

論文 再乳化形粉末樹脂を混入したプレミクス型アルカリ活性材料に関する基礎的検討

山田 宏*1・若杉 三紀夫*2・神田 利之*3・関 友則*4

要旨: 脱炭素化に資するアルカリ活性材料による補修材の開発を目指し、オルトケイ酸ナトリウムを用いたアルカリ活性材料に再乳化形粉末樹脂を混入した配合について基礎的な検討を行った。その結果、オルトケイ酸ナトリウムを用いたアルカリ活性材料に再乳化形粉末樹脂を添加すると、圧縮強度が低下する傾向にあること、セメント用の膨張材や収縮低減剤で長さ変化特性を改善できること、中性化速度が促進期間の平方根に比例することなどを明らかにした。

キーワード: オルトケイ酸ナトリウム, アルカリ活性材料, 再乳化形粉末樹脂, 圧縮強度, 長さ変化, 中性化

1. はじめに

国交省によると、今後 20 年間で、建設後 50 年以上を経過する施設の割合が加速度的に増加するとされる。このため、一斉に老朽化するインフラへの対策の加速化が求められている。老朽化対策などの断面修復工法に用いられる材料は、セメント混和用ポリマーとセメントモルタルを組み合わせたポリマーセメント系補修材（以下、PCM とする）が一般的である。PCM は、セメント質量に対するポリマー混入量、すなわち、P/C（ポリマーセメント比）によって性能改善の効果が説明され、この指標が大きいと連続ポリマーフィルムシールの効果やポリマー粒子の充填効果が大きくなり、劣化因子の侵入に対する抵抗性などが改善される。PCM の形態は、液体エマルジョンと粉体を混練する二材型のものや、粉末ポリマーを用いた一材型のものがある。補修現場などで多く用いられる PCM は、現場で水を加えるだけで使用できる一材型（プレミクスタイプ）のものが多い。従来の PCM に要求される性能は、構造物を管理する団体毎に項目が異なるものの、共通して、容易な取扱い、圧縮強度および寸法安定性などが挙げられる。

PCM に使用されるセメントは、製造する際に多くの温室効果ガスを排出し、その総量は地球上の二酸化炭素排出量の約 5% を占めるとされる。近年、地球規模の気候変動問題の解決に寄与する新たな材料として、アルカリ活性材料（以下、AAM とする）が注目されている。AAM の基本的な材料構成は、アルカリ溶液と活性フィラーからなる。これまでに多く検討されてきた AAM は、主に活性フィラーに着目しており、低カルシウム量になるような配合のジオポリマー^{1),2)}を含んで、高炉スラグ微粉末のみを用いたケース^{3),4)}やその他の産業副産物を積極的に用いたケース^{5),6)}などがある。一方、AAM に使用され

るアルカリ溶液は、現場での施工安全性などに対する懸念が従来から指摘されていた^{7),8)}。

筆者らは、現場でのアルカリ溶液の調製を必要としない補修用 AAM の研究開発を進めており、アルカリ源に粉体のオルトケイ酸ナトリウムを用いた検討^{7),8)}をこれまでに実施している。具体的には、活性フィラーに高炉スラグ微粉末を 100% 用いた、汎用タイプあるいは超硬タイプの AAM であり、主に長さ変化性能の改善を図るための検討である。また、高炉スラグ微粉末のみを用いた AAM では、中性化抵抗性がセメント系材料に比べて、劣ることが指摘⁹⁾されている。補修用 AAM を社会実装させるためには、劣化因子の侵入に対する抵抗性を向上させるなど、AAM のさらなる高性能化が必要と考えられる。

そこで本検討では、これまでに検討例がない、セメント混和用ポリマーと AAM を組み合わせることで、オルトケイ酸ナトリウムを用いた AAM の性能を高度化できるかどうか検討することとした。具体的には、再乳化形



