

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

INFLUENCE OF CHLORIDES ON SCALING DETERIORATION OF HARDENED CEMENT PASTES

藤井 卓*・藤田 嘉夫**

By Takashi FUJII and Yoshio FUJITA

This paper describes the scaling of hardened cement pastes subjected to freezing and thawing in salt solutions such as NaCl, CaCl₂, MgCl₂ and sea water. The various factors affecting to scaling such as salt solution, concentration, drying and air entraining were investigated in connection with the microstructural features. The severest scaling was observed on the non AE pastes in NaCl, CaCl₂ solutions and sea water caused by the damage of Ca(OH)₂ and the collapse of CSH. The rate of scaling decreases with freeze-thaw cycle on the non AE paste in MgCl₂ solution and on the AE paste in CaCl₂ solution and sea water due to the dense layer formed near the surface. However very porous portion was observed at adjacent to the dense layer. The cavities in dried AE paste are filled with new compounds and the shell of air voids becomes denser and thicker. Consequently the dried AE paste is much more resistant to surface scaling than non dried one.

1. まえがき

寒冷地におけるコンクリートが、融氷塩あるいは海水などの作用を受ける場合は、塩化物および海水成分の化学作用と凍結融解の物理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。このようなコンクリートの劣化には、マトリックスとしての硬化セメントペーストの劣化特性が、大きな影響を与える。硬化セメントペーストが融氷塩あるいは海水の作用を受ける場合は、水和反応の結果生成した各種の水和物と塩化物あるいは海水成分との化学反応により微構造に変化を生じ、さらに空隙水の凍結融解により水和物が損傷を受け組織が弛緩する。このように塩分環境におけるコンクリートの凍結融解劣化は、硬化セメントペースト微構造の化学的、物理的变化に起因しており、この劣化機構を解明するためには、マクロな劣化現象と微構造変化との関連を明らかにすることが必要と考えられる。

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しては主としてマクロな研究がなさ

れ、国外では融氷塩と凍結融解作用によるコンクリート舗装、橋床版のスケーリング劣化を扱った研究が多く、有名な Verbeck, Klieger¹⁾ の研究があり、さらに Hartmann²⁾, Cordon³⁾, Browne ら⁴⁾などの成果がある。また、わが国では前川ら⁵⁾、佐伯、鮎田ら^{6), 7)}による海水と凍結融解作用を受ける海岸コンクリートのスケーリング劣化に関する研究成果が多数ある。一方、ミクロなアプローチのうち走査型電子顕微鏡による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 Hochstetter⁸⁾の成果、および塩化物が作用する場合ではないが、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)₂および空隙の変化が凍結融解劣化に関与することを示唆した Kayyali らの研究⁹⁾がみられる程度である。

著者らは、MgCl₂ 溶液中で凍結融解作用を受ける硬化セメントペーストの劣化に関してすでに報告している¹⁰⁾が、本研究は塩分環境におけるコンクリートの凍結融解作用によるスケーリング劣化機構を解明するための研究の一環として、スケーリング劣化を微構造変化および水和物の化学的変化との関連において検討したものである。すなわち、NaCl, CaCl₂, MgCl₂などの融氷塩および海水を取り上げ、マトリックスとしての硬化セメ

* 正会員 工博 函館工業高等専門学校教授 土木工学科
(〒042 函館市戸倉町 226)

** 正会員 工博 北海道大学教授 工学部土木工学科
(〒060 札幌市北区北13条西8)

ントペーストを対象に、スケーリング劣化に与える塩溶液の種類および濃度、前処理乾燥、エントレインドエアーなどの影響を、走査型電子顕微鏡(SEM)による微構造変化の視覚的観察、エネルギー分散型X線マイクロアナライザ(EDXA)、X線回折(XRD)および示差熱分析(DTA)などによる元素分析、生成物の同定、定量の結果との関連において検討している。

2. 実験方法

実験の概要をTable 1に、実験に用いた普通ポルトランドセメントの諸性質をTable 2に示す。ペーストの配合は初期固相率 V_{so}^{10} 40% (W/C 56%)とした。ただし、 $MgCl_2$ 3% 溶液のみについては初期固相率 35, 45% (W/C 70, 45%)についても実施した。AEペーストでは空気量4%を目標に、ヴィンソルをセメント質量の0.03%混入した。供試体寸法は $40 \times 40 \times 160$ mm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°C で湿空養生した後、脱型した供試体を材令7日まで $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ の水中で養生した。なお、ブリージングにより多孔化した供試体の上表面は特別な処理はしていない。実験1では所要の積算温度を得た供試体を、 NaCl 3%, CaCl_2 3, 6, 10, 20%, $MgCl_2$ 3, 6, 10, 20%の各溶液、海水および真水中で、また実験2では養生後 30°C , 65% RIIで3日間乾燥した供試体を、 NaCl 3%, CaCl_2 3, 6, 10, 20%, $MgCl_2$ 3, 6%溶液、海水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 $+5^{\circ}\text{C}$ 、12時間を1cyc.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質量を測定し、スケーリング破面および曲げ破面(供試体製作時の上表面である引張縁端を含む約10 mm)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、X線回折(XRD)、示差熱分析(DTA)およびX線マイクロアナライザ(EDXA)による各種分析を行った。

DTAおよびEDXAの一部では供試体をアセトン中においてメノウ乳鉢により粉碎した後、D-dry法により24時間乾燥して分析試料とした。EDXA用の他の供試

Table 2 Properties of cement.

Chemical composition %								
ig-loss	insol	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	合計
0.4	0.1	22.6	4.9	2.8	64.5	1.6	2.0	98.9
Compound composition %								
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	C_5				
48	29	8	8	3				
Physical properties								
Specific gravity	Finess ¹⁾ cm ³ /g	Setting time init. final	Flexural strength ²⁾ 3days 7days 28days	Compressive strength ³⁾ MPa 3days 7days 28days				
3.16	3100	3~05 4~10	3.0 4.3 6.6	12.7 22.2 39.5				

体では、曲げ引張破面のうち引張縁端(作製時および浸漬時の上面側)から10 mmの部分を採取してアセトン中に24時間浸漬し水和を停止した後、48時間D-dry法で乾燥した試料をAuコーティングして用いた。X線回折(XRD)装置は、理学電機のガイガーフレックス213によった。測定条件は、電圧:30 kVp、電流:20 mA、カウントフルスケール:1 000 cpsとした。示差熱分析(DTA)は、島津製作所のDT-30システムにより行った。試料質量を20 mgとし基準物質には α アルミ 20 mgを用いた。加熱速度を $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ として、室温から $850 \sim 900^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。X線マイクロアナライザ(EDXA)は、走査型電子顕微鏡(日本電子、JSM-25 SIII)付属のエネルギー分散型(KEVEX、7100/15)を用い、加速電圧250 kV、試料電流を粉末試料では 1.4×10^{-9} A、破面試料では 0.5×10^{-9} Aに設定し、分析時間を300 sとした。

