

V-7 海水の作用を受けるコンクリート表層部の性状変化

北見工業大学	学生会員	斉藤 爾
北見工業大学	フェロー	鮎田 耕一
北見工業大学	正会員	桜井 宏
北見工業大学	正会員	猪狩 平三郎
島田建設(株)	正会員	木村 伸之

1. はじめに

寒冷地で海水の作用を受けるコンクリートの劣化性状は表面剥離がほとんどである。この表面剥離を防止するためにその劣化メカニズムを究明しようと数多くの研究がなされてきたが、解明されていない点も少なくない。

既往の研究¹⁾などによれば海水に含まれるコンクリートに対する浸食性物質は、塩化物と硫酸塩であるとされ、両者の浸食機構は異なっていることが明らかにされている。特に、塩化物イオンは硫酸イオンよりもセメントペースト中で拡散しやすく、セメント水和物を水溶性の物質に変え、セメントペーストの組織を多孔化するとされている。

本研究ではこのセメントペーストの組織の多孔化など海水の作用するコンクリート表層部の性状変化を明らかにすることを目的として、示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry、以下DSC)を行い熱的挙動の面から凍結・融解温度及び凍結可能水量の変化について検討した。また、水銀圧入式ポロシメーターによる細孔構造や質量の変化についても検討した。

2. 試験方法

2.1 供試体

供試体はモルタルを用いた。DSC用に $\phi 0.5 \times 1 \text{cm}$ の円柱、細孔構造試験用及び質量測定用に $4 \times 4 \times 16 \text{cm}$ の角柱を用い、セメントは普通ポルトランドセメント(比重3.16、比表面積 $2500 \text{cm}^2/\text{g}$)、細骨材は豊浦標準砂を使用し、モルタルの配合は表-1のようにW/C=45%・50%・55%、目標フロー値は $170 \pm 10 \text{mm}$ とした。練混ぜはモルタル練混ぜ機を使用し、すべての材料投入後3分間行った。供試体は型枠成形後約24時間まで室温約 20°C 、湿度約90%の室内で養生し、型枠を取り外した後、所定の材齢まで海水あるいは淡水に浸水した。海水、淡水ともに3日ごとに取り替え、水温はいずれも $+20^\circ\text{C}$ とした。

表-1 モルタルの配合

W/C (%)	単位量(kg)		
	セメント	水	細骨材
45	730	328	1155
50	660	330	1208
55	610	335	1235

2.2 試験概要

(1) 質量

材齢1日、3日、7日、14日、28日、56日、91日に供試体を水中から取り出し、表面を布で拭き表面乾燥飽水状態として測定した。

(2) 細孔構造

材齢14日、28日、91日に角柱供試体を $2.5 \sim 5 \text{mm}$ の大きさに粉砕し、アセトン中で洗浄後D-Dryにより水和を停止させ、水銀圧入式ポロシメータにより測定した。

(3)DSC

DSCとは、試料と基準物質を熱的に切り離し、別々にエネルギー入力を与えることにより、両者の温度を等しく保つために必要なエネルギー入力差を測る方法をいう。DSCは、試料と基準物質との比熱の差を測定することから、試料内の熱伝導を考慮しなくてよいため、熱量のより正確な定量ができる²⁾とされている。

本研究では、冷却用の液体窒素を測定用容器の周辺に注入した後、昇温速度2.0℃/minで10℃まで温度を上げ30分間保持した後、降温速度0.5℃/minで-30℃まで温度を下げ150分間保持し、次に昇温速度0.1℃/minで再び10℃まで温度を上げ60分間保持する温度制御プログラムとした。温度制御プログラムを表-2、図-1に示す。基準物質は測定範囲で熱的特性が変化しないα-アルミナを用いた。

図-2にDSC曲線モデルを示す。モルタル中の水分の凍結による発熱ピークの基線の延長線とピークからの延長線の交点から凍結温度(図-2、④)、融解時に測定される吸熱ピークから同様に融解温度(図-2、⑤)を求めた。また、本研究では、吸熱ピーク面積(図-2、③)から求めた吸熱量(μV*sec/mg)を凍結可能水量として扱った。なお、本実験では同一条件の供試体からDSCを2回行い、結果はその平均値を用いた。

