

ポリマーセメントモルタルライニングの塩化物遮蔽性能と耐久性

CHLORIDE SHIELDING PERFORMANCE AND DURABILITY OF POLYMER MODIFIED MORTAR LINING FOR USE IN REINFORCED CONCRETE STRUCTURES EXPOSED TO MARINE ENVIRONMENTS

小林一輔*・大濱嘉彦**・星野富夫***

By Kazusuke KOBAYASHI, Yoshihiko OHAMA and Tomio HOSHINO

Reinforced concrete beam specimens with the polymer modified mortar linings using a mixture of acrylic and epoxy emulsions are prepared, and exposed to a severe marine corrosion environment, where the beam specimens are continuously subjected to seawater splashes, for five years. The chloride shielding performance and durability of the polymer modified mortar linings are examined through five-year exposure by chemical analysis and EPMA area analysis. It is concluded from the test results that the polymer modified mortar linings possess an excellent chloride shielding performance and durability because of the effective 3-layer lamination of the polymer modified mortar.

Keywords: corrosion protection, chloride shielding performance, polymer modified mortar, reinforced concrete beams, marine environment

1. はしがき

ポリマーセメントモルタルは塩害を受けた鉄筋コンクリート部材の補修材として、あるいは海洋環境に新設される鉄筋コンクリート構造物の防食ライニングとして使用されているが、その塩化物遮蔽効果については必ずしも明らかにされていない。本論文は、ポリマーセメントモルタルライニングを施した鉄筋コンクリートはり、絶えず海水飛沫を受ける厳しい腐食環境下において5年間にわたって暴露した結果^{1),2)}に基づいて、1) ポリマーセメントモルタルライニングが優れた塩化物遮蔽性能を有すること、2) 優れた塩化物遮蔽性能はライニングの積層施工が寄与している可能性が高いこと、などを明らかにしたものである。

2. 実験方法

ポリマーセメントモルタルによってライニングを行ったライニング供試体と、ライニングを行わない無処理供

試体の2種類の鉄筋コンクリート供試体を、海水飛沫を絶えず受ける海洋環境に5年間にわたって暴露した。供試体の暴露期間中に、各種の試験や分析を行って、ポリマーセメントモルタルライニングの塩化物の遮蔽効果ならびに耐久性を検討した。

(1) 使用材料

a) ライニング用ポリマーセメントモルタル

表-1に示すような材料を、主材：混合液A：混合液B=79：17：4（重量比）の配合で、4～5分間電動式攪拌機でよく練り混ぜてポリマーセメントモルタルを調製した。これらの材料は、それぞれあらかじめ均一に混合されたものである。この配合のポリマーセメントモルタルのポリマーセメント（ポルトランドセメント+高炉ス

表-1 ポリマーセメントモルタル用材料

主 材		混 合 液 A	
原 料 名	配合比(%)	原 料 名	配合比(%)
普通ポルトランド セメント 高炉スラグ 珪石粉 珪砂	25	アクリル樹脂(全固形分:48%)	86
	25	エポキシ樹脂(全固形分:67.5%)	14
	20	混 合 液 B	
	30		
補 強 材		原 料 名	配合比(%)
ガラス繊維：径11 μ 長さ6mm		ポリアミド樹脂(全固形分:50%)	40
		水	60

* 正会員 工博 千葉工業大学教授 土木工学科
(〒275 習志野市津田沼 2-17-1)

** 正会員 工博 日本大学教授 工学部
(〒963 郡山市田村町徳定字中河原 1)

*** 正会員 東京大学生産技術研究所技術官 第5部
(〒106 港区六本木 7-22-1)

表-2 混合液Aのポリマーディスパージョンとしての性質

比重 (20℃)	pH (20℃)	粘度 (20℃,cP)
1.092	10.3	460

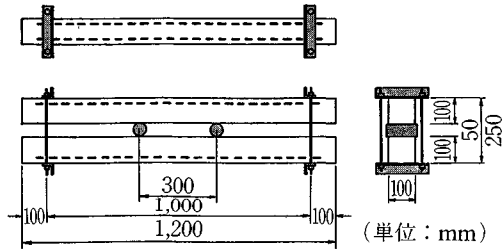


図-1 供試体の寸法と曲げ載荷固定方法（無処理はりの場合）

ラグ)比は24%である。表-2には混合液Aのポリマーディスパージョンとしての性質を示す。

b) コンクリート用材料

コンクリートの材料として、普通ポルトランドセメント、大井川産の川砂(F.M. 3.17, 比重2.64, 吸水率0.15%)および、最大寸法15mm(硬質砂岩, 比重2.70, 吸水率0.47%)の砕石を用いた。

