

論文 表面改質材の浸透深さがコンクリート内部の結氷性状に及ぼす影響 および表層剥離メカニズムに関する検討

岸本 嘉彦^{*1}・濱 幸雄^{*2}・鈴木 好幸^{*3}・谷本 文由^{*4}

要旨: 本研究では、表面改質材を塗布したコンクリートの凍結融解による剥離促進メカニズムを検討することを目的とし、三相系熱水分同時移動方程式を用いた解析により、表面改質材の浸透深さが含水率分布に及ぼす影響について検討した。その結果、表面改質材の浸透深さが小さい場合には、含水率の最大値が材料表面ではなく、浸透深さ位置近傍に見られた。表層側は改質されていることから透水抵抗が増加しており、結氷により未凍結水が表層側へ押し込まれた場合には材料表層部を外側に押し出す圧力が発生しやすい。さらには、最大含水率を示す位置と材料表面までの距離が短いため、表層部が剥離する可能性は高いと言える。

キーワード: 表面改質材, 凍害, 浸透深さ, 含水率, 剥離

1. はじめに

既設構造物への適用が可能であり、施工が容易かつ比較的安価であることから、コンクリート構造物の塩害防止、凍害防止、中性化抑制など、総合的に劣化を抑制する手法として表面改質材の利用が期待されている¹⁾²⁾。表面改質材はケイ酸質系とシラン系に大別され、ケイ酸質系は材料の空隙構造の緻密化、シラン系は撥水層の形成により、塗布した材料の吸水を抑制する効果を有する。

しかし、既往の実験結果においては、表面改質材の塗布により材料の吸水性は抑制されたが、凍結融解の繰り返しにより剥離が促進する結果が得られている³⁾⁴⁾。さらに、この剥離促進のメカニズムは明らかになっていない。

表面改質材を塗布しない場合には、結氷が材料表面から生じるため、含水率分布の最大値を示す位置は材料表面内側になると考えられる。しかし、表面改質材を塗布した場合には、浸透層と非浸透層の境界において、内側（非浸透層）の含水率が外側（浸透層）の含水率よりも高くなり、その位置において含水率分布の最大値を示す可能性がある。さらに、改質材の浸透深さが大きいほど、浸透深さの境界位置における温度低下が小さいため、境界位置が示す含水率の最大値は減少すると考えられる。このように、表面改質材を塗布した材料内部の含水率分布は、表面改質材の浸透深さの影響を受けることが予想される。

また桂らは、結氷の体積膨張により生じる未凍結水の移動抵抗に起因する圧力が凍害の発生要因となるモデルを提案し、その妥当性を実験結果との比較により示した⁵⁾。すなわち、凍結融解作用による表層剥離メカニズムには、含水率分布性状が大きく関与すると予想される。

そこで本研究では、表面改質材を塗布したコンクリートの凍結融解による剥離促進メカニズムを検討することを目的とし、三相系熱水分同時移動方程式⁶⁾を用いた解析により、表面改質材の浸透深さが含水率分布に及ぼす影響について検討した。

2. 基礎理論および各種材料物性値

2.1 三相系熱水分同時移動方程式

ここでは次に示す仮定をおいた。材料は等方性と一様性を有し、気相、液相、固相の三相により構成されるものとする。各相の水分には局所平衡が成立し、吸放湿および結氷による履歴現象、過冷却現象、含水率および含水率変化による材料の空隙構造変化は考慮しない。

これらの仮定に基づき導出される水分および熱の収支式を式(1)、式(2)にそれぞれ示す。

$$\frac{\partial \rho_w \Psi_w}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda'_{tg} \nabla T) + \nabla \cdot \{ (\lambda'_{\mu g} + \lambda'_{\mu l}) \nabla \mu \} \quad (1)$$

$$c \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + H_{gl} \nabla (\lambda'_{tg} \nabla T + \lambda'_{\mu g} \nabla \mu) + H_{ls} \frac{\partial \rho_i \Psi_i}{\partial t} \quad (2)$$

