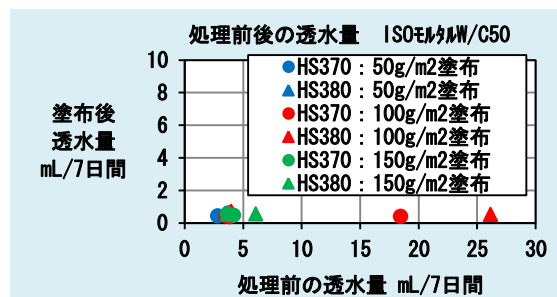


図-22 コンクリートの空隙量と塗布量

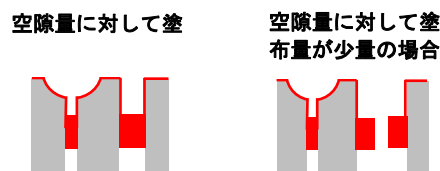
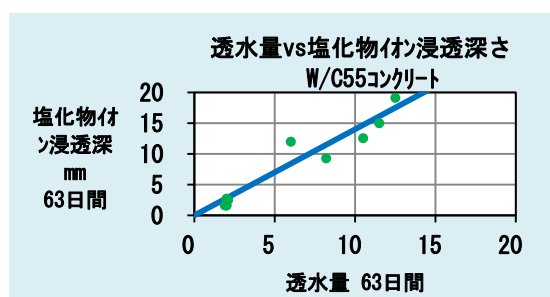


図-23 透水量と塩化物イオン浸透深さ



上記のメカニズムによって、図-24で示されるように、W/C=55（細骨材率s/aは標準値）以下では中性化抑制率は100%であるものの、W/C=70においては空隙率が大きく、塗布量100g/m²以下では中性化抑制率は25~40%まで低下してしまいます。

よって、要求された中性化抑制率を確保するためには

HS-350, 360 : コンクリートの空隙率に見合った塗布量を決定する必要があります
 HS-300, 370 : 標準塗布量で中性化抑制率はほぼ100%を確保可能です

となります。

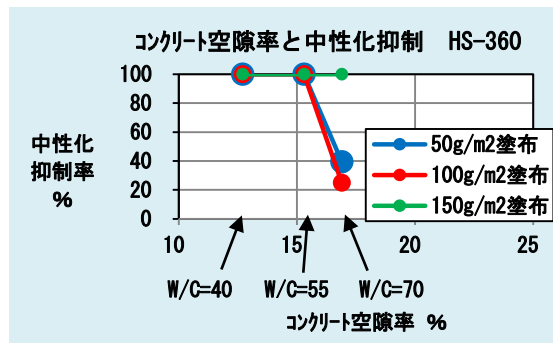
HS-350, 360は、コンクリート表層から約2mm深さまで浸透していきますので、塗布量が少ないと空隙率が大きい場合には細孔内壁への沈着が増えて、2mm下で細孔を完全には塞ぐことができなくなるにより、中性化抑制率が低下しますが

HS-300, 370は、その組成等によって硬化反応速度をHS-350, 360より遥かに速くしていますので、H⁺-ミエイトの浸透がコンクリート表層部で止まり、表層部の細孔をH⁺-ミエイトリマーによって完全に塞げていることが中性化抑制率に影響しているものと考えられます。

既存コンクリートの中性化抑制率を大きくするには、現場においてコアを採取し

- ① H⁺-ミエイトHS-300の減圧浸漬による空隙率測定
- ② 簡易中性化促進試験（100%CO₂雰囲気下による中性化速度測定）による塗布量/中性化抑制率評価試験によって対応が可能ですが、コア採取が困難な場合は
- ③ 建設時の設計資料からコンクリートのW/Cを確認し、図-9により空隙率を推算
- ④ 既存コンクリートにHS-300コアを浸透が止まるまで塗布し、その浸透量（g/m²）から空隙率を推算のように空隙率を推定し、H⁺-ミエイトの適切な塗布量を決定することが必要です。

