

海洋環境下に30年間曝された コンクリートの物理化学的評価

神谷昌文¹・國田淳²・関口信一郎³・下林清一⁴

¹正会員 工修 運輸省 第2港湾建設局 企画課 (〒231-0003 横浜市中区北中通5-57)

²北海道開発局 室蘭開発建設部 苫小牧港湾建設事務所 第2計画課長 (〒053-0011 苫小牧市末広町1-1)

³工修 北海道開発局 室蘭開発建設部 苫小牧港湾建設事務所長 (〒053-0011 苫小牧市末広町1-1)

⁴日鐵セメント(株) 研究開発部長 (〒050-8510 室蘭市仲町64番地)

長年月、寒冷地の海洋環境下に曝された港湾コンクリート構造物の耐久性の評価を種々の分析法により実施した。耐久性の評価は、塩化物イオン量とその濃度分布、炭酸化深さ、炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの他に、海水の作用による二次生成物の定性と定量、観察により行った。さらに、評価の妥当性と分析法の有効性についても検証した。その結果は、海水によるコンクリートへの影響深さ範囲は暴露された環境条件により異なり、同一構造物でも位置により耐久性が異なることが明らかになった。

Key Words : harbor structure, marine environment, concrete durability, sea water, chloride penetration, carbonation, secondary product

1. まえがき

我が国において、ポルトランドセメントが製造開始されて以来120年有余になるが、コンクリートは主要な建設材料として発展し、社会的にも重要な役割を果たしてきた。反面、最近ではコンクリート構造物の早期劣化や耐久性低下に関する事例も散見される。

港湾コンクリート構造物は、海中、干満帯、飛沫帯、大気中などの環境下に加え、寒冷地においては過酷な気象条件に曝され、施工後は補修、補強工事も困難な場合が多いため長年月に亘りコンクリートの耐久性を維持することが要求される。

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化学的作用がある。化学的作用には、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張作用、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張作用などがある。

特に、鉄筋コンクリート構造物における塩害と呼ばれるコンクリートの劣化は、海水、潮風による飛来塩分粒子が浸透し、経時とともにコンクリート内

部は塩化物イオンの量が多く蓄積することにより鉄筋の腐食が進行し、コンクリートにはひびわれが生じ、かぶりコンクリートの剥離が生じることもある。塩害の要因は塩分浸透に加え物理的作用と化学的作用の複合化による複雑な作用と考えられる。

海洋環境下におけるコンクリート実構造物の耐久性に関する既存の調査事例では^{1), 2)}、構造物の曝された条件から、塩化物イオンの影響を主眼にしている。しかし、実構造物を対象に海水の作用による二次生成物を含め、その影響深さなどを調べた例はほとんど見当たらない。

港湾コンクリート構造物の長期に亘る供用性を考えると、海洋環境下におけるコンクリートの性状変化とその影響範囲を把握することは、今後の設計、施工に反映するためにも非常に重要である。本研究は、使用されたセメントとコンクリートの品質が明確な港湾コンクリート構造物を対象に、海中を含めた各暴露条件下のコンクリートの耐久性を塩化物イオン量と濃度分布、各生成物の同定、微視的観察などから総合的に評価し、各分析法の有効性についても検討を行ったものである。

表-1 コンクリートの配合

	スランプ (cm)	空気量 (%)	粗骨材 最大 寸法 (mm)	水セ メン ト比 (%)	示方配合(kg/m ³)				圧縮強度(MPa)	
					W	C	S	G	設計基 準強度	コア強度
井筒	11 ± 2	4	40	45	144	320	622	1280	19.6	蓋部 28.9 (2.24) 感潮部 36.4 (6.66) 海中部 36.4 (5.49)
PC桁(A桁)	4 ~ 5		30	37	155	420	703	1195	39.2	37.3 (6.72)
PC桁(B桁)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33.3 (5.32)

()標準偏差

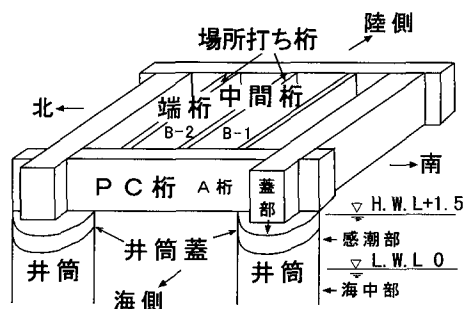


図-1 構造物の鳥瞰図

2. 調査対象構造物の概要

本構造物は、井筒を脚柱とする栈橋形式の岸壁であり、井筒、PC桁および場所打ちPC桁から構成された石炭専用岸壁である。施工は昭和36~37年に行われ、本調査までの供用年数は約30年である。調査は井筒1基、PC桁(A桁と呼ぶ)1桁、場所打ちPC桁(B-1、B-2桁と呼ぶ)2桁について実施した。井筒は径が4.0m、A、B桁の部材巾はA桁が1.3m、B桁が0.2mである。図-1に、調査した構造物の鳥瞰図を示す。本構造物は曝された環境も海中部、感潮部、飛沫帯、大気中など多岐にわたっている。井筒は海中と感潮部に、A、B-1桁は海洋大気中に位置するが、B-2桁は方角と場所により海水の影響が異なり、北側の陸上に近い部分は絶えずしぶきを受けている。

井筒蓋、感潮部は干満部に位置し、凍結融解を受けやすい環境にあるが、波浪を常時受けるため凍結する頻度は少ない。A桁とB-1桁は波しぶきをほとんど受けることはないが、A桁の下縁は時々波しぶきを受け、凍結融解作用を受けることがある。B-2桁は井筒に当たる波浪の影響を受けており、特に、北側が波しぶきを受ける頻度が多く凍結融解作用を受けやすい。

井筒蓋は、一部に角の部分の欠落が認められたが、これは凍害によるものではなく、波浪による機械的な摩耗による損傷と考えられる。井筒感潮部および海中部では数点の錆汁が発生していたが、ひびわれはまったく認められなかった。A桁は、下縁に軽度の剥離と骨材のポップアウトが数点確認された。中間桁(B-1)は、かぶりがほとんどないためにシー、PC鋼線が腐食切断した中央部にひびわれが発生していたが、凍害によるひびわれは認められなかった。端桁(B-2)は、北側の劣化が目立ち、ひびわれと剥離が多く、また、上面は凍害によると考えられるひびわれも多く発生しており、錆汁の侵出も数カ所観察された。

施工記録によるコンクリートの配合条件と本調査で実施したコアの圧縮強度を表-1に示す。井筒は高炉セメントA種(高炉スラグの配合量25%)を用いて水セメント比は45%、骨材は海岸砂と最大寸法40mmの砂利を用いた。目標スランプと空気量は11±2cm、4%であった。A桁は早強ポルトランドセメントを用いて水セメント比は37%、骨材は海岸砂と最大寸法30mmの砂利を用いた。目標スランプは4~5cmであった。場所打ちPC桁(B桁)のコンクリートの配合条件は不明であるが道路橋横桁の場合は設計基準強度 $\sigma_{28}=29.4\text{MPa}$ で、普通ポルトランドセメントが用いられるのが一般的である。

3. 検討項目と方法

強度試験用コア($\phi 100 \times L\text{mm}$)の採取は、井筒蓋はほぼ中心線に沿って0.4m間隔で鉛直方向に3個とし、感潮部と海中部はそれぞれ天端より0.75、2.00mの位置で0.4m間隔で水平方向に各4個とした。コアの長さは、蓋と感潮部は0.4m、海中部は0.8mである。A桁は中央部において長手方向に1.0m間隔で、海側から水平方向に4個、B桁はB-1、B-2と

