

論文

[1116] 塩水水質で地中環境にあるコンクリートの変質に関する研究

正会員○藤原 靖(大成建設技術研究所)

正会員 丸屋 剛(大成建設技術研究所)

大脇英司(大成建設技術研究所)

1. はじめに

コンクリートの劣化事例の多くはアルカリ骨材反応および温泉水や各種排水によるもので、これらは大気中や水中でのコンクリートの変質であり、地中での変質について報告した例は少ない。さらにヨーロッパやエジプトの遺跡構造物で見られるセメント材料の存在状態や変質状況に関する研究においても、地上の構造物が主体であるため、大気中あるいは不飽和土中で変質したものに關するものが大部分である。またコンクリートの変質状態を把握する方法として、変質による水和生成相の変化について詳細に調査した研究や、表面から内部方面に連続的に変質状態について追跡した例も少ない。

著者らは約60年経過したコンクリート護岸の改修工事に際して、飽和度が高く、その間隙水組成が海水に近い土中にあるコンクリート試料を採取する機会を得た。また最近鈴木ら[1]は、重液分離と分離後の浮遊物と沈殿物のX線回折分析、熱分析、化学分析を組み合わせた方法を用いた変質程度の把握手法を提案している。そこで本研究では、塩水水質で地中環境にあるコンクリートについて、その物理的性質の変化のみならず、水和生成相の変化を含めた化学的性質の変化について調査し、コンクリートの変質に関する検討を行ったので報告する。

なお本研究は動力炉・核燃料開発事業団の委託研究として実施したものである。

2. 変質環境の調査とコンクリート試料の採取

コンクリート試料採取前に変質環境を把握するため付近の河川水の採水・水質分析並びに付近のボーリング調査結果の検討を行った。その結果、本護岸は汽水域に位置し、地盤は泥土、土丹、暗灰色シルト層からなるN値の非常に小さな軟弱地盤であることが分かった。

コンクリート護岸の水位、地盤高、コンクリート試料採取位置について図-1に示した。コンクリートの試料採取は次の通り行った。まず背面の埋め戻し土を掘削し、コンクリート面の位置を確認してコンクリートが接触していた土を採取した。その後、ジャイアントブレイカーでコンクリートをはつり、生じたコンクリート塊を地上に運搬する一連の作業を繰り返した。最終的な試料は図-1に示す位置にあったコンクリート塊を用いて、土との接触面からコアカッター(内径150mm)でコアとして採取した。コンクリート試料は変質状態を調査する前面部、背面上部、背面下部の3部位と圧縮強度と透水性を調査するための内部の合計4部位とした。

3. 実験方法

3.1 コンクリートの接触土の間隙水水質

コンクリートの接触土を遠心分離してその間隙水を採取し、得られた間隙水についてpH、電気伝導度、酸化還元電位、Mアルカリ度、P酸度および塩素、硫酸、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、ケイ酸(SiO_2)イオン濃度について分析した。

3.2 コンクリートの物理的性質

(1) コンクリートの圧縮強度と透水性

内部試料(図-1)を用いてJIS A 1107に準拠し供試体作製、JIS A 1108に準拠し圧縮強度を測定

した。また供試体の高さが150mmになるように、コンクリートコアを切断し、圧力を20kgf/cm²とし、アウトプット法により透水量を測定し、透水係数を算出した。

(2) コンクリートの細孔量

図-2にコンクリートコアの試料調整の流れを示した。以下の分析にはコンクリートと土との接触面(以下これを接触面と略す)から2cmあるいは5cm間隔で、ダイヤモンドカッターで水を用いず切断した試料を用いた。細孔量測定用の試料は、切断した試料から粗骨材を除いたモルタル部分を2~5mmの大きさに小割りし、得られたモルタル試料約10gを真空乾燥(約0.2mmHg)し、水銀圧入式ポロシメーターを用いて、総細孔量と細孔径分布(300 μ m~0.003 μ m)とについて測定した。

3.3 コンクリートの化学的性質

(1) コンクリート浸漬液のpH

細孔量測定の場合と同様に、粗骨材を除いたモルタル部分を約1.5cm角(5g程度)のモルタル片に小割りし(図-2)、このモルタル片重量の10倍相当の蒸留水に浸漬して密封し、20日間室温で静置した後、ガラス電極法でpHを測定し、これをコンクリート浸漬液のpHとした。

