

学位論文題名

有機化合物によるセメントコンクリートの劣化現象に関する研究

学位論文内容の要旨

従来セメントコンクリート構造物は半永久的な構造物と考えられてきたが、近年ではセメントコンクリートを取り巻く環境の変化により、その寿命が極めて短くなっている。特にこれまでみられなかったセメントコンクリート床版の砂利化や層状剥離、セメントコンクリート舗装のポップアウト現象およびウィンドウォッシャー液中の界面活性剤によるセメントコンクリートの「脱カルシウム化」等の新しい劣化現象が生じており、さらに、劣化したセメントコンクリート中に添加剤や界面活性剤以外の黒色有機化合物が多量に存在していることが報告されている。一方、セメントコンクリートはある気象条件において「呼吸」し、空気中の湿気を内部に取り込み、湿気が内部で結露することにより水分が内部に蓄積されることが報告されている。このことから、先に述べた黒色有機化合物はセメントコンクリートの「呼吸」により大気中から取り込まれた可能性が高いと考えられ、さらに世界各地のどのような土木構造物でも同じ現象が生じ、早期の劣化をもたらしていると推測される。しかし、セメントコンクリートが「呼吸」により内部に取り込んだ有機化合物によって劣化現象を引き起こす研究はこれまでになされておらず、そのメカニズムを解明することはセメントコンクリート構造物の長期耐久性を確保するために重要な課題であると考えられる。

そこで、本論文では、大気中に存在する有機化合物の発生源を特定し、有機化合物によるセメントコンクリートの劣化現象のメカニズムを明らかにした。さらに、これまで解明されていなかったセメントコンクリート舗装のポップアウト現象について融雪剤中の有機化合物に着目し、そのメカニズムを明らかにした。

本論文の内容の要旨は以下に示すとおりである。

第1章では、本研究の背景と目的ならびに本論文の構成について述べた。

第2章では、劣化したセメントコンクリート中に存在する有機化合物を特定し、それら有機化合物によるセメントコンクリートの劣化のメカニズムについて言及した。劣化したセメントコンクリートには、フタル酸エステル類、アミド類、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジ-イソブチレート (TMPDIB) およびノルマルパラフィンが含まれていることを確認した。これら有機化合物とセメントコンクリート中の水酸化カルシウムの反応式を提示し、加水分解によりカルシウム塩が生成され、フタル酸エステル類および TMPDIB の場合はアルコールを、アミド類の場合はアンモニアを生成してセメントコンクリートの「脱カルシウム化」が生じることを示した。

第3章では、第2章で示した反応式の検証を行った。劣化したセメントコンクリート中にフタル酸エステルのカルシウム塩が存在すること、セメントペーストとの反応実験によりフタル酸エステルおよび TMPDIB の場合はアルコールが生成されること、アミド類の場合はアンモニアが生成さ

れることを立証した。

第4章では、劣化したセメントコンクリート中の有機化合物は大気中から取り込まれたものと考え、大気中の浮遊粒子状物質 (TSM) 中の有機化合物とその発生源の特定を行った。TSM 中の有機化合物には劣化したセメントコンクリート中の有機化合物とほぼ同じ成分が含まれていることがわかった。また、TSM 中の有機化合物は、ディーゼル車の排ガス粒子および夏のラジアルタイヤ中の有機化合物と一致したことから、これらに含まれる有機化合物が大気中に放散され、セメントコンクリートの「呼吸」により内部に浸透してセメントコンクリートを劣化させると結論づけた。

第5章では、劣化したセメントコンクリートの性状を確認するため、セメントコンクリート床版の深さ方向の劣化の状態と有機化合物含有量に関して検討した。脱カルシウム化の程度を医療の世界で使用されている骨塩量 (BMC) と BET 法による比表面積で評価した。床版中の有機化合物濃度は約 0.02-0.035% であり、層の下部で若干濃度が濃いこと、床版の下部に近づくに伴い圧裂強度は大きくなること、比表面積は小さくなること、BMC は大きくなること、床版の上部から下部までウィンドウォッシャー液中の陰イオン系界面活性剤が存在することがわかった。これらの結果から、セメントコンクリート床版の上にある厚さ 8cm のアスファルト層を通して「呼吸」をして大気中の有機化合物を取り込み、劣化が表面から進行していることが明らかになった。