3. スケーリング劣化に及ぼす塩溶液の種類の影響

(1) 水和物の化学的変化

各種塩溶液中で凍結融解を繰り返した硬化セメントペーストのX線回折(XRD)結果をFig. 1に示す。これは塩溶液の種類および凍結融解回数による相違をみたものであるが、比較のため真水中で 210°DD を得た凍結融解以前の供試体の分析結果も示した。凍結融解6 cyc.における NaCl , CaCl_2 3%溶液および海水浸漬の場合のXRDパターンはほぼ等しい。また、すでにこの段階でフリーデル塩($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)が生成しているのが認められる。塩溶液中で凍結融解作用を受

Table 1 Outline of experiments.

No.	Specimen			Drying	Solution	Temperature ^o C	Duration	Measuring item
	Initial solid phase V_{so} (W/C) %	AE	Curing ^o DD					
1	35, 40, 45 (70, 56, 45)	Non(N) AE(A)	210	Non	Pre.: (W), Se_{water} (S), NaCl 3% (N3) CaCl_2 3, 6, 10, 20% (C3~C20) MgCl_2 3, 6, 10, 20% (M3~M20)	+5 ~ -20	24cyc. 36cyc.	Weight loss, SEM, EDXA, XRD, DTA
	35, 40, 45 (70, 56, 45)	Non(N) AE(A)	210	Dry(D)	Fresh (W), Se_{water} (S), NaCl 3% (N3) CaCl_2 3, 6, 10, 20% (C3~C20) MgCl_2 3, 6% (M3, M6)	+5 ~ -20	24cyc. 36cyc.	Weight loss, SEM, EDXA, XRD, DTA
2	35, 40, 45 (70, 56, 45)	Non(N) AE(A)	210	Non	Pre.: (W), Se_{water} (S), NaCl 3% (N3) CaCl_2 3, 6, 10, 20% (C3~C20) MgCl_2 3, 6% (M3, M6)	+5 ~ -20	24cyc. 36cyc.	Weight loss, SEM, EDXA, XRD, DTA
	35, 40, 45 (70, 56, 45)	Non(N) AE(A)	210	Dry(D)	Fresh (W), Se_{water} (S), NaCl 3% (N3) CaCl_2 3, 6, 10, 20% (C3~C20) MgCl_2 3, 6% (M3, M6)	+5 ~ -20	24cyc. 36cyc.	Weight loss, SEM, EDXA, XRD, DTA

Remark 1. $V_{so} = 35, 45\%$ and duration 36 cycles were performed for only MgCl_2 solution.

2-The mark for specimen is A#B or A+B+C in which A, B and C indicate solution (S, N3 etc.), AE(Non : N, AE : A) and F-T cycles (6, 24 etc.) respectively.

ける場合は、 Cl^- イオンの浸入による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出にもかかわらず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピーク強度は真水中の場合よりもやや強く、凍結融解作用を受けながらも6cyc.までは水和反応が徐々に進行することを示す。 CaCl_2 3%溶液浸漬の場合の24cyc.でのXRDパターンは、6cyc.のときとあまり相違はないが、24cyc.の方がフリ-

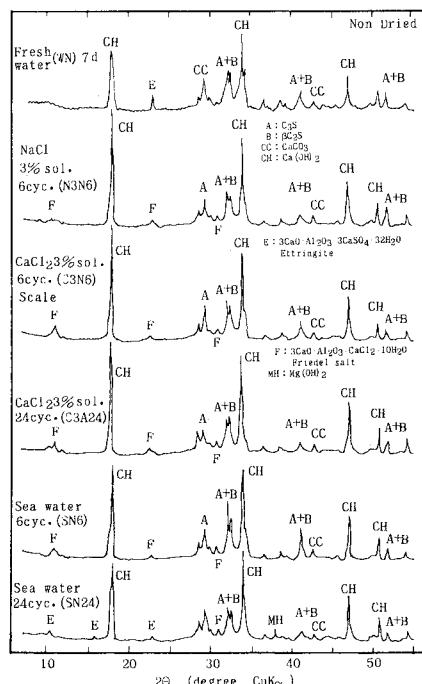


Fig. 1 Change of hydrates due to F-T in salt solutions (XRD).

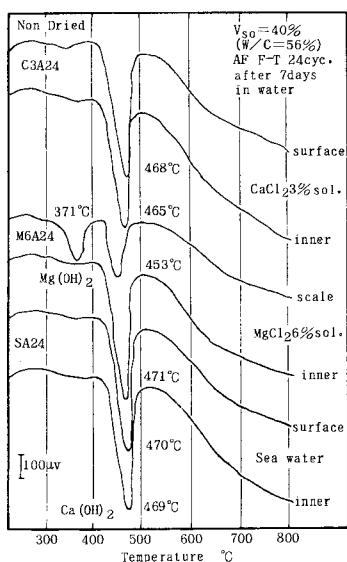


Fig. 2 Difference of compound between surface and inner portion (DTA).

デル塩のピークがやや強いのが認められる。海水浸漬の場合には、24cyc.では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークも弱くなり、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のピークが明瞭に現われる。また、フリーデル塩の他にエトリンガイト($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$)の生成が認められる。この場合のエトリンガイトは、セメント水和物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とモノサルフェート($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$)に海水中の MgSO_4 が作用して二次生成したものと考えられる。

Fig. 2はDTAの結果であり、塩溶液中で凍結融解を行った場合の表層部あるいはスケールと内部との相違を示したものである。いずれの場合も453~471°Cの範囲に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の吸熱ピークがみられる。 CaCl_2 溶液浸漬では表層部と内部でDTA曲線は類似しており、特に差異は認められない。 MgCl_2 溶液浸漬の場合のスケールでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークも小さく、またスケールのみに371°Cに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の吸熱ピークがあるが、内部ではほとんど認められない。これは MgCl_2 溶液浸漬では表層部に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の緻密層が形成された後は Mg^{2+} イオンの内部への浸入はあまり生じないことを示す。

