

# 論文 長期間暴露されたコンクリートの化学的侵食に関するマルチイオン解析

取達 剛<sup>\*1</sup>・渡邊 賢三<sup>\*2</sup>・横関 康祐<sup>\*3</sup>・大即 信明<sup>\*4</sup>

**要旨:** 20年間海洋環境下に暴露されたコンクリートの物理的性能および化学的性能に関する調査を行い、実環境におけるコンクリートの化学的侵食のメカニズムについて検討を行った。その結果、海水と接していたコンクリートの表層部における強度低下、空隙率の減少、Mg, Caを含む二次鉱物の沈殿を確認した。また、著者らが考案した手法によって海水に接するコンクリート中の物質移行に関するマルチイオン解析を行い、その妥当性について検証を行った。

**キーワード:** EPMA, 空隙率, 溶脱, 沈殿, マルチイオン解析

## 1. はじめに

近年、コンクリート構造物に対して50～100年という長期耐久性が求められるようになっていく。コンクリート構造物の劣化は供用される環境条件、構造条件および材料条件によって大きく異なるため、これらの影響を適切に把握できる劣化予測手法が求められる。

平成11年に改定された、コンクリート標準示方書〔施工編〕「耐久性照査型」では、様々な研究の成果をもとに中性化の進行予測や塩化物イオンの拡散予測の方法が提示されている。しかしながら、実際の構造物においては周辺の作用水との反応、溶解、沈殿などが複雑に作用しており、それらを精度良く統一的に評価できるまでには至っていないのが現状である。

そこで本研究では、まず劣化に関するデータ取得を目的として、海洋環境下に20年間暴露された梁試験体<sup>1)</sup>を用いて、その表層におけるコンクリートの変質状況を各種分析によって確認した。また、著者らの構築した多種イオンの挙動を対象とした化学平衡と物質移行を組み合わせたマルチイオン解析と、実験データとの検証

を行い、構築したマルチイオン解析の妥当性について評価を行った。

## 2. 実験的検討

### 2.1 試験体概要

使用した試験体は、海中に20年間暴露された270×250×2300mm<sup>1)</sup>の梁である。

### 2.2 使用材料および配合

コンクリートの使用材料を表-1に、配合を表-2に示す。本コンクリートは水中不分離性コンクリートであり、試験体は海水と同等の濃度(Cl<sup>-</sup>濃度19,000ppm)になるように塩化ナトリウム試験薬(1級)を添加した模擬海水中にて室内打設されたものである(落下高さ0～30cm)。同様の打設方法で採取した品質管理用供試体の材齢28日における圧縮強度は29.9N/mm<sup>2</sup>、静弾性係数は25.1kN/mm<sup>2</sup>であった。なお、試験体は打設後約6ヵ月より東京湾の海中に暴露された。

### 2.3 試験項目

各試験は梁試験体から採取したコアを用いて行った。いずれのコアに関しても、試験体打設時における底面を表層部として試験を行った。

\*1 鹿島技術研究所 土木構造・材料グループ 研究員 工修 (正会員)

\*2 鹿島技術研究所 土木構造・材料グループ 主任研究員 (正会員)

\*3 鹿島技術研究所 土木構造・材料グループ 上席研究員 博士(工学) (正会員)

\*4 東京工業大学大学院 理工学研究科 国際開発工学専攻 教授 工博 (正会員)

### (1) 中性化深さ

コアを深さ方向に割裂し、JIS A 1152 に従って中性化深さを測定した。

### (2) ビッカース硬度

コアを深さ方向に割裂し、微小硬度計を用いて、表層から 35mm まで 5mm ピッチで微小硬度を測定した。微小硬度の測定には四角錐のダイヤモンドビッカース圧子（荷重 10g）を用いた。

### (3) 空隙率

コアを深さ方向にカットし、水銀圧入式ポロシメータにより空隙径分布を測定した。また、高圧で水銀を空隙中に圧入した場合、空隙構造が破壊される可能性もあることから、以下に示すアルキメデス法で空隙量の測定も行った。

