

函館工業高等専門学校 正員 藤 井 卓
北海道大学 正員 藤 田 嘉 夫

1. まえがき

融氷塩の影響をうける構造物あるいは海洋構造物など、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スケーリング劣化機構を明らかにすることを目的に、硬化セメントペーストのスケーリング劣化機構を微構造の面からミクロに扱い、各種塩化物の化学作用による水和物の変化および新たな水和物の生成などによる組織の緻密化、多孔化、弛緩、崩壊などの変化¹⁾²⁾および空隙水の相変化に伴う膨張収縮挙動など³⁾⁴⁾の総合的な見地から、スケーリング劣化機構のモデルを提案した。さらに、このモデルに基づいて、凍結融解サイクルに伴うスケーリング劣化の進行過程を示した。

2. 実験方法

普通ポルトランドセメントを用いた供試体 $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$ を所定の養生後、 $\text{NaCl}(\text{N})$ 、 $\text{CaCl}_2(\text{C})$ 、 $\text{MgCl}_2(\text{M})$ 3%溶液、海水(S)または真水(W)中で凍結融解しスケーリング量を測定した。微構造変化を走査型電顕(SEM)により観察し、生成物の同定、元素分析および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの定量を、それぞれX線回折(XRD)、X線マイクロアナライザ(EDXA)および示差熱分析(DTA)により行った。また加熱過程の水圧による劣化を検討するため各種塩溶液を含浸した供試体に、表層多孔部の大型空隙中の水が融解しない程度の低温度サイクルを与え、強さおよびスケーリング量を測定した。さらに、表層部および中心部について、凍結、融解温度、凍結水量をDTAにより、また膨張収縮を熱機械的分析(TMA)により測定した。

3. スケーリング劣化機構と劣化進行過程

3.1 化学作用による微構造変化：表層部は内部に比べて多孔的であり、表層部でのCl量は多い方からM、C、S、N、残留Ca量は多い方からC、N、S、Mである。塩化物その他の作用により表層付近は緻密化するが、その直下は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出などにより多孔化する。吸水度は大きい方からM、C、S、N、Wで、この順序は凍結水量の場合に等しい。前処理乾燥により生成する CaCO_3 は、表層部の緻密化を促進し、 Cl^- イオンの浸入および吸水を抑制する。凍結水量は残留Ca量と相関があり、残留Ca量の減少とともに凍結水量は増大する。表層部では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶出、損傷、層状剥離し、CSH(I)が分離を生じ、内部ではCSH(Ⅲ)の緻密組織が、崩壊または粒状分離する。フリーデル塩は全体に生成するが、特に表層において多い。

3.2 冷却加熱による空隙水の挙動：冷却過程においては、空隙水が凍結するまで収縮する。まず表層多孔部の大型空隙中の水が、凍結を開始する。凍結温度は高い方からW、M、S、C、Nの順であり、これは凍結水量および吸水度の多少に対応する(図-1[2])。表層部では空隙水の凍結と同時に急激に膨張する。 NaCl 、 MgCl_2 溶液、真水の場合では表層部は内部に比べて膨張が大きく、 CaCl_2 溶液、海水の場合では内部の膨張の方が表層部より大きく、表層部と内部の膨張量の比は1.14~1.89である。塩溶液による膨張挙動の相違は、主に表層部における生成物の相違によると考えられる。冷却過程においては、表層部と内部の相対的な膨張挙動の相違および多孔部に生じる水圧によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、CSHなどの水和物が損傷しスケーリングを生じる。供試体外表面の水による被覆は、水の移動を阻止し飽水度を保持して水圧、水圧の低下を抑制する作用がある。水層部のAE気泡殻は一般に多孔的であり、特に初期固相率が小さい場合はこの傾向が強くAE効果は期待できないことがある。ただし前処理乾燥した場合は初期固相率が小さい場合でも、 CaCO_3 などの生成物により気泡殻が充実するため著しくAE効果が得られる(図-1[3])。空隙水が凍結した硬化セメントペーストにおける加熱過程の熱膨張率は、 $1.24 \sim 3.83 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ と著しく大きく、加熱過程における膨張が水の熱膨張によることを示す。内部の微小空隙中の水が融解し収縮を開始した時点でも、表層部の大型空隙中の水は融解せず膨張を継続する。このため表層部と内部に相対的な膨張差が生じる。表層部と内部の残留膨張の比は1.40~1.93になり、水圧による膨張収縮挙動がスケーリング劣化の一要因と考えられる(図-1[4])。

3.3 スケーリング劣化の進行過程(図-2)：塩溶液への浸漬により表層に緻密部が形成され、その直下が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出により多孔的になり、フリーデル塩を生成して組織が弱くなる(b)。多孔部の飽水