コンクリートは、水セメント比60%, 細骨材率47%および単位セメント量327 kg/m³で、スラブが8cmになるように配合を定めた。

(2) 供試体の作製

a) 鉄筋コンクリート供試体の作製とライニングの施工

鉄筋コンクリート供試体は、10×10×120 cmの矩形はり供試体で、その内部に長さ110 cm、公称直径10 mmの異形棒鋼2本を埋め込んだもので、鉄筋のかぶりが2 cmと3 cmの2種類を作製した。これらのはり供試体はコンクリートの打ち込み後、21日間屋外で散水養生を行ってから、ポリマーセメントモルタルライニングを施し、ライニング供試体を作製した。ライニングは、コンクリートの打ち込み面を除く5面をワイヤブラシでケレン清掃した後、全厚さが約10 mmになるように、3層に分けて積層施工した。すなわち、まず最下層を施工した18時間後に中間層を、その24時間後に最上層を施工した。

b) 供試体の曲げ載荷固定方法

ライニングの施工を終了した後、すべてののはりを2本1組として図-1に示すように、3等分点曲げ載荷状態で固定し、そのままの状態で海洋暴露に供した。ひびわれの導入にあたっては、無処理供試体では、支点間中央部の曲げひびわれ幅がその引張縁で0.2~0.3 mmになるまで載荷し、また、ライニング供試体では、これと同一の曲げ荷重によってひびわれを導入し、固定したもの

である。この場合、無処理供試体の引張縁に0.2~0.3 mmのひびわれを発生させると同じ荷重を、ライニング供試体に加えた場合のひびわれ発生状況は、前者が複数のひびわれを生ずるのに対して、後者ではライニング層の表面において観察される限りにおいては1~2本のひびわれが発生する。このひびわれ幅は0.3~0.5 mm程度で無処理供試体の表面に発生するひびわれに比べて多少大きくなる。またこの場合、ライニングの下層と接するコンクリート面にもやはり複数のひびわれが発生しており、その中の最も大きいひびわれの幅は0.1~0.2 mm程度である。このような現象は、ライニング材としてのポリマーセメントモルタルの伸び能力がコンクリートのそれに比べて格段に大きいために生じたものと考えられる。すなわち、その幅がある限界以下のひびわれはライニングによって拘束されるが、これを越えるような幅のひびわれを生じた部分にのみライニング層を貫通するひびわれが生じることになる。また、ライニング供試体では、厚さ約10 mmのライニングによって断面が増大するため、コンクリートの引張縁に生ずる引張応力度は減少するはずであるが、ライニング層のヤング率が小さいために、その程度は比較的小さい。ライニング供試体のコンクリート表面に生じているひびわれの大きさが無処理コンクリートのそれと大差がないのは、このような理由によるものと考えられる。

これらの供試体は各条件ごとに3組作製し、それぞれ暴露期間1年、3年および5年で、各種の試験および分析に供した。

(3) 暴露試験

暴露試験は、静岡県伊豆半島東海岸(伊東市城ヶ崎)の岩場に設置した海洋暴露試験場において実施した。供試体は写真-1に示すような最高潮位から約50 cm程度上部の架台に、打ち寄せる波の進行方向に平行になるように固定した。この場所は、満潮時には波で洗われ、干潮時にも、前面に岩礁があるために、絶えず海水飛沫を受けるきわめて厳しい腐食環境下にある。したがって、



