

論文 100 年以上供用されているコンクリート構造物の分析と評価

星野 富夫^{*1}・辻 正哲^{*2}・高橋 茂^{*3}・魚本 健人^{*4}

要旨：コンクリート構造物の早期劣化が社会問題になっているが，100 年以上も供用されているコンクリート構造物もある。本報告では，明治 36 年に開業（工事着工：明治 31 年）して現在でも使われている「函館どつく」の躯体コンクリートについての調査・分析の機会があり，その健全性についての検証を採取したコンクリートコアの化学分析や EPMA 分析などの最新の分析技術により行い，様々な角度から検討したものである。

キーワード：コンクリート構造物，長期耐久性，EPMA，化学分析，塩分浸透

1. はじめに

我が国では明治 8 年にポルトランドセメントの製造が開始され，明治 30 年初頭には 50 万樽程度が製造されていたと記録されている。その当時のコンクリート講義録 1)によれば，既にセメントの化学分析や強度試験・粉末度試験なども確立しており，現在の試験方法と遜色のないものがある。これらの技術は，近代のセメント製造技術確立した欧米からの技術導入によるものである。しかし，その当時のセメント製造時には，強度の発現性状を左右する石膏の使用については明確なものはなく，セメントの風化（乾燥）と火山灰の使用により強度の発現性状をコントロールしていたものと思われる。

今回行った 100 年以上供用されているコンクリート構造物の調査は，日本学術振興会 建設材料第 76 委員会の記念事業の一環として行ったものである。

2. 実験概要

2.1 コアの採取

調査を行った「函館どつく」の所在地は，図 - 1 に示すように北海道の南部，函館湾に面した地点にある。このドックは現在でも年間数隻



図 - 1 分析試料の採取場所



写真 - 1 ドックの外観（止水壁方向）

*1 東京大学 生産技術研究所 第 5 部 技術専門員（正会員）

*2 東京理科大学 理工学部 土木工学科 教授 工博（正会員）

*3 (社)セメント協会 研究所 セメント基礎・環境グループ（正会員）

*4 東京大学 生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター 教授 工博（正会員）

の進水があり，船舶の修理も行っている。

写真 - 1 は，ドックの渠底部から止水壁方向を撮影したものである。このドックの渠底部の幅は，建設当初は 20.640mm であったが戦時下に両サイドを削り取り 2.000mm 程度拡大された。

写真 - 2 は，コアの採取位置を示したものである。このドックの側壁は，写真 - 3 に示すようにヤードで製造した $600 \times 900 \times 1200\text{mm}$ のコンクリートブロックを縦方向、横方向に積み上げてあり、ブロックの間には敷きモルタルが充填されている。また，渠底部と側壁下段には場所打ちコンクリートが打設されている。これらのコアの採取は，ひび割れが認められない部分から採取したが，側壁の場合には，打ち継ぎ部分からも採取した。ここで用いたボーリングマシンは内径が $\phi 100\text{mm}$ のものであり，完全に抜き切ってコアを採取した。

2.2 コアの試験・分析方法

採取したコアは，急激な乾燥を防ぐ目的で密封包装を行い，試験分析まで保管した。貴重な試料であることから，採取したコアは外観観察を行った後，様々な試験・分析に供した。それらの項目を以下に列記する。

外観観察

コンクリートの使用骨材や分布ならびに中性化深さを測定した。

強度試験

圧縮強度試験と併せて弾性係数やポアソン比を測定した。

使用されたセメントの化学組成

コンクリートの配合推定と使用されたセメントの化学組成についても検討

SEM 観察

破断面の観察によるセメント水和物の形態や骨材界面の状態

EPMA 観察

セメント水和物や未水和セメントの組成ならびに骨材界面の結合状態や塩分浸透等を観察

水銀圧入法による細孔量・分布の測定

化学分析によるセメント水和物の定性や塩

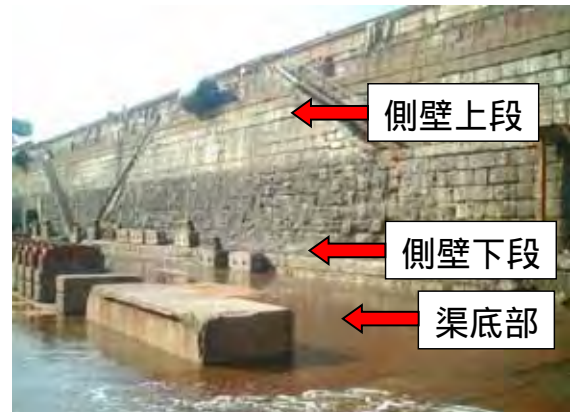


写真 - 2 コアの採取位置



写真 - 3 コンクリートブロックの製造
（函館どつく社提供）



側壁上段横置



側壁上段縦置



側壁下段場所打ち



渠底部一段目

写真 - 4 採取コアの外観

分量の測定

凍結融解試験による抵抗性の確認

3. 試験結果と考察

3.1 外観観察

採取したコアの外観を写真 - 4 に示す。上側に示す 2 本は、側壁上段の横置きと縦置きのブロックから採取したものであり、下側の 2 本のコアは場所打ちコンクリートである。3 本目は側壁下段、4 本目は渠底部のものである。何れも左側がコンクリートの表面である。

