

イオン交換樹脂混入モルタルの塩化物拡散特性および鋼材腐食度に与える影響

埼玉大学 工修 ○真田 修
 埼玉大学 正会員 工博 睦好 宏史
 埼玉大学 Haque Mohammad Najmol

Abstract : In Japan, many Prestressed Concrete (PC) structures that were constructed a few decades ago along the coastline or hilly areas highly deteriorated due to chloride attack, and so in recent years, durability of PC structures has become a major concern. To counter the problem, different agencies and owners are adopting discrete measures suitably, but the high-performance repair material is still underway. As a result, a high performing material which will be economically feasible with a better handling is an immediate need. In this paper, we focus on ion-exchange resin which is often used in industrial water treatment plant, a non-toxic material, has huge potentials for moving or adsorbing chloride ions in mortar. In this paper, a diffusion characteristic of chloride when it comes in contact with resin mixed mortar is discussed by EPMA, and an effect of ion-exchange resin which have a positive impact on retardation of corrosion rate of steel bar is also discussed.

Key words : Ion exchange resin , Chloride attack , Electric probe micro analyzer, Natural potential

1. はじめに

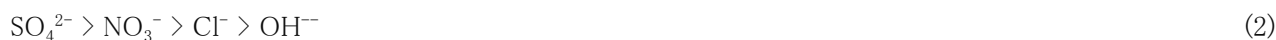
近年、塩害地域に位置し、供用後数十年経過したプレストレストコンクリート構造物(以下、PC 構造物)の耐久性の低下が懸念される中、管理者等は合理性を求めた長寿命化対策を行っているものの、いまだに PC 技術に精通する技術者の力量に拠るところが大きい¹⁾。したがって、材料には取扱いがより安全かつコスト面で優位性のある高耐久な材料が求められている。本稿では、従来から工業用水の製造過程などに多用され、これまでに実用化されている亜硝酸リチウムのような毒性がなく安全に扱え、さらには既往の研究にてモルタル中の塩化物を吸着し移動させる特性をもつイオン交換樹脂、に着目し、電子線マイクロアナライザ分析(以下、EPMA)による塩化物拡散特性、および鋼材の腐食度に与える影響について論じるものである。

2. PC 構造物の補修材の混和剤としてのイオン交換樹脂と本研究の目的

IER 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。このうち、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⁻)を IER 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、水中で強く解離する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(1)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する。



AER の各イオンに対する選択性の順位は、一般的に式(2)のように表される。



既往の研究²⁾にて、AER の Cl⁻吸着に及ぼす影響が明らかにされており、既往の実験^{3),4)}から、AER の混入量の増大に伴って塩化物量が增大すること、補修材へ混和した場合に間接的に塩分を移動させる特性が明らかにされている。そこで、本研究では、塩化物を含有させたモルタルへ、AER を混入させた補修用モルタルを貼り付けた供試体による経時的な全塩化物量の定量を JCI 法⁵⁾により分析し塩分の移動を検証した。また、同

様の供試体を用いて、AERの有無を比較要素としたEPMAによりClの補修用モルタルへの移動を検証した。さらに、AERによる塩分の移動が、鋼材の腐食度に与える影響を、自然電位測定により明らかとすることとした。

3. イオン交換樹脂が持つ既設塩化物含有モルタル内の塩分の移動特性に関する実験・分析

3.1 実験・分析の概要

(1) 全塩化物量の定量

図-1に供試体を示し、表-1に各供試体の配合を示す。供試体種別の設定は、塩分含有側のNaClの単位量を 4.11kg/m^3 (10% NaCl水溶液に相当)の1種類とし、貼り付け側のAERの単位量を0または 35kg/m^3 の2種類とした。塩分含有側に早強ポルトランドセメント(以下、HESPC)を、貼り付け側にはHESPCとポリマーセメント(以下、PCM)の2種を用いた。