図-24 空隙率と中性化抑制率



パーミエイトの特長

1. 要求される保護性能に対応した最適な保護剤、工法を選定できます。

詳細は、VIをご参照願います。

2. 無溶剤だから、環境にも優しく、塗布作業時に廻りにご迷惑をかけません！

但し、塗布後の硬化反応において、少量のアルコールが発生しますので、換気は充分に行ってください。

3. 被覆系においても、塗膜は絶対剥離しません。

コンクリートの微細孔へ浸透し、根付き塗膜となりますので、コンクリートを破壊しない限り塗膜は剥離できません。

施工後剥離した場合は、塗布面もしくはコンクリート細孔内に油、水が残存していたことが原因ですので、状況を確認するとともに、被塗面の前処理を充分に行い再施工願います。

また、コンクリート微細孔を塞いでいる含浸系のポリマーも、微細孔の形状に従った複雑な形状であり、且つコンクリートとも結合してるので、水圧等で外れることはありません。

図-25 塗膜の剥離

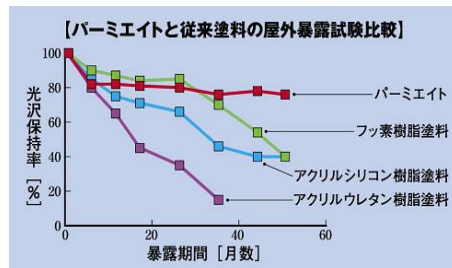


4. 硬化してできるポリマーは無機系ポリマーだから、紫外線で劣化しません。だから塗膜もチョーキングを起こさず、塗り替えも30年以上要りません！

これまで、ふっ素樹脂塗料が最も紫外線に強い塗料とされてきましたが、パーミエイトは硬化して -Si-O-Si-O- を主鎖とした無機系ポリマーとなりますので、更に優れた耐紫外線性を持っています。そのため、塗膜が紫外線で劣化し白い粉が噴くチョーキングも絶対に起こしません。

右図は、宮古島における屋外暴露試験の結果ですが、有機系ポリマーであるアクリルウレタンは非常に早く光沢が落ちており、有機無機のハイブリッドであるアクリルシリコンがそれに続いて、ふっ素樹脂はより長く光沢を保持していますものの2年経過後に光沢が落ち始めてい

図-26 パーミエイトと従来塗料の屋外暴露試験比較



一方、パーミエイトは初期に光沢が他塗料なみに落ちたものの、その後は殆んど変化していません。

光沢が落ちるのは、ポリマーが紫外線で分解され、塗膜表面に凹凸ができたり、チョーキング現象が起こってるためですから、パーミエイトが紫外線で劣化しない証拠となります。

この耐紫外線性については「パーミエイト技術資料」により詳しく記述していますので、ご参照下さい。

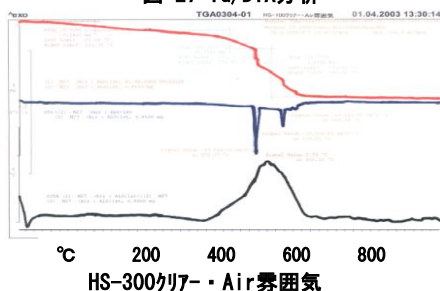
5. 無機系ポリマーだから、耐熱性も高く、HS-300調色系は国土交通省の不燃材料として認定を受けています。

パーミエイトが硬化してできるポリマーは無機ですので、一般の有機系塗料に比べて高い耐熱性を有し、単独塗膜（何にも担時させないフィルム状の塗膜）は約550℃まで崩壊しません。

-Si-O-結合が50%の1/2結合性を含んだ共有結合形態となっており、温度変化に対して、原子の結合角度を容易に変えることができるので、高温から極低温まで耐えられると言われてています。

