

論文 新規な防せい性混和材を用いたポリマーセメントモルタルの基礎的性質

渡辺 宗幸*1・飯野 将広*2・齋藤 俊克*3・出村 克宣*4

要旨: 新規な防せい性混和材としての塩化物イオン固定化材を用いてポリマーセメントモルタルを調製し、その基礎的性質について、従来から使用されている亜硝酸型ハイドロカルマイトを混和した場合との比較検討を行っている。その結果、塩化物イオン固定化材を用いたポリマーセメントモルタルの硬化時間、長さ変化、曲げ及び圧縮強さ及び中性化に対する抵抗性については、亜硝酸型ハイドロカルマイトを混和したものと同等程度の性能を発揮すること、塩化物イオン浸透に対する抵抗性については、亜硝酸型ハイドロカルマイトを用いた場合よりも優れていることを見出している。

キーワード: 塩化物イオン固定化材, 硬化時間, 長さ変化, 強さ, 中性化深さ, 塩化物イオン浸透深さ

1. はじめに

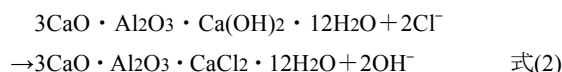
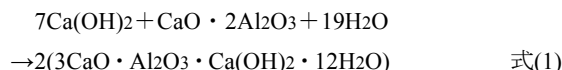
海岸地域のような塩害環境下の鉄筋コンクリート建造物は、飛来塩分の浸透により早期に鉄筋が腐食し、かぶりコンクリートのひび割れや剥落を生じ易い¹⁾。また、道路の凍結しやすい寒冷地では、凍結防止剤として使用される塩化ナトリウムや塩化カルシウムによって道路路床版が著しく劣化する¹⁾。このような塩害劣化した鉄筋コンクリート構造物の補修方法としては、亜硝酸塩やアミノアルコールを使用する方法、亜硝酸型ハイドロカルマイトを混入した補修モルタルを使用する方法など、様々な材料・工法が開発されている^{2),3),4)}。しかしながら、亜硝酸塩は、それ自体が塩化物イオンの浸透を抑制する機能を持つものではなく、鉄筋の不動態被膜の再生は期待できても、将来的に塩化物イオンの浸透を抑制することができない。また、亜硝酸型ハイドロカルマイトは、層間に存在する亜硝酸イオンが塩化物イオンとイオン交換し、可溶性塩化物イオンを固定化すると共に、防せい効果をもつ亜硝酸イオンを放出する。しかしながら、亜硝酸型ハイドロカルマイトは、それ自体が層状の水和物であるため嵩が大きく、モルタルに混和すると流動性や寸法安定性に悪影響を及ぼす。盛岡らは、セメント中にCaO・2Al₂O₃を混和することによってハイドロカルマイトが多量に生成して組織がち密化すると共に、塩化物イオンの化学的な固定化にも寄与することを見出しており^{5),6),7)}、CaO・2Al₂O₃は塩害対策用補修材料に混和する新規な防せい性混和材として期待されている。

本研究では、塩害対策用補修材料としての既調合ポリマーセメントモルタルの開発を目的に、新規な防せい性混和材である、CaO・2Al₂O₃系混和材（以下、塩化物イ

オン固定化材と称する）及び従来から使用されている亜硝酸型ハイドロカルマイトを混入したポリマーセメントモルタルを調製し、それらの基礎的性質について検討している。

2. 塩化物イオン固定化材の作用機構と実験概要

コンクリート中に含まれる塩化物イオンには、鉄筋の腐食を引き起こす可溶性塩化物イオンと、鉄筋の腐食には直接関わりのない固定化塩化物イオンとがある。一方、モノサルフェート型水合物は塩化物イオンをはじめとする各種の陰イオンを3CaO・Al₂O₃・CaCl₂・12H₂O（フリーデル氏塩）のような複塩として固定化して無害化することが知られている。盛岡らは、ポルトランドセメント中に塩化物イオン固定化材を混和した場合、式(1)によってハイドロカルマイトが多量に生成し、それが塩化物イオンを固定化する能力に優れることを見出した⁵⁾。さらに、式(2)に示すように、塩化物イオン固定化材を混和することにより生成するハイドロカルマイトは、塩化物イオンをフリーデル氏塩として化学的に固定化し、鉄筋腐食の原因となる可溶性塩化物イオン量を減少させることができる⁷⁾と報告されている⁷⁾。



