

高性能・多機能ポリマーセメントモルタル
及びコンクリートの開発

Development of High-Performance and Multifunctional
Polymer-Modified Mortar and Concrete

2012 年 9 月

太 田 将 弘

高性能・多機能ポリマーセメントモルタル及びコンクリートの開発
Development of High-Performance and Multifunctional Polymer-Modified Mortar and Concrete

目 次

	Page
第1章 序 論 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1
第1節 研究目的と背景・・・・・・・・・・・・・・・・	1
第2節 既往の研究・・・・・・・・・・・・・・・・	3
第3節 研究の意義・・・・・・・・・・・・・・・・	7
第4節 研究の範囲・・・・・・・・・・・・・・・・	10
第5節 用 語・・・・・・・・・・・・・・・・	12
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・	16
 第2章 硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタル及びコンクリートへの促進養生の適用による高強度化 ・・・・・・・・	 23
第1節 概 説・・・・・・・・・・・・・・・・	23
第2節 硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの性質に及ぼす促進養生の影響・・・・・・・・	23
第3節 促進養生した硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの性質に及ぼす長期乾燥養生の影響・・・・・・・・	33
第4節 SBR ラテックスと硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの性質に及ぼす促進養生の影響・・・・・・・・	41
第5節 硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの性質に及ぼす促進養生の影響・・・・・・・・	50
第6節 結 語・・・・・・・・・・・・・・・・	57
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・	59
 第3章 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多機能化（自己防せい機能の付与—インテリジェント化） ・・・・・・・・	 61
第1節 概 説・・・・・・・・・・・・・・・・	61
第2節 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物理的性質・・・・・・・・	62
第3節 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耐久性・・・・・・・・	79
第4節 一材型既調合多機能ポリマーセメントモルタルの開発・・・・・・・・	86
第5節 結 語・・・・・・・・・・・・・・・・	100
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・	101
 第4章 亜硝酸型ハイドロカルマイトと硬化剤無添加エポキシ樹脂の併用によるポリマーセメントモルタルの高性能化・多機能化（自己防せい機能／自己修復機能の付与—インテリジェント化） ・・・・・・・・	 103
第1節 概 説・・・・・・・・・・・・・・・・	103
第2節 亜硝酸型ハイドロカルマイトと硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの基礎的性質・・・・・・・・	104
第3節 亜硝酸型ハイドロカルマイトと硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの補修材料としての品質・・・・・・・・	119
第4節 亜硝酸型ハイドロカルマイトと硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの微細ひび割れ自己修復機能・・・・・・・・	133
第5節 結 語・・・・・・・・・・・・・・・・	142
参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・	143
 第5章 結 論 ・・・・・・・・・・・・・・・・	 145
謝 辞・・・・・・・・・・・・・・・・	148

aT u J J J ba

bT

cT

ah] i] dT

Y

eY]T

ai f] S T
aaT

abWcT S x Y

adT v ZZZ abWcWcT S x Y

eO

S V T

afT

agT v ZZZ

agT

S Y
ahWcT

Sa b Y

v ZZZ

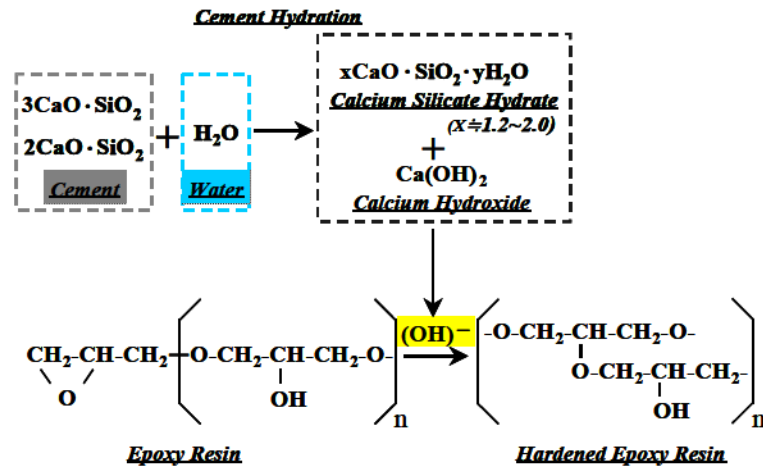


Fig.1.1.1 Hardening Mechanism of Hardener-Free Epoxy Resin in Epoxy-Modified Mortars.

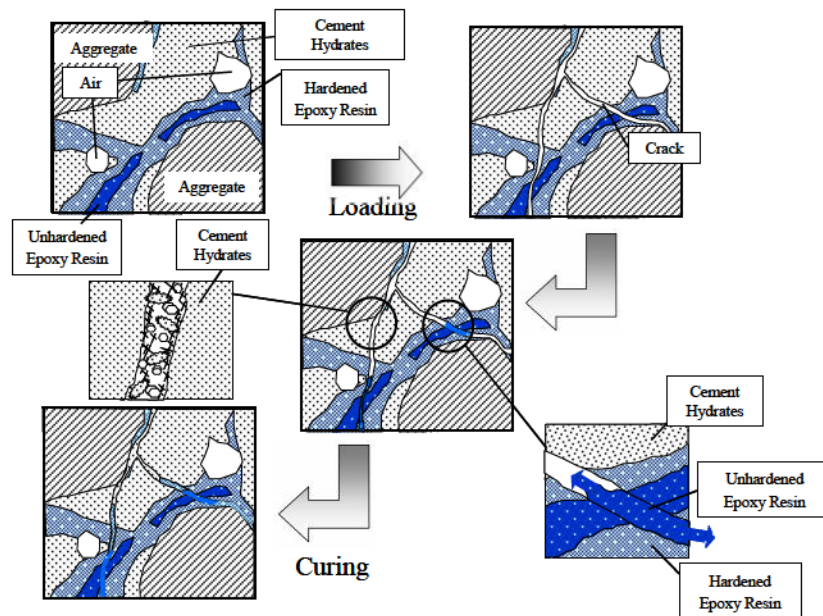


Fig.1.1.2 Simplified Model for Self-Healing or Self-Repair Mechanism for Microcracks in Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars.

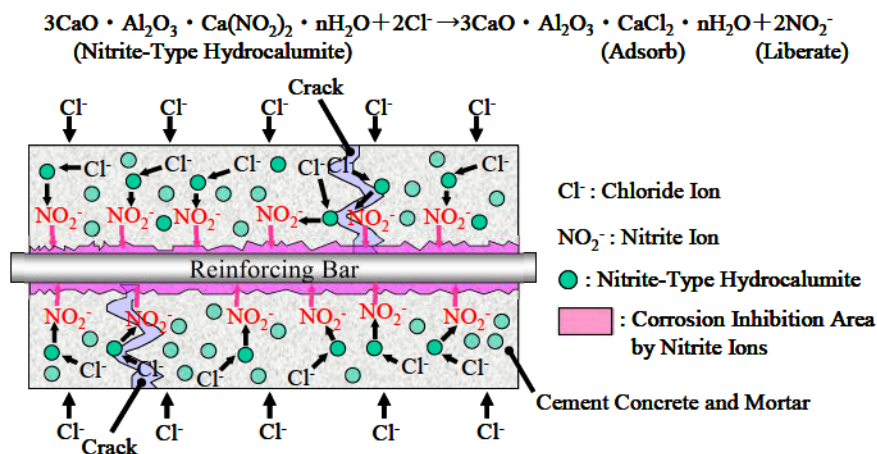


Fig.1.1.3 Simplified Model for Self-Corrosion-Inhibition Mechanism by Polymer-Modified Mortar Using Calumite.

ai bc ° Zs
aT i]
c] Si “ T
S “ T Si q s T
bT
aiec cT dT μ q s
aied eT fT ā “ μ q s
aie]
aied zZ Z w gT μ q s
aifd “ Z Z, hT Si t s T
aife x Z Z i Y bT s “
S’r “ T
S
T aif] Z Z s acT aifg Z Z” adT aiga q Z Z” aeT
aifa afT
ag Y bT
aifd Z baT
S ”r “ S’r “ T
T aig] μ q s
bbT
bc Y dT
x J q w Y Jw x
ceT aie]

ai ha cfWgT

ai i c “44r μ
ch

o 8 A,, ci T

μ ”44” d] T Yá] a] s

ai i g da Vb

ai fe zA A dcT

ddVgT

aagaS ai gh zy’ Jq
T zy’ Jq JqagbS
T zy’ Jq Jqagd S
S

T zy’ b]] zy’ Jq JqagaS
T ai h] zy’ Jq
fb] cS T b]] zy’ Jq Jqb] cS
T b]] a
S T b] aa
dhT

di T

ac b]] e f
acgb ag efg
gi ab aci i

e]T

S T

ai fe

dcT

S T

ddYlgT

b]O

ai i b

Z

..

eaT

S x YT

e a]O

ai i c

Z

ebT

S YT

ecT

ai i d

Zz

edWeT

a]O

efWgT

d]O

b]O

ai i e

ehT

b]O

e]O

ai i f

ei T

μ t s

a]] s

f]T

”r “

”r “

ai i g

Z

faT

b]O

a] b]O

ai i h

fbT

μ t s

fcT

S Y_T

S Y_T

ai i i

fdT

Z

feYgT

eO

fhT

e aeO

b]]b

fiT

i]

$$\mathbb{Z}'' \qquad \qquad \text{gl}^T \qquad \qquad \text{b}}] \text{c}$$

$$\text{S} \qquad \qquad \text{V}$$

$$\text{T} \qquad \text{S} \qquad \text{V} \qquad \text{T}$$

$$\text{b}}] \text{d} \qquad \qquad \mathbb{Z}' \qquad \qquad \text{ga}^T$$

$$\text{b}}] \text{f} \qquad \qquad \mathbb{Z}' \qquad \qquad \text{gb}^T$$

$$\text{ai i]} \qquad \qquad \text{gc}^T \qquad \qquad \text{S} \qquad \qquad \text{T} \qquad \qquad \text{be} \qquad \qquad \text{S} \text{ } ^Y \text{T}$$

$$\text{ai i c} \qquad \qquad \text{gd}^T \qquad \qquad \text{Si}'' \text{ } _b \text{ } ^Y \text{T}$$

$$\text{ai i f} \qquad \qquad \text{gc}^T \qquad \qquad \text{b}}] \text{a}$$

$$\text{S}'' \text{y} \qquad \text{T} \qquad \qquad \text{g} \qquad \qquad \text{gf}^T \text{ b}}] \text{c} \qquad \qquad \text{x } \mathbb{Z}, \qquad \qquad \text{gg}^T$$

$$\text{b}}] \text{b} \qquad \qquad \text{gh}^T$$

$$\text{gi } \forall \text{c}^T \qquad \qquad \text{b}}] \text{b} \qquad \qquad \text{b}}] \text{d}$$

$$\text{a} \text{]O}$$

$$\text{v } \mathbb{Z} \mathbb{Z} \mathbb{Z}^{\text{a} \text{ } ^W \text{T}}$$

$$\text{S} \qquad \qquad \text{T}$$

$$\text{Sq} \qquad \text{J}_{\mu} \qquad \text{Jt} \qquad \text{T} \qquad \qquad \text{S}^{\text{c}} \qquad \text{J}_{\mu} \qquad \text{J}_{\mu} \qquad \text{T}$$

$$\text{S} \qquad \text{Y}^{\text{'}} \qquad \text{J}_{\mu} \qquad \text{T} \qquad \qquad \text{S}^{\text{o}} \qquad \text{J}_{\mu} \qquad \text{T} \text{ d}$$

$$\text{a}$$

S V T

$a\mathcal{Z}\mathcal{A}$

g^T

h^T

$a[a]$

i^T

$\mathbb{S}^{\check{Y}T}$

$\mathbb{S}^{\check{\cdot}\cdot}_b{}^{\check{Y}T}$

$\mathbb{S}^{\check{Y}T}$

$\mathbb{S}^{\check{\cdot}\cdot}_b{}^{\check{Y}T}$

$a] \mathbb{W}^{\check{a}T}$

a c

SaT

SbT

SdT

v ~~ZZZ~~ a

b

c

fb]cS

T

zy'Jq

d

zy'.qJfb]c

e

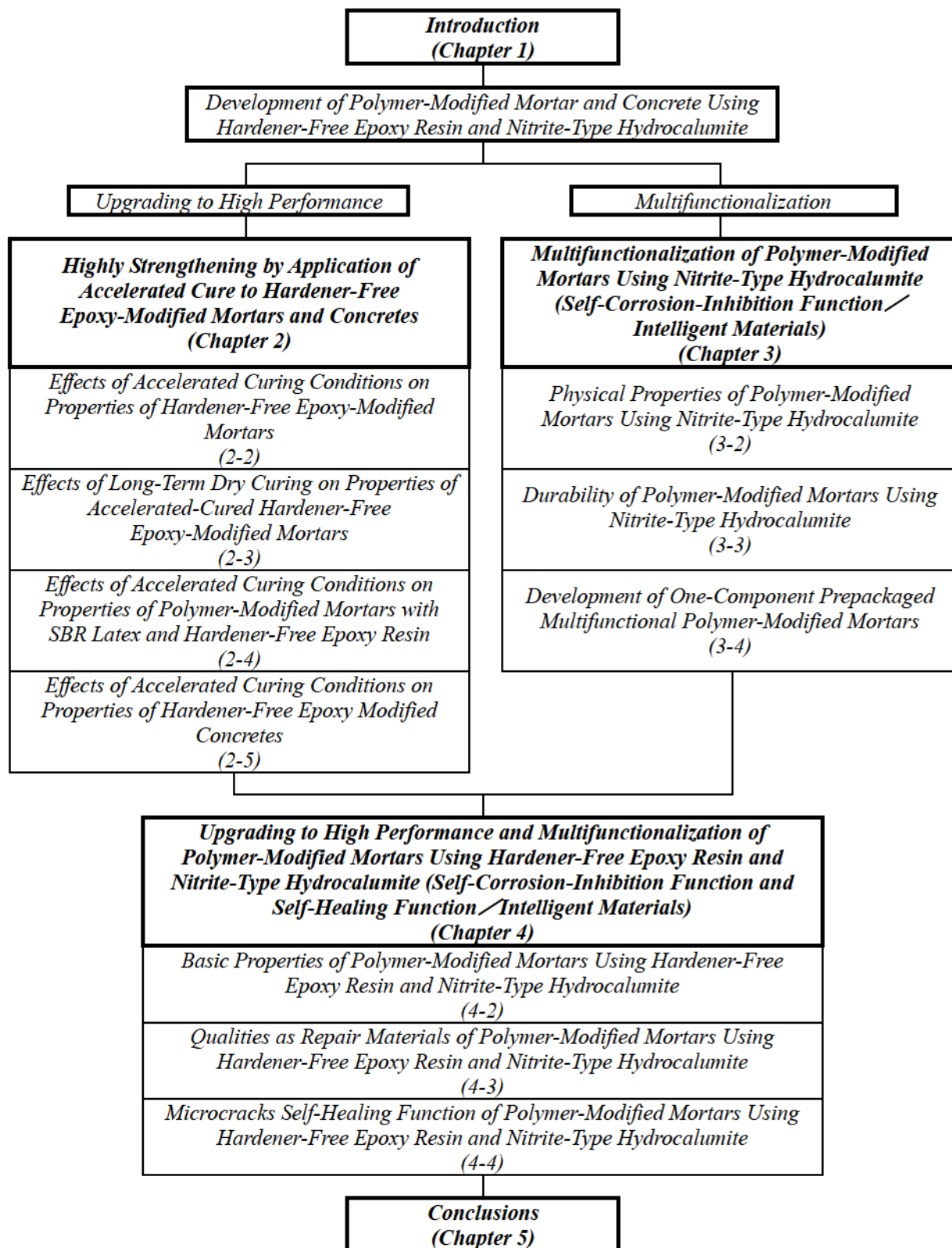


Fig.1.4.1 Flow Chart of This Study.

$\mathbb{S}^n \times \mathbb{T}$

b

SaT

 t
$$e$$
 t
$$e \quad e$$

aT

SbT
$$e$$
 t
$$e$$

ST

 t
$$e$$
$$e$$
 t
$$e$$

S

T

SdT

 e

S

T

S

T

bT

SeT

 t
$$e$$
 t
$$e$$

bT

ST

 t t

SgT

$$e$$
 e e

ShT *e e e*

ST *e e*
zy’J‘ Jeb]aS T i]O
]Z]f]Z]] cT

Sh]Ty’’ *e e e e*
zy’J‘ Jeb]aS T i hO
]ZO]Zh] bZ]]
y’’ y’’
cT

ShaT *e*

ShbT *t e*
S T
dT

ShcT *t e*
S T
dT

ShdT *e e e*
dT

ShdT *e e e e*
S T]Ze a
S T

ShfT *e e e e e*
S T
dT

S_agT_a
e
b
c]] hW]]
S

T

S_ahT
 q
e
e e
e
q
q

S_q
T

S_ai T
 S
T

dT

S_b]T
 t
e
t
e

S_baT
 t
e
t
e

S_bbT
 eT

S_bcT
 e

eT

S_bdT
 e
S^YT
e

S_beT
 t
e
S_q T

s S[˙] x T_b
S[˙] T
cs^{˙˙} b q b^{˙˙} c s S_a^{˙˙} b T_b

x b^{˙˙} S
ma
abT^{fT}

SfT

eT

SgT

t e

eT

O

ShT

t e

dT

O

Si T

t e

S

T

O

SjT

t e

e

S

T

O

SaT

SbT

e

dT

ScT

e

SdT

aT u J J J W W W W Zi idW ZfYddZ
bT W Wb]]f W ZgWä Z]]eW
Z]fYabZ
cT W bd W W Wz
b]abW ZYfZ
dT W W
W ZW ZaiihW ZleiYgaZ
eT Z" W,,Z° J J~Z" W J Jμ Y J° J
,, Y J" Ju Wμ J J Jv Jy Js J Jμ J
s W, k lt W Ww W ZihdW ZgYgaZ
fT W W W
W Z]Wi hfW ZhgY]Z
gT W W W
W W Zb] YcW Zai]W ZeaYbehZ
hT W W W
W ZW ZWihgW ZcaYcfZ
iT Z W~Zt W~Z~ WZ" J J° Z Wμ J' lt J J'
t J" J Jμ Y J° Ws J Js J" W ZäW ZYW
° ZY JaiiaW Z]iYaeZ
a]T W
W W ZfW ZbiWi i i W ZbYbdZ
aaT Z" W x J Jμ Y Js J J° μ J Jμ
,, W Jμ W J" W Z WiieW ZheYidZ
abT Z Z r WwZ Z,, W ZvZ° W Z Z~ J J q Z Z w W y
J u J μ J μ S J " TWy J
" Jq W ZdW ZWigaW ZgeY]Z
acTx Z° J J~Zä Wx J Ju J" W w Y W J WifgW ZYhTSeYTZ
adT Z" W~Zt J J,,Zu W" Jμ J Ju Y J° J
x Wμ J J Ji Jy Js J J Js J Js W ZW
μ J Jt J Js J Js J" Wä Js J Js J
r J W lt W Zii bW ZabYafZ
aeT W W W W Z]]iW ZYbZ
afT Z" J J"Z,, Wu J Jq Js Js J J" Jμ J
u Y J° J Jx Wμ J J Jg Jy J" J
r J° Js JS° sgTW Jμ J° J J J" Y
y W W Z]]cW ZccYdaZ
agT Z" W~Zt J J,,Z~ Wy J J° J" Y Jv J
μ Y J° J Ju J" J Jx Wμ J J J,,
y Js J Jμ J Js W, J J J, J Jq W, W, W
b]]aJS t Y"° TZ
ahT W W W W W W dh

e W Zai cW ZgfYggZ
 ai T W W W W
 W ZaW ZW Jb]] W ZaY]Z
 aT °Zs Wy J J J° J° Y W Y W Y, J °
 “ Y W Zμ Jai adgdW ZbWai bcZ
 bT W W W W
 W W Z]]bW ZYZ
 cT W W W W W
 ” Zai ecW ZhgYi]Z
 dT W W W W Z] W
 t Zai ecW ZhhiYhi Z
 eT W W W ZgWä Z] W Zai edW
 ZheYfhZ
 fT W W S aT W
 W ZW ZbWai edW Zci YdcZ
 gT zZ Zw WZ Zq J Jr Z Z Wy Jμ Js J Jμ Jq
 u Wy J Ju Js W ZeW ZW Zai ecW Zgei YfgZ
 hT ° Z Z, J J° Z Zt W” J” Jμ J Jμ Y Jμ Js W
 q Jq W ZW ZW Zai faW Z] Yi Z
 i T x Z Z Wμ Y Jx Js Wy J Ju Js W
 “ J Jt W ZW ZW Zai feW Zai aYi fZ
 a] Tx Z Z W s J” J μ Y Jx Js Wy J
 u Js W J° J Jt W ZeW ZW aiffW Zadi YebZ
 aaTx Z Z Wx J° W Y Jx Js Wy J Ju
 s W J° J Jt W ZW ZW Zai fgW ZbcYcaZ
 abTx Z Z J t ZwZw Wy Ju J μ Y Jx Js W
 Jq Jμ J° W ZbW ZW Zai ghW ZacYbbZ
 acT ZZ s W μ Y, Jr Ww J y J ° J
 ” W J° J° W Wif] Wdg Z
 adT ZZ” Wμ J,, Jr μ Wy J° J J° W
 ° WifgWhd Z
 aeTq ZZ” W Zq Z” J J° Z Z μ W,, Y J r Wy
 ° J J° W WigaWfh Z
 afT W W W W W
 W Zai faW Zb] Yc]Z
 agT W W W W ZW ZcaYcgZ
 ahT W W W W W
 W a W b W W ZcYWä ZhW
 ai faW Z]bYc]Z
 ai T W W W W W
 c W W ZcYWä Zai Wai faW

ZgaYgfZ
 b]T W W W W W
 d W W ZcYdWä Z]Wai faW
 ZcbYdeZ
 baT Z̄ Wk Zy Wk Z° J J~Z~ Ws J° J° J J'r J° J J
 r J' W k J J, W ZgW ZW [̄ ZifdW ZehYfiZ
 bbT Z̄ W y J Jμ J J J q Y, Jμ Y J° W
 μ J J J, Jz k J J' J' W, J' J J' J' W
 z W W Zai g]W ZabYaeZ
 bcT Z̄ W v J Ju J Js J" J Jμ Y J° W
 μ J J v Jz Js J J' J' W, J' J J' J' W
 z W W Zai gbW ZeaYecZ
 bdT W W
 W ZeW ZigcWf] Z
 beT W W W ZeW
 ä ZaaW Zai ggW ZagYbdZ
 bfT~Z̄ J J Z̄ W" J Js Yt Js J Jz Wt J J J,
 y Js J Jμ J Js W ZWs J Ju Wä J W
 ~ W W ZihbW ZYiZ
 bgT Z̄ Wq Jt J Jμ Y J° J J, Y J' Ju W
 μ J J J,, Jy Js J Jμ J Js W ZWs J
 u W J WJ~ W W ZihbW Z]i YbaZ
 bhT Z̄ J J"Z~ Wu J J" J" J J" J Jt J" J
 μ Y Js Wy Jz J Js Js J J° Js W
 ZW ZW ZihbW Zbi YccZ
 bi T Z̄ W,Z° J J~Z" W J Jμ Y J° J
 ,, Y J" Ju Wμ J J Jv Jy Js J Jμ J
 s W, k Jt W W Jw W Zai hdW ZgYgaZ
 c]T W W W
 W d]W Zai hfW ZhgY]Z
 caT Z̄ Wμ J J° J° J J' J, Jμ J J° Y J°
 k Wq s y° Jz W ZdW ZW Z Zai hgW ZaaYahZ
 cbT Z̄ W~Zt W° Zx J J° Z~ Wμ J Jμ Y J°
 J' Y Jq J° J J J° J' Wq s y° Jz W ZhW
 ä ZW ZY ZiaaW ZfYfaZ
 ccT W W Wa] u q
 W W ZeW Zii gW ZedYeiZ
 cdT W W W
 W ZgcW ZcaW Z]]hW Zaddi YdegZ
 ceT W W W W W W W W
 W W
 W W W Jb]]gW ZahYb]Z
 cfT W Y W a W W

ㄗㄞ ㄏㄚ ㄨ ㄗ ㄚ ㄅ ㄗ
 cgT W Y W b W W
 ㄗㄞ ㄏㄚ ㄨ ㄗ ㄚ ㄅ ㄗ
 chT“ ㄗㄞr W,,ㄗㄞ° W Jzㄗ ㄗ W,, Jy J J Jμ J° J J
 μ Jμ J J Js Jμ Js Wμ Y Jx Y
 ° W,,μJaagfW J° J J,, J J° Wμ W i i cW ㄗ dYbZ
 ciT° ㄗ ㄗ,, W ㄗㄞr J Jzㄗ ㄞ° W” Jw Jq Js J° Wμ Y
 x Y J° W’,,μJaagfWq J” J J,, J J° Wμ W
 a i i cW ㄗ cYgeZ
 d]T” ㄗㄞ” W ㄗ ㄗt J JzㄗWμ W“ Jμ Jμ J J,, W
 s J° Wμ Y Jx Y J° W’,,μJaagfWq J” J
 ,, J J° Wμ W i i cW ㄗ fYhi Z
 daT W W W
 W W ㄗ fW ㄗ W ㄗ i i gW ㄗ dYhZ
 dbT W W W
 W W ㄗ ㄞ ㄨ ㄗ a i i gW
 ㄗ d d Y d i Z
 dcTzㄗ ㄗt Wy Js Y J° Js Js Jq Jw W ㄗ ㄗμ
 cai hgehW ㄗ W i f eZ
 ddT“ ㄗ ㄗ ㄗ“ J Jx ㄗq Wu Jμ J° Js Wμ J Js W’μY] W
 q Js Jy W W i g cW ㄗ c i Y d eZ
 deTμ ㄗㄞ” Wμ ㄗㄞä J Jzㄗ ㄞ” Wμ J Ju Y Js J” Wz J
 q Js Jy W ㄗ bW ㄗ aW ㄗ i g eW ㄗ] hYacZ
 dfTu ㄗㄞä W ㄗ ㄗ J Jzㄗ ㄞ” Wx Y Jv Jμ J° Js W
 J” Jt Wμ J J Jq J” J Js Ju W ㄗ] cWä Z,,abW
 t ㄗ i g gW ㄗ c] gYcbb
 dgT“ ㄗ ㄞ° s Wu J° Js Jq Wμ J Js Wμ J J
 ” Jy Js J Jμ J Js W,, J J J,, J Jq W,, W
 “ ㄗ i g hW ㄗ h cY] aZ
 dhT W W W W
 z Jb]aaWda Z
 diT ㄗ W x J Jμ Y Js J J° jJμ J Jμ
 ,, W Jμ W J° W ㄗ J W i i eW ㄗ Z
 e]T W ag f a
 W ㄗ]] eW ㄗ] i Y b eZ
 eaT ㄗ W~ㄗt J J,,ㄗu W” Jμ J Ju Y J° J
 x Wμ J J Ji Jy Js J J Js J Js W Z W
 μ J Jt J Js J Js J” Wä Js J Js J
 r J W ㄗ Jt W ㄗ i i bW ㄗ a bYafZ
 ebT ㄗ W~ㄗt J J,,ㄗu Wμ J Jμ Y J° J Ju J°
 Jx Wμ Y Jx Y J° W’,,μJaagfWq J” J
 ,, J J° Wμ W ㄗ i i cW ㄗ] Y] cZ
 ecT W W W

[illegible]

fiT W W
 W W̄ ZfW̄ Zb]]cW ZefYfbZ
 g]T Z̄ J J''Z,, Wu J Jq Js Js J J'' Jμ J
 u Ȳ J° J Jx Wμ J J Jg Jy J'' J
 r J° J s J S° s gTW J “ Ȳ J y W W'' Zb]]cW
 ZccYdaZ
 gaT Z̄ WZ̄ J J Z̄ Wx J'' Jt J Jq Js J
 u Ȳ J° J Jx Wμ J J Jaa Jy Js J
 μ J Js W̄ Jy J J° J' J J,, S q° TW W̄ Jb]]dW
 Zci YdfZ
 gbT Z̄ W° Z̄ W''Z̄ J J° Z̄ W'' Jt J Ju J' Y
 y J x Ȳ J u Ȳ J° Wμ J J J h J y
 '' J Jr J' Js J S° s hTW J' Ȳ Jy J J
 μ J' W W Zb]]fW ZaeYbbZ
 gcT W W W s Ȳ W cd
 W Zi i]W ZfYgZ
 gdT W W W W W dh
 e W Zi icW ZgfYggZ
 geT W W W W
 W ZaW̄ ZW̄ Jb]]W ZaY]Z
 gfT W W W W
 W W ZcW̄ ZW̄ Jb]]aW Zgi YhdZ
 ggTx Z,, J J,,Z'' W'' J' J'' J Js Ȳ Js J J'
 r W̄ JP Js Js W ZeW̄ ZW̄]]cW ZbcYbi Z
 ghT W W
 W S TW̄ ZfWz Jb]]bW
 Z YZ
 gi T W W W
 W W ZdW̄ ZW̄ Jb]]bW ZgacYgahZ
 h]T Z̄ WZ̄ J Jx Z,, Wμ Jμ Ȳ J' J J̄ Y,
 x Wμ J J J y Js J Jμ J Js
 ° J J J̄ J' W ZWi Jμ Jx W̄ W̄ Zb]]cW Zaa]cYaabZ
 haT Z̄ WZ° Jx Z,, Wu J J̄ Y,
 μ Ȳ J° Wμ J J Jv Jq J'' J Jμ J Js W
 s W̄ W̄ Jb]]cW ZaeYbdZ
 hbT W W W
 W W ZeW̄ ZWz Jb]]cW
 ZfcYfhZ
 hcT W W W
 W W ZcW̄ Z]W̄ Zb]]dW Z]igYa]bZ

 aT Z̄ Ws Jes J Js Ȳ Js Wμ J Js W̄ Z'Z

s J J Z' Ts "s Ju W J' W WiidWZiZ
bT Z' J J Z Z' Ws Ji Ju Y J° J Js Ws
q Jx Yu W J J, JS' Ju TS Z Z Z' T
ä Ju Wi J' Wi Jz WiieWZbeZ
cT Z Z r WwZ Z ,, W Z Z ° W Z Z ~ J J q Z Z w W y
J u J µ J µ S J " TW y J
" J Jq W ZdWi Z Wi gaW ZeY]Z
dT x Z° J J-Zä Wx J Ju J' W w Y Wi J WifgW ZeY]TS Y TZ
eT Z' W~Zt J J,,Zu W " Jµ J Ju Y J° J
x Wµ J J i Jy Js J J Js J Js W ZW
µ J Jt J Js J Js J" Wä Js J Js J
r J Wi Jt W ZiibW ZebYafZ
fT Z' J J'Z,, Wu J Jq Js Js J J" Jµ J
u Y J° J Jx Wµ J J Jg Jy J" J
r J° Js J S° sgTW J " Y J y W W" Z]]cW
ZccYdaZ
gT Z' W~Zt J J,,Z~ Wy J J° J" Y Jv J
µ Y J° J Ju J" J Jx Wµ J J J,,
y Js J Ju J Js W, J J J, J Jq W, W, W
b]]aJs t Y" ° TZ
hT q ZW W Z] Wi ZeaW Z]]dW ZbYcZ
iT ZW ZfYdaZ
a]T W W W
W W ZdWi ZW Jb]]bW ZgacYgahZ
aaT W W W
W W ZcWi Z] W, Z]]dW Z]igYaa]bZ

aT W W W W Zi i i W ZhgZ
bT W
S ac T W
W Wi Zi hi W ZcYfZ
cT zy'J' Jeb]ajai i gS TW Zi i gZ
dT W W W W
z Jb]aaW ZYgZ
eT zy'JqJ]b]cj b]]fS TW Z]]fZ
fT W W W s Y W cd
W Zi i] W ZfYgZ

aT

a

S×y^yT

bT

S

T

b

S

V

T

c

d

”s “

e

b

c

b]P

aT

S V T

bT

ai i g

~z' K Kb] aS

T

z' ×
cT

z' ×

S

T

z' ×

~z' K Kba] S

T

~z' K Kb] aS

T

z' ×

”

bZh

„ KbZh

z' ×

„ KbZhK		K	K	K	K ×	Φ	K	Z
u	s	K	K	” K	t	K	K K	
S [cT	S b[T	S Y T		S Φ T				
z K		w K		c		g		bh
cZf		bYi		cYe		bi Z		faZ
		t		K				
				S T				
· ×				” × c		± K k		
aZ		bZ				aZ		
„ KbZhK		K	K' × K	K	Z			
”	w	s	u	u	·	t		
S T	·	S [T	S [cW] t T			S T		
] Zh bZ]		bZ cYZd		aZgd		bZc] Zh]

r

S

hbh

T

„ KbZh

w ZhZh

„ KbZhK		K	K	K	Z
v	v	u			
		S [cW] Kt T		S Φ W] Kt T	
ahf		ch]		aZf	
				chW]	

~z'K Kaga

~z'K Kaga

c

$$v \frac{,,aV}{.}$$

v k c
,,a k
· k
v k

c

ST
ST
VZ'× V V
ST

ST

ST

aZ

e

b]]

c]

aY
b] t b

Y

a]

a]] t f]

aY Y

]Z]]a

]Z]]a

w ZZ

$$v \frac{,,bt}{,,}$$

$$SP\ Tn \frac{v \quad v}{v} \quad K]]$$

,,b k
v k c
v k c
” k
t k

c

ST

ST

ST

S
ST

eZ]]] T

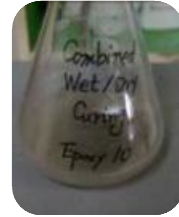


aY

Y



a]



a]]

f]

w

ZZZ

u

v

Y

K

K

K

Z

Ku

K

Ky

K

Kv

K

Ky

W

d] d] af]

u

Yi

"t r ±bd]

T

cZe ge]]

u

Yi

b a a

a] a

c]

]Z Φ

bd

c

S

"t r ±ad]

c aS

T

e e e]

a]

u

Yi

bZZ

eP

y t

a

u

Yi

e]P

y w a

u

Yi

S

vY]a

T

S T

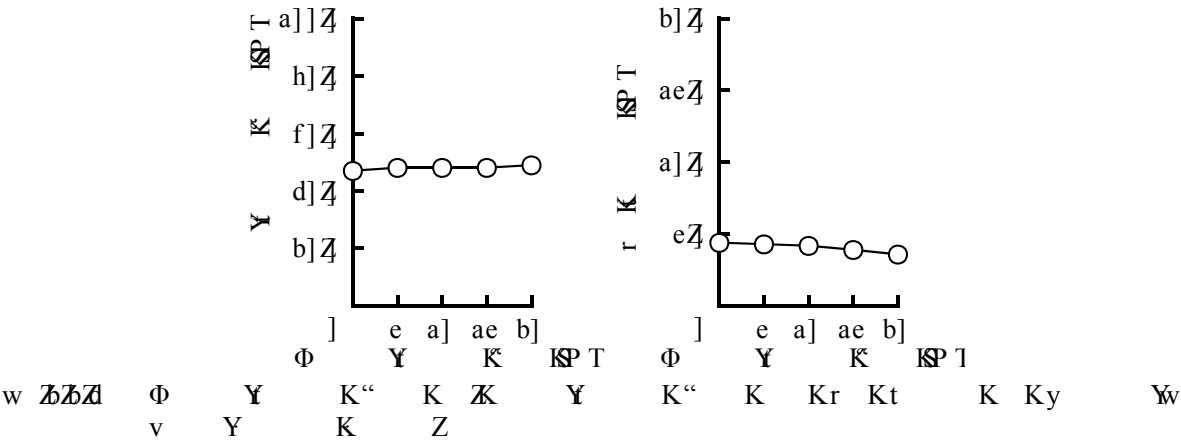
S

"Ya]

"v.

T

w $\mathbb{H}\mathbb{H}\mathbb{A}$



w $\mathbb{H}\mathbb{H}\mathbb{E}$

S V T

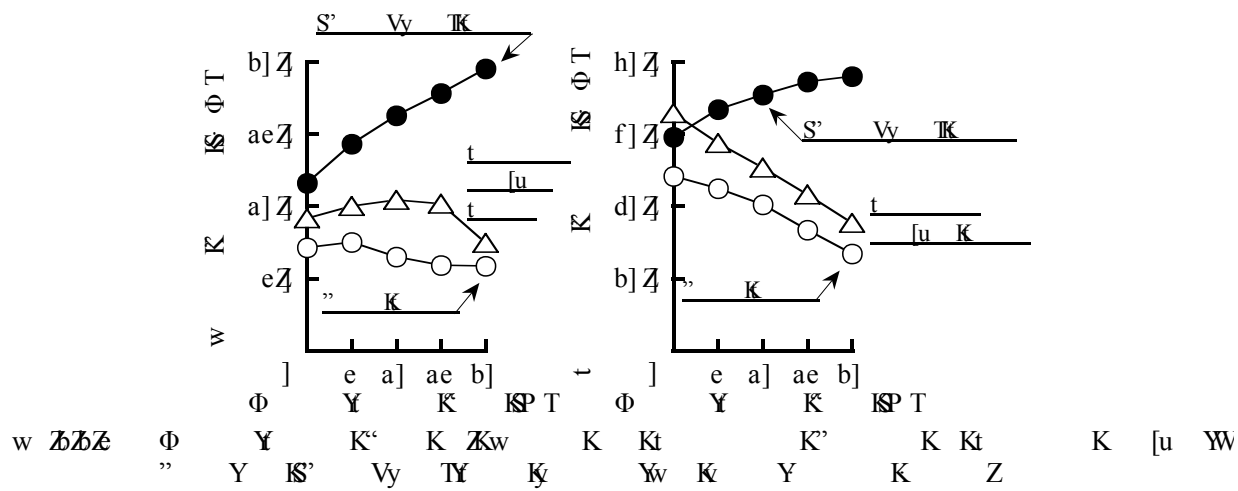
a]P eP S V T

S T a \mathbb{E} c \mathbb{E}

S V T

b]P b c

aT



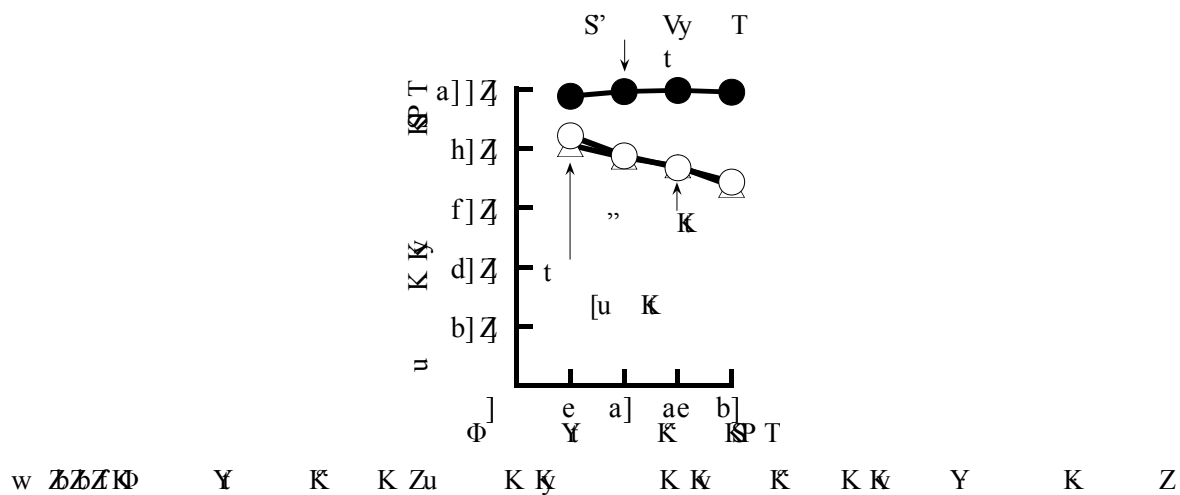
w ʌʌʌ

S V T

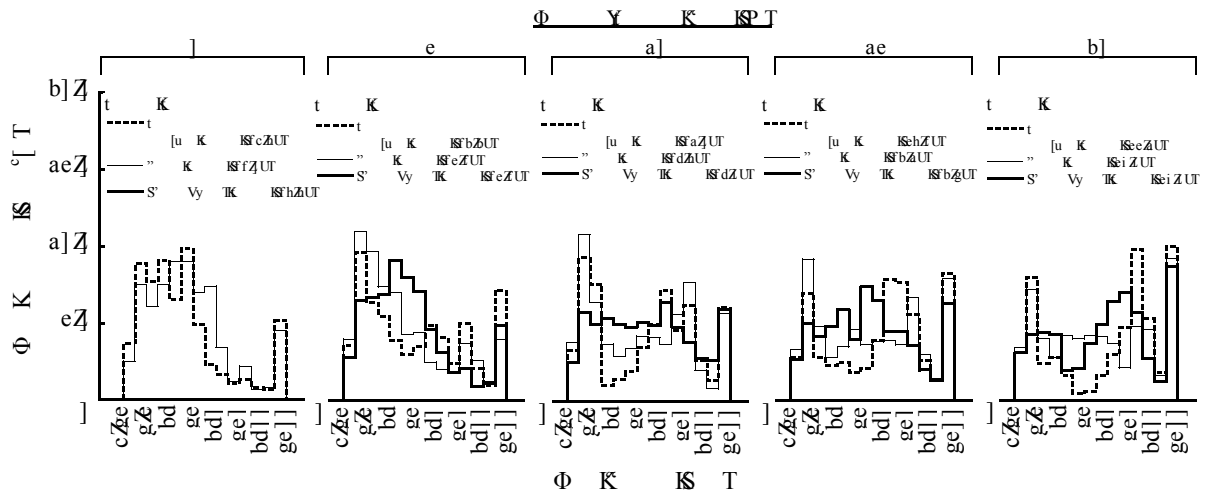
a]]P

aT

S V T



w ʒʒʒ

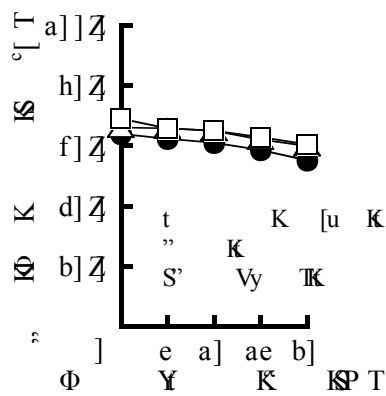


w ʒʒʒ Φ K'' K u K K t K [u YW'' Y K S' Vy T

 y Yw K Y K Z

° Wk ,, K K K °[T

w ʒʒʒ



w ʒʒʒ Φ Y K K K K K Yw K Y K Z

Table 2.2.6 から Table 2.2.8 には、湿乾組合せ、蒸気及び(蒸気+加熱)養生を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの微細構造を D-Dry、塩酸及びフッ化水素酸処理別に、SEM 写真として示す。エッチング処理を行っていないセメントモルタル(ポリマー未混入)中の骨材間隙は、養生条件にかかわらず、粗であるのに対して、ポリマーセメント比 20%の硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルのそれらは、エポキシ樹脂による改質によってち密化している。塩酸処理を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルは、養生条件にかかわらず、ポリマーセメント比の増加に伴って、骨材との界面がポリマーで充填されている様子が確認できる。又、塩酸処理後にフッ化水素酸処理を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルは、養生条件にかかわらず、ポリマーセメント比 20%の場合、エポキシ樹脂がセメントの水和反応によって生じる水酸化物イオンの作用により硬化して、厚い連続したフィルムからなる網状構造の形成を確認できる。このことは、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの強さ発現、防水性、耐久性などに密接に関係しているものと考えられるが、ポリマーフィルムが優れた強さを発現するためには、蒸気養生後に加熱養生を経て、エポキシ樹脂を完全に硬化させる必要がある。この観察と同時に、ポリマー内には気泡の存在も多数確認できる。これは、エポキシ樹脂の粘性が高いために、モルタル練混ぜ時において混入した気泡がモルタル内部に残ったためと推察できる。この気泡が完全に抜け切れば、更に優れた強さを発現するものと考えられる。

Table 2.2.6 Unetched Microstructures of Combined Wet/Dry-, Steam- and (Steam+Heat)-Cured Hardener-Free Epoxy Modified Mortars.