写真-1 暴露試験場

この環境は、JCI-SC7「コンクリート供試体の暴露試験場の環境区分に関する規準」における環境区分Aに該当する。

(4) 試験方法および分析方法

a) ひびわれなどの劣化性状の観察

供試体のひびわれの追跡や外観上の変状などを調べるために、暴露期間6か月、1、2、3、4および5年の時点で現地観察を行った。また、暴露期間1年、3年および5年において、供試体を暴露試験場より引き揚げて、表面の劣化状態やコンクリート中への塩分の浸透を調べるとともに、供試体を解体し、鉄筋の腐食位置と腐食状態との関係を調べた。

b) 鉄筋の腐食面積率と腐食度の測定方法

暴露期間1年、3年および5年で供試体を割裂し、鉄筋の腐食位置をスケッチするとともに、鉄筋の腐食部分をトレースし、画像解析装置によって腐食面積を測定して、腐食面積率を求めた。この際の腐食面積測定の対象となる鉄筋長は110cmとした。

著者らの一連の海洋暴露実験の結果²⁾によれば、同一腐食面積率でも腐食減量に相当な差があり、ある条件のものは鉄筋に断面欠損を生じているものがあることが判明している。このことから、鉄筋の腐食状態を定量的に評価するために、腐食減量を腐食面積で除した値である腐食度を用いることにした。この値は、平均腐食深さを意味し、この値が小さいということは、腐食が鉄筋のごく表層部分に限定されていることを示している。

腐食量の測定は、JCI-SC1の「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法」を準用して、コンクリート中より取り出した鉄筋を、10%クエン酸二アンモニウム溶液(60°C)に2日間浸漬した後、ブラッシングによって鉄筋表面の腐食生成物を除去して腐食減量を求めた。この際の基準となる腐食前の重量は、おのおのの鉄筋によって大きく異なることから、供試体より取り出したおのおの鉄筋の健全部分を約15cm切断して重量を正確に測定し、全長の鉄筋の重量を計算で算出した値を用いたものである。また、上記溶液に鉄筋を浸漬した場合には、健全部分の黒皮部分も溶出するため、その鉄筋の

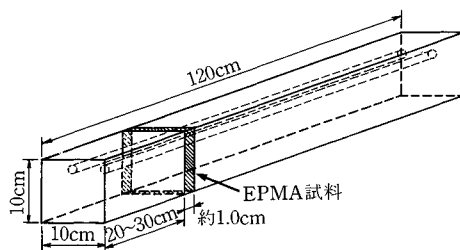


図-2 供試体におけるEPMA試料の採取位置

腐食面積の割合で黒皮部分の重量補正を行った。これらの浸漬条件や黒皮部分の溶出量は、予備実験によって明らかにした。

c) 塩化物の分析方法

試料は、直径30mmのコンクリート用電動ドリルを用いて、供試体表面から10mm間隔で順に採取した。分析は、JCI基準「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」(案)に規定されている電位差滴定によって、全塩素量を測定した。

d) EPMAによる塩素および炭素の分析方法

供試体の全断面における塩素の分布を知るために、図-2に示すような位置から、厚さ約10mmの試料を切り出し、試料の表面を研磨の後、炭素蒸着を行い、EPMAによる面分析を行って調べた。一方、供試体のライニング層における塩素および炭素の分布を知るために、図-8に示すような位置から、ライニング層とコンクリート部分を含む、表面から深さ約20mmの部分について、厚さ約10mmの試料を切り出し、同様にEPMAによる面分析を行った。

e) ライニングの接着強度試験

建研式接着試験機を用いて、ライニング供試体のライニングとコンクリートとの接着強度を試験した。比較のために、無処理供試体についても、同様の試験を行った。

f) 酸素の拡散係数試験

ライニング供試体の表面から、ライニング層とコンクリート部分を含む厚さ約20mmの部分について、約10×10cmの試料を切り出し、JCI-DD5「酸素の拡散係数試験方法」(案)に準じて、試料の酸素の拡散係数を

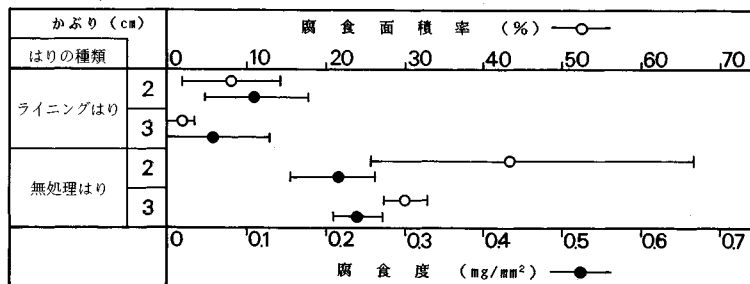


図-3 鉄筋の腐食面積率と腐食度 (海洋暴露5年の場合)

