

論文 電気化学的促進方法を用いて水中に設置されたコンクリートの劣化を模擬した各種コンクリートの力学的性質

渡邊 晋也^{*1}・峰松 敏和^{*2}・迫田 恵三^{*3}・谷倉 泉^{*4}

要旨：本研究は、水中に長期間曝されたコンクリートの劣化を模擬した試験体を用いて表面からのカルシウム溶出による劣化がコンクリートの力学的性質に与える影響について検討を行った。その結果、普通ポルトランドセメントを用いた場合、表面からの劣化が早期に生じそれに伴い圧縮強度は急激に低下した。他方、高炉セメント B 種では表面の劣化は普通ポルトランドセメントと比較し 1/2 程度の速度で生じ、圧縮強度の低下も緩やかな低下であった。以上の結果、長期間水中に曝されるコンクリートは、カルシウムの溶出により表面の劣化が生じ、強度低下が起きた。また劣化の速度は使用セメントにより異なることが判明した。

キーワード：電気促進養生，カルシウム溶出，力学的性質，水中コンクリート

1. はじめに

水と接するコンクリート構造物は、港湾構造物をはじめ河川構造物，上下水道構造物など多岐にわたり施工，供用されている。水と接する環境は大別して，常時水と接している場所（水中，海中）と，水が時々供給される場所（水際，干満帯）の 2 環境に分けられる。水と接する環境で考えられるコンクリートの劣化は，前者ではコンクリート中からカルシウムの溶出による多孔質化等，後者では乾湿繰返しによるコンクリートの劣化などが考えられ，設置環境により異なる劣化現象が生じる。

本論文では常時水と接する環境に曝されたコンクリートの劣化について検討を行った。筆者らは，以前から海水中に曝したコンクリートの力学的性質の経年変化について検討を行ってきた。その一例を図 - 1 に示す。この図は，海中に 5 年間曝した 2 種類のコンクリート（凡例 N：W/C50%，普通ポルトランドセメント使用，凡例 FA：W/C50%，普通ポルトランドセメント使用，ただし，細骨材に石炭灰を大量に使用したコンクリート）の曝露期間における圧縮強度の変化について示している。その結果，普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートは 3 年目から強度低下が見られ，一方で，石炭灰を大量に使用したコンクリートでは曝露期間 5 年を経ても強度増加する結果が得られた。このように，普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートの力学的性質が曝露開始から 3 年目で低下が生じる理由として，海水中の塩類がコンクリート内部へ浸透し膨張性物質であるエトリンガイトの生成や，海水中のマグネシウムが水酸化カルシウムと反応して多孔質化，また表面からカルシウムの溶出など複合的な要因が考えられる。コンク

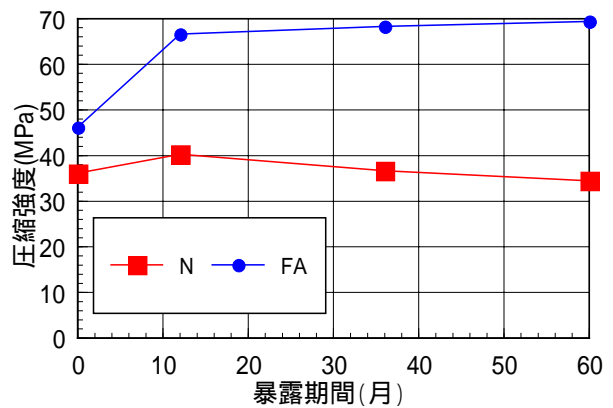


図 1 海中に 5 年間曝したコンクリートの圧縮強度の変化

リートの劣化に与える要因を推定する場合，劣化要因が複合的に作用すると，どの劣化要因がコンクリートの力学的性質に影響をおよぼしているのか推定することは困難であると考えられる。

そこで，本研究では，コンクリートの表面からカルシウムを溶出させ表面の多孔質化を模擬したコンクリートの力学的性質を検討する目的で研究を行った。

コンクリート中からカルシウムを溶出させるには，自然環境下では多大な時間が必要である。そこで，本研究ではコンクリートから強制的にカルシウムを溶出させる方法として電気化学的手法を用いて実験を行った。

