

# 50数年経過したコンクリートの 物理, 化学的特性と耐久性

熊谷 守晃<sup>1</sup>・星 俊彦<sup>2</sup>・佐伯 昇<sup>3</sup>・太田 利隆<sup>4</sup>

<sup>1</sup>正会員 北海道開発局開発土木研究所 材料研究室長 (〒062-8602 札幌市豊平区平岸 1-3)

<sup>2</sup>正会員 日鐵セメント(株) 研究開発部課長研究員 (〒050-8510 室蘭市仲町 64)

<sup>3</sup>フェロー会員 工博 北海道大学大学院工学研究科 教授 (〒060-8628 札幌市北区北 13 西 8)

<sup>4</sup>正会員 工博(財) 北海道コンクリート技術センター 理事長 (〒003-0001 札幌市白石区東札幌 1-4)

50数年間、寒冷地に曝された初代十勝大橋のコンクリートの耐久性の評価を種々の手法により実施した。その結果、コアの圧縮強度は建設時の28日恒温養生の1.8~2.0倍と著しい強度増進が認められた。この増進はセメントが粗く、ピーライトが多いことに起因する。平均中性化速度係数から判断するとコンクリートの品質はプレキャストコンクリートの製造状態に相当し、良好な施工が行われていたことがわかった。構造物の部位により劣化状態が多少異なるが、全体的に中性化等による劣化は表層のみに止まっており、現段階での劣化は軽微であった。凍結融解試験の結果、凍結融解抵抗性はかなり低いことがわかったが、耐凍害性は水はけや石張りなどによって水の供給を少なくしたことにより確保できたと考えられる。

*Key Words : concrete durability, long term compressive strength, carbonation, freeze-thaw resistance*

## 1. まえがき

新十勝大橋の完成により初代十勝大橋は昭和16(1941)年から50数年の供用を終えた。架橋地点の帯広市は、冬季の気象条件が厳しく、最低気温が-20℃以下になることも珍しくない。しかし、半世紀にも及ぶ過酷な環境下に曝されながらも、コンクリートは健全であると判断され世界的にも類を見ない建設時から200年にわたる曝露試験が計画され、橋体コンクリートは北海道千歳市美々にて再度社会に貢献することになった。

長期曝露試験は「十勝大橋技術調査委員会(委員長:佐伯 昇)」の資料<sup>1)</sup>に基づくもので、コンクリートの耐久性を評価する上で非常に意義のあるものである。耐久性の追跡調査は5年毎に2141年まで継続される。本報文は今後150年間にも及ぶ長期曝露試験の初期値の把握を目的としたコンクリートの第一次調査結果と50数年の供用期間におけるコンクリートの性状変化、耐久性について報告するものである。

## 2. 建設時のコンクリート<sup>2), 3)</sup>

### (1)使用素材

#### a) セメント

十勝大橋のコンクリート打設は、下部工および上部工がそれぞれ昭和10年11月~12年10月、13年9月~14年11月に行われている。この期間は日本におけるセメントの品質が大きく変化する時期に当たっていたようである。内務省土木試験所の調査によると、昭和13(1938)年度を転機にセメントの強度低下が始まり、昭和15(1940)年度産セメントの強度は昭和12(1937)年度産に対し約8割となっている<sup>4)</sup>。その原因は粗悪な石炭燃焼のため、遊離石灰と酸化アルミニウムの増加すなわち珪酸三石灰の減少とアルミン酸三石灰の増加および粉末の粗大化としている。セメントの品質は製造地域や時期により必ずしも一定ではないが、十勝大橋に使用したセメントの場合にも強度低下は確実に生じていたものと思われる。

#### b) 骨材

細骨材は十勝川産でその比重、吸水率は2.65、1.5%である。一方粗骨材は札内川産で比重、吸水率は2.67、0.83%であり、その最大寸法は25mmである。また両河川の骨材は有機質含有量が多いが、使

表-1 コンクリートの示方配合

	配合強度 N/mm <sup>2</sup>	配合(容積)比 C:S:G	水セメント比 重量%	セメント kg/m <sup>3</sup>	砂 kg/m <sup>3</sup>	砂利 kg/m <sup>3</sup>	備考
桁・床版	22.0	S/G=0.3/0.7	52	330	559	1365	普通ポルトランドセメント
橋台 (支承部)	13.7 19.1	1:1.92:3.83 1:1.69:3.38	55~60 50~55	300 330			普通ポルトランドセメント
橋脚 (支承部)	13.7 19.1	1:1.92:3.83 1:1.62:3.38	55~60 50~55	300 330			普通ポルトランドセメント

表-2 複礎着桁コンクリート強度実績

径間	種別	スランプ (cm)	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )				コンクリート施工 年 月 日
			7日		28日		
			現場	恒温	現場	恒温	
第5径間	桁	11.5	16.5(18)	18.5(18)	25.3(18)	32.4(18)	昭和13,9/10~10/14
	床版	8.5	14.9(12)	21.3(12)	24.8(12)	28.7(12)	
	支承部	11.0	12.2(6)	17.4(6)	24.3(6)	28.2(6)	
	平均	10.3	15.2	19.3	25.0	30.5	
第7径間	桁	10.3	8.8(8)	11.8(8)	16.7(8)	25.5(4)	昭和14,10/12~10/21
	床版	11.1	9.8(2)	13.7(2)	19.6(6)	22.5(4)	〃,10/26~10/28
	支承部	10.7	10.8(6)	13.7(6)	15.7(4)	20.6(3)	〃,11/9~11/9
	平均	10.7	9.6(16)	12.7	17.0	23.0	
第9径間	桁	8.6	8.8(19)	13.7(19)	14.7(20)	21.6(12)	昭和14,4/3~4/17
	床版	10.5	9.8(3)	11.8(2)	19.6(7)	22.5(6)	〃,4/22~4/26
	支承部	7.7	12.7(2)	14.7(2)	21.6(2)	24.5(2)	〃,4/30~5/1
	平均	8.9	9.3	13.6	16.7	22.1	

( ) 内数字は供試体本数

用に差し支えないと記録されている。

(2) 配合

上部工橋体コンクリートの許容圧縮強度は6.4 N/mm<sup>2</sup>であり、配合強度はその3倍、さらに現場の強度のばらつきを考慮し15%増の22.0N/mm<sup>2</sup>としている。当時の規定では橋梁に使用するコンクリートについて、その配合を容積配合でセメント：砂：砂利=1：2：4とすることと設計基準強度を13.7 N/mm<sup>2</sup>としている。また防食上から最小セメント量を300kg/m<sup>3</sup>を確保する必要があるとしている。

橋体コンクリートでは、水セメント比と砂・砂利混合比を変化させた配合試験を繰り返し行い、下部工(橋台、橋脚)コンクリートの強度試験結果と打設時にパイププレートを使用することなどを考慮して示方配合を定めている。

表-1は十勝大橋コンクリートの示方配合である。下部工コンクリートの配合は当時の規定に従い基本配合を定め、試験により強度を満足するように修正したことがうかがえる。

(3) 圧縮強度

複礎着桁の圧縮強度を表-2に示す。図-1に示すように長期暴露試験対象となる第7径間コンクリートの28日恒温養生の平均強度は23.0N/mm<sup>2</sup>であり、配合強度を満たしている。昭和13(1938)年に打設した第5径間のコンクリート強度が昭和14(1939)年に

打設した他の径間のコンクリートと比較して高いのはセメントの品質の影響を受けたものと思われる。

3. コンクリートコアの採取位置

環境条件がコンクリートに及ぼす影響を把握するために図-1に示す位置でコアを採取した。上部工はG桁の5本の桁の内、上流外桁((c)-5)、上流中桁((c)-4)、中央中桁((c)-3)から、下部工はP7橋脚(e)の空中、乾湿(河川水の干満)、水中から水平方向に採取した。また床版((b)斜線部)は垂直方向に採取し、さらに土中部としてA2橋台(f)より水平方向で採取した。またコンクリートの打ち継ぎ状態を把握するために中桁上部(上下中桁)((c)-3の左側)から垂直方向で採取した。コアの寸法はφ150×Lmmを基本とした。

