

イオン交換樹脂を混和したPCグラウトの実用的な配合について

中日本高速道路(株) 正会員 工博 ○真田 修
 埼玉大学大学院 正会員 工博 睦好 宏史
 埼玉大学大学院 工博 Luan Yao

Abstract : A number of prestressed concrete bridges are suffering chloride attack, especially those in harsh environments such as near coast or in heavy snow areas, where de-icing agents are used in winter. Particularly, for some old bridges, ducts were not well grouted. Those tendons, without the protection of grout, are more severely corroded. Despite regrouting, chloride remains at the surface of the tendons, so it is probable that corrosion continues. Now, a new repair grout has been developed in the authors' group by mixing ion-exchange resin, a widely used polymer in water purification, into cement paste. IER can absorb chloride ions, so the IER mixed grout is promising to remove free chloride ions in the unfilled duct. In this study, the chloride ion diffusion properties of IER mixed grout was investigated experimentally, and the capacity of absorbing chloride ions by the grout was confirmed. Furthermore, other properties of the grout, such as strength, flowability and bleeding ratio, were tested.

Key words : Ion exchange resin , Grout, Compressive strength, Liquidity, Bleeding, Mix proportions

1. はじめに

厳しい環境に長期間さらされたプレストレストコンクリート構造物(以下、PC 構造物)における耐久性の低下が叫ばれてから久しい。とくに橋梁上部構造の上縁では防水材料の経年劣化に伴う損傷によって、水分に溶け込んだ凍結防止剤が舗装表面から伝って浸透する恐れがある。この上縁に定着部のある PC 鋼材は、定着部周囲からシーす内に侵入した凍結防止剤による塩害環境にさらされており、耐久性の低下が懸念されている。

本研究では、過去にゲル型のイオン交換樹脂(以下、IER)を混和させた PC グラウトの分離性・流動性・塩化物拡散特性を明らかにした研究成果をもとに、MR 型のイオン交換樹脂を PC グラウトに混和させて圧縮強度試験、流動性試験、ブリーディング率試験を実施したうえで将来的な実用化に適する配合について論じるものである。

2. 既往の知見および本研究の目的

既往の知見としては、文献^{1),2)}では IER を混和した PC グラウトの特性として①添加率の増加に伴い圧縮強度は性能判定基準内の範囲で低下し流動性も低下する、②分離は生じない、③塩化物が付着した PC 鋼材に対して IER を未混和の PC グラウトに比べて除塩性能に優れるといったことが示唆された。これまで IER は、多孔度が小さくイオン交換反応速度が比較的遅く、水分保有率が比較的低いゲル型を使用してきた。これに対して、本研究では多孔度が大きくイオン交換反応速度が比較的早く、水分保有率が比較的高い特徴をもつ MR 型の IER を使用している。さらに、将来的な実用化をにらみ、IER を混和した PC グラウトの圧縮強度、流動性および分離性の各試験結果から各性能を満足する配合をみつけ、実用的な配合を明示することを目的とした。

2.1 供試体の使用材料および配合

本実験では、文献³⁾に基づいてPCグラウトの性能照査を行った。グラウト材にはすでに市場流通しているプレミックスタイプの超低粘性型を使用し、表-1には検証ケース(IER 添加率および水粉体比(以下、W/P))を、表-2には本研究で使用した MR 型 IER の基本的な物性を、表-3には配合を示す。ここで、IER はグラウトの質

量に応じた混入率で添加した。なお、材料の練混ぜ手順は、水を投入後セメント、IER を同時に投入し 2 分間練り混ぜることとし、練混ぜ機械はハンドミキサーを使用した。

2.2 照査項目および性能判定

表-4に照査項目ごとの試験方法を示し、PC グラウトの性能判定としては文献²⁾の第II章標準マニュアル第6章検査に準じて表-5に示す基準に照らすこととした。一般的に、流動性に関しては試験結果が23秒以下であることが実用化の判定基準であるが、本研究では本材料を再注入用の材料として考えているため、低粘性型グラウトを想定し14秒以下を判定基準とした。

