

論文 海洋環境下に 10 年間暴露した補修試験体の塩分拡散に関する研究

二井谷 教治*1・星野 富夫*2・椎名 貴快*3・魚本 健人*4

要旨: 本研究では、塩害で劣化した鉄筋コンクリート構造物を補修した後、再劣化が生じる原因の究明と対策の提案を目的とし、10 年間にわたる海洋暴露実験を行ってきた。本稿では、各種補修条件の暴露試験体について、解体調査によるコンクリートおよび断面修復材への外来および内在塩分の浸透拡散に関する分析を行った。さらに、塩化物イオンの見かけの拡散係数を推定し、FEM による塩分分布の再現と将来予測を行った。検討の結果、基準類の算定式等で概ね将来予測が可能であること、塩化物イオンの浸透抑制に関しては、断面修復材による遅延効果と表面被覆による外来塩分の侵入抑制が有効であることが明らかとなった。

キーワード: 塩害, 補修, 海洋暴露, 再劣化, EPMA, 見かけの拡散係数

1. はじめに

近年、塩害により補修したコンクリート構造物が、比較的早期に再劣化する事例の報告が増えている。これは、補修後の劣化進行過程に関する知見が十分でなく、再劣化を考慮した補修対策がとられていないことが一因であると考えられる。したがって、再劣化の原因を明確にすることは、将来的な費用対効果に優れた補修工法を合理的に選定するためにも不可欠である。

そこで本研究では、塩害による補修後の再劣化メカニズムの解明と適正な補修対策の提案を目的として、各種の検討を実施してきた。特に、道路橋床版の再劣化を想定し、コンクリート中の初期塩化物イオン量、断面修復範囲、表面被覆の有無等を要因として補修条件の異なる鉄筋コンクリート試験体を作製し、海洋および内陸環境下での 10 年間におよぶ暴露実験を実施してきた。

本報では、海洋暴露試験体を対象とし、暴露期間 1 年、3 年および 10 年における試験体内部の塩化物イオンの分布状況を、塩分分析試験および電子線マイクロアナライザー（以下、EPMA と略記）による面分析により調査した結果を報告する。さらに、これらの調査結果をもとに、試験体製作時からコンクリートに内在する塩分および外来塩分の浸透拡散について、コンクリートおよび断面修復材の見かけの拡散係数の算定を試みた。また、FEM による塩化物イオンの分布状況の将来予測も行ったのであわせて報告する。

2. 実験概要

2.1 試験体

表-1 にコンクリートの概要を示す。鉄筋背面のコンクリート中に残存する塩化物イオンの影響を評価するために、コンクリートに内在する初期塩化物イオン量を 3

水準設定した。

図-1 に試験体の形状と寸法を示す。試験体は 150×150×530mm の鉄筋コンクリート矩形梁で、断面修復の範囲により 3 タイプ(A, B, E)作製した。鉄筋は、SD345 の D19 を用い、かぶりは 30mm とした。試験体の製作は鋼製型枠を用い、断面修復部に発泡スチロールを設置して、上面からコンクリートを打ち込んだ。その約 4 週後、試験体の上下を反転し、断面修復部に再乳化形のポリマー（ベオバ系）を主成分とするポリマーセメントモルタル（PCM）を吹付け充填した。道路床版を想定した場合、下方から上方に向かって充填すべきであるが、目視確認

