

論文 塩分吸着剤を混入したエポキシ樹脂の基本的性質

千賀 年浩*1・山内 匡*2・横山 大輝*3・伊達 重之*4

要旨: 塩害劣化を生じた鉄筋コンクリート構造物の劣化対策として、亜硝酸型ヒドロカルマイトなどの塩分吸着剤を混入した断面修復材などが開発されている。本研究では、エポキシ樹脂に塩分吸着剤としてナノサイズの硝酸型ヒドロタルサイトを添加した新しい補修材を開発し、塩分吸着効果に関する基本的な性質の把握・検証を行った。その結果、塩分吸着剤添加エポキシ樹脂補修材は、鉄筋に塗布することによって腐食が抑制されることが確認された。また、塩化ナトリウム水溶液や塩分を含んだセメントペースト中において塩化物イオンを吸着することがわかった。

キーワード: エポキシ樹脂, 塩害, 塩化物イオン, 塩分吸着剤, 鉄筋腐食

1. はじめに

近年、海岸近傍のひび割れなどの不具合が生じている鉄筋コンクリート構造物は飛来塩分の浸透により早期に鉄筋が腐食し、ひび割れの進行、また剥落等の劣化を引き起こしている。また、寒冷地においては道路の凍結を防止するため塩化カルシウムなどの凍結防止剤が使用されており、その影響により道路橋床版の劣化が生じている¹⁾。このように鉄筋コンクリート構造物の塩害劣化が生じているなか、その対策の一つとして、鉄筋の腐食に影響を及ぼす塩化物イオンを吸着する材料を活用した新しい材料・新工法が開発が行われている^{2) 3) 4)}。これらの研究開発は、コンクリートや断面補修材に塩分吸着剤である亜硝酸型ヒドロカルマイト、イオン交換樹脂などを混入することにより塩化物イオンを固定化し、鉄筋腐食によるコンクリートの劣化を抑制できることを明らかにしている^{2) 4)}。

一方、塩害劣化環境にある鉄筋コンクリート構造物のひび割れに対しては、エポキシ樹脂やアクリル樹脂等の有機系材料を用いた補修が従来から実施されている⁵⁾。これらの材料は、コンクリート中や鉄筋表面の塩化物が十分に除去されていない状態では、補修後に鉄筋腐食による再劣化が懸念される⁶⁾。これに対し、エポキシ樹脂などに塩分吸着性能を付加することが出来れば、補修後の再劣化の危険性を低減でき、様々な劣化状況への適用が期待できると考えられる。

本研究では、上述の観点に立ち、塩分吸着型有機系補修材の基本的な性質の把握・検証を目的とした。塩分吸着型有機系補修材としてはエポキシ樹脂に、塩分吸着剤として従来から使用されている亜硝酸型ヒドロカルマイトではなく、同じく層状複水酸化物である硝酸型ハイ

ドロタルサイトを混入し、塩分吸着効果の確認を行った。

2. 塩分吸着剤

ヒドロタルサイトはマグネシウム・アルミニウムの層状複水酸化物(Layered Double Hydroxides 以下 LDH と記す)の一種であり、層間に陰イオンを取り込み、保持している陰イオンと吸着交換する性能を持つ。しかしながら、従来のLDHは結晶子サイズが少なくとも30nm以上と大きく、陰イオン吸着効果は小さい課題が指摘されている⁷⁾。また、従来のLDHをエポキシ樹脂に混入し、ひび割れ注入材として用いた場合、エポキシ樹脂は粘度が増加し、ひび割れ幅によっては注入充填性が大きく低下することが懸念される。

本研究では、結晶子サイズをより小さくすることにより陰イオン吸着性を向上させ、さらに粘度の増加を抑えることを可能としたナノサイズの硝酸型ヒドロタルサイト(Nanocrystal Layered Double Hydroxides, 以下 NLDH と記す)に着目した⁷⁾。硝酸型 NLDH は層間に硝酸イオン(NO₃⁻)を担持させたものであり、鉄筋腐食に