側壁上段のコンクリートブロックから採取したコンクリートは何れも同様な配合と思われる。

- ・粗骨材の寸法が 20～50mm 程度であるが、5～20mm 程度の骨材が殆ど無い。
- ・モルタル部分の細骨材の寸法は 2～3mm 程度である。
- ・粗骨材は多種の岩種が混合したものであるが、モルタルとの分離は認められない。

渠底部のコンクリートでは、粗骨材の寸法が 10～40mm と若干小さくなっているが、ブロックのコンクリートとほぼ同様な骨材を用いている。

側壁下段の場所打ちコンクリートは、他のものとは異なり、最大寸法が 20mm 程度の砂利を用いたコンクリートであり、コンクリートとしての粒度分布も認められる。

このドックは、船舶の出し入れ時の海水の入れ替えによる乾湿の繰返しと寒冷地であることから凍結融解の作用も受ける。100 年以上もこれらの作用を受けていることから当然表面劣化が認められる。写真 - 5 は渠底部から採取したコアの表面状態を示したものであるが、骨材が露出した状態を呈している。

これらの採取したコンクリートの表面にフェノールフタレイン溶液を噴霧して調べた中性化深さは、表面部分以外は薄い赤色となり明確な呈色範囲を示さなかった。ドックの場合には、海水や雨水で覆われることも多いことから炭酸化が進んでいてもこのような性状を示したものである。



写真 - 5 コンクリートの表面状態（渠底部）

3.2 強度性状

場所打ちコンクリートの渠底部の圧縮強度は 30～34N/mm²と大きな値を示し、側壁上段のブロック（横置き）は 22N/mm²であった。しかし、側壁下段の場所打ち部の圧縮強度は 8N/mm²と小さな値であった。また、これと同時に測定した静弾性係数は、全ての試験体において 22～25 kN/mm²の範囲にあった。

3.3 セメント（モルタル部）の化学分析

コンクリートから粗骨材を除いたモルタル分を（1+100）塩酸で溶解し、測定した分析結果から使用されたセメントの化学組成を推定した結果を表 - 1 に示す。参考として小野田のセメント史に記載されている同時期の分析結果も記載した。表中の明治時代のセメントの組成と比較し、SiO₂とAl₂O₃が高くCaOが低い。この理由の一つとして火山灰などのポゾランの使用が考えられる。また、この当時のセメントを分析した既往の文献 2）等によるとSO₃が極端に少ないが、このコンクリートの場合には大きな値を示

表 - 1 セメントの化学組成の推定（補正なし）

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
底-1	24.84	7.26	4.90	58.19	2.14	1.38	0.90	0.38
底-2	22.73	10.04	4.45	58.39	1.84	1.33	0.83	0.38
側-3	29.48	6.55	4.95	53.40	2.33	1.37	1.43	0.48
明治	20.13	9.74	3.06	62.68	1.34	0.70	-	-

* 小野田セメント50年史 明治30年と35年の平均値

している。長期間に亘り海水が浸透している事から、海水中の硫酸イオンが濃縮してこのような結果になったものとも考えられる。

3.4 EPMA ならびに化学分析による検討

この種のコンクリートのようにセメントの性状やコンクリート中の状態が全く分からないようなものの分析には EPMA は有力な分析機器である。EPMA の測定条件は、加速電圧 20kV、試料電流 1 μ A とし、拡大分析の場合の試料ダメージの影響を考慮してビーム径は 1 μ m とした。

・塩分の浸透

写真 - 6 は、渠底部の場所打ちコンクリートについての塩素の分析結果を示したものである。左側がコンクリート表面部分であり、約 9 $\times$ 9 cm の範囲を分析しているが、表層部から 1 ~ 2 cm は濃度が低く、中心に向かって塩分が高くなっている。表層部分は雨水で洗われることもあることからこのような分布を示すことは考えられる。しかし、この分析結果からも明かなように、骨材の中にも塩分が浸透している傾向が認められた。そこで、モルタルを含む骨材部分 (□) を拡大分析 (2 $\times$ 2 cm) したものが写真 - 7 である。骨材中の塩分濃度がモルタル部分よりも高いような傾向を示している。このように塩分を吸収している骨材は、塩分分析の際にも粉碎しやすかった。

