

## イオン交換樹脂を混入したグラウトの塩化物拡散に関する実験的研究

中日本高速道路株式会社 正会員 工博 ○真田 修  
埼玉大学大学院 正会員 工博 睦好 宏史  
埼玉大学大学院 工博 Luan Yao

Abstract : Chloride-induced corrosion is a serious durability problem for prestressed concrete (PC) structures. In particular, some ducts containing prestressing tendons were not fully filled by grout, so filling up the ducts is necessary for the repair. However, after the filling up, tendons may continue to corrode due to the residual chloride. In this study, the objective is to develop a new repair grout which is capable of removing the residual chloride at the surface of tendons. In the grout, ion-exchange resin (IER), which can absorb chloride ions, is preliminarily mixed. To investigate its effect, in the test, sodium chloride was spread at the surface of steel bars. Then, IER mixed grout was cast around the steel bars. After curing, the amount of chloride ions in the grout, and the amount of anions absorbed by IER were analyzed using potentiometric titration and capillary electrophoresis, respectively. The result shows that IER mixed grout can absorb chloride ions from the surface of the steel bars effectively.

Key words : Ion exchange resin , Chloride attack , Grout, Prestressing tendon, Total chloride content

### 1. はじめに

近年、塩害地域に位置し、供用後数十年経過するプレストレストコンクリート構造物(以下、PC 構造物)では、耐久性の劣化が著しいものもある。特に、建設当時に生じてしまったグラウト未充填箇所は、PC鋼材の耐久性が所定の期間まで保たれないなど懸念されている。イオン交換樹脂(以下、IER)は、元来水処理技術の過程で広く使われており、近年、モルタルに混入した場合の塩化物拡散特性が明らかにされてきたところである。本研究では、グラウト未充填部を模擬した空間に塩化ナトリウム(以下、NaCl)を付与した鋼材を設置した供試体を作成し、塩害を受けた PC 鋼材を模擬した。この供試体に IER を混入したグラウトを打設して、塩化物の拡散状況を定量的に検証すること、および IER に吸着した全陰イオンを測定することにより、グラウトに混入させた IER による塩化物の拡散効果を論じるものである。

### 2. 既往の知見および実験の概要

既往の研究<sup>1),2)</sup>では、先に塩化物が含有されたモルタルへ IER 混入モルタルを貼り付けることによる除塩特性が、また、既往の研究<sup>3)</sup>では、IER混入モルタルが鋼材の腐食度に与える影響が自然電位の測定により明らかにされており、IER のコンクリート構造物補修材料への混和剤としての有効性が示唆されている。そこで、本研究はこの IER が持つ塩化物イオンの吸着特性を PC グラウトの再注入へ応用できないものかとの着眼により計画されたものである。

本実験は、グラウト未充填・不良箇所が塩害を受けた場合の補修を想定したものである。未充填・不良箇所に IER を事前に混入させたグラウトを注入することにより、塩害の進展を遅延させる特性を持たせることを主眼・目的としている。具体的な実験内容の主なPC鋼材の表面に付着存在する塩化物が IER 混入グラウト側へ拡散する現象を塩化物量の分析により定量把握すること、および遠心分離により、IER に吸着した全陰イオンを定量把握することである。

## 2.1 電位差滴定法による塩化物量の定量

### (1) 使用材料および配合

表-1に示方配合を示す。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、練混ぜ水および養生水には、カートリッジ純水器により精製された純水を使用した。また、水セメント比(w/c)は45%とし、IERの体積混入率の種類は0%、3%、5%の3種類とした。本研究で使用したIERの基本的な物性を表-2に示す。

表-1 グラウトの示方配合 (kg/m<sup>3</sup>)

構成材料 IERの体積混入率	水	セメント	IER
0%	587	1,305	0
3%	570	1,266	35
5%	558	1,239	58

表-2 使用したIERの基本的な物性

母体構造	スチレン系
分類	強塩基性・ゲル形
官能基	-N≡(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 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) 供試体

