

論文

[1122] 凍結融解作用をうける複合硬化セメントペーストの挙動

正会員○藤井 卓 (函館工業高等専門学校)

正会員 藤田嘉夫 (北海道大学土木工学科)

1. まえがき

融氷剤環境下において凍結融解の繰返し作用をうけるコンクリートの抵抗性を向上する方法としては、マトリックスペーストの毛細管空隙などの全空隙量を少なくし、個々の空隙の細孔径を小さくすること、およびマトリックスペースト自体の強さを増大すること、などが考えられる。空隙を減少させて高強度を発現する材料として MDFセメント硬化体[1]、DSPセメント硬化体[2][3]が注目されている。また、強さの向上には複合材料とすることが考えられ、従来のガラス繊維あるいは鋼繊維に替って、化学的に安定な炭素繊維を用いることが盛んになってきた[4]。しかし、これらの複合硬化セメントペーストの融氷剤環境下における凍結融解の繰返し作用に対する抵抗性の挙動については、まだ十分に明らかにされていない。

そこで本研究においては、基礎研究として水溶性ポリマー、高炉スラグ微粉末および炭素繊維をそれぞれ混入した硬化セメントペーストに、塩素系融氷剤NaCl、無塩素系融氷剤CMAの各3%溶液および真水中で凍結融解作用を与え、スケーリング量、曲げ強さ、圧縮強さ、微小硬度およびCa(OH)₂量を測定し、さらに電子顕微鏡SEMによる微構造観察との関連において、複合硬化セメントペーストの融氷剤環境下での凍結融解抵抗性を検討した。

2. 実験方法

水溶性ポリマーとしてはポリビニルアルコールを、高炉スラグはブレン8000 cm²/gの微粉末を、また、炭素繊維はピッチ系(繊維長18mm、φ12μm)を用いた。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混和し空気量2%以下を目標とし、補助AE剤は用いなかった。

表-1 供試複合ペーストの配合

記号	混入材料の種類	W/C+S %	減水剤 %	P/C %	Vf %	S/C+S %
PVA	ポリビニルアルコール	35	1.5	5	-	-
CP	炭素繊維	30	1.5	-	2	-
BS	高炉スラグ微粉末	20	1.5	-	-	10
NCP	無混入	20	1.5	-	-	-

表-1に示す配合のペーストを練り鉢でパイプレーターを用い練り混ぜ、ただちに型枠(40×40×160mm)に詰め24時間湿空養生した後、脱型して材令7日まで 20±1℃の水中で養生した。養生後供試体をカルシウムマグネシウムアセテートCMA(CaAc₂/MgAc₂モル比1.0)、NaClの各3%溶液あるいは真水に浸漬し、120サイクルまで凍結融解作用を与え、所定のサイクル毎に供試体の損失重量を測定した。凍結融解試験は、冷却最低温度を-20℃、加熱最高温度を+5℃として行った。また、強さについては0、120サイクルにおいて、曲げ強さ、圧縮強さの測定を行った。微小硬度測定用の試料は、7日養生後および120サイクル後の供試体から切出した。載荷荷重を10gfとし、供試体製作時の上表面端部から深さ50μmの位置を始点として50点測定した。測定にはダイナミック超微小硬度計を用いた。また、示差熱分析 DTA用の試料は、7日養生後および120サイクル後の供試体の上表面5mm以内から採取した。分析試料は20mgとし、昇温速度20℃/min.で測定した。DTA曲線からピーク面積(μV・min)を求めて、当該物質の相対的な含有量とした。

3. 結果と考察

3.1 スケーリング(図-1)

