

## 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

### INFLUENCE OF CHLORIDE ON FREEZE-THAW DETERIORATION OF HARDENED CEMENT PASTES

藤井卓\*・藤田嘉夫\*\*

By Takashi FUJII and Yoshio FUJITA

#### 1. ま え が き

海水あるいは融氷剤等の塩化物の作用を受ける寒冷地のコンクリートにおいては、塩化物の化学作用と凍結融解の繰返し作用を同時に受けるため、その劣化の著しいことが知られている。近年、発展途上にある海洋開発におけるコンクリート構造物および道路・空港等のコンクリート舗装の設計・施工あるいは維持・管理上から、上述の劣化機構の解明がさし迫った課題として提起されている<sup>1),2)</sup>。

コンクリート系材料に関する従来からの研究は、2つの分野に大別される。1つはコンクリート工学の分野で行われてきたマクロな研究であり、他の1つはおもにセメント化学の分野で行われているキャラクタリゼーションを主体としたミクロなアプローチである。コンクリート系材料の劣化に関しては、両分野において古くから多くの成果をあげてきた。しかし、まだ明らかにされていない事項も多く、特に基本的な課題である劣化機構については十分に解明されていない。

塩化物と凍結融解の繰返し作用を受けるコンクリート系材料の劣化に関するマクロな研究のうち、国外では Verbeck, Klieger<sup>3)</sup>の研究に代表されるように、融氷剤と凍結融解作用によるコンクリート舗装・橋床版のスケール劣化を扱った研究が多く、Cordon<sup>4)</sup>, Callahan<sup>5)</sup>, Browne<sup>6)</sup>等の成果があり、RILEMは1977年に融氷剤を伴う凍結融解試験法<sup>7)</sup>を提案している。また、海水と凍結融解作用によるコンクリートのスケール劣化に関するマクロな研究はわが国に多く、前川<sup>8)</sup>, 鮎田<sup>9)</sup>, 佐伯<sup>10)</sup>等の成果がある。

一方、ミクロなアプローチのうち微構造を扱った研究

としては、塩溶液がカルシウムシリケート水和物(CSH)の結合物質を損傷することを指摘した Hochstetter<sup>11)</sup>の成果がある程度である。また、スケール劣化を直接の対象とはしていないが、Litvan<sup>11),12)</sup>は塩化物と凍結融解作用を受ける硬化セメントペーストの劣化機構を提案し、塩化物による溶液の蒸気圧低下が飽水度の増加、凍結温度の低下および溶液の粘性増加をもたらし、外表面における氷の生成が内部水の移動を阻害して、劣化を促進すると考えた。須藤<sup>13)</sup>は硬化セメントペーストの凍結融解劣化に着目し、石灰飽和溶液では凍結しない程度の細孔においても、海水の浸入により凍結すること、冷却速度が速くなるほど凍結温度範囲が低温側に移行すること、などを明らかにした。また、塩化物が作用する場合ではないが、Kayyali<sup>14)</sup>は凍結融解作用を受けた若材令の硬化セメントペーストの微構造を観察し、Ca(OH)<sub>2</sub>および空隙の変化が凍融劣化に関与することを示唆した。

以上のように、この分野での研究成果はまだ十分に蓄積されておらず、塩分環境下における凍結融解作用によるスケール劣化機構を直接対象としたミクロ面からの研究は皆無に等しく、早急な進展が望まれる。本研究は、コンクリートの劣化をコンクリート工学とセメント化学の境界領域の問題としてとらえ、ミクロ面とマクロ面を相互に関連づけることによって、劣化機構を解明しようと試みるものである。すなわち、塩化物の化学作用と凍結融解の物理作用を、同時に受けるコンクリートの劣化機構を解明するための基礎研究として、複合材料であるコンクリートのマトリックスとしての硬化セメントペーストを対象に曲げ強さ、圧縮強さおよびスケール劣化などのマクロな工学的物性に与える初期固相率、エントレインドエアー、Mg<sup>2+</sup>・Cl<sup>-</sup>イオン、冷却最低温度などの影響を、走査型電子顕微鏡による内部微構造変化の視覚的観察結果との関連において検討し、スケール

\* 正会員 函館工業高等専門学校教授

\*\* 正会員 工博 北海道大学教授 工学部

ング劣化過程についても考察を加える。

## 2. 実験方法

実験は3種であり、その概要を表-1に示す。セメントは普通ポルトランド（日本セメント（株）上磯工場製、表-2）を用い、AEペーストでは空気量4%程度を目標に、ヴィンソルをセメント質量の0.03%混入した。供試体寸法を40×40×160mmとし、型詰めして24時間、20°Cで湿空養生した後脱型した供試体を、所要の材令まで20±2°Cの水中で養生した。実験1では材令1,7,28日の供試体を、20°Cの水中あるいは塩溶液中に3日間浸漬後、曲げおよび圧縮強さを測定した。実験2では材令7日の供試体を、水中あるいは塩溶液中に浸漬し、冷却最低温度-20°C、融解温度+5°C、12時間を1サイクルとして24サイクルまで凍融試験を行い、6サイクルごとに強さおよびスケーリング量を測定した。なお、スケーリング量は損失質量を劣化前の供試体表面積で除した値とした。また、実験3では材令7日の供試体を水中あるいは塩溶液中に浸漬し、冷却最低温度を-10、-20、-30°C、融解温度を+5°C、12時間を1サイクルとして36サイクルまで凍融を繰り返し、所定のサイクルごとにスケーリング量を測定した。また、各実験において適宜試料を採取し、微構造の変化状況を走査型電子顕微鏡SEM（日本電子、JSM-25SIII）およびエネルギー分散型X線マイクロアナライザEDX（Kevex、7100/15）により観察した。

なお、塩溶液としては海水の主成分であるCl<sup>-</sup>および

Mg<sup>2+</sup>の化学作用に着目し<sup>15)</sup>、海水中のCl<sup>-</sup>濃度および融氷剤使用時の濃度を考慮して<sup>2),9)</sup>、MgCl<sub>2</sub> 3%溶液を用いた。また、セメントペーストの配合は一般にW/Cで表わされるが、本研究では微構造との関連を考慮して、空隙状態を視覚的に把握しやすい初期固相率V<sub>so</sub> (1/(1- $\tau_c \cdot w_0$ ),  $\tau_c$ :セメント比重,  $w_0$ :ブリージング水を除いた水セメント比)<sup>16)</sup>を用いた。なお、V<sub>so</sub>はセメントペースト中に占めるセメント固相分の容積割合を表わす。

