

## PC構造物の耐久性向上に向けたイオン交換樹脂混入材料に関する実験的研究

埼玉大学 工修 ○真田 修  
 埼玉大学 井上 喜仁  
 埼玉大学 工博 角田 敦  
 埼玉大学 正会員 工博 睦好 宏史

Abstract : In Japan, many Prestressed Concrete(PC) structures(over several decades) located along the coastal line or hill areas are highly deteriorated by chloride attack, and deterioration of durability is worried. For this problem, each administrator in PC structures is taking measures suitably, but the high-performance repair material is desired. In this paper, the effect of using ion-exchange resin as admixture for a high-performance mortar is talked on about experimental study using the mortar specimens in which ion-exchange resin used in manufacturing process of deionized water is used to the chemical analysis of breathing, the measurement of chloride content by the immersion test under cyclic wet and dry condition with solution, the analysis of Cl<sup>-</sup> by using Electron Probe Micro Analyser.

Key words : Ion exchange resin , Chloride attack , Adsorption , Selectivity of ion

### 1. はじめに

近年、塩害地域に位置し、供用後数十年経過したプレストレストコンクリート構造物(以下、「PC 構造物」)の耐久性の低下が懸念される中、合理性を求めた長寿命化対策<sup>1)</sup>が行われるなど、管理者等はPC構造物の健全度のより一層の長期間化に取り組んでいる。しかし、現状でのPC構造物の劣化状況は千差万別であり、個々のPC構造物ごとの対応を要する事項も少なくなく<sup>2)</sup>PC技術に精通する技術者の力量に拠るところが大きい。したがって、材料には取扱いがより安全でコスト面でも優位性のある、新たな高耐久な材料が求められている。本稿は、従来から、工業用水の製造の過程などに多用され、再生可能なイオン交換樹脂の特性・性能に着目し、モルタルあるいはコンクリートの混和材としての利活用を目指すものである<sup>3)</sup>。

### 2. イオン交換樹脂の特徴および効果検証の概要

イオン交換樹脂は官能基の種類によって、弱酸性・強酸性・弱塩基性・強塩基性に分類される。カルボン酸基を官能基とする弱酸性陽イオン交換樹脂は、水中で式(1)のように解離するが、その解離の程度は小さく、イオン交換反応を示す有効 pH 範囲は pH4~14 である。スルホン酸基を官能基とする強酸性陽イオン交換樹脂は、水中で式(2)のように強く解離し、あらゆる pH 範囲でイオン交換反応を示す。弱塩基性陰イオン交換樹脂は、イオン交換基として第一アミン、第二アミンおよび第三アミンをもったものである一方、第四アンモニウム塩基を官能基とする強塩基性陰イオン交換樹脂は水中で式(3)のように強く解離しており、あらゆる pH 範囲でイオン交換反応を示す。



本稿の目的は、モルタル中に存在する塩化物イオン(以下、「Cl<sup>-</sup>」)をイオン交換樹脂によってイオン交換吸着することであり、pH11~13 程度のアルカリ条件であるため、強塩基性陰イオン交換樹脂(以下、「AER」)を選定することが好ましい。AER のイオン交換反応の一例は式(4)で表され、この反応は可逆反応であるため、イオ

ン交換平衡が成立しその平衡関係は式(5)で表される。



$$\frac{q_A/q_0}{1-q_A/q_0} = K' \cdot \frac{C_A/C_0}{1-C_A/C_0} \quad (5)$$

$q_A$ :液相と平衡にある樹脂相の A イオンの濃度

$q_B$ :液相と平衡にある樹脂相の B イオンの濃度

$q_0$ :液相と平衡にある樹脂相の A+B イオンの濃度

$C_A$ :樹脂相と平衡にある液相の A イオンの濃度

$C_B$ :樹脂相と平衡にある液相の B イオンの濃度

$C_0$ :樹脂相と平衡にある液相の A+B イオンの濃度

$K'$ :選択係数

式(5)中の選択係数  $K'$  は各イオンによって異なり、選択係数が大きいほど、イオン交換吸着しやすいことを表す。AER の各イオンに対する選択性の順位は、一般的に式(6)のように表される。



