

報告

[1138] 模擬海水中でのコンクリートの劣化現象

竹村友之\*1・横本誠一\*2・藤原 愛\*3・勝山邦久\*4

1. はじめに

化学的手法によるコンクリートの劣化促進試験法の開発の一環として、コンクリートの劣化促進条件検証試験と平行してコンクリートの模擬海水浸漬試験を実施している。

本報告では浸漬期間30ヵ月までの模擬海水浸漬試験を通じて得た模擬海水中でのコンクリートの劣化現象の知見について報告する[1]。

2. 試験内容

コンクリート供試体(以下、「供試体」と呼称する)としては10cmφ×20cmの円筒形のものを用意し、3本1組で1試料/浸漬条件とした。供試体の作成要領及び浸漬前の化学分析結果を表-1に示す。浸漬液として2倍・1倍(標準)・3/4倍・1/2倍・1/4倍の5段階の模擬海水及び比較のためにイオン交換水(以下、「真水」と呼称する)を用意した。試験容器ポリプロピレン製で供試体浸漬後ポリ塩化ビニリデン製ラップで密封し外気の遮断を図った。浸漬液量は25L/浸漬条件とし、試験期間中浸漬液の交換はしなかった。浸漬温度は室内常温(冬期15℃程度~夏期25

表-1 コンクリート供試体の作成要領・化学分析結果

供試体作成要領	水セメント比	55.0%					細骨材率	45.0%			
	調合比率	材料種類	kg/55リットル		使用材料					比重	
		セメント	18.54		普通ポルトランドセメント					3.16	
		水	10.18		イオン交換水					1.00	
		細骨材	45.32		混合砂 木更津産山砂(60%) 栃木産砕砂(40%)					2.62	
		粗骨材A	39.22		青梅産碎石(70%)					2.65	
粗骨材B	17.11		鳥形山産碎石(30%)					2.70			
養生条件	20℃水中で28日間養生。										
供試体寸法	10cmφ×20cm										
分析結果	% (除pH)	pH	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	
	セメント	13.0	20.99	1.87	2.96	62.63	1.97	0.42	0.40	1.86	
	細骨材	9.3	70.10	11.90	4.68	3.00	1.76	1.41	2.16	<0.10	
	粗骨材A	10.4	0.10	<0.10	0.03	54.84	0.24	<0.01	<0.01	<0.10	
	粗骨材B	9.5	74.61	11.98	2.54	0.94	0.60	2.66	4.13	<0.10	
供試体	12.9	51.84	8.89	2.96	18.55	1.21	1.85	2.08	0.24		

\*1 三井金属鉱業(株) 資源開発部地下利用室室長、工修(正会員)

\*2 三井金属鉱業(株) 資源開発部地下利用室室員、理修

\*3 (財)原子力環境整備センター 研究第二部課長、工修

\*4 資源環境技術総合研究所 安全工学部破壊工学研究室室長、工博

℃程度)とした。浸漬期間は1ヵ月・5ヵ月・10ヵ月・15ヵ月・20ヵ月・30ヵ月・αヵ月(30ヵ月以上)とした。これまでに30ヵ月の浸漬期間が満了した。試験項目の詳細を表-2に記す。

表-2 コンクリート供試体試験項目一覧

	試 験 項 目
コンクリート供試体	一軸圧縮強度、一軸圧縮強度測定時のAE、超音波伝播速度(P波速度)、重量、寸法(直径・高さ、なお体積は直径と高さから求めた)、中性化深さ、X線回折分析、X線マイクロアナリシス(E P M A分析)、顕微鏡観察(光学顕微鏡及び電子顕微鏡)、化学分析(分析成分: CaO、SiO <sub>2</sub> 、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SO <sub>3</sub> 、MgO、Na <sub>2</sub> O、K <sub>2</sub> O、pH)
浸漬液	化学分析(分析成分: pH、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、懸濁物濃度)
懸濁物	化学分析(分析成分: pH、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> )

