

論文

[1114] 混合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

融氷塩散布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な融氷剤の開発が、さし迫った重要課題として提起されており、米国においては無塩素融氷剤としてカルシウム・マグネシウム・アセテート(CMA)が使用されている。

CMAの各種の影響評価については、Hsu¹⁾, Ernstら²⁾などの現場試験の成果があるが、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る。なおコンクリートへの影響については筆者らの研究^{3, 4)}がある。

普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの凍結融解劣化に及ぼすW/C、AE剤混和、溶液種類などの影響については、既に多くの研究がなされているが、普通ポルトランドセメントよりも水和反応が遅いフライアッシュセメントや高炉セメントなどの混合セメントを用いたコンクリートの融氷剤散布下での凍結融解劣化については、まだ十分に明らかにされていない。

本研究は、混合セメントを用いたコンクリートの、凍結融解作用によるスケーリング劣化に及ぼすCMAの影響を明らかにすることを目的に、マトリックスとしての硬化セメントペーストに、無塩素系融氷剤CMAおよびNaCl、CaCl₂などの塩素系融氷剤の溶液中において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および融氷剤の種類などの影響を、微構造、硬度およびCa(OH)₂の溶出などとの関連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(OPC)、高炉B種(BSC)およびフライアッシュB種(FAC)を用いた。ペーストの配合はW/C=56%とし、空気量4%を目標にヴァインソルをセメント重量の0.03%混入した。ただし、微小硬度測定ではW/C=40%とした。

[実験-1]: 凍結融解試験、微小硬度測定、SEM観察、元素分析

供試体寸法は40x40x160mmとし、養生程度は積算温度840° 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°Cで湿空養生した後、脱型した供試体を材令28日まで20°C±1°Cの水中で養生した。所要の積算温度を得た供試体を、CMA[Ca(CH₃COO)₂/Mg(CH₃COO)₂モル比=1.0]、CaCl₂およびNaClの3%溶液および真水中で凍結融解試験を行った。冷却最低温度を-20°C、加熱最高温度を+5°C、12時間を1サイクルとして、凍結融解を繰り返し、0, 6, 12, 18, 24の各サイクル毎に損失重量を測定した。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。また、0サイクルおよび6, 12, 18サイクル終了後、供試体か

ら5x10x25mm の試料を切り出し、アセトンに浸漬した後、測定面を研磨して供試体の表面から深さ約20mmまでの微小硬度を、ダイナミック超微小硬度計を用いて測定した。

【実験-2】：示差熱分析によるCa(OH)₂量の測定

試料寸法はΦ8x16mmとし、養生期間は7、14、28日とし、20℃のCa(OH)₂飽和溶液中で養生した。浸漬溶液は、Ca(CH₃COO)₂/Mg(CH₃COO)₂モル比が10/0、5/5、0/10のCMA、NaCl、CaCl₂の各3%溶液および真水（純水）を使用し、所定の養生後、試料は各々の溶液に12日間浸漬した。また、比較のため養生直後の試料も用いた。浸漬終了後、アセトン中に浸漬して水和反応を停止しメノウ乳鉢で粉碎した後、24時間真空乾燥した試料について示差熱分析（DTA）を行い、Ca(OH)₂量およびMg(OH)₂量を測定した。最高温度を800℃、試料重量を20mgとし、パージガスにはN₂を、また基準物質にはブランクセル（プラチナ）を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 塩素系融氷剤との比較

OPC の場合の劣化は、図-1 に示すように24サイクルにおいて劣化の大きい方からCMA, NaCl, CaCl₂、真水の順であるが、融氷剤の場合の差はわずかであった。図には示していないが FAC, BSC の場合は NaCl, CMA, CaCl₂、真水の順となった。CMAの場合の劣化は OPC、FAC、BSCいずれの場

