

論文 塩化物イオン固定化材混入ポリマーセメントモルタルの基礎的性質

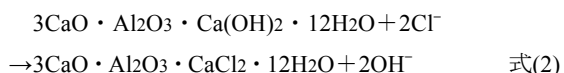
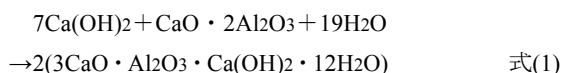
渡辺 宗幸*1・齋藤 俊克*2・出村 克宣*3

要旨: 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、塩化物イオン固定化材混入ポリマーセメントモルタルを調製して、それらの基礎的性質として、硬化時間、長さ変化、曲げ、圧縮及び接着強さ、中性化及び塩化物イオン浸透に対する抵抗性について検討している。その結果、塩化物イオン固定化材のセメントに対する置換率を5または10%とすることで、ポリマーセメントモルタルの持つ硬化時間や長さ変化特性、初期材齢の強さ性状、中性化に対する抵抗性を損なうことなく、優れた塩化物イオンの浸透抑制効果が付与され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、ポリマーセメントモルタル、長さ変化、強さ、塩化物イオン浸透深さ

1. はじめに

新規に開発された塩害対策用混和材料の一つに、カルシウムアルミネートの一種である $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下、塩化物イオン固定化材と称する)がある。塩化物イオン固定化材は、ポルトランドセメント中に混和することで、式(1)に示すように、セメントの水和反応により生成された水酸化カルシウムと反応して hidrocalumite を多量に生成し、高炉スラグ微粉末などの混和材料と同様に、モルタル組織を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^{1),2)}。さらに、生成された hidrocalumite は、式(2)に示すように、セメント硬化体中に浸透した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^{2),3)}。



現在、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 hidrocalumite 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^{4),5),6)}。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 hidrocalumite 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 hidrocalumite 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。

塩化物イオン固定化材は、それ自体が粉末の混和材料であるため、補修材料として多用されている既調合ポリマーセメントモルタルへの添加が容易であるばかりでなく、生成された hidrocalumite は不溶性であるため、塩化物イオンの浸透抑制効果やその無害化作用が長期にわたって持続するものと期待される。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、前述の市販補修材料と比較検討し、その有用性を明らかにしてきた^{7),8),9)}。

本研究では、塩化物イオン固定化材を利用し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開発を目的に、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を調製して、それらの基礎的性質として、硬化時間、長さ変化、曲げ、圧縮及び接着強さ、中性化及び塩化物イオン浸透に対する抵抗性について検討している。

2. 使用材料

2.1 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。

*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 工学部建築学科助教 博士(工学) (正会員)

*3 日本大学 工学部建築学科教授 工博 (正会員)

2.2 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 (Calcium-Based Rust-Inhibitor, 略称: CRI) を使用した。CRI の物理的性質及び化学成分を **Table 2** に示す。

2.3 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 3** に示す。

2.4 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 4** に示す。

2.5 増粘剤

増粘剤としては、メチルセルロース (MC) を、結合材 (セメント+防せい性混和材) に対して 0.1% 添加して使用した。

2.6 消泡剤

消泡剤としては、シリコン系粉末消泡剤 (AF) 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. 試験方法

3.1 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)、ポリマー結合材比を 0, 5, 10 及び 15% 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、増粘剤及び消泡剤については、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 5** に示す。

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	4400	1-41	2-37	48.4	58.0	68.3
Chemical Compositions (%)						
MgO	SO ₃	ig. loss				
1.34	3.06	0.90				

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 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 4 Properties of Redispersible Polymer Powder.

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

Table 5 Mix Proportions of Polymer-Modified Mortars Containing CRI.

