特集/コンクリート中鋼材の腐食診断と防食・補修の現状と未来/3.防食・補修技術の現状とこれから

腐食抑制型シラン系表面含浸材

花房 賢治*1·星 博夫*2·高谷 哲*3

1. はじめに

コンクリート構造物は適切に設計,施工された場合に は高い耐久性を有することが知られている。しかし,建 設当時には劣化に対する想定が十分ではなく,経年によ り耐久性上の問題が生じることがある。コンクリート構 造物に生じる劣化形態はいくつかあるが,鉄筋腐食はコ ンクリート構造物の抱える深刻な課題のひとつとなって いる。

対策としての腐食抑制手法については、これまでにも 多くの研究が行われてきている。その中のひとつが、シ ラン系表面含浸材を用いる方法であり、これはコンクリー トの表層に吸水防止層を形成し、撥水性能を持たせるこ とで腐食に必要な水分の供給を抑制することを意図した 手法であり、予防保全として主に用いられている。

一方,近年では、シラン系表面含浸材でありながら吸 水防止層の形成による効果以上の腐食抑制効果を持つも のが製品化され、その効果についてはこれまで現象的に 捉えられていたが、腐食抑制メカニズムも明らかとなっ てきている。

本稿では、腐食抑制型シラン系表面含浸材について、 一般的なシラン系表面含浸材との違い、最新の腐食抑制 のメカニズムや効果に関する検討・研究事例、実構造物 への施工事例について紹介する。

 一般的なシラン系表面含浸材と腐食抑制型シ ラン系表面含浸材の違い

シラン系表面含浸材は、アルキルアルコキシシランモ ノマー、あるいはアルキルアルコキシシランオリゴマー やシロキサン、またはこれらの混合物を主成分とし、こ れらを水または有機溶剤であるミネラルスピリットやア ルコールで希釈した材料である¹⁾。近年ではシラン等の主 成分を高濃度化することにより、少ない塗布量でより効 果が得られるものも増えている。これらは、コンクリー ト表面に含浸させることにより、コンクリートの表層か ら数 mm の厚みの範囲に撥水層(吸水防止層)が形成さ れ、外部からの水や塩化物イオンなどの劣化因子の侵入



図-1 腐食抑制型シラン系含浸材のイメージ図

を抑制する。施工後のコンクリート構造物の外観を損な うことがなく、はけ塗り、ローラー塗り、スプレー等に よる噴霧など比較的簡便に施工できる。また、施工後は 成膜せずにコンクリートの細孔を塞ぐことがないため、 コンクリート内部からの水蒸気透過性に優れ、内部が乾 燥することにより、コンクリートの電気抵抗が高くなる。

腐食抑制型シラン系表面含浸材² は、より深くまで浸 透させるよう選定されたシラン等の主成分に、アミノ基 を有す腐食抑制成分等を配合または化学結合した材であ り、コンクリート表面に塗布すると、シラン系表面含浸 材の特長に加えて、腐食抑制成分が酸化した鉄筋の表面 と作用することにより、鉄筋表面に保護層が形成され、 コンクリート中の鉄筋腐食の進行を抑制する効果がある。 その保護層は、コンクリート中の鋼材表面の赤さび(主 にγ-FeOOH)を黒さび (Fe₃O₄) に変化させたものであ り、黒さびを安定化することで腐食抑制効果を発揮する と報告されている³。

このため、シラン系表面含浸材の主な用途としては、 潜伏期等の予防保全に多く使用されているが、腐食抑制 型シラン系表面含浸材は、潜伏期等の予防保全から腐食 が開始した鋼材にも抑制効果が期待されるため、進展期 までの維持保全・補修に使用されている。図-1 に腐食抑 制型シラン系含浸材のイメージ図を示す。

3. 腐食抑制メカニズムに関する検討・研究事例

3.1 腐食抑制効果に基づく腐食抑制成分の存在

アミノ基を化学結合した腐食抑制型シラン系表面含浸 材(以下, CISPと略す)の効果を検証する目的で、腐食

^{*1} はなふさ・けんじ/ポゾリス ソリューションズ㈱(正会員)

^{*2} ほし・ひろお/ポゾリス ソリューションズ㈱

^{*3} たかや・さとし/京都大学大学院(正会員)