試料を 5×5mm 程度の小片に破碎し、4 日間 D-Dry 方式にて乾燥させ、絶乾重量  $W_d$  を得た。その後水中にて 24 時間真空状態にて吸水させ、表乾重量  $W_s$  を得た。空隙率  $P(\%)$  は、 $W_s$ 、 $W_d$ 、表乾状態の試料の体積  $V_s$  および水の密度  $\rho_w$  を用いて、以下の式によって算出した。なお、空隙率はいずれの測定方法においても、表層～5mm、7.5～12.5mm、35～40mm においてカットし、試験に供した。

$$P(\%) = \frac{W_s - W_d}{V_s} \cdot \frac{1}{\rho_w} \times 100 \quad (1)$$

### (4) EPMA による面分析

コアを表層部から 40mm×40mm にカットし、EPMA による元素分析を行った。測定元素は Ca, Si, Na, Al, Fe, Mg, S, Cl の 8 元素、測定間隔は 100  $\mu\text{m}$  とした。

## 3. 実験結果

### 3.1 中性化深さ

中性化深さを測定した結果、表層全面において未着色領域はほとんど見られず、コンクリート表層付近においても、pH は 10 以上であることが確認された。これは、海中暴露された本コ

表-1 使用材料

項目	材料	記号	仕様
セメント	普通ポルトランドセメント	C	密度 3.16g/cm <sup>3</sup>
細骨材	山梨県産粗目丘砂と千葉県産細目丘砂のブレンド (粗目砂:細目砂=7:3 mass)	S	表乾密度 2.60g/cm <sup>3</sup>
粗骨材	砂岩と石灰岩のブレンド (砂岩:石灰岩=6:4 mass)	G	表乾密度 2.67g/cm <sup>3</sup>
混和剤	水中不分離性混和剤	UWB	セルロース系

表-2 コンクリートの配合

粗骨材 最大寸法 Gmax (mm)	設計基 準強度 (N/mm <sup>2</sup> )	スプレッド (cm)	空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
						W	C	S	G	UWB
20	21	40~45※	3.5	52.6	42.8	202	384	710	983	2.44

※スランブフロー 39~46cm に相当

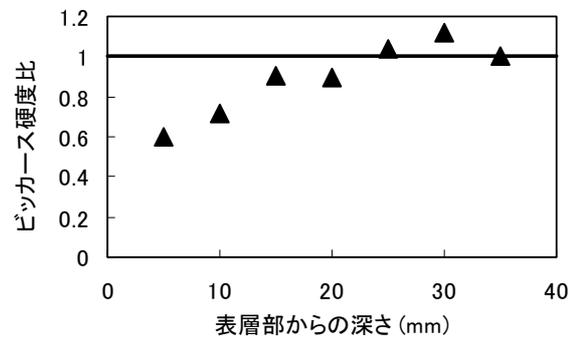


図-1 ビッカース硬度比

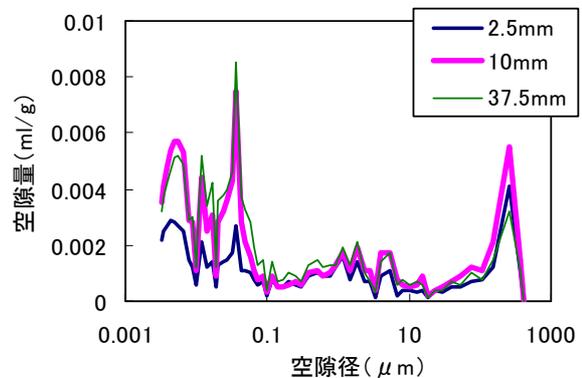


図-2 空隙径分布

ンクリート中の空隙が常に水分で飽和されており、CO<sub>2</sub> の拡散が極端に遅くなったためと考えられる<sup>2)</sup>。

### 3.2 ビッカース硬度

図-1 に、ビッカース硬度の測定結果を示す。なお、表層から 35mm におけるビッカース硬度を 1 としたときの硬度比で表示している。ビッカース硬度のばらつきを考慮しても、表層から 10mm 程度まではコンクリートの組織が脆弱化した部分が存在すると考えられる。また、ごく

