

環境条件を考慮したポリマーセメント系断面修復材の性能評価

伊藤 正憲*

要約： 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、実際の補修工事において気温や風などの施工環境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、実環境を想定した条件下に吹付け試験体を暴露し、水分の蒸発過程からポリマーの被膜化を検討し、水酸化カルシウムの生成状態と細孔構造分析からセメントの水和程度を検討した結果を取りまとめたものである。さらに、強度および耐久性として中性化に着目し、実環境下におけるポリマーセメントモルタルの基本的な物性評価を行い、RC構造物の補修工事において要求性能を満足するために行うべき最適な養生方法の提案を試みたものである。

キーワード： ポリマーセメントモルタル、ポリマーの被膜化、セメントの水和、細孔構造、強度、中性化抵抗性

- 目次：**
- | | |
|---------------------|-----------------|
| 1. はじめに | 4. 強度、耐久性に及ぼす影響 |
| 2. 実験概要 | 5. まとめ |
| 3. ポリマーの被膜化とセメントの水和 | |

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、メンテナンスフリーであると考えられていた。しかし、1980年代以降、数十年しか経過していない新幹線のトンネルや高架橋コンクリートにおいては落事故が頻発している。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ポンプ車など施工機械の導入によるところが大きいと言われている。このようにはく落事故が発生したことによって、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検討が急務であると考えられるようになった¹⁾。一方、劣化したコンクリート構造物の補修工法として、断面修復工法が有効な対策法と考えられ、一般的に広く適用されている。しかし、補修した構造物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ことが一因と考えられる。また、ポリマーセメントモルタル(以下、PCM)については、材料の持つ特性を十分に理解せず、理想的環境下で得られる性能が現場でも発揮されるとして、実環境から受ける影響を考慮した補修を行わなかったことも一因であると考えられる。一般的にPCMの性能は、表面および内部のセメントの水和とポリマーの被膜化が大きく影響していると言われている²⁾。

そこで、本研究では、PCM系断面修復材を対象とし、実環境から受ける影響をセメントの水和とポリマーの被膜化の観点から評価するとともに、細孔構造分析からも考察を行った。さらに、実環境下における硬化後の物性として強度および劣化因子の遮断性能を評価するために中性化に着目した考察を行い、実際の補修工事における最適な養生方法の提案を試みたものである。

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。ポリマーセメント比(P/C)は0%、5%、10%および20%とした(以下、それぞれNCM、P5、P10およびP20と略記する)。配合は、壁面に20mm厚で吹付け可能なものとした。

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分間行った。その後、NCMは左官工法により、PCMは吐出量0.1m³/hの吹付け工法で試験体を作製した。

2.3 暴露条件

表3に設定した暴露条件を示す。風環境として風速2m/sの条件は、地下鉄坑内などでの施工を想定したものである。また、PCMにとって理想的な養生条件として水中養生した後、乾燥させる条件や、30℃環境、10℃環境を、さらに実施工を想定しシート養生時間を吹付け直後6時間から48時間まで変化させたものを設定した。

*土木エンジニアリング部 土木施工グループ

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・ヘキサ・アクリル共重合樹脂
混和剤	SP	ポリカルボキシル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 配合表

No	W/C (%)	P/C (%)	単位量(kg/m ³)				(C×%)	
			W	C	P	S	SP	DA
NCM		0	614	0	1227			
P5	38	5	614	31	1147	0.08	0.2	
P10		10	614	61	1069			
P20		20	614	123	907			

表 3 暴露条件

条件名	温度 °C	図中記号	詳細
封緘-風	20	SW	材齢2日まで封緘→材齢7日まで水中→風環境
封緘		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 →
		SE12	封緘12時間 →
		SE24	封緘24時間 →
		SE48	封緘48時間 →
低温封緘	10	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)

2.4 試験方法

2.4.1 水分蒸発量試験

130×130×20mmの亚克力製型枠を使用し、吹付け直後からの質量変化を測定した。なお、この試験は、初期のセメント水和の影響を評価するため、水和反応のない石粉を使用したものも対象とした。また、ポリマー添加率は石粉(Lm)に対して質量比で5%とした。

