

論文 実環境下におけるポリマーセメント系断面修復材の性能評価

伊藤 正憲^{*1}・加藤 佳孝^{*2}・魚本 健人^{*3}

要旨：本研究は、劣化したコンクリート構造物の補修対策として実績の多いポリマーセメント系断面修復材を対象とし、現場での環境条件から受ける影響を定量的に評価し、今後計画的に構造物を維持管理していく上で有用な基礎データの提供を目的として行ったものである。本報は、実現場を想定した条件下に吹付け試験体を暴露し、ポリマーセメントモルタル中のポリマーの被膜形成過程およびセメントの水和の進行程度を定量化し、細孔構造分析結果とともに実環境レベルにおける硬化モデルの構築を行ったものである。さらに、中性化試験結果からこのモデルの妥当性の検証を行ったものである。

キーワード：ポリマーセメントモルタル、被膜化、水和反応、細孔構造、中性化

1. はじめに

1900年初頭から市民生活を支える社会基盤の中核をなしてきた鉄筋コンクリートは、半永久的にメンテナンスフリーであると考えられていた。現に初期の構造物は非常に丁寧に材料を選び施工されているため現在でもその機能を十分に果たしているものが多い¹⁾。しかし、100年余り経過した1980年代から数十年経過しただけの新幹線のトンネルや高架橋からのコンクリート片のはく落事故が発生した。これらの構造物の多くは1960年代以降の高度経済成長期に建造されたものであり急速施工、大量打設の要求で導入されたコンクリートポンプ車によるところが大きいと言われている²⁾。このように奇しくもコンクリート構造物のはく離・はく落事故が多発した状況によってコンクリート構造物の維持管理、補修・補強が必要であり、ライフサイクルコストを最小限にするような各要素技術の開発が急務であると考えられるようになった。一方、劣化したコンクリート構造物、特に劣化した部分を除去したあとには断面修復工法が有効な対策法と考えられていた。しかし、これも早期に再劣化している事例が後を絶たない。これは適切な時期に適切な方法で補修されなかったと考

えられ、主に適用されているポリマーセメントモルタル(以下、PMM)については材料の持つ特性を十分に理解し、理想的環境で獲得される補修材料の性能を現場でも再現できるとし、環境影響を想定した補修を行わなかったことも影響していると考えられる。

そこで、本研究は、劣化したコンクリート構造物の補修工法である湿式吹付け工法について、環境影響を把握するため実績の多いPMMを対象としてポリマーの被膜化とセメントの水和について詳細に検討し、細孔構造の分析結果とともにこれを加味した硬化モデルの構築を目指したものである。さらに、本研究では、構築した硬化モデルの妥当性について耐久性の面から検証を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

表-1に使用材料を、表-2に配合表を示す。使用したポリマーは再乳化形粉末樹脂であり、ポリマーセメント比(P/C)は0%、5%、10%および20%とした(NCM, P5, P10 および P20 と略記)。配合は、壁面に20mm厚で吹付け可能な配合を選定したものであり、それぞれ試験体の作製時

*1 東急建設(株) 技術研究所土木研究室 工修 (正会員)

*2 東京大学生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター 助教授 博士(工学) (正会員)

*3 東京大学生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター 教授 工博 (正会員)

に所要の材料を計量混合して使用した。なお、一般的な断面修復材には有機合成繊維や膨張材等の収縮補償材料が使用されているが、本研究ではこれらは添加せずに検討した。

2.2 試験体作製

練混ぜは、強制攪拌型のモルタルミキサを使用し 5 分間練り混ぜた。試験体の作製は、ポリマーを添加していない NCM は左官工法により、PMM は吹付け工法(吐出量約 0.1m³/h、ノズル径 8mm)で行った。

2.3 暴露条件

表-3 に設定した暴露条件を示す。風環境は、条件が特に厳しい地下鉄坑内での補修を想定し 2m/s とした(W)。また、PMM にとって理想的な養生条件として水中養生後、乾燥させる条件を設定し(SWD)、さらに実現場を想定して初期のシート養生時間を変化させたものも設定した(SE)。

