

論文 海洋環境における中流動コンクリートの長期耐久性に関する検討

村松 道雄*1・羽瀨 貴士*2・山路 徹*3・清宮 理*4

要旨: 近年のフルサンドイッチ構造沈埋函の鋼殻内に充てんするコンクリートには、内部振動機による加振を間欠的に併用することで所要の充てん性と硬化品質を發揮できる、高炉セメント B 種を用い、水セメント比 40%程度でスランプフロー500mm 程度の中流動コンクリートが多く用いられている。本研究では、このコンクリートのオープンサンドイッチ構造などへの適用も考慮し、海洋環境における長期耐久性を確認することを目的に 10 年間の暴露試験を実施した。その結果、コンクリートの海洋環境における耐久性能は高く、長期的に緻密度の増進が継続すること、海水による劣化はごく表層に限られることなどが確認できた。

キーワード: 充てんコンクリート、合成構造、海水、長期暴露、塩化物イオン、EPMA、ビッカース硬さ

1. はじめに

フルサンドイッチ構造沈埋函の鋼殻内に充てんするコンクリートとして高流動コンクリートに代えて用いるため、筆者らは内部振動機による加振を間欠的に併用することで所要の充てん性と硬化品質を發揮できる中流動コンクリート（加振併用型充てんコンクリートとも称す）を開発し、これは多くの実構造物にて使用されてきた^{例えは 1), 2), 3)}。ここで用いられている中流動コンクリートは高炉セメント B 種を用い、水セメント比 40%程度でスランプフロー500mm 程度であり、自己充てん性は高流動コンクリートに比べて劣るが、その材料費が安価であり、加振を間欠的に併用することで高流動コンクリートと同等の高い充てん性を發揮できる。この中流動コンクリートはフルサンドイッチ構造沈埋函だけでなく、オープンサンドイッチ構造沈埋函や高密度配筋を有するような一般の港湾構造物などに広く適用可能である。中流動コンクリートまたはこのような低水セメント比のコンクリートの品質や施工性については既に多くの報告があるが、長期耐久性について検討した例は少ない⁴⁾。

そこで、中流動コンクリートの海洋環境における長期耐久性を確認することを目的に、オープンサンドイッチ構造や一般の港湾構造物などへの適用も考慮して、コンクリート供試体を海洋環境下に 10 年間暴露し、暴露開始時、暴露 1.5 年後、暴露 10 年後の各時点において力学特性・塩化物イオン浸透抵抗性・細孔径分布の確認、EPMA による元素濃度分布の測定、鋼材の腐食状況の確認などを行った。

2. 実験方法

2.1 長期暴露試験の概要

長期暴露試験は、中流動コンクリートを用いた円柱供

試体、丸鋼および不等辺山形鋼を埋設した角柱供試体（RC 供試体および合成構造供試体）を作成し、材齢 50 日まで湿布養生を行った後に、海水循環水槽（神奈川県久里浜湾の自然海水を貯留し、2 回/日の水位変動を生じさせることのできる水槽）の海中部に 10 年間暴露した。供試体は、暴露開始時（材齢 4 ヶ月、これを初期値とした）、暴露 1.5 年後、暴露 10 年後の各時点において後述する各種試験に供した。

2.2 使用材料および配合

コンクリートの使用材料を表-1 に、配合を表-2 に示す。セメントは高炉セメント B 種を用い、水セメント比 40%、目標スランプフロー500mm とした。フレッシュコンクリートの試験結果を表-3 に示す。

2.3 供試体の作成方法および養生方法

供試体は、φ150×300mm と φ100×200mm の円柱および 150×150×530mm の角柱とした。角柱供試体のうち、RC 供試体にはかぶり 30mm および 50mm の位置に φ9mm の丸鋼を各 1 本埋設し、合成構造供試体には厚さ 9mm の側面鋼板に L-90×52×9mm の不等辺山形鋼を溶接して取り付けしたものを用意し、コンクリートを打ち込んだ。角柱供試体の概要を図-1 に示す。コンクリートの打込みは図に示す方向から行い、高周波バイブレータ

