

32年間供用した海洋コンクリートの物理化学的調査

Phisico-Chemical Investigation on a 32-Year-Old Concrete Marine Struture

若山義樹* 渥美洋一** 國田淳* 関口信一郎* 太田利隆*** 下林清一****

Yoshiki Wakayama, Youichi Atsumi, Atsushi Kunita, Shin-ichiroh Sekiguchi,

Toshitaka Ohta and Seichi Shimobayashi

A 32-year-old concrete marine structure was phisico-chemically investigated, in order to evaluate its durability.

The influence of sulfate ion on concrete must be synthetically determined by ettringite, Friedel's salt and monosulfate. A great difference was found in the distribution of calcium carbonate and calcium hydroxide between concrete exposed to sea air and concrete exposed to sea water.

Keywords: Durability, Marine Environment, Carbonation, Chlorides

1. はじめに

海水によるコンクリートへの作用は、波浪、温度変化、乾湿、凍結融解などによる物理的作用とコンクリート中の水酸化カルシウムの海水中への溶脱と炭酸化による多孔質化、塩化物イオンの浸透によるセメント水和物の弛緩とフリーデル氏塩の生成による膨脹、硫酸塩の浸透によるブルーサイト、エトリンガイトの生成による膨脹などの化学的作用があるが、寒冷地における海洋コンクリートの耐久性は、これまで、耐凍害性と鉄筋の腐食が主な対象であったため、実構造物の調査はほとんど、塩化物イオンの浸透状況の把握に限られてきた。しかしコンクリートの炭酸化について、化学的意義が解明され、¹⁾²⁾ また融水塩の作用を受けるコンクリートでは、再生エトリンガイトが耐凍害性に少なからず影響を及ぼすこと³⁾ が明らかにされるなど、コンクリートの耐久性に及ぼす化学的作用の重要性が次第に認識される様になってきた。

本報告は石炭岸壁として32年間供用した港湾コンクリート構造物から採取したコアの物理化学的試験を行い、コンクリート組織の現状を把握することにより、海水がコンクリートに及ぼす影響について調査することを試みたものである。

2. 調査構造物の概要

調査構造物は栈橋式石炭岸壁で、下部工は井筒を立ちあげた不等脚門型ラーメン構造、上部工はローダ桁として支間18m、桁高1.8mのポステンPC桁(BBRV工法)16連が2列並行して配置され、各スパンには横桁として場所打ちPC桁(マニエル工法)3本が配置されている。井筒の上部は干満により、大気中にする環境である。またローダ桁(A桁とする)及び横桁(B桁とする)は海洋大気中に位置する(図-1)。

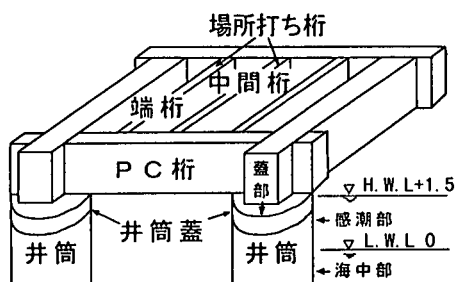
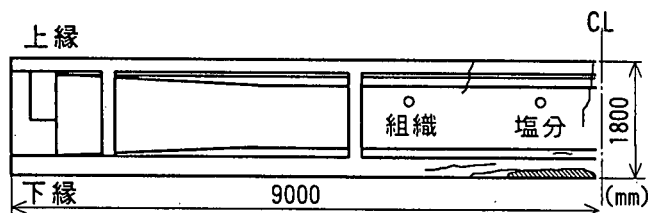
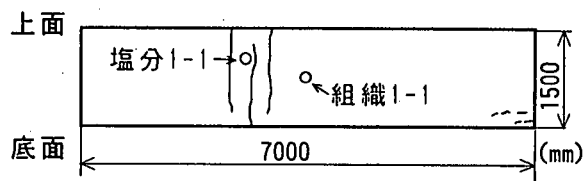