4. 試験項目

(1) 光学顕微鏡観察

セメントクリンカーの焼成状態や水和状態を把握するために反射・偏光顕微鏡観察を行った。また骨材の岩種の同定も行った。

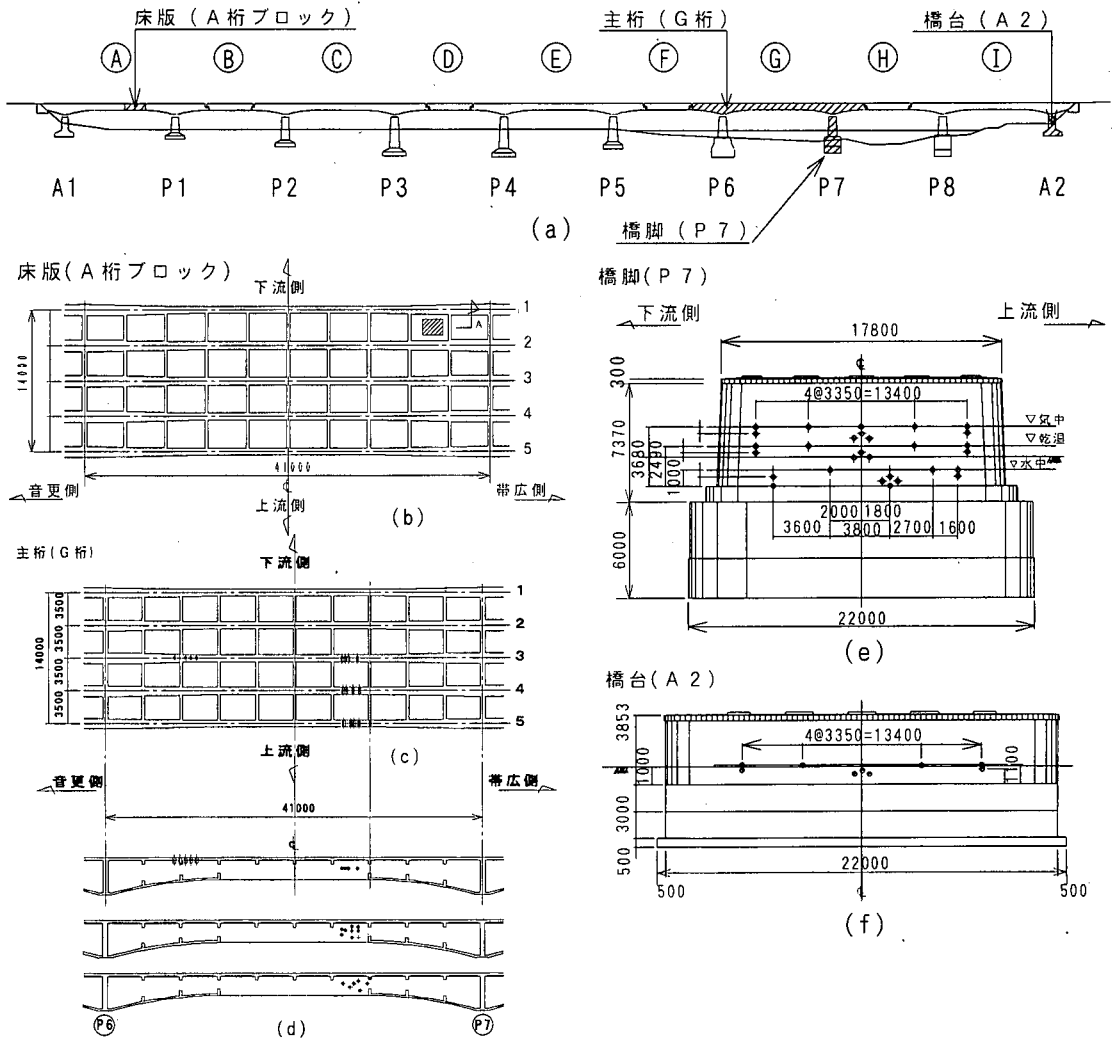


図-1 コア採取位置

## (2) 化学分析

セメントの化学成分を把握するためにJIS R 5202により床版から採取した硬化ペーストの化学分析を実施した。

## (3) 気泡組織分析

空気量および気泡間隔係数の測定は、コア表面から300~350mmのスライス片を用いてASTM C 457に準拠し、リニアトラバース法にて行った。

## (4) 単位容積質量および圧縮強度

コアから整形・研磨を終えた供試体を48時間吸水させた後、JIS A 1110により単位容積質量を測定し、JIS A 1107に準拠して圧縮強度試験を行った。

## (5) 中性化

中性化試験は1%フェノールフタレイン-エタノール溶液の呈色反応により行い、中性化深さは鮮紅色(pH=10以上)部位までの距離とした。平均中性化深さは10mm間隔で測定した距離の平均とした。

## (6) X線回折

水和生成物や新規生成物の同定と半定量を目的に粉末X線回折試験を行った。試料は3試料(0~20(10), 40~60(50), 90~110(100)mm)とし、モルタルをアセトン中で磨砕後、常温にて窒素ガス通気中で24時間乾燥し74 $\mu$ mふるい通過粉末をえた。半定量分析を行うために試料に酸化マグネシウム(MgO)を10%添加、粉碎し測定した。生成量は74 $\mu$ m通過粉末の(1+100)塩酸不溶解残分補正を行いペースト

ベースでMgOに対する相対ピーク強度で評価した。

試験には「RINT-2200」X線回折装置を用い、Niフィルターを透過したCu-K $\alpha$ 線(管電圧40kV, 管電流40mA)によって行った。なおゴニオメータの走査速度は0.3°/minで走査ステップは0.01°とした。

#### (7)熱分析(DTA-TG, 示差熱-熱天秤)

試料はX線回折で採取した74 $\mu$ m通過粉末とした。分析には「TAS-200」熱分析装置を用い、アルゴンガス雰囲気(流量50cc/min)で昇温速度10°C/minにて20~1000°Cまで測定した。生成物の定量は(1+100)塩酸不溶解残分の補正を行いペーストベースで行った。

#### (8)赤外線吸収スペクトル分析

赤外線吸収スペクトル分析は熱分析と同一の粉末試料を用いKBr錠剤法で行った。分析機器は「FT/IR-230-S」を使用した。

#### (9)CMA

コンクリート表層部の主要成分を連続的に定量し、さらにCaO/SiO<sub>2</sub>モル比を把握するためにCMA(Computer aided X-ray Micro Analyzer)による面分析を行った。分析には「CMA JXA8900」を使用した。分析条件は加速電圧15kV, 照射電流0.1 $\mu$ Aとし、分析サイズは20 $\times$ 20mmで1画素は40 $\times$ 40 $\mu$ mである。

#### (10)SEM-EDS(走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型スペクトロメーター)

生成物の形態観察および元素分析による生成物の同定と生成過程を把握するためにエネルギー分散型分析装置を兼備した走査型電子顕微鏡「JSM-840/EDS」を用い、試料破断面に銀蒸着し、加速電圧15あるいは20kV, ビーム径100nmで観察および分析を行った。試料採取位置はX線回折と同一とした。

#### (11)細孔分析

コンクリート中の毛細管空隙とゲル空隙を把握するために水銀圧入法と窒素吸着法による細孔分析を行った。試料はモルタル部分をニップにて2~5mmの塊状に調整し、7日間D-ドライした。

水銀圧入法は「オートポアIII9420」を用いて行い、直径3nm~342 $\mu$ m(3.65kPa~411MPa)の細孔を分析した。なおWashburnの式には水銀の接触角を130°, 表面張力を485dynes/cmとした。

窒素吸着法は「アサップ2400形」を用い、直径1~300nmの細孔を分析した。

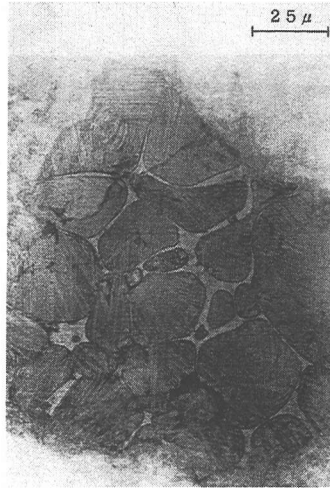


写真-1

#### (12)凍結融解試験

コンクリートの凍結融解抵抗性を把握するためにJSCE-G 501-1986により水中における凍結融解試験を行った。試験に供するコアは上流中桁, P7橋脚(気中, 乾湿, 水中)および橋台土中から採取した。供試体はコアから鉄筋を避けて中程より40cmに切断し、円周部を切削し1辺を10cmとする角柱体とした。試験は供試体を48時間吸水させて開始した。

