報告　塩素固定化材を混和したポリマーセメントモルタルの湿式吹付け施工型断面修復工法への適用

笠原　美里[*1]・山岸　隆典[*2]・宮口　克一[*3]・盛岡　実[*4]

要旨：$CaO・2Al_2O_3(CA_2)$をセメントに混和することにより，セメント硬化体中で自由塩化物イオンを結晶内に固定化する性能をもつハイドロカルマイトを多量に生成することを確認し，塩素固定化材としての効果を確認した。塩素固定化材を混和したモルタルの塩化物イオン浸透抑制性能および外来塩化物イオンによる鉄筋腐食の抑制性能についても確認し，ポリマーセメントモルタルに混和することにより断面修復材として適用できることを明らかにした。さらに効率的な施工が可能な新たな湿式吹付け施工システムに適用し，5 か月間におよぶ実施工でもシステムトラブル等がなく，優れた施工性をもつ断面修復工法であることを確認した。

キーワード：塩素固定化材，ポリマーセメントモルタル，湿式吹付け工法，断面修復工法

1. はじめに

日本の道路橋(2m 以上)は全国に約 70 万橋存在する。そのうち，高度経済成長期以降に集中的に整備した橋梁が，今後大量に補修を検討しなければならない時期に入る。建設後 50 年経過する施設が全体に占める割合は，10 年後には 43%, 20 年後に 67%になると見込まれている[1)]。これらの道路橋に代表されるようなインフラストックの多くは鉄筋を用いたコンクリート構造で建造されている。コンクリート構造物の劣化要因としては，塩害，アルカリシリカ反応，中性化，疲労，化学的侵食等が知られているが，中でも塩化物イオンがコンクリート構造物に浸入し鉄筋を腐食させる塩害劣化は，わが国において主要な劣化要因として挙げられる。海岸部の橋梁は海から飛来する塩化物イオンにより深刻な被害がもたらされることがある。また，寒冷地では道路の凍結防止のために散布される塩化カルシウムや塩化ナトリウムにより道路橋の床版が劣化することが多く報告されている[例えば 2)]。

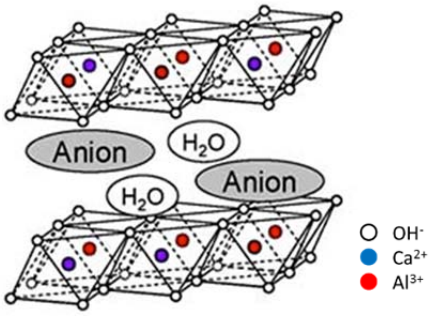
このような背景を受けて，筆者らはコンクリート構造物の塩害対策の検討に着手し，塩素固定化材を開発[3-6)]した。塩素固定化材は塩害の劣化因子となる自由塩化物イオンを固定化し，セメント硬化体内部への拡散速度を遅延させ，塩化物イオンによる鉄筋腐食の発生時期を遅らせることが可能になり，塩害に対する耐久性の優れたコンクリート構造物の構築が可能になると考えられる。

そこで，この塩素固定化材を，塩害を受けた構造物に一般的に広く適用される補修工法である断面修復工法に適用することで，耐久性の高い断面修復工法を提供できると考え開発に着手した。開発にあたっては，断面修復材に広く使用されているポリマーセメントモルタルを採用し，施工方法は比較的大面積を効率的に補修できる湿式吹付け方法を適用することとした。

2. 塩素固定化材について

コンクリート構造物の塩害のメカニズムは，外来の塩化物イオンがコンクリートに浸透，もしくはあらかじめ内部に存在していた塩化物イオンが，鉄筋表面に作用して，その不動態皮膜を破壊することで，鉄筋腐食を引き起こし，構造物としての耐力が低下していくものである。

塩化物イオンには，鉄筋腐食を引き起こす自由塩化物イオンと鉄筋の腐食には直接かかわりのない固定化塩化物イオンとがある。既往の研究[7)]によると，モノサルフェート型水和物は自由塩化物イオンを $3CaO・Al_2O_3・CaCl_2・12H_2O$（フリーデル氏塩）などの複塩として**図－1**に示すような層状複水酸化物の結晶構造内に固定化して，鉄筋腐食に直接影響しない固定化塩化物イオンとすることが知られている。



