

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

福手, 勤
運輸省港湾技術研究所構造部材料研究室

濱田, 秀則
運輸省港湾技術研究所構造部材料研究室

山本, 邦夫
運輸省第三港湾建設局境港工事事務所

<https://hdl.handle.net/2324/4495876>

出版情報：土木学会論文集. 442 (V-16), pp.43-52, 1992-02-20. Japan Society of Civil Engineers
バージョン：
権利関係：



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

福手 勤*・濱田秀則**・山本邦夫***

海水の作用を長時間受けるコンクリートにおいて、セメントや練りませ水の種類の違いがコンクリートの強度特性、化学組成、鉄筋の腐食特性などに及ぼす影響について調べることを目的として、各種のコンクリート供試体を製作し、わが国の一般的な海洋環境と考えられる久里浜湾において20年間の暴露試験を実施した。本研究は、暴露試験の結果に、物理的、化学的、電気化学的な考察を加えてとりまとめたものである。

Keywords : concrete, durability, marine environment, corrosion of rebars, mixing water

1. ま え が き

半永久的な耐久性を持つと信じられてきたコンクリート構造物が、意外と早く劣化したという例がしばしば報告され、大きな社会問題となってきた。コンクリートの早期劣化のおもな原因として、洗浄が不十分な海砂の使用、塩分を多く含む混和剤の使用、アルカリ骨材反応、管理が不十分な施工などが挙げられており、これらに対処するため土木学会、日本建築学会、JIS などでは、厳しい規格をもうけている。

また港湾構造物や海洋構造物など、外部環境から塩分が供給されるような環境におかれたコンクリート構造物においては、コンクリート中の鉄筋の腐食に対して、一般的な陸上構造物以上の配慮が必要となる^{1),2)}。さらに、海水中に含まれる硫酸塩によるコンクリート自身の劣化も考慮の対象としなければならない。そしてこれら腐食や劣化現象は時間とともに徐々に進行するため、その現象の解明や対策法の有効性を確認するためには、長時間にわたる継続的な調査が必要不可欠となる。

海洋環境下におけるコンクリートの耐久性に関する長期的かつ系統的な試験の例には、1936年に開始されたノルウェイのトロンハイム湾におけるノルウェイ工科大学によるもの³⁾、米国メイン州トリート島における陸軍工兵隊によるもの⁴⁾などが有名である。またわが国では北海道小樽港の防波堤の建設に合わせて、1896年に故廣井勇博士が大量のモルタル供試体の作成を開始し、室内で海水中、淡水中、空气中に保存し、これまで90余年にわたって強度変化を調べてきているものがある^{5),6)}。

これらはいずれも数十年から百年のオーダーの長期間にわたり地道に維持管理されてきたもので、今日のコンクリートの耐久性の研究分野において大変貴重な知見を提供している。

一方、従来の長期的な暴露試験においては、コンクリートの耐久性に及ぼす内在、外来塩化物イオンの影響や、鉄筋の電気化学的特性などに関しては、手法が十分確立していなかったこともあって、未検討の部分も多い。

このような背景から、運輸省港湾技術研究所では1970年にわが国の平均的な気象条件と思われる久里浜湾（神奈川県）において、各種のコンクリート供試体の暴露試験を開始し、これまでセメントや練りませ水の種類の長期的なコンクリートの強度特性、化学組成、鉄筋の腐食特性などに及ぼす影響に関する調査を継続して行ってきた。残存する供試体の暴露試験は引き続き継続する予定であるが、本研究は試験開始後20年間の結果に、物理的、化学的、電気化学的な考察を加えてとりまとめたものである。なお材令5年までの試験結果の一部は文献7)に報告されている。

2. 供試体の暴露環境条件

暴露環境としては、コンクリートの劣化に対して海中部よりも厳しい条件となる干満帯を選んだ。実際の暴露は、管理が容易で、自然の潮汐作用をシミュレートすることのできる当研究所内の海水循環水槽を用いた。この循環水槽は、1日2回、ポンプで海水を給排水し、1.5 mの潮位差で自然の潮汐作用をシミュレートするものである。水槽内の海水は、東京湾に隣接する久里浜湾から汲み上げているもので、海水の平均温度は夏期で約24℃、冬期で約8℃である。

供試体はL. W. L ± 0 ~ + 1.3 mの範囲に設置した。また本水槽内では、供試体は海水の飛沫を受けることはない。

* 正会員 工博 運輸省港湾技術研究所 構造部 材料研究室長

(〒239 横須賀市長瀬3-1-1)

** 正会員 工修 運輸省港湾技術研究所 構造部 材料研究室 研究官

*** 正会員 運輸省第三港湾建設局境港工事事務所

Table 1 Chemical component of cement

| cement | igloss (%) | insol. (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | SiO ₂ (%) | CaO (%) | MgO (%) | SO ₃ (%) | Na ₂ O (%) | K ₂ O (%) | S (%) | f _c ao (%) |
|--------|------------|------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|---------|---------|---------------------|-----------------------|----------------------|-------|-----------------------|
| N 0 | 0.8 | 0.3 | 5.5 | 3.1 | 21.7 | 64.7 | 1.3 | 2.0 | 0.30 | 0.57 | — | 0.9 |
| N 2 | 1.7 | 0.3 | 5.2 | 2.9 | 20.7 | 63.3 | 1.2 | 3.9 | 0.27 | 0.56 | — | 0.9 |
| H 0 | 1.1 | 0.5 | 5.2 | 2.7 | 20.6 | 65.3 | 1.2 | 2.5 | 0.37 | 0.54 | — | 0.9 |
| M 0 | 0.8 | 0.2 | 4.5 | 3.8 | 23.5 | 63.4 | 1.2 | 1.7 | 0.28 | 0.48 | — | 0.5 |
| B 0 | 0.4 | 0.7 | 9.7 | 2.1 | 25.7 | 54.1 | 3.2 | 2.4 | 0.46 | 0.51 | 0.4 | 0.3 |
| B 2 | 1.3 | 0.6 | 9.3 | 2.0 | 24.4 | 53.2 | 3.0 | 4.3 | 0.44 | 0.48 | 0.4 | 0.4 |