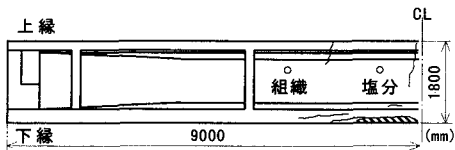


図-2 コアの採取位置 (A桁)

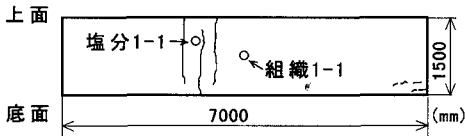


図-3 コアの採取位置 (B-1桁, 中間桁)

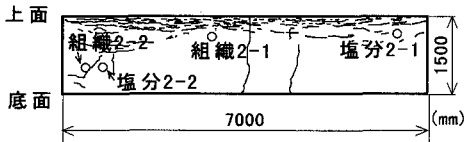


図-4 コアの採取位置 (B-2桁, 端桁)

も比較的健全と思われる中央部から水平方向に各2個とした。コアの長さは、A桁が0.4m、B桁は部材巾にあたる0.2mとした。物理化学的評価用コア(φ100×200mm)は塩化物イオン量測定用(塩分)および物理化学用と組織観察用(組織)とし、A、B桁の外観と各コアの採取位置を図-2～4に示す。

(1) 生成物

a) 粉末X線回折(XRD)

各生成物、水和物の定性と半定量をX線回折により行った。測定試料は、深さ80mmまでの5試料(0～10, 10～20, 30～40, 50～60, 70～80mm)とし、モルタル部分を40μm以下に微粉碎、風乾後測定に供した。傾向把握のため、一部のコアについては深さ90～100mmの試料を追加した。

b) 熱分析(DTA, TG)

各生成物、水和物の定性は示差熱分析(DTA)により、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)、炭酸カルシウム(CaCO₃)の定量は熱質量分析(TG)により行った。測定試料の条件はX線回折と同じである。

c) エネルギー分散型X線スペクトロメーター(SEM/EDS)

各生成物、水和物の微視的観察はSEMにより行い、代表的なものについては元素スペクトルを測定して同定を試みた。測定試料はモルタル部分の破断面を48時間以上真空乾燥し、カーボン蒸着後の試料を用いた。

(2) 塩化物イオン量と濃度分布

a) 塩化物イオン量

塩化物イオンの量はコンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法のJCI基準案「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法(案)」に準拠し測定した。測定試料は最表層から深さ方向に直角に10mm間隔にドライカットし、粉碎した粉末を用いた。測定結果は各深さにおけるコンクリート中に含まれる全塩化物イオン(Cl⁻)量で表示した。

b) 塩化物イオンの濃度分布

塩化物イオンの濃度分布の測定はX線マイクロアナライザー(EPM A)により元素Clの面分析を行った。測定結果はX線強度の大きい順に赤(0.60%以上)、黄(0.30～0.60%)、緑(0.15～0.30%)、青(0.10～0.15%)、濃紫(0.05～0.10%)、薄紫(0.00～0.05%)、白(0.00%)の七色によるカラーマッピングで表示した。測定鏡面の寸法は25×25mmを原則とし、測定は最表層から深さ100mmまでの4個のスライス片について行った。同一箇所でも深さ方向に連続的にスライス片を調整することが困難な場合は、同じ深さの範囲に相当する他のスライス片を採用した。

(3) 炭酸化

a) フェノールフタレイン法

1%濃度のフェノールフタレイン-アルコール溶液を噴霧し、その呈色反応から中性化深さを測定した。

b) 透過法

透過法による顕微鏡観察により炭酸化深さの測定を行った。測定用薄片(30μm)は最端部表面の異なる箇所から3枚作製した。

4. 結果と考察

(1) 化学的浸食作用

a) 粉末X線回折による解析

図-5および図-6は、各生成物の深さ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(Aft)は、ほとんどのコンクリートと深さに存在しており、その回折強度はA、B桁のほうが井筒よりも高く、いずれのコンクリートとも深くなるにつれて減少傾向を示している。井筒感潮部は中間層(30～40mm)からエトリンガイトとモノサルフェート(AFm)が混在しており、井筒感潮部と海中部の深層(70～80mm)ではエトリンガイトのピークは消失し、モノサルフェートのみが

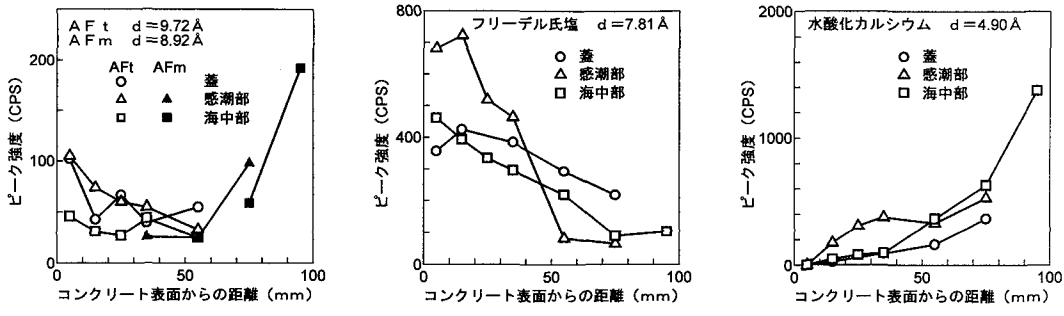


図-5 各生成物の深さによる回折強度 (井筒部)

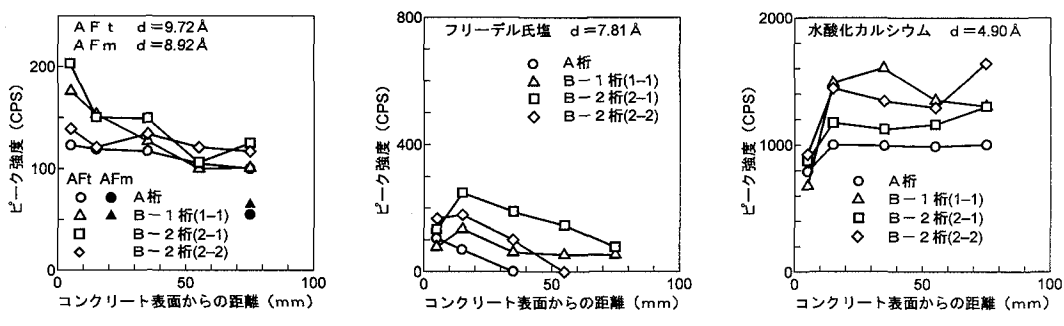


図-6 各生成物の深さによる回折強度 (A, B析)

存在している。井筒蓋は深層においてもエトリンガイトのみが存在しており、海水中の硫酸塩が深くまで浸透していると予想される。A, B析では、B析が表層(10~20mm)に比べ最表層(0~10mm)のほうが比較的回折強度が高いことから、本析の最表層はある程度海水の影響を受けている。また、A析とB-1析(1-1)の深層(70~80mm)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。モノサルフェートは深くなると存在していることから、その存在の有無を確認することは海洋環境下におけるコンクリートの耐久性を判断する目安になるものと考えられ、後に考察する。