第6章では、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) とセメントコンクリートの化学反応により発生する 2-エチル-1-ヘキサノール (2E1H) がシックビルディング症候群の原因の一つとされていることから、セメントの種類および混和剤の有無が、2E1H の発生におよぼす影響について検証した。その結果、セメントの種類および AE 減水剤の有無にかかわらず、セメントペーストに DEHP を添加した試料から添加 1 日後には 2E1H が発生し、92 日経過しても放散が続くことが確認された。また、AE 減水剤を添加した試料は他の試料と比較して、含水量が多く、初期の 2E1H の放散量が多いことがわかった。AE 減水剤を添加した試料は湿気を吸収しやすく、それ故、エステル系の DEHP の加水分解を増大させて初期の 2E1H の放出量が多くなっていると結論づけた。

第7章では、寒冷地に施工されたセメントコンクリート舗装に発生した融雪剤散布後のポップアウト現象について、有機化合物によるセメントコンクリートの劣化の観点から、そのメカニズムについて言及した。実際に使用された融雪剤には陰イオン系界面活性剤が含まれていることが確認され、ポップアウトを起こした骨材 (泥岩、蛇紋岩、玄武岩質緑色岩) は陰イオン系界面活性剤により Ca、Si および Fe 等が溶出されて骨材周りにゲル状物質を形成すること、また、セメントペーストは水溶性および難溶性の Ca が溶出されることを浸漬実験により確認した。現地のセメントコンクリートおよび使用されていたセメントには、フタル酸エステル等の有機化合物が含まれておりフタル酸エステルとの化学反応により硬化中に劣化している可能性があることを示した。直接引張試験および熱応力試験結果から、コンクリートは温度差 5℃程度で内部に亀裂が生じることを示し、X 線 CT による 3 次元空隙解析により、現地の舗装は全厚にわたって骨材周辺に亀裂が生じていることを確認した。偏光顕微鏡観察、EPMA および ICP 発光分光分析により、骨材と接するセメントペーストに白色反応帯 (ゲル状物質) が生成されており、骨材とセメントペースト中の Ca と Si 含有量はこの白色反応帯で大きく変化し、水溶性のものは水に溶けて外部に溶出され、難溶性のものはゲル状物質として蓄積されていることがわかった。これらのことから、セメント中に含まれている有機化合物による硬化時の化学反応、硬化収縮および融雪剤散布による温度低下に伴う熱応力により骨材とセメントペースト間に亀裂が生じ、融雪剤中の陰イオン系界面活性剤が浸透して骨材とセメントペーストから Ca および Si が溶出されてゲル状物質を形成して、このゲル状物質が水分を含んで膨張し、ポップアウトが生じると結論づけた。

第8章は各章の内容を要約して結論とした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 恒 川 昌 美

副 査 教 授 名 和 豊 春

副 査 教 授 米 田 哲 朗

副 査 准教授 広 吉 直 樹

学 位 論 文 題 名

有機化合物によるセメントコンクリートの劣化現象に 関する研究

従来セメントコンクリート構造物は半永久的な構造物と考えられてきたが、近年セメントコンクリートを取り巻く環境の変化により、その寿命が極めて短くなっている。セメントコンクリートの劣化現象としては、セメントコンクリート床版の砂利化や層状剥離、セメントコンクリート舗装のポップアウト現象、ウィンドウォッシャー液中の界面活性剤によるセメントコンクリートの「脱カルシウム化」等の現象が生じている。これらの劣化現象に有機化合物が関与しているとの報告があるが、研究例は少なく、不明な点が多い。

本研究では、大気中に存在する有機化合物の発生源を特定し、この有機化合物によるセメントコンクリートの劣化現象のメカニズムを検討した。また、セメントコンクリート舗装のポップアウト現象について、融雪剤中の有機化合物に着目し、それに起因する劣化現象とそのメカニズムを調べた。本論文は、これらの研究結果をまとめたものであり、以下のように8章より構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的ならびに本論文の構成について述べている。

第2章では、劣化したセメントコンクリート中に存在する有機化合物を特定し、それら有機化合物によるセメントコンクリートの劣化のメカニズムについて述べている。劣化したセメントコンクリートには、フタル酸エステル類、アミド類、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジ-イソブチレート (TMPDIB) およびノルマルパラフィンが含まれていた。これら有機化合物とセメントコンクリート中の水酸化カルシウムとの反応式を提示し、加水分解によりカルシウム塩が生成されることと、フタル酸エステル類および TMPDIB の場合はアルコールを、アミド類の場合はアンモニアを生成し、セメントコンクリートの「脱カルシウム化」が生じることを示した。

