

論文 海洋環境下に暴露した炭酸化させたコンクリートへの塩化物の浸透に関する考察

星野富夫*¹ 魚本健人*²

要旨: 促進炭酸化させたコンクリートの海洋暴露を行い、塩化物の浸透や圧縮強度の他に組織構造からも炭酸化のメカニズムを検討した。その結果、促進炭酸化させたコンクリートの圧縮強度の増加は、促進炭酸化の炭酸化の状態で認められることであり、促進炭酸化させたコンクリートを海水や風雨環境に曝すことにより大幅な強度低下を招くことを明らかにした。一方、促進炭酸化により暴露初期の塩化物の浸透の抑制効果は若干認められるものの、暴露期間が3年程度になるとかえってコンクリート内部に塩化物の浸透を促進する傾向が認められる。これらについては組織構造の観点からも考察した。

キーワード: 促進炭酸化、コンクリート、海洋暴露、塩化物浸透、圧縮強度

1. はじめに

筆者らの既往の研究 [1] では、プレストレスコンクリートを対象としたような高強度コンクリートの表層部に炭酸化層を形成させ、海洋暴露実験を行った場合には、塩化物イオンのコンクリート中への浸透を遅延させる作用を有することを確認している。また、促進炭酸化させたコンクリートの圧縮強度は増加すると指摘する研究報告は多い [2]。この圧縮強度の増加は一般的には促進炭酸化による細孔量の減少にともなうものと言われているが、乾燥の影響による圧縮強度の増加のように炭酸化の場合にも収縮が生じ強度の増加に関与しているとも言われている。一方、コンクリートの炭酸化に伴って塩化物や硫化物の移動・濃縮を生じ、非炭酸化部においても鋼材腐食に影響を与えることが近年報告されている [3]。

本論文は、促進炭酸化を行ったコンクリートの海洋暴露実験を行い、炭酸化したコンクリートとそうでないコンクリートの塩化物の浸透や移動の違いについて検討したものである。さらに、鋼材を埋め込んだコンクリートについても暴露実験を行い、炭酸化・塩化物の浸透と鋼材腐食の関係についても実験的に考察した。なお、本文での中性化と炭酸化の定義は、JCI炭酸化研究委員会報告書（1993年3月）の用語の定義による。

2. 実験概要

コンクリートは、水セメント比：60%，s/a:47%とし、促進炭酸化による塩化物の移動と海洋暴露による塩化物の浸透を考察するために、コンクリートに塩分を添加した供試体(COC124)と無添加の供試体(CONOC1)を作製した。また、促進炭酸化を行わない供試体についても塩分を添加した供試体(C124)と無添加の供試体(NOC1)を作製した。

塩化物の添加は、CaCl₂をCl⁻換算で2.4kg/m³混練水に溶解して用いた。また、セメントは普通ポルトランドセメントを用い、骨材には川砂と最大寸法が15mmの碎石を用いた。供試体は、図-1に

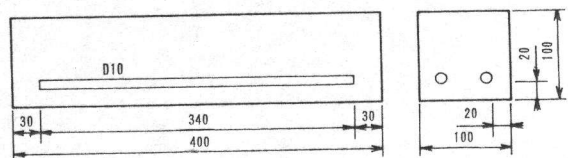


図-1 供試体の形状 (単位: mm)

*1 東京大学技術官 生産技術研究所、(正会員)

*2 東京大学教授 生産技術研究所、工博、(正会員)

示すような角柱体であって、鉄筋を埋め込んだもののかぶりは2 cmである。また、圧縮強度試験用の供試体は、 $\phi 10 \times 20$ cmのものをを用いた。

促進炭酸化は、コンクリートの打設後4週間の湿潤養生を行って開始したものであり、20℃、湿度60%、CO₂濃度10%の環境に5ヶ月間保持した後に海洋暴露に供した。一方、促進炭酸化を

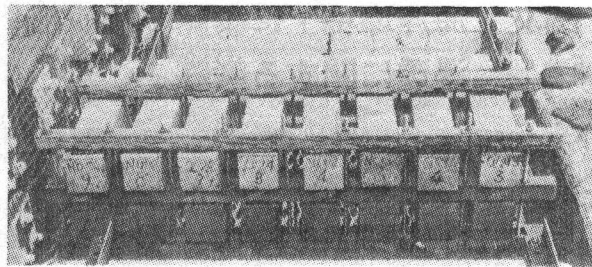


写真-1 供試体の暴露状態

行わない供試体は、打設後1週間の湿潤養生を行い海洋暴露に供した。促進炭酸化させた角柱供試体の海洋暴露開始時におけるフェーノール法による全周平均での中性化深さは、表-1に示すように塩化物を混入した場合には17mmであり、部分的には埋め込まれた鉄筋位置まで中性化していた。

