

報告 実海洋環境下に長期間暴露されたコンクリートの諸性能に関する調査結果

山路 徹^{*1}・中野松二^{*2}・濱田秀則^{*3}・山田一夫^{*4}

要旨：実海洋環境下で長期間供用されたコンクリート構造物からコアを採取し、圧縮強度、中性化深さ、塩化物イオン分布、EPMA による各種元素（マグネシウム、硫黄など）濃度分布等の測定を行った。その結果、表面から中性化深さの進行速度は遅く、中性化深さとマグネシウムの侵入深さとの相関が高いことが確認された。一方、表面近傍で塩化物イオンの濃度が低下する範囲(y_{cl})と中性化深さの相関は必ずしも高くなく、 y_{cl} は硫酸イオンの存在を表している硫黄の侵入深さとの相関が高いことが確認された。

キーワード：海洋環境、圧縮強度、中性化深さ、塩化物イオン濃度分布、EPMA

1. はじめに

海洋環境下におけるコンクリート自体の劣化の主要因は硫酸塩劣化であると想定されるが、その進行速度は非常に緩やかである。しかしながら、この劣化の進行に関しては必ずしも明確になっていない点が多いのも事実である。また、中性化の進行が穏やかであることは周知の事実であるが、その実態に関して報告された事例は少ない。

筆者らは、実海洋環境下で長期間供用された数箇所の港湾 RC 構造物から採取されたコンクリートコアに対して、圧縮強度、中性化深さ、塩化物イオン濃度分布、EPMA による各種元素濃度分布等の測定を行った。本報告はこの測定結果をとりまとめ、実海洋環境下で長期間供用されたコンクリートの諸性能や、各種物質の浸透に関する相関性などについて考察を行ったものである。

2. 調査概要

2.1 調査に用いたコンクリート

表-1 の A～G の 7 構造物からコンクリートコア（φ 50mm あるいは φ 100mm）を採取した。栈橋上部工のほりの場合は側面から、スラブの場合は底面から採取した。防波堤（ケーソン）の場合は側面から採取した。採取位置については、H.W.L.（朔望平均満潮面）よりやや上、すなわち飛沫帯から採取したものがほとんどである。なお、コンクリート配合および使用材料は全て不明である。

2.2 調査項目

以下に調査項目一覧を示す。なお、前述の表-1 には調査結果一覧も掲載した。

(1) 圧縮強度・静弾性係数

コアの圧縮強度については JIS A 1107、静弾性係数に

ついては JIS A 1149 に準拠して測定した。試験体形状は φ 100mm、長さ 200mm を標準とした。なお、2.1 で採取したコアにおいて、直接海水に接する最表面から数 cm の箇所を除去したものをを用いた。そのため、圧縮強度試験に関しては、海水による作用を受けた部分の大半は除去されていることになる。

(2) 中性化深さ

JIS A 1152 に準拠して測定した。コアの側面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し、変色した部分までの距離を各コアで数点測定し、その平均値を中性化深さとした。

(3) 塩化物イオン濃度

JIS A 1154 に準拠して測定した。採取したコアを 10mm 程度の厚さで切断し、粗・微粉碎後、硝酸で溶解させ、電位差滴定法によりコンクリート中の全塩化物イオン濃度を測定した。測定した塩化物イオン濃度分布から、Fick の拡散方程式の解（式(1)）で近似し、 C_0 および D_{ap} を求めた。なお、中性化の影響などにより、表面部分の塩化物イオン濃度が減少した際は、その値を除去して近似を行った。

$$C(x,t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{ap}t}} \right) \right) \quad (1)$$

ここで、 $C(x,t)$ ：時間 t 、コンクリート表面からの距離 x における塩化物イオン濃度、 C_0 ：表面塩化物イオン濃度、 D_{ap} ：見かけの塩化物イオン拡散係数、 $\operatorname{erf}(s)$ ：誤差関数、である。なお、材料などから練混ぜ時に混入する塩化物イオンは考慮していない。