PVA硬化ペーストにおいては、120サイクル時で最も劣化の大きいCMA溶液の場合(図-1 a)でも、スケーリング量はNCP55(W/C=55%)の24サイクル時[5]と大差なかった。また、真水の場合(図-1 c)では殆どスケーリングが見られなかった。以上のように各溶液におけるPVAのスケーリング劣化の挙動は、NCP40,55,70(W/C=40,55,70%) [5]に比べて著しい抵抗性を有するように見えるが、実際には後述のように構造材料としての強さを既に喪失していた。BS硬化ペーストでは、いずれの場合においても120サイクル後、NCP20と同様にスケーリングが殆ど見られなかった。NCP40,55,70およびBSC55(高炉セメントB種、W/C=55%) [6]に比べて、BS20はスケーリング劣化に対して著しい抵抗性を示した。CF硬化ペーストでは、スケーリング量が最も大きいNaCl溶液の場合(図-1 b)でも、120サイクルで0.90mg/mm²であり、NCP40,55,70に比べて十分なスケーリング抵抗性を示した。いずれの融氷剤の場合もスケーリングに対する抵抗性に優れていると判断される。

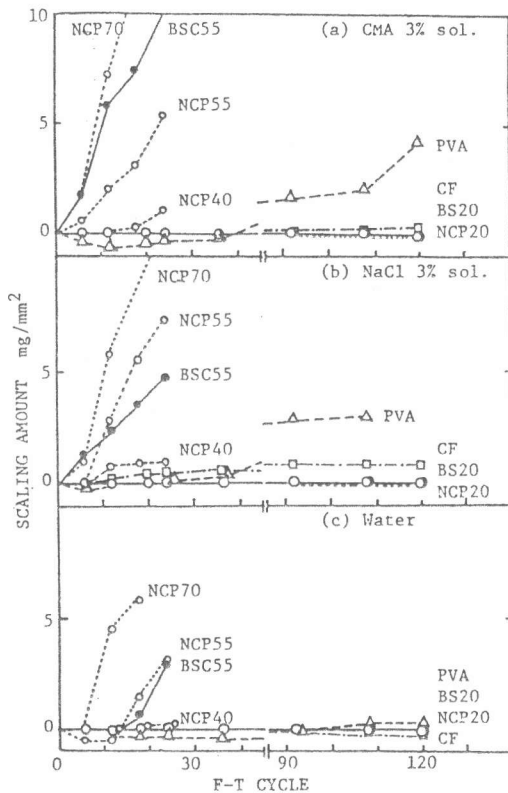


図-1 凍結融解サイクル～スケーリング量関係

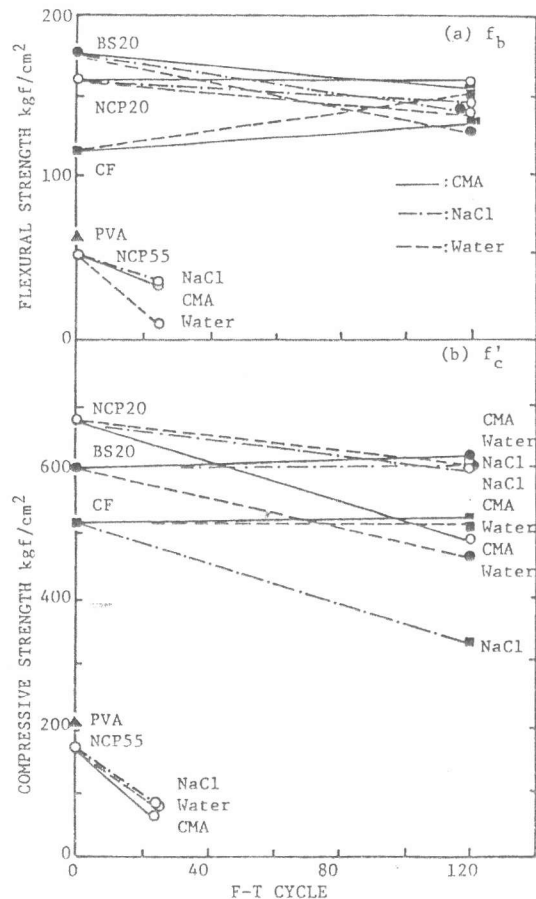


図-2 凍結融解サイクル～強さ関係

3.2 強さ(図-2)