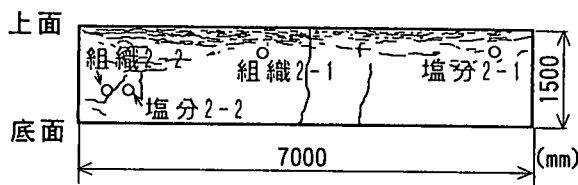
図-1 調査構造物



A桁



B-1桁



B-2桁

図-2 コア採取位置

* 北海道開発局室蘭開発建設部苫小牧港湾建設事務所(053 苫小牧市末広町1丁目1番1号)
 ** 正会員 北海道開発局室蘭開発建設部苫小牧港湾建設事務所
 *** 正会員 (財)北海道コンクリート技術センター
 **** 日鐵セメント(株)

貝殻や海草などの付着物を除去して行った井筒の外観調査によれば、蓋部や側面上部に波浪などによる機械的
 磨耗、施工時に生じた豆板などが存在したが、鉄筋腐食によるひび割れなどは認められず、極めて健全な状態
 であった。

A桁は最も劣化した桁として、かぶりコンクリートが一部剥離した桁を調査対象としたが、その原因は大きな豆
 板が存在したためであることが判明した。他は極めて健全な状態であった。B-1桁はひび割れも少なく、健全な状態
 であったが、B-2桁は波しぶきをしばしば受け、また桁の上部約40cmは凍害のため、多数のひび割れが存在した。

3. 調査項目と方法

コンクリートコアは(φ100x200mm)は井筒では、蓋部(鉛直方向)、感潮部(側壁-天端から1m、水平方向)、海中部
 (側壁-天端から1.5m、水平方向)から採取し、A、B桁では桁腹部から水平方向に採取した(図-2)。

実施した試験項目は次の通りである。

圧縮強度:コンクリートからのコア及びはりの切取り方法並びに強度試験方法(JIS A 1107)

生成物:粉末X線回折(XRD)、熱分析(DTA, TG)、エネルギー分散型X線スペクトロメーター(SEM/EDS)

炭酸化:フェノールフタレイン法、透過法による顕微鏡観察、熱分析(TG)

塩化物イオン濃度と分布:電位差滴定法(JCI SC-5)、X線マイクロアナライザー(EPMA)

4. 結果と考察

4.1 圧縮強度

表-1はコンクリートの配合及びコア強度の結果である。施工記録によると井筒コンクリートは高炉A種セメント
 (高炉スラグの配合量25%)を用い、水セメント比は45%、骨材は海岸砂と最大寸法40mmの砂利を用いた。またA桁は早
 強ポルトランドセメントを用い、水セメント比は37%、骨材は海岸砂と最大寸法30mmの砂利を用いている。B桁の配
 合は不明である。

井筒の場合、いずれも設計基準強度を満足しているが、蓋部コンクリートの強度が他の部位よりも低くなっている。
 コアの採取が上面から鉛直方向に行われたため、ブリーディングによる水セメント比の増大や水みちの形成な
 どが影響したものと思われる。一方A桁では、設計基準強度を満足していかったが、この様なことは、PC橋の場合、
 しばしば認められること⁴⁾である。早強セメントを使用し、初期強度を高めた結果と考えられる。B桁には直接荷重
 が作用しないため、設計基準強度は不明であるが、道路橋の横桁では29.4MPaとすることが多い。

4.2 海水成分の化学的作用

4.2.1 生成物

ポルトランドセメントが水和するとエトリンガイト(Aft)は数日で、モノサルフェート(AFm)に転化するといわれ
 る。しかしモノサルフェートは必ずしも安定な物質ではなく、海水の進入により、塩化物イオンの存在でフリーデル
 氏塩に硫酸イオンの存在で再びエトリンガイトに転化する。また凍結や炭酸化によってもエトリンガイトに転化
 する。³⁾このように再生されたエトリンガイトは局部的にコンクリートを膨脹させるので、ひび割れなど組織の劣
 化を助長させる可能性がある。