本論文は，カルシウムの溶出深さが異なるコンクリートの力学的性質および使用セメントによるカルシウムの溶出速度（劣化速度）や力学的性質に与える影響について検討し，その結果を考察したものである。

*1 (社)日本建設機械化協会 施工技術総合研究所 研究第二部 博士(工学) (正会員)

*2 (有)テクノミネット 代表取締役 工学博士 (正会員)

*3 東海大学 海洋学部海洋建設工学科教授 博士(工学) (正会員)

*4 (社)日本建設機械化協会 施工技術総合研究所 研究第二部部長 (正会員)

2. 実験概要

2.1 電気促進養生の概要

セメント固化体の劣化メカニズムは、水和組織が変質することにより生じる。水和組織の変質は各イオンの移動によって生じることが考えられる。イオンの移動現象として考えられるのは、濃度勾配による拡散である。しかしながら、イオンのように電荷をもつ粒子の移動現象においては、電気化学ポテンシャルの勾配が影響を与える¹⁾。したがって、イオンの場合、濃度勾配による拡散の他に、電位勾配による移動が考えられる。この原理を用いて、セメント固化体中の水和組織からイオンの移動によって変質を促す方法が、電気化学的手法による劣化メカニズムである。既往の研究²⁾では、陰極側と陽極側では使用する溶液を変え、カルシウムの溶出と各種塩類の侵食を同時に行っている報告もある。しかしながら、本研究では、カルシウムの溶出に伴うコンクリートの力学的性質の変化を知ることが目的としていることから、本研究の重要な要素は供試体寸法を大きくすることにある。例えば、コンクリートの場合、直径 100 mm × 高さ 200 mm の円柱供試体を用いることである。従来の方では、直径 100 mm × 高さ 50 mm と小さく薄かった、したがって、コンクリートの力学的性質を検討するには供試体寸法が小さい。そこで、本研究では供試体寸法が大きいコンクリート供試体を用いるための新たな電気促進養生装置を作製した。本試験装置は、供試体を設置し、カルシウムを溶出させる溶液を入れる水槽と、安定的に直流電源を供給する直流安定化装置および電極であるチタンメッシュ電極の 3 つから構成されている。電気促進養生装置を写真 - 1 に示す。本研究で用いた電気促進養生の電位勾配の管理は、電流を大きくすることで、電位勾配を大きくすることが出来ることから、メッシュ電極 1 m²あたりの電流量とした（電流密度：A/m²）。

2.2 使用したコンクリートの配合

本研究では、使用セメントによる影響についても検討を行うため、普通ポルトランドセメント（3.16g/cm³）（図中の凡例ではNと称す）と高炉セメントB種（3.04g/cm³）（図中の凡例ではBBと称す）の 2 種類を用いた。細骨材は安倍川産川砂（密度 2.62 g/cm³）、粗骨材に富士川産川砂利（密度 2.65 g/cm³）を用いた。また、混和剤には高性能AE減水剤（ポリカルボン酸系）を使用した。本研究で用いた配合を表 - 1 に示す。水セメント比 50%、単位水量を 163kg/m³とし、スランプ 10 ± 2cm、空気量 4 ± 1.5%とした。

2.3 供試体寸法および養生

電気促進養生を行ったコンクリートの力学的性質の測定用として、直径 100mm × 高さ 200mm の円柱供試体を用いた。コンクリート供試体は、打設後 1 日に脱型し、

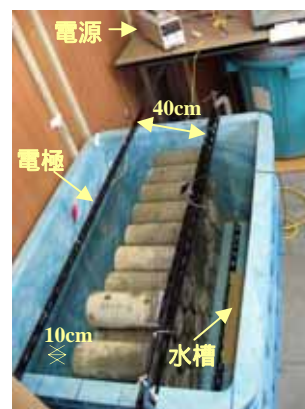


写真 1 電気促進養生装置

表 1 コンクリートの配合

	W/C	s/a	W	C	S	G	SP
	%	%	kg/m ³				C × %
N	50	44.5	163	326	812	1024	0.7
BB		42.9	163	326	778	1048	0.7

