

論文

[1150] 酸性溶液の作用をうける繊維補強セメント硬化体の挙動

藤井卓^{*1}・中村晃^{*2}

1. まえがき

酸性雨の地域的拡大と濃度の増大が、年々、著しくなる状況にあり、生態系など環境への影響が問題となっているが[1]、コンクリート構造物の被害も今後急速に顕在化してくるものと考えられる。根本的な解決は、SOx、NOxなどの排出を抑制することにあるが、その対象がわが国のみならず地球規模での解決が必要となる課題だけに早期の解決は困難であり、現時点ではコンクリート自体の抵抗性の向上が差し迫った課題となっている。

酸性溶液のコンクリートへの影響に関する研究は、酸性土壌あるいは酸性表流水によるコンクリートの被害を対象として古くから行われてきているが[2, 3, 4]、酸性雨を対象とした研究[5, 6, 7, 8]は最近のことである。酸性表流水の作用をうけるコンクリート構造物が、地域的に比較的限定された範囲で、しかも構造物としては地盤付近における影響が大きいものに対して、酸性雨の場合は地理的に広範囲であり、さらに構造物の上面部分に達した酸性溶液は内部へ浸透して、劣化が徐々に進行し損傷が潜在化するため、酸性表流水の場合よりも問題は一層深刻であると考えられる。

本研究においては、酸性雨の作用をうけるコンクリートの表面保護用被覆材としてのセメント系複合材料利用の可能性を検討するため、プレーンペーストおよび高炉スラグ微粉末を添加したペーストに炭素繊維あるいは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中に浸漬し、セメント系複合材のCa(OH)₂溶出と強さに及ぼす繊維の種類および酸性溶液の濃度などの影響を、浸漬溶液のpHとCa²⁺イオン濃度の変化および硬化体の残留Ca(OH)₂量と微小硬度の面から検討した。

2. 実験方法

配合は表-1に示すとおりであるが、セメントには普通ポルトランドセメントを用い、アニオン系高性能減水剤をセメント質量の2%混和した。なお、高強度を得るため水結合材比は練混ぜ可能な最低値とした。高炉スラグ微粉末(プレーン7,890cm²/g、比重2.91)を添加したペーストに炭素繊維(PAN系)あるいはアラミド繊維(パラ系)(表-2)を混入し、プレーンペーストには炭素繊維とアラミド繊維の両方を各0.5%混入した。供試体はφ8×30mmとし、材齢7日まで20℃のCa(OH)₂飽和溶液中で養生した。

表-1 配合表

| 記号 | 添加材料 | W/C+S | 減水剤 | S/C+S | Vf |
|------|---|-------|-----|-------|-------|
| | | % | % | % | vol.% |
| BSCF | 高炉スラグ ¹⁾ 炭素繊維 | 30 | 2.0 | 30 | 1.0 |
| BSAF | 高炉スラグ ¹⁾ アラミド ²⁾ 繊維 | 30 | 2.0 | 30 | 1.0 |
| CFAF | 炭素繊維 ¹⁾ アラミド ²⁾ 繊維 | 30 | 2.0 | 0 | 1.0 |

表-2 補強用繊維の物性

| | 長さ | 直径 | 引張強さ | 弾性率 | 伸び | 密度 |
|-----------------------|----|----|---------------------|---------------------|-----|-------------------|
| | mm | μm | kgf/mm ² | kgf/mm ² | % | g/cm ³ |
| 炭素繊維 | 24 | 7 | 360 | 24,000 | 1.5 | 1.76 |
| アラミド ²⁾ 繊維 | 13 | 13 | 280 | 6,300 | 4.0 | 1.44 |

*1 東京農工大学教授、農学部環境・資源学科、工博(正会員)