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析とB-2析(2-2)では、それぞれ30, 50mmより深くなるとほとんど存在していない。その回折強度は、いずれのコンクリートも深くなるにつれて減少傾向を示しているが、井筒海中部とA析以外のコンクリートでは最表層(0~10mm)のほうが表層(10~20mm)よりも低い。この理由は最表層では炭酸化によりフリーデル氏塩が分解したためであり、コンクリートおよび環境により炭酸化度合いにも差があった可能性を示唆している。また、井筒のほうがA, B析よりも回折強度が高く、特に深さ40mmまでが顕著である。フリーデル氏塩の生成量は井筒のほうが多いと判断できる。こ

の理由としては、井筒とA, B析とでは暴露条件が異なるために正確な判断はできないが、井筒には高炉セメントA種を使用していることも一因と思われる。B析は位置によりフリーデル氏塩の量および生成深さに差がある。B-2析(2-2)はその生成深さが50mm程度であるが、B-2析(2-1)ではその生成量が最も多く、その生成深さも80mmに達している。しかし、B-1析(1-1)は深さ40mmまではその生成量が最も少ない。このことから、B析は位置により海水塩分の浸透度合いに大きな差があったことがわかる。

水酸化カルシウムは、ほとんどのコンクリートとも存在しているが、井筒の最表層(0~10mm)では認められない。その回折強度はA, B析のほうが井筒よりも極めて高い。井筒は高炉セメントA種を用いているのに対し、A, B析はポルトランドセメントを使用し、かつ、単位セメント量が多かったことによる。井筒は深くなるにつれて回折強度が増大しているものの、その傾向は緩やかである。A, B析は最表層(0~10mm)だけが回折強度が低く、それより深くなると深さによる回折強度差は比較的小さい。このことから、海洋環境下における影響は井筒が比較的深くまで受けているが、A, B析は最表層のみに留まっている。

コンクリート中に存在するエトリンガイトを確認

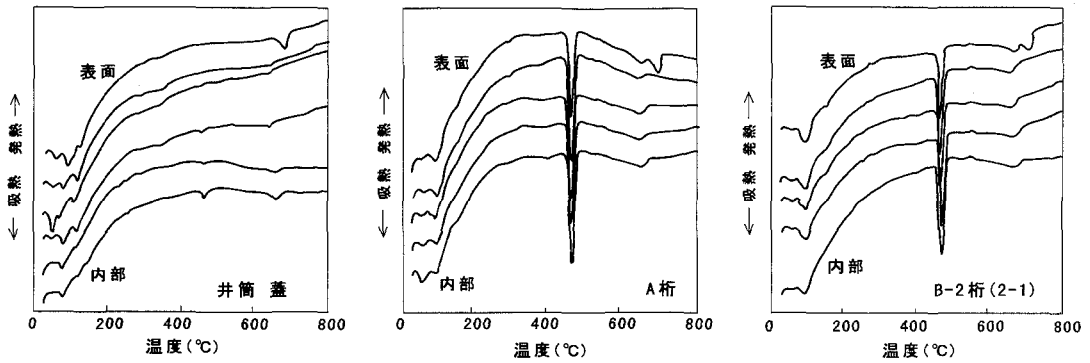


図-7 示差熱分析測定結果

することは、海水中の硫酸イオンの浸透による影響を判断する指標の一つである。X線回折結果による井筒とA、B桁の違いの一つは、井筒においてはエトリンガイトが存在している深さにはフリーデル氏塩も生成しており、両生成物の回折強度の挙動も比較的一致しているが、A、B桁(B-2-2)はフリーデル氏塩が生成していない深さにおいてもエトリンガイトが存在しており、その挙動も一致していないことである。塩化物イオンは硫酸イオンよりも浸透速度が大きく、海水がコンクリート内部に浸透したと仮定すれば、フリーデル氏塩はエトリンガイトよりもさらに深い距離において生成すると判断するのが妥当である。つまり、A、B桁中に存在するエトリンガイトの大半は海水中の硫酸イオンの浸透による新たな生成物ではなく、既に供用開始前にはモノサルフェートとの混在状態であったと推測される。

ポルトランドセメントが水和するとエトリンガイトは数日でモノサルフェートに転化すると考えられるが^{3), 4)}、長期間に亘りエトリンガイトとモノサルフェートが混在するとの報告もある⁵⁾。井筒では海中部の深さ90~100mmにおいてモノサルフェートのみしか検出されないことから、ほとんどモノサルフェートに転化していたと判断できる。しかしながら、A、B桁コンクリートは、水セメント比も小さく大気中での乾燥による影響もあり、 Ca^{2+} 、 AlO_2 などの溶出イオンの拡散が進行しないために細孔中の SO_4^{2-} も高濃度に維持される。つまり、エトリンガイトとアルミネート相(C_3A)の反応は容易に進行しなく、モノサルフェートに転化しなかったエトリンガイトが存在したと考えられる⁶⁾。

モノサルフェートは不安定であり、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、更に、硫酸イオンの存在でエトリンガイトに転化する。また、海水の作用以外では、凍結によりエトリンガイトに転化する可能性もある⁷⁾。このことから、海

洋環境下における港湾コンクリート構造物の耐久性を調べるには、エトリンガイトおよびフリーデル氏塩の他にモノサルフェートの存在を確認し、総合的に判断することが必要である。

常時海水に接する井筒では、蓋は深さ50mm以上ではフリーデル氏塩の回折強度が高く、また水酸化カルシウムの回折強度が最も低い。大気中に位置するA、B桁ではB-2桁(2-1)は表層でのエトリンガイトの回折強度が高く、また表層を除きフリーデル氏塩の回折強度が最も高い。以上の結果から、最も強く海水の影響を受けているコンクリートは、井筒では蓋であり、A、B桁ではB-2桁(2-1)であると判断できる。

b) 熱分析による解析

図-7に、熱分析による測定結果の例を示す。同図から井筒およびP C桁の深さによる各生成物の吸熱ピークとその量的傾向を把握することができる。エトリンガイトによる吸熱ピークもしくはショルダは、井筒では110~115°C、A、B桁では150°C近傍に存在しているが、井筒のほうが明瞭である。エトリンガイトの吸熱ピークが消失している深さではモノサルフェートの存在は定かではない。このことはモノサルフェートの量が少ないことと、エトリンガイトに比べ吸熱量が少ないことによる。フリーデル氏塩の吸熱ショルダは、井筒では285~340°C、A、B桁では245~340°Cに認められるが、ブルーサイトの存在は判然としない。水酸化カルシウムの吸熱ピークは、すべてのコンクリートにおいて450~460°Cに存在しているが、井筒の最表層(0~10mm)には認められない。炭酸カルシウムの吸熱ピークは、井筒の最表層では670°C、その他の深さでは635~650°Cにあり、A、B桁では最表層だけに690~715°Cと640~670°Cの二つの温度域にあるが、他の深さでは640~670°Cに認められる。水酸化カルシウムを除く他の生成物の吸熱ピーク温度の違いは、

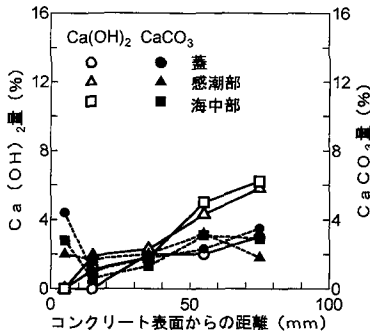


図-8 炭酸カルシウムと水酸化カルシウム量 (井筒部)

