

## 論文 各種セメントを用いたコンクリートの生物付着性状と塩化物イオンの固定

坂井 悦郎\*1・吉田 夏樹\*2・真下 昌章\*3・渡邊 弘子\*4

要旨：各種セメントを用いたコンクリートの海洋曝露試験を行い，生物付着性状と生物付着が塩化物イオンの浸透に及ぼす影響と塩化物イオンの固定化に関する定量的な検討を行った。フジツボの付着により表面近傍での塩化物イオンの浸透が抑制され，水結合材比を小さくして生物付着が生じた場合には，より顕著になることを明らかにした。また，生物付着膜はカルサイトを主成分とする 50~100  $\mu\text{m}$  程度の厚さの緻密な膜であること，海洋環境下ではフリーデル氏塩生成量は，セメントの種類により異なるが，暴露期間が長くなりコンクリート中の塩化物イオン量が増加しても，フリーデル氏塩量は一定値を示すことを定量的に明らかにした。

キーワード：生物付着，塩化物イオン，浸透，拡散，固定化，各種セメント，耐久性

## 1. はじめに

コンクリート標準示方書に耐久性照査が取入られるなどコンクリート構造物の耐久性を向上させるための努力が進められている。塩害に関連する照査方法の一つとして，コンクリート中の塩化物イオンの拡散係数が使用され，多くの暴露試験などによるデータの蓄積が非常に重要となっている。シンガポールにおける海洋暴露試験を実施した際に，フジツボを付着させたままのコンクリートの方が，塩化物イオンの浸透が抑制されることを既に報告している<sup>1)</sup>。これは，付着したフジツボが塩化物イオンの拡散を抑制する保護層として働いたものと推定した。フジツボの着生に関しては，国家的な大型プロジェクトとして研究されてきたが<sup>2)</sup>，生物付着を積極的に利用しようとする検討は全くなされていない。

以上より，本研究では，生物付着を積極的に利用する海洋コンクリート構造物の耐久性向上技術の可能性について検討を加えた。ここでは，各種セメントを用いたコンクリートを海洋曝露し，その生物付着性状とコンクリートへの塩化

物イオンの浸透性に及ぼす生物付着の影響を明らかにした。また，筆者らは，塩化物イオンがフリーデル氏塩の他に，C-S-Hにも固定化・吸着することを明らかにしており<sup>3)</sup>，海洋環境下において，各種セメントを用い，フリーデル氏塩生成による塩化物イオンの固定化についての定量的な検討を実施した。以上のような生物付着の影響や固定化は，塩化物イオンの拡散係数などを解析する際の基礎的なデータとしても重要である。

## 2. 実験方法

## 2.1 材料・配合と試験体

表-1に使用した材料の物理的性質と化学組成を示す。普通ポルトランドセメントと混和材としては，高炉スラグおよびフライアッシュと，前報<sup>1)</sup>において，生物付着による塩化物イオンの浸透を抑制する効果が顕著であった無水セッコウ系高強度混和材を用いた。フライアッシュのガラス化率は87.6%であり，反応性の高いものである。なお，高強度混和材の強熱減量が大きな値を示しているのは，減水剤成分が予め混

\*1 東京工業大学大学院助教授 理工学研究科 材料工学専攻 工博 (正会員)

\*2 東京工業大学大学院 理工学研究科 材料工学専攻

\*3 テクノコンサルタント株式会社

\*4 独立法人 港湾空港技術研究所 受託研究員 (正会員)

表 - 1 使用材料の物理的性質と化学組成

試料	密度	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	化学組成(%)									
			Ig.loss	In.sol.	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
PC	3.15	3396	1.34	-	20.7	2.6	5.9	64.0	1.6	1.8	0.60	-
BFS	2.87	4270	0.6	0.1	32.8	0.8	14.3	43.0	4.4	1.9	0.16	0.25
FA	2.20	3050	1.0	-	52.0	5.5	24.8	10.3	2.5	0.2	1.62	0.72
HA	2.51	10164	12.5	-	44.8	-	-	19.4	-	19.3	0.75	2.94