AER によって  $Cl^-$  をイオン交換吸着する場合、硫酸イオン(以下、「 $SO_4^{2-}$ 」)が存在する環境条件下では、 $SO_4^{2-}$ によって、AER に吸着していた  $Cl^-$  が脱着してしまう可能性がある。したがって、本稿ではセメント中に含まれる陰イオンの分析を行い、AER の  $Cl^-$  吸着に及ぼす影響を、2 種のセメント種別で明らかにした。また、立方体の一面からのみ 10%NaCl 溶液を浸み込ませる実験を行ったモルタル供試体を用いて、AER の有無を比較要素として、電子線マイクロアナライザ(以下、「EPMA」)により  $Cl^-$  のモルタル内部への拡散現象における AER が果たす抑制効果を可視化した。なお、EPMA とは、電子を照射したとき試料から放出される特性 X 線の波長と強度から、照射領域に存在する構成元素を分析する装置である。

さらに、既に塩化物を含有させたモルタルへ、AER を混入させた断面修復用モルタルを貼りつけた供試体による経時的な全塩化物量の定量を JCI 法<sup>4)</sup>による分析方法にて行い、AER 混入モルタルによる既設塩化物含有モルタル内の  $Cl^-$  を減少させる効果を検証した。

### 3. 分析・試験の概要

#### 3.1 化学的分析の概要

##### (1) セメントに含まれる陰イオンの分析

セメント中に含まれる各種陰イオンが AER の  $Cl^-$  吸着に及ぼす影響を確認するため、化学分析を行った。セメントと水を W/C=60%で混合して手練りし、約 15 分後にブリージング水をろ過することで、セメントに含まれる陰イオンを溶液中に抽出し、得られた溶液中の陰イオンをキャピラリー電気泳動法にて定量分析した。なお、キャピラリー電気泳動法とは、緩衝液を満たしたキャピラリーと呼ばれる微小細管の末端に試料を注入し、キャピラリーの両末端を緩衝液に浸して高電圧を印加して電気泳動を行うことで、測定対象物質を分離・定量する方法である。また、AER 含有率 3.0%のモルタルを作製し、モルタル中のセメントから溶出する陰イオンが全て AER に吸着された場合、AER のイオン交換容量の何%を占めるのか、算定した。なお、分析に用いたセメントは早強ポルトランドセメント(以下、「HPC」)とした。

##### (2) アルミナセメントに含まれる陰イオンの分析

3.1(1)の結果、後述のとおり HPC には  $Cl^-$  よりも選択性が高い  $SO_4^{2-}$  が含まれていたため、元来  $SO_4^{2-}$  を含有しないセメントであるアルミナセメント(以下、「CAC」)に着目した。使用した種別はシマンフォンジュ(以下、「CAC-CF」)とターナルホワイト(以下、「CAC-TW」)とし、3.1(1)と同様、CAC と水を W/C=60%で混合して練った後、ブリージング水をろ過して得られた溶液中の陰イオンをキャピラリー電気泳動法にて定量分析した。

また、CAC を使用したモルタルはアルカリ環境条件下である中、CAC 由来のアルミニウム(以下、「Al」)がア

ルミン酸イオン(以下、「 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 」)の形態で、一価の陰イオンとして存在し、AER に吸着する可能性があるため、その可否を確認した。分析手順は、3.1(2)と同様に CAC と水を  $W/C=60\%$  で混合して練った後ブリージング水をろ過することで得られた溶液を、カラムに充填した AER に通液する過程で、カラム入口溶液と、カラム出口溶液の中に含まれる Al の定量分析を行う流れとした。溶液中の Al は誘導結合プラズマ発光分光分析(以下、「ICP-AES」)にて分析した。なお、ICP-AES 法とは、誘導結合プラズマによって試料を原子化・熱励起し、これが基底状態に戻る際の発光スペクトルから元素の同定・定量を行う方法である。

### (3) AER に対する $\text{Cl}^-$ と $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の選択性

3.1(2)の結果、後述のとおり CAC には  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  が含まれており、AER に吸着することがわかった。 $\text{Cl}^-$  に比べ  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  の選択性が大きければ、より選択性の大きい  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  によって、AER に吸着していた  $\text{Cl}^-$  が脱着してしまう可能性がある。そこで、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  と  $\text{Cl}^-$  の選択性の大小を確認した。分析手順は、3.1(1)と同様に CAC と水を  $W/C=60\%$  で混合して練った後ブリージング水をろ過することで得られた溶液に、AER を投入して 16 時間かく拌(以下、「かく拌①」)した。これにより、AER に  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  を吸着させた。次に、その AER を NaCl 溶液に投入して 16 時間かく拌(以下、「かく拌②」)した。かく拌①終了後、かく拌②開始前およびかく拌②終了後の溶液中の Al をそれぞれ ICP-AES 法にて分析し、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  と  $\text{Cl}^-$  の選択性の大小を判断した。 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  に比べ  $\text{Cl}^-$  の選択性が大きければ、かく拌後の溶液中の Al は増加するという結果に表れる。