表-2 温度制御プログラム

図-1の 番号	昇温・降温速度 (℃/min)	保持温度 (℃)	保持時間 (min)
①	2.0	10	30
②	0.5	-30	150
③	0.1	10	60

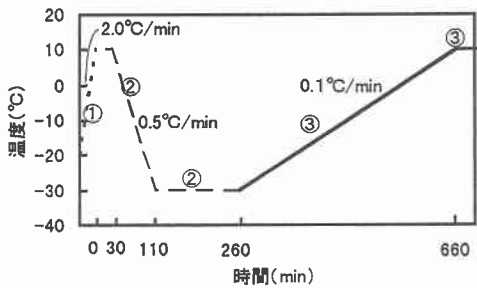


図-1 温度制御

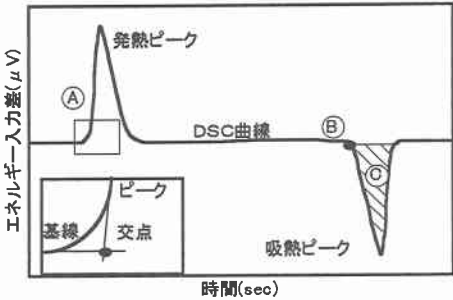


図-2 DSC曲線モデル

3. 実験結果及び考察

3.1 質量

図-3に海水と淡水に浸したW/C=45・50・55%の供試体の質量変化百分率を示す。海水のほうが淡水に比べて多く吸水している。この結果から海水が淡水に比べセメントペースト中により多く浸透することが海水の作用を受けるコンクリートの凍害を促進させる要因の一つになっていると考えられる。

3.2 細孔構造

図-4・図-5に海水と淡水に浸したW/C=55%の供試体の細孔構造を示す。海水、淡水ともに材齢が進むにつれて水和が進行して細孔構造が緻密になっていることがわかる。