## 3. 強さ劣化に及ぼす塩化物の影響

### (1) 曲げ強さ $\sigma_b$

所定の積算温度Mを得た供試体を、塩溶液中に3日間浸漬した場合の強さ変化を図-1に示す。実線および破線は水中養生した場合の強さ発現を表わし、M=30, 210, 840°DDにおける値を曲線で結んで示した。一般にMが小さいとき、V<sub>so</sub>の大きい場合は水中養生と同程度の強さを発現するが、V<sub>so</sub>が小さい場合は水中養生した場合より増大する。また、Mが大きいときは、V<sub>so</sub>のいずれの場合も強さは増大する。Cl量と曲げ強さは、図-2に示すように、Cl量の増加とともに増大する傾向がみられる。また、図-3は表層付近のMg量と曲げ強さ関係を示すが、Mg量はV<sub>so</sub>と養生程度Mに関連したCa(OH)<sub>2</sub>の発達段階および空隙率に関連したCa<sup>2+</sup>とMg<sup>2+</sup>の置換反応の進行程度に依存すると考えられる<sup>17),18)</sup>。V<sub>so</sub>55%ではCa(OH)<sub>2</sub>が十分に発達

しているが、空隙率は小さくMg量の浸入が少ないか、また浸入した場合でも元の曲げ強さが大きいため、強さ比の変化は小さい。V<sub>so</sub>45%ではMの大きいほどCa(OH)<sub>2</sub>の発達がみられ<sup>17)</sup>、Mg量もこれに伴って増加

している。また、V<sub>so</sub>35%のM=840°DDでは、未水セメントも少なく元の強さがV<sub>so</sub>45%と同等であり<sup>17)</sup>Mg量も少ない。一方、M=30°DDでは塩溶液浸漬前の強さが小さく、浸漬後は水和反応の進行も伴って強さが増進するため<sup>17)</sup>、V<sub>so</sub>45%のM=840°DDと同程度のMg量でも結果的に強さ比が大きくなっている。図-3のみからでは必ずしも明確ではないが、Mg量の増大が何らかの形で曲げ強さの増進に寄与しているものと考えられる。この場合の表層付近の微構造は、Mg(OH)<sub>2</sub>を主成分とする緻密な生成物（写真-1）からなり、ま

表-1 実験概要

No.	供 試 体			試 験				
	V <sub>so</sub> (W/C) %	AE剤	養生 M°DD	浸漬溶液	温度 °C	期間	測定事項など	
1	35, 40, 45, 55 (70, 56, 45, 30)	無(N)	30, 210, 840	真水 (W) MgCl <sub>2</sub> 3% (M)	+20	3日	$\sigma_b, \sigma_c$ SEM, EDX	
2	35, 40, 45 (70, 56, 45)	無(N)	210	真水 (W) MgCl <sub>2</sub> 3% (M)	+5~-20	24 cyc.	$\sigma_b, \sigma_c, \Delta W$ SEM, EDX	
3	35, 40, 45 (70, 56, 45)	無(N) 有(A)	210	真水 (W) MgCl <sub>2</sub> 3% (M)	+5~-10, -20, -30	36 cyc.	$\Delta W$ , SEM, EDX	

注)  $\Delta W$  は損失質量を示す。

表-2 使用セメントの化学成分(%), 化合物組成(%), および物理的性質

ig.loss	insol	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	合計	f-CaO
0.4	0.1	22.6	4.9	2.8	64.5	1.6	2.0	98.9	0.3
		C <sub>2</sub> S		C <sub>3</sub> S	S <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CS		
		48		29	8	8	3		
比重	粉末度	凝 結		曲げ強さ (MPa)			圧縮強さ (MPa)		
	cm <sup>3</sup> /g	始発	終結	3日	7日	28日	3日	7日	28日
3.16	3.100	3-05	4-10	3.0	4.3	6.6	12.7	22.2	39.5

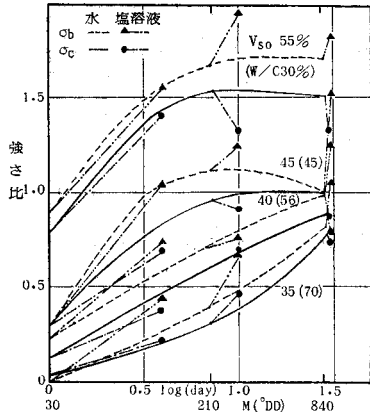


図-1 塩溶液浸漬による強さ変化 (強さ比は  $V_{so}=45\%$ ,  $M=840^{\circ}DD$  の水中養生を 1.0)

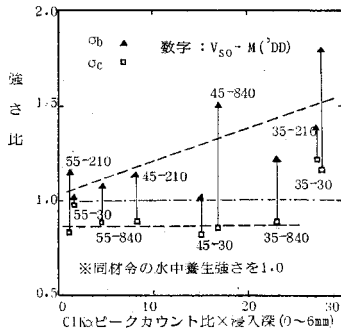


図-2 Cl量～強さ関係

た、部分的には多孔的であるが、全体にCSH(II)の緻密なランダム方向の網目組織が発達しているため、曲げ強さが増大すると考えられる。

凍融作用を受けた場合の曲げ強さの変化を図-4(a)に示す。 $V_{so}$ の大きい場合には、水和反応が徐々に進行し、曲げ強さは増大する傾向にある。特に塩溶液浸漬では、水中の場合よりも曲げ強さの増進が明瞭であり、 $V_{so}$  35%のように極端な高空隙率の場合を除けば、元の強さと同等かそれ以上になっている。このように塩

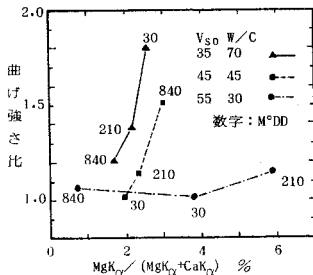


図-3 Mg量～曲げ強さ関係 (表面 2mm)