### 3. 試験結果

供試体の体積及び圧縮強度の経時変化を図-1、図-2に示す。体積は浸漬前の値を基準にした比体積として表現し、圧縮強度は同一期間真水に浸漬した供試体の値を基準とした残存強度比として表現している。模擬海水浸漬供試体で見られる体積増大の傾向は濃度が高いものほどその割合が大きく、2倍濃度の模擬海水浸漬供試体を除けば供試体の体積増大は10ヵ月頃を境に止まり、それ以降はほぼ一定となっている。高濃度の模擬海水浸漬供試体で見られる残存強度比の低下傾向は濃度が大きいものほど大きく、2倍濃度の模擬海水浸漬供試体を除けば20ヵ月以降の強度はほぼ一定化する傾向にある。

模擬海水のpH及びMgイオン濃度の経時変化を図-3、図-4に示す。浸漬10ヵ月後には2倍濃度の模擬海水(以下、「海水」と呼称する)を除き他の全ての海水のpHが12前後になり、Mgイオン濃度は0になっている。供試体中のCa、Cl及びSO<sub>4</sub>の経時変化を図-5、図-6、及び図-7に示す。いずれの成分も真水浸漬供試体の当該成分量に対する変化量として図示している。これら化学成分の減少・増加の程度は高濃度の海水浸漬供試体ほど大きいことがわかる。