表-1 コンクリートの概要

水セメント比	65%
セメント種類	普通ポルトランドセメント
初期塩化物イオン量	0, 2.4, 4.8 kg/m ³

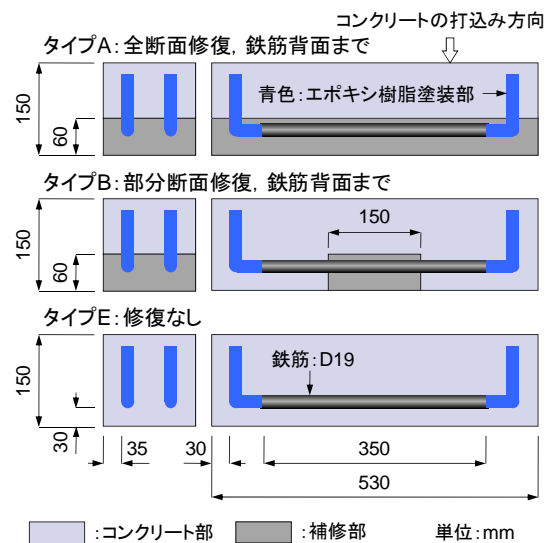


図-1 試験体の形状と寸法

*1 オリエンタル白石（株）技術研究所 博士(環境学) (正会員)

*2 東京大学生産技術研究所 技術職員 (正会員)

*3 西松建設（株）技術研究所 工修 (正会員)

*4 独立行政法人土木研究所 理事長 工博 (正会員)

表-2 設定した試験体の補修条件

記号*	断面修復		初期Cl ⁻ 量 (kg/m ³)	表面被覆
	範囲	深さ		
1-A-無	全面	鉄筋裏	0	上面なし
2-A-無				
2-B-無	部分		2.4	全面あり
2-B-有				
3-B-有	補修なし	0	上面なし	

*: 塩化物イオン量の水準-試験体タイプ-上面被覆の有無

性を重視して下方に向かって吹き付けた。さらに、補修条件に応じて、膜厚 350 μm の柔軟形エポキシ樹脂系の表面被覆材を塗布した。なお、この上面（コンクリートの打設面）被覆の有無を（有）、（無）と表示しているが、上面以外の5面はすべて被覆を施している。

2.2 補修条件

本研究では、補修条件の違いが補修後の再劣化におよぼす影響を明らかにすることを目的としており、断面修復範囲、コンクリートの初期塩化物イオン量および表面被覆の有無を要因とした。

補修条件とした断面修復の範囲は、全断面修復の他、部分的に断面修復を行った場合についても検討しており、マクロセル腐食の発生を想定したものである。また、断面修復範囲を要因とし、塩化物イオンの再拡散の影響ならびに鉄筋周囲の塩化物イオンの分布が再劣化におよぼす影響を検討することを目的とした。なお、上面の被覆材の有無は、実際の構造物における床版上面の防水の有無を想定したものである。

これらの要因を組み合わせ、試験体の種類は全部で6種類である。試験体の補修条件を表-2に示す。なお、試験体の記号は、初期塩化物イオン量の水準(0, 2.4, 4.8kg/m³)-試験体形状(A, B, E)-上面被覆の有無を示している。

2.3 暴露条件

海洋暴露は、静岡県伊豆半島東海岸の暴露場において実施した。この海洋暴露場は波打ち際に設置されており、常時海水飛沫を受ける極めて厳しい塩害環境である。試験体は、実際の床版を想定してかぶり側が下になるように設置した。

2.4 試験項目および方法

JCI-SC5¹⁾で定める塩分分析方法に従って、試験体内部に含まれる全塩分量を測定した。試料の採取は、図-2に示すように、鉄筋の腐食性状を調べるために割裂して鉄筋を取り出したコンクリートの長さ方向の中央部分を切断し、同図に示すように、深さ方向に10mm間隔を基本に層状に分割切断し、粉碎して試料を作製した。

さらに、切断面に隣接する位置ならびにPCM境界部

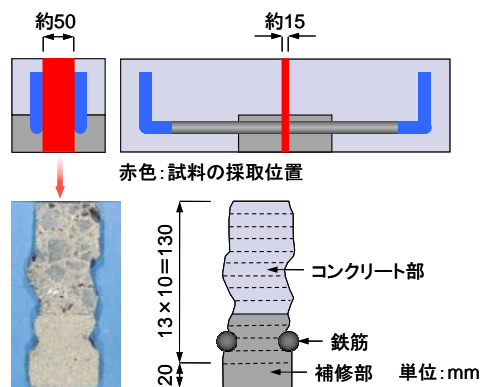


図-2 試料の採取位置および層分割

を切断して切り出した試料を用いて、EPMA分析を行い、塩化物イオンや海水成分等の面分布状況および補修境界部の性状を観察した。このEPMAの測定条件は、加速電圧20kV、試料電流1 μAである。

