

V-125

高炉スラグ微粉末を混和した繊維補強セメント硬化体に
及ぼす酸と融氷剤の複合作用の影響

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

塩化物(NaCl , CaCl_2)あるいはCMA(Calcium Magnesium Acetate)などの融氷剤によるコンクリートの劣化はよく知られている。さらに近年、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対策については、まだ十分に検討されていない。本研究においてはこのような苛酷環境下のコンクリートの表面被覆材としてのセメント系複合材の開発を目的に、高炉スラグ微粉末を混和したペーストに炭素繊維、アラミド繊維などの短繊維を混入した繊維補強セメント硬化体を、酸性溶液および融氷剤溶液に4種類の組み合わせで浸漬し、セメント系複合材の物性に及ぼす高炉スラグ微粉末の混和、繊維の種類および酸性溶液と融氷剤溶液の種類および組み合わせなどの影響を、浸漬溶液のpHとCaイオン濃度の変化および硬化体の残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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、 $W/(C+S)=30\%$ とし、アクリル系高性能減水剤をセメント質量の2%混和した。フレンペースト(NC)および高炉スラグ微粉末を置換率 $S/(C+S)$ で30%混和したペースト(BS)に、炭素繊維(PAN系, CF)あるいはアラミド繊維(HA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℃の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液中で養生し、養生終了後、①pH3の硫酸溶液[HS-pH3]に56日間浸漬、②pH3の硫酸溶液に28日間浸漬後、続いて3%NaCl溶液[HS→NaCl]あるいは3%CMA溶液[HS→CMA]に28日間浸漬、③pH3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、④3%NaCl溶液[NaCl]あるいは3%CMA溶液[CMA]に56日間浸漬、および⑤比較のため $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液に56日間浸漬[CH56]し、浸漬溶液のpH変化およびCa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存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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：一例として図-1にBSの場合を示す。いずれの硬化体も浸漬1週間後にpH12.5程度を示した。その後、HS-pH3、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。HS+CMAでは2週間後に、またHS→CMAではCMA溶液浸漬後に急激に低下した。なおNCの場合もBSと類似の挙動を示し、複合材の種類による相違は顕著ではなかった。

3.2 Caイオン濃度の経時変化：図-2に一例としてNCの場合を示す。なお浸漬前のCMA溶液に含まれるCaイオンは控除した。pH値の経時変化の大きかったHS+CMAおよびHS→CMAでは、いずれもCaイオン濃度が高かった。なお、HS+CMAの場合の方がHS→CMAの場合よりCaイオンの全溶出量は大きかった。NCCFおよびNCAFの場合においてはNCの場合に比べて、浸漬の初期段階でCaイオン濃度が若干高かったが、最終的に両者に差はみられなかった。次に図-3にBSの場合を示す。いずれの場合もNCの場合の約50%程度となっているが、それぞれの浸漬溶液による変化は、NCの

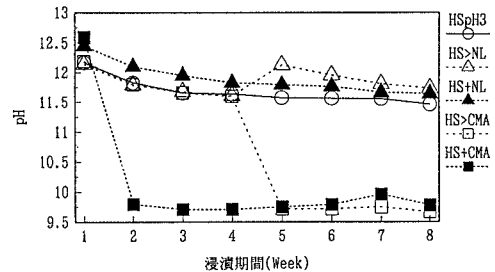


図-1 浸漬溶液のpHの経時変化 (BSの場合)

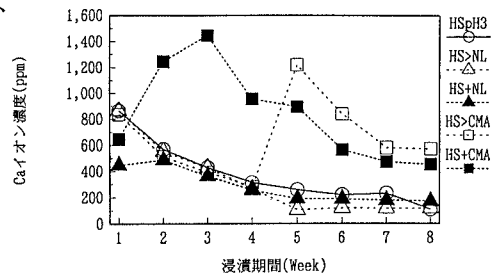


図-2 浸漬溶液のCaイオン濃度の経時変化 (NCの場合)

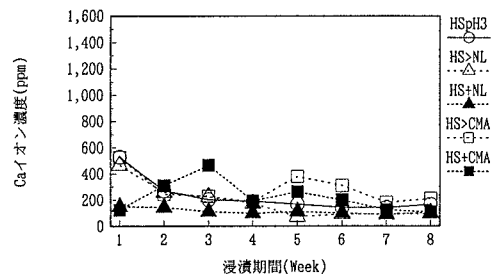


図-3 浸漬溶液のCaイオン濃度の経時変化 (BSの場合)

場合とほぼ類似の挙動を示した。HS+CMAの場合にpHの低下に対してCaイオン濃度が增大する現象は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}^{2+} + 2(\text{CH}_3\text{COO})^-$ 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。