SP:高性能 AE 減水剤（ポリカルボン酸系）

表 2 試験項目および方法

	試験項目	試験方法
	コンクリートの物理・力学的試験	単位容積質量
縦波伝播速度		JCI 超音波パルス伝播速度標準測定方法
動弾性係数		JIS-A-1127
圧縮強度		JIS-A-1108
静弾性係数		JIS-A-1149
中性化深さ		JIS-A-1152

28 日間標準養生を行った。その後、電気促進養生を行っている。また、比較の為に電気を通さない水中養生（平均水温：約 20 °C）も同時に行った。

2.4 電気促進養生条件

電気促進養生の条件は、カルシウムイオン溶出用の溶液に水道水、電極にチタンメッシュ（面状）、電流量を 1.5 A/m²、電極間距離を 40cm とした。また、養生水の水温は、平均 20 °C になる様に空調設備を用いて調整した。供試体の設置方法は、電極とコンクリート端面の間が 10cm となるように電極と並行に設置した。したがって、端面の片方からカルシウムイオンが溶出することになる。電気促進養生の溶液は、毎月 1 回入れ替えを行った。また、促進期間中の溶液は常時攪拌を行っていない。

2.5 試験概要および方法

測定項目および測定方法を表 - 2 に示す。測定は促進養生開始前、促進養生後 4, 12, 20, 32, 44, 56, および 72 週目に合計 8 回計測を実施した。試験体数は 3 本で試験結果には平均値を示している。また、中性化の測定には圧縮強度試験後の試験体を割裂し、フェノールフタレイン溶液を用いて測定を行った。測定間隔は、端部を除き 2cm ピッチで片面 5 箇所、1 供試体 10 箇所の測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 中性化深さ

電気促進養生を行ったコンクリートの中性化深さの

状況を写真 - 2 に示す。筆者らの既往の研究³⁾で、EPMAを用いて電気促進養生を行ったモルタルの中性化深さとカルシウムイオンの溶出深さは類似することを確認している。また、中性化部と非中性化部の細孔径を水銀圧入法で測定した結果、中性化部は非中性化部に比べ2倍の空隙を有している事が判明している。したがって、本研究も、中性化深さがコンクリート中のカルシウムイオン溶出深さと定義し、この深さまでコンクリートが劣化しているものと考えた。電気促進養生期間の経過におけるコンクリートの中性化深さを図 - 2 に示す。その結果、カルシウムイオンの溶出深さは、促進養生期間が経過するにつれ、深くなることわかる。また、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートよりも、高炉セメントB種を用いたコンクリートの方が、中性化の進行は1/2程度になることが傾きから確認できた。この理由として考えられるのが、高炉セメントの特徴である、潜在水硬性が生じ、コンクリートが緻密化されたことにより溶出が遅くなったことが考えられる。また、中性化深さと電気促進養生期間は比例関係になり、相関係数は両セメントともに $R^2=0.99$ であることが判った。したがって、時間が経過するにつれ、コンクリートは陰極面側の表面が劣化し、進行していることが考えられる。

