



# 電気泳動法による表面改質材の性能評価

---

2009年2月10日

福島工業高等専門学校 建設環境工学科

緑川 猛彦



# 目 次

---

キーワード:塩化物の拡散係数

1. コンクリート構造物の耐久性の評価
2. 塩化物イオン濃度の測定, 推定
3. 塩化物拡散係数の求め方
4. 表面改質材の効果
5. 電気泳動法による評価

# コンクリート構造物の耐久性の確保

8章 耐久性に関する照査(コンクリート標準示方書【設計編】)

構造物は、設計耐用期間にわたり所用の性能を確保しなければならない。

具体的には

- ✓ 環境作用による材料劣化や変状が、設計耐用期間中に生じないようにする。
- ✓ 材料劣化が生じたとしても、構造物の性能低下を生じない軽微な範囲にとどめる。

証明するには

構造物の性能が低下しないかどうかの照査が必要

コンクリート劣化の照査 凍害(相対動弾性係数 $E_d$ ) , 化学的侵食(侵食深さ $y_{ced}$ )

$$\gamma_i \frac{E_{\min}}{E_d} \leq 1.0 \quad \gamma_i \frac{y_{ced}}{c_d} \leq 1.0$$

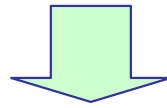
鋼材腐食の照査 塩害(塩化物イオン濃度 $C_d$ ) , 中性化(中性化深さ $y_d$ )

現状が設計値以下であれば安全

$$\gamma_i \frac{C_d}{C_{\lim}} \leq 1.0 \quad \gamma_i \frac{y_d}{y_{\lim}} \leq 1.0$$

## 鋼材腐食の照査方法(塩化物イオン濃度)

- ✓ 鋼材位置における塩化物イオン濃度が, 設計耐用期間中に鋼材腐食発生限界濃度(1.2kg/m<sup>3</sup>)に達しない。
- ✓ これが困難な場合には, 防錆処理を施した補強材の使用や鋼材腐食を抑制するためのコンクリート表面被覆, あるいは腐食の発生を防止するための電気化学的手法を用いるのが良い。



鋼材位置における塩化物イオン濃度( $C_d$ )を推定(測定)する必要がある

推定式:Fickの拡散方程式

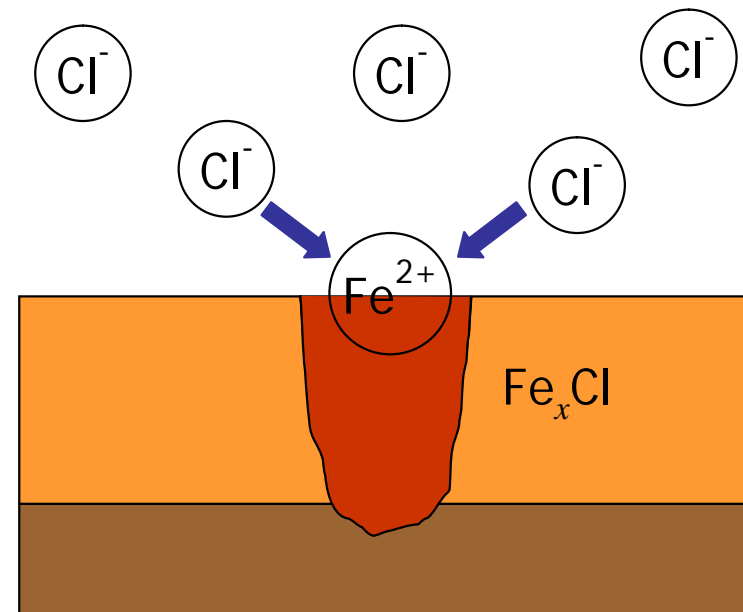
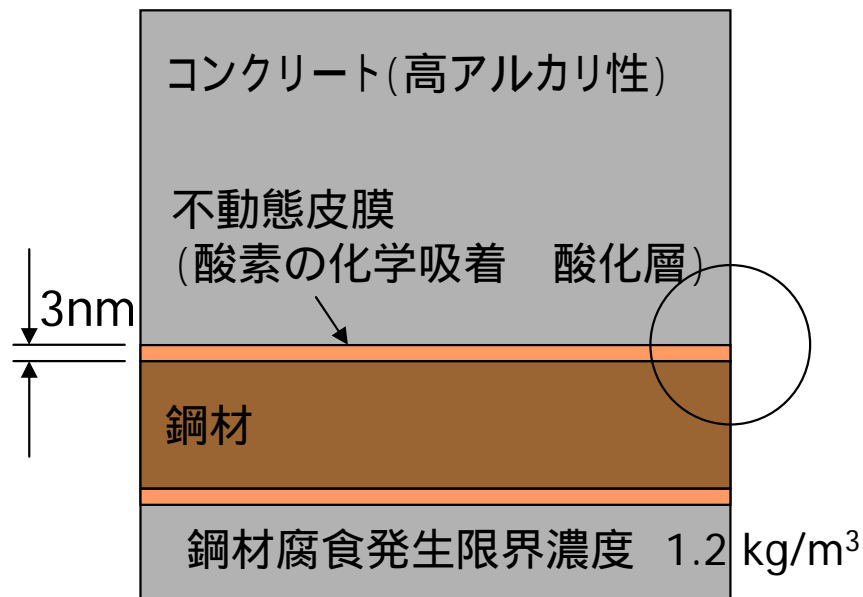
$$C_d = \gamma_{cl} \cdot C_0 \left( 1 - e^{-fr \left( \frac{0.1 \cdot c_d}{2\sqrt{D_d \cdot t}} \right)} \right)$$

# 塩害とは？

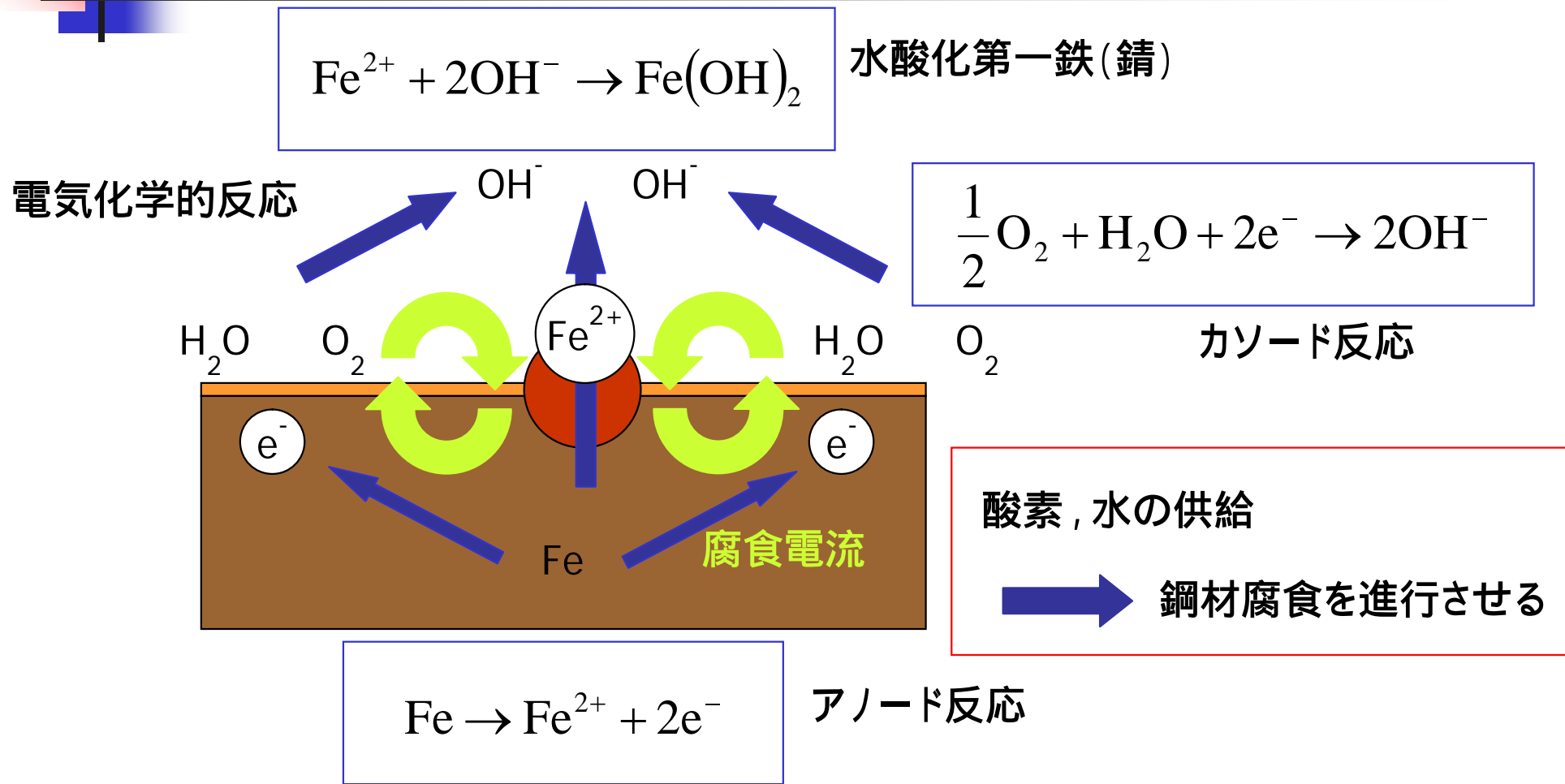
コンクリート中の鋼材の腐食が塩化物イオンの存在により促進され、腐食生成物の体積膨張がコンクリートにひび割れや剥離を引き起こしたり、鋼材の断面減少などを伴うことにより、構造物の性能が低下し構造物が所定の機能を果たすことができなくなる現象。

- ・海水, 凍結防止剤
- ・コンクリート製造時の材料

## 鋼材腐食のメカニズム



# 鋼材の腐食進行

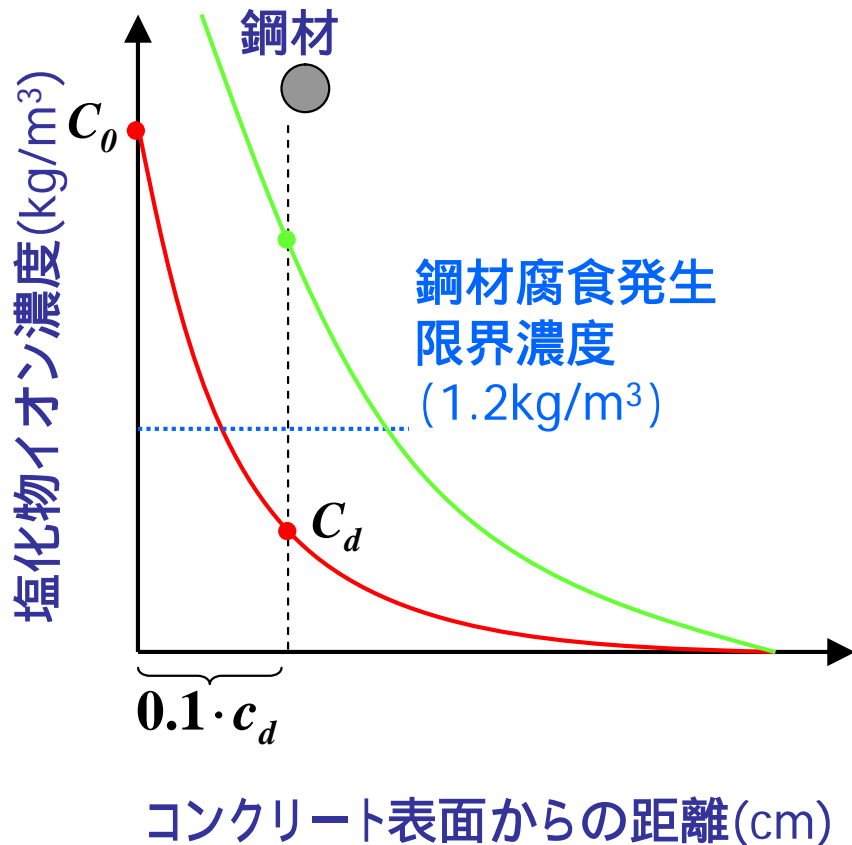


塩化物イオン濃度の上昇

- 不動態皮膜の破壊(腐食の引き金)
- 腐食電流密度の増加(鋼材腐食速度の加速)

