

論文 練混ぜ水として海水を用いたコンクリートの物質移動抵抗性に関する検討

西田 孝弘^{*1}・大即 信明^{*2}・小原 弘毅^{*3}

要旨：著者らは、将来の水不足時代におけるコンクリートの製造を想定し、コンクリート分野における海水利用について検討している。その一環として、練混ぜ水に海水を用いた供試体の物質移動抵抗性（塩化物イオン拡散係数、中性化速度係数、酸素透過速度）を調べた。その結果、海水を用いたコンクリートの物質移動抵抗性は水練りの場合と同程度であった。一方、練混ぜ水によらず、高炉スラグ微粉末を混和材として用いた場合、塩化物イオン拡散係数や酸素透過速度は用いない場合の約 1/5 となったが、促進環境での中性化抵抗性は高炉スラグ微粉末の置換率の増加に伴い低下し、55%の場合の中性化速度係数は約 3 倍となった。

キーワード：海水利用、練混ぜ水、塩化物イオン拡散係数、中性化速度係数、酸素透過速度

1. はじめに

世界気象機構（WMO）によると、昨今の爆発的な人口増加、開発途上国の工業化、並びに生活の物質的な向上により、現在の水消費量は 50 年前の約 3 倍となっている¹⁾。加えて、2025 年までに世界の人口の 3 分の 2 の人々が飲み水の確保さえ難しくなると報告されている。このような将来的な『水不足時代』を勘案すると、生活必要水としての淡水の確保に関する検討を種々の分野が連携して早急に実施する必要がある。

コンクリート産業においては、海水中に含まれる塩化物イオンによる鋼材の腐食やコンクリート自体の物性への影響が懸念されることから、コンクリート用の練混ぜ水として海水を使用することは土木学会規準（JSCE-B101-2010）などで禁止されている。しかしながら、20 年間海洋環境に曝露したコンクリート中鉄筋の腐食に関して調査した事例によると、高炉スラグ微粉末を混和材として用いることにより、内部鋼材の腐食を抑制できることが報告されている^{2), 3)}。また、海洋環境を考えた場合、練混ぜ水として海水を用いることによる鉄筋コンクリートの塩害に関連する影響は曝露期間の増加に伴い小さくなることも報告されている^{2), 3)}。さらには、淡水が十分に確保することができない国内外の地域（例えば遠隔離島等）における構造物で練混ぜ水に海水を用いたコンクリートが使用された事例も存在している^{4), 5)}。

以上を勘案すると、地域によっては海水をコンクリート材料として使わざるを得ない状況が将来的に想定され、コンクリート用練混ぜ水としての海水利用の可能性を現段階から検討しておくことが肝要であると考えられる。これに関して、日本コンクリート工学会では『コンクリート分野における海水有効利用研究委員会』が設立され、

海水の練混ぜ水としての、さらには養生水や洗浄水としての利用について鋭意検討が実施されている。

海水を練混ぜ水として製造したコンクリートに関する検討は 1900 年代中ごろから実施されてきた。しかしながら、その多くは強度や鉄筋腐食に関する検討であり、鉄筋コンクリートの耐久性に大きな影響を及ぼす要因の一つである物質移動抵抗性に関する知見は数少ない。そこで、本論文では、練混ぜ水に蒸留水及び海水を用いた供試体を製作し、これらの練混ぜ水が鉄筋コンクリートの劣化進展に大きな影響を及ぼすと考えられる①塩化物イオン浸透抵抗性や②中性化抵抗性、③酸素透過抵抗性などの物質移動抵抗性に及ぼす影響を実験的に把握し、コンクリート用練混ぜ水としての海水利用の一助とすることを目的とした。

2. 実験概要

2.1 供試体の概要

塩化物イオン浸透抵抗性および中性化抵抗性に関する検討では、コンクリート供試体（W/C=0.5, 0.7 を基本とし、中性化抵抗性の場合は W/C=0.3 も実施）を用いた。一方、酸素透過抵抗性に関する検討では、モルタル供試体（W/C=0.5, 0.7）を用いた。それぞれの供試体の配合を表-1、表-2 に示す。練混ぜ水には、「蒸留水」および蒸留水に表-3 に示す試薬を溶解させた「人工海水」を使用した（それぞれ、水練りおよび海水練りと称す）。また、混和材として高炉スラグ微粉末を使用し、セメント質量に対する置換率（以下スラグ置換率と称す）を 0, 40, 55, 70% の 4 水準とした。養生は、普通ポルトランドセメント（OPC）に関しては 5 日間、高炉セメント（B40, B55, B70）に関しては 7 日間の湿空養生とした。