ここで、 ρ_w は水分の密度[kg/m³]、 Ψ_w は水分の容積含水率[m³/m³]、 t は時間[s]、 T は温度[K]、 λ'_{tg} は温度勾配による気相水分伝導率[kg/msK]、 $\lambda'_{\mu g}$ は水分化学ポテンシャル勾配による気相水分伝導率[kg/ms(J/kg)]、 $\lambda'_{\mu l}$ は水分化学ポテンシャル勾配による液相水分伝導率[kg/ms(J/kg)]、 μ は水分化学ポテンシャル(自由水基準)[J/kg]、 c は比熱[J/kgK]、 ρ_l は密度[kg/m³]、 λ は熱伝導

*1 室蘭工業大学	大学院工学研究科らし環境系領域	助教	博士(工学)	(正会員)
*2 室蘭工業大学	大学院工学研究科らし環境系領域	教授	博士(工学)	(正会員)
*3 株式会社間組	技術研究所	研究員	修士(工学)	(正会員)
*4 JFEミネラル株式会社	環境プロジェクト部	部長	博士(工学)	(正会員)

率[W/mK], H_{gl} は気相と液相間の水分相変化熱[J/kg], H_{ls} は液相と固相間の水分相変化熱[J/kg], ∇ はdivergent(gradient)である。

また水分総量 $\rho_w \Psi_w$ [kg/m³]は以下の式(3)により定義される。

$$\rho_w \Psi_w = \rho_g \Psi_g + \rho_l \Psi_l + \rho_i \Psi_i \quad (3)$$

ここで, ρ_g, ρ_l, ρ_i は, それぞれ気相, 液相, 固相の水分の密度[kg/m³], Ψ_g, Ψ_l, Ψ_i は, それぞれ気相, 液相, 固相の水分の容積含水率[m³/m³]である。また本論文においては, 材料の単位容積あたりに存在する氷の容積比率を含水率[vol.%] (= $\Psi_i \times 100$) と定義する。

多相質材料内の水分化学ポテンシャル μ と結氷温度 T の平衡関係式は以下の式(4)を用いた。

$$\mu = H_{ls} \log_e \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (4)$$

ここで, T_0 は自由水の結氷温度(=273.16[K])であり, $T_0 - T$ が結氷点低下量となる。

2.2 移動係数および平衡含水率曲線

既報³⁾に用いたコンクリート試験体(w/c=50%)に基づき, 表-1に示す比熱 c , 密度 ρ , 熱伝導率 λ を解析に用いた。

本解析モデルにおいては, 水分化学ポテンシャル勾配による水分移動係数 λ'_μ と温度勾配による水分移動係数 λ'_T を含水率の関数として作成し, 解析に用いた。

非改質部のコンクリートの水分移動係数は, 基本的には小椋⁷⁾により報告されているものを用いた。すなわち, 不飽和時においては Görän⁸⁾によって測定された湿気伝導率(1.02×10⁻¹²[kg/msPa])を, 飽和時(水分移動係数の最大値)は透水係数の文献値⁹⁾(3×10⁻¹⁰[cm/s])を用いた。相対湿度98[RH%]から飽和にかけての含水状態における湿気伝導率については, 測定値が無いため内挿により与えた。解析に用いた水分移動係数を Görän による測定値とともに図-1に示す。

本解析では, 表面改質材として表層部を緻密化させる効果を有するケイ酸質系表面改質材を想定した。表面改質材による改質部の移動係数および平衡含水率の測定は行っていないが, 空隙組織が緻密化されることを考慮して, 飽水含水率が非改質部の60%程度になるように設定した。ここでは, 非改質部の飽水含水率として Görän⁸⁾の測定値である14.0[vol.%]を用い, 改質部は8.0[vol.%]に設定した。

不飽和領域については, ゲル空隙のような細孔径が比較的小さい領域には改質材の影響が及ばないと想定した。すなわち, 非改質部には Görän⁸⁾の測定値を用い, 改質部は相対湿度20[RH%]の測定値に収束するように測

