

論文 コンクリート用被覆材および改質材による塩分遮蔽メカニズム

池津 和弘*¹・下村 匠*²

要旨：表面に被覆材および改質材を塗布したかぶりコンクリートの、塩化物イオン等の鋼材腐食物質に対する遮蔽性能について、電位差を与えてイオンを透過させる実験法により、系統的に検討した。試験結果を逆解析することより、被覆材、改質材層の厚さを仮定した場合の塩化物イオン拡散係数を導出した。細孔径分布を測定することにより、表面改質材による塩分遮蔽メカニズムを細孔構造と関連付けて考察した。

キーワード：表面被覆材、表面改質材、塩化物イオン拡散係数、細孔径分布

1. はじめに

被覆材および改質材をコンクリート表面に施工し、外部からコンクリート中への塩化物イオンなどの腐食促進物質の侵入を抑制する方法は、新設および既設コンクリート構造物の耐久性を向上させる方法として、広く適用されている。

しかしながら、これら材料の物質遮蔽性能を簡便にかつ定量的に評価する手法は、一般には確立されていない。その主たる理由は、表面被覆材および表面改質材の物質遮蔽性が著しく高いために、コンクリートと同様の試験方法を用いたのでは物質を透過させることが困難であること、それらの物質遮蔽特性を定量的に表す一般化された指標がないことによる。また、被覆材および改質材それぞれの効果発現のメカニズムも材料の発展に伴い多種多様となり、十分に明らかにされていないのが現状である¹⁾。

本稿では、まず被覆材および改質材を適用したコンクリートの塩分遮蔽性能を実験的に定量評価する。連続繊維シート接着工法に適用実績のある通電試験と拡散移動解析を併用する方法²⁾を、4種類の表面被覆材、2種類の表面改質材に応用し、これら材料への適用性を確認するとともに、塩化物イオン拡散係数を同定する。さらに、表面改質材を塗布したコンクリートの細孔径分布を調べ、細孔構造の観点から、塩分遮蔽性向上メカニズムを検討する。

2. 円柱供試体の通電による物質透過試験

2.1 供試体

通電試験に用いた供試体の形状および寸法を図-1に、被覆材および改質材の種類を表-1に、コンクリートの配合を表-2に、実験ケースを表-3に示す。供試体は、中心に鉄筋を1本埋め込んだコンクリート円柱供試体とした。鉄筋を電極として埋め込んだ理由は、作製が容易であることと、当初、本試験は物質透過性だけでなく鉄筋腐食性状に関する指標も得ることを意図していたからである。

実験に用いた表面被覆材は4種類、表面改質材は2種類であり、円柱の側面に塗布した。母材コンクリートの配合、供試体寸法（かぶり厚さ）、被覆材および改質材の種類を実験パラメータとして、全部で12種類の供試体を試験した。

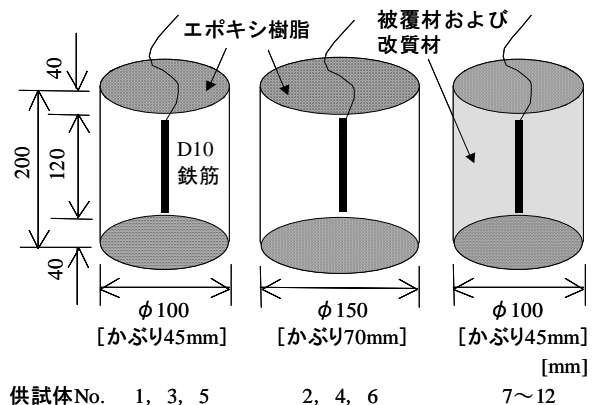


図-1 供試体の形状および寸法

*1 長岡技術科学大学大学院 工学研究科建設工学専攻 (正会員)

*2 長岡技術科学大学助教授 工学部環境・建設系 博士(工学) (正会員)