### 5. コンクリートの物理, 化学的特性と考察

#### (1)コンクリートの素材

##### a)セメントクリンカー

図-1に示す橋脚気中(e), 上流中桁((c)-4)および床板((b)斜線部)の光学顕微鏡観察を行った結果以下のことがわかった。

橋脚気中には微細で自形(六角形)のよく発達したエーライト(3CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>)が含まれている。また全般に間隙質相の含有量が少ない。

ビーライト(2CaO $\cdot$ SiO<sub>2</sub>)はクラスター(群晶)として多数含まれているが、クラスターごとにビーライトの性質が異なり、焼成状態の不良なものから良好なものまで種々の熱履歴のものが混在し4つのタイプがあった。

①焼成と冷却状態の良好なクリンカー(調合原料焼成粒)に由来するビーライトは大型で、I型( $\alpha \rightarrow \alpha'$ 転移組織)のクロスラメラ(交差線条)が良く発達している(写真-1)。

②キルン内で徐冷を受けたクリンカー中のビーラ

表-3 推定セメント成分と鉱物量 (%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
	23.36	5.22	2.84	64.36	1.90	1.35
Bogue式による	C3S	C2S	C3A	C4AF	石膏	
構成鉱物量	41	36	9	9	3	

イトは、結晶の中央部のみクロスラメラが保存され、周辺部はラメラ(線条)が消失している。これは冷却速度の遅い大型のクリンカーの内部を見ている可能性がある。

③徐冷の進んだクリンカーでは、ビーライト結晶の外側にII型( $\alpha' \rightarrow \beta$ 転移集連双晶組織)の平行なラメラ(平行線条)が発達している。

④焼成・冷却状態ともに不良なクリンカー中のビーライトは、細粒で形状が不規則になっている。

間隙質は粗粒で、その分布は不均一であり、セメント粒子にはアルミネート(3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が目立つものとフェライト(4CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が目立つものがある。したがって、橋脚のセメントクリンカーは原料粒度が不均一で焼成不良があったと考えられ、クリンカーの生成反応は不十分であり、設計組成に対してエーライトは少なめに、ビーライトは多めに形成されたものと推定される。

上流中桁のエーライトは微細な自形結晶よりなる未水和のクラスターが認められる。ビーライトは次の2つのタイプがあった。

①I型のクロスラメラが明瞭で高温焼成・急冷を示すもの。

②クロスラメラがやや不明瞭で、キルン内または大粒のクリンカー内部で徐冷を受けたものがある。①と②がほとんどを占め、結晶粒径が比較的揃っている。したがって、クリンカーは安定な操業による高温焼成・急冷が行われたことを示唆している。間隙質相の組織は全般に微細であることから(含有量は低い)、クリンカーがクーラ内で急冷されたことを示している。これらはいずれもセメントの品質(強度)を高めるために必要な条件である。一般に、ビーライトはセメントの長期強度を発現する成分であるため、ビーライトの品質の良さはコンクリートの長期強度に寄与するといわれている。

床版A桁には良好に焼成・冷却されたクリンカーが使用されている。クラスター中のビーライトは3つのタイプがある。

①クロスラメラを呈し、高温焼成・急冷を示すもの。

②一部クロスラメラが不明瞭になりつつあるもの。

③ラメラのないビーライトが花弁状に取り巻き、キルン内徐冷を示すものなどがある。

表-4 単位容積質量 (t/m<sup>3</sup>)

	床版	上流	上流	中央	上下	P7	橋台
		外桁	中桁	中桁	中桁	橋脚	
平均値	2.44	2.46	2.46	2.44	2.41	2.46	2.44
最小値	2.44	2.42	2.43	2.42	2.40	2.40	2.42
最大値	2.46	2.49	2.48	2.46	2.43	2.50	2.45

しかし、①のタイプが圧倒的に多い。また間隙質相のアルミネートとフェライトは微細であり、よく冷却されたことを示している。したがって、セメントの品質は良好であったと推定される。

橋脚、桁、床版のコアの顕微鏡観察結果から次の3つのことがわかった。

①セメントの最大粒径は200~300 $\mu$ mで粗いセメントであった。

②橋脚に使用したセメントは焼成、冷却状態に幅があった。

③桁、床版に使用したセメントは橋脚のそれより良好な品質であった。

#### b)セメント構成鉱物量

床版コアに塊として偶然に残存していたセメント(ペースト)の化学成分とボグ式によるセメント構成鉱物量を表-3に示す。

セメントはポルトランドセメントと判断できるが、構成鉱物量はエーライト、ビーライトがそれぞれ41%、36%である。すなわち現代の中熟ポルトランドセメントに近いセメントであり、初期強度が低く長期的に強度増進が期待できるセメントといえる。

#### c)骨材

細骨材は、石英粒、長石粒、輝石粒、角閃石粒、堆積岩(粘板岩など)、火山岩(ガラス質)、火山灰(ポゾラン)などから構成されている川砂である。火山岩(ガラス質)はアルカリ骨材反応を起こす可能性が高いといわれているが、本調査においてはアルカリ骨材反応の形跡は確認されなかった。

粗骨材は堆積岩(砂岩)を主体とし変成岩や火成岩などから構成されている川砂利で、形状は扁平(短径/長径=0.46~0.60)なものが多い。

### (2)コンクリートの物性

#### a)単位容積質量

各コア供試体について単位容積質量を測定した結果を表-4に示す。コンクリートの単位容積質量は2.40t/m<sup>3</sup>以上であり、無筋コンクリートの単位容積質量の2.3~2.4t/m<sup>3</sup>程度と比較してその単位容積質量はかなり大きいことがわかる。上下中桁が少し小さい値となっているが、コア採取位置が部材上部のため、ブリーディングなどの影響があったものと

表-5 空気量 (%)

床版	上流	上流	中央	上下	P7	P7	P7	橋台
	外桁	中桁	中桁	中桁	気中	乾湿	水中	
0.60	0.72	1.64	1.02	1.70	0.50	0.65	0.45	2.30

思われる。

コアの外観は密実で大きな空隙はほとんど認められず、また単質のばらつきも少ないことを合わせて、コンクリートは十分締め固められ密実かつ均一で品質管理に優れたものであることがわかる。

b) 空気量

表-5にコンクリートの空気量を示す。床版、桁の空気量はそれぞれ0.60%、0.72~1.70%、橋脚、橋台では0.45~0.65%、2.30%である。部位に係わりなく空気量は少なく、使用されたコンクリートはnon-AEコンクリートであることがわかる。骨材の最大寸法が25mmの場合、エントラプトエアは通常1.5%として考えるが、空気量が1%未満のコアもあり十分な締め固めを行ったことがうかがえる。

c) 圧縮強度

表-6は圧縮強度の分布を示す。主桁コンクリートの平均値、標準偏差、変動係数はそれぞれ46.1 N/mm<sup>2</sup>、8.6 N/mm<sup>2</sup>、18.3%であり、強度の伸びは23.0N/mm<sup>2</sup>(第7径間コンクリートの28日恒温養生強度)から46.1N/mm<sup>2</sup>へと丁度2倍に達している。外桁は中桁より強度が低くなっているが、その原因が単なる品質のばらつきか曝露条件の差によるのかは不明である。

橋脚と橋台は同一配合で施工時期も昭和12(1937)年3~4月、9~10月と比較的近いにも係わらず、28日恒温養生平均圧縮強度は22.2N/mm<sup>2</sup>、27.0N/mm<sup>2</sup>と大きな差があった。コアの平均強度はそれぞれ39.5 N/mm<sup>2</sup>、48.3N/mm<sup>2</sup>で建設時の強度差の影響をそのまま引き継ぐ結果となっている。供用期間中の強度の伸びは共に1.8倍である。

