

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強さ及び塩化物イオン浸透性状

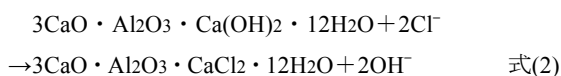
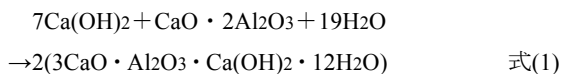
渡辺 宗幸*1・岡田 明也*2・齋藤 俊克*3・出村 克宣*4

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として、ポリマーセメントモルタルに塩化物イオン固定化材を単独、もしくは混和材料を併用して調製し、それらの曲げ強さ、圧縮強さ、塩化物イオン浸透深さ及び見掛けの塩化物イオン拡散係数について検討している。その結果、塩化物イオン固定化材と混和材料とを併用することで、塩化物イオン固定化材を単独使用した場合に比べて、強さ性状が若干低下するものの、優れた塩化物イオンの浸透抑制効果が得られ、見掛けの塩化物イオン拡散係数が著しく改善す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, フライアッシュ, 高炉スラグ微粉末, 塩化物イオン拡散係数

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 hidrocalciumite 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 hidrocalciumite 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 hidrocalciumite 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)}。しかしながら、亜硝酸塩は、それ自身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 hidrocalciumite 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 hidrocalciumite は、それ自身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、それ自身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 hidrocalciumite 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固定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^{6),7),8)}。

他方、フライアッシュや高炉スラグ微粉末などの混和材料による塩化物イオン浸透抑制効果についての研究事例⁹⁾は数多く見られ、補修材料への利用も少なくない。また、近年、これらの混和材料と塩化物イオン固定化材とを比較検討した事例²⁾もみられるが、塩化物イオン固定化材とこれらの混和材料との併用効果についての事例は見当たらない。

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単独、もしくは混和材料を併用して調製したポリマーセメントモルタル

*1 (株) トクヤマ エムテック 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 工学部建築学科専任講師 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)

ルの強さ及び塩化物イオン浸透性状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 5201 (ポルトランドセメント) に規定する早強ポルトランドセメントを使用した。その物理的性質及び化学成分を **Table 1** に示す

2.2 防せい性混和材

防せい性混和材 (Rust-Inhibiting Admixture, 略称: RIA) としては、塩化物イオン固定化材 (Calcium-Based Rust-Inhibitor, 略称: CRI) を、また、市販の防せい性混和材として、亜硝酸型ヒドロカルマイト (NHC) 及び亜硝酸リチウム溶液 (LiNO₂) を使用した。RIA の性質を **Table 2** から **Table 4** に示す。

2.3 混和材

混和材としては、JIS A 6201 (コンクリート用フライアッシュ) に規定するフライアッシュ II 種 (FA) 及び JIS A 6206 (コンクリート用高炉スラグ微粉末) に規定する高炉スラグ微粉末 6000 (BFS) を使用した。混和材の性質を **Table 5** 及び **Table 6** に示す。

2.4 細骨材

細骨材としては、乾燥けい砂の混合品を使用した。細骨材の性質を **Table 7** 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	4490	1-52	3-03	47.4	58.0	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 NHC.

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

Table 4 Properties of LiNO₂.

Appearance	Density (g/cm ³)	LiNO ₂ Content (%)
Light Yellow Liquid	1.16	25.0

2.5 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、JIS A 6203 (セメント混和用ポリマーディスパージョン及び再乳化形粉末樹脂) に規定する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 8** に示す。

3. 試験方法

3.1 モルタルの調製

セメント, RIA 及び混和材の混合物を結合材とし、結合材:細骨材=1:2 (質量比)、防せい性混和材及び混和材は結合材に対して置換または添加するものとし、CRI 置換率を 0, 1, 3, 5 及び 7%, NHC 置換率を 0 及び 11%, LiNO₂ 添加率を 0 及び 10%, 混和材 (FA 及び BFS) 置換率を 0 及び 25%, ポリマー結合材比を 3% としたポリマーセメントモルタルを、JIS A 1171 (ポリマーセメントモルタルの試験方法) に従って、そのフロー値が 150±10 となるように練混ぜ水量を調整して練混ぜ、供試モルタルを調製した。モルタルの調合を **Table 9** に示す。

3.2 供試体の作製

(1) 曲げ及び圧縮強さ試験用

調製した供試モルタルを寸法 40×40×160mm に成形し、2d 湿空 [20℃, 80% (RH)] + 5d 水中 (20℃) + 21d

Table 5 Physical Properties and Chemical Compositions of FA.

