

長期間大気暴露された遠心力締固めコンクリート中の塩化物イオン濃度評価

日本電信電話(株)	非会員	○根岸 香織
日本電信電話(株)	非会員	東 康弘
日本電信電話(株)	非会員	澤田 孝
近畿大学	正会員	岸本 一蔵

NTT Group has over 7 million concrete poles (CPs) across Japan. If chloride ions penetrate the concrete layer of CPs, there is risk of corrosion of steel. However, CPs as centrifugal compaction concrete with low water-cement ratio have not been fully evaluated regarding the penetration of chloride ions. In this research, we investigated CPs that were built 23 or 40 years ago and a CP specimen that had been exposed in the air near the coast. We also evaluated chloride ion concentration at two depths (about 10 and 20 mm) in these CPs and CP specimen using chemical analysis. Large amounts of chloride ions were observed in the coastal CP specimen. The difference in concentration was also confirmed for the two depths. We also report on the results of measuring two-dimensional elemental distribution using scanning electron microscopy - energy dispersive X-ray spectroscopy.

Key words : Concrete pole, Centrifugal compaction concrete, Chloride ion, Air exposure

1. はじめに

NTTグループは屋外通信設備としてプレキャストPCによって作製されたコンクリート柱（CP：Concrete Pole）を日本全国に700万本超保有している¹⁾。図1にCPの断面写真を示す。CPは遠心力締固めによって製造されるため表面が密実であり（JIS A 1136：遠心力締固めコンクリートの圧縮強度試験方法）、通常的环境下では50年程度経過しても使用上問題が生じていない²⁾。しかしながら、他の鉄筋コンクリート構造物と同様に、塩害環境下において、塩化物イオンがコンクリート内部にまで侵入すれば、鋼材表面の不動態皮膜が破壊され、腐食が発生する可能性がある。



図1 CPの断面写真

したがって、劣化因子の一つとしてのコンクリート中の塩化物イオンの濃度を測定すること、およびその侵入速度を見積もることは重要である。一般に、塩化物イオンの侵入速度は、鋼材に至るまでのコンクリート層を均質な媒質とみなした見かけの拡散係数で評価されることが多い³⁾。一方、遠心力締固めコンクリートは、図1の断面写真に見られる通り、表面に骨材が偏って存在するために、均質な媒質と見なすことが難しい。また、このような骨材の疎密がある場合、塩化物イオン濃度の測定自体にも若干の問題を生じる。塩化物イオン濃度の測定に際して、実際の鉄筋コンクリート構造物から粉末状のコンクリート試料をコンクリートドリル等を用いて採取する場合、骨材の疎密によって、採取されるコンクリート粉末に含まれる骨材成分に多寡が生じ、結果、セメント成分中のみ含まれる外来の塩化物イオンの濃度の測定値に影響を及ぼすことがある。我々は、骨材に偏りがある場合に

も、セメント成分にのみ着目することで塩化物イオン濃度の評価や試料間の比較が十分に可能な評価法を提案している⁴⁾。本研究では、実際に数十年間使用された後、撤去されたCP (以下、撤去CP) および長期間島嶼沿岸部で暴露したCP試料片 (暴露CP片) について、上記評価法を用いて、塩化物イオン濃度を評価した結果について報告する。併せて、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析 (SEM-EDX) を用いて二次元濃度分布を評価した結果についても報告する。

