

論文

[1094] コンクリートの中性化の機構

正会員○佐伯竜彦（東京工業大学大学院）

正会員 大賀宏行（東京工業大学工学部）

正会員 長滝重義（東京工業大学工学部）

1. まえがき

コンクリートの中性化は内部のpHを低下させることによって、鉄筋の腐食の可能性を生じさせるため、鉄筋コンクリート構造物の耐久性を考える上で中性化の進行を精度よく予測することは極めて重要である。中性化の進行予測を行うためには先ず、その機構を解明することが不可欠であり、さらに、これから問題となると考えられる塩害等との複合劣化に対応していくためにも、現象の機構を捉えることが大切である。しかしながら、自然に暴露した供試体の中性化の進行は著しく遅く、また、中性化以外の影響も受ける可能性があることから、長期試験の結果から中性化の機構を把握することは困難である。

そこで、本研究では第一段階として中性化機構を基礎的に解明することを目的として、促進中性化試験を行い、モルタル供試体の中性化深さの経時変化について、供試体中の含水状態、水酸化カルシウムの移動及び微細組織と関連させ検討を加えたものである。

2. 実験概要

2-1. 使用材料

セメントはセメント中にフライアッシュや高炉スラグなどの微粉末を含まない、研究用普通ポルトランドセメントを用いた。

細骨材は豊浦標準砂、相馬砂の細、粗砂の三種を等重量混合して用いた。

2-2. 配合

モルタルの配合は、水セメント比を6種類とし、ペーストと骨材の体積比が同一となるように決定した。配合を表-1に示す。

表-1 モルタルの配合

水セメント比 (%)	単位セメント量 (kg/m ³)	単位水量 (kg/m ³)	単位細骨材量 (kg/m ³)	S/C	f l o w	初期水中養生 (日)
35	745.9	261.1	1319.4	1.77	119	0, 28
45	648.6	291.8	1319.4	2.03	173	28, 91
55	573.6	315.5	1319.4	2.30	214	28, 91
60	542.3	325.4	1319.4	2.43	220	0, 28
65	514.2	334.2	1319.4	2.57	241	28, 91
75	465.9	349.4	1319.4	2.83	236	0, 28

2-3. 供試体

供試体は4×4×16cmであり、初期養生終了後、底面を除いた他の5面をエポキシ系接着剤でシールした。

2-4. 初期養生

初期水中養生期間は0、28及び91日の3種類である。供試体は打設後24時間で脱型し所定の材令まで20°Cの水中養生を行った。

2-5. 試験方法

a) 促進中性化試験

所定の初期養生終了後、供試体を促進中性化装置内に設置した。促進条件は温度40°C、相対湿度50%、二酸化炭素濃度7%とした。中性化深さの測定は、初期養生として水中養生を28日間行った場合、促進中性化材令10週目まで、水中養生を91日間行った場合、促進中性化材令20週目まで行った。中性化深さの測定は、所定の材令において供試体の軸方向端部から順次25mmの厚さで割裂し、その断面にフェノールフタレインの1%エタノール溶液を吹き付け、未着色部分を中性化部分として測定を行った。また、中性化深さ測定時には同一配合かつ同一養生条件の重量測定用供試体の重量変化も併せて測定した。

b) 水中浸漬及び気中暴露試験

所定の期間促進中性化を行い、その後水中浸漬または気中暴露を継続し、中性化深さを測定した。水中浸漬は温度20°Cで、気中暴露は温度20°C、相対湿度60%でソーダ石灰を用いて二酸化炭素を除去した環境下において行った。

c) 細孔径分布

細孔径分布の測定は水銀圧入法によって行った。

d) 水酸化カルシウム量及び炭酸カルシウム量

水酸化カルシウム量、炭酸カルシウム量はX線回折により求めた。定量は内部標準法により酸化亜鉛とのピーク比を用いて行った。また、一部の試料は熱重量分析による定量も併せて行った。

