

論文 各種環境条件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: 本研究では、湿式吹付け工法で施工されるポリマーセメント系断面修復材を対象とし、施工直後から風環境や低温、高温環境に試験体を曝露し、強度や中性化抵抗性などの基本物性に与える影響について細孔構造とポリマーの被膜化に着目して評価を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。曲げ強度の改善には、ポリマーの被膜化とその強度が影響している。P/Cが高くなるほどセメントの水和は抑制される。しかし、ポリマーを添加することにより、いずれの環境においても無添加のものよりも細孔構造は緻密化し、また、P/Cが高くなるに従いポリマーの被膜化により連続空隙が少なくなり、これが中性化の進行を抑制する。

キーワード: 補修, ポリマーセメントモルタル, 環境, 強度, 中性化, 細孔径, 連続空隙

1. はじめに

断面修復材に要求される性能は、接着強度などの力学的性能、ひび割れ抵抗性、はく落抵抗性、美観・景観などである。また、補修した後は耐久性の観点から劣化因子に対する高い遮断性能も要求される。このような要求性能を満足するため、一般的には断面修復材としてポリマーセメントモルタル(以下、PCM)が使用されている。PCMは、これまで多くの研究開発が行われ、補修工事において最もよく使用される材料のひとつとなっている。しかし、これだけ技術が進歩しているにも関わらず実際の現場においては予想以上に早期に再劣化する事例が報告されている。例えば、原因のひとつにはマクロセル腐食などが考えられるが、一方で施工効率の高さから採用されている吹付けによる施工が原因であるとも考えられる。つまり、吹付けによる施工は、型枠を必要としないことから施工効率は高いが、逆に十分な養生が行えず、環境の影響を直接受けてしまうことが考えられる。ACIでは、吹付け施工時の環境要因として気温、湿度、風速および材料温度を挙げ、表面からの具体的な蒸発量を算出してプラスチック収縮ひび割れを防ぐための目安($1\text{kg}/\text{m}^2/\text{h}$ 以下での施工)を示

している¹⁾。しかし、筆者らのこれまでの研究によると、実際にはこれよりも蒸発速度の小さい場合でも空隙構造が粗大化して耐久性が低下するなどの影響を受ける可能性があること確認しており²⁾、より詳細にPCMが環境から受ける影響を把握することが重要であると考えた。

そこで本研究では、吹付け施工されたPCMを対象とし、各種環境条件においてP/Cを変化させて力学的特性および耐久性として中性化抵抗性を取り上げ、細孔構造とポリマーの被膜化に着目して評価を行ったものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料

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に所要の材料を計量し粉体混合して使用した。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と考えられるが、本研究ではこれらは添加せずに検討した。

*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 講師 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)

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 はコテを使用した左官工法により、それ以外の PCM は吹付け工法(吐出量約 0.1m³/h, ノズル径 8mm)で行った。

2.3 養生条件

表-3 に設定した養生条件を示す。これらの条件は、比較的環境の厳しい夏場と冬場の施工を想定したもの、また、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たものである。風速の設定は実際の地下鉄坑内における風速の測定結果などを参考にした。なお、打設直後から封緘養生を行い、所定時間経過後、風環境とする条件についても検討した。

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て実施した。

(2) 細孔径分布測定

180×180×20mm のアクリル製型枠に吹付けたものを材齢 28 日まで各条件で養生し、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。

(3) X 線回折

細孔径分布測定用の試料と同じ小片を 75μm 以下に微粉碎したものを対象とした。試験条件は Cu-Kα (40kV, 40mA) であり、既往の文献³⁾などを参考に水酸化カルシウム(以下, CH)の生成量と結晶の大きさについて検討した。

(4) 圧縮・曲げ強度試験

一般的な PCM の圧縮・曲げ強度は JIS A 1171 に準拠し 40×40×160mm の試験体で評価される。しかし、この大きさの試験体では環境の影響を適切に評価できないと考え、また、一般的な吹付け工法の標準施工厚さを参考にして本研究で