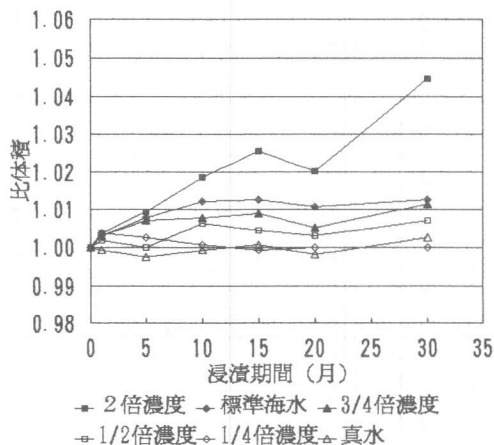


図-1 供試体比体積の経時変化

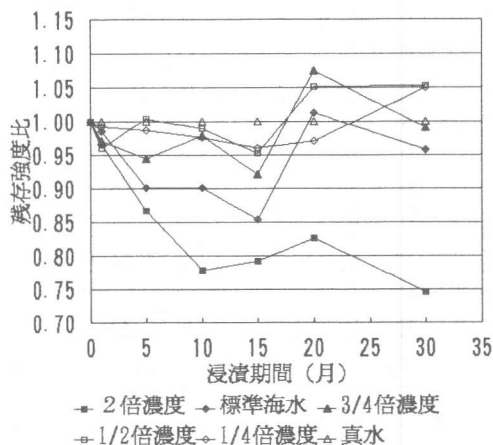


図-2 供試体残存強度比の経時変化

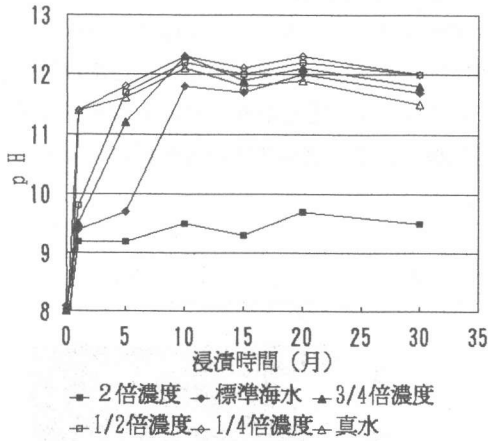


図-3 模擬海水中のpHの経時変化

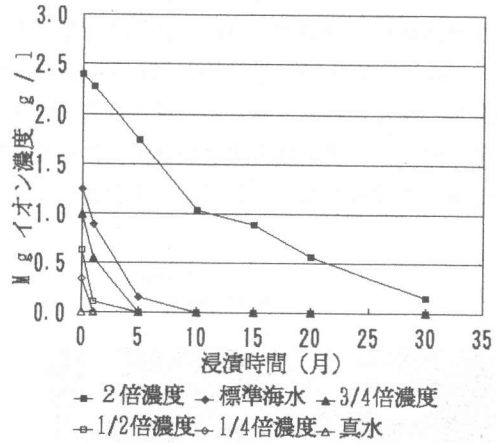


図-4 模擬海水中のMgイオン濃度の経時変化

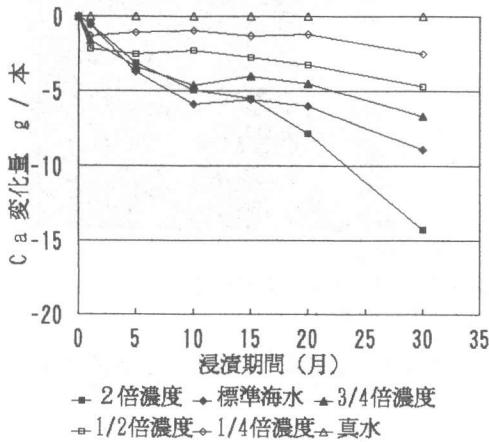


図-5 供試体中のCaの経時変化

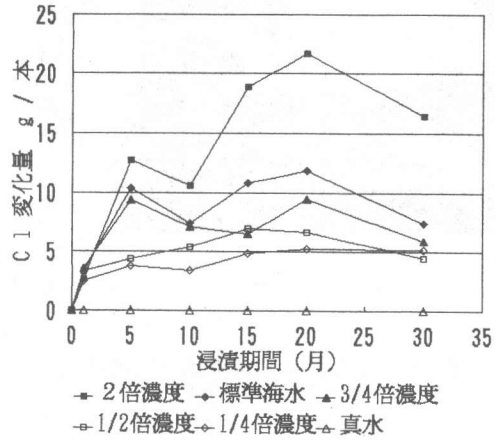


図-6 供試体中のClの経時変化

供試体の各部についてのX線回折分析結果により、海水浸漬供試体の接液面部の主要構成鉱物はブルーサイト (brucite:  $Mg(OH)_2$ )、石膏 (gypsum:  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) 及びアラレ石 (aragonite:  $CaCO_3$ ) で、真水浸漬供試体の接液面部の主要構成鉱物は方解石 (calcite:  $CaCO_3$ ) 及びアラレ石であることがわかった。また、30ヵ月経過後の2倍濃度海水浸漬供試体ではフリーデル氏塩 (Friedel's salt:  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ ) を供試体の中心部及びキャッピング部で確認した。結合材としてのポートルランドイト (portlandite:  $Ca(OH)_2$ ) は供試体の中心部で確認したもの、キャッピング部では確認でき

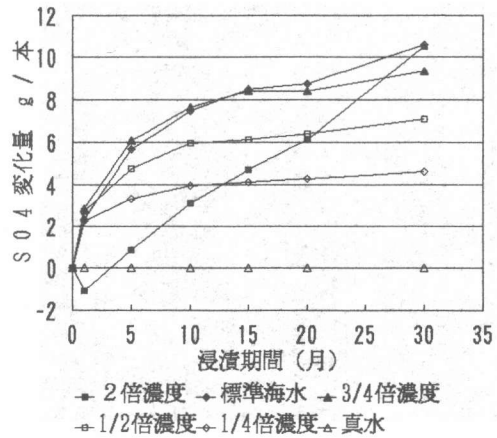


図-7 供試体中の $SO_4$ の経時変化

なかった。図-8は2倍濃度海水浸漬供試体の接液面近傍の光学顕微鏡写真、図-9は2倍濃度海水浸漬供試体のEPMA面分析によるMg像である。供試体表面でのブルーサイトの成長の様子がよくわかる。図-10は供試体内部のEPMA面分析によるCl像である。Clの濃集を示す白色部はAlの濃集部とよく一致しており、供試体内部でのフリーデル氏塩の生成をうかがわせるものとなっている。図-11は2倍濃度海水浸漬供試体の電子顕微鏡画像である。供試体の成分溶脱により組織の緻密さが失われている様子がみられる。



図-8 2倍濃度模擬海水浸漬供試体の光学顕微鏡写真 (Crossed polarized light)

