

論文 SAP を添加したモルタル系断面修復材の基礎物性と修復直後の鉄筋の防食効果

渡辺 真織^{*1}・塚越 雅幸²・上田 隆雄^{*3}・中山 一秀^{*4}

要旨：高い吸水性と保水性を持つ SAP(Super Absorbent Polymer)を添加したモルタル系断面修復材の可能性について検討を行なった。実験では、塩害を想定した Cl^- を含む鉄筋コンクリートの一部を断面修復材で埋め戻した供試体を、過酷な腐食環境を想定した 40°C 封緘環境に暴露し、定期的に電気化学的モニタリングを行った。SAP とフライアッシュを添加した供試体では、分極抵抗を高く保持し、かつ自然電位も母材コンクリートと修復材間で安定した値を示していた。これは、SAP の内部養生効果とフライアッシュによる緻密化の効果が有効に発揮されたものと推測され、鉄筋腐食を抑制する効果を発揮している事が確認できた。

キーワード：SAP, 断面修復材, フライアッシュ, 亜硝酸イオン, 鉄筋腐食

1. はじめに

劣化した鉄筋コンクリート部材に対して、劣化因子を含むかぶりコンクリート部分を除去後、その断面を修復材で埋め戻す断面修復工法が適用されるケースがある。断面修復材は、母材との付着性能や、過酷な劣化環境にあることから高い耐中性化性能や塩化物遮断性能が要求される。そのためポリマーセメントモルタル系材料が用いられるケースが多い¹⁾。

しかし、断面修復工法適用後、比較的早期に修復箇所とその周辺部材の劣化が生じることが報告されており、修復後の再劣化対策が必要である。再劣化の原因はいくつかあるが、特に断面修復材と母材コンクリートとの電気化学的性質や塩化物イオン量が大きく異なる場合に界面付近に位置する鉄筋でマクロセル腐食が生じやすいとされている²⁾。

そのため亜硝酸塩を添加したモルタル系断面修復材についての研究が進められている³⁾。亜硝酸イオンには、中性化や塩害で破壊した鉄筋の不働態皮膜を再生し、鉄筋の腐食を抑制する効果が認められている⁴⁾。また亜硝酸イオンの拡散効果については、修復材の塗り厚さよりも、混和する亜硝酸イオンの濃度の影響が大きい事が指摘されている³⁾。

本研究では、モルタル系修復材に対して SAP を添加することで、保水性を高める⁵⁾ことによる内部養生効果と収縮低減効果。さらに、大量のポリマーを必要としない無機系材料に近い素材とすることで、母材コンクリートとの電気的性質の違いを解消し、マクロセル腐食の低減効果が期待できないか実験的に検討を行なった。

2. 供試体の作製と試験条件

2.1 使用材料と供試体の調査条件

本実験で用いたコンクリートの調査を表-1に示す。水セメント比 (W/C) を 60%とした母材コンクリートには、初期混入 Cl^- 量が 8.0 kg/m^3 となるように予め NaCl を練混ぜ水に溶解させて混入した。セメント C は普通ポルトランドセメント (密度: 3.16 g/cm^3 , 比表面積: $3280 \text{ cm}^2/\text{g}$, R_2O : 0.56%) を用いた。細骨材 S は、徳島県阿波市市場町砕砂 (表乾密度: 2.57 g/cm^3 , F.M.: 2.79), 粗骨材 G は、徳島県板野町大坂砕石 (表乾密度 2.57 g/cm^3 , G_{max} : 15 mm) を用いた。

断面修復材は表-2に示す 9 調合とした。調合名の SAP は高吸水性高分子を添加した普通モルタルを表し、SAP₁は変性アクリル系架橋重合体の SAP を、SAP₂はアクリル酸重合体ナトリウム塩架橋物の SAP を使用した。それぞれ SAP はセメント重量の 0.3%添加した。W/B は 40%とし SAP を添加している調合においては、あらかじめティーバック法⁶⁾による SAP の吸水量の測定試験を行い、SAP 1.0 g に対する各溶液の吸水量から吸水率を求め、SAP の吸水量相当の水を練混ぜ水に加えた。表-2に示す W'/B とは、吸水量の測定試験で求めた SAP の吸水量分の水を練混ぜ水に加えたものを W' としたときの水セメント比を表している。なお、吸水量の測定試験では、溶液としてコンクリート中の pH を模擬した飽和水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)溶液と、調合表に示す割合で水と混ぜた LiNO_2 溶液を用いた。各溶液に SAP₁, SAP₂ をそれぞれ 0.5, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 180 分間浸漬させたもので、図-1に示すように

