

# 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) の性能及び適用 事例について

千賀 年浩<sup>1</sup>・山内 匡<sup>2</sup>

<sup>1</sup>日本国土開発 (株) 土木事業本部技術部 技術開発グループ (〒107-8466東京都港区赤坂4-9-9)

<sup>2</sup>日本国土開発 (株) 土木事業本部技術部 技術開発グループ (〒107-8466東京都港区赤坂4-9-9)

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、また塩害劣化した鉄筋コンクリートの補修材として適用することによる鉄筋腐食抑制効果を、暴露試験及び試験施工によって検証した。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、「塩分吸着型エポキシ樹脂」をひび割れ注入材や断面修復工法のプライマー及び鉄筋防錆材として適用した場合、鉄筋の分極抵抗値は増加し、自然電位は貴の傾向となり、鉄筋腐食抑制効果を有することが確認された。

キーワード エポキシ樹脂、塩害、ひび割れ、鉄筋腐食、塩分吸着剤、補修

## 1. はじめに

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

このような塩害による劣化や再劣化は、近年問題視され様々な対策が講じられている。その対策の一つとして、亜硝酸リチウムや塩分吸着剤を用いた補修材が開発されている。これらの材料は、無機系材料が用いられる、断面修復材等に添加され多く活用されている。しかし、無機系材料のみならず、補修材として多く使用される有機系材料を用いた活用が可能となれば、塩害対策として更なる展開が期待される。例えば、ひび割れ注入材や断面修復工法のプライマー、また床版防水等である。一般にひび割れ注入材は塩害対策としては選択されない。しかしながら、ひび割れ注入材に塩分吸着剤を添加することで塩害対策にも適用可能となり、かつ、ひび割れ追従性も期待される。また、断面修復材のプライマーであれば、接着性の確保と同時に塩害対策も講じられる可能

性がある。

このような背景のもと、有機系材料としてエポキシ樹脂に着目し、エポキシ樹脂に塩分吸着剤を添加した「塩分吸着型エポキシ樹脂」の開発を行ってきた。既往の研究において、「塩分吸着型エポキシ樹脂」をひび割れ注入材として用いることによる、鉄筋腐食抑制効果を室内試験によって確認している。

本稿では、「塩分吸着型エポキシ樹脂」の塩分吸着効果、また塩害劣化した鉄筋コンクリートの補修用途別に適用した鉄筋腐食抑制効果を、暴露試験及び試験施工によって検証した結果を述べる。コンクリートの初期欠陥の一つである温度ひび割れなどのひび割れ先行型ひび割れの補修には、「ひび割れ注入材」を適用し、塩分がコンクリート中に浸透して鉄筋が腐食する腐食先行型ひび割れの補修には、断面修復工法における「プライマー及び鉄筋防錆材」を適用した。それぞれの適用イメージを図-1及び図-2に示す。