3. 結果と考察

a) 中性化深さの経時変化と水分蒸発量

図-1は中性化深さの経時変化であり、図-2は供試体からの水分蒸発量を示したものである。図より中性化進行と供試体からの水分蒸発量には密接な関係があると思われる。そこで水分蒸発量と中性化深さとの関係とを図-3に示す。水セメント比35%を除いて配合、養生条件にかかわらず、同量の水が蒸発したときの中性化深さは同一である。これは配合、養生条件にかかわらず水を供試体内に捉えておく能力だけが中性化速度を決定していることを示していると考えられる。二酸化炭素の拡散係数は気相の場合、 $0.138\text{cm}^2/\text{s}$ (空気中で、0°C、1気圧)、液相の場合、 $1.74 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ (20°C)¹⁾であり液相の拡散係数は気相に比べて無視できるほど小さいことから、コンクリート内の空隙が水で満たされている場合、二酸化炭素の浸入はほとんど無いと考え

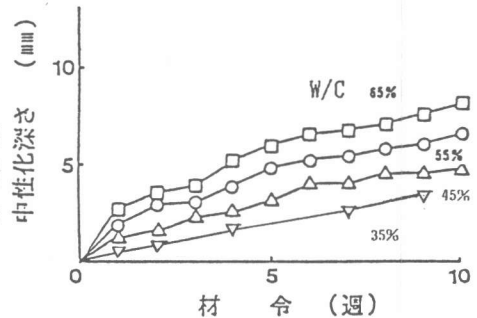


図-1. 中性化深さの経時変化

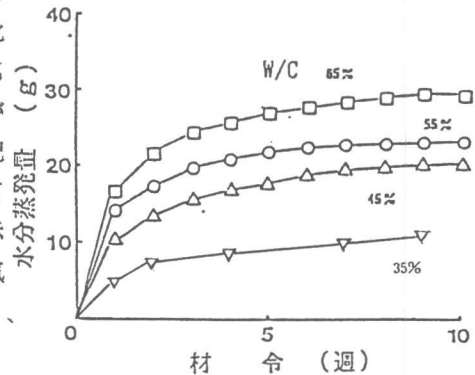


図-2. 供試体からの水分蒸発量

られる。そのため、水分が蒸発し水で閉塞されていない空隙ができた途端に二酸化炭素が入り込み中性化が起きていると考えられる。図-3のような現象は促進試験のような二酸化炭素濃度が高い場合のみ起こっている可能性もあるので、初期水中養生0日で気中に暴露したもの（温度20°C、相対湿度60%、二酸化炭素濃度0.03%）についても検討したが、図-4のように同様な傾向を示していた。図-3、4では水セメント比35%の場合だけ他の配合より中性化深さが大きい、X線回折によって初期養生終了後の水酸化カルシウム量を測定したところ、水セメント比45%以上ではどの配合でもほとんど同じ量であったのに対し35%ではピーク比にして他の配合の半分程度しかなかった。このため中性化深さが他の配合より大きかったものと考えられる。

中性化が進行した場合、炭酸カルシウムの生成によって供試体重量が増加すると言われているが²⁾、熱重量分析によって中性化していないモルタル中の水酸化カルシウム量を測定したところ、水セメント比35%のものを除いて約0.002mol/cm³程度であった。この値より4×4×16cm供試体中のすべての水酸化カルシウムが炭酸カルシウムになったときの重量増加を試算してみると10g程度である。今回の実験では中性化深さは5~10mm程度であり、中性化部分の水酸化カルシウムがすべて炭酸カルシウムになっているわけでもなく、しかもここで問題としているのは促進材令の初期であるので、炭酸カルシウム生成による重量増はわずかと考えて良いと思われる。そのため、ここでは供試体の重量減少は水の供試体からの蒸発によってのみ起こると仮定している。

中性化の進行には供試体内の水の挙動が重要な役割を果たしていると考えられるので、内部の湿度分布について検討を加えた。湿度分布の計算は Pickett の数値計算を利用した岡田らの方法³⁾によって拡散係数Dと表面係数fを乾燥初期の供試体の重量変化から求め、拡散係数の湿度への依存性は Bazant⁴⁾、永松らの研究⁵⁾を参考に決定し、以下の拡散方程式を差分近似して計算を行った。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial C}{\partial x})$$