写真-1 オルトケイ酸ナトリウム^{7),8)}

*1 大阪産業大学 工学部都市創造工学科准教授 博士（工学）（正会員）

*2 株式会社ケミカル工事 技術部 技術担当部長 博士（工学）（正会員）

*3 株式会社ケミカル工事 技術部 副部長 博士（工学）（正会員）

*4 住友大阪セメント株式会社 建材事業部技術グループ 博士（工学）（正会員）

表-1 シリーズ1の配合

No.	W+AL (L/m ³)	ポリマー置換率 P/(P+BF) (vol.%)	単位量 (kg/m ³)						
			W	AL	BF	P			S
						EVA	VA/VeoVa	PAE	
1	315	0	293	52	837	0	0	0	1046
2	315	12.5	293	52	732	41	0	0	1046
3	315	12.5	293	52	732	0	41	0	1046
4	315	12.5	293	52	732	0	0	42	1046
5	315	25.0	293	52	628	81	0	0	1046
6	315	25.0	293	52	628	0	83	0	1046
7	315	25.0	293	52	628	0	0	83	1046

※AL/(W+AL) : 6.95 vol.%

表-2 シリーズ2の配合

No.	SR 使用率 SR/(W+AL+SR) (vol.%)	EX 使用率 EX/(P+BF+EX) (vol.%)	EVA 置換率 P/(P+BF) (vol.%)	単位量 (kg/m ³)						
				W	AL	SR	BF	EX	P (EVA)	S
8	0	2	0	293	52	0	820	19	0	1046
9	0	2	5.0	293	52	0	778	19	16	1046
10	0	2	12.5	293	52	0	715	19	41	1046
11	0	2	25.0	293	52	0	611	19	81	1046
12	5	2	0	278	52	18	820	19	0	1046
13	5	2	5.0	278	52	18	778	19	16	1046
14	5	2	12.5	278	52	18	715	19	41	1046
15	5	2	25.0	278	52	18	611	19	81	1046

※W+AL+SR : 315L/m³, AL/(W+AL+SR) : 6.95 vol.%

粉末樹脂の種類および混和量が、オルトケイ酸ナトリウムを用いた汎用タイプの AAM の圧縮強度、長さ変化特性および中性化抵抗性に与える影響を把握した。以下に詳細を示す。

2. 実験概要

本研究では、2つの実験シリーズとした。シリーズ1は、各種粉末樹脂の種類および混和量がオルトケイ酸ナトリウムを用いた AAM の圧縮強度および長さ変化に与える影響に関する検討、またシリーズ2は、これまでの成果を踏まえて AAM の高性能化に関する検討である。

2.1 使用材料、配合および練混ぜ

(1) 使用材料

各実験シリーズで共通する使用材料として、アルカリ源に、加水分解によってメタケイ酸ナトリウムと NaOH を生成すると考えられる、粉体のオルトケイ酸ナトリウム(記号: AL, 密度 2.39g/cm³, Na₂O=54.40%, SiO₂=28.21%, 写真-1 参照)を用いた。このオルトケイ酸ナトリウムは、従来のジオポリマーのアルカリ溶液である水ガラス

と NaOH を用いた状態を、練混ぜ中に実現し得るものと考えられる。その他は、練混ぜ水に上水道水を、活性ファイバーにブレン 4000cm²/g 相当の石こう未添加の高炉スラグ微粉末(記号: BF, 密度 2.91g/cm³)を、細骨材にセメント強さ試験用標準砂(記号: S, 密度 2.63g/cm³)を用いた。

シリーズ1で用いた再乳化形粉末樹脂は、市販の断面修復材に比較的好く使用される、エチレン酢酸ビニル(記号: EVA), 酢酸ビニル・バーサチック酸ビニルエステル共重合体(記号: VA/VeoVa)およびポリアクリル酸エステル(記号: PAE)を用いた。

シリーズ2では、上記の EVA, 粉末収縮低減剤(記号: SR, 密度 1.20g/cm³)および生石灰(記号: EX, 密度 3.34g/cm³)を用いた。

(2) 配合

表-1 にシリーズ1の配合を示す。AL は水溶性であるため、配合上は液体として考え、水を含めた全体の液体相当量 315L/m³ を基本条件とし、AL 使用率 6.95vol.% とした。また、粉末ポリマーは、再乳化する際に水が使用

