# 論文　塩分吸着型エポキシ樹脂補修材の塩分吸着及び鉄筋腐食抑制効果の研究

千賀　年浩[*1]・内藤　勲[*2]・横山　大輝[*3]・伊達　重之[*4]

**要旨**：エポキシ樹脂に塩分吸着剤を添加した「塩分吸着型エポキシ樹脂補修材」の塩分吸着効果，及び塩害劣化した鉄筋コンクリートの補修材として適用した鉄筋腐食抑制効果を，暴露試験並びに試験施工によって検証した。その結果，本補修材の塩分吸着効果，及びひび割れ先行型のひび割れによって鉄筋が腐食した鉄筋コンクリートのひび割れに対して，本補修材を注入することによる鉄筋腐食抑制効果を確認し，塩害劣化では適用されないひび割れ注入工法に，本補修材であれば適用できる可能性を見出した。また，断面修復工法のプライマー及び鉄筋防錆材として適用した場合においても，鉄筋腐食抑制効果を有することを確認した。

**キーワード**：エポキシ樹脂，塩害，ひび割れ，鉄筋腐食，塩分吸着剤，補修

## 1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物は，海洋からの飛来塩分や冬季に散布される凍結防止剤等の外来塩分，また洗浄不十分な海砂の使用による内在塩分の影響により，コンクリート構造物中の鉄筋が腐食する塩害劣化が顕在化している。塩害で劣化した鉄筋コンクリート構造物は，構造耐力に影響を及ぼす前に補修等による対策が施されるが，コンクリート内部の塩分の除去が不十分であることや，補修後に再度塩分が侵入すること等により，再劣化が生じている事例も見られる[1)]。

このような塩害による劣化や再劣化は，近年問題視され様々な対策が講じられている[1)]。その対策の一つとして，亜硝酸リチウムや塩分吸着剤を用いた補修材が開発されている[2),3)]。無機系素材を原料とするこれらの材料は，断面修復材等に添加され多く活用されている。しかし，無機系材料のみならず，補修材として多く使用される有機系材料を用いた活用が可能となれば，塩害対策として更なる展開が期待される。例えば，ひび割れ注入材，断面修復工法のプライマー，また床版防水等である。一般にひび割れ注入材は構造物への塩化物イオンの更なる侵入抑制には有効であるが，既存塩化物イオンの除去はできないため塩害対策としては選択されない。しかしながら，ひび割れ注入材に塩分吸着剤を添加することで塩害対策にも適用可能となり，かつ，ひび割れ追従性も期待される。また，断面修復材のプライマーであれば，接着性の確保と同時に塩害対策も講じられる可能性がある。

このような背景のもと，著者らは有機系材料としてエポキシ樹脂に着目し，エポキシ樹脂に塩分吸着剤を添加した「塩分吸着型エポキシ樹脂補修材」（以降，“本補修材”と記す）の開発を行ってきた。既往の研究[4),5)]において，本補修材を塩分が付着した鉄筋に塗布した防錆効果，またひび割れ注入材として，通常のエポキシ樹脂の注入では塩害劣化の進行が観られるケースにおいて，本補修材を適用することにより塩害劣化の抑制が得られることを室内試験によって確認している。

本稿では，本補修材の塩分吸着効果を確認すると共に，塩害劣化した鉄筋コンクリートへ補修用途別に適用した本補修材の鉄筋腐食抑制効果を，供試体暴露試験及び試験施工によって検証した結果を述べる。コンクリートの初期欠陥のひとつである自己収縮ひび割れや温度ひび割れなどのひび割れ（以降，“ひび割れ先行型ひび割れ”と記す）の補修には，「ひび割れ注入材」として適用し，塩害等により鉄筋の腐食が原因で生じたひび割れ（以降，“腐食型ひび割れ”と記す）の補修には，断面修復工法における「プライマー及び鉄筋防錆材」として適用した。それぞれの適用イメージを**図-1** 及び**図-2** に示す。