は 20×20×80mm の試験体(厚さ 20mm の断面を想定)を対象として圧縮・曲げ強度試験を実施した。

(5) 促進中性化試験

中性化試験は、40×40×160mm の試験体で行った。試験体は、打設後、そのまま各条件で養生し、材齢 2 日で脱型、直ちに打設面以外の 5 面をシールし、材齢 28 日まで養生した。その後、20℃, 60%RH, CO₂10%の中性化促進試験槽に試験体を移動し、促進材齢 28 日(材齢 56 日)においてフェノールフタレイン塗布により打設面からの中性化深さを測定した。

なお、強度試験体および中性化試験体は、立てかけたパッドにモルタルを吹付け、練り返した後、型枠内に打設して作製した。

表-1 使用材料

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・ヘオハ [®] ・アクリル共重合樹脂
混和剤	SP	ホリカルボン酸系粉末高性能減水剤
消泡剤	DA	ホリエーテル系粉末型消泡剤

表-2 配合表

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

表-3 養生条件

条件名	気温 ℃	図中 記号	詳細	
封緘	20	S	ビニール袋内で養生	
気乾		D	恒温恒湿室内(65±5%RH)	
風環境		W	風速2m/s(地下鉄坑内実測データと東京都の平均風速を参考)	
封緘 ↓ 風環境		SE6	封緘 6 時間 →	風環境
		SE12	封緘 12 時間 →	
		SE24	封緘 24 時間 →	
		SE48	封緘 48 時間 →	
低温封緘		13	LS	ビニール袋内で養生
低温気乾	LD		専用チャンバー内(65±5%RH)	
高温封緘	30	HS	ビニール袋内で養生	
高温気乾		HD	専用チャンバー内(65±5%RH)	

3. 試験結果および考察

3.1 水分蒸発量

図-1に P/C5%の配合でセメントの代わりに水和反応のない石粉(ブレン値 $2700\text{cm}^2/\text{g}$)を使用し、風環境および気乾の条件で質量減少量を測定した結果を示す。この試験は、乾燥する条件においてポリマーの被膜化がどのように進行するかを検討したものである。一般に乾燥を受ける水性塗料などの材料は、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⁴⁾。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被膜形成点であると考えた。その結果、測定開始直後の質量減少量は風環境の方が気乾よりも大きい、恒率乾燥域は風環境が0.5日程度であったのに対し、徐々に水分が逸散していく気乾では2.1日程度と長くなった。このことより急激な乾燥を受ける風環境の方がより早く表面においてポリマーの被膜化が完了するものと考えられた。ただし、この結果は、ポリマーによる表面の被膜化の傾向を把握したものであり、実際のPCMとは被膜化に要する時間は異なるものと考えられる。なお、ポリマーの表面部での被膜化は、既往の研究でも確認されており⁵⁾、特に、型枠を使用しない断面修復工法では、劣化因子の遮断など、非常に重要な性能の一つであると考えられる。

3.2 細孔径分布

図-2に各養生条件における材齢28日の細孔径分布を示す。上段から NCM, P5, P10, P20

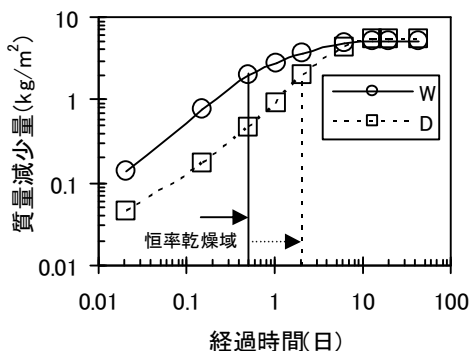


図-1 経過時間と質量減少量の関係

の結果を示している。養生の違いによる影響は NCM の場合が最も大きく、P/C が高くなるに従い養生条件の違いによる細孔構造に及ぼす影響が少なくなった。例えば、P20 では、総細孔量等いずれも同程度であった。また、P/C が高くなるに従い $1\mu\text{m}$ 以上の比較的大きな細孔が減少し、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の細かい細孔が増加してより組織が緻密化されていた。

