

V—4 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

函館工業高等専門学校 正員 ○藤 井 卓
天 野 英 樹
池 見 哲 一

1. まえがき

海岸コンクリートの劣化は、用いた材料・配合・凍融開始までに得た養生程度・海水浸せきおよび乾燥程度などにより著しい差異がある¹⁾。特に凍融作用による劣化は、複合材料であるコンクリートのマトリックスとしての、硬化ペーストの微構造に関連しているため、凍融作用をうける前の諸条件による硬化ペーストの微構造変化、およびこれに関連した強さ変化について明らかにすることは、海岸コンクリートの劣化機構を解明する上で極めて重要である。海水あるいはその成分である硫酸塩・塩化物などの化学作用をうける硬化ペーストの劣化については、多くの研究がなされており、Kalousekら²⁾、尾野ら³⁾、笠井ら⁴⁾、近藤ら⁵⁾、鈴川ら⁶⁾、小林ら⁷⁾の成果がある。硬化ペーストの海水あるいは $MgSO_4$ 、 $MgCl_2$ による劣化機構については、主にセメント化学の面から研究がなされて来ているが、コンクリート工学的な強さ特性と化学侵食による微構造変化との関連については、まだ未解明な点が多い。本文は $MgCl_2$ への浸せきと乾燥の影響をうける硬化ペーストの、微構造変化と強さ特性との関係を検討するために行った実験結果の報告である。すなわち普通ポルトランドセメントを用いた硬化ペーストに3種類の処理を施し、硬化ペーストの曲げおよび圧縮強さを測定するとともに、その微構造を走査型電子顕微鏡で観察し、初期固相率・マチュリテイ・処理方法などによる微構造と強さ発現の差異などについて検討し、海岸コンクリートの劣化機構を解明するための基礎資料を得ようとするものである。

2. 試料セメントの性質

実験に用いた普通ポルトランドセメント（日本セメントKK、上磯工場製）の化学成分、化合物組成および物理的性質を、それぞれ表-1、2に示す。

表-1 化学成分(%)および化合物組成(%)

ig.loss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	合計	f.Ca	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₅ S
0.4	0.1	22.6	4.9	2.8	64.5	1.6	2.0	98.9	0.3	48	29	8	8	3

3. 実験方法

表-2 物理的性質

ペーストの配合は初期固相率 V_{so} が35, 45, 55%程度となるよう $W/C=70, 45, 30\%$

比重	粉末度 cm ² /g	凝 結		曲げ強さ kgf/cm ²			圧縮強さ kgf/cm ²		
		始 発	終 結	3日	7日	28日	3日	7日	28日
3.16	3100	3-05	4-10	31	44	67	130	226	403

とし、供試体寸法は4x4x16cmとした。養生程度はマチュリテイ $M=30, 210, 840^{\circ}DD$ となるよう、材令を1, 7, 28日とし、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材令1日とし、他はこれを所要の材令まで21°C±2°Cで水中養生した。浸せき溶液は $MgCl_2$ 3%溶液(30g/l)で、所要の養生を終了した供試体を次の3種類の方法で処理した。すなわち、MND処理：養生終了後ただちに20°Cの $MgCl_2$ 3%溶液に3日間浸せきする場合、MDI処理：養生終了後30°CRH約70%の温風で3日間乾燥後、20°Cの $MgCl_2$ 3%溶液に3日間浸せきする場合、MRD処理：養生終了後105°Cの恒温器で1日間乾燥後、20°Cの $MgCl_2$ 3%溶液に3日間浸せきし、この乾浸を5回繰返す場合、である。所定の処理を終了した時点で強さ試験を行なったが、曲げおよび圧縮強さ試験は、セメントの強さ試験(JIS R 5201)に準拠して行なった。ただし曲げ強さでは供試体作製時の上面が引張側となるよう、また圧縮強さでは供試体作製時の上下面に鉛直に載荷した。SEMおよびEDX用試料は、曲げ強さ試験終了後の供試体の引張縁を含めて約10mm以内の破面とし、採取した試料はアセトンで水和反応を停止した後、D-dry法で乾燥しイオンパタリング装置(日本電子社製JFC-1100)で印加電圧1200V、イオン電流10mAで約300ÅのAuコーティングを施した。硬化ペーストの微構造観察は、走査型電子顕微鏡(日本電子社製、JSM-25SIII)を用い、加速電圧25KVで行なった。また生成物の同定などにはX線マイクロアナライザー(KEVEX社製、

