

# 論文 混和材料を混合したポリマーセメントモルタルの性能に関する研究

高 建明<sup>\*1</sup>・森野奎二<sup>\*2</sup>・岩月栄治<sup>\*3</sup>

**要旨:** 本研究はポリアクリル酸エステルエマルション(以下ポリマーと略記)、シリカフューム及びフライアッシュを混入したモルタルの曲げ強度、圧縮強度、骨材とセメントペーストの界面微小硬度、塩化物イオンの浸透抵抗性の測定及びポリマーとCa(OH)<sub>2</sub>の赤外線分析を行ったものである。その結果、ポリマーの充填効果と減水効果及びポリマーとCa(OH)<sub>2</sub>の反応が認められた。また、シリカフュームとフライアッシュのポゾラン反応や微細粒子充填効果も認められた。さらにモルタルの細孔量の減少、密実性の増加、界面領域の最低微小硬度の増加及び塩化物イオン拡散係数の減少などが明らかとなった。

**キーワード:** ポリマー、混和材料、曲げ強度、拡散係数、微小硬度

## 1. はじめに

ポリマーセメントモルタルは普通セメントモルタルに比較し、曲げ強度と引張強度および伸び能力が大きく、不透水性であり、鉄筋への付着力が大きい。そのため、ポリマーセメントモルタルは各種防食ライニングやコンクリート構造物の補修材や床材として広く用いられている[1]。近年、ポリマーセメントモルタルに関する強度特性、耐食性、細孔構造などの研究が行われている[2]。しかしながら、ポリマーセメントモルタルにシリカフュームやフライアッシュを混和した報告はあまり見られない。そこで、本研究では、比表面積23.2m<sup>2</sup>/g程度のシリカフュームや比表面積7240cm<sup>2</sup>/g程度のフライアッシュを混和したポリマー(PAE)セメントモルタルの性能を解明することを目的とした。実験では、主として材齢28日におけるモルタルの曲げ強度、圧縮強度の測定を行うとともに、モルタルの塩化物イオン浸透抵抗性の測定、骨材とセメントペーストの界面微小硬度の測定などを行った。また、赤外線分析によりセメントの水和反応で生成した遊離Ca(OH)<sub>2</sub>とポリマーとの反応についても検討した。

## 2. 実験概要

### 2. 1 使用材料およびポリマーセメントモルタルの配合

セメントには普通ポルトランドセメント、セメント混和用ポリマーとしてはポリアクリル酸エステル(PAE)エマルション、混和材料としてはシリカフューム(SF)およびフライアッシュ(FA)、標準砂、高性能減水剤を用いた。セメントおよび混和材料の物理的性質及び化学成分を表-1に示す。表-2にポリマーセメントモルタルの配合を示す。ポリマーセメントモルタルの配合においては、普通ポルトランドセメントの一部をシリカフュームやフライアッシュで置換した。シリカフュームの置換率は5%、10%及び15%，フライアッシュの置換率は20%、30%及び40%である。混和材料を混入したモルタルの流動性を高性能減水剤で調整し、それぞれ同じフロー値(130±5, 中國規格)とした。なお、本研究では、セメント、シリカフューム及びフライア

\*1 中国東南大学助教授 土木工学科 工修(正会員)

\*2 愛知工業大学教授 工学部土木工学科、理博(正会員)

\*3 愛知工業大学助手 工学部土木工学科、工修(正会員)

ッシュの混合物を結合材としている。

## 2. 2 実験方法

モルタル供試体の作製方法は次のとおりである。まず、セメントとシリカフュームあるいはフライアッシュを3分間練りし、それから所定量の水（水とポリマー及び減水剤混合水）を入れ、さらに3分間練り混ぜた。その後、 $40 \times 40 \times 160$  mm及び $\Phi 70 \times 4$  mmの型枠に成形し、温度 $20 \pm 3$ ℃、湿度80%（RH）以上で1日間養生した後脱型して、ポリマーを混入しない場合には、温度 $20 \pm 3$ ℃、湿度95%（RH）以上の養生室で材齢28日まで養生を行い、ポリマーを混入したものは、温度 $20 \pm 3$ ℃、湿度95%（RH）以上の養生室で材齢7日まで養生を行い、その後、 $20^\circ\text{C} \cdot 60\%$ （RH）の恒温恒湿室に置き、材齢28日まで養生を行った。