(4) EPMA による各種元素濃度分布測定

Electron Probe Micro Analyzer(EPMA)を用い、JSCE

*1 （独）港湾空港技術研究所 材料研究室 工修（正会員）

*2 ショーボンド建設（株）（元（独）港湾空港技術研究所）（正会員）

*3 九州大学大学院工学研究院 准教授（元（独）港湾空港技術研究所） 工博（正会員）

*4 太平洋セメント（株）中央研究所 工博（正会員）

表-1 コア一覧

港名 (構造形式)	経過 年数 (年)	H.W.L. (m)	コア 採取 高さ(m)*	H.W.L. からの 距離(m)	主な調査結果					
					圧縮強度 (N/mm ²)	静弾性係数 (kN/mm ²)	中性化深さ (mm)	C ₀ (kg/m ³)	D _{ap} (cm ² /年)	EPMA (5, 7:測定数)
A (栈橋)	39	1.60	2.75	1.15	-	-	0.0	9.5	1.12	-
			2.75	1.15	-	-	9.6	16.4	0.63	-
			2.28	0.68	41.2	24.7	3.9	16.7	1.13	-
			2.49	0.89	-	-	2.1	25.1	0.52	-
			1.90	0.30	-	-	1.1	10.9	0.72	-
			2.29	0.69	-	-	0.0	11.6	0.96	-
B (栈橋)	35	0.65	2.00	1.35	-	-	3.5	5.0	0.35	○5
			2.00	1.35	-	-	2.5	12.3	0.18	-
			1.41	0.76	31.8	24.3	4.0	8.6	0.33	-
			1.30	0.65	-	-	2.0	8.7	0.19	○7
C (栈橋)	40	1.70	2.60	0.90	-	-	5.0	16.2	0.07	○7
			1.87	0.17	42.8	36.2	-	15.8	0.10	○5
D (栈橋)	19	1.70	2.70	1.00	-	-	2.5	10.1	0.54	○5
			2.70	1.00	-	-	3.5	15.2	0.38	-
			2.09	0.39	41	29.4	3.0	13.9	0.76	○7
			2.09	0.39	-	-	-	13.4	0.82	○5
E (栈橋)	21	3.79	4.30	0.51	-	-	6.8	3.7	0.31	-
			4.30	0.51	-	-	6.7	-	-	-
			3.65	-0.14	38.4	13.6	6.1	15.8	0.41	-
			3.95	0.16	-	-	10.0	2.7	1.16	-
			3.65	-0.14	-	-	10.2	11.6	0.23	-
			3.95	0.16	-	-	10.2	-	-	-
F (防波堤)	29	0.47	0.42	-0.05	-	-	1.6	16.2	1.33	○7
			0.72	0.25	-	-	2.5	20.0	2.90	○7
G (栈橋)	39	0.30	0.85	0.55	-	-	6.5	6.2	1.49	○7
			0.85	0.55	-	-	7.4	9.6	1.38	○7
			0.85	0.55	-	-	4.8	6.6	0.82	-
			0.85	0.55	-	-	6.6	8.4	0.50	○5

*工事用基準面(D.L.)からの距離

G574-2005 に従い、数種の元素濃度分布を測定した。コアの表面から深さ 80mm 程度までを試料として用いた。なお、今回試料の表面には骨材の露出は見られなかった。分析条件は、加速電圧 15kV、照射電流 10nA、プローブ径 50 μm、ピクセルサイズ 100 μm、計測時間 40msec/pixel である。Ca (CaO)、Si (SiO₂)、Cl、S (SO₃)、Mg (MgO)、Na (Na₂O)、C(CO₂) の 7 元素の質量濃度分布を測定した (一部のコアは Ca、Si、Cl、S、Na の 5 元素)。また、質量濃度は幅 45mm あるいは 75mm (それぞれコア径 50mm、100mm の場合に相当) の範囲の平均値を求め、骨材部分の数値は除去した。