2.4.2 細孔径分布測定

180×180×20mmの亚克力製型枠を使用し、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、-80°Cの真空状態で質量変化がなくなるまで乾燥させ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たりの有効細孔量に換算した。また、評価は、細孔の量を表す有効総細孔量(TPV)と、細孔の質を表す空隙係数(Zp)を定義して行った。ここで、Zpとは50nmよりも大きい細孔P_Bを50nmよりも小さい細孔P_Sで除した値(P_B/P_S)とした。

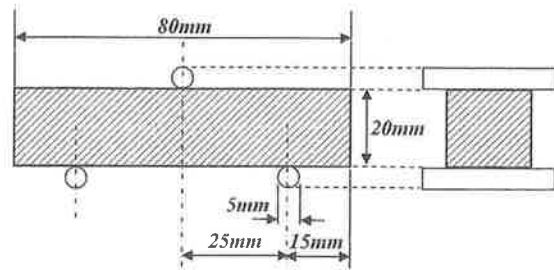


図 1 曲げ強度測定の荷重状態

2.4.3 熱分析・X線回折

PCM中のセメントの水和の進行程度を定量的に評価するため、結晶性の良い水酸化カルシウム(以下、CH)の生成状態を熱分析とX線回折法の2つの手法により検討した。試料は、細孔径分布測定用と同じ小片を微粉碎したものである。熱分析は、CHが400°C付近で脱水現象(Ca(OH)₂→CaO+H₂O)を起こすことから、この付近のピーク面積PADTAにより評価した³⁾。一方、X線回折(Cu-Kα, 40kV, 40mA)によりCH生成量の反射ピークである2θ=18°付近の回折線強度の大きさで評価した³⁾。

2.4.4 圧縮・曲げ強度試験

図1に曲げ強度試験の概要を示す。強度試験は20×20×80mmの試験体を対象としたが、これは一般的な断面修復材が20mm厚程度で施工させることと、環境影響を全断面で一定とするためである。

試験体の作製は、立掛けたパッドに材料を吹付けた後、型枠内に材料を充填した。その後、直ちに各環境条件に暴露し、材齢2日で脱型後、さらに継続して材齢28日まで暴露した。強度試験は、材齢28日において実施した。

2.4.5 中性化促進試験

中性化促進試験は、40×40×160mmの試験体を対象として行った。試験体は、強度試験と同じ手順で作製し、脱型後、直ちに打設面以外の5面をエポキシ樹脂でシールし、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、28日後に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. ポリマーの被膜化とセメントの水和

3.1 PCM中のポリマーの被膜化

図2にPCMおよび石粉を使用した場合の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見掛けの被膜形成点T_cとして定義した。図2に恒率乾燥域における時間と質量減少量

の関係を直線回帰して示す。ここに示すように、直線から測定値のプロットが乖離し始める直前の測定データを T_C とした。

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(Lm)とセメントを使用したPCMを比較すると、D環境では T_C に差があったが、W環境ではその差は小さかった。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と考えられるポリマー粒子は、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くことができることから、より多くの粒子が表面方向に移動し互いの距離が小さくなることで被膜が密実化、高硬度化するものと考えられる。

3.2 PCM 中のセメントの水和

図3に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} の関係を示す。PCMは乾燥条件が厳しくなるに従い、水分が逸散してセメントの水和の進行は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。P/Cの影響は、P/Cが高くなるに従い PA_{DTA} の値が小さくなった。つまり、セメントの水和はP/Cが高くなるに従い抑制される傾向にあり、これは既往の研究とも一致する結果となった⁵⁾。

図4にS環境におけるP/CとNCMに対するセメントの水和比率Hの関係を示す。式(1)、式(2)に示すように熱分析(PA_{DTA})およびX線回折の結果(XRD)からP/Cが1%増加するとセメントの水和は平均で約2%抑制されると考えられる。