曲げ強度と圧縮強度の測定は $40 \times 40 \times 160$  mmの供試体により行った。塩化物イオンの浸透抵抗性（拡散係数）の測定には $\Phi 70 \times 4$  mmの供試体を用いた。塩化物イオンの拡散実験装置を図-1に示す。PH測定器により図のBの容器中から各経過時間毎に取った50mlの溶液の電流を測定し、その後50ml溶液をまたBの容器中に戻した。一定時間後に（図-4参照）、塩化物イオンの拡散が定状態になり、塩化物イオンの浸透量と経過時間の関係が直線性を示すようになる。電流-濃度の検量線により塩化物イオン濃度を測定した。界面微小硬度の測定と赤外線分析は文献[3][4]の方法により行った。

表-1 セメント及び混合材料の物理的性質及び化学成分

種類	比重	粉末度	化学成分(%)				
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
普通セメント	3.15	3560cm <sup>2</sup> /g	22.06	5.13	5.36	65.37	1.06
シリカフューム	2.24	23.2m <sup>2</sup> /g	90.7	1.29	1.14	0.83	1.99
フライアッシュ	2.42	7240cm <sup>2</sup> /g	51.83	32.13	5.96	3.74	1.05
							0.18

表-2 ポリマーセメントモルタルの配合

No	水結合材比	砂結合材比	P/C(%)	SF置換率(%)	FA置換率(%)
1	0.35	1.5	0	0, 5, 10, 15	0
2	0.28	1.5	5	0, 5, 10, 15	0
3	0.26	1.5	10	0, 5, 10, 15	0
4	0.25	1.5	15	0, 5, 10, 15	0
5	0.35	1.5	0	0	0, 20, 30, 40
6	0.28	1.5	5	0	0, 20, 30, 40
7	0.26	1.5	10	0	0, 20, 30, 40
8	0.25	1.5	15	0	0, 20, 30, 40

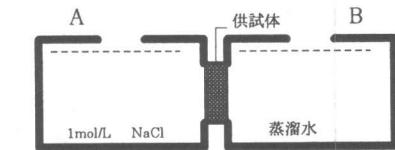


図-1 塩化物イオンの拡散実験装置

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1 ポリマーセメントモルタルの強度特性

シリカフュームを混入したポリマーセメントモルタルの曲げ強度と圧縮強度をそれぞれ図-2(A)、図-3(A)に示す。シリカフュームの置換率が大きくなるほど、ポリマーセメントモルタルの曲げ強度は増加する。また、いずれのシリカフューム混入率においても、ポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強度はポリマーセメント比の増加とともに増加する。ポリマーセメントモルタルの曲げ強度の増加と同じようにその圧縮強度も増加するが、その増加率は曲げ強度に比べて小さい。従って、シリカフュームとポリマーの混入はセメントモルタルの曲げ強度に大きな影響を及ぼすことは明らかである。フライアッシュを混入したポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強度を図-2(B)、図-3(B)に示す。図では、フライアッシュ未混入ポリマーセメントモルタルに比べて、フライアッシュを混入したポリマーセメントモルタルの曲げ及び圧縮強度（材齢28日）は小さい。しかしながら、フライアッシュの置換率が30%の場合には、フライアッシュ置換率20%及び40%のものと比べて、モルタルの曲げ強度は高くなっている。