PVA硬化ペーストの7日養生後の曲げおよび圧縮強さは、ともにNCP55[7]に比べて大きい値となった。しかし、120サイクル終了後の供試体は手で軽く曲げても容易に変形する状態になっており、強度試験を行うことが出来なかった。MDFセメント硬化体においても湿度が大きくなる

程、曲げ強さ、ヴィッカーズ硬度の減少することが報告[8]されている。BS硬化ペーストの7日養生後の曲げ強さは、他に比べて最も大きかった。凍結融解 120サイクル後の曲げ強さの低下は、CMA溶液が最も少なく、次いでNaCl溶液、真水の順であった。NCP55に比べて BS20の120サイクル後の強さの低下は、0サイクル時の強さの12%~28%と小さかった。7日養生後の圧縮強さでは、BS20がNCP20に比べて若干低い値となった。しかし、BS20の場合、120サイクル後の融氷剤溶液では1~3%の強さ増加があった。このことはBS20の化学作用に対する抵抗性が著しいことを示すものである。真水の場合もBS20の120サイクル後の残存強さはNCP55に比べれば極めて大きく、凍結融解作用による劣化に対して十分な抵抗性を有すると判断される。

CF硬化ペーストの7日養生後の曲げ強さは、NCP20の72%であるが、NCP55に比べると約 2.2倍となっており、曲げに対して大きな強さを発現している。120サイクルにおいては、いずれの浸漬液においても強さが増進の傾向を示し、特に真水の伸びが大きかった。圧縮強さは、NCP55に比較して約3倍となり高強度が得られた。120サイクルにおいて、CMA溶液および真水において強さが増進の傾向を示し、NaCl溶液での低下が大きかった。120サイクルにおいて、いずれの場合もNCP55に比較して著しい抵抗性を示した。

3.3 微小硬度

7日養生後の深さ方向の硬度測定値を順序統計量として扱い(図-3)、確率 0.5に対応する値で比較すれば、大きい方から順にBS,NCPであり、CF,PVAはほぼ同じ値であった。また、NCP40,55[9]に比べて高強度の硬化ペーストでは、バラツキが著しく大きかった。120サイクル後の平

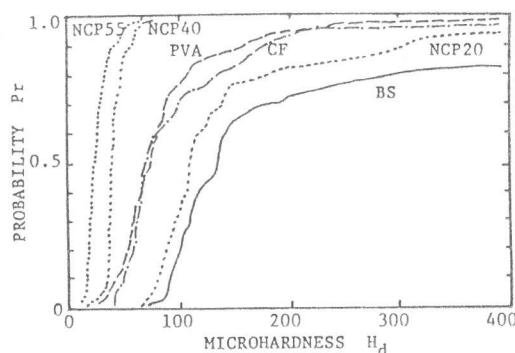


図-3 7日養生後の硬度の相違

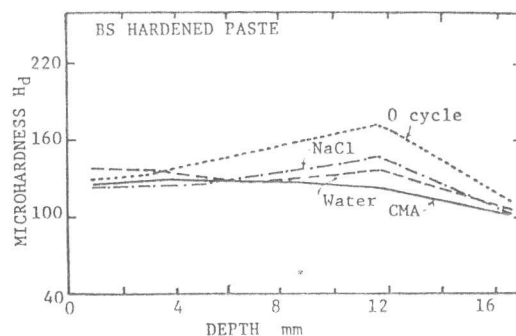


図-4 深さ方向の平均硬度分布 (BS,120cyc.)