このように塩化物イオン固定化材は、セメントに混和

*1 オバナヤ・セメンテックス（株） 修士（工学）（正会員）

*2 日本大学大学院 工学研究科建築学専攻（学生会員）

*3 日本大学 工学部建築学科助教 博士（工学）（正会員）

*4 日本大学 工学部建築学科教授 工博（正会員）

することで hidrocalumite を多量に生成するが、その生成時にセメント水和物中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費するため、高炉スラグ微粉末などの混和材と同様に、モルタル組織をち密化して化学的腐食や塩化物イオンの浸透に対する抵抗性を大きく向上させる⁷⁾。

著者らは、この塩化物イオン固定化材を活用した塩害対策用補修材料・工法の開発を目的に、塩化物イオン固定化材を混和して試製したポリマーセメントモルタルの防せい性や補修界面におけるマクロセル腐食抑制の可能性について検討し、その有用性を明らかにしてきた^{8),9)}。

本研究では、塩化物イオン固定化材を用いたポリマーセメントモルタルの基礎的性質としての硬化時間、長さ変化、曲げ及び圧縮強さ、中性化及び塩化物イオン浸透に対する抵抗性について、従来から使用されている亜硝酸型 hidrocalumite を混和したポリマーセメントモルタルと比較検討している。

3. 使用材料

3.1 セメント

セメントとしては、JIS R 5210 (ポルトランドセメント) に規定される早強ポルトランドセメントを使用した。セメントの物理的性質及び化学成分を **Table 1** に示す。

3.2 防せい性混和材

防せい性混和材としては、塩化物イオン固定化材 (CRI) 及び亜硝酸型 hidrocalumite (NHC) を使用した。それらの物理的性質及び化学成分を **Table 2** 及び **Table 3** に示す。

3.3 細骨材

細骨材としては、乾燥けい砂 4 号及び 7 号を 1:1 で混合して使用した。乾燥けい砂の性質を **Table 4** に示す。

3.4 セメント混和用ポリマー

セメント混和用ポリマーとしては、アクリル系再乳化形粉末樹脂を使用した。セメント混和用ポリマーの性質を **Table 5** に示す。

3.5 消泡剤

消泡剤としては、シリコン系粉末消泡剤を、セメント混和用ポリマーに対して 2.5% 添加して使用した。

3.6 増粘剤

増粘剤としては、メチルセルロースを、セメントに対して 0.1% 添加して使用した。

4. 試験方法

4.1 モルタルの調製

セメントと防せい性混和材の混合物を結合材とし、結合材:細骨材=1:3 (質量比)、ポリマー結合材比=10% とし、結合材の 5, 10 及び 15% を防せい性混和材で置換した調合のモルタルを、JIS A 1171 (ポリマーセメント

Table 1 Physical Properties and Chemical Compositions of High-Early-Strength Cement.

| Density (g/cm ³) | Blaine Specific Surface (cm ² /g) | Setting Time (h-min) | | Compressive Strength of Mortar (MPa) | | |
|------------------------------|--|----------------------|-----------|--------------------------------------|------|------|
| | | Initial Set | Final Set | 3d | 7d | 28d |
| 3.14 | 4470 | 1-54 | 2-38 | 47.5 | 56.9 | 67.7 |
| Chemical Compositions (%) | | | | | | |
| MgO | | SO ₃ | | ig. loss | | |
| 2.23 | | 2.85 | | 0.88 | | |

Table 2 Physical Properties and Chemical Compositions of CRI.

| Density (g/cm ³) | Blaine Specific Surface (cm ² /g) | Chemical Compositions (%) | | |
|------------------------------|--|---------------------------|------------------|--------------------------------|
| | | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ |
| 2.96 | 3100 | 23.96 | 0.64 | 67.73 |
| Chemical Compositions (%) | | | | |
| SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | R ₂ O | Total Cl |
| 0.01 | 7.09 | 0.27 | 0.21 | — |

Table 3 Properties of Nitrite-Type Hydrocalumite.

| Appearance | Density (g/cm ³) | Particle Size (μm) |
|--------------|------------------------------|--------------------|
| White Powder | 2.23 | <210 |

Table 4 Properties of Silica Sands.

| Type | Maximum Size (mm) | Density (g/cm ³) | Moisture Content (%) | Water absorption (%) |
|------|-------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|
| No.4 | 1.2 | 2.6 | 0.1 | 0.2 |
| No.7 | 0.3 | 2.6 | 0.1 | 0.2 |

Table 5 Properties of Redispersible Polymer Powder.

