

## ペーストチップによる環境履歴を受けたコンクリートの部位・部材毎の品質評価手法の開発

Development of quality evaluation method for concrete member by using cement paste plate subjected to environmental effect

琉球大学 工学部工学科 社会基盤デザインコース 助教 須田裕哉

### (研究計画ないし研究手法の概略)

コンクリート構造物の適切な耐久性設計と維持管理を実施するためには、その構造物に作用する環境外力やそれに対するコンクリートの品質の変化を評価することが重要と考えられる。また、構造物の劣化の進行は、構造物の部位や部材毎で異なることが知られており、塩害環境評価として、薄板モルタルを利用した評価方法が提案されている<sup>1)</sup>。本研究では、この薄板モルタルと同様の手法を用いて、コンクリート構造物の部位・部材毎に捕集された塩分量の調査を行うとともに、回収前後の相組成変化を調査し、構造物に貼付した供試体の暴露前後の品質変化に基づき、新たな劣化環境評価手法を確立することを目的とした。

具体的には、薄板状のセメントペースト供試体を実構造物に貼付し一定期間暴露させることで実構造物と同様の環境履歴を供試体に与える。本研究で対象とした環境と構造物は、飛来塩分が供給される海岸線沿いの橋梁とした。環境履歴を与えたペースト供試体を回収後、暴露前後の水和物構成、空隙構造（空隙率、空隙径分布）、含水率、塩分浸透量、液相イオン組成（pH、イオン強度）、電気伝導率を評価した。得られた供試体品質の変化に基づき実コンクリート品質に及ぼす環境作用の影響について、「暴露期間の違いによる環境作用の影響評価」、「部位、部材間の相組成変化に基づく環境作用の影響評価」に着目し検討を行った。さらには、インピーダンス測定から得られる電気抵抗率の結果を用いて飛来塩分量の新たな調査手法の確立についても取り組んだ。

### 実験概要

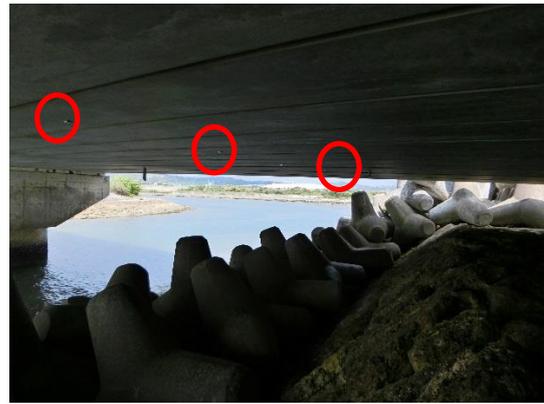
暴露供試体はセメントペーストとした。材料は普通ポルトランドセメントを使用し、水セメント比は0.50とした。供試体の寸法は4.0cm×4.0cm×1.0cmとし、養生温度40℃条件のもと飽和水酸化カルシウム溶液中で28日間養生した。暴露の対象構造物は、沖縄県の東海岸に位置する橋梁とした。暴露箇所は、床版下面（海側、陸側）、橋脚（飛沫帯、干満帯）、地覆部、橋台とした。写真-1に暴露の設置状況を示す。暴露期間は、2018年8月19日から6ヶ月間暴露を行い、暴露から1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月に供試体を回収した。なお、1ヶ月から3ヶ月の間に台風24号と25号が沖縄県を通過している。

回収後の暴露供試体は、インピーダンスアナライザーを用いて交流インピーダンス法により電気抵抗の測定を行い、等価回路を仮定し得られた電気抵抗率の逆数から供試体の電気伝導率を求めた。暴露供試体に捕集された塩化物イオンは、JIS A 1154:2012に準拠し、イオンクロマトグラフィーにより測定した。暴露供試体の炭酸カルシウム量は、150 $\mu$ m以下に粉碎した試料をシリカゲルの入ったデシケーター内で乾燥させ、熱重量分析により測定した。また、回収後の供試体の質量を計測後、飽水状態とし、アルキメデス法により50℃と110℃乾燥時の空隙率を測定した。