表-1 被覆材および改質材の種類

記号	A	B	C	D	E	F
分類	表面改質材		表面被覆材			
主成分	珪酸ナトリウム	シラン・シロキサン	ポリウレア樹脂	シリコーン樹脂	エポキシ樹脂	アクリル樹脂

表-2 コンクリート供試体の配合

W/C (%)	単位置 (kg/m ³)				混和剤 (kg/m ³)		
	W	C	S	G	AE減水剤	AE剤	増粘材
45	136	301	713	1195	0.903	0.753	-
55	147	267	713	1195	0.534	0.668	-
65	155	239	713	1195	0.478	0.598	0.078

表-3 実験ケース

供試体 No.	W/C (%)	かぶり (mm)	被覆材改質材
1	45	45	なし
2		70	なし
3	55	45	なし
4		70	なし
5	65	45	なし
6		70	なし
7	55	45	A
8			B
9			C
10			D
11			E
12			F

供試体は 28 日間水中養生し、通電時に円柱の半径方向の電流が卓越するように、上下面にエポキシ樹脂を塗布した。

2.2 通電方法

通電試験装置を図-2に示す。供試体を3%NaCl溶液に入れ、鉄筋を陽極、供試体外部の銅板を陰極として、直流電源装置を接続し、30Vの定電圧を加えた。試験中は、供試体を流れる電流の経時変化を測定した。

試験は、供試体 No.1~6 と 7~12 の二回に分けて行い、各供試体と通電試験装置を並列回路に組んで行なった。

2.3 実験結果

(1) 電流の経時変化

かぶり 45mm における、W/C55%のコンクリートを用いた供試体の電流の経時変化を図-3に示す。いくつかの供試体では、試験期間中に電流が急に増加している。これは、鉄筋の腐食

電流測定用データロガー 直流安定化電源

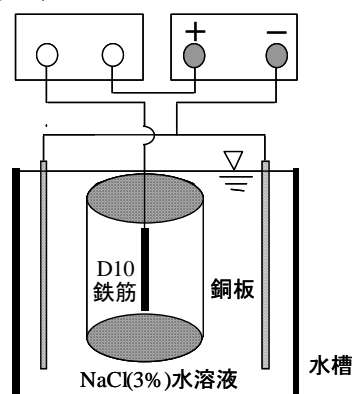


図-2 通電試験装置の概略

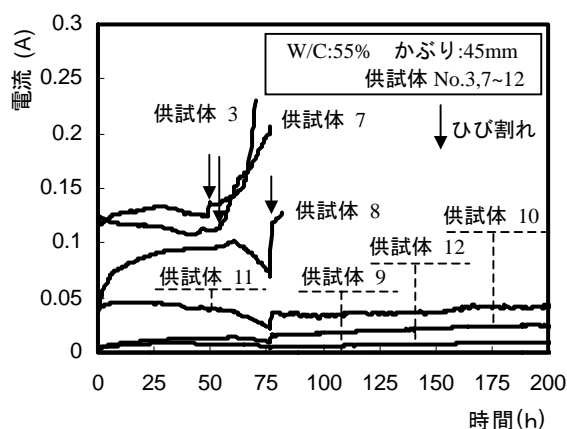


図-3 電流経時変化 (W/C55%)

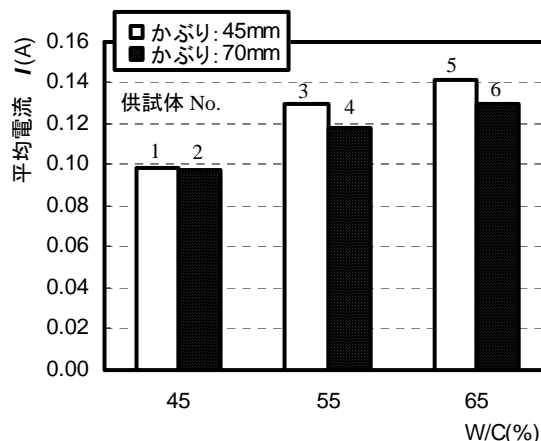


図-4 表面被覆材・改質材を用いない供試体の平均電流 I (供試体 No. 1~6)