境界条件は、

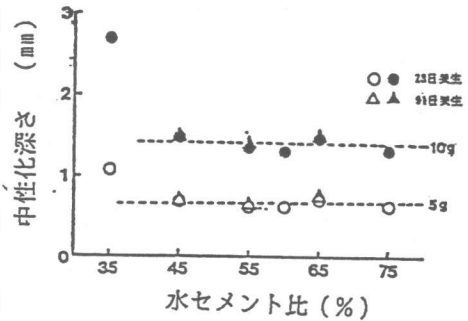


図-3. 水分蒸発量と中性化深さの関係

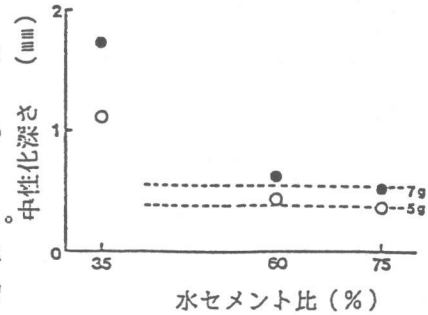


図-4. 水分蒸発量と中性化深さの関係

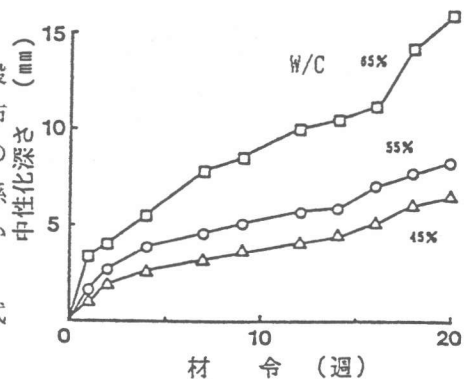


図-5. 中性化深さの経時変化

シールの無い面 $D \partial C / \partial x = f (C_0 - C_s)$

シールのある面 $\partial C / \partial x = 0$

ここで C_0 は周囲の湿度、 C_s は供試体表面の湿度である。

解析の結果、10gの水が蒸発した時の中性化部分境界面の位置での含水量を用いて空隙となった細孔部分の体積を求めたところ、水セメント比45%の場合は0.034cc/g、55%の場合は0.035cc/g、65%の場合は0.035cc/gであり、配合によって中性化していない初期の状態での細孔量、含水量が異なっているにもかかわらず水の蒸発によって空隙となった体積はほぼ同じであった。このことより、中性化の進行速度は水分蒸発による空隙の形成によって左右されていると考えられる。

図-5は初期養生として水中養生を91日間行った供試体の中性化深さの経時変化を示したものである。図より促進中性化材令15週目前後から中性化深さが急激に増加している。この時点の供試体内部の湿度分布を計算したところ、ほぼ均一となっていた。従って、この時点からは水の蒸発が律速とならず、他の要因、主に二酸化炭素の拡散と炭酸カルシウム生成反応の反応速度が律速になっていると考えられる。

b) 水酸化カルシウムの拡散

中性化の進行に際してコンクリート内部の水酸化カルシウムが炭酸化反応によって消費されると、供試体内部から表面に向かって水酸化カルシウムの拡散が起こっていると言われているが⁶⁾、この現象を確認するため、1、2、4、7および9週間促進中性化試験を行い、その後水中浸漬または気中暴露を行い、中性化深さの経時変化を測定した。図-6、7に水セメント比55%で初期に28日間水中養生を行った供試体の中性化深さの経時変化を示す。促進中性化試験後の水中浸漬、気中暴露により中性化深さは減少しており、供試体内部から表面へ向かって水酸化カルシウムが拡散し、一度中性化した部分のpHを上昇させていることが確認できた。また、中性化深さの減少速度は水中浸漬の方が著しく大きい、供試体内部の水分量の違いが影響しているものと考えられる。

