

鳥取大学 正員 ○西林 新蔵
大阪セメント 正員 後藤 年芳
日開技研 正員 鄭 公煥

1. まえがき

本研究は、コンクリートの耐海水性に関する研究プロジェクトの一環として行なったものである。ここでは、普通ポルトランドセメントおよび耐海水セメントを用いたコンクリートの劣化促進試験*を200サイクルまで施した供試体中の反応生成物を粉末X線回折法により分析し、劣化との関連を検討する。

2. 実験概要

コンクリートの配合を表-1に、供試体(10×10×40cm角柱)の種類と劣化促進試験の結果をそれぞれ表-2と表-3に示す。

X線解析用の試料は、供試体端面から5cmの位置で切断し、切断部の表層および中心部を破砕し、この破砕物から粗骨材を除去し、鉄製鉢で粗粉砕した後、0.15mmフルイ通過分をさらにめう乳鉢で微粉砕したものである。測定は、理学電気社製X線回折装置を用い、封陰極Cu、電圧35kV、電流15mA、フルスケールカウンタ400C.P.S.、時特性2sec.、走査速度1°2θ/min.、チャート速度10mm/min.の条件下で行なった。

コンクリート中の生成物の同定は、まず上記測定条件で回折図を求め、ピークの存在する回折角度を読み取り、2θ-d変換表により面間隔dを決定し、回折線の強度と併せて行なった。

3. 結果と考察

1) 生成物質 図-1に代表的な回折図を示す。図に示すように、骨材のピーク(石英・長石)が強く現われているため、この角度に回折角を有する物質の同定は困難となる。このような場合には示差熱分析を併用した。これらの手法によって、供試体中の水和生成物・反応生成物としては、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、カルシウムクロロアルミネート($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)が存在することが明らかになった。しかし、海水にさらされたコンクリートの劣化の主原因の一つに数えられているエトリンガイト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)の存在は一部の供試体に認められたにすぎなかった。その他の反応生成物として、供試体表面が非常にポーラスになっていたNS60-3SでNaCl, CaCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの存在が確認された。これは、海

表-1 示方配合

セメントの種類	Max. Size (mm)	Slump (cm)	w/c (%)	s/a (%)	Air (%)	単位量 (kg/m ³)	admixture (kg or cc)
						W C S G	
普通ポルトランドセメント	20	7.5±2	40	37	5.0	145 363 661 1152	Cx Pozz.
	20	7.5±2	60	42	2.5	158 263 797 1127	0.25% No.8
耐海水セメント	20	7.5±1	40	37	1.5	196 490 589 1047	Cx —
	20	7.5±1	40	37	1.5	167 418 648 1140	1.5% CaCl ₂
	20	7.5±1	40	37	1.5	167 418 648 1140	15% Pozz.
	20	7.5±2	40	37	5.0	144 360 655 1142	Cx Pozz.
	20	7.5±2	60	42	2.5	164 272 782 1113	0.25% No.8
耐海水ポルトランドセメント	20	5.0±1	45	40	4.0	154 350 527 646	Cx Pozz.
耐海水ポルトランドセメント	20	5.0±1	60	46	4.0	163 275 592 593	0.25% No.8