## 2. 塩分吸着型エポキシ樹脂の構成材料

### (1) 塩分吸着剤

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

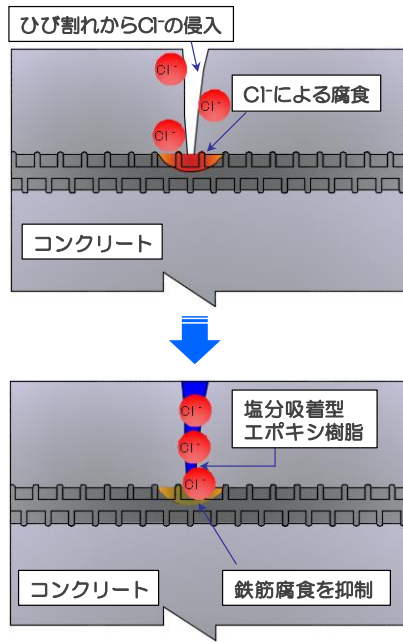


図-1 ひび割れ注入材への適用イメージ

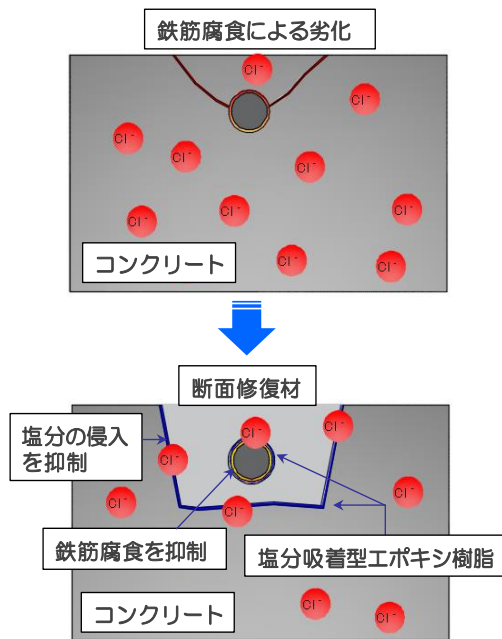


図-2 プライマー及び鉄筋防錆材への適用イメージ

本稿では、この陰イオンのイオン交換性能を向上させるため、層状複水酸化物の結晶子サイズを10nm程度に小さく調整し、また、その層間には工業的に利用しやすい塩化物イオンとのイオン交換がされる、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )を担持させたものを塩分吸着剤として用いた。

層状複水酸化物の塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )の吸着及び硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )の放出イメージを図-3に示す。

(2) エポキシ樹脂及び塩分吸着型エポキシ樹脂

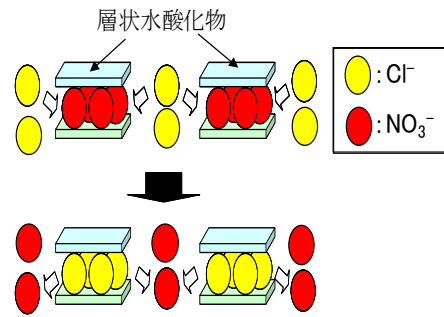


図-3 層状複水酸化物のイオン交換イメージ

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を用いた。また、塩分吸着型エポキシ樹脂は、上述のエポキシ樹脂の質量に対し、塩分吸着剤を20%置換したもの(以降、“HEP”と記す)である。なお、本HEPは、ひび割れ注入材としては、JIS A 6024「建築補修用注入エポキシ樹脂」の硬質形低粘度形冬の規格を満たし、鉄筋防錆材としては、NEXCO 構造物施工管理要領の「鉄筋防錆材の性能照査」の規格を満足している。HEPの性状を表-1に示す。

表-1 HEPの性状

性状 樹脂	比重	粘度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ; 23°C)	引張強さ ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )	接着強さ(標準条件)
				( $\text{N}/\text{mm}^2$ )
HEP	1.21	330	35	8.1

3. 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( $\text{Cl}^-$ )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( $\text{Cl}^-$ )の $\text{Cl}$ と、放出する硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )を構成する $\text{N}$ 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

$\text{Cl}$ のEPMAによるマッピング結果を図-5に示す。また、(a)は23°Cの養生槽で45日養生を行った供試体、(b)は60°Cの養生槽でさらに1か月間養生を行った供試体を示し、図中の左側がセメントペースト、右側が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 $\text{Cl}$ が検出されているのは、HEP中のエポキシ樹脂に固定化された塩化物イオンが含

