

論文 亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの性質

勝畑 敏幸^{*1}・大濱 嘉彦^{*2}・立松 英信^{*3}

要旨：本研究では、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの強さ、防水性、中性化に対する抵抗性及び防せい性について検討している。その結果、ポリマーの種類と亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの強さ、防水性及び中性化に対する抵抗性は、ポリマー結合材比の増加に伴って相当に改善される。又、ポリマーの種類とポリマー結合材比にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの防せい性は、亜硝酸型ハイドロカルマイトの混入によって著しく改善される。

キーワード：亜硝酸型ハイドロカルマイト、ポリマーセメントモルタル、強さ、防せい性

1. はじめに

亜硝酸型ハイドロカルマイトは、鉄筋の発せい要因である塩化物イオン(Cl⁻)を吸着し、鉄筋の発せい抑制効果のある亜硝酸イオン(NO₂⁻)を放出する物質で、モルタルやコンクリートに混和して、鉄筋に対する優れた防せい性を与える¹⁾。一方、ポリマーセメントモルタルは、ポリマー混和剤を用いて製造され、結合材がセメント水和物とポリマーが一体化した comatrix 相であるため、曲げ、引張及び接着強さが大きく、更に、気密及び水密性に優れ、高耐久性を有している²⁾。従って、亜硝酸型ハイドロカルマイトとポリマー混和剤を併用することによって、防せい性及び高耐久性を有するポリマーセメントモルタルが得られるものと考えられる。しかしながら、このようなポリマーセメントモルタルの性質は、まだ詳細に検討されていない。

本研究では、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの強さ、防水性、中性化に対する抵抗性及び防せい性について検討している。

2. 使用材料

2.1 セメント及び細骨材

セメントとしては、JIS R 5210(ポルトランドセメント)に規定する普通ポルトランドセメントを、又、細骨材としては、旧 JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に規定する豊浦標準砂を使用した。なお、セメントの物理的性質及び化学成分を **Table 1** に示す。

Table 1 Physical Properties and Chemical Compositions of 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
3.16	3340	2-10	3-25	29.0	43.6	61.7
Chemical Compositions (%)						
MgO		SO ₃		ig. loss		
1.4		2.2		1.8		

2.2 防せい性混和材

防せい性混和材としては、亜硝酸型ハイドロカルマイト[3CaO・Al₂O₃・Ca(NO₂)₂・nH₂O]を使用した。塩化物イオン(Cl⁻)の吸着及び亜硝酸イオン(NO₂⁻)の放出の反応を式(1)¹⁾に、又、亜硝酸型ハイドロカルマイトの性質を **Table 2** に示す。

* 1 日本大学大学院 工学研究科 (正会員)

* 2 日本大学教授 工学部建築学科 工博 (正会員)

* 3 (財)鉄道総合技術研究所 事業推進室 工博 (正会員)

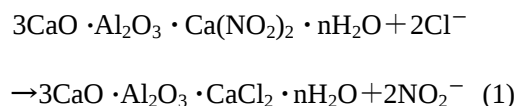


Table 2 Properties of Nitrite-Type Hydrocalumite

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

2.3 ポリマー混和剤

ポリマー混和剤としては、スチレンブタジエンゴム(SBR)ラテックス、エチレン酢酸ビニル(EVA)エマルジョン及びポリアクリル酸エステル(PAE)エマルジョンを使用した。なお、ポリマー混和剤の性質を **Table 3** に示す。ポリマー混和剤の使用に当たっては、シリコーン系消泡剤を添加して、供試モルタルの空気量を 10.0±3.0%になるように調整した。

Table 3 Properties of Polymeric Admixtures

Type of Polymer	Density (20°C, g/cm ³)	pH (20°C)	Viscosity (20°C, mPa·s)	Total Solids (%)
SBR	1.02	9.2	65	44.6
EVA	1.06	5.9	1230	45.3
PAE	1.03	8.0	1038	41.0

2.4 防せい性試験用棒鋼

防せい性試験用棒鋼としては、JIS G 3108(みがき棒鋼用一般鋼材)の SGD3 に規定する材質の寸法 φ10×130mm のものを使用した。

3. 試験方法

3.1 結合材の調整

セメントに対する亜硝酸型ハイドロカルマイトの置換率を 0, 10, 20 及び 30%としたものを結合材とした。

3.2 供試体の作製

JIS A 1171(ポリマーセメントモルタルの試験方法)に従って、結合材：細骨材=1：3(質量比)、ポリマー結合材比を 0, 5, 10, 15 及び 20%とした供試モルタルを、そのフロー値が 170±5 一定と