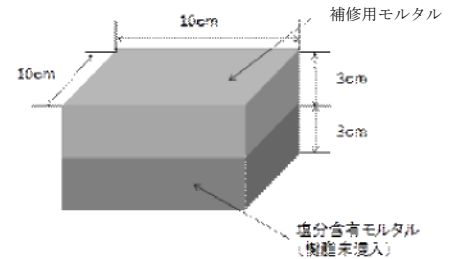


図-1 供試体(電位差滴定法用)

作製手順は、塩分含有モルタルを打ち込んだ後脱型するまで供試体の蒸発を防止するために表面を一般市販されているラップ(原材料:ポリメチルペンテン)で養生した。脱型後、強度発現を確保するために14日間養生させ、供試体を再び型枠に戻し、補修用モルタルを打ち込んだ。その際、塩分含有モルタルと補修用モルタルの付着を考慮し、塩分含有モルタル表面に凹凸をつけてから打設し、脱型するまでラップで養生した。用いた試料は図-1の供試体の上面から0~15mm, 15~30mm, 30~45mm, 45~60mmの各層にスライスカットした後に微粉碎して粒度調整した。

表-1 モルタルの配合

供試体		単位量(kg/m ³)				
		セメント	水	細骨材	NaCl	AER
A0	塩化物含有側	586	291	1,290	4.11	—
	HESPC使用補修側		293		—	0
A1	塩化物含有側	586	291	1,290	4.11	—
	HESPC使用補修側		293		1,264	—
B0	塩化物含有側	586	289	1,290	4.11	—
	PCM使用補修側		1,750		315	—
B1	塩化物含有側	586	289	1,290	4.11	—
	PCM使用補修側		1,673		315	—

(2) EPMA 分析

図-2に本分析に用いた供試体を示すが、配合は表-1に示すものと同一である。

供試体の作製手順は、「3.1(1)」と同様としたが、分析用の形状に成形するため、供試体中央部分を100mm×100mm×10mmのサイズに切断した後、図-3のように打継ぎ面を中心に上下4cmの範囲で分析した。

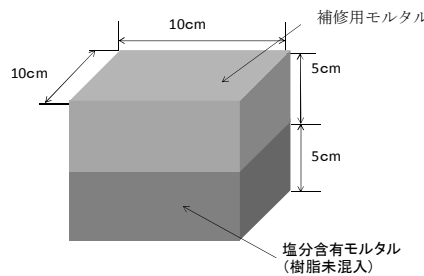


図-2 供試体(EPMA用)

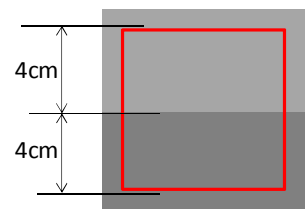


図-3 分析範囲

分析までの手順は、分析面を研磨機で

研磨し、平滑にした後、鏡面状になるまで仕上げ、真空乾燥を十分に行い、金属を蒸着させ、分析機器にセットした。なお、分析した時点は、貼り付け側モルタルの打ち込み後140日経過時とした。

3.2 全塩化物の定量結果

図-4(a), (b)にはHESPC使用の供試体の深さごとの全塩化物量の結果を、図-4(c), (d)にはPCM使用の供試体の深さごとの全塩化物量の結果を示す。供試体A0およびB0に比べて、供試体A1およびB1の方が深さ位置「0~15mm」、および「15~30mm」での全塩化物量が材齢2日に対する140日時点で同値以上に増加しており、「30~45mm位置」ではこれが同値以下に減少した。

3.3 EPMA 結果

図-5に補修用モルタルにHESPCを用いた供試体でのEPMA結果を示し、図-6に補修用モルタルにPCMを用いた供試体でのEPMA結果を示す。両図とも、色彩が黒色から赤色へ、寒色系から暖色

系へ移行するほど、塩分濃度
 度が大きいことを示す。本
 結果から、AERを HESPC
 に混入させた場合でも、
 PCMに混入させた場合で
 も、塩分含有モルタル側
 の塩分が少なくなること
 が色彩のの変化からみら
 れ AERを混入した補修
 用モルタル内へ塩分が移
 動していることが明らか
 となり、「3.2」で得た全
 塩化物量の違いを EPMA
 結果でも裏付けることが
 できた。なお、**図-5(b)**
 の画像一番上部が少し明
 るく見え、その下の領域
 の方がわずかに濃く見え
 るのは、AERの分散性に
 因るものであると考察し
 ている。

