

報告 海中部に 44 年間暴露されたコンクリートの諸特性

瀧波 勇人*1・山路 徹*2・与那嶺 一秀*3・石田 征男*4

要旨： 海洋環境下におけるコンクリートの諸特性において、セメント種類や SO₃ 量等の各種要因が及ぼす影響を調査することを目的に、計 57 水準のコンクリート供試体を、海中部に 44 年間暴露し、各種試験を行った。試験は、圧縮強度、中性化深さ、粉末 X 線回折、細孔径分布、ビッカース硬さ、EPMA について実施した。試験の結果、圧縮強度は 28 日強度と比較して低下は認められず、中性化深さは SO₃ 添加率よりも配合の影響が大きかった。ビッカース硬さ試験により供試体表層に脆弱部が観察され、脆弱部分の深さと中性化深さは同程度であった。また、EPMA の試験結果より、読み取った各種指標と中性化深さには関係性が認められた。

キーワード： コンクリート、海洋環境、長期暴露、圧縮強度、中性化深さ、ビッカース硬さ、EPMA

1. はじめに

1960 年頃は、セメント中の SO₃ 量が耐久性などの諸物性に影響すると考えられていた。また、このころから混和剤が積極的に使用され始めていたが、混和剤の使用が耐久性に及ぼす影響は明確ではなかった。そこで、1969 年に運輸省港湾技術研究所（現、国立研究開発法人港湾空港技術研究所）と（一社）セメント協会は共同で、SO₃ 量を変化させた各種セメントを用いて、材料および配（調）合が異なるコンクリートの耐海水性に関する共同研究を開始した。材齢 10 年までの結果¹⁾では、SO₃ 添加量等が圧縮強度や中性化深さへ与える影響は認められなかったものの、長期における影響は明らかではない。そこで本報告は、46 年後の供試体について、各種物性試験を行った結果を報告するものである。

2. 試験

2.1 供試体概要

今回試験を行った供試体は、寸法 100×100×400 mm のコンクリートの角柱である。用いたコンクリートは表-1 に示すように、セメント 6 水準（普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、高炉セメント B 種、シリカセメント A 種、フライアッシュセメント B 種、以後 N, H, M, BB, SA, FB と示す）、配合 4 水準（A~D 配合、水セメント比 2 水準、混和剤の有無、N のみ AE 減水剤を使用したものを追加）の 19 水準であり、各配合につきセメントの SO₃ 添加率を 3 水準（0%, 1%, 2%, 以後 0, 1, 2 と示す）としたため、計 57 水準である。セメントは市販品および、市販品にリン酸せっこうを SO₃ 量換算で 1% および 2% 別添加して使用した。セメント中の SO₃ 量は 1.7~4.3% の範囲である¹⁾。骨材は細骨材として川砂（表乾密度：

表-1 コンクリートの配合条件

セメント	配合	W/C (%)	s/a (%)	単位水量 (kg/m ³)	混和剤種類
N	A配合	50	37	152	無し
	B配合	65	39	152	無し
	C配合	65	38	145	AE剤
	D配合	65	38	135	AE減水剤
H	A配合	50	37	156	無し
	B配合	65	39	158	無し
	C配合	65	37	147	AE剤
M	A配合	50	37	153	無し
	B配合	65	39	154	無し
	C配合	65	38	143	AE剤
BB	A配合	50	37	154	無し
	B配合	65	39	154	無し
	C配合	65	38	141	AE剤
SA	A配合	50	37	154	無し
	B配合	65	39	154	無し
	C配合	65	38	147	AE剤
FB	A配合	50	37	148	無し
	B配合	65	39	148	無し
	C配合	65	38	138	AE剤

2.60g/cm³）、粗骨材として川砂利（表乾密度：2.66g/cm³）を使用し、粗骨材最大寸法は 40mm である。目標スランブは 8cm、AE コンクリート（C、D 配合）の目標空気量 4.0%、プレーンコンクリート（A、B 配合）の想定エントラップトエアは 1.2% であった。使用した混和剤は、天然樹脂酸塩系 AE 剤およびリグニンスルホン酸化合物系の AE 減水剤である。