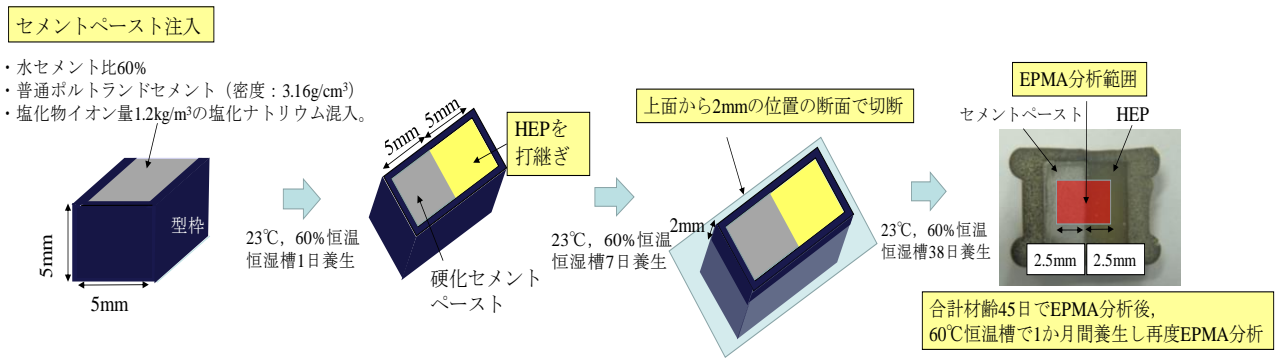
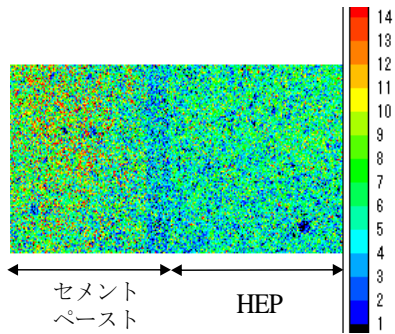
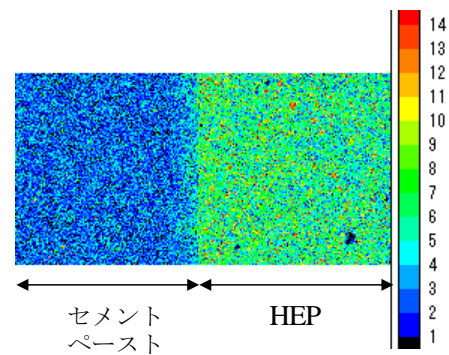


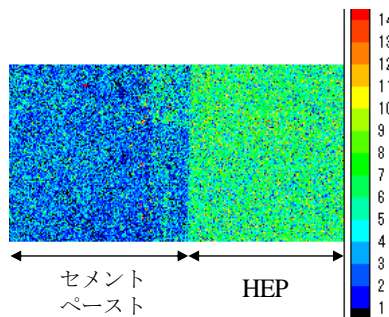
図-4 供試体作製フローチャート



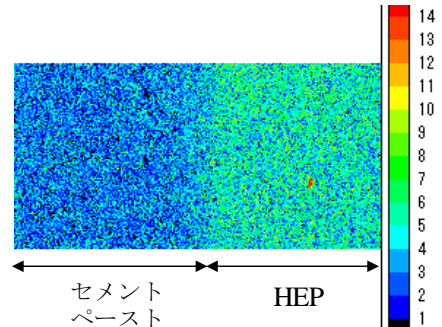
(a) 23°C 45日養生



(a) 23°C 45日養生



(b) 60°C 1か月間



(b) 60°C 1か月間

図-5 ClのEPMA結果

図-6 NのEPMA結果

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。

#### 4. ひび割れ注入材として適用した場合の鉄筋腐食抑制効果の検証

##### (1) 試験概要及び供試体

ひび割れ先行型ひび割れを有する鉄筋コンクリートを模擬した供試体を一定期間暴露し、内部の鉄筋に腐食が発生し始めた後、塩分吸着型エポキシ樹脂を注入し、その鉄筋腐食抑制効果を供試体の分極抵抗と自然電位の測定によって検証した。

供試体は、直径100mm、高さ200mmのVP塩ビ管を型枠とし、長さ150mmの異形鉄筋D13を、塩ビ管の高さ中央に水平に設置し、コンクリートを打込んだ。コンクリートの配合を表-2に示す。コンクリート打込み後、

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 <sup>3</sup> )				スランブ (cm)	空気量 (%)
				W	C	S	G		
普通ポルトランドセメント	20	50	44	145	290	832	1052	8.0	5.0