Table 2 Physical properties of cement (N 0, N 2, H 0, M 0, B 0, B 2)

| Type of cement | Specific gravity | Specific surface area (cm²/g) | Setting time | | | Flow (mm) | Compressive strength (kgf/cm²) | | |
|----------------|------------------|-------------------------------|--------------|---------------|-------------|-----------|--------------------------------|-----|------|
| | | | W/C (%) | Initial (h-m) | Final (h-m) | | 3d. | 7d. | 28d. |
| | | | | | | | | | |
| N O | 3.14 | 3180 | 27.5 | 2-28 | 3-28 | 250 | 131 | 226 | 422 |
| N 2 | 3.12 | 3570 | 27.8 | 2-50 | 3-50 | 249 | 159 | 231 | 380 |
| H O | 3.13 | 4290 | 29.0 | 2-23 | 3-26 | 259 | 226 | 338 | 447 |
| M O | 3.19 | 3260 | 25.5 | 3-02 | 4-27 | 255 | 90 | 146 | 317 |
| B O | 3.04 | 3850 | 28.8 | 3-34 | 5-10 | 255 | 97 | 152 | 346 |
| B 2 | 3.00 | 4100 | 29.0 | 3-54 | 5-52 | 253 | 95 | 152 | 325 |

Table 3 Physical properties of cement (AL)

| Chemical component (%) | | | Specific gravity | Specific surface area (cm ² /g) | Flexural strength (1day) (kgf/cm ²) | Compressive strength (3days) (kgf/cm ²) |
|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|--|---|---|
| Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | | | | |
| 60.6 | 2.5 | 32.5 | 2.98 | 4230 | 67.2 | 468 |

Table 4 Chemical component of sew water used for concrete mixing

| Specific gravity (20°C) | p H (20°C) | Chemical component (mg/l) | | | | | | |
|-------------------------|------------|---------------------------|-----|-----|------|-------|-----------------|-----------------|
| | | Na | K | Ca | Mg | Cl | SO ₄ | CO ₃ |
| 1.024 | 8.03 | 10125 | 387 | 376 | 1180 | 17136 | 2412 | 65 |

3. 供試体の製作

(1) 使用材料

セメントは、普通ポルトランドセメント（記号 N 0, N 2), 早強ポルトランドセメント（H 0), 中庸熱ポルトランドセメント（M 0), 高炉セメント B 種（B 0, B 2), およびアルミナセメント（AL）の 7 種類を用いた。N 0, H 0, M 0, B 0 は、セメントの種類別にそれぞれ市販の 3 銘柄を等量で混合したものである。また N 2, B 2 は、それぞれ N 0, B 0 にりん酸副生石膏を三酸化硫黄（SO₃）重量で 2 % 増量したものである⁸⁾。AL は市販品を用いた。Table 1~3 にこれらのセメントの化学成分および物理試験結果を示す。N 2, B 2 の SO₃ 量は、JIS R 5210, 5211 の品質規格を上回ったものとなっている。

本研究では、海水練りコンクリートの耐久性の評価も目的の一つとしているため、コンクリートの練りませ水として、水道水（記号 W）および海水（記号 S）を用いた。海水の化学成分を Table 4 に示す。以下、本研究ではコンクリートの種類を、セメントと練りませ水の組み合わせによって、例えば（AL, W）のように略記する。

粗骨材には神奈川県相模川産の川砂利（最大寸法 25 mm）を用い、細骨材として同産の川砂を用いた。

すべてのコンクリートには混和剤として減水剤を用

い、また（AL, W）には、AE 剤も使用した。

鉄筋は、JIS G 3112 に定められている φ 9 mm の丸鋼を用い、黒皮を除去して光沢状態としたものを用いた。

(2) 供試体の製作

Table 5 に示す配合のコンクリートを用いて、圧縮強度試験用、鉄筋腐食試験用、自然電位測定用の円柱供試体（φ 15×30 cm）を製作した。

鉄筋腐食試験用および自然電位測定用供試体には、Fig.1 に示すように、かぶりが 2, 4, 7 cm の深さに鉄筋を 3 本埋め込んだ。自然電位測定用供試体の鉄筋には電位測定用のリード線をハンダ付けた。

コンクリートの練りませには容量 200 リットルの強制練りミキサーを用い、練りませおよび打込みは 20°C の恒温室内で行った。型わくへのコンクリートの打込みは 2 層に分け、各層をバイブレーターにより締め固めた。

(3) 供試体の養生

製作したコンクリート供試体は恒温室内に静置して翌日脱型し、標準養生水槽（水温 21°C）に移して 6 日間養生（H 0 の場合には 3 日間）を行った後、海水循環水槽に移設し暴露試験を開始した。ただし、（AL, S）は材令 4 日で脱型し、そのまま海水循環水槽に移設した。また（AL, W）は、材令 1 日で脱型して海水循環水槽に移設した。

Table 5 Specified mix proportion of concrete

| C e m e n t | W a t e r | G r a v e l | S l u m p | A i r | W / C | S / a | Unit quantity (kg/m ³) | | | | | |
|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------------|-----|-----|------|-----------|------------|
| | | | | | | | W | C | S | G | WE (l) | AE (cc) |
| N0 | W | 25 | 6.6 | 34 | 52.7 | 37.0 | 153 | 290 | 740 | 1261 | 2.9 | - |
| | S | 25 | 5.6 | 32 | 53.4 | 36.0 | 155 | 290 | 718 | 1277 | 2.9 | - |
| N2 | W | 25 | 6.4 | 40 | 54.5 | 37.0 | 158 | 290 | 734 | 1251 | 2.9 | - |
| | S | 25 | 5.1 | 34 | 55.2 | 36.0 | 160 | 290 | 719 | 1270 | 2.9 | - |
| H0 | W | 25 | 3.7 | 39 | 53.1 | 37.0 | 154 | 290 | 738 | 1258 | 2.9 | - |
| | S | 25 | 5.7 | 31 | 55.2 | 36.0 | 160 | 290 | 711 | 1263 | 2.9 | - |
| M0 | W | 25 | 6.5 | 48 | 52.4 | 37.0 | 152 | 290 | 742 | 1264 | 2.9 | - |
| | S | 25 | 4.6 | 40 | 53.1 | 36.0 | 154 | 290 | 720 | 1280 | 2.9 | - |
| B0 | W | 25 | 3.5 | 30 | 52.4 | 37.0 | 152 | 290 | 738 | 1258 | 2.9 | - |
| | S | 25 | 4.0 | 38 | 53.1 | 36.0 | 154 | 290 | 716 | 1274 | 2.9 | - |
| B2 | W | 25 | 4.2 | 38 | 54.8 | 37.0 | 159 | 290 | 729 | 1242 | 2.9 | - |
| | S | 25 | 4.7 | 41 | 55.5 | 36.0 | 161 | 290 | 708 | 1258 | 2.9 | - |
| AL | W | 25 | 6.3 | 31 | 52.1 | 37.0 | 151 | 290 | 737 | 1256 | 2.9 | 20 |
| | S | 25 | 5.1 | 35 | 52.8 | 36.0 | 153 | 290 | 716 | 1272 | 2.9 | - |

* Slump and Air content are measured values.

