

論文

[1141] 複合劣化条件下におけるコンクリートの細孔構造

小林茂広*1・宮川豊章*2・菊池保孝*3・北後征雄*4

1. 目的

自然環境下におけるコンクリート構造物の耐久性に関しては、主要劣化要因であるアルカリ骨材反応、塩害および中性化が複合して作用する場合について検討することが重要であるが、要因設定の複雑さもあり、あまり検討が加えられていないのが現状である。中性化あるいは飛来塩分による鉄筋腐食については、コンクリート組織の密実さが大きく影響する。また、アルカリ骨材反応による損傷を受けた構造物では、膨張作用によりコンクリート組織に微細なひびわれが生じ、腐食要因である二酸化炭素や塩分の浸透が促進される可能性が考えられる。

本研究では、複合要因による鉄筋腐食について検討を加えた前報 [1、2] に準じて試験要因を設定し、塩害、中性化およびアルカリ骨材反応が単独で生じた場合、さらに実環境では中性化が大きな要因であることもあり、中性化環境を重視し、塩害+中性化、アルカリ骨材反応+中性化、塩害+アルカリ骨材反応+中性化という複合条件下でのコンクリート組織の変化について、水銀圧入法による細孔径分布測定をもとに検討を加えたものである。

2. 実験方法

試験要因の組合せを表-1に示す。W/C 54%は標準的なコンクリートを想定し、70%は劣化促進効果等を考慮して設定した。スランプおよび空気量は、それぞれ8cm、4%とした。添加剤としてのNaClは、所定量の塩化物イオン量をコンクリート中に連行させるために加えた。NaOHは、アルカリ骨材反応（以下、ASRと表記）促進効果をNaClと比較すること、および非反応性骨材使用時におけるコンクリート組織への影響を把握するために用いたものである。NaOHの添加量は、含有Na量がNaCl添加時に連行されるNa量と等価になるように設定し、いずれも細骨材の内割として添加した。使用したコンクリート材料は、普通ポルトランドセメント（大阪セメント製）、細骨材（瀬戸内海産海砂）、非反応性粗骨材（硬質砂岩碎石）、反応性粗骨材（古銅輝石安山岩碎石）、水道水および標準型AE減水剤である。粗骨材最大寸法は20mmとした。

供試体は $\phi 10 \times 20$ cmとし、20°C恒温室で打設・成型後、材齢1日で脱型した。

初期養生は、非反応性骨材を用いた条件では水中養生を2週間、反応性骨材を用いた条件では、2週間の水中養生後、ASR促進のため40°C : RH100%において2ヶ月間養生した。以降は、いずれも所定材齢まで中性化促進条件（CO₂濃度5%・温度30°C・湿度60%）で貯蔵した。なお、基本物性把握のため材齢4週まで標準水中養生を行うケースも設定した。

中性化促進期間が1、3および6ヶ月に達した時点で中性化槽から取り出し、フェノールフタレイン噴霧法により中性化深さの測定を行った。その後、中性化部分と未中性化部分に分けて、コン

*1 (株)中研コンサルタント 技術第一部長 (正会員)

*2 京都大学助教授 工学部土木工学科、工博 (正会員)

*3 西日本旅客鉄道(株) 広島支社工務部長 (正会員)

*4 ジェイアール西日本コンサルタンツ(株) 新設計推進室長 (正会員)

クリートを粗砕し、目視により粗骨材を除去した後、
2. 5~5mmの大きさのモルタル部分を採取し、細孔径分布測定用試料とした。測定は、水銀圧入式ポロシメータにより行った。