暴露後の塩化物イオン量と二酸化炭素量（炭酸カルシウム量から計算）から相平衡計算により、



(a) 橋脚部



(b) 桁下面

写真-1 セメントペースト供試体の設置状況

暴露供試体の水和物量，固定塩化物イオン，自由塩化物イオン，pH，イオン強度を求めた．解析は `phreeqc` を用い，データベースは `CEM DATA 2018` を使用した．計算は暴露前における供試体の各クリンカー鉱物の反応量を粉末X線回折/内部標準法により測定し，相平衡計算により初期相組成を求めた．次に，暴露後の供試体に捕集された塩化物イオン濃度と二酸化炭素量から初期相組成との相平衡計算を行い，暴露後の相組成を求めた．初期相組成と反応させる物質について，塩化物イオンとして `NaCl`，炭酸カルシウム量から求めた `CO2` とした．暴露前における各クリンカー鉱物の反応率は `C3S` : 96.8%，`C2S` : 78.7%，`C3A` : 100%，`C4AF` : 83.6% でありセメント全体として 92.9% であったため，暴露期間中の水和の影響は小さいものと考えられる．

### (実験調査によって得られた新しい知見)

#### 1) 暴露期間の違いによる環境作用の影響評価

図-1に，暴露期間の違いによる供試体に捕集された塩化物イオン濃度の変化を示す．図より，塩化物イオン濃度は，暴露1ヶ月では部位・部材毎で大きな違いは示されなかったが，期間の進行とともに増加し6ヶ月の暴露によって大きな違いが示された．これらは，暴露1ヶ月から3ヶ月の間で台風が通過したことや冬季風浪の影響で飛来塩分量が増加したためと考えられる．部材毎の塩分量に着目すると，橋脚や海側の桁で増加する傾向にあり，地覆部では少なかった．ただし，暴露1ヶ月にお

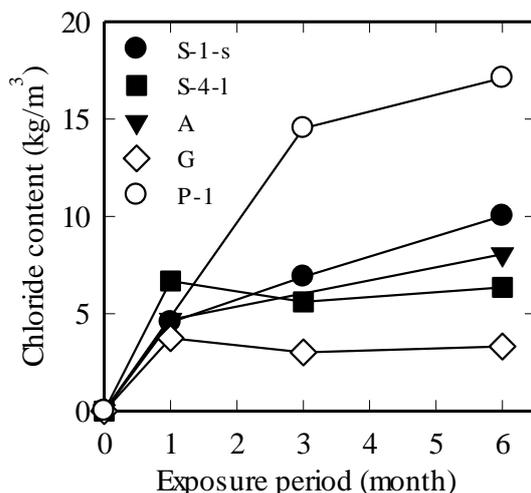


図-1 暴露供試体の塩分量

(S:床版, P:橋脚, G:地覆, A:橋台 s:海側, l:陸側)

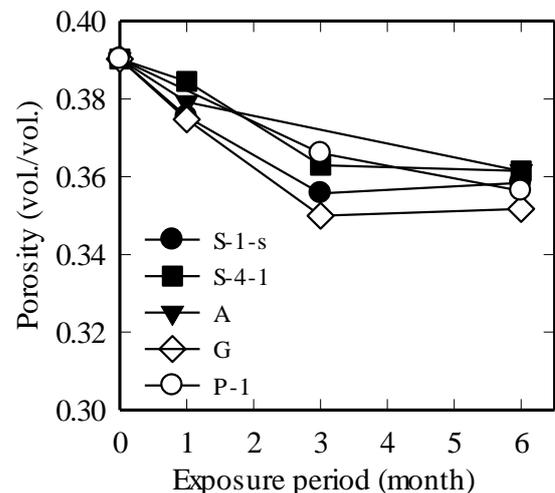


図-2 暴露供試体の空隙率

(S:床版, P:橋脚, G:地覆, A:橋台 s:海側, l:陸側)

