

V-125 融氷剤の作用をうける硬化セメントペーストの水酸化カルシウム溶出

函館工業高等専門学校 正員 藤 井 卓
北海道大学 正員 藤 田 嘉 夫

1. まえがき

寒冷地におけるコンクリートは、凍結融解の繰返しの物理的作用により劣化し、さらに融氷剤、海水などの塩化物の化学的作用を同時にうける場合には、劣化の著しいことが知られている。その原因としては、硬化セメントペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が Cl^- イオンの作用を受けて溶出し、組織が多孔化するためと考えられている。しかし、そのメカニズムについてはまだ十分に解明されていない。本研究においては、無塩素系融氷剤CMA及び塩素系融氷剤 NaCl 、 CaCl_2 の溶液中に浸漬した硬化セメントペーストについて残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の測定、微構造の観察、元素分析などにより $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出に及ぼす硬化セメントペーストの養生程度、融氷剤の種類、セメントの種類などの影響を検討した。

2. 実験方法

セメントは普通ポルトランド(OPC)、フライアッシュ種(FAC)、高炉B種(BSC)を、練り混ぜ水には純水を用い、水セメント比を56%とし、全てにABAペーストとし、試料寸法は $\Phi 8 \times 16 \text{ mm}$ とした。浸漬溶液には、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ モル比が10/0、5/5、0/10のCMA、 NaCl 、 CaCl_2 の各3%溶液および真水(純水)を使用した。比較のため養生直後の試料も用いた。養生期間は7、14、28日とし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の飽和溶液中で養生した。養生後、養生のみの試料は直ちに、他の試料は各々の溶液に12日間浸漬した後、示差熱分析(DTA)により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 量を測定した。また、微構造の変化状態を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、エネルギー分散型X線マイクロ分析(EDXA)により元素分析を行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 養生程度による相違: DTA曲線の例を図-1に示す。CMAに浸漬した場合の養生程度による残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の相違を図-2に示す。7、14、28日間養生のいずれの場合も、

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は水に浸漬した場合の約1/2になっていることがわかる。これは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ のような反応により $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が析出し、 Ca が溶出するためと考えられる。

3. 2 浸漬液による比較: 図-3に浸漬液による相違を示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出に及ぼすCMAの影響が他の溶液よりも著しく大きいことを示している。また、CMAのCA/MAモル比のMAの割合が多いほど $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出量も多いことがわかる。浸漬液が水の場合は、無浸漬の場合に比べると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量がわずかに増加している。 NaCl 、 CaCl_2 の場合も同様のことが言えるが、これは溶出する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量より水和反応により生成する量の方がやや多いためと考えられる。

3. 3 セメント種類別の比較: 図-4に示すようにいずれの溶液の場合も残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の最も多いのがOPC、次がFAC、最も少ないのがBSCであることがわかる。BSCではOPCに高炉スラグが混入されており、さらに水和反応により生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がポツラン反応により消費されるため、結果として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が少なくなるためと考えられる。FACでは後述のようにFA粒子が未反応のまま残留し、BSCよりもポツラン反応が遅いため $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量はOPCと大差ないものと考えられる。BSCでは残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は最も少ないが、養生直後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$

