

# 論文 表面含浸材を塗布したコンクリートの塩化物イオン浸透特性に関する基礎的研究

平田 真佑子\*1・今本 啓一\*2・清原 千鶴\*3・渡辺 恭子\*4

**要旨：**端島の高水セメント比のコンクリート構造物に対する見かけの拡散係数を算出するために、水セメント比 40%から 120%の供試体を作製し塩水浸漬試験を行った。塩水浸漬 90 日時点での塩化物イオン量および見かけの拡散係数を求めた結果、高水セメント比域においても見かけの拡散係数と相関が見られた。また、端島にて 6 年曝露を行った供試体の塩化物イオン量から表面含浸材を塗布した供試体の見かけの拡散係数を算出し検討を行った。その結果、見かけの拡散係数と吸水抑制効果には相関が見られ、吸水を抑制することによって見かけの拡散係数を小さくする事ができ、塩分の浸透を抑制できることが示唆される結果となった。

**キーワード：**表面含浸材, 端島, 塩害, 塩水浸漬, 曝露実験, 塩化物イオン量, 見かけの拡散係数

## 1. はじめに

近年、長崎県に位置する端島（通称軍艦島）の鉄筋コンクリート造建築物について、適切な維持保全に関して検討が行われている。高水セメント比コンクリートが使用された<sup>1)</sup>重塩害環境下の本建物について、塩化物イオン量の予測を行うことが今後の建物の寿命予測に必要と考える。そこで本研究では、その基礎的検討として、端島の高水セメント比コンクリートを用いた構造物に対応する、水セメント比 40%から 120%の供試体を作製し塩水浸漬試験を行い、塩化物イオン量および見かけの拡散係数を求めた。あわせて、端島にて曝露を継続している供試体の曝露 6 年目における表面含浸材の塩化物浸透抑制効果および水分浸透抑制効果について検討した。この結果を踏まえ、塩化物イオン量から表面含浸材を塗布した供試体の見かけの拡散係数を算出し、今後の塩化物イオン量の予測を行った。

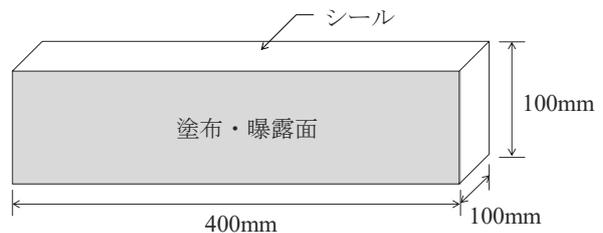


図-1 供試体の形状および寸法

## 2. 塩水浸漬試験

### 2.1 実験計画

供試体の形状および寸法を図-1 に示す。100×100×400mmの角柱供試体を作製した。表-1 にコンクリートの調合を示す。水セメント比 40%から 120%の 5 調合とした。供試体名および使用した表面含浸材を表-2 に示す。有効成分濃度の異なる 2 種類のシラン・シロキサン系表面含浸材を水セメント比 60%および 80%の供試体に塗布した。また、比較用として無塗布の供試体を用意した。養生を行った後、濃度 3%の塩化ナトリウム水溶液に 90 日浸漬する塩水浸漬試験を実施した。なお、塩水浸漬試験は材齢 28 日より開始した。

表-1 コンクリートの調合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			
		W	C	S	G
40	43	156	390	763	1044
60	47	183	305	833	970
80	54	200	250	959	843
100	52	212	212	923	880
120	52	221	184	923	880

表-2 供試体名および使用した表面含浸材

供試体名	塗布量	主成分
40-1, 60-1, 80-1, 100-1, 120-1		無塗布
60-2, 80-2	400g/m <sup>2</sup>	シラン・シロキサン
60-3, 80-3	528g/m <sup>2</sup>	シラン・シロキサン

\*1 東京理科大学大学院 工学研究科建築学専攻 (学生会員)

\*2 東京理科大学 工学部建築学科教授 博士(工学) (正会員)

\*3 東京理科大学 工学部建築学科嘱託助教 博士(工学) (正会員)

