

V-257

繊維複合セメント硬化体に及ぼす酸および融氷剤溶液の影響

東京農工大学 正会員 藤 井 卓

東京農工大学 中 村 晃

1. まえがき

酸性雨によるコンクリートの劣化が憂慮されているが、酸性雨と塩化物あるいはCMA(Calcium Magnesium Acetate)などの融氷剤の複合的な化学作用をうけるコンクリートの劣化防止対策は、未だ十分に検討されていない状況にある。本研究においてはフレンパーストに炭素繊維、アラミド繊維などの短繊維を混入した複合セメント硬化体を、酸性溶液単独あるいは酸性溶液と融氷剤溶液に連続浸漬または両者の混合溶液中に浸漬し、セメント系複合材の物性に及ぼす繊維の種類および酸性溶液と融氷剤溶液の種類および浸漬順序などの影響を、浸漬溶液のpHと Ca^{2+} イオン濃度の変化および硬化体の残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と微小硬度の面から検討した。

2. 実験方法

普通ポルトランドセメントを用い、W/C=30%とし、アニオン系高性能減水剤をセメント質量の2%混和した。フレンパースト(NC)およびこれに炭素繊維(PAN系, CF)あるいはアラミド繊維(アラミド系, AF)を1.0 vol.%混入して複合セメント硬化体を作製した。材齢7日まで20°Cの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中で養生し、養生終了後、① $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液に56日間浸漬[CH56]、②pH 1, 3, 5の硫酸溶液[HS-pH1, 3, 5]あるいは③硝酸溶液に56日間浸漬[HN-pH1, 3, 5]、④pH3の硫酸溶液に28日間浸漬後、3%NaCl溶液に28日間浸漬[HS→NaCl]あるいは⑤3%CMA溶液に28日間浸漬[HS→CMA]、⑥pH3の硫酸溶液と3%NaCl溶液[HS+NaCl]あるいは3%CMA溶液[HS+CMA]の1対1混合溶液に56日間浸漬し、浸漬溶液のpH変化および Ca^{2+} イオン濃度変化を測定した。7日養生後および溶液浸漬終了後、マイクロ超微小硬度計により微小硬度を、また示差熱分析装置により残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を測定した。

3. 結果および考察

3.1 浸漬溶液のpH値の経時変化：一例としてCFの場合を図-1に示す。いずれの硬化体も浸漬1週間後にpH12程度を示した。その後、HS-pH1では急激に、またHN-pH1、HS+CMAでは徐々に低下し、さらにHS→CMAではCMA溶液浸漬後に低下した。しかし、HS-pH3, 5、HN-pH3, 5、HS→NaClおよびHS+NaClでは8週間後においてもpH12程度を保持した。なおHS-pH1の低下はHN-pH1よりも大きかったが、複合材の種類による相違は顕著ではなかった。

3.2 Ca^{2+} イオン濃度の経時変化：一例としてCFの場合を図-2に示す。なお浸漬前のCMA溶液に含まれる Ca^{2+} イオンは控除した。いずれもpH値の経時変化の大きかったHS-pH1、HN-pH1、HS+CMAおよびHS→CMAでは、 Ca^{2+} イオン濃度が大きく、特にHN-pH1の場合において著しかった。なお、HS+CMAの場合の方がHS→CMAの場合より Ca^{2+} イオンの全溶出量は大きかった。CMA溶液浸漬の場合に Ca^{2+} イオン濃度が増加するのは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}^{2+} + 2(\text{CH}_3\text{COO})^-$ のような化学反応により Ca^{2+} イオンが生成するためと考えられる。pH3の酸性溶液浸漬では Ca^{2+} イオン濃度とそのときの溶液pH値との間には強い相関があり、 Ca^{2+} イオン濃度の変化が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出に起因することを示唆するが、さらに Ca^{2+} イオンの供給が炭酸化に伴うC-S-H、イトリナイトなどの水和物の分解に起因することも指摘されている。

3.3 残留水酸化カルシウム量：図-3に酸性溶液の濃度の影響を示す。酸性溶液のpH値が小さいほど残留

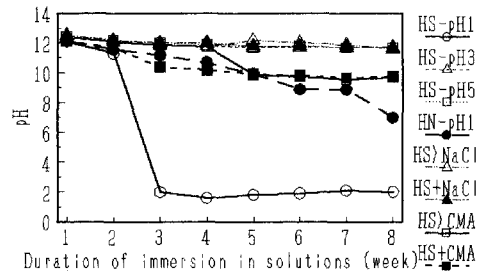
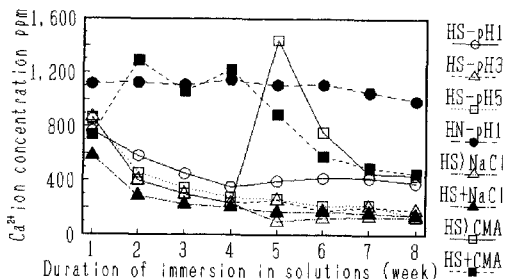


図-1 浸漬溶液のpHの経時変化(CFの場合)