Binder : Sand (by mass)	CRI Replacement in Binder (%)	Polymer-Binder Ratio (%)	MC Content (% of Binder)	AF Content (% of Polymer)	Water-Binder Ratio (%)	Flow	Bulk Density (kg/L)	Air Content (%)
1:3	0	0	0.1	—	63.0	171	2.03	18.5
		5				172	2.05	16.5
		10				171	2.04	15.5
		15				169	2.04	15.5
		0				63.0	171	2.03
	5	5		59.5	172	2.04	17.0	
		10		57.5	170	2.03	17.0	
		15		56.5	170	2.04	16.5	
		0		62.5	170	2.03	18.0	
		5		59.0	171	2.03	17.5	
	10	5		58.0	169	2.04	17.0	
		10		57.5	170	2.04	15.5	
		15		57.5	170	2.04	15.5	
		0		62.0	168	2.04	16.5	
		5		58.5	170	2.03	17.5	
15	5	57.5	168	2.04	16.5			
	10	57.0	169	2.04	16.0			

3.2 空気量試験

JIS A 1171 に従って、供試モルタルの空気量を測定した。

3.3 硬化時間

JIS A 1171 に従って、供試モルタルのφ1mm 針硬化時間を測定し、硬化時間とした。

3.4 供試体の作製

(1) 長さ変化試験用

調製した供試モルタルを寸法 40×40×160mm に成形し、1d 湿空 [20℃, 80% (RH)] 養生を行って供試体を作製した。

(2) 曲げ及び圧縮強さ試験用

調整した供試モルタルを寸法 40×40×160mm に成形し、1d 湿空養生後、6 及び 27d 乾燥 [20℃, 60% (RH)] 養生を行って供試体を作製した。

(3) 接着強さ試験用

調製した供試モルタルを、JIS A 5371 (プレキャスト無筋コンクリート製品) に規定される N300 平板に厚さ 10mm になるように塗布し、1d 湿空養生後、6 及び 27d 乾燥養生を行って供試体を作製した。

(4) 中性化及び塩化物イオン浸透深さ試験用

調整したモルタルを寸法 40×40×160mm に成形し、1d 湿空養生後、20d 乾燥養生を行って供試体を作製した。なお、養生終了の 2d 前に、成形時に型枠に接していた寸法 40×160mm の二側面を除く、打込み面を含む四面を、エポキシ樹脂系接着剤でシールした。

3.5 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。

3.6 曲げ、圧縮及び接着強さ試験

JIS A 1171 に準じて、供試体の曲げ、圧縮及び接着強さ試験を行った。

3.7 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 28d 静置した後の中性化深さを測定した。

3.8 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 28d 浸漬した後の塩化物イオン浸透深さを測定した。

4. 試験結果及び考察

Fig.1 には、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比と CRI 置換率の関係を示す。CRI 混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比は、CRI 置換率の増加に伴ってわずかに小さくなる傾向にある。CRI は、セメントと同様に焼成して合成されるため、その表面はセラミックス質であり、また、Table 1 及び Table 2 に示した通り、早強ポルトランドセメントに比べて、その比表面積

が小さく、セメントに置換して混和した場合、一定のフロー値を得るための練混ぜ水量が減少して、水結合材比が低下するものと考えられる。なお、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比は、セメント混和用ポリマーの界面活性作用により、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する。

Fig.2 には、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの空気量と CRI 置換率の関係を示す。CRI 混入ポリマーセメントモルタルの空気量は、ポリマー未混入 (ポリマー結合材比 0%) の場合、CRI 置換率の増加に伴い減少し、ポリマー結合材比 5% では、CRI 置換率の増加に伴い増大する傾向にある。一方、ポリマー結合材比 10 及び 15% のものの空気量は、CRI 置換率 5% で増大するものの、CRI 置換率 10% 以上では減少する。また、いずれの CRI 置換率においても、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの空気量は、ポリマー結合材比の大きいものほど小さい傾向にある。このように、ポリマー結合材比によって CRI 置換率の影響が異なるのは、前述したような CRI の表面形状や比表面積ばかりでなく、Table 5 に示した通り、ポリマー未混入であっても増粘剤が添加されているため空気連行性が大きいこと、消泡剤はセメント混和用ポリマーに対して添加しているため、ポリマー結合材比の増加に伴ってモルタル中の消泡剤量が増大して効果

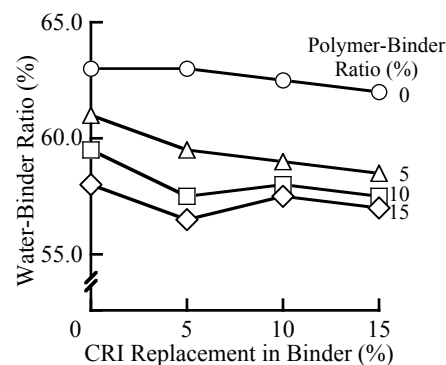


Fig.1 CRI Replacement in Binder vs. Water-Binder Ratio of Polymer-Modified Mortars Containing CRI.

