

シラン系含浸材の長期耐久性に関する実験的検討

張 文博^{*1}・堀口 賢一^{*1}・新藤 竹文^{*1}・菅野 道昭^{*2}・池山 正一^{*2}

Keywords : silane-based impregnation material, chloride ion penetration, weather resistance, corrosion suppression, oceanic splash exposure
シラン系含浸材、塩化物イオン浸透、耐候性、腐食抑制、飛沫帶暴露

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化は、その表層から浸入する水に大きく影響され、耐久性確保のための予防保全や補修においては、水や水に含まれる劣化因子の浸透をいかに抑制するかが従来の課題となっている¹⁾。

近年、劣化対策工の一つとしてコンクリート表層部を疎水性に改質できるシラン系表面含浸材が利用されるようになった。この種の表面含浸材は、施工が比較的容易であり、利便性や経済性にも優れていることから、品質改良や付加機能を拡充させるなど適用範囲のさらなる拡大に向けて様々な取組みがなされている²⁾。

著者らは、アルキルアルコキシシランを主成分として、これにフッ素系樹脂を混合することで疎水性をさらに高めた表面含浸材³⁾を開発し、含浸性や疎水性などの基本物性を確認するとともに、その実用化に向けて、大型供試体を用いた実施工レベルの試験施工を行ってきた⁴⁾。その結果、冬期、夏期に因らず液だれや色むらが生じず、ローラや刷毛塗りで円滑に施工できること、上向きや横向きなどの施工方向を選ばず5.0mm以上の含浸深さが得られること、さらに未塗布面と比べて吸水率を1/10程度まで抑制できることを明らかにした⁴⁾。

本稿では、開発した表面含浸材によるコンクリート表層の改質効果について、特にその長期的な保護効果の検証を目的として、本材を塗布した供試体の塩化物イオン浸透抵抗性、促進耐候性、内部鋼材の腐食抑制効果、耐凍結融解性などの室内促進試験を行った。併せて、比較的過酷な海洋飛沫帶で実施している暴露試験の1年経過時点における鉄筋の腐食抑制効果に関するモニタリング結果を報告する。

2. 試験概要

2.1 配合および試験項目

評価した供試体の母材は、表-1に示す配合のモルタルとコンクリートを用いて作製した。

モルタル供試体はJSCE-K 571-2013「表面含浸材の試験方法」に準拠して作製した。コンクリート供試体は、土木分野で汎用的な配合を用いて作製した。そのうち、鉄筋腐食試験に用いるコンクリート供試体は、かぶり30mmの位置にD13異形棒鋼(SD295)を配置しているため、粗骨材最大寸法は13mmに統一した。

試験項目の詳細を表-2に示す。塩化物イオン浸透試験と促進耐候性試験は、モルタル供試体を用いて実施し、凍結融解試験および鉄筋腐食試験はコンクリート

表-1 示方配合および使用材料

Table 1 Mortar and concrete proportions and the details of materials

配合名称	目標 スランプ (cm)	目標 空気量 (%)	G _{max}	W/C	s/a	単位量(kg/m ³)					Ad	AE
			(mm)	(%)	(%)	W	C	S1	S2	G	(C×%)	(C×%)
モルタル	-	-	-	50	-	241	482	1446	-	-	-	-
コンクリート	12.0	4.5	13	55	48	163	295	-	870	962	7	0.035

C:普通ポルトランドセメント(密度3.16g/cm³), S1:標準砂(密度2.65g/cm³, 最大粒径2mm), S2:碎砂(密度2.60g/cm³, 吸水率2.11%), G:粗骨材(密度2.64g/cm³, 吸水率0.76%), Ad:AE減水剤(I種), AE:AE剤(I種)

*1 技術センター 社会基盤技術研究部 先端基盤研究室

*2 成和リニューアルワークス(株)