図-3、4は各生成物の深さ距離による回折強度の傾向を示したものである。

エトリンガイトは、ほとんどのコンクリートと深さに存在しているが、その強度は深さとともに減少している。ま
 たA、B桁の回折強度は井筒よりも高くなっている。井筒感潮部と海中部では深さとともにエトリンガイトとモノサ
 ルフェートが混在するようになり、深部ではモノサルフェートのみとなっているのに対し、蓋部ではエトリンガイ
 トのみである。蓋部コンクリートの場合、海水中の硫酸イオンが深くまで浸透したことを示している。A、B桁では、B-2-
 1の最表層(0-10mm)の強度が高くなっているが、波しぶきを絶えず受けているためと考えられる。A桁、B-1桁の深層
 ではエトリンガイトとモノサルフェートが混在している。

フリーデル氏塩はほとんどのコンクリートの各深さに生成しているが、A桁とB-2-2桁はそれぞれ30、50mmより深く
 なるとほとんど存在

表-1 コンクリートの配合及びコア強度

	C (kg)	W (kg)	W/C (%)	S (kg)	G (kg)	SL (cm)	AIR (%)	MS (mm)	圧縮強度(MPa)	
									設計基準強度	コア強度
井筒	320	144	45	622	1,280	11±2	4	40	19.6	蓋部 28.9 (2.24) 感潮部 36.4 (6.66) 海中部 36.4 (5.49)
A 桁	420	155	37	703	1,195	4-5	-	30	39.2	37.3(6.72)
B 桁	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33.3(5.32)

() 標準偏差

井筒とA、B桁の違いは井筒ではエトリン
 ガイトの存在して
 いる深さには、フリー
 デル氏塩も生成され
 ており、両者の回折

強度の傾向も比較的一致しているが、A、B桁では、フリーデル氏塩のない深さでもエトリンガイトが存在する事である。A、B桁の場合、水セメント比も小さく、また桁が大気中にあったため、海水中の硫酸イオンの浸透によりエトリンガイトが生成されたものではなく、セメント水和時に生成されたエトリンガイトがモノサルフェートに転化しなかったもの⁵⁾と考えられる。

以上総合的に判断すると、海水中に含まれる塩素イオンの影響は井筒の場合、蓋部で8cm以上、感潮部、海中部で8cm程度であり、塩素イオンより粒子の大きい硫酸塩ではいずれも6cm程度である。A、B桁の場合、海水に直接接していないこと、水セメント比が低いことなどから、明白な影響範囲は特定出来なかったが、しぶきを受けるB-2桁の影響が大きいことが判明した。

4. 2. 2各生成物の観察

SEMによる各生成物の観察結果と元素スペクトルの測定結果を写真-1~4示す。

炭酸カルシウムは、粒状のもの(写真-1b, c)のほかに、径が5~10μmからなる比較的大きい六角柱状のもの(写真-1a)が井筒最表層においてのみ観察される。この特徴的な炭酸カルシウムの結晶はカルサイトと考えられる。またセメント水和物が炭酸化した箇所は比較的大きな空隙が存在している。

エトリンガイトは井筒では最深層部の炭酸化層(六角柱状のカルサイト)の内側に針状のもの(写真-2a)、さらにその内部には放射状に空隙を埋めているもの(写真-2b)が観察された。このエトリンガイトは新たに海水成分との反応により生成したものであるが、膨脹作用によりひび割れが発生した形跡は認められなかった。元素スペクトル測定結果から、エトリンガイトはケイ素を比較的多く固溶している。A、B桁では深層においても針状のもの(写真-2 c)が群生している。

フリーデル氏塩は、井筒において多く生成しているのが目立ち、一辺が10μm程度の六角卓状の純粋な結晶(写真-3a)、シート状(写真-3b)、花卉状(写真-3c)など種々の形態のものが確認され、A、B桁では不定形のもの(写真-3d, e)が生成している。六角卓状の結晶はケイ素など全く固溶していないことから、塩化カルシウム(CaCl₂)とアルミン酸三カルシウム(C₃A)もしくはアルミン酸カルシウム水和物が反応し、その化学組成はC₃A・CaCl₂・10H₂Oからなると考えられる。シート状、花卉状のフリーデル氏塩はエトリンガイトと同じようにケイ素を固溶している。A、B桁に存在するフリーデル氏塩は少量の硫黄を含んでおり、モノサルフェート固溶体と塩化物(CaCl₂)の反応により生成した