*2 東京農工大学大学院、農学研究科農業工学専攻

養生終了後、pH1、pH3、pH5の硫酸溶液およびCa(OH)₂飽和溶液に56日間浸漬し、浸漬溶液のpH変化およびCa²⁺イオン濃度変化を測定した。なお、硫酸溶液の濃度は酸性雨のpH値5.7～4.4を考慮して決めた。また、浸漬溶液の容積は浸漬供試体の体積の10倍(約50ml)とし、浸漬溶液は7日毎に取り替えた。すなわち、新しい溶液に浸漬してから7日後にpHおよびCa²⁺イオン濃度を測定する手順を1回とし、これを8回繰り返した。なお、pHおよびCa²⁺イオン濃度の測定にはイオンメータを用いた。7日養生後および溶液浸漬終了後、各供試体から試料を採取した。微小硬度測定には、ダイナミック超微小硬度計を用い荷重は50gfとした。供試体製作時の表面端部から深さ50μmの位置を始点として200μm間隔で測定し、表面から深さ3.85mmを20点に分けて測定した。また、示差熱分析DTA用の試料は20mgとし、昇温速度20°C/min.、最高温度650°CとしてN₂ガス中で残留Ca(OH)₂量を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 浸漬溶液のpHの経時変化

浸漬溶液のpHの経時変化を図-1に示す。

pH1溶液浸漬の場合は、浸漬1週間(7日)後ではpH12程度となったがその後急激に低下し、4週間(28日)後にはほぼpH2の一定値になった。pH2への低下の挙動は複合材の種類によって異なり、低下の早い方から順にBSCF、BSAF、CFAFとなった。一方、pH3およびpH5溶液浸漬の場合は、pH1溶液浸漬の場合とは異なり、浸漬1週間後にpH12～pH12.5程度を示し、8週間(56日)後においても

pH11.5～11.8とほぼpH12程度を保持した。複合材の種類による相違は顕著ではなく、BSCFとBSAFではほぼ同じ挙動を示し、CFAFではBS系よりもpH値の低下が若干遅かった。pH1、pH2などのようなpH値の小さい浸漬溶液においてpH変化が大きく、pH値が3～5の浸漬溶液においてpH変化が小さいと言うこのような挙動は、コンクリートの場合[9]においても認められている。以上の結果からpH1溶液浸漬の場合は、大部分のCa(OH)₂が4週間程度で溶出したのに対して、pH3およびpH5溶液浸漬の場合は、8週以降においてもCa(OH)₂の溶出が継続したことを示唆する。

3.2 浸漬溶液中のCa²⁺イオン濃度の経時変化

浸漬溶液中のCa²⁺イオン濃度の経時変化を

図-2に示す。pH1溶液浸漬の場合は、BSCF、BSAFおよびCFAFに対するCa²⁺イオン濃度は、徐々に低下し、8週間後には1週間後の濃度の約60%の400ppm程度となった。一方、pH3およびpH5溶液浸漬の場合のCa²⁺イオン濃度は、8週間後には1週間後の濃度の約20%の140～230ppm程度となった。W/Cが65%の普通コンクリートの場合においては、浸漬の初期

