

[1097] 硬化セメントペーストのスケーリング劣化に及ぼす CMA の影響

正会員 ○藤井 卓 (函館工業高等専門学校)

正会員 藤田嘉夫 (北海道大学工学部)

1. まえがき

近年、積雪寒冷地の道路等においては、路面の凍結防止あるいは融氷雪の目的で融氷剤の散布が行われている。特に最近では粉塵対策の面から脱スパイクタイヤが強く要請され、このため安全確保の点からNaCl, CaCl₂, MgCl₂などの融氷塩の使用が増大する趨勢にある。融氷塩などの塩分環境において凍結融解作用をうけるコンクリートの早期劣化は極めて著しく、また下水処理、植生への影響などコンクリート以外における被害の可能性も憂慮されている。したがって低害あるいは無害融氷剤の開発がさし迫った重要課題として提起されており、最近、米国において無塩害融氷剤としてカルシウム・マグネシウム・アセテート(CMA)が開発された。

CMAの開発については、米国FHWAのTurner-Fairbank道路研究所におけるMarynowskiら[1]の研究成果があり、また各種の影響評価については、Hsu[2], Ernstら[3]などの現場試験の成果がある。しかし、いずれも融氷効果、摩擦抵抗、貯蔵性能など、主として施工面からのマクロなアプローチであり、コンクリートへの影響についてはまだ十分な検討がなされていない。

本研究は、凍結融解作用をうけるコンクリートのスケーリング劣化に及ぼすCMAの影響を明かにすることを目的に、スケーリング劣化を微構造変化との関連において検討したものである。すなわち、CMA、KCl系融氷剤およびNaClの各溶液中においてマトリックスとしての硬化セメントペーストに凍結融解作用を与え、CMA溶液の場合のスケーリング劣化に及ぼすセメントの種類、溶液濃度、AE剤混入の有無などの影響を、走査型電子顕微鏡による微構造変化の視覚的観察およびエネルギー分散型X線マイクロアナライザによる元素分析などの結果を基に、他の融氷剤との比較において検討したものである。

2. 実験方法

セメントは普通ポルトランド、高炉B種およびフライアッシュB種を用いた。ペーストの配合はW/C=56%とした。AEペーストでは空気量4%を目標にヴァンソルをセメント重量の0.03%混入した。供試体寸法は40x40x160mmとし、養生程度は積算温度210° DDとなるよう鋼製3連型枠に型詰めし、ガラス板で覆って24時間20℃で湿空養生した後、脱型した供試体を材令7日まで20℃±1℃の水中で養生した。所要の積算温度を得たAE供試体を、カルシウム・マグネシウム・アセテート(CMA)、KCl系融氷剤(SWN)およびNaClの3、6、10、20%溶液および真水中で、またnon AE供試体では上記融氷剤の各3%溶液中で凍結融解試験を行った。冷却最低温度を-20℃、加熱最高温度を+5℃、12時間を1サイクルとして凍結融解を繰り返した。所定のサイクルごとに損失重量を測定し、スケール破面および供試体作製時の上表面である引張縁端を含む約10mm以内および中心部の曲げ破面から試料を採取し、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線マイクロアナライザ(EDXA)により生成物を構成する元素の同定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 各種溶液との比較

各種の溶液中で24サイクル凍結融解した場合の結果を図-1に示す。普通ポルトランドの場合、6サイクルでは劣化の大きい方からNaCl, SWN, CMA, 真水の順となっているが、CMAの場合は6サイクル以降の劣化勾配が大きくなり、18サイクルで逆転し、24サイクルではCMAのスケーリング量が最大となり、劣化の大きい方からCMA, NaCl, SWN, 真水の順となった。真水の場合は12サイクル以降NaCl, SWNとほぼ同一勾配で徐々に劣化が進行した。24サイクルにおける表層部付近の微構造は、CMAでは写真-1に示すようにCSHが崩壊し、全体に組織が多孔化しているのが

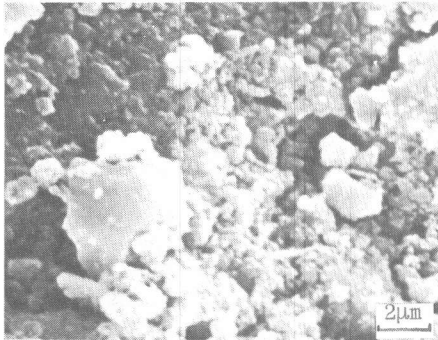


写真-1 表層部の崩壊 (CMA 3%, 普通)