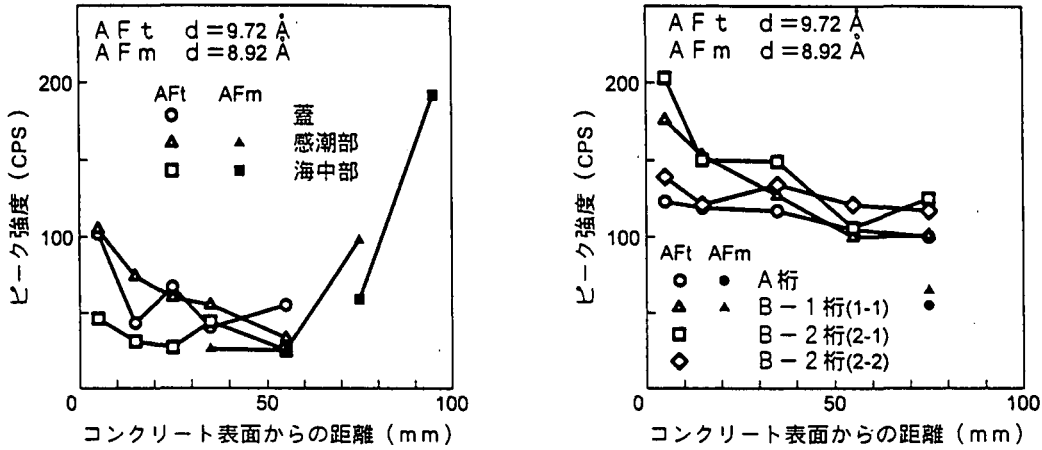


図-3 エトリンガイトとモノサルフェートの回折強度(X線回折)

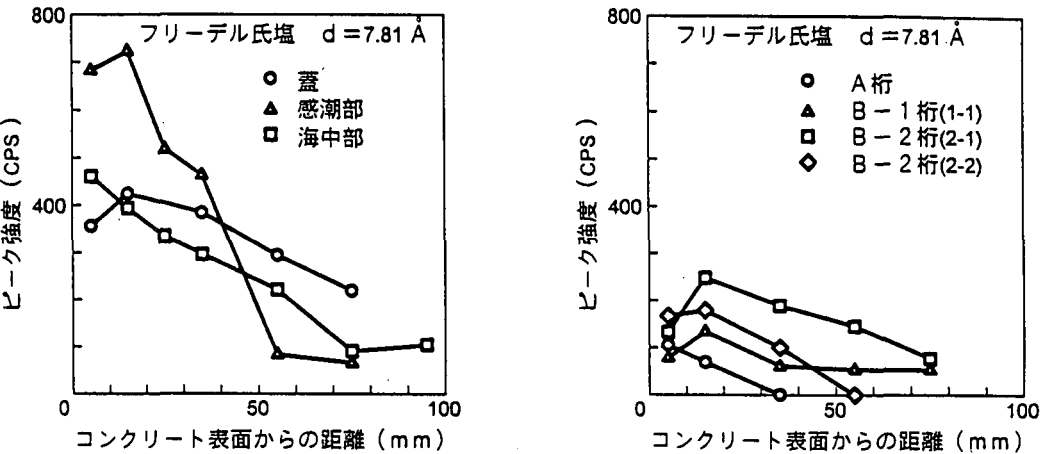


図-4 フリーデル氏塩の回折強度(X線回折)

