

V—2 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

函館工業高等専門学校 正員 藤 井 卓

1. まえがき

複合材料であるコンクリートの強さは、マトリックスとしての硬化ペーストの性質に著しく依存しており、硬化ペーストの強さが、微構造形態と密接な関係にあることはよく知られている¹⁾。また水中あるいは塩溶液中における凍融の繰返し作用による劣化も、内部微構造の変化、特に水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ・けい酸カルシウムの水和物(CSH)の損傷に起因していることが明らかにされている²⁾。したがって、コンクリートの凍融劣化機構を正しく理解するためには、まず硬化ペーストの劣化による内部微構造の形態変化をは握することが重要であり、その第一段階として内部微構造の基本的破壊形態を分類・整理することは、劣化の記述を明確に行なううえで必要である。

Hochstetter³⁾は塩溶液中で凍融したコンクリートの微構造を観察し、表面には生成物を生じないこと、塩溶液は主に CaOH に富むCSHに対して化学的侵食の原因となることなどを示唆した。Kayyalir⁴⁾は凍融した若材令の硬化ペーストについて、1日養生後54サイクル凍融した場合、空けきに囲まれた六角板状の大型結晶のCHが多数散在し、この結晶が高純度を示すこと、凍融後再び標準養生した場合は、結晶粒の辺長が当初 $10\mu\text{m}$ から $40\sim 50\mu\text{m}$ と粗大となったCHが広範囲に観察されるが、当初CH周辺に見られた空けきは、二次的に生成した水和物によって充満されていること、また3日間以上標準養生してから凍融した場合は、CHの大型結晶の生成は見られず、破面は一般に同等の積算温度を与えた標準養生供試体の破面に類似していること、などを観察した。

以上のように凍融作用をうけた硬化ペーストの劣化と微構造に関する研究成果の蓄積は極めて少なく、まだ十分な知見が得られていないのが実情である。本研究は水中および塩溶液中で凍結融解作用をうけた硬化ペーストのスケール劣化・強さ劣化に伴なう内部微構造変化を、表層および内部について、特にCH、CSH、未水和セメント核、空気ほう等に着目して、これらに関連した破壊形態の分類・整理を試みるとともに、破壊機構についても若干の検討を加えたものである。

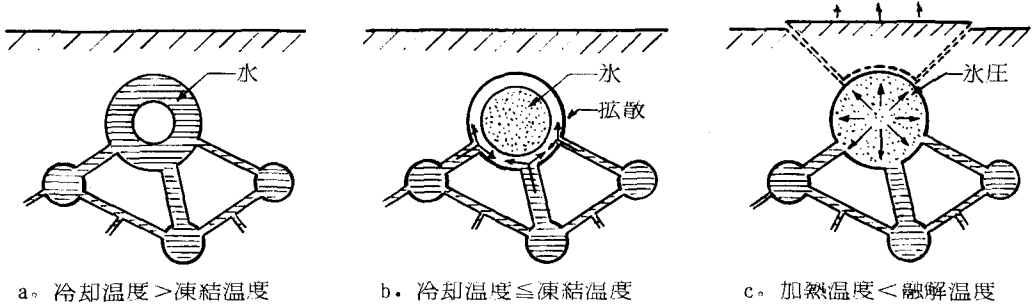
2. 実験方法

普通ポルトランドセメントを用い、初期固相率 $V_{S0}=35, 40, 45, 55\%$ となるよう $W/C=70, 56, 45, 30\%$ とし、AEペーストではウインソルをセメント質量の 0.03% 混入した。供試体寸法は $40\times 40\times 160\text{mm}$ とし、 20°C の水中で7日間養生した。養生後の供試体を水中あるいは塩溶液(MgCl_2 3%)中で凍結融解した。冷却最低温度を $-10, -20, -30^\circ\text{C}$ の3種、融解温度は $+5^\circ\text{C}$ で、12時間を1サイクルとして最大36サイクルまでとした。所定のサイクル毎にスケールを採取し、また最終サイクルにおける残存供試体の曲げ引張破面の引張縁を含む表面 10mm 以内を試料とした。採取した試料はアセトンで水和反応を停止させた後D-dry法で減圧乾燥し、イオンスパッタリング装置(日本電子, JFC-1100)でターゲット印加電圧 1200V 、イオン電流 10mA で約 $300\text{\AA}$ のコーティングを施した。微構造形態の観察は、走査型電子顕微鏡SEM(日本電子, JSM-25SIII)を用い加速電圧 25KV で行ない、水和物の同定にはエネルギー分散型X線マイクロアナライザEDX(KEVEEX, 7100/15)を用いた。

