

報告 湿式吹付けポリマーセメントモルタルの耐硫酸塩性に関する研究

早川 健司^{*1}・平田 隆祥^{*2}・紀陸 和昭^{*3}・鳥取 誠一^{*4}

要旨: 補修・補強用湿式吹付け工法を山岳トンネルや地下構造物の断面修復や増厚工へ適用する場合、施工した断面修復材は硫酸塩を含む地下水等の影響により長期間硫酸塩環境に曝される場合が想定される。本研究はアルカリフリーと称される急結剤を併用した湿式吹付けポリマーセメントモルタルの耐硫酸塩性を評価することを目的とし、急結剤の種類ならびに添加率を変化させた吹付け供試体を作製し、10%硫酸ナトリウム溶液中への浸漬試験を実施した。1年程度の浸漬試験の結果、アルカリフリー液体急結剤を使用したポリマーセメントモルタルの耐硫酸塩性は無添加のものと同等であることが確認できた。

キーワード: ポリマーセメントモルタル, 湿式吹付け, 耐久性, 耐硫酸塩性, 急結剤

1. はじめに

補修・補強用吹付けモルタルは、塩害を受けた橋梁・高架橋、劣化した覆工コンクリートの断面修復や増厚によるはく落防止工等の補修・補強工事に幅広く使用されている。これまで筆者らはアルカリフリー液体急結剤を併用したポリマーセメントモルタル系湿式吹付け工法を開発¹⁾してきた。本工法は、ノズル先で急結剤を混合することにより、一度に100mm程度の厚さで吹付けることができ、流動性の高いモルタルを使用するため安定した吹付けが可能である。また中性化抵抗性や遮塩性に優れた断面修復工法である。

一方、山岳トンネルの覆工コンクリートや地下構造物の断面修復へ湿式吹付け工法を適用した場合、漏水等の影響を受けることが想定され、トンネル覆工コンクリートにおいては地下水から供給される硫酸塩や酸による劣化が報告²⁾されている。コンクリートの硫酸塩による化学的腐食に関する研究は数多く行われているが、ポリマーセメント系湿式吹付け材料については急

結剤の種類によって耐硫酸塩性に劣る場合があることが報告³⁾されているものの、研究事例が少ないのが現状である。

これらの背景から、本研究では湿式吹付けポリマーセメントモルタルの耐硫酸塩性を評価することを目的とし、急結剤の種類、添加率を変化させたポリマーセメントモルタル吹付け供試体を作製して、10%硫酸ナトリウム溶液への連続浸漬試験を行った。

本報告では、38～58週まで浸漬した場合の外観変状、長さ変化、質量変化、ならびにEPMAによる分析結果について取りまとめた。

2. 実験方法

2.1 使用材料および配合

表-1、表-2に使用したポリマーセメントモルタルの材料構成および配合条件を示す。本ポリマーセメントモルタルはセメント、乾燥珪砂、混和剤、再乳化形粉末樹脂（酢酸ビニル・アクリル系）等を適性配合したプレミックス材料である。配合条件は水セメント比39%、ポリ

*1 東急建設（株）技術研究所土木研究室 工修（正会員）

*2 （株）大林組 技術研究所土木材料研究室 博（工）（正会員）

*3 日本化成（株）中央研究所研究部

*4 財団法人鉄道総合技術研究所 事業推進部 構造物メンテナンス 博（工）（正会員）

表-1 ポリマーセメントモルタル（一材形）

種類	主成分等
プレミックス材	・ポルトランドセメント ・乾燥珪砂 ・再乳化形粉末樹脂 (酢酸ビニル・アクリル系) ・有機合成繊維, 等
水	上水道水

表-2 配合条件

単位水量 kg/m ³	水セメント比 %	ポリマーセメント比 %	急結剤添加率* %
243	39	5.2	4%, 6%, 8%

※: セメントに対する wt%

表-3 急結剤の種類

記号	種類	pH	主成分	密度 (g/cm ³)	外観等
AF-1	アルカリフリー	2~3.5	水溶性アルミニウム塩 (硫酸アルミニウム)	1.4~1.5	淡黄色液体
AF-2		2~3.5		1.4~1.5	淡褐色~乳白色液体
AA-1	高アルカリ	約 12	無機アルミン酸化合物	1.50~1.53	淡赤褐色液体
AA-2		13 以上	アルミン酸カリウム	1.5~1.6	淡赤色液体