なるように水結合材比を調整して練混ぜた。供試モルタルを寸法 40×40×160mm に成形し、2d 湿空 [20°C, 90%(RH)] + 5d 水中(20°C)+21d 乾燥 [20°C, 60%(RH)] 養生を行って供試体を作製した。なお、防せい性試験用供試体については、寸法 φ10×130mm の棒鋼を供試モルタルに埋込んだ後、2d 湿空 [20°C, 90%(RH)] + 5d 乾燥 [20°C, 60%(RH)] 養生を行って供試体とした。

3.3 曲げ及び圧縮強さ試験

JIS A 1171 に従って、供試体の曲げ及び圧縮強さ試験を行った。

3.4 吸水率試験

JIS A 1171 に従って、供試体の吸水率試験を行った。

3.5 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装置 [20°C, 60%(RH), CO₂ 濃度 5.0%] 内に 14d 静置して中性化深さ試験を行った。

3.6 防せい性試験

日本コンクリート工学協会ポリマーセメントモルタルの試験方法基準(案) (17) ポリマーセメントモルタルの防せい性試験方法(案)に従って、以下に述べるように、供試体の防せい性試験を行った。

養生後の供試体を耐圧容器内に静置して、0.7kPa 以下で 1h 脱気した後、耐圧容器内に二酸化炭素を注入し、98kPa の圧力で 24h 加圧した。その後、耐圧容器から供試体を取り出し、供試体を温度 30°C の乾燥機内で 7d 乾燥した。再び、耐圧容器内に供試体を静置し、0.7kPa 以下で 1h 脱気した後、98kPa の圧力で 24h 加圧して、2.5% 塩化ナトリウム溶液を含浸させた。塩化ナトリウム溶液を含浸させた供試体については、ポリエチレン袋に入れて、温度 80°C の乾燥機内で 24h 加熱した。その後、ポリエチレン袋から供試体を取り出し、温度 20°C、湿度 60%(RH) の条件下に 24h 静置した後、供試体を割裂して、棒鋼を取り出し、発せい面積を測定した。測定した発せい面積から、式(2)によって棒鋼の発せい率を求めた。なお、棒鋼の有効表面積は、棒鋼

の両端部から 20mm の部分を除いた内側 90mm の部分とし、この部分について、棒鋼の発せい面積を測定した。

$$\text{棒鋼の発せい率 (\%)} = \frac{\text{棒鋼の発せい面積 (mm}^2\text{)}}{\text{棒鋼の有効表面積 (mm}^2\text{)}} \times 100 \quad (2)$$

4. 試験結果及び考察

Fig.1 には、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比と亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の関係を示す。ポリマーの種類及びポリマー結合材比にかかわ

らず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比は、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴って増加する。しかしながら、ポリマーの種類及び亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比は、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する。これは、ポリマーディスページョン中のポリマー粒子及び連行空気によるボールベアリング作用、並びに、界面活性剤の分散効果によって、そのコンシステンシーが改善されるためと考えられる²⁾。

Fig.2 には、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さと亜硝酸

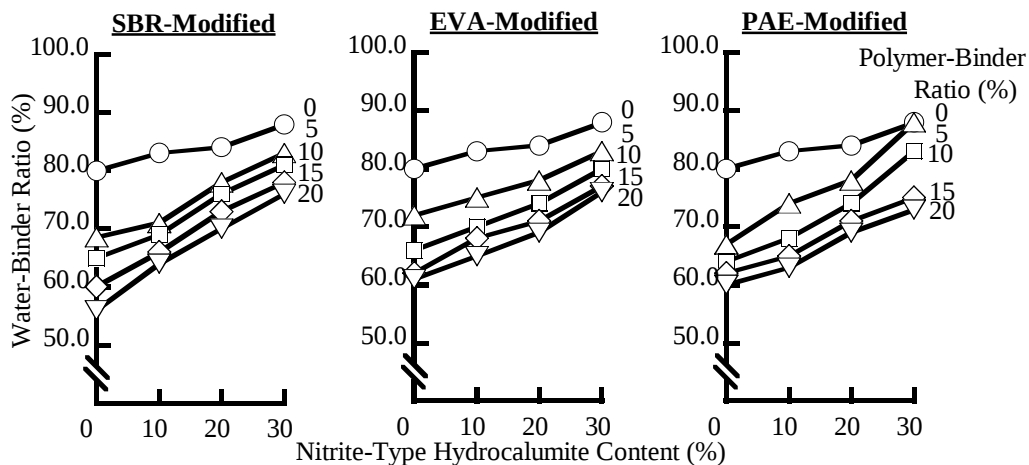


Fig.1 Nitrite-Type Hydrocalumite Content vs. Water-Binder Ratio of Polymer-Modified Mortars Using Nitrite-Type Hydrocalumite