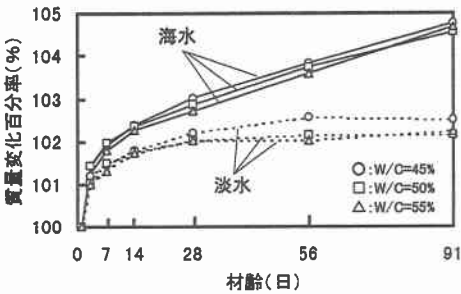


図-3 質量変化

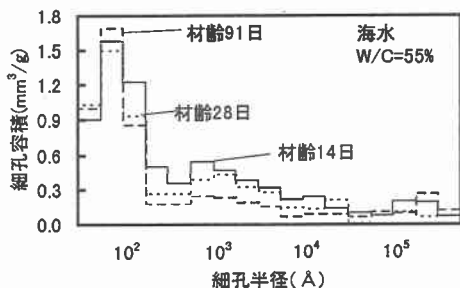


図-4 海水に浸した供試体の細孔構造

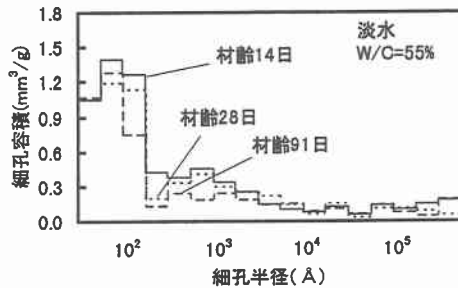


図-5 淡水に浸した供試体の細孔構造

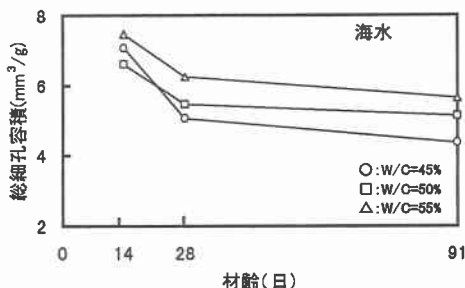


図-6 海水に浸した供試体の総細孔容積

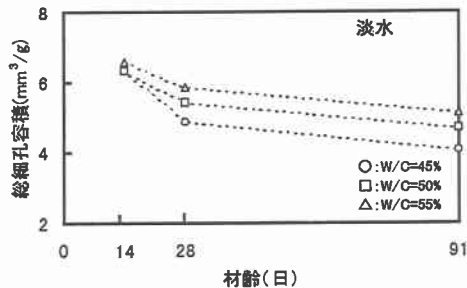


図-7 淡水に浸した供試体の総細孔容積

3.3 総細孔容積

図-6、図-7に海水と淡水に浸した $W/C=45 \cdot 50 \cdot 55\%$ の供試体の総細孔容積の材齢による違いを示す。海水、淡水ともに3.2と同様に材齢が進むにつれて水和が進行して総細孔容積は減っている。また、水セメント比が大きいほうが、総細孔容積は多い。図-8に各水セメント比ごとに海水と淡水に浸した供試体の総細孔容積を比較した。海水のほうが淡水に比べ総細孔容積が多くなる傾向にある。

3.4 DSC曲線

図-9に海水と淡水に浸した供試体のDSC曲線例を示す。発熱カーブは、海水、淡水ともにシャープで、不連続で急激な立ち上がりのカーブであり、ピークの基線からのエネルギー入力差が吸熱ピークの基線からのエネルギー入力差に比べて大きい。つまり、セメントペースト中の水分は降温過程でかなり低温になった後に急激に氷晶を形成していると思われる、セメントペースト中の水分はきわめて過冷却を起こしやすい状態にあることがわかる。一方、吸熱ピークは海水、淡水ともにブロードに現れており、発熱カーブのような不連続な立ち上がり（過冷却現象）はみられない。この結果、降温過程のセメントペースト中の水分は過冷却状態にあり、凍結温度の上限値は融解温度にほぼ等しい⁸⁾と考えられる。