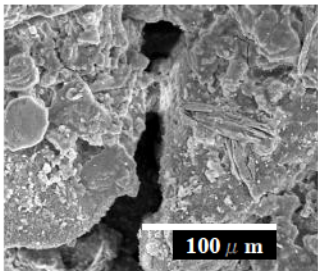
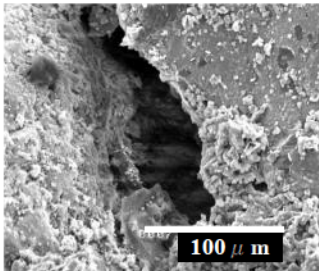
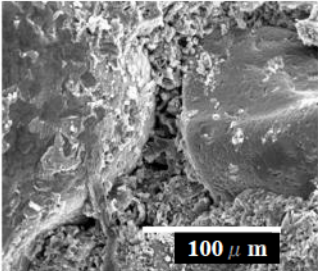
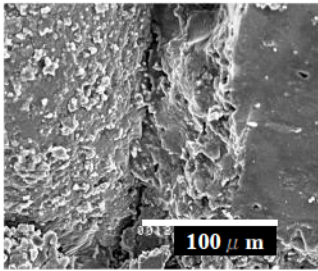
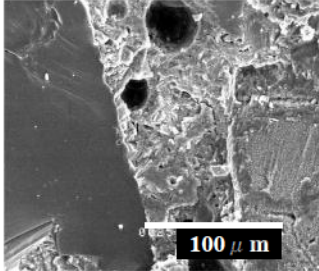
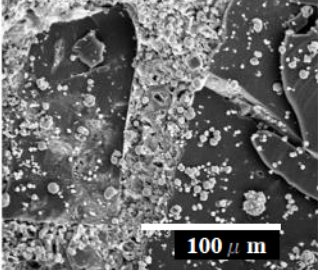
Polymer-Cement Ratio (%)	Unetched		
	Type of Curing		
	Combined Wet/Dry Curing	Steam Curing	(Steam+Heat) Curing
0			
20			

Table 2.2.7 HCl-Etched Microstructures of Combined Wet/Dry-, Steam- and (Steam+Heat)-Cured Hardener-Free Epoxy Modified Mortars.

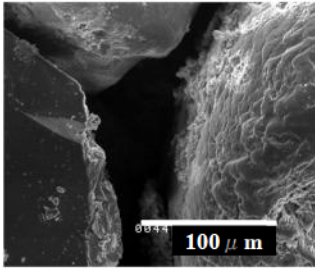
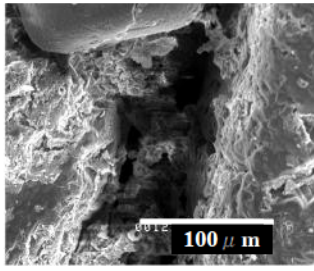
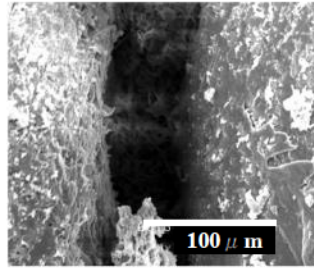
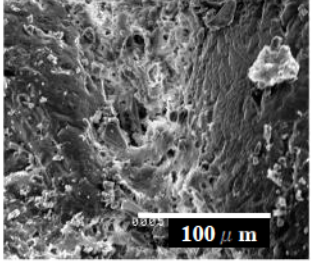
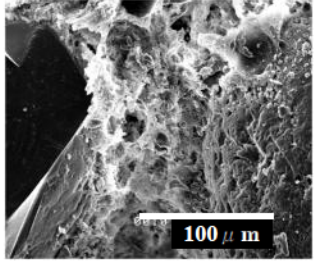
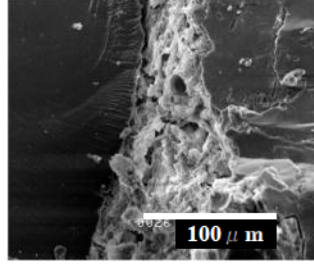
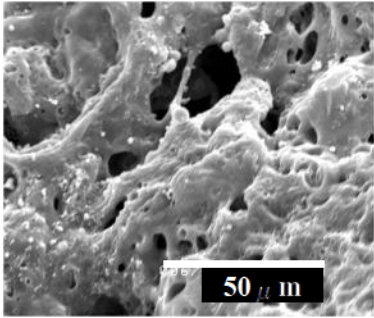
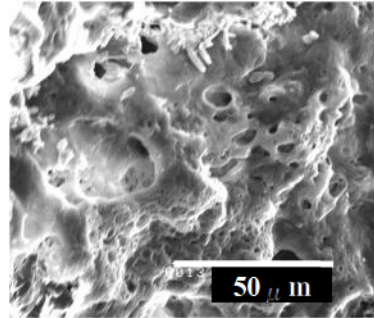
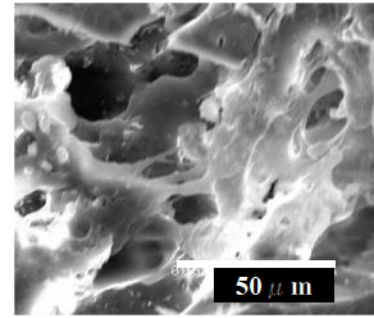
Polymer-Cement Ratio (%)	Etched (HCl)		
	Type of Curing		
	Combined Wet/Dry Curing	Steam Curing	(Steam+Heat) Curing
0			
20			

Table 2.2.8 Hardened Epoxy Resin Networks Formed in Combined Wet/Dry-, Steam- and (Steam+Heat)-Cured Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars at Polymer-Cement Ratio of 10%.

Etched (HCl+HF)		
Combined Wet/Dry Curing	Steam Curing	(Steam+Heat) Curing
		

2.2.5 総 括

以上の試験結果を総括すれば、次の通りである。

- (1) 硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの水セメント比は、ポリマーセメント比が増加しても、ほとんど変化しない。又、その空気量は、ポリマーセメント比の増加に伴って、若干減少する。
- (2) 湿乾組合せ及び蒸気養生を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、それぞれポリマーセメント比 10%及び 5%で最大値に達するが、その圧縮強さは、ポリマーセメント比の増加に伴って著しく減少する。一方、(蒸気+加熱)養生を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、ポリマーセメント比の増加に伴って増加する。

S&T

S V T

aYIT

S

V T eT

b

Ve Vba S T

~Z'K Kba]S T
~Z'K K[b]aS T z'×
bZ̄Z̄ „ KbZ̄Z̄ z'×

„	KZΔK	K	K	K	K ×	Φ	K	Z
u	s	K	K	”	t	K	K	K
S [°T	S [T	S Y T				S Φ T		
z		K	w	K	c	g	bh	
cΔf		cWe]		bYc	cYh	c]Δ	deZ	fbΔ
t				K				
				SP T				
· ×				”× _c	± K k̄			
aZ				bΔ	aΔ			

c

$$v \quad \frac{,,aV}{.}$$

v k c
,,a k
· k
v k

c

S T
VZ'× V V
S T
S T

S T

S T

aZ

e

b]]

c]

aY
b] t b

Y Y

a]

a]] t f]

aY Y
]Z]]a

]Z]]a

w ZZZ

$$v \quad \frac{,,bt}{,,}$$

$$\mathfrak{P} \text{ Tn} \quad \frac{v \quad v}{v} \quad \mathbb{K}]]$$

,,b k
v k c
v k c
” k
t k

c

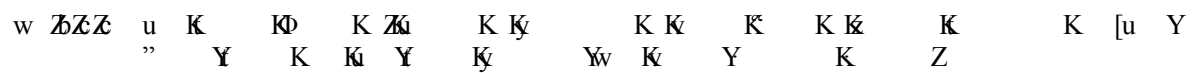
S T

S T

S T

S
S T eZ]]] T

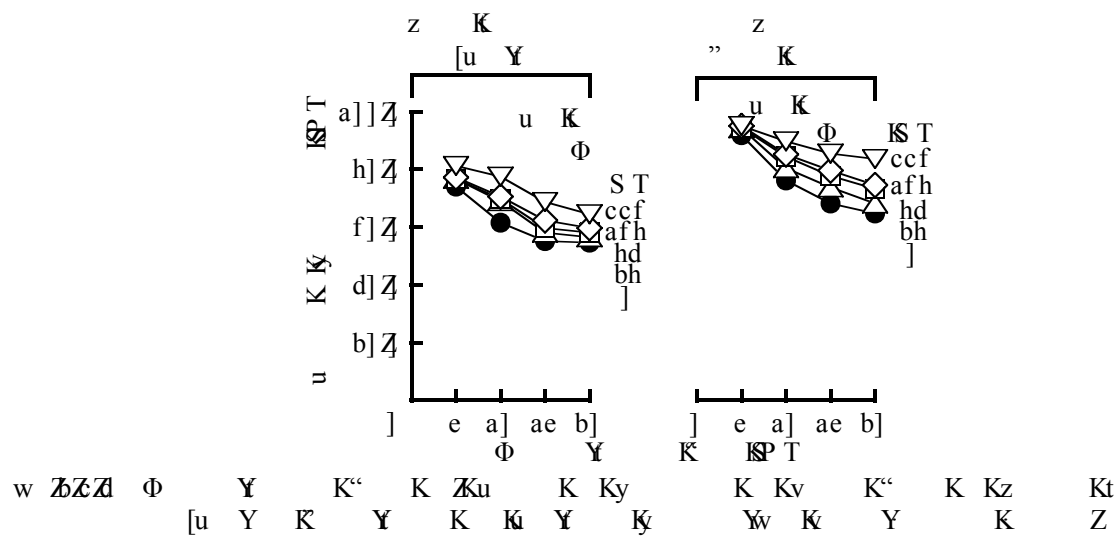
~z'K Kaga



t S×y T_b

S×y Y_T

fT



w ZZZ

w ZZZ

eP

w ZZZ

b ZZ

bh

gf haP

eP

ccf

eP

S

]P T

a Z

ae b]P

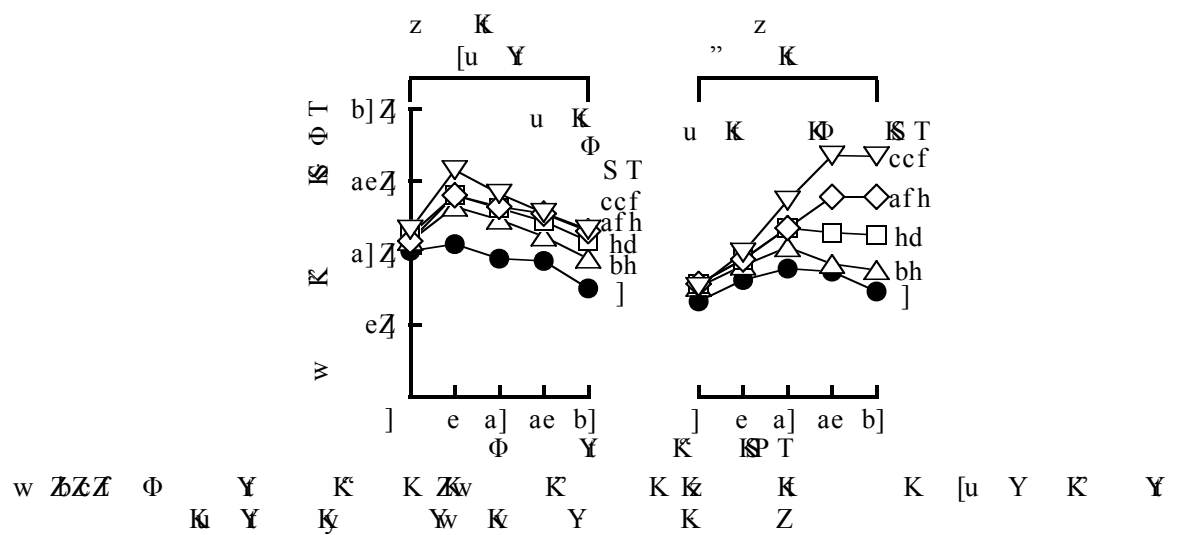


Diagram illustrating the structure of a word, showing various phonetic segments and their relationships:

- Top segments: w, ʒ, ʒ, ʒ, b, ʒ, ʒ
- Second row:] (under ʒ), geP (under ʒ), ge hfP (under ʒ)
- Third row: afh (under ʒ), a]P (under ʒ)
- Fourth row: ae b]P (under ʒ), a]]P (under ʒ)
- Fifth row: ccf (under ʒ), ccf (under ʒ), ccf (under ʒ)
- Sixth row:] T (under ʒ),]P T (under ʒ), S (under ʒ)
- Seventh row: b (under ʒ)
- Eighth row: eP (under ʒ)
- Ninth row: ae b]P (under ʒ)

] bh hd
aeP
eP

a]P

afh ccf
gf haP

]

w ~~h~~~~h~~~~h~~

w ~~h~~~~h~~~~h~~

afh

fT

gT

ccf
S

eP
] P T
ae b]P
ccf S
] T
a~~h~~

ae b]P

w ~~h~~~~h~~~~h~~

e a] aeP

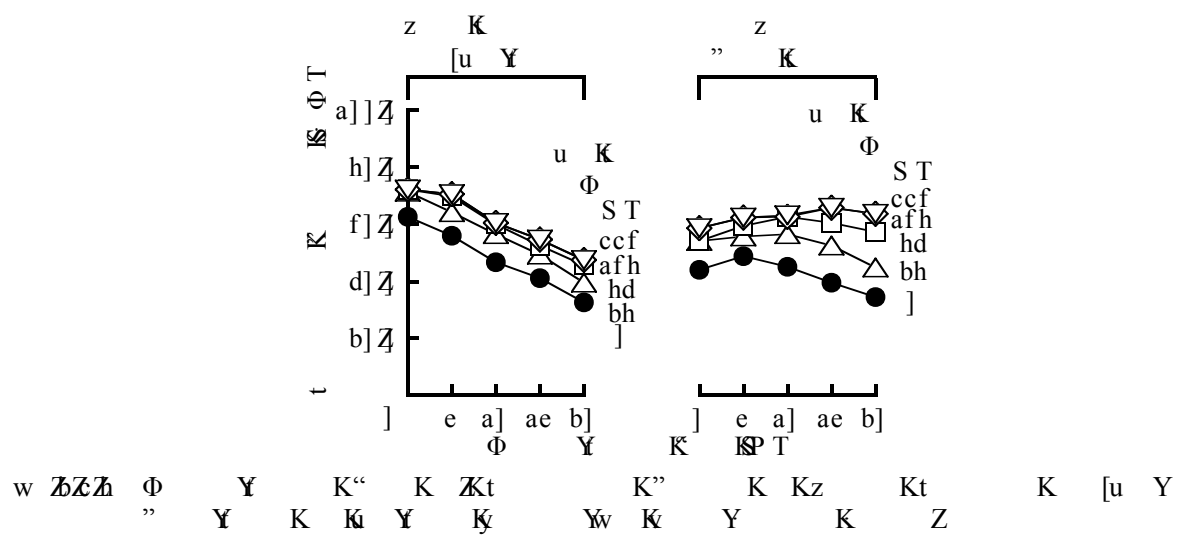
w ~~h~~~~h~~~~h~~

]

eP bh hd

a]P afh ccf

aeP

[illegible]
$$S \times y^Y T$$

SbT

S&T eP

a]P

SdT

ccf

eP

S

]P T

a&T

ae

b]P

a]P

a&T b&T

S

T

爆音

a

aT

Table 2.4.3 Properties of SBR Latex.

Density (20°C, g/cm ³)	pH (20°C)	Viscosity (20°C, mPa·s)	Total Solids (%)
1.02	9.22	48.5	45.4

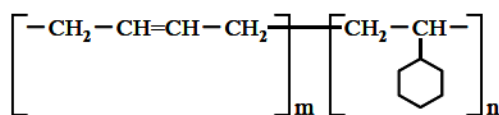


Fig.2.4.1 Constitutional Formula of SBR Polymer.

Table 2.4.4 Properties of Bisphenol A Epoxy Resin.

Epoxy Equivalent	Molecular Weight	Density (20°C, g/cm ³)	Viscosity (20°C, mPa · s)
184	340	1.16	38,000

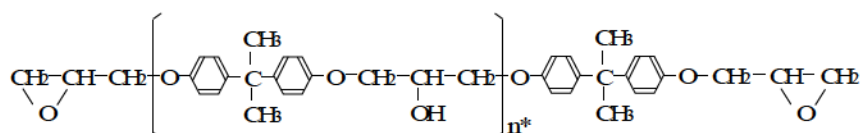


Fig.2.4.2 Constitutional Formula of Diglycidyl Ether of Bisphenol A Epoxy Resin.

Note, * : Average degree of polymerization (n=0.1~0.2).

2.4.3 試験方法

(1) 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, SBR ラテックス(以後, SBR と略称)をポリマーセメント比として 0, 5, 10, 15 及び 20%混入した調合の供試モルタルに, 更に, 硬化剤無添加エポキシ樹脂をポリマーセメント比として 0 及び 5%混入し, そのフロー値が 170±5 一定となるように水セメント比を調整して練り混ぜた。Table 2.4.5 には, 供試モルタルの調合を示す。供試モルタルを寸法 40×40×160 mm に成形した後, 次の養生を行い, 供試体を作製した。常圧蒸気養生では, 90°C を超えると, 温度の制御が難しいので, 本研究では, 90°C を超える温度の蒸気養生は適用しなかった。

Table 2.4.5 Mix Proportions of Polymer-Modified Mortars with SBR Latex and Hardener-Free Epoxy Resin.

Type of Mortar	Cement: Sand (by mass)	Polymer-Cement Ratio* (%)	Epoxy Resin Content (%)	Water-Cement Ratio (%)	Air Content (%)	Flow
Unmodified		0		78.0	5.9	174
SBR-Modified	1:3	5	0	66.0	10.0	171
		10		63.0	8.4	170
		15		58.0	8.2	167
		20		55.0	7.6	168
		0		78.0	4.6	170
SBR+Epoxy-Modified	1:3	5	5	68.0	11.0	168
		10		64.0	10.0	168
		15		62.0	8.0	165
		20		57.0	7.4	166
		0		78.0	4.6	170

Note, * : Based on the total solids of SBR latex.

ST b	b] t W] P S‘ y T Ve	Sh] t TVba	b] t W] P S‘ y T
S T a	b] t W] P S‘ y TVa	Sf] Wge	i] t TV] a Sab] t T
S T a	b] t W] P S‘ y TVa	S] t TV]	a Sh] W]] ab] t T

~z’K Kaga

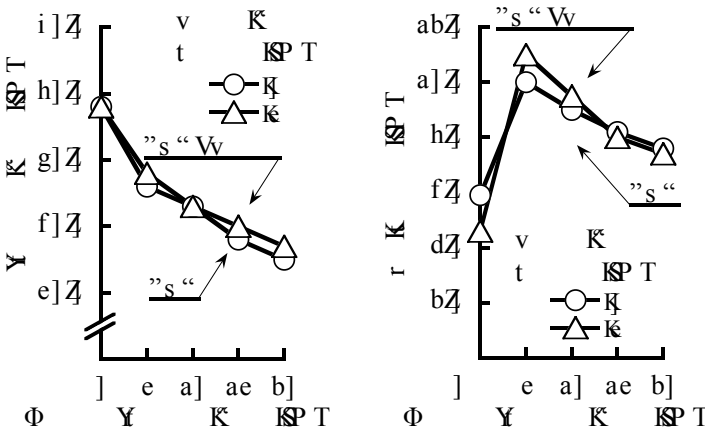
		e e e]		a]
			bZST	
u Yi		eP	y t	a
	u Yi	S		v Y] a
T		S T		
S	”Ya]	”v.	T	

w ZZZ	”S “	”S “		
			”S “	”S “
		”S “		

eP

”S “

”S “



w ZZZ	Φ	Y	K“	K	K”s “	K±	K	Z	Y	K“	K	Kr	Kt	K
	Φ	Y	K	K	Ks “	K	K	Ky	Yw	K	K	Z		

w $\mathbb{Z}\mathbb{Z}\mathbb{Z}$

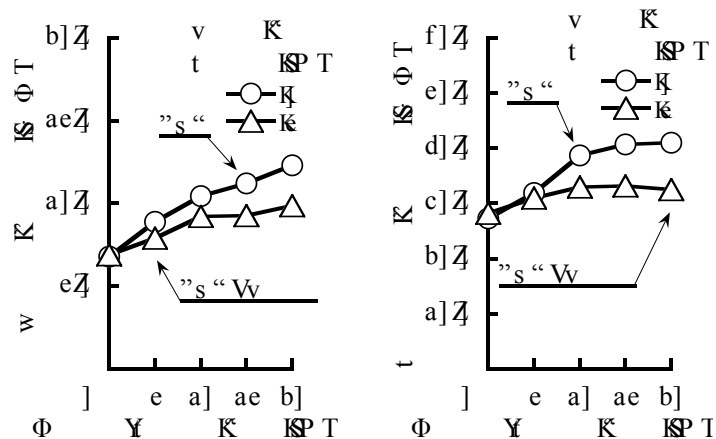
”S“

”S“

”S“

”S“

”S“



w ~~A~~~~A~~~~A~~ Φ Y K^c K K's "~~K~~" K ~~Z~~_w K K K' Y_w K K Z

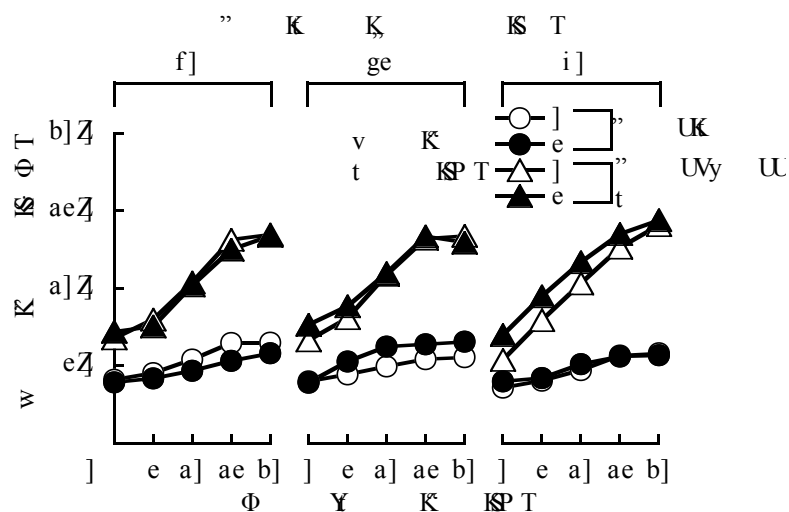
[u Y KΦ Y K K's "~~K~~" K K K's "~~K~~" K K Y_w K K Z

w **ZZZ**w $\mathbb{Z}\mathbb{Z}\mathbb{Z}$

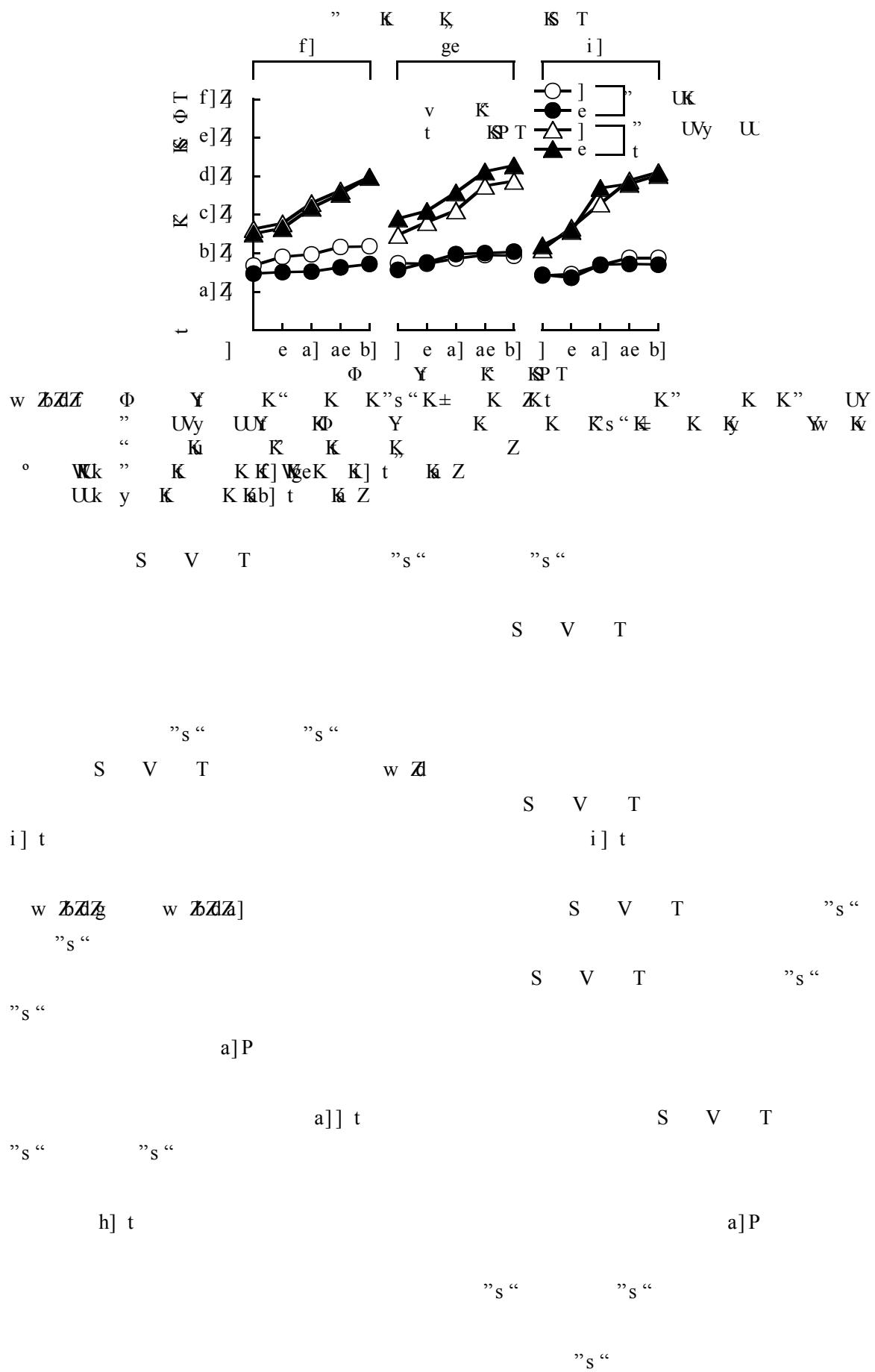
S V T

”S“

”S“

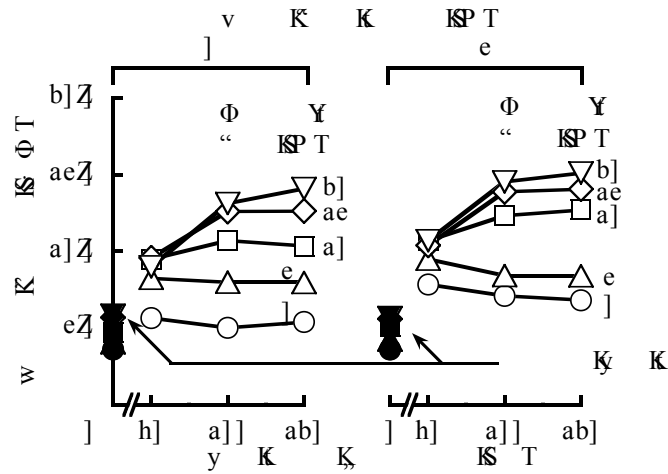


w ~~B~~~~A~~~~E~~ Φ Y K “ K K ” s “ K ± K Z w K ” K K ” UY
” Uy WY K Y K K s “ K Ky Wy K
“ K K R K K Z
° Wk ” K K K] WeK K] t K Z
Uk y K K K] t K Z

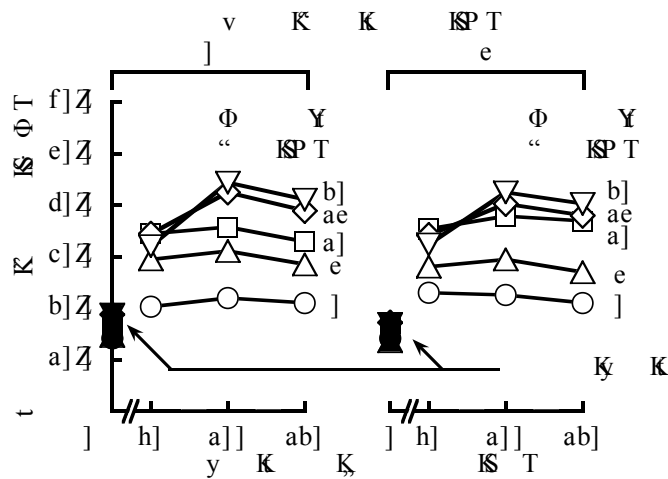


”S“

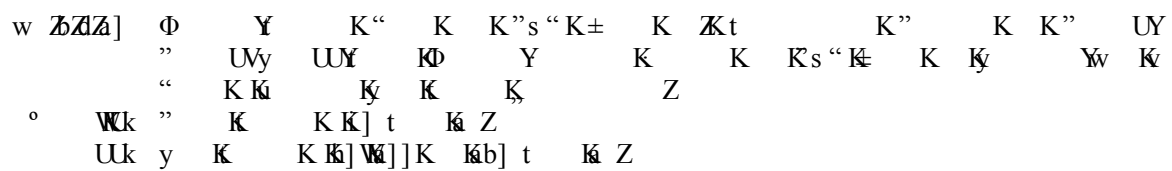
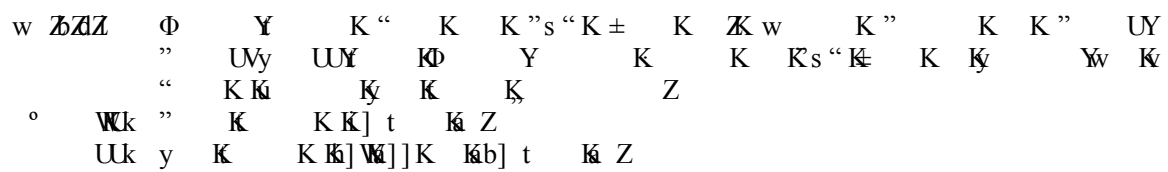
”S“

$$a \quad e \cdot \Phi$$


w ~~W~~ ~~W~~ ~~W~~ y Kt K,, K ~~W~~ ~~W~~ K' K K' UY K' UY
 Φ Y K K ~~W~~ ~~W~~ " K K Z
 ° ~~W~~ ~~W~~ " K K K] t ~~W~~ Z
 UY y K K ~~W~~ ~~W~~] K ~~W~~ t ~~W~~ Z



w ~~W~~~~Z~~~~H~~ y K̄ K̄_s K ~~Z~~ K' K K' Uy K' Uy Uy
 Φ Y K K K's "K̄ K Ky W K̄ K̄ Z
 ° ~~Wk~~ ” K̄ K K] t ~~K~~ Z
 Uk y K̄ K K] ~~W~~] K ~~K~~b] t ~~K~~ Z



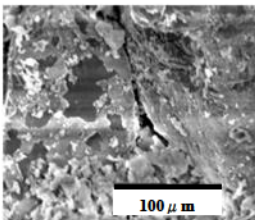
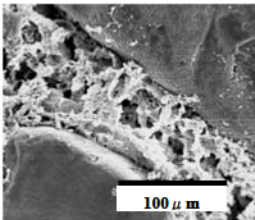
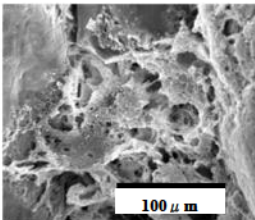
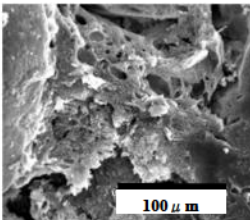
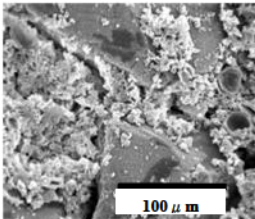
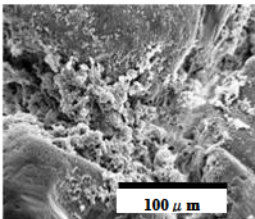
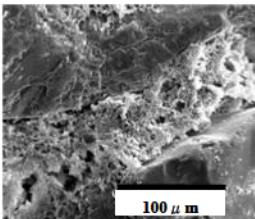
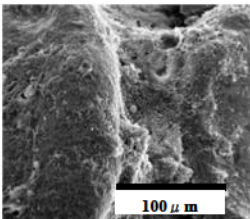
eP

接着性を著しく改善し、前述したように、SBR と硬化剤無添加エポキシ樹脂との併用による高い曲げ強さ発現に寄与しているものと考ええる。

Table 2.4.6 Microstructures of Steam*+Heat**-Cured Polymer-Modified Mortars with SBR Latex and Hardener-Free Epoxy Resin.

Notes, *: Steam Curing at 90°C for 1d.

** : Heat Curing at 100°C for 1d.

Epoxy Content (%)	Polymer-Cement Ratio (%)			
	0	5	10	20
0				
5				

2.4.5 総 括

以上の試験結果を総括すれば、次の通りである。

- (1) SBR 混入及び SBR と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの水セメント比は、ポリマーセメント比の増加に伴って減少する。その空気量は、ポリマーセメント比の増加に伴って増加し、ポリマーセメント比 5% で最大値に達する。
- (2) 湿乾組合せ養生を行った、SBR 混入及び SBR と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、ポリマーセメント比の増加に伴って増加する。しかしながら、湿乾組合せ養生では、SBR 混入ポリマーセメントモルタルに及ぼす硬化剤無添加エポキシ樹脂混入による強さ改善効果は認められない。
- (3) SBR 混入及び SBR と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルに蒸気養生だけの適用では、蒸気養生温度とポリマーセメント比にかかわらず、その曲げ及び圧縮強さの発現は不良である。しかしながら、(蒸気+加熱)養生の適用では、その曲げ及び圧縮強さの発現は、ポリマーセメント比が高く、蒸気養生温度が高いほど顕著である。最適な蒸気養生温度としては、90°C が推奨される。
- (4) (蒸気+加熱)養生を行った、SBR 混入及び SBR と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、若干の例外はあるものの、加熱養生温度の上昇に伴って増加し、一方、その圧縮強さは、加熱養生温度の上昇に伴って増加し、100°C で最大値に達する傾向にある。
- (5) いずれの養生においても、SBR 混入ポリマーセメントモルタルへの硬化剤無添加エポキシ樹脂混入の有無によって、その曲げ及び圧縮強さに大きな差異は認められない。しかしながら、

$$\mathbf{S}]^t \quad \mathbf{Va}]^t \quad \mathbf{T} \quad \mathbf{S}]^t \quad \mathbf{Vab}]^t \quad \mathbf{T}$$

ST ”S “

”S“

”S“

ST

a) $t \in \mathbb{R}$ \mathbb{P}^n S^1 $y \in T^*V$ S^1 $t \in T^*V$ S^1 $a) t \in T$

S T

a b] t ~~W~~] P S' y TVa S] t T ~~K~~ Sa]] t T

”S“

S V T

c

bh

aeP

c

b c

S

T

~Z' K Kba] S

T

S

b7E

T

S

eYb] T

„ KZ Z

„ KZ Z

[illegible]

	„	K	.	„	bZB	Φ	K w	K K	r	Z
r	„	K	.	S	T	w	u	S [°T	„	s u
w				bZ		bZ]	aZ]	bZd		bZc
t				b]Z		fZh	aZg	bZc		aZ]

r	S
---	---

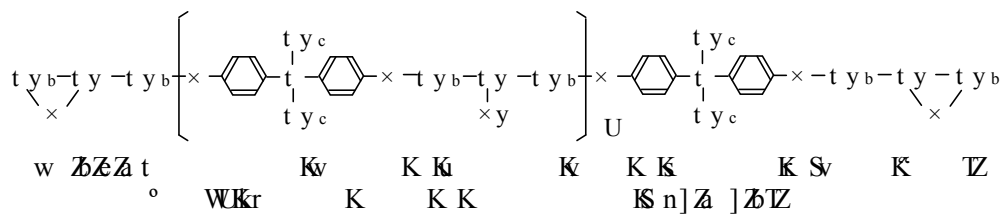
hbh

T

„ KbZz

w $\mathbb{Z}\mathbb{Z}\mathbb{Z}$

	v	v	.	S [° V] Kt T	S Φ W] Kt T
	ahf	ch]	aZf	chW]	



~Z' K KaachS

T 1672

hZ aZ

 $\sim Z' \text{ Kr}$

aacbS

T

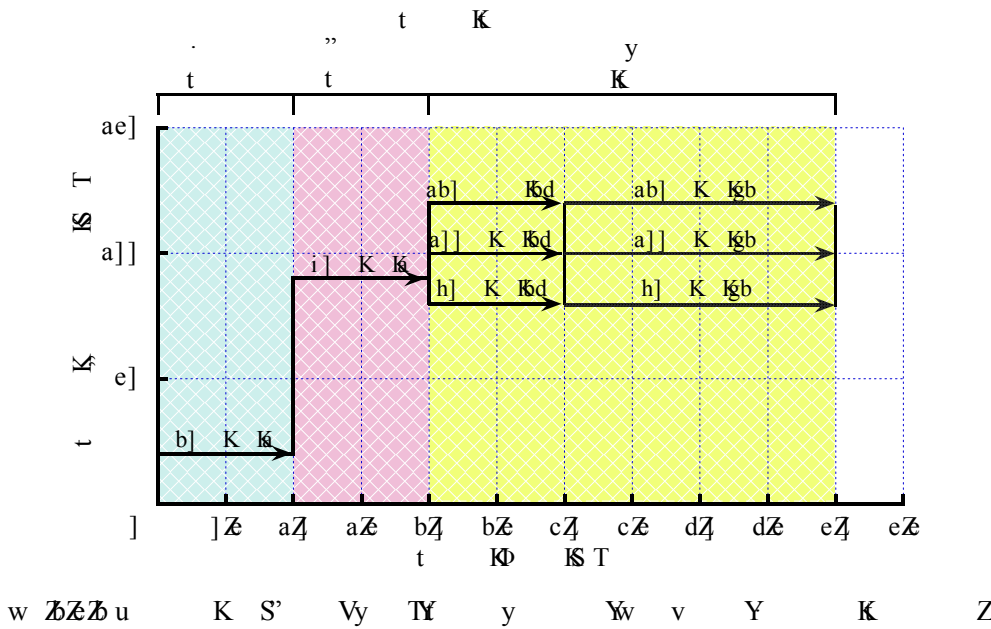
a] b]

W ZZZ S V T

ST

b b] t W] P S' y T V e S b] t T V b a b] t W] P S' y T
S T S V T
a b] t W] P S' y T V a S] t T V] W d g b S h] W]] a b] t T

		„ bZd · KΦ		K K		Yw K		Y		t		Z	
		Φ	Y	Y	Y	—	K K	K K K	K K	S [°T			„
”		t	t	r	”							r	
t		“	“	“	“	t	Φ	r			S T	t	SP T
		SP T		SP T		SP T		w		t			
] fdZ] ah] gea		aWgb gZ		aZ			
		e fcZ				ad agi gch		aWef hZ		bZ			
v Y		a] faZ		dbZ		bh]		bh agb gb]		aWcg hZ		bZ	
.		ae f] Z				db afi gah		aWbg hZ		bZ			
		b] egZ				ef afa ga]		aWad gZ		cZ			