3. 結果および考察

3.1 塩化物イオン含有量

図-3および図-4に塩化物イオン量の測定結果を示

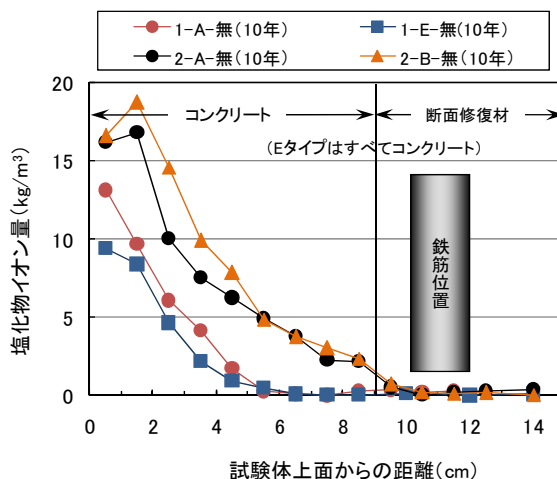


図-3 塩化物イオン量測定結果（その1）

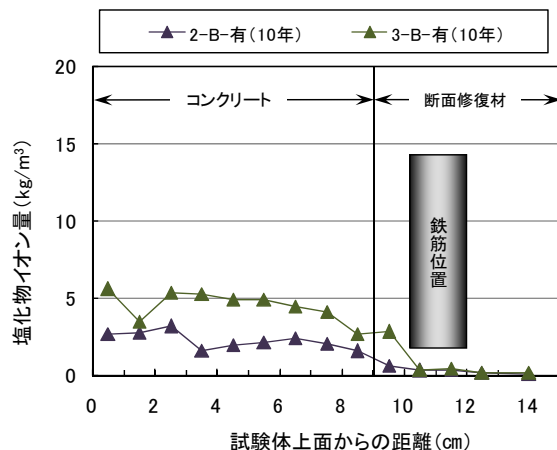


図-4 塩化物イオン量測定結果（その2）

す。図-3 は上面に表面被覆を施していない試験体のグループで、図-4 は上面にも表面被覆を施している試験体のグループである。図-3 に示すように、上面に表面被覆のない1-A-無、1-E-無、2-A-無および2-B-無では、コンクリート上面からの塩化物イオンの浸透が見られた。コンクリートの初期塩化物イオン量が 2.4kg/m^3 の場合(2-A-無、2-B-無)、最上面の塩化物イオン量が2層目の値より小さくなっている。これは、降雨による表面からの塩化物イオンの溶出に加え、中性化による固定化塩化物イオンの内部への移動の両方が影響しているのではないかと考えられる。ただし、フェノールフタレイン1%溶液の噴霧による中性化深さは、表層部の1~2mm程度しか見られなかったため、降雨の影響のほうが大きいと考えられる。また、コンクリートの初期塩化物イオン量が 0kg/m^3 の場合(1-A-無、1-E-無)、外部から侵入した塩化物イオンが上面から60mm程度まで達していた。

2-B-有および3-B-有は、上面の表面被覆および補修部があり、コンクリート中に初期塩化物イオン量として 2.4kg/m^3 および 4.8kg/m^3 混入した試験体である。同図より、多少のばらつきはあるものの、概ね混入した塩化物イオン量と等しい値であった。なお、データのばらつきの原因として、試験体を10mm間隔で切断した試料を分析に用いているため、粗骨材の分布の影響を受けているものと考えられる。

これらの試験体では、コンクリートと断面修復材との境界部において、コンクリート側の塩化物イオン量の低下と断面修復材側への塩化物イオンの浸透・増加が認められ、内部拡散による材料間での塩化物イオンの移動が確認された。なお、3-B-有についてコンクリートに接する断面修復材界面の塩化物イオン量が、接するコンクリート部分より若干大きくなっている。これは、骨材の影響などによる分析の誤差であると考えられるが、内在塩分の拡散により断面修復材に浸透した塩化物イオン量は大きな値を示している。

