論文　イオン交換樹脂混入モルタルが塩化物の拡散および鋼材の腐食度に与える効果

真田　修[*1]・睦好　宏史[*2]・齋藤　勇樹[*3]

要旨：近年，塩害地域に位置し，供用後数十年以上経過している鉄筋コンクリート構造物への補修・補強事例が増える中，より安全に扱えて比較的安価な補修材料が求められている。イオン交換樹脂は一般的には純水製造等の過程で用いられるが，最近，モルタル中の陰イオン交換樹脂がもつ塩化物イオンの吸着性能が注目されている。本稿は，陰イオン交換樹脂の補修用モルタルへの混和剤としての有効性に着目し，電位差滴定法による全塩化物量の定量，EPMA 画像での塩化物イオンの拡散状況の観察，鋼材の腐食度（自然電位）の診断から，陰イオン交換樹脂による塩化物イオンの拡散および鋼材の腐食度に与える効果を論じる。

キーワード：イオン交換樹脂，塩害，電位差滴定法，EPMA，鋼材腐食度診断，自然電位

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鉄筋コンクリート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[1)]が行われる等，管理者等は健全度のより一層の長期間化に取り組んでいる。一方では，補修材としての取扱がより安全でコスト面でも優位性のある新たな材料が求められている。

本研究は，従来から，純水製造等の過程に多用され，再生可能なイオン交換樹脂の特性・性能[2), 3)]に着目し，モルタルあるいは鉄筋コンクリートの混和剤としての利活用を目指すものである。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[4)]。本研究の主な目的は，モルタル中に存在する塩化物イオン（以下，「Cl^-」という）をイオン交換樹脂によってイオン交換吸着することによる全塩化物量の変動と鋼材の腐食度の変化を明らかにすることであり，モルタルはpH11～13程度のアルカリ条件下であるため，使用するイオン交換樹脂としては，強塩基性陰イオン交換樹脂（以下，「IER」という）を選定することが好ましい。IERのイオン交換反応の一例は式(1)で表され，また，イオンの選択性は式(2)のように表される。

$$R\text{-}CH_2N(CH_3)OH+Cl^- = R\text{-}CH_2N(CH_3)Cl+OH^- \quad (1)$$

$$SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > OH^- \quad (2)$$

既往の研究[3), 4), 5), 6)]では，上述した特性に着目し，早強ポルトランドセメントにIERを混和した場合における除塩特性を明らかにしている。そこで，本研究では普通ポルトランドセメント（以下，「OPC」という）に塩化物を含有させたモルタルへ，OPC および酢ビ/ベオバ系の再乳化粉末樹脂（セメントに対するポリマーの割合P/C=6%）であるポリマーセメントモルタル（以下，「PCM」という）にIERを混入させた補修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行い，IER 混入モルタルによる既設塩化物含有モルタル内の Cl^- を減少させる効果の検証を行った。また，電子線マイクロアナライザ（以下，「EPMA」という）によりIERの有無と Cl^- の拡散状況の相違との関係を可視化することにより，Cl^- の塩化物含有モルタル内部から表面方向への塩化物イオンの拡散に与える効果について明らかにした。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，この現象・効果が鋼材の腐食度にどのような影響を及ぼすのかを，電気化学的な手法で明らかにした。鋼材の腐食度を診断する手法としては，参考文献[7)]にもあるように，自然電位，分極抵抗などがあり，各々の用途に応じて使い分けられているところであるが，既往の研究[6)]を参考に，本稿では自然電位にて診断することとした。

2. イオン交換樹脂が塩化物含有モルタルの内部から表面方向への塩化物イオンの拡散に与える影響

2.1　概要

(1)効果検証の目的

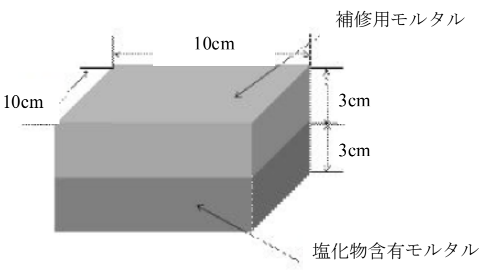
既往の研究成果[5), 6)]によれば，早強ポルトランドセメントを使用した既設の塩化物含有モルタルへ後打ちされたIER含有モルタルは，経時的に既設の塩化物含有モルタル中の Cl^- を移動させて吸着するという現象が明らかにされている。本試験では，OPCに塩化物を含有させたモルタルへOPCおよびPCMを使用しIERを混入したモ