表層部には指で押して崩れるほど脆弱化している部分もあり、水中打設による影響に加えて、Caの溶脱が進んでいるためと考えられる。

### 3.3 空隙径分布

水銀圧入法によって得られた、表層部から2.5mm、10mmおよび37.5mmにおける空隙径分布を図-2に示す。これによると表層2.5mmでは、コンクリート内部と比較して $0.1\mu\text{m}$ 以下の空隙が減少していることが確認された。

### 3.4 EPMAによる面分析

図-3および図-4に、EPMAによる元素マッピングの結果を示す。なお、各図における上面は、海水との境界（コンクリート打設時における底面）を示している。

Caについては、コンクリート表層部から1mm弱の高濃度層が存在し、その内側3~4mmのやや濃度の低い層が見られ、さらにその内側にも比較的高濃度の層が見られる。ごく表層においては、アラゴナイト( $\text{CaCO}_3$ )が析出したものと考えられる<sup>3)</sup>。また、表層から5mm程度のところに見られるCaの濃縮層は、海水中の $\text{SO}_4^{2-}$ やClの作用によって生成されたエトリンガイトや石膏、フリーデル氏塩の層であると推察される。

Siについては、表層から約7mmまで濃度の低い層が存在し、C-S-Hの溶脱が起きているものと考えられる。

Mgについては、表層から3、4mmにおいて高濃度層が見られる。この領域には $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が沈殿しているものと考えられる<sup>3)</sup>。

SおよびClについては、表層から5~10mm程度のところを境界として濃縮層が存在している。これは海水中からの $\text{SO}_4^{2-}$ やClの浸透と、コンクリート表層における溶脱との相互作用によるものと考えられる。また、Alについては、表層部における濃度低下がほとんど見られない。

以上より、海水による劣化メカニズムとしては、Caの溶脱に伴う組織の多孔化、多孔化した部分への $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈殿、 $\text{SO}_4^{2-}$ およびClの濃縮によるエトリンガイトや石膏、フリーデル氏塩の生成などが考えられた。

## 3 解析的検討

### 3.1 解析の概要

海水と接するコンクリートの変質について解析を行い、その精度について検証を行った。解析モデルとしては、すでに著者らが提案している、Caのみを対象とし、化学平衡に加えて、コ