図－1　層状複水酸化物の結晶構造[8)]

2.1 カルシウムアルミネートを用いた塩素固定化材

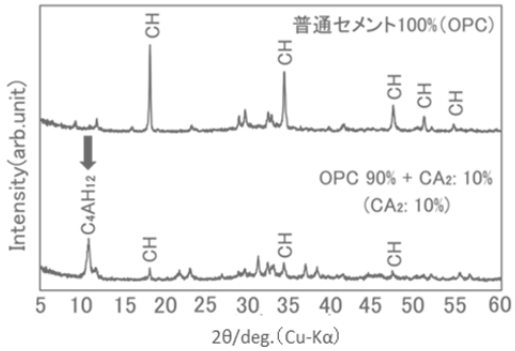
筆者らはセメント硬化体中で層状複水酸化物を生成

*1 デンカ（株）　青海工場　セメント・特混研究部　研究員（正会員）
*2 デンカ（株）　青海工場　セメント・特混研究部　先任研究員
*3 デンカ（株）　青海工場　セメント・特混研究部　主席研究員　グループリーダー　博士(工学)　（正会員）
*4 デンカ（株）　青海工場　セメント・特混研究部　部長　博士(工学)　（正会員）

するカルシウムアルミネートを混和することにより，塩素固定化効果を付与できないか検討を行った。カルシウムアルミネートは，カルシア（CaO）とアルミナ（Al_2O_3）のモル比でいくつかの鉱物組成を取ることが知られているが，比較的アルミナ成分の多い $CaO \cdot 2Al_2O_3$（以下 CA_2 と称す）を選定した。

(1) CA_2 をポルトランドセメントに混和することによるハイドロカルマイトの生成

CA_2 は工業原料の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを出発原料とし，CaO/Al_2O_3 のモル比が 0.5 となるように計量したものに振動ポットミルで粉砕混合を行い，水分を適量加えて造粒したものを，キルン内温度を 1,750℃～1,850℃に保持したロータリーキルンにて焼成して合成した。徐冷して得られたクリンカーをローラーミルにてブレーン値 3,000cm^2/g に粉砕したものを用いた。



図－2　粉末 X 線回折結果

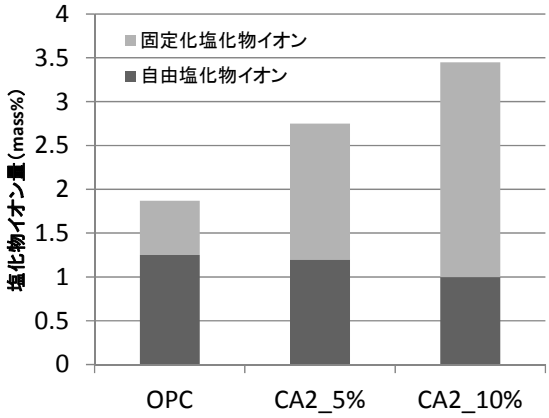
前述の方法で合成した CA_2 を質量割合で 10%，普通ポルトランドセメントを 90%とした混合セメントについて，W/C＝50%の条件でセメントペーストを作製した。材齢 28 日まで水中養生を実施し，ペーストを粉砕し，X 線回折により水和物を同定し，同じ条件で普通セメント 100%のものと比較したところ，**図－2** に示すように，$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ で示されるハイドロカルマイト（以下，HC と略記）がセメント硬化体中に生成することを確認した（図中矢印）。

(2) 塩素固定化性能

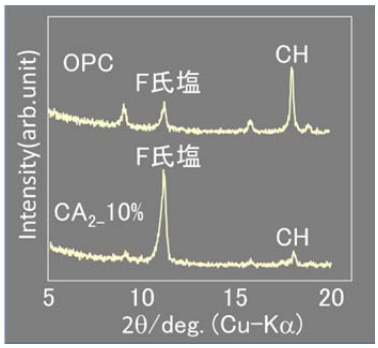
次に CA_2 を混和したセメント硬化体の塩素固定化性能について検討した。W/C＝50%の普通ポルトランドセメントを用いたセメントペーストについて，表－1 に示すように CA_2 を所定の割合の普通セメントと質量置換した供試体を作製した。材齢 28 日まで 20℃80%R.H.環境で養生したものを，10%NaCl 溶液に 91 日間浸漬を行った。浸漬後に JIS A1154「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準拠した方法で，供試体質量に対する自由塩化物イオンおよび固定化塩化物イオン量を測定し，**表－1** の「OPC」および「CA2_10%」について X 線回折により水和物を同定した。供試体の詳細および試験結果を**表－1**，**図－3** および**図－4** に示す。