(3) コンクリートの組織

a) 窒素吸着法による細孔構造

上部工の床版、桁の比表面積はそれぞれ10.76、6.73~16.98m<sup>2</sup>/g、下部工の橋脚、橋台は28.0~31.8および25.71m<sup>2</sup>/gである。比表面積は組織の緻密さの度合いを示す指標と考えることができ、緻密なものほど比表面積は小さいといわれている。上部工のコンクリートは下部工に比べ比表面積が小さく、組織がより緻密であることを示しており、この違いが圧縮強度の差として現れたものと思われる。

床版、桁、橋脚および橋台の細孔容積はそれぞれ0.0209、0.0113~0.0199、0.0311~0.0549、0.043

表-6 圧縮強度頻度表

圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	床版	上流	上流	中央	上下	P7	橋台
		外桁	中桁	中桁	中桁	橋脚	
25-30		1				1	
30-35		1				2	
35-40		3			1	4	1
40-45		1		1	1	6	
45-50	1			1	1	2	2
50-55		4	3	1	1		1
55-60	1		1	1	1		1
60-65	1						
平均値	55.2	42.7	54.1	50.3	46.8	39.5	48.3

ml/gであり、比表面積の場合と同様に上部工と下部工のコンクリート組織の差が明確に現れている。

b) 光学顕微鏡

コンクリート中には共通して細骨材に由来するガラス質の火山灰が多数含まれており、セメントとの間で顕著なポゾラン反応を生じているのが認められた。コンクリート中のセメントの水和はポゾラン反応により促進されたと考えられ、コンクリートの高強度発現の一因は火山灰のポゾラン反応にもあると思われる。

(4) コンクリートの強度増進

コンクリートの養生を十分行う場合、長期強度の伸びはビーライトが多く、粒子が粗い初期強度の低いセメントが有利といわれている。十勝大橋のコンクリートに使用されたセメントはビーライトが多く、最大粒子径が200~300μmと粗く、コンクリートの長期的な強度増進に最適なセメントであったといえる。また焼成状態のあまり良くないセメントでも同様の強度増進が認められる。細骨材に由来する火山灰も長期的なポゾラン反応によりセメントの水和を促進させたものと思われる。

上部工と下部工の組織の緻密さの違いと強度の差はセメントの焼成状態の違いを表していると考えられる。

6. 耐久性に関する物理、化学的特性と考察

物理化学的試験は、圧縮強度試験用の採取コアと同位置のコアにて行ったが中性化以外の結果は主として上流外桁、中央中桁、P7橋脚気中および乾湿のコアについて述べる。なお凍結融解抵抗性については所定のコアの結果について述べる。

表-7 中性化試験結果

部位	中性化深さ (mm)			中性化速度係数 (mm/year <sup>1/2</sup> )	
	最小	最大	平均	最大	平均
床版	6	25	14.4	3.3	1.9
上流外桁	20	32	26.4	4.3	3.5
上流中桁	10	22	17.6	2.9	2.4
中央中桁	1	15	4.7	2.0	0.6
上下中桁	0	0	0.0		
P 7 気中	1	20	7.1	2.7	1.2
P 7 乾湿	5	16	10.0	2.1	1.3
P 7 水中	3	20	8.9	2.7	0.9
橋台土中	0	3	0.7	0.4	0.1

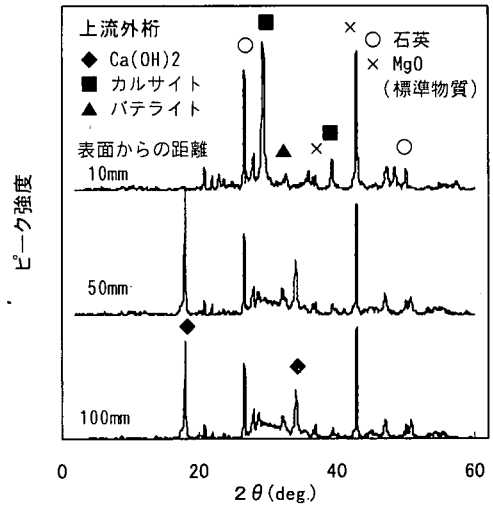


図-2 X線回折結果

(1) 中性化

中性化試験結果を表-7に示す。鉄筋の不動態被膜はpH 9以下で破壊され<sup>5)</sup>鉄筋の腐食が進行するといわれている。鉄筋の腐食を考慮する場合最大中性化深さが重要となるので、最大中性化深さで比較すると打継ぎ部である上下中桁、橋台土中部は0、3mmと小さく、気中および水中に曝されている床版、桁、橋脚はそれぞれ25、15~32、16~20mmと大きい。

上下中桁(図-1(d)-3の左側)は打継ぎ部で建設時に短期間大気に曝されたのみであり、また土中部は中性化を引き起こす有害な温泉水などとの接触が無かったためと判断できる。

一般に中性化速度は湿度に影響され、相対湿度50~70%で最大となり、70%以上では湿度が高くなるにしたがい小さくなり、100%ではほぼゼロといわれている。しかし、橋脚の気中、乾湿および水中の中性化深さはほぼ同じである。この現象は50数年の間に河床部の洗掘による水位の変動や流路の変動により気中に曝された時期があったことを示している。

気中に曝されている部位で外桁が最も中性化深さが大きい、この原因は冬季の凍結融解作用によるコンクリート組織の弛緩が中性化を速めたことが考えられる。

中性化深さdは経過年数tの平方根に比例するとされ、 $d = K t^{1/2}$ で表される。コンクリートの経過年数を56年とし中性化深さから求めたそれぞれの係数を表-7に示す。係数Kはコンクリートの質と曝露環境によって定まる定数である<sup>6)</sup>。したがって、この係数からコンクリートの品質の評価が可能となる。Menziesら<sup>7)</sup>は平均中性化速度係数とコンクリートの製造状態(プレストレストコンクリート、プレキャストコンクリート、現場打設コンクリート)の相関と54年間にも及ぶ実験から平均中性化深さと

圧縮強度との相関を報告している。それらの相関を本試験結果に適用すると、外桁を除く床版、桁および橋脚はプレキャストコンクリートの製造状態(Kが3以下)に相当すると判断できる。またコンクリートコアの圧縮強度は45~50N/mm<sup>2</sup>(立方体供試体)の区分に相当することになる。

最大中性化速度係数から150年後(建設時から206年)の中性化深さを推定すると現在の1.9倍となり、橋台土中部を除いて29~61mmとなる。今後150年間にわたる耐久性試験には中桁のコンクリートが使用されるが、鉄筋のかぶり厚が25mmであることから、中性化フロントは今後100年で鉄筋に達すると推定される。

(2) X線回折

図-2にX線回折結果の例を示す。X線回折により同定された鉱物は、セメントに由来するベライト、水和生成物である水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)、カルシウムアルミネート水和物(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、モノサルフェート(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)および結晶性の低いカルシウムシリケート水和物(xCaO·ySiO<sub>2</sub>·zH<sub>2</sub>O、2θ=30°付近の幅の広いピーク)が認められた。さらに新規生成物として格子定数の異なるカルサイト(CaCO<sub>3</sub>)とバテライト(CaCO<sub>3</sub>)が確認できた。

コンクリート表面からの距離と生成物の相対ピーク強度(一定量添加したMgOの回折ピーク強度に対する生成物の回折ピーク強度比)の関係を図-3に示す。カルサイトの生成量を距離10mmで比較すると、P 7 乾湿が最も多く、上流外桁、P 7 気中、中