PC：普通セメント，BFS：高炉スラグ微粉末，FA：フライアッシュ，HA：高強度混和材

合されているためである。

コンクリートの配合を表 - 2 に示す（粗骨材の最大寸法は 20mm）。なお，水結合材比を同一としたペースト硬化体も作成した。コンクリートの試験体の大きさは 30×30×10cm とし，また，ペースト試験体は，2×2×4cm とした。

## 2.2 曝露試験と試験体の分析

曝露試験は静岡県清水港と熊本県本渡港および港空研海水循環水槽内（久里浜）とした。水温はいずれも 15 ~ 17 であり，温度の影響はないものと考えられる。いずれの曝露場でも海中部および干満帯についての試験を実施したが，本研究では生物付着は干満帯，塩化物イオンの固定化については，海中部の結果について報告する。水中養生 28 日後，曝露期間 6 ヶ月，1 年および 1.4 年で試験を行った。ペーストについては，湿空養生 28 日後，曝露期間 28，56 および 91 日とした。

コンクリート中の塩化物イオン量は，5mm ごとに試験体を切断し，粉碎した試料を用いて電位差滴定により定量した。

生物付着膜については，SEM 観察と，粉末 X 線回折（XRD）により同定を実施した。硬化体の空隙量は水銀圧入法により測定し，Ca(OH)<sub>2</sub>量は TG の減量より測定した。高炉スラグ微粉末とフライアッシュの反応率は，それぞれサリチル酸アセトンメタノールと塩酸-炭酸ナトリウム水溶液による選択溶解法を用いた<sup>4)5)</sup>。塩化物イオンの固定化の試験については，セメントペースト硬化体を用いて実施した。湿空養生 28 日後，海水循環水槽内に曝露し，材齢 28 日，56 日および 91 日において，分析を実施した。合成したフリーデル氏塩を用いて検量線を作成し，XRD 内部標準法により，フリーデル氏塩を定量した。また，20 および 50 の可溶性塩化物イオン量を測定した。全塩化物イオン量は，硝酸溶液により溶出させ，イオンクロマトグラフィにより定量した。

## 3. 実験結果

### 3.1 塩化物イオンの浸透と生物付着性状

表 - 3 と 4 に曝露した各試験体における生物

表 - 2 コンクリートの配合

NO	スラン プ(cm)	空気量 (%)	水結合材 比(%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )							
				W	C	BFS	FA	HA	S	G	AEWR
A	12	4.5	55	176	320	-	-	-	793	986	0.8
B	12	4.5	55	176	176	144	-	-	765	986	0.8
C	12	4.5	55	176	224	-	96	-	748	986	0.8
D	12	3.0	40	170	420	-	-	-	748	986	1.05
E	12	3.0	40	145	316	-	-	47	847	986	-
F	12	3.0	40	145	221	-	95	47	821	986	-

BFS:高炉スラグ FA:フライアッシュ HA:無水セッコウ系高強度混和材 AEWR:AE 減水剤

付着量と付着面積率の曝露期間に伴う変化を示した。清水港に曝露したいずれの試験体でも、曝露期間とともに生物付着量は増加し、1年でほぼ全面が生物により覆われた。これに対して、本渡港で曝露した試験体については、初期に生物の付着は見られたものの、その後の付着量の増加は顕著ではなく、1年以降での生物付着量の増加は観察されなかった。従って、塩化物イオンの浸透については、清水港での試験体は生物付着の効果が顕著なものとして、本渡港は生物付着の少ない試験体として評価した。本渡港において、生物付着が観察されなかった理由は、試験期間中に赤潮の大量発生があったことにより、生物類が死滅したものと推察された。

図 - 1 は生物付着が開始された時期における各種セメント硬化体中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と生物付着量の関係である。付着面積率が 5%以下程度の生物の着生が開始される時期においては、生物