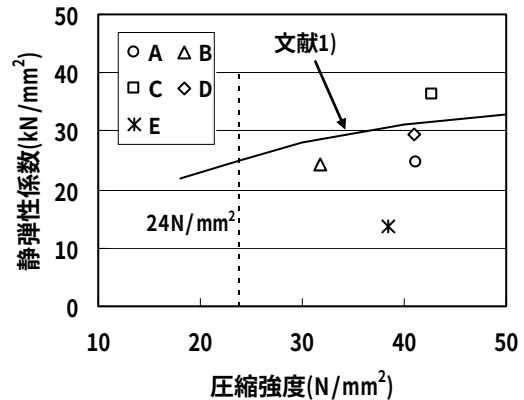


図-1 圧縮強度と静弾性係数

3. 調査結果

3.1 圧縮強度・静弾性係数

図-1 にコアの圧縮強度と静弾性係数の関係を示す。なお、図中の曲線は「コンクリート標準示方書[構造成能照査編]¹⁾」の値である。また、24 N/mm² は「港湾の施設の技術上の基準・同解説」の初版²⁾に示された、RC 構造物の設計基準強度の値である。全てのコアが 24 N/mm² を上回っていた。しかしながら、E の静弾性係数の値は、他のコアの値や、文献 1) の値と比べて 1/2 程度の値を示した。アルカリ骨材反応 (ASR) の可能性を疑い、コンクリートの薄片試料による観察を行った結果、ASR ゲル

が確認された。

3.2 中性化深さ

図-2 に経過年数と中性化深さの関係を示す。図中の曲線は「コンクリート標準示方書[施工編]³⁾」における中性化深さの予測式に、水セメント比 W/C=0.55 を代入して求めたものである。W/C=0.55 を用いたのは、「港湾の施設の技術上の基準・同解説」の初版²⁾に、港湾 RC 構造物における W/C の最大値として示されているためである。なお、N は普通ポルトランドセメント、B は高炉セメント B 種 (高炉スラグ置換率 0.45 と仮定) を表している。E の一部を除き、セメントが N で W/C=0.55 の場合

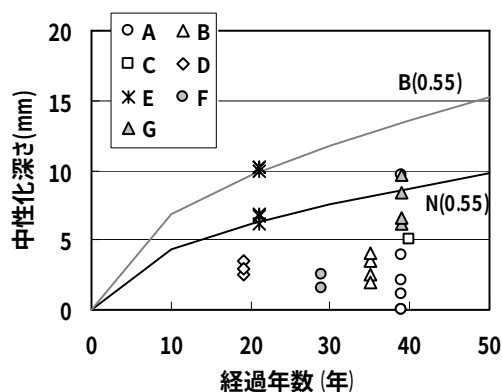


図-2 経過年数と中性化深さの関係

の予測式の値と同等あるいはそれ以下の値を示した。Eは高炉セメント等の混合セメント使用の可能性も考えられたが、電子顕微鏡観察により未水和高炉スラグは確認されなかった。

今回最大の値（経過年数 21 年で 10.2mm）から、一般的な港湾コンクリート構造物の設計供用年数である 50 年後の中性化深さを予測すると、15.7mm となる。港湾コンクリート構造物における標準的なかぶりの値は、「港湾の施設の技術上の基準・同解説」の初版²⁾以降、70mm と設定されているため、港湾コンクリート構造物における鉄筋腐食に及ぼす中性化の影響はほとんど無いと考えられる。

3.3 塩化物イオン濃度分布

(1) 測定結果

各港で測定した塩化物イオン濃度分布の代表例を図-3に示す。なお、各港において中性化深さが最大の場合のみを選定した。H.W.L.からコア採取高さまでの距離（表-1 参照）は、-0.14～1.15m と 1m 程度しか異なっていないが、塩化物イオン濃度の分布は大きく異なっている。