$$PA_{DTA} : H(\%) = -2.5 \times (P/C) + 100 \quad (1)$$

$$XRD : H(\%) = -1.5 \times (P/C) + 100 \quad (2)$$

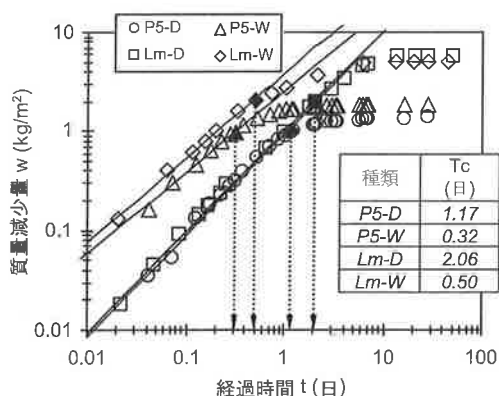


図2 経過時間と質量減少量の関係

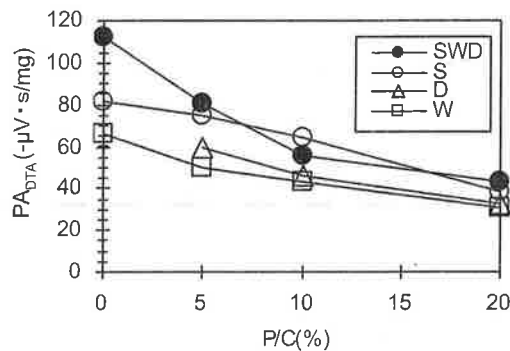


図3 P/Cと PA_{DTA} の関係

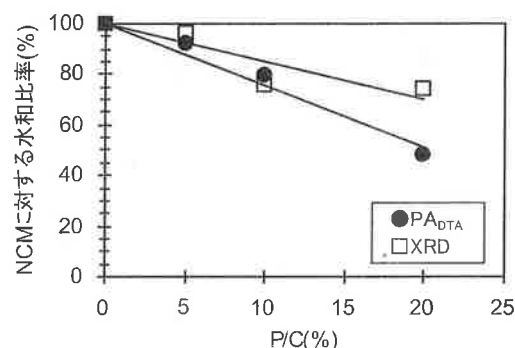


図4 P/C と NCM に対するセメント水和率の関係

3.3 PCM の細孔構造

図5に細孔径分布の測定結果を示す。図6に各種環境条件におけるTPVを、図7に同じく Z_p を示す。SWと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とW環境では、いずれの条件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、乾燥条件でもTPVと Z_p 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PCM中のポリマーは、セメントの水和を抑制する傾向にあった。しかし、高P/Cの条件で組織が緻密化していたことから、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緻密化と考えられる。さらに図8に既往の研究を参考として、PCM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⁶⁾。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に対して効果が大きいと考えられる。

4. 強度、耐久性に及ぼす影響

4.1 圧縮強度・曲げ強度

図9にS環境に暴露した試験体のP/Cと圧縮・曲げ強度の関係を示す。この条件では、曲げ強度はP/Cの影響はほとんど受けず、温度の影響を受けて養生温度が高いほど曲げ強度は高くなる傾向にあった。