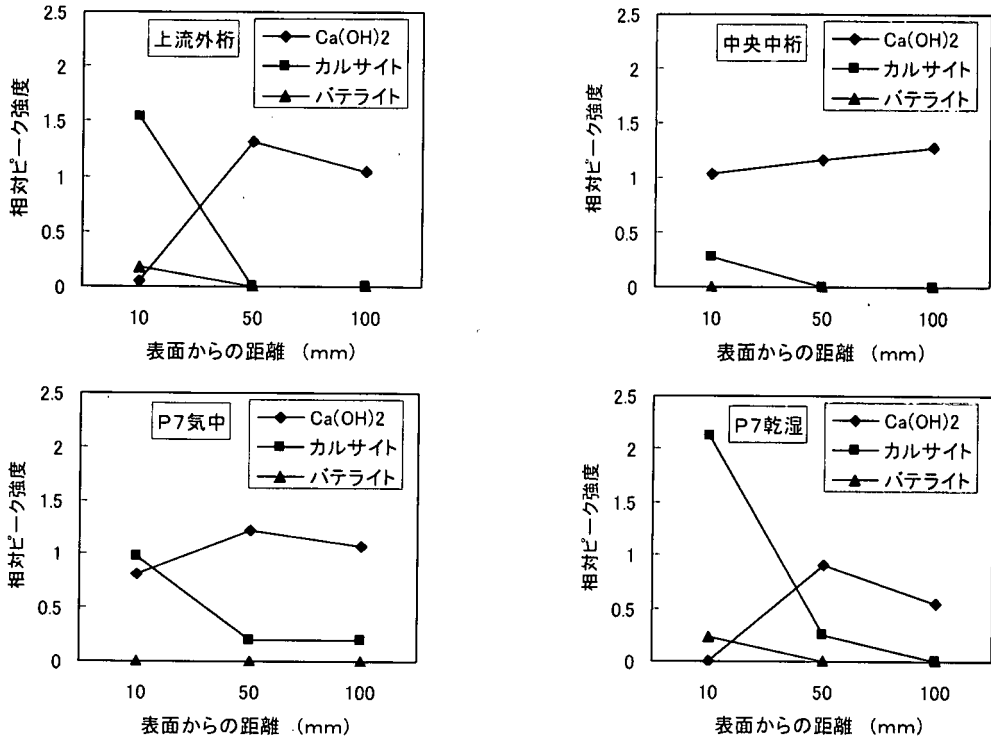


図-3 表面からの距離と各生成物の相対ピーク強度の関係

中央中桁と少なくなる。バテライトはP7乾湿、上流外桁に生成しており、カルサイトの多いコアに存在する。このことからバテライトの生成は炭酸化度合いの指標と考えることができる。Stark and Ludwig<sup>5)</sup>は低CaO/SiO<sub>2</sub>モル比のカルシウムシリケート水和物やモノサルフェートの炭酸化によりバテライトが生成すると報告している。したがって、バテライトの生成は水酸化カルシウムの炭酸化のみに止まらず、低CaO/SiO<sub>2</sub>モル比のカルシウムシリケート水和物あるいはモノサルフェートの炭酸化まで及んでいることを示している。

水酸化カルシウムの生成量は上流外桁、P7気中、乾湿において50mmで極大となる現象が認められ、内部からのカルシウムイオンの移動と析出を示唆している。

### (3) 熱分析

図-4に示差熱分析結果の例を、表-8に同定された鉱物を示す。二水石膏は中央中桁、P7気中および乾湿の10mmに認められ、エトリンガイトは中央中桁とP7気中の10mmに認められる。モノサルフェートは上流外桁、中央中桁およびP7乾湿の10mmのみ認められない。また水酸化カルシウムはP7乾湿の10mmのみ認められない。炭酸カルシウムは全て

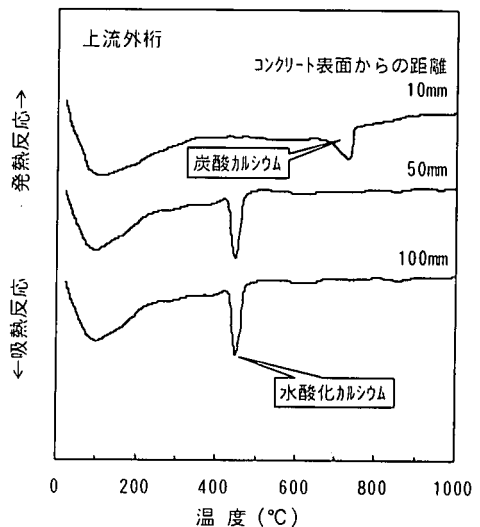


図-4 示差熱分析結果

の位置で認められる。表面からの距離と炭酸カルシウムおよび水酸化カルシウムの生成量の関係を図-5に示す。10mmでの炭酸カルシウムの生成量を比較すると、P7乾湿が57%と最も多く炭酸化が最も進行していることがわかる。水酸化カルシウムは表層で少なく内部で増加する傾向を示している。上



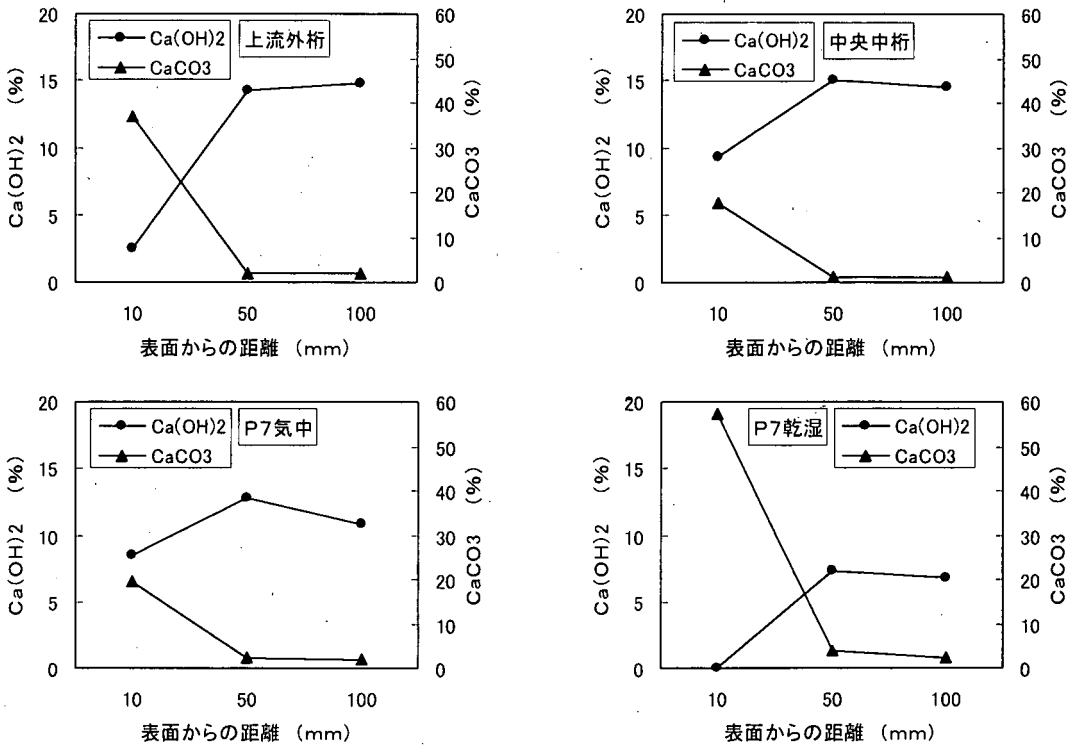


図-5 表面からの距離と各生成物の生成量の関係

表-8 同定鉱物

	表面からの距離 (m)	Gy	Et	Mo	Po	Ca
		125°C	140°C	170°C	450°C	550~750°C
上流外桁	10				○	○
	50			○	○	○
	100			○	○	○
中央中桁	10	○	○		○	○
	50			○	○	○
	100			○	○	○
P7 気中	10	○	○	○	○	○
	50			○	○	○
	100			○	○	○
P7 乾湿	10	○				○
	50			○	○	○
	100			○	○	○

Gy : 二水石膏 Et : エトリンガイト

Mo : モノサルフェート Po : 水酸化カルシウム

Ca : 炭酸カルシウム

流外桁と中央中桁の場合X回折結果と多少傾向が異なるが、距離別で生成量を比較すると外桁を除いて50mmで生成量が極大となる傾向があり、内部からのカルシウムイオンの移動と析出を示している。P7

乾湿は他のコアと比べ内部でも少なく水酸化カルシウムの溶解が内部まで及んでいることがわかる。

Stark and Ludwig<sup>9)</sup>は炭酸化により一部のモノサルフェートが分解し、水酸化アルミニウム(Al(OH)<sub>3</sub>)、二水石膏(CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O)および炭酸カルシウムが生成し、その生成した二水石膏が未炭酸化のモノサルフェートと反応しエトリンガイトを生成すると報告している。したがって、10mmに存在する二水石膏とエトリンガイトはモノサルフェートの炭酸化に起因するものと考えられる。