*1 東京工業大学大学院 理工学研究科国際開発工学専攻助教 工博（正会員）

*2 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）

*3 東京工業大学大学院 理工学研究科国際開発工学専攻修士課程

表-1 コンクリートの示方配合（塩化物イオン浸透抵抗性および中性化抵抗性）

No.	W/C	スラグ [※] 置換率 (%)	練混 ぜ水	s/a (%)	Unit of weight							スランフ [※] (cm)	空気量 (%)
					(kg/m ³)					C x (%)			
					W	C	BFS	S	G	AW	AE		
0.3-OPC	0.3	0	蒸留水 又は 海水	38	168	560	0	620	1011	3.4	0.028	6.0	1.9
0.3-B40		40				336	224	613	1000	3.4	0.028	10.5	2.2
0.3-B55		55				252	308	611	996	3.4	0.028	11.5	2.3
0.3-B70		70				168	392	608	992	2.8	0.028	11.0	2.0
0.5-OPC	0.5	0	蒸留水 又は 海水	42	171	342	0	757	1046	1.4	0.017	5.0	3.0
0.5-B40		40				205	137	753	1040	1.4	0.021	10.5	3.0
0.5-B55		55				154	188	751	1037	1.2	0.021	7.5	2.9
0.5-B70		70				103	239	749	1035	1.2	0.021	8.0	2.8
0.7-OPC	0.7	0	蒸留水 又は 海水	46	174	249	0	861	1011	1.0	0.010	7.5	3.1
0.7-B40		40				149	99	858	1007	1.0	0.010	7.5	2.4
0.7-B55		55				112	137	856	1005	1.0	0.011	10.0	2.6
0.7-B70		70				75	174	855	1004	0.7	0.011	6.0	2.5

W: 水（蒸留水もしくは海水）、C: 普通ポルトランドセメント（密度: 3.14g/cm³、比表面積 4660cm²/cm³）、BFS: 高炉スラグ微粉末（密度: 2.89g/cm³、比表面積: 4200cm²/cm³、活性度指数 (28days): 94%）、S: 川砂（表乾密度: 2.60g/cm³、吸水率: 2.20%、粗粒率: 2.59）、G: 碎石（表乾密度: 2.65g/cm³、吸水率: 1.09%、粗粒率: 6.71）、AW: AE 減水剤、AE: AE 剤

供試体の寸法は塩化物イオン浸透抵抗性および中性化抵抗性に関する検討では、φ100mm×高さ 200mm の円柱形供試体とし、打設時の底面を曝露面として、それ以外の面はエポキシ樹脂により被覆した。一方、酸素透過抵抗性に関する検討では、40×40×160mm の直方体供試体とし、底面を曝露面としてそれ以外の面をエポキシ樹脂により被覆した。なお、モルタル供試体は後に電気化学的に酸素透過速度を測定⁹⁾するために、曝露面から 10mm の位置にリード線をはんだにより接続した鉄筋（φ13mm、長さ 100mm）を設置した。

2.2 曝露条件および測定項目

塩化物イオン浸透抵抗性に関する検討では、表-3 の人工海水中（20℃）に供試体を 4 か月間浸漬した。上記の供試体を曝露面から 10mm 毎に分割し、各要素内での全塩化物イオン濃度を JCI-SC4 に準拠して測定した。その後、JSCE-G572-2010 を参考とし、全塩化物イオン濃度分布から塩化物イオン拡散係数を算出した。

中性化抵抗性に関する検討では、CO₂ ガス濃度 5%、温度 20℃、相対湿度 60% の環境に供試体を曝露した。フェノールフタレイン法により曝露面における中性化深さ（6 点の平均値）の経時変化を曝露後 4 か月まで測定した。得られた中性化深さから $\sqrt{t}$ 則を用い、中性化速度係数を算出した。なお、本論文で示す中性化速度係数（ A_{atm} ）は、魚本らの研究⁷⁾を参照し、式(1)を用いて促進中性化環境における中性化速度係数（ A_{acc} ）を一般大気中での中性化速度係数に換算した値である。

$$A_{atm} = \frac{A_{acc}}{(0.742 - 0.224 \cdot \log(C_{acc})) \cdot \sqrt{C_{acc}/C_{atm}}} \quad (1)$$

ここで、 C_{acc} : 促進中性化環境での CO₂ ガス濃度 (=5(%))、 C_{atm} : 大気環境下での CO₂ ガス濃度 (=0.0351(%)) を示す。

酸素透過抵抗性に関する検討では、温度 50℃、相対湿度 95% 以上の塩水噴霧環境（NaCl 濃度: 3.0wt.%）に供試体を 3 か月程度曝露した。上記の供試体の曝露面にステンレス板（陽極）を設置し、内部の鉄筋（陰極）を -1.0mV/sec の掃引速度でカソード側に分極させた。その