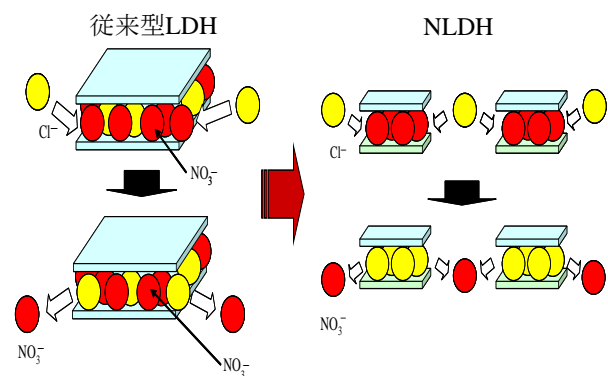


図-1 硝酸型 NLDH 吸着交換イメージ

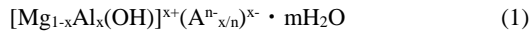
*1 日本国土開発株式会社 技術センター (正会員)

*2 日本国土開発株式会社 技術センター

*3 東海大学 工学部土木工学科

*4 東海大学 工学部土木工学科 博(工) (正会員)

影響する塩化物イオン (Cl-) を吸着したと同時に硝酸イオンを放出するイオン交換機能を有している。硝酸型 NLDH の塩化物イオン (Cl-) の吸着及び硝酸イオン (NO₃⁻) の放出のイメージを図-1 に、また NLDH の構造式を式(1)に示す。



3. NLDH を混入したエポキシ樹脂の鉄筋防錆性能

3.1 試験概要及び使用材料

NLDH を混入したエポキシ樹脂 (以下 NLDHEP と記す) の塩分吸着効果を確認するため、鉄筋の防錆材として NLDHEP を使用し、土木学会規準 JSCE-E 518「エポキシ樹脂塗装鉄筋の耐食試験方法」を参考に、塩水噴霧試験を行った。

NLDH を混入するエポキシ樹脂は、2液混合型の硬質系低粘度エポキシ樹脂 (以下硬質 EP と記す) と軟質系低粘度エポキシ樹脂 (以下軟質 EP と記す) の2種類を使用した。NLDH はこれら2種類のエポキシ樹脂の質量に対してそれぞれ0%、10%、20%混入した(以下0%供試体を EP と記す)。硬質 EP、軟質 EP 及び NLDHEP20% の性状を表-1 に示す。

鉄筋は異形鉄筋 D10、長さ L=460mm を使用した。鉄筋は鉄筋表面に付着した塩分を NLDHEP が吸着する効果を確認するため、NLDHEP を塗布前に鉄筋表面に10%塩化ナトリウム水溶液を塗布し、温度 23℃、湿度 60% の恒温恒湿室で1日乾燥させた鉄筋 (以下塩分有鉄筋と記す) と、塩化ナトリウム水溶液塗布無し(以下塩分無鉄筋)の2ケースとした。これら2ケースの鉄筋に上述した混入量の NLDHEP を 0.25kg/m² 塗布し温度 23℃、湿度 60% の恒温恒湿室で1日養生し、硬化させた。また、鉄筋腐食量の比較としてエポキシ樹脂を塗布してない鉄筋 (以下 EP 無と記す) を用いた。試験ケースを表-2 に示す。

表-1 エポキシ樹脂の性状

樹脂	性状	比重	粘度 (mPa·s 20℃)	引張強さ (N/mm ²)	引張伸び率 (%)	圧縮強さ (N/mm ²)
硬質EP	A液	1.15	300	50以上	3以下	70以上
	B液	0.94				
	混合液	1.08				
軟質EP	A液	1.13	300	10以上	50以上	-
	B液	0.96				
	混合液	1.08				
NLDHEP20%	-	-	316	-	-	-

3.2 試験方法及び評価方法

塩水噴霧試験は、温度 23℃、湿度 60% の恒温恒湿室で、10%塩化ナトリウム水溶液を2時間間隔で1日4回、霧吹きで鉄筋全体にかかるように噴霧した。1000時間経