7100/15) を用いた。

4. 実験結果および考察

(1) Cl^- イオンの影響 (MND処理の場合)

(a) Cl^- イオンの侵入状況: MND処理したとき, $V_{\text{so}} = 45\%$ の場合のMの相違による Cl^- イオン侵入量および深さは, 図-1 (a)に示すように表面付近では 210°DD が最小であり, 次いで 30°DD , 最大が 840°DD となっている。しかし 30°DD と 840°DD を比較すれば, 30°DD では表面付近で少ないが深さ方向の減少は小さく, 一方 840°DD では表面付近では多いが, 深さ方向には急速に減少する傾向が見られる。また図-1 (b) によれば, V_{so} が小さい程 Cl^- イオン侵入量は多く, $V_{\text{so}} = 35, 45\%$ では表面付近で Cl^- イオンは同程度であるが, $V_{\text{so}} = 45\%$ では急激に減少するのに対して, 35% では内部まで相当に侵入していると判断される。

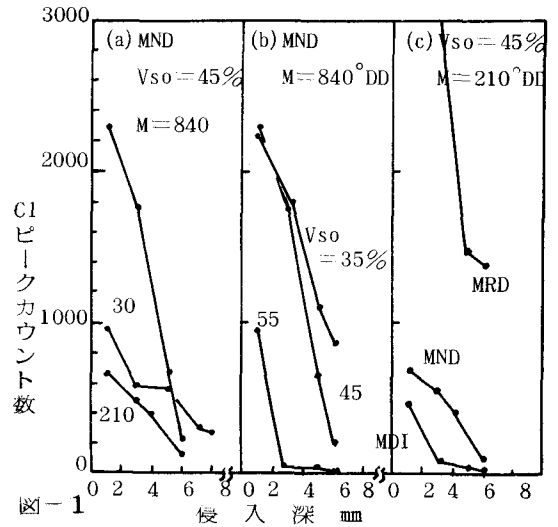


図-1

(b) 曲げ強さへの影響: MND処理した場合の強さ変化を図-2に示す。 30°DD では水中養生と同等またはそれ以上の強さ増進が見られ, V_{so} が小さい程強さ増が大きな傾向がある。 210°DD では $V_{\text{so}} = 55\%$ の場合水中養生よりも14%大きくなっているのに対して, $V_{\text{so}} = 35, 45\%$ では水中養生とはほぼ同等の強さ発現を示している。 840°DD では $V_{\text{so}} = 55\%$ で 7%程度大きくなっているが, $V_{\text{so}} = 35, 45\%$ ではそれぞれ35, 7%水中養生よりも低下しており, V_{so} が小さい程低下がより著しい傾向を示している。一般に Mが小さい場合, V_{so} が小さいほど強さは水中養生よりやや増大するが, Mが大きい場合は V_{so} が小さいほど強さ低下が著しく, V_{so} が大きい場合は増大する。ところで MND処理した供試体の Cl^- イオン侵入量と水中養生との曲げ強さ比は, 図-4に示すように Cl^- イオン侵入量の増大とともに減少する傾向が見られる。また $V_{\text{so}} = 45\%$ では 30°DD で Cl^- イオン侵入量も少なく, 強さもやや増加する傾向があるが, $M = 840^\circ\text{DD}$ では $V_{\text{so}} \leq 45\%$ で Cl^- イオン侵入量も多く強さも減少する。ただし $V_{\text{so}} = 55\% \cdot M = 840^\circ\text{DD}$ では Cl^- イオン侵入量も少なく強さもやや増大する。 $V_{\text{so}} = 45\%$ の場合, $M = 30, 840^\circ\text{DD}$ の微構造は写真-1, 2, 3に示すように, 840°DD の方が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ も損傷され, CSHの発達が見られない。また 840°DD の場合の

