

岩石土壌材料における塩害に関する研究—岩石・塩溶液反応の視点から—

Salt Damage on Geosphere Materials

—an Approach from Water-Rock Interaction—

プロジェクト代表者:小口千明(地圏科学研究センター・准教授)
Chiaki T. OGUCHI (Geosphere Research Institute, Associate Professor)

ABSTRACT

The rock and soil materials are used in worldwide buildings and heritages. For this management, famous building stones and concretes are often used. The appearance of the rock surface just after the construction is beautiful, however, it is suffering from the damage by weathering after dozens of years. Salts weathering - a reaction phenomenon with the salt solution is often regarded as a factor of the deterioration in such materials. Concerning concrete building, salt weathering is also observed on the pedestrian deck of Department of Engineering at Saitama University made in 1969. The observed main salt mineral was trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Dissolution experiments were carried out using mortar tablet made with high early strength Portland cement. Four type solutions of pure water, 5%- CO_2 solution and seawater were used for the experiments. In seawater experiment, white powdered products were appeared which is Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) detected using XRD. On the contrary, calcite (CaCO_3) was detected from the pure water experiment. From these results, wet-dry circumstance is necessary condition for crumbling of materials, whereas wet condition is decisively controlled what kind of salt minerals produced.

Keywords: Salt damage, Salt weathering, Dissolution experiment, Concrete, Portland cement mortar, Sea water

1. 序論

岩石土壌材料は、世界遺産および国指定重要文化財級の石窟や石造建築物をはじめ、有名石材による一般住宅の壁や外構、地下室壁面、あるいは煉瓦やコンクリート構造物など、地圏環境に所在のあらゆる建設物に用いられている。建設当初は美しい外観であったものが、数十年も経つと風化・劣化により岩石表面が汚れ、剥離等が生じることが多い。このような材料における劣化の要因として、塩類風化ないし塩溶液との反応現象がしばしば挙げられる (eg, Winkler & Wilhelm, 1970; Arnord & Zhender, 1990; Goudie & Viles, 1997; Kuchitsu, 2000; Oguchi et al., 2002, 2006; Matsukura et al, 2004)。塩類風化は、岩石中の空隙間を移動している溶液が蒸発して溶存物質が析出し、その際に生じる結晶圧とともに周囲の岩石を破壊していく現象である。また塩溶液との反応現象は、対象となる材料の表面が溶解あるいは加水分解を起こし、溶液中の物質との反応の後、ほとんどの場合、二次生成物が生じる現象である。これらの現象は、当然のことながら天然でも見られ、少なからず共通点をもつ。本報告においては、コンクリート構造物における塩類風化現象と溶解現象について、詳しく報告することとする。

2. コンクリート構造物における塩類風化現象

1969年に竣工された埼玉大学工学部のペディストリアンデッキにおける塩類風化について記す。建設後37年を経過しており、天井や橋脚に劣化が認められる。天井部分では、秋から春先にかけて、ひび割れや錆びた鉄筋の周辺に白色析出物が見られ、コンクリート片が浮き上がり、手を触れただけで容易に剥落する状況である(図1)。橋脚部分では下部にひび割れが多く、床面との境界付近



図1 ペディストリアンデッキにおける塩類析出(撮影時期:9月(左側)および2月(右側))

で、冬季に白色物質が見られることもある。劣化が進んでいる天井部分を数ヶ月に1度の頻度で写真撮影し、剥落コンクリート片の含有鉱物や析出塩類鉱物をXRD（X線粉末回折法）により調べたところ、コンクリート片では石英、長石、角閃石などが、塩類鉱物ではトロナ（ $\text{NaCO}_2 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）とテナルダイト（ Na_2SO_4 ）が同定された。また、SEM-EDS（分析走査型電子顕微鏡）による元素濃度マッピングでは、骨材とマトリクスとの境界においてCとNaを主要成分とする針状ないし長柱状の塩が析出していることが分かった（図2）。これらの結果を総合すると、この針状結晶はトロナであると断定できる。トロナは、雨水などの浸透水がコンクリートの成分を溶解させ、乾燥過程で再結晶化したものと考えられ、大気中の CO_2 がCの起源と推定される。

