

[40] 海洋環境下のコンクリートの塩素含有量とセメント水和鉱物

正会員 ○金子 誠 二 (大成建設技術研究所)

永野 宏 雄 (大成建設技術研究所)

正会員 桜井 宏 (大成建設技術研究所)

安 伸 二 (大成建設技術研究所)

1. はじめに

最近、海洋雰囲気でのコンクリート構造物の耐久性がコンクリート中の鋼材の腐食との関連で話題となっており、コンクリート中の塩分含有量がその原因として考えられている。

コンクリート中の塩分は、海砂等配合時から混入してくる場合と、海洋環境下で外部から侵入してくる場合と両者があり、前者は洗浄処理量でコンクリートに含まれる量は限定されてくる。しかし、後者の場合、構造物の設計条件、立地条件、使用材料によって塩分含有量は一定せず異なっている。さらに、施工されてからの外部環境の程度、年数によっても影響をうけ、コンクリートと環境に接する接触面のコンクリート物性に左右され、接触面の物性の経年変化をとらえることがコンクリート中の鋼材腐食の機構解明に重要と考えられる。

本報告は、従来とられていた目視観察、中性化試験や塩分含有量の調査方法から、よりコンクリートの表面物性をとらえるべく、外部環境に接するコンクリート表面からのセメント水和鉱物の変化で評価し、かつこれらの関係と塩分含有量との関連を検討しようとしたものである。あわせて、実構造物のコンクリート表面物性の評価手法として、化学的調査手法について提案しようとしたものである。

表-1 コンクリートの配合(施工資料より)

G _{max} 25mm	スランプ 12cm	空気量 3~4%	単 位 量 (kg/m ³)			
			C	S	G	W
			320	809	1170	157
				比重 2.68	比重 2.65	

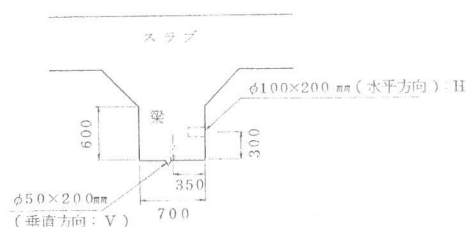


図-1 コアの採取方法

2. 供試試料とコンクリート中の鋼材の腐食状況

試料を採取した構造物は東京湾内の沖合にある海洋構造物で、施工後18年経過したものである。本構造物は、杭基礎で、海水面は、満潮時に梁下2mである。梁は常時飛沫帯となり、悪天候時には波浪を受ける。

コンクリートのひびわれは、梁の側面、梁の下面(垂直方向)に0.1~0.3mmの幅のものが入っており、この部分のスターラップが著しく腐食していた。ひびわれ箇所のスターラップのかぶり厚は16~45mmあり、スターラップが接する主筋部分も、スターラップの腐食とともに腐食していた。塩分含有量等の化学分析試料は、これらの腐食状況のやや健全な部分をボーリングカッター(φ100,

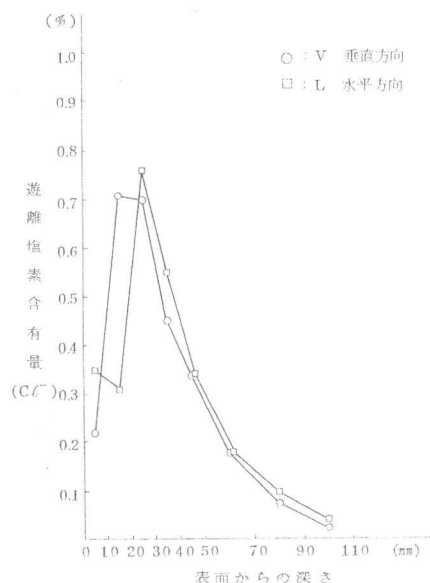


図-2 表面からの深さと遊離塩分量の関係

φ 50 mm) で採取した。採取位置を図-1 に示す。試料は梁の水平部分 (φ 100 mm), 垂直部分 (φ 50 mm) から採取した。この部分のスターラップの鉄筋のかぶり厚は 45 mm であった。建設当時のコンクリートの配合は表-1 に示す通りで水セメント比は $W/C = 49\%$ である。