$V_{\text{so}} = 55\%$ では表層にち密な $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成があり, また写真-4に示すように, 部分的に多孔的ではあるが全体にCSH(II)のち密な網目組織が発達し, 繊維がランダムに配向しているためクラックアレスト作用によって, 曲げ強さの低下が抑制されているものと思われる。一方 $V_{\text{so}} = 35\%$ では表層付近に写真-5に示すように, Cl^- イオンの侵入により繊維が多孔化かつフレック化した形態となり, これが曲げ強さ低下の一因と考えられる。

(c) 圧縮強さへの影響: 図-3に示すように 30°DD では水中養生に比較して, $V_{\text{so}} = 45\%$ で19%ほど小さいが, 他ではほぼ等しい強さを発現し

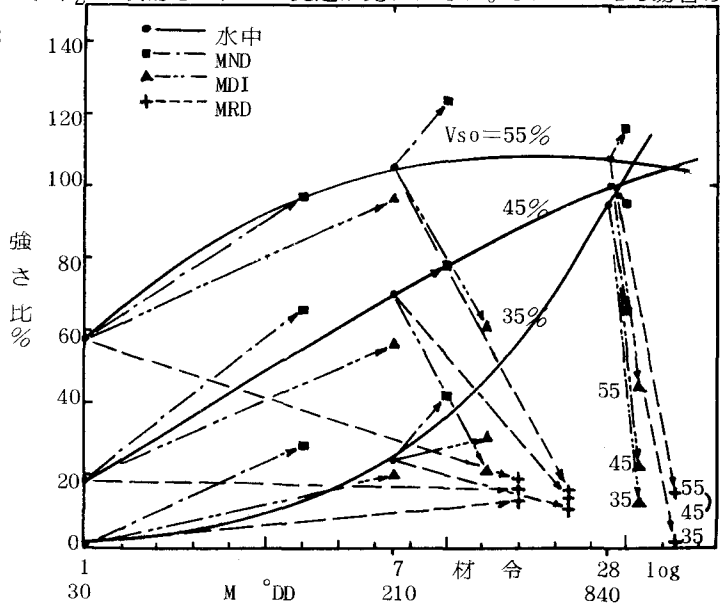


図-2 各種処理による曲げ強さの変化

ている。210°DDでは $V_{so}=35\%$ で、水中養生より22%増大しているのに対して、 $V_{so}=45, 55\%$ ではそれぞれ10%および15%低下している。840°DDでは V_{so} の値にかかわらず全てが元の強さより低下しており、 $V_{so}=35, 45, 55\%$ に対してそれぞれ4, 14, 19%低下し、 V_{so} が大きい程強さ低下は大きくなる傾向を示している。一般に圧縮強さは、 M の小さい場合は水中養生とはほぼ同程度の強さ発現も見られるが、 M の大きい場合は V_{so} のいかににかかわらず強さは低下する。以上の強さ発現と Cl^- イオン侵入量の関係を、 $V_{so}=45\%$ および $M=840^\circ DD$ の場合について図-4に示す。 $M=840^\circ DD$ の場合、 Cl^- イオン侵入量および V_{so} に関係なく水中養生より低下し、強さ比0.8~0.9となっている。また前述のように M が大なる程、また V_{so} が大なる程、元の強さからの低下が大きいのは、 Ca