写真-1  $Mg(OH)_2$  被膜と緻密部 (MN, 45%, 30°DD)

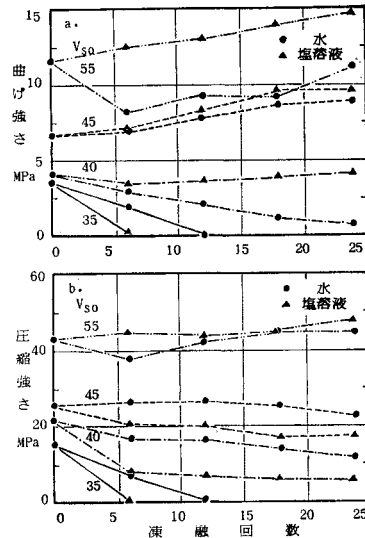


図-4 凍結融解による強さ変化 (水・塩溶液)

溶液浸漬において曲げ強さが増進する現象は、凍融作用によりスケリング劣化を受けた場合にも、また、塩溶液浸漬の場合にも認められる。この場合の表層付近の微構造もまた、 $Mg(OH)_2$ を主成分とする緻密な組織で構成されている。曲げ強さは断面の引張縁端の微構造に鋭敏なため、塩溶液浸漬の場合は、こうした緻密組織の生成が、凍融回数の増加にもかかわらず、曲げ強さを増進させるものと考えられる。

(2) 圧縮強さ  $\sigma_c$

塩溶液浸漬のみの場合の圧縮強さ (図-1) は、 $V_{so}$  が極端に小さく積算温度  $M$  の小さい場合は水中養生とほぼ同程度の強さ発現もみられるが、その他では一般に  $V_{so}$ ,  $M$  のいかんにかかわらず強さは低下する。強さ発現と Cl 量との関係を 図-2 に示す。 $V_{so}$  35% の  $M$  の小さい場合を除いて、Cl 量および  $V_{so}$  に関係なく水中養生の場合よりも強さは低下し、強さ比 0.8~0.9 となっている。これは写真-2 に示すように、 $Ca(OH)_2$  が浸食を受けてクラックを発生し、一部が  $CaCl_2$  として溶出<sup>19)</sup>して劣化し、また、尾野ら<sup>20)</sup>が指摘しているようにフリーデル氏塩 ( $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ ) を生成するのが一因と考えられる。

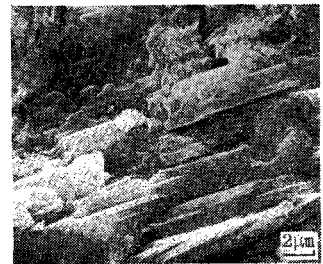
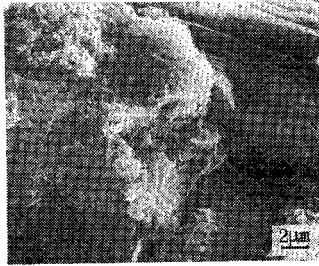
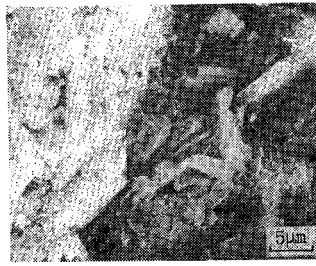


写真-2  $Ca(OH)_2$  の損傷 (MN, 45%, 210°DD)

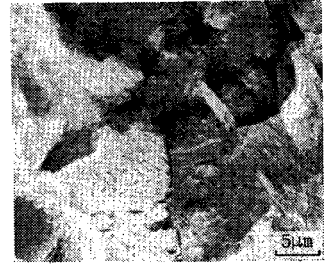
水中あるいは塩溶液中で凍結融解を行った場合の圧縮強さ変化を図-4(b)に示す。 $V_{so}$  55%の低空隙率の場



写真—3 凍結融解劣化前の形態 (WN, 40%, 210°DD)

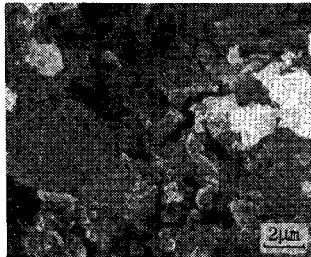


写真—4 水中での劣化形態 (WN, 40%, -20°C, 36 cyc.)



写真—5 塩溶液中での劣化形態 (MN, 40%, -20°C, 36 cyc.)

合では、水中・塩溶液浸漬ともに元の強さを保持するが、 $V_{so}$  45% 以下では、凍融回数の増加とともに圧縮強さは減少し、 $V_{so}$  が小さいほどその減少は大きく、水中の場合よりも塩溶液浸漬の方が

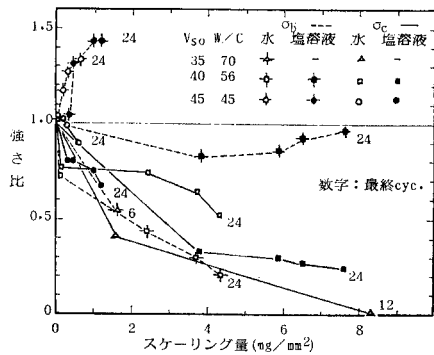


写真—6 CSH 崩壊の一例 (MN, 45%, -20°C, 14 cyc.)