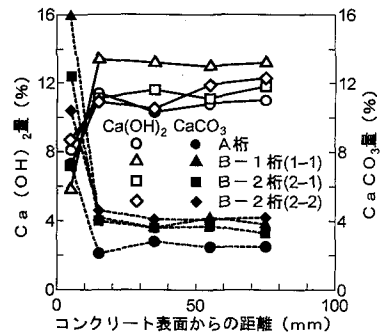


図-9 炭酸カルシウムと水酸化カルシウム量 (A, B桁)

結晶の大きさと結合状態の差によると考えられる。

図-8および図-9は、熱質量分析(TG)から求めた炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの量をモルタルに対する質量比で示したものである。両生成物の量はほぼX線回折強度に対応した結果が得られた。両図から明らかなことは、井筒とA, B桁とでは深さによる両生成物の量の傾向が大きく異なることである。

井筒の場合、水酸化カルシウムはすべてのコンクリートの最表層においてほとんど存在しておらず、蓋では表層20mmの深さまで及んでいる。深くなるにつれて水酸化カルシウム量は増加するが、その傾向は緩慢である。この傾向は蓋において著しく、深層(70~80mm)においてもその量は、他のコンクリートの50%程度である。このことは、コンクリート中の水酸化カルシウムは深層からも海水中への溶脱が徐々に進行し、更に、炭酸化以外に海水成分との化学反応にも消費されたために著しく減少したことを意味している。最表層での炭酸カルシウムの量は蓋が4.4%で最も多く、炭酸化がより進行している。

A, B桁コンクリートの深さによる炭酸化傾向は、陸上部コンクリートと同じである⁹⁾。しかしながら、井筒コンクリートは表層部を除き総じて深くなるにつれて炭酸カルシウムの量は増加傾向にある。

この理由については、暴露条件以外に水セメント比、セメントの種類、および単位セメント量の違いが考えられる。つまり井筒コンクリートはA, B桁コンクリートに比べ水比が高く、よりポーラスであるためイオンの拡散が容易であること、さらに高炉セメントを用い単位セメント量も少ないため生成水酸化カルシウムの量が少ないことである。

海中では、主に水酸化カルシウムから溶出したカルシウムイオンが溶脱しやすく、海中への拡散とフリーデル氏塩の生成に消費される。炭酸化反応も進

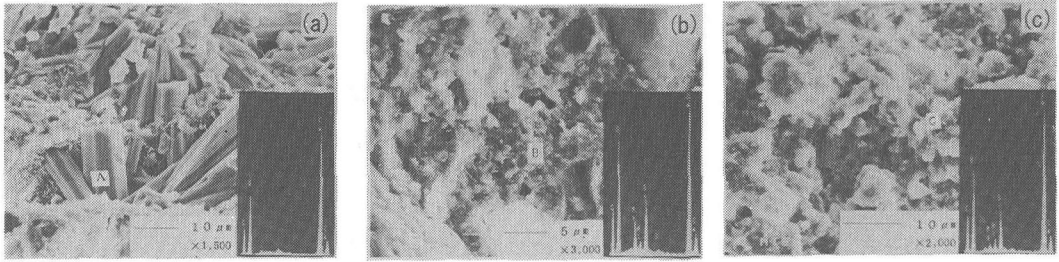
行するもののカルシウムイオン量が少ないために生成炭酸カルシウムの量も少なくバリアを形成することはできない。その結果炭酸イオンは順次カルシウムイオン濃度の高いコンクリート内部へと拡散し、炭酸化反応域が深部へ進行したことによる結果と考えられる。このことは、X線回折によるフリーデル氏塩、熱分析において表層部では水酸化カルシウムの量がほとんど検出されないことから裏付けられる。

A, B桁の場合、水酸化カルシウムの量は最表層が5.7~8.7%で、他の深さの10.3~13.4%に比べて少ない。同一層での炭酸カルシウムの量はB-1桁(1-1), B-2桁(2-1), B-2桁(2-2), A桁の順にそれぞれ15.9, 12.4, 10.4, 7.3%と、他の深さの2.1~4.6%に比べて極端に多い。いずれのコンクリートも炭酸化深さは15mmまでには達しておらず、最表層端部に近づくにつれて炭酸カルシウムの量は急激に増大し、端部は密な炭酸化層が形成されているといえる。コンクリートの配合条件が同じで同一環境条件に曝されたのであれば、炭酸化速度はほとんど差がないはずである。しかし、A桁とB桁、B桁の位置間で比較すると、最表層における炭酸カルシウムの量の差は大きい。B桁の場合、炭酸カルシウムの量の差は大気中に曝される頻度の差であり、B-1桁は最も頻度が多く、あまりしびきを受けない環境下にあったといえる。A桁は炭酸カルシウムの量が最も少なく、その理由としてはコンクリートの配合条件が異なり、A桁はB桁より水セメント比が小さいコンクリートであったと考えられる。

c) 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に示す。

炭酸カルシウムは、粒状のもの(写真-1b, c)の他に、径が5~10 μ mから成る比較的大きい

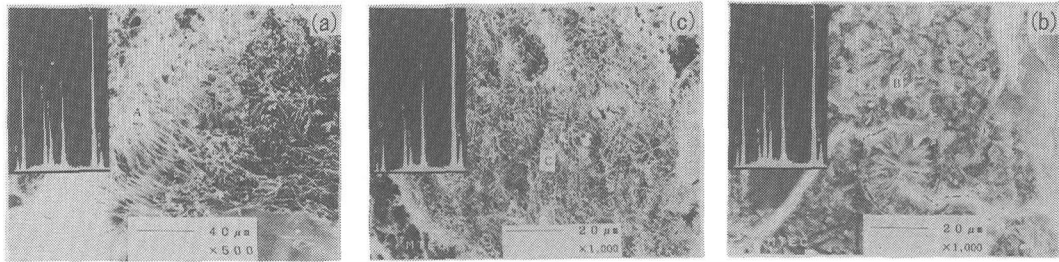


井筒蓋 (0~100 μ m)

A 桁 (0~30 μ m)

井筒干満部 (0~90 μ m)

写真-1 炭酸カルシウムのSEM像と元素スペクトル

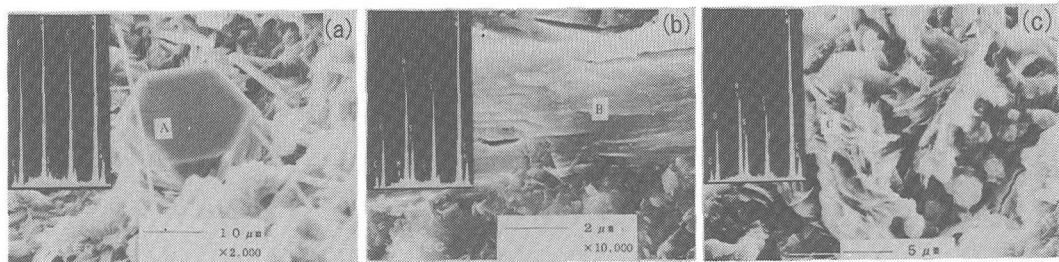


井筒蓋 (3~6mm)

井筒干満部 (5~10mm)

B-2 桁 (2-2) (70~80mm)