| Type of Polymer | Appearance | Average Particle Size (μm) | Glass Transition Point, T _g (°C) | pH of 10% Water Dispersion (20°C) |
|-----------------|--------------|----------------------------|---|-----------------------------------|
| PAE | White Powder | 70 | 8 | 8.3 |

モルタルの試験方法) に準じて、そのフロー値が 170±5 となるように水結合材比を調整して練混ぜ、供試モルタルを調製した。なお、消泡剤及び増粘剤については、外割りで所定量をモルタルに添加している。モルタルの調合を **Table 6** に示す。

4.2 硬化時間

JIS A 1171 に従って、供試モルタルの φ 1mm 針硬化時間を測定し、硬化時間とした。

4.3 供試体の作製

調製したモルタルを寸法 40×40×160mm に成形し、長さ変化試験用として 1d 湿空 [20°C, 80% (RH)] 養生を、曲げ及び圧縮強さ試験用として 1d 湿空養生後、6, 27 及び 90d 乾燥 [20°C, 60% (RH)] 養生を、中性化及び塩化物イオン浸透深さ試験用として 1d 湿空養生後、

Table 6 Mix Proportions of Polymer-Modified Mortar Containing Rust-Inhibiting Admixtures.

| Type of RIA * | Replacement in Binder (%) | Binder : Sand (by mass) | Polymer-Binder Ratio (%) | Water-Binder Ratio (%) | Flow | Bulk Density (kg/L) | Air Content (%) |
|---------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|------|---------------------|-----------------|
| - | 0 | 1 : 3 | 10 | 60.0 | 168 | 2.01 | 17.0 |
| CRI | 5 | | | 60.0 | 170 | 2.01 | 17.0 |
| | 10 | | | 60.0 | 170 | 2.01 | 18.0 |
| | 15 | | | 60.0 | 167 | 2.02 | 14.0 |
| | 5 | | | 61.3 | 168 | 2.01 | 14.5 |
| NHC | 10 | | | 62.5 | 167 | 2.00 | 12.5 |
| | 15 | | | 63.8 | 169 | 2.01 | 17.0 |

Note,*: Rust-Inhibiting Admixture.

27d 乾燥養生をそれぞれ行って供試体を作製した。

4.4 長さ変化試験

JIS A 1171 に準じて、供試体の長さ変化を測定した。

4.5 曲げ及び圧縮強さ試験

JIS A 1171 に準じて、供試体の曲げ及び圧縮強さ試験を行った。

4.6 促進中性化深さ試験

JIS A 1171 に準じて、供試体を促進中性化試験機 [温度：30℃、湿度：60% (RH)、CO₂ 濃度：5%] 中に 28, 56 及び 91d 静置した後の中性化深さを測定した。

4.7 塩化物イオン浸透深さ試験

JIS A 1171 に準じて、供試体を 5% 塩化ナトリウム溶液に 28, 56 及び 91d 浸漬した後の塩化物イオン浸透深さを測定した。

5. 試験結果及び考察

Fig.1 には、防せい性混和材を混入したポリマーセメントモルタルの水結合材比を示す。CRI 混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比は、防せい性混和材置換率にかかわらず一定の値を与える。CRI は、その製法上、セメントと同様にロータリーキルンで焼成して合成されるため、その表面はセラミックス質で、セメントに置換して混和した場合でも、練混ぜ水の増減はほとんど生じないものと考えられる。一方、NHC 混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比は、防せい性混和材置換率の上昇

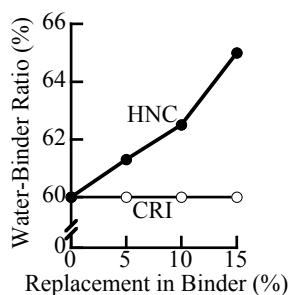


Fig.1 Replacement in Binder vs. Water-Binder Ratio of Polymer-Modified Mortar Containing Rust-Inhibiting Admixtures.