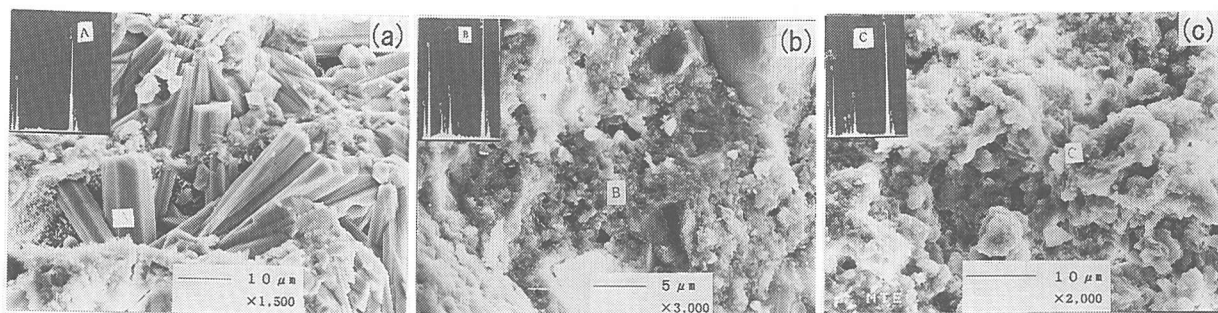


写真-1 炭酸カルシウムのSEM像と元素スペクトル

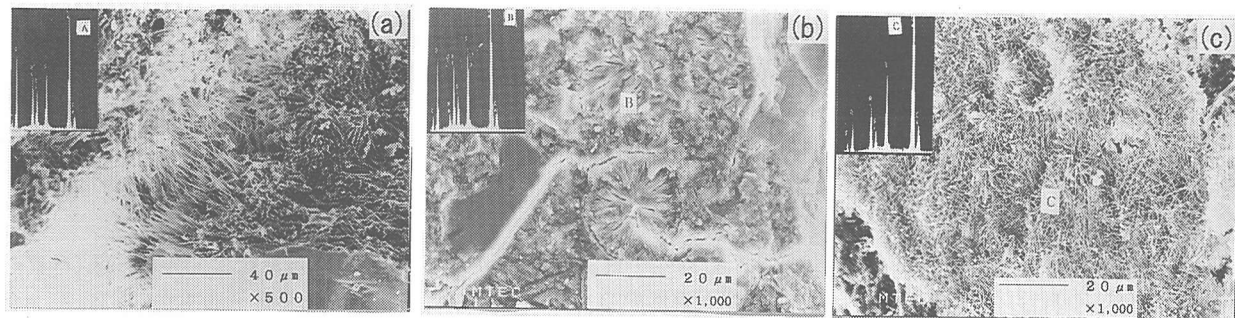


写真-2 エトリンガイトのSEM像と元素スペクトル

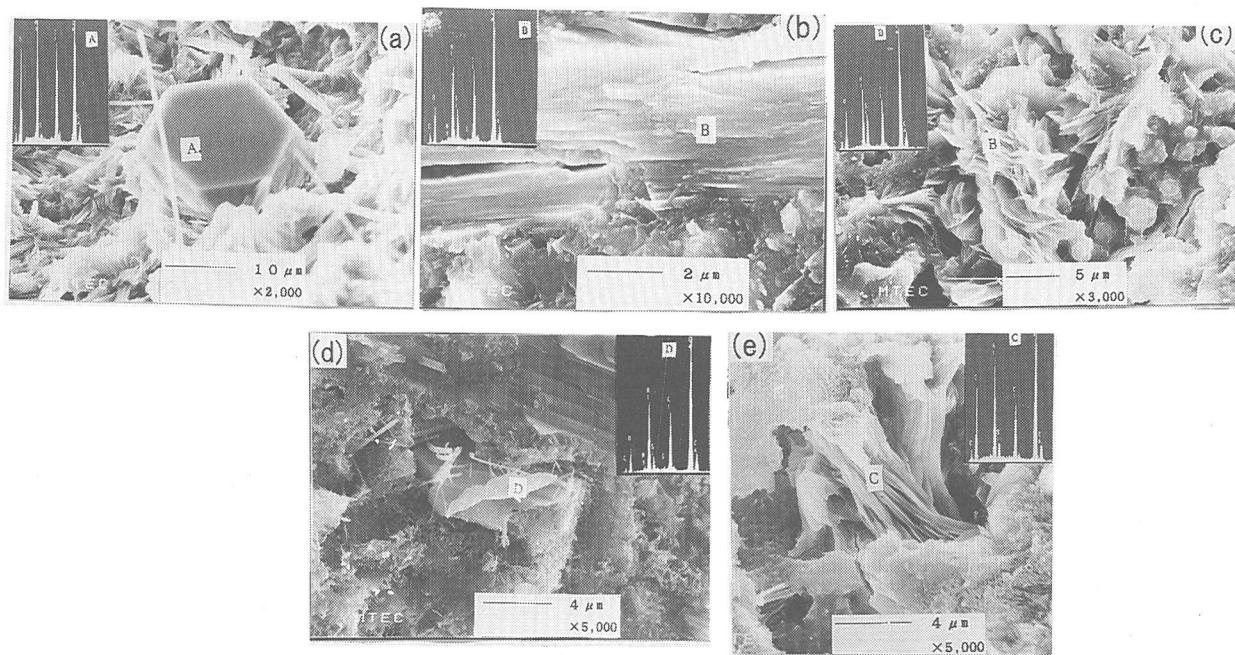


写真-3 フリーデル氏塩のSEM像と元素スペクトル

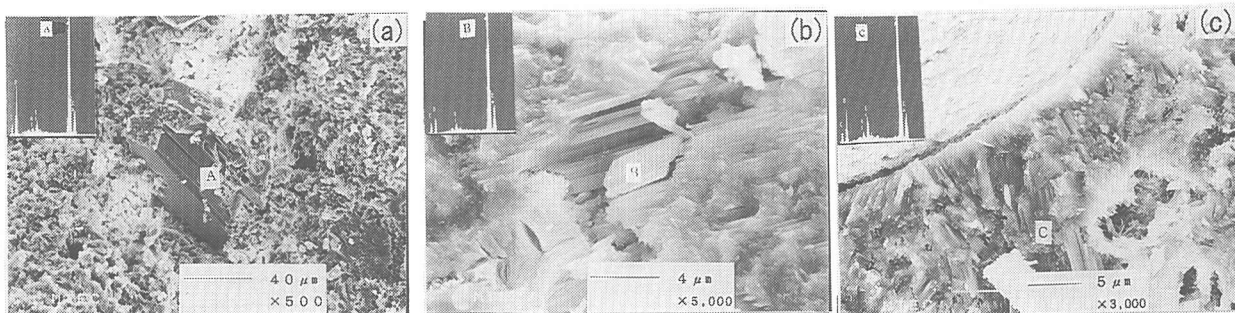


写真-4 水酸化カルシウムSEM像と元素スペクトル

ものと考えられる。

水酸化カルシウムはA, B桁において多いのが目立ち、六角卓状のもの(写真-4a)、積層構造を呈しているもの(写真-4b)が観察される。また細骨材界面周囲には蜜に遷移帯(写真-4c)を形成している。井筒では最表層にはほとんど認められず、中間層(20~40mm)からは積層構造のものが観察されたが、結晶の大きさはA, B桁のものに比べて小さかった。

4.3炭酸化

表-2 に1%フェノールフタレインアルコール溶液噴霧による中性化深さ及び透過法による顕微鏡観察による炭酸化深さを示す。フェノールフタレイン法による井筒のコンクリートの中性化深さは0~1.5mmで非常に小さかった。海中に長期間設置したコンクリートの暴露試験から求めた福士による中性化式⁶⁾による計算値は約6mmである一方、A桁は0~5mm、B桁は0~8mmで、海洋大気中に長期間暴露されたコンクリート構造物の調査結果とほぼ等しい値となっている。