(2) 塩溶液の種類による相違

ブリージングの影響を受けて表層部が多孔化した硬化セメントペーストが、塩溶液中で凍結融解作用を受けた場合のスケーリング劣化パターンは、 V_{so} 、冷却最低温度などにより相違することはすでに知られている¹⁰⁾。塩溶液の種類によるスケーリングの相違(Fig. 3)は、その劣化パターンを大別して4つに分けて記述することができる。Non AEの NaCl 、 CaCl_2 溶液、海水浸漬の場合は凍結融解サイクルの比較的早い時点における吸水後に急激に劣化し、次にAEの NaCl および CaCl_2 溶液浸漬の場合は、きわめて早期に比較的急速に劣化し、その後やや劣化を緩めながらも早い速度で劣化する。さらにNon AEの MgCl_2 溶液、真水およびAEの MgCl_2

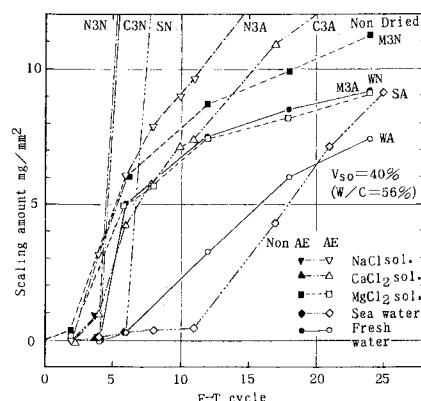


Fig. 3 F-T cycle-scaling amount relationship (Difference due to chlorides).

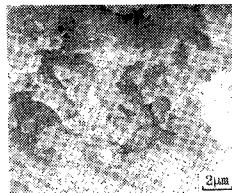


Photo 1 Collapse of CSH at surface portion in NaCl 3% sol.



Photo 2 Damage of Ca(OH)₂ at surface portion in CaCl₂ 3% sol.

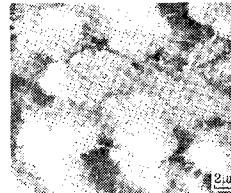
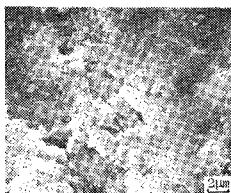
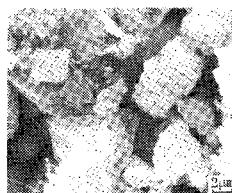


Photo 3 Disintegration of CSH at surface portion in sea water.

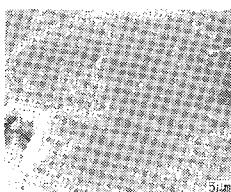


(a) Dense morphology of surface portion.

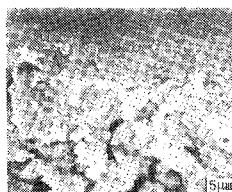


(b) Porous state at around 1 mm from surface.

Photo 4 CaCl₂ 3% solution.

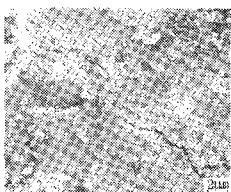


(a) Dense state at surface portion.

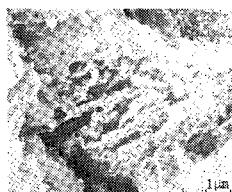


(b) Porous portion adjacent to dense layer.

Photo 5 MgCl₂ 3% solution.



(a) Dense state at surface portion.



(b) Damage of CSH, Ca(OH)₂ at inner portion.

Photo 6 Sea water.

溶液浸漬の場合は、早期には比較的急速に劣化しながらもその後緩やかに劣化が進行する。また、AEの真水、海水の場合は初期の劣化が小さく、その後の劣化はほぼ一定の勾配で進行する。

Non AE の NaCl, CaCl₂ 溶液浸漬の場合は、4 cyc. から急激に劣化し 8 cyc. で崩壊し、Non AE の海水浸漬の場合は 6 cyc. から急激に劣化し 10 cyc. で崩壊した。NaCl 溶液浸漬の場合の表層付近の微構造はきわめて多孔的であり、多数のエトリンガイトが認められ、表層内側 1~2 mm の CSH も損傷しており (Photo 1), 表層部および内部 (8~10 mm) においても Ca(OH)₂ が著

しく崩壊しているのが観察された。CaCl₂ 溶液浸漬の場合は、表層内側 (1~2 mm) の形態は Ca(OH)₂ が比較的健全なものと損傷したものが混在し (Photo 2), NaCl 溶液浸漬の場合に認められたエトリンガイトがほとんど観察されない。内部では NaCl 溶液浸漬の場合と同様に Ca(OH)₂ が層状に剥離し溶出しており、CSH の崩壊も観察された。Non AE の海水の場合、表層部の微構造形態は Photo 3 に示すように多孔的で未発達な CSH (I) の分離が観察され、CSH (III) の崩壊および Ca(OH)₂ の損傷が認められた。内部では多数の Ca(OH)₂ の損傷および CSH (III) の粒状の分離崩壊が観察された。

AE の NaCl, CaCl₂ 溶液の場合は、2 cyc. から急激に劣化し始め 6 cyc. 以降では劣化の割合を緩めながらも急速に劣化し、NaCl 溶液の場合は 22 cyc. で、また CaCl₂ 溶液の場合は 24 cyc. で崩壊した。CaCl₂ 溶液の場合の断面の微構造をみると、表面には緻密な部分があり、表層内側 1 mm 以内は健全な形態 (Photo 4(a)) を示すが、その直下には著しく多孔化した部分 (Photo 4(b)) が観察された。スケール上面には角柱状の結晶が多数密生しており、スケール破面の端部にも同様の結晶が折損した形態で多数認められる。また、スケール破面の中央部は比較的緻密な形態を示し、さらに空隙中には粒状物質を生成しているのが観察された。

MgCl₂ 溶液では Non AE, AE ともに 2 cyc. から劣化を開始し、6 cyc. 以降は劣化勾配が徐々に低減し、その後 24 cyc. においても残存断面は健全であった。また、Non AE の真水の場合は、4 cyc. から劣化を開始し、AE の MgCl₂ 溶液の場合とほぼ同様に、6 cyc. 以降の劣化勾配は徐々に低下した。このパターンの場合、MgCl₂ 溶液では表面付近に Mg(OH)₂ の緻密層 (Photo 5(a)) を形成し、その直下に著しい多孔部 (Photo 5(b)) が認められる。真水の場合にはこうした形態は生じない。また、スケール破面の微構造は、端部に緻密組織がみられ、中央部には小型粒状の生成物が多数認められるが、真水中の場合はこうした形態は観察されない。