に伴って著しく増大する。前述したように NHC は層状の水和物であるため、その表面積が大きいだけでなく、CRI に比べて密度が小さく嵩張るため、セメントに置換して混和した場合、フロー値を一定とするための練混ぜ水量の著しい増大を招くものと推察される。なお、本論文においては、施工可能なワーカビリティを持つ補修モルタルの強度性状及び耐久性評価という観点から、フロー値一定の調合としている。

Fig.2 には、防せい性混和材を混入したポリマーセメントモルタルの硬化時間を示す。CRI 混入ポリマーセメントモルタルの硬化時間は、防せい性混和材置換率 10% まではほぼ一定の値を与え、15% で若干早くなる傾向にある。一方、NHC 混入ポリマーセメントモルタルの硬化時間は、防せい性混和材置換率 5% で急激に早くなり、防せい性混和材置換率の上昇に伴って遅延する傾向にある。NHC は層状の水和物であり、練混ぜ水を吸水し、練混ぜ直後からモルタルが急激にこぼり始め、モルタルの硬化が早くなるが、防せい性混和材置換率の増加に伴う水結合材比の増大によってモルタルのこぼりが緩やかとなり、防せい性置換率 15% におけるそれは、無置換のそれと同程度に推移する。

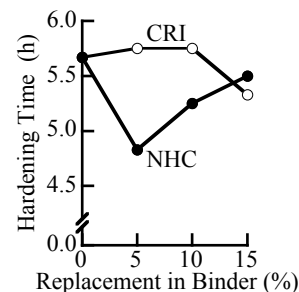


Fig.2 Replacement in Binder vs. Hardening Time of Polymer-Modified Mortar Containing Rust-Inhibiting Admixtures.

Fig.3 には、防せい性混和材を混入したポリマーセメントモルタルの長さ変化を示す。CRI 混入ポリマーセメントモルタルの長さ変化は収縮であり、防せい性混和材置換率が大きいものほど大きくなり、置換率 10% 以上でそ

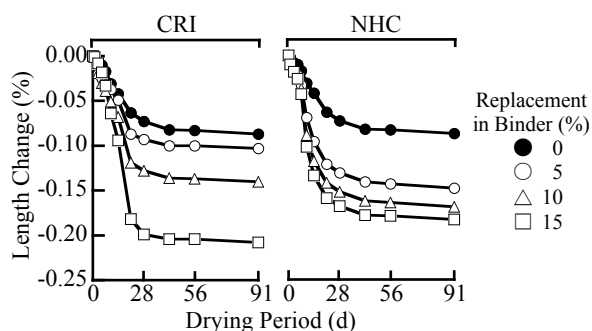


Fig.3 Drying Period vs. Length Change of Polymer-Modified Mortar Containing Rust-Inhibiting Admixtures.

の傾向が顕著で、乾燥材齢 28 日以降、置換率 15% で無置換のそれに比べて 2 倍程度となる。前述の通り CRI は、その混和によりセメント水和物中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消費するため、水和収縮などによる自己収縮が大きくなることによって、長さ変化が増大するものと推察される。NHC 混入ポリマーセメントモルタルの長さ変化も、CRI 混入ポリマーセメントモルタルのそれと同様の傾向を示すが、乾燥材齢 28 日以降、置換率 5% でも無置換のそれに比べて 1.5 倍程度で推移する。NHC はそれ自身が層状化合物であること、その混和による水結合材比が増大することなどと相まって、置換率が小さい場合でも、その長さ変化、換言すれば、乾燥収縮は大きくなるものと考えられる。

Fig.4 及び Fig.5 には、防せい性混和材を混入したポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さを示す。CRI 置換率 15% を除けば、防せい性混和材を混入したポリマーセメントモルタルの各材齢における曲げ及び圧縮強さは、防せい性混和材の種類及び置換率にかかわらず、無置換のそれらに比べて若干低下する程度であり、それらの差異は小さい。既往の研究によれば、CRI の混入による強さ性状は、材齢 28 日以降の長期材齢において、無置換のそれに比べて僅かに改善される⁶⁾。しかしながら、本研究においては、供試体作製初期に湿空養生を行い、その後は乾燥養生としているため、強さ性状を改善させるほど組織構造が密化されていないものと考えられる。なお、CRI 置換率の増加に伴う強さ性状の低下傾向は、圧縮強さに比べて曲げ強さの方が小さく、セメント混和用ポリマーによる曲げ強さの改善効果が発揮されているといえる。

Fig.6 には、防せい性混和材を混入したポリマーセメントモルタルの中性化深さを示す。中性化期間にかかわらず、防せい性混和材を混入したポリマーセメントモルタルの中性化深さは、CRI 置換率 15% を除けば、防せい性混和材置換率の増加に伴って僅かに減少する傾向にある。これは、ハイドロカルマイトが塩化物イオンに限らず炭

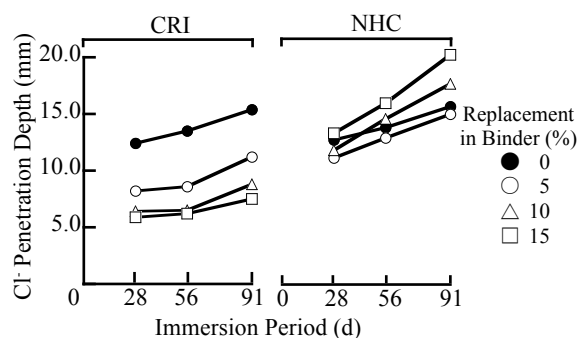


Fig.7 Immersion Period vs. Cl- Penetration Depth of Polymer-Modified Mortar Containing Rust-Inhibiting Admixtures.