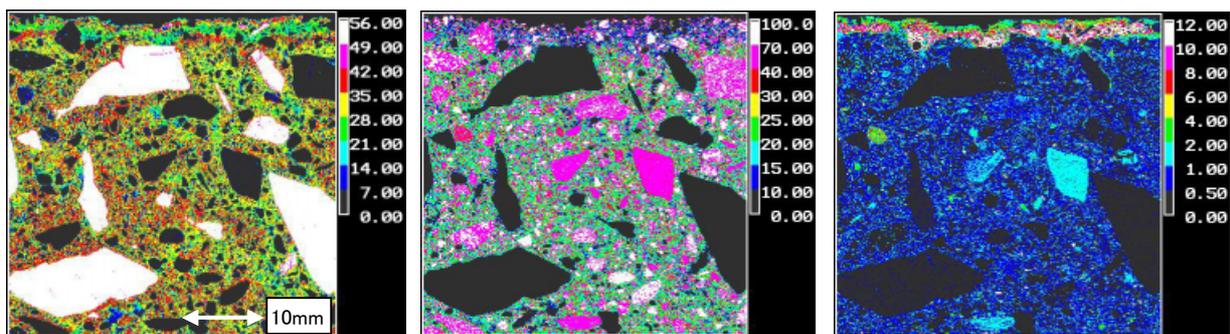


図-3 EPMAによる元素マッピング（左から、Ca, Si, Mg） 数値：mass%

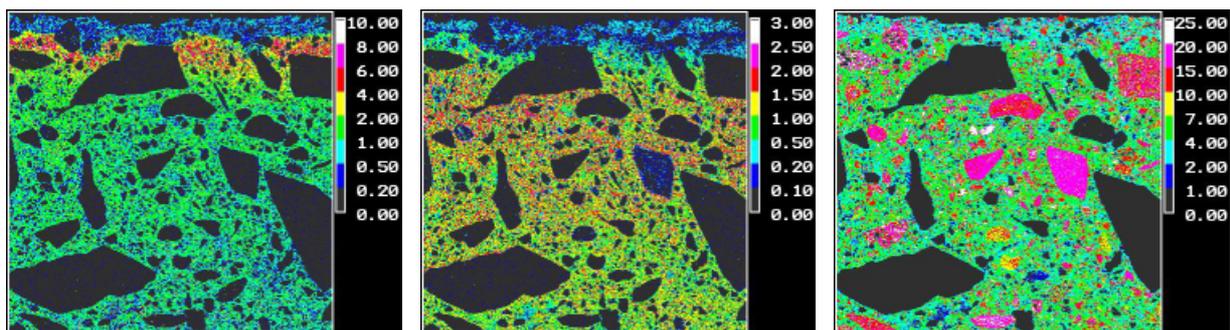


図-4 EPMAによる元素マッピング（左から、S, Cl, Al） 数値：mass%

表-3 解析における入力条件

環境	温度	°C	15.0
	水頭	m	0
	部材厚	m	0.125
化学的要因	初期固相Ca濃度 $C_{p0Ca}$	mol/l	12.3
	Ca(OH) <sub>2</sub> の溶解度積 $K_{sp}$		4.47E-05
	C-S-Hに関する係数 $A_{cp1}$		0.81
	$C_{1Ca}$	mmol/l	1.50
	Ca(OH) <sub>2</sub> 溶出時の液相Ca <sup>2+</sup> 濃度 $C_{0Ca}$	mmol/l	22.4
	C-S-H溶出時の固相Ca濃度 $C_{p2Ca}$	mol/l	5.45
	水和物のモル体積	l/mol	
	NaOH, KOH, Ca(OH) <sub>2</sub> , C-S-H, SiO <sub>2</sub>	理論値	
	CaCO <sub>3</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub>	理論値の $\alpha$ 倍	
	空隙を充填する析出物の割合 $\alpha$	$\alpha=0.7$	
CaCO <sub>3</sub> の溶解度積	(mol/l) <sup>2</sup>	3.9E-09	
Mg(OH) <sub>2</sub> の溶解度積	(mol/l) <sup>2</sup>	1.9E-11	

表-4 海水の化学成分<sup>6)</sup>

イオン名	mmol/l	イオン名	mmol/l
pH=8.2		K <sup>+</sup>	9.71
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.29	Ca <sup>2+</sup>	10.0
Cl <sup>-</sup>	535	Na <sup>+</sup>	459
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	27.6	Mg <sup>2+</sup>	52.1

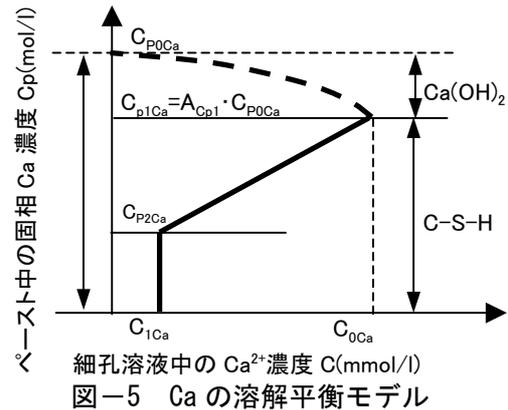
コンクリートの変質による空隙率の増減に伴う拡散係数の変化、および移流を考慮した物質移行を考慮した解析手法<sup>4,5)</sup>に、複数イオンの挙動(電気泳動、電気的中性および各種化学反応)を考慮できる要素を加えたマルチイオン解析モデルを用いた。Caの溶解平衡モデルを図-5に示す。