測定した。

3. 実験結果と考察

(1) 鉄筋の腐食面積と腐食度

図—3は、暴露開始前に0.2~0.3mm幅のひびわれを生じさせて暴露した無処理はりと、これと同一の荷重で曲げひびわれを導入したライニングはりより取り出した鉄筋の腐食面積率と腐食度を示す。ここで示している値は、2本のはりより取り出した4本の鉄筋の最大値と最小値および平均値であって、無処理はりの腐食面積率に比べ、ライニングはりの腐食面積率はいずれのかぶりの場合にも著しく減少していることがわかる。一方、腐食度をみると、ライニングはりの場合が無処理はりの1/2程度の値を示し、同様にポリマーセメントモルタルライニングの優れた防食効果が認められる。ライニングはりの腐食は、すべて暴露前に導入したひびわれの部分に発生しており、いずれのかぶりの場合にもひびわれ部以外に鉄筋の腐食は認められなかった。このことは、ライニングなどによってコンクリート表面に防食層を設ける2種防食の場合には、防食層に欠陥を作らないことが重要であることを示している。

図—4は、鉄筋腐食の進行状態と腐食面積率との関係を示したものであって、腐食面積率の値は同一条件の2本のはりより取り出した4本の鉄筋の平均値である。この図は、かぶり2cmの場合のものであるが、無処理はりの腐食面積率は暴露期間とともに大きくなり、暴露期間5年では、60%以上の腐食面積率を示す鉄筋もある。これに対して、ライニングはりでは、暴露期間1年以降における腐食の進行は比較的緩やかである。ライニングはりの腐食箇所は、前述したように、暴露前の曲げ載荷によって、はりのスパン中央付近に生じた1~2本の比較的大きな幅のひびわれの部分に限定されていたものである。これらの図から明らかなことは、ポリマーセメントモルタルをライニングしたコンクリートはりを海洋飛沫帯のようなきわめて厳しい腐食環境下に5年間暴露した場合でも、鉄筋の腐食はごくわずかに増加していないことである。

(2) コンクリート中への塩化物の浸透性状

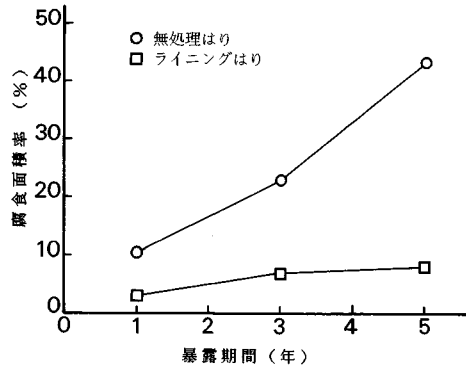
図—5は、ライニングはりについて、各暴露期間におけるコンクリート中への塩化物の浸透状況を示す。

ここで示しているライニング部分の塩化物は、ライニング部分全厚の平均塩化物含有率である。暴露期間の経過とともに、このライニング部分での塩化物の増加は認められるものの、ライニングによってコンクリート中への塩化物の浸透をほぼ完全に阻止していることがわかる。また、図—6は暴露期間5年での塩化物の浸透性状を、無処理はりと比較したものである。この図からも、

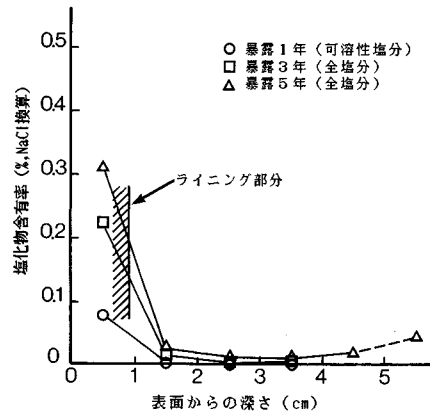
ライニングの塩化物遮断性能が優れていることがわかる。

(3) EPMAの面分析による塩素および炭素の分布状況

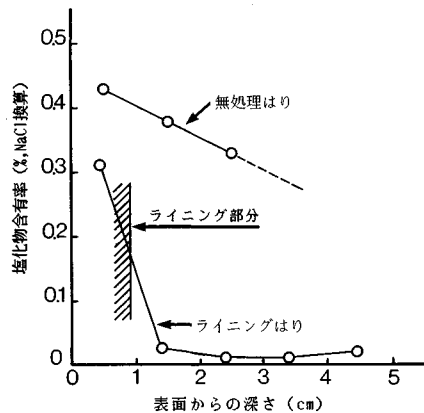
前述したように、塩化物の遮断効果をコンクリートはりの全断面にわたって観察するとともに、ライニングに



