

論文 塩害暴露実験によるシラン系含浸材の腐食抑制効果の検討

小笠原 啓人^{*1}・久保 善司^{*2}・野上 克宏^{*3}・笠谷 秀雄^{*4}

要旨：コンクリート構造物の塩害対策としてシラン系含浸材による表面処理工法が挙げられる。形成される含浸層は、外部からの塩分の浸透を抑制すると同時に、内部の水分逸散の両方によって腐食抑制効果が得られる。一方、塗膜系のものより遮塩性が劣ること、内在塩を多量に含む場合には、水分逸散による腐食防止効果には限界があることが知られている。本研究では、内在塩を含まない新設時の耐久性向上策および内在塩を含む場合の腐食抑制効果について、過酷な塩害環境として知られる親不知海岸で塩害暴露実験を実施し、暴露約8年後のシラン系含浸材の腐食抑制効果について検討を行った。

キーワード 塩害 鉄筋腐食 飛来塩分 シラン系含浸材 塩分浸透予測

1. はじめに

海洋に囲まれた我が国の地理的要因から、塩害はコンクリート構造物の代表的な劣化原因とされる。季節風の影響を受ける日本海沿岸地区は、多量の飛来塩分がコンクリートに供給される厳しい塩害環境として知られている¹⁾。浸透した塩化物イオンがある限界量を超えると、鉄筋の腐食が生じて、その膨張圧によってかぶりコンクリートのひび割れや剥離、剥落などの変状を生じる²⁾。

塩害対策は、新設時においては、コンクリート品質やかぶりを確保することが基本であるが、厳しい環境条件下にある場合には、表面処理によって外部からの塩化物イオンの浸透を遮断する方法が適用されることもある。既にコンクリート中に塩化物イオンを含む場合には、その浸透量や浸透範囲、対象となる部材の残存供用期間などを考慮して適切な対策工法が選択される。なお、新設および既設のいずれにおいても、塩害の劣化進行は環境条件に大きく左右されるため、費用対効果の高い対策、あるいは経済的な制約条件の観点から、適切な補修戦略を実施するため、環境条件を考慮した設計および対策選定の重要性も高まりつつある³⁾。

腐食の発生および進行においては、塩化物イオン量および含水状態、コンクリート温度などが支配的な要因となり、構造物の置かれた環境条件と密接な関係にある。

飛来塩分の影響については、コンクリート標準示方書

²⁾において、塩化物イオン浸透予測に用いる表面塩化物イオンの設定値が示されており、塩害環境の影響を大きく分類するとともに、海岸からの距離が考慮されている。含水状態については、同品質および同一の塩化物イオン量においても、含水状態によって腐食速度が変化することが知られている⁴⁾。

シラン系表面含浸材においては、塩化物イオンの浸透抑制と、水分逸散効果が期待でき、塩分浸透抑制による効果と、かぶり部分の含水状態を低く維持する効果が期待できる。塗膜材料に比べて容易かつ短期に施工を行うことも可能である。さらに、施工後も外観に変化が無く、その後の変状に対するモニタリングが容易であり、再補修性にも優れる特徴を有する。そのため、塩害対策の一つとして耐久性向上あるいは暫定的な措置を含めて費用対効果の高い対策工法として位置づけられる。

他方、多量の塩化物イオン量を含む場合には、その腐食発生および進行抑制には限界があることが報告されており⁵⁾、本研究では、過酷な飛来塩分環境下において、内在塩を含まない新設時の耐久性向上対策および内在塩を含む補修対策時の両者を想定した供試体を暴露し、シラン系含浸材適用後の腐食状態の電気化学的測定によるモニタリングを実施、その腐食抑制効果を検討するとともに、暴露6年後の塩分浸透分析を行い、長期暴露後の含浸処理効果を検討することとした。