表面部で明確な濃度減少が見られるのは、比較的中性化深さの大きな A（中性化深さ 9.6mm）と G（中性化深さ 7.4mm）であった。しかしながら、今回の結果で中性化深さが最大の E（10.2mm）においては明確な濃度減少は見られなかった。

(2) D_{ap} の値の比較

図-4 は D_{ap} の値を比較したものである。図中の点線はコンクリート標準示方書[施工編]³⁾における拡散係数の推定式に、 $W/C=0.55$ を代入して求めたものである。なお、N は普通ポルトランドセメント、B は高炉セメント B 種である。F の 1 点を除いて、セメントが N で $W/C=0.55$ の場合の推定式の値（1.91）を大幅に下回るものがほとんどであった。

3.4 EPMA による濃度分布

(1) 測定結果

EPMA による濃度分布測定結果を図-5 に示す。なお、

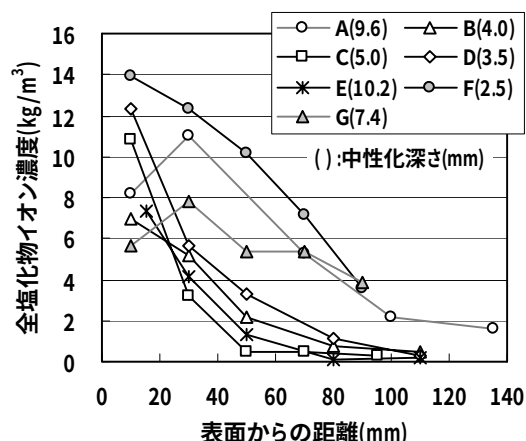


図-3 全塩化物イオン濃度分布

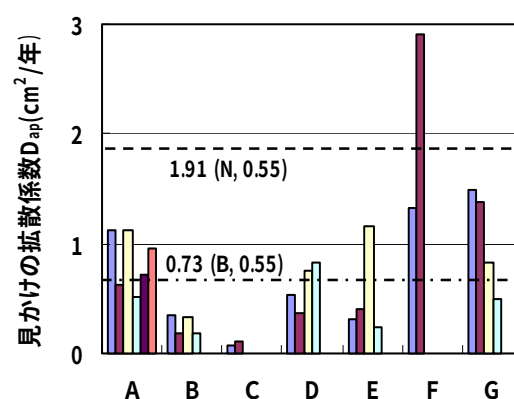


図-4 D_{ap} の比較

実測値のばらつきを少なくするため、実測値を 10 点の移動平均として再計算した値を示した。また、海水中に 30 年間浸漬後に測定を行った試験体 N（セメントは普通ポルトランドセメント、 $W/C=0.53$ ）の結果も比較として示した⁴⁾。各元素の分布に関して、以下の傾向が明確に現れている。傾向のイメージを図-6 に示す。同様な測定を行っている文献⁵⁾においても、同様な傾向が確認されている。

- i) 表面付近で Ca や Si が減少している。しかしながら、顕著な減少傾向が確認できるものは少ない。
- ii) 外部から Cl, S, Mg, Na, C が侵入している。これらのうち、最も侵入速度が早いのは Cl であり、最も遅いのは Mg のようである。
- iii) S が侵入している箇所では Cl 濃度が減少している。
- iv) Mg 濃度が高い箇所では S 濃度が減少している。

(2) 中性化深さとの相関

コンクリートの劣化を表す最も簡易な指標の 1 つである中性化深さと、各元素濃度が変化する深さとの相関をここでは調べる。中性化の主要因を炭酸化と考えると C の侵入深さと相関が大きいと推測される。一方、セメント水和物の変質や溶出を要因と考えると、Ca や Si が減少している深さと相関が大きいと推測される。また、3.5