図 - 2 は、EPMA 分析に供した同じ試験体から粗骨材を排除したモルタル部分を粉碎して、化学分析 (JCI-SC5) により塩分を分析した結果である。写真 - 6 の EPMA で示した渠底部のコンクリートの塩分含有率は、波をうつような分布を示しているが、このコアの最奥部 (60cm) の塩分は 0.767% (wt・NaCl 換算) もあった。また、側壁下段の場所打ち部のコンクリート表層部分の塩分は 1.5% と非常に高い値を示している。

このコア端部 (70cm) の塩分は 0.902% と高い値であった。この図から見ると、表面から 20cm 以上も塩分が浸透していると思われるが、目地部分からも海水が浸み込みブロックの裏側からも塩分が供給されているものと思われる。これ

らに比べ、側壁上段のコンクリートの塩分濃度は低い値を示している。

ここで、図中の○点が骨材中の塩分を調べたものである。この 2 点は、写真 - 6 で示した渠底部のコンクリート中の表層部分と中心部の骨材を分析したものであるが、写真 - 7 で示した

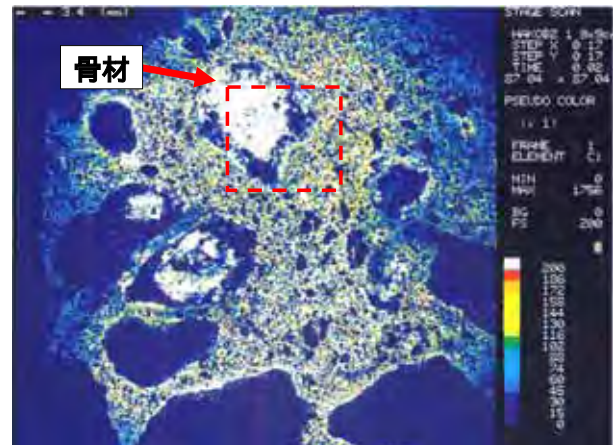


写真 - 6 EPMA による分析
(分析元素: Cl, 渠底部)

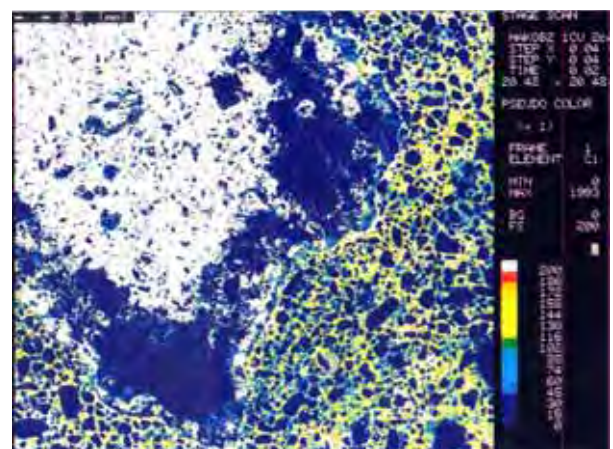


写真 - 7 写真 - 6 の拡大分析 (分析元素: Cl)

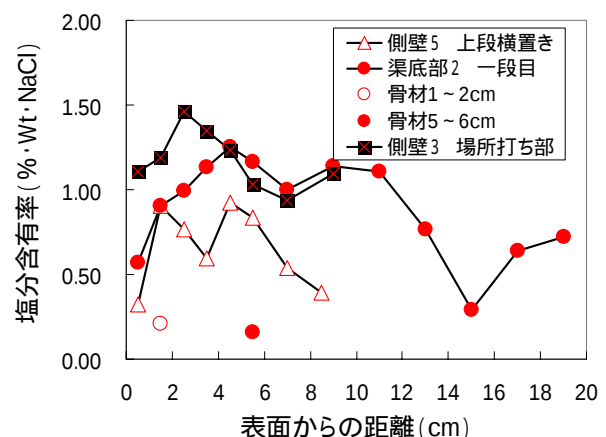


図 - 2 コンクリート中への塩分の浸透

骨材そのものを分析したものではないことからモルタル部分の塩分濃度よりも高いような値とはならなかった。渠底部のコンクリートには、船舶の出し入れ時の海水の引き込みにより水圧がかかることから、このように軟弱な骨材には塩分が浸透する場合もあると考えられる。