*1 徳島大学大学院 先端技術科学教育部知的力学システム工学専攻 建設創造システム工学コース (学生会員)

*2 徳島大学大学院 社会産業理工学研究部社会基盤デザイン系助教 博士(工学) (正会員)

*3 徳島大学大学院 社会産業理工学研究部社会基盤デザイン系教授 博士(工学) (正会員)

*4 東京工業大学 環境・社会理工学院 土木・環境工学系 助教 博士(工学) (正会員)

表-1 母材コンクリートの調合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)							スランブ (cm)	空気量 (%)
		W	C	S	G	NaCl	WRA	AEA		
60	48	180	300	820	903	13.2	0.5	0.0095	9.5	4

*WRA: AE減水剤, AEA: AE剤

表-2 補修材の調合

配合名	W/B (%)	W/B (%)	単位量(kg/m³)								モルタル フロー(mm)
			W	ドライモルタル			FA*	SAP ₁ *	SAP ₂	40% LiNO ₂ 溶液	
				C	S	P*					
P	42	42	238	567	1168	40	-	-	-	-	143.8
PLi*			174	567	1168	40	-	-	-	64	117.2
FASAP ₁	40	46	320	562	1124	-	141	1.69	-	-	150.5
FASAP ₂		42	302	577	1154	-	144	-	1.73	-	175.6
SAP ₁ Li		45	224	646	1292	-	-	1.94	-	64	118.1
SAP ₂ Li		47	234	636	1273	-	-	-	1.91	64	163.5
FASAP ₁ Li		44	247	570	1140	-	142	1.71	-	64	146.7
FASAP ₂ Li		46	256	562	1124	-	141	-	1.69	64	184.5
FALi		40	229	587	1173	-	147	-	-	64	150.7

*P: ポリマーセメントモルタル, FA: フライアッシュ,
SAP: 高吸水性高分子, Li: LiNO₂ (40%亜硝酸リチウム溶液)

SAP が各溶液を吸水し、イオンバランスによってはその後脱水する挙動を表している。今回は、一般的なコンクリートの凝結時間である 120 分の時の SAP の吸水量を参考に調合設計を行った。また、表-2 中に示すモルタルのフロー試験の結果を見ても、SAP を加えた調合では見かけの W/B が大きくなったものの、フロー値はポリマーセメント系の断面修復材と同程度の値の範囲に収まっている。

P は断面修復用の PAE 系ポリマーセメントで、ドライモルタルの形で市販されているものを使用した。セメント：ポリマー：細骨材の重量割合を 14：1：29 とし、各材料の W/B が 42% となるように調合設計した。FA はフライアッシュを混和した普通モルタルで、セメント代替で 20 % 混和した。調合名に Li がつくものは LiNO₂ を添加した調合で、40%LiNO₂ 溶液を練混ぜ水置換で混入した。添加量は母材コンクリートの Cl⁻ 濃度に対し、練混ぜた NO₂⁻ の 70% がコンクリートに浸透して NO₂⁻/Cl⁻ モル比が 1.5 となるように決定した。

2.2 供試体の作製及び養生

本研究で作製した鉄筋コンクリート供試体を図-2 に示す。塩害劣化した鉄筋コンクリートの母材コンクリートと部分断面修復を模擬した供試体で、修復材の打設面からかぶり 30 mm の位置に長さ 390 mm の異形鉄筋 D13 を 1 本配置したものとし、各修復材に対し 2 体ずつ作製した。