3.2 EPMAによる補修を施した試験体の塩分移動の検討

図-5 は、コンクリートの初期塩化物イオン量として 2.4kg/m^3 混入し、上面に表面被覆のない2-B-無の試験体における海洋暴露期間が1年、3年、10年における塩化物イオンの分布を示したものである。

暴露が3年までは、侵入した塩化物イオンが上面から40~50mm程度まで認められ、それより深い位置では、初期に混入した塩化物イオン量相当であることから、混入した塩化物イオンであることが認められる。一方、暴露10年では、打設面から60~80mm程度まで塩分が浸透し、断面修復材(PCM)の補修界面には、コンクリート部分からわずかながら塩化物イオンが断面修復材に浸透している傾向が認められた。これらの現象を検討する

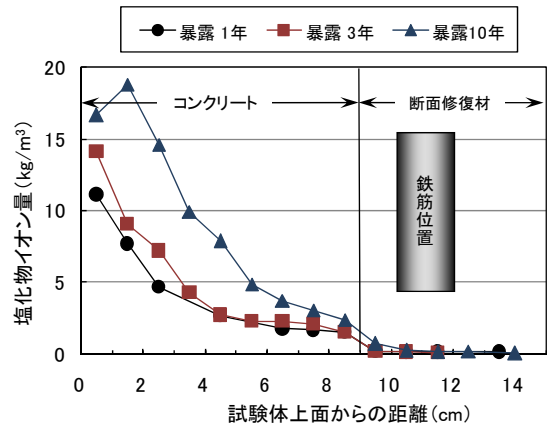


図-5 暴露の経過に伴う塩化物イオンの浸透(2-B-無タイプ)

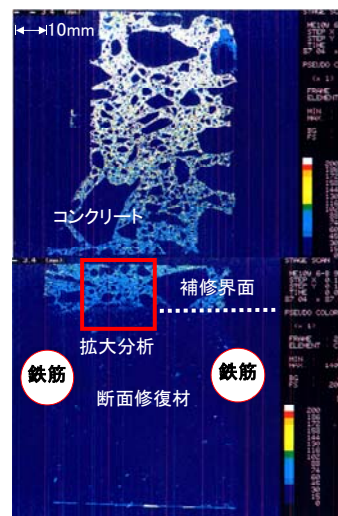


写真-1 EPMAによる塩化物イオンの移動の確認(2-B-無、分析元素: Cl、分析範囲: 9×9cm)

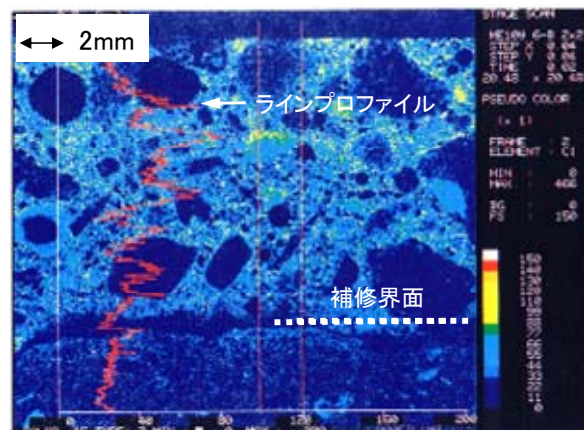


写真-2 補修界面の拡大分析とラインプロファイル

ために、暴露10年の試験体から切り出した試料により、EPMA分析を行った。写真-1に示したEPMA分析の写真は、試験体を上下に分割して分析した2枚の写真を合成したものである。左上にスケールバーを表示しているが、補修界面付近のコンクリートに存在する初期混入塩化物イオン量のカラーバーの色調と比べると、コンクリ

ート打設面から 60mm 程度まで塩分が浸透している傾向が認められる。この EPMA の分析結果からは、断面修復材へのコンクリート側からの塩化物イオンの浸透が明確に認められなかったことから拡大分析を行い、当該現象について検討した。