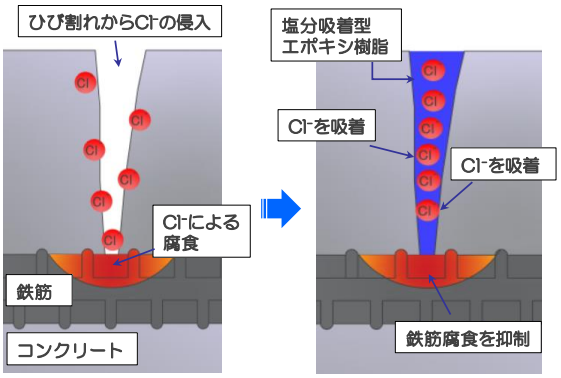


**図-1　ひび割れ注入材への適用イメージ**

*1 日本国土開発（株）　土木事業本部　土木リニューアルグループ（正会員）
*2（国）土木研究所寒地土木研究所　寒地保全技術研究グループ耐寒材料チーム　主任研究員（正会員）
*3 日本国土開発（株）　土木事業本部　土木リニューアルグループ
*4 東海大学　工学部土木工学科　博（工）（正会員）

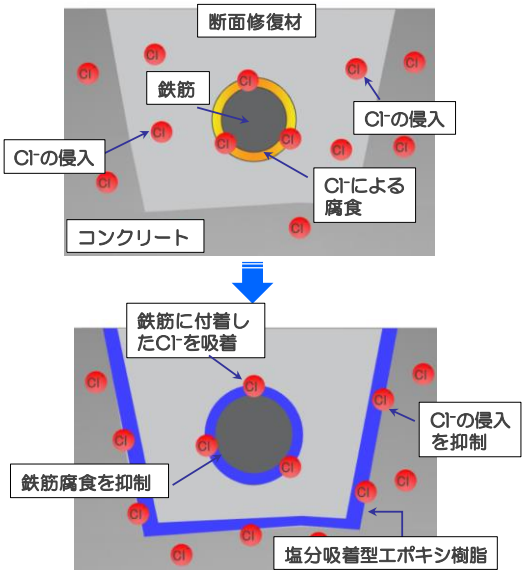


図-2　プライマー及び鉄筋防錆材への適用イメージ

## 2. 本補修材の構成材料

### 2.1 塩分吸着剤

今回使用した塩分吸着剤は，層状複水酸化物の一種であり，層間に陰イオンを取り込み，保持している陰イオンとイオン交換する性能を有する。

本研究では，この陰イオンのイオン交換性能を向上させるため，層状複水酸化物の結晶子サイズを10nm程度に小さく調整し，また，その層間には工業的に利用しやすく塩化物イオンとのイオン交換がされる，硝酸イオン（$NO_3^-$）を担持させたものを塩分吸着剤として用いた。

層状複水酸化物の塩化物イオン（$Cl^-$）の吸着及び硝酸イオン（$NO_3^-$）の放出イメージを**図-3** に示す。

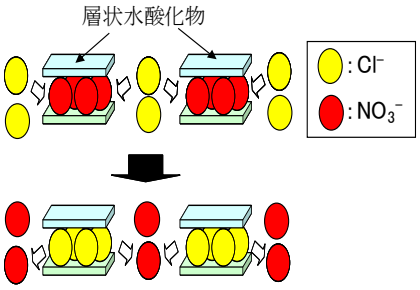


図-3　層状複水酸化物のイオン交換イメージ

### 2.2 エポキシ樹脂及び本補修材

エポキシ樹脂は，2 液混合型熱硬化性の硬質形低粘度形エポキシ樹脂を用いた。また，本補修材は，上述のエポキシ樹脂の質量に対し，塩分吸着剤を 20%及び 30% 置換した（以降，“HEP20 及び HEP30”と記す）。なお，HEP20 は，ひび割れ注入材としては，JIS A 6024 「建築補修用注入エポキシ樹脂」の硬質形低粘度形冬用の規格を満たし，鉄筋防錆材としては，NEXCO 構造物施工管理要領の「鉄筋防錆材の性能照査」の規格を満足している。