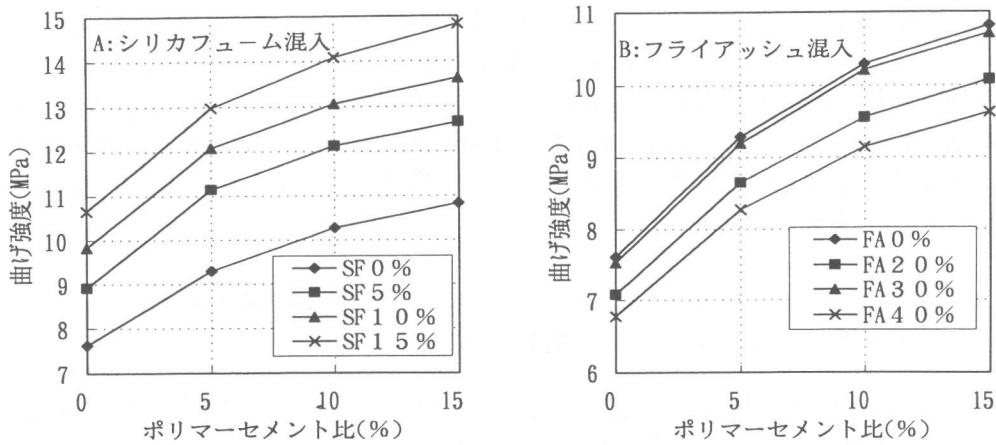


図-2 ポリマーセメントモルタルの曲げ強度とポリマーセメント比の関係

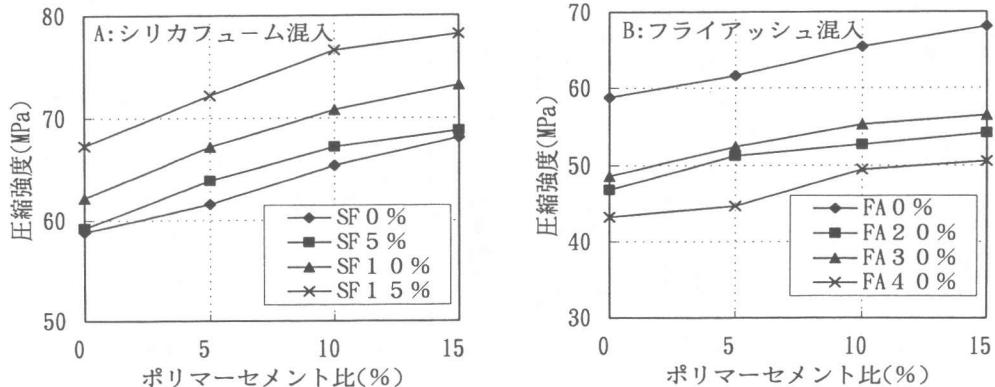


図-3 ポリマーセメントモルタルの圧縮強度とポリマーセメント比の関係

シリカフューム未混入ポリマーセメントモルタルとほぼ同じ値となっている。フライアッシュ混合の場合でも、ポリマーセメント比が増加するとともに、モルタルの強度が大きくなっている。

### 3. 2 塩化物イオンの浸透抵抗性

塩化物イオンの浸透抵抗性の報告は多い[5][6]。塩化物イオンの拡散係数は使用材料の化学成分、細孔構造、骨材とセメントペーストの界面、モルタルの密実性などと関係があることが知られている。

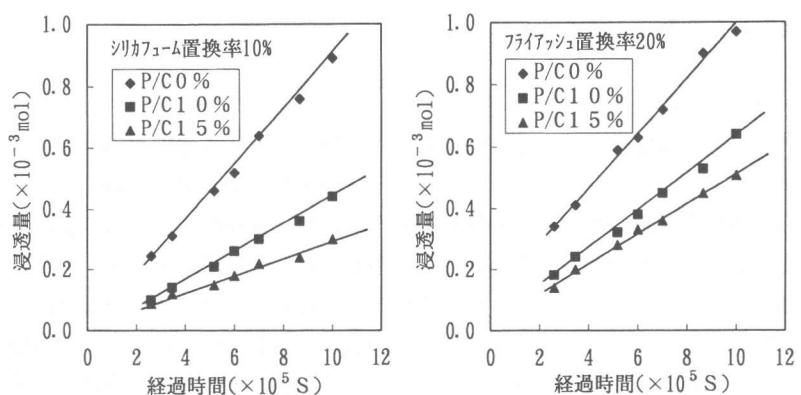


図-4 塩化物イオン浸透量と経過時間の関係

しかし、混和材を混合したポリマーセメントモルタルの塩化物イオン拡散に関する研究は少ない。シリカフューム及びフライアッシュを混入したポリマーセメントモルタルの塩化物イオンの浸透量と経過時間の関係を図-4に示す。図によると、経過時間の増加とともに、塩化物イオンの浸透量が直線的に増えている。また、混和材あるいはポリマーの有無が直線の勾配に及ぼす影響は大きいことが明らかである。その直線の勾配により、塩素イオンの拡散係数を計算する。拡散係数(D)は下記の関係がある。