Density (g/cm ³)	Blaine Specific Surface (cm ² /g)	Chemical Compositions (%)		
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
2.26	3640	1.8	61.2	26.9
Chemical Compositions (%)				
Fe ₂ O ₃		MgO		ig. loss
5.0		1.1		2.2

Table 6 Physical Properties and Chemical Compositions of BFS.

Density (g/cm ³)	Blaine Specific Surface (cm ² /g)	Activity Index		
		7d	28d	91d
2.91	6320	96	113	117
Chemical Compositions (%)				
MgO	SO ₃	ig. loss	Cl ⁻	
6.31	0.00	0.08	0.004	

Table 7 Properties of Fine Aggregate.

Maximum Size (mm)	Density (g/cm ³)	Moisture Content (%)	Water Absorption (%)
1.2	2.6	0.1	0.2

Table 8 Properties of Redispersible Polymer Powder.

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

Table 9 Mix Proportions of Polymer-Modified Mortars Containing RIA.

Type of RIA	Type of Admixture	Replacement or Additive of RIA in Binder (%)	Binder : Sand (by mass)	Polymer-Binder Ratio (%)	Water-Binder Ratio (%)	Flow	Bulk Density (kg/L)	Air Content (%)
CRI	non	0	1 : 2	3	43.1	146.0	2.17	10.2
		1			43.1	147.0	2.17	9.6
		3			43.1	143.0	2.18	8.7
		5			43.1	145.0	2.15	9.6
		7			43.1	157.0	2.14	11.0
CRI	FA (25%)	0			43.1	149.0	2.13	10.0
		3			43.1	148.0	2.13	9.6
CRI	BFS (25%)	0			43.1	160.0	2.17	8.4
		3			43.1	160.0	2.17	8.4
NHC	FA (25%)	11			43.1	153.0	2.09	7.1
LiNO ₂	FA (25%)	10	43.1	160.0	2.14	11.3		

乾燥 [20°C, 50% (RH)] 養生を行って供試体を作製した。

(2) 塩化物イオン浸透深さ試験用

調製した供試モルタルを寸法 100×100×400mm 成形し、曲げ及び圧縮強さ試験用と同様に 2d 湿空 [20°C, 80% (RH)] +5d 水中 (20°C) +21d 乾燥 [20°C, 50% (RH)] 養生を行って供試体を作製した。

3.3 曲げ及び圧縮強さ試験

JIS A 1171 に従って、各供試体の曲げ及び圧縮強さ試験を行った。

3.4 塩化物イオン浸透深さ試験

養生後の供試体を寸法 100×100×100mm に切断し、型枠に接していた二側面を除く四面をエポキシ樹脂系接着剤でシールして、5%塩化ナトリウム水溶液に 91, 182 及び 364d 浸せきした後、取り出して割裂し、JIS A 1171 に準じて、その割裂面に 0.1%フルオレセインナトリウム溶液及び 0.1N 硝酸銀溶液を噴霧して、蛍光を発する部分を塩化物イオン浸透域としてノギスを用いて 6 箇所測定し、その平均値を塩化物イオン浸透深さとした。なお、塩化ナトリウム水溶液は、浸せき期間 28, 56, 91 及び 182d で全量交換した。

3.5 見掛けの拡散係数の算出

5%塩化ナトリウム水溶液に 182d 浸せきした供試体については、浸透深さ測定面から深さ 10mm ごとに切断して、JCI-SC4 (硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法) に従って、クロム酸カリウムを指示薬として硝酸銀滴定法により、切断試料に含まれる塩化物イオン量を定量した。その後、定量した塩化物イオンの深さ方向分布を基に、JSCE-G573 [実構造物におけるコンクリート中の全塩化物イオン分布の測定方法(案)]B 附属書 2 (コンクリート中の全塩化物イオン濃度分布に基づいた見掛けの拡散係数の算出方法) に従って、Fick の拡散方程式の解で最小二乗近似させることにより、見掛けの塩化物