の進行度が異なる状況を想定し、2シリーズ(便宜上,健 全シリーズと腐食シリーズと称す)で実験を行った。

健全シリーズでは、腐食が進行していない状況を想定 し、W/C=65%で内在塩化物イオン量 5.0 kg/m³のコン クリート中に、かぶりが 20 mm および 30 mm の位置に 異形鉄筋 D 10 を埋設し、水中養生後、CISP を供試体に 塗布した。その後 20 \mathbb{C} ・RH 65%で 3 週間の気中養生を 行い、さらに 40 \mathbb{C} ・RH 95%で 3 日間と 20 \mathbb{C} ・RH 65% で 4 日間を腐食サイクルとして腐食試験を行い、電気化 学測定により供試体内部の鉄筋の腐食状況を測定した。

腐食シリーズでは、腐食が進行した状況を想定し、W/C =65%で内在塩化物イオン量8.0 kg/m³のコンクリート 中に、健全シリーズと同様に異形鉄筋D10を埋設した。 水中養生後、室温にて180日間の気中養生期間を設け鉄 筋を腐食させた。その後、健全シリーズと同様にCISPを 塗布し、腐食サイクルを施して、電気化学測定により供 試体内部の鉄筋の腐食状況を測定した。

腐食速度の測定結果を図-2に示す。健全シリーズでは、 CISP 塗布の有無による差は大きくなく腐食速度も小さい が、腐食シリーズでは鉄筋のかぶりによらず CISP を塗 布した場合の腐食速度は、無塗布と比べて大幅に抑えら れており、健全シリーズよりも腐食抑制効果が顕著に表 れている。

このことから、CISPには吸水防止層に加えて、腐食抑 制成分が存在し、腐食鉄筋の方に優先的に作用すると考 えられる。また、かぶりによる違いが見られなかったこ とから、かぶり 30 mm まで腐食抑制成分が到達したと考 えられる。含浸材の浸透深さは 10 mm 程度と考えられる ため、この腐食抑制成分は気化性である可能性があると



考えられる。

3.2 CISP 成分の気化性と選択吸着性

前項で CISP に気化性の腐食抑制成分が含まれているこ とや、腐食抑制成分が腐食鋼材に対して優先的に作用す る可能性が示唆された。そこで、図-3 に示すようにコン クリート中でのアルカリ環境を想定して CISP と 0.1 mol/L の NaOH の混合溶液を入れたシャーレを密閉容器内に入 れ、同じ密閉容器内に腐食していない磨き鋼板 3 枚と腐 食した磨き鋼板 3 枚を入れて、20℃の室内で 2 週間静置 した。

試験結果を写真-1 に示す。腐食無しの鋼板ではいずれ も特に変化が見られないが、腐食有りの鋼板では鋼板周 辺に液だまりが生じていることが分かる。この液だまり は概ね水であったため、水を除去して鋼板に付着した吸 着成分をラマン分光分析した結果を図-4 に示す。なお、



図-3 腐食抑制成分の気化性および吸着性確認試験



写真-1 さび層への気化成分吸着の様子



図-4 吸着成分のラマンスペクトル

図中にはシャーレに残った反応液のスペクトルも併せて 載せている。スペクトルから、吸着成分には1434 cm⁻¹ と1591 cm⁻¹ に NO₂ に帰属するピークが確認できるが、 シャーレに残った反応液では NO₂ の代わりに NH₂ が存在 することが分かる。1434 cm⁻¹ 付近には CH 由来のピーク が反応液で確認されるが、吸着成分では3000 cm⁻¹ 付近 の CH が確認できないため、官能基は CH を有していない と考えられる。したがって、気化成分が腐食鋼板に吸着 することで NH₂ が酸化されて NO₂ に変化したと推察され る。腐食鋼板上のさび層で還元性を有すものは γ-FeOOH であることから、NH₂ の酸化反応の対になる還元反応と して γ-FeOOH の還元反応が生じたと考えられる。

そこで、写真-2に示すように磨き鋼板上にγ-FeOOH とFe₃O₄の標準試薬を載せて同様の実験を行った結果、 鋼板表面にγ-FeOOHを載せたケースのみ鋼板表面に変 化が見られ、鋼板表面に新たなさび層の形成が確認され た。なお、写真-2は、γ-FeOOHとFe₃O₄の約1/2を取り 除いたときの様子を示している。また、対比としてシャー レの中に CISP の原液のみ、NaOH のみを入れたケースに ついても確認したが、γ-FeOOH、Fe₃O₄ ともに変化が見 られなかった。以上の結果より、CISP が NaOH と反応す ることによって気化性の腐食抑制成分が発生し、γ-FeOOH に選択的に作用するものと考えられる。