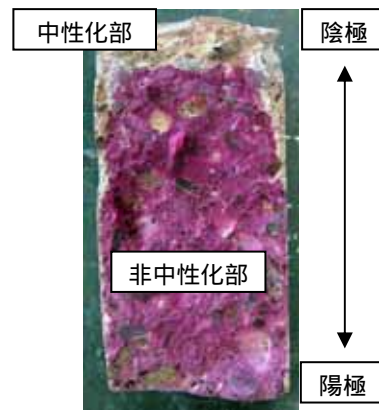


写真 2 中性化の状況

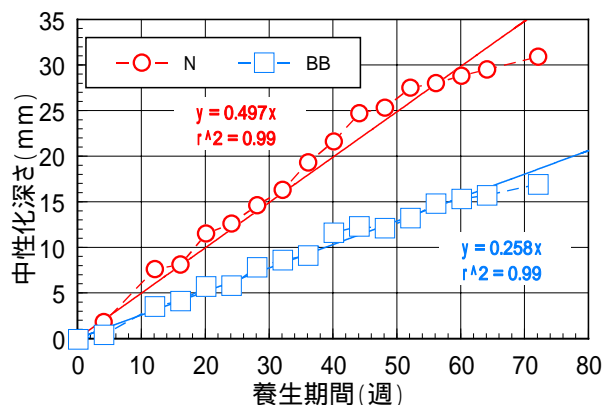


図 2 養生期間と中性化深さの関係

3.2 単位容積質量

図 - 3 に単位容積質量の結果を示す。この図からも判るように、電気促進養生を行ったコンクリートは、水中養生を行ったコンクリートに対して0週~30週目にかけては試験体のパラツキが見られたが、30週目以降、約 $0.1 \sim 0.2 \text{ kN/m}^3$ 小さくなる結果が得られた。この理由として、前述した水銀圧入法による得られた空隙率の結果から空隙が多くなったことで、若干ではあるが単位容積質量が低下したと考えられる。しかしながら、中性化深さのように養生期間が経過するにつれ、単位容積質量が減少するという現象は見受けられなかった。供試体の寸法から考えると、表面の多孔質化は単位容積質量にあまり影響を及ぼすものではないと考えられる。

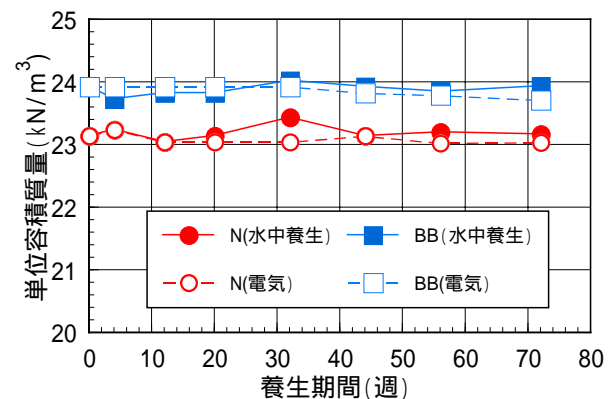


図 3 養生期間と単位容積質量の関係

3.3 縦波伝播速度

図 - 4 に縦波伝播速度の結果を示す。本研究では、透過法を用いてコンクリート中を伝播する縦波の速度を求めている。この図からも判るように、普通ポルトランドセメントでは、養生4週目までは水中養生と同様に水和が進み速度は速くなったが、4週目以降、電気促進養生を行ったコンクリートの方が縦波伝播速度は遅くなる結果が得られた。また、養生72週目においては、水中養生と比較し、電気促進養生を行ったコンクリートでは、約10%低下していることが判った。一方、高炉セメントB種を用いたコンクリートは、電気促進養生と水中養生に有意な差は見られなかった。前述したように、高