供試体の種別・要因を表-3に示す。鋼材は、異形棒鋼(D10mm)1本を配置したケースと磨き丸鋼(φ6mm)3本を束ねたケースの2ケースとした。磨き丸鋼を3本束ねた理由は、実用化されているPC鋼線等のように表面積が比較的大きくなる状態を簡易的に模擬したかったためである。また、鋼材への塩化物の付与についての要因は、NaClを付与していないケース、10%NaCl溶液、25%NaCl溶液、NaCl固体のそれぞれを使ったケースとし、NaClの付着方法は、鋼材に直接的に塗るケース、鋼材に巻き付けたガーゼに浸み込ませるケース、飽和溶液を塗った後に熱風乾燥するケース、水溶性のりを塗って接着させるケース、「飽和溶液を塗る+乾燥」を繰り返すケースの各ケースとした。図-1および図-2に供試体図を示す。シースを模擬するためポリプロピレンシートを丸めたもので鋼材をまきつけ、木材合板はポリプロピレンシートに接する内側のものにはφ30mmの孔を、外側のものには鋼材の太さと同径の孔を明けている。なお、グラウトの水分やNaCl溶液が漏出することを防止するため、パテで隙間を詰めた。練り混ぜの手順は、まずセメントとIERを混ぜて60秒間空練りし、純水を加えた後に60秒間練り混ぜ、容器に付着したものをかき落とした後にさらに60秒間練り混ぜた。この後、グラウトは鋼材とシースの間に打設し、1日間の養生後に脱型した。脱枠後の養生方法は、グラウト内部の状態(水の供給がなく外気に晒されない)に近づけるため供試体を密閉容器内で保存した。

### (3) 塩化物量分析用の試料作製および定量の方法

養生期間終了後、供試体を粉砕した。粉砕には鉄乳鉢を使用して約5mm以下に粉砕した後、粉砕用ミルを使って微粉砕し150μm以下の粒子へ整え密封して保存した。また、鋼材表面に付着していたグラウトは、鋼材に与えたNaClと接触していたことを考慮しIERによる塩化物の拡散とは無関係であるものと考え、エタノールを染み込ませた綿棒で丁寧にNaClをふき取った。塩化物量の分析は「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法(JCI-SC4法)」<sup>4)</sup>に準拠して行った。

表-3 供試体の種別・要因

供試体	条件	鋼材	NaCl 付着方法	NaCl 付着量(g)
A1	NaCl 無し	異形棒鋼 D10mm 1本	—	0.0
B1	NaCl10%溶液	同上	塗る	0.013
B2	NaCl25%溶液	同上	鋼材にガーゼ巻き付け NaCl25%溶液を塗る	0.53
C1	NaCl 固体 <sup>※1</sup>	同上	飽和溶液を塗り, 熱風乾燥 <sup>※1</sup>	0.15
C2	NaCl 固体	磨き丸鋼 φ6mm 3本	鋼材に水溶性のりを塗り, NaClを(固体)を接着	0.80
C3	NaCl 飽和溶液	同上	NaCl 飽和溶液を使い「塗る+ 乾燥」繰り返し	0.25 <sup>※2</sup>