第3章では、第2章で示した反応式の検証をしている。劣化したセメントコンクリート中にフタル酸エステルのカルシウム塩が存在すること、セメントペーストとの反応実験に基づき、フタル酸エステルおよび TMPDIB の場合はアルコールが生成されること、アミド類の場合はアンモニアが生成されることを実証した。

第4章では、劣化したセメントコンクリート中の有機化合物は大気中から取り込まれたものと考え、大気中の浮遊粒子状物質 (TSM) 中の有機化合物とその発生源を特定している。TSM 中の有機化合物には劣化したセメントコンクリート中の有機化合物とほぼ同じ成分が含まれていた。また、TSM 中の有機化合物は、ディーゼル車の排ガス粒子および夏のラジアルタイヤ中の有機化合物と一致した。これらの実験結果から、大気中に放出された排ガス粒子およびラジアルタイヤ中の有機化合物がセメントコンクリートの「呼吸」により内部に浸透して、セメントコンクリートを劣化させることを示した。

第5章では、劣化したセメントコンクリートの性状を把握するため、セメントコンクリート床版

の深さ方向の劣化の状態と有機化合物含有量を調べて検討している。脱カルシウム化の程度を医療の世界で使用されている骨塩量 (BMC) と BET 法による比表面積で評価した。床版中の有機化合物濃度は約 0.02-0.035

第 6 章では、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) とセメントコンクリートの化学反応により発生する 2-エチル-1-ヘキサノール (2E1H) がシックビルディング症候群の原因の一つとされていることから、セメントの種類および混和剤の有無が、2E1H の発生におよぼす影響について検討している。その結果、セメントの種類および AE 減水剤の有無にかかわらず、セメントペーストに DEHP を添加した試料から添加 1 日後には 2E1H が発生し、92 日経過しても放出が続くことが確認された。また、AE 減水剤を添加した試料は他の試料と比較して、含水量が多く、初期の 2E1H の放出量が多かった。

第 7 章では、寒冷地に施工されたセメントコンクリート舗装に発生した融雪剤散布後のポップアウト現象について、有機化合物によるセメントコンクリートの劣化の観点から、そのメカニズムについて述べている。実際に使用された融雪剤には陰イオン系界面活性剤が含まれている。ポップアウトを起こした骨材 (泥岩、蛇紋岩、玄武岩質緑色岩) は陰イオン系界面活性剤により Ca、Si および Fe 等が溶出されて骨材周りにゲル状物質を形成すること、また、セメントペーストは水溶性および難溶性の Ca が溶出されることを浸漬実験により確認した。さらに、直接引張試験および熱応力試験結果から、コンクリートは温度差 5℃程度で内部に亀裂が生じることを示し、X 線 CT による 3 次元空隙解析により、現地の舗装は全厚にわたって骨材周辺に亀裂が生じていることを確認した。偏光顕微鏡観察、EPMA および ICP 発光分光分析により、骨材と接するセメントペーストに白色反応帯 (ゲル状物質) が生成されており、骨材とセメントペースト中の Ca と Si 含有量はこの白色反応帯で大きく変化し、水溶性のものは水に溶けて外部に溶出され、難溶性のものはゲル状物質として蓄積されていた。これらのことと現地調査の結果に基づき、セメント中に含まれている有機化合物による硬化時の化学反応、硬化収縮および融雪剤散布による温度低下に伴う熱応力により骨材とセメントペースト間に亀裂が生じ、融雪剤中の陰イオン系界面活性剤がそこに浸透して、骨材とセメントペーストから Ca および Si が溶出してゲル状物質を形成し、このゲル状物質が水分を含んで膨張して、ポップアウトが生じることを示した。

第 8 章は結論であり、本研究で得られた主な知見を総括している。

これを要するに、著者は、有機化合物によるセメントコンクリートの劣化現象について調べ、大気中の浮遊粒子状物質がセメントコンクリートの「呼吸」により内部に浸透して「脱カルシウム化」反応が生ずることによることを明らかにするとともに、さらに、融雪剤散布後のポップアウト現象について検討し、散布時の温度低下に伴う熱応力による亀裂の生成、陰イオン系界面活性剤による骨材などからの Ca、Si の溶出とゲル状物質の形成、このゲル状物質の水分による膨張などに起因することを見出しており、環境材料学および建設材料学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。