4. 試験方法

本研究で実施した試験のうち、主な試験項目の試験方法を以下に示す。

a) コンクリートの圧縮強度

試験は、初期材令、1年、5年、10年、および20年において、JIS A 1108に準拠して実施した。ここでいう初期材令は、原則的には28日であるが、例外として以下のものがある。すなわち、(AL, W)では材令1日、(AL, S)では材令4日、またH0を使用したものは材令7日とした。

b) 粉末X線回折

材令20年において、コンクリート中の結晶鉱物を確認するため、各配合で粉末X線回折を行った。

試料は、コンクリート供試体の高さ方向の中央位置で、表面からの距離1cmおよび7.5cmの2箇所からモルタル分を採取し、微粉砕したものをを用いた。X線回折には、回転対陰極形装置を使用した。

c) コンクリートの中性化深さ

測定は、材令1年、5年、10年、および20年において、各配合ごとにフェノールフタレイン法で行った。

d) コンクリート中铁筋の発錆面積率

鉄筋の発錆面積率の測定は、材令5年、10年、および20年において、かぶり厚さに3~5本の鉄筋について実施した。

コンクリート供試体から取り出した鉄筋について、肉眼で確認できる錆をトレースして、プランメーターに

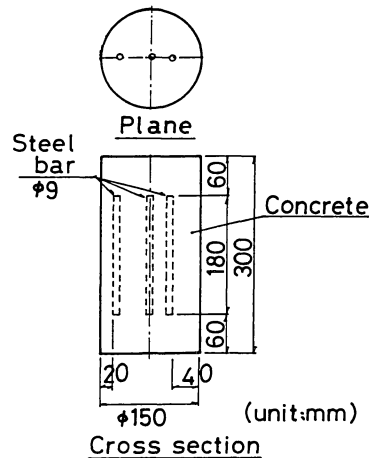


Fig.1 Dimension of specimen

よって発錆面積を測定した。測定結果から鉄筋の表面積に対する発錆面積率を求めた。

e) コンクリート中の鉄筋の自然電位

鉄筋の自然電位の測定は、暴露試験開始から材令20年まで毎年1, 4, 7, 10月において同一の供試体を用いて定期的に行った。なお測定は、供試体が完全に海水中に浸漬した状態で行った。

基準電極には、海水塩化銀電極を用いた。

f) コンクリート中の鉄筋のアノード分極

鉄筋のアノード分極は、材令10年、15年、および20年において、各配合、各かぶりごとに行った。

供試体上面のコンクリートを割裂して除去し、露出させた鉄筋にリード線をつなぎ、エポキシ樹脂で被覆した状態で、供試体を海水中に浸漬させて測定した。基準電極には飽和甘こう電極、対極にはステンレス鋼を用いた。

アノード分極分極曲線の形状から、鉄筋の不動態の状態をグレイド0（不動態が皆無）からグレイド5（良好な不動態）に分類した⁹⁾。

g) コンクリート中の塩分量

コンクリート中の塩分量の測定は、材令10年、15年、および20年において行った。供試体の各鉄筋（深さ2, 4, 7cm）近傍のコンクリートを5~10g程度採取し、粗骨材を取り除いて105μふるいを全通する程度に微粉砕したモルタル分を試料として、試料中の水溶性塩化物イオン量を測定した。抽出は20℃の蒸留水中で24時間抽出する方法⁹⁾で行い、定量は、クロム酸銀一吸光度法¹⁰⁾によった。

h) コンクリートの酸素の拡散係数

コンクリートの酸素の拡散係数の測定は、(社)日本コンクリート工学協会の「酸素の拡散係数試験方法(案)」¹¹⁾に基づいて、材令20年において各配合ごとに行った。試験体には、コンクリート供試体の上下の端部から3~

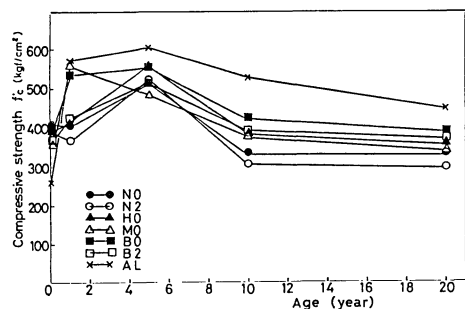


Fig.2 Strength of concrete mixed with sea water

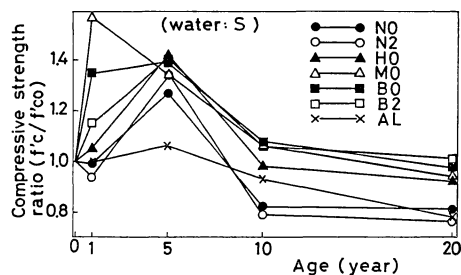
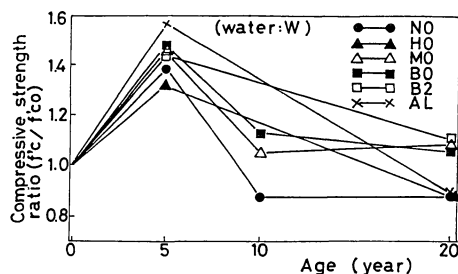
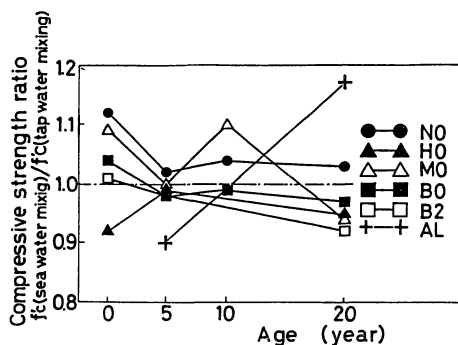

Fig.3 Compressive strength ratio f_c'/f_{c0} (mixed with sea water)

Fig.4 Compressive strength ratio f_c'/f_{c0} (mixed with tap water)


Fig.5 Compressive strength ratio (mixed with sea water v.s. tap water)