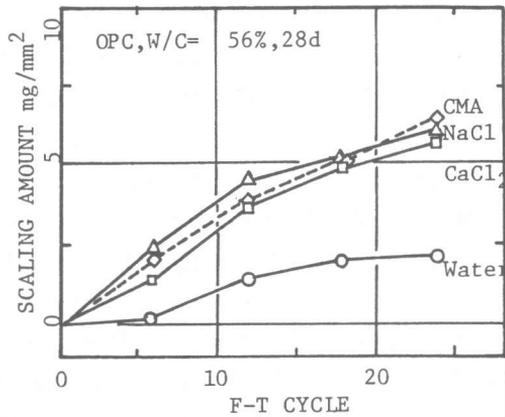


図-1 CMAと塩素系融氷剤との比較

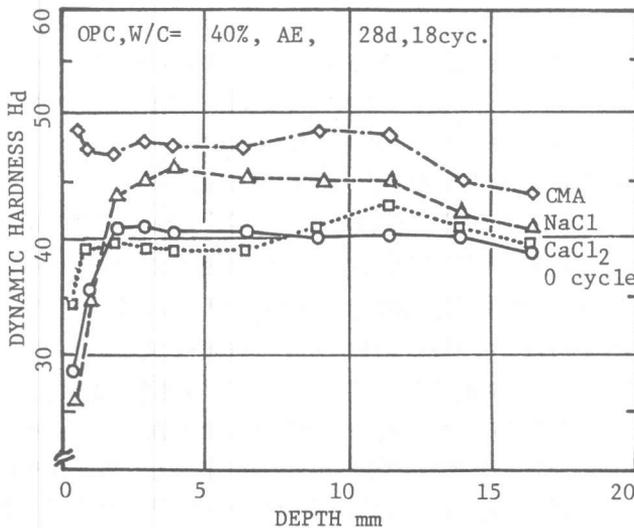


図-2 各融氷剤溶液における硬度変化

合においても、NaClと同程度かそれ以上であり、またCMAに対する OPCとFAC、BSCでの挙動に相違はみられなかった。

硬度に及ぼす浸漬液の影響は、図-2に一例（OPC場合）を示すように、CMAでは他の溶液に比べて全体に大きな硬度を示した。特に表層部においては塩素系融氷剤および真水の場合において、硬度の低下が著しいのに対して、CMAでは逆に硬度が大きくなる傾向を示した。これはCMAの場合には、 $MgCl_2$ の場合⁵⁾と同様に $Mg(OH)_2$ が生成し、表層部が緻密化したためと考えられる。このように表層部が緻密化するにもかかわらずスケーリング劣化が大きいのは、緻密部直下が多孔化し（写真-1）これが破壊源となるためと考えられる。

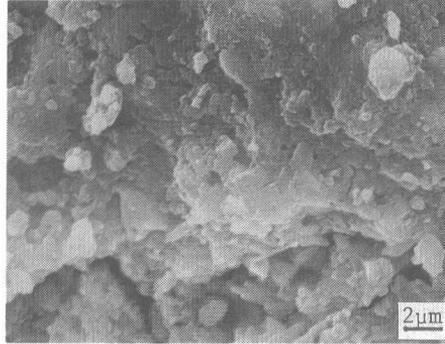


写真-1 表層緻密部と直下の多孔部(FAC CMA)

3.2 セメントの種類による相違

CMA および真水の場合のセメントの種類による相違は、図-3に示すように、劣化の大きい方から FAC、OPC、BSC の順であった。この傾向は塩素系融氷剤においても同様であった。すなわちいずれの融氷剤に対しても FACの劣化が最も大きく、BSC が3種類のセメント中で最も劣化が小さかった。

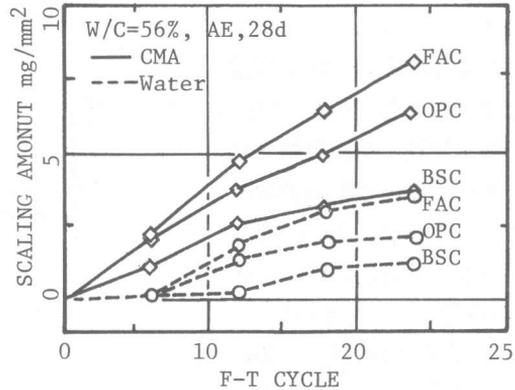


図-3 セメントの種類による劣化の相違

凍結融解24サイクル後の表層部付近の微構造をSEMで観察したところ、いずれの溶液の場合でも劣化が最も大きかった FACの場合は、表層部から内部にかけて破面に多数のフライアッシュ粒子（写真-2）が見られた。これはフライアッシュ粒子がCSHや $Ca(OH)_2$ と十分に結合していないことを示している。フライアッシュ粒