均硬度の深さ方向の分布の一例として、BSの場合を図-4に示す。0サイクルでは内部ほど大きくなるが、12mmより深い部分では低下した。120サイクル後の硬度は、真水の場合の表層部を除いて、いずれの場合も0サイクルに比べて低下した。また、ここには示していないが、CFの場合には深い部分での低下はなく、120サイクル後、NaCl溶液、真水では低下したが、CMA溶液では増加の傾向を示した。一般に若干の増減はあるが表層部から内部にかけてほぼ一様に近い硬度分布を示した。

3.4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の挙動(図-5)

0サイクルにおける $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、大きい方から順にPVA,CF,NCP,BSとなった。これはW/Cが大きいほど $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が多く生成し、またBSが極端に少ないのは、W/Cが小さく、さらに高炉スラグ混入のため水和反応するセメント粒子の絶対量が少ないことによる。NCP20およびBSの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、NCP55およびBSC55[10]に比較して、それぞれ48%および40%であった。120サイクル後、

CMA溶液の場合の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の減少が他の溶液に比べて著しく大きかった。これは硬化ペースト中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とCMA溶液中の $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ とが反応し、Caが溶出したためと考えられる。特にPVAおよびCFにおける減少が著しかった。一方、養生後 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成の少なかったBSの場合は減少はなかった。PVAの場合は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が約30%程度に減少した。これは組織が非常に緩かったため容易に浸漬液が浸透し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ との反応が促進されたものと考えられる。

また、CFの場合は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が約50%に減少した。これは炭素繊維とペーストとの付着が悪くその付近からCMA溶液が浸透し、凍結融解の繰返しによりCaが徐々に溶出し、結果的に多量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶出したと考えられる。これは、生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の量が、他の試料に比べてその比率が最も大きいことから分る。NaCl溶液の場合は、CMA溶液の場合に比較してPVA、CFでの減少も小さく、BS、NCPにおいては残留 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が増加の傾向にある。真水の場合はNaCl溶液の場合とほぼ同様の傾向を示し、PVA、CFでの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少も少なかった。

3.5 微構造

PVA硬化ペーストの7日養生後の破面(写真-1)は粒内破壊を示し、セメント水和物粒子での結合度が高く、緻密な微構造であることを示した。破面全体のうちポリマー部分の占める割合が大きく、破壊がポリマーの粒内破壊(写真-2)あるいはポリマーとセメント硬化体との界面で生じ易いものと考えられる。

一方、120サイクル後の供試体の残留膨張率は約3%と著しく大きく、形状は維持するが構造材料としての強さを喪失していた。このような劣化の形態は、従来のコンクリートには見られない

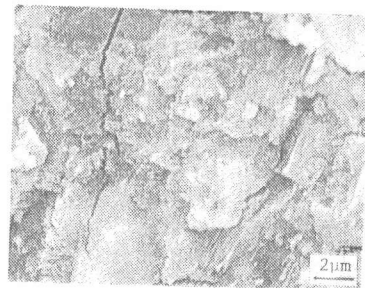


写真-1 PVA硬化ペーストの緻密組織 (0 cyc.)

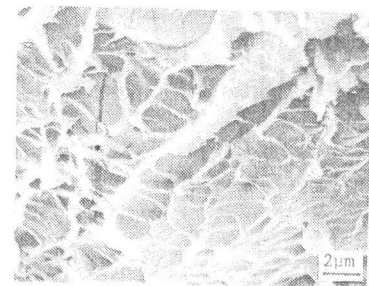


写真-2 ポリマーでの粒内破壊 (0 cyc.)

特異なものである。以上のことから PVA硬化ペーストの凍結融解作用による劣化のメカニズムは、硬化ペーストの骨組構造が、ポリマーの吸水膨張により凍結水量が増大し、ポリマーでの粒内破壊あるいはマトリックスとの粒界破壊により崩壊し、粒状化した硬化ペーストがポリマーの3次元網目構造の中に分離し、凍結水の膨張および未凍結水の移動が無拘束状態となり、3次元ネットが崩壊するまで形状を維持する、と考えられる。

BS硬化ペーストの7日養生後の微構造は、緻密な形態(写真-3)を示した。空隙が微細な網目状生成物(写真-4)によって充填されており、これが組織を緻密化し、抵抗性を増大した要因と考えられる。なお、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は殆ど認められなかった。7日養生後のBS20の内部に未水和のセメント粒子が認められ、内部においてセメントの水和反応に必要な水が不足したことを

