

電気泳動法によるコンクリートの表面改質評価

Evaluation of Water-Repellent Treatment of Concrete Tested by Migration

緑川 猛彦

福島工業高等専門学校 建設環境工学科

Takehiko Midorikawa

Fukushima National College of Technology, Department of Civil Engineering

(2010年9月9日受理)

Concrete structures in Japan are exposed to two kinds of airborne salt, one from the sea and the other in the form of calcium chloride that is scattered on roads in winter. The airborne salt adheres to the surface of concrete and acts as a source of chloride ions, which gradually infiltrate into the concrete; as time passes, reinforcement embedded within the concrete is eventually corroded by these chloride ions. In order to prevent damage to concrete structures from airborne salt, the surface of the concrete is treated with water repellent. However, the effects of such treatment are not yet clear.

In this study, the relationship between the thickness of the water repellent layer and the chloride ion blocking ability across the concrete is examined using a migration test. The experimental results clearly show that the blocking ability is influenced by the thickness of the water-repellent layer.

Keywords: Water repellent agent, Airborne salt, Chloride ion, Migration test, Penetration depth

1. はじめに

日本は島国であることから、特に沿岸部における空気中の塩化物イオン濃度は相対的に高い傾向にある。さらに東北地方においては、冬期における道路の凍結を防止する目的で塩化カルシウムを散布することがあるため、空気中の塩化物イオン濃度は比較的高くなる傾向にある。これらの原因により空気中に存在する塩化物を一般的には飛来塩分と呼んでいるが、この飛来塩分はコンクリート構造物に塩害を発生させる主な要因となる。

コンクリートの塩害を防止する目的で、コンクリート表面を被覆する工法がある。表面被覆工法や表面改質工法と呼ばれるものである。表面被覆工法とは、塩化物イオン等の劣化要因がコンクリート中に浸入することを防止するために、コンクリート表面に物理的な膜を作製する工法¹⁾であり、一方、表面改質工法は、コンクリート表面付近に撥水効果を付与したり、コンクリート自体の再結晶化を促したりすることで、劣化要因の浸入を防ぎ劣化を防止する工法である。特に、表面改質工法は表面被覆工法に比較して施工が容易であり価格も安いことから、塩害を抑制する工法として近年関心が持たれている²⁾。

本研究では、表面改質材の一種である浸透性吸水防止材の効果を把握するとともに合理的な施工方法に資することを目的とし、電気泳動法を用いた実験により

浸透性吸水防止材の成分や塗布回数およびコンクリート塗布面の最適な湿潤状態などについて検討したものである。

2. 実験方法

2.1 実験材料および配合

実験に使用したコンクリート供試体の作製には、普通ポルトランドセメント ($\rho_c = 3.15 \text{ g/cm}^3$)、陸砂 ($\rho_s = 2.56 \text{ g/cm}^3$ 、吸水率 $Q = 1.9\%$)、碎石 ($\rho_g = 2.68 \text{ g/cm}^3$ 、 $G_{\max} = 20 \text{ mm}$ 、 $Q = 0.6\%$)、AE 減水剤を用いた。

Table 1 に実験で使用したコンクリートの配合を示す。本実験では水セメント比 (W/C) の影響を検討するために、W/C を変えた 2 種類の配合とした。

Table 2 に実験に使用した浸透性吸水防止材 (以下、吸水防止材と記す。) とその標準塗布量を示す。これらはいずれもシランを主成分とした撥水剤である。種類 A、B、C、D は製造メーカーが異なるものであり、E、F、G は製造メーカーが同じでシラン含有率が異なる

Table 1 Concrete mixture proportions

type	s/a (%)	w/c (%)	unit content (kg/m ³)					slump (cm)	air (%)
			w	c	s	g	admix		
1	44.4	50.0	167	346	747	980	6	12	7.3
2	47.2	62.5	160	261	864	1047	3	16	5.8

s/a : sand percentage, w/c : water to cement ratio,
w : water, c : cement, s : sand, g : gravel