## 3.2 自由塩化物量の定量のための浸漬試験の概要

既往の研究<sup>5)</sup>の成果および 3.1 で示した化学的分析結果から、含有 AER 量 3%と設定したモルタルを 10%NaCl 溶液に 28 日間浸漬させた後に微粉碎し、24 時間かく拌した後にろ過した溶液を対象に、電位差滴定法にて自由塩化物量を定量した。HPC 仕様モルタルと CAC 仕様モルタルとの違いによる変動を検証した。

## 3.3 モルタル中の $\text{Cl}^-$ 分布の EPMA による判別

3.1(1)の結果、イオンの交換効率が HPC に比べて優れた CAC 仕様のモルタル中の  $\text{Cl}^-$  に関して、AER の有無による拡散の相違を視覚的に把握するため、EPMA により分析した。供試体種別は、AER の含有率を 0%および 1%と設定した 2 ケースとした。

## 3.4 AER による $\text{Cl}^-$ の拡散抑制効果検証試験の概要

既往の研究<sup>5)</sup>の成果によれば、既設の塩化物含有モルタルに後打ちした AER 含有モルタルは、供試体製作後 28 日時点で、既設の塩化物含有モルタル中の  $\text{Cl}^-$  を移動させて吸着するという現象を示している。本試験では、既往の研究<sup>5)</sup>と同一の供試体における 140 日時点および 330 日時点での全塩化物量を定量し変化を把握した。図-1に供試体概要を、表-1にモルタルの配合を示す。なお、図-1に示す 10%NaCl とはモルタルの配合上必要な水量の 10%分を NaCl 溶液に置換した溶液のことを表し、使用したセメント種別は HPC である。全塩化物量の測定は、図-1の陰イオン交換樹脂混入モルタル側から 1 層あたり 8mm づつスライスカットし、粒子径が  $150\mu\text{m}$  以下となるまで微粉碎して調製した試料を用いて、JCI 法による分析<sup>4)</sup>を行った。

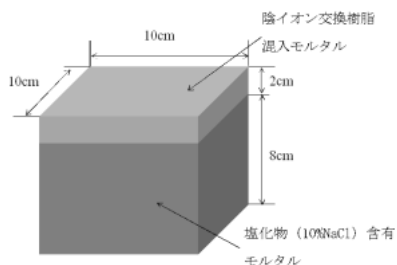


図-1 供試体概要

表-1 モルタルの配合

供試体	単位量 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )					
	セメント	水	細骨材	NaCl	AER	
A	塩化物含有側	586	291	1,259	1.97	—
	AER 混入側		293	1,259	—	0
B	塩化物含有側	586	291	1,259	1.97	—
	AER 混入側		293	1,227	—	32
C	塩化物含有側	586	289	1,259	4.11	—
	AER 混入側		293	1,259	—	0
D	塩化物含有側	586	289	1,259	4.11	—
	AER 混入側		293	1,227	—	32

## 4. 分析・実験の結果

### 4.1 分析結果

#### (1) セメントに含まれる陰イオンの分析

表-2に分析結果を示す。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が非常に多く含まれており、Cl<sup>-</sup>と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は定量下限値以下の低い濃度であった。また、水セメント比が W/C=60%、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の化学当量が 48.03 であるから、式(7)より、セメント1g から溶出する SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、最大で0.055meq であることが得られた。

表-2 抽出液中の陰イオン濃度

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
4400	< 250	< 250

$$(60/100) \times (4400 \times 10^{-6}) / 48.03 \times 10^3 = 0.055 \text{ meq} \quad (7)$$