写真-1 に示す補修界面を含む四角で囲った箇所について拡大分析 (2×2cm) したものが写真-2 である。塩化物イオンのラインプロファイル (赤線で挟まれている範囲) と濃度の分布を示したスケールから判断すると、補修界面から 4~5mm 程度まで塩化物イオンが浸透していることが明らかとなった。

写真-3 は、コンクリート梁の断面修復材隅角部における塩化物イオンの浸透を調べたものである。隅角部において FEM 解析でも問題になるコンクリート側からの塩化物イオンの浸透が、上側からと左側 (側面) からの相乗作用が認められるかについて検討したものである。同写真では、隅角部に相乗作用と思われる塩化物イオンの浸透が認められた。この部分を拡大分析 (2×2cm) で調べたものが写真-4 である。拡大分析結果から、より鮮明に隅角部における塩化物イオンの浸透の相乗作用が認められた。

写真-5 は、断面修復材とコンクリートとの界面の状態を観察するために、分析元素が両方の主材料である Ca で見たものである。PCM は、コンクリートよりも Ca リッチであることから、断面修復材の部分の濃度が高く表示されているが、コンクリートとの界面では肌離や剥離などの現象が生じていないことが確認できる。

4. 見かけの拡散係数

4.1 拡散式との近似による推定

塩害を受けるコンクリート構造物が、将来どのような時期に劣化を開始するかを把握することは、維持管理上重要である。一般的には、鋼材位置での塩化物イオンの浸透量を予測し、鋼材の腐食発生時期を推測する。この場合、構造物の表面における塩化物イオン量およびコンクリートの見かけの拡散係数が必要となる。

そこで、本実験で行った暴露実験の結果から、土木学会による塩化物イオンの拡散式²⁾によって、表面塩化物イオン量およびコンクリートの見かけの拡散係数の推定を試みた。土木学会による塩化物イオンの拡散式を(1)に示す。

$$C_{xd} = \gamma_{cl} \cdot C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{0.1 \cdot x}{2\sqrt{D_d \cdot t}} \right) \right) \quad (1)$$

ここに、 x : コンクリート表面からの距離(mm), C_{xd} : x における塩化物イオン濃度(kg/m³), C_0 : コンクリート表面における塩化物イオン濃度(kg/m³), t : 材齢(年), γ_{cl} :

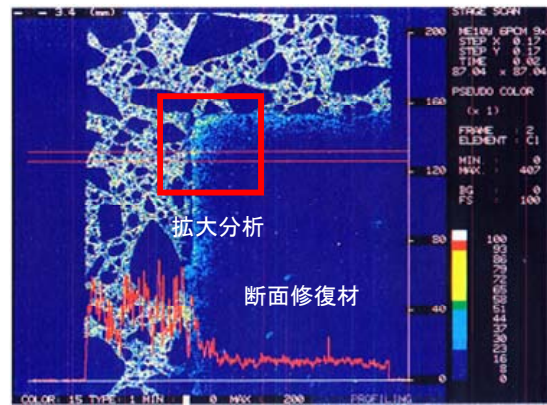


写真-3 断面修復材隅角部の塩化物イオンの移動 (2-B-無, 分析元素: Cl, 9×9cm)

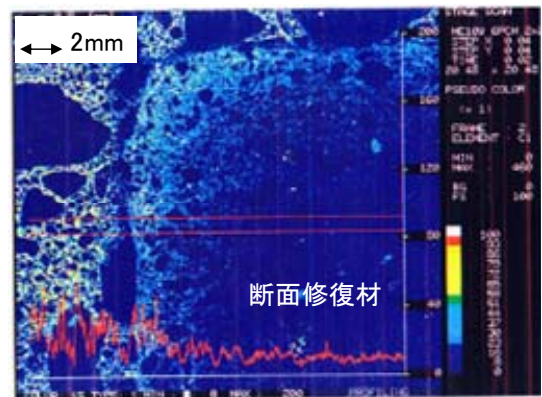


写真-4 隅角部拡大分析 (分析元素: Cl, 分析範囲: 2×2cm)