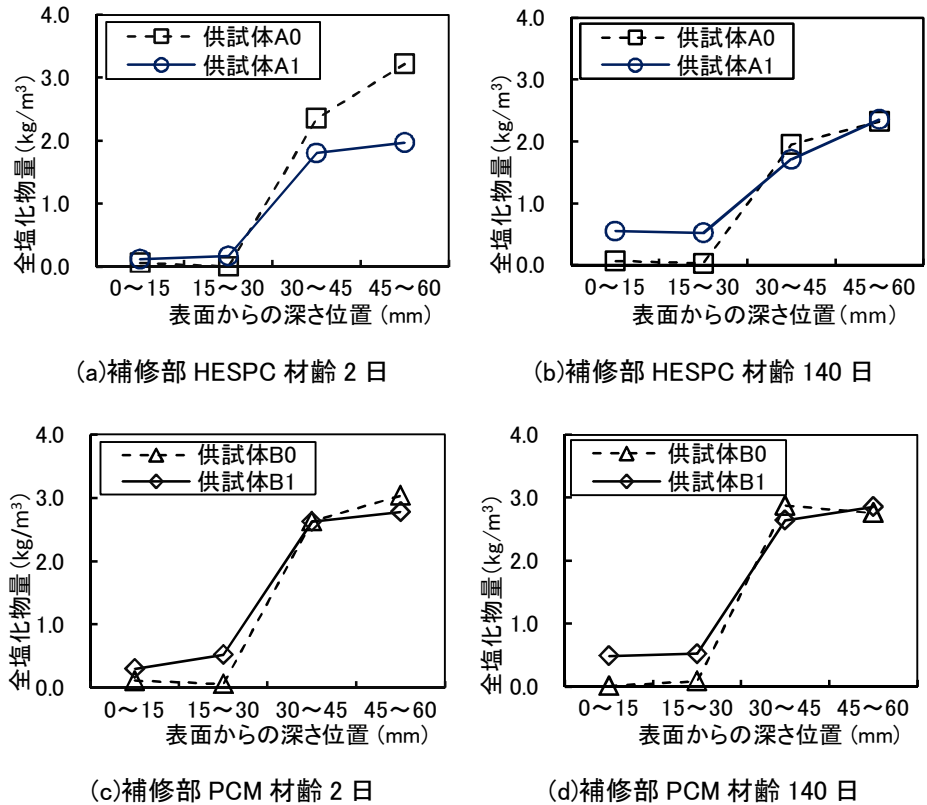


図-4 供試体の深さ位置と全塩化物量との関係

4. イオン交換
 樹脂混入モ
 ルタルが鋼
 材の腐食度
 に与える影
 響に関する
 実験

4.1 実験の内容

AERが混入され
 た補修用モルタル
 が腐食環境下にあ
 る鋼材の近傍で使
 用されることを想定
 し、マイクロセル腐食⁶⁾
 を模擬した実験と
 マクロセル腐食⁶⁾
 を模擬した実験を行
 った。供試体配合
 は**表-2**に示すが、
 本実験では測定・