表 - 1 供試体の示方配合

W/C (%)	s/a (%)	Cl ⁻ (kg/m ³)	単位量(kg/m ³)					AE 減水剤(cc/m ³)	AE 助剤(cc/m ³)
			W	C	S	G	NaCl		
65	46	0	175	272	828	968	0	1020	1088
65	46	2.2	175	272	824	968	3.6	907	1088

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科環境デザイン学専攻 (学生会員)

*2 金沢大学 理工学域環境デザイン学類准教授 (正会員)

*3 (株) ネクスコ・エンジニアリング新潟 土木技術部 技術・調査課 (正会員)

*4 旭化成ジオテック (株) 技術部

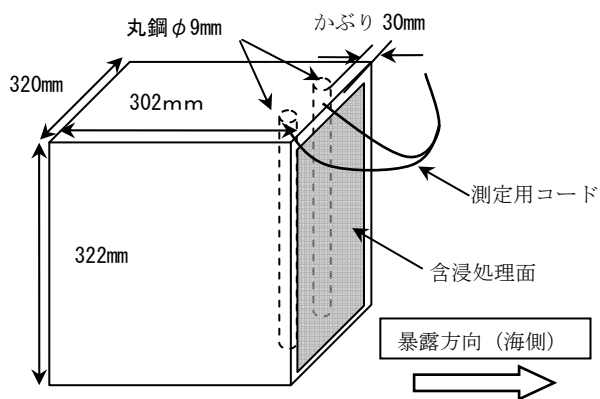


図 - 1 腐食モニタリング用供試体の概要

2. 実験概要

2.1 供試体

(1) コンクリート

セメントとして普通ポルトランドセメントを用いた。細骨材として手取川産の骨材(表乾密度: $2.62\text{g}/\text{cm}^3$, 吸水率: 1.33%)を用い, 粗骨材として手取川産の骨材(表乾密度: $2.61\text{g}/\text{cm}^3$, 吸水率: 1.91% , $G_{\text{max}}: 20\text{mm}$)を用いた。所定の内在塩化物イオン量とするため, 塩化物として NaCl を用い, 細骨材置換とした。風化等による劣化を受け品質が低下している既設構造物を想定し, 水セメント比を若干高めの 65% とした。供試体の示方配合を表-1 に示す。混和剤に関しては, 所定のスランプおよび空気量を得るために必要な量を使用した。

(2) シラン系含浸材

耐久性の改善や性能の向上を目的として開発され, 揮発性の低いシロキサンと浸透性に優れるシランを混合した市販のシラン・シロキサン系含浸材を標準適用量である $200\text{g}/\text{m}^2$ 適用した。また, 比較のため, 無処理のものを用意した。

(3) 塩化物イオン量

新設コンクリート等の耐久性向上対策を想定した塩化物イオン無混入のものと, 既設コンクリートにおける補修時を想定し, 暴露開始当時に一般的に用いられていた腐食発生限界塩化物イオン量の範囲内である $2.2\text{kg}/\text{m}^3$ の塩化物イオンを混入したものを用意した。

(4) 供試体の作製

腐食モニタリング用供試体 ($322 \times 320 \times 302\text{mm}$) と小型供試体 ($200 \times 100 \times 100\text{mm}$) を用意した。打設・脱型後, 湿封養生を5日間行った。さらに, 十分な含浸が得られるよう, 表面水分率が 5% 程度となるまで気中で乾燥させた。乾燥後, 打設面(検討面)に下地処理を施し, 含浸材を塗布した。含浸材の養生期間として2週間静置した。

腐食モニタリング用供試体については含浸処理面以外の5面には, ポリマー含浸コンクリートの永久型枠を

表 - 2 自然電位による腐食判定基準

電位(mV vs Ag/AgCl)	腐食の基準
$E > -80$	非腐食
$-80 \geq E \geq -230$	不確定
$-230 > E$	腐食

表 - 3 分極抵抗による腐食判定基準

分極抵抗($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	腐食速度の基準
$R > 130$	非腐食
$130 \geq R \geq 52$	低～中
$52 \geq R \geq 26$	中～高
$26 > R$	高～激しい