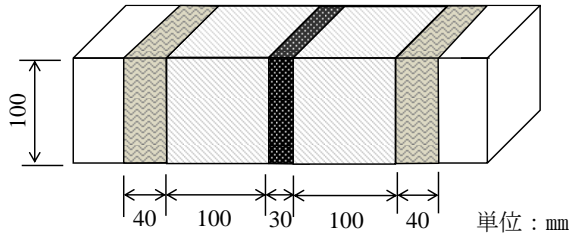
供試体は成形後、7 日間標準水中養生を行い、その後港湾空港技術研究所内（神奈川県横須賀市）の海水水槽にて曝露を開始した。試験開始は 1969 年であり、44 年間海水水槽中に曝露し、その後の 2 年間は海岸より約

*1 一般社団法人セメント協会 博士（農業工学）（正会員）

*2 国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所 博士（工学）（正会員）

*3 国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所 港湾空港技術研究所

*4 太平洋セメント株式会社 博士（工学）（正会員）



- 圧縮強度、中性化深さ、静弾性係数
- 粉末X線回折、EPMA
- ▨ 細孔量、ビッカース硬さ

図-1 試料採取箇所



写真-1 切断した供試体の様子
(左 H0-A 配合, 左 BB0-C 配合)

100m 離れた野外の軒下に保管されたのちに各種試験に供した。

2.2 試験項目

試験は下記に示す項目について実施した。供試体は図-1 に示すように切断して各種試験に供した。供試体の外観は写真-1 に示す通りである。表面はペーストの剥がれが確認できたが、切断した断面については目視による劣化は確認できなかった。

(1) 圧縮強度

圧縮強度は供試体中央部より切り出した、100×100×100 mmの立方体供試体で行った。圧縮強度の値は、文献²⁾を参考に立方体供試体の試験結果を0.8倍し、円柱供試体の値に補正した。

(2) 中性化深さ

中性化深さは圧縮強度試験用供試体を用いて、圧縮試験前にJIS A 1152に準拠して測定した。なお、2方向より中性化が進行している隅角部は測定の対象外とした。

(3) 粉末X線回折

粉末X線回折分析は中性化していない供試体中心部分を試料として用いた。試料は鉄乳鉢で粗砕し、粗骨材を目視で取り除いたモルタル部分を振動ミルで微粉砕し、試験に供した。試験は、すべてのセメント種(SO₃添加率0%)のC配合, N0・H0・BB0(SO₃添加率0%)のA,

表-2 コンクリート各種試験結果

セメント	配合	SO ₃ 添加率	フレッシュ性状		圧縮強度(MPa)		中性化深さ(mm)
			スランプ(cm)	空気量(%)	材齢28日	材齢46年	
N	A 配合	0%	7.0	-	40.4	52.9	3.7
		1%	8.0	-	40.1	54.8	4.0
		2%	8.0	-	37.2	55.7	1.7
	B 配合	0%	7.0	-	24.5	45.0	9.3
		1%	7.0	-	25.7	46.0	6.2
		2%	7.0	-	25.0	45.0	7.7
	C 配合	0%	7.5	4.3	21.0	33.5	11.5
		1%	8.0	4.4	20.4	29.3	11.3
		2%	7.5	4.3	20.4	30.6	12.6
	D 配合	0%	7.5	3.8	22.4	33.0	9.2
		1%	8.0	3.8	21.6	31.8	11.7
		2%	7.5	3.7	21.0	32.9	13.5
H	A 配合	0%	7.5	-	43.9	56.5	1.4
		1%	7.0	-	42.3	55.6	1.7
		2%	7.0	-	46.6	56.4	3.8
	B 配合	0%	8.5	-	28.4	45.6	4.7
		1%	8.5	-	30.0	47.2	4.6
		2%	8.5	-	29.4	48.6	7.4
	C 配合	0%	7.5	4.6	26.9	31.9	7.5
		1%	7.5	4.7	26.4	33.0	6.7
		2%	8.0	4.7	26.2	31.1	10.6
M	A 配合	0%	8.0	-	37.1	52.0	2.5
		1%	8.0	-	35.3	55.6	2.6
		2%	8.0	-	30.4	51.7	3.4
	B 配合	0%	8.0	-	18.8	41.8	6.8
		1%	8.0	-	19.4	39.0	9.6
		2%	8.0	-	17.4	42.8	5.4
	C 配合	0%	8.0	4.2	16.3	35.9	4.8
		1%	7.5	4.0	17.8	34.6	6.0
		2%	8.0	4.0	17.4	34.7	12.9
B B	A 配合	0%	8.5	-	32.9	51.4	5.7
		1%	8.0	-	32.1	47.0	6.1
		2%	8.0	-	30.8	46.2	6.5
	B 配合	0%	8.5	-	22.2	44.9	9.3
		1%	8.0	-	22.2	44.4	9.5
		2%	8.0	-	20.6	39.8	11.3
	C 配合	0%	8.0	4.1	19.7	34.9	12.7
		1%	8.0	4.1	17.6	34.9	13.1
		2%	8.0	4.1	18.0	30.3	12.9
S A	A 配合	0%	7.0	-	35.1	48.4	4.1
		1%	7.5	-	33.3	52.7	4.3
		2%	7.5	-	33.3	51.9	3.2
	B 配合	0%	7.0	-	21.8	43.5	6.3
		1%	7.0	-	19.3	41.5	7.1
		2%	7.5	-	19.1	43.4	8.7
	C 配合	0%	8.0	4.1	18.5	28.4	12.1
		1%	8.5	4.2	17.9	31.1	12.2
		2%	8.0	4.3	17.4	25.5	16.8
F B	A 配合	0%	8.5	-	35.3	53.0	5.4
		1%	8.5	-	35.2	55.9	5.2
		2%	8.0	-	33.9	49.2	8.9
	B 配合	0%	8.0	-	19.7	44.5	8.2
		1%	8.0	-	19.2	43.6	10.5
		2%	8.5	-	18.7	42.0	12.3
	C 配合	0%	9.0	4.3	17.8	30.1	15.7
		1%	8.5	4.6	18.8	33.6	13.9
		2%	9.0	4.6	17.3	27.2	14.0

