

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に及ぼす調合要因の影響

宮本 勇一*¹・大濱 嘉彦*²・立松 英信*³

要旨：本研究では，細骨材の種類及び調合を変化させた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，乾燥収縮及び防せい性について検討している。その結果，亜硝酸型ハイドロカルマイトをポリマーセメントモルタルに混入した場合，その強さは低下し，乾燥収縮は増加するが，その防せい性は著しく改善される。しかし，細骨材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，その強さ及び乾燥収縮は，ポリマー結合材比の増加によって改善される。特に，豊浦標準砂を用いたものと比較して，ISO 標準砂及び川砂を用いたものの強さ及び防せい性は優れ，その乾燥収縮は小さい。

キーワード：ハイドロカルマイト，細骨材，ポリマーセメントモルタル，強さ，乾燥収縮，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^{1,2)}で，モルタル及びコンクリートに混入することによって，鉄筋に対する優れた防せい性を与える。しかし，亜硝酸型ハイドロカルマイトをポリマーセメントモルタルに混入した場合，鉄筋に対する防せい性が著しく改善されるものの，その他の性質が低下する傾向にあり，その置換率10%以内での使用が推奨されている³⁾。又，一般に，セメントコンクリート及びモルタルの強さ性状や耐久性は，使用する骨材の種類及び組成によって著しく影響される。従って，鉄筋に対する防せい性に主眼をおいて開発された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³⁾も，細骨材の種類及び組成によって，大きな影響を受けるものと推察される。

本研究では，亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率を0～10%とし，豊浦標準砂，ISO 標準砂及び川砂を用いた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性状，乾燥収縮及び防せい性に及ぼす調合要因の影響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 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使用した。

2.2 細骨材

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，JIS R 5201 に規定する ISO 標準砂及び那珂川産川砂を使用した。細骨材の性質を **Table 1** に示す。

Table 1 Properties of Fine Aggregates.

Type of Aggregate	Size (mm)	Bulk Density (kg/l)	Density (g/cm ³)	Water Absorption (%)
Toyoura Standard Sand	0.106-0.300	1.52	2.63	0.11
ISO Standard Sand	0.08-2.00	1.74	2.63	0.20
River Sand	≤2.5	1.82	2.54	2.81

2.3 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

*1 日本大学大学院 工学研究科 建築学専攻 (正会員)

*2 日本大学教授 工学部建築学科 工博 (正会員)

*3 (株)ジェイアール総研エンジニアリング 代表取締役 工博 (正会員)

マイト(以下, calumite と略称)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)¹⁻²⁾に, 又, calumite の性質を Table2 に示す。

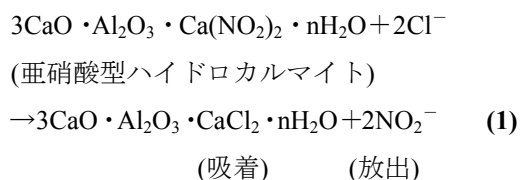


Table 2 Properties of Nitrite-Type Hydrocalumite.

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

2.4 ポリマー混和剤

ポリマー混和剤としては, 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)に規定するスチレンブタジエンゴム(SBR)ラテックスを使用した。SBR ラテックスの性質を Table 3 に示す。なお, SBR ラテックスの全固形分に対して, シリコーンエマルジョン系消泡剤(有効シリコーン分, 30%)を, その有効固形分として 0.7%添加した。

Table 3 Properties of SBR Latex.

Density (20°C, g/cm ³)	pH (20°C)	Viscosity (20°C, mPa · s)	Total Solids (%)
1.02	9.2	65	44.6

2.5 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)に規定する SGD3 で, 寸法φ10×130mm のものを使用した。

3. 試験方法

3.1 供試体の作製

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, 1, 3, 5 及び 10%としたものを結合材とし, 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%とした調合の供試モルタルを, 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り混ぜた。供試モルタルを寸法 40×40×160mm に成形し, 曲げ及び圧縮強さ試験用では, 2d 湿空[20°C, 90%(RH)] + 5d 水中(20°C) + 21d 乾燥[20°C, 60%(RH)]養生を, 乾燥収縮試験用では, 2d 湿空[20°C, 90%(RH)] + 5d 水中(20°C)養生を, 防せい性試験用では, φ10×130mm の棒鋼を供試モルタルに埋め込んだ後, 2d 湿空[20°C, 90%(RH)] + 5d 乾燥[20°C, 60%(RH)]養生を行って供試体を作製した。