顕微鏡による測定値は井筒0.3~0.7mm、A桁0.9~2.1mm、B桁1.2~6.9mmでフェノールフタレイン法よりも大きくなっている。フェノールフタレイン法では、コンクリート中に少しでも水酸化カルシウムが存在していると、pH値が上昇し、赤色になるので、測定値は完全に中性化した範囲を示すといわれる。これに対し、顕微鏡法では、微量の水酸化カルシウムは検出出来ないため、フェノールフタレイン法よりも大きい値を示したのと考えられる。

炭酸化傾向の評価には、熱分析による炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの定量が有効と言われる。図-5はTGによる水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの量をモルタルに対する重量比で示したものである。A, B桁の分布は、典型的なものである。炭酸化の始まりは深さ10~20mm程度であり、その傾向は顕微鏡観察結果と相似している。しかし井筒では、従来とは全く異なる分布となっている。水酸化カルシウムは最表層でほとんど存在しなく、深さの増加とともに、増大するがその量は極めて緩慢である。一方炭酸カルシウム濃度も深さとともに上昇している。水酸化カルシウムは深層からも海水中への溶脱が進んだほか、炭酸化以外にも海水成分との化学反応に消費されるため、炭酸イオンはカルシウムイオン濃度の高いコンクリート内部へと拡散したためと解釈される。海中コンクリートと大気中のコンクリートでは、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムの分布が全く異なっており、炭酸化深さについても新たな定義が必要と考える。