強さの劣化が大きい。このように圧縮強さの低下する現象は、塩溶液浸漬のみの場合にもみられた。これは  $Cl^-$  の硬化セメントペーストへの浸入が、一般に考えられている<sup>21)</sup>以上に速く<sup>22)</sup>、表層付近では  $Ca(OH)_2$  が  $CaCl_2$  となって溶出し、さらに内部では 写真—3~6 に示すように  $Ca(OH)_2$ , CSH も崩壊しているためと考えられる。また、表層に  $Mg(OH)_2$  の緻密層が形成された後は、 $Cl^-$  の浸入が抑制されて<sup>23)</sup>、水の移動勾配も緩くなり、飽水度の上昇率が低下し、さらに空隙中に  $Mg(OH)_2$  が析出して低空隙率となる<sup>24)</sup>などの理由から、凍融回数の増加とともに圧縮強さの減少率も小さくなる (図—4(b)) と考えられる。

(3) 残存部の強さとスケーリング量の関係

スケーリング劣化により損失した供試体の断面を残存断面とよび、残存断面を長方形とみなして、その幅・高さの平均値を用いて断面計算を行った。スケーリング量と残存断面の強さ関係を 図—5 に示す。圧縮強さはスケーリング量の増大とともに減少しており、一般に  $V_{so}$  が小さいほど、スケーリング劣化も大きく、圧縮強さの低下も大きい。また、同一の  $V_{so}$  に対しては、水中よりも塩溶液浸漬の方がスケーリング量も多く、強さ低下も大きい。一方、曲げ強さでは、圧縮強さの場合のように、スケーリング量と強さの関係は単純ではなく、 $V_{so}$  の値により異なった挙動を示す。すなわち、 $V_{so}$  が 45% と大きい場合は、ある程度スケーリングを伴うが、水中・塩溶液浸漬ともに強さが増大する。 $V_{so}$  が 40%



図—5 スケーリング量と残存断面の強さ

と中程度の空隙率では、塩溶液浸漬の方が水中よりスケーリング劣化は大きいですが、強さの低下は極少であり、水中の場合は元の強さに対して 80% も減少している。また、 $V_{so}$  が極端に小さい 35% の高空隙率では、水中・塩溶液浸漬ともに、スケーリング劣化および強さ低下が大きくなっている。

以上のように、圧縮強さが  $V_{so}$  および浸漬溶液にかかわらず、スケーリング量の増大とともに減少するのに対して、曲げ強さでは、 $V_{so}$  および浸漬溶液の種類によって、スケーリング量~強さ関係が著しく相違するのは、スケーリング現象が供試体表層の劣化部分の損失であり、測定される強さは劣化した部分を除いた残存断面に関する値であることに起因している。

圧縮強さは残存断面における断面全体の組織を構成する水和物および空隙率に影響される。すなわち、凍結融解の進行とともに、 $Ca(OH)_2$ , CSH などの水和物が物理的に破壊すると同時に、塩溶液浸漬では、 $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$  の供試体への浸入により  $Ca(OH)_2$  が化学変化を受けるため、内部組織が多孔化あるいは弛緩する。凍融試験の 0, 6, 12, 24, 36 の各サイクルにおける微構造観察によれば、このように  $V_{so}$  が小さいほど、また、水中よりも塩溶液浸漬の方が、スケーリング劣化に並行して内部組織の劣化も大きくなるため、圧縮強さはスケーリング量の増大に伴って減少すると考えられる。

一方、曲げ強さは、断面引張縁端の組織を構成する水

和物および引張破壊の芽となるマイクロクラックに依存している。すなわち、凍結融解の進行に伴って、供試体表面から 1~2 mm の深さにおいて劣化を生じスケールリングするが、そのたびに新しい表層部には常に  $Mg(OH)_2$  の緻密層が形成される。このため、スケールリング量が多いにもかかわらず、残存断面の曲げ強さは、水中の場合に比較して大きくなると考えられる。

#### 4. スケールリング劣化に及ぼす塩化物の影響

##### (1) スケールリング破面形態

スケール破面の微構造形態は、塩溶液浸漬では水中の場合に比較してきわめて相違している。水中の場合(写真-7)には、CSH および  $Ca(OH)_2$  が、物理的損傷を受けても元の形態をとどめているのに対して、塩溶液浸漬の場合は、写真-8,9 に示すように、スケール破面の端部には緻密物質が生成し、中央部には粒状物質が観察される。EDX 分析によれば、この粒状生成物のおもな組成は  $Mg, Si, Cl, Ca$  であり、そのピーク面積比は 0.3, 0.09, 0.18, 0.43 で、 $CaO/SiO_2$  モル比に対応する  $CaK_{\alpha}/SiK_{\alpha}$  は約 5 である。一方、スケール端部の緻密組織はおもに  $Mg(OH)_2$  および CSH で構成されていると思われる。

##### (2) 残存表層部の微構造

積算温度  $\geq 210^{\circ}DD$  を得た供試体の表層 1 mm 付近は、ブリージングのため凍結融解作用以前に、すでに内部に比較して多孔的となっているのが観察される。塩溶液中で凍結融解し

た場合は、表層部に  $Mg(OH)_2$  を多量に含む緻密層を形成し、これに続く直下には  $Ca(OH)_2$  が  $Cl^{-}$  により溶出したと考えられる多孔部を生じ、ここに粒状物質の生成がみられる(写真-10)。一方、水中の場合(写真-11)にはこうした形態はみられない。EDX 分析によれば多孔部の粒状生成物の組成、 $Mg, Si, Cl, Ca$  のピーク面積比は、0.24, 0.09, 0.21, 0.46 であり、また、 $CaK_{\alpha}/SiK_{\alpha}$  も約 5 であって、スケール中心部の粒状物質とほぼ等しいものと考えられる。

##### (3) 初期固相率 $V_{s0}$ による劣化断面の相違

一般に  $V_{s0}$  が小さいほど劣化は大きくなるが(図-

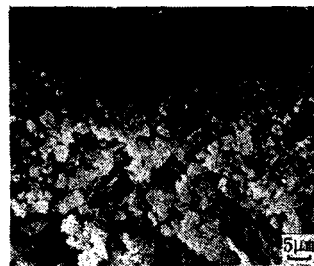


写真-10 塩溶液中での表層緻密化と多孔化 (MN, 40%, -10°C, 36 cyc.)

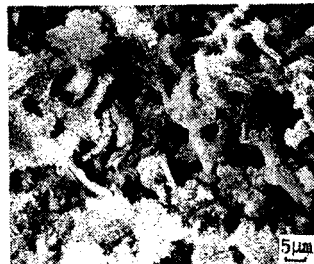


写真-11 水中での表層部の形態 (WN, 40%, -10°C, 36 cyc.)