供試体にて実施した。

塗布した含浸材は、比較的広く使用されているアルキルアルコキシシランを主成分とした市販品（以下、A材）、および、同種の主成分であるが著者らの開発品（以下、B材）の2種類とした。B材は、シロキサン結合と長鎖フルオロアルキルシランによる共重合体であり、コンクリート表面部に形成される吸水抑制層には優れた撥水性と耐久性が期待できる。また、比較対象として含浸材を塗布しない供試体（以下、BL）も併せて試験を実施した。

2.2 供試体の作製方法

塩化物イオン浸透試験用の供試体は、JSCE-K 571-2013に準じて $\phi 100 \times 200$ mmのモルタル母材を作製し、その後図-1(a)に示すように、母材の両端を25 mmずつ切断した後、切断面の片面を含浸材塗布面とし、残りの面は全てエポキシ樹脂で被覆した。また、塩水浸漬後に塗布面の中央から $10 \times 50 \times 40$ mmの試験片を切り出し、EPMA分析を行った。

促進耐候性試験用の供試体は、 $100 \times 100 \times 400$ mmのモルタル母材から図-1(b)に示すように $150 \times 70 \times 10$ mmの試験片を切り出し、片面を含浸材塗布面とし、他の5面はエポキシ樹脂で被覆した。

鉄筋腐食試験および凍結融解試験に用いたコンクリート母材は、JSCE-K 571-2013に準拠して作製し、養生および下地処理などを行った。

鉄筋腐食試験用の供試体は、図-2に示すように $100 \times 100 \times 376$ mmの形状とし、D13異形鉄筋（SD295）をかぶり30 mmの位置に1本配置した。一側面（型枠面）を含浸材塗布面とし、他5面はアクリル樹脂で被覆した。また、自然電位を測定するために、その右端面から鉄筋を5 mm突き出し、この面に塩ビ板を接着し、保護した。

凍結融解試験用の供試体は、型枠面2面に含浸材を塗布して試験面とし、残りの4面はアクリル樹脂系被覆材で被覆した。

含浸材の塗布は、温度 23 ± 2 °C、相対湿度 $50 \pm 5\%$ の

表-2 実施した試験項目の詳細

Table 2 Details of the test items

試験内容	測定項目（材令）	準用規格・基準
塩化物イオン 浸透	EPMA (浸漬1年)	JSCE-G 572-2018 (供試体作製、浸漬) JSCE-G 574-2013 (EPMA分析)
促進耐候性	24h吸水率 (促進7500h)	JIS K5600-7-7(2008)
鉄筋腐食 (室内促進)	自然電位 (1000サイクル)	JIS K 5600-7-9(2006) (促進方法) JSCE-E 601-2018 (自然電位計測)
鉄筋腐食 (海洋暴露)	自然電位 (暴露1年)	JSCE-E 601-2018 (自然電位計測)
凍結融解	動弾性係数、質量 (300サイクル)	JIS A 1148(2020) (A法)

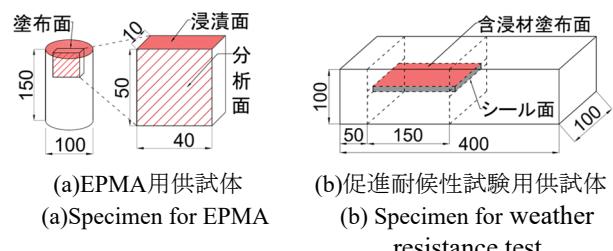


図-1 EPMAと促進耐候性試験用供試体

Fig.1 Preparation of test specimens

実験室にて、刷毛を用いて行い、同室内にて14日間気中養生を行った後、各試験に供した。

2.3 試験方法

2.3.1 塩化物イオン浸透

温度 20 °C、濃度 10% の塩化ナトリウム水溶液中に52週間浸漬した後、図-1(a)に示すように含浸深さ方向にEPMA面分析を行った。試験はステージスキャン法 (JSCE-G 574-2013)により行い、照射電子線の直径を $100\mu\text{m}$ とし、 50×40 mmの面を $100\mu\text{m}$ 間隔で計測した。ここで、塩素濃度は、塩水浸漬面から深さ方向に沿って得られた500ピクセルの塩素の平均値を求めて、その平均濃度のプロファイルを作成した。