※1 NaCl 溶液を塗りドライヤーで熱風乾燥させたため鋼材表面には固体の NaCl が存在している

※2 さびも含まれる量

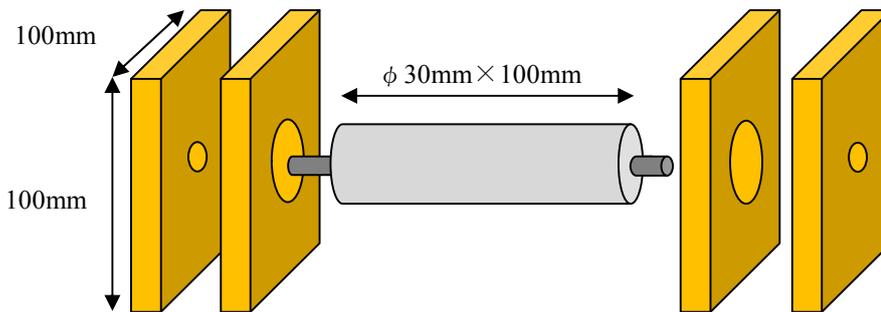


図-1 異形棒鋼を用いた供試体図

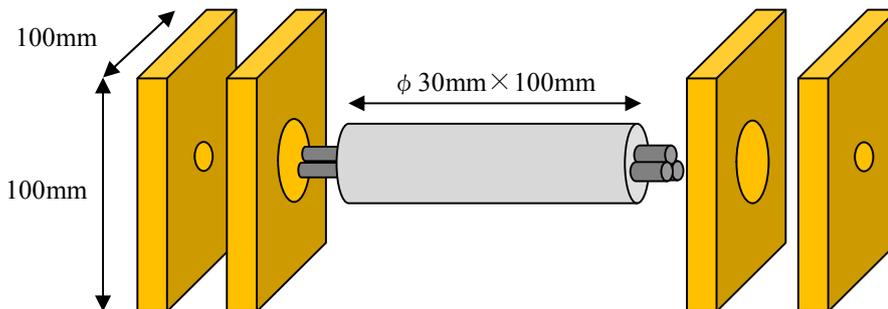


図-2 磨き丸鋼 3本を束ねた鋼材を用いた供試体図

## 2.2 IER 含有硬化グラウト中の IER に吸着した陰イオンの定量

### (1)使用材料および配合

使用材料および配合は, 2.1(1)と同様とし, 硬化後に 2.1(3)と同様な手法で微粉末試料として作製し, 遠心分離によって IER を回収した。回収された IER に吸着された陰イオンを脱着し定量するという内容で, キャピラリー電気泳動法を用いて各陰イオンを定量することとした。

### (2)分離方法

遠心分離に用いる試薬, 装置, 器具を図-3に示す。分離作業の手順は, ①遠沈管に粉末試料を 10.0g 採取する, ②クロロホルムを遠沈管に 50ml 加え, ふたをした後軽く振る, ③遠心分離機に上下左右対称となるよう, 遠沈管を 2 本又は 4 本取り付ける,



図-3 遠心分離機



図-4 分離された試料

④速度 2000rpm で 10 分間回転させる, ⑤静かに遠沈管を取り出し上澄み (IER 及びクロロホルム) をサンプル瓶に移し, 沈殿したグラウトはアルミホイルに広げてクロロホルムを十分に乾燥させる, ⑥上澄みをガラス繊維ろ紙を設置した漏斗に流し込み, IER を濾別する, ⑦ろ紙上の回収樹脂をサンプル瓶に移し, クロロホルムを除去するために, デシケーターを用いて質量が変化しなくなるまで真空乾燥する, ⑧乾燥後の回収された IER の質量を量る, 計 8 ステップとした。分離後の試料を図-4に示す。

### 3. 実験内容

#### 3.1 塩化物量の定量

本研究では、塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法による分析を行い、用いた試薬は硝酸銀溶液 (0.01mol/L) および硝酸溶液 (1mol/L), 装置は電位差滴定装置, 吸引濾過装置, ポンプ, 吸引濾過瓶などである。定量の手順は以下のフローとした。(図-5参照)