4.4塩化物量

図-6はコンクリートに含まれる塩化物イオン量である。高炉セメントの場合、表面に大量の塩化物イオンを含有するが、内部まで浸透しないとされている。しかし井筒コンクリートの特徴は内部まで多量の塩化物イオンが浸透していることで、その傾向は蓋部において著しい。高炉スラグ量が25%と少なかったことが影響したものと思われる。コンクリートに当初から含まれている塩化物イオン量を0.006~0.012%(0.15~0.30kg/m³)とすれば、塩化物イオンが浸透した深さは蓋部で200mm以上、感潮部で120mm、海中部で180mm程度である。一般に感潮部は乾湿の繰り返しを受けるので、海中部よりも塩化物イオン量が多くなる傾向があるが、本調査では異なる結果を得た。EPMAの元素C1に関する面分析の結果

表-2 コンクリートの炭酸化深さ

	蓋部	感潮部	海中部	A桁	B-1桁	B-2桁-1	B-2桁-2
フェノールフタレイン法	-	0	0~1.5	0~1.0	0~4	0	0
顕微鏡法	1.2~3.7	0.2~1.3	0.3~0.4	0.9~2.1	1.2~6.1	2.4~6.9	1.5~3.2

では、蓋部の塩化物イオンの濃度が高く、感潮部と海中部はほぼ等しくなっているため、化学分析

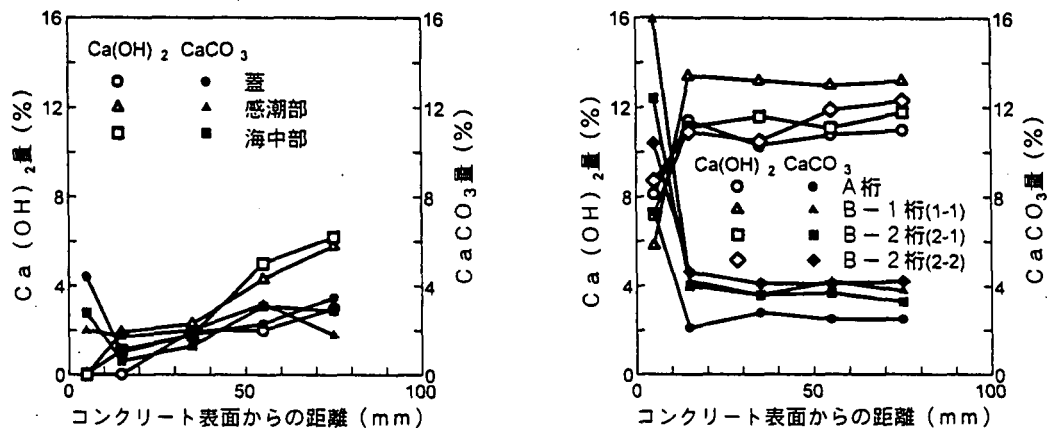


図-5 炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの分布(熱分析)