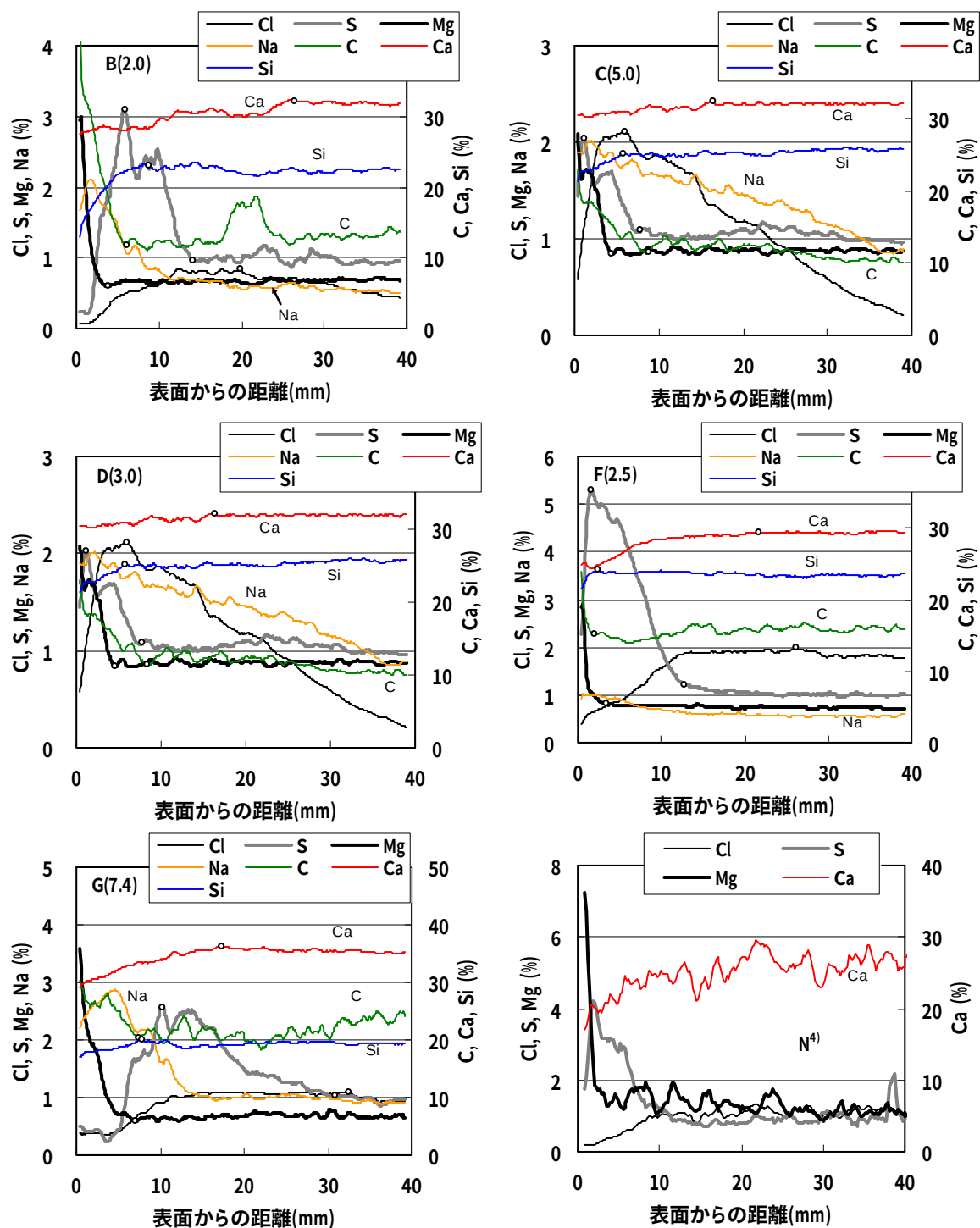


図-5 EPMA による濃度分布測定結果 (図中括弧内の数字は中性化深さ)

