

論 文

[1091] コンクリート中における物質移動に関する研究

正会員○河合研至（東京大学大学院）

正会員 小林一輔（東京大学生産技術研究所）

正会員 白木亮司（東京大学生産技術研究所）

正会員 宇野祐一（ショーボンド建設技術研究所）

1. はしがき

アルカリシリカ反応はコンクリートの細孔溶液中のアルカリと骨材に含まれている反応性物質の化学反応によって進行する。しかし、骨材はコンクリート中に不連続相として分散しており、両者間の反応が進行するためには細孔溶液の移動によって骨材粒子の部分にアルカリが供給される必要がある。一方、外部からの腐食因子の拡散・浸透、例えは海洋環境下における塩化物イオンの拡散・浸透や二酸化炭素の拡散・浸透による炭酸化などは、いずれも鉄筋表面に形成されている不動態皮膜を破壊して、鉄筋腐食の引金になっている。前者をミクロなスケールの物質移動とすれば、後者はマクロなスケールの物質移動ということになろう。このように、コンクリートの細孔溶液の組成とその移動はコンクリート構造物の劣化機構と密接に関連している現象である。

本文はこのような観点に立って、以上のうちのマクロな物質移動について取り上げようとするものであつて、筆者らがこれまでにEPMAの面分析などを通じて確認したコンクリート中における Na^+ , K^+ , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} などの移動とこれによって形成された Na , K , Cl などの濃度分布について示すとともに、このような濃度分布とコンクリートの劣化との関係について論じたものである。

2. 高湿度環境において生ずるアルカリの濃度勾配

ここでは、相対湿度が100%に近い雰囲気下において養生したコンクリート部材の断面においてアルカリの濃度勾配が生じていることを、湿式の化学分析ならびにEPMAによる面分析および線分析によって明らかにし¹⁾、この結果に基づいて、アルカリシリカ反応によりコンクリート部材に生じるマクロなひびわれの発生機構について検討を行なったものである。

2. 1 部材断面におけるアルカリの濃度分布の確認

供試体はΦ5×10cmのモルタルならびにΦ10×20cmのコンクリートを使用した。モルタルはW:C:S=0.5:1:2.25, セメントの $R_2\text{O}=1.56\%$ ($R_2\text{O}=0.52\%$ の普通ポルトランドセメントに NaOH を添加), 細骨材としてチャートを使用した供試体AとW:C:S=0.5:1:1.75, セメントの $R_2\text{O}=1.5\%$ ($R_2\text{O}=0.57\%$ の普通ポルトランドセメントに NaOH を添加), 細骨材として標準砂を使用した供試体Bを用いている。コンクリートはW/C=60%, セメントの $R_2\text{O}=1.46\%$ ($R_2\text{O}=0.52\%$ の普通ポルトランドセメントに NaOH と KOH を原セメントに含まれている Na_2O と K_2O の比率で添加), 細骨材ならびに粗骨材としてチャートを使用した供試体Cを用いている。

湿式の化学分析は、供試体A（材令45週）および供試体B（材令17週）について行なった。それぞれ供試体断面の中心部分、周辺部分およびこれらの中間部分から試験片を角状に切り出し、

粉末とした後、過塩素酸処理によりアルカリを抽出し、原子吸光法によってその定量を行なつた。

また、EPMAによる分析は、供試体A（材令56週）および供試体C（材令61週）について、それぞれ厚さ約10mm

に切断し炭素蒸着を行なった後、面分析または線分析を行なつた。

図-1は湿式の化学分析の測定結果を示したもので、この図より明らかなように、いずれもモルタルの断面の中心付近のアルカリ濃度が最も高く、周辺に近づくに従つてその濃度が減少している。写真-1に示すEPMAによる分析結果もこれを裏付ける結果となつており、供試体Aにおける線分析の結果では、モルタル中心部分のNaの平均濃度は約0.25%