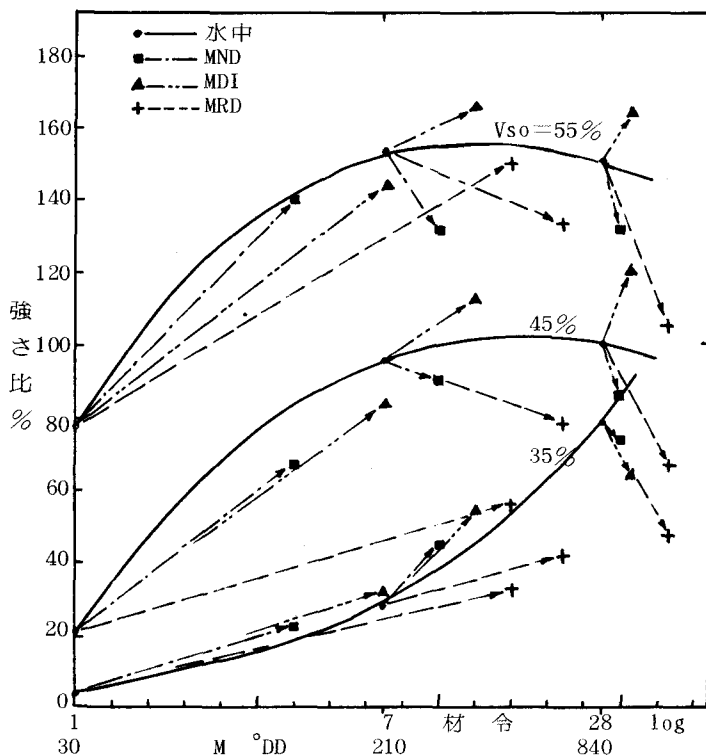


図-3 各種処理による圧縮強さの変化

(OH)₂ の発達段階と密接な関係があるものと思われる⁸⁾。すなわち $Ca(OH)_2$ が発達し大形化した段階で、 Cl^- イオンの侵入を受けた場合の強さ低下が最も大きい。これは写真-6 に示すように $Ca(OH)_2$ が侵食を受けて一部が $CaCl_2$ として溶出して劣化し⁶⁾、また写真-3 に示すように $CSH(I, II)$ が多孔化し繊維が一部溶出しており、フリーデル塩を生成しているのが一因と考えられる³⁾。

(2) 乾燥および Cl^- イオンの影響

(a) 乾燥程度と Cl^- イオン侵入量：MDI処理した場合の強さは図-2, 3 に示すように曲げ強さおよび圧縮強さでかなり相違しており、特に $M \geq 210^\circ DD$ では曲げ強さが著しい低下を示すのに対して、

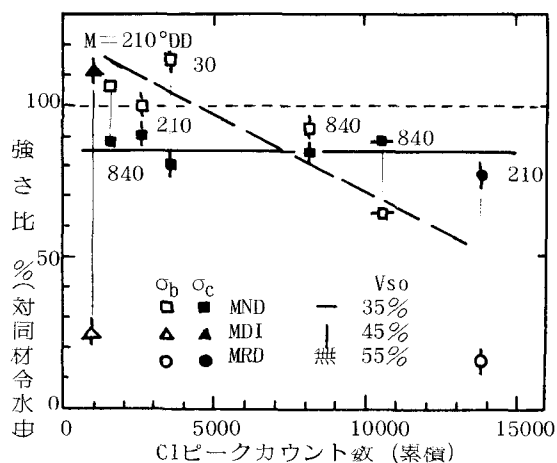


図-4 Cl^- イオン侵入量と強さ変化

圧縮強さは $V_{so}=35\% \cdot M=840^\circ DD$ の場合を除いて、

ほぼ水中養生と同等以上の強さ発現となっている。硬化ペーストが乾燥作用を受けた場合、セメントゲル自体の強さ増加⁹⁾、あるいは CSH 自体の組織がち密化することにより¹⁰⁾、圧縮強さは増大するが、曲げ強さではゲル強さの増大よりもひびわれによる減少の方が影響が大きく、結果的に強さは著しく低下している。特に MRD 処理した場合、ひびわれ発生は著しく破壊はひびわれ先端の応力集中により開始され、さらに $105^\circ C$ の乾燥では結合水の一部も失われるため¹³⁾、曲げ強さの低下は $30^\circ C$ 乾燥の場合よりも極わめて著しく、また圧縮強さも低下している。ところで $V_{so}=45\% \cdot M=210^\circ DD$ の供試体について、MND, MDI, MRD の3種類の処理を施した場合の Cl^- イオンの侵入量は、図-1 (c) に示すように MRD の場合が極端に大きく、次いで MND, MDI の順になっている。MRD で Cl^- イオン侵入量が特に多いのは当然と思われるが、 $30^\circ DD \cdot RH70\%$ 程度で乾燥した MDI 処理の場合には、乾燥を与えない MND の場合よりも Cl^- イオン