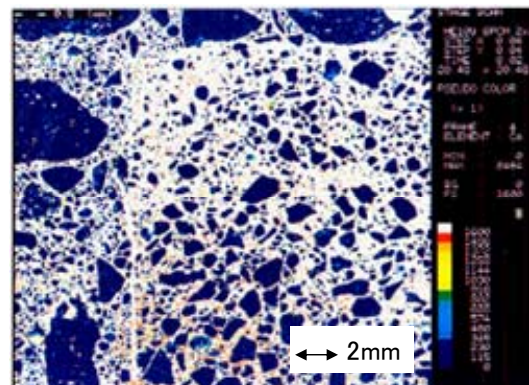


写真-5 隅角部拡大分析 (分析元素: Ca, 分析範囲: 2×2cm)

ばらつきを考慮した安全係数、一般に 1.3, D_d : 塩化物イオンの拡散係数(cm²/年), erf : 誤差関数。

表面塩化物イオン量およびコンクリートの見かけの拡散係数の推定は、塩化物イオンの分析結果と式(1)の拡散式による計算値とがほぼ等しくなるよう、外挿法によって行った。推定に用いた試験体は、今回の暴露 10 年の試験体³⁾も含めて合計 12 体であり、推定値はこれらの平均値として求めた。

表-3 に、外挿法によって求めた表面塩化物イオン量

表-3 見かけの拡散係数の推定値

	表面塩化物イオン量 (kg/m ³)	見かけの拡散係数 (cm ² /年)	
		コンクリート	断面修復材
暴露実験	13.8	1.03	0.105
土木学会	13.0	3.41	—
国土交通省	13.0	1.35	—

※断面修復材の見かけの拡散係数は文献³⁾による。

および見かけの拡散係数を示す。表面塩化物イオン量の推定値は 13.8kg/m³ となり、土木学会²⁾および国土交通省⁴⁾による飛沫帯における設定値である 13.0kg/m³ とほぼ一致した。本実験の暴露環境から考えると、妥当な値であるといえる。また、コンクリートの塩化物イオンの見かけの拡散係数の推定値は 1.03cm²/年であった。土木学会および国土交通省による設計値は、それぞれ 3.41cm²/年、1.35cm²/年である。実験結果による推定値は、各設計値より小さいものの、国土交通省による値と比較的近い結果となった。また、断面修復材の見かけの拡散係数は、これまでの実験結果による値である 0.105cm²/年を用いた³⁾。断面修復材側に表面被覆の施されていない試験体の塩化物イオンの分析結果と式(1)による外挿法によって求めた値で、コンクリートの 1/10 程度であった。ポリマーを混和したセメントペーストの拡散係数は、無添加のものに比べて 1/3~1/10 になることが示されており⁵⁾、概ね妥当な結果であると考えられる。

4.2 FEM による塩化物イオンの拡散予測

上記で求めた表面塩化物イオン量および見かけの拡散係数の推定値を用い、試験体内部における塩化物イオンの分布状況の再現および将来予測を行った。FEM は、Fick の拡散式に基づく 2次元解析ソフトを使用した。

図-6~7 は、試験体の中央断面における FEM による解析結果と暴露実験による分析結果との比較を示す。解析条件としては、見かけの拡散係数および表面塩化物イオン量は材齢にかかわらず一定とし、表面被覆材は塩化物イオンをまったく透過しないものと仮定した。

実験から外挿した諸数値を用いているため、暴露実験結果と FEM 解析結果とは概ね一致する。ただし、1-B-無の暴露 10 年の実験結果は、解析結果よりやや小さな値であった。これは、解析においてコンクリートおよび断面修復材の見かけの拡散係数は、暴露 1 年、3 年および 10 年の結果の平均値を用いているが、実際は材齢とともに小さくなる可能性を示唆していると考えられる。