イオン拡散係数を求めた。

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曲げ及び圧縮強さと RIA 置換率の関係を示す。混和材無混和とした CRI 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、CRI 置換率が増加してもほとんど変化しない。また、CRI 置換率にかかわらず、FA または BFS を混和した CRI 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、混和材無混和としたそれらに比べて小さい。本研究では、モルタルの水中養生期間が 5d と短く、かつ、材齢が 28d と若く、FA 及び BFS の反応が強さ性状を改善するほどに進行していないものと考えられる。なお、NHC 及び LiNO₂ は、市販されている防せい性混和材であるが、これらを混和したポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さに比べて、CRI 混入ポリマーセメントモルタルのそれらはいずれも大きいことから、CRI は、市販の防せい性混和材に比べて強さ性状の観点で優れていることが示唆される。

Fig.2 には、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と RIA 置換率の関係を示す。浸せき期間にかかわらず、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、RIA 置換率の増加に伴って減少する傾向にあり、浸せき期間の増加に伴う浸透深さの増大割合も小さくなる傾向にある。また、CRI 混入ポリマーセメントモルタルに混和材を併用することで、それらの塩化物イオン浸透深さは著しく減少する。CRI は、その混和により、セメント水和物中に塩化物イオンを固定化する作用をもつヒドロカルマイトを生成すると共にモルタル組織をち密化する。また、FA 及び BFS は、セメント水和物中の水酸化カルシウムとの反応生成物を析出することでモルタル組織をち密化する。これらのことが相まって、混和材を併用した CRI 混入ポリマーセメ

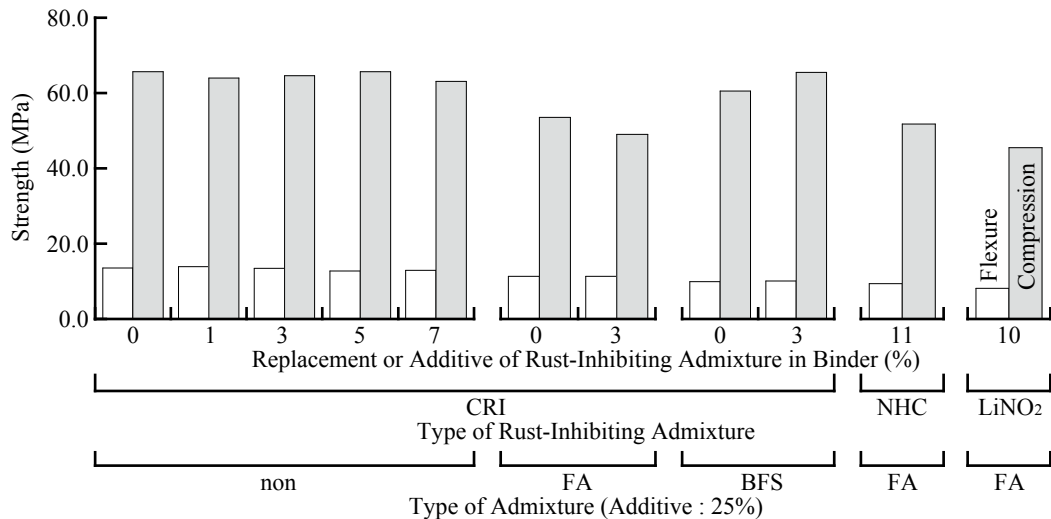


Fig.1 Replacement or Additive of Rust-Inhibiting Admixture in Binder vs. Flexural and Compressive Strengths of Polymer-Modified Mortars Containing RIA.