B, D 配合, N2, H2, BB2 (SO₃ 添加率 2%) の C 配合の計 16 水準について実施した。

(4) ビッカース硬さ

ビッカース硬さは JIS Z 2244 に準拠し測定した。供試体表面より 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 16, 19mm の 9 深度で測定し、圧子荷重は 2.94N, 測定点数は 1 深度当たり 20 点とした。試験は, N0, H0, BB0 の C 配合について実施した。

(5) 細孔径分布

細孔径分布は, 非中性化部分を試料とし, 5 mm 未満, 2.5 mm 以上に粉碎および分級した後に, 目視にて粗骨材を除去したモルタル部分を試験に供した。試験では, 水銀圧入式ポロシメーターにより, 10 μm ~ 10nm の細孔径分布および総細孔量を測定した。測定は, N0 の A, B, C 配合および BB0 の A 配合について実施した。

(6) EPMA

EPMA は供試体中央部より採取した試料の表面から 40mm までを測定範囲とし, 測定条件は加速電圧 15kV, 試料電流 50nA, プローブ径 50 μm で測定した。分析対象は Ca, Cl, S, Mg である。測定は N0, H0, BB0 の C 配合について実施した。

3. 試験結果

3.1 圧縮強度

圧縮強度の試験結果を表-2 および図-2 に示す。圧縮強度は水セメント比(以下 W/C)および空気量による違いは認められるものの, SO₃ 添加量による違いは認められなかった。また, 標準水中養生 28 日の圧縮強度¹⁾と比較して 1.2~2.5 倍の値となった。

3.2 中性化深さ

中性化深さの試験結果を図-3 に示す。中性化深さは材齢 46 年において 1.7~16.7mm であった。一部の水準において SO₃ 添加量が多い配合で中性化深さが大きい傾向がみられるが, W/C やセメント種の違いによる影響の方が大きい。また, 既往の文献³⁾では W/C が 52~53% の供試体を 30 年間海中に曝露した場合の中性化深さが, 2~5mm であったと報告されており, 本試験結果では材齢 46 年 (44 年海中, 2 年気中) で W/C が 50% (A 配合) の場合, 1.7~8.9mm となっている。また文献⁴⁾の算定式によると, 材齢 44 年~46 年の 2 年間での中性化の増加量は, セメント種類によって異なるが, W/C50% で 0.14~0.26mm, W/C65% で 0.34~0.49mm である。これらのことから 2 年間の気中曝露の影響は少なかったと考えられる。よって, この供試体の中性化は, 気中における炭酸化ではなく, 海中への Ca 等の溶脱が主な原因と考えられる。