表－1　供試体の詳細

記号	詳細
OPC	普通ポルトランドセメント
CA2_5%	塩素固定化材をセメントに対して 5%置換
CA2_10%	塩素固定化材をセメントに対して 10%置換



図－3　塩化物量分析結果



図－4　粉末 X 線回折結果

CA_2 を混和した供試体は，CA_2 を混和しない供試体に比べて固定化塩化物イオン量が増加し，自由塩化物イオン量が減少することが確認できる。全塩化物イオン量に占める固定化塩化物イオン量の割合も格段に増加している。また，CA_2 の混和率を 5%から 10%に増加させることにより，さらに固定化塩化物イオン量が増加し，自由塩化物イオン量が減少することが確認できる。これらのことから，CA_2 を混和した供試体は，混和しないものに比べて自由塩化物イオンを固定化する能力に優れることが確認された。また，CA_2 を混和した供試体は，**図－4** で示すようにフリーデル氏塩（図中の「F 氏塩」）が多量に生成していることが確認でき，固定化塩化物イオンはフリーデル氏塩として固定化されているものと考えられる。これらの結果より，CA_2 をセメント中に混和するこ

とにより，セメントから生成される水酸化カルシウムと反応し，式(1)および式(2)によって HC が多量に生成し，それが自由塩化物イオンを固定化する能力に優れていることを確認した。つまり，CA_2 をポルトランドセメントに混和することにより生成する HC が，自由塩化物イオンをフリーデル氏塩として結晶構造内に固定化し、鋼材腐食の原因となる自由塩化物イオンを減少させる効果を確認したことになる。本報告では以下，CA_2 を塩素固定化材と称す。

$$7Ca(OH)_2 + CaO \cdot 2Al_2O_3 + 19H_2O \rightarrow 2(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O) \quad \cdots(1)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O + 2Cl^- \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O + 2OH^- \quad \cdots(2)$$

3. 塩素固定化材を混和したモルタルの物理特性

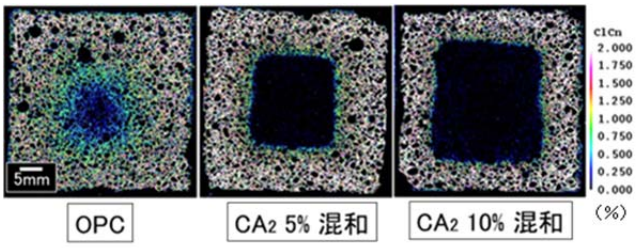
断面修復工法に用いる断面修復材には，一般的にポルトランドセメントを用いたモルタルが使用される。そこで塩素固定化材を混和したモルタルの物理特性を把握するために，下記の試験を実施した。

3.1 塩素固定化材を混和したモルタルの塩化物イオン拡散浸透抵抗性

表－2 に示す試験材料を用いて，JIS R5201「セメントの物理試験方法」に規定されるモルタルのセメントに対して 5%および 10%を塩素固定化材と質量置換したモルタル，および比較として塩素固定化材無混和のモルタルを材齢 28 日まで水中養生後，10%NaCl 溶液に 4 週間浸漬させたもののモルタル内部への塩素の浸透状況を EPMA で測定した結果を**図－5** に示す。

表－2　試験材料

材料	仕様
セメント	普通ポルトランドセメント
砂	ISO 標準砂
水	上水道水



図－5　EPMA 測定結果（対象元素：Cl）

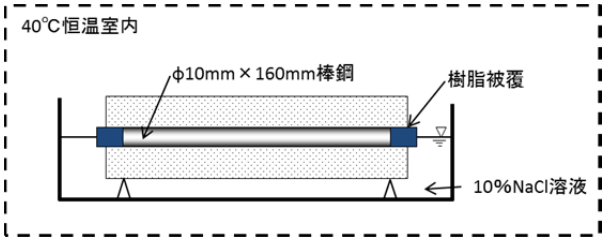
無混和の供試体は供試体内部まで塩化物イオンが浸透していることが確認される。一方，塩素固定化材を混和したモルタルは，塩化物イオンの浸透が抑制されており，5%混和したものは 10mm 程度，10%混和したものは 5mm 程度に浸透が抑制されている。