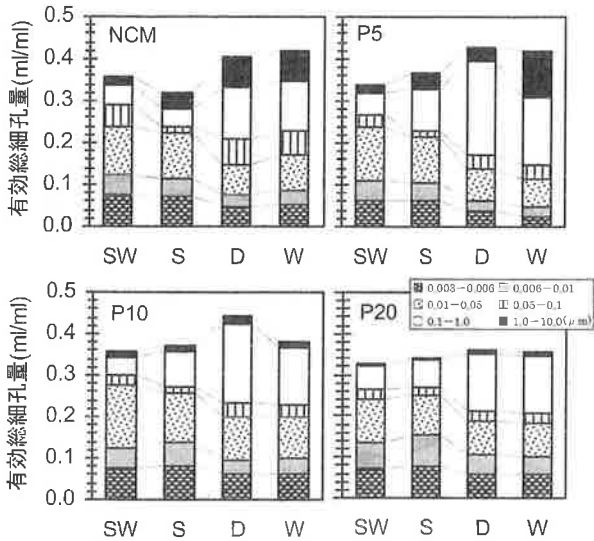


図5 細孔径分布測定結果

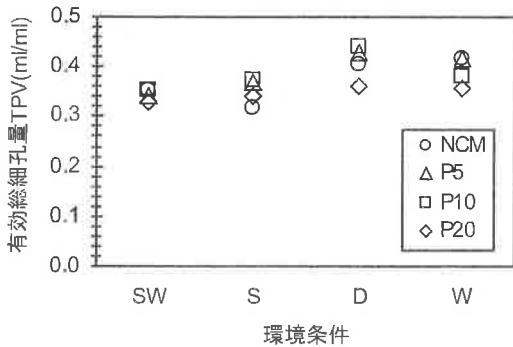


図6 環境条件別の有効総細孔量

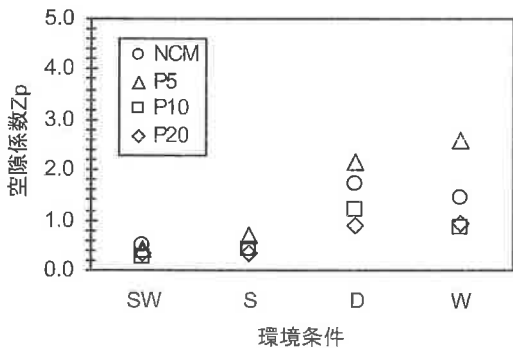


図7 環境条件別の空隙係数

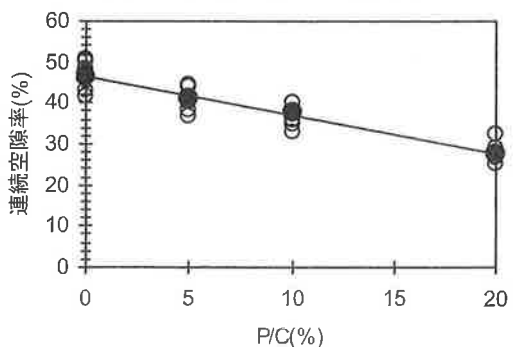


図8 P/Cと連続空隙率の関係

一方、圧縮強度は温度の違いによる影響はほとんど受けないが、逆にP/Cの影響を受け、P/Cが高くなるに従い圧縮強度は低下する傾向にあった。

次に、図10に乾燥条件下におけるP/Cと圧縮・曲げ強度の関係を示す。乾燥条件下では、いずれのP/CにおいてもSW環境が曲げ強度、圧縮強度ともに最大となった。また、P/Cの影響は、これが高くなるに従い曲げ強度は高くなり、圧縮強度は低下する傾向にあった。これ以外の環境では、封緘条件とは逆の傾向となった。つまり、曲げ強度はP/Cの影響を大きく受け、逆に圧縮強度はP/Cの影響はほとんど受けずにほぼ同程度となった。この結果を基にPCMの強度についてポリマーの被膜化とセメントの水和を考慮して考察する。まず、曲げ強度には、最も影響を及ぼしているのはポリマーである。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その強度が高くなることで改善されると考えられている²⁾。従って、S環境では、ポリマーはマトリックス中に存在しているが、被膜自体の強度は比較的低い状態と考えられ、温度が高い方が、低い方よりも若干被膜の強度が高くなり曲げ強度が増加したと考えられる。一方、乾燥条件では、P/Cが高くなるに従い、曲げ強度は増加する傾向にあった。前述のようにこの条件では、セメントの水和は抑制される傾向にあった。しかし、ポリマーの被膜は水分の蒸発により、また、温度が高くなることで高硬化化し、マトリックスと骨材間の接着性の向上効果により、曲げ強度が改善されたものと考えられる。次に、圧縮強度は、ポリマーの被膜化が卓越する乾燥条件において大きな影響はなく、逆にセメントの水和が卓越する封緘養生においてP/Cの影響が顕著に現れ、ポリマーがセメントの水和を抑制していることが結果に現れていた。一般的に圧縮強度はマトリックス中のある径以上の空隙と高い相関性があると言われている。図11に0.05 μ m(50nm)以上の空隙量 P_B と圧縮強度の関係を示す。セメント系などの多孔質材料の空隙と強度に関していくつかの関係式が提案されているが、そのひとつであるRyshkewitchによる式(3)に本実験結果に適用してみた。P/C毎の関係式を式(4)～式(7)に示す⁷⁾。

$$F_C = F_{C0} \exp(-bP_B) \quad (3)$$

ここに、 F_C : 圧縮強度、 F_{C0} : 空隙ゼロの圧縮強度、 P_B : 空隙量、 b : 実験定数

$$\text{NCM: } F_C = 85.1 \exp(-3.3P_B) \quad (4)$$

$$\text{P5: } F_C = 75.9 \exp(-2.9P_B) \quad (5)$$

$$\text{P10: } F_C = 54.7 \exp(-2.1P_B) \quad (6)$$

$$\text{P20: } F_C = 42.8 \exp(-1.4P_B) \quad (7)$$

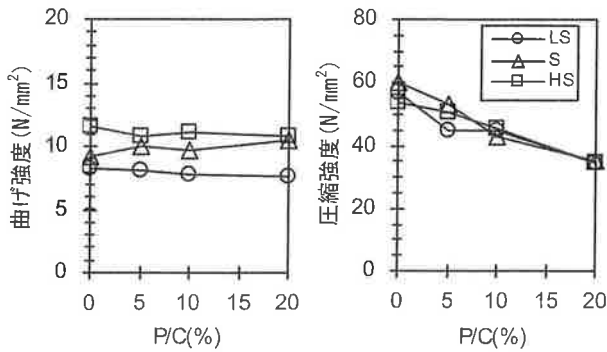


図9 P/Cと曲げ、圧縮強度の関係(封緘条件)