表-2 試験ケース

樹脂の種類と鉄筋条件	樹脂の種類	鉄筋
EP無		
EP	硬質EP	塩分有無
	軟質EP	
NLDHEP 10%	硬質EP	
	軟質EP	
NLDHEP 20%	硬質EP	
	軟質EP	

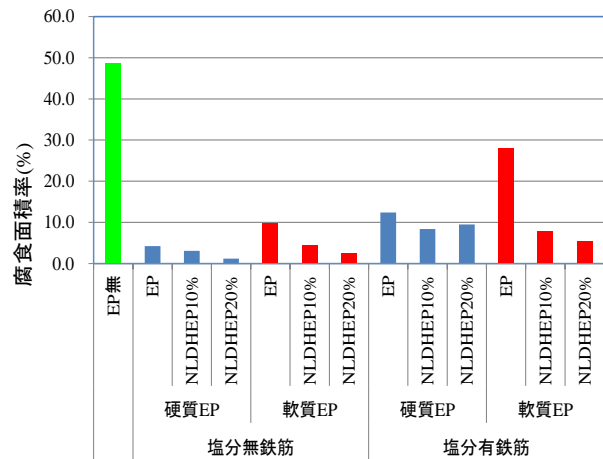


図-2 腐食面積率

過後試験を終了した。

評価方法は目視による鉄筋の腐食状況と鉄筋の腐食面積率とした。腐食面積率は鉄筋の上部、中央部及び下部の幅 10mm 部分の全周を画像として PC に取り込み、画像処理装置にて腐食面積を測定した。

3.3 結果及び考察

図-2 に腐食面積率を示す。塩分無鉄筋と塩分有鉄筋では塩分有鉄筋の腐食面積率が大きい。エポキシ樹脂を塗布する前に塩化物イオンが存在していると鉄筋腐食の進行が大きくなることが確認された。また、塩水噴霧試験は外来塩分の供給を想定した試験であるが、塩分無鉄筋においては、エポキシ樹脂を塗布したにも係らず、鉄筋が腐食した。一般にエポキシ樹脂は高い遮塩性を持つ⁸⁾。しかしながら鉄筋が腐食した要因は、エポキシ樹脂を鉄筋に塗布する際に発生したピンホールから塩化物イオンが侵入したことが影響したものと推察される。

塩分無鉄筋、塩分有鉄筋いずれのケースにおいても EP と NLDHEP では NLDHEP の腐食面積率が小さい。塩分有鉄筋では NLDH が鉄筋表面に付着した塩化物イオンを吸着したことによって、鉄筋腐食を抑制したと考えられる。また塩分無鉄筋においては、ピンホールから侵入した塩化物イオンを吸着したことによって鉄筋腐食を抑制したと考えられる。さらに、NLDH の混入量が 10%、20%と大きくなるにつれて鉄筋の腐食面積率が小さくなった。これは NLDH を 10%より 20%と多く混入したこと

で NLDH の塩化物イオンの吸着量が増加したためと推察される。

硬質 EP と軟質 EP の EP を比較すると、軟質 EP の腐食面積率が大きい結果となった。硬質 EP と軟質 EP の鉄筋腐食による破損のメカニズムの検討が今後必要となる。

1000 時間経過後の鉄筋腐食状況の一例を写真-1 に示す。

EP 無, EP に比べ NLDHEP の鉄筋腐食抑制効果が確認され、エポキシ樹脂に混入した NLDH は鉄筋の防錆に効果があると考えられる。

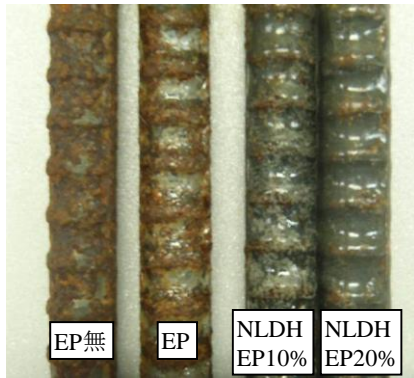


写真-1 鉄筋腐食状況

4. NLDH を混入したエポキシ樹脂の塩分吸着効果

4.1 試験及び供試体概要

セメントペースト中の塩化物イオンに対する NLDHEP の吸着効果について検証を行った。検証方法は塩分を含有するセメントペースト硬化体に NLDHEP を打継いだ後、塩化物イオン (Cl⁻) の移動と吸着を促す所定の養生期間を経て、電子線マイクロアナライザ (以下 EPMA と記す) により NLDHEP が吸着する塩化物イオン (Cl⁻) の Cl と、放出する硝酸イオン (NO₃⁻) を構成する N の移動の可視化を行った。図-3 に供試体作製フローチャートを示す。