2.4 試験項目および方法

(1) 水分蒸発量試験

130×130×20mm のアクリル製型枠を使用し、吹付け直後からの質量変化を測定した。なお、この試験は、セメントの代わりに石粉を使用したものも対象とした。

(2) 細孔径分布測定

180×180×20mm のアクリル製型枠を使用し、吹付け後、材齢 28 日まで各条件に暴露し、表面から 10mm までの部分から試料を採取した。試料は 2.5~5mm に粗粉碎し、アセトンで水和を停止した後、D-乾燥してから水銀圧入ポロシメーターで細孔径分布を測定した。なお、測定結果は配合毎に細骨材量が異なることからポリマーセメントペースト当りの有効細孔量に変換した。また、評価は細孔の量を表す有効総細孔量(TPV)と質を表す空隙係数(Zp)で行った。なお、空隙係数とは 50nm よりも大きい細孔 Pb を 50nm よりも小さい細孔 Ps で除した値(Pb/Ps)である³⁾。

(3) X線回折・示差熱分析

細孔径分布測定用の試料と同じ小片を微粉碎したものを対象とした。X線回折は Cu-K α 、40kV、40mA の条件で水酸化カルシウム(以下、

表-1 PMMの材料諸元

種類	記号	諸元
セメント	C	普通ポルトランドセメント, 密度3.15g/cm ³
ケイ砂	S	F.M=1.71, 密度2.60g/cm ³
ポリマー	P	酢酸ビニル・ヘオパ・アクリル共重合樹脂
混和剤	SP	ポリカルボン酸系粉末高性能減水剤
消泡剤	DA	ポリエーテル系粉末型消泡剤

表-2 PMMの配合

No	W/C (%)	P/C (%)	単位量(kg/m ³)				(C*%)	
			W	C	P	S	SP	DA
NCM		0			0	1227		
P5	38	5	233	614	31	1147	0.1	0.2
P10		10			61	1069		
P20		20			123	907		

表-3 吹付け直後から材齢 28 日間の暴露条件

条件名	記号	詳細
封緘	S	ビニール袋に入れて水分蒸発を防ぐ
気乾	D	試験体周辺に囲いを立て、風を防ぐ
風環境	W	試験風洞内で2m/sの風に曝す
水中→気乾	SWD	封緘2日→標準水中5日→気乾21日
封緘→風	SE6	封緘 6 時間 → 風環境
	SE12	封緘 12 時間 → 風環境
	SE24	封緘 24 時間 → 風環境
	SE48	封緘 48 時間 → 風環境

* 20°C、65%RHの恒温恒湿室内で実施

CH)の反射ピークである $2\theta=18^\circ$ の回折線強度で評価した。一方、熱分析は、同様の試料を対象としてCHの脱水現象が起こる 400°C付近のピーク面積 PA_{DTA}により評価を行った⁴⁾。

(4) 促進中性化試験

中性化試験は、40×40×160mm の試験体を対象とした。試験体は、脱型後、直ちに打設面以外の 5 面をシールし、材齢 28 日まで各条件に暴露した。その後、20°C、60%RH、CO₂10%の中性化促進試験槽に移動し促進材齢 28 日(材齢 56 日)においてフェノールフタレイン法により中性化深さを測定した。

3. PMM の詳細分析に基づく硬化モデルの構築

3.1 PMM 中のポリマーの被膜化

図-1 に PMM および石粉を使用した場合(Lm)の D および W 環境での経過時間と質量減少量の関係を示す。一般に乾燥を受ける水性塗料などは、時間当たりの蒸発量が一定となる恒率

乾燥域と時間当たりの蒸発量が徐々に少なくなる減率乾燥域が存在すると言われている⁵⁾。これを参考とし本研究では、この恒率乾燥域の終点を表面部分でのポリマーの見掛けの被膜形成点であるとした(図中、測定結果の変曲点=被膜形成時間 T_c)。