写真-1 MND45-30



写真-2 WND45-840

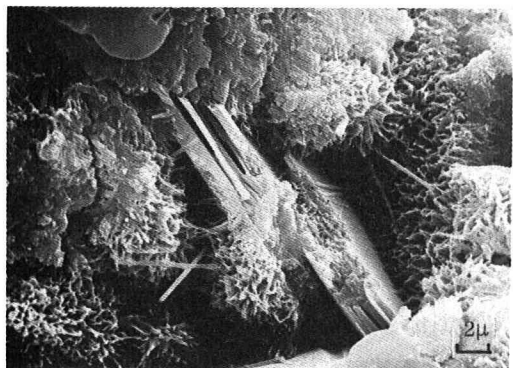


写真-3 MND45-840

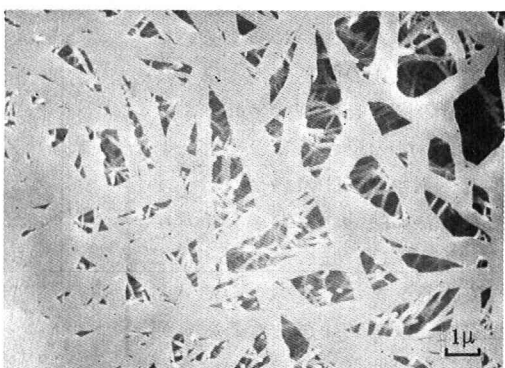


写真-4 MND55-840

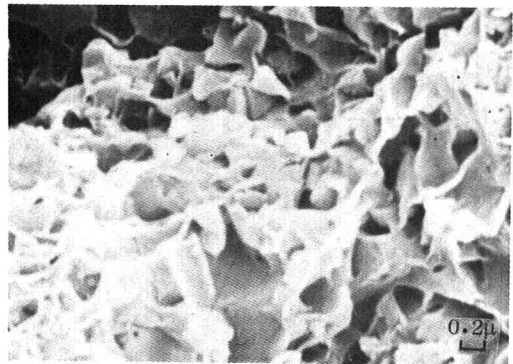


写真-5 MND35-840



写真-6 MND45-210

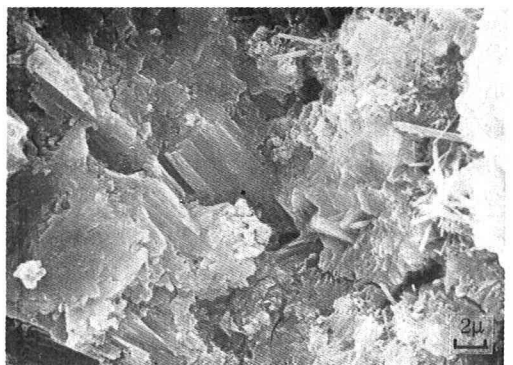


写真-7 MND45-210

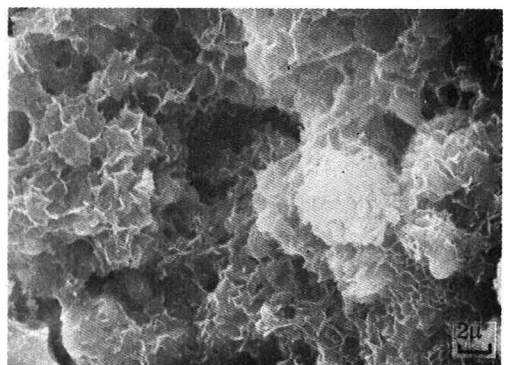


写真-8 MDI45-210

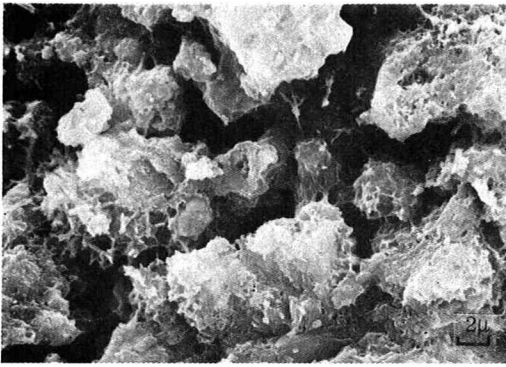


写真- 9 MRD45- 210

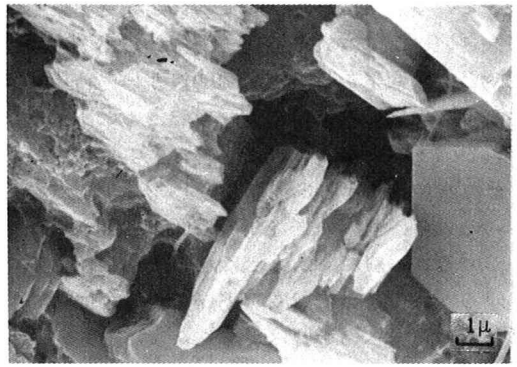


写真-1 0 MDI55- 210

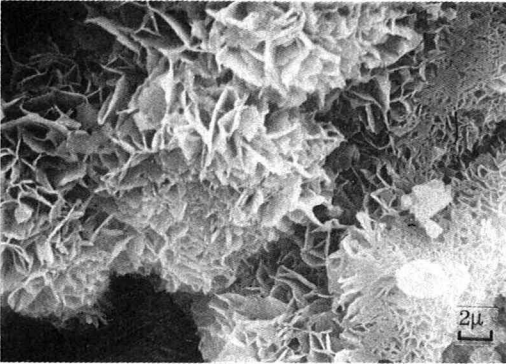


写真-1 1 MDI35- 210



写真-1 2 MRD55- 30

侵入量が表面で約35%少ないことを示している。MND, MDI, MRD処理した場合の微構造は、それぞれ写真-7, 8, 9 に示すように、その形態には著しい相違が見られる。

(b) 曲げ強さへの影響：図-2 に示すように MDI処理の場合、30DDでは V_{so} にかかわらず水中養生よりも強さが低下しており、特に $V_{so}=45, 55\%$ では水中養生に比較して、それぞれ21%および12%減少している。210°DDでは $V_{so}=45, 55\%$ 共に元の強さよりも急激に低下し、水中養生に比較してそれぞれ75%および44%も減少している。これに対して $V_{so}=35\%$ では水中養生より35%減少しているが、元の強さより6%増進している。また840°DDでは V_{so} のいずれの場合も急激に低下し、 $V_{so}=35, 45, 55\%$ に対して元の強さからそれぞれ86, 78, 58%減少している。