さらに、磨き鋼板の代わりにプラスチック板にγ-FeOOH を載せて同様の実験を行ったが、γ-FeOOHに変化が見ら れなかったことから、気化性の腐食抑制成分が吸着して γ-FeOOHを還元するためにはγ-FeOOHと鋼板の間で 電子の授受が必要であると考えられる。

3.3 CISP の作用により生成するさび層

写真-2で y-FeOOH を載せた場合に鋼板表面に新たに 形成したさび層を、ラマン分光分析を行った結果を図-5 に示す。図にはα-FeOOHの標準試薬のスペクトルも併 せて載せている。CISP の作用により生成したさび層のス ペクトルには α-FeOOH のピークが確認できるが、720 cm⁻¹付近にα-FeOOHに存在しないピークも確認できる。 これはシフトした Fe₃O₄(通常は 670 cm⁻¹) であると考 えられる。Fe₃O₄は高圧環境下で生成すると高波数側に シフトすることが知られており4,これは結合間距離が短 くなることで結合エネルギーが強くなり、分子振動に要 するエネルギーが大きくなるためであると考えられる。 一方で、酸素が少ない環境でゆっくり生成する Fe₃O₄も 高波数にシフトすることが確認されており⁵⁾、α-FeOOH もエイジングにより生成することが知られているため⁶⁾. CISP の作用により酸素が不足する環境になり、拡散で供 給される酸素を消費しながらゆっくりとさび層が生成し たと推察される。α-FeOOH は熱力学的に安定なさびであ り、シフトした Fe₃O₄ は通常の Fe₃O₄ よりも結合エネル ギーが強く安定であると考えられるため, CISP の作用に より y-FeOOH が還元され、安定なさび層に変化したと



写真-2 CISPのy-FeOOH, Fe₃O₄への作用



考えられる。酸素が不足する環境になったのは、気化性の腐食抑制成分が NO₂ や OH といった親水基を有しており、水を吸着しやすいためであると考えられ、写真-1 に見られた液だまりも親水性の腐食抑制成分が空気中の水を抱き込んだことにより生じたものであると考えられる。

3.4 CISP の気化性成分の浸透メカニズム

前項で示したように、コンクリート表面に CISP を塗 布した場合、気化性の腐食抑制成分が鉄筋に到達すれば さび層を安定なさび層に変化させることで腐食抑制効果 を発揮する可能性が示唆された。また、気化性成分が含 浸材の浸透深さよりも深くまで浸透するメカニズムは以 下のように説明できると考えられる。

CISPも一般的なシラン系表面含水材と同様に、塗布面 近傍に撥水性を有する吸水防止層を形成する。これは、 外部からの水分の侵入を防止する一方で、コンクリート 内部からの水分の蒸発を妨げない性質がある。これに よって、コンクリート内部の水分の蒸発に伴う空隙に対 して CISP の気化性成分が拡散しながら浸透するものと 考えられるが、腐食抑制メカニズムを含めて不明な点も 残ることから、さらなる検討・研究を進めている。

4. 実構造物への施工例

4.1 海岸近くの洞門での施工例?)

写真-3に示す日本海に面した PC 洞門は,北陸地方の 海岸沿いに位置し,海からの塩分の飛来および冬期は塩 化物系の凍結防止剤が多量に散布される状況にあり,供



写真-3 日本海に面した PC 洞門



用年数34年目に断面修復,ひび割れ注入および充填,表 面保護等の補修が実施された。この補修時に柱に対して CISPを塗布し,腐食速度の経年観察を行った。なお,塗 布および経過観察を行った箇所の鉄筋かぶりは50~80 mm であった。

また、実構造物とは別に、一般的なシラン系含浸材(以下、SPと略す)と比較する目的で、施工記録に基づき、 実構造物と同配合とし、W/C=61.1%で8.91 kg/m³の 塩化物イオンを添加した模擬試験体を作製し、洞門の近 傍で暴露試験を実施した。