Table 2 Ingredients of water repellent

agent	ingredient	standard applied quantity (g/m ²)
A	silane water repellent	250
B	silane water repellent	200
C	aqueous silane and aqueous polymer	100
D	aqueous silane	200
E	aqueous silane (contains 40 %)	250
F	aqueous silane (contains 50 %)	250
G	aqueous silane (contains 75 %)	250

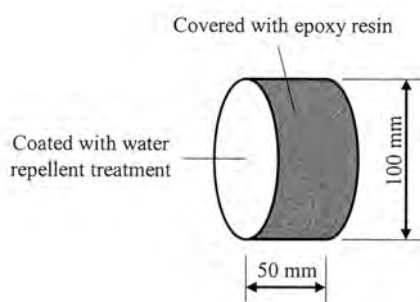


Fig.1 Treatment of the specimen

るものである。現在さまざまな化学メーカーにおいて多くの吸水防止材が販売されており、その中からこの7種類を無差別に選定し実験に使用した。標準塗布量は、各メーカーで発表しているカタログ値である。塗布量はメーカーや吸水防止材により異なり、おおよそ 100 g/m²から 250 g/m²であった。

2.2 電気泳動試験

Fig.1に電気泳動法に使用したコンクリート供試体を示す。供試体は、φ100mm×200mmの円柱供試体の端部を除く部分を、厚さ50mmに切断して作製した。供試体脱枠後20℃水中養生を4週間行い、その後50mmの厚さで乾式切断した。供試体の周面をエポキシ樹脂で覆い、断面片側(塩分浸入側)に浸透性吸水防止材を塗布した。吸水防止材の定着後、AASHT T-277に準じて真空飽和を行った。

Fig.2に電気泳動試験装置を示す。コンクリート供試体を挟んで両側に正負の電極を設置しており、その間に15Vの直流電圧を印加する。陰極側のセルには0.5 mol/lのNaCl溶液(850 ml)を、陽極側には0.3 mol/lのNaOH溶液(850 ml)が満たしてある。陰極側のNaCl中の塩化物イオンは負の電荷を持つため、電極間に電圧を印加すると、塩化物イオンはコンクリートの細孔中を通過して陽極側に電気泳動して行く。したがって、コンクリート中を通過する塩化物イオンの速度を測定することによって、吸水防止材を塗布したコンクリートの塩分浸透性が評価でき、強いては吸水防止材の性

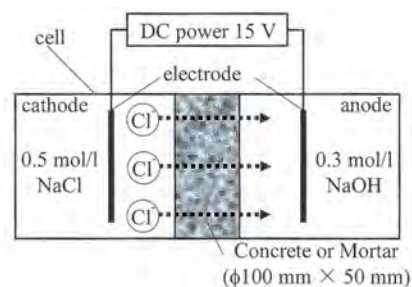


Fig.2 Experimental apparatus used in migration test

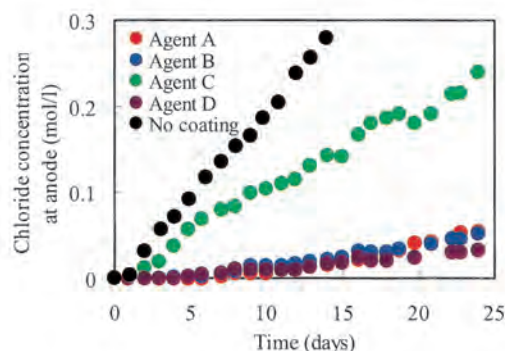


Fig.3 Concentration of chloride ions at anode over time

能をも評価することができる。

塩化物イオンの移動速度は、陽極側における塩化物イオン濃度の増加率より求めた。

3. 結果および考察

3.1 表面改質材の種類とその効果

Fig.3に経過時間と陽極側における塩化物イオン濃度の関係を示す。全てのケースにおいて、塩化物イオン濃度は時間の経過とともに直線的に増加していることから、塩化物イオンはコンクリート中を一定の速度で移動していることが分かる。しかしながら、移動速度は塗布された吸水防止材の種類により異なり、「塗布無し」が最も速く、次に「タイプC」であった。また、「タイプA」、「タイプB」、「タイプD」は、種類に関わらず塩化物イオンの移動速度は同程度であった。