TG/DTA(Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis示査熱/熱重量測定装置) 分析

図-27 TG/DTA分析



赤線：TG曲線、加熱による重量変化
 青線：DTG曲線、重量変化の微分値
 黒線：SDTA曲線、基準物質との温度差

約550℃にてポリマーの分解であろう急激な重量減少が起こっています。

それ以前の徐々の重量減少は、熱重合による水、アルコールの放散によるものであろうと推察されます。

単独塗膜の電気炉加熱

写真-1 塗膜の電気炉加熱

未処理	未処理	510℃	
100℃	100℃	520℃	
200℃	200℃	530℃	
300℃	300℃	540℃	
400℃	400℃	550℃	
450℃	450℃	570℃	
500℃	500℃	660℃	

510℃ PETフィルムにパ-ミートをフィルムアプリケータにて塗布し、室温で1週間硬化養生後、50*15mm*14枚に切断。このフィルムを電気炉で加熱し、各温度で一枚毎に取り出し評価。

520℃

530℃ 左写真の如く、色は500℃以上で大きく変化していますが、現物の目視観察では400℃で変化を確認し得ます。

540℃

550℃ **550℃で加熱し、炉内からの取出し/冷却時にクラックが発生し、570℃では塗膜が分解されています。**

570℃

660℃ それ以下の温度での割れは電気炉から取り出し、撮影操作上等でのクラック発生であり、取り扱い上の問題です。

もし火災が発生し炎が直接あつた時に塗膜はどうなるか？

HS-300調色系で含浸/被覆したコンクリートをガ-ナの直火をあてると、**約2分後にコンクリート片が付いた塗膜が微粉となってパ-パチと飛び散ります。**

加熱によりコンクリート中の空気、蒸発水の膨張し、内圧上昇によるコンクリートの爆裂だろうと考えます。

よって、塗膜の延焼もなく、微粉が飛び散るだけなので、周辺への影響もありません。

写真-2 直火を受けたコンクリート



パ-ミートが含浸のみされているコンクリートが直火を受けたら？

含浸系（HS-350/360/370/380系）においては、爆裂は起こらず、**直火を受けた個所のセメント粒子が極く薄く剥がれた状況となると共に、透水性抑制効果がなくなります。**

ホ-リマが熱分解を受け、ケ砂になったことによるだろうと考えられます。

含浸系HS-300クリア系は、コンクリート表面までの微細孔がパ-ミートで充満されているので、直火を受けるとコンクリート表面がやや黒ずんでくると共に、**コンクリート小片(1~2mmφ * 厚みMax1mm程度)として爆裂する個所もあります。**

この表面の黒ずみ化はパ-ミートの側鎖の有機基が炭化されたことによるものと考えられます。また透水抑制効果はなくなります。

6. 汚れも簡単に除去できます！

パ-ミートHS-300の塗膜は、(財)土木センターの土木用防汚材料評価促進試験 I種およびII種に余裕をもって合格していますように簡単に洗浄できます。

表-14 土木用防汚材料評価促進試験結果

評価試験	パ-ミート	測定値	規格値
I種 : 屋外環境の土木構造物に用いられる防汚材料	HS-300	明度 -0.45	明度 -7.00以上
II種 : トンネル内に用いられる防汚材料	HS-300	明度 -0.15	明度 -7.00以上

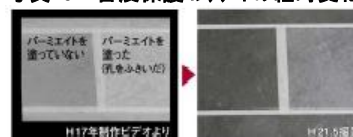
試験方法：カーボンブラック・天然黄土・関東ローム・シカ（I種はカーボンブラックのみ）を塗布、乾燥後、流水下ガ-セで落としながら洗浄し、明度（L₀^{*}）を色彩計で測定

然しながら、洗浄の煩わしさから、**親水性塗膜によるセルフクリーニング性を付与させたいとご要望される場合は、弊社推奨の光触媒コート**をトップコートとしてご紹介します。

またHS-300/350/360/370の**含浸系**についてはコンクリート表層の微細孔を塞いで透水を・吸水を防止していることから、微細孔への汚れ因子の侵入を防止できるので、**汚れが沈着しづらくなっています。**

右写真に見られるように、H17年に屋外のコンクリート土間に施工された含浸材HS-350は、約6年半経った現時点においても、その遮水性は維持されており、且つコンクリート表面は汚れていません。