表-1 使用材料

材料名	種類・仕様
セメント (C)	高炉セメント B 種 密度 3.04g/cm ³ , 比表面積 4,000cm ² /g
粗骨材 (G)	碎石 (2005); 上磯産 密度 2.70g/cm ³ , 吸水率 0.43%, 粗粒率 6.72%
細骨材 (S)	海砂; 君津産 密度 2.59g/cm ³ , 吸水率 1.75%, 粗粒率 2.57%
高性能 AE 減水剤 (SP)	ポリカルボン酸系
空気量調整剤 (AE)	変性アルキルカルボン酸化合物系 陰イオン界面活性剤

*1 東亜建設工業 (株) 技術研究開発センター新材料・リニューアル技術グループ主任研究員 (正会員)

*2 東亜建設工業 (株) 技術研究開発センター新材料・リニューアル技術グループリーダー 博(工) (正会員)

*3 (独) 港湾空港技術研究所 地盤・構造部構造研究領域材料研究チームリーダー 博(工) (正会員)

*4 早稲田大学 創造理工学部社会環境工学科 教授 工博 (正会員)

表-2 コンクリート配合

目 標 スランブフロー (cm)	空気量 (%)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					
				W	C	S	G	SP	AE
50	4.5	40	47.5	170	425	794	915	5.3	0.013

表-3 フレッシュコンクリートの試験結果

試験項目	試験結果
スランブフロー	485×505mm
空気量	4.7%
コンクリート温度	17.5℃
U型充てん試験	27.5cm

(φ25mm, 約 14,000vpm) を底面から 10cm の位置まで挿入して, 10 秒間加振して締め固めた。暴露に際しては, 暴露面の一面を除いてエポキシ樹脂等で被覆した。

なお, 暴露 10 年後には合成構造供試体から φ75mm のコア供試体を採取し, これも試験体とした。

2.4 試験項目および試験方法

試験項目および実施時期を表-4 に示す。

(1) 力学特性

圧縮強度 (JIS A 1108) と静弾性係数 (JCSE-G502) を測定した。供試体は φ150×300mm の円柱供試体と φ75mm のコア供試体を用いた。

(2) 塩化物イオン浸透抵抗性

φ150×300mm の円柱供試体の側面より 5~15, 25~35, 45~55, 65~75mm の各深さから 10×20×70mm の試験片を切り出して, 海水より浸透した全塩化物イオン量を電位差滴定法 (JCI-SC4) により測定した。また, 急速塩化物イオン浸透試験 (AASHTO T-277) を φ100×200mm の円柱供試体を用いて実施した。

(3) 細孔径分布

φ150×300mm の円柱供試体の側面より 5~15, 65~75mm の各深さから 10×20×70mm の試験片を切り出してモルタル部分を採取し, 水銀圧入ポロシメーターを用いて 0.003~350 μm (30~3.5×10⁶ Å) の範囲の細孔径分布を測定した。

(4) RC 供試体の電気化学的特性

RC 供試体を水槽から引き上げた直後に, 二重対極センサを用いた交流インピーダンス法により丸鋼の直上 5 箇所にて腐食速度およびコンクリート抵抗を測定した。

(5) 鋼材の腐食状況

暴露 10 年後に, 角柱供試体を解体し, 埋設された鋼材の腐食状況を目視により確認した。

(6) 中性化深さ

φ150×300mm の円柱供試体の割裂面にて中性化深さを等間隔に 66 点測定し, 平均値を求めた (JIS A 1152)。

(7) コンクリート表面付近の各種元素濃度分布

φ150×300mm の円柱供試体の表面から幅 40mm, 深さ 80mm の試験片を切り出して, EPMA を用いて Cl,

表-4 試験項目および試験方法

試験項目	実施時期		
	初期値	1.5年後	10年後
圧縮強度試験・静弾性係数測定	○	○	○
急速塩化物イオン浸透試験	○	○	○
塩化物イオン浸透量測定	○	○	○
細孔径分布測定	○	○	○
腐食速度・コンクリート抵抗測定	○	○	○
鋼材の腐食状況確認	-	○	○
中性化試験	-	-	○
EPMAによる各種元素分析	-	-	○
ビッカース硬さ試験	-	-	○