Fig.4に経過時間と陰極側における塩化物イオン濃度の関係を示す。NaCl中の塩化物イオンがNaOH側に移動するため、陰極側の塩化物イオン濃度は時間の経過とともに減少している。この傾向は、Fig.3とは逆の傾向になっている。

Fig.3の直線部の傾きより塩化物イオンの移動流束を算出し、Nernst-Planckの式を適用して塩化物イオンの実効拡散係数を計算した。定常状態における塩化物イオンの流束は、次式により算出することができる。

$$J_{Cl} = \frac{V''}{A} \frac{\Delta c_{Cl}''}{\Delta t}$$

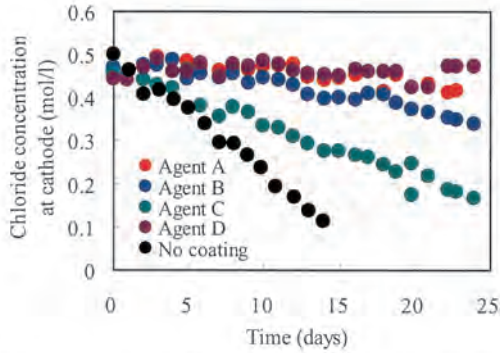


Fig.4 Concentration of chloride ions at cathode over time

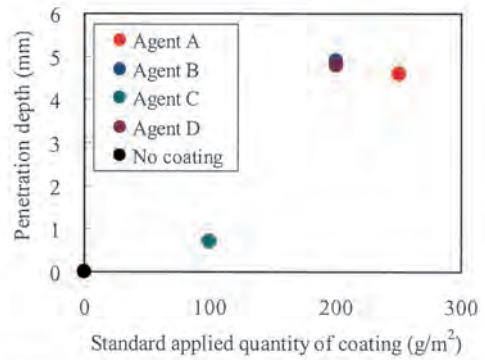


Fig.6 Relationship between standard applied quantity of coating and penetration depth

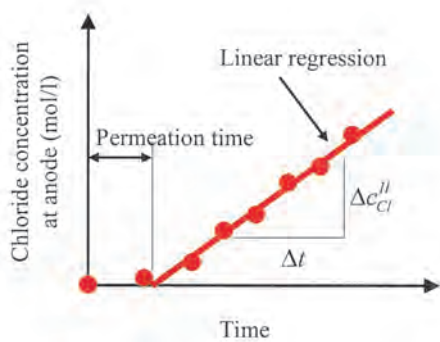


Fig.5 Result of migration test

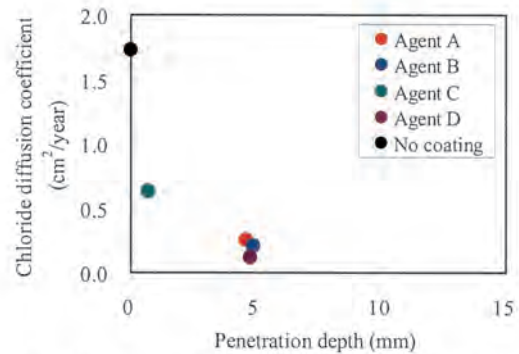


Fig.7 Relationship between penetration depth and chloride diffusion coefficient

ここで、 J_{Cl} ：塩化物イオンの定常状態における流速 ($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$)、 V^H ：陽極側の溶液体積 (L)、 A ：供試体の断面積 (cm^2)、 $\Delta C_{Cl}^{II}/\Delta t$ ：陽極側塩化物イオン濃度の増加割合 ($(\text{mol}/\text{L})/\text{年}$) (Fig.5 参照)