3. 実験方法

φ 100 mm の水平部分のコアは圧縮強度試験後化学分析試料に供試した。コアの切断は水を使用しないようスキルスーで表層から 50 mm まで 10 mm ごとに行い, 50 ~ 110 mm までは 20 mm ごとに行った。切断試料をただちにメノウ乳鉢で粉砕し全量 0.15 mm のフルイに通過するまで行った。その後, アセトン中に試料を浸漬し約 48 時間フリーズドライを行って試料中の水分を除いた後, 脱炭酸デシケータ内に保存した。以上の過程は, 実構造物の現状を再現するように, 試料作成中の水和の進行, 炭酸ガスの吸収を極力少なくするよう留意するため行った。

試料の分析は, 20℃ 蒸留水抽出後のイオンメーター法による遊離塩分量の測定, グリセリンアルコール法による遊離石灰量について行った。セメント水和鉱物については, X線回折法 (XRD), および示差熱分析法 (DTA) で行った。

4. 試験結果

図-2 に, 梁の水平方向, 垂直方向にぬいたコアの蒸留水抽出による遊離塩分浸透量について示す。垂直方向は, 表層で 0.2%, 10 ~ 30 mm 試料で 0.70%, それ以深で低下し, 70 ~ 90 mm になると 0.1% 以下となる。水平方向は, 0 ~ 20 mm 部分まで 0.3% であり, 20 ~ 30 mm 部分で 0.76% とピーク値となり, これ以深垂直方向と同様の値で低下する。垂直, 水平方向とはコンクリート表層の低濃度深さが異なっていた。図-3 に, 同様に遊離石灰量の分析結果を示す。遊離石灰量は表層で少なく, 20 mm 以深で 2 ~ 3% の範囲にある。垂直方向の 0 ~ 10 mm の表層は, まったく検出されていない。

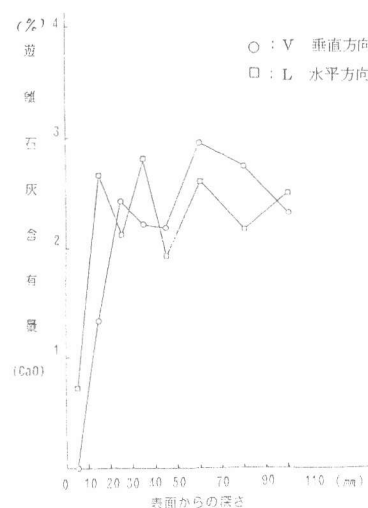


図-3 表面からの深さと遊離石灰量

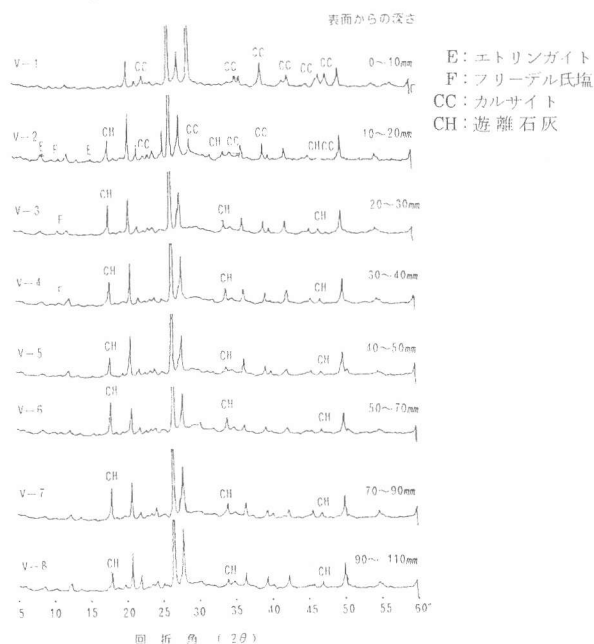


図-4 X線回折試験結果 (V: 垂直方向)