$$D = K \cdot L / A \cdot \Delta C \quad (1)$$

ここには、L：供試体の厚さ(cm)、本研究ではL=0.4cm；A：供試体の浸透面積(cm<sup>2</sup>)；

K：直線の勾配； $\Delta C$ ：A、B容器の濃度差、 $\Delta C = C_A - C_B$

シリカフューム及びフライアッシュを混入したポリマーセメントモルタルの塩化物イオン拡散係数の測定結果を図-5に示す。シリカフュームをポリマーセメントモルタルに添加すると、塩化

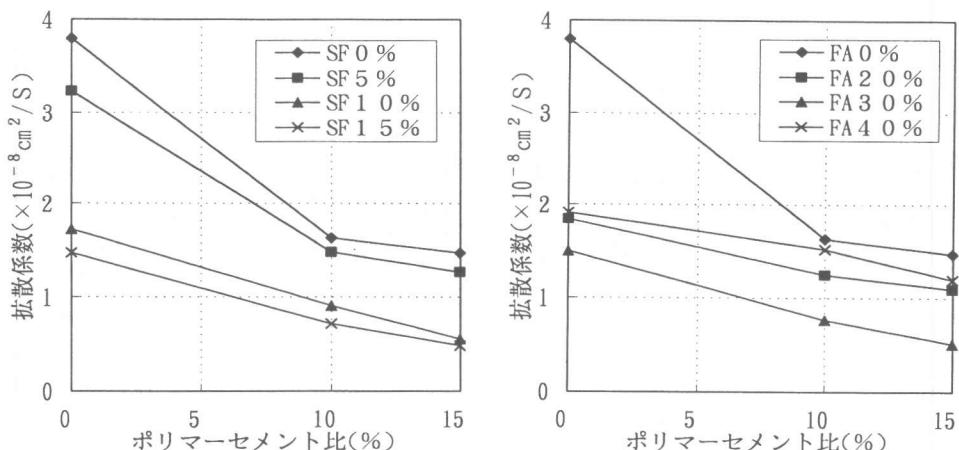


図-5 ポリマーセメントモルタルにおける塩化物イオン拡散係数とポリマーセメント比の関係

物イオン拡散係数は著しく減少し、ポリマーセメント比とシリカフュームの混入量の増加とともに、塩化物イオン拡散係数が小さくなっている。フライアッシュを混入したポリマーセメントモルタルで、フライアッシュ置換率30%場合は置換率20%や置換率40%に比べて、塩化物イオン拡散係数は小さくなっている。

### 3. 3 界面微小硬度

骨材とセメントペーストの界面の付着性はモルタルの強度や不透水性などに対して大きく影響する。シリカフュームを混入したポリマーセメントモルタル中の骨材とセメントペーストの界面微小硬度を測定した結果の一例を図-6に示す。界面微小硬度は界面からの距離約30μm付近まで距離とともに低下するが、それから約60μmまで増大する、それ以降は、骨材周辺の微小硬度はあまり変化しない。このような微小硬度の分布はシリカフュームとポリマーの混入によって変化する。ポリマーセメント比あるいはシリカフュームの混入量が増加すると、界面微小硬度は増大する。界面隣接部分においても、微小硬度の増大が認められ、シリカフュームやポリマーの影響は著しい。界面から約70μm離れた界面周辺の微小硬度が界面の影響を受けない領域の

