

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

2013年9月

埼玉大学大学院理工学研究科（博士後期課程）
理工学専攻（主指導教員 睦好 宏史）

真 田 修

要 旨

本研究は、近年、昭和 30 年代から急ピッチで整備された社会資本のうちのコンクリート構造物が、わが国の高度経済成長、人口増加、物流の高度化といった時代背景から、より一層の高耐久性化・長寿命化を求められていることに着目したものである。本研究の目的は、これまで水処理技術に多用されているイオン交換樹脂をモルタルに混和させることによって高耐久性コンクリート材料の開発を実現すべく、このモルタルでの塩化物イオン拡散特性を明らかにすることである。

本論文の構成は、まずは第 1 章で社会資本・インフラが置かれている背景・状況に触れ、イオン交換樹脂の概要を述べ、これまでのイオン交換樹脂を扱った既往の研究を紹介した。

第 2 章では、既往の研究では明らかとされていない、イオン交換樹脂が持つ塩化物の吸着特性（イオン交換能力）、および塩化物の吸着を阻害する要因を 2 種のセメントを使って化学的分析により明らかとした。

第 3 章では、一般的に汎用されているセメントである早強ポルトランドセメント、高炉セメントおよびポリマーセメントモルタルを対象に、イオン交換樹脂を体積混入率にして数パーセント混入させた場合の全塩化物量の変化を電位差滴定法により把握した。また、EPMA による塩分（Cl）の面的な分布の把握を行い、イオン交換樹脂の混入量が多いほど、全塩化物量が多くなること、および塩化物（NaCl 水溶液）の浸漬表面から比較的浅い部分に塩分（Cl）が吸着・固定化されることを明らかにした。

第 4 章では、既に塩分が含有されているコンクリート構造物を模擬したモルタルに、イオン交換樹脂を混入させた補修用モルタルを貼り付ける実験を行い、間接的ではあるが、イオン交換樹脂が塩分含有モルタルの内部に存在する塩化物イオンを補修用モルタル側へ移動させる働き・特性があることを全塩化物量の定量および EPMA による塩分（Cl）の面分析によって明らかにした。

第 5 章では、第 3 章から得た知見をもとに、既存の界面吸着理論を用いて、塩分浸透実験によって得られた経時的な全塩化物量のある程度の精度でシミュレーションできないものの検討を数値解析により行い、イオン交換樹脂が混入されたモルタルでの新たな塩分浸透予測モデルを提案したことを述べた。

第 6 章では、第 3 章および第 4 章の結果から、イオン交換樹脂が混入されたモルタルが補修材料として用いられる場合を想定し、鋼材の腐食環境へ与える効果を検証した。具体には、ミクロセル腐食およびマクロセル腐食の発生を模擬した供試体を作製し、乾湿繰返し環境のもと、経時的に自然電位、分極抵抗、腐食電流密度、コンクリート抵抗（比抵抗）を計測把握した上で、イオン交換樹脂を混和させたモルタルは塩分含有モルタルに配置される鋼材の腐食環境を改善する特性を有することを明らかにした。

第7章では、第6章までの室内試験結果を基に、実構造物における補修（断面修復）工事でイオン交換樹脂入りポリマーセメントモルタルを試験的に施工した内容を詳述し、補修用材料としての品質およびワーカビリティには問題が生じていないことを示した。

以上の試験（実験）および検証の結果、イオン交換樹脂が混和された新たなモルタルは、従来のモルタルと比べて、塩化物イオンを吸着すると同時に拡散を抑制でき、補修材として使用される場合における鋼材の腐食発生の可能性をこれまでよりも小さくしえる特性を有するものであることを明らかにした。

目 次

第1章 研究の背景と目的

1.1 本研究の背景	1
1.1.1 背景	
1.1.2 コンクリート中の塩化物と鋼材腐食のメカニズム	
1.1.3 塩害対策の現状	
1.1.4 イオン交換樹脂とこれを用いた既往の研究	
1.2 本研究の目的	15
1.3 本論文の構成	16
【本章の参考文献】	17

第2章 化学的分析によるイオン交換能力と選択性

2.1 化学的分析の概要	20
2.2 早強ポルトランドセメントを用いた化学的分析	21
2.2.1 使用材料および分析手順	
2.2.2 分析結果	
2.3 アルミナセメントを用いた化学的分析および選択性	23
2.3.1 使用材料および分析手順	
2.3.2 分析結果とイオンの選択性	
2.4 本章のまとめ	25
【本章の参考文献】	25

第3章 塩分浸漬試験による塩化物イオン吸着効果の検証

3.1 塩分浸漬試験の概要	26
3.2 供試体の作製、浸漬、圧縮強度およびヤング率	29
3.2.1 供試体の作製および浸漬	
3.2.2 供試体の圧縮強度およびヤング率	
3.3 吸着効果の検証	33
3.3.1 電位差滴定法による全塩化物量の定量	
3.3.2 EPMAによる塩化物（Cl ⁻ ）の面分布	
3.4 イオン交換樹脂の混入量と全塩化物量との関係	36
3.4.1 セメント種別ごとのイオン交換樹脂の混入量と全塩化物量の関係	
3.4.2 早強ポルトランドセメントを使用した場合の経時的な全塩化物量の変動	
3.4.3 高炉セメントを使用した場合の経時的な全塩化物量の変動	
3.4.4 ポリマーセメントモルタルを使用した場合の経時的な全塩化物量の変動	
3.4.5 イオン交換樹脂が吸着可能な塩化物量に対する経時的な吸着割合	

3.5	EPMA による塩化物の分布状況の可視化	57
3.5.1	概要	
3.5.2	供試体の作製, 分析用試料の作製, 分析機器	
3.5.3	早強ポルトランドセメントでの EPMA 結果	
3.5.4	ポリマーセメントモルタルでの EPMA 結果	
3.6	本章のまとめ	65
	【本章の参考文献】	66
 第4章 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		
4.1	効果検証の目的と供試体の要因	68
4.1.1	供試体の作製手順および養生	
4.2	試験方法	73
4.3	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	74
4.3.1	供試体 A タイプで補修用モルタルに早強ポルトランドセメントを 使用したケース	
4.3.2	供試体 B タイプで補修用モルタルに早強ポルトランドセメントと ポリマーセメントモルタルを使用したケース	
4.4	EPMA による塩化物の分布状況の可視化	86
4.4.1	概要	
4.4.2	供試体の作製, 分析用試料の作製, 分析機器	
4.4.3	供試体 B5A1, B5A2 でのケース	
4.4.4	供試体 B5B1, B5B2 でのケース	
4.4.5	供試体 BOA1, BOA2 でのケース	
4.4.6	供試体 BOB1, BOB2 でのケース	
4.5	本章のまとめ	98
	【本章の参考文献】	99
 第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討		
5.1	使用するモデルと解析条件	101
5.1.1	陰イオン交換樹脂が混入されたモルタルにおける見掛けの拡散係数	
5.1.2	解析の概要とモデルの定義	
5.2	固定化係数と塩化物イオンの拡散係数	108
5.3	数値解析シミュレーション結果	108
5.4	本章のまとめ	115
	【本章の参考文献】	116

第6章 イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 —鋼材の腐食度診断—

6.1 診断の目的・概要	117
6.2 使用機器と腐食環境条件，診断結果の評価・判断基準	118
6.2.1 使用機器	
6.2.2 腐食環境条件および測定値の評価・判断基準	
6.2.3 コンクリート抵抗（比抵抗）値への陰イオンの極限モル伝導率の影響	
6.3 配合および供試体	122
6.3.1 配合	
6.3.2 ミクロセル腐食への抵抗性の検証のための供試体	
6.3.3 マクロセル腐食への抵抗性の検証のための供試体	
6.4 ミクロセル腐食に対する腐食度診断の結果	125
6.4.1 診断状況	
6.4.2 自然電位	
6.4.3 分極抵抗および腐食電流密度	
6.4.4 コンクリート抵抗（比抵抗）	
6.5 マクロセル腐食に対する腐食度診断の結果	138
6.5.1 診断状況	
6.5.2 自然電位	
6.5.3 分極抵抗および腐食電流密度	
6.5.4 コンクリート抵抗（比抵抗）	
6.6 本章のまとめ	151
【本章の参考文献】	152

第7章 断面修復材料としての実用化（施工）に要する基本的な 性能照査および試験施工

7.1 断面修復材料としての性能照査項目	155
7.1.1 断面修復工と性能照査項目	
7.1.2 配合	
7.2 性能照査試験結果	156
7.3 イオン交換樹脂の混入量と性能照査試験結果	157
7.4 試験施工の対象構造物と試験施工条件	158
7.4.1 試験施工対象構造物	
7.4.2 試験施工条件	
7.5 試験施工状況	160
7.6 本章のまとめ	163
【本章の参考文献】	163

第 8 章 結論	165
別添関係資料	169
謝辞	188

第1章

研究の背景と目的

1.1 本研究の背景

1.1.1 背景

我が国では、第二次世界大戦後、国土の復興と経済発展のために社会資本整備が最優先して推進された。その代表的・象徴的な事例としては、1964年（昭和39年）に開催された東京オリンピックのためのインフラ整備があげられる。空港や港湾、高速交通網等の公共インフラの整備が急ピッチで進められ、高速道路や新幹線に供される公共インフラ、すなわちコンクリート構造物および鋼構造物の建設ラッシュに沸いた。しかし、当時は現在のような機械化が進んでおらず、高度な情報通信網が整備されていなかったために、実態としては、人海戦術的な施工体制、良質な建設材料の調達困難等の問題点も抱えていた。一方、この我が国の急激・急速な高度経済成長に関して、周辺諸国は驚き、特にアジア圏諸国からは「Look East」、すなわち「日本を見習え」というキャッチフレーズが流行した。

しかし、戦後の復興を象徴するような人口増加、貨物輸送の増大といった社会現象とは裏腹に、社会資本として使用された建設材料はけっして良好なものばかりではなかった。コンクリート構造物は、海砂・海砂利の使用、あるいは、海洋波浪を直接的に被ることによる塩害、運送業の発達・成長による交通需要量の拡大と車両大型化による構造的な負担の増加、アルカリ骨材反応による損傷、中性化の促進等の問題を抱えるようになり、各管理者はその対応に迫られてきた（[1], [2]）。具体的な課題の事例としては、山陽新幹線トンネルでのコールドジョイント部でのコンクリート塊の落下、国道揖斐川橋での鋼橋部材の破断といったものが挙げられ、これらが象徴するように、戦後から高度経済成長時期にかけて整備された公共インフラ、特にコンクリート構造物および鋼構造物の老朽化は、構造部材・非構造部材の違いを問わず著しく進行していると考えられ、潜在的な“落下・崩落の予備軍”は少なくないと思料される。



図－1.1 関東地方，中部地方，北陸地方における塩害環境の概念図（出典：GoogleMap）

周囲を海に囲まれているわが国にとって，社会基盤の劣化問題の要因のひとつとしてあげられるのが塩害[3]である。図－1.1 に，わが国の中でも，関東地方，中部地方，北陸地方での塩害環境をイメージする概念および社会基盤の一つである高速道路網を示す。起伏に富んだ国土地形であるわが国での社会基盤を整備する環境としては，常に経済性と利用環境が重要視されるため，自然環境が厳しい位置に建設せざるをえない場合が少なくない[4]。塩害とは，鉄筋コンクリート構造物内部に存在している塩化物イオン，もしくは外部より塩化物イオンがコンクリート内を拡散移動し，酸素と水分の鋼材位置への供給が併発されることにより，構造物内の鋼材を腐食させ劣化させる現象である。鋼材の腐食によって，鋼材自体の品質や強度などを低下させることにつながり，腐食膨張を引き起こしコンクリートのひび割れ，剥離，剥落を起こす[5]。さらに，そこから酸素や水分などを容易に透過させるため，構造物の劣化を加速度的に進行させる。そのため，結果として著しい耐力の低下，供用年数の短命化をもたらす。

写真－1.1 (a) ～ (d) に，社会基盤のうちの道路橋（実構造物）における塩害による劣化事例を紹介する。ここに示す道路橋は供用後 40 年以上経過しているもので，塩害環境・要因で分類すると，(a) は建設時に海砂・海砂利を使用したことによるもの，(b) および (c) は凍結防止剤散布によるもの，(d) は海水を直接被ることによるものである。

第1章 研究の背景と目的



(a) 橋梁上部構造での事例



(b) 橋梁壁高欄部での事例
(中日本高速道路株式会社より提供)



(c) 橋梁桁端部での事例
(中日本高速道路株式会社より提供)



(d) 橋梁下部構造での事例
(中日本高速道路株式会社より提供)

写真－1.1 道路橋における塩害劣化事例

なお、コンクリート標準示方書[6]では、塩害によるコンクリート構造物の劣化は、部材の性能低下の観点からすると、鋼材に腐食が発生するまでの潜伏期、鋼材の腐食発生からコンクリート自体のかぶり部分表面にひび割れが顕在化するまでの進展期、その後に急激に性能が低下する加速期・劣化期を迎えるといった劣化過程が明記されている。しかしながら、各管理者にとっては予算的な制約や技術的困難さにより、こういったコンクリート構造物全ての抜本的な補修が出来ているとは言い難い状況に置かれていることも事実である。

第1章 研究の背景と目的

これらを背景に、近年、社会基盤をはじめとする各種コンクリート構造物の管理者の間では、「各種点検」、「劣化予測」の重要性が見直され、劣化シミュレーションの不断の見直し、適切な点検による不具合事象の早期発見の重要性が認識され[7]、各管理者が実行に移し始めている[8]。更には、これらの結果から策定される「計画的な補修・補強事業」の実施による長寿命化策（大規模補修や橋梁の架け替えなど）がこれまで以上に必要性が高まり早期の実現が求められていると同時に、合理性や経済性も求められている。特に、経済性の観点では、コンクリート構造物の健全性におけるより一層の長期化が課題であり、ライフサイクルコストの中でも大きなウェイトを占める「造り替え・架け替え」は極力避けられるような対策が求められており、その策の一つとして新たな高耐久性材料が求められている。この高耐久性化のための手段の一つに、近年、イオン交換樹脂を用いる技術が研究されている（[9]，[10]）。以下に、コンクリート中の塩化物と鋼材腐食のメカニズムとイオン交換樹脂を扱った既往の研究について述べる。

1.1.2 コンクリート中の塩化物と鋼材腐食のメカニズム

コンクリート中に含まれる塩化物は図-1.2 に示すように、水和物に固定化された状態で存在する固相塩化物、細孔溶液中を移動する自由塩化物、固相表面がプラスに帯電していることにより表面に吸着されている吸着塩化物の3つの状態に分類される。このうち、鋼材腐食の要因となるのは自由塩化物量のみとなり、他の2種類は直接鋼材腐食に影響を及ぼすことはない。また、水和物に固定化された状態で存在する固相塩化物は、一般的にフリーデル氏塩と呼ばれ、セメント質量の0.4%まで固定化され、鋼材腐食には無関係であるとされている[11]。塩害環境下におけるコンクリート構造物の耐久性について検討する上ではコンクリートのイオン浸透性を評価する必要がある、塩化物イオン濃度を予測する方法として最も一般的なのが Fick の拡散方程式を利用することである。Fick の第一法則を式-1.1 に、拡散方程式を式-1.2 に示す。

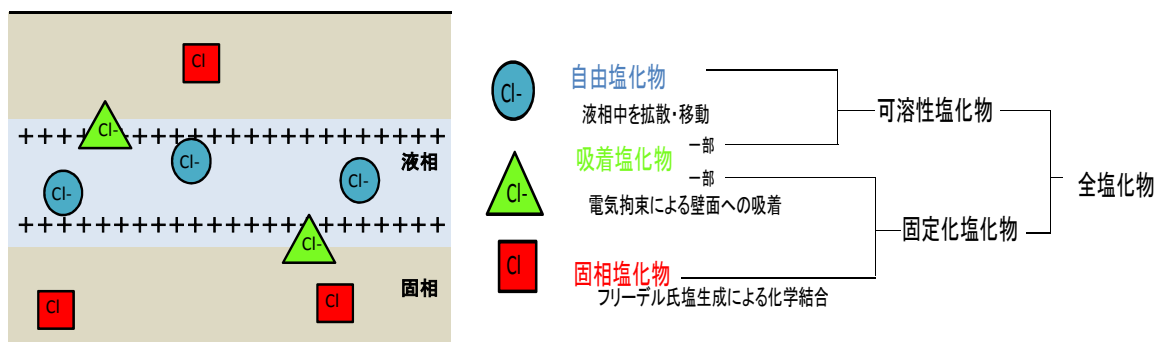


図-1.2 コンクリート中の塩化物の分類

第1章 研究の背景と目的

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_c \left[\frac{\partial^2 D}{\partial x^2} \right] \quad (\text{式}-1.1)$$

C : 液相の塩化物イオン濃度

D_c : 塩化物イオンの拡散係数

x : コンクリート表面からの距離

t : 時間

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right] + C(x, 0) \quad (\text{式}-1.2)$$

C(x, t) : 深さ x (cm)、時刻 t (年) における塩化物イオン濃度(kg/m³)

C(x, 0) : 初期混入塩化物イオン濃度(kg/m³)

C₀ : 表面における塩化物濃度(kg/m³)

D : 塩化物イオンの見かけの拡散係数(cm²/年)

erf : 誤差関数

式-1.1, 式-1.2 における拡散係数 D は本来自由塩化物と固定塩化物を区別し, 自由塩化物のみを評価した実効拡散係数を用いることが望ましいとされているが, 現時点では実用例が少ない。一方, データの蓄積量が多く, 比較的容易かつ設計上の安全側でコンクリート中の塩化物量を推定できる「見かけの拡散係数」が用いられる場合が多い。

また示方書[6]では, 塩化物イオンの見かけの拡散係数について, 普通ポルトランドセメントを使用した場合では式-1.3 を, 高炉セメントを使用した場合では式-1.4 を用いて簡易的に見かけの拡散係数を算出してよいと規定している。ここで, W/C とはモルタルやコンクリート中の水セメント比を表す。

$$\log D = [4.5(W/C)^2 + 0.14(W/C) - 8.47] + \log(3.15 \times 10^7) \quad (\text{式}-1.3)$$

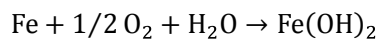
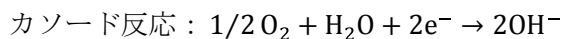
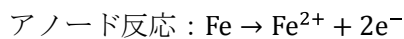
$$\log D = [19.5(W/C)^2 - 13.8(W/C) - 5.74] + \log(3.15 \times 10^7) \quad (\text{式}-1.4)$$

第1章 研究の背景と目的

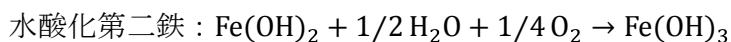
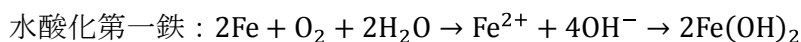
しかし、塩化物量の予測は、コンクリートの品質及び構造物が供用される環境条件の影響を適切に考慮して行わなければならない。

「鋼材の腐食メカニズム」について、コンクリート中の鉄筋は、表面組織またはこれに接する水に溶け込んでいるイオン濃度に不均質な部分があり、そこに電位の差が生じ電流が流れ、化学的に電池が形成される。硬化セメントペーストの中の間隙水を電解質溶液として、鉄筋表面で酸化・還元反応が生じ腐食が進行していく。酸化反応が生じる側をアノード、還元反応が生じる側をカソードといい、腐食は基本アノード側に生じる。

鉄原子がイオン化して Fe^{2+} となり、水に溶け込むと同時に電子を放出するアノード反応と、この電子を受け取って溶存酸素が還元されるカソード反応が互いに等しい速度で次式のように進行する。



腐食反応はアノード反応とカソード反応が組み合わさった反応となり、次式のように水酸化第一鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が鉄の表面に形成されるがこの状態ではまだ不安定なさびであり、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は溶存酸素によって酸化されて水酸化第二鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となる。



水酸化第二鉄が水分子を放出してオキシ水酸化鉄 $\text{FeOOH}(\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O})$ となり、これがいわゆる赤さびである。また、一部は酸化鉄 Fe_3O_4 (黒さび) となり鉄表面に錆層を形成する。これらのさびの体積はもとの鉄の体積の約 2.5 倍になるので、鉄筋周辺のコンクリートを押し上げ、コンクリート側が許容応力の限界に達するとひび割れが生じる (図-1.3 参照)。

第1章 研究の背景と目的

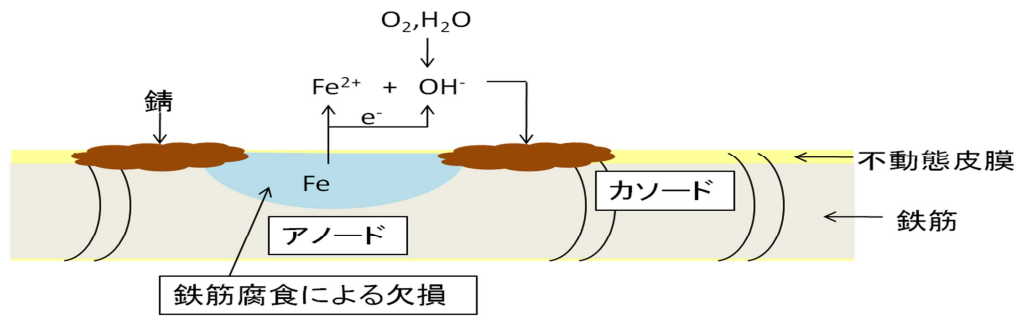


図-1.3 鉄筋の腐食の概要図

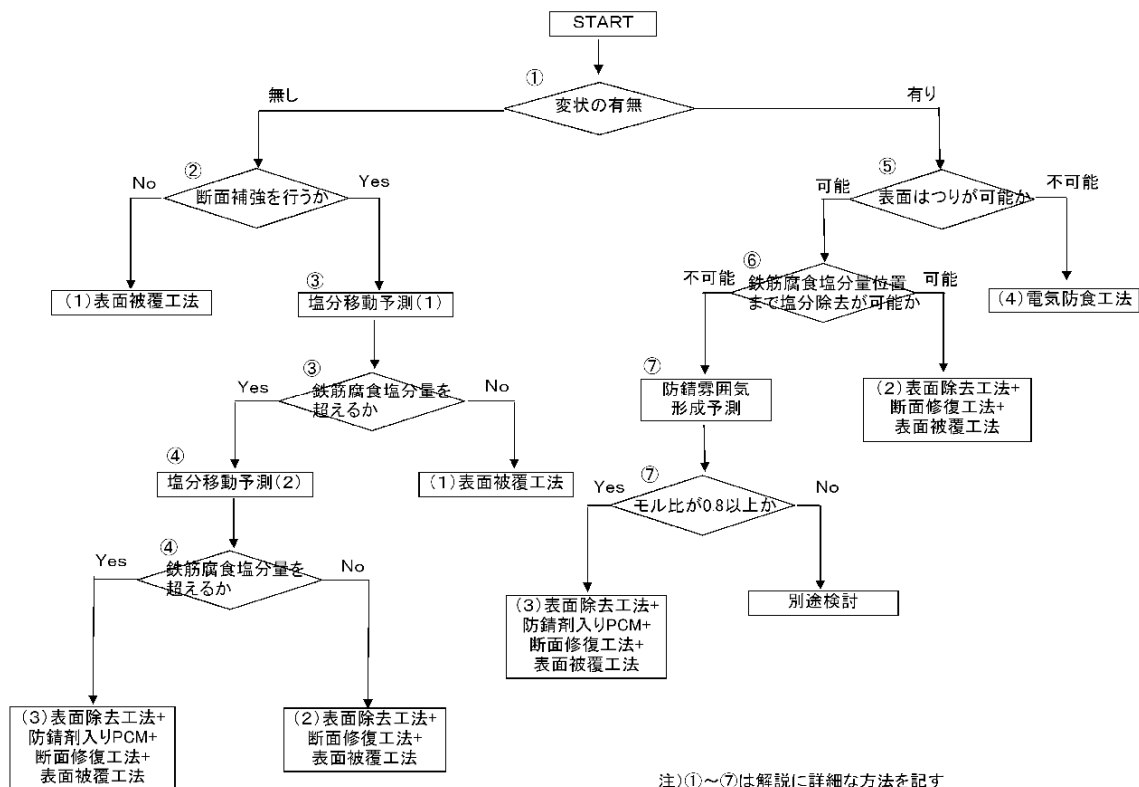
アノード反応、カソード反応の反応式から分かるように、腐食反応においては、種々の電荷をもつイオンや電子が関与している。このことから、腐食が電気化学反応と呼ばれる理由である。

鋼材がコンクリートで覆われていると、水や酸素に触れることから保護されるだけでなく、鋼材の周囲がアルカリ環境となり不動態皮膜が形成される。不動態皮膜とは、厚さ数mm程度の緻密な酸化皮膜[γ - Fe_2O_3 , H_2O]のことで、pH12のアルカリ性で安定している。すなわち、鋼材はコンクリートという保護体と不動態皮膜という保護膜の二つで守られている。しかし、塩化物イオンの拡散やコンクリートの中性化により不動態皮膜が破壊されると鋼材の腐食が開始する。この時、不動態被膜が破壊された部位が陽極（アノード）、健全な部位が陰極（カソード）となるような腐食電池が形成され、陽極から陰極に腐食電流と呼ばれる電流が流れる。腐食の形態はマクロセル腐食とミクロセル腐食に分別することができ、アノードとカソードが明確に区別できるものをマクロセル腐食、アノードとカソードが微視的な領域で形成され区別できないものをミクロセル腐食と呼ばれている。

1.1.3 塩害対策の現状

塩害対策の現状について、高速道路での事例をここに紹介する。中日本高速道路株式会社では、過去の塩害調査事例[12]、塩害対策事例[13]、耐久性の評価事例[14]をとりまとめ、平成20年8月から設計要領[15]に塩害対策の設計思想を明記しており、図-1.4に示すフローで対策を実施している。この設計思想の根幹は、既に塩害を受けたコンクリート構造物に対して、変状が無く断面補強を行う場合、塩分移動予測を行った上で、鉄筋腐食塩分量を超えない場合には、「表面除去工法+断面修復工法+表面被覆工法」としているのに対して、鉄筋腐食塩分量を超える場合には、「表面除去工法+防錆剤入りPCM+断面修復工法+表面被覆工法」としている部分である。

第1章 研究の背景と目的



図－1.4 塩害対策工選定までのフロー

さらに、防錆剤にはこれまでの研究実績・使用実績から亜硝酸リチウムが推奨されているものの、現状では塩化物を吸着して鋼材周囲の防錆雰囲気を形成しえる性能を有する材料は他になく、亜硝酸リチウムが持つ毒性には注意しながら使わざるをえない状況にある。欧米諸国では、この毒性から亜硝酸リチウムの使用を控えてきた歴史もあり、最近では硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) による鋼材の防食特性に関する研究事例が報告されているところである[16]。

補修工事事例の一つには、西湘バイパス耐震補強事業があり、この事業では上述した設計思想を取り込むこと、および鋼材の発錆限界濃度をローカルに設定することで、これまでよりも合理的な塩害対策工を実現できると評価している[17]。ただし、防錆材料そのものには選択性がないような塩害対策フローとなっているに留まっており、新たな混和材[18]や科学系混和材[19]を使った高性能な塩害対策仕様の材料が求められていると言える。

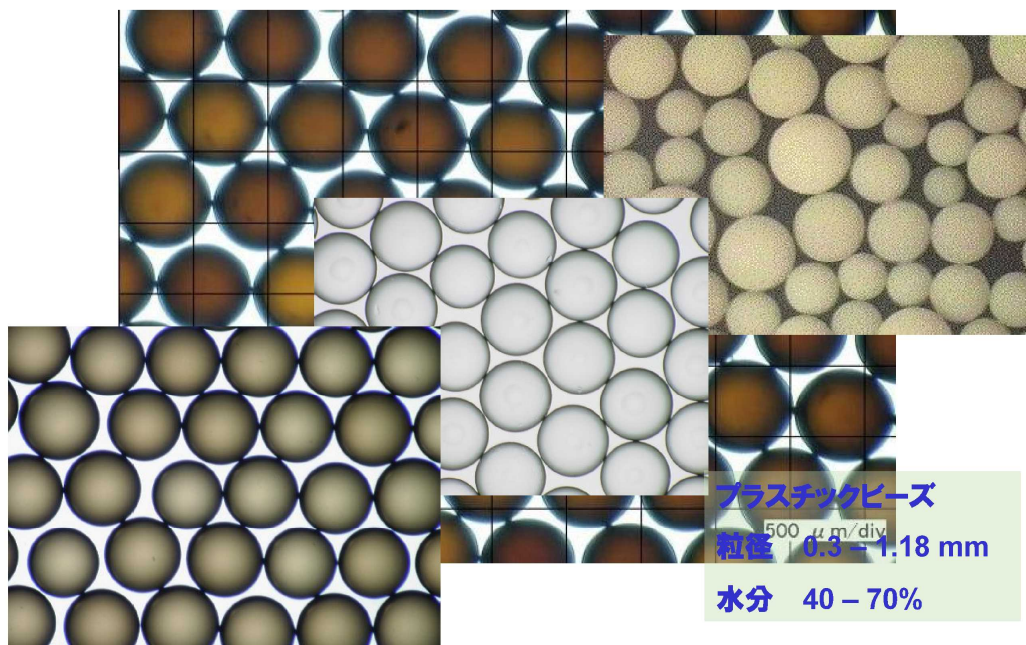
1.1.4 イオン交換樹脂とこれを用いた既往の研究

上述した既往の研究および得られた知見から、本研究は、新設コンクリート構造物の高耐久性化、既存コンクリート構造物の延命化、従来の補修・補強に使われてきた材料がも

第1章 研究の背景と目的

つ負の側面を補完しえる新たな建設材料を開発することを主たる目的としつつ、イオン交換樹脂を用いた高耐久性を有するコンクリートに関する研究として、進めることとなった。

イオン交換樹脂[20]とは、分子構造物の一部にイオン基として電離する構造を持つ合成樹脂の一種である。水などの溶媒中のイオンとイオン交換作用を示すが、その挙動はイオンに対する選択性に従って行われる。しかし、一定量のイオン交換を行ったイオン交換樹脂はイオン交換能力を失ってしまう。イオン交換樹脂は幅広い分野で利用され[20]、特に水処理の業界では、いまや欠くことのできない重要な分離精製の技術として定着している。主な用途として火力発電や原子力発電所の安定した運転及び安全性の確保のために、さらには電子工業関連産業で利用される超純水製造プロセス等が挙げられる。イオン基の性質により陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂に大別され、またその解離性により強酸、弱酸、強アルカリ、弱アルカリに分類される。図－1.5 に示すとおり、イオン交換樹脂は主に直径 1mm 弱の粒状で利用され、その他にも繊維状、液状、膜状のものがある。高分子としての性質により非水溶性であるため、水に溶けない酸・アルカリと見なすこともできる。また、高分子の分子鎖が網目構造を持つことで、水やイオンの浸透が容易となり活性炭などの吸着剤と同様に大きな比表面積を持つ。最も一般的なイオン交換樹脂は、図－1.6 に示すようなスチレンとジビニルベンゼンを材料としている。



図－1.5 イオン交換樹脂

第1章 研究の背景と目的

イオン交換樹脂の構造[19]はこれらを混合して共重合させるとスチレンが重合したポリスチレンの長鎖分子間にジビニルベンゼンが橋を架けた状態になる。この構造は平面的なものではなく上下左右のポリスチレンの長鎖分子間にジビニルベンゼンの架橋で三次元的な網目状を持つものであり、これが樹脂母体の骨格となる。そのためイオン交換樹脂内部は広い比表面積を持つ。イオン交換樹脂はイオンが樹脂内を拡散して交換が行われるため、イオン交換樹脂はイオンが拡散出来るような多孔性である必要がある。架橋剤の量によってこの多孔性を調整することが出来る。更にこれにスルホン酸や4級アンモニウム塩などを官能基として導入することによって陽イオン交換樹脂や陰イオン交換樹脂が出来る。

イオン交換樹脂は、水などの溶媒中のイオンとイオン交換作用を示すが、その挙動はイオンに対する選択性[20]に従って行われる。図-1.7 に示すとおり、イオン交換樹脂はイオン基の性質により陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂に大別され、またその解離性により強酸、弱酸、強塩基性、弱塩基性に分類される。ただし、イオン交換樹脂は母体が持っているイオンではなく、交換されるイオンによって陽イオン交換樹脂(Na, Ca, Mg などの+イオンと交換)、陰イオン交換樹脂(Cl, SO₄ などの-イオンと交換)に分類される。本研究では塩化物イオン(Cl⁻)を樹脂に吸着させたいために、陰イオン交換樹脂の中でも強塩基性を選択した。また、I型はII型と比較して塩基度が高く、化学的に安定していることに加え、交換捕捉が強いという特徴があるため、I型を採用した。

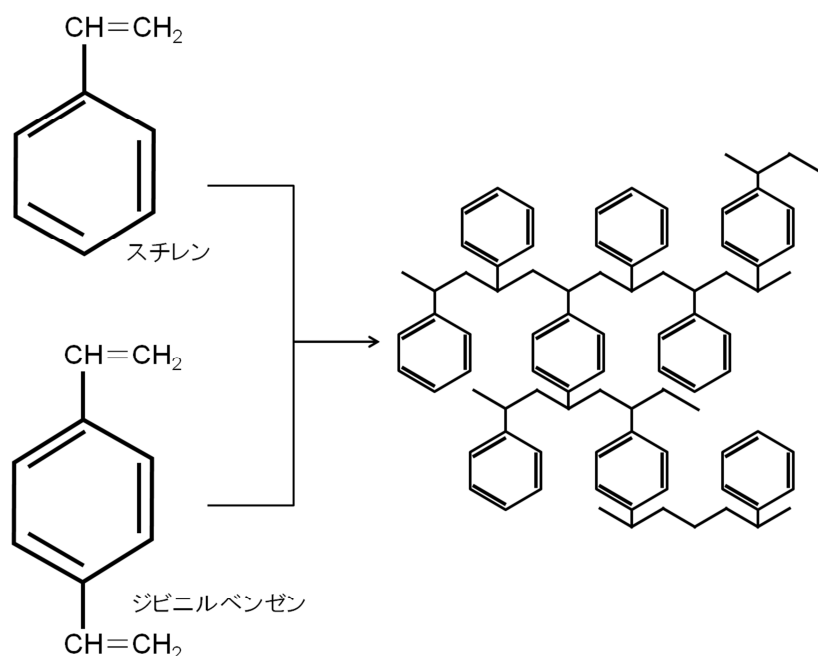


図-1.6 スチレンとジビニルベンゼンの重合体(架橋ポリスチレン)

第1章 研究の背景と目的

陰イオン交換樹脂の原料から製作されるまでの過程・プロセスは、図-1.8 に示すとおり、まず、原料であるスチレン・ジビニルベンゼン等を混合し共重合反応を起こさせ、洗浄、乾燥を経てカチオン交換樹脂用もしくはアニオン交換樹脂用のコポリマー（中間体（Gel型・MR型））が包装される。

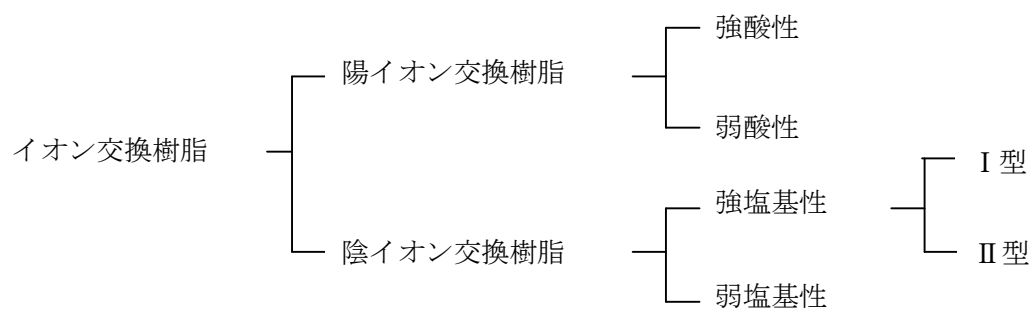


図-1.7 官能基によるイオン交換樹脂の分類

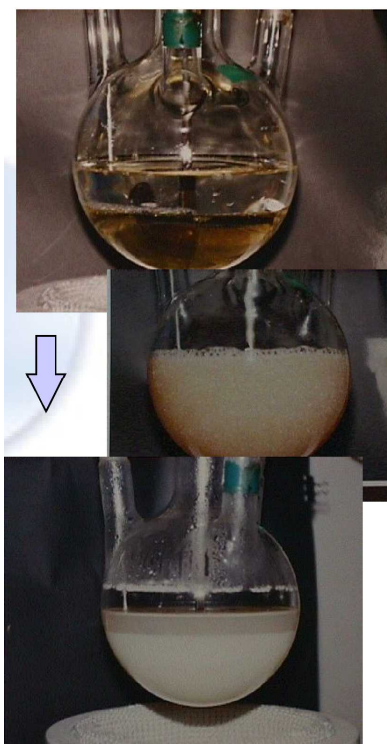
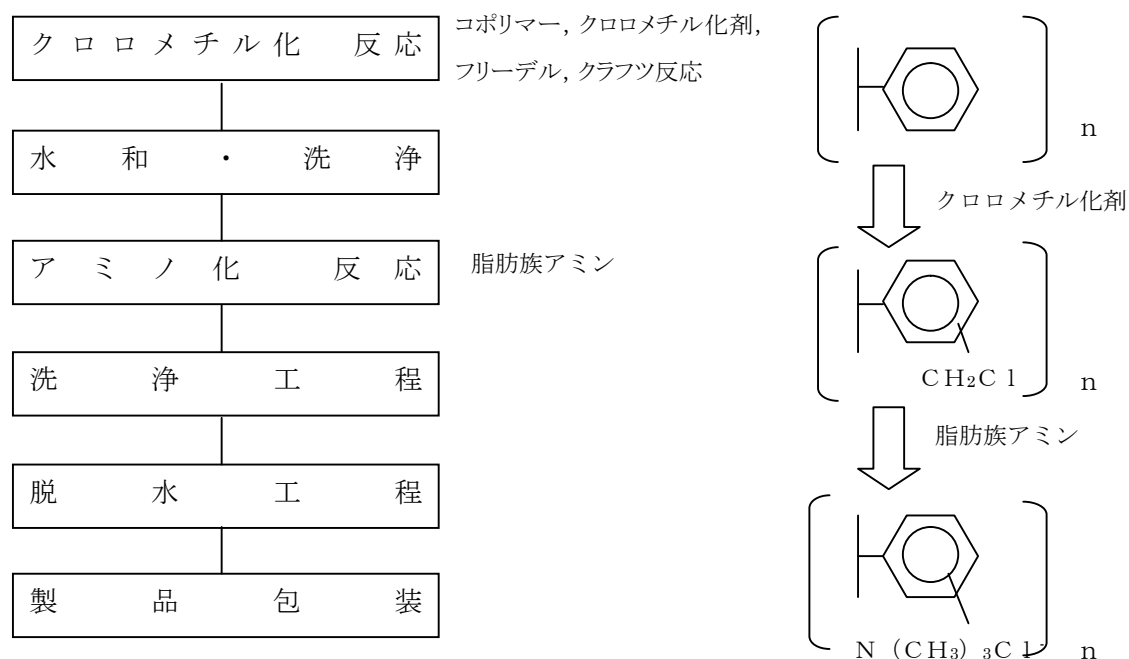


図-1.8 原料混合から共重合反応まで

第1章 研究の背景と目的

次にこのコポリマー（中間体）に官能基を導入してカチオン（陽イオン）交換樹脂もしくはアニオン（陰イオン）交換樹脂が出来上がる。図－1.9 に陰イオン交換樹脂の製造工程を示す。また，本研究で使用した強塩基性陰イオン交換樹脂Ⅰ形はオルガノ株式会社の製品の中でも「強塩基性陰イオン交換樹脂 4002」を使用しており，表－1.1 にその仕様を示す。



図－1.9 イオン交換樹脂の製造工程

表－1.1 強塩基性陰イオン交換樹脂 4002

母体構造	スチレン系
分類	強塩基性・ゲル形
官能基	$-\text{N} \equiv (\text{CH}_3)_3\text{X}$
販売時のイオン形	Cl^- 形
見掛け密度(g/L-R)	約 660
水分保有能力(%)	49～55
総交換容量(eq/L-R)	≥ 1.25
調和平均径(mm)	0.50～0.65
均一係数	≤ 1.2
最高操作温度(℃)	60 (OH-形) 80 (Cl^- 形)
有効 pH 範囲	0～14
用途	純水製造など

第1章 研究の背景と目的

また、写真－1.2 には従来使用されてきた粒状を、写真－1.3 には本研究で実際に使用するために粉末状に加工したものを示す。一般的に工業用水の精製等の目的で使用されているイオン交換樹脂[20]は粒状だが、本研究ではモルタルに混ぜて使用するという条件であるため、元来のイオン交換樹脂が保有する吸着性能を落とすことなく、練り混ぜ性状に配慮して、写真－1.3 のような粉末状に加工して使用した。この加工作業はオルガノ株式会社へ依頼し、粉末の粒度は 300 (μm) のふるいを通った粒子のものを使用するよう調整した。



写真－1.2 粒状のイオン交換樹脂



写真－1.3 粉末状のイオン交換樹脂

イオン交換樹脂を使ったコンクリートに関しての既往の研究としては以下のものがある。

1) 木島らによる研究[22]

コンクリートの風化腐食に対しコンクリートにイオン交換体を混入する方法によりコンクリートの質の改善を行い幾分なりとも防食化をはかることが出来ないか、鉄筋コンクリート建築物の耐久性を高めることは出来ないかとの観点に立ちイオン交換体の利用

第1章 研究の背景と目的

について考察している。イオン交換樹脂を混入したコンクリート試験片を稀硫酸溶液に浸漬した場合のコンクリート片の重量変化及び残渣の重量変化について、イオン交換樹脂を混入したモルタル及びコンクリート片の強度試験について、試験が行われている。結果、以下の知見が得られている。

- ① コンクリートにイオン交換樹脂を混入すると多少強度が落ちるが稀硫酸溶液に浸漬した試験片の重量変化及び残渣の重量変化から見てある程度の防食性があるものと考えられる。
- ② イオン交換樹脂を混入することで鉄筋腐食などに影響する不純物を除去する性質があるため純度を高めることが出来ると思われる。

2) 藤井らによる研究[23]

この研究は、粒状および粉状のイオン交換樹脂およびカルシウムフェライト複合酸化物を使いそれぞれ 1.5～12g を秤量し、これらを蒸留水 100ml 加えて脱塩処理溶液を作った。あらかじめ塩分を含有させたモルタル供試体の一面だけを脱塩処理溶液に浸した後一定期間放置した後、供試体を粉砕しチオシアン酸水銀を用いた吸光光度法で塩素定量試験を行っている。得られた知見は以下のとおりである。

- ① イオン交換樹脂やカルシウムフェライト複合酸化物を用いることで脱塩効果を高めることができる。

3) 松崎(東京大学)らによる研究[24]

この研究は、塩化物イオンによるコンクリート構造物の劣化を防ぐために、吸着剤を混入することでコンクリートの耐久性を向上させることを目的としたものである。まず、吸着剤を混入することで塩化物イオンの浸透抑制に効果があるかを検討するため、普通のモルタル、イオン交換樹脂を混入したモルタルについて、供試体の一面のみを開放した供試体を食塩水に浸漬させて塩化物イオンの浸透試験が行われている。樹脂の混入量は骨材の20%(体積混入率)と置換した。

1 つ目の実験は、海砂を使用した場合など、あらかじめ塩化物がコンクリート中に存在する場合を想定し、イオン交換樹脂を混入していない普通モルタルと、イオン交換樹脂を混入したモルタルの両方について、練り混ぜ水を食塩水(3%)として供試体を作製し、細孔溶液抽出試験を行うことで、鋼材の腐食に直接影響を与える自由塩化物イオン濃度を求めている。2 つ目の実験は、イオン交換樹脂を混入していない普通モルタル、イオン交換樹脂を混入したモルタル、活性炭を混入したモルタルの3 ケースそれぞれにおいて、塩水浸漬試験を行い、塩化物量を測定した。その結果、以下のことが明らかとなっている。

- ① イオン交換樹脂を混入した場合、開放面からの各距離において、全塩化物量の値が混入していない場合と比べて大きくなる。

第1章 研究の背景と目的

② 塩化物イオンの浸透深さはほぼ同じであるという結果が得られた。

これはイオン交換樹脂が細孔溶液中の塩化物イオンを取り込むことで、一時的に濃度勾配が発生し、イオン交換樹脂が取り込んだ分だけさらに外部から塩化物イオンが供給されるためであると考えられる。すなわち、供給される塩化物量が有限であれば、鋼材の腐食抑制に効果があると考えられる。しかし、イオン交換樹脂の効果が表れるのには時間がかかること、その効果が期待したほどではなかったことを考えると、実際に鋼材を腐食させないようにイオン交換樹脂を利用するためにはまだまだ検討が必要であると考えられた。

4) 杉原(埼玉大学)らによる研究[25]

この研究では、鋼材腐食の抑制を目的に塩化物の吸着剤としてイオン交換樹脂をコンクリート内に混入して、鋼材付近への塩化物イオン浸透を抑制する方法に着目した。イオン交換樹脂が塩化物イオンにどのような効果をもたらしているかを検証するために、モルタル中に樹脂を分散させた供試体を作製し2つの実験を行った。セメントの種類はアルミナセメントと早強ポルトランドセメントが使用されている。イオン交換樹脂は細骨材と置換し、体積混入率にして0, 1, 2, 3%を各々混入するものとした。

① 1面開放した供試体を濃度10%NaCl溶液に連続浸漬させる試験が行われた。期間は、1, 2, 3ヶ月とする。測定位置はこの開放された1面の表面から0~15, 18~33, 36~51mmとし、電位差滴定法にて全塩化物量と可溶性塩化物量を分析した。

② 腐食促進試験を行うと同時に、供試体内部に鋼材を配置し10%NaCl溶液に浸漬させ25mAで通電試験を行った。その後、ひび割れ状況や鋼材の質量減少率を測定した。

この2つの試験よりアルミナセメント及び早強ポルトランドセメント共にイオン交換樹脂の混入量が体積率にして1%, 2%の場合、塩分浸透の抑制効果、鋼材腐食効果があるという結論に至っている。

1.2 本研究の目的

本研究の目的は、上述した背景、コンクリート中の塩化物と鋼材腐食のメカニズム、塩害対策の現状、イオン交換樹脂とこれを用いた既往の研究をふまえ、以下を明らかにすることを目的とした。

- 1) イオン交換樹脂がコンクリート中の細孔溶液中に存在する複数のマイナスイオン（硫酸イオン、塩化物イオン）とどういった交換能力（効率）で交換されるのかを明らかにする
- 2) 塩化物イオンとの交換容量を明らかにする
- 3) 塩分浸漬実験により、全塩化物量に関してセメント種別ごと、経時的な変動を把握し明らかにする

第1章 研究の背景と目的

- 4) 補修用コンクリート／モルタルへイオン交換樹脂を混和させることによる塩分含有コンクリート中の塩分を間接的に除塩できることを明らかにする
- 5) イオン交換樹脂が混入されたモルタルでの新たな塩化物の拡散係数を算出し数値解析シミュレーション用のモデルを提案する
- 6) 鋼材の腐食環境へ与える影響を明らかにする
- 7) 補修材料としての実用化に必要な性能を明らかにする

1.3 本論文の構成

本論文の構成は、以下のとおりとした。

第1章「研究の背景と目的」では、戦後の高度経済成長時代から近年に至るまでの社会の出来事や時代背景、社会インフラの整備状況と整備促進の上での課題を述べ、問題提起した。この問題提起に対して社会インフラをはじめとする各種コンクリート構造物の管理者がどのような対応をしているのかを概説した上で、近年の少子高齢化問題や緊縮財政といった新たな課題に触れながら、高耐久性コンクリートに関する既往の研究を紹介し、いまだ明らかとされていないことを述べながら、本研究の必要性和目的を述べる。

第2章「化学的分析によるイオン交換能力と選択性」では、第1章で述べた既往の研究や本研究の目的のもと、イオン交換樹脂の中でも、コンクリート中に存在する各種陰イオンとイオン交換する「陰イオン交換樹脂」の能力を明らかにすべく、化学分析した結果を述べる。また、この化学分析の結果を、「イオンの吸着上の選択性」に照らすことで、コンクリート中の鋼材腐食に影響する塩化物イオンが吸着しえる割合を明らかにしたことを述べる。

第3章「塩分浸漬試験による塩化物イオン吸着効果の検証」では、既往の研究から得られた知見と本論文の第2章までに得られた知見から、陰イオン交換樹脂を体積混入率にして0～3%と変化を付けて複数の立方体形状のモルタル供試体を作製し、その1面から強制的に塩分を浸透させる「塩分浸漬試験」を行い、供試体の浸漬面表面からの深さ方向の全塩化物量の定量とEPMAを行い、陰イオン交換樹脂の体積混入率の増加と供試体内の全塩化物量の増加には相関関係があること、供試体の表層部分(0～10mm)にその多くを吸着することを明らかにしたことを述べる。

第1章 研究の背景と目的

第4章「イオン交換樹脂を用いたモルタルによるコンクリート中の塩化物イオンの拡散（内部から表面方向への拡散および既塩化物含有モルタル中の塩化物の減少効果の検証）」では、第3章までに得られた知見から、陰イオン交換樹脂を補修用モルタルへ混入して、塩分含有モルタルから間接的に塩分を移動させるような特性の有無を全塩化物量およびEPMAで検証した。その結果、陰イオン交換樹脂が混入された補修用モルタルはこの特性を有していることを明らかにしたので、これを述べる。

第5章「イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討」では、第3章で得られた浸漬表面からの深さ方向での全塩化物量の変動から、見掛けの拡散係数を算出し、既往の複数ある吸着理論の中でもLangmuirの吸着等温線を用いて、陰イオン交換樹脂が混入されたモルタルにおける理論的な全塩化物量をある程度の精度で算出できるモデルを構築したので、これを述べる。

第6章「イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 —鋼材の腐食度診断—」では、主に第4章の結果を踏まえて、実構造物で実用化される場合を想定し、イオン交換樹脂混入モルタルが鋼材の腐食度に与える効果を検証した。マイクロセル腐食を模擬した供試体およびマクロセル腐食を模擬した供試体を作製し、自然電位、分極抵抗、腐食電流密度、コンクリート抵抗（比抵抗）について、それぞれの経時的な変化を把握し、第4章での結果と整合が図られることを明らかにしたことを述べる。

第7章「断面修復材料としての実用化（施工）に要する基本的な性能照査および試験施工」では、第6章までの結果を踏まえて、実構造物への適用可能性を探るため、社会インフラの中でも高速道路の維持管理で運用されている要領に従い、断面修復材料としての性能確認試験を行った上で、中日本高速道路株式会社東京支社の協力により試験施工が行われたので、施工性もあわせて、その特徴を述べる。

第8章「結論」では、各章で得られた結論をまとめ、今後の展開を述べる。

【本章の参考文献】

- [1] 堺孝司：インフラ（コンクリート構造物）の環境マネジメント，コンクリート工学，Vol.47，No.9，pp.17-23，2009
- [2] 小川篤生：NEXCO 西日本における高速道路橋の維持管理の現状と今後の方針，コンクリート工学，Vol.47，No.9，pp.33-36，2009

第1章 研究の背景と目的

- [3] 峰松敏和：塩害，コンクリート工学，Vol.48，No.5，pp.57-60，2010
- [4] 宮内秀敏：高速道路の橋梁建設を考える，コンクリート工学，Vol.47，No.9，pp.62-36，2009
- [5] 加賀谷悦子・五寶光基・野村昌弘：内陸部でのコンクリート構造物の塩害による劣化状況，土木学会第59回年次学術講演会講演概要集，V-252，pp.501-502，2004
- [6] 土木学会：コンクリート標準示方書維持管理編，2007
- [7] 日本コンクリート工学協会：コンクリートのひび割れ，補修・補強指針，2009
- [8] 紫桃孝一郎：道路構造物の維持管理，コンクリート工学，Vol.51，No.1，pp.90-93，2013
- [9] 山口明男・野尻喜好・稲村江里・新井妥子：イオン交換樹脂による硝酸性窒素の除去，埼玉県公害センター研究報告〔17〕，pp.80-84，1990
- [10] 山内澄男・岸本洋：復水处理装置カチオン交換樹脂劣化防止にかかわる研究，三菱重工技術報告，Vol.32，No.1，pp.49-51，1995
- [11] 古川智紀・上田隆雄・郡政人・七澤章：近赤外分光法によるモルタル中のフリーデル氏塩含有量の推定，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.843-848，2008
- [12] 渡辺暁央・小保田剛規・河野成弘：凍結防止剤による下部工の塩化物イオンの浸透性に関する考察，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.741-746，2008
- [13] 齋藤正司・渡辺二夫・青山實伸・武内道雄：塩害環境下のコンクリート橋に適用した各種表面被覆の20年目の評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.771-776，2008
- [14] 青山實伸・丸山大三：厳しい塩害環境下のコンクリート橋の塩分浸透性と耐久性能評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.999-104，2007
- [15] 中日本高速道路株式会社：設計要領第二集橋梁保全編，2008
- [16] Harald Justnes：CORROSION INHIBITORS FOR REINFORCED CONCRETE，International Congress on Durability of Concrete，2012
- [17] 真田修・高木真由子・柳澤博・竈本武弘：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
- [18] 名和豊春：混和材，コンクリート工学，Vol.51，No.1，pp.35-39，2013
- [19] 坂井悦郎：化学混和材，コンクリート工学，Vol.51，No.1，pp.40-44，2013
- [20] オルガノ株式会社：イオン交換樹脂その技術と応用[基礎編]，1985
- [21] 上野博志・武藤保：水溶性アニオン交換樹脂を用いた燃料電池用正極の試作，東京都立産業技術研究所研究報告，第8号，pp.77-78，2005

第1章 研究の背景と目的

- [22] 木島努：イオン交換体と鉄筋コンクリート構造物の風化腐食に関する考察，日本建築学会研究報告，第35号[I]，pp617-620，1955
- [23] 藤井隆史・綾野克紀・阪田憲次：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（平成14年度），pp.541-542，2002
- [24] 松崎拓也：吸着剤を混入したセメント硬化体の塩分遮蔽性，東京大学卒業論文，2003
- [25] 杉原亮：コンクリート中における塩化物イオン浸透抑制に関する研究，埼玉大学大学院修士論文，2010

第2章

化学的分析によるイオン交換能力と選択性

2.1 化学的分析の概要

既往の研究[1]では、イオン交換樹脂 ([2], [3]) によって脱塩効果を高めることが定量的に示されているが、モルタルに含まれている各種イオンとイオン交換樹脂との交換能力などは明らかにされていない。一方、イオン交換上の選択性[3]では、塩化物イオンに比べて硫酸イオンの方がイオン交換樹脂に吸着する力が強い、いわゆる選択性上では優位性があることが知られている ([2], [3])。そこで、イオン交換樹脂はモルタル中に含まれる数種類のイオンとどのような交換容量でもって吸着しているのかを、化学的分析でもって明らかにしようと試みることにした。その手法は、モルタルを練る際に抽出されるうわ水であるブリーディング水を使い、この中にイオン形態で存在する各種イオンをキャピラリー電気泳動法[4]にて分析することとした。

また、元来、硫酸イオンが存在しないセメントにはアルミナセメント (CAC) があるが、これにイオン形態で存在する硫酸イオンなどを分析することにより、ポルトランドセメントとの違いを把握することとした。さらに、アルミナセメントに元来から含まれているアルミン酸イオン ($Al(OH)_4^-$) がはたしてイオン交換樹脂に吸着するのか、アルミン酸イオンと塩化物イオンとでは、イオン交換樹脂への吸着上ではどちらが優位性が高いのかを明らかにすることとした。

さらに、イオン交換樹脂は、どれほどの量の塩化物イオンを吸着できるものなのかが明らかとされておらず、本研究を進める上では、吸着能力を把握する必要がある。そこで、この吸着能力を把握する目的で、イオン交換樹脂 1 g に対しての塩化物イオンの理論上の吸着量を算出した。

2.2 早強ポルトランドセメントを用いた化学的分析

2.2.1 使用材料および分析手順

本節では、早強ポルトランドセメント（HPC）中に含まれる各種イオンがイオン交換樹脂の塩化物（ Cl^- ）吸着に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。表-2.1 に早強ポルトランドセメントの諸元を、表-2.2 にイオン交換樹脂の仕様を示す。水とセメントを $\text{W/C} = 60\%$ で練混ぜ、約 15 分後にブリーディング水をろ過することで、イオンを溶液中に抽出した。得られた溶液に含まれるイオンを JIS 3813-2003 によるキャピラリー電気泳動法[4] で分析した。また、イオン交換樹脂の体積含有率 3% のモルタルを使い、早強ポルトランドセメントから溶出するイオンの全てがイオン交換樹脂に吸着されれば、イオン交換樹脂が持つイオン交換容量の何% を占めるのかを試算した。

表-2.1 早強ポルトランドセメントの諸元

品質項目		単位	試験成績
密度		g/cm^3	3.14
比表面積		cm^2/g	4,560
凝結※	水量	%	30.7
	始発※	h-min	1-50
	終結※	h-min	2-53

※ h-min の h は時間を、min は分を表す

表-2.2 本研究で用いたイオン交換樹脂の仕様

母体構造	スチレン系
分類	強塩基性・ゲル形
官能基	$-\text{N} \equiv (\text{CH}_3)_3\text{X}$
販売時のイオン形	Cl^- 形
見掛け密度※ (g/L)	約 660
水分保有能力 (%)	49~55
総交換容量※ (eq/L)	1.25
調和平均径 (mm)	0.50~0.65
有効 pH 範囲	0~14

※ L は見掛けの容積

2.2.2 分析結果

表-2.3 に早強ポルトランドセメント中のイオンの分析結果を示す。この表-2.3 に示すように硫酸イオン (SO_4^{2-}) が多く含まれており、塩化物イオン (Cl^-) と酢酸イオン (NO_3^-)

第2章 化学的分析によるイオン交換能力と選択性

は定量下限値以下の低い濃度であった。硫黄 (S) の原子量が 32.066AMU, 酸素 (O) の原子量が 15.9994AMU であり, SO_4^{2-} は 2 価のマイナスイオンである。ここで, AMU とは原子質量単位であり, 微小な質量を表す単位である。イオン交換樹脂の官能基に硫酸イオン (SO_4^{2-}) が吸着する際は, 官能基 1 基あたりに硫酸イオン (SO_4^{2-}) は 1 価分だけ吸着する。すなわち, 硫酸イオン (SO_4^{2-}) をイオン交換樹脂に吸着させるにはイオン交換樹脂の官能基は 2 基必要である。イオン交換樹脂の官能基 1 基あたりに吸着する硫酸イオン (SO_4^{2-}) の化学当量は式-2.1 より, 48.03 である。水セメント比が $W/C=60\%$, 硫酸イオン (SO_4^{2-}) の化学当量が 48.03 であるから, 式-2.2 より, セメント 1g から溶出する硫酸イオン (SO_4^{2-}) は, 最大で 0.055meq となる。

$$(32.066 / 2) + 4 \times (15.9994 / 2) = 48.0318 \div 48.03 \quad (\text{式}-2.1)$$

$$(60 / 100) \times (4400 \times 10^{-6}) / 48.03 \times 10^3 = 0.055 \quad (\text{式}-2.2)$$

イオン交換樹脂を体積混入率で 3%混入したモルタルを作製する際の配合は, 後述する第3章で示す表-3.3 中の H3 に相当し, モルタル 1m^3 に含まれるイオン交換樹脂は 32kg であるため, イオン交換樹脂の体積混入率 3%のモルタル 1m^3 から溶出する硫酸イオン (SO_4^{2-}) が, 全てイオン交換樹脂に吸着されると仮定した場合の硫酸イオン (SO_4^{2-}) の吸着量は, 表-2.4 に示す過程で算出され, 吸着可能な Cl^- 量の 25%を占める。

表-2.3 HPC 抽出液中のイオン濃度

$\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/L})$	$\text{Cl}^-(\text{mg/L})$	$\text{NO}_3^-(\text{mg/L})$
4400	< 250	< 250

表-2.4 分析過程での算出手順と吸着量の算出結果

分析過程での算出手順	算出結果
AER の全交換容量	4.0eq/kg-樹脂
モルタル 1m^3 が吸着可能な Cl^-	$32\text{kg} \times 4.0\text{eq/kg-樹脂} = 128\text{eq}$
モルタル 1m^3 から溶出する SO_4^{2-} (最大)	$0.055\text{meq} \times 586\text{kg} \times 1,000\text{g/kg} = 32.2\text{eq}$
SO_4^{2-} の吸着量	$32.2\text{eq} \div 128\text{eq} = 0.25$

第2章 化学的分析によるイオン交換能力と選択性

すなわち、セメント種別が早強ポルトランドセメントでイオン交換樹脂の体積混入率 3% のモルタルの場合、塩化物 (Cl^-) がイオン交換樹脂に吸着可能な交換容量は、本来イオン交換樹脂が吸着できる容量の 75%程度であることが明らかとなった。([6]～[8])

2.3 アルミナセメントを用いた化学的分析および選択性

2.3.1 使用材料および分析手順

先述した「2.2」の結果、早強ポルトランドセメントには塩化物 (Cl^-) よりも選択性が高い硫酸イオン (SO_4^{2-}) が含まれていたため、元来硫酸イオン (SO_4^{2-}) を含有しないアルミナセメントに着目した。使用したアルミナセメントの種別はシマンフォンジュ (CAC-C) とターナルホワイト (CAC-T) とし、分析手順は「2.2.1」と同様で、W/C は 60%とした。

アルミナセメントを使用したモルタルには、「2.2.2」で分析したイオンの他に、アルミナセメント由来のアルミニウム (Al) がアルミン酸イオン ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) の形態で一価のイオンとして存在し、イオン交換樹脂に吸着する可能性があるため、アルミン酸イオン ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) のイオン交換樹脂への吸着性を確認することとした。分析手順は、ブリーディング水をろ過するところまでは「2.2.1」と同様で、得られた溶液をカラムに充填したイオン交換樹脂に通液する過程において、カラム入口溶液と、カラム出口溶液の中に含まれるアルミニウムの定量分析を行う流れとした。カラム入口溶液のアルミニウムより、カラム出口溶液のアルミニウムが少なければ、溶液中のアルミニウム成分がイオン交換樹脂に吸着されたといえる。溶液中の Al は誘導結合プラズマ発光分光分析 (以下、ICP-AES) [5]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スペクトルから元素の同定、定量を行う方法である。

2.3.2 分析結果とイオンの選択性

表-2.5 にイオンの分析結果を示す。この結果から、早強ポルトランドセメントに多量に含まれていた硫酸イオン (SO_4^{2-}) が、アルミナセメントの抽出液中では定量下限値以下の低い濃度であることが明らかとなった。また、表-2.6 にアルミン酸イオン ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) の濃度の測定結果を示す。この結果から、イオン交換樹脂がアルミン酸イオン ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) を吸着することが明らかとなった。さらに、図-2.1 に $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ と Cl^- との選択性を比較した分析のフローおよび結果を示す。攪拌 b 後のイオン交換樹脂へのアルミニウム (Al) の吸着率が 0% となり、塩化物イオン (Cl^-) が優位的に吸着したため、アルミン酸イオン ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) の選択性は塩化物イオン (Cl^-) よりも小さいことが判明し、仮に初期段階でアルミン酸イ

第2章 化学的分析によるイオン交換能力と選択性

オン ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) がイオン交換樹脂に吸着しても塩化物イオン (Cl^-) のイオン交換樹脂への吸着には問題がないことが明らかとなった。([6]～[9])

表-2.5 抽出液中のイオン濃度

セメント	SO_4^{2-} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)
CAC-C	< 250	< 250	< 250
CAC-T	< 250	< 250	< 250

表-2.6 溶液中の $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 濃度

セメント	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (mg/L)	
	AER カラム入口	AER カラム出口
CAC-C	120	0.2
CAC-T	140	0.2

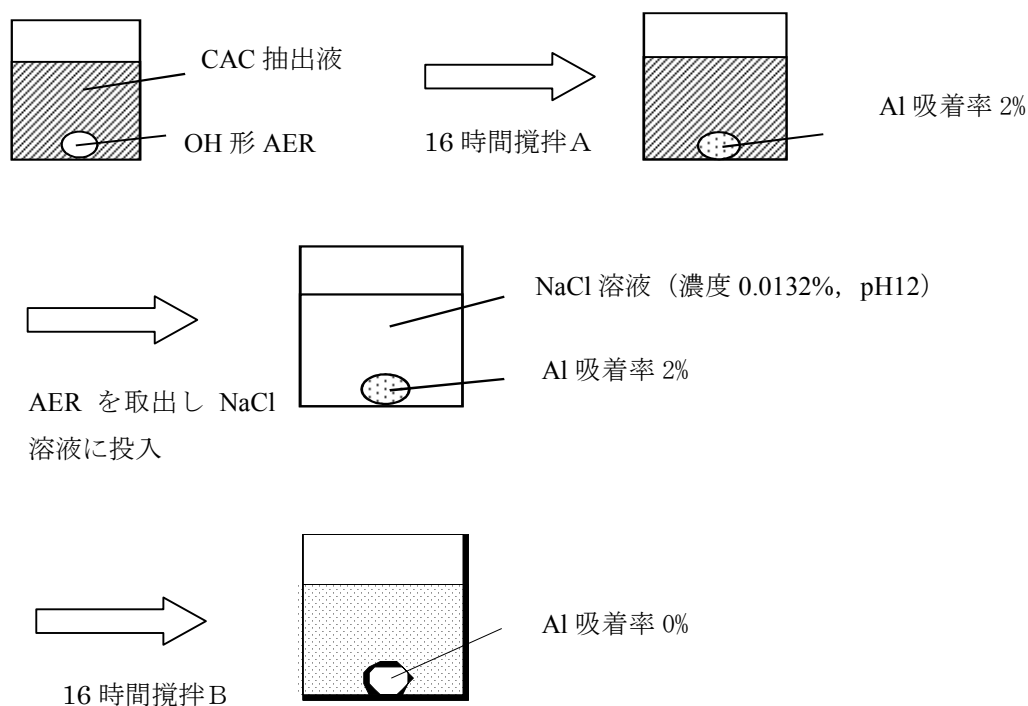


図-2.1 アルミン酸イオン ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) と塩化物イオン (Cl^-) の選択性の比較結果

2.4 本章のまとめ

上述した分析結果から、以下に新たな知見をまとめる。

(1) ポルトランドセメントにイオン交換樹脂を混練した場合、イオンの選択性により、セメント中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) がイオン交換樹脂に吸着されることが懸念されたが、セメントの練混ぜ水を用いた化学的分析試験結果から、イオン交換樹脂が吸着できる全イオン量の約 25% は硫酸イオン (SO_4^{2-}) に占められるが、その他は塩化物イオン (Cl^-) を吸着できることが明らかとなった。

(2) アルミナセメントを用いた場合には、硫酸イオン (SO_4^{2-}) は含まないものの、アルミン酸イオン ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) が含まれている。上記と同様な実験を行った結果、アルミン酸イオン ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) の選択性は塩化物イオン (Cl^-) よりも小さく、仮に初期段階でアルミン酸イオン ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) がイオン交換樹脂に吸着されても、塩化物イオン (Cl^-) と置換されるため、塩化物イオン (Cl^-) の吸着性には問題がないことが明らかとなった。

【本章での参考文献】

- [1] 藤井隆史・綾野克紀・阪田憲次：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
- [2] 和田洋六：よくわかる最新水処理技術の基本と仕組み，(株)秀和システム，pp. 86-87，2008
- [3] オルガノ株式会社：イオン交換樹脂その技術と応用[基礎編]，1985 年
- [4] JIS 3813-2003，キャピラリー電気泳動法，日本工業規格
- [5] JIS K 0102，ICP-AES 分析法，日本工業規格
- [6] Osamu Sanada, Chamila M. Gunasekara, Hiroshi Mutsuyoshi, Nobuhito Inoue : Experimental Study on New Repair Mortar with Ion-exchange Resin aAdmixture to Adsorb Chloride in Concrete Structures, International Congress on Durability of Concrete, 2012
- [7] 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，No.1，pp.742-747，2012
- [8] 真田修：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，プレストレストコンクリート工学会，第 21 回シンポジウム論文集，2012
- [9] 井上喜仁：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特性に関する研究，埼玉大学大学院修士論文，2013

第3章

塩分浸漬試験による塩化物イオン吸着効果の検証

3.1 塩分浸漬試験の概要

第2章では、最も基礎的な部分であるセメント、細骨材、水、イオン交換樹脂を混合した際に生じるブリーディング水を抽出し、イオン交換樹脂が硫酸イオン、塩化物イオン等のイオンとどういった交換能力でもって交換が可能なのかを定量化し明らかにした。一方、イオン交換樹脂のモルタルへの体積混入率の変動と全塩化物量の関係やイオン交換樹脂が塩化物イオンを固定化する割合等が明らかにされていない等の課題が残されている。