3. 試験結果および考察

硬化コンクリート中に存在する細孔の径・分布量とコンクリートの耐久性に関しては種々の検討が加えられており、イオン透過性については50nm以上の

径の細孔量が、透気性については100nm以上の径の細孔量が影響することが示されている [3]。

本検討においても、これらの値を参考に考察を加えた。

なお、以下の考察では、細孔のサイズは細孔直径をもって表わした。

3. 1 使用コンクリートの基本的な細孔構造

検討の対象とした16種類のコンクリートの基本的な性質を把握するため、標準水中養生を材齢4週まで行った供試体の細孔径分布測定結果を表-2に示す。非反応性骨材コンクリートでは、NaCl、NaOHを加えると、全細孔量が試薬添加量の増加につれて増加している。ただし、増加の程度は添加剤の種類により異なっており、NaOHを添加すると、全細孔量が大きく増加するのが特徴である。添加剤としてNaOHを用いるとセメントの水和反応が急速に進み、生成する結晶が粗大化し、以降の水中養生条件においても、硬化体組織の発達が不十分なものとなることが指摘されている [4]。

本実験においても、その影響を受けて全細孔量が増加していることが確認された。

反応性骨材コンクリートでは、添加剤無添加の場合、コンクリート組織が比較的密実なW/C54%の条件では、非反応性骨材の場合とほぼ同じ全細孔量値であるが、粗な70%の条件では、 $9.21 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ と非反応性骨材コンクリート ($7.73 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$) に比べて大きな値を示しており、非反応性・反応性骨材による差が大きい。さらに、添加剤を加える条件では、非反応性骨材に比べ、試薬の添加による全細孔量の増加はより大きな値である。ただし、添加剤により傾向が異なり、本実験の範囲では、NaCl添加の場合は添加量による差が比較的小さく、NaOH添加の場合は添加量が多いほど細孔量が増加する状況である。50nm以上の細孔量も、全細孔量の場合と同様の傾向であるが、非反応性骨材コンクリ

ート中に存在する100nm以上の粗大な細孔量は、全細孔量および50nm以上の細孔量の場合とは異なり、添加剤としてNaCl、NaOHを加えても、W/C54および70%の条件とも、添加剤の有無および添加量による差もほとんど認められず、無添加の場合とほぼ同等の値を示している。

表-1 試験要因表

| 塩分量 Cl ⁻ として kg/m ³ | 添加剤 の種類 | 非反応性骨材 水セメント比 | | 反応性骨材 水セメント比 | |
|---|------------|------------------|-----|-----------------|-----|
| | | 54% | 70% | 54% | 70% |
| 0 | なし | ● | ● | ● | ● |
| 3.3 | NaCl | ● | | | |
| | NaOH | ● | | ● | |
| 5.0 | NaCl | ● | ● | ● | |
| | NaOH | ● | | ● | |
| 8.0 | NaCl | ● | ● | ● | ● |

表-2 使用コンクリートの基本的な細孔構造 (標準水中養生材齢4週)

| W/C | 添加剤の種類 | 添加量 kg/m ³ | 非反応性骨材コンクリート ($\times 10^{-2} \text{ ml/g}$) | | 反応性骨材コンクリート ($\times 10^{-2} \text{ ml/g}$) | | | |
|-----|--------|--------------------------|---|-------------------|--|-------------------|------|------|
| | | | 全細孔量 | 50nm以上 100nm以上 | 全細孔量 | 50nm以上 100nm以上 | | |
| 54% | なし | 0 | 6.55 | 1.31 | 1.03 | 6.72 | 1.03 | 0.72 |
| | | 3.3 | 6.69 | 1.48 | 1.12 | 試験設定なし | | |
| | NaCl | 5.0 | 7.22 | 1.46 | 1.31 | 8.45 | 1.16 | 1.01 |
| | | 8.0 | 7.40 | 1.40 | 1.17 | 8.41 | 1.21 | 0.90 |
| | NaOH | 5.0 | 8.29 | 1.67 | 1.14 | 8.45 | 1.26 | 0.81 |
| | | 8.0 | 9.14 | 1.96 | 1.08 | 10.2 | 2.09 | 1.41 |
| 70% | なし | 0 | 7.73 | 1.92 | 1.45 | 9.21 | 1.99 | 1.28 |
| | NaCl | 5.0 | 8.71 | 1.69 | 1.30 | 試験設定なし | | |
| | | 8.0 | 8.50 | 1.87 | 1.48 | 9.49 | 1.76 | 1.35 |