2. 実験

2.1 試料

表 1 に撤去 CP および暴露 CP 片の暴露状態について示した。撤去 CP は、四国地方の瀬戸内海側で実際に使用されていた 2 本の CP を撤去回収したものである (撤去 CP①, 撤去 CP②)。撤去 CP ①の仕様は、長さ 15 m, 末口径 190 mm (末口は図 2 参照), ひび割れ試験荷重 5.0 kN (15-19-5.0, 以下の表記も同様, JIS A 5373: プレキャストコンクリート製品) である。外観を目視したところでは、元口 (元口は図 2 参照) から 2~12 m の間に、周方向と垂直方向のひび割れがいくつか確認された。ただし、撤去時に生じたひび割れも含まれると思われる。今回は、元口から 4.0~4.3 m あたりのひび割れない箇所を切り出し、分析用試料とした。撤去 CP ② (14-19-5.0) についても、元口より 5.6~5.9 m あたりのひび割れない箇所を切り出し、分析用試料とした。暴露 CP 片は、多量の海塩粒子が飛来する島嶼沿岸部 (三宅島伊豆岬) において暴露試験を実施したものである⁵⁾。図 2 に暴露 CP 片の作製法を示した。暴露面である CP 表面にあたる面以外の 5 面については、腐食因子の侵入を防ぐためにエポキシ樹脂で封止した。暴露期間中は、試験架台に設置され、表面は海岸側に向けられていた。なお、暴露開始から 10 年後にあたる 2000 年に、三宅島では活発な火山活動 (雄山の噴火) を経験している。以上の撤去 CP, 暴露 CP 片以外に、内在塩分量の比較参照のため、新品 CP (9-19-4.3) を用意し、分析用試料とした。なお、新品 CP の水セメント比は 29.0%, 配合重量比は、水 145kg/m³, セメント 500 kg/m³, 細骨材 713 kg/m³, 粗骨材 1011 kg/m³, 減水剤 7.5 kg/m³ であり、ポルトランドセメントが用いられていた。撤去 CP および暴露 CP 片については、当時の正確な配合の記録が残っていないものの、現在よりも少ない単位セメント量であった。

2.2 化学分析

表 1 撤去 CP および暴露 CP 片の暴露状態

	撤去 CP①	撤去 CP②	暴露 CP 片
設置年	1972 年	1989 年	1990 年
回収年	2012 年	2012 年	2009 年
暴露期間	40 年	23 年	19 年
暴露場所	四国 瀬戸内海側	四国 瀬戸内海側	三宅島
海岸からの距離	15 km	4.4 km	50 m
鋼材のかぶり深さ	13~15mm	17~20mm	16~20mm
鋼材間の距離	75~80mm	70~75mm	20~45mm
その他	一般供用	一般供用	2000 年に火山活動

