

塩分吸着型エポキシ樹脂コンクリート補修材 (ハイブリッドエポキシ樹脂)

千賀 年浩¹ 山内 匡¹ 横山 大輝¹

¹日本国土開発(株) 土木事業本部技術部 技術開発グループ

塩害環境下にある鉄筋コンクリート構造物の補修材として、有機系材料のエポキシ樹脂に、塩分吸着剤を添加した「塩分吸着型エポキシ樹脂」の、塩分吸着効果及び鉄筋腐食抑制効果を検証した。その結果、塩分吸着型エポキシ樹脂は、セメントペースト中の塩化物イオンの吸着が確認された。また、ひび割れ注入材や、プライマー及び鉄筋防錆剤として適用した場合、鉄筋の分極抵抗値は増加し、自然電位は貴の傾向となり、鉄筋の腐食抑制効果があることが分かった。

キーワード：エポキシ樹脂、塩害、ひび割れ、鉄筋腐食、塩分吸着剤、補修

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の塩害は、海洋からの飛来塩分や冬季に散布される凍結防止剤などの外来塩分、また洗浄不十分な海砂の使用による内在塩分に起因する。塩害劣化は、塩化物イオンによって鉄筋が腐食し、その腐食による鉄筋の膨張によってコンクリートにひび割れ、更には剥落が生じる現象である。塩害劣化が進行した鉄筋コンクリート構造物は、性能が低下し、所定の機能を果たすことが困難となるため、補修が必要となる。

鉄筋の腐食が進行した結果に生じる「鉄筋腐食先行型」のひび割れの補修方法は、劣化部のコンクリートをはつり取り、鉄筋を防錆剤によって処理した後、断面修復材によって埋め戻す、断面修復工法が多く採用されている。しかし、コンクリートのはつり取りや鉄筋に付着した塩化物イオンの除去が十分でない場合、補修後も再劣化が起こることが懸念される。

一方、コンクリート打設初期のセメント水和熱が起因となる温度応力などによって発生する「ひび割れ先行型」のひび割れ¹⁾は、ひび割れ注入工法や充填工法によって補修されるが、塩害環境下の場合、ひび割れの発見や補修が遅れることで、ひび割れ部のコンクリートや鉄筋に塩化物イオンが浸透、また付着し、補修後も局部的に塩害劣化が起こることが考えられる。

塩害環境下の鉄筋コンクリート構造物の劣化や再劣化への対策としては、亜硝酸リチウムや塩分吸着剤などが採り上げられ、研究開発が多く実施されている。これらの材料は無機系材料に混入され、断面修復材や防錆剤と

して活用されているが、ひび割れ注入材などの多くの補修材料として使用されている有機系材料に混入され、活用されているケースは少ない。

本稿では、有機系材料であるエポキシ樹脂に塩分吸着剤を添加した「塩分吸着型エポキシ樹脂」をひび割れ注入材や、また断面修復工法のプライマー及び鉄筋防錆剤に適用し、その塩分吸着効果、及び鉄筋腐食抑制効果について検証した結果を述べる。

2. 塩分吸着型エポキシ樹脂の構成材料

(1) 塩分吸着剤

塩分吸着剤の主成分は、マグネシウム・アルミニウムの層状複水酸化物の一種となるハイドロタルサイトである。ハイドロタルサイトは、層間に陰イオンを取り込み、保持している陰イオンと吸着交換する性能を有する。

本稿で使用した塩分吸着剤は、この陰イオンの吸着交換性能を向上させるため、ハイドロタルサイトの結晶子サイズを 10nm 程度に小さく調整したナノサイズのハイドロタルサイトであり、また層間には硝酸イオン (NO_3^-) を担持させ、鉄筋腐食に影響する塩化物イオン (Cl^-) を吸着すると同時に硝酸イオンを放出する、ナノサイズの硝酸型ハイドロタルサイトである。