図-2 浸漬溶液の Ca^{2+} イオン濃度の経時変化(CFの場合)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が小さく、CFの場合では硝酸の方が硫酸よりも全体に小さく、特にHN-pH1においては著しく小さかった。CF、AFにおいて大きな差はなかった。また図-4に残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量に及ぼす酸性溶液と融氷剤溶液の複合作用の影響を示す。NaCl、CMAいずれの場合も硫酸溶液単独よりも融氷剤溶液が作用した場合の方が残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は減少した。また、硫酸溶液浸漬後に融氷剤溶液に浸漬した場合よりも初めから混合溶液に浸漬した場合の方が、さらにNaCl溶液よりもCMA溶液の場合の方が残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が小さかった。残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量に関してCF、AFにおいて大きな差はなかったが、HS+NaCl溶液浸漬において若干AFの方が大きい傾向があり、CFとAFの繊維とマトリクスの境界領域における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成の相違に起因すると考えられる。以上の結果からHS→CMA、HS+CMA溶液の場合は、いずれの複合材においても硫酸溶液単独の場合に比較して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出は著しく大きく、これに対応する Ca^{2+} の濃度の累計値も大きく、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出へ及ぼす影響がpH3の硫酸溶液よりも大きいことを示している。

3. 4 浸漬後の微小硬度変化：図-5に酸性溶液の濃度の影響を示す。pH1, 5ではCF、AFの硬度はNCのそれより小さく補強の効果が見られなかった。pH3では若干補強の効果があった。pH1, 5の場合では、HSとHNのCF、およびHSのCFとAFでは大きな差があったが、pH3ではいずれの複合材もほぼ同程度の値を示した。pH値により硬度が著しく異なるのは、pH値により生成物が異なるためと考えられる。図-6に酸性溶液と融氷剤溶液の複合作用の影響を示す。硫酸溶液（pH3）単独の場合よりもHS→CMAあるいはHS+CMAの方が硬度が低下する傾向が見られ、HS+NaClの場合ではCFのように若干硬度が増大する場合も見られた。硫酸溶液浸漬後の作用あるいは混合溶液としての作用において硬度の低下が生じるこの傾向は、残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の傾向（図-4）と対応している。このような硬度変化の挙動は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成あるいは溶出およびC-S-Hの分解等による組織の緻密化あるいは多孔化が、硬度に影響するものと考えられるが、この他ペーストマトリクスと繊維の境界領域における相互作用、例えば $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成による付着性能の向上、あるいは逆に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出による付着性能の喪失、あるいは生成する化合物の相違など、複雑な要因が考えられる。

4. むすび

低水結合材比を有する複合材の硬化体は、酸性溶液のみの作用よりも酸性溶液と融氷剤溶液の複合作用を受けた場合の方が、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出および硬度の低下が大きいことが明らかとなった。さらに、これらの複合材の硬化体の挙動が、酸性溶液、融氷剤溶液への浸漬順序、融氷剤の種類などの外的要因および高炉スラグ微粉末添加の有無、補強繊維の種類、繊維とマトリクスの相互作用などの内的要因に、複雑に影響されることが判明した。

本研究は平成5年度文部省科学研究費補助金「一般研究（C）」をうけて実施した研究であり、記してここに謝意を表する。

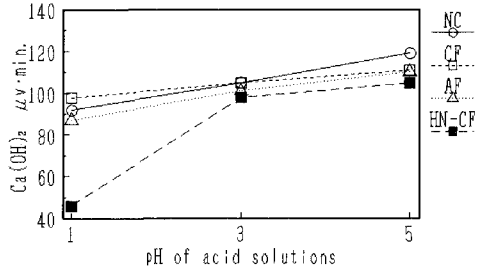


図-3 酸性溶液のpHの残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量への影響

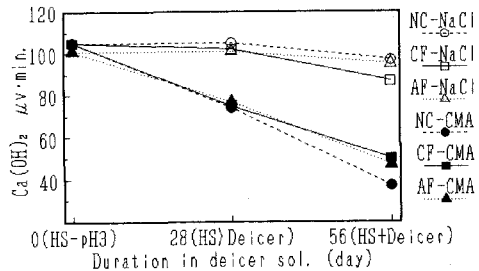


図-4 浸漬溶液の複合作用の残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量への影響

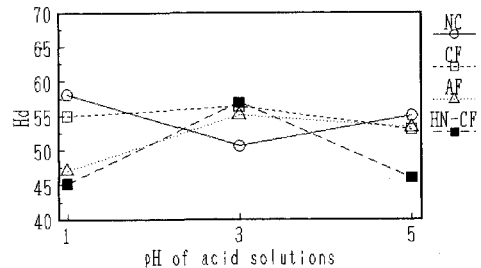


図-5 酸性溶液のpHの硬度への影響

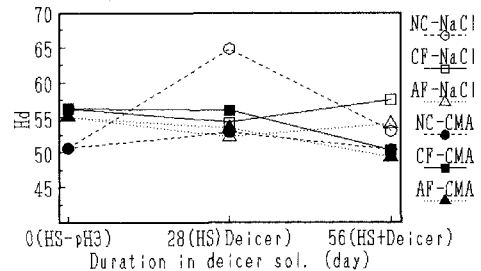


図-6 浸漬溶液の複合作用の硬度への影響