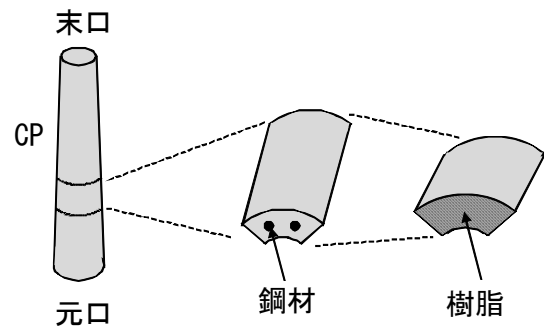


図 2 暴露用 CP 片の作製

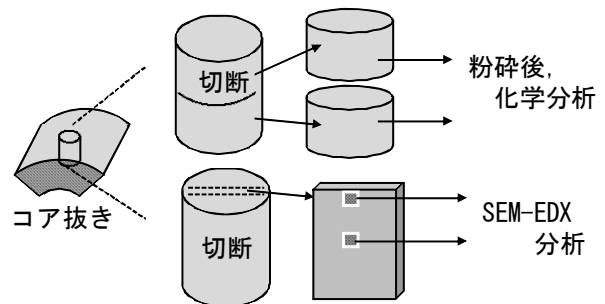


図 3 化学分析および SEM-EDX 用試料の作製

主組成および塩化物イオン濃度については、それぞれ高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES)、蛍光X線分析 (XRF) を用いて測定した。CP表面から深さ方向 (以下、深さ) に直径3 cm程度のコアを抜いた後、深さ0~1 cmのコア (浅)、1~2 cmのコア (深) それぞれのモルタル部を採取し、乳鉢を用いて軽く粉碎した。その後、90 μmふるいを通過した微細粉末を分析用試料とした。XRFでは、更に加圧成形を行った試料を用いた。ICP-AESに際しては、0.1 gを秤量し、アルカリ融解・放冷後、塩酸を加えて溶解し、水で定容したものを試料溶液として用いた。また、XRFによる定量値は、ファンダメンタルパラメータ法 (FP法) によった。FP法とは、試料組成の分析において、当該測定条件における物理定数 (質量吸収係数、蛍光収率、スペクトル形状) を用いて、予想される濃度に対して、理論的に蛍光X線強度を計算する方法であり、逆に求められた蛍光X線強度から濃度を半定量的に求める手法である。したがって、似通った組成の対象試料間であれば含まれている塩化物イオン濃度を相互比較することができる。

2.3 SEM-EDX分析

SEM-EDXにより二次元元素分布 (元素マッピング像) を測定した ((株) 日立ハイテクノロジーズ製 TM-3000, 加速電圧: 15 kV)。試料の作製方法を図3に示す。化学分析用と同様に試料コアを抜いた後、(A) 表面近傍を薄くスライスして加工した試料と、(B) 表面に垂直に切断することで横3 cm×深さ3 cm×厚さ1~2 mm程度の薄片状に加工した試料を作製した。加工は、塩分等の流出を防止するため、すべて乾式で行った。(A)では、スライスした薄片試料についてCP表面の裏側を対象面とし、表面直下の二次元像を観察・分析した。(B)では深さ0~1.5 mm (以下、浅)、18.5~20 mm (以下、深) の箇所を二次元像を観察・分析した。

3. 結果および考察

3.1 目視観察

撤去CP①, ②, 暴露CP片の表面の写真を図4左に示す。撤去CP①と②の表面状態は一般に見られる程度の性状であって大きな差異はなかったのに対し、暴露CP片の表面は非常に荒れており、小型ハンマーで叩いたところ崩れたことから、強度が低下しているものと推測された。また、図4右に、割裂した暴露CP片内部の写真を示す。一部鋼材に錆が発生し、錆汁がコンクリートに染みている箇所がある

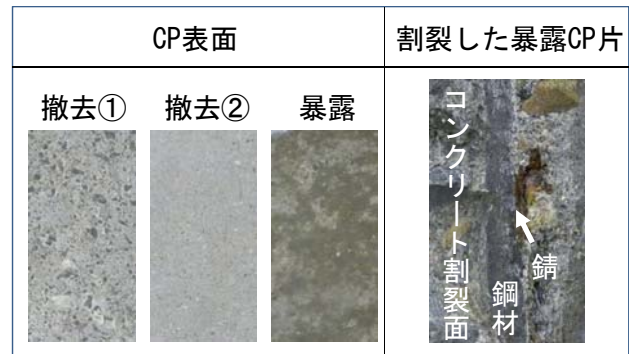


図4 撤去CPおよび暴露CP片の写真

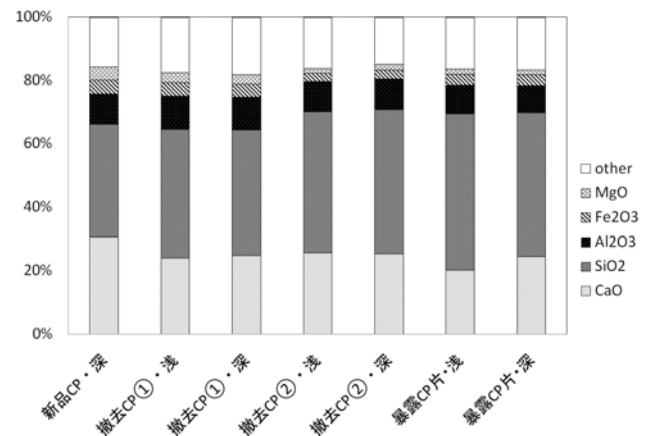


図5 ICP-AESによる主成分の分析結果 (単位: 重量%, 各試料サンプル数1)