本章では、これら解決すべき問題点のうち、イオン交換樹脂がもつ塩化物イオンの吸着特性を明らかにするため、既往の研究[1]を参考に、イオン交換樹脂を混合したモルタル供試体を用いて塩分浸漬実験[2]を行い、圧縮強度試験、弾性係数の測定、硬化時間の計測、電位差滴定法による全塩化物量の定量、EPMAによる塩化物イオンの分布の把握について述べる。塩分浸漬実験に用いたセメントは、既往の研究（[3], [4], [5], [6]）を参考に、早強ポルトランドセメント、高炉セメント、およびポリマーセメントモルタルの3種類とし、イオン交換樹脂の混入率は体積混入率で0%, 1%, 2%, 3%の4種類とした。

早強ポルトランドセメントは太平洋セメント株式会社から、高炉セメントは株式会社ディ・シィから、ポリマーセメントモルタルは株式会社 BASF ジャパンから、それぞれ提供していただいた。その中でも、表-3.1 に本研究で使用したポリマーセメントモルタルである「エマコ S99P」の物性試験の一例を示す。表-3.2 に塩分浸漬試験に用いた供試体の種別および配合を示すが、細骨材には砕砂を用い、練り混ぜ水及び養生水には、通常の水道水では塩化物の混入が確認されたので、供試体の影響を考慮し、カートリッジ純粋器によって精製された純水を使用した。純水を得る過程としては、水道水をカートリッジ純水器中に通水して、カートリッジ純水器中に含まれているイオン交換樹脂によりイオン交換されるというプロセスである。また、早強ポルトランドセメントと高炉セメントについては、水セメント比は 50%, 体積率で骨材は 50%, 空気量を 2%とした。イオン交換樹脂の混入量

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

は、細骨材に置換するものとし、セメント毎に、混入率 0%, 混入率 1%, 混入率 2%, および混入率 3%の、計 4 パターン作製した。

供試体は図-3.1 に示すように寸法は 10cm×8cm×10cm とした。浸漬試験の条件として、溶液は 10%NaCl 溶液を用い、浸漬面は供試体の 1 面だけとし他面はエポキシ樹脂にて被覆処理を施し、浸漬中は浸漬面が下面となるよう容器に入れた。浸漬のサイクルは、「浸漬 1 日+温度 20℃湿度 60%での乾燥 6 日」を 1 サイクルとした。表-3.3 には圧縮強度試験および弾性係数試験の要因を示すが、両試験に供したセメント種別は、上述した塩分浸漬試験に用いたセメント種別に、第 2 章で扱ったアルミナセメントを加えた 4 種類とし、イオ

表-3.1 ポリマーセメントモルタル（エマコ S99P）の物性試験結果例

試験項目		測定値	試験方法
施工軟度（フロー値）		178	JIS R 5201:1997
凝結時間	始発	5 時間 10 分	JIS A 1147:2001
	終結	7 時間 10 分	
硬化収縮性 (%)	材齢 28 日	0.048	JIS A 1129-3:2001
熱膨張性 ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)		1.58	JHS-416-2004
圧縮強度 (N/mm^2)	材齢 28 日	10.8	JIS A 1108:1998
静弾性係数 (kN/mm^2)	材齢 28 日	16.0	JIS A 1149:2001
曲げ強度 (N/mm^2)	材齢 28 日	9.10	JIS R 5201:1997
引張強度 (N/mm^2)	材齢 28 日	3.40	JIS A 1113:1999

表-3.2 塩分浸漬試験に用いた供試体の種別および示方配合

供試体	セメント 種別	単位量 (kg/m^3)			
		セメント	水	細骨材	イオン交換樹脂
H0	早強ポルトランドセメント (HPC)	586	293	1,259	—
H1				1,248	11
H2				1,238	21
H3				1,227	32
B0	高炉セメント (BFS)	586	290	1,259	—
B1				1,248	11
B2				1,238	21
B3				1,227	32
P0	ポリマーセメントモルタル (PCM)	1,750	315	—	—
P1		1,738			11
P2		1,727			21
P3		1,692			32

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

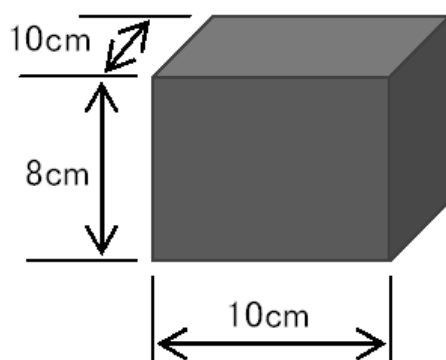


図-3.1 浸漬試験用供試体

表-3.3 圧縮強度試験および弾性係数試験の要因

記号	使用セメント	イオン交換樹脂の 体積混入率 (%)	材齢 (日)
HPC	早強ポルトランド セメント	0, 1, 2, 3	14
BFS	高炉セメント	0, 1, 2, 3	28
PCM	ポリマーセメント モルタル	0, 1, 2, 3	28
CAC	アルミナセメント	0, 1, 2, 3	14
			28

ン交換樹脂の体積混入率は0～3%の4種類とした。また、本研究でイオン交換樹脂の吸着能力を把握する必要がある。吸着能力に使われる指標として総イオン交換容量及び中性塩分能力があり、総イオン交換容量とは湿潤状態の単位樹脂量当たりのイオン交換に関わる全てのイオン交換基数を言い、最も新しい状態の吸着可能な理論値である。中性塩分解容量とは、強酸、強塩基がNaClやKNO₃などの中性塩を分解するよう強酸性や強塩基性のイオン交換樹脂も中性塩を分解しイオン交換する容量のことを言う。したがって、使用中のイオン交換樹脂の場合、「総イオン交換容量＝中性塩分解容量＋弱酸性(弱塩基性)イオン交換容量」となる。

中性塩分解容量の低下はイオン交換樹脂の劣化の目安となる。そして、理論吸着量を求める式として次のようになる。

$$Cl\text{理論吸着量 (g)} = \text{樹脂重量} \times \text{中性塩分解能力} \times 35.5 (Cl \text{ 原子量}) / \text{真比重 (湿潤状態)} / 1000$$

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

しかし、本研究で用いるイオン交換樹脂は湿潤状態ではなく、乾燥状態のものを用いるため次のような式となる。またこの時、塩化物イオン (Cl^-) を吸着することのできる吸着能力は 80%と設定する[7]。

塩化物イオン (Cl^-) の理論吸着量(g) =

樹脂質量×総イオン交換容量(単位乾燥重量) (4.4) ×0.8×35.5(Cl 原子量) /1000

よって、樹脂質量 1g の時の塩化物イオン (Cl^-) の理論吸着量は 0.125g となる。

3.2 供試体の作製，浸漬，圧縮強度およびヤング率

3.2.1 供試体の作製および浸漬

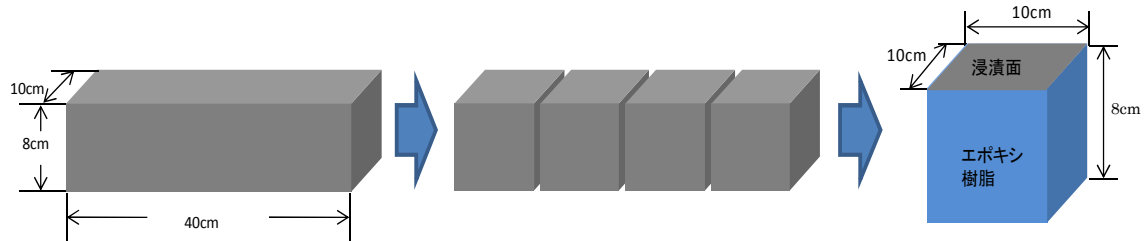
供試体の練り混ぜ手順は図-3.2 に示す。表-3.2 に示された示方配合により計量された細骨材とセメントを 60 秒間空練りし、容器の縁についたセメント、細骨材をかき落とす。次にイオン交換樹脂を混入し、再び 60 秒間空練りを行う。その後、純水を混入させ 60 秒間練り混ぜを行い、再び容器についたものをかき落とし、もう一度 60 秒間練り混ぜる。その後、図-3.3 に示すとおり、モルタルは $10 \times 8 \times 40 \text{ cm}$ の型枠に打設し 1 日後に脱型するまで供試体の蒸発を防止するために表面にラップをする。養生方法は、養生期間を早強ポルトランドセメントは 14 日間、ポリマーセメントと高炉セメントは 28 日間とし、養生環境は 20°C の恒温環境で湿潤養生を行うとした。養生終了後、 $10 \times 8 \times 40 \text{ cm}$ の供試体をコンクリートカッターにて、1 個あたりが $10 \times 8 \times 10 \text{ cm}$ になるように 4 等分にカットした。供試体を 2, 3 日間乾燥させた後エポキシ樹脂によって浸漬面 ($10 \times 10 \text{ cm}$ の面) 以外の面を被覆した。なぜなら、供試体の解放面が一面となり塩化物の浸透が一方向に限定され、イオン交換樹脂の吸着効果を正確に検証するためである。エポキシ樹脂は、無溶剤形エポキシ樹脂塗料(チョスイコート)で、硬化剤と基材とを混ぜ合わせて供試体に塗装する。一回目の塗装後、約一日乾燥させ後にもう一度塗装し、計二度塗りを行った。

浸漬方法として、実構造物がおかれている環境を再現すべく、乾湿繰り返しとした。乾湿繰り返し試験のサイクルは、「乾燥 6 日間+浸漬 1 日間」を 1 サイクルとした。浸漬期間は、28 日 (4 サイクル)、56 日 (8 サイクル)、84 日 (12 サイクル) の 3 ケースとする。浸漬には、濃度 10% の NaCl 水溶液を用いた。実環境中での海水などの濃度は約 3%とされているが、本研究では、高濃度にすることによって短期間でより多くの塩分を浸透させるためにこのような NaCl 水溶液を使用した。供試体を解放面が横向きになるよう設置し NaCl

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

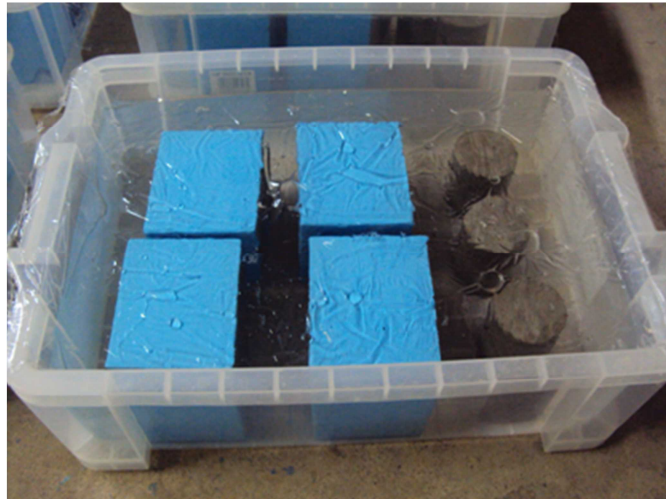


図－3.2 練り混ぜ手順



図－3.3 供試体の作製手順

水溶液を注ぎ込む。水分の蒸発による塩分濃度の変化を防ぐために水面上をラップで覆いふたをした状態にする。浸漬終了後、供試体を設置していた容器を、毎サイクルごとでの塩分濃度を一定にするために洗浄し、容器乾燥後、再び供試体を解放面が横向きになるように設置し乾燥を開始させるという手順を踏んだ。なお、NaCl 水溶液は、毎サイクルごとに取り換えた。写真－3.1 にその状況を示す。



写真－3.1 浸漬状況

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

3.2.2 供試体の圧縮強度およびヤング率

さらに、イオン交換樹脂を混入させたモルタルの圧縮強度および弾性係数について、表－3.2 の配合ごとに、早強ポルトランドセメント使用で材齢 14 日時点の供試体（記号：HESPC(14d)）、高炉セメント使用で材齢 28 日時点の供試体（記号：BFS(28d)）、アルミナセメント使用で材齢 14 日および 28 日の供試体（記号：CAC(14d)、および CAC(28d)）およびポリマーセメントモルタル使用で材齢 28 日の供試体（記号：PCM(28d)）で、JIS A 1108 による試験を行った。

表－3.4～表－3.6 に圧縮強度とヤング率の結果を示すが、早強ポルトランドセメント使用が表－3.4、高炉セメント使用が表－3.5、ポリマーセメントモルタル使用が表－3.6 である。各表の比率は、イオン交換樹脂未混入の場合の圧縮強度とヤング率を 100%とした時の、イオン交換樹脂 1%～3%混入されている条件での圧縮強度とヤング率の増減を表している。

表－3.4 圧縮強度とヤング率(早強ポルトランドセメント使用モルタル)

	樹脂未混入	体積率 1%	体積率 2%	体積率 3%
圧縮強度(N/mm ²)	48.8	47.8	44.0	41.6
比率(%)	100	97.9	90.0	85.1
ヤング率(GPa)	26.8	23.9	21.5	21.3
比率(%)	100	89.2	80.2	79.5

表－3.5 圧縮強度とヤング率(高炉セメント使用モルタル)

	樹脂未混入	体積率 1%	体積率 2%	体積率 3%
圧縮強度(N/mm ²)	42.8	40.1	40.4	31.4
比率(%)	100	93.7	94.6	73.5
ヤング率(GPa)	23.4	21.1	19.5	16.7
比率(%)	100	90.2	83.3	71.4

表－3.6 圧縮強度とヤング率(ポリマーセメントモルタル)

	樹脂未混入	体積率 1%	体積率 2%	体積率 3%
圧縮強度(N/mm ²)	38.7	35.5	31.8	31.6
比率(%)	100	91.9	82.3	81.7
ヤング率(GPa)	19.5	19.2	17.3	19.0
比率(%)	100	98.5	88.9	97.4

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

本結果から、各セメント共にイオン交換樹脂が未混入の場合の圧縮強度が一番大きく出ていることが明らかとなった。イオン交換樹脂が混入されている供試体では、混入量が増加するにつれ圧縮強度・ヤング率は低下する傾向があることが分かった。この原因として、イオン交換樹脂が細骨材とは違う働きをしているためだと考えられ、母体とイオン交換樹脂との界面の滑りによる強度低下であると考えられる。本研究では、体積混入率 1~3%と少量を混入させたので圧縮強度に著しい低下は見られなかったが混入量をより多く混入させると強度低下が進む可能性がある。

図-3.4 にイオン交換樹脂の体積混入率と圧縮強度との関係を示す。各セメントとも、イオン交換樹脂の増加に伴い圧縮強度が同等か僅かに低下することが明らかとなった。イオン交換樹脂の体積混入率 0%と 3%との比較において圧縮強度の変動の大きい順としては、アルミナセメント>早強ポルトランドセメント>高炉セメント>ポリマーセメントモルタルとなった。

図-3.5 にイオン交換樹脂の体積混入率と弾性係数との関係を示す。各セメントとも、イオン交換樹脂の増加に伴い、弾性係数が同等か僅かに低下することが明らかとなった。イオン交換樹脂の体積混入率 0%と 3%との比較において弾性係数の変動の大きい順としては、アルミナセメント>早強ポルトランドセメント>高炉セメント>ポリマーセメントモルタルとなった。本結果の要因の一つとしては、イオン交換樹脂が細骨材とは異なる働きをしているため、セメント硬化体とイオン交換樹脂との界面に滑りが生じている可能性が考えられる。なお、イオン交換樹脂を混入させたポリマーセメントモルタルについて、

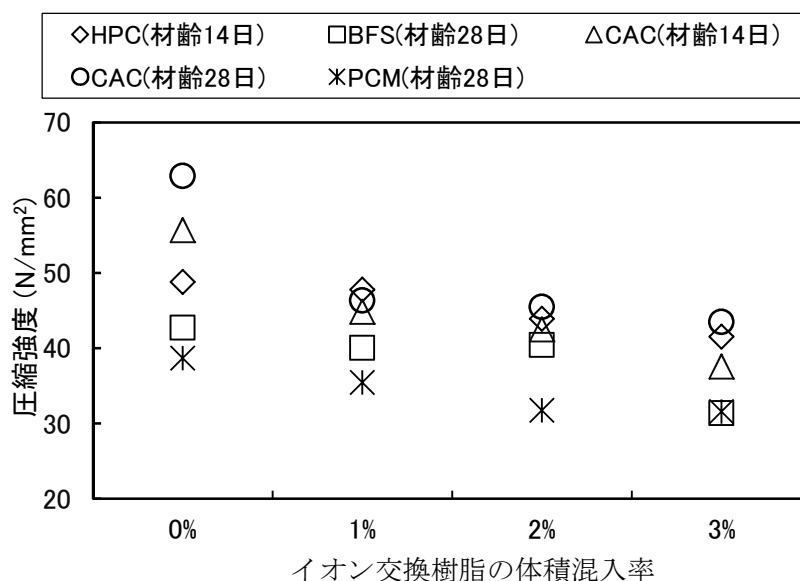


図-3.4 イオン交換樹脂の混入率と圧縮強度

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

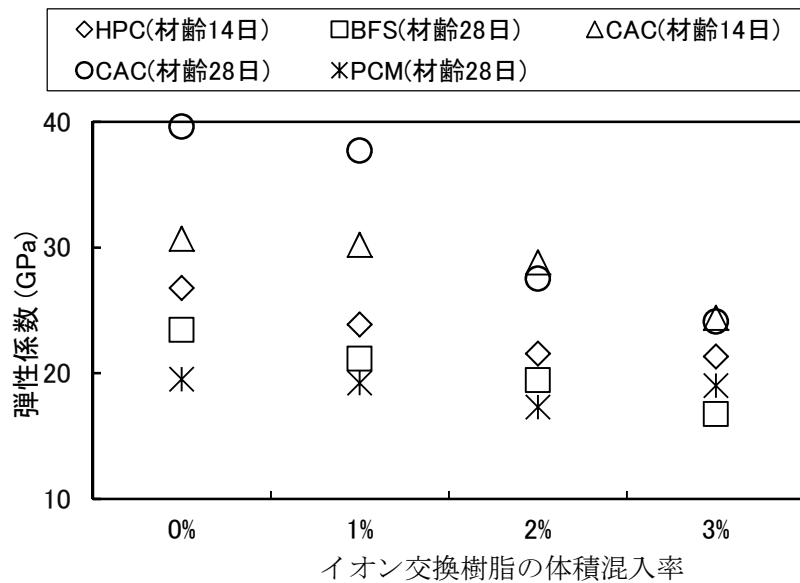


図-3.5 イオン交換樹脂の混入率と弾性係数

凝結試験を JIS R 5201-1997 により行った結果、凝結の始発が 3h-15mm、凝結の終結が 4h-45mm となり、コンクリート標準示方書【規準編】の規準[8]を満足した。

3.3 吸着効果の検証

モルタル供試体や実構造物における塩化物イオンの浸透や拡散を扱った既往の研究 ([9], [10], [11], [12]) では、それぞれがおかれた環境条件の違いによって塩化物量がばらつくことが指摘され、全塩化物量を真に正確に定量することは困難である。そこで、本研究では、塩分浸漬試験により検証する項目として、一つ目は電位差滴定法による全塩化物量とし、測定手法は JCI 法を用いることとした。測定時期は材齢 28 日、56 日、84 日とした。ここでいう材齢とは、浸漬・乾燥の繰返しによる材齢を意味する。藤井らの研究[1]では、「3.1」で述べた供試体および浸漬試験条件のもと、浸漬面の表面からの深さと全塩化物量との関係を述べているが、本章では、これらの関係に限らず供試体間および経時的な全塩化物量の変動から、イオン交換樹脂がもつ塩化物 (Cl^-) の吸着効果について明らかにするものである。なお、測定に用いる試料は、供試体の塩分浸透面の表面から 0~10mm, 13~23mm, 26~36mm, 39~49mm の各層分をスライスカットし粉碎して作製した。

検証項目の二つ目は、吸着効果の可視化を目的に、「JSCE-G574-2005 EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法(案)」[13]に基づいた電子線マイクロアナライザ (以下、「EPMA」とした。供試体は「3.1」で述べた供試体および浸漬条件のもとに作製されたものを用い、測定時期は材齢 84 日時点とした。分析にかけた供試体に用いたセメント種別は、

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

早強ポルトランドセメントとポリマーセメントモルタルで、配合は表-3.2 中の H0, H3, P0, P3 の4種類とした。

3.3.1 電位差滴定法による全塩化物量の定量

図-3.3 で示したように切断された直方体を以下の(1)～(2)の手順で分析用試料を作製した。

(1) 分析試料の準備

初めに、側面に塗装したエポキシ樹脂(チョスイコート)を除去するために側面4面を切断する。その後、開放面から10mm毎に切断し、0～10, 13～23, 26～36, 39～49mmの4種類とした。このとき、コンクリートカッターの刃の厚さによって失われることを考慮し失われる部分を3mmとった。また、開放面に付着している塩化物を考慮しないために表面をエタノールで拭いた。分析試料を製作する前に、粉碎に使用する鉄乳鉢(写真-3.2)、粉碎用ミル(写真-3.2)をエタノールで清掃する。その後、カットしたモルタルブロック(100×100×10mm)を、鉄乳鉢を用いて約5mm以下に砕いた後に、更に粉碎用ミルを用いて粉碎する。その後149 μ mのふるいに通し、通過した粒子を試料とし密閉保存しておく。

(2) 測定方法

本研究の塩化物量の分析は、日本コンクリート工学会(以下、「JCI」)の「コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに基準(案)」に記載されている「JCI-SC4 硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」(以下、「JCI法」)[14]に準拠して行った。

JCI法では、分析方法としては、「塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法」、「クロム酸銀-吸光光度法」、「硝酸銀滴定法」の3種類の塩分分析方法があげられている。本研究ではこのうちから「塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法」を採用し全塩化物量の分析を行うこととし、以下に使用した試薬、装置、および器具を示す。

「試薬」は、N/100 硝酸銀溶液・硝酸溶液(1N)とした。「装置および器具」として、塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法装置(写真-3.3 参照)、吸引濾過装置一式(真空ポンプ、吸引濾過瓶、ブフナー漏斗、濾紙:内径70mm, 5種C)(写真-3.4 参照)、水(純水)、ビーカー(300ml, 500ml)、時計皿、ホールピペット(5ml, 10ml)、ピペッター、メスシリンダー(100ml)、pH試験紙、メスフラスコ(200ml)、マグネットホットスターラー(写真-3.5 参照)、撈拌子、はかり、やくさじを使用した。

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証



写真-3.2 ふるい，粉碎ミル，鉄乳鉢



写真-3.3 塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法装置



写真-3.4 吸引ろ過装置一式



写真-3.5 マグネットホットスターラー

3.3.2 EPMA による塩化物 (Cl^-) の面分布

EPMA とは、Electron Probe Micro Analyzer（電子線微小部分分析装置）の略で、コンクリート試料の表面に細かく絞った電子線を照射し、試料を構成する原子から放出される元素特有の X 線を利用して、試料に含まれている元素に関する情報を特定する分析装置である。得られる情報としては、元素の種類(定性分析)と含有量(定量分析)などがあり、さらに化合物の推定(状態分析)も分析可能である。また、EPMA による分析には点分析と面分析の二種類の方法がある。点分析では、電子ビームを試料表面の 1 点に照射し、その点の元素分析を行なう。実用例としては、アルカリシリカ反応の発生が疑われるコンクリートについて、空隙を充填していたゲル状物質の分析などに用いられる。面分析では、試料表面の任意の範囲を基盤目状に区切り（1 つの目をピクセルと呼ぶ）、各ピクセルの元素分析を連続的に行なうことで、面内の元素の濃度分布に関する情報を得ることが出来る。

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

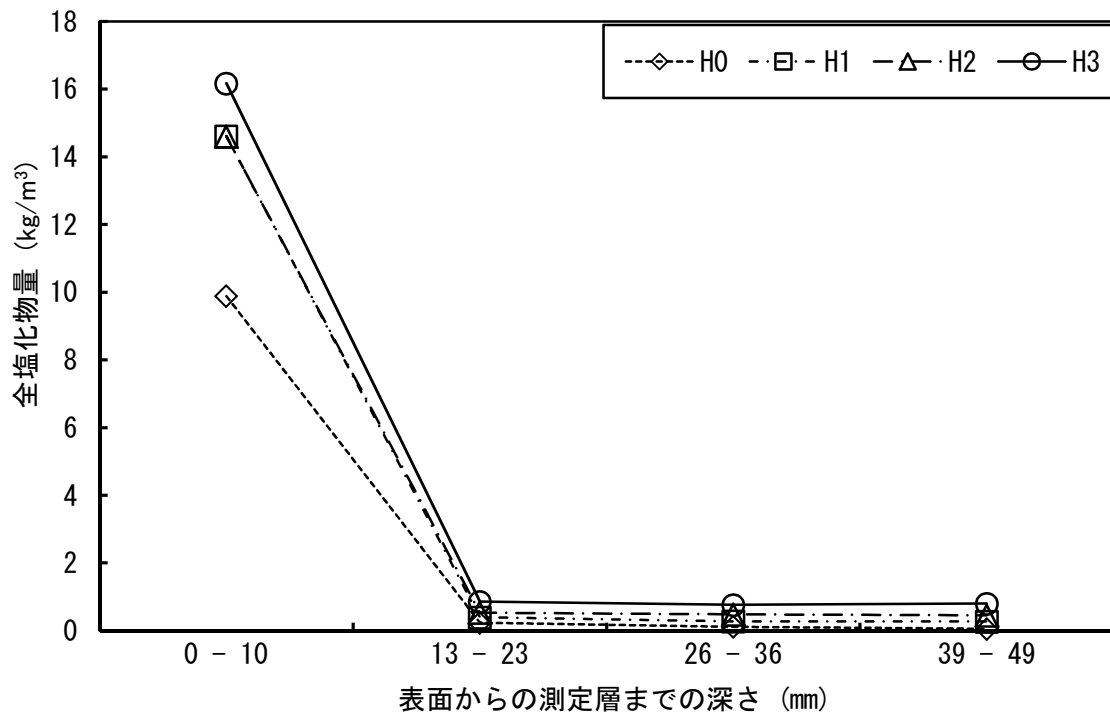
面分析を行なう際には、分析する元素をあらかじめ指定する必要があり、目的に応じて測定元素を選択する。本研究での分析では、面分析を行ない、主に塩化物イオンの拡散深さや濃度を確認した。EPMA に使用した供試体の配合は、表-3.2 中の H0, H3, B0, B3, P0 および P3 の計 6 種類とした。

3.4 イオン交換樹脂の混入量と全塩化物量の関係

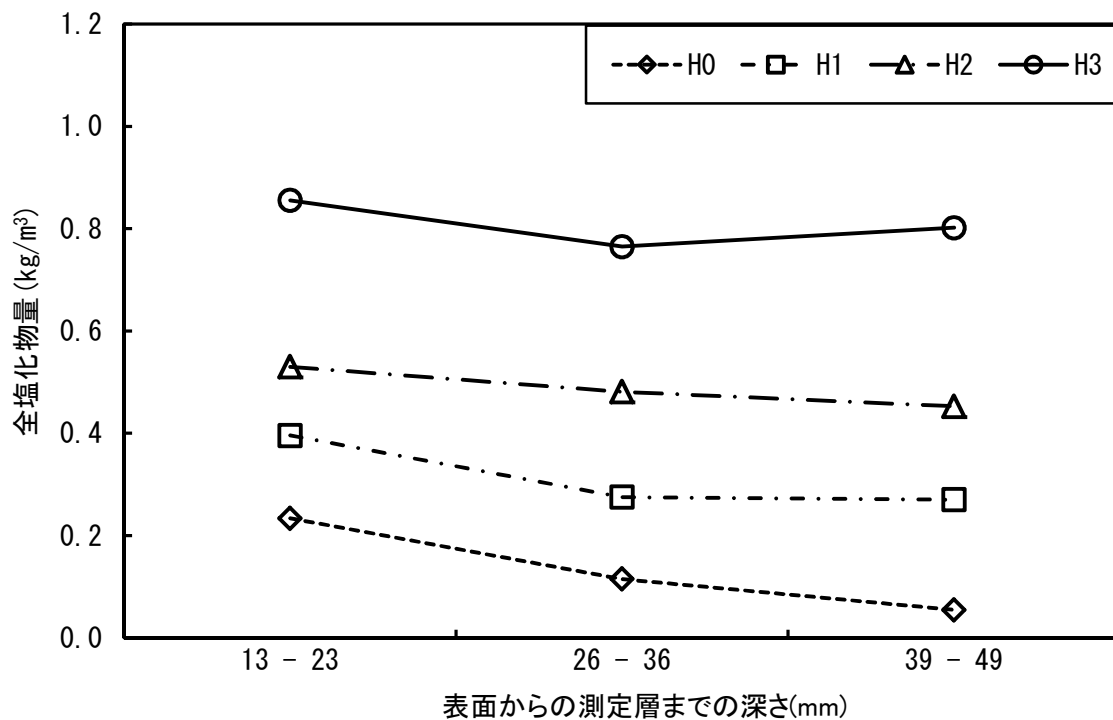
3.4.1 セメント種別ごとのイオン交換樹脂の混入量と全塩化物量の関係

まず、図-3.6, 図-3.7, 図-3.8 に材齢 84 日時点での各セメントごとでの全塩化物量を示す。図-3.6(b), 図-3.7(b), 図-3.8 (b) は各図の(a)のグラフにおいて 0-10mm の範囲を除いて全塩化物量の尺度を拡大したものである。図-3.6(a), 図-3.7(a), 図-3.8 (a) より、早強ポルトランドセメント (HPC) 使用のモルタル、高炉セメント (BFS) 使用のモルタル、およびポリマーセメントモルタル (PCM) 使用のモルタルとも、概ね表面からの深さが深くなるにつれて全塩化物量が少なくなる傾向を示している。浸漬面の表層部分である 0-10mm ではイオン交換樹脂の有無および混入量の大小と全塩化物量の大小とに明確な違いが表れ、イオン交換樹脂の混入量が多くなるほど全塩化物量は多くなる。これはイオン交換樹脂による Cl^- の吸着作用が浸漬面の表層部分では活発であり、この層に多くの塩化物 (Cl^-) を留めておく働きが生じているものと考えられる。

この現象に比べて、図-3.6(b), 図-3.7(b), および図-3.8 (b) に示すとおり、13mm 以深では全塩化物量は 7.0kg/m^3 以下の領域で変動しており、特に早強ポルトランドセメント (HPC) および高炉セメント (BFS) 使用では 1.1kg/m^3 以下の極端に小さな領域で変動している。この関係は、0-10mm 部分と同様であるが、セメント種別の違いによる全塩化物量の差は小さいことがわかる。すなわち、イオン交換樹脂を多く混入するほど浸透塩分量が多くなることが明らかとなった。また、13mm 以深の領域ではポリマーセメントモルタル使用の場合を除き、早強ポルトランドセメント使用の供試体と高炉セメント使用の供試体では、全塩化物量の差異は僅かであり、セメント種別の違いによる全塩化物量の違いは見られなかった。

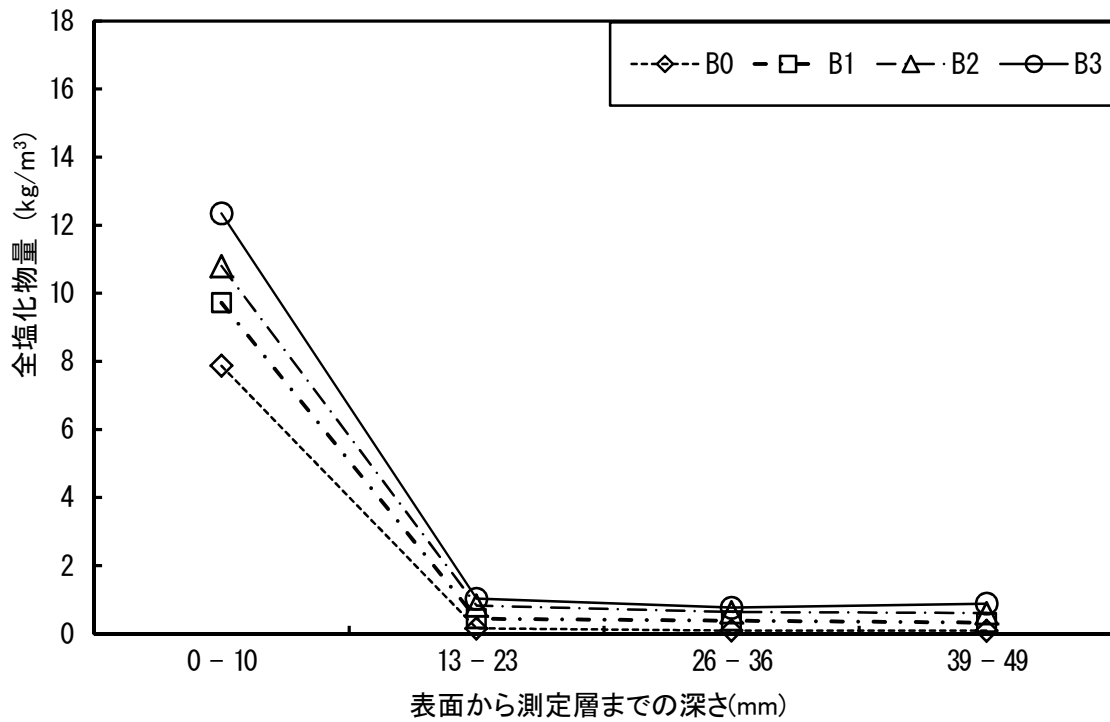


(a) 全測定層対象

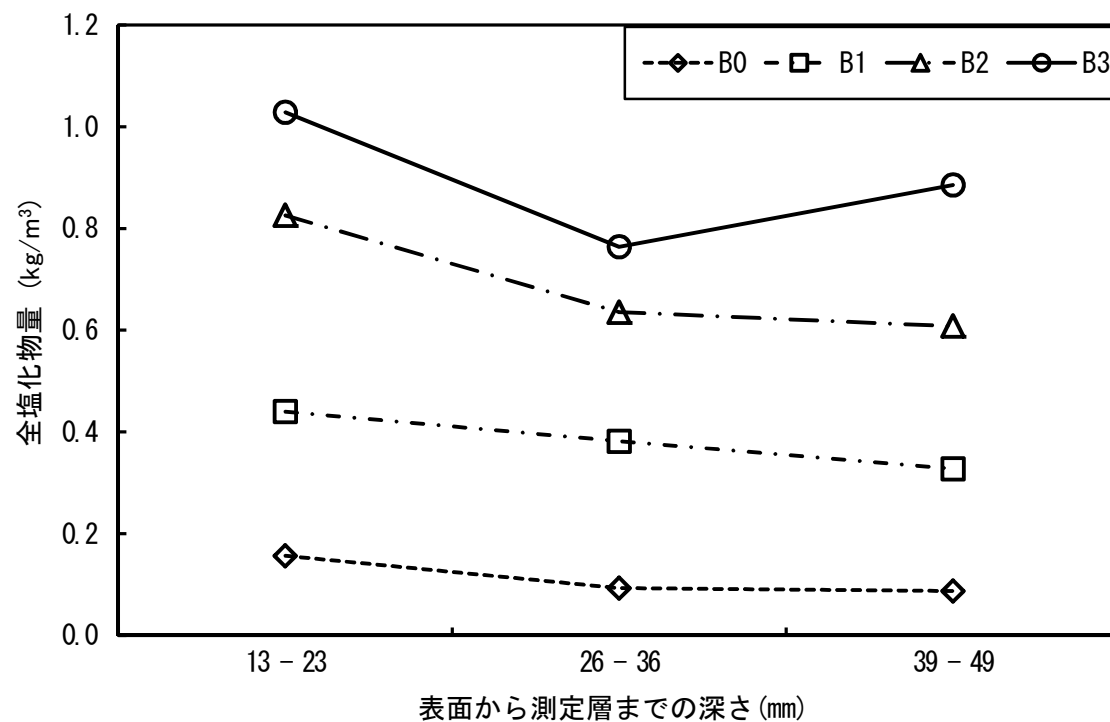


(b) 表層部 (0~10mm) を除く測定層対象

図-3.6 測定層までの深さと全塩化物量との関係 (供試体 H0, H1, H2, H3)



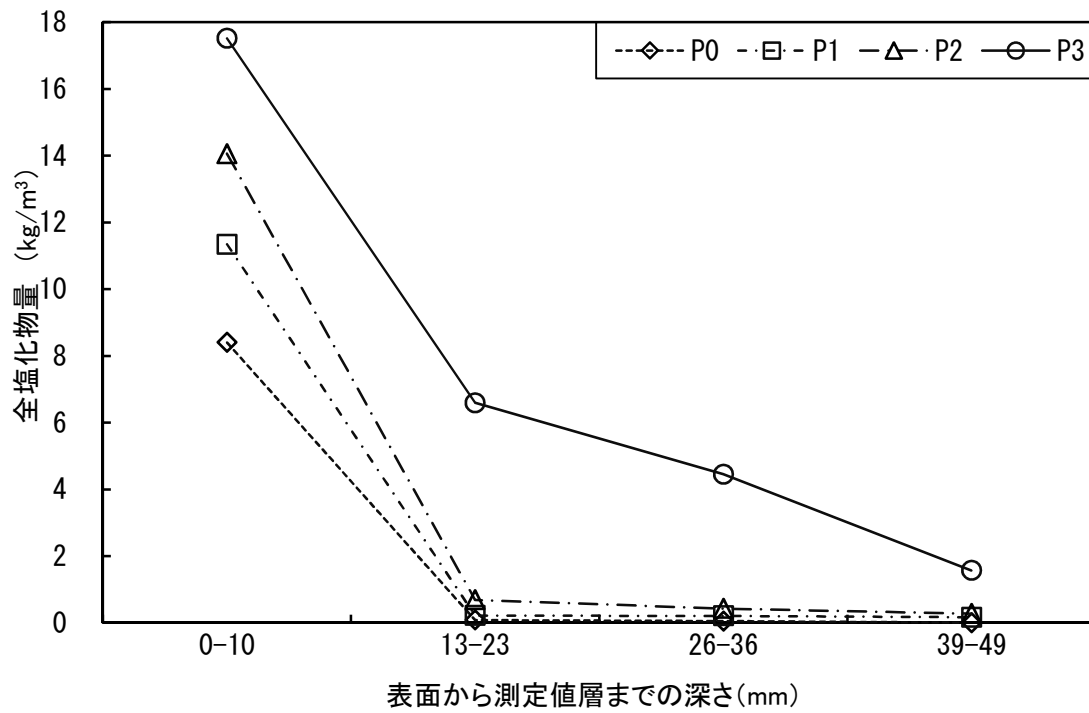
(a) 全測定層対象



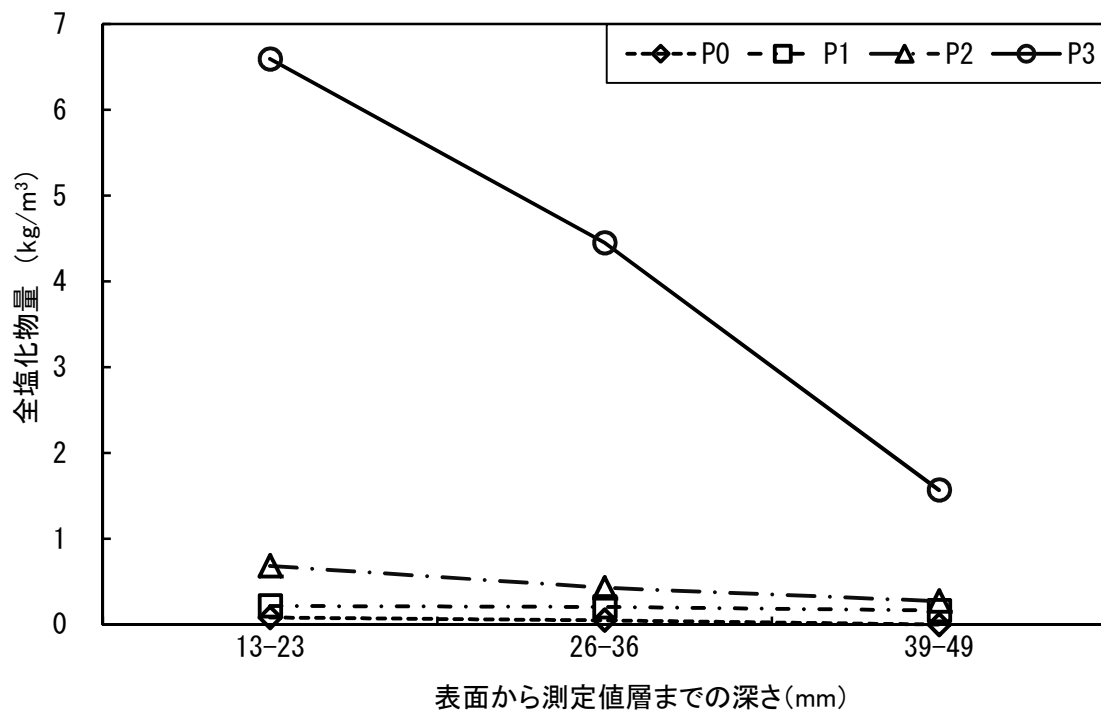
(b) 表層部 (0~10mm) を除く測定層対象

図-3.7 測定層までの深さと全塩化物量の関係 (供試体 B0, B1, B2, B3)

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証



(a) 全測定層対象



(b) 表層部 (0~10mm) を除く測定層対象

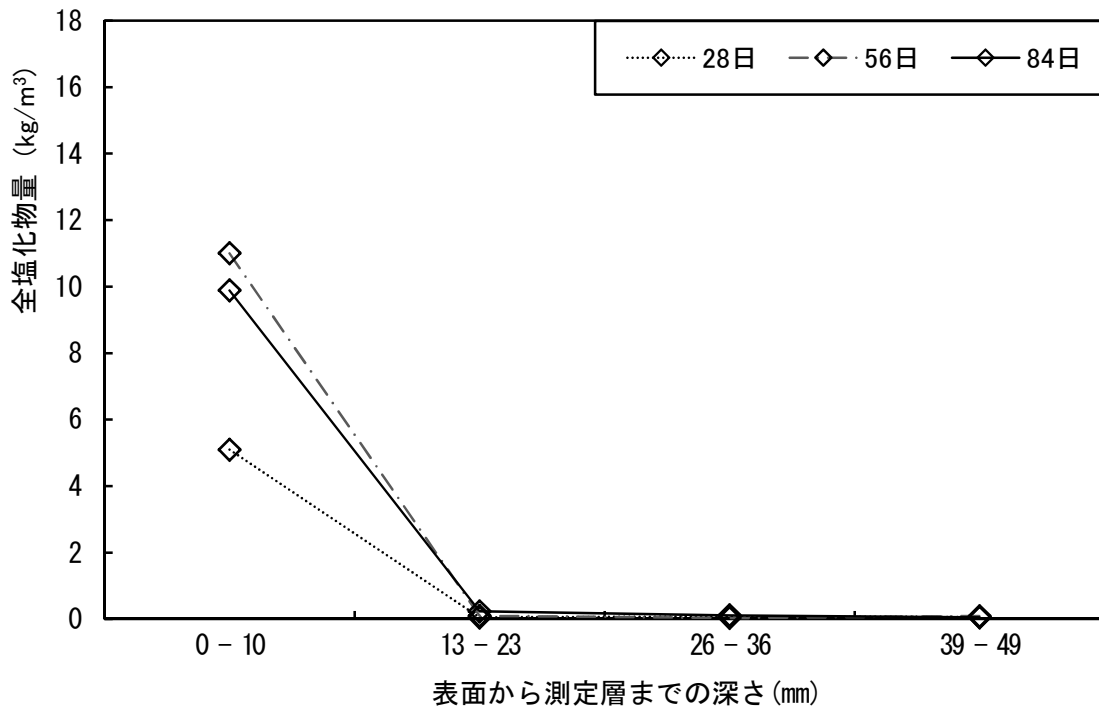
図-3.8 測定層までの深さと全塩化物量の関係 (供試体 P0, P1, P2, P3)

3.4.2 早強ポルトランドセメントを使用した場合の経時的な全塩化物量の変動

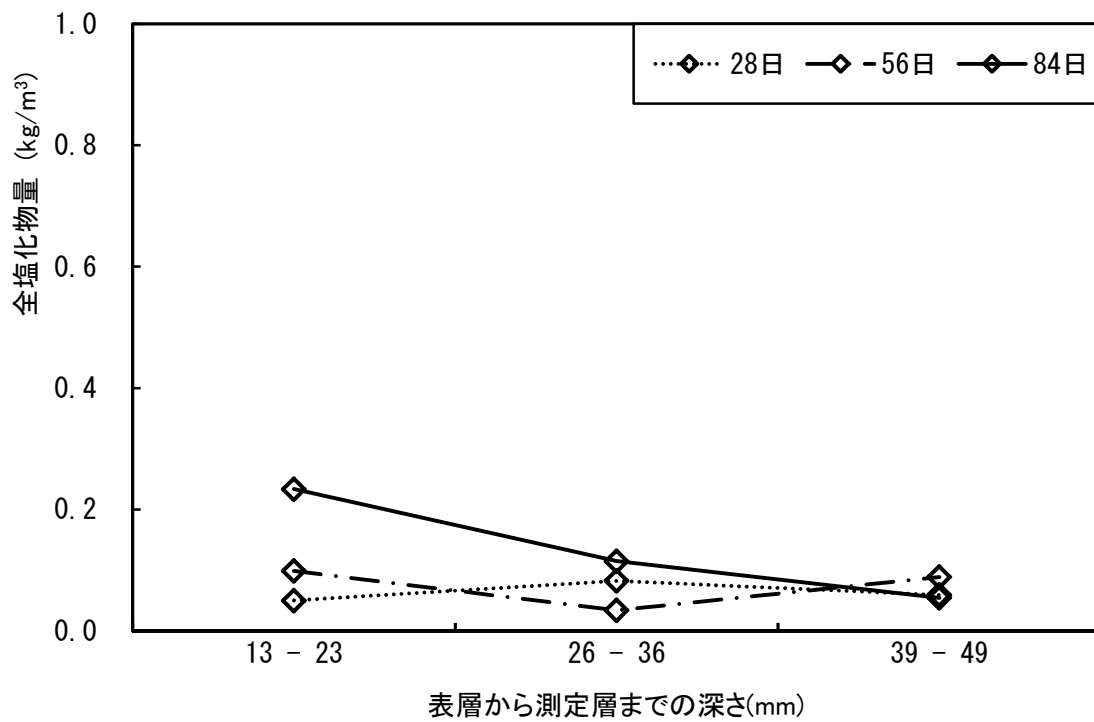
図-3.9, 図-3.10, 図-3.11, および図-3.12 に供試体 H0, H1, H2, および H3 における経時的な全塩化物量の変動の結果を示す。各図の (a) から, 塩分浸漬面の表層部分にあたる 0-10mm 部分では, 全塩化物量は材齢 28 日から材齢 84 日にかけて概ね 2 倍程度増大することが明らかとなった。各図の (b) から, 13-49mm 部分での全塩化物量の変化を見てみると, H3 を除いて, 材齢による全塩化物量の変化は小さく概ね材令 28 日程度で塩化物の移動は終了するものと考えられる。ただし, 各図の (b) から, イオン交換樹脂の体積混入率の増加に伴い, 全塩化物量が増加していることがうかがえる。

また, 表層部領域である 0-10mm での全塩化物量との比較では, 十分に小さな値である (1.0kg/m^3 以下の領域) ことがわかる。換言すると, 表層部領域には全領域のほとんどの塩化物が集約されていることが示されている。すなわち, イオン交換樹脂には, 浸漬表面からごくわずかの深さの領域に塩化物を引き寄せ吸着する働き・特性があることが明らかとなった。

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証



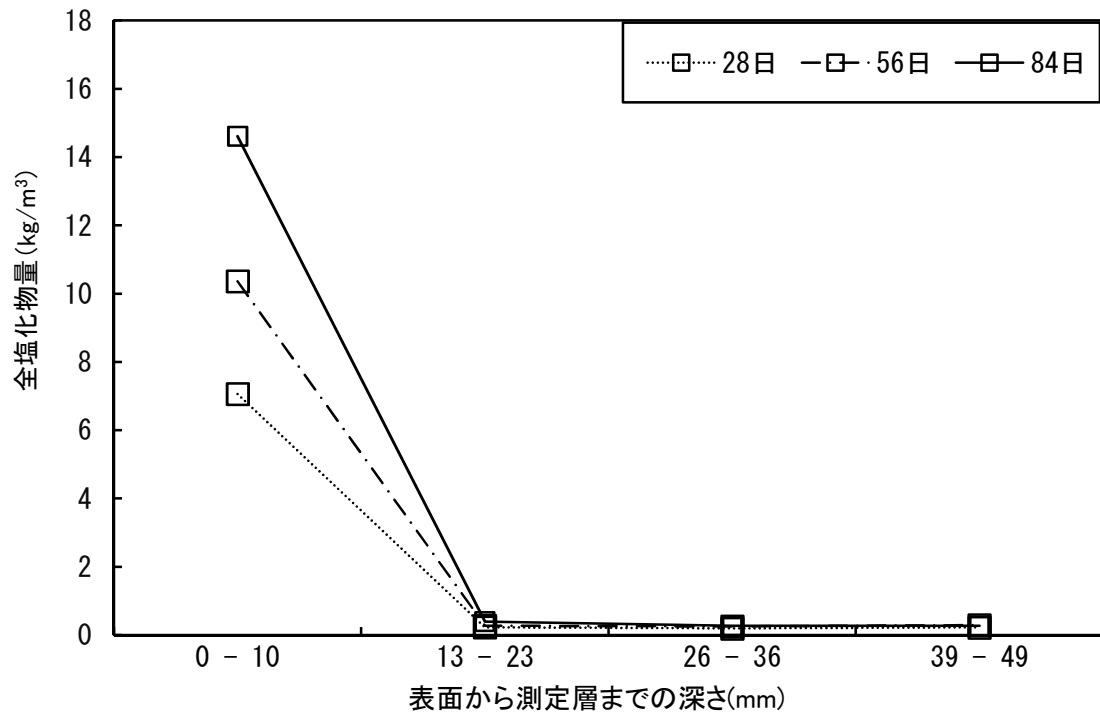
(a) 供試体 H0—全測定層対象



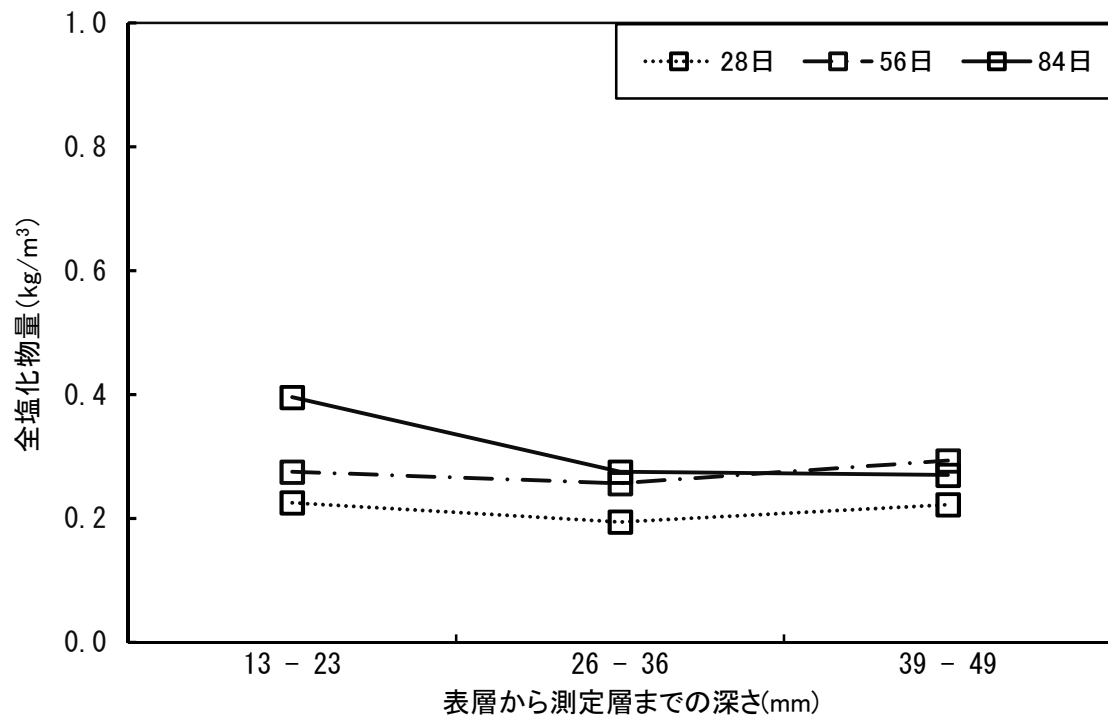
(b) 供試体 H0—表層部 (0～13mm) を除く測定層対象

図-3.9 経時的な全塩化物量の変動(供試体 H0)

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

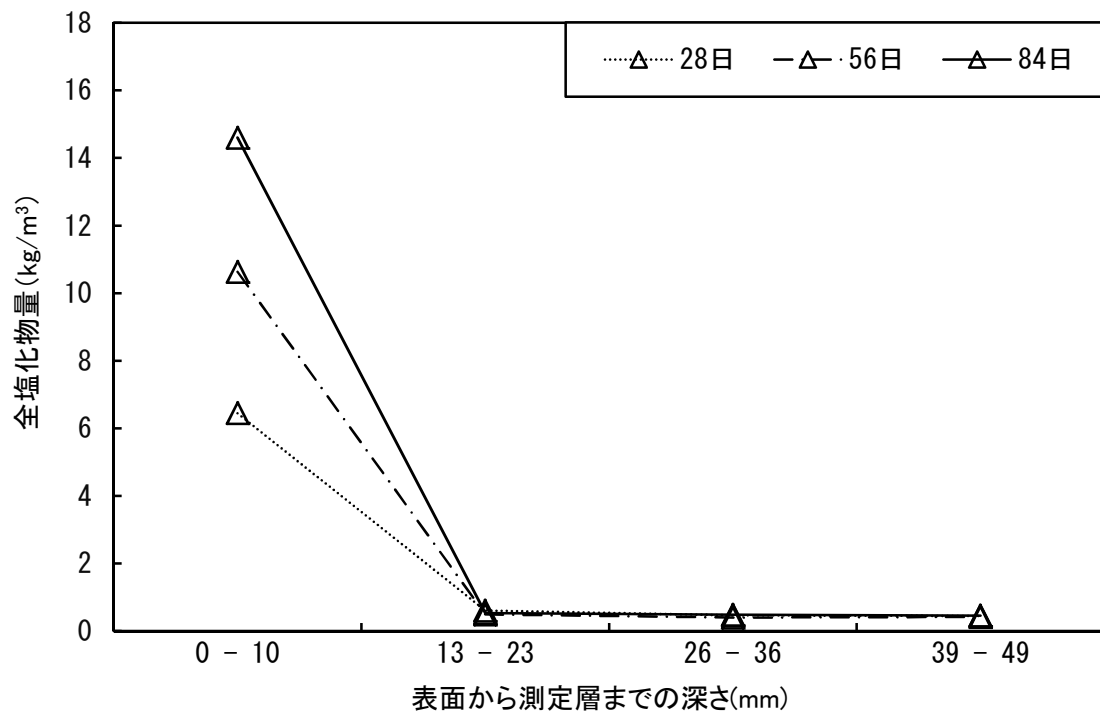


(a) 供試体 H1－全測定層対象

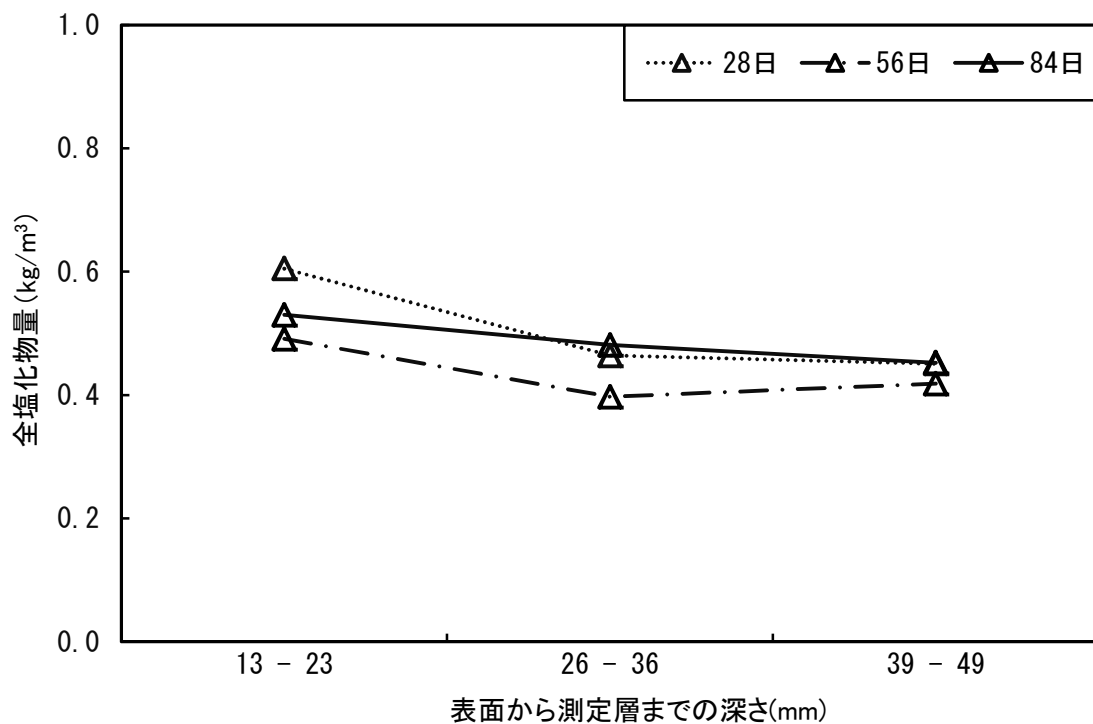


(b) 供試体 H1－表層部 (0～13mm) を除く測定層対象

図－3.10 経時的な全塩化物量の変動(供試体 H1)

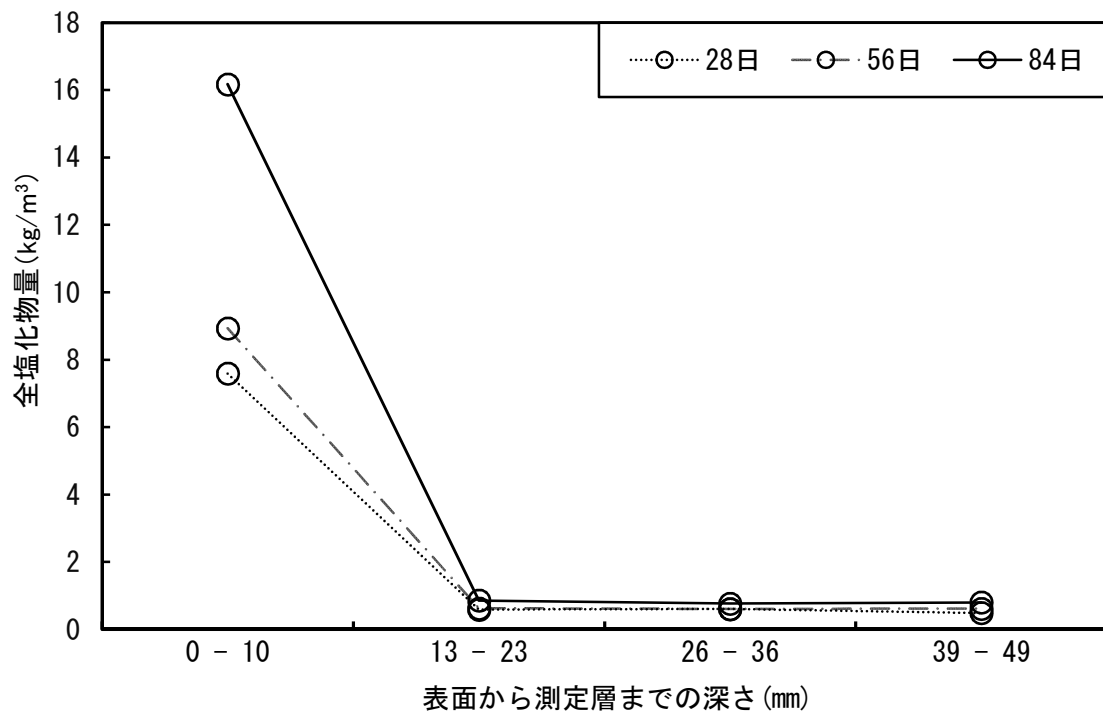


(a) 供試体 H2—全測定層対象

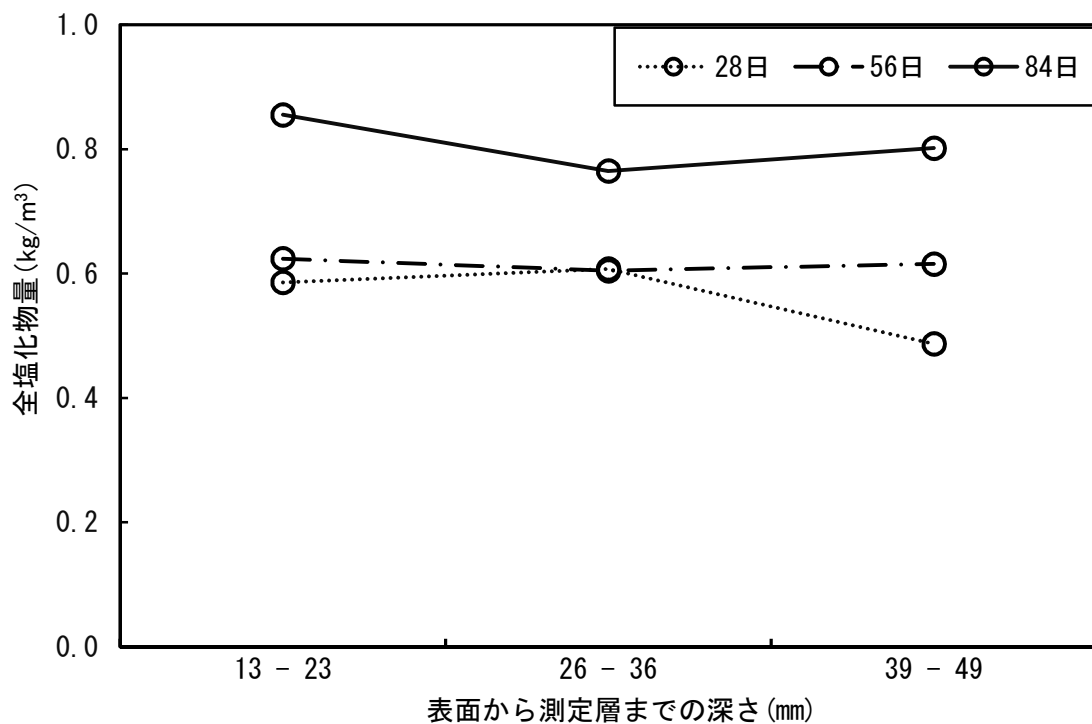


(b) 供試体 H2—表層部 (0～13mm) を除く測定層対象

図－3. 11 経時的な全塩化物量の変動(供試体 H2)



(a) 供試体 H3－全測定層対象



(b) 供試体 H3－表層部 (0～10mm) を除く測定層対象

図－3.12 経時的な全塩化物量の変動(供試体 H3)

3.4.3 高炉セメントを使用した場合の経時的な全塩化物量の変動

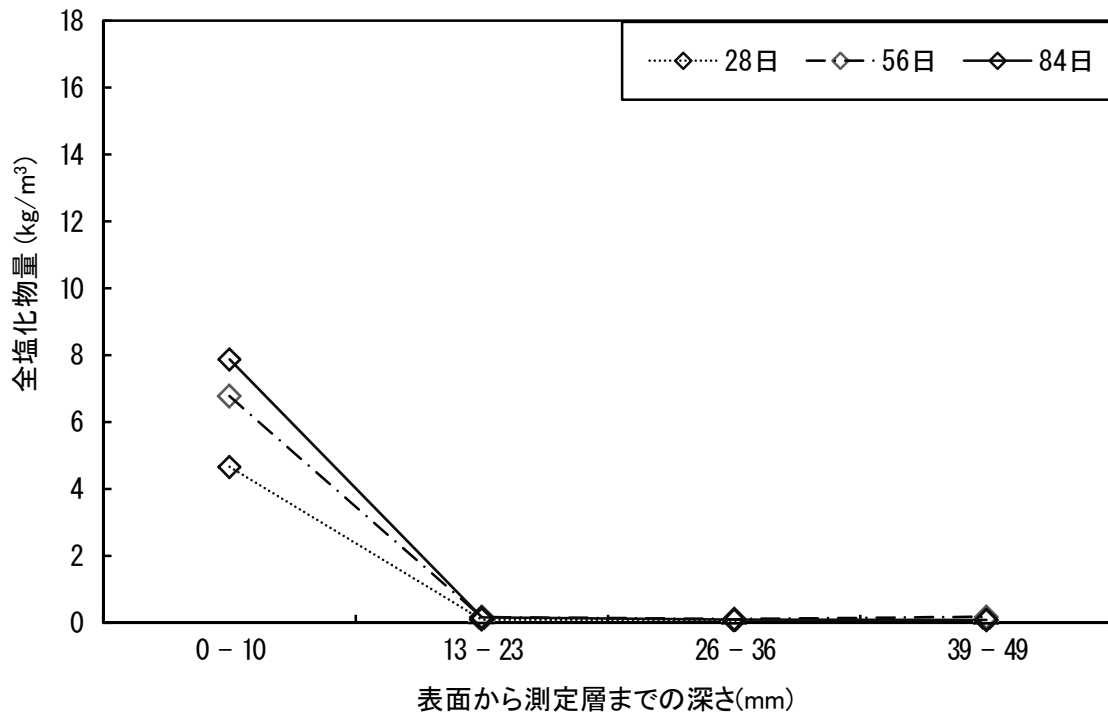
図-3.13, 図-3.14, 図-3.15, および図-3.16 に供試体 B0, B1, B2, および B3 における経時的な全塩化物量の変動結果を示す。各図の(a)から, 浸漬面の表層部分にあたる 0-10mm 部分での材齢 28 日から 84 日にかけて全塩化物量は, B0 では約 1.8 倍に対して B3 では 2.2 倍となっている。また, 材齢 56 日から 84 日へかけての全塩化物量の増加分が, B0, B1, B2 の各供試体では僅かであるのに対して, 供試体 B3 では大きくなった。

各図の(b)からは, 13-23mm 部分および 26-36mm 部分での全塩化物量の変動は供試体 B2 で材齢 56 日での値が 28 日での値よりも小さくなったが, 他の供試体では材齢 56 日での値は 28 日での値よりも増大している。39-49mm 部分は, 全ての供試体で材齢 56 日の方が 28 日より全塩化物量の値が大きくなっている。また, 材齢 56 日から 84 日にかけての全塩化物量の増加の割合をみると, 概してイオン交換樹脂の混入量の増加に伴って僅かに大きくなっている。この特徴は, 13-23mm および 39-49mm の層で顕著に見られる。B0 では材齢による全塩化物量の変動は僅かであるのに対して, B3 では約 1.2 倍増加している。

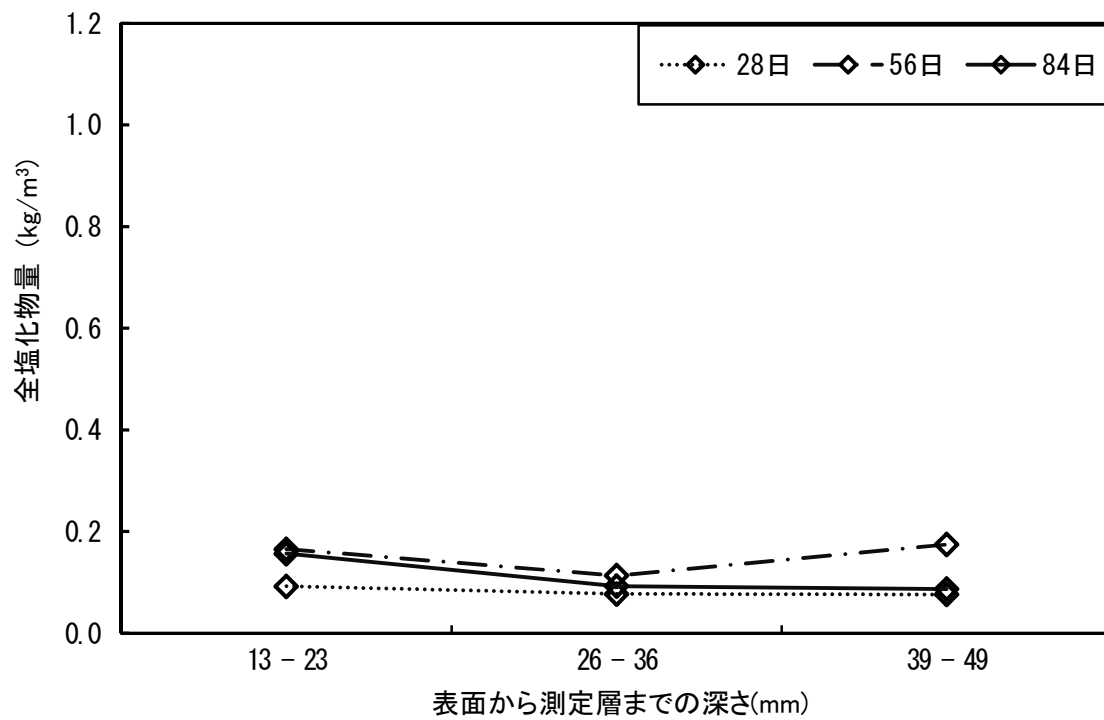
イオン交換樹脂がより多くの Cl⁻を呼び込むという現象は, モルタルの練り混ぜ直後だけでなく, 経時的にも継続していると考えられ, イオン交換樹脂の混入量が多くなるに従い全塩化物量の増加割合が大きくなることが明らかとなった。