以下、それぞれの養生条件に分けて考察する。封緘と気乾を比較した場合、気乾の方が封緘に比べて総細孔量が多く、細孔径分布も粗大な方へシフトしていた。次に、温度の影響であるが、封緘養生の場合は、温度が高くなるに従い比較的小さい細孔が少なくなり、また、総細孔量も少なくなった。逆に、気乾では温度が高くなるに従い小さい径の細孔は少なくなるが、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の大きな径の空隙量は増加していた。一般的にセメントが水と反応するときの温度が高い場合、水和初期にセメント粒子の周りに密度の高い水和物が生成し、その後の反応を抑制すると言われている⁶⁾。即ち、封緘の場合には、温度の影響を受けながらも水分の蒸発がないため水和は徐々に進行し粗大な空隙を残さなかったと考えられ、一方、気乾の場合には、水分の蒸発により水和が阻害され大きな径の空隙が残存したと考えられる。

次に、風環境であるが、NCM で気乾と同程度の細孔構造になっているが、P10 などでは若干ではあるが風環境の方が気乾よりも組織は緻密化していた。これは、前述の水分蒸発量試験で示したように風環境では表面部にポリマーの被膜が比較的速やかに形成され、特に P/C が高い場合には、被膜が速やかに形成されセメントの水和反応を阻害する水分の逸散を防いだことによるものと考えられる。

図-3に打設直後からの初期の養生時間を変えた場合の P5 の細孔径分布を示す。打設直後から直ぐに風環境とした場合よりも最初の6時間もしくは12時間だけ封緘養生した場合の方が細孔構造は粗大化し、特に、 $0.1\mu\text{m}$ 以上の空隙が多

く残存していた。このように水和反応が活発になり始める段階で水分が急激に逸散するとセメントの水和が阻害さればかりでなく、ポリマーの被膜化にも影響を及ぼしている可能性が考えられた。なお、詳細については、今後さらに検討が必要である。

3.3 圧縮・曲げ強度

図-4に各条件別の曲げ強度を、図-5に圧縮強度を示す。封緘の場合の曲げ強度はP/Cの影響をほとんど受けず、温度が高くなるに従い若干曲げ強度が大きくなる程度であった。一般的にPCMの曲げ強度や接着強度は、マトリックス中のポリマーの被膜化と被膜自体の強度が高くなることで改善されると考えられている。従って、封緘の場合には、ポリマーはマトリックス中に存在しているものの、被膜自体の強度は比較的低い状態であると考えられた。一方、気乾の場合には、P/Cが高くなるに従い曲げ強度は改善される傾向にあった。前述のようにこの条件では、乾燥状態となるためセメントの水和は抑制される傾向にある。しかし、ポリマーの被膜が高強度化しマトリックスと骨材間の接着性を向上するなどの効果により曲げ強度が改善されたものと考えられた⁵⁾。

一方、圧縮強度は、曲げ強度の傾向とは逆になった。即ち、気乾の場合にはP/Cの違いによる大きな影響は認められず、封緘の場合には、P/Cが大きくなるに従い圧縮強度が低下する傾向にあった。ここで、一般的な圧縮強度と空隙の関係が表現できるRyshkewitchの式(式(1))を適用してみる⁷⁾。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bp) \quad (1)$$

σ : 圧縮強度, σ_0 : 空隙がゼロの時の圧縮強度,
 p : 空隙量, b : 実験定数

この式(1)を用いて p (空隙量)を $0.01\mu\text{m}$ 以上の直径の空隙量として実験結果を回帰し図-6に示した。図中に示すように指数近似した結果、NCM および P5 ではほぼ同じような高い相関性が認められ、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の細孔量が多くなるに

