

海水に溶存するイオン種がセメント硬化体の劣化に及ぼす影響

東北大学 学生会員 ○渡辺智也

東北大学 正会員 宮本慎太郎 皆川浩 久田真

港湾空港技術研究所 正会員 川端雄一郎

1. はじめに

深海底における資源開発に安価で高強度であるコンクリートの使用が期待されている。ここで、小林ら¹⁾は深海においてコンクリートの劣化が急速に進行することを報告している。深海では圧力や温度の違いをはじめ、浅海とは異なる条件が複数存在することが劣化の原因となっている可能性が考えられるが、これらの環境条件の違いが材料劣化に及ぼす影響についても不明である。本研究では、コンクリートに海水が作用した際の劣化メカニズムを把握することを目的として、海水に含まれる $MgSO_4$ と同濃度の溶液をセメントペーストに作用させてその挙動を観察した。

2. 実験の概要

2.1 使用材料及び配合

本研究では結合材及び混和材として研究用普通ポルトランドセメント (OPC) と高炉スラグ微粉末 (GGBS), Calcite (CC) 及び Gypsum (Gyp) を使用して水セメント比 (W/C) が 65 % のセメントペーストを表 - 1 に示す配合で作製した。また、材料分離を抑制する目的で二液混合型の増粘剤と消泡剤を使用した。

2.2 供試体の作製

練混ぜは JIS R5201:2015 に準拠した。練り混ぜたセメントペーストは $40 \times 40 \times 160$ mm の型枠に打ち込み、 24 ± 2 時間後に脱型し、その後 28 日間の封緘養生を行った。なお、これらの一連の工程は 20 °C に設定した恒温室内で行った。養生後のセメントペーストは湿式モルタルカッターで $40 \times 40 \times 40$ mm に切断し、切断面の一つを開放してそれ以外の面は樹脂を塗布した。

2.3 浸せき試験の概要

本研究では海水に含まれる $MgSO_4$ に着目してプラスチックコンテナ内でセメントペースト供試体を海水と同濃度の $MgSO_4$ 溶液に浸せきし、5 °C 恒温槽及び 20 °C 恒温室内にて保管した。ここで、海水に含まれる $MgSO_4$ 濃度については表 - 2 を参考にした²⁾。また、開放面

表 - 1 供試体の配合

配合名	W/C (%)	質量 (kg/m ³)					混和剤 (W × %)		
		W	C	GGBS	CC	Gyp	増粘剤A剤	増粘剤B剤	消泡剤 (100倍希釈)
OPC1	65	672	1034	0	0	0	2	2	0.5
OPC2		672	982	0	52	0			
SRC		657	427	427	95	62			

表 - 2 海水の主要成分

	CaSO ₄	MgSO ₄	MgBr ₂	MgCl ₂	KCl	NaCl
濃度 (g/kgw)	1.38	2.10	0.08	3.28	0.72	26.69

は横向きに浸せきすることで、二次鉱物が表面に堆積してイオンの浸透を阻害しないようにした。なお、浸せき期間については 90 日 (以下、90d) とした。そして、OPC1 及び OPC2 については浸せき前 (0d) および浸せきが終了した供試体は粉末 X 線回折 (XRD, Malvern panalytical 製 Aeris) 及び Malvern panalytical 製 HighScore を使用したリートベルト法により相組成の変化を定量した。SRC については浸せき前および浸せきが終了した供試体は XRD により相組成の同定のみを実施した。

2.4 XRD 及びリートベルト法の概要

供試体表面が剥離したものについては剥離部分 (surface) を除去した。剥離部分を除去した供試体は、湿式モルタルカッターを用いて表層から深さ方向に 3 mm 厚で 2 枚採取した (開放面側を 0-3 mm と、内部側を 3-6 mm とそれぞれ呼称する)。採取した試料は 2-プロパノールで水和停止を行った後、11 % R.H. 環境下のデシケータ内で 1 週間以上保管し、十分に乾燥させた。乾燥後の試料はメノウ乳鉢を用いて 150 μm 以下に粉碎して XRD に供した。なお、OPC1 と OPC2 については内部標準試料として $\alpha-Al_2O_3$ を 10 mass% 添加してリートベルト法により相組成を定量した。

ここで、XRD の測定条件は X 線光源 Cu-K α 、管電圧 40 kV、管電流 15 mA、走査範囲 $2\theta=5 \sim 70^\circ$ 、ステップ幅 : 0.022°, スキャンスピード : 6.5°/min とした。

3. 実験結果と考察

溶液に 90 日間浸せきした供試体を観察したところ、20 °C の環境では OPC1・OPC2 とともに表層が剥離してい

キーワード 材料劣化 ettringite $MgSO_4$ 海水

連絡先 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大学 建設材料学研究室 TEL022-795-7427