*1　中日本高速道路株式会社　東京支社環境・技術管理部　工博　(正会員)
*2　埼玉大学　大学院　理工学研究科教授　工博　(正会員)
*3　埼玉大学　理工学部　(非会員)

ルタルを後打ちした供試体における材齢 28 日時点，140 日時点，および 330 日時点での全塩化物量を測定し量的変化を把握した。ここでいう材齢とは，IER が混和されたモルタルが後打ちされた時点以降のことをいう。

(2)供試体の要因と試験方法

図－１に供試体概要を，**表－１**にモルタルの配合を示す。供試体の設定は，塩分含有側の NaCl の単位量を 4.11kg/m^3（10%NaCl 水溶液に相当）とし，補修側の IER の単位量を 0 または 35kg/m^{3}の 2 種類とした。供試体の作製手順は，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サランラップ（以下，「ラップ」という）で養生した。脱型後，強度発現を確保するために 28 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。打継ぎ時，界面は金ゴテで平滑にならした後にプライマーを塗布した。補修用モルタル打設後強度発現を確保するため，材齢 28 日時点までは供試体の蒸発を防止するためにに表面をラップで養生し，その後は試験室内にて気中養生という条件とした。なお，全塩化物量の定量は，供試体を厚さ 8mm ごとにスライスカットした後 150μm 未満に微粉砕した試料を準備し，JCI 法[8]による分析方法を用いて実施した。



図－１　供試体概要

表－１　モルタルの示方配合

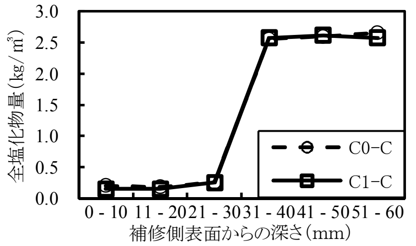
供試体※		単位量（kg/m^3）				
		C	W	S	NaCl	IER
C0-C	塩化物含有	586	289	1,290	4.11	－
C0-E	補修用－OPC 使用	586	293	1,290		0
C1-C	塩化物含有	586	289	1,290	4.11	－
C1-E	補修用－OPC 使用	586	293	1,264		35
D0-C	塩化物含有	586	289	1,290	4.11	－
D0-E	補修用－PCM 使用	850	315	900	－	0
D1-C	塩化物含有	586	289	1,290	4.11	－
D1-E	補修用－PCM 使用	799	315	874	－	35

※　記号の「-C」は全塩化物量の定量用で，「-E」は EPMA 用を表し，各々の供試体における塩化物含有モルタルと補修用モルタルは同一配合。

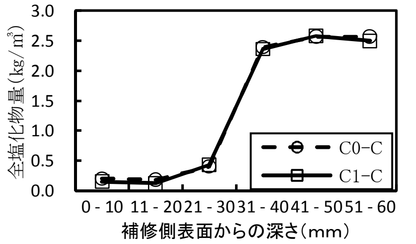
2.2　塩化物含有モルタルおよび補修用モルタルと全塩化物量との関係

図－２（a），（b），（c）に供試体 C0-C および C1-C での各測定断面位置と全塩化物量との関係を経時的に示す。あらかじめ NaCl 溶液を混和させたモルタル側である「31mm-40mm」，「41mm-50mm」，および「51mm-60mm」の深さ位置での全塩化物量の総和が時間経過とともに減少し，補修側で IER を含有させたモルタル部分である「0mm-10mm」，「11mm-20mm」，および「21mm-30mm」の深さ位置での全塩化物量の総和が時間経過とともに増加することを定量した。また，IER を含有させなかった供試体と比べて各深さ位置での全塩化物量の値の開きが時間経過とともに大きくなっていることが判明した。この値の開きについては，特に 41-50mm 位置と 51-60mm 位置での値の開きが材齢 330 日時点で 28 日時点や 140 日時点と比べて大きいことも鑑み，有意なものであると考えられる。

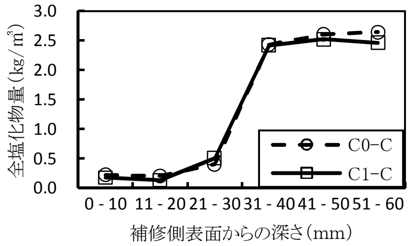
図－３（a），（b），（c）に供試体 D0-C および D1-C での各測定断面位置と全塩化物量との関係を示すが，先述した供試体 C0-C および C1-C での結果と同様な傾向が得られた。IER の有無と，養生日数 140 日時点と 330 日時