これは塩素固定化材を混和することにより，モルタル硬化体内部で，拡散に関与する自由塩化物イオンを多く固定化してしまうため，塩素固定化材を混和しないものに比べて，モルタル中への塩化物イオンが拡散浸透を抑制したためと考えられる。

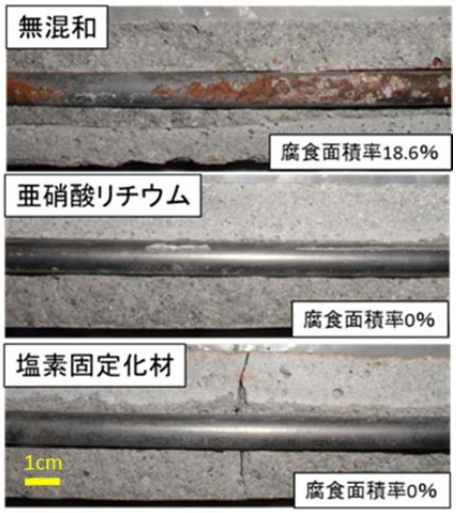
3.2 塩素固定化材を混和したモルタルの外来塩分による鉄筋腐食抑制性能

既往の研究[9]を参考にして 4×4×15cm のモルタル供試体を用いて，外来塩分による促進鉄筋腐食試験を実施した。**図－6** に示すように 40℃恒温室内にて供試体の半分を 10%NaCl 溶液に 1 年間浸漬させた後，供試体を割裂し内部の鉄筋の状況を確認した。

供試体は JIS R5201 に規定されるモルタルを用い，普通ポルトランドセメントに対して何も混和しないもの，亜硝酸リチウムもしくは塩素固定化材を普通ポルトランドセメントに対して各々10%質量置換したものとした。ここでは鉄筋防錆材として一般に知られる亜硝酸リチウムを比較対象とした。**図－7** に結果を示す。



図－6　試験方法の概要



図－7　促進鉄筋腐食試験結果

普通ポルトランドセメントに対して何も混和しないものは，1 年間の促進鉄筋腐食試験の結果，およそ 19%程度の鉄筋腐食面積率が認められる結果となり，厳しい腐食環境であることが示されている。

一方，塩素固定化材を混和したものは，鉄筋の腐食が見られなかった。これは塩素固定化材を混和したことにより，塩化物イオンのモルタル硬化体中への拡散浸透が抑制され，さらに鉄筋を腐食させる自由塩化物イオンが多く固定化されたため，固定効果により自由塩化物イオン濃度を下げている効果も寄与していると考えられる。本試験の結果からは，塩素固定化材を混和したモルタルは，亜硝酸リチウムを混和したモルタルと同様の鉄筋腐食抑制性能を示すことが確認された。

3.3 塩素固定化材を混和したポリマーセメントモルタルの物理特性

断面修復工法に用いる断面修復材には，ポリマーセメントモルタルが広く使用される。そこで塩素固定化材をポリマーセメントモルタル中に混和したものについて，物質浸透抑制性能と，塩化物イオンの固定化能力などに着目し，その基礎物性について検討した。

本検討で用いた材料を**表－3** に示す。断面修復工法のうち，湿式吹付け工法として用いられる配合を参考に，砂／セメント比＝2／1，ポリマー／セメント比＝5%，水／セメント比＝45%の配合をポリマーセメントモルタルの基準配合とした。モルタルは基準配合のセメントに対して，内割の質量比率で 5%および 10%の塩素固定化材を置換したものを試験に用いた。試験に用いたセメント配合を**表－4** に示す。

表－3　使用材料

材料	仕様
水	上水道水
セメント	普通ポルトランドセメント（密度:3.15g/cm^3）
砂	5 号珪砂（密度:2.64g/cm^3）
ポリマー	ポリアクリル酸エステル(PAE)系粉末ポリマー
塩素固定化材	CA_2 合成品（密度:2.96g/cm^3）
収縮低減剤	低級アルコールアルキレンオキサイド系