表 - 3 生物付着量と付着面積率（清水港）

期間 No	6ヶ月	1年	1.4年
A	0.18/21.3	1.22/86.3	2.12/96.2
B	0.19/15.0	1.16/82.9	2.14/97.2
C	0.17/19.9	1.34/92.3	2.11/99.8
D	0.16/18.4	1.19/82.1	2.04/95.2
E	0.15/13.6	0.98/74.6	2.12/95.5
F	0.13/9.6	0.96/72.9	1.98/92.3

(付着量(g/cm<sup>2</sup>)/付着面積率(%))

表 - 4 生物付着量と付着面積率（本渡港）

期間 No	6ヶ月	1年	1.4年
A	0.00/1.0	0.20/25.8	0.32/23.1
B	0.05/2.0	0.28/27.0	0.37/22.2
C	0.01/1.5	0.37/32.5	0.30/30.8
D	0.01/2.1	0.49/30.4	0.67/37.9
E	0.03/4.2	0.58/35.1	1.04/32.0
F	0.01/1.4	0.23/30.0	0.31/31.3

(付着量(g/cm<sup>2</sup>)/付着面積率(%))

が着生するための  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量に最適値が存在する傾向を示している。既往の研究では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量の少ない方が着生しやすい傾向を示しており<sup>1)</sup>、配合 F についての詳細な検討が必要である。さらに生物付着が進み 10~20%程度の付着面積率になると、図 - 2 に示すように硬化体中の空隙量が重要となり、空隙量の多いほど生物付着量が増加する傾向を示している。これは、付着面積率が 70%を超えるような段階においても同様である。付着生物は前者ではシロスジフジツボ、後者ではシロスジフジツボ、タ

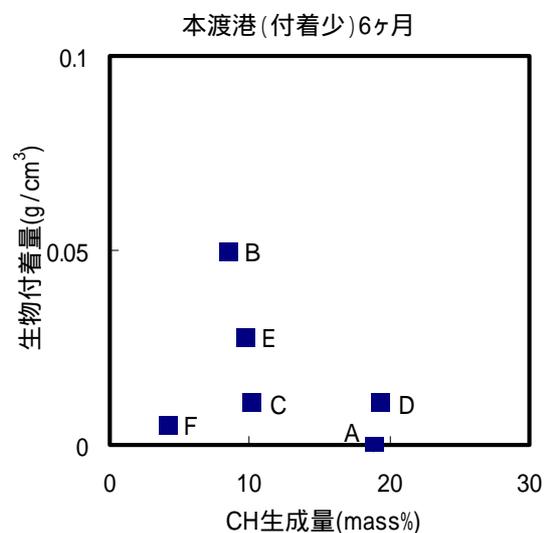


図 - 1 生物付着量と硬化体中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の関係（付着面積率 5%程度以下）

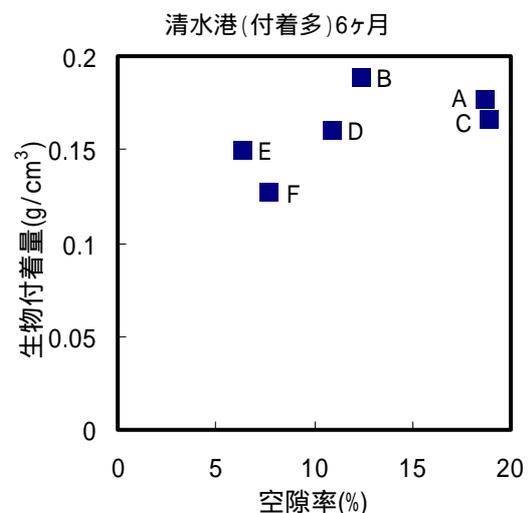


図 - 2 生物付着量と硬化体中の空隙量の関係（付着面積率 10~20%程度）

テジマフジツボおよびサラサフジツボである。

以上より、硬化体表面への生物の着生の開始は、表面の pH などが、その後の生物が付着には、タンパク質系の接着剤がアンカーを取り易いような空隙が重要であると思われる。しかし、環境の急激な変化などによる生物死滅の