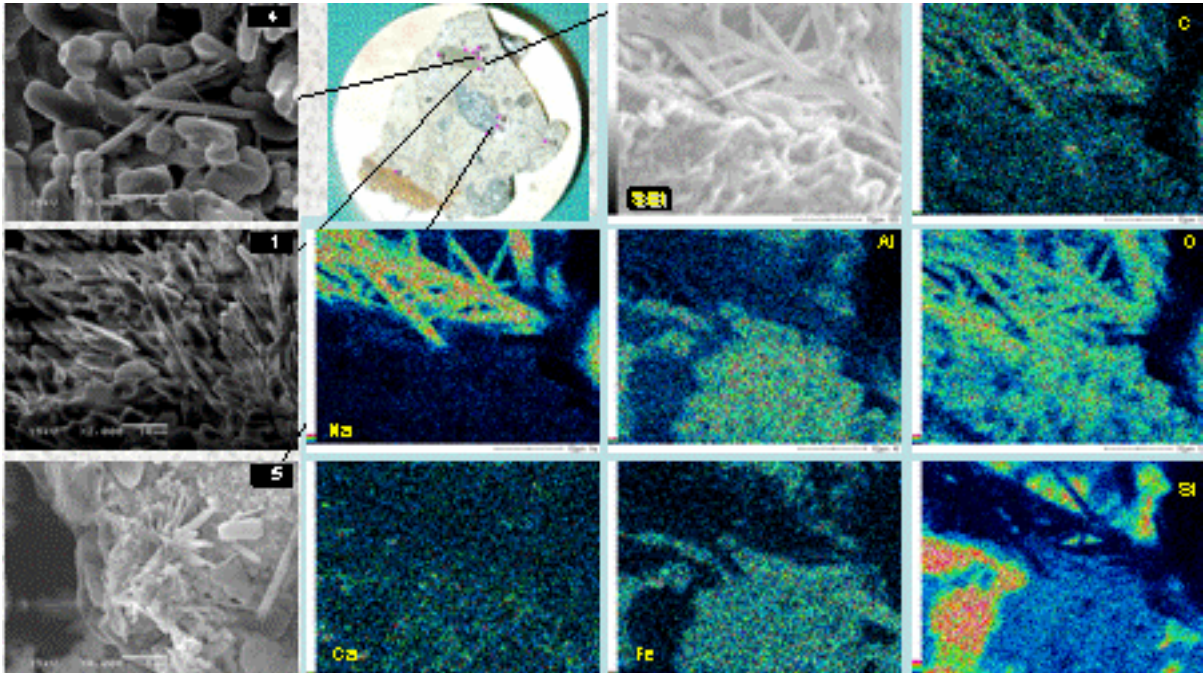


図2 剥落コンクリート片の元素濃度マップ

3. 溶解実験

コンクリートの溶解過程を調べるために、溶解実験を行った。供試体に含まれる骨材が大きいと異方性の問題が生じるため、また、溶解過程を簡素化して考察するために、出発物質は早強ポルトランドセメントと珪砂を用いて作成したモルタルを使用した。モルタル打設後、直径3.5 cm、厚さ約1 cmのタブレット状に整形し、タブレット各1個と溶液200 mlを250 mlポリエチレン製容器に入れ、純水、 CO_2 溶解水、および海水と反応させた。実験期間中の溶液の温度を約25°Cに制御し、48時間ごとに電気伝導度を測定した。

電気伝導度の変化は、絶対値は純水、 CO_2 、海水の順に大きかった（図3）。しかし初期EC値を0とすると、純水および CO_2 は指数関数的に増加するのに対し、海水では初期EC値よりも減少した後に、元のEC値に戻る傾向が見られた。溶解過程においてタブレット表面にも変化が生じた。光学顕微鏡による観察結果を図5に示す。タブレットはいずれも240時間後のものである。純水での実験に供したタブレット表面はセメント固化体であるマトリクスの組織および骨材の平坦な表面を保っているのに対し、海水で実験したタブレット表面は白色粉を吹いたようになっていた。5%- CO_2 溶液で実験したタブレットでは、骨材とマトリクス間に多数のひび割れが生じ、タブレット表面も白色化していた。これらの表面析出物をXRDで調べると、海水ではブルーサイト（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）が5%- CO_2 溶液ではカルサイト（ CaCO_3 ）が検出された。純水を用いた実験では、ごくわずかのカルサイトが同定された。

図6は、これらの二次生成物をSEM（走査型電子顕微鏡）で撮影したものである。カルサイトは方形状の形態を示すのに対し、ブルーサイトでは、花卉状の結晶がタブレット表面を埋め尽くしている様子が観察された。