5 cm の間の厚さ 2 cm の部分を切り出したものを用い、試験体の飽水率が 0, 60 および 80 % の時の拡散係数を測定した。

5. 試験結果および考察

(1) コンクリートの強度特性

a) コンクリートの表面性状

材令 5 年, 10 年, および 20 年において, コンクリート供試体の表面性状の観察を行った。5 年, 10 年では表面にしみやはだ荒れが認められる程度であったが, 20 年では用いたセメントによっては表面にひびわれや剝離の認められる供試体があった。すなわち, 普通, 早強, 中庸熟といったポルトランドセメント系を使用したほとんどの供試体の表面には多くの微小のひびわれや剝離が認められたが, 高炉セメント, アルミナセメントを使用したものにはそれほどひびわれや剝離は認められなかった。ひびわれや剝離の発生の理由は, 主に膨張性生成物であるエトリンガイトの生成によるものと考えられるが, 詳細は c) 強度低下の原因で述べる。

また, 練りませ水の違いによるひびわれや剝離の発生の違いは認められなかった。

b) コンクリートの圧縮強度

Fig.2 は, 海水練りコンクリートの圧縮強度 f_c' の経時変化を示し, Fig.3 は, 各時点での強度をそれぞれの配合の初期強度 f_{c0} で除して無次元化した強度比 (以下,

初期強度比という) の変化を示したものである。また, Fig.4 は水道水練りのコンクリートの初期強度比の変化を示している。材令と強度との関係は, ほとんどの供試体で材令 5 年程度までは強度は増進するものの, 材令 5 年以降は徐々に低下する傾向にあり, 材令 20 年においては初期強度を下回るという結果であった。海水中に暴露されたコンクリートの強度のこのような傾向は, これまでしばしば報告されてきている^{3), 12), 13)}。

材令 20 年における初期強度比は, ポルトランドセメント系では 0.76~0.94, 高炉セメント系では 0.98~1.01, アルミナセメントでは 0.79 であった。初期強度比の値が比較的大きかったセメントは高炉セメント系であり, 他のセメントに比べて強度低下が小さいといえる。

Fig.5 は, 練りませ水として海水を使用したものと水道水を使用したものの圧縮強度比 (以下, 海水淡水強度比という) の経時変化を示したものである。海水を使用すると水道水の場合に比べて若干早強性があるため, 初期材令においてはほとんどの供試体でこの値が 1.0 を上回っていた。しかしながら, その後強度比は 1.0 に近づき, 材令 20 年には 0.92~1.03 となった。このように, ポルトランドセメント系, および高炉セメント系においては, 海水淡水強度比が, 長期材令においてはほぼ 1.0 となったことから, 練りませ水としての海水の使用がコンクリートの長期材令の圧縮強度に及ぼす影響はほとん

| Cement | Water | Ettringite | Friedel's salt | CaCO ₃ | Ca(OH) ₂ |
|--------|-------|------------|----------------|-------------------|---------------------|
| | (cm) | | | | |
| N0 | W | 1 | + | + | |
| | | 3 | + | ++ | |
| | | 5 | + | ++ | |
| | | 7.5 | + | ++ | |
| | S | 1 | + | ++ | |
| N2 | W | 1 | + | ++ | + |
| | | 3 | + | ++ | |
| | | 5 | + | ++ | |
| | | 7.5 | + | ++ | |
| | S | 1 | + | ++ | |
| H0 | W | 1 | + | ++ | + |
| | | 3 | + | ++ | ++ |
| | | 5 | + | ++ | |
| | | 7.5 | + | ++ | |
| | S | 1 | + | ++ | |
| M0 | W | 1 | + | ++ | + |
| | | 3 | + | ++ | |
| | | 5 | + | ++ | |
| | | 7.5 | + | ++ | |
| | S | 1 | + | ++ | |
| B0 | W | 1 | + | ++ | + |
| | | 3 | + | ++ | |
| | | 5 | + | ++ | |
| | | 7.5 | + | ++ | |
| | S | 1 | + | ++ | |
| B2 | W | 1 | + | ++ | + |
| | | 3 | + | ++ | |
| | | 5 | + | ++ | |
| | | 7.5 | + | ++ | |
| | S | 1 | + | ++ | |

+ : CPS (Counts per Second) is less than 500
 ++ : CPS (Counts per Second) is ranged from 500 to 2000

Fig.6 X-ray analysis (N0, N2, H0, M0, B0, B2)

どないと考えられる。このことは Gjorv³⁾ によっても報告されている。

アルミナセメントは、ポルトランドセメント系、高炉セメント系と比較して特異な傾向を示している。(AL, S) の強度の発現が遅れたが、これは塩化アルミネートの形成が原因と推察され、これは以前から知られている現象である^{14), 15)}。また、海水淡水強度比が材令 20 年で 1.0 を大きく上回った理由は d) で考察する。

セメントへの石膏の増量は、コンクリート強度に大きな影響を及ぼさないようである。

c) ポルトランドセメント系および高炉セメントを使用したコンクリートの強度低下の原因

ポルトランドセメント系および高炉セメント系においては、海水の作用を受けることによる強度低下は、比較的初期の材令では、コンクリート中に侵入した塩化物イオンがコンクリート中の水酸化カルシウムと反応し、コンクリートを多孔化させることに起因するといわれている¹⁶⁾。これに対し、後期の材令では、コンクリート中の C₃A と海水中の硫酸イオンとが反応してエトリングait を生成し、コンクリートの表層から膨張破壊を生じさせることにより強度を低下させるといわれている。

材令 20 年において、ポルトランドセメント系および高炉セメント系を使用したコンクリートの粉末 X 線回折の結果を Fig.6 に示す。Fig.6 から以下のことがいえる。

① エトリングait は、すべての試料でその存在が確認され、セメントの種類、練りませ水による違いはほとんどみられなかった。

② フリーデル氏塩は、ほとんどの試料で存在が確認

| Mixing Water | Sampling depth (cm) | CAH ₁₀ | C ₃ AH ₆ | 2AH ₃ |
|--------------|---------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| W | 1.0 | ++ | | + |
| | 7.5 | + | ++ | ++ |
| S | 1.0 | ++ | | |
| | 7.5 | ++ | + | ++ |

+ : CPS (Counts per Second) is less than 500
 ++ : CPS (Counts per Second) is ranged from 500 to 2000

Fig.7 X-ray analysis (AL)

されたが、高炉セメント系を使用して水道水で練りませたコンクリートの中心部では検出されなかった。これはこの配合のコンクリートでは、他の配合に比べて塩化物イオンの浸透速度が遅いことを示唆している¹⁷⁾ のといえる。

③ 水酸化カルシウムは、いずれの配合も供試体表面では検出されず、なかでもポルトランドセメント系で水道水練りのコンクリートでは、供試体中心部においても検出されなかった。一方高炉セメント系を用いたものや、海水練りのコンクリートでは、供試体の中心部付近で水酸化カルシウムが残存していることがわかる。