表2 XRFによる塩化物イオンの分析結果 (各試料サンプル数1)

試料	Cl (重量%)	Cl (kg/m ³)
新品 CP・深	0.013	0.31
撤去 CP①・浅	0.031	0.74
撤去 CP①・深	0.007	0.17
撤去 CP②・浅	0.040	0.96
撤去 CP②・深	0.007	0.17
暴露 CP片・浅	1.6	37
暴露 CP片・深	0.73	18

った。三宅島の暴露環境では、CP表面を海岸側に向けており、荒天時には海水飛沫が振りかかる場合もあったようで、塩害環境という観点では非常に厳しい条件にあったといえる。

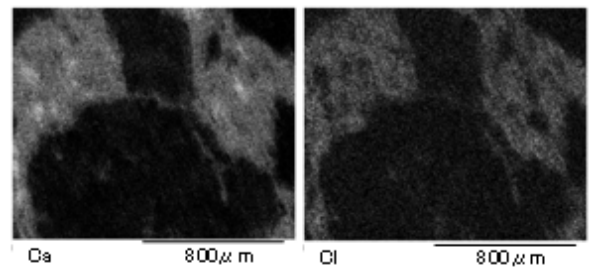
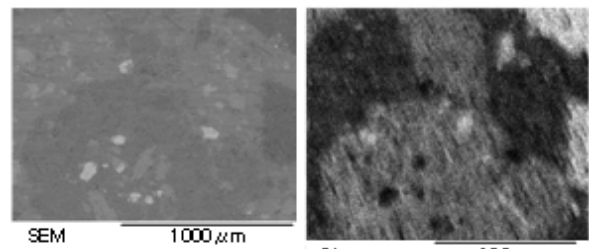
3.2 化学分析

図 5 に、主組成について ICP-AES で得られた結果を示す。遠心力締固めコンクリートにおいては、表面に骨材が偏って存在するため、浅い部分ではセメントの主組成である CaO 濃度が低く、且つ骨材に多く含まれる SiO₂ 濃度が高いと想定される。しかしながら、それぞれの試料における CaO および SiO₂ 濃度は、浅い箇所と深い箇所で大きく違わなかった。これは、試料調製時にふるいを用いて骨材を可能な限り除き、分析用試料としたことによるものと考えられる。全試料を通じて見ると、暴露 CP 片・浅では、他試料に比べて CaO 濃度が若干低かった。ただし、いずれの試料も組成が似通っているため、FP 法を適用して塩化物イオン濃度を比較する上では問題ではなかった。

表 2 に XRF で得られた塩化物イオン濃度の結果を示す。以前に計算した通り、新品 CP におけるコンクリート中の塩化物イオン濃度の上限値は 2003.11 以前で 0.014%、2003.11 以降で 0.017% となる⁴⁾。表 2 の結果から、新品 CP はもちろんとして、2 種類の撤去 CP の深い箇所における塩化物イオン濃度についても、この上限以下であることが確認できた。すなわち、実際に使用されていたこれらの撤去 CP では内部まで外来の塩化物イオンの侵入は認められなかった。なお、表面付近の塩化物イオン濃度については、より海岸からの距離が近い撤去 CP②のほうが①に比して高かった。

一方、非常に厳しい環境にあった暴露 CP 片については、深くまで多量の塩化物イオンが侵入していることがわかった。独立行政法人土木研究所「コンクリート中の塩化物イオン濃度分布簡易分析シート」⁶⁾を用いて見かけの拡散係数を計算してみたところ、0.055 cm²/年という値が得られた。この値は、一般的な水セメント比コンクリートの見かけの拡散係数 0.05~2 cm²/年の範囲の中にある。三宅島では火山活動があったため、XRF では SO₃ にも着目してみた。しかしながら暴露 CP 片・浅および深とその他の試料における SO₃ 濃度はいずれも 1.09~1.52 重量%程度であり、特段暴露 CP 片における濃度が高かったというわけでもなかった。このことから、火山ガスによる硫黄分の影響はなかったと考えられる。