## 3. 本補修材の塩分吸着効果の検証

### 3.1 試験概要

本補修材の塩分吸着効果を確認するため，本補修材を NaCl 水溶液に浸漬し，所定の浸漬時間における本補修材により吸着される塩化物イオン（$Cl^-$）と放出される硝酸イオン（$NO_3^-$）の定量分析を行った。

#### (1) 供試体

供試体は本補修材に HEP20 及び HEP30 を用い，供試体の形状は 4.1mm×10mm ×100mm とした。

#### (2) 塩水浸漬試験

浸漬に用いた NaCl 水溶液は容量 1L とした。濃度は，本補修材中の硝酸イオンと NaCl 水溶液中の塩化物イオンとの吸着交換量が理論上等量となるように調整し，HEP20 は 3.95mmol/l，HEP30 は 5.93mmol/l とした。

試験方法は，NaCl 水溶液 1L 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るして浸漬した。浸漬後，設定日数毎に NaCl 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の定量を分析した。なお，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。塩水浸漬試験の概要を**図-4** に示す。

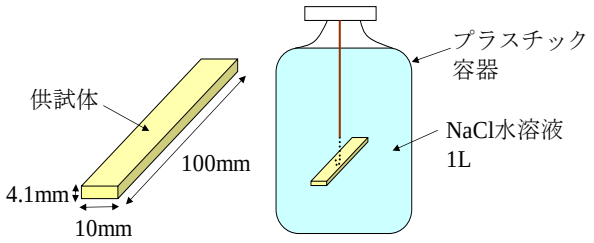


図-4　塩水浸漬試験概要

### 3.2 結果及び考察

**図-5** に塩水浸漬試験の塩化物イオン濃度，**図-6** に硝酸イオン濃度を示す。**図-5** より HEP20 と HEP30 は時間が経過すると共に塩化物イオン濃度の減少が観られた。また，HEP20 と比較して，HEP30 は塩化物イオン濃度の減少量が大きいことが確認された。

**図-6** より HEP20 と HEP30 は共に，時間が経過するにつれて硝酸イオン濃度の増加が観られ，HEP30 はより硝酸イオン濃度の増加量が大きいことが確認された。また，**図-5** の塩化物イオン濃度の減少量と**図-6** の硝酸イオン濃度の増加量は，ほぼ同等の値を示していることから，本補修材による塩化物イオンと硝酸イオンの交換がされていることが分かる。HEP30 のイオン交換量が大きくな

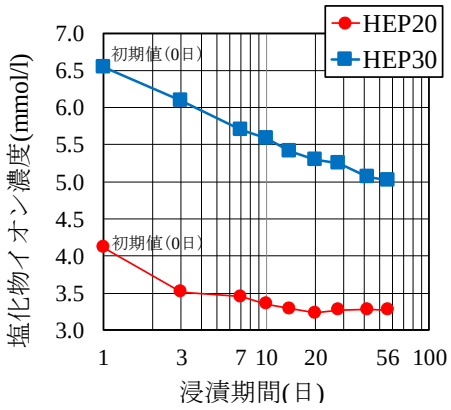


図-5　塩水浸漬試験結果(塩化物イオン)

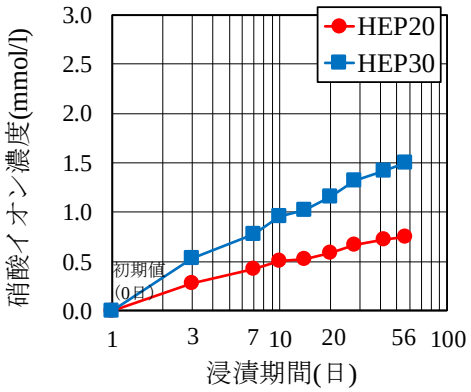


図-6　塩水浸漬試験結果(硝酸イオン)

った要因として，塩分吸着剤の絶対量が多いことに加えて，エポキシ樹脂の質量に置換したことから，本補修材中のエポキシ樹脂量が減少し，イオンがより透過しやすい状態になったためと考えられる。