マーセメント比 5.2%であり, 急結剤の添加率はセメントに対する百分率で 4.0, 6.0, 8.0%の 3水準とした。

表-3に急結剤の種類を示す。急結剤には, 水溶性アルミニウム塩を主成分とするアルカリフリー急結剤を 2種類, 高アルカリ性を示すアルミン酸塩系 2種類, 計 4種類の市販されている液体急結剤を使用した。

2.3 供試体の作製方法

図-1に吹付けシステムの概要を示す。供試体は実施工に使用する場合と同様な吹付けシステムを用いて作製した。図-1に示すように, 急結剤はノズル位置で混合し, 所要の急結剤添加率となるように, モルタルおよび急結剤の吐出量を調整した。

吹付けは 300×400×40mm の木製型枠へ行い, 吹付け後直ちに表面を平滑に仕上げ, 20℃で封蔵養生した。材齢 1日において脱型し, 水冷式切断機を用い 40×40×160mm の供試体を作製した。なお, 本ポリマーセメントモルタルは一般的に断面修復材へ要求される付着強度 1.0N/mm²

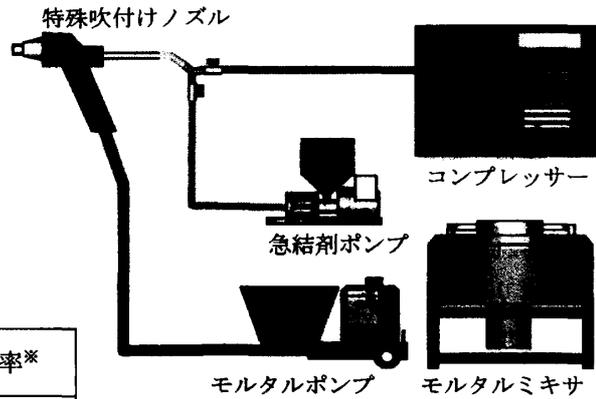


図-1 吹付けシステムの概要

表-4 試験条件

急結剤の種類	浸漬開始材齢		
	1日*1	28日*2	91日*3
なし	0%	-	-
AF-1	4・6・8%	6%	6%
AF-2	6%	-	6%
AA-1	4%	-	4・6%
AA-2	4・6・8%	-	-

%: 急結剤添加率, **太字**: 水道水浸漬実施

※1: 切出し・基準長測定後, 浸漬開始

※2: 1日以降 20℃, 60%RH で気中養生後浸漬開始

※3: 1日以降 20℃, 60%RH で 86日まで気中養生, その後 5日間水中養生した後に浸漬開始

程度が材齢 1日で得られるものである⁴⁾。

2.4 試験条件および方法

表-4に試験条件を示す。切出し作製した供試体には標線用乳箔ガラスを貼付け, JIS A 1129 のコンパレータ法に準拠して浸漬開始前の基準長を測定した。浸漬方法は 10%硫酸ナトリウム溶液, および水道水中への完全・連続浸漬とした。浸漬開始材齢は 1日, 28日, 91日とし, 浸漬開始材齢 28日は供試体作製後 20℃, 60%RH

で気中養生後、材齢 91 日は気中養生後に 5 日間水中養生した後、浸漬を開始した。ここで、養生方法、浸漬開始材齢を変化させたのはセメントの水およびポリマーの被膜化、また浸漬直後の吸水に伴う硫酸塩浸入程度の影響等を検討するためである。

浸漬後は、2 週間毎を基本として外観観察、長さ変化および質量変化の測定を行っ

た。10%硫酸ナトリウム溶液は 2 週間毎に全量を交換し、38~58 週まで浸漬した。一部の供試体については浸漬期間 26 週において EPMA による面分析を行った。また、材齢 28 日において、圧縮・曲げ強度等の硬化性状に関する試験を行った。

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硬化性状

表-5 に、浸漬試験に供したポリマーセメントモルタルの材齢 28 日における強度試験結果を示す。見かけの密度、圧縮・曲げ強さ、付着強度は、急結剤なしに比べて急結剤を添加した場合、またその添加率が高いほど小さくなる傾向にある。これは急結剤混入の影響のほか、急結剤添加率が高くなると実際の水セメント比が大きくなること等が影響していると思われる。

