

## 高温環境下での塩害・中性化の複合劣化における塩素イオンの濃縮現象に関する調査

(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<sup>1)</sup>ことが示されている。そのため、筆者らは、鉄筋コンクリート構造物が高温環境下に曝された場合で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素イオンの移動や濃縮の観点で検討してきた。<sup>2)</sup>

このような、塩害と中性化の複合劣化作用は、鉄筋コンクリート構造物が曝される環境によって、塩害・中性化が作用する時期が異なることが考えられる。このことから、塩害・中性化が作用する時期が異なった場合、塩素イオンの濃縮現象にどのような影響を及ぼすのか調査する必要がある。しかし、既往の研究では、このような観点での塩素イオンの濃縮およびセメント水和物の変質について検討されている研究は、ほとんど行われていない。

そのため、高温環境下での塩害・中性化の劣化作用が生じる時期によって、セメント水和物および塩素イオンの濃縮現象にどのような影響を及ぼすのか調査するために、X線マイクロアナライザー、粉末X線回折の化学分析を行った。

## 2.実験概要

## 2.1 配合及び試験体製作

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4週間水中養生した。

表 1.示方配合

	W/C (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )	
		セメント	水
ペースト	40.0	1397	558

## 2.2 試験項目および分析項目

試験条件を図1に示す。試験期間終了後、試験体は、真空乾燥後、X線マイクロアナライザー（以下「EPMA」と記す）により、試験体断面の元素組成を分析し、粉末X線回折分析（以下「XRD」と記す）による結晶相の同定をした。

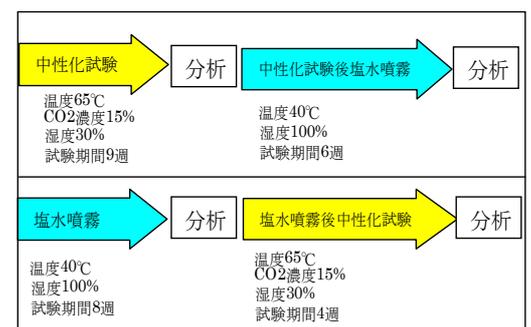


図 1.試験条件

## 3.試験結果および考察

各試験の分析結果一覧を図2に示す。

初期試料の分析結果（分析部位①）から、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム（Calcite）、C-S-H ゲル、エトリンライト、モノサルフェート炭酸塩型、未水和クリンカー鉱物が確認された。

塩水噴霧を行った試験体のEPMA分析結果から、表面から塩素イオンが浸透していることが確認できた。また、XRDの分析結果からは、塩素イオンの固定化によるフリーデル氏塩の生成が確認できた。

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 TEL04(7183)5711 FAX04(7183)5691

塩水噴霧後中性化試験を行った試験体では、分析部位①の XRD 分析結果から、熱と中性化の影響によって、通常の中性化反応と異なり、C-S-H ゲルのカルシウムと CO<sub>2</sub> が反応した結晶形態の異なる炭酸カルシウム (Aragonite、Vaterite) が確認された。分析部位①、②の XRD 分析結果からは、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することで、結晶構造が変化して XRD で確認できなくなったものと考えた。また、フリーデル氏塩は、確認されなかった。このことから、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。さらに、EPMA の分析結果から、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、中性化境界部の未中性化側に塩素イオンが移動することで、濃縮したと考えられた。

中性化試験を行った試験体の XRD 分析結果(分析部位①)では、結晶形態の異なる炭酸カルシウム (Aragonite、Vaterite) が確認された。また、エトリンガイトが確認できなくなった。

中性化試験後塩水噴霧を行った試験体では、EPMA の分析結果から、塩素イオンの浸透は、表面部近傍で濃縮している。分析部位①の XRD 分析結果では、結晶相の異なる炭酸カルシウム (Aragonite、Vaterite) の生成が確認された。中性化領域において、フリーデル氏塩の生成は確認されなかった。また、中性化境界部の未中性化側への塩素イオンの移動および濃縮現象を確認することはできなかった。

	初期試料	塩水噴霧	塩水噴霧後中性化試験	中性化試験	中性化試験後塩水噴霧
フェノール フタレイン 塗布後写真					
EPMA分析 (Cl)					
XRD分析 分析部位①	Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> (Calcite) C-S-Hゲル モノサルフェート炭酸塩型 エトリンガイト 未水和クリンカー鉱物	Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> (Calcite) C-S-Hゲル エトリンガイト 未水和クリンカー鉱物 フリーデル氏塩	Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> (Calcite) (Aragonite) (Vaterite) C-S-Hゲル 未水和クリンカー鉱物 モノサルフェート炭酸塩型	Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> (Calcite) (Aragonite) (Vaterite) C-S-Hゲル モノサルフェート炭酸塩型 未水和クリンカー鉱物	Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> (Calcite) (Aragonite) (Vaterite) C-S-Hゲル モノサルフェート炭酸塩型 未水和クリンカー鉱物
XRD分析 分析部位②		Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> (Calcite) C-S-Hゲル エトリンガイト モノサルフェート炭酸塩型 未水和クリンカー鉱物	Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> (Calcite) (Vaterite) C-S-Hゲル モノサルフェート モノサルフェート炭酸塩型 未水和クリンカー鉱物		Ca(OH) <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> (Calcite) C-S-Hゲル モノサルフェート モノサルフェート炭酸塩型 未水和クリンカー鉱物 カトサイト

図 2.分析結果一覧

4.まとめ

塩害・中性化が作用する時期が異なることで、塩素イオンの移動や濃縮現象が変化することがわかった。このことから、鉄筋コンクリート構造物が曝される環境条件を精度良く把握することが、塩害・中性化の複合劣化メカニズムを評価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。

本研究は、経済産業省の受託研究の一環として行ったものである。

<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: 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 土木学会第 57 回年次講演会集

<謝辞>分析をする際に、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。