で述べるように、S や Mg はセメント水和物と反応するため、これらの侵入深さとの相関も考えられる。

表-2 は、中性化深さと各種因子との回帰線($Y=X$ と仮定)のまわりの標準誤差 S_e を式 (2) により算出したものである。

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2}{n-2}} \quad (2)$$

ここで、 X : 各種因子 (表-2 の 1~6), Y : 中性化深さ,

n : データ数である。なお、各種因子 1~6) の読み取りは、試験体内部での濃度を一定と考え、以下のように行った (図-6 参照)。読み取った点は図-5 中に○で示した。

- 1) Mg (Mg 侵入深さ): 表面に向かい、濃度増加が開始する点。
- 2) S 最大: S が極大値を示す点。
- 3) S (S 侵入深さ): 内部から極大に向かい、濃度増加が開始する点。
- 4) C (C 侵入深さ): 表面に向かい、濃度増加が開始する

点。

5) Ca (Ca 低下範囲)：表面に向かい、濃度減少が開始する点。

6) Si (Si 低下範囲)：同上

S_e の値は Mg が最も小さく、次いで Si, S 最大, C, S, Ca となっている。中性化深さと C や Ca との相関性は必ずしも高くはないことが分かる。 S_e が最小であった中性化深さと Mg 侵入深さの関係を図-7 に、中性化深さと C 侵入深さの関係を図-8 に示す。図-7 において中性化深さと Mg 侵入深さはほぼ近い値を示している。一方、図-8 においては、C 侵入深さの方が中性化深さより数 mm 程度深くなっているものが多い。

(3) Cl 濃度低下位置との相関

塩害を受ける RC 構造物の維持管理の際、測定した Cl 濃度分布を式 (1) で回帰し、 C_0 や D_{ap} を算出する。コンクリート表面付近で Cl 濃度が減少していた場合、減少した箇所の値は回帰計算の際に除外されるのが一般的である。すなわち、Cl 濃度が低下している範囲をできるだけ正確に把握しておいた方がよいこととなる。そこで、Cl 濃度が低下している範囲 (y_{cl} 、図-6 参照) と各種因子の相関を調べる。

表-2 中に、 y_{cl} と各種因子との回帰線 ($Y=X$ と仮定) のまわりの標準誤差 S_e を式 (2) により算出したものを示し

ている。なお、式 (2) 中の X は表-2 の 1)～7) であり、 Y は y_{cl} である。 S_e の値は、S が最も小さく、次いで Ca, S 最大, Si, 中性化深さ, C, Mg となった。中性化深さとの相関性は必ずしも高くはないことが分かる。 S_e が最小であった y_{cl} と S 浸透深さの関係を図-9 に、 y_{cl} と中性化深さの関係を図-10 に示す。図-9 において、 y_{cl} と S 浸透

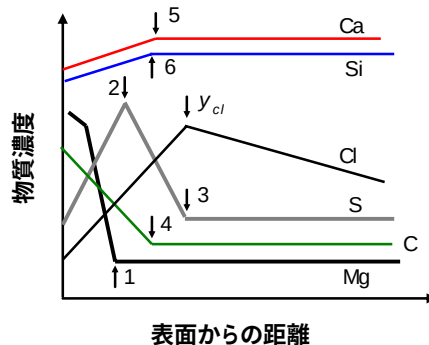


図-6 物質浸透イメージ

表-2 回帰線 ($Y=X$) まわりの標準誤差 S_e

X	1	2	3	4	5	6	7
Y	Mg	S最大	S	C	Ca	Si	中性化
中性化	1.3	3.3	14.5	4.3	15.2	2.9	
y_{cl}	19.9	14.0	5.4	18.7	9.4	14.3	17.1