表-1 材料物性値

w/c [%]	密度 [kg/m ³]	比熱 [J/kgK]	熱伝導率 [W/mK]
50	2300	934	1.62

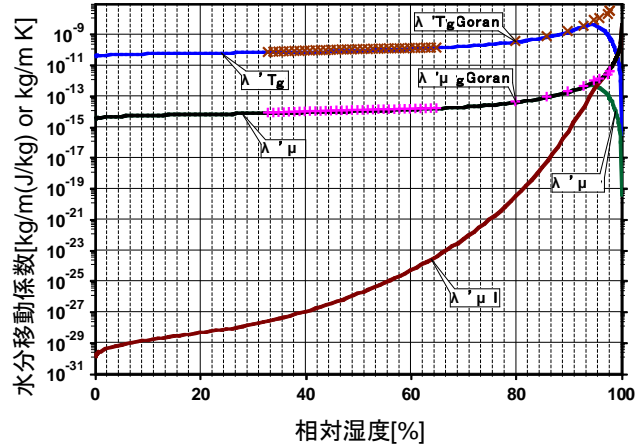


図-1 水分移動係数

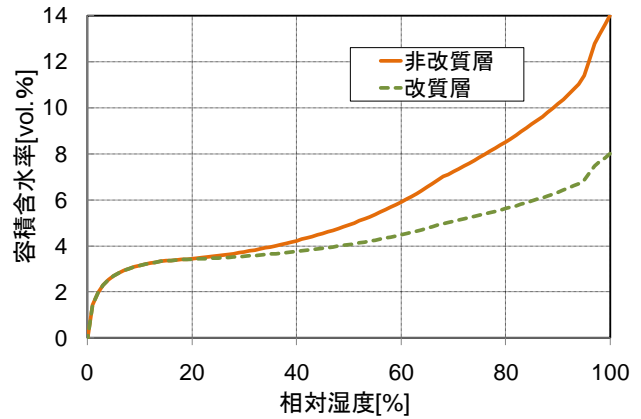


図-2 平衡含水率曲線

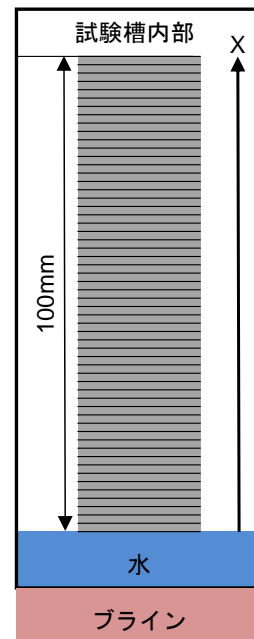


図-3 解析対象(CIF/CDF 試験槽断面)

定値に基づき含水率曲線を作成した。図-2に作成した温度 20[°C]における平衡含水率曲線を示す。計算においては、これを水分化学ポテンシャル μ - 容積含水率 φ 関係に変換して用いた。また、水分化学ポテンシャル-含水率関係は、0[°C]以上と結氷条件下で同じであるものとして扱う。

改質部の水分移動係数については、既往の文献³⁾による透気係数の測定結果に基づき、気相、液相ともに移動係数を非改質部の 1/2 とした。

3. 解析対象と計算条件

3.1 解析対象

ここでは、既報³⁴⁾において実施した凍結融解試験 (RILEM CIF/CDF 試験) を想定した解析を行う。解析対象としたコンクリート試験体を要素分割とともに図-3に示す。解析対象は、試験槽内に設置された高さ 100[mm]のコンクリート円柱試験体である。図-3に示すように、試験体下面は液水に接しており、その位置における試験槽の外側を流れるブラインが試験条件として温度制御されている。ここでは、この試験体の高さ方向を X 方向とし、熱水分の移動は X 方向のみに生じると近似した 1 次元モデルとして取り扱った。

3.2 境界条件と初期条件

実験と同様に試験槽底面外側温度 (ブライン温度) を制御し、試験体下面との熱伝達については流水を想定した第 3 種境界条件 ($\alpha = 930[\text{W}/\text{m}^2\text{K}]$) を与えた。湿度については、材料下面が液水に接していることから飽和状態を想定し、試験体下面の相対湿度を 100% とした。試験水と試験槽内空気、試験槽空気と試験体上面の熱伝達をそれぞれ考慮し、共に第 3 種境界条件 ($\alpha = 9.3[\text{W}/\text{m}^2\text{K}]$) を与えた。このとき、試験槽内の空気温度は一樣に変化すると仮定し、試験体上面に接する空気の温度を算出した。