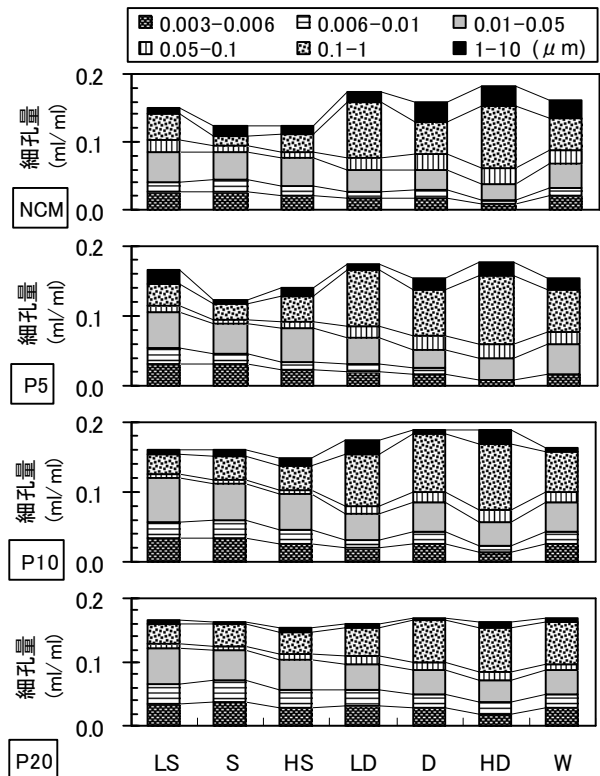


図-2 各種環境条件下の細孔径分布

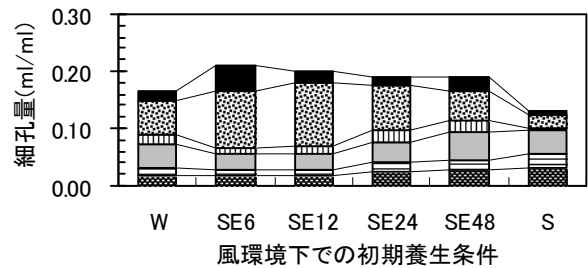


図-3 養生条件を変えたPCMの細孔径分布

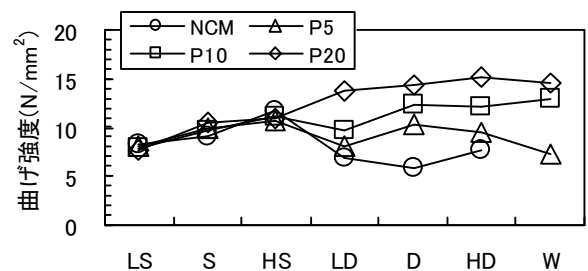


図-4 各種環境条件下の曲げ強度

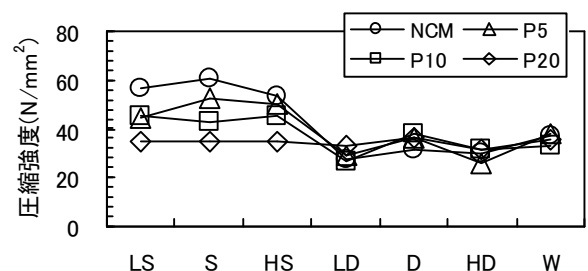


図-5 各種環境条件下の圧縮強度

従い圧縮強度は低下し、気乾の方が封緘よりも細孔構造が粗大化していた影響などが確認できた。しかし、P/Cが高くなるに従い近似式より下側に、つまり同じ細孔量でも圧縮強度が低下する傾向にあった。これはP/Cが高くなるほど細孔構造は緻密化するが、圧縮強度の増進には寄与しないことを示しており、ポリマーの添加により細孔構造としては緻密化するものの、強度増加につながるような水和物の生成を促しているような状態ではないと考えられた。

このことを確認するため既往の研究³⁾を参考にX線回折により水和の指標となるCHの生成状況を観察した。図-7, 8にCHの生成量の程度を示す強度((001)面のX線回折強度)と、結晶の大きさを示す回折線強度比 R_x を示す。なお、この回折線強度比 R_x は、以下の式(2)により算出した。

$$R_x = \frac{X_{001}}{X_{101}} \quad (2)$$

X_{001} : CHの(001)格子面の回折線強度, X_{101} : CHの(101)格子面の回折線強度

試験の結果、水分が蒸発する条件の方が、また、P/Cが大きくなるほどCHの生成量は少なく、結晶の大きさも小さくなる傾向にあった。このことから添加量が増えるほどポリマーがセメント粒子の一部を覆って水との接触面積を少なくし水和反応を阻害したことなどが考えられた。

3.4 中性化深さ

図-9に各条件別の中性化深さを示す。P/Cが高くなるに従い中性化の進行は抑制される傾向にあり、特に、細孔構造が粗大化していた高温-気乾が最も中性化は進行していた。また、風環境と気乾を比較すると風環境の方が気乾よりも中性化の進行が抑制されていた。