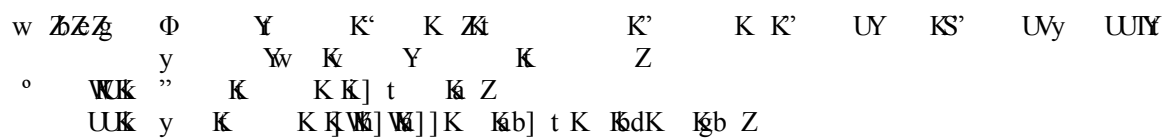
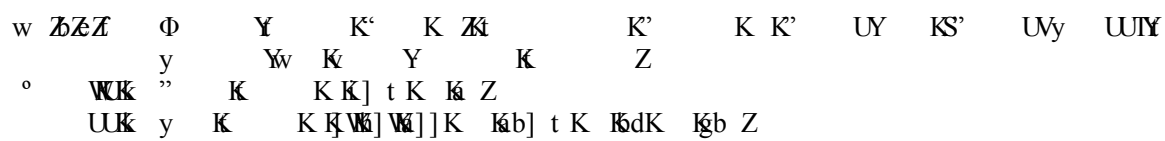


~z' K KaacS T

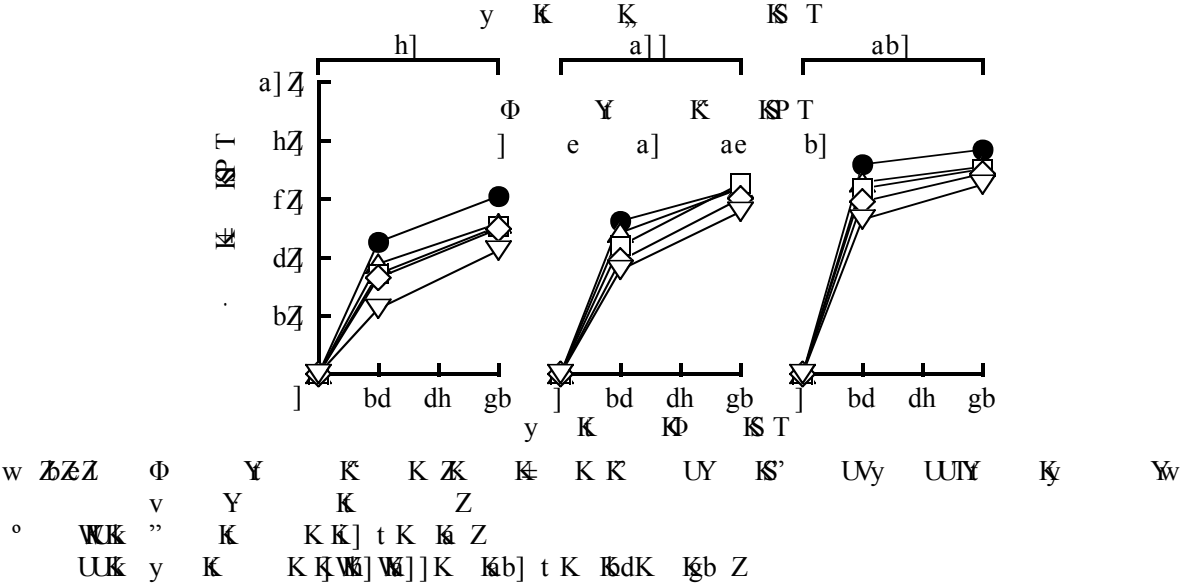
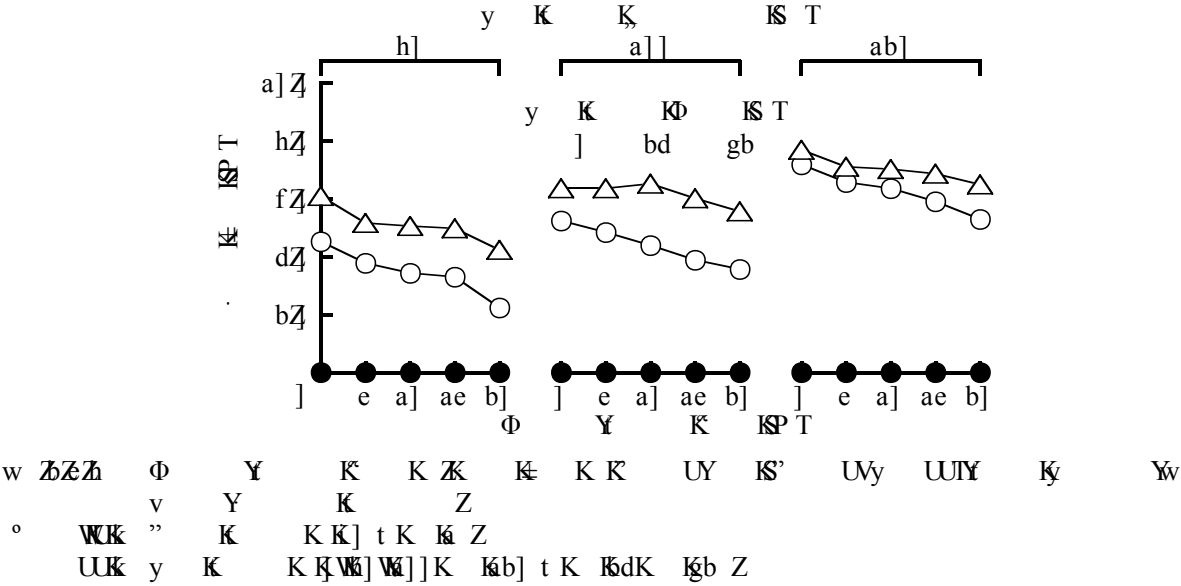
~z' K Ka] hS T

w ZZZ

a]P



$\text{Sa}]] \text{ t T}$
 $\text{a} \quad \text{b}] \text{ t } \mathbb{W}] \text{P S' y TVa} \quad \text{S}] \text{ t TVgb}$



SaT

$\text{St S} \quad \text{V} \quad \text{T}$

S Vgb T

a]] t

a b] t W]P S'y T Va

S] t T Vgb S]] t T

b]P

S

T

b

S&T

a]P

S Vgb

T

a]P

S Vgb T

併促

併 樹 促

S T

a]P eP

S V T

S T S V T

S V T

b]P

b c

S T

S V T

a]]P

併促

混

S T

S×y^yT

S T

ccf

eP

S

] P T

aZ

ae

b]P

a]P

aZ bZ

S

T

佛提 (

添

S T

”s “

S] t

Va]] t

T

S] t

Vab] t

T

S T ”s “

”s “

S T ”s “

c

bh

aeP

c

ST

a

b] t W] P S‘ y TVa

S] t TMa

Sab] t T

S T

a

b] t W] P S‘ y TVa

S] t TMa

Sa]] t T

佛提

無

S T S

V

T

S

Vgb

T

a]] t

aT	ℤ⊗	ℳℤ ₁	K	ℤ ₂ ℤ	ℳΦ	K	ℕ	Y	K	K	K _v	K ^c		
		K _y	ℳ	Y	K _y	Y	K	ℳ ₂ ℳ ₃ g _f ℳ			K'	K		
„	K	K	ℳ		ℳ	ℳ ₁ cℳ	ℤ]ℳ]cℤ							
bT	ℤ~	ℳℤ⊗	K	ℳ ₂ ℤ ₁	ℳ ^{''}	r	K	ℳ	K ^c		K	K _v	Y	
·	K	K _y	ℳ		K	K	K _w	K _v	K ^{''}	K	ℕ	K	ℳ	W
°	ℳ	K	ℳ		ℳ	ℳ	ℳ ₁ i _d ℳ	ℤ ₃ a ₄ ℳ _d]ℤ						
cT		W	W		W									
		W				ℳ	ℤ ₁ f _d ℳ	ℤ ₁ i _d ℳ	ℤ ₁ Yℤ					
dT	ℤ~	W	s	K	ℕ	K	K _v	ℳ	K	K _y	K	K _v	K _v	W
t		K	ℳ	K	ℳ	ℤ ₁ b ₁ ℳ	ℤ ₁]j ₁ f ₁ ℳ	ℤ ₁ a ₁ Y ₁ b ₁]ℤ						
eT	ℤ⊗	K	K ^{''} ℤ ₂	ℳ _v	K	ℳ	ℳ	ℳ	K	K ^{''}	ℕ		K	

v Y K K Ky ~~W~~ K K Kg Kz K' K
 s K k KS · t g~~W~~ ~~K~~ K± K K K' Y
 z ~~W~~ ~~W~~ ~~h~~]c~~W~~ ~~h~~ccYdaZ
 fT W W W W ~~W~~ ki heW ~~h~~gYhZ
 gT W W W
 u Zi ie~~W~~ ~~h~~ebYegZ W ~~W~~ Zi W

aT W W W
 W ~~W~~ ~~h~~e~~W~~ ~~h~~~~W~~ Kai icW
~~h~~ccYchZ
 bT ~~h~~× K K' ~~h~~, ~~W~~v K k ~~h~~ ~~h~~ K K' ~~K~~ K
 v Y K K Ky ~~W~~ K K Kg Kz K' K
 s K· Kt KS · t g~~W~~ K“ Y' Kz ~~W~~ ~~W~~× ~~h~~]cW
~~h~~ccYdaZ
 cT ~~h~~ ~~W~~~~h~~ K K~~h~~ ~~W~~y K' ~~h~~ K ~~h~~ ~~h~~ K
 v Y K K Ky ~~W~~ K K Kaa Kz Kt K
~~h~~ K ~~h~~ ~~W~~v ~~h~~ K K K' K ~~h~~ S r · ~~W~~ ~~W~~ ~~h~~]dW
~~h~~ci YdfZ
 dT W W W ”s “
 W ~~W~~ ~~h~~deW~ Kb]]aW
~~h~~YZ

aT ~~h~~× K K' ~~h~~, ~~W~~v K k ~~h~~ ~~h~~ K K' ~~K~~ K
 v Y K K Ky ~~W~~ K K Kg Kz K' K
 s K· Kt KS · t g~~W~~ K“ Y' Kz ~~W~~ ~~W~~× ~~h~~]cW
~~h~~ccYdaZ

第 3 章 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多機能化（自己防せい機能の付与ーインテリジェント化）

第 1 節 概 説

現在、鉄筋コンクリート構造物は、早期劣化が社会的問題となり、安全性・信頼性のない存在となっている。これは、昭和 30 年代以降、鉄筋コンクリート構造物の建設量が急激に増加し、耐久性の向上、維持管理の必要性、補修の重要性などに関心が向けられなかったことにある¹⁾。しかし、近年、冬季の高速道路における塩化カルシウムなどの凍結防止剤の大量使用、自動車交通の発展に伴って、海岸付近の道路において車体やタイヤによって付着した海水からの塩分の内陸部への持込みなどによって、季節を問わず、大気中の塩化物イオン量は、増加する傾向にある²⁾。更には、地球環境問題である二酸化炭素の増加、硫黄酸化物及び窒素酸化物による酸性雨の影響なども加わり、鉄筋コンクリート構造物の耐久性改善及び補修・維持管理の重要性について論じられるようになってきた。このような背景に伴い、鉄筋コンクリート構造物用補修材料として、数多くのポリマーセメントモルタル系補修材料が開発され、幅広く使用されてきている。その性能は、セメント水和物相とポリマーフィルム相が一体化した comatrix 相を形成するため、普通セメントモルタルよりも優れた曲げ、引張及び接着強さ、気密性、水密性及び耐久性を有している³⁾。現在、ポリマー混和剤は、ポリマーディスパージョン、再乳化形粉末樹脂、水溶性ポリマー及び液状ポリマーの 4 種類に大別されており⁴⁾、補修材として用いる場合には、ポリマーディスパージョン及び再乳化形粉末樹脂が主流である。

一方、塩化物イオン吸着剤である亜硝酸型ハイドロカルマイト(以下、calumite と略称)は、セメントモルタル及びコンクリート中に存在する塩化物イオン(Cl^-)、若しくは、外部からの浸入による塩化物イオンを吸着し、イオン交換反応によって、鉄筋の腐食抑制効果のある亜硝酸イオン(NO_2^-)を放出するため、セメントモルタル及びコンクリートに混和することによって、優れた防せい性を付与することができると報告されていることから⁵⁾、一種のインテリジェントマテリアル^{6,7)}として考えることができる。

以上のことから、ポリマー混和剤と calumite の併用によって、物理的性質及び耐久性に優れた自己防せい機能を有するポリマーセメントモルタルの開発が可能となるものと考えられる。しかしながら、calumite 混入ポリマーセメントモルタルに関する詳しい報告は少ないため、その性質を把握することは極めて重要であり、優れた自己防せい機能を有する断面修復材などの開発につながるものとする。

本章では、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの多機能化(自己防せい機能の付与ーインテリジェント化)を目的として、第 2 節では、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの物理的性質と題して、ポリマー混和剤の種類、calumite 置換率及びポリマー結合材比の影響並びに 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)に規定するポリマーセメントモルタルとしての主要な品質について検証する。第 3 節では、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの耐久性の検討、特に、calumite の塩化物イオン吸着能力及び中性化抑制について検証する。又、第 4 節では、第 2 節及び第 3 節の結果を踏まえて、再乳化形粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルを製造し、一材型既調合多機能ポリマーセメントモルタルの開発を試みている。

第 2 節 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物理的性質

3.2.1 概 要

従来、塩害を受けた鉄筋コンクリート構造物の補修は、劣化部分を除去し、鉄筋のさびを処理した後、水分を通しにくい材料などで被覆する工法が採られてきた。しかしながら、この方法では塩分が残存し、水蒸気透過性の劣る材料を用いるとコンクリート中の水分量が増加するため、かえって劣化を助長する恐れがある¹⁾。この対策として、第 1 節でも先述した、塩化物イオン吸着剤である亜硝酸型ハイドロカルマイト(以下、calumite と略称)の使用は、有効な解決策の一つになり得るものと考ええる。calumite は、コンクリート中の塩化物イオン(Cl⁻)を吸着し、同時にイオン交換反応によって、鉄筋腐食抑制効果のある亜硝酸イオン(NO₂⁻)を放出するため、セメントモルタル及びコンクリートに混入するだけで、優れた「自己防せい機能」を付与することができる。従って、鉄筋コンクリート構造物の耐久性改善に有効な材料である。又、最近では、経済性及び品質の確保を考慮した再乳化形粉末樹脂の使用による一材型既調合の断面修復材の利用が増加しているため、calumite 混入ポリマーセメントモルタルも一材型既調合の断面修復材としての使用が期待される。

本節では、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの物理的性質に及ぼすポリマー混和剤の種類、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率及びポリマー結合材比の影響並びに 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)に規定するポリマーセメントモルタルとして主要な品質について検討する。

3.2.2 使用材料

(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、JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に規定する ISO 標準砂を使用した。Table 3.2.1 には、普通ポルトランドセメントの物理的性質及び化学成分を、又、Table 3.2.2 には、ISO 標準砂の性質を示す。

Table 3.2.1 Physical Properties and Chemical Compositions of Ordinary Portland 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	3,340	2-10	3-25	29.0	43.6	61.7
Chemical Compositions (%)						
MgO			SO ₃	Loss on Ignition		
1.48			2.18	1.69		

Table 3.2.2 Properties of ISO Standard Sand.

Size (mm)	Fineness Modulus	Bulk Density (kg/l)	Density (g/cm ³ , 20°C)	Moisture Content (%)
0.08~2.00	2.93-3.14	1.74	2.63	0.20

(2) 防せい性混和材

防せい性混和材としては、calumite $[3\text{CaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ($n=11\sim12$)を使用した。Table 3.2.3 には、calumite の性質を示す。

Table 3.2.3 Properties of Calumite.

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

(3) ポリマー混和剤

ポリマー混和剤としては、ポリマーディスパージョン及び再乳化形粉末樹脂を使用した。ポリマーディスパージョンとしては、スチレンブタジエンゴム(SBR)ラテックスを使用した。Table 3.2.4 には、SBR ラテックスの性質を示す。

Table 3.2.4 Properties of SBR Latex.

Density (20°C , g/cm^3)	pH (20°C)	Viscosity (20°C , $\text{mPa}\cdot\text{s}$)	Total Solids (%)
1.02	9.22	48.5	45.4

再乳化形粉末樹脂としては、酢酸ビニル・ビニルバーサテート(VA/VeoVa)粉末を使用した。Table 3.2.5 には、VA/VeoVa 粉末の性質を示す。

Table 3.2.5 Properties of Redispersible VA/VeoVa Powder.

Appearance	Average Particle Size (μm)	Glass Transition Point, Tg ($^\circ\text{C}$)	pH [10% Water Dispersion] (20°C)	Total Solids (%)
White Powder	7.5	14	5.0	98.8

(4) 消泡剤

消泡剤としては、シリコーンエマルジョン系消泡剤(有効シリコーン分、30%)及びポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・モノオレイルエーテルを使用した。ポリマーディスパージョンには、シリコーン系消泡剤をポリマーディスパージョンの全固形分に対して、その有効シリコーン分として 0.7%(質量分率)添加した。再乳化形粉末樹脂には、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・モノオレイルエーテルを再乳化形粉末樹脂の全固形分に対して 2.0%(質量分率)添加した。

3.2.3 試験方法

(1) 結合材の調製

結合材は、セメントに対する calumite 置換率を 0, 5 及び 10%(質量分率)とし、セメントと calumite を混合して調製した。

(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、Table 3.2.6 に示す調合の供試モル

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，曲げ強さ，吸水率及び長さ変化率試験用は寸法 $40 \times 40 \times 160 \text{mm}$ ，圧縮強さ及び静弾性係数試験用は寸法 $\phi 5 \times 10 \text{cm}$ に成形し，曲げ強さ，吸水率，圧縮強さ及び静弾性係数試験用には，2d 湿空 $[20^\circ\text{C}, 90\%(\text{RH})]$ +5d 水中 (20°C) +21d 乾燥 $[20^\circ\text{C}, 60\%(\text{RH})]$ 養生を，長さ変化率試験用には，2d 湿空 $[20^\circ\text{C}, 90\%(\text{RH})]$ +5d 水中 (20°C) 養生を行って供試体を作製した。又，接着強さ試験用供試体の作製に関しては，まず，JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に従って，セメント：ISO 標準砂：水 = 1 : 3 : 0.50(質量比)の調合の供試モルタルを練り混ぜ，寸法 $70 \times 70 \times 20 \text{mm}$ に成形し，1d 湿空 $[20^\circ\text{C}, 90\%(\text{RH})]$ +6d 水中 (20°C) +7d 乾燥 $[20^\circ\text{C}, 60\%(\text{RH})]$ 養生を行った後，JIS R 6252(研磨紙)に規定される Aw-A-P120 番研磨紙を用いて，被着面を研磨し，基板を作製した。次に，JIS A 1171 に従って，Table 3.2.6 に示す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。その供試モルタルを，Fig.3.2.1 に示すように，基板の中央部に打継いだ後，2d 湿空 $[20^\circ\text{C}, 90\%(\text{RH})]$ +5d 水中 (20°C) +21d 乾燥 $[20^\circ\text{C}, 60\%(\text{RH})]$ 養生を行って供試体を作製した。

Table 3.2.6 Mix Proportions of Polymer-Modified Mortars Using Calumite.

Type of Mortar	Binder Cement : Calumite (by mass)	Binder : Sand (by mass)	Polymer- Binder Ratio (%)	Water- Binder Ratio (%)	Air Content (%)	Flow
SBR- Modified	100 : 0	1 : 3	0	47.0	4.1	167
			5	40.0	4.7	166
			10	36.0	4.0	168
			15	33.0	3.9	169
			20	32.0	4.0	169
	95 : 5		0	49.0	4.6	175
			5	43.0	6.3	170
			10	42.0	5.5	165
			15	40.0	4.9	167
			20	38.0	4.9	170
	90 : 10		0	50.0	4.8	170
			5	47.0	7.1	166
			10	46.0	6.6	172
			15	46.0	6.1	165
			20	45.0	5.8	166
	VA/VeoVa- Modified		100 : 0	5	47.0	5.6
10		47.0		6.0	172	
15		48.0		5.1	174	
20		48.0		5.2	165	
95 : 5		5	49.0	6.1	174	
		10	49.0	6.1	172	
		15	50.0	5.7	167	
		20	51.0	5.7	165	
90 : 10		5	50.0	7.4	168	
		10	51.0	7.0	172	
		15	52.0	6.3	168	
		20	54.0	6.8	167	

(3) 空気量試験

JIS A 1171 に従って、供試モルタルの空気量試験を行った。

(4) 曲げ強さ試験

JIS A 1171 に従って、供試体の曲げ強さ試験を行った。

(5) 圧縮強さ及び静弾性係数試験

日本コンクリート工学会の JCI-SPC13[ポリマーセメントモルタルの圧縮強さ及び静弾性係数試験方法(案)]に従って、供試体の側面の中央に、相対する位置に 1 枚ずつ、計 2 枚のワイヤストレインゲージを、エポキシ樹脂系接着剤を用いて張り付けた。次に、ワイヤストレインゲージを張り付けた供試体について、圧縮強さ試験を行い、静ひずみ測定装置を用いて圧縮ひずみを測定した。圧縮強さの 1/3 の圧縮応力度に対する圧縮ひずみから、割線弾性係数として求めた。

(6) 接着強さ試験

JIS A 1171 に従って、Fig.3.2.1 に示すように、供試体上面にエポキシ樹脂接着剤を用いて、引張用ジグ(鋼製)を接着し、24h 室内に静置した後、供試体の引張接着試験を行った。又、Fig.3.2.2 に示すように、引張接着試験後の供試体の破壊状況を次の記号によって表した。

- M : ポリマーセメントモルタルの凝集破壊
- A : 接着破壊
- S : 基板の凝集破壊

なお、破壊面における M, A 及び S の割合を、10 点法で表した。

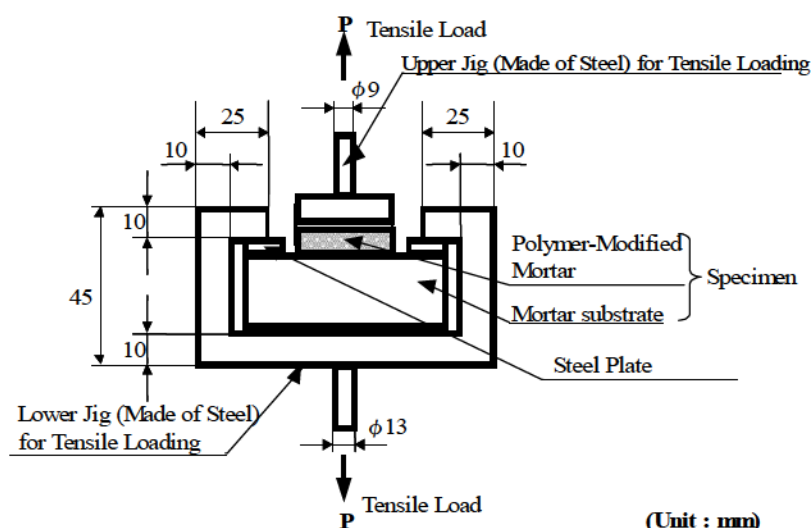


Fig.3.2.1 Specimen for Adhesion Test.

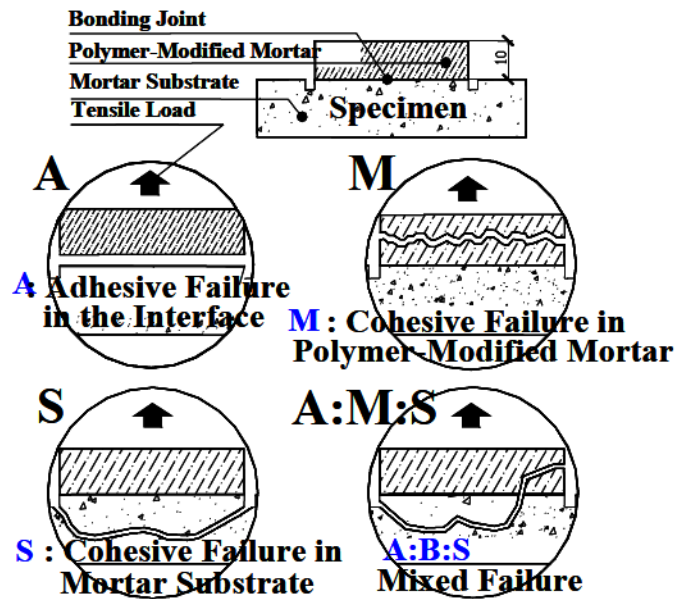


Fig.3.2.2 Types of Failure Modes of Specimens in Adhesion Test.

(7) 吸水率試験

JIS A 1171 に従って、20℃ の静水中に供試体を浸漬し、水中浸漬時間 0, 1, 3, 5, 7, 9, 12, 24 及び 48h において、供試体の質量を測定し、次式によって吸水率を求めた。

$$\text{吸水率(\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

ここに、 W_0 : 水中浸漬前の供試体の質量 (g)
 W_1 : 水中浸漬後の供試体の質量 (g)

(8) 長さ変化率試験

水中養生後の供試体について、その基長を測定した後、JIS A 1129-1(モルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法—第一部：コンパレータ方法)に従って、乾燥期間 1, 3, 7, 14, 21 及び 28d における供試体を測長して長さ変化率を求めた。

3.2.4 試験結果及び考察

Fig.3.2.3 には, calumite 混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比と calumite 置換率の関係を, 又, Fig.3.2.4 には, calumite 混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比とポリマー結合材比の関係を示す。ポリマー混和剤の種類及びポリマー結合材比にかかわらず, 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。これは, calumite が空隙の多い組織を有するため, 一定のコンシステンシーを得るために必要な練混ぜ水が増加するためと考えられる。しかしながら, calumite 置換率にかかわらず, SBR ラテックスを用いた calumite 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, SBR ラテックスに含まれる界面活性剤の作用によるものと考えられる。一方, VA/VeoVa 粉末を用いた calumite 混入ポリマーセメントモルタルでは, VA/VeoVa 粉末の混入による減水効果がほとんど認められない。

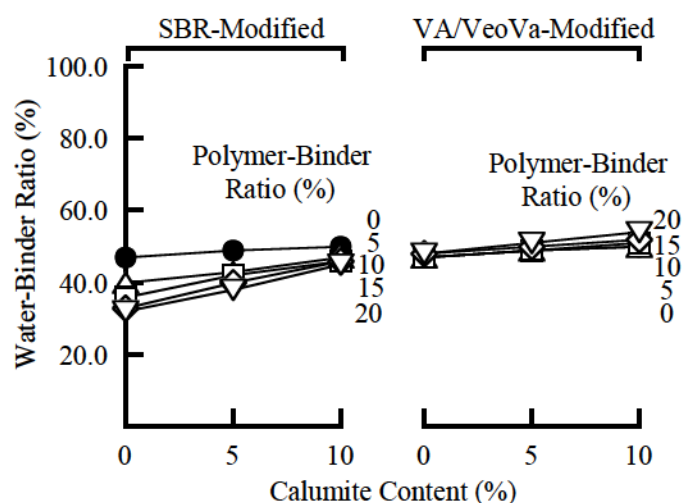


Fig.3.2.3 Calumite Content vs. Water-Binder Ratio of Polymer-Modified Mortars with Calumite.

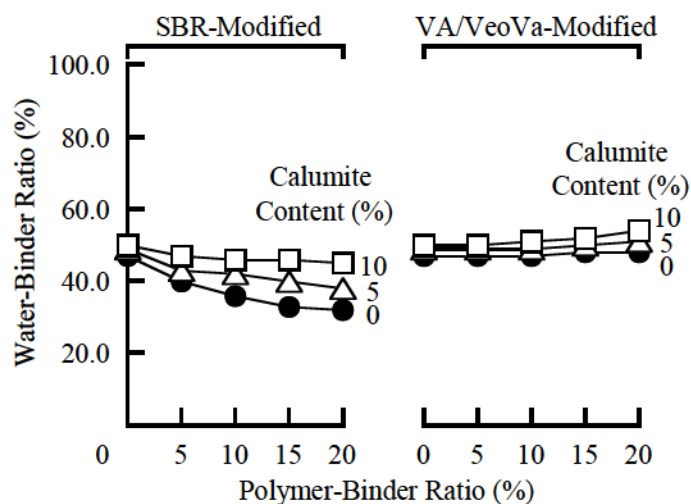


Fig.3.2.4 Polymer-Binder Ratio vs. Water-Binder Ratio of Polymer-Modified Mortars with Calumite.

Fig.3.2.5 には, calumite 混入ポリマーセメントモルタルの空気量と calumite 置換率の関係を, 又, Fig.3.2.6 には, calumite 混入ポリマーセメントモルタルの空気量とポリマー結合材比の関係を示す。ポリマー混和剤の種類及びポリマー結合材比にかかわらず, calumite 混入ポリマーセメントモルタルの空気量は, calumite 置換率の増加に伴って増加する傾向を示し, 更に, SBR ラテックス及び VA/VeoVa 粉末を用いた calumite 混入ポリマーセメントモルタルの空気量は, calumite 置換率にかかわらず, ポリマー未混入のものより大きくなる。ポリマー混和剤の混入による空気量の増加は, SBR ラテックス及び VA/VeoVa 粉末に含まれる界面活性剤の作用によるものと推察される。

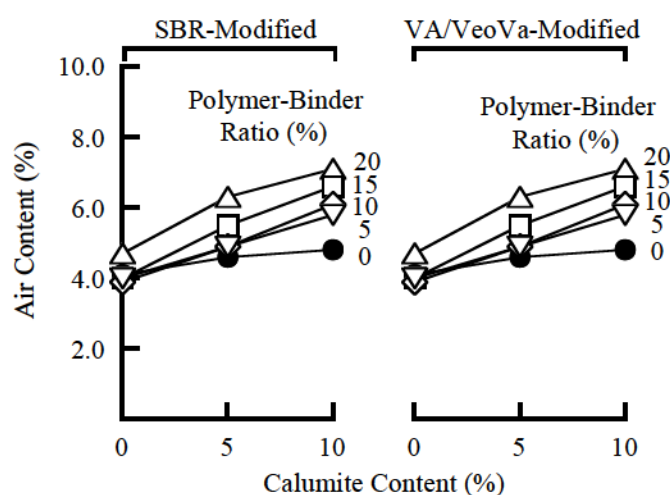


Fig.3.2.5 Calumite Content vs. Air Content of Polymer-Modified Mortars with Calumite.

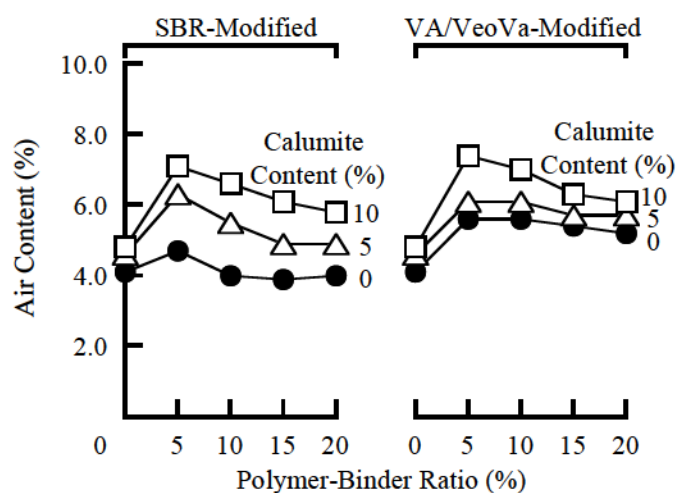


Fig.3.2.6 Polymer-Binder Ratio vs. Air Content of Polymer-Modified Mortars with Calumite.

Fig.3.2.7 には、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さと calumite 置換率の関係を、又、Fig.3.2.8 には、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さとポリマー結合材比の関係を示す。一部の例外を除いて、ポリマー混和剤の種類及びポリマー結合材比にかかわらず、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、calumite 置換率の増加に伴って減少する傾向にある。これは、calumite 置換率の増加に伴って、calumite の間隙の多い層状構造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²⁾。しかしながら、ポリマー混和剤の種類及び 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曲げ強さは、ポリマー結合材比の増加に伴って増加し、VA/VeoVa 粉末を用いたものの曲げ強さは、calumite 置換率にかかわらず、ポリマー結合材比 10%で最大値に達する。特に、SBR ラテックスを用いた calumite 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、著しい強さ発現が認められる。これは、SBR ラテックスの混入による水結合材比の減少に起因して、VA/VeoVa 粉末を用いたものよりも密な組織構造を形成するためと考えられる。又、その曲げ強さは、ポリマー混和剤の種類、calumite 置換率及びポリマー結合材比にかかわらず、JIS A 6203 による曲げ強さの規定値 (8.0MPa 以上)を満たしている。

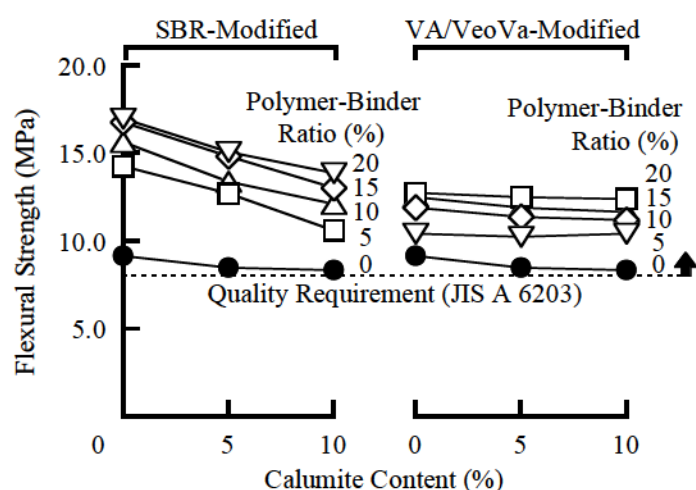


Fig.3.2.7 Calumite Content vs. Flexural Strength of Polymer-Modified Mortars with Calumite.

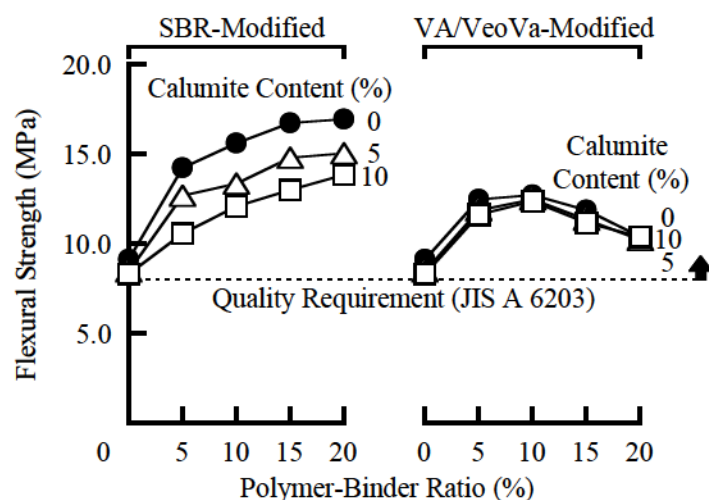


Fig.3.2.8 Polymer-Binder Ratio vs. Flexural Strength of Polymer-Modified Mortars with Calumite.

Fig.3.2.9 には, calumite 混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さと calumite 置換率の関係を, 又, Fig.3.2.10 には, calumite 混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さとポリマー結合材比の関係を示す。ポリマー混和剤の種類及びポリマー結合材比にかかわらず, calumite 混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さは, calumite 置換率の増加に伴って減少する。これは, calumite 混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さの場合と同様の理由によって, その組織が粗になるためと考えられる。更に, calumite 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。しかしながら, その圧縮強さは, ポリマー混和剤の種類, calumite 置換率及びポリマー結合材比にかかわらず, JIS A 6203 による圧縮強さの規定値(24.0MPa 以上)を十分満たしている。

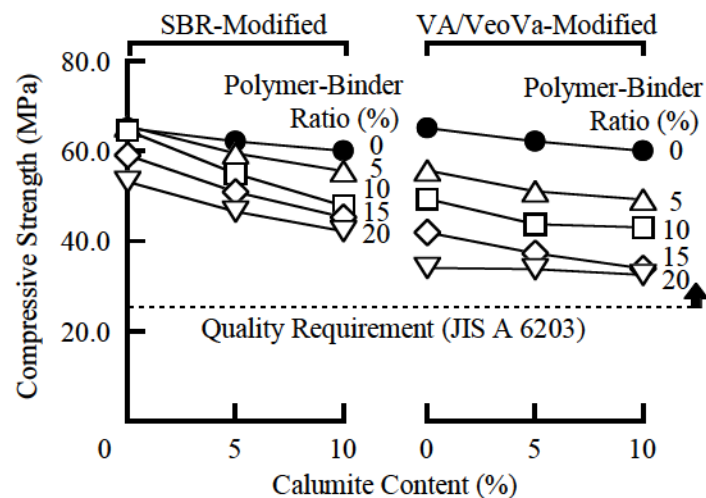


Fig.3.2.9 Calumite Content vs. Compressive Strength of Polymer-Modified Mortars with Calumite.

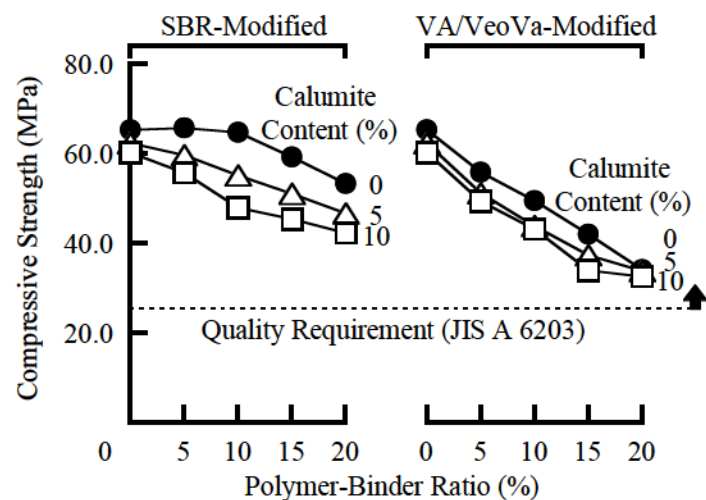


Fig.3.2.10 Polymer-Binder Ratio vs. Compressive Strength of Polymer-Modified Mortars with Calumite.

Fig.3.2.11 及び Fig.3.2.12 には, calumite 混入ポリマーセメントモルタルの弾性係数と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弾性係数は, SBR ラテックスを用いた場合, 約 34~17GPa, VA/VeoVa 粉末を用いた場合, 約 34~15GPa の範囲にある。

Fig.3.2.13 及び Fig.3.2.14 には, calumite 混入ポリマーセメントモルタルの弾性係数と圧縮強さの関係を示す。calumite 混入ポリマーセメントモルタルの弾性係数は, ポリマー混和剤の種類及び calumite 置換率にかかわらず, 圧縮強さの増加に伴って増加する。calumite 混入ポリマーセメントモルタルの弾性係数とポリマー結合材比, その弾性係数と圧縮強さの間には, 高い相関性が認められ, 両者の関係は, 次のような実験式で表すことができる。

SBR ラテックス	calumite 置換率 0% ; $E_{1/3}=34.2-0.56B(\gamma=0.98)$	
	calumite 置換率 5% ; $E_{1/3}=28.1-0.45B(\gamma=0.97)$	
VA/VeoVa 粉末	calumite 置換率 0% ; $E_{1/3}=32.4-0.86B(\gamma=0.98)$	
	calumite 置換率 5% ; $E_{1/3}=26.8-0.57B(\gamma=0.98)$	
	calumite 置換率 10% ; $E_{1/3}=25.6-0.50B(\gamma=0.99)$	
	calumite 置換率 0% ; $E_{1/3}=-20.9+0.80\sigma_c(\gamma=0.95)$	
	calumite 置換率 5% ; $E_{1/3}=-7.22+0.56\sigma_c(\gamma=0.98)$	
	calumite 置換率 10% ; $E_{1/3}=-5.93+0.53\sigma_c(\gamma=0.99)$	

ここに, $E_{1/3}$: ポリマーセメントモルタルの弾性係数(GPa)
 B : ポリマー結合材比(%)
 σ_c : ポリマーセメントモルタルの圧縮強さ(MPa)
 γ : 相関係数

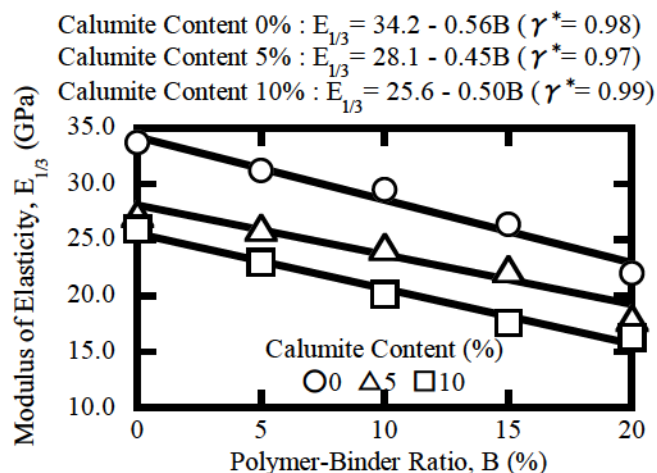


Fig.3.2.11 Polymer-Binder Ratio vs. Modulus of Elasticity of SBR-Modified Mortars with Calumite.