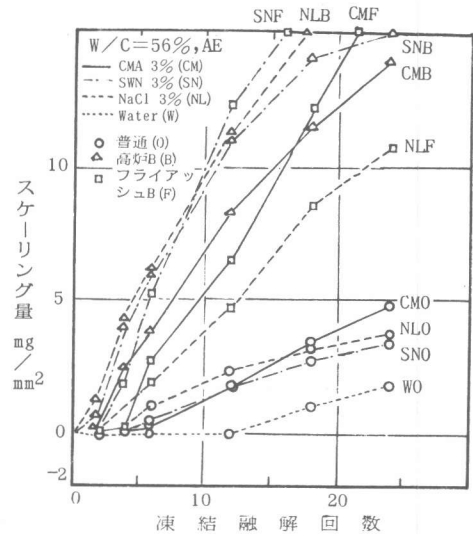


図-1 溶液およびセメント種類の影響

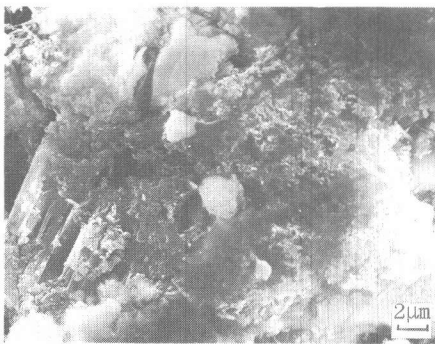


写真-2 表層緻密部 (NaCl 3%, 普通)

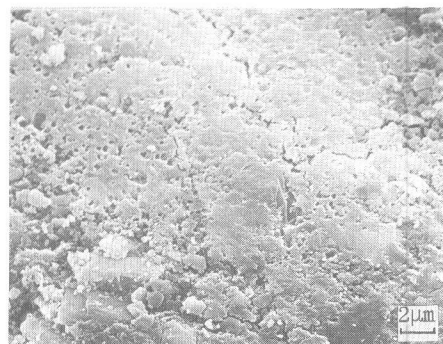


写真-3 表層部の緻密化 (SWN 3%, 普通)

観察された。これに対してNaClの場合は、CSHが全体に崩壊しているが一部に緻密組織も認められ(写真-2)、SWNでは他に較べて表層部の緻密化が進行している(写真-3)のが観察された。CaCl₂, MgCl₂などの融氷塩溶液中で凍結融解作用を受けたAE硬化セメントペーストでは、表層部の緻密化によってスケーリング劣化の進行が緩やかになるが、緻密部の直下ではCa(OH)₂の溶出などにより多孔化し、これがスケーリングの破壊源となる[4]。スケーリング劣化が緩慢になるのは、表層部の緻密化によって溶液の浸入が抑制され、毛細管空隙の飽水度の上昇率が低下するためと考えられる。前述のようにCMAの場合の劣化が大きいのは、表層部の緻密化がNaCl, SWNの場合に較べて進行しないためと考えられる。

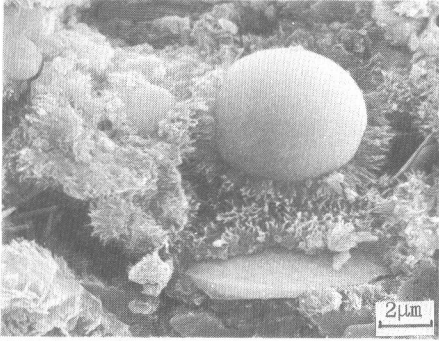


写真-4 スケール破面
(CMA 3%, フライアッシュ)

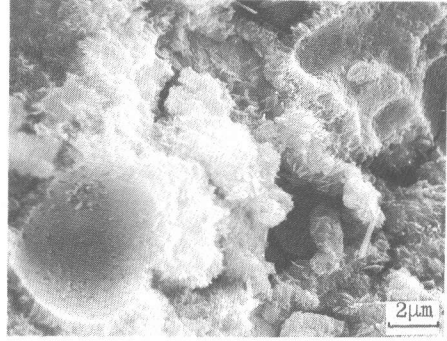


写真-5 スケール跡
(CMA 3%, フライアッシュ)

