

海水によるセメントペーストの固相の変質

東京理科大学 学生会員 ○大村 志織
 東京理科大学 学生会員 直町 聡子
 東京理科大学 正会員 加藤 佳孝

1. はじめに

塩害は、コンクリート中に侵入した塩化物イオン (Cl^-) が、コンクリート中の鉄筋腐食を進行させ、最終的に構造物の耐力低下を招く現象であり、海岸沿いで塩害による劣化事例が報告されている。海水中には Cl^- の他にも硫酸イオン (SO_4^{2-})、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) が存在し、セメント硬化体中のセメント水和物と反応すると報告されている¹⁾。海水による硬化体の劣化は表面から生じ、この表面の固相の変質が、奥層へのイオンの浸透等に影響すると考えられる。そこで、海水によるセメント硬化体表層の固相変質を実験的に把握することを目的とした。

2. 実験概要

(1) 供試体

φ50×100mm, W/C50%のセメントペーストを 91 日間水中養生し、養生後、厚さ 3mm に切断し浸せき用試料 (φ50×3mm) とした。

(2) 塩水浸せき

試料を各溶液に 170 日間浸せきした。溶液は、NaCl と人工海水の 2 種類とし、浸せき溶液濃度は $\text{Cl}^- = 1.0, 1.95, 3.72 \text{ wt\%}$ の 3 水準とし、人工海水中の各イオンの構成割合を維持しつつ各 Cl^- 濃度となるようにした。試料と溶液の質量比は 1:4 および 1:10 とした。

(3) 測定項目

XRD/Rietveld 法により物質を定量した。測定試料は、24 時間以上 40℃で乾燥後、75μm の篩を全通させた。さらに、非晶質量を測定するためにコランダムを試料質量に対し内割りで 10%添加し、測定用試料とした。

3. 実験結果および考察

固液比 1:10 の人工海水 $\text{Cl}^- = 1.95\%$ に浸せきした供試体にのみひび割れが発生し、海水中の多種イオンの影響で、ひび割れ等の劣化が生じたと考えられる。そこ

で、表面性状に顕著に差が生じていた固液比 1:10 の結果を用いて多種イオンの影響を考察する。図-1、図-2 に XRD/Rietveld 法による各水和物の定量結果を示す。図-1 より、NaCl では浸せき溶液の Cl^- 濃度の増加に伴い、Portlandite(CH)が最小、Calcite が最大であり、中性化していると考えられる。また、Friedel 氏塩(F)量も CH と同様に減少しており、中性化により F の分解が生じたと考えられる²⁾。図-2 より、人工海水では他の Cl^- 濃度

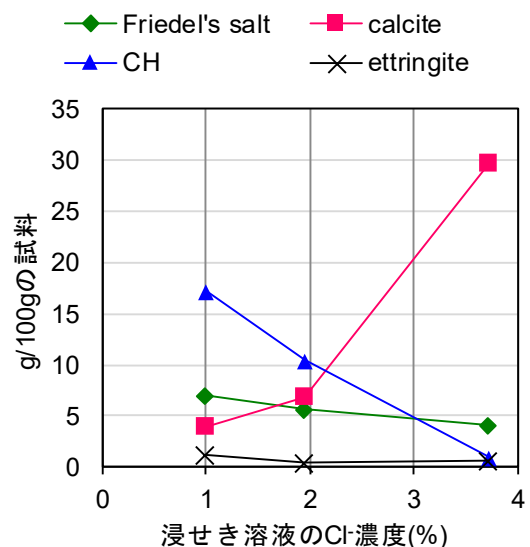


図-1 NaCl(1:10)の水和物定量結果

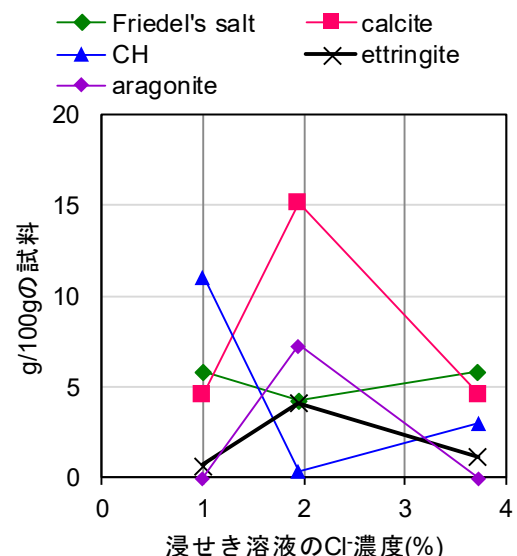


図-2 人工海水(1:10)の水和物定量結果

キーワード 塩害, 固相, 変質, Ettringite, Aragonite

連絡先: 〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641 TEL 04-7124-1501 E-mail 7614019@ed.tus.ac.jp

と比較し $\text{Cl}^- = 1.95\%$ で Portlandite(CH)が最小, Calcite が最大であり, NaCl と比較しても変化量は大きい. また中性化の影響による F の減少も確認できた. しかし, NaCl と異なり CaCO_3 の結晶多形である Aragonite の生成が確認された. 人工海水に浸せきした硬化体表面は, Mg^{2+} が存在する環境で生成する Aragonite の生成³⁾による中性化によって F が分解した後, SO_4^{2-} の侵入により Ett が生成⁴⁾され膨張することで, ひび割れ等の劣化を促進したと考えられる. 人工海水の表面で劣化が生じたメカニズムは, 1)溶液中に CO_2 が溶解, 2)炭酸イオンが CH と反応し Calcite や Aragonite が生成, 3)中性化が進行し硬化体中の pH が低下, 4)F が解離し Ett が生成, 5)Ett の生成による膨張がひび割れを導くと考えられる.