ナノサイズの硝酸型ハイドロタルサイトの、塩化物イオン (Cl^-) の吸着、及び硝酸イオン (NO_3^-) の放出イメージを図-1 に示す。

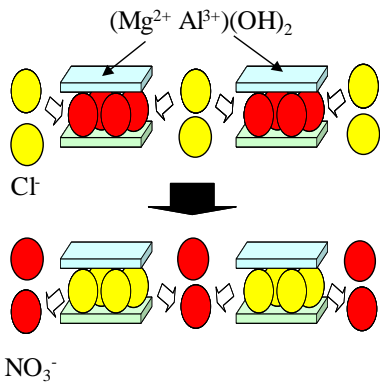


図-1 ナノサイズの硝酸型ハイドロタルサイトの吸着交換イメージ

(1) エポキシ樹脂及び塩分吸着型エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は、2液混合型の硬質形低粘度形エポキシ樹脂（以下、EPと記す）を用いた。また、塩分吸着型エポキシ樹脂は、EPの質量に対し、塩分吸着剤を20%置換したもの（以下、HEPと記す）を使用した。EP及びHEPの性状を表-1に示す。なお、EP及びHEPは、JIS A 6024「建築補修用注入エポキシ樹脂」の硬質形低粘度形エポキシ樹脂の品質規格を満足するものである。

表-1 EP及びHEPの性状

樹脂	性状	比重	粘度 (mPa·s 20℃)	引張強さ (N/mm ²)	接着強さ(標準条件) (N/mm ²)
EP	A液:1.15	250	250	59.8	8.5
	B液:0.94				
	混合液:1.08				
HEP	A液:1.27	330	330	35	8.1
	B液:1.08				
	混合液:1.21				

3. 塩分吸着型エポキシ樹脂の用途

塩分吸着型エポキシ樹脂の用途は、ひび割れ注入材として適用する場合、塩害環境下におけるRC構造物のひび割れ先行型のひび割れ注入材とし、また、断面修復工法として適用する場合、プライマー及び鉄筋防錆剤とした。ひび割れ注入材への適用イメージを図-2に、またプライマー及び鉄筋防錆剤への適用イメージを図-3に示す。