また、昇温過程の吸熱カーブは、淡水に比べて海水ではブロードに現れている。この理由としてセメント

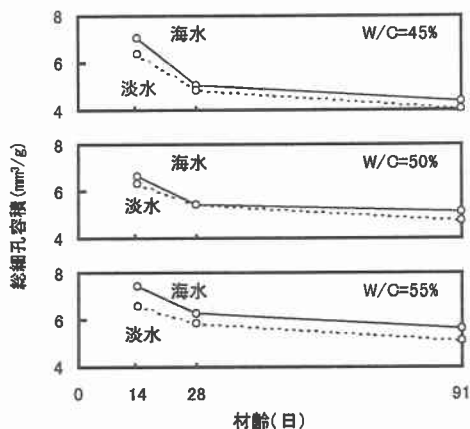


図-8 水セメント比別の総細孔容積

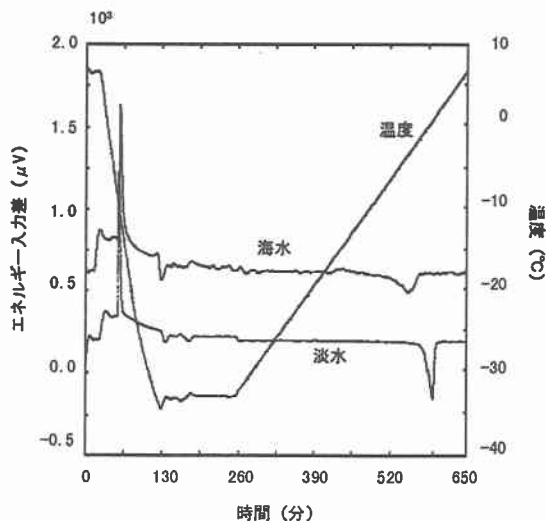


図-9 海水と淡水に浸した供試体のDSC曲線

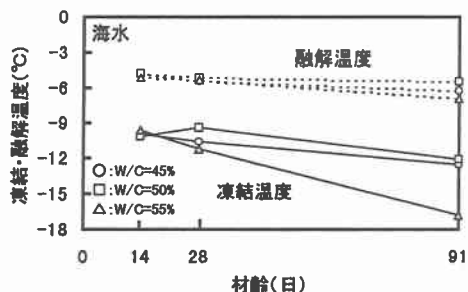


図-10 海水に浸した供試体の凍結・融解温度

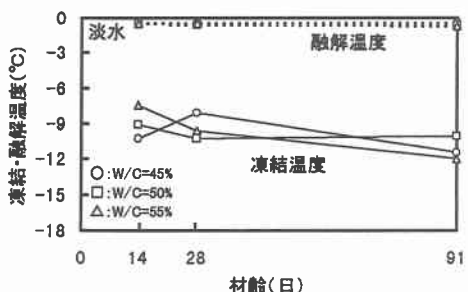


図-11 淡水に浸した供試体の凍結・融解温度

表-3 凍結温度と融解温度

水セメント比 材齢	凍結温度 (°C)						融解温度 (°C)					
	海水			淡水			海水			淡水		
	45	50	55	45	50	55	45	50	55	45	50	55
14日	-9.9	-10.2	-9.6	-10.2	-9.1	-7.5	-4.8	-4.8	-5.2	-0.4	-0.5	-0.5
28日	-10.6	-9.4	-11.3	-8.1	-10.3	-9.6	-5.5	-5.2	-5.4	-0.4	-0.6	-0.5
91日	-12.6	-12.1	-16.8	-11.2	-10.1	-12.0	-6.3	-5.5	-7.0	-0.5	-0.7	-0.8
平均	-11.4			-9.8			-5.5			-0.5		

ペースト中の細孔径及び海水の作用による個々の細孔中の塩分濃度の違いによる融解温度のばらつきが考えられる。凍結融解の劣化は、降温過程における水圧と同様に、昇温過程における細孔中の水圧が重要な因子であり⁴⁾、この現象は昇温過程の水圧に何らかの影響を及ぼしていると思われる。

3.5 凍結温度と融解温度

海水と淡水に浸したW/C=45・50・55%の供試体の3.4で求めた方法による凍結・融解温度を表-3、図-10、図-11に示す。融解温度は海水、淡水とも水セメント比や材齢による差はほとんどない。一方、凍結温度はややばらつきがみられる。この凍結温度のばらつきは降温過程で凍結可能水量を含む細孔が個々に過冷却を起こす⁴⁾ためと考えられる。全体的傾向としては、凍結・融解温度は材齢が進むにつれて降下しており、これは図-4・図-5に示す細孔径の減少による融点降下の影響だと思われる。表-3から、凍結温度と融解温度の差は海水が約6℃、淡水が約9℃であり、過冷却は海水に比べて淡水のほうがおこりやすい。これは淡水と海水の水の純度の違い、つまり淡水中の浮遊粒子の少なさによる氷晶の生成の確率の減少⁵⁾が影響していると考え