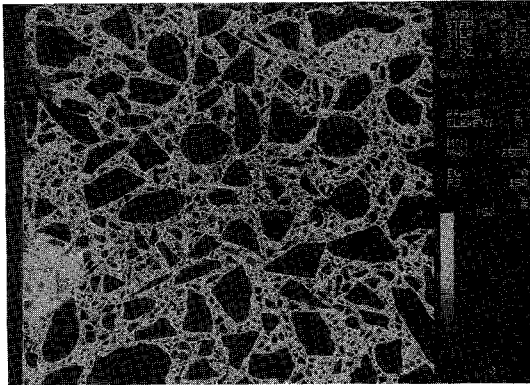
図—4 鉄筋の腐食面積率と暴露期間の関係 (かぶり2cmの場合)



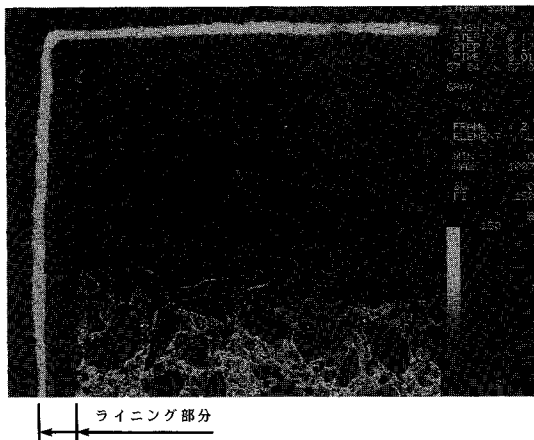
図—5 暴露期間による塩化物含有率の変化



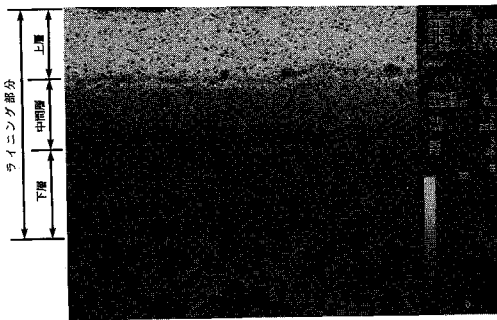
図—6 コンクリート中への塩化物の浸透性状 (海洋暴露5年の場合)



写真—2 EPMAの面分析による塩素の分布
(無処理コンクリートはり断面)



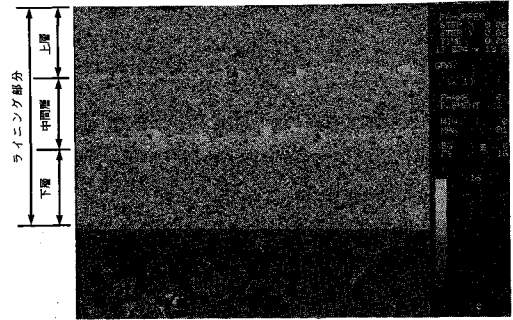
写真—3 EPMAの面分析による塩素の分布
(ライニングコンクリートはり断面)



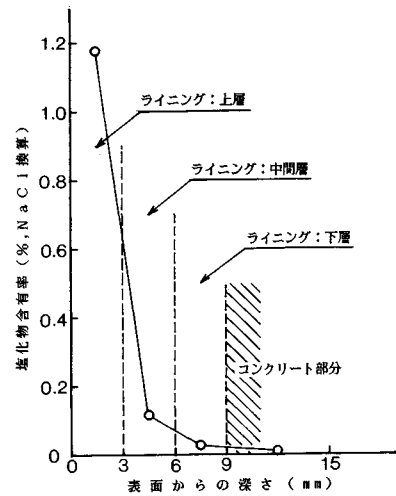
写真—4 EPMAの面分析によるポリマーセメントモルタルライニング層における塩素の分布