AE の真水の場合は 4 cyc. から劣化が始まり、比較的緩い勾配でスケーリングがほぼ直線的に増大し、24 cyc. まで比較的健全であった。AE の海水の場合は 11

cyc. 程度まで劣化は比較的緩慢に進行し、それ以後は真水の場合より若干急な勾配ではほぼ直線的に劣化が増大し、24 cyc. で Non AE の真水および AE の $MgCl_2$ 溶液の場合とほぼ同じ劣化状態となった。AE の海水の場合の微構造は、Photo 6 に示すように表面付近が部分的に緻密化し、全体的に多孔的な部分が多いが、内部においても CSH および $Ca(OH)_2$ が損傷し組織が弛緩している。

4. スケーリング劣化に及ぼす塩溶液の濃度の影響

(1) 水和物の化学的変化

凍結融解 24 cyc. におけるスケールと内部および塩溶液濃度による水和物の相違を Fig. 4 に示す。 $CaCl_2$ 6 % 溶液浸漬の場合のスケールは、内部に比較して $Ca(OH)_2$ のピークが弱く、フリーデル塩のピークが強くなる。 $CaCl_2$ 10 % 溶液浸漬の場合のスケールは、フリーデル塩のピーク強度は他のスケールの場合と同程度であるが、 $Ca(OH)_2$ のピークは逆に強くなっている。

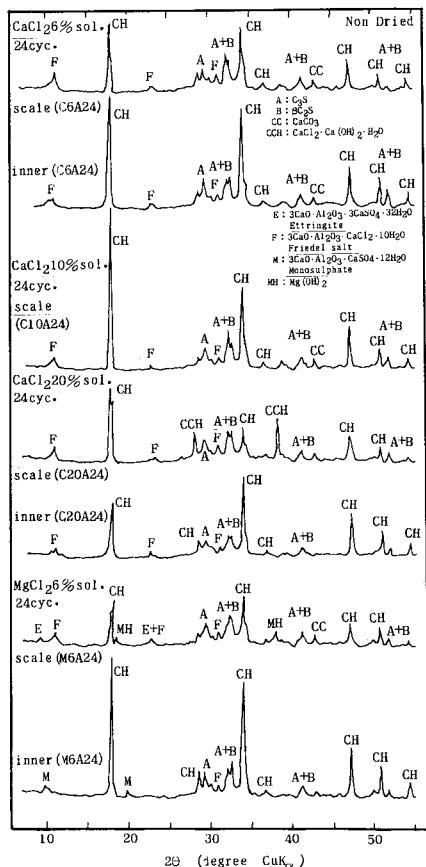


Fig. 4 Difference of compound between scale and inner portion.

$CaCl_2$ 10 % 溶液浸漬では他と異なって表層付近に $Ca(OH)_2$ が新たに生成されることを示す。 $CaCl_2$ 20 % 溶液浸漬の場合は、6 % 溶液の場合と同様にスケールにおいて $Ca(OH)_2$ のピーク強度が小さくなり、フリーデル塩のピークが強くなる。さらに $CaCl_2$ 20 % 溶液浸漬の場合のスケールには、全く新しい生成物として $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$ のような複塩を生じた。 $MgCl_2$ 6 % 溶液浸漬で 24 cyc. 凍結融解した場合、スケールでは内部に比較して $Ca(OH)_2$ のピーク強度が著しく低下し、モノサルフェートが消失し、エトリンガイトが現われ、フリーデル塩のピークが強くなり、さらに $Mg(OH)_2$ が新たに生成する。

DTA による測定結果によれば、スケールおよび内部における $Ca(OH)_2$ のピークが、塩溶液の濃度によって著しく異なる挙動を示すのが認められる。特に濃度 20 % の塩溶液の場合のスケールではピーク温度 560°C を有する新しい生成物が認められ、 $Ca(OH)_2$ のピーク温度範囲 450~500 °C より少し低いピーク温度 439°C を有する物質も生成している。スケールと内部の生成物の相違を Fig. 5 に示す。表層またはスケールにおける $Ca(OH)_2$ 量は、多い方から $CaCl_2$ 3 %, 10 %, 6 %, $MgCl_2$ 6 %, $CaCl_2$ 20 % 溶液の順であり、 $CaCl_2$ 溶液の場合、濃度により残留 $Ca(OH)_2$ に著しい差異がある。これに対して内部の場合はその差は少ない。これらは XRD の結果において、スケールの場合の $CaCl_2$ 6 % では $Ca(OH)_2$ のピークが弱くなり、10 % ではむしろ $Ca(OH)_2$ のピークが強く、20 % では $Ca(OH)_2$ のピークが弱くなり、 $Ca(OH)_2$ と複塩をなす新生成物 $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$ を生じていることに対応している。また、 $MgCl_2$ 6 % 溶液浸漬でのスケールにおいて $Ca(OH)_2$ が特に減少するのは、 Mg^{2+} と Ca^{2+} との置換による Ca^{2+} の溶出と表面における $Mg(OH)_2$ の析出のためである。

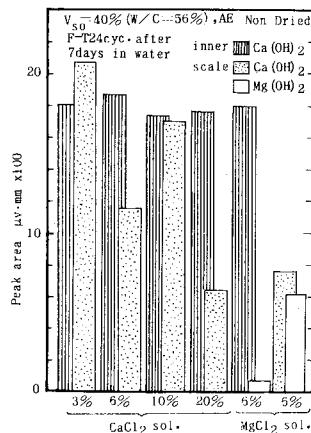


Fig. 5 Comparison of compound at scale and inner portion (DTA).

(2) 塩溶液の濃度による相違

Fig. 6 に CaCl_2 3, 6, 10, 20 % 溶液中で凍結融解を繰り返した場合のスケーリング劣化状況を示す。Non AE の 3, 6, 10 % 溶液の劣化が最も大きく、次いで AE の 3, 6, 10 % の順となっている。劣化がきわめて小さい 20 % の場合は、Non AE の方が AE よりやや小さい。Non AE の 3 % 溶液の場合について微構造をみると、表層部は多孔化し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が損傷しており、内部では微構造は CSH が著しく崩壊すると同時に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も損傷しているのが観察された。AE の 6 % 溶液の場合、表層 1.5 mm までは比較的緻密な形態を示すが、その直下は多孔部に移行する。空隙は新たな生成物で充填され、内部 (6~8 mm) では比較的空隙の少ない形態が観察された。スケール剥離面の端部では緻密な形態を示すが、中間部では CSH を主体とする多孔的な組織で、Ca, Si, Cl を主成分元素とする纖維状の物質が生成している。また、中央部にはきわめて大型の棒状結晶が密生し、その表面は溶結状態を示す。主な成分元素は Ca, Cl であり、塩基性塩化カルシウム ($3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot15\text{H}_2\text{O}$)、または $\text{CaCl}_2\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の固溶体の可能性がある。