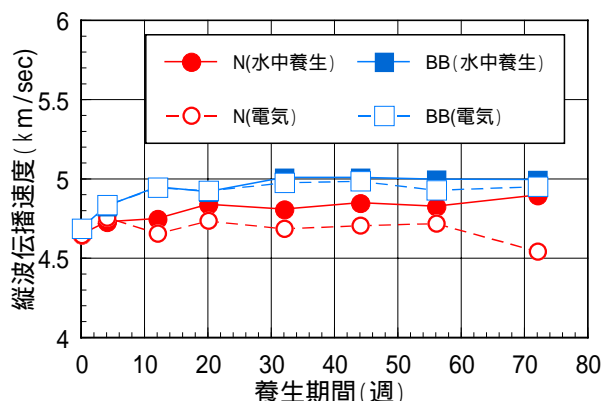


図 4 養生期間と縦波伝播速度の関係

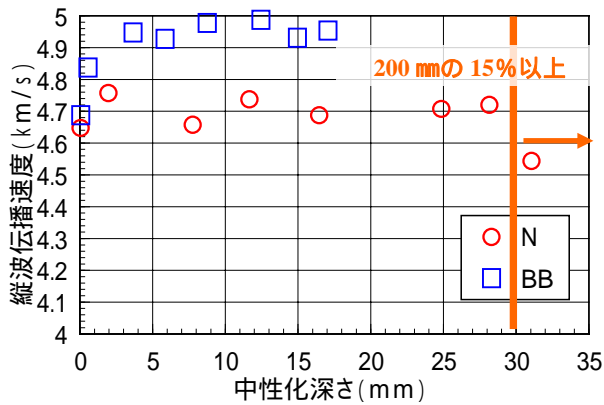


図 5 中性化深さと縦波伝播速度の関係

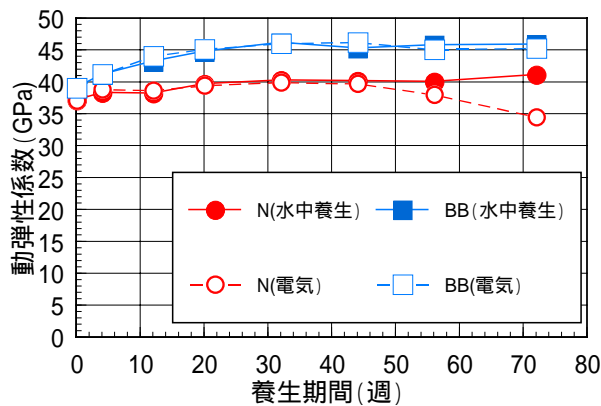


図 6 養生期間と動弾性係数の関係

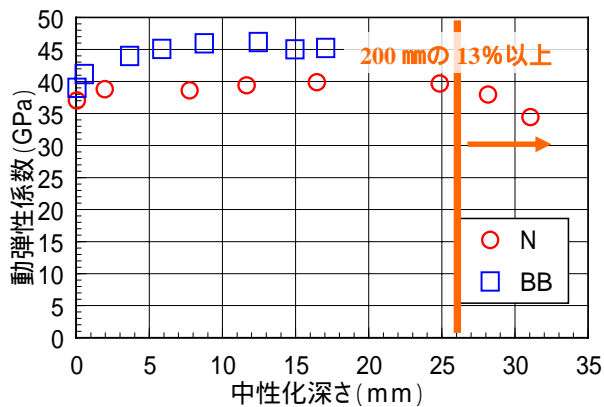


図 7 中性化深さと動弾性係数の関係

炉セメント B 種の特徴である潜在水硬性による緻密化が影響を及ぼしているものと考えられる。図 - 5 に中性化深さと縦波伝播速度の関係を示す。その結果、普通ポルトランドセメントでは中性化深さが増すが縦波伝播速度の低下は見られなかった。この理由として、表面は多孔質化するが内部は水和が進み緻密化したことと劣化部が全体の体積に対して少ないことが原因として考えられる。したがって、縦波伝播速度の速度が低下し始めるのは 200 mm 試験体のうち 30 mm (以下、200 mm の試験体の比率で示す。30 mm の場合は 15% 程度と記す) 劣化した場合であることが判った。他方、高炉セメント B 種の

場合、前述したように潜在水硬性の影響を受け、内部が緻密化したことにより表層部が劣化しても縦波伝播速度は低下しなかったと考えられる。

3.4 動弾性係数

動弾性係数の値は、コンクリートの劣化とともに低下することが考えられる。図 - 6 に動弾性係数の結果、図 - 7 に中性化深さと動弾性係数の関係を示す。これらの図からも判るように、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートでは、養生期間 44 週目まで水中養生と同様の傾向を示した。この理由として、劣化が表面のみが生じており、コンクリート供試体全体に劣化が進行していないことが考えられる。したがって、劣化した部分の体積が多くなった 56 週目から動弾性係数の低下が生じたと考えられる。56 週目の中性化深さは約 28 mm であり、200 mm 供試体の約 13% である。したがって、表面劣化の動弾性係数による評価は 200 mm 試験体では、劣化が 13% 程度生じていないと評価ができないことが判明した。一方で、高炉セメント B 種を用いたコンクリートは、水中養生と同様の傾向を示した。この結果は電気促進養生による影響よりも、潜在水硬性の影響を受け、内部が緻密化したことによる影響が大きいことが考えられる。