表－4　試験配合

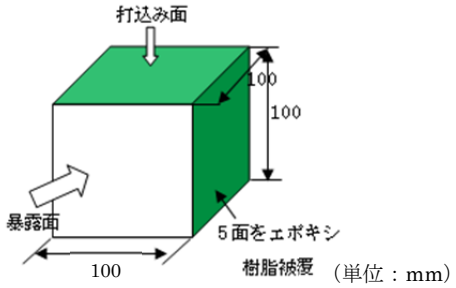
名称	置換率（質量比）	
	塩素固定化材	収縮低減剤
CA_2_0%	0%	0%
CA_2_5%	5%	0%
CA_2_5%SR	5%	1.5%

圧縮強度については，JIS A1171「ポリマーセメントモルタルの試験方法」に準拠し，材齢 7 日および 28 日で試験を行った。付着強度については，JIS A1171 に準拠し，材齢 7 日および 28 日で試験を行った.

長さ変化については，JIS A1171 に準拠し，40×40×160mm のモルタル供試体を作製し，材齢 7 日まで水中養生を行い，基長を測定した．基長の測定開始から 3 日，7 日，14 日，28 日時点での長さ変化率を測定した。

中性化深さおよび塩化物イオン浸透深さについては，JIS A1171 に準拠し 100×100×100mm のモルタル供試体を作製し，材齢 28 日まで養生を行い，側面を除く 5 面についてエポキシ樹脂を塗布したモルタル供試体を，中性化については，30℃，60%R.H.，CO_2 濃度 5%の促進中性化槽に静置し，促進試験開始から 28，56，91 日でフェノールフタレイン法により中性化深さを測定した。

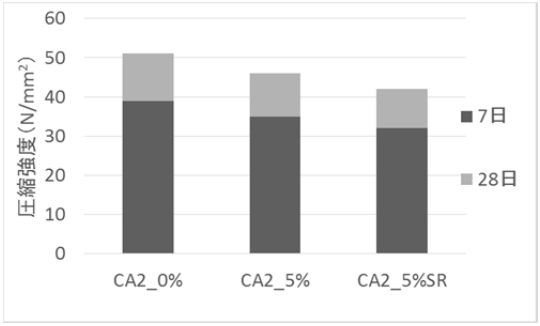
塩化物イオン浸透については，材齢 28 日まで養生を行い，側面を除く 5 面についてエポキシ樹脂を塗布したモルタル供試体を，供試体の体積の 10 倍の体積量の 3% NaCl 溶液に浸せきした。浸せき後のモルタルを割裂し，0.1%フルオレセインナトリウム水溶液と 0.1N 硝酸銀溶液を噴霧して蛍光を発する部分を塩化物イオンの浸透深さとして促進試験開始から 28，56，91 日で測定した。**図－8** に供試体の概要を示す。



図－8　中性化および塩化物イオン浸透深さ測定供試体

(1) 圧縮強度および付着強度

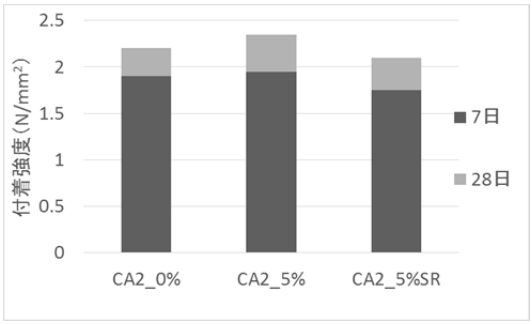
試験結果を**図－9** および**図－10** に示す。



図－9　圧縮強度

塩素固定化材を混和したポリマーセメントモルタルの圧縮強度は，既往の研究[3] と同様に塩素固定化材の混和率が増加するほど，若干低下する傾向を示している。

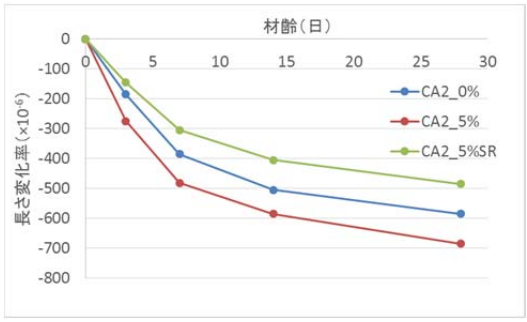
また，収縮低減剤を混和したものはさらに強度が低下するが，40N/mm² 程度の強度を発現しており，一般的な鉄筋コンクリートの断面修復材としては問題ない値である。一方，付着強度については，塩素固定化材や収縮低減剤を混和しても強度が低下する傾向は見られなかった。ポリマーによる付着強度の改善効果は，これらの混和には大きな影響を受けないものと考えられる。