3.2 浸漬試験結果

写真-1 に、10%硫酸ナトリウム溶液へ浸漬後の供試体の劣化状況を示す。浸漬開始材齢 91 日・急結剤 AA-1 (6%) の供試体は材齢 26 週で顕著な膨張劣化を示し、写真-1 に示すように 58 週では崩壊状態である。その他の供試体は顕著な膨張劣化を示していないが、浸漬開始材齢 91 日・急結剤 AF-2 (6%)、AA-1 (4%) の 58 週では供試体の隅角部に若干のひび割れが観察された。AA-1(6%)で顕著な膨張劣化が認められた一要因としては、表-5 に示したように急結

表-5 強度試験結果 (材齢 28 日)

急結剤		見かけの密度 (g/cm ³)	曲げ強さ (N/mm ²)	圧縮強さ (N/mm ²)	付着強度 (N/mm ²)
種類	添加率				
なし	0	2.16	10.8	61.6	2.7
AF-1	4	2.10	11.4	56.9	2.8
	6	2.12	11.5	53.7	2.8
	8	2.10	9.6	52.4	2.4
AF-2	6	2.19	12.0	59.5	2.9
AA-1	4	2.12	10.5	55.9	2.7
	6	2.14	7.1	34.8	2.2
AA-2	4	2.12	12.1	58.0	2.4
	6	2.10	8.6	48.7	2.6
	8	2.09	8.4	42.3	2.6



急結剤 AF-2 (6%) : 58 週



急結剤 AA-1 (4%) : 58 週



急結剤 AA-1 (6%) : 58 週

写真-1 外観状況 (材齢 91 日浸漬開始)

剤を使用しない場合に対する強度の低下割合が他より大きいことが影響しているものと思われる。

図-2 に、10%硫酸ナトリウム溶液へ浸漬した場合の浸漬期間と長さ変化、質量変化の関係を浸漬開始材齢毎に示す。ここで、急結剤の添加率は 6%を基本として示す。急結剤 AA-1 の急結性能は他の急結剤よりも大きく、添加率 4%が他の 6%と概ね同等の急結性能である。