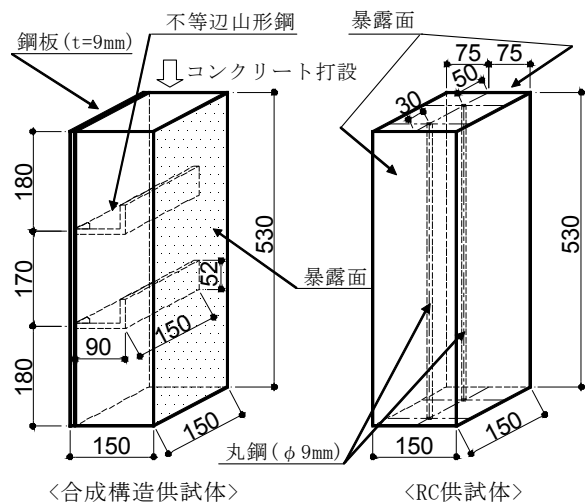


図-1 角柱供試体の概要

Mg (MgO), S (SO₃) および Ca (CaO) の各元素の質量濃度分布を測定した (JSCE-G574)。濃度分布は, 骨材部分の数値は除外して, 測定幅の平均値として求めた。

(8) コンクリート表面付近のビッカース硬さ

φ150×300mm の円柱供試体の表面から幅 60mm, 深さ 80mm の試験片を切り出して, ビッカース硬さ試験機を用いてコンクリート表面付近のビッカース硬さを測定した⁵⁾。測定深度は表面から 0.4, 0.6, 0.9, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 9.0mm の 8 深度とし, 測定点数は 1 深度あたり 20 点とした。

3. 実験結果および考察

3.1 力学特性

圧縮強度と静弾性係数について, 初期値から暴露 10 年後までの経時変化を図-2 に示す。海水に直接暴露された φ150mm の円柱供試体の圧縮強度は, 初期値から暴露 1.5 年後までは増進したが, 暴露 10 年後には初期値と

同程度まで低下した。これに対して、供試体表面が直接海水に暴露されていないφ75mmのコア供試体の圧縮強度は、暴露10年後にもさらに増進する傾向を示した。なお、供試体寸法の影響に関して、φ75mmの圧縮強度はφ150mmの場合よりも5%程度大きく測定された可能性があるが⁹⁾、この影響を考慮しても暴露10年後でのコンクリート内部の強度増進傾向は認められる。

海水に暴露されたコンクリートの長期的な強度低下についての報告は多く^{7),8),9)}、これは水酸化カルシウムの溶出や硫酸イオンの侵入によるエトリング生成に起因していると考えられているが^{7),9)}、今回のような比較的低水セメント比のコンクリートにおいても同様の現象が生じたものと考えられる。ただし、このような現象はコンクリートの表層に生じているのみであり、コンクリートの内部においては緻密度が増加していることが、コア供試体の圧縮強度の増加により確認された。

なお、静弾性係数の値も圧縮強度と同様の傾向を示し、φ150mmの円柱供試体の静弾性係数は暴露10年後には初期値と同程度まで低下した。

3.2 塩化物イオン浸透抵抗性

暴露1.5年後と10年後におけるコンクリート中の全塩化物イオンの濃度分布を図-3に示す。この図には、この濃度分布をFickの拡散方程式の解で近似して表面塩化物イオン濃度(C_0)と見かけの拡散係数(D)を求めた結果を合わせて示した。ここで、これらの値は経時的に一定と仮定して算定した。

見かけの拡散係数は暴露1.5年後で $0.348\text{cm}^2/\text{年}$ 、暴露10年後で $0.135\text{cm}^2/\text{年}$ となり、既往の多くの知見^(例えば⁸⁾)と同様に、セメントの水和の進行に起因した空隙構造の変化に伴って経時的に見かけの拡散係数が小さくなる傾向を示したと考えられる。なお、2007年版コンクリート標準示方書〔設計編〕に示される塩化物イオン拡散係数の予測値は、高炉セメント使用、 $W/C=40\%$ の条件において $0.30\text{cm}^2/\text{年}$ となり、暴露10年後の値は暴露1.5年と比較して1/2以下の値に低減していた(なお、後述するEPMAの結果からは暴露10年後で $0.177\text{cm}^2/\text{年}$ と推定され、 $0.135\text{cm}^2/\text{年}$ とほぼ同等の値であった)。