膨張によりコンクリートに腐食ひび割れが発生したためである。なお、60h 程度の時、ひび割れが生じていない供試体において、電流値が低下している部分がある。これは、同時に試験した供試体にひび割れが生じたためである。このような電流の変動は実験上本来望ましいもので

はないが、本研究では平均電流（電流の時間的平均値）により物質透過性を評価するので、大きな問題とはならないと考えられる。

(2) 平均電流を指標とした物質透過性の評価

図-3に見られたように、コンクリートに腐食ひび割れが発生すると、かぶりコンクリートの物質遮蔽性能は急激に損なわれ、電流が増大する。ひび割れが生じていない状態における、被覆材および改質材を含むかぶりコンクリートの物質透過抵抗性を同一条件下で比較するために、腐食ひび割れ発生までの積算電流量をそれまでの時間で除した平均電流 I を試験結果の代表値として選んだ。また、ひび割れが発生していない供試体については、試験終了時までの平均電流を採用した。

平均電流で整理した実験結果を図-4（供試体 No.1~6）、図-5（供試体 No.7~12）に示す。図-4には、同一かぶり厚さでは水セメント比が小さいコンクリートほど、同一水セメント比ではかぶり厚さが大きいほど、それぞれ平均電流が小さくなる傾向が現れている。これは、既往の研究³⁾の傾向と一致しており、また水セメント比と物質透過抵抗性の関係に関する一般的な知見から考えても、合理的であるといえる。

図-5によると、被覆材および改質材を塗布することによる供試体の物質遮蔽性能の向上を確認できる。また、被覆材および改質材の種類の違いによる、物質遮蔽性能の差異も現れていることがわかる。本試験法によると、コンクリートに浸透する改質材（A,B）よりも、コンクリート表面に厚みを持った層を形成する被覆材（C,D,E,F）の方が、全体的に物質遮蔽性能が高い結果となった。