P5 の W 環境の T_c が 0.3 日程度であったのに対し、徐々に水分が逸散する D 環境では 1.2 日程度と長くなった。また、石粉を使用した場合とセメントを使用した PMM を比較すると D 環境では T_c に差があったが、W 環境ではその差は少なかった。つまり、初期に急激な乾燥を受ける環境では、被膜化に及ぼすセメントの水和の影響は少ないと言える。このことから水分の蒸発に伴って表面方向に移動するポリマー粒子は急激な乾燥を受ける W 環境の方が D 環境よりも自由に動き、より多くの粒子が移動して互いの距離を小さくし被膜は密実化するものと考えられた。しかし、W 環境においても T_c はセメントの凝結時間を越えており強度や耐久性に影響を及ぼしている可能性が高いと考えられた。

3.2 PMM 中のセメントの水和

図-2 は各種環境条件における P/C とセメントの水和の指標となる PA_{DTA} の値を示したものである。PMM は乾燥条件が厳しくなるに従い水和に必要な水分が逸散することからセメントの水和の進行が抑制される傾向にあった。例えば、P10 の条件で S 環境を基準とすると D 環境では 71%, W 環境では 67%の水和率となった。一方、P/C の影響であるが、P/C が高くなるに従いセメントの水和は阻害される傾向にあり既往の研究とも一致した結果となった⁶⁾。これを定量的に評価してみる。

図-3 は S 環境における P/C と NCM に対するセメントの水和比率を示したものである。この図に示すように P/C が 1%増加すると PA_{DTA} , XRD とで求めた結果の平均では、セメントの水和は 2%程度阻害されることがわかった。