RILEM CIF/CDF 試験においては、試験体に 7 日間の下面吸水プロセスを与えた後に凍結融解試験を行うように規定されている。そのため、初期条件は 7 日間の下面吸水直後を想定した。ここでは、下面吸水後の気泡中に液水は存在しないと想定し、飽水含水率 14[vol.%]より 2[vol.%]低い 12[vol.%]を初期含水率とした。相対湿度はこれに平衡する 96[%RH]を与えた。すなわち、材料内の全領域の初期値を 20[°C], 96[%RH]とした。

ブラインの温度制御のサイクルを図-4に示す。図-4に示すように、ブライン温度は、まず 20[°C]保持を 1 時間行い、次に -10[°C/h]の冷却速度で -20[°C]まで低下させる。そして、-20[°C]の状態を 3 時間保持した後、+10[°C/h]の加熱速度で 20[°C]まで上昇させる。すなわち、1 サイクルの周期は 12 時間である。

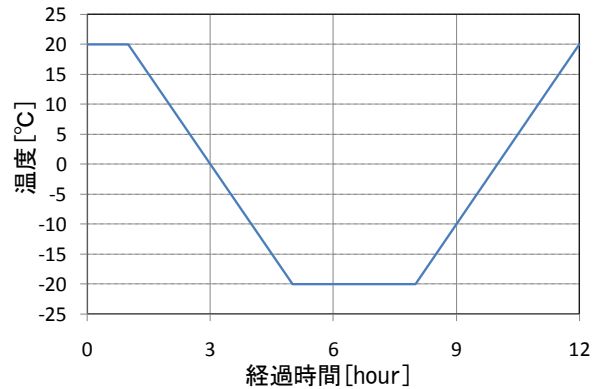


図-4 ブラインの温度制御サイクル

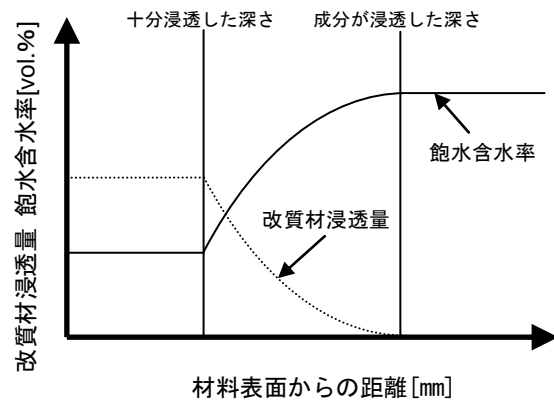


図-5 改質材浸透量と飽水含水率の概略図

3.3 表面改質材による改質層

本解析において想定した改質材の浸透と材料の緻密化による飽水含水率の変化の概要を図-5に示す。

既報³⁴⁾の実験に用いた試験体の改質材浸透深さに関しては明らかになっていないが、70[mm]程度の深さにおいて改質材の成分が検出された事例がある¹⁰⁾。しかし、表面近傍と同程度の濃度を保ち、70[mm]の深さまで改質材が十分に浸透している可能性は低いと考えられる。

そこで本研究では、図-5に示す改質材が十分に浸透した深さをパラメータとし、これを「浸透深さ」と定義する。計算においては、2, 4, 10, 20, 40, 60[mm]の浸透深さを設定した。いずれの浸透深さにおいても 70[mm]までは少なからず成分が浸透すると仮定した。改質材の成分濃度と緻密化の程度については検討が必要であるが、ここでは設定した浸透深さから 70[mm]までは改質材の成分が濃度拡散により浸透すると想定し、指数関数的に成分が減衰するものとした。つまり、算出される成分減衰率に応じて材料の緻密化の程度も変化すると仮定し、飽水平衡含水率および水分移動係数については、非浸透層の値をそれぞれ基準値とし、成分減衰率と同率に変化させた。