3. 表層劣化の検討

20°C 水中で7日間養生したまだ凍融作用をうけていない場合の表層 1mm 付近の形態を、写真-1, -2に示す。表層付近ではフリージングのため凍融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。塩溶液中で凍融した場合は、写真-3に示すように、表層部に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を多量に含むち密層を形成し、それに続く直下には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が Cl^- により溶出したため形成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見られる。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ による表層部のち密化は、 MgCl_2 3%溶液浸せきで凍融作用のない場合にも観察され⁵⁾、また海水浸せきの場合においても同様の結果が報告されている⁶⁾。一方、水中の場合(写真-4)には、こうした破壊形態は見られない。また塩溶液中におけるスケール破

面の破壊形態は、写真-5、-6に示すように中央部に粒状物質が生成し、端部にはち密物質が観察される。またスケーリングにおいては、気ほう壁の多孔的な空気ほうも弱点の一つであり、写真-7はその代表例である。



a. 冷却温度 > 凍結温度 b. 冷却温度 ≤ 凍結温度 c. 加熱温度 < 融解温度
図-1 氷圧によるスケーリング機構のモデル

塩溶液の場合のスケーリング機構としては、表層ち密部直下の多孔部が他の毛細管空けきに比較して極端に大きく30～60μm程度であること、および破壊形態から判断して加熱過程における空けき中の氷の融解までの熱膨張圧⁷⁾が支配的因子ではないかと思われる(図-1)。Podvalnyi⁸⁾によれば、空けきが一定厚の硬化ペーストで包まれる球形とすれば、球の接線方向における硬化ペーストの引張応力は硬化ペーストおよび氷の E, ν, α , 空けき半径 R_1 , ペースト厚 R_2 および温度差の関数であり、その一例を示すと図-2のようであり、飽水度が高い場合は容易にクラックを発生することが推測される。写真-5、-6に示したスケールの破壊形態と写真-3の表層部の断面形態およびスケール中心部と断面多孔部における粒状物質の組成、Mg, Si, Cl, Caの比率が、それぞれ0.3, 0.09, 0.18, 0.43および0.24, 0.09, 0.21, 0.46であり、また $\text{CaK}\alpha / \text{SiK}\alpha$ も約5であることなどから、塩溶液浸せきの場合のスケールは、図-3に示すように多孔部を中心として生成するものと考えられる。以上の結果から塩溶液中でのスケーリング劣化過程は、図-4に示すように、まずフリージングの影響をうけた多孔的な表皮層が、初期スケールとして生成し、次いで表層ち密部直下の多孔部における氷圧により二次的なスケールを生じ、以下同様の過程を繰返して、スケーリング劣化が進行するものと考えられる。

4. 破壊形態の検討

Grudemo⁹⁾は硬化ペーストの微構造における引張破壊形態を、CH, CSH, 未水和セメント核の相互関係におけるクラック発生パターンから、6つの形態に分類した。凍融劣化した硬化ペーストにおいてもこれと類似の破壊形態が観察されるが、塩化物の影響も含めて、この他に数種の破壊形態が見られる。写真-8は20℃の水中で7日間養生した凍融前の硬化ペーストの微構造であり、健全な状態を示す代表的形態の一例である。