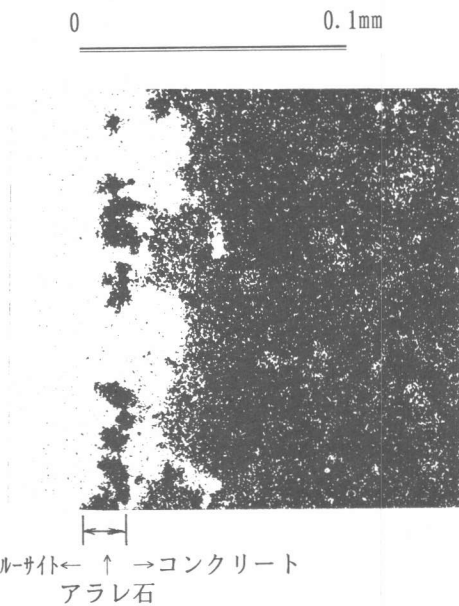


図-9 2倍濃度模擬海水浸漬供試体のEPMA面分析によるMg像

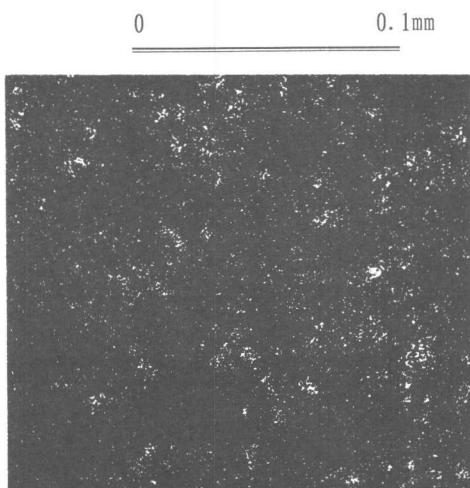


図-10 2倍濃度模擬海水浸漬供試体のEPMA面分析によるCl像

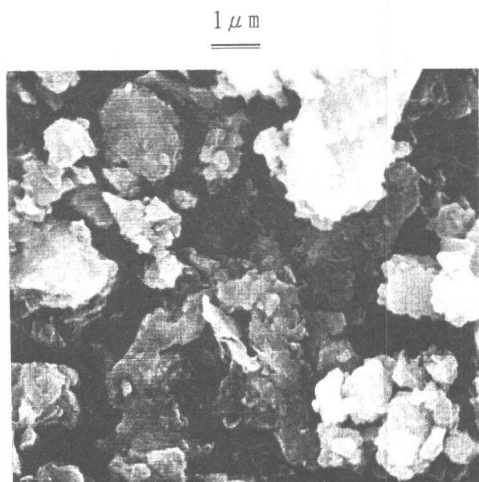


図-11 2倍濃度模擬海水浸漬供試体の電子顕微鏡写真

#### 4. 考察

30ヵ月間のコンクリート供試体の模擬海水浸漬試験の中で観察した事象をもとに、今後発生する事象を含め、コンクリートの劣化過程を図-12に概念的にまとめた。以下、劣化過程について考察する。劣化反応にかかわる主な反応式は次の式(1)～式(5)と考えられる。



浸漬試験前、海水のpHは8前後、真水のpHは6前後で、供試体のpHは12前後であった。供試体浸漬直後、供試体側から浸漬液側へOHイオンが移動し浸漬液のpHが9前後に一気に上昇した。その後の経過は海水と真水で異なり、海水の場合には海水側へ供給されたOHイオンは供試体接液面近傍のMgイオンとの反応(式(2))により難溶性のブルーサイトとなって供試体表面に固定化された。このブルーサイトの析出は海水中にMgイオンが存在する間継続し、この間は供給されたOHイオンが海水のpH上昇に寄与することはなかった。しかし、海水中のMgイオンの減少によりOHイオンの固定化現象がなくなった時点から、海水のOHイオン濃度が上昇し海水のpHは再び上昇することになった。それに対し、真水の場合は浸漬初期の段階からOHイオンの固定化はなく、供給されたOHイオンは直接浸漬液のpH上昇に寄与し、海水のpHを供試体のpHとほぼ同一の12前後に上昇させた。いずれの場合も、浸漬液のpHは供試体のpHと同一程度(≒12)になった時点で安定化した。

海水の場合、上記ブルーサイト層の生成前及びその生成初期に、供試体中のポルトランドイトと浸漬液中の炭酸成分の反応(式(1))に海水浸漬供試体表面でのアラレ石や方解石など炭酸塩鉱物はより生成された。しかし、ブルーサイト層の成長にともない供試体マトリックスと浸漬液との直接の接触がなくなり、接液面部での炭酸塩鉱物の成長は止まった。真水の場合ではブルーサイト層の生成はなく、式(1)の化学反応が継続し供試体マトリックス側での炭酸塩鉱物の成長が進行した。