(2) コンクリートのCaO/Insol.比

CaO/Insol.比の測定は粗骨材を含めたコンクリート全体を微粉碎し、105 μ mの篩を全通させた試料(図-2)について、硬化コンクリートの配合推定法(セメント協会 F-18)に準拠して、分析を行った。

(3) コンクリートの水和生成相組成

水和生成相の分析は鈴木らの方法[1]で行った。本法は切断したコンクリート試料から粗骨材を除去し、得られたモルタル部分を細骨材が壊れない程度に軽く粉碎する。これを88 μ mの篩に軽くかけ、通過した試料のみを比重2.3~2.4に調整したブロモホルム・エタノール混液で重液分離し、浮遊物と沈殿物を得る。得られた浮遊物と沈殿物について、X線回折分析、熱分析、アルカリ溶融による化学分析を組み合わせて水和生成相を調べるものである。

4. 結果と考察

4.1 コンクリートの接触土の間隙水水質

表-1に接触土の間隙水の水質分析結果を示した。いずれの間隙水もpHは7前後で中性であり、酸化還元電位は+66~144mvである。全体に濃度が高く、特に塩素イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオンの濃度が高く、明らかに海水の影響を強く受けている。塩素イオン濃度か

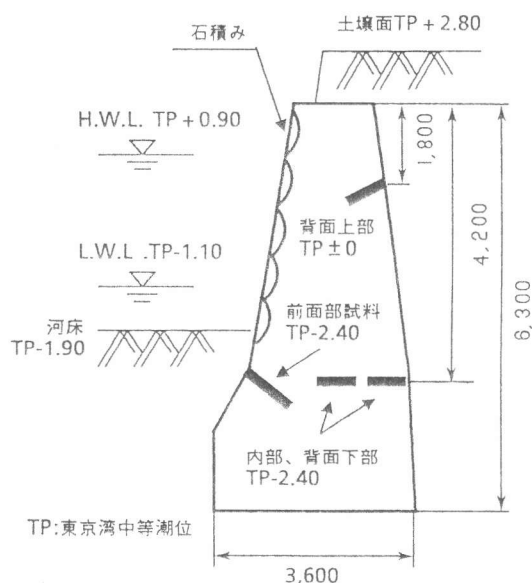


図-1 コンクリート試料採取位置

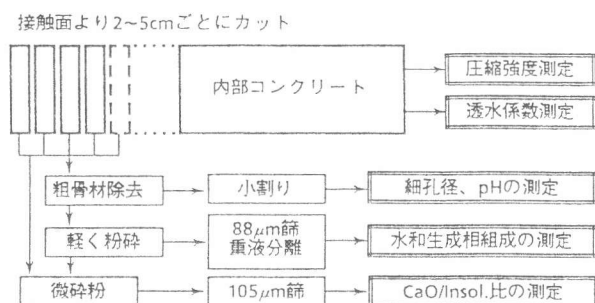


図-2 コンクリートコアの試料調整の流れ

らみると、海水の30~50%の濃度に相当している。コンクリートの炭酸化の原因となる炭酸イオン濃度について見ると、大部分は、pHが中性なので重炭酸イオンとして存在していると考えられる。重炭酸イオン濃度をMアルカリ度から算出すると、前面部の間隙水では67.1mg/l、背面上部では140.3mg/l、背面下部では海水の4倍弱の536.8mg/lと高濃度になっている。

4.2 コンクリートの物理的性質

表-2に圧縮強度と透水係数の測定結果を示した。圧縮強度は236kgf/cm²であり、初期強度は明確でないが、あまり長期強度が発現していないようである。これは森、国広^[2]が報告した、海水養生では練り混ぜ後、数年間は強度が発現するが、その後は強度が低下する傾向があることに共通していると考えられる。

透水係数の測定結果について見ると、透水量が定常状態となった時点(最後2回)の透水係数は、 4.2×10^{-8} cm/secとなっている。この測定値は通常のコンクリートの透水係数に比較して、10~100倍大きな値となっており、本コンクリートがポーラスになっていることを示している。