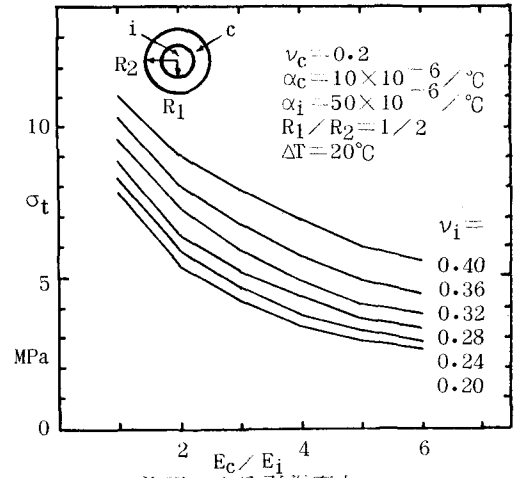


図-2 氷圧による引張応力

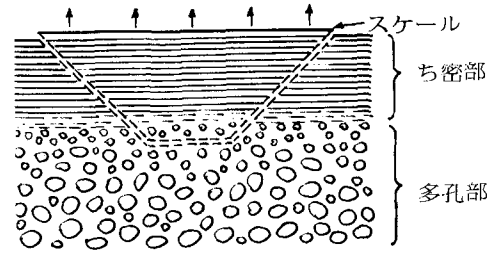
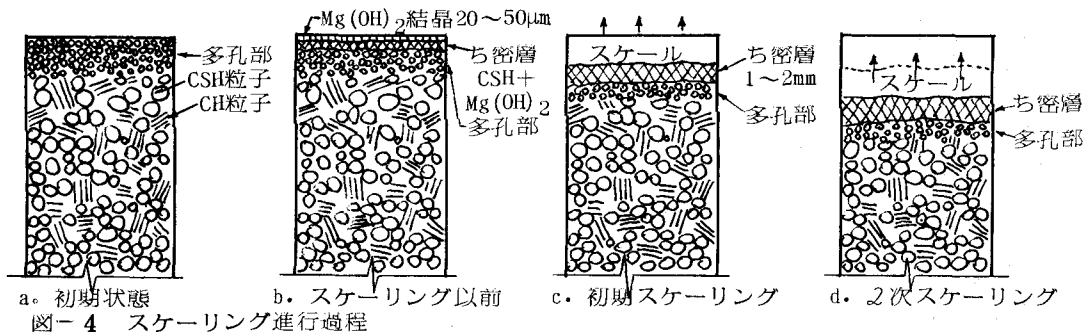


図-3 スケーリング破面の生成



CHに関する破壊形態：(1) へき開（板状結晶の層面でのへき開，写真-9）——健全なCHに比較してクラック幅が大きく，D-dryの影響等ではないことがわかる．CHの配向は初期固相率 V_{s0} により影響され¹⁰⁾， $V_{s0}=55\%$ （ $W/C=30\%$ ）（写真-10）ではCHのラメラがランダムに配向しているため，クラックアレスト作用が期待できるのに対して， $V_{s0}=40\%$ （ $W/C=56\%$ ）（写真-11）ではCHの配向がほぼ一定のためへき開を生じ易く，劣化要因の一つになっているものと思われる．(2) 切断・せん断（写真-12）——CHが結晶面に直角方向に切断された状態であり，クラック進展方向のCHを通過したとも考えられる．(3) ち緩（写真-13）——CH結晶面における層面のへき開とは別に全体に膨張するような形態であり，結晶面に不定形のクラックが見られる．(4) 溶解（写真-14）——塩溶液の場合のCHに特徴的な形態であり， Cl^- がCHに作用し $CaCl_2$ として一部が溶出したものと考えられる．

CSHに関する破壊形態：(5) CSH粒子相互の結合部の分離・切断（写真-15）—— V_{s0} が小でCSH粒子の間隔が大きいか，水和反応が不十分で外部CSHがち密な結合が得られなかった場合に生じ易い．

(6) 多孔化（写真-16）——セメント水和物ではCH・CSHともに純粋な化学組成では存在せず，それぞれが固溶状態となっている．この場合もCSHに固溶しているCHが Cl^- のため溶出して多孔化したものと考えられる．(7) ち緩（写真-17）——水中・塩溶液中のいずれの場合にも見られる形態で，CSHのち密な組織に多数のクラックをランダムに生じ，組織が分離した状態であり，主に物理的な因子により破壊したものと思われる．

未水和セメント核に関する破壊形態：(8) 未水和セメント核とこれを覆うCSHかくの間の球面クラック（写真-18）——中心部の組成はSi，Caで， $CaK\alpha/SiK\alpha=4.4$ となり C_3S の $CaK\alpha/SiK\alpha=3.6$ ¹¹⁾より少し大きい，CHを固溶することを考慮すれば未水和核は C_3S と考えられる．また外部の組成はSi，Ca， $CaK\alpha/SiK\alpha=9.5$ であるがCHを固溶したCSHの値としては妥当である¹¹⁾．(9) 未水和セメント核の崩壊・ポップアウト（写真-19）——未水和核が崩壊して消失した状態であり，CSHのち密なかくが残っている．これらの未水和核に関する破壊形態は，静的引張破壊においても既に知られているが，凍融破壊においては極わめて一般的に観察され，未水和核が直接凍融作用により破壊するものと思われる．未水和核の強さは極わめて小さいが，これを覆う球面形のCSHは強く，クラック先端がここに達したときには，応力集中が緩和されるためクラックアレスト作用を有する¹⁰⁾と考えられている．