塩分吸着型エポキシ樹脂の各用途における試験を通じた鉄筋腐食抑制効果は後の章にて後述する。

4. 塩分吸着型エポキシ樹脂の塩分吸着効果

(1) 試験及び供試体概要

セメントペースト中の塩化物イオンに対する、塩分

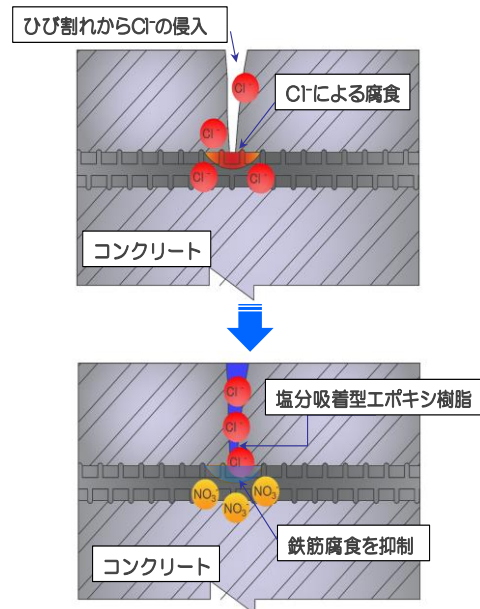


図-2 ひび割れ注入材への適用イメージ

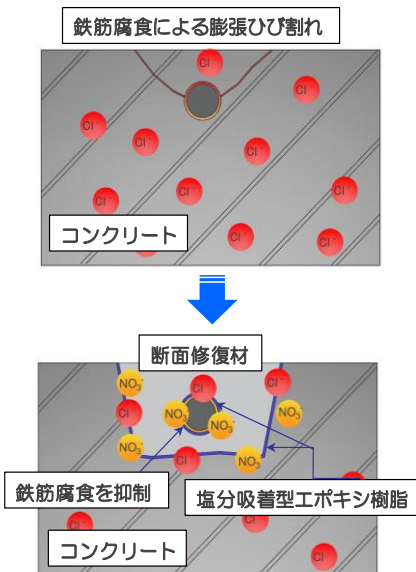


図-3 プライマー及び鉄筋防錆剤への適用イメージ

吸着型エポキシ樹脂の吸着効果について検証を行った。

検証方法は、塩分を含有するセメントペースト硬化体にHEPを打継いだ後、塩化物イオン (Cl⁻) の移動と吸着を促す所定の養生期間を経て、電子線マイクロアナライザ (以下EPMAと記す) によりHEPが吸着する塩化物イオン (Cl⁻) のClと、放出する硝酸イオン (NO₃⁻) を構成するNの移動の可視化を行った。図-4に供試体作製フローチャートを示す。

(2) 試験結果

ClのEPMAによるマッピング結果を図-5に示す。また、(a) は23℃の養生槽で45日養生を行った供試体、(b) は60℃の養生槽でさらに1か月間養生を行った供試体を

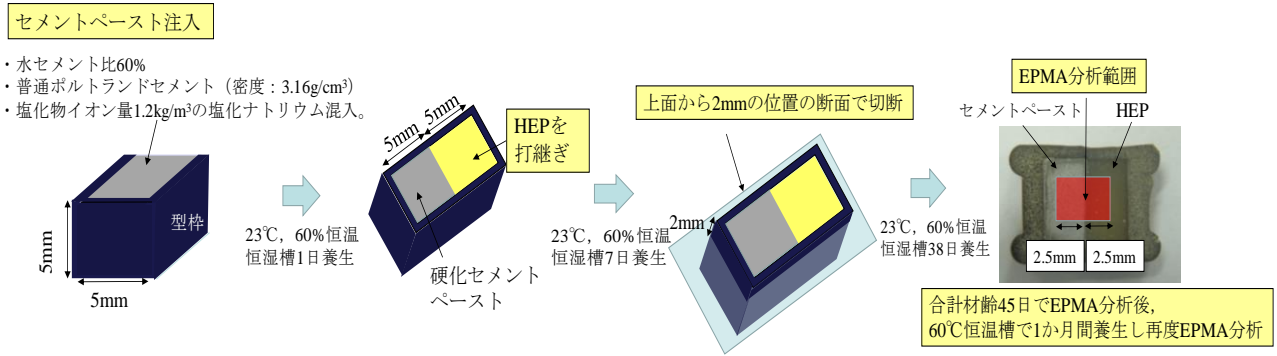
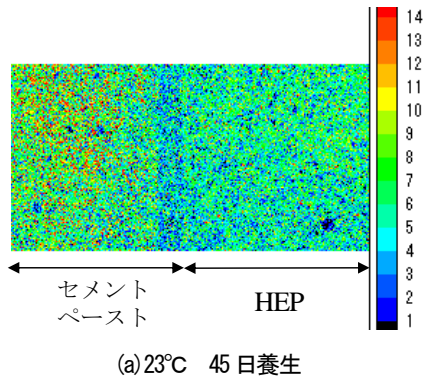


図-4 供試体作製フローチャート

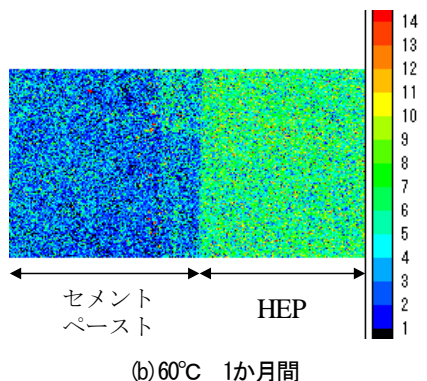
示し、図中の左側がセメントペースト、右側がHEPを示す。

図-5より、(a)においては塩化物イオンの変化は観られなかった。図中でHEPにClが検出されているのは、HEP中のEPに固定化された塩化物イオンが含まれていることによる。(b)はセメントペースト中の塩化物イオンがHEPの方へ移動したことが分かる。これはHEPがセメントペースト中の塩化物イオンを吸着したものと考えられる。NのEPMA結果を図-6に示す。(a)と(b)を比較すると、(b)はHEP領域における窒素イオン量が減少し、セメントペースト領域の窒素イオン量が増加していることが分かる。これはHEPが塩化物イオンを吸着し、それに伴って硝酸イオンの放出、すなわち窒素イオンを放出したことによる増加減少と考えられる。