急速塩化物イオン浸透試験の結果を図-4に示す。暴露期間が長くなるにしたがって積算電気量は小さくなる傾向を示した。このことは、暴露10年後においても水和反応が進行し、組織の緻密度の向上が継続していることを示唆している。塩化物イオン透過性に関するAASHTOの判定基準では、初期値から暴露10年後にかけてLowからVery Lowに向上し、塩化物イオンの浸透に対して高い抵抗性を有することが確認された。

3.3 細孔径分布

平均細孔直径と細孔容積の累計値の関係を図-5に示

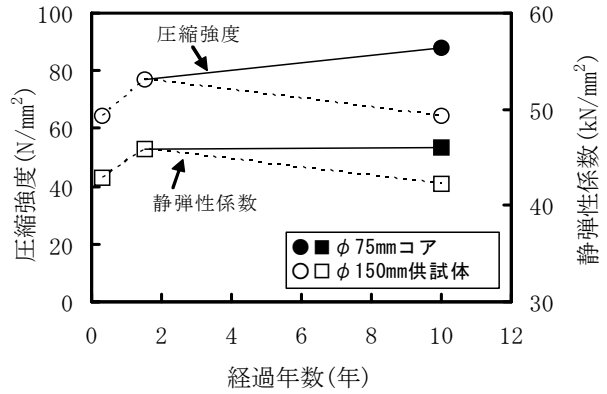


図-2 力学特性試験結果

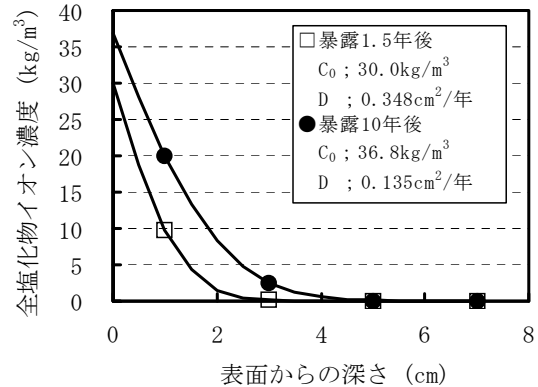


図-3 塩化物イオン浸透試験結果

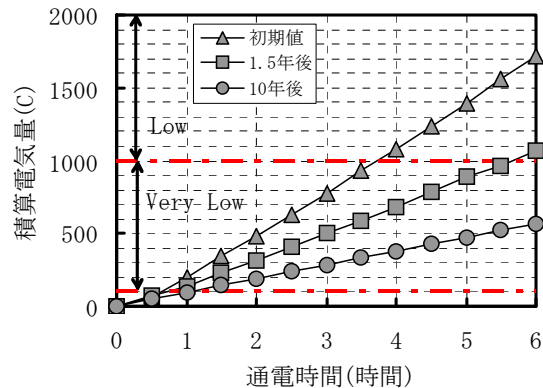


図-4 急速塩化物イオン浸透試験結果

す。初期値と比較すると、暴露1.5年後および10年後の全細孔容積は60~70%まで大きく減少した。とくに暴露10年後には、測定した $0.003\sim 350\mu\text{m}$ の範囲全体においてその細孔直径に対応する細孔容積が減少しており、とくに直径 $0.003\sim 0.3\mu\text{m}$ の細孔の容積が大きく減少していた。なお、表面からの深さの違い(5~15mmと65~75mm)に関しては、暴露10年後には表面からの深さの大きい位置の全細孔容積の方が少なくなっていた。

細孔容積と塩化物イオンの見かけの拡散係数の関係を図-6に示す。ここで、見かけの拡散係数の初期値は、拡散係数の経時変化が暴露期間のべき関数で表わされるとして⁸⁾、暴露1.5年後と10年後の測定値より推定した。この図には、全細孔容積(測定範囲 $0.003\sim 350\mu\text{m}$)と