され、流動性が大きく低下する恐れがあったため、活性フィラーであるBFに対して、12.5vol.%および25.0vol.%置換した。

表-2 にシリーズ2 の配合を示す。液体相当量およびアルカリ使用率は、シリーズ1 と同じ条件とした。これまでの検討の成果^{7),8)}を参考に、EX は活性フィラー体積の一部として2.0vol.%置換し、SR は液体相当量の一部として5.0vol.%置換した。また、粉末ポリマーであるEVAの置換率は、シリーズ1 と同様の考え方で、5.0vol.%、12.5vol.%および25.0vol.%とした。

(3) 練混ぜ

シリーズ1 は、ホバート型モルタルミキサを使用し、練り鉢に計量しておいた水に、粉体材料および細骨材を事前混合したものを投入して、4 分間練混ぜを行った。シリーズ2 は、オムニミキサを使用し、同様の練混ぜ手順で、3分間練混ぜを行った。なお、試験練りは、実験シリーズによらず、20℃恒温室内で実施した。

両実験シリーズともに、練混ぜ後、直ちにフロー試験および供試体作製を行った。供試体の作製は、JSCE-F 506「モルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験用円柱供試体の作り方」に準拠した。

2.2 試験方法

(1) フロー試験

フロー試験は、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠し、15 打フローを測定した。

(2) 圧縮強度試験

圧縮強度試験はJSCE-G 505「円柱供試体を用いたモルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験方法」に準拠した。試験材齢は、1日、7日、28日、56日および91日とした。なお、養生条件は、いずれも20℃室内で封緘養生とした。

(3) 長さ変化試験

試験には寸法φ5×10cmの型枠を用いて、円柱供試体の中心位置と検長部中心位置が一致するように簡易埋込型ひずみゲージ(検長 60mm)を予め型枠に設置した。

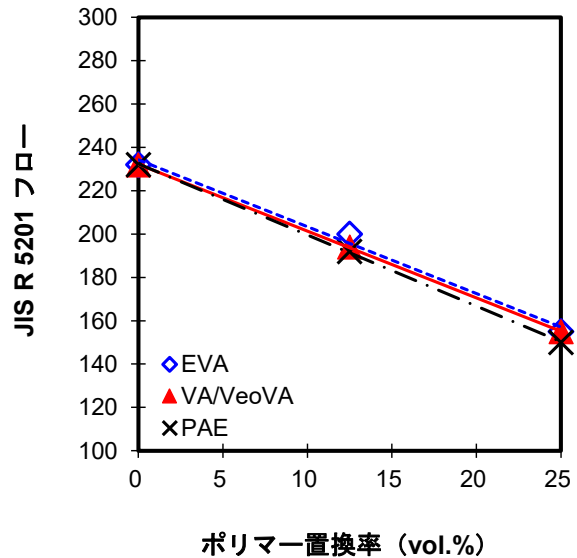


図-1 フロー試験結果(シリーズ1)

練り上がり直後の試料を打設した後、材齢1日で脱型した。脱型後、20℃、60%RHの環境に供試体を静置した。長さ変化試験開始時点 zeros 点として定期的にはひずみデータを収集した。データは、乾燥材齢0日、1日、4日、7日、14日、28日、56日および91日時点での長さ変化率を整理した。

(4) 促進中性化試験

促進中性化試験は、JISA 1153「コンクリートの促進中性化試験方法」に準拠して行った。中性化深さの測定は、促進中性化後の材齢で4週、8週、13週および26週で実施した。なお、本試験は、シリーズ2のみで実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 シリーズ1