よる塩化物の遮蔽効果を確認するためにEPMAによる面分析を行った。

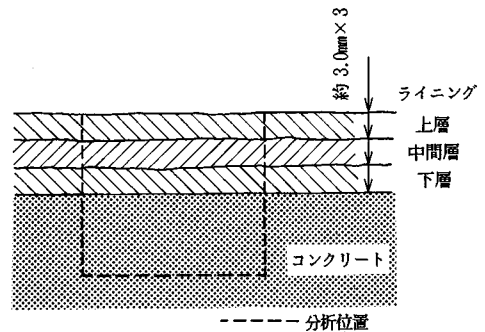
写真—2は無処理はり、写真—3はライニングはり断面における塩素の分布状態を示す。画面で白く見える部分は相対的に塩素濃度が高く、暗色になるほど低くなることを示している。写真—3の下方において塩素濃度が



写真—5 EPMAの面分析によるポリマーセメントモルタルライニング層における炭素の分布



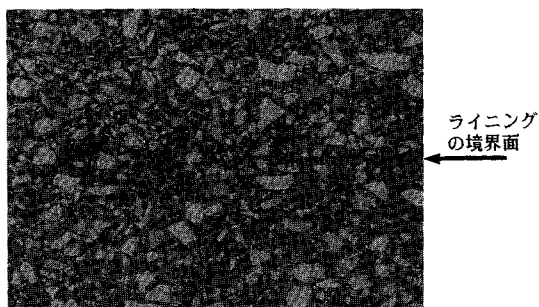
図—7 ライニングの塩化物遮蔽効果 (海洋暴露5年の場合)



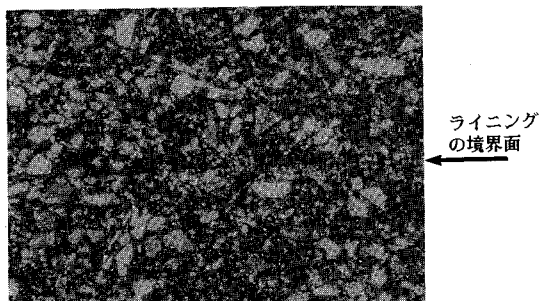
図—8 ライニング断面の模式図とEPMAの分析位置

高くなっている部分は、ライニングを施していない打込み面から塩化物が浸透したものである。この写真から明らかのように、ポリマーセメントモルタルのライニング層が塩化物のコンクリート内部への浸透を効果的に遮蔽している。

写真—4は図—8に示すライニング層部分における塩素の分布状態を示したものであって、この写真を見ると、



(a) 単ニコル



(b) 直交ニコル

写真—6 ライニング層の偏光顕微鏡写真 (×40)

塩素濃度は最上層において最も高く、中間層では下層部に向かって低下し、最下層部、つまり、コンクリートとの界面の層では、この層の表面付近において完全にバックグラウンドのレベル、すなわち、塩素の浸透がない状態になっている。図—6 および図—7 はおのおの写真—2～3、写真—4 に該当する部分の塩素濃度の化学分析結果であるが、EPMA による面分析結果と良く対応している。

上述のような塩化物の遮蔽効果は、ポリマーセメントモルタルのライニングを3層に分けて施工したと密接に関係している。すなわち、塩化物の浸透はほとんど最上層にとどまっており、中間層にわずかに浸透しているが、最下層部の表面では完全に遮断されているのである。何故に塩素の浸透がこのようなライニングの層状構造によって支配されるのかを検討するために、同じくEPMA によって炭素の分布状態を調べたものが写真—5 である。

使用したポリマーの主成分は炭素、酸素、水素および窒素であるので、炭素の多い部分にはポリマーが多く存在すると考えてよい。したがって、この図において、2本の連続した白色の線状にみえる部分には多くの炭素が存在することになる。しかし、炭酸化によって炭素の濃度が高くなる場合も想定される。そこで、この部分の偏光顕微鏡観察を行った。写真—6 はその結果であるが、単ニコル像では矢印で示した部分に線状の組織がみえ、この部分が直交ニコルでは暗くなっており、非晶質と