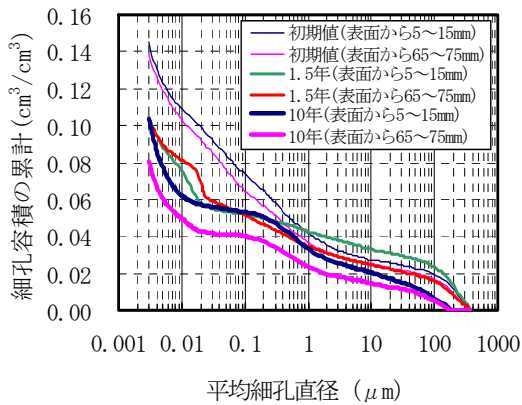


図-5 細孔径分布の測定結果

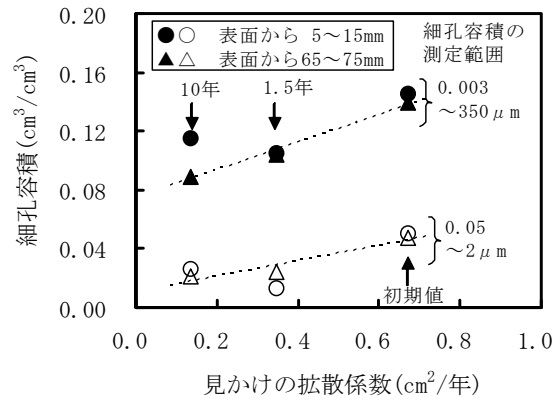


図-6 見かけの拡散係数と細孔容積の関係

の関係と、物質透過性に与える影響の大きいとされる範囲¹⁰⁾ (0.05~2 μm) の細孔容積との関係を合わせて示した。これによると、ばらつきは大きいものの、全細孔容積および 0.05~2 μm の細孔容積のいずれも時間の経過とともに少なくなり、それによって見かけの拡散係数も小さくなることが確認された。

3.4 RC 供試体の電気化学的特性

丸鋼の腐食速度は、暴露 1.5 年後および暴露 10 年後において、0.06~0.08 μA/cm² (かぶり 3cm) および 0.04~0.07 μA/cm² (かぶり 5cm) の範囲であった。この値はいずれも 0.1 μA/cm² 以下と小さく、丸鋼は暴露 10 年後においても不動状態にあったと考えられる。

コンクリート抵抗の平均値と急速塩化物イオン浸透試験で得られた積算電気量 (6 時間経過時) との関係を図-7 に示す。材齢に伴うコンクリート抵抗の増加とともに積算電気量が減少していることが確認された。コンクリート内に配置した丸鋼のかぶり 3cm と 5cm の違いによる差は小さく、積算電気量とコンクリート抵抗には高い相関関係があると考えられる。

3.5 鋼材の腐食状況

暴露 10 年後における RC 供試体の丸鋼および合成構造供試体の鋼材の腐食状況を写真-1 に示す。これらには、被覆した端部境界の軽微な腐食を除いて、いずれも腐食は確認されなかった。RC 供試体における丸鋼のかぶり 3cm の位置では暴露 10 年後において約 2.5kg/m³ の塩化物イオン濃度であったが、海水中にて酸素不足であったことなどにより腐食が生じなかったものと考えられる。

3.6 中性化深さ

暴露 10 年後におけるコンクリートの中性化深さの平均値は 0.4mm と小さかった。海中中部での暴露のため、常に湿潤状態にあったことによると考えられる。

3.7 コンクリート表面付近の各種元素濃度分布

暴露 10 年後において EPMA により確認した各種元素 (Cl, Mg, S, Ca) のコンクリート表面からの濃度分布を図-8 に示す。同様の検討を行った既往の研究による