一方 MRD処理の場合は、30°DDでは $V_{so}=35\%$ では水中養生よりも強さは低下するが、元の強さよりは増進が見られるのに対して、 $V_{so}=45, 55\%$ では元の強さより低下しており、いずれも水中養生の場合の20%程度までに低下している。210°DDでは V_{so} のいずれの場合も強さは水中養生の15%程度まで低下しているが、 V_{so} の大きいほど元の強さからの低下は大きく、また840°DDでは V_{so} のいずれの場合も強さ低下が著しい。以上のように乾燥後 $MgCl_2$ 溶液に浸せきした場合の曲げ強さは、一般に V_{so} および M が大きい程その低下は著しい。これは MDI処理の場合、図-4 に示すように $V_{so}=45\% \cdot M=210^\circ DD$ では、 Cl^- イオンの侵入量が少ないにもかかわらず、強さ比は25%まで低下しており、乾燥によるひびわれが強さ低下の要因であることを示している。また $V_{so}=45, 55\%$ の場合は $Mg(OH)_2$ の結晶に多数のクラックが見られ、また $Ca(OH)_2$ が破壊し多孔化していること(写真-10)、また $V_{so}=35\%$ の場合は $Mg(OH)_2$ の結晶は見られず、表層付近が多孔化し粒子が粗大化しているためと思われる。また MRD処理の場合は、乾燥ひびわれが曲げ強さを支配し、微構造の形態に無関係に $V_{so} \cdot M$ のいずれの場合も、ほぼ同一の強さを示すものと思われる。

(c) 圧縮強さへの影響：図-3 における MDI処理の場合、30DDでは $V_{so}=35\%$ では強さは水中養生にほぼ等しいが、 $V_{so}=45, 55\%$ では水中養生よりそれぞれ13%および7%減少している。210°DDでは水中養生より $V_{so}=35, 45, 55\%$ に対して、それぞれ20, 11, 6%増大している。840°DDでは $V_{so}=35\%$ で元の強さよりも18%低下しているが、 $V_{so}=45, 55\%$ では元の強さよりもそれぞれ21%および10%増