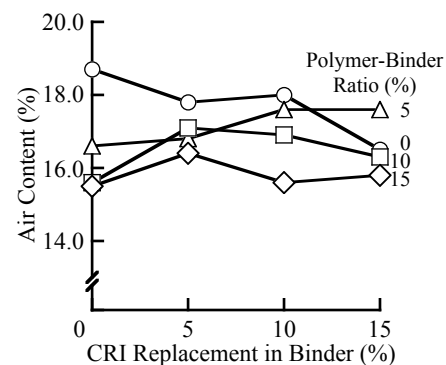


Fig.2 CRI Replacement in Binder vs. Air Content of Polymer-Modified Mortars Containing CRI.

が発揮されること、5%のような小さなポリマー結合材比とした場合には、セメント混和用ポリマーの空気連行性が卓越することなどの相互作用によるためと推察される。

Fig.3 には、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの硬化時間と CRI 置換率の関係を示す。CRI 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硬化時間は、ポリマー結合材比 5%で急激に増大し、ポリマー結合材比の増加に伴って緩やかに増大する傾向にある。なお、それらの硬化時間は、CRI 置換率が増加してもほとんど変化せず、ほぼ一定の値を与える。

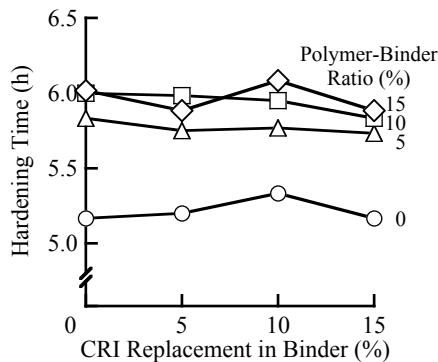


Fig.3 CRI Replacement in Binder vs. Hardening Time of Polymer-Modified Mortars Containing CRI.

Fig.4 には、乾燥期間 28 日における CRI 混入ポリマーセメントモルタルの長さ変化と CRI 置換率の関係を示す。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、CRI 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って増大する傾向にある。CRI は、その混和によってセメント水和物中の水酸化カルシウムを消費するため、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。

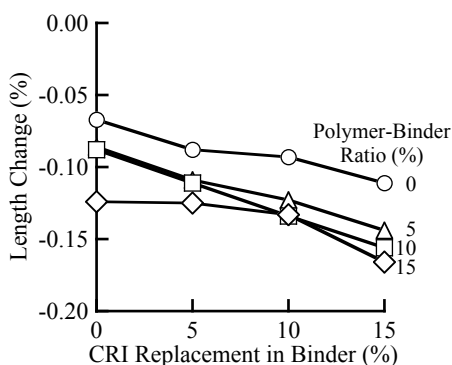


Fig.4 CRI Replacement in Binder vs. Length Change of Polymer-Modified Mortars Containing CRI.

Fig.5 には、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さと CRI 置換率の関係を示す。一部を除いて、材齢 1d の CRI 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、CRI 置換率の増加に伴って減少し、同一 CRI 置換率にお

いては、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する傾向にある。材齢 7d の曲げ強さにおいては、ポリマー結合材比に見合った最適な CRI 置換率が存在するようなデータの分布が認められるものの、材齢 28d においては、CRI 置換率の増加に伴って低下する。しかしながら、材齢 7 及び 28d においては、ポリマー結合材比の増加に伴って著しく増大する。

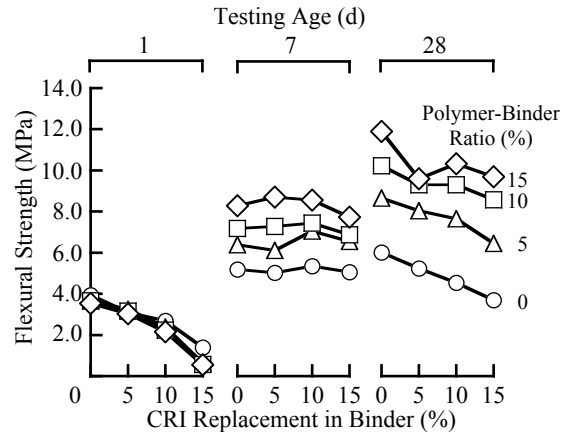


Fig.5 CRI Replacement in Binder vs. Flexural Strength of Polymer-Modified Mortars Containing CRI.