3.5 圧縮強度

図 - 8 に圧縮強度の結果を示す。この結果からも判るように普通ポルトランドセメントを用いた場合は、養生 12 週目から水中養生より強度が低くなった。高炉セメント B 種を用いた場合、養生 20 週目から水中養生と比べ強度が低下する傾向が見られた。また、普通ポルトランドセメントにおいては、養生期間が増すにつれて急激に強度が低下し、暴露開始時である 44.4MPa を 32 週目で下回る結果が得られた。一方で、高炉セメント B 種を用いた場合、普通ポルトランドセメントを用いた場合のように急激な強度低下は見受けられなかった。また、暴露開始時の 54.9MPa を下回ることはなかった。これは、前述しているように高炉セメントの特徴である潜在水硬性による影響であると考えられる。

図 - 9 に電気促進養生における各コンクリートの残存圧縮強度比を示す。残存圧縮強度比とは、電気促進養生の圧縮強度を標準養生の同一材齢の圧縮強度で除したものを百分率に表したものである。コンクリートが劣化を起こしていない場合は、残存圧縮強度比は 100% になる。普通ポルトランドセメントを用いた場合は、養生 4 週で 100% 以下になり、劣化が進行していることが判られる。その後、養生 32 週で 84.8%、養生 72 週で 50.1% と急激に残存圧縮強度比が低下していることが判った。他方、高炉セメント B 種を用いた場合は、養生 20 週で 100% 以下になり、その後養生 32 週で 91.2%、養生 72 週で 81.5% と緩やかに養生期間と比例する様に残存圧縮

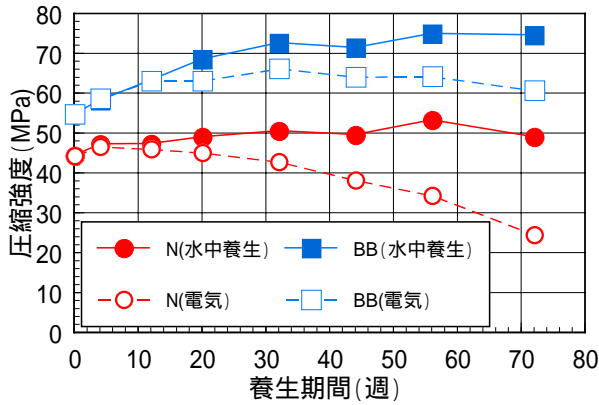


図 8 養生期間と圧縮強度の関係

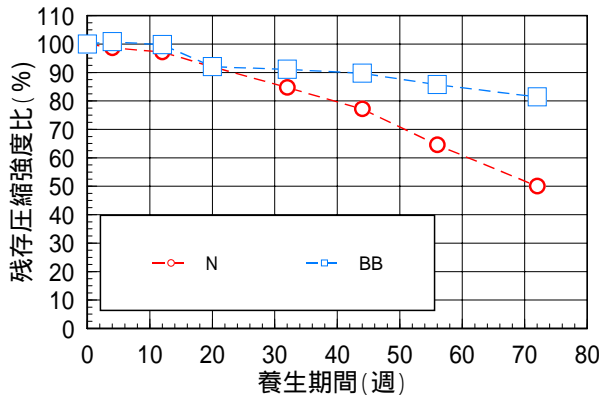


図 9 養生期間と残存圧縮強度比の関係

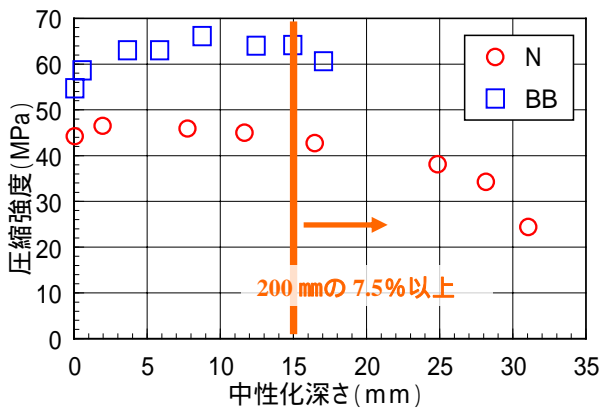


図 10 中性化深さと圧縮強度の関係

強度比が低下していることが判った。

図 - 10 に中性化深さと圧縮強度の関係を示す。縦波伝播速度や動弾性係数では、200 mm試験体の約 13 ~ 15%程度劣化が生じた場合、各測定値が低下することを示している。圧縮強度の場合、約 7.5%以上劣化が生じた場合、圧縮強度の強度低下が起こることが判った。したがって、圧縮強度は、縦波伝播速度や動弾性係数より劣化した部分が少なくても、顕著に劣化を捕らえることが出来ることが判明した。