また, C 配合 (AE コンクリート) B 配合 (プレーンコ

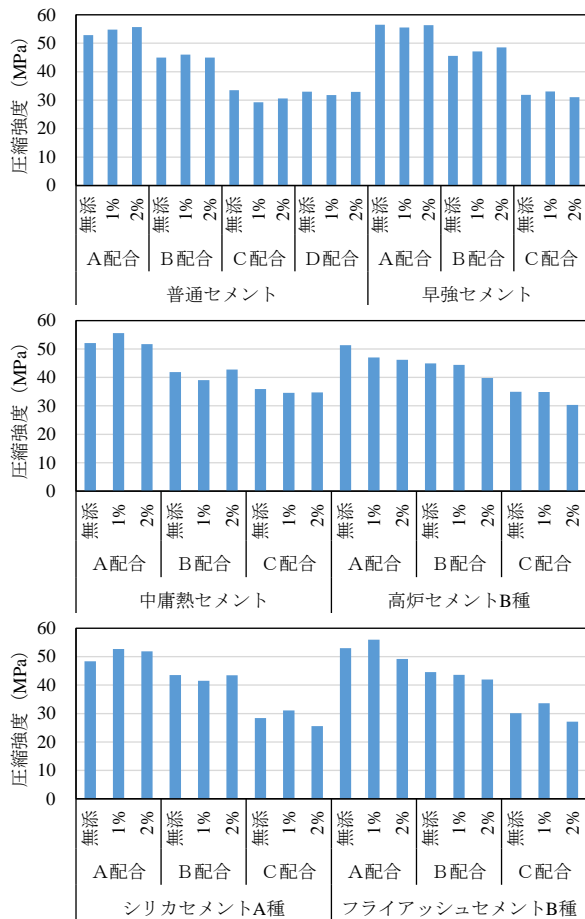


図-2 圧縮強度試験結果

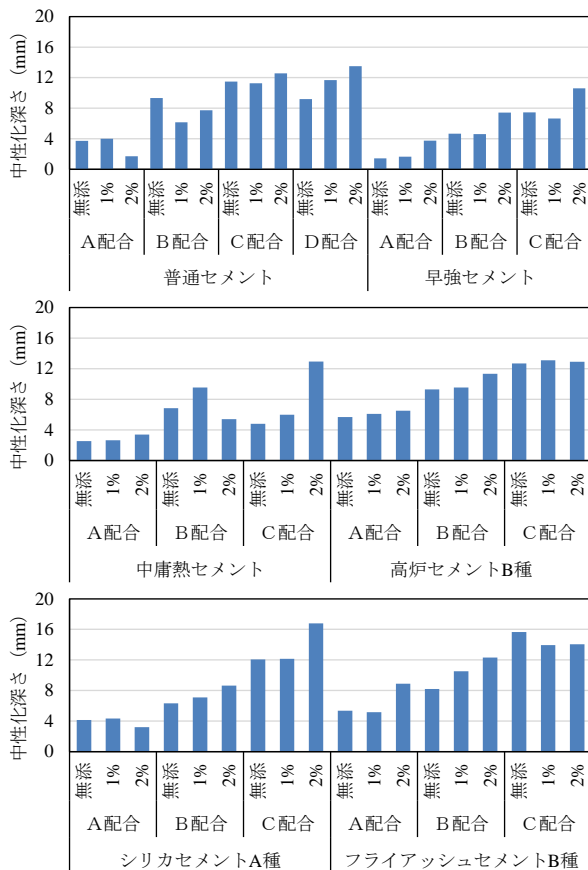


図-3 中性化深さ試験結果

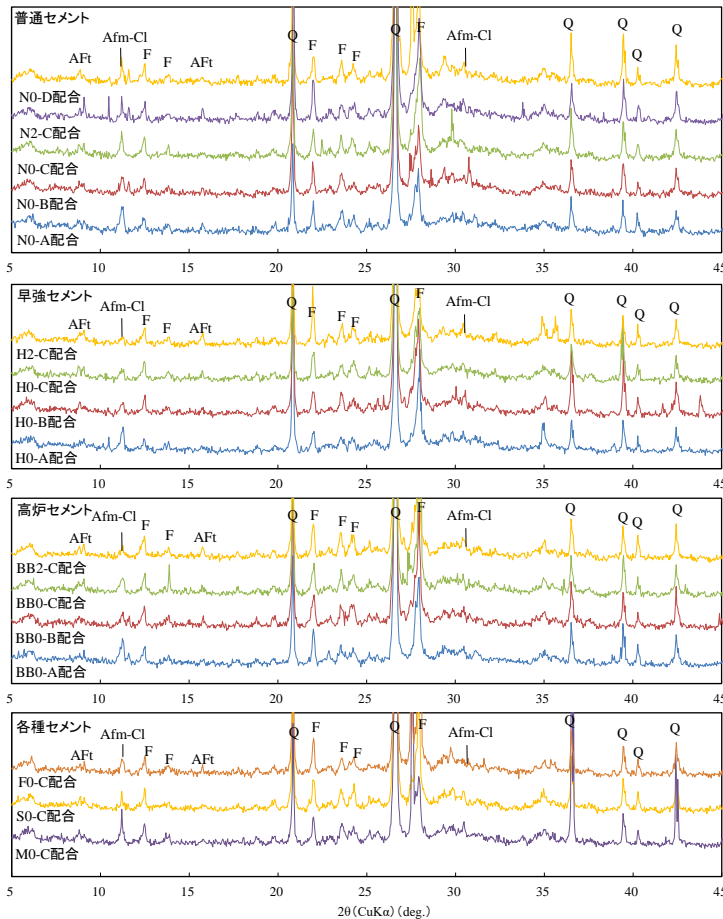


図-4 X線回折試験結果

(AFt : エトリンガイト, Afm-Cl : フリーデル氏塩, F : 長石, Q : 石英)

ンクリート) を比較すると、C 配合の方が中性化深さが大きくなっており、海水による中性化の進展は空気量によって異なることが示唆される。N の C 配合と D 配合ではほぼ同等の為、中性化に対する減水剤の影響は認められなかった。

3.3 粉末 X 線回折