図-1 にフロー試験結果を示す。再乳化形粉末樹脂の種類の違いがフローに与える影響はほとんどなく、ポリマー置換率が大きくなれば、フローが小さくなる傾向であった。

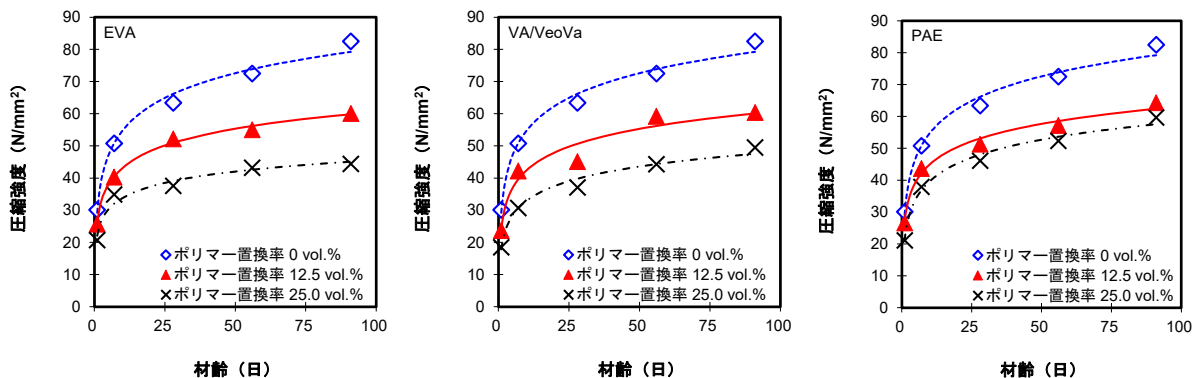


図-2 圧縮強度と材齢の関係(シリーズ1)

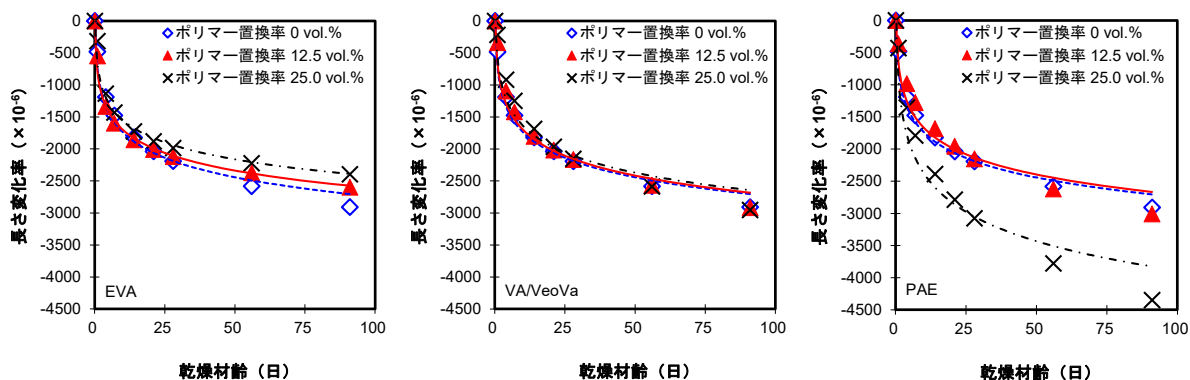


図-3 長さ変化率と乾燥材齢の関係 (シリーズ 1)

図-2 に圧縮強度と材齢の関係を示す。図の左側に EVA を用いた場合の結果を、中側に VA/VeoVa の結果を、右側に PAE の結果を示す。いずれの再乳化形粉末樹脂を用いた場合でも材齢とともに圧縮強度が増加していることがわかる。また、いずれの再乳化粉末樹脂を用いた場合でもポリマー混入量が多くなると圧縮強度が小さくなる傾向であった。

図-3 に長さ変化率と材齢の関係を示す。まず、図の左側の EVA の結果であるが、ポリマー混入量が多くなると、収縮が小さくなる傾向が認められた。これは、粉末ポリマーにブロッキング防止剤などが用いられており、今回使用した EVA では、収縮低減に寄与する成分が含まれていた可能性がある。次に中図の VA/VeoVa の結果であるが、ポリマー混入量の異なることで長さ変化率が大きく異なることがなかった。右図の PAE の結果については、ポリマー混入量 12.5vol.% の場合は、無混入の場合と比べて大きな違いがなかったのに対して、理由は定か

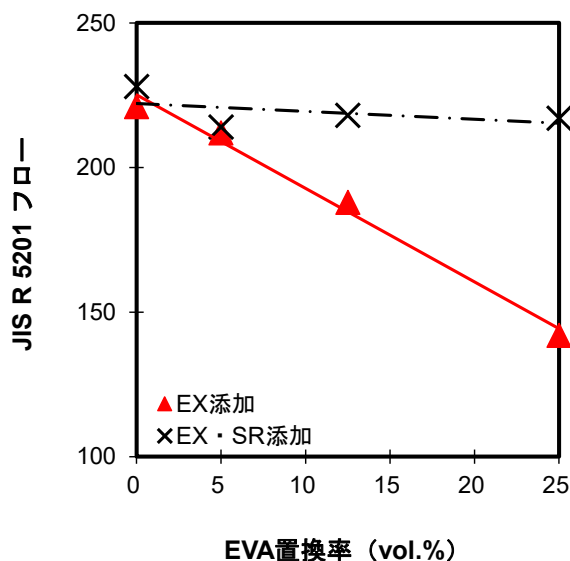


図-4 フロー試験結果 (シリーズ 2)