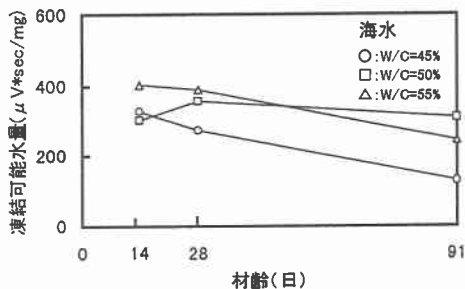


図-12 海水に浸した供試体の凍結可能水量

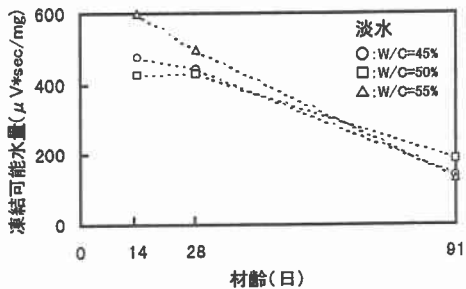


図-13 淡水に浸した供試体の凍結可能水量

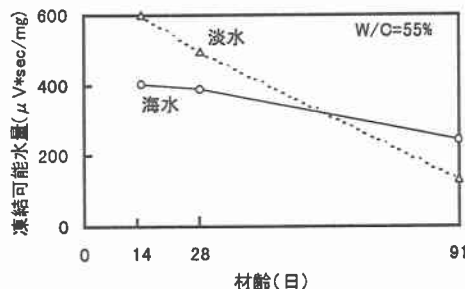


図-14 海水と淡水に浸した供試体の凍結可能水量

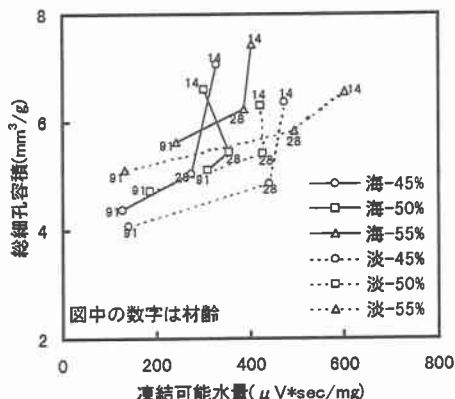


図-15 凍結可能水量と総細孔容積

3.6 凍結可能水量

図-12、図-13に海水と淡水に浸した $W/C=45 \cdot 50 \cdot 55\%$ の供試体の3.4で求めた方法による凍結可能水量の変化を示す。海水、淡水ともに材齢が進むにつれて凍結可能水量は減少する傾向にある。図-14に海水と淡水の比較を示す。値は $W/C=55\%$ の供試体である。グラフの傾きからもわかるように淡水に浸した供試体に比べ海水に浸した供試体は凍結可能水量の減少の割合が少なく、材齢91日では淡水に浸した供試体に比べて海水に浸した供試体のほうが凍結可能水量が多くなっている。 $W/C=45 \cdot 50\%$ の供試体も同じ傾向を示した。これは、海水の作用で供試体表面が徐々に多孔化したためと思われる。この結果、海水に浸した供試体は、淡水に浸した供試体に対し長期材齢における凍結可能水量が増加すると考えられる。この凍結可能水量の増加が、海水の作用を受けるコンクリートの凍害を促進していると思われる。

図-15に総細孔容積と凍結可能水量の関係を示す。材齢とともに総細孔容積、凍結可能水量ともに減じており、総細孔容積の変化が凍結可能水量に影響することがわかる。図-16に凍結温度と凍結可能水量の関係を示す。凍結温度と凍結可能水量に相関が認められ、凍結温度が高いほど凍結可能水量が多くなっている。これ

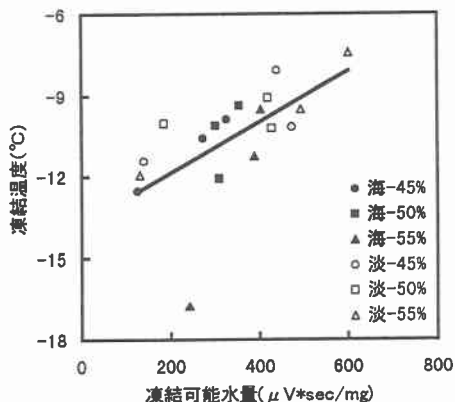


図-16 凍結可能水量と凍結温度

は空隙が大きいほど凍結温度が高くなる⁶⁾ことが要因の一つであると思われる。

4. まとめ

海水の作用するコンクリート表層部の性状変化について検討した結果、本研究の範囲で、以下のことが明らかになった。

- (1)海水がセメントペースト中により多く浸透することが海水の作用するコンクリートの表面剥離を促進させる要因の一つになっている。
- (2)凍結可能水量は淡水に浸した供試体に比べ海水に浸した供試体は材齢の進行に伴う減少の割合が少ない。このため長期材齢では淡水に浸した供試体に比べ海水に浸した供試体の凍結可能水量の方が多くなる。このことが海水の作用を受けるコンクリートの凍害を促進していると思われる。
- (3)総細孔容積の変化が凍結可能水量に影響する。

《参考文献》

- 1)セメント・コンクリート中の水の挙動、セメント・コンクリート研究会、水委員会、PP. 299～304、1993
- 2)神戸博太郎：熱分析、講談社、pp. 70～87、pp. 121～207、1975
- 3)須藤儀一、秋葉徳二、新井政和：セメント硬化体の凍結融解に関するD T A法による研究、セメント技術年報XXIX、pp. 78～81、1975
- 4)藤井卓、藤田嘉夫：低温域で温度サイクルをうける硬化セメントペーストの劣化について、セメント技術年報37、pp. 345～348、1983
- 5)N. H. FLETCHER著、前野紀一訳：氷の物理化学、共立出版、pp. 64～91、1974
- 6)藤井卓、藤田嘉夫：硬化セメントペーストの凍結水量と膨張収縮挙動に及ぼす塩化物の影響、セメント技術年報39、pp. 110～113、1985