# 塩化物イオン濃度の算定

$$C_d = \gamma_{cl} \cdot C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{0.1 \cdot c_d}{2\sqrt{D_d \cdot t}} \right) \right) \quad (\text{Fickの拡散方程式})$$



$C_d$ : 鋼材位置における塩化物イオン濃度(kg/m<sup>3</sup>)

$\gamma_{cl}$ : 安全係数

$C_0$ : コンクリート表面の塩化物イオン濃度(kg/m<sup>3</sup>)

$c_d$ : かぶり(mm)

$D_d$ : 塩化物イオン拡散係数(cm<sup>2</sup>/年)

$t$ : 耐用年数(年)

$\operatorname{erf}$ : 誤差関数

これらの推定が  
必要

# 塩化物イオン拡散係数

- ✓ 物質の広がる速さを表す係数
- ✓ 塩化物イオンのコンクリート中への浸透し易さを意味する

$$D_d = \underbrace{\gamma_c \cdot D_k}_{\text{コンクリート固有の拡散係数の特性値}} + \underbrace{\left(\frac{w}{l}\right) \cdot \left(\frac{w}{w_a}\right)^2 \cdot D_0}_{\text{ひび割れの影響を考慮}}$$

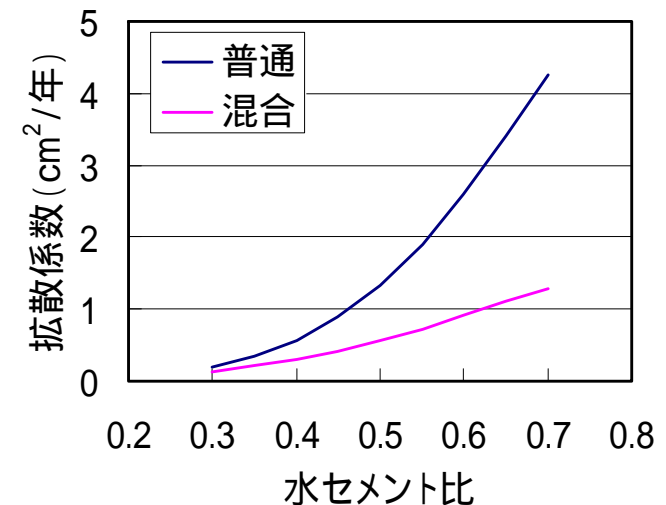
コンクリート配合(水セメント比)による予測値

普通ポルトランドセメント

$$\log_{10} D_p = -3.9(W/C)^2 + 7.2(W/C) - 2.5$$

混合セメント

$$\log_{10} D_p = -3.0(W/C)^2 + 5.4(W/C) - 2.2$$





# 塩化物イオン拡散係数を求める実験

コンクリートの塩化物イオン拡散係数の特性値は、実験あるいは既往のデータに基づいて定めることを原則とする。

コンクリート標準示方書

電気泳動法によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法  
(JSCE-G571-2003)

浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法  
(JSCE-G572-2003)

実構造物におけるコンクリート中の全塩化物イオン分布の測定方法  
**見掛けの拡散係数**(JSCE-G573-2003)

# 実構造物における全塩化物イオン分布の測定方法

## 目的

- ✓ 実構造物における全塩化物イオン濃度分布の調査
- ✓ 塩化物イオンの見掛けの拡散係数の算出
- ✓ 塩害劣化の将来予測

全塩化物イオン(見掛けの拡散係数)

液相塩化物イオン

コンクリート中の液相に存在するもの(移動可能)

固相塩化物イオン

セメント鉱物と反応し固定化されたもの(フリーデル氏塩)

吸着相塩化物イオン

カルシウムアルミネート水和物の層間に吸着されているもの

鋼材腐食に関係



可溶性塩化物

40 ~ 50%程度

# 実構造物からの分析試料の採取(ドリル法)

- 利点** 採取径が小さいため、実構造物への損傷が少ない  
切断・粉砕といった試料調整過程の大幅簡略化
- 欠点** 採取された試料がコンクリートの平均組織を有しているか疑問  
(硬い粗骨材を避けてドリルが進むため、粗骨材成分が少ない)  
データのばらつきが大きい

## 試料採取の手順



# ドリル削孔粉末を用いた塩化物イオン測定精度

(独)土木研究所 松浦 誠司, JCI年次論文集 Vol.26, 2004

## 測定結果の変動係数

十分な量の試料	1 ~ 7 % (4 %)
コア試料スライス(100g)	4 ~ 10 % (7 %)
ドリル削孔粉末(10g)	6 ~ 20 % (13 %)

## 原因

ドリル粉末はコア試料に比べて塩分濃度が高くなる。  
→ 骨材率が少なめになるから(ドリルが骨材を避けて孔をあけるため)

測定者による誤差:  $\pm 10\%$

(同一人物が測定すれば1%以下のデータ有り)

試料からの塩化物イオンの抽出に人為的誤差

(抽出溶液中の塩化物イオン量測定は誤差無し)

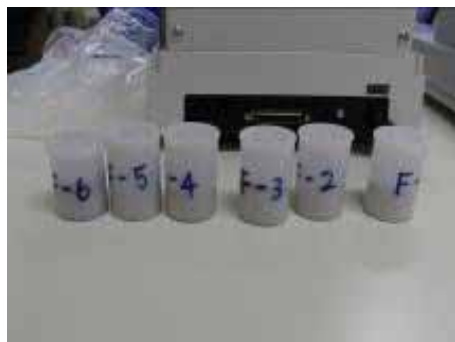
試料の採取位置による誤差(50cm違えば大きく異なる)

## 対策

骨材含有割合による補正

# 分析手順その1

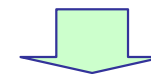
JIS A 1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」



試料



ビーカーに移す



硝酸(1+6)を加える



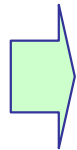
攪拌, 煮沸



濾過



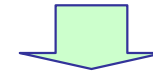
## 分析手順その2



濾過



定容化



試料	体積	濃度
1	10.00	0.1000
2	10.00	0.1000
3	10.00	0.1000
4	10.00	0.1000
5	10.00	0.1000
6	10.00	0.1000