Note, γ^* : correlation coefficient

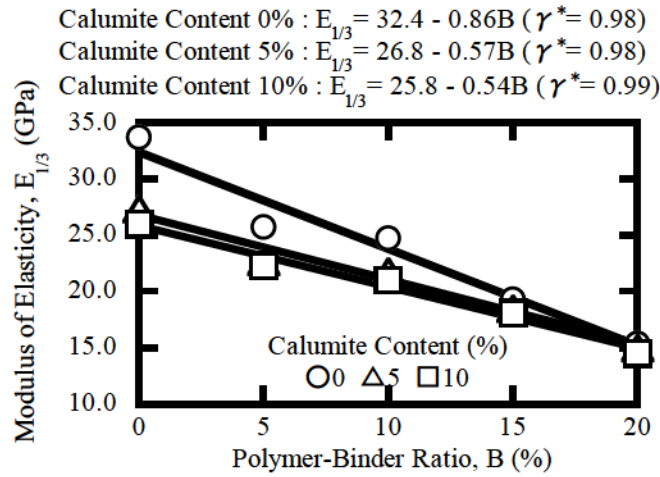


Fig.3.2.12 Polymer-Binder Ratio vs. Modulus of Elasticity of VA/VeoVa-Modified Mortars with Calumite.
 Note, γ^* : correlation coefficient

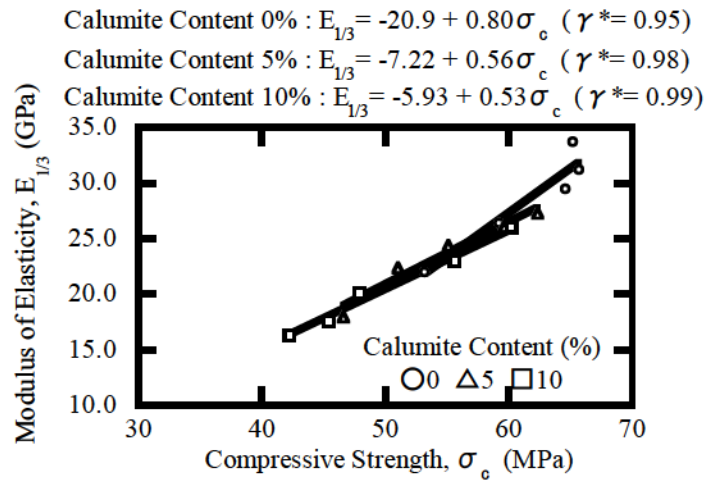


Fig.3.2.13 Compressive Strength vs. Modulus of Elasticity of SBR-Modified Mortars Using Calumite.
 Note, γ^* : correlation coefficient

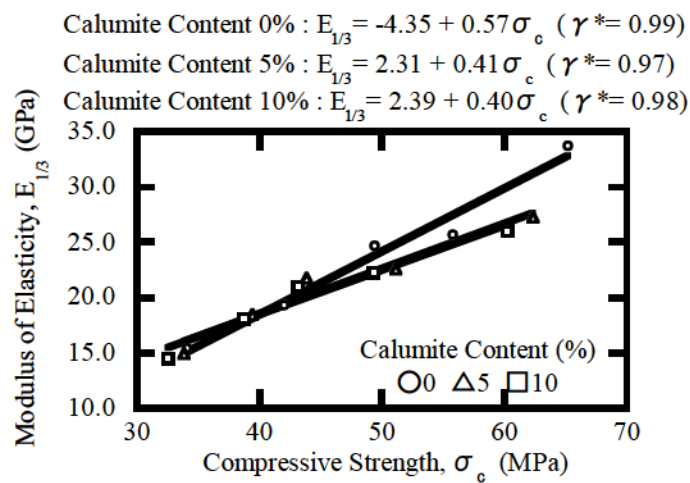


Fig.3.2.14 Compressive Strength vs. Modulus of Elasticity of VA/VeoVa-Modified Mortars Using Calumite.
 Note, γ^* : correlation coefficient

Fig.3.2.15 には、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの接着強さと calumite 置換率の関係を、又、Fig.3.2.16 には、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの接着強さとポリマー結合材比の関係を示す。ポリマー混和剤の種類及びポリマー結合材比にかかわらず、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの接着強さは、calumite 置換率の増加に伴って減少する。calumite の混入による接着強さの減少は、calumite が水硬性物質でないこと、更に、セメントを calumite で置換したことによって、単位セメント量が減少するためと推察される。しかしながら、SBR ラテックス及び VA/VeoVa 粉末を用いた calumite 混入ポリマーセメントモルタルの接着強さは、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増加する。これは、ポリマー混和剤の混入に起因して、高い接着性の付与と同時に保水性の向上に基づくドライアウトの阻止によるものと考えられる。又、その接着強さは、calumite 置換率にかかわらず、SBR ラテックスを用いた場合、ポリマー結合材比 10%以上、VA/VeoVa 粉末を用いた場合、ポリマー結合材比 5%以上で、JIS A 6203 による接着強さの規定値(1.0MPa 以上)を満たしている。

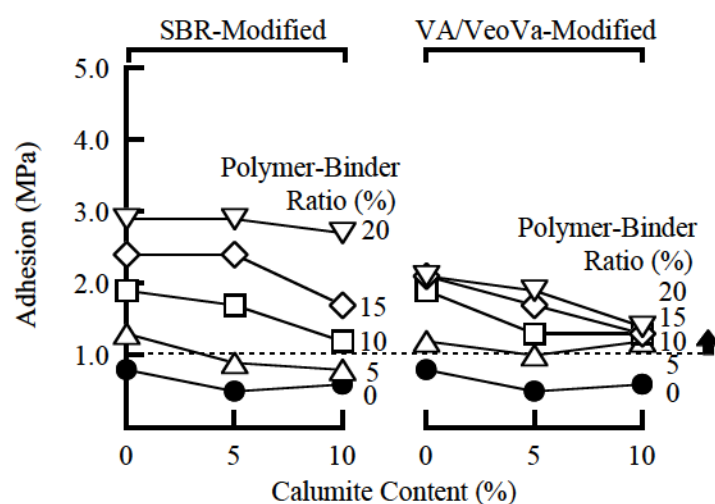


Fig.3.2.15 Calumite Content vs. Adhesion of Polymer-Modified Mortars Using Calumite.

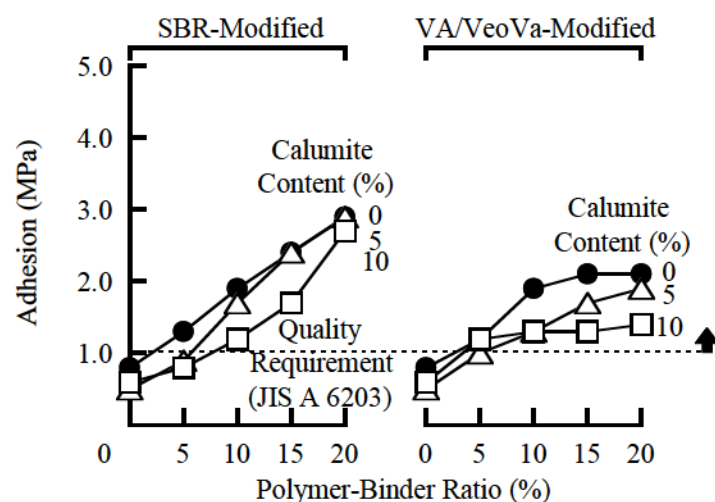


Fig.3.2.16 Polymer-Binder Ratio vs. Adhesion of Polymer-Modified Mortars Using Calumite.

Fig.3.2.17 には、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの接着強さ試験後の破壊状況を示す。SBR ラテックスを用いた calumite 未混入ポリマーセメントモルタルの接着強さ試験後の破壊状況は、ポリマー結合材比 0%において接着破壊であるが、ポリマー結合材比 5~20%においては、下地の凝集破壊の割合が増加する。しかしながら、calumite 置換率 5 及び 10%としたものの破壊状況は、ポリマー結合材比にかかわらず、calumite 置換率 0%の時とほぼ同様であるが、calumite 置換率の増加に伴って、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの凝集破壊の割合が増加する傾向を与える。これは、ポリマーセメントモルタルへの calumite の混入による水結合材比の増加に起因して、その組織が粗になるため、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの引張強さが低下するものと推察される。VA/VeoVa 粉末を用いた calumite 混入ポリマーセメントモルタルの接着強さ試験後の破壊状況は、calumite 置換率及びポリマー結合材比にかかわらず、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの凝集破壊が、ある程度認められるものの、接着破壊の割合が多くなる。

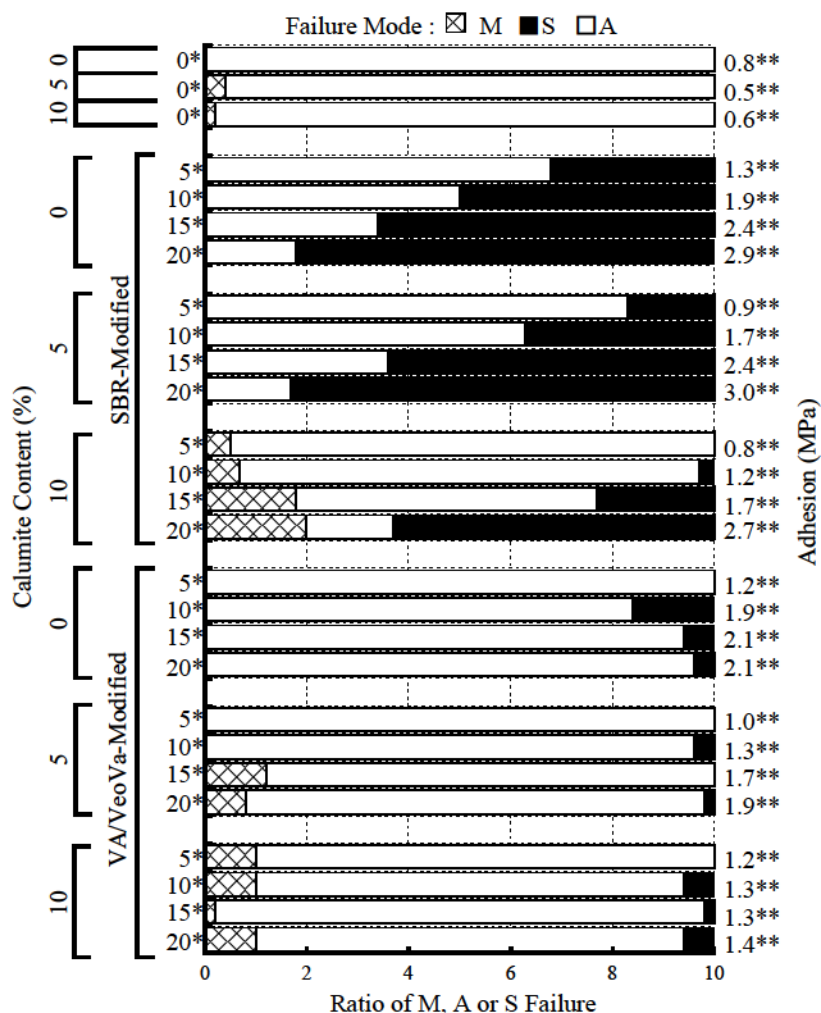


Fig.3.2.17 Failure Mode Distribution and Adhesion of Polymer-Modified Mortars Using Calumite to Ordinary Cement Mortar.

Notes, *: Polymer-Binder Ratio (%)

** : Adhesion (MPa)

Fig.3.2.18 には、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの水中浸漬時間 48h における吸水率と calumite 置換率の関係を、又、Fig.3.2.19 には、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの水中浸漬時間 48h における吸水率とポリマー結合材比の関係を示す。一部の例外を除いて、ポリマー結合材比にかかわらず、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの水中浸漬時間 48h における吸水率は、SBR ラテックスを用いた場合、calumite 置換率の増加に伴って増加し、VA/VeoVa 粉末を用いた場合、calumite 置換率が増加しても変化しない。しかしながら、ポリマー混和剤の種類及び 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水中浸漬時間 48h における吸水率は、ポリマー結合材比の増加に伴って減少し、特に、SBR ラテックスを用いた場合において、その防水性能が最も優れる。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フィルム相とセメント水和物相が一体化した comatrix 相の形成によって、そのモルタルの組織が密になり、更に、内部に形成される不透水性ポリマーフィルムの防水性に基づくものと考えられる³⁾。calumite 置換率にかかわらず、VA/VeoVa 粉末を用いた calumite 混入ポリマーセメントモルタル水中浸漬時間 48h における吸水率は、他のポリマー混和剤を用いたもののそれよりも小さい。

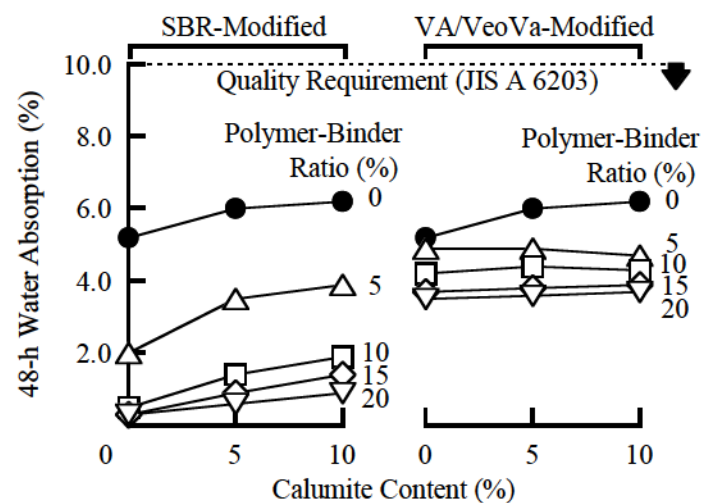


Fig.3.2.18 Calumite Content vs. 48-h Water Absorption of Polymer-Modified Mortars Using Calumite.

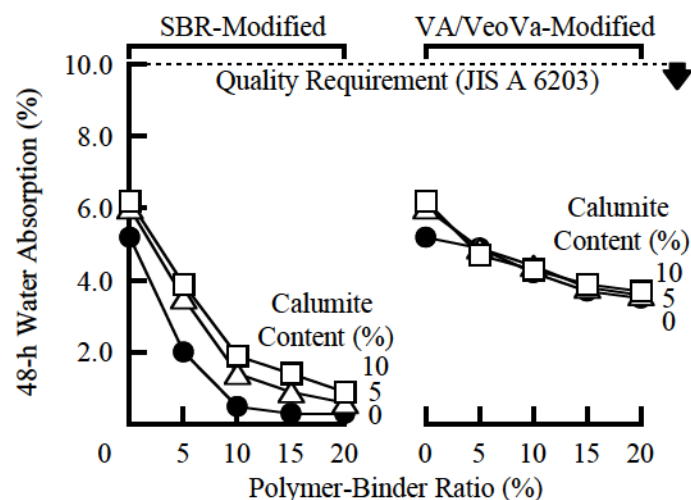


Fig.3.2.19 Polymer-Binder Ratio vs. 48-h Water Absorption of Polymer-Modified Mortars Using Calumite.

これは、Fig.3.2.3 及び Fig.3.2.4 に示したように、VA/VeoVa 粉末を用いたものの水結合材比は、ポリマー混和剤の混入による減水効果が小さいため、そのモルタルの組織構造が他のポリマー混和剤を用いたものよりも粗になるためと考えられる。calumite 混入ポリマーセメントモルタルの水中浸漬時間 48h における吸水率は、ポリマー混和剤の種類、calumite 置換率及びポリマー結合材比にかかわらず、JIS A 6203 による吸水率の規定値(10.0%以下)を十分満たしている。

Fig.3.2.20 には、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における長さ変化率と calumite 置換率の関係を、又、Fig.3.2.21 には、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における長さ変化率とポリマー結合材比の関係を示す。ポリマー混和剤の種類及びポリマー結合材比にかかわらず、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における長さ変化率は、calumite 置換率の増加に伴って著しく増加する。これは、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。又、calumite 置換率にかかわらず、SBR ラテックスを用いた calumite 混入ポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における長さ変化率は、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する傾向にある。

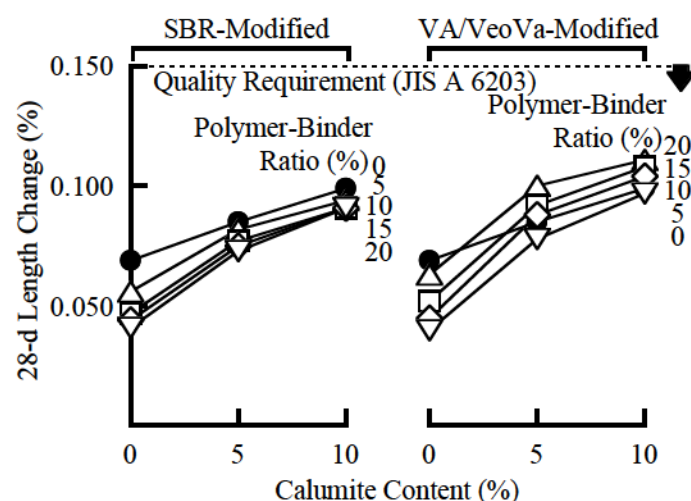


Fig.3.2.20 Calumite Content vs. 28-d Length Change of Polymer-Modified Mortars Using Calumite.

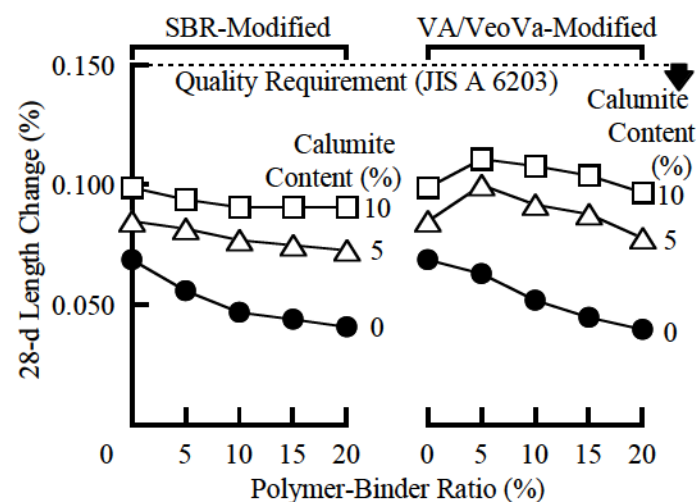


Fig.3.2.21 Polymer-Binder Ratio vs. 28-d Length Change of Polymer-Modified Mortars Using Calumite.

これは、ポリマー混和剤の混入によって、その水結合材比が減少すると共に保水性が向上するためと推察される⁴⁾。一方、VA/VeoVa 粉末を用いた calumite 混入ポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における長さ変化率は、calumite 置換率 0%では、ポリマー結合材比の増加に伴って減少するものの、calumite 置換率 5 及び 10%では、ポリマー混和剤の混入による長さ変化率低減があまり認められない。これは、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、その長さ変化率は、ポリマー混和剤の種類、calumite 置換率及びポリマー結合材比にかかわらず、JIS A 6203 による長さ変化率の規定値(0~0.150%)を十分満たしている。

3.2.5 総括

以上の試験結果を総括すれば、次の通りである。

- (1) ポリマー混和剤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及び空気量は、calumite 置換率の増加に伴って若干増加する。しかし、calumite 置換率にかかわらず、SBR ラテックスを用いたものの水結合材比は、ポリマー結合材比の増加に伴って減少し、VA/VeoVa 粉末を用いたものの水結合材比は、ポリマー混和剤の混入による減水効果がほとんど認められない。又、calumite 置換率にかかわらず、その空気量は、SBR ラテックス及び VA/VeoVa 粉末の混入によって増大する。
- (2) ポリマー混和剤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。しかし、ポリマー混和剤の種類にかかわらず、その曲げ強さは、ポリマー混和剤の混入によって改善され、VA/VeoVa 粉末を用いた場合、ポリマー結合材比 10%で最大値に達する。又、その曲げ強さ発現は、SBR ラテックスを用いたものにおいて最も顕著である。一方、その圧縮強さは、ポリマー混和剤の種類にかかわらず、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する。特に、その圧縮強さの減少度合は、SBR ラテックスを用いたものよりも、VA/VeoVa 粉末を用いたものの方が大きくなる。
- (3) ポリマー混和剤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接着強さは、calumite 置換率の増加に伴って減少するものの、SBR ラテックス及び VA/VeoVa 粉末の混入によって改善される。その接着強さは、SBR ラテックスを用いたものが最も優れる。
- (4) ポリマー混和剤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弾性係数は、calumite 置換率の増加に伴って減少する。更に、その弾性係数は、ポリマー結合材比の増加に伴って減少し、約 34~15GPa の範囲になる。calumite 混入ポリマーセメントモルタルの弾性係数とポリマー結合材比の間には、高い相関性が認められ、両者の関係は、次の一般式として提案できる。

$$E_{1/3} = \alpha - \beta B$$

ここに、 $E_{1/3}$: ポリマーセメントモルタルの弾性係数(GPa)
 B : ポリマー結合材比(%)
 α, β : 実験定数
 γ : 相関係数(0.97~0.99)

- (5) ポリマー混和剤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弾性係数は、

圧縮強さの増加に伴って増加する。圧縮強さにかかわらず、その弾性係数は、calumite 置換率の増加に伴って減少する傾向にある。その弾性係数と圧縮強さの間には、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの弾性係数と圧縮強さの間には、高い相関性が認められ、両者の関係は、次の一般式として提案できる。

$$E_{1/3} = \alpha + \beta \sigma_c$$

ここに、 $E_{1/3}$: ポリマーセメントモルタルの弾性係数(GPa)
 σ_c : ポリマーセメントモルタルの圧縮強さ(MPa)
 α, β : 実験定数
 γ : 相関係数(0.95~0.99)

- (6) SBR ラテックスを用いた calumite 未混入ポリマーセメントモルタルの接着強さ試験後の破壊状況は、SBR ラテックスの混入によって、下地の凝集破壊となる。しかしながら、calumite 置換率 5 及び 10%としたものの破壊状況は、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、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの凝集破壊の割合が増加する傾向を示す。VA/VeoVa 粉末を用いたものの破壊状況は、calumite 置換率及びポリマー結合材比にかかわらず、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの凝集破壊がある程度認められるものの、接着破壊になる傾向にある。
- (7) ポリマー混和剤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吸水率は、calumite 置換率及びポリマー結合材比にかかわらず、水中浸漬時間 3h まで急激に増加し、その後はほぼ一定の傾向になる。SBR ラテックス及び VA/VeoVa 粉末を用いた calumite 混入ポリマーセメントモルタルの水中浸漬時間 48h における吸水率は、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。その防水性能は、SBR ラテックスを用いたものが最も優れる。
- (8) ポリマー混和剤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長さ変化率は、calumite 置換率及びポリマー結合材比にかかわらず、乾燥期間の増加に伴って増加する。calumite 混入ポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における長さ変化率は、calumite 置換率の増加に伴って著しく増加するものの、SBR ラテックスの使用によって改善される。一方、calumite 置換率 5 及び 10%とし、VA/VeoVa 粉末を用いたものの長さ変化率は、ポリマーの混入による長さ変化率低減が認められない。又、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの質量減少率の大きいものほど、その長さ変化率は大きくなる。
- (9) 以上のことから、ポリマー混和剤の種類にかかわらず、ポリマーセメントモルタルへの calumite の混入は、その強さ及び防水性を低下させ、その長さ変化率を増加させる。しかしながら、このような不利な性質は、圧縮強さを除いて、ポリマー結合材比の増加に伴って大幅に改善され、calumite 置換率にかかわらず、ポリマー結合材比 10%とした場合、Table 3.2.7 に示すように、JIS A 6203 による規定値(この JIS では、ポリマーセメント比 10%で規定値を定めている)を十分満たしている。従って、このような calumite 混入ポリマーセメントモルタルは、劣化した鉄筋コンクリート構造物のための断面修復材として利用できるものとする。

Table.3.2.7 Quality Levels of Polymer-Modified Mortars Using Calumite at Polymer-Binder Ratio of 10%.

Type of Polymer	Test Item	Quality Requirements Specified in JIS A 6203	Calumite Content (%, Mass Fraction)		
			0	5	10
SBR Latex (Polymer Dispersion)	Flexural Strength (MPa)	8.0 min.	15.7	13.4	12.1
	Compressive Strength (MPa)	24.0 min.	64.6	55.1	47.9
	Adhesion (MPa)	1.0 min.	1.9	1.7	1.2
	Water Absorption (%)	10.0 max.	0.5	1.4	1.9
	Length Change (%)	0 to 0.150	0.047	0.077	0.091
Redispersible VA/VeoVa Powder (Redispersible Polymer Powder)	Flexural Strength (MPa)	8.0 min.	12.8	12.5	12.4
	Compressive Strength (MPa)	24.0 min.	49.4	43.8	43.1
	Adhesion (MPa)	1.0 min.	1.9	1.3	1.3
	Water Absorption (%)	10.0 max.	4.2	4.4	4.3
	Length Change (%)	0 to 0.150	0.052	0.092	0.108

第 3 節 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耐久性

3.3.1 概 要

第 2 節の結果から、亜硝酸型ハイドロカルマイト(以下、calumite と略称)混入ポリマーセメントモルタルの物理的性質は、JIS A 6203(セメント混和用ポリマーディスパーション及び再乳化形粉末樹脂)による規定値を十分満たしていることが明らかとなった。しかしながら、calumite を混入したポリマーセメントモルタルの多機能化(自己防せい機能の付与ーインテリジェント化)を行うためには、calumite 混入による優れた「自己防せい機能」や中性化などの確認が不可欠であるが、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの耐久性に関する詳細な報告は少ない。

本節では、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの耐久性(中性化深さ及び防せい性)に及ぼすポリマー混和剤の種類、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率及びポリマー結合材比の影響について検討し、calumite 混入による優れた「自己防せい機能」を確認する。なお、一般的なポリマーセメントモルタルの耐火性及び防火性については、これまでにいくつか検討¹⁻⁵⁾されており、普通セメントコンクリートと同程度の耐火性を有し、又、防火材料の区分では「不燃材料」と判定されることが明らかとなっている。又、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの防火性についても、最近の研究結果^{6,7)}があり、calumite が結晶水を含んでいるため、一種の有効な難燃剤として働くことが分かっているため、本研究では、防火性の検討は行っていない。

3.3.2 使用材料

(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、JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に規定する ISO 標準砂を使用した。Table 3.3.1 には、普通ポルトランドセメントの物理的性質及び化学成分を、又、Table 3.3.2 には、ISO 標準砂の性質を示す。

Table 3.3.1 Physical Properties and Chemical Compositions of Ordinary Portland 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	3,340	2-10	3-25	29.0	43.6	61.7
Chemical Compositions (%)						
MgO			SO ₃	Loss on Ignition		
1.48			2.18	1.69		

Table 3.3.2 Properties of ISO Standard Sand.

Size (mm)	Fineness Modulus	Bulk Density (kg/l)	Density (g/cm ³ , 20°C)	Moisture Content (%)
0.08~2.00	2.93-3.14	1.74	2.63	0.20

(2) 防せい性混和材

防せい性混和材としては、calumite[3CaO₂・Al₂O₃・Ca(NO₂)₂・nH₂O](n=11~12)を使用した。Table 3.3.3 には、calumite の性質を示す。

Table 3.3.3 Properties of Calumite.

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

(3) ポリマー混和剤

ポリマー混和剤としては、ポリマーディスパージョン及び再乳化形粉末樹脂を使用した。ポリマーディスパージョンとしては、スチレンブタジエンゴム(SBR)ラテックスを使用した。Table 3.3.4 には、SBR ラテックスの性質を示す。

Table 3.3.4 Properties of SBR Latex.

Density (20°C, g/cm ³)	pH (20°C)	Viscosity (20°C, mPa・s)	Total Solids (%)
1.02	9.22	48.5	45.4

再乳化形粉末樹脂としては、酢酸ビニル・ビニルバーサテート(VA/VeoVa)粉末を使用した。Table 3.3.5 には、VA/VeoVa 粉末の性質を示す。

Table 3.3.5 Properties of Redispersible VA/VeoVa Powder.

Appearance	Average Particle Size (μm)	Glass Transition Point, Tg ($^{\circ}\text{C}$)	pH [10% Water Dispersion] (20°C)	Total Solids (%)
White Powder	7.5	14	5.0	98.8

(4) 消泡剤

消泡剤としては、シリコーンエマルジョン系消泡剤(有効シリコーン分, 30%)及びポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・モノオレイルエーテルを使用した。ポリマーディスパージョンには、シリコーン系消泡剤をポリマーディスパージョンの全固形分に対して、その有効シリコーン分として 0.7%(質量分率)添加した。再乳化形粉末樹脂には、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・モノオレイルエーテルを再乳化形粉末樹脂の全固形分に対して 2.0%(質量分率)添加した。

(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 $\phi 10 \times 130\text{mm}$ のものを使用した。

3.3.3 試験方法

(1) 結合材の調製

結合材は、セメントに対する calumite 置換率を 0.5 及び 10%(質量分率)とし、セメントと calumite を混合して調製した。

(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、Table 3.3.6 に示す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 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ に成形し、中性化深さ試験用には、2d 湿空[20°C , 90%(RH)]+5d 水中(20°C)+21d 乾燥[20°C , 60%(RH)]養生を、防せい性試験用供試体には、Fig.3.3.1 に示すように、寸法 $\phi 10 \times 130\text{mm}$ の棒鋼を供試モルタル中に埋め込んだ後、寸法 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ に成形し、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。

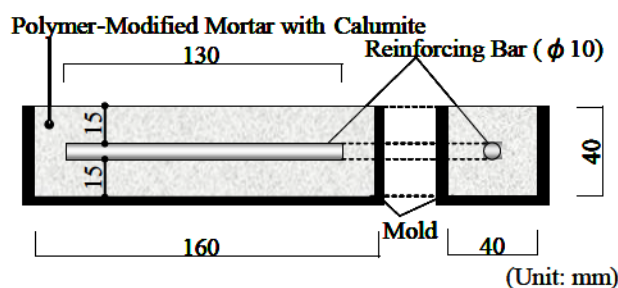


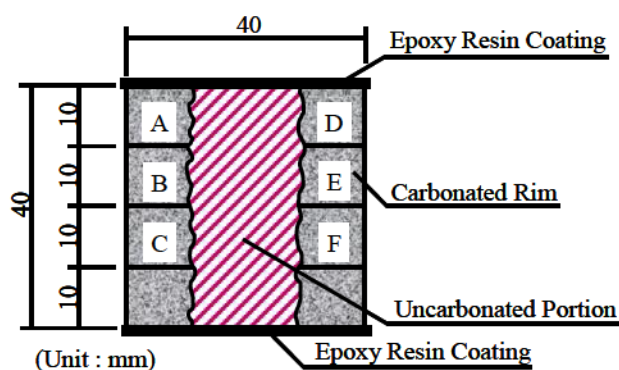
Fig.3.3.1 Geometry of Specimen.

Table 3.3.6 Mix Proportions of Polymer-Modified Mortars Using Calumite.

Type Of Mortar	Binder Cement : Calumite (by mass)	Binder : Sand (by mass)	Polymer- Binder Ratio (%)	Water- Binder Ratio (%)	Air Content (%)	Flow
SBR- Modified	100 : 0	1 : 3	0	47.0	4.1	167
			5	40.0	4.7	166
			10	36.0	4.0	168
			15	33.0	3.9	169
			20	32.0	4.0	169
	95 : 5		0	49.0	4.6	175
			5	43.0	6.3	170
			10	42.0	5.5	165
			15	40.0	4.9	167
			20	38.0	4.9	170
	90 : 10		0	50.0	4.8	170
			5	47.0	7.1	166
			10	46.0	6.6	172
			15	46.0	6.1	165
			20	45.0	5.8	166
VA/VeoVa- Modified	100 : 0	5	47.0	5.6	173	
		10	47.0	6.0	172	
		15	48.0	5.1	174	
		20	48.0	5.2	165	
	95 : 5	5	49.0	6.1	174	
		10	49.0	6.1	172	
		15	50.0	5.7	167	
		20	51.0	5.7	165	
	90 : 10	5	50.0	7.4	168	
		10	51.0	7.0	172	
		15	52.0	6.3	168	
		20	54.0	6.8	167	

(3) 中性化深さ試験

JIS A 1171 に従って、乾燥養生終了 3d 前に供試体の両端部、打込み面及び底面にエポキシ樹脂系塗料を塗布してシールした。養生後の供試体を促進中性化試験装置[30°C, 60%(RH), CO₂ 濃度 5.0%]内に 14d 静置した後、供試体を二分割し、その断面にフェノールフタレインの 1%アルコール溶液を噴霧し、赤色に変化しない部分を中性化域として、Fig.3.3.2 に示す 6 箇所の中性化深さをノギスを用いて測定し、それらの平均値を中性化深さとした。



A, B, C, D, E and F: Measured for Carbonation Depth and Averaged.
Fig.3.3.2 Crosssection of Specimen after Carbonation Test.

(4) 防せい性試験

日本コンクリート工学会の JCI-SPC17[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、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防せい性試験を行った。

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℃ 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℃ 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℃、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、次式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。

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

3.3.4 試験結果及び考察

Fig.3.3.3 には、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの中性化深さと calumite 置換率の関係を、又、Fig.3.3.4 には、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの中性化深さとポリマー結合材比の関係を示す。SBR ラテックス及び VA/VeoVa 粉末を用いた calumite 混入ポリマーセメントモルタルの中性化深さは、ポリマー結合材比にかかわらず、calumite 置換率の増加に伴って増加する。これは、その強さの場合と同様の理由によって、そのモルタルの組織中に間隙が増加するためと考えられる。又、SBR ラテックス及び VA/VeoVa 粉末を用いた calumite 混入ポリマーセメントモルタルの中性化深さは、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。SBR ラテックスを用いたものの中性化深さは、calumite 置換率にかかわらず、ポリマー結合材の増加に伴って著しく減少する。これは、その吸水率と同様の理由によって、その組織がち密になり、更に、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^{8,9)}。

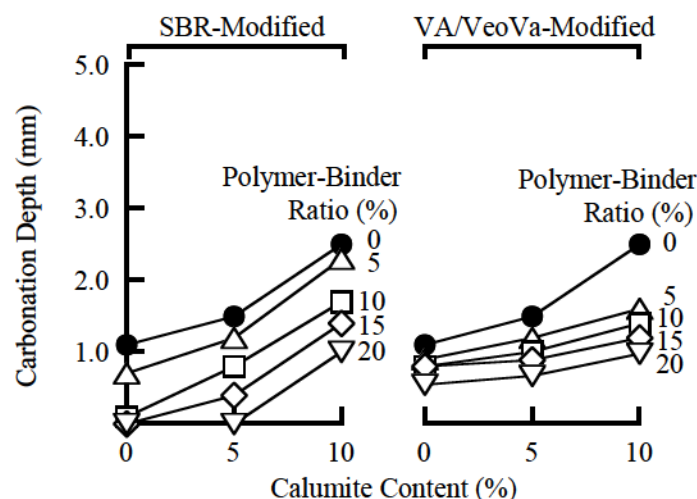


Fig.3.3.3 Calumite Content vs. Carbonation Depth of Polymer-Modified Mortars Using Calumite.

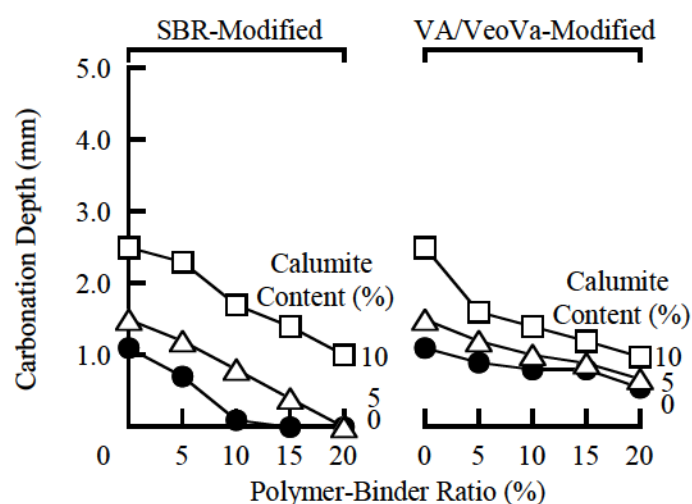


Fig.3.3.4 Polymer-Binder Ratio vs. Carbonation Depth of Polymer-Modified Mortars Using Calumite.

Fig.3.3.5 には, 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 置換率の関係を示す。Fig.3.3.6 には, 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, ポリマー混和剤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減少する。これは, calumite が塩化物イオンを吸着し, 亜硝酸イオンを放出するという「自己防せい機能」を有するためと考えられる¹⁰⁾。又, その棒鋼の発せい率は, ポリマー混和剤の種類及び 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も著しく減少する。これは, その吸水率及び中性化深さと同様の理由によって, その組織がち密になり, 更に, ポリマーフィルムの遮塩性に基づくものと推察される。従って, 本研究の限りでは, 機能が異なる calumite とポリマー混和剤の併用が, 防せい性向上のために有効であると考ええる。

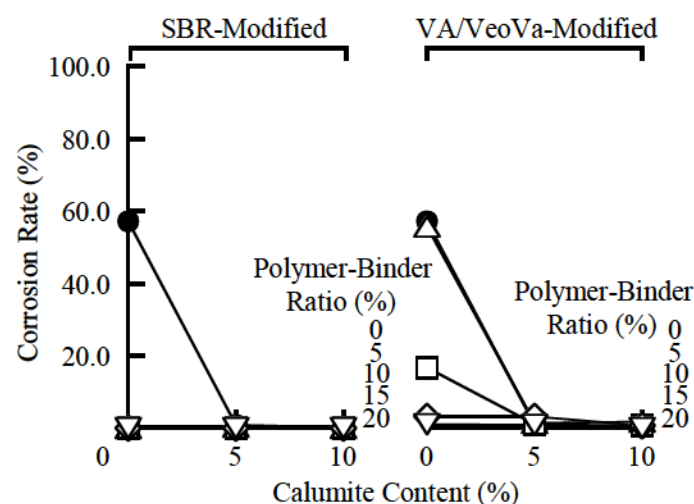


Fig.3.3.5 Calumite Content vs. Corrosion Rate of Reinforcing Bars in Polymer-Modified Mortars Using Calumite.

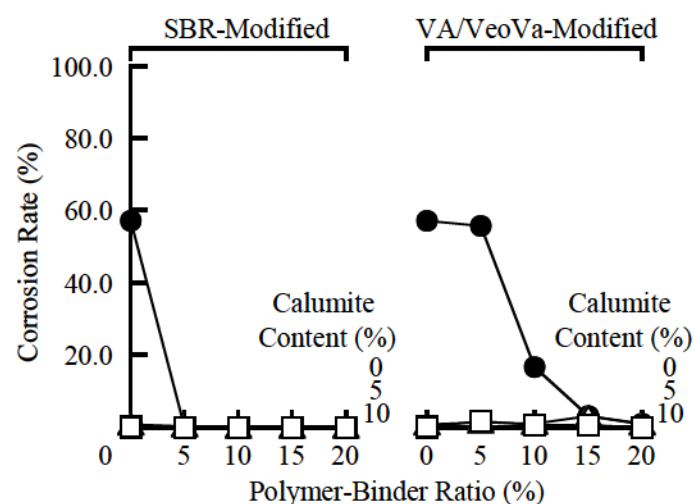


Fig.3.3.6 Polymer-Binder Ratio vs. Corrosion Rate of Reinforcing Bars in Polymer-Modified Mortars Using Calumite.

3.3.5 総括

以上の試験結果を総括すれば、次の通りである。

- (1) ポリマー混和剤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中性化深さは、calumite 置換率の増加に伴って増加するものの、その中性化深さは、calumite 置換率にかかわらず、SBR ラテックス及び VA/VeoVa 粉末の混入によって著しく減少する。
- (2) ポリマー混和剤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に埋め込んだ棒鋼の発せい率は、calumite 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って著しく低下する。

第 4 節 一材型既調合多機能ポリマーセメントモルタルの開発

3.4.1 概 要

再乳化形粉末樹脂混入ポリマーセメントモルタルは、その他のセメント混和用ポリマーを混入したポリマーセメントモルタルと同様に、セメント水和物とポリマーフィルム相が一体化した co-matrix 相を形成することによって、普通セメントモルタルと比べて、高い曲げ強さ、伸び能力、接着性、防水性、中性化に対する抵抗性、遮塩性、耐凍結融解性などに優れることなどから、我が国において、鉄筋コンクリート構造物の補修材や仕上塗材などとして使用されている。しかしながら、セメント混和用ポリマーとして広範囲に使用されているのは、ポリマーディスパージョンである。これは、ポリマーディスパージョンが、左官業界で一般的に使用され、数多くの実績を残してきたことが信頼の裏づけとなって、いまだに根強い人気を誇っているためである。しかしながら、ポリマーディスパージョン混入ポリマーセメントモルタルは、現場調合が主であるため、使用材料の取扱いの煩雑さ、練混ぜ時における調合のミスや計量ミスの発生、品質管理や施工の機械化の難しさ、更には施工後の廃缶処理などの問題が指摘されている。一方、再乳化形粉末樹脂混入ポリマーセメントモルタルは、セメントモルタル及びポリマーディスパージョン混入ポリマーセメントモルタルと比較して、その長さ変化率が大きいこと、消泡剤及び収縮低減剤の添加が必要¹⁾であったが、最近では、それらの添加が不要なものも多く、ポリマーディスパージョンと比較しても遜色ないほど、その成膜性が改善され、コンクリートやモルタル中においても、連続したポリマーフィルムが形成されるようになり、その品質も大幅に改善されている。又、第 3 節の結果から、亜硝酸型ハイドロカルマイト(以下、calumite と略称)は、「自己防せい機能」を有することを確認し、又、calumite も、再乳化形粉末樹脂と同様に形状が粉末のため、両者を併用したポリマーセメントモルタルの一材型既調合での製造が可能であり、更に、優れた防せい性も付与されることから、一材型既調合断面修復用多機能ポリマーセメントモルタルの製造が可能となるが、その報告は、ほとんどない。

本節では、劣化した鉄筋コンクリート構造物のための一材型既調合断面修復用多機能ポリマーセメントモルタルの開発を目的として、再乳化形粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの性質に及ぼすポリマーの種類、亜硝酸型ハイドロカルマイト置換率及びポリマー結合材比の影響並びに 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)に規定するポリマーセメントモルタルとして主要な品質について検討する。

3.4.2 使用材料

(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、JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に規定する ISO 標準砂を使用した。Table 3.4.1 には、普通ポルトランドセメントの物理的性質及び化学成分を、又、Table 3.4.2 には、ISO 標準砂の性質を示す。

Table 3.4.1 Physical Properties and Chemical Compositions of Ordinary Portland 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	3,330	2-19	3-25	29.7	44.7	61.9
Chemical Compositions (%)						
MgO		SO ₃		Loss on Ignition		
1.6		2.1		1.9		

Table 3.4.2 Properties of ISO Standard Sand.