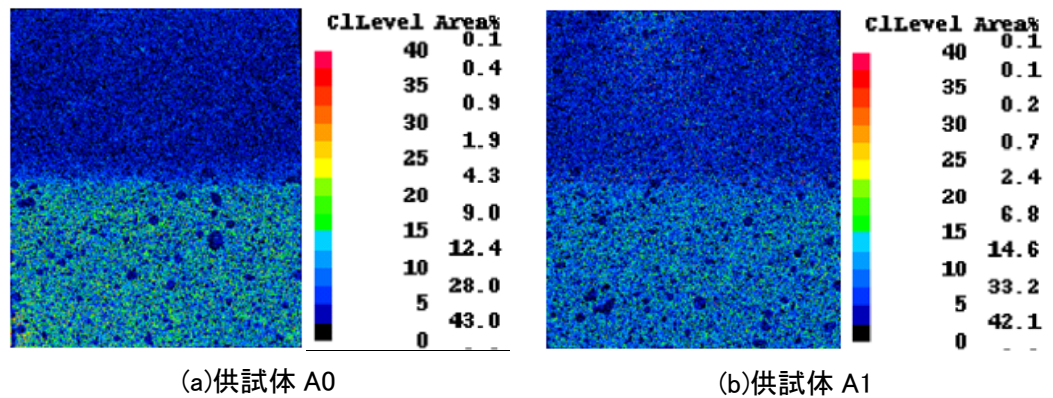


図-5 補修用モルタルに HESPC 使用した場合(材齢 140 日)

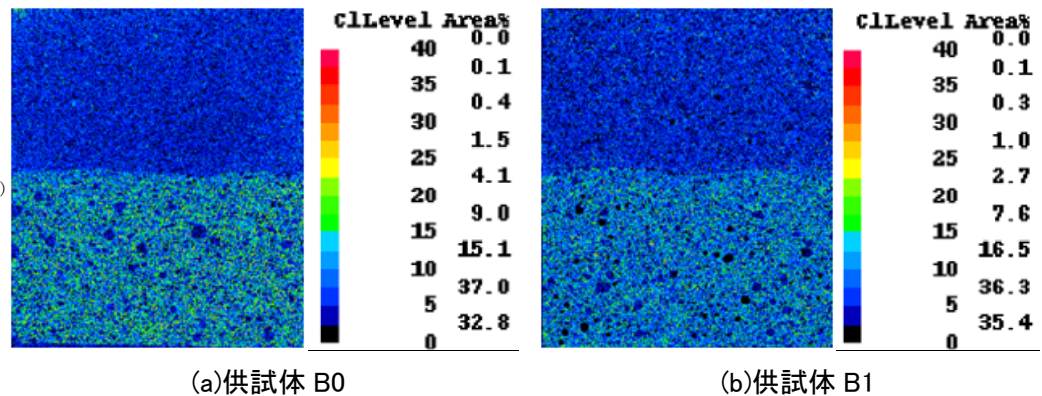


図-6 補修用モルタルに PCM 使用した場合(材齢 140 日)

計測期間中に確実に鋼材の腐食を発生させたいというねらいのもと、前章の実験よりも多い塩分量とした。養生条件は、乾燥時(温度 40℃湿度 60%)4 日と湿潤時(温度 40℃湿度 90%)3 日、計 7 日を 1 サイクルと定義しこれを繰り返すこととした。測定項目は自然電位とし、機器は携帯型鉄筋腐食度診断器 (SRI-CM-Ⅲ)を用い、20 サイクル (140 日)計測した。

(1)マイクロセル腐食を模擬する実験

図-7 に供試体を示し、鋼材はみがき丸鋼とし、両端部はエポキシ樹脂被覆を施し、測定時のみはがし、センサーは図-7 の塩分含有モルタル側の下面全体が覆えるようにあてがい診断した。

(2)マクロセル腐食を模擬する実験

図-8 に供試体と測定箇所 (3 ヶ所)を示し、配合は表-2 に示すうちの塩分 (Cl⁻) 量が 13.5kg/m³ のタイプのみとした。鋼材の両端部の処理は、4.1(1)と同様とし、センサーは各測定位置がセンサーの中心と重なるようにあてがい診断した。

4.2 判定・判断基準

参考文献⁷⁾を参考に、測定結果の判定は表-3 の基準に照らすこととした。

4.3 ミクロセル腐食に対する抵抗性

図-9(a), (b)に、補修用モルタル側のセメント種別が HESPC の供試体における結果を、表-4 に 20 サイクル時点と 0 サイクル時点の値の差を示す。塩分含有モルタル側の塩分量が 13.5kg/m³ および 18.0kg/m³ の場合とも補修用モルタルに AER が混入されている方が未混入のものよりも卑 (-) 側への変動が小さくなった。図-9(c), (d)に、補修用モルタル側のセメント種別が PCM の供試体における結果、表-5 に 20 サイクル時点と 0 サイクル時点の値の差を示す。