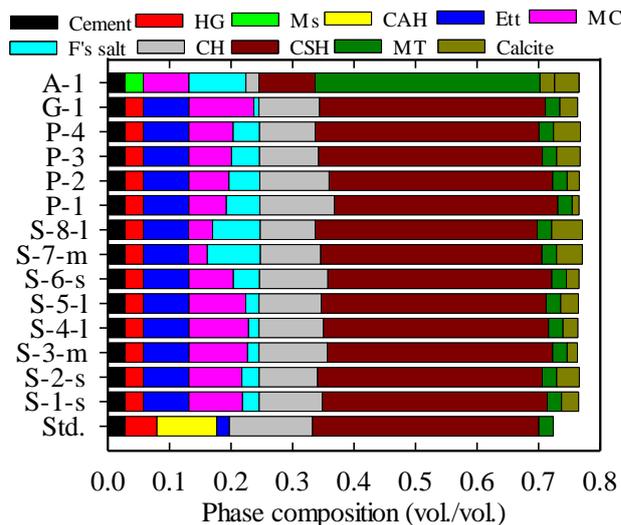


図-3 暴露供試体の相組成

(Std.:初期相組成, S:床版, P:橋脚, G:地覆, A:橋台 s:海側, m:中央, l:陸側)

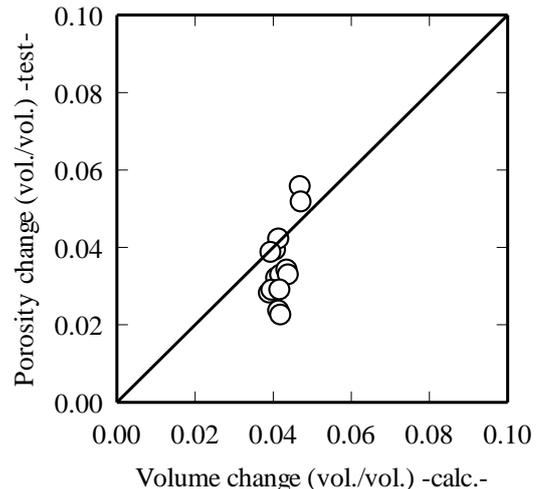


図-4 空隙率変化の実験値と計算値の関係

いても $5\text{kg/m}^3$ 前後の塩化物イオンが捕集されており、その後の捕集量の増加傾向は緩やかな箇所もあった。これらは、雨水の洗い流し効果等が影響していることが考えられるため、引き続き経時的な調査が必要である。図-2に、暴露期間の違いによるペースト供試体の空隙率の変化を示す。空隙率は、暴露期間とともに減少したが、部位・部材毎で大きな違いは示されなかった。したがって、空隙率は大きな違いは示されなかったが、暴露供試体中の塩化物イオン濃度は、冬季を含めた暴露期間6ヶ月において、部位・部材間で大きな違いが示されたため、本研究では、暴露6ヶ月の供試体の相組成に着目し更なる検討を行った。

## 2) 部位、部材間の相組成変化に基づく環境作用の影響評価

図-3に、暴露供試体の部位・部材毎の相組成を示す。図より、暴露前の供試体ではモノサルフェート (Ms) や $\text{C}_4\text{AH}_3$  (CAH) が生成されていたが、暴露後ではエトリンガイト (Ett) やフリーデル氏塩 (F's salt) が生成され、モノカーボネート (MC) やカルサイト (Calcite) も生成した。また、カルサイトやエトリンガイト、フリーデル氏塩等が生成したことで、初期相組成と比較して、固体体積は4%程度増加した。図-4に、空隙率変化の実験値と計算値の比較を示す。空隙率変化の実験値は、図-2の初期の空隙率から暴露6カ月の空隙率を差し引くことで求め、計算値は図-3の暴露前後の固相体積差から求めた。図に示されるように、計算値は実験値の空隙率の変化とほぼ同程度であった。したがって、相平衡計算によって求めた相組成は部位・部材毎に暴露した供試体の変化の傾向を概ね再現しているものと考えられる。

図-5に、暴露供試体の部位・部材毎の塩化物イオン濃度を示す。固定塩化物イオンはフリーデル氏塩に含まれる塩化物イオンである。実際の固定塩化物イオンは、C-S-Hに電気的に吸着する塩分も含まれると考えられるが、本解析ではこれらの影響を考慮できないため、固定塩化物イオンはフリーデル氏塩中の塩分のみとした。図より、床版部では全体的な傾向として、海側に位置する床版の全塩化物イオン濃度 (固定+自由) が高くなった。また、S-7, S-8の全塩化物イオン濃度は調査箇所の中で最も高くなった。S-7, S-8は、写真-1 (b) に示されるように、暴露箇所の直下に消波ブロックが位置しているため、砕波された海水により飛来塩分が大量に供給されたものと考えられる。干満帯や飛沫帯では、S-7, S-8に次いで全塩化物イオン濃度が高いものの、干満帯と飛沫帯の両者