図-10に初期の養生条件を変えた試験体の中性化深さを示す。打設後、直ちに風に曝された場合よりも6時間、12時間養生した方が中性化は進行していた。この結果は、前述の細孔径分布の測定結果を反映していると考えられた。

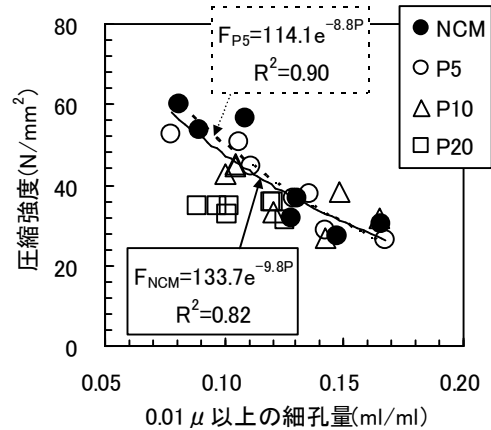


図-6 細孔量と圧縮強度の関係

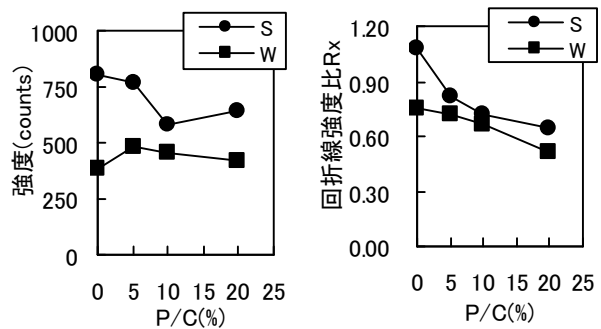


図-7 P/CとX線回折強度の関係

図-8 P/Cと回折線強度比 R_x の関係

そこで、既往の研究⁸⁾を参考とし細孔構造と中性化について検討した。図-11に $0.04 \mu\text{m}$ 以上の細孔量と中性化速度係数の関係を示す。両者には高い相関性が認められ、同じ細孔量でもポリマーを添加するとより中性化が抑制されていることが確認できた。ここで、詳細に実験結果を検討すると、P/Cが高くなるに従い中性化速度係数は小さくなる傾向にあることがわかる。即ち、ある径以上の空隙の量だけでは中性化の抑制効果を説明できないことになる。

そこでさらに、中性化の進行に影響を及ぼす空隙の連続性について検討した。図-12に細孔径分布測定結果の一例を示す。一般的に図-12中の点線矢印部分がインクボトル状の細孔と考えられている⁹⁾。逆に、本研究では、実線矢印部分を連続空隙であると考えた。図-13にP/Cと全空隙中に占める連続空隙の割合を示す。この図に示すようにP/Cが高くなるに従い連続空隙の割合が少なくなり、このことがPCMの中性化抑制に影響している可能性が考えられた。