また, 図-3.9, 図-3.10, 図-3.11 および図-3.12 と比較した場合, つまりセメント種別の違いによる全塩化物量の違いは, 表層部に相当する 0-10mm 部分で顕著に表れ, 高炉セメント使用の方が早強ポルトランドセメント使用に比べて少ない傾向にある。これは, 高炉セメントの特徴である, 高炉スラグが影響しているものと考えられる。

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証



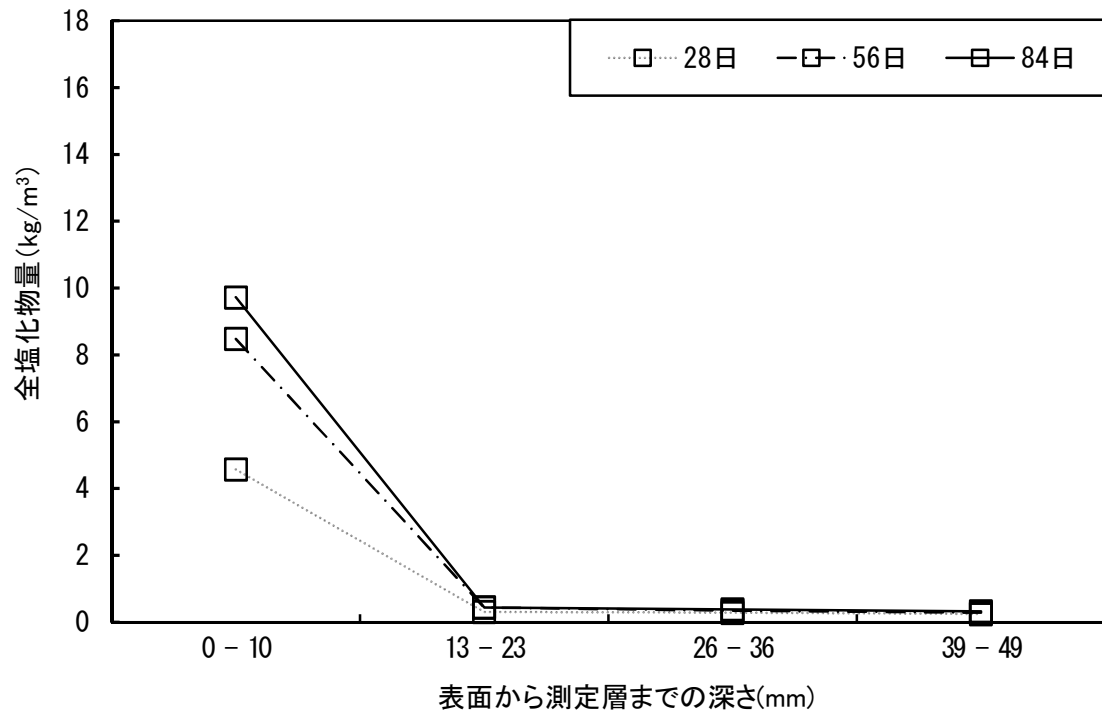
(a) 供試体 B0—全測定層対象



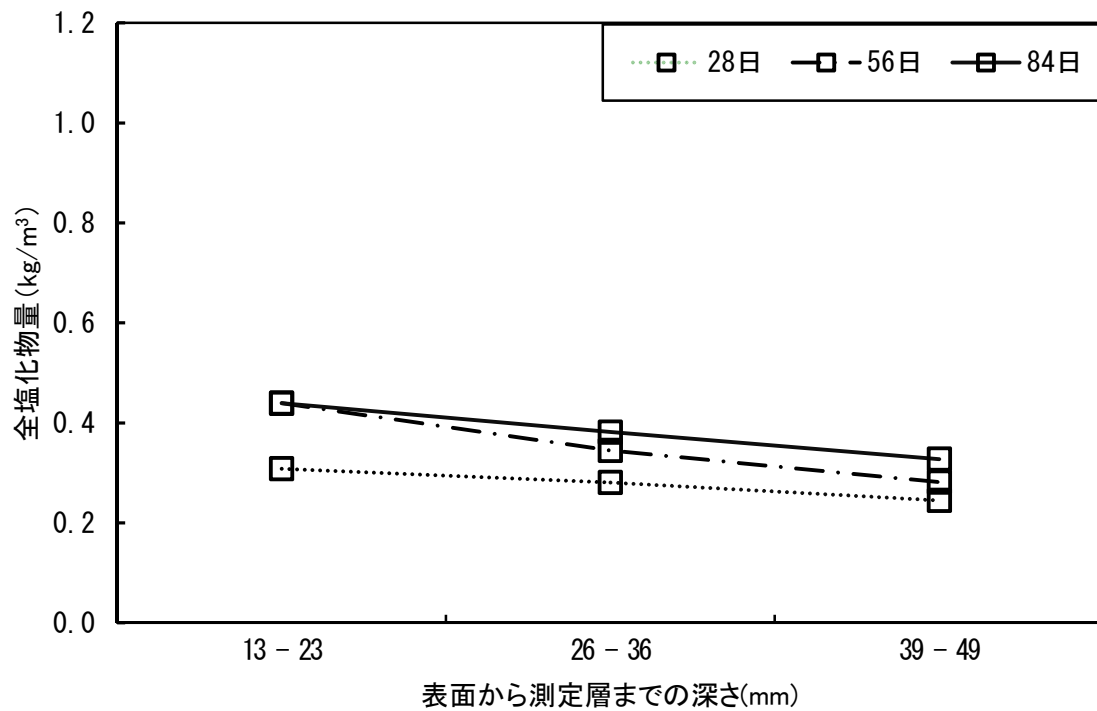
(b) 供試体 B0—表層部 (0~10mm) を除く測定層対象

図-3.13 経時的な全塩化物量の変動(供試体 B0)

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証



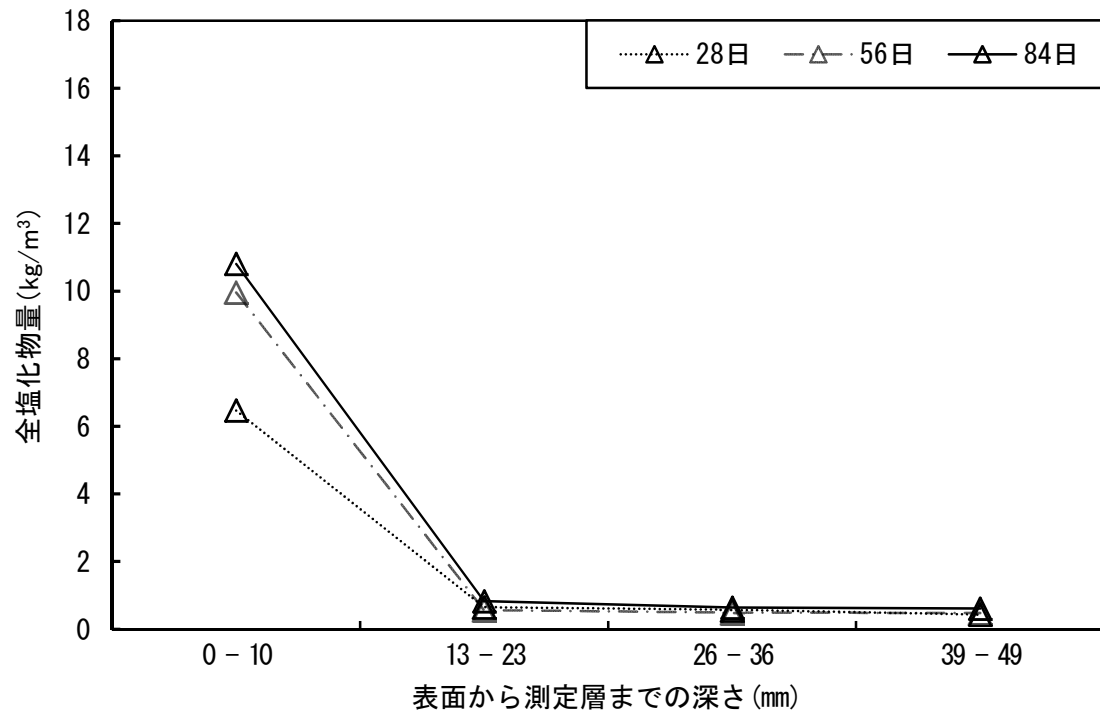
(a) 供試体 B1—全測定層対象



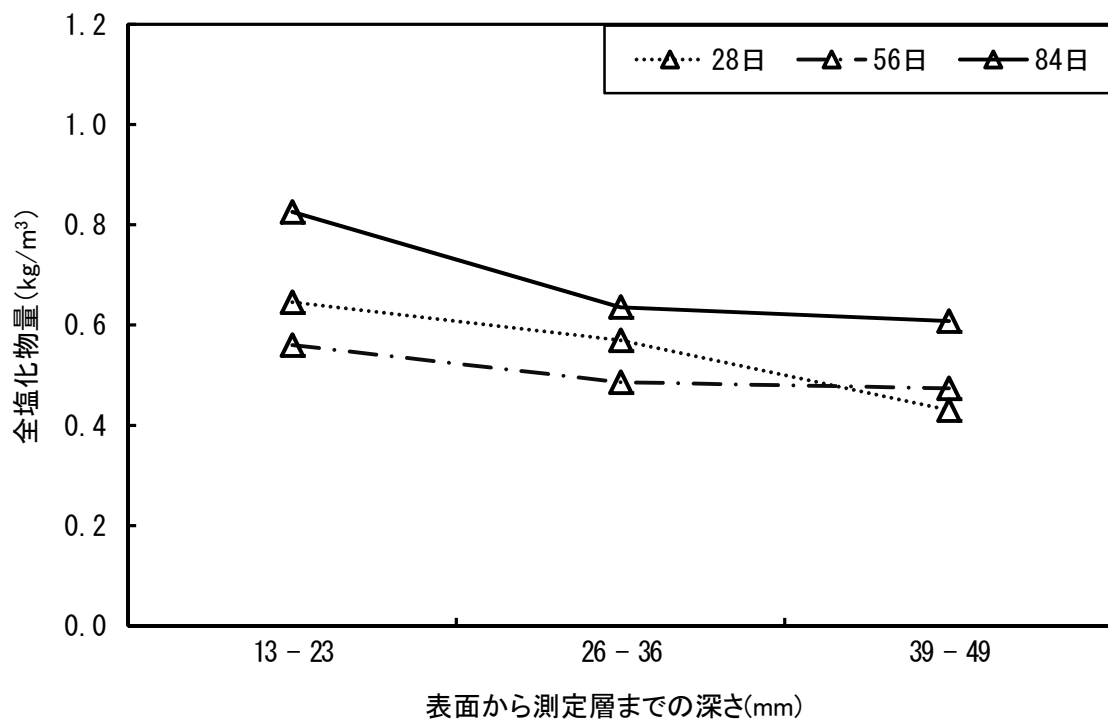
(b) 供試体 B1—表層部 (0~10mm) を除く測定層対象

図-3.14 経時的な全塩化物量の変動(供試体 B1)

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証



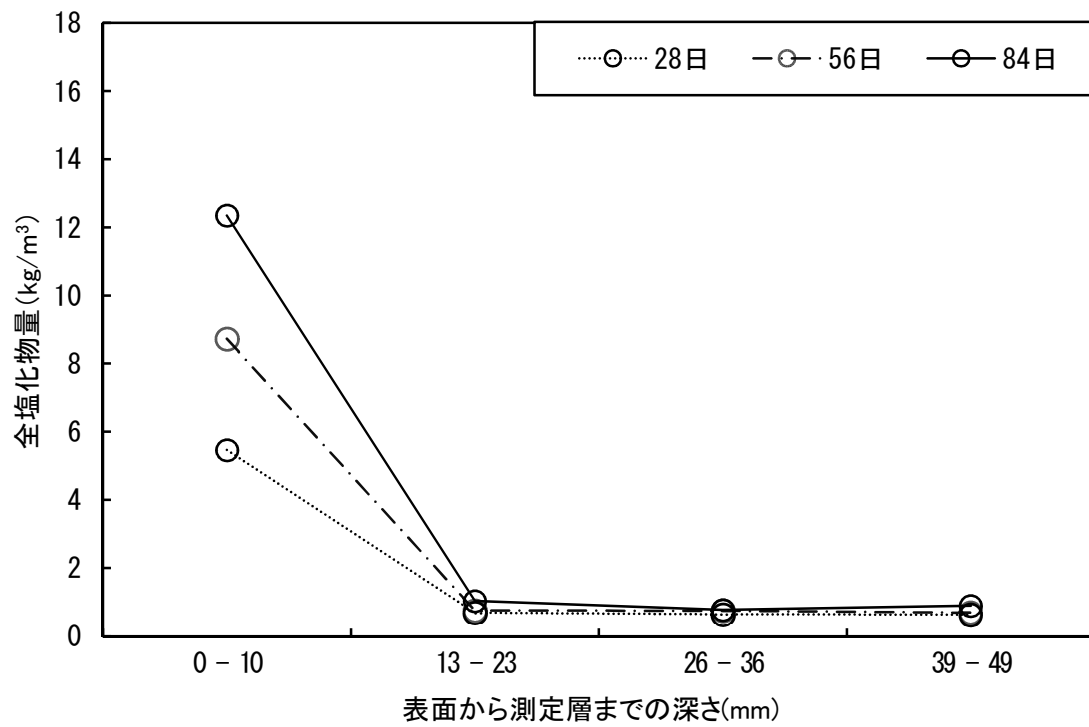
(a) 供試体 B2—全測定層対象



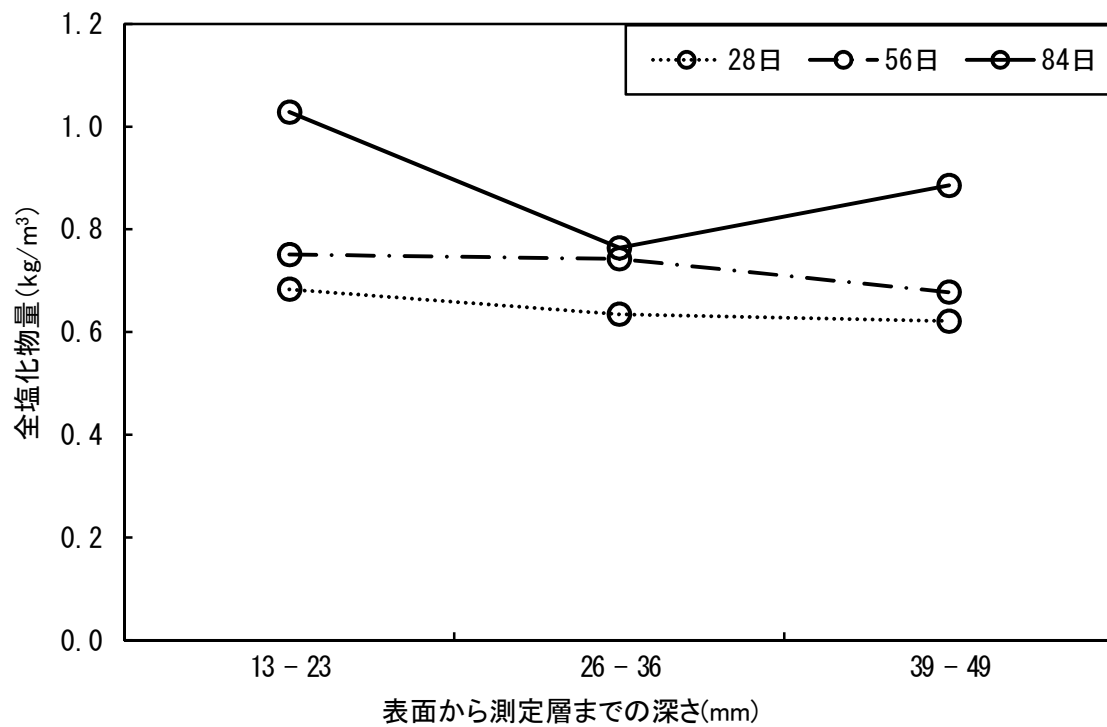
(b) 供試体 B2—表層部 (0～10mm) を除く測定層対象

図－3.15 経時的な全塩化物量の変動(供試体 B2)

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証



(a) 供試体 B3—全測定層対象



(b) 供試体 B3—表層部 (0~10mm) を除く測定層対象

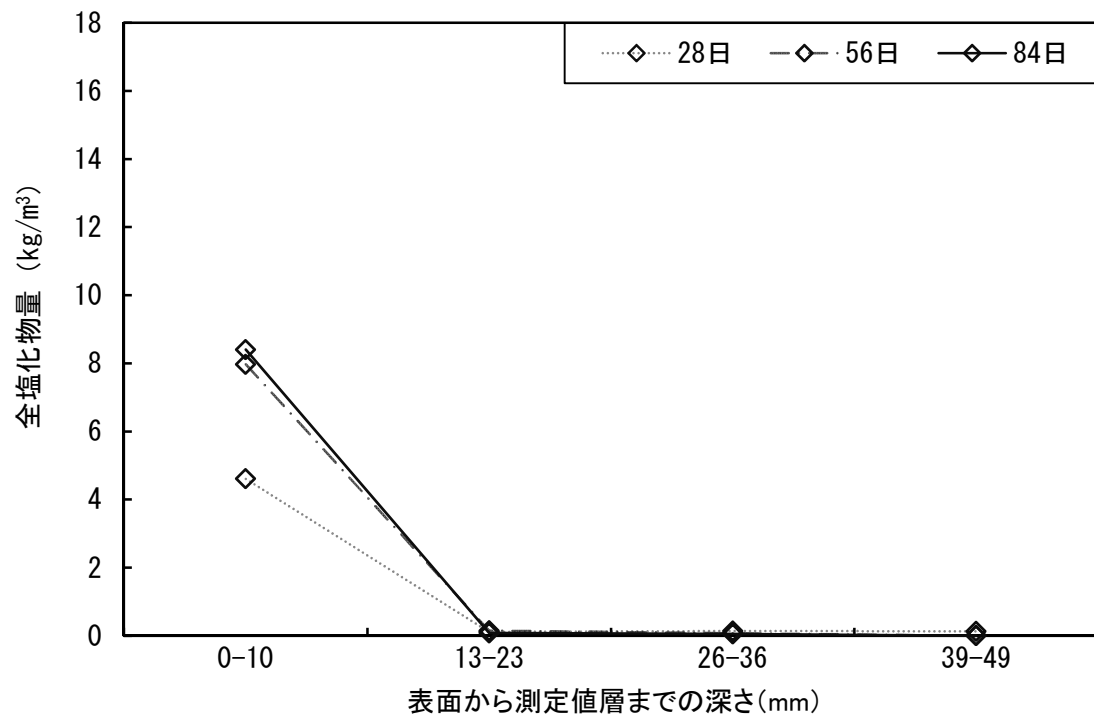
図-3.16 経時的な全塩化物量の変動(供試体 B3)

3.4.4 ポリマーセメントモルタルを使用した場合の経時的な全塩化物量の変動

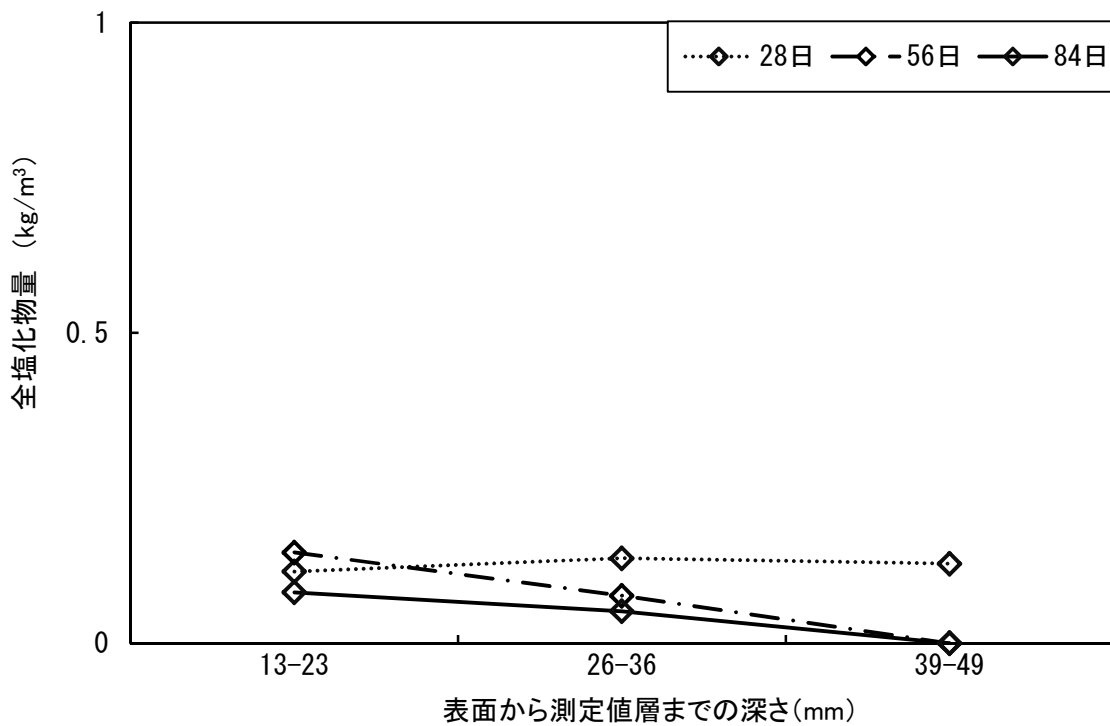
ポリマーセメントモルタル使用での試験結果は、図-3.17、図-3.18、図-3.19、および図-3.20 に示すとおりとなった。各図の(a)から、浸漬面の表層部分にあたる 0-10mm 部分では、材齢 28 日から 84 日にかけて全塩化物量は、イオン交換樹脂の有無にかかわらず増加し続け、概ね 2 倍程度増加することが明らかとなった。各図の(b)から、13-49mm 部分での全塩化物量の変化を見てみると、P0 では $0.0 \sim 0.2 \text{ kg/m}^3$ という非常に小さな変動幅内で変動しており、P1 では材齢 56 日から 84 日にかけて 39-49mm 層を除いて減少しているがこの変動幅は 0.1 kg/m^3 という小幅なものとなった。P2 では、材齢 56 日での 39-49mm 層が 26-36mm 層よりも多くなったが、材齢 84 日時点では塩化物量のバラツキが落ち着き、表層から深いほど全塩化物量が小さくなるという傾向を得た。P3 では、材齢 56 日までは各層とも 2.0 kg/m^3 以下という小幅な変動だったが、材齢 84 日では大きく全塩化物量が増えている。イオン交換樹脂がより多くの Cl^- を呼び込むという現象は、使用するセメントがポリマーセメントモルタルの場合も練り混ぜ直後だけでなく、経時的にも継続していると考えられ、イオン交換樹脂の混入量が多くなるに従い全塩化物量の増加割合が大きくなることが明らかとなった。

また、図-3.9、図-3.10、図-3.11、図-3.12、図-3.13、図-3.14、図-3.15、および図-3.16 と比較した場合、セメント種別の違いによる全塩化物量の違いは、表層領域では「早強ポルトランドセメント>高炉セメントおよびポリマーセメントモルタル」の順で全塩化物量が多く、13mm 以深では「高炉セメント>早強ポルトランドセメント>ポリマーセメントモルタル」の順で全塩化物量が多くなった。すなわち、早強ポルトランドセメントを使用した供試体は、塩化物イオンの拡散を表層付近で抑制しており、供試体内部に拡散する塩化物イオンが小さくなってきている。この理由として、強度の差が考えられる。早強ポルトランドセメントでの圧縮強度は、他のセメント供試体よりも大きくなっており、より緻密な組織構造となっているため、表面層位置における塩化物イオンの拡散が比較的少なくなった可能性がある。また、全塩化物量の結果から、高炉セメントを使用することによる塩化物イオンの固定化の影響を確認することは出来なかった。しかし、高炉セメントを使用したコンクリートでは強度発現が遅く、長期的に強度が増加していくことを考慮すると、今後日数が経過するに従って固定化の影響が確認される可能性もある。

ポリマーセメントモルタルでは、深い位置で塩化物量が低い値を示している。これは、ポリマーセメントモルタルは水密性や気密性に優れ、塩化物イオン浸透に対する抵抗性が優れる[15]ためと考えられる。

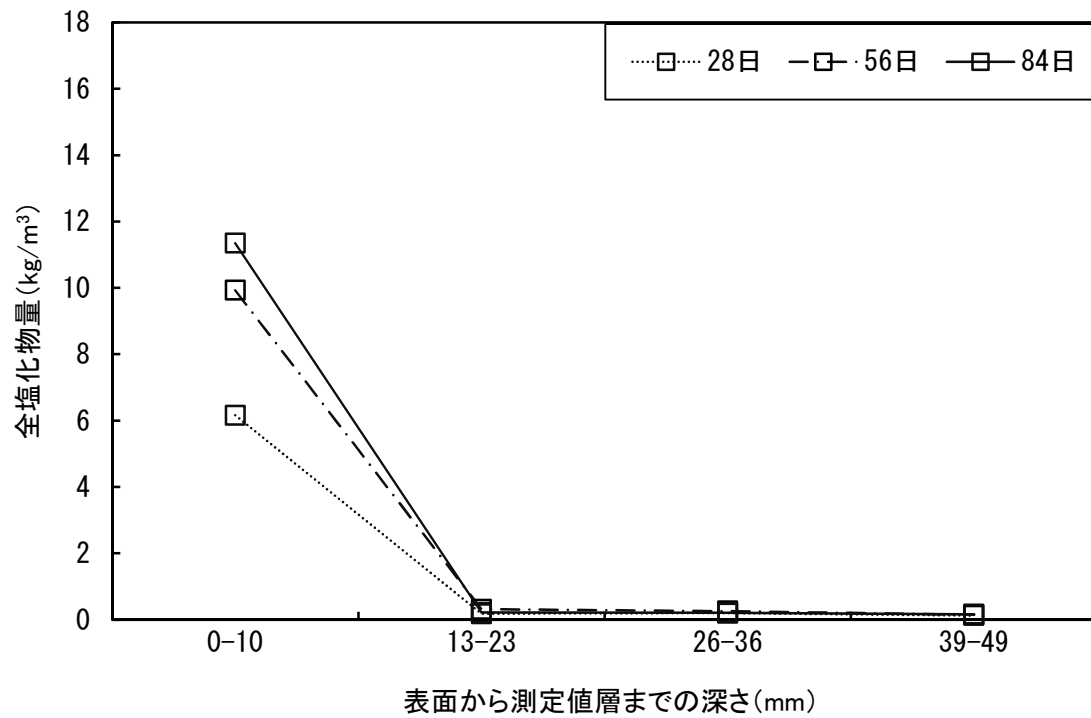


(a) 供試体 P0—全測定層対象

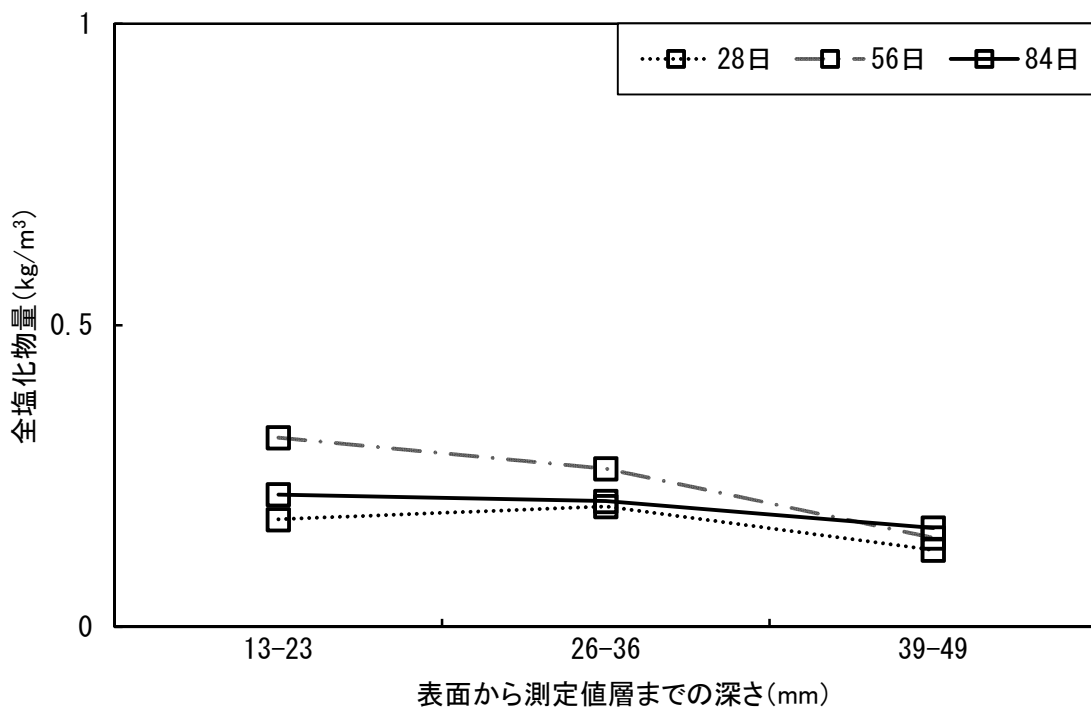


(b) 供試体 P0—表層部 (0~10mm) を除く測定層対象

図-3.17 経時的な全塩化物量の変動(供試体 P0)

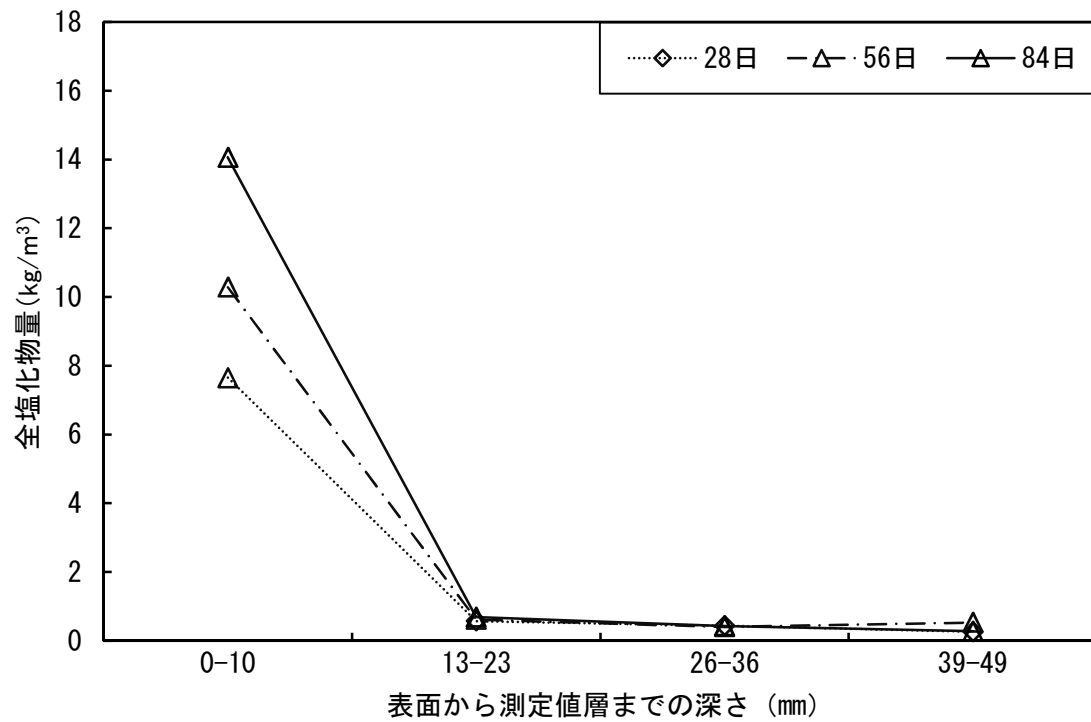


(a) 供試体 P1—全測定層対象

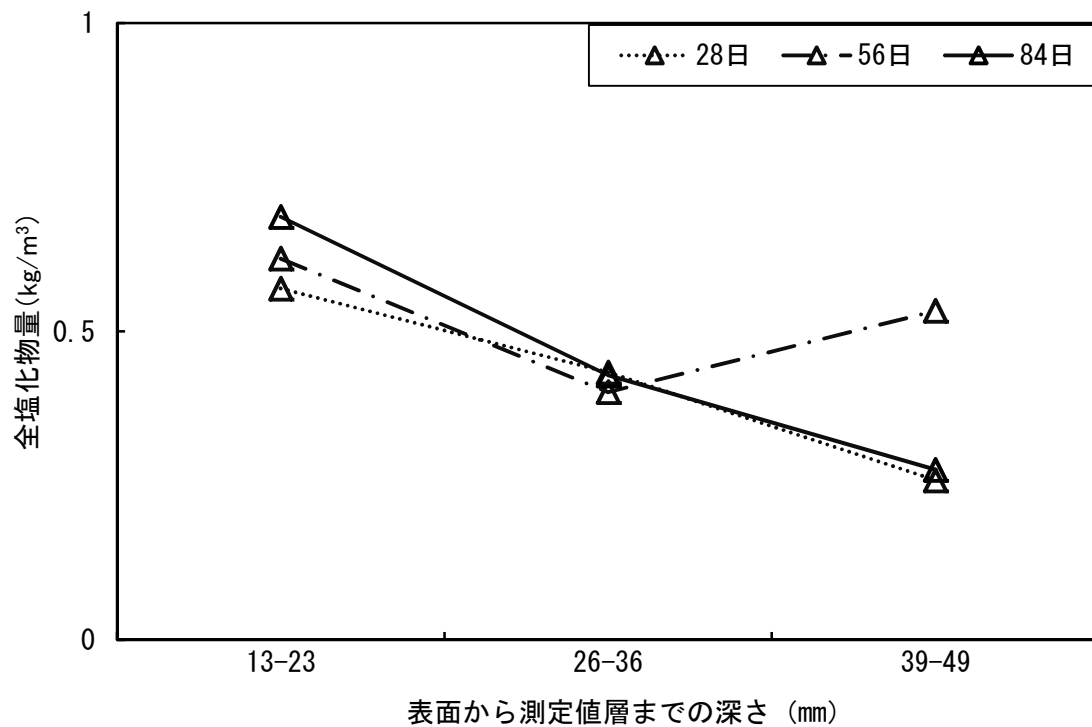


(b) 供試体 P1—表層部 (0～10mm) を除く測定層対象

図－3. 18 経時的な全塩化物量の変動(供試体 P1)



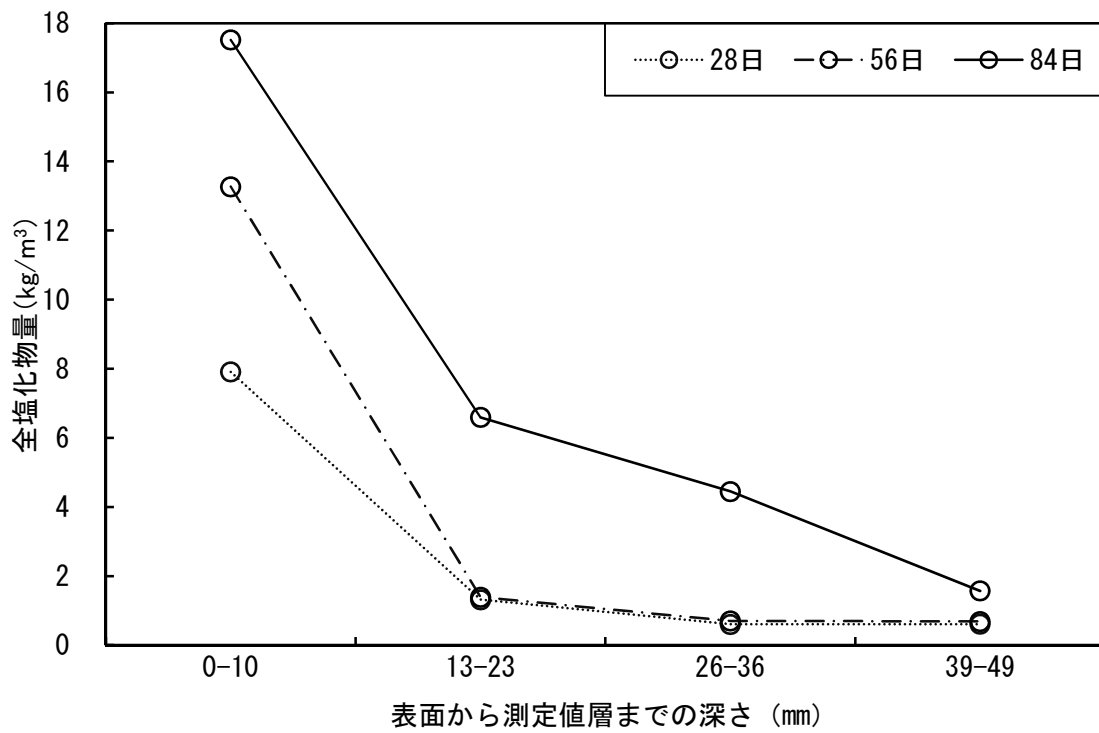
(a) 供試体 P2—全測定層対象



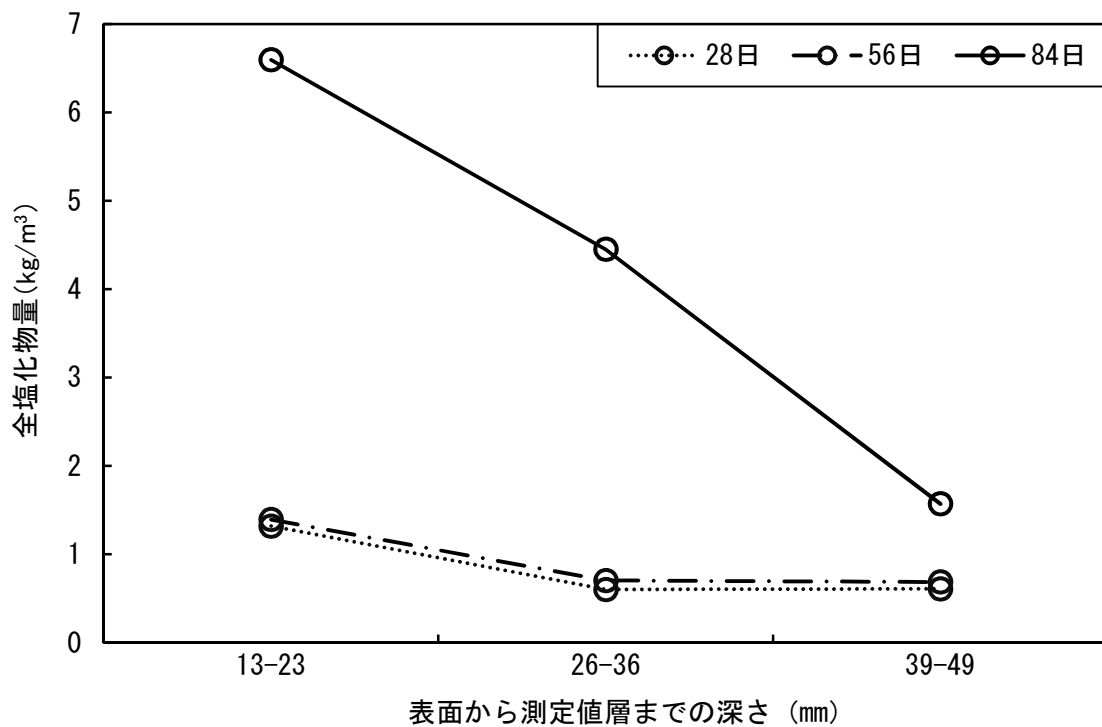
(b) 供試体 P2—表層部 (0~10mm) を除く測定層対象

図-3.19 経時的な全塩化物量の変動(供試体 P2)

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証



(a) 供試体 P3—全測定層対象



(b) 供試体 P3—表層部 (0~10mm) を除く測定層対象

図-3.20 経時的な全塩化物量の変動(供試体 PP3)

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

3.4.5 イオン交換樹脂が吸着可能な塩化物物量に対する経時的な吸着割合

3.1 でイオン交換樹脂の吸着可能塩化物物量を述べたが、本実験で測定した全塩化物物量のうち、どの程度イオン交換樹脂が吸着しているのかある程度の精度で把握する必要がある。なぜなら、イオン交換樹脂が塩化物イオンを吸着し終えるまでにどの程度の期間を要するかの見解を得ることは重要だからである。本実験で使用したイオン交換樹脂は 1kg あたり約 125g の塩化物イオンを吸着でき、この値をもとにイオン交換樹脂の吸着可能塩化物物量のうち、どの程度塩化物イオンの吸着に使用されているのか、その割合を算出した。なお、イオン交換樹脂は供試体中に均等に混和されており、存在する塩化物イオンを全てイオン交換樹脂が吸着すると仮定した上で計算した。表-3.10、表-3.11、および表-3.12 にイオン交換樹脂の塩化物イオン吸着割合を示す。

表-3.10 イオン交換樹脂の塩化物イオン吸着割合（早強ポルトランドセメント）（単位：％）

材齢	深さ位置	体積混入率 1%	体積混入率 2%	体積混入率 3%
浸漬 28 日	0～10mm	527	241	188
	13～23mm	16.9	22.6	14.6
	26～36mm	14.5	17.4	15.1
	39～49mm	16.6	16.9	12.1
浸漬 56 日	0～10mm	775	398	223
	13～23mm	20.6	18.4	15.6
	26～36mm	19.3	14.8	15.1
	39～49mm	21.9	15.6	15.3
浸漬 84 日	0～10mm	1070	557	410
	13～23mm	29.6	19.8	21.0
	26～36mm	20.6	18.0	19.1
	39～49mm	20.2	17.3	20.0

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

表 3.11 イオン交換樹脂の塩化物イオン吸着割合（高炉セメント）（単位：％）

材齢	深さ位置	体積混入率 1%	体積混入率 2%	体積混入率 3%
28 日	0～10mm	344	243	137
	13～23mm	22.8	24.3	17.1
	26～36mm	21.1	21.4	15.9
	39～49mm	18.2	16.2	15.6
56 日	0～10mm	637	374	218
	13～23mm	33.0	21.1	18.8
	26～36mm	25.9	18.3	18.6
	39～49mm	21.2	17.8	17.0
84 日	0～10mm	731	406	309
	13～23mm	33.1	31.0	25.8
	26～36mm	28.7	23.9	19.1
	39～49mm	24.6	22.8	22.2

表 3.12 イオン交換樹脂の塩化物イオン吸着割合（ポリマーセメント）（単位：％）

材齢	深さ位置	体積混入率 1%	体積混入率 2%	体積混入率 3%
28 日	0～10mm	477.1	296.3	204.3
	13～23mm	14.2	22.1	34.1
	26～36mm	15.5	16.8	15.6
	39～49mm	9.9	10.0	15.7
56 日	0～10mm	768.9	398.3	342.6
	13～23mm	24.3	23.9	36.0
	26～36mm	20.3	15.6	18.1
	39～49mm	11.4	20.7	17.8
84 日	0～10mm	878.7	544.4	452.3
	13～23mm	17.0	26.6	170.3
	26～36mm	16.1	16.6	114.9
	39～49mm	12.7	10.7	40.5

使用したセメントごとの各供試体共に、深さ 0～10mm の表層領域ではイオン交換樹脂の吸着可能塩化物量を越えた塩化物量となっている。つまり、表層領域に存在するすべての塩化物イオンをイオン交換樹脂が吸着することは難しいといえる。しかし、13mm 以深の領域では、ポリマーセメントモルタル使用でイオン交換樹脂の体積混入率 3% の場合における浸漬 84 日を除く全ての供試体とも、15%～35% 程度の吸着割合であり、今後もまだ十分に塩化物イオンを吸着することが可能であることが示唆される。

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

体積混入率別で比較すると、早強ポルトランドセメントと高炉セメントを使用したものはイオン交換樹脂の混入量が体積混入率 1%の供試体の吸着割合が最も大きく、体積混入率 2%, 3%ではほぼ同程度であるといえた。ポリマーセメントモルタルを使用したものは、体積混入量が増加するに伴い吸着量も増加していることが確認された。

また、セメントによる比較をすると、全塩化物量が高炉セメント使用の供試体が他のセメント使用の供試体よりも大きいことから、僅かではあるが高炉セメントの方が塩化物イオンの吸着割合は大きくなっている。これは、今回の吸着割合は全塩化物量で算出しているため固定塩化物量も含まれている。そのため、高炉セメントでの吸着割合が大きいのは、高炉セメントの材料的な特質である高炉スラグによる塩化物の固定化能力の高さが影響しているためだと推察する。

3.5 EPMAによる塩化物の分布状況の可視化

3.5.1 概要

EPMA とは、3.3.2 に示したとおりの分析手法であり、本章で行った分析では、主に塩化物イオンの分布を可視化することが目的であるため、面分析を行なった。

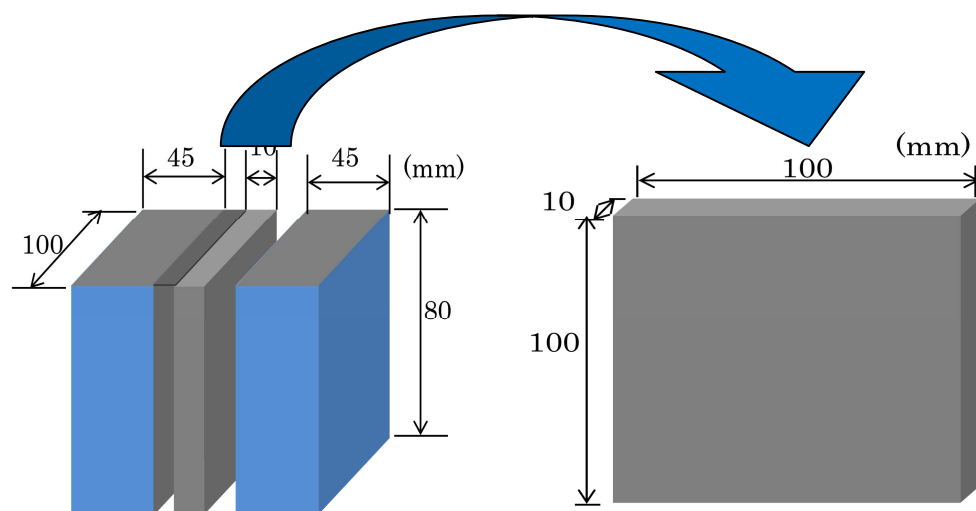
3.5.2 供試体の作製、分析用試料の作製、分析機器

使用したセメント種別は、早強ポルトランドセメントとポリマーセメントモルタルとした。供試体の練り混ぜ手順は 3.2.3 と同様に行った。その後、モルタルは 100×100×400mm の型枠に打設し 1 日後の脱型するまで供試体の蒸発を防止するために表面にラップした。養生方法は、養生期間を 28 日間とし、養生環境は 20℃の恒温環境で湿潤養生を行うとした。養生終了後、100×100×400mm の供試体を 100×100×100mm になるようにコンクリートカッターによって 4 等分にカットした。供試体を 2 日間乾燥させた後、エポキシ樹脂によって浸漬面 1 面以外の面を被覆処理し、その後浸漬を開始した。浸漬開始後からの材齢 84 日が経過した時点で、図-3.21 のように供試体の中央部分をコンクリートカッターで切断し、100×10×100mm の平板状の試料に成形した。

成形後、分析用試料にするまでの手順を、図-3.22 に示す。まず、硬化したモルタルから分析用の試料を切出す際には、分析面の凹凸が分析結果に影響を及ぼすため、特に平坦性には注意が必要であり、精密なカッターを用いて可能な限り平坦に切出した。耐水研磨紙による研磨作業では、＃250～＃1500 まで順次ヤスリ目を細かくしていき、鏡面になるまで行った。金蒸着は、帯電によるチャージアップ現象を防止する目的のもを行う作業であり、適切な電流量の通電確保のために行った。その次に、電子線ができるだけ分析用試

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

料に鉛直に当るよう配慮して分析用試料を試料台に設置し、試料台と蒸着金属を導電テープで導通した後、本体機器に装填した。



図－3.21 供試体概要 (EPMA)

供試体から EPMA 用分析試料の切出し



低粘度のポリエステル系樹脂を含浸



耐水研磨紙による研磨



金蒸着



EPMA 面分析

図－3.22 分析用試料の作製フロー

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

さらに、本分析に用いた機器は、図-3.23 に示すとおり日本電子製 JXA-8200 (WDS, 加速電圧 15kV, 照射電流 5×10^{-8} A 程度, 測定ピッチ $25 \times 25 \mu\text{m}$) であり、図-3.24 には分析用試料のセット状況を示す。



図-3.23 分析機器 (全景)

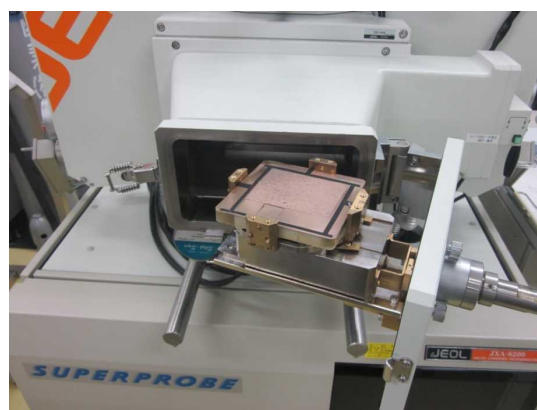


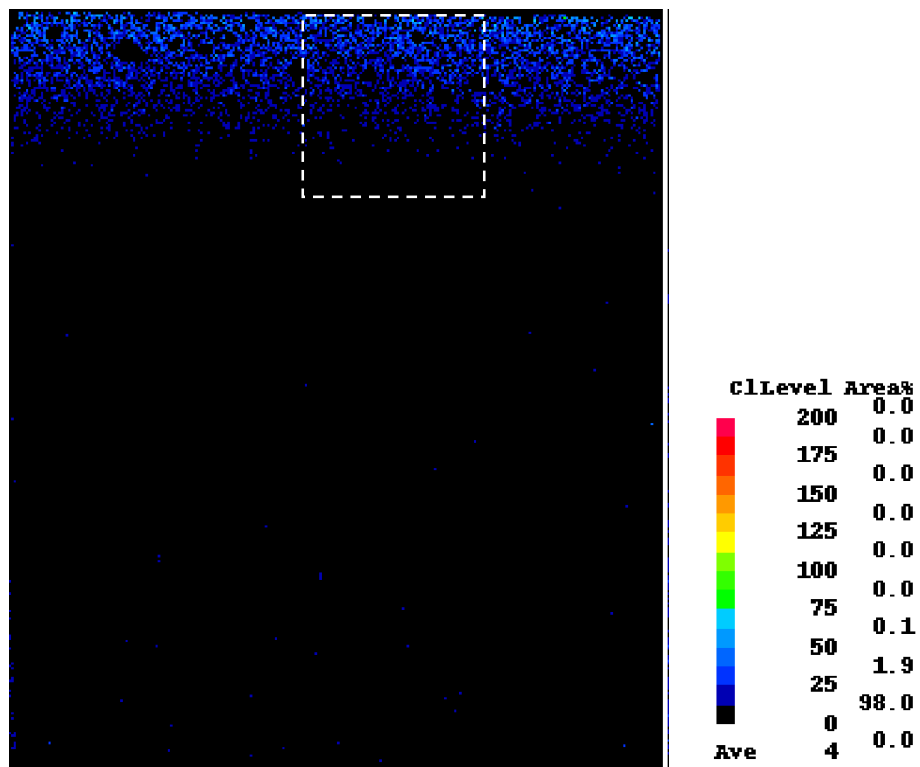
図-3.24 分析用試料のセット状況

3.5.3 早強ポルトランドセメントでの EPMA 結果

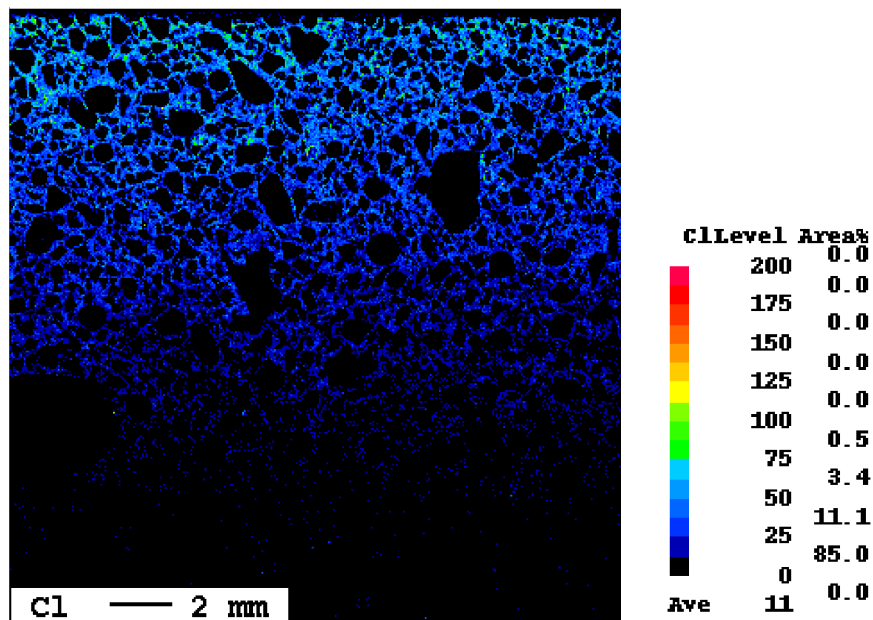
図-3.25 に供試体 H0 の分析結果を示すが、(a) には分析サイズを $7\text{cm} \times 8\text{cm}$ としたもの、(b) には (a) の口部分を拡大し、分析サイズを $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ としたものを示す。また、各画像の右横には塩分の濃度の濃淡を示す指標を示しており、黒色から赤色に推移する、寒色系色彩から暖色系色彩に推移するほど、塩分濃度が濃くなることを示している。

図-3.26 に供試体 H3 の分析結果を示すが、(a) には分析サイズを $7\text{cm} \times 8\text{cm}$ としたもの、(b) には (a) の口部分を拡大し、分析サイズを $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ としたものを示す。また、各画像の右横には塩分の濃度の濃淡を示す指標を示しており、黒色から赤色に推移する、寒色系色彩から暖色系色彩に推移するほど、塩分濃度が濃くなることを示している。

各図の (a) 同士、各図の (b) 同士の比較から、イオン交換樹脂を体積混入率で 3% 混入させた供試体での結果は、混入させていない供試体と比べて、面的にみても Cl^- の平均 Level が大きい、すなわち Cl^- 濃度が濃いという結果を得た。これは、イオン交換樹脂による Cl^- の吸着特性が影響していると考えられ、3.3 で述べたイオン交換樹脂の混入量と全塩化物量の大小との関係と整合が図られるもの、裏付けるものとなった。([16], [17], [18])

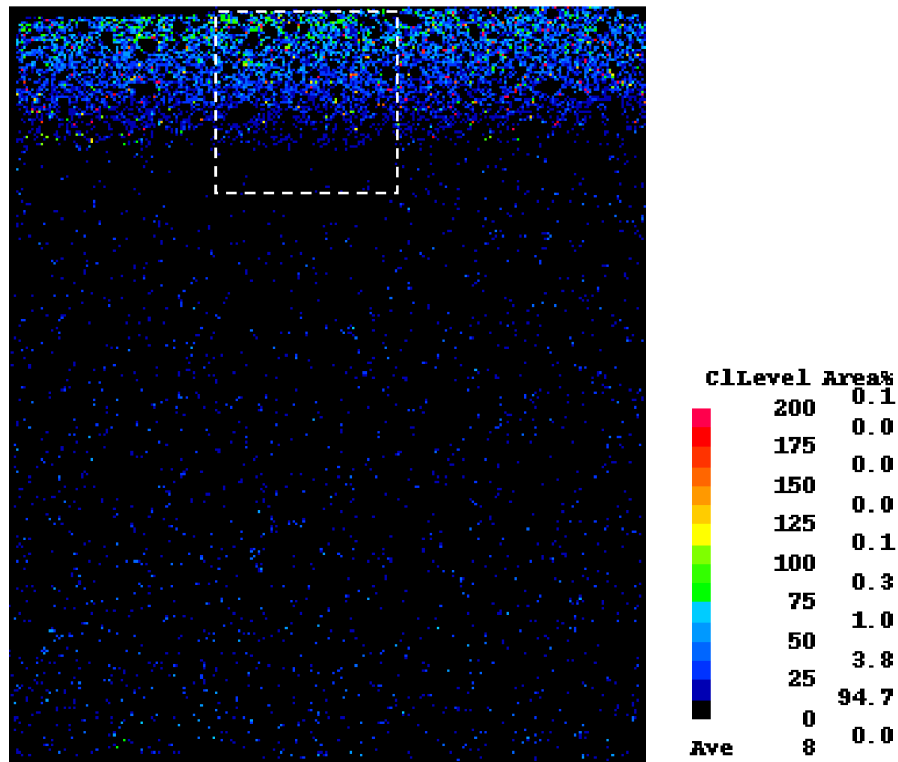


(a) 分析サイズ 7cm×8cm

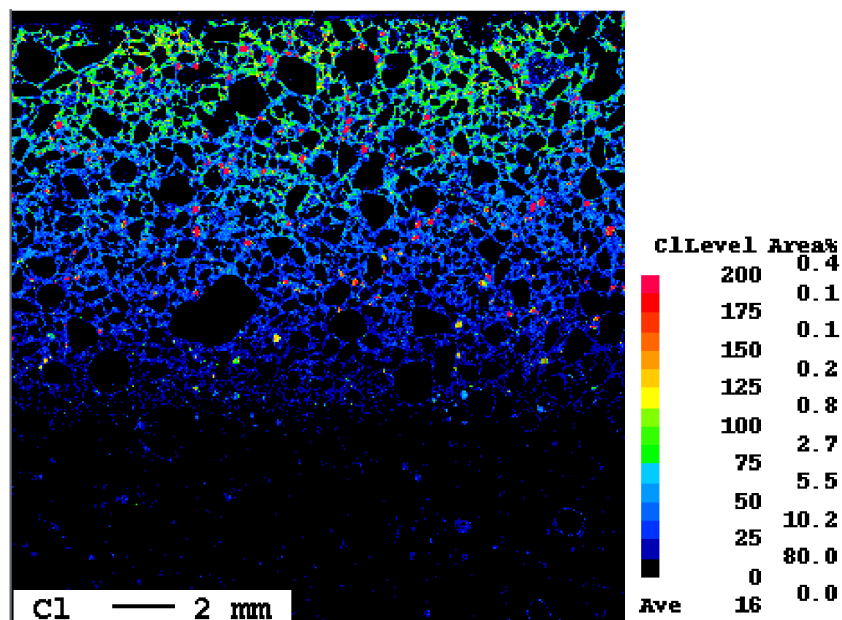


(b) 分析サイズ 2cm×2cm

図-3.25 EPMA による面分析 (供試体 H0)



(a) 分析サイズ 7cm×8cm



(b) 分析サイズ 2cm×2cm

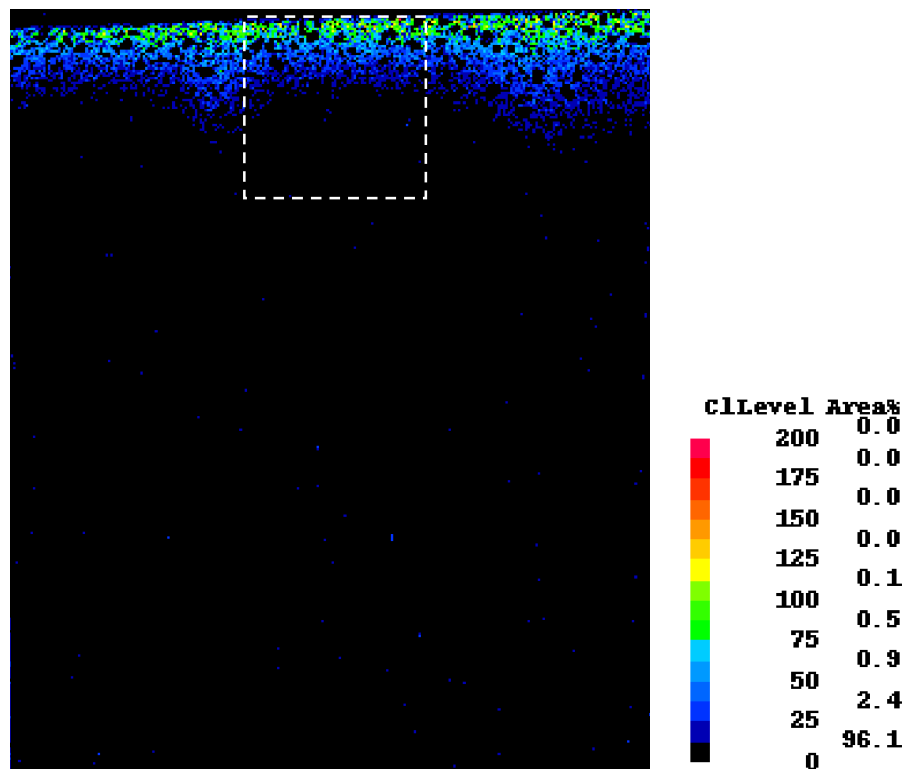
図-3.26 EPMA による面分析（供試体 H3）

3.5.4 ポリマーセメントモルタルでの EPMA 結果

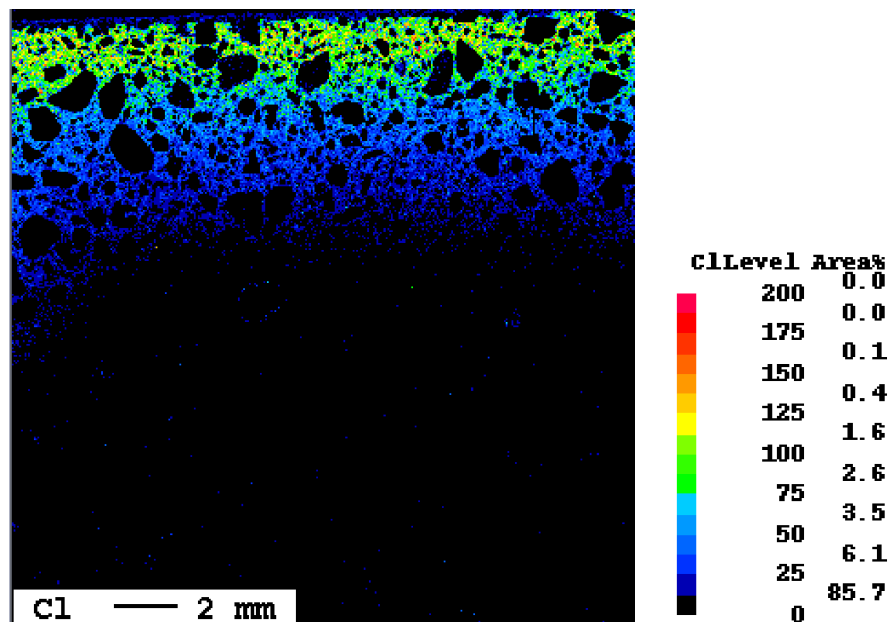
図-3.27 に供試体 P0 の分析結果を示し、図-3.28 に供試体 P3 の分析結果を示すが、両図とも、(a) には分析サイズを 7cm×8cm としたものの、(b) には (a) の□部分を拡大し、分析サイズを 2cm×2cm としたものを示す。また、各画像の右横には塩分の濃度の濃淡を示す指標を示しており、黒色から赤色に推移する、寒色系色彩から暖色系色彩に推移するほど、塩分濃度が濃くなることを示している。

各図の (a) 同士、各図の (b) 同士の比較から、AER を体積比で 3%混入させた供試体での結果は、混入させていない供試体と比べて、 Cl^- の平均 Level が大きい、すなわち Cl^- 濃度が濃いという結果を得た。これは、IER による Cl^- の吸着特性が影響していると考えられ、先述した IER の混入量と全塩化物量の大小との関係と整合が図られ、裏付けるものとなった。[18]

セメント種別での比較では、ポリマーセメントモルタルの供試体に比べ、早強ポルトランドセメントの供試体の方が塩化物イオンの浸透深さが大きいことが明らかとなった。これは、ポリマーセメントモルタルが、セメントだけでなく結合用の高分子吸収材（ポリマー）が混入されていることによって、早強ポルトランドセメントと比べ硬化後の細孔溶液域が小さくなるよう、より一層緻密な組織構造で製造されていることがその要因であると考えられる。[15]

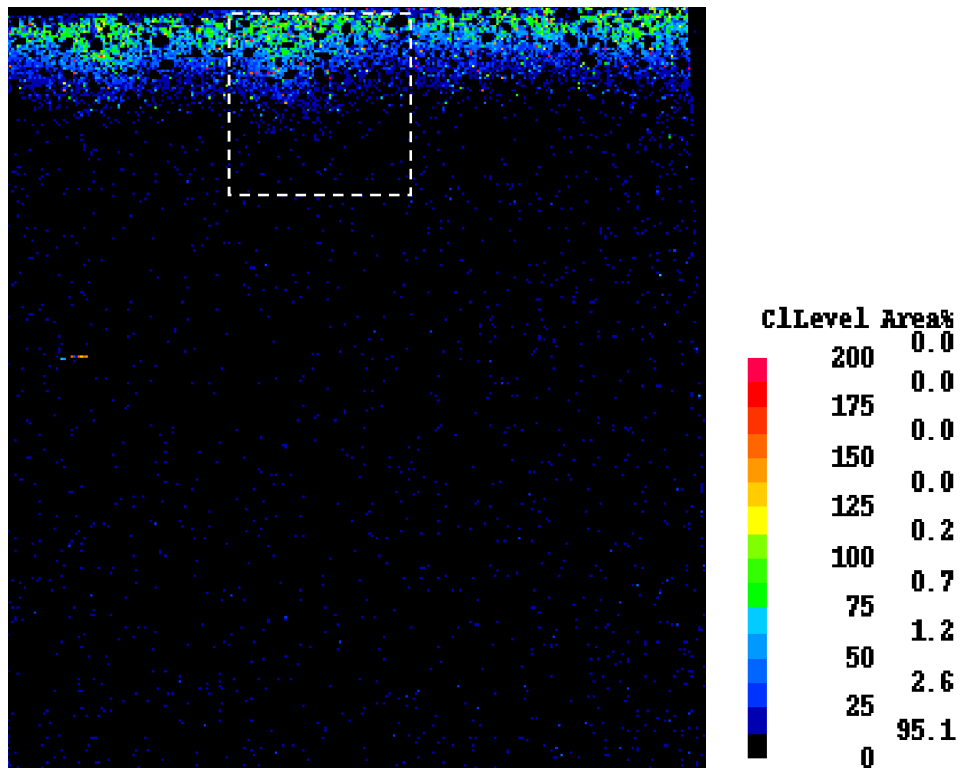


(a) 分析サイズ 7cm×8cm

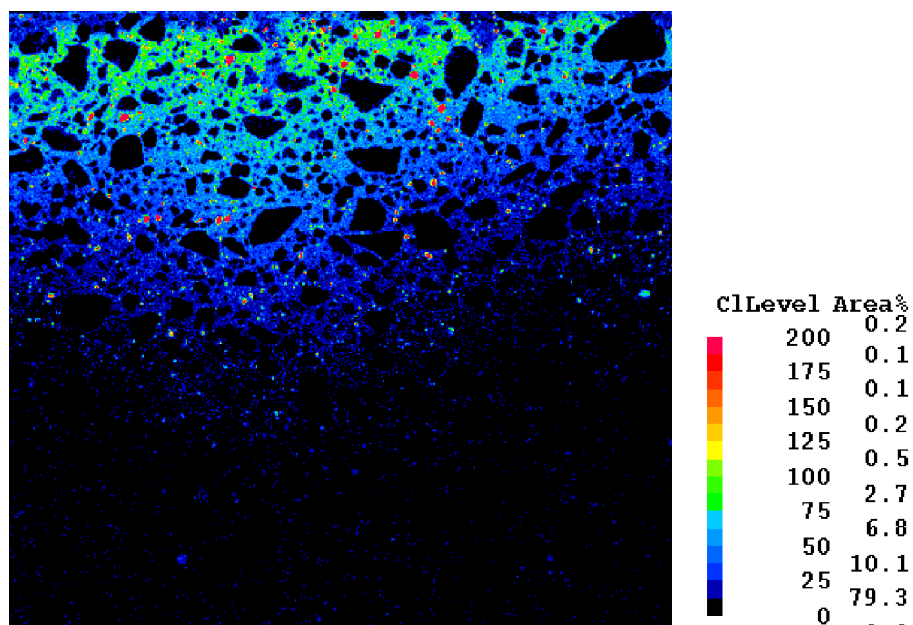


(b) 分析サイズ 2cm×2cm

図-3.27 EPMA による面分析 (供試体 P0)