AE の 20 % 溶液の場合、断面全体にわたって空隙中に、CSH (I) にきわめて類似した針状の新たな生成物が、空隙を充填するのが観察された。この新生成物の主成分元素は Ca が 78.8 % と多く、これに Si, Cl がそれぞれ 10 % である。また、表層付近の破面では、全面的に六角棒状の大型結晶が密生し、この結晶の主成分元素は、表層部では 99.5 % が Ca であり、これに Cl を 0.5 % 含むが、内部では Ca が 100 % であった。また、Non AE の 20 % 溶液の場合も AE の場合と、ほぼ同様の傾向がみられた。

以上の観察から、20 % 溶液の場合は、空隙およびマ

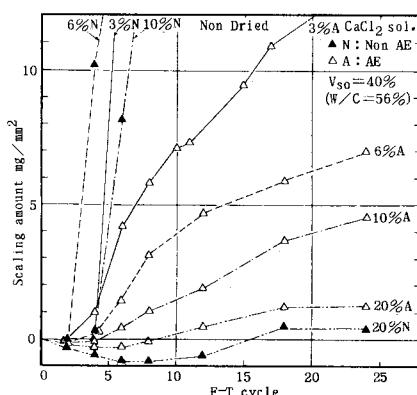


Fig. 6 F-T cycle-scaling amount relationship (concentration of CaCl_2 sol.).

イクロクラックなどが新たな生成物によって充填されるため、 Cl^- イオンの浸入が抑制され、また溶液の濃度が高いため凍結温度が低いのが、劣化を生じない理由と考えられる。さらに、Non AE では AE に比べて吸水度が小さいため劣化が最も小さくなっている。

Fig. 7 に MgCl_2 の 3, 6, 10 および 20 % 溶液中で凍結融解を繰り返した場合のスケーリング劣化状況を示す。Non AE の 6, 10 % の場合の劣化が著しく、10 % および 6 % 溶液の場合がそれぞれ 2 cyc. および 6 cyc. 後、急激に劣化した。また、3 % の場合は Non AE, AE とともに CaCl_2 溶液の場合よりも劣化は小さい。スケーリングは 2 cyc. から開始し、サイクルの増加に伴って劣化の割合が徐々に減少した。この場合の微構造は、Photo 5(a) に一例を示したように凍結融解の進行に伴って表層付近に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、CSH を主成分とする緻密な組織が形成される。また、AE の 6 % および 10 % 溶液の場合も、同一濃度の CaCl_2 溶液の場合に比較して劣化は小さく、これは上述と同様に表層付近における $\text{Mg}(\text{OH})_2$ による緻密化の効果のためと考えられる。20 % 溶液の場合は、 CaCl_2 溶液の場合よりも劣化はさらに小さい。これは表層部の緻密化と空隙水の凍結温度の低下によると考えられる。

Fig. 8 に CaCl_2 溶液の場合の溶液濃度とスケーリング量の関係を示す。Non AE では 5 % 前後に劣化が最大となるピーク点があり、AE では 3 % 付近での劣化が最大となった。また、図示していないが MgCl_2 溶液の場合の AE では、 CaCl_2 溶液の場合と同様、3 % 付近で最大劣化のピークを示した。 CaCl_2 溶液の場合は劣化ピークの濃度より大きくなるに従って、劣化は急激に低減するのに対して、 MgCl_2 溶液の場合は、12 cyc. ~ 24 cyc. では 6 % と 10 % の劣化の差がない。

以上の結果より、 CaCl_2 , MgCl_2 溶液とも AE の場合は 3 % 程度より低い濃度において、また CaCl_2 溶液の

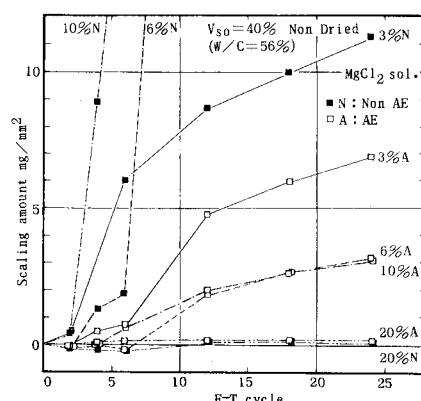


Fig. 7 F-T cycle-scaling amount relationship (concentration of MgCl_2 sol.).

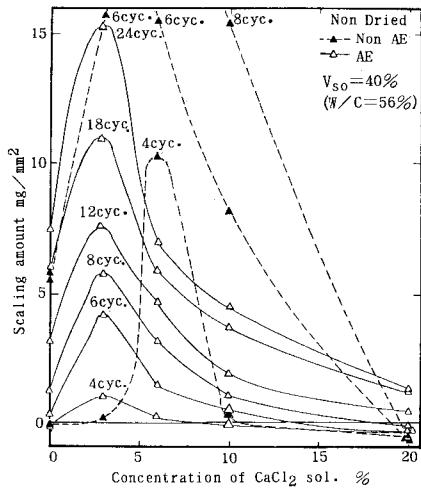


Fig. 8 Concentration-scaling amount relationship (CaCl_2 sol.).

Non AE では 5~6 % 程度の濃度において硬化セメントペーストのスケーリング劣化が最も著しいことが判明した。なお、コンクリートに関する Verbeck らの研究¹¹によれば、 NaCl , CaCl_2 溶液とともに、2~4 % 濃度においてスケーリング劣化が最大となっている。このように 3 % 程度以下の比較的低濃度において、スケーリング劣化が最大となるのは、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こと、濃度の高い場合のように凍結融解サイクルの進行に伴って空隙を充填する新生成物も少ないため飽水度の上昇が継続すること、などのためと考えられる。