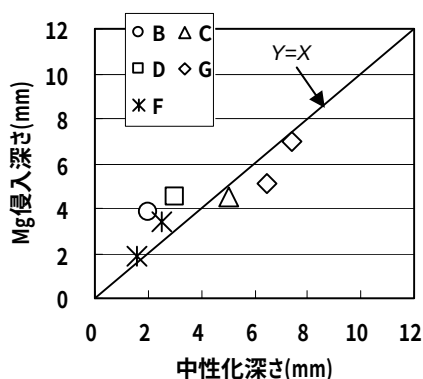


図-7 中性化深さと Mg 侵入深さの関係

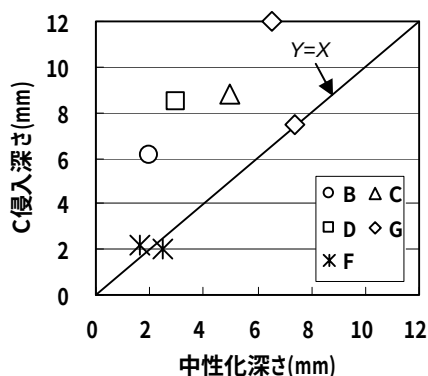


図-8 中性化深さと C 侵入深さの関係

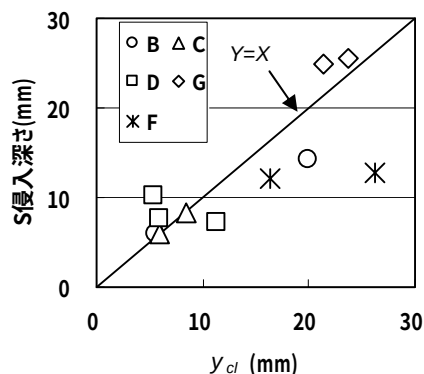


図-9 y_{cl} と S 侵入深さの関係

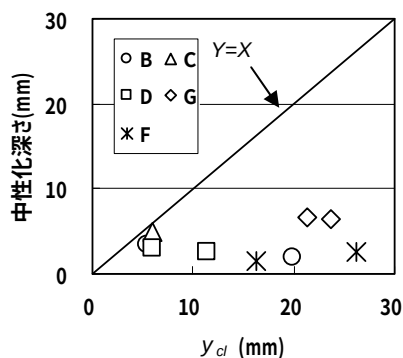


図-10 y_{cl} と中性化深さの関係

深さの値は近い値を示しているものが多い。一方、図-10においては、 y_{Cl} の方が中性化深さより10～20mm程度深くなっているものが多い。

Cl濃度分布から C_0 や D_{ap} をより厳密に評価する必要がある場合、表面付近におけるClの濃度分布を密に測定するだけでなく、その他の各種物質（例えばS）の濃度も同時に把握する方が望ましいと考えられる。この際、EPMAのように、各種物質の濃度分布を同時に、かつ密に測定可能な手法は非常に有効となる⁵⁾。

3.5 海洋環境下における硫酸塩劣化に関する考察

文献6)、7)では、以下のように硫酸塩劣化が進行するとしている。まず初期に、 Mg^{2+} と SO_4^{2-} が水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$)と反応して、コンクリート表層に水酸化マグネシウム($Mg(OH)_2$)と硫酸カルシウム($CaSO_4$)の2つの層が生成される。そして、その後は、 SO_4^{2-} の方が Mg^{2+} より先に内部に浸透して、 $Mg(OH)_2$ と $CaSO_4$ の層の内部でエトリンガイト($6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_4 \cdot 32H_2O$)が生成する。そして、このエトリンガイトの膨張圧で内部に微細なひび割れが生じる。また、この時点になると Mg^{2+} とC-S-Hが反応してM-S-H($4MgO \cdot SiO_2 \cdot 8.5H_2O$)が生じ、このM-S-Hの強度が低いため、エトリンガイトの膨張圧による劣化をさらに促進させる。そして、最後には表面の $CaSO_4$ および $Mg(OH)_2$ の2層も内部からの膨張圧で破壊され、劣化が進行するとしている。すなわち、 Mg^{2+} と SO_4^{2-} が共存する環境下においては、 SO_4^{2-} だけでなく Mg^{2+} も硫酸塩劣化に寄与する。