表-3に3部位の接触面からの深さごとの総細孔量について示した。いずれの部位でも、接触面付近で、内部と比較して細孔量が多くなっている。中でも背面下部の接触面付近では、細孔量は0.192ml/gであり、最も多くなっている。

図-3に代表例として、背面下部の接触面から1、5、11cmの位置の細孔径分布について示した。内部ほど0.01 μ m付近の細孔量が多くなっている。この0.01 μ m付近の細孔量は接触面付近に近づくにしたがって減少するが、逆に1~10 μ m付近の大きさの細孔量は増加している。よって接触面付近では、変質作用等で非常に微細な細孔が減少し、粗な細孔が増えてポーラスになってきていることが分かる。この傾向はいずれの試料でも共通して見られるが、背面下部、背面上部、前面部の順で顕著となっている。細孔量とその径の変化は炭酸化などで起こるが、この場合炭酸カルシウムの生成による組織の密実化とポルトランダイトの溶解によるポーラス化の2つの現象が起こるとされている^[3]。しかし本研究では後に述べる様に、ポルトランダイトのみならず、水和生成相からのカルシウムなどの溶出により、炭酸化による密実化よりもポーラスになる作用の方が強く働いていると考えられる。なお図-3の6 μ m付近の細孔量の欠落は、測定装置の機械的な特性によるもので、実際には連続して分布している。

表-1 接触土の間隙水の水質

項目	前面部	背面上部	背面下部	標準海水
pH	6.7	7.1	7.9	
電気伝導度(μ S/cm)	26000	37800	20900	
酸化還元電位(mv)	+64	+144	+100	
Mアルカリ度(meq/l)	1.1	2.3	8.8	
P酸度(meq/l)	0.5	0.4	0.7	
塩素イオン	8450	9260	5420	19350
硫酸イオン	2600	3870	1380	2710
カルシウムイオン	745	760	79	411
マグネシウムイオン	0.7	41	140	1290
ナトリウムイオン	6050	6510	4100	10760
カリウムイオン	152	350	173	399
アルミニウムイオン	ND	ND	ND	2
ケイ酸(SiO ₂)	8.5	53	71	0.5~10

イオン濃度は全てmg/l、ND:測定不能、標準海水は文献値

表-2 圧縮強度と透水係数の測定結果

圧 縮 強 度			
平均直径 (cm)	平均高さ (cm)	断面積 (cm ²)	圧縮強度 (kgf/cm ²)
15.00	29.56	176.7	236
透 水 係 数			
経過時間 (h)	水量 (ml)	経過流量 (ml/h)	透水係数 (cm/s) $\times 10^{-8}$
7.08	0.672	94.8	4.47
16.50	1.592	96.5	4.55
7.67	0.715	93.3	4.44
17.50	1.557	89.0	4.19
24.75	2.189	88.4	4.17

表-3 各試料の総細孔量 (ml/g)

深さ(cm)	前面部	背面上部	背面下部
1	0.177	0.177	0.192
3	0.163	0.165	0.161
5	0.166	0.169	0.177
7	0.167	0.171	0.153
13	0.151	-	-
22.5	-	0.146	-
27.5	-	-	0.164

4.3 コンクリートの化学的性質

図-4に、20日間浸漬したコンクリートの浸漬液のpHについて、その接触面からの変化を示した。背面下部の場合、接触面から約4cmの深さまでのpHが低く、9前後となっている。前面部や背面上部では背面下部ほど顕著ではないが、接触面約2cm付近では内部に比較して、pHの低下が見られる。

内部のpHは、いずれの試料でも11.6前後ではほぼ一定となっているが、通常のコンクリートの浸漬液のpHが12以上を示すことから考えると低い値である。これは30cm程度の内部においても、なんらかのpHを低下させるような変化が起こっているためと考えられる。

接触面付近でのpHの低下は、コンクリートの炭酸化と深く関係し、またセメント成分中のアルカリ及びアルカリ土類金属の溶出にも関係していると言われている。図-4にCaO/Insol.比について示した。図から明らかなように、いずれの試料も接触面付近でCaO/Insol.比の低下、言い換えればカルシウムの量が相対的に減少している。特にその傾向は背面下部において顕著である。またその変化のパターンが、pHの低下と一致している。したがって水和生成相からカルシウムイオンなどのアルカリ及びアルカリ土類金属が溶出し、この溶出がpHの低下の原因の1つになっていると考えられる。