（a）材齢 28 日



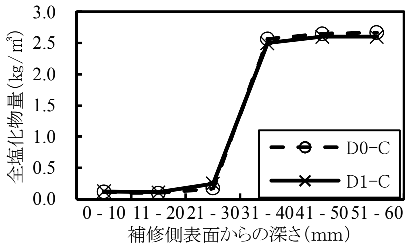
（b）材齢 140 日



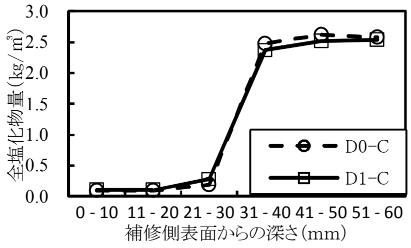
（c）材齢 330 日

図－２　材齢ごとの全塩化物量（補修用に OPC 使用）

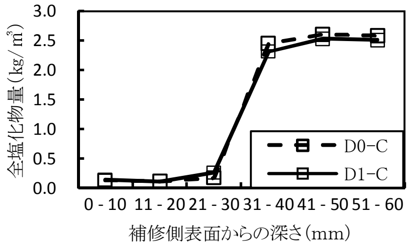
点とでの全塩化物量の違いについて，補修側表面からの深さ「31mm-40mm」,「41mm-50mm」,「51mm-60mm」における全塩化物量の減少量，つまり供試体 C1-C の全塩化物量－供試体 C0-C の全塩化物量他を把握したところ，**表－２**に示す結果となった。上述の結果から，IER は OPC もしくは PCM を使用した補修用モルタルに含有させることにより，既存の塩化物含有モルタル中の全塩化物量の減少に寄与する特性を持っているものと考えられる。IER 含有モルタルを補修材の混和剤として使用する場合，既設 Cl^-含有モルタル側における内部から打ち継ぎ面の方向への Cl^-の拡散を促進する効果があるものと考えられる。ただし，材齢 140 日では 51-60mm 位置の方が 31-40mm 位置，41-50mm 位置よりも減少しており，モルタル中の細孔の連続性や界面からの距離に関係していると考えられるが，今後は原因を検証していく必要性を認識している。また，0-30mm 位置での全塩化物量の IER の有無による差は D0-C に対する D1-C の増加量が 140 日時点では+0.110kg/m^3 となるなど，厳密な増減量バランスを捉えるには至っておらず，今後さらにこの原因を検証していく必要性を認識している。



(a) 材齢 28 日



(b) 材齢 140 日



(c) 材齢 330 日

図－３　材齢ごとの全塩化物量（補修用に PCM 使用）

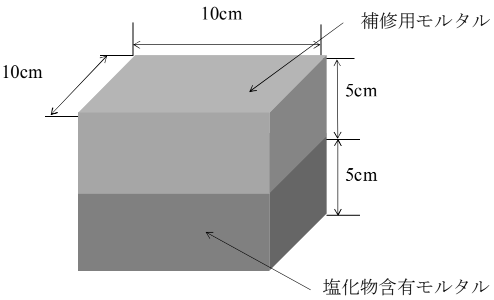
表－２　IER の有無と全塩化物量差の関係

材齢	比較供試体	全塩化物量の差（kg/m^3）			
		31-40 mm	41-50 mm	51-60 mm	計
140 日	C1-C－C0-C	-0.03	0.01	-0.07	-0.09
	D1-C－D0-C	-0.01	-0.08	-0.18	-0.27
330 日	C1-C－C0-C	-0.11	-0.10	-0.04	-0.25
	D1-C－D0-C	-0.14	-0.07	-0.07	-0.28

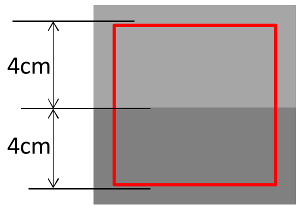
2.3　EPMA による Cl^-の面的分布結果

(1) 概要

図－４に本分析に用いた供試体を示すが，配合は**表－１**と同様である。供試体の作製手順は，「2.1(2)」と同様としたが，分析用の形状に成形するため，**図－４**の中央部分を鉛直方向に 100mm×100mm×10mm のサイズに切断した後，**図－５**のように打継ぎ面を中心に 1 辺を 4cm とする正方形の範囲で分析した。さらに，打ち継ぎ面を中心に 1 辺を 2cm とする正方形の範囲で詳細に分析した。なお，養生条件は「2.1(2)」と同様とし，分析した時点は補修側モルタルの打ち込み後 140 日経過時とした。