X 線回折試験結果を図-4 に示す。モルタル中の結晶性物質はエトリンガイトと、フリーデル氏塩が同定されたが、水酸化カルシウムや、炭酸カルシウムのピークは確認できなかった。また、SO₃ 添加量が多い水準 (N2, H2, BB2) ではエトリンガイトのピークが大きい傾向が認められた。一方、セメント種類による違いは認められなかった。

3.4 ビッカース硬さ

ビッカース硬さの試験結果を図-5 に示す。すべての結果において、供試体表面はビッカース硬さが低く、内部に行くにつれて高くなる傾向が認められた。ビッカース硬さが顕著に低下している表層からの深さは、N0 と H0 が 11mm、BB0 が 9mm といずれも 10mm 程度の範囲であった。中性化深さとビッカース硬さの低下している

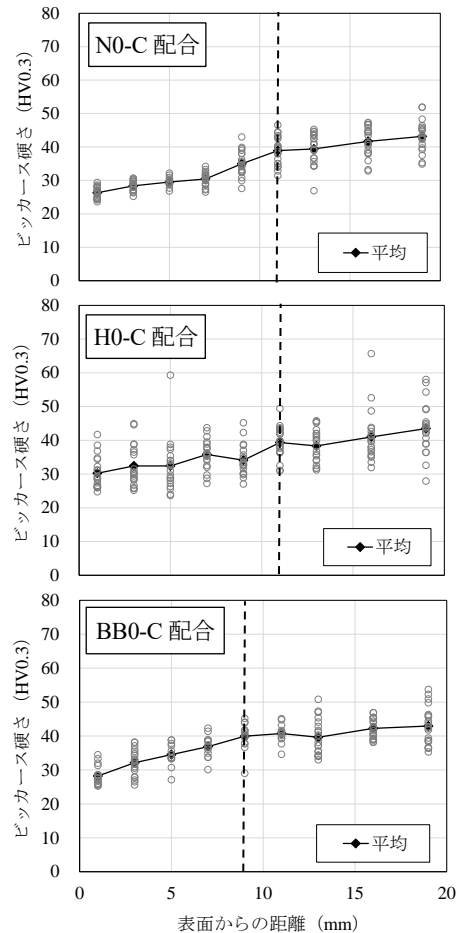


図-5 ビッカース硬さ分布

(図中の破線は読み取った硬さの低下深さを示す)