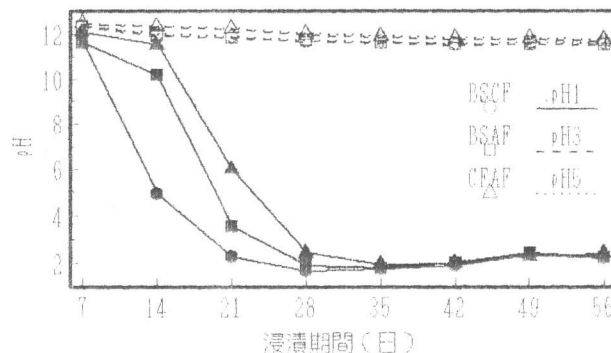


図-1 浸漬溶液のpHの経時変化

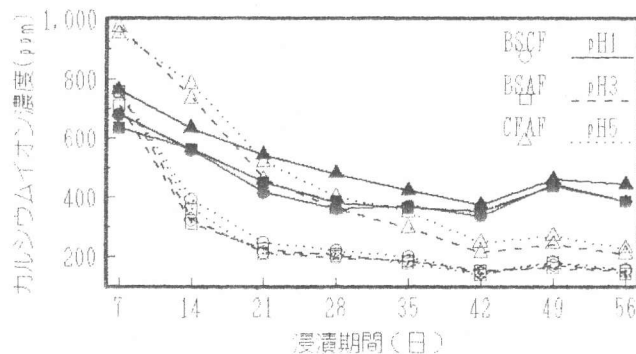


図-2 浸漬溶液のCa²⁺イオン濃度の経時変化

の段階においてはpH1、2溶液浸漬の場合の方がpH3~pH5溶液浸漬の場合よりCa²⁺イオン濃度が大きく、25日以降150日においては反対となることが報告[8]されているが、本実験ではこれとは逆の関係を示した。これは本実験で用いたセメント硬化体が、水結合材比が30%と小さいため表層部分が緻密な水和物で被覆されているが、内部には未水和セメント粒子も存在するため、酸性溶液との反応速度も比較的遅く、新たな水和反応も同時に進行しているためCa²⁺イオンの解離が緩慢なものと考えられる。複合材の種類によるCa²⁺イオン濃度低下の挙動は、pH変化の場合と類似の傾向を示し、いずれの浸漬溶液の場合も、BSCFとBSAFではほぼ同じ挙動を示し、CFAFではBS系よりも若干低下が遅れた。なお、別に行った実験[10]によると繊維を混入しないプレーンおよび高炉スラグ微粉末混和ペースト硬化体の浸漬溶液のpHおよびCa²⁺イオン濃度は、繊維を混入した場合に比べて、溶液浸漬の初期段階でpH値およびCa²⁺イオン濃度は、それぞれ1%以下および4~11%程度と小さかったが、最終的には両者に差は見られなかった。

溶液中のCa²⁺イオン濃度とそのときの溶液濃度（[OH⁻] - [H⁺]）との関係を、浸漬溶液のpH別に図-3に示す。一般にCa²⁺イオン濃度とそのときの溶液濃度との間には強い相関があり、特にpH3およびpH5の浸漬溶液ではその傾向が著しく、Ca²⁺イオン濃度の変化がCa(OH)₂の溶出に起因することを示唆する。また、pH1浸漬溶液では浸漬期間の4週間後以降の後期になるほどバラツキが生じたが、これはCa²⁺イオンの供給がCa(OH)₂の溶出以外に、炭酸化に伴うC-S-H、エトリンガイトなどの水和物の分解に起因する[6]ことも考えられる。以上の結果から浸漬溶液のpHおよびCa²⁺イオン濃度は、繊維混入による差異は浸漬の初期段階のみであり4週間程度で一定値になること、BSCF、BSAFなどの

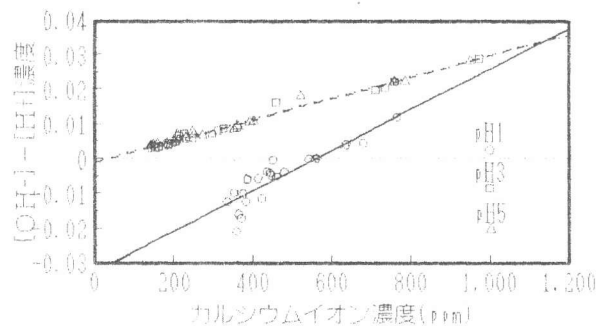


図-3 Ca²⁺イオン濃度～（[OH⁻] - [H⁺]）関係

BS系の複合材では補強繊維の種類に関係なくほぼ同じ挙動を示し、繊維の補強効果に差異がないか、あるいはBSペーストマトリックスの影響の方が繊維よりも大きいことを示すこと、pH3・pH5浸漬溶液では浸漬溶液のpHおよびCa²⁺イオン濃度において大差のないこと、などが明らかとなった。

3.3 残留水酸化カルシウム量

図-4に残留Ca(OH)₂量および累加Ca²⁺イオン濃度の測定結果の一例としてBSCFの場合を示す。BSCF、BSAFでは7日間の養生後からさらにCa(OH)₂飽和溶液中に56日間浸漬した場合のCa(OH)₂の増加は見られなかった。他の実験[11]においても同様の結果が得られており、低水結合材比およびボゾラン反応によるCa(OH)₂の消費が一因と考えられる。CFAFでは4%程度増加したが、低水結合材比のため水和反応が十分に進行せず、水結合材比55%程度の場合[11]に比べてCa(OH)₂の生成は著しく少なかった。図-5に示す