3.2 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。

3.3 乾燥収縮試験

JIS A 1171 に従って, 供試体の乾燥期間 28d における乾燥収縮を測定した。

3.4 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規準(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, 667Pa 以下で 1h 脱気した後, 耐圧容器内に二酸化炭素を注入し, 1.0±0.05MPa 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, 667Pa 以下で 1h 脱気した後, 1.0±0.05MPa 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

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

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。

4. 試験結果及び考察

Fig.1 及び **Fig.2** には、細骨材の種類を変えた calumite 混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比と calumite 置換率及びポリマー結合材比の関係を示す。calumite 混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比は、細骨材の種類及びポリマー結合材比にかかわらず、calumite 置換率の増加に伴って増加する。しかしながら、その水結合材比は、細骨材の種類及び calumite 置換率にかかわらず、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する。これは、SBR ラテックス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たためと考えられる⁴⁾。又、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比に及ぼす細骨材の影響は著しく、その水結合材比は、(大)豊浦標準砂>川砂>ISO 標準砂(小)の順となる。これは、単一粒度分布を有する豊浦標準砂を用いたモルタルと比べて、連続粒度分布を有する ISO 標準砂及び川砂を用いたモルタルは、そのコンシステンシーが改善され、その水結合材比の低減が可能となったためと推察される。ISO 標準砂が、川砂と比べて、水結合材比の低減効果が

優れる理由は、細骨材の表面状態に起因するものと推察される。換言すれば、ISO 標準砂の表面は、川砂と比べて滑らかであるため、その表面水率が減少し、低水結合材比としても、所要のコンシステンシーが確保されるためと考えられる。

Fig.3 から **Fig.6** には、細骨材の種類を変えた calumite 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さと calumite 置換率及びポリマー結合材比の関係を示す。一部の例外を除いて、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、細骨材の種類及びポリマー結合材比にかかわらず、calumite 置換率の増加に伴って減少する傾向にある。これは、**Fig.1** 及び **Fig.2** に示したように、calumite 置換率の増加に伴って、calumite の間隙の多い層状構造¹⁻²⁾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、その曲げ強さは、細骨材の種類及び calumite 置換率にかかわらず、ポリマー結合材比の増加に伴って増加し、特に、その傾向は、ISO 標準砂を用いたものにおいて著しい。これは、SBR ラテックス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、並びに、連続粒度分布を有する ISO 標準砂の使用によるコンシステンシーの改善と低水結合材比に基づくも

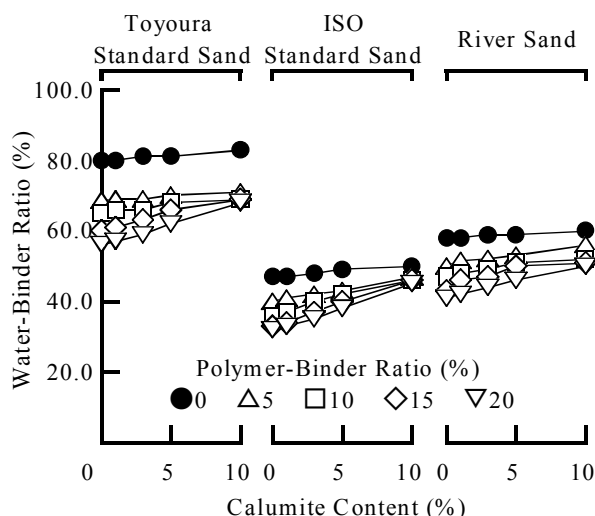


Fig.1 Calumite Content vs. Water-Binder Ratio of Polymer-Modified Mortars Using Calumite with Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