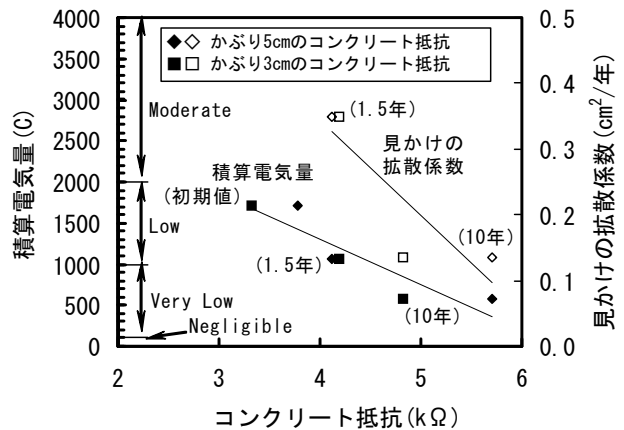


図-7 コンクリート抵抗と積算電気量の関係

合成構造供試体の鋼材



RC供試体の丸鋼(かぶり3cm)



写真-1 鋼材の腐食状況

と、これらの濃度分布は、1)表面付近で Ca 濃度が減少する、2)外部から Cl, S, Mg が侵入し、その侵入速度は Cl>S>Mg の順である、3)S 濃度が高い箇所では Cl 濃度が減少する、4)Mg 濃度が高い箇所では S 濃度が減少する、という傾向を示すことが報告されている¹¹⁾。

今回の結果もこれらの傾向にほぼ一致していた。つまり、1)Ca は表面から約 3mm までの範囲で減少し、2)外部から Cl, S, Mg が侵入しており、その侵入深さは Cl>S>Mg の順で大きく、3)S 濃度が高い表面から約 5mm までの範囲では Cl 濃度が減少しており、4)Mg 濃度が高い表面から約 2mm までの範囲では S 濃度が減少していた。また、Ca 濃度と Mg 濃度の関係からは、Ca のコンクリート表面からの溶脱とともに、Ca(OH)₂ から溶出し

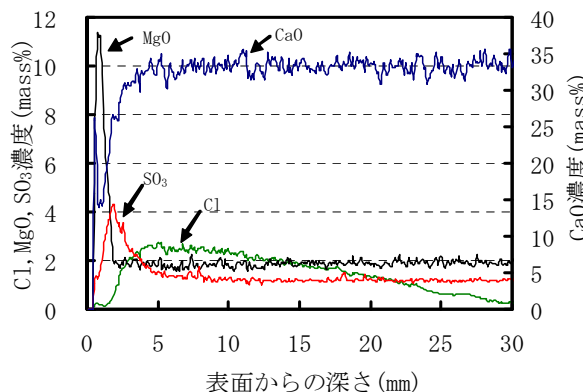


図-8 EPMAによる元素濃度分析結果

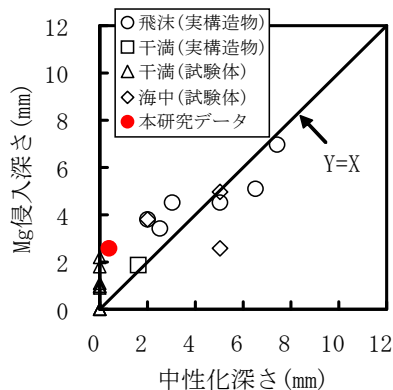


図-9 中性化深さと Mg 侵入深さの関係

た OH⁻ と反応して Mg(OH)₂ が生成し沈殿したことも推測される^{11),12),13)}。Ca 濃度が減少した範囲では細孔構造の緻密度の低下を生じ、暴露 10 年後における圧縮強度の低下に影響した可能性も考えられる。さらには、S 濃度が増加した範囲では主にフリーデル氏塩が S (SO₄²⁻) によって分解され、エトリンガイトが生成されることによって Cl 濃度が減少したと考えられ^{11),12)}、エトリンガイトの膨張破壊が圧縮強度の低下に影響した可能性も考えられる。ただし、これらの現象もコンクリート表面から 2~3mm の範囲で生じているのみであり、コンクリート内部までの影響はなかった。

中性化深さと Mg 侵入深さ (Mg 濃度の増加深さ) の関係および Cl 濃度低下位置 (Cl 濃度のピーク深さ) と S 侵入深さ (S 濃度の増加深さ) の関係を、既往の研究¹¹⁾ で報告された関係と合わせて図-9, 10 に示す。既往の研究成果は水セメント比が 45~60% 程度のコンクリートの結果であるが、水セメント比 40% のコンクリートである今回の結果もほぼ同様の傾向を示し、前述の Mg, S, Cl の相互反応を裏付ける結果であると考えられる。