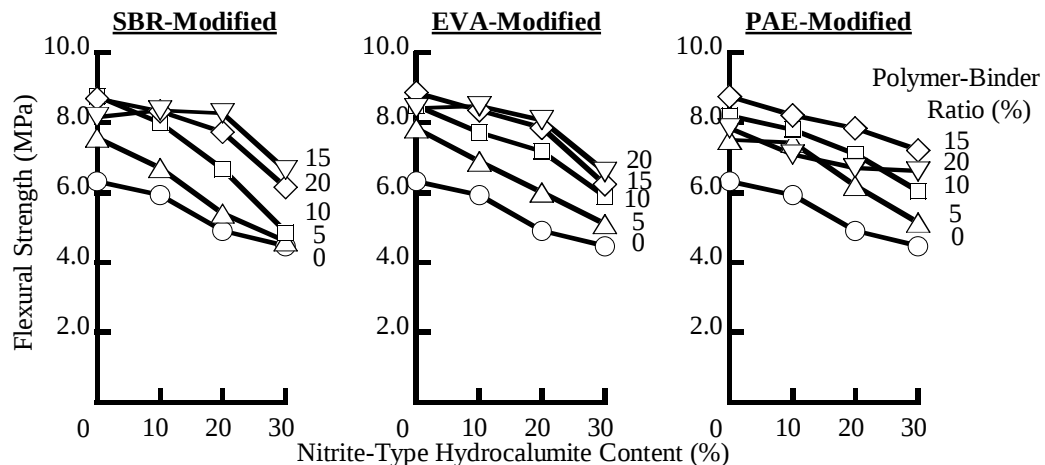


Fig.2 Nitrite-Type Hydrocalumite Content vs. Flexural Strength of Polymer-Modified Mortars Using Nitrite-Type Hydrocalumite

型ハイドロカルマイト置換率の関係を示す。ポリマーの種類及びポリマー結合材比にかかわらず、一部の例外を除いて、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴って減少する。これは、**Fig.1**に示したように、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴って、亜硝酸型ハイドロカルマイトの間隙の多い層状構造¹⁾と水結合材比の増加に基づく間隙の増加に起因して、その組織が粗になるためと考えられる。しかしながら、一部の例外を除き、ポリマーの種類及び亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、ポリマー結合材比の増加に伴って増加し、SBR及びPAEを用いたものでは、ポリマー結合材比15%又、EVAを用いたものでは、ポリマー結合材比20%で最大値に達する。亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さの改善は、ポリマーデイスパーションの混入に起因するコンシステンシーの改善による水結合材比の減少及びセメント水和物相とポリマーフィルム相が入り込んだcomatrix相の形成の相乗効果によって、その組織がち密になるためと考えられる²⁾。

Fig.3には、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さと亜硝酸

型ハイドロカルマイト置換率の関係を示す。ポリマーの種類及びポリマー結合材比にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さは、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴って減少する。これは、その曲げ強さの場合と同様の理由によるものと考えられる。一部の例外を除き、ポリマーの種類及び亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さは、ポリマー混和剤の混入によって改善され、ポリマー結合材比15もしくは20%で最大値に達する。しかしながら、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さの改善が、その曲げ強さの場合のように顕著でないのは、その組織中に弾性係数が小さいポリマーフィルムを含むためと考えられる。

Fig.4には、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの吸水率と亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の関係を示す。ポリマーの種類及びポリマー結合材比にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの吸水率は、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴って増加する。これは、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴って、その強さの場合と同様に、その組織中に間隙が増加するためと考えられる。しかし