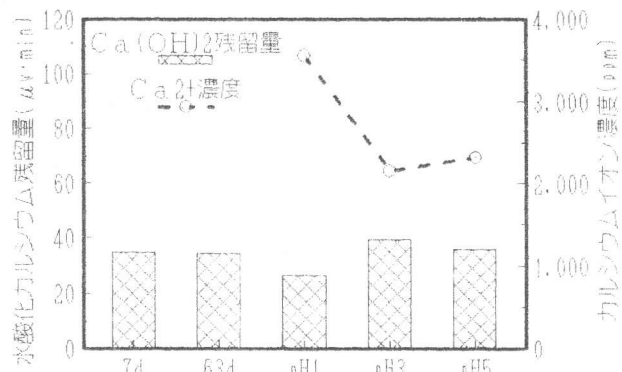


図-4 残留Ca(OH)₂量～累加Ca²⁺イオン濃度関係

ようにpH1溶液に浸漬した場合の残留Ca(OH)₂量が最も少なく、また、pH3溶液の場合に比較してpH5溶液の場合の方が若干残留Ca(OH)₂量が少ない傾向を示した。CFAFの残留Ca(OH)₂量はBS系より約3倍大きく、BS系ではBSAFの方がBSCFより7~36%大きい傾向を示した。このことは浸漬溶液のpHおよびCa²⁺イオン濃度変化においてCFAFの方がBS系よりも、またBS系においてはBSAFの方がBSCFに比べて低下が遅い傾向を示したことと対応している。全浸漬期間中のCa²⁺イオン濃度の累加と残留Ca(OH)₂量との関係の一例を図-4に合わせて示したが、累加Ca²⁺イオン濃度が大きいほど残留Ca(OH)₂量は減少しており、さらにpH1浸漬溶液の場合では残留Ca(OH)₂量の減少の割には累加Ca²⁺イオン濃度が大きい傾向があり、前述のようにC-S-H等の分解によるCa²⁺イオン濃度の増大の可能性も考えられる。

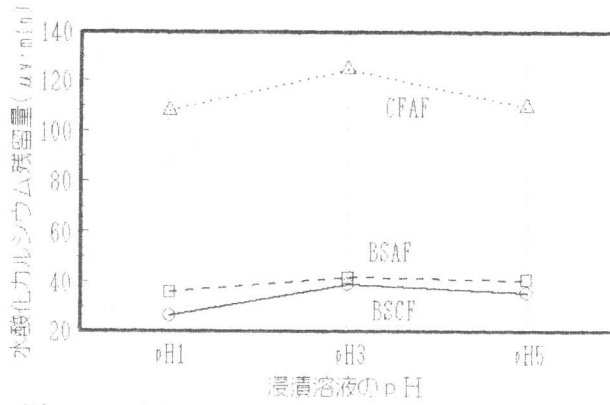


図-5 浸漬溶液のpHの残留Ca(OH)₂量への影響

3. 4 浸漬後の微小硬度変化

図-6に微小硬度分布の一例としてBSCFの場合を示す。7日養生後から56日間、Ca(OH)₂飽和溶液に浸漬した場合(CH63d)は、硬度は全体的に増進しているが、硬度の小さい領域よりも大きい領域での増進の割合が大きい。一方、酸性溶液に浸漬した場合は、pH1では全体的にCH63dより硬度が大きい、硬度の小さい領域では小さくなっている。pH3はCH63dにほぼ等しいが、やはり硬度の小さい領域で小さくなっている。また、pH5では全体にCH63dにほぼ等しいが硬度の大きい領域で小さくなった。一般に養生により全体的に硬度は増大するが、硬度の大きい部分でさらに増大する傾向を示した。溶液浸漬により硬度の小さい部分は低下するが、大きい部分は増加する傾向があり、全体としてバラツキが大きくなった。組織を構成する水和物粒子あるいはその構造に依存して劣化しやすい粒子・組織と水和の進行などによって強化される粒子・組織とが存在することを示唆する。

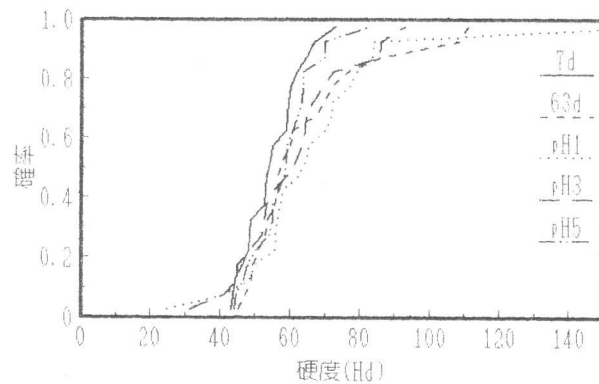


図-6 微小硬度分布の一例(BSCFの場合)