表-2 モルタルの示方配合（酸素透過抵抗性）

No.	W/C	スラグ置換率 (%)	練混ぜ水	Unit of weight (kg/m ³)			
				W	C	BFS	S
0.5-OPC	0.5	0	蒸留水 又は 海水	316	632	0	1264
0.5-B40		40		314	376	251	1254
0.5-B55		55		313	281	344	1251
0.5-B70		70		312	187	437	1247
0.7-OPC	0.7	0	蒸留水 又は 海水	393	561	0	1122
0.7-B40		40		390	334	223	1114
0.7-B55		55		389	250	306	1112
0.7-B70		70		388	166	388	1109

注) 各材料の物性は表-1 と同じ

表-3 人工海水の組成

試薬	NaCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃
単位量(g/L)	24.54	11.10	4.09	1.16	0.69	0.20

後、既往の研究⁹⁾を参考とし、銀/塩化銀電極に対する鉄筋の電位が -0.86V の時の電流密度を用いて、式(2)より酸素透過速度を算出した。

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{i_{lim}}{n \cdot F} \quad (2)$$

ここで、 dQ/dt : 酸素透過速度 (mol/cm²/sec)、 i_{lim} : -0.86V の時の電流密度 (A/cm²)、 n : 原子価数 (=4)、 F : ファラデー定数 (=96500 (C/mol)) を示す。

3. 塩化物イオン浸透抵抗性

3.1 塩化物イオンの浸透性状

図-1 に人工海水中に浸漬 4 か月後の全塩化物イオン濃度分布を示す。図中において、赤線は海水練りコンクリートの、青線は水練りコンクリートの全塩化物イオン濃度を示し、黒破線は海水練りコンクリートの初期全塩化物イオン濃度を示している。これより、何れの場合も表面からの塩化物イオンの浸透が認められた。特に、OPC の場合は練混ぜ水の種類によらず、曝露面から 3cm 程度までの塩化物イオン濃度の上昇が確認されたが、高炉スラグ微粉末を混和材として用いた場合、その深さは浅くなることが確認された。