\*4 東京理科大学 工学部建築学科

## 2.2 測定項目および方法

### (1) 色差

表面含浸材を塗布したことによる曝露面の色の変化を確認するために色差の測定を行った。色差は色彩色差計を用いて各曝露面を測定し、式(1)により算出した。

$$\Delta E^{*ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

ここに、L\*:明度 黒(-)< ΔL\*< 白(+)

a\*:色度 緑(-)< Δa\*< 赤(+)

b\*:色度 青(-)< Δb\*< 黄(+)

### (2) 透気係数

ダブルチャンバー法により測定を行った。

### (3) 塩化物イオン量

供試体を深さ方向 20mm ごとに切り出し、JIS A 1154 に準じた硝酸銀滴定法により全塩化物イオン量を算出した。また、式(2)のフィックの拡散方程式による回帰分析を行い、非含浸部の見かけの拡散係数を求めた。

$$C(x, t) = C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{ap}t}} \right) \right) + C(x, 0) \quad (2)$$

ここに、x: 表面からの深さ(mm), t: 浸漬期間(日),

Dap: 見かけの拡散係数(cm<sup>2</sup>/日),

Co: 表面塩化物イオン量 (kg/m<sup>3</sup>)

## 2.3 実験結果

### (1) 色差

無塗布を基準としたときの含浸材を塗布した供試体の色差の測定結果を図-2 に示す。端島の建築物においては、外観を極力変化させずに補修することが望ましい。色の許容差の事例<sup>2)</sup>において今回の値はAA級許容差の「目視判定の再現性からみて、厳格な許容差の規格を設定できる限界」の範囲内となり、表面含浸材による色差の変化は小さい結果を示した。

### (2) 塩化物イオン量

塩化物イオン量の分布を図-3 に示す。水セメント比が大きいほど内部まで塩化物イオンが浸透している結果を示した。表面から深さ 0-20 mm の塩化物イオン量を図-4 に示す。表面含浸材を塗布した供試体は表層部において無塗布の供試体より塩化物イオン量が小さい値を示し、表面含浸材の塩分浸透抑制効果が見られた。

無塗布の供試体の水セメント比と見かけの拡散係数の関係を図-5 に示す。水セメント比が 80% を超えても水セメント比と見かけの拡散係数には相関が見られた。

透気係数と見かけの拡散係数の関係を図-6 に示す。無塗布の供試体の透気係数と見かけの拡散係数には相関が見られ、無塗布の供試体においては透気係数を測定することで見かけの拡散係数を推定できる可能性が示唆される結果となった。なお、見かけの拡散係数は既往の研究<sup>3)</sup>において経時変化する知見があるので、今後も継続して検討する必要がある。