3.8 コンクリート表面付近のピッカース硬さ

暴露 10 年後におけるコンクリート表面からのピッカース硬さの分布を図-11 に示す。この図には、各深度における測定値の平均値を●で示している。ここで、ピッカース硬さはコンクリート表面からの劣化因子 (Mg や S など) の作用によって内部の健全な値から表面に向かって徐々に低下すると考えられるため^{6),11)}、その低下傾向を既往の研究¹¹⁾ に倣って式(1)を用いて予測した。

$$H(x,t) = H_0 \cdot \operatorname{erf}\left(x/2\sqrt{D_H t}\right) \quad (1)$$

ここで、 $H(x,t)$: 時間 t (年)、表面からの距離 x (mm) におけるピッカース硬さ、 H_0 : コンクリート内部のピッカース硬さ、 D_H : 劣化の進行を表す係数(mm²/年)、 $\operatorname{erf}(s)$: 誤差関数である。

この結果に対して、ピッカース硬さが表面に向かって低下し始める深さ (ピッカース試験による劣化深さ) を求めたところ、図に示すように 1.7mm となった。この結

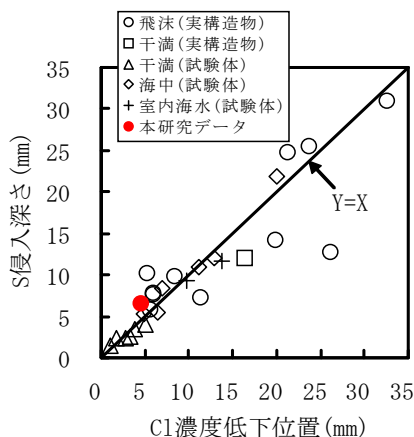


図-10 Cl 濃度低下位置と S 侵入深さの関係

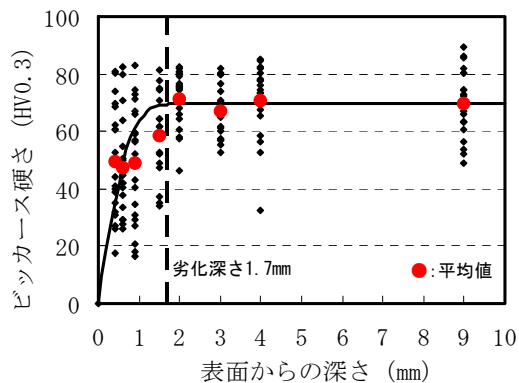


図-11 ピッカース硬さ試験結果

果からも、コンクリートの海水による劣化はごく表層部に限られていたことが確認された。

前述と同様に、Mg 侵入深さ (Mg 濃度の増加深さ) とピッカース試験による劣化深さの関係を、既往の研究¹¹⁾ で報告された関係と合わせて図-12 に示す。今回の測定結果も既往の研究成果とほぼ同様の傾向を示しており、水セメント比 40% のコンクリートにおいても、Mg 侵入深さが海水作用による劣化深さの指標になり得ると考えられた。なお、Mg の侵入により Mg(OH)₂ が生成され、さらに C-S-H と反応して脆弱な M-S-H が生成することから^{例えば 14)}、主として M-S-H としての Mg 侵入深さが表層部の劣化深さに関係していると考えている¹¹⁾。

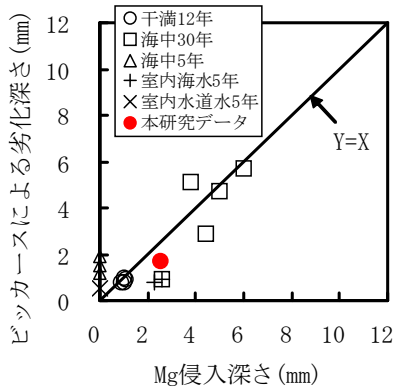


図-12 Mg 侵入深さとピカース劣化深さの関係

4. まとめ

高炉セメント B 種を用いた水セメント比 40%, スランプフロー500mm の中流動コンクリートの海洋環境における長期耐久性を 10 年間の長期暴露試験により検討した結果, 得られた知見を以下に示す。

