

V-102

複合セメント硬化体の水酸化
カルシウム溶出について

東京農工大学 正会員 藤 井 卓

1. まえがき

融氷剤による化学的作用と凍結融解の繰返しによる物理的作用を受けるコンクリートは、スケーリングによる断面損失と組織の弛緩による強さの低下などの劣化を生じる。この原因の一つとして硬化セメントペーストの組織を構成する水酸化カルシウムの溶出が挙げられている。本研究においては、この観点から炭素繊維、アラミド繊維、高炉スラグ微粉末などを混入した低水結合材比の複合セメント硬化体の凍結融解抵抗性のメカニズムの解明に寄与することを目的に、複合セメント硬化体の塩素系融氷剤であるNaClおよび無塩素系融氷剤であるCMA（カルシウム・マグネシウム・アセート）溶液中での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出量を測定し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成および溶出に及ぼす水結合材比、材令、複合材の種類、浸漬溶液の種類などの影響を検討した。

2. 実験方法

供試体は炭素繊維(CF, $V_f=2\%$, W/C=30, 40, 50%), アラミド繊維(AF, $V_f=2\%$, W/C=30%), 高炉スラグ微粉末(BS, S/C+S=10%, W/C+S=30, 55%)を混入した複合セメント硬化体および無混入(NC, W/C=30, 40, 50, 55%)の硬化体とし、20℃の恒温室において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中で養生した。材令はCF30%, BS30%で7, 28, 91日、その他は全て7日とした。7日養生直後の供試体およびNaClとCMA(CA/MAモル比1.0)の各3%溶液、真水中に60日間浸漬した後の供試体から試料を採取し、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。

3. 実験結果および考察

3.1 7日養生後の各硬化体における相違：NC, CFのいずれの場合もW/Cが小さくなるほど $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量が少なくなった(図-1)。W/C=30%の場合は、水和反応が完全に行われなため硬化体中には未水とセメント粒子が残留しているものと考えられる。いずれのW/C+Sの場合(図-2)もBSの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が少なかったのは、高炉スラグを混入した分だけセメント量が少なかったためである。また、CFとAFではNCの場合より若干生成量が小さかったのは、繊維を混入した分だけ試料中のセメント量がNCより少なかったことが一つの要因と考えられる。

3.2 養生期間の影響(図-3)：CF, BSともに28日までは若干 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 増加の傾向を示し、CFでは91日まではほぼ一定状態であったが、BSでは16%程度減少した。これは低水結合材比のため水和反応によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ があまり生成せず、未水とセメント粒子を残留したまま硬化体の表層部が緻密化し、内部への水の供給が妨げられ、このため材令が進行しても $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がほとんど生成されず、さらにBSでは若干のボラン反応により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されたためと考えられる。

3.3 各硬化体における浸漬液による相違(図-4)：60日間浸漬後のいずれの硬化体においてもCMA溶液の場合

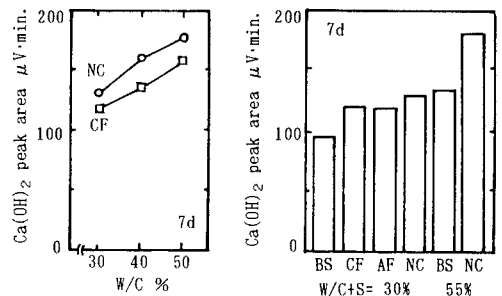


図-1 水セメント比の影響 図-2 各硬化体の相違

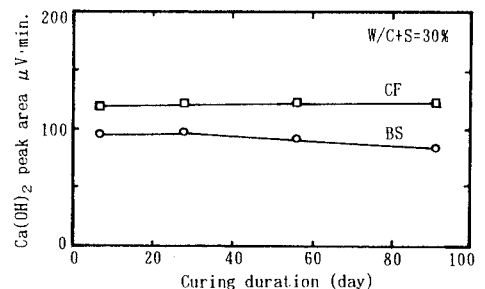


図-3 養生期間の影響

の残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が、他の溶液に比べて著しく少なかった。これは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}^{2+} + 2(\text{CH}_3\text{COO})^-$ のような反応により、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶出したためと考えられる。 $\text{W/C+S}=30\%$ の場合、特にAF, CFでは残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が、真水のその約3~4%と著しく減少した。これは繊維とペーストマトリックスとの付着が十分でなく、繊維とマトリックスの境界領域からCMA溶液が浸透し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が徐々に溶出したためと考えられる。このことは測定した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 量が、他の硬化体に比べてその比率が著しく多かったこと