コンクリートの塩化物イオンの実効拡散係数は、次の式により算出することができる。

$$D_e = \frac{J_{Cl}RTL}{|Z_{Cl}|FC_{Cl}(\Delta E - \Delta E_c)} \times 100$$

ここで、 D_e ：実効拡散係数 ($\text{cm}^2/\text{年}$)、 R ：気体定数 ($8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)、 T ：絶対温度測定値 (K)、 Z_{Cl} ：塩化物イオンの電荷 ($=-1$)、 F ：ファラデー定数 ($96,500 \text{ C}/\text{mol}$)、 C_{Cl} ：陰極側の塩化物イオン濃度測定値 (mol/L)、 $\Delta E - \Delta E_c$ ：供試体表面の測定電位 (V)、 L ：供試体の長さ (mm)

Fig.6 に吸水防止材の標準塗布量と浸透深さとの関係を示す。ここで、吸水防止材のコンクリート中への浸透深さは、試験後の供試体を割裂し、その断面に墨汁を吹きかけ、墨汁を撥水した部分の厚さを測定したものである。吸水防止材の浸透深さは用いた吸水防止材の種類によって異なり、その値は 0.9 mm から 4.9 mm の間であった。タイプ C の浸透深さが最も小さく、タイプ A、タイプ B、タイプ D の浸透深さはほぼ同じで

あった。Table 2 に吸水防止材の標準塗布量を示したが、タイプ C の標準塗布量だけが少ないことが分かる。したがって、浸透深さは標準塗布量に大きく影響されるものと推察され、吸水防止材の種類よりも塗布量が大きな要因であるものと推察された。

Fig.7 に吸水防止材の浸透深さと実効拡散係数との関係を示す。コンクリートの実効拡散係数は、吸水防止材の浸透深さが深くなるほど小さくなった。これは、浸透深さが深くなるほど撥水効果が高くなることから、コンクリートが液体を染み込み難くなり、塩化物イオンが浸透しにくくなったものと推察される。以上の結果より、塩化物イオンの浸透性は吸水防止材の種類よりも、むしろ塗布量の増加による撥水層厚に左右され、撥水層厚が厚いほど実効拡散係数が小さくなることが明らかになった。

3.2 浸透性吸水防止材の塗布回数

前節の検討結果より、塩化物イオン透過性は吸水防止材の種類よりも、吸水防止材の塗布によるコンクリート表面付近の撥水層厚さに関係することが明らかになった。そこで本節では、コンクリート表面の撥水層厚さを調整した場合における塩化物イオンの透過性について検討することとした。