3. 被覆材および改質材の塩化物イオン拡散係数の導出

3.1 概要

図-6に、著者らの提案する表面被覆材の塩化物イオン拡散係数同定手法²⁾の概要を示す。本法は、通電試験により得られたコンクリート

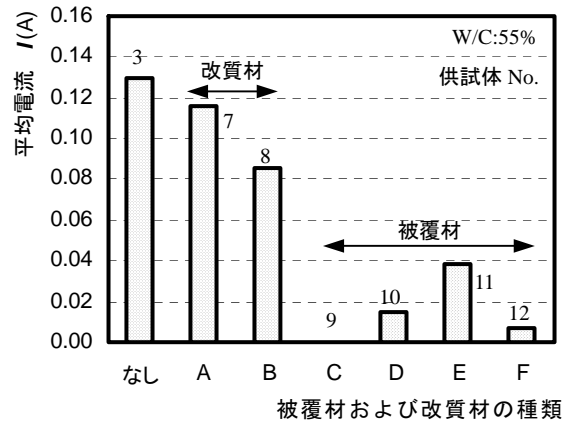


図-5 表面被覆材・改質材を用いた供試体の平均電流 I （供試体 No. 7~12）

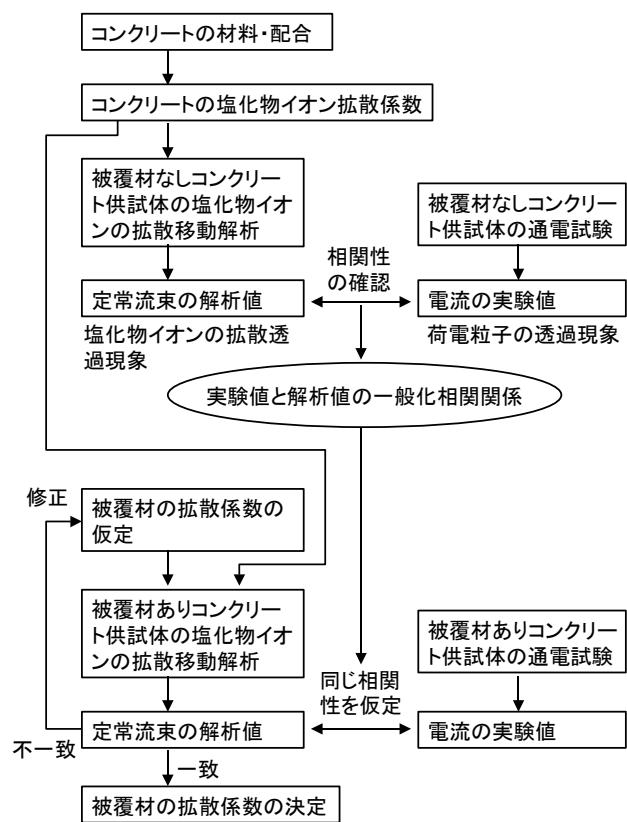


図-6 塩化物イオン拡散係数同定方法の概要

中の物質透過性に関する実験結果と、濃度拡散メカニズムを仮定したコンクリート中の塩化物イオンの移動解析結果が、一定の相関関係を満足することを利用したものである。この関係が被覆材および改質材を用いた場合にも成立すると仮定し、被覆材および改質材を用いた供試体の通電試験結果から、逆解析により被覆材の塩化物イオン拡散係数を同定するものである。既報²⁾では、連続繊維シート接着工法には、本法が適用可能であることを確認している。

3.2 被覆材・改質材を施工したコンクリート中における塩化物イオン拡散移動の数値解析

(1) 被覆材・改質材の塩分遮蔽性能のモデル化

コンクリート表面近傍の物質濃度分布を図-7に示す。コンクリート表面における塩化物イオンの移動に関する境界条件は、熱伝導問題における熱伝達境界と類似の考え方を適用し、自然境界条件により表現する(図-7左)。表面より出入りする塩化物イオンの流束を次式で表す。

$$J_{clif} = -D_{Cl} \frac{C_{clf}^s - V_o \cdot C_{ext}}{h_{cl}} \quad (1)$$

ここに、 J_{clif} : 境界における塩化物イオンの拡散流束(流入を正とする) [kg/m²/s], D_{Cl} : 水中における塩化物イオンの拡散係数[m²/s], C_{clf}^s : コンクリート表面における単位体積中の自由塩化物イオン濃度[kg/m³], V_o : コンクリート単位体積中の総細孔量[m³/m³], C_{ext} : 外部の液状水中の自由塩化物イオン濃度[kg/m³], h_{cl} : コンクリート表面近傍に形成される塩化物イオン濃度勾配の層(境界層)の厚さ[m]である。外部の塩化物イオン濃度 C_{ext} に V_o を乗じるのは、コンクリート単位体積中の濃度に変換するためである。 h_{cl} は、表面近傍における流体(液状水)の対流の状況等に依存する量である。

一方、被覆材および改質材を施工した場合、著者らの連続繊維シートに関する研究²⁾³⁾と同じ考え方を適用し、表面における流束は以下の式により表現する(図-7右)。

$$J_{clif} = -D_{Cl} \frac{C_{clf}^s - V_o \cdot C_{ext}}{h'_{cl}} \quad (2)$$

ここに、 h'_{cl} は表面被覆材による遮蔽効果を考慮した仮想的な表面境界層厚さであり、以下で表される³⁾。

$$h'_{cl} = h_{cl} + t_s \frac{D_{Cl}}{D_s} \quad (3)$$

$$\cong t_s \frac{D_{Cl}}{D_s} \left(\because h_{cl} \ll t_s \frac{D_{Cl}}{D_s} \right)$$