脱型を行わず型枠のまま気中で 28 日間養生した後、割裂引張荷重により鉄筋の直角方向にひび割れを発生させた。ひび割れを発生させた 3 検体の供試体のひび割れ幅を表-3 に示す。

表-3 供試体のひび割れ幅

供試体NO.	NO.1	NO.2	NO.3
ひび割れ幅 (mm)	0.2	0.35	0.6

供試体は、後述する暴露試験場にて暴露させ、供試体中の鉄筋の分極抵抗及び自然電位を測定し、ASTM C 876 の飽和硫酸銅基準で 90%以上の確率で腐食と判定される、-350mv より卑の値を示したことによって鉄筋腐食の可能性がみられた後、HEP をひび割れに注入し、再度暴露を継続した。供試体の作製概要を図-7 に示す。

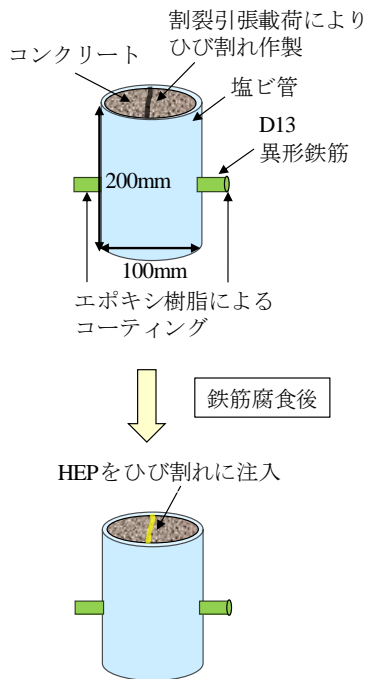


図-7 供試体作製概要図

(2) 暴露試験

暴露試験は、北海道増毛町にある暴露試験場にて実施した。暴露試験場は日本海に面し、常時塩分が飛来する環境にある。暴露試験場の位置及び状況を、図-8 に示す。



図-8 暴露試験場位置図

暴露試験場の飛来塩分量は、土研法により 2015 年 10 月から 1 年間調査した結果、12.0mg/dm<sup>2</sup>/day であった。また、コンクリート標準示方書に示される式を用いたコンクリート表面塩化物イオン濃度は 11.4kg/m<sup>3</sup> であった。示方書に示される汀線付近 9.0 kg/m<sup>3</sup> の値よりも高く、暴露試験場は厳しい塩害環境下にあることがわかる。

また、暴露試験場の気温を測定した結果、2016 年 1 月の日平均気温は-3.4℃、8 月は 22.5℃であった。

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

(3) 測定方法

自然電位は照合電極として飽和銀塩化銀電極を用い、分極抵抗は 10kHz~1mHz の範囲で設定した交流インピーダンス法によって測定した。

供試体の測定は、暴露試験前に 1 回実施し、暴露試験中は半年毎に実施した。

(4) 試験結果

図-9 に供試体 3 検体の飽和硫酸銅換算による自然電位の測定結果を示す。暴露前は、3 検体とも-100mv 程度の値を示していたが、暴露試験開始後は、自然電位は卑の傾向となり、暴露 6 ヶ月目では NO.1 と NO.2 は-300mv 程度の値を示した。また、NO.3 は鉄筋腐食の可能性のある-350mv より卑の-420mv の値を示した。NO.3 は、ひび割れ幅が 0.6mm と大きく、より多くの塩分が速く鉄筋に到達し、鉄筋が腐食したものと推察される。3 検体とも-350mv より卑の値を示した暴露 1 年目において、ひび割れに HEP を注入した。暴露試験場は厳しい塩害環境下であるため、ひび割れ幅が 0.2mm の比較的小さい場合においても鉄筋が腐食する結果となった。ひび割れ