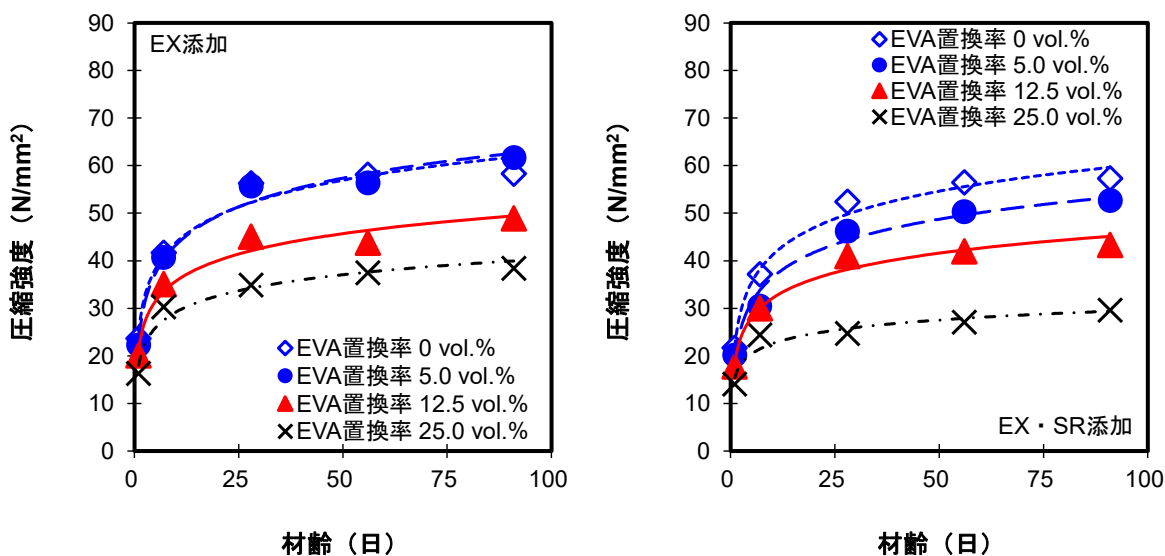


図-5 圧縮強度と材齢の関係 (シリーズ 2)