3.2 塩化物イオン拡散係数

海水練りコンクリートの場合、海水由来の初期塩化物

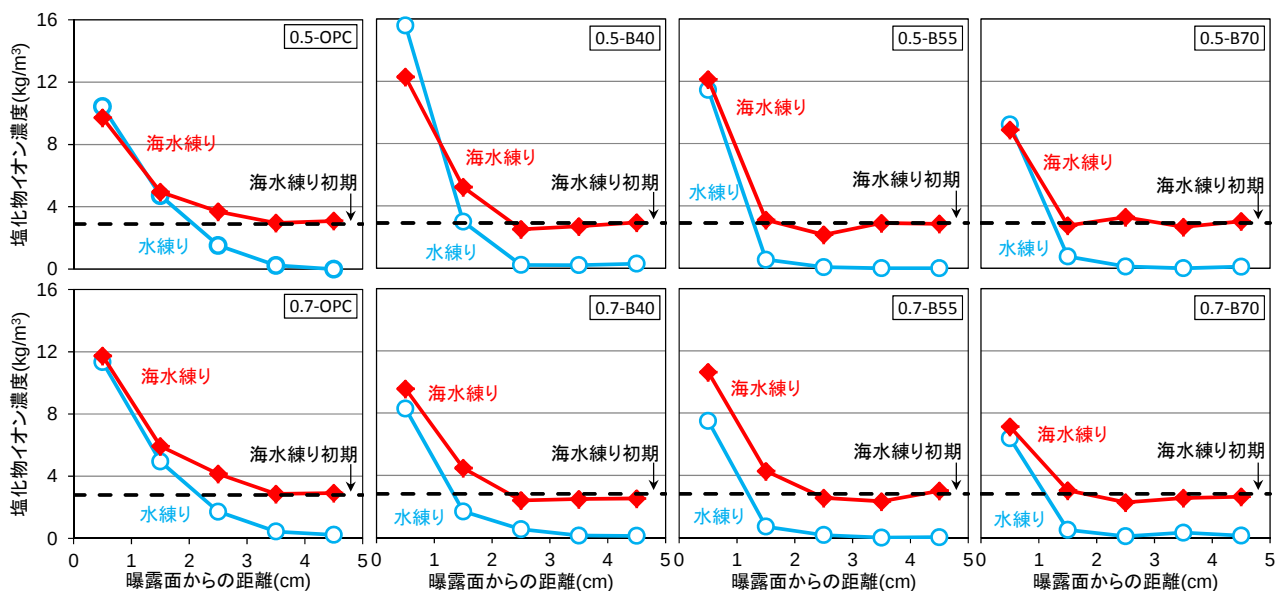


図-1 塩化物イオン濃度の分布

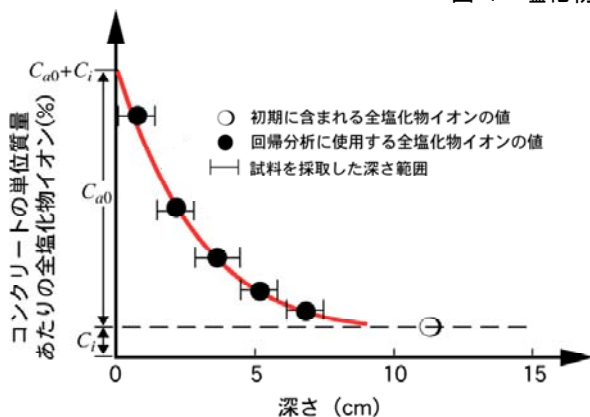


図-2 塩化物イオン濃度の評価方法 (JSCE-G572-2010)

イオンは拡散現象により浸透したものではない。したがって、海水練りコンクリートの外来塩化物イオンの拡散現象を適切に評価するためには、初期塩化物イオン濃度を差し引いて考える必要がある。そこで、本研究では、海水由来の塩化物イオン濃度を土木学会規準に示されている初期塩化物イオン濃度 C_i (図-2 参照) として、Fick の拡散則により近似することにより、外来の塩化物イオンの拡散係数を算出した。

図-3 に各配合における塩化物イオン拡散係数を、図-4 に海水練りと水練りのコンクリートの塩化物イオン拡散係数の比較を示す。なお、図-3 には土木学会コンクリート標準示方書設計編に示されている予測式より得られた結果も併記している。図-3 より、今回得られた結果は土木学会の予測式と概ね同等であることが確認された。特に、何れの W/C においてもスラグ置換率の上昇に伴い、塩化物イオン拡散係数が大きく低下することが認められた。これは、セメントを高炉スラグ微粉末で置換することにより、組織が緻密になるとともに塩化物イオンの固定化能力が向上したためと推察される⁸⁾。また、図-4 に示すように、海水練りおよび水練りの塩化物イオン拡散

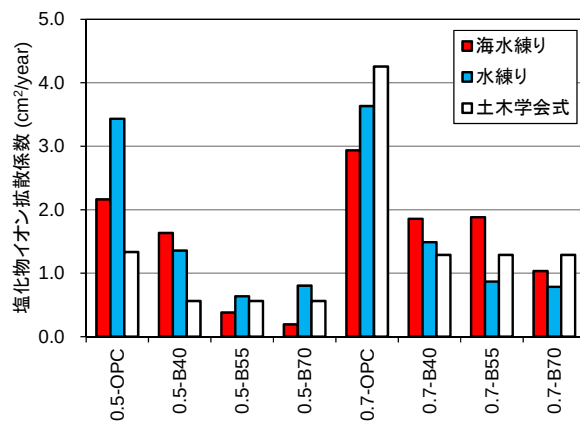


図-3 各配合における塩化物イオン拡散係数

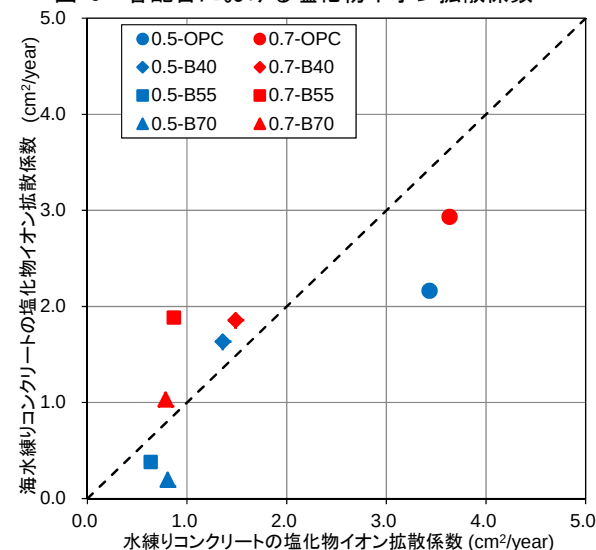


図-4 海水練りと水練りコンクリートの塩化物イオン拡散係数の比較

係数は OPC の場合 (図中●)、水練りの方が海水練りのコンクリートより若干高くなる傾向が確認されたが、高炉スラグ微粉末で置換した場合は、両者は概ね同程度となった。