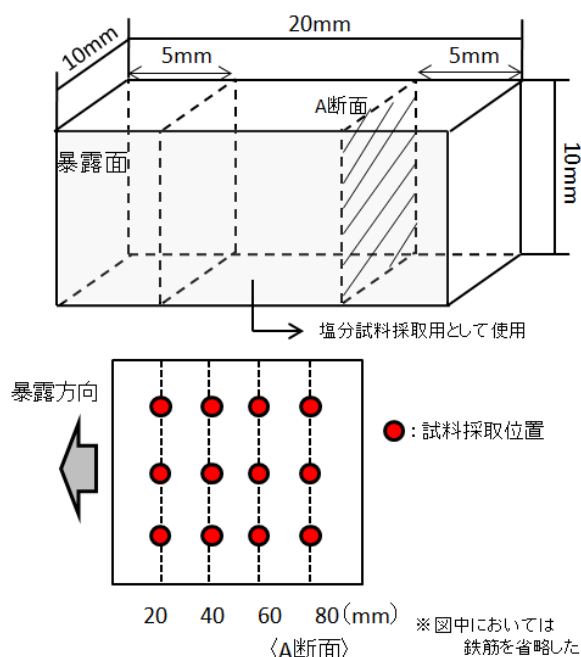


図-2 小型供試体の試料採取位置

用いた。内部にはかぶり 30mm 位置に直径 9mm の丸鋼 (SR235) を埋設し, 腐食モニタリングに用いるものには測定用の耐候性コードを接続した。

小型供試体については, 検討面以外の5面にエポキシ樹脂による表面処理を施すことにより, 検討面のみ環境作用を受けるようにした。内部にはかぶり 30mm 位置に直径 9mm の丸鋼 (SR235) を埋設した。供試体完成後, 2006年1月に新潟県糸魚川市親不知地区に暴露した。小型供試体は, 2006年6月に暴露した。供試体概要を図 - 1 および図 - 2 に示す。

2.2 測定項目

(1) 腐食モニタリング

腐食モニタリング(自然電位, 分極抵抗)は, 携帯型腐食診断器 (Ag/AgCl電極) を用いて, 年数回程度実施した。腐食判定基準として, ASTM C 876およびCEBの基

準を用いた^{6), 7)}。自然電位および分極抵抗による腐食判定基準を表 - 2および表 - 3に示す。

(2) 塩分分析

暴露開始6年後に小型供試体を回収し、簡易分析法(JCI-SC5)に準拠した塩分分析を実施した。塗膜の隙間から塩化物イオンが浸入しているおそれがあるため、両端50mmを切断し、中央100mm部分を試料採取に用いた。表面から20mm毎に3点ドリルで削孔した。得られた粉末を乳鉢に移し、粗粒分を粉碎し、より細かなものとした。自動塩分滴定装置を用い、各深さの塩化物イオン量を測定した。削孔の手順や試料採取位置を図 - 2に示す。

(3) 供試体質量

小型供試体の質量を感量0.1g、秤量6.2kgのはかりを用いて測定した。質量変化を暴露開始時の供試体質量で除し、質量増加を正として質量変化率を求めた。質量変化率の経時変化から含浸材の水分制御効果を検討した。なお、暴露時の含水率は55～60%程度であった。

3. 暴露環境に関する検討

(1) 暴露条件

波浪の影響を直接受けないものの、冬期の季節風などの影響により飛来塩分の影響を強く受ける沿岸環境として、新潟県糸魚川市親不知地区を選定した。供試体は海岸線から30m離れた高速道路の高架下に暴露した。

(2) 気象条件

気象データは、気象庁 HP より入手した⁸⁾。当該地区における年間気象データの平年値を表 - 4 に示す。また、月別降水量および平均風速の平年値を図 - 3 に示す。気象庁が公開する気象データのうち、糸魚川観測所において1981年から2010年までに観測されたデータの平年値を用いた。なお、この観測所は暴露地点から東に約10kmの距離に位置し、海岸からの距離は約500mである。