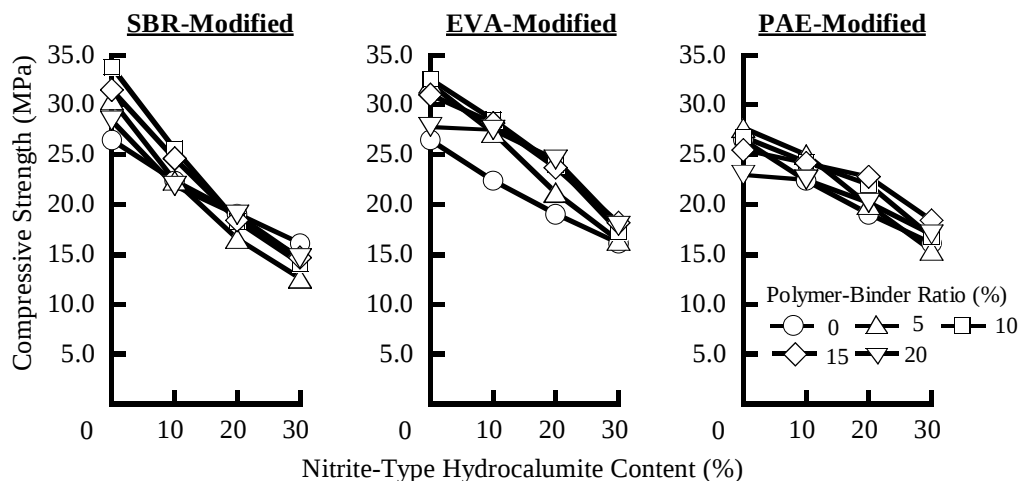


Fig.3 Nitrite-Type Hydrocalumite Content vs. Compressive Strength of Polymer-Modified Mortars Using Nitrite-Type Hydrocalumite

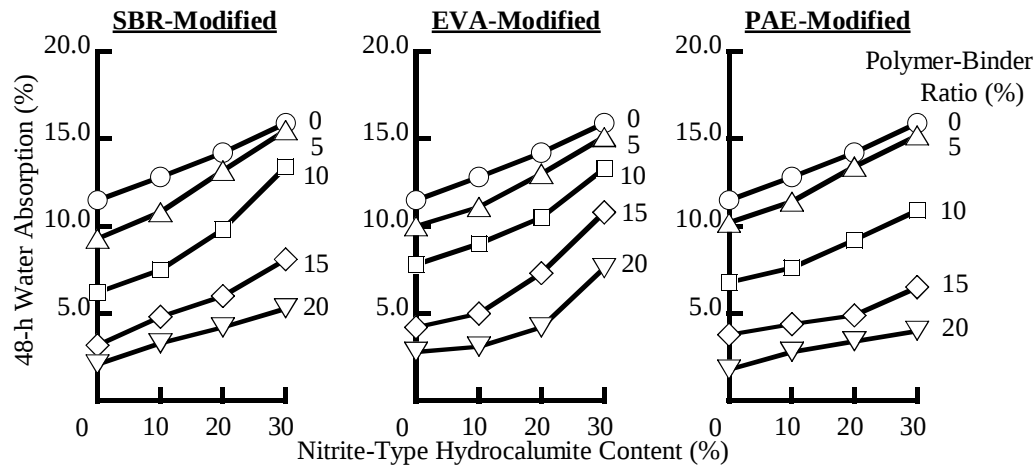


Fig.4 Nitrite-Type Hydrocalumite Content vs. 48-h Water Absorption of Polymer-Modified Mortars Using Nitrite-Type Hydrocalumite

ながら、ポリマーの種類にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの吸水率は、ポリマー結合材比の増加に伴って著しく減少し、ポリマー結合材比 20%における吸水率は、ポリマー未混入のもののその 1/2 以下となる。これは、ポリマー混和剤の混入による水結合材比の減少及びポリマーとセメントが一体化した comatrix 相の形成によって、その組織がち密になり、更に、内部に形成される不透水性ポリマーフィルムの遮水性能に基づくものと考えられる²⁾。

Fig.5 には、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの中性化深さと亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の関係を示す。ポリマーの種類及びポリマー結合材比にかかわ

らず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの中性化深さは、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴って増加する。しかしながら、ポリマーの種類及び亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの中性化深さは、ポリマー結合材比の増加に伴って著しく減少する。以上述べたような中性化深さに関する傾向は、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴う組織中の間隙の増加とポリマー結合材比の増加に伴う不透気性ポリマーフィルムの二酸化炭素遮断性能に基づくものと考えられる²⁾。