海洋暴露実験は、静岡県伊豆半島東海岸の岩場に設置した暴露実験場において実施したものであり、コンクリート梁は最高潮位から約50cm程度の位置に設置した架台(写真-1)に、かぶり側を上面として、打ち寄せる波の進行方向に直角となるように固定した。この場所は、満潮時には波に洗われ干潮時にも前面に岩礁があるために常時海水飛沫を受ける極めて厳しい腐食環境下であり、日本コンクリート工学協会の「コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準(案)」におけるコンクリート供試体の暴露試験場の環境区分Aに該当する場所である。ここの気象等の環境条件については既往の報告[4]に詳細に記しているが、年間の平均気温が16℃程度である。海洋暴露したコンクリート梁は、暴露期間が半年、1年と3年で供試体を引き揚げ、解体調査した。また、水中養生は20±1℃の条件であり強度試験用のものについてのみ行った。

塩化物の分析は、所定の厚さで切りだした30mm角のコンクリート片を粉砕して、JCIの「硬コンクリート中に含まれる全塩分の簡易分析方法」により電位差滴定法により測定した。

細孔量・細孔径分布の測定は、コンクリートの打設面と底面の表面から2cmの範囲の試料と、表面から3~7cmまでの中央部分の試料を切り出して、約5mm角以内の大きさに粉砕した試料を用いて、水銀圧入式のポロシメーターで測定した。

電子顕微鏡観察は、上記の細孔量の測定に用いた試料と同じ方法で採取したものについて観察を行った。

表-1 供試体の平均中性化深さ(mm)

$\phi 10 \times 20$ cm	暴露開始時	暴露0.5年	暴露1.0年	暴露3.0年
CONOC1	-	12.3	14.2(14.1)	15.7(15.0)
COC124	-	17.0	16.6(17.0)	16.8(16.0)
10×10×40cm	暴露開始時	暴露0.5年	暴露1.0年	暴露3.0年
CONOC1	12.9	16.8	11.1	10.6
COC124	16.7	12.1	15.6	15.7

()内は水中養生

3. 実験結果と考察

(1) 中性化深さ

表-1は、促進炭酸化を行った供試体についての各試験材令でのコンクリート断面の中性化深さを示したものである。円柱供試体の中

性化深さは、20cmの高さの中央部分を割裂して測定したが、角柱供試体よりも大きな中性化深さを示している。角柱供試体の場合には、コンクリートの底面側の中性化深さが、打設面側よりも5~10mm程度小さな中性化深さを示していたために、全周平均とした場合には小さな値を示したものと考えられる。また、塩化物を混入したコンクリートの中性化深さは、無混入のコンクリートに比べていずれの場合でも大きな値を示している。

非炭酸化供試体の海洋暴露3年時点での中性化深さは、表面の極一部に判別できる程度であったことから、この促進炭酸化供試体の暴露期間の経過にともなう中性化の経時変化をみると、こ

の程度の差は促進炭酸化を行った養生槽内でのバラツキと考えられ、海洋暴露期間中における炭酸化の進行や回復等はなかったものと考えられる。

(2) 圧縮強度

図-2と3は、暴露（養生）期間と圧縮強度の関係を示したものである。

図-2は非炭酸化供試体の場合のものであるが、いずれの条件のコンクリートも材令の経過とともに強度は増加している。ここで注目すべきは、塩分無混入の場合でも早期に海洋環境に暴露した場合には、塩分混入コンクリートと同様に強度の増加が認められることである。この海洋暴露場所と水中養生についての積算温度と強度の関係については、既往の研究[4]でも明らかにしているが、水中養生した場合の積算温度の方が大きな値となっていることから、海洋環境から浸透した塩化物によって強度の増進が図られたものと考えられる。