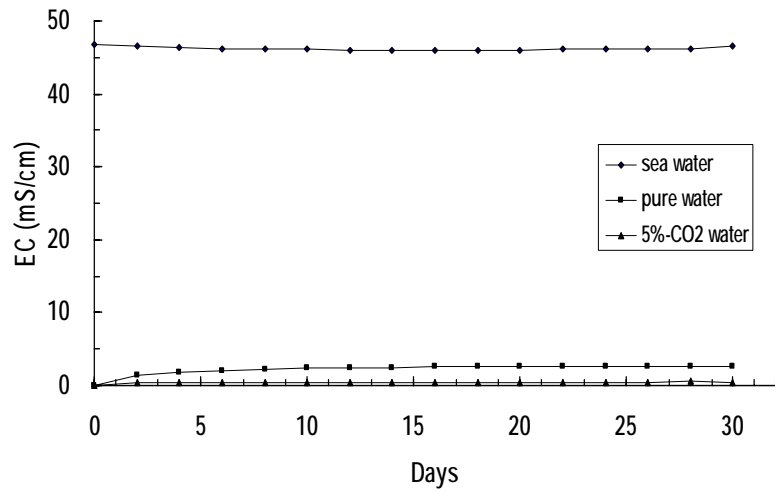


図3 実験中の電気伝導度の推移

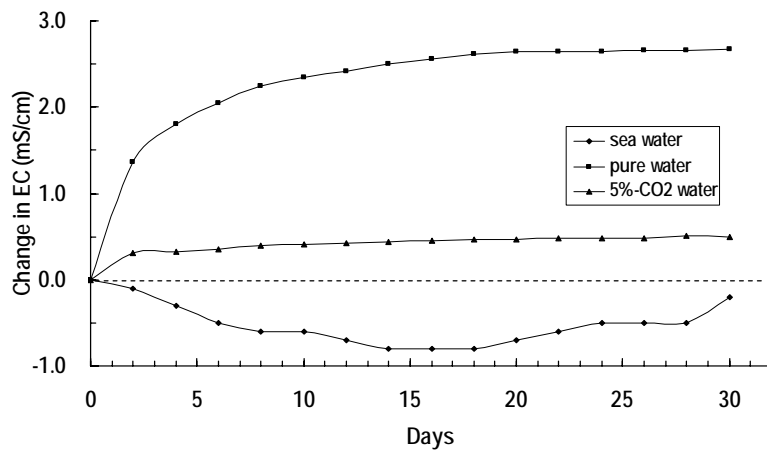


図4 電気伝導度の変化

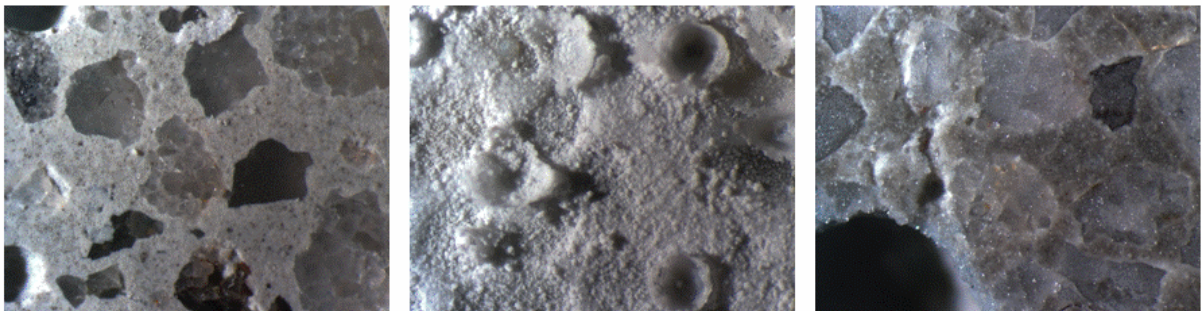


図5 溶解実験開始後240時間後のタブレット表面（左：純水、中：海水、右：5%-CO₂溶液）

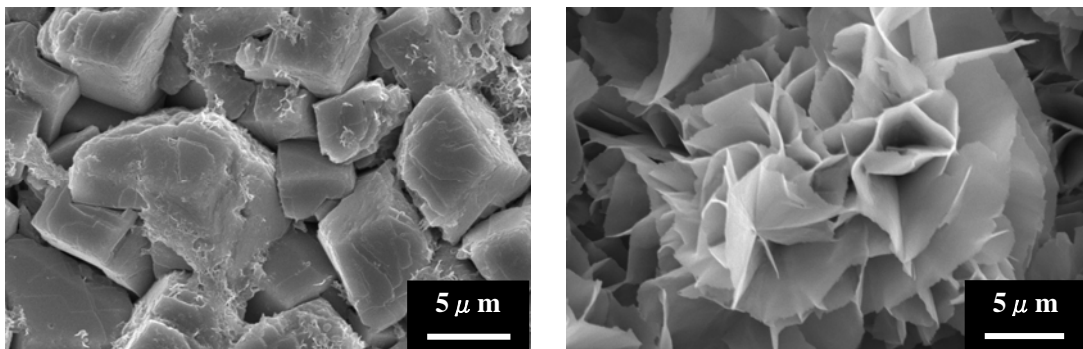
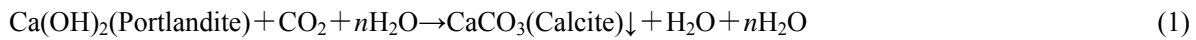
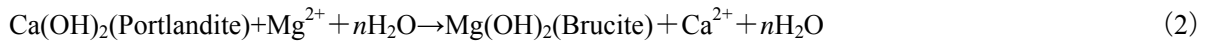