Fig.6 には、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルに埋込んだ棒鋼の発

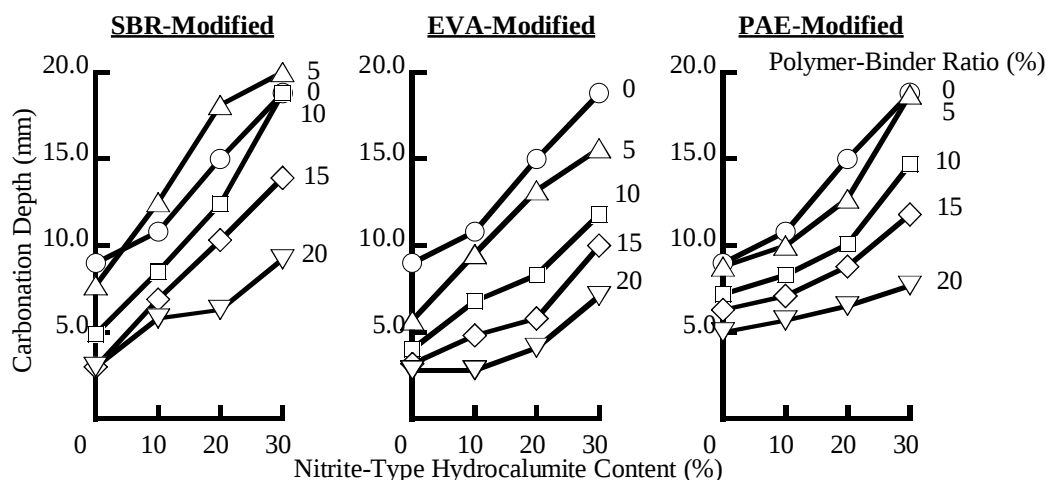


Fig.5 Nitrite-Type Hydrocalumite Content vs. Carbonation Depth of Polymer-Modified Mortars Using Nitrite-Type Hydrocalumite

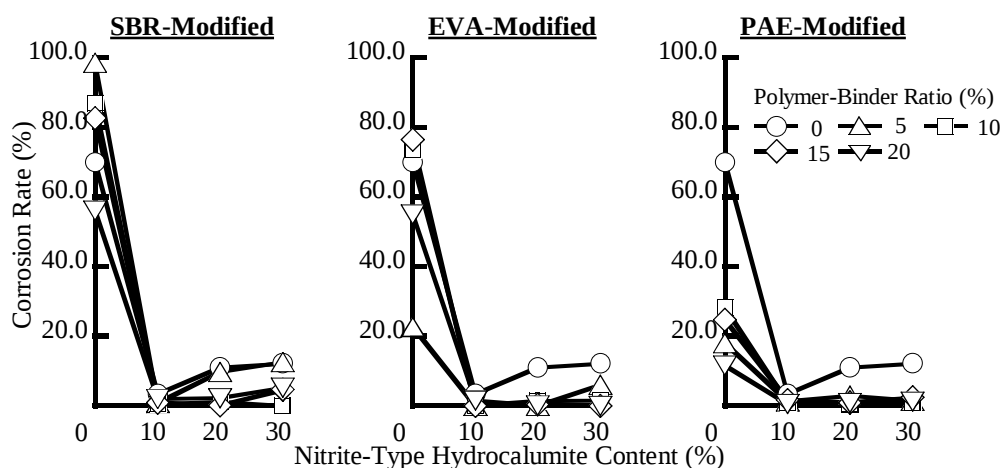


Fig.6 Nitrite-Type Hydrocalumite Content vs. Corrosion Rate of Rebars of Polymer-Modified Mortars Using Nitrite-Type Hydrocalumite

せい率と亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の関係を示す。ポリマーの種類及びポリマー結合材比にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタル中の棒鋼の発せい率は、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴って著しく減少し、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率 10%で最小値を与える。これは、亜硝酸型ハイドロカルマイトが棒鋼の発せい要因である塩化物イオンを吸着し、棒鋼の発せい抑制効果のある亜硝酸イオンを放出したためと考えられる¹⁾。又、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴って、モルタル中に間隙が増加し、その組織が粗になるためと考えられる。

5. 結論

以上の試験結果を総括すれば、次のように結論づけられる。

- (1) ポリマーの種類にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比は、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴って増加し、又、ポリマー結合比の増加に伴って減少する。
- (2) ポリマーの種類にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴って減少するが、一部の例外を除き、ポリマー結合

材比の増加に伴って改善される。

- (3) ポリマーの種類にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの吸水率及び中性化深さは、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率の増加に伴って増加するが、ポリマー結合材比の増加に従って著しく減少する。
- (4) ポリマーの種類とポリマー結合材比にかかわらず、亜硝酸型ハイドロカルマイト混入ポリマーセメントモルタルの防せい性は、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率 10%で著しく改善される。
- (5) 以上の結果から、亜硝酸型ハイドロカルマイトの混和によって、ポリマーセメントモルタルの鉄筋に対する防せい性は著しく改善されるが、その他の性質は低下する傾向にあるので、亜硝酸型ハイドロカルマイトについては、その置換率 10%を超えない範囲での使用が推奨される。

参考文献

- 1) 立松英信, 佐々木孝彦, 高田 潤: 塩害による鉄筋腐食の診断と抑制に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol.11, No.2, pp.11-20, 2000, 5.
- 2) 最新・コンクリート混和剤の技術と応用, シーエムシー, pp.235-242, 2001, 9.