これらの結果から，塩水浸漬試験により本補修材の塩分吸着効果が確認された。

なお，後述する試験の本補修材については，HEP30 は塩分吸着効果が高いものの，**表-1** に示すように，塩分吸着剤の置換量が多く粘度が増加するため，補修時のひび割れ浸透性を懸念し，HEP20 のみを採用した。

表-1　粘度

| 樹脂＼性状 | 粘度 (mPa･s；23℃) |
|---|---|
| HEP20 | 330 |
| HEP30 | 632 |

## 4.　ひび割れ注入材として適用した場合の鉄筋腐食抑制効果の検証

### 4.1 試験概要

ひび割れ先行型ひび割れを有する鉄筋コンクリートを模擬した供試体を一定期間暴露し，内部の鉄筋に腐食が発生し始めた後，本補修材を注入し，その鉄筋腐食抑制効果を供試体の分極抵抗と自然電位の測定によって確認した。

#### (1) 供試体

供試体は，内径 100mm，高さ 200mm の硬質ポリ塩化ビニル管（VP）を型枠として，長さ 150mm の異形鉄筋 D13 を塩ビ管の側面中央に水平に設置して作製した。コンクリートの配合を**表-2** に示す。コンクリート打ち込み後，脱型を行わずに気中にて 28 日間封緘養生し，割裂載荷により鉄筋の直角方向にひび割れを発生させた。ひび割れを発生させた 3 供試体のひび割れ幅を**表-3** に示す。

表-3　供試体のひび割れ幅

| 供試体NO. | NO.1 | NO.2 | NO.3 |
|---|---|---|---|
| ひび割れ幅 (mm) | 0.20 | 0.35 | 0.60 |

供試体は，後述する暴露試験場にて暴露させ，供試体中の鉄筋の分極抵抗及び自然電位を測定し，ASTM C 876 の飽和硫酸銅基準で示される [6]，-350mv より卑の値を示したことによって鉄筋腐食の可能性がみられた後，供試体下面のひび割れをシールし，HEP20 を供試体上面のひび割れから注入ガンによって注入した。その後再度暴露を継続した。供試体の作製概要を**図-7** に示す。

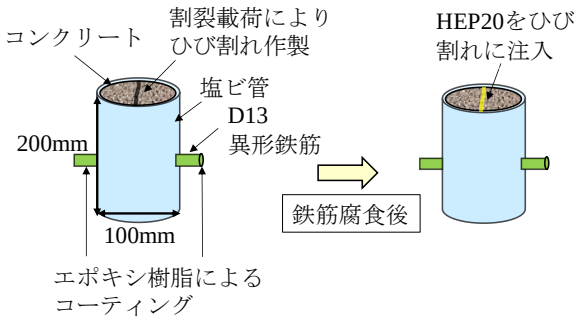


図-7　供試体作製概要

#### (2) 供試体暴露試験

供試体暴露試験は，北海道増毛町にある暴露試験場にて実施した。暴露試験場は日本海に面し，常時塩分が飛

表-2　コンクリート配合

| セメントの種類 | Gmax (mm) | W/C (%) | s/a (%) | 単位量(kg/m$^3$) | | | | スランプ (cm) | 空気量 (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | W | C | S | G | | |
| 普通ポルトランド | 20 | 50 | 46 | 158 | 316 | 824 | 990 | 8±2.5 | 4.5±1.5 |

来する環境にある。暴露試験場の位置及び状況を，**図-8** 及び**写真-1** に示す。

**図-8　暴露試験場位置図**

**写真-1　暴露試験場状況**

暴露試験場の飛来塩分量は，土研法により 2015 年 10 月から 1 年間調査した結果，12.0mg/dm$^2$/day であった。また，コンクリート標準示方書に示される式 [7]を用いたコンクリート表面塩化物イオン濃度は 11.4kg/m$^3$ であった。示方書に示される汀線付近 9.0 kg/m$^3$ の値よりも高く，暴露試験場は厳しい塩害環境下にあることがわかる。また，暴露試験場の気温を測定した結果，2016 年 1 月の日平均気温は-3.4℃，8 月は 22.5℃であった。