図－４　EPMA 用供試体



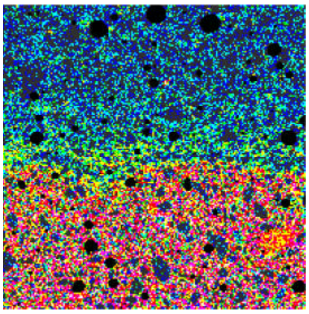
図－５　分析範囲

(2) EPMA 結果

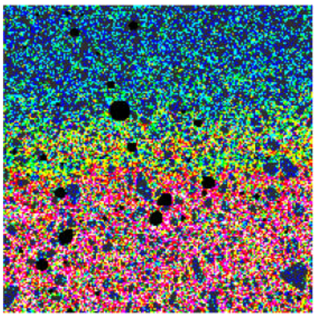
図－６（a）および**（b）**に，補修側に OPC を使用した供試体（C0-E および C1-E）における EPMA による分析で得られた Cl^-の分布を示す。**図－６（a）**は IER を含有させていない供試体での画像を示し，**図－６（b）**は IER を 35kg/m^3 含有させた供試体での画像を示している。両図とも，先述した**図－５**の分析範囲の中でも，打ち継ぎ面を中心とした 1 辺が 2cm の正方形の範囲での分析結果を示しており，塩化物含有モルタルは下半分，補修用モ

ルタルは上半分の面である。

IER を含有させなかった供試体（C0-E）に比べ，体積混入率 3%含有させた供試体（C1-E）の方が，画像上半分への暖色系色彩の広がりが大きい，すなわち，塩化物含有モルタル側から補修用モルタル側への塩分の拡散が促進されていることが可視化され明らかとなった。「2.2」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。**図－７**（a）および（b）に，補修側に PCM を使用した供試体（D0-E および D1-E）における EPMA による分析で得られた Cl^-の分布を示すが，先述した補修側に OPC を使用した供試体での結果と同様な傾向が得られた。すなわち，補修側に PCM を使用した場合でも，塩化物含有モルタル側から補修用モルタル側への塩分の拡散が促進されていることが可視化され明らかとなった。

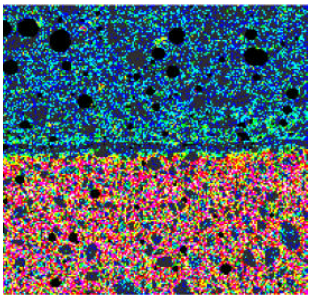


（a）供試体 C0-E

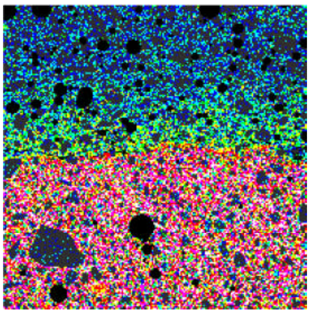


（b）供試体 C1-E

図－６　EPMA 結果（C0-E および C1-E）



（a）供試体 D0-E



（b）供試体 D1-E

図－７　EPMA 結果（D0-E および D1-E）

3. 鋼材の腐食度診断

3.1　概要

「2.」で明らかとなった，IER が塩化物含有モルタルの内部から表面方向への塩化物イオンの拡散に与える影響が鋼材の腐食環境にどのような効果をもたらすのかを明らかにすることとした。IER が OPC および PCM に混和されて練ら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，ミクロセル腐食を模擬した供試体を作製し診断を行った。