FEM 解析による試験体内部の塩化物イオンの分布状況を図-8 に示す。同図は、図-6 および図-7 に示した 1-B-無タイプおよび 3-B-有タイプ試験体の暴露 1 年、3 年、10 年、30 年および 50 年における分布状況の予測で

ある。1-B-無タイプでは、コンクリートに初期塩化物イオンが含まれていなくても、上面からの塩分の浸透により、中央断面の断面修復材に囲まれた鉄筋位置において、暴露後 30 年で塩化物イオン量は 2.4kg/m³ 程度に達する

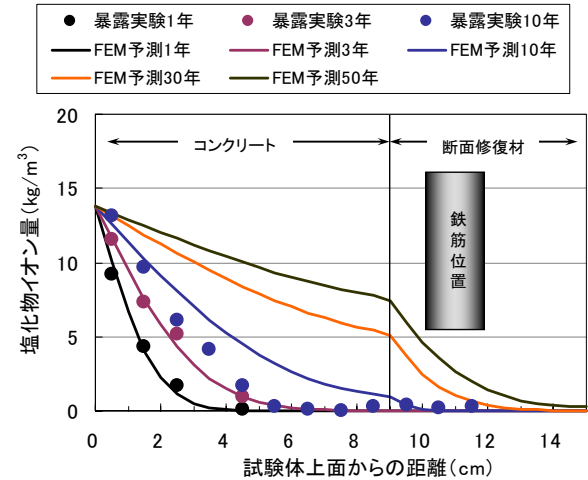


図-6 FEM による解析結果 (1-B-無タイプ)

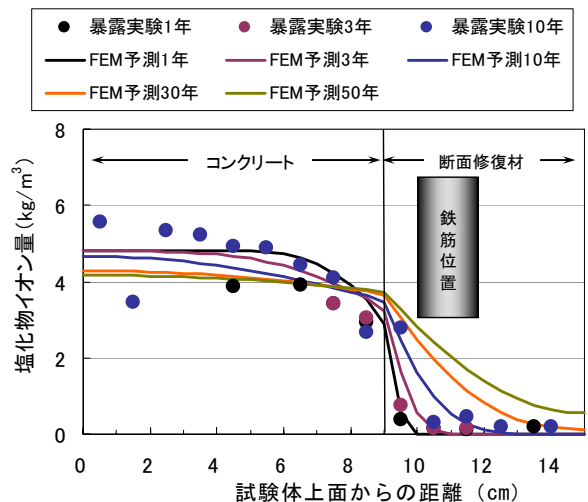


図-7 FEM による解析結果 (3-B-有タイプ)

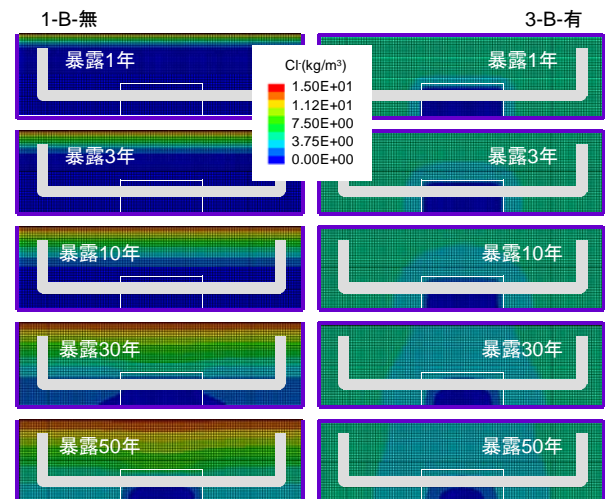


図-8 FEM による塩化物イオンの分布状況

ことが予測される。一方、3-B-有タイプでは、コンクリートに初期塩化物イオンが 4.8kg/m^3 混入されているにもかかわらず、表面被覆によって外来塩分の侵入が抑制されているため、断面修復材に囲まれた鉄筋位置では、塩化物イオン量が 2.4kg/m^3 に達するには30年程度かかることが予測される。すなわち、断面修復部の塩化物イオンの増加はコンクリートからの浸透によるものであり、図-6と図-7を比較すると、上面に表面被覆が施されていない1-B-無のほうが急激である。これは、海洋環境におかれたコンクリート構造物では、補修面を表面被覆したとしても、表面被覆が施されていない面があれば、外部から継続的に塩化物イオンがコンクリート内部に供給されるため、断面修復材に浸透する量は、内在によるものより、外来によるもののほうが多くなる可能性が高いことを示している。