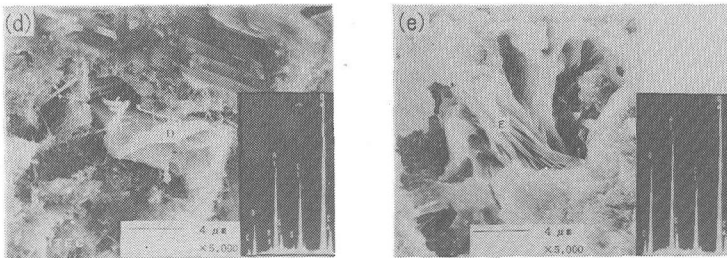
写真-2 エトリンガイトのSEM像と元素スペクトル



井筒蓋 (5~10mm)

井筒海中 (5~10mm)

井筒蓋 (50~60mm)



B-2 桁 (2-1) (30~40mm)

井筒蓋 (50~60mm)

写真-3 フリーデル氏塩のSEM像と元素スペクトル

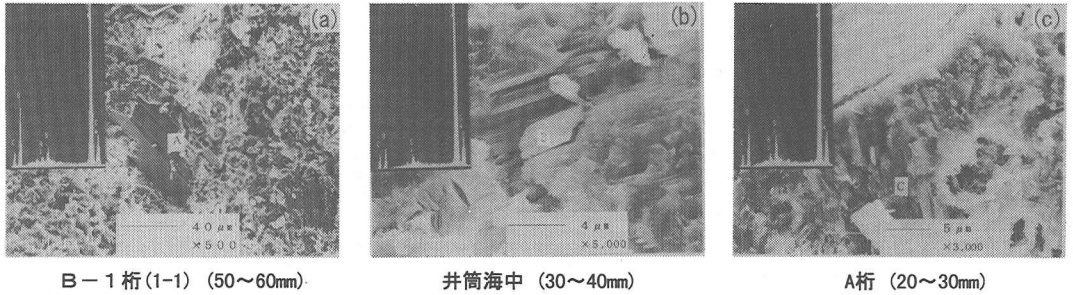


写真-4 水酸化カルシウムのSEM像と元素スペクトル

六角柱状のもの(写真-1 a)が井筒蓋最表層端部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、その多形の一つであるカルサイトと考えられる。生成理由は定かではないが、このような大きな結晶は一度に生成するものではなく、生成炭酸カルシウムは水酸化カルシウムのアルカリ溶液中では溶解度が小さくなるために空隙内に沈殿析出し、この現象の繰り返しより結晶が成長したことに加え、井筒蓋最表層には結晶成長に充分な空隙が存在していたことも要因であると推定される。このことから、井筒蓋コンクリート表層はブリーディング現象により水セメント比も大きく多孔質であったと推定できる。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、井筒では最表層端部の炭酸化層(六角柱状のカルサイト)の内側に針状のもの(写真-2 a)、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-2 b)が観察され、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。炭酸化層の内側および空隙に生成している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⁹⁾、膨張作用によりひびわれが生成した形跡は見当たらない。元素スペクトル測定結果から、エトリンガイトは珪素を比較的多く固溶している。

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-3 a)、シート状(写真-3 b)、花卉状(写真-3 c)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-3 d, e)が生成している。六角卓状の結晶は塩化カルシウム(CaCl₂)とアルミン酸カルシウム(C₃A)もしくはアルミン酸カルシウム水和物(C₃AH₆)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珪素を固溶しているが、その生成過程は明らかではない。A桁に存在する不定形の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-4 a)、積層構造を呈しているもの(写真-4 b)が観察される。また、細骨材界面周囲には密に遷移帯(写真-4 c)を形成している。井筒では最表層に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、その結晶の大きさはA、B桁のものに比べて小さかった。

(2) 塩化物イオン量と濃度分布

a) 塩化物イオン量

図-10および図-11に全塩化物イオン(Cl⁻)の測定結果を示す。また、次式¹⁰⁾から求めた拡散係数を表-2に示す。

井筒の場合

$$C(x,t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

桁の場合

$$C(x,t) = 2W \left[\frac{t}{\sqrt{\pi D}} \cdot \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) - \frac{x}{2D} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \right]$$

C(x,t): t時間後においてコンクリートの表面からxの深さにおける塩化物イオン濃度

C₀: コンクリート表面塩化物イオン濃度

W: コンクリート表面塩化物イオン付着量

D: コンクリートの塩化物イオン拡散係数

erf: 誤差関数

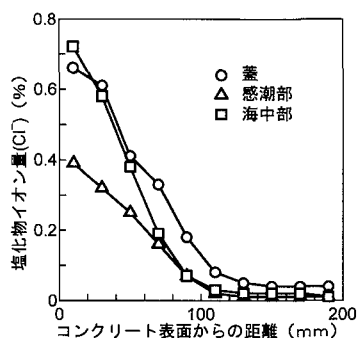


図-10 全塩化物イオン (C_l) 量 井筒部

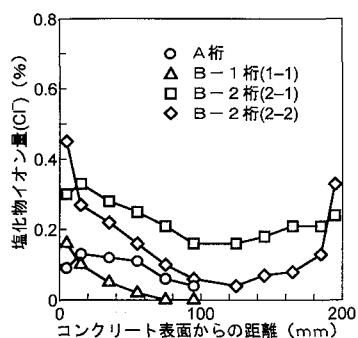


図-11 全塩化物イオン (C_l) 量 A, B桁

表-2 拡散係数

	井筒			P C桁					
	蓋	感潮部	海中部	A桁 N	B-1桁 (1-1)N	B-2桁 (2-1)N	B-2桁 (2-1)S	B-2桁 (2-2)N	B-2桁 (2-2)S
拡散係数 D	3.41	2.64	1.747	6.72	0.975	14.68	34.6	2.57	0.535
塩化物イオン濃度 C ₀	0.766	0.425	0.371	—	—	—	—	—	—
塩化物付着量 W	—	—	—	0.604	0.224	1.94	1.91	0.964	0.361

W:($\times 10^{-7}$ mg/cm²/秒) D:($\times 10^{-8}$ cm²/秒) t:($32 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60 = 1.009 \times 10^9$ 秒) N北側 S南側

井筒の場合、全塩化物イオン量は深さ60mmまでは蓋と海中部がほぼ同じ拡散傾向を示しており、その量は同程度で感潮部に比べて多い。しかし、深さ60mmより深くなると感潮部と海中部がほぼ同じ拡散傾向を示し、その量は最も少なくなっている。感潮部は全深さにおいて全塩化物イオン量が少ない。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% (0.09~0.18 kg/m³)とすれば、塩化物イオンが浸透した深さは、蓋が最も大きく200mm以上で、感潮部は120mmであるが海中部は180mm程度と比較的大きい。井筒は高炉セメントを使用しているが、スラグの配合量が少ないために塩分浸透の抑制にはあまり寄与しなかったものと考えられる。本分析結果からも、蓋は透水性の高いコンクリートであったといえる。一般的に、感潮部は乾湿の繰り返しがあるために海中部よりも塩化物イオン量が多い傾向を示すが、本調査ではそのような傾向が認められなかった。

A, B桁の場合、全塩化物イオン量はA桁とB-1桁(1-1)がB-2桁に比べて少なく、浸透深さもそれぞれ100, 60mmと小さい。両側(北, 南)から測定したB-2桁(2-1, 2-2)の結果では、塩化物イオンの浸透は部材巾200mm全体に及んでおり、その量は北側の方が多くより強く海水の影響を受けている。しかし、塩化物イオンの拡散傾向は同一桁