3.4 計算方法

数値計算は、前進型有限差分法によって行う。X 方向の空間刻みは 2[mm]、時間刻みは、0.01[s]とした。計算

期間は30サイクル、すなわち計360時間（15日間）の計算を行った。

4. 表面改質材の浸透深さが材料内含氷率の分布性状に及ぼす影響

4.1 1サイクルにおける含水率および含水率分布変化

表面改質材が無塗布（浸透深さ0[mm]）の場合の5サイクル目（60～72時間後）における含水率および含水率の時間変化を、それぞれ図-6、図-7に示す。

図-6より、凍結融解の繰り返しにより試験体下面近傍の含水率が上昇していることがわかる。図-7より、サイクル開始から4時間後には、下面側に結氷が生じ始めており、最も温度が低下する8時間後に最大含水率が見られる。生じた結氷はサイクル終了時（12時間後）には全て融解していることがわかる。図には示していないが、全サイクルにおいて、最大含水率を示す時間は各サイクルの8時間経過時であった。また改質材を浸透させた場合についても、浸透深さに関係なく浸透無しの場合と同様に各サイクルの8時間経過時に最大含水率を示し、12時間経過時には全ての結氷が融解していた。

4.2 含水率分布のサイクル数による経時変化

各凍結融解サイクルの8時間経過時における含水率分布のサイクル数による経時変化を、浸透深さ0、2、4、

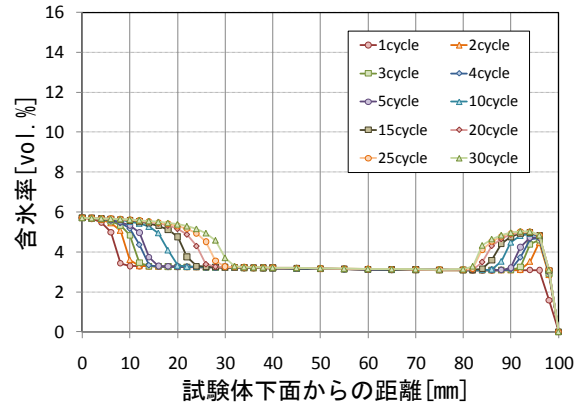


図-8 含水率分布の時間変化（浸透0[mm]）

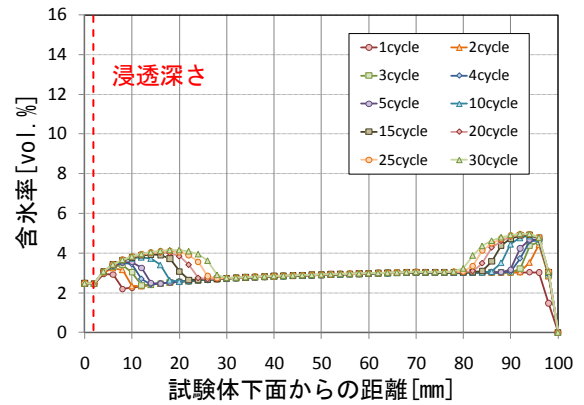


図-9 含水率分布の時間変化（浸透2[mm]）

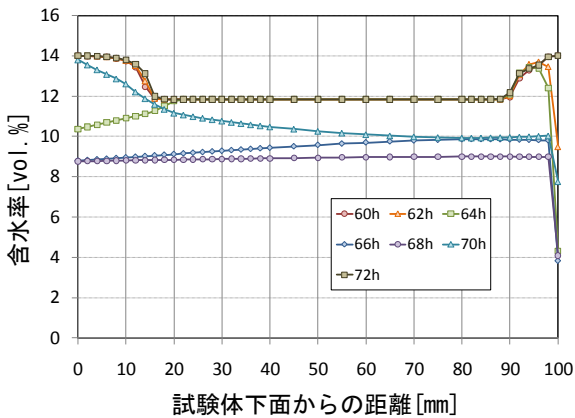


図-6 1サイクルの含水率分布の時間変化（浸透0[mm]、5サイクル目）

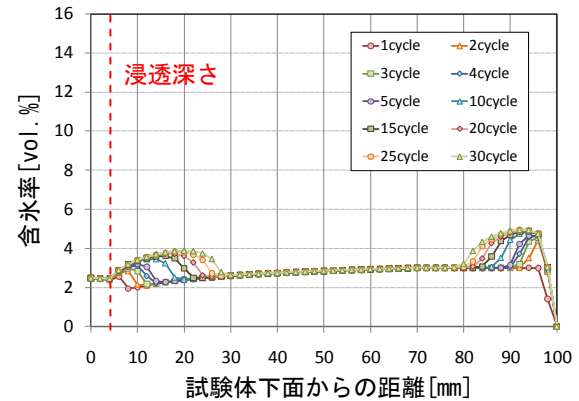


図-10 含水率分布の時間変化（浸透4[mm]）