以上より、セメントペースト中の塩化物イオンに対し



(a) 23°C 45日養生



(b) 60°C 1か月間

図-5 ClのEPMA結果

て、塩分吸着型エポキシ樹脂の、塩分吸着ならびに硝酸イオンの放出が確認された。

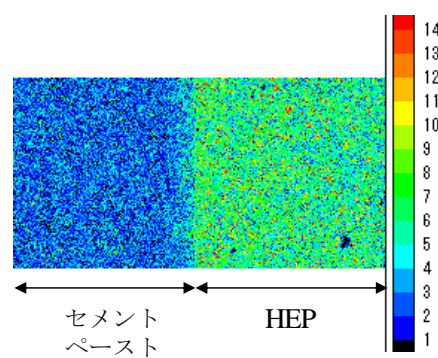
5. 塩分吸着型エポキシ樹脂のひび割れ注入材としての鉄筋腐食抑制効果の検証

ての鉄筋腐食抑制効果の検証

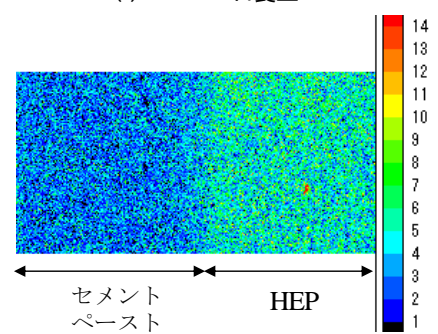
(1) 試験及び供試体概要

塩害環境下における、ひび割れ先行型のひび割れがある鉄筋コンクリート模擬供試体に対して、塩分吸着型エポキシ樹脂をひび割れ注入し、供試体の分極抵抗と自然電位の測定によって鉄筋腐食抑制効果を検証した。