図－10　付着強度

(2) 長さ変化率

試験結果を図－11 に示す。



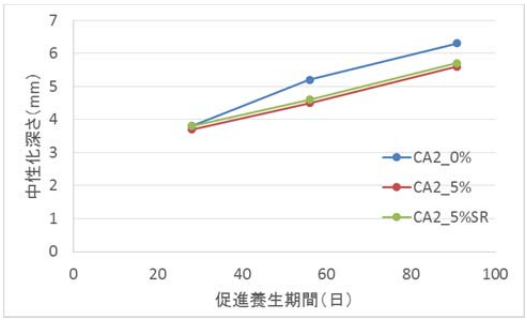
図－11　長さ変化率

塩素固定化材を混和すると長さ変化率は大きくなる傾向を示す。これは，既往の研究[3]より，塩素固定化材の CA_2 を混和することにより，セメント硬化体の組織は緻密になるので，自己収縮量が増加するためと考えられる。しかし，収縮低減剤を適量混和することにより，長さ変化率は小さくなる。一般に，長さ変化率はポリマーセメントモルタルを断面修復材として適用する際，ひび割れに対する耐久性を評価する重要な指標となる。本報告で用いた収縮低減剤を併用したポリマーセメントモルタルは材齢 28 日で 500×10^{-6} 以下の長さ変化率であり，一般的な断面修復材として適用可能な値を示している。

(3) 中性化抵抗性

試験結果を図－12 に示す。

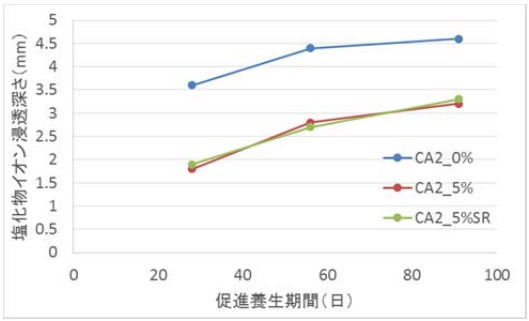
塩素固定化材の混和により，中性化深さは小さくなる傾向を示す。これは，既往の研究[3]より，塩素固定化材を混和することにより，セメント硬化体の組織は緻密になるためと考えられる。このことから，塩素固定化材をポリマーセメントモルタルに混和しても，ポリマーによる二酸化炭素の遮断効果を損なうことなく，さらに塩素固定化材によるセメント硬化体組織の緻密化により中性化抵抗性が向上するものと考えられる。また，収縮低減材の混和による影響は見られなかった。



図－12　中性化深さ

(4) 塩化物イオン浸透性

試験結果を図－13 に示す。



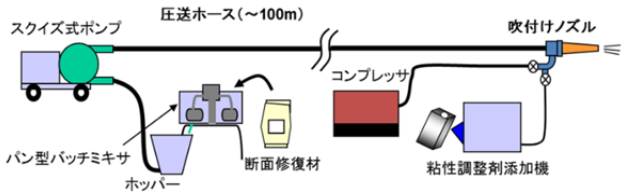
図－13　塩化物イオン浸透深さ

塩素固定化材の混和により塩化物イオン浸透深さは小さくなる傾向を示し，収縮低減剤による影響は認められなかった。ポリマーによる塩化物イオンの遮断効果と塩素固定化材による自由塩化物イオンの固定化効果の相乗効果によるものと考えられる。

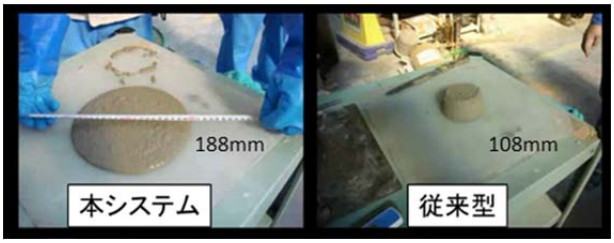
4. 湿式吹付け工法への適用

断面修復工法の施工方法には，左官工法，吹付け工法，充てん工法の 3 種類があり，吹付け工法はさらに湿式吹付け工法と乾式吹付け工法に分けられる[10]。本報告では，施工時の断面修復材の品質の制御が行いやすい湿式吹付け工法を採用した。