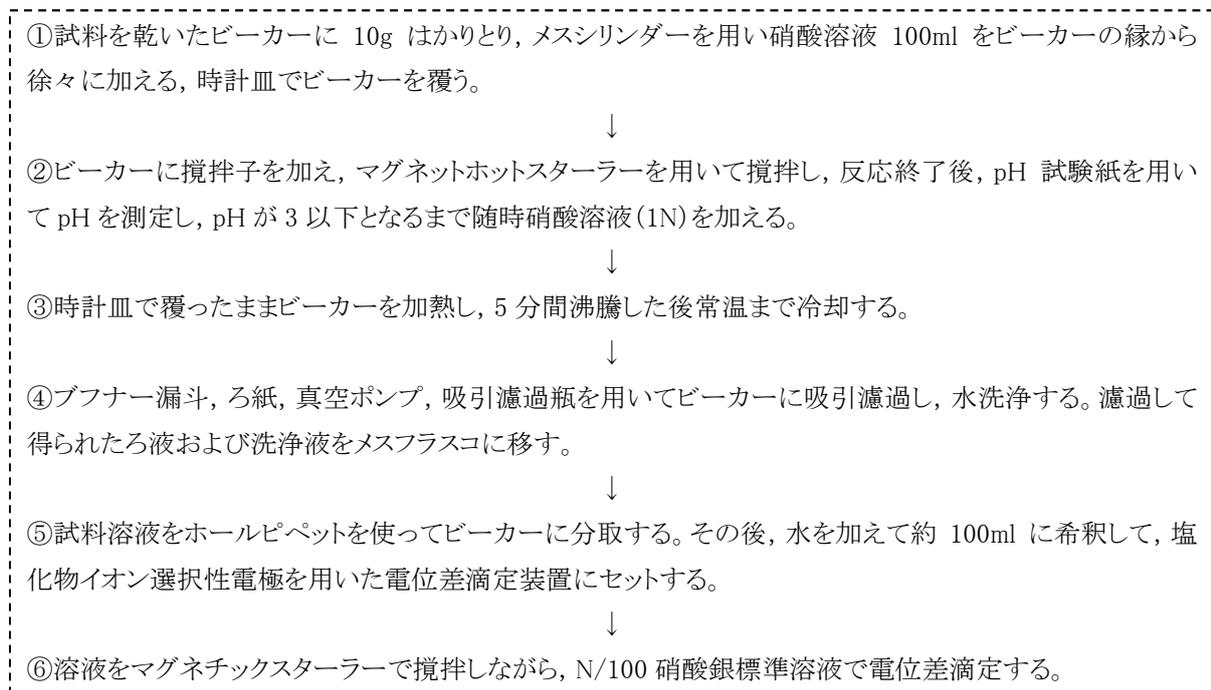


図-5 塩化物量の定量手順フロー

#### 3.2 硬化グラウト中の IER に吸着した陰イオンの定量

IER に吸着された全陰イオンの定量には水酸化ナトリウムを試薬として使用し, 定量作業は以下の 4 ステップで進めた。①回収された IER をサンプル瓶に移し, 水酸化ナトリウム溶液 (1N) 50ml を縁から徐々に加える, ②そのまま水酸化ナトリウム溶液に 1 週間浸漬し, 1 日 1 回程度サンプル瓶を振る, ③ブフナー漏斗およびろ紙, 真空ポンプ, 吸引濾過瓶を用いてサンプル瓶に吸引濾過し, 水でよく洗浄する, ④キャピラリー電気泳動法にて溶液中の全陰イオンを定量する。

### 4. 実験結果

#### 4.1 電位差滴定法による塩化物

図-6~11に IER の混入率ごとの全塩化物量の測定結果を示す。供試体 B2 では, 少量の NaCl を鋼材に付与した供試体 B1 との比較において, IER の体積混入率が 0% および 3% のケースでは鋼材にガーゼを巻き付けた影響によって, より多くの水分が鋼材の表面に存在するため, 濃度勾配による塩化物イオンの拡散が活発であり, グラウト部への拡散が早められたものと考えられる。ただし, 同じ材齢 56 日時点において, IER の体積混入率が 5% のケースではこのような傾向がみられていないため, より長期的な養生期間を確保した上での全塩