当該地区の気象区分は、日本海側気候であり、年間を通して降水量が多く、冬季の季節風と降雪を特徴とする。月別降水量から、11月から1月にかけての冬期に降水量が多いこと、同時期においては平均風速も年間で最も大きくなることが確認される。また、この季節風が多量の飛来塩分の発生原因であるため、過酷な塩害環境として知られている。なお、高架下での暴露であるため、降水および日射の影響は緩和されている可能性が高い。

4. 結果および考察

4.1 水分逸散効果

同一環境下に暴露した小型供試体の質量変化率の経時変化を図 - 4 に示す。

無処理のものは、塩化物イオンの混入の有無にかかわらず、暴露開始から質量増加が増加した。塩化物イオン

表 - 4 年間気象データの平年値

降水量	平均気温	平均風速	日照時間
(mm)	(℃)	(m/s)	(時間)
2834.7	14.3	2.6	1589.9

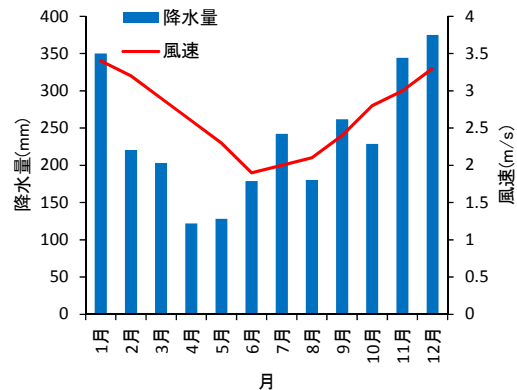


図 - 3 月別降水量および風速の平年値

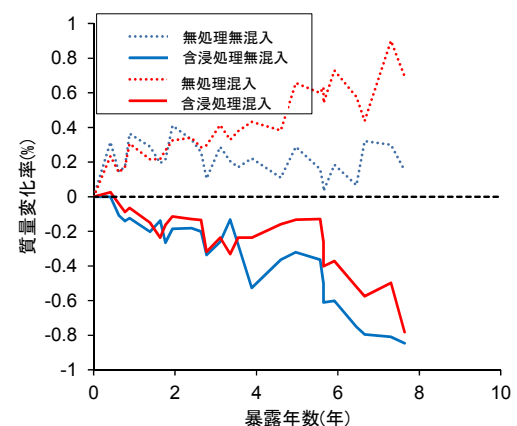


図 - 4 質量変化率の経時変化

を混入したものの質量増加は若干大きかった。天候に伴う乾湿の影響を受けながら、徐々に吸水による質量増加を生じたものと考えられる。同一配合の飽和水量と質量変化率から推定した含水率は、暴露8年後においては、塩化物イオン無混入のもので60～65%程度となり、混入のものでは70～75%程度となった。

含浸処理のものにおいては、塩化物イオンの混入の有無にかかわらず、暴露開始時から徐々に質量減少率が低下し、暴露約8年後においては、1%程度減少した。含浸処理による水分逸散効果が発揮され、その効果が持続しているものと考えられる。含浸処理されたものの含水率は50%程度となった。

既往の研究において、鉄筋の腐食速度は含水率に大きな影響を受け、含水率50%程度においてはその腐食速度が大きく低下することが報告されている⁴⁾。小型供試体と腐食モニタリング供試体では供試体寸法が異なるため、上記と同一の含水率ではないものの、かぶり近傍の

含水状態は類似しているものと推察される。含浸処理されたものでは腐食速度の大幅な低下が可能な含水率に維持されている可能性が高いものと考えられる。したがって、含浸処理により、長期間にわたる水分逸散効果を期待でき、鉄筋腐食が抑制されるものと考えられる。