c) 微細組織の変化

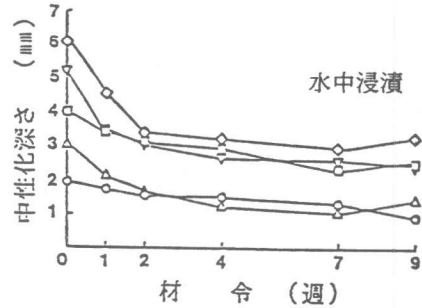


図-6. 中性化深さの経時変化

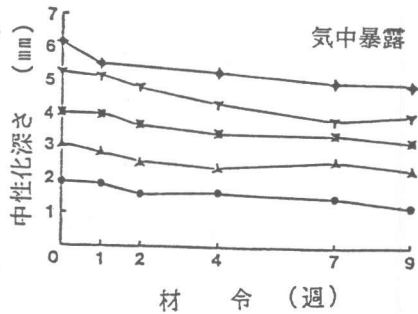


図-7. 中性化深さの経時変化

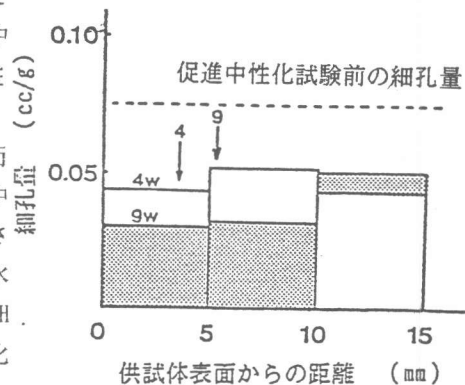


図-8. 細孔量の経時変化 (75~75000Å)

一般にコンクリートが中性化すると、水酸化カルシウムから炭酸カルシウムが生成されるため細孔量が減少し、強度が増加すると言われている³⁾。図-8は水セメント比55%で初期養生として91日間水中養生を行い、促進中性化試験を行った供試体の細孔量(75~75000 Å)の経時変化を示したものである。矢印は中性化深さを示す。促進4週目では供試体表面から5~10 mmの部分で他のものに比べ促進中性化試験前の細孔量からの減少量が小さくなっており、9週目では10~15 mmの部分の細孔減少量が小さくなっている。炭酸カルシウムの生成によってのみ細孔量が増加するならば、細孔の減少量は表面に近くなるにしたがい増加するはずであり、また、促進材令が増加した場合に細孔量が増加することは無い。従って、細孔量の変化にはそれ以外の作用が働いていると考えられる。コンクリート内の水酸化カルシウムは水に対する溶解度が小さいためにその大部分が結晶の形で存在している。しかし中性化によって液相中の水酸化カルシウムが消費されると、それを補うために固相から水酸化カルシウムが溶解し、移動していると考えられる。図-9は図-8と同じ供試体の水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの量を示したものであるが、10~15 mmの部分に着目すると、促進4週目から9週目にかけて炭酸カルシウム量がほとんど変化していないのに対し、水酸化カルシウム量が減少しており明らかに水酸化カルシウムが移動していることが確認できる。このように、中性化の進行に伴い炭酸カルシウム生成によるコンクリート組織の密実化と水酸化カルシウム溶解によるポラス化の2つの現象が起きていることが明らかになった。

コンクリートからの水の蒸発は大きな細孔の方が早いと考えられる⁷⁾。従って、乾燥の進行過程では大きな径の細孔ほど早く水が蒸発していると思われる。中性化を引き起こす炭酸化反応は水が無いと起きないことから、乾燥の早い表面付近では大きな径内には水が存在せず、炭酸化反応が起きない。

そのため、比較的水が残存している供試体内部に比べ大きな径の細孔量が多くなると考えられる。

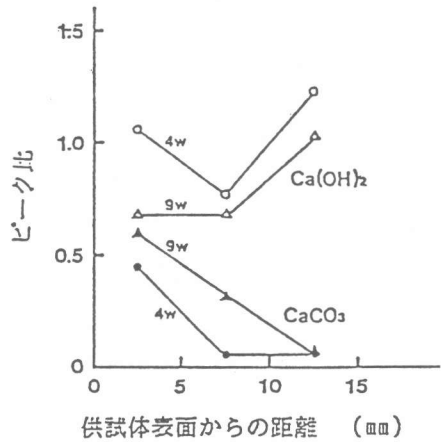


図-9. 水酸化カルシウム
及び炭酸カルシウム量

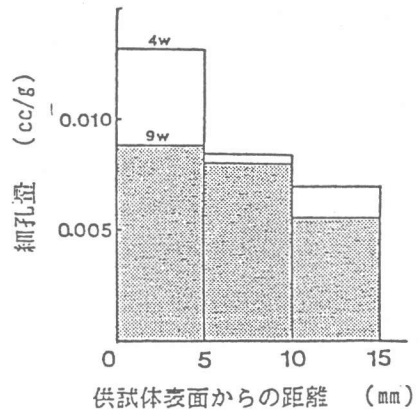


図-10. 細孔量の経時変化
(3000 Å以上)