図-7に示すように材齢7日ではBSCF、CFAFに対してBSAFはそれぞれ19%および23%小さい硬度を示したが、材齢63日ではいずれの硬化体においても硬度は60~65程度となり大きな差は生じなかった。また、56日間、酸性溶液に浸漬した後の硬度変化は、BSCFではpH1の場合の低下が10%程度と

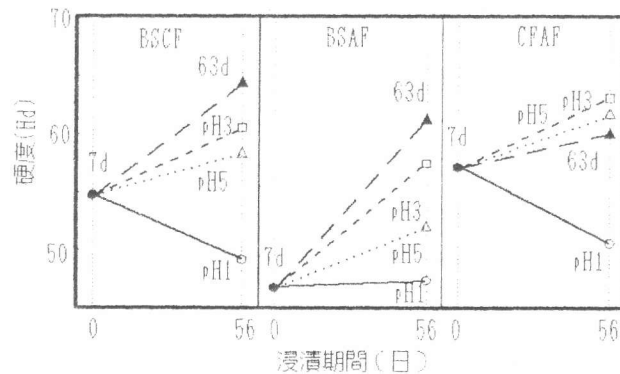


図-7 溶液浸漬後の硬度変化

大きく、他は材齢7日の硬度よりも7~17%増大した。また、BSAFではいずれも材齢7日の硬度よりも7~38%増大した。さらにCFAFではpH1の場合は材齢7日の硬度よりも11%低下し、他は5~11%増大したが、pH3およびpH5ではCa(OH)₂飽和溶液の場合よりもそれぞれ3%および5%増大した。各複合材の硬度に及ぼす浸漬溶液のpHの影響を図-8に示す。pH1の場合の硬度の低下が最も大きかったが、pH5の場合の方がpH3の場合より低下した。いずれのpHの浸漬溶液においても硬度はCFAFが最も大きく、次いでBSCF、BSAFの順であった。硬度に対するpHの影響の傾向は、残留Ca(OH)₂に及ぼすpHの挙動(図-5)に類似しており、Ca(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。pHの大きい方が劣化が大きかったコンクリー

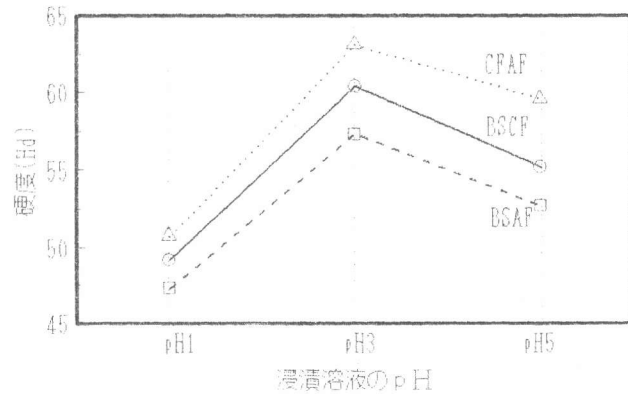


図-8 浸漬溶液のpHの硬度への影響

トの場合の例が他に報告[5]されているが、その原因については明らかにされていない。前述のように溶液浸漬後の複合材の硬度の測定結果が、pH3の場合よりpH5の場合の劣化が大きかったのは、硬度の測定が浸漬後の供試体の残留部分について行われるのも一因と考えられる。すなわち、著しく劣化した部分は測定不可能であり、極端な場合、表層部の組織は分解し消失する。一方、残留部分は水和の進行あるいは生成物による空隙の充填作用などにより組織は緻密化し[8]、硬度が増大することもありうる。また逆に硬度の測定が可能な程度に劣化した場合は、著しく小さい硬度を測定する結果となる。つまり、例えばpH5などのように比較的緩やかな侵食作用を有する溶液の方が、pH1のような強い侵食作用の溶液よりも硬度測定結果としては小さい値となることも考えられる。また、この他ペーストマトリックスと繊維の境界領域における相互作用、例えばCa(OH)₂の生成による付着性能の向上、あるいは逆にCa(OH)₂の溶出による付着性能の喪失[12]、あるいはpHにより生成する化合物の相違[7]なども要因と考えられる。

4. まとめ

水結合材比30%のプレーンペーストおよび高炉スラグ微粉末を添加したペーストに炭素繊維あるいは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中に浸漬し、浸漬溶液のpHとCa²⁺イオン濃度の変化および硬化体の残留Ca(OH)₂量と微小硬度を測定し、繊維補強セメント硬化体の物性に及ぼす繊維の種類および酸性溶液の濃度などの影響を検討した。本研究の結果をまとめると次のとおりである。