母材コンクリートは、かぶりコンクリートの部分を

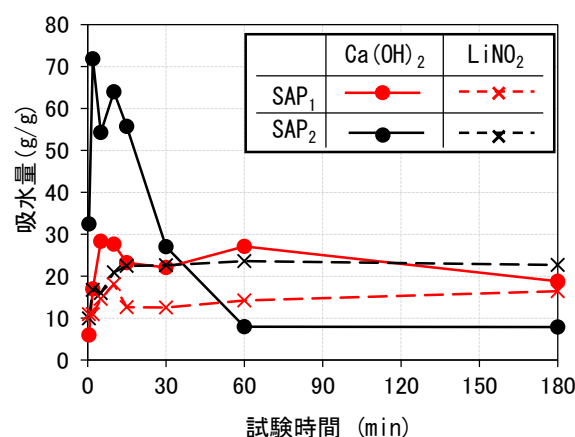


図-1 SAPの吸水量

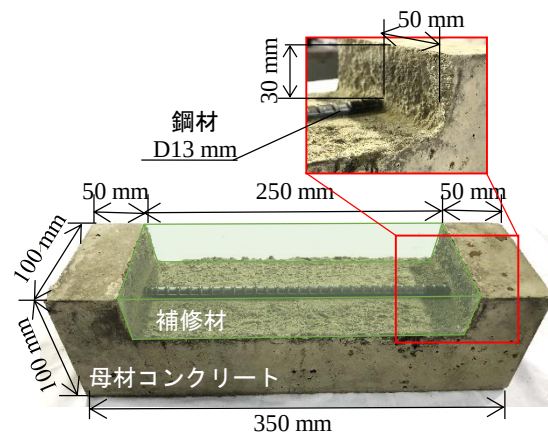


図-2 試験体の形状と寸法

した面(型枠の底面)に硬化遅延剤を噴霧した発泡スチロールを設置後打設し脱型、打継部分表層のペースト

部分をワイヤーブラシで除去することで、打設表面の骨材を露出させた。その後、20℃の恒温室中で2週間封緘養生した後、20℃、60%RHの恒温室中で2週間乾燥させてから修復材で埋め戻した。これらの供試体は修復材打設翌日に脱型し、28日間の封緘養生を行った。

断面修復供試体の他に、修復材の曲げ強度及び圧縮強度測定用に40×40×160 mmのモルタル角柱供試体を作製した。また母材コンクリートと修復材の付着強度測定用として、100×100×400 mm角柱供試体の打設面に対して厚さ5 mmの修復材を打ち継いだ試験体を作製した。なお、打ち継面については、先の断面修復供試体と同様に処理した。これらを所定の材齢まで20℃の恒温室中で封緘養生を行い、試験は建研式接着強度試験に準拠して行った。

2.3 促進腐食環境に暴露されたコンクリート中の鉄筋の腐食性状の測定

養生が終了した打ち継供試体は、湿布で包み、ジップ付きのビニール袋に入れて40℃恒温環境で保管した。暴露期間中、電気化学的鉄筋腐食指標の測定を定期的に行なった。なお測定は、測定の前日に供試体を20℃恒温室に移動してから行った。

測定項目は、コンクリート中鉄筋の自然電位、分極抵抗、コンクリートと補修材の電気抵抗とした。電気化学的モニタリングは、矩形波電流分極法で、高低2周波数（800 Hz及び0.1 Hz）の矩形波電流の重畳パルスを印加し、両周波数のインピーダンス値の差から分極抵抗を、高周波数側のインピーダンス値から電気抵抗を求めた。これらの電気化学的測定に関して、照合電極には飽和Ag/AgCl電極、対極にはチタンメッシュ（20×20 mm）を使用し、図-3に示す合計7点を水道水で湿らせた脱脂綿を介して照合電極と対極を供試体表面に接触させながら測定した。

3. 修復材の基礎物性

(1) 修復材の圧縮強度と引張強度

本研究で用いた材齢28日における各種修復材の圧縮強度と曲げ強度を図-4に示す。母材コンクリートの材齢28日での圧縮強度は36.7 N/mm²であり、全ての調合で圧縮強度および曲げ強度は母材コンクリートよりも高い値を示した。SAP単体の供試体についてはPCM系供試体と同等の強度が得られる結果となった。これは、初期材齢28日においてSAPが保水した水分が未水和セメントの水和促進に寄与したためだと考えられる。しかし、水分が消費されたSAPは見掛け上欠陥となり、強度増加を阻害する可能性があることが報告されている。⁷⁾そこで、フィラー効果やポゾラン反応による組織の緻密化の効果が長期強度増進効果を期待