重液分離後の浮遊物、沈殿物について熱分析、X線回折分析で検出された各水和生成相について、化学分析、熱分析の結果からそれぞれを定量した。さらに水和生成相が全量で100%になるように、その割合を算出して、接触面からの深さごとに図-5に示した。なお図には、主要な水和生成相について示した。

前面部では接触面から内部までポルトランドイト(水酸化カルシウム)は全く存在していない。接触面に近い部分で多く生成しているのは炭酸カルシウムであり、内部では少ない。逆にフリーデル氏塩は接触面に近い部分で少なく、内部で多くなっている。C-S-H(ケイ酸カルシウム水和物)の割合は変動があるが、全体

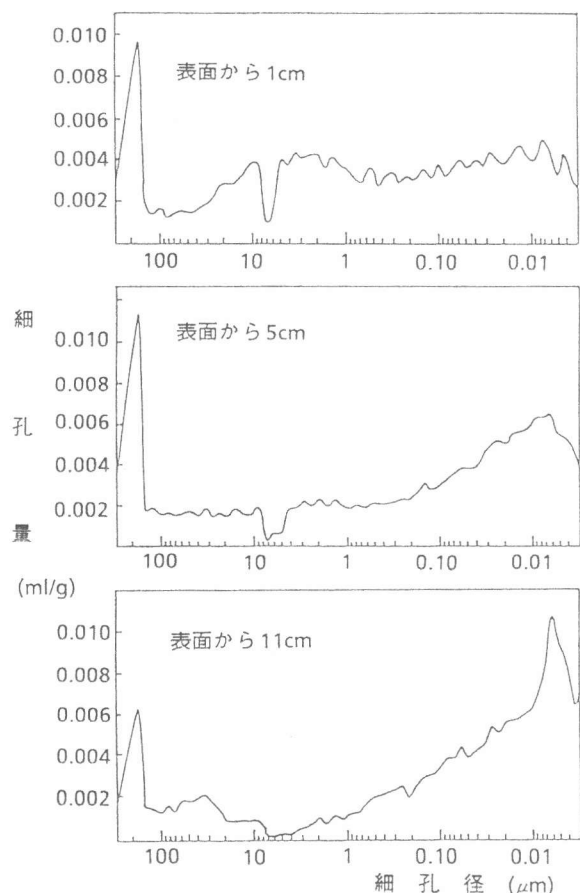


図-3 細孔径分布曲線(背面下部)

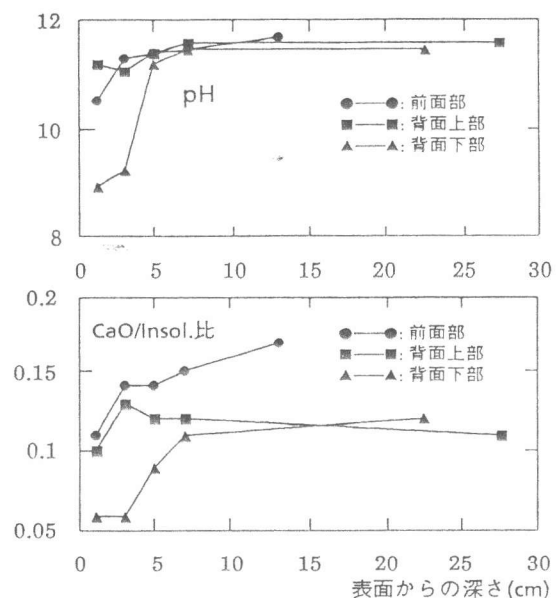


図-4 各深度におけるコンクリートの浸漬のpHとCaO/Insol.比の変化

的に主要な生成相となっている。

背面上部でもほぼ同様に、接触面から内部に至るまでポルトランドライトは全く存在していない。接触面に近い部分で生成しているのは炭酸カルシウムであり、その増加が前面部に比較して著しい。逆にフリーデル氏塩は接触面に近い部分で少なく、内部で多くなっている。その代わり、接触面付近でアルミナゲルの増加が認められる。C-S-Hは接触面で25%程度まで減少しているが、5cm以深では60%前後で主要な生成物となっている。