AER 含有率 3.0%のモルタルの配合は、表-1の B に相当し AER の単位量は 32kg である。AER の全交換容量 4.0eq/kg-樹脂から、当該モルタル 1m<sup>3</sup> が吸着可能な Cl<sup>-</sup>は、128eq である。セメントの単位量は 586kg であるから、モルタル 1 m<sup>3</sup> から溶出する SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、最大で32.2eq となり、当該モルタル 1 m<sup>3</sup> から溶出する SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が、全て AER に吸着すると仮定すると、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の吸着量は、吸着可能な Cl<sup>-</sup>量 128eq のうち、25%を占める。Cl<sup>-</sup>は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が吸着していない官能基に吸着することは容易だが、既に SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が吸着している場合には、選択性の大小を考慮すると Cl<sup>-</sup>が吸着することは難しい。よって、セメント種別が HPC で AER 含有率 3.0%のモルタルの場合、Cl<sup>-</sup>が AER に吸着可能な交換容量としては、最も少ない場合は含有する AER の交換容量の 75%となる。

(2) CAC に含まれる陰イオンの分析

表-3に各種陰イオンの分析結果を示す。この結果から、HPC に多量に含まれていた SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が、CAC の抽出液では定量下限値以下の低い濃度であることがわかった。また、表-4に Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>の測定結果を示す。この結果から、CAC には CAC 由来の Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>が含まれており、AER に吸着することがわかった。

表-3 抽出液中の陰イオン濃度

セメント種別	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
HPC	4800	< 250	< 250
CAC-CF	< 250	< 250	< 250
CAC-TW	< 250	< 250	< 250

表-4 溶液中の Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>濃度

セメント種別	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	
	AER カラム入口	AER カラム出口
CAC-CF	120	0.2
CAC-TW	140	0.2

(3) AER に対する Cl<sup>-</sup>と Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>の選択性

図-2に Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>と Cl<sup>-</sup>との選択性を比較した分析のフローおよび結果を示す。CAC 由来の Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>の選択性は、Cl<sup>-</sup>よりも小さいことが判明し、仮に初期段階で Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>が AER に吸着しても、Cl<sup>-</sup>の AER への吸着には問題がないことが明らかとなった。

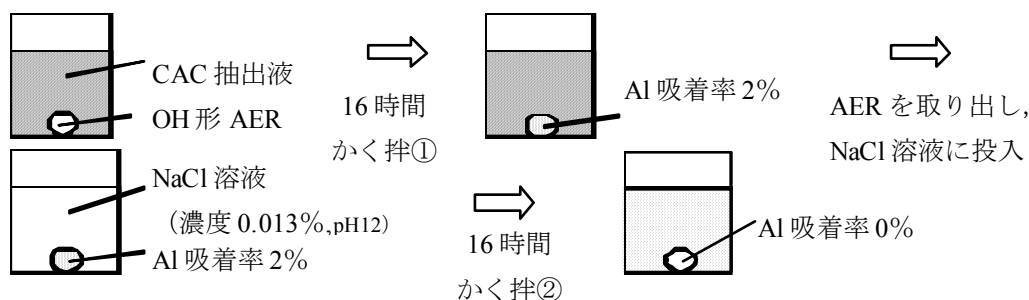


図-2 Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>と Cl<sup>-</sup>の選択性の比較結果

4.2 自由塩化物量の定量のための浸漬試験の結果

表-5に、32 で先述した試験の結果を示す。3.1 では、抽出液中の Cl<sup>-</sup>濃度および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が CAC の場合と比べて HPC の場合の方が大という傾向が得られたが、HPC 仕様の方が CAC 仕様よりも Cl<sup>-</sup>イオンの交換効率が劣る分、自由塩化物量としては量的に多く存在する傾向にあると考えられ、本結果にてこの傾向が量的的に実証された。

表-5 AER3%混入モルタルでの自由塩化物量

	HPC 仕様モルタル	CAC 仕様モルタル
自由塩化物量(kg/m <sup>3</sup> )	0.091	0.028

### 4.3 EPMA による Cl<sup>-</sup>の面的分布結果

図-3および図-4に、供試体作製後 3 ヶ月経過した時点における EPMA で得られた Cl<sup>-</sup>の分布を示す。双方とも分析面は 2cm×2cm と設定しており、供試体の外表面は画像中の白色部の左端である。AER を含有させなかった供試体に比べ、1%含有させた供試体の方が、画像右側への白色部分の拡がり小さい、すなわち外表面からの浸透深さが比較的浅いことが可視化された。その要因としては、NaCl 溶液が外表面から同量で浸透しても AER が含有されている場合は、Cl<sup>-</sup>が AER に吸着してその位置に留まるためだと考えられる。Cl<sup>-</sup>がモルタル内部へ拡散する現象に対して、AER と Cl<sup>-</sup>との吸着は Cl<sup>-</sup>の拡散抑制効果を生んでいると考えられる。