これらの結果から、床版部材などの補修に関しては、塩化物イオン浸透の観点から次のことがいえる。コンクリートに初期塩化物イオンがほとんど含まれていなくても、上面からの塩分の侵入を防がなければ、1-B-無タイプの解析結果のように、断面修復材で保護した鉄筋でも、上面からの塩分浸透によって暴露後30年では鉄筋位置の塩化物イオン量が 2.4kg/m^3 に達し、腐食発生の確率が高いことが懸念される。また、コンクリートに塩分がある程度残っていても、表面被覆などによって外部からの塩分の侵入を防げば、断面修復材で保護した鉄筋は、比較的長期にわたって腐食の発生を抑えることができる。

なお、2次元のFEM解析では、EPMA分析で見られたような断面修復材隅角部における2方向からの塩化物イオンの浸透が再現できる。それに対して、式(1)を用いた1次元の解析では、塩分分析結果と予測値との比較を行ったり、分析結果を用いた表面塩分量や拡散係数の推定を行ったりする場合に、簡便で有効な方法であるといえる。

5. まとめ

補修条件の異なる試験体を10年間にわたって海洋環境下に暴露した結果、塩化物イオンの浸透拡散に関して以下のことが確認された。

(1)海洋環境下では、コンクリートへの外来塩分の侵入を抑制しない限り、コンクリートから断面修復材への塩化物イオンの浸透量は、内在によるものより外部から供給される量のほうが多くなる可能性が高い。

(2)拡散式を用いた外挿法により推定した表面塩化物イオン量およびコンクリートの見かけの拡散係数は、国土交通省による値と比較して妥当なものであった。

(3)補修に関して塩化物イオンの浸透の観点からは、断面修復材による遅延効果が期待できる。また、断面修復を行った表面のみならず、すべての外部環境と接する面において、表面被覆などによって外部からの塩分の侵入を抑制することが有効である。

(4)塩化物イオンの分布状況を検討する場合、種々の分析および解析方法が適用できるが、それぞれの特徴を理解し、目的に応じて使い分けることで、より有効な活用が可能となる。

今後は、さらに塩化物イオンの浸透拡散に関する検討を進めるとともに、鉄筋の腐食状況の調査結果や電気化学的測定結果とを総合的に評価して、部分断面修復に関する課題を解決していく予定である。

なお、本研究は、東京大学生産技術研究所と以下に示す産学19団体との共同研究として行っているものである。

芝浦工業大学、(株)IHI、BASF ポゾリス(株)、オリエンタル白石(株)、(株)熊谷組、佐藤工業(株)、ショーボンド建設(株)、住友大阪セメント(株)、太平洋マテリアル(株)、大日本塗料(株)、電気化学工業(株)、東急建設(株)、飛島建設(株)、西松建設(株)、日本化成(株)、(株)ブリヂストン、前田建設工業(株)、ニチエー吉田(株)、コニシ(株)

参考文献

- 1) (社)日本コンクリート工学協会：JCI 規準集，pp.127-134，2004.4
- 2) (社)土木学会：コンクリート標準示方書[施工編]，pp.24-28，2002
- 3) 里隆幸，二井谷教治，星野富夫，魚本健人：補修を施した海洋暴露試験体の塩分拡散に関する実験的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.7，pp.1113-1118，2007
- 4) 国土交通省土木研究所ほか：ミニマムメンテナンスPC橋の開発に関する共同研究報告書(Ⅲ)，pp.44-47，2001.3
- 5) Lu Jinping, et al.: Diffusion of Chloride Ions in Modified Cement Paste, Polymer in Concrete 1, pp.268-274, 1990