測定結果



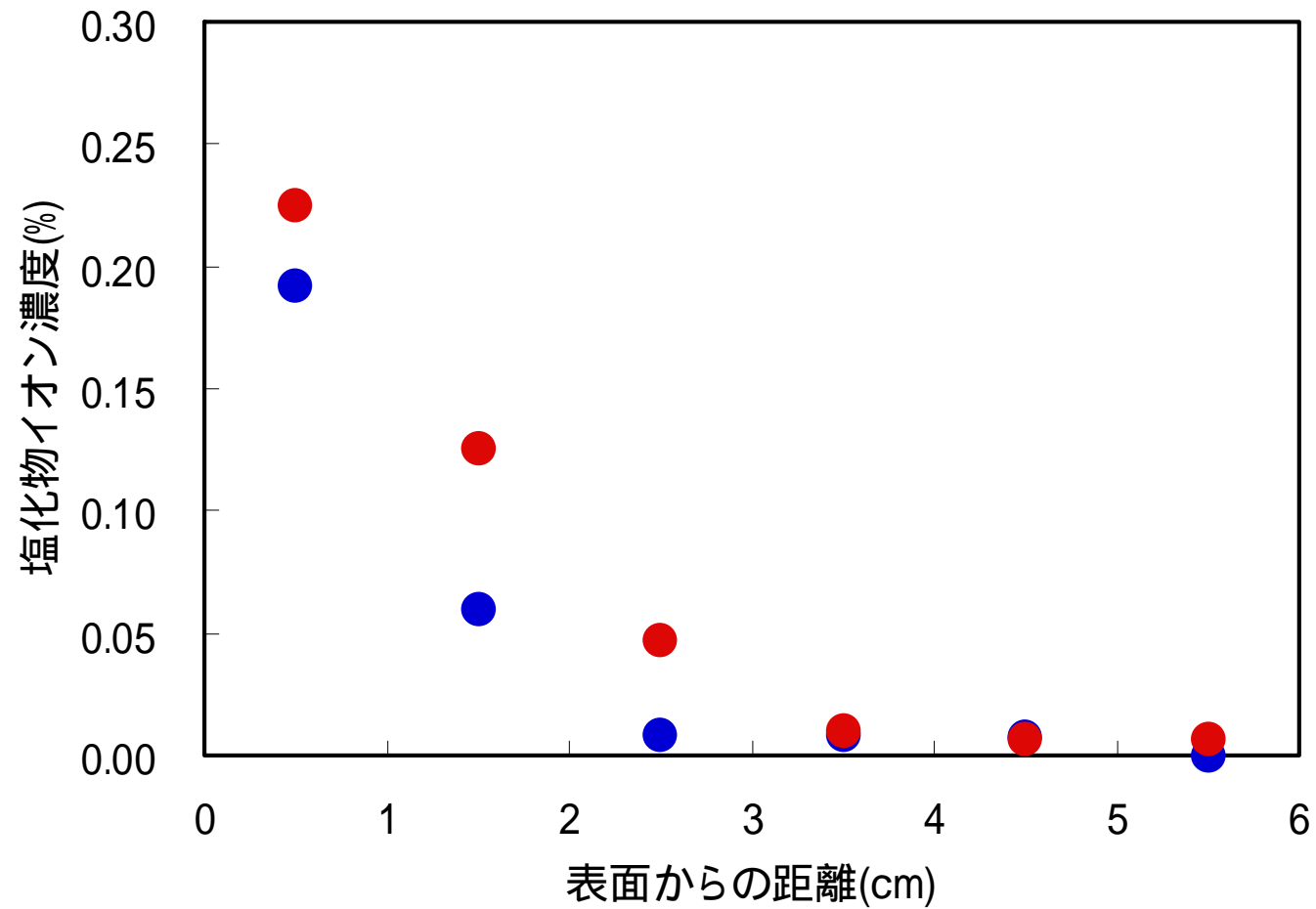
電位差滴定



定容化

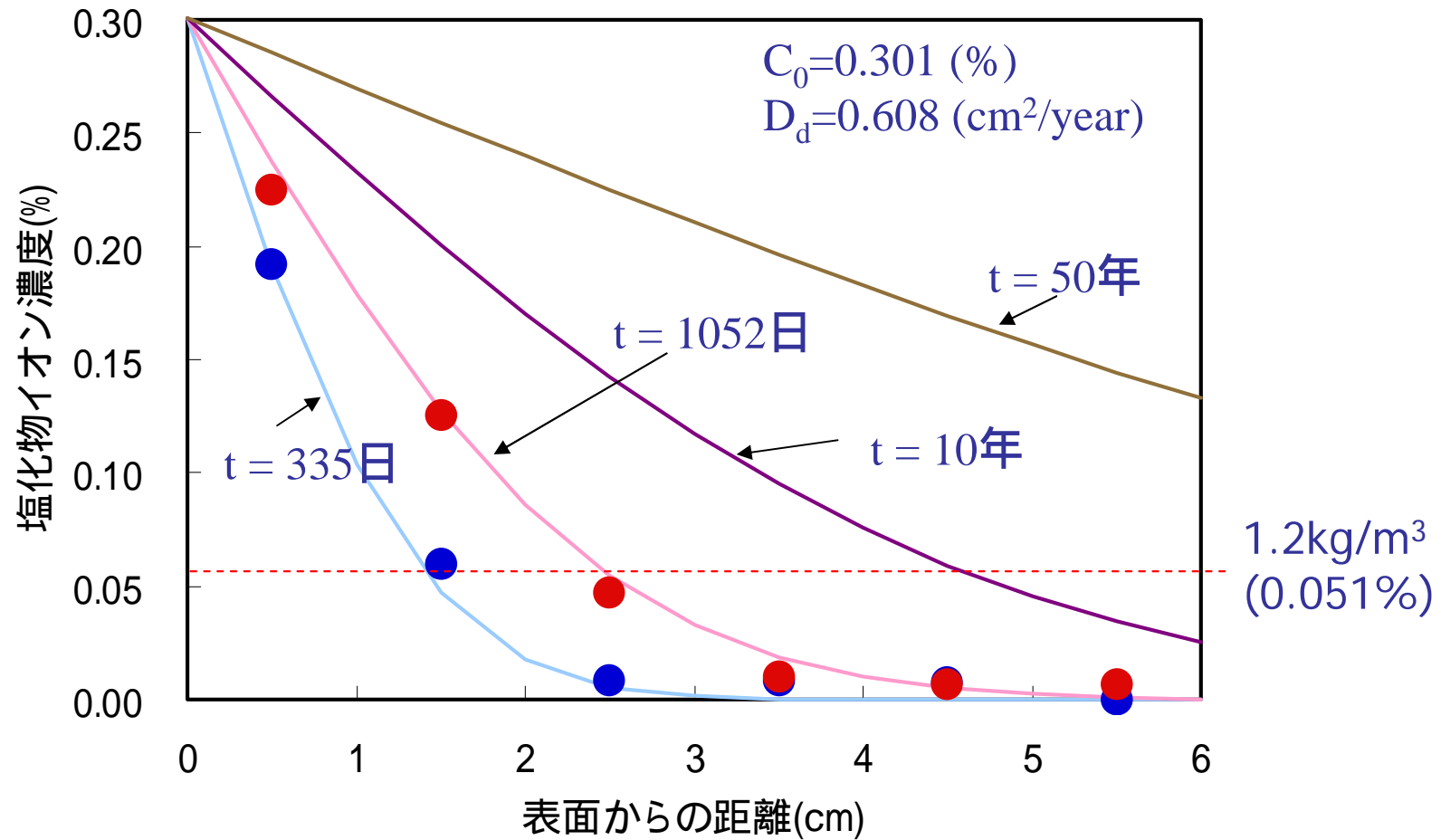
# 分析結果

普通ポルトランドセメント, W/C=47.5%, 空気量4.8%  
s/a=43.3%, スランプ9cm,  $f'_{ck}=30\text{N/mm}^2$



# 塩化物イオン濃度の推定結果

$$C_d = \gamma_{cl} \cdot C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{0.1 \cdot c_d}{2\sqrt{D_d \cdot t}} \right) \right)$$



# 塩化物イオン濃度の推定シミュレーション

深さx(cm)	試料量(g)	測定濃度 (ppm)	塩化物イオン濃度C (%)	供用期間 t(years)	見掛けの拡散係数 D(cm <sup>2</sup> /year)	表面の塩化物イオン濃度C <sub>0</sub> (%)	s	erf(s)	C'	(C-C') <sup>2</sup>
0.5	10.113	97.130	0.192	0.918	0.608	0.301	0.334570	0.363897	0.191231	0.000001
1.5	10.149	30.182	0.059	0.918	0.608	0.301	1.003711	0.844236	0.046827	0.000160
2.5	10.060	4.396	0.009	0.918	0.608	0.301	1.672852	0.982007	0.005409	0.000011
3.5	10.172	4.467	0.009	0.918	0.608	0.301	2.341992	0.999074	0.000278	0.000072
4.5	10.096	3.737	0.007	0.918	0.608	0.301	3.011133	0.999979	0.000006	0.000055
5.5	10.151	0.000	0.000	0.918	0.608	0.301	3.680274	1.000000	0.000000	0.000000
0.5	10.050	112.951	0.225	2.882	0.608	0.301	0.188799	0.210532	0.237336	0.000158
1.5	10.012	62.855	0.126	2.882	0.608	0.301	0.566397	0.576872	0.127204	0.000003
2.5	10.304	24.167	0.047	2.882	0.608	0.301	0.943994	0.818127	0.054676	0.000060
3.5	10.255	5.143	0.010	2.882	0.608	0.301	1.321592	0.938379	0.018525	0.000072
4.5	10.055	3.381	0.007	2.882	0.608	0.301	1.699190	0.983740	0.004888	0.000003
5.5	10.528	3.363	0.006	2.882	0.608	0.301	2.076788	0.996686	0.000996	0.000029
合計										0.0004666

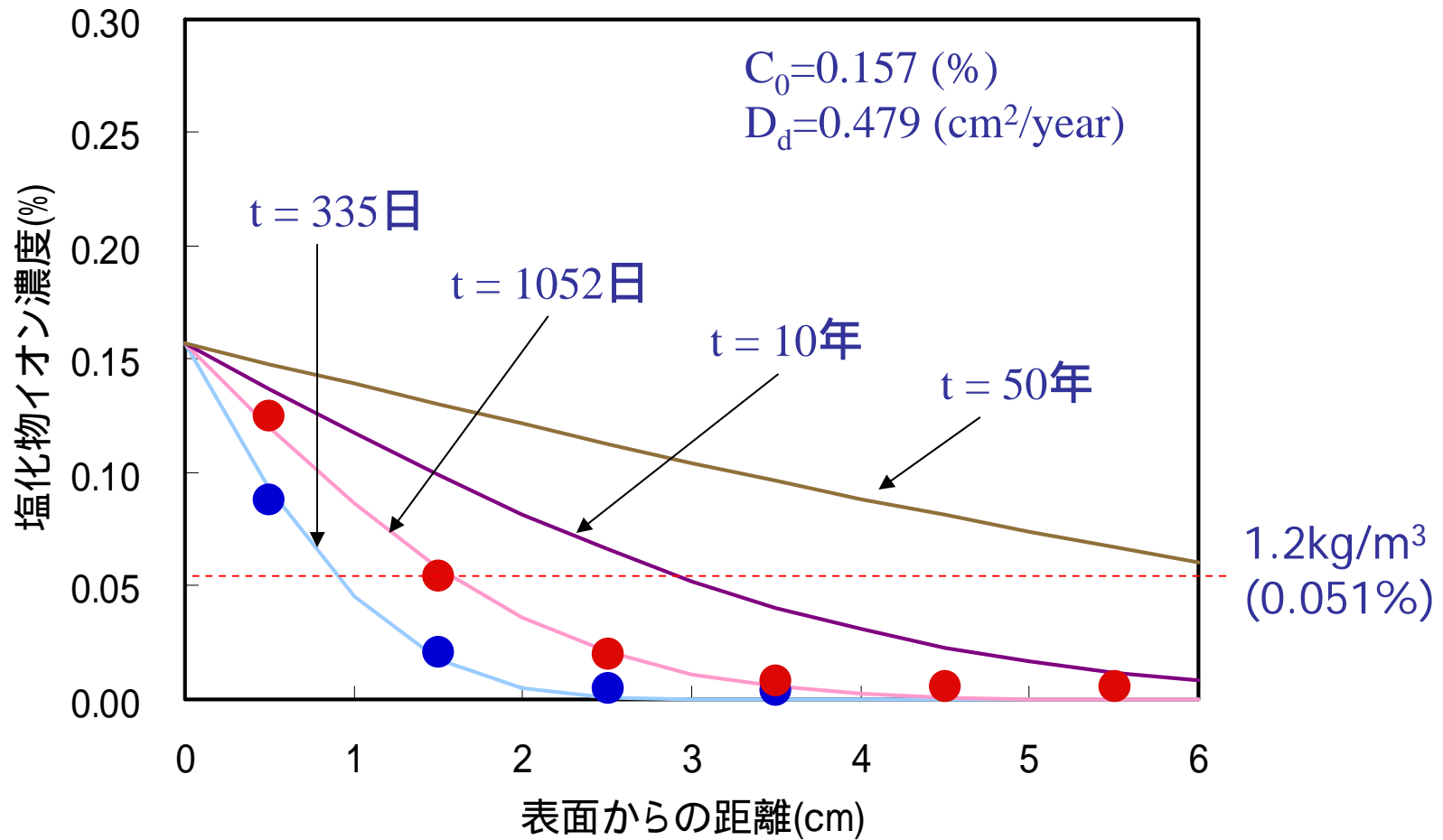
$$C_d = \gamma_{cl} \cdot C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{0.1 \cdot c_d}{2\sqrt{D_d \cdot t}} \right) \right)$$

見掛けの拡散係数D<sub>d</sub>と表面の塩化物イオン濃度C<sub>0</sub>を変数として  
最小二乗法により、計測値と計算値の差の合計が最小となるように求める。