3.6 静弾性係数

静弾性係数の値は、動弾性係数と同様に、コンクリートの劣化により低下することが知られている。図 - 11 に

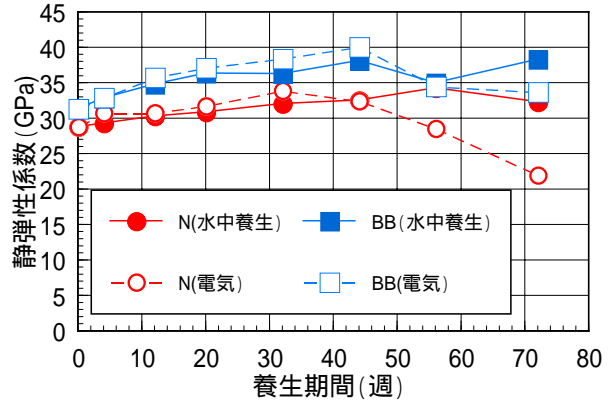


図 11 養生期間と静弾性係数の関係

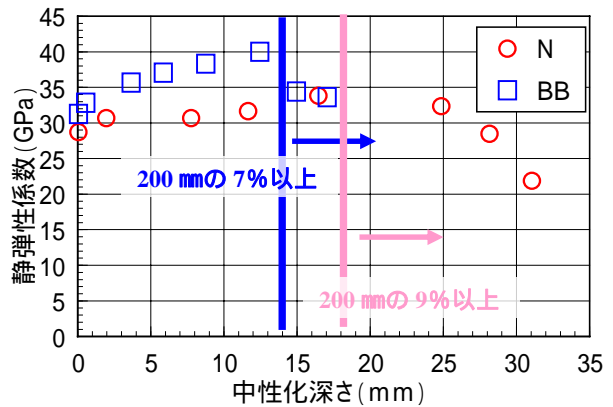


図 12 中性化深さと静弾性係数の関係

静弾性係数の結果を示す。この図からも判るように、電気促進養生を行った普通ポルトランドセメントは、養生 44 週までは、水中養生と同等の結果が得られた。圧縮強度では、強度低下が前述したように養生 20 週目から生じていることから、静弾性係数の低下とタイムラグが生じている。この理由として考えられることは、本研究ではコンプレッソメータを用いて静弾性係数を求めていることから、ひずみを測定する場所は劣化が生じていない中央部の 100 mmとなる。このことが、圧縮強度の低下と静弾性係数の低下が生じる養生期間にタイムラグが生じた理由ではないかと考えられる。その後、養生 44 週目以降、圧縮強度と同様に急激に静弾性係数が低下した。他方、高炉セメント B 種では、養生 56 週まで水中養生と同様の傾向を示している。その後、静弾性係数が低下している。圧縮強度と同様に高炉セメント B 種の場合、普通ポルトランドセメントの様に急激な低下は見られず、低下は徐々に進行することが判明した。

図 - 12 に静弾性係数と中性化深さの関係を示す。図からも判るように縦波伝播速度、動弾性係数および圧縮強度とは違い、普通ポルトランドセメントと高炉セメント B 種では傾向に違いが見受けられた。普通ポルトランドセメントの場合、中性化深さが 200 mm供試体の 9%程度になったら静弾性係数は低下するのに対して、高炉セメント B 種では、中性化深さが 200 mm供試体の 7%程度に

