塩分を含んだペースト試験体の熱と中性化の影響に関する調査

(株)シー･アール･エス　正会員　○関口　陽
(財)電力中央研究所　正会員　廣永　道彦
(財)電力中央研究所　正会員　松村　卓郎
(財)電力中央研究所　正会員　白井　孝治

1.はじめに

既往の知見では、高温環境下でセメント水和物が熱影響で変質する[1)]ことが示されている。そのため、筆者らは、高温環境下での中性化によるセメント水和物がどのように変質するのかをX線回折分析等によって調査してきた[2)]。その結果、セメント鉱物が変質することが確認され、中性化の進行に大きな影響を与えることがわかった。鉄筋コンクリート構造物が中性化と塩害の複合劣化に曝されるような環境下では、中性化に伴って塩分の移動や濃縮を生じ、未中性化領域においても鋼材腐食に大きな影響を与えることが既往の知見[3)]でも報告されている。しかし、鉄筋コンクリート構造物が高温下に曝された場合の中性化と塩害の複合劣化の影響をセメント水和物の変質、および塩分の移動や濃縮の観点で検討している研究はほとんど行われていない。そのために、高温環境下において中性化と塩害の複合劣化がセメント鉱物および塩分の移動や濃縮にどのような影響を及ぼすかを調査するためにX線回折測定、X線マイクロアナライザー等の化学分析を行った。

2.実験概要

2.1 配合及び試験体制作

試験体の示方配合を表 1 に示す。セメントは、太平洋セメント製の普通ポルトランドセメントを使用し、骨材等の影響を受けないように、分析対象とする試験体はペーストとし、NaCl を 12kg/m³ 練り混ぜ水に混入した。練り混ぜ方法は、練り混ぜ後 30℃恒温槽内で 2 時間置き、さらに練り返しを行い、以後 30 分間隔で練り返し、ブリージングがなくなるのを確認してから打設した。試験体は打設後 1 日置いて脱型し、分析に供した試験体は 8 週間水中養生した。

表 1. 示方配合

	W/C (%)	単位量(kg/m³)	
		セメント	水
ペースト	50.0	1226	613

2.2 試験項目および分析項目

熱と中性化の影響を受けた塩分を含むペースト試験体のセメント水和物を調査するために、X線回折分析（以下「XRD」と記す）、示差熱分析（以下「TG/DTA」と記す）、X 線マイクロアナライザー(以下「EPMA」と記す)の分析を用いて調査した。

表 2.試験項目および分析項目

No	試 験 項 目	分析項目
1	初期試料（水中養生 8 週）	XRD TG/DTA EPMA
2	熱(65℃,湿度 30%)試験期間 8 週	XRD TG/DTA EPMA
3	熱＋中性化(65℃,湿度 30%,CO_2 濃度 15%) 試験期間 8 週	XRD TG/DTA EPMA

3.試験結果および考察

表 3.に熱と中性化の影響を受けた塩分を含むペースト試験体の分析結果を示す。

3.1 塩分を含むペースト試験体の初期試料の分析結果

初期試料の分析結果から水酸化カルシウム（以下「$Ca(OH)_2$」と記す）、炭酸カルシウム(以下「$CaCO_3$」と記す)（Calcite）、C-S-H ゲル、エトリンガイト、フリーデル氏塩、未水和クリンカー鉱物が確認された。示差熱分析の結果から少量の炭酸カルシウムが確認された。これは、練り混ぜ時に空気中に含まれる CO_2 との反応によって生

キーワード：セメント、熱、中性化、塩害、複合劣化、フリーデル氏塩
連絡先：千葉県我孫子市柴崎台 2-11-23 川村第 3 ビル　TEL0471(83)5711　FAX0471(83)5691

成したと思われる。EPMA の測定結果からもわかるように均一に塩分が練りこまれていることも確認できた。

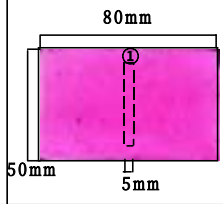
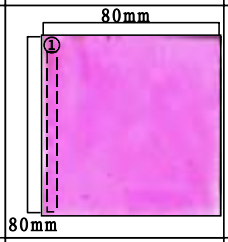
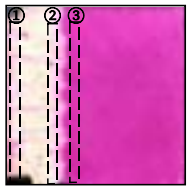
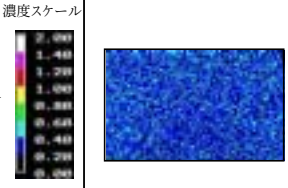
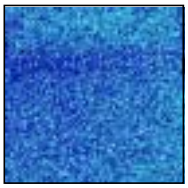
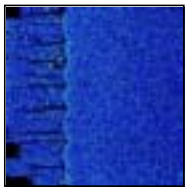
3.2 熱の影響を受けた塩分を含んだペースト試験体の分析結果