供試体は、直径100mm、高さ200mmのVP塩ビ管を型



(a) 23°C 45日養生



(b) 60°C 1か月間

図-6 NのEPMA結果

表-2 コンクリート配合

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

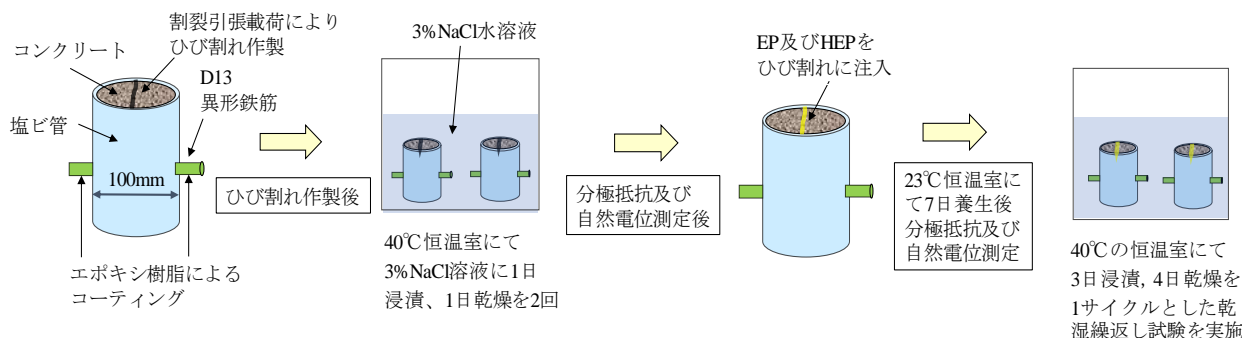


図-7 供試体作製フローチャート

棒とし、長さ 150mm の異形鉄筋 D13 を、塩ビ管の高さ中央位置に水平に設置し、コンクリートを打設した。コンクリートの配合を表-2 に示す。

供試体は、脱型を行わず 28 日間空中養生した後、割裂引張荷重により、鉄筋の直角方向に 0.7~1.0mm のひび割れを発生させた。ひび割れを発生させた供試体は、40°C の恒温室にて、3% の塩化ナトリウム水溶液に、1 日浸漬、1 日乾燥を 2 回行った。その後、供試体の自然電位を測定し、ASTM C 876 の飽和硫酸銅基準で示される、-350mv より卑の値によって鉄筋の腐食を確認した後、EP 及び HEP をひび割れに注入した。また、樹脂の硬化養生として、23°C の恒温室にて 7 日間養生を行った。供試体作製フローチャートを図-7 に示す。

(2) 試験方法及び評価方法

試験は、40°C の恒温室にて、3% の塩化ナトリウム水溶液に 3 日浸漬、4 日乾燥を 1 サイクルとした乾湿繰返し試験とし、表-3 に示す各試験ケースそれぞれ N=3 の供試体にて試験した。

表-3 試験ケース

試験ケース
注入無し
EP
HEP

評価は、鉄筋の腐食状況を推定できる供試体の分極抵抗と自然電位とした。分極抵抗は、10kHz~1mHz の範囲で設定した交流インピーダンス法により測定し、また自然電位は、照合電極として飽和銀塩化銀電極により測定した。

(3) 試験結果

図-8 に分極抵抗の結果を示す。注入無しは、13 サイクルまで 20kΩ・cm² 前後の値を示した。EP は、注入無しと比較すると、分極抵抗値は高い傾向となり、また、注入後に分極抵抗値が増加し、13 サイクルまでほぼ 50kΩ・cm² 前後の値で推移した。HEP は、注入後から大きく分極抵抗値が増加し、13 サイクルまで 130~150kΩ・cm² の値を示した。HEP と EP を比較すると、HEP は高い分極抵抗値が得られた。これは、HEP の塩分吸着剤による効果と考えられ、ひび割れ注入時に、鉄筋及びひび割れ部のコンクリートの塩化物イオンを吸着し、鉄筋の腐食を抑制したものと考えられる。

図-9 に飽和硫酸銅換算の自然電位の結果を示す。注入無し及び EP は、サイクル数が多くなるにつれて自然電

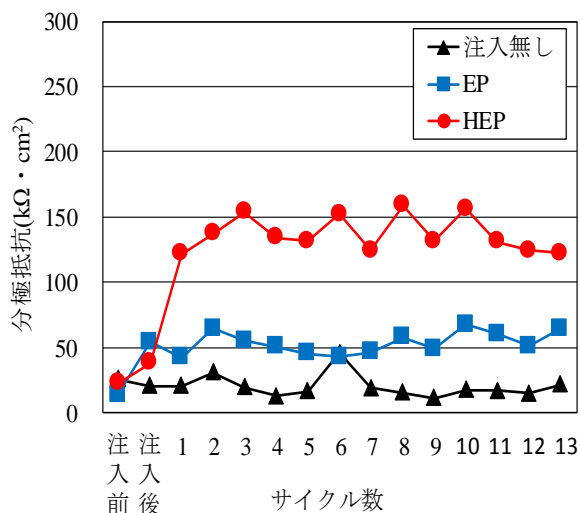


図-8 分極抵抗測定結果

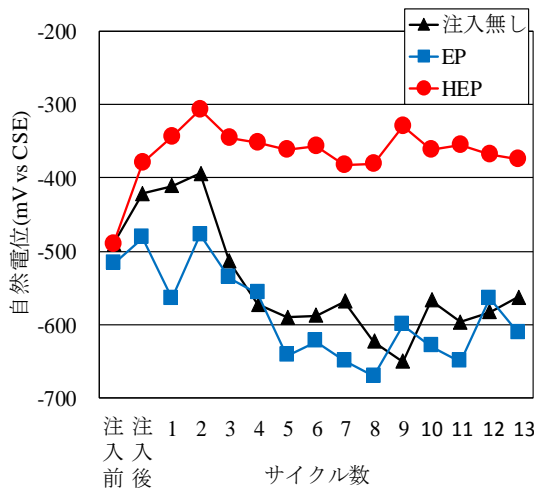


図-9 自然電位測定結果

位は卑の傾向となった。HEPは注入後から自然電位が貴となり、サイクル数を重ねても-350mv程度で推移した。これに関しても、HEPの塩分吸着効果によって鉄筋の腐食が抑制されたと考えられる。