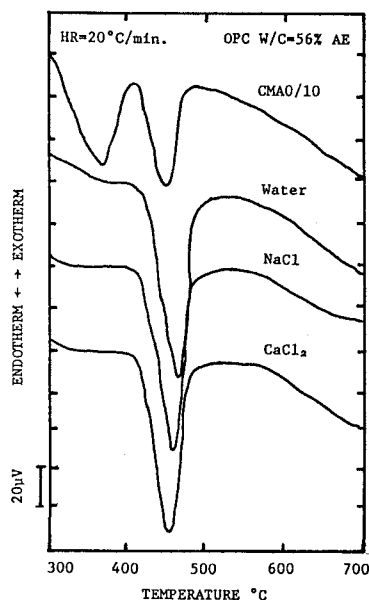


図-1 DTA曲線の例

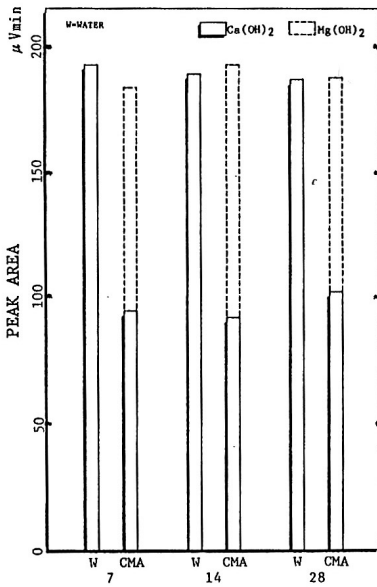


図-2 養生程度による相違

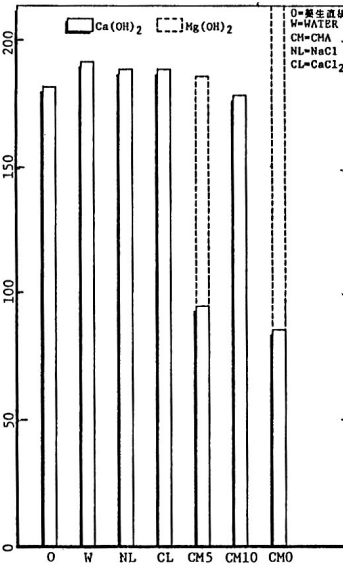


図-3 浸漬液による相違

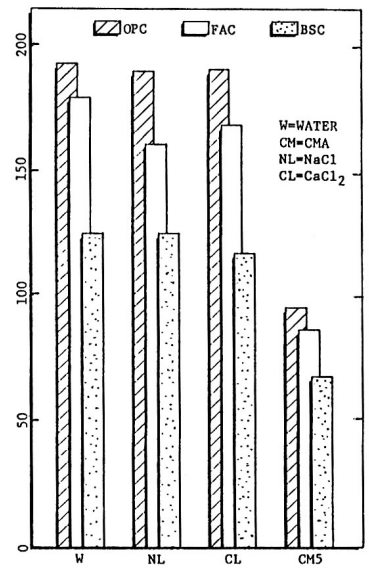


図-4 セメント種類別の比較

量が少ないので実際の溶出量は他よりも少ないことがわかる。したがってBSCでは硬化セメントの多孔化が最も少ないということがいえる。このことは、スケーリング劣化がBSC < OPC < FACの順に大きくなり、BSCの劣化が最も小さい、という他の実験結果¹⁾を裏付けるものである。

3.4 微構造の観察：CMA溶液浸漬の場合、いずれのセメントの場合も表面付近が緻密化（写真-1）しており、FACではその直下が多孔化（写真-2）し、さらに破面には多数のFA粒子の粒界破壊（写真-3）が観察された。なお、他の実験によるとCMA浸漬の場合、表層部の硬度が増大することが確認されている¹⁾。Ca(OH)₂の溶出により硬化セメント内部は多孔質となり、CMA浸漬の場合、表層部にはMg(OH)₂が生成し緻密層が形成

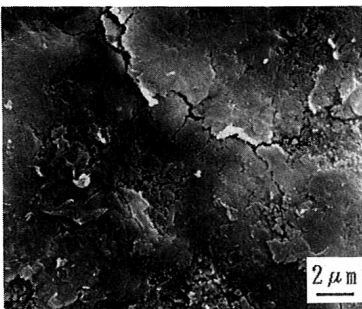


写真-1 表層部の緻密化
(BSC-CMA)

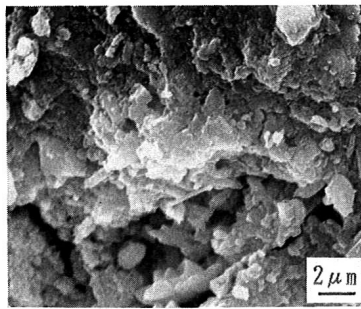


写真-2 表層緻密部と直下の
多孔化(FAC-CMA)

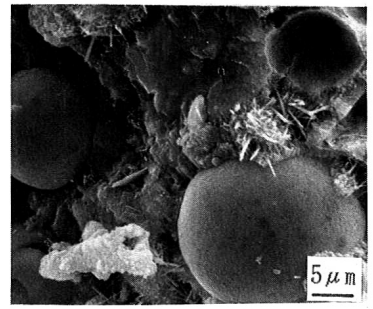


写真-3 フライアッシュ粒子の
界面破壊(FAC-CMA)

される。このため水は浸透しにくくなるが、凍結融解作用をうける場合は、水が一旦浸透すると未凍結水の移動が阻害されるため、飽水度の上昇および水圧の増大により急激に劣化する。

以上のまとめとして、①CMA浸漬の場合のCa(OH)₂溶出に及ぼす養生程度の影響は小さい。②残留Ca(OH)₂量が最も小さいのは、CA/MA比が小さいCMA溶液浸漬の場合である。③CMA浸漬の場合の残留Ca(OH)₂は、いずれのセメントにおいても無浸漬の場合の約1/2であり、その溶出量の比率はOPC:FAC:BSC=1.00:0.95:0.60である。

参考文献：1) 藤井卓、藤田嘉夫：混合セメントのスケーリング劣化に及ぼすCMAの影響、コンクリート工学年次論文報告集、vol.12,1990（投稿中）