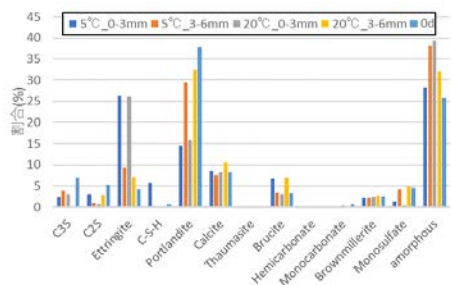


図 - 1 OPC1 の成分含有率

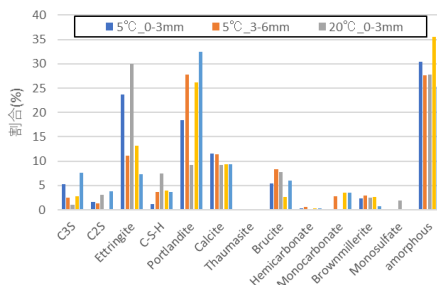


図 - 2 OPC2 の成分含有率

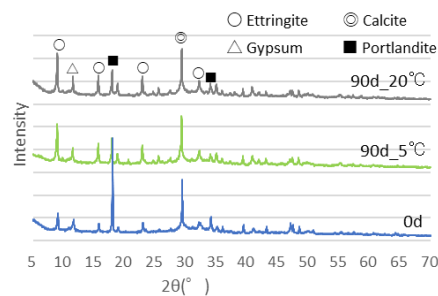


図 - 3 SRC の XRD チャート

た．加えて，5℃の環境では OPC1 は表層が剥離していたが OPC2 では剥離は生じなかった．ただし，指で触れると容易に剥離するほど脆弱化していた．SRC に関しては目視では表層の劣化は認められず，指で触れても剥離することはなかった．

次に，図 - 1，図 - 2 に 0d，90d における OPC1，OPC2 のリートベルト法によって定量した相組成を示す．図 - 1，図 - 2 より，OPC1 と OPC2 の両方において浸せき後に表層 0-3 mm で表層 3-6 mm と比較して Ett が増加しており，加えて，CH のピークが消失し，Gyp と Bru が析出していた．なお，図 - 3 に XRD で同定した SRC の相組成を示すが，SRC では 90d で僅かに Ett の増加と CH の減少があるものの大きなピークに変化は認められなかった．

ここで，OPC1 と OPC2 で表層が剥離するような劣化が生じ，SRC ではこの現象が生じなかった理由について考察する．まず，OPC1 と OPC2 では表層 0-3 mm で Ett が大幅に増加していたが，SRC については XRD による同定のみの評価であるが，この増加が僅かであった．ここで，SRC は水和反応の段階で結合材に含まれる Al_2O_3 を Ett として安定させる配合となっており³⁾，Ett の増加に起因する膨張破壊が生じにくいのが特徴である．加えて，OPC1 と OPC2 の表層 0-3 mm では， MgSO_4 溶液が作用した場合に観察される Gyp の析出も認められたが，この増加は Ett と比較して大きくないため，OPC1 と OPC2 で生じた表層の剥離による劣化には Ett の増加が関与している可能性が考えられた．

コンクリートに海水が作用した場合，僅か 90 日で表面が剥離するような劣化が生じることは通常では起こらない．ただし，海水中の 1 成分を取り出して単独で作用させた場合，低温・常温の両方の環境で表面が剥離す

るような，あるいは容易に剥離するほど脆弱になるような劣化が生じるという結果が得られた．この結果から，海水では大量の NaCl が存在することで，系内に存在する Al 系水和物が Ett ではなく Fidel's salt (Fr 塩) として安定するため，通常の海水ではコンクリートの材料劣化が早期に生じないことが示唆された．したがって，深海において本研究と同様の劣化が生じる原因の一つとして，低温・高压という特殊な環境条件下において，系内における Al 系水和物が Fr 塩ではなく Ett として安定したため膨張破壊が生じる可能性が示唆された．

4. まとめ

本研究では，海水に含まれる MgSO_4 と同濃度の溶液をセメントペーストに作用させてその挙動を観察した．その結果，海水と異なり NaCl が含まれない場合においては，海水と同濃度の MgSO_4 溶液がセメントペーストに作用した場合においても ettringite の増加に起因する表層剥離を伴う劣化が生じることが明らかになった．

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 JP19H02208 の助成を受けて行われました．ここに記して謝意を表します．

参考文献

- 1) 小林真理ほか：深海底におけるセメントモルタルの物理的特性と水和物の変化，セメント・コンクリート論文集，Vol.72，No.1，pp.247-254，2019
- 2) 杉田静雄：海水の濃縮とミネラル，日本海水学会誌，Vol.60，No.5，pp.335-341，2006
- 3) S. Ogawa et al.: Improvement on sulfate resistance of blended cement with high alumina slag, Cem. Concr. Res., Vol.42, No.2, pp.244-251, 2012
- 4) J. Skalny et al.: Sulfate attack on concrete, Spon Press, 2002