5. スケーリング劣化に及ぼす乾燥の影響

(1) エントレインドエアーの影響

Fig. 9(a) に示すように、乾燥しない場合で初期固相率が適度に大きいときは、スケーリング劣化に対してエ

ントレインドエアーの効果があり、初期固相率が小さい場合あるいは初期固相率が大きくて飽水度が高い場合は、AE 剤混入は耐劣化上からは逆効果となること^{11), 12)}が知られている。これに対して乾燥した場合 (Fig. 9(b)) は、AE では Non AE に比較して耐劣化性能が著しく向上している。特に初期固相率 35 % で AE の場合、乾燥なしでは凍結融解過程の初期段階で著しい劣化を生じ、しかもその劣化は Non AE よりも大きく、AE 剤混入が耐劣化上からは逆効果となっている。しかし、乾燥した場合では、2 cyc. すでに最大飽水度に達し、これが 12 cyc. まで持続し、以後 36 cyc. まで緩慢ながらわざかに劣化の兆をみせているが、全体としてはきわめて健全である。飽水度が上昇するにもかかわらず劣化が進行しないこのような挙動は、乾燥しない場合 (Fig. 9(a)) には AE であっても飽水度の増大とともに急激に劣化が進行するのとは、きわめて対照的である。このような乾燥による耐スケーリング劣化の向上は、コンクリートの場合にもみられる^{11), 7), 13)}。

Non AE の場合の表層は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 の多い緻密層が、30~40 μm 程度形成されている。しかし、その直下は乾燥しない場合より粒状化は少ないが、きわめて多孔化している。一方、AE の初期固相率 40 % では、表面付近の緻密層は 100 μm 程度あり、さらに直下にはやや多孔的ではあるが、Photo 7(a) に示すように、大型空隙を充填するよう新たに生成物がみられる。さらに、エントレインドエアー内にも同様の物質が生成している。空隙率の大きい初期固相率 35 % の場合には、表層に厚さ 50 μm 程度および表面から 0.5 mm の位置に厚さ約 150 μm の $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 および CSH の固溶した緻密層が生成 (Photo 8(a)) している。表層緻密部の直下にある多孔部は、新たに生成した物質で充填されており、中間部の空隙中にも新たに生成物が観察され、さらにエントレインドエアーの内側に生成物

がみられ、気泡殻が肥厚し緻密になっている (Photo 8(c)) のが観察される。

乾燥後の塩溶液浸漬により生じた生成物は、EDX 分析 (Photo 7(b), 8(b)) より、乾燥時に $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ より生成した CaCO_3 および $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$ より生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と CSH が固溶した状態になっていると考えられる。乾燥した場合、CSH 自体の組織が緻密化すること¹⁴⁾、 CaCO_3 を生成すると同時に炭酸化収縮のため組織が緻密化すること¹⁵⁾、空隙が生成物によって充填され空隙率が低下すること¹⁶⁾さらに AE ではエントレインドエアーの気泡殻が充実し AE 効果が十分に発揮されること、などの理由

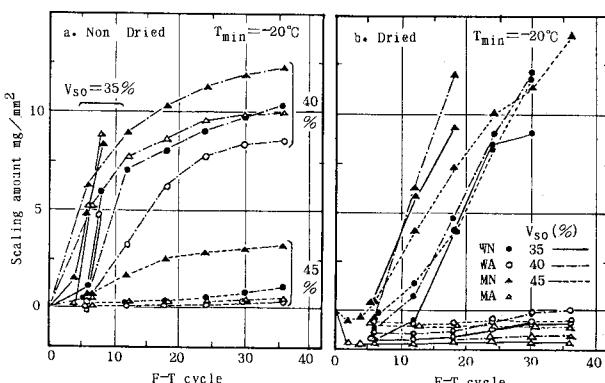


Fig. 9 F-T cycle-scaling amount relationship (effect of drying).

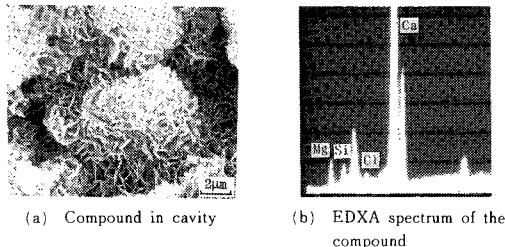


Photo 7 Cavity filled up with compound at surface portion ($V_{so}=40\%$, $MgCl_2 3\% \text{ sol.}$).

により AE では Non AE に比べて極端に劣化が小さくなるものと考えられる。さらに、 $MgCl_2$ 溶液浸漬では $Mg(OH)_2$ の生成により、真水中の場合よりも劣化が小さくなる。特に初期固相率の小さい 35 % の AE の場合には、表面付近に生成する二重の緻密層のため、 Cl^- イオンの浸入¹⁷⁾ および飽和度の上昇が抑制されるため、Non AE に比較して著しく劣化が小さくなるものと考えられる。

(2) 塩溶液の種類による相違

Fig. 10 に示すように、AE の場合は 24 cyc.においても質量が初期値より大きい状態にありスケーリングの進行は著しく小さい。一方、Non AE では $MgCl_2$ 溶液浸漬の場合の劣化が大きく、次いで $NaCl$, $CaCl_2$ の溶液浸漬の場合であり、海水浸漬がこれに続いている。Non AE の塩溶液の場合は、初期には吸水状態であるが、スケーリングの開始と同時にほぼ一定割合で劣化が進行する。これらの劣化の勾配は、乾燥なしの場合 (Fig. 3) の $NaCl$, $CaCl_2$ 溶液、海水浸漬の場合より小さいが、乾燥した場合、 $MgCl_2$ 溶液浸漬では、乾燥なしの場合にみられた凍結融解回数の増加に伴う劣化の低減はなくむしろ劣化が最も大きい。

$MgCl_2$ 溶液浸漬の Non AE の場合、表層緻密部直下の微構造は多孔化している。これに対してほとんど劣化を生じない $NaCl$, $CaCl_2$ 溶液および海水浸漬の場合の AE では、表層部の空隙に新たな生成物が空隙を充填するように生じている。すなわち、 $NaCl$ 溶液浸漬の場合には、表層部 1 mm 付近の空隙が粒状の生成物 (Photo 9(a)) によって充填されているのが観察された。この物

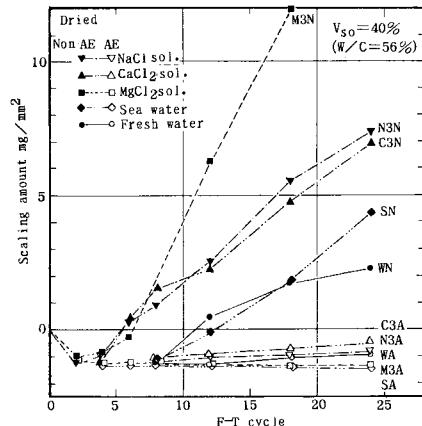


Fig. 10 F-T cycle ~ scaling amount relationship (difference among chlorides).