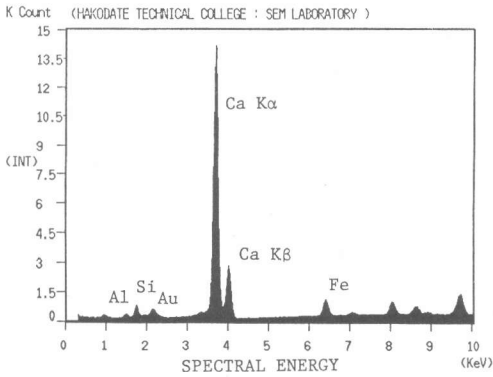


図-2 フライアッシュ粒子の元素分布

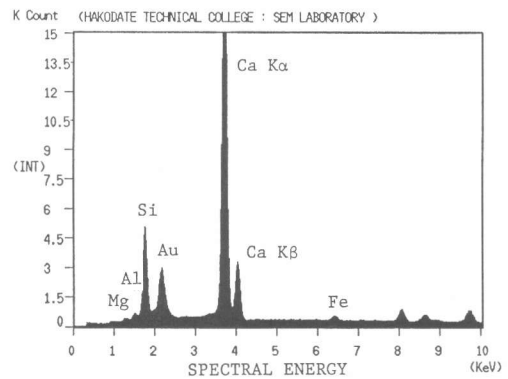


図-3 フライアッシュ粒子跡の元素分布

3.2 セメントの種類による相違

セメントの種類によるスケール劣化の相違を図-1に示す。CMAおよびSWNの場合は、劣化の大きい方からフライアッシュ、高炉、普通ポルトランドの順であり、NaClの場合は高炉、フライアッシュ、普通ポルトランドの順である。いずれの溶液においても普通ポルトランドに比べて混合セメントの劣化が著しい。これは混合セメントでは同一W/Cで養生程度が同じであっても、普通ポルトランドセメントに比較して水和反応が遅く、したがって全空隙量も多く、個々の空隙も大きいため、飽水度も大きく凍結水量が大きいためと考えられる。また、フライアッシュでは写真-4、5に示すようにスケール破面に多数のフライアッシュ粒子が観察された。

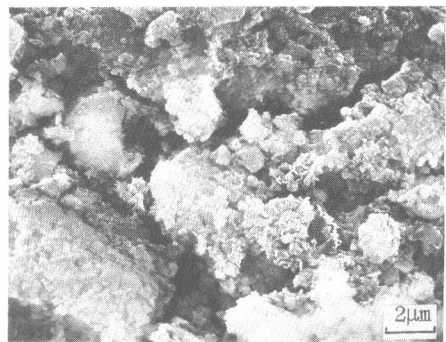


写真-6 スケール破面の多孔化
(CMA 3%, 高炉)

フライアッシュ粒子の成分元素は、一般にCa、Siであるがその割合は産地によって異なり、さらに同一産地の物でもその粒子の大きさによって相違すること、また反応性を有するのは主に粒子の表面部分であること[5]が知られている。このフライアッシュ粒子の主な成分元素はCaであり(図-2)、フライアッシュ粒子表面の生成物はCaおよびSiを成分元素(図-3)としている。フライアッシュ粒子表面のガラス質皮殻が放射状のCSHによって置換される[6]が、このようなフライアッシュ粒子と反応生成物との結合が弱いため写真-4、5に示すようにいわゆる "pull out"[6]による粒界破壊を生じるのが、劣化の大きくなる要因の一つと考えられる。また、高炉セメントの場合は、写真-6に示すようにスケーリング破面が著しく崩壊しており、供試体表面部の多孔化を示唆している。