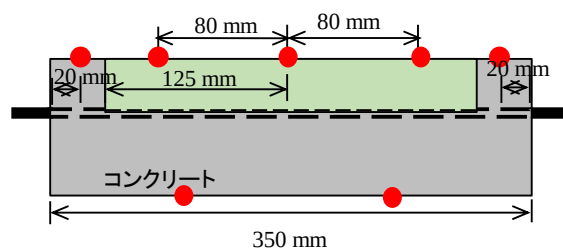


図-3 モニタリング時の電極位置

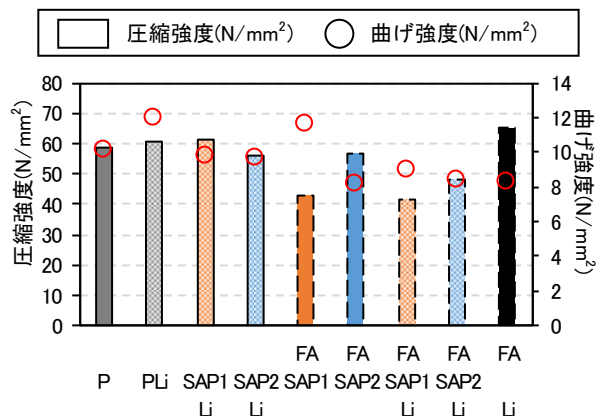


図-4 補修材の圧縮強度及び曲げ強度

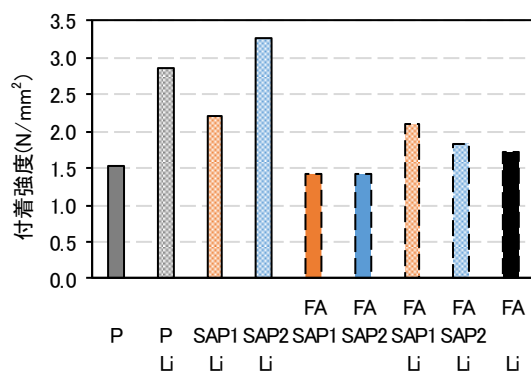


図-5 補修材の付着強度

してFAを混和した供試体を作製した。ただし、材齢28日の強度はPCMやSAP単体の調合に比べて、劣る結果となった。

(2) 修復材の付着強度

各種修復材の母材コンクリートに対する付着強度の測定結果をそれぞれ図-5に示す。各調合5回試験を行い、その平均を付着強度とした。LiNO₂を混和した供試体において付着強度の増加が確認された。LiNO₂の添加により、セメントのC-S-Hの結晶構造と異なる針状結晶が形成されることが報告されている⁸⁾。あわせて、コンクリートの物質拡散性状と密接な関係があると言われている毛細管空隙の範囲での累積細孔容積と平均細孔直径ともに低下する傾向にあることも示されており、このような組織の緻密化の効果が特に付着性能の向上に寄与したと思われる。

さらにSAPの添加の有無で比較した場合、圧縮強度ではSAPを添加することで強度低下が見られたが、付

着強度においては強度の低下は見られなかった。これは、SAP の持つ水分が徐々に離水することで修復材と母材コンクリートの界面部分にも十分に水分が供給され、母材コンクリート側に水分が逸散してしまうことで生じるドライアウト現象を抑制したためであると思われる。その結果、付着強度の値は、一般的に断面修復材に求められる 1.0 N/mm^2 を上回った。また破壊形態についても、ほとんどの試験で修復材と母材コンクリートとの界面で破壊、また一部の試験において母材コンクリートでの破壊となった。