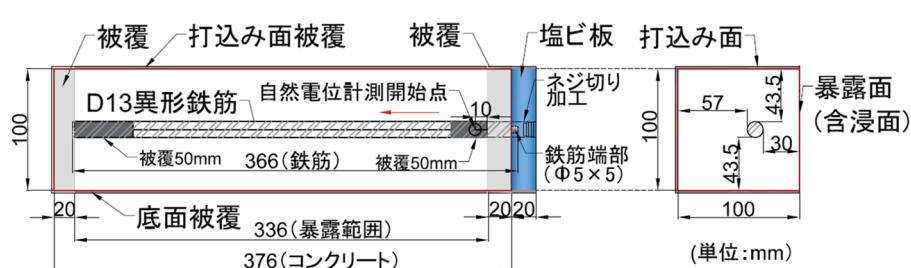


図-2 鉄筋腐食試験用供試体の詳細

Fig.2 Specimen for corrosion suppression test

2.3.2 促進耐候性

促進耐候性試験は、照射照度 300~400nm・60W/m²、温度 38±3°C、相対湿度 50±5%RH の条件にて、キセノンランプ式耐候性試験機により行った。

乾湿サイクルは、濡れ時間 18 分～乾燥時間 102 分を 1 サイクルとし、250 サイクル (500 時間) 経過ごとに供試体を取り出して、3750 サイクル (7500 時間) まで、塗布面の吸水率の変化を評価した。

まず、試験機から取り出した供試体は 23°C、50%RH の室内にて 24 時間静置してから質量を測定した。次に、供試体を温度 23±2°C の水中に 24 時間浸漬した。その後、供試体を取り出して表面水を拭き取り、5 分間静置した後、浸漬後の質量を計測した。この浸漬前後の供試体の質量差より、吸水率を算出した。

また、含浸材による吸水抑制効果を評価するため、式(1)⁵⁾に基づいて吸水抑制率を併せて算出した。

$$I_{Ab} = (1 - Ab_t / Ab_0) \times 100 \quad (1)$$

ここに、 I_{Ab} は吸水抑制率、 Ab_t と Ab_0 はそれぞれ含浸材塗布・無塗布の供試体の吸水率を意味する。

なお、供試体は含浸材塗布面を上向きにし、水深 20mm 程度の状態で浸漬した。また、促進期間を通して同一供試体を繰り返し使用した。

2.3.3 鉄筋腐食抑制効果

鉄筋腐食抑制効果試験は、室内促進試験と海洋飛沫帶の実環境暴露試験の両者にて実施した。

室内促進試験は、JIS K5600-7-9 に準拠して促進腐食試験を行い、その繰返し条件を表-3 に示す。また、写真-1(a)のように含浸材塗布面を上向きに設置し、噴霧した塩水が塗布面に直接飛沫するようにした。

腐食サイクル 150、350 および 1000 サイクル経過時点で、供試体毎に自然電位を測定した。

海洋飛沫帶での暴露試験の状況を写真-1(b)に示す。暴露場所は静岡県伊東市内の海浜であり、写真に示すように、大きな波浪が頻繁に生じ、降雨や直射日光などの天候の変化も激しい、比較的過酷な飛沫帶環境といえる。

暴露供試体は、含浸材塗布面を上向きにし、両端部 90mm の範囲を角材で抑えて固定した。したがって、中間部の長さ約 150mm の塗布面に飛沫塩分や紫外線が直接作用するが、両端部の長さ 90mm の範囲は直射日光や海水などの劣化因子を遮断した暴露状態である。

暴露期間 1 年経過時点で、自然電位を計測した。その測定は、電位差計のプラス端子と図-2 に示す右端鉄

筋の突出部を接続し、マイナス端子を照合電極に接続して行った。照合電極を鉄筋直上の塗布面に接触させながら、供試体端部から 25mm ピッチで計 13 点を測定した。なお、照合電極には鉛照合電極を使用した。