3. 2 設定要因ごとの細孔構造の検討

①含有塩分量と細孔量 含有塩分量を、塩化物イオン濃度として0、3.3、5および8 kg/m³と変化させた場合の細孔径分布測定結果を図-1に示す。養生条件は標準水中養生4週間である。

W/C54および70%とも、全細孔量は塩分量が増加するにつれて若干増加する傾向が認められるが、50および100nm以上の粗な細孔量は、塩化物イオン量の多少にかかわらずほぼ同等の値である。50nmよりも小さな径の細孔量が塩化物イオン量の増加につれて増大していると考えられる。中性化などの耐久性状に影響を及ぼすとされる50および100nm以上の粗な細孔量は、含有塩化物イオン量の影響を受けていないことから、前報に示した『塩分量の多少と中性化深さの進行度には相関関係が認められない』との結論[2]を、本実験結果は細孔構造の観点から裏付けているものとする。

②水セメント比と細孔量 W/Cが細孔量の分布に及ぼす影響を、非反応性・反応性骨材コンクリート、未中性化部・中性化部、細孔サイズ、材齢といった要因ごとに整理し、検討を加えた。

非反応性骨材コンクリートの測定結果を図-2に示す。

W/C54%と70%の結果を比較すると、中性化の有無および材齢にかかわらず、全細孔量、50nm以上および100nm以上の細孔量とも、70%の条件のほうが54%の場合よりも大きな値である。

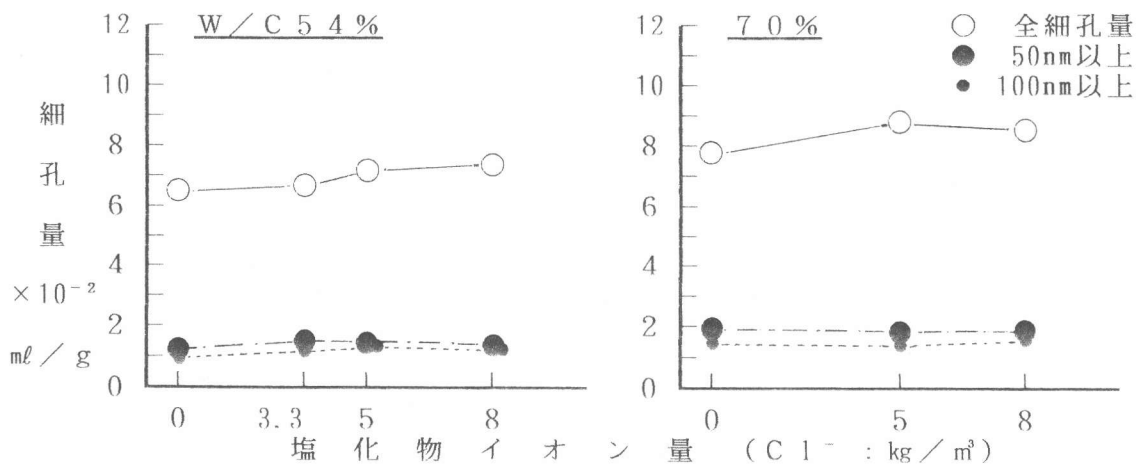


図-1 含有塩分量と細孔量 (非反応性骨材コンクリート: 標準養生)