(a) 分析サイズ 7cm×8cm



(b) 分析サイズ 2cm×2cm

図-3.28 EPMA による面分析 (供試体 P3)

3.6 本章のまとめ

本章では、塩化物の吸着特性について電位差滴定法による全塩化物量の定量および EPMA による塩化物 (Cl^-) の面分析により論じてきた。本章から得られた知見を以下のとおり論じる。

- (1) セメント種類ごとに圧縮強度を確認した。イオン交換樹脂の体積混入率とセメント種別ごとの圧縮強度の特徴については、変動の大きさはアルミナセメント>早強ポルトランドセメント>高炉セメント>ポリマーセメントモルタルの順であることが明らかとなった。その原因として、各種セメントの分子構造が違ふこと、アルミナセメントでのアルミナの混入、高炉セメントでの高炉スラグの混入、ポリマーセメントモルタルでの高分子吸収材 (ポリマー) の混入が影響しているものと考えられる。
- (2) 塩分浸漬試験の結果から、早強ポルトランドセメント、高炉セメント、ポリマーセメントモルタルを使用した各供試体に関して、開放面から深い位置にいくにつれて塩化物量は減少し、イオン交換樹脂の体積混入量が増加するに伴い塩化物量は増加していくことが明らかとなった。また、時間経過とともに塩化物量が増加していくことが明らかとなった。この要因として自由塩化物の濃度勾配の影響と、強度低下の影響が考えられる。
- (3) ポリマーセメントモルタルにおいては、深層領域で他のセメントに比べ全塩化物量が低い値を示した。この原因として、ポリマーセメントモルタルが、結合材として高分子吸収材 (ポリマー) を混和しており、他のセメント供試体と比べ細孔組織が小さく緻密なモルタルが作製され、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を持っていることが考えられる。
- (4) EPMA 分析の結果より、セメント種別が早強ポルトランドセメント、ポリマーセメントモルタル共にイオン交換樹脂を混入したモルタルの方が Cl^- 濃度が高くなることが可視化出来た。また、電位差滴定法の結果傾向と同様に、早強ポルトランドセメントの方がポリマーセメントモルタルに比べ塩化物イオンの拡散移動がより早いことが明らかとなった。これは、ポリマーセメントモルタルが、結合材として高分子吸収材 (ポリマー) を使用しており、早強ポルトランドセメントよりも細孔組織が小さく緻密であるからだと考えられる。
- (5) 電位差滴定法と EPMA 分析による画像による塩分 (Cl^-) の面的な分布の可視化により、強制的な塩分浸漬という条件の下、イオン交換樹脂を混入した供試体の方が、より多くの塩化物がモルタル内部へ浸透し、イオン交換樹脂に吸着されていることが確認された。

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

【本章での参考文献】

- [1] 藤井隆史・綾野克紀・阪田憲次：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
- [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 回年次学術講演会講演概要集，V-209，pp. 417-418，2010
- [3] 古瀬健二・榊田佳寛・吉崎芳郎・小船真弓：セメント硬化体への塩化物イオン浸透メカニズムに関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 22，No.1，pp. 127-132，2000
- [4] 来海豊・岩渕研吾：コンクリートへの塩化物の浸透に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol. 23，No.2，pp. 523-528，2001
- [5] 石田哲也・丸屋剛・宮原茂禎：高炉スラグ微粉末とポゾランを使用したセメント硬化体の塩分平衡特性，コンクリート工学年次論文集，Vol. 27，No.1，pp. 673-678，2005
- [6] 松崎晋一郎・豊村恵理・伊代田岳史：高炉セメントの塩化物イオン固定化特性に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol. 33，No.1，pp. 797-802，2011
- [7] Madurap Perumage Chamila Madusanka Gunasekara：DEVELOPMENT OF HIGH DURABLE CONCRETE USING ION EXCHANGE RESIN ADMIXTURE AGAINST CHLORIDE ATTACK，Research Thesis in Saitama University, Japan, 2012
- [8] コンクリート標準示方書[規準編]：土木学会，2007
- [9] 品田健太・佐伯竜彦：混和材を用いたモルタルの塩化物イオン拡散性状と内部組織，コンクリート工学年次論文集，Vol. 27，No.1，pp. 697-702，2005
- [10] 武内道雄・渡辺暁央・青山實伸・宮里心一：各種材料・配合の浸透塩分総量および表面塩分量の評価，土木学会第 62 回年次学術講演会講演概要集，V-497，pp. 993-994，2007
- [11] 渡辺暁央・小保田剛規・河野成弘：凍結防止剤による下部工の塩化物イオンの浸透性に関する考察，コンクリート工学年次論文集，Vol. 30，No.1，pp. 741-746，2008
- [12] 豊田亮太・池田唯順・水田真紀・児島孝之：コンクリートへの塩分浸透のばらつきに与える要因分析，コンクリート工学年次論文集，Vol. 33，No.1，pp. 881-886，2011
- [13] コンクリート標準示方書 [規準編]：EPMA 法によるコンクリート中の元素の面分析方法（案）（JSCE-G 574-2010），土木学会，2010

第3章 塩分浸漬による塩化物イオン吸着効果の検証

- [14] 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
- [15] 大浜嘉彦・能登谷恭一，森脇貴志：ポリマーセメントコンクリートの塩化物イオン浸透に対する抵抗性，第7回コンクリート工学年次講演会論文集，pp. 93-96，1985
- [16] 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回年次学術講演会講演概要集，V-221，pp. 441-442，2011
- [17] Chamila M. Gunasekara・Hiroshi Mutsuyoshi・Osamu Sanada・Atsushi Sumida：HIGH DURABLE CONCRETE USING HIGH STRENGTH CONCRETE AND ION-EXCHANGE RESIN AGAINST CHLORIDE ATTACK，International Congress on Durability of Concrete，2012
- [18] 井上喜仁：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特性に関する研究，埼玉大学大学院修士論文，2013

第4章

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

4.1 効果検証の目的と供試体の要因

第2章では早強ポルトランドセメントに内在する硫酸イオン (SO_4^{2-}) が塩化物イオン (Cl^-) よりもイオンの交換上の優位性が勝りより強くイオン交換樹脂に吸着するものの、硫酸イオン (SO_4^{2-}) がイオン交換樹脂に吸着する割合は全体の約 25%であることが明らかとなった。同時に、モルタルのブリーディング水の中には、塩化物イオン (Cl^-) よりもイオン交換樹脂への吸着性上で優位なのは硫酸イオン (SO_4^{2-}) だけであることから、塩化物イオン (Cl^-) がイオン交換樹脂に吸着して水酸化物イオン (OH^-) と交換しえる「交換能率」としては約 75%であることが明らかとなった。また、第3章で述べたように、塩分浸漬試験では、早強ポルトランドセメント使用、高炉セメント使用、ポリマーセメントモルタル使用の各ケースとも、供試体に混入させるイオン交換樹脂の体積混入率が多いほど全塩化物量が多くなり、特に表層領域に多くなるという知見を得た。([1], [2], [3], [4])

そこで、公共インフラの維持管理体系[5]を参考としつつ、これらの吸着現象を、既に多くの塩化物を含んだコンクリート構造物への補修技術に適用することを試みた。すなわち、補修（断面修復）用のモルタルやコンクリートへイオン交換樹脂を混入させてこれを貼り付けることにより、既存のコンクリート構造物側の除塩が可能になるのではないかと考えた。図-4.1 にその概念図を示す。この「断面修復技術」に関しては、既往の知見 ([6], [7], [8], [9]) が幾つかある中、一例として中日本高速道路株式会社が制定する設計要領[10]で定められているものがある。この設計要領によると、塩害対策仕様に必要な防錆雰囲気を形成するための防錆材としては、「亜硝酸リチウムを使用するとよい」との記述があり、実用化されている[11]。また、東日本旅客鉄道株式会社では SSI 工法 ([12], [13]) が採用されており、この工法[13] に用いられている防錆剤は亜硝酸リチウムである。亜硝酸リチウム ([12], [14]) は優れた防錆特性を有している一方で、毒性があるために取扱には特段の注意を要したり、使用後の処理において最終処分を必要とする

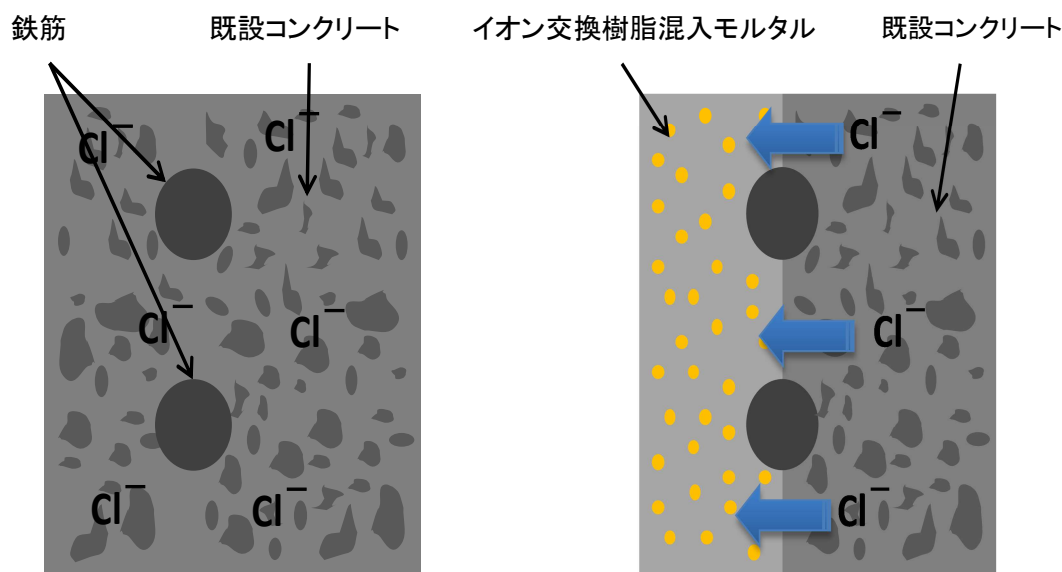
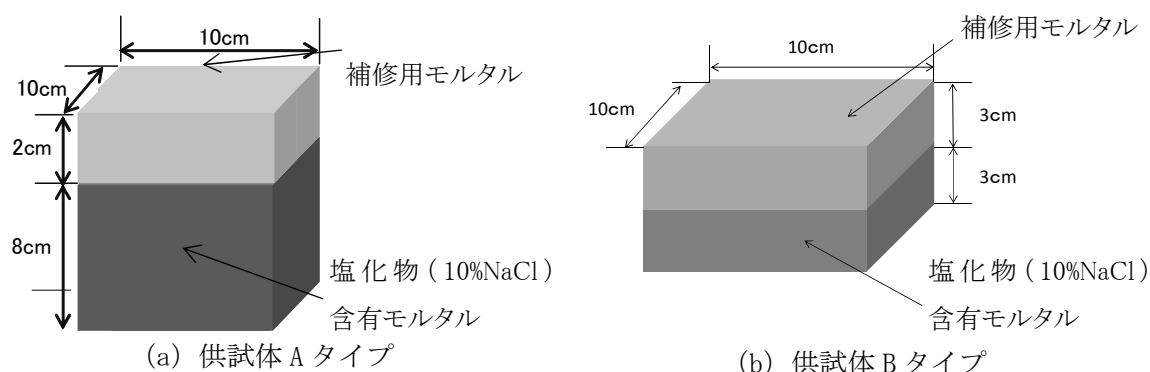


図-4.1 補修（断面修復）の概念図

ことから欧米諸国では使われていない等、課題が残されている。こういった背景から、コンクリート構造物の塩害対策工法でも、より一層安全に扱える材料が求められている。

イオン交換樹脂は人体に与える毒性はない材料の一つであり、これまでの実用上では問題視されていない。これらを背景に、上記で述べた、「イオン交換樹脂が混入された補修用モルタルが既に塩分が含有されたコンクリート構造物の除塩に寄与するのではないか」との仮説を明らかにすべく、電位差滴定法による全塩化物量の定量と EPMA を行うこととした[15]。電位差滴定法による全塩化物量の定量のため、図-4.2 に示すような供試体を作製した上で、「4.2」以降で述べる検証を行った。なお、図-4.2 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 溶液に相当させるという意味であり、塩化物含有モルタルの打継面はコテ仕上げとした。また、塩化物含有側モルタルの厚さと補修用モルタルの厚さの組み合わせの違いによる塩分の移動の違いを検証するため、図-4.2 (a) は塩化物含有モルタルの厚さと補修用モルタルの厚さの比を 4:1、同図 (b) は塩化物含有モルタルの厚さと補修用モルタルの厚さの比を 1:1 とし、2 種類とした。さらに、表-4.1 にモルタルの配合を示す。配合 AA1, AA2, AB1, AB2 は供試体 A の形状で、配合 B3A1, B3A2, B3B1, および B3B2 は供試体 B の形状で作製した。供試体の要因としては、まず塩化物含有モルタル側に早強ポルトランドセメントを使用し、補修用モルタル側に早強ポルトランドセメントまたはポリマーセメントモルタルを使用したもので、塩化物含有モルタル側に混入した塩化物量は、NaCl の単位量にして 1.97kg/m^3 と 4.11kg/m^3 （塩分 (Cl^-) 量にして 1.2kg/m^3 と 2.5kg/m^3 ）の 2 種類とした。補修用モルタル側に混入したイ

第4章 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



図－4.2 供試体（全塩化物量の定量用）の概要

表－4.1 供試体（全塩化物の定量用）の示方配合

供試体			単位量 (kg/m ³)				
記号	部位	セメント種別	セメント	水	細骨材	NaCl	IER※
AA1	NaCl 含有側	早強ポルトランドセメント	586	289	1,290	1.97	—
	補修用側	早強ポルトランドセメント	586	293	1,290	—	0
AA2	NaCl 含有側	早強ポルトランドセメント	586	289	1,290	1.97	—
	補修用側	早強ポルトランドセメント	586	293	1,264	—	35
AB1	NaCl 含有側	早強ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	—
	補修用側	早強ポルトランドセメント	586	293	1,290	—	0
AB2	NaCl 含有側	早強ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	—
	補修用側	早強ポルトランドセメント	586	293	1,264	—	35
B3A1	NaCl 含有側	早強ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	—
	補修用側	早強ポルトランドセメント	586	293	1,290	—	0
B3A2	NaCl 含有側	早強ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	—
	補修用側	早強ポルトランドセメント	586	293	1,264	—	35
B3B1	NaCl 含有側	早強ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	—
	補修用側	ポリマーセメントモルタル	1,750	315	—	—	0
B3B2	NaCl 含有側	早強ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	—
	補修用側	ポリマーセメントモルタル	1,673	315	—	—	35

※ IER とはイオン交換樹脂を表す

オン交換樹脂の単位量は体積混入率として 0% と 3%（単位量にして 0kg/m³ と 35kg/m³）の 2 種類とした。EPMA による塩分の移動の可視化のため、図－4.3 に示すような供試体を作製した上で、「4.2」以降で述べる検証を行った。供試体の配合は、表－4.2 に示すように、表－4.1 中の B3A1, B3A2, B3B1, B3B2 の 4 種類と同一としたものに加えて、塩化

第4章 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

物含有モルタル側に普通ポルトランドセメントを使用し、補修用モルタル側に普通ポルトランドセメントまたはポリマーセメントモルタルを使用したものを B0A1, B0A2, B0B1, および B0B2 の4種類とした。塩化物含有モルタルの厚さと補修用モルタルの厚さをそれぞれ 5cm とした (図-4.3 参照)。

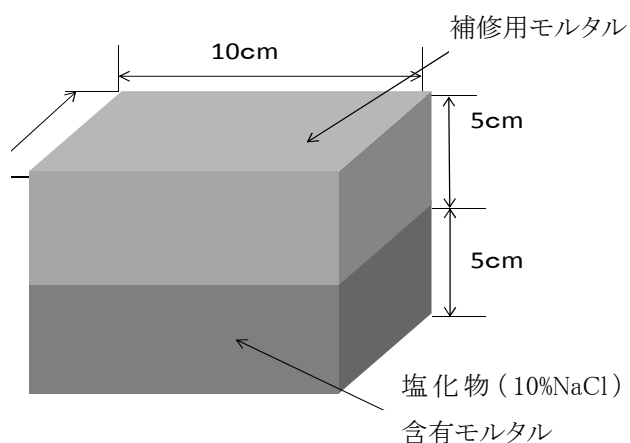


図-4.3 供試体 (EPMA 用) の概要

表-4.2 供試体 (EPMA 用) の示方配合

供試体			単位量 (kg/m ³)				
記号	部位	セメント種別	セメント	水	細骨材	NaCl	IER※
B5A1	NaCl 含有側	早強ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	—
	補修用側	早強ポルトランドセメント	586	293	1,290	—	0
B5A2	NaCl 含有側	早強ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	—
	補修用側	早強ポルトランドセメント	586	293	1,264	—	35
B5B1	NaCl 含有側	早強ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	
	補修用側	ポリマーセメントモルタル	1,750	315	—	—	0
B5B2	NaCl 含有側	早強ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	—
	補修用側	ポリマーセメントモルタル	1,673	315	—	—	35
B0A1	NaCl 含有側	普通ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	—
	補修用側	普通ポルトランドセメント	586	293	1,290	—	0
B0A2	NaCl 含有側	普通ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	—
	補修用側	普通ポルトランドセメント	586	293	1,264	—	35
B0B1	NaCl 含有側	普通ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	
	補修用側	ポリマーセメントモルタル	1,750	315	—	—	0
B0B2	NaCl 含有側	普通ポルトランドセメント	586	289	1,290	4.11	—
	補修用側	ポリマーセメントモルタル	1,673	315	—	—	35

※ IER とはイオン交換樹脂を表す

4.1.1 供試体の作製手順および養生

供試体の作製手順は、以下の①～④の手順で作製した。

- ① 塩分含有モルタル電位差滴定法用供試体 $10 \times 3 \times 40$ cm, EPMA 分析用供試体 $10 \times 5 \times 40$ cm の角柱モルタル供試体を打設する。脱型するまで供試体の蒸発を防止するために表面にラップをする。
- ② 脱型後、強度をほぼ 100% 発現させるために、14 日間養生させる。
- ③ 養生期間終了後、供試体を再び型枠に戻し、電位差滴定法用供試体は高さ 3cm, EPMA 用供試体は高さ 5cm 分だけ、補修用モルタルとして打ち込む。打ち込みの際に、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た。脱型するまで供試体の蒸発を防止するために表面にラップをする。

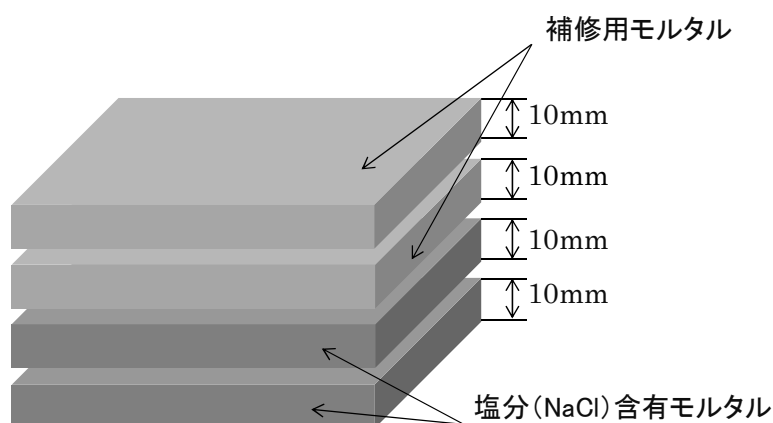


図-4.4 全塩化物量の定量用試料 (AA1, AA2, AB1, AB2) 要領図

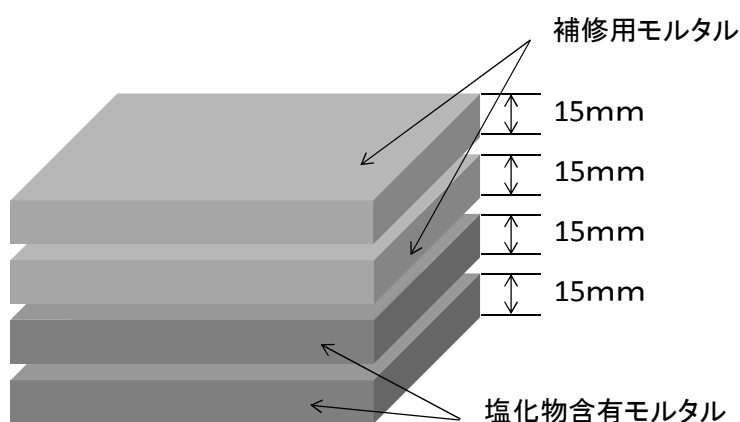


図-4.5 全塩化物量の定量用試料 (B3A1, B3A2, B3B1, B3B2) 要領図

第4章 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

- ④ 脱型後、電位差滴定法用・補修用モルタル供試体 $10 \times 6 \times 40\text{cm}$ 、EPMA 用・補修用モルタル供試体 $10 \times 10 \times 40\text{cm}$ の供試体をコンクリートカッターで4等分し、電位差滴定法用供試体 $10 \times 6 \times 10\text{cm}$ (3cm：補修用モルタル，3cm：塩分含有モルタル)，EPMA 用供試体 $10 \times 10 \times 10\text{cm}$ (5cm：補修用モルタル，5cm：塩分含有モルタル)の角柱供試体を1サンプル供試体とした。

上述した手順で供試体を作製，養生の仕方は，硬化後のモルタル中のイオンは細孔中を移動して拡散することを前提としていることから，養生中は適度に水分を補給することが良好であると考えた。ただし，溶液に浸漬させる手法だと塩分含有モルタル側の塩分が溶出してしまう可能性があるため，ウェス（布）を適度に湿らせ供試体を包む条件とし，イオンの吸着・移動が促進されることを期待した。

4.2 試験方法

試験方法一つ目は，経時的な全塩化物量の変動を把握することとした。本節では，既往の研究と同一の供試体における材齢 28 日，140 日，330 日の各時点での全塩化物量の測定結果から，イオン交換樹脂の有無と全塩化物量の変動との関係を述べる。また，全塩化物量の定量は，図-4.4 および図-4.5 に示すとおり，補修用モルタル側から2層分，塩分含有側から2層分の四辺体をコンクリートカッターで切断し，微粉碎した試料を用いて JCI 法による電位差滴定法にて分析した。試験方法の二つ目は，EPMA とした。

EPMA 用の供試体は「4.1」で述べた供試体（図-4.3 参照）および養生条件のもとに準

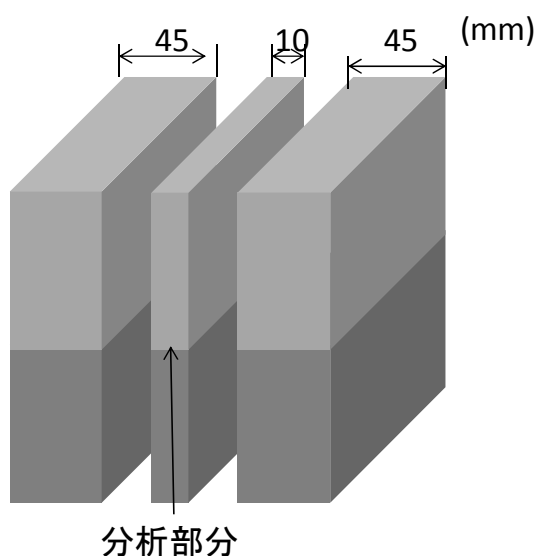


図-4.6 EPMA 用四辺体の抽出要領図

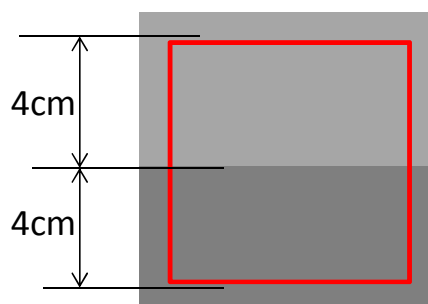


図-4.7 分析範囲

第4章 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

備されたものを用い、補修用モルタルが貼付けられた時点から 140 日経過した時点で図-4.6 に示すように、供試体の中心部分の 10mm 厚さ分をコンクリートカッターで切断し、100mm×100mm×10mm の平板状に成形した後、図-4.7 に示す範囲で分析した。分析に用いた機器や分析用試料のセット状況は、「3.4.2」で述べたものと同様（図-3.10 および図-3.11 参照）である。

4.3 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

4.3.1 供試体 A タイプで補修用モルタルに早強ポルトランドセメントを使用したケース

図-4.8, 図-4.9, 図-4.10, 図-4.11 に供試体 AA1 および AA2 での各測定断面位置と全塩化物量との関係を経時的（材齢 2 日時点, 同 28 日時点, 同 140 日時点, 同 330 日時点）に示す。NaCl を $1.97(\text{kg}/\text{m}^3)$ 混入させた側である「20-30mm」および「30-40mm」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（断面修復）用でイオン交換樹脂を含有させた側である供試体 AA2 における「10-20mm」の深さ位置での全塩化物量が時間経過とともに増加するという結果を得た。また、イオン交換樹脂を含有していない供試体 AA1 と比べて、供試体 AA2 では「20-30mm」および「30-40mm」位置での全塩化物量の差が時間経過に伴って次第に大きくなることが明らかとなった。

図-4.12, 図-4.13, 図-4.14, 図-4.15 に供試体 AB1 および AB2 での各測定断面位置と全塩化物量との関係を経時的（材齢 2 日時点, 同 28 日時点, 同 140 日時点, 同 330 日時点）に示す。NaCl を $4.11\text{kg}/\text{m}^3$ 混入させた側である「20-30mm」および「30-40mm」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（断面修復）用でイオン交換樹脂を含有させた側である供試体 AB2 における「10-20mm」の深さ位置での全塩化物量が時間経過とともに増加するという結果を得た。また、イオン交換樹脂を含有していない供試体 AB1 と比べて、供試体 AB2 では「20-30mm」および「30-40mm」位置での全塩化物量の差が時間経過に伴って次第に大きくなることが明らかとなった。

これらの結果から、塩化物含有モルタルにイオン交換樹脂が混入されたモルタルを補修用として貼り付けた場合、塩化物含有モルタルの内部から表面（補修用モルタルとの継ぎ目）方向へ塩化物が経時的に移動して、補修用モルタルの全塩化物量が増える現象が起きていることが示唆された。

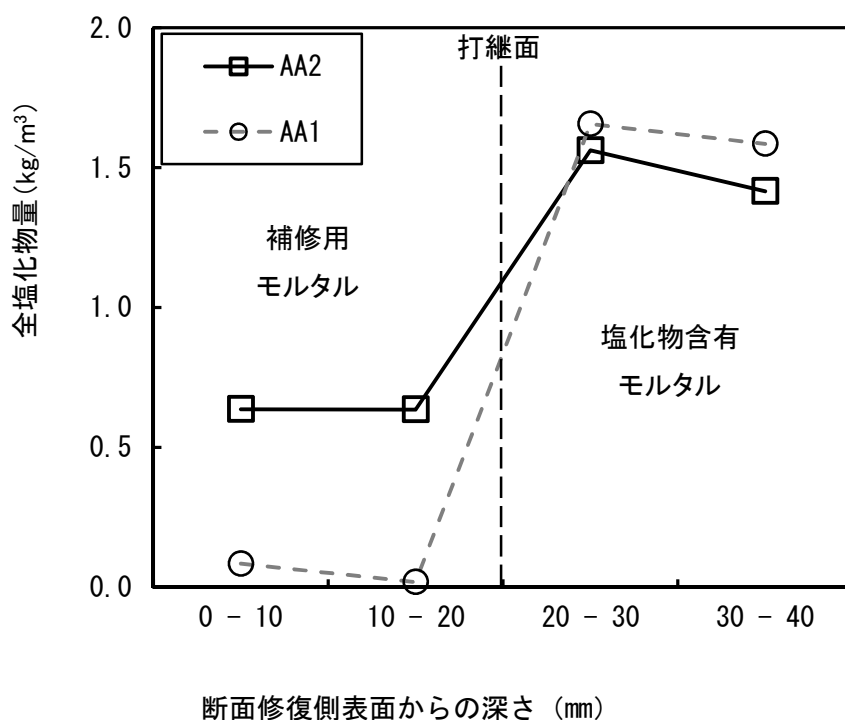


図-4.8 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 2 日）

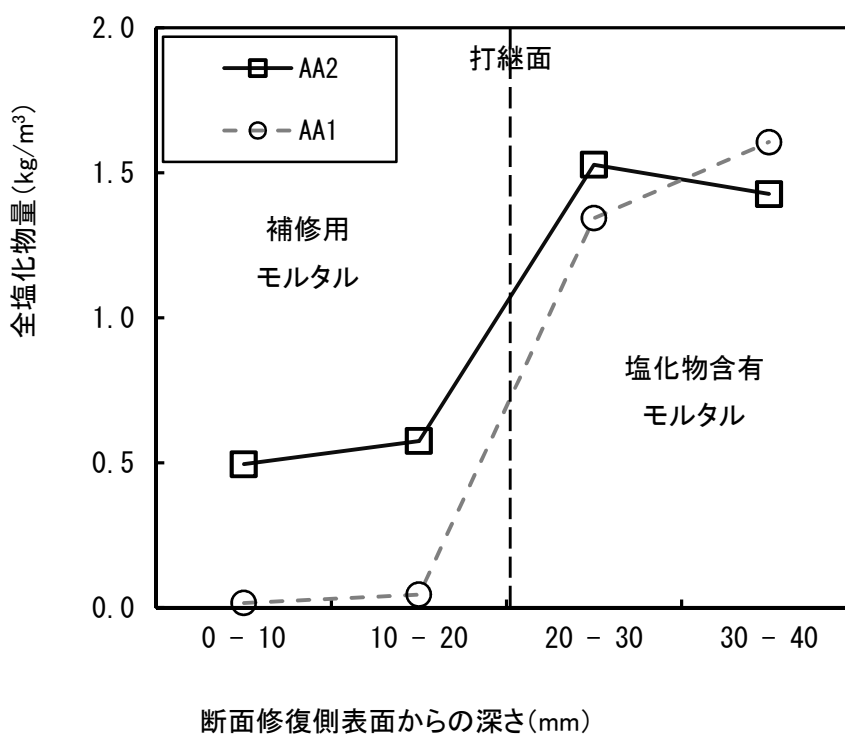
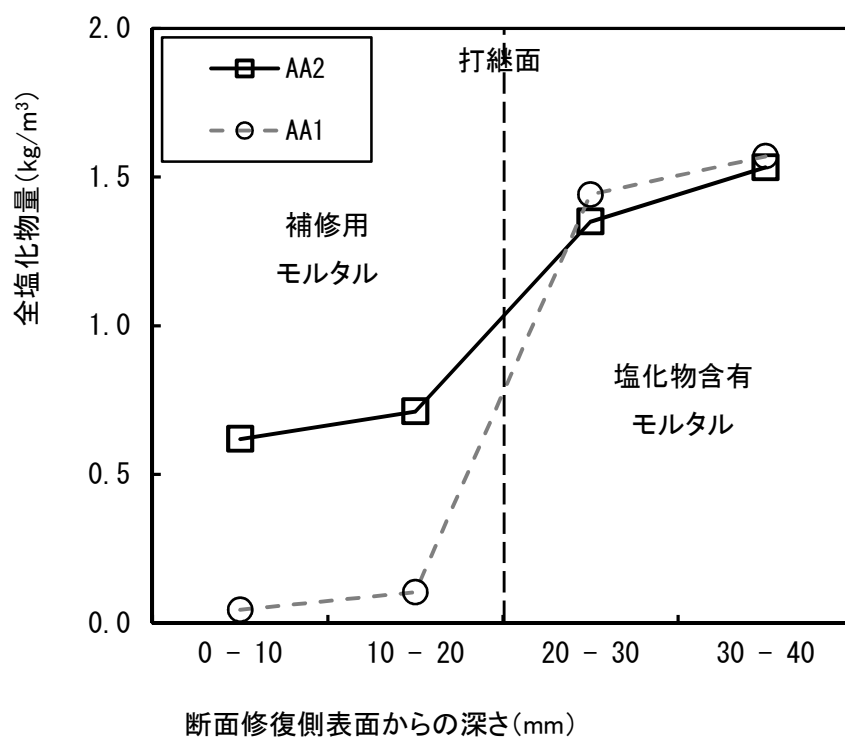
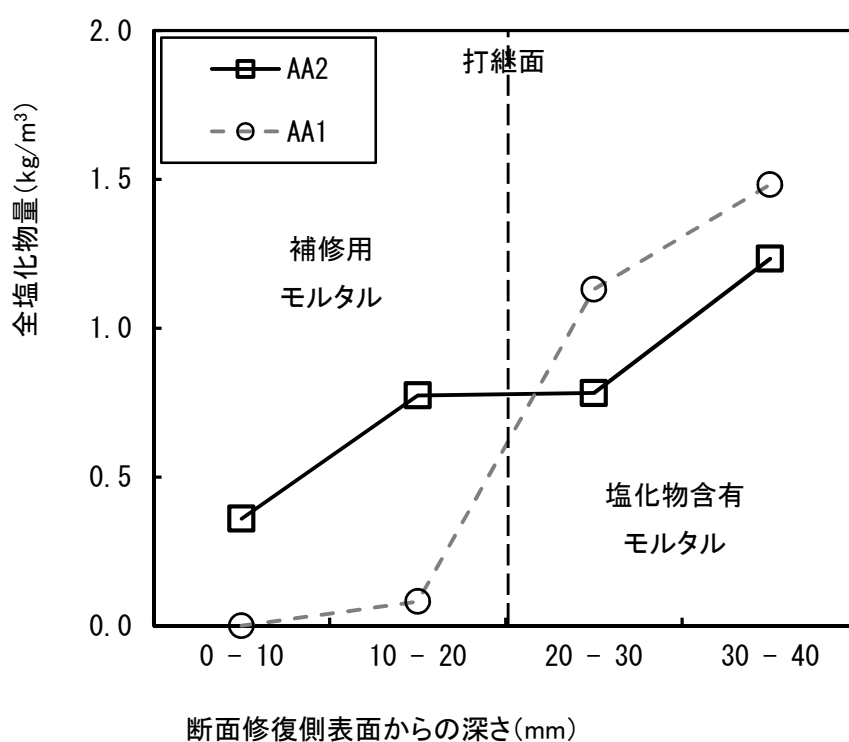


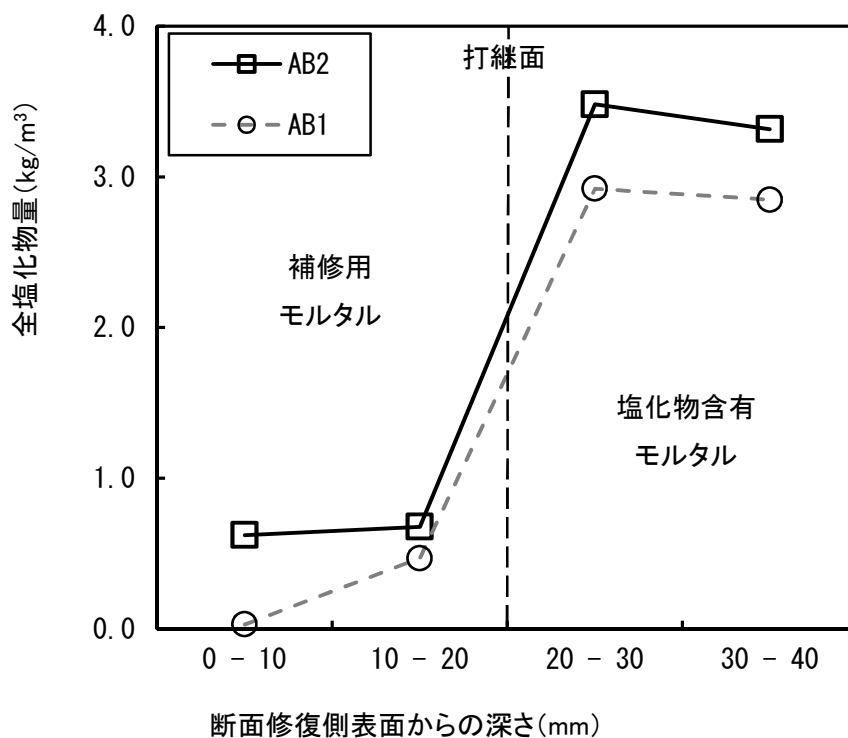
図-4.9 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 28 日）



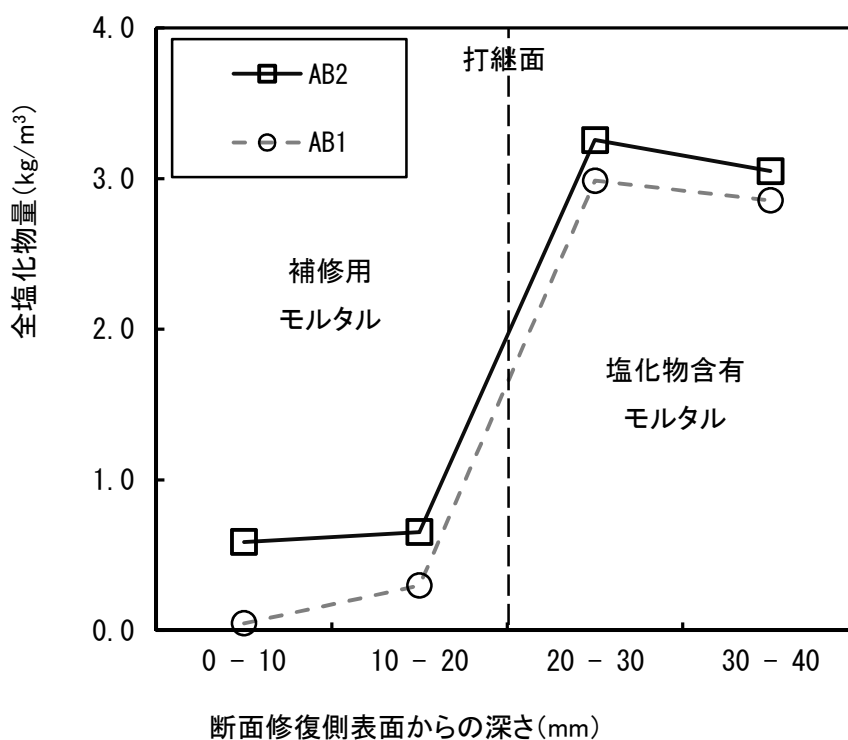
図－4.10 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 140 日）



図－4.11 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 330 日）



図－4.12 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 2 日）



図－4.13 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 28 日）

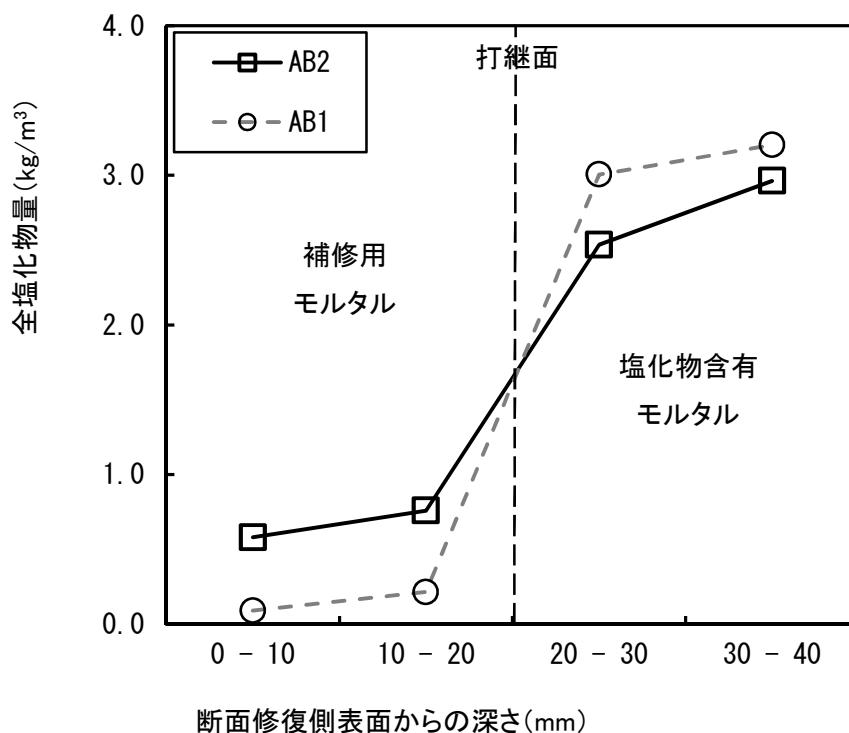


図-4.14 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 140 日）

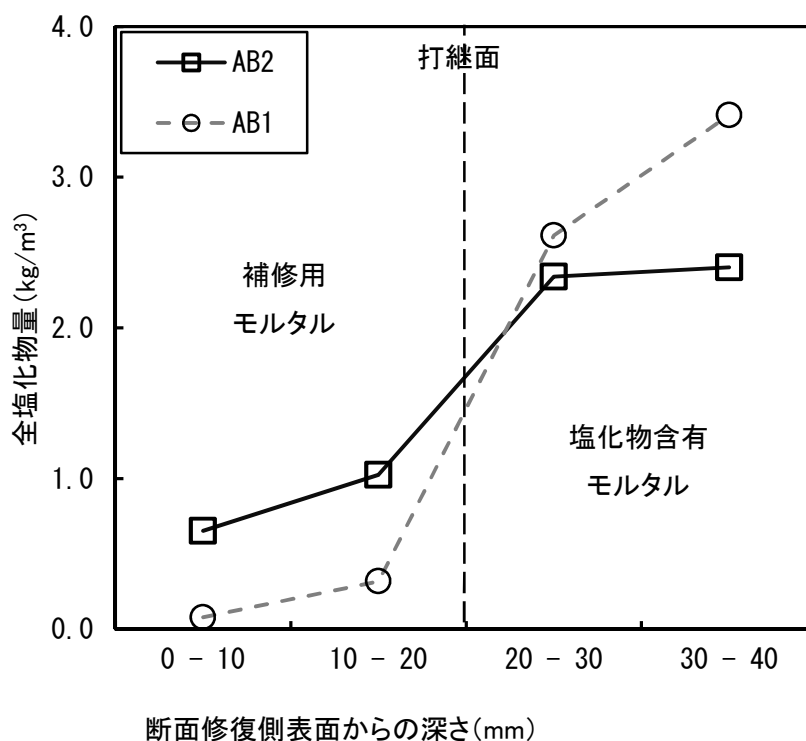


図-4.15 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 330 日）

第4章 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

イオン交換樹脂の有無と、材齢 28 日時点の全塩化物量に対する材齢 330 日時点での全塩化物量の増減率について、深さ「20-30mm」および「30-40mm」における全塩化物量の変動から把握した結果を、表-4.3 に示す。供試体 AA2 は供試体 AA1 よりも減少分が多く、供試体 AB2 は供試体 AB1 よりも減少分が多い結果となった。これらの結果から、イオン交換樹脂は、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補修（断面修復）用モルタル側への塩化物（ Cl^- ）移動を引き起こし、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有していることが明らかとなった。

さらに、この特性は、塩化物含有モルタル側の含有量と補修用モルタル側のイオン交換樹脂の量との組み合わせが変動しても保持されていることが明らかとなった。すなわち、イオン交換樹脂含有モルタルを補修材として適用する場合、既設の塩分（ Cl^- ）含有モルタル側での除塩効果、 Cl^- 濃度を低くする効果があるものと考えられる。[16]

表-4.3 イオン交換樹脂の有無と全塩化物量差の関係

供試体	全塩化物量の増加率 (%)		
	20-30mm	30-40mm	2 層平均
AA1	-15.8	-7.7	-11.7
AA2	-48.8	-13.5	-31.2
AB1	-12.5	19.5	3.5
AB2	-28.2	-21.3	-24.7

第4章 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

4.3.2 供試体 B タイプで補修用モルタルに早強ポルトランドセメントとポリマーセメントモルタルを使用したケース

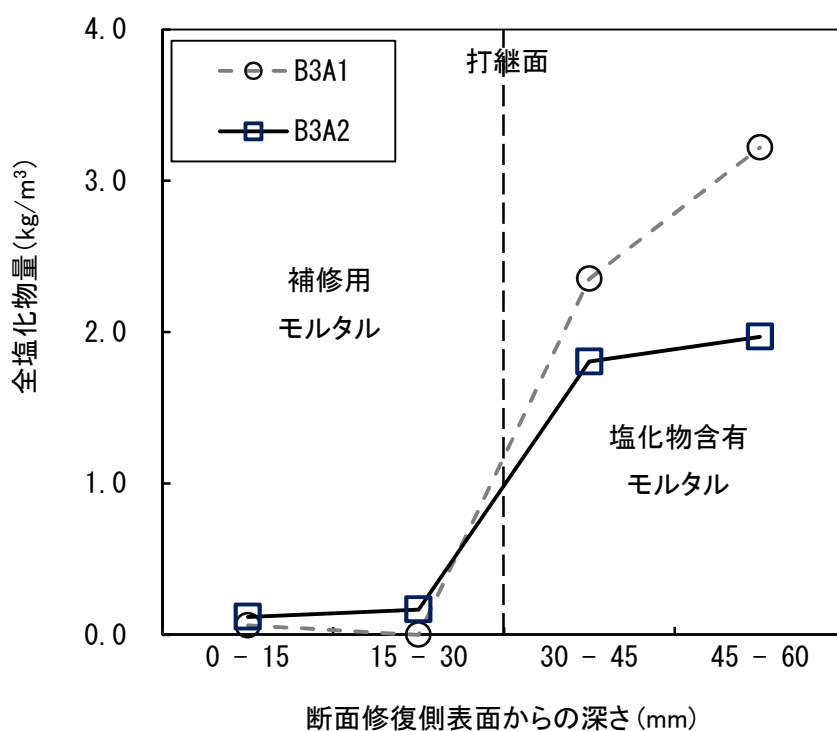
図-4.16, 図-4.17 および図-4.18 に供試体 B3A1 および B3A2 の材齢 2 日, 材齢 28 日, および材齢 140 日の各時点における断面修復側表面からの深さ位置と全塩化物量との関係を示す。

なお, 図-4.17 については, 滴定用の試料を作製する上での不備があり, 結果データに影響がでた為, 参考値として扱う。図-4.16 と図-4.18 の比較から, NaCl を $4.11(\text{kg}/\text{m}^3)$ 混入させた側である「30-45mm」および「45-60mm」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(断面修復)用でイオン交換樹脂を含有させた側である供試体 B3A2 における「0-15mm」および「15-30mm」の深さ位置での全塩化物量が時間経過とともに増加するという結果を得た。

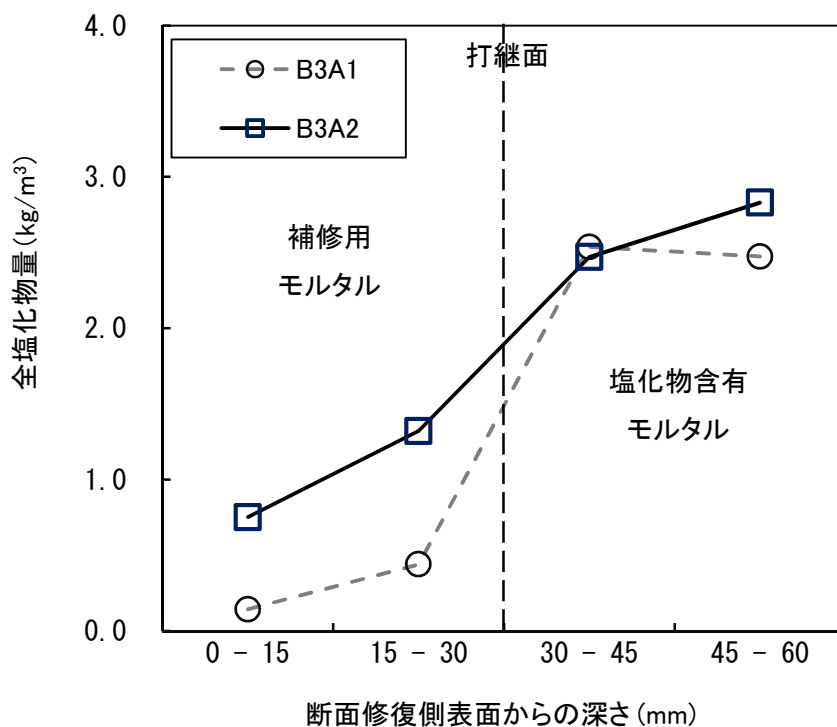
また, 図-4.19, 図-4.20 および図-4.21 に供試体 B3B1 および B3B2 の材齢 2 日, 材齢 28 日, および材齢 140 日の各時点における断面修復側表面からの深さ位置と全塩化物量との関係を示す。

なお, 図-4.20 については, 滴定用の試料を作製する上での不備があり, 結果データに影響がでた為, 参考値として扱う。図-4.19 と図-4.21 の比較から, NaCl を $4.11(\text{kg}/\text{m}^3)$ 混入させた側である「30-45mm」および「45-60mm」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(断面修復)用でイオン交換樹脂を含有させた側である供試体 B3B2 における「0-15mm」および「15-30mm」の深さ位置での全塩化物量が時間経過とともに増加するという結果を得た。

すなわち, イオン交換樹脂が含有された補修用モルタルが塩分含有モルタル側の塩分を補修用モルタルの方へ移動させる働き・特性を持ち合わせており, この特性は, 補修用モルタルに使用するセメント種別が, 早強ポルトランドセメントの場合でも, ポリマーセメントモルタルの場合でも有していることが明らかとなった。



図－4.16 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 2 日）



図－4.17 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 28 日）

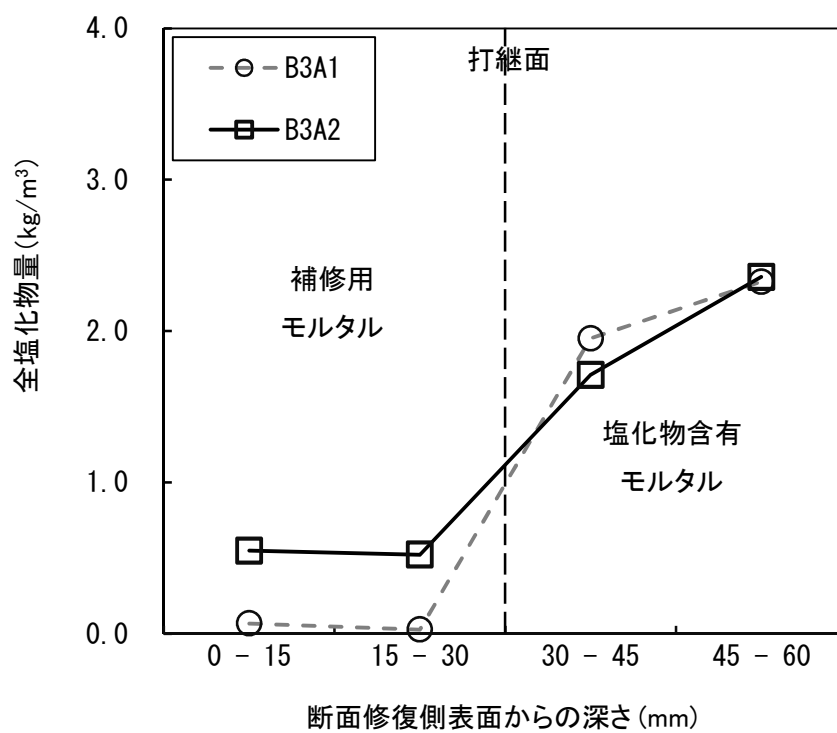
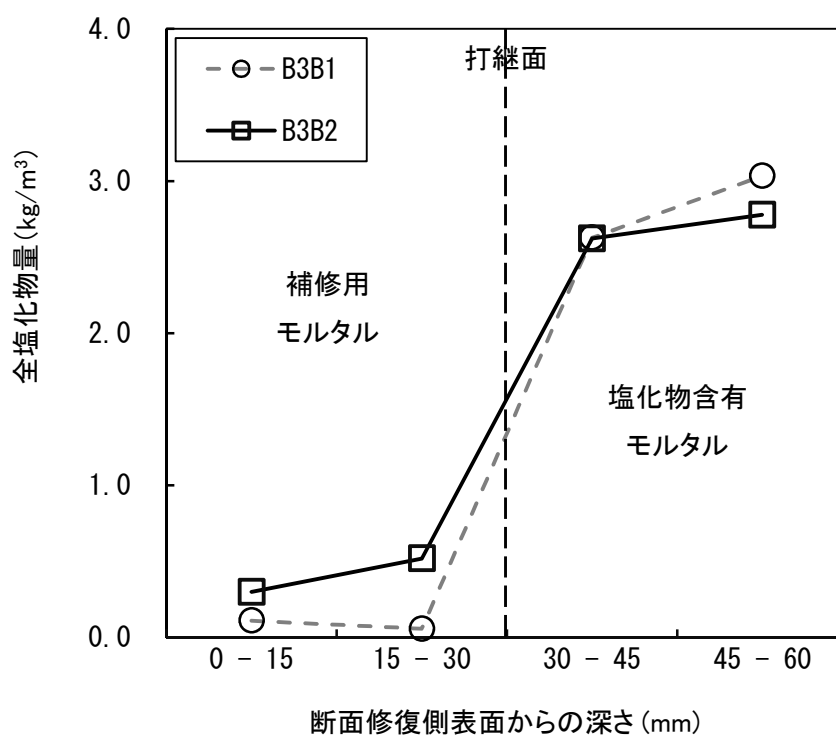
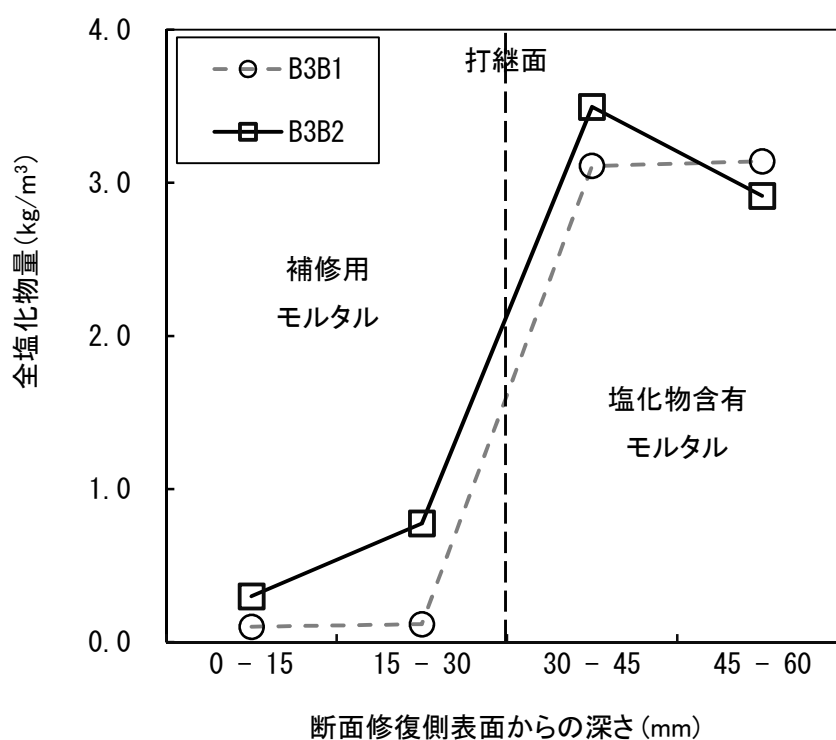


図-4.18 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 140 日）



図－4.19 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 2 日）



図－4.20 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 28 日）

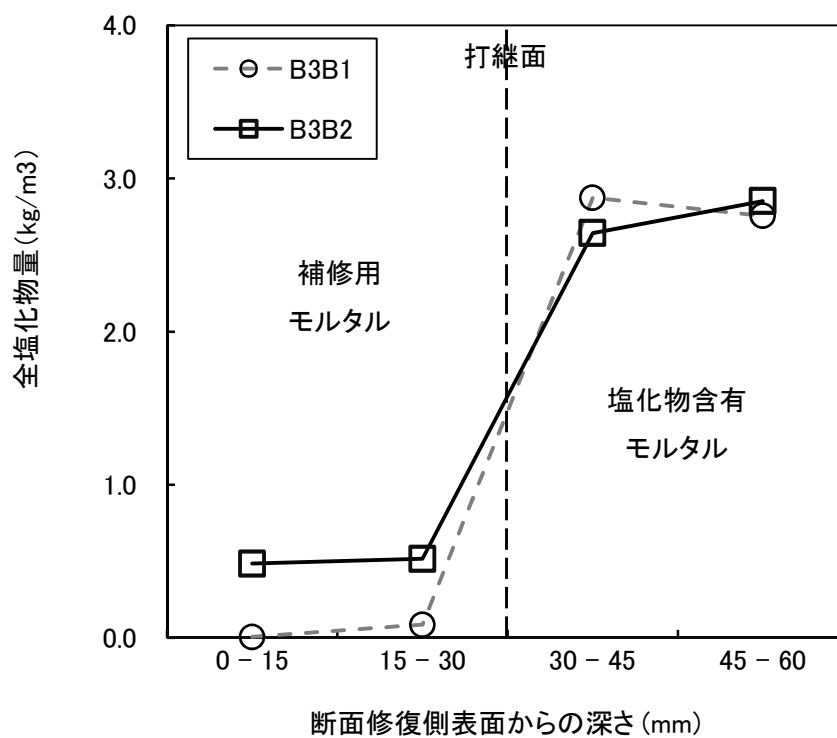


図-4.21 補修（断面修復）側表面からの深さと全塩化物量（材齢 140 日）

第4章 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

イオン交換樹脂の有無と、深さ「30-45mm」および「45-60mm」における材齢 2 日時点の全塩化物量に対する材齢 140 日時点での全塩化物量の増減率を、表-4.4 に示す。供試体 B3A2 は供試体 B3A1 よりも増加率が小さく（減少分が多く）、供試体 B3B2 は供試体 B3B1 よりも増加率が小さい（減少分が多い）結果となった。この結果から、イオン交換樹脂は補修（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補修（断面修復）用モルタル側への Cl^- の移動をひきおこし、既存の塩化物含有モルタル中の全塩化物量の減少に寄与することが明らかとなった。

また、この特性は、補修用のセメントが早強ポルトランドセメントである場合に限定されることなく、ポリマーセメントモルタルを用いた場合でも同様の特性を示すことが明らかとなった。さらに、補修側に用いるセメント種別の違いと、塩分含有モルタル内の全塩化物量の増加率との関係では、B3A1 に対する B3B1 と、B3A2 に対する B3B2 から、補修用にポリマーセメントモルタルを使用した方が、早強ポルトランドセメントを使用した場合よりも、全塩化物量の増加率が大きい（減少分が小さい）結果となった。すなわち、塩分を移動させる特性としては、早強ポルトランドセメントの方がポリマーセメントモルタルよりも優位性があることが明らかとなった。

これは、ポリマーセメントモルタルが早強ポルトランドセメントと比べて、高分子吸収材（ポリマー）が混入されていることにより、水密性や気密性に優れていること、細孔溶液域が小さいことが起因していると推察される[17]。

表-4.4 IER の有無と全塩化物量差の関係

供試体	全塩化物量の増加率 (%)		
	30-45mm	45-60mm	2 層平均
B3A1	76.9	94.0	85.5
B3A2	69.2	83.3	76.3
B3B1	92.4	87.8	90.1
B3B2	75.6	97.9	86.8

4.4 EPMA による塩化物の分布状況の可視化

4.4.1 概要

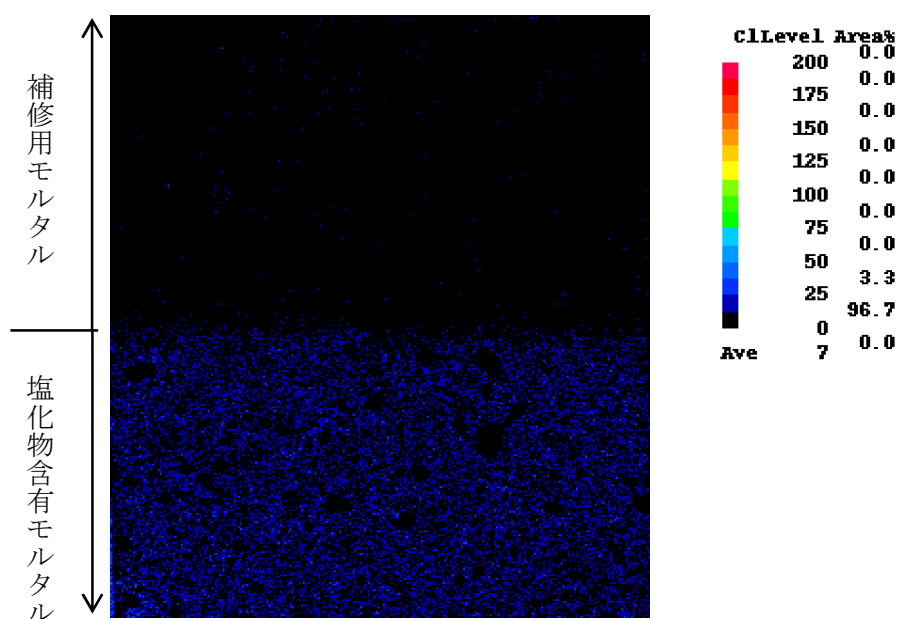
図-4.7 に示した分析範囲を対象に、分析機器にセットするまでに、「3.4.2」の図-3.9 に示した手順と同様に分析用試料を作製した。本章で扱う EPMA とは、「3.4.1」で述べたものと同一のものであり、コンクリート試料の表面に細かく絞った電子線を照射し、試料を構成する原子から放出される元素特有の X 線を利用して、試料に含まれている元素に関する情報を特定する分析方法である。得られた情報としては、元素の種類(定性分析)と含有量(定量分析)などがあり、さらに化合物の推定(状態分析)も分析可能である。本分析では、「3.4.1」で述べた分析手法のうち、面分析を行い、主に塩化物イオンの拡散深さや濃度を確認した。

4.4.2 供試体の作製、分析用試料の作製、分析機器

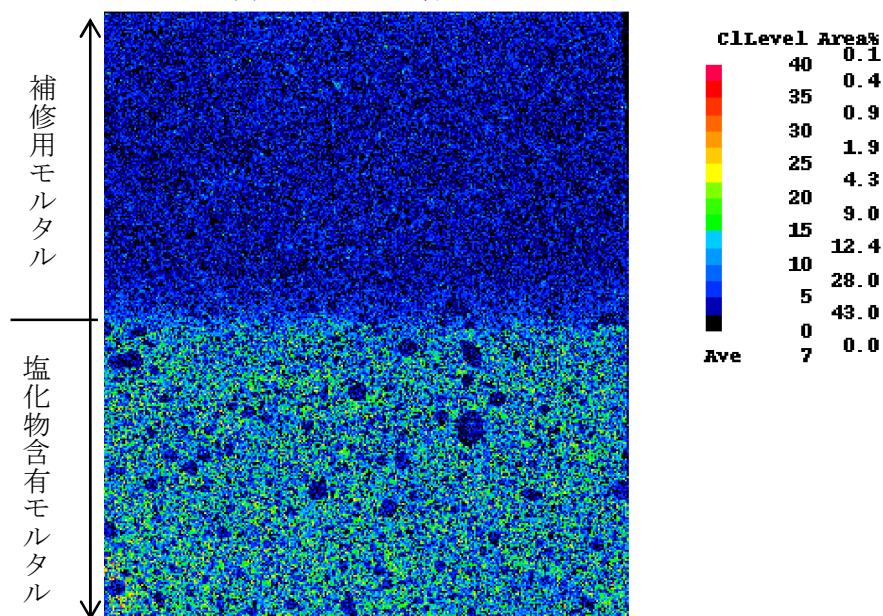
塩分含有モルタルには早強ポルトランドセメントまたは普通ポルトランドセメントを使用し、補修側のモルタルに使用したセメント種別は、早強ポルトランドセメント、普通ポルトランドセメント、およびポリマーセメントモルタルの3種類とした。練り混ぜ手順は「3.2.3」と同様に行った。その後、まずは塩分含有モルタルを100×100×400mmの型枠に高さが50mmまでとなるように打ち込み、脱型するまで供試体の蒸発を防止するために表面にラップした。養生については、養生期間を28日間とし、養生環境は20℃の恒温環境で湿潤養生を行った。養生終了後、補修用モルタルを練り、型枠内の残りの高さ分だけ(100×50×400mm)を打ち込んだ。所定の養生後、1つの供試体が100×100×100mmになるようにコンクリートカッターによって4等分にカットした。供試体を2日間乾燥させた後、日々、ウエス(布)で包み込み、適宜散水し、乾燥させないこととした。材齢84日が経過した時点で、図-4.6のように供試体の中央部分をコンクリートカッターで切断し100×10×100mmの平板状の試料に成形した後、分析することとした。ここで表現する材齢とは、補修用モルタルを打ち込んだ日からの日数であると定義する。

4.4.3 供試体 B5A1, B5A2 でのケース

図-4.22 に補修用モルタルに早強ポルトランドセメントが使用されイオン交換樹脂が混入されていない供試体 B5A1 の分析結果を示すが、(a) には ClLevel の最大を 200 としたもの、(b) には ClLevel の最大を 40 としたものを示す。各図の下半分が塩化物含有モルタルで、上半分が補修用モルタルの画像である。



(a) ClLevel の最大 200

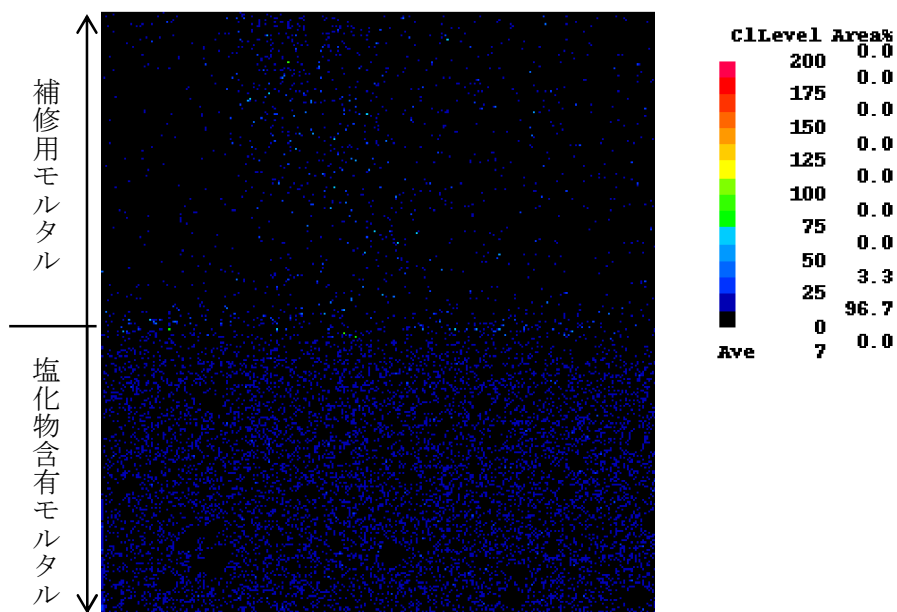


(b) ClLevel の最大 40

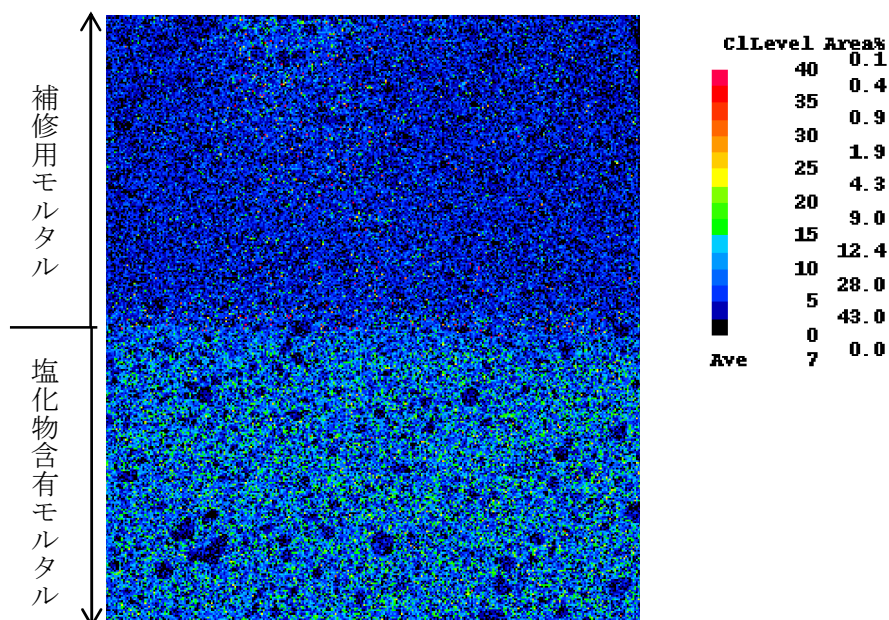
図-4.22 EPMA 結果 (供試体 B5A1)