# 表面改質材塗布の塩化物イオン濃度の推定結果

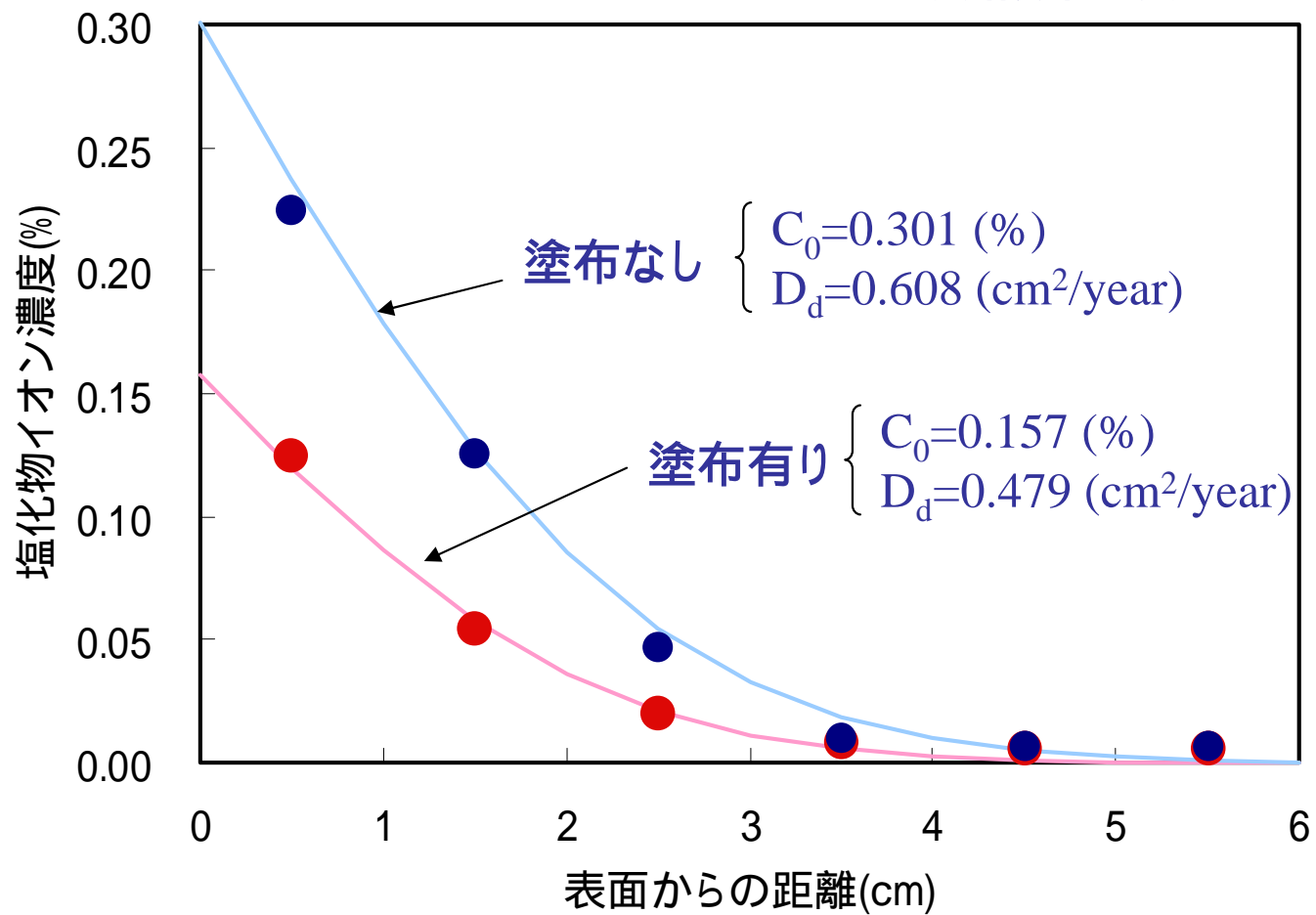
普通ポルトランドセメント, W/C=47.5%, 空気量4.8%

s/a=43.3%, スランプ9cm,  $f'_{ck}=30\text{N/mm}^2$ , シラン系撥水材

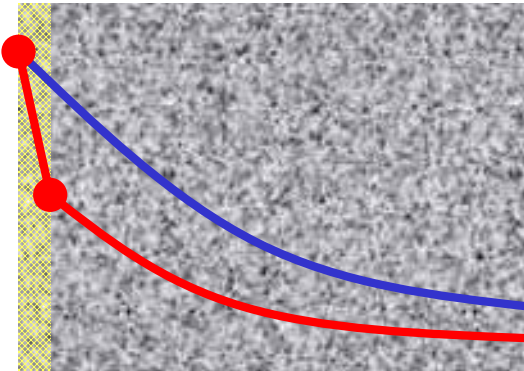


# 表面改質材の効果

暴露期間: 約3年



# 表面改質材の効果の考え方

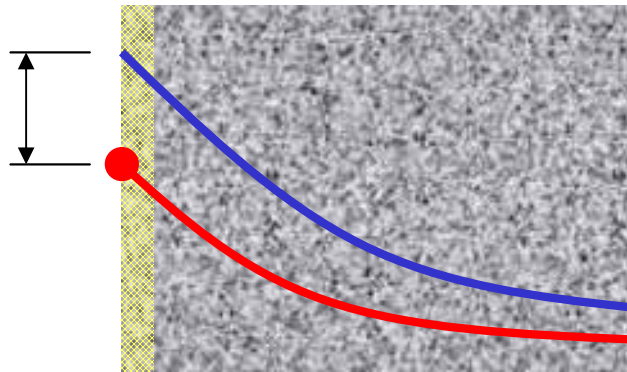


Case1

2層材料として考える  
{ 撥水材の拡散係数  
{ コンクリートの拡散係数

Case2

撥水材の効果

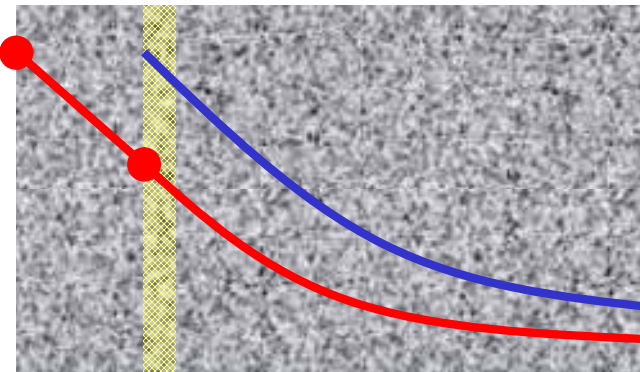


表面の塩化物イオンの低下係数

撥水材の効果



Case3