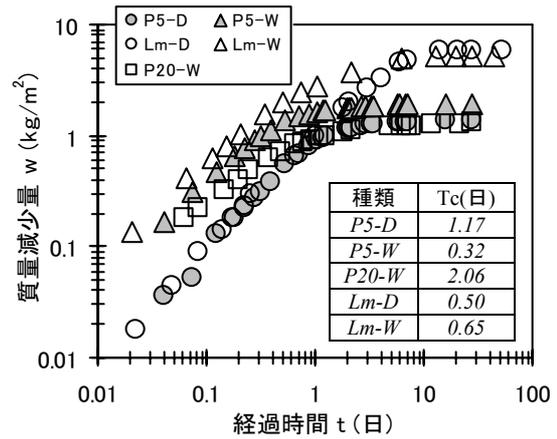


図-1 経過時間と質量減少量の関係

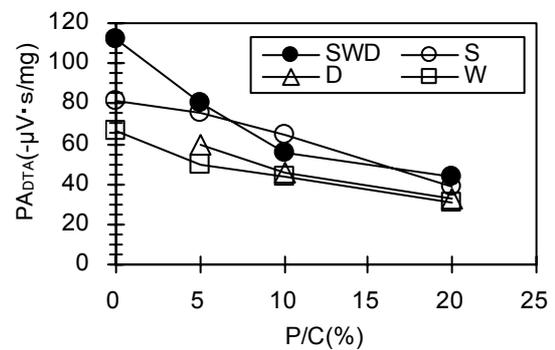


図-2 P/C と PA_{DTA} の関係

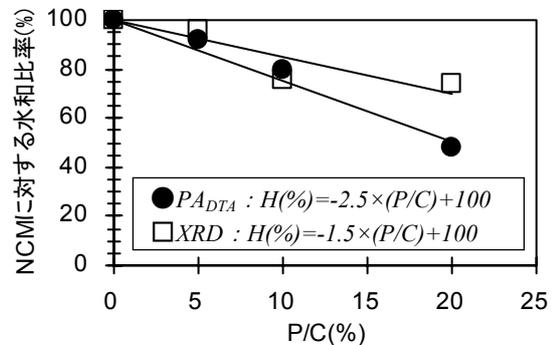


図-3 P/C とセメント水和率の関係

3.3 PMM の細孔構造

PMM の細孔構造はセメントの水和とポリマー被膜化が大きく影響していると考えられる。図-4 に各種環境条件における TPV を、図-5 に同じく Z_p を示す。SWD および S 環境ではいずれの P/C でも細孔構造の大きな違いは認められなかった。一方、D 環境および W 環境ではいずれの配合でも細孔構造は粗大化する傾向にあり、特に、P5 は Z_p が大きくなり細孔構造は粗大化していた。しかし、P/C が高い場合には乾燥

条件で TPV および Zp とともに低い値を示し、細孔構造は緻密化していた。前述のとおり PMM 中のポリマーはセメントの水和を阻害する働きを持っている。しかし、高 P/C の条件で組織が緻密化したことから、これはセメントの水和によるものではなく、ポリマーの被膜充填効果によるものと考えられた。さらに図-6 に既往の研究を参考として PMM 中のインクボトル細孔以外の部分を連続した状態にあるとして算出した連続空隙率を示す⁸⁾。P/C が高くなるに従い細孔の連続性は低下しており、ポリマーの添加は劣化因子の侵入抑制効果にも大きな影響を及ぼしているものと考えられた。

3.4 PMM の硬化モデルの構築

一般的に PMM 中のポリマーとセメントには相互作用(インタラクション効果)があると言われている⁹⁾。しかし、これは極僅かであると考え、本研究ではこれを考慮せずに硬化モデルの構築を試みる。まず、既に定量化したポリマーの被膜化に及ぼす環境影響程度およびポリマー添加によるセメントの水和に及ぼす影響はモデル化に際して設定可能である。一方、不足した情報は練混ぜ直後からの水和の進行程度などであり、これは既往の研究を参考とし C₃S の水和率を指標として算定した⁹⁾。その他、セメントを見掛け上、二次元配置された円形とし、ポリマー粒子の大きさはセメントの 1/5、P/C=10%、W/C=38% とし、セメントが完全水和すると 2 倍の大きさになると仮定した¹⁰⁾¹¹⁾。

表-4 に P10 の各環境条件下における水和生成物層および未水和層の大きさを示す。これをを基に構築した D 環境および W 環境下での PMM の硬化モデルを図-7 に示す。このモデルは乾燥を受ける表面部のポリマー粒子の移動と粒子相互の接着-融着-被膜化およびセメントの水和進行の状況をモデル化したものである¹²⁾。

本モデルは実環境に暴露された PMM の状態を示しており、以降でポリマーの被膜化を表現した本モデルの妥当性を評価するための検討として、中性化に着目した考察を行う。