これらのことは、コンクリート表面からの水酸化カルシウムの溶出は、高炉セメント系を用いたり海水練りとするので、幾分低減することができるものの、20 年間の海洋環境下では、避けられないことを示している。

④ 水酸化カルシウムと二酸化炭素とが反応して生成される炭酸カルシウムは、すべての試料で存在が認められた。

以上の結果より、海洋環境下におけるポルトランドセメント系および高炉セメント系を使用したコンクリートの強度低下はエトリングait の生成による膨張に起因しているものと考えられる。またその X 線回折試験の結果からは、強度試験の結果と同じく、海水練りコンクリートが水道水練りのものよりも耐久性が劣る兆候は見られない。

d) アルミナセメントを使用したコンクリートの強度特性

アルミナセメントでは、主成分である CA が水と反応し、CAH₁₀ のような準安定な中間化合物を経て、最終的には安定な C₃AH₆ と 2AH₃ に転移する。この転移に際して、水和硬化体の組織の多孔化が起こるとともに、結晶水の放出による空隙の増加が起こり、強度の低下を招くといわれている。

Fig.7 は、アルミナセメントを使用した試料において X 線回折で確認された生成鉱物を c) の場合と同様に示したもので、コンクリート中には C₃AH₆ と 2AH₃ の存在が認められた。このことから、アルミナセメントを使用したコンクリートの強度の低下は、水和反応物である CAH₁₀ が C₃AH₆ と 2AH₃ へ転移したことに起因することが確認された。

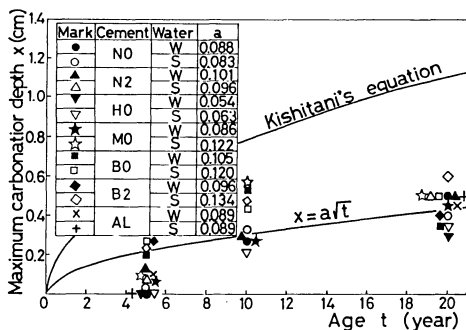


Fig.8 Depth of carbonation

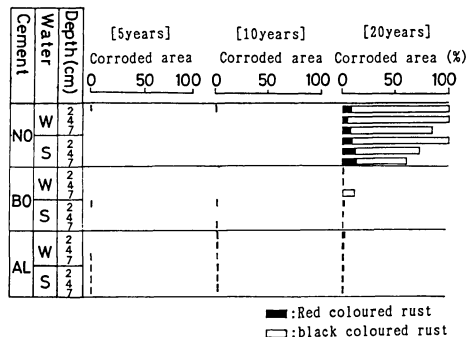


Fig.9 Corroded area of steel bars

一方、コンクリートの表層部と中心部とを比較すると、 CAH_{10} の残存量は水道水練りコンクリートの中心部で少なかった。これに対し、 C_3AH_6 は、表層部では全く認められず、水道水練りの中心部に多くの存在が認められた。 $2AH_3$ も同様に表層部で少なかったのに対して中心部では多かった。つまり、相対的に海水の影響が大きい供試体表面部、また海水練りコンクリートの方に CAH_{10} が多く残存し、 C_3AH_6 や $2AH_3$ への転移量が少ない傾向があることがうかがえる。

このようなことから、練りませ水としての海水はアルミナセメントの硬化や凝結の遅延を招くものの、長期的には転移を少なくして長期強度の低下を抑えることに寄与し、結果的にFig.5のような傾向を示すことになったものと思われる。

(2) コンクリートの中性化速度

Fig.8は、コンクリート供試体の横断面および縦断面における最大中性化深さの平均値 x と材令 t との関係、また $x=a\sqrt{t}$ 近似式の係数 a の値を示したものである。セメントの種類の違いによる中性化深さの差は若干みられるものの、練りませ水の影響はほとんど認められなかった。陸上大気中での中性化速度のセメントの種類間の比は、普通ポルトランドセメントの場合を1とすると、早強ポルトランドセメントで0.79、高炉セメントB種で1.41である¹⁸⁾といわれている。本研究においても陸上大気中の場合と同様の傾向が認められた。

また、Fig.8中には、陸上大気中での中性化速度式として一般的に用いられている岸谷式¹⁹⁾による計算曲線(中性化比率 R は1.0とし、水セメント比は52.7%とした)も示している。本試験で得られた感潮部における中性化速度は、陸上大気中の場合と比較すると極めて小さく、近似式によれば陸上大気中の約40%に相当する。ちなみに、近似式により材令50年での最大中性化深さを求めると、約0.7 cmである。

(3) コンクリート中の鉄筋の腐食状況

a) 発錆面積率

鉄筋の発錆面積率をFig.9に示す。各値は、同条件の

鉄筋3～5本の測定値を平均したものである。発錆面積率の測定の際には、錆の色の違いにより黒錆と赤錆とに分けて測定した。黒錆は Fe_3O_4 の成分の多い錆と考えられ、赤錆は $FeOOH$ の成分の多い錆と考えられるが、錆の色の違いと腐食の深さとの相関性は認められなかった。また、材令20年においては、断面欠損のない黒い皮膜がみられた。目視観察ではこれが錆かどうかの判定ができなかったが、図中の材令20年での黒錆の面積率にはその面積も含まれている。

図に示されるように、セメントの種類にかかわらず材令5年および10年での発錆面積率は非常に小さかった。材令20年での発錆面積率は、高炉セメント系およびアルミナセメントでは小さかったのに反し、ポルトランド系のセメントでは大きかった。これには上記の断面減少のない黒い皮膜の面積が含まれていることに起因する。

材令20年のポルトランドセメント系の赤錆においてわずかに海水練りの方が多いという結果を示している他は、練りませ水の影響はほとんど認められなかった。このことから、少なくとも干満帯では海水練りコンクリートの方が水道水練りに比較して鉄筋腐食に及ぼす影響が大きいということはないようである。

一方、セメントの種類の違いによる影響は大きく、特に材令20年においては、その影響は明瞭で、ポルトランドセメント系を使用したコンクリート中の鉄筋の腐食面積率は、赤錆、黒錆とも大きいことが認められる。これに対し高炉セメントは、鉄筋を腐食から守る効果がすぐれていることが確認され、またアルカリ性が弱く、鉄筋腐食に対する危惧が大きいといわれる²⁰⁾アルミナセメントにおいてもほとんど錆は認められなかった。またセメントへの石膏の増量は、鉄筋腐食に大きな影響を及ぼさないようである。

かぶり厚さの違いの影響をみると、材令20年において、ポルトランドセメント系を使用したものにはわずかにその影響がみられる。しかしながら、セメントの種類の違いによる影響に比べると小さい。