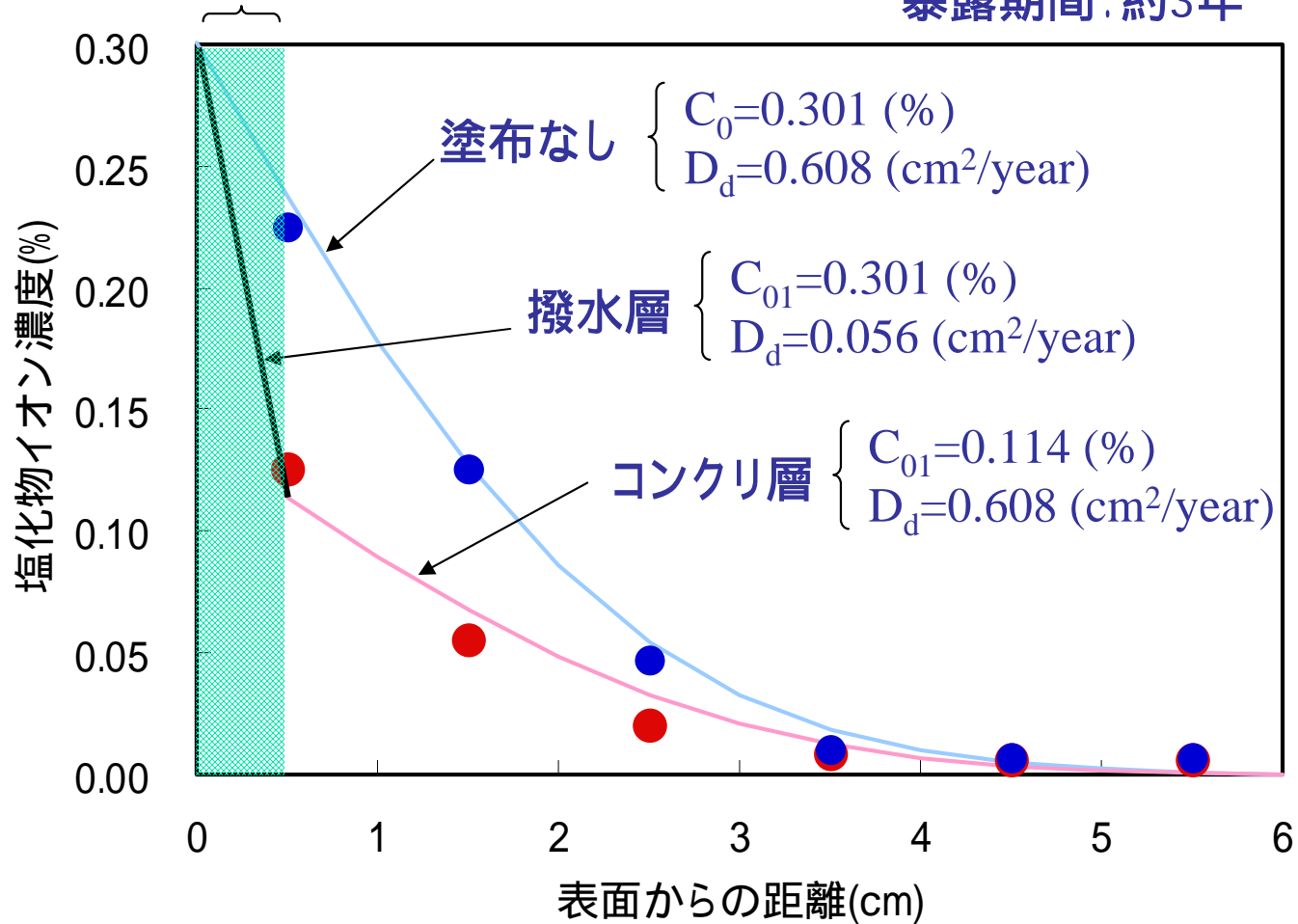


見掛けのかぶり厚の増加

# 表面改質材の効果 (Case1)

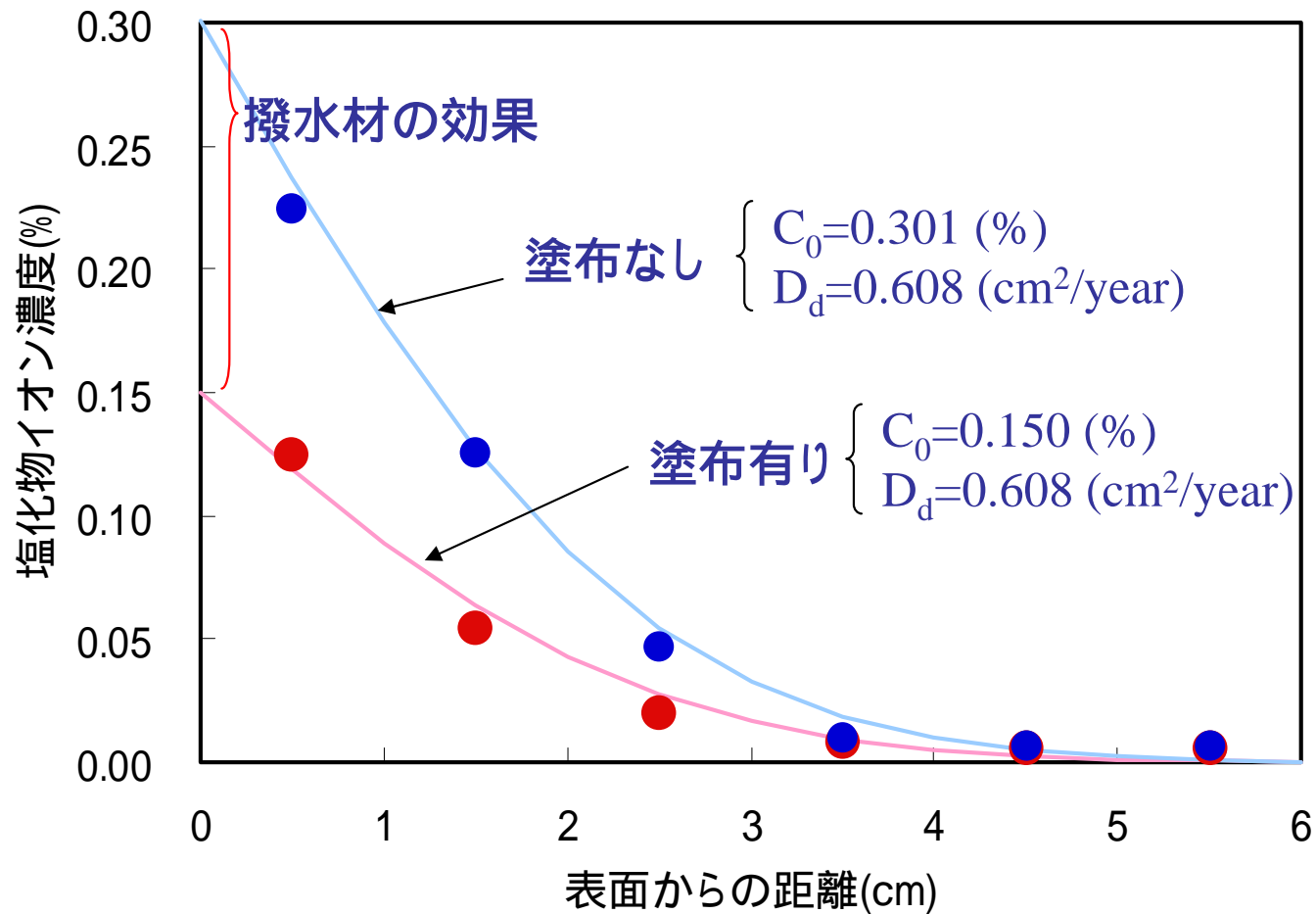
撥水層厚 = 0.5cmと仮定

暴露期間: 約3年



# 表面改質材の効果 (Case2)

暴露期間: 約3年

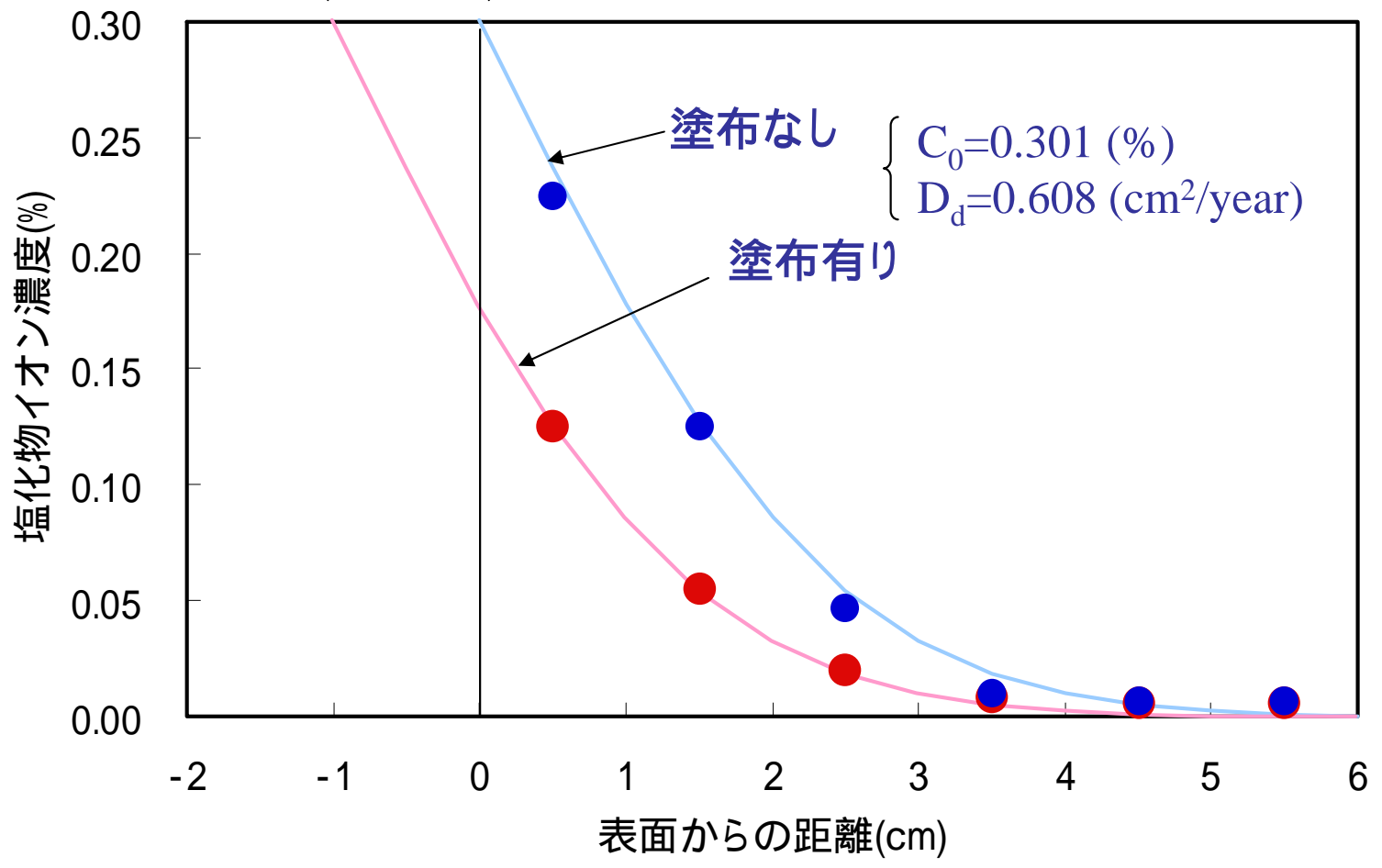


役割: コンクリート表面に塩分が付着することを防ぐ効果

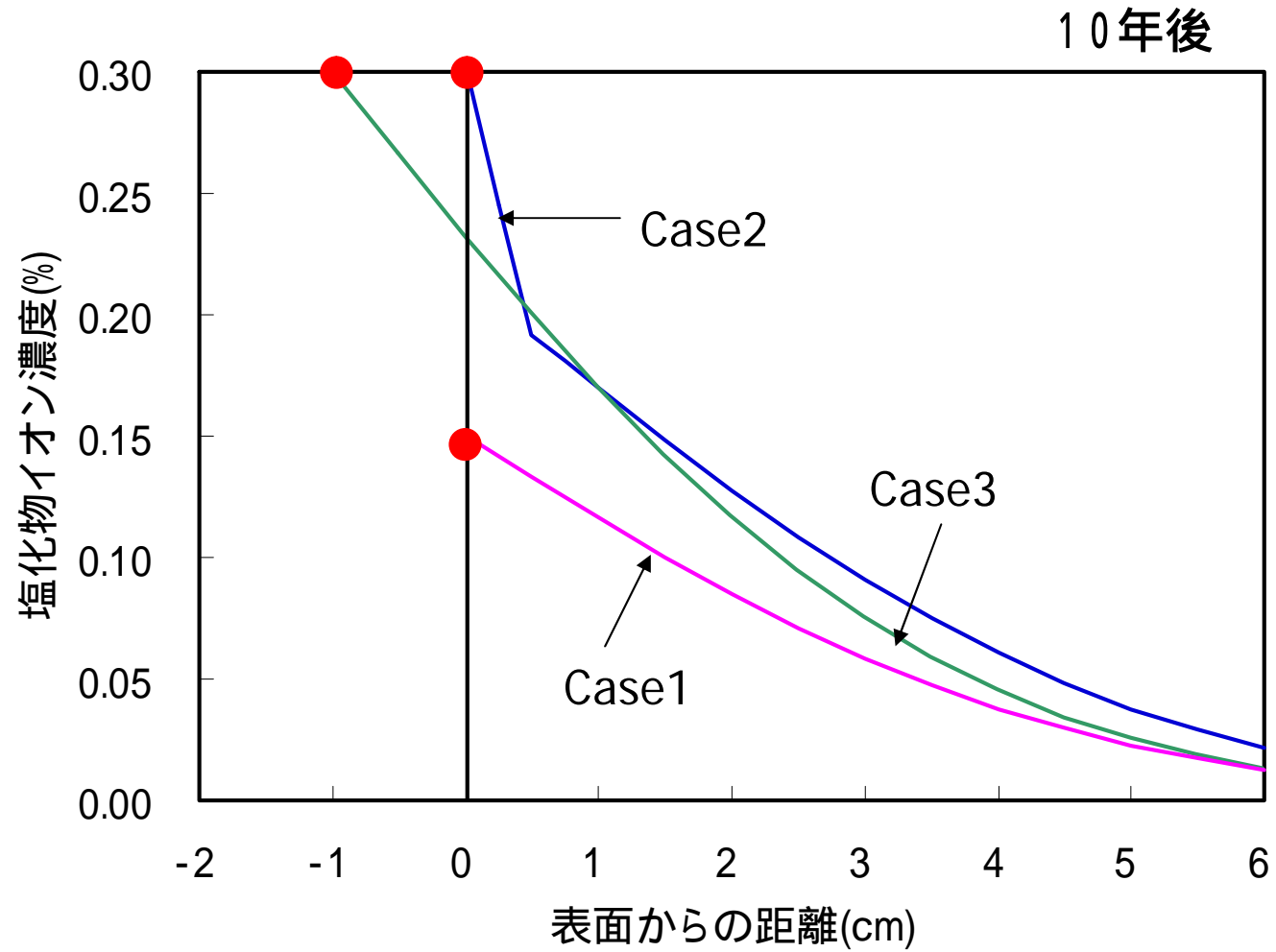
# 表面改質材の効果 (Case3)

見掛けのかぶり増加量 1.01cm

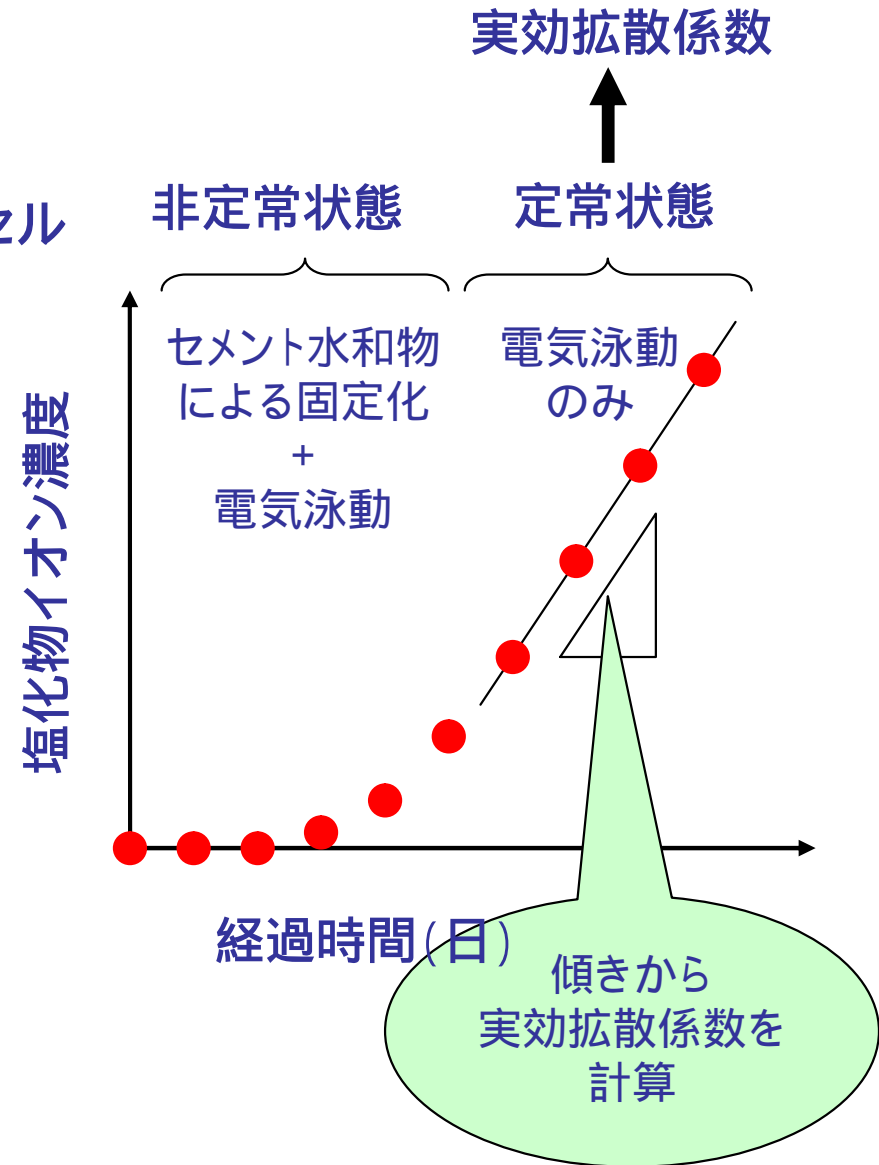
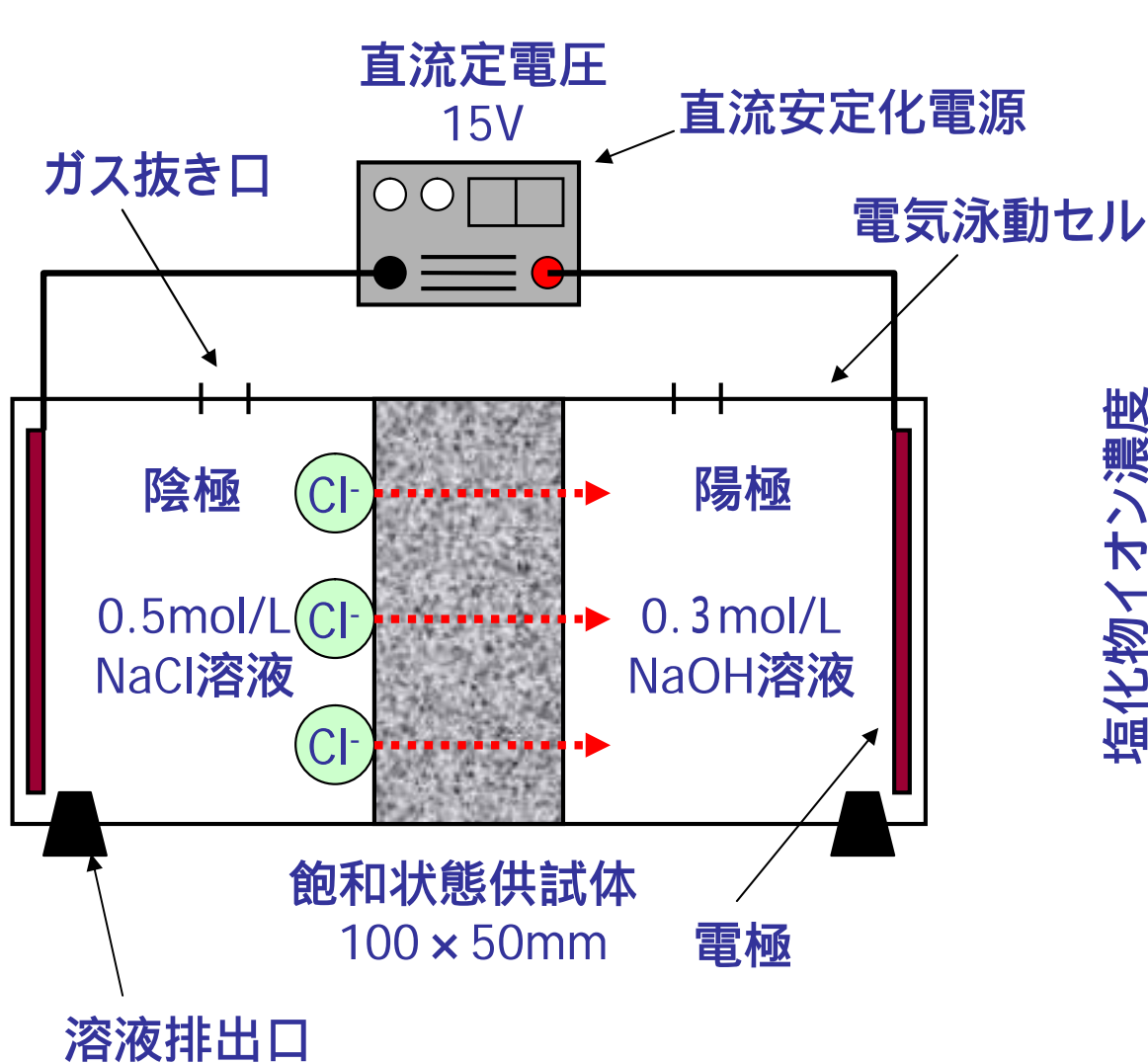
暴露期間: 約3年