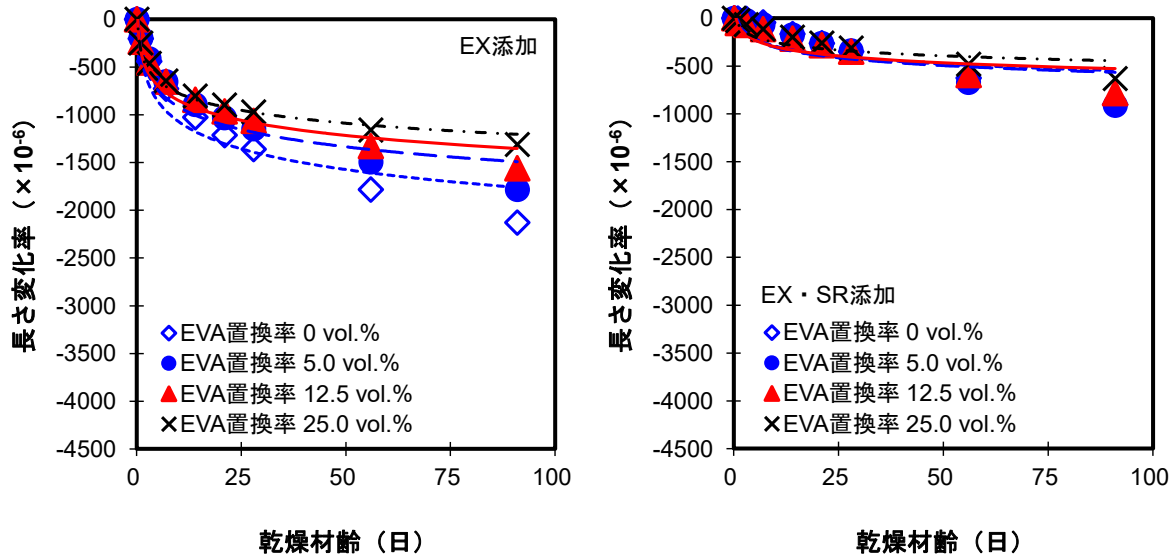


図-6 長さ変化率と乾燥材齢の関係 (シリーズ2)

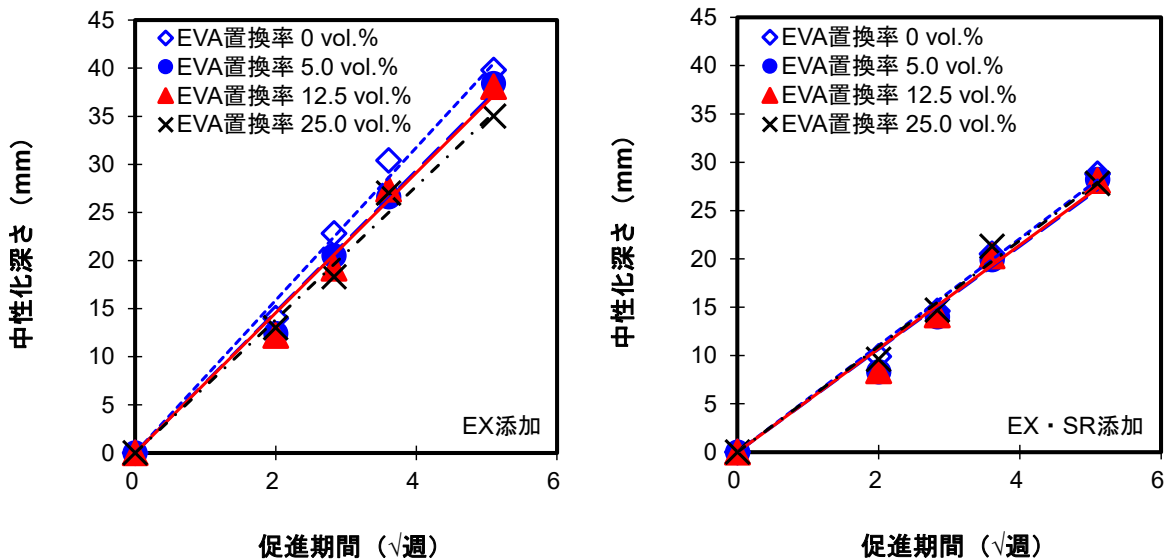


図-7 促進中性化試験結果 (シリーズ2)

はないが、ポリマー混入量 25.0vol.% の場合には、大きく収縮する結果となった。

3.2 シリーズ2

図-4 にフロー試験結果を示す。EX を添加した場合は、EVA 置換率が大きくなると、フローが小さくなる傾向であったのに対して、EX と SR を併用した場合には、EVA 置換率が大きくなっても、フローはあまり小さくならなかった。使用した SR がアルコール系の材料であったため、ポリマーの分散・再乳化に補助的な効果が発揮されたものと考えられる。

図-5 に圧縮強度と材齢の関係を示す。左図が EX を添加した場合の結果を、右図が EX と SR を併用した場合の結果まとめたものである。いずれの場合においても、

材齢の経過とともに、圧縮強度が大きくなっていることが確認できる。また、左図の EX を添加した場合に着目すると、材齢 91 日の結果が $38.4 \sim 58.3 \text{N/mm}^2$ であり、シリーズ1 で実施した EVA を用いた材齢 91 日の結果 ($44.4 \sim 82.5 \text{N/mm}^2$) と比較して、圧縮強度が 15~30%程度小さくなった。なお、圧縮強度の低下は、EVA 置換率が大きいほど、小さいものであった。これまでの検討のとおり、EX を使用することで硬体組織が緩む結果であるものと考えられる。また、EX と SR を併用した場合には、シリーズ1 と比較すると、理由は不明だが、EVA 置換率によらず、圧縮強度が約 3 割程度低下する結果となった。