3.3 溶液濃度およびAE剤の影響

CMA, SWNおよびNaCl溶液の場合の濃度およびAE剤の影響を、それぞれ図-4、6、7に示す。

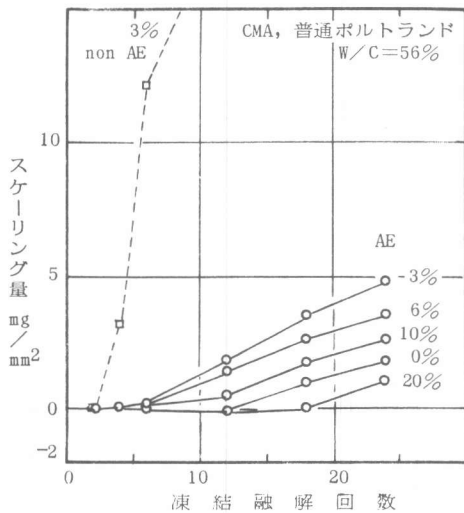


図-4 CMA濃度の影響

CMA溶液(図-4)のAEの場合、劣化の開始は3、6、10%では6サイクルから、0%では12サイクルから、さらに20%では18サイクルから生じている。また、

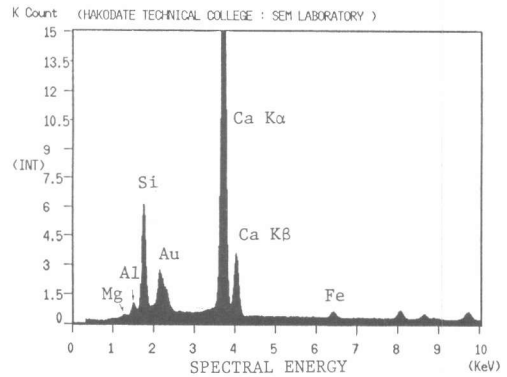


図-5 繊維状生成物(CMA20%)の元素分布

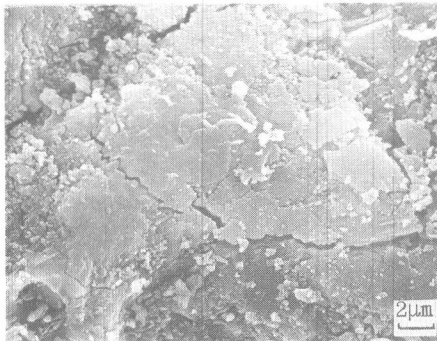


写真-7 表面部の緻密化
(CMA 20%, 普通)

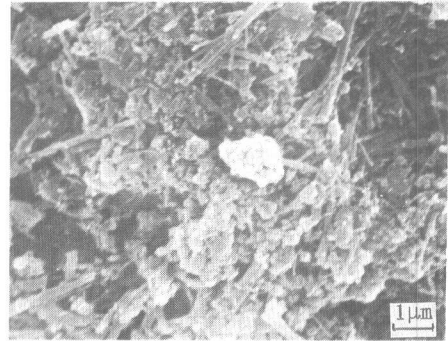


写真-8 繊維状生成物
(CMA 20%, 普通)

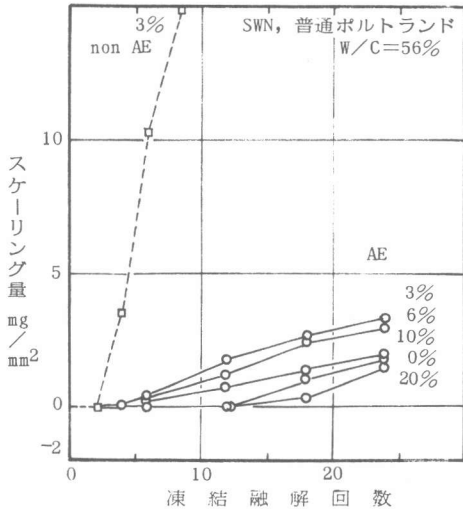


図-6 SWN濃度の影響

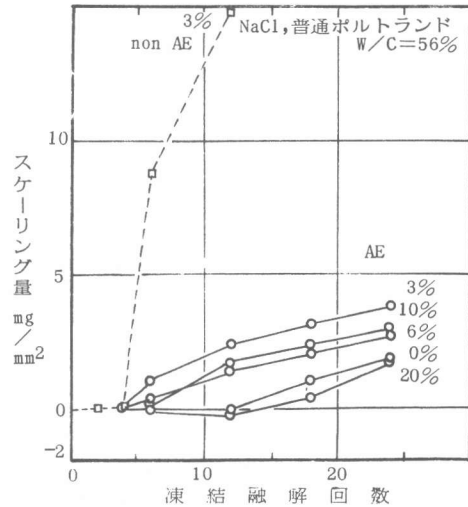


図-7 NaCl濃度の影響

24サイクルにおいては劣化の大きい方から3%、6%、10%、0%、20%の順となっている。3%の場合の表層付近の微構造は、写真-1に示したように組織の崩壊が著しかった。比較的低濃度において劣化が最も大きいのは、溶液濃度が低いほど凍結温度も高く、したがって凍結水量も多いためと考えられる。これに対して20%の場合は、写真-7に示すように表層部が極めて緻密化しているのが観察された。さらに表層部の空隙は新たな生成物（写真-8）によって充填されており、この繊維状生成物の主成分元素は、CaおよびSi（図-5）であった。濃度20%の場合にスケーリング劣化が著しく低下するのは、