表-1 検証ケース

IER 添加率※(%)	W/P(%)
0	41, 43, 45, 47
3, 5, 7	41, 43, 45, 47, 49

※体積に対する添加率

表-2 使用した MR 型 IER の基本的な物性

母体構造	スチレン系
分類	強塩基性・MR 形
官能基	-N≡(CH ₃) ₃ X
見掛け密度※(g/L)	約 330
水分保有能力(%)	62.5
有効 pH 範囲	0~14

※ L は見掛けの容積

表-3 本実験で使用した PC グラウトの示方配合

W/P (%)	IER 添加率(%)	W※ ¹ (kg/m ³)	P※ ¹ (kg/m ³)	IER※ ¹ (kg/m ³)	W/P (%)	IER 添加率(%)	W※ ¹ (kg/m ³)	P※ ¹ (kg/m ³)	IER※ ¹ (kg/m ³)
41	0	541.1	1,319.7	0.0	45	5	470.1	1,044.6	52.2
	3	481.0	1,173.1	35.2			472.4	1,049.7	52.5
	5	447.8	1,092.2	54.6		7	441.0	980.0	68.6
	7	418.9	1,021.7	71.5			443.8	986.3	69.0
43	0	552.3	1,284.3	0.0	47	0	573.0	1,219.1	0.0
	3	492.4	1,145.1	34.4		3	513.7	1,219.1	32.8
	5	459.2	1,067.9	53.4		5	480.5	1,022.4	51.1
	7	430.2	1,000.4	70.0		7	451.4	960.4	67.2
45	0	562.9	1,250.9	0.0	49	3	523.6	1,068.6	32.1
	3	503.3	1,118.4	33.6		5	490.5	1,001.1	50.1
		504.9	1,121.9	33.7		7	461.4	941.6	65.9

※1 W/P=45%で IER 添加率 3%,5%,7%での上段は MR 型の IER を配合, 下段はゲル型の IER を配合したケース

表-4 照査項目と試験方法

照査項目	試験方法
分離性	PC グラウトのブリーディング率および膨張率試験(ポリエチレン袋法)JSCE-F532-2013
流動性	PC グラウトの流動性試験方法(案)(レオロジー試験)JSCE-F531-2013
圧縮強度	PC グラウトの圧縮試験方法 JSCE-G531-2012

表-5 PC グラウトの性能判定基準

照査項目	判定基準
分離性	0.3%以下, 試験終了時 0.0%
流動性	14 秒以下(低粘性型)
圧縮強度	材齢7日で30N/mm ² 以上, 材齢 28 日で 40N/mm ² 以上

3. 実験内容

3.1 圧縮強度の測定

本実験では、土木学会「PCグラウトの圧縮強度試験方法(JSCE-G531-2012)」にしたがって圧縮強度試験を行った。試験を行った材齢は7日と28日とし、養生は封かん養生とし、供試体は各3個ずつ作製し試験した。

3.2 IER を混和した PC グラウトの分離性

本実験では、土木学会「PC グラウトのブリーディング率および膨張率試験(ポリエチレン袋法)(JSCE-F532-2013)」にしたがって試験を行った。鉛直管法では実験装置が比較的大がかりになること、本試験が IER を混和したグラウトの基本的な分離性を確認する試験であることから、ポリエチレン袋法を用いることとした。

3.3 IER を混和した PC グラウトの流動性

本実験では、土木学会「PC グラウトの流動性試験方法(案)(JSCE-F531-2013)」にしたがってレオロジー試験を行った。さらに、流下時間の測定にあたり、可使時間を意識して練り混ぜ後 30 分経過時と 60 分経過時の 2 タイプで計測した。なお、この 2 種の時間経過時の温度条件を同一とするため試料を被覆せずに 20°C の恒温室で静置し、所定の時間経過した直後では表面が硬化し始めているのでスコップで練り混ぜてから試験した。