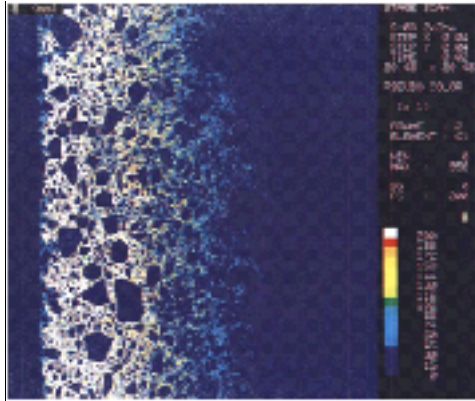


図-3 AER 未含有モルタルでの EPMA 画像

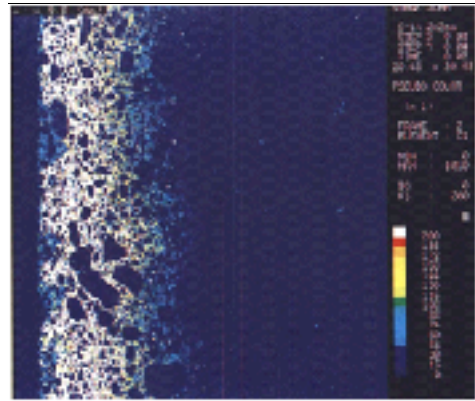


図-4 AER 含有モルタルでの EPMA 画像

### 4.4 AER による Cl<sup>-</sup>の拡散抑制効果検証試験の結果

図-5および図-6に供試体 A および B での各測定断面位置での材齢 28 日、140 日、330 日での全塩化物量との関係を示す。単位体積塩化物量を 1.2kg/m<sup>3</sup> と設定したモルタル側である「22mm-30mm」および「33mm-41mm」の深さ位置での全塩化物量の総和が供試体Aではわずかな減少であるのに対して、供試体Bでは比較的大きく減少し、断面修復用で AER を含有させたモルタル側である「0mm-8mm」および「11mm-