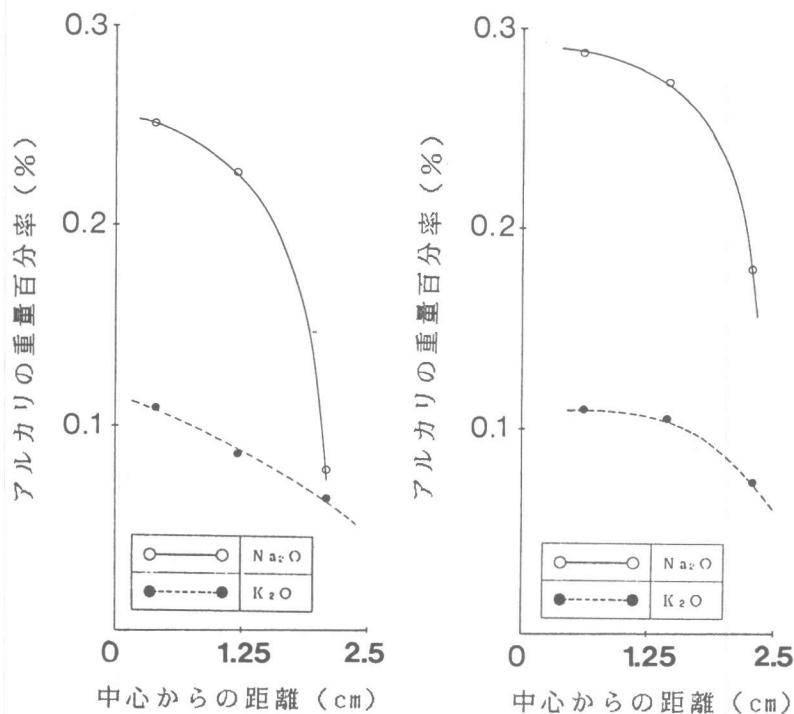


図-1 モルタル供試体断面におけるアルカリの濃度分布
<供試体A> <供試体B>

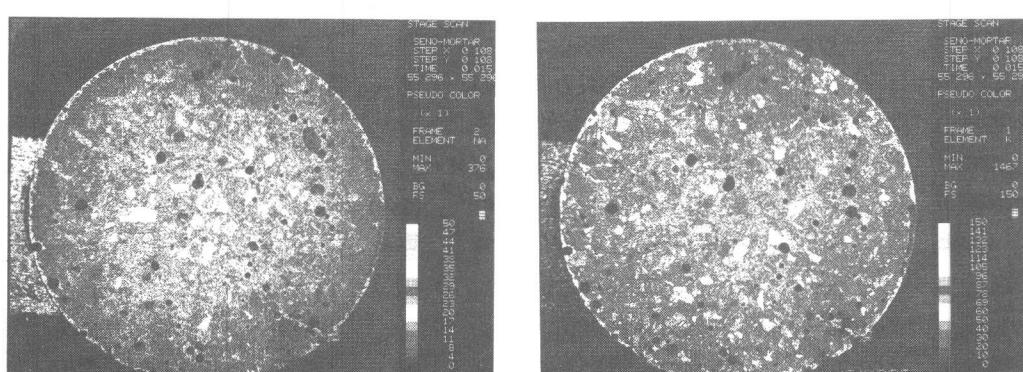


写真-1 EPMAによるNa, Kの分析結果（供試体A）

となっており、湿式分析による結果と良い一致を示している。ただし、写真-1に見られるような表層部でアルカリ濃度の高くなる様子は、湿式分析では観察できなかった。これは、湿式分析における供試体からの試料の取り出しを1.5cm程度の角状で行なつたために平均化されてしまい表われなかつたものと思われる。

既報²⁾では、このようなアルカリの濃度勾配を生じる要因として、セメントの水和反応を推進力とする中心部への濃縮を取り上げていたが、その後の検討の結果、濃度拡散により表面近くのアルカリが表層部に移動し、炭酸塩（または重炭酸塩）となり析出したものと考えられる。

2.2 部材断面におけるアルカリの濃度分布とアルカリシリカ反応によるひびわれの発生

アルカリシリカ反応によってコンクリートに有害な膨張を生ずる機構は非常に複雑であり、その詳細についてはほとんど解明されていないが、反応物質がシリカの場合を例にとると、一般には次のように説明されている。