4.2 塩化物イオン浸透

(1) 塩化物イオン浸透抑制効果（含浸処理）

図 - 5 より、含浸処理供試体の塩化物イオンの分布は、深さ2cmで 0.3kg/m^3 となり、それ以降の深さにおいては、 0.1kg/m^3 以下であった。暴露6年後においても塩化物イオンの浸透はきわめて少なかった。さらに長期の検討も必要であるものの、厳しい塩害環境下においても含浸処理による遮塩効果は発揮されたものと考えられる。

なお、対象とした暴露期間においては、腐食発生に影響を与える程度の塩化物イオンは浸透してないものと考えられるため、腐食モニタリングにおける考察においては、含浸処理のものの塩化物イオン量は、暴露初期と変化していないものとして考察を行うこととした。なお、無処理のものの塩分浸透予測については後述する。

(2) 塩化物イオン浸透結果（無処理）

暴露6年後の塩化物イオン無混入無処理のもので実施した塩分分析結果から得られた分布を図 - 5 に示す。図中には、4.2 (3) で述べる方法による塩分浸透予測に基づく分布を示す。

表面近傍においては、 4kg/m^3 を上回る塩化物イオン量となり、かぶり位置では約 3kg/m^3 程度の塩化物イオン量であった。比較的短期間に多量の塩化物イオン量が浸透しており、当該環境は厳しい塩害環境下にあることが確認できる。これに対して、上述のとおり含浸処理のものでは、当該地域において良好な塩分浸透抑制効果が発揮されたものと考えられる。なお、浸透分布から推定した総浸透量は、無処理の約12分の1程度であった。

(3) 塩化物イオン浸透予測（無処理）

塩化物イオンの浸透予測については、表面塩化物イオン濃度と拡散係数を用いた予測手法がコンクリート標準示方書に示されており、その方法を用いることとした（示方書法）。一方、比較的短い期間の予測を行う上で、表面塩化物イオンが経時変化する影響を考慮するため、丸屋らの提案した方法⁹⁾についても検討を行うこととした（丸屋提案法）。この場合、表面塩化物イオン量は時間の二乗根に比例するため、その係数は、6年後の分析結果に最も適合するよう誤差の自乗値が最小となるように求めた。拡散係数はコンクリート標準示方書に示される式を用いた。なお、この際にW/Cの適用範囲は満足していない。両方法の解析条件を表 - 5 に示す。

予測式による結果と実測を比較すると、対象とする暴露8年程度においては、示方書による結果の方が塩分浸

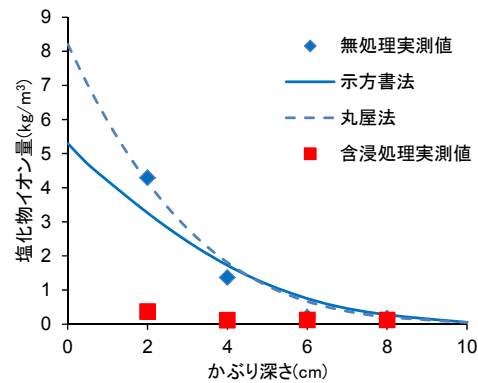


図 - 5 6年目における塩分分析結果および予測値

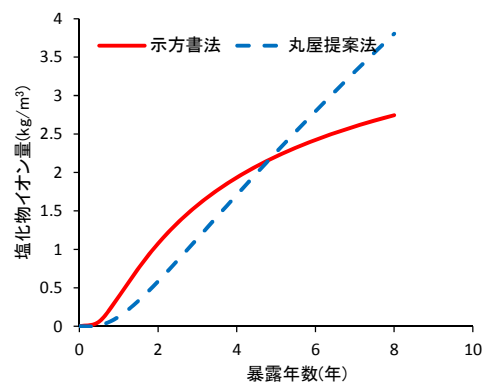


図 - 6 無処理供試体の深さ3cmにおける予測値の経時変化

表 - 5 塩分予測における解析条件

	示方書法	丸屋提案法
拡散係数 D ($\text{cm}^2/\text{年}$)	1.4	1.4
表面塩化物イオン量 $C_0(\text{kg/m}^3)$	5.2	8.2
表面塩化物係数 $S(\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \sqrt{\text{年}}))$	—	3.3