本解析においてはK<sup>+</sup>およびNa<sup>+</sup>の溶出を考慮している。水中への浸漬初期に溶解度の非常に高いK<sup>+</sup>およびNa<sup>+</sup>が多量に溶出することによって、Ca<sup>2+</sup>の溶解が制限されるため、破線部分のような溶解平衡関係を示す。

### 3.2 解析条件

解析における入力条件を表-3に示す。本解析において考慮する水和物は、Ca(OH)<sub>2</sub>、C-S-H、CaCO<sub>3</sub>、KOH、NaOH、Mg(OH)<sub>2</sub>の計6種とし、このうち、CaCO<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>については溶解と析出を可逆反応とした。したがって、析出物は空隙内へ沈殿することとし、その物質1モルあたりの体積に応じて空隙率が減少することとした。

一方、実際の環境を想定した場合、析出反応によって生成されたCaCO<sub>3</sub>およびMg(OH)<sub>2</sub>は、そのすべてが空隙を充填する位置のみに沈殿するわけではなく、コンクリート表面あるいは作用水中に析出するものもあると考えられる。ま



た、波浪等の外力の影響で表面は物理的に変質する可能性もあるため、本解析では第一次近似として、生成されたCaCO<sub>3</sub>およびMg(OH)<sub>2</sub>のうち7割が空隙充填に寄与することとした。また、境界条件としては文献<sup>6)</sup>を参考に、表-4に示す成分の海水で一定とし、塩分の濃縮等は考慮しないこととした。

### 3.3 解析値と実測値の比較

#### (1) 塩化物イオン Cl<sup>-</sup>

図-6に、JIS A 1154によって得られた海洋暴露20年後における本コンクリートのCl<sup>-</sup>濃度分布<sup>7)</sup>と本解析によって得られたCl<sup>-</sup>濃度分布を示す。また参考までに、示方書に示されるFickの拡散方程式を用いてCl<sup>-</sup>の浸透量を求めた結果も併せて示す。解析値と実測値は表層部において差が見られるものの、コンクリート内部へのCl<sup>-</sup>の浸透を精度良く解析できているものと考えられる。一方、コンクリート標準示方書においては、表面におけるCl<sup>-</sup>濃度C<sub>0</sub>を最も過酷な環境である飛沫帯で13kg/m<sup>3</sup>としている。海中においては、表面Cl<sup>-</sup>濃度も高くなると考えられるため、図-6には本解析によって得られた表面Cl<sup>-</sup>濃度とほぼ等しい値であるC<sub>0</sub>=18kg/m<sup>3</sup>として計算した結果も併せて示している。本検討においては、Cl<sup>-</sup>以外の多種イオンも考慮した物質移行解析を行うことによって、海中におけるCl<sup>-</sup>の浸透を精度良く解析できることを確認した。

#### (2) カルシウム Ca, マグネシウム Mg

図-7および図-8に、EPMAによる面分析および本解析によって得られた固相Ca、Mg濃度分布を示している。なお、図-7には硫黄Sの面

分析結果も併せて示す。EPMA による分析結果をペースト部分の元素濃度に換算する方法としては、骨材の影響を可能な限り取り除くため、Si 濃度が 40%以上のものを骨材、それ以外の部分をペーストとして、各元素濃度を深さ方向の断面ごとに平均化して求めた。

Ca について、実測値は表層部に健全部と同程度の高濃度の Ca が存在し、その内側 2~3mm で最も濃度が低下しており、解析値においても同様の傾向を示す。一方、さらに内部においては、実測値は Ca 濃度がほぼ一定となっているのに対し、解析値は表層 12mm 程度まで濃度の低下した層が存在する。この部分は図-7 に示すように S 濃度の高い部分であり、一旦溶解した  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  がエトリンガイトや石膏として沈殿した部分であると考えられた。本解析においてこれらの反応は考慮されていないため、これらの沈殿反応を考慮することで、さらに精度の高い解析が行えるものと考えられる。