水和状態のシリカ表面に形成されているシラノール基は、アルカリによってシラノール基の水素がアルカリと置換反応を起こすが、アルカリの濃度がより高くなると、さらにシロキサン結合が切断され、シリカの構造がルーズになり、シリカ粒子の内部に向かってこれら2段階の反応が進行しアルカリシリケートゲルを生ずる。すなわち、アルカリシリカ反応が起こるためにには、上記のような反応性物質に接する細孔溶液中のアルカリの濃度がある限界値（ C_{cr} ）を越え、しかもその状態をある期間持続する必要がある。

したがって、本実験で得られたようにアルカリが部材の断面において一様に分布しているのではなく、部材の周辺部の濃度が低くなっていることは、アルカリシリカ反応はコンクリート部材の全断面にわたって生ずるのではなく、中心部におけるアルカリの濃度がある限界値を越えた領域（図-2）においてのみ生ずることを意味する。すなわち、アルカリシリカ反応による膨張も部材の全断面において生ずるのではなく、図-2に示した領域においてのみ生ずることになる。このように、アルカリシリカ反応によるコンクリートの膨張が部材断面において局所的に生ずると、断面内部には図-3に示すような応力分布が生じる。アルカリシリカ反応の進行とともに、内部には圧縮応力が、周辺部にはこれによって引き起こされた引張応力が生ずるが、内部の膨張がある段階に達すると周辺部のコンクリートは引張限界ひずみに達して、ひびわれを生ずることになる。図-2に示したように供試体表層部のアルカリ濃度は高くなっているが、写真-1に見られるようにこの高濃度領域は極めて狭い領域であり応力分布の概念図としては図-3に示すような状態で間違はないものと考える。このような引張限界ひずみの値は通

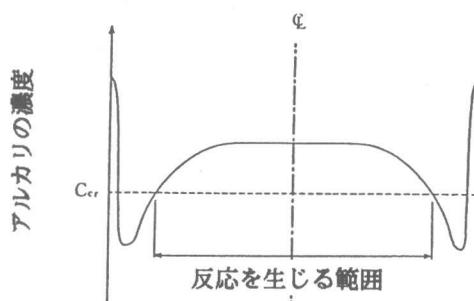


図-2 アルカリの濃度勾配と反応を生じる範囲

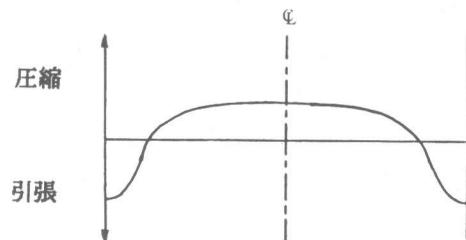


図-3 膨張によるひびわれ発生直前の応力分布概念図

常の品質のコンクリートの場合、0.05%程度になる。

アルカリシリカ反応によりコンクリート構造物に生じるひびわれに関しても同様の考察が行なえるものと考える。

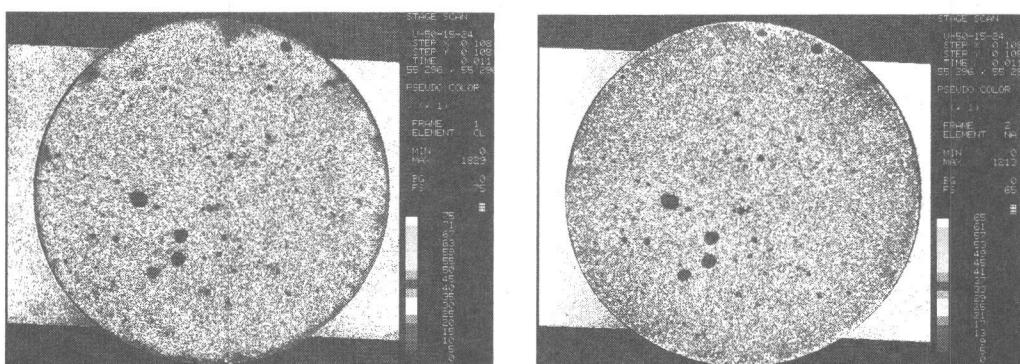
橋台や擁壁のように、一方から地中、雨水を介して水の供給が行なわれ、他方では日照などにより蒸発が起こっている場合には、時間の経過とともに細孔溶液の移動に伴ってアルカリが移動し蒸発を起こしている表面近くに濃縮してくる。したがって、表面近くでアルカリシリカ反応による圧縮応力が生じ、表層部のアルカリシリカ反応を生じていない部分には内部の圧縮応力によって引き起こされた引張応力が生じ、この部分が引張限界ひずみに達したとき、ひびわれを生じるものと考えられる³⁾。