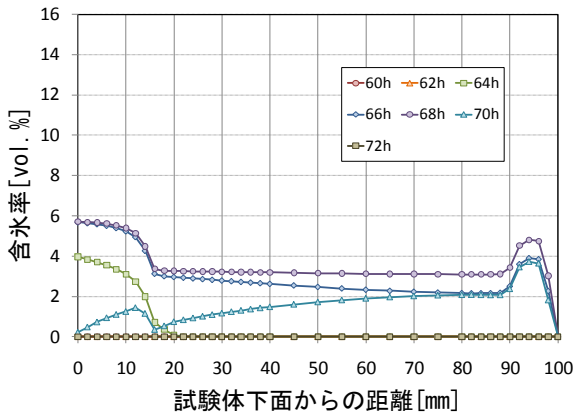


図-7 1サイクルの含水率分布の時間変化（浸透0[mm]、5サイクル目）

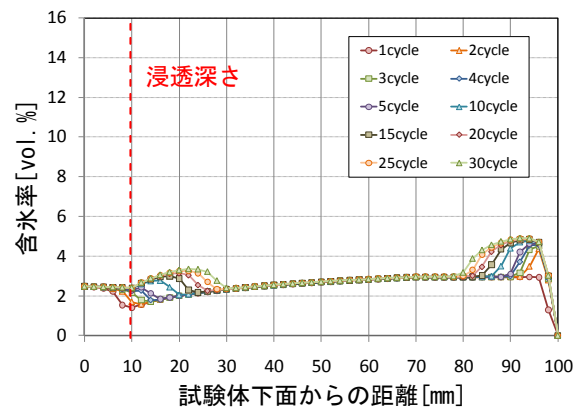


図-11 含水率分布の時間変化（浸透10[mm]）

10, 20, 40, 60[mm]の場合について、それぞれ図-8～図-14に示す。

まず図-8～図-14を見ると、全ての条件において、材料の上面、下面ともに結氷が生じていることがわかる。上面については結露水によるものである。本研究においては、改質材の浸透深さが結氷性状に及ぼす影響の検討を目的とするため、改質材の塗布にかかわらず、上面の結氷性状は検討対象外とし、下面側にのみ着目する。

図-8より表面改質材が無塗布（浸透深さ 0[mm]）の場合について見ると、結氷が生じ始める位置は材料表面であり、サイクル数の増加に伴い、結氷が材料内部へ進行していることがわかる。各サイクルにおける含水率の最大値は材料表面に見られ、サイクル数が増加しても含水率の最大値は材料表面の位置に見られる。現段階においては含水率の絶対値と内部の水分移動挙動の関係についての検討が十分ではないが、桂により提案された未凍結水の移動による凍害発生機構モデル⁵⁾に基づき、まず気泡に生じた結氷の体積膨張により未凍結水は他の部位へ向かって押されると想定する。このとき、含水率は材料表面側よりも材料内部側が低いため、未凍結水は移動が容易な材料内部側へ移動すると考えられる。また、サイクル数が増加しても、表面側から結氷している性状に変化はないため、材料表面層を外側に押し出す圧力は発生しづらいと言える。

次に、図-9～図-14に示す表面改質材を塗布した場合をそれぞれ比較すると、表面改質材の浸透深さが10[mm]以下の場合には、各サイクルにおける含水率の最大値が材料表面ではなく、浸透深さ境界近傍に見られることがわかる。また、サイクル数の増加に伴い、最大含水率を示す位置が材料内部側へ移動し、含水率も増加する傾向にある。