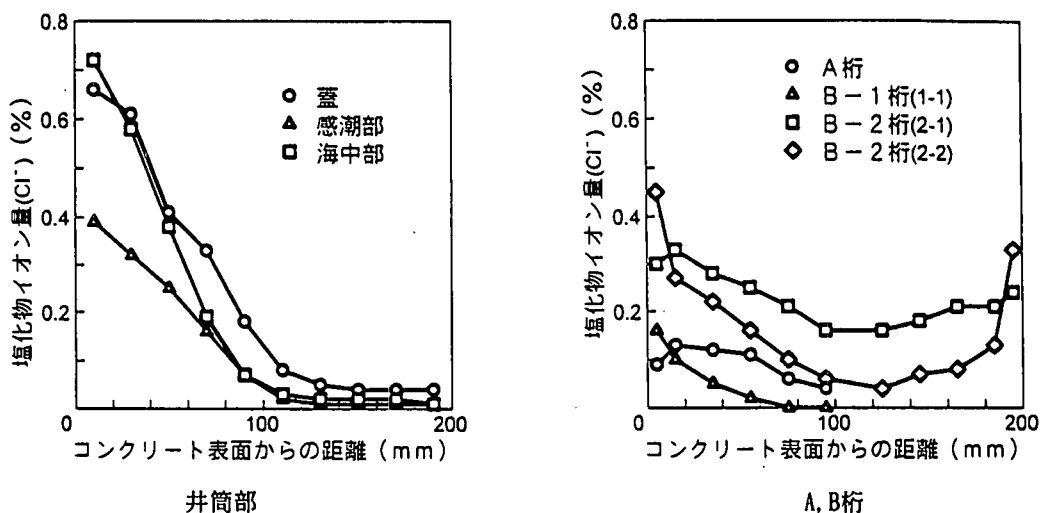


図-6 全塩化物イオン量

では、海中部の値がたまたま高く測定されたものと思われる。またA, B桁ではEPMAの結果とほぼ同じ塩化物イオンの傾向を得た。

コンクリート表面では炭酸化の影響を受けるため、塩化物量が少なくなると言われる。EPMAでは深さ約10mmの所に極大値が存在するが、化学分析では、コンクリート表面ほど塩化物イオン量が高くなっている。化学分析の場合、コアを1cm厚さに輪切りにし、粉碎後、塩化物を抽出したためである。

A, B-1桁はほとんど潮風のみで、海水の影響を直接受けることがなく、また富配合のコンクリートであるので、塩化物量は比較的少なくなっている。B-2-1桁は部材上部に凍害によるひび割れが多数存在しており、3面から塩化物イオンが浸透した可能性があり、コンクリート内部まで含有量が高い。またB-2-2桁はコンクリート表面の塩化物イオン量が非常に高くなっているが、波しぶきを絶えず受けており、コンクリート表面は湿潤状態となっているためである。A, B桁の場合、表面に含まれる塩化物イオン量と環境条件により整合性が認められた。

5. まとめ

調査の結果、次のことが明らかとなった。

- 1) コンクリートの強度は井筒の場合設計基準強度を満足していたが、PC桁では設計基準強度に達していなかった。
- 2) 井筒コンクリートの場合、塩化物イオンの影響深さは8cm以上、硫酸イオンでは6cm程度である。A, B桁の場合、確定はできなかったが、しぶきを絶えず受けるB-2桁が海水の影響を最も受けていた。
- 3) エトリングライトによるコンクリート組織の劣化は認められなかった。
- 4) フェノールフタレインによる中性化深さは井筒では0~1.5mmで非常に少なかった。A, B桁ではそれぞれ0~5mm、0~8mmで通常の値であった。
- 5) 熱分析による炭酸化傾向では、海洋大気中のA, B桁は従来と同じ結果を示したが、干満帯或いは海中にある井筒の場合、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムはいずれも深さとともに増大しており、従来とは全く異なる挙動を示した。
- 6) 井筒コンクリートの場合、塩化物はコンクリート内部まで多量に浸透していた。高炉スラグ量が少なく、高炉セメントの特徴を発揮することが出来なかったものと考えられる。

(参考文献)

- 1) 小林一輔:「コンクリートの炭酸化に関する研究」土木学会論文集No. 433/V-15, pp. 1-14, 1991. 8
- 2) 福島敏夫、友澤史紀:「コンクリートの中性化の物理化学的意味について」セメントコンクリート論文集、No. 43, pp. 424-429, 1989
- 3) Stark J. und Wicht B.: "DAUERHAFTIGKEIT VON BETON" Schriften der Hochschule für Architektur und Bauwesen WEIMAR, 1995
- 4) 太田利隆:「コンクリート橋の健全度に関する研究」開発土木研究所報告、第99号、1993
- 5) Antie J.: "Aspect of the Sulfate Resistnsce of Steelwork Slag Cements" Cement and Concrete Research, Vol. 17, pp. 373-384, 1987
- 6) 福士勤、濱田秀則、山本邦夫:「海洋環境に20年間暴露されたコンクリートの耐久性に関する研究」土木学会論文集No. 442/V-16, pp. 43-52, 1992