ない限り、いずれの場合も 1 年程度で、表面はフジツボなどによりほぼ完全に覆われる。

図 - 3 は、干満帯に 1.4 年間曝露したコンクリート中の塩化物イオン濃度の表面からの変化である。曝露期間中に生物付着が非常に少なかった本渡港を付着小とし、十分な生物付着が観

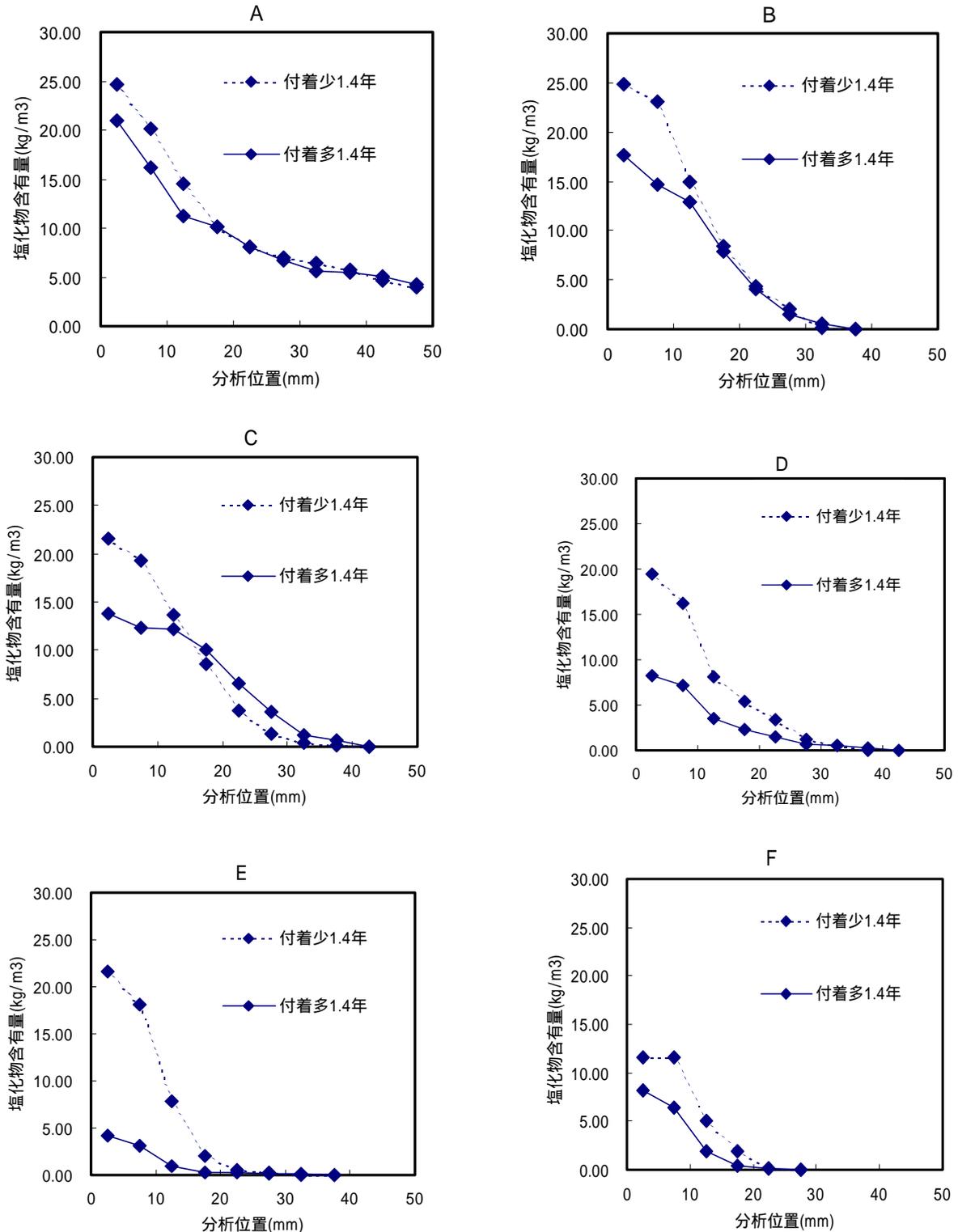


図 - 3 塩化物イオン浸透に及ぼす生物付着の影響 (分析位置：コンクリート表面からの)