模擬試験体の形状は 100×100×400 mm とし、図−6 に 示すように φ 16×50 mm の磨き丸鋼を試験体の上下・左 右方向の中央に配置した。

CISP 塗布後の柱の腐食速度は、図-7 に示すように長期に亘り 0.2 µA/cm²以下が維持されており、表-1 に示 すヨーロッパコンクリート委員会から提案されている判 定基準に照らして、不動態状態が継続していると考えら れた。

模擬試験体の腐食速度測定を図-8 に示す。CISP を塗 布した模擬試験体においても、洞門柱の場合と同様に長 期に亘り 0.2 μA/cm²未満の不動態状態が確認できた。一 方、無塗布と SP 塗布後では大きな差はなく、0.2~0.3 μA/cm²であり低~中程度の腐食速度であった。

また、各模擬試験体から取り出した鉄筋の腐食面積お よび鉄筋の質量損失量も、CISPを塗布した試験体は、無 塗布やSP塗布と比べて小さく、写真-4に示すようにさ び除去後の鉄筋の孔食もほとんど認められなかった。

これらより、CISP の腐食抑制成分の効果により、腐食の進行が抑制されていることが確認された。

4.2 融雪剤を使用する高速道路での施工例⁹⁾

次に、供用年数30年を経過した融雪剤を使用する中国 地方の高速道路高架橋での施工例を紹介する。対象部位 は、張出床版(鉄筋かぶり約40mm)と壁高欄(鉄筋か



図-7 PC 洞門柱の腐食速度測定結果

表-1 ヨーロッパコンクリート委員会から 提案されている判定基準⁸⁾

腐食速度(µA/cm²)	腐食速度の判定
>1.0	激しい、高い腐食速度
0.5~1.0	中~高程度の腐食速度
0.2~0.5	低~中程度の腐食速度
<0.2	不動態状態(腐食なし)



図-8 模擬試験体の腐食速度測定結果



写真-4 模擬試験体から取り出したさび除去後の鉄筋 (5年経過後)

ぶり約20~40 mm)であり,既にひび割れやさび汁が見られていた。写真-5,写真-6に示すように損傷箇所をはつり取り,張出床板部にはコンクリート,壁高欄部には断面修復材による断面修復を施した後,CISPを塗布した。

CISP を塗布する前の張出床版の腐食速度は、図-9 に 示すように 0.8 μA/cm²を超えていたが、CISP 塗布後は、 0.2 μA/cm² 以下が維持された。一方、CISP 無塗布部は 0.2~0.5 μA/cm²で低~中程度の腐食速度であった。



写真-5 高速道路張出床版



写真-6 高速道路高架橋壁高欄



図-9 張出床版の腐食速度測定結果





図-10は、壁高欄の腐食速度を示している。鉄筋近傍の塩化物イオン量は3kg/m³程度であったが、CISP塗布後は、2回の融雪剤散布のある冬期を経過した後もいずれの測定箇所においても0.2µA/cm²以下が維持された。

4.3 内在塩分を有する鉄道高架橋での実施例¹⁰⁾

次に,供用年数30年を経過した九州地方の海沿いにあ る鉄道高架橋(写真-7)での施工例を紹介する。本橋の橋



写真-7 海沿いにある鉄道高架橋



図-11 鉄道高架橋橋脚の腐食速度測定結果



写真-8 海上に架かる道路橋

脚を調査した結果,鉄筋かぶり10~30 mmよりコンクリー ト内部まで塩化物イオン量が発錆限界とされる1.2 kg/m³ 以上であったため,CISPを塗布し,腐食速度の長期に亘 る経過観察を行った。

図-11 に腐食速度の測定結果の一例を示す。CISP 塗布 前の腐食速度は0.3~0.5µA/cm²で低~中程度の腐食速 度であったが、塗布後12年間に亘りいずれの測定箇所に おいても0.2µA/cm²以下が維持された。また、CISP 塗 布前後で塩化物イオン量に変化が無かったことから、CISP は塩化物イオンが存在しても腐食抑制効果を示すことが 確認できた。

4.4 海上に架かる道路橋での施工例¹¹⁾

最後に紹介する施工例は、写真-8 に示す海上に架かる 3 径間連続有ヒンジ箱桁橋であり、建設後44 年が経過し、 塩害や中性化の損傷が見られていた。このため、補強工 事として炭素繊維補強・外ケーブル補強が実施され、併 せてコンクリートの部分に CISP を塗布し、腐食速度の 経過観察を行った。なお、塗布および経過観察を行った