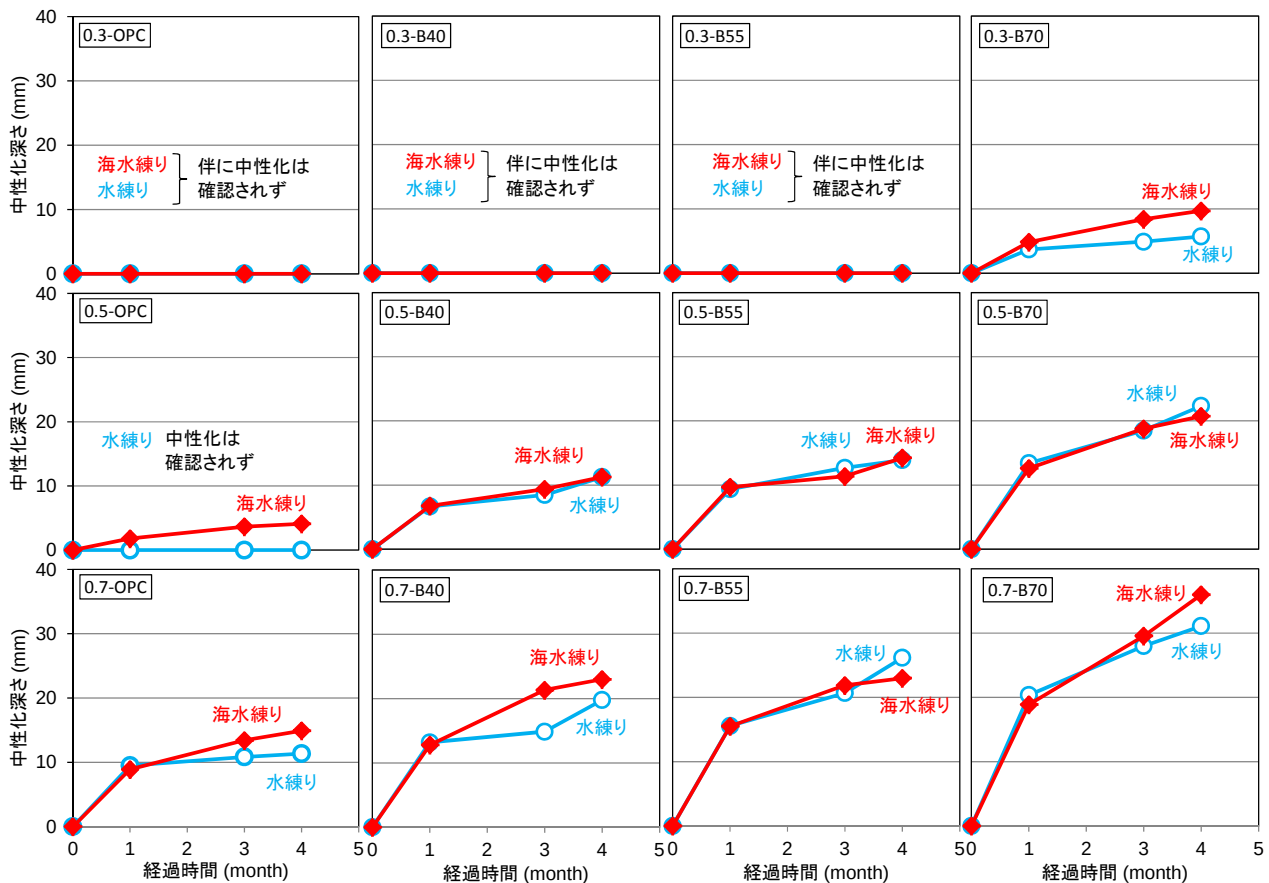


図-5 中性化深さの経時変化

3.3 練混ぜ水が塩化物イオン浸透抵抗性に及ぼす影響

以上の結果から、海水練りコンクリートの塩化物イオン拡散係数は、水練りコンクリートのそれとほぼ同程度となることが確認された。また、混和材として高炉スラグ微粉末を用いることにより、水練りコンクリートと同様に海水練りコンクリートにおいても塩化物イオン拡散係数を大きく低減（約 1/5）できた。ただし、海水練りコンクリート中での鉄筋腐食を考えた場合、より長期の曝露試験による塩化物イオンの浸透性状および鉄筋腐食への影響の評価を実施する必要がある。特に、海水練りコンクリートでは、初期の段階から全塩化物イオン濃度が一般的に言われている腐食発生限界塩化物イオン濃度（ $1.2 \sim 2.5 \text{ kg/m}^3$ ）を超えている。一方で、1章で示したように、練混ぜ水に海水を用いた場合でも、高炉スラグ微粉末を用いることにより腐食を抑制できるという知見も得られており、今後鉄筋腐食と塩化物イオン（特に鉄筋腐食に影響すると考えられる可溶性塩化物イオン）の関係性を明らかにしていく必要があると考えている。