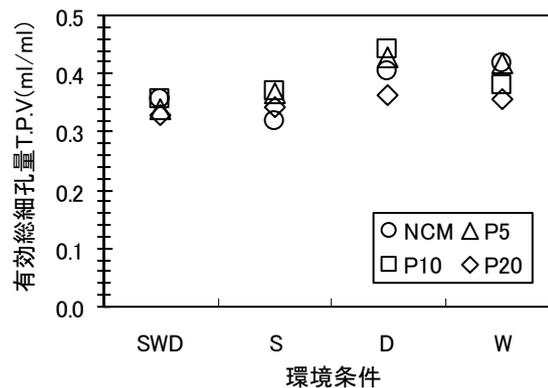


図-4 環境条件別の有効総細孔量

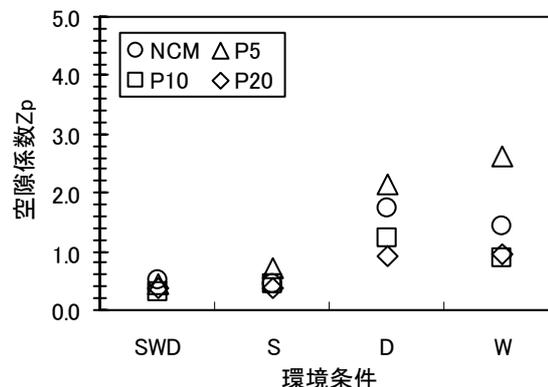


図-5 環境条件別の空隙係数

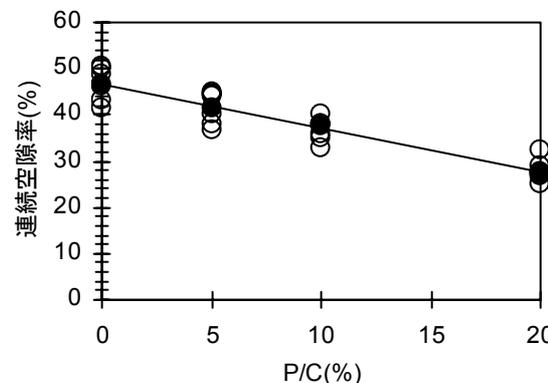


図-6 P/C と連続空隙率の関係

表-4 PMM中のセメントの水和進行状況

経過時間	C ₃ S 水和率 (%)	P10 水和生成物層			P10 未水和層		
		S	D	W	S	D	W
加水後	0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
3時間	31	1.25	1.18	1.17	0.80	0.86	0.87
7時間	41	1.33	1.23	1.22	0.74	0.81	0.82
1日	58	1.46	1.33	1.31	0.63	0.74	0.75
28日	100	1.80	1.57	1.54	0.36	0.55	0.57

- ・加水直後のセメント粒子の大きさを 1.00 とした。
- ・材齢 28 日の C₃S の水和率を 100% とした。
- ・D 環境の水和率 71%, W 環境 67% とした。
- ・P/C10% で 20% の水和率とした。