第4章 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

図-4.23 に補修用モルタルに早強ポルトランドセメントが使用され、イオン交換樹脂が混入されている供試体 B5A2 の分析結果を示すが、(a) には ClLevel の最大を 200 としたものの、(b) には ClLevel の最大を 40 としたものを示す。各図の下半分が塩分含有モデルで、上半分が補修用モルタルの画像である。



(a) ClLevel の最大を 200 と設定



(b) ClLevel の最大を 40 と設定

図-4.23 EPMA 結果 (供試体 B5A2)

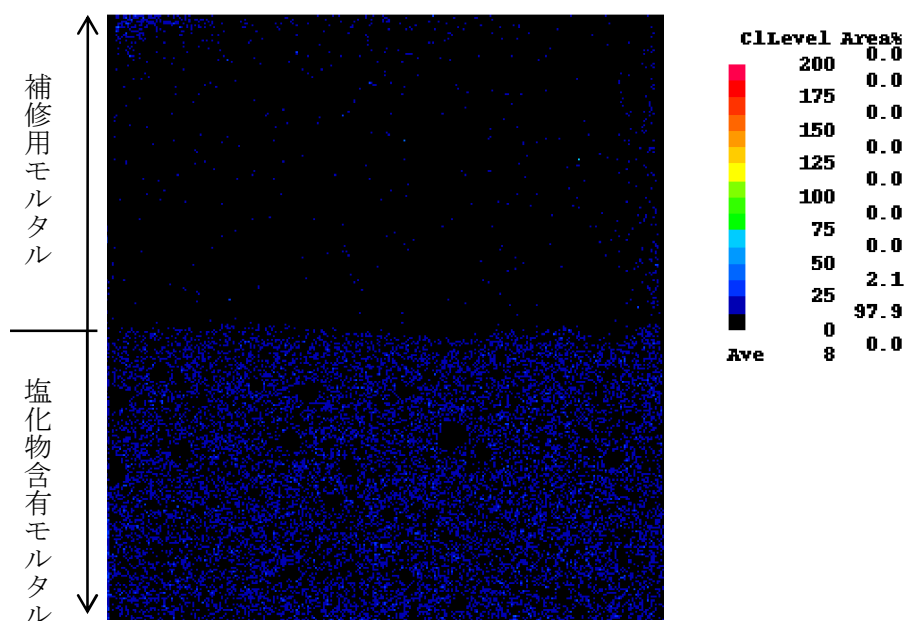
第4章 イオン交換樹脂が塩化物含有モルタルの内部から表面方向への塩化物イオンの拡散に与える影響

以上の画像のうち、特に図-4.22 (b) と図-4.23 (b) との比較から、補修側に早強ポルトランドセメントを使用した場合において、イオン交換樹脂が補修用モルタルに混入されている方（供試体 B5A2）が混入されていない方（供試体 B5A1）よりも、画像下側である塩分含有モルタル側の色彩がわずかに寒色系色彩が強く表れ、画像上側である補修用モルタル側の色彩がわずかに暖色系色彩が強く表れている。すなわち、イオン交換樹脂が混入された補修用モルタルは、塩分含有モルタルの内部から補修用モルタルの方への塩化物イオンの移動を促進させる働きがあることが明らかとなった。また、この現象は、「4.3.2」および「4.3.3」で得た供試体の深さ位置と全塩化物量との関係と同様である。（[18], [19]）

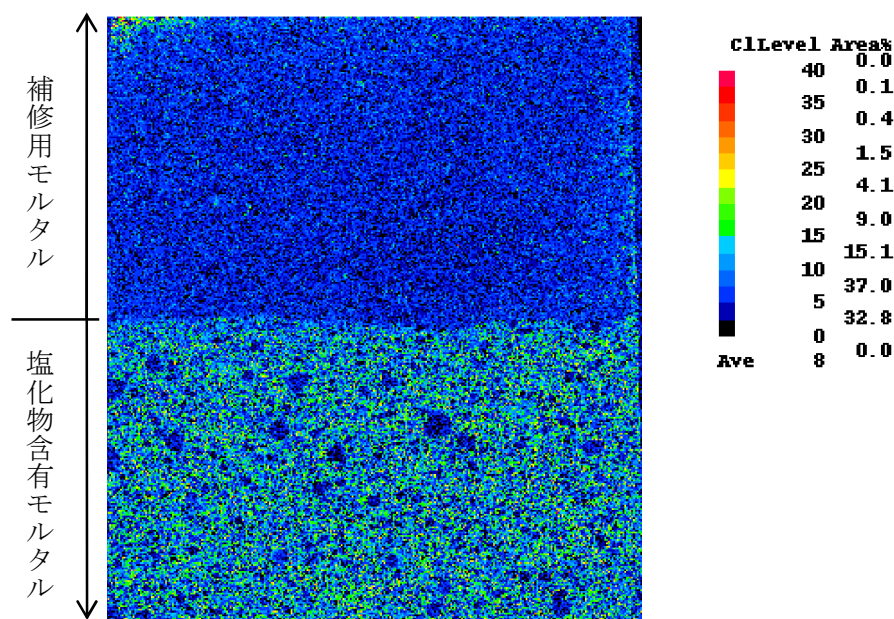
第4章 イオン交換樹脂が塩化物含有モルタルの内部から表面方向への塩化物イオンの拡散に与える影響

4.4.4 供試体 B5B1, B5B2 でのケース

図-4.24 に補修用モルタルにポリマーセメントモルタルが使用されイオン交換樹脂が混入されていない供試体 B5B1 の分析結果を示すが、(a) には ClLevel の最大を 200 としたものの、(b) には ClLevel の最大を 40 としたものを示す。各図の下半分が塩分含有モデルで、上半分が補修用モルタルの画像である。



(a) ClLevel の最大を 200 と設定

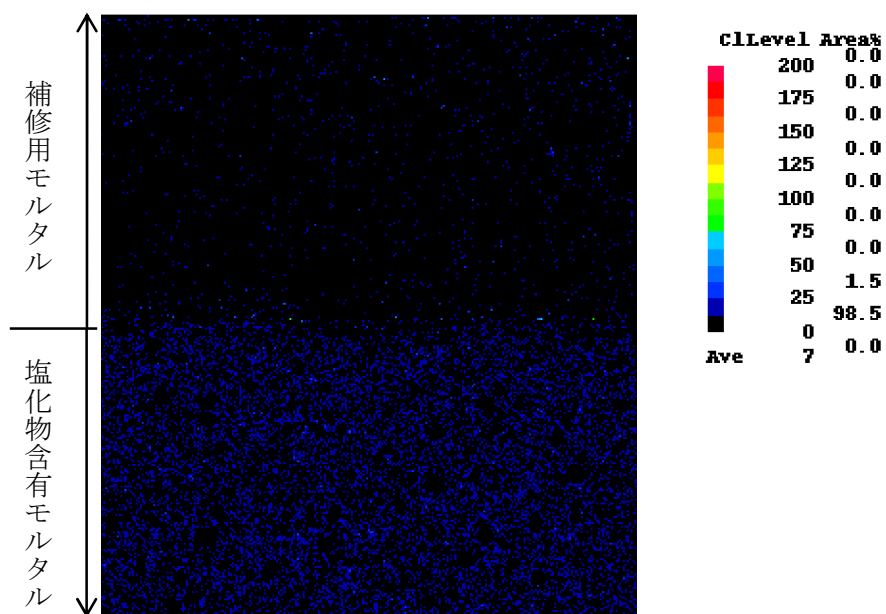


(b) ClLevel の最大を 40 と設定

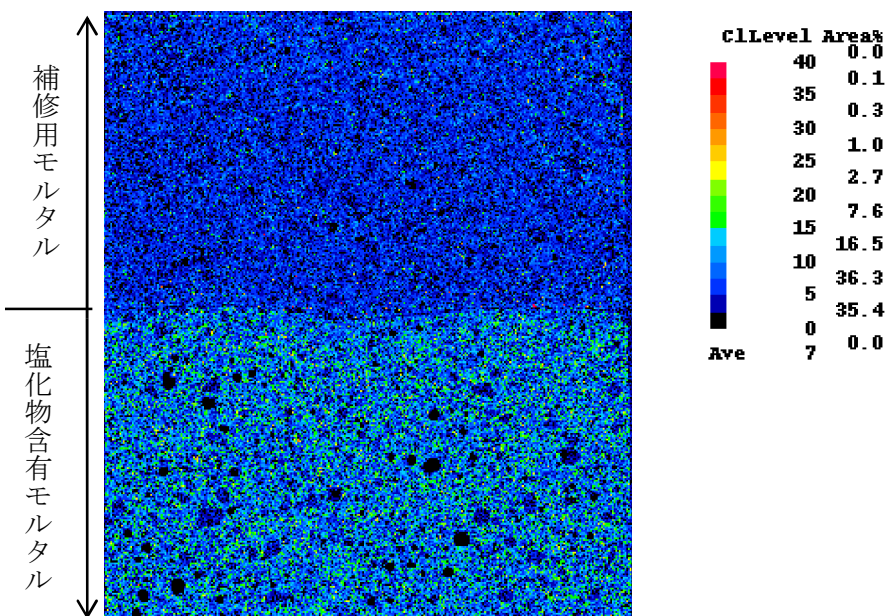
図-4.24 EPMA 結果 (供試体 B5B1)

第4章 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

図-4.25 に補修用モルタルにポリマーセメントモルタルが使用されイオン交換樹脂が混入されている供試体 B5B2 の分析結果を示すが、(a) には ClLevel の最大を 200 としたものの、(b) には ClLevel の最大を 40 としたものを示す。各図の下半分が塩分含有モデルで、上半分が補修用モルタルの画像である。



(a) ClLevel の最大を 200 と設定



(b) ClLevel の最大を 40 と設定

図-4.25 EPMA 結果（供試体 B5B2）

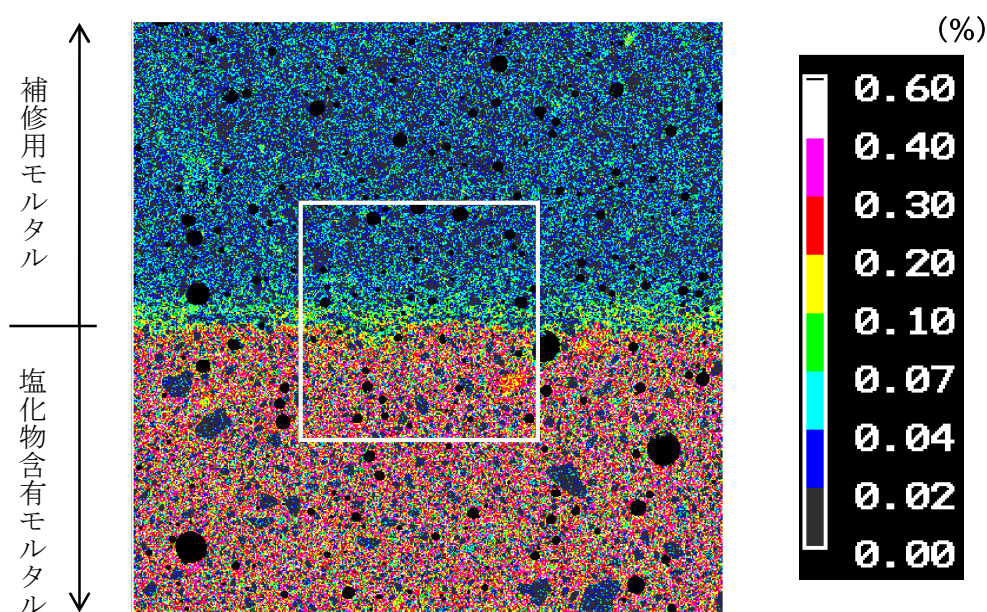
第4章 イオン交換樹脂が塩化物含有モルタルの内部から表面方向への塩化物イオンの拡散に与える影響

以上の画像のうち、特に図-4.24 (b) と図-4.25 (b) との比較から、補修側にポリマーセメントモルタルを使用した場合において、イオン交換樹脂が補修用モルタルに混入されている方（供試体 B5B2）が混入されていない方（供試体 B5B1）よりも、画像下側である塩分含有モルタル側の色彩がわずかに寒色系色彩が強く表れ、画像上側である補修用モルタル側の色彩がわずかに暖色系色彩が強く表れている。すなわち、イオン交換樹脂が混入された補修用モルタルは、塩分含有モルタルの内部から補修用モルタルの方への塩化物イオンの移動を促進させる働きがあることが明らかとなった。また、この現象は、「4.3.3」で得た供試体の深さ位置と全塩化物量との関係と同様のこととなり、裏付ける結果となった。

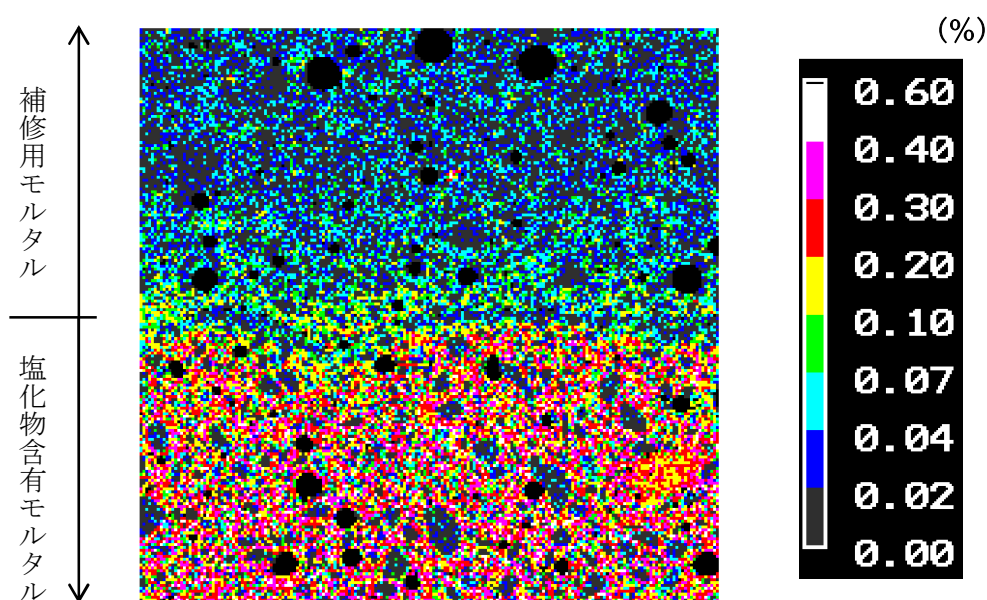
これらの結果から、塩化物含有モルタルに使用されるセメントが早強ポルトランドセメントである場合、補修（断面修復）用モルタルにイオン交換樹脂が混入されている場合、されていない場合と比べて、打ち継ぎ界面近傍に塩化物を固定化させ塩化物濃度を高めることが可視化され明らかとなった。全塩化物量の定量により、塩化物は経時的に塩分含有モルタル側から補修用モルタル側へ移動していることが明らかとなり、イオン交換樹脂が混入されている方が、混入されていない方よりも顕著に表れることが明らかとなった。さらに、このような傾向は EPMA でも裏付けされた。間接的ではあるが、イオン交換樹脂は、塩分が含有されているモルタル内部の塩化物を外側へ引き出す特性を有していることが明らかとなり、コンクリート構造物の補修用材料へ混和させることにより、高耐久性を有するコンクリート構造物へとグレードアップさせ得るものと推察される。

4.4.5 供試体 BOA1, BOA2 でのケース

図-4.26 に補修用モルタルに普通ポルトランドセメントが使用されイオン交換樹脂が混入されていない供試体 BOA1 の分析結果を示すが、(a) には分析サイズを $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ としたもの、(b) には分析サイズを $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ としたものを示す。各図の下半分が塩化物含有モルタルで、上半分が補修用モルタルの画像である。



(a) 分析サイズ $50\text{mm} \times 50\text{mm}$

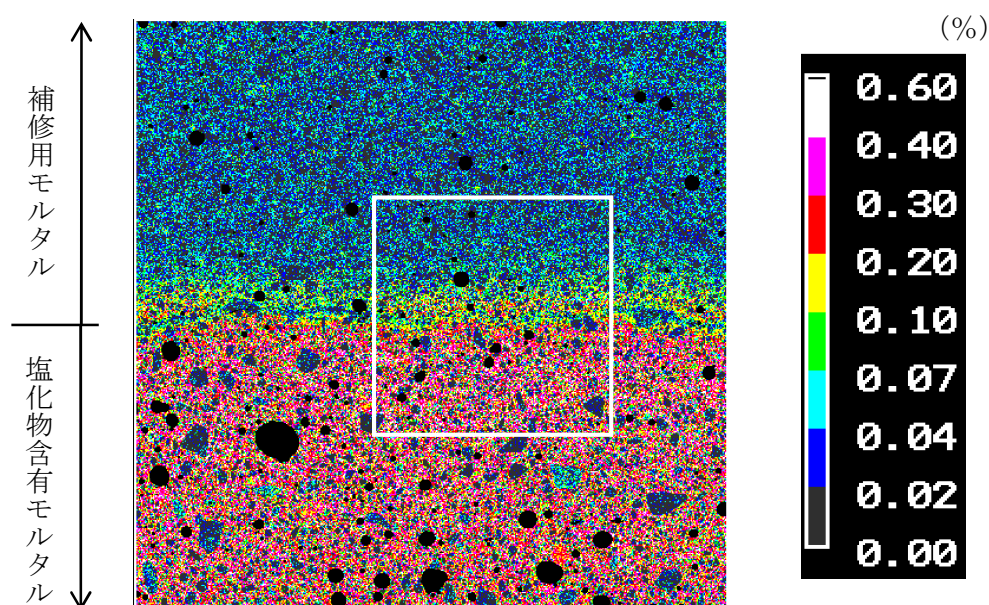


(b) 分析サイズ $20\text{mm} \times 20\text{mm}$

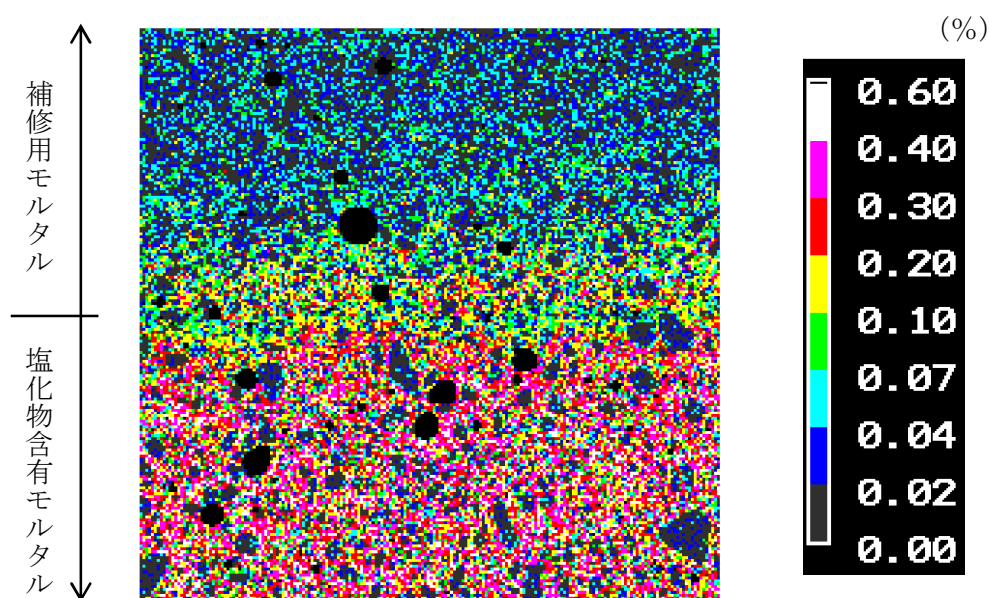
図-4.26 EPMA 結果 (供試体 BOA1)

第4章 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

図-4.27 に補修用モルタルに普通ポルトランドセメントが使用されイオン交換樹脂が混入されている供試体 B0A2 の分析結果を示すが、(a) には分析サイズを 50mm×50mm としたものの、(b) には分析サイズを 20mm×20mm としたものを示す。各図の下半分が塩化物含有モルタルで、上半分が補修用モルタルの画像である。



(a) 分析サイズ 50mm×50mm



(b) 分析サイズ 20mm×20mm

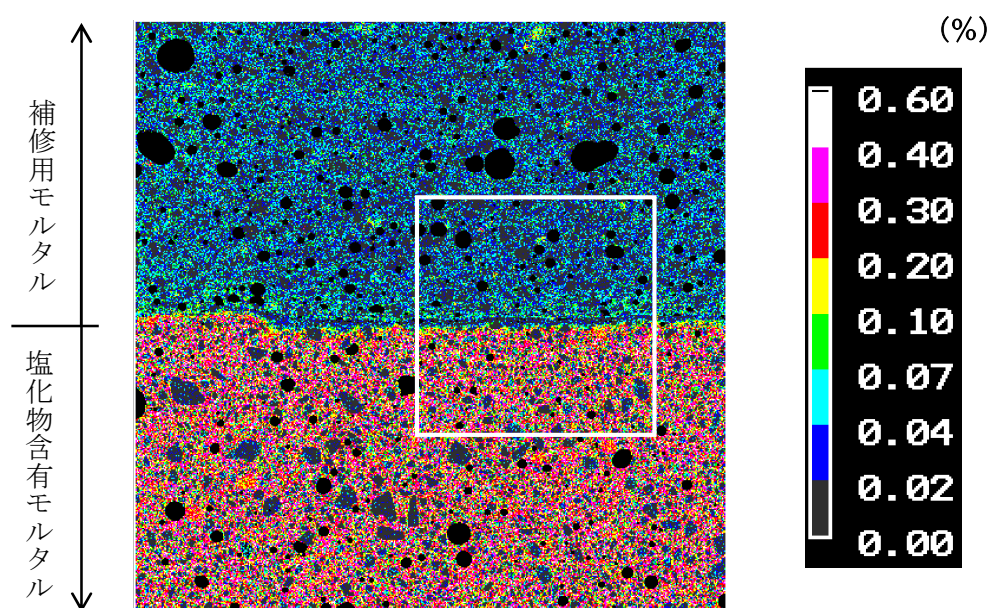
図-4.27 EPMA 結果 (供試体 B0A2)

第4章 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

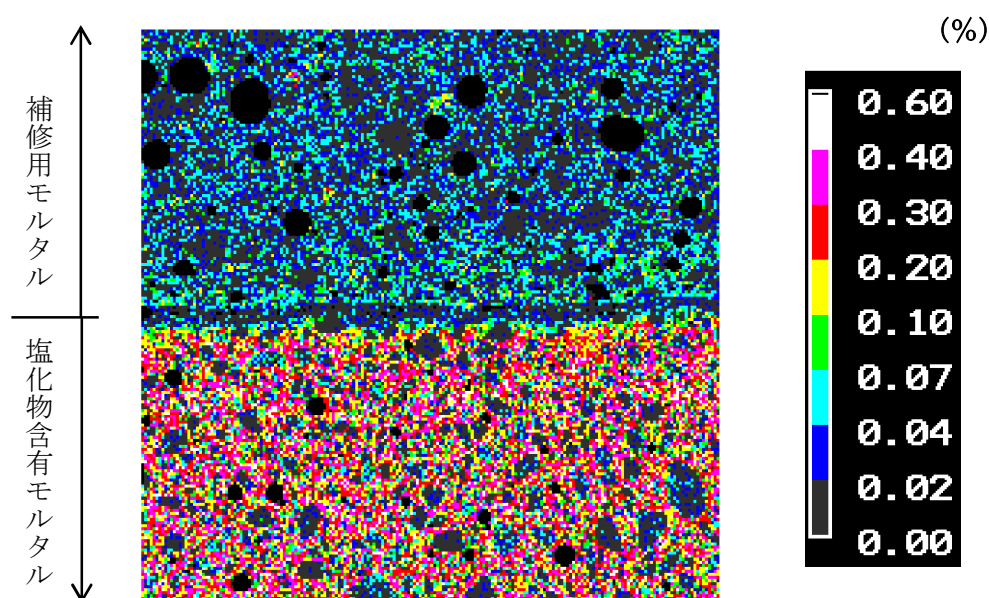
以上の画像のうち、特に図-4.26 (b) と図-4.27 (b) との比較から、補修側に普通ポルトランドセメントを使用した場合において、イオン交換樹脂が補修用モルタルに混入されている方（供試体 BOA2）が混入されていない方（供試体 BOA1）よりも、画像下側である塩分含有モルタル側の色彩がわずかに寒色系色彩が強く表れ、画像上側である補修用モルタル側の色彩がわずかに暖色系色彩が強く表れている。すなわち、イオン交換樹脂が混入された補修用モルタルは、塩分含有モルタルの内部から補修用モルタルの方への塩化物イオンの移動を促進させる働きがあることが明らかとなった。この結果について、同様の供試体における全塩化物量の定量は行っていないものの、4.4.3 で述べた、補修側に早強ポルトランドセメントを使用した場合における結果傾向と同様となり、補修用モルタルに普通ポルトランドセメントが使用される場合においても、補修用モルタルにイオン交換樹脂が混和されていることにより、塩分含有モルタル側内部の塩化物イオンの補修用モルタル側への拡散が促進されていることが明らかとなった。

4.4.6 供試体 BOB1, BOB2 でのケース

図-4.28 に補修用モルタルにポリマーセメントモルタルが使用されイオン交換樹脂が混入されていない供試体 BOB1 の分析結果を示すが、(a) には分析サイズを 50mm×50mm としたもの、(b) には分析サイズを 20mm×20mm としたものを示す。各図の下半分が塩化物含有モルタルで、上半分が補修用モルタルの画像である。



(a) 分析サイズ 50mm×50mm



(b) 分析サイズ 20mm×20mm

図-4.28 EPMA 結果 (供試体 BOB1)

第4章 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

図-4.29 に補修用モルタルにポリマーセメントモルタルが使用されイオン交換樹脂が混入されている供試体 B0B2 の分析結果を示すが、(a) には分析サイズを 50mm×50mm としたもの、(b) には分析サイズを 20mm×20mm としたものを示す。各図の下半分が塩化物含有モルタルで、上半分が補修用モルタルの画像である。

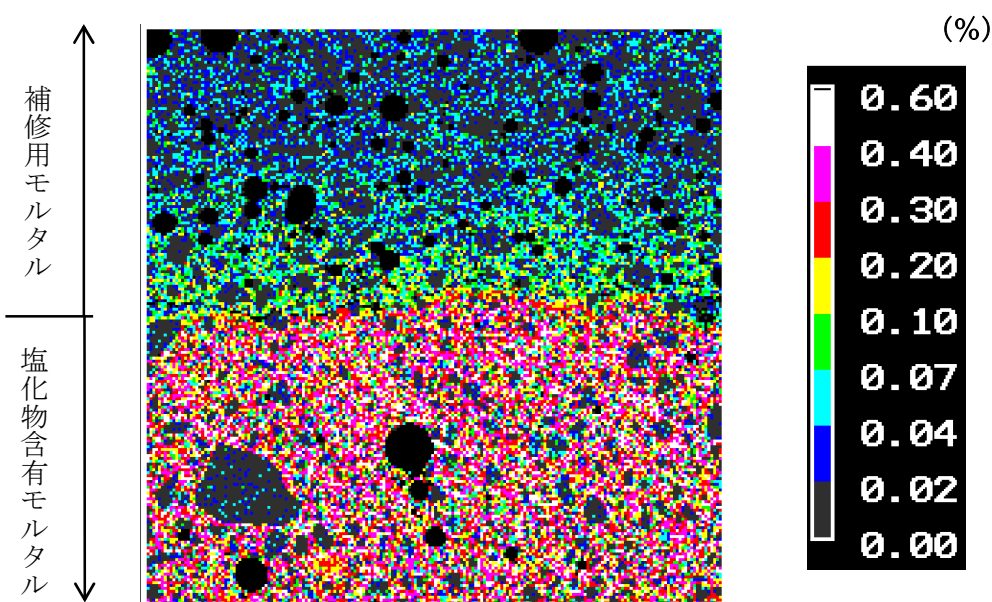
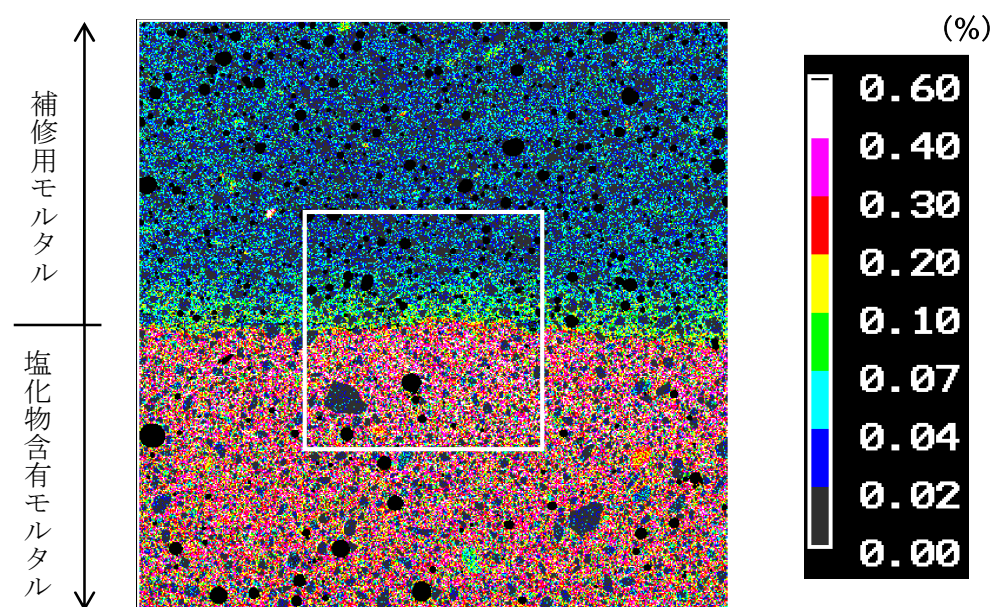


図-4.29 EPMA 結果 (供試体 B0B2)

第4章 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

以上の画像のうち、特に図-4.28 (b) と図-4.29 (b) との比較から、補修側にポリマーセメントモルタルを使用した場合において、イオン交換樹脂が補修用モルタルに混入されている方（供試体 B0B2）が混入されていない方（供試体 B0B1）よりも、画像下側である塩分含有モルタル側の色彩がわずかに寒色系色彩が強く表れ、画像上側である補修用モルタル側の色彩がわずかに暖色系色彩が強く表れている。すなわち、イオン交換樹脂が混入された補修用モルタルは、塩分含有モルタルの内部から補修用モルタルの方への塩化物イオンの移動を促進させる働きがあることが明らかとなった。この結果について、同様の供試体における全塩化物量の定量は行っていないものの、4.4.4 で述べた、塩分含有モルタルに早強ポルトランドセメントが使用され、かつ補修側にポリマーセメントモルタルを使用した場合における結果傾向と同様となり、塩分含有モルタルに普通ポルトランドセメントが使用され、かつ補修用モルタルにポリマーセメントモルタルが使用される場合においても、補修用モルタルにイオン交換樹脂が混和されていることにより、塩分含有モルタル側内部の塩化物イオンの補修用モルタル側への拡散が促進されていることが明らかとなった。

4.5 本章のまとめ

本章のまとめは、以下のとおりである。

- (1) イオン交換樹脂を早強ポルトランドセメントに混入させて作製した補修用モルタルにおける全塩化物量の定量結果から、経時的に、塩分含有側モルタル中の全塩化物量が減少し、補修用モルタル側の全塩化物量が増加することが明らかとなった。
- (2) 早強ポルトランドセメントにイオン交換樹脂が混入されている補修用モルタルは、混入されていないモルタルに比べて、材齢 28 日時点に対する 330 日時点では、塩分含有側モルタル内の全塩化物量の減少量が多くなることが明らかとなった。
- (3) イオン交換樹脂をポリマーセメントモルタルに混入させて作製した補修用モルタルにおける全塩化物量の定量結果から、経時的に、塩分含有側モルタル中の全塩化物量が減少し、補修用モルタル側の全塩化物量が増加することが明らかとなった。
- (4) ポリマーセメントモルタルにイオン交換樹脂が混入されている補修用モルタルは、混入されていないモルタルに比べて、材齢 2 日時点に対する 140 日時点では、塩分含有側モルタル内の全塩化物量の減少量が多くなることが明らかとなった。
- (5) イオン交換樹脂を早強ポルトランドセメントに混入させて作製した補修用モルタルにおける EPMA の結果から、イオン交換樹脂を含有させた供試体の方が、イオン交換樹脂を含有させていない供試体と比べて、塩分含有モルタル側から補修用モルタル側への塩分の移動を促進していることが明らかとなった。

第4章 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

(6) イオン交換樹脂をポリマーセメントモルタルに混入させて作製した補修用モルタルにおける EPMA の結果から、イオン交換樹脂を含有させた供試体の方が、イオン交換樹脂を含有させていない供試体と比べて、塩分含有モルタル側から補修用モルタル側への塩分の移動を促進していることが明らかとなった。

【本章の参考文献】

- [1] Osamu Sanada, Chamila M. Gunasekara, Hiroshi Mutsuyoshi, Nobuhito Inoue :
Experimental study on new repair mortar with ion-exchange resin admixture
to adsorb chloride in concrete structures, International Congress on
Durability of Concrete, 2012
- [2] 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，
No. 1, pp. 742-747, 2012
- [3] 井上喜仁・睦好宏史・真田修：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 回全国大会年次学術講演会講演概要集，V-221, pp. 441-442，
2011
- [4] 真田修・井上喜仁・角田敦・睦好宏史：P C 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，プレストレストコンクリート工学会第 21 回
シンポジウム論文集，2012
- [5] 鈴木裕二：高速道路構造物の維持管理体系－NEXCO 東日本関東支社を例として－，
コンクリート工学，Vol. 48, No.5, pp. 17-20, 2010
- [6] 星野富夫・松林裕二・戸田勝哉・魚本健人：劣化した鉄筋コンクリート構造物の補
修工法に関する研究，コンクリート工学，Vol. 47, No.6, pp. 28-35, 2009
- [7] 十河茂幸・竹田宣典：コンクリート構造物の維持管理における対策技術，コンクリ
ート工学，Vol. 48, No.4, pp. 40-45, 2010
- [8] 国枝稔：断面修復工法に関する動向と将来展望，コンクリート工学，Vol. 48, No.5，
pp. 92-96, 2010
- [9] 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
- [10] 設計要領第二集 [橋梁保全編]，中日本高速道路株式会社，2008
- [11] 真田修・高木真由子・柳澤博・竈本武弘：西湘バイパス耐震補強事業における塩害
対策の合理化，コンクリート工学，pp. 38-44, 2010

第4章 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

- [12] 高田潤・佐々木孝彦・飯島亨・立松英信・松田芳範：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集，pp. 87-92，1998
- [13] 上田洋・水野清・上原元樹・飯島亨・玉井譲：塩化物イオン吸着材を用いた鉄筋コンクリート構造物塩害抑制工法の耐久性評価，鉄道総研報告，Vol. 26，No. 12，2012
- [14] 佐々木孝彦・飯島亨・立松英信・大城武：塩分吸着剤を用いて補修した供試体の鉄筋腐食性状，コンクリート工学年次論文集，Vol. 23，No. 1，2001
- [15] 小林一輔・和泉意登志・出頭圭三・睦好宏史：コンクリート辞典，オーム社，2001
- [16] 井上喜仁・睦好宏史・真田修：イオン交換樹脂を混入したモルタルの逆拡散現象に関する研究，土木学会第 67 回全国大会年次学術講演会講演概要集，pp. 183-184，2012
- [17] 大浜嘉彦・能登谷恭一・森脇貴志・三宅雅之：ポリマーセメントコンクリートの塩化物イオン浸透に対する抵抗性，第 7 回コンクリート工学年次講演会論文集，pp. 93-96，1985
- [18] 井上喜仁：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特性に関する研究，埼玉大学大学院修士論文，2013
- [19] 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，2013

第5章

イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討

5.1 使用するモデルと解析条件

5.1.1 イオン交換樹脂が混入されたモルタルにおける見掛けの拡散係数

コンクリート中の塩化物イオンの移動を解析的なアプローチで研究されている事例[1, 2]がある中、現在、土木学会によって見かけの拡散係数を算出する方法(JSCE-G572-2003)が提案されており、水セメント比から簡易的に見かけの拡散係数を算出する方程式も提案されているが、普通ポルトランドセメントと高炉セメントの二種類を使用した場合のみ適用できる算出式である。そのため、今後イオン交換樹脂を扱った研究が行われ、一般社会で実用化されていく将来性を鑑み、イオン交換樹脂を混和したモルタルの拡散係数を算出することにした。

算出するにあたり、第3章で述べた塩分浸漬実験による全塩化物量結果を用いることとした。各供試体とも、材齢84日での見かけの拡散係数を算出することとし、算出にはFickの拡散方程式を使用し、拡散係数と表面塩化物量については回帰分析を行った。この回帰分析の条件は、拡散係数が時間及び位置に対して一定でかつ表面の塩化物濃度が時間に対して一定、さらに拡散の媒体が半無限体であるとの仮定とした。また、比較としてコンクリート標準示方書に記載されている、「水セメント比から見かけの拡散方程式を簡易的に算出する方程式」を用い、イオン交換樹脂が未混入である場合の理論上の見かけの拡散係数も併せて算出した。

表-5.1, 表-5.2, 表-5.3 に各セメント種別ごとでの算出結果を示す。セメント種類に関係なく、イオン交換樹脂が増加するに伴い見掛けの拡散係数は大きくなっている。これは塩化物量の測定結果の傾向と同様の傾向となった。セメント種類による比較では、イオン交換樹脂未混入の供試体において、早強ポルトランドセメント>高炉セメント>ポリマーセメントモルタルの順で値が大きくなっている。しかし、イオン交換樹脂を混入させた供試体においては、ポリマーセメントモルタルにイオン樹脂を体積混入率にして3%混入させた場合を除いて、高炉セメント>早強ポルトランドセメント>ポリマーセメントモル

第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討

タルの順で値が大きくなっている。一般的には、高炉セメントを使用した場合、高炉セメントが有する化学抵抗性の影響から拡散係数の値は小さくなると言われており、この算出結果からも、イオン交換樹脂を混入していない供試体では、同様な傾向が確認された。しかし、イオン交換樹脂を混入した場合、その傾向は見られず、イオン交換樹脂の混入が影響しているものと考えられる。

表－5.1 見かけの拡散係数（早強ポルトランドセメント）（単位：cm²/年）

	理論値※1	樹脂未混入	体積率 1%	体積率 2%	体積率 3%
84 日	1.67	0.84	0.95	1.02	1.16

※1 JSCE-G572-2003 見かけの拡散係数を算出する方法で算出した値

表－5.2 見かけの拡散係数（高炉セメント）（単位：cm²/年）

	理論値※2	樹脂未混入	体積率 1%	体積率 2%	体積率 3%
84 日	0.54	0.77	0.98	1.16	1.24

※2 JSCE-G572-2003 見かけの拡散係数を算出する方法で算出した値

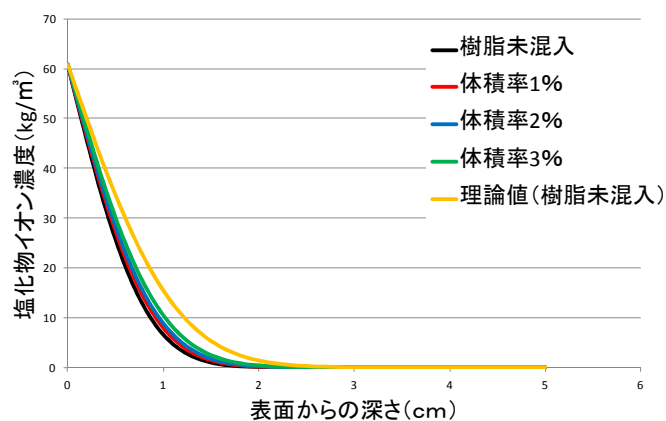
表－5.3 見かけの拡散係数（ポリマーセメントモルタル）（単位：cm²/年）

	理論値	樹脂未混入	体積率 1%	体積率 2%	体積率 3%
84 日	—	0.69	0.83	1.10	2.90

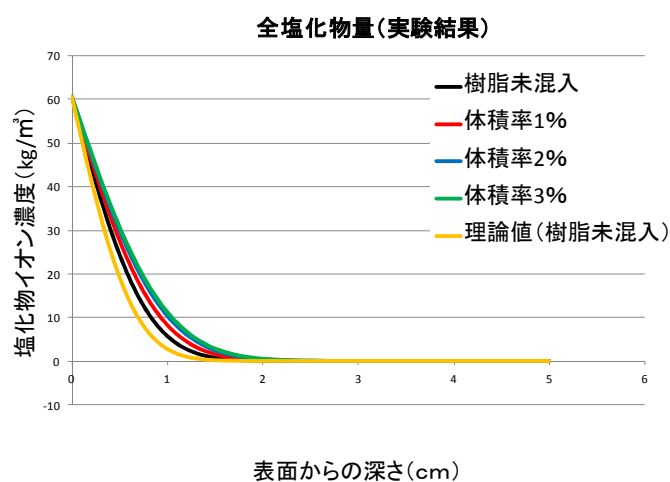
上述した見掛けの拡散係数を使い、コンクリートの表面からの深さ位置と塩化物イオン濃度との関係を算出した[8]。図－5.1 (a)，同図 (b)，および同図 (c) にその結果を示す。セメント種別が早強ポルトランドセメントについて、理論値と樹脂未混入供試体の実験値を比べると、理論値より実験値の方が安全側に位置している。今回のように実験値が安全側にある場合は良いが、安全側に位置しない場合においては、塩化物イオンの拡散の予測を行う場合、コンクリートの配合及び品質や環境条件の影響を適切に考慮する必要がある。また、セメント種別がポリマーセメントモルタルの場合、イオン交換樹脂の体積混入率が1%→2%→3%とわずかずつ変動させているにも係らず、イオン交換樹脂を3%とした場合の見掛けの拡散係数が急激に大きくなり、塩化物イオン濃度も高くなっている。

一方、「3.1」で述べたとおり圧縮強度と弾性係数は急激な変動は見られないことから、今後更なる試験研究を行ってその原因を明らかにしていく必要があると考えられる。

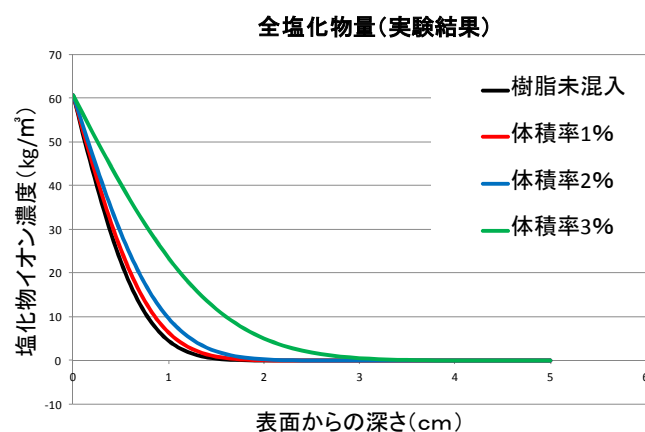
第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討



(a) 早強ポルトランドセメントの場合



(b) 高炉セメントの場合



(c) ポリマーセメントモルタルの場合

図-5.1 表面からの深さと塩化物イオン濃度との関係

5.1.2 解析の概要とモデルの定義

(1) 概要

「5.1.1」では、第3章で得られた全塩化物量の結果から見かけの拡散係数を算出し、理論値との比較を行った。しかし、理論値を算出できているのは樹脂未混入の場合のみであり、イオン交換樹脂を混和した供試体の理論的な検討はされていない。そこで、フィックの拡散方程式を用いて、樹脂を混和させた場合の理論値も検討することにした。つまり、イオン交換樹脂がモルタル中で塩化物イオンと吸着するという特性が、セメント種別ごと、塩化物量の定量により明らかとなったが、樹脂混入のモルタル自体の理論的な塩化物イオンの拡散方程式が存在するであろうと考え、フィックの拡散方程式を一部修正しシミュレーションすることとした。一般的に、コンクリートが飽和状態であれば、塩化物イオンはコンクリート外表面とセメント粒子組織中の細孔間に生ずる濃度勾配によって拡散されコンクリート内部へと浸入する。このプロセスは濃度勾配と比例関係にあつて、平面に対して垂直な方向へと拡散する塩化物イオンの移動速度に応じてフィックの第一法則によって述べられ次式のように表される。

$$J = -D \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (\text{式-5.1})$$

ここで、 J は、拡散による塩化物イオンの流量 ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) であり、 D は、濃度がコンクリートの単位体積あたりの質量で表される時の実効拡散係数 (m^2/s) であり、 C_f は深さ x (m) 位置での自由塩化物イオン濃度を示している。式-5.1 中の負の記号は、塩化物濃度が高まる方向とは反対方向へと拡散が生じることを示している。それから、飽和したコンクリート中の塩化物量の保存則は次式で表される。

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{式-5.2})$$

ここで、 C_t は全塩化物量 (kg/m^3) であり、 t は時間を示す。式-5.1 を式-5.2 へ代入すると、フィックの第二法則で表される塩化物の拡散というメカニズムを表すもので、次式で表される。

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C_f}{\partial x} \right] \quad (\text{式-5.3})$$

第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討

式-5.3 は自由塩化物の空間的な濃度勾配を示す関数が時間に依存し変化することと、全塩化物濃度が時間経過に伴って変化することが一致することを表している。さらに、コンクリート中の全塩化物量、固定塩化物量、自由塩化物量の関係は次式により表される。

$$C_t = C_b + C_f \quad (\text{式-5.4})$$

ここで、

C_t : 全塩化物量 (kg/m^3)

C_b : 固定塩化物量 (kg/m^3)

C_f : 自由塩化物量 (kg/m^3)

また、式-5.4 を、塩化物イオンが浸透していく深さ位置で時間について偏微分すると、次式が得られる。

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = \frac{\partial C_b}{\partial t} + \frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{\partial C_f}{\partial t} \left[1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f} \right] \quad (\text{式-5.5})$$

コンクリート中の塩化物の固定化が計算される場合は、固定塩化物イオンは拡散量からは除外され、次の方程式で表されるように減じることが可能である。

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left[D_{c1} \frac{\partial C_f}{\partial x} \right]}_{\text{拡散項}} - \underbrace{\frac{\partial C_b}{\partial t}}_{\text{固定化項}} \quad (\text{式-5.6})$$

ここで、

C_b : 固定化塩化物量 (kg/m^3),

D_{c1} : モルタル中の自由塩化物の拡散係数 (m^2/s)

後述するように、固定塩化物 C_b を自由塩化物 C_f の関数とし、 D_{c1} は位置 x に依存しないと仮定すると、式-5.6 は、式-5.7 という単純な微分方程式になる。

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \left[\frac{D_{cl}}{1 + \frac{\partial C_b}{\partial C_f}} \right] \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} \quad (\text{式-5.7})$$

これを差分法により解くことで、自由塩化物 C_f が求まり、 C_f の関数で表される固定塩化物 C_b も算出できるので、これらを足し合わせることで、IER 混入モルタル中の全塩化物量 C_t (kg/m^3) を求めることができる[3][4][5]。ただし、式-5.7 を解くうえで、固定化容量を表す $\partial C_b / \partial C_f$ を求める必要があるなので、以下述べる。

(2) 塩化物の固定（結合）等温線

イオン交換樹脂混入モルタルにおける固体化塩化物は、セメント硬化体に固定される塩化物と、イオン交換樹脂に吸着し固定化される塩化物からなる。ここでは、イオン交換樹脂の混入による固定化の評価を目的に、式-5.7 における固定化塩化物 C_b はイオン交換樹脂に吸着した塩化物のみであるという単純な仮定をすることで、拡散解析を行う。よって、本解析において、上記の D_{cl} はセメント硬化体に固定化された塩化物イオンを含有した見掛けの拡散係数となる。

自由塩化物に対するイオン交換樹脂の吸着能力（[6], [7]）を検討するため、異なる塩化物イオン濃度を持った NaCl 水溶液に、イオン交換樹脂を体積混入率にして 1%, 2%, 3% を混入し、溶液中の塩化物イオン濃度を計測した。図-5.2 に結果を示す。イオン交換樹脂の体積混入率が大きくなるにつれ塩化物の吸着量は大きくなり、溶液中の塩化物濃度が高濃度時の等温曲線の勾配がゼロに近づいている。（[7], [9]）

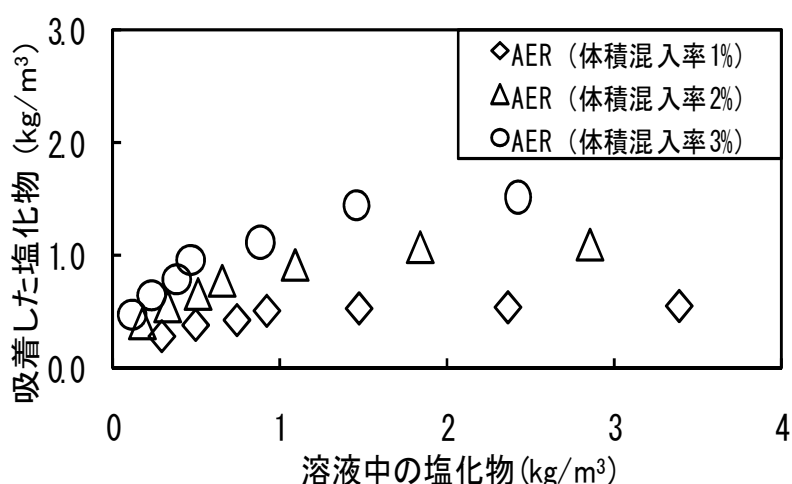


図-5.2 溶液中の塩化物とイオン交換樹脂が吸着した塩化物の関係

第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討

溶液中の塩化物濃度を自由塩化物とみなし、イオン交換樹脂に吸着した塩化物を固定塩化物と考え、この吸着挙動を単一層での吸着と考え、式-5.8 で表される Langmuir の吸着等温線で表現することとする。

$$C_b = \frac{\alpha C_f}{1 + \beta C_f} \quad (\text{式-5.8})$$

ここで、 α 、 β ：固定化係数である。

式-5.8を式-5.9のように変形し、 C_f/C_b と C_f の関係を求めると、図-5.3のようになり、イオン交換樹脂の各体積混入率に応じた固定化係数が表-5.4のように求まる。

$$\frac{C_f}{C_b} = \frac{\beta C_f}{\alpha} + \frac{1}{\alpha} \quad (\text{式-5.9})$$

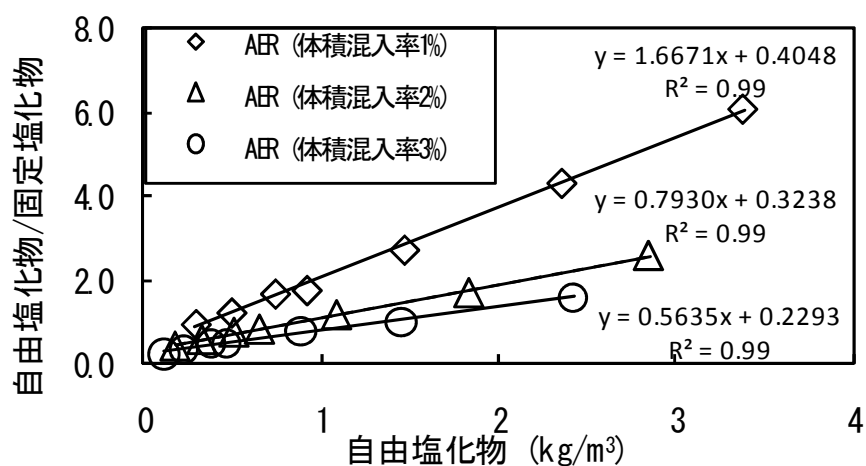


図-5.3 Langmuir の固定塩化物等温線

表-5.4 Langmuir 等温線線形回帰解析による固定化係数

イオン交換樹脂の体積混入率	α	β	$1/\alpha$	β/α
1%	2.470	4.118	0.4048	1.6671
2%	3.088	2.449	0.3238	0.793
3%	4.361	2.457	0.2293	0.5635

5.2 固定化係数と塩化物イオンの拡散係数

D_{cl} は本来自由塩化物の拡散係数であるが、「5.1.2(2)」で述べたように、式-5.7における固定化塩化物 C_b はイオン交換樹脂に吸着した塩化物のみという仮定のもと、 D_{cl} をセメント硬化体に固定化された塩化物イオンを含有した見掛けの拡散係数とすると、イオン交換樹脂を加えていないモルタルの全塩化物 C_t の拡散方程式は、式-5.10 と表すことができる。

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = D_{cl} \frac{\partial^2 C_t}{\partial x^2} \quad (\text{式-5.10})$$

よって、イオン交換樹脂を加えていないモルタルの位置 x (m)、時間 t (s) の全塩化物 C_t (kg/m³) は、式-5.11 で表される。

$$C_t = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{cl} \cdot t}} \right) \right\} \quad (\text{式-5.11})$$

ここで、

C_0 : モルタル表面の塩化物イオン

この予測式とイオン交換樹脂を加えていない供試体 H0, B0 の塩分浸漬実験を比較し、 D_{cl} を最小二乗法によって回帰すると、表-5.5 のようになった。上記の固定塩化物の仮定のもと、この拡散係数をイオン交換樹脂が混入されたモルタルに適用した[7]。

表-5.5 塩化物イオンの拡散係数

	早強ポルトランドセメント使用	高炉セメント使用
D_{cl} (m ² /s)	2.65×10^{-12}	2.44×10^{-12}

5.3 数値解析シミュレーション結果

「5.2」で述べた解析手法で、イオン交換樹脂が混入されたモルタルにおける塩化物浸透を計算した。図-5.4 に、セメントに早強ポルトランドセメントを用いた供試体についての材齢 84 日経過時の塩分浸漬実験結果と計算結果をイオン交換樹脂の混入率ごとに示し[7]、図-5.5 には、コンクリート構造物の表層部分 (0mm~10mm 深さ部分) を除き縦軸のスケールを拡大表示した場合の塩分浸漬実験結果と計算結果をイオン交換樹脂の混入率ごとに示した。

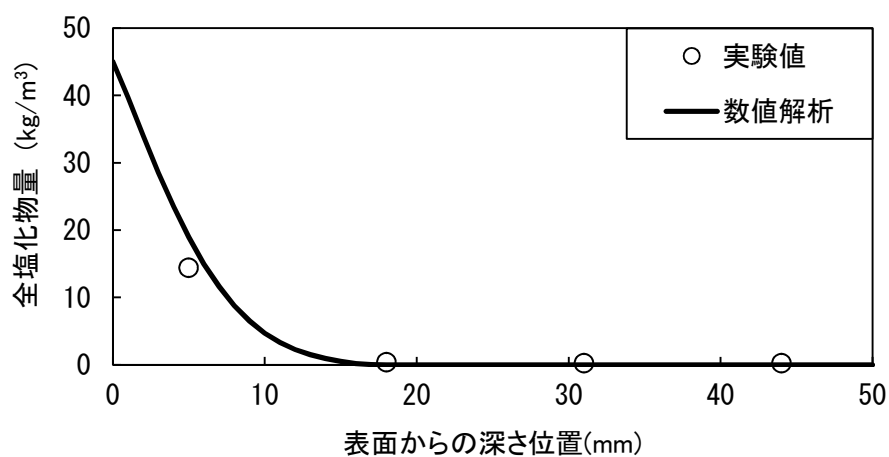
第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討

図-5.6 に、セメントに高炉セメントを用いた供試体についての材齢 84 日経過時の塩分浸漬実験結果と計算結果をイオン交換樹脂の体積混入率ごとに示す[7]。塩分浸漬実験値は供試体表面から (0-10mm), (13-23mm) 等の区間における平均値を示している。また、図-5.7 には、コンクリート構造物の表層部分 (0mm~10mm の深さ部分) を除き縦軸のスケールを拡大表示した場合の塩分浸漬実験結果と計算結果をイオン交換樹脂の混入率ごとに示した。

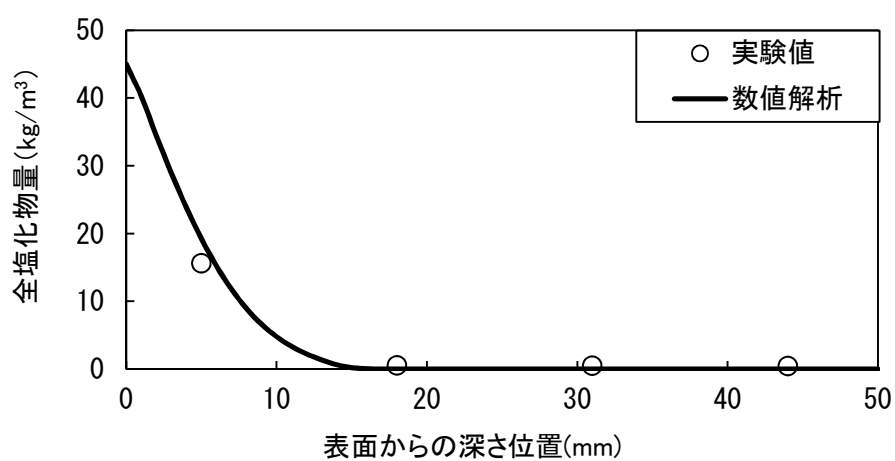
図-5.4 から、単純に固定化塩化物をイオン交換樹脂に吸着した塩化物のみと仮定した場合、解析結果は塩分浸漬実験値の傾向と概ね一致している。図-5.5 から、表層からの深さ位置 10mm 以深ではイオン交換樹脂の体積混入率が大きくなるに伴い、数値解析結果と実験値との開きが大きくなっている。

一方で、高炉スラグ微粉末をセメントと置換した場合、解析値の方が実験値を上回っている (図-5.6)。これは、高炉スラグ微粉末を混入した場合、細孔溶液にある Cl^- 以外のイオンが IER による Cl^- の固定化を阻害する影響が考えられ、 NaCl 水溶液で評価した固定化能力が十分発揮されなかったことが原因として挙げられる。図-5.7 から、高炉セメントを使用した場合でも、図-5.5 での結果傾向と同様に、表層からの深さ位置 10mm 以深ではイオン交換樹脂の体積混入率が大きくなるに伴い、数値解析結果と実験値との開きが大きくなっている。

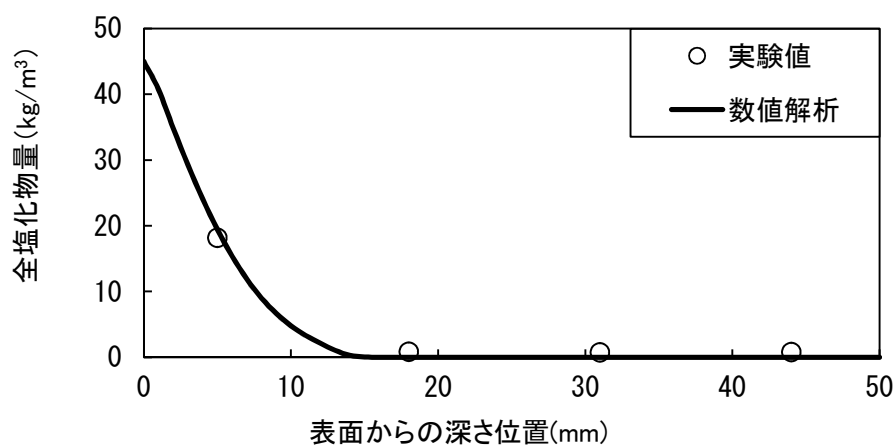
第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討



(a) イオン交換樹脂の体積混入率 1 % のケース



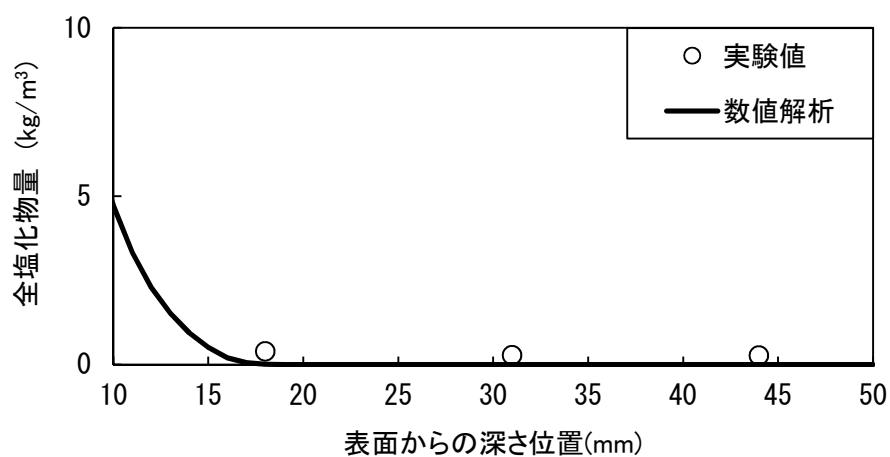
(b) イオン交換樹脂の体積混入率 2 % のケース



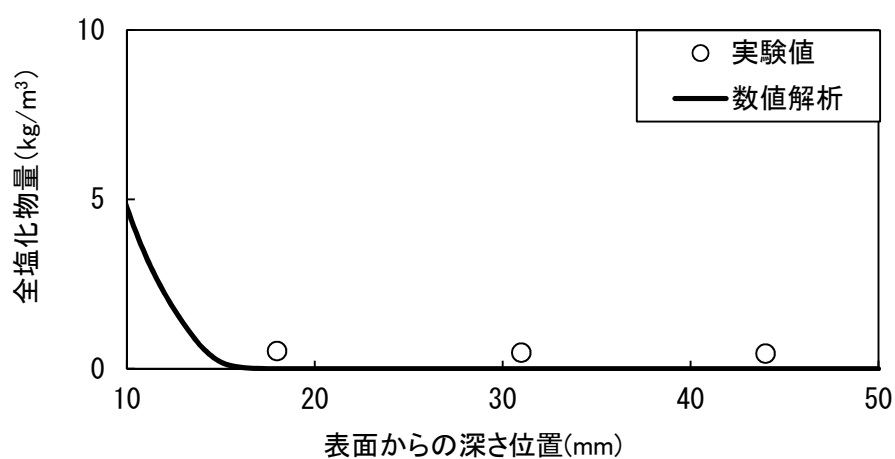
(c) イオン交換樹脂の体積混入率 3 % のケース

図－5.4 全塩化物量の実験結果と解析結果（早強ポルトランドセメント）

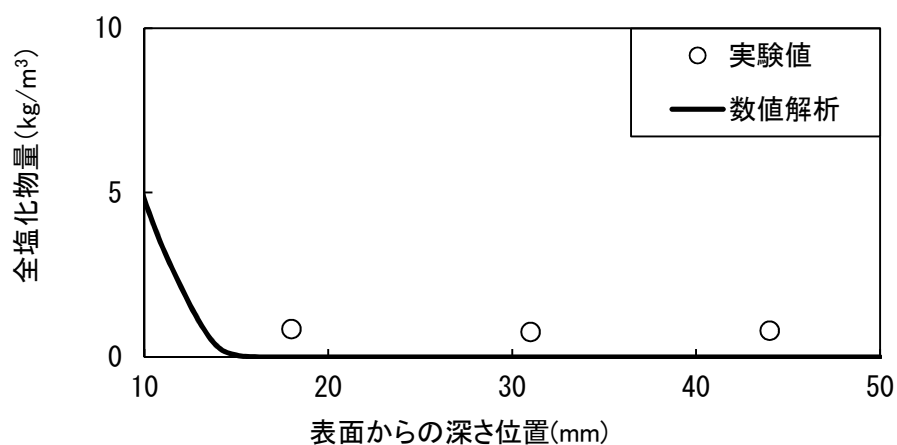
第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討



(a) イオン交換樹脂の体積混入率 1 % のケース



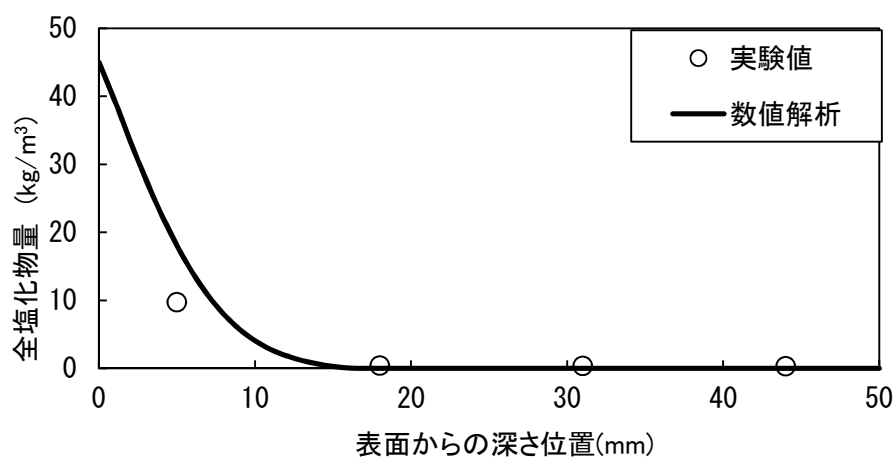
(b) イオン交換樹脂の体積混入率 2 % のケース



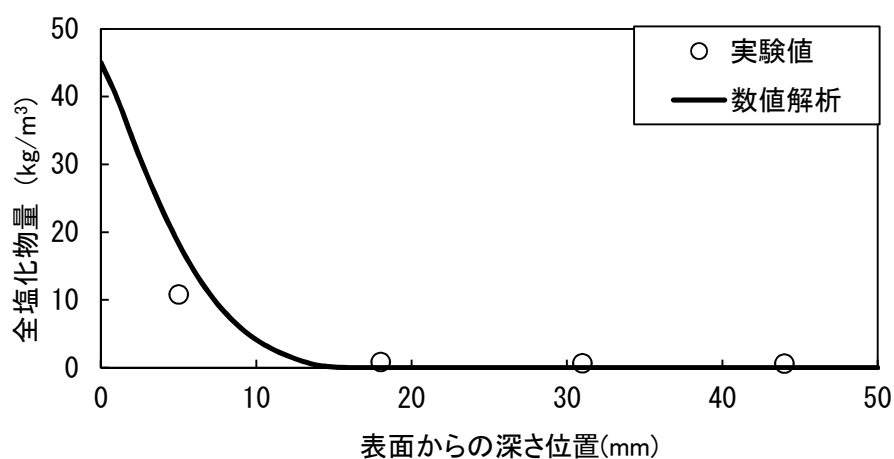
(c) イオン交換樹脂の体積混入率 3 % のケース

図-5.5 表層部を除く全塩化物量の実験結果と解析結果（早強ポルトランドセメント）

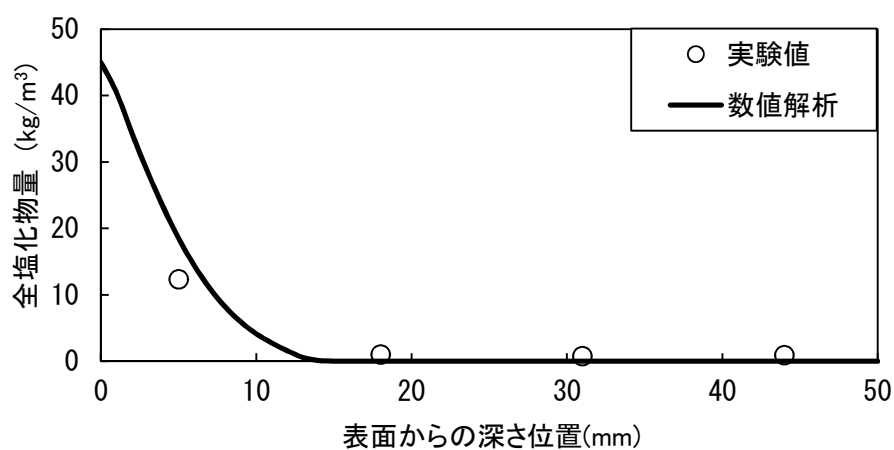
第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討