浸漬後の長さ変化は、浸漬開始材齢 1 日、28 日、91 日の順に大きくなった。この中で、浸漬開始材齢 91 日におけるアルミン酸塩系急結剤

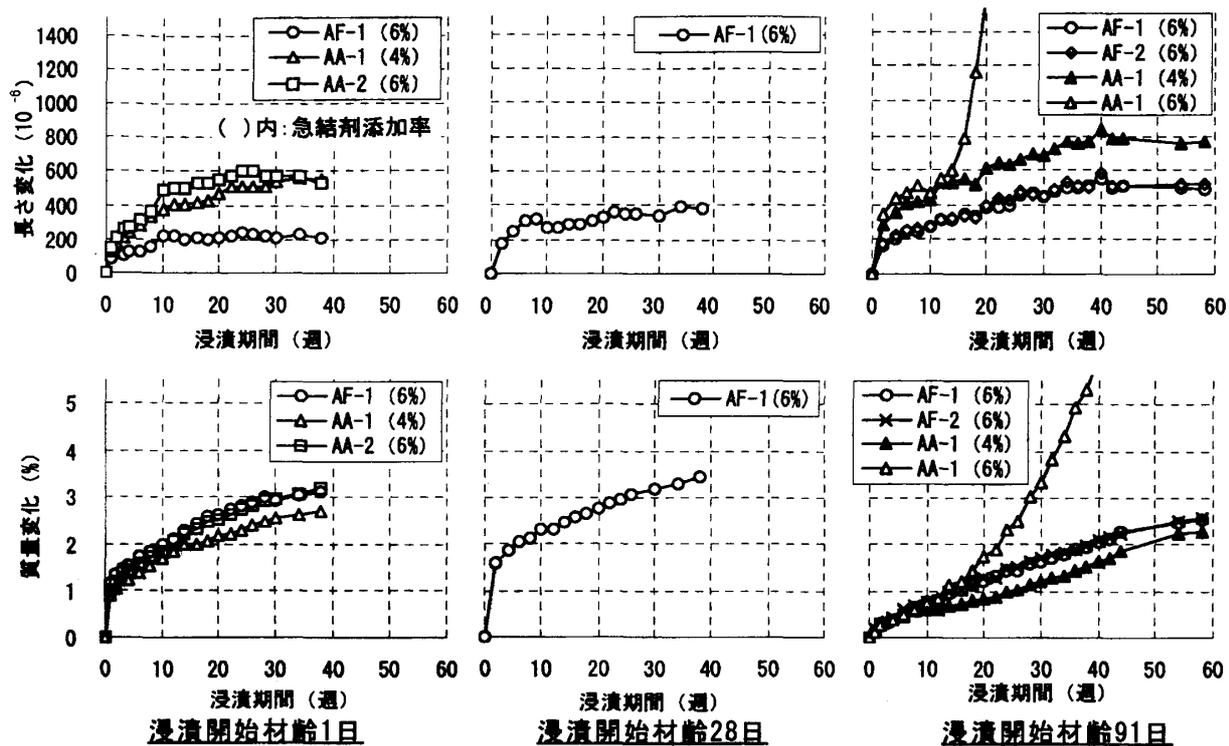


図-2 浸漬期間と長さ変化・質量変化の関係 (硫酸ナトリウム 10%溶液浸漬)

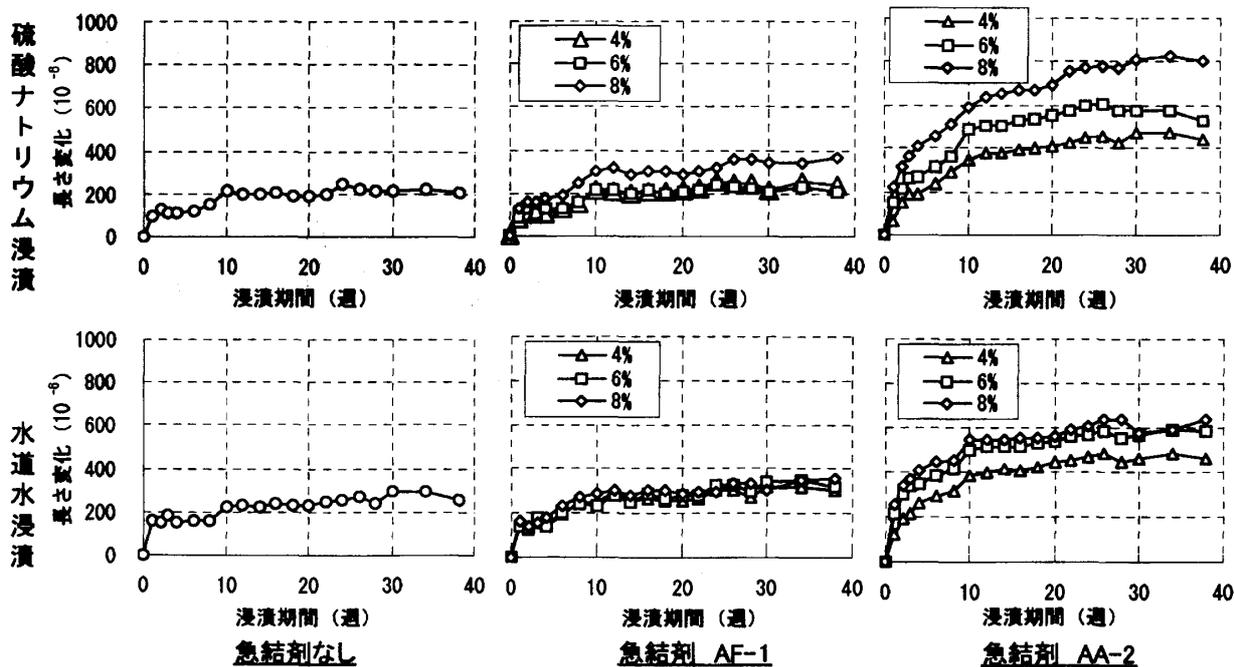


図-3 浸漬期間と長さ変化の関係 (浸漬開始材齢 1日)

AA-1 (6%) の長さ変化は浸漬 16 週程度から増大して 26 週で長さ変化 3600×10^{-6} を示し、その後膨張劣化が進行して測定不能となった。また、急結剤の種類で比較すると、長さ変化は水溶性アルミニウム塩系より、アルミン酸塩系のほう

が大きいの傾向にあった。ただし、顕著な膨張劣化した AA-1 (6% : 浸漬開始材齢 91 日) 以外の長さ変化は 800×10^{-6} (0.08%) 以下で一定値を示す傾向を示し、また外観変状も考慮すると、この範囲の長さ変化の大小で耐硫酸塩性を評価