4.2 結果及び考察

図-4, 図-5 に EP 及び NLDHEP20% の Cl の EPMA によるマッピング結果を示す。また, (a) は 23℃ の養生槽で 45 日養生を行った供試体, (b) は 60℃ の養生槽でさらに 1 か月間養生を行った供試体を示し, 図中の左側がセメントペースト, 右側がエポキシ樹脂を示す。図-4 より EP は (a), (b) において塩化物イオンの移動は観られなかった。図中で硬質 EP に塩化物イオンが検出されているのは, 本研究で使用した硬質 EP は材料中に固定化された塩化物イオンが含まれているためである。

図-5 では (a) においては塩化物イオンの変化は観られなかったものの, (b) はセメントペースト中の塩化物イオンが NLDHEP20% の方へ移動したことが分かる。これは

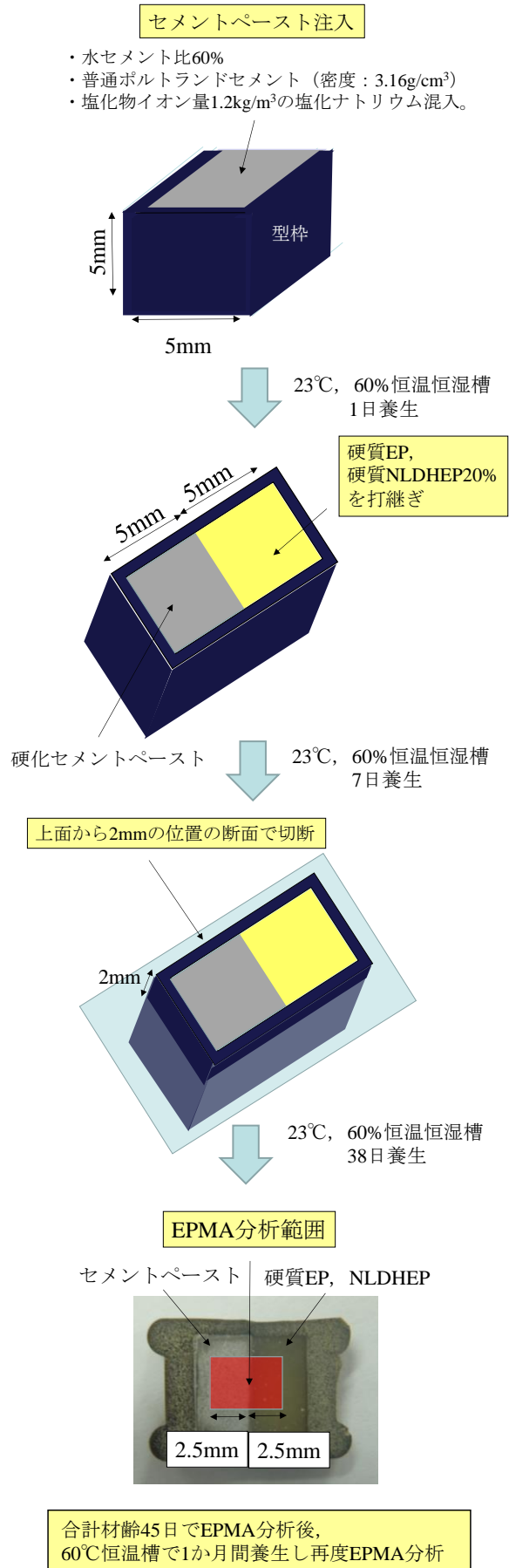
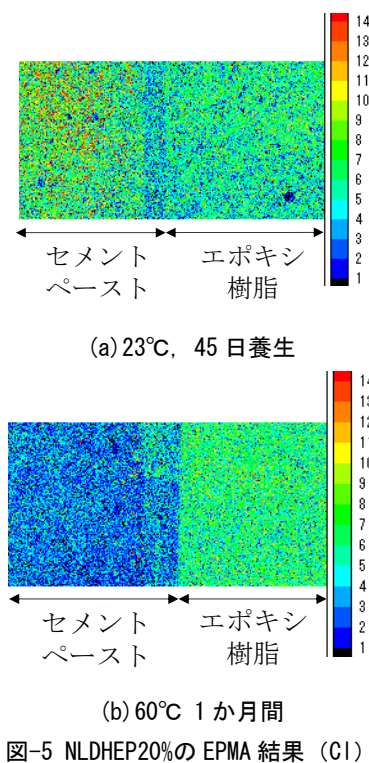