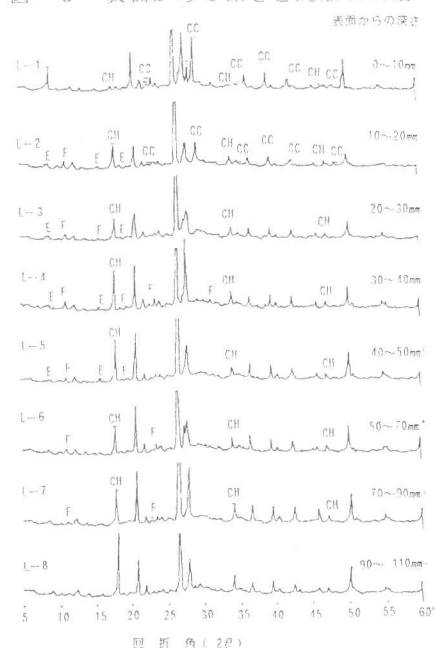


図-5 X線回折試験結果 (L: 水平方向)

図-4に、垂直部分のX線回折結果を示す。図は、上から深さ方向に回折結果を図示している。遊離石灰量の分析で述べたように表層にカルサイトの明瞭なピークがあり、遊離石灰のピークは非常に小さくわずかながらエトリンガイトのピークが認められる。10~20mmの試料ではカルサイトのピークは小さくなり、遊離石灰のピーク強度が上昇し、エトリンガイト($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot3\text{H}_2\text{O}$)やフリーデル氏塩($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot10\text{H}_2\text{O}$)のピークが認められる。エトリンガイトは、20mm以深の試料では消失し、フリーデル氏塩は40mm以深で消失している。エトリンガイトは海水中の SO_4^{2-} イオンから、フリーデル氏塩は $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンから由来しているものと考えられる。

図-5は水平方向のX線回折結果である。カルサイトは表層から20mmの試料まで、エトリンガイトは10~50mmの試料まで、フリーデル氏塩は10~90mmの試料まで分布している。遊離石灰は、表層試料で少なく、それ以深からピーク強度が上昇している。垂直、水平方向ともエトリンガイトよりもフリーデル氏塩の方が深部まで生成し、表層試料でフリーデル氏塩が消失している。両鉱物とも C_3A から生成する鉱物であることから、配合時に含まれる C_3A が水和し炭酸化しなければ、浸入する SO_4^{2-} イオンはエトリンガイトに、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンはフリーデル氏塩になると思われる。エトリンガイトの分布する浸透域では相対的に $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンを固定する C_3A が減少するため、遊離塩分として存在するものが増えると考えられる。また、表層は、 C_3A 水和物が炭酸化を受け、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンを固定するものがなくなり、また固定されたものも溶出し、ボラスになっているため、遊離塩素が少なく検出されたと考えられる。コンクリート中の遊離塩分は、 C_3A の固定能力によって左右され、 C_3A 水和物が炭酸化を受けたり、 SO_4^{2-} イオンを固定したりすると、相対的に上昇すると思われる。 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンの浸透はコンクリート表面の炭酸化が誘因と考えられる。そこで、炭酸化の程度をX線非晶質な非晶質炭酸カルシウムの深さ方向の分布をDTAで調査した。DTAでの非晶質炭酸カルシウム同定法は既報に述べているのでここでは省略する。¹⁾

図-6, 7は垂直、水平方向のDTAの測定結果である。両試料とも、0~20mmの試料で700~800℃の吸熱ピークが2つに分離している。それ以深は、700℃付近の低温側のピークが認められる。0~20mmの試料は高温側が結晶質のカルサイト、低温側が非晶質のカルサイトである。非晶質カルサイトの吸熱ピークは水平方向の方が深部試料まで明瞭にあらわれている。水平方向の方が炭酸化を受けていることがうかがわれる。