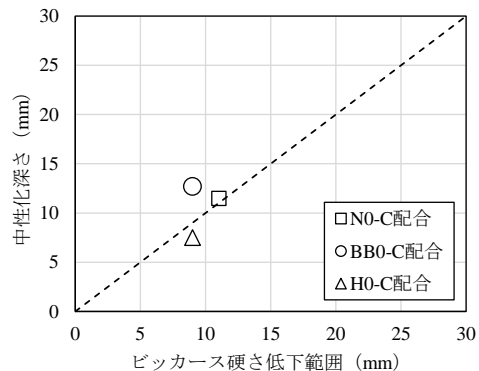


図-6 ビッカース硬さ低下深さと中性化深さの関係

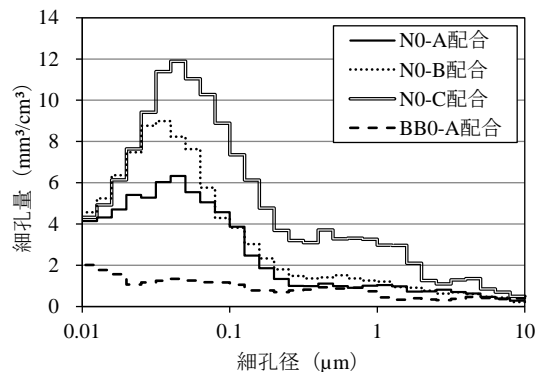


図-7 細孔径分布

深さの値は同程度であり(図-6)、ビッカース硬さの低下は、中性化と同様にCa等の溶脱が原因と考えられる。このことは、中性化深さも劣化を表す指標になりうることを示している。

3.5 細孔径分布

水銀圧入試験の結果を図-7に示す。細孔径分布は46年が経過しても配合によって明確に異なっており、BBのA配合(プレーンコンクリート)が最も少なくNのC配合(AEコンクリート)が最も多くなった。既往の検討では、炭酸化による中性化深さは、細孔量と直線関係にあるとされている⁵⁾。図-8に示す通り、今回の試験結果も同様であり、海水の作用による中性化深さも、総細孔量と一定の関係性があることが示唆された。

3.6 EPMA

EPMAの測定結果を図-9、図-10及び図-11に示す。グラフは、20点の移動平均線であり、図中の縦の点線は

中性化深さを示す。同様な測定を行っている既報³⁾において、確認された物質侵入のイメージを図-12に示し、図中の各指標を読み取った値(図中の丸印)を表-3に示す。各指標は、供試体表面からの距離で示される。今回の測定結果では、供試体内部のCl濃度はほぼ横ばいで

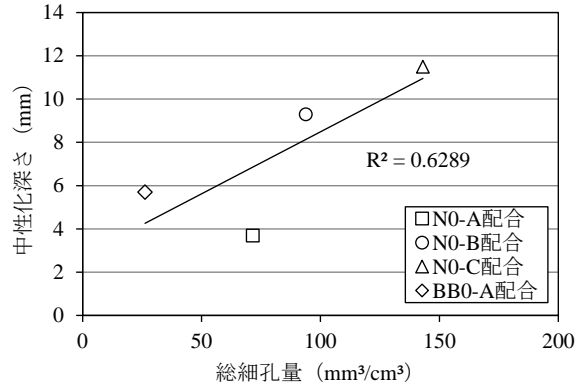


図-8 総細孔量と中性化深さの関係

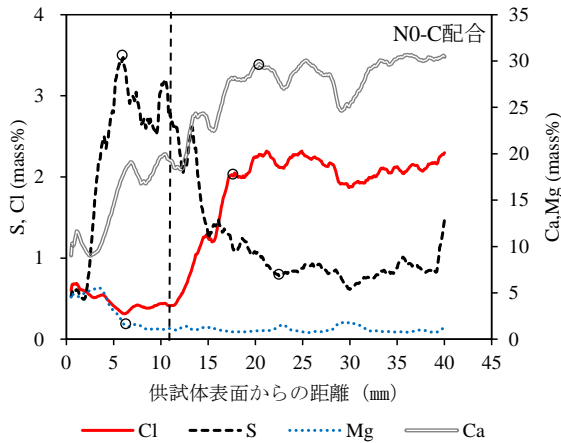


図-9 EPMA分析結果(N0-C配合)