文献4)では、上記の考え方を参考に、コンクリート表層付近のピッカース硬さを測定し、値が低下した範囲（文献4）中では「劣化深さ」と表記）とMg侵入深さ（図-6参照）との相関を調べている。Mg侵入深さを指標として用いたのは、Mgが存在する箇所には、前述のように Mg^{2+} と SO_4^{2-} が共存しているためである。データ数は少ないものの、劣化深さとMg浸透深さに比較的良好な相関があることが確認されている。

今回7港の港湾RC構造物から採取したコンクリートコアの調査結果において、中性化深さとMg侵入深さの間には良い相関が見られた。これは、中性化深さの中には、C-S-H等のセメント水和物の変質の影響も含まれ、この変質にMg(Mg^{2+})やS(SO_4^{2-})が寄与しているためであると推測される。すなわち、海水から Mg^{2+} や SO_4^{2-} の供給があり、かつ常時コンクリートが比較的湿潤している港湾コンクリート構造物においては、中性化深さが劣化深さを表している可能性がある。

海水による劣化の進行は非常に穏やかであるが、海洋環境下で使用実績の少ない材料を現場へ適用しようとする際に、コンクリートの耐久性、言い換えると海水による劣化の進行速度がどの程度かを簡便に把握する必

要が生じる場合がある。そのため、本報告で示したようなデータの蓄積を今後継続して行う予定である。

4. まとめ

港湾RC構造物から採取したコンクリートコアに対して各種調査を行った結果、得られた知見を以下に示す。

- (1)中性化深さと各種因子の浸透深さ等の相関を調べた結果、マグネシウム(Mg)浸透深さとの相関が最も高かった。これは、中性化深さの中には、セメント水和物の変質の影響も含まれ、その変質にMgイオンや硫酸イオン(SO_4^{2-})が寄与しているためであると推測される。一方、相関が高いと考えられた炭素(C)の侵入深さとの相関は必ずしも高くはなかった。
- (2)塩化物イオン濃度が低下している範囲と中性化深さと各種因子の浸透深さ等の相関を調べた結果、 SO_4^{2-} の存在を表している硫黄(S)の侵入深さとの相関が最も高かった。一方、相関が高いと考えられた中性化深さとの相関は必ずしも高くはなかった。

謝辞：コア採取の際は、国土交通省各地方整備局の方にご協力いただいた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリート標準示方書[構造性能照査編]，p.28，2002
- 2) 日本港湾協会：港湾の施設の技術上の基準・同解説，p.3-25，1979.3
- 3) 土木学会：コンクリート標準示方書[施工編]，pp.79-80，2002
- 4) 山路徹，Tarek Uddin Mohammed：長期間海水中に浸漬されたコンクリートの劣化状況および簡易な劣化指標に関する検討，港湾空港技術研究所資料，No.1150，2007.5
- 5) 佐藤道生，細川佳史，森大介，Bjorn Johannesson，山田一夫：海洋コンクリート構造物中を移動する各種イオンの挙動解析とモデル化の提案，コンクリート構造物の長期性能照査支援モデルに関するシンポジウム委員会報告・論文集，JCI-C64，pp.293-300，2004
- 6) Agus Santosa Sudjono，関博：セメントペースト中の硫酸イオン拡散シミュレーションについて，第57回セメント技術大会講演要旨，pp.164-165，2003
- 7) Santhaman,M., Cohen,M.D., Olek,J.: Mechanism of Sulfate Attack: A Fresh Look: Part 1. Summary of experimental results, Cement and Concrete Research, Vol.32, pp.915-921, 2002