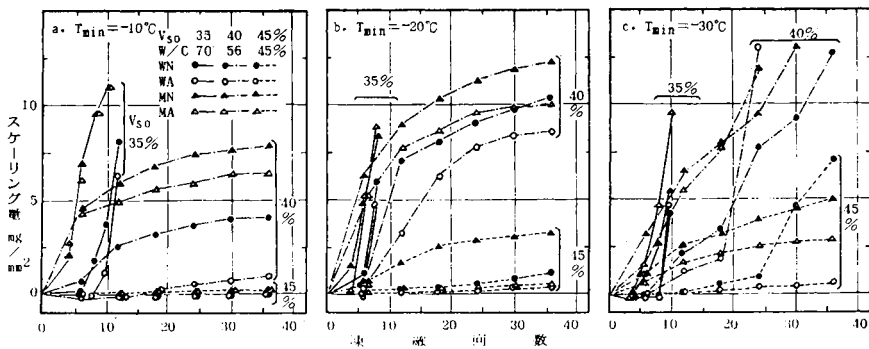


図-6 各冷却最低温度における凍融回数～スケールリング量関係



写真-7 水中でのスケールリング破面 (WN, 40%, -20°C, 12 cyc.)

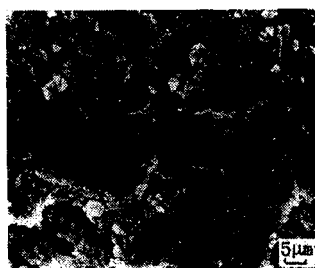


写真-8 塩溶液中でのスケールリング破面の端部 (MN, 40%, -10°C, 12 cyc.)

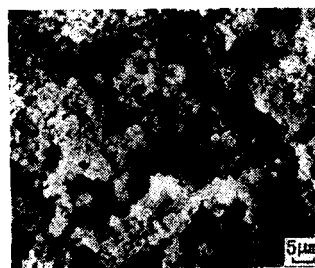


写真-9 塩溶液中でのスケールリング破面の中央部 (MN, 40%, -10°C, 12 cyc.)

6),  $V_{so}$  の小さい領域においては, 劣化への影響が鋭敏になり, 特に冷却最低温度  $T_{min}$  が  $-10^{\circ}\text{C}$  と高い場合にこうした傾向が強い. 塩溶液中で凍結融解作用を受けた場合の  $V_{so}$  の相違による微構造形態変化の一例を, 写真-12, 13 に示す.  $V_{so}$  40% の場合 (写真-12) は 45% の場合に比較して破面の凹凸が激しく, 組織がより損傷を受けていることを示している. 特に凍融前は平滑な層状の形態を有する Ca

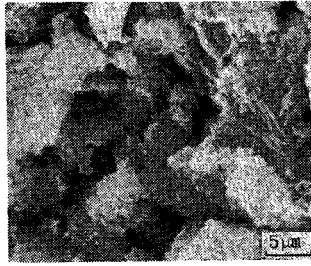


写真-12  $V_{so}=40\%$  の表層部の損傷形態 (MN,  $-20^{\circ}\text{C}$ , 36 cyc.)

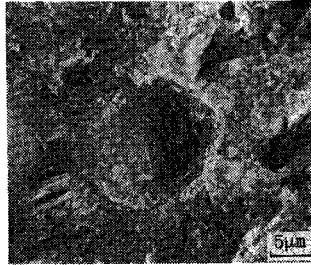


写真-13  $V_{so}=45\%$  の表層部の損傷形態 (MN,  $-20^{\circ}\text{C}$ , 36 cyc.)

(OH)<sub>2</sub> (写真-3) の破面が不規則に崩壊し剝離を生じている. また, CSH の破面も凍融前では平坦で緻密な形態を示す (写真-3) のに対して, 組織の弛緩あるいは多孔化した形態となっている. 写真-6 は CSH 崩壊の典型的な場合を示す. これに対して  $V_{so}$  45% の場合 (写真-13) は, 破面全体の凹凸が 40% の場合より緩く, 損傷の少ないことを示している. また, Ca(OH)<sub>2</sub> が CSH 組織に埋没した状態であり, 層状の破面も比較的規則性を残している. 以上のように  $V_{so}$  40% の場合は, 45% に比較して Ca(OH)<sub>2</sub> および CSH の損傷の著しいことが知られる. なお,  $V_{so}$  40% の場合のスケーリング量は, 36 サイクルで  $V_{so}$  45% の約 4 倍に達している (図-6(b)).

(4) 冷却最低温度  $T_{min}$  の影響

冷却最低温度の影響を 図-7 に示す.  $V_{so}$  35% の場

合は, 水中では 6 cyc. 時で  $T_{min} = -20^{\circ}\text{C}$  での劣化は,  $-10^{\circ}\text{C}$  の場合よりやや大きい. これに対して  $-30^{\circ}\text{C}$  では吸水状態となっている. しかし, 凍融試験を終了した最終サイクル時では,  $-20^{\circ}\text{C}$  が最大であり次いで  $-30, -10^{\circ}\text{C}$  となる. 一方, 塩溶

液浸漬では全過程にわたって  $T_{min}$  が高いほど劣化が大きくなっており,  $T_{min}$  の高い場合には化学作用の影響が大きいのではないかとと思われる.  $V_{so}$  40% の場合は, 6 cyc. 時の水中では  $T_{min}$  の相違による劣化の差異はあまりみられず, 塩溶液浸漬では  $-20^{\circ}\text{C}$  で劣化が最大であり次いで  $-10, -30^{\circ}\text{C}$  となり, いずれも  $-30^{\circ}\text{C}$  のときの劣化が最も小さい.  $-30^{\circ}\text{C}$  では表層の凍結速度が速く飽水度の上昇が遅れるため, 初期劣化が少ないと考えられる. しかし, いずれの場合も最終サイクルでは,  $T_{min}$  が低いほど劣化が著しい.  $V_{so}$  45% の場合は, 水中・塩溶液浸漬ともに全過程にわたって,  $T_{min}$  が低いほど劣化は大きい. この場合は空隙量は少なく, 個々の細孔径も小さい. このため劣化はおもに空隙水の凍結による水圧上昇に起因するため, いずれの場合も  $T_{min}$  が低いほど劣化が著しいと考えられる.