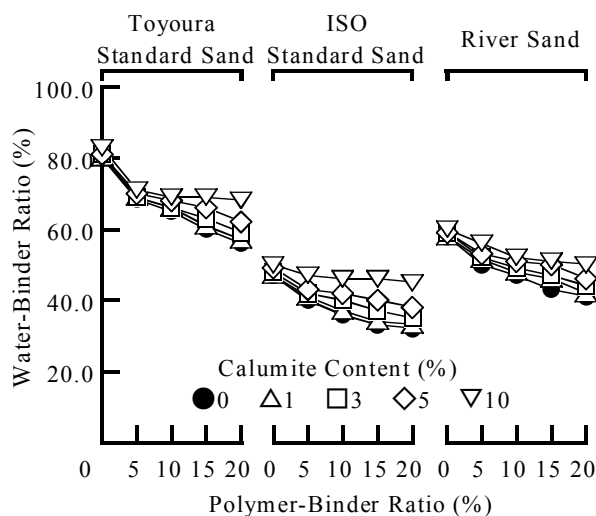


Fig.2 Polymer-Binder Ratio vs. Water-Binder Ratio of Polymer-Modified Mortars Using Calumite with Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

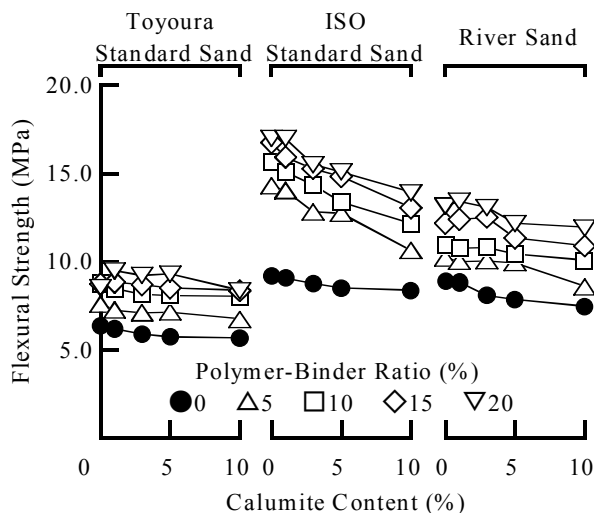


Fig.3 Calumite Content vs. Flexural Strength of Polymer-Modified Mortars Using Calumite with Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

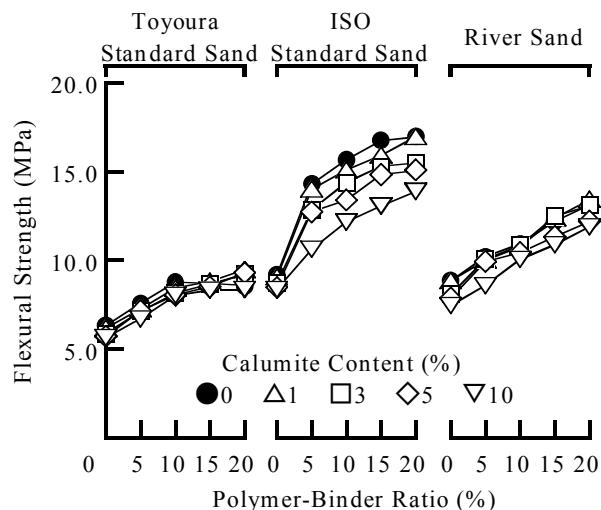


Fig.4 Polymer-Binder Ratio vs. Flexural Strength of Polymer-Modified Mortars Using Calumite with Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

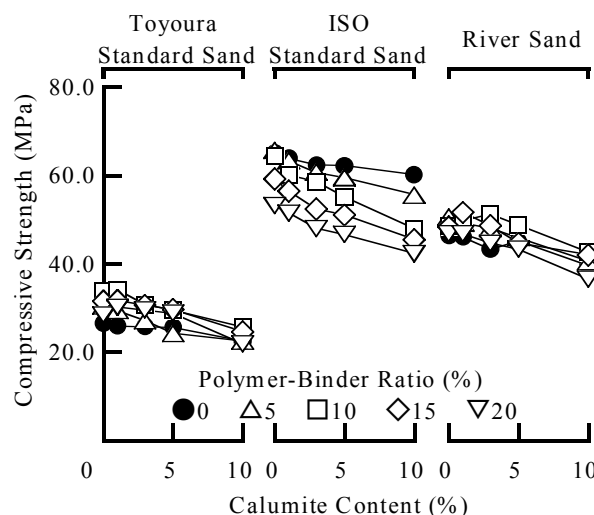


Fig.5 Calumite Content vs. Compressive Strength of Polymer-Modified Mortars Using Calumite with Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