自然電位の測定と併せて、非接触式温度計を用いて供試体表面温度を測定し、JSCE-E601 に準じて飽和硫酸銅電極に対する自然電位の値を換算した。

表-3 促進腐食試験の繰返し条件
Table 3 Test conditions for cyclic corrosion testing

段階	時間 (h)	温度 (°C)	条件
1	0.5	30±2	塩水噴霧
2	1.5	30±2	湿潤 (95±3) %RH
3	2	50±2	熱風乾燥
4	2	50±2	温風乾燥
5	段階 1 に戻る		



(a) 腐食サイクル試験

(a) Cyclic corrosion testing



(b) 海洋飛沫帶暴露試験

(b) Oceanic splash exposure test

写真-1 鉄筋腐食試験の状況
Photo.1 Test conditions for rebar corrosion

2.3.4 凍結融解抵抗性

凍結融解試験は、JIS A 1148 「水中凍結融解試験方法 (A 法)」で 300 サイクルまで行った。凍結融解 30 サイクル毎に供試体を取り出し、相対動弾性係数と質量を計測した。

3. 試験結果および考察

3.1 塩化物イオン浸透

図-3 に塩化物イオンの EPMA 面分析結果を示す。浸漬期間 1 年経過時点で、無塗布では深さ 40mm 程度まで塩化物イオンの浸透が認められるのに対して、含浸材 A、B とともに塩化物イオンの浸透はほとんど認め

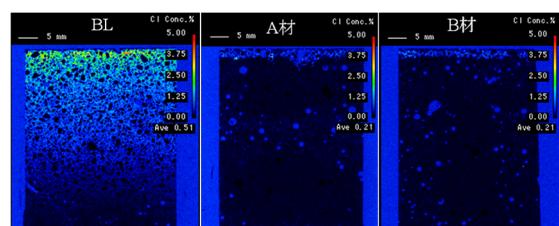


図-3 塩化物イオンの EPMA 面分析結果
Fig.3 EPMA surface analysis results of chloride ions

られず、高い遮塞性を有することが分かる。

図-4 に深さ方向の濃度分布を整理した結果を示す。無塗布の BL では、表層の塩化物イオン濃度 1.49% (セメント量に対して 6.71%) を最大に、深さ方向に徐々に減少していくが、鉄筋かぶり 30mm の深さにおいても濃度 0.4% 程度の塩化物イオンが認められ、鉄筋腐食への影響が懸念される。

これに対して、含浸材を塗布した供試体では、表層の塩化物イオン濃度は含浸材 A (0.51%, セメント量に対して 2.30%), 含浸材 B (0.48%, セメント量に対して 2.16%) とも無塗布の 1/3 程度に減少しており、その浸透深さも 4mm 程度とごく表層で止まっていることが分かる。

以上より、含浸材 A, B は、鋼材腐食に繋がる塩化物イオンの浸透に対しては、優れた抑制効果を有するものと考えられる。

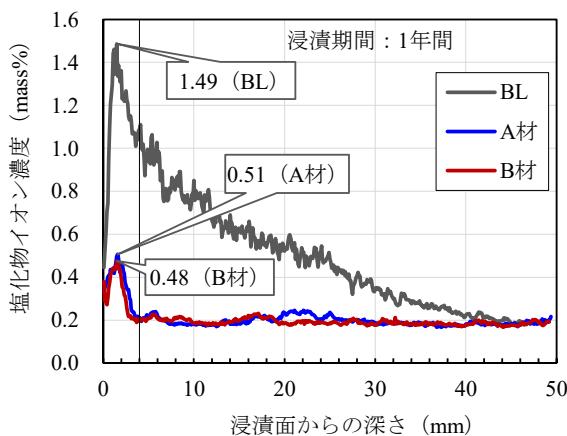


図-4 EPMA 分析による塩化物イオン濃度分布

Fig.4 Chloride ion concentration distribution by EPMA analysis

3.2 促進耐候性

促進耐候性における 24 時間浸漬後の吸水率の経時変化を図-5 に示す。無塗布は、促進試験開始時点の吸水率は 5% 程度であるが、促進時間 1000 時間以降は概ね 2.4% 程度に収束している。これは、促進試験開始時点は乾燥状態にある供試体を 24 時間浸漬して吸水率を測定し、以降は再度浸漬と乾燥を繰り返して測定するために測定時での含水状態が違うことによると考えられる。