暴露を実施した供試体は，ひび割れに塩分を供給するため，ひび割れ面を海側（北西）に向けて設置した。

**(3) 測定方法**

自然電位は照合電極として飽和銀塩化銀電極を用い，分極抵抗は 10kHz~1mHz の範囲で設定した交流インピーダンス法によって測定した。測定頻度については，暴露試験前に 1 回実施し，暴露試験中は半年毎に実施した。

**4.2 試験結果及び考察**

**図-9** に供試体 3 検体の飽和硫酸銅換算による自然電位の測定結果を示す。暴露前は，3 供試体とも-100mv 程度の値を示していたが，暴露試験開始後は，自然電位は徐々に卑の傾向となり，暴露 0.5 年では NO.1 と NO.2 は-300mv 程度の値を示した。また，NO.3 は鉄筋腐食の可能性がある-350mv より卑の-420mv の値を示した。NO.3 は，ひび割れ幅が 0.6mm と大きく，ひび割れからより多くの塩分が鉄筋に到達し，他よりも早く鉄筋が腐食したと推察される。

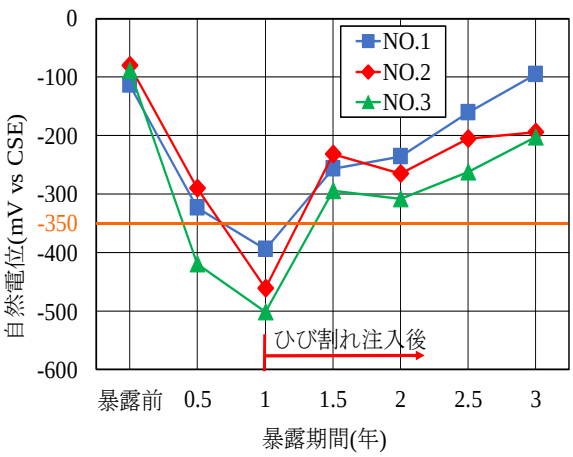


**図-9　自然電位測定結果**

3 供試体とも-350mv より卑の値を示した暴露 1 年において，それぞれひび割れに HEP20 を注入した。ひび割れ注入後 0.5 年となる暴露 1.5 年は，3 供試体とも自然電位が増加し，鉄筋腐食の可能性がある-350mv よりも貴の値を示した。その後も 3 供試体の自然電位は増加傾向となった。

**図-10** に 3 供試体の分極抵抗の測定結果を示す。3 供試体は，暴露前はともに 10000kΩ・cm$^2$ 前後の値を示したが，暴露試験後は分極抵抗値が低下し，暴露 0.5 年は 200kΩ・cm$^2$ 程度，暴露 1 年では 20kΩ・cm$^2$ 前後の値となった。

ひび割れ注入後 0.5 年の暴露 1.5 年では，3 供試体とも分極抵抗値は増加し，200kΩ・cm$^2$ 程度の値を示した。また，暴露 2 年から 3 年は，若干ではあるが増加傾向であった。これは，前述した自然電位とほぼ同様の傾向であり，本補修材の塩分吸着効果によって鉄筋の腐食進行が抑制されたと言える。このことから，塩害劣化には適用