(A)



(B)

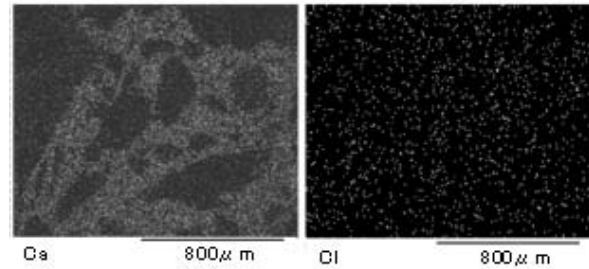
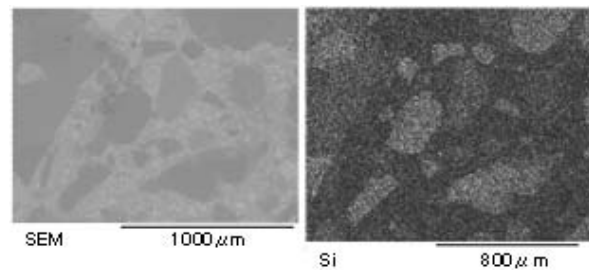


図 6 SEM 像および EDX による元素マッピング像 : (A) 暴露 CP 片の表面に沿った二次元像, (B) 撤去 CP②浅の表面に垂直な面の二次元像 ともに (左上) SEM 像, (右上) Si 像, (左下) Ca 像, (右下) Cl 像

3.3 SEM-EDX分析

図 6 に、SEM-EDX で測定した一例として、(A) 暴露CP 片において表面に沿った領域のSEM 像および元素マッピング像と、(B) 撤去CP②において表面に対して垂直な面の浅い箇所でのSEM 像および元素マッピング像を示す。SEM 像では、明るい部分がモルタル部分、暗い部分が骨材である。元素マッピング像では、それぞれ明るい部分が元素濃度が高い箇所であり、モルタル部分ではCa 濃度が高く、骨材部分ではSi 濃度が高いことがわかる。今回、元素マッピング像を取得するにあたり、積算時間を4 時間とったものの、Cl では、X 線の検出カウント数が少なく十分な像が得られなかったことも多かった。

ただし、モルタル部においてCl 濃度が高いことを確認することができた。

最後に、Clマッピング像中において、X線強度と塩化物イオン濃度とを関連づける方法について述べる。今回は、図6 (B) のClマッピング像のようにX線のカウント数が少ない場合もあったが、この視野内におけるCl強度（総カウント数）は塩化物イオン濃度に対応するはずである。ただし、視野によって骨材の偏り（割合）がまちまちであることから、塩化物イオン濃度はあくまで視野内のセメント部分の範囲に限って評価・比較する必要がある。

SEM像から画像処理によってセメント部分（画像上はモルタル部分とほとんど同じ）の面積割合を抽出する方法もあるが、ここでは、セメント部分の割合がCaのX線強度に比例するものとして関連づける。図 7は、縦軸にSEM-EDXにおけるClとCaのX線強度比を、横軸にセメント部分の塩化物イオン濃度の計算値をとった図である。縦軸のClとCaのX線強度比は、ともに視野内の総カウント数をとっている。横軸のセメント部分の塩化物イオン濃度は、表 2の塩化物イオン濃度の分析結果を図 5の各試料のCaO組成と、CPの原料である普通ポルトランドセメントのCaO組成を用いて補正計算した値である。塩化物イオンが低濃度の領域ではClのX線強度のばらつきがあるものの、基本的には両者の間には比例関係があるはずである（主にClのX線強度のバックグラウンドノイズのためy切片を有する直線となると考えられる）。このような直線関係を用いて、SEM-EDX のClマッピング像におけるX線強度およびその領域の面積から、実際の塩化物イオン濃度に関連づけることが可能である。ただし、今回の実験結果からも分かるように、SEM-EDXで対象とするようなコンクリートのごく局所（数十 μm オーダー）における塩化物イオン濃度をより定量的に議論するためには、測定時間を積算するだけでなく、電子ビームの電流値を上げる、より検出効率の高い装置を用いるなど、ClのX線強度を稼ぐ必要があると考えられる。