4. 中性化抵抗性

4.1 中性化深さの経時変化

図-5 に促進中性化環境（ CO_2 ガス濃度：5%）における中性化深さの経時変化を示す。赤線は海水練りコンクリートの、青線は水練りコンクリートの中性化深さを示

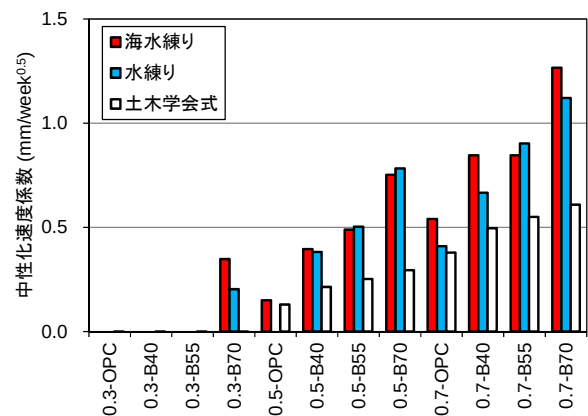
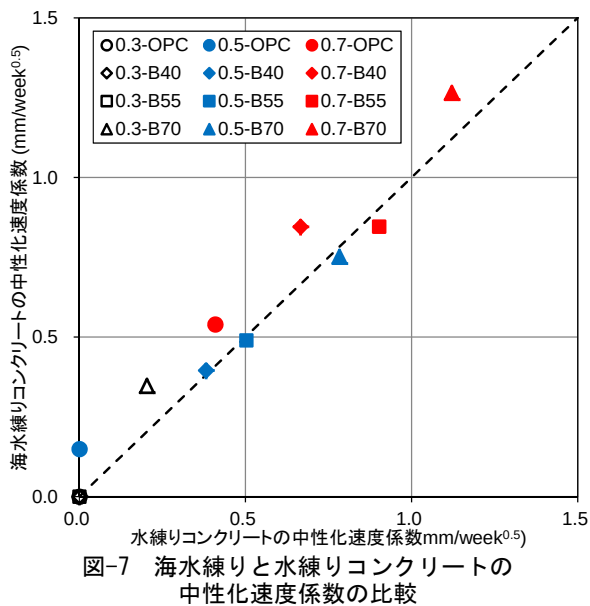


図-6 各配合における中性化速度係数

す。W/C が 0.3 の場合は、B70 以外の供試体において中性化深さが 0 となり、中性化は確認されなかった。また、W/C およびスラグ置換率の上昇に伴い、中性化深さが深くなる傾向が認められた。海水練りと水練りのコンクリートの中性化深さを比較すると、若干海水練りの方が中性化の進行が速い傾向にあるが、概ね同程度であった。

4.2 中性化速度係数

ここでは、上記の中性化深さの経時変化から $\sqrt{t}$ 則に基づき中性化速度係数を求めた。なお、ここで示す中性化速度係数は、式(1)を用い、一般大気中での中性化速度係数に換算した値を示している。図-6 に各配合における中性化速度係数を、図-7 に海水練りと水練りのコンクリートの中性化速度係数の比較を示す。なお、図-6 には土



木学会コンクリート標準示方書設計編に示されている予測式より得られた結果も併記している。図-6より、今回得られた中性化速度係数は土木学会の予測式から得られる結果より大きい、傾向は同様であった。この原因としては、既往の報告等⁹⁾で指摘されているように、特に、混和材を含んだコンクリートにおいて促進中性化環境における中性化速度が大きめに評価されたためと推察される。さらに、W/Cおよびスラグ置換率の上昇に伴い、中性化速度係数が大きくなる傾向が認められる。これは、セメントを高炉スラグ微粉末で置換することにより、水和物内のpHが低下したためと考えられる⁹⁾。また、図-7に示すように、一部の配合では中性化速度係数は海水練りコンクリートの方が水練りより若干大きくなるが、両者は概ね同程度となることが確認される。