3. コンクリート部材に生ずる塩化物の濃縮現象

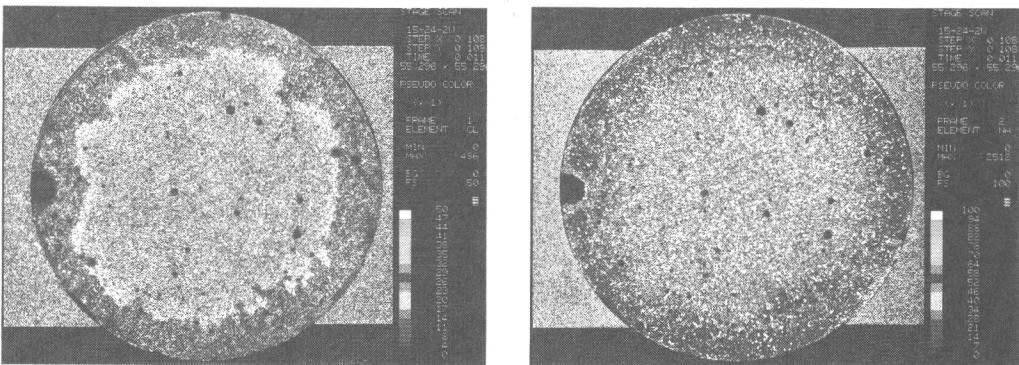
ここでは、塩化カルシウムのような塩化物を練り混ぜのときから含んでいるコンクリートに炭酸化が生じた場合、その内部に塩素濃度の変化が生じ、特に細孔溶液が移動するような条件下においては、炭酸化した部分の塩素が非炭酸化部分に移動する結果、後者の塩素濃度が前者の数倍に濃縮されることを確めたものである。

供試体は、Φ5×10cmのモルタルを使用し、W:C:S=0.5:1:1.75、セメントのR₂O=1.5%（R₂O=0.57%の普通ポルトランドセメントにNaOHを添加）、細骨材として標準砂を用い、CaCl₂を2.4kg/m³だけ添加した。供試体は成型後、20°C、100% R.H.で28日間養生を行なった後、CO₂濃度10%，20°C、60% R.H.で促進炭酸化を行なった⁴⁾。

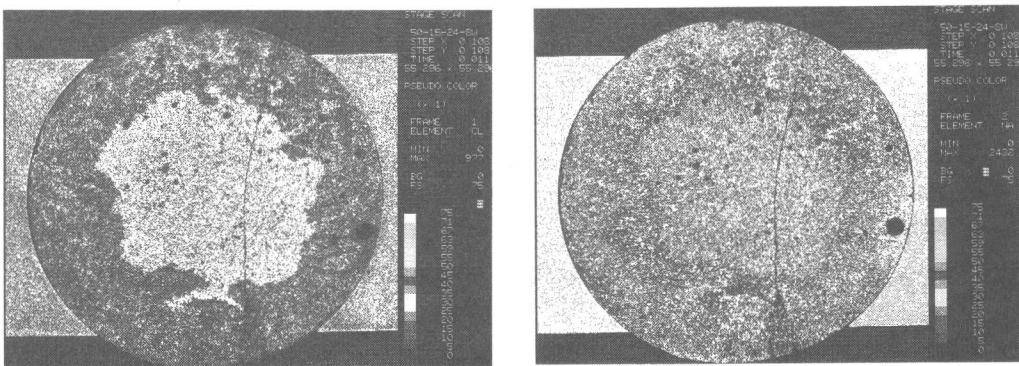
分析は促進炭酸化を2週、4週、8週行なった供試体において、EPMAによる面分析を行なった。炭酸化開始時、炭酸化2週時、8週時のCl₁、Naの分析結果を写真-2～4に示す。この写真より、断面内部にCl₁の濃度差が生じており、Cl₁濃度は外側で非常に低く内側に濃縮されていることがわかる。さらに、外側のCl₁の濃度が非常に低い領域は炭酸化している部分と全く一致していた。また、アルカリについても濃度勾配を生じており、初期には内部で高く、外側で低くなっているが、炭酸化の進行が進むとCl₁の移動とは逆に内部から少し外側に移動し、ドーナツ化を起こしている。