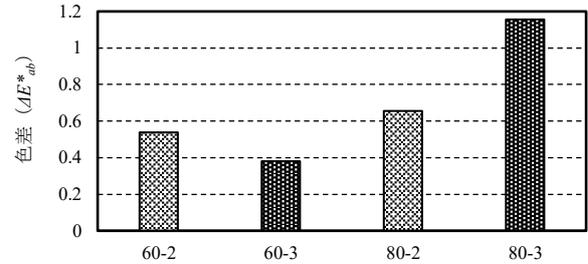


図-2 含浸材を塗布した供試体の色差

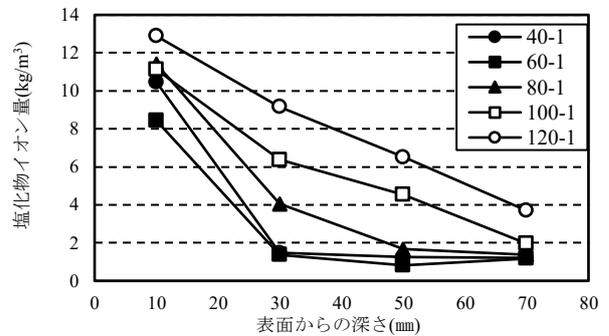


図-3 塩化物イオン量

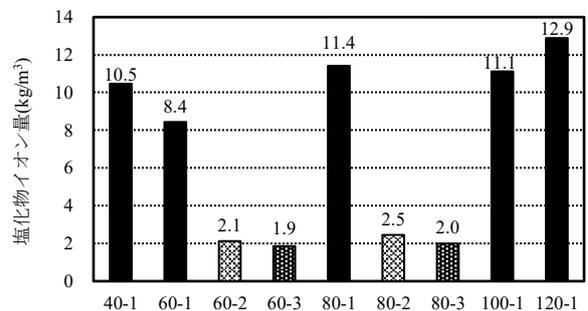


図-4 表面付近(0-20 mm)の塩化物イオン量

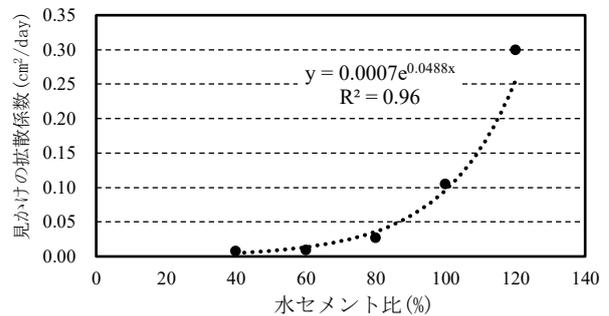


図-5 水セメント比と見かけの拡散係数

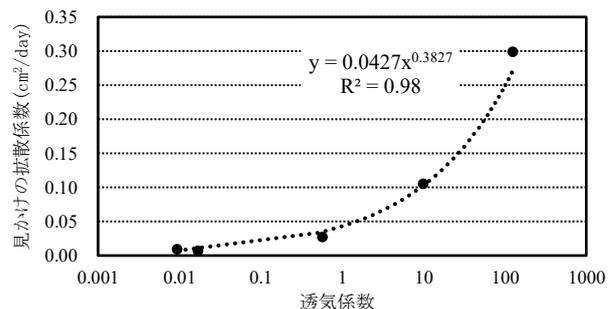


図-6 透気係数と見かけの拡散係数

### 3. 曝露実験

#### 3.1 曝露環境条件

曝露場所は端島 59 号棟の横とした。また、平均月飛来塩分量  $10\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$  の環境下<sup>4)</sup> に設置した。

#### 3.2 供試体概要

供試体の形状と寸法を図-7 に示す。60×100×200mm の角柱供試体を作製し、かぶり厚を 10mm として 13φ の鉄筋を使用した。コンクリートの調合を表-3 に示す。調合は文献<sup>3)</sup> に示される 16 号棟の単位セメント量の推定値より決定した。また、同文献に示される同棟の内在塩化物イオン量を参考に、内在塩化物イオン量を  $2.4\text{kg}/\text{m}^3$  とした。供試体名および使用した表面含浸材を表-4 に示す。表面含浸材は 2 種類のシラン・シロキサン系表面含浸材および亜硝酸リチウム系表面含浸材を曝露面に塗布した。

#### 3.3 測定項目および方法

表面含浸材を塗布した供試体 3 体および無塗布の供試体 1 体の計 4 体を曝露 1 年、4 年、6 年それぞれにおいて回収し、各種試験を実施した。測定した項目および方法を以下に示す。

##### (1) 色差

曝露面の色の変化を確認するために色彩色差計を用いて色差を測定した。

##### (2) 中性化深さ

JIS A 1152 に準じて中性化深さの測定を行った。

##### (3) 塩化物イオン量

EPMA (電子プローブマイクロアナライザー) を用いて 0.5mm 間隔で全塩化物イオン量の測定を行った。

##### (4) 表面含水率

表面含水率は  $1\text{m}^2$  の枠内に供試体を置き枠内を 1 分間噴霧器で水を噴霧し 1 分間静置後、供試体表面の水分を軽く拭き取り 0 秒から 120 秒までは 30 秒毎、120 秒から 300 秒までは 60 秒毎にモルタル水分計で曝露面を測定した。

##### (5) 表面吸水速度

既往文献<sup>5)</sup> を基に表面吸水試験機 (SWAT) を用いて注水から 10 分後の表面吸水速度を測定した。

#### 3.4 実験結果

##### (1) 外観の変化

曝露 6 年目の曝露面の様子を写真-1 に示す。S-1 および S-2 にはかぶりの剥落がみられないのに対し、LNS および N の供試体はかぶりが剥落している。亜硝酸リチウム系表面含浸材は鉄筋の不動態被膜を再生することで鉄筋腐食を抑制するのだが、曝露 4 年目の亜硝酸リチウムの水分抑制効果は既往の研究<sup>6)</sup> に示されていることから、本環境下 (平均月飛来塩分量は  $10\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$ ) でのその耐用年数は 4~5 年程度と推察される。