表-2 供試体の種類

セメントの種類	試験体	水セメント比	骨材	混和剤	供試体記号	供試体数
						(10×20) (10×10×40)
普通ポルトランドセメント	水浸水	0.40	3φ 普通水	Poz-No.8	NS40-3W	4 (4)
			3φ 普通水	Poz-No.8	NS40-3S	4 (4)
			28φ 普通水	Poz-No.8	NS40-28S	4 (4)
		0.60	3φ 普通水	Poz-No.8	NS60-3W	4 (4)
			3φ 普通水	Poz-No.8	NS60-3S	4 (4)
			28φ 普通水	Poz-No.8	NS60-28S	4 (4)
	海水	0.40	3φ 普通水	Poz-No.8	NS40-3W	4 (4)
			3φ 普通水	Poz-No.8	NS40-3S	4 (4)
			28φ 普通水	Poz-No.8	NS40-28S	4 (4)
		0.60	3φ 普通水	Poz-No.8	NS60-3W	4 (4)
			3φ 普通水	Poz-No.8	NS60-3S	4 (4)
			28φ 普通水	Poz-No.8	NS60-28S	4 (4)
耐海水セメント	水浸水	0.40	3φ 普通水	Poz-No.8	NS40-3W	4 (4)
			3φ 普通水	Poz-No.8	NS40-3S	4 (4)
			28φ 普通水	Poz-No.8	NS40-28S	4 (4)
		0.60	3φ 普通水	Poz-No.8	NS60-3W	4 (4)
			3φ 普通水	Poz-No.8	NS60-3S	4 (4)
			28φ 普通水	Poz-No.8	NS60-28S	4 (4)
	海水	0.40	3φ 普通水	Poz-No.8	NS40-3W	4 (4)
			3φ 普通水	Poz-No.8	NS40-3S	4 (4)
			28φ 普通水	Poz-No.8	NS40-28S	4 (4)
		0.60	3φ 普通水	Poz-No.8	NS60-3W	4 (4)
			3φ 普通水	Poz-No.8	NS60-3S	4 (4)
			28φ 普通水	Poz-No.8	NS60-28S	4 (4)

表-3 劣化促進試験結果

供試体種類	試験体	浸漬時間 (日)	W/B	供試体種類	試験体	浸漬時間 (日)	W/B		
NS40-3W	200	1.00	1.9	0.990	SS40-28S	200	0.23	28.0	1.014
	35	0.56	27.0	0.990	SS60-3W	200	0.89	3.2	0.997
	28S	0.46	21.5	0.984	35	0.66	2.7	0.995	
NS60-3W	200	0.98	4.0	0.990	28W	200	0.89	2.2	0.995
	35	0.65	24.0	0.969	28S	200	0.59	3.2	0.995
	28S	0.52	34.0	0.968	P40-3W	200	0.63	9.0	1.005
NS40-3W	200	0.63	46.0	1.001	3MS	174	0.36	19.9	0.989
	35	0.31	48.0	0.994	6MS	200	0.81	5.3	1.004
	28S	0.30	22.3	0.980	6MS	200	0.72	0.1	0.996
NS60-3W	200	0.88	10.6	0.995	Ca40-3W	200	0.60	9.2	1.006
	35	0.50	41.0	0.976	3MS	170	0.58	6.6	0.985
	28S	0.36	21.5	0.973	6MS	200	0.62	5.1	1.006
SN40-3W	200	0.63	0.5	1.005	6MS	200	0.54	2.3	0.990
	35	0.77	6.2	0.990	NS40-3W	200	0.78	2.7	1.003
	28S	0.17	37.5	1.010	3MS	200	0.61	0.7	0.991
SN60-3W	200	0.88	5.9	0.995	6MS	200	0.84	5.2	1.009
	35	0.61	1.9	0.990	6MS	200	0.67	1.4	0.998
	28W	0.87	2.9	0.998	LL	200	0.89	3.3	0.966
SS40-3W	200	0.69	3.5	1.002	3MS	200	0.82	4.3	0.975
	35	0.34	23.6	1.013	LL	200	0.91	4.1	0.959
					3MS	200	0.89	5.1	0.943

(一) 試験体番号

水中の塩素やその他のイオンがコンクリート中に浸入し残存したものと考えられる。さらに、 $2\theta=8.7^\circ$ と 10.5° に回折角を有する物質が存在したが、物質名の同定はできなかった。