背面下部では背面上部とほぼ同様の傾向を示している。背面上部に比較して、C-S-Hが全体的に50%程度と相対的に少なくなっている。

いずれの試料でもアルミネート相の主要生成物はフリーデル氏塩であり、その起源が浸透か混練水かは特定できないが、内部まで塩素イオンが存在していることが明らかである。この量は、図-6に示したように炭酸カルシウムの生成量と負の関係がある。なかには背面上部や下部のように、炭酸カルシウムのみならずアルミナゲルの生成が見られるものもある。以上からアルミネート相の炭酸化によってフリーデル氏塩が分解し、炭酸カルシウムやアルミナゲルが生成していることが考えられる。つまり塩素イオンとアルミネート相が反応し、フリーデル氏塩を生成した後、表面から重炭酸イオンが侵入して炭酸化が進み、初期に生成していたフリーデル氏塩などのアルミネート相の量が減少したと考えられる。

一般的には水中もしくは飽水状態のコンクリートでは炭酸化があまり進行しないとされている。しかし本研究で明らかのように、程度の差はあるが、塩水水質で地中環境にある場合に、初期に生成していたフリーデル氏塩を分解し、炭酸カルシウムやアルミナゲルを生成するまで炭酸化を生じる場合があることが明かとなった。

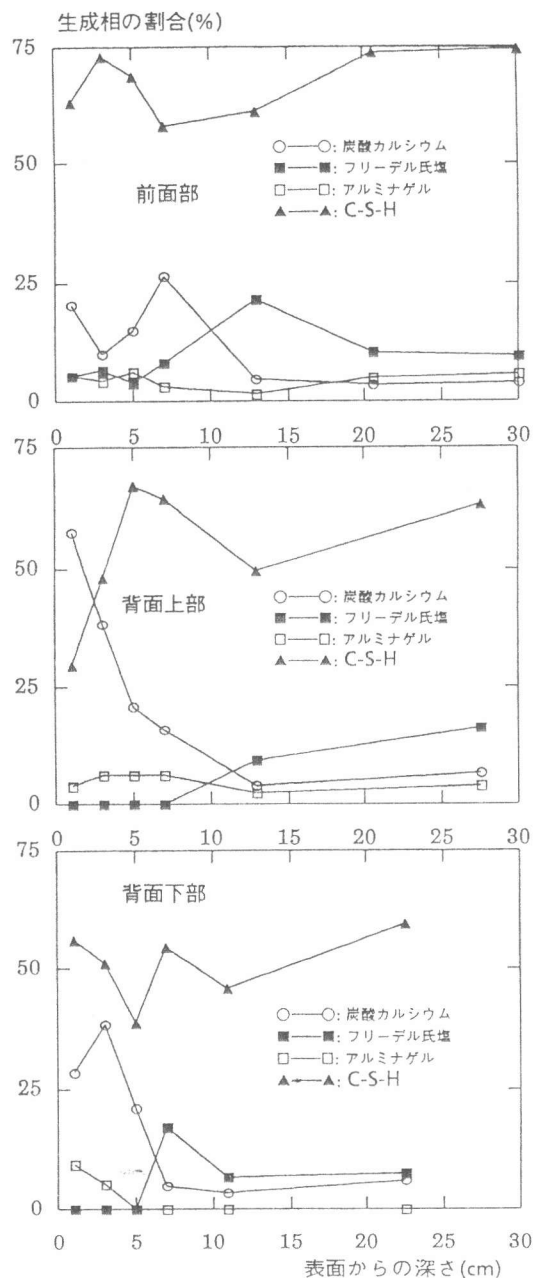


図-5 各深度における水和生成相組成の変化

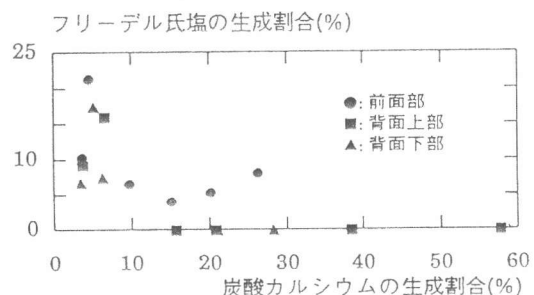


図-6 炭酸カルシウムの生成割合とフリーデル氏塩の生成割合との関係

一方C-S-Hは炭酸化によって背面上部を除いて単純には減少していない。しかし図-7に示したように、いずれの部位でもCaO/SiO₂比は全体で1以下であり、接触面付近では0.3前後以下まで低下している。