#### (4)赤外線吸収スペクトル

P7乾湿の赤外線吸収スペクトルの測定結果を図-6に示す。50,100mmでは水酸化カルシウムのOH伸縮振動に起因する吸収が3634cm<sup>-1</sup>にあり、カルシウムシリケート水和物のSiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>伸縮振動による吸収は高CaO/SiO<sub>2</sub>モル比であることを示す980cm<sup>-1</sup>に認められる。これに対し、10mmでは水酸化カルシウムのOHに起因する吸収が消失し、カルシウムシリケート水和物のSiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>に起因する吸収位置は低CaO/SiO<sub>2</sub>モル比を示す1031cm<sup>-1</sup>にシフトしている。またシリカゲルに起因すると思われる吸収<sup>10)</sup>が1088cm<sup>-1</sup>にショルダーピークとして認められる。炭酸カルシウムのCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>非対称伸縮振動に起因する吸収は、内部

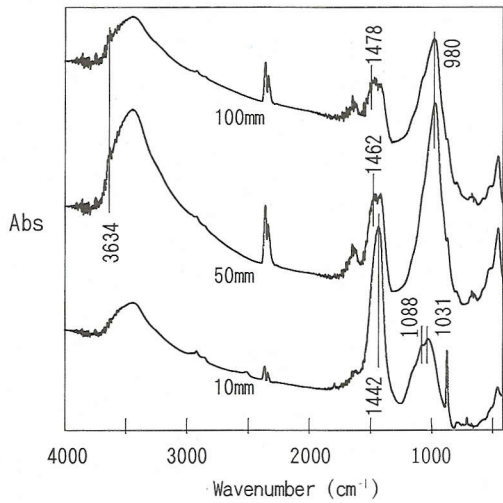


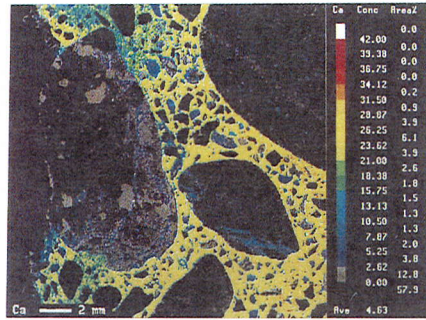
図-6 赤外線吸収スペクトル測定結果

で $1470\text{cm}^{-1}$ 付近に、表層では $1442\text{cm}^{-1}$ にシフトし、吸収も内部に比べ大きい。したがって、10mmでは水酸化カルシウムが炭酸カルシウムに変化するとともに、カルシウムシリケート水和物も炭酸化により低 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比となり、その低モル比のカルシウムシリケート水和物がさらに分解し、シリカゲルが生成していると考えられる。

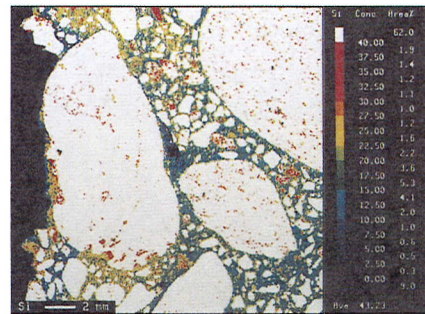
#### (5) CMA

P 7 乾湿のCMAの測定結果を図-7に示す。 $\text{CaO}$ の濃度は表面から3~6mm程度の領域で低下し、表層部(1~3mm程度)で高くなり極表層で急激に低下している。 $\text{SiO}_2$ の濃度は $\text{CaO}$ 濃度と対照的に3~6mmの領域で高く、1~3mmで低く極表層で高くなっている。この現象はRevertegarら<sup>11)</sup>が行った3年間にわたるセメントペーストの炭酸ガス溶解水での溶出試験結果とほぼ一致している。すなわち、3~6mmの領域でカルシウムシリケート水和物からカルシウムが解離し、表面方向へ移動する。1~3mmで炭酸化による炭酸カルシウムが存在し、極表層でカルシウムが溶出し、シリカゲルが残存していることを示している。Taylor and Newbury<sup>12)</sup>の調査結果から判断すると、ポルトランドセメントから生成するカルシウムシリケート水和物の $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比は2.5以下で、下限は1.43と推定される。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比が2.5を越える点は、モノサルフェートやカルシウムアルミネート水和物の影響もあるが、主として水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの影響によると思われる。また1.43未満の領域は低 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比のカルシウムシリケート水和物などの影響と考えるこ

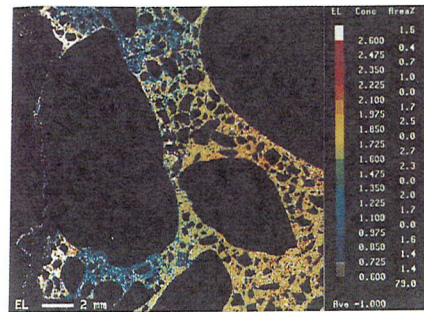
←コンクリート表面



$\text{CaO}(\%)$



$\text{SiO}_2(\%)$



$\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比

図-7 CMA測定結果

とができる。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比の分布は表面から3~6mm程度の領域では1.0~1.35で、1~3mmでは2.5を越え極表層で0.6以下になっている。これらはそれぞれカルシウムの解離によるカルシウムシリケート水和物の $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比の低下、炭酸カルシウムの存在およびカルシウムの解離、溶出による $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比の更なる低下とシリカゲルの生成に対応していると思われる。

#### (6) SEM-EDS

特徴的なSEM像を写真-2~10に示す。内部50mmでは水酸化カルシウムは板状で積層構造を示し、

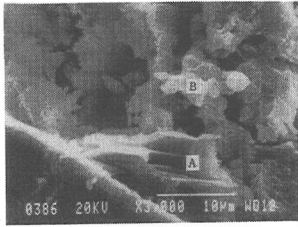


写真-2 中央中桁(50mm)

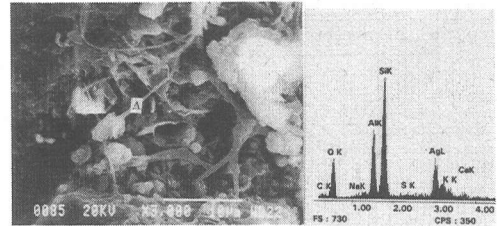


写真-8 上流中桁(10mm)

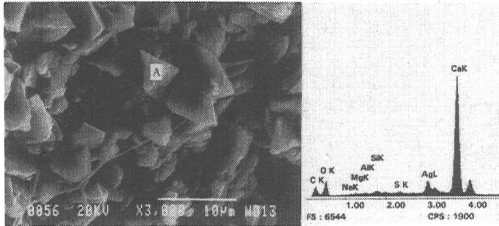


写真-3 P7気中(10mm)

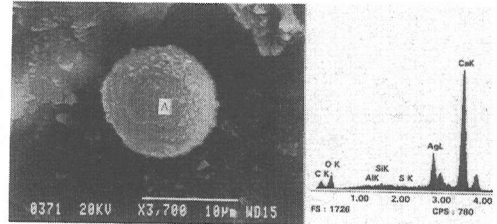


写真-9 中央中桁(10mm)

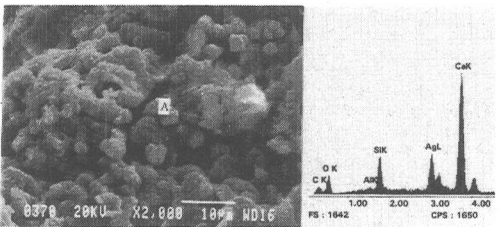


写真-4 中央中桁(10mm)

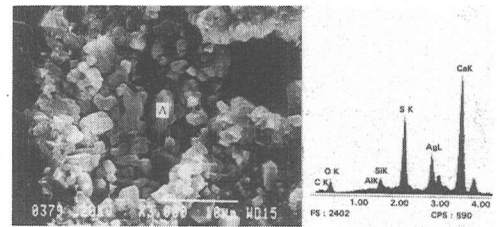


写真-10 中央中桁(10mm)