でも位置により異なり、B-2桁(2-1)のほうが拡散係数が大きく中心部の塩化物イオン量は0.16%で、B-2桁(2-2)の2.6倍である。B桁では、位置、方向により塩化物イオン量、拡散係数および浸透深さに大きな差が生じている。特に、B2桁(2-1)は凍結融解作用により劣化が著しい上部コンクリートに近い位置であり、凍結融解の繰り返しによる微細ひび割れの生成と組織の弛緩が塩分の浸透を容易にし、更に、桁上面からも塩分の浸透を受け極度の損傷を招いたと判断できる。

A桁とB-1桁(1-1)はしぶきをほとんど受けなかった比較的健全なコンクリートである。両桁を比較すると、A桁のほうが最表層における塩化物イオン量は少ないが、拡散係数は大きい。コンクリート中の塩化物イオンの拡散係数は使用セメントの種類、水セメント比、暴露条件と期間などに左右される。暴露条件と期間には違いがないと思われ、拡散係数の差は前者のセメントの種類と水セメント比の影響によると考えられる。塩化物イオンの拡散係数は水セメント比が大きくなるにつれて増加することが明らかにされており¹⁰⁾、単純に拡散係数のみを比較すれば、A桁はB-1桁よりも水セメント比の大きいコンクリートということになる。しかしながら、前述のb)熱分析による炭酸カルシウムの量および後述の(3)炭酸化の深さからはB-1桁の

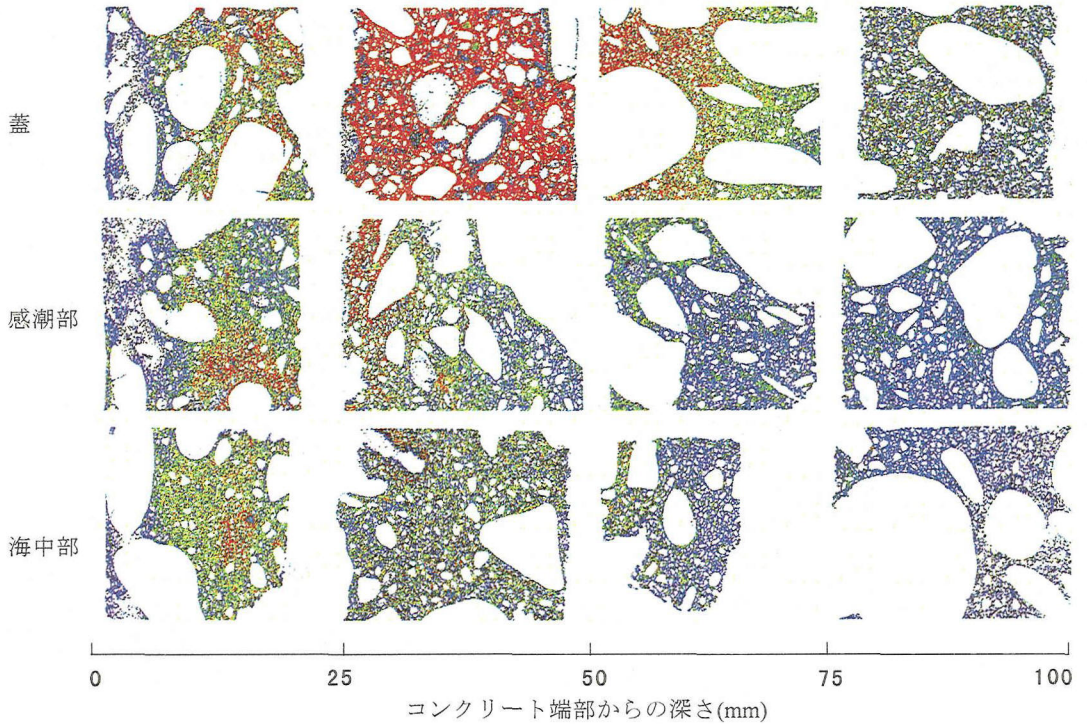


図-12 元素C1の面分析結果 (井筒部)

ほうが炭酸化速度が大きく、反対のことがいえる。一方、熱分析測定結果では、B-1桁は水酸化カルシウムの量が最も多い。このことは、B-1桁はA桁よりも遙に水和が進行したことにより細孔量の少ない緻密な組織が形成されたことを意味しており、更に、比較的早期に形成された炭酸化層もバリアとして機能し、塩分浸透の遅延に寄与したものと考えられる。したがって、B-1桁はA桁よりも水セメント比が大きかったものの、塩化物イオンの拡散係数は小さくなったものと推定される。

b) 塩化物イオンの濃度分布

図-12および図-13は、元素C1の面分析結果を示したものである。面分析の測定結果から、カラーマッピングにより二次元で元素の濃度を含め濃縮、拡散傾向などを把握することが可能である。

井筒の場合、いずれのコンクリートも海水に接する最端部から5~8mmの深さまでは、青で示される比較的均一な低濃度域であり、それ以上の深さでは深くなるにつれて濃度が濃くなり濃縮現象を呈している。特に、蓋は濃縮現象が顕著であり、赤色で示される高濃度域は他の井筒本体よりも大きく、深さ15~65mmに及んでいる。高濃度域からさらに深くなると、次第に低濃度になり、拡散により濃度の減少傾向を呈しているのがわかる。深層(75~100mm)

における濃度は蓋が最も高く、海中部が最も低い。塩化物イオンの浸透深さは、蓋が100mmを遙に越えており、感潮部は濃度は低いものの100mm以上であり、海中部では深さ90~100mmにおける濃度は0.1%未満であり、塩分が浸透した深さはせいぜい100mm程度である。面分析からも、蓋は海水塩分の影響を強く受けているといえるが、感潮部と海中部の塩化物イオンの量とその浸透深さについては前の湿式分析とは異なる結果が得られた。

A, B桁の場合、A桁は最端部から深さ5mmまでに低濃度の箇所が部分的にあり、井筒と同じような濃縮、拡散現象を呈している。B桁は濃縮傾向がなく、最端部からコンクリート内部に向かって拡散現象を呈している。B桁の中では、B-2桁(2-1)は各深さで濃度が高く、拡散傾向はあるものの、中心部でも中高濃度を示す箇所が点在しており、最も塩分の影響を受けている。B-1桁(1-1)は端部においても高濃度の箇所がほとんど認められず、塩分の影響が最も小さい。B-2桁(2-2)は両端部(北および南側)から測定しており、その結果は両端から内部に向かって拡散による濃度の減少傾向が明瞭であり、中高濃度域は北側では深さ60mmまで達しているが南側ではせいぜい20mm程度で、塩分の影響は常時しぶきを受けている北側のほうが大きい。