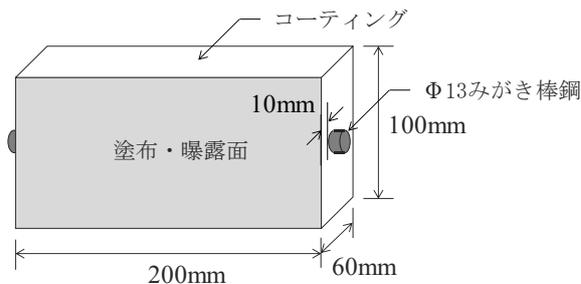


図-7 供試体の形状および寸法

表-3 コンクリートの調合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )				
		W	C	S	G	Cl <sup>-</sup>
65	49	201	309	842	881	2.4

表-4 供試体名および使用した表面含浸材

供試体名	主成分	塗布量	塗布回数
N	無塗布		
S-1	シラン・シロキサン	600ml/m <sup>2</sup>	2 回
S-2	シラン・シロキサン	300g/m <sup>2</sup>	2 回
LNS	亜硝酸リチウム	150g/m <sup>2</sup>	一晩含浸

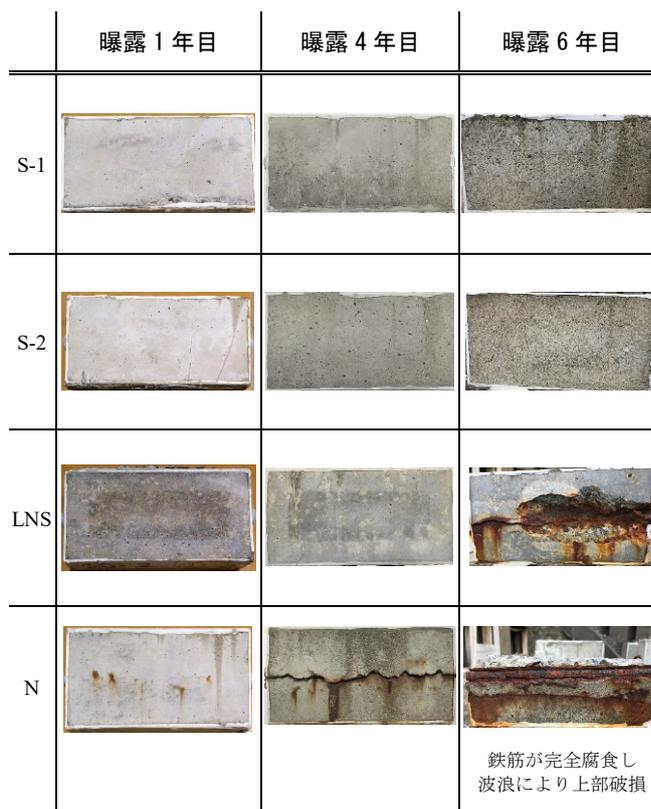


写真-1 曝露面の様子

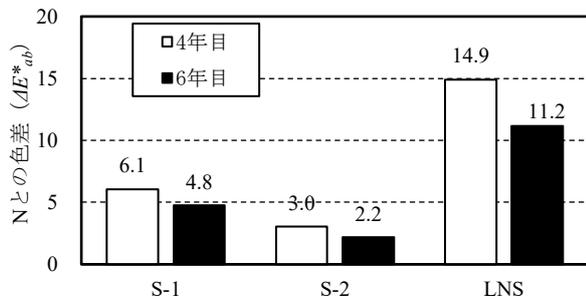


図-8 色差

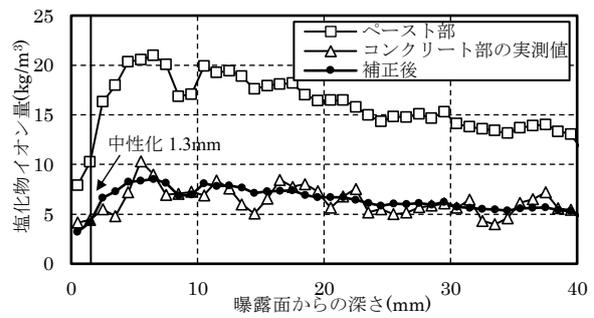