図-6 に長さ変化率と乾燥材齢の関係を示す。まず、左図 (EX を添加した場合) に着目すると、シリーズ1 の

同じ再乳化形粉末樹脂である EVA を用いたケースで、断面修復材の規格値（厳しい規格値で 500 μ 以下が要求される）としてよく参照される乾燥材齢 28 日における収縮率が 2000~2200 μ であったのに対して、EX が添加されることで、収縮率が 1000~1400 μ となった。次に右図（EX・SR 併用の場合）に着目すると、SR の効果によって、さらに収縮率が小さくなり、乾燥材齢 91 日における収縮率は 300~350 μ となった。なお、EX および EX・SR 併用のいずれの場合でも、シリーズ 1 と同様に EVA の混入量が大きくなると、収縮率が小さくなる傾向であった。

図-7 に促進中性化試験結果を示す。両図ともに、中性化深さは、促進期間の平方根に比例している。また、左図（EX 添加ケース）では、粉末ポリマーを混入することで、近似直線の傾きが若干小さくなっていることがわかるが、混和量の影響はほとんどなかった。右図（EX・SR 併用ケース）では、粉末ポリマーの有無および混和量に関係なく、ほとんど同じ傾向となったものの、SR が加わることで、EX のみの添加ケースよりもさらに中性化抵抗性が向上していた。今回使用した SR（ポリオキシアルキレン系）が二酸化炭素と何らかの反応を生じるため、中性化抵抗性が向上したものと思われるが、その詳細については今後の課題である。

4. まとめ

再乳化形粉末樹脂を用いたプレミクス型アルカリ活性材料に関する基礎的検討を行った結果を以下にまとめる。

- (1) 再乳化形粉末樹脂を活性フィラーに体積置換して用いると圧縮強度が低下する。
- (2) 再乳化形粉末樹脂を用いたアルカリ活性材料の長さ変化率は、粉末ポリマーの種類によっては、収縮を低減する効果のものがある。膨張材や収縮低減剤を使用することで収縮率を小さくすることができる。
- (3) 再乳化形粉末樹脂を用いたアルカリ活性材料の中性化深さは促進期間の平方根に比例する。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP23K13389 の助成を受けたも

のである。また、実験に使用した高炉スラグ微粉末および生石灰をご提供頂いたデイ・シイ株式会社および吉澤石灰工業株式会社に謝意を表す。

参考文献

- 1) 土木学会コンクリート委員会：新しいアルカリ活性材料を用いた低炭素社会におけるインフラ構築に関する研究報告書，2021 年度重点研究課題，pp.2-5，2022.3
- 2) 日本コンクリート工学会：建設分野へのジオポリマー技術適用に関する研究委員会報告書，2017.9
- 3) 一宮一夫，山本大介，池田攻：高炉スラグ微粉末ベースのアルカリ活性材料の基本物性，コンクリート工学年次論文集，Vol.45，No.1，pp.1816-1821，2023
- 4) 古江翔子，五十嵐豪，西脇智哉：酸化亜鉛を添加した高炉スラグ微粉末ベースジオポリマーの性能発現挙動に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.41，No.1，pp.1012-1017，2023
- 5) 近藤瑠星，李柱国，池田攻：都市ごみ焼却灰を用いたジオポリマー硬化体の各種性能と有害元素固定能力に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.42，No.1，pp.1816-1821，2020
- 6) 福永隆之，武若耕司，山口明伸，審良善和：シラスを利用したジオポリマーの性質，コンクリート工学年次論文集，Vol.39，No.1，pp.2107-2112，2017
- 7) 山田宏，若杉三紀夫，神田利之，関友則：オルトケイ酸ナトリウムを用いた超速硬型アルカリ活性材料に関する基礎的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.45，No.1，pp.988-993，2023
- 8) 山田宏，若杉三紀夫，神田利之，関友則，安井賢太郎：オルトケイ酸ナトリウムを用いた汎用補修用アルカリ活性材料の圧縮強度および乾燥収縮特性に関する基礎的検討，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 23 巻，pp.285-290，2023