以上の結果を整理すると、コンクリート中の鉄筋の発

Table 6 Grade of passivity

| Cement | Water | Depth (cm) | Grade of Passivity | |
|--------|-------|---------------|--------------------|----------|
| | | | 15 years | 20 years |
| N 0 | W | 2 | 2 | 2 |
| | | 4 | 2 | 2 |
| | | 7 | 2 | 2 |
| | S | 2 | 1 | 2 |
| | | 4 | 2 | 2 |
| M 0 | W | 2 | 2 | 2 |
| | | 4 | 2 | 2 |
| | | 7 | 2 | 2 |
| | S | 2 | 2 | 2 |
| | | 4 | 2 | 2 |
| B 0 | W | 2 | 4 | 4 |
| | | 4 | 4 | 5 |
| | | 7 | 4 | 5 |
| | S | 2 | 4 | 4 |
| | | 4 | 4 | 5 |
| A L | W | 2 | | 5 |
| | | 4 | | 5 |
| | | 7 | | 5 |
| | S | 2 | | 5 |
| | | 4 | | 5 |

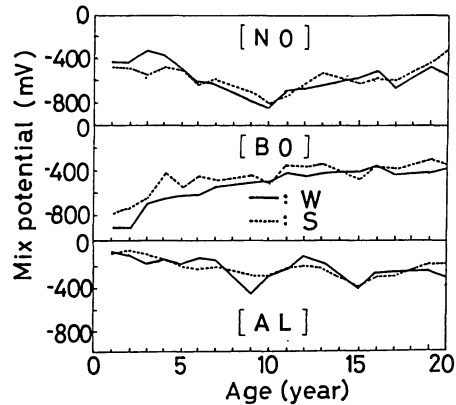


Fig.10 Change of mix potential

錆面積率を測定した結果、材令 20 年程度になるとポルトランドセメント系を使用したコンクリート中の鉄筋にはかぶり厚さ 7 cm のものにおいても発錆があること、高炉セメント系やアルミナセメントは、ポルトランドセメント系に比較して、鉄筋の腐食に対する抵抗性が大きいこと、セメントの種類の違いが発錆面積率に及ぼす影響は大きいこと、練りませ水としての海水の使用が発錆面積率に及ぼす影響は小さいこと、7 cm 以下のかぶり厚さの違いが発錆面積率に及ぼす影響はセメントの種類の違いによる影響に比較して小さいことが確認された。

b) 不動態のグレイドの判定

アノード分極曲線から判定した鉄筋の不動態のグレイドの結果を Table 6 に示す。この表より、発錆面積率の傾向と同様に、練りませ水またはかぶりの影響よりもセメントの種類の影響が大きいことが認められる。すなわち、高炉セメント系およびアルミナセメントを用いたコンクリート中の鉄筋の不動態のグレイドの方が、ポルトランドセメント系のものより明らかに良い値を示し、高炉セメント系およびアルミナセメントを使用したコンクリート中の発錆面積率が小さいこととよく対応している。

c) 自然電位の経年変化

自然電位の経年変化の代表的なものを Fig.10 に示す。各年の値は、測定時期 1, 4, 7, 10 月における 3 本の供試体の測定値を平均したものである。

短期材令においては、海水練りと水道水練りの値に若干差がみられるものの、長期材令になるとほぼ同等の値となることが認められる。

自然電位の経年変化は、N 0, B 0, A L によって傾向が異なっていた。N 0 を使用した供試体中の鉄筋の自然電極電位は、材令 10 年までは電位が卑に移行し、その後貴に移行する傾向を示した。B 0 を使用したものは、材令 20 年まで電位が徐々に貴に移行する傾向を示した。また、A L を使用したものは、材令 20 年まで電位が卑

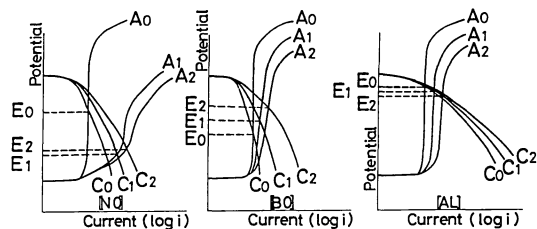
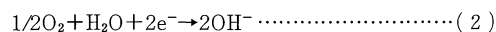
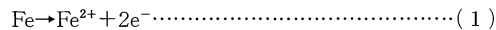


Fig.11 Assumed polarization curves of steel bars

に移行する傾向を示した。

セメントの種類によって自然電位の経年変化の傾向が異なるのは、主に鉄筋位置の酸素量の違いによるものと考えられる。鉄筋の腐食反応は、式 (1), (2) で表されるアノード反応とカソード反応とが等量で進行することによる。



自然電位は電気化学的に、アノード分極曲線とカソード分極曲線の交点の電位と解釈される。カソード反応は式 (2) に示すように酸素に律則する反応であることから、カソード分極曲線は、鉄筋位置の酸素量によって変化し、アノード分極曲線が一定の場合には、自然電位も変化する。

Fig.11 は、N 0, B 0, A L を使用したもののアノードおよびカソード分極曲線を仮想的に表したものである。アノード分極曲線は、初期材令においては、鉄筋が良好な不動態を有することから、図中の A₀ のように表されるが、材令 10 年、20 年と進むにつれて塩分の影響によって A₁, A₂ のように変化すると考えられる。また、b) で鉄筋の不動態のグレイドが異なっていることを示したように、セメントの種類によってアノード分極曲線は異なっている。一方、カソード分極曲線は、初期材令においては C₀ であるが、材令の経過と共に酸素量が多くな

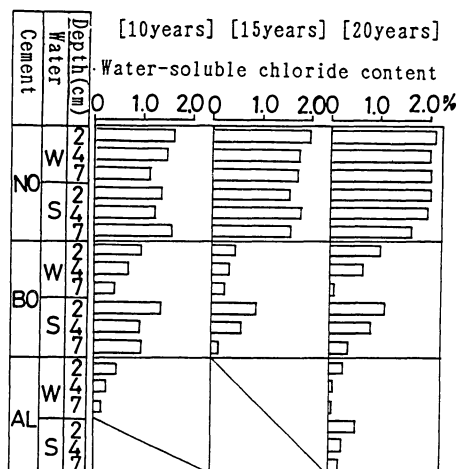


Fig.12 Water soluble chloride content in concrete

り、 C_1, C_2 のように変化すると考えられる。そして、セメントの種類によって鉄筋位置の酸素量が異なり、ALの酸素拡散が最も大きく、次いでN0、B0となると仮定すれば、カソード分極曲線もセメントの種類によって図に示すように違うものとなる。したがって、材令の経過と共に変化する自然電極電位 E_0, E_1, E_2 もセメントの種類によって異なってくるものと考えられる。なお酸素拡散の実験結果は(4)c)に示す。