Fig.6 には、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さと CRI 置換率の関係を示す。一部を除いて、材齢 1d における CRI 混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さは、CRI 置換率の増加に伴って低下し、同一 CRI 置換率においては、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する傾向にある。材齢 7 及び 28d の圧縮強さにおいては、ポリマー結合材比の増加に伴って増大すると共に、CRI 置換率 5%で最大値を与え、その後の CRI 置換率の増加に伴って減少する傾向にある。

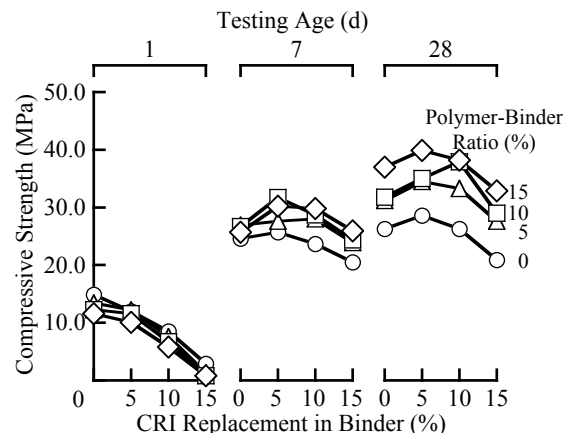


Fig.6 CRI Replacement in Binder vs. Compressive Strength of Polymer-Modified Mortars Containing CRI.

Fig.7 には、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの接着強さと CRI 置換率の関係を示す。材齢及びポリマー結合材比にかかわらず、CRI 混入ポリマーセメントモルタル

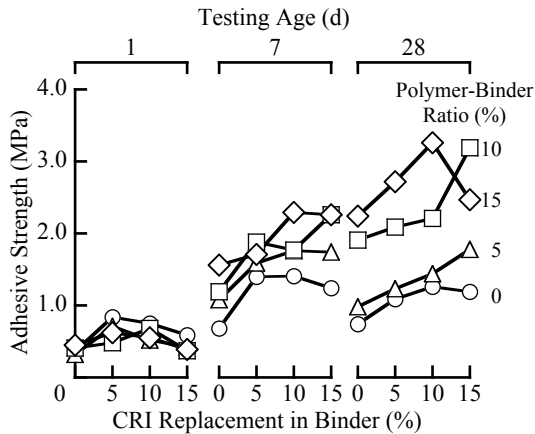


Fig.7 CRI Replacement in Binder vs. Adhesive Strength of Polymer-Modified Mortars Containing CRI.

ルの接着強さは、一部を除いて、CRI 置換率 5 または 10% で最大値を与える傾向にある。材齢 1d においては、ポリマー結合材比の増加に伴ってわずかに低下するが、材齢 7 及び 28d においては、ポリマー結合材比の増加に伴って増大する傾向にある。このように、Fig.5 から Fig.7 に示した CRI 混入ポリマーセメントモルタルの強さ性状において、CRI 置換率によっては、無置換のそれらに比べて低下するものも少なくない。従って、CRI 置換率が大きくなればセメント量が減少すると共に、本研究においては、供試体作製初期に湿潤養生を行い、その後は乾燥養生としているため、CRI 置換率が大きくなっても、強さ改善に寄与する組織構造のち密化をもたらすほどの CRI の反応が生じにくいことが示唆される。しかしながら、セメント混和用ポリマーの混和によって、マトリックス相と骨材界面の接着性改善効果が得られ、水結合材比の低下や連行空気量の減少、ポリマー相の物理的性質などと相まって、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの強さ性状を著しく改善させているものと考えられる。