・EPMA の元素の合成による生成物の確認

EPMA の面分析結果から得られた元素を合成することにより生成物や化合物の判定が出来ることは報告されている³⁾。元素を赤、緑、青に割り付けて合成の色合いから判定するヤングの3原色説による合成が一般的である。

写真 - 8 は、前述の渠底部コンクリートの硫黄の分析結果である。この分析範囲は約 9×9 cm であることから、表層から 3 ~ 4 cm まで硫黄の高い濃縮が認められる。

このコンクリートのモルタル部分におけるセメントや塩分の存在状態を確認するために、写真 - 8 の試料中において、セメントの主要成分である Ca、Si、Al の拡大分析を分析 1 で行い、フリーデル氏塩は Ca、Cl、Al の元素について拡大分析 2 で行い合成判定を行った。なお、この種の分析の場合には、表面の不陸や勾配が影響を及さないように小さな範囲の測定が効果的であることから分析範囲は 5×5 mm とした。

写真 - 9 は、セメントの生成物を確認するために Ca、Si、Al の分析結果を合成させたものである。ここで、白く表示されている部分はこの 3 つの元素が合成されていることを表し、セメントの化合物と考えられる。左上の - - は 0.2mm の間隔であり、それに比例させると当時のセメント粒子は 0.2 ~ 0.5mm 程度と相当に粗かったと考えられる。このようにセメント粒子が粗かったことから結果的に 100 年以上もセメント粒子が残っていたものと推察される。ここで、この部分をセメントと考えればこれらセメント粒子と骨材を繋いでいるバインダーが何であるかの疑問が残る。この写真で中央部分が黒くなっているが、この部分は BSE (反射電子像) 観察から空隙であることが確認された。

写真 - 10 は、塩分の存在形態を確認するためにフリーデル氏塩の主要元素である Ca、Cl、Al を合成させたものである。この写真を見ると、これら 3 つの元素が合成されていないことから、

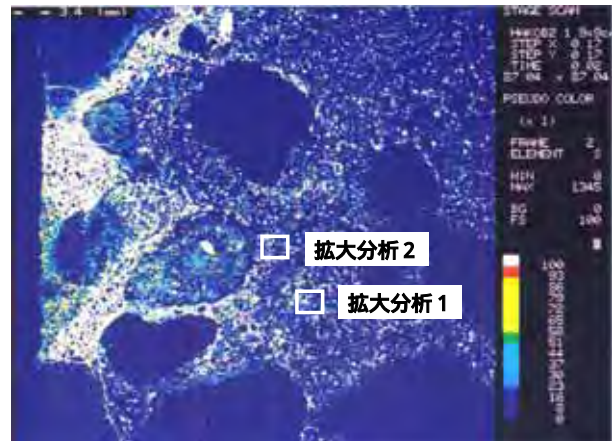


写真 - 8 EPMA による分析
(分析元素: S, 渠底部)

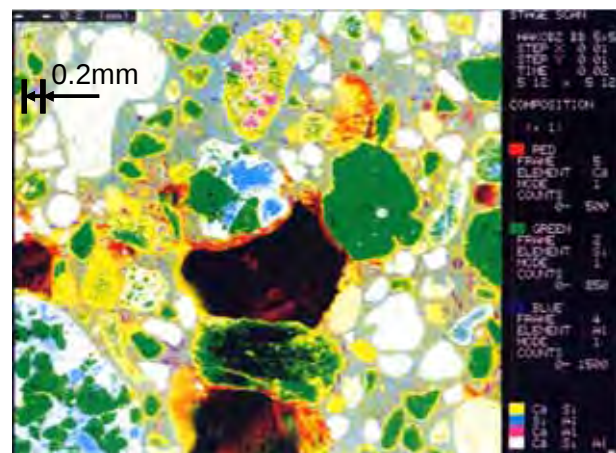


写真 - 9 EPMA の合成による分析
(拡大分析 1, 合成元素: Ca, Si, Al)

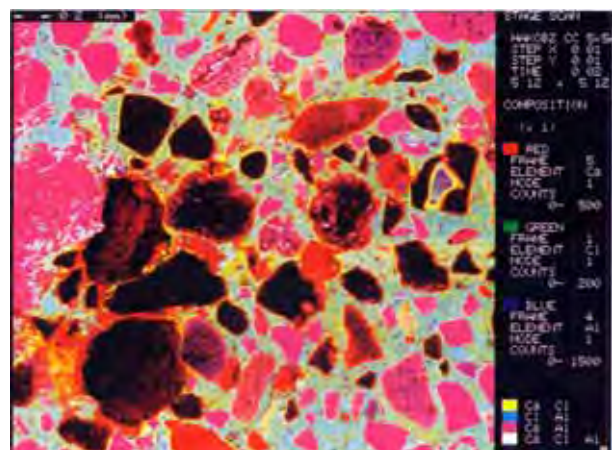


写真 - 10 EPMA の合成による分析
(拡大分析 2, 合成元素: Ca, Cl, Al)