(a) イオン交換樹脂の体積混入率 1 % のケース



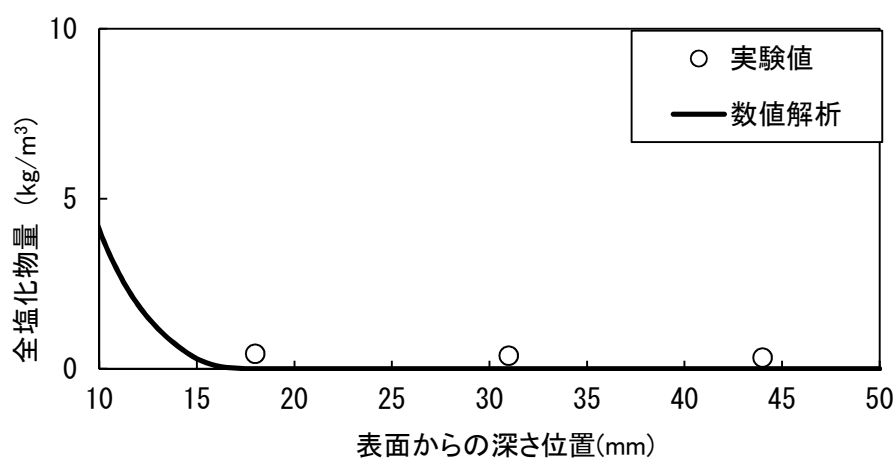
(b) イオン交換樹脂の体積混入率 2 % のケース



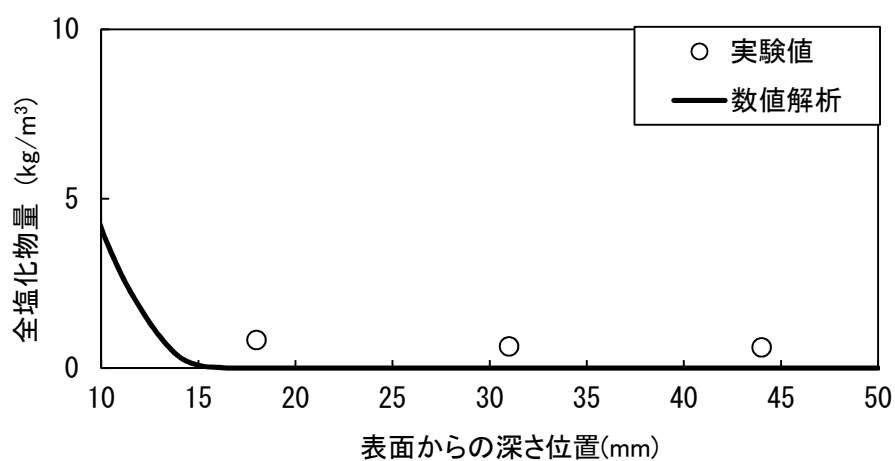
(c) イオン交換樹脂の体積混入率 3 % のケース

図-5.6 全塩化物量の実験結果と解析結果 (高炉セメント)

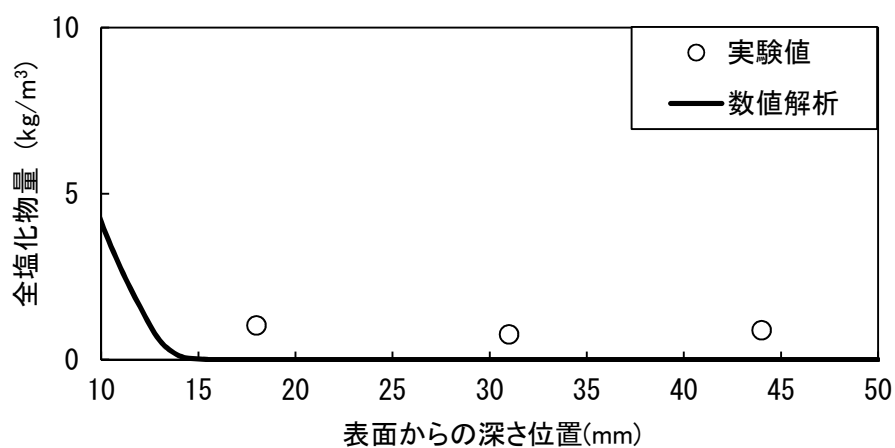
第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討



(a) イオン交換樹脂の体積混入率 1 % のケース



(b) イオン交換樹脂の体積混入率 2 % のケース



(c) イオン交換樹脂の体積混入率 3 % のケース

図ー5.7 表層部を除く全塩化物量の実験結果と解析結果（高炉セメント）

第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討

一方、参考文献[9]には、表－5.6 に示す標準かぶりと、表－5.7 に示す塩害の影響を考慮した最小かぶりが示され、高速道路建設事業に実運用されている。高速道路構造物の建設事業における鋼材の配置位置（深さ）は、構造種別の違いによる差異が設定されているものの、その製作条件が最もよく塩害の影響を受けない場合において、最小で3.0cmであり、施工条件が最も厳しくしかも塩害の影響を激しく受ける場合において9.0cmである。よって、本シミュレーションの実用化を検討する場合には、図－5.5 および図－5.7 の結果を鑑み、より一層の精度向上が必要とされると考える。

表－5.6 標準かぶり（cm）

上部構造			
床版, 地覆, 支間 10m 以下の床版橋	高欄	桁	
		工場で製作される プレストレストコ ンクリート構造	左記以外の桁及び支間が 10m を超える場合
4.0	7.0	3.0	4.5

下部構造				
部材の種類 環境条件	はり	柱、壁	フーチング	適用
大気中の場合	4.5	5.0	－	－
水中及び土中の 場合	－	8.0	8.0	コンクリートを水中で打ち込 む構造物は除く

表－5.7 塩害の影響を考慮した最小かぶり（cm）

構 造 対策 区分*注3 塩害の 影響の度合い		上部構造			下部構造
		(1)工場で製作 されるプレスト レストコンクリ ート構造	(2) (1)以外のプレ ストレストコンク リート構造	(3)鉄筋コンク リート構造	(4)はり，柱， 壁
影響が激しい	S	7.0*注1			9.0*注1
影響を受ける	I	6.0	7.0*注2		9.0*注2
	II	4.5	6.0	7.0*注2	8.0
	III	表－5.6 による		6.0	6.0
影響を受けない					

注1) 塗装鉄筋, コンクリート塗装, 埋設型枠等の対策を併用。

注2) かぶりに施工余裕を有していないため, 注1) の対策等, 注意が必要である。

注3) 対策区分は, 道示Ⅲ5.2[10], 道示Ⅳ6.2[11]による。

第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討

図-5.4～図-5.7に示す結果となった要因として、固定化塩分はイオン交換樹脂に吸着した塩化物のみという単純な仮定も影響していると考えられ、早強ポルトランドセメント使用の場合も含め、イオン交換樹脂が混入されたモルタルの細孔中の自由塩化物と固定化塩化物の関係を高圧抽出法などによって求め、解析の精度を高める必要があると認識している。[11]

5.4 本章のまとめ

本章のまとめは、以下のとおりである。

- (1) イオン交換樹脂が混入されたモルタルについて、フィックの拡散方程式の一部を修正することにより、塩化物イオンが吸着する数値解析モデルを作製した。
- (2) 固定化塩化物はイオン交換樹脂に吸着した塩化物のみであるという仮定のもと、溶液中の塩化物濃度を自由塩化物とみなし、吸着挙動を単一層での吸着として考え、Langmuirの吸着等温線で表現し、解析した結果、固定化係数 α はイオン交換樹脂の体積混入率の増加と比例して大きくなること、および、 β は逆に小さくなることが明らかとなった。
- (3) イオン交換樹脂が混入されたモルタルにおける全塩化物量の予測式と塩分浸漬実験による全塩化物量の定量結果とを比較し、モルタル中の自由塩化物量を最小二乗法によって回帰すると、早強ポルトランドセメント使用の場合の塩化物イオンの拡散係数が 2.65×10^{-12} (m²/s)、高炉セメント使用の場合の塩化物イオンの拡散係数が 2.44×10^{-12} (m²/s) となることが明らかとなった。
- (4) 数値解析の結果、材齢84日の場合、解析結果による全塩化物量の値は塩分浸漬実験による全塩化物量の値と概ね一致することが明らかとなった。
- (5) 使用するセメントの種別による比較では、早強ポルトランドセメントにイオン交換樹脂を混入させるケースの方が、高炉セメントにイオン交換樹脂を混入させるケースよりも、数値解析結果と塩分浸漬実験による結果との差異が小さくなることが明らかとなった。
- (6) 高炉セメントにイオン交換樹脂を混入させるケースにおける「細孔溶液中にある塩化物(Cl⁻)以外のイオンがイオン交換樹脂による塩化物(Cl⁻)の固定化を阻害する影響」が未知であり、今後はイオン交換樹脂が混入されたモルタルの細孔中の自由塩化物と固定塩化物の関係を高圧抽出法などによって求め、解析の精度を高める必要がある。

第5章 イオン交換樹脂混入モルタル中の塩化物の拡散現象を示す解析的検討

【本章の参考文献】

- [1] 丸屋剛・SOMNUK. T・松岡康訓：コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析的研究，土木学会論文集No.442/V-16，pp. 81-90，1992
- [2] Martin-Perez B., Zibara H., Hooton R.D, and Thomas M.D.A.: A study of the effect of chloride binding on service life predictions, Cement and Concrete Research, 30, 2000, pp. 1215-1223
- [3] 平尾宙・Hassen ZIBARA・高橋晴香・山田一夫：塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol. 26, No.1, pp. 855-860, 2004
- [4] K. A. Snyder, J. Marchand: Effect of speciation on the apparent diffusion coefficient in nonreactive porous systems, Cement and Concrete Research, 31, 2001, pp. 1837-1845
- [5] 松崎晋一郎・豊村恵理・伊代田岳史：高炉セメントの塩化物イオン固定化特性に関する一検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 33, No.1, pp. 797-802, 2011
- [6] 加藤信介・伊藤一秀・村上周三・朱清宇：各種吸着等温線を用いた吸着モデルによる室内化学物質濃度分布予測，CFD 解析による室内の化学物質空気汚染の解明 第2報
- [7] Madurap Perumage Chamila Madusanka Gunasekara: DEVELOPMENT OF HIGH DURABLE CONCRETE USING ION EXCHANGE RESIN ADMIXTURE AGAINST CHLORIDE ATTACK, Reseach Thesis in Saitama University, Japan, 2012.
- [8] 井上喜仁：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特性に関する研究，埼玉大学大学院修士論文，2013
- [9] 中日本高速道路株式会社：設計要領第二集橋梁建設編，2012
- [10] 道路橋示方書・同解説 I 共通編Ⅲコンクリート橋編：日本道路協会，2012，pp. 175-179
- [11] 道路橋示方書・同解説 I 共通編Ⅳ下部構造編：日本道路協会，2012，pp. 179-183
- [12] 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，2013

第6章

イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 —鋼材の腐食度診断—

6.1 診断の目的・概要

第5章までに述べたとおり、イオン交換樹脂[1]は混入量を多くするほど、塩化物イオンを多く吸着する特性を持ち、イオン交換樹脂を断面修復用のモルタルへ混入させると、既に塩化物を多く含んだモルタルから塩化物を引き寄せ吸引するような特性を持つことが明らかとなった。コンクリートへの塩分浸透のばらつきに与える要因を扱った研究には参考文献[2]があり、コンクリート中での塩化物の浸透過程をモニタリングする既往の研究[3]や、塩分吸着剤を用いて補修した供試体での鉄筋腐食に関する既往の研究（[4], [5]）を参考としつつ、本章では、イオン交換樹脂入りの断面修復用モルタルが、塩分含有コンクリートの補修に使われる（[6], [7], [8]）、いわば、鋼材が既にある程度腐食環境にある状態で使用されることを想定した。すなわち、補修向けモルタルへのイオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境へどのような影響を与えるのかを既往の研究[9]を参考としつつ明らかにすることを目的に、鋼材を腐食環境下に曝して電気化学的な測定手法（[10], [11]）である、自然電位[12]、分極抵抗を測定して診断し、その効果を検証することとした。

また、自然電位と比抵抗の測定を扱った既往の研究（[13], [14]）を参考として、コンクリート抵抗（比抵抗）も測定した。塩化物が浸透もしくは含有されたコンクリートの中の鋼材の腐食度を診断する技術（[15], [16], [17]）に関する既往の研究（[18], [19]）を参考とし、本診断の計画をたてた。補修用モルタルが使われる用途としては、「かぶり部分」だけの厚さおよび範囲で使われるケースと、コンクリート中に配筋される鋼材周囲で使われるケースとの2ケースを想定した。

イオン交換樹脂を検証する目的は大別して2種類で、一つは塩化物を比較的多く混入させたモルタルに鋼材を配置させ補修（断面修復）向けのイオン交換樹脂混入モルタルを貼り付けた供試体を用いて、マイクロセル腐食（Micro Cell Corrosion）の発生に対する抑制効果を検証することとした。もう一つは、一本の鋼材の中でも腐食環境部分の周囲のコンクリートがはつりとられた後に、鋼材の健全部分の周囲に補修用モルタルが打ち込まれる

第6章 イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 ―鋼材の腐食度診断―

ことによって生じる腐食電流によって発生する可能性があるマクロセル腐食 (Macro Cell Corrosion) ([20], [21]) の発生に対する抑制効果を検証することとした。

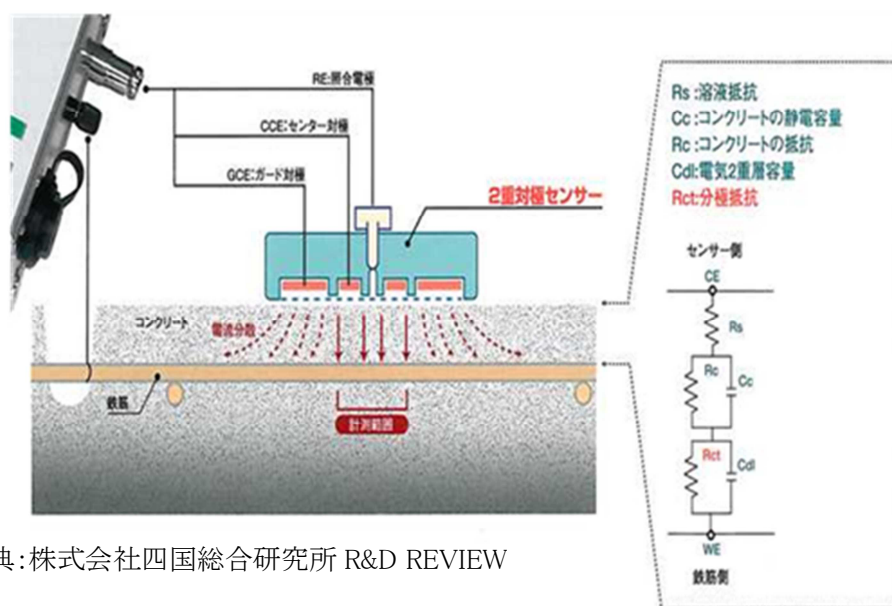
6.2 使用機器と腐食環境条件、診断結果の評価・判断基準

6.2.1 使用機器

鋼材の腐食診断に用いる機器には幾つかある ([22], [23]) が、本研究では、中でも、わが国で汎用されその精度が良く、入手が容易い機器を選定することとした。写真－6.1 に本研究で用いた携帯型鉄筋腐食診断器 (SRI-CM-III) を示す。電気的な手法による鉄筋の腐食度診断の原理・メカニズム (出典：株式会社四国総合研究所 R&D REVIEW) は図－6.1 に示すとおり、あらかじめ鋼材の端部に配線しておき、診断すべき時にセンサー部分を供試体にあてがい電流を流して電位等を測定するものである。後述する「6.4.2」にその状況を示す。測定手法は、2重対極センサーを供試体に軽くおし当て、自然電位等の測定項目を測定する。その際、測定する面を乾燥させることなく湿潤状態に保ち、電流が良好に通電する状態にしておくことが重要である。



写真－6.1 携帯型鉄筋腐食診断器



出典:株式会社四国総合研究所 R&D REVIEW

図－6.1 鉄筋腐食診断の原理

また、分極抵抗法とは鋼材の腐食速度を推定する手法であり、塩害などによる鉄筋コンクリート構造物の鋼材腐食を対象とした非破壊検査手法の一つとして利用されている。手法として十分に確立されていないが、数少ない定量的な腐食推定手法の一つと言われている。基本的な原理は、次式に示すように鋼材の腐食速度と分極抵抗の逆数が比例関係にあることを利用し、分極抵抗から鋼材の腐食速度を推定するというものである。分極抵抗は、鋼材に流出入する電流とこれに伴う鋼材の電位変化の比のことで、電圧/電流で表されることから抵抗と呼ばれている。

$$I_{\text{corr}} = K / R_p \quad (\text{式－6.1})$$

ここに、

I_{corr} : 腐食電流密度 (腐食速度) (A/cm^2)

K : 換算係数 (V)

R_p : 分極抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

換算係数 K は実験定数であり、コンクリート中の鋼材の場合、0.026～0.038V の範囲とされている。なお、腐食速度 I_{corr} は電気量なので、物理量である鋼材の腐食量への換算は別途必要である。

6.2.2 腐食環境条件および測定値の評価・判断基準

本診断では、既往の研究（[24], [25], [26]）を参考とし、鋼材の腐食を比較的短期間で発生させる目的のもと、表－6.1 に示す腐食促進環境を設定（乾燥 4 日＋湿潤 3 日＝7 日/1 サイクル）した。この腐食促進環境とは、恒温恒湿槽に供試体を静置し乾湿繰返し環境に曝し、所定の期間中繰返しサイクルを重ねることをいう。また、本診断における自然電位、分極抵抗、腐食電流速度の結果の判断基準としては、規格化されているものでなく、試案や民間レベルの評価基準が提案されている状況にある。よって、異なる測定器で得られた鋼材の腐食速度測定値を比較評価するための基準がないのが現状である。そこで、本診断では、「コンクリート診断技術’ 10（JCI）」[27]の手法に準拠することとし、表－6.2 および表－6.3 に示す判断基準を採用することとした。

本診断で用いた供試体は、図－6.2 および図－6.3 に示すとおり、被測定面のサイズが 100mm×100mm であること、診断対象の鋼材の長さが 100mm 程度と比較的短いことに対して、2 重対極センサーの最外径がやや大きく、測定される諸データのうち、分極抵抗値およびコンクリート抵抗値が厳密には正確な値とはならない。よって、本診断に用いた携帯型鉄筋腐食診断器の使用にあたっては、分極抵抗値、腐食電流密度値、コンクリート抵抗値においては測定結果を適正に補正しなければならない。この診断器のメーカーである株式会社四国総合研究所の担当技術者からの助言・指導を仰ぎ以下の 1)～3)の手順で補正した。

表－6.1 腐食促進環境条件

条件	温度（℃）	湿度（％）	日／サイクル
乾燥	40	60	4
湿潤	40	95	3

表－6.2 自然電位による腐食速度の判断基準

自然電位※ E（mV）	腐食速度の判定
-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

※ Ag/AgCl ： 飽和銀塩化銀照合電極

第6章 イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 ―鋼材の腐食度診断―

表-6.3 分極抵抗による腐食速度の判断基準

分極抵抗測定値 R_{ct} ($K\Omega cm^2$)	腐食速度推定値		腐食速度の判定
	腐食電流密度 I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	腐食速度※ PDY (mm/年)	
130～260 より大	0.1～0.2 未満	0.0011～0.0023 未満	不動状態 (腐食なし)
52 以上 130 以下	0.2 以上 0.5 以下	0.0023 以上 0.0058 以下	低～中程度の腐食速度
26 以上 52 以下	0.5 以上 1 以下	0.0058 以上 0.0116 以下	中～高程度の腐食速度
26 未満	1 より大	0.0116 より大	激しい, 高い腐食速度

※ 計算から導き出した値

- 1) 分極抵抗…分極抵抗は, 測定で導いた見掛けの分極抵抗値を鉄筋の被測定面積を乗じて算出している。

$$R_{ct} = R_{ct}' \times A \text{ (鉄筋の被測定面積)} \quad (\text{式-6.2})$$

本実験において機器に条件を入力し, 下記にて算出を行なう。

$$A = \pi D \times 15cm \div 0.3 = 50\pi D \quad (\text{長さ } 15cm, \text{ 全電流の } 30\% \text{ を仮定})$$

本実験では, 対象としている鉄筋の長さが 10cm と短いため, 測定機器の特性により鉄筋の全表面積で行なうため, $A = 10\pi D$

そのため, 測定データ R_{ct} の 1/5 の値を本診断上の結果とする。

- 2) 腐食電流密度…腐食電流密度は分極抵抗の逆数に換算係数 (K) を乗じた値とする。

ただし, 本研究においては, 最新に知見をもってしても, イオン交換樹脂が混入された補修用モルタルを対象とした腐食電流密度の測定実績がなく, 厳密に正しく換算係数 (K) を設定することは不可能なので, 過大な値に計算されることのないよう, $K=0.026$ として, 腐食電流密度を算出するよう設定した。

- 3) コンクリート抵抗…今回, 供試体が 100mm×100mm であることより, 測定機器面よりも小さいことよりガード対極を切り, センター対極のみで測定した。機器の特性より見かけのコンクリートの測定データの 2 倍にすることにより, 本来の見かけのコンクリート抵抗が導ける。本見かけのコンクリート抵抗では, 一般的なコンクリート抵抗との比較が出来ない。そこで, 次式のように求める。

$$R_c = R_c' \times A/L \quad (\text{式-6.3})$$

ここに,

R_c : コンクリート抵抗 (比抵抗) ($K\Omega \cdot cm$)

R_c' : 見掛けのコンクリート抵抗 ($K\Omega$)

A: センター対極面積 (12.06cm² (かぶり 5cm 未満の場合は 12.06cm² 固定))

L: コンクリート表面距離 (かぶり厚+0.146×鉄筋径 (cm))

6.2.3 コンクリート抵抗（比抵抗）値へのイオンの極限モル伝導率の影響

第1章でも述べたように、イオン交換樹脂がモルタル中へ混入され、塩化物（Cl⁻）が吸着されると同時に、水酸化物イオン（OH⁻）がモルタル中へ放出されるため、イオン交換樹脂が混入されていないモルタルに比べて、混入されているモルタル中では、水酸化物イオン（OH⁻）濃度が高くなる。

電気化学的にコンクリート抵抗（比抵抗）を考える場合、水溶液中における各種イオンの濃度の変化が測定値に影響を及ぼす可能性があることに留意した上で、測定結果を判定する必要がある。社団法人日本化学会では「化学便覧」[28]の中で、水溶液中のイオンの極限当量導電率を示しており、その中でも塩化物イオンと水酸化物イオンの極限当量導電率を表-6.4に示す。

表-6.4 水溶液中のイオン極限当量イオン導電率（ $\lambda_{+}^{\infty}/\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ）

イオン	温度 度/°C			
	0	18	25	100
Cl ⁻	41.0	66.0	76.35	212
OH ⁻	105	171	198.3	450

6.3 配合および供試体

6.3.1 配合

使用する材料をはじめとする供試体の要因を表-6.5に、各供試体の配合を表-6.6に示す。供試体の種類は計10種類とし、補修側に使用するセメントは早強ポルトランドセメントとポリマーセメントとし、鋼材にはみがき丸鋼φ16を使用した。なお、鋼材の両端部は常に外気に触れているため、乾湿繰返し中はエポキシ樹脂で被覆し、正確な測定・診断を行うために診断測定時のみはがすこととした。

第6章 イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 ―鋼材の腐食度診断―

表－6.5 使用材料

セメント※ ¹		塩分含有側の NaCl※ ² (kg/m ³)	補修側に混入する AER の体積混入率(%)	鋼材
塩分含有側	補修側			
HPC	HPC	22.2, 29.6 (13.5, 18.0)	0	φ 16
HPC	HPC		3	
HPC	HPC		5	
HPC	PCM		0	
HPC	PCM		3	

※1 早強ポルトランドセメントを HPC, ポリマーセメントモルタルを PCM と表す

※2 () 内数値は、Cl⁻の量 (塩分量) を表す

表－6.6 各供試体の配合

供試体		単位量 (kg/m ³)					
		セメント※ ¹		水	細骨材	NaCl (Cl ⁻)	AER
HPC13.5_R0	塩分含有側	HPC	586	271	1,259	22.2 (13.5)	—
	補修側			293	1,290	—	0
HPC13.5_R3	塩分含有側	HPC	586	271	1,259	22.2 (13.5)	—
	補修側			293	1,213	—	35
HPC13.5_R5	塩分含有側	HPC	586	271	1,259	22.2 (13.5)	—
	補修側			293	1,161	—	58
HPC18.0_R0	塩分含有側	HPC	586	264	1,259	29.6 (18.0)	—
	補修側		586	293	1,290	—	0
HPC18.0_R3	塩分含有側	HPC	586	264	1,259	29.6 (18.0)	—
	補修側		586	293	1,213	—	35
HPC18.0_R5	塩分含有側	HPC	586	264	1,259	29.6 (18.0)	—
	補修側		586	293	1,161	—	58
PCM13.5_R0	塩分含有側	HPC	586	271	1,259	22.2 (13.5)	—
	補修側	PCM	1,750	315	—	—	0
PCM13.5_R3	塩分含有側	HPC	586	271	1,259	22.2 (13.5)	—
	補修側	PCM	1,673	315	—	—	35
PCM18.0_R0	塩分含有側	HPC	586	264	1,259	29.6 (18.0)	—
	補修側	PCM	1,750	315	—	—	0
PCM18.0_R3	塩分含有側	HPC	586	264	1,259	29.6 (18.0)	—
	補修側	PCM	1,673	315	—	—	35

※1 早強ポルトランドセメントを HPC, ポリマーセメントモルタルを PCM と表す

6.3.2 ミクロセル腐食への抵抗性の検証のための供試体

マイクロセル腐食を模擬するために作製した供試体を図-6.2 に示す。この供試体の作製手順は、以下の1)～3)とした。

- 1) 直径 16mm の鉄筋をモルタル内の腐食反応を見るため外側部分をエポキシ樹脂によって被覆した。その後、塩分含有モルタル部分の中心に配置し、供試体 100×40×100mm の角柱モルタル供試体を打設した。脱型するまで、供試体の表面をラップし、水分の蒸発を防止した。
- 2) 脱型後、供試体を再び型枠に戻し、高さ 6cm 分だけ樹脂混入モルタルを打設した。打設の際に、塩分含有モルタルと樹脂混入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た。
- 3) 脱型後、鉄筋直径 16mm 供試体 100×100×100mm(塩分含有モルタル 40mm, 補修用モルタル 60mm) の角柱供試体を 1 サンプル供試体とした。

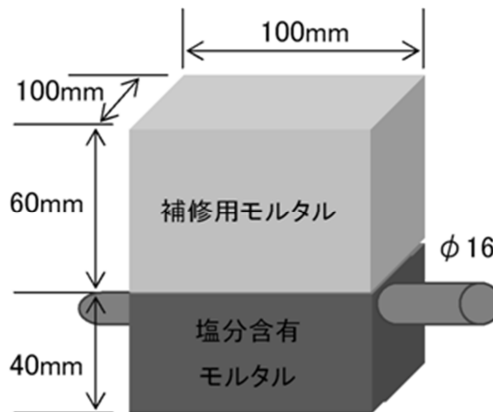


図-6.2 供試体（マイクロセル腐食模擬用）

6.3.3 マクロセル腐食への抵抗性の検証のための供試体

マクロセル腐食に対しての診断に用いた供試体を図-6.3 に示し、供試体の種別、配合は、表-6.2 に示すもののうち、塩分含有側の塩分量を 18.0kg/m³ と設定したものを除く計 5 種類とし、鋼材には丸鋼φ16 を用いた。この供試体の作製手順は、以下の1)～4)とした。

- 1) 直径 16mm の鉄筋を供試体の腐食反応を見るため外側部分をエポキシ樹脂によって被覆し、供試体の中心に配置した。
- 2) 塩分含有モルタル部分の供試体 100×100×200mm の角柱モルタル供試体を打設した。脱型するまで、供試体の表面をラップし水分の蒸発を防止した。
- 3) 脱型後、供試体を再び型枠に戻し、樹脂混入モルタル 100×100×200mm を打設した。打設の際に、塩分含有モルタルと補修用モルタルの付着を考慮し、境界面に凹凸をつけてから打設した。

- 4) 中心に鉄筋直径 16mm を配置した供試体 100×100×400mm(塩分含有モルタル 200mm, 補修用モルタル 200mm)の角柱供試体を 1 サンプル供試体とした。

なお、センサーをあてがう位置は、塩分含有側 200mm 幅の中心位置、境界（打ち継ぎ）部位置、補修部側 200mm 幅の中心位置の、計 3 箇所とした。

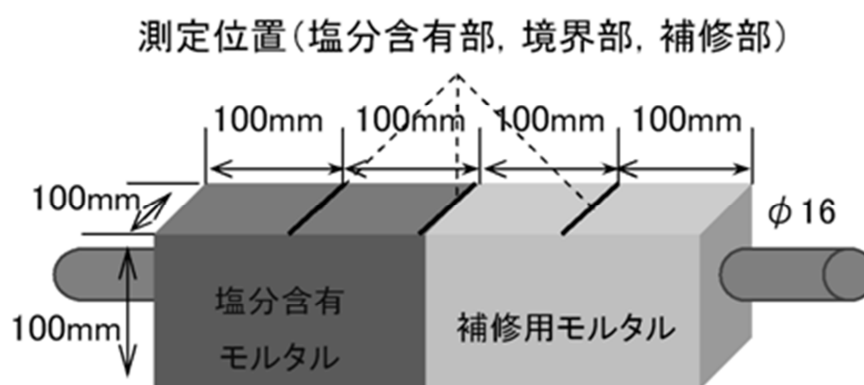


図-6.3 供試体（マクロセル腐食模擬用）

6.4 ミクロセル腐食に対する腐食度診断の結果

6.4.1 診断状況

写真-6.2 にミクロセル腐食発生を模擬する供試体での測定・診断状況の一例を示す。なお、12 サイクル（材齢 84 日）時点で全ての供試体の塩分含有モルタル側でクラックが発生した。

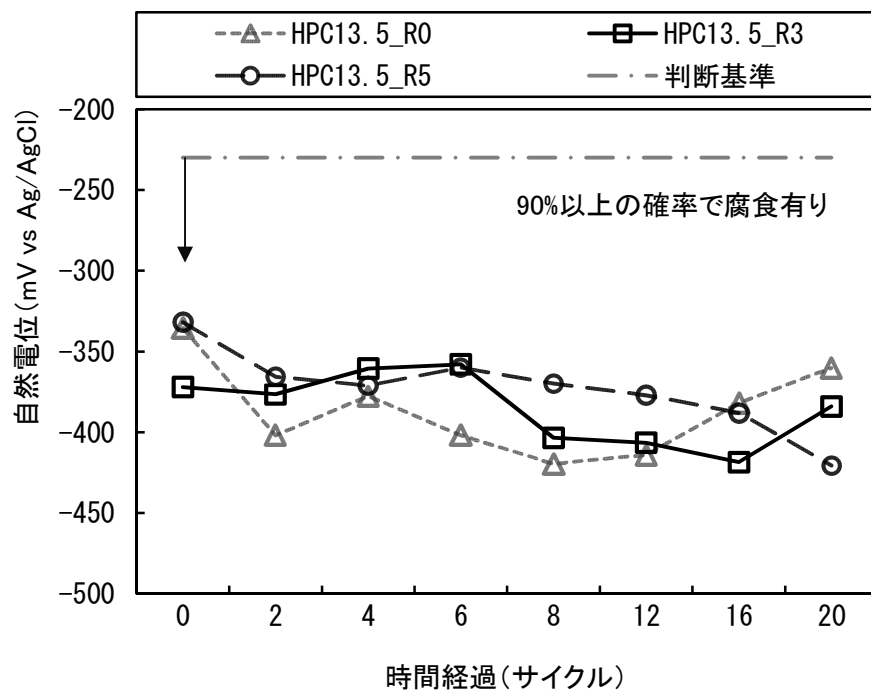


写真-6.2 腐食度の測定・診断状況（ミクロセル腐食）

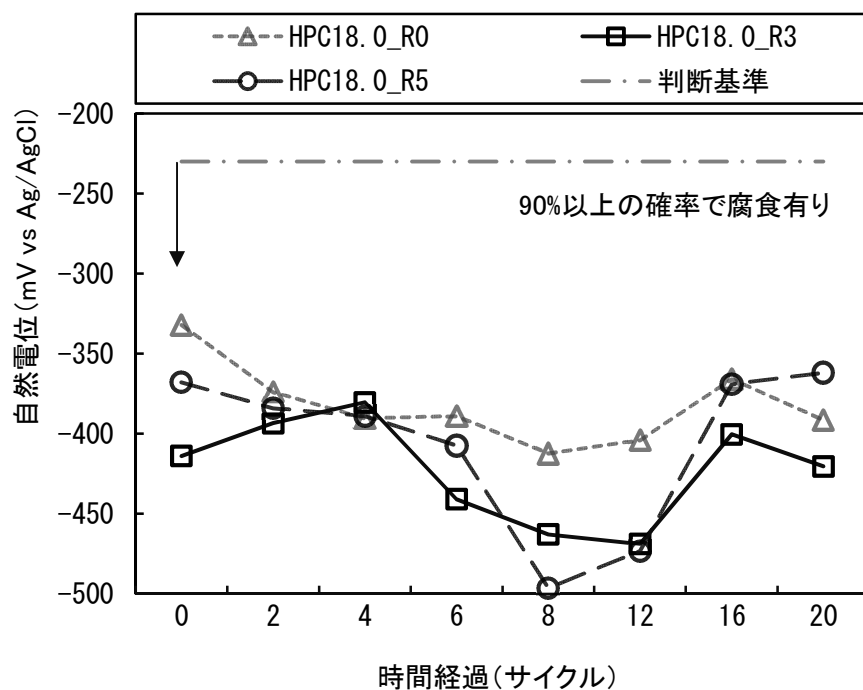
6.4.2 自然電位

時間経過と自然電位の関係について、補修用モルタルに早強ポルトランドセメントを使用した場合（供試体 HPC13.5_R0, HPC13.5_R3, HPC13.5_R5, HPC18.0_R0, HPC18.0_R3, HPC18.0_R5）を図-6.4 に、ポリマーセメントモルタルを使用した場合（供試体 PCM13.5_R0, PCM13.5_R3, PCM18.0_R0, PCM18.0_R3）を図-6.5 に示す。図-6.4 (a) から、塩分量を 13.5kg/m^3 とし補修用モルタルに早強ポルトランドセメントを使用した供試体において、2 サイクルから 12 サイクルまでの間は、供試体 HPC13.5_R3 および HPC13.5_R5 は、HPC13.5_R0 よりも貴（+）な値となった。その後、この傾向には変化が表れ、20 サイクル時点では、イオン交換樹脂が 3%ないし 5%混入されている方が未混入である方よりも卑（-）な値となった。図-6.4 (b) から、補修用モルタルに早強ポルトランドセメントが使われ、塩分含有側の塩分量が 18.0kg/m^3 のタイプの供試体において、4 サイクルから 16 サイクルまでの間は、供試体 HPC18.0_R3 および HPC18.0_R5 は、HPC18.0_R0 よりも卑（-）な値となった。その後にこの傾向には変化が表れ、20 サイクル時点では、自然電位の大きい順に「5%の混入>未混入>3%の混入」となった。すなわち、塩分含有モルタル側の塩分量を 13.5kg/m^3 とした供試体では、第4章で述べたイオンの交換反応によって塩分含有側モルタル内の塩化物濃度が徐々に薄まって、鋼材の腐食環境が緩和されているものと考えられる。塩分含有モルタル側の塩分量を 18.0kg/m^3 とした供試体では、材齢初期段階ではイオン交換樹脂の有無にかかわらず、鋼材の腐食環境が進むが、概ね 8 サイクル以降にこの進行が止まり、その後に持ち直しており、この持ち直す割合はイオン交換樹脂が混入されている方が混入されていない方よりも大きいことが明らかとなった。ただし、この両図とも、表-6.1 中の「 $E \leq -230\text{mV}$ 」の範囲にあたり、「90%以上の確率で腐食あり」の領域からの改善は困難であることが明らかとなった。

図-6.5 (a) および (b) から、補修用モルタルにポリマーセメントモルタルを使用した供試体では、塩分含有モルタル側の塩分量が 13.5kg/m^3 の場合、12 サイクル以降でイオン交換樹脂が 3%混入されている方が未混入である方よりも僅かに貴（+）な値となった。塩分量が比較的多い 18.0kg/m^3 の場合は、補修用モルタルにイオン交換樹脂を混入させている効果が見てとれるには至っておらず、今後の継続的な測定を必要とすると考えられる。また、両ケースとも、表-6.1 中の「 $E \leq -230\text{mV}$ 」の範囲にあたり、「90%以上の確率で腐食あり」の領域からの改善は困難であることが明らかとなった。([29], [30])

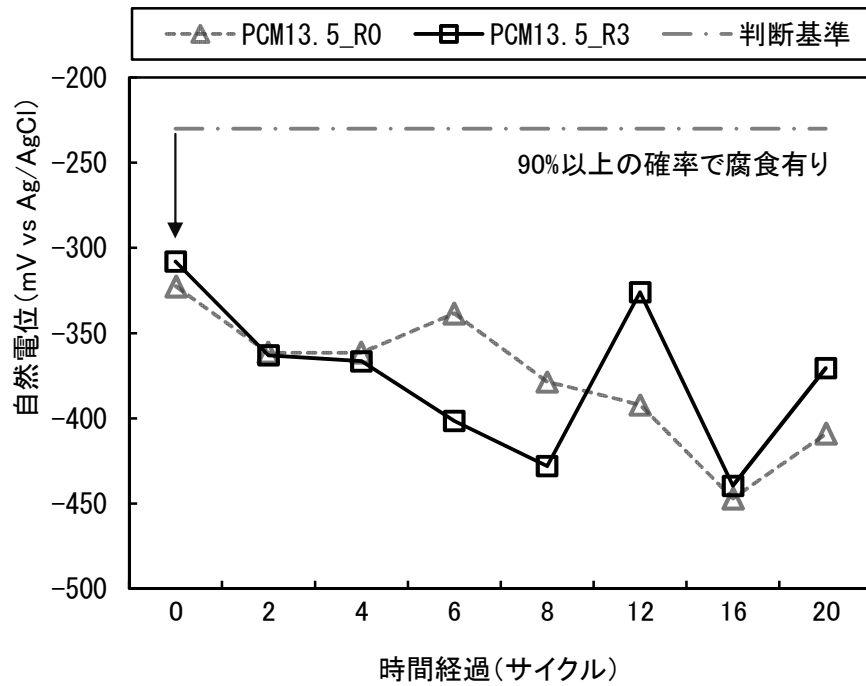


(a) C113.5-HPC タイプ供試体

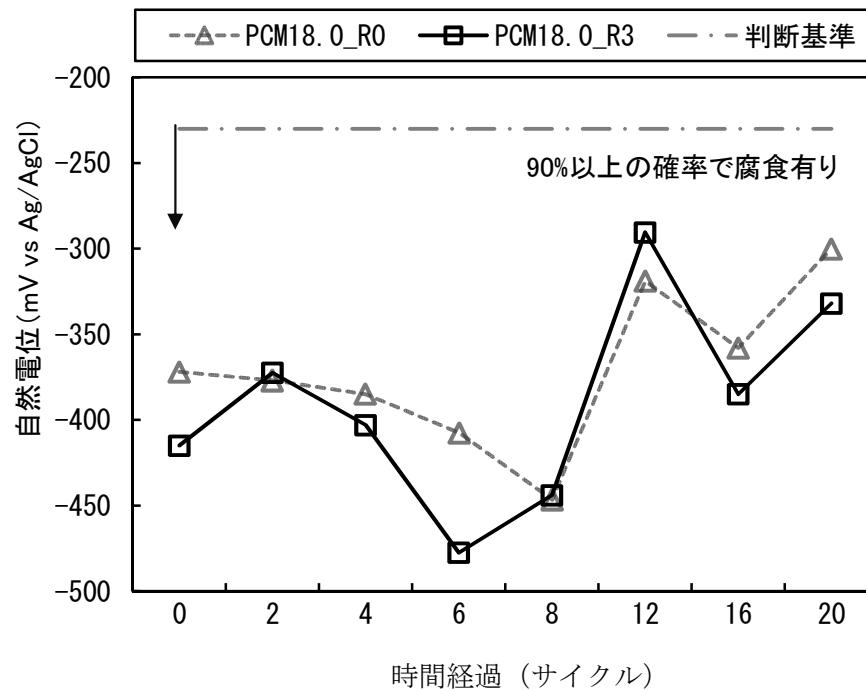


(b) C118.0-HPC タイプ供試体

図-6.4 時間経過と自然電位の関係 (供試体 HPC13.5(18.0)_R0, 同_R3, 同_R5)



(a) C113.5-PCM タイプ供試体



(b) C118.0-PCM タイプ供試体

図－6.5 時間経過と自然電位の関係（供試体 PCM13.5(18.0)_R0, 同 R3）

第6章 イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 ―鋼材の腐食度診断―

また、0 サイクル時点と 20 サイクル時点とでの自然電位値の差を表－6.7 に示す。この結果から、供試体 HPC13.5_R5 を除いて、イオン交換樹脂が混入された補修用モルタルを貼り付けた供試体の方が卑（－）側への変動が小さい、もしくは貴（＋）側への変動が大きいことが明らかとなり、鋼材の腐食環境が改善されていることを示すと考えられる。

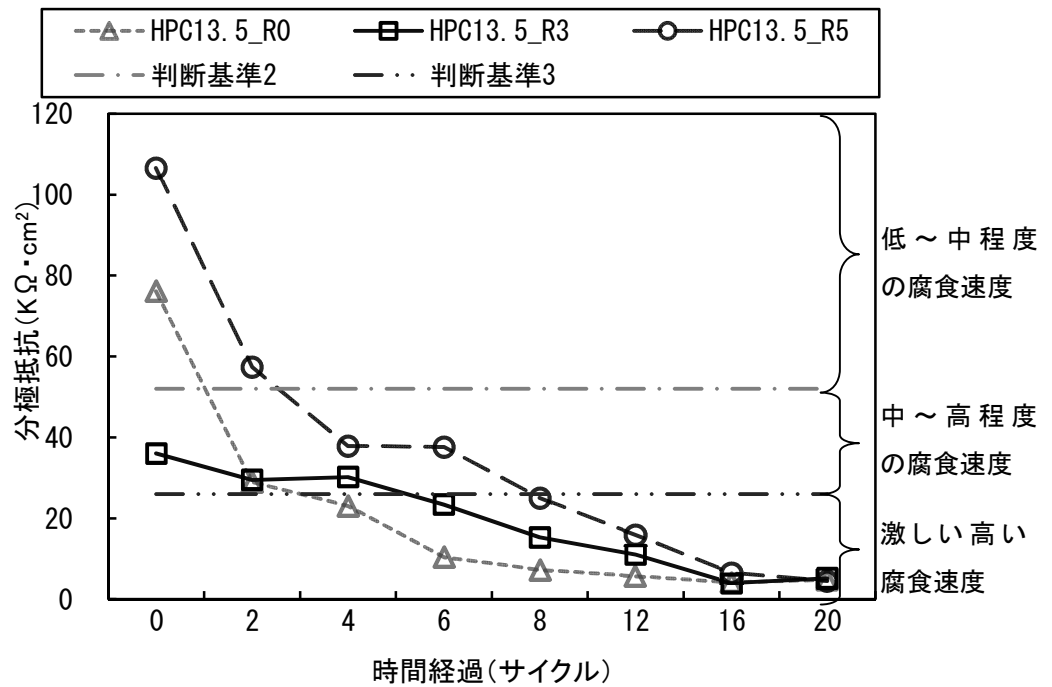
表－6.7 0 サイクル時と 20 サイクル時での自然電位差

供試体	塩分量 (kg/m ³)	イオン交換樹脂の体 積混入率 (%)	差 (mV vs Ag/AgCl)
HPC13.5_R0	13.5	0	-25
HPC13.5_R3		3	-12
HPC13.5_R5		5	-89
HPC18.0_R0	18.0	0	-60
HPC18.0_R3		3	-7
HPC18.0_R5		5	6
PCM13.5_R0	13.5	0	-87
PCM13.5_R3		3	-63
PCM18.0_R0	18.0	0	72
PCM18.0_R3		3	83

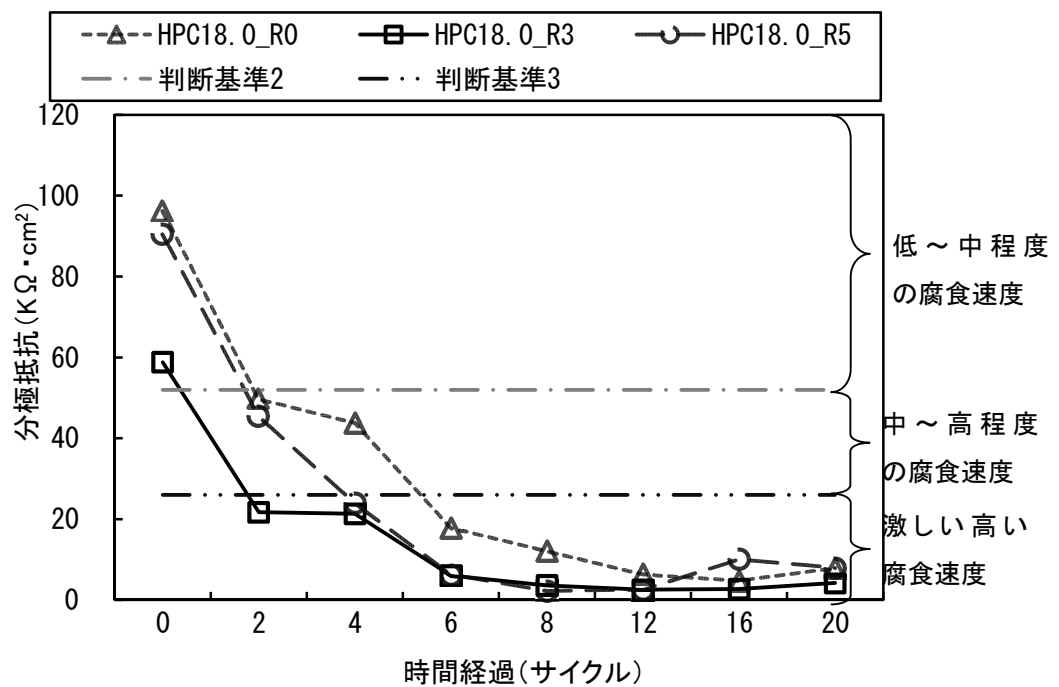
6.4.3 分極抵抗および腐食電流密度

時間経過と分極抵抗の関係について、図－6.6 (a) および図－6.7 (a) に示すように、補修側のモルタルに早強ポルトランドセメントを使用した供試体のうち塩分量を 13.5kg/m³としたものでは、4 サイクル以降、イオン交換樹脂の体積混入率 5%、3%、0%の順で腐食電流密度が小さいことが影響し、その逆数と比例関係にある分極抵抗値が大きい結果となった。イオン交換樹脂が比較的多く混入されている供試体 R5 では、鋼材周囲でより一層の防錆雰囲気形成されていることの裏付けではないかと考えられる。

また、図－6.6 (b) および図－6.7 (b) に示すように、補修側のモルタルに早強ポルトランドセメントを使用した供試体のうち塩分量を 18.0kg/m³としたものでは、4 サイクル以降、イオン交換樹脂の体積混入率 5%、3%、0%とも腐食電流密度の増加が顕著に表れた影響から、その逆数と比例関係にある分極抵抗値が小さくなる結果となったが、8 サイクル以降樹脂混入量 5%だけ腐食電流密度が小さくなり続いて 12 サイクル以降で樹脂混入量 3%の腐食電流密度が小さくなり、その逆数と比例関係にある分極抵抗値が大きくなった。貼付け側に混入した樹脂による塩化物イオンの吸着作用が影響し、鋼材の周囲での塩化物濃度が下がっている可能性があり、これが一因ではないかと考えられる。([29], [30])

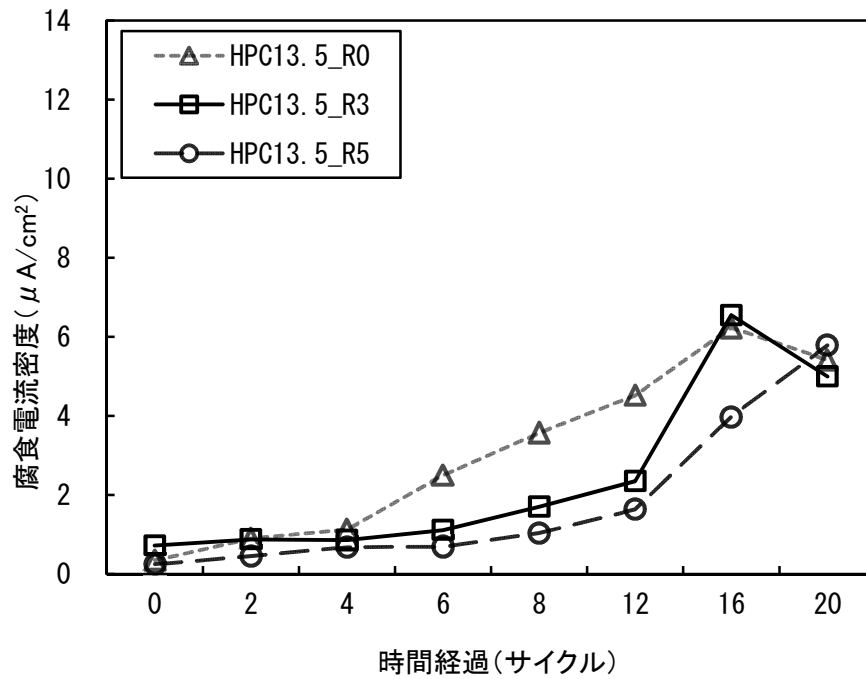


(a) C113.5-HPC タイプ供試体

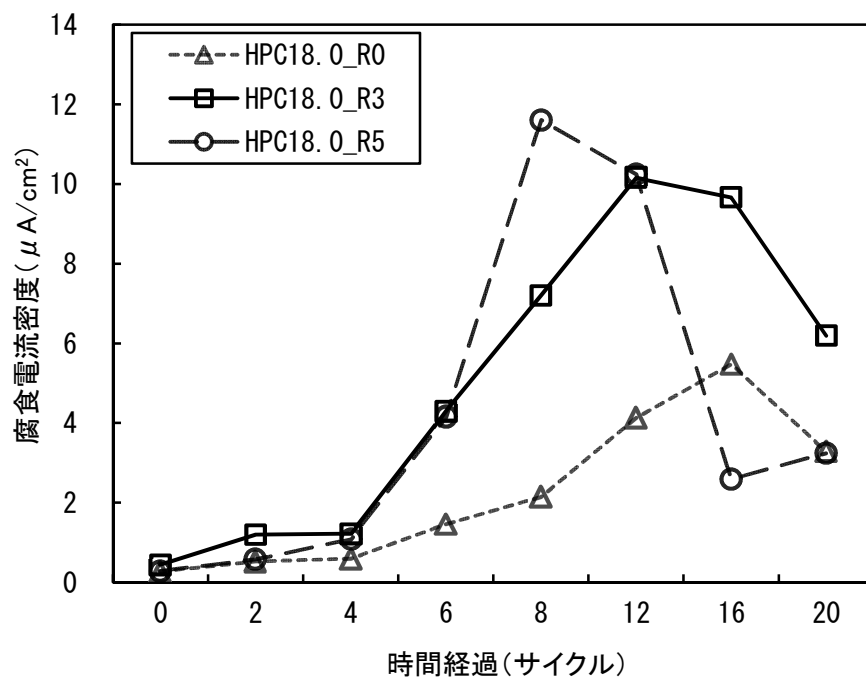


(b) C118.0-HESPC タイプ供試体

図－6.6 時間経過と分極抵抗の関係 (供試体 HPC13.5(18.0)_R0, 同_R3, 同_R5)



(a) C113.5-HPC タイプ供試体



(b) C118.0-HPC タイプ供試体

図-6.7 時間経過と腐食電流密度の関係 (供試体 HPC13.5(18.0)_R0, 同_R3, 同_R5)

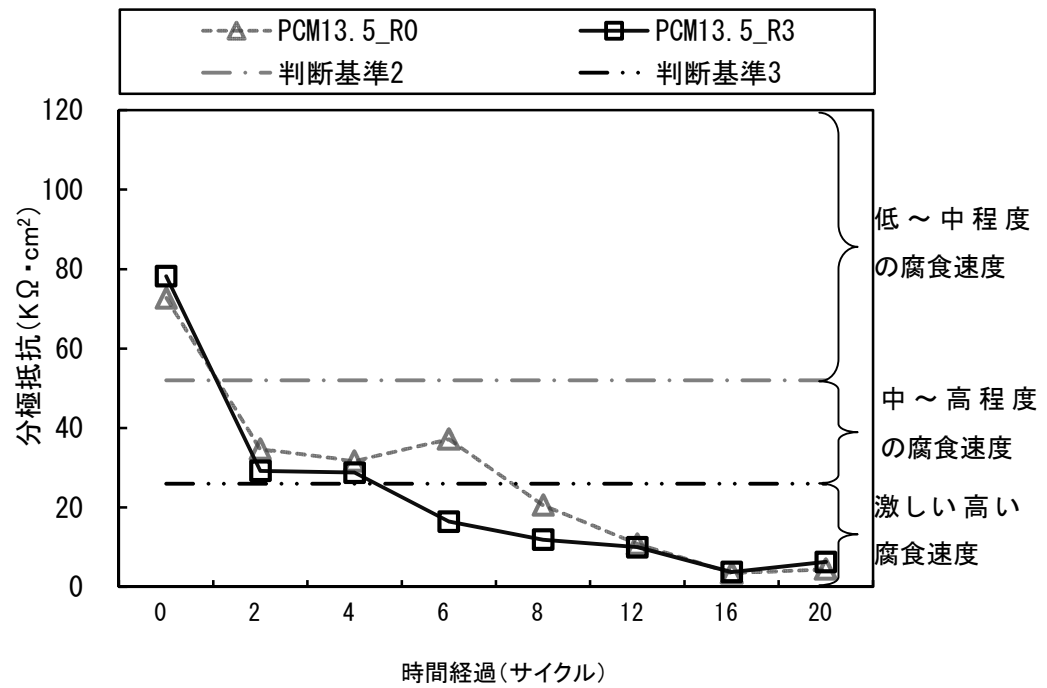
第6章 イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 ―鋼材の腐食度診断―

すなわち、イオン交換樹脂を補修用モルタルに混入させたうえで塩分含有モルタルへ貼り付けることによる、鋼材周囲の防錆雰囲気改善は不明確であり、分極抵抗値および腐食電流密度の各測定値からは不確かである。

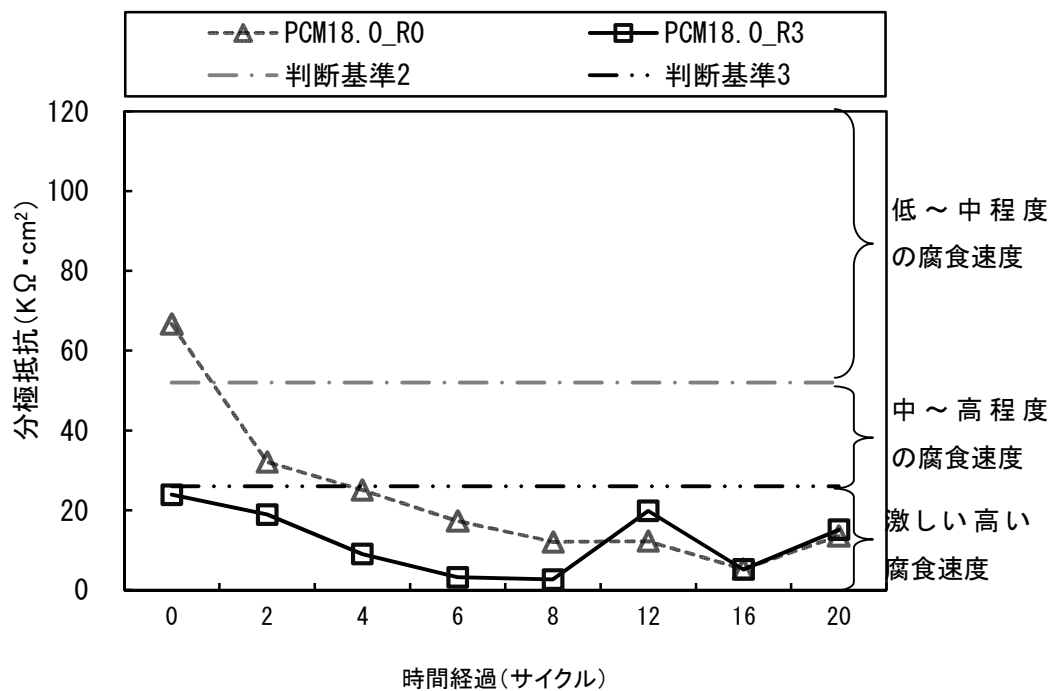
6.4.1 で述べたように、12 サイクル時点の測定で塩分含有モルタル側にクラックが生じていることが見つかっている。「コンクリート診断技術' 10」では、分極抵抗の精度・適用限界の一つとして、「鉄筋はコンクリートと接していなければならない、接していない場合には適用できない」と記されており、本結果は参考値として扱うことが妥当であると考えられる。

時間経過と分極抵抗の関係について、図-6.8 (a) および図-6.9 (a) に示すように、補修側のモルタルにポリマーセメントモルタルを使用した供試体のうち塩分量を 13.5kg/m^3 としたものでは、イオン交換樹脂の有無によらず腐食電流密度が大きく、分極抵抗が小さくなる傾向にあり、その差は僅かである。補修用モルタル側に混入したイオン交換樹脂による塩化物イオンの移動特性よりも、塩分・水・酸素の供給によって鋼材を発錆させようとする働きがより早く、勝っているのではないかと考えられる。

また、補修側のモルタルにポリマーセメントモルタルを使用した供試体のうち塩分量を 18.0kg/m^3 としたものでは、図-6.8 (b) および図-6.9 (b) に示すように、イオン交換樹脂が混入されている方(供試体 PCM13.0_R3, および PCM18.0_R3) が腐食電流密度が大きく、分極抵抗が小さくなる傾向にあったが、12 サイクル時でこの傾向が逆転し、16 サイクル時では同程度となっている。今後の更なる計測を継続し様子を観察していく必要があると考えられる。([29], [30])

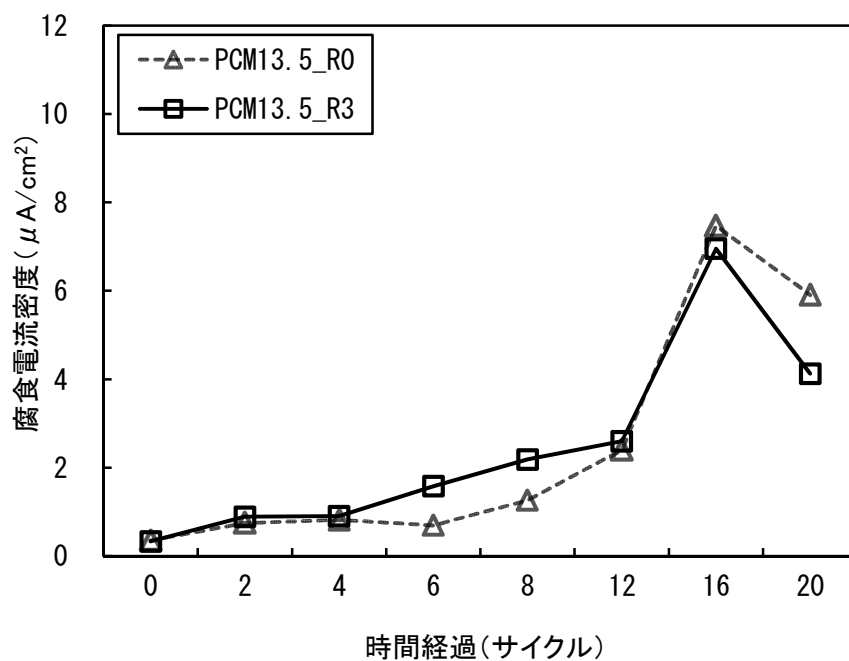


(a) C113.5-PCM タイプ供試体

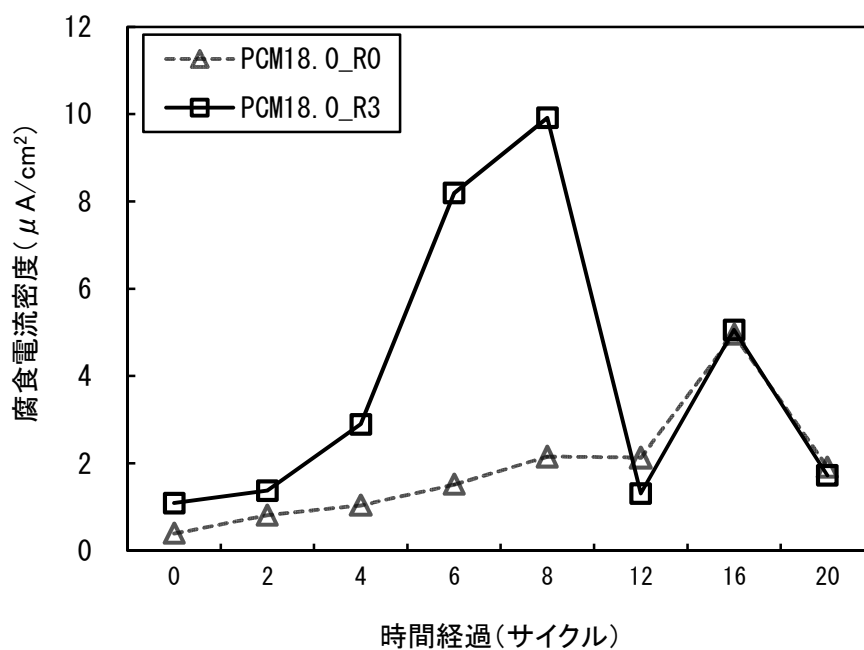


(b) C118.0-PCM タイプ供試体

図-6.8 時間経過と分極抵抗の関係 (供試体 PCM13.5(18.0)_R0, 同 R3)



(a) C113.5-PCM タイプ供試体



(b) C118.0-PCM タイプ供試体

図ー6.9 時間経過と腐食電流密度の関係 (供試体 PCM13.5(18.0)_R0, 同 R3)

6.4.4 コンクリート抵抗（比抵抗）

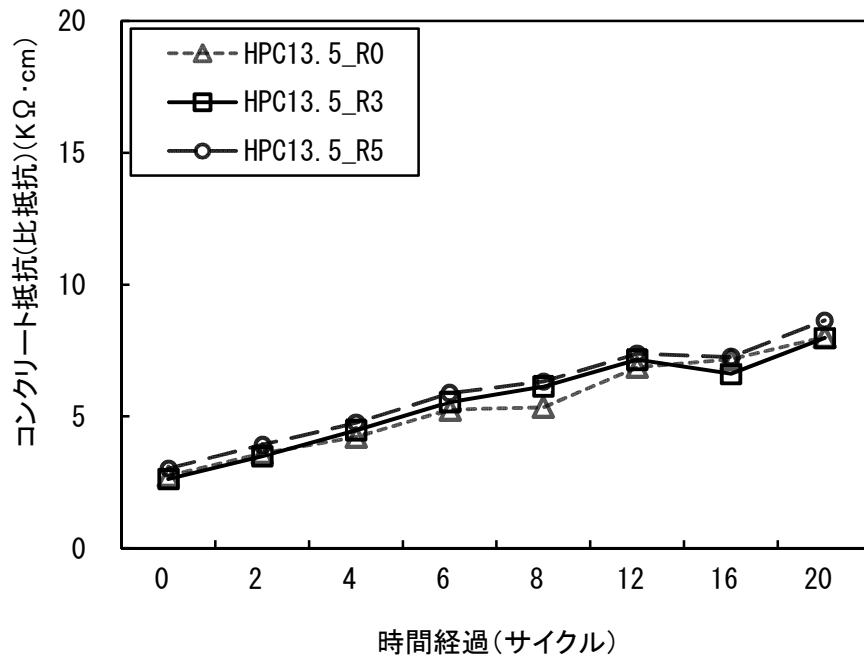
時間経過とコンクリート抵抗（比抵抗）の関係について、補修用モルタルに早強ポルトランドセメントを使用した場合（供試体 HPC13.5_R0, HPC13.5_R3, HPC13.5_R5, HPC18.0_R0, HPC18.0_R3, HPC18.0_R5）を図－6.10 に、ポリマーセメントモルタルを使用した場合（供試体 PCM13.5_R0, PCM13.5_R3, PCM18.0_R0, PCM18.0_R3）を図－6.11 に示す。

図－6.10（a）に示す供試体 HPC13.5_R0, HPC13.5_R3, HPC13.5_R5 を比較すると、この20 サイクルまでの間ではコンクリート抵抗（比抵抗）値に大きな差が生じておらず、ほぼ同程度であることが明らかとなった。

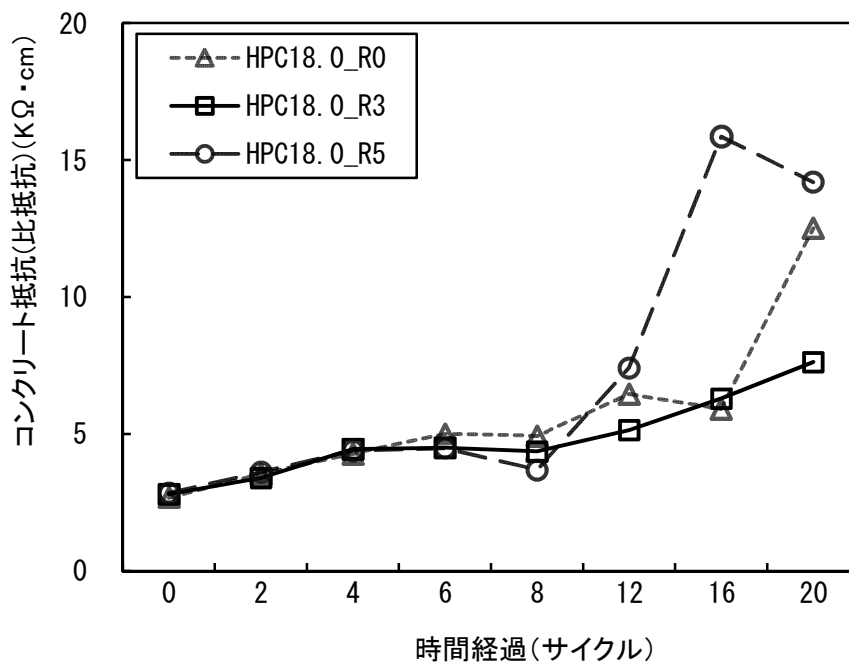
図－6.10（b）に示す供試体 HPC18.0_R0, HPC18.0_R3, HPC18.0_R5 を比較すると、6 サイクル時点までは供試体 HPC13.5 シリーズでの結果傾向と同一であったが、8 サイクルおよび12 サイクルの時点では変動が生じ、おそらくはイオン交換反応が活発化し始めたことを裏付けているのではないかと推察される。6 サイクル時点での供試体 HPC18.0_R5, および20 サイクル時点での供試体 HPC18.0_R0 では、値が急激に高くなっているのに対して、供試体 HPC18.0_R3 では微増するに留まっているため、おそらく測定上のエラーが生じているものと推察される。

図－6.11（a）に示す供試体 PCM13.5_R0 および PCM13.5_R3 を比較すると、8 サイクル時点までは差は微小であったが、12 サイクル以降で差が広がりはじめ、補修用モルタル側にイオン交換樹脂が混入されている供試体の方が値が大きくなっている。すなわち、イオン交換樹脂が塩分含有側モルタル中の塩化物を移動させ吸着するという特性が、鋼材が配置されている塩分含有モルタル側へ影響していることの表れであることが明らかとなった。

さらに、図－6.11（b）に示す供試体 PCM18.0_R0 および PCM18.0_R3 を比較すると、図－6.11（a）と同様に、8 サイクル時点までは差は微小であったが、12 サイクル以降で差が広がりはじめ、補修用モルタル側にイオン交換樹脂が混入されている供試体の方が値が大きくなっている。すなわち、図－6.11（a）と同様、イオン交換樹脂が塩分含有側モルタル中の塩化物を移動させ吸着するという特性が、鋼材が配置されている塩分含有モルタル側へ影響していることの表れであることが明らかとなった。（[29], [30]）