4. 電気化学的モニタリング結果

4.1 自然電位

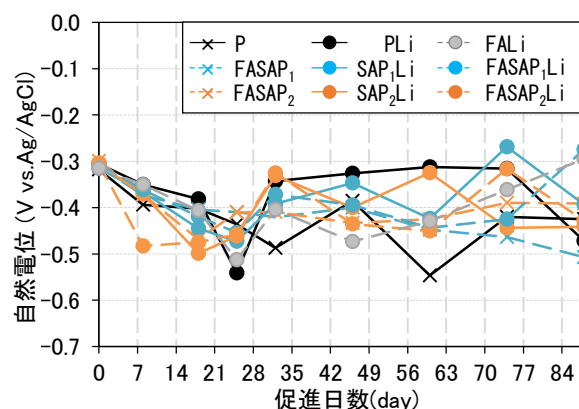
供試体を腐食環境に暴露している間、定期的に電気化学的モニタリングを行った。母材コンクリート表面で測定した鉄筋の自然電位の経時変化を図-6(a)に示す。母材コンクリートにはあらかじめ Cl^- が 8.0 kg/m^3 混和されているため、すべての供試体で自然電位は初期値より ASTM C876-91 の判定基準における腐食領域 ($E < -0.24 \text{ V vs Ag/AgCl}$) にありその後もこの範囲を推移している。ただし、 LiNO_2 を含む供試体では若干ではあるが貴な値に変化した。これは修復材より LiNO_2 が母材コンクリートまで徐々に溶出・拡散したためだと考えられる。

修復材表面で測定した鉄筋の自然電位の経時変化を図-6(b)に示す。今回は、より厳しい腐食環境を再現するために鉄筋の断面下半分は母材コンクリートに埋められている状態にある。そのため、修復材側位置の鉄筋も修復材を打設時には腐食領域にあるが、促進期間の経過とともに、 LiNO_2 を添加した供試体では若干貴の値に変化した。また SAP を含む供試体も自然電位が経時的に貴変する傾向が見られた。これは高温高湿環境下にあることで SAP の持つ内部養生効果によってセメントの水和反応がさらに促進され、コンクリートが緻密化し酸素等の外部からの物質透過性などが増加した事により鉄筋腐食環境が徐々に改善されているものと推察される。

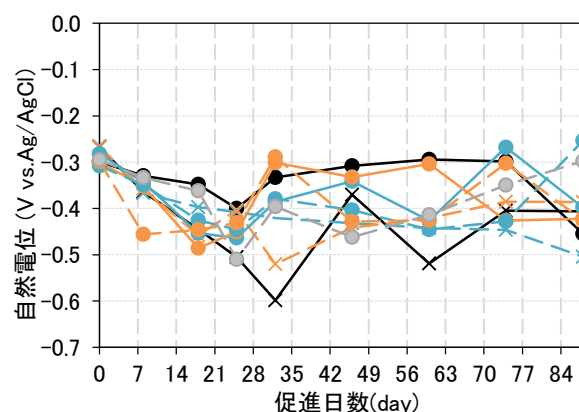
次いで腐食促進試験 88 日時点の母材コンクリート表面から修復材表面で測定した自然電位の供試体内での分布結果を図-7に示す。すべての調査で、鉄筋方向に見た母材コンクリートと修復材間で自然電位に大きな差がないことから、両材料間の電位差を起電力により生じるとされるマクロセル腐食は起こりにくい環境にあると考えられる。

4.2 分極抵抗

打継供試体の母材コンクリート表面で測定した鉄筋の分極抵抗の経時変化を図-8(a)に、修復材表面で測



(a) 母材コンクリート表面



(b) 修復材表面

図-6 促進暴露試験中の鉄筋の自然電位の経時変化

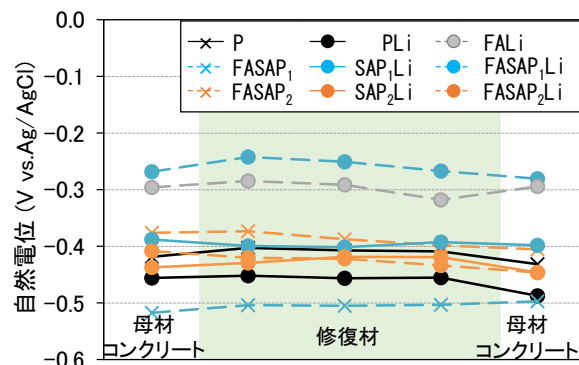


図-7 供試体内での鉄筋の自然電位の分布 (促進暴露88日目)