察された清水港を付着多と表記した。

いずれの配合も、生物付着が多い場合の方が表面近傍での塩化物イオンの浸透が抑制されている。水結合材比が 55%においては、曝露期間中に生物付着が少ない普通セメントの A に比べて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量の少なく、初期から生物が着生しやすい高炉スラグ微粉末を混和した B の場合に、表面近傍での塩化物イオンの浸透が抑制されている。高炉スラグ微粉末の反応率は材齢 28 日、120 日で、それぞれ 39.8、56.0%、フライアッシュの反応率は材齢 56 日、91 日、180 日、360 日で 14.0、20.5、28.6 と 35.2%であり、いずれの場合も、6 ヶ月程度では十分反応が進行しているものと思われる。

なお、生物が付着する期間での塩化物イオンの浸透が抑制されるため、普通セメントでも、水結合材比を 40%とした D の場合には、初期の着生はしにくいものの、生物が付着した場合の効果は顕著に現れている。高強度混和材を用いた E の場合には、生物付着面積率が 20%程度の付着は、空隙が少ないために遅くなるが、硬化体が緻密になるため、生物付着までの塩化物イオンの浸透は抑制され、生物が付着するとさらに顕著に抑制効果が表れている。高強度混和材とフライアッシュを併用した F では、E に比べて単位セメント量が減少し、緻密化の進行が遅れるため、生物付着の多い場合にも、E の場合より塩化物イオンが浸透しやすい傾向を示している。

以上の結果より、水結合材比を低減したり、さらに高強度混和材などを利用して、フジツボなどの生物を付着させるまでの期間に、塩化物イオンの浸透を抑制する材料選定が重要である。

#### 4. 生物付着膜の性状

付着したフジツボ剥離面の断面の SEM 写真を図 - 4 に示す。フジツボについての着生機構については、詳細な検討が加えられており、タンパク質系の接着剤が重要な役割をしているとされている<sup>2)</sup>。付着したフジツボの主成分は、XRD

では、 $\text{CaCO}_3$  (カルサイト) である。断面でのカルサイトの厚さは約 50 ~ 100  $\mu\text{m}$  で、セメント硬化体部分に比べて、緻密である。

フジツボの着生機構に基づく<sup>2)</sup>、生物付着層はカルサイトとタンパク質系高分子の複合材料と考えることができる。このような、フジツボ下面に形成される付着層により、塩化物イオンの浸透が抑制されるものと考えられる。この付着層は有機系の表面被覆材とは異なり、塩化物イオンの浸透を完全に遮断することはできないが、付着層の塩化物イオンの拡散係数は、コンクリート中より、約 2 桁程度低下する。また、紫外線などに対する耐候性は優れているものと推定される。

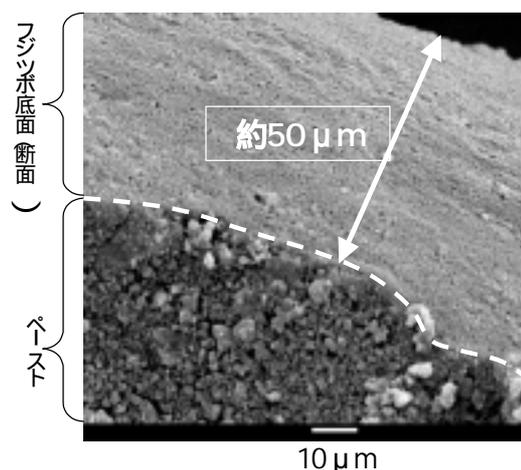


図 - 4 断面の SEM 写真

#### 5. 塩化物イオンの固定化

図 - 5 は硬化体中の全塩化物イオン量とフリーデル氏塩の生成量および 20 と 50 の可溶性塩化物イオン量である。高炉スラグとフライアッシュを混和した場合には、 $\text{C}_3\text{A}$  量は低下するが、それぞれの反応から供給される  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分により、フリーデル氏塩の生成量は高炉スラグ混和、フライアッシュ混和、普通セメントの順になっている。20 および 50 での、合成したフリーデル氏塩の溶解量は、それぞれ 50%と 80%である。可溶性塩化物イオンの測定方法は、材料による固定量の差の傾向を把握することは可能であるが、何による固定量を測定しているかは