図-12 海上に架かる道路橋の腐食速度測定結果

箇所の鉄筋かぶりは 50~100 mm であった。

この結果,図-12に示すように,CISP 塗布前の腐食速 度は0.25 μA/cm²を超えていたが,塗布後は0.2 μA/cm² 以下となり,不動態状態が維持された。

5. まとめ

腐食抑制型シラン系表面含浸材は、従来型のシラン系 表面含浸材の効果である劣化因子の侵入を阻止しつつ、 成分の一部がアルカリ環境下で気化し、これが内部鉄筋 に保護層を形成する事で鉄筋腐食を抑制し、二重で劣化 に対応することができると考えられる。したがって、予 防保全だけでなく、鉄筋の腐食が軽微な段階における事 後保全にも使用できるものと考えている。

今回紹介した腐食抑制メカニズムに関する検討・研究 事例は、コンクリート中で測定したものではなく、現時 点では不明な点も残ることから、さらなる検討・研究を 進めている。

また,今回の施工例では腐食速度による性能の継続性 を紹介したが,施工品質の確認や性能の継続性の確認に 関する評価項目および試験方法としては、現在、明確に 規定されているものがないことから、引き続きデータを 集積するとともに、今後の規格化も含め検討していく必 要があると考えている。

謝 辞 施工例の提供にご協力を頂いた関係者の皆様 に、心より謝意を表します。

参考文献

- 土木学会:表面保護工法 設計施工指針(案) コンクリートライブ ラリー 119
- 国土交通省: NETIS No. HR-060004-VE 設計比較,活用促進技術 (掲載期間終了技術)
- 3) 金光俊徳、高谷 哲・府川勝也、山本貴士:高含浸型シラン系含 浸材による防食とそのメカニズム、コンクリート工学年次論文集、 Vol.37, pp.913~918, 2015.6
- Jung-Fu Lin, Junjie Wu et. al. : Abnormal Elastic and Vibrational Behaviors of Magnetite at High Pressures, Nature Scientific Reports, Vol.4, 6282
- 5) 左藤眞市・佐谷真那実・土井康太郎・羽村陽平・高谷 哲:乾湿 繰り返しによる腐食過程で生成する保護性さびの特徴、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, Vol.19, pp.285 ~290, 2019
- 6) 三沢俊平:鉄さびの現状と未解明点、防食技術、Vol.32、pp.657~ 667, 1983
- 7) 田村哲也・星 博夫・府川勝也・花房賢治:鉄筋腐食抑制タイプの シラン系含浸材を適用した構造物の調査事例、第15回コンクリー ト構造物の補修、補強、アップグレードシンポジウム、2015.10
- Davis J. M. : Simplified Diaphragm Analysis, Journal of Structural Engineering, ASCE, Vol.103, No.1, pp.2093–2103, 1977. 1
- 9) 鈴木正範・河野俊助・星 博夫:含浸系鉄筋腐食抑制材による橋 梁の予防保全への取り組みについて、日本道路会議論文集、28th, 2009
- 10) 庄村和剛・久島大弥:唐津高架における表面含浸工法の劣化抑制 効果について、土木学会西部支部研究発表会、V-44, 2020.3
- 大久保孝:塩害劣化補修工事におけるシラン系鉄筋腐食抑制材の 適用報告,非酸壊検査, Vol.67, No.3, pp.122~127, 2018

「レビュー論文」(文献調査委員会)への投稿について

文献調査委員会では主に海外文献を中心とする国内外文献の調査結果を「レビュー論文」として会誌「コンクリート工学」 へ掲載しております。

委員会外部からの「レビュー論文」の投稿も受け付けておりますので、ふるってご投稿ください。詳細については、事務 局担当までお問い合わせいただきますよう、お願い申し上げます。なお、テンプレートと投稿スケジュールについては、以 下の Web ページからご確認ください。

- 本件に関するご連絡先 -

公益社団法人 日本コンクリート工学会 学術課「文献係」 〒102-0083 東京都千代田区麹町 1-7 相互半蔵門ビル 12 階/電話(03) 3263-7204 URL: https://www.jci-net.or.jp/j/publish/bulletin/literature.html