本報告の湿式吹付け工法のシステムを図－14 に示す。断面修復材には，前節で検討した「CA2_5%SR」を用いた。図－15 に本報告のシステムと従来型の吹付け工法に用いる断面修復材との流動性の違いを JIS R5201 で示されるフロー試験で打撃を加えない状態の流動性を示す。



図－14　本報告の吹付け工法概要



図－15　断面修復材の流動性比較

本報告のシステムはグラウト材に近い流動性を持たせた断面修復材を吹付けノズルの先端で粘性調整剤を添加させるため，湿式吹付け施工方法でありながらも，長い圧送距離や多くの単位時間当たりの施工量を付与することができる。**表－5** に本システムと一般的な湿式吹付け工法との比較を示す。

表－5　施工システム比較

	圧送距離	施工量	吹付け厚み
従来型	～30m	0.2m^3/h	2cm（天井）
本システム	～100m	0.7m^3/h	10cm（天井）

写真－1　本システムの施工状況

本報告のシステムは，圧送距離，単位時間当たりの施工量，吹付け厚みとも従来のシステムの数倍の能力を有する。本報告で紹介したシステムを用いた断面修復工法が実構造物の補修工法にも使用された。施工状況を**写真－1** に示す。写真の事例は冬季に凍結防止材を多く散布する地域の道路橋の補修工事であり，塩害によるコンクリート床版の劣化が懸念されるため，塩素固定化材を用いた断面修復工法を使用することになった。約 5 か月間に渡る施工中も大きなシステムトラブル等もなく，施工性に優れるシステムであることを確認し，終了した。

5. まとめ

本報告で得られた結論は以下のとおりである。

(1) 塩素固定化材として CA_2 をポルトランドセメントの混和材として用いると塩化物イオンを固定化する能力に優れる HC を多量に生成する。

(2) 塩素固定化材を混和したモルタルは，塩化物イオン遮断性，外来塩化物イオンによる鉄筋腐食の抑制性能に優れ，同様に塩素固定化材を混和したポリマーセメントモルタルは断面修復材としても問題ない物理性状と高い耐塩害抵抗性を示す。

(3) 本報告の湿式吹付けシステムは従来の湿式吹付けシステムより高い施工性を示し，5 か月間に渡る実施工でもトラブルがなく，高い施工性を示した。

参考文献

1) 国土交通省：平成 25 年度国土交通白書，2014

2) 日本コンクリート工学協会：融雪剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会報告書・論文集，1999.10

3) 盛岡実，田原和人，山本賢司，荒木昭俊：$CaO \cdot 2Al_2O_3$ の塩化物イオンの拡散抑制効果とその機構，混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会（土木学会 333 委員会）報告書，No.2，pp.443-448，2010.5

4) 田原和人，山本賢司，芦田公伸，盛岡実：$CaO \cdot 2Al_2O_3$ を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化挙動，セメント・コンクリート論文集，No.64，pp.428-434，2010.3

5) 田原和人，宮口克一，盛岡実，武若耕司：$CaO \cdot 2Al_2O_3$ を混和した種類の異なるセメント硬化体の水和挙動およ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.427-433，2011.3

6) 宮口克一，庄司慎，盛岡実，西岡幹雄，上東泰：塩化物イオン固定化材を混和したポリマーセメントモルタルの基礎物性，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム，第 13 巻，pp.329-332，2012.10

7) 平尾宙：セメントによる塩化物イオンの固定に関する研究，コンクリート工学，Vol.42，No.11，pp.55-61，2004.11

8) 成田榮一：層状複水酸化物のインターカレーション特性とその利用，粘土科学，Vol.46，No.4，pp.204-218，2007.12

9) 河村彰男，山路徹，河野広隆，長瀧重義：コンクリート中のステンレス鉄筋の耐腐食性能，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.1019-1024，2006.7

10) 土木学会：表面保護工法設計施工指針（案），2005.4