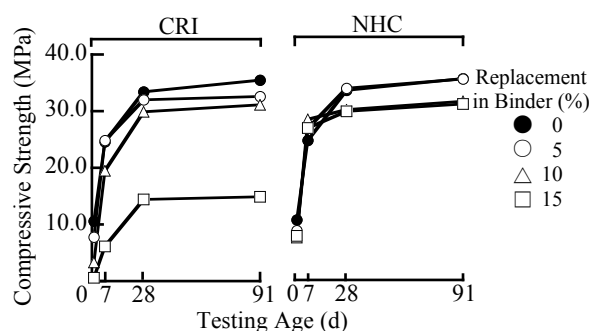


Fig.5 Testing Age vs. Compressive Strength of Polymer-Modified Mortar Containing Rust-Inhibiting Admixtures.

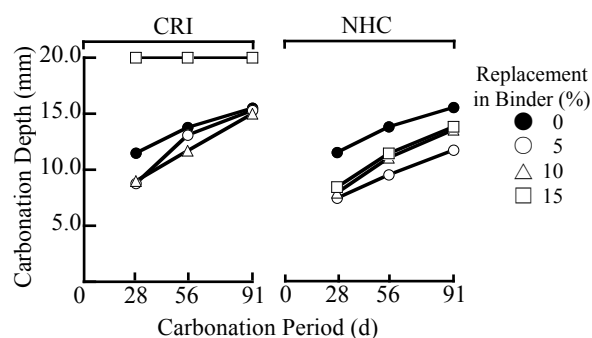


Fig.6 Carbonation Period vs. Carbonation Depth of Polymer-Modified Mortar Containing Rust-Inhibiting Admixtures.

酸イオンの固定化にも寄与するためと考えられる。一方、CRI 置換率 15% では、乾燥養生中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費が著しい^{5),6),7)}ことや、それに伴う自己乾燥が進み、中性化が進行しやすい結合材組成及び構造になっているものと推察される。

Fig.7 には、防せい性混和材を混入したポリマーセメントモルタルの塩化物イオン浸透深さを示す。浸漬期間にかかわらず、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの塩化物イオン浸透深さは、防せい性混和材置換率の増加に伴って減少し、置換率 10% で無置換の約半分程度となる。既往の研究⁷⁾同様、CRI 混入ポリマーセメントモルタルは、無置換のそれに比べて塩化物イオンの浸透を著しく抑制し、塩化物イオンの固定化能力に優れることがうか

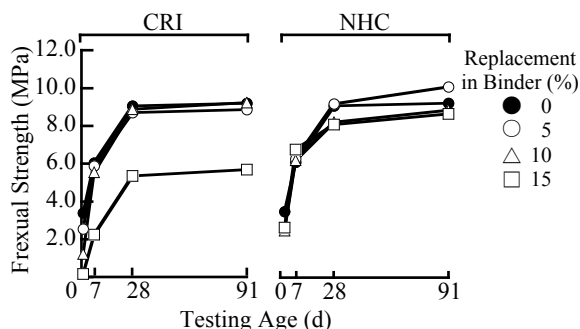


Fig.4 Testing Age vs. Flexural Strength of Polymer-Modified Mortar Containing Rust-Inhibiting Admixtures.