- (1) 暴露開始から 10 年後に至るまで, 塩化物イオン浸透抵抗性の向上 (見かけの拡散係数の低下, 急速塩化物イオン浸透試験による積算電気量の低下), コンクリート抵抗の増加, 細孔容積の減少が確認され, コンクリートの緻密度が長期的に増進していることが確認された。
- (2) 暴露 10 年後においても, 海水作用によるコンクリートの劣化は表面から数 mm の範囲に限られていた。このとき, コンクリート表面に海水の作用した円柱供試体では長期的に強度が低下したが, 海水が直接作用しないコンクリートの内部 (コア供試体) では圧縮強度の増加が確認された。

なお, 本研究は, 国土交通省国土技術政策総合研究所, (独)港湾空港技術研究所, 早稲田大学, (財)沿岸開発技術研究センター, 五洋建設(株), 佐伯建設工業(株) (現あおみ建設(株)), 東亜建設工業(株), 東洋建設(株), 若築建設(株)で実施した共同研究 (1999~2005 年) において開始し, 10 年後の調査は早稲田大学, 五洋建設(株), 東亜建設工業(株), 東洋建設(株)で進める共同研究 (2010~2011 年) の一環として, (独)港湾空港技術研究所の協力を得て取りまとめたものである。本研究の実施にご協力をいただいた関係各位に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 大和竹史, 東 俊夫, 渡辺和重, 白石 悟: 合成構造用充てんコンクリートの開発, コンクリート工学, Vol.41, No.7, pp.15-22, 2003.7
- 2) 末岡英二, 羽瀧貴士, 壺岐直之, 清宮 理: 合成構

造沈埋函に用いる加振併用型充てんコンクリートの性能に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.1611-1616, 2004.6

- 3) 北澤 真, 作井孝光, 大西隆雄, 羽瀧貴士: 加振併用型充てんコンクリートを用いた合成構造沈埋函本体コンクリートの施工, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1145-1150, 2006.7
- 4) 佐藤文則, 紙田 晋, 牛島 栄: 自己充てん型高強度高耐久コンクリートの長期海洋曝露試験結果, 土木学会第 64 回年次学術講演会講演概要集, V-233, pp.463-464, 2009.9
- 5) 大脇英司, 宇治公隆, 坂井悦郎, 大門正機: コンクリート構造物の耐久性評価へのピカース硬さ測定法の応用, セメント・コンクリート, No.638, pp.36-41, 2000.4
- 6) 日本コンクリート工学協会編: コンクリート便覧 [第 2 版], 技報堂出版, p.230, 1996.1
- 7) 福手 勤, 濱田秀則, 山本邦夫: 海洋環境に 20 年間暴露されたコンクリートの耐久性に関する研究, 土木学会論文集, Vol.442/V-16, pp.43-52, 1992.2
- 8) 竹田宣典, 十河茂幸, 追田恵三, 出光 隆: 種々の海洋環境条件におけるコンクリートの塩分浸透と鉄筋腐食に関する実験的研究, 土木学会論文集, Vol.599/V-40, pp.91-104, 1998.8
- 9) 渡邊晋也, 追田恵三, 丸 章夫, 上野信平, 吉居智司: 熱帯域の海中に暴露した各種コンクリートの耐久性, 東海大学海洋研究所研究報告, 第 28 号, pp.55-64, 2007.
- 10) 羽原俊祐: 硬化コンクリートの組織および空隙構造と物性の関係に関する研究, 慶応大学学位論文, 1992.
- 11) 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.
- 12) 取違 剛, 渡邊賢三, 横関康祐, 大即信明: 長期間暴露されたコンクリートの化学的侵食に関するマルチイオン解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.813-818, 2007.
- 13) 細川佳史, 山田一夫, Bjorn Johannesson, Lars-Olof Nilson: 熱力学的相平衡を考慮した Multi-species 物質移動モデルの構築, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.957-962, 2007.
- 14) 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