XRD、TG/DTA の定量結果からもわかるように若干中性化していることがわかる。これは、試験期間中に空気中にある CO_2 との反応によって生成したと考えられる。さらにエトリンガイトが確認できなくなった。この原因は、熱の影響によって脱水し、結晶構造が変化して X 線で確認できなくなったものと考えた。XRD の測定結果からフリーデル氏塩が確認され、温度 65℃では変化は見られず、熱に対しては安定であることが確認された。EPMA の測定結果から、初期試料と比較して変化は見られなかった。

3.3 熱と中性化の影響を受けた塩分を含んだペースト試験体の分析結果

分析場所①、②（表 3 参照）の XRD、TG/DTA 分析結果はほぼ同様の結果となった。XRD の分析結果から熱の影響によって通常の中性化反応と異なり、C-S-H ゲルのカルシウムと反応した Aragonite、Vaterite の生成が確認された。さらに XRD の分析結果からフリーデル氏塩が確認できなくなった。これは中性化の影響によって、フリーデル氏塩の固定化塩分が解離したためと考えた。分析場所③の分析結果からは、フリーデル氏塩が確認され未中性化領域では、フリーデル氏塩が解離しないことがわかった。この結果を踏まえると、EPMA の測定結果から中性化領域では、フリーデル氏塩の固定化塩分が中性化によって解離し、さらに中性化境界部の未中性化側に塩素イオンが移動し濃縮したと考えられる。

表 3 熱と中性化の影響を受けた塩分を含むペースト試験体の分析結果

	初期試料	熱(試験期間8週)	熱＋中性化(試験期間8週)		
フェノールフタレイン塗布後 劣化方向					「－－－」分析場所
濃度スケール EPMA (Cl)					
分析場所	①	①	①	②	③
XRD TG/DTA ※{}…TG/DTA定量結果(酸化物換算)	Ca(OH)2 {24.83}※ $CaCO_3$(Calcite) {3.27}※ C-S-Hゲル エトリンガイト フリーデル氏塩 未水和クリンカー鉱物	$Ca(OH)_2$ {21.44}※ $CaCO_3$(Calcite) {12.37}※ (Aragonite) C-S-Hゲル フリーデル氏塩 未水和クリンカー鉱物	$Ca(OH)_2$ {0.00}※ $CaCO_3$(Calcite) {81.10}※ (Aragonite) (Vaterite) C-S-Hゲル 未水和クリンカー鉱物	$Ca(OH)_2$ {0.00}※ $CaCO_3$(Calcite) {73.78}※ (Aragonite) (Vaterite) C-S-Hゲル 未水和クリンカー鉱物	$Ca(OH)_2$ {13.98}※ $CaCO_3$(Calcite) {33.61}※ (Aragonite) (Vaterite) C-S-Hゲル フリーデル氏塩 未水和クリンカー鉱物

4.まとめ

1)中性化領域におけるフリーデル氏塩の固定化塩分の解離

2)中性化境界部のさらに内部（未中性化領域）への塩分の濃縮

3)C-S-H ゲルと炭酸ガスの反応による結晶構造の異なる炭酸カルシウムの生成

以上のことからフリーデル氏塩の解離現象のメカニズムを把握することは、その曝される環境条件によって鉄筋コンクリート構造物のかぶり厚さを設計する上で必要不可欠であり、今後も検討する必要があることがわかった。

<参考文献>1)A.Atkinson and J.A.Hearne,” The Hydrothermal Chemistry of Portland Cement and its Relevance to Radioactive Waste Disposal”, UK Nirex Ltd.Report,NSS/R187(1989) 2)関口,広永他:高温環境度下における中性化によるセメント鉱物の調査 土木学会第 56 回年次講演会集 3)小林,白木他:炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物, 硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮 コンクリート工学論文集 1990 年

<謝辞>分析をするにあたり、太平洋コンサルタント芳賀氏、柴田氏の協力を頂いた。この場を借りて深く感謝いたします。