質は Ca , 86.7 % を主成分とし、少量の Si , 9.3 % および Cl , 1.4 % を含む (Fig. 9(b))。また、6~8 mm 附近および AE 気泡中には生成物が空隙内に密生しており、その主成分元素は、 Ca , 97.0 % に微量の Si , 0.4 % および Cl , 2.25 % を含んでいる。表層の生成物は $CaCO_3$ と CSH の固溶体であり、内部の生成物は $Ca(OH)_2+CaCO_3+CSH$ と考えられる。

$CaCl_2$ 溶液浸漬の場合は、表層部の空隙中に Photo 10(a) に示すように生成物を生じ空隙を充填している。この生成物の主成分は Ca , 73.2 % と Si , 18.5 % で、これに Cl , 2.6 % が含まれている。したがって $CaCO_3$ と CSH の固溶体と判断される。内部 (6~8 mm) の空隙には纖維状および大型粒状の生成物が生じており、その成分元素 (Photo 10(b)) は、ほぼ等しくそれぞれ Ca , 83.1 %, Si , 7.4 %, Cl , 4.7 % および Ca , 85.9 %, Si , 5.6 %, Cl , 4.3 % であり、いずれも Al , Fe は検出されない。以上の結果から両者は同一成分を有する生成物 ($Ca(OH)_2+CaCO_3+CSH$) であり、纖維状から粒状生成物へと成長して空隙を充填するものと考えられる。

海水浸漬の場合は、Photo 11(a) に示すように、表面の $Mg(OH)_2$ および $CaCO_3$ からなる緻密層の直下から 1 mm 付近には、空隙を充填するように大小の粒状物質が生成している。この生成物は Mg , Si , Cl , Ca から

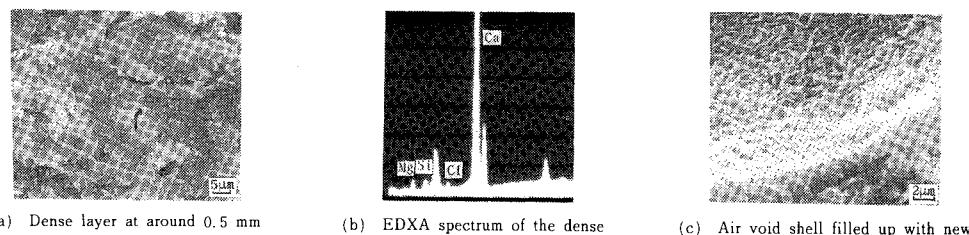


Photo 8 Dense layer and air void shell at surface portion ($V_{so}=35\%$, $MgCl_2 3\% \text{ sol.}$).

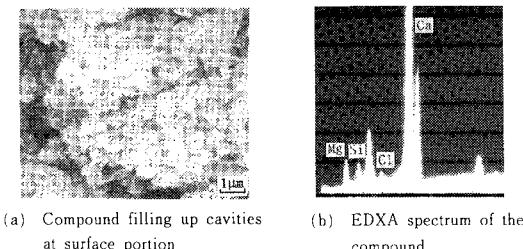


Photo 9 NaCl 3 % solution.

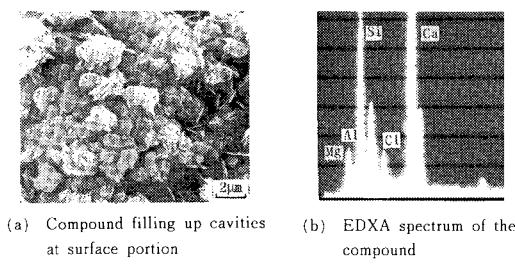
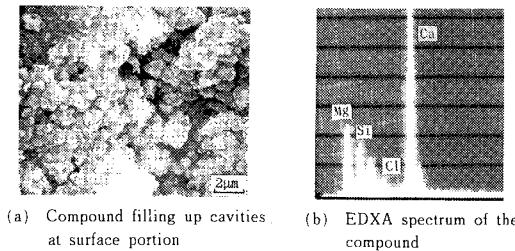
Photo 10 CaCl₂ 3 % solution.

Photo 11 Sea water.

構成 (Photo 11(b)) され、その割合はそれぞれ 16.9, 12.1, 2.6 および 68.3 % であり, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CSH}$ と考えられる。また、内部 (6~8 mm) には、新たな生成物が全体的に観察された。主な成分元素は、Ca, 96.2 % で、その他に Si, 2.1 %, Cl, 1.0 % および Mg, 0.7 % を含むが、Al, Fe が検出されないことからこの生成物は CaCO_3 と考えられる。

以上の NaCl, CaCl_2 溶液および海水浸漬の場合、表層部における生成物の方が Ca 量が少なく Cl 量の多い元素組成であり、NaCl, CaCl_2 溶液、海水浸漬の順にこの傾向は強い。

(3) 塩溶液の濃度による相違

Fig. 11 に凍結融解回数とスケーリング量の関係を示す。Non AE の濃度 3, 6, 10 % の場合、それぞれ 4, 2, 6 cyc. までの吸水過程を経た後、急激に劣化した。Non AE の 20 % および AE の 3, 6, 10 % は、24 cyc. までほとんどスケーリング劣化を生じない。AE の 20 % の場合の表層部から 10 mm 程度までの微構造は、深さ約 1 mm までやや多孔的であるが、その直下はきわめて緻

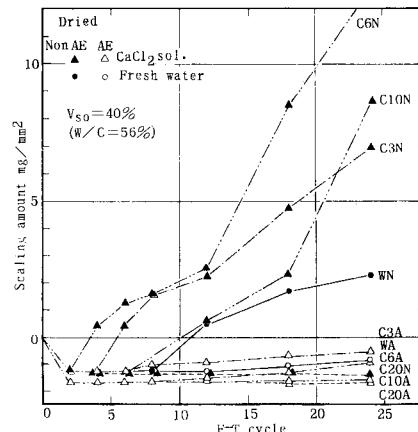


Fig. 11 F-T cycle～scaling amount relationship
(difference due to concentration of CaCl_2 sol.).

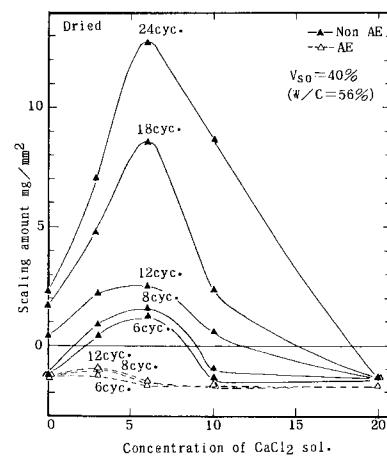


Fig. 12 Concentration～scaling amount relationship
(CaCl_2 sol.).