コンクリート表面の撥水層厚さを調整するために、

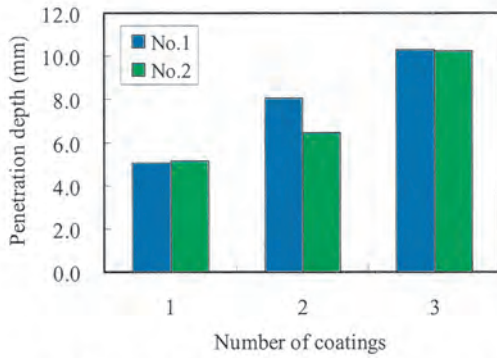


Fig.8 Relationship between number of coatings and penetration depth

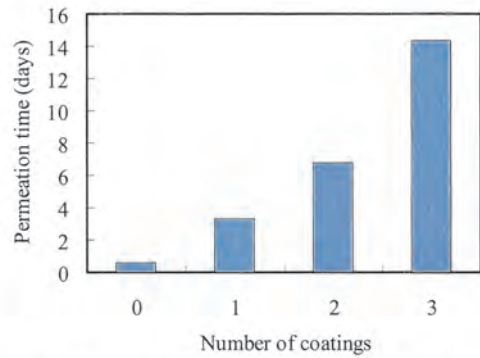


Fig.10 Relationship between number of coatings and permeation time

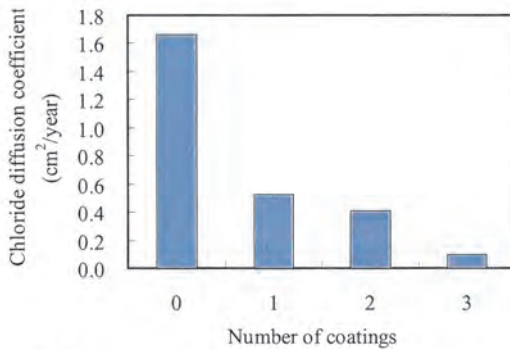


Fig.9 Relationship between number of coatings and chloride diffusion coefficient

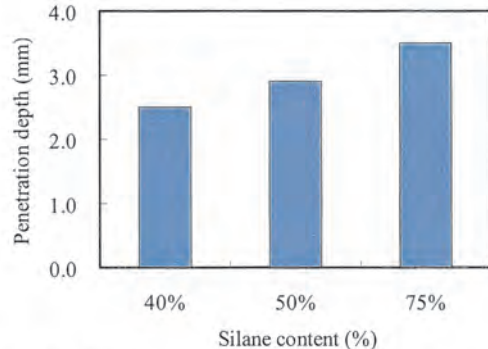


Fig.11 Relationship between silane content and penetration depth

吸水防止材の塗布回数無塗布、1回塗布、2回塗布、3回塗布と変化させた供試体を準備した。用いた吸水防止材は Table 2 に示すタイプ D とし、塗布量は標準塗布量である 200g/m²、塗布間隔は 24 時間とした。電気泳動試験終了後、供試体を割裂し撥水層厚さを測定した。

Fig. 8 に塗布回数と撥水層厚さとの関係を示す。実験は 2 回実施したがそれらの誤差は小さく、両ケースとも塗布回数が増えるに連れて撥水層厚さも増加することとなった。吸水防止材の役割はコンクリート表面の接触角を増加させることであり、コンクリート表面の細孔を塞ぐことではない。このため、2 回目や 3 回目に塗布した吸水防止材でもコンクリートの細孔を通してコンクリート内部に染み込んで行くことができる。この理由により塗布回数を増加すると撥水層厚さが増加したものと考えられる。

Fig. 9 に塗布回数と実効拡散係数との関係を示す。塗布回数が増加するに連れて撥水層厚さが増加することから、実効拡散係数も小さくなるのが分かる。

Fig.10 に塗布回数と塩化物イオンの貫通時間との関係を示す。貫通時間とは、厚さ 5cm のコンクリート供試体を塩化物イオンが通過するのに必要な時間で、Fig.5 における x 切片を示したものである。この貫通時

間についても、塗布回数が多いほどより多くの貫通時間が必要であることがわかり、吸水防止材を塗り重ねることが有効であることがわかる。

3.3 浸透性吸水防止材中のシラン含有率

本実験で対象としている吸水防止材は、シランを主成分とするものである。ここでは、シラン含有率の差異が、塩化物イオンの透過性に及ぼす影響について検討した。使用した吸水防止材は、Table 2 に示した E、F、G の 3 種類である。これらの吸水防止材は、主成分であるシランの濃度をそれぞれ、40%、50%、75% に調整したものである。吸水防止材の塗布量は標準塗布量である 250g/m² を刷毛にて塗布した。また、比較のために無塗布のものについても実験を行った。

Fig.11 にシラン含有率と撥水層厚さとの関係を示す。塗布量を 250 g/m² (供試体断面積当り 2.0g) と一定にしたにも関わらず、シラン含有率の高いものの撥水層厚さが大きくなった。シランのコンクリート中への浸透性については、シラン含有率が増加するほど浸透性が良くなるとの報告¹⁾や溶媒により浸透性が変化するなどの報告²⁾もされているが、本実験においてはシラン含有率が高くなるに連れて撥水層厚さが増加する傾向となった。