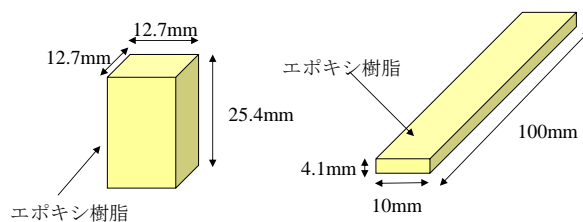
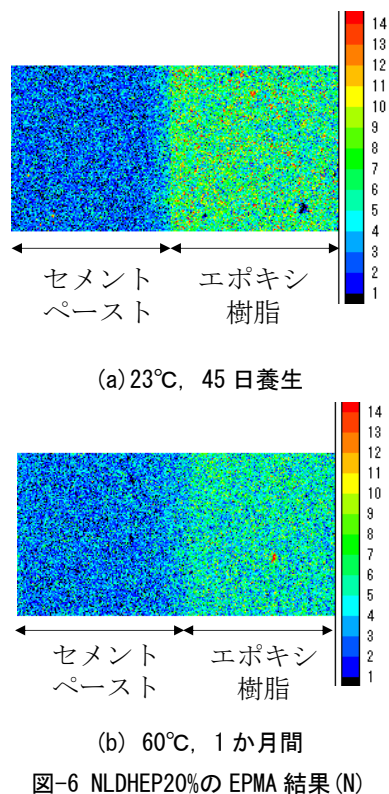
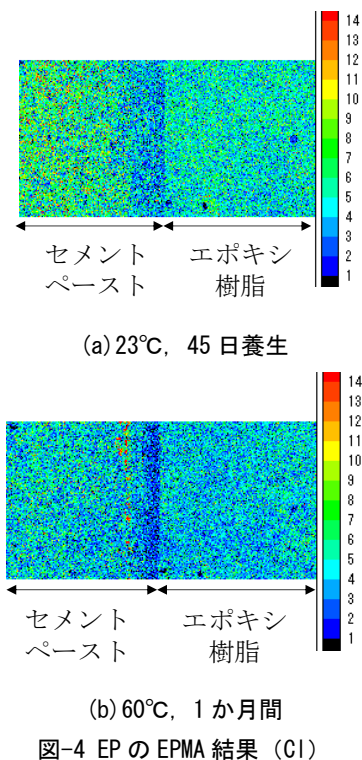


図-3 供試体作製フローチャート

NLDH がセメントペースト中の塩化物イオンを吸着したものと考えられる。

また、図-6 に NLDHEP20% の N の EPMA 結果を示す。(a) と (b) を比較すると、(b) はエポキシ樹脂領域における窒素イオン量が減少し、セメントペースト領域の窒素イオン量が増加していることが分かる。これは NLDH が塩化物イオンを吸着し、それに伴って硝酸イオンの放出、



すなわち窒素イオンを放出したことによる増加減少と考えられる。以上より、セメントペースト中の塩化物イオンに対して、エポキシに混入させた NLDHEP の塩分吸着ならびに硝酸イオンの放出が確認された。