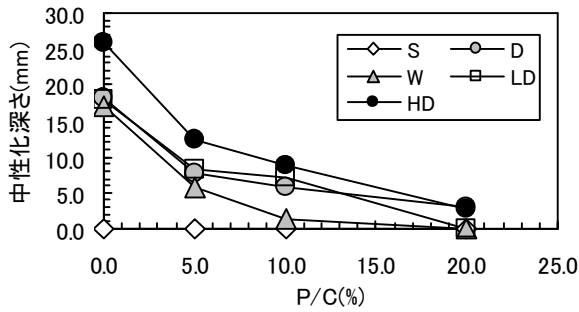


図-9 P/C と中性化深さの関係

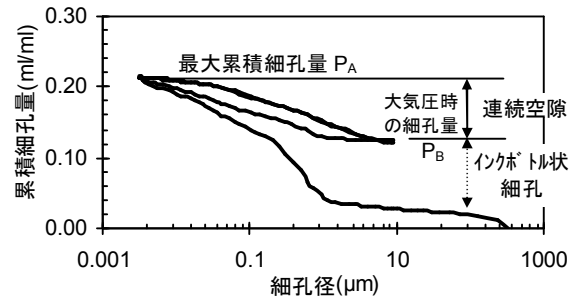


図-12 細孔径分布測定試験結果の一例

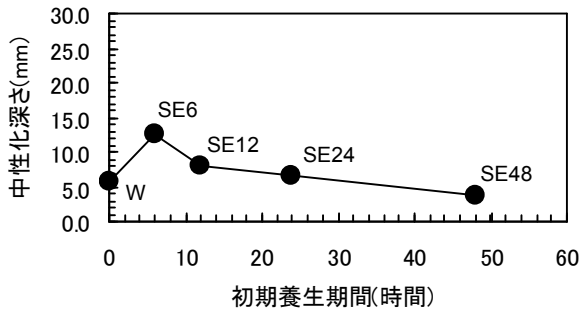


図-10 初期養生期間と中性化深さの関係

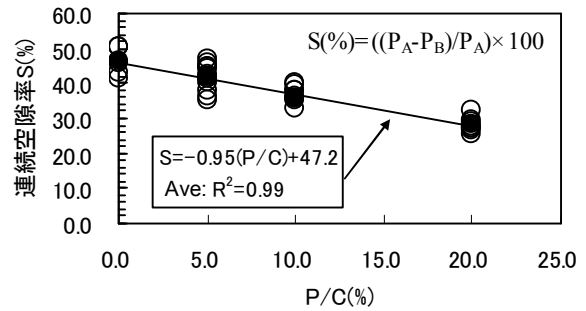


図-13 P/C と連続空隙率の関係

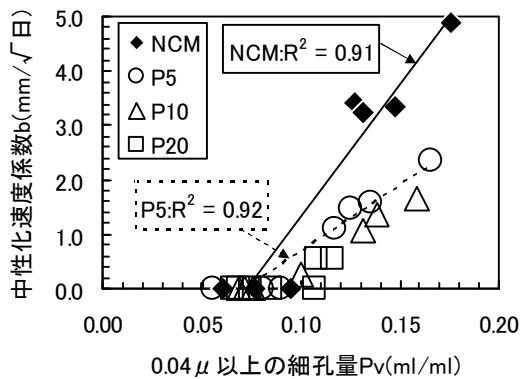


図-11 細孔量と中性化速度係数の関係

4. まとめ

本研究で得られた主な知見を以下に示す。

- PCM の曲げ強度の改善効果は、ポリマーの被膜化とその強度が影響していた。一方、圧縮強度は、ある径以上の空隙量に依存しているが、高 P/C ではその傾向は異なった。
- 施工直後から気乾や風環境に曝された場合、セメントの水和に必要な水分が不足して細孔構造が粗大化し中性化が早くなった。
- P/C が高くなるに従いセメントの水和は抑制される傾向にあった。しかし、いずれの環境でも PCM の細孔構造は NCM より緻密化し、また、連続空隙の割合も減少していた。これにより中性化の進行が抑制されていた。

参考文献

- American Concrete Institute(ACI) : Shotcrete for the craftsman, Appendix A, ACI Committee E-703, p.49, 2000
- 伊藤正憲, 魚本健人 : 風環境下における吹付け補修材料の評価, コンクリート工学年次論文集, 第 27 巻, pp.1609-1614, 2005.6
- 高田潤, 立松英信 : 水酸化カルシウムの X 線回折パターンと水和反応, 石膏石灰学会第 90 回学術講演会講演要旨, p.88-89, 1995
- 上田政文 : 湿度と蒸発, コロナ社, p.131, 2000.2
- 坂井悦郎ほか : ポリマーセメントの複合化機構, セメント・コンクリート論文集, Vol.47, pp.70-75, 1993
- セメント協会 : わかりやすいセメント科学, 1993.3
- 青木茂ほか : 高強度連壁コンクリートの非排水三軸加圧下における強度性状, 土木学会論文集, No.571, pp.105-117, 1997.8
- 郭度連ほか : 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
- セメント協会 : セメント硬化体研究委員会報告書, p.283, 2001.5
- Y.Ohama : Pore size distribution and oxygen diffusion resistance of polymer-modified mortars, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.21, pp.309-315, 1991