3.4 MR 型の IER を混和した PC グラウト中の塩化物量の定量

本実験では、図-1に示すように NaCl を付着させた鋼材をシース内に設置し、仮想的に PC グラウト充填不良部を模擬するべく空洞空間を設けたあとに IER を混和したグラウトを打ち込み、供試体を作製した。シースにはポリプロピレンシートを丸めて使用し、型枠には鋼材およびシースの直径サイズの孔をあけた木材合板を使用した。鋼材への塩化物の付与方法および付着させた NaCl 量は表-6に示す。塗りの事前と事後に鋼材の質量を測りその差から NaCl の付着量(添加量)を算出した。型枠とポリプロピレンシートの内面は純水で洗浄したのち、グラウトを打ち込み、1日後に脱型した。脱型後の養生は供試体を密閉容器内で保存し、外部からの水分供給の影響を受けない環境に静置した。養生期間終了後、本供試体を鉄乳鉢および粉砕用ミルを使って 150 μm ふるいを通過する粒子径となるまで微粉碎し得られた試料を定量用に用いた。配合は表-1の中から W/P=45%のタイプで IER 添加率が 0%, 3%, 5%, 7%のものを使用した。

分析は、日本コンクリート工学会の「JCI-SC4 硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」(以下、JCI 法)に準拠して行い、具体的な分析方法は、「塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法」を採用した。使用した試薬は 0.01mol/L の硝酸銀溶液および 1mol/L の硝酸溶液で、装置および器具としては、塩化物イオン選択性電極を用いた電位差滴定法装置、吸引濾過装置、吸引濾過瓶、ブフナー漏斗、ろ紙、純水、ビーカー、時計皿、ホールピペット、ピペッター、メスシリンダー、pH 試験紙、メスフラスコ、マグネットホットスターラー、攪拌子、はかり、やくさじである。分析は原則として同一試料について 2 回以上行い、その平均値を用いることとした。なお、平均値を算出する際に生じる許容誤差は JCI 基準法に定められている許容誤差を参照した。

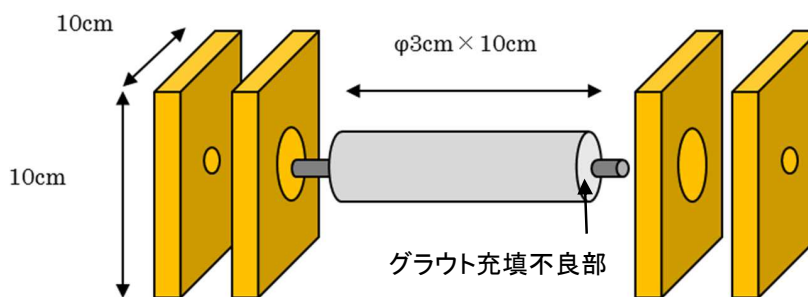


図-1 グラウト充填不良部を模擬した供試体

表-6 供試体条件

Type	塩化物の付着手段	PC 鋼材	付着方法	上段:NaCl 量(g) 下段:Cl-付着量(g)
I	塩化ナトリウム(固体)を使用	7 本より線 12.7mm	より線にスプレーのりを噴霧して塩化ナトリウム(固体)を接着させる	約 1.00 約 0.607
II	塩化ナトリウム水溶液(25%)を使用	7 本より線 12.7mm	より線を塩化ナトリウム水溶液(25%)に浸漬させ、熱風乾燥させる	約 0.35 約 0.212

4. 実験結果

4.1 圧縮強度

図-2に IER 添加率ごとの圧縮強度を示す。IER 添加率 3~5%の場合、すべてのケースで表-5に示す性能判定基準を満足したが、W/P=49%で IER の添加率が 7%であるケースでは材齢 7 日および同 28 日での結果が判定基準を満足しなかった。また、図-3には W/P が 45%の場合におけるゲル型の IER を混和させた場合と MR 型の IER を混和させた場合での IER の添加率ごとの圧縮強度の比較を示す。ゲル型の IER を混和させた場合²⁾に比べて MR 型の IER を混和させた場合では圧縮強度が大きくなる、すなわち強度特性が改善されることが明らかとなった。この理由としては、MR 型の IER の方が比較的水分保有率が高くより多く吸水するためであると考えられる。

4.2 分離性(ブリーディング率)