鈴木ら[4]によれば良質のコンクリートでは材令10~15年のものでCaO/SiO₂比は1.4程度であり、CaO/SiO₂比が0.5以下の場合には、著しく炭酸化されていることが認められ、炭酸カルシウムの生成量が20%以上になるとしている。本研究においても、初期はCaO/SiO₂比が1以上の高い値を示していたと予想されるが、変質によりこれが低下していると考えられる。CaO/SiO₂比が0.5以下を示す炭酸化の進んだ接触面付近5cm程度では、鈴木らの結果と同様に、炭酸カルシウムの生成量が20%以上となっており、C-S-Hも炭酸化し、変質していることが明かとなった。

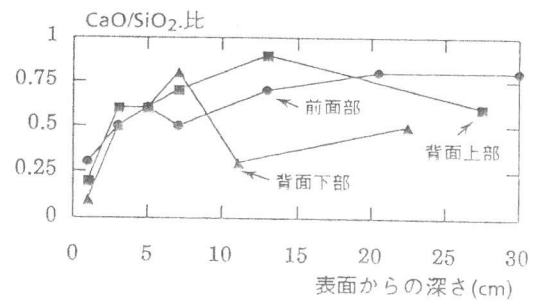


図-7 各深度におけるC-S-HのCaO/SiO₂比

5. まとめ

- 1)護岸は汽水域にあり地盤は軟弱な泥土等である。コンクリートが接触していた土の間隙水は中性で、海水の影響を受けた水質であり、重炭酸イオン濃度は海水よりも高いものもあった。
- 2)圧縮強度は236kgf/cm²であった。透水係数は 4.2×10^{-8} cm/secとなっており、通常のコンクリートの透水係数に比較して、10~100倍大きな値となっていた。
- 3)細孔量は、いずれの部位でも、接触面に近い方が内部と比較して細孔量が多くなっている。内部ほど0.01μm付近の大きさの細孔量が多くなっているが、接触面付近に近くなるにつれてこの径の細孔量が減少し、代わりに1~10μm付近の大きさの細孔量が増加していた。
- 4)接触面付近でコンクリート浸漬液のpHは低下し、最低で9前後となっており、内部ではいずれの試料でも11.6前後で一定となっていた。同様な傾向がCaO/Insol.比についても見られた。
- 5)どの部位でも接触面から内部まで、ポルトランドライトは全く生成していない。接触面付近で炭酸カルシウムが生成し、逆にフリーデル氏塩は接触面に近い部分で少なく、内部で多くなっている。中には背面上部や下部のように、炭酸カルシウムのみならずアルミナゲルの生成が見られ、フリーデル氏塩などのアルミネート相が、炭酸化により分解していると考えられた。
- 6)C-S-Hは接触面付近で減少する傾向があるが、数10%前後で主要な生成相となっている。C-S-HのCaO/SiO₂比は全体に低く、1以下となっており、特に接触面付近では著しく低下して0.5以下であり、C-S-Hも炭酸化し変質していることが明かとなった。

[謝辞] 本研究に際し、ご指導やご助力を頂きました名工大鈴木一孝名誉教授、伊藤祐敏助教授、西川直宏助手、動燃事業団湯佐泰久氏、亀井玄人氏、山形順二氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1)鈴木一孝、西川直宏、山出善章、谷口幾哉:水和組織の分析によるコンクリートの耐久性評価、コンクリート工学論文集、Vol.1、No.2、pp.39-49、1990
- 2)森茂二郎、国広悦司:各種セメントを用いたコンクリートの永年試験、セメント技術年報、Vol.27、pp.278-283、1973
- 3)佐伯竜彦、大賀宏行、長瀧重義:コンクリートの中性化の機構、コンクリート工年次論文報告集、Vol.11、pp.563-568、1989
- 4)鈴木一孝、西川直宏、林知延:Ca/Si比の異なるC-S-Hの炭酸化、第43回セメント技術大会講演集、pp.58-63、1989