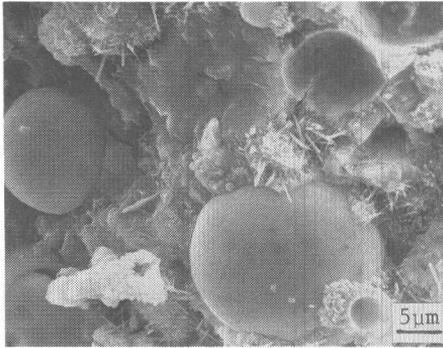


写真-2 フライアッシュ粒子の
粒界破壊(FAC CMA)

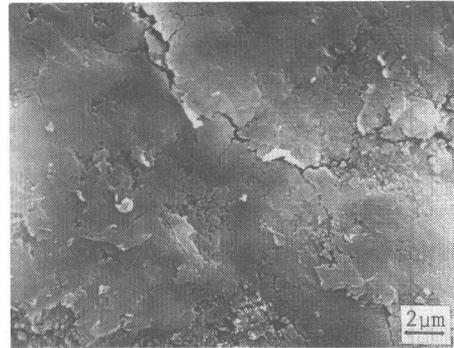


写真-3 表層部の粒内破壊(BSC CMA)

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が、フライアッシュ粒子と反応生成物との結合が弱いためこの界面部分が弱点となって、いわゆるpull out⁶⁾による粒界破壊を生じ、劣化を増大したと考えられる。一方、BSCの場合の微構造は、粒内破壊(写真-3)を生じており組織が緻密なことを示している。BSCの場合は後述のように水和反応後のCa(OH)₂の含有量がOPCあるいはFACより少なく、また生成したCa(OH)₂とスラグがポゾラン反応により不溶性の水和物を生成し組織を緻密化するためCa(OH)₂の溶出も少ない。また、NaClやCaCl₂溶液の場合では、生成水和物が内部に浸入した塩素を固定化する能力が他のセメントより大きく⁷⁾、このためCl⁻イオンとの反応によるCa(OH)₂の溶出も少ない。さらにCMA溶液の場合では、表層部にMg(OH)₂が析出(図-4、5)して組織を緻密化する。BSCでは、これらのことが総合的に作用して劣化が最も小さくなったと考えられる。

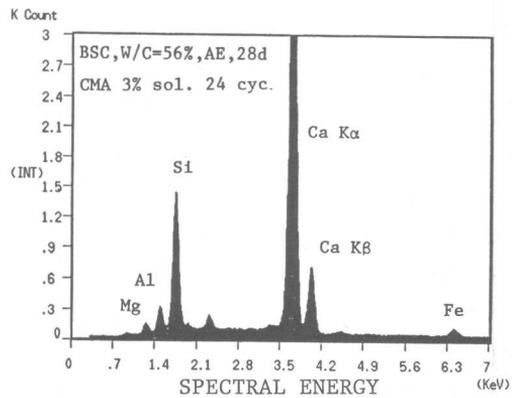


図-4 表層緻密部の元素分布(BSC、CMA)

3.3 Ca(OH)₂の溶出

各セメントにおける7日養生直後および養生後12日間、真水、CaCl₂、NaCl、CMA 溶液に浸漬した場合の示差熱分析による残留Ca(OH)₂量の相違を図-5に示す。養生直後のCa(OH)₂はOPCを100%とするとFACでは97%、BSCでは74%であり、BSC の場合が最も少なかった。したがって溶液浸漬後のCa(OH)₂量も相対的にBSCの場合が最も少なくなっている。いずれのセメントにおいてもCMAの場合のCa(OH)₂量が最も小さく、またMg(OH)₂を生成しており、これ