図-4に分離性(ブリーディング率)の試験結果を示す。W/P のすべてのケースで IER の添加率の増加に伴ってブリーディング率が低下する傾向が明らかとなった。この結果は IER が PC グラウト中で起こすイオン交換反応により、元来グラウト材に含まれる分離を抑制する性能が高められることを示唆しているものと考えられる。図-5には W/P が 45%の場合におけるゲル型の IER を混和させた場合と MR 型の IER を混和させた場合での IER の添加率ごとのブリーディング率の比較を示す。両者とも表-5に示す判定基準は下回ったが、ゲル型の IER を使用した場合に比べて MR 型の IER を使用した場合の方が分離性としては優れる結果となった。この理由としては、MR 型の IER の方が比較的イオン交換反応速度が早いいため、同一時間経過した時点でのブリーディング水量がゲル型の IER が混和されたグラウトよりも MR 型の IER が混和されたグラウトの方が少量になったためであると考えられる。

4.3 流動性

図-6に練り混ぜ後からの経過時間と PC グラウトの流下時間との関係を示す。IER の添加率が 3%, 5%, 7%のそれぞれのケースとも経過時間の増加に伴って流下時間は長くなるが判断基準以下となった。なお、IER 添加率 7%の場合の 60 分経過時には本試験では定量しなかったため今後検証していくこととする。図-7にゲル型の IER を混和させた場合と MR 型の IER を混和させた場合での流動性を比較した結果を示す。IER 添加率が 3%以上の領域で違いがみられ、ゲル型の IER を混和させた PC グラウトの方が優れる傾向を示した。この理由としては、MR 型の IER の方がゲル型の IER よりも多孔度が高くイオン交換反応速度が早いことが起因していると考えられる。

4.4 全塩化物量の定量結果

図-8に IER の添加率と全塩化物量との関係を示す。IER の添加率の増加に伴い全塩化物量が増加している傾向がみられるものの、材齢の増加に伴う全塩化物量の増加傾向はみられず、IER が混和された PC グラウト中の全塩化物量の増減は材齢には依存しないものと推察される。Type II 供試体に比べて Type I 供試体では IER の添加率の増加による全塩化物量の増加傾向が表れていないが、これは固体の塩化ナトリウムがグラウト打設時に剥がれてしまい本稿で用いた電位差滴定法による分析結果に影響を与えてしまったものと推測される。

4.5 実用化に適する配合の検討

本研究では、表-1および表-3に示すように W/P を 41%, 43%, 45%, 47%, 49%の 5 種類、IER の種類をゲル型と MR 型の 2種類、IER の添加率を 0%, 3%, 5%, 7%の 4種類とする条件のもとで IER が混和されたグラウトの強度特性、分離性、流動性を評価した。図-9に強度特性、分離性、流動性の 3つの特性が本研究で設定した判定基準を満足するような W/P と IER 添加率との組み合わせを示す。これにより、W/P を 45%とする場合が IER の添加率の種類を多く選択できる配合であり、W/P を 41%まで小さくする場合には IER の添加率は 2%まで、W/P を 49%まで大きくする場合には IER の添加率は 4%から 5%までが実用化に適する配合であることが明らかとなった。