Size (mm)	Fineness Modulus	Bulk Density (kg/l)	Density (g/cm ³ , 20°C)	Moisture Content (%)
0.08~2.00	2.93-3.14	1.76	2.64	0.20

(2) 防せい性混和材

防せい性混和材としては、calumite[3CaO₂・Al₂O₃・Ca(NO₂)₂・nH₂O](n=11~12)を使用した。Table 3.4.3 には、calumite の性質を示す。

Table 3.4.3 Properties of Calumite.

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

(3) ポリマー混和剤

ポリマー混和剤としては、再乳化形粉末樹脂(以下、粉末樹脂と略称)である、エチレン酢酸ビニル粉末[ニチゴー・モビニール株式会社製、商品名：Mowinyl-Powder DM 1645P、略称：EVA]、スチレンアクリル酸エステル粉末[日本エヌエスシー株式会社製、商品名：ELOTEX BN0107、略称：StAE]、アクリル酸エステルメタクリル酸エステル粉末[ニチゴー・モビニール株式会社製、商品名：Mowinyl-Powder LDM 7000P、略称：AEME]を使用した。Table 3.4.4 には、粉末樹脂の性質を示す。

Table 3.4.4 Properties of Redispersible Polymer Powders.

Type of Polymer	Appearance	Density (g/cm ³ , 20°C)	Glass Transition Point, Tg (°C)	pH [10% Water Dispersion] (°C)	Volatile Content (%)
EVA	White Powder	0.50	10	5.0	1.0
StAE		0.54	0	9.8	2.3
AEME		0.55	8	8.1	1.0

(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)に規定する SGD3 で、寸法 φ10×130mm のものを使用した。

3.4.3 試験方法

(1) 結合材の調製

結合材は、セメントに対する calumite 置換率を 0, 5 及び 10%(質量分率)とし、セメントと calumite を混合して調製した。

(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、Table 3.4.5 及び Table 3.4.6 に示す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、曲げ強さ、圧縮強さ、吸水率及び長さ変化率試験用は、寸法 $40 \times 40 \times 160 \text{mm}$ に成形し、曲げ強さ、圧縮強さ及び吸水率試験用には、2d 湿空[20°C, 90%(RH)]+5d 水中(20°C)+21d 乾燥[20°C, 60%(RH)]養生を、長さ変化率試験用には、2d 湿空[20°C, 90%(RH)]+5d 水中(20°C)養生を、防せい性試験用には、Fig.3.4.1 に示すように、供試モルタル中の中央部に、 $\phi 10 \times 130 \text{mm}$ の棒鋼を埋め込んだ後、寸法 $40 \times 40 \times 160 \text{mm}$ に成形し、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。又、接着強さ試験用供試体の作製に関しては、まず、JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に従って、セメント : ISO 標準砂 : 水 = 1 : 3 : 0.50(質量比)の調合の供試モルタルを練り混ぜ、寸法 $70 \times 70 \times 20 \text{mm}$ に成形し、1d 湿空[20°C, 90%(RH)]+6d 水中(20°C)+7d 乾燥[20°C, 60%(RH)]養生を行った後、JIS R 6252(研磨紙)に規定される Aw-A-P120 番研磨紙を用いて、被着面を研磨し、基板を作製した。次に、JIS A 1171 に従って、Table 3.4.5 及び Table 3.4.6 に示す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。その供試モルタルを Fig.3.4.2 に示すように、基板の中央部に打継いだ後、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。

Fig.3.4.5 Mix Proportions of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite(Part 1).

Calumite(Part 1):						
Type of Mortar	Cement : Calumite (by mass)	Binder : Sand (by mass)	Polymer-Binder Ratio (%)	Water-Binder Ratio (%)	Air Content (%)	Flow
EVA-Modified	100 : 0	1 : 3	0	47.0	4.1	167
			5	42.2	11.2	167
			10	43.1	10.2	166
			15	42.9	8.8	165
			20	46.0	8.4	172
	95 : 5		0	49.0	4.6	175
			5	45.0	11.5	166
			10	46.0	11.8	169
			15	46.0	11.0	167
			20	48.0	10.3	173
	90 : 10		0	50.0	4.8	170
			5	46.6	12.5	170
			10	47.0	11.0	166
			15	48.0	10.8	168
			20	50.0	11.3	169

Fig.3.4.6 Mix Proportions of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite(Part 2).

Calumite(Part 2).						
Type of Mortar	Cement : Calumite (by mass)	Binder : Sand (by mass)	Polymer-Binder Ratio (%)	Water-Binder Ratio (%)	Air Content (%)	Flow
StAE-Modified	100 : 0	1 : 3	5	40.0	15.4	174
			10	40.4	15.0	168
			15	39.8	15.0	169
			20	41.3	16.3	168
	95 : 5		5	43.0	13.0	173
			10	42.0	14.5	175
			15	42.0	15.8	174
			20	42.5	17.0	174
	90 : 10		5	44.0	13.0	168
			10	43.0	14.8	166
			15	43.0	16.3	171
			20	43.0	17.0	168
AEME-Modified	100 : 0	1 : 3	5	40.0	15.4	174
			10	40.4	15.0	168
			15	39.8	15.0	169
			20	41.3	16.3	168
	95 : 5		5	43.0	13.0	173
			10	42.0	14.5	175
			15	42.0	15.8	174
			20	42.5	17.0	174
	90 : 10		5	44.0	13.0	168
			10	43.0	14.8	166
			15	43.0	16.3	171
			20	43.0	17.0	168

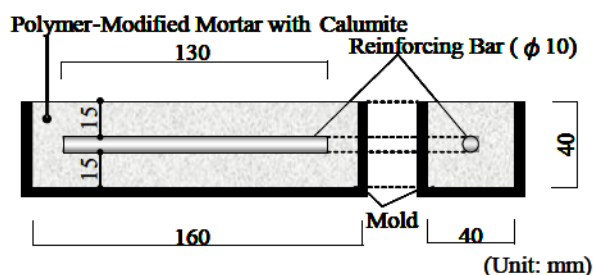


Fig.3.4.1 Geometry of Specimen.

(3) 空気量試験

JIS A 1171 に従って、供試モルタルの空気量試験を行った。

(4) 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。

(5) 接着強さ試験

JIS A 1171 に従って、Fig.3.4.2 に示すように、供試体上面にエポキシ樹脂接着剤を用いて、引張用ジグ(鋼製)を接着し、24h 室内に静置した後、供試体の引張接着試験を行った。

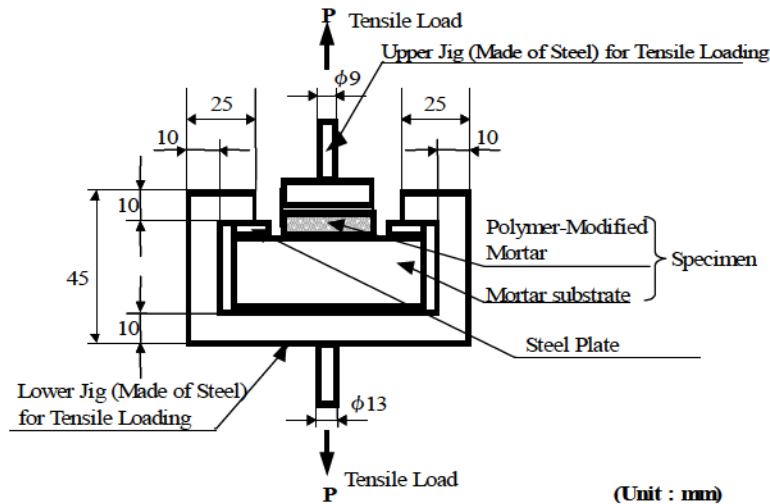


Fig.3.4.2 Specimen for Adhesion Test.

(6) 吸水率試験

JIS A 1171 に従って、20℃ の静水中に供試体を浸漬し、水中浸漬時間 0, 1, 3, 5, 7, 9, 12, 24 及び 48h において、供試体の質量を測定し、次式によって吸水率を求めた。

$$\text{吸水率(\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

ここに、 W_0 : 水中浸漬前の供試体の質量 (g)
 W_1 : 水中浸漬後の供試体の質量 (g)

(7) 長さ変化率試験

水中養生後の供試体について、その基長を測定した後、JIS A 1129-1(モルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法—第一部：コンパレータ方法)に従って、乾燥期間 1, 3, 7, 14, 21 及び 28d における供試体を測長して長さ変化率を求めた。

(8) 防せい性試験

日本コンクリート工学会の JCI-SPC17[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、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防せい性試験を行った。

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℃ 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℃ 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℃、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、次式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。

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

3.4.4 試験結果及び考察

Fig.3.4.3 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの水結合材比と calumite 置換率の関係を、又、Fig.3.4.4 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの水結合材比とポリマー結合材比の関係を示す。粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの水結合材比は、ポリマー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緩やかに増加する。これは、間隙の多い calumite の混入に伴って、その水結合材比が増加したためと考えられる²⁾。又、EVA 粉末を除いて、その水結合材比は、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緩やかに減少する。これは、練混ぜの際に、注水してセメントや骨材とかくはんすると、ポリマー結合材比の増加に伴って、粉末樹脂の再乳化が加速されたため³⁾、コンシステンシーが改善されたものとする。EVA 粉末の場合の特異な挙動は、原料となる EVA エマルジョンが、他の2種類と異なり、保護コロイドの利用によって製造されているためと推察される。

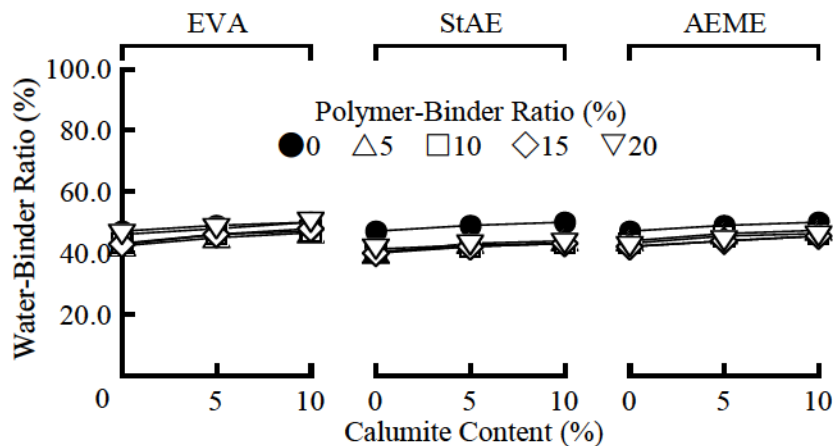


Fig.3.4.3 Calumite Content vs. Water-Binder Ratio of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

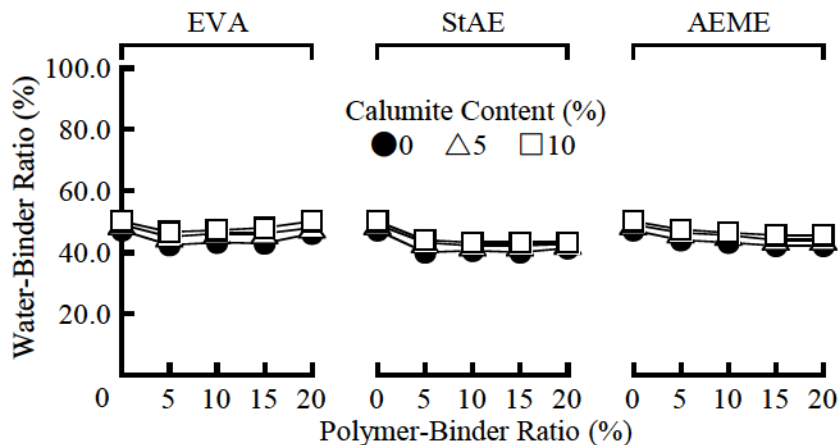


Fig.3.4.4 Polymer-Binder Ratio vs. Water-Binder Ratio of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

Fig.3.4.5 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの空気量と calumite 置換率の関係を、又、Fig.3.4.6 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの空気量とポリマー結合材比の関係を示す。粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの空気量は、ポリマーの種類にかかわらず、calumite 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って増加する。これは、間隙の多い calumite の混入、並びに、消泡剤無添加のためである。

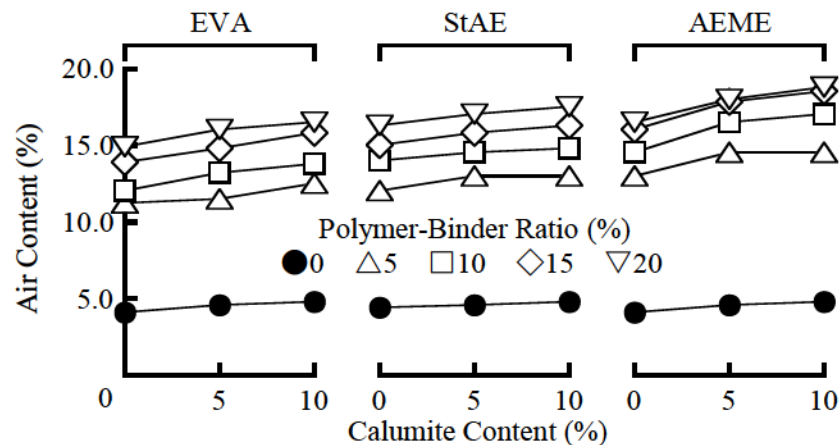


Fig.3.4.5 Calumite Content vs. Air Content of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

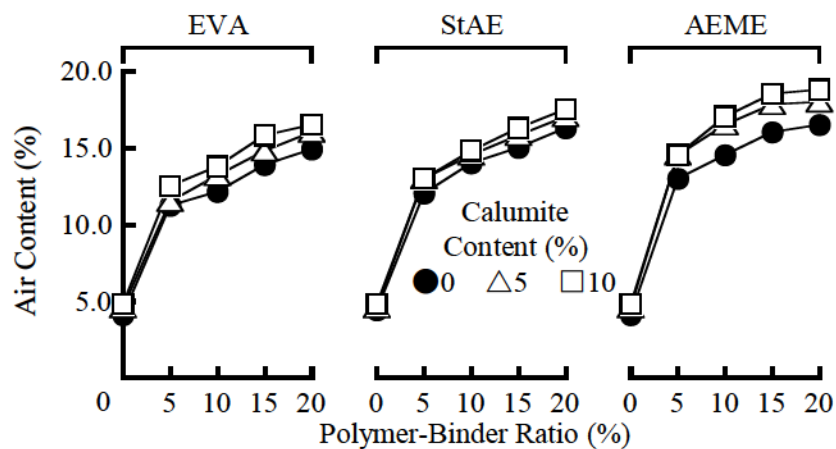


Fig.3.4.6 Polymer-Binder Ratio vs. Air Content of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

Fig.3.4.7 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの曲げ強さと calumite 置換率の関係を、又、Fig.3.4.8 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの曲げ強さとポリマー結合材比の関係を示す。粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、ポリマー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若干減少するが、ポリマーの種類及び 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、StAE 粉末混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さ改善が著しい。

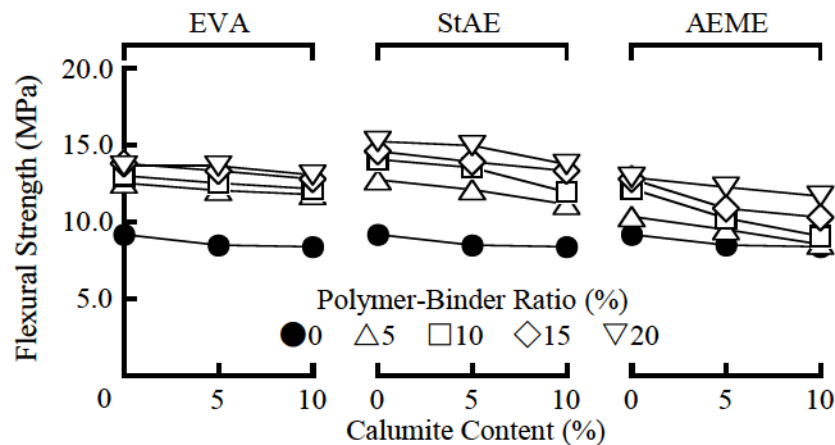


Fig.3.4.7 Calumite Content vs. Flexural Strength of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

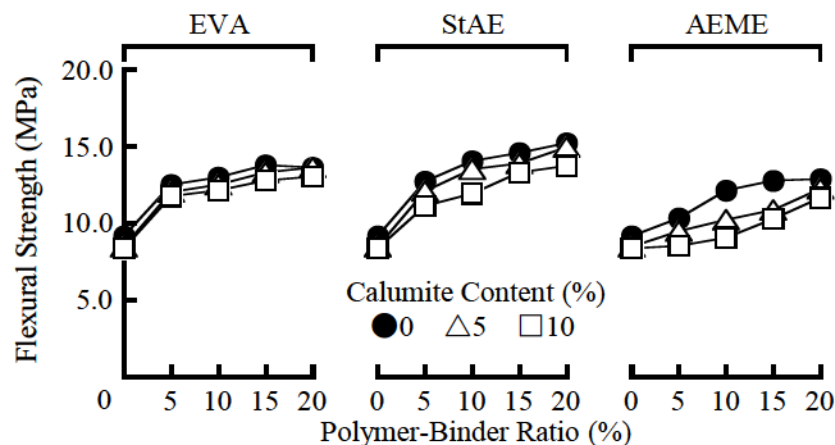


Fig.3.4.8 Polymer-Binder Ratio vs. Flexural Strength of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

Fig.3.4.9 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの圧縮強さと calumite 置換率の関係を、又、Fig.3.4.10 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの圧縮強さとポリマー結合材比の関係を示す。粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの圧縮強さは、ポリマー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、その曲げ強さと同様の傾向を与える。その圧縮強さは、ポリマーの種類及び 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、前述したように、消泡剤無添加のため、ポリマー結合材比の増加に伴う空気量の増加に基づくものと考えられる。又、AEME 粉末混入ポリマーセメントモルタルのポリマー結合材比の増加による著しい圧縮強さの低下は、ポリマー自体の性質も関与しているものと考えられる。

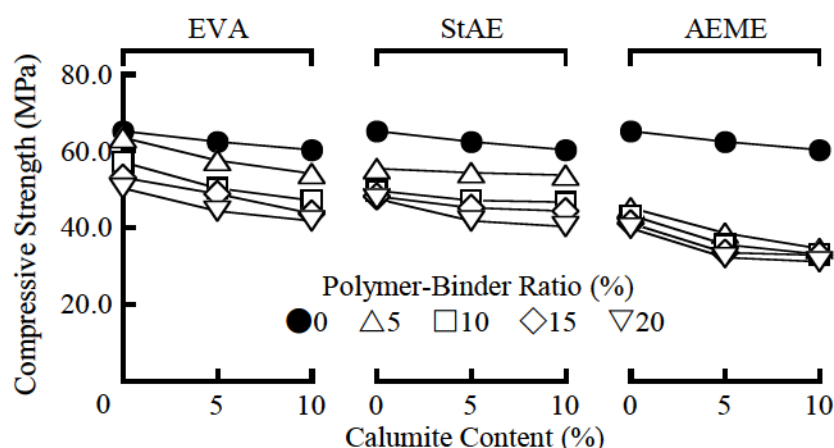


Fig.3.4.9 Calumite Content vs. Compressive Strength of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

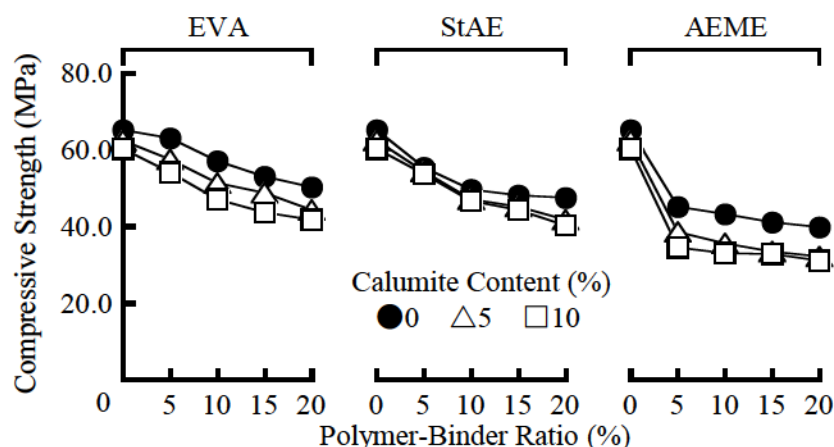


Fig.3.4.10 Polymer-Binder Ratio vs. Compressive Strength of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

Fig.3.4.11 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの接着強さと calumite 置換率の関係を、又、Fig.3.4.12 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの接着強さとポリマー結合材比の関係を示す。粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの接着強さは、ポリマー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若干減少するものの、ポリマーの種類及び 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著しく増加する傾向にある。これは、粉末樹脂の混入によって、ポリマーの接着性が付与され、セメントモルタルに対する接着性が改善されたためと推察される⁴⁾。

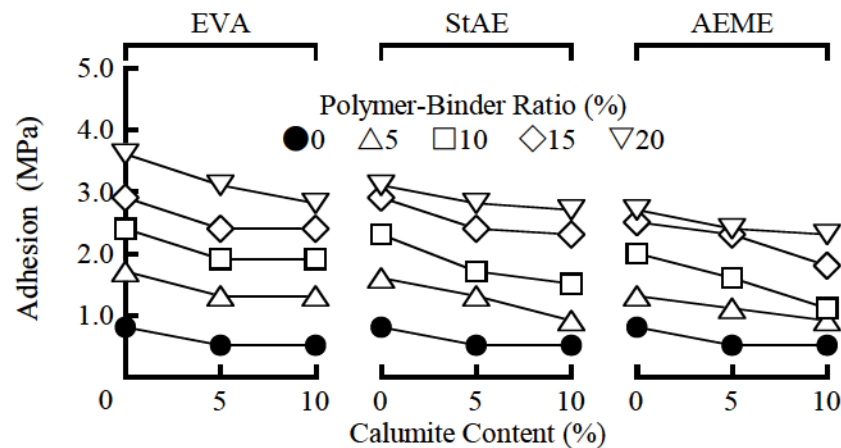


Fig.3.4.11 Calumite Content vs. Adhesion in Tension of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

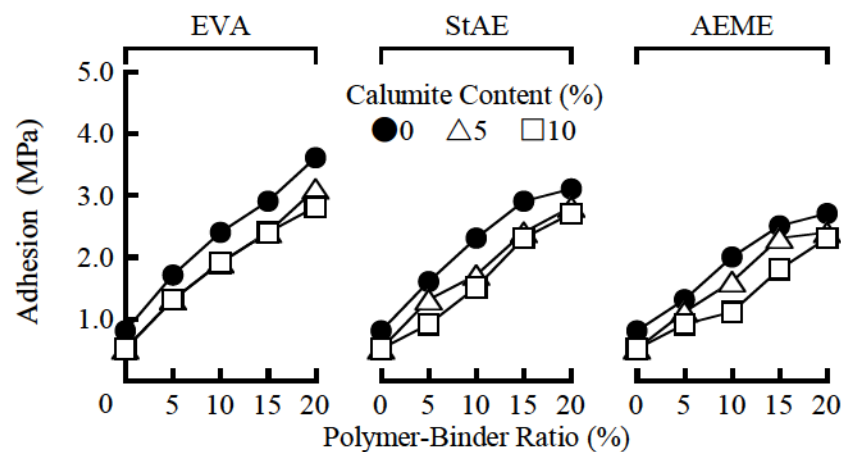


Fig.3.4.12 Polymer-Binder Ratio vs. Adhesion in Tension of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

Fig.3.4.13 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの 48h 水中浸漬後の吸水率と calumite 置換率の関係を、又、Fig.3.4.14 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの 48h 水中浸漬後の吸水率とポリマー結合材比の関係を示す。粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの 48h 水中浸漬後の吸水率は、ポリマー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わずかに増加する傾向にあるが、ポリマーの種類及び 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著しく減少する。

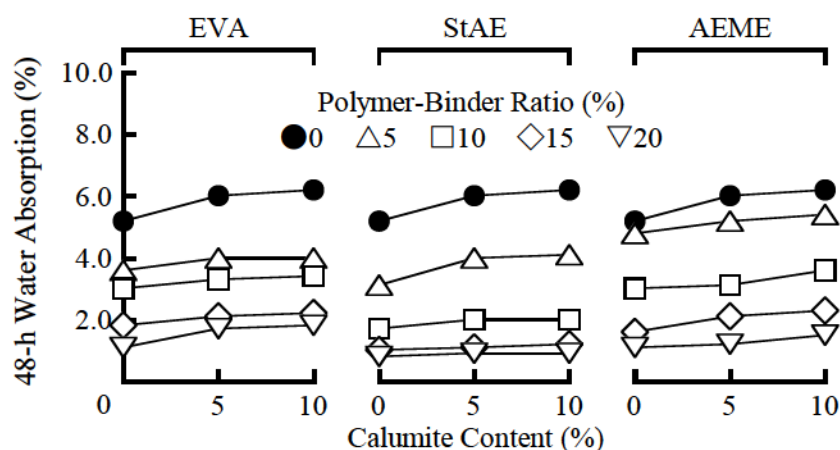


Fig.3.4.13 Calumite Content vs. 48-h Water Absorption of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

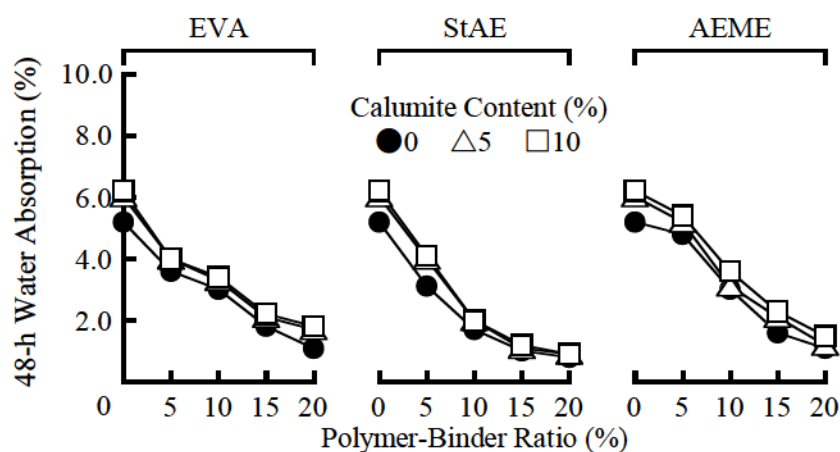


Fig.3.4.14 Polymer-Binder Ratio vs. 48-h Water Absorption of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

Fig.3.4.15 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における長さ変化率と calumite 置換率の関係を、又、Fig.3.4.16 には、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における長さ変化率とポリマー結合材比の関係を示す。粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における長さ変化率は、ポリマーの種類にかかわらず、calumite 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って増加する。これは、前述したように、間隙の多い calumite の混入による水結合材比の増加、又、消泡剤無添加のため、ポリマー結合材比の増加に伴う空気量の増加によるものと考えられる。

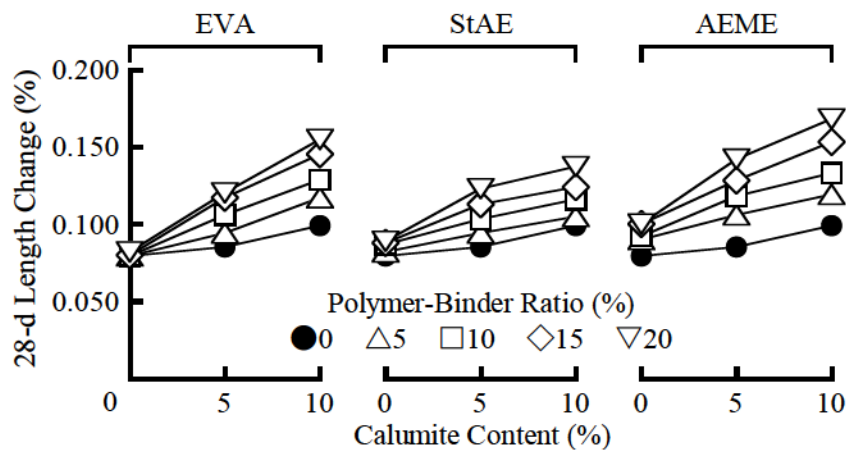


Fig.3.4.15 Calumite Content vs. 28-d Length Change of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

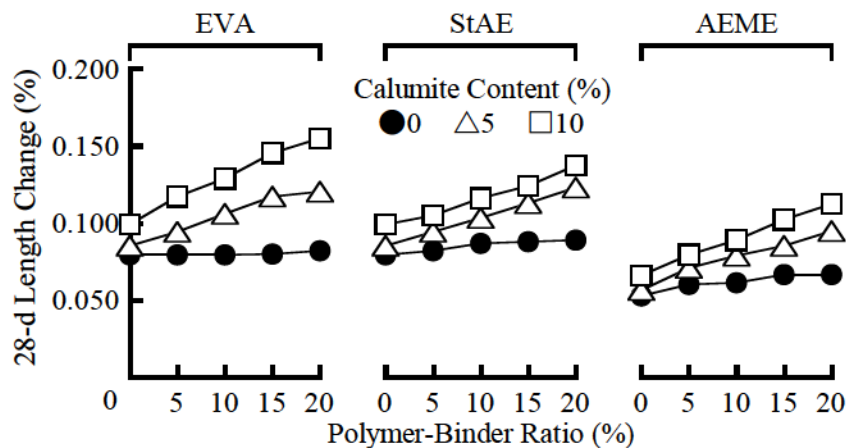


Fig.3.4.16 Polymer-Binder Ratio vs. 28-d Length Change of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite

Fig.3.4.17には粉末樹脂と calumite を併用した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 置換率の関係を、又、Fig.3.4.18には、粉末樹脂と calumite を併用した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ポリマー結合材比の関係を示す。粉末樹脂と calumite を併用した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、ポリマーの種類にかかわらず、calumite 置換率 5%以上又はポリマー結合材比 5%以上で 1.0%以下であり、ポリマーセメントモルタルは、優れた「自己防せい機能」を発揮する。これは、calumite の混入による塩化物イオンの吸着と同時に亜硝酸イオンの放出^{2,5,6)}、並びに粉末樹脂の混入によって形成されるポリマーフィルムによる遮塩効果に基づくものと推察される²⁾。

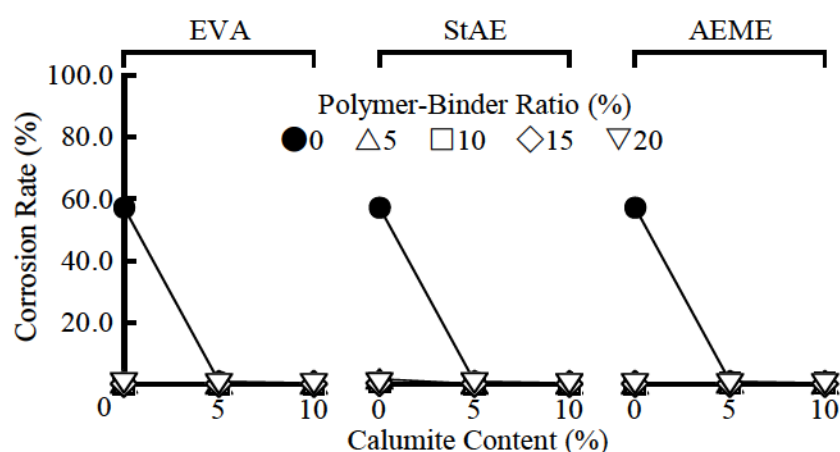


Fig.3.4.17 Calumite Content vs. Corrosion Rate of Rebars Embedded in Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

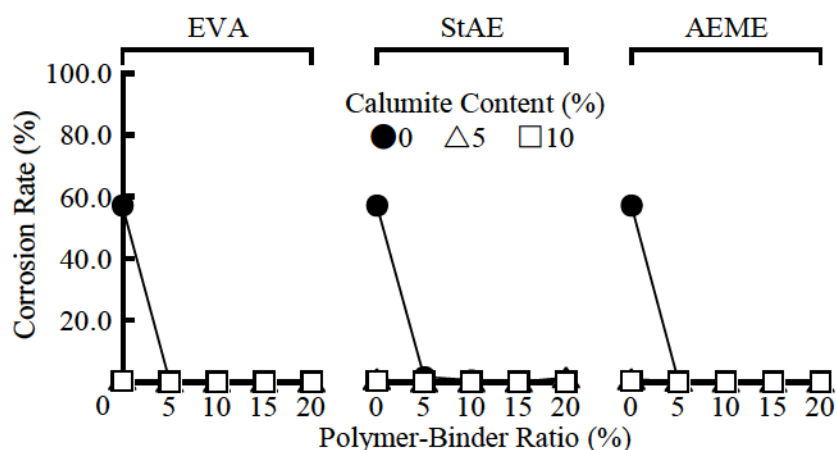


Fig.3.4.18 Polymer-Binder Ratio vs. Corrosion Rate of Rebars of Embedded in Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite.

3.4.5 総 括

以上の試験結果を総括すれば、次の通りである。

- (1) 粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの水結合材比は、ポリマーの種類及びポリマー結合材比にかかわらず、間隙の多い calumite の混入によって増加するものの、

一部の例外はあるが、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する傾向にある。一方、その空気量は、消泡剤無添加のため、calumite 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って増加する。

- (2) 粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さ、接着強さ及び防水性(吸水に対する抵抗性)は、ポリマー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。しかし、その曲げ強さ、接着強さ及び防水性は、ポリマーの種類及び 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著しく改善されるが、その圧縮強さは減少する。
- (3) 粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの長さ変化率、すなわち乾燥収縮は、消泡剤及び収縮低減剤無添加のため、ポリマーの種類にかかわらず、calumite 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って増加する。
- (4) 粉末樹脂と calumite を併用した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、calumite による塩化物イオンの吸着と同時に亜硝酸イオンの放出、並びに粉末樹脂によるポリマーフィルムの遮塩効果に基づいて、ポリマーの種類にかかわらず、calumite 置換率 5%以上又はポリマー結合材比 5%以上で 1.0%以下であり、優れた「自己防せい機能」を発揮する。
- (5) calumite 置換率にかかわらず、ポリマー結合材比を 10%とした場合、Table 3.4.7 に示すように、JIS A 6203 の規定値(ポリマーセメント比 10%の場合)を十分満足している。粉末樹脂混入ポリマーセメントモルタルへの calumite の混和は、その性質を低下させるが、このような性質の低下は、calumite 置換率及びポリマー結合材比の制御によって改善され、「自己防せい機能」も付与できる。従って、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルは、その優れた「自己防せい機能」を生かして、劣化した鉄筋コンクリート構造物のための一材型既調合断面修復材としての利用が可能であると考ええる。この場合、更なる品質の改善には、消泡剤及び収縮低減剤の添加が望まれる。

Table.3.4.7 Quality Levels of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders with Calumite at Polymer-Binder Ratio of 10%.

Test Item	Quality Requirements Specified in JIS A 6203	Test Results		
		EVA	SAE	AEME
Flexural Strength (MPa)	8.0 min.	12.1~13.0	11.9~14.0	9.0~12.1
Compressive Strength (MPa)	24.0 min.	46.6~57.0	46.6~49.5	33.0~43.3
Adhesion (MPa)	1.0 min.	1.9~2.4	1.5~2.3	1.1~2.0
Water Absorption (%)	10.0 max.	3.0~3.2	1.7~2.0	3.0~3.6
Length Change (%)	0 to 0.150	0.079~0.129	0.087~0.116	0.092~0.133

第 5 節 結 語

本章で行った研究範囲で得られた結果を要約すると、次の通りである。

(1) 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物理的性質（第 2 節）

- (a) ポリマー混和剤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、圧縮及び接着強さは、calumite 置換率の増加に伴って減少する。しかし、ポリマー混和剤の種類にかかわらず、その曲げ及び接着強さは、ポリマー混和剤の混入によって改善される。又、その曲げ強さ発現は、SBR ラテックスを用いたものにおいて最も顕著である。一方、その圧縮強さは、ポリマー混和剤の種類にかかわらず、ポリマー結合材比の増加に伴って減少する。特に、その圧縮強さの減少度合は、SBR ラテックスを用いたものよりも、VA/VeoVa 粉末を用いたものの方が大きくなる。
- (b) ポリマー混和剤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中浸漬時間 48h における吸水率は、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。その防水性能は、SBR ラテックスを用いたものが最も優れる。
- (c) ポリマー混和剤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 における長さ変化率は、calumite 置換率の増加に伴って著しく増加するものの、SBR ラテックスの使用によって改善される。一方、calumite 置換率 5 及び 10%とし、VA/VeoVa 粉末を用いたものの長さ変化率は、ポリマーの混入による長さ変化率低減が認められない。又、calumite 混入ポリマーセメントモルタルの質量減少率の大きいものほど、その長さ変化率は大きくなる。
- (d) 以上のことから、ポリマー混和剤の種類にかかわらず、ポリマーセメントモルタルへの calumite の混入は、その強さ及び防水性を低下させ、その長さ変化率を増加させる。しかしながら、このような不利な性質は、圧縮強さを除いて、ポリマー結合材比の増加に伴って大幅に改善され、calumite 置換率にかかわらず、ポリマー結合材比 10%とした場合、JIS A 6203 による規定値を十分満足している。従って、このようなポリマーセメントモルタルは、劣化した鉄筋コンクリート構造物のための断面修復材として利用できるものと考ええる。

(2) 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耐久性（第 3 節）

- (a) ポリマー混和剤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中性化深さは、calumite 置換率の増加に伴って増加するものの、その中性化深さは、calumite 置換率にかかわらず、SBR ラテックス及び VA/VeoVa 粉末の混入によって著しく減少する。
- (b) ポリマー混和剤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に埋め込んだ棒鋼の発せい率は、calumite 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って著しく低下する。

(3) 一材型既調合多機能ポリマーセメントモルタルの開発（第 4 節）

- (a) 粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さ、接着強さ及び防水性(吸水に対する抵抗性)は、ポリマー混和剤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。しかし、その曲げ強さ、接着強さ及び防水性は、ポリマー混和剤の種類及び 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著しく改善されるが、その圧縮強さは減少する。又、その長さ変化率は、消泡剤及び収

縮低減剤無添加のため、ポリマー混和剤の種類にかかわらず、calumite 置換率及びポリマー結合材比の増加に伴って増加する。

- (b) calumite と粉末樹脂を併用した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、ポリマー混和剤の種類にかかわらず、calumite 置換率 5%以上又はポリマー結合材比 5%以上で 1.0%以下であり、calumite と粉末樹脂を併用したポリマーセメントモルタルは、優れた自己防せい機能を発揮する。
- (c) calumite 置換率にかかわらず、ポリマー結合材比を 10%とした場合、JIS A 6203 の規定値を十分満足している。粉末樹脂混入ポリマーセメントモルタルへの calumite の混和は、その性質を低下させるが、このような性質の低下は、ポリマー結合材比及び calumite 置換率の制御によって改善され、自己防せい機能も付与できる。従って、粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルは、その優れた自己防せい機能を生かして、劣化した鉄筋コンクリート構造物のための一材型既調合断面修復材としての利用が可能であると考ええる。

参考文献

第 1 節

- 1) セメント協会編,「C & C エンサイクロペディア」,セメント協会,東京, Apr.1999, p.187.
- 2) 日本コンクリート工学協会東北支部東北地方のコンクリート構造物の維持管理に関する研究委員会,「塩化物環境下にある東北地方のコンクリート構造物の維持管理手法に関する研究報告書」,日本コンクリート工学協会東北支部, 仙台, Mar.2003, 23p.
- 3) Anon.,「最新・コンクリート混和剤の技術と応用」,シーエムシー出版,東京, Sept.2001, pp.235-242.
- 4) 大濱嘉彦, 飯塚 泉, 池谷純一, 小川晴果, 叶 健児, 小宮山正, 永井香織, 堀田忠義, 松林裕二, 山田康史,「よくわかるポリマーセメントコンクリート/ポリマーコンクリートの基本と応用」, 建築技術, 東京 , July 2007, pp.13-15.
- 5) 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, May 2000, pp.11-20.
- 6) 江川幸一,「超先進構造・材料としての知的材料(1)ー知的材料とはなにかー」, 機械の研究, Vol.44, No.7, July 1992, pp.793-799.
- 7) 大濱嘉彦, 飯塚 泉, 池谷純一, 小川晴果, 叶 健児, 小宮山正, 永井香織, 堀田忠義, 松林裕二, 山田康史,「よくわかるポリマーセメントコンクリート/ポリマーコンクリートの基本と応用」, 建築技術, 東京 , July 2007, pp.113-115.

第 2 節

- 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, May 2000, pp.11-20.
- 2) 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, June 2002, pp.1713-1718.
- 3) Y. Ohama, “Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars: Properties and Process Technology”, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1995, pp.99-110.
- 4) ibid., pp.92-99.