- (1) 浸漬溶液のpHの経時変化は、pH1浸漬溶液ではpH12からpH2へと大きく低下したが、pH3・pH5浸漬溶液では初期段階からpH12を保持し両者に大きな差はなかった。複合セメント硬化体の種類による相違は、BS系がCFAFよりpHの低下が早く、BS系ではBSCFがBSAFより早かった。
- (2) 浸漬溶液のCa²⁺イオン濃度は徐々に低下し、最終段階においてはpH1浸漬溶液の場合の方がpH3、pH5より大きく、pH1浸漬溶液ではBSCF、BSAF、CFAFの相違は明確ではないが、pH3・pH5浸漬溶液ではBSCF、BSAFはほぼ同じであり、CFAFが若干大きかった。なお、pH3・pH5浸漬溶液の差は認められなかった。
- (3) 浸漬溶液のpH変化とCa²⁺イオン濃度変化との間には強い相関があり、Ca²⁺イオン濃度の増加は、主としてCa(OH)₂の溶出に起因すると判断されるが、pH1溶液では一部にC-S-Hその他の水和物からのCa²⁺

イオン溶出も推測される。

(4) 残留Ca(OH)₂量はいずれのpHの浸漬溶液においてもBSCF<BSAF<<CFAFとなり、pHおよびCa²⁺イオン濃度におけると同様の傾向を示した。いずれの硬化体においてもpH1浸漬溶液の場合が最も少なく、pH5浸漬溶液の方がpH3浸漬溶液に比べて若干少ない傾向を示した。

(5) 硬度はいずれのpHの浸漬溶液においてもBSAF<BSCF<CFAFとなり、pH1浸漬溶液の場合が最も小さく、次いでpH5となりpH3の場合が最も大きかった。硬度のpHによる相違の傾向は、残留Ca(OH)₂量の場合と同様の傾向を示した。

以上のように酸性溶液の作用をうける高炉スラグ微粉末を添加した繊維補強セメント硬化体の挙動は、浸漬溶液のpH値ばかりでなく高炉スラグび粉末添加の有無、繊維とマトリクスの相互作用など、複雑な要因に影響されていることが明らかとなった。

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の一部である。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 野村健太郎：酸性雨と酸性霧、裳華房、pp.1-32、pp.75-95、1993
- 2) Moum J. et al.:Sulfate Attack on Concrete in the Oslo Region, J. of ACI, vol.56, No.9, pp.257-265, Sept. 1959
- 3) 服部九二雄：硫酸溶液中におけるコンクリートの侵食に関する基礎的研究(Ⅰ)、農業土木学会論文集、No.72、pp.71-76、1977.12
- 4) Fattuhi,N.I.,et al.:The Performance of Cement Paste and Concrete Subjected to Sulphuric Acid Attack, Cement & Concrete Research, vol.18, No.4, pp.545-553, 1988
- 5) Kong,L.H.,et al.:Concrete Deterioration Due to Acid Precipitation, ACI Mat. J., vol.84, No.2, pp.110-116, Mar.-Apr. 1987
- 6) 小林一輔・宇野祐一：酸性雨によるコンクリート構造物の劣化機構に関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、13-1、pp.615-620、1991
- 7) 中野資博・野田修司、他：硫酸腐食を受けたモルタルの生成物分析、農業土木学会論文集、No.161、pp.25-30、1992.10
- 8) 吉田 力・東山 勇：コンクリートの耐酸性とCaイオンの挙動、農業土木学会論文集、No.165、pp.129-137、1993.1
- 9) 吉田 力、他：酸性雨のコンクリートへの影響と劣化試験、農業土木学会誌、vol.60、No.12、pp.9-12、1992.12
- 10) 藤井卓、中村晃：酸と融氷剤の作用をうける複合セメント硬化体の挙動、第48回セメント技術大会講演集、1994.5(印刷中)
- 11) 藤井卓：複合セメント硬化体の水酸化カルシウム溶出について、土木学会第48回年次学術講演会講演概要集、V、pp.230-231、1993.9
- 12) 藤井卓：複合セメント硬化体の微小硬度特性について、第47回セメント技術大会講演集、pp.398-403、1993.5