一方、含浸材を塗布した供試体では、含浸材 A, B とともに促進試験開始時点での吸水率は 0.5% 程度と無塗布のおよそ 1/10 と小さく、以後、7500 時間経過時点においても初期値とほぼ同等の吸水率であった。また、長期にわたり、吸水抑制率 80% 以上の遮水性を保持していることが分かる。

既往の文献⁶⁾によれば、この促進耐候性試験におけるキセノンアークランプ 837 時間照射は、市街地（東京）での 1 年間暴露に相当すると報告されている。この知見に基づき、実環境暴露期間の推定値を図-5 に併記する。促進 1000 時間は実環境 1.2 年間に相当することから、実環境で 9 年間経過しても、表面含浸材による高い吸水抑制効果が保持されるものと推察される。

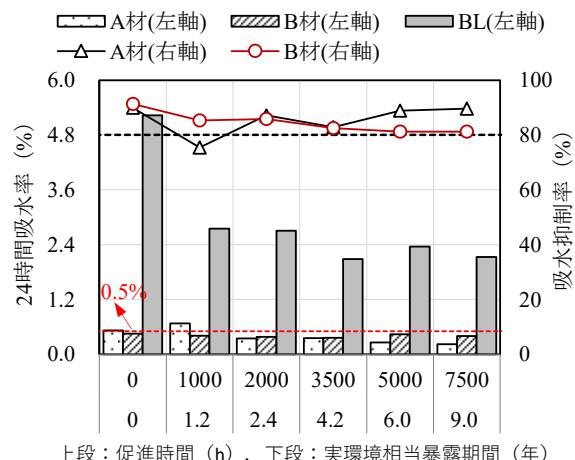


図-5 促進耐候性における吸水率の経時変化
Fig.5 Water absorption rate in weather resistance test

3.3 鉄筋腐食抵抗性

3.3.1 室内促進試験

図-6 に、室内で行った促進腐食試験における自然電位の測定結果を示す。図を見ると、含浸材 A, B とともに、1000 サイクルまで促進しても自然電位は初期値とほぼ同等であり、鉄筋腐食の兆候は認められない。これに対して、無塗布供試体では、1000 サイクル時点では自然電位は ASTM C876 の腐食判定基準に基づくと、「90% 以上の確率で腐食あり」との判定領域となり、

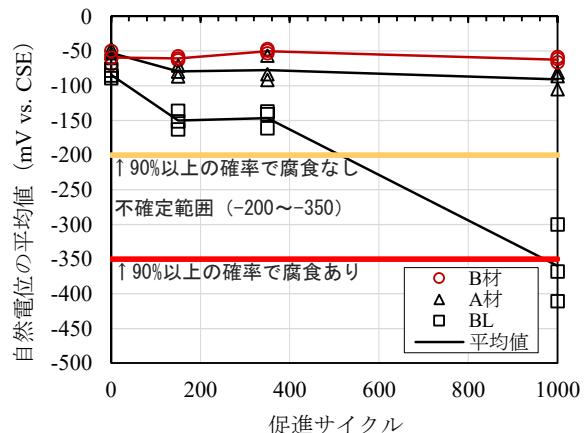


図-6 腐食サイクル試験における自然電位の変化
Fig.6 Natural potential in cyclic corrosion testing

350サイクル以降、鋼材腐食が発生し、進行している可能性が示唆される。

3.3.2 海洋飛沫帶暴露試験

図-7に、海洋飛沫帶での暴露1年間経過時点の自然電位を示す。ここで、2.3.3節にて述べたとおり、暴露供試体の中央部100~250mmの範囲は飛沫塩分や直射日光に直接晒されるが、両端部90mmの範囲は劣化作用の影響を遮断した状態で暴露した。