ここで、想定される表層剥離メカニズムの模式図を図-15に示す。表層が改質されている場合には、結氷の体積膨張により、未凍結水が材料内部側だけでなく表層側へも押し込まれると考えられる。表層側は改質されていることから透水抵抗が増加しており、未凍結水が押し込まれた場合には、非改質層に比して圧力上昇の程度が増加する。すなわち、材料表層部を外側に押し出す圧力が生じやすいと考えられる。また、最大含水率を示す位置と材料表面までの距離が短く、さらに最大含水率が高くなるほど、表層部が剥離する可能性は高いと言える。

浸透深さが20[mm]以上の場合には、浸透深さが10[mm]以下の場合と異なり、無塗布の場合と同様の傾向を示した。すなわち、各サイクルにおける含水率の最大値は材料表面の位置に見られ、サイクルの進行に伴い、結氷が内部側へ進行している。さらに、改質材の効果により、無塗布の場合に比して含水率の値は低い。つまり、

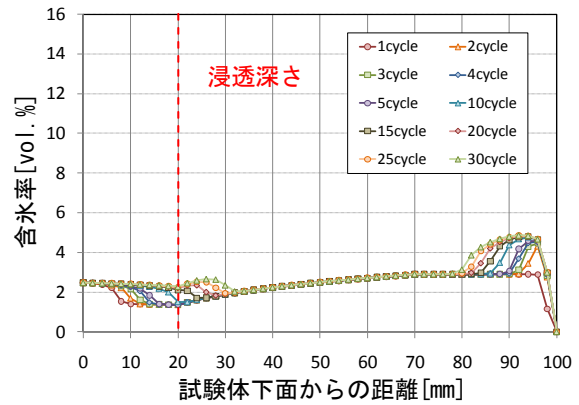


図-12 含水率分布の時間変化（浸透 20[mm]）

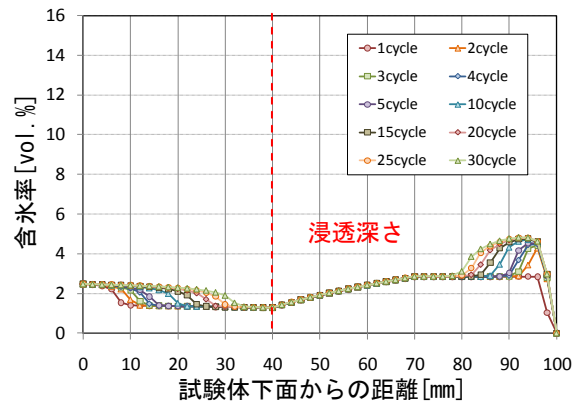


図-13 含水率分布の時間変化（浸透 40[mm]）

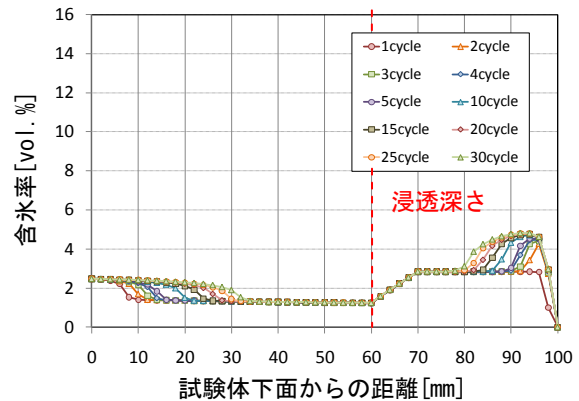


図-14 含水率分布の時間変化（浸透 60[mm]）

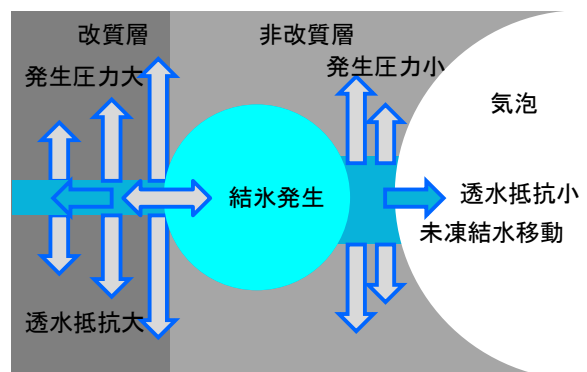


図-15 想定される表層剥離メカニズム

結氷の進行に伴い、未凍結水は材料内部へ押し込まれるが、無塗布の場合に比して、移動する水量は少ないと考えられる。すなわち、無塗布に比して結氷による圧力上昇は低いと考えられる。