C1
Na
写真-2 EPMAによるCl₁、Naの分析結果（炭酸化前）



C1
写真-3 EPMAによるCl, Naの分析結果（炭酸化2週）



C1
写真-4 EPMAによるCl, Naの分析結果（炭酸化8週）

このような物質移動を生じた原因としては、

- 1) セメント水和物と結合し、フリーデル氏塩を形成していたモルタル中の塩化物が、炭酸化によるフリーデル氏塩の分解によって塩素イオンを遊離したこと、
 - 2) この塩素イオンが濃度拡散によって内部に移動したこと、
- などが考えられる。しかし、Clの濃度の高い部分とNaの濃度の高い部分とが入れ替わっている現象、換言すればCl⁻とNa⁺およびK⁺がお互いに反対方向に拡散した説明としては不十分である。この説明としては、H.Ushiyama and S.Goto⁵⁾が拡散セルを用いてポルトランドセメントペースト試験体の拡散実験を行なった結果に基づいて確認しているCl⁻とOH⁻の対向拡散(Counter Diffusion)が適切であると考えられる。H.Ushiyama and S.Goto⁵⁾は片側に石灰によって飽和された塩化物溶液を、もう一方には飽和石灰溶液を満たした拡散セルを用いてポルトランドセメントペースト試験体を通してのイオンの拡散実験を行ない、拡散によって移動したCl⁻はセメント硬化体中のOH⁻と交換されることを確かめている。しかし、対向拡散を生ずる機構については明らかにされていない。

4. むすび

コンクリート構造物の劣化機構を解明するためには、その内部におけるNa, K, Clなどの移

動とこれによって生ずるこれらの物質の濃度勾配について明らかにすることが必要である。本研究ではマクロなスケールの物質移動について取り上げ、次のような結果が得られた。

- 1) コンクリート部材断面にはアルカリが一様に分布しておらず、中心部で高く、表面で低くなっている。
- 2) このような濃度勾配を生じていることは、アルカリシリカ反応が断面に一様に発生するのではないことを意味し、表面に生じるひびわれは、単なる膨張ひびわれではなく、内部で生じた圧縮応力により引き起こされた引張応力によって生じるものと考えられる。
- 3) 塩化物を練り混ぜ時より含んでいるコンクリートに炭酸化が生じた場合、炭酸化部の塩化物が非炭酸化部に移動し塩化物の濃縮が生じる。
- 4) 非炭酸化部への塩化物の濃縮は、鉄筋コンクリート構造物において、かぶり部分に炭酸化が生じたとき鉄筋近傍に塩化物が濃縮するおそれのあることを示している。

<参考文献>

- 1) 小林一輔・白木亮司・河合研至・瀬野康弘：コンクリート部材に形成されるアルカリの濃度勾配（Ⅰ），生産研究，Vol.40，No.6，pp.47-50，1988.
- 2) 河合研至・小林一輔・白木亮司：コンクリート中におけるアルカリの移動に関する研究，土木学会第43回年次学術講演会講演概要集，pp.250-251，昭和63年10月。
- 3) 小林一輔・白木亮司・河合研至：アルカリシリカ反応によるコンクリート構造物の膨張とひびわれの発生機構（Ⅰ），生産研究，Vol.40，No.12，pp.32-35，1988.
- 4) 小林一輔・白木亮司・宇野祐一・河合研至：塩化物を含んだコンクリートの炭酸化による塩素の濃縮現象（Ⅰ），生産研究，Vol.40，No.11，pp.33-36，1988.
- 5) H.Ushiyama and S.Goto: Diffusion of Various Ions in Hardened Portland Cement Paste, Proc. 6th Int. Congr. on the Chemistry of Cement, Supplementary Paper, Section II, pp.3-22, 1974.