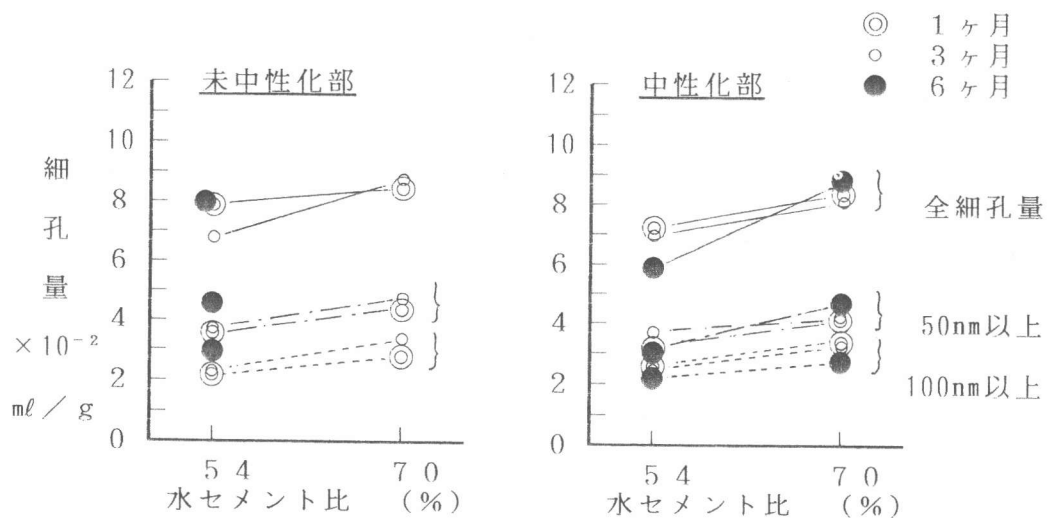


図-2 中性化条件における水セメント比と細孔量 (非反応性骨材コンクリート)

一般に、水分が十分に供給され、セメントの水和反応が促進される条件では、材齢の進行につれてコンクリートの水和物組織が緻密化し、細孔量が減少するが、図-2に示した結果では、W/C 54%および70%とも、未中性化部では材齢の進行につれて、逆に細孔量が増加している。本実験は中性化促進という乾燥条件下での結果であり、コンクリートに対して、外部から内部に向かって二酸化炭素が浸透拡散し、水分が逆に内部から外部へと逸散する条件下での測定値である。水分の逸散減少が影響したためと推察されるが、さらに検討が必要である。

また、中性化部では二酸化炭素が浸透し、水酸化カルシウムが炭酸カルシウムへと変化することにより硬化体組織が緻密化し、細孔量が減少することが予測されたが、本実験の結果では、組織が密なW/C 54%の条件ではおおむねこの現象が認められ、材齢の進行につれて細孔量が減少する傾向である。しかし、水和物組織が粗な70%では、材齢の進行による細孔量減少の傾向が認められない。中性化による組織の緻密化現象は、ある程度組織が密なコンクリートの場合に生じる現象であると考えられる。

③ASRと細孔量 今回設定した反応性骨材コンクリートの基本性状として、脱型後2週間水中養生を行った後、基長を測定し、以降40℃・RH100%の条件において促進養生を行った場合の膨張量測定結果を表-3に示す。アルカリ添加量0kg/m³の条件では膨張現象を生じていないこと、アルカリ量の増加につれ膨張量が増加していること、同レベルの添加量ではNaClよりもNaOHを用いた方が膨張量が大きい傾向が認められる。添加アルカリ量と細孔量の関係を図-3に示す。W/C 54%、標準水中養生4週間である。添加アルカリ量は、NaOHを用いて0、5、8kg/m³とした。添加量の増加につれて、50nmおよび100nm以上の細孔量も増加しているが、全細孔量はそれ以上に大きく増加している。添加量の増加によって50nm以下の微細細孔量が増加したものと考えられる。

表-3 反応性骨材コンクリートの膨張特性

| W/C (%) | 添加剤 | 添加量 kg/m ³ | 膨張率 (×10 ⁻⁶) | | |
|---------|------|-----------------------|--------------------------|-----|-----|
| | | | 4週 | 8週 | 13週 |
| 54% | なし | 0 | 1.5 | 3.7 | 1.8 |
| | NaCl | 5.0 | 2.5 | 4.2 | 3.1 |
| | | 8.0 | 5.3 | 6.1 | 9.1 |
| | NaOH | 5.0 | 2.4 | 3.7 | 2.5 |
| 8.0 | | 8.1 | 5.7 | 2.0 | |
| 70% | なし | 0 | -1.7 | 1.4 | 1.6 |
| | NaCl | 8.0 | 1.6 | 9.5 | 7.9 |