図6 タブレット表面の二次生成物のSEM画像（左：カルサイト、右：ブルーサイト）

純水および5%-CO₂溶液でカルサイトが検出されたことに関しては、早強ポルトランドセメントの主要成分のひとつである珪酸三石灰 (C₃S: 3CaO · SiO₂) 等が水和することによりポルトランドイト (Ca(OH)₂) が生成され、この物質が溶液中の二酸化炭素と反応したものと考えられる。すなわち、



一方、海水を用いた実験でブルーサイトが生じたことについては、珪酸三石灰の水和により生成されたポルトランドイトのCaが海水中の主要成分のひとつであるMgと置換して生成されたと考えられる。



海水を用いた実験で電気伝導度が一旦低下した後に増加したことについては、モルタルから溶出したイオンと海水中のイオンが反応して生成物を作る際に、溶液中のMgイオンを消費したためであると考えられる。

5. おわりに

地圏材料の塩害について、塩溶液と固体との反応という観点から調査した結果、以下のようにならめられる。(1) 塩害は乾湿繰り返しの場合でも湿潤下でも起こりうる。(2) 乾湿繰り返しの場合には材料内部からの崩壊がひどくなる。これは、天然の岩石等でもしばしば見られる塩類風化と同じ現象であり、緻密硬質なコンクリートでも起こりうる。(3) 湿潤下では、水-岩石相互作用により溶解沈殿が起こり、溶液および材料の含有物の種類で二次生成物の種類が決定される。ポルトランドセメント製コンクリート構造物の場合は、塩分を含まない溶液であればカルサイトが、海水であればブルーサイトが析出することが明らかになった。

天然の環境においては、湿潤下で二次生成物が沈殿した後に乾燥状態に移行することは容易に考えられる。地圏材料を塩害から防御するためには、材料および溶液中に存在する元素の挙動を明らかにするとともに、環境条件をコントロールすることが重要である。

引用文献

- Arnold A, Zehnder K (1990) Salt weathering on monuments. In: Zezza F (ed) The conservation of monuments in the Mediterranean Basin 31-58, Grafo Brescia.
- Goudie AS, and Viles H (1997) Salt weathering hazards. John Wiley & Sons, Chichester.
- 原子朋也・小口千明・高屋康彦 (2007) モルタルの溶解に及ぼす要因について—気温とCO₂濃度の影響に関する実験的研究. 日本地形学連合 2007 年春季大会. 京都大学.
- Kuchitsu N (2000) Process of salt weathering observed at a brick building, Shimoren Kiln, central Japan. Transactions of the Japanese Geomorphological Union 21: 261-276.
- Matsukura, Y. & Matsuoka, N. (1996) The effect of rock properties on rates of tafoni growth in coastal environments. *Zeitschrift für Geomorphologie, Supplement Bd.*, 106, 57-72.
- Matsukura, Y., Oguchi, C.T. & Kuchitsu N. (2004) Salt damage to brick kiln walls in Japan: spatial and seasonal variation of efflorescence and moisture content. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 63, 167-176.
- Oguchi CT, Matsukura Y, Kuchitsu N. (2002) Environmental and seasonal influences on the spatial distribution of salt efflorescence and weathering on brick kiln walls. Transactions of the Japanese Geomorphological Union 23: 335-348.
- Oguchi, C. T., Matsukura, Y., Shimada, H. and Kuchitsu, N. (2006) Application of weathering susceptibiolity index to salt damage on a brick monument. Heritage, Weathering and Conservation, Fort, A. B., Gomez, H. and Vazquez, C (eds), Taylor & Francis Group, London, pp. 217-227.
- Oguchi, C. T. and Yuasa, H. (2006) Effects of Rock Properties on Weathering of Oya-tuff. Joint International Meeting Environmental Changes and Earth Surface Processes in Semi-arid and Temperate Areas.
- Winkler EM and Wilhelm EJ (1970) Saltburst by hydration pressures in architectural stone in urban atmosphere, *Geol Soc Am Bull* 81: 567-572.
- 山田哲士・小口千明 (2007): 建設後約 40 年経過したコンクリート構造物の塩害に関する研究. 日本地理学会 2007 年春季学術大会. 東洋大学.