なったら静弾性係数が低下することが判明した。静弾性係数は、圧縮強度と同様に劣化の進行が少なくとも劣化の状態を把握するのに適している測定手段であることが判明した。

4. 結論

本研究では、水中に長期間曝されたコンクリートの劣化に伴う力学的性質について、劣化を模擬したコンクリート試験体を用いて検討を行った。その結果、電気化学的手法を用いることにより実際の劣化メカニズムとは異なるが、コンクリート中からカルシウムを強制的に溶出させ劣化させることが可能であることが判明した。

電気促進養生を行った普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントB種を用いたコンクリートの力学的性質について本研究から得られた知見を以下に示す。

- 1) 中性化は電気促進養生期間と比例して深くなることが判明した。また、普通ポルトランドセメントと高炉セメントB種を比較すると、高炉セメントB種は中性化速度が1/2と小さくなる。
- 2) 単位容積質量は、電気促進養生と水中養生に顕著な違いが見受けられなかった。
- 3) 縦波伝播速度および動弾性係数について、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートでは表面が劣化したら測定値は小さくなる結果が得られた。一方で、高炉セメントB種は本実験から結論は得られなかった。
- 4) 圧縮強度については、普通ポルトランドセメントを使用した場合、短期に劣化が生じ強度低下が急激に進むことが判明した。一方、高炉セメントB種では普通ポルトランドセメントより劣化の進行、強度低下は緩やかな傾向を示した。
- 5) 静弾性係数は、縦波伝播速度および動弾性係数と同様に、コンクリートの劣化が生じたら測定値は低下することが判明した。

以上のことが本研究で得られた知見である。

最後に、本研究で用いている電気化学的促進方法は、実際の自然環境下では起こりえない劣化メカニズムである。したがって、電気促進養生期間を実時間に変換することは困難であると考えられる。しかしながら、長期間水と接するコンクリート構造物を設計する際、使用材料の評価として、本研究で用いた電気化学的促進方法を用いることで有益なデータを得られるのではないかと考えられる。今後は、高炉セメントB種だけではなく、他のセメントについても研究を進めていきたいと筆者らは考えている。

謝辞

本研究を行うにあたり東海大学海洋学部海洋科学科教授 佐藤義夫博士、株式会社大林組技術研究所 竹田宣典博士にご助言を頂いた。また、実験を行うにあたり東海大学大学院海洋学研究科 岩崎勝麻氏に御協力を頂いた。ここに付記し感謝の意を表します。また、本研究は科研費(19560463)の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 玉虫伶太：電気化学，東京化学同人，1967
- 2) 斎藤裕司：電気化学的促進手法による水と接するコンクリートの長期耐久性予測に関する基礎研究，群馬大学博士論文，p.159，1998
- 3) 渡邊晋也：反発度法および超音波法を用いた水中コンクリート構造物の表面劣化の評価に関する研究，東海大学博士論文，p.219，2008
- 4) 長瀧重義，大即信明，久田真，遠藤平：コンクリート中のイオンの通電泳動に関する研究，土木学会論文集，No.520，pp.77-86，1995
- 5) 大即信明，平山周一，宮里心一，横関康祐：モルタルからのCa溶出およびそれに伴う変質の長期予測に関する基礎的研究，土木学会論文集，No.634，pp.293-302，1999.11
- 6) 大即信明，皆川浩，宮里心一，西田孝弘：100年にわたるコンクリートのカルシウム溶出による変質の予測に関する実験的研究，土木学会論文集，No.676，pp.41-49，2001.5
- 7) Jae-Suk Ryu, Nobuaki Otsuki, Hiroshi Minagawa: Long-term forecast of Ca leaching from mortar and associated degeneration, Cement and Concrete Research, 32, pp.1539-1544, 2002
- 8) 久田真，大井才生，横関康弘，小関喜久夫：モルタルからのカルシウムイオンの溶出に及ぼす材料と配合の影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21，No.2，pp.955-960，1999
- 9) 久田真，大井才生，尾口本一，長瀧重義：モルタルからのカルシウムの溶出に伴うセメント水和物の組成と硬化体物性の変化，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.22，No.1，pp.223-228，2000
- 10) 尾口本一，大井才生，久田真：水和物組成の違いがCaの溶脱による硬化体物性の変化に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.23，No.2，pp.457-462，2001