定した結果を図-8(b)に、さらに修復材裏面のコンクリート部分で測定した結果を図-8(c)示す。

試験期間中、コンクリート表面と修復材表面の値ともに分極抵抗が大きくなる傾向にあった。鉄筋の腐食速度は分極抵抗の逆数に比例するため、鉄筋の腐食は抑制されている傾向にあることを意味する。特に LiNO_2 を添加した供試体のなかでも FALi, FASAP1Li, FASAP2Li の修復材表面では著しく大きくなっており、鉄筋の不動態皮膜の再形成が生じているためであると推測される。しかし、SAP1Li, SAP2Li 供試体では修復材表面の測定データもほぼ横這いとなった。なお、

FASAP₁, FASAP₂ 供試体では LiNO₂ を添加していないが、修復材表面で測定した分極抵抗は大きくなる傾向にあった。これは、FA を添加によるポズラン反応による長期的な組織緻密化の効果が有効に表れたためと思われる。

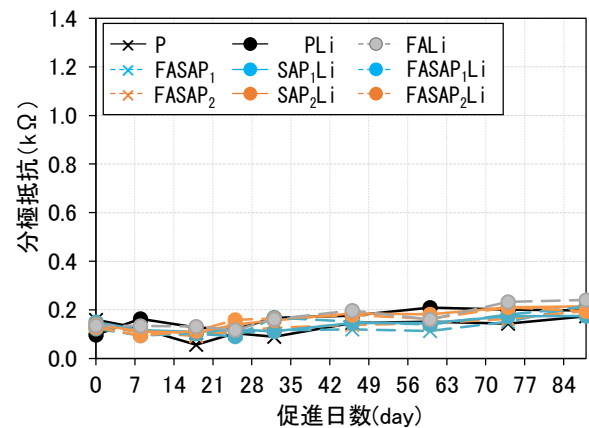
修復材裏面のコンクリート部分で測定した結果については、今回の供試体形状では鉄筋の底面部半分は母材コンクリートに埋め込まれている形になっているため、全体的に分極抵抗は小さな値となっている。ただし、P と比較すると、わずかではあるが FA や LiNO₂ を含む供試体の方が、分極抵抗が大きな値となる傾向にあることから、FA による組織の緻密化の効果が大きく、あわせて修復材から母材コンクリート側に LiNO₂ が溶出・拡散が生じている可能性が考えられる。

母材コンクリート表面での測定結果でも、修復材裏面での結果と同様に LiNO₂ を添加した供試体では分極抵抗は大きくなる傾向を示しているが、FASAP₁, FASAP₂, PLi 供試体では LiNO₂ を添加していない供試体と同様に横這いの傾向を示していることから、LiNO₂ の母材コンクリートへの溶出・拡散が生じていないと思われる。これは PLi 供試体については、ポリマーの添加により物質移動抵抗性が高くなっているため LiNO₂ の拡散が阻害されている可能性が、また FASAP₁, FASAP₂ 供試体については、SAP が LiNO₂ を吸着している可能性などが考えられ、SAP と LiNO₂ の吸着と放出量などの相性などを含めて今後測定する予定である。

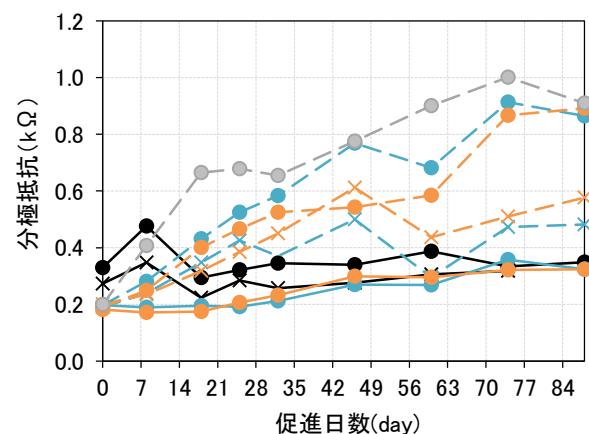
腐食促進試験 88 日時点での分極抵抗の供試体内での分布を図-9 に示す。特に、修復材表面の分極抵抗の値が大きくなっている。SAP を含む供試体と P 供試体と比較した場合、FA と LiNO₂ を含む供試体において、修復材表面で測定した分極抵抗の値は母材コンクリートの値に比べ著しく大きくなっている。しかし、先にも述べた通り、現状では図-7 の自然電位を見る限り、鉄筋方向に見た修復材と母材コンクリート間で電位差は生じておらず、腐食電流が流れている危険性は低いと考えられる。また試験期間中、FA と LiNO₂ を含む供試体は P 供試体と比べて、母材側の分極抵抗もわずかではあるが大きな値となってきたことから、今後徐々に補修材と母材コンクリート間の分極抵抗の値の差は小さくなり、電気的性質の違いとそれを原因とするマクロセル腐食の危険性も解消されると予想されるが、この件については今後も継続して観察し、検討課題としたい。