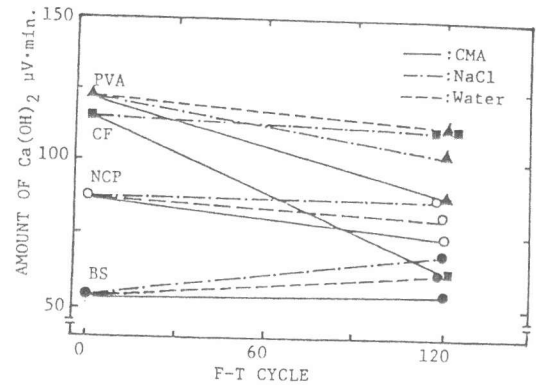


図-5 凍結融解120cyc.後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の変化

示した。圧縮強さにおいてBS20が NCP20より小さかったのは、圧縮強さを支配する供試体中心部において W/Cが小さく、かつ表層部の組織が緻密化しているため反応に必要な水の供給が不十分なためと考えられる。このこと

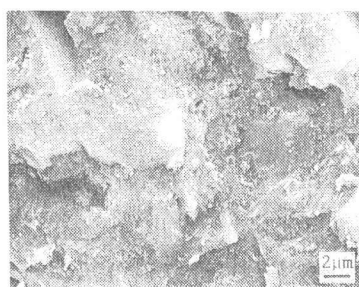


写真-3 BS硬化ペーストの緻密組織 (0 cyc.)

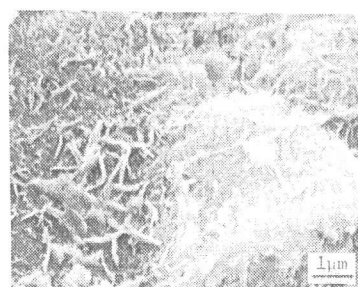


写真-4 空隙充填生成物 (BS, 0 cyc.)

は前述のように硬度測定によっても確かめられた。120サイクル後におけるCMA溶液では、供試体の表面部に $Mg(OH)_2$ の柱状結晶(厚さ約 $10\mu m$)と、これに続く極めて緻密な層の生成が見られ、さらに空隙部には繊維状の生成物が粒子間を結合しているが見られた。この表層部の緻密化が、強さの低下およびスケーリング劣化を抑制したと考えられる。NaCl溶液については、表面部分が全体に多孔的であり、 $Ca(OH)_2$ の生成は少なくかつ崩壊しており、表面部では緻密な組織があまり見られなかった。しかし、内部では微細な網目状結晶が空隙を充填し、緻密化しているのが観察された。また真水については、表面部分全体に $Ca(OH)_2$ が多く見られ、表面部分の組織もあまり緻密ではなかった。

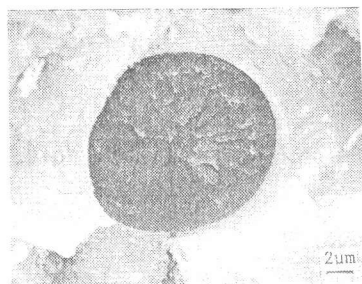


写真-5 炭素繊維の破断 [raputured] (120 cyc.)

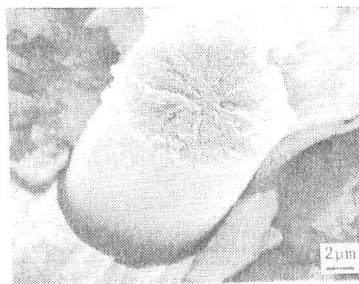


写真-6 炭素繊維のスリップ後の破断 (120 cyc.)



写真-7 炭素繊維周囲の $Ca(OH)_2$ 崩壊 (120 cyc.)