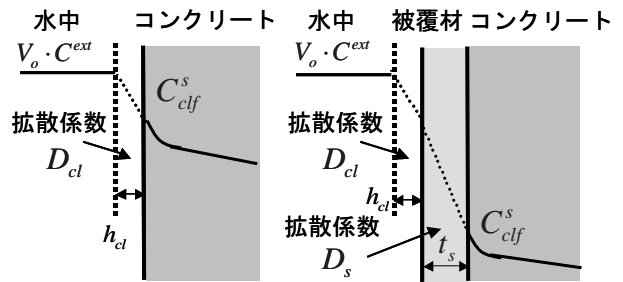


図-7 コンクリート表面近傍の物質濃度分布

ここに、 D_s : 被覆材および改質材の塩化物イオン拡散係数[m²/s], t_s : 被覆材および改質材の厚さ[m]である。式(2)(3)より、

$$J_{clif} = -D_s \frac{C_{clf}^s - V_o \cdot C_{ext}}{t_s} \quad (4)$$

このような定式化を行った場合、計算上、被覆材および改質材の物質遮蔽性能は t_s と D_s の比によって決まることとなる。そこで、本研究では、すべての被覆材および改質材に対して、厚さを 1.0mm と仮定して、塩化物イオン拡散係数を同定することとした。なお、表面改質材は、実際にはコンクリート内部に浸透し、表面近傍のコンクリートの物質遮蔽性を改善するものであって、有限な厚さの層をコンクリート表面に形成するのではない。ここでは、実際の現象とは異なるが、改質材の物質遮蔽効果と等価な表面層が仮想的にコンクリート表面に存在すると仮定し、その塩化物イオン拡散係数を同定する。

(2) 供試体中の塩化物イオン拡散の解析法²⁾³⁾

本研究では、塩化物イオンを含む水溶液中に浸漬されたコンクリート円柱供試体内の半径方向(側面より中心部に向かう方向)の塩化物イオンの移動を考えることになる。供試体の高さ方向には現象が一様であると仮定すると、軸対象問題と考えることができる。数値計算は差分法により行う。解析モデルの概念図を図-8に示す。コンクリート中の塩化物イオンの拡散移動解析は、著者らが開発したコンクリートの細孔構造に基づく解析手法を用いて行う³⁾⁴⁾。

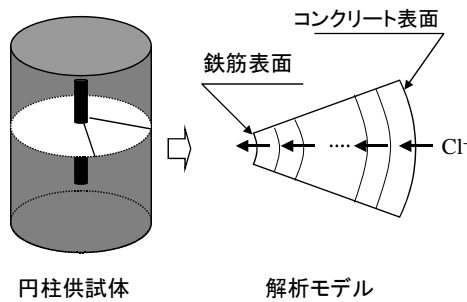


図-8 円柱供試体中の塩化物イオン移動解析の概念図

供試体表面（側面）では3.2(1)で述べた境界条件を用いる。境界層の厚さは $h_{Cl}=0.00075\text{m}$ とする。この値は、物理的意味が類似していることから、大気中におけるコンクリートの乾燥現象の解析の際にコンクリート表面の湿度勾配層の厚さを用いた値⁴⁾を準用したものである。

通電実験では、供試体中心の鉄筋で電荷のやりとりがある。この状況を拡散移動の数値解析において擬似的に表現するために、供試体中心部に埋め込まれた鉄筋表面においても、自然境界条件を適用することにする。この境界において仮想的に与える外部液状水中の自由塩化物イオン濃度は $C_{ext}=0\text{kg/m}^3$ 、境界層の厚さは外部境界と同じく $h_{Cl}=0.00075\text{m}$ とする。