# 表面改質材の拡散モデルの比較

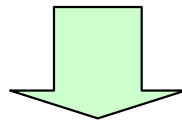


# 電気泳動による塩化物イオンの実効拡散係数試験方法



## 電気泳動法の特徴

- ✓ 塩化物イオン浸透に対する抵抗性が高く、浸せき法では時間がかかる場合に有利である。
- ✓ 定常状態では塩化物イオンの固定化などの影響を除くことができる。
- ✓ 塩化物イオンの浸透は濃度勾配による拡散現象であり、電気泳動とは異なるので相違の理解が必要である。
- ✓ 塩化物イオンだけが電気泳動している訳ではない。
- ✓ 実効拡散係数から見掛けの拡散係数への変換が必要である。
- ✓ 毎日計測しなければならない。
- ✓ 溶液の濃度に注意が必要である。



実験条件が同じであれば、供試体の比較は可能

# 電気泳動法による実効拡散係数の求め方

$$J_{Cl} = \frac{V^{II} \Delta C_{Cl}^{II}}{A \Delta t}$$

$$D_e = \frac{J_{Cl} R T L}{|Z_{Cl}| F C_{Cl} (\Delta E - \Delta E_c)} \times 100$$

$J_{Cl}$  : 塩化物イオンの定常状態における流速  
(mol/(cm<sup>2</sup>・年))

$V^{II}$  : 陽極側の溶液体積 (L)

$A$  : 供試体断面積 (cm<sup>2</sup>)

$\frac{\Delta C_{Cl}^{II}}{\Delta t}$  : 陽極側塩化物イオン濃度の増加割合  
(mol/L/年)

$D_e$  : 実効拡散係数 (cm<sup>2</sup>/年)

$R$  : 気体定数 (8.31 J/(mol・K))

$T$  : 絶対温度測定値 (K)

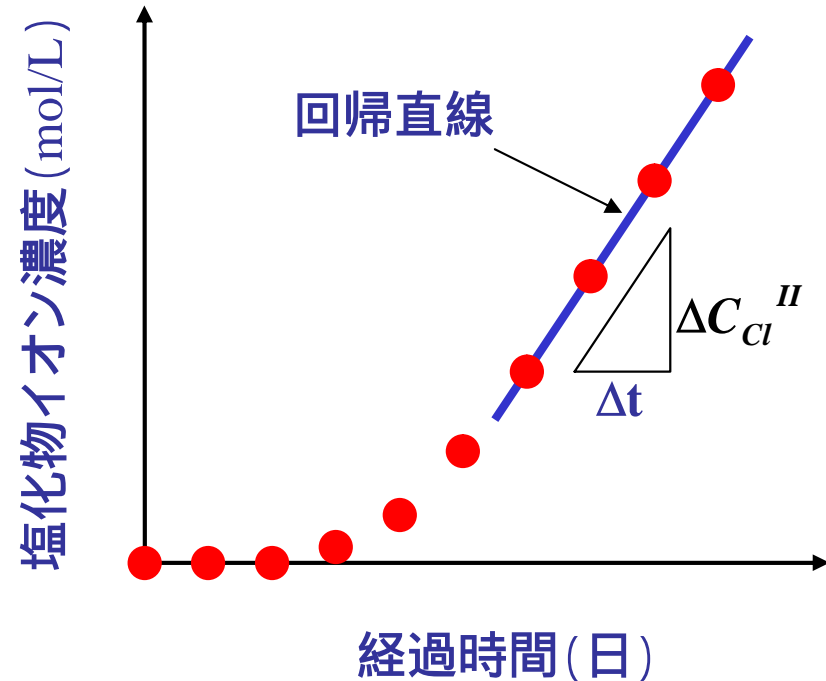
$Z_{Cl}$  : 塩化物イオンの電荷 (= -1)

$F$  : ファラデー定数 (96,500 C/mol)

$C_{Cl}$  : 陰極側の塩化物イオン濃度の測定値 (mol/L)

$\Delta E - \Delta E_c$  : 供試体表面間の測定電位 (V)

$L$  : 供試体の厚さ (mm)





## 実験目的

---

- ✓ 1 . 表面改質材の種類による効果の違い
- ✓ 2 . 表面改質材の塗布回数 (撥水層厚) による効果の違い
- ✓ 3 . 主成分であるシラン含有量による効果の違い
- ✓ 4 . コンクリートの含水状態による効果の違い

# 実験概要

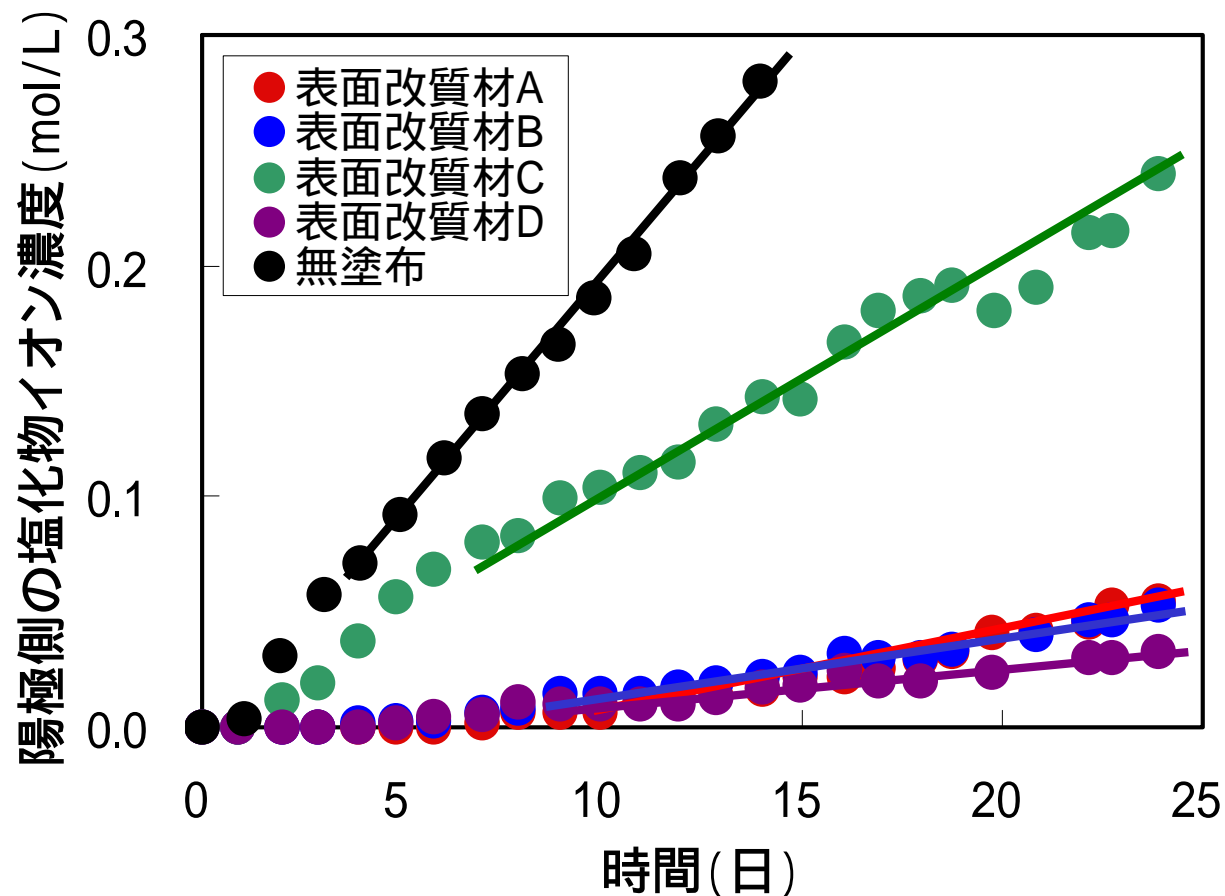
## コンクリートの配合 および 使用した浸透性吸水防止材

種類	s/a (%)	w/c (%)	単分量 (kg/m <sup>3</sup> )					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 : 細骨材率, w/c : 水セメント比,  
w : 水, c : セメント, s : 細骨材, g : 粗骨材, admix : AE 減水材

撥水材	主成分	標準塗布量 (g/m <sup>2</sup> )
A	シラン系撥水材 (A社製)	250
B	シラン系撥水剤 (B社製)	200
C	水性シラン+水性ポリマー (C社製)	100
D	水性シラン (D社製)	200
E	水性シラン(含有率 40%)	250
F	水性シラン(含有率 50%)	250
G	水性シラン(含有率 75%)	250

# 実験結果(表面改質材の種類による効果の違い)



## 塩化物イオンの増加割合

A=0.00345 mol/L/日

D=0.00168 mol/L/日

B=0.00272 mol/L/日

無塗布=0.02198 mol/L/日

C=0.00919 mol/L/日

## 実験結果(実効および見掛けの拡散係数の計算)

記号	内容	A	B	C	D	無塗布
V	陽極(NaOH)側の溶液体積(L)	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
A	供試体の断面積(cm <sup>2</sup> )	78.540	78.540	78.540	78.540	78.540
$C_{Cl} / t$	陽極側の塩化物イオン濃度の増加率(mol/L/年)	1.2593	0.9928	3.3544	0.6132	8.0227
$J_{Cl}$	塩化物イオンのフラックス(mol/cm <sup>2</sup> 年)	0.014	0.011	0.036	0.007	0.087
R	気体定数(J/mol·K)	8.314	8.314	8.314	8.314	8.314
T	絶対温度(K)	292.23	292.14	292.66	291.8	293.55
L	供試体の厚さ(mm)	50	50	50	50	50
$Z_{Cl}$	塩化物イオンの電荷	-1	-1	-1	-1	-1
F	ファラデー定数(c/mol)	96500	96500	96500	96500	96500
$C_{Cl}$	陰極(NaCl)側の塩化物イオン濃度(mol/L)	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
$E - E_c$	測定電位差(V)	12.953	12.904	14.165	13.62	12.464
$D_e$	塩化物イオン拡散係数(cm <sup>2</sup> /年)	0.260	0.205	0.634	0.120	1.727
$k_1 \cdot k_2$	「実効」から「見掛け」への換算係数	0.541	0.541	0.541	0.541	0.541
$D_{ae}$	換算した見掛けの拡散係数	0.140	0.111	0.343	0.065	0.934