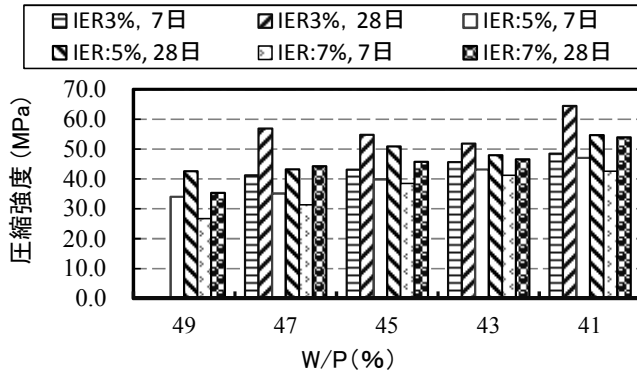


図-2 W/Pと圧縮強度の関係

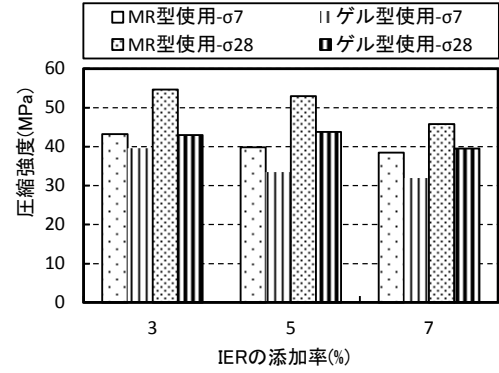


図-3 IERの添加率と圧縮強度との関係

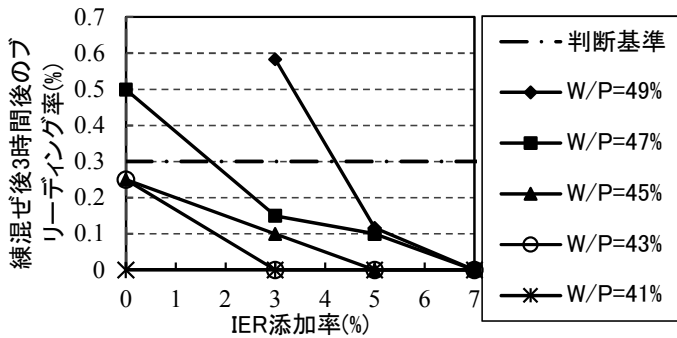


図-4 IER 添加率と練混ぜ後3時間後のブリーディング率との関係

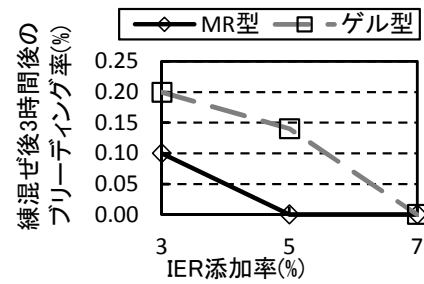


図-5 IER 種別の違いによる練混ぜ後3時間後のブリーディング率と IER 添加率との関係

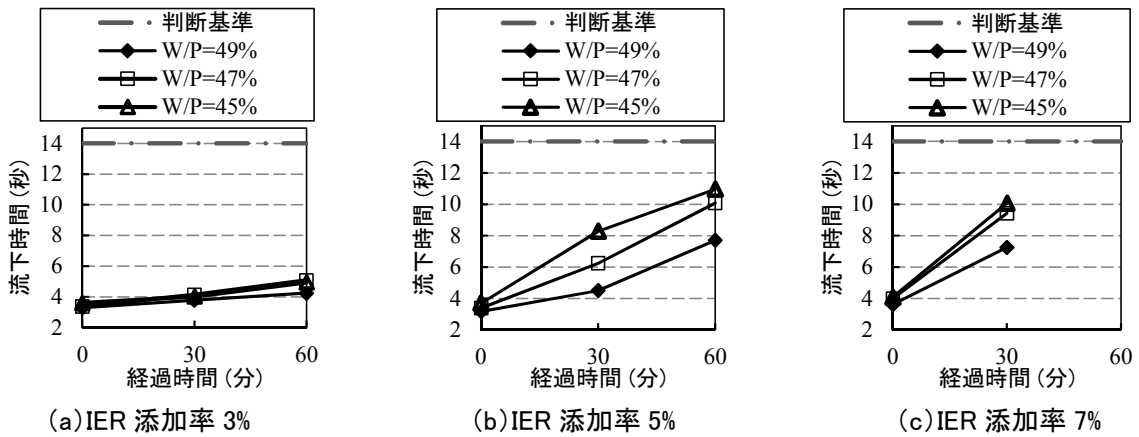


図-6 練混ぜ後からの経過時間と流下時間との関係

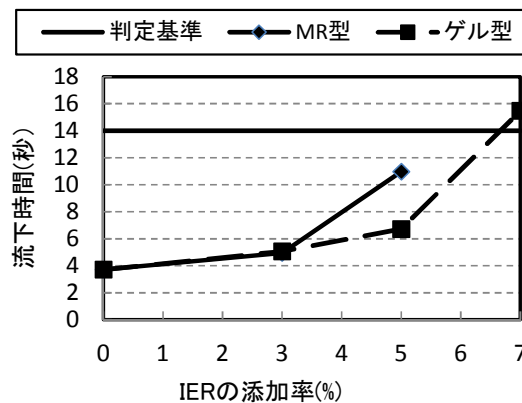


図-7 IER 種別の違いによる IER の添加率と流下時間の関係

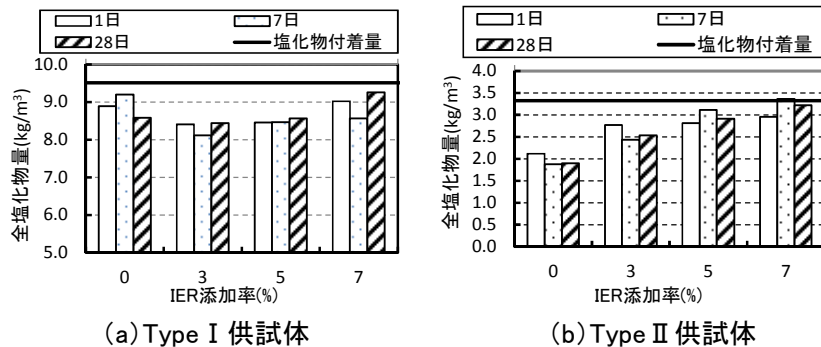


図-8 IERの添加率と全塩化物量との関係

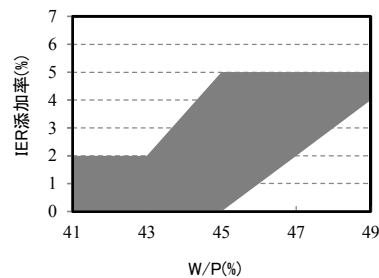


図-9 強度特性・分離性・流動性の各判定基準を満足するW/PとIER添加率との組み合わせ

5. まとめ

本研究から得られた知見としては以下のとおりである。

- (1)MR形のIERを上限7%までの添加率でW/Pが41%~49%までに配合されたPCグラウトへ混和した場合、圧縮強度はW/Pが47%までの範囲では本稿で設定した判定基準を満足し、分離性は概ねIERの添加率2%以上で0.3%を下回り、流動性はIERの添加率が5%までの範囲では概ね60分経過時でも14秒以下を保ち7%の添加率では30分経過時までは14秒以下を保つことが明らかとなった。