5. 塩水中における NLDH を混入したエポキシ樹脂の塩分吸着効果

5.1 試験及び供試体概要

塩水中における NLDH 混入エポキシ樹脂の塩分吸着効果に及ぼす表面積の違いの影響を評価した。供試体はエポキシ樹脂に硬質 EP を使用し、NLDH 混入量は 0% および 20% とした。各試料の体積は統一 (4.1ml) し、形状をそれぞれ 12.7mm×12.7mm×25.4mm (以下表小と記す) と 4.1mm×10mm×100mm (以下表大と記す) の 2 種類とした。供試体概要を図-7 に示す。

浸漬用の塩水には、容量 1 リットルの塩化ナトリウム水溶液を使用した。なお、濃度については、NLDHEP20% 中の NLDH の硝酸イオンと塩化ナトリウム

水溶液中の塩化物イオンの交換吸着量が等量となるよう、197.7ppm に調整した。

図-8 のように 197.7ppm 塩化ナトリウム水溶液 1 リットルをプラスチック容器に入れ、供試体をナイロン製の糸で吊りし浸漬を行った。浸漬後 3 日、7 日、14 日、21 日、28 日後に塩化ナトリウム水溶液を採取し、陰イオンクロマトグラフィーによって塩化物イオンと硝酸イオンを定量した。なお、浸漬中の容器は 23℃ の恒温槽と、イオン交換の促進を目的として、60℃ の恒温槽にて養生を行った。試験ケースを表-3 に示す。

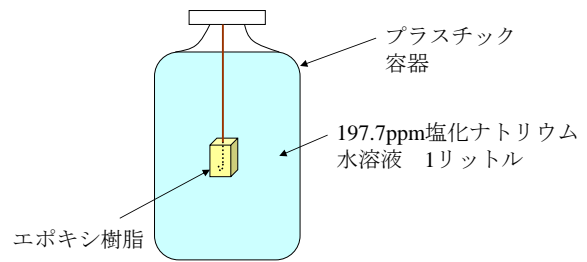


図-8 塩水浸漬試験概要

5.2 結果及び考察

図-9 に塩水浸漬試験の塩化物イオンの濃度、図-10 に硝酸イオンの濃度を示す。図-9 より EP 表小、EP 表大において変化は観られなかった。しかし、NLDH 混入供試体はすべての条件においてイオン交換に伴う塩水中の塩化物イオン濃度の減少が認められた。このとき、比表面積が大きいほど、温度が高いほど減少量が大きいことが確認された。

図-10 より NLDH 混入供試体はすべてのケースにおいて硝酸イオン濃度が時間とともに増加しており、温度と表面積が高くなるほど、増加量が大きくなることが分かった。しかし、塩化物イオンの吸着量と硝酸イオンの放出量は等量とはならず硝酸イオン量の増加が大きくなった。これは NLDH を作製する際に発生する硝酸ナトリウムが混入しており、その硝酸イオンによって増加量が大きくなったと考えられる。

以上より、エポキシ樹脂に混入した NLDH のイオン交換による塩分吸着が塩水浸漬試験においても明らかとなった。これは、エポキシ樹脂中に塩化物イオンの浸透が観られなかったことから、NLDHEP の表面から NLDH が塩化物イオンを吸着し、そのさらに隣接する NLDH が吸着した塩化物イオンを吸着するといった現象により、エポキシ樹脂中に塩化物イオンが取り込まれることが起こっていると推察される。しかしこのメカニズムについては明らかとなっていない。今後の検討が必要となると考えられる。

6. 結論

本研究では塩分吸着剤である NLDH を混入したエポキシ樹脂の塩分吸着効果を検証した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) NLDHEP を塩分が付着した鉄筋に塗布することにより鉄筋腐食の抑制が可能となることが得られた。
- (2) NLDHEP は塩水中のみならずセメントペースト中においても塩化物イオンを吸着し、硝酸イオンを放出することが明らかとなった。
- (3) NLDHEP のイオン交換速度は、比表面積および温度の