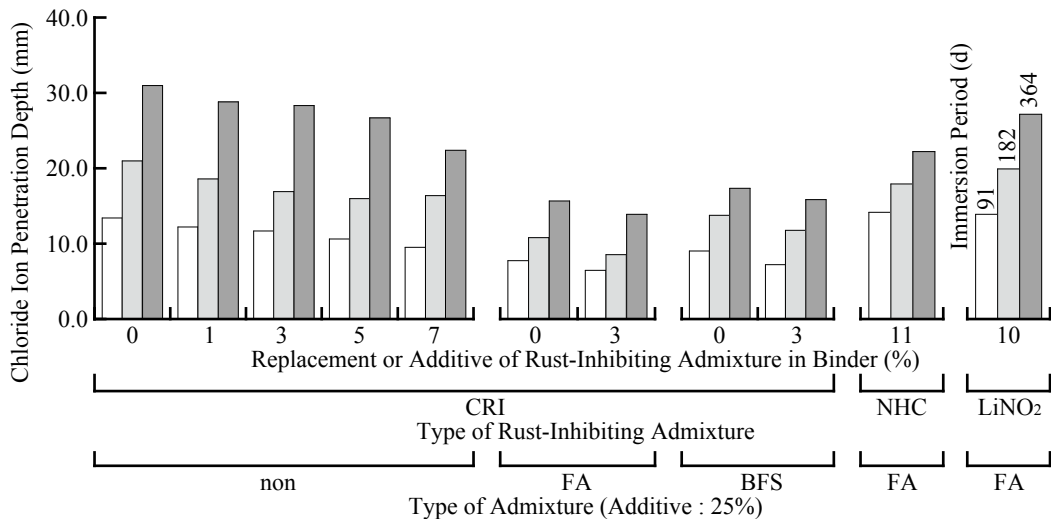


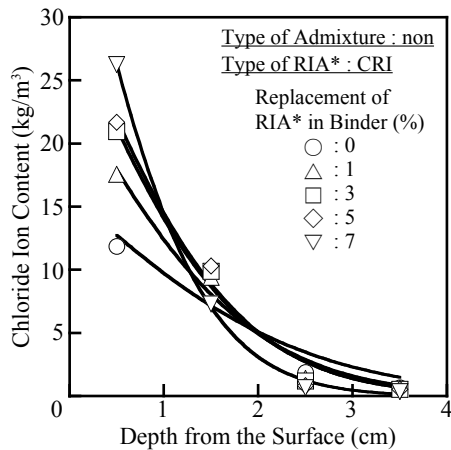
Fig.2 Replacement or Additive of Rust-Inhibiting Admixture in Binder vs. Chloride Ion Penetration Depth of Polymer-Modified Mortars Containing RIA.

ントモルタルの塩化物イオン浸透深さは、著しく低下しているものと考えられる。なお、防せい性混和材として NHC または LiNO₂ を混和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は、CRI 混入ポリマーセメントモルタルのそれに比べて大きい。

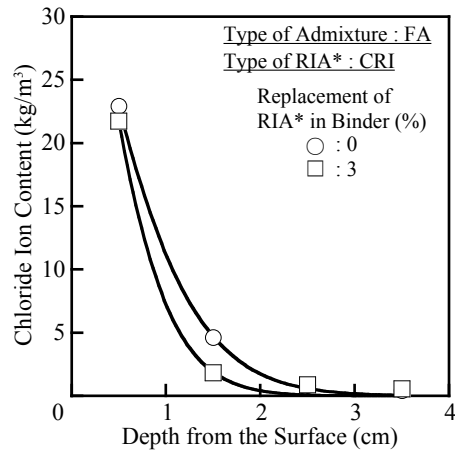
Fig.3 から Fig.6 には、5%塩化ナトリウム水溶液中に 182d 浸せさせた CRI 混入ポリマーセメントモルタルへの塩化物イオンの浸透状況を示す。混和材無混和とした CRI 混入ポリマーセメントモルタルにおいて、供試体表面層部における塩化物イオン量は、CRI 置換率の増加に伴って増大するが、供試体表面から 1.5cm または 2.5cm 位置の内部におけるそれらは、CRI 置換率の増加に伴って減少する傾向にある。特に、CRI 置換率を 7%としたものの塩化物イオン量が相当に小さい。一方、FA または BFS を混和した CRI 無置換ポリマーセメントモルタルにおいては、混和材無混和の CRI 無置換ポリマーセメン