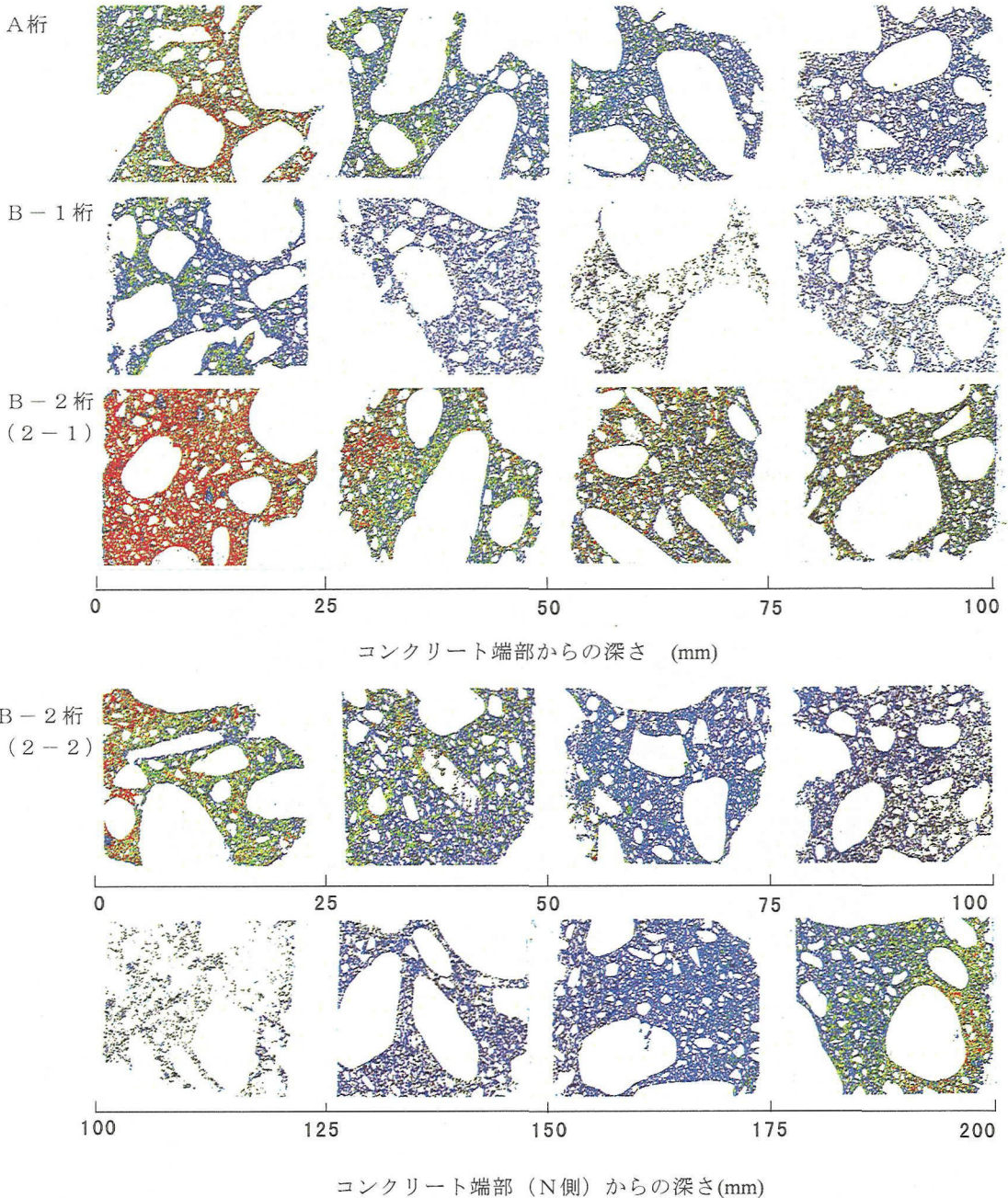


図-13 元素C1の面分析結果 (A, B桁)

B桁は位置により塩化物イオンの拡散現象も異なり、その量にも大きな差がある。

コンクリート端部における塩化物イオンの濃縮現象は、イオンが移動するのに十分な水があることが必要であり、長期間海水に接している場合にも生じ

る¹¹⁾。その原因としては、炭酸化の進行にともない水酸化カルシウムが消費され、その結果細孔溶液中のpHが低下するためにカルシウム、ナトリウム、カリウムなどの陽イオンは内部から端部に移動し、逆に、陰イオンの塩素イオンは入れ換わるように内

表-3 各コンクリートの透過法による炭酸化深さ

	井筒			P C 桁			
	蓋	感潮部	海中部	A 桁	B-1 桁 (1-1)	B-2 桁 (2-1)	B-2 桁 (2-2)
炭酸化深さ(mm)	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
TG による最表層の炭酸カルシウム量(%)	4.4	2.0	2.8	7.3	15.9	12.4	8.7

井筒 蓋



オープンニコル

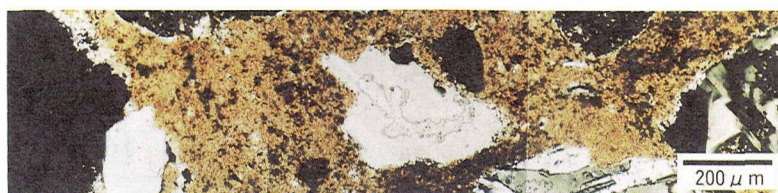


クロスニコル

B-2 桁
(2-1)



オープンニコル



クロスニコル

写真-5 透過法による顕微鏡観察結果

部へ移動することが実証されている¹²⁾。

本面分析と湿式分析には比較的相関性の高い結果が得られた。塩化物イオンの浸透深さも X線回折によるフリーデル氏塩の測定結果とある程度符合している。実構造物においても経時毎の面分析を適用することにより、環境条件などによる塩化物イオンの濃縮、固定、拡散現象など浸透メカニズムの事前予測に寄与することが期待できる。

(3) 炭酸化

a) フェノールフタレイン法

フェノールフタレイン法による中性化深さは、井筒海中部では0~1.5mm程度であるが、井筒感潮部で

は中性化が認められず、A、B桁はそれぞれ0~5、0~12mmで井筒よりも大きい値を示した。

b) 透過法

表-3に、透過法で求めた炭酸化深さの最大値および最小値と、熱分析で測定した最表層での炭酸カルシウムの量を示す。炭酸化深さと炭酸カルシウムの量には相関性があり、炭酸化深さが大きいほど炭酸カルシウムの量が多い。その深さは、A、B桁のほうが井筒感潮部、海中部に比較して大きい。

井筒の場合、炭酸化深さは蓋では1.2~3.7mmで極端に大きく、海中部では0.3~0.4mmで最も小さい。本測定結果からも、蓋上部コンクリートは透水性が高く炭酸化が生じやすい条件下にあったと判断でき

る。

A, B桁の場合, 炭酸化深さはB-2桁(2-1)が2.4~6.9mmで最も大きく, A桁が0.9~2.1mmで最も小さい。炭酸化深さの最大値は6.9mmであり, 海洋環境下において30年を経過した炭酸化深さとしては極めて小さく, 耐炭酸化に優れたコンクリートであったといえる。

透過法による測定結果の例を写真-5に示す。透過法により炭酸化部分はクロスニコルで白色もしくは黄色を呈することで炭酸化深さを把握することができる。井筒蓋には特異的現象がみられ, 生成炭酸カルシウムは針状や矢じり状に成長している。また, 複屈折により赤, 青, 黄色などの種々の色調を呈しており, 炭酸カルシウムが生成している証拠である。炭酸カルシウムはSEMで観察した純粋な六角柱状のカルサイトである。B-2桁(2-1)端部の炭酸化部分は骨材周囲を含め全面が炭酸化している。

コンクリートの炭酸化(中性化)深さの評価は, フェノールフタレイン, 熱分析および透過法がある。フェノールフタレイン法は, 水酸化カルシウムが微量残っていてもpHが上昇して赤色反応を示し, 完全に炭酸化した領域の測定である。熱分析による方法は, 水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの量を測定することにより深さ毎による炭酸化傾向を把握することができ炭酸化傾向の把握には有効である。水酸化カルシウムが検出されない場合でもフェノールフタレイン法では赤色反応することがあり, 両方法には炭酸化深さに差があることも多い。しかし, 熱分析では各成分の定量が可能で, 透過法は, 微量の水酸化カルシウムの存在は確認できずフェノールフタレイン法に比べて炭酸化深さは大きい傾向になると考えられるが, フェノールフタレイン法のほうが炭酸化深さを過大に評価するとの報告もある¹³⁾。透過法は炭酸化深さが極く小さい場合の比較や, 局部的な炭酸化部分と炭酸化状態などの把握には有効な方法である。