図-3は促進炭酸化させたコンクリートの強度の変化を示したものであるが、非炭酸化のコンクリートの場合とは著しく異なっている。この場合には、水中あるいは海洋暴露したのも何れも同じ傾向を示し、促進炭酸化したコンクリートの暴露開始時（促進炭酸化5カ月）の圧縮強度は、非炭酸化コンクリートよりも70~80kgf/cm²程度高い圧縮強度を示すが、暴露開始から暴露1年までは直線的に強度が低下し、非炭酸化コンクリートの水中養生したコンクリートよりも低い値となる。このように促進炭酸化した場合に圧縮強度が低下することは、促進炭酸化による強度の増加は、従来から言われているような（見かけの）細孔量の減少によるものではなく、炭酸化による収縮が原因で強度の一時的な増加を示したものととも考えられる。この場合には水分が供給されるような条件では圧縮強度は減少する可能性があり、自然環境においてコンクリ

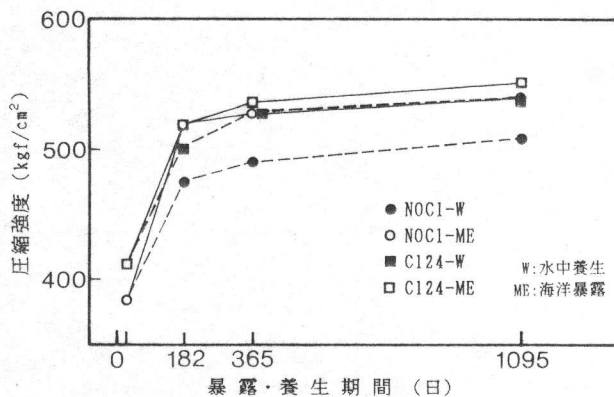


図-2 圧縮強度の変化（非炭酸化コンクリート）

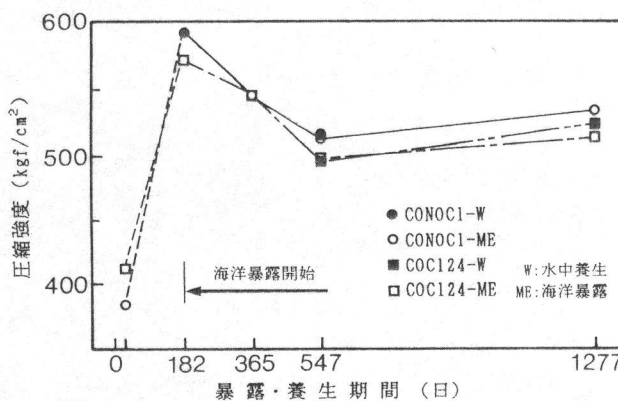


図-3 圧縮強度の変化（促進炭酸化コンクリート）

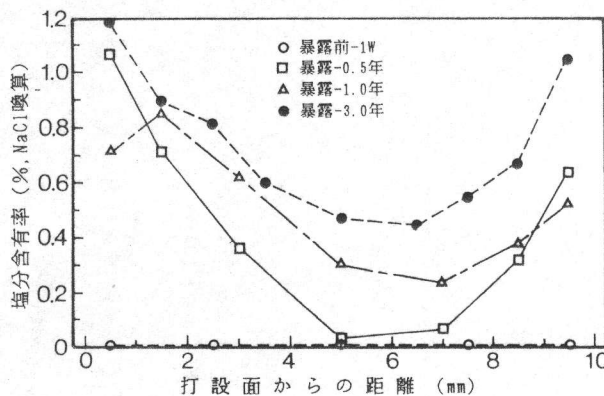


図-4 暴露期間と塩化物の浸透（NOC1）

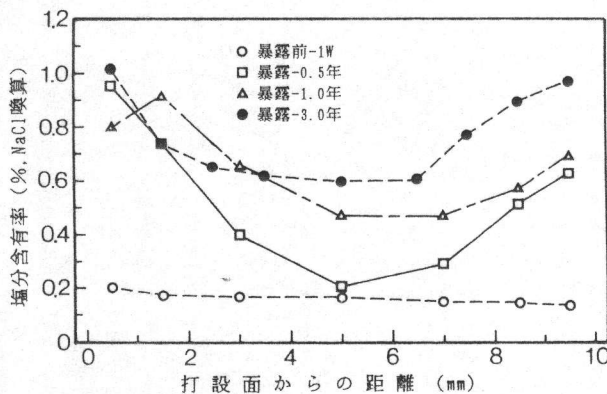


図-5 暴露期間と塩化物の浸透（C124）

ートが炭酸化した場合の圧縮強度は、環境からの水分的作用によって大きく異なるものと考えられる。

(3) 塩化物の浸透

これらコンクリートへの塩化物の分布と浸透状態を示した結果を 図-4~7 に示す。図-4~5 の促進炭酸化を行わないコンクリートは、既の報告に示すような塩分浸透や分布状態を示している。また、図-5 に示す塩化物を混入した場合のコンクリートでは、打設面側からの塩分浸透が若干異なるが、打設時に混入した含有塩分量に図-4 の塩分無混入コンクリートの場合の海洋環境下からの浸透塩分量が加算された形となっている。