がえる。また、強さ性状や中性化深さが著しく低下した CRI 置換率 15%において、塩化物イオンの浸透深さは最も小さい値を示す。一方、NHC 混入ポリマーセメントモルタルの塩化物イオン浸透深さは、防せい性混和材置換率の増加に伴って増大する傾向にある。NHC は結合水を多くもった水和物であるため、置換率が高くなるとそれに伴って NHC のもつ結晶水が水成分として加えられ、見かけ上、モルタルが多孔化すると考えられる。これに起因して、NHC 混入ポリマーセメントモルタルの塩化物イオン浸透深さは、NHC 置換率の増加に伴って増大しているものと推察される。なお、その置換率にかかわらず、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの塩化物イオン浸透深さは、いずれの浸漬期間においても、NHC 混入のものに比べて小さい傾向にあり、CRI は塩化物イオンの固定化能力に優れた混和材であるといえる。

6. 結論

本研究を結論づければ、次の通りである。

- 1) フロー値一定の調合とした場合、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比は、防せい性混和材置換率にかかわらず一定の値を与えるが、NHC 混入ポリマーセメントモルタルのそれは、防せい性混和材置換率の上昇に伴って著しく増大する。
- 2) CRI 混入ポリマーセメントモルタルの硬化時間は、防せい性混和材置換率 15%で若干早くなる傾向にあるが、NHC 混入ポリマーセメントモルタルのそれは、防せい性混和材置換率 5%で急激に早くなる。
- 3) 防せい性混和材を混入したポリマーセメントモルタルの長さ変化は収縮であり、防せい性混和材置換率が大きいものほど大きくなる。
- 4) 防せい性混和材を混入したポリマーセメントモルタルの各材齢における曲げ及び圧縮強さは、CRI 置換率 15%を除けば、無置換のそれらに比べて若干低下する程度であり、それらの差異は小さい。
- 5) 防せい性混和材を混入したポリマーセメントモル

タルの中性化深さは、CRI 置換率 15%を除けば、防せい性混和材置換率の増加に伴って僅かに減少する傾向にある。

- 6) CRI 混入ポリマーセメントモルタルの塩化物イオン浸透深さは、防せい性混和材置換率の増加に伴って減少し、置換率 10%で無置換の約半分程度となる。一方、NHC 混入ポリマーセメントモルタルのそれは、防せい性混和材置換率の増加に伴って増大する傾向にある。
- 7) 以上のことから、新規な防せい性混和材としての塩化物イオン固定化材 (CRI) については、セメントに対する置換率を 10%以下として用いることによって、硬化時間や長さ変化 (乾燥収縮) 特性、強さ性状、中性化に対する抵抗性を損なうことなく、塩化物イオンの浸透抑制効果に優れた塩害対策用補修材料としての既調合ポリマーセメントモルタルの製造に有用である。

謝辞

本研究を進めるに当たり、塩化物イオン固定化材を電気化学工業 (株) 宮口克一氏より、亜硝酸型ハイドロカルマイトを (株) ジェイアール総研エンジニアリング 立松英信氏にそれぞれご提供いただきました。ここに記して深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 岸谷孝一, 西澤紀昭編: コンクリート構造物の耐久性シリーズ: 塩害 (I), 技報堂出版, pp.89-110, 1986
- 2) 伊部 博, 原 謙治, 越川松宏: コンクリート用塗布型浸透性防錆剤の防錆効果に関する実験, セメント技術年報 40, pp.435-438, 1986.12
- 3) 大濱嘉彦編: 鉄筋コンクリート構造物の劣化対策技術, 株式会社テクノシステム, pp.87-88, 1994
- 4) 立松英信, 高田 潤, 飯島 亨, 工藤輝大, 吉田 敦: 塩化物イオン吸着剤を活用した防錆型補修材および補修工法, コンクリート構造物の補修工法に関するシンポジウム論文報告集, pp.1-6, 1996.10
- 5) 盛岡 実, 田原和人, 山本賢司, 荒木昭俊, 坂井悦郎: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混和したセメントの水和とハイドロカルマイトの生成, 無機マテリアル学会第 117 回学術講演会講演要旨集, pp.140-141, 2008.11
- 6) 田原和人, 山本賢司, 芦田公伸, 盛岡 実: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化能力, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.428-433, 2011.2
- 7) 田原和人, 宮口克一, 盛岡 実, 武若耕司: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混和した種類の異なるセメント硬化体の水

- 和挙動及び塩化物イオン固定化能力, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.427-434, 2012.2
- 8) 飯野将広, 渡辺宗幸, 齋藤俊克, 出村克宣: カルシウム系防せい剤を用いた鉄筋防せいペーストおよび断面修復モルタルの防せい効果, 日本建築学会技術報告集, Vol.19, No.42, pp.403-408, 2013.6
- 9) 飯野将広, 渡辺宗幸, 齋藤俊克, 出村克宣: 異なる長さの棒鋼を埋め込んだ供試体の打継部の長さおよび比率がマクロセル腐食の発生におよぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.1105-1110, 2013