Mg については、Mg 濃度の最大値は実測値が 6mol/l であったのに対し、解析値が 18mol/l と異なる。しかし、実測値、解析値ともに表層から 2.5mm のところにピークを有し、4mm まで沈殿するような濃度分布を示しており、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沈殿のフロントを精度良く示せている。

### (3) 空隙率

図-9 に、水銀圧入法およびアルキメデス法によって得られた空隙率と、本解析によって得られた空隙率を示す。水銀圧入法、アルキメデス法ともに表層部での空隙率の減少が確認され、空隙内への二次鉱物の沈殿が実験的に確認された。一方、本解析においても表層部における空隙率の低下が確認され、沈殿現象を示しているものと考えられる。

### 3.4 本解析手法の適用性

本解析においては、多種イオンにおける溶解平衡関係を考慮しており、また  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の沈殿を考慮している。二次鉱物の沈殿を考慮するケースおよび考慮しないケースにおける、海中暴露 100 年後の固相 Ca 濃度および Cl 濃度

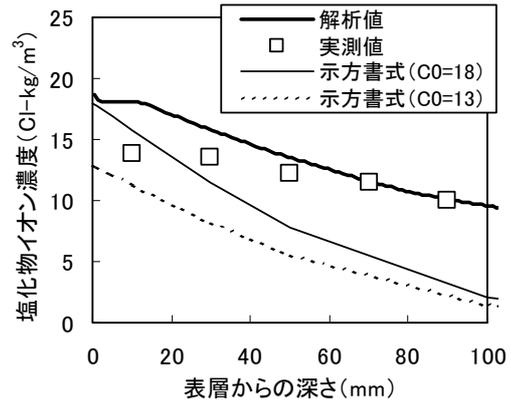


図-6 実測値と解析値の比較 (Cl)

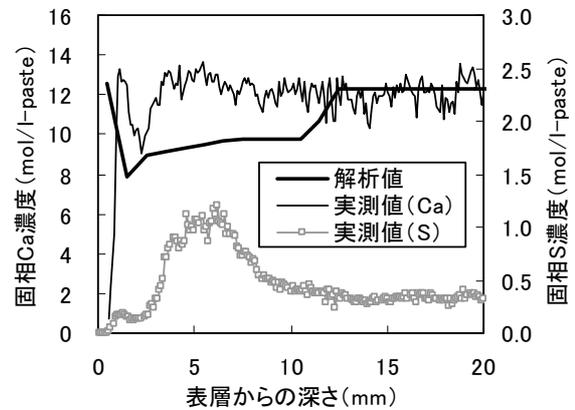


図-7 解析値と実測値との比較 (Ca, S)

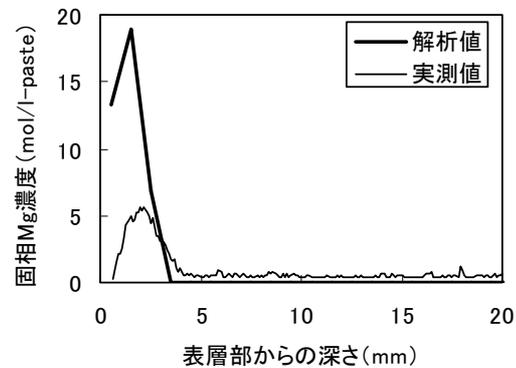


図-8 解析値と実測値との比較 (Mg)

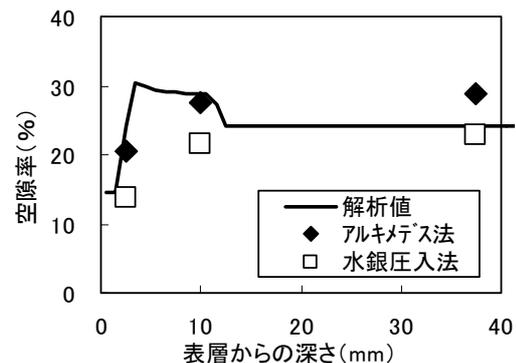


図-9 解析値と実測値との比較 (空隙率)