一方、促進炭酸化を行った場合のコンクリートへの塩分浸透を 図-6, 7 に示す。図-7 の場合には塩化物を混入したコンクリートの促進炭酸化による塩化物の移動と分布を示したものである。コンクリートの打設時に混入した塩化物も促進炭酸化によって内部に移動しているが、外部から浸透する塩化物がコンクリートの内部に向かって移動し濃縮しているようにも見える。また、図-6 に示す塩化物が無混入で促進炭酸化を行った場合には、当初に塩化物が存在していないために、暴露前の段階では塩化物の移動や濃縮が生じていない。即ち、促進炭酸化を行った場合には、何れも海洋暴露開始後に材令の経過とともにコンクリート内部に塩化物が引き寄せられるように浸透している。この傾向は、フェノールが呈色した中性化深さ（塩分無混入コンクリート：打設面側=16mm、底面側=9mm 塩分混入コンクリート：打設面側=17mm、底面側=14mm）よりも内部の炭酸化の界面と思われる位置に濃縮するような形のピークを示し、炭酸化させた何れのコンクリートにおいても材令の経過とともに鋭角な勾配となり、特に塩化物混入コンクリートの場合には顕著である。しかし、促進炭酸化させた塩分無混入のコンクリートの場合には、暴露1年までの内部への塩化物

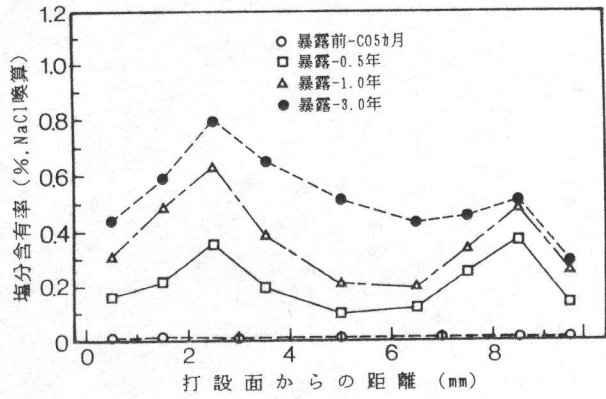


図-6 暴露期間と塩化物の浸透 (CONOC1)

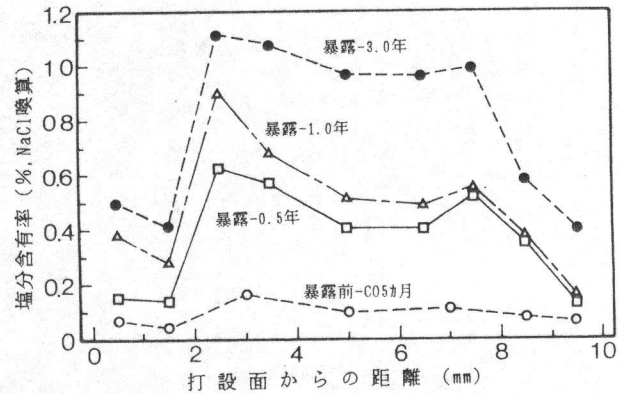


図-7 暴露期間と塩化物の浸透 (COC124)

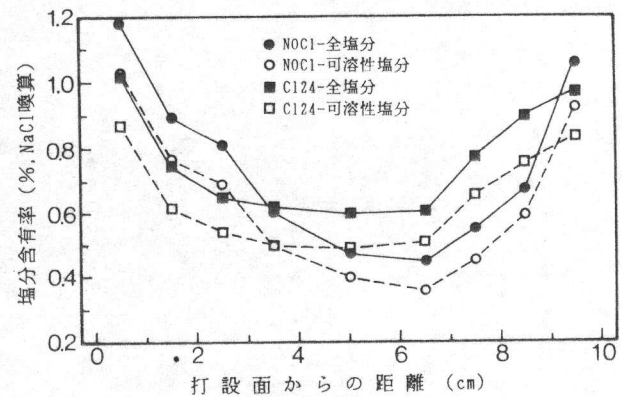


図-8 可溶性塩分と全塩分の関係 (非炭酸化供試体)