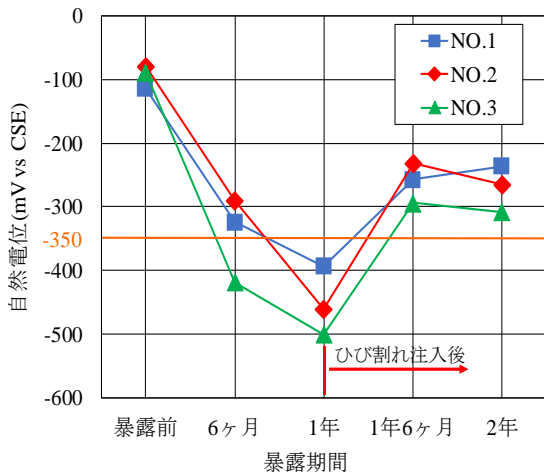


図-9 自然電位測定結果

注入後となる暴露1年6ヶ月目は、3検体とも自然電位は貴の値となり、鉄筋腐食の可能性がある-350mvより貴の値を示した。暴露2年目では、3検体とも自然電位は暴露1年6ヶ月目とほぼ同程度の値を示し、自然電位は維持されていた。

図-10に供試体3検体の分極抵抗の測定結果を示す。3検体の供試体は、暴露前は10000kΩ・cm<sup>2</sup>前後の値を示したが、暴露試験実施後は、分極抵抗が低下し、暴露6ヶ月目は200kΩ・cm<sup>2</sup>程度、暴露1年目は20kΩ・cm<sup>2</sup>前後の値を示した。これは、図-9の自然電位と同様の傾向となり、鉄筋の腐食によるものと推察される。

ひび割れ注入後となる暴露1年6ヶ月目は、3検体とも分極抵抗値は増加し、200kΩ・cm<sup>2</sup>程度の値を示した。また、暴露2年目は、暴露1年6ヶ月目の分極抵抗値と同程度の値となり、これらに関しても自然電位と同様の結果となった。これは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。

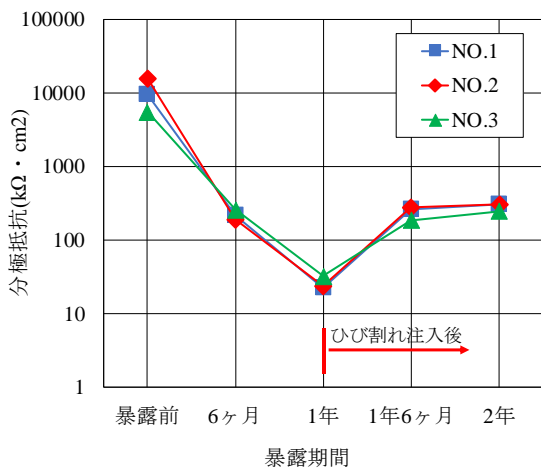


図-10 分極抵抗測定結果

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

### (1) 試験概要

塩分吸着型エポキシ樹脂を、断面修復工法のプライマー及び鉄筋防錆材として適用した試験施工を実施し、鉄筋腐食抑制効果を自然電位の測定によって検証した。

### (2) コンクリート構造物

試験施工を行った鉄筋コンクリート構造物は、昭和60年代に竣工され、供用およそ30年が経過する、シールドセグメントによって施工された洞道である。シールド材の劣化によって、セグメントのピース間及びリング間の面、ならびに継手ボックスから海水が浸入し、塩害による劣化が生じていた。また、既に補修がされている箇所についても再劣化が生じていた。

### (3) 試験箇所

試験箇所は3箇所とし、コンクリートの浮きが発生していた劣化部、ひび割れが発生していた再劣化部、また比較として健全部においても試験箇所として選定した。劣化部及び再劣化部の状況を写真-1及び写真-2に示す。



写真-1 劣化部の状況



写真-2 再劣化部の状況

### (4) 施工概要

断面修復工法は、縦250mm×横350mmの断面とし、コンクリートを鉄筋裏まではつき取った。劣化部におい

て、はつり取ったコンクリートの塩化物イオン量は、 $5.7\text{kg/m}^3$ であった。

コンクリートをはつり取った後の鉄筋については、劣化部は全面に錆が発生し、一部断面欠損が生じていた。また、再劣化部においても全面に錆が発生しており、健全部に関しては、部分的に錆が発生している状態であった。鉄筋はディスクサンダーとワイヤーブラシを併用した2種ケレンを施した。