することはできない状況と考えられる。

水中養生後に浸漬した材齢 91 日浸漬開始の質量変化は、浸漬開始から徐々に大きくなり、AA-1(6%)は劣化状況、長さ変化と対応して 16 週程度から急増し、他は 38 週で 1.5~2.0%、58 週で 2.2~2.5%を示した。一方、気乾状態から浸漬開始した材齢 1, 28 日浸漬開始の質量変化は、浸漬直後に 1.0~1.8%まで急激に変化した。その後の増加傾向は浸漬材齢 91 日のものと概ね同等であった。

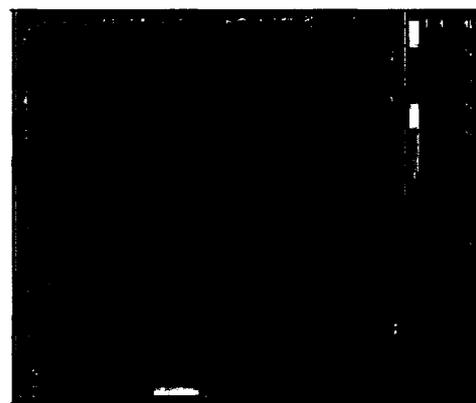
図-3に、浸漬開始材齢 1 日の場合の浸漬期間と長さ変化の関係を示す。長さ変化は、10%硫酸ナトリウム浸漬、水道水浸漬ともに浸漬期間 1 週で $100\sim 200 \times 10^{-6}$ 程度を示し、その後 10 週程度まで増加した以降は増加割合が小さくなる傾向を示した。

急結剤なしと急結剤を添加した場合を比較すると、水溶性アルミニウム塩系 AF-1 の長さ変化は、10%硫酸ナトリウム溶液浸漬の添加率 8%で若干大きくなったものの概ね同等であった。これに対し、アルミン酸塩系 AA-2 の 10%硫酸ナトリウム溶液浸漬の長さ変化は急結剤なしや AF-1 より大きく、また急結剤添加率の増加とともに長さ変化も大きくなる傾向を示し、添加率 4%で 450×10^{-6} 、6%で 600×10^{-6} 、8%で 800×10^{-6} 程度を示した。AA-2 の水道水浸漬と 10%硫酸ナトリウム浸漬の長さ変化を比較すると、添加率 8%では 10%硫酸ナトリウム浸漬 (800×10^{-6} 程度) より水道水浸漬で 600×10^{-6} 程度と小さいが、添加率 4%、6%では同程度であった。このことから、アルミン酸塩系の AA-2 を使用した場合に長さ変化が大きくなったのは、外部から浸入した硫酸塩のみでなく、急結剤の主成分であるアルミン酸カリウム等が影響していると思われる。

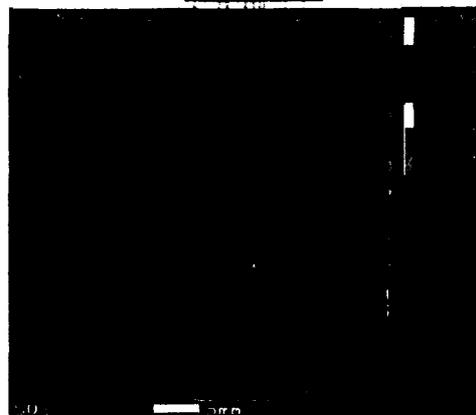
3.3 EPMA 分析結果および耐硫酸塩性

図-4に 10%硫酸ナトリウム溶液浸漬 26 週で実施した EPMA によるイオウ (S) の分析結果を示す。写真右側の数値は酸化物形態 SO_3 での重量濃度 (%) である。図に示すように、硫酸ナトリウム溶液への浸漬により、各試験体ともに表