の解析結果を図-10 に示す。なお、本解析は W/C=45% のコンクリートに対して行ったものである。空隙内への沈殿を考慮することによって 100 年後における Ca の変質フロントが 36.5mm から 17.5mm まで抑制された。また Cl について、100 年後に鋼材腐食発生限界 Cl 濃度  $1.2\text{kg/m}^3$  に達する深さは、沈殿を考慮することで 322.5mm から 313mm に減少した。一方、示方書式において Cl 濃度が  $1.2\text{kg/m}^3$  となる深さは 260mm であった。したがって、多種イオンを考慮した場合、設計かぶりが示方書式と比較して 50mm 以上深くなる結果となった。

以上のことから、沈殿の有無が Cl の浸透速度に及ぼす影響は小さいと考えられるが、本検討において表層部に見られた組織の脆弱化など、Ca の溶脱による物理的性能の低下は大きいものと考えられる。コンクリート表層部への二次鉱物の沈殿による溶脱抑制効果が実験によって確認された例もあり<sup>8)</sup>、多種イオンによる物質移行および沈殿を考慮することで、将来の劣化予測が精度良く行えるものと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究で得られた結論を以下に示す。

- (1) コンクリートは海洋環境下において、その表層部に Ca, Mg を含有する二次鉱物を生成し、コンクリート中の空隙を充填する。これにより物質移行が抑制されるものの、力学性能は低下する。
- (2) 多種イオンの溶解平衡を考慮したマルチイオン解析を行うことによって、Cl のコンクリート中への浸透を精度良く表現できた。
- (3) 溶脱および沈殿を考慮した物質移行に関するマルチイオン解析を行い、解析によって得られた各種元素の変質フロントおよび空隙率が、実測値と同等であることを確認した。
- (4) 多種イオンの溶解平衡および二次鉱物の沈殿を考慮することで、劣化の将来予測を精度良く行うことが可能となる。

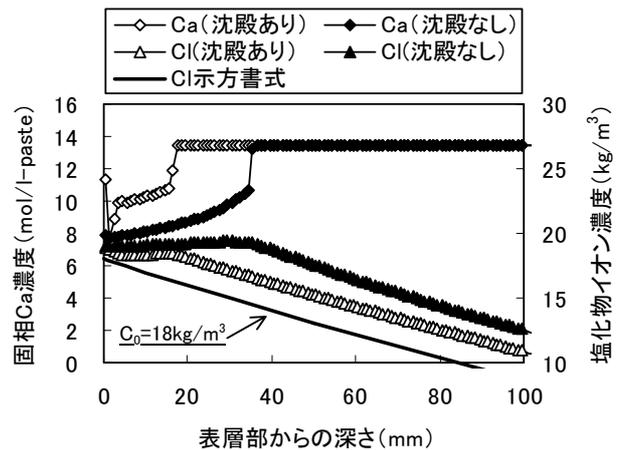


図-10 100 年後の劣化予測

#### 参考文献

- 1) 盛田ら：海中暴露 20 年を経過した水中不分離性コンクリート RC 梁の曲げ耐力確認実験，土木学会第 61 回年次学術講演概要集，pp.399-400，2006
- 2) 熊谷ら：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，土木学会論文集 No.686，VI-52，pp.41-54，2001.9
- 3) 竹村ら：模擬海中でのコンクリートの劣化現象，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.15，No.1，823-828，1993
- 4) 横関康祐：コンクリートからの成分溶出を対象とした千年レベルの長期耐久性設計に関する研究，東京工業大学学位論文，2004
- 5) 横関ら：水和反応と温度依存性を考慮したセメント系材料のイオン拡散係数予測モデル，土木学会論文集 No.725/V-58，pp.131-142，2003.2
- 6) エンサイクロペディア：(社)セメント協会，1996
- 7) T. Ohno et al. : Durability of anti-washout concrete after 20 years exposure in seawater, Concrete under Severe Conditions : Environment & Loading, 2007 (投稿中) .
- 8) 渡邊ら：二次鉱物の生成に伴うセメント系材料の性能変化，セメント・コンクリート論文集，No.58，pp.217-224，2004