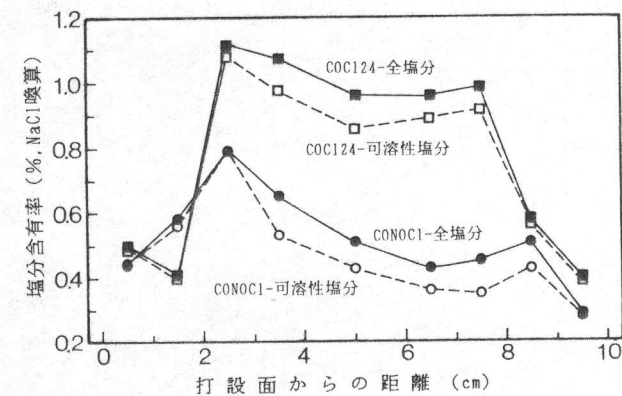


図-9 可溶性塩分と全塩分の関係 (促進炭酸化供試体)

の浸透は非炭酸化のコンクリートよりも少なかったが、暴露3年時点では打設面側から浸透したような形で中心部分の塩化物量が增大している。

一方、中性化を示した領域でも材令の経過にともなう塩化物の増加が認められることから、この部分の可溶性塩分と全塩分の関係調べたものが図-8, 9である。暴露3年の供試体について調べたものであるが、図-8に示す非炭酸化コンクリートのものの可溶性塩分と全塩分の割合は0.8~0.85 とほぼ一定の割合を示すのに対して、図-9の炭酸化させたコンクリートの場合には、表面から2 cm程度の炭酸化部分の可溶性塩分と全塩分は同じ値となっている。これは、炭酸化によるCaCO₃の生成とフリーデル氏塩の分解により、結合された塩化物の固定化能力の消失からこのようなきれいな傾向を示したものと考えられる。即ち、塩分環境下でのコンクリートの可溶性塩分と全塩分の関係調べることにより、炭酸化の程度が判定できる可能性があることを意味している

(4)炭酸化と細孔量の関係

塩化物の移動は前述のような結合形態と細孔量・細孔径分布が影響すると考えられることから、細孔量について調べたものが図-10である。

コンクリート梁の断面方向の全細孔量の変化を見ると、塩化物の混入に関わらず、非炭酸化コンクリートの場合にはコンクリートの打設にともなうブリージングが原因と考えられるような性状を示し、コンクリートの底面から打設面方向に向かって細孔量が増大している。

一方、促進炭酸化させたコンクリートの細孔量をみると、塩化物の混入に関わらず炭酸化させた底面側も打設面側も中心部分に比べ、全細孔量が20%程度減じている。この中心部分の細孔量は非炭酸化のコンクリートとほぼ同じ値を示していることから、明らかに促進炭酸化によって細孔量が減少したものと判断できる。しかし、細孔の分布を見ると、この炭酸化部分には中心の非炭酸化部分よりも粗大な径の細孔割合が増加している。特に打設面側の炭酸化部分においてはこの傾向が顕著となっている。これらの傾向は暴露1年時点とほぼ同様な傾向であった [5]。

(5)鉄筋の腐食

腐食面積率は、埋め込まれた2本の鉄筋の平均値で求めたが、塩化物を混入して促進炭酸化(COC124)させた場合には、促進炭酸化が5ヶ月の時点で既に10%以上の腐食が生じ、海洋暴露0.5年の時点では60%もの腐食面積率を示していた。また、塩化物が無混入の場合でも、促進炭酸化した(CONOC1)場合には、暴露1年時点で既に10%程度の腐食面積率が認められ、暴露3年までは直線的に腐食が増大した。一方、促進炭酸化を行わないコンクリートでも、塩化物を混入(C124)した場合には、無混入のもの(NOC1)に比して大きな腐食面積率を示している。