写真—7 ポリマーセメントモルタルライニングの断面

なっていることがわかる。すなわち、この部分は緻密なポリマーフィルムが形成されていることを示しており、これが塩化物を効果的に遮蔽しているものと考えられる。

このような緻密なポリマー組織が形成される機構に関しては、ポリマーセメントモルタルの硬化機構と各層の施工において、1つの層を施工してから次の層を施工する時間との関係が重要な要因となる。

本研究のライニングの場合、まず下層部を施工してから18時間湿空中に保存した後、中間層を施工し、その後24時間湿空中に保存してから上層を施工している。

一般に、ポリマーセメントモルタルにおいては、薄層に施工すると表面からの水分の蒸発に伴い、ポリマーディスパーションの微粒子が表層部に集まり、緻密なポリマーフィルムを形成しやすいといわれている。写真—5 にみられるポリマーフィルムの層は以上のような機構によって生じたものと考えられる。このような緻密なポリマー組織の存在は、写真—7 に示すようなライニングの破断面の観察によっても確認することができる。

(4) コンクリートのひびわれと鉄筋腐食

図—9 は、コンクリートのひびわれの経時変化と暴露期間5年で解体したコンクリートはり中より取り出した鉄筋の腐食位置の概略を下方に示す。図中の灰色部分はごく表面に発生した点状のさびであり、黒色部分は鉄筋の断面減少を伴うような腐食箇所である。

ポリマーセメントモルタルのライニングを施したはりの場合、鉄筋の腐食は認められるものの、暴露前に導入したひびわれのパターンは5年経過後でもほとんど変化していないことがわかる。一方、無処理のはりの場合には、暴露期間1年よりコンクリートの表面に鉄筋位置に沿った縦ひびわれが発生し、暴露期間5年では、コンクリート片のはく落も見受けられ、鉄筋の腐食が、ほぼ全面にわたって生じていたものもあった。

(5) ライニングの接着強度ならびに酸素の拡散係数

表—3 は、海洋飛沫帯における5年間の暴露を通じて、ポリマーセメントモルタルライニングがどの程度劣化したかを調べる1つの目安として、ライニングのコンクリートとの接着強度試験を行った結果である。破壊状況

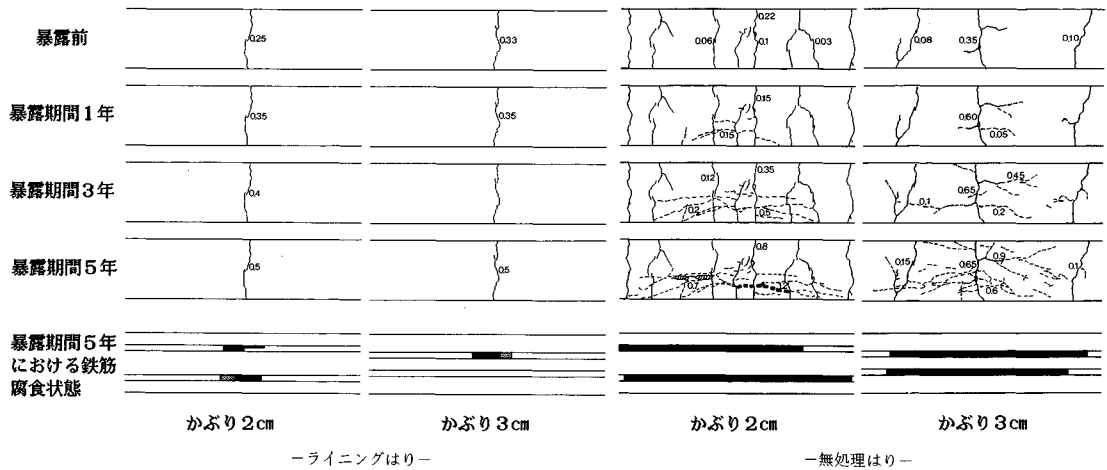


図-9 供試体表面のひびわれの経時変化と鉄筋腐食

表-3 ポリマーセメントモルタルライニングの接着強度

暴露期間 (年)	接着強度 (kgf/cm ²)	平均接着強度 (kgf/cm ²)	破壊状況
暴露開始時	24	27	すべてコンクリート部分で破壊
	26		
	30		
1年	28	30	すべてコンクリート部分で破壊
	30		
	33		
3年	38	34	ライニング部分で破壊
	28		混合破壊
	37		混合破壊
5年	50	50	コンクリート部分で破壊
	53		混合破壊
	48		混合破壊