透を若干小さく予測しており、丸屋らの提案した方法の結果の方が実測結果に近かった。原因としては、丸屋らの方法においては、6年後の表面塩化物イオン量が示方書の方法よりも大きいこと、短期間であるため、表面塩化物イオンを時間的に変化させた方が実際の浸透挙動に近い分布となったものと考えられる。なお、親不知海岸における構造物の表面塩化物イオンについては、W/Cが55%であるコンクリートにおいて15年で 7kg/m^3 という報告もあり¹⁰⁾、検討に用いた表面塩化物イオン量は、現実と乖離した値ではないものの、この手法では、後述するように6年目以降も表面塩化物イオンが増加するため、それ以降の予測は過大評価となる可能性がある。

本研究では予測方法の妥当性を検討することが目的ではなく、対象とした暴露期間の塩分浸透を予測し、腐

食モニタリング結果の検討におけるかぶり位置の塩化物イオンの経時変化を推定することが目的であるため、ここでは、対象期間を比較的良好に予測しえと考えられる示方書の方法を、無処理のかぶり位置での塩化物イオン量の経時変化を推定に用いることとした。

示方書および丸屋提案法によるかぶり深さ3cm位置における塩化物イオン量の推定値を図-6に示す。現在、コンクリート標準示方書で提案されている腐食発生限界塩化物イオン量の算定式においては、本試験供試体のW/Cが適用範囲外であることから、それまでに閾値とされている $1.2\sim 2.4\text{kg/m}^3$ 程度を参考に²⁾、 2.4kg/m^3 を発生限界の目安として考察することとした。

塩化物イオン無混入の無処理のものでは、暴露6年程度で腐食発生限界量程度の塩化物イオンに達すると予想され、暴露8年後においては 2.7kg/m^3 程度と予想される。なお、初期塩化物イオンを混入のものは、無混入の予測値に初期塩化物イオン量 2.2kg/m^3 を加えた値とした。そのため、暴露1年程度で限界量に達する予想される。

4.3 腐食モニタリング結果

腐食モニタリングによって得られた自然電位と分極抵抗の経時変化を図-7および図-8に示す。図中には表-2および表-3に示す腐食の判定基準を記載した。

(1) 塩化物イオン無混入の場合

自然電位の経時変化から、無処理のものでは、暴露開始時から徐々に自然電位が低下する傾向が認められ、暴露3年以降では不確定領域の電位となることもあった。4.2の塩分浸透予測結果からは、かぶり位置の塩化物イオン量が増加し、腐食しやすい状態となっているものと考えられる。浸透予測からは、6年後において腐食が発生する塩化物イオン量が予測されているものの、自然電位は不確定領域を超えて腐食領域へは低下しなかった。

含浸処理のものでは、概ね非腐食領域に維持されていた。塩分浸透抑制および水分逸散効果により腐食しにくい状態が維持されているものと考えられる。

分極抵抗の経時変化から、含浸処理の有無にかかわらず、いずれのものも非腐食状態の分極抵抗を示した。無処理のものはコンクリートが腐食を生じやすい状態となっているものの、腐食は発生していないものと考えられる。その一因として、4.1で述べたとおり無混入の無処理のものの含水率が顕著に高くなかったことが挙げられる。長期の測定継続を含めて詳細を明らかにする必要がある。含浸処理のものでは、暴露開始時から分極抵抗は増加傾向あるいは維持されており、含浸処理による遮塩および水分逸散がなされているものと考えられる。