塩分含有モルタル側の塩分量が 13.5kg/m³ の場合は AER が混入されている方が未混入のものよりも卑 (-) 側への変動が小さくなり、18.0kg/m³ の場合は貴 (+) 側への変動が大きくなった。すなわち、セメントの種類の違いによる自然電位差が表れているものの、補修用モルタルへ AER を混入することで鋼材の自然電位が改善され、マイクロセル腐食発生の可能性が小さくなることが明らかとなった。

4.4 マクロセル腐食に対する抵抗性

図-10 に AER 混入の HESPC 使用補修用モルタルおよび AER 混入の PCM 使用補修用モルタルの各供試体における各測定位置ごとの診断結果を、各々 AER を混入していない供試体と比較した形で示す。塩分含有部では、補修側のセメント種別に係らず、AER が補修部に混入されている方が混入されていない方よりも貴

表-2 各供試体の配合 (kg/m³)

供試体種別	部位種別	水	NaCl(Cl ⁻)	セメント	細骨材	AER
CI13.5-HESPC-R0	塩分含有	271	22.2(13.5)	586	1,290	-
	補修用	293	-			0
CI13.5-HESPC-R35	塩分含有	271	22.2(13.5)	586	1,290	-
	補修用	293	-			1,213
CI18.0-HESPC-R0	塩分含有	264	29.6(18.0)	586	1,290	-
	補修用	293	-			0
CI18.0-HESPC-R35	塩分含有	264	29.6(18.0)	586	1,290	-
	補修用	293	-			1,213
CI13.5-PCM-R0	塩分含有	271	22.2(13.5)	586	1,290	-
	補修用	315	-			1,750
CI13.5-PCM-R35	塩分含有	271	22.2(13.5)	586	1,290	-
	補修用	315	-			1,673
CI18.0-PCM-R0	塩分含有	264	29.6(18.0)	586	1,290	-
	補修用	315	-			1,750
CI18.0-PCM-R35	塩分含有	264	29.6(18.0)	586	1,290	-
	補修用	315	-			1,673

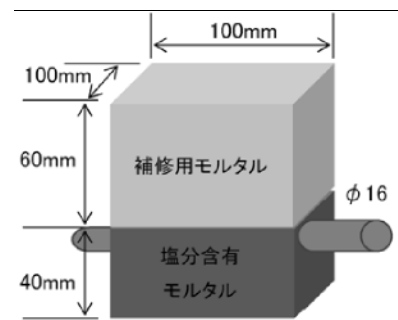


図-7 ミクロセル腐食模擬供試体

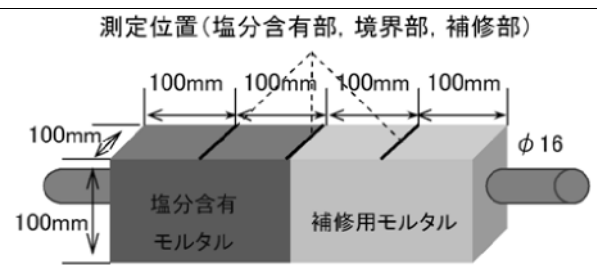
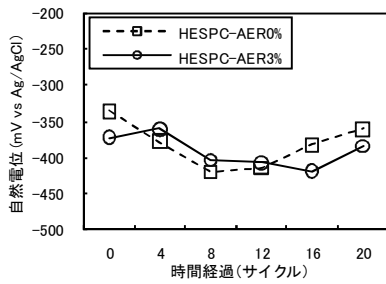