含浸材を塗布した供試体では、暴露の状態に因らず中央部と端部の自然電位にほとんど変化が認められない。また、含浸材A、Bともに自然電位は-200mV前後であり、ASTM C876の腐食判定基準に基づくと、ほぼ「腐食なし」あるいは僅かに「一部腐食不確定範囲」の領域に留まっている。これに対して、無塗布では、塩分と紫外線を遮断した両端部の範囲において自然電位は-200mV前後と含浸材を塗布した供試体と同等の値であるが、直接暴露されている中央部の範囲では自然電位の大きな変化が認められる。

のことから、暴露期間1年間ではあるが、比較的過酷な飛沫帶環境においても、含浸材を塗布することにより腐食抑制効果を得られることが確認された。

なお、0~100mmの範囲と比較して、無塗布供試体の中央部においては腐食している可能性が示唆されるが、暴露を遮断した両端部の腐食の進行も含めて、今後、さらに長期間のモニタリング調査を行う予定である。

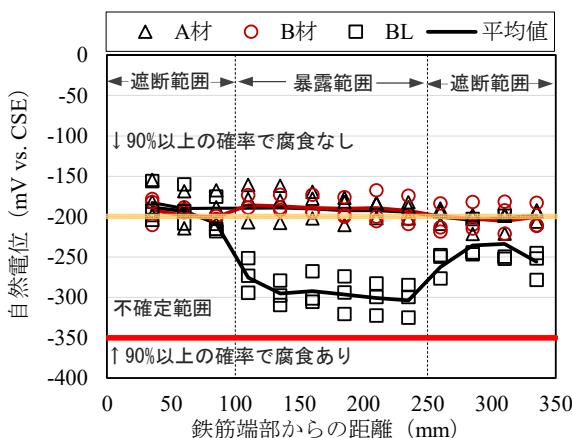


図-7 海洋飛沫帶暴露における自然電位の変化
Fig.7 Natural potential in Oceanic splash exposure test

3.4 凍結融解抵抗性

図-8と図-9に、凍結融解試験における相対動弾性係数と質量減少率の結果を示す。

図-8によると、無塗布は、300サイクルまで相対動弾

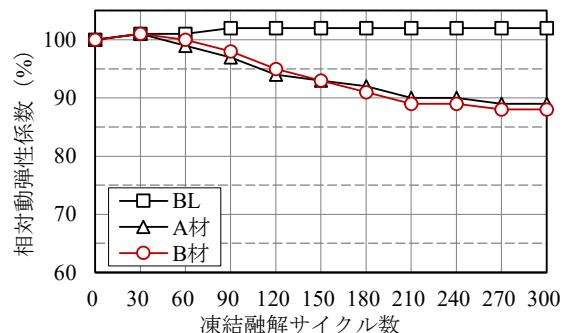


図-8 凍結融解試験における相対動弾性係数の変化
Fig.8 Relative dynamic modulus in freeze-thaw test

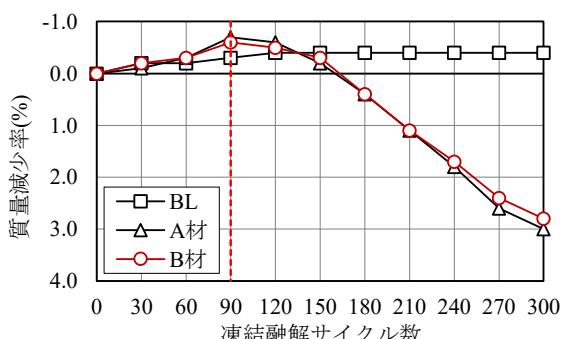


図-9 凍結融解試験における質量減少率の変化
Fig.9 Mass decrease in freeze-thaw test

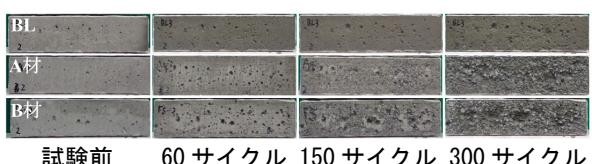


写真-2 凍結融解試験における供試体の劣化状況
Photo.2 Deterioration of specimens in freeze-thaw test

性係数の低下や質量減少は認められない。これに対して、含浸材を塗布した供試体の相対動弾性係数においては、A材、B材とともに凍結融解60サイクル以降、徐々に減少し、300サイクル終了時点で10%程度の低下が認められた。また、図-9に示すように、供試体の質量減少率も凍結融解90サイクル以降、徐々に減少していく、300サイクル終了時点で3%程度の質量減少が生じていることが分かる。