(2) 塩化物イオン混入 (2.2kg/m^3) の場合

自然電位の経時変化から、無処理のものでは、暴露開始から徐々に卑側へ推移し、暴露3年後に腐食領域に達

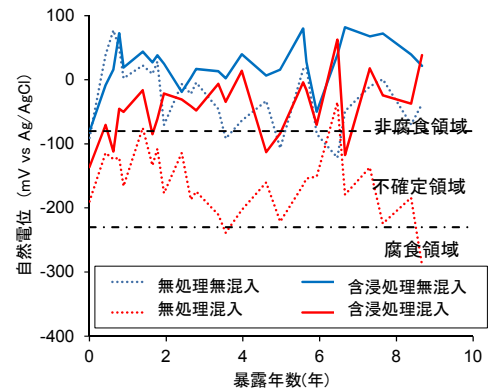


図-7 自然電位経時変化

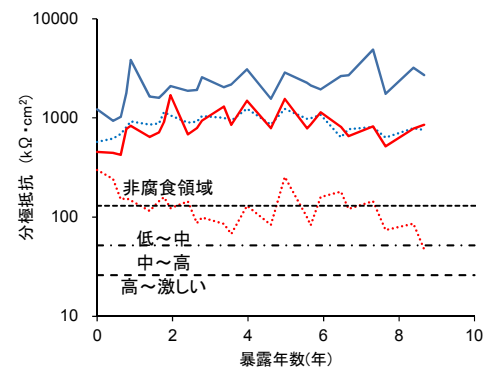


図-8 分極抵抗経時変化

した後は不確定領域と腐食領域を推移するものの、電位の低下を示した。これに対して、含浸処理のものでは、不確定領域の電位を示すことはあるものの、概ね腐食領域の電位に保たれ、若干貴側に推移する傾向が認められる。腐食発生限界塩化物イオン量に近い初期塩化物イオンを含むにもかかわらず、遮塩および水分逸散により腐食しにくい状態に維持されているものと考えられる。

分極抵抗の経時変化から、無処理のものは、暴露開始時より徐々に分極抵抗は小さくなり、暴露2年以降、「小から中」の腐食速度と判断される分極抵抗を示し、暴露8年後においては「中から高」の腐食速度と判断される分極抵抗に達した。4.2(3)の塩分浸透予測からは、暴露1年程度で 2.4kg/m^3 程度と予想されており、予測結果と対応する結果が得られ、予想された暴露年数以降から腐食が発生しているものと考えられる。

これに対して、含浸処理のものでは、暴露開始以降、非腐食領域の分極抵抗を維持していた。含浸処理効果によって、かぶり位置の塩化物イオンの増加を抑制し、含水率が低く保たれたことにより、腐食の発生を暴露8年間にわたり抑制することができたものと考えられる。

4.4 含浸処理による腐食抑制効果

塩化物イオン量が腐食発生限界塩化物イオン量程度までであれば、含浸材の遮塩効果および水分逸散効果によって、鉄筋の腐食抑制が可能であるものと考えられる。

その期間としては、含浸材における塩分浸透予測手法に関するさらなる検討を要するものの、本研究程度の暴露期間は十分にその遮塩効果を期待できるものと考えられる。なお、塩化物イオンおよびコンクリートの含水率以外にもコンクリート温度も腐食発生および速度に影響を与えるため、さらなる検討が必要である。

5. 塩化物イオン量（推定値）と分極抵抗の関係

暴露 8 年目までの分極抵抗とモニタリング時に鉄筋位置に浸透していたと推定される塩化物イオン量との関係を図 - 9 に示す。図中には、表 - 3 に示す腐食の判定基準を記載した。

無処理の塩化物を混入したものでは、 2.5kg/m^3 を上回る塩化物イオン量以降、分極抵抗の結果から腐食速度の増加が推定された。腐食発生限界塩化物イオン量については各種の議論がなされているが、本研究の対象としたコンクリートと環境では、上記の値が閾値として考えられる。他方、無処理の無混入のものでは、上記の塩化物イオン量以下に概ね留り、非腐食の分極抵抗となった。