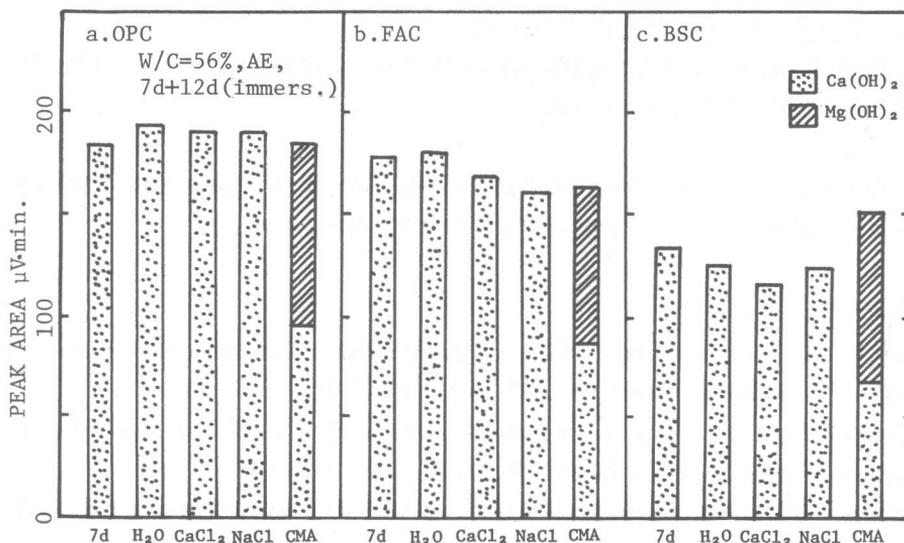


図-5 残留Ca(OH)₂のセメントおよび浸漬液による相違

が前述の表層部の緻密化とその直下の多孔化に関連し、CMA の場合の劣化が最も大きいことの理由と考えられる。CMAの場合、FACもBSCもCa(OH)₂量は養生直後の値の各々48.6%、49.9%とほぼ同じであるが、FACの方が劣化が大きいのは、前述のようにフライアッシュ粒子と生成したCSHとの結合が弱いため、この粒界部分が最弱点となるためと考えられる。

4 まとめ

本研究においては、混合セメントペーストのスケーリング劣化に及ぼす無塩素系融氷剤CMAの影響を、塩素系融氷剤NaCl、CaCl₂との比較において、微構造の形態、硬度およびCa(OH)₂の溶出などとの関連において検討した。まとめは以下のとおりである。

- (1) CMAの場合のスケーリング劣化は、OPC,FAC,BSCのいずれにおいても、NaClと同程度かそれよりも大きかった。
- (2) いずれの融氷剤溶液においてもFACの劣化が最も大きく、BSCが最も小さかった。
- (3) FAC の劣化が最も大きいのは、フライアッシュ粒子が粒界破壊し易いのが一因と考えられる。
- (4) BSCの場合、養生直後における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成および融氷剤溶液中における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出は、OPCはもとより FACよりも少なく、これがBSCの劣化が小さいことの一因と考えられる。
- (5) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出は、OPC,FAC,BSCのいずれにおいても CMAの場合が最も大きく、スケーリング劣化が大きいことと対応している。
- (6) CMA溶液の場合、表層部が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成により緻密化するが、その直下に生成する多孔部が破壊源となると考えられる。

以上のことから、塩素系、無塩素系のどちらの融氷剤を使用する場合でも、BSC を用いたコンクリートがスケーリング劣化に対して有効的であると言える。

5. 参考文献

- 1) Hsu,M.T.: Production and Testing of Calcium Magnesium Acetate in Maine, Transportation Research Record, No.962, 1984, pp.77-82
- 2) Ernst,D.D.,et al.: Calcium Magnesium Acetate Rresearch in Washington State, Transportation Research Record, No.1019, 1985, pp.8-12
- 3) 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 CMAの影響、コンクリート工学年次論文報告集、vol.9, No.1, 1987, pp.543-548
- 4) 藤井卓、藤田嘉夫：硬化セメントペーストの凍結融解劣化に及ぼす CMAの影響、セメント・コンクリート論文集、No.43, 1989, pp.436-441
- 5) 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、第360号/V-3, 1985, pp.129-138
- 6) Joshi,R.C.,et al.: Scanning Electron Microscopy and X-ray Diffraction Analysis of Variuos Size Fractions of Fly Ash, Materials Research Society Symposium Proceedings, vol.43, 1985, pp.31-39
- 7) Decter,M.H.,et al.: Chloride Ion Penetration into Blended Cement Pastes and Concrete, ACI SP-114, vol.2, 1989, pp.1399-1411