Fig.12 に吸水防止材のシラン含有率と実効拡散係数

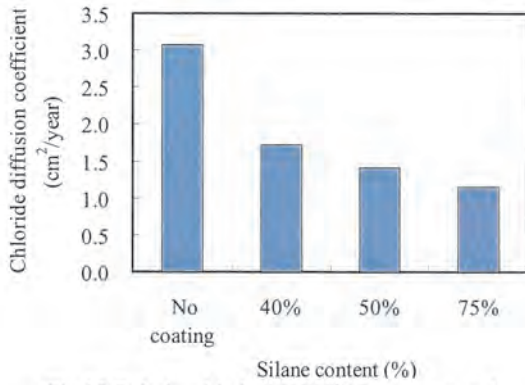


Fig.12 Relationship between silane content and chloride diffusion coefficient

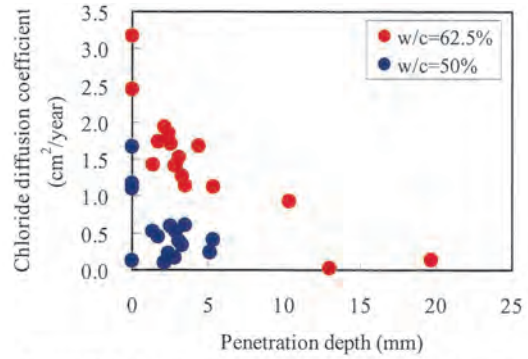


Fig.14 Relationship between penetration depth and chloride diffusion coefficient

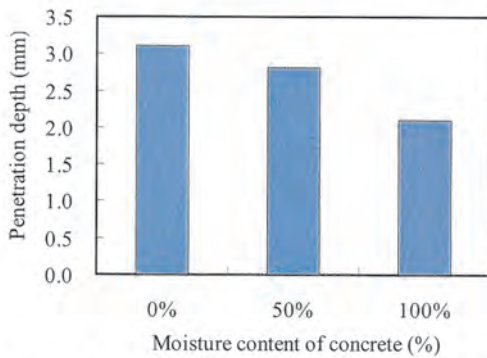


Fig.13 Relationship between moisture content of concrete and penetration depth

との関係を示す。実効拡散係数は吸水防止材のシラン含有率が大きくなるに連れて減少しており、シラン含有率の増加による撥水層厚さの増加が、塩化物の拡散抑制に効果的であることが分かる。シランによる撥水強さは、アルキル基とアルコキシ基の大きさ³⁾やシランモノマーと溶媒の割合で変化すること²⁾等、種々な要因により影響されることが明らかになっているが、シラン含有率を比較的高くすることで、塩分の拡散抑制効果が高くなるものと推察される。

3.4 コンクリート表面の含水状態

コンクリート供試体の含水状態を、絶対乾燥状態、湿潤状態及び含水率約50%の3種類としたケースについて実験し、コンクリート表面の含水状態による効果の差異を検討した。

水中養生中の供試体を水槽より取り出した後、蒸留水で供試体を洗浄し、100℃の乾燥炉で24時間乾燥させたものを絶対乾燥状態 (Z=0%) とした。絶対乾燥状態にしたものを再び蒸留水に浸し、24時間吸水させたものを湿潤状態 (Z=100%) とした。湿潤状態と絶対乾燥状態の質量の差より最大吸水量を求め、最大吸水量の約50%となるまで気中乾燥させたものを含水率50% (Z=50%) とした。本実験では気中乾燥の含