CF硬化ペーストの破断面の微構造観察から、炭素繊維の破壊としては、①繊維の引き抜け(pulled-out)および②マトリックスと同一面での繊維の破断(raputured)[11](写真-5)の他に③繊維のスリップ後の破断(写真-6)の3つのモードが認められた。一般に繊維とセメントペーストとの反応などによる付着は見られず、繊維表面および繊維剥離跡のセメントペーストは滑らかな形態を示した。さらに120サイクル後のNaCl, CMA溶液では、炭素繊維とセメントペーストとの付着面で $Ca(OH)_2$ の崩壊(写真-7)が観察され、これが炭素繊維-マトリックス間の付着力を減少する一因と考えられる。一方、真水の場合は、炭素繊維がマトリックスと同一面で破断している状態(raputured)が多数観察され、付着状態が良いことを示した。これは水和反応の進行によって付着力が増大したためと考えられ、真水の場合の強さ増大の一因と考えられる。

4. まとめ

本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) PVA硬化ペーストでは凍結融解サイクル後、いずれの溶液の場合においても形状だけは維持したが、構造材料としての機能は喪失した。
- (2) BSおよびCF硬化ペーストでは、120サイクル後においてもスケーリングおよび強さ劣化に対して十分な抵抗性を有した。
- (3) BS硬化ペーストでは融氷剤の化学的作用に対しても十分な抵抗性を有した。
- (4) いずれの複合硬化ペーストにおいても、120サイクル後の硬度は低下したが、その低下の程度は小さかった。また、表層部から内部に至る硬度分布に著しい差は見られなかった。
- (5) 複合硬化セメントペーストでは、通常セメントペースト (W/C=55%程度) に比較してCa(OH)₂の生成が少なく、凍結融解作用によるCa(OH)₂溶出の絶対量も少ない。

以上のことから本研究で用いた低水セメント比の複合硬化セメントペーストのうち、高炉スラグ微粉末および炭素繊維を混入した場合は、融氷剤環境下においていずれも優れた凍結融解作用に対する抵抗性を示した。しかし、PVAを混入した場合は、早期に著しい劣化を示し今後への課題を残した。いずれの複合硬化セメントペーストにおいても、練り混ぜの施工性を向上できれば、コンクリートへの実用化が可能と考えられる。

5. 参考文献

- 1) 大浜嘉彦：コンクリート・ポリマー複合体の利用と研究・開発動向、コンクリート工学、vol.28、No.4、pp.5-17、1990.4
- 2) 長瀧重義・坂井悦郎：超高強度コンクリートの製造と用途、コンクリート工学、vol.25、No.8、pp.15-23、1987.8
- 3) 後藤誠史：セメント・コンクリートの材料科学的展望、セラミックス、vol.25、No.4、pp.307-311、1990.4
- 4) 原口和敏：カーボンファイバー、建築の技術 施工、No.291、pp.70-73、1990.1
- 5) 山田泰司・吉田政宏：硬化セメントペーストの凍結融解劣化に及ぼすセメントの種類・養生程度の影響、函館工業高等専門学校土木工学科、卒業研究論文、1990.2
- 6) 久保田享：混合セメントを用いた硬化セメントペーストの凍結融解劣化に関する研究、函館工業高等専門学校土木工学科、卒業研究論文、1988.2
- 7) Fujii, T. and Fujita, Y.: Effects of Low Temperature and Deicing Chemicals on Property and Microstructure of Hardened Cement Paste, Proc. of Workshop of Low Temperature Effects on Concrete, Canada/Japan STCA, pp.66-91, Sept. 1988
- 8) 小谷田秀雄ほか：PVA-セメント硬化体の機械的性質に及ぼす湿度の影響、セメント技術年報、No.39、pp.396-399、1985
- 9) 藤井卓・藤田嘉夫：融氷剤と凍結融解作用をうける硬化セメントペーストの微小硬度、セメント技術年報、No.42、pp.251-254、1988.12
- 10) 藤井卓・藤田嘉夫：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、コンクリート工学年次論文報告集、vol.12、No.1、pp.669-674、1990.6
- 11) Larson, B.K., et al.: Carbon Fibre-Cement Adhesion in Carbon Fibre Reinforced Cement Composites, COMPOSITES, vol.21, No.3, pp.205-215, May 1990