3.3 実験結果と解析結果の相関性の検討

各供試体中の塩化物イオンの拡散移動解析値の代表値として、定常状態における鉄筋位置での塩化物イオン流束 J を採用する。図-9に、被覆材および改質材を施工していない6個の供試体について、実験結果 I を横軸に、解析結果 J を縦軸にプロットした。図-9によると、水セメント比、かぶり厚さによらず、実験結果と解析結果との間には一定の関係が認められる。このことは、通電試験と拡散移動は同じ現象ではないが、どちらもコンクリート中のイオンレベルの物質の移動現象であるため共通性があり、定量的にも相関があることを示している。この相関関係を以下の式で表した。

$$J = 4 \times 10^{-8} \times I^{1.6} \quad (4)$$

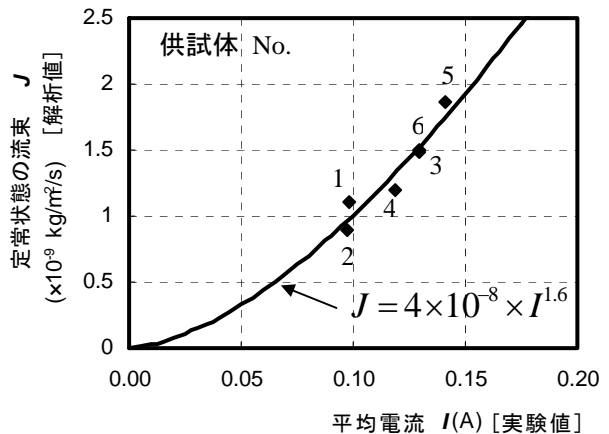


図-9 通電試験結果と拡散移動解析結果の相関

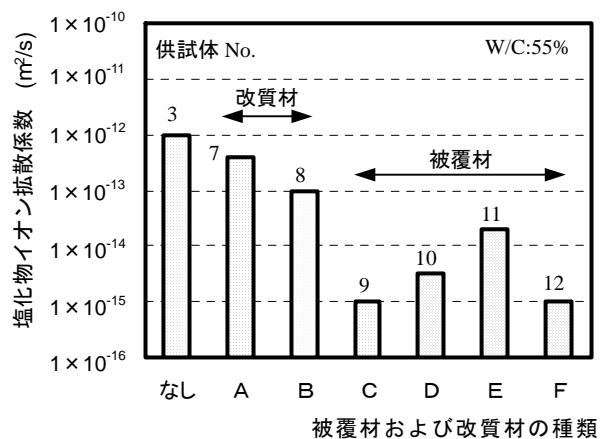


図-10 被覆材および改質材の塩化物イオン拡散係数

3.4 被覆材および改質材の拡散係数の同定

3.3で得られた相関式に、被覆材および改質材を塗布した供試体の実験結果 I を代入し、対応する流束 J を求める。次に、これら材料の拡散係数 D_s の値を仮定して塩化物イオンの拡散移動解析を行い、鉄筋位置における定常状態の塩化物イオン流束を求める。これが J に一致するまで、拡散係数の値の仮定、修正を繰り返す。

以上のようにして求めた被覆材および改質材の塩化物イオン拡散係数を図-10に示す。コンクリートの塩化物イオン拡散係数に比べて、被覆材では2~3オーダー、改質材では1~2オーダー小さい拡散係数が得られた。

なお、本研究の拡散係数同定法は、いくつかの仮定に立脚して間接的に求める方法であるので、これらの値の妥当性については、今後他の試験法¹⁾との比較検討が必要と考えている。

4. 改質材による塩分遮蔽メカニズムの検討

前述したように、表面改質材は実際にはコンクリート内部に浸透し、コンクリートの特性を改善するものであり、厚さを仮定して拡散係数を求めたのは便法に過ぎない。そこで、改質材による塩分遮蔽性向上の微視的メカニズムを解明することを目的に、水銀圧入法により細孔構造の変化を調べてみた。