このような表層部の緻密化と空隙の充填によって飽水度の上昇率が低下すること、および凍結温度が降下することなどのためと考えられる。SWN溶液の場合は図-6に示すように、劣化のパターンはCMA溶液の場合にほぼ等しく、24サイクルにおける劣化の順序も同じである。また、NaCl溶液の場合も、図-7に示すように6%と10%が12サイクルで逆転する他は劣化のパターンは、CMA、SWNの場合とほぼ同様である。24サイクルにおける劣化の順序は、大きい方から3%、10%、6%、0%、20%であるが、0%と20%の差はほとんどない。

いずれの溶液においても低濃度の3%において劣化は最大であり、高濃度の20%において最小であった。溶液濃度とスケーリング量関係の一例としてCMAの場合を図-8に示す。各サイクルとも3%でピークを有し、高濃度になるにしたがって徐々に劣化が低下するのが見られる。このように比較的低濃度において劣化が最大となり、高濃度において劣化の低減する現象は、CaCl₂、MgCl₂の場合[4]においても見られた。

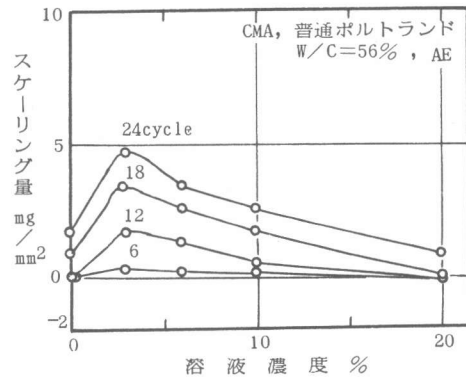


図-8 CMA濃度～スケーリング量関係

AE剤混入の有無による相違は、図-4、6、7に示すように極めて著しい。すなわち、non AEの場合はいずれの溶液においても約12サイクルで崩壊したのに対して、AEの場合は24サイクルまで耐えた。以上の結果からCMAの作用をうけた場合も、充分AE効果のあることが判明した。

4. まとめ

凍結融解作用をうける硬化セメントペーストのスケーリング劣化に及ぼすカルシウム・マグネシウム・アセテート (CMA)の影響について、主として走査型電子顕微鏡観察による微構造変化の観点から検討した。無塩害融氷剤として注目されている CMAではあるが、コンクリートのスケーリング劣化の観点からは必ずしも望ましい結果は得られなかった。普通ポルトランドセメントの場合では、NaClよりも劣化が大きく、また混合セメントの場合もNaClより大きいかあるいは同程度であった。本研究の結果をまとめると以下のようである。

- (1) 普通ポルトランドセメントのAEの場合、CMAの劣化が最大であり、KCl系融氷剤(SWN)はNaClに近いがやや劣化が小さい。
- (2) CMA の場合、表層部の緻密化が不十分であるが、一般に表層部が緻密化しているものほど劣化が小さい。これはCaCl₂、MgCl₂などの塩化物の場合と同様である。
- (3) AEの場合でも混合セメントでは普通ポルトランドに較べて、CMA、SWN、NaClいずれの溶液においても劣化は著しい。CMAおよびSWNではフライアッシュセメントの場合の劣化が特に著しい。
- (4) CMA、SWNの場合でもNaCl、CaCl₂、MgCl₂などの塩化物の場合と同様に低濃度において劣化が大きく、高濃度においては劣化が小さい。
- (5) CMAの20%の高濃度においては、表層付近の空隙が新たな生成物によって充填され、緻密層を形成する。

なお本研究は昭和61年度文部省科学研究費補助金(一般研究C)の交付を受けて行ったものである。

5. 参考文献

- [1]山岡、佐伯、他：北方圏諸国におけるコンクリート構造物の補修の現状と維持管理技術、(社)北海道開発技術センター、p.p.68-70、1985
- [2]Hsu,M.T.: Production and Testing of Calcium Magnesium Acetate in Maine, Transportation Research Record, No.962, p.p.77-82, 1984
- [3]Ernst,D.D.,et al: Calcium Magnesium Acetate Research in Washington State, Transportation Research Record, No.1019, p.p.8-12, 1985
- [4]藤井卓、藤田嘉夫：硬化セメントペーストのスケーリング劣化に及ぼす塩化物の影響、土木学会論文集、No.36/V-3, p.p.129-138, 1985
- [5]Baker,M.D.,et al: Reaction Products in Fly Ash Concrete, Materials Research Society Symposium Proceedings, vol.43, p.p.73-83, 1985
- [6]Joshi,R.C.,et al: Scanning Electron Microscopy and X-ray Diffraction Analysis of Various Size Fractions of Fly Ash, Materials Research Society Symposium Proceedings, vol.43, p.p.31-39, 1985