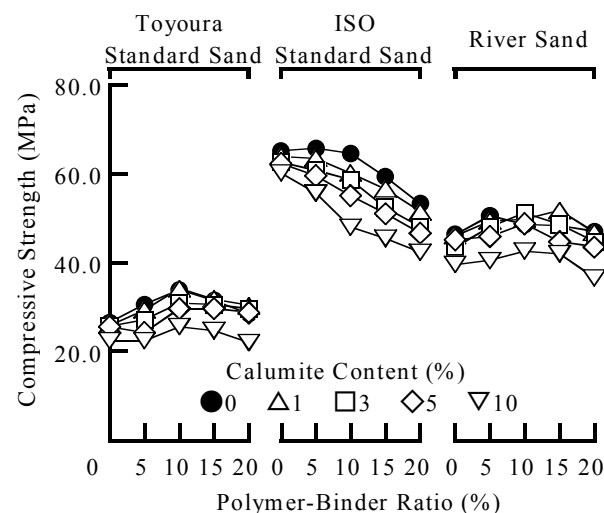


Fig.6 Polymer-Binder Ratio vs. Compressive Strength of Polymer-Modified Mortars Using Calumite with Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

のと推察される。一方、ISO 標準砂及び川砂を用いたものの圧縮強さは、calumite 置換率及びポリマー結合材比にかかわらず、豊浦標準砂を用いたもののそれよりも大きい。ISO 標準砂を用いたものの圧縮強さは、calumite 置換率にかかわらず、ポリマー結合材比の増加に伴って減少するが、豊浦標準砂及び川砂を用いたものの圧縮強さは、ポリマー結合材比の増加に伴って増加し、豊浦標準砂を用いたものでは、ポリマー結合材比 10%、川砂を用いたものでは、ポリマー結合材比 10~15% で最大値に達する。このように、その圧縮強さに及ぼす細骨材の種類の影響が異なるのは、細骨材

の粒形、粒度分布及び表面状態による遷移帯の形成の差異に起因するものと考えられる。更に、その圧縮強さの発現が、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³⁾。

Fig.7 及び **Fig.8** には、細骨材の種類を変えた calumite 混入ポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における乾燥収縮と calumite 置換率及びポリマー結合材比の関係を示す。calumite 混入ポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における乾燥収縮は、細骨材の種類及びポリマー結合材比にかかわらず、calumite 置換率の増加に伴って著し

く増加する。これは、**Fig. 1** 及び **Fig.2** に示したように、calumite の混入によって、その水結合材比及び空気量が増加するためと考えられる。しかしながら、一部の例外を除いて、細骨材の種類及び calumite 置換率にかかわらず、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における乾燥収縮は、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する傾向にある。これは、SBR ラテックスに含まれる界面活性剤の作用によって、水結合材比が減少し、保水性が向上したためと推察される⁴⁾。又、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの乾燥収

縮に及ぼす細骨材の種類の影響は著しく、その乾燥収縮は、(大)豊浦標準砂>川砂>ISO 標準砂(小)の順になる。これは、ISO 標準砂を使用した場合、その水結合材比の低減効果が優れることに起因するものと考えられる。

Fig.9 及び **Fig.10** には、細骨材の種類を変えた calumite 混入ポリマーセメントモルタル中に埋め込んだ棒鋼の発せい率と calumite 置換率及びポリマー結合材比の関係を示す。calumite 混入ポリマーセメントモルタル中に埋め込んだ棒鋼の発せい率は、細骨材の種類にかかわらず、calumite 置換