第 3 節

- 1) 沢出 稔, 出村 克宣, 大浜 嘉彦, 能登谷 恭一, 岩瀬 信和, 「ポリマーセメントモルタルで被覆したコンクリートの耐火性(その 1:研究の背景)」, 日本建築学会大会学術講演梗概集(北海道), A 材料・施工 防火 海洋 電算利用, July 1986, pp.713-714.
- 2) 沢出 稔, 出村 克宣, 大浜 嘉彦, 能登谷 恭一, 岩瀬 信和, 「ポリマーセメントモルタルで被覆したコンクリートの耐火性(その 2:試験体の外観変化)」, 日本建築学会大会学術講演梗概集(北海道), A 材料・施工 防火 海洋 電算利用, July 1986, pp.715-716.
- 3) 沢出 稔, 出村 克宣, 大浜 嘉彦, 能登谷 恭一, 岩瀬 信和, 「ポリマーセメントモルタルで被覆したコンクリートの耐火性(その 3:試験体の熱的挙動及び耐火性の評価)」, 日本建築学会大会学術講演梗概集(北海道), A 材料・施工 防火 海洋 電算利用, July 1986, pp.717-718.
- 4) 大濱嘉彦, 國分友貴, 白井 篤, 「建築用ポリマーセメントモルタルの防火性能及びその試験方法の提案」, 日本建築学会構造系論文集, Vol.73, No.631, Sept.2008, pp.1449-1457.
- 5) Y. Ohama, A. Shirai and K. Imamoto, “Fire-Protecting Performance of Polymer-Modified Mortars Using Redispersible Polymer Powders”, Proceedings of the ESPSC 2011 Czarnecki Symposium, Faculty of Civil Engineering, Warsaw University of Technology, Warsaw/Building Research Institute, Warsaw, Sept.2011, pp.53-58.
- 6) 国分友貴, 大濱嘉彦, 「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火性」, 日本建築学会大会学術講演梗概集(関東), A-1 材料施工, Sept.2006, pp.163-164.
- 7) A. Shirai, Y. Ohama, and Y. Kokubun, “Effects of Flame Retardants on Fire-Protecting Performance of Polymer-Modified Mortars”, Restoration of Buildings and Monuments, Vol.16, No.4/5, 2010, pp.273-282.
- 8) 大濱嘉彦, 出村克宣, 「ポリマーセメントモルタルの中性化に対する抵抗性」, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.9, No.1, June 1987, pp.531-536.
- 9) 大濱嘉彦, 出村克宣, 金 完基, 「再乳化形粉末樹脂混入ポリマーセメントモルタルの性質」, セメント・コンクリート論文集, No.48, Dec.1994, pp.796-801.
- 10) 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, May 2000, pp.11-20.
- 11) 大濱嘉彦, 高橋 忍, 「促進養生を適用した硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの強さ性状」, 日本建築学会大会学術講演梗概集(東海), A-1 材料施工, Sept.2003, pp.853-854.

第 4 節

- 1) 遠藤秀彦, 大濱嘉彦, 出村克宣, 「粉末収縮低減剤を添加した再乳化形粉末樹脂混入ポリマーセメントモルタルの性質に及ぼす粉末消泡剤の影響」, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, June 2001, pp.163-168.
- 2) 宮本勇一, 大濱嘉彦, 立松英信, 「亜硝酸型ハイドロカルマイトを含むポリマーセメントモルタルの性質」, 材料, Vol.53, No.10, Aug.2004, pp.1097-1102.
- 3) Anon., 建築仕上技術, Vol.30, No.351, Oct. 2004, pp.36-41.
- 4) Y. Ohama, “Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars: Properties and Process Technology”, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1995, pp.111-120.
- 5) 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, June 2002, pp.1713-1718.
- 6) 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, May 2000, pp.11-20.

第 4 章 亜硝酸型ハイドロカルマイトと硬化剤無添加エポキシ樹脂の併用によるポリマーセメントモルタルの高性能化・多機能化（自己防せい機能／自己修復機能の付与—インテリジェント化）

第 1 節 概 説

ポリマーセメントモルタルの性質は、普通セメントモルタルのそれよりも格段に優れている¹⁾。換言すれば、ポリマーセメントモルタルは、普通セメントモルタルの性能を向上させた、高性能セメントモルタルと考えることができる。又、第 1 章でも述べたように、エポキシ樹脂用硬化剤を用いなくても、エポキシ樹脂だけを普通セメントモルタルに混入するだけで、エポキシ樹脂がモルタル中のアルカリの存在下で硬化することを見いだされており、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの性質は、普通セメントモルタルと比べ、ポリマーセメント比の増加に伴って改善されることを明らかとなっている²⁾。更に、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタル中のエポキシ樹脂の硬化度が、ポリマーセメント比 5%を超えると、未硬化エポキシ樹脂が残存することに着目した結果、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルを製造し、載荷時に生じた微細なひび割れに未硬化エポキシ樹脂が流出することによって自己修復できると報告³⁾されている。一方、亜硝酸型ハイドロカルマイト(以下、calumite と略称)は、コンクリート中の塩化物イオン(Cl^-)を吸着し、同時にイオン交換反応によって、鉄筋の腐食抑制効果のある亜硝酸イオン(NO_2^-)を放出するため、セメント系材料に混入するだけで、優れた防せい機能を付与できることが、既往の研究^{4,5)}及び第 3 章からも明らかとなっている。従って、calumite は、それ自体が塩化物イオン(Cl^-)の存在を認知して、それを吸着すると同時に、亜硝酸イオン(NO_2^-)を放出し、さびの発生を抑制するため、「自己防せい機能」を有しており、鉄筋コンクリート構造物の耐久性改善に有効な材料であると考えられる。

これまで、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの自己修復機能の検討³⁾は行われているものの、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの自己修復機能の検討は行われておらず、これを明らかにすることは、ポリマーセメントモルタルの高性能化・多機能化の試みにつながるものと考えられる。

本章では、鉄筋コンクリート構造物の補修工法用断面修復材に使う新規な多機能ポリマーセメントモルタルの開発を目的として、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルを製造し、第 2 節では、その基礎的性質(曲げ強さ、圧縮強さ及び防せい性)に及ぼす細骨材の種類、calumite 置換率及びポリマー結合材比の影響について検討する。第 3 節では、第 2 節の結果から、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの補修材料としての品質(静弾性係数、接着強さ、吸水率、透水量、長さ変化率及び中性化深さ)に及ぼす calumite 置換率及びポリマー結合材比の影響並びに 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)に規定するポリマーセメントモルタルとしての主要な品質について検討する。第 4 節では、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの強さ及び防水性に及ぼす微細ひび割れ自己修復機能について検討する。

第 2 節 亜硝酸型ハイドロカルマイトと硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの基礎的性質

4.2.1 概 要

近年、コンクリート分野において、コンクリートのインテリジェント(又はスマート)材料化の研究が進展している¹⁾。インテリジェント化したコンクリートとは、コンクリートが環境条件の変化に応じて、「自己修復機能」や「自己制御機能」を有するような材料をいう。例えば、「補修しないと危険」あるいは「もうそろそろ壊れる」といった状態を、材料自体が検知・診断し、その診断に基づいて、欠陥を補修・補強する材料²⁾と考えることもできる。従って、「自己防せい機能」を有する亜硝酸型ハイドロカルマイト(以下、calumite と略称)と「自己修復機能」を有する硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルを調製することによって、ポリマーセメントモルタルの多機能化並びにインテリジェント化が図れるものと考えられるが、これまでに、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルに関する報告はほとんどない。

本節では、calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの calumite 置換率を 0, 5, 10 及び 20%とした際の曲げ強さ、圧縮強さ及び防せい性試験を行い、それらに及ぼす細骨材の種類、calumite 置換率及びポリマー結合材比の影響について検討する。又、calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さと 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)の規定値を比較して、その品質を確認する。

4.2.2 使用材料

(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、JIS R 5201に規定する ISO 標準砂及び黒磯市那珂川産の川砂(粒径, 2.5mm 以下)を使用した。Table 4.2.1 には、普通ポルトランドセメントの物理的性質及び化学成分を、Table 4.2.2 には、細骨材の性質を、又、Fig.4.2.1 には、細骨材の粒度分布を示す。

Table 4.2.1 Physical Properties and Chemical Compositions of Ordinary Portland 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	3,360	2-10	3-35	28.8	44.0	62.0
Chemical Compositions (%)						
MgO		SO ₃		Loss on Ignition		
1.5		2.2		1.7		

Table 4.2.2 Properties of Fine Aggregates.

Type of Fine Aggregate	Size (mm)	Fineness Modulus	Bulk Density (kg/l)	Density (g/cm ³ , 20°C)	Moisture Content (%)
Toyoura Standard Sand	0.106~0.300	1.36-1.52	1.52	2.63	0.11
ISO Standard Sand	0.08~2.00	2.93-3.14	1.74	2.63	0.20
River Sand	≤2.5	2.78	1.82	2.54	2.81

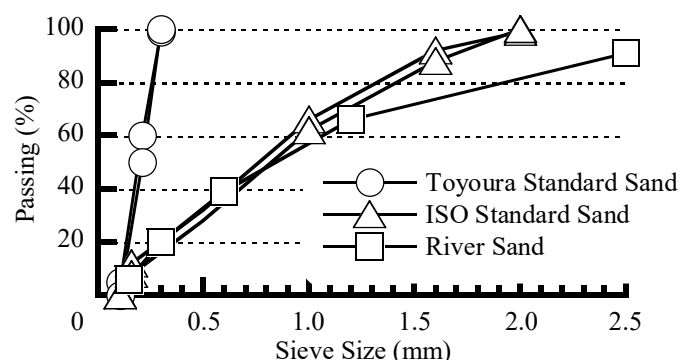


Fig.4.2.1 Grading Curves for Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

(2) 防せい性混和材

防せい性混和材としては, calumite [$3\text{CaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]($n=11\sim12$)を使用した。Table 4.2.3 には, calumite の性質を示す。

Table 4.2.3 Properties of Calumite.

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

(3) ポリマー混和剤

ポリマー混和剤としては, 液状レジンであるビスフェノール A 型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製, 商品名: エピコート 828, 以下, エポキシ樹脂と略称)を使用した。なお, エポキシ樹脂は, 硬化剤を添加せずに使用した。Table 4.2.4 には, エポキシ樹脂の性質を, 又, Fig.4.2.2 には, その構造式を示す。

Table 4.2.4 Properties of Epoxy Resin.

Epoxide Equivalent	Molecular Weight	Density (g/cm ³ , 20 °C)	Viscosity (mPa·s, 20°C)
186	380	1.16	38,000

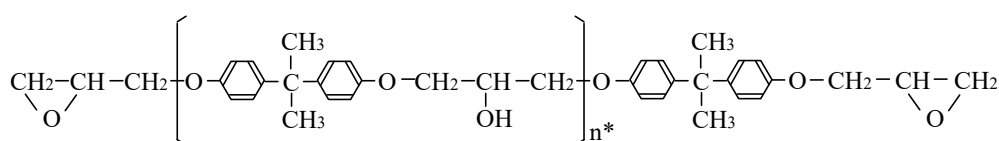


Fig.4.2.2 Constitutional Formula of Diglycidyl Ether of Bisphenol A (Epoxy Resin).

Note, * : Average degree of polymerization ($n=0.1\sim0.2$).

(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 に規定する材質で、寸法 $\Phi 10 \times 130\text{mm}$ のものを使用した。

4.2.3 試験方法

(1) 結合材の調製

結合材は、セメントに対する calumite 置換率を 0, 5, 10 及び 20%(質量分率)とし、セメントと calumite を混合して調製した。

(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、Table 4.2.5 及び Table 4.2.6 に示す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 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ に成形し、曲げ及び圧縮試験用には、2d 湿空[20°C , 90%(RH)]+5d 水中(20°C)+21d 乾燥[20°C , 60%(RH)]養生を、又、防せい性試験用には、Fig.4.2.3 に示すように、寸法 $\Phi 10 \times 130\text{mm}$ の棒鋼を埋め込んだ後、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。

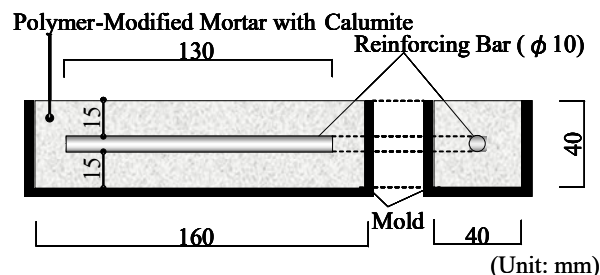


Fig.4.2.3 Geometry of Specimen.

(3) 空気量試験

JIS A 1171 に従って、供試モルタルの空気量試験を行った。

(4) 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。

(5) 防せい性試験

日本コンクリート工学会の JCI-SPC17[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、豊浦標準砂、ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの防せい性試験を行った。

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、次式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。

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

Table 4.2.5 Mix Proportions of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using Toyoura Standard and ISO Standard Sands.

Type of Fine Aggregate	Cement : Calumite (by mass)	Binder : Sand (by mass)	Polymer- Binder Ratio (%)	Water- Binder Ratio (%)	Air Content (%)	Flow
Toyouura Standard Sand	100 : 0	1 : 3	0	80.0	4.9	170
			5	80.0	5.7	170
			10	80.0	5.2	175
			15	79.0	4.7	174
			20	78.0	4.5	171
	95 : 5		0	81.0	5.6	175
			5	80.0	5.3	170
			10	80.0	5.8	175
			15	79.0	6.2	174
			20	78.0	5.4	171
	90 : 10		0	83.0	5.8	175
			5	81.0	6.4	166
			10	81.0	5.7	167
			15	81.0	5.9	168
			20	81.0	5.5	170
	80 : 20		0	84.0	5.4	172
			5	83.5	6.2	170
			10	83.5	5.8	170
			15	83.5	5.0	171
			20	83.5	4.6	168
ISO Standard Sand	100 : 0	0	47.0	4.4	167	
		5	48.0	4.3	170	
		10	48.0	4.2	168	
		15	48.0	3.9	165	
		20	49.0	3.6	165	
	95 : 5	0	49.0	4.7	175	
		5	49.0	4.5	169	
		10	49.0	4.4	165	
		15	51.0	4.3	171	
		20	51.0	4.0	167	
	90 : 10	0	50.0	4.8	170	
		5	50.0	4.6	170	
		10	51.0	4.5	170	
		15	52.0	4.4	168	
		20	53.0	4.1	168	
	80 : 20	0	54.0	4.5	167	
		5	55.0	3.9	168	
		10	56.0	3.5	166	
		15	57.0	3.4	165	
		20	58.0	3.3	165	

Table 4.2.6 Mix Proportions of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using River Sand.

Type of Fine Aggregate	Cement : Calumite (by mass)	Binder : Sand (by mass)	Polymer- Binder Ratio (%)	Water- Binder Ratio (%)	Air Content (%)	Flow
River Sand	100 : 0	1 : 3	0	58.0	4.7	167
			5	57.0	3.9	170
			10	57.0	3.6	168
			15	57.0	3.6	165
			20	57.0	3.5	165
	95 : 5		0	59.0	5.4	175
			5	58.0	4.0	169
			10	59.0	4.0	165
			15	59.0	3.7	171
			20	59.0	3.3	167
	90 : 10		0	60.0	5.4	170
			5	60.0	4.1	170
			10	60.0	4.1	170
			15	61.0	3.4	168
			20	61.0	3.6	168
	80 : 20		0	62.0	5.5	167
			5	63.0	4.5	168
			10	63.0	4.3	166
			15	64.0	4.2	165
			20	64.0	4.1	165

4.2.4 試験結果及び考察

Fig.4.2.4 には、豊浦標準砂、ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比と calumite 置換率の関係を、又、Fig.4.2.5 には、豊浦標準砂、ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比とポリマー結合材比の関係を示す。calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比は、細骨材の種類にかかわらず、calumite 置換率の増加に伴って緩やかに増加する。これは、calumite が間隙の多い層状構造であるため、ワーカビリティが悪くなるものと考えられる³⁾。calumite 置換率にかかわらず、その水結合材比は、ポリマー結合材比が増加してもほぼ一定である。その水結合材比に及ぼす細骨材の種類の影響は著しく、その水結合材比は、(大)豊浦標準砂>川砂>ISO 標準砂(小)の順になる。

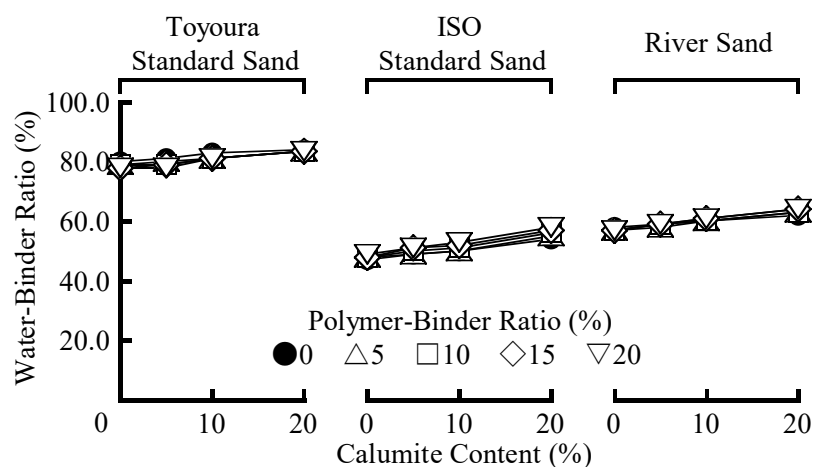


Fig.4.2.4 Calumite Content vs. Water-Binder Ratio of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

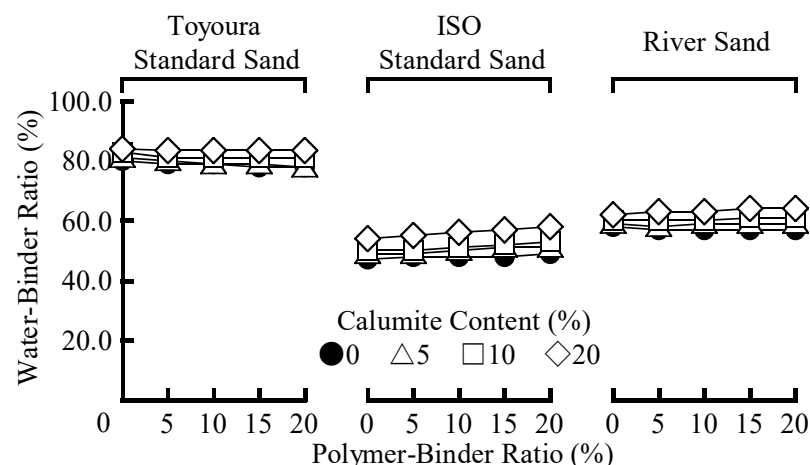


Fig.4.2.5 Polymer-Binder Ratio vs. Water-Binder Ratio of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

これは、豊浦標準砂が単一粒度分布を有するのに対して、川砂及び ISO 標準砂は連続粒度分布を有するため、そのコンシステンシーが改善され、水結合材比の低減が可能になったためと考えられる。又、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としては、細骨材の表面状態に起因するものと推測される。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、その表面のぬれに要する表面水率が減少し、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推測される。

Fig.4.2.6 には、豊浦標準砂、ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの空気量と calumite 置換率の関係を、又、Fig.4.2.7 には、豊浦標準砂、ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの空気量とポリマー結合材比の関係を示す。calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの空気量は、一部の例外を除いて、細骨材の種類及びポリマー結合材比にかかわらず、calumite 置換率が増加してもほとんど変化しない。その空気量は、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緩やかに減少する。又、その空気量に及ぼす細骨材の種類の影響は、ほとんど認められない。

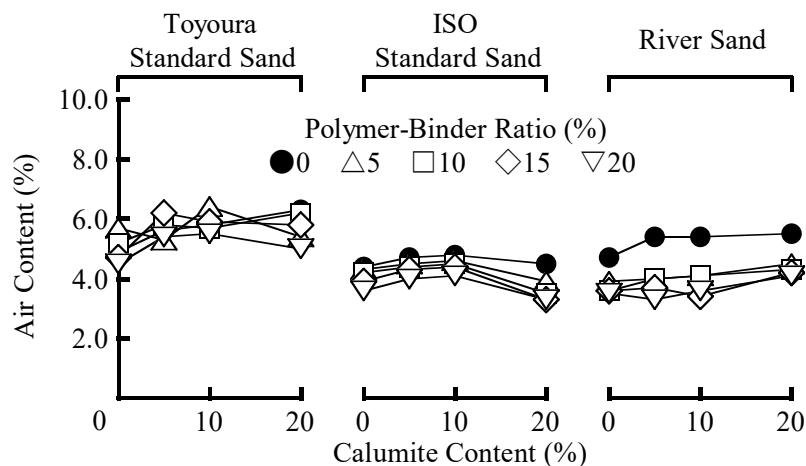


Fig.4.2.6 Calumite Content vs. Air Content of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

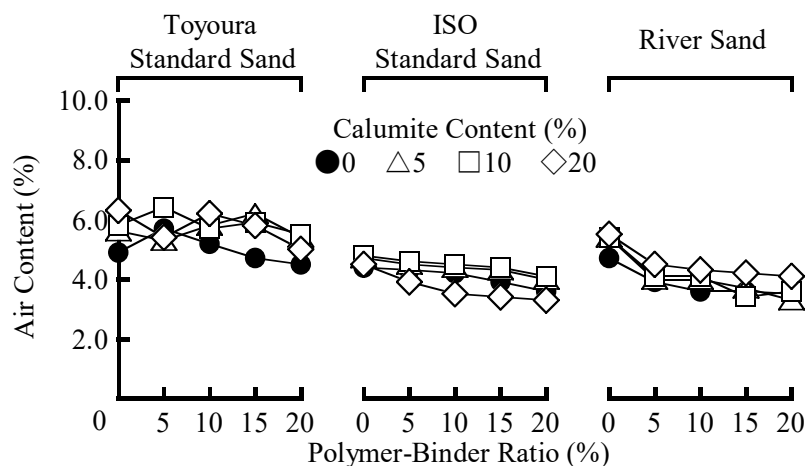


Fig.4.2.7 Polymer-Binder Ratio vs. Air Content of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

Fig.4.2.8 には、豊浦標準砂、ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さと calumite 置換率の関係を、又、Fig.4.2.9 には、豊浦標準砂、ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さとポリマー結合材比の関係を示す。豊浦標準砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、ポリマー結合材比にかかわらず、calumite 置換率の増加に伴って緩やかに減少するが、ISO 標準砂及び川砂を用いたものの曲げ強さは、calumite 置換率が増加してもほとんど変化しない。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、豊浦標準砂を用いたものではポリマー結合材比 10%、又、ISO 標準砂及び川砂を用いたものではポリマー結合材比 5%で最大値に達する。

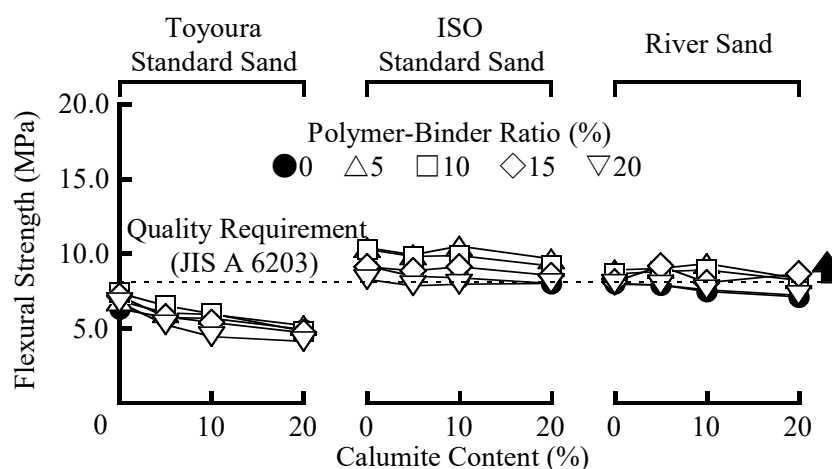


Fig.4.2.8 Calumite Content vs. Flexural Strength of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

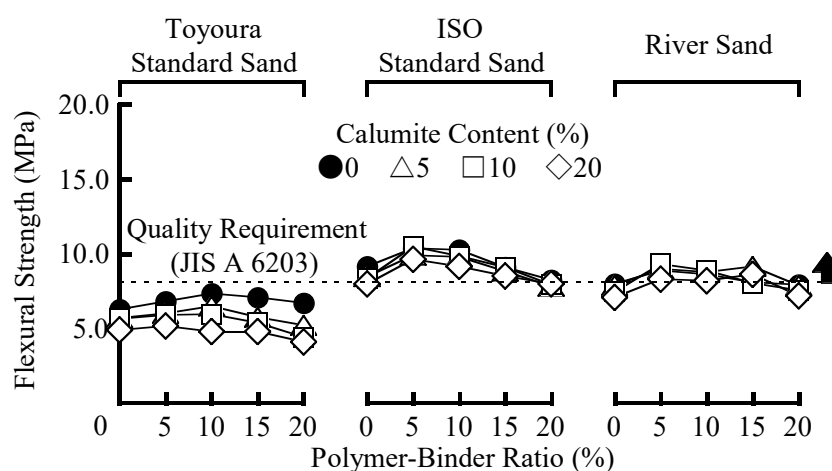


Fig.4.2.9 Polymer-Binder Ratio vs. Flexural Strength of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

このような傾向は、硬化剤無添加エポキシ樹脂の混入によって、セメント水和物相とポリマーフィルム相が一体化した co-matrix 相を形成することに起因して、その組織構造がち密になるためと考えられる。その曲げ強さに及ぼす細骨材の種類の影響は著しく、その曲げ強さは、(大)ISO 標準砂>川砂>豊浦標準砂(小)の順となる。ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加

エポキシ樹脂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 10%の場合、JIS A 6203 の規定値(8.0MPa 以上)を満足するが、豊浦標準砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、JIS A 6203 の規定値を満足しない。

Fig.4.2.10 には、豊浦標準砂、ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さと calumite 置換率の関係を、又、Fig.4.2.11 には、豊浦標準砂、ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さとポリマー結合材比の関係を示す。calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さは、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。これは、その曲げ強さの場合と同様の理由によって、その組織が粗になるためと考えられる。ISO 標準砂及び川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。

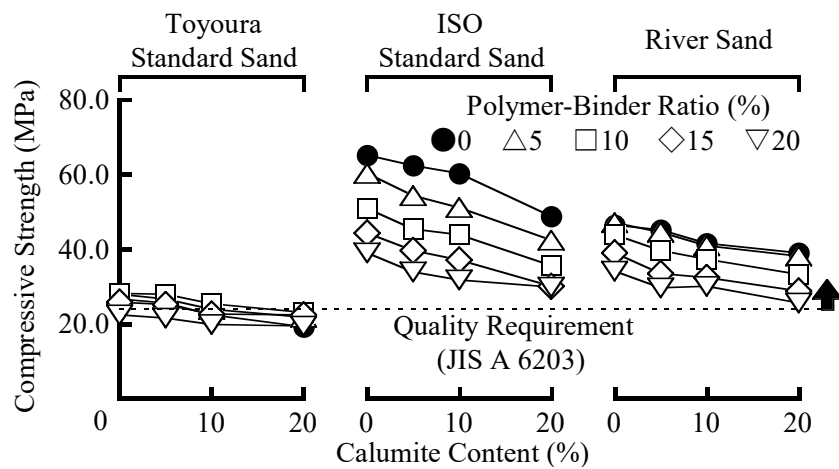


Fig.4.2.10 Calumite Content vs. Compressive Strength of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

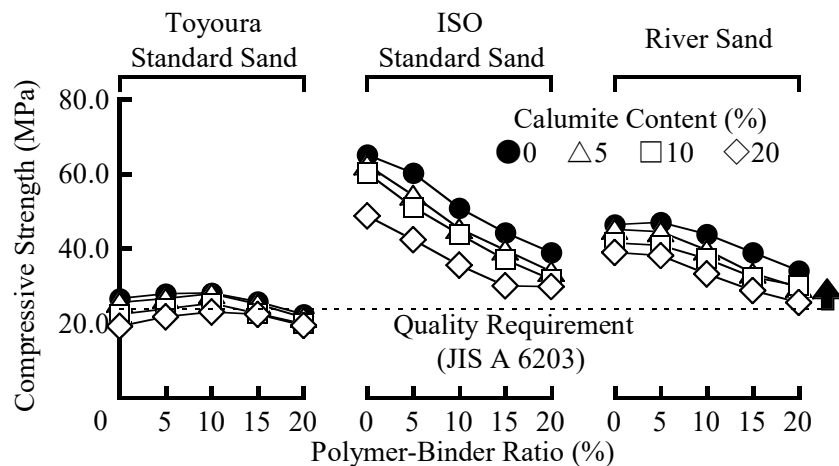


Fig.4.2.11 Polymer-Binder Ratio vs. Compressive Strength of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

しかしながら、豊浦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増加し、ポリマー結合材比 10%で最大値に達する。このように、その圧縮強さが細骨材の種類によって異なるのは、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。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くなる。ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さは、JIS A 6203 の規定値(24.0MPa 以上)を満足するが、豊浦標準砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さは、JIS A 6203 の規定値を満足しない。

Fig.4.2.12 には、豊浦標準砂、ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂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 置換率の関係を、又、Fig.4.2.13 には、豊浦標準砂、ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂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ポリマー結合材比の関係を示す。

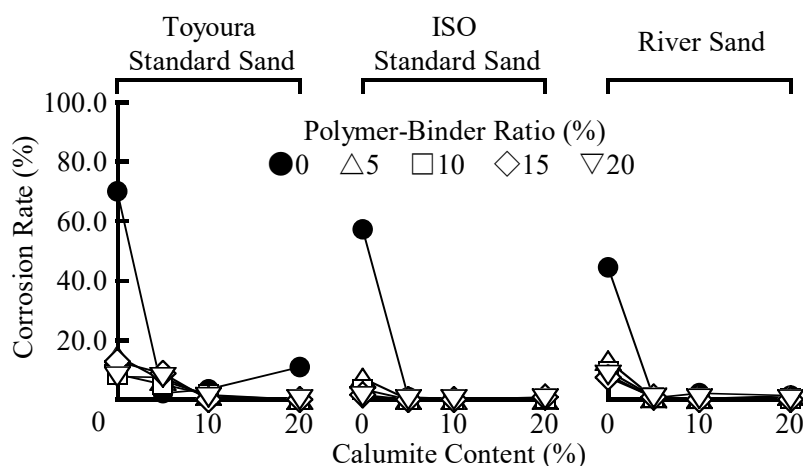


Fig.4.2.12 Calumite Content vs. Corrosion Rate of Reinforcing Bars Embedded in Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

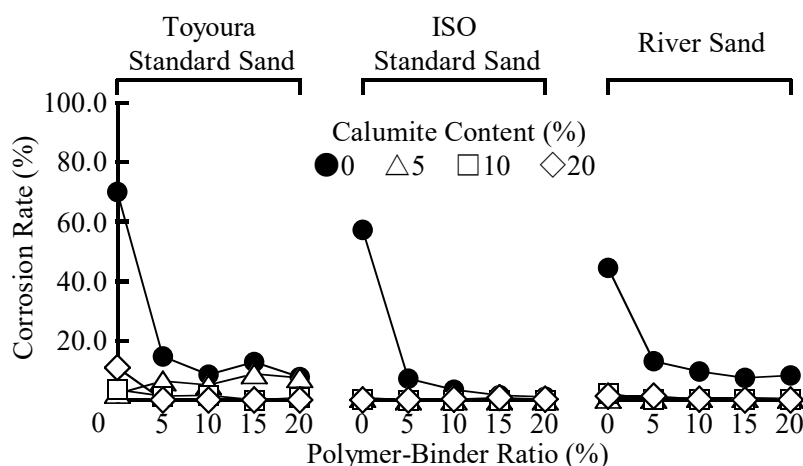


Fig.4.2.13 Polymer-Binder Ratio vs. Corrosion Rate of Reinforcing Bars Embedded in Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using Toyoura Standard, ISO Standard and River Sands.

calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂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減少する。これは、calumite が棒鋼の発せい要因である塩化物イオン(Cl^-)を吸着し、棒鋼の腐食抑制効果のある亜硝酸イオン(NO_2^-)を放出したためと考えられる。又、ISO 標準砂及び川砂を用いたものの防せい性は、豊浦標準砂を用いたもののそれよりも著しく改善される。これは、硬化剤無添加エポキシ樹脂の混入及び ISO 標準砂並びに川砂の使用によって、その水結合材比が減少し、その組織がち密になるためと考えられる。

Table 4.2.7 から Table 4.2.9 には、豊浦標準砂、ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタル中の棒鋼の写真を示す。

Table 4.2.7 Appearances of Reinforcing Bars Embedded in Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using Toyoura Standard Sand.


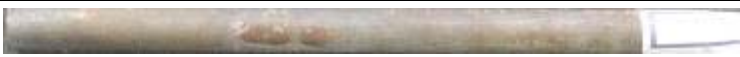
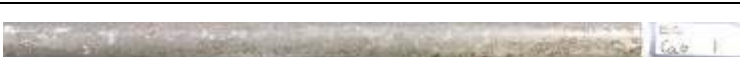


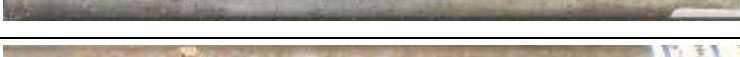






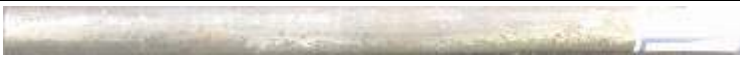

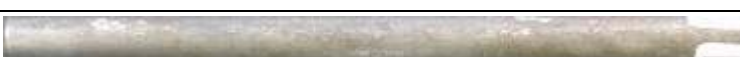

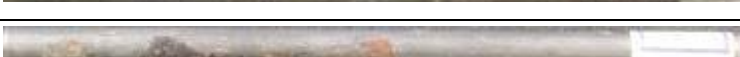
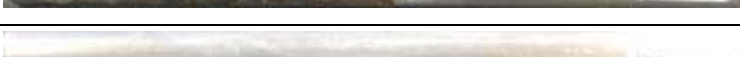
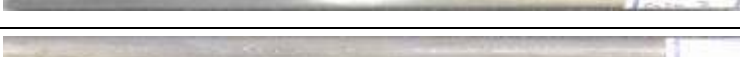
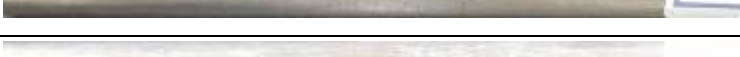
Type of Fine Aggregate	Calumite Content (%)	Polymer-Binder Ratio (%)	Appearance of Reinforcing Bar
Toyoura Standard Sand	0	0	
		5	
		10	
		15	
		20	
	5	0	
		5	
		10	
		15	
		20	
	10	0	
		5	
		10	
		15	
		20	
	20	0	
		5	
		10	
		15	
		20	

Table 4.2.8 Appearances of Reinforcing Bars Embedded in Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using ISO Standard Sand.






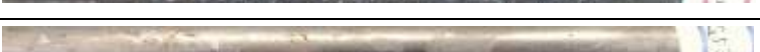
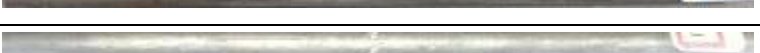

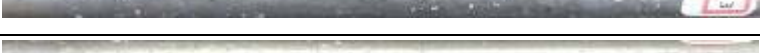

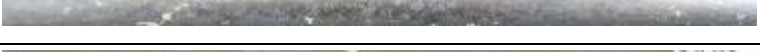
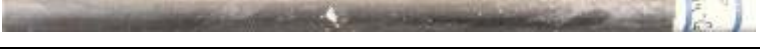







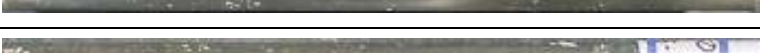







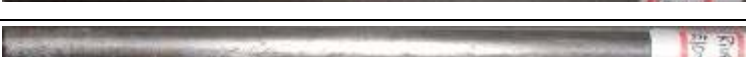

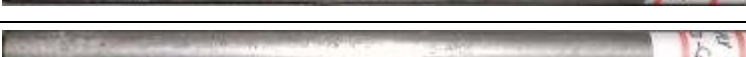
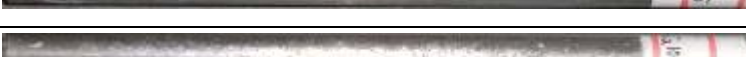

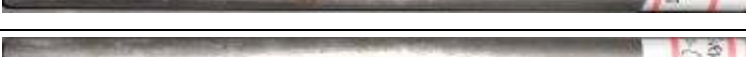
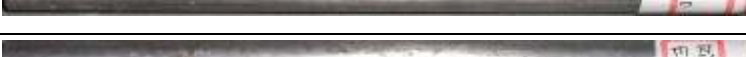

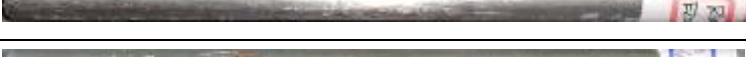
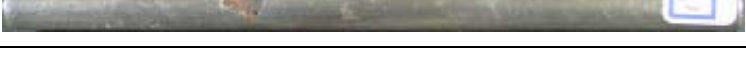
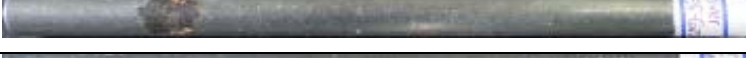
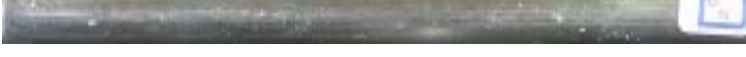
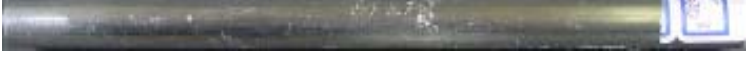
Type of Fine Aggregate	Calumite Content (%)	Polymer-Binder Ratio (%)	Appearance of Reinforcing Bar
ISO Standard Sand	0	0	
		5	
		10	
		15	
		20	
	5	0	
		5	
		10	
		15	
		20	
	10	0	
		5	
		10	
		15	
		20	
	20	0	
		5	
		10	
		15	
		20	

Table 4.2.9 Appearances of Reinforcing Bars Embedded in Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using River Sand.

Type of Fine Aggregate	Calumite Content (%)	Polymer-Binder Ratio (%)	Appearance of Reinforcing Bar
River Sand	0	0	
		5	
		10	
		15	
		20	
	5	0	
		5	
		10	
		15	
		20	
	10	0	
		5	
		10	
		15	
		20	
	20	0	
		5	
		10	
		15	
		20	

4.2.5 総 括

以上の試験結果を総括すれば、次の通りである。

- (1) 細骨材の種類にかかわらず、calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの水結合材比は、calumite が層状構造を有するため、calumite の混入によって増加し、ポリマー結合材比が増加してもほとんど変化しない。しかしながら、その水結合材比は、豊浦標準砂及び川砂を使用した時よりも、ISO 標準砂の使用によって著しく減少する。その空気量は、細骨材の種類にかかわらず、calumite 置換率及びポリマー結合材比の影響を受けず、ほとんど変化しない。
- (2) 細骨材の種類にかかわらず、calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂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 の混入による水結合材比の増加に起因して、calumite 置換率の増加に伴って緩やかに減少する。ISO 標準砂及び川砂を用いたものの曲げ強さは、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増加し、ポリマー結合材比 5%で最大値に達する。しかしながら、豊浦標準砂を用いたものの曲げ強さは、ポリマー結合材比が増加してもほとんど変化しない。その曲げ強さは、豊浦標準砂及び川砂を用いたものよりも、ISO 標準砂を用いたものの方が優れる。ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂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 10%の場合、JIS A 6203 の規定値(8.0MPa 以上)を満足するが、豊浦標準砂を用いたもののそれは、JIS A 6203 の規定値を満足しない。
- (3) 豊浦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 10%で最大値に達するが、ISO 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著しく減少する。このような傾向は、弾性係数の小さいポリマーを含むことに起因すると考えられるが、豊浦標準砂を用いたものの圧縮強さは、約 25MPa になるのに対して、ISO 標準砂を用いたものの圧縮強さは約 65MPa となる。細骨材の種類によって、その圧縮強さが異なるのは、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。ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの圧縮強さは、JIS A 6203 の規定値(24.0MPa 以上)を満足するが、豊浦標準砂をものそれは、JIS A 6203 の規定値を満足しない。
- (4) 細骨材の種類にかかわらず、calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂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、calumite 置換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。しかしながら、calumite 置換率の増加に伴って、その強さは低下するため、その置換率 5 及び 10%が推奨される。
- (5) ISO 標準砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの性質と calumite 置換率及びポリマー結合材比の関係は、川砂を用いたもののそれらと類似している。従って、本研究結果に基づいて、川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの実用化が可能となる。

第 3 節 亜硝酸型ハイドロカルマイトと硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの補修材料としての品質

4.3.1 概 要

一般的に、ポリマーセメントモルタルは、鉄筋コンクリート構造物用補修材料として使用され、特に、断面修復材、下地調整材などとして用いられる。鉄筋コンクリート構造物用補修材料として要求される基本特性は、①コンクリート下地に対する良好な接着性、②長期の優れた耐久性又は耐候性(長寿命の確保)、③コンクリートとほぼ同じ弾性係数と熱膨張係数を有すること、④良好な寸法安定性(小さい乾燥収縮と温度変化に対する小さい寸法変化)である¹⁾が、鉄筋コンクリート構造物の補修工法用断面修復材の多機能化を目的とした、亜硝酸型ハイドロカルマイト(以下、calumite と略称)と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルは、第 2 節の結果から、その防せい性は、細骨材の種類にかかわらず、calumite の混入によって、著しく改善されるものの、その強さ性状を若干低下させることから、calumite 置換率を 10%までとしての使用が望ましいことが明らかとなった。しかしながら、これまで、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの強さ性状及び防せい性のような基礎的性質については検討したものの、それらの補修材料としての品質については検討されていない。

本節では、ISO 標準砂を用いて、calumite 置換率を 0、5 及び 10%として、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの静弾性係数、接着性、防水性、寸法安定性(長さ変化率)、中性化に対する抵抗性及び細孔容積の測定を行い、鉄筋コンクリート構造物の補修工法用断面修復材としての品質を確認する。又、JIS A 6203(セメント混和用ポリマーディスパーション及び再乳化形粉末樹脂)の規定値と比較し、ポリマーセメントモルタルとしての品質を確認する。

4.3.2 使用材料

(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、JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に規定する ISO 標準砂を使用した。Table 4.3.1 には、普通ポルトランドセメントの物理的性質及び化学成分を、又、Table 4.3.2 には、ISO 標準砂の性質を示す。

Table 4.3.1 Physical Properties and Chemical Compositions of Ordinary Portland 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	3,360	2-10	3-35	28.8	44.0	62.0
Chemical Compositions (%)						
MgO		SO ₃		Loss on Ignition		
1.5		2.2		1.7		

Table 4.3.2 Properties of ISO Standard Sand.