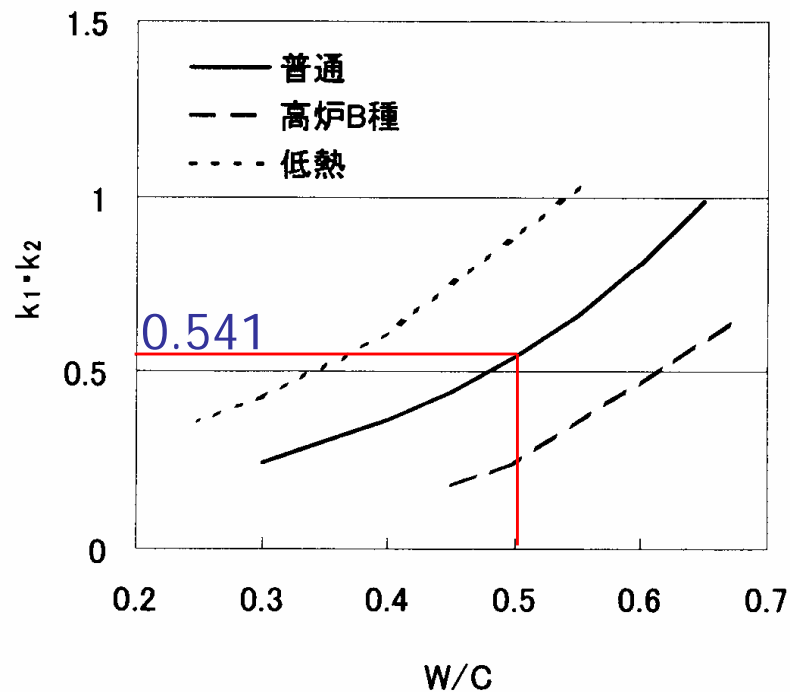
# 実効拡散係数から見掛けの拡散係数への換算係数

$$D_{ae} = k_1 \cdot k_2 \cdot D_e$$

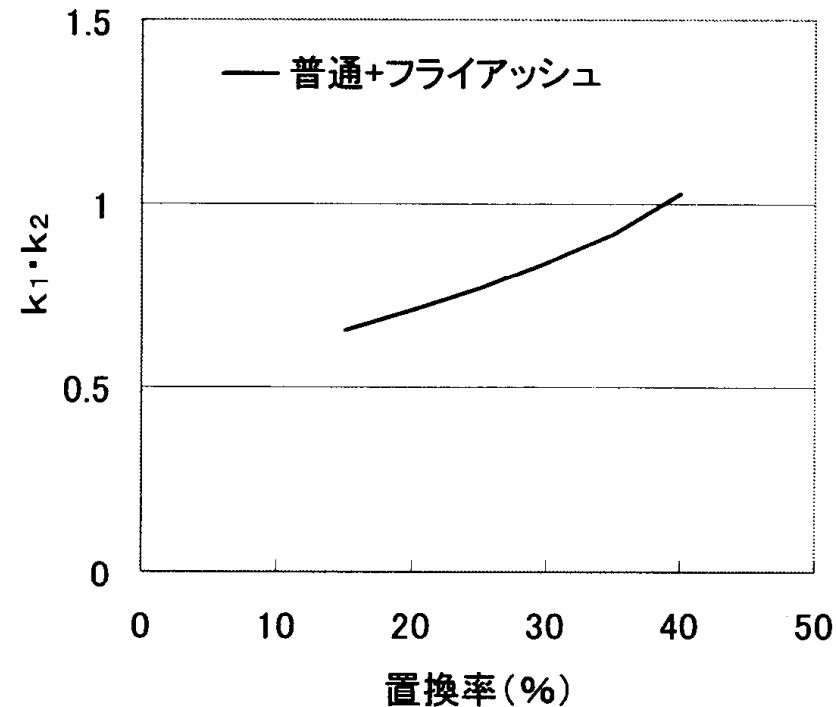
$D_{ae}$ : 電気泳動試験による実効拡散係数から換算した見掛けの拡散係数 (cm<sup>2</sup>/年)

$D_e$ : 電気泳動試験による実効拡散係数 (cm<sup>2</sup>/年)

$k_1, k_2$ : セメントの種類やセメント水和物量に影響を受ける係数

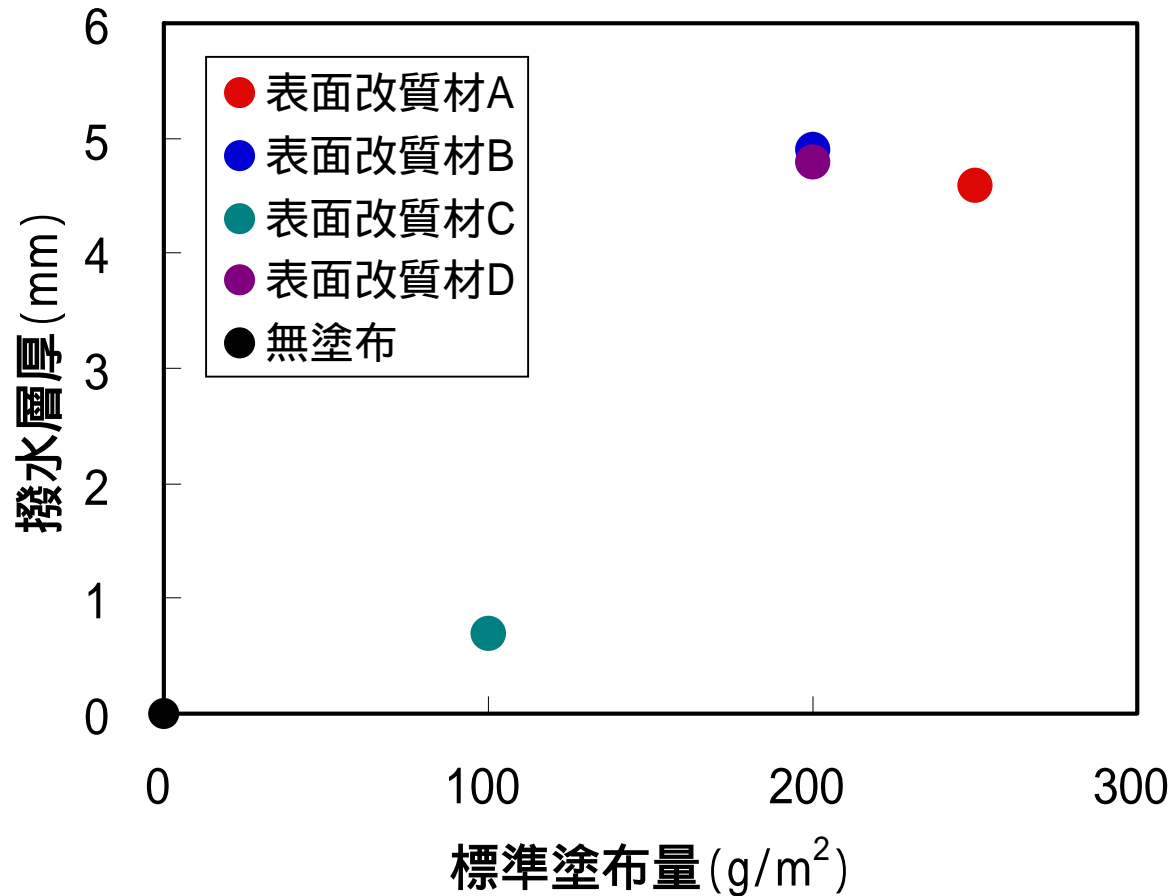


参考図1 普通ポルトランドセメント, 高炉スラグB種, 低熱ポルトランドセメント

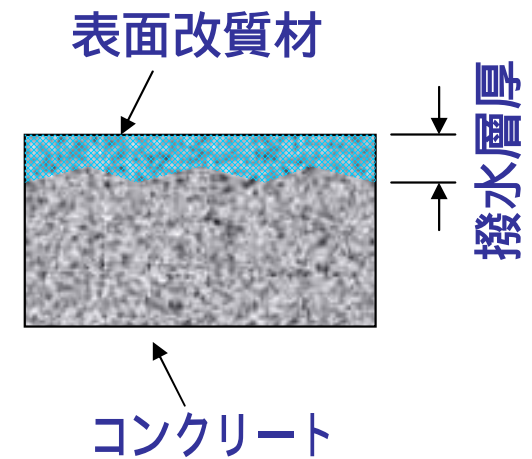


参考図2 普通ポルトランドセメント+フライアッシュ (水結合材比: 0.45~0.55, 置換率: 内割り)