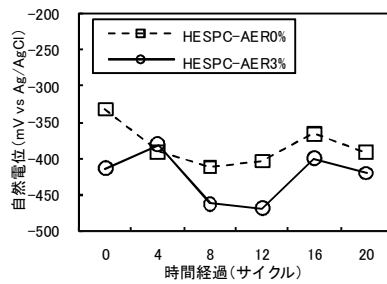
図-8 マクロセル腐食模擬供試体

表-3 自然電位の判定基準

自然電位 E(mV)	判定
-80<E	90%以上の確率で腐食なし
-230<E<80	不確定
E<-230	90%以上の確率で腐食あり



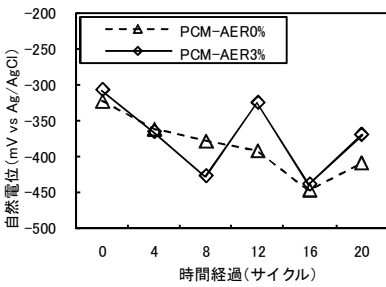
(a)塩分量 13.5kg/m³—HESPC



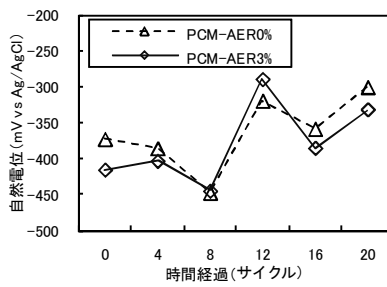
(b)塩分量 18.0kg/m³—HESPC

表-4 自然電位差(補修部は HESPC 使用)

塩分量 (kg/m ³)	AER の混入率	差 (mV vs Ag/AgCl)
13.5	0%	-25
	3%	-12
18.0	0%	-60
	3%	-7



(c)塩分量 13.5kg/m³—PCM

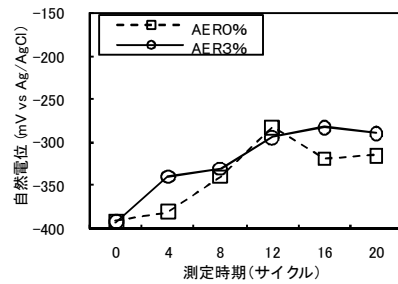


(d)塩分量 18.0kg/m³—PCM

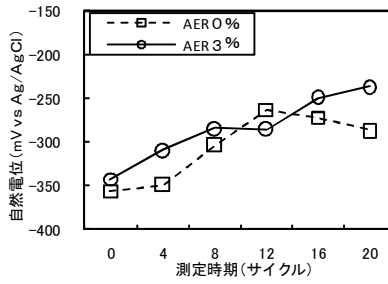
表-5 自然電位差(補修部は PCM 使用)