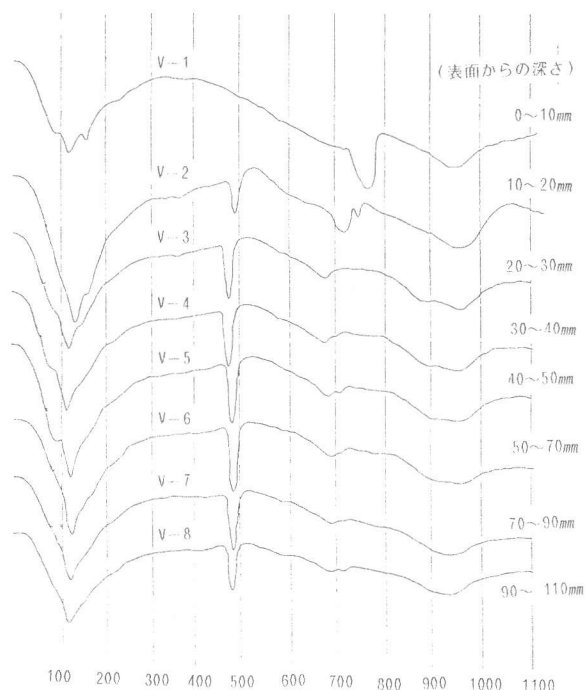


図-6 示差熱分析 (V: 垂直方向) (D.T.A.)

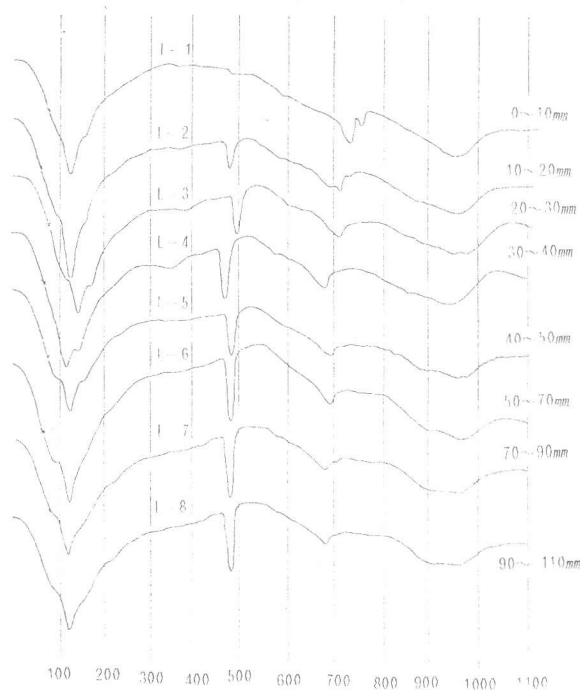
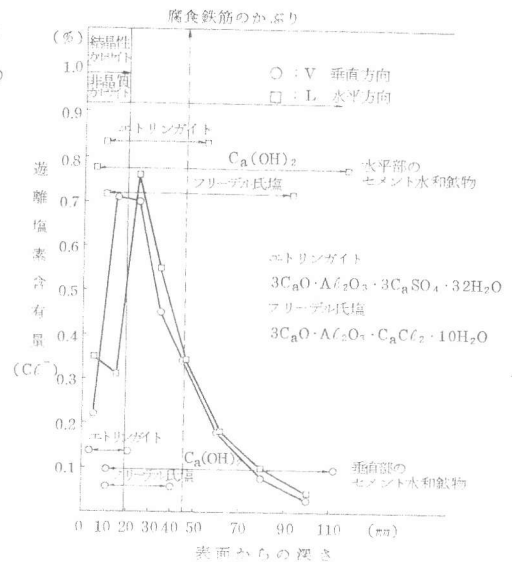


図-7 示差熱分析 (L: 水平方向) (D.T.A.)