図-9 Nの塩化物イオン量

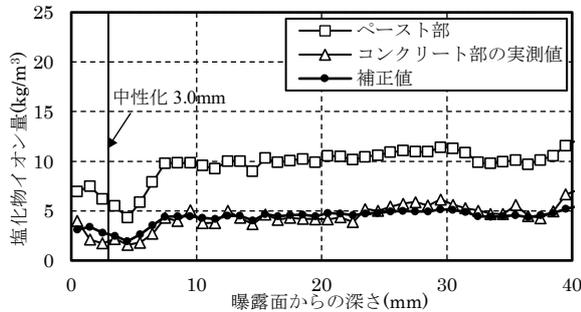


図-10 S-1の塩化物イオン量

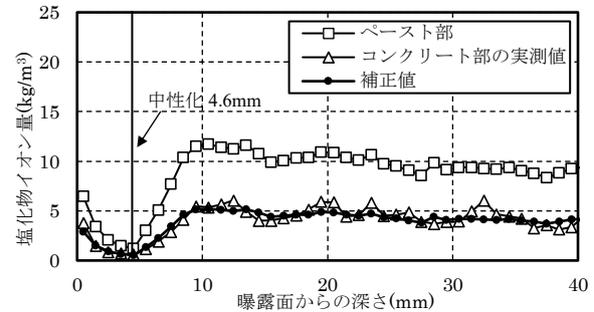


図-11 S-2の塩化物イオン量

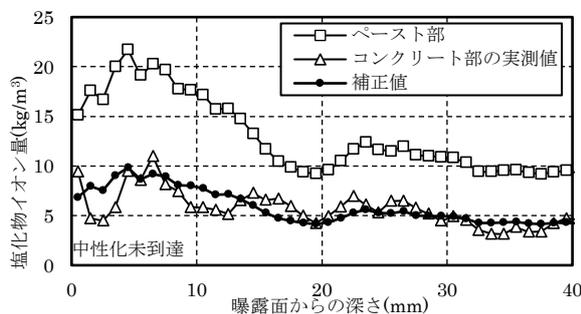


図-12 LNSの塩化物イオン量

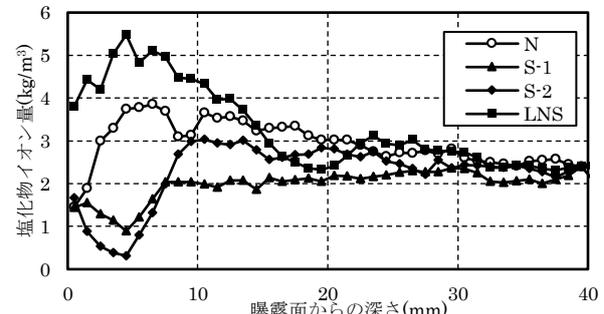


図-13 塩化物イオン量

含浸材を塗布した供試体の無塗布を基準としたときの色差の曝露4年および曝露6年での測定結果を図-8に示す。色の許容差の事例<sup>2)</sup>において今回の値は、S-1はA級許容差の「色の離間比較では、ほとんど気付かれない色差レベル」、S-2はB級許容差の「印象レベルでは同じ色として扱える範囲」、LNSはC級許容差の「JIS標準色票、マンセル色票等の1歩度に相当する色差」とされる。S-1およびS-2は表面含浸材による色差の変化は小さいと言える。