この部分の塩分は遊離した塩分として存在しているものと考えられる。また、Ca と Al が合成されている部分は骨材であると考えられる。

3.3 熱分析結果

これらコンクリートのモルタル部分の熱分析を行い、水酸化カルシウムや炭酸カルシウムの確認を行った。

図 - 3 は、渠底部から採取したコアの表面から 40cm 以上離れた場所のコンクリートについて熱分析した結果である。通常の水酸化カルシウムの脱水温度である 450 ~ 500 の範囲の減量が認められない。前述したように、この部分にフェノールフタレイン溶液を噴霧したところ赤色は呈したものの薄い赤色であり、中性化の判定には左右されないものの水酸化カルシウムとしては殆ど存在していないものと思われる。

3.4 粉末 X 線回折結果

図 - 4 は、熱分析を行った同じ試料について粉末 X 線回折を行ったものである。熱分析の結果を裏付けるように水酸化カルシウムの回折角 (2θ) が 18.1° , 28.6° , 34.1° でのピークは全く認められない。また、エトリンガイトに帰属する 9.1° でもピークは認められなかった。ただ、前述の EPMA による合成判定では認められなかったフリーデル氏塩が認められた。この原因としては、EPMA の試料の分析位置が表面部分であり、粉末 X 線回折の試料が深部であることから、このように相違した結果が得られたとも考えられる。

4. まとめ

海水の作用や厳しい気象作用を繰返し受けるような過酷な環境下に 100 年以上も供用され続けているコンクリートではあるが、EPMA の面分析結果から得られた元素を合成する新たな分析方法により、セメント生成物や化合物が確認され、コンクリートとしては十分な機能を保持している事が確認された。

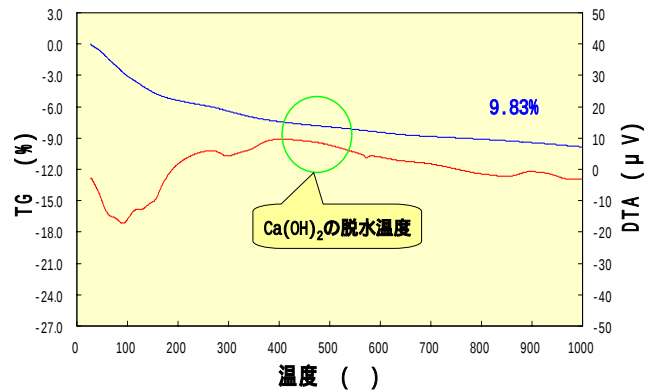


図 - 3 モルタル部分の TG/DTA 曲線

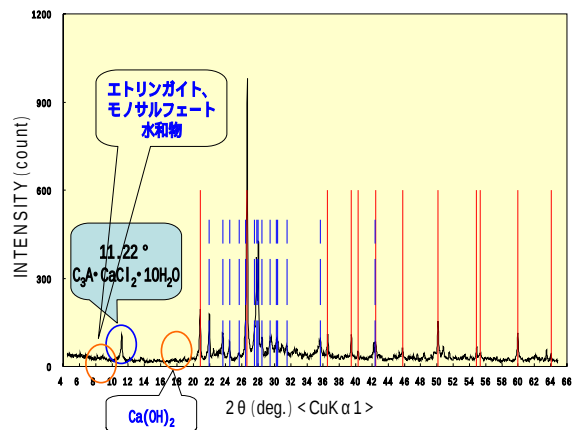


図 - 4 モルタル部分の粉末 X 線回折

謝辞

貴重なコンクリート構造物の調査に際し、試料の採取や当時の資料に関して快くご協力・対応して頂いた函館どつく(株) 函館造船所：成田征様をはじめ造船所の方々に厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 石橋絢彦：土木学講義録（セメント篇），工学書院，1900.5（明治 33 年 5 月）
- 2) 森川卓子，水越睦視，日野伸一：100 年を経た鋼橋（明治橋）床版コンクリートの分析，土木学会第 60 回年次学術講演会，5-040，pp.79-80，2005.9
- 3) 白土雅也，小林一輔，安 伸二：EPMA 面分析結果のカラーマッピング処理によるコンクリート中の元素の存在状態判定法，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.915-920，1996