(4) コンクリート中の塩化物イオンおよび酸素

a) コンクリート中の塩化物イオン含有量

Fig.12は可溶性塩化物イオン量をモルタルに対する重量百分率で示したものである。

今回の配合条件では、海水で練り混ぜたものは、フレッシュコンクリートの状態でモルタル重量の0.22～0.24% (コンクリート m^3 あたり 2.59～2.76 kg で、これまでフレッシュコンクリートの許容値といわれてきた $0.6 kg/m^3$ の4倍以上の値である)の塩化物イオンが含まれていたことになる。これに対して、Fig.12で、普通ポルトランドセメントを使用したものについてみると、材令10年で平均1.4%、15年で平均1.75%、20年で平均2.0%の塩化物イオン量が測定された。これはフレッシュコンクリートの状態に比較して、それぞれ6.1倍、7.6倍、8.7倍の値となっている。また、N0においては、材令10から20年にかけての塩化物イオン量の増加が小さいことから、モルタル中の塩化物イオンは材令10年あたりで飽和状態に近くなっていたものと考えられる。

一方、B0およびALにおける塩化物イオン量は、N0に比較して極めて小さい傾向にあった。特に材令20年になるとその傾向は顕著に現れ、平均的にN0の30%程度となっていた。一般に、B0は組織が緻密であること等から塩化物イオンの侵入に対する抵抗が大きいとい

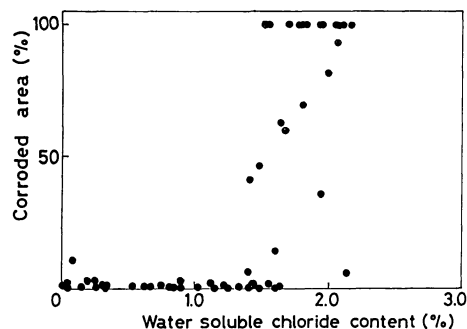


Fig.13 Relationship between chloride content in concrete and corroded area of steel bars

われているが¹⁷⁾、本研究においてもそれが確認された。

練り混ぜ水として海水を使用したことがモルタル中の塩化物イオン量に及ぼす影響をみると、N0においてはその影響は認められなかったが、B0、ALにおいては海水中から侵入してくる塩分量が少なかったため、その影響が若干認められた。しかしながら、その影響はセメントの種類の違いによる影響に比べて小さいものであった。

かぶりの違いが塩化物イオン量に及ぼす影響をみると、練り混ぜ水の場合と同様に、N0ではその影響は認められなかった。これに対し、B0、ALにおいてはかぶりの影響が顕著に認められ、かぶりを十分確保することによって、鉄筋位置までの塩分の到達時間を十分長くすることができる。

これらの結果から、コンクリートが長期間にわたって海水の作用を受ける場合、ポルトランドセメント系のものでは高炉セメント系やアルミナセメントに比較して外来塩分の侵入に対する抵抗性が小さく、多量の塩分が侵入すること、またモルタル中の塩化物イオン量への練り混ぜ水としての海水の影響は非常に小さいことなどがわかった。

b) 塩化物イオン量と発錆面積率との関係

Fig.13は、材令10年、20年における測定結果より、鉄筋周辺の可溶性塩化物イオン量と発錆面積率との関係を示したものである。腐食反応は、塩化物イオン量のほかに酸素供給量、水分量等の因子が複雑に関わって進行するものであることから、塩化物イオン量と発錆面積率との関係は一義的には定まらないが、Fig.13では、可溶性塩化物イオン量がモルタル重量の1.5%以上となると、発錆面積率が增大する明瞭な傾向が認められた。

c) 酸素の拡散係数

カソード反応を測する酸素の拡散係数の代表的な測定結果をFig.14に示す。それぞれの値は供試体の上部および下部より切り出した2つの試験体の平均値である。

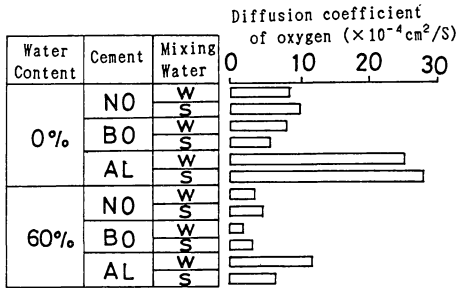


Fig.14 Diffusion coefficient of oxygen of concrete

図に示すように、練りませ水の違いが酸素の拡散係数に及ぼす影響は認められなかったものの、セメントの種類が拡散係数に及ぼす影響は認められた。飽水率0%の場合のセメントの種類別の平均拡散係数は、ポルトランド系セメントでは $9.35 \sim 10.57 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{S}$ であったのに対して、高炉セメントのものでは $6.99 \sim 9.06 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{S}$ と若干小さく、アルミナセメントのものでは $26.80 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{S}$ と大きかった。これはアルミナセメントの水和硬化体の多孔化に起因するものと考えられる。また、飽水率60%の場合においても、拡散係数の値そのものは小さくなるが、セメントの種類の違いによる影響に関しては同様の傾向が認められた。このことは、(3)c)で行ったカソード分極曲線に関する考察を裏付けるものとなっている。

アルミナセメントにおいては、塩化物イオンの侵入量は少なかったに関わらず、酸素の拡散係数は大きかった。このことは、イオンの見掛けの拡散係数は半径 20 \AA 以下の細孔量との相関性が強い²¹⁾のに対し、酸素の拡散は半径 1μ 以上の細孔に支配される²²⁾といわれるように、両者で透過しやすい細孔半径が異なることによるものであると思われる。

6. 結 論

海洋環境下(干満帯)での20年間の暴露試験の結果得られた成果を列記すると以下の通りである。

(1) 普通、早強、中庸熟といったポルトランド系セメントを使用したコンクリートの表面には、材令20年で微小なひびわれおよび剥離が多数認められた。一方、高炉セメントB種およびアルミナセメントを使用したコンクリートにはひびわれおよび剥離は認められたものの少数であった。

(2) コンクリートの圧縮強度は、材令5年程度までは増加するが、その後徐々に減少し、材令20年においてはほとんどのもので初期強化を下回る傾向がみられた。練りませ水の違いによる長期材令における圧縮強度の差は認められなかった。