実験は、水セメント比 55% のモルタルを用いて行った。改質材は A, B を用いた。実験手順を図-11 に示す。測定サンプルは、材令 28 日でモルタル供試体を粉砕し、2.5~5mm の粒径に調整し、アセトンに浸漬して水和反応を停止させ、真空乾燥させたものである。改質材の効果を確認するものについては、2 日間改質材の中に浸漬させ、その後 10 日間程度気中で乾燥させた。本来なら、改質材は規定された使用量を供試体に塗布すべきであるが、ここでは定性的に効果を把握するため浸漬させた。

測定した細孔径分布を図-12 に示す。改質材 B によって明らかにコンクリート内部の細孔構造が変化していることがわかる。 $10^{-5}\text{m}(=0.01\text{mm})$ 程度の比較的大きい空隙よりも、 10^{-6}m 以下の空隙が影響を受けている。この範囲の空隙を改質材が充填することにより、結果的に 10^{-8}m 程度の空隙が増加し、コンクリートを緻密化させていることがわかる。一方、改質材 A を用いた試料は $10^{-8}\sim 10^{-7}\text{m}$ の細孔容積が減少し緻密化現象を確認できるが、改質材 B ほどその効果はみられない。物質遮蔽効果が大きかったものは改質材 B であることから、これらは妥当な測定結果と考えられる。

5. まとめ

本研究において、以下の知見が得られた。

- (1) 通電による試験法により、被覆材および改質材の物質遮蔽性能を評価できた。
- (2) 通電試験と拡散移動解析を併用する方法により、被覆材および改質材層の塩化物イオン拡散係数を同定した。コンクリートの拡

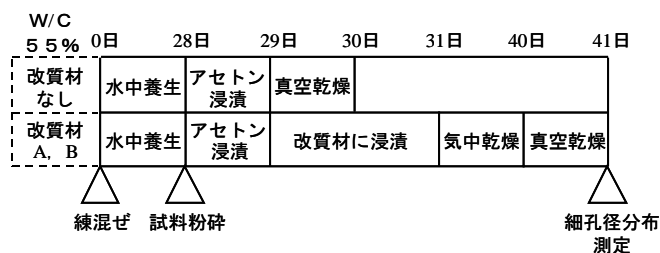


図-11 細孔径分布測定手順

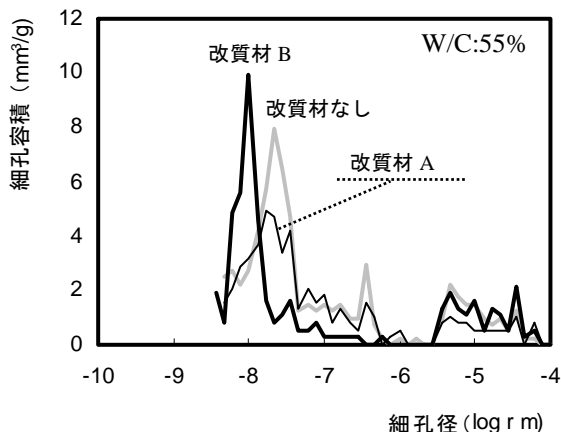


図-12 細孔径分布

散係数と比較して、被覆材では2~3 オーダー、改質材では1~2 オーダー小さい拡散係数が得られた。

- (3) 改質材はコンクリートの細孔構造を変化させ、緻密化させることにより、物質遮蔽性能を向上させることを確認できた。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリートの表面被覆および表面改質に関する技術の現状，コンクリート技術シリーズ 58，2004
- 2) 笠原裕子，下村 匠，Y CHENNA：連続繊維シート接着によるコンクリート中への塩分侵入抑制効果の定量評価，コンクリート工学論文集，Vol.25,No.1,pp.311-316,2003.6
- 3) 下村 匠，笠原裕子：連続繊維シートによるコンクリート構造物の補修補強機構のモデル化，応用力学論文集，vol.6, pp.1157-1168, 2003.8
- 4) 下村 匠，福留和人，前川宏一：微視的機構モデルによるコンクリートの乾燥収縮挙動の解析，土木学会論文集，No.514/V-27, pp.41-53, 1995.5.