水率は45.7%および45.8%であった。

Fig.13にコンクリートの含水率と撥水層厚との関係を示す。測定は2種類の供試体について実施し、その平均値を採用した。

コンクリート中への吸水防止材の浸透は、コンクリート組織の密度に関係すると考えられる。すなわち、組織の密度が高い場合には、毛管現象により深くまで吸水防止材が浸透していくものと推察される。一方、コンクリート中に水分が十分に存在する場合には、毛管現象は働かない。よって、コンクリート表面の含水率が0%のケースにおいては撥水層厚さが大きくなり、含水率が100%のケースにおいては小さくなったものと推察される。

含水率50%の場合、供試体の乾燥は表面から進んで行くため、全体としての含水率が約50%であるとしてもコンクリート内部では含水率が高く、表面では含水率が低くなる。よって、塗布面は乾燥しているため、0%と同様に大きい撥水層厚さになったものと推察される。以上のことから、撥水層厚はコンクリート表面の乾湿に影響されるため、塗布作業はコンクリート表面が乾燥している時期に実施するのが望ましいと考えられる。

3.5 水セメント比と見掛けの拡散係数

Fig.14に今回の実験で実施したすべての供試体における吸水防止材の浸透深さと見掛けの拡散係数との関係を示す。

全体的な傾向は、これまで述べてきたように、撥水層厚さが大きくなるほど実効拡散係数が低下し、塩化物イオンがコンクリート中に浸透し難くなることを示している。撥水層厚さの増加は、吸水防止材中のシラン含有率の増加や塗布面であるコンクリートの含水率の低下、或いは吸水防止材の重ね塗りが効果的である。撥水層厚さが20mmより大きくなった場合には、見掛

けの拡散係数が非常に小さくなる事が分かる。

一方、見掛けの拡散係数はコンクリートの水セメント比により大きく異なることとなるが、吸水防止材を塗布しても、水セメント比の影響を逆転するほど改善することができないことがわかる。言い換えれば、コンクリートの塩害を防止するためには、コンクリート製造時の品質が重要であり、少ない水セメント比で十分に締め固めることが大切である。

4. 結論

浸透性吸水防止材の性能や効果的な施工条件などの基礎データを収集することを目的とし、電気泳動法を用いて様々な実験を実施した。本検討により得られた知見を以下に示す。

(1) 電気泳動法により浸透性吸水防止材の効果を定量的に評価することが可能である。

(2) 見掛けの拡散係数を低下させるためには、吸水防止材の塗布による撥水層の形成が必要である。撥水層の形成には、吸水防止材の塗布回数を増すことや吸水防止材中の主成分であるシラン含有率を高めること、およびコンクリート塗布面を乾燥させておくことが効果的である。

(3) 浸透性吸水防止材の効果はコンクリート自体の水セメント比により異なる。水セメント比の小さいコンクリートでは少ない塗布量で大きな効果が期待できる。

謝 辞

本研究は、平成 16 年度卒業生 坂本和仁君、蛭田譲君、平成 17 年度卒業生 鹿股朋生さん、矢吹美穂子さん、平成 18 年度卒業生 坂本知佳子さん、平成 19 年度卒業生 吉田和也君の卒業研究の内容を纏めたものです。各位に対して感謝の意を表します。

文 献

- 1)コンクリート技術シリーズ 58 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、土木学会、2004 年
- 2)コンクリート技術シリーズ 68 コンクリートの表面被覆および表面改質技術研究小委員会報告、土木学会、2006 年
- 3)杉山隆文、長岡覚、辻幸和、橋本親典：コンクリートの塩化物イオン拡散係数の算定に関する電気泳動を利用した促進試験方法、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.18、No.1、pp.981-986、1996 年
- 4)コンクリート技術シリーズ 55 コンクリートの塩化物イオン拡散係数試験方法の制定と規準化が望まれる試験方法の動向、土木学会、2002 年
- 5)林大介、坂田昇、三村俊幸、神沢弘：シラン・シロキサン系撥水材の塗布方法に関する一実験、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.23、No.1、pp.415-420、2001 年