注) 混合破壊とは、コンクリートとライニングの両方が破断した状態をいう

からも明らかなように、暴露1年までは、いずれもコンクリート部分において破壊しており、3年以降になると、ライニング部分で破壊する場合もあるが、大半は同じ破断面内にコンクリート部分の破壊とライニング部分の破壊がモザイク状に生じている。また、見掛けの平均接着強度の値も暴露期間の経過とともに増大していることから、以上のような暴露条件におけるライニングの耐久性は優れていると考えられる。なお、暴露期間5年における平均接着強度が、無処理はりの場合(平均接着強度=54 kgf/cm²)とほぼ同程度の大きな値を示した原因については、ライニング中のポリマー分のコンクリートへの浸透によって、コンクリートの表層部分が強化され、この部分が暴露期間の経過に伴い接着強度の向上に寄与し

たものと予想される。一般に、コンクリートの補修材として用いられるポリマー系コーティングの場合の接着強度は10~20 kgf/cm²であることを考えると、ライニングのコンクリートとの接着は、海洋飛沫帯のようなきわめて厳しい腐食環境下に暴露した場合でも、優れているといえる。

一方、鉄筋の腐食が進行するためには、中性化の鉄筋近傍への進行または塩化物イオンの侵入によって鉄筋表面の不動態皮膜が破壊された後、酸素の供給が活発に行われることが必要である。酸素の供給の度合は鉄筋を取り巻いている環境(一般にはコンクリート、本論文の場合にはライニングが加わる)の酸素拡散係数によって定量的に表わすことができる。すなわち、ポリマーセメントモルタルライニングを行っても、これにコンクリートから誘発された貫通ひびわれが生じた場合には、その直下の鉄筋部分から腐食を生じることは、図-3および図-4から明らかである。しかし、これらの図はまた、無処理供試体に比べてライニング供試体の場合には腐食速度が小さいことを示している。ここで、鉄筋のひびわれ部分に腐食電池のアノードが、その周辺部分にカソードが形成されていると考えれば、ライニングの存在がカソードへの酸素の供給を制御する場合は、鉄筋の腐食速度は小さくなる考えられる。ポリマーセメントモルタルライニングの酸素拡散係数は普通コンクリートのそれに比べて小さいことが指摘されているが³⁾、これを確認するために暴露期間5年間のライニング供試体のライニング部分を含む厚さ約20 mmの試験片を切り出し、拡散セル法³⁾によって酸素拡散係数試験を行った。その結果、ライニング供試体から採取した試験片による拡散係数は0.2~0.4×10⁻⁴ cm²/s、これに対応する無処理供試体からの値は3~4×10⁻⁴ cm²/sとなり、ポリマーセメ

ントモルタルライニングが酸素拡散性状の面でも鉄筋の防食に寄与していることが確かめられた。

4. 結 論

海洋環境下に建設される鉄筋コンクリート構造物を対象とした、ポリマーセメントモルタルのライニングの防食効果については、これまでほとんど明確にされていなかったが、5年間にわたる暴露試験の結果から、この種のライニングの優れた耐久性を明らかにするとともに、塩化物の遮蔽性能を明らかにした。また、ライニングの塩化物遮蔽機構に関しては、EPMAの面分析の結果から層状施工が重要な役割を果たしていることを確認した。

謝 辞：EPMAによる試料面の分析を実施して頂いた東京大学生産技術研究所第5部の白木亮司助手、ポリマーディスパージョンを提供して頂いた恒和化学工業(株)、ならびに暴露試験にご協力を頂いた大成建設(株)技術研究所に深甚の謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 小林・星野：生産研究, Vol. 41, No. 8, 673, 1989.
- 2) 小林・白木・星野：生産研究, Vol. 41, No. 10, 802, 1989.
- 3) 小林・出頭：各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究, コンクリート工学, Vol. 24, No. 12, pp. 91~106, 1986. 12.

(1990. 2. 27・受付)