## (2) 塩化物イオン量

EPMA分析では骨材のピクセルを含むコンクリート部の塩化物イオン量の実測値および骨材のピクセルを含まないペースト部のみの塩化物イオン量のデータを得た。

EPMA分析は1つの断面に依存するため、骨材分布の影響を受けやすい。そこで式(3)により数値の補正を行い、骨材が均一に分布している場合の塩化物イオン量を算出した。

$$p = q \cdot \frac{r}{s} \quad (3)$$

ここに、 $p$ ：骨材分布を一定とした場合の

塩化物イオン量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),

$q$ ：ペースト部分の塩化物イオン量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),

$r$ ：全ての深さの塩化物イオン量の平均 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),

$s$ ：全ての深さのペースト部分の

塩化物イオン量の平均 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

各供試体のEPMA分析による塩化物イオン量を図-9～図-12に示す。また、中性化深さをそれぞれ示す。中性化領域では塩分の乖離と内部への濃縮現象がみられる。

EPMA分析は骨材分布の影響等により内部での塩化物イオン量が  $2.4\text{kg}/\text{m}^3$  を超えていると推測される。

表面からの深さ40mmでは内在塩化物イオン量を初期の内在塩分量としての  $2.4\text{kg}/\text{m}^3$  となるよう補正を行った全供試体の塩化物イオン量の分布を図-13に示す。LNSの塩化物イオン量は概ね無塗布Nの供試体と同じ傾向を示した。S-1およびS-2は曝露後6年経過した時点において無塗布より塩分浸透が抑えられており、表面含浸材による塩分浸透抑制効果が見られる。

表-5 見かけの拡散係数

供試体名	C <sub>0</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	D <sub>ap</sub> (cm <sup>2</sup> /day)
N	2.3	0.72
S-2	1.4	0.17
LNS	3.7	0.22

(3) 見かけの拡散係数

フィックの拡散方程式による回帰分析を行い、見かけの拡散係数を算出した。既往の研究では式(4)を用いて非含浸部と含浸部でそれぞれ見かけの拡散係数を算出している<sup>7)</sup>。本研究では、中性化の影響を排除するため、式(2)にて非含浸部での見かけの拡散係数のみを算出し、検討を行った。なお S-1 は塩化物イオン量に表面からの勾配が無い(拡散係数が無限小の)為、除外した。

なお、回帰分析は以下の条件で行った。

- 内在塩化物イオン量：2.4kg/m<sup>3</sup>
- 曝露期間：6年間
- 中性化による塩分の移動で最も濃度が高くなっている位置以降のデータを使用

$$C(x, t) = C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{1}{2\sqrt{t}} \left( \frac{t_h}{\sqrt{D_h}} + \frac{x-t_h}{\sqrt{D_c}} \right) \right) \right) + C(x, 0) \quad (4)$$

ここに、t<sub>h</sub>：含浸深さ(mm)，t：経過年数(年)

D<sub>h</sub>：含浸部の見かけの拡散係数(cm<sup>2</sup>/日)，

D<sub>c</sub>：非含浸部の見かけの拡散係数(cm<sup>2</sup>/日)

回帰分析にて算出した見かけの拡散係数および表面塩化物イオン量を表-5 に示す。無塗布の供試体と比べ特に S-2 の見かけの拡散係数は N の 1/4 程度となり、表面含浸材の塩分浸透抑制効果がみられた。この効果は試験方法が異なる図-5 と一概には比較できないが、W/C=65%が W/C=37%程度の低減効果に相当する。

回帰分析で求めた見かけの拡散係数を使用した予測値と実測値を図-14~図-16 に示す。予測値と実測値は当然ながら概ね同じ値となっている。表面塩化物イオン量が実測値と予測値で大きく異なるのは予測値では中性化による塩分濃縮の影響を受けている範囲を除外して回帰分析を行った為である。見かけの拡散係数を実構造物において精度良く求めるための検討が今後必要である。

(4) 水分抑制効果

曝露 6 年目の表面含水率を図-17 に示す。表面含浸材を塗布した供試体は無塗布に比べ低い値を推移した。

曝露 6 年目の 10 分後の表面吸水速度を図-18 に示す。表面含浸材を塗布した供試体は表面吸水速度が小さく、吸水を抑制している。しかし LNS は S-1 および S-2 に比べ表面吸水速度が高い結果となった。鉄筋腐食抑制においては、水分の侵入抑制が非常に効果的かつ重要であることが、本島の曝露試験からも示唆された。