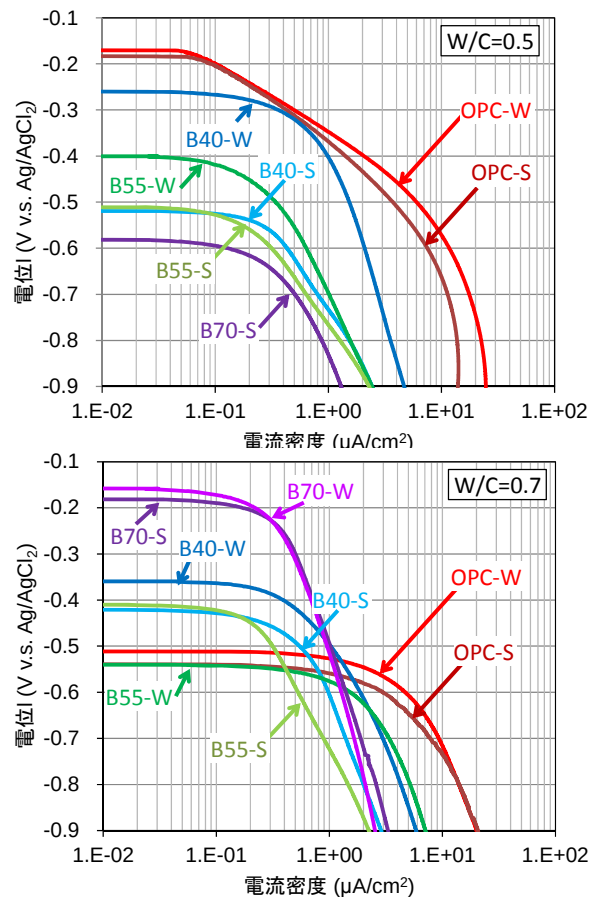
4.3 練混ぜ水が中性化抵抗性に及ぼす影響

以上の結果から、海水練りコンクリートの中性化速度係数は、水練りコンクリートのそれと若干大きいがほぼ同程度となることが確認された。それ以上に、W/Cやスラグ置換率の影響の方が大きく、中性化が想定される環境においてはスラグ置換率に応じた適切なW/Cを設定する必要がある。特に、小林らの研究¹⁰⁾を勘案すると、海水練りコンクリートの場合は中性化することにより、固定化された塩化物イオンが中性化フロントで濃縮する可能性がある。今後は、この点も踏まえて鉄筋の腐食挙動との関連性を調べる必要があると考えられる。加えて、今回得られた結果は促進環境での中性化現象であり、一般大気中での中性化挙動を把握する必要がある。

5. 酸素透過抵抗性

5.1 モルタル中での鉄筋のカソード分極特性

図-8にモルタル中でのカソード分極曲線を示す。一般に、高アルカリ環境での腐食反応は鉄がイオン化するア



ノード反応（酸化反応）と酸素と水を消費して水酸化物イオンが生じるカソード反応（還元反応）が均衡して生じる。このうち、カソード分極曲線は酸素の拡散現象と関連があり、分極した際の電流密度が小さいほど鉄筋周囲の酸素量が少ないことを示している。測定に際しては、初期の電位（鉄筋の自然電位）から電圧を下げていき、卑な方向（カソード側）へ分極している。これによると自然電位のばらつきが見受けられるが、総じてOPCの場合の電流密度が大きく、高炉スラグ微粉末を混和材として使用することにより、電流密度が小さくなる傾向が見受けられた。また、練混ぜ水（図中WおよびS）の違いは混和材の影響と比較すると小さいことが確認された。

5.2 酸素透過速度

ここでは、上記で得られたカソード分極時の電流密度から式(2)に基づき酸素透過速度を求めた。図-9に各配合におけるモルタルの酸素透過速度を、図-10に海水練りと水練りのモルタルの酸素透過速度の比較を示す。図-9より、W/Cの影響は比較的小さいが、スラグ置換率の上昇に伴い、酸素透過速度が遅くなる傾向が認められた。これは、塩化物イオン拡散係数の結果と同様であり、セメントを高炉スラグ微粉末で置換することにより、組織が緻密化したことが一因と推察される⁹⁾。加えて、高炉スラグ微粉末は溶鉱炉で原料から銑鉄を製造するに副産物として産出される。この際の溶鉱炉内は還元性雰囲気

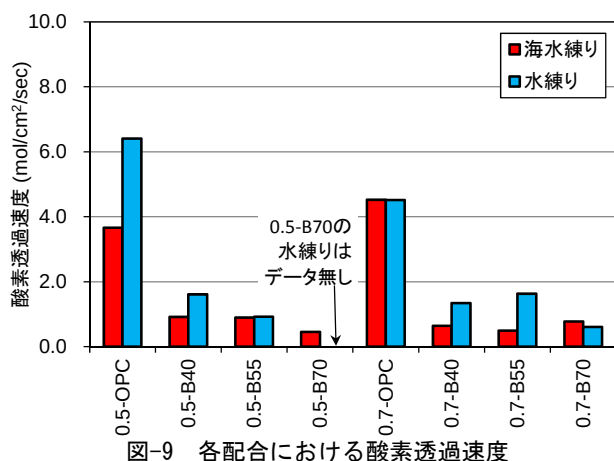


図-9 各配合における酸素透過速度

であり、産出される高炉スラグ微粉末も高い還元作用を有することが考えられ、コンクリート内部へ透過する酸素が高炉スラグ微粉末と反応したため酸素透過速度が低下したことが一因として考えられる。また、図-10 に示すように、酸素透過速度は若干海水練りコンクリートの方が水練りより遅くなるが、両者は概ね同程度となった。