供試体へのClイオンの浸入による式(2)の化学反応の進行は、供試体中のポルトランドイトを溶解させCaを供試体から溶出させることとなり、供試体への

主な事象		0	浸漬時間	→
コンクリート供試体	物 体積の増大	~~~~~ ?		
	性 強度の低下	===== 破壊 ?		
	ポルトランドイトの溶解	~~~~~ ?		
	ブルーサイトの生成	=====		
	フリーテル氏塩の生成	===== ?		
	石膏の生成	===== ?		
	エトリンサイトの生成	===== ?		
海水	pHの上昇	8→9		9→12
	Mgイオン濃度の減少	=====		

===== 浸漬試験での確認事象  
 ~~~~~ 浸漬試験では未確認なるも今後発生が予測される事象

図-12 模擬海水浸漬試験での主な劣化事象とその発生時期

Clイオンの浸入量に見合った量のCaの溶出が惹き起こされた。この供試体中のポートルンダイトの溶解によるCaの溶出は供試体の組織を脆弱化させて強度低下をもたらした。また、式(2)の進行にともなうブルーサイトの供試体表面での析出は供試体体積増大の一因となった。

上記化学反応と平行して海水浸漬供試体では式(3)、式(4)の化学反応が進行し、膨張性鉱物である石膏やエトリンジャイト( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ )が生成されるようになった。石膏生成が始まった後、供試体内部へのClイオンの浸入にともない、式(5)の化学反応が活発化し、供試体接液面部だけでなく供試体内部でもフリーデル氏塩が生成されるようになった。

供試体寸法の実測から求めた供試体体積の増加は供試体表面に析出したブルーサイト層厚から計算される以上の増加になっており、供試体の体積増加にはブルーサイト層の成長だけでなく、石膏やエトリンジャイトの生成が寄与したものと考えられる。

浸漬20ヵ月以降には供試体の強度比の回復傾向がみられる。理由は石膏、エトリンジャイト、フリーデル氏塩などの生成鉱物の供試体空隙充填によるものと考えられるが、確認するまでには至っていない。

今後、海水浸漬供試体では、海水中の残存成分や供試体への浸入成分にかかわるフリーデル氏塩、石膏及びエトリンジャイトなどの生成反応が進行し、反応の進行にともない供試体体積の増大や強度変化などの劣化現象が進むものと考えられる。一方、真水浸漬供試体では、主な反応はほぼ終了しており劣化現象は海水中ほどには進行しないものと考えられる。

## 5. まとめ

今回の浸漬試験を通じ、模擬海水中でのコンクリートの劣化現象について次の知見を得た。

- ① 供試体は模擬海水中と真水中とでは異なる劣化過程をたどり、真水浸漬供試体ではブルーサイト、石膏及びエトリンジャイト等の生成はなく、供試体の劣化の進行は殆ど見られない。
- ② 模擬海水浸漬試験での劣化事象の多くは海水濃度には関わりなく海水浸漬供試体に共通的に現れ、0.25倍から2倍の海水濃度では供試体の劣化過程は海水濃度によらずほぼ同じである。
- ③ 海水濃度が高いほど海水から供試体への浸入イオン量は多く、化学反応は促進され、その結果として供試体からのCa溶出が進行して供試体強度の低下が促進される。すなわち、海水浸漬試験では供試体の劣化促進条件は海水濃度であり、海水濃度を高くすることによって供試体の劣化を促進させることができる。
- ④ 供試体への浸入Clイオン量が多いほど、供試体の強度低下の割合は高く、石膏などの生成にともなう強度回復が見られる以前に限定すれば、供試体(普通ポルトランドセメント製)中のCa 3%溶出に対し、供試体の強度低下は17%程度である。
- ⑤ 各種分析や顕微鏡観察による化学的試験や微視的観察は供試体の劣化現象の把握に有効である。また、供試体の成分変化の把握には間接的方法ではあるが浸漬液の分析が極めて有効である。

## 参考文献

- 1) (財)原子力環境整備センター：平成3年度放射性廃棄物処分高度化システム確認試験報告書、pp. IV-402-IV-580、1993.3