養生方法：2週間水中養生後に基長、以降ASR促進養生(40℃、RH100%)

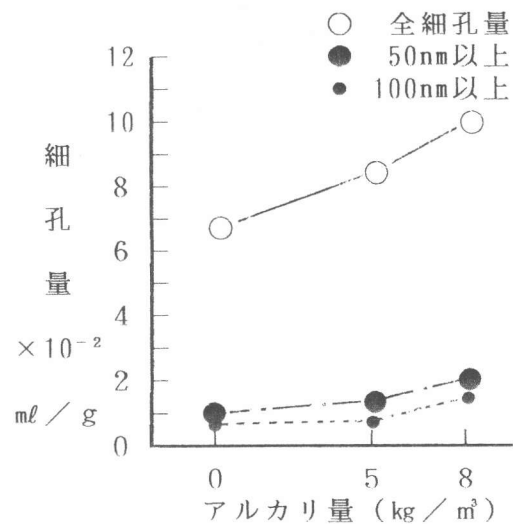


図-3 ASRと細孔量 (W/C54% : NaOH添加-標準養生)

④塩害と中性化が複合した場合の細孔量 含有塩分量を、塩化物イオン濃度として0、3.3、5および8kg/m³と変化させた非反応性骨材コンクリートを、中性化促進養生した場合の測定結果を図-4に示す。一般には、中性化環境においた場合、材齢が経過すると二酸化炭素がコンクリート中に浸透拡散する反面、水分が逸散するため、炭酸カルシウムが生成する一方で水和組織の発達が不十分となり、細孔組織に差が生じることが考えられるが、本試験結果では中性化期間の経過による傾向はほとんど認められない。中性化部および未中性化部という本試験の区分の範囲では、中性化促進条件下では塩分量の多少による細孔組織の差は認められない結果である。

⑤ A S Rと塩害が複合した場合の細孔量 塩害（内的塩害）を生じるNaClをA S R促進用試薬として用いた、W/C 54および70%の反応性骨材コンクリートを、4週間標準養生した後の細孔量測定結果を図-5に示す。W/C 54%の条件での全細孔量のみ、塩分量が増加するにつれて細孔量が増加しているが、その他の条件では塩分量と細孔量の間に関係が認められない。