表-3 試験ケース

養生と表面積の条件	60℃養生		23℃養生	
	表面積大	表面積小	表面積大	表面積小
EP	○	○		
NLDHEP 20%	○	○		○

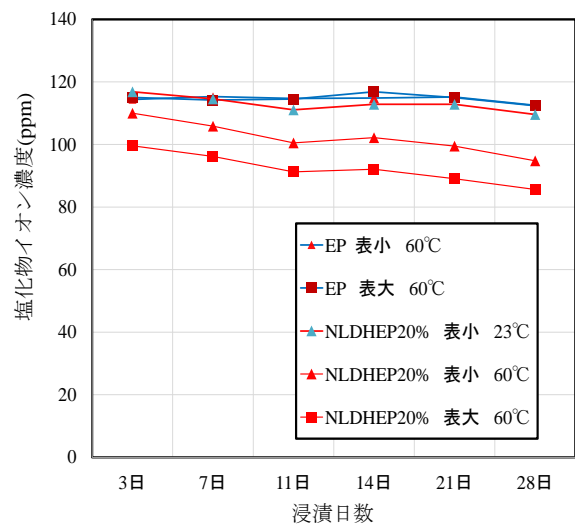


図-9 塩水浸漬結果（塩化物イオン）

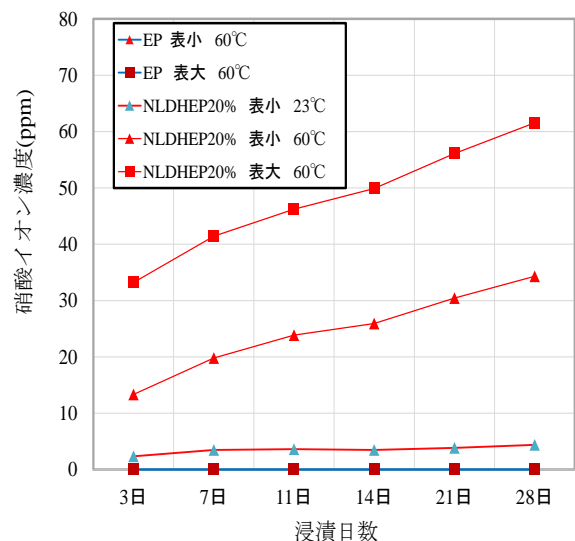


図-10 塩水浸漬結果（硝酸イオン）

増加に伴い増加することが確認された。

謝辞

本研究を行うにあたり、日本アドックス株式会社の宮内鋭弐氏、加藤茂樹氏、東海大学の宮本泰男氏に多大なるご協力を頂いた。ここに記して深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 岸谷孝一，西澤紀昭ほか編：コンクリート構造物の耐久性シリーズ，塩害（I），技報道出版，pp.89-118，1986.5
- 2) 高田 潤ほか：塩化物イオン吸着剤を活用した塩害補修工法とその効果，コンクリート構造物のリハビリテーションに関するシンポジウム論文，pp.87-92，1998.10
- 3) 渡辺宗幸，飯野将広，齋藤俊克，出村克宣：新規な防せい性混和材を用いたポリマーセメントモルタルの基礎的性質，コンクリート工学年次論文集，

Vol.36, No.1, pp.256-261, 2014

- 4) 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 V-209，pp.417-418，2010.9
- 5) 日本コンクリート工学協会：コンクリート診断技術'12[基礎編]，日本コンクリート工学協会，pp.247-250，2012
- 6) 渡辺博志ほか：13.3 コンクリート構造物の長寿命化に向けた補修対策技術の確立，寒地土木研究所研究成果，13. 社会資本ストックをより永く使うための維持管理技術の開発と体系化に関する研究 pp.1-18，2014
- 7) 大野睦浩，杉山周平，横田季彦，山崎淳司：NLDH/微結晶質層状複水酸化物を使った水処理システム，粘度学会討論会講演要旨集，pp.108-112，2010.11
- 8) 土木学会：エポキシ樹脂塗装鉄筋を用いる鉄筋コンクリートの設計施工指針[改訂版]，土木学会，pp.1-2，2003