写真-3 含浸保護コンクリートの経時変化



7. ひび割れ追従性は？

JHS417-4.7（ゼロパン法）にて評価した結果、切断時の伸びは

表-15 塗膜の伸び

	測定値	NEXCO規格
標準養生後（20℃65%RH＊28日間養生後20℃で試験）	0.5mm	0.4mm<
低温養生後（-20℃＊30分養生後、-20℃で試験）	0.2mm	0.2mm<

の通り、NEXCOのコンクリート塗装材の性能規格を満足しています。

但し、 P^- ミートの硬化反応は、1日で75%、30日で83%程度完了しますが、その後も徐々に約6ヶ月程度反応を続け、より硬い P^- リマーを形成していきますので、究極的には、切断時の伸びは上記値より大きく低下します。よって、 P^- ミート塗膜は伸びず、コンクリートにクラックが発生した際には塗膜も同時に切断されると考えて下さい。

8. コンクリートの摩耗を抑制できます。

コンクリート水路における摩耗は

- ① 砂礫などを含む流水によるイオン摩耗
- ② 高速流、水路形状によるキャビテーション摩耗
- ③ 水に溶解された CO_2 によるセメント成分の溶解およびCaイオンが少ない水へのセメント成分の溶解；以後”炭酸化による風化・老化”と言います。

が考えられており、各々について多くの論文が発表されていますが、代表的なものを表-16に纏めます。

表-16 コンクリートの摩耗に関する研究論文

	文献	評価方法	概要
①イオン	1	水噴射	1. P^- ストのみは試験時間と摩耗深さは直線関係 2. コンクリートの場合は、表面から0.5mm前後に摩耗速度のピークがあり、それ以深は2mm付近まで漸減、2mm以深の摩耗速度はピーク時の約1.1～1.9%で推移 0.5mm以浅は表面の平滑性による水噴流エネルギーの逸散、2mmまではセメント P^- ストの脱理が先行し骨材露出領域の拡大による P^- スト脱理抑制 3. コンクリートのW/Cによる摩耗速度差異は明確でない
	2	鋼球落下 擦り磨き	1. コンクリートの圧縮強度増加は摩耗抵抗性を向上 1. 試験開始30分までの初期摩耗速度は大きく、その後徐々に低下し60分以降は直線的 初期は P^- スト部分の摩耗、以後は骨材の発現による摩耗速度の減少 2. コンクリートの圧縮強度増加は摩耗抵抗性を向上
②キャビテーション	3	高速流水	1. 砂礫濃度が高い方が摩耗量が大 平滑面・砂礫濃度40ppm流速7m/s時 340Hrで0.04mm損耗；1.0mm/年相当 摩擦力 \propto （流速） 2 であるから1.5m/sでは 40 $\mu\text{m}/\text{Y}$ の損耗 砂礫濃度400ppm（降雨時湾内濃度）の方が40ppm（湾内平常時濃度）の約2～8倍 2. 平滑面より粗面の方が摩耗量大； 2（高強度コンクリート）～3.8倍（普通コンクリート）
③炭酸化	4	既存構造物評価	1. Ca硬度20mg/L以下で顕著な劣化あり（遊離炭酸が2mg/Lと低くても） 2. 遊離炭酸が20mg/L以上だと劣化大

- 1. 渡嘉敷ほか：水噴流摩耗試験におけるコンクリート試験体の摩耗過程、農村農業工学全国大会講演要旨集、pp.498-499、2009
渡嘉敷ほか：水流摩耗試験における吐出圧力および回転速度が摩耗性状に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文集、Vol.30、No.1、2008
渡嘉敷ほか：水流摩耗試験を用いた P^- ストおよび P^- ストの摩耗試験、コンクリート工学年次論文集、Vol.28、No.1、2006
- 2. 小柳ほか：コンクリートの耐衝撃摩耗特性に及ぼす各種要因の影響、コンクリート工学年次論文集、10-2、1968
- 3. 笹倉ほか：高速流水中の砂礫によるコンクリートの摩耗に関する実験的研究、土木学会年次学術講演会、pp83-84、2003/9
- 4. 池田：コンクリートの早期劣化現象からみた水路の摩耗に関する考察、近畿農政局