(3) 鉄筋の発錆面積率、不動態のグレイドの判定よ

り、材令20年程度になるとポルトランド系のセメントを使用したコンクリート中の鉄筋の腐食が進むことがわかった。セメントの種類の違いが腐食に及ぼす影響は大きく、高炉セメント系やアルミナセメントを使用したものはポルトランドセメント系を用いたものに比較して腐食が少ないことが確認された。練りませ水の違いは鉄筋の腐食にはほとんど影響を及ぼさないことがわかった。

(4) 高炉セメント系、アルミナセメントを用いたものはポルトランドセメント系を用いたものに比較して、塩分の侵入を防止する効果が極めて大きいことがわかった。練りませ水の違いが材令20年のコンクリート中の塩化物イオン量に及ぼす影響は、高炉セメントB種およびアルミナセメントを使用したコンクリートには若干認められたものの、ポルトランドセメントを使用したコンクリートにはまったく認められなかった。

(5) 練りませ水の違いがコンクリート中の酸素の拡散係数に及ぼす影響は認められなかった。一方、セメントの種類の影響は若干認められ、拡散係数が最も小さいものは高炉セメント系であり、大きいものはアルミナセメントであった。

(6) 今回の試験の範囲においては、普通ポルトランドセメント、高炉セメントB種にりん酸副生石膏を SO_3 重量で2%増量しても、コンクリートの耐久性などに及ぼす影響は認められなかった。

(7) 現在ではアルミナセメントが構造部材に用いられることは希であるが、今回の20年試験の結果から、高炉セメントやアルミナセメントを用いたコンクリートの耐海水性および鉄筋を保護する性能は極めてすぐれていることが確認された。また、コンクリートの練りませ水は、コンクリート標準示方書の規定を満足するものを使用すべきであるものの、今回の長期暴露試験より、海水中や干満帯のコンクリートのように内塩分よりも外来塩分の方が大きく卓越する場合で、しかも現場の制約などで淡水よりも海水の使用の方が著しく経済的である場合には、次善の策として海水を使用することの可能性がうかがえた。

謝 辞：本研究は20年の長期にわたり測定された結果に基づいているのとともに、(社)セメント協会との共同研究の一部である。これまでに実験を担当され、供試体の管理を行ってこられた関係各位および酸素の拡散係数の評価に関して有益な示唆をいただいた前田建設工業(株)出頭圭三博士に厚く御礼申し上げる次第である。

参 考 文 献

- 1) 日本港湾協会：港湾の施設の技術上の基準・同解説、一改訂版一、1989年6月。
- 2) (社)日本コンクリート工学協会：海洋コンクリート構造物の防食指針(案)一改訂版一、1990年3月。
- 3) Gjorv, O.E.: Long-time durability of concrete in seawater, ACI Journal, Vol.68, pp.60~67, 1971.1.

- 4) Mather, K. : Concrete weathering at Treat Island, Maine, ACI SP-65, pp.101~111, 1980.
- 5) Hiroi, I. : On long-time tests of portland cement, hydraulic lime, and volcanic ashes, J. of the College of Engineering, Tokyo Imperial University, pp.155~172, 1920.6.
- 6) 中村信之・木村克俊：小樽港の百年コンクリート，セメント・コンクリート，No. 527, pp. 8~17, 1991.1.
- 7) 大即信明・森 好生・関 博：海洋環境におけるコンクリート中の塩素に関する一考察，土木学会論文報告集，第 332 号，pp. 107~118, 1983.4.
- 8) (社)セメント協会：[コンクリートの耐海水性に関する研究]の実施にあたって—SO₂量を異にした各種セメントを対象として—，セメント・コンクリート，No. 273, pp. 26~27, 1969.11.
- 9) 大即信明：コンクリート中鉄筋の腐食に及ぼす塩素の影響に関する研究，港湾技術研究所報告，第 24 巻，第 3 号，1985 年 9 月。
- 10) 日本コンクリート工学協会：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基準（案），pp. 23~58, 1987 年 4 月。
- 11) 日本コンクリート工学協会：耐久性診断研究委員会報告書，pp. 29~36, 1989 年 6 月。
- 12) 森茂二郎・河村繁雄・国広悦司：各種セメントを用いたコンクリートの材令 20 年試験結果について，小野田研究報告，第 26 巻，第 2 冊，第 92 号，pp. 106~116, 1974.
- 13) 大山久雄：各種セメントを用いたコンクリートの耐海水性，MMCC 研究報告，No. 2, pp. 21~36, 1989.
- 14) Neville, A.M. : Property of concrete, 3 rd Edition, Pitman Publishing Limited, pp.90, 1977.
- 15) 青木義典・関 博・小野寺幸夫：アルミナセメントを使用したプレパックドコンクリートの諸特性について，港湾技術研究所報告，第 9 巻，第 3 号，1970 年。
- 16) 尾野幹也ほか：セメント硬化体に与える海水の化学的侵食のメカニズム，セメント技術年報，32, pp. 100~103, 1978 年。
- 17) 土木学会：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの設計施工指針（案），コンクリートライブラリー第 63 号，pp. 92~96, 1988 年。
- 18) 和泉意登志ほか：コンクリート構造物の耐久性シリーズ，中性化，技報堂出版，pp. 21~22, 1986 年 4 月。
- 19) 岸谷孝一：鉄筋コンクリートの耐久性，鹿島建設技術研究所出版部，1963.
- 20) 杉本六郎：アルミナセメントの特性と使い方，コンクリートジャーナル，Vol. 6, No. 12, pp. 9~15, 1968. 12.
- 21) 後藤誠史ほか：セメント硬化体の細孔径分布とイオンの拡散，セメント技術年報，36, pp. 49~52, 1982 年。
- 22) 小林一輔・出頭圭三：各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究，コンクリート工学，Vol. 24, No. 12, pp. 91~106, 1986. 12.

(1991.2.5 受付)

A STUDY ON THE DURABILITY OF CONCRETE EXPOSED IN MARINE ENVIRONMENT FOR 20 YEARS

Tsutomu FUKUTE, Hidenori HAMADA and Kunio YAMAMOTO

In this study, long term durability of concrete (plain concrete and reinforced concrete) is investigated. This study was started in 1970 at Port and Harbour Research Institute. Many specimens with several different factors, such as cement type, mixing water (sea water and tap water) and cover thickness of embedded steel bars, were fabricated and exposed under marine environment (tidal zone of Kurihama bay). During 20 years' exposure, properties of concrete and embedded steel bars have been tested both chemically and physically. From the test results, several important conclusions are derived. In this paper, the outline of this study and conclusions are presented.