以上のことから、表面改質材の浸透深さが小さい場合には、改質層と非改質層の境界域に結氷量の最大値が見られ、その位置における結氷量の増加が剥離を促進させている原因であることが明らかになった。今回の計算条件では、浸透深さが10[mm]以下の場合に、表面改質材の塗布が剥離を促進させる可能性が高い結果となった。

5. まとめ

本研究では、表面改質材を塗布したコンクリートの凍結融解による剥離促進メカニズムを検討することを目的とし、三相系熱水分同時移動方程式を用いた解析により、表面改質材の浸透深さが含氷率分布に及ぼす影響について検討した。本解析条件において得られた知見は以下の通りである。

- (1) 表面改質材が無塗布（浸透深さ 0[mm]）の場合、結氷が生じ始める位置は材料表面であり、サイクル数の増加に伴い、結氷が材料内部へ進行することがわかった。この場合には、結氷の体積膨張により未凍結水は材料内部へ向かって押し込まれるが、未凍結水は材料内部側へ容易に移動できるため、材料表面層を外側に押し出す圧力は発生し難い。
- (2) 表面改質材の浸透深さが 10[mm]以下の場合には、含氷率の最大値が材料表面ではなく、浸透深さ位置近傍に見られた。結氷の体積膨張により、未凍結水が材料内部側だけでなく表層側へも押し込まれると考えられる。また、表層側は改質されていることから透水抵抗が増加しており、未凍結水が押し込まれた場合には、非改質層に比して圧力の上昇が増加する。すなわち、材料表層部を外側に押し出す圧力が発生しやすい。さらには、含氷率の最大値を示す位置と材料表面までの距離が短いため、表層部が剥離する可能性は高いと言える。
- (3) 浸透深さが 20[mm]以上の場合には、無塗布の場合と同様の傾向を示した。すなわち、表面改質材により、材料の劣化を抑制するためには、表面改質材を 20[mm]程度の深さまで十分に浸透させる必要があると言える。
- (4) 表面改質材の浸透深さが小さい場合には、改質層と

非改質層の境界域に結氷量の最大値が見られ、その位置における結氷量の増加が剥離を促進させている原因であることが明らかになった。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（若手研究（B）、No. 21360259、研究代表者：岸本嘉彦）の助成を受けた。記して謝辞を表す。

参考文献

- 1) 審良善和ほか：表面改質材を用いたコンクリート構造物の劣化抑制に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 26, No. 1, pp.1719-1724, 2004.
- 2) 坂ノ上宏ほか：浸透性防水材の止水性能確認実験，日本建築学会大会学術講演会梗概集，pp.209-210, 1998.
- 3) 鈴木好幸ほか：コンクリートの凍結融解抵抗性に及ぼす表面改質材および被覆材の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.31, pp.1153-1158, 2009.
- 4) 鈴木好幸ほか：表面改質材によるコンクリートの透気性状と凍結融解抵抗性の変化，日本建築学会大会学術講演会梗概集，pp.631-632, 2009.
- 5) 桂修ほか：セメント硬化体の凍害機構モデル，コンクリート工学論文集，Vol. 11, No. 2, pp.49-62.
- 6) 松本衛ほか：地盤の凍結と融解過程の解析に関する研究，日本建築学会計画系論文集，第 462 号，pp.25-34, 1996.
- 7) 小椋大輔，松本衛：自然状態下における地下構造物とその周囲地盤の熱・湿気性状の解析，日本建築学会計画系論文集，第 474 号，pp.27-36, 1995.8.
- 8) Göran Hedenblad, : Moisture Permeability of Mature Concrete, Cement Paste, Ph.Thesis, Division of Building Materials Lund Institute of Technology, 1993.
- 9) 日本コンクリート工学協会編：コンクリート便覧，第 2 版，技報堂出版，第二刷，1996.7
- 10) 谷本文由：コンクリート表面改質材による表層物性の変化と耐久性への影響，学位論文，室蘭工業大学，2010.