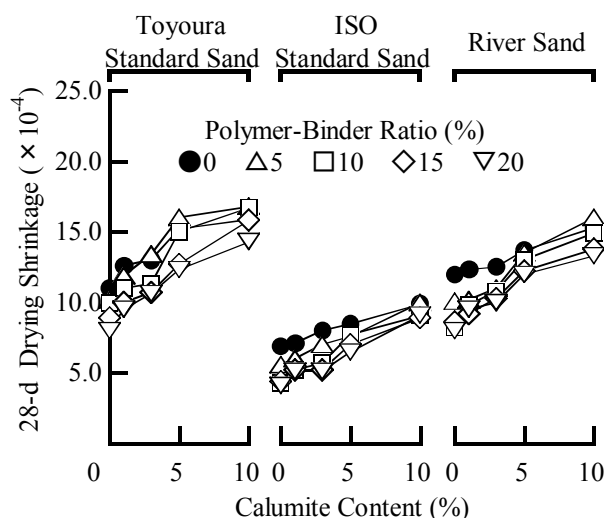


Fig.7 Calumite Content vs. 28-d Drying Shrinkage of Polymer-Modified Mortars Using Calumite with Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

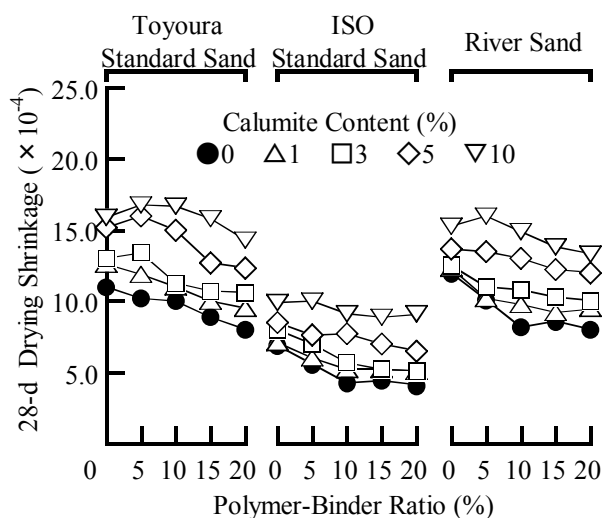


Fig.8 Polymer-Binder Ratio vs. 28-d Drying Shrinkage of Polymer-Modified Mortars Using Calumite with Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

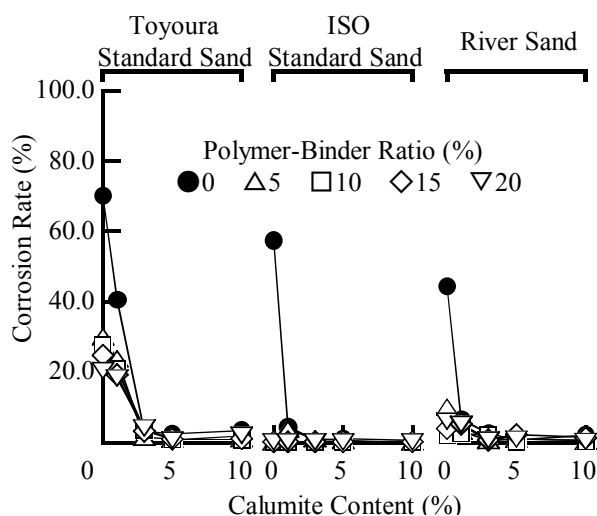


Fig.9 Calumite Content vs. Corrosion Rate of Reinforcing Bars in Polymer-Modified Mortars Using Calumite with Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