Size (mm)	Fineness Modulus	Bulk Density (kg/l)	Density (g/cm ³ , 20°C)	Moisture Content (%)
0.08~2.00	2.93-3.14	1.76	2.64	0.20

(2) 防せい性混和材

防せい性混和材としては, calumite [$3\text{CaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]($n=11\sim12$)を使用した。Table 4.3.3 には, calumite の性質を示す。

Table 4.3.3 Properties of Calumite.

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

(3) ポリマー混和剤

ポリマー混和剤としては, 液状レジンであるビスフェノール A 型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製, 商品名: エピコート 828, 以下, エポキシ樹脂と略称)を使用した。なお, エポキシ樹脂は, 硬化剤を添加せずに使用した。Table 4.3.4 には, エポキシ樹脂の性質を, 又, Fig.4.3.1 には, その構造式を示す。

Table 4.3.4 Properties of Epoxy Resin.

Epoxide Equivalent	Molecular Weight	Density (g/cm ³ , 20°C)	Viscosity (mPa·s, 20°C)
186	380	1.16	38,000

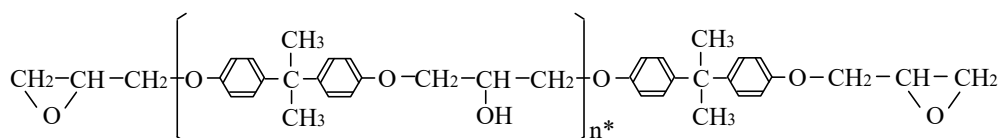


Fig.4.3.1 Constitutional Formula of Diglycidyl Ether of Bisphenol A (Epoxy Resin).

Note, * : Average degree of polymerization ($n=0.1\sim0.2$).

(4) 接着試験用プライマー

接着強さ試験用プライマーとしては, 市販の一成分型エポキシ樹脂系プライマー(コニシ株式会社製, 商品名: ボンドエフレックス F1, 以下, Primer A と略称)及び二成分型エポキシ樹脂系プライマー(コニシ株式会社製, 商品名: E 補修用プライマー, 以下, Primer B と略称), 一方, 硬化剤としては, Primer B の硬化剤(以下, Primer C と略称)及び一般接着用エポキシ樹脂硬化剤(大日本インキ化学工業株式会社製, 商品名: ラッカマイド TD-950, 以下, Primer D と略称)を使用した。

4.3.3 試験方法

(1) 結合材の調製

結合材は, セメントに対する calumite 置換率を 0, 5 及び 10%(質量比)とし, セメントと calumite を混合して調製した。

(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、Table 4.3.5 に示す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、圧縮強さ及び静弾性係試験用は、寸法 $\Phi 50 \times 100 \text{mm}$ に、吸水率、長さ変化率及び中性化深さ試験用は、寸法 $40 \times 40 \times 160 \text{mm}$ に、又、透水量試験用は、寸法 $\Phi 150 \times 40 \text{mm}$ 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。又、接着強さ試験用供試体の作製に当たっては、JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に従って、セメント : ISO 標準砂 : 水 = 1 : 3 : 0.50(質量比)の調合の供試モルタルを練り混ぜ、寸法 $70 \times 70 \times 20 \text{mm}$ に成形し、1d 湿空[20°C, 90%(RH)]+6d 水中(20°C)+7d 乾燥[20°C, 60%(RH)]養生を行った後、JIS R 6252(研磨紙)に規定する Aw-A-P120 番研磨紙を用いて、被着面を研磨し、基板を作製した。次に、基板の中央部に、水湿し、又は、Table 4.3.6 に示す塗布条件でプライマーを塗布した。その後、Table 4.3.5 に示す調合の供試モルタルを、Fig.4.3.2 に示すように、基板の中央部に打継いだ後、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。

Table 4.3.5 Mix Proportions of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

Cement : Calumite (by mass)	Binder : Sand (by mass)	Polymer- Binder Ratio (%)	Water- Binder Ratio (%)	Air Content (%)	Flow
100 : 0	1 : 3	0	47.0	4.4	167
		5	48.0	4.3	170
		10	48.0	4.2	168
		15	48.0	3.9	165
		20	49.0	3.6	165
0		49.0	4.7	175	
5		49.0	4.5	169	
10		49.0	4.4	165	
15		51.0	4.3	171	
20		51.0	4.0	167	
90 : 10		0	50.0	4.8	170
		5	50.0	4.6	170
		10	51.0	4.5	170
		15	52.0	4.4	168
		20	53.0	4.1	168

Table 4.3.6 Coating Conditions for Primers.

Type of Primer	Coating Rate (kg/m^2)	Open Time (min)
Primer A	0.5	30
Primer B	0.5	30
Primer C	0.4	15
Primer D	0.4	15

(3) 圧縮強さ及び静弾性係数試験

日本コンクリート工学会の JCI-SPC13[ポリマーセメントモルタルの圧縮強さ及び静弾性係数試験方法(案)]に従って、供試体の側面の中央に、相対する位置に 1 枚ずつ、計 2 枚のワイヤストレーンゲージを、エポキシ樹脂系接着剤を用いて張り付けた。次に、ワイヤストレーンゲージを張り付けた供試体について、圧縮強さ試験を行い、静ひずみ測定装置を用いて圧縮ひずみを測定し

た。圧縮強さの 1/3 の圧縮応力度に対する圧縮ひずみから、割線弾性係数として求めた。

(4) 接着強さ試験

JIS A 1171 に従って、Fig.4.3.2 に示すように、供試体上面にエポキシ樹脂接着剤を用いて、引張用ジグ(鋼製)を接着し、24h 室内に静置した後、供試体の引張接着試験を行った。

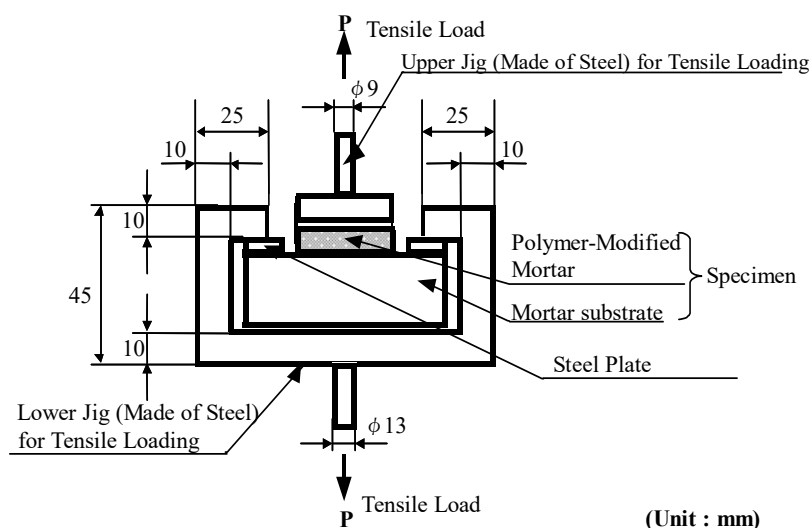


Fig.4.3.2 Specimen for Adhesion Test.

又、Fig.4.3.3 に示すように、引張接着強さ試験後の供試体の破壊状況を次の記号によって表した。

- M : ポリマーセメントモルタルの凝集破壊
- A : 接着破壊
- S : 基板の凝集破壊

なお、破壊面における M、A 及び S の割合を、10 点法で表した。

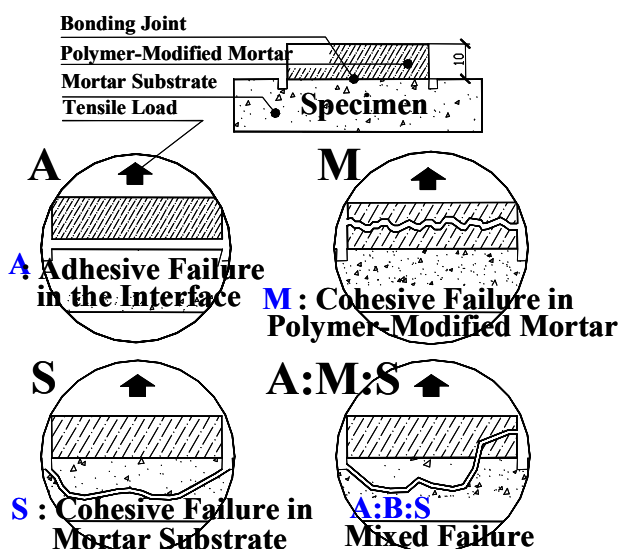


Fig.4.3.3 Types of Failure Modes of Specimens in Adhesion Test.

(5) 吸水率試験

JIS A 1171 に従って、20℃の静水中に供試体を浸漬し、水中浸漬時間 0, 1, 3, 5, 7, 9, 12, 24 及び 48h において、供試体の質量を測定し、次式によって吸水率を求めた。

$$\text{吸水率(\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

ここに、 W_0 : 水中浸漬前の供試体の質量 (g)
 W_1 : 水中浸漬後の供試体の質量 (g)

(6) 透水量試験

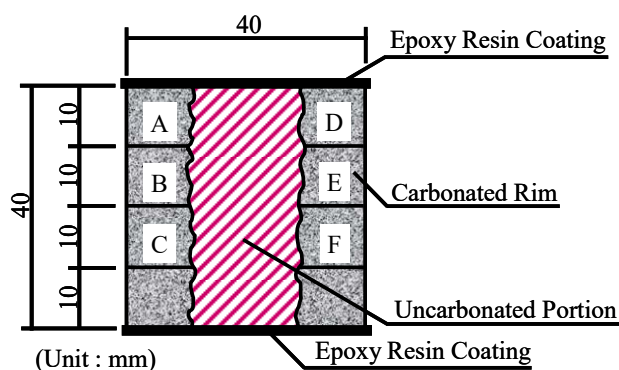
JIS A 1171 に従って、供試体の透水量試験を行った。

(7) 長さ変化率試験

水中養生後の供試体について、その基長を測定した後、JIS A 1129-1(モルタル及びコンクリートの長さ変化試験方法—第一部：コンパレータ方法)に従って、乾燥期間 1, 3, 7, 14, 21 及び 28d における供試体を測長して長さ変化率を求めた。

(8) 中性化試験

JIS A 1171 に従って、乾燥養生終了 3d 前に供試体の両端部、打込み面及び底面にエポキシ樹脂系塗料を塗布してシールした。養生後の供試体を促進中性化試験装置[30℃, 60%(RH), CO₂ 濃度 5.0%]内に 28d 静置した後、供試体を二分割し、その断面にフェノールフタレイン 1%のアルコール溶液を噴霧し、赤色に変化しない部分を中性化域として、Fig.4.3.4 に示す 6 箇所の中性化深さを、ノギスを用いて測定し、それらの平均を中性化深さとした。



A, B, C, D, E and F: Measured for Carbonation Depth and Averaged.

Fig.4.3.4 Crosssection of Specimen after Carbonation Test.

(9) 細孔容積の測定

寸法 40×40×160mm の供試体の内部から採取したモルタル塊を粒径約 3mm に破碎して、試料とした。試料を D-Dry 処理を行い、水銀圧入式ポロシメーター(アムコ製、PASCAL140 型及び PASCAL240 型)を用いて、細孔半径 3.75~7500nm の範囲で細孔容積を測定し、更に、全細孔容積を求めた。なお、D-Dry 処理においては、試料を水：エタノール=3：1(質量比)で調製した溶液に

2h, 1:1 の溶液に 1h, 0:1 の溶液に 30min 浸漬した。その後、試料をデシケーターに入れ、0.7kPa 以下で 24h 脱気して、吸着水、毛管水及びゲル水を蒸発させた。

4.3.4 試験結果及び考察

Fig.4.3.5 には, calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの弾性係数とポリマー結合材比の関係を示す。calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの弾性係数は, calumite 置換率にかかわらず, 弾性係数の小さいポリマーを含むため, ポリマー結合材比の増加に伴って減少し, 約 34.0~16.0GPa の範囲にある。

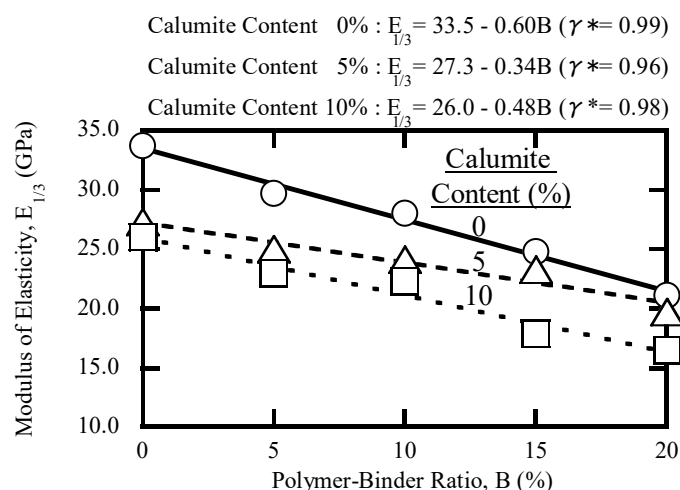


Fig.4.3.5 Polymer-Binder Ratio vs. Modulus of Elasticity of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

又, calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの弾性係数とポリマー結合材比の間には, 高い相関性が認められ, 両者の関係は, 次の実験式で表すことができる。

$$\begin{aligned} \text{calumite 置換率 0\%} & ; E_{1/3} = 33.5 - 0.60B (\gamma^* = 0.99) \\ \text{calumite 置換率 5\%} & ; E_{1/3} = 27.3 - 0.34B (\gamma^* = 0.96) \\ \text{calumite 置換率 10\%} & ; E_{1/3} = 26.0 - 0.48B (\gamma^* = 0.98) \end{aligned}$$

ここに, $E_{1/3}$: ポリマーセメントモルタルの弾性係数(GPa)
 B : ポリマー結合材比(%)
 γ : 相関係数

Fig.4.3.6 には, calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの弾性係数と圧縮強さの関係を示す。calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの弾性係数は, calumite 置換率にかかわらず, その圧縮強さの増加に伴って増加する。

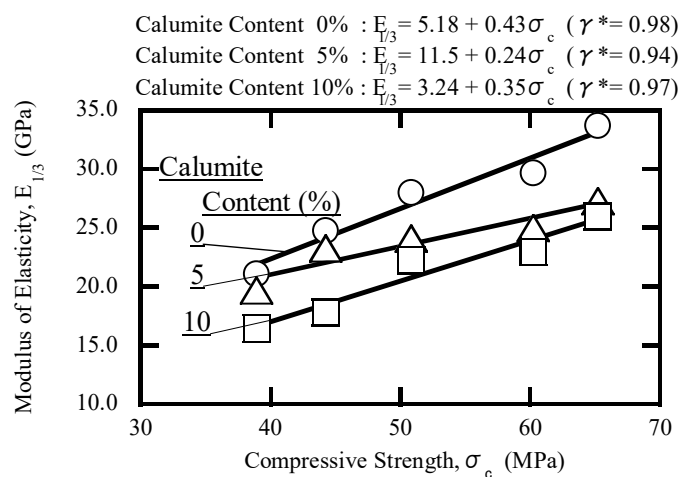


Fig.4.3.6 Compressive Strength vs. Modulus of Elasticity of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

又, 圧縮強さにかかわらず, その弾性係数は, calumite 置換率の増加に伴って減少する傾向にある。その弾性係数と圧縮強さの間には, 高い相関性が認められ, 両者の関係は, 次の実験式で表すことができる。

calumite 置換率 0% ; $E_{1/3} = 5.18 + 0.43\sigma_c$ ($\gamma^* = 0.98$)
 calumite 置換率 5% ; $E_{1/3} = 11.5 + 0.24\sigma_c$ ($\gamma^* = 0.94$)
 calumite 置換率 10% ; $E_{1/3} = 3.24 + 0.35\sigma_c$ ($\gamma^* = 0.97$)

ここに, $E_{1/3}$: ポリマーセメントモルタルの弾性係数(GPa)
 σ_c : ポリマーセメントモルタルの圧縮強さ(MPa)
 γ : 相関係数

Fig.4.3.7 には、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの接着強さと calumite 置換率の関係を、又、Fig.4.3.8 には、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの接着強さとポリマー結合材比の関係を示す。calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの接着強さは、Primer B を使用した場合に最も向上する。これは、ポリマーセメントモルタル中に含まれるヒドロキシル基($-OH$)の水素が、エポキシ樹脂内のエポキシ基と強力な水素結合を形成することに起因²⁾するものと考えられる。Primer B を塗布した calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの接着強さは、ポリマー結合材比 5%において最大値に達する。これは、ポリマー結合材比の増加に伴って、未硬化エポキシ樹脂の割合が増加することによって、ポリマーセメントモルタルの引張強さが低下するためと考えられる。又、無処理のもの、水湿しを施したもの及び Primer A を塗布したものの接着強さは、ポリマー結合材比の増加に伴って低下する傾向にある。一方、Primer C 及び Primer D を塗布した calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの接着強さは、ポリマー結合材比の増加に伴って増加する。これは、Primer C 及び Primer D が、ポリマーセメントモルタル中に含まれるエポキシ樹脂と反応して硬化することによって、接着力を発現するためと推測できる。又、水湿しを施した、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの接着強さは、無処理のもののそれと比較して、ほとんど変化しない。これは、ISO 標準砂の連続粒度分布に起因して、基板の組織構造がち密になることによって、水湿しの効果が薄れるためと推察される。又、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの接着強さは、下地処理法の違い及びポリマー結合材比にかかわらず、calumite 置換率の影響をほとんど受けない。Primer A 及び Primer B を塗布したものの接着強さは、JIS A 6203 の接着強さの規定値(1.0MPa 以上)を十分に満足するが、その他のプライマー処理、水湿し及び無処理のものの接着強さは、規定値をほぼ満足するか又は全く満足しない。

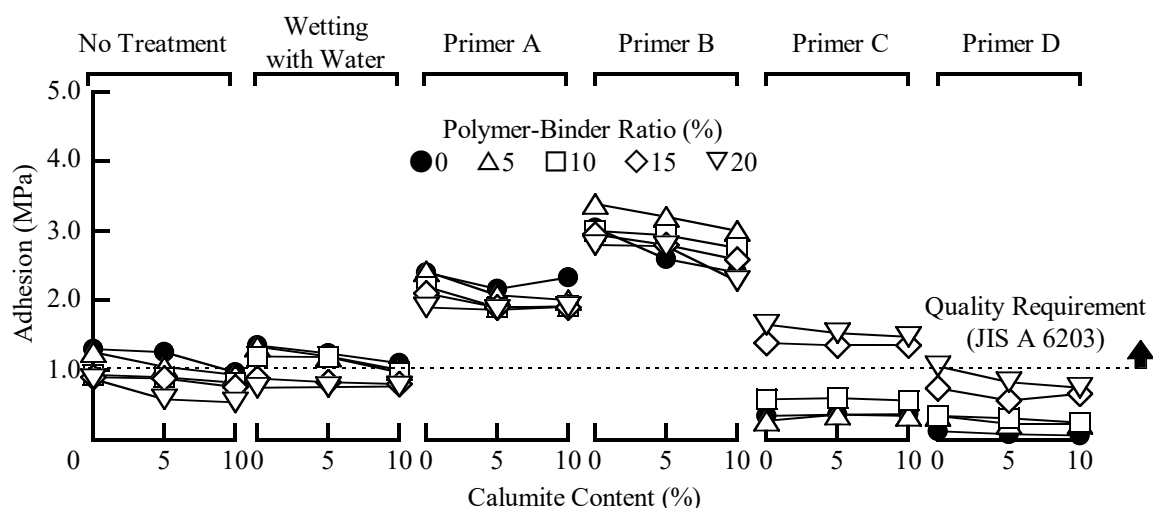


Fig.4.3.7 Calumite Content vs. Adhesion of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

Notes, Primer A : One-Part Epoxy-Based Primer.
 Primer B : Two-Part Epoxy-Based Primer.
 Primer C : Polyamide/Polyamine-Based Hardener for Primer B.
 Primer D : Polyamide/Polyamine-Based Hardener for General-Purpose Epoxy Resin.

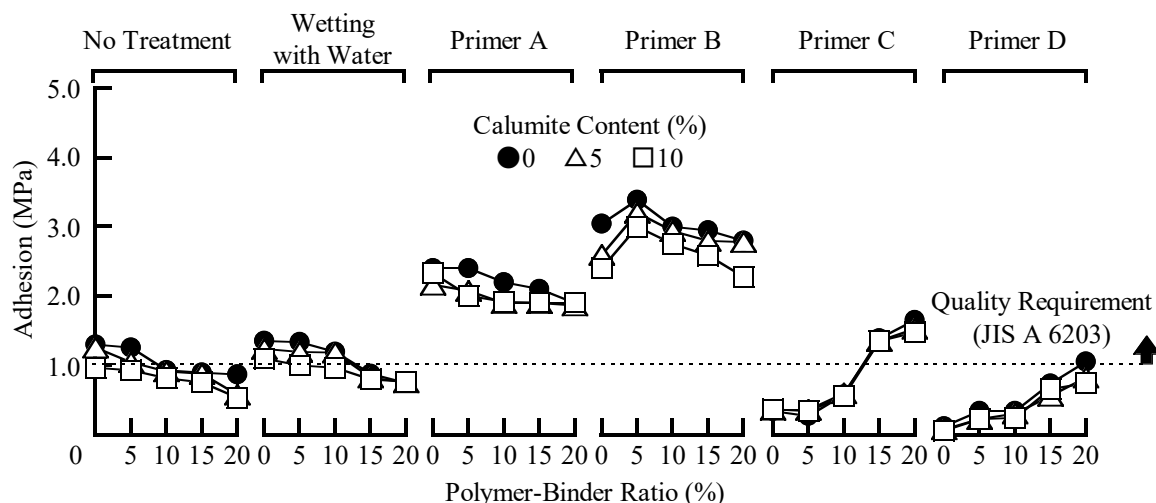


Fig.4.3.8 Polymer-Binder Ratio vs. Adhesion of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortar with Calumite.

Notes, Primer A : One-Part Epoxy-Based Primer.
 Primer B : Two-Part Epoxy-Based Primer.
 Primer C : Polyamide/Polyamine-Based Hardener for Primer B.
 Primer D : Polyamide/Polyamine-Based Hardener for General-Purpose Epoxy Resin.

Fig.4.3.9 には、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの接着試験後の破壊状況を示す。calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの破壊状況は、プライマーの種類及び 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、ポリマーセメントモルタルの凝集破壊の割合が増加する傾向にある。従って、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの引張強さは、ポリマー結合材比の増加に伴って低下することが確認できる。これは、第 2 節でも明らかにしたように、calumite が間隙の多い層状構造であるため、又、ポリマー結合材比の増加に伴って、未硬化エポキシ樹脂が増加するためと考えられる。両者の要因とも使用材料としての本質的な欠陥が現れたものと考えられるが、適切にプライマーを用いることで、その本質的な欠陥は解消され、本研究の限りでは、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの接着性の改善には、Primer A 又は Primer B の使用に効果が期待できるものとする。

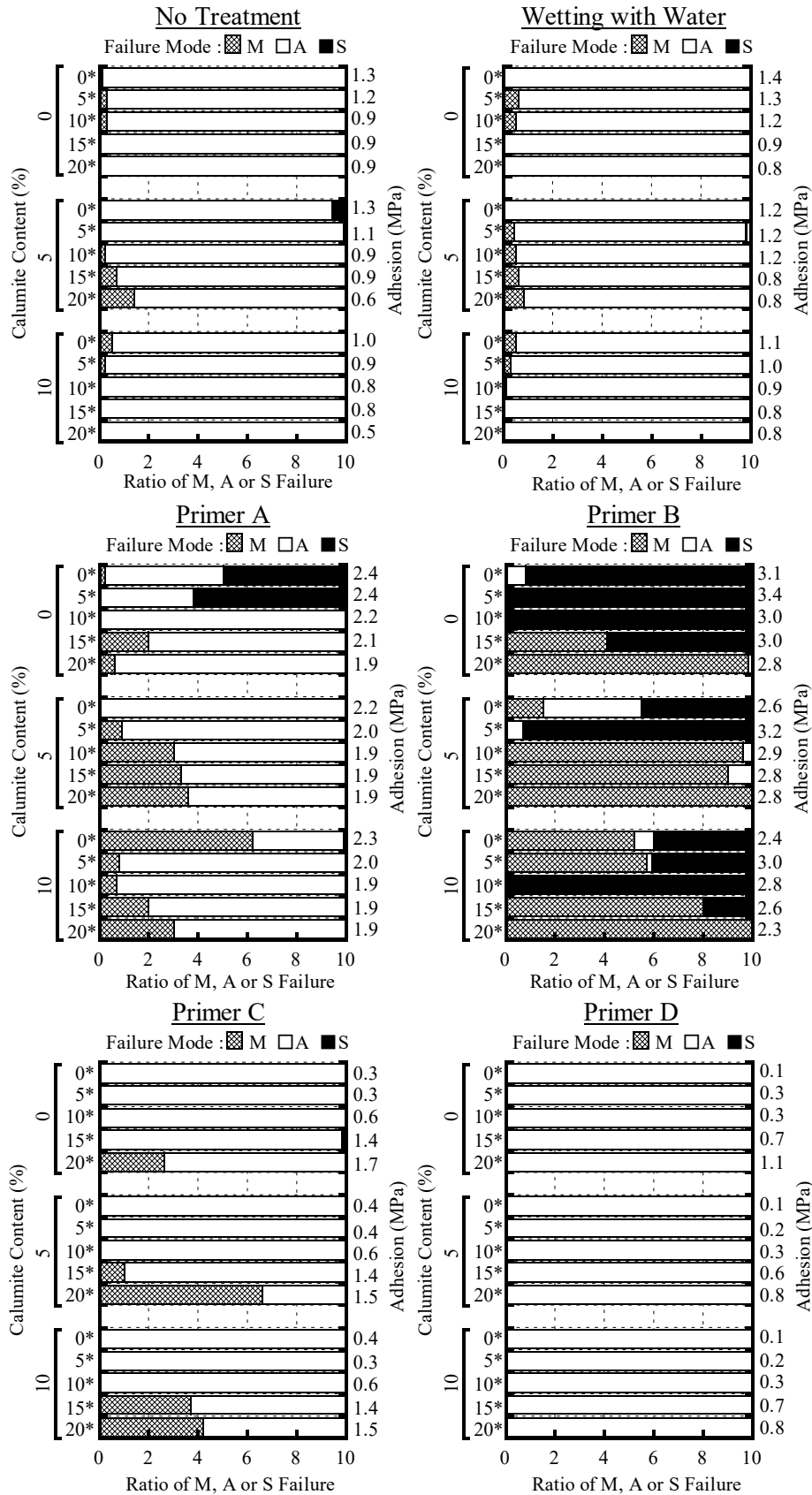


Fig.4.3.9 Failure Mode Distribution and Adhesion of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

Note, * : Polymer-Binder Ratio (%)

Fig.4.3.10 には、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの 48h 水中浸漬後の吸水率と calumite 置換率及びポリマー結合材比の関係を示す。calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの 48h 水中浸漬後の吸水率は、ポリマー結合材比にかかわらず、calumite 置換率が増加してもほとんど変化しない。又、calumite 置換率にかかわらず、その吸水率は、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 10%で最小値を与える。これは、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の末端にある接着性に関与する反応性のヒドロキシル基($-OH$)と水との強力な水素結合が形成されるため、ポリマー結合材比が増加すると多くの水分を化学吸着するものと考えられる²⁾。その吸水率は、calumite 置換率及びポリマー結合材比にかかわらず、JIS A 6203 による吸水率の規定値(10.0%以下)を満足している。

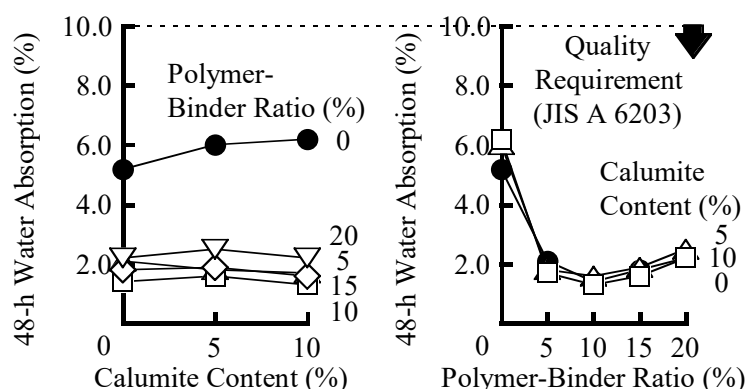


Fig.4.3.10 Calumite Content and Polymer-Binder Ratio vs. 48-h Water Absorption of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

Fig.4.3.11 には、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの透水量と calumite 置換率及びポリマー結合材比の関係を示す。calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの透水量に及ぼす calumite 置換率及びポリマー結合材比の影響は、その吸水率の場合と同様である。従って、この程度の透水量では、完全な透水現象は起こらず、毛管作用による吸水現象が支配的であると考えられる。その透水量は、calumite 置換率及びポリマー結合材比にかかわらず、JIS A 6203 による透水量の規定値(15.0g 以下)を満足している。

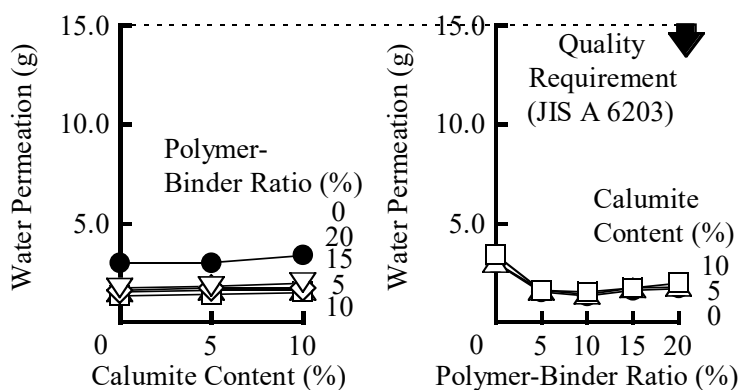


Fig.4.3.11 Calumite Content and Polymer-Binder Ratio vs. Water Permeation of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

Fig.4.3.12 には、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における長さ変化率と calumite 置換率及びポリマー結合材比の関係を示す。ポリマー結合材比にかかわらず、その長さ変化率は、calumite 置換率の増加に伴って著しく増加する。これは、Fig.4.2.4 及び Fig.4.2.5 に示したように、calumite の混和によって、その水結合材比が増加するためと考えられる。しかしながら、calumite 置換率にかかわらず、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用した混入ポリマーセメントモルタルの長さ変化率は、ポリマー結合材比の増加に伴って減少するか、又は、減少しほぼ一定になる傾向にある。これは、ポリマー結合材比の増加に伴って、未硬化エポキシ樹脂の量が増加するため³⁾、その未硬化エポキシ樹脂による保水性の向上と乾燥収縮による内部応力の緩和に基づくものと推察される。calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における長さ変化率は、ポリマー結合材比 10%の場合、JIS A 6203 の規定値(0~0.150%)をすべて満足する。

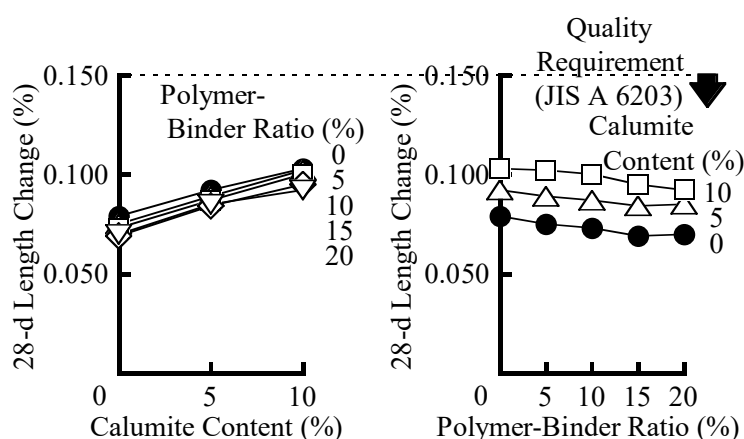


Fig.4.3.12 Calumite Content and Polymer-Binder Ratio vs. 28-d Length Change of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite, Using River Sand.

Fig.4.3.13 には、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの中性化深さと calumite 置換率及びポリマー結合材比の関係を示す。calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用した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 0 及び 5%としたものは、calumite 置換率の増加に伴って増加するが、ポリマー結合材比 10%以上では、未硬化エポキシ樹脂量の増加によって、calumite による空隙が充填されるため、calumite 置換率による影響がほとんど認められない。又、calumite 置換率にかかわらず、その中性化深さは、ポリマー結合材比の増加に伴って著しく減少し、ポリマー結合材比 10%以上では、ほとんど中性化しない。これは、硬化剤無添加エポキシ樹脂の混入によって、モルタル中に形成された、不透気性ポリマーフィルムによる二酸化炭素遮断機能によるものと考えられる⁴⁾。なお、硬化剤無添加エポキシ樹脂は、第 1 章でも述べたように、セメントの水和によって生成する水酸化物イオン(OH⁻)の触媒作用によって硬化するが、触媒作用を有する水酸化物イオンそれ自体は、化学的には変化していない。従って、水酸化物イオンの触媒作用が calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの中性化に対する抵抗性を低下させることはない。

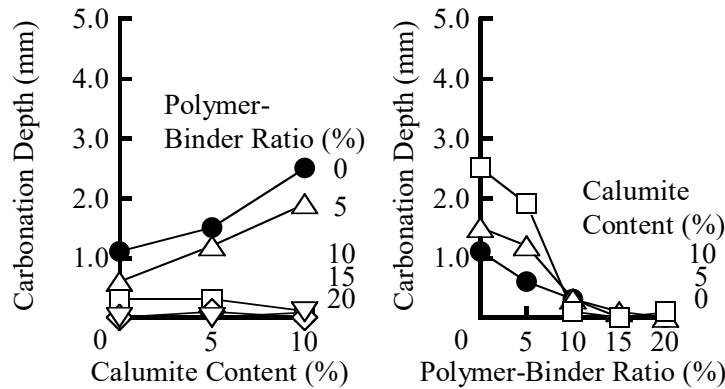


Fig.4.3.13 Calumite Content and Polymer-Binder Ratio vs. Carbonation Depth of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

Fig.4.3.14 には、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの細孔径分布を示す。calumite を含むセメントモルタルの細孔径分布は、calumite 置換率にかかわらず、細孔半径 75~140nm の範囲で細孔容積のピークが認められる。しかしながら、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの細孔径分布は、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、細孔半径の大きい方へと移行する。又、calumite を含むセメントモルタルの全細孔容積は、calumite 置換率の増加に伴って増加する。calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの全細孔容積は、calumite 置換率及びポリマー結合材比が増加してもほとんど変化しない。このような細孔径分布は、未硬化エポキシ樹脂の存在によるものと推察され、防水性や中性化に対する抵抗性に影響を及ぼしていると考えられる。

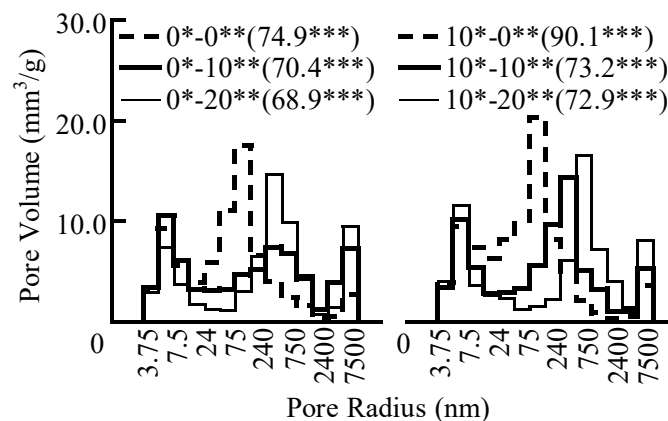


Fig.4.3.14 Pore Size Distribution of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

Notes, * : Calumite Content (%)
 ** : Polymer-Binder Ratio (%)
 *** : Total Pore Volume (mm³/g)

4.3.5 総括

以上の試験結果を総括すれば、次の通りである。

(1) calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの弾性係数は、

calumite 置換率にかかわらず，弾性係数の小さいポリマーを含むため，ポリマー結合材比の増加に伴って減少し，約 34.0~16.0GPa の範囲になる。calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの弾性係数とポリマー結合材比の間には，高い相関性が認められ，両者の関係は，次の一般式として提案できる。

$$E_{1/3} = \alpha - \beta B$$

ここに， $E_{1/3}$: ポリマーセメントモルタルの弾性係数(GPa)
 B : ポリマー結合材比(%)
 α, β : 実験定数
 γ : 相関係数(0.96~0.99)

- (2) calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの弾性係数は，calumite 置換率にかかわらず，圧縮強さの増加に伴って増加する。圧縮強さにかかわらず，その弾性係数は，calumite 置換率の増加に伴って減少する傾向にある。その弾性係数と圧縮強さの間には，高い相関性が認められ，両者の関係は，次の一般式として提案できる。

$$E_{1/3} = \alpha + \beta \sigma_c$$

ここに， $E_{1/3}$: ポリマーセメントモルタルの弾性係数(GPa)
 σ_c : ポリマーセメントモルタルの圧縮強さ(MPa)
 α, β : 実験定数
 γ : 相関係数(0.94~0.98)

- (3) 下地処理法にかかわらず，calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの接着強さは，calumite 置換率の増加に伴って減少する傾向にあるが，ポリマー結合材比の増加に伴っては，増加する場合(Primer C 及び Primer D 塗布)，減少する場合(無処理，水湿し及び Primer A 塗布)及びポリマー結合材比 5%で最大値に達する場合(Primer B 塗布)がある。calumite 置換率とポリマー結合材比にかかわらず，calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの接着強さが JIS A 6203 の規定値(1.0MPa 以上)を満足し，約 2.0MPa 以上になる下地処理法は，Primer A 又は Primer B の塗布である。
- (4) calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの 48h 水中浸漬後の吸水率は，ポリマー結合材比にかかわらず，calumite 置換率が増加してもほとんど変化しない。calumite 置換率にかかわらず，その 48h 水中浸漬後の吸水率は，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 10%で最小値を与える。又，その吸水率は，JIS A 6203 の規定値(10%以下)を満足する。
- (5) calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの透水量は，その吸水率とほぼ同様の傾向を示し，JIS A 6203 の規定値(10.0g 以下)を満足する。
- (6) calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの乾燥期間 28d における長さ変化率は，calumite 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伴って減少する傾向になる。又，その長さ変化率は，ポリマー結合材比 10%の場合，JIS

A 6203 の規定値(0～0.150%)をすべて満足する。

- (7) calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用した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 0 及び 5%としたものは、calumite 置換率の増加に伴って増加するが、ポリマー結合材比 10%以上では、calumite 置換率による影響を受けない。又、calumite 置換率にかかわらず、その中性化深さは、ポリマー結合材比の増加に伴って著しく減少し、ポリマー結合材比 10%以上では、ほとんど中性化しない。
- (8) calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの細孔径分布は、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、細孔半径の大きい方へと移行する。又、その全細孔容積は、calumite 置換率及びポリマー結合材比が増加してもほとんど変化しない。
- (9) calumite 置換率にかかわらず、ポリマー結合材比を 10%とした場合、Table 4.3.7 に示すように、JIS A 6203 の規定値(ポリマーセメント比 10%の場合)を十分満足している。硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルへの calumite の混和は、その性質を低下させるが、このような性質の低下は、calumite 置換率及びポリマー結合材比の制御によって改善され、自己防せい機能も付与できる。従って、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルは、その優れた自己防せい機能を生かして、劣化した鉄筋コンクリート構造物の補修工法用断面修復材としての利用が可能であると考ええる。

Table 4.3.7 Quality Levels of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite at Polymer-Binder Ratio of 10%.