2) コンクリート中の生成物と劣化との関係

図-2, 3は、縦軸にX線回折解析によるピーク強度(ピークの高さ(mm))を採っている。このピーク高さは、一般に生成物の量と比例すると考えられている。図より、カルシウムクロロアルミネートは、水道水浸漬よりも海水浸漬の供試体によく存在し、さらに比較的劣化の進んだ供試体によく現われている。この場合、試料の表層部と中心部におけるピーク高さの差は小さく、海水中の塩素イオンが深部まで侵入していることを示している。また、カルシウムクロロアルミネートのピーク高さと相対動弾性係数の低下との間には相関性のあることが認められる(図-4)。右こうは、相対動弾性係数の小さな試料で大きなピーク値を示し、この傾向は、耐海水セメントの表層部で顕著である。水酸化カルシウムは、普通セメントに多く、特に軽量コンクリートに多いが、耐海水セメントにはほとんど認められない。普通セメントの場合、表層部で水酸化カルシウムの量が少ないものは一般に劣化が大きいといえる。炭酸カルシウムは、全ての供試体に見られるが、表層部においては、水道水浸漬の方が海水浸漬よりも大きなピークを示す。これは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が他の物質と反応する場合、海水浸漬では海水中の塩・イオン類との反応、すなわち硫酸塩や塩素イオンとの反応($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2)と炭酸ガスとの反応(CaCO_3)が並行して進むことが予想され、従って炭酸カルシウムの生成量は水道水浸漬の方が多くなったと考えられる。

3) エトリンガイト エトリンガイトのピークがほとんど現われなかった理由として、1) 80°C の炉乾燥と浸漬の繰返しのため次第にエトリンガイトが非結晶化したこと、2) 初期の水和によって生成したエトリンガイトが促進処理を繰返す過程で他の物質に変化したことが考えられる。一方、長期浸漬試験* 供試体でエトリンガイトの存在が認められたのは、海水浸漬を施した比較的健全な普通コンクリートの供試体で、耐海水セメントでは認められなかった。

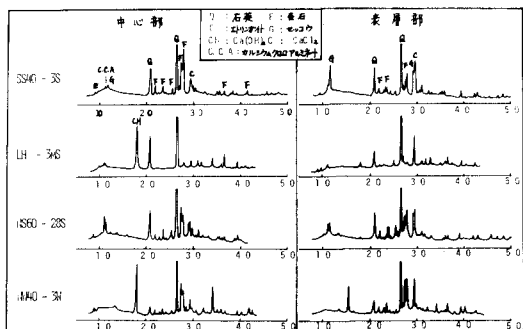


図-1 X線回折図

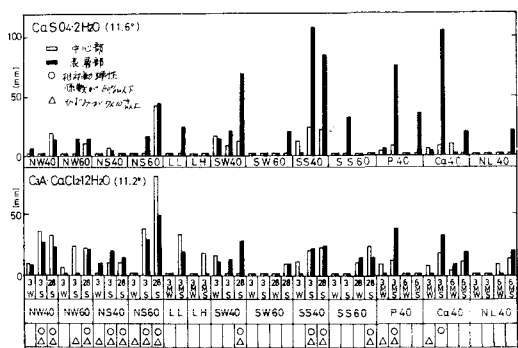


図-2 供試体の種類と生成物

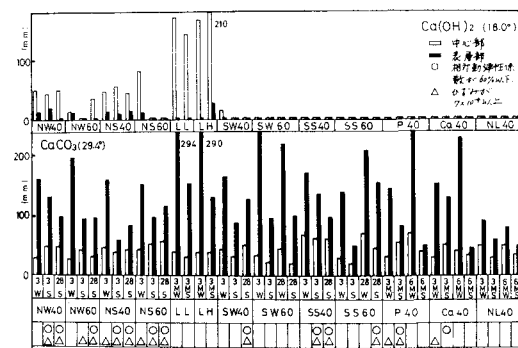


図-3 供試体の種類と生成物

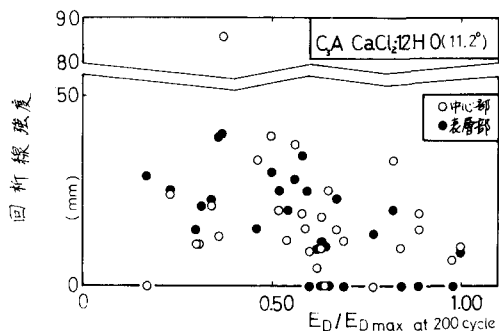


図-4 相対動弾性係数と回折強度

* 西村ら: コンクリートの耐海水性に関する研究, 土木学会第30, 31, 32回年次概要集, 才5部