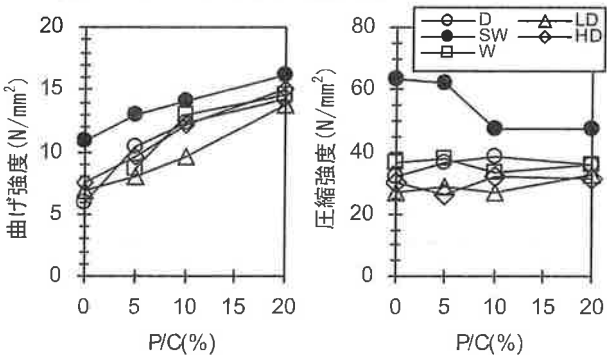


図10 P/Cと曲げ、圧縮強度の関係(乾燥条件)

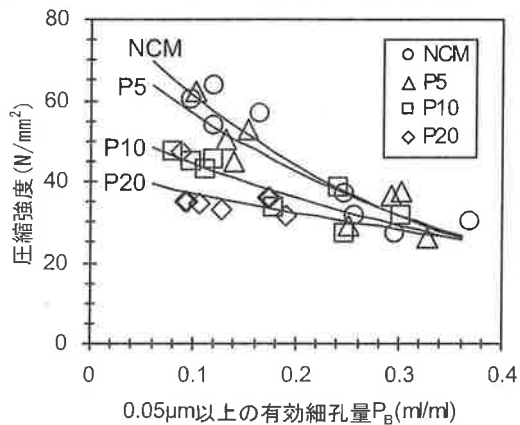


図11 0.05µm以上の有効細孔量と圧縮強度の関係

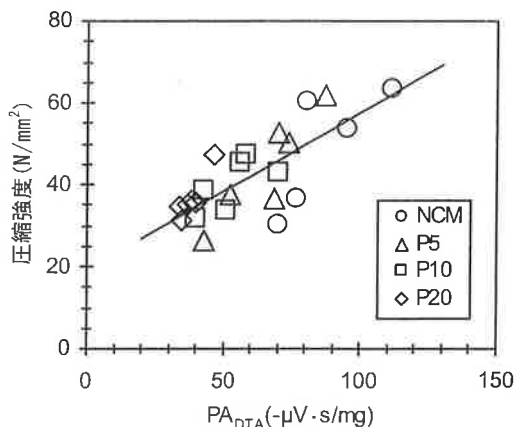


図12 PA_{DTA}と圧縮強度の関係

いずれも P_B が多くなるに従い、圧縮強度は低下していた。 P/C が高い場合、同じ P_B でも圧縮強度は徐々に低下する傾向にある。これは P/C が高くなるほど細孔構造は緻密化するが、圧縮強度の増加には寄与しないことを示している。つまりポリマーの添加によりPCM中の細孔構造は緻密化するものの、圧縮強度の増加に寄与すると言われているC-S-Hなどの水和物の生成を促進する状態ではないと考えられる⁸⁾。特に、乾燥条件に暴露した試料で計測された $P_B=0.3\sim 0.4$ 付近を見ると、いずれの P/C においても強度は同程度となっており、セメントの水和が抑制された条件ではポリマーの被膜による圧縮強度に及ぼす影響は少ないと考えられる。

図12にセメントの水和の程度を示す PA_{DTA} の値と圧縮強度の関係を示す。若干のばらつきは認められるがほぼひとつの傾向として両者の関係を示すことができる。つまり P/C よりもセメントの水和が圧縮強度に大きく寄与していることが確認できた。このように実環境下におけるPCMの強度発現性を考えた場合、一般的なコンクリートやモルタルと同様にPCMの圧縮強度と空隙構造にもRyshkewitchの式が適用でき、また、ポリマー添加の影響も評価できることがわかった。