からも判断できる。BS, NCにおいてはNaCl溶液浸漬の場合が真水の場合よりも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が多いが、これは CaCl_2 の生成による水和反応促進効果と考えられる。これとは対照的にAF, CFにおいてはNaCl溶液浸漬の場合が真水の場合よりも少なかったのは、前述のように繊維とマトリックスの付着のメカニズムに起因すると考えられる。また、 $\text{W/C+S}=55\%$ の場合は、若材令のため浸漬後も水和反応が進行し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成も $\text{W/C+S}=30\%$ の場合より多くなったと考えられる。

3. 4 60日間浸漬後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出量：7日養生直後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と浸漬後の残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と差を単純に溶液浸漬による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出量として表し、各硬化体の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出量の比較を図-5に示す。CMA溶液に浸漬した場合の溶出量は、 $\text{BS55} < \text{BS} < \text{NC55} < \text{NC} < \text{AF} < \text{CF}$ の順になった。また元の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量に対する溶出量の比は、 $\text{NC55} < \text{BS55} < \text{BS} < \text{NC} < \text{AF} < \text{CF}$ の順となり、それぞれ48, 50, 78, 82, 97, 98%であった。NaCl溶液に浸漬した場合の溶出量は、 $\text{NC55} < \text{BS55} < \text{NC} < \text{BS} < \text{AF} < \text{CF}$ の順となり、真水に浸漬した場合の溶出量は、 $\text{W/C+S}=55\%$ の方が少なく、 $\text{W/C+S}=30\%$ ではいずれの硬化体においても大差なかった。

以上の結果から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出量は、いずれの浸漬液においても $\text{W/C+S}=30\%$ の場合が、55%の場合よりも量、割合ともに大きい結果となった。しかし、これは $\text{W/C+S}=30\%$ の場合とは対照的に $\text{W/C+S}=55\%$ の7日養生後においては、溶液浸漬後

も水和が進行するため相対的に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出量が少なかったためであり、したがってこのことは低水結合材比の複合セメント硬化体の劣化抵抗性の小さいことを意味するものではない。事実、複合セメント硬化体は、若材令においてもスケリングおよび強さ劣化に対して著しく大きい抵抗性を示すことが明らかとなっている¹⁾。

4. まとめ

本研究のまとめとして以下のことが言えよう。

- (1) 7日養生後の硬化体においては、BSの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量が最も少なかった。
- (2) 長期養生した場合の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量は、CFではほぼ一定であり、BSでは28日以降に減少した。
- (3) いずれの硬化体においても、CMA溶液浸漬の場合の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出量が著しく多かった。
- (4) いずれの融氷剤溶液浸漬においても $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出は、量、割合ともにCF, AFがBSよりも多かった。

参考文献

- 1) 藤井卓：融氷剤の作用をうける複合セメント硬化体の凍結融解抵抗性、JCI、自然環境におけるコンクリート性能に関するシンポジウム論文集、5月、1993（投稿中）

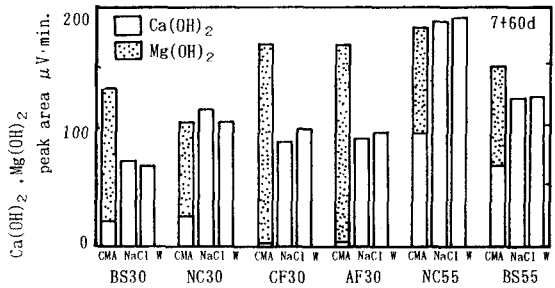


図-4 浸漬液による相違

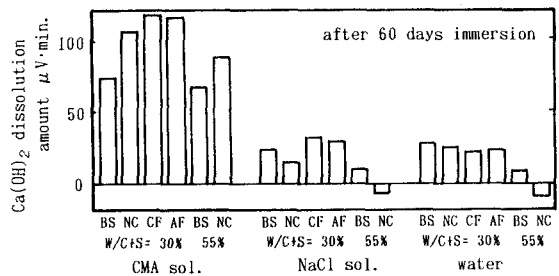


図-5 各浸漬液における溶出の比較