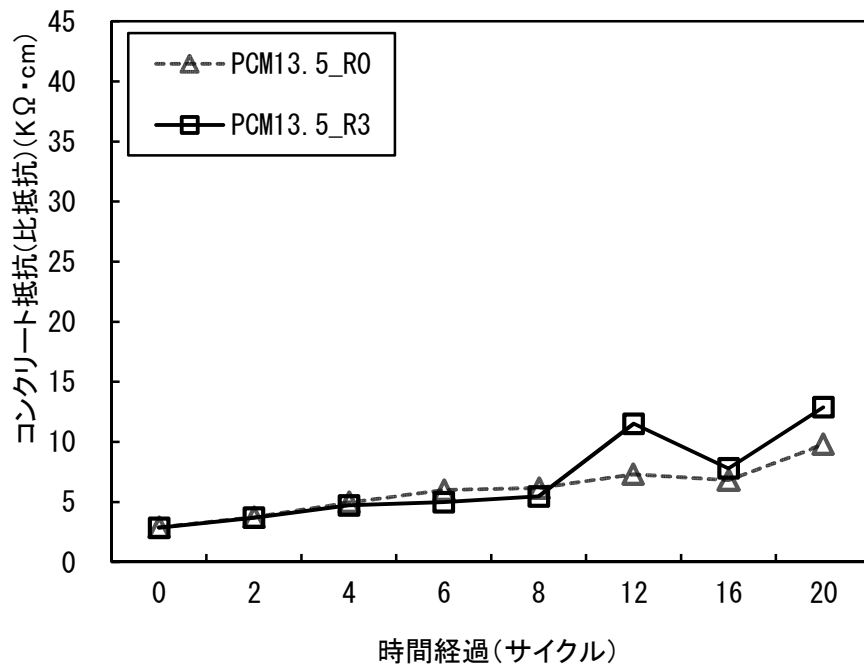


(a) C113.5-HPC タイプ供試体

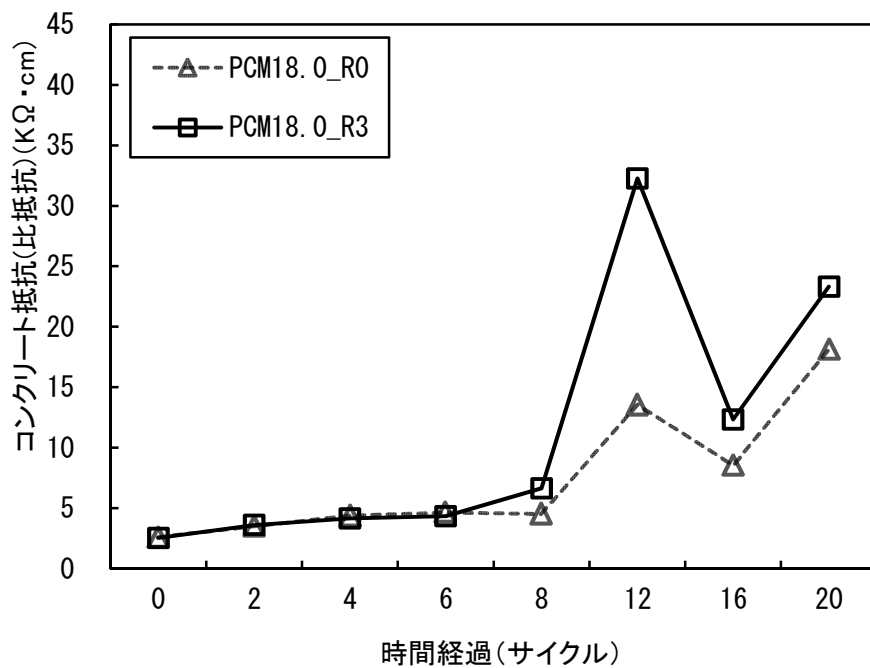


(b) C118.0-HPC タイプ供試体

図-6.10 時間経過とコンクリート抵抗（比抵抗）の関係



(a) C113.5-PCM タイプ供試体



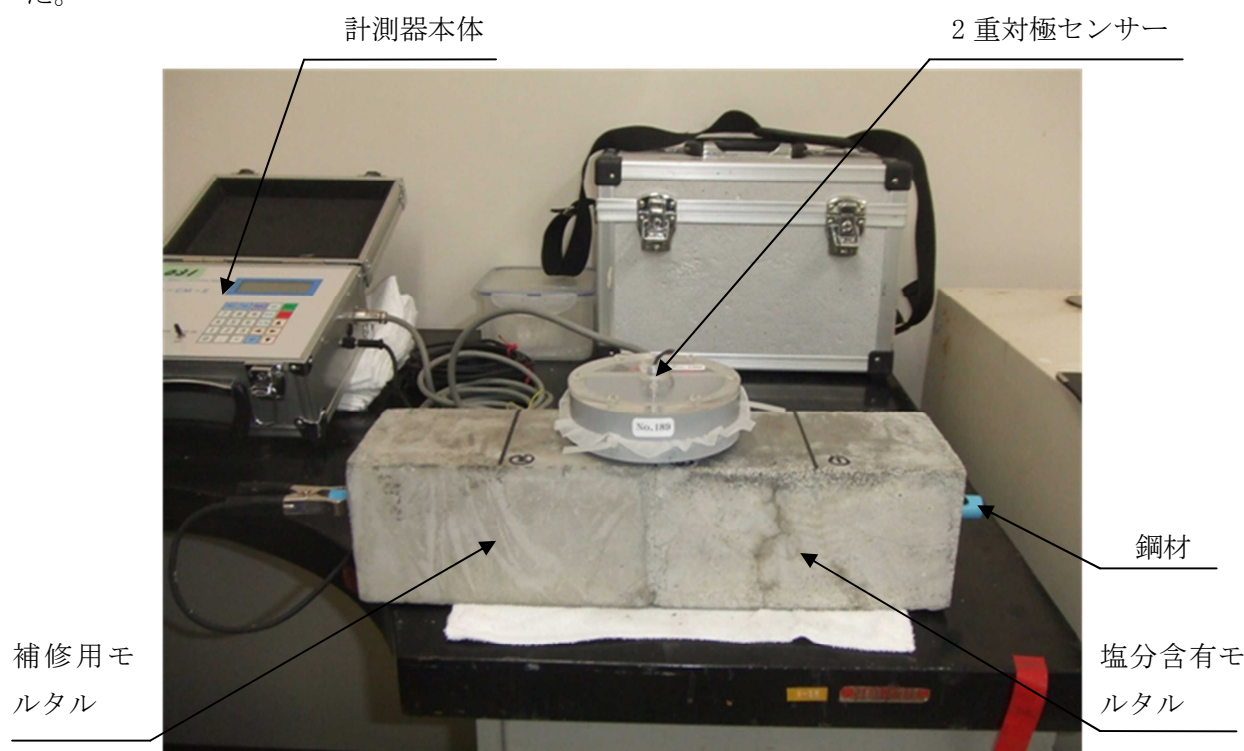
(b) C118.0-PCM タイプ供試体

図-6.11 時間経過とコンクリート抵抗（比抵抗）の関係

6.5 マクロセル腐食に対する腐食度診断の結果

6.5.1 診断状況

写真－6.3 にマクロセル腐食発生を模擬する供試体での診断状況の一例を示す。なお、12 サイクル（材齢 84 日）時点で全ての供試体の塩分含有モルタル側でクラックが発生した。

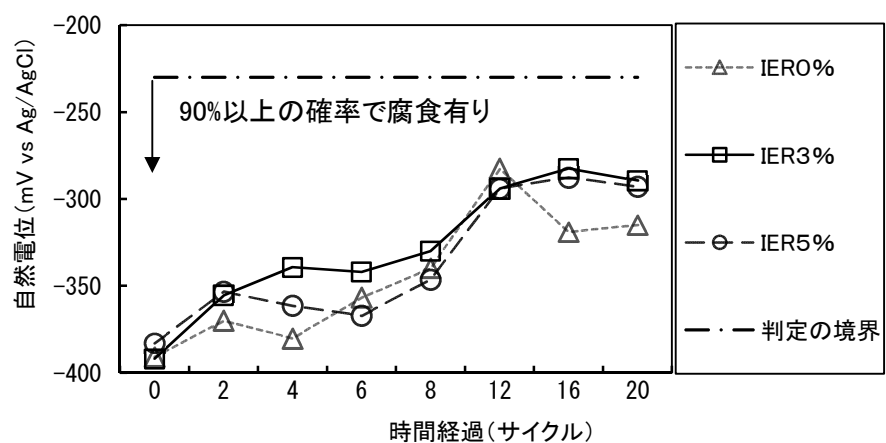


写真－6.3 腐食度の測定・診断状況（マクロセル腐食）

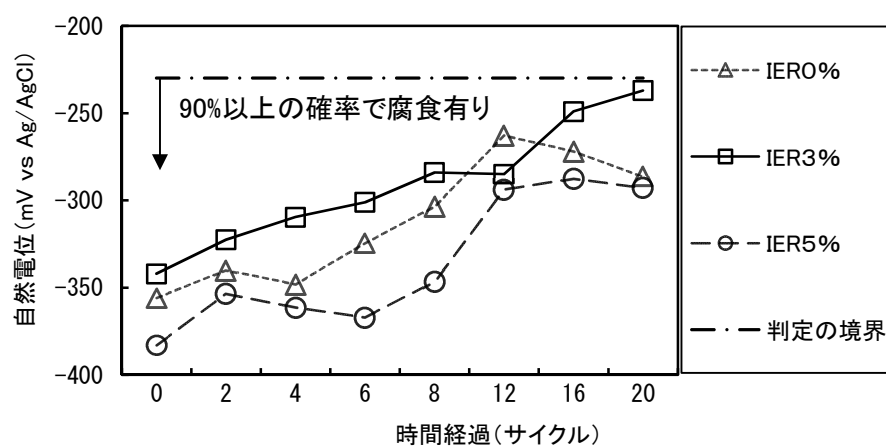
6.5.2 自然電位

図－6.12 (a) ～ (c) には供試体 HPC13.5_R0, 同 R3, 同 R5 での塩分含有部, 境界部, 補修部の各自然電位の測定結果を, 図－6.13 (a) ～ (c) には供試体 PCM13.5_R0 および同 R3 での塩分含有部, 境界部, 補修部の各自然電位の測定結果を示す。

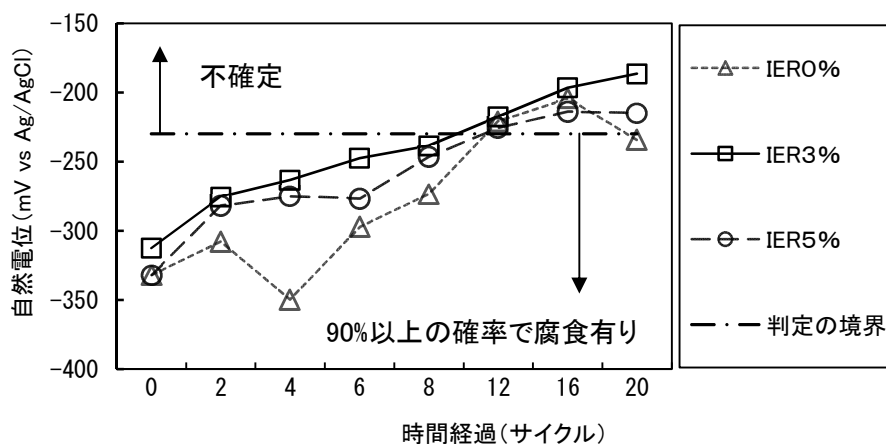
供試体 HPC13.5 の場合, 塩分含有部では材齢 12 サイクル時点まではイオン交換樹脂の有無にかかわらず値が貴 (+) な側へ変動したり卑 (-) な側へ変動したりと不安定であるが, 16 サイクル以降は供試体 HPC13.5_R3 および HPC13.5_R5 は供試体 HPC13.5_R0 よりも貴 (+) な値となった。つまり, 材齢が約 3 ヶ月までは安定しないものの, それ以降はイオン交換樹脂が混入されている補修用モルタルが自然電位の改善に寄与していることが明らかとなった。境界部において, イオン交換樹脂が未混入な供試体 HPC13.5_R0 および



(a) 塩分含有部

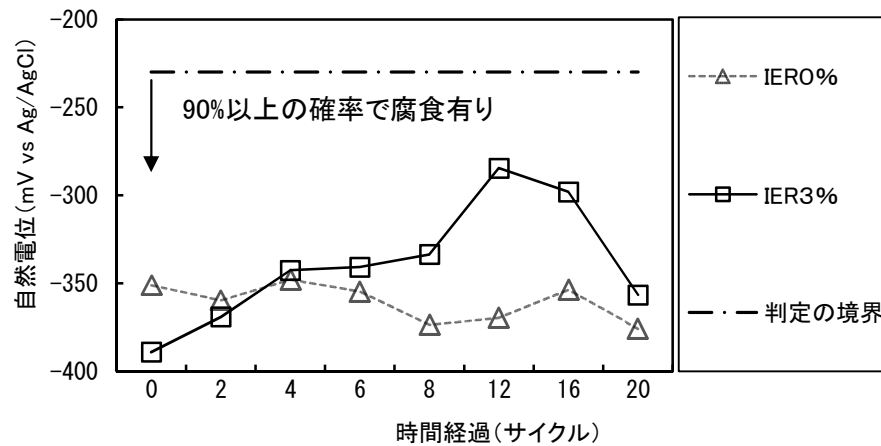


(b) 境界部

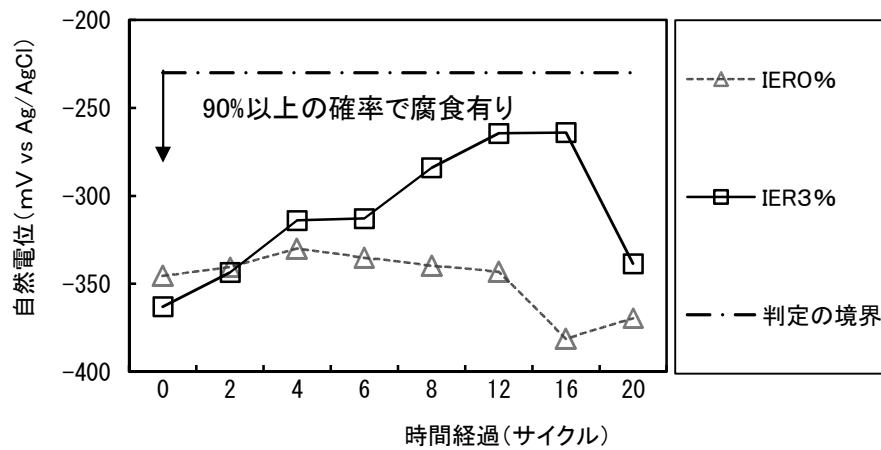


(c) 補修部

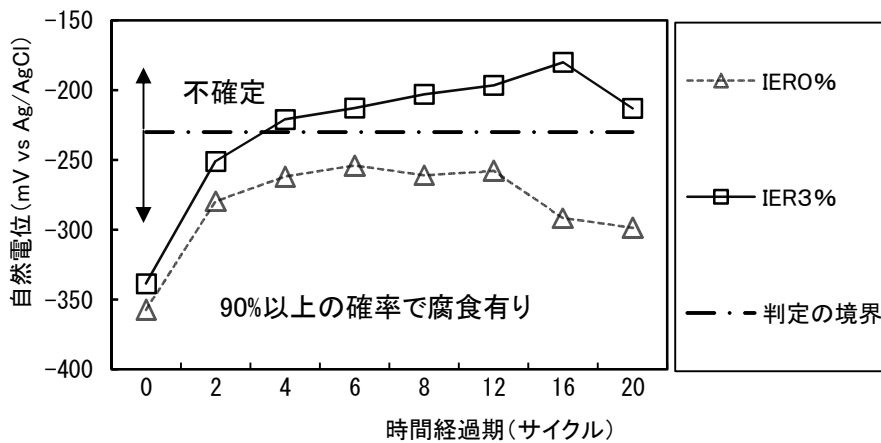
図-6.12 時間経過と自然電位との関係 (供試体 HPC13.5_R0, 同 R3, 同 R5)



(a) 塩分含有部



(b) 境界部



(c) 補修部

図－6.13 時間経過と自然電位との関係（供試体 PCM13.5_R0, 同_R3）

第6章 イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 —鋼材の腐食度診断—

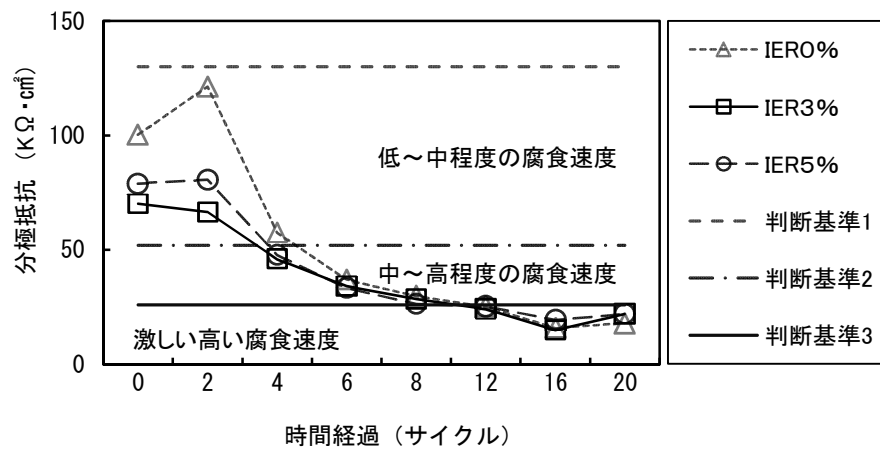
イオン交換樹脂が 5%混入された供試体 HPC13.5_R5 では、16 サイクル（材齢 112 日）までは供試体 HPC13.5_R5 の方が HPC13.5_R0 よりも値が卑（－）な側であったが、20 サイクル（材齢 140 日）時点でほぼ同値となった。イオン交換樹脂が 3%混入された供試体 HPC13.5_R3 では貴（＋）な側へ変動し続けている。すなわち、イオン交換樹脂を補修用モルタルに混入することによって、境界部での自然電位は混入されていない場合（供試体 HPC13.5_R0）と同程度かそれ以上に改善されることが明らかとなった。ポリマーセメントモルタルの場合、塩分含有部では 4 サイクル（材齢 28 日）時点でイオン交換樹脂混入タイプ（供試体 PCM13.5_R3）の方がイオン交換樹脂未混入タイプ（供試体 PCM13.5_R0）よりも値が貴（＋）な側に転じており、その後僅かずつ貴（＋）な側へ変動している。境界部では 4 サイクル（材齢 28 日）時点でイオン交換樹脂混入タイプ（供試体 PCM13.5_R3）の方がイオン交換樹脂未混入タイプ（供試体 PCM13.5_R0）よりも値が貴（＋）な側に転じており、その後 16 サイクル（材齢 112 日）までは僅かずつ貴（＋）な側へ変動している。補修部ではイオン交換樹脂混入タイプ（供試体 PCM13.5_R3）の方がイオン交換樹脂未混入タイプ（供試体 PCM13.5_R0）よりも値が貴（＋）な側を維持しており、その差が徐々に開いていることがわかる。すなわち、ポリマーセメントモルタルにイオン交換樹脂を混入させた補修用材料は、鋼材のマクロセル腐食の発生に対する抵抗性が比較的大きいことが明らかとなった。〔29〕,〔30〕

6.5.3 分極抵抗および腐食電流密度

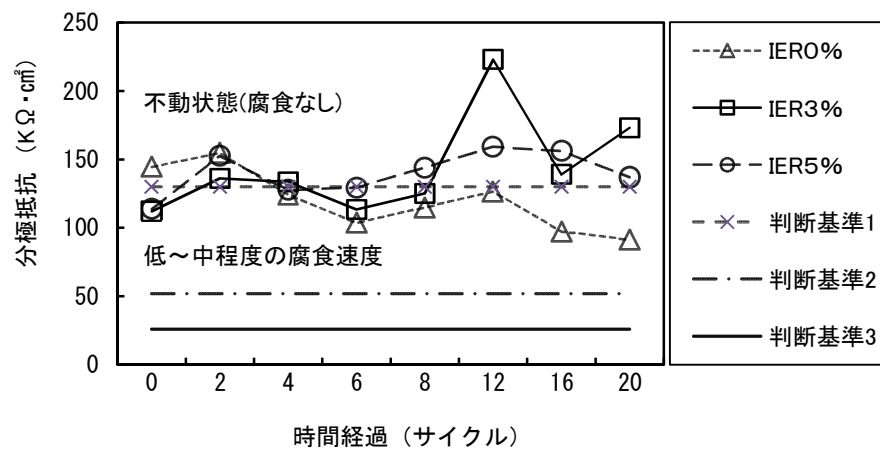
補修部のセメントに早強ポルトランドセメントを使用した場合における分極抵抗の結果を図－6.14 (a) ～ (c) に示し、図－6.15 (a) ～ (c) には腐食電流密度の結果を示す。

補修部側のセメントが早強ポルトランドセメントの場合、塩分含有側では 2 サイクル（材齢 14 日）以降、イオン交換樹脂の混入如何にかかわらず鋼材の分極抵抗値は小さくなりその程度は時間経過が進むほどに小さくなった。境界部では、6 サイクル（材齢 42 日）以降、補修用モルタルにイオン交換樹脂が混入されている供試体（HPC13.5_R3 および HPC13.5_R5）の方が分極抵抗値が大きく、腐食電流密度が小さくなった。補修部では、イオン交換樹脂が未混入の供試体（HPC13.5_R0）および 3%混入の供試体（HPC13.5_R3）では材齢とともに値が大きくなるという結果となった。

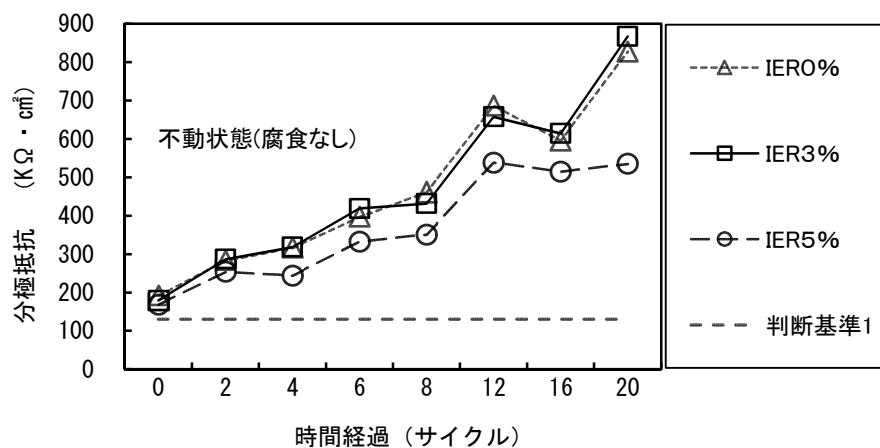
図－6.14 (a) ～ (c) より、補修部側のセメントが早強ポルトランドセメントの場合、塩分含有側では、イオン交換樹脂が未混入な供試体と 3%混入した供試体が 16 サイクル（材齢 114 日）まで、イオン交換樹脂を 5%混入した供試体で 20 サイクル（材齢 140 日）まで腐食電流密度の値は増加し続け、その大小はイオン交換樹脂 3%混入、イオン交換樹脂未混



(a) 塩分含有部

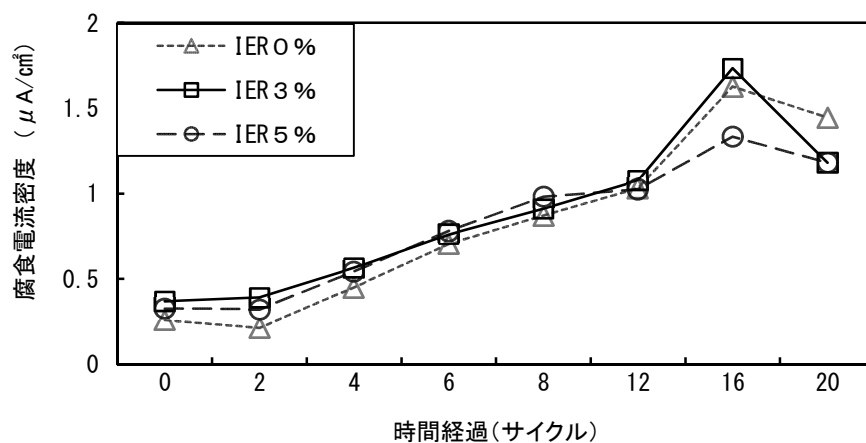


(b) 境界部

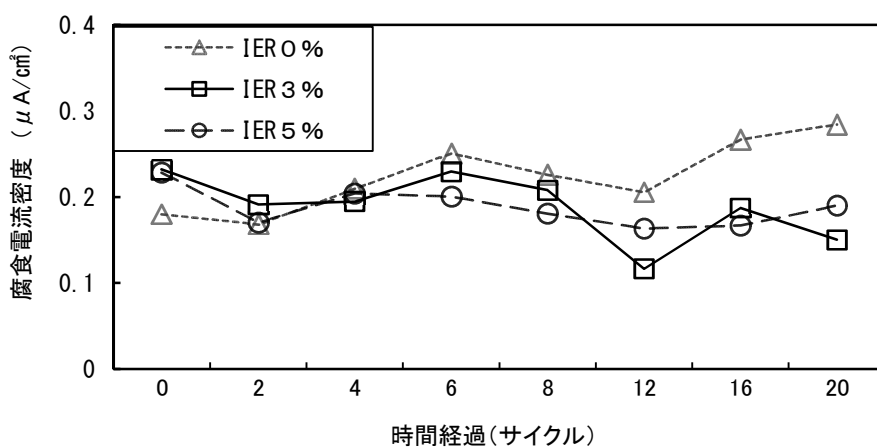


(c) 補修部

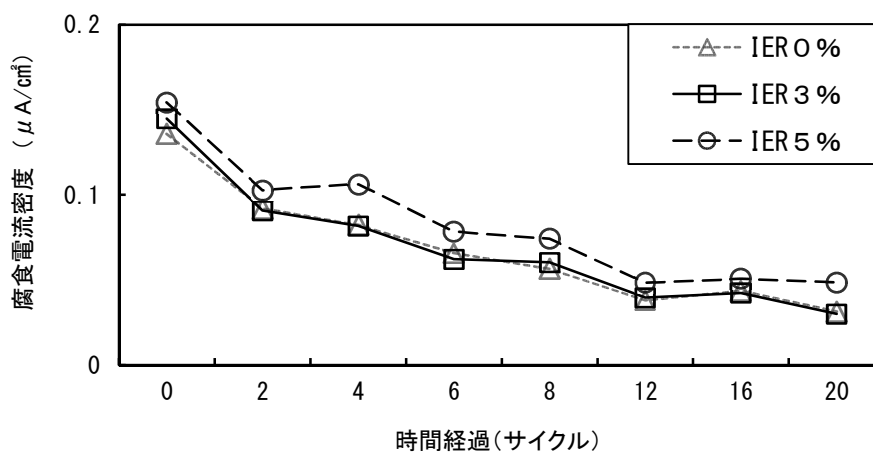
図－6.14 時間経過と分極抵抗との関係 (供試体 HPC13.5_R0, 同 R3, 同 R5)



(a) 塩分含有部



(b) 境界部



(c) 補修部

図ー6.15 時間経過と腐食電流密度との関係 (供試体 HPC13.5_R0, 同 R3, 同 R5)

入，イオン交換樹脂 5%混入の順で大きい結果となった。

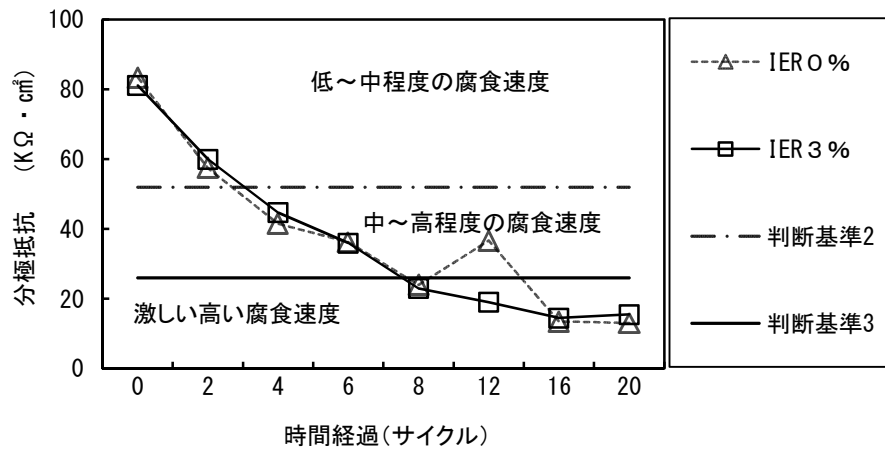
図-6.14 (b) に示す境界部では，4 サイクル（材齢 28 日）までは補修用モルタルにおいて，イオン交換樹脂の有無による影響が殆ど見られなかったが，6 サイクル（材齢 42 日）以降にこの差が次第に開き，イオン交換樹脂を 3%ないし 5%混入した供試体の方が，イオン交換樹脂が未混入な供試体（HPC13.5_R0）よりも腐食電流値が小さくなった。すなわち，イオン交換樹脂を補修用モルタルに混入させることによって，鋼材の腐食が進行しづらい環境になることが明らかとなった。

図-6.15 (c) に示す補修部では，腐食電流値は，イオン交換樹脂が混入されているかいないかに係らず，サイクルが進むに伴い値が小さくなっている。これは補修部モルタルの中でイオン交換樹脂による Cl^- の吸着および OH^- の脱着という現象が起こっているが，20 サイクル（材齢 140 日）時点では腐食電流密度に明確な差が表れず，より長期な乾湿繰返しを要することを示唆していると考えられる。

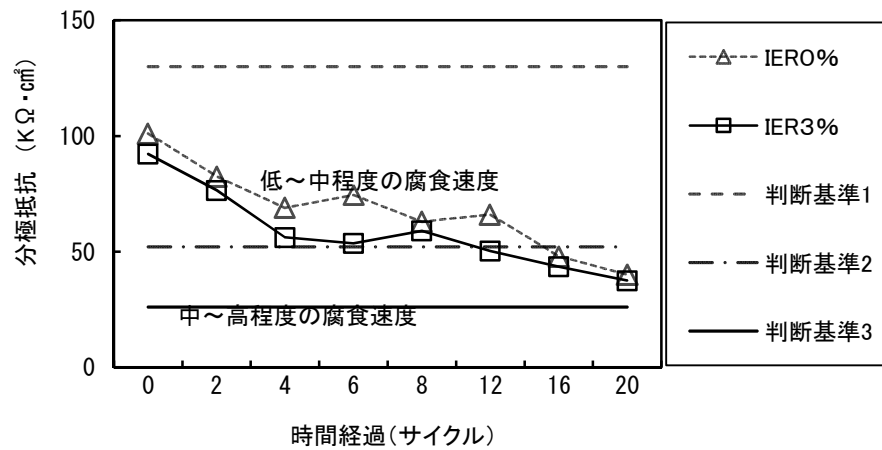
6.5.1 で述べたように，12 サイクル（材齢 84 日）時点の測定で塩分含有モルタル側にクラックが生じていることが見つかった。「コンクリート診断技術」10」では，分極抵抗の精度・適用限界の一つとして，「鉄筋はコンクリートと接していなければならず，接していない場合には適用できない」と記されており，本結果は参考値として扱うことが妥当であると考えられる。

補修部にポリマーセメントモルタルを使用した場合について，図-6.16 (a) ～ (c) に分極抵抗の結果を示し，図-6.17 (a) ～ (c) には腐食電流密度の結果を示す。補修部側のセメントがポリマーセメントモルタルの場合，図-6.16 (a) および図-6.17 (a) に示すとおり，塩分含有側ではイオン交換樹脂の有無にかかわらず材齢 16 サイクル（114 日）まではともに分極抵抗が下降し，腐食電流密度値は上昇し続けている。それ以降は徐々に腐食電流密度値が下降している。ただし，補修用モルタルに混入されたイオン交換樹脂の有無による影響は定かではない。図-6.16 (b) および図-6.17 (b) に示すとおり，境界部では 8 サイクル（材齢 56 日）までは補修用モルタルに混入されたイオン交換樹脂の有無による分極抵抗値への影響が殆ど見られなかった。しかし，腐食電流密度ではその差が表れ，補修用モルタルにイオン交換樹脂が混入されている方がされていない方よりも大きな値となることが示された。

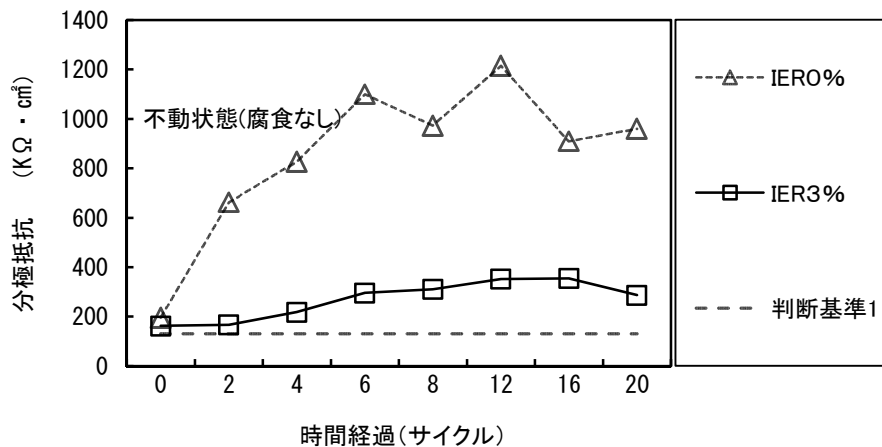
図-6.16 (c) および図-6.17 (c) に示すとおり，補修部では，2 サイクル（材齢 14 日）目での腐食電流値がイオン交換樹脂の有無の違いによる差が大きかったが，それ以降徐々に縮まった。これは補修部モルタルの中でイオン交換樹脂による塩化物イオン (Cl^-) の吸着および水酸化物イオン (OH^-) の脱着という現象が起こることにより，補修用モルタル



(a) 塩分含有部

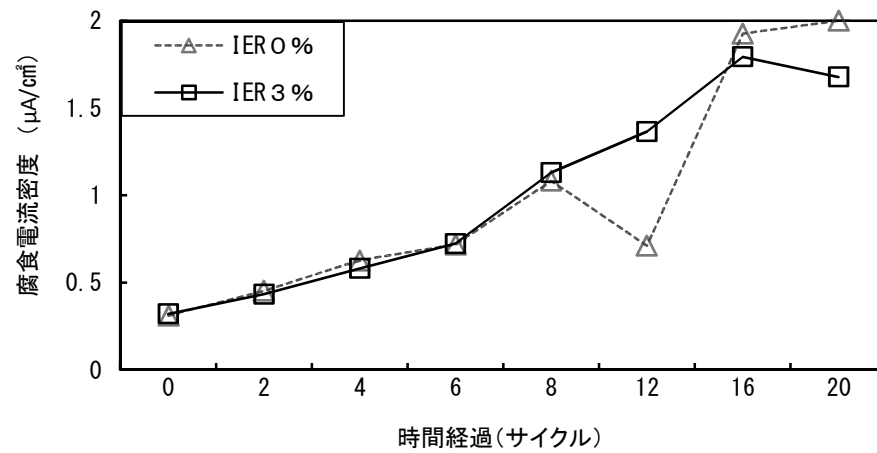


(b) 境界部

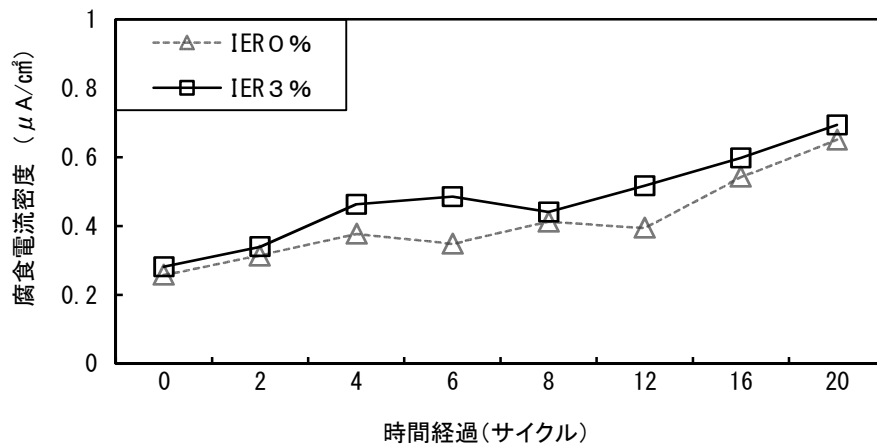


(c) 補修部

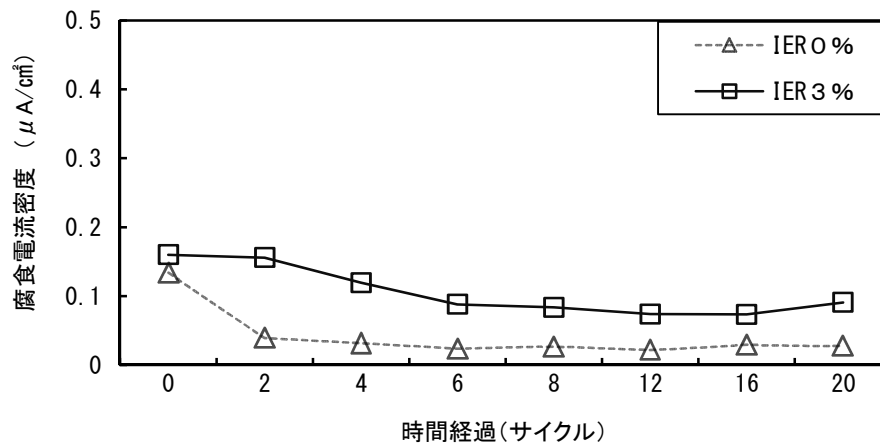
図－6.16 時間経過と分極抵抗との関係（供試体 PCM13.5_R0, 同_R3）



(a) 塩分含有部



(b) 境界部



(c) 補修部

図-6.17 時間経過と腐食電流密度との関係 (供試体 PCM13.5_R0, 同_R3)

自体の電氣的な抵抗性が徐々に劣ってくることと関連があるものと推察される。
([29], [30])

6.5.4 コンクリート抵抗（比抵抗）

時間経過とコンクリート抵抗（比抵抗）の関係について、補修用モルタルに早強ポルトランドセメントを使用した場合（供試体 HPC13.5_R0, HPC13.5_R3, HPC13.5_R5）を図-6.18 に、ポリマーセメントモルタルを使用した場合（供試体 PCM13.5_R0, PCM13.5_R3, PCM18.0_R0, PCM18.0_R3）を図-6.19 に示す。

図-6.18 (a) から、塩分含有部では、補修用モルタル側におけるイオン交換樹脂の有無によるコンクリート抵抗（比抵抗）値の違いはごく僅かであり、また、値の大小傾向は、コンクリート抵抗（比抵抗）値を測定した時間経過（サイクル）によってばらついているため、20 サイクルまででは、有意な差は表れていないと考えられる。

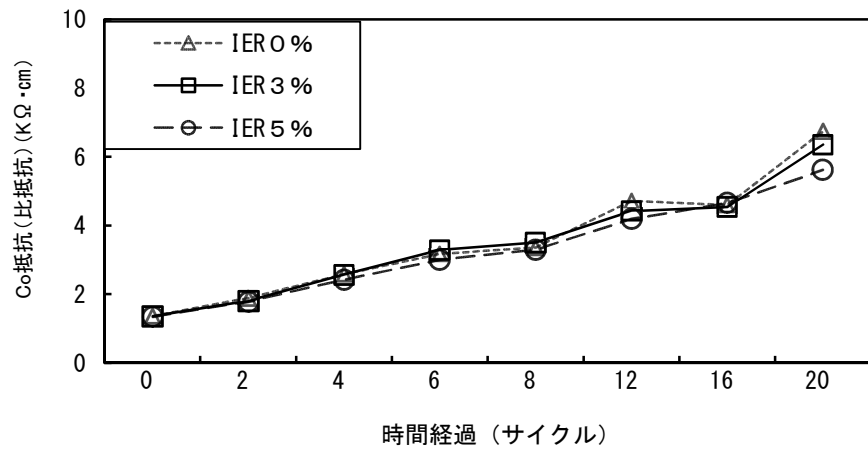
図-6.19 (b) および (c) から、境界部および補修部では、4 サイクル（材齢 28 日）目以降で、補修用モルタルにイオン交換樹脂が混入されている方が混入されていない方よりもコンクリート抵抗（比抵抗）値が小さくなる傾向が表れた。また、この傾向はイオン交換樹脂の体積混入率の大小傾向とも整合し、体積混入率の大きい供試体ほど、コンクリート抵抗（比抵抗）値が小さくなっている。この要因の一つとしては、補修用モルタル中で起きている「イオン交換樹脂が塩化物 (Cl^-) を吸着し水酸化物イオン (OH^-) を放出している化学反応」と関係していると考えられる。「6.2.3」の表-6.4 に塩化物 (Cl^-) と水酸化物イオン (OH^-) の電気化学的な極限当量イオン導電率を示しているが、例えば温度が 25 度の場合では、塩化物 (Cl^-) が 76.35 であるのに対して、水酸化物イオン (OH^-) が 198.3 であり水酸化物イオンの濃度が高くなるにつれ、約 2.6 倍、導電率が高くなる。したがって、補修用モルタル中の細孔溶液中の水酸化物イオン (OH^-) 濃度が高くなるにつれて、電氣的な抵抗値が下がってくることと図-6.19 (b) および (c) の結果傾向との間には、因果関係があるものと考えられる。すなわち、補修用モルタルにイオン交換樹脂を混入させて、細孔溶液中で塩化物イオンと水酸化物イオンとの交換反応が進むにつれて、電氣的なコンクリート抵抗（比抵抗）値が下がるということが明らかとなった。ただし、この結果が鋼材自体がもつ腐食への電氣的な抵抗に影響を及ぼすものかどうかについては知見が得られていないため、先述した自然電位や分極抵抗の結果も合わせて、鋼材周囲の防錆雰囲気形成としての総合的な判断が求められる。

さらに、図-6.19 (a) および (b) から、塩分含有部および境界部では、補修用モルタル側におけるイオン交換樹脂の有無によるコンクリート抵抗（比抵抗）値の違いはごく僅かであり、また、値の大小傾向は、コンクリート抵抗（比抵抗）値を測定した時間経過（サ

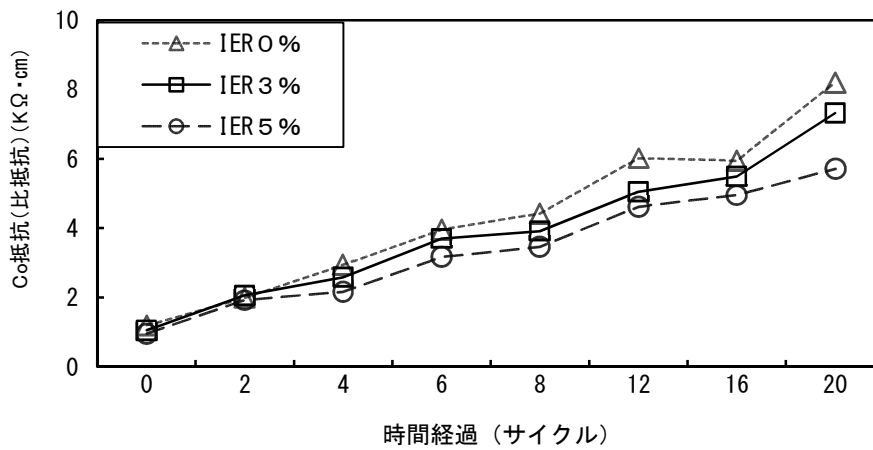
第6章 イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 ―鋼材の腐食度診断―

イクル) によってばらついているため、20 サイクル (材齢 140 日) まででは、有意な差は表れていないと考えられる。

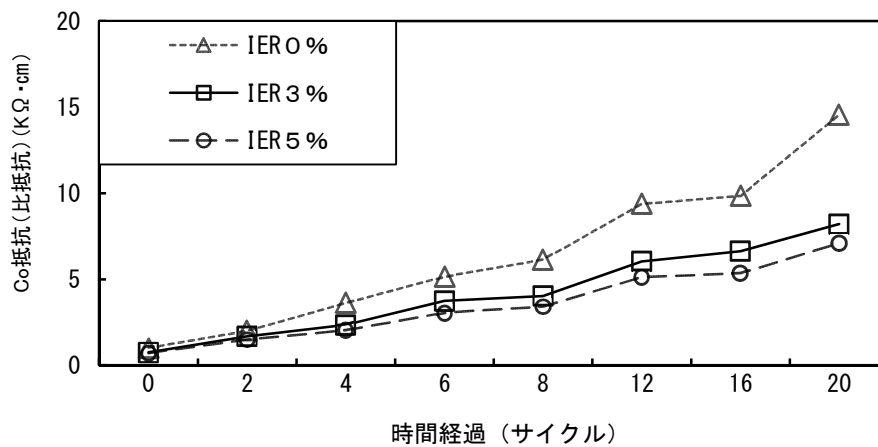
図-6.19 (c) から、補修部では、2 サイクル (材齢 14 日) 目以降で、補修用モルタルにイオン交換樹脂が混入されている方が混入されていない方よりもコンクリート抵抗 (比抵抗) 値が小さくなる傾向が表れた。この要因の一つとしては、セメント種別を早強ポルトランドセメントとした図-6.18 (c) の場合と同様で、補修用モルタル中で起きている「イオン交換樹脂が塩化物 (Cl^-) を吸着し水酸化物イオン (OH^-) を放出している化学反応」と関係していると考えられる。すなわち、補修用モルタルのセメント種別がポリマーセメントモルタルの場合であっても、イオン交換樹脂を混入させて、細孔溶液中で塩化物イオンと水酸化物イオンとの交換反応が進むにつれて、電気的なコンクリート抵抗 (比抵抗) 値が下がるということが明らかとなった。ただし、この結果が鋼材自体がもつ腐食への電気的な抵抗に影響を及ぼすものかどうかについては知見が得られていないため、先述した自然電位や分極抵抗の結果も合わせて、鋼材周囲の防錆雰囲気形成としての総合的な判断が求められる。([29], [30])



(a) 塩分含有部

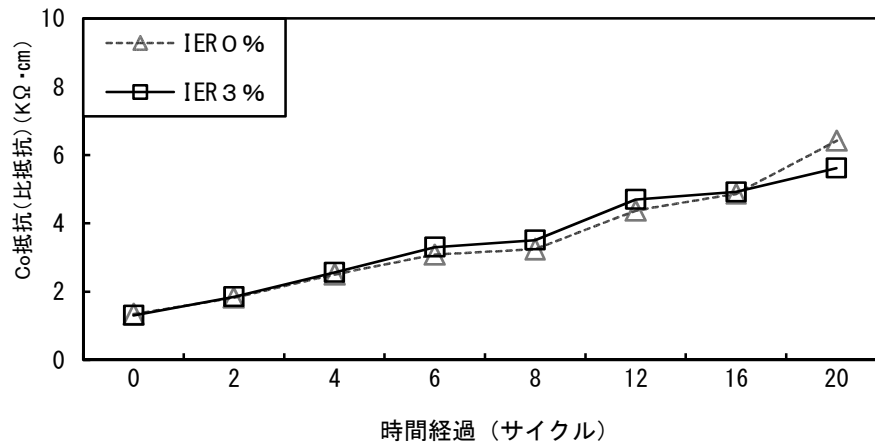


(b) 境界部

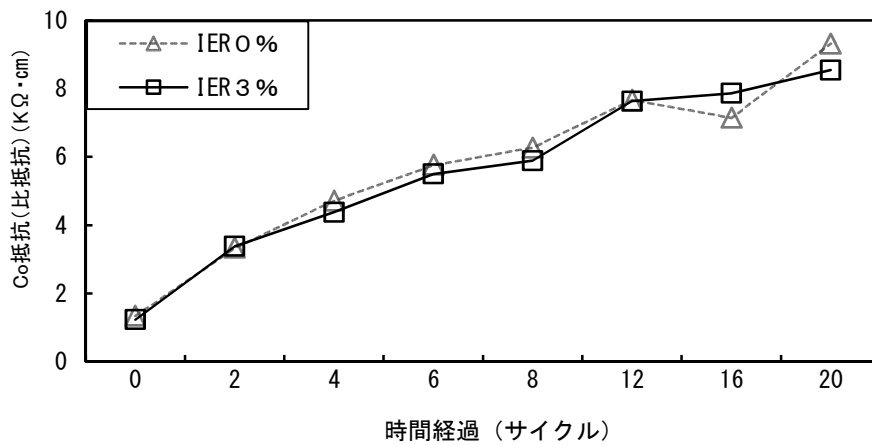


(c) 補修部

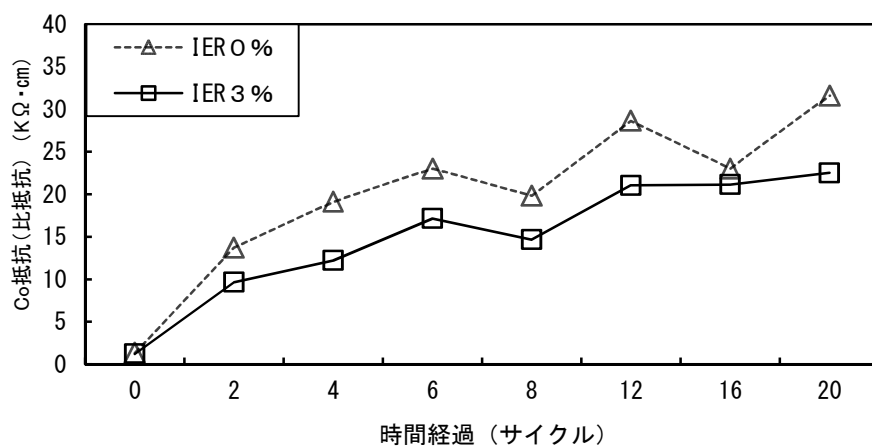
図-6.18 時間経過とコンクリート抵抗（比抵抗）の関係（供試体 HPC13.5_R0, 同 R3, 同 R5）



(a) 塩分含有部



(b) 境界部



(c) 補修部

図-6.19 時間経過とコンクリート抵抗 (比抵抗) との関係 (供試体 PCM13.5_R0, 同 R3)

6.6 本章のまとめ

本章では、イオン交換樹脂が混入されたモルタルを補修用に使用することを想定した場合における、イオン交換樹脂混入の補修用モルタルが鋼材の腐食環境に与える影響を論じてきた。本章で得られた結論を以下に示す。

- (1) ミクロセル腐食の発生を模擬した供試体における自然電位の測定結果から、補修用モルタルに使われるセメントが早強ポルトランドセメントおよびポリマーセメントの場合、イオン交換樹脂混入モルタルは、塩分含有側コンクリートに配筋されている鋼材の腐食環境を緩和し、改善する働きが観察された。
- (2) ミクロセル腐食の発生を模擬した供試体における分極抵抗および腐食電流密度の測定結果から、分極抵抗値のバラつきが見られるが、イオン交換樹脂を混入させた供試体の方が混入させていない供試体よりも、0 サイクルに対する 20 サイクルの値が改善されており、分極抵抗の逆数に比例する腐食電流密度も改善されていることが明らかとなった。
- (3) ミクロセル腐食の発生を模擬した供試体におけるコンクリート抵抗（比抵抗）の測定結果から、早強ポルトランドセメントの場合における塩分量 13.5kg/m^3 のケースではイオン交換樹脂の有無による違いが明確には表れなかった。また、塩分量 18.0kg/m^3 のケースでは、補修用モルタルにイオン交換樹脂を混入させていない供試体で 16 サイクル以降急激に抵抗値が大きくなり、イオン交換樹脂を 3%ないし 5%混入させた供試体では、16 サイクル以降のデータがばらついているため、今後しばらくは計測を続けて新たなデータをとってから判断することが望ましい。

補修用モルタルにポリマーセメントモルタルを使用した場合における塩分量 13.5kg/m^3 のケースおよび 18.0kg/m^3 のケースでは、8 サイクルまでは、補修用モルタル内でのイオン交換樹脂の有無による差はわずかであったが、これ以降では、補修用モルタルにイオン交換樹脂が混入されている供試体の方が混入されていない供試体よりもコンクリート抵抗（比抵抗）値が大きくなっている。すなわち、補修用モルタルへのイオン交換樹脂の混入が、塩分含有モルタルの電氣的な抵抗値を改善させる働きを果たしていることが明らかとなった。

- (4) マクロセル腐食の発生を模擬した供試体における自然電位の測定結果から、補修用モルタルに使われるセメントが早強ポルトランドセメントおよびポリマーセメントの場合、イオン交換樹脂混入モルタルは、塩分含有側コンクリートに配筋されている鋼材の腐食環境を緩和し、改善する働きを有すると推察される。
- (5) マクロセル腐食の発生を模擬した供試体における分極抵抗および腐食電流密度の測定結果から、補修部に早強ポルトランドセメントを用いてイオン交換樹脂を混入

第6章 イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 ―鋼材の腐食度診断―

させた場合、塩分含有部では補修部におけるイオン交換樹脂の有無の違いによらず差異が表れておらず、境界部では補修部においてイオン交換樹脂が混入されている方が混入されていない方よりも分極抵抗値が大きく、腐食電流密度が小さくなることが明らかとなった。補修部に早強ポルトランドセメントを用いてイオン交換樹脂を混入させた場合、塩分含有部および境界部では補修部におけるイオン交換樹脂の有無の違いによらず差異が表れておらず、補修部では、イオン交換樹脂が混入されている方が混入されていない方よりも分極抵抗が小さく腐食電流密度が大きくなったが、判断基準上では「不動状態（腐食なし）」の領域にあることが明らかとなった。

- (6) マクロセル腐食の発生を模擬した供試体におけるコンクリート抵抗（比抵抗）の測定結果から、補修部に早強ポルトランドセメントを用いてイオン交換樹脂を混入させた場合、境界部および補修部で時間経過に伴い下がることが明らかとなった。

また、補修部にポリマーセメントモルタルを用いてイオン交換樹脂を混入させた場合、補修部で時間経過に伴い、コンクリート抵抗（比抵抗）が下がることが明らかとなった。これらの要因の一つとしては、補修用モルタル中の細孔溶液中で起きている「塩化物 (Cl^-) と水酸化物 (OH^-) イオンとのイオン交換反応」であると推察される。

【本章の参考文献】

- [1] オルガノ株式会社：イオン交換樹脂その技術と応用（基礎編），1985
- [2] 日浦望・荒木大智・三田勝也・加藤佳孝：コンクリートへの塩分浸透のばらつきに与える要因分析，コンクリート工学年次論文集，Vol.33，No.1，pp.749-754，2011
- [3] 武若耕司・山本悟：コンクリート中の塩化物浸透過程非破壊モニタリングシステムの開発研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.1，pp.1183-1188，2001
- [4] 佐々木孝彦・飯島亨・立松英信・大城武：塩分吸着剤を用いて補修した供試体の鉄筋腐食性状，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.1，pp.379-384，2001
- [5] 青山實伸・平野誠志・浅江大介・鳥居和之：防錆剤混入モルタルによる塩害コンクリート中の鉄筋の防錆効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.931-936，2005
- [6] 宇仁菅康之・栢田佳寛・地頭菌博・藤井和俊：塩害により劣化した鉄筋コンクリートの補修方法に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.19，No.1，pp.1165-1170，1997
- [7] 平野誠志・宮里心一・青山實伸・山本恵理子：塩害を受けた RC 構造物の効果的な

第6章 イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 ―鋼材の腐食度診断―

補修方法の検討, 土木学会第 62 回全国大会年次学術講演会講演概要集, V-252, pp.509-510, 2007

- [8] 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
- [9] 玉井譲: コンクリート中の鉄筋腐食における劣化予測に関する研究, 京都大学大学院修士論文, 2005
- [10] 大即信明・長瀧重義・Tiong Huan Wee・中下兼次: セメント硬化体中における塩素イオンの存在形態および鉄筋の電気化学的性質, コンクリート工学年次論文集, 12-1, pp.425-428, 1990
- [11] 審良善和・山路徹・小林浩之: 電気化学的測定による鉄筋腐食と塩化物イオン濃度の関係, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.33, No.1, pp.1133-1138, 2011
- [12] 小山理恵, 矢島哲司, 魚本健人: 自然電位を用いた鉄筋腐食状態の予測方法に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.17, No.1, pp. 793-798, 1994
- [13] 星野富夫, 辻恒平, 小林一輔: 塩分が浸透したコンクリートにおける鉄筋の自然電位と比抵抗の測定, 土木学会第 39 回年次学術講演会概要集, V-18, pp.35-36, 1984
- [14] 佐藤道生・酒井隆行・皆川浩・久田真: 比抵抗に着目したコンクリートの長期耐久性モニタリング, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.785-790, 2011
- [15] 小林一輔, 小林豊治, 米澤敏男, 出頭圭三: 鉄筋腐食の診断, 1993
- [16] 十河茂幸・竹田宣典: コンクリート構造物の診断技術, コンクリート工学, Vol.48, No.3, pp.42-47, 2010
- [17] 大即信明: 診断と補修・補強―土木の立場から, コンクリート工学, Vol.48, No.5, pp.9-12, 2010
- [18] 高橋正行・外門正直・志賀野吉雄: コンクリート中の鋼材腐食に関する研究, コンクリート工学年次論文集, 12-1, pp.435-440, 1990
- [19] 独立行政法人土木研究所技術推進本部構造物マネジメント技術チーム・日本構造物診断技術協会: コンクリート構造物の鉄筋腐食診断技術に関する共同研究報告書―自然電位法・分極抵抗法による鉄筋腐食診断―, 2003
- [20] 山本恵理子・宮里心一・青山實伸・平野誠志: 二軸方向分割鉄筋を用いたマクロセル腐食電流密度の測定方法の構築, 土木学会中部支部研究発表講演概要集, V-21, pp.485-486, 2006
- [21] 古賀裕久・渡辺博志・中村英佑: マクロセル環境が自然電位測定結果に与える影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1709-1714, 2011

第6章 イオン交換樹脂の混入が鋼材の腐食環境に与える影響 ―鋼材の腐食度診断―

- [22] 小林一輔・和泉意登志・出頭圭三・睦好宏史：図解コンクリート事典，オーム社，2001
- [23] 李翰承・中成雨：RC 構造物における鉄筋腐食の劣化原因のモニタリング用腐食センサーの開発，コンクリート工学年次論文集，Vol.24，No.1，pp.807-812，2001
- [24] 梶田佳寛・天沼邦一・吉崎芳郎・御所窪邦男：コンクリートの乾湿にともなう塩化物の移動について，コンクリート工学年次論文集，Vol.14，No.1，pp.787-792，1992
- [25] 青山實伸：北陸地方のコンクリート構造物の塩害に対する耐久性確保に関する研究，金沢大学大学院博士論文，2004
- [26] 渡辺暁央・武内道生・青山實伸・宮里心一：乾湿繰返しを受けるモルタルの塩化物イオン浸透性に関する一考察，土木学会第 62 回全国大会年次学術講演会講演概要集，V-496，pp.991-992，2007
- [27] 社団法人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]，pp.151-171，2010
- [28] 社団法人日本化学会：化学便覧基礎編改定 2 版，pp.1190-1191，1975
- [29] Madurap Perumage Chamila Madusanka Gunasekara：DEVELOPMENT OF HIGH DURABLE CONCRETE USING ION EXCHANGE RESIN ADMIXTURE AGAINST CHLORIDE ATTACK，Research thesis in Saitama University，Japan，2012
- [30] 井上喜仁：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特性に関する研究，埼玉大学大学院修士論文，2013

第7章

断面修復材料としての実用化（施工）に要する基本的な性能照査および試験施工

7.1 断面修復材料としての性能照査項目

7.1.1 断面修復工と性能照査項目

第4章および第6章で述べたとおり、既に塩害を受けたコンクリート構造物への断面修復向けのモルタルへのイオン交換樹脂の混入が効果的であることが明らかにされた。間接的とはいえ、イオン交換樹脂が混入された補修用モルタルは、塩分含有モルタルの中の塩化物イオンを移動させ除塩する効果があるものと思われる。そこで、一般社会での実用化の実現を想定し、補修（断面修復）工事に必要な性能照査試験を行うこととした。

断面修復とは、既設コンクリート構造物の断面欠損部を断面修復材により復旧し、主にコンクリート構造物の耐久性向上を図る目的で行われる[1]。ここで用いる性能照査項目は、高規格幹線道路や一般有料道路向けで中日本高速道路株式会社が制定し、広く一般的に使用されているコンクリート施工管理要領[2]から引用することとした。

また、コンクリート構造物の管理者は随時各種点検を行いながら変状を見つけつつ、適切な時期に補修するといったサイクル[3]で業務を遂行している[4]ケースがみられる。道路構造物における事例（[5]～[11]）があるなど、一般的といえる。そこで、本研究では比較的大規模な断面修復工事を想定するのではなく、小規模な断面修復工事を想定した上で照査項目を設定することとした。表7.1に、中日本高速道路株式会社制定のコンクリート施工管理要領[2]中の「左官工法」に必要な性能照査項目を示す。

第7章 断面修復材料としての実用化（施工）に要する基本的な性能照査および試験施工

表－7.1 左官工法による断面修復の性能照査項目，試験法，規定値[2]

要求性能	試験項目	試験体の履歴条件	基準値	試験方法
断面の修復に要する性能	硬化時間	－	断面修復材の固化時間は1時間以上であること	JIS R 5201
	断面修復材料の外観 (塗装無し)	温冷繰り返し試験後	断面修復材は均一で，われ，はがれ，ふくれないこと	JIS A 6909
	硬化収縮性	－	断面修復材の硬化収縮率は0.005%以下であること 硬化に伴う発熱により反りかえりがないこと	JIS A 1129-3
	熱膨張性	硬化収縮試験後	熱膨張係数は $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下であること	JIS K 6911
	コンクリートとの付着性	湿潤時	コンクリートと断面修復材との付着強度は， 1.5N/mm ² 以上であること	JIS A 6909
		耐アルカリ性試験後		
	塗装塗膜との付着性	温冷繰り返し試験後	塗膜と断面修復材との付着強度は，1.0N/mm ² 以上であること	
力学的性能	圧縮強度	－	補修設計で定めた設計基準強度以上であること	JIS R 5201

7.1.2 配合

本試験施工は，後述する写真－7.1 や図－7.1 に示す RC 製カルバートボックスの鉛直な壁部材の補修であるため，断面修復材料のフレッシュ性状には適度なワーカビリティの確保が求められる（[12]～[13]）。表－7.2 に本試験施工に用いた示方配合を示す。

表－7.2 イオン交換樹脂を混入した補修用モルタルの示方配合

種別	単位量 (kg/m ³)		
	ポリマーセメントモルタル	水	イオン交換樹脂※
PCM-30	1,678	335.0	30.0 (3%)

※ () は体積混入率を示す

7.2 性能照査試験結果

補修（断面修復）用に用いられるセメントは，普通ポルトランドセメントをベースとし，既存の硬化コンクリートへの付着性などの性能が改良されたポリマーセメントモルタルであり，2章，3章，4章，6章で扱ったポリマーセメントモルタルと同一である。表－7.3 に本試験施工で用いるポリマーセメントの仕様を示す。また，表－7.4 にこのセメントのメーカーが保証し，本工事の発注者へ提出している性能照査試験結果を示す。

第7章 断面修復材料としての実用化（施工）に要する基本的な性能照査および試験施工

表－7.3 ポリマーセメントモルタル（エマコ S99P）の仕様

配合		1 m ³ 当りの標準使用量		可使時間 (20℃)
エマコ S99P	使用水量	エマコ S99P	単位水量	
25kg (1 袋)	3.5～4.5kg	1,750kg (70 袋)	301kg	約 60 分

表－7.4 ポリマーセメントモルタル（エマコ S99P）の性能試験結果（メーカー保証）

試験項目	基準値	測定値	試験方法
硬化時間	1 時間以上	5 時間	—
断面修復材の外観	均一でわれ、はがれ、 ふくれがないこと	均一でわれ、はがれ、 ふくれがなかった	JIS R 5201
硬化収縮性	0.05%以下 反りかえりがないこと	0.048% 反りかえりがなかった	JHS 416 準 拠
熱膨張性 (×10 ⁻⁵ /℃)	2.0 以下	1.4	JIS R 5201
コンクリートとの付着性 (N/mm ²)	1.5 以上	1.9	
塗装塗膜との付着性 (N/mm ²)	1.0 以上	2.0	JIS A 6909
圧縮強度 (N/mm ²)	設計基準強度以上	41.0	—

7.3 イオン交換樹脂の混入量と性能照査試験結果

本試験施工ではイオン交換樹脂（粉体）をポリマーセメントモルタルへ混和させて使用するため、この条件にて行った性能照査試験結果を表－7.5 に示す。なお、各試験は中日本高速道路株式会社で実施され、塗装塗膜との付着性は行っていない。表－7.4 に示したイオン交換樹脂が混入されていない状態での性能照査試験結果（測定値）と比べ、硬化時間は低下し、外観は差異が表れず、硬化収縮性は小さく、熱膨張性はわずかに大きく、コンクリートとの付着性は大きくなり、圧縮強度は低下するといった結果となったが、基準値は満足している。ただし、本結果は他のセメントメーカーが製造しているポリマーセメントモルタルでの試験を行っていないなどの条件付きであるため、一例にすぎないことに留意する必要がある。

第7章 断面修復材料としての実用化（施工）に要する基本的な性能照査および試験施工

表ー7.5 イオン交換樹脂入りポリマーセメントモルタル（エマコ S99P）の性能試験

試験項目	試験結果	試験方法
硬化時間	3 時間 32 分	JIS R 5201
断面修復材料の外観	均一でわれ、はがれ、 ふくれがなかった	JIS A 6909
硬化収縮性	0.032% 反りかえりはなかった	JIS A 1129-3
熱膨張性 ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	1.45	JIS K 6911
コンクリートとの付着性 (N/mm^2)	3.7	JIS A 6909
圧縮強度 (N/mm^2)	33.0	JIS R 5201

7.4 試験施工の対象構造物と試験施工条件

7.4.1 試験施工対象構造物

中日本高速道路株式会社が管理する、東名高速道路に付随するコンクリート構造物において試験施工を行った。対象とした構造物は、東名高速道路のうち、静岡県静岡市清水区西倉沢地区に位置する RC 製カルバートボックスとした。本カルバートボックスは、静岡県静岡市内でも、太平洋沿いを通過する風光明媚な立地にある反面、かつ台風襲来時には海水を直接被る環境にある。昭和 40 年代当初に、東名高速道路本体の荷重を受けない、独立したカルバートボックスとして設計され、陸地と海岸をつなぐ人道が東名高速道路の供用により分断されることへの「機能補償」という目的で建設され、主に、陸地に住む漁業関係者や釣り人に利用されている。現在では、供用 45 年余経過しており、その間は断続的に塩害を受ける環境に曝されているコンクリート構造物である。写真ー7.1 (b) にこのカルバートボックスを、図ー7.1 に平面図・側面図を示す。中日本高速道路株式会社では、本カルバートボックスに対して抜本的な塩害対策事業を計画しており、今回の工事で要補修とされた範囲の一部を本研究に用いることとした。

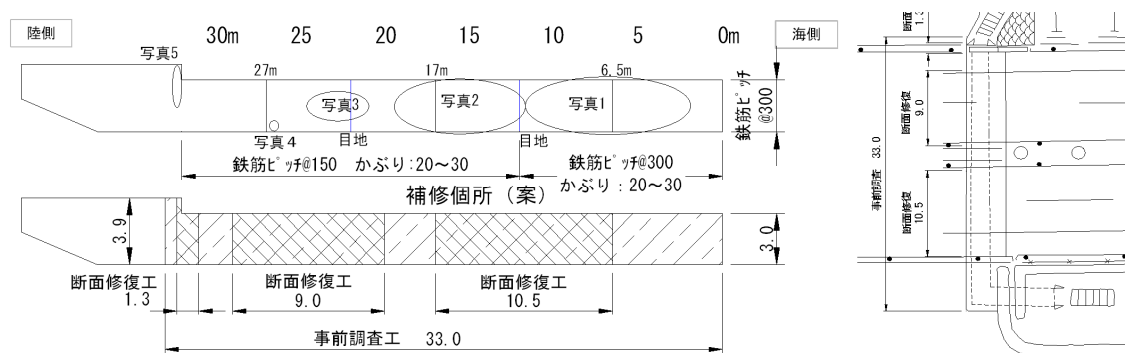
第7章 断面修復材料としての実用化（施工）に要する基本的な性能照査および試験施工



(a) 周辺環境

(b) RC 製カルバートボックス

写真－7.1 試験施工対象構造物の周辺環境と本体



図－7.1 RC 製カルバートボックスの平面図・側面図

7.4.2 試験施工条件

(1) 事前調査（塩分量調査）

試験施工に着手する事前に、本カルバートボックスの現状を診断し、詳細な施工条件を整理するため、ドリル法[14]による塩分量調査が行われた。試験法は、迅速法〔15〕,〔16〕,〔17〕を用いた。表－7.6に調査結果を示す。なおエリアAは図－7.1中の写真1に部分、エリアBは同図の写真2の部分に相当する。