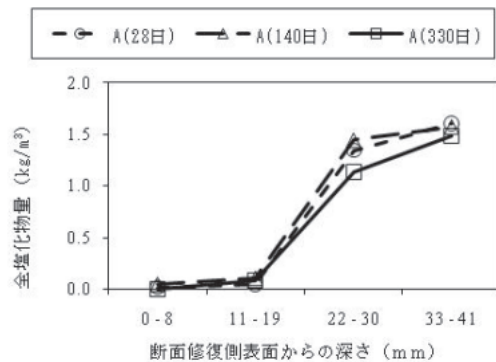


図-5 Aでの経時的な全塩化物量

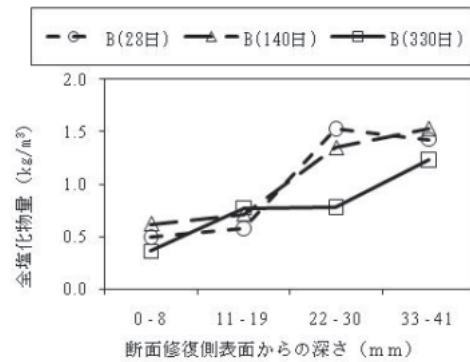


図-6 Bでの経時的な全塩化物量

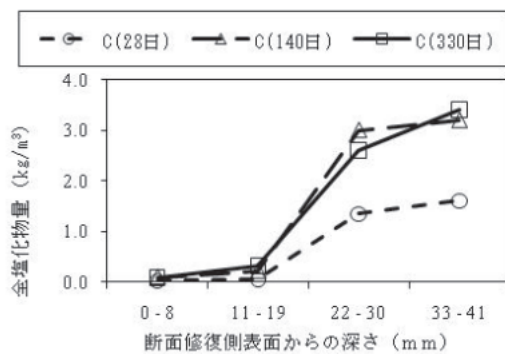


図-7 Cでの経時的な全塩化物量

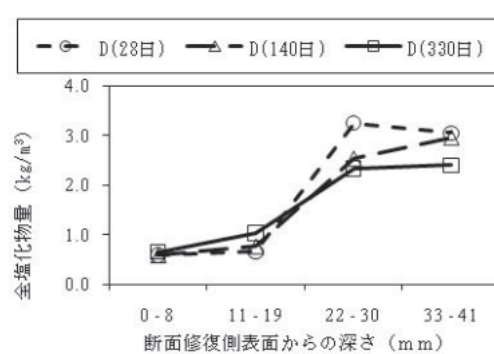


図-8 Dでの経時的な全塩化物量

19mm」の深さ位置での全塩化物量の総和が供試体Aに比べて、供試体Bでは大きく増加していることが判明した。同様に、単位体積塩化物量を  $2.5\text{kg}/\text{m}^3$  と設定した供試体 C および D について図-7および図-8に示すが、先述した供試体 A および B での結果と同様な傾向が得られた。

AER の有無別に、養生日数の経過に伴う全塩化物量の違いについて、深さ「22mm-30mm」および「33mm-41mm」における全塩化物量の減少量を把握し、28 日時点の量に対して 330 日時点の量は供試体 A で 12.7% 減、供試体 B で 31.2% 減、供試体 C で 3.5% 増、供試体 D で 24.7% 減という結果を得た。特に供試体 B および D の結果から、AER は断面修復用のモルタルに含有させることにより、既存の塩化物含有モルタルからの Cl<sup>-</sup> の拡散現象をひきおこし、既存の塩化物含有モルタル中の全塩化物量を減少させ、薄めさせる効果を促進させる特性を持つものと考えられる。

## 5. まとめ

本分析・試験から得られた知見としては以下のとおりである。

- (1) HPC 中の Cl<sup>-</sup> の交換効率としては AER 全体の 75% であり、残る 25% は Cl<sup>-</sup> よりも選択性が大きい SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が AER に吸着し占有する。
- (2) CAC のブリージング水では SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は定量下限値以下の低い濃度であった。
- (3) CAC のブリージング水に陰イオン形態の Al が溶解しており、AER に吸着すること、および CAC 由来の Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 成分の選択性は、Cl<sup>-</sup> よりも小さいことが判明し、仮に初期段階で Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> が AER に吸着しても、Cl<sup>-</sup> が AER に吸着しようとする反応の上には問題がない。
- (4) AER を 3% 混入させた場合の HPC 仕様モルタルと CAC 仕様モルタルにおける自由塩化物量の大小傾向は、化学的分析結果による Cl<sup>-</sup> 濃度の大小傾向と一致する。
- (5) EPMA による画像において、AER の有無の違いによる Cl<sup>-</sup> の面的な広がりの違いが判明し、AER がモルタル中の Cl<sup>-</sup> のコンクリート構造体内部方向への拡散現象に対する抑制効果を生じさせているものと考えられる。
- (6) 塩化物を比較的多く含有したコンクリート構造物の断面修復用モルタルへの混和材として AER の使用を考える場合、Cl<sup>-</sup> を断面修復側のモルタルへ導く移動を生じる働きがあると推測され、塩化物を多く含有したコンクリート側の塩化物量の定量的な減少を確認できるまでは、概ね 4 ヶ月ほどを要する。

## 6. 謝辞

本研究の推進にあたり、埼玉大学地域イノベーションセンターの角田教授、オルガノ株式会社の中橋氏、ケルネオスジャパンの Mr. Francois-Marie Albertini からは貴重かつ多くの専門的なご指導・ご助言をいただいた。ここに感謝の意を表す。

## 参考文献

- 1) 池谷公一, 石井浩司, 関博: 電気防食工法における線状陽極の設置方法の開発, 土木学会論文集F, Vol.65, No.1, pp.1-10, 2009.1
- 2) 北野勇一, 藤田学, 手塚正道, 渡辺博志: プレストレストコンクリート構造物の補修技術—断面修復工法を適用する際のポイント—, コンクリート工学 Vol.48, No.5, pp.106-109, 2010.5
- 3) 敷地俊洋, 睦好宏史, 角田敦, 杉原亮: イオン交換樹脂によるコンクリート中の塩化物イオン吸着効果に関する研究, 土木学会第 65 回年次学術講演会, V-209, pp.417-418, 2010.9
- 4) JCI 規準集(1977~2002 年度)「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法(JCI-SC4)」2004.4
- 5) 井上喜仁, 真田修, 睦好宏史: イオン交換樹脂を混入したモルタルの塩化物イオン吸着性, 土木学会第 66 回年次学術講演会, V-221, pp.441-442, 2011