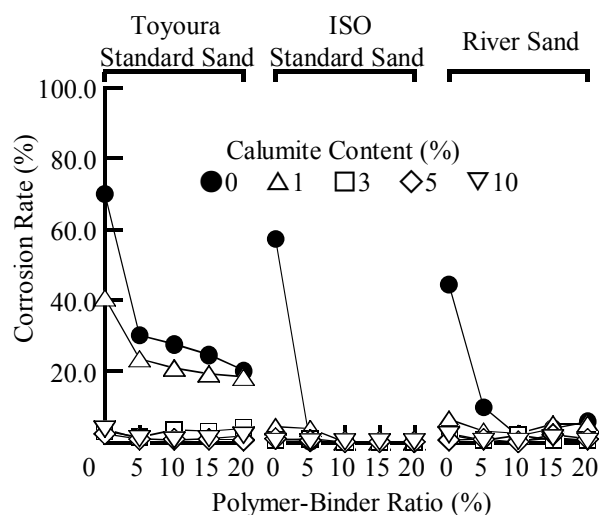


Fig.10 Polymer-Binder Ratio vs. Corrosion Rate of Reinforcing Bars in Polymer-Modified Mortars Using Calumite with Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

率及びポリマー結合材比の増加に伴って著しく減少するが、この傾向は、calumite と SBR ラテックスの複合効果によるものと考えられる。Fig.9 及び Fig.10 から、calumite を含むポリマー未混入モルタルの場合、棒鋼の発せい率が 0%になる calumite 置換率(5%までは calumite-セメント比とほとんど同じ値になる)は、豊浦標準砂では 5%以上、ISO 標準砂では 3%以上、川砂では 3%以上、又、calumite を含まないポリマーセメントモルタルの場合、棒鋼の発せい率が 0%になるポリマーセメント比(最大 20%)は、豊浦標準砂では存在しなく、ISO 標準砂では 10%以上、川砂では 10%となるので SBR ラテックスよりも calumite の混入の方が防せい効果に対する寄与度が大きいと言える。又、ISO 標準砂を用いたものの棒鋼の発せい率は、著しく減少する。これは、SBR ラテックスの混入及び ISO 標準砂の使用による水結合材比の減少に起因して、その組織がち密になったためと推察される。

5. 結論

- (1) 細骨材の種類にかかわらず、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比は、calumite 置換率の増加に伴って増加するものの、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する。又、ISO 標準砂を用いたものは、川砂及び豊浦標準砂を用いたものよりも密実な結合材相が形成され、低水結合材比のポリマーセメントモルタルを製造できる。
- (2) 細骨材の種類にかかわらず、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、calumite 置換率の増加に伴って減少するものの、ポリマー結合材比の増加に伴って増加する。特に、この傾向は、ISO 標準砂を用いたものの曲げ強さにおいて著しい。
- (3) 豊浦標準砂及び川砂を用いたものの圧縮強さは、ポリマー結合材比の増加に伴って増加し、豊浦標準砂を用いたものでは、ポリマー結合材比 10%、川砂を用いたものでは、ポリマー結合材比 10~15%で最大値に達する。一方、ISO 標準砂を用いたものの圧縮強さは、ポリ

マー結合材比の増加に伴って減少する傾向にあるが、calumite 置換率及びポリマー結合材比にかかわらず、豊浦標準砂及び川砂を用いたもののそれよりも大きい。

- (4) 細骨材の種類にかかわらず、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における乾燥収縮は、calumite 置換率の増加に伴って著しく増加するものの、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する傾向にある。特に、この傾向は、ISO 標準砂を用いたものにおいて顕著である。
- (5) 細骨材の種類にかかわらず、calumite 混入ポリマーセメントモルタル中の棒鋼の発せい率は、calumite 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って減少する。特に、この傾向は、ISO 標準砂及び川砂を用いたものにおいて著しい。又、防せい効果発現に対する寄与度は、SBR ラテックスよりも calumite 混入の方が大きいと言える。
- (6) 以上のことから、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの実用調査としては、細骨材の種類にかかわらず、calumite 置換率 5 及び 10%、ポリマー結合材比 10%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) Tatematsu, H. and Sasaki, T. : Repair materials system for chloride-induced corrosion of reinforcing bars, Cement & Concrete Composites, Vol. 25, No. 1, pp.123-129, Jan. 2003
- 3) 勝畑敏幸, 大濱嘉彦, 立松英信: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol. 24, No. 1, pp.1713-1718, 2002.6
- 4) 大濱嘉彦, 出村克宣: ポリマーセメントコンクリート/ポリマーコンクリート, シー・エム・シー出版, pp.21-56, 2002.9