$T_{min}$  の相違による微構造変化の一例として, 凍融サイクル 36 回の場合を 写真-4, 14~16 に示す.  $T_{min}$  の低いほど Ca(OH)<sub>2</sub> の損傷が大きく, CSH も一部崩壊しており, また, 破面の凹凸も大きくなっているのが観察される. これは凍融過程において生ずる破壊形態が, 空隙・粒子・クラックその他の因子に複雑に支配され<sup>25)</sup>,  $T_{min}$  が低いほど凍結水量も多く, したがって水圧および氷圧も大きく, 組織が弛緩あるいは多孔化し, クラックの先端が粒界の最弱箇所を選択しながら進展す

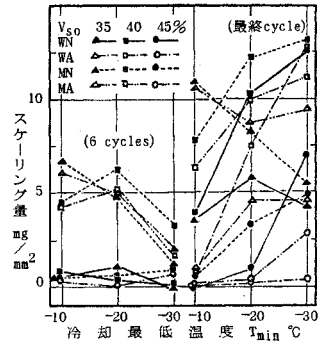


図-7 冷却最低温度～スケーリング量関係

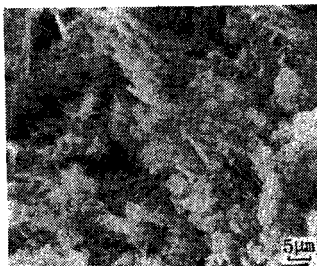


写真-14  $T_{min} = -10^{\circ}\text{C}$  の内部の損傷形態 (MN, 40%, 36 cyc.)

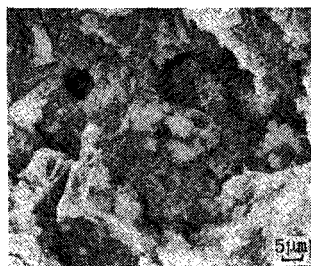


写真-15  $T_{min} = -20^{\circ}\text{C}$  の内部の損傷形態 (MN, 40%, 36 cyc.)

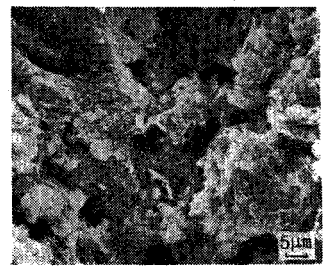


写真-16  $T_{min} = -30^{\circ}\text{C}$  の内部の損傷形態 (MN, 45%, 36 cyc.)

る粒界破壊が支配的であるためと考えられる。

(5) エントレインドエアの影響

図-6 に示すように、 $V_{so}$  35% の場合の挙動は、他の場合と著しく相違している。 $T_{min} -10^{\circ}C$  では、水中の場合は AE 効果が認められるが、塩溶液浸漬の場合は、初期段階から AE 効果はほとんど認められない。また、 $-20^{\circ}C$  では、水中で AE 効果があるが、塩溶液浸漬ではわずかながら逆効果になっている。さらに、 $-30^{\circ}C$  では、 $V_{so}$  35%、40% の水中の場合でも AE 効果は認められず、 $V_{so}$  35% の塩溶液浸漬では AE ペーストの方が著しく劣化が大となっている。エントレインドエアの有無による微構造の相違は、 $V_{so}$  が適度に大きく気泡殻が十分に緻密で、所要の強さと水密性を有する場合には、塩溶液浸漬の場合においても AE 効果がみられ、AE ペーストの方が non AE よりも組織の弛緩が少ない。これは  $V_{so}$  が小さいほど気泡殻が多孔的になり(写真-17,18)、塩溶液浸漬では  $Cl^{-}$  のためエントレインドエアの飽水が促進され、凍結核の生成が容易<sup>26)</sup> となるため凍結温度が上昇し、さらに  $T_{min}$  が低いほど毛細管空隙水の凍結水量が増大する<sup>27)</sup> などの理由によると思われる。



写真-17 多孔的な気泡殻 (WA, 35%,  $-10^{\circ}C$ , 12 cyc.)

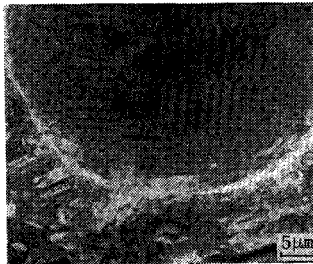


写真-18 健全な気泡殻 (WA, 40%,  $-10^{\circ}C$ , 36 cyc.)

5. スケーリング劣化過程の検討

(1) スケーリング劣化パターン

凍融サイクル～スケーリング量関係を一般的に示すと、図-8 の I～IV のパターンとなる。I は吸水過程、II はブリージングのため多孔化した表層の劣化(初期スケーリング)、III は緩慢な 2 次スケーリング、IV は飽水度の増大による急激な 2 次スケーリングである。実際の劣化パターンは、これらの I～IV が種々組み合わせられた形で生ずる。たとえば、 $V_{so}$  35%・ $T_{min} -10^{\circ}C$ ・non

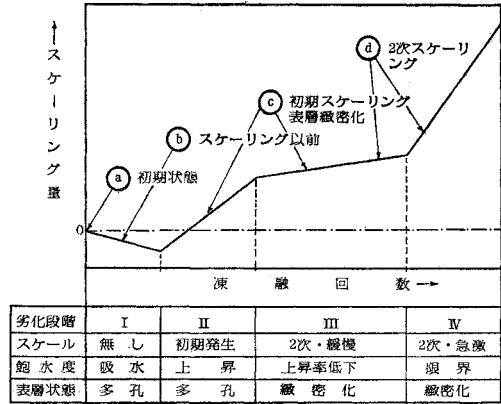


図-8 一般化した劣化パターンと劣化過程

AE では、水中の場合 I-II-IV、塩溶液浸漬で II-IV、また、 $V_{so}$  40%・ $T_{min} -30^{\circ}C$ ・AE で水中の場合は III-IV となっている。劣化パターンは  $V_{so}$ 、エントレインドエアの有無、 $T_{min}$  等に関係しており、 $V_{so}$  が小さく多孔的なほど、 $T_{min}$  が低いほど、パターン III がみられず II-IV となり、 $V_{so}$  が大きい場合あるいは AE の場合でも、飽水度が限界を超えたときはパターン IV を示し、急激に劣化する。このような劣化状態は、後述のようにおもに表層状態の変化(図-10)に伴う飽水度の挙動に関係していると考えられる。