塩分量 (kg/m ³)	AER の混入率	差 (mV vs Ag/AgCl)
13.5	0%	-87
	3%	-63
18.0	0%	72
	3%	83

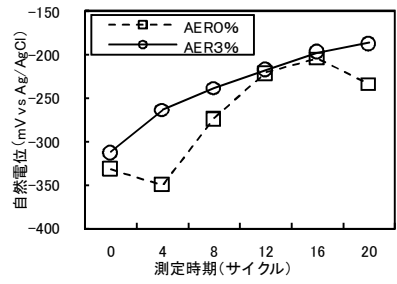
図-9 ミクロセル腐食模擬供試体での自然電位



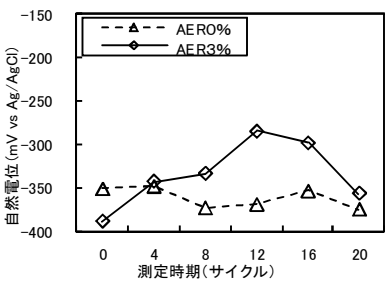
(a)補修部 HESPC—塩分含有部



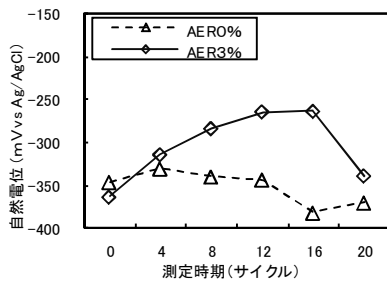
(b)補修部 HESPC—境界部



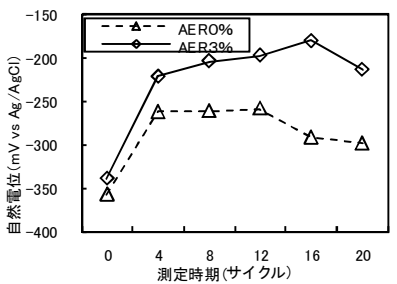
(c)補修部 HESPC—補修部



(d)補修部 PCM—塩分含有部



(e)補修部 PCM—境界部



(f)補修部 PCM—補修部

図-10 マクロセル腐食模擬供試体での自然電位

(+)な側の値となった。境界部では、補修側のセメント種別に係らず、AER が補修部に混入されている方が混入されていない方よりも貴(+)な側の値となった。補修部では、ほぼ境界部と同様な傾向で、AER が補修部に混入されている方が未混入なものよりも貴(+)な側の値となった。また、表-6 に測定位置ごとの 20 サイクル時点と 0 サイクル時点の値の差を示す。表-6 から、補修部のモルタルの中に AER が混入されている方が未混入のものよりも貴(+)側への変動が大きくなり、この傾向は供試体の各部位で表れた。

表-6 自然電位差

AER の 混入率	差 (mV vs Ag/AgCl)					
	補修部に HESPC 使用			補修部に PCM 使用		
	塩分含有部	境界部	AER 混入補修部	塩分含有部	境界部	AER 混入補修部
0%	76	70	98	-25	-24	59
3%	103	105	126	33	25	126

すなわち、セメントの種類の違いによる自然電位差が表れているものの、補修用モルタルへ AER を混入することにより塩分含有部、境界部、補修部の各部位の鋼材の自然電位が改善され、マクロセル腐食発生の可能性が小さくなることが明らかとなった。このような比較的塩分濃度が高い PC 構造物は打ち替えになる場合もあると思われるが、限られた財政的な制約条件の下では補修せざるを得ない場合もあると考えられる。さらに、4.1(1)および 4.1(2)の両供試体とも、本測定は概ね 1 年程度継続した後に鋼材を取り出し孔食を目視観察するなどにより考察を深めていく必要性があると認識している。

5. まとめ

本研究から得られた知見としては以下のとおりである。

- (1) 全塩化物量との関係では、塩化物含有モルタル側の塩分が経時的に AER を混入した補修用モルタル側へ移動していることが明らかとなった。
- (2) EPMA により AER の効果を可視化した結果、全塩化物量での結果傾向と同様な現象を示すこととなり、塩分が移動する現象を裏付け得ることが明らかとなった。
- (3) ミクロセル腐食およびマクロセル腐食をを模擬した供試体による鋼材の腐食度を診断した結果、AER の補修材への混入による自然電位の改善傾向が見られ、ミクロセル腐食発生およびマクロセル腐食発生の可能性が小さくなることが明らかとなった。
- (4) 本研究の結果は、実構造物の補修工事における AER 混入補修材の適用へつながるものと推察できる。

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。また、本研究は、科学研究費補助金および A-Step (代表: 睦好宏史) により実施した。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 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
- 2) 藤井隆史, 綾野克紀, 坂田憲次: イオン交換樹脂を用いたコンクリートの脱塩効果に関する研究, 土木学会中国支部第 54 回研究発表会, V-17, pp.541-542, 2002
- 3) 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
- 4) 真田修, 井上喜仁, 角田敦, 睦好宏史, イオン交換樹脂混入モルタルの PC 構造物の補修材としての実験的研究, 第 21 回プレストレストコンクリートの発展に関するシンポジウム論文集, 2012.10
- 5) 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)」, 日本コンクリート工学会, 2004.4
- 6) 塩害環境下にあるコンクリート中鉄筋のマクロセル腐食形成機構, 独立行政法人土木研究所資料, 2009
- 7) コンクリート診断技術 '10[基礎編], 日本コンクリート工学協会, pp.162-165, 2010