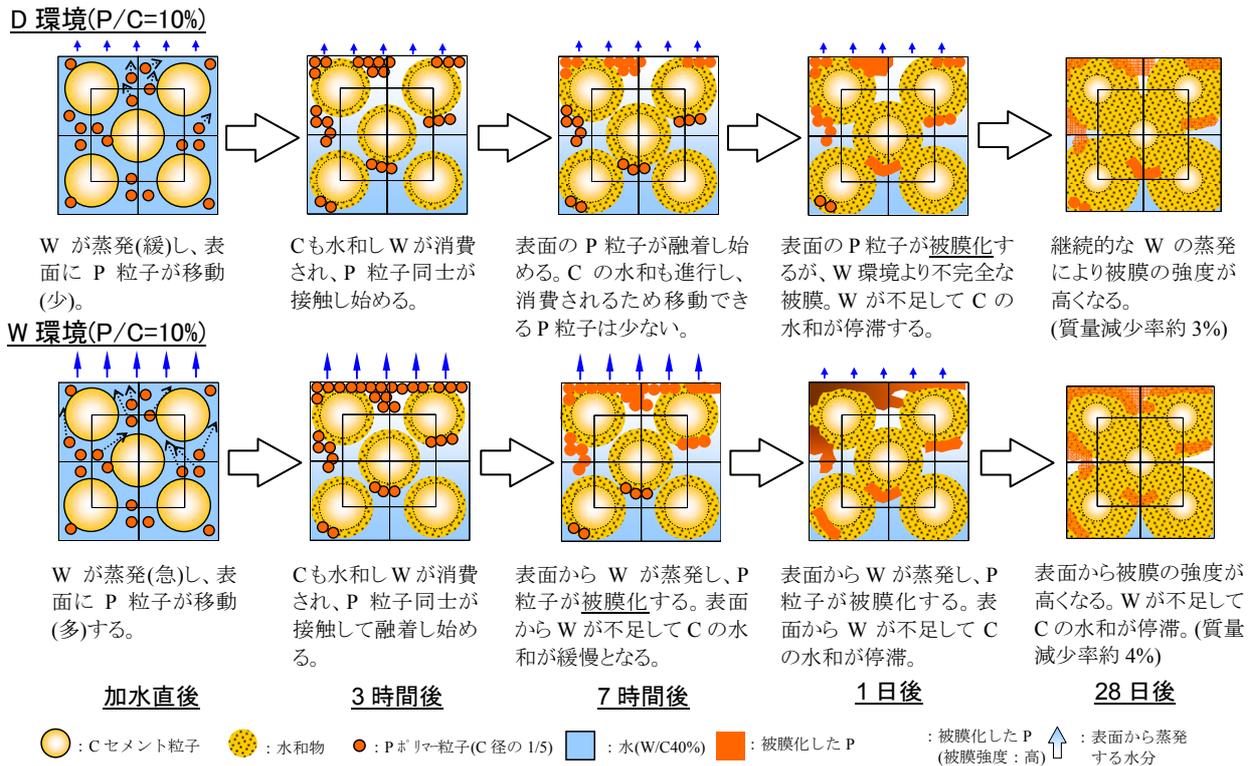


図-7 実環境からの影響を考慮したPMMの硬化モデル

4. 中性化試験結果に基づく硬化モデルの検証

図-8 に各環境条件別の促進中性化深さを示す。なお、S 環境ではいずれの条件でも中性化は進行しなかった。D および W 環境ではポリマーを添加していない NCM は中性化に対する抵抗が低くなった。PMM では P/C が高くなるに従い、空隙の連続性を低下させることなどポリマー添加の効果により中性化の進行は抑制される傾向にあり、P5 でも相当の抑制効果が発揮されていた。一方、P5 のみであるが実現現場を想定した条件(SE)では、初期の数時間だけシート養生することにより中性化に対する抵抗性が低くなり、図-9 に示す TPV および Zp の値からも細孔構造が粗大化していたことが伺える。この中性化に関する試験結果を前述の硬化モデルにより考察する。例えば、SE6 であるが、この初期の数時間はセメントの物性に大きく影響する凝結時間に相当する。この間、シート養生したことによりセメントの水和はある程度進行したと考えられる。前述表-4 の C₃S の水和率では約 40% 進行したことになる。その状況から風に曝され表面から水分が蒸発すると、硬化体中の水分の

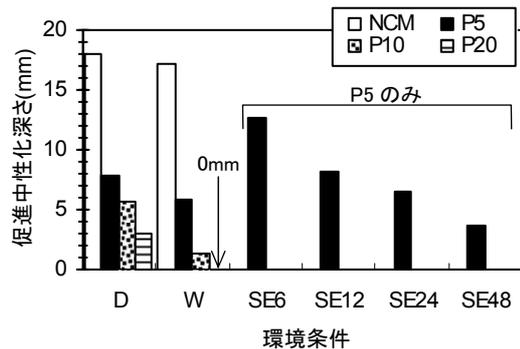


図-8 環境条件別の促進中性化深さ

移動(蒸発)は緩慢となり、同様にポリマー粒子の表面への移動も少なくなると考えられる。結果として表面部の被膜は不完全なものとなり、さらに蒸発しやすく必要な水分が不足することからセメントの水和も阻害されると考えられる。

つまり、前述の硬化モデルで示した水分蒸発速度の速い W 環境よりも水分蒸発速度の遅い D 環境で表面部の被膜の密実性が低くなったとしたことと一致した結果を得ることができた。

一方、実現現場では、図-9 より SE48 が S 環境とほぼ同等の細孔構造となったことから、初期の 2 日間程度水分蒸発を抑制することが耐久性確保の面から重要であると考えられた。