(2) 化学的劣化

硬化セメントペースト中の  $Ca(OH)_2$  に  $MgCl_2$  が作用したときの化学反応は、 $Ca(OH)_2 + MgCl_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$  であり、 $CaCl_2$  は浸漬液中に溶出し、 $Mg(OH)_2$  の一部は表面に析出して結晶化し、厚さ 20~50  $\mu m$  の被膜を形成し(写真-1)、他は表層部 CSH に固溶し組織を緻密化する。この厚さ 0.5~2 mm の緻密層の直下は、きわめて多孔化しており、粒状物質の生成がみられる(写真-10)。前述のようにこうした表層部の断面形態、および断面多孔部とスケール中心部における粒状物質の組成の比率と  $CaK_a/SiK_a$  がほぼ等しいことから、塩溶液

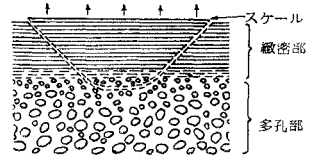


図-9 スケーリング破面の生成  
浸漬の場合のスケールは、図-9 に示すように、多孔部を発生源として生ずると考えられる。

(3) 物理的劣化

塩溶液浸漬の場合は、水中に比較して飽水度の上昇が大きく、また、 $V_{so}$  が小さいほどこの傾向は強い<sup>28)</sup>。さらに  $Cl^{-}$  の侵入は凍結核の生成を容易にし<sup>25)</sup>、この

ため塩溶液浸漬では、水中の場合に比較して毛細管空隙水の凍結水量が増大する<sup>21)</sup>。

しかし、 $V_{so}$  が大きい場合で、表層に  $Mg(OH)_2$  の緻密層が形成された後は、 $Cl^-$  の浸入と飽水度の上昇が抑制されるため<sup>23)</sup>、劣化が緩慢となる(図-6)。しかし、1回

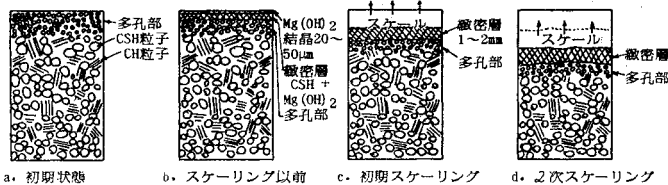


図-10 スケーリング進行過程

当たりの2次スケーリングの平均厚さは、

水中および塩溶液浸漬ではそれぞれ 1.1, 1.7 mm となっており、結果としては塩溶液浸漬の方が劣化が大きくなっている。塩溶液浸漬の場合、前述のように表層緻密部直下の多孔部が他の毛細管空隙に比較して極端に大きく、30~60  $\mu m$  程度であること、凍結水量が大きいこと、融解温度以下での冷却加熱サイクルによっても劣化を生ずること<sup>27)</sup>、すなわち、氷圧だけで硬化セメントペーストにクラックを発生するに十分な引張応力を生ずること、などから判断して、加熱過程における氷圧が、冷却過程における水圧とともに、劣化の支配的因子ではないかと思われる。

#### (4) スケーリング劣化過程モデル

以上の検討結果から、塩溶液中でのスケーリング劣化過程として、図-10 に示すようなモデルが考えられる。すなわち、劣化パターンとして図-8 の0-I-II-III-IVを想定すれば、その劣化過程は、①(段階0-状態a)初期状態において  $V_{so}$  が小さいほど、細孔径も、全空隙量も大きく、さらに表層付近はブリージングのため多孔化している。②(I-b)このため  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$  の浸入量も多く、表層付近が  $Mg(OH)_2$  により緻密化する一方で、直下が多孔化し粒状物質を生成する。 $T_{min}$  の高い方が反応は進行する。また、 $Cl^-$  により多孔部の飽水が促進され、 $V_{so}$  が小さいほど飽水度が大きくなる。③(II-c)凍融回数の増加によりスケールを発生、この場合  $T_{min}$  が低いほど、冷却温度勾配が大きいほど、凍結水量が大きく水圧が上昇し、 $T_{min}$  と実際の融解温度との差が大きいほど、氷圧が大きく劣化は大きくなる。④(III-c)新たな表面において、 $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$  が浸入するため、 $CaCl_2$  が溶出して多孔化するとともに、表層部に  $Mg(OH)_2$  が蓄積され、組織が緻密化する。また、表面には  $Mg(OH)_2$  の結晶が析出する。表層の緻密部が充実するに伴って、 $Cl^-$ 、溶液の浸入が抑制されるため劣化は緩慢となる。⑤(III-d)飽水度の上昇に伴って凍結融解による2次スケールを発生する。これを繰り返してスケーリングが進行し、⑥(IV-d)エントレインドエアーの気泡殻が多孔的な場合など、飽水度が限界に達したとき、急激にスケーリングが増大する。この場合エントレインドエアーは、大型空隙と同様の結果を与え逆効果となる。

## 6. むすび

塩化物の化学作用と凍結融解の繰り返し作用を、同時に受けるコンクリートの劣化機構を解明するための基礎研究として、硬化セメントペーストの塩溶液浸漬による強さ変化、塩溶液中での凍結融解による強さ変化、およびスケーリング劣化に与える初期固相率、エントレインドエアー、 $Mg^{2+}$ ・ $Cl^-$ 、冷却最低温度等の影響を、内部微構造との関連において考察し、スケーリング劣化過程も検討した。本研究においては、硬化セメントペーストを対象としており、また、塩溶液としては  $MgCl_2$  3% 溶液を用いているため、ここで得られた結果が、そのまま海水あるいは融氷剤の作用を受けるコンクリートの凍結融解劣化機構に、直接的には結びつかないが、複合材料であるコンクリートの特性に、著しい影響を与えるマトリックスとしての硬化セメントペーストの劣化挙動は、コンクリートの劣化機構を十分に示唆するものと考えられる。本研究の結論として、以下のことがいえる。