5. 結 論

以上の結果をまとめX線回折やDTAで同定されたセメント水和鉱物の分布と遊離塩分(Cl^- イオン)分布を図-8のようになる。コンクリート中の遊離塩素は、 C_3A 水和物のうちエトリンガイトの分布域で多く含まれる。これは、 Cl^- を固定する C_3A の量が海水中の SO_4^{2-} の浸透により消費され、相対的に減少するためと考えられる。したがって、セメントペースト部分の塩素の挙動が(全塩分を含めて)今後の海洋雰囲気でのコンクリート構造物耐久性の評価に重要と思われる。これには、現在X線マイクロアナライザーで分析することが重要と思われる。これについては別報で報告する。

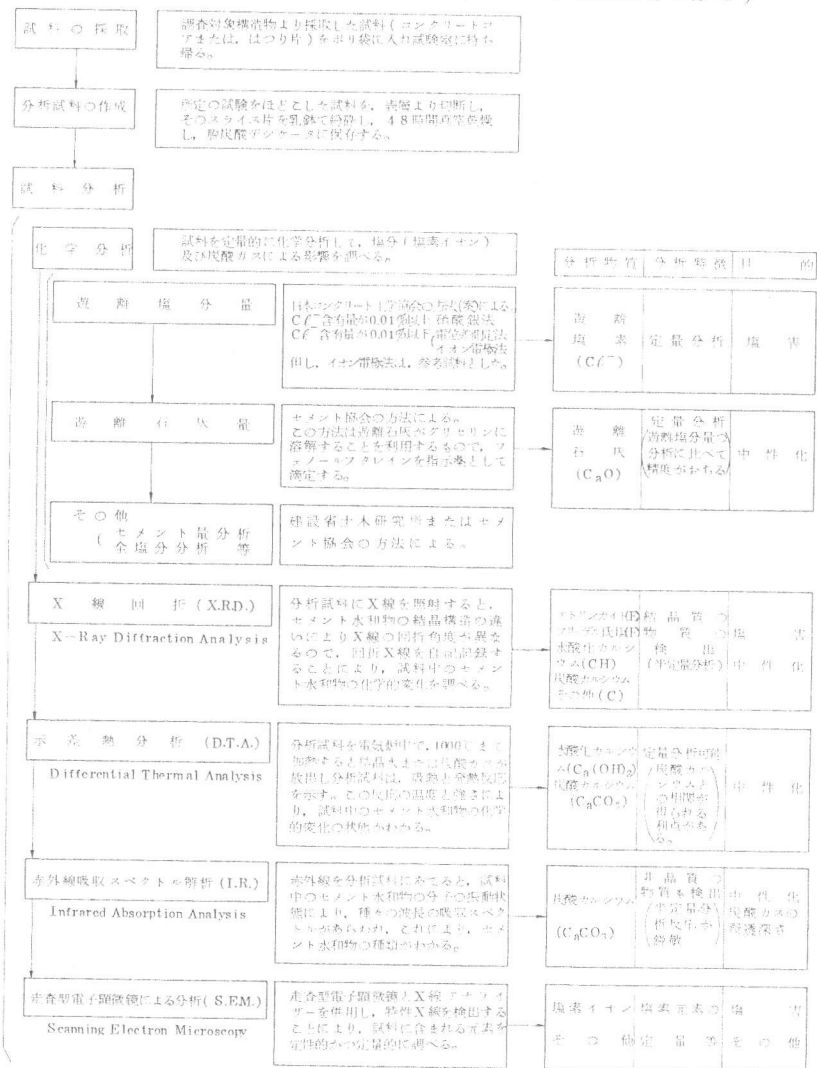
以上の調査方法は、試料を出来るだけ実構造物の環境条件にあわせてコンクリートの表層物性を化学的方法で評価しようとしたものである。現在実施している化学的調査方法の概要を図-9に述べ、年数のたった実構造物のコンクリート物性の評価の一助にしたいと考えている。



(セメント水和鉱物の分布)

図-9

化学分析フローチャート



参考文献

- 1) 田沢栄一・金子誠二・坂本全布・安伸二：酸素活性汚泥法施設に用いたコンクリートの表面劣化：セメント技術年報 Vol. 37, P. 374~377, 1983.
- 2) 桜井 宏・金子誠二・佐伯 昇・船田耕一：凍結融解作用を受けた海岸コンクリート表層部の化学特性：土木学会昭和57年10月第37回年次講演会概要集