化物量を定量し、比較することが必要だと考えられる。

供試体C1ではIERの体積混入率の増加に伴って全塩化物量が増加する傾向が、材齢の違いを問わず見られた。供試体C2は、比較的 NaCl が多いパターン(表-3参照)であるため、全塩化物量が比較的大きい結果となったが、IERの体積混入率 3%の場合と 5%の場合とでは全塩化物量の違いはごくわずかとなった。供試体C3は、材齢 28 日から 56 日にかけて、濃度勾配による拡散により全塩化物量が大きくなったものと考えられる。NaCl 溶液を磨き丸鋼に塗ることによって、塩化物の一部が腐食生成物の発生に使われた可能性があるため、IER混入グラウトへ拡散した塩化物は、供試体C1や供試体C2と比べて、供試体C3 では比較的小さい結果となったものと考えられる。また、供試体 A1 では NaCl を付与していないにもかかわらず IER の混入率に応じて全塩化物量が増加しているが、これは、複数回使用した型枠の表面に NaCl が残存していたままこの供試体を作製してしまった可能性があることを示しているものと考えられ、今後改善していく必要性を認識している。

さらに、全塩化物量の結果を NaCl の付着量との関係から考察すると、図-7と図-8との比較により NaCl の付着量が約41倍に対して全塩化物量は約3倍増加するという結果が得られた。

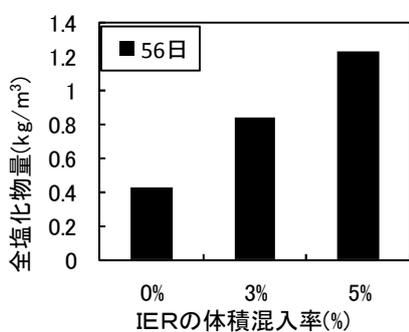


図-6 供試体 A1

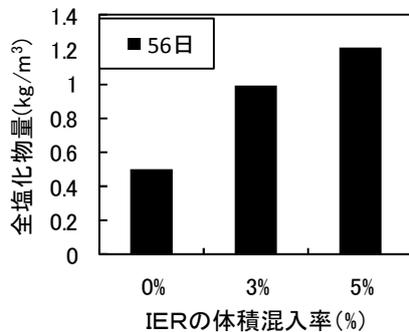


図-7 供試体 B1

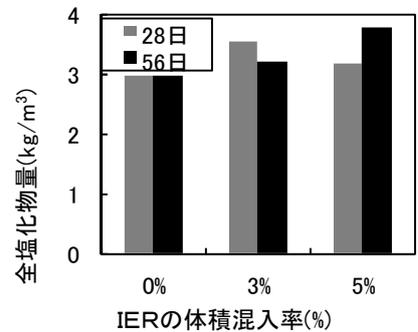


図-8 供試体 B2

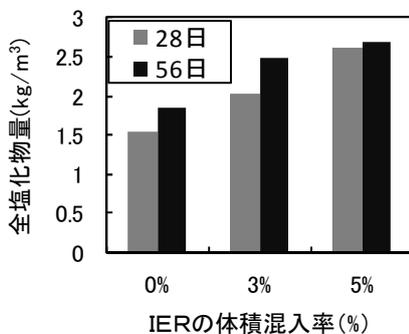


図-9 供試体 C1

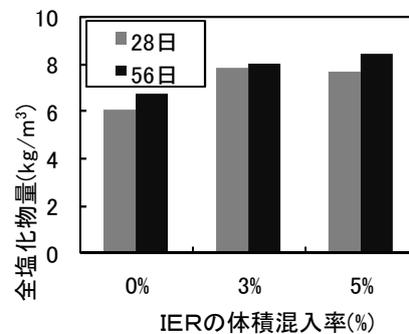


図-10 供試体 C2

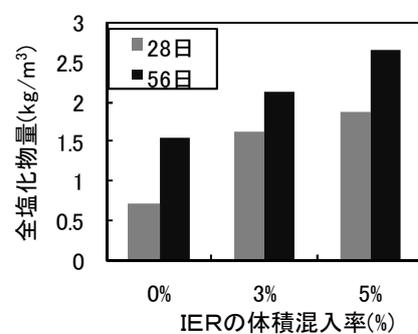


図-11 供試体 C3

#### 4.2 硬化グラウト中の IER に吸着した陰イオン

表-4に、測定結果を示す。NaCl を付着させていない場合および比較的薄い溶液を塗った場合では、硫酸イオンの方が塩化物イオンよりも多く検出され、固体の NaCl を鋼材に付与した供試体では塩化物イオンの方