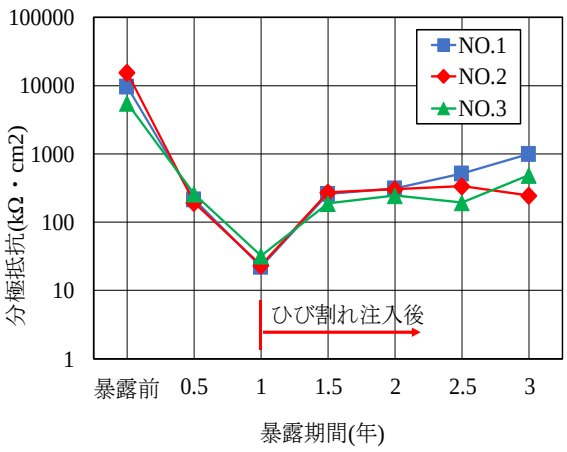


**図-10　分極抵抗測定結果**

されないひび割れ注入工法において，本補修材を注入材に使用することで塩害対策のひとつとして活用が期待できる結果となった。

## 5. プライマー及び鉄筋防錆材として適用した場合の鉄筋腐食抑制効果の検証

### 5.1 試験概要

本補修材を，断面修復工法のプライマー及び鉄筋防錆材として適用した試験施工を実施し，鉄筋腐食抑制効果を自然電位の測定によって検証した。

#### (1) 鉄筋コンクリート構造物

試験施工対象の鉄筋コンクリート構造物は，昭和 60 年代に竣工され，供用およそ 30 年が経過するシールドセグメントによって施工された洞道である。シール材の劣化によって，セグメントのピース間及びリング間の接合部，ならびに継手ボックスから海水が侵入したことによる塩害劣化が生じていた。また，既に補修されている箇所についても再劣化が生じていたことを確認した。

#### (2) 試験箇所

試験施工箇所は 3 箇所とし，コンクリートの浮きが発生していた劣化部，ひび割れが発生していた再劣化部，また比較として健全部においても試験箇所として選定した。各箇所の状況を**写真-2～写真-4** に示す。

**写真-2　劣化部の状況**

**写真-3　再劣化部の状況**

#### (3) 施工概要

断面修復工法は，縦 250mm×横 350mm の断面とし，表層から鉄筋裏までの深さ 50mm のコンクリートをはつり取った。劣化部において，はつり取ったコンクリートの塩化物イオン量は 5.7kg/m$^3$ であった。

**写真-4　健全部の状況**

コンクリートをはつり取った後の鉄筋については，劣化部は全面に錆が発生し，一部断面欠損が生じていた。また，再劣化部においても全面に錆が発生しており，健全部に関しては，部分的に錆が発生している状態であった。鉄筋はディスクサンダーとワイヤーブラシを併用したケレンを施した。

ケレン後，測定に必要となるリード線を鉄筋に設置し，その後，はつり取ったコンクリート面及び鉄筋に HEP20 を 0.25kg/m$^2$ 塗布した。HEP20 の塗布後の状況を**写真-5** に示す。

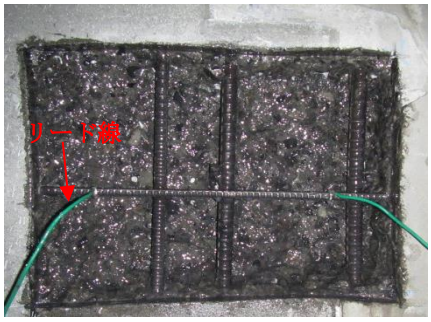


**写真-5　HEP20 塗布後の状況**

塗布後，一般的な断面修復材であるポリマーセメントモルタルにて埋戻した。なお，HEP20 と断面修復材との接着性について，建研式による引張接着試験を実施した結果，1.61N/mm$^2$ であった。

#### (4) 測定方法

測定は鉄筋の自然電位とし，照合電極としては飽和硫酸銅電極を用いた。また，劣化部，再劣化部及び健全部の各配筋にて 60mm または 40mm 間隔の 5 点を測定点とした。**写真-6** に各測定位置を示す。

鉄筋の測定は，断面修復後翌日に 1 回実施し，その後適宜実施した。

### 5.2 試験結果及び考察

**図-11** に 5 点平均による自然電位の測定結果を示す。

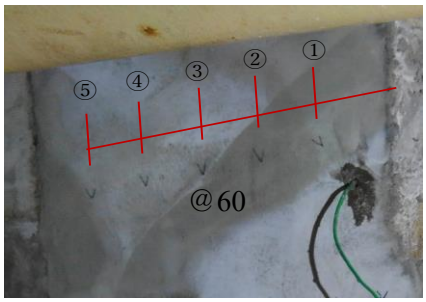


写真-6　測定位置

劣化部では，施工直後は-450mv 程度の値を示したが，時間経過とともに自然電位は貴の傾向となり，2 ヶ月目では，鉄筋腐食の可能性がある-350mv より貴の値となった。施工後 4 ヶ月目には自然電位が-400mv 程度に低下したものの，8 ヶ月目においては-250mv 程度を示し，1 年 2 か月では-200mv 程度と自然電位は高い値となった。これは，本補修材の塩分吸着効果によって，鉄筋の腐食が抑制されたと考えられる。