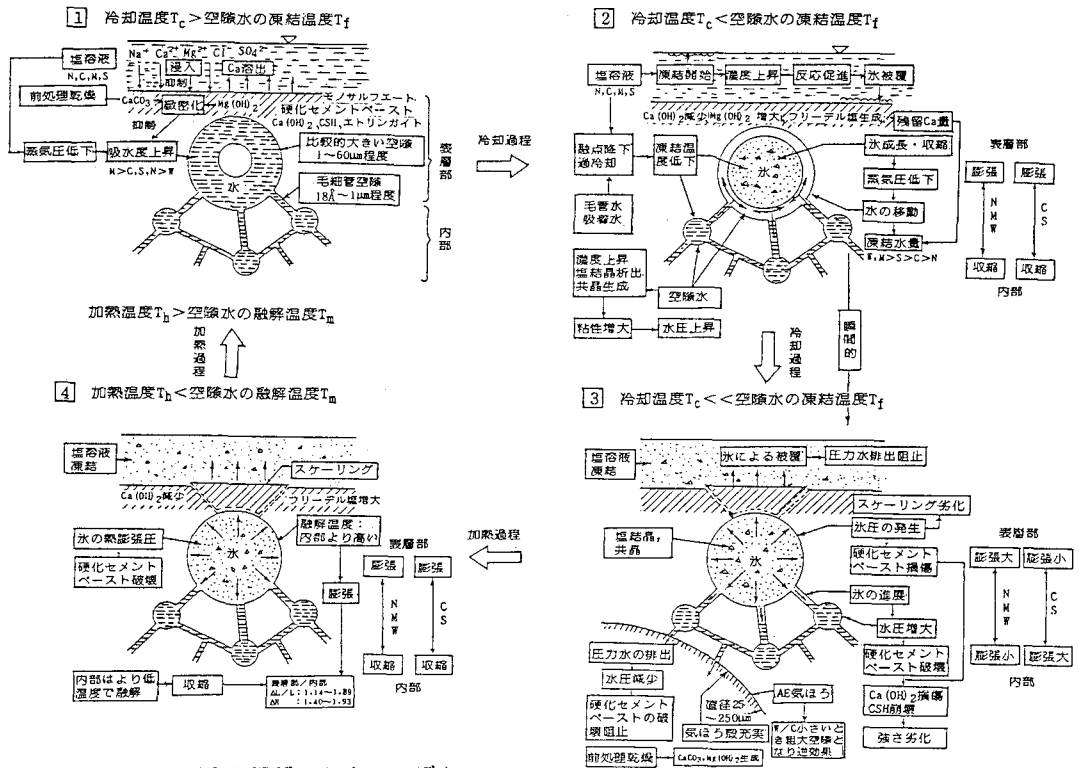


図-1 スケーリング劣化機構のマイクロモデル

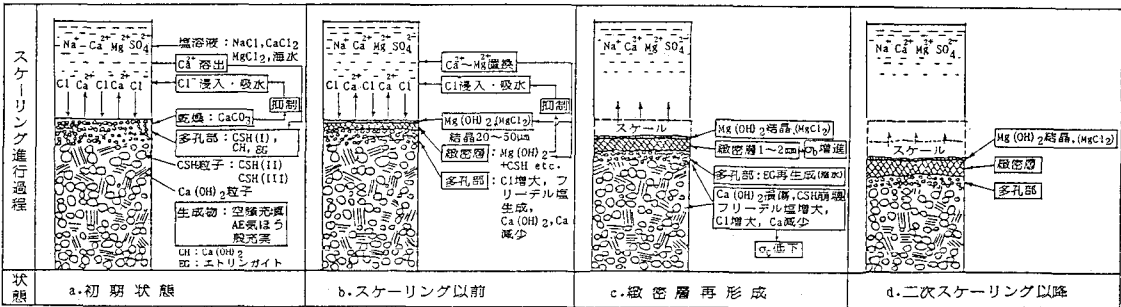


図-2 スケーリング劣化の進行過程

度は上昇し、凍結融解サイクルに伴う水圧、氷圧のため多孔部が破壊して初期スケールリングを生じる。スケールリングを生じた跡の破面には、次の緻密層の形成が始まっている。緻密層の成長とともに直下は再び多孔化し、フリーデル塩の蓄積も多くなり、海水では膨張性のエトリンガイトが二次生成する(c) 凍結融解サイクルの進行により多孔部の飽水度は容易に高まり、水圧、氷圧により多孔部が破壊し、二次スケールリングを発生する(d)。以上のステップを繰り返して、スケールリング劣化は進行する。

<参考文献> 1) 藤井、藤田：硬化セメントペーストの凍結融解劣化に及ぼす塩化物の影響、土論報、No. 343, 1984
 2) 藤井、藤田：硬化セメントペーストのスケールリング劣化に及ぼす塩化物の影響、土論集(V), 1985(投稿中), 3) 藤井、藤田：凍結融解作用を受ける硬化セメントペーストの膨張収縮に及ぼす塩化物の影響、セ技年報、No. 38, 1984,
 4) 藤井、藤田：硬化セメントペーストの凍結水量と膨張収縮挙動に及ぼす塩化物の影響、セ技年報、No. 39, 1985(投稿中)