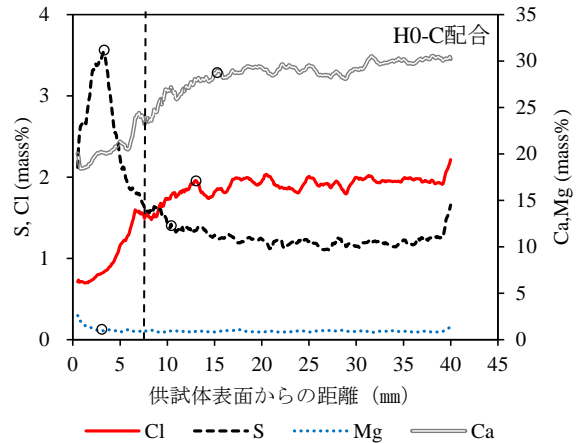


図-10 EPMA分析結果(H0-C配合)

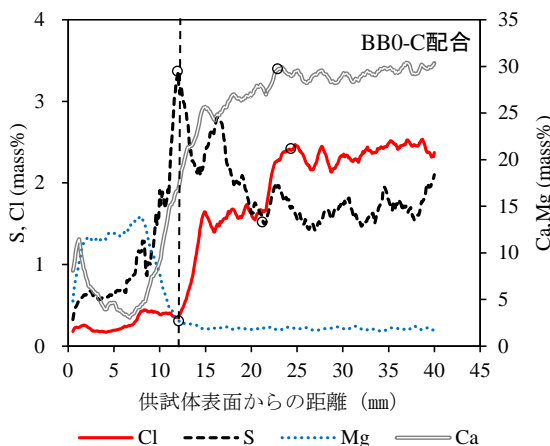


図-11 EPMA分析結果(BB0-C配合)

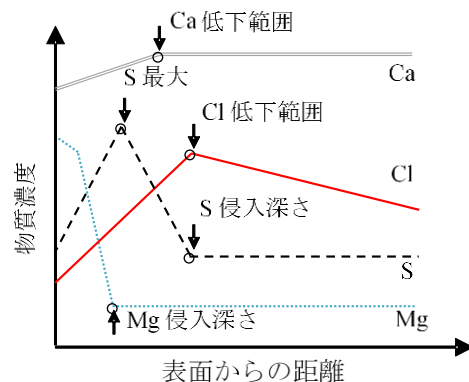


図-12 物質侵入のイメージ³⁾

表-3 各指標の読み取り位置(上図の丸印, 単位: mm)

供試体	Mg侵入深さ	S最大深さ	S侵入深さ	Ca低下範囲	Cl低下範囲
N0-C配合	6.7	6.1	22.6	20.5	17.6
H0-C配合	3.1	3.3	10.4	15.4	13.1
BB0-C配合	12.4	12.1	21.6	23	24.9