これら研究を総括し、摩耗劣化抑制メカニズムと P^- ミートでの対応を纏めると

表-17 コンクリートの摩耗劣化と P^- ミートの対応

摩耗劣化の抑制手段	P^- ミート塗布による対応
① コンクリート表面層のセメント P^- ストの脱離を防止・抑制	P^- ミートによる微細孔封孔によってセメント P^- ストを固定化（特にHS-300、370が有効）
② コンクリートの圧縮強度アップ	P^- ミートによる微細孔封孔によって圧縮強度アップ可能
③ コンクリート表面の平滑性維持	P^- ミートによる微細孔封孔および塗膜形成による平滑化（特にHS-300被覆系が有効）
④ コンクリート内への水の浸透を防止・抑制 Caの溶脱防止と遊離炭酸の侵入防止	全ての P^- ミートは透水/吸水抑制が高く有効

の如くとなり、特にHS-300による含浸被覆、含浸が有効な手段となります。

琉球珊瑚石（石灰岩）は1個の岩石から切り出した個体間においても図-29に示す通り空隙率、圧縮強度に大きな変動があるものの、HS-300封孔（減圧含浸）によって、空隙率に比例して圧縮強度が強化されています。

図-28 HS-300充填による圧縮強度の向上

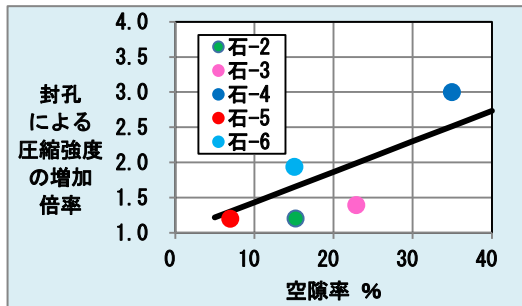
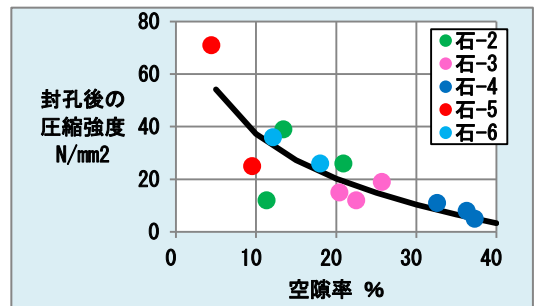


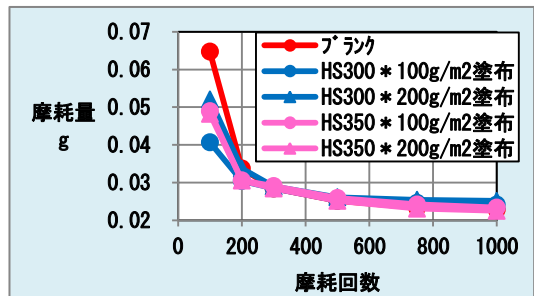
図-29 HS-300封孔後の圧縮強度



また、モルタル/C50にパ-ミイトを塗布し往復式摩耗試験機（#60研磨紙）にて摩耗量を測定した結果が図-30であり、パ-ミイトによる封孔がコンクリート・モルタル表層の摩耗を抑制できることが実証できています。

- ① HS-300 * 100g/m²塗布時の摩耗量は、摩耗回数100回まで、つまりパ-ミイトが封孔している表層部においてブランクの約60%まで低減
- ② それ以上の摩耗回数においてはブランクと同一

図-30 モルタルの摩耗量



これは上記の如くパ-ミイトで封孔された部分の強度が向上し、それよりも深い部分は空隙をもったモルタルであることを意味しています。

HS-300 * 200g/m²塗布時の初期摩耗量が100g/m²塗布時より大きいのは、表面に形成された塗膜の硬化が不十分であったため摩耗量が増加したことが原因だろうと考えています（養生が塗布後20°C14日間と短期）。