で大きな違いは示されなかった。地覆部（G-1）は、全塩化物イオン濃度が調査した中で最も低くなった。地覆部は、海水面から最も高い箇所に位置していることや雨等の影響を直接受ける箇所であることから、雨水による洗い流し効果が影響したと考えられる。なお、自由塩化物イオンと固定塩化物イオンの変化は、部位・部材毎で同様の傾向を示した。

図-6に、暴露供試体の炭酸カルシウム生成量を示す。炭酸カルシウム量は最大で0.12g/g程度となり、熱重量分析の結果から全ての供試体において、水酸化カルシウムは暴露前の量から半分以上が残存し、炭酸化は大きく進行していなかった。特に、干満帯の箇所では最も生成量が少なかった。これは、他の箇所と比較して海水面に浸漬しているため、比較的含水率が高く炭酸化が大きく進行しなかったと考えられる。

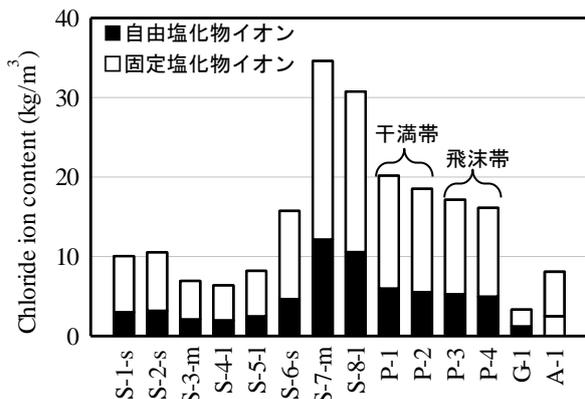


図-5 捕集された塩化物イオン濃度 (S:床版, P:橋脚, G:地覆, A:橋台 s:海側, m:中央, l:陸側)

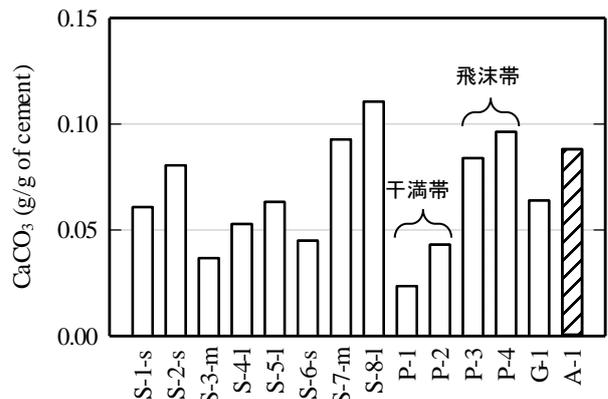


図-6 炭酸カルシウム生成量 (S:床版, P:橋脚, G:地覆, A:橋台 s:海側, m:中央, l:陸側)