5. まとめ

本研究は, 長年月海洋環境下に曝された港湾コンクリート構造物の耐久性を評価することを目的に, 構造物をあまり傷つけることなく精度の良い耐久性診断の可能性を各種試験法により試みたものであり, 外観調査を裏付ける結果が得られた。その結果は以下のとおりである。

(1) 井筒の場合, 蓋は塩化物イオン浸透深さも大きく, その量も多い。また, 水酸化カルシウムの溶脱も極度に進行し, 炭酸化深さも大きい。このこ

とから, 蓋は海水の影響を最も強く受けているといえるが, 蓋上部コンクリートはブリーディングによる材料分離や, コア採取が鉛直方向に行われたことなども影響していると考えられる。

(2) 井筒はA, B桁に比べフリーデル氏塩の生成量が多い。暴露条件による影響もあるが, 井筒には高炉セメントを用いていることも一因と考えられる。

(3) A桁の場合, 塩化物イオン量も少なく炭酸化深さも小さい。本桁のコンクリートの劣化は比較的軽微である。この理由として, コンクリートが高品位であることに加え, 暴露条件が過酷でなかったことによると判断できる。

(4) B桁では位置および方角により劣化状態が異なる。箇所によっては炭酸化がより進行し塩化物イオンの浸透は部材全幅におよび, 極度に劣化していることが認められた。また, 方角による影響では, しぶきのかかる機会が多い北側のほうが南側よりも影響が大きい。

(5) 粉末X線回折と熱分析により各生成物の同定と半定量が可能であり, 海水による影響度合いおよび影響深さを把握することができる。

(6) 海水中の硫酸イオンによる影響は, エトリンガイトの存在だけで判断できなく, フリーデル氏塩, モノサルフェートの存在の有無も確認する必要がある。水セメント比の小さいコンクリートを用いた構造物では, 既にエトリンガイトとモノサルフェートが混在している。

(7) X線回折でフリーデル氏塩の存在を確認することにより, 塩化物イオンの浸透深さの推定と比較が可能である。

(8) 熱分析による水酸化カルシウムと炭酸カルシウムでは, 海中にある井筒コンクリートと大気中にある桁コンクリートでは両生成物の量の傾向に大きな違いが認められた。炭酸化深さの推定, 水酸化カルシウムの溶脱と海水成分との反応などの挙動を含め構造物の曝された環境条件やコンクリートの品質差を判断することができる。

(9) SEM/EDSでは, 各生成物の観察と同定が可能である。生成炭酸カルシウムの中には六角柱状のカルサイトが観察された。生成要因はコンクリートが比較的多孔質であったと考えられる。また, セメント水和物の炭酸化部分には比較的大きな空隙が認められる。

(10) フリーデル氏塩は, 海中にあり比較的空隙が多い井筒コンクリートの場合, 六角卓状の純粋な結晶の他にシート状, 花卉状のものが観察され, 大気中の桁コンクリートでは不定形のものが生成していた。

(11) 塩化物イオンの量、浸透深さは構造物とその位置、方向により異なる。構造物が曝された環境条件に加え、寒冷地での凍結融解作用が大きく影響している。

(12) 面分析による塩化物イオンの濃度分布では、塩分の濃縮、拡散現象を把握することができ、経時毎の分析により塩分浸透のメカニズムの解明と予測技術に役立てることができる。また、面分析と湿式分析とでは例外を除き比較的良好な相関性が得られた。

(13) 透過法による炭酸化深さの測定は、極く小さい 1mm以下の炭酸化深さでも容易に比較することが可能であり、炭酸化状態の観察を含め有効な方法である。

6. あとがき

本調査研究の結果、海水や大気中の炭酸ガスがコンクリートの使用材料や水和生成物にあたる物理化学的影響について明らかとなった。

これら硬化コンクリートの内部組織が鉄筋の腐食やコンクリートの劣化にどのような影響を与えるか、各生成物の結晶形態がどのような過程で形成されたのかなど、今後更に調査研究を進める必要がある。

港湾コンクリート構造物の設計には、コンクリートの品質はもとより上記の要因を勘案した対策を立てることが重要である。

本調査がコンクリート構造物の維持管理の検査法として、コアコンクリートによる物理化学的評価が確立される一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) 長内進, 宮本幸始: 塩分浸透を受けたコンクリート構造物の実態調査, 第8回コンクリート工学年次講演会論文集, pp.145-148, 1990.
- 2) 金津努, 中野毅弘, 宮本幸始: 海洋環境下に曝されたPC桁の劣化度の調査, セメント技術年報, No.40, pp. 411-414, 1986.

- 3) Metha, P.K.: Mechanism of Sulfate Attack on Portland Cement Concrete-Another Look, *Cement and Concrete Research*, Vol.13, pp. 401-406, 1983.
- 4) 山崎之典, 船戸已知雄, 松里広昭: コンクリート橋脚の炭酸化と組成変化, コンクリートの炭酸化に関するシンポジウム論文集, pp.15-22, 1993.
- 5) Antie, D.: Aspect of the Sulfate Resistance of Steelwork Slag Cements, *Cement and Concrete Research*, Vol.17, pp.373-384, 1987.
- 6) 内川浩: 優れた流動性を持つ高強度コンクリートのキャラクターゼーションと材料設計, セメント・コンクリート, No.573, pp.62-68, 1994.
- 7) Stark, J. and Ludwig, H.-M.: The Influence of the Type of Cement on the Freeze-Thaw / Freeze-Deicing Salt Resistance of Concrete, *Proceedings of the International Conference Under Severe Condition*, Vol.1, pp.245-254, 1995.
- 8) 福島敏夫, 友沢史紀: コンクリートの中性化深さ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.
- 9) Metha, P.K.: Durability of Concrete in Marine Environment --A Review, *ACI, SP-65*, pp.1-20, 1980.
- 10) 武若耕司, 松本進: 海洋環境下におけるコンクリート中への塩分浸透について, セメント技術年報, No.37, pp.337-340, 1983
- 11) Conjeaud, M.L.: Mechanism of Sea Water Attack on Cement Mortar, *ACI, SP65-2*, pp.39-61, 1980.
- 12) 小林一輔, 白木亮司, 河合研至: 炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物, 硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮, コンクリート工学論文集, 第1巻, 第2号, pp.69-82, 1990年7月.
- 13) Curtil, L., Gielly, J., and Murat, M.: The Polarizing Microscope: A Tool of Interest for Investigation on Concrete Application to Carbonation, *Cement and Concrete Research*, Vol.23, pp.329-334, 1993.

(1997. 3. 11 受付)

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF CONCRETE
EXPOSED TO MARINE ENVIRONMENT FOR 30 YEARS

Masafumi KAMIYA, Atsushi KUNITA, Shinichiroh SEKIGUCHI
and Seiichi SHIMOBAYASHI

Long term durability of concrete structure exposed to different condition in marine environment is physico-chemically investigated. In order to evaluate the durability, chloride content, distribution of chloride concentration, depth of carbonation and secondary products produced such as ettringite, Friedel's salt involving calcium carbonate and calcium hydroxide content were measured with various analytical methods. The propriety of evaluation and effectiveness of analytical methods are also discussed. The result in this study showed that durability of concrete was varied with the surrounding different environment and position within even same structure exposed under similar condition.