6. 塩分吸着型エポキシ樹脂のプライマー及び鉄筋

防錆剤としての鉄筋腐食抑制効果の検証

(1) 試験施工概要

塩分吸着型エポキシ樹脂の、断面修復工法のプライマー及び鉄筋防錆剤適用時における鉄筋腐食抑制効果を、試験施工によって検証した。

試験施工を行った構造物は、昭和60年代に竣工され、供用およそ30年が経過する、RCセグメントによって施工された共同溝である。RCセグメントのシール材の老朽化により海水が浸入し、塩害劣化を引き起こしている。

断面修復工法を行った試験箇所は、コンクリートの浮きが発生している箇所を選定し、そのコンクリートを鉄筋裏まではつき取った後、HEPを鉄筋及びはつきり面のコンクリートに0.25kg/m²塗布し、断面修復材にて埋め戻した。試験箇所及びコンクリートはつきり完了状況、HEPの塗布完了状況を写真-1及び写真-2、写真-3に示す。また、はつきり取ったコンクリート片の塩化物イオン量を測定したところ、5.68kg/m³であった。

(2) 測定及び評価方法

評価は、自然電位とし、測定は断面修復箇所の鉄筋直上の5点とした。測定点を写真-4に示す。自然電位を測定する照合電極は、飽和硫酸銅電極を用いた。

測定は、断面修復工法の施工完了翌日に測定した値を初期値とし、また、施工後4週、6週、2ヶ月、4ヶ月経過時に行った。



写真-1 試験箇所



写真-2 コンクリートはつきり完了状況



写真-3 HEPの塗布完了状況



写真-4 自然電位測定点

(3) 試験結果

自然電位の平均値の結果を図-10に示す。初期値は-400mv程度の値となり、鉄筋の腐食状態を示す-350mv以下の値となった。4週経過時から自然電位は貴の値を示し、2ヶ月経過時まで-350mv程度の値となったが、4ヶ月経過時は-300mvより貴の値を示し、塩分吸着型エポキシ樹脂の鉄筋腐食抑制効果が得られた。

7. おわりに

エポキシ樹脂に塩分吸着剤を添加した塩分吸着型エポキシ樹脂の塩分吸着効果、また、ひび割れ注入材や、プライマー及び鉄筋防錆剤として適用した場合における、鉄筋腐食抑制効果について確認した。

なお、本稿の塩分吸着型エポキシ樹脂は、【ハイブリッドエポキシ樹脂】として、NETIS登録（HK-170005-A）されている材料である。

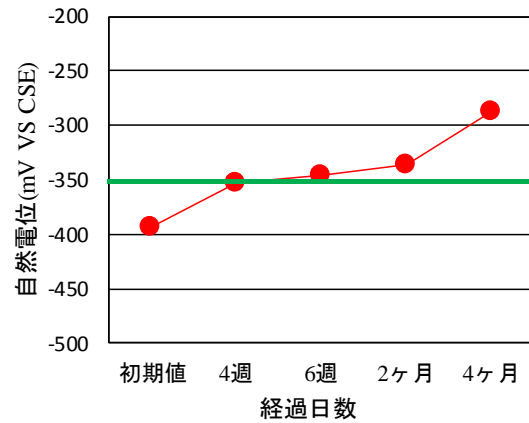


図-10 自然電位測定結果

謝辞：本稿作成にあたり、写真などのデータの提供を頂きました。ご協力頂いた方々に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学会：コンクリート診断技術’12[基礎編]，pp.16-20，pp.162，2012