Fig.8 には、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの中性化深さと CRI 置換率の関係を示す。CRI 混入ポリマーセメントモルタルの中性化深さは、一部を除いて、CRI 置換率が増加するほど大きくなる。CRI は水酸化カルシウムと反応して hidrocalumite を生成しモルタル組織をち密化するものの、本研究では CRI をセメントに置換して混和しているため、その置換率の増加に伴い、アルカリ成分としてのセメント量が減少すると共に、水酸化カルシウムが消費されることにより、中性化深さが大きくなるものと推察される。一方、これらの中性化深さは、ポリマー結合材比が増加するほど小さくなる傾向にあり、セメント混和用ポリマーの混和は、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの中性化に対する抵抗性改善に有効である。

Fig.9 には、CRI 混入ポリマーセメントモルタルの塩

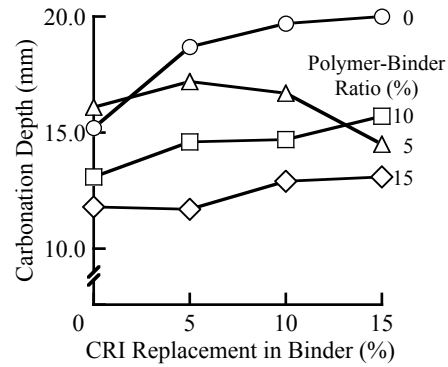


Fig.8 CRI Replacement in Binder vs. Carbonation Depth of Polymer-Modified Mortars Containing CRI.

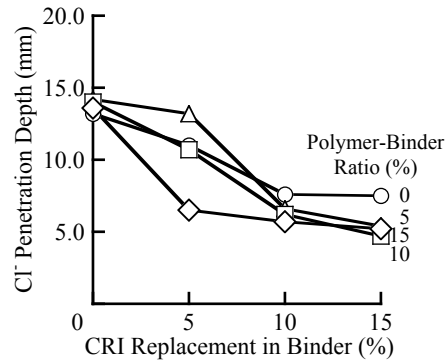


Fig.9 CRI Replacement in Binder vs. Cl⁻ Penetration Depth of Polymer-Modified Mortars Containing CRI.

化物イオン浸透深さと CRI 置換率の関係を示す。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、CRI 置換率及びポリマー結合材比が増加するほど小さくなる傾向にある。塩化物イオン固定化材は、セメントとの反応により、外部から侵入する塩化物イオンを固定化する作用を持つ hidrocalumite を生成してち密化する。また、セメント混和用ポリマーは、モルタルに混和することで、その組織中にポリマーフィルムを形成して、水密性、気密性を向上させる。これらの相乗効果によって、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、CRI 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って著しく減少するものと考えられる。

5. 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、CRI 置換率の増加に伴ってわずかに小さくなり、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する。
- 2) CRI 混入ポリマーセメントモルタルの空気量は、ポリマー結合材比が増加するほど小さくなる。
- 3) CRI 混入ポリマーセメントモルタルの硬化時間は、ポリマー結合材比 5% で急激に増大して、ポリマー

結合材比の増加に伴って緩やかに増大する傾向にあるが、それらの硬化時間は、CRI 置換率が増加してもほとんど変化せず、ほぼ一定の値を与える。

- 4) 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、CRI 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って大きくなる。
- 5) CRI 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ、圧縮及び接着強さは、材齢 1d においては、CRI 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って低下するが、材齢 7 及び 28d においては、ポリマー結合材比の増加に伴って増大し、同一ポリマー結合材比において、最適 CRI 置換率が存在する。
- 6) CRI 混入ポリマーセメントモルタルの中酸化深さは、CRI 置換率が増大するほど大きくなるが、ポリマー結合材比の増加に伴って小さくなる。
- 7) 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、CRI 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って著しく減少する。
- 8) 以上のことから、塩化物イオン固定化材については、セメントに対する置換率を 5 または 10% とすることで、長さ変化（乾燥収縮）特性や初期材齢の強さ性状を損なうことなく、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。

参考文献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 大濱嘉彦編: 鉄筋コンクリート建造物の劣化対策技術, 株式会社テクノシステム, pp.87-88, 1994
- 6) 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, コンクリート建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
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 渡辺宗幸, 飯野将広, 齋藤俊克, 出村克宣: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.256-261, 2014