密な形態を示し、続いて 8~10 mm まで空隙を埋めるように生成物が生じている。1 mm 付近の緻密部の成分元素は Ca, 72.0, Cl, 14.0, Si, 10.2 % であり、Cl の多いのが特徴的である。また、空隙には粒状結晶が観察されるが、この成分元素は、Ca, 73.7, Cl, 25.5, Si, 0.8 % で主に Ca と Cl から構成されている。これらの生成物は前述の XRD の結果をも考慮して、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 の固溶体と考えられる。

CaCl_2 溶液濃度とスケーリング量の関係を、Fig. 12 に示す。AE の場合はスケーリング劣化をほとんど生じないため、濃度の影響を厳密に論ずることはできないが、吸水状態のまでのわずかなスケーリング劣化から判断すれば、劣化のピークは約 3 % 程度の濃度にあると推測される。Non AE の場合は、明らかに 6 % 附近に劣化のピークがある。最大劣化を与える濃度が AE で

3 %, Non AE で 6 % という結果は、乾燥しない場合の CaCl_2 , MgCl_2 溶液の AE および CaCl_2 溶液の Non AE (Fig. 8) に等しい。

6. まとめ

塩溶液の種類および濃度が硬化セメントペーストの凍結融解作用によるスケーリング劣化に与える影響を、微構造変化との関連において検討した。この結果、スケーリング劣化が塩化物の種類によって著しく相違することおよび塩溶液の濃度には最大のスケーリング劣化を与える値のあることが判明した。また、スケーリング劣化に及ぼす前処理乾燥の影響についても検討し、乾燥によるスケーリング劣化の低減効果が、新たな生成物による微構造の変化に起因することを明らかにした。本研究の結果を要約すると次のようである。

(1) 海水以外の塩溶液浸漬の場合、フリーデル塩の生成は、凍結融解回数の増加に伴って増大する傾向にあり、内部よりも表層部において多い。海水浸漬の場合は、凍結融解回数の増加に伴ってエトリンガイトを二次生成する。

(2) CaCl_2 溶液浸漬では、同一濃度でも $\text{Ca}(\text{OH})_2$ およびフリーデル塩の生成は表層部と内部で相当に異なり、溶液濃度によって生成物に相違がある。

(3) 溶液の種類による劣化の相違は、スケーリング劣化の大きい方から、Non AE では NaCl , CaCl_2 溶液、海水、 MgCl_2 溶液、真水、AE では NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 溶液、海水、真水の順であり、 NaCl および CaCl_2 溶液では、AE とした場合でも劣化が大きい傾向があり、また海水では AE の効果が著しい。

(4) 劣化の激しい Non AE の NaCl , CaCl_2 3 % 溶液および海水浸漬の場合の微構造は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶解あるいは層状剝離を生じて損傷し、また表層部では CSH (I) が分離し、内部では CSH (III) が崩壊または粒状分離している。

(5) 凍結融解回数に伴って劣化が緩慢となる AE の海水、 CaCl_2 溶液および Non AE の MgCl_2 溶液の場合には、表層 1 mm 程度付近までは緻密層を形成し、その直下は著しく多孔化している。この緻密層は CaCl_2 溶液の場合は Ca の多い生成物であり、 MgCl_2 溶液の場合は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を主成分とする生成物である。

(6) AE の場合、 CaCl_2 , MgCl_2 溶液では濃度 3 % 付近で、また CaCl_2 の Non AE では濃度 6 % 程度で、スケーリング劣化が最大となる。この傾向は前処理乾燥した場合でも同様である。

(7) 前処理乾燥した場合、AE の場合は塩溶液の種類に無関係に 24 cyc. までほとんど劣化しない。これは生成物による表層部の緻密化、多孔部の充填による大型

空隙の減少およびエントレインドエアーの気泡殻の充実など、微構造の変化が主な要因である。

参考文献

- Verbeck, G. J. and Klieger, P. : Studies of "salt" scaling of concrete, Highway Research Board, Bulletin No. 150, pp. 1~13, 1957.
- Hartmann, E. : Über die Wirkung von Frost und Tausalzen auf Beton ohne und mit Luftporenbildenden Zusatzmitteln, Zement-Kalk-Gips, 10 Jahrgang, Heft 7, S. 265~323, Juli, 1957.
- Cordon, W. A. : Freezing and thawing of concrete-mechanism and control, ACI Monograph No. 3, 1966.
- Browne, F. P. and Cady, P. D. : Deicer scaling mechanisms in concrete, ACI SP 47, pp. 101~119, 1975.
- 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, pp. 22~29, 1975 年 11 月。
- 佐伯 昇・桜井 宏・鮎田耕一：夏期に暴露されたコンクリートの表面剥離耐力に関する 2, 3 の実験、セメント技術年報, No. 34, pp. 345~348, 1980 年。
- 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、第 2 回コンクリート工学年次講演会講演論文集, pp. 345~348, 1980 年。
- Hochstetter, R. : The pore structure of some building materials and their resistance against the combined attack of frost and salt solutions, Int. Symposium RILEM/IUPAC, No. 6, F 51~F 66, 1973.
- Kayali, O. A., Page, C. L. and Ritchie, A. G. B. : Frost action on immature paste-microstructural features, J. ACI, Vol. 77, No. 4, pp. 264~268, July-August, 1980.
- 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塩化物の影響、土木学会論文報告集, No. 343, pp. 209~217, 1984 年 3 月。
- Litvan, G. G. : Phase Transitions of Adsorbates : VI, Effect of deicing agents on the freezing of cement paste, J. American Ceramic Society, Vol. 58, No. 1~2, pp. 26~30, 1975.
- 藤井 卓：塩化物の作用をうけるセメントペーストの凍結融解劣化、セメント技術年報, No. 36, pp. 345~348, 1982 年。
- 鮎田耕一・林 正道：微小モルタル供試体の強度に及ぼす炭酸化の影響、第 3 回コンクリート工学年次講演会講演論文集, pp. 105~108, 1981 年。
- Grudemo, A. : Microcracks, fracture mechanism, and strength of the cement paste matrix, Cement and Concrete Research, Vol. 9, No. 1, pp. 19~34, 1979.
- Ramachandran, V. S., Feldman, R. F. and Beaujouin, J. J. : CONCRETE SCIENCE, Heyden, pp. 380~386, 1981.
- Mehta, P. K. : Durability of concrete in marine environment-a review, ACI SP 65, pp. 1~20, 1980.
- Conjeaud, M. L. : Mechanism of sea water attack on cement mortar, ACI SP 65, pp. 39~61, 1980.

(1985.1.14・受付)