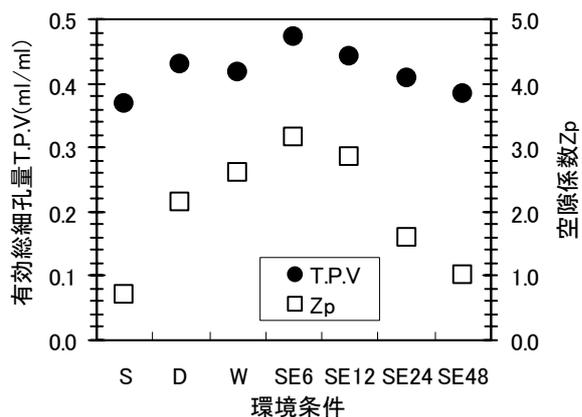


図-9 環境条件別の有効総細孔量と空隙係数

5. まとめ

本研究では、限られた材料を対象としているが、PMM系断面修復材の環境影響について検討した。本研究で得られた主な知見を以下に示す。

- 1) 施工直後の PMM 表面からの水分蒸発速度が速いほどより多くのポリマー粒子が表面に移動して密実な被膜を形成すると考えられた。
- 2) 乾燥条件が厳しくなるに従いセメントの水和は阻害され、また、ポリマー添加率が高くなるに従いセメントの水和は阻害される傾向にあった。定量的には P/C1%につき 2%程度の水和阻害であった。
- 3) 乾燥が進む条件では PMM の細孔構造は粗大化する傾向にあった。一方、P/C が高い場合にはセメントの水和は阻害されるが、ポリマーの充填効果により細孔構造は緻密化し、空隙の連続性も低下する傾向にあった。
- 4) P/C が高くなるに従い中性化に対する抵抗性は高くなった。しかし、初期の数時間だけ封緘養生した場合や徐々に乾燥が進む条件では水分の移動が緩慢となり、移動できるポリマー量も少なく被膜は不完全なものとなる可能性が考えられた。現場においては 2 日間程度の封緘養生が必要であると考えられる。
- 5) 実験により定量化したデータを基に実環境下における PMM の硬化モデルを提案した。さらに、耐久性試験結果からこのモデルの妥当性がある程度検証することができた。

以上の結果より、実環境下において断面修復後、セメントの水和を促すような養生ができない場合、高 P/C の膜養生剤を散布することは耐久性確保の観点などから必要な対策であると考えられた。

参考文献

- 1) 廣田良輔, 鳥取誠一, 宮本征夫, 稲葉紀昭, 朝倉俊弘: 鉄道土木構造物の耐久性, 山海堂, 2002.8
- 2) 石橋忠良: 鉄道施設の点検, 調査, 診断, コンクリート工学, Vol.42, No.5, pp.42-46, 2004.5
- 3) 郭度連, 宇治公隆, 國府勝郎, 上野敦: 中性化に影響を及ぼす細孔径の評価, 第 56 回セメント技術大会講演要旨, pp.190-191, 2002
- 4) M.U.K.Afridi, Y.Ohama, M.Zafarlqbal, K.Demura: Behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in polymer modified mortars, The international Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, Volume.11, Number4, 1989
- 5) 上田政文: 湿度と蒸発, コロナ社, 2000.2
- 6) S.Chandra, Y.Ohama: POLYMERS in CONCRETE, CRCpress, 1994
- 7) A.Beeldens, J.Monteny, E.Vincke, N.De Belie, D.Van Gemert, L.Taerwe: Resistance to biogenic sulphuric acid corrosion of polymer-modified mortars, Cement & Concrete Composites, VOL.23, pp47-56, 2001
- 8) セメント協会: セメント硬化体研究委員会報告書, 2001.5
- 9) 深谷泰文, 露木尚光: セメント・コンクリート材料科学, 技術書院, 2003.10
- 10) 後藤孝治: セメントコンクリートの反応モデル解析の研究について, コンクリート工学, VOL.35, No.2, pp3-8, 1997
- 11) M.Afridi, Y.Ohama, M.Zafarlqbal, K.Demura: Water Retention and Adhesion of Powdered and Aqueous Polymer-Modified Mortars, Cement & Concrete Composites, VOL.17, pp113-118, 1995
- 12) 関西ペイント技術研究所: 水性塗料の技術動向, 日本塗料新聞社, 1994.4