4.3 電気抵抗

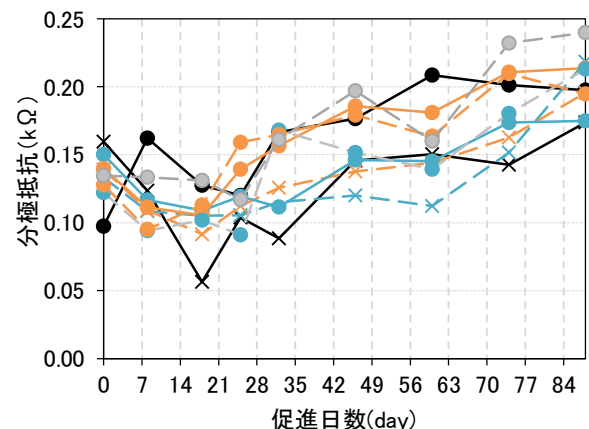
打継供試体の母材コンクリート表面で測定したコンクリート抵抗の経時変化を図-10(a) に、修復材表面で測定した結果を図-10(b) に示す。



(a) 母材コンクリート表面



(b) 修復材表面



(c) 修復位置の母材コンクリート裏面

図-8 促進暴露試験中の鉄筋の分極抵抗経時変化

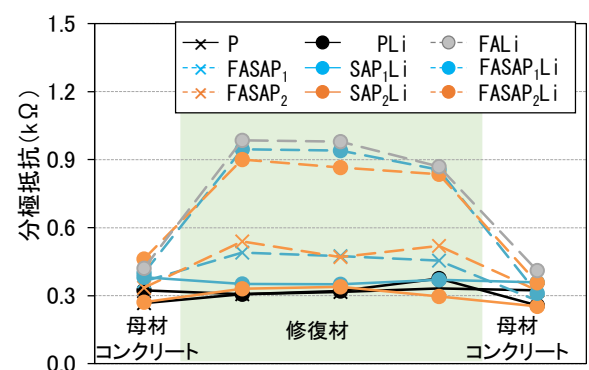


図-9 供試体内での鉄筋の分極抵抗の分布
(促進暴露88日目)

母材コンクリートも水和の進行の影響で全体的に若干電気抵抗値は大きくなる傾向にあるが、修復材の違いによる影響はあまり見られなかった。

修復材部分については、ポリマーを混和した試験体では初期の電気抵抗が高い値を示しており、ポリマーの混和により高い物質抵抗性が確保されていると言える。しかし、その後の変動は LiNO_2 の有無に関係なく小さくほぼ横這いとなっている。

その他の供試体については、初期値は母材コンクリートよりも小さな値を示しているが、これは養生の都合で材齢が短いためである。これらの供試体の値も徐々に大きな値となり、全ての試験体で 88 日ではほぼ母材コンクリート同等かそれ以上の値を示している。特にフライアッシュを混和した修復材の電気抵抗の上昇割合は大きく、14 日以降でポリマーを混和した供試体よりも高い電気抵抗値を示していることから、ポリマーセメント系の断面修復材と同等の、外部からの劣化因子の浸透抑制効果も期待ができる。ただし、先の分極抵抗同様に母材と修復材との電気的な性質の差が大きい場合、マクロセル腐食の進行の恐れがあり³⁾、他の電気的モニタリング結果も合わせて長期的な傾向を把握する必要があると考えられる。