- (2)ゲル形のIERをPCグラウトへ混和させるのに対して、MR形のIERをPCグラウトへ混和させた場合、強度特性および分離性が優れ、流動性はやや劣ることが明らかとなった。
- (3)鋼材への塩化物の付着手段の中でも、固体の塩化ナトリウムをスプレーのりを噴霧して付着させる手法は、IERの添加率と全塩化物量との関係からのみ評価すると、必ずしも合理性があるとは言い難く、課題が残る。
- (4)実用化に適する配合は、W/P=45%の場合でIER添加率の選択肢が多く、W/P=41%の場合にはIER添加率は2%まで、W/P=49%の場合にはIER添加率は4%~5%であることが明らかとなった。
- (5)IERを混和したPCグラウトの実用化に向けて、「PCグラウトの材料分離抵抗性試験方法 JHS419-2004」等による試験を行ったうえで本材料の性能を再検証する必要があるものと認識している。

謝辞

本研究の推進にあたり、埼玉大学理工学部4年生の今村君(当時)には試験・実験を担っていただき、文殊工学医学研究所の角田博士、オルガノ株式会社の山中氏、伊藤氏からは貴重かつ多くの専門的なご指導・ご助言をいただいた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 真田修, 睦好宏史, Luan Yao: イオン交換樹脂を混入したグラウトの塩化物拡散に関する実験的研究, 第23回プレストレストコンクリートの発展に関するシンポジウム, 2014.10
- 2) 真田修, 睦好宏史, Luan Yao: イオン交換樹脂を混和したPCグラウトの分離性・流動性・塩化物拡散特性, 第24回プレストレストコンクリートの発展に関するシンポジウム, 2015.10
- 3) PCグラウトの設計施工指針-改訂版-: プレストレストコンクリート工学会, 2012.12