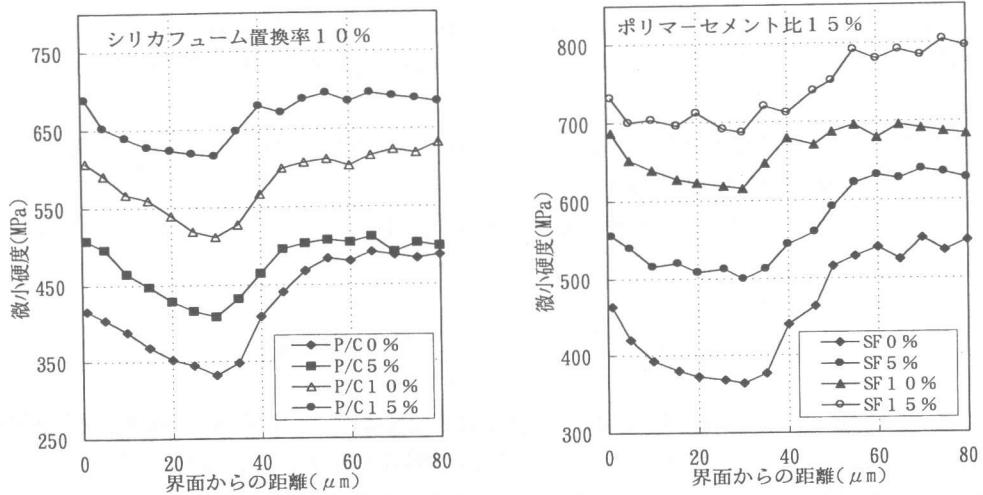


図-6 ポリマーセメントモルタルにおける骨材とセメントペーストの界面微小硬度

セメントペースト相の微小硬度といえる。シリカフューム及びポリマーセメント比が増加とともに界面領域の最低微小硬度と界面の影響を受けない領域のセメントペースト相の微小硬度との差も小さくなっている。

### 3.4 赤外線分析

PAE とセメントの水和反応で生成した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との反応性を調べるために、赤外線分析を行った。PAE と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の標準赤外線パターン、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と PAE の混合物の赤外線パターンを図-7 に示す。図では、 $1740\text{cm}^{-1}$  ピークが PAE の  $\text{COO}^-$  のピーカーであり、 $1550\text{cm}^{-1}$  のピーカーが  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と PAE の反応生成物のピーカーである。この結果より、PAE とセメントの水和反応で生成した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の反応が起こっていることが認められる。

### 3.5 性能改善効果に関する考察

ポリマー及び混和材を混入したモルタルの性能改善効果については、以下のように考えられる。

- (1) ポリマーの減水効果： ポリマー中に含有される表面活性剤の分散効用により、モルタルの流动性がよくなり、又、モルタルの水セメント比が小さくなり、セメント硬化体の細孔量が減少する。
- (2) ポリマーの充填効果： ポリマーがモルタルのひびわれ、微細孔隙、骨材とセメントペーストの界面領域の孔隙に充填することにより、モルタルの不透水性と密実性が増加する。
- (3) ポゾラン効果： セメントの水和反応で生成した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  とシリカフュームやフライアッシュが反応し、骨材周辺の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が減少する。そのため、骨材とセメントペーストとの界面付着力が増加する。ただし、シリカフュームよりもフライアッシュと  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の反応はかなり遅く、材齢 28 日でも、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と反応したフライアッシュの量は少ない[7]。
- (4) 微細粒子の充填効果： シリカフュームの粉末度は  $23.2\text{m}^2/\text{g}$ 、フライアッシュの粉末度

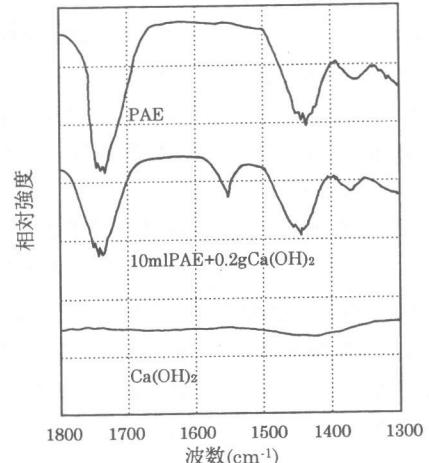
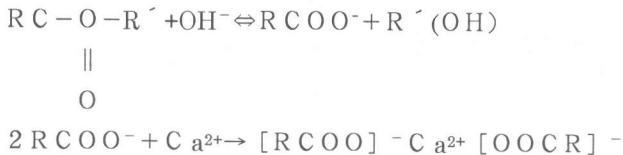