再劣化部は，施工直後-400mv 程度の値を示したが，劣化部と同様に，自然電位は貴の傾向となり，施工後 4 ヶ月目では-350mv を超える結果となった。さらに，8 ヶ月目においては-200mv 程度を示し，1 年 2 カ月では-150mv 程度と，劣化部と同様に自然電位は高い値を示した。

健全部は，施工直後-300mv 程度の値を示したが，その後時間経過による自然電位の変化はみられなかった。健全部であるため，鉄筋の本補修材の塩分吸着は行われず，施工直後の状態を維持したものと推察される。

これら 3 箇所の比較から，塩害で劣化した箇所の断面修復工法に本補修材をプライマーおよび鉄筋防錆材として塗布することにより，補修後の鉄筋の腐食を抑制する効果があることが確認できた。

## 6. 結論

本研究では，本補修材の塩水浸漬試験による塩分吸着効果，また本補修材を塩害劣化した鉄筋コンクリートの補修用途別に適用した鉄筋腐食抑制効果を，供試体暴露試験及び試験施工により検証した。その結果，以下の知見が得られた。

(1) 塩水浸漬試験により本補修材の塩化物イオンの吸着及び硝酸イオンの放出が確認された。

(2) 本補修材を，ひび割れ先行型ひび割れの影響で鉄筋が腐食した鉄筋コンクリートに注入することにより，鉄筋腐食抑制効果が得られ，塩害劣化には適用されないひび割れ注入工法において，本補修材であれば適用できる可能性を見出した。

(3) 本補修材を，塩害劣化した鉄筋コンクリート構造物の断面修復工法におけるプライマー及び鉄筋防錆材として適用することにより，鉄筋腐食抑制効果が得られた。

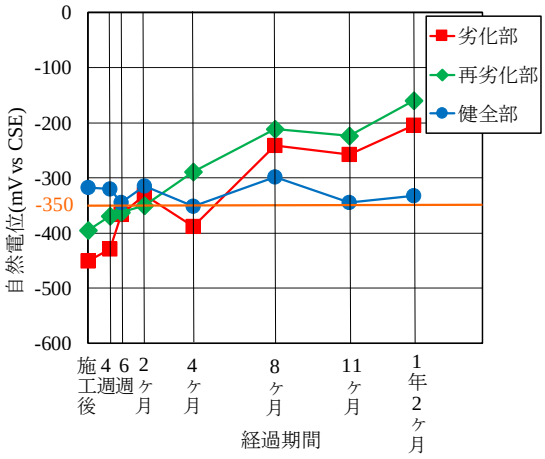


図-11　自然電位測定結果

## 謝辞

本研究を行うにあたり，国土開発工業株式会社の海野尊好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) 国立研究開発法人土木研究所：コンクリート構造物の補修対策施工マニュアル（案），土木研究所資料，第 4343 号，2016.8

2) 武内道雄，須藤裕司，渡辺二夫：飛来塩分環境下に 20 年間暴露したコンクリート供試体に対する亜硝酸系防錆剤の効果，コンクリート工学年次論文集，vol.32，No.1，2010

3) 山田あずさ，西信衛，村上祐貴：厳しい塩害環境下における塩分吸着剤を添加した補修材の鉄筋腐食抑制効果，コンクリート工学年次論文集，vol.38，No.1，2016

4) 千賀年浩，山内匡，横山大輝，伊達重之：塩分吸着剤を混入したエポキシ樹脂の基本的性質，コンクリート工学年次論文集，vol.37，No.1，2015

5) 千賀年浩，山内匡，横山大輝，伊達重之：ひびわれ注入材として用いた塩分吸着剤混入エポキシ樹脂の鉄筋腐食抑制効果の検証，コンクリート工学年次論文集，vol.39，No.1，2017

6) 日本コンクリート工学会：コンクリート診断技術’12[基礎編]，pp.162，2012

7) 土木学会:コンクリート標準示方書[設計編]，pp.157，2012