表－7.6 本カルバートボックスでの塩分量調査結果

箇所	表面からの深さ位置ごとの可溶性塩化物イオン濃度 (kg/m ³)					備考
	0～20mm	20～40mm	40～60mm	60～80mm	80～100mm	
エリアA	2.07	2.55	2.05	1.12	0.46	
エリアB	2.20	2.03	1.37	1.08	1.04	

第7章 断面修復材料としての実用化（施工）に要する基本的な性能照査および試験施工

（2）施工条件

試験施工当日の天候は晴れ、外気温は12℃であった。また、実施工条件としては、既に塩害を受けている現況のRC製カルバートボックスの壁部分をウォータージェット工法によって所要の範囲および深さまではつり取ってから補修（断面修復）用モルタルを貼り付ける面を露出させる。その後、補修（断面修復）用モルタルとはつり面との付着性をより良くするため、接着剤（プライマー）を塗布することになる。したがって、この施工現場での条件と整合させる必要性から、性能照査試験用のモルタル基板と補修（断面修復）材料との界面にも接着剤（プライマー）を塗布した。表-7.7に接着剤（プライマー）（製品名：エマコ C150）の仕様を示す。なお、この接着剤（プライマー）の主成分は「変性エチレンー酢酸ビニル共重合体」で、分子レベルでの結合力が強く、イオン解離することはない。補修用モルタルに練り混ぜられたイオン交換樹脂は、モルタル中の細孔溶液に存在する自由水の中に溶け込んでいる塩化物（Cl⁻）を吸着して水酸化物イオン（OH⁻）を放出するメカニズムであるが、この吸着が塩分を含有したコンクリートと補修用モルタルとの境界面で起こると考えた場合、イオン交換樹脂は、イオン解離しない変性エチレンー酢酸ビニル共重合体よりも、塩分を含有したコンクリート中の細孔溶液中に溶け込んでいる塩化物（Cl⁻）を優先的に吸着する。すなわち、接着剤（プライマー）はイオン交換樹脂が持つ塩化物（Cl⁻）の吸着特性を阻害することはない。

表-7.7 接着剤（プライマー）の仕様

外観	乳白色液体
主成分	変性エチレンー酢酸ビニル共重合体
固形分（%）	30±2
粘度（mPa・s, 25℃）	200 以下
密度（g/cm ³ , 20℃）	1.00±0.1
pH	7.5±2.5

7.5 試験施工状況

試験施工の手順としては、大別して二種の流れがある。まずは、イオン交換樹脂を混入した断面修復材料の準備は、使用材料による予備練り、モルタルとしての試し練り、配合の詳細検討、フレッシュ性状のおよびワーカビリティの確認、打設向けの配合の決定である。次に、施工箇所では、施工範囲を明示する罫書き、はつり工（ウォータージェット工法）、断面修復工という流れとなる。なお、施工規模は、表-7.4 中のエリア A およびエリア B の中から平面的に1m×1mの範囲で、表-7.2 で示した示方配合の材料を使い左官工仕上げることにした。

第7章 断面修復材料としての実用化（施工）に要する基本的な性能照査および試験施工

写真－7.2 (a) に補修（断面修復）用モルタルの練り状況を、写真－7.2 (b) に練り直後のフレッシュ性状を示す。また、写真－7.3 には塩分含有のカルバートボックスのはつり状況を、写真－7.4 には断面修復工の作業状況を示す。フレッシュ性状としては、極端にダレることなく、適度な粘性があり、写真－7.4 に示されるように、垂直な面への施工には問題はないと考えられ、作業性は良好であった。さらに、写真－7.5 (a)，および同 (b) には施工後約1ヶ月経過した時点における硬化後の性状を示す。なお、平成25年8月末時点で施工完了後8ヶ月が経過するが、この時点では乾燥収縮によるクラックの発生以外、うきやはがれといった変状・不具合は見られなかった。

今後は、中日本高速道路株式会社にて、概ね1年に一度モニタリングし、最大で5年間、その状況を確認していく。モニタリングする項目は、実構造物であるため、全塩化物量と鋼材の腐食度診断（自然電位測定）とする。また、本試験施工にて、比較対象のために、亜硝酸リチウムを混入したモルタルを使用した断面修復も行ったので、モニタリング結果を対比して評価する。



(a) 補修用モルタル練り状況



(b) 練り直後のフレッシュ性状

写真－7.2 イオン交換樹脂混入モルタルの練り状況

第7章 断面修復材料としての実用化（施工）に要する基本的な性能照査および試験施工



(a) 作業状況



(b) 全景

写真-7.3 はつりとりの状況



遠景



(a)

(b) 近景

写真-7.4 断面修復工の施工状況



エリア A



(a)

(b) エリア B

写真-7.5 イオン交換樹脂混入モルタルの施工後の状況

7.6 本章のまとめ

本章のまとめとしては、以下のとおりである。

- (1) イオン交換樹脂を混入させた補修用モルタルの将来的な実用化に向けて、その施工環境を十分に鑑みて、施工計画を練る必要がある。
- (2) 温度、湿度などの施工条件に適した配合を決定するための試し練りは、施工面が水平の場合もれば、鉛直の場合もあるため、各々の施工条件にあわせて、必ず行う必要がある。
- (3) 本研究で使用したセメントメーカー以外の製品にイオン交換樹脂を混入させて使用する場合は、改めて性能照査を行う必要が考えられる。
- (4) 施工後に、実構造物においても、塩分含有側のコンクリート構造物から補修（断面修復）用モルタル側への塩分の移動を確認すべく、モニタリング（追跡調査）を行い、本試験施工を適切に検証していくことが望まれる。
- (5) イオン交換樹脂の体積混入率を 4%以上とした材料での補修を検討する場合は、圧縮強度試験をはじめ、諸特性を確認し、所要の性能確認を行った上で実構造物に供するものとする。

【本章の参考文献】

- [1] 中日本高速道路株式会社：設計要領第二集橋梁保全編，pp.3-44～3-51，2009
- [2] 中日本高速道路株式会社：構造物施工管理要領，pp.3-21～3-33，2009
- [3] 牛島栄・山本泰彦：コンクリート構造物のリスクマネジメントの現状，コンクリート工学，Vol.47，No.6，pp.11-18，2009
- [4] 海洋構造物の補修・補強・更新技術：社団法人日本海洋開発建設協会，2008
- [5] 日本道路協会：道路橋補修・補強事例集，2012
- [6] 青山實伸・諫山武歳：北陸地方での橋梁けた端部コンクリート部材の補修計画の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.2021～2026，2006
- [7] 青山實伸・平野誠志・宮里心一：塩害損傷を受けたコンクリート構造物の効率的補修法の考案，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.1179～1184，2008
- [8] 真田修・五藤正樹・竈本武弘・柳澤博：塩害環境下の道路橋 RC 橋脚補強における既設鉄筋の腐食塩分量算定手法の確立と塩害対策工の合理化，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.1021～1026，2009
- [9] 真田修・高木真由子・竈本武弘：道路橋橋脚補強における塩害対策工の合理化—既設鋼材の腐食発生限界濃度算定手法の確立—，高速道路と自動車，Vol.52，No.11，pp.31-37，2009

第7章 断面修復材料としての実用化（施工）に要する基本的な性能照査および試験施工

- [10] 真田修・高木真由子・柳澤博・竈本武弘：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，pp.38-44，2010
- [11] 真田修・柳澤博・竈本武弘：西湘バイパス RC 橋脚耐震補強事業における塩害対策の合理化および環境負荷軽減，土木学会第 65 回全国大会年次学術講演会講演概要集，VI-103，pp.205-206，2010
- [12] 和泉意登志：材料①総説・使用材料，コンクリート工学，Vol.48，No.6，pp.38-44，2010
- [13] 和泉意登志：材料②フレッシュコンクリート，コンクリート工学，Vol.48，No.7，pp.35-40，2010
- [14] コンクリートのひび割れ調査，補修・補強指針-2003-：日本コンクリート工学協会
- [15] 後藤年芳・五寶光基・野島昭二：硬化コンクリート中の塩化物イオン含有量の現場迅速測定法の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.2095～2100，2009
- [16] 後藤年芳・近藤英彦・野島昭二：硬化コンクリート中の全塩化物イオン濃度迅速測定法の開発，コンクリート工学年次論文集，Vol.32，No.1，pp.785～790，2010
- [17] 後藤年芳・野島昭二：硬化コンクリート中の全塩化物イオン濃度迅速測定法の適用，土木学会第 65 回全国大会年次学術講演会講演概要集，V-194，pp.387-388，2010

第8章

結 論

本研究は、コンクリート構造物を取り巻く社会的背景、既往の研究成果および知見から、以下の項目を目的とした。

- 1) イオン交換樹脂がコンクリート中の細孔溶液中に存在する複数のマイナスイオン（硫酸イオン、塩化物イオン）とどういった交換能力（効率）で交換されるのかを明らかにする
- 2) 塩化物イオンとの交換容量を明らかにする
- 3) 塩分浸漬実験により、全塩化物量に関してセメント種別ごと、経時的な変動を把握し明らかにする
- 4) 補修用コンクリート／モルタルへイオン交換樹脂を混和させることによる塩分含有コンクリート中の塩分を間接的に除塩できることを明らかにする
- 5) イオン交換樹脂が混入されたモルタルでの新たな塩化物の拡散係数を算出し数値解析シミュレーション用のモデルを提案する
- 6) 鋼材の腐食環境へ与える影響を明らかにする
- 7) 補修材料としての実用化に必要となる性能を明らかにする

その結論は以下のとおりである。

- (1) イオン交換樹脂の中でも、強塩基性陰イオン交換樹脂は、モルタル／コンクリートに練り混ぜられた時に生じるブリーディング水の化学的な分析結果から、イオンの選択性の順序・序列から塩化物イオンよりも硫酸イオンを吸着し、水酸化物イオン（OH⁻）を放出するが、この場合の吸着割合は、強塩基性陰イオン交換樹脂全量のうちの約 25%が硫酸イオンを吸着し、残りの約 75%が塩化物イオンを吸着することが明らかとなった。
- (2) イオン交換樹脂が混和されたモルタル供試体に、外部から塩分の浸漬を行うと、イオン交換樹脂が塩化物（Cl⁻）を吸着し同時に水酸化物（OH⁻）を放出するといった化学反応がおこり、イオン交換樹脂の体積混和率の増加に伴い、モルタルの全

第8章 結論

塩化物量は増加することが、電位差滴定法による全塩化物量の定量によって明らかとなった。

また、経時的にも、全塩化物量は浸漬表面のみならず深部でもわずかずつ増加することが明らかとなった。さらに、この現象が EPMA によって得られる面分析画像でも可視化され、全塩化物量の結果を裏付けるものとなり、結果の整合が図られた。

- (3) イオン交換樹脂が混和された早強ポルトランドセメント使用およびポリマーセメントモルタル使用の補修用モルタルは、既に塩分が含有された早強ポルトランドセメント使用のモルタルに貼り付けられることにより、経時的に塩分含有モルタルの内部から補修用モルタル側への塩分 (Cl^-) の移動を促進する特性を有することが電位差滴定法による全塩化物量の定量によって明らかとなった。

また、この特性は、EPMA によって得られる面分析画像でも可視化され、全塩化物量の結果を裏付けるものとなり、結果の整合が図られた。

- (4) イオン交換樹脂が混和された普通ポルトランドセメント使用の補修用モルタルは、既に塩分が含有された普通ポルトランドセメント使用のモルタルに貼り付けられることにより、塩分含有モルタルの内部から補修用モルタル側への塩分 (Cl^-) の移動を促進する特性を有することが EPMA によって得られる面分析画像でも可視化され、明らかとなった。

- (5) イオン交換樹脂が混入されたモルタルでの新たな塩化物の見かけの拡散係数がセメント種別ごとに明らかとなり、イオン交換樹脂の混入率の増加に伴い見かけの拡散係数が大きくなることが明らかとなった。

数値解析に関して、モルタル／コンクリート中における塩分 (Cl^-) の固定化は、イオン交換樹脂による塩化物 (Cl^-) の吸着によるもののみと仮定し、Langmuir の吸着等温式を使った場合、セメント種別が早強ポルトランドセメントのケースでは数値解析値は実験値を比較的高い精度で表現することができる。

一方、高炉セメントのケースにおける数値解析値は実験値を精度よく表すには至らなかったが、概ね合致していたと言える。

ただし、今後はイオン交換樹脂が混和されたモルタルの細孔溶液中の自由塩化物と固定塩化物の関係を高圧抽出法によって求め、解析の精度をより一層高めていく必要はあると考えられる。

第8章 結論

- (6) イオン交換樹脂が混和されたモルタルが塩分含有モルタルの中に配筋された鋼材の腐食度に与える影響について、ミクロセル腐食を模擬した供試体による実験結果のうち、自然電位の結果から、イオン交換樹脂が混和された補修用モルタルは、あらかじめ塩分が混和され、鋼材が配筋された部位側の値を時間経過とともに貴(+)な側へと遷移させる特性を有していることが明らかとなった。

すなわち、陰イオン交換樹脂が混和された補修材は、ミクロセル腐食の発生に対してその時期を遅らせるなどの効果があるものと考えられる。

なお、この特性は補修用モルタルに用いられるセメント種別が早強ポルトランドセメントの場合とポリマーセメントモルタルの場合の双方で確かめられた。

- (7) ミクロセル腐食を模擬した実験結果のうち、分極抵抗および腐食電流密度の結果から、補修用モルタルに早強ポルトランドセメントを使用した場合、イオン交換樹脂の有無による分極抵抗の値の差異は小さい。

また、塩分含有モルタル中の塩分量を 18.0kg/m^3 と設定し、補修用モルタルにポリマーセメントモルタルを使用した場合、弱材齢時にはイオン交換樹脂の有無による分極抵抗値および腐食電流密度値の差異が比較的大きいが、20 サイクル時点ではこの差異が微小となることが明らかとなった。

- (8) イオン交換樹脂が混和されたモルタルが鋼材の腐食度に与える影響について、マクロセル腐食を模擬した実験結果のうち、境界部における自然電位の結果から、イオン交換樹脂が混和された補修用モルタルの場合は混和されていない場合と比べて値が貴(+)側へ変動する幅が大きくなることが、早強ポルトランドセメントおよびポリマーセメントモルタルの両ケースで確かめられた。

すなわち、イオン交換樹脂が混和された補修用モルタルは、この境界部での鋼材の腐食環境を改善する働き(特性)を有しているものと考えられる。

さらに、補修部における自然電位の結果から、前述した境界部における自然電位の結果傾向とほぼ同一の傾向が確かめられた。すなわち、補修部に配置されている鋼材に対しても、イオン交換樹脂が混和された補修用モルタルはマクロセル腐食が発生するのに必要な腐食環境を和らげる特性を有しているものと推察できる。

- (9) イオン交換樹脂が混和されたモルタルが鋼材の腐食度に与える影響について、マクロセル腐食を模擬した実験結果のうち、補修用モルタルのセメントが早強ポルト

第8章 結論

ランドセメントの場合、境界部における分極抵抗および腐食電流密度の結果から、イオン交換樹脂が混和された補修用モルタルの場合は鋼材が腐食しづらい環境になることが明らかとなった。

また、補修用モルタルのセメントがポリマーセメントモルタルの場合、境界部における分極抵抗および腐食電流密度の結果から、イオン交換樹脂の有無による違いは表れなかった。

- (10) 実用化に必要な性能確認および試験施工の状況から、イオン交換樹脂をポリマーセメントモルタル（エマコ S99P）へ体積混入率3%だけ混和した場合、この新たな補修（断面修復）材には問題がないが、本研究で扱ったポリマーセメントモルタルは既に商品化された1種類のみであるため、今後別のメーカーのセメントを使ってイオン交換樹脂が混和されたモルタルを作製して実用化を検討する場合は、その基本的な特性や性能を確かめた上で、使用の可否を熟考するべきであることを示唆した。

また、施工される構造物の供用年数、硬化後性状、形状、要補修箇所や補修工事施工時期といった個々の施工環境に合わせた施工計画を十分に練ることの必要性を示した。

別添関係資料



The Chemical Company

亜硝酸リチウム混和用ポリマーセメント系モルタル材

エマコ® S99P-CI

EMACO® S99P-CI

エマコ S99P-CIは、補修モルタル混和型鉄筋防錆材「マスターシール40L」と併用可能なプレミックスタイプのポリマーセメントモルタル材です。使用時に所定量の水およびマスターシール40Lを加えて練り混ぜるだけで、寸法安定性に優れた補修用のポリマーセメントモルタルが得られます。エマコ S99P-CIは、左官または吹付け工法の何れによっても、断面修復を容易に行うことができます。

特長

1. 亜硝酸リチウム(マスターシール40L)を添加した場合も、寸法安定性に優れたモルタルが得られます。
2. ポリマー成分の作用によりコンクリートとの付着性に優れています。
3. 左官または吹付け工法の何れによっても施工できます。
4. プレミックス製品のため取り扱いが容易で、品質の安定したモルタルが得られます。

用途

- 塩害等(飛来塩分・内在塩分)で劣化したコンクリート構造物の断面修復
- 鉄筋の防錆を必要とする断面修復
- マスターシール40Lを 137.5kg/m^3 (亜硝酸リチウム純分換算値 55kg/m^3)を配合する防錆モルタル

仕様

1袋当りの標準配合			1m ³ 当たりの標準使用量			可使時間 (20℃)
エマコ S99P-CI	使用水量	マスターシール40L	エマコ S99P-CI	単位水量	マスターシール40L	
25kg (1袋)	2.9 ~ 3.3kg	19.7kg	1,750kg (70袋)	217kg	137.9kg	約60分

開口時においては、可使時間調整剤を使用してください。

施工方法

1. 健全なコンクリート面を露出させ、粗面状態で余剰水のない湿潤面とした上で施工して下さい。環境条件によって湿潤面にできない場合は、乾燥した粗面に「エマコC150」を塗布した上で施工して下さい。
2. 鉄筋が腐食している場合は、適切な防錆処理を行って下さい。
3. エマコ S99P-CIはマスターシール40Lを混和した練混ぜ水を加えて、ミキサーで均一に練り混ぜてから使用して下さい(ハンドミキサー2分間/モルタルミキサー3分間)。
4. 左官工法および吹付け工法により施工し、こて仕上げを行ってください。こて仕上げの際には、必要に応じて仕上げ補助剤「エマコC160」の希釈液を使用してください。
5. 施工後は、養生剤「マスターキューア106」を塗布するか、適切な養生を行ってください。

施工上の注意事項

1. 本品の練混ぜには必ずミキサーを用い、練混ぜ水には飲料水またはこれに準ずる水を使用して下さい。
2. 練混ぜにアルミ製の羽根等を使用した場合、異常膨張する恐れがあるため、使用しないで下さい。
3. 急結剤との併用はできません。モルタルに配合するマスターシール40Lは亜硝酸リチウムを主成分としているため、使用に当たってはマスターシール40Lのカタログに記載する注意事項に従って取り扱い下さい。

MASTER®
» BUILDERS
 ポリリス

第3章関係

エマコ S99P-CI カタログ

(出典 (提供) : BASF ジャパン株式会社)

物性試験例

試験項目		測定値	試験方法
施工軟度(フロー値)		181	JIS R 5201:1997「セメントの物理試験方法」
凝結時間(h・min)	始 発	5-15	JIS A 1147:2001「コンクリートの凝結時間試験方法」
	終 結	7-30	
寸法安定性(%)		0.04	東・中・西日本高速道路路 試験法 432:2006 「断面修復用吹付けモルタルの試験方法」
熱膨張性($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)		1.5	東・中・西日本高速道路路 試験法 432:2006 「断面修復用吹付けモルタルの試験方法」
圧縮強度(N/mm^2)	材齢 28 日	41.5	東・中・西日本高速道路路 試験法 432:2006 「断面修復用吹付けモルタルの試験方法」
弾性係数(N/mm^2)	材齢 28 日	16.2	東・中・西日本高速道路路 試験法 432:2006 「断面修復用吹付けモルタルの試験方法」
引張強度(N/mm^2)	材齢 28 日	3.5	JIS A 1113:1999「コンクリートの割裂引張強度試験方法」 (供試体: $\phi 5 \times 10 \text{cm}$)
コンクリートとの付着強度(N/mm^2)	材齢 28 日	2.2	建研式接着力試験器を使用 (試験体: $30 \times 30 \times 6 \text{cm}$ のコンクリート平板、表面目粗し)

備考) 減湿で水質: 3.1kg/袋、マスターA 40L 1.97kg/袋、20℃養生

取り扱い上の注意

1. 本品は吸湿性を有する粉末品ですのでセメントと同様に保管し、破袋または一度開封して放置された製品は使用しないで下さい。
2. 本品は、水や汗・涙等の水分と接触すると強いアルカリ性になり、目、皮膚、呼吸器等を刺激したり、粘膜に炎症を起こすことがあります。
3. 取り扱いに当たっては防塵マスク、保護メガネ、ゴム手袋等の保護具を着用して下さい。
4. 目に入った場合は、速やかに清浄な水で充分洗眼した後、専門医の診察を受けて下さい。
5. 皮膚に付着した場合、速やかに水で洗い流し、必要に応じて専門医の診察を受けて下さい。
6. 飲み込んだ場合には、多量の水を飲み込ませ吐かせた後、専門医の診察を受けて下さい。

包装形態

●25kg 防湿袋入り

※本商品についてのお問い合わせは、最寄りの事業所および技術センターまでご連絡ください。

BASF ジャパン株式会社 建設化学事業部

本 社 〒106-6121 東京都港区六本木6丁目10番1号 六本木ビル5階21階
(代) TEL 03-3796-9710 FAX 03-3796-9980

東北エリア 東 北 TEL 022-224-1631 FAX 022-224-1634 北海道 TEL 0123-88-1245 FAX 0123-88-1061

関東エリア 北関東 TEL 03-3796-9900 FAX 03-3796-9960 東関東 TEL 043-203-1770 FAX 043-203-1772

中部エリア 西中部 TEL 052-220-1113 FAX 052-220-1713 南中部 TEL 054-647-3738 FAX 054-647-3739

北中部 TEL 025-524-1777 FAX 025-524-3852

関西エリア 北関西 TEL 06-4964-7240 FAX 06-4964-7244 西 関 TEL 087-833-0271 FAX 087-833-0218

九州エリア 北九州 TEL 092-481-1271 FAX 092-481-1273 中 国 TEL 0829-50-5055 FAX 0829-50-5056

南九州 TEL 099-263-8740 FAX 099-263-8741

技術センター 技術的なお問い合わせ 混和剤製品 TEL 0467-87-8205 建材製品 TEL 0467-87-8207

2012.7.5, 000 H  

www.pozzololith.basf.co.jp

●ロゴマークならのに弊社の混和剤・水材・グラウト材・補修材をはじめとする各種建設材料の商品名にロゴマークを付記したものは、BASF社の登録商標です。

●ここに記載された事項は、標準的な試験法に準拠した弊社の試験データにもとづくものでありますが、多岐にわたる条件下での実際の使用結果を確実に保証するものではありません。

●万一、本資料にならざる以外の方法や材料で本商品をご利用頂く場合には、ご使用の前に調査検討下さいませようお願いします。

●本記載事項は、新しい知見により予告なく変更する場合がございます。

●BASFジャパン(株)建設化学事業部は、茅ヶ崎工場及び横浜・技術センターにて、ISO9001:2015/ISO14001:2015を認証しています。



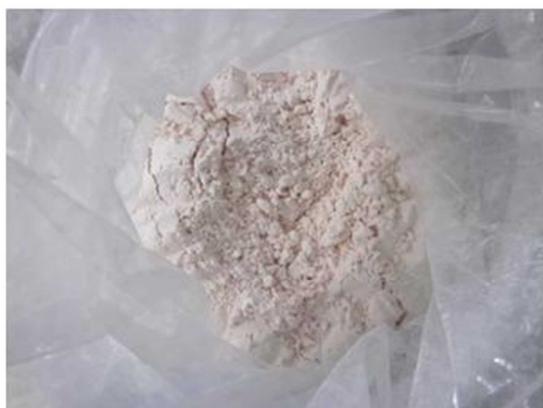


写真-1 粉体状のイオン交換樹脂



写真-2 モルタルの練り混ぜ



写真-3 圧縮強度試験用の供試体の養生



写真-4 塩分浸漬試験用の供試体の養生



写真-5 EPMA 用の供試体



写真-6 EPMA 用の供試体の切断



写真-7 大型研磨機

写真-8 EPMA 用の金属蒸着装置

第4章関係



写真－1 粉体状のイオン交換樹脂



写真－2 モルタルの練り混ぜ



写真－3 塩化物含有モルタルの養生直後



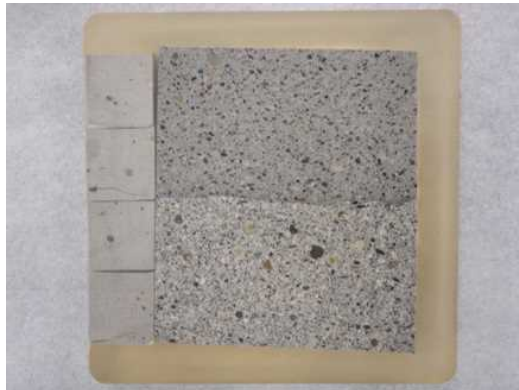
写真－4 塩化物含有側と補修用側との界面



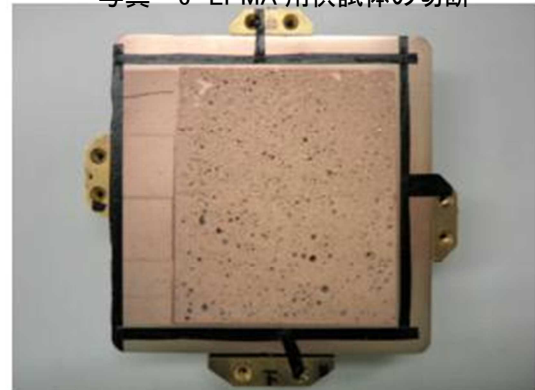
写真－5 塩化物含有モルタルの水分蒸発防止



写真－6 EPMA 用供試体の切断



写真－7 耐水研磨紙による研磨後



写真－8 金属蒸着後での分析機器へのセット

SSI 工法

(出典：中日本高速技術マーケティング株式会社ホームページ <http://www.c-nexco-tech.co.jp/product/pdf/SSI.pdf>)

JRSE 株式会社 ジェイアール総研エンジニアリング

本社
〒185-0034 東京都国分寺市光町 1-39-23
TEL 042-572-9530 / FAX 042-572-9560

SSI 工法推進室
〒185-0034 東京都国分寺市光町 2-8-38
TEL 042-501-2605 / FAX 042-501-2838

■お問い合わせ



The brochure cover features a green background with a large white 'Z' shape. Inside the 'Z' are two photographs of concrete bridge structures. Text is arranged around and within the 'Z' shape.

塩分吸着剤による塩害対策工法

SSI工法®

Suppressing Salt Injury Method

国土交通省 NETIS 登録技術
N-SSI 工法、KK-100009-A

基本設計 公益財団法人鉄道総合技術研究所
東日本高速道路株式会社
中日本高速道路株式会社
西日本高速道路株式会社

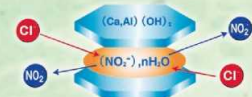
発行 2012年2月

コンクリート構造物の 抜本的塩害対策

SSI 工法は、(財)鉄道総合技術研究所と旧日本道路公団試験研究所との共同開発による塩害抑止工法です。コンクリート中の塩分に直接作用する「塩分吸着剤」を活用して、他の防錆工法では実現できない下記の特長により、抜本的かつ長期的に塩害を抑止します。

塩分吸着のメカニズム

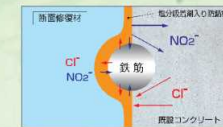
塩分吸着剤は正 (+) に帯電させた層状構造を持ち、塩化物イオン (Cl^-) を吸着し、予め保持させた無硝酸イオン (NO_3^-) を放出します。



【社）発明協会平成 21 年度「発明賞」受賞技術】

塩分吸着剤による鉄筋腐食防止のメカニズム

SSI 工法が従来の工法と決定的に異なるのは、鉄筋およびその周辺の塩分を低減し、鉄筋の腐食を長期的に抑止することです。

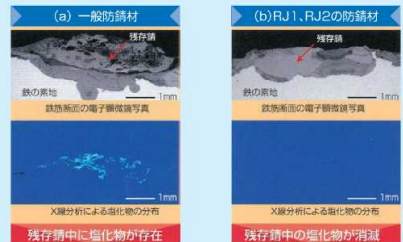
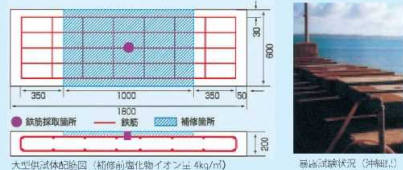


SSI 工法の 3 大特長

1 鉄筋の錆は、ケレンによって完全に除去することは不可能です。鉄筋表面の残存錆層に存在する塩分を吸着し、錆の進行を抑止します。

長期暴露試験と鉄筋腐食抑止効果

スラブを模擬した大型供試体を海塩環境に暴露し、腐食した鉄筋について、一般防錆材と塩分吸着剤を含む防錆材 (RJ1、RJ2) との比較試験を行いました。3 年経過後に鉄筋の残存錆の状態を分析した結果、塩分吸着剤の作用が明らかになりました。



2 塩分吸着剤を含む防錆材は、鉄筋周辺のコンクリート躯体中の塩分を低減し、コンクリートの品質を改善します。

SSI 工法の施工と防錆環境化

海岸沿いの高架橋の橋脚下部で飛来塩分および土中から吸い上げた塩分の影響で腐食した鉄筋について、SSI 工法で補修しました。施工後、補正自然電位を連続調査 (3 ヶ月、1、3、9 年後) した結果、経年とともに腐食環境から安定な防錆環境へ移行していることが分かりました。



3 SSI 工法は、コンクリート躯体と同質のポリマーセメント系材料で構成し、高耐久性能を実現します。

施工の基本パターン

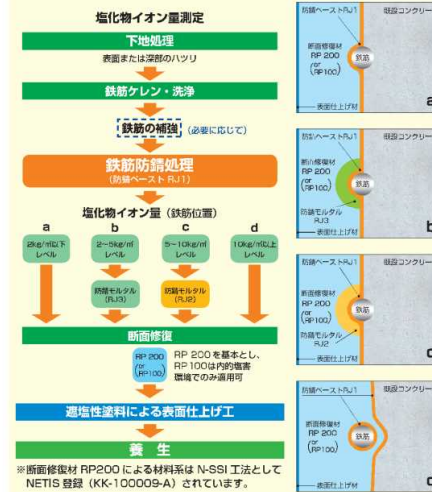




写真-1 モルタルの練り混ぜ

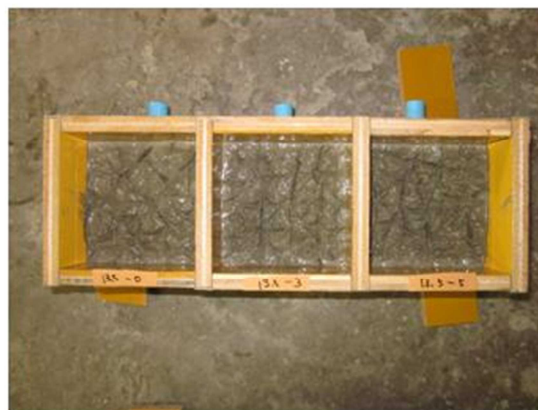


写真-2 ミクロセル腐食模擬供試体の作製



写真-3 塩分含有モルタルの養生



写真-4 マクロセル腐食模擬供試体の鋼材診断

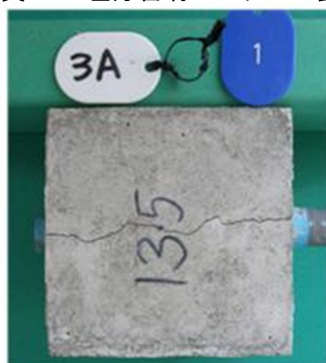


写真-5 ミクロセル腐食模擬供試体のクラック(1)

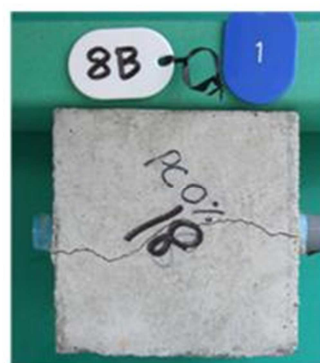


写真-6 ミクロセル腐食模擬供試体のクラック(1)

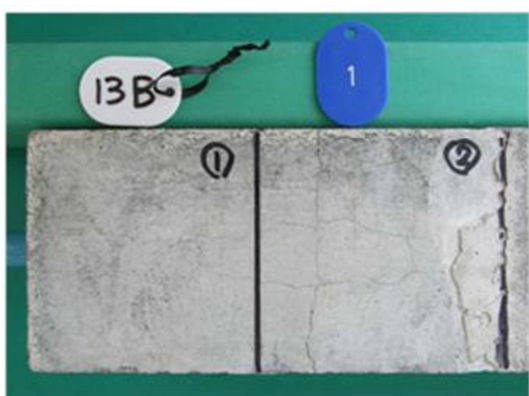


写真-7 マクロセル腐食模擬供試体のクラック(1)

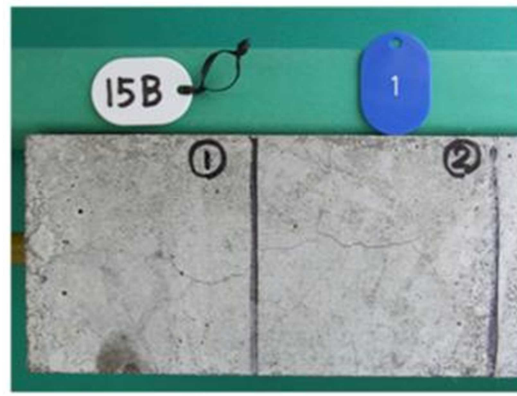


写真-8 マクロセル腐食模擬供試体のクラック(2)

第6章関係

鋼材の腐食度診断 測定データ

自然電位
単位：mV

マイクロセル腐食模擬供試体

単位：mV

セメントの 種類	イオン交換樹脂 混入率（％）	塩分量 (kg/m ³)	供試体 記号		0	2	4	6	8	12	16	20
早強 ポルト ランド セメント	0	13.5	1	A	-301	-394	-352	-408	-401	-368	-395	-343
				B	-370	-410	-403	-396	-438	-460	-369	-377
				平均	-336	-402	-378	-402	-420	-414	-382	-360
		18	2	A	-340	-394	-412	-417	-452	-416	-370	-394
				B	-324	-354	-369	-361	-373	-392	-362	-389
				平均	-332	-374	-391	-389	-413	-404	-366	-392
	3	13.5	3	A	-370	-395	-376	-370	-403	-416	-392	-374
				B	-374	-358	-345	-346	-404	-397	-445	-394
				平均	-372	-377	-361	-358	-404	-407	-419	-384
		18	4	A	-436	-397	-379	-462	-488	-468	-411	-387
				B	-392	-390	-382	-420	-438	-470	-390	-454
				平均	-414	-394	-381	-441	-463	-469	-401	-421
	5	13.5	5	A	-354	-370	-378	-379	-366	-392	-388	-403
				B	-310	-361	-364	-341	-374	-362	-388	-438
				平均	-332	-366	-371	-360	-370	-377	-388	-421
		18	6	A	-364	-375	-399	-419	-478	-460	-457	-368
				B	-372	-393	-379	-396	-515	-487	-281	-356
				平均	-368	-384	-389	-408	-497	-474	-369	-362
ポリ マー セメント	0	13.5	7	A	-305	-360	-369	-333	-363	-402	-451	-380
				B	-340	-363	-354	-344	-394	-382	-443	-438
				平均	-323	-362	-362	-339	-379	-392	-447	-409
		18	8	A	-364	-392	-398	-458	-525	-240	-310	-172
				B	-380	-362	-372	-357	-368	-398	-406	-428
				平均	-372	-377	-385	-408	-447	-319	-358	-300
	3	13.5	9	A	-293	-395	-408	-445	-485	-250	-387	-325
				B	-323	-331	-325	-358	-371	-402	-492	-416
				平均	-308	-363	-367	-402	-428	-326	-440	-371
		18	10	A	-396	-369	-423	-529	-385	-252	-349	-330
				B	-434	-376	-383	-426	-503	-329	-421	-334
				平均	-415	-373	-403	-478	-444	-291	-385	-332

鋼材の腐食度診断 測定データ

分極抵抗

単位: $K \Omega \cdot cm^2$

マイクロセル腐食模擬供試体

セメントの 種類	イオン交換樹脂 混入率 (%)	塩分量 (kg/m ³)	供試体記号		0	2	4	6	8	12	16	20
早強 ポルト ランド セメン ト	0	13.5	1	A	61.6	21.0	28.4	13.2	10.5	8.7	4.6	6.0
				B	90.6	36.8	17.8	7.7	4.0	2.8	3.8	3.6
				平均	76.1	28.9	23.1	10.4	7.3	5.8	4.2	4.8
		18	2	A	61.2	29.8	12.0	5.1	3.0	2.8	3.5	12.0
				B	131.2	69.6	75.4	30.6	21.2	9.8	6.0	3.8
				平均	96.2	49.7	43.7	17.9	12.1	6.3	4.8	7.9
	3	13.5	3	A	44.0	29.2	26.2	16.8	9.9	5.9	4.2	5.2
				B	28.0	29.8	34.2	30.0	20.6	16.2	3.7	5.2
				平均	36.0	29.5	30.2	23.4	15.3	11.1	4.0	5.2
		18	4	A	51.8	16.2	13.8	3.4	2.2	2.2	2.4	5.2
				B	65.8	27.2	28.8	8.7	5.0	2.9	2.9	3.2
				平均	58.8	21.7	21.3	6.1	3.6	2.6	2.7	4.2
	5	13.5	5	A	70.0	51.4	29.0	22.6	21.4	8.2	4.2	5.0
				B	143.4	63.2	46.8	52.6	28.8	23.6	8.9	4.0
				平均	106.7	57.3	37.9	37.6	25.1	15.9	6.5	4.5
		18	6	A	61.6	34.2	21.4	5.5	2.5	2.7	2.1	12.2
				B	119.2	56.6	26.4	7.0	2.0	2.3	17.9	3.8
				平均	90.4	45.4	23.9	6.3	2.2	2.5	10.0	8.0
ポリ マー セメン ト	0	13.5	7	A	91.6	40.6	34.0	43.4	24.4	6.7	3.1	5.2
				B	53.8	28.8	29.4	31.0	16.8	14.9	3.8	3.6
				平均	72.7	34.7	31.7	37.2	20.6	10.8	3.5	4.4
		18	8	A	80.0	19.4	13.0	2.9	1.6	13.9	6.2	24.2
				B	53.2	44.8	37.0	31.6	22.6	10.5	4.3	3.0
				平均	66.6	32.1	25.0	17.2	12.1	12.2	5.3	13.6
	3	13.5	9	A	110.6	24.2	12.7	4.5	2.6	9.4	3.9	7.8
				B	45.8	34.2	44.8	28.4	21.2	10.6	3.6	4.8
				平均	78.2	29.2	28.8	16.4	11.9	10.0	3.7	6.3
		18	10	A	17.4	13.2	12.4	1.8	3.3	32.8	6.5	18.6
				B	30.4	24.6	5.5	4.5	2.0	6.9	3.8	11.6
				平均	23.9	18.9	9.0	3.2	2.6	19.9	5.1	15.1

第6章関係

鋼材の腐食度診断 測定データ

腐食電流密度(分極抵抗補正後平均から計算で求めた数値データ)

マイクロセル腐食模擬供試体

単位: $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

セメントの種類	イオン交換樹脂混入率 (%)	塩分量 (kg/m^3)	供試体記号		0	2	4	6	8	12	16	20
早強ポルトランドセメント	0	13.5	1	平均	0.342	0.900	1.125	2.495	3.576	4.522	6.235	5.417
		18	2	平均	0.270	0.523	0.595	1.455	2.149	4.127	5.474	3.291
	3	13.5	3	平均	0.722	0.881	0.861	1.112	1.703	2.353	6.549	5.000
		18	4	平均	0.442	1.198	1.220	4.298	7.202	10.156	9.665	6.190
	5	13.5	5	平均	0.244	0.454	0.686	0.691	1.036	1.634	3.982	5.778
		18	6	平均	0.288	0.573	1.088	4.160	11.607	10.236	2.592	3.250
ポリマーセメントモルタル	0	13.5	7	平均	0.358	0.749	0.820	0.699	1.263	2.407	7.471	5.909
		18	8	平均	0.390	0.810	1.040	1.509	2.152	2.129	4.952	1.912
	3	13.5	9	平均	0.332	0.890	0.904	1.582	2.185	2.597	6.952	4.127
		18	10	平均	1.089	1.376	2.892	8.192	9.916	1.310	5.058	1.722

鋼材の腐食度診断 測定データ

コンクリート抵抗 (比抵抗)

単位: $K\Omega \cdot cm$

マイクロセル腐食模擬供試体

セメントの 種類	イオン交換樹脂 混入率 (%)	塩分量 (kg/m ³)	供試体記号		0	2	4	6	8	12	16	20
早強 ポルト ランド セメン ト	0	13.5	1	A	2.550	3.416	4.222	5.729	6.322	6.998	7.816	8.030
				B	2.953	3.784	4.199	4.792	4.377	6.737	6.512	8.006
				平均	2.752	3.600	4.211	5.260	5.349	6.867	7.164	8.018
		18	2	A	2.503	3.451	3.890	4.685	4.365	6.037	6.251	19.096
				B	2.847	3.618	4.673	5.325	5.503	6.856	5.586	5.930
				平均	2.675	3.535	4.282	5.005	4.934	6.446	5.919	12.513
	3	13.5	3	A	2.645	3.487	4.270	5.325	5.776	6.559	6.369	7.484
				B	2.609	3.499	4.673	5.764	6.500	7.745	6.867	8.469
				平均	2.627	3.493	4.471	5.545	6.138	7.152	6.618	7.976
		18	4	A	2.633	3.214	4.294	3.653	3.712	4.709	5.681	8.018
				B	2.965	3.570	4.614	5.325	5.017	5.575	6.903	7.235
				平均	2.799	3.392	4.454	4.489	4.365	5.142	6.292	7.626
	5	13.5	5	A	3.048	4.305	4.958	5.895	6.547	7.235	7.793	9.714
				B	3.013	3.535	4.555	5.871	6.108	7.520	6.713	7.579
				平均	3.030	3.920	4.756	5.883	6.328	7.377	7.253	8.646
		18	6	A	2.692	3.451	4.400	4.353	3.843	6.856	6.452	18.028
				B	3.001	3.772	4.400	4.602	3.546	7.947	25.263	10.366
				平均	2.847	3.612	4.400	4.477	3.695	7.401	15.858	14.197
ポリマ ーセメ ント	0	13.5	7	A	2.953	3.748	5.005	6.037	5.859	6.832	7.496	12.810
				B	2.835	3.760	4.898	5.966	6.464	7.793	6.108	6.737
				平均	2.894	3.754	4.952	6.002	6.162	7.312	6.802	9.773
		18	8	A	2.609	3.428	4.068	3.724	3.546	20.400	11.291	29.533
				B	2.609	3.546	4.697	5.563	5.515	6.701	5.812	6.725
				平均	2.609	3.487	4.383	4.643	4.531	13.551	8.552	18.129
	3	13.5	9	A	3.001	3.689	4.294	4.353	5.088	15.893	9.406	14.351
				B	2.704	3.712	5.136	5.622	5.847	7.128	6.203	11.422
				平均	2.853	3.701	4.715	4.987	5.468	11.511	7.804	12.887
		18	10	A	2.621	3.558	4.519	4.080	9.180	52.187	15.419	28.229
				B	2.455	3.665	3.784	4.578	4.092	12.335	9.228	18.384
				平均	2.538	3.612	4.151	4.329	6.636	32.261	12.323	23.306

第6章関係

鋼材の腐食度診断 測定データ

自然電位
単位:mV

マクロセル腐食模擬

セメントの 種類	イオン交換樹脂 混入率 (%)	塩分量 (kg/m ³)	供試体 記号	測点 位置	0	2	4	6	8	12	16	20	
早強ポルトランドセメント	0	13.5	11	A	①	-422	-383	-361	-338	-335	-272	-325	-314
					②	-381	-357	-338	-312	-310	-256	-277	-287
					③	-353	-319	-311	-282	-274	-213	-207	-233
			B	①	-360	-357	-400	-376	-345	-293	-313	-316	
				②	-331	-323	-359	-337	-297	-270	-267	-286	
				③	-311	-297	-389	-312	-273	-229	-202	-235	
	3	13.5	12	A	①	-358	-334	-354	-340	-329	-283	-296	-254
					②	-300	-295	-315	-295	-282	-245	-261	-224
					③	-292	-243	-252	-228	-226	-180	-198	-166
			B	①	-426	-377	-325	-344	-331	-305	-269	-325	
				②	-384	-350	-304	-307	-286	-325	-237	-250	
				③	-333	-308	-275	-267	-251	-255	-195	-207	
	5	13.5	13	A	①	-391	-363	-362	-363	-368	-322	-295	-326
					②	-378	-323	-303	-293	-285	-265	-234	-266
					③	-376	-297	-268	-270	-253	-234	-200	-218
			B	①	-375	-344	-361	-371	-325	-266	-280	-260	
				②	-314	-294	-286	-315	-267	-227	-257	-237	
				③	-288	-267	-282	-283	-240	-217	-228	-212	
ポリマーセメントモルタル	0	13.5	14	A	①	-366	-364	-352	-370	-405	-438	-353	-386
					②	-353	-350	-331	-349	-365	-394	-407	-376
					③	-355	-282	-265	-261	-281	-299	-315	-302
			B	①	-336	-355	-344	-339	-342	-301	-354	-365	
				②	-338	-331	-329	-321	-314	-292	-355	-363	
				③	-360	-277	-259	-247	-241	-217	-268	-295	
	3	13.5	15	A	①	-413	-372	-337	-329	-322	-246	-303	-358
					②	-395	-342	-303	-296	-279	-244	-256	-347
					③	-369	-248	-217	-203	-201	-185	-174	-215
			B	①	-365	-366	-348	-352	-345	-323	-293	-355	
				②	-331	-345	-325	-330	-289	-285	-272	-330	
				③	-308	-254	-225	-223	-205	-208	-186	-211	

鋼材の腐食度診断 測定データ

分極抵抗

単位: $K \Omega \cdot cm^2$

マクロセル腐食模擬

セメントの 種類	イオン交換樹脂 混入率 (%)	塩分量 (kg/m ³)	供試体 記号	測点 位置	0	2	4	6	8	12	16	20	
早強 ポルト ランド セメン ト	0	13.5	11	A	①	48.4	40.0	20.3	30.2	26.7	26.2	17.0	20.0
					②	77.2	92.0	85.4	114.0	118.0	144.0	116.0	92.0
					③	151.0	251.0	316.0	406.0	489.0	755.0	630.0	834.0
				B	①	152.0	203.0	94.9	43.5	33.0	24.2	15.0	16.0
					②	212.0	217.0	163.0	93.4	112.0	109.0	79.0	91.0
					③	232.0	314.0	317.0	385.0	433.0	616.0	561.0	820.0
	3	13.5	12	A	①	81.5	75.0	46.8	39.0	34.7	31.7	12.0	26.0
					②	129.0	170.0	141.0	136.0	131.0	187.0	128.0	181.0
					③	187.0	322.0	317.0	420.0	446.0	665.0	601.0	868.0
				B	①	59.0	58.0	45.3	29.3	22.4	16.6	18.0	18.0
					②	95.0	102.0	126.0	90.6	119.0	259.0	150.0	165.0
					③	172.0	251.0	319.0	417.0	417.0	650.0	627.0	865.0
	5	13.5	13	A	①	71.7	76.0	40.5	29.0	21.0	24.0	18.0	14.0
					②	97.4	103.0	101.0	115.0	126.0	120.0	136.0	127.0
					③	155.0	211.0	229.0	298.0	311.0	462.0	424.0	440.0
				B	①	86.5	85.0	55.2	37.6	32.0	26.7	21.0	30.0
					②	130.0	202.0	154.0	144.0	162.0	198.0	176.0	147.0
					③	182.0	295.0	260.0	366.0	391.0	615.0	605.0	630.0
ポリ マー セメン トモル タル	0	13.5	14	A	①	85.9	55.0	31.9	26.2	16.0	9.9	11.0	12.0
					②	106.0	78.0	61.0	65.2	48.0	55.8	44.0	31.0
					③	204.0	613.0	721.0	1030.0	795.0	1000.0	749.0	772.0
				B	①	80.7	60.0	51.0	46.3	32.0	63.3	16.0	14.0
					②	96.3	87.0	77.0	83.7	78.0	76.2	52.0	49.0
					③	186.0	713.0	935.0	1170.0	1150.0	1430.0	1070.0	1150.0
	3	13.5	15	A	①	56.3	53.0	27.5	20.8	14.0	18.6	13.0	17.0
					②	72.5	69.0	38.3	31.1	36.0	45.6	33.0	34.0
					③	143.0	152.0	194.0	270.0	280.0	327.0	318.0	250.0
				B	①	106.0	67.0	62.0	51.1	32.0	19.5	16.0	14.0
					②	112.0	84.0	74.0	76.1	82.0	55.0	54.0	41.0
					③	182.0	182.0	242.0	322.0	342.0	378.0	392.0	323.0

第6章関係

鋼材の腐食度診断 測定データ

腐食電流密度(分極抵抗補正後平均から計算で求めた数値データ)

マクロセル腐食模擬

単位: $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

セメントの種類	イオン交換樹脂混入率 (%)	塩分量 (kg/m ³)	供試体記号	測点位置	0	2	4	6	8	12	16	20	
早強ポルトランドセメント	0	13.5	11	A	①	0.538	0.644	0.920	0.861	0.976	0.991	1.530	1.310
					②	0.337	0.284	0.305	0.228	0.220	0.180	0.225	0.281
					③	0.173	0.104	0.082	0.064	0.053	0.035	0.041	0.031
			B	①	0.170	0.128	0.274	0.597	0.787	1.070	1.730	1.625	
				②	0.123	0.120	0.161	0.278	0.231	0.239	0.328	0.286	
				③	0.112	0.083	0.082	0.068	0.060	0.042	0.046	0.032	
	3	13.5	12	A	①	0.319	0.346	0.556	0.665	0.750	0.819	2.100	1.000
					②	0.201	0.153	0.184	0.191	0.198	0.139	0.203	0.144
					③	0.139	0.081	0.082	0.062	0.058	0.039	0.043	0.030
			B	①	0.441	0.447	0.571	0.886	1.160	1.560	1.450	1.480	
				②	0.275	0.256	0.207	0.264	0.219	0.101	0.173	0.158	
				③	0.151	0.103	0.082	0.062	0.062	0.040	0.041	0.030	
	5	13.5	13	A	①	0.363	0.344	0.647	0.886	1.220	1.090	1.400	1.857
					②	0.267	0.252	0.250	0.226	0.206	0.216	0.192	0.205
					③	0.168	0.123	0.131	0.087	0.084	0.056	0.061	0.059
			B	①	0.301	0.307	0.471	0.692	0.819	0.973	1.230	0.868	
				②	0.199	0.129	0.169	0.181	0.161	0.131	0.148	0.177	
				③	0.143	0.088	0.100	0.071	0.065	0.042	0.043	0.041	
ポリマーセメントモルタル	0	13.5	14	A	①	0.303	0.477	0.815	0.993	1.640	2.630	2.370	2.140
					②	0.245	0.332	0.425	0.399	0.537	0.466	0.596	0.838
					③	0.128	0.042	0.036	0.025	0.033	0.026	0.035	0.034
			B	①	0.322	0.430	0.513	0.562	0.820	0.411	1.680	1.857	
				②	0.270	0.299	0.338	0.311	0.332	0.341	0.503	0.531	
				③	0.139	0.037	0.027	0.022	0.023	0.018	0.024	0.023	
	3	13.5	15	A	①	0.462	0.495	0.946	1.250	1.860	1.400	2.600	1.540
					②	0.359	0.379	0.679	0.836	0.726	0.570	0.791	0.765
					③	0.101	0.171	0.134	0.096	0.093	0.080	0.082	0.104
			B	①	0.246	0.389	0.420	0.508	0.819	1.330	1.650	1.857	
				②	0.233	0.312	0.350	0.342	0.317	0.473	0.481	0.639	
				③	0.143	0.143	0.108	0.081	0.076	0.069	0.068	0.080	

鋼材の腐食度診断 測定データ

コンクリート抵抗 (比抵抗)

単位: $K\Omega \cdot cm$

マクロセル腐食模擬

セメントの種類	イオン交換樹脂混入率 (%)	塩分量 (kg/m ³)	供試体記号	測点位置	0	2	4	6	8	12	16	20	
早強ポルトランドセメント	0	13.5	11	A	①	1.419	1.789	2.609	3.253	3.555	4.979	4.495	6.951
					②	1.185	1.789	2.849	4.079	4.410	6.381	6.381	8.489
					③	0.969	1.897	3.527	4.951	5.697	9.059	9.913	14.300
			B	①	1.299	1.983	2.558	3.082	3.162	4.450	4.700	6.552	
				②	1.185	2.188	3.020	3.829	4.444	5.657	5.526	7.919	
				③	1.054	2.108	3.720	5.378	6.552	9.685	9.799	14.813	
	3	13.5	12	A	①	1.379	1.755	2.604	3.304	3.658	4.666	4.797	6.837
					②	1.037	2.199	2.473	3.589	4.062	5.133	5.754	7.463
					③	0.689	1.880	2.307	3.663	4.108	6.210	7.349	8.546
			B	①	1.333	1.857	2.535	3.270	3.350	4.170	4.273	5.868	
				②	1.065	1.926	2.689	3.806	3.760	4.962	5.230	7.179	
				③	0.809	1.504	2.381	3.829	3.960	5.868	5.925	7.862	
	5	13.5	13	A	①	1.373	1.874	2.427	2.900	3.293	3.829	4.558	4.900
					②	0.929	1.669	2.062	2.769	3.134	4.193	4.717	5.811
					③	0.689	1.396	2.091	2.849	3.373	5.014	5.145	6.837
			B	①	1.310	1.709	2.416	3.099	3.304	4.541	4.746	6.324	
				②	0.980	2.176	2.268	3.561	3.783	5.053	5.190	5.618	
				③	0.724	1.584	1.977	3.265	3.453	5.219	5.538	7.349	
ポリマーセメントモルタル	0	13.5	14	A	①	1.339	1.795	2.484	3.002	3.105	4.170	4.985	6.495
					②	1.379	3.162	4.786	5.464	5.657	8.261	7.122	8.945
					③	1.413	13.844	18.288	25.524	19.200	30.139	22.903	31.677
			B	①	1.339	1.840	2.535	3.162	3.378	4.586	4.757	6.324	
				②	1.293	3.481	4.655	6.039	6.894	7.065	7.179	9.685	
				③	1.191	13.560	19.997	20.567	20.396	27.119	23.188	31.563	
	3	13.5	15	A	①	1.379	1.869	2.632	3.458	3.675	5.065	5.031	5.486
					②	1.242	3.840	4.313	5.754	6.153	7.179	7.634	8.432
					③	1.236	9.913	11.110	16.180	13.901	19.542	19.884	20.624
			B	①	1.236	1.835	2.495	3.151	3.350	4.336	4.809	5.754	
				②	1.225	2.923	4.450	5.247	5.623	8.090	8.090	8.660	
				③	1.214	9.401	13.332	18.117	15.440	22.561	22.390	24.384	

第7章関係



写真-1 計量後に練り混ぜ容器へ投入



写真-2 補修用モルタルのフレッシュ性状



写真-3 定期的な品質管理試験用供試体作製



写真-4 試験施工対象箇所



写真-5 はつり工の完了



写真-6 修復工の施工(1)



写真-7 修復工の施工(2)



写真-8 修復工の施工(3)



The Chemical Company

エマコ[®] C150

EMACO[®] C150

断面修復材用プライマー

エマコ C150 は、EVA (エチレン酢酸ビニル共重合体) 系のエマルジョンで、断面修復材の施工に用いるプライマーです。

エマコ C150 には、接着性のほか耐水性、耐アルカリ性などの優れた性能があります。

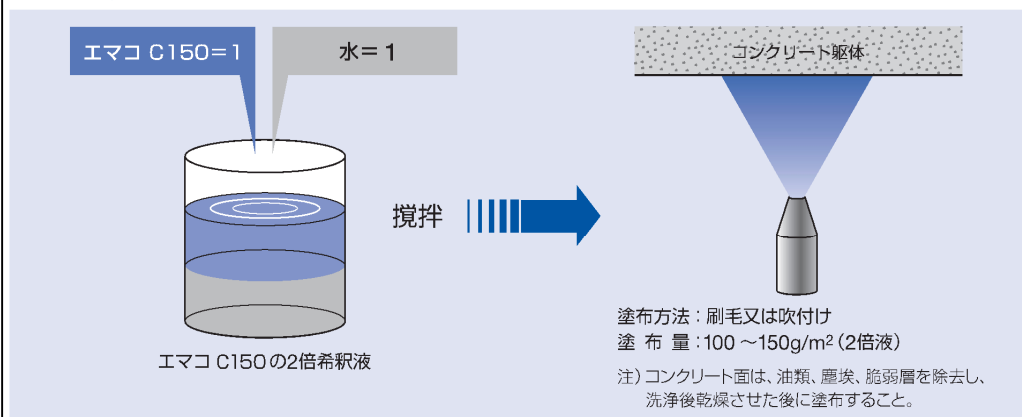
特 長

1. 下地コンクリート面に刷毛、噴霧器等の吹付け用機材で容易に塗布できます。
2. 耐水、耐アルカリ性に優れ安定した接着性を発揮します。
3. 下地コンクリートの吸水を低減し、断面修復材等のセメント系材料のドライアウトを防止します。

性 状

外 観	主成分	固形分 (%)	粘 度 (mPa·s, 25℃)	密 度 (g/cm ³ , 20℃)	pH
乳白色液体	変性エチレン酢酸ビニル共重合体	30 ± 2	200 以下	1.00 ± 0.1	7.5 ± 2.5

使用方法



物 性

希釈液塗布量 (g/m ²)	断面修復材打設までの オープンタイム	付着強度 (N/mm ²)	
		材齢 7 日	材齢 28 日
100	4 時間	2.07	2.28
	1 日	2.04	2.38
	7 日	1.94	2.44

備考) 試験条件：試験室条件 = 20℃、60%RH 室内
断面修復材 = 弊社断面修復材 (施工厚 20mm)

MASTER[®]
» BUILDERS
ポゾリス

EMACO® C150

施工上の注意事項

1. 塗布量の過大な増減は、付着低下の原因になる場合がありますので均一に塗布してください。
2. 塗布した希釈液の造膜時間は、季節、温度、風等の影響で多少異なります。断面修復材の打設は、造膜後（常温で4時間）に行ってください。
3. 塗布後凍結するような環境では使用を避けてください。
4. 使用前に容器をよく振ってからご使用ください。また、使用後は缶を密封してください。

取扱上の注意事項

1. 本商品は、直射日光を避け5℃～35℃の室内で保管し、冬季は凍結させないでください。
2. 取扱いに当っては、マスク、保護メガネ、ゴム手袋等の保護具を着用してください。
3. 目に入った場合は、速やかに清浄な水で十分洗眼した後専門医の診察を受けてください。
4. 飲み込んだ場合は、多量の水を飲ませ、吐かせた後専門医の診察を受けてください。

包装形態

8kg (4kg × 2缶) ダンボール箱入り

※本商品についてのお問い合わせは、最寄りの事業所および技術センターまでご連絡ください。

BASF ジャパン株式会社 建設化学品事業部

本 社 〒106-6121 東京都港区六本木6丁目10番1号 六本木ヒルズ森タワー 21階
(代) TEL 03-3796-9710 FAX 03-3796-9980

東北エリア 東 北 TEL 022-224-1631 FAX 022-224-1634 北海道 TEL 0123-88-1245 FAX 0123-88-1061

関東エリア 西関東 TEL 03-3796-9900 FAX 03-3796-9960 東関東 TEL 043-203-1770 FAX 043-203-1772

中部エリア 西中部 TEL 052-220-1113 FAX 052-220-1713 南中部 TEL 054-647-3738 FAX 054-647-3739

北中部 TEL 025-524-1777 FAX 025-524-3852

関西エリア 東関西 TEL 06-4964-7240 FAX 06-4964-7244 西 国 TEL 087-833-0271 FAX 087-833-0218

九州エリア 北九州 TEL 092-481-1271 FAX 092-481-1273 中 国 TEL 0829-50-5055 FAX 0829-50-5056
南九州 TEL 099-263-8740 FAX 099-263-8741

技術センター 技術的なお問い合わせ 混和剤製品 TEL 0467-87-8205 建材製品 TEL 0467-87-8207

2012.7.5.000 H  

www.pozzololith.basf.co.jp

●ロゴ・マークならびに弊社の混和剤・床材・グラウト材・補修材をはじめとする各種建設材料の商品名にこのマークを付したものは、BASF社の登録商標です。

●ここに記載された事項は、標準的な試験法に準拠した弊社の実験データにもとづくものでありますが、多岐にわたる条件下での実際の現場結果を断言に保証するものではありません。

●万が一、本資料に提示する以外の方法や分野で本商品をご使用頂く場合には、ご使用者側にて調査検討下さいようお願い致します。

●本誌誌中刊は、新しい技術により予告なく変更する場合がございますのでご了承ください。

●BASFジャパン(株)建設化学品事業部は、茅ヶ崎工場及び開発・技術センターにて、ISO9001及びISO14001を審査登録しています。



謝 辞

本論文は、筆者が中日本高速道路株式会社東京支社小田原保全・サービスセンターおよび同環境・技術管理部品質検査チームで勤務する傍ら、埼玉大学に在籍して実施した研究成果を取りまとめたものであります。小田原保全・サービスセンターが管理する一般有料道路は、小田原厚木道路、西湘バイパス、箱根新道（当時）、新湘南バイパスがありますが、高規格幹線道路である東名高速道路などと比べますと、等級が下位であるがゆえに車線幅員が狭く、路肩も狭いといった道路空間にあるという、道路管理者からみたハンディキャップを抱えております。しかし、これらの各一般有料道路を取り巻く自然環境から考えますと、小田原厚木道路にあつては市街地を通過する区間や山間部を通過する区間、富士山を眺望できる区間が有りといった環境に恵まれ、西湘バイパスにあつては相模湾を一望できる風光明媚なロケーションを楽しめる区間がある一方で、悪天候時には波浪（海水）を直接的に被ることによる通行止めを余儀なくされる区間があります。また、箱根新道にあつては小田原市内から芦ノ湖までの山間部で四季折々の風景を楽しめる区間である一方で、冬季間には多量の降雪による路面凍結が懸念されるがための凍結防止剤散布が頻繁に実施される区間があり、新湘南バイパスにあつては住宅密集地を通過する区間が多くお客様車両の通行による騒音・振動に一層の気配りを要する区間があります。

筆者は幸せにも、特に箱根新道の中の橋梁構造物の凍結防止剤散布を原因とする塩害への対策を伴った耐震補強事業および西湘バイパスの中の橋梁構造物の海水を直接的に被ることによる塩害への対策を伴った耐震補強事業を担当させていただいておりました。この塩害対策を伴う耐震補強事業には、本線交通規制を実施できる時間帯への配慮、富士箱根伊豆国立公園内での静寂性維持への配慮、漁業関係者様の操業環境への配慮などから、工期および施工方法に制約を受けておりました。また、RC 巻立て工法や鋼板巻立て工法を選択する場合において、現状の塩害劣化に対する十分な除塩がなされないままに巻立ててしまった場合の再劣化リスクを背負っている、使用材料の面では、コンクリート構造物の塩害に対して、鋼材の防錆雰囲気形成といった効果が科学的に立証されているものが亜硝酸リチウム入りのポリマーセメントモルタルしか選択肢がないという課題に恵まれました。

上述した状況にある中、平成 21 年 4 月から私の部下となった者の結婚式という祝の席で初めて埼玉大学大学院理工学研究科の睦好宏史教授とご挨拶させていただきました。その後、会社内での学位取得希望者への支援制度が確立されたことを機に、かねてから学位取得を志していた筆者は、コンクリート構造物のより一層の耐久性が確保されるような研究をしたいとの志を固め、先輩社員方々へ相談させていただき、睦好先生の研究室を紹介された次第です。睦好教授には、本研究テーマを授けてくださり、未熟な筆者に対して懇切

丁寧なご指導，ご助言を賜るとともに，本論文をまとめる機会をお与え頂き，国内の学会等主催の論文講演はもとより，ノルウェー国内で開かれました国際学会での論文講演へ導いて下さりましたことを心より感謝申し上げます。埼玉大学 奥井義昭教授，川上英二教授，牧剛史准教授には，本論文の審査委員をお引受け頂き，中間審査，事前審査，最終審査などを通じて，多くのご助言をいただきました。さらに，埼玉大学 浅本晋吾准教授には，本論文中の解析部分の指導を丁寧にいただきました。ここに論文をまとめることができましたのも，ひとえに先生方のご指導・ご鞭撻の賜物と，深く感謝申し上げます。

また，本研究の大部分は埼玉大学における室内試験で得られた成果であります。論文執筆には，埼玉大学地域イノベーションセンターの角田敦博士（当時）から化学分野の専門的な見地からのご助言をいただいた。また，専門技術員の佐藤甲輔様，大学院（博士前期課程）の敷地俊洋君（当時），同井上喜仁君（当時），同 Mr.M.P.C.M.Gunasekara（当時），同 Mr.Haque Mohammad Najmol，工学部建設工学科の朴永司君（当時），松下昇平君（当時），齋藤勇樹君（当時）には，実験の準備，材料の調達，供試体の作成，圧縮強度試験，弾性係数試験，電位差滴定法による全塩化物量の定量など，本論文の中核部分の実験を行っていただいた。さらに，オルガノ株式会社開発センターの山中弘次氏，中橋知美さん（当時），川口修氏（当時），島崎裕史氏（当時）からは化学的分析をはじめとするイオン交換樹脂の基礎から応用まで幅広く専門的な知識や実用上の特徴などを教えていただいた。株式会社ディ・シィの上平謙二氏（当時），二戸信和氏（当時）からは高炉セメントに関する貴重な多くの専門的なアドバイスを，ケルネオスジャパンの Mr.Francois Marie Albertini（当時）からはアルミナセメントに関する専門的なアドバイスを，株式会社 BASF ジャパンの金井圭太氏（当時），府川勝也氏（当時）からはポリマーセメントモルタル・エマコに関する多くの専門的なアドバイスをいただいた。

さらには，筆者が勤務する中日本高速道路株式会社の田宮道衛人事部長（当時），猪熊康夫環境・技術部長（当時）には学位取得計画の審査を，宮内秀敏専門主幹には励ましの助言を，東京支社小田原保全・サービスセンターの萩原久士所長（当時），倉内公静副所長（当時），環境・技術管理部の阿部文彦部長（当時），柴田康部長代行（当時），同渡邊雄二副部長（当時），同緒方健治副部長（当時），同小宇佐武司主任技術指導総括（当時），同品質検査チームの中村元リーダー，栗原昭司技術監理専門役，的場達明技術指導総括，新開正英技術指導総括には，同一職場とする関係上での気遣い，深い理解，担当業務のやりくりをはじめとする物心両面の支援をしていただいた。

イオン交換樹脂入りの断面修復材料を試験施工させていただくにあたり，中日本高速道路株式会社東京支社保全・サービス事業部保全チームの酒井秀昭リーダー（当時）からはその対象工事の提供を，同富士保全・サービスセンターの岡本哲広所長，大谷直広副所長，

田中初成保全担当課長には、深い理解とアドバイスをいただいた。さらに、対象工事の受注者である日本・ピーエス株式会社の堀内匡彦氏には、補修用モルタルの配合の検討から施工に至るまでご尽力をいただいた。鋼材の腐食度診断に関するデータ収集、試験施工に必要な諸データの収集等には、中日本ハイウェイエンジニアリング株式会社調査設計課の飛田勝美課長代理、平淳一郎氏にお世話になり、診断測定自体および性能確認試験の実施については、八洋コンサルタント株式会社技術センターの高田誠氏にお世話になった。

本研究が今後多くの研究者やエンジニアの方々の目に留まり、本論文が愛読され、社会に応用され役立っていくことを切に願う。

最後に、妻・加津代、長女・正子、長男・戒知、二男・啓匡には、平日祝祭日問わず研究論文の執筆に時間を費やし、寂しい思いやつまらない思いをさせた。ここに、深く感謝申し上げる。

2013（平成 25）年 9 月 真 田 修