3.2　配合と供試体，使用機器

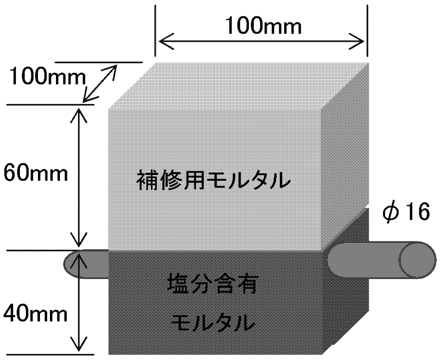
供試体の配合を**表－３**に示し，供試体概要を**図－８**に示す。塩化物含有モルタル側の配合は 2 種類とし，NaCl の単位量が 22.2kg/m^3 のケースを「O135-」，29.6kg/m^3 のケースを「O180-」と表した。さらに，補修用モルタル側は OPC を用いて IER を混入していないケースを「OR0」，同じく IER を 35kg/m^3 混入したケースを「OR3」と表し，PCM を用いて IER を混入していないケースを「PR0」，同じく IER を 35kg/m^3 混入したケースを「PR3」と表した。鋼材はみがき丸鋼を使用し，両端部はエポキシ樹脂被膜を施し，測定時のみはがし，センサーは**図－８**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。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 日間を 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，使用した照合電極は銀塩化銀電極であり，測定は室内で行った。測定は，20 サイクル（140 日）まで計測し，測定結果の判定については参考文献[7]から，**表－４**の基準に照らすこととし，計測の都度ごとに腐食発生の可能性を判断することとした。

3.3　ミクロセル腐食診断結果

図－９（a），（b）に補修用モルタル側のセメント種別が OPC の供試体（O135-OR0，O135-OR3，O180-OR0，O180-OR3）における結果を，**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/m^3 のケースでは，補修用モルタルに IER 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ったが，18.0kg/m^3 のケースでは，この傾向が逆転する結果となった。ただし，10 サイクル

表－３　各供試体の配合（kg/m^3）

供試体		水	NaCl	セメント	細骨材	IER
O135-OR0	塩分含	271	22.2	586	1,259	－
	補修側	293	－	586	1,290	0
O135-OR3	塩分含	271	22.2	586	1,259	－
	補修側	293	－	586	1,213	35
O180-OR0	塩分含	264	29.6	586	1,259	－
	補修側	293	－	586	1,290	0
O180-OR3	塩分含	264	29.6	586	1,259	－
	補修側	293	－	586	1,213	35
O135-PR0	塩分含	271	22.2	586	1,259	－
	補修側	315	－	1,750	－	0
O135-PR3	塩分含	271	22.2	586	1,259	－
	補修側	315	－	1,673	－	35
O180-PR0	塩分含	264	29.6	586	1,259	－
	補修側	315	－	1,750	－	0
O135-PR3	塩分含	264	29.6	586	1,259	－
	補修側	315	－	1,673	－	35



図－８　ミクロセル腐食模擬供試体

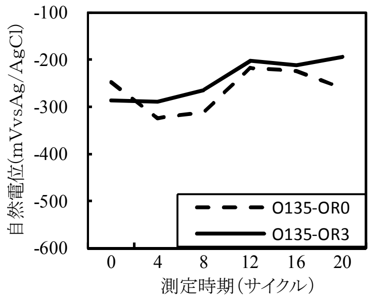
表－４　自然電位の判定基準

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

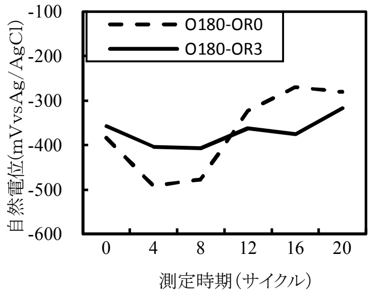
※使用した照合電極は銀塩化銀電極である。

までは両ケースとも補修用モルタルに IER が混入されている方が未混入のものよりも貴（＋）側への変動が大きかったことを踏まえ，より一層長期的な測定による検証が必要であると認識している。

図－１０（a），（b）に補修用モルタル側のセメント種別が PCM の供試体（O135-PR0，O135-PR3，O180-PR0，O180-PR3）における結果を，**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/m^3 のケース，18.0kg/m^3 のケースとも，補修用モルタルに IER 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った。すなわち，塩化物量 18.0kg/m^3 で補修側に OPC を使用したケースを除いて，補修用モルタルへ IER を混和することにより鋼材の自然電位が改善され腐食発生の可能性が小さくなることが明らかとなった。なお，既往の研究 [6)] の成果を考慮し，塩化物量 18.0kg/m^3 で補修側に OPC を使用したケ