含浸処理のものについては、初期に塩化物イオンを混入したものであっても、上記の塩化物イオン量以下であり、さらに、含水率は無処理のものよりも低く抑えられている。含浸処理の塩分浸透予測においては更なる検討を行う必要があるものの、現状の状態が早期に大きな変化を生じる可能性は小さいものと考えられ、含浸処理による腐食抑制効果は持続するものと考えられる。

6. 結論

本研究の範囲内で得られた主な結果を以下に示す。

- (1) 腐食発生限界量程度の塩化物イオンを混入した無処理のものでは、暴露約 1 年程度で、自然電位および分極抵抗の測定結果より腐食の開始が推定された。塩化物イオン無混入の無処理のものでは、腐食の発生は確認されなかったものの、自然電位の結果から、腐食を生じやすい状態に推移していた。
- (2) 腐食発生限界量程度の塩化物イオンを混入した場合でも、含浸処理効果（遮塩、水分逸散）によって、厳しい塩害環境下においても腐食の発生抑制することが可能であった。
- (3) 暴露 6 年後のかぶり位置 3cm においては、腐食発生限界量程度の塩化物イオンの浸透が確認された。また、含浸処理されたものでは無処理の 1/10 程度に塩分浸透を抑制していた。
- (4) 対象としたコンクリートと環境において、腐食発生限界塩化物イオン量は 2.5kg/m^3 程度であった。
- (5) 含浸材の塩分浸透予測に関しては更なる検討が必要であるものの、厳しい塩害環境下においても遮塩

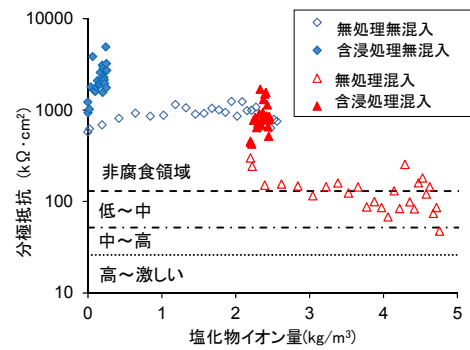


図 - 9 分極抵抗と塩化物イオン量の関係

および水分逸散による腐食抑制効果が発揮された。

参考文献

- 1) 青山 賽伸, 鳥居 和之, 松田 哲夫: 厳しい塩分環境下におけるコンクリート構造物の塩分浸透性に関する実証的研究, 土木学会論文集, No.746, V-61, pp.251-264, 2003
- 2) 土木学会: 2013 年制定コンクリート標準示方書 [維持管理編], 2013
- 3) 小笠原 啓人, 久保 善司, 野上 克宏, 山田 卓司: 異なる環境外力下における含浸材の腐食抑制効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.847-852, 2013
- 4) 小笠原 啓人, 久保 善司: 種々の要因が腐食促進に与える影響に関する検討, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 14 巻, pp.495-498, 2014
- 5) 小笠原 啓人ほか: 寒冷な沿岸地域における鉄筋腐食抑制を目的としたシラン系含浸材適用に関する検討, 平成 25 年度土木学会全国大会第 68 回年次学術講演集, V-500, 2013
- 6) ASTM C 876-91: Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Steel in Concrete, 1991
- 7) CEB Working Party V/4.1: Strategies for Testing and Assessment of Concrete Structures Affected by Reinforcement Corrosion (draft4) BBRI-CSTC-WTCB, 1997
- 8) 気象庁 HP 過去の気象データ検索: <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>, 2013
- 9) 丸屋 剛, 宇治 公隆: コンクリートへの塩分の拡散浸透に関する表面塩化物イオン量の定式化, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.11, No.1, pp.597-602, 1989
- 10) 横山 和昭, 大橋 岳, 松田 哲夫, 青山 賽伸: 塩害環境下のコンクリート橋に適用した塩害対策の追跡調査, コンクリート工学, Vol.42, No.3, 2004