供試体の表面状況の一例を写真-2に示す。無塗布に比べ、含浸材を塗布した供試体は、A材、B材とともに60サイクルで表面劣化が顕在化し、150サイクル以降は比較的顕著なスケーリングが生じ、300サイクル終了時では比較的広範囲に表層の剥落が認められた。

既往の文献⁷⁾によれば、今回の凍結融解試験と同様に、湛水法による凍結融解試験(ASTM C 672)で評価

した場合、含浸材を塗布した供試体では凍結融解性が低下すると報告されている。また、その理由として、含浸材により生成された吸水防止層が氷圧による未凍結水の毛管流動を阻害することによって、流動圧が高まったことがスケーリングの顕在化に繋がるとの考察がなされている。

本研究においても同じ劣化機構が作用したことによりスケーリングが進行したものと考えられる。ただし、表面含浸材は屋外環境での適用が主体であることから、気中環境での凍結融解試験の方が実現象に近い適切な評価となり得る可能性もあり、試験法も含めて、凍結融解における劣化機構を検討する必要がある。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 開発した含浸材は、優れた塩化物イオン抵抗性と紫外線劣化抵抗性を有している。
- (2) 含浸材を塗布することにより、紫外線に対する高い耐候性や、飛沫塩分に対する高い鉄筋腐食抑制効果が得られることが明らかとなった。
- (3) 水中凍結融解試験において、含浸材を塗布した場合にスケーリングの顕在化が認められた。今後、試験条件も含めて、その劣化機構を解明する必要がある。

以上、ここに開発した表面含浸材の長期的な耐久性

は、従来の同種シラン系含浸材とほぼ同等の性能を有することが確認された。なお、開発した表面含浸材は期待したとおり高い撥水性や紫外線抵抗性を有することから、今後も実環境暴露を継続し、より長期での劣化抵抗性を検証する予定である。

参考文献

- 1) 加藤佳孝、兼松学、伊代田岳史、ほか：コンクリート構造物の劣化予測における学術研究の役割とその成果の活用に関する研究委員会、コンクリート工学年次論文集、Vol.44, No.1, pp.28-33, 2022.
- 2) W. Wang, et al.: Fabrication of all-dimensional superhydrophobic mortar with enhanced waterproof ability and freeze-thaw resistance, Construction and Building Materials, Vol.238, 117626, 2020.
- 3) 張文博、新藤竹文、堀口賢一、ほか：シラン系表面含浸材の含浸深さと撥水性に関する実験的検討、土木学会全国大会第76回年次学術講演会, V-382, 2021.
- 4) 菅野道昭、ほか：シラン系表面含浸材の施工性能および品質改善効果に関する実験的考察、土木学会全国大会第77回年次学術講演会, V-315, 2022.
- 5) 土木学会 コンクリート委員会 表面保護工法研究小委員会：表面保護工法 設計施工指針（案）「工種別マニュアル編」、コンクリートライブラリー119, 2005.
- 6) 古谷英彦、細田暁、鈴木雄大、松田芳範：シラン系表面含浸材の紫外線劣化の吸水試験による評価、コンクリート工学年次論文集、Vol.31, No.1, pp.1945-1950, 2009.
- 7) 遠藤裕丈、吾田洋一、伊藤憲章：道路設計要領の目安を満足するシラン系表面含浸材を用いたコンクリートのスケーリング抵抗性の評価、第52回北海道開発技術研究発表会論文、コ-14, 2009.