大している。すなわち一般に V_{so} が大きい場合、 M が小さいときは強さは水中養生より低下するが、 M が大きいときは増大する。一方 V_{so} が小さい場合は M が小さいときに若干強さの増進があるが、 M が大きいときは低下する。また MRD処理の場合、30DDでは V_{so} のいずれの場合も強さ増進はあるが、水中養生より減少しており特に $V_{so}=45\%$ の低下が著しく水中養生より45%減少している。210°DDでは $V_{so}=35\%$ で強さ増進はあるが、水中養生よりも低下が著しく35%減少している。また $V_{so}=45, 55\%$ ではそれぞれ水中養生より23%および13%減少している。840°DDの場合も V_{so} のすべてにおいて低下しており、 V_{so} の大きい程元の強さからの低下は大きく、 $V_{so}=35, 45, 55\%$ に対してそれぞれ29, 33, 45%減少している。一般に M が大きくなるにしたがって強さは減少し、 V_{so} が大きい程その減少は大きい。MDI処理の場合のように適度の乾燥をうけた供試体では、 Cl^- イオンの侵入量が少なく（図-1(c)）、ひびわれも圧縮強さへの影響は少なく、また前述のようにセメントゲル自体が強化されることから強さの増進があるが、MRD処理の場合は Cl^- イオン侵入量が多く強さは低下している。また MDI処理の場合 M が大きく V_{so} が大きい場合の微構造は、水中養生よりもさらに密な形態を示すこと、また V_{so} が小さい場合は写真-11に示すように、フレーク状の粗粒な形態およびひびわれを有する $Ca(OH)_2 \cdot$ 空けき・エトリンガイトを含んでおり、これらが強さ発現に影響していると思われる。一方 MRD処理の場合、 M が大きい程また V_{so} が大きい程、 $Ca(OH)_2 \cdot CSH$ は発達しているが、乾浸の繰返しによりこれらが損傷するのが主な要因と考えられる。すなわち $Ca(OH)_2$ は乾燥によりひびわれを増大させ（写真-12）、また Cl^- イオンの侵入により溶出する。さらに CSHの表面組織が破壊し極わめて多孔的となる（写真-9）ためと思われる。

5. むすび

本研究は海岸コンクリートの凍結融解の繰返し作用による劣化機構を解明するための前段階として、硬化ペーストの微構造と強さ特性が、凍融作用をうけるまでの環境条件のうち、特に塩化物の作用と乾燥によってどのように影響をうけるかを、実験的に明らかにしようとして試みたものである。本研究の結果硬化ペーストの初期固相率、マチュリティおよび環境条件の相違により、強さ発現に著しい差異を生じ、また曲げ強さと圧縮強さでは同一条件下でも、その強さ発現は著しい相違のある場合があることがわかり、それらの強さ発現の相違が内部微構造の変化と密接に関係していることなどが明らかとなった。

なお本報告は昭和56年度北海道科学研究費補助金の交付を受けて実施した研究における成果の一部である。また本研究で用いた試料セメントは、日本セメント（株）上磯工場より提供をうけ、SEM用試料の作製方法については日本セメント研究所の方々、特に上赤氏には懇切なご指導をいただいた。さらにSEM および EDXの利用にあたっては、本校電子顕微鏡室の竹内技官に多大のご援助をいただいた。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、資料第91号、59p., 56年 4月
- 2) Kalousek, G.L. et al, J.ACI, vol.67, No.2, pp.189~192, Feb.1970
- 3) 尾野, 他, セメント技術年報, 32, pp.100~103, 1978
- 4) 笠井, 他, セメント・コンクリート, No.382, pp.24~31, Dec.1978, No.385, pp.23~27, Mar.1979
- 5) 近藤, 他, セメント技術年報, 26, pp.114~118, 1972
- 6) 鈴川, 他, セメント・コンクリート, No.345, pp.12~19, Nov.1975
- 7) 小林, 他, セメント技術年報, 31, pp.75~78, 1977, 33, pp.72~76, 1979
- 8) 藤井: 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 (投稿中)
- 9) 岩崎訓明: コンクリートの特性, 共立出版, p.84, 1975
- 10) Grudemo, Å, CBI Research, No.6, 101p., 1977