# 表面改質材の塗布量と撥水層厚

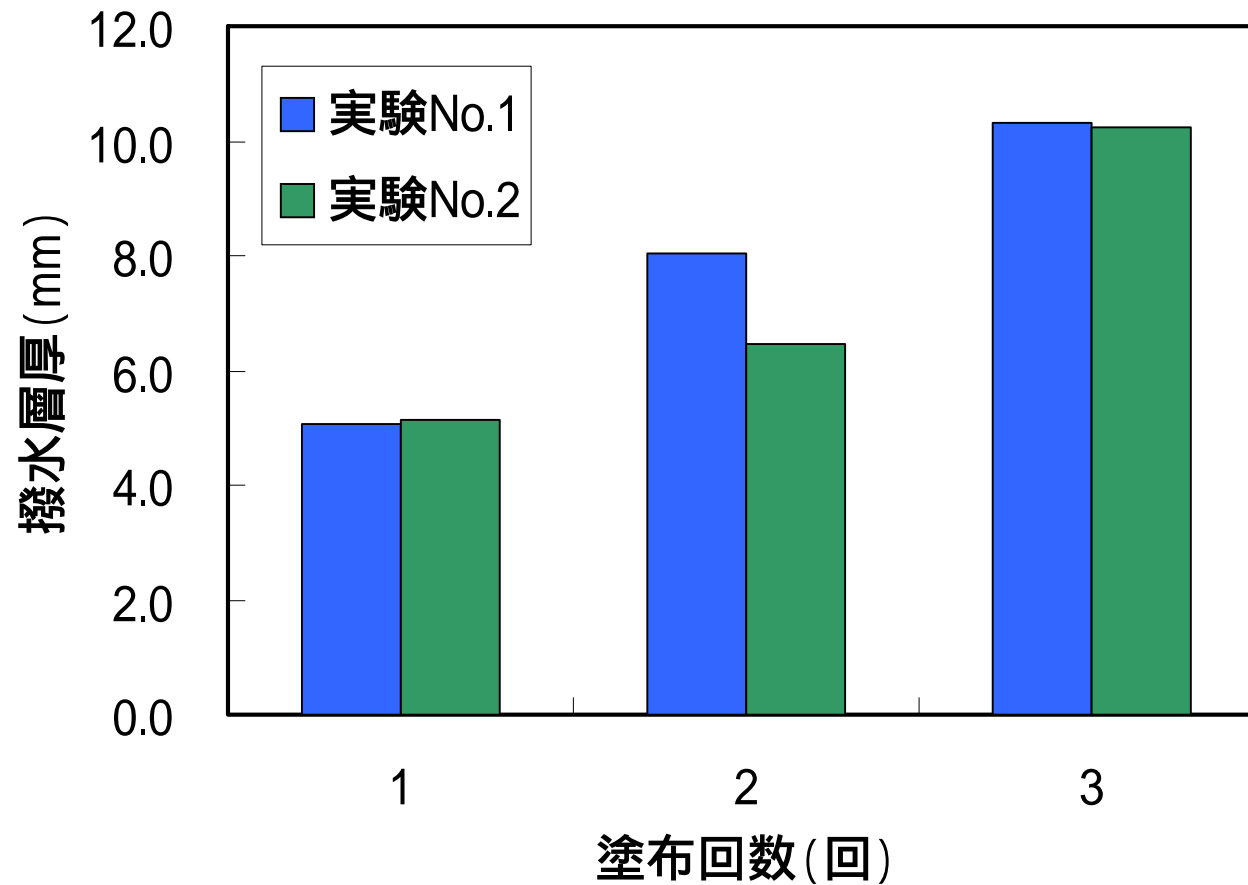


電気泳動試験後供試体を割裂し、撥水層厚を測定



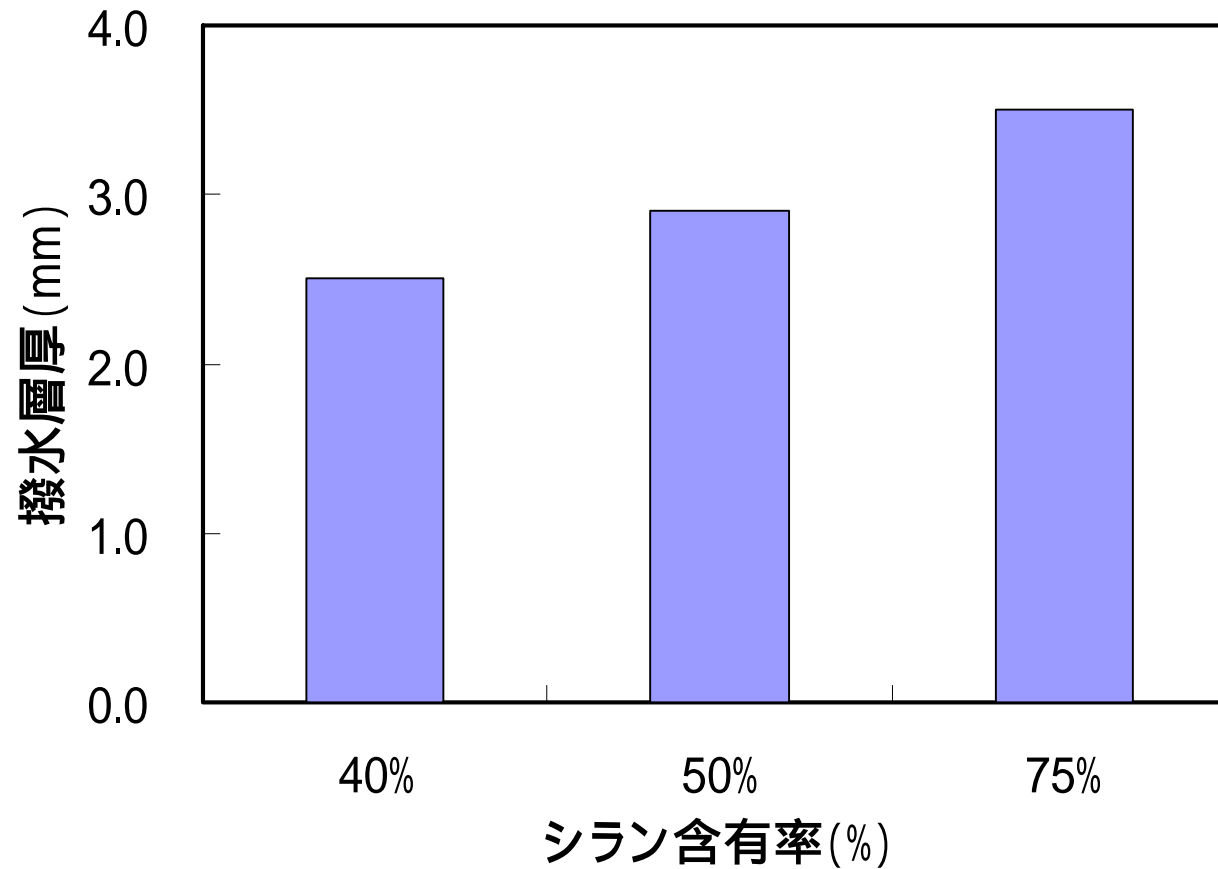
標準塗布量が少ない材料は塗布が難しく、撥水層厚が小さくなる。

## 塗布回数と撥水層厚の関係



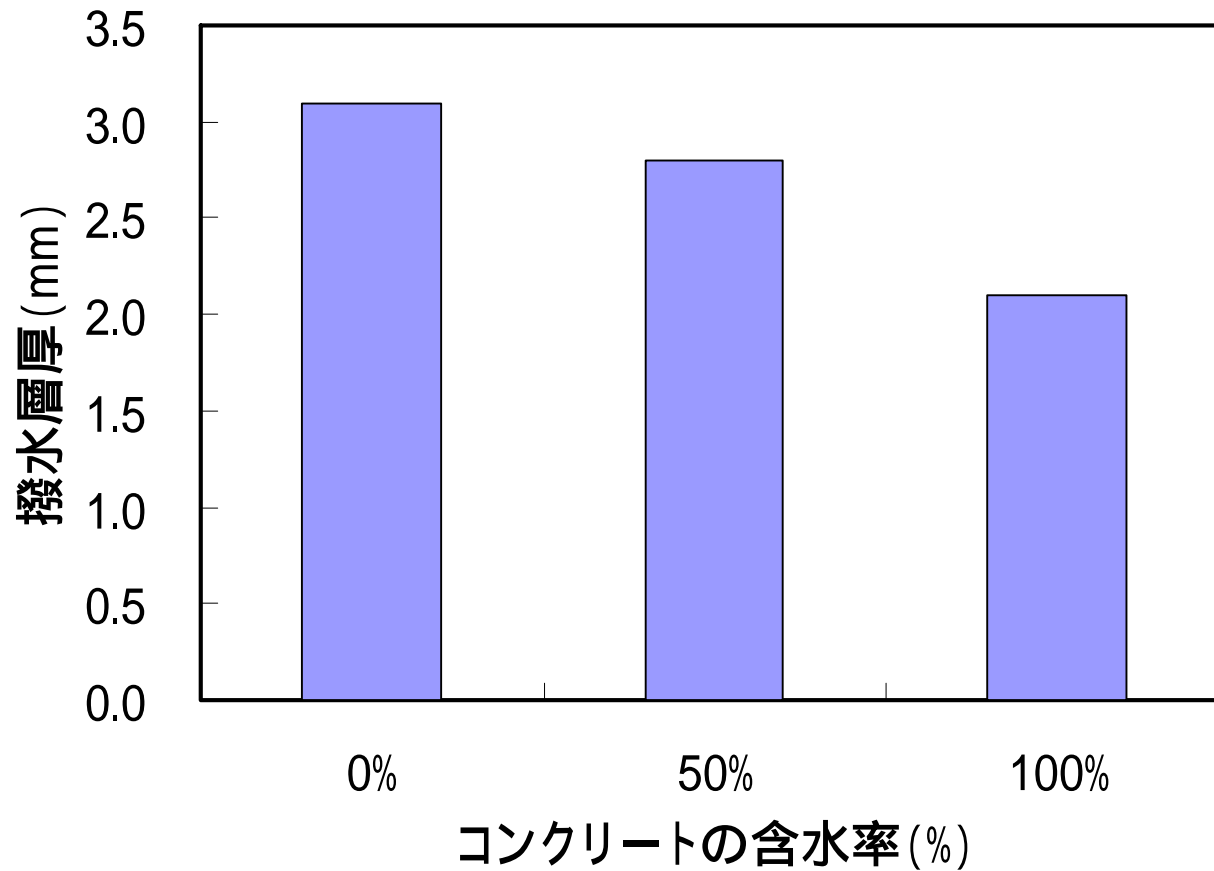
✓ 複数回塗り重ねると、撥水層厚が増加。

## 表面改質材中のシラン含有率と撥水層厚の関係



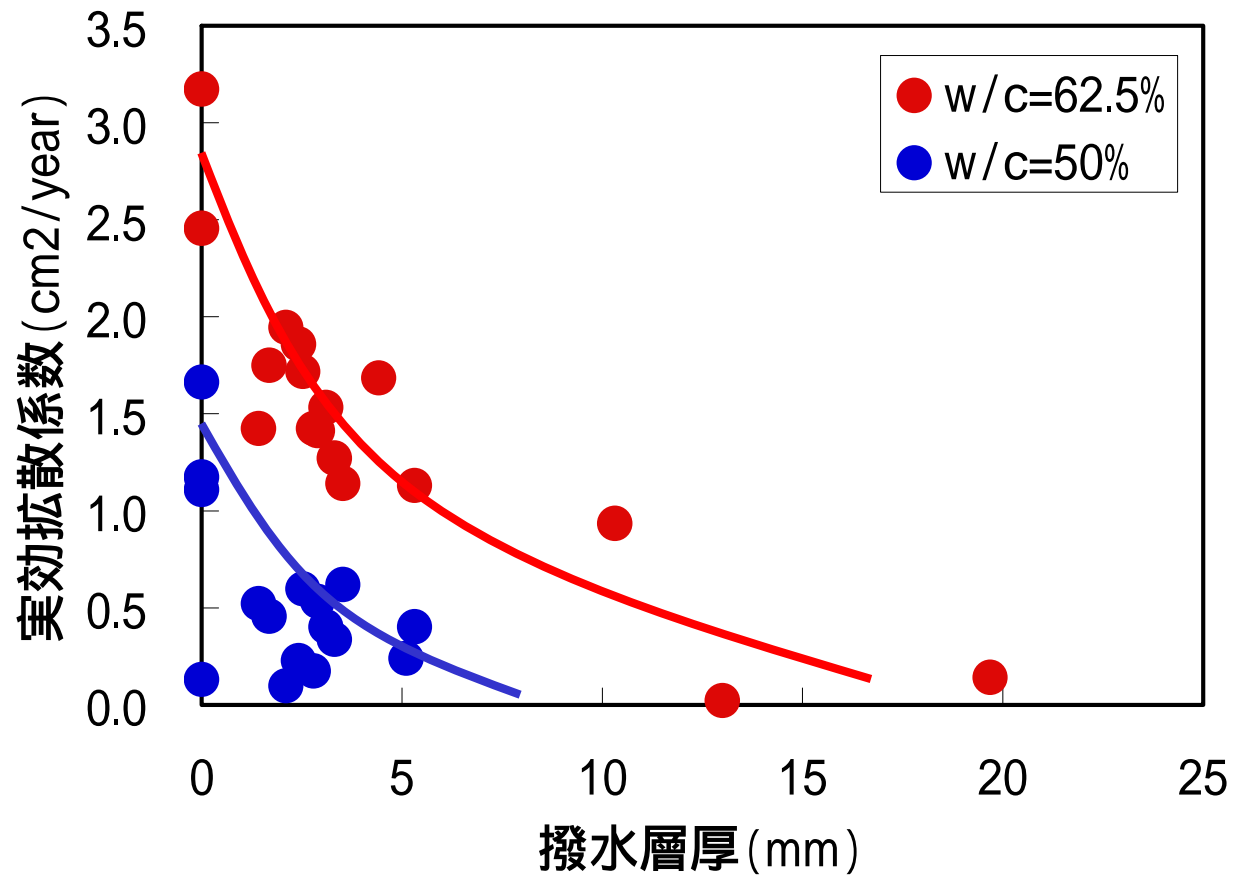
✓ シラン含有率が高いほど撥水層厚は大きくなる。

## コンクリートの含水率と撥水層厚との関係



✓ 塗布面のコンクリートは乾燥している方がよい。

## 撥水層厚と実効拡散係数との関係



- ✓ 撥水層厚が大きいほど、実効拡散係数は小さい。
- ✓ 表面改質材の効果は、水セメントと比に影響される。



## 結論

---

- ✓ 表面改質材の効果は、撥水層厚に影響され、撥水層厚が大きいほど実効拡散係数は小さくなる。
- ✓ 塗布量が多いほど、塗布回数が多いほど、シラン含有率が多いほど、コンクリート表面が乾燥しているほど、撥水層厚は大きくなる。
- ✓ 表面改質材の効果は、コンクリートの水セメンと比に影響される。水セメンと比が小さいコンクリートほど効果が大きい。