4. まとめ

長期間大気暴露された遠心力締固めコンクリート中の塩化物イオン濃度を調べた。化学分析の結果、実際に使用された撤去 CP の表面には飛来塩分由来する塩化物イオンの存在は認められるものの、鋼材のある深部の塩化物イオン濃度は内在塩分の濃度レベルであり、飛来塩分の影響は見られなかつ

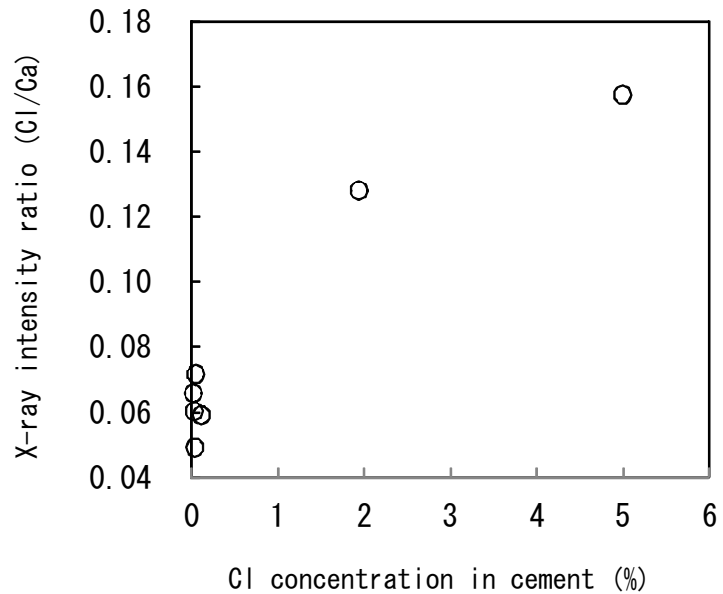


図 7 SEM-EDX における Cl/Ca 強度比と XRF で得られた Cl 濃度（セメントペースト中補正值）との関係（各試料サンプル数 1）

た。CP のコンクリート層は 20～40 年経過しても、飛来塩分に対して高い耐性を有することがわかる。一方、暴露 CP 片については、海水飛沫がかかるような通常使用条件から逸脱した環境条件にあったため、塩化物イオンの侵入が認められた。SEM-EDX を用いて二次元元素マッピング像を測定した結果、X 線強度は十分ではないものの、モルタル部分に存在する Cl の分布を確認することができた。

参考文献

- 1) 澤田孝，齋藤博之，東康弘，境野英朋：電気通信用の構造物や装置に対する腐食防食技術の研究，NTT 技術ジャーナル**22**(11)，32-36，2010.
- 2) 高山康一，関純一：コンクリートポールの劣化現象とその事例，NTT 施設**41**(2)，26-31，1989.
- 3) 前田聡，武若耕司，山口明伸：塩害データベースを用いたコンクリート中への塩化物イオン拡散の定量評価，土木学会論文集**760**(V-63)，109-120，2004.
- 4) 東康弘，根岸香織，澤田孝，岸本一蔵：長期間大気暴露したコンクリート柱中の塩分濃度評価，材料と環境2013 講演集(B-111)，139-140，2013.
- 5) 中村真理子，齋藤博之，東康弘，澤田孝，半田隆夫，工藤保，渡辺正満，松本守彦：三宅島における通信設備用つり線の長期暴露試験結果，材料と環境**60**(9)，411-416，2011.
- 6) 独立行政法人土木研究所「コンクリート中の塩化物イオン濃度分布簡易分析シート」
<http://www.pwri.go.jp/team/structure/download/download.htm>