その他の破壊形態：(10) 空気ほうを含む破壊（写真-20）—— V_{s0} が大きい場合でもフリージングのため表層付近の組織は多孔的であり¹⁾，気ほう度も多孔的（写真-21）であって，飽水度が大きくなるため空気ほうが破壊源となる．(11) 組織全体の多孔化（写真-22）——塩溶液浸せきの場合に，表層付近に一般的に観察される形態であって， Cl^- のためCHが溶出した跡と思われる．

多孔せい性材の破壊強さは，空けき率・粒子寸法およびクラック寸法等に支配されることはよく知られているが，以上の破壊形態の観察結果に見られるように，凍融作用をうける硬化ペーストの破壊強さにおいて，空けきは単に初期固相率と水和率によって決定される毛細管空けきのみでなく，未水和セメント核，凍融回数の増加とともに損傷をうけて強さに寄与しなくなったCHおよびCSHもまた空けきと考えられる．また粒子についても粒径などの寸法ばかりでなく，例えばCSHの型，I，II，IIIなど結晶性・形状・配向・分布状態などが重要な因子となり，さらに粒子の界面状態・空けき形状，特に初期クラッ

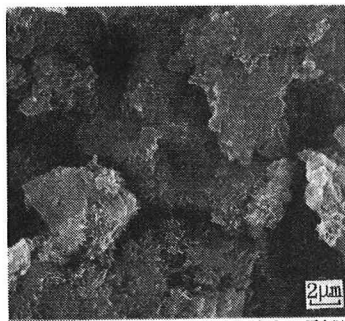


写真-1 凍融前表層付近の形態
(WNA, 45%, +20°C, 7d)

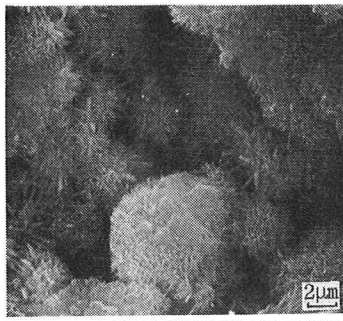


写真-2 凍融前表層付近の形態
(WNA, 40%, +20°C, 7d)

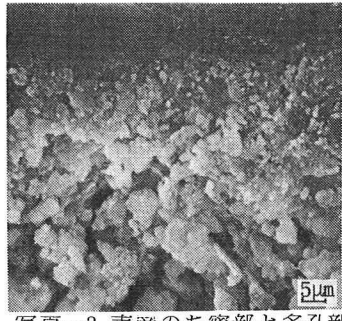


写真-3 表層のち密部と多孔部
(MNA, 40%, -10°C, 36cyc)

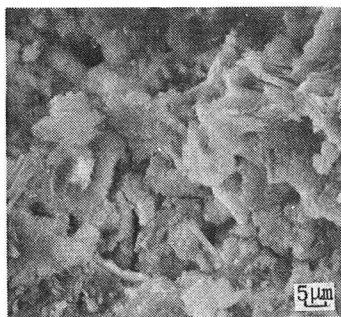


写真-4 水中の場合の表層付近
(WNA, 40%, -10°C, 36cyc)