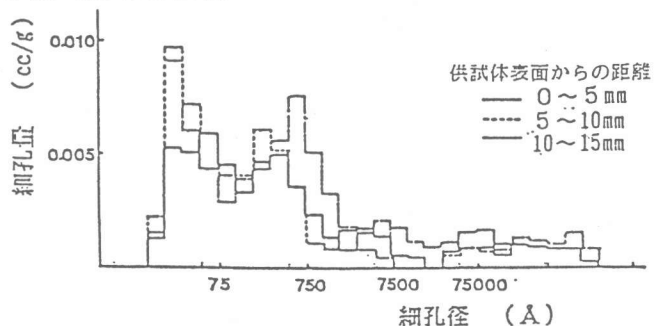


図-11. 細孔径分布

図-10は図-8と同じ供試体の半径3000Å以上の細孔の細孔量を示したものであるが、表面から内部へ向かって大きな径の細孔量が減少していることが明かとなった。

図-11は同じ供試体の促進9週目における細孔径分布を示したものであるが、表面に近くなるほど小さな径の細孔ほど細孔量が減少していた。促進4週目から9週目にかけて、0~5mmの部分では表面付近でも細孔内に水が残っていると考えられる200Å以下の径の細孔量が著しく減少し、5~10mm部分では1000Å程度の細孔が減少していた。また、10~15mm部分では500~1500Åの範囲で細孔量が増加していた。これは、水酸化カルシウム溶解と移動によるものと考えられる。このように、微細組織は中性化の進行度合、乾燥の度合によって細孔量の減少や増加が起きており、変化する径の大きさも変わってくるということが明かとなった。

4. 結論

以上の検討により、コンクリートの中性化の機構は次のようになっていると考えられる。

- ①コンクリートが飽水状態の場合は二酸化炭素が浸入できず、ほとんど中性化は起きない。
- ②ある程度水が蒸発すると、二酸化炭素が浸入し中性化が起こることから、初期の段階では水の蒸発が中性化進行の律速になっている。
- ③乾燥が進み供試体内の水の分布が均一になると、中性化の進行は水の蒸発による律速から二酸化炭素の拡散、炭酸カルシウムの生成反応律速になり中性化の進行速度は著しく増大する。
- ④炭酸化反応によって水酸化カルシウムが消費されると、それを補うために内部から水酸化カルシウムが移動する。
- ⑤中性化の進行の度合と乾燥の度合、つまり、供試体表面からの距離によって、炭酸カルシウムの生成による細孔量の減少は大きさの異なる細孔内で起こる。
- ⑥中性化の進行に伴い炭酸カルシウムの生成によるコンクリート組織の密実化と水酸化カルシウムの溶解によるポーラス化の2つの現象が起きている。

参考文献

- 1) 佐藤：物性定数推算法、丸善、1982、pp205、306
- 2) 尼崎：コンクリートの諸特性に及ぼす炭酸化の影響に関する研究、第6回コンクリート工学年次講演会論文集、1984、pp197~200
- 3) 岡田、川村：ソイルセメントの乾燥収縮応力に関する二、三の考察、土木学会論文集第142号、1967、pp37~45
- 4) Z.P.BAZANT、L.J.NAJJER:Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete、MATERIAUX ET CONSTRUCTIONS、No.25 VOL5、1972、pp3~20
- 5) 永松、佐藤：非線形拡散方程式によるコンクリートの脱水量分布に関する研究、セメント技術年報35、1981、pp162~165
- 6) 福島：コンクリートの中性化の経時進行に関する基礎的考察、日本建築学会学術講演梗概集、1983、pp199~200
- 7) 米倉：コンクリートの乾燥収縮およびクリープ機構に関する研究、東京工業大学学位論文、1980、pp21

謝辞

本研究を行うにあたり、熱重量分析では東京工業大学無機材料工学科の大門教授、浅賀助手に、細孔径分布測定では日本セメント社及び住友セメント社にお世話になりました。ここに感謝の意を表します。