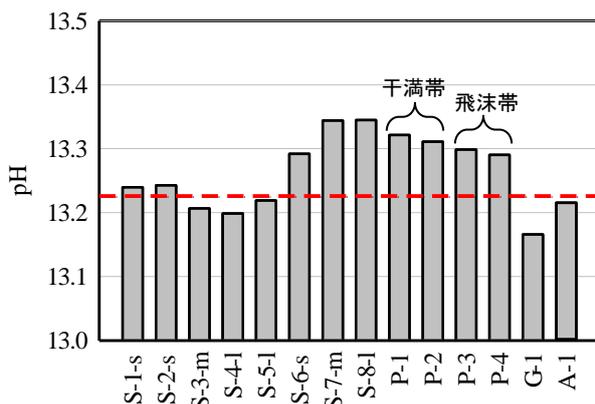


図-7 暴露箇所の液相中のpH

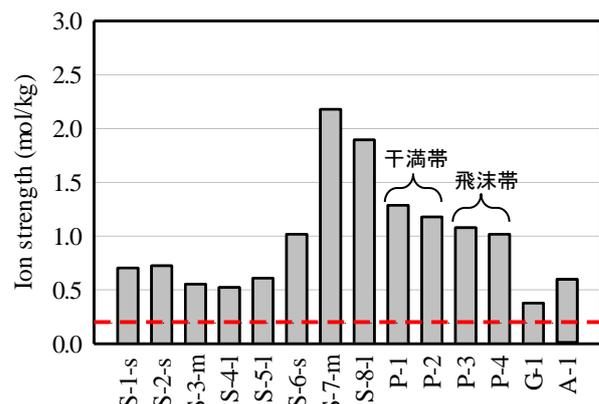


図-8 暴露箇所のイオン強度

図-7に、相平衡計算により求めた各暴露箇所のpHを示す。また、図中の点線は、暴露前の供試体のpH=13.22である。図より、床版S-6, 7, 8や橋脚の干満帯、飛沫帯のpHは初期のpH=13.22よりも高くなった。これら暴露箇所は、塩化物イオン濃度が高い箇所であり、多量の飛来塩分が供給される環境ではpHが増加した。塩化物イオンとAFm相との反応で生成するエトリンガイトの形成過程で細孔溶液中の水酸化物イオン濃度が上昇することが報告されており<sup>2)</sup>、浸透した塩化物イオンが細孔溶液中のイオン組成に大きく影響しているものと考えられる。一方で、地覆部G-1において、pHは低下した。G-1は塩化物イオン濃度が低く、炭酸カルシウムもある程度生成しているため、中性化の進行の結果と考えられるが、その変化はわずかであり継続的な調査が必要である。図-8に、相

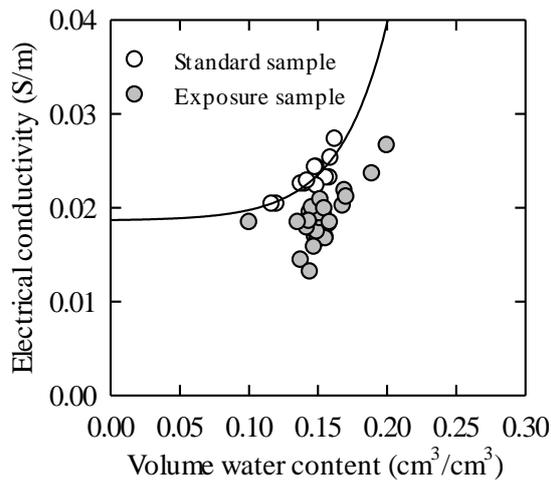


図-9 電気伝導率と体積含水率の関係

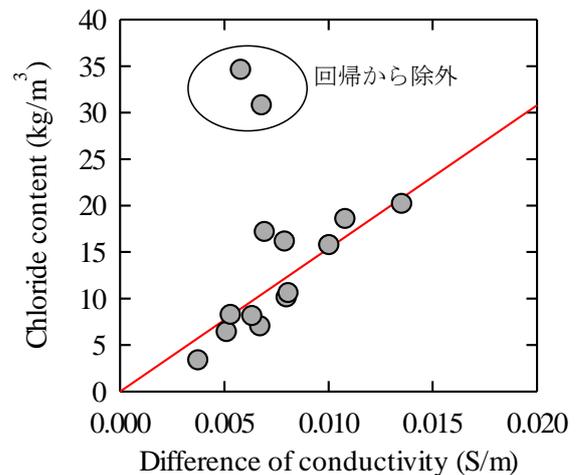


図-10 電気伝導率差と塩化物イオン濃度の関係

平衡計算から求めたイオン強度を示す。いずれの暴露箇所において、イオン強度は塩化物イオンの作用により初期のイオン強度=0.206mol/kg（図中点線部）と比較して高くなり、床版S-7, 8において最大で10倍程度増加した。なお、本解析では、海水の作用をNaClで評価したが、実際の海水中は、 $Mg^{2+}$ や $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ も含まれており、今後、多種イオンの影響も含めて評価が必要である。

ここで、既往の研究より、川端ら<sup>3)</sup>は安山岩のアルカリシリカ反応（ASR）性におけるpHとイオン強度の影響について検討を行い、ASRにおける反応性鉱物の溶解挙動は細孔溶液中のpHに依存し、ASRゲルの膨張特性はイオン強度に影響を受けることを報告している。また、羽瀨ら<sup>4)</sup>は、海洋構造物の調査から、飛沫帯や干満帯に位置する構造物においてASRに起因したひび割れによる損傷事例を報告している。本研究の調査においても、飛沫帯や干満帯におけるpHやイオン強度が大きく増加する結果となった。したがって、飛来塩分によって捕集された塩化物イオンの調査と相平衡計算を組み合わせることで、部位・部材毎の塩害環境の評価だけでなく中性化や塩害とASRの複合劣化に対する調査も可能と考えられる。