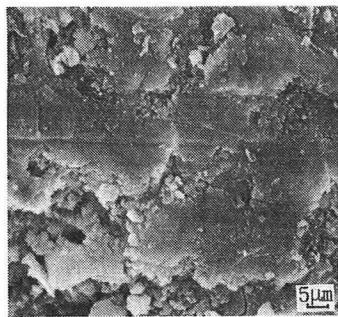


写真-5 スケール破面端部
(MNA, 40%, -10°C, 12cyc) ※

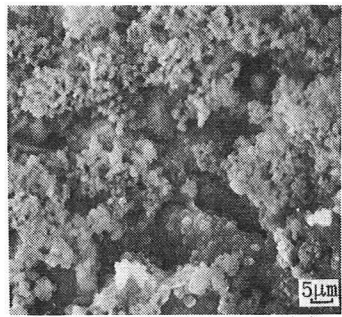


写真-6 スケール破面中央部
(MNA, 40%, -10°C, 12cyc) ※

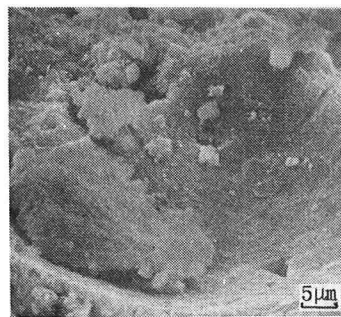


写真-7 気ほうでの破壊
(WNA, 40%, -10°C, 36cyc)

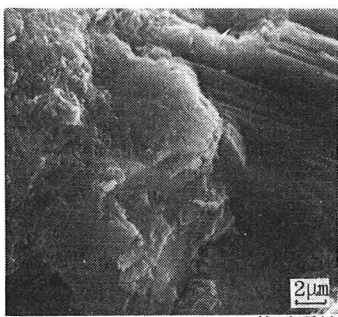


写真-8 凍融前内部の代表形態
(WNA, 45%, +20°C, 7d)

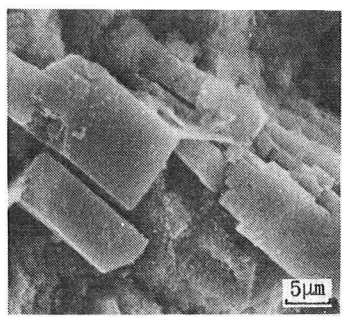


写真-9 CHのへき開
(WNA, 35%, -30°C, 12cyc) ※

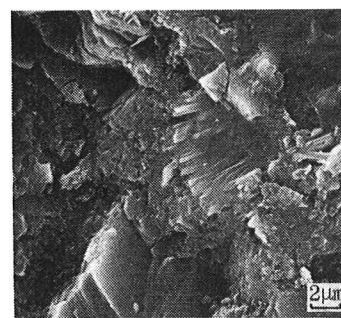


写真-10 CHのランダム配向
(MNA, 55%, -20°C, 14cyc)

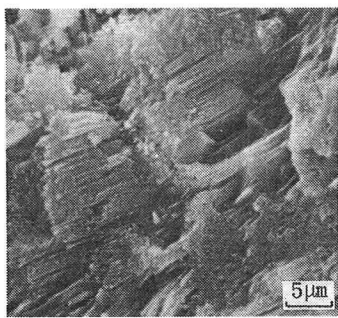


写真-11 CHの一定配向
(MNA, 40%, -10°C, 36cyc)