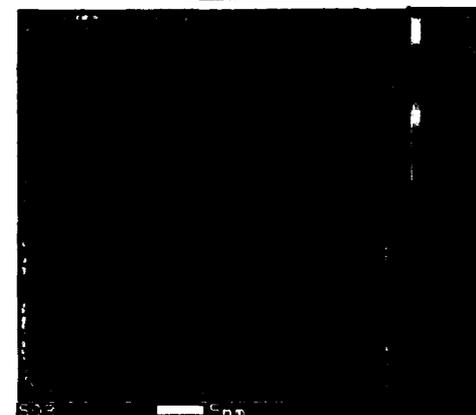
面付近の SO_3 濃度が高くなっていることが分かる。 SO_3 濃度が内部より高い領域は、急結剤なし、AF-1 (6%) で約 2mm, AA-2 (4%) で約 2.5mm であり、 SO_3 高濃度領域はアルミン酸塩系急結剤で若干大きくなった。この結果は、長さ変化の測定結果の傾向と同様であるが、 SO_3 浸透の差はわずかである。また、AA-2 浸漬の長さ変化が水道水浸漬においても急結剤なし、AF-1 より大き



急結剤なし



AF-1 (6%)



AA-2 (6%)

図-4 SO_3 の濃度分布
(浸漬開始材齢 1 日、浸漬期間 26 週)

いことを考慮すると、AA-2の長さ変化の測定結果と耐硫酸塩性を関連付けることは難しい状況である。

以上のように、急結剤を使用しないポリマーセメントモルタルと比較して、水溶性アルミニウム塩を主成分とするアルカリフリー急結剤を使用した場合には浸漬58週までに硫酸塩劣化はほとんど認められず、長さ変化、浸漬26週における硫酸塩の浸透領域も概ね同等であった。これらのことから、アルミニウム塩系のAFを使用した本ポリマーセメントモルタルの10%硫酸ナトリウム連続浸漬下での耐硫酸塩性は急結剤を使用しないポリマーセメントモルタルと同程度と思われる。

アルミン酸塩系急結剤を使用した場合には浸漬開始材齢91日の場合に膨張劣化が認められたが、他の条件では長さ変化が他のケースより大きい傾向を示したものの顕著な劣化は認められていない。アルミン酸塩系急結剤を使用した場合の顕著な膨張劣化、また長さ変化が他のケースより大きくなっている原因は本研究の範囲では不明であるが、外部からの硫酸塩、急結剤成分、モルタルの空隙構造、また暴露・浸漬条件等が複合して影響していると考えられる。これらについては今後の課題であり、浸漬を継続するとともに分析試験を実施する予定である。

4. まとめ

本研究では湿式吹付けポリマーセメントモルタルの耐硫酸塩性を評価することを目的に、最長58週まで硫酸ナトリウム10%溶液への浸漬試験を行った。本研究の範囲で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 水溶性アルミニウム塩を主成分とするアルカリフリー液体急結剤を用いた場合に膨張劣化は認められず、急結剤なしと同等の長さ変化を示した。
- (2) アルミン酸塩系の急結剤を使用した場合、AA-1を使用し材齢91日に浸漬開始した供試体では膨張破壊が認められ、ま

たその他の供試体では顕著な膨張劣化は認められない状況であるが、急結剤添加率が高いほど長さ変化は大きくなった。

- (3) 硫酸ナトリウムが浸透・拡散し、 SO_3 が高濃度となった領域は浸漬26週で2～2.5mmであった。

本試験は浸漬38～58週までの結果であり、硫酸塩による顕著な劣化は認められていない。アルカリフリー液体急結剤を用いたポリマーセメントモルタルの耐硫酸塩性は急結剤を使用しないポリマーセメントモルタルと同等であると思われるが、さらに浸漬を継続して耐硫酸塩性について評価していく予定である。

謝辞

実験に際してご協力を頂きました昭栄薬品(株)、(株)J-fecの関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 伊藤正憲・青木茂・平田隆祥・早川健司・阿部宏・鳥取誠一：液体急結剤を使用した高品質ポリマーセメント系断面修復吹付け工法の開発，土木学会論文集F，Vol.62，No.3，2006.7
- 2) 上田 洋，松田芳範，西尾壮平，佐々木孝彦：トンネル覆工コンクリートの劣化について，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.26，No.1，2004
- 3) 渡辺宗幸，佐藤正徳，佐藤雅男，松田芳範：急結剤の種類が吹付けポリマーセメントモルタルの硫酸塩腐食に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.26，No.1，2004
- 4) 早川智浩，大坪清隆，伊藤正憲，楠本秀樹，阿部宏：ポリマーセメントモルタルを用いた湿式吹付け断面修復材の初期付着特性について，土木学会関東支部第31回技術研究発表会，2004.3