次に, 浸せき溶液の体積が固相の変質に及ぼす影響について人工海水の固液比 1:4, 1:10 を比較する. 図-3 に XRD/Rietveld 法による人工海水の固液比 1:4 の各水和物量の定量結果を示す. 図-2, 図-3 より, 浸せき溶液の $\text{Cl}^- = 1.95\%$ の結果に着目すると, 固液比 1:10 では, 1:4 と比較して Ett の量が多いが, 他の水和物量には特に目立つ差異はなかった. 以上より, 固液比 1:10 に浸せきした供試体で生じていたひび割れは, Ett によって生じた可能性が高い. 固液比の違いは, 硬化体と反応しうる場に存在するイオン量と溶液量である. イオン量を考えると 1:10 の方が存在するイオン量は 1:4 より多く, Ett 生成に影響する SO_4^{2-} 量が多い. しかし, 両固液比で最大濃度である $\text{Cl}^- 3.72\%$ で Ett の増加が確認できず, イオン量に加え溶液量も影響することが考えられる. 試料と溶液の質量比が, 固相の変質に影響を及ぼすことが示唆された.

NaCl 溶液と異なり人工海水は $\text{Cl}^- = 1.95\%$ で特異的な結果を得た. 人工海水の $\text{Cl}^- = 3.72\%$ には, 浸せき溶液の表面に膜を形成するように CaCO_3 が析出していた. このことから, $\text{Cl}^- 3.72\%$ では, 大気中の CO_2 と反応し CaCO_3 を生成しやすく, CaCO_3 の膜が大気中の CO_2 の浸せき溶液への侵入を防いだことにより, 浸せき溶液の pH が上昇し, 液相と固相の反応が進行しなかったと考えられる.

4. まとめ

本研究で得られた知見は次の通りである.

- (1) 海水中的多種イオンによる固相の変質を確認した.
- (2) 海水中的マグネシウムイオンや硫酸イオンの存在

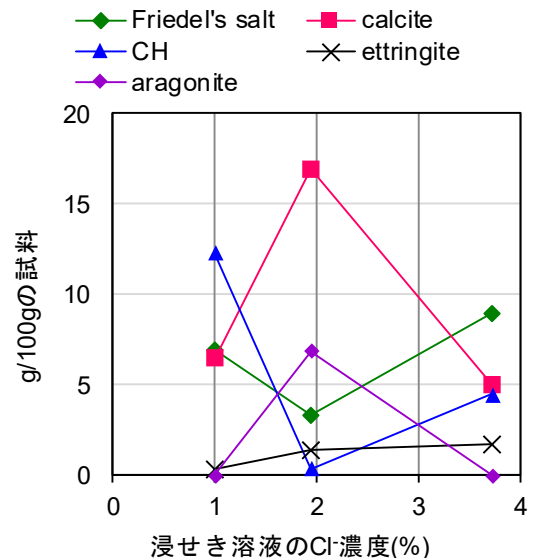


図-3 人工海水(1:4)の水和物定量結果

により, Aragonite の生成や Ettringite の増加が生じ, Ettringite の膨張圧で劣化が促進すると考えられる.

- (3) 人工海水に浸せきした供試体の塩化物イオン濃度 1.95%に着目すると, 試料に対する溶液質量の大きい方が Ettringite が増加した.

謝辞

本研究の一部は, SIP インフラ維持管理・更新・マネジメント技術の「港湾構造物のライフサイクルマネジメントの高度化のための点検診断および性能評価に関する技術開発」助成を受けたものである.

参考文献

- 1) 山路徹, 審良善和, 濱田秀則, 山田一夫: 海洋環境におけるコンクリートの劣化性状および劣化指標に関する研究, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.1, pp.21-37, 2010.2
- 2) 小林一輔, 白木亮司, 河合研至: 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, 第1巻第2号, pp.69-82, 1990.7
- 3) 山崎香奈, 吉野徹, 角野浩史, 鍵裕之: Mg^{2+} 存在下で析出する CaCO_3 の結晶多形に及ぼすアスパラギン酸の影響, 2011 年度日本地球科学会第 58 回年会講演要旨集, 2011
- 4) 吉田夏樹, 中山健一: MgSO_4 および Na_2SO_4 溶液に浸漬させた各種モルタルの劣化現象, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.709-714, 2015