### 3) 電気抵抗率測定による捕集された塩分の調査方法の検討

図-9に、暴露供試体の電気伝導率と体積含水率の関係を示す。また、同図に基準試料（暴露供試体と同じセメントを使用し水セメント比：0.4, 0.5, 0.6、養生温度40℃で28日間養生した供試体）の含水率を変化させ、電気伝導率を測定した結果も示す。この基準試料の目的は、暴露供試体と同一含水率の電気伝導率を暴露供試体と比較することで、電気伝導性の違いから捕集された塩化物イオンの影響を評価するためである。図より、暴露供試体と基準試料ともに、含水率が高いほど電気伝導率は高くなった。一方で、暴露供試体の電気伝導率は、体積含水率が基準試料と同程度であっても低くなった。暴露供試体では、飛来塩分等の影響により、硬化体の電気伝導性が変化していると考えられる。菊地らは、セメント硬化体中の含有塩分量を変化させた供試体の電気抵抗率の測定から、硬化体の電気抵抗率は塩分濃度の増加とともに増大することを報告している<sup>5)</sup>。したがって、基準試料との差異は、暴露供試体に捕集された塩分量の違いによるものと考えられる。

本研究では、この塩分量の影響を評価するため、同一の体積含水率における基準試料と暴露供試体の電気伝導率の差を含有塩分の影響として評価した。なお、基準試料の含水率と電気伝導率の関係を指数関数で回帰を行い、暴露供試体の含水率の結果から塩分の影響のない場合の電気伝導率を求め、これと実測の電気伝導率の差を算出した。電気伝導率の差と捕集された塩化物イオン濃度の

関係を図-10に示す。図に示されるように、一部の結果を除いて、電気伝導率の差と塩化物イオン濃度の関係は比例関係を示し、暴露供試体に捕集された塩化物イオンがセメント硬化体の電気伝導率に影響を及ぼしていると考えられる。

以上の結果より暴露供試体の電気伝導率の測定から、捕集された塩分量の推定がある程度可能と考えられる。すなわち、インピーダンス測定は非破壊で実施できることから、橋梁に貼付した暴露供試体を用いることで塩化物イオン濃度を繰り返し測定することができる。このことは、現地において、暴露供試体のインピーダンス測定と重量測定を実施することで捕集された塩分量を比較的簡便に評価でき、同一供試体を用いて経時的な塩分捕集量の調査を行うことも可能と考えられる。したがって、今後は、任意の含有塩分量を添加した供試体の測定を実施するとともに、暴露試験の継続によりデータを蓄積し本手法の適用性の検証を実施する予定である。

#### 【参考文献】

- 1) 佐伯竜彦, 能勢陽祐, 菊地道生: 薄板モルタル供試体を用いたマイクロ塩害環境評価手法に関する基礎的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.803-808, 2011.
- 2) K. De Weerd et al.: Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste, Cement and concrete Research, Vol. 68, pp. 196-202, 2015
- 3) 川端雄一郎, 山田一夫, 松下博通: 岩石学的分析に基づいた安山岩の ASR 反応性評価および膨張挙動解析, 土木学会論文集 E, Vol. 63, No. 4, pp.689-703, 2007
- 4) 羽瀧貴士, 鳥居和之: アルカリシリカ反応と海水の複合的な作用によるコンクリートの劣化現象とその評価手法の提案, 土木学会論文集, V-65, No. 774, pp. 149-161, 2004
- 5) 菊地道生, 金沢貴良, 斎藤豪, 佐伯竜彦: セメント系硬化体の電気抵抗率とその影響因子に関する検討, セメント・コンクリート論文集, Vo. 66, pp.189-196, 2012

#### ( 発表論文 )

- ・須田裕哉, 富山潤: 薄板ペースト供試体を用いたコンクリート構造物の部位・部材毎の品質変化に基づく劣化環境評価手法に関する基礎的検討, 第74回土木学会年次学術講演会, 2019 (投稿中)
- ・その他, コンクリート工学年次論文集, 2020 (投稿予定)