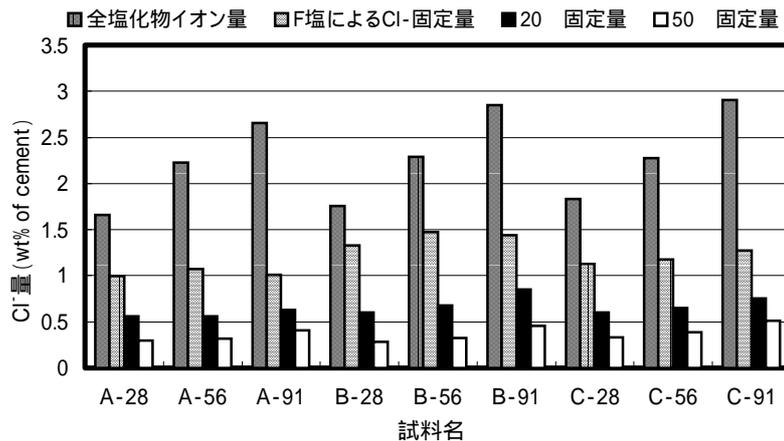


図 - 5 各種セメント硬化体による塩化物イオンの固定化  
(A : OPC, B : BFS 混和, C : FA 混和 ; 数字は暴露期間)

明確でない。なお、暴露期間が長くなりコンクリート中の塩化物イオン量が増加しても、フリーデル氏塩量は一定値を示す。また、少ない場合は、XRDでは、フリーデル氏塩とは底面間隔が異なる塩化物イオンを含む層状化合物を生成している。以上の結果と既往の研究<sup>6)</sup>との関連より、収着イオンとフリーデル氏塩の役割を明確にすることができる。

## 6. まとめ

海洋曝露したコンクリートの塩化物イオンの浸透に及ぼす生物付着の影響や塩化物イオンの固定について検討を加え以下のような結論を得た。生物付着層はカルサイトを主成分として緻密であり、フジツボなどの生物付着により、コンクリート中への塩化物イオン浸透は、特に表面近傍において抑制される。その効果は、高炉スラグ微粉末の混和や、水結合材比を低くすることおよび高強度混和材を用いることにより顕著となる。また、海洋環境下では、フリーデル氏塩による固定量は、セメントの種類により異なるが、ある塩化物イオン量より増加しても、フリーデル氏塩量は増加せず、一定値を示すことを定量的に明らかにした。

最後に、本研究は「運輸分野における基礎的研究推進制度」に基づき「海生生物付着による

海洋構造物の耐久性向上に関する研究」の一環として実施したものである。運輸施設整備事業団をはじめ関係各位に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 丹野信幸ほか：塩素イオンの浸透抵抗性に及ぼす混和材料の影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18,No.1,375-380，1996
- 2) 岡野桂樹，伏谷伸宏：フジツボの着生機構，生化学，Vol.69,No.12,1347-1360,1997
- 3) 中村明則ほか：エーライトの水和に及ぼす塩化カリウムの影響，日本化学会誌，No.6,433-437,1998
- 4) 井元晴丈ほか：高炉セメントの水和に及ぼす高炉スラグの粉末度および化学組成の影響，第55回セメント技術大会講演要旨,44-45，2001
- 5) 宮原茂禎ほか：フライアッシュセメントの水和と組織形成，第55回セメント技術大会講演要旨,48-49，2001
- 6) 丸屋剛，学位論文（東京大学）1995