ケレン後、測定に必要となるリード線を鉄筋に設置し、その後、はつり取ったコンクリート面及び鉄筋に HEP を  $0.25\text{kg/m}^2$  塗布した。HEP の塗布後の状況を写真-3 に示す。

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

### (5) 測定方法

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

鉄筋の測定は、断面修復後翌日に 1 回実施し、その後 4 週、6 週、2 ヶ月、4 ヶ月、8 ヶ月、1 年、1 年 3 ヶ月経過時に実施した。

### (6) 試験結果

図-11 に 5 点平均による自然電位の測定結果を示す。劣化部では、施工直後は  $-450\text{mv}$  程度の値を示したが、時間経過とともに自然電位は貴の傾向となり、施工後 2 ヶ月目では、鉄筋腐食の可能性のある  $-350\text{mv}$  より貴の値となった。施工後 4 ヶ月目には自然電位が  $-400\text{mv}$  程度に低下したものの、施工後 8 ヶ月目から 1 年 3 ヶ月目においては、 $-200\text{mv}$  程度を示し、自然電位は高い値となった。これは、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。

再劣化部は、施工直後  $-400\text{mv}$  程度の値を示したが、劣化部と同様に、自然電位は貴の傾向となり、施工後 4 ヶ月目では  $-350\text{mv}$  を超える結果となった。さらに、施工後 1 年 3 ヶ月目においては、 $-150\text{mv}$  程度と、劣化部と同様に自然電位は高い値を示した。

健全部は、施工直後の  $-300\text{mv}$  からその後、時間経過による自然電位の変化はみられなかった。健全部であるため、鉄筋の HEP の塩分吸着は行われず、施工後の状態を維持したものと推察される。

これら 3 箇所の比較から、塩害で劣化した箇所の断面修復工法に、塩分吸着型エポキシ樹脂のプライマーおよび鉄筋防錆材を塗布することにより、補修後の鉄筋の腐食を抑制する効果があることが確認できた。

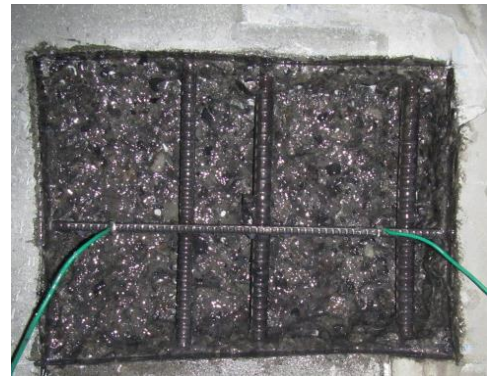


写真-3 HEP 塗布後の状況

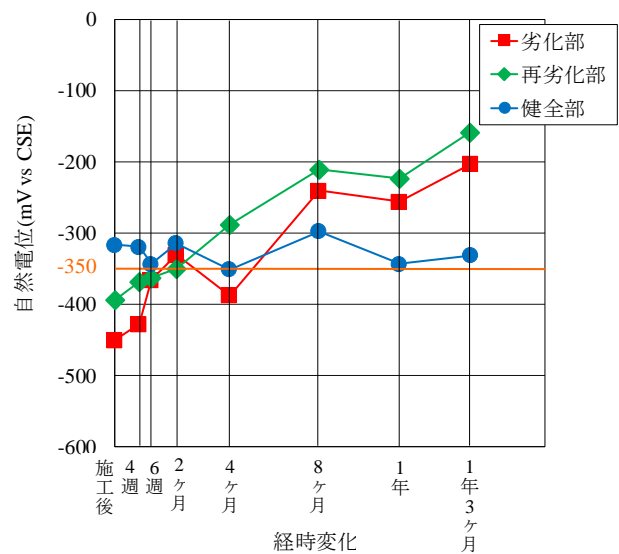


図-11 自然電位測定結果

## 6. 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材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。

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