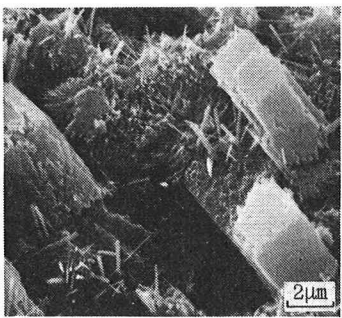


写真-12 CHの切断
(WNA, 35%, -20°C, 6cyc) ※

(注) ※印はスケール破面を，その他は曲げ破面を示す

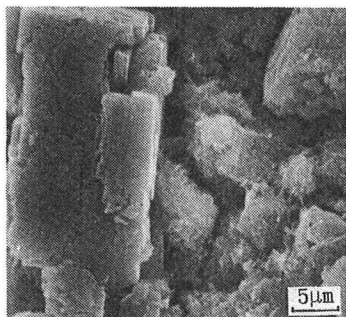


写真-13 CH結晶面のち緩
(WNA, 40%, -20°C, 12cyc) ※

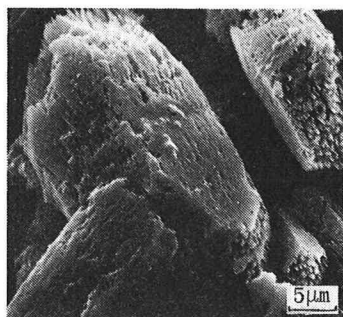


写真-14 CHの溶解
(MNA, 35%, -20°C, 14cyc) ※

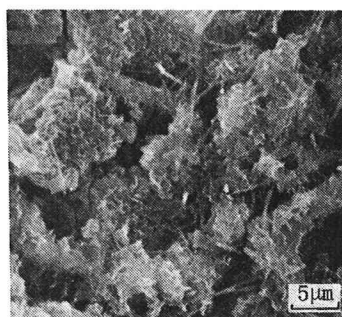


写真-15 CSH粒子結合の分離
(MEA, 40%, -30°C, 12cyc) ※

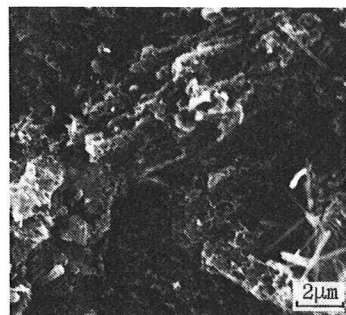


写真-16 CSHの多孔化
(MEA, 45%, -20°C, 14cyc) △

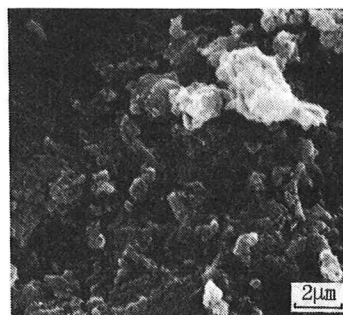


写真-17 CSHのち緩
(MNA, 45%, -20°C, 14cyc)

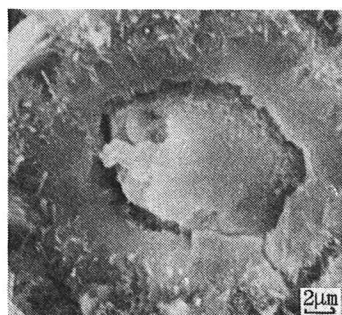


写真-18 未水和核とCSH殻分離
(WNA, 40%, -30°C, 12cyc) ※

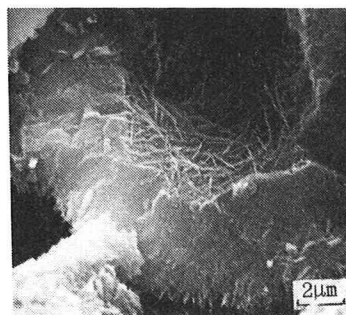


写真-19 未水和核の崩壊
(MNA, 35%, -20°C, 14cyc) ※

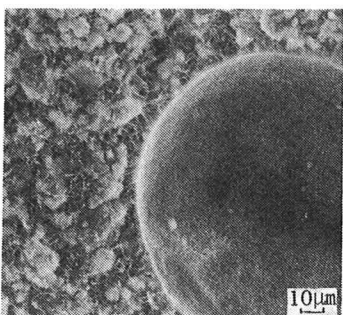


写真-20 空気ほうを含む破壊
(WEA, 40%, -30°C, 12cyc) ※

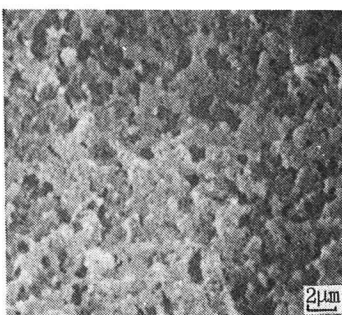


写真-21 気ほう殻の多孔化
(WEA, 40%, -30°C, 12cyc) ※

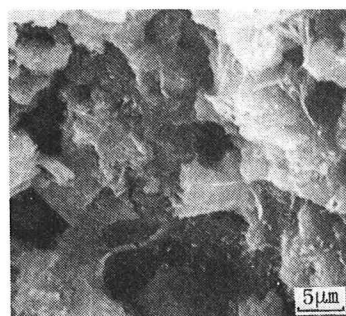


写真-22 組織全体の多孔化
(MNA, 45%, -10°C, 36cyc)



写真-23 倍率大の場合 x3K
(WNA, 45%, -30°C, 36cyc)

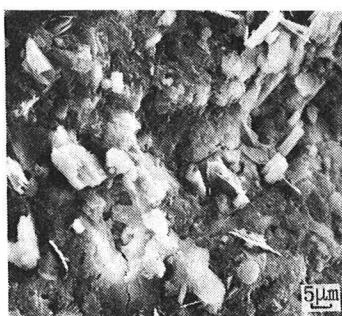


写真-24 倍率小の場合 x1K
(WNA, 45%, -30°C, 36cyc)