5. まとめ

高い保水性を有する SAP の添加が断面修復材の性能に及ぼす影響について、材料の力学的性質と鉄筋の保護効果について検討を行なった。

- (1) SAP を混和することで、付着強度の改善効果がみられ、SAP の保水した水分の放出が界面部分のセメントを改質し、母材コンクリートとの一体化に寄与したものと思われる。鉄筋の腐食抑制効果は、自然電位や分極抵抗、電気抵抗ともに一般のポリマーセメント系修復材と同程度の値を示した。
- (2) さらに FA を添加した場合、鉄筋の腐食抑制効果として、暴露期間 88 日の範囲で分極抵抗はポリマーセメント系修復材の 4 倍程度、また電気抵抗も 2 倍程度の値を示しており、高い鉄筋腐食の抑制効果が期待できる。また、鉄筋の自然電位は、母材コンクリートと修復材間で同程度の値を示しており、本実験の試験期間の範囲ではマクロセル腐食の発生の危険性もないものと思われる。
- (3) LiNO_2 を混和することで、付着強度の増加が確認された。また、すべての供試体で自然電位は初期値より腐食領域を推移しているが、 LiNO_2 を混和した供試体では若干ではあるが貴な値に変化した。これは修復材より LiNO_2 が母材コンクリートまで徐々に溶出・拡散したためだと考えられる。

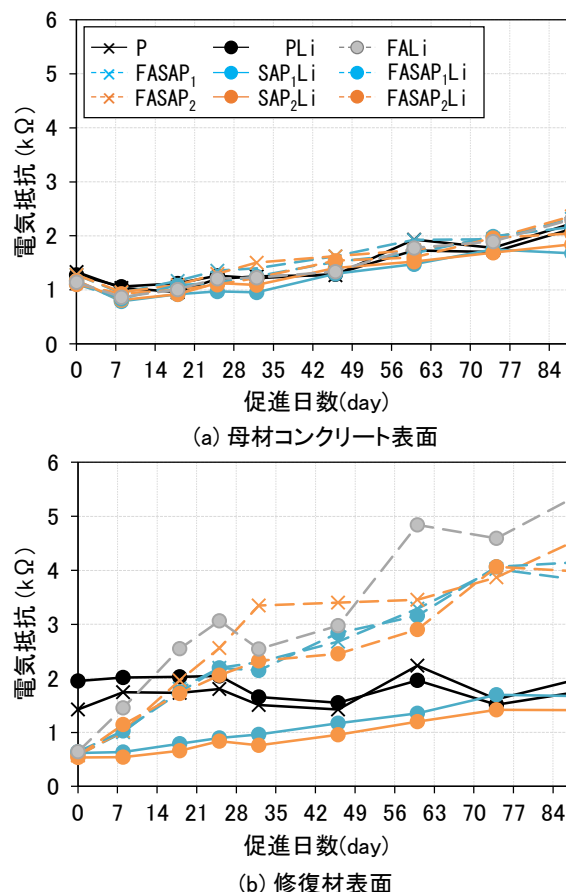


図-10 母材コンクリートと補修材の電気抵抗の経時変化

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリートライブラリー119 表面保護工法設計施工指針（案），2005.4
- 2) 宮崎 悠太，宮里 心一，網野 貴彦，花岡 大伸：断面修復材の種類と母材コンクリートの塩分含有量が鉄筋腐食に及ぼす影響，土木学会第 71 回年次学術講演会，V-409，pp.817-818，2016.9
- 3) 堀 孝廣，山崎 聡，榊田 佳寛：防錆モルタルに関する研究，コンクリート工学論文集，Vol. 5，No. 1，pp. 89-98，1994.1
- 4) 行徳 圭洋，樋原 弘貴，添田 政司，大和 竹史：亜硝酸塩がポリマーセメントモルタルに与える影響に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No. 1，pp. 1684-1689，2012.7
- 5) 栗原 寛司，五十嵐 心一，横田 光一郎：超吸水性ポリマーを内部養生材として使用したモルタルの自己収縮挙動の比較，Cement Science and Concrete Technology，Vol.67，pp171-178
- 6) 日本工業規格 JIS K 7223(1996)
- 7) 横田 光一郎，五十嵐 心一：2，3 の超吸水性ポリマーを内部養生材として使用したモルタルの自己収縮挙動の比較，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.508-513，2012
- 8) 福田 杉夫，榊田 佳寛，鹿尾 忠継：亜硝酸リチウム含有ポリマーセメントモルタルの塩害抑制効果に関する長期暴露試験日本建築学会技術報告書第 17 巻 第 35 号 27-30 2011 年 2 月