トモルタルに比べて、供試体表面から 1.5cm 位置における全塩化物イオン量が半分以下であり、塩化物イオンの浸透抑制効果大きい。これらの FA または BFS を混和した CRI 無置換ポリマーセメントモルタルに CRI を少量置換することで、塩化物イオンの浸透抑制効果は相当に向上する。FA を混和した NHC または LiNO₂ 混入ポリマーセメントモルタルにおいては、FA 混和 CRI 無置換ポリマーセメントモルタルに比べて、供試体内部における塩化物イオン量が大きく、塩化物イオンの浸透に対する抑制効果が小さい。前述の通り、NHC はそれ自体が層状の水和物であるため嵩が大きく、亜硝酸イオンと塩化物イオンのイオン交換は期待できても、塩化物イオンの浸透を抑制する効果は期待できないことによるものと考えられる。また、LiNO₂ も同様に、それ自体に塩化物イオンの浸透を抑制する効果は期待できない。

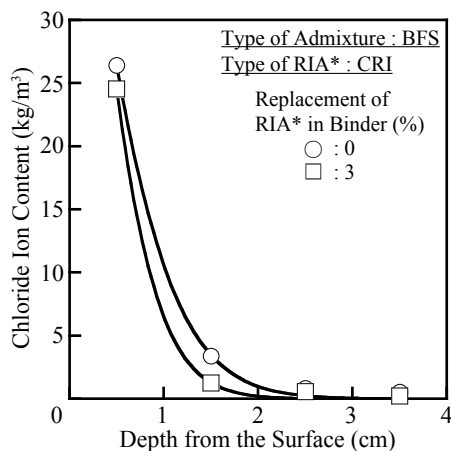
Fig.7 には、CRI 混入ポリマーセメントモルタルにお



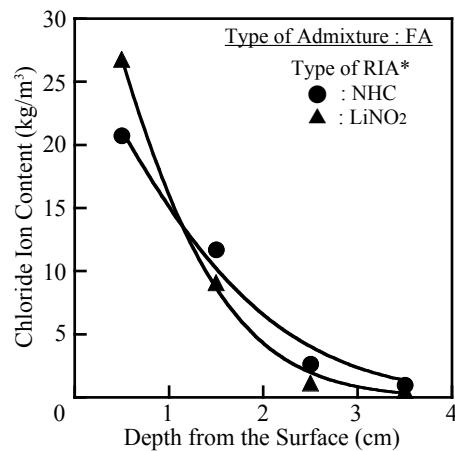
Note, *:Rust-Inhibiting Admixture
Fig.3 Chloride Ion Distribution of Polymer-Modified Mortars Containing CRI.



Note, *:Rust-Inhibiting Admixture
Fig.4 Chloride Ion Distribution of Polymer-Modified Mortars Containing CRI with FA.



Note, *:Rust-Inhibiting Admixture
Fig.5 Chloride Ion Distribution of Polymer-Modified Mortars Containing CRI with BFS.



Note, *:Rust-Inhibiting Admixture
Fig.6 Chloride Ion Distribution of Polymer-Modified Mortars Containing NHC or LiNO₂.