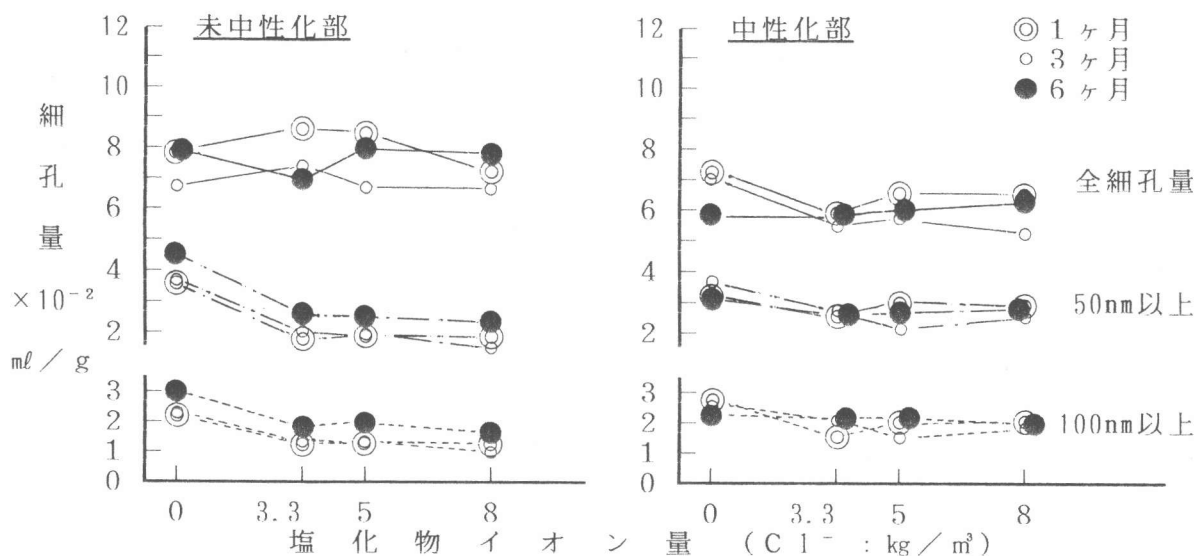


図-4 中性化条件における塩分量と細孔量（非反応性骨材コンクリート：W/C 54%）

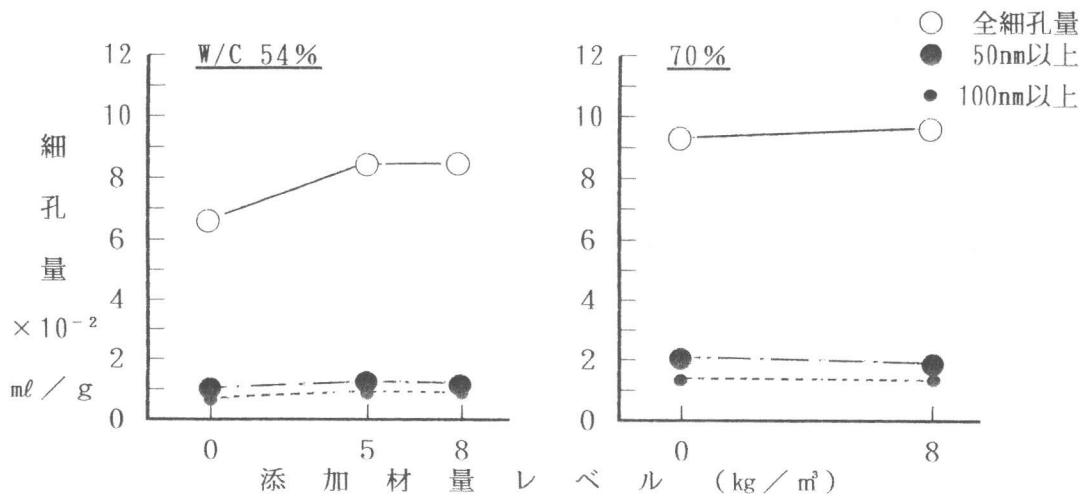


図-5 NaCl添加によりA S Rと塩害を促進させた場合の細孔量（反応性骨材コンクリート：標準養生）

⑥ 塩害、A S Rおよび中性化が複合した場合の細孔量 塩分を含有させた反応性骨材コンクリートを中性化促進養生し、塩害、A S Rおよび中性化を複合させた場合の細孔量測定結果を図-6に示す。この図に示したW/C 54%の試験結果を見ると、若干のばらつきがあるが、塩分量が細孔量の分布に及ぼす影響については一定の傾向が認められない。未中性化部の全細孔量は材齢が進行するにつれて減少しているが、50nm以上あるいは100nm以上の粗な細孔量は、材齢あるいは塩化物イオン含有量にかかわらずほぼ一定の値である。一方、中性化部の細孔量は、全細孔量、50nm以上の細孔量および100nm以上の細孔量のいずれもが、材齢3ヶ月の値 \geq 1ヶ月の値 $>$ 6ヶ月の値となっている。含有塩分量による効果と、中性化反応・水分の逸散の各反応程度を反映した結果であると考えられるが、今回の試験は細孔径分布という物理的な性状を把握したものであり、セメント水和