5.3 練混ぜ水が酸素透過抵抗性に及ぼす影響

以上の結果から、海水練りモルタルの酸素透過速度は、水練りモルタルのそれとほぼ同程度となることが確認された。また、混和材として高炉スラグ微粉末を用いることで水練りコンクリートと同様に海水練りモルタルにおいても酸素透過速度を低減（約 1/5）できることが確認された。上記の結果については、コンクリートでの検証が必要と考えているが、鉄筋周囲の酸素量を低下することにより、内部鋼材の腐食を抑制できる可能性がある。この点について今後詳細な検討を実施する予定である。

6. まとめ

本論文では、練混ぜ水に海水を用いた供試体の物質移動抵抗性（塩化物イオン拡散係数、中性化速度係数、酸素透過速度）を調べた。その結果、海水を用いたコンクリートの物質移動抵抗性は蒸留水を用いた場合と概ね同程度であった。また、練混ぜ水によらず、高炉スラグ微粉末を混和材として用いた場合、塩化物イオン拡散係数や酸素透過速度は約 1/5 となったが、促進環境での中性化抵抗性は高炉スラグ微粉末の置換率の増加に伴い低下し、置換率 55% の場合の中性化速度係数は普通コンクリートの約 3 倍となった。

一方、海水練りコンクリートの実用化に際しては、適切な補強材の選定が必要不可欠であり、ステンレス鉄筋やエポキシ樹脂塗装鉄筋などの比較的高価な材料を使用することが考えられる。これに対し、本研究で得られた物質透過抵抗性や長期曝露試験結果^{2), 3)}を勘案すると、普通鉄筋を補強材として利用できる可能性もある。そのためには、腐食発生時期や腐食速度と物質透過抵抗性の

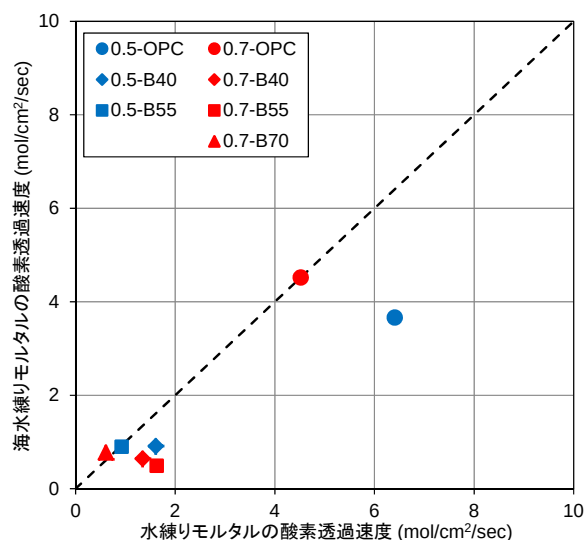


図-10 海水練りと水練りコンクリートの酸素透過速度の比較

関連性を明らかにし、普通鉄筋で補強した海水練りコンクリートの耐久性評価を行う必要がある。また、淡水の節約という観点からは養生水や洗浄水への海水代替も有効であり、現在これに向けた検討を継続実施している。

参考文献

- 1) WMO: Assessment of Water Resources and Water Availability in the World, 1997
- 2) 福手勤, 山本邦夫, 濱田秀則: 海水を練混ぜ水とした海洋コンクリートの耐久性に関する研究, 港湾技術研究所報告, 第 29 巻, 第 3 号, pp.57-93, 1990.9
- 3) 森好生, 大即信明, 下沢治: 海水練りコンクリートの耐海水性試験 (10 年経過報告), 港湾技術研究所資料, No.378, 1981.6
- 4) Gayner, J. F. C.: Concrete in hot climates, Precast concrete, Vol.10, No.4, pp.169-172, 1979.4
- 5) Ozaki, S. and Sugata N.: Sixty-year old concrete in a marine environment, Research report of Muroran institute of technology, No.37, pp.173-182, 1987.11
- 6) 小林和夫, 宮川豊章, 久米生泰: 耐久性設計の手法に基づいた鉄筋コンクリート部材の表面処理効果の評価, 土木学会論文集, No.390/V-8, pp.151-159, 1988.2
- 7) 魚本健人, 高田良章: コンクリートの中性化速度に及ぼす要因, 土木学会論文集, No.451/V-17, pp.119-128, 1992.8
- 8) 鉄鋼スラグ協会: 鉄鋼スラグの高炉セメントへの利用 (平成 24 年度版), FS-127, 2012.3
- 9) 依田彰彦: 40 年間自然暴露した高炉セメントコンクリートの中性化と仕上げ材の効果, 第 56 回セメント技術大会講演要旨, pp.186-187, 2002.5
- 10) 小林一輔: コンクリートの炭酸化的メカニズム, 土木学会論文集, No.433/V-15, pp.1-14, 1991.8