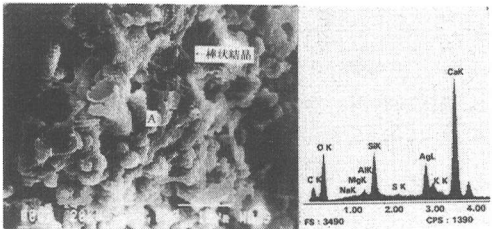


写真-5 上流中桁(10mm)

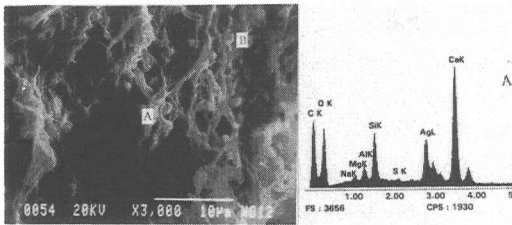


写真-6 P7気中(10mm)

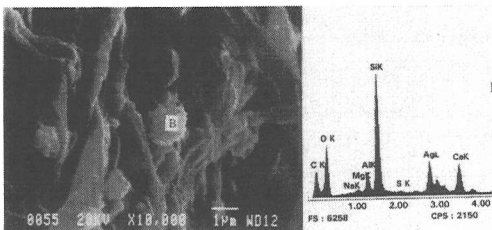


写真-7 P7気中(10mm)

カルシウムシリケート水和物はType III型の球状を呈している(写真-2)。しかし、表層10mmでは炭酸化によりカルサイト(写真-3)が生成している。カルシウムシリケート水和物はぶつぶつした表面を呈するもの(写真-4), さらに炭酸化が進行し棒状の結晶が生成し始めたもの(写真-5), 球状のカルシウムシリケート水和物が少なくなり、草根状の結晶が増えているもの(写真-6)がある。その結晶の横にはシリカを主成分とする小さな球状粒子が認められる。この球状粒子はカルシウムシリケートの分解により生成したものと考えられ、最終的にはシリカゲルに変化すると思われる(写真-7)。草根状の結晶はさらにカルシウムが解離しシリカとアルミナを主成分とする針状の結晶に変化している(写真-8) 写真-9は炭酸化により生成した球状のバテライト<sup>8)</sup>である。これらの観察結果から、炭酸化によりカルシウムシリケート水和物はシリカとアルミナを主成分とする結晶に変化することが明らかとなった。

中央中桁10mmでは、炭酸化によりモノサルフェートが分解し生成したと思われる石こうが確認された(写真-10)。この結果はStark and Ludwig<sup>9)</sup>の報告を実証するものである。

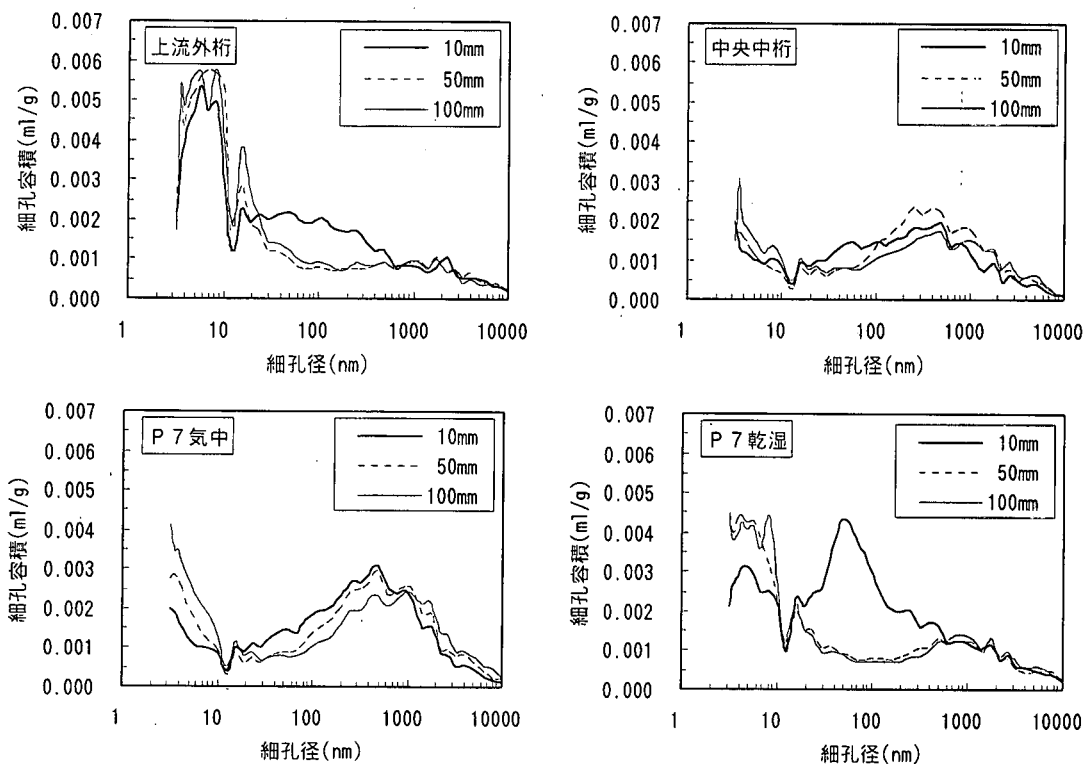


図-8 細孔径分布

表-9 耐久性指数と空隙組織の関係

	耐久性 指数 (%)	気泡間 隔係数 ( $\mu\text{m}$ )	空気 量 (%)	表面から100mm 細孔量(ml/g) 100nm~1 $\mu\text{m}$
上流中桁	6未満	899	1.64	0.0164
P 7 氣中	6	440	0.50	0.0204
P 7 乾湿	21	432	0.65	0.0109
P 7 水中	21	603	0.45	0.0094
橋台	21	604	2.30	0.0075

### (7) 細孔分析

水銀圧入による直径3nm ~ 10 $\mu\text{m}$  の細孔径分布を図-8に示す。ここに、Stark and Ludwig<sup>3)</sup>の分類に基づき細孔径10nmをゲル空隙と毛細管空隙の境界とする。

Suryavanshi and Swamy<sup>13)</sup>は100nm以上のポアをマクロポアと称し炭酸化により炭酸カルシウムがマクロポアに析出しマクロポアが減少すると報告している。また Penttala and Matala<sup>14)</sup>は炭酸化がゲル空隙を減少させ、空隙構造を粗大化し開孔化させると報告している。これらの報告から炭酸化によ

りゲル空隙とマクロポアが減少することが予想される。表層10mmと内部を比較すると、マクロポアの減少は中央中桁のみであり、他は増加している。しかし、4つのコアの表層10mmでゲル空隙が減少し、10~100nmの空隙が増加している。さらに外桁、P 7 氣中では100nm以上の空隙の増加も見られる。このことは炭酸化の更なる進行によりマクロポアも増加することを示している。P 7 乾湿以外の空隙構造の違いは平均中性化深さの差と同じ傾向を示している。一方、P 7 乾湿では10~100nmの空隙が著しく増加し、さらに100nm以上の空隙も増加している。これは、P 7 乾湿の平均中性化深さが上流外桁より小さいことを考慮すると炭酸化と流水へのカルシウムの溶出の複合作用に起因するものと思われる。

### (8) 凍結融解抵抗性

凍結融解試験による耐久性指数と空隙組織(気泡間隔係数、空気量および水銀圧入法による細孔量)の関係を表-9に示す。

上流中桁の場合、凍結融解繰返し30回で供試体を試験装置から取り出した時点で膠着力を全く失い崩壊していた。これは初代十勝大橋と同時代に建設さ

れた内陸鉄筋コンクリート橋（圧縮強度13.8~17.3 N/mm<sup>2</sup>）の凍結融解回数25以下~83とほぼ同様の結果である。

橋脚、橋台の場合、供用期間中に水に接する機会が多いコンクリートでは、凍結融解繰返し200回程度まで辛うじて試験を行えたが、耐久性指数は21%で、ほとんど凍結融解抵抗性がないといえる。

環境条件の影響を調査するため、P7橋脚において気中、乾湿および水中部からコアを採取したが、凍結融解抵抗性に顕著な差は認められなかった。

凍結融解抵抗性を考慮する場合、気泡間隔係数は250μm以下が望ましいといわれているが、全てのコアで400μm以上であり、凍結融解抵抗性は低いものと判断でき凍結融解試験結果と一致する。また空気量も0.45~2.3%であり、AEコンクリートの4~6%に比べ非常に少なく、non-AEコンクリートであるといえる。