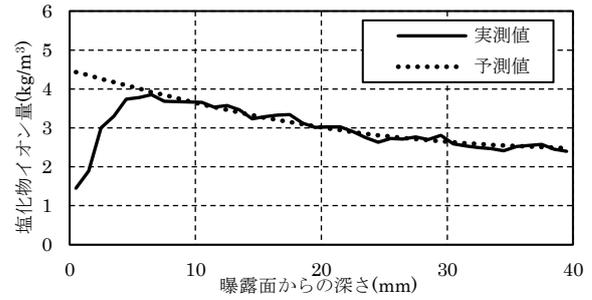


図-14 Nの塩化物イオン量の分布

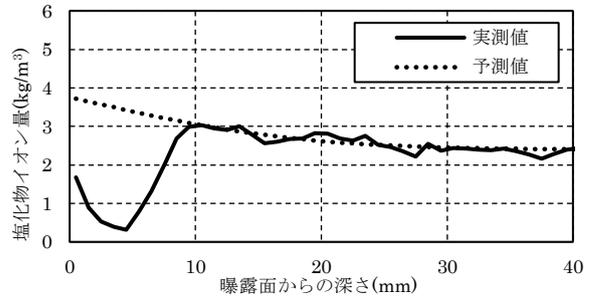


図-15 S-2の塩化物イオン量の分布

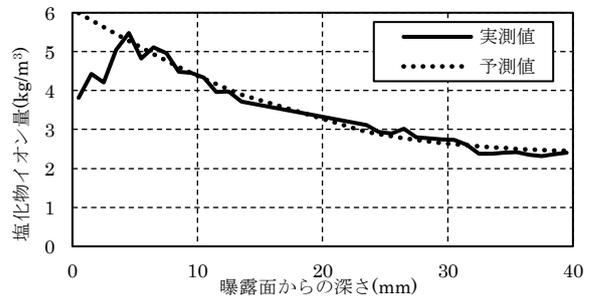


図-16 LNSの塩化物イオン量の分布

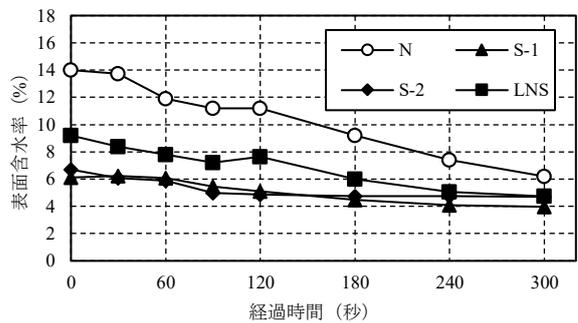


図-17 表面含水率

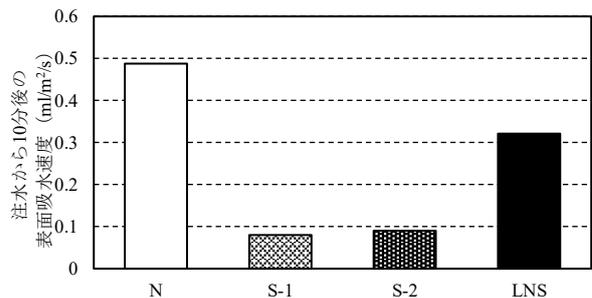


図-18 表面吸水速度

#### (5) 見かけの拡散係数と表面吸水速度の関係

10 分後の表面吸水速度と見かけの拡散係数の関係を図-19 に示す。表面含浸材を塗布した供試体は表面吸水速度が小さい。拡散係数はあくまでコンクリートの物理的構造を代表する指標であるが、吸水を抑制することにより塩化物イオンの見かけの拡散係数が小さくなる可能性が示唆された。さらに、表面含浸材を塗布した場合の見かけの拡散係数は、非破壊試験にて推定できる可能性が示唆された。

#### (6) 今後の塩化物イオン量の予測

端島の鉄筋コンクリート構造物群のかぶり厚さは小さいもので 30mm<sup>l)</sup>であるので、今後の塩化物イオン量の予測を、表-6 の見かけの拡散係数を用いて試算を行った。塩化物イオン量の推移の試算結果を図-20 に示す。LNS は曝露 5 年までは塩分の浸透を抑制しているが、曝露 5 年以降は次第に塩化物イオン量が増加し、曝露 20 年ほどで無塗布と同程度の塩化物イオン量となる試算結果となった。S-2 は無塗布の供試体に比べ塩分を抑制できる結果となった。