図-7 赤外線吸収スペクトル

は  $7240\text{cm}^2/\text{g}$  であるが、セメントの粉末度は  $3560\text{cm}^2/\text{g}$  であり、 $\text{Ca(OH)}_2$  と反応しなかった混和材が微細骨材として、モルタル中の細孔に充填することができ、モルタルの密実性が高くなる。

(5) PAE とセメントの水和反応で生成した  $\text{Ca(OH)}_2$  の反応： PAE の  $\text{COO}^-$  と孔隙液中の  $\text{Ca(OH)}_2$  が以下のような反応をする。



上式から、 $\text{C-S-H}$  ゲルあるいは  $\text{Ca(OH)}_2$  結晶の表面には  $[\text{RCOO}]^- \text{Ca}^{2+} [\text{OOCR}]^-$  が生成され、 $[\text{RCOO}]^- \text{Ca}^{2+} [\text{OOCR}]^-$  がセメントペーストの密実性を増加する。この結果、モルタルの曲げ強度や圧縮強度が高くなり、セメントペースト中の界面周辺の微小硬度が増加し、塩化物イオンの拡散係数が小さくなる。

#### 4 まとめ

ポリマーセメントモルタルにおけるポリマーの充填効果、減水効果、シリカフュームとフライアッシュのポゾラン反応、微細粒子充填効果および PAE と  $\text{Ca(OH)}_2$  との反応性などを調べた結果は以下のようである。

(1) シリカフュームやフライアッシュを混入することによって、ポリマーセメントモルタルの曲げ強度、圧縮強度が改善される。

(2) シリカフュームやフライアッシュを混入することにより、ポリマーセメントモルタルの細孔量が減少して、その密実性が増加し、ポリマーセメントモルタルにおける塩化物イオンの拡散係数が小さくなる。

(3) シリカフューム混入率及びポリマーセメント比の増加に伴って、ポリマーセメントモルタルにおける骨材とセメントペーストの界面微小硬度が増加し、界面領域の最低微小硬度と界面の影響を受けない領域のセメントペースト相の微小硬度の差が小さくなる。

(5) 赤外線分析により、ポリマー中の  $\text{COO}^-$  と  $\text{Ca(OH)}_2$  が反応していることが明らかである。この反応によりポリマーセメントモルタルの微細組織が密実になり、材料の組織が補強され、強度増加が著しくなり、水密性、化学抵抗性などが向上したといえる。

#### 【参考文献】

- [1] Chen,Z. and Tan,M.: Progress of Polymer Concrete Composite, Proceedings of the First East Asia Symposium Polymers in Concrete, Korea, pp.25-40, May 2-3, 1994
- [2] Afzidi,U.M.K., Chaudhary, Z.U. and Ohama,Y., et al.: Elastic Properties of Powdered and Agueous Polymer Modified Mortars, CCR, Vol.24, No.7, pp.1199-1213, 1994
- [3] Gao,J.M., et al.: The Properties of Polymer(PAE) Modified Concrete(in chinese), Southeast University, 1996.5
- [4] Sun,W. and Gao,J.M.: Study of the Bond Strength of Steel Fiber Reinforced Concrete, Proceedings of 1nd International Symposium on Cement and Concrete, Beijing, China, Vol.2, 1985
- [5] Midgley,H.G., et al.: The Penetration of  $\text{Cl}^-$  into Hardened Cement Paste, CCR, Vol.14, No.4, pp.546-558, 1984
- [6] MacDonald,K.A. and Northwood,D.O.: Experimental Measurements of Chloride Ion Diffusion Rates Using a Two-Compartment Diffusion Cell, CCR, Vol.25, No.7, pp.1407-1416, 1995
- [7] Sun,D.S.: Fly Ash Concrete, Chinese Railways Publisher, Beijing, 1989