(注) ※印はスケール破面を, △印はスケール断面を, 他は曲げ破面を示す

クの芽となる破壊源の存在は重要である。したがって硬化ペーストでは凍融の過程において、空けき因子と粒子・クラック因子との相互関係によって破壊形態が支配されていくと考えられる。すなわち初期固相率が大きく低空けき率の場合は、破壊域は粒子支配であって凍融過程の初期段階においては、粗大な粒子あるいは初期クラックが弱点であり、これが破壊源となって強さが支配され、破面は粒内破壊の比率が大きくなる。凍融回数が増加した段階では、CH・CSH等が損傷し全体として組織がち緩あるいは多孔化するため、空けき率が増大し破壊域は空けき支配となり、破面は粒界破壊の比率が大となる。一方、初期固相率が小さく高空けき率の場合では、凍融過程の初期段階から粒界破壊が支配的である。これを形態観察の面から見れば、凍融作用をうける以前の健全な硬化ペースト(写真-8)の場合は、倍率が3K倍程度でも視野上の破面形態は比較的平坦である。これに対して凍融後の試料(写真-23, 24)では、同程度の平坦度を得るには倍率を1K倍程度以下にしなければならない。このことは凍融後の組織がち緩あるいは多孔化しクラック先端が粒界の最弱箇所を選択しながら進行するため粒界破壊が支配的となり、破面のおうとつが著しくなるものと思われる。

5. む す び

凍融作用をうけた硬化セメントペーストにおける微構造変化を、組織の構成要素であるCH、CSH、未水和セメント核等の粒子・空気ほう等に着眼して、その破壊形態をスケーリング劣化に關与する表層部および強さ劣化に關する内部について述べ、スケーリング劣化機構および破壊形態に与える因子としての空けき量・粒子特性の影響についても若干の考察を行った。まとめとして以下のことが言えよう。

(1) 硬化ペーストの凍融劣化による主な破壊形態として、次の11の形態が觀察される。

CH關係：1 板状結晶の層面でのへき開 2 結晶面に直角方向での切断 3 結晶面のち緩

4 結晶の化学的溶解

CSH關係：5 粒子相互の結合部の分離 6 固溶CH溶出による多孔化 7 ち密組織のち緩

未水和核關係：8 未水和核とCSH殻の分離 9 未水和核の崩壊・ポップアウト

その他の關係：10 空気ほうを含む破壊 11 組織の多孔化

(2) 塩溶液の場合は、表層に $Mg(OH)_2$ のち密部とその直下に多孔部を形成し、この多孔部がスケール破面の中心部分をなしていると思われる。

(3) 表層部においては空気ほうも破壊源となり、特に初期固相率が小さい場合は、AE気ほうでも破壊源となる。

(4) 低空けき率で健全なうちは粒内破壊が支配的であり破面は平坦であるが、高空けき率あるいは凍融劣化が進行した場合は、粒界破壊が支配的となり破面のおうとつが著しくなる。

なお本研究に用いたセメントは日本セメントKK上磯工場より提供をうけた。またSEM・EDXの利用にあたっては、本校電子顕微鏡室の竹内 孝技官に種々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) 藤井 卓：函館工業高等専門学校紀要，No.16，pp.113～122，1982
- 2) 藤井 卓：セメント技術年報，No.36，pp.345～348，1982
- 3) Hochstetter, R. : Int. Symp, RILEM / IUPAC, No.6, F51～66, 1973
- 4) Kayyali, O.A., et al. : J. ACI, vol.77, No.4, pp.264～268, 1980
- 5) 藤井, 他：土木学会北海道支部論文報告集，No.38，pp.391～396，1982
- 6) Conjeaud, M.L. : ACI, SP- 65, pp.39～61, 1980
- 7) Gröbl, P. : Beton, Heft 2, 31 Jahrgang, s.54～58, 1981
- 8) Podvalnyi, A.M. : Matériaux et Construction, vol.9, No.51, pp.151～162, 1976
- 9) Grudemo, Å. : CBI Research, 6 : 77, 101p. 1977
- 10) Grudemo, Å. : Cement and Concrete Research, vol.9, No.1, pp.19～33, 1979
- 11) Diamond, S. : Cement and Concrete Research, vol.2, No.5, pp.617～632, 1972