#### 4. まとめ

本研究より、以下の知見が得られた。

- (1) 高水セメント比の供試体でも水セメント比と見かけの拡散係数には相関が見られたが、表面含浸材の塗布は、本試験方法における水セメント比換算で見かけ上 W/C=65%が W/C=37%程度に低減する効果があり、塩分浸透抑制の手法として効果的であることを曝露試験の結果と併せて示した。
- (2) 月飛来塩分量 10mg/dm<sup>2</sup>/day 環境下に置いて、表面含浸材を塗布した供試体は塩分浸透抑制による鉄筋腐食抑制効果が認められた。
- (3) 亜硝酸リチウムの含浸材を塗布した供試体は、水分が侵入することで鉄筋の腐食が進んだ為、鉄筋の腐食を誘発したと思われる。かぶり厚さが 10mm の供試体の本環境におけるその耐用年数は 4~5 年程度と推察される。
- (4) 吸水を抑制することによって塩化物イオン量の見かけの拡散係数が小さくなる可能性が示唆され、さらに、塩分の浸透抑制効果を非破壊試験によって評価できる可能性が示唆された。

#### 謝辞

本研究にあたり、株式会社八洋コンサルタントの田中章夫様、EPMA を測定していただいた一般社団法人日本建築総合試験所の木野瀬透様に大変お世話になりました。また、本研究は長崎市の特例な許可を得ています。関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。

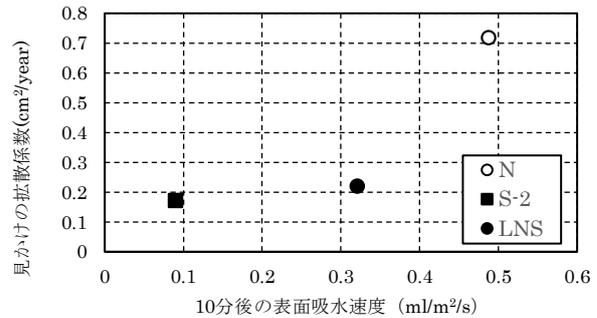


図-19 表面吸水速度と見かけの拡散係数

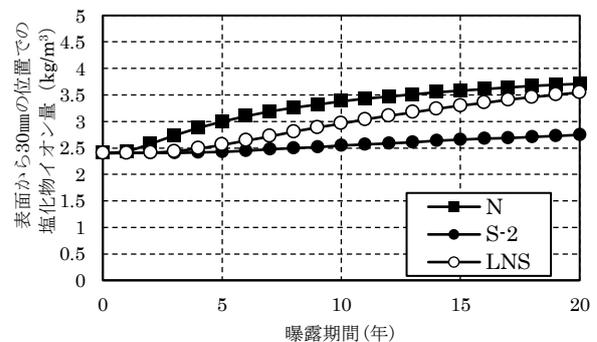


図-20 表面から 30 mm の位置での塩化物イオン量の推移

#### 参考文献

- 1) 軍艦島コンクリート構造物劣化調査 WG：軍艦島コンクリート構造物の劣化調査報告書，pp.41-44,113-117，2013.3
- 2) 東洋インキ株式会社ウェブページ参照：<https://www.toyoink1050plus.com/color/chromatics/basic/005.php> (閲覧日：2019.1.13)
- 3) 烏田 慎也，佐川 康貴，山時 翔，濱田 秀則：電気泳動法の実効拡散係数と浸漬法の見掛けの拡散係数との関係に関する実験的考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，No.1，2013
- 4) 清水峻，崎原康平，山田義智，濱崎仁：長崎県軍艦島における飛来塩分輸送状況の推定に関する考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，2015
- 5) 林和彦，細田暁，Usman AKMAL，藤原麻希子：コンクリートの表面吸水試験における計測方法およびデータ処理方法の提案，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1zpp.1804-1829，2012
- 6) 篠原佳代子，今本啓一，清原千鶴：軍艦島に 4 年間暴露した表面含浸材塗布コンクリートの鉄筋腐食抑制効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.39，No.1，2017
- 7) 遠藤裕丈，田口史雄，小野俊博，登靖博：表面含浸材を施工したコンクリートの塩化物イオンの拡散予測に関する基礎的検討 寒地土木研究所 耐寒材料チーム，寒地土木研究所月報，No.662，2008