一方、凍結融解抵抗性に有害な空隙は直径100nm~1μmの細孔であり、この空隙に含まれる水分が凍結膨張することにより硬化組織が破壊される。したがって、この範囲の細孔量が抵抗性に影響を及ぼすと考えられる。表-9のコア表面から100mmの100nm~1μmの細孔量と耐久性指数には相関が認められ、この範囲の細孔量が抵抗性に影響を及ぼすことがわかる。

AE剤についてその効果がアメリカで確認されたのは昭和7(1932)年であり、日本に導入されたのが昭和23(1948)年のことである。したがって、当時のコンクリートに凍結融解抵抗性を期待することはできない。しかし、実橋ではあまり凍害を受けていない。当時、構造物の中で凍害を受けやすい部位はレンガや石材で被覆する対策が講じられていた。十勝大橋においても凍害を受けやすい緑石上面などには吸水率0.35%の十勝御影石を使用しており、凍害をあまり受けていない。このように水が供給される部位には石材などによって水を遮断したことなどが凍害に対して有効に働いていたと考えられる。

## 7. 結論

本調査研究の結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) セメントの最大粒径は200~300μmと粒子が粗かった。
- (2) 桁、床板と橋脚コンクリートのセメントはクリンカーの焼成状態が異なっていた。桁と床板のクリンカーは良好な焼成が行われていたが、それと比較し橋脚のクリンカーの焼成、冷却状態には幅があった。この差は上部工と橋脚の組織と強度の差となって現れている。
- (3) セメントはエーライトが少なくビーライトの多いクリンカー組成となっており、中庸熟ポルトランドセメントに近いセメントであった。
- (4) コンクリート中には共通して細骨材に由来する火山灰が含まれており、セメントとの間で顕著なポゾラン反応を生じていた。
- (5) 50数年の供用期間にコンクリートの圧縮強度は1.8~2.0倍の強度増進があった。この圧縮強度の著しい増進は、セメントが粗く、ビーライトが多いことに起因する。また焼成状態のあまり良くないセメントでも同様の強度増進が認められることから火山灰の長期的なポゾラン反応も影響している。
- (6) 平均中性化速度係数は外桁を除いて  $K = 3 \text{ mm/year}^{1/2}$  以下であり、プレキャストコンクリートの製造状態に相当し、良好な施工が行われていた。
- (7) 炭酸化によりカルサイトが生成するが、部位によってはバテライトも生成している。バテライトはカルサイトの生成量が多く、より炭酸化が進行している部位で生成する。またモノサルフェートの分解により石こうが生成し、更にその石こうに起因してエトリンサイトが生成する。バテライトや石こうが同定された部位は他の部位に比べ劣化が進行している。
- (8) 炭酸化により低CaO/SiO<sub>2</sub>モル比のカルシウムシリケート水和物が生成し、さらに進行するとシリカゲルが生成する。シリカゲルにはセメントバインダーとしての機能はなく、その存在は著しい劣化状態を示している。CMAの結果からCaO/SiO<sub>2</sub>モル比1.43未満の領域を劣化部位と評価すると、その範囲は最大で表面から6mm程度である。
- (9) カルシウムシリケート水和物の炭酸化過程で結晶形態や構成成分が徐々に変化し、シリカとアルミナを主成分とする結晶が生成する。この段階はシリカゲルやアルミナゲルの生成前の劣化状態である。
- (10) 炭酸化により10nm以下のゲル空隙と100nm以上のマクロポアが減少し、10~100nmの空隙が増加する。さらに炭酸化が進むと100nm以上の空隙も増加する。100nm以上の空隙の増加はカルシウムシリケート水和物やモノサルフェートの劣化を表していると考えられる。
- (11) P7橋脚乾湿の場合、表層10mmは炭酸化による

織が緻密にもかかわらず凍結融解作用により組織が弛緩し、中性化深さが最も大きい上流外桁が最も厳しい環境にあった。

- (12) コンクリートはnon-AEコンクリートであり、凍結融解抵抗性はほとんどない。しかし、実橋において凍害をあまり受けていないのは、水はけや石材などによって水の供給を少なくしたことが凍害に対して有効に働いていたと考えられる。
- (13) 中性化等による劣化は表層のみに止まっており現段階での劣化は軽微であるが、今後の長期暴露試験により耐久性を確認する必要がある。

謝辞：調査にあたっては北海道開発局帯広開発建設部帯広道路事務所第一工事課課長 山上正之氏、第一工事課計画係長 小谷内史義氏から全面的なご協力を頂きました。またクリンカーの顕微鏡観察においては、川崎地質(株)技術本部次長 片山哲哉氏から多大なるご教示を頂きました。ここに記して心から感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 十勝大橋技術調査委員会：第1回委員会資料，1995。
- 2) 横道英雄：河西橋に関する報告及び研究－その1河西橋工事概要，土木学会誌第28巻第7号，pp.599-631，1942。
- 3) 横道英雄：河西橋に関する報告及び研究－その6鉄筋工及び橋体コンクリート施工法に就いて，土木試験所報告第3号，pp.20-44，1948。
- 4) 永井彰一郎，福島弥六：建設材料の研究，第1集，セメント材料（その一），丸善出版(株)，1948。
- 5) Schiessl, P.: Influence of the composition concrete on the corrosion protection of the reinforcement, *ACI*, SP100.82, pp.1633-1650, 1987.
- 6) Roy, S.K., Poh Kong and Northwood: The carbonation of

concrete structures in the tological environment of Singapore and a comparison with published data for temperate climates, *Magazine of Concrete Research*, 48, No177, Dec., pp.293-300, 1996.

- 7) Menzies, J., Moore, J. and Currie, R.: The durability of structural concrete in modern building in the United Kingdom. *ACI*, SP100.11, pp.142-167, 1987.
- 8) Stark, J. and Ludwig, H.-M.: Freeze-thaw and freeze-deicing salt resistance of concrete containing cement rich in granulated blast furnace slag, *ACI MATERIALS JOURNAL*/ January-February, pp.47-55, 1997.
- 9) Stark, J. and Ludwig, H.-M.: The role of phase conversions in the hardened cement paste when concrete is attacked by freeze-thaw and freeze-thaw with de-icing salt, *ZKG INTERNATIONAL*, pp.648-663, Nr.11/1996.
- 10) 西川直宏，鈴木一孝：ケイ酸カルシウム水和物の炭酸化，セメント・コンクリート，No.528，Feb.，pp.32-39，1991。
- 11) Revertgat, E., Richet, C. and Gégout, P.: Effect of pH on the durability of cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol.22, pp.259-272, 1992.
- 12) Taylor, H.F.W. and Newbury, D.E.: An electron microprobe study of a mature cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.14, pp.565-573, 1984.
- 13) Suryavanshi, A.K. and Swamy, R.K.: An evaluation of controlled permeability formwork for long-term durability of structural concrete elements, *Cement and Concrete Research*, Vol.27, pp.1047-1060, 1997.
- 14) Penttala, V.E. and Matala, S.P.: Strength and composition changes in carbonated GBFS and OPC mortars during extended water curing, *Proceedings of the International Conference Under Severe Condition*, Vol.2, pp.1183-1194, 1995.

(2000. 7. 25受付)

## PHYSICAL, CHEMICAL PROPERTIES AND DURABILITY OF CONCRETE EXPOSED TO COLD CLIMATE FOR 50-SEVERAL YEARS

Moriaki KUMAGAI, Toshihiko HOSHI, Noboru SAEKI and Toshitaka OHTA

The durability of concrete exposed to cold climate for 50-several years was evaluated by various methods. As the result, it was recognized that the compressive strength of core specimens were remarkable development from 1.8 to 2.0 times compared to that of specimens cured for 28 days at constant temperature in water at the construction. It was originated from that the cement was coarse and was consisted of many belites. The quality of concrete was correspondent to manufacturing performance of the precast concrete, judging from the average carbonation velocity coefficient, and it was proven that the good construction was carried out. The degradation by carbonation and so on had stopped only in the surface layer.