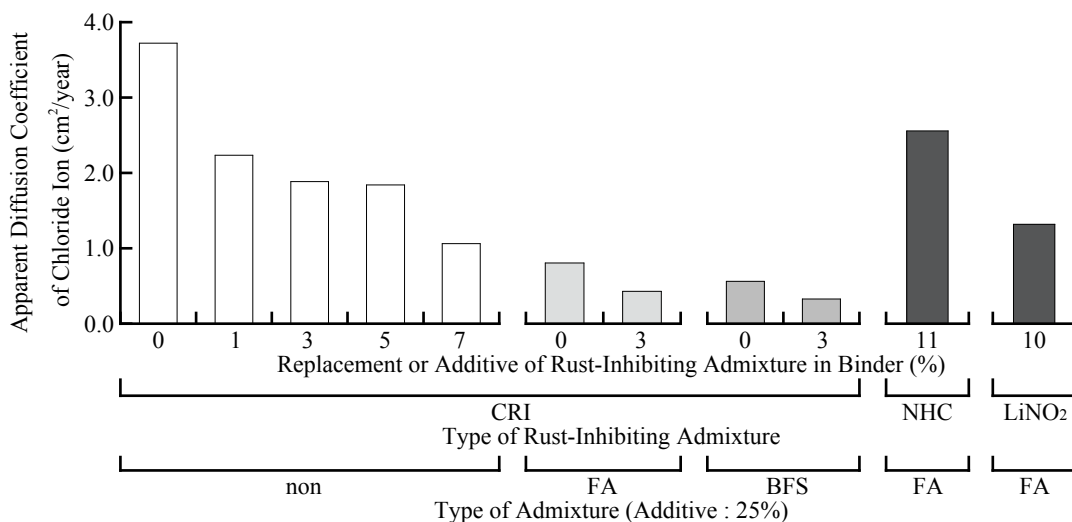


Fig.7 Replacement or Additive of Rust-Inhibiting Admixture in Binder vs. Apparent Diffusion Coefficient of Chloride Ion of Polymer-Modified Mortars Containing RIA.

る見掛けの塩化物イオン拡散係数と RIA 置換率の関係を示す。混和材の種類及び有無にかかわらず、CRI 混入ポリマーセメントモルタルにおける見掛けの塩化物イオン拡散係数は、CRI 置換率の増加に伴って減少する傾向に

ある。混和材無混和の CRI 無置換ポリマーセメントモルタルの拡散係数は $3.721\text{cm}^2/\text{year}$ であるのに対し、CRI 置換率を 7% としたそれは $1.062\text{cm}^2/\text{year}$ と 1/4 程度まで減少する。特に、FA または BFS を混和した CRI 混入ポリ

マーセメントモルタルの拡散係数は、CRI 置換率を 7% としたそれよりもさらに小さく、 $0.3\sim 0.4\text{cm}^2/\text{year}$ 程度まで減少する。

5. 結論

本研究を結論づければ、次の通りである。

- 1) 混和材無混和とした CRI 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、CRI 置換率が増加してもほとんど変化しないものの、FA または BFS を混和した CRI 混入ポリマーセメントモルタルのそれらは、混和材無混和としたそれらに比べて小さくなる。
- 2) 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 置換率の増加に伴って減少する傾向にあり、浸せき期間の増加に伴う浸透深さの増大割合も小さくなる。
- 3) CRI 混入ポリマーセメントモルタルに混和材を併用することで、それらの塩化物イオン浸透深さは著しく低下する。
- 4) 混和材無混和とした CRI 混入ポリマーセメントモルタルにおいて、供試体表層部における塩化物イオン量は、CRI 置換率の増加に伴って増大するが、供試体表面から 1.5cm または 2.5cm 位置の内部におけるそれらは、CRI 置換率の増加に伴って減少する。
- 5) FA または BFS を混和した CRI 無置換ポリマーセメントモルタルにおいては、混和材無混和の CRI 無置換ポリマーセメントモルタルに比べて、供試体表面から 1.5cm 位置における全塩化物イオン量が半分以下であり、塩化物イオンの浸透抑制効果が大きく、CRI の混入によりその効果はさらに向上する。
- 6) 混和材の種類及び有無にかかわらず、CRI 混入ポリマーセメントモルタルにおける見掛けの塩化物イオン拡散係数は、CRI 置換率の増加に伴って減少する傾向にあり、FA または BFS を併用することでさらに減少する。
- 7) 以上のことから、塩化物イオン固定化材については、FA または BFS を併用することで、強さ性状が若干低下するものの、市販の防せい性混和材に比べて、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

本研究は、平成 27、28 年度科学研究費助成事業基盤研究 C（研究代表者：出村克宣、研究課題名：マクロセ

ル腐食の抑制に優れた RC 構造物用断面修復材料及び工法の開発）の助成を受けて行っている。また、本研究を進めるに当たり、日本大学工学部建築学科卒業研究生の喜古真未氏に多大な協力をいただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 盛岡 実，田原和人，山本賢司，荒木昭俊，坂井悦郎：CaO・2Al₂O₃ 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：CaO・2Al₂O₃ 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：CaO・2Al₂O₃ 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) 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
- 6) 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
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 例えば，笹谷輝彦，鳥居和之，佐藤健一，川村満紀：海洋環境下におけるコンクリートへの塩化物イオン浸透性の評価に関する研究，土木学会論文集，No.571/V-36，pp.91-104，1997.8