物等の変化を含めた化学的なアプローチも必要である。

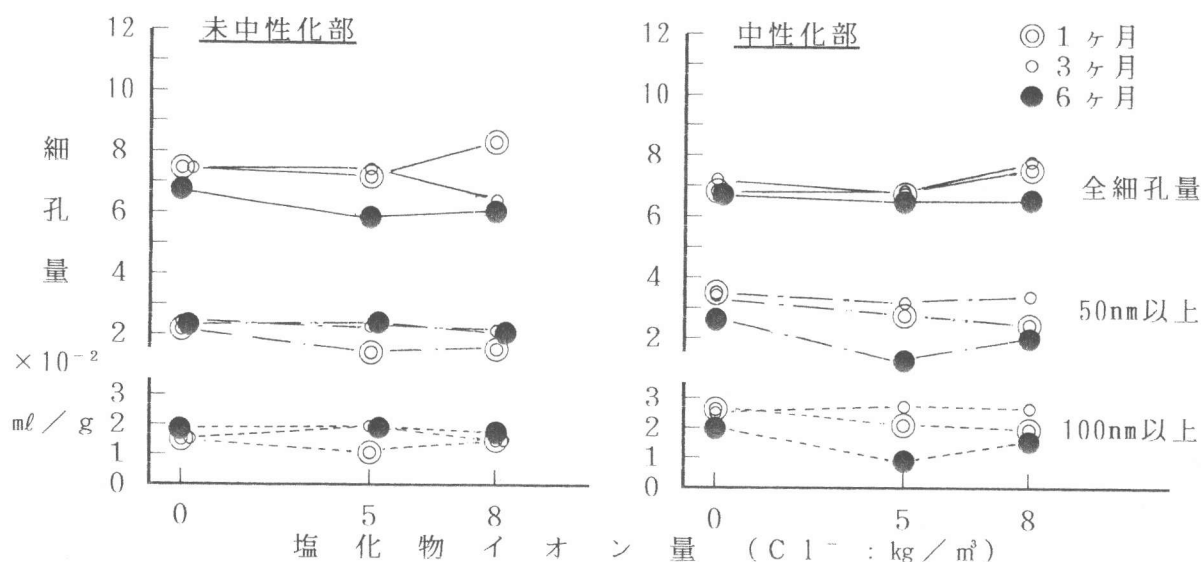


図-6 塩害、ASRおよび中性化が複合した場合の細孔量 (W/C54% : 反応性骨材コンクリート)

最後に、本試験ではコンクリート供試体を破碎し、目視による選別により細孔径分布測定用のモルタル試料を作成した。骨材種別やW/Cが異なる場合には、その砕け易さの相違により、試料の組成が変動し、測定値に影響をおよぼす可能性も考えられ、今後さらに検討が必要である。

4. まとめ

今回の設定複合劣化条件下での細孔径分布測定結果を整理すると、以下の通りである。

- (1) 全細孔量は添加剤 (NaOH、NaCl) 量の増加につれ増加するが、今回の試験範囲ではNaOHの方が影響が大きい。50nm以上の細孔量は、添加により無添加に比べ増加するが、添加剤量による差はほとんどない。ただし、NaOH添加時で量が多い場合には細孔量が著しく増大する。100nm以上の細孔量は、非反応性骨材コンクリートでは添加剤の有無・量による差はほとんどない。
- (2) 水セメント比が細孔構造におよぼす影響は、他の要因に比し卓越している。
- (3) 中性化等の耐久性状に影響するとされる50および100nm以上の細孔量は、含有塩化物イオン量の影響を受けない。
- (4) 中性化による組織の緻密化現象は、ある程度組織が密なコンクリートの場合に生じる現象である。
- (5) 反応性骨材コンクリートでは、添加剤量の増加につれて50nm以下の微細細孔量が増加している。

参考文献

- 1) 北後征雄・菊池保孝・小林茂広・宮川豊章：複合した原因による鉄筋腐食に関する実験的研究
コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 13, No.2 pp603-608、1991.6
- 2) 小林茂広・宮川豊章・菊池保孝・北後征雄：複合要因による鉄筋腐食と補修方法の検討
コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 15, No.1 pp703-708、1993.6
- 3) 羽原俊祐：コンクリートの構造とその物性、セメント・コンクリート、No.550, pp50-63, 1992
- 4) 森仁明・峯岸敬一・太田威・秋葉徳二：C₃S硬化体の微細構造におよぼすアルカリの影響
セメント技術年報、25巻、pp40-47、1971