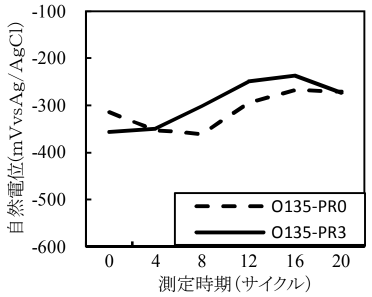


（a）塩分量 13.5kg/m^3－補修部 OPC 使用

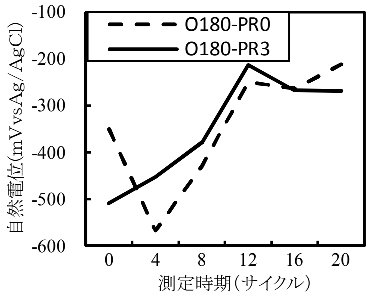


（b）塩分量 18.0kg/m^3－補修部 OPC 使用

図－９　鋼材の自然電位（補修用に OPC 使用）



（a）塩分量 13.5kg/m^3－補修部 PCM 使用



（b）塩分量 18.0kg/m^3－補修部 PCM 使用

図－１０　鋼材の自然電位（補修用に PCM 使用）

表－５　0サイクルに対する20サイクル時の自然電位差

塩分量 (kg/m^3)	補修部のセメント	IERの混入率（%）	差 (mVvsAg/AgCl)
13.5	OPC	0	-13
		3	93
	PCM	0	44
		3	83
18.0	OPC	0	103
		3	40
	PCM	0	138
		3	241

ースについては，補修用モルタルにIERが混入されている方が未混入のものよりも貴（＋）側への変動が小さくなるという現象について，より多くの診断を行い検証していく必要性を認識している。乾湿繰返しサイクルの進捗に伴った，セメント種別の違いによる自然電位の差については，塩分量13.5kg/m^{3}の場合で比較すると，補修部のセメントがOPCである場合でのIERが0%のケースに対する3%のケースではその差が106（mV vs Ag/AgCl）であるのに対して，補修部のセメントがPCMである場合でのIERが0%のケースに対する3%のケースではその差が39（mV vs Ag/AgCl）となった。この原因としては，OPCに比べてPCMは，その製造過程において，結合材として高分子吸収材（ポリマー）を混和しており，OPCよりも細孔組織が小さく緻密に製造されていること，硬化後における塩化物イオンの拡散移動の道筋（細孔溶液）が比較的少ないという性質に起因するものと推測される。

4. まとめ

(1)本実験結果は，モルタル中の細孔溶液中に存在する塩化物イオンをイオン交換樹脂が吸着し水酸化物イオンを放出するというイオン交換のメカニズムを定量的かつ定性的に明らかにしたものである。

(2)補修側表面からの深さと全塩化物量との関係で，塩化物含有モルタル側の塩分が経時的にIER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。

(3)EPMAにより，IERの効果を可視化した結果，全塩化物量の結果の傾向と同様な現象を示し，塩分が移動する現象を裏付けることが可能であることが明らかとなった。

(4)ミクロセル腐食を模擬した供試体による鋼材の腐食度を診断した結果，IERの補修材への混和による自然電位の改善傾向が見られ，腐食発生の可能性が小さくなるものと推察できる。

(5)既往の補修用モルタルに早強ポルトランドセメントを使った供試体による研究結果と比べて，普通ポルトランドセメントを使った場合の結果は，全塩化物量の変動傾向および EPMA による塩化物の移動状況は同様な傾向が得られた。つまり，エーライトおよびビーライトの配合割合の違いには影響を受けないものと推察される。

(6)本研究の結果は，主にRC構造の実構造物の補修事業における塩害対策に関して新たに道開くものである。

謝辞

本研究の推進にあたり，元・埼玉大学地域イノベーションセンターの角田博士，中日本ハイウェイエンジニアリング東京株式会社の飛田氏，オルガノ株式会社の川口氏，八洋コンサルタント株式会社の高田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。ここに感謝の意を表す。

参考文献

1) 真田　修，高木真由子，柳澤博，竃本武弘：西湘バイパスRC橋脚耐震補強における塩害対策の合理化，コンクリート工学，Vol.48，No.2，pp.38-44，2010.2
2) 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
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.441-442，2011.9
4) 真田　修，M.P.C.M.Gunasekara，井上喜仁，睦好宏史：イオン交換樹脂による塩化物イオンの拡散抑制効果に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，№1，pp.742-747，2012.7
5) 真田　修，睦好宏史，浅本晋吾，井上喜仁：イオン交換樹脂を混和したモルタルの塩化物イオン拡散特性に関する研究，コンクリート工学論文集，第24巻，第3号，pp.123-134，2013.9
6) 真田　修，睦好宏史，Haque Mohammad Najmol：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，第 22 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，pp.229-234，2013.10
7) 日本コンクリート工学協会：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
8) 日本コンクリート工学協会：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，pp.106-126，2004