(1)  $MgCl_2$  3% 溶液中で凍結融解作用を受ける場合、初期固相率 40% 以上では曲げ強さが増大する傾向にある。

(2) この曲げ強さ増大の傾向は、 $Mg(OH)_2$  による表層部の緻密化に関連があると考えられる。

(3) 表層付近の緻密化とその直下の多孔化、さらに、この多孔部を発生源としたスケールの生成、この過程を繰り返してスケーリング劣化が進行する。

(4) スケーリング劣化および強さ劣化は  $Ca(OH)_2$  および CSH の物理的・化学的損傷に起因する。

(5) スケーリング劣化に及ぼすエントレインドエアーの効果は、気泡殻の微構造に依存しており、初期固相率が小さいほど AE 効果が減少する。この傾向は塩分環境下の方が強く、また、冷却最低温度が低いほど強くなる。

なお、実験に用いたセメントは日本セメント(株)上磯工場より提供を受け、SEM および EDX の利用にあたっては函館高専電子顕微鏡室の竹内孝技官に多大のご援助をいただいた。また、実験の一部は昭和 56 年度北海道科学研究費補助金により実施した。ここに記して、関係の方々に深く感謝の意を表わします。



## 参 考 文 献

- 1) 北海道土木技術会・コンクリート研究委員会：北海道における海岸コンクリート構造物の凍害による表面剝離について，資料第 19 号，p. 59, 1981 年 4 月。
- 2) Browne, F.P. et al. : Deicer scaling mechanisms in concrete, ACI SP-47, pp. 101~119, 1975.
- 3) Neville, A.M. : Properties of concrete, Pitman Publishing, London, pp. 415~416, 1975.
- 4) Cordon, W.A. : Freezing and thawing of concrete—Mechanisms and control, ACI Monograph No. 3, p. 99, 1967.
- 5) Callahan, J.P. et al. : Bridge deck deterioration and crack control, Proc. of ASCE, Vol. 96, No. ST 10, pp. 2021~2036, Oct. 1970.
- 6) RILEM Recommendation, Method of carrying out and reporting freeze thaw tests on concrete with deicing chemicals, Matériaux et Constructions, Vol. 10, No. 58, pp. 212~215, 1977.
- 7) 前川静男・今井益隆：養生程度がコンクリートの耐久性に与える影響，セメント・コンクリート，No. 345, 1975 年 11 月。
- 8) 鮎田耕一・林 正道：寒冷地の海岸コンクリート構造物の表面剝離について，セメント技術年報，No. 34, pp. 310~313, 1980.
- 9) 佐伯 昇・高田宣之・藤田嘉夫：コンクリート表面部の劣化についての 2,3 の実験，コンクリート工学年次講演会論文集，No. 2, pp. 345~348, 1980.
- 10) Hochstetter, R. : The pore structure of some building materials and their resistance against the combined attack of frost and salt solutions, Int. Symp. RILEM/IUPAC, No. 6, pp. F 51~F 66, 1973.
- 11) Litvan, G.G. : Phase transitions of adsorbates : IV, Mechanism of frost action in hardened cement paste, Jour. of Am. Cer. Soc., Vol. 55, No. 1, pp. 38~42, 1972.
- 12) Litvan, G.G. : Phase transitions of adsorbates : VI, Effect of deicing agents on the freezing of cement paste, Jour. of Am. Cer. Soc., Vol. 58, No. 1-2, pp. 26~30, 1975.
- 13) 須藤儀一・秋葉徳二・新井和政：セメント硬化体の凍結融解に関する DTA 方法による研究，セメント技術年報，No. 29, pp. 78~82, 1975.
- 14) Kayyali, O.A. et al. : Frost action on immature cement paste—Microstructural features, Jour. of ACI, Vol. 77, No. 4, pp. 264~268, July-Aug. 1980.
- 15) 小林和一・岡林茂生：セメントの化学抵抗性に関する研究，セメント技術年報，No. 33, pp. 72~76, 1979.
- 16) Grudemo, Å. : Strength-structure relationships of cement paste materials, Part 1, CBI Research, No. 6, p. 101, 1977.
- 17) 藤井 卓：硬化セメントペーストの微構造と強さ発現に関する一考察，函館高専紀要，No. 16, pp. 113~122, 1982.
- 18) 藤井 卓：硬化セメントペーストの微構造と強さに及ぼす塩化物および乾燥の影響，函館高専紀要，No. 17, pp. 125~135, 1983.
- 19) 鈴川諭一・小林和一・岡林茂生：各種セメントの塩化物抵抗性，セメント・コンクリート，No. 345, pp. 12~19, 1975 年 11 月。
- 20) 尾野幹也・永嶋正久・大塚邦夫・伊藤隆明：セメント硬化体を与える海水の化学的侵食のメカニズム，セメント技術年報，No. 32, pp. 100~103, 1978.
- 21) Collepari, M. et al. : The penetration of deicing agents in cement pastes, Il Cemento Vol. 69, No. 3, pp. 143~150, 1972.
- 22) 藤井 卓・天野英樹・池見哲一：塩化物の作用をうける硬化セメントペーストの微構造と強さに関する二，三の考察，土木学会北海道支部論文報告集，No. 38, pp. 391~396, 1982.
- 23) Conjeaud, M.L. : Mechanism of sea water attack on cement mortar, ACI SP-65, pp. 39~61, 1980.
- 24) Mehta, K. : Durability of concrete in marine environment—A review, ACI SP-65, pp. 1~21, 1980.
- 25) 藤井 卓：凍結融解作用をうけた硬化セメントペーストの微視的破壊形態，土木学会北海道支部論文報告集，No. 39, pp. 275~280, 1983.
- 26) Fletcher, N.H. : The Chemical physics of ice, Cambridge University Press, pp. 97~103, 1970.
- 27) 藤井 卓・藤田嘉夫：低温域で温度サイクルをうける硬化セメントペーストの劣化について，セメント技術年報，No. 37, pp. 335~338, 1983.
- 28) 藤井 卓：塩化物の作用をうける硬化セメントペーストの凍結融解劣化に及ぼす乾燥の影響，セメント技術年報，No. 37, pp. 331~334, 1983.

(1983.6.9・受付)