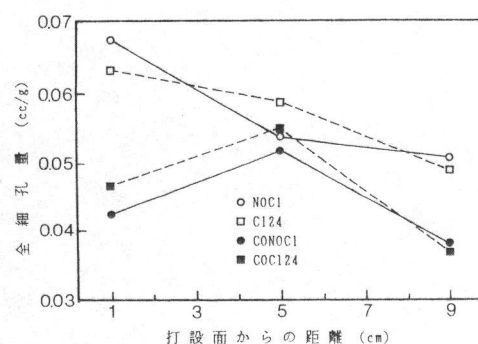


図-10 コンクリート中の細孔量 (海洋暴露: 3年)



写真-2 コンクリートの中心部分のSEM像(3,000倍)

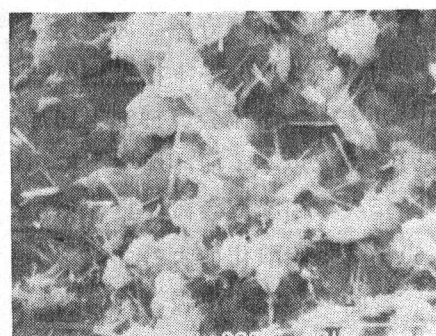


写真-3 中性化している部分のSEM像(3,000倍)

(6) SEMによる観察

各位置から採取したコンクリート片を用いて、SEM像の観察を行い炭酸化部分の組織について検討した。写真-1と2は、塩分無混入の場合のコンクリートの中性化部分と非中性化部分の電子顕微鏡写真である。中性化部分にも非中性化部分と同様な緻密な結合も認められるが、写真-2に示すような針状の生成物や「イガ」状のようなものが多く観察された。これらの生成物が見かけの細孔量の減少に寄与しているかどうかの断定は、今回行った一連の実験から判断するのは難しい。しかし、実際のコンクリート構造物の炭酸化の進行にともなって、このような現象を示すことは既に指摘 [6] されている。

4. まとめ

促進炭酸化したコンクリートにおいては、圧縮強度の増進や組織が緻密になると報告がされている。しかし、促進炭酸化による圧縮強度の増進は促進炭酸化の過程での結果であって、湿潤環境にもよるが、それ以降の強度の増加は期待できないばかりか著しい強度の低下を招くこともある。また、既往の研究 [7] においてコンクリート表面の炭酸化層が塩化物の浸透を抑制することを明らかにしているが、この現象はコンクリート表面の近傍において炭酸化が生じている場合であると考えられる。コンクリートの品質（特にセメント量）や環境によっても異なるが、炭酸化が進行した場合には、炭酸化層を通過した塩化物によって濃縮が生じ、材令の経過にともなって塩化物の浸透が加速度的に進行し、場合によっては炭酸化していないものよりはるかに多くの塩化物がコンクリートの内部に浸透する。

最後に、本研究は現千葉工業大学小林一輔教授が東大生研に在職中に取り組み、炭酸化によるコンクリートの組織構造の解明の一連の課題であり、終始ご指導を賜りました。ここに記して甚大な謝意を表します。また、分析に際しては (株)大林組技術研究所 守屋正裕氏ならびに ショーボンド建設(株) 技術研究所宇野祐一氏の御協力を賜りました。ここに記して謝意を表します。

(参考文献)

- 1) 星野・小林：コンクリートの炭酸化が海洋環境下における塩化物の浸透におよぼす影響、土木学会第45回年次学術講演会概要集、第5部、1990年9月
- 2) たとえば、高田・魚本：炭酸ガス濃度がコンクリート中の中性化速度に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 1、No. 13、p. 673～676、1991年
- 3) 岸谷・小林・檜野・宇野：塩化物を含むコンクリート中における鉄筋腐食と中性化との関係、コンクリート工学論文集、Vol. 2、1、pp. 77～83、1991年1月
- 4) 星野・魚本・守屋：海洋環境下におけるコンクリートへの塩化物の浸透と暴露環境に関する検討、コンクリート構造物の補修工法と電気防食に関するシンポジウム論文報告集、日本コンクリート工学協会、1994年10月
- 5) 星野・魚本：海洋環境下における炭酸化したコンクリートへの塩化物の浸透、土木学会第48回年次学術講演会概要集、第5部、1993年9月
- 6) 小林：炭酸化によるコンクリート構造物の早期劣化「コンクリート構造物の早期劣化と耐久性診断」、森北出版、1991年6月
- 7) 星野・小林：コンクリートの炭酸化が海洋環境下における塩化物の浸透におよぼす影響、土木学会第45回年次学術講演会概要集、第5部、1990年9月