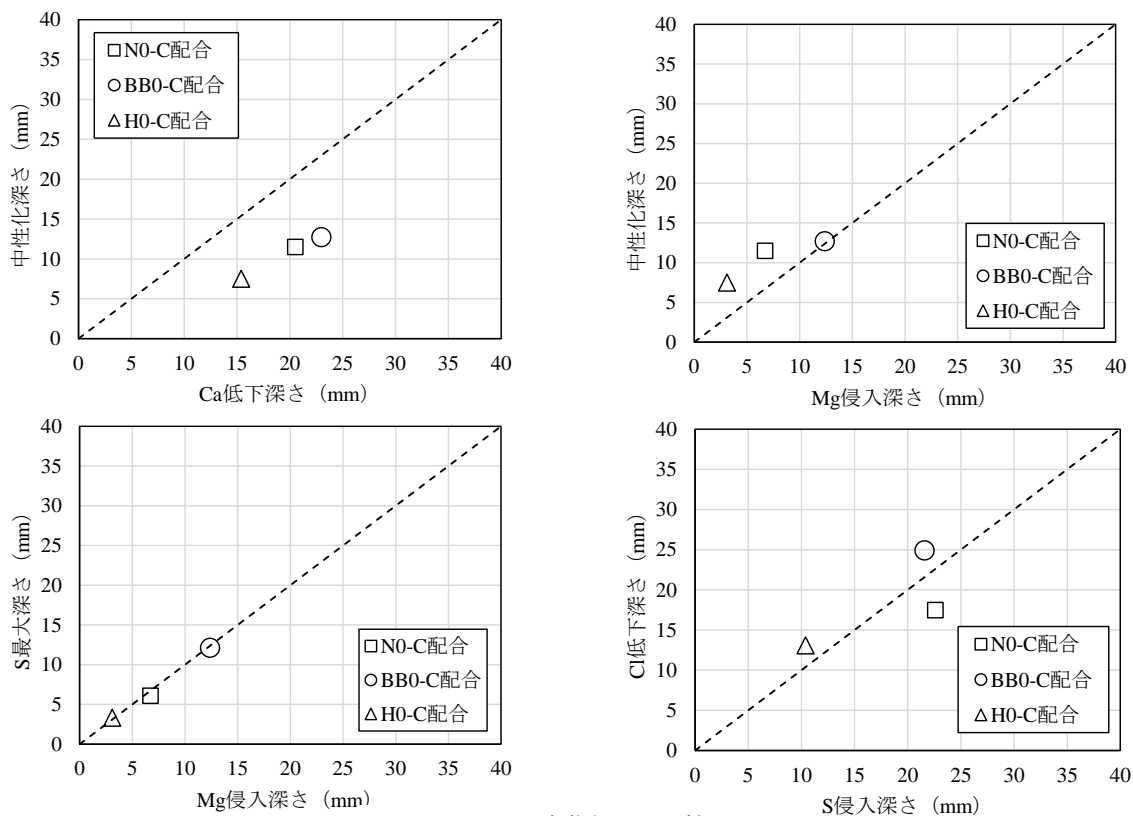


図-13 各指標間の比較

あり、Clのイメージが若干異なっている。これは、供試体内部のClが平衡状態となっていた可能性があるが、詳細は不明である。

各指標間の比較を図-13に示す。Caが低下した範囲と中性化深さの間には、ある一定幅のずれが確認された。これはCaの低下範囲はpHが低下しているが、フェノールフタレイン溶液が発色するpHがそれよりも低いことが原因と考えられる。Mgの侵入深さと、Sの最大深さはよく一致した。Mgの侵入深さと、中性化深さはある程度の相関がみられた。これはMgがCa(OH)₂との置換反応を生じるため、両者に相関があると考えられる³⁾。Sの侵入深さと、Clの濃度が低下する範囲はある程度の相関がみられた。既往の文献³⁾で示された通り、S(SO₄²⁻)が侵入した範囲では、フリーデル氏塩が分解され、エトリンライトが生成したためと考えられる。

4. まとめ

本報は、44年間海中に曝露されたコンクリート供試体の各種物性について報告した。得られた知見を下記に示す。

- 各種セメントにおいてSO₃量の増加が、圧縮強度や中性化深さなどのコンクリートの耐海水性に与える影響は認められなかった。
- 供試体の表層においては中性化やピッカース硬さ試験による硬さの低下が確認出来た。中性化深さとピッカース硬さの低下範囲は同程度の値であり、中性化深さ

も海水による劣化を示す指標となることが示唆された。

- 中性化深さと総細孔量には関係性があることが示唆された。
- EPMAの試験結果より、読み取った各種指標と中性化深さには関係性が認められた。

参考文献

- 1) 運輸省港湾技術研究所，社団法人セメント協会：コンクリートの耐海水性に関する研究—材齢10年試験結果報告一，1981.10
- 2) 公益社団法人日本コンクリート工学会：「マスコンクリートのひび割れ制御指針改定調査委員会」報告書，2014.6
- 3) 山路 徹，審良 善和，濱田 秀則，山田 一夫：海洋環境におけるコンクリートの劣化性状および劣化指標に関する検討，土木学会論文集E，Vol.66，No.1，pp.21-37，2010.1
- 4) 公益社団法人土木学会：コンクリート標準示方書設計編，2018.3
- 5) 郭 度連，宇治 公隆，國府 勝郎，上野 敦：養生条件によるコンクリートの組織変化と中性化を支配する細孔径の評価，土木学会論文集，Vol.718，pp.59-68，2002.11