以上よりPCMの圧縮強度は、セメントの水和が支配的であり、逆に、曲げ強度にはポリマーの被膜化が支配的であると考えられる。

4.2 中性化抵抗性

図13に各環境条件別の促進中性化深さを示す。S環境ではいずれも中性化は進行しなかった。DおよびW環境ではNCMは中性化に対する抵抗性が低くなった。一方、PCMでは P/C が高くなるに従い、ポリマーによる緻密化および空隙の不連続化などにより、中性化は抑制され、 $P/C=5\%$ でも抑制効果が発揮されていた。しかし、P5のみであるが初期のある期間だけシート養生したケースを見ると、中性化に対する抵抗性が低くなる場合があり、図14に示すTPVおよび Z_p の値からも細孔構造の粗大化が確認できた。例えば、SE6の場合、この初期の6時間はセメントの物性に大きく影響する凝結時間である。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。その状況から風に曝され、表面から水分が蒸発しても硬化中の水分の移動(蒸発)は緩慢な状態であり、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、必要な水分が不足しセメントの水和も抑制されると考えられる。つまり、前述の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の仮定が検証されたと考えられる。

以上より、補修工事などでPCM系断面修復材を使用する場合には、実環境下で得られる特性を十分に理解した上で最適な養生方法を選定する必要があることが確認

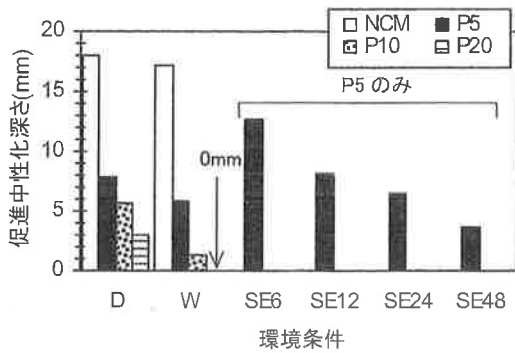


図13 各種環境条件別の中性化深さ

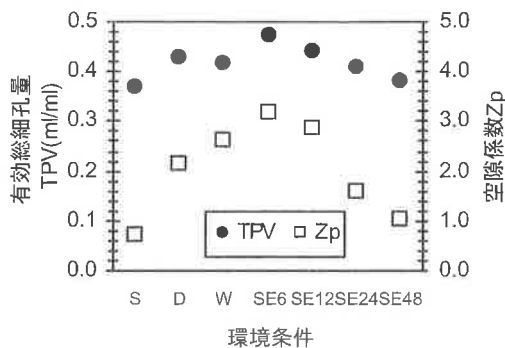


図14 各種環境条件別の有効細孔量と空隙係数

された。また、一般的な高 P/C の被膜養生剤などの散布は、表面に密実なポリマー被膜を形成するため、有効な対策法であると考えられる。

参考文献

- 1) 石橋忠良ほか：高架橋からのコンクリート片剥落に関する調査研究，土木学会論文集，V-56，No.711，pp.125-134，2002.8
- 2) 大濱嘉彦・出村克宣：ポリマーセメントコンクリート/ポリマーコンクリート，シーエムシー出版，2002.9
- 3) M.U.K.Afridi・Y.Ohama・M.ZafarIqbal：Behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in polymer modified mortars，The international Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete，Volume11，Number4，1989
- 4) 上田政文：湿度と蒸発，コロナ社，2000.2
- 5) 林志翔：低水セメント比ポリマーセメントモルタルの高流動化および高強度化のメカニズム，コンクリート工学論文集，VOL.17，No.1，pp.41-50，2006
- 6) セメント協会：セメント硬化体研究委員会報告書，2001.6
- 7) 羽原俊祐：硬化コンクリートの組織及び空隙構造と物性の関係に関する研究，慶応大学学位論文
- 8) セメント協会：C&C エンサイクロペディア，1996.7

STUDY ON PERFORMANCE EVALUATION OF POLYMER-MODIFIED MORTAR UNDER REAL ENVIRONMENT

M.Ito

The purpose of this study was to quantitatively evaluate the environmental impact on the performance of patching repair material. In this study, the material and mix design of polymer-modified mortar were varied widely.

The environmental conditions were: Seal, Dry and Windy, Low-temp and High-temp conditions. Evaluation techniques were elucidation of cement hydration and film process of polymer in polymer-modified mortar. This study examined the influence of above factors on strength and durability of polymer-modified mortar.