Test Item	Quality Requirements Specified in JIS A 6203	Test Results
Flexural Strength (MPa)	8.0 min.	9.8~10.3
Compressive Strength (MPa)	24.0 min.	43.7~50.8
Adhesion (MPa)	1.0 min.	1.0~1.2
Water Absorption (%)	10.0 max.	1.3~1.6
Water Permeation (g)	15.0 max.	1.3~1.5
Length Change (%)	0 to 0.150	0.07~0.10

第 4 節 亜硝酸型ハイドロカルマイトと硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの微細ひび割れ自己修復機能

4.4.1 概 要

第 1 節でも述べたように、大濱ら^{1,2)}は、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタル中のエポキシ樹脂の硬化度が、ポリマーセメント比 20%を超えると、50%以下になることに着目し、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルを製造し、載荷時に生じた微細ひび割れに未硬化エポキシ樹脂が流出することによって自己修復できると報告している。又、

第 2 節から、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの防せい性は、そのモルタル中の塩化物イオンを(Cl⁻)を吸着し、同時にイオン交換反応によって、鉄筋の腐食抑制効果のある亜硝酸イオン(NO₂⁻)を放出するため、優れた「自己防せい機能」を付与することを明らかにしている。しかしながら、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの「自己修復機能」の検討はされていない。

本節では、多機能ポリマーセメントモルタルの開発を目的として、セメントに対する calumite の置換率を 0, 5 及び 10%, ポリマーセメント比を 0, 5, 10, 15 及び 20%として、寸法 40×40×160mm の角柱並びに寸法 Φ50×100mm の円柱に成形した、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの長手方向に、その最大圧縮荷重の 90%を載荷し、ポリマーセメントモルタル内部に強制的にひび割れを発生させ、載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの強さ性状及び吸水率から、その強さ及び防水性に及ぼす自己修復機能の検討を行う。

4.4.2 使用材料

(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、JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に規定する ISO 標準砂を使用した。Table 4.4.1 には、普通ポルトランドセメントの物理的性質及び化学成分を、又、Table 4.4.2 には、ISO 標準砂の性質を示す。

Table 4.4.1 Physical Properties and Chemical Compositions of Ordinary Portland 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	3,360	2-10	3-35	28.8	44.0	62.0
Chemical Compositions (%)						
MgO		SO ₃		Loss on Ignition		
1.5		2.2		1.7		

Table 4.4.2 Properties of ISO Standard Sand.

Size (mm)	Fineness Modulus	Bulk Density (kg/l)	Density (g/cm ³ , 20°C)	Moisture Content (%)
0.08~2.00	2.93-3.14	1.76	2.64	0.20

(2) 防せい性混和材

防せい性混和材としては、calumite [3CaO₂·Al₂O₃·Ca(NO₂)₂·nH₂O](n=11~12)を使用した。Table 4.4.3 には、calumite の性質を示す。

Table 4.4.3 Properties of Calumite.

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

(3) ポリマー混和剤

ポリマー混和剤としては、液状レジンであるビスフェノール A 型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名：エピコート 828、以下、エポキシ樹脂と略称)を使用した。なお、エポキシ樹脂は、硬化剤を添加せずに使用した。Table 4.4.4 には、エポキシ樹脂の性質を、又、Fig.4.4.1 には、その構造式を示す。

Table 4.4.4 Properties of Epoxy Resin.

Epoxide Equivalent	Molecular Weight	Density (g/cm ³ , 20 °C)	Viscosity (mPa·s, 20 °C)
186	380	1.16	38,000

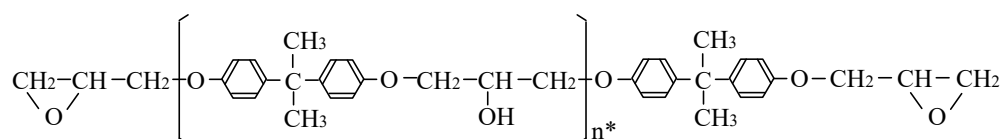


Fig.4.4.1 Constitutional Formula of Diglycidyl Ether of Bisphenol A (Epoxy Resin).

Note,* : Average degree of polymerization (n=0.1~0.2).

4.4.3 試験方法

(1) 結合材の調製

結合材は、セメントに対する calumite 置換率を 0, 5 及び 10%(質量分率)とし、セメントと calumite を混合して調製した。

(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、Table 4.4.5 に示す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 $40 \times 40 \times 160$ mm(角柱)、又は、寸法 $\Phi 50 \times 100$ mm(円柱)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(湿乾組合せ養生)を行って供試体を作製した。

(3) 最大圧縮荷重の設定

湿乾組合せ養生後の供試体について、その長手方向における圧縮強さ試験を荷重速度 200N/s で行い、最大圧縮荷重を測定した。又、測定した最大圧縮荷重のばらつきを考慮して、その標準偏差の 3 倍量を減じて、各供試体の最大圧縮荷重を設定した。

(4) 供試体の載荷及び載荷後の養生方法

湿乾組合せ養生後の供試体の長手方向に、その最大圧縮荷重の 90%を荷重速度 200N/s で載荷した後、乾燥養生を 0 及び 28d 継続した。又、載荷を行っていない供試体についても、乾燥養生を 0 及び 28d 継続した。

(5) 曲げ及び圧縮強さ試験

JIS A 1171 に従って、Fig.4.4.2 及び Fig.4.4.3 のように、乾燥養生を 0 及び 28d 継続した供試体の曲げ及び圧縮強さ試験を行った。

Table 4.4.5 Mix Proportions of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

Cement : Calumite (by mass)	Binder : Sand (by mass)	Polymer- Binder Ratio (%)	Water- Binder Ratio (%)	Air Content (%)	Flow
100 : 0	1 : 3	0	47.0	4.4	167
		5	48.0	4.3	170
		10	48.0	4.2	168
		15	48.0	3.9	165
		20	49.0	3.6	165
0		49.0	4.7	175	
5		49.0	4.5	169	
10		49.0	4.4	165	
15		51.0	4.3	171	
20		51.0	4.0	167	
90 : 10		0	50.0	4.8	170
		5	50.0	4.6	170
		10	51.0	4.5	170
		15	52.0	4.4	168
		20	53.0	4.1	168

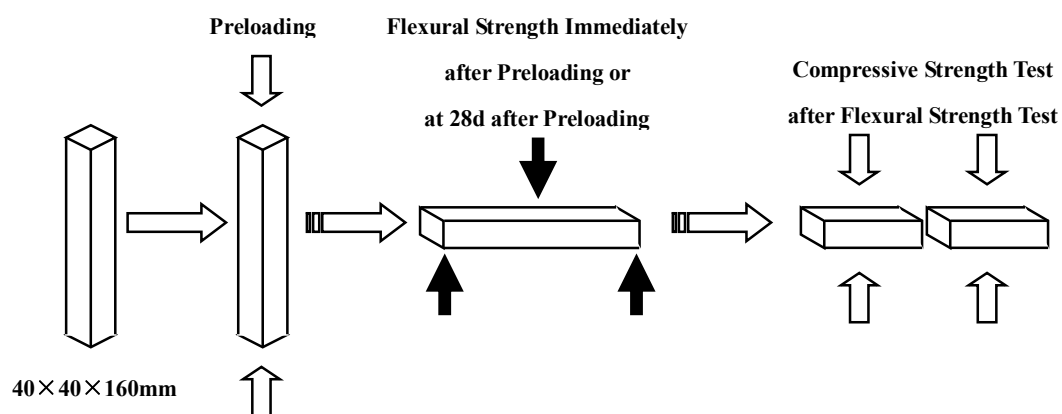


Fig.4.4.2 Preloading Method for Beam Specimens.

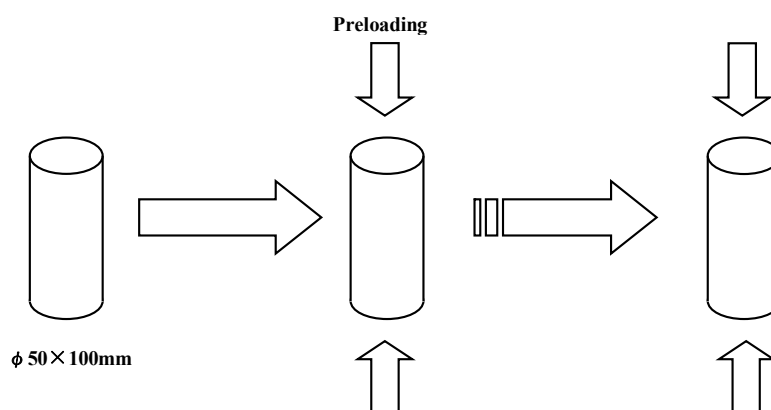


Fig.4.4.3 Preloading Method for Cylindrical Specimen

(6) 吸水率試験

JIS A 1171 に従って、20℃ の静水中に供試体を浸漬し、水中浸漬時間 0, 1, 3, 5, 7, 9, 12, 24 及び 48h において、供試体の質量を測定し、次式によって吸水率を求めた。

$$\text{吸水率(\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

ここに、 W_0 : 水中浸漬前の供試体の質量 (g)
 W_1 : 水中浸漬後の供試体の質量 (g)

4.4.4 試験結果及び考察

(1) 角柱による自己修復機能の検証

Fig.4.4.4 には、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの曲げ強さと calumite 置換率の関係を、又、Fig.4.4.5 には、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの曲げ強さとポリマー結合材比の関係を示す。載荷直後のポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、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増加し、ポリマー結合材比 5% で最大値に達する。載荷後 28d 乾燥養生を行ったポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、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増加し、ポリマー結合材比 10% で最大値に達する。又、載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの曲げ強さは、ポリマー結合材比にかかわらず、calumite 置換率が増加すると減少する傾向にある。ポリマー結合材比と calumite 置換率にかかわらず、載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの曲げ強さは、載荷直後のもののそれよりも大きく、曲げ強さの回復が確認できる。

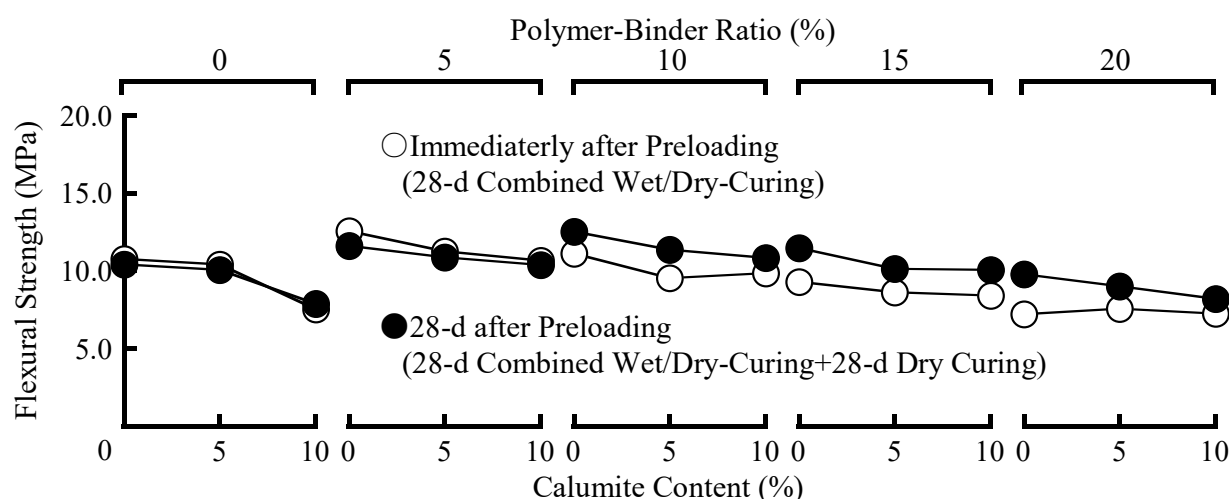


Fig.4.4.4 Calumite Content vs. Flexural Strength of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

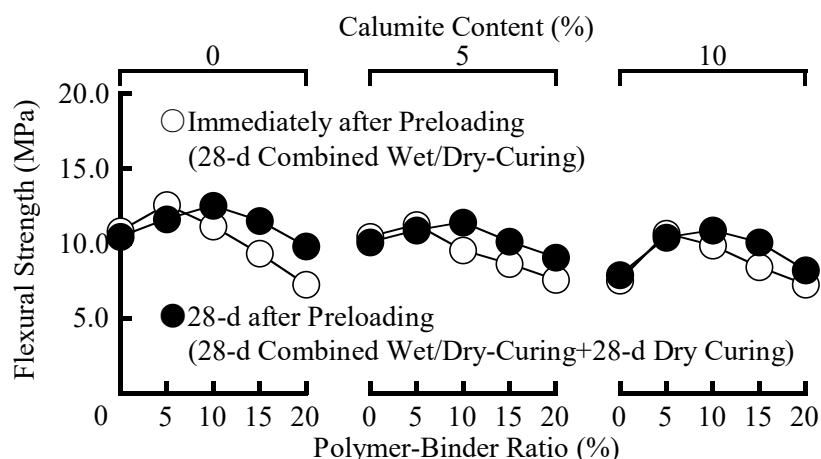


Fig.4.4.5 Polymer-Binder Ratio vs. Flexural Strength of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

Fig.4.4.6 には, calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの圧縮強さと calumite 置換率の関係を, 又, Fig.4.4.7 には, calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの圧縮強さとポリマー結合材比の関係を示す。載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行った calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの圧縮強さは, ポリマー結合材比及び calumite 置換率の増加に伴って減少するものの, calumite 置換率 5 及び 10%の圧縮強さに大きな差異は認められない。ポリマー結合材比及び calumite 置換率にかかわらず, 載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの圧縮強さは, 載荷直後のもののそれよりもわずかに大きく, 圧縮強さの回復が認められる。

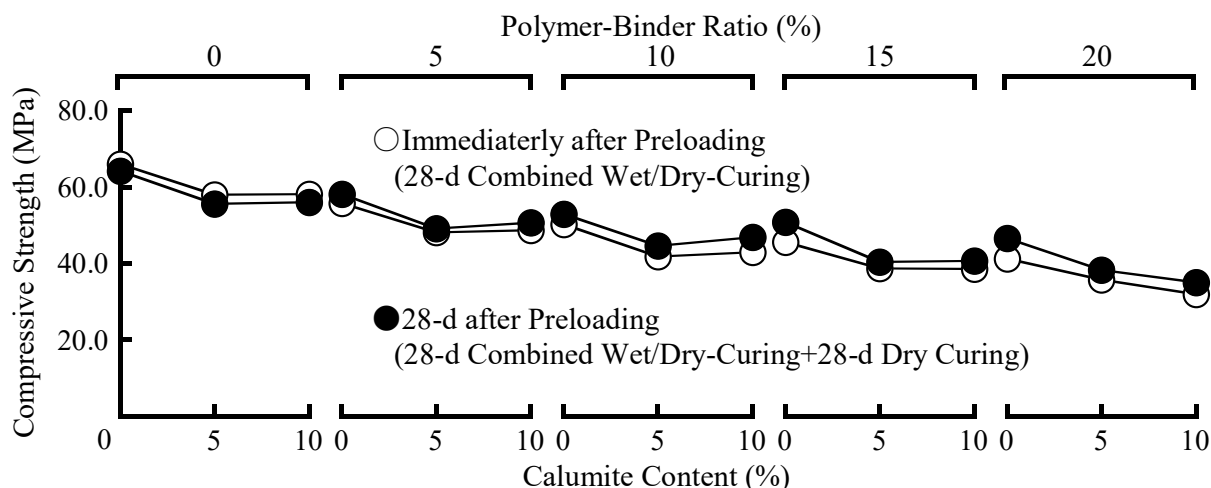


Fig.4.4.6 Calumite Content vs. Compressive Strength of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

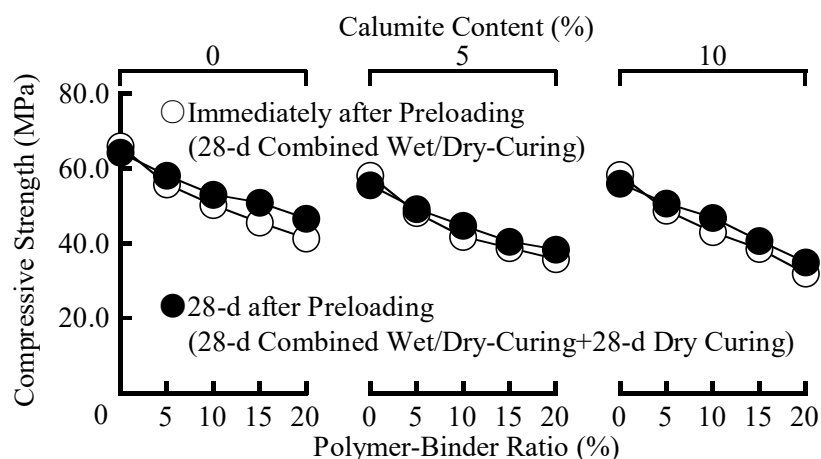


Fig.4.4.7 Polymer-Binder Ratio vs. Compressive Strength of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

Fig.4.4.8 には, calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの 48h 水中浸漬後の吸水率と calumite 置換率の関係を, 又, Fig.4.4.9 には, calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの 48h 水中浸漬後の吸水率とポリマー結合材比の関係を示す。載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行った, calumite 置換率 0 及び 5% の calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用した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するが, calumite 置換率 10% の calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用した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 0 から 5% にかけて著しく減少するものの, ポリマー結合材比 5% 以上ではほぼ一定になる傾向にある。載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行った, calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの 48h 吸水率は, calumite 置換率 5% で最大値に達する傾向にある。載荷直後及び載荷 28d 乾燥養生を行ったものの吸水率は, ほとんど差異がなく, 防水性の回復が明らかである。

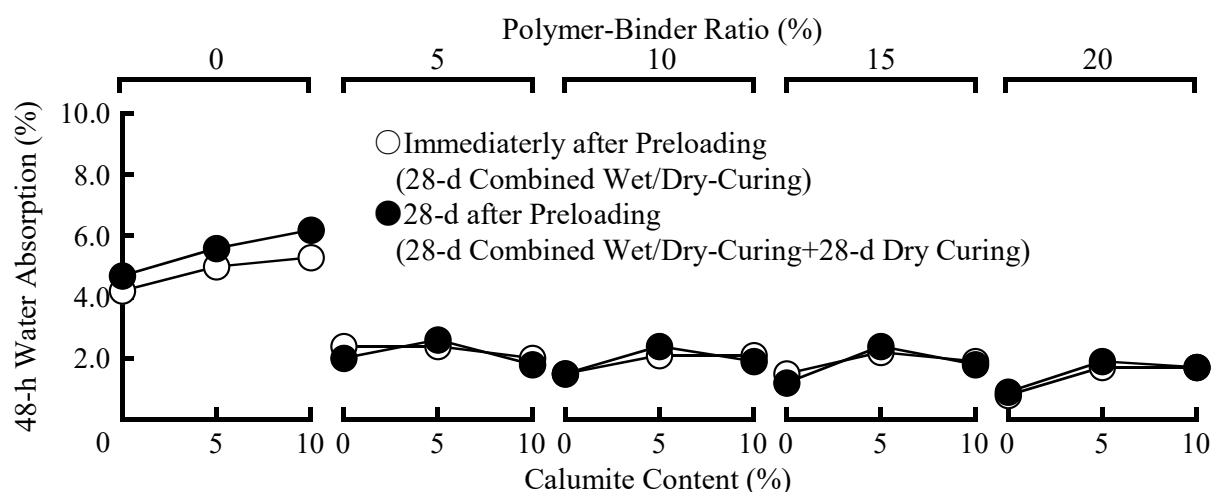


Fig.4.4.8 Calumite Content vs. 48-h Water Absorption of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

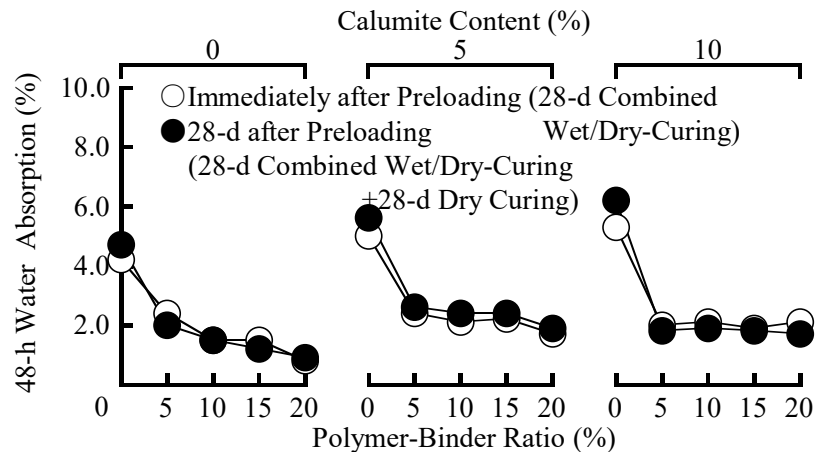


Fig.4.4.9 Polymer-Binder Ratio vs. 48-h Water Absorption of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

(2) 円柱による自己修復機能の検証

Fig.4.4.10 には、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの圧縮強さと calumite 置換率の関係を、又、Fig.4.4.11 には、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの圧縮強さとポリマー結合材比の関係を示す。載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行ったポリマーセメントモルタルの圧縮強さは、ポリマー結合材比及び calumite 置換率の増加に従って減少するものの、載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの圧縮強さは、載荷直後のもののそれよりもわずかに大きく、圧縮強さの回復が認められる。

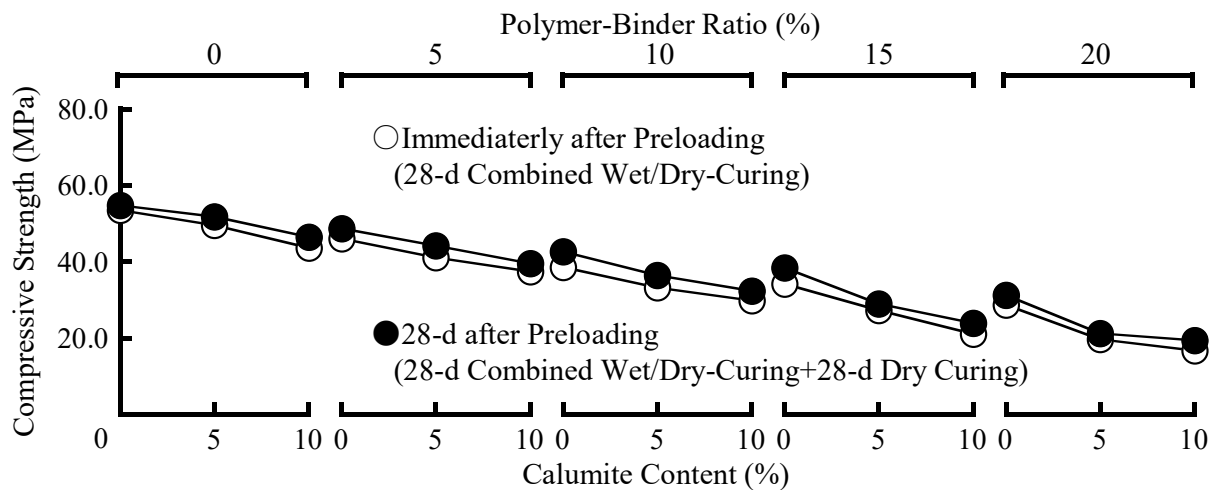


Fig.4.4.10 Calumite Content vs. Compressive Strength of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

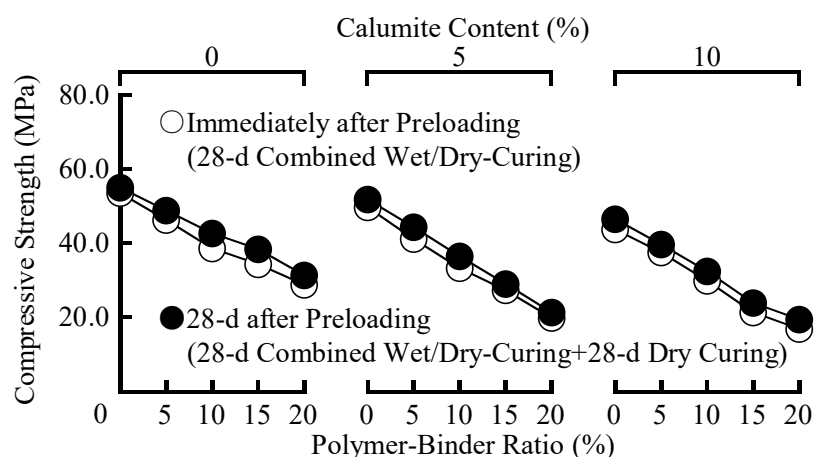


Fig.4.4.11 Polymer-Binder Ratio vs. Compressive Strength of Hardener-Free Epoxy-Modified Mortars with Calumite.

(3) 今後における自己修復機能の検証

本研究では、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの自己修復機能の検証を行うために、Y. Ohama らが行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの自己修復機能を確認するための試験方法を適用²⁾した。その結果、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの強さは、あらかじめ微細ひび割れを発生させても、その後に一定期間の養生をおくことで、微細ひび割れ部に未硬化エポキシ樹脂が充填され、強さの回復が確認された。しかしながら、鉄筋コンクリート構造物で使用した場合を想定して、今後も calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの自己修復機能の検証を行う実験は必要であると考え。従って、①calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタル中に鉄筋を入れ、梁部材を作製し、曲げ強さの回復を確認する、②calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタル中の微細ひび割れ部における未硬化エポキシ樹脂の挙動を走査型電子顕微鏡で確認するなど、様々な要因を想定した自己修復機能の検証は、今後行う予定である。

4.4.5 総括

以上の試験結果を総括すれば、次の通りである。

(1) 角柱による自己修復機能の検証

- (i) calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行ったものの曲げ強さは、ポリマー結合材比の増加に従って増加し、ポリマー結合材比 5%又は 10%で最大値に達するが、calumite 置換率の増加に伴って減少する傾向にある。一方、その圧縮強さは、ポリマー結合材比及び calumite 置換率の増加に伴って減少する傾向にある。
- (ii) 載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行った calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用した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急激に減少するが、calumite 置換率 5%で最大値に達する傾向にある。
- (iii) 載荷後 28d 乾燥養生を行った calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメ

ントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、載荷直後のもののそれよりも大きく、又、その吸水率は、載荷直後のもののそれと大差がない。従って、載荷後 28d 乾燥養生を行うことによる強さ及び防水性の回復が明らかである。

(2) 円柱による自己修復機能の検証

- (i) 載荷直後及び載荷後 28d 乾燥養生を行った calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの圧縮強さは、ポリマー結合材比及び calumite 置換率の増加に従って減少する。
- (ii) 載荷後 28d 乾燥養生を行った calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの圧縮強さは、載荷直後のもののそれよりも大きく、圧縮強さの回復が明らかである。このような円柱による圧縮強さの回復の傾向は、前項の角柱の場合とほぼ同様である。

第 5 節 結 語

本章で行った研究範囲で得られた結果を要約すると、次の通りである。

(1) 亜硝酸型ハイドロカルマイトと硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの基礎的性質（第 2 節）

- (a) 細骨材の種類にかかわらず、calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂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 の混入による水結合材比の増加に起因して、calumite 置換率の増加に伴って緩やかに減少する。ISO 標準砂及び川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、ポリマー結合材比 10%の場合、JIS A 6203 の規定値を満足する。
- (b) 細骨材の種類にかかわらず、calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂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、calumite 置換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。しかしながら、calumite 置換率の増加に伴って、その強さは低下するため、その置換率 5 及び 10%が推奨される。
- (c) ISO 標準砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの性質と calumite 置換率及びポリマー結合材比の関係は、川砂を用いたもののそれらと類似している。従って、本研究結果に基づいて、川砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの実用化が可能となる。

(2) 亜硝酸型ハイドロカルマイトと硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの補修材料としての品質（第 3 節）

- (a) calumite 置換率にかかわらず、ポリマー結合材比を 10%とした場合、JIS A 6203 の規定値(ポリマーセメント比 10%の場合)を十分満足している。第 3 章と同様に、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルへの calumite の混和は、その性質を低下させるが、このような性質の低下は、calumite 置換率及びポリマー結合材比の制御によって改善され、「自己防せい機能」も付与できる。従って、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルは、その優れた「自己防せい機能」を生かして、劣化した鉄筋コン

クリート構造物の補修工法用断面修復材としての利用が可能であると考える。

(3) 亜硝酸型ハイドロカルマイトと硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの微細ひび割れ自己修復機能（第4節）

- (a) 載荷後 28d 乾燥養生を行った calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、載荷直後のもののそれよりも大きく、又、その吸水率は、載荷直後のもののそれと大差がない。従って、載荷後 28d 乾燥養生を行うことによる強さ及び防水性の回復が明らかである。

参考文献

第 1 節

- 1) 日本建築学会編,「コンクリート・ポリマー複合体の施工指針・同解説」,日本建築学会,東京, June 2011, pp.76-83.
- 2) 大濱嘉彦, 出村克宣, 内川 浩,「硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメント系におけるエポキシ樹脂とセメント水和物の相互作用」,セメント・コンクリート論文集, No.49, Dec.1995, pp.252-257.
- 3) Y. Ohama, K. Demura and T. Katsuhata, “Investigation of Microcracks Self-Repair Function of Polymer-Modified Mortars Using Epoxy Resins without Hardeners”, Proceedings of Tenth International Congress on Polymers in Concrete, The University of Texas at Austin, Austin, Texas, May 2001 (CD-ROM).
- 4) 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報告集, Vol.24, No.1, 2002, pp.1713-1718.
- 5) 宮本勇一, 大濱嘉彦, 立松英信,「亜硝酸型ハイドロカルマイトを含むポリマーセメントモルタルの性質」,材料, Vol.53, No.10, Aug.2004, pp.1097-1102.

第 2 節

- 1) 日本コンクリート工学協会,「セメント系材料の自己修復性の評価とその利用法研究専門委員会報告書」,日本コンクリート工学協会,東京, Mar.2009, 179p.
- 2) ibid., pp.5-10.
- 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報告集, Vol.24, No.1, 2002, pp.1713-1718.

第 3 節

- 1) 大濱嘉彦, 飯塚 泉, 池谷純一, 小川晴果, 叶 健児, 小宮山正, 永井香織, 堀田忠義, 松林裕二, 山田康史,「よくわかるポリマーセメントコンクリート／ポリマーコンクリートの基本と応用」,建築技術, 東京, July 2007, pp.81-85.
- 2) 垣内 弘編著,「新エポキシ樹脂」,昭晃堂,東京, May 1985, pp.17-18.
- 3) 大濱嘉彦, 出村克宣,「ポリマーセメントモルタルの中性化に対する抵抗性」,コンクリート工学年次論文報告集, Vol.9, No.1, 1987, pp.531-536.
- 4) 趙 榮國, 大濱嘉彦, 出村克宣,「硬化剤を含まないエポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの性質」,コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No.1, June 1994, pp.371-376.

第 4 節

- 1) 出村克宣, 大濱嘉彦, 渡邊宗幸, 「硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルのひび割れの自己修復機能」, 日本建築学会東北支部研究報告集, No.62, June 1999, pp.387-390.
- 2) Y. Ohama, K. Demura and T. Katsuhata, “Investigation of Microcracks Self-Repair Function of Polymer-Modified Mortars Using Epoxy Resins without Hardeners”, Proceedings of the Tenth International Congress on Polymers in Concrete, The University of Texas at Austin, Austin, Texas, May 2001 (CD-ROM).

第5章 結 論

近年、建設技術の著しい発展と鉄筋コンクリート構造物の複合的要因による早期劣化の社会問題化に伴って、ポリマーセメントモルタル及びコンクリートに要求される性能も多様化の傾向にあり、その高性能化及び多機能化が強く要求されている。

本論文では、高性能・多機能ポリマーセメントモルタル及びコンクリートの開発を目的として、それらの製造と性能に関する実験的研究を行っている。

本論文で得られた結果を各章ごとに要約して以下に述べ、本論文の結論とする。

(1) 硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタル及びコンクリートへの促進養生の適用による高強度化（第2章）

- a) 湿乾組合せ及び蒸気養生を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、それぞれポリマーセメント比 10%と 5%で最大値に達するが、その圧縮強さは、ポリマーセメント比の増加に伴って著しく減少する。一方、(蒸気+加熱)養生を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強さは、ポリマーセメント比の増加に伴って増加する。
- b) (蒸気+加熱)養生を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの高い強さ発現を、エポキシ樹脂の硬化度及び微細構造の観察によって明らかにし、その強さは、(蒸気+加熱)養生の適用によって、ポリマーセメント比 20%においては、湿乾組合せ及び蒸気養生を行ったものの約 2～3 倍の曲げ及び圧縮強さを発現する。
- c) 湿乾組合せ及び蒸気養生後、長期乾燥養生を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの曲げ強さは、初期養生後の乾燥養生期間及び初期養生条件にかかわらず、ポリマーセメント比の増加に伴って増加し、ポリマーセメント比は 10%で最大値に達する。湿乾組合せ養生後に、長期乾燥養生を行ったものの圧縮強さは、初期養生後の乾燥養生期間にかかわらず、ポリマーセメント比の増加に伴って減少するが、蒸気養生を行ったもののそれは、初期養生後の乾燥養生期間にかかわらず、ポリマーセメント比の増加に伴って増加し、ポリマーセメント比 5 又は 10%で最大値に達する。一方、湿乾組合せ及び蒸気養生後に、長期乾燥養生を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタル中のエポキシ樹脂の硬化度は、ポリマーセメント比及び初期養生条件にかかわらず、初期養生後の乾燥養生期間の経過に伴って増加する。
- d) 湿乾組合せ、蒸気及び(蒸気+加熱)養生においても、SBR 混入ポリマーセメントモルタルへの硬化剤無添加エポキシ樹脂混入の有無によって、その曲げ及び圧縮強さに大きな差異は認められない。しかしながら、(90℃ 蒸気+100℃ 加熱)養生及び(90℃ 蒸気+120℃ 加熱)養生では、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入のものの曲げ強さの発現が無混入のものよりも優れ、その高い曲げ強さ発現は、主に、SBR と硬化剤無添加エポキシ樹脂の併用による骨材間隙の組織構造の改善に基づき、セメントマトリックスと細骨材間の接着性が著しく改善したためと考えられる。又、SBR と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルのために、次の促進養生が推奨され、その曲げ及び圧縮強さは、ポリマーセメント比 15%以上において、普通セメントモルタルの約 3 倍以上となる。

(i) 曲げ強さの発現に注目する場合

1d 湿空[20°C, 90%(RH)]+1d 蒸気(90°C)+ 1d 加熱(120°C)養生

(ii) 圧縮強さの発現に注目する場合

1d 湿空[20°C, 90%(RH)]+1d 蒸気(90°C)+ 1d 加熱(100°C)養生

- e) 蒸気養生を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの引張及び圧縮強度は、ポリマーセメント比の増加に伴って減少する。しかし、一部の例外を除いては、蒸気養生後に加熱養生を行うことによって、加熱養生温度及び時間にかかわらず、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの引張及び圧縮強度は、著しく改善され、ポリマーセメント比の増加に伴って増加する。(蒸気+加熱)養生を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの引張及び圧縮強度は、加熱養生温度にかかわらず、加熱養生時間が長くなるに従って増加する。(蒸気+72h 加熱)養生を行った硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートの引張及び圧縮強度は、ポリマーセメント比にかかわらず、加熱養生温度の上昇に伴って増加し、加熱養生温度 100°C で最大値に達する。又、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントコンクリートのために、次の促進養生が推奨され、その場合のポリマーセメント比 20%における引張及び圧縮強度は、普通セメントコンクリート(ポリマー未混入)のそれらの約 2 倍以上となる。

1d 湿空[20°C, 90%(RH)]+1d 蒸気(90°C)+72h 加熱(100°C)養生

以上のことから、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタル及びコンクリートに促進養生を適用することによって、従来のセメントモルタル及びコンクリートと比較して、短期間での高強度化及び高耐久性化が期待でき、オートクレーブ養生よりも省エネルギー的であるため、薄肉プレキャスト製品用などの高性能ポリマーセメントモルタル及びコンクリートの開発が可能であると考ええる。

(2) 亜硝酸型ハイドロカルマイトを混入したポリマーセメントモルタルの多機能化

(自己防せい機能の付与—インテリジェント化) (第 3 章)

- a) calumite と一般的なポリマー混和剤を併用したポリマーセメントモルタルは、calumite の混入によって、ポリマーの種類にかかわらず、ポリマーセメントモルタル中の塩化物イオン(Cl^-)を吸着し、同時にイオン交換反応によって、鉄筋腐食抑制効果のある亜硝酸イオン(NO_2^-)を放出することによる、「自己防せい機能」を有することを明らかにしている。又、calumite 置換率の増加によって、若干ポリマーセメントモルタルとしての品質は低下するものの、JIS A 6203(セメント混和用ポリマーディスパーション及び再乳化形粉末樹脂)に規定される、ポリマーセメントモルタルとしての品質(曲げ強さ、圧縮強さ、接着強さ、吸水率及び長さ変化率)を満足している。従って、通常のポリマーセメントモルタルの品質を持ち、優れた「自己防せい機能」を有する断面修復材などの開発につながるものと考ええる。
- b) 再乳化形粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルは、消泡剤及び収縮低減剤を使用しないために、空気量及び長さ変化率が増加するものの、一般的なポリマーセメント

モルタルと遜色なく、JIS A 6203 に規定される、ポリマーセメントモルタルとしての品質(曲げ強さ、圧縮強さ、接着強さ、吸水率及び長さ変化率)を満足している。従って、その優れた「自己防せい機能」を生かして、劣化した鉄筋コンクリート構造物のための一材型既調合断面修復材用多機能ポリマーセメントモルタルとしての利用が可能であると考えられる。

- c) calumite と一般的なポリマー混和剤を併用したポリマーセメントモルタル及び再乳化形粉末樹脂と calumite を併用したポリマーセメントモルタルを製造する場合、以下の調合が推奨される。

セメント : ISO 標準砂 : Calumite : ポリマー混和剤の全固形分 = 0.95 : 3 : 0.05 : 0.1(質量比)
(calumite 置換率 5%, 且つ、ポリマー結合材比 10%)

(3) 亜硝酸型ハイドロカルマイトと硬化剤無添加エポキシ樹脂の併用によるポリマーセメントモルタルの高性能化・多機能化（自己防せい機能／自己修復機能の付与—インテリジェント化） (第 4 章)

- a) 第 3 章と同様に、硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルへの calumite の混和は、その強さや防水性を若干低下させ、又、その乾燥収縮の増加をもたらすものの、優れた「自己防せい機能」を付与することができる。優れた「自己塩化物イオン吸着能力」以外の不利な性質は、圧縮強さ及び接着強さを除いて、ポリマー結合材比の増加に伴って大幅に改善される。又、JIS A 6203 に規定される、ポリマーセメントモルタルとしての品質(曲げ強さ、圧縮強さ、接着強さ、吸水率及び長さ変化率)を満足している。
- b) calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルにあらかじめ圧縮荷重を載荷して、強制的に微細ひび割れを発生させた載荷直後及び載荷後養生を行ったものの圧縮強さ及び防水性は、載荷直後よりも載荷後養生を行ったものの方が、圧縮強さや防水性が回復するため、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルには、「自己修復機能」を有しているものと考えられる。又、硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルに calumite を混入しても、「自己修復機能」に及ぼす負の要因は認められない。
- c) ISO 標準砂を用いた calumite を含む硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタルの性質と calumite 置換率及びポリマー結合材比の関係は、川砂を用いたもののそれらと類似している。従って、本研究結果に基づいて、川砂を用いた calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルを製造することによって、普通セメントモルタルの性質よりも格段に優れ、又、「自己防せい機能」及び「自己修復機能」を有する高性能・多機能ポリマーセメントモルタルの開発が可能であると考えられる。又、calumite と硬化剤無添加エポキシ樹脂を併用したポリマーセメントモルタルを製造する場合、以下の調合が推奨される。

セメント : ISO 標準砂 : Calumite : 硬化剤無添加エポキシ樹脂 = 0.95 : 3 : 0.05 : 0.05(質量比)
(calumite 置換率 5%, 且つ、ポリマー結合材比 5%)

謝 辞

本論文は、平成 16 年から 8 年間にかけて実施した研究の成果を取りまとめたものであります。

本論文を取りまとめるに当たりましては、論文審査の主査を務めて頂いた広島大学大学院工学研究科 教授 大久保 孝昭博士には、終始詳細なご指導、並びに、厚意あるご教示を賜り、ここに心から深く感謝の意を表します。又、論文審査の副査を務めて頂いた広島大学大学院工学研究科 教授 大崎 純博士、同 教授 河合 研至博士、同 准教授 近藤 一夫博士、並びに、同 准教授 半井 健一郎博士には、厚意あるご助言を賜り、深く感謝の意を表します。

大久保教授との出会い、並びに、本論文をまとめる機会を与えて下さるとともに、本論文の完成までの間、なにかとご指導、激励を頂きました、日本大学名誉教授 大瀨 嘉彦博士には、日本大学工学部建築学科卒業研究生時代から、多くのご助言とご協力を賜り、心から深く感謝の意を表します。

硬化剤無添加エポキシ樹脂混入ポリマーセメントモルタル中のエポキシ樹脂の赤外吸収スペクトルを測定して頂き、厚意あるご助言を賜った、関西大学化学生命工学部化学・物質工学科教授 越智 光一博士、並びに、防せい性混和材を提供され、好意あるご助言を頂いた、株式会社ジェイアール総研エンジニアリング 代表取締役 立松 英信博士に深く感謝の意を表します。

元日本大学大学院工学研究科博士前期課程大学院生 宮本 勇一氏（現在、株式会社竹中工務店）には、多くのご助言とご協力を頂き、深く感謝の意を表します。本論文の実験に協力して頂いた、日本大学工学部建築学科建築化学研究室平成 16 年度卒業研究生、並びに、同平成 17 年度卒業研究生に心からお礼申し上げます。

又、本論文中に参考にさせて頂いた数多くの貴重な文献の著者に謹んで感謝の意を表します。

これまで、本論文をまとめる過程において、経済的及び精神的に多大なご支援を賜り、常に暖かく見守って頂いた、父 英一、亡き母 玲子、弟 優作、弟 英樹、祖父 英典、祖母 富久子、並びに、親戚の方々に対して心から深くお礼申し上げます。

最後に、本論文をまとめる間、家庭を顧みなかったにもかかわらず、精神的に支えてくれた妻 裕子に、本論文を捧げます。

平成 24 年 9 月

太田 将弘