3.3 残存水酸化カルシウム量：図-4および図-5にそれぞれ酸性溶液と3%NaCl溶液および3%CMA溶液の複合作用の残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量への影響を示す。NC系の場合は、NaCl、CMAいずれの場合も硫酸溶液単独あるいは融氷剤溶液単独よりも両溶液が作用した場合の方が残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が小さかった。一方、BS系の場合はNC系に比べて全体的に残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が少なく、しかも、BSのHS+CMAの場合が他に比べて若干残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が少ないが、その他の浸漬溶液による相違は顕著ではなかった。また、いずれの浸漬溶液の場合においても、繊維混入の有無および繊維の種類による相違はほとんど認められなかった。以上の結果から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出に対して、NC系では酸と融氷剤の複合作用が最も厳しく、高炉スラグ微粉末を混和することによって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出をいずれの浸漬 pH に対しても同じ程度に、しかも全体的に小さくできることが明らかとなった。

3.4 浸漬後の微小硬度変化：図-6に酸性溶液とNaCl溶液の複合作用の硬度への影響を示す。繊維混入の有無によって硬度の発現挙動に著しい相違が見られる。NCおよびBSではHS→NaClにおいて硬度は大きい、HS+NaClで低下し、NaClではさらに低下した。これに対して繊維混入の場合はNC系とBS系で相違があり、BS系の方がNC系よりも大きい硬度となっている。またNC系では繊維の種類による差がわずかに認められるが、BS系ではほとんどその差はなく、このことはBS系ではバーストマトリックスが硬度発現に支配的に影響していることを示唆している。また繊維混入の複合体においては、浸漬溶液の種類による影響も少ない。

図-7に酸性溶液とCMA溶液の複合作用の硬度への影響を示す。硫酸溶液単独の場合よりもHS→CMAあるいはHS+CMAの方が硬度が低下する傾向が見られ、さらにCMA単独の場合にはBSおよびCF系で低下した。しかし、HS+CMAおよびCMA単独のいずれの場合にも繊維混入の効果が認められる。さらにBSAFでは浸漬溶液の種類に係わりなくほぼ同程度の硬度を保持しており、酸性溶液とCMA溶液の複合作用環境下での劣化抵抗の高いことを示している。

4. まとめ

- (1) 低水結合材比を有する繊維複合セメント硬化体における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出は、硫酸溶液（pH3）あるいは融氷剤（3% NaCl, CMA）溶液単独の作用よりも、それらの複合作用を受けた場合の方が大きい。
- (2) この繊維複合セメント硬化体に高炉スラグ微粉末を混入することによって、① $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出の低下、② 硬度（強度）の増大、③ 繊維補強効果の発揮、および④ 浸漬溶液の種類の影響の低減などが期待できる。

本研究は平成6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。

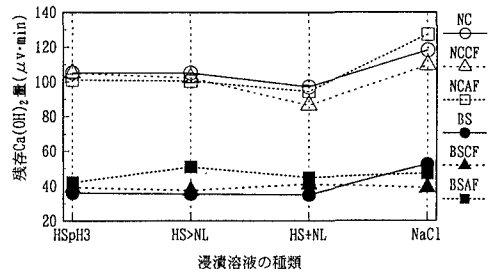


図-4 溶液の複合作用の残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ への影響（NaCl）

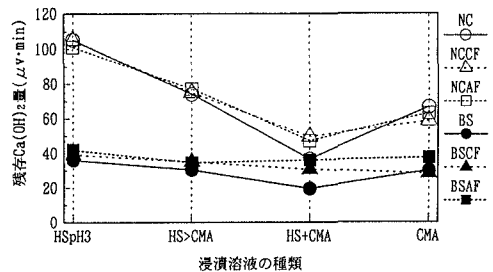


図-5 溶液の複合作用の残存 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ への影響（CMA）

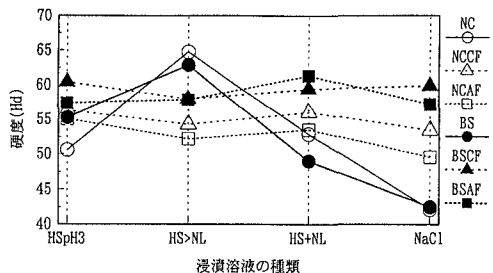


図-6 浸漬溶液の複合作用の硬度への影響（NaCl）

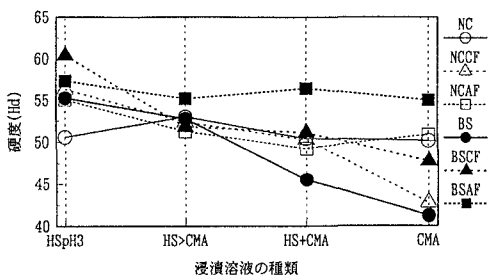


図-7 浸漬溶液の複合作用の硬度への影響（CMA）