表-4 全陰イオンの測定結果および IER の総交換容量に対する割合

供試体	硫酸イオン(mg/L)	塩化物イオン(mg/L)	全陰イオン(mg/L)	IER の交換割合(%)
A1	210	170	380	0.05
B1	230	92	322	0.04
B2	280	290	570	0.07
C2	84	340	424	0.05
C3	190	190	380	0.05

が硫酸イオンよりも多く検出される結果となった。また、全陰イオン量は、表-2で示す IER の総交換容量 1.25eq/L ( $660 \times 1.25 = 825\text{g/L}$ ) のうちの 0.04%~0.07% に相当することが明らかとなった。

## 5. まとめ

本研究から得られた知見としては以下のとおりである。

- (1) 鋼材に NaCl を付着させない供試体との比較では、より多くの塩化物が IER 混入グラウトに存在することが、全塩化物量の定量により明らかとなった。
- (2) 鋼材にガーゼを巻き付けた上から NaCl 溶液を塗り、その周囲を IER 混入グラウトで打設した場合、IER 混入グラウトの打設直後から、濃度勾配による塩化物イオンの拡散が生じやすく、IER の塩化物イオン吸着特性を上回る拡散が生じているものと考えられる。
- (3) 鋼材に NaCl の固体を付与する手法として飽和溶液を塗って熱風乾燥させて付着させる条件下では、グラウトに混入させる IER の体積混入率の増加に伴い IER 混入グラウトの全塩化物量が増加すること、および材齢の長期化に伴い全塩化物量が増加することが明らかとなった。
- (4) 鋼材に NaCl の固体を付与する手法として水溶性のりを使って付着させる条件下では、材齢 56 日ではグラウトに混入させる IER の体積混入率の増加に伴い IER 混入グラウト中の全塩化物量が増加することが明らかとなった。
- (5) 遠心分離により回収した結果から、鋼材に NaCl を付着させない場合および NaCl10%溶液を付着させた場合では元来セメントに含まれている硫酸イオンが塩化物イオンよりも多く IER に吸着されていることが明らかとなった。
- (6) 遠心分離により回収した結果から、鋼材に NaCl25%溶液を付着させた場合、固体を付着させた場合では、元来セメントに含まれている硫酸イオンよりも塩化物イオンの方がより多く IER に吸着されていることが明らかとなった。
- (7) 今後、IER 混入グラウトを注入する前後で鋼材の腐食速度にどのような変化が起きているのかを検証する必要性があり、グラウトの充填部と未充填部との境界で生じる可能性があるマクロセル腐食に関しての IER の影響を検証していく必要性がある。

## 6. 謝辞

本研究の推進にあたり、理工学部 4 年生の齋藤君(当時)、文殊工学医学研究所の角田博士、オルガノ株式会社の山中氏、伊藤氏からは貴重かつ多くの専門的なご指導・ご助言をいただいた。ここに感謝の意を表す。

## 参考文献

- 1) 藤井隆史, 綾野克紀, 坂田憲次: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) 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, pp.123-134, 2013
- 3) 真田修, 井上喜仁, 角田敦, 睦好宏史, イオン交換樹脂混入モルタルの塩化物拡散特性および鋼材腐食度に与える影響, 第 22 回プレストレストコンクリートの発展に関するシンポジウム論文集, pp.229-234, 2013
- 4) 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, pp.106-126, 2004