

論文 塩害と中性化の複合劣化に関する反応モデルの基礎的検討

植木 聡¹・佐伯竜彦²・嶋 毅³

要旨：現在設計体系が性能照査型に移行しつつある中で、コンクリートの耐久性も定量的な照査が求められている。コンクリートの塩害と中性化による単独の劣化については様々な研究が行われ多くの報告がなされている。しかし塩害と中性化が複合した場合には鋼材の腐食に及ぼす影響が大きくなるにもかかわらず、その検討は十分ではない。そこで本研究では、塩害と中性化による複合劣化の予測のための基礎的段階として水和物の化学反応に注目した検討を行った。

キーワード：複合劣化,塩害,中性化,水和物,モノサルフェート

1. はじめに

塩害と中性化はともに腐食因子がコンクリート中に侵入することで生じ、表面から内部に向かって鋼材の腐食領域が増加する現象である。そしてこの塩害現象と中性化現象が複合した場合に塩化物イオンを固定化している水和物が中性化によって破壊され、塩化物が解離し可溶性塩化物イオンとなる。この塩化物イオンが内部に浸透拡散した場合、中性化が鉄筋近傍まで到達しておらず、コンクリート中に存在する塩化物イオン総量が少なくとも、鉄筋近傍の塩化物イオン濃度が発錆限界を超える可能性が懸念される。

以上のことから耐久性の定量的評価のためには塩害と中性化が複合した場合のコンクリート中の塩化物イオン濃度を予測する必要がある。実験的な検討としては塩水浸漬試験と、促進中性化試験を組み合わせた乾湿繰り返し試験が考えられるが個々の試験の実際の劣化現象に対する促進倍率が必ずしも明らかになっていないことから、両者を組み合わせた試験における試験期間が実構造物の何年に相当するかは不明である。したがって劣化のメカニズムを考慮したモデルを提案し、検討を行う方が現実的である。

そこで本研究では塩害と中性化の複合劣化現象をモデル化するにあたって劣化メカニズム中で主要な役割を果たしていると考えられる各反応をモデル化

することを試みた。これにより、複合劣化の進行予測手法の確立を目指すものである。

2. 複合劣化モデル

小林らの研究¹⁾によれば塩害と中性化の複合劣化は以下のメカニズムで進行することが知られている。

- (1) モノサルフェートが塩化物イオンと反応し、フリーデル氏塩となる。
- (2) フリーデル氏塩が炭酸化する。
- (3) フリーデル氏塩中に固定されていた塩化物イオンが細孔溶液中に溶解する。
- (4) 細孔溶液中の塩化物イオン濃度が上昇し、濃縮と拡散を繰り返し内部へと浸透していく。

この反応が進行していくと鉄筋近傍で塩化物イオン濃度が上昇する。このことから考察すると、複合劣化モデルの構築には以下のモデルが必要になる。

- (1) モノサルフェート生成モデル
- (2) モノサルフェートによる塩化物イオンの固定化モデル
- (3) モノサルフェートの炭酸化と塩化物イオンの解離モデル

これらのモデルを、図-1のフローに示す様に、すでに開発済みの中性化浸透手法および塩分浸透予測手法に組み合わせることにより、複合劣化手法を構築することが可能になると考える。

¹ 新潟大学大学院 自然科学研究科 環境システム科学専攻(正会員)

² 新潟大学助教授 工学部建設学科 工博(正会員)

³ 新潟大学大学院 自然科学研究科 環境システム科学専攻(正会員)

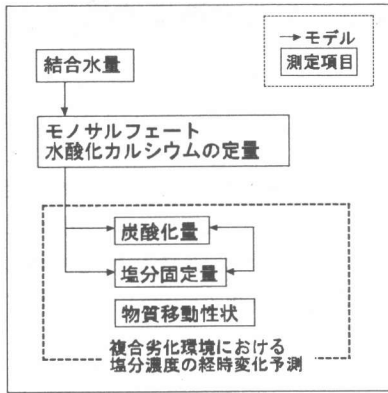
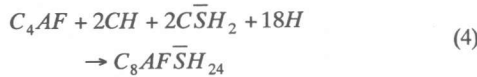
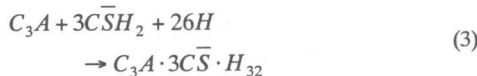
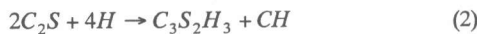
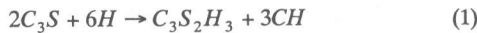


図-1 研究フロー

3. 水和モデル

3.1 水和反応式

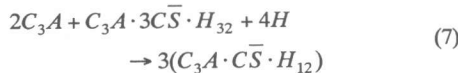
本研究では以下の水和反応式に基づき計算を行った。



石膏消費後の C_3A, C_4AF の反応は以下のように考えられる。



また石膏消費後のエトリンガイトから、モノサルフェートへの転移は以下の式(7)に従うとした。



3.2 水和速度式

本研究で用いるモデルは Papadakis²⁾の水和反応速度式を利用した。このモデルでは各クリンカー鉱物の水和度が以下のように定義され、水和速度の算定には反応速度定数 k と反応速度次数 n を与える必要がある。

$$r_{H,i} \equiv -d[i]/dt = k_{H,i} [i]^{n_i} / [i]_0^{n_i-1} \quad (8)$$

ここで

$$r_{H,i} : \text{反応速度}(\text{mol}/\text{m}^3/\text{sec})$$

$[i]$: 時間 t における濃度(mol/m^3)

$[i]$: 時間 0 における濃度(mol/m^3)

$k_{H,i}$: 反応速度係数(sec^{-1})

本研究では、水和パラメータ k と n を求めるために、文献から得られる各クリンカーの反応率から結合水量を計算し、その経時変化が本研究の結合水量測定結果と最も一致するデータを採用し、速度式パラメータを決定した。その結果、Copeland³⁾のデータを用いた場合に最も実験に一致する結果となった。表-1 に決定したパラメータを示す。

表-1 各種パラメータ

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
n	2.65	3.10	3.81	2.41
$k \times 10^5$ (sec^{-1})	1.17	0.16	1.00	2.46

3.3 水和モデルの検証

図-2 に、式(8)を用いて構築した水和モデルによる結合水量の予測結果を示す。図中の実験値は、水和速度式のパラメータを決定するのに用いたものと異なるセメントで行った実験⁴⁾である。図より実験値と計算値は良く一致していることが確認できる。図-3 は、水酸化カルシウム生成量の予測結果を示したものである。なお、使用したセメントの鉱物組成は、藤井らの方法⁵⁾で求めた。また図-4 は、エトリンガイトおよびモノサルフェート量の実験値と計算値の比較である。実験には、各水セメント比 (45、55、65%) に調製したセメントペーストを密封養生した供試体により、X線回折で ZnO を用いた内部標準法により半定量を行った。

図より、実験値と計算値が一致していないものも一部見られるが、X線回折の半定量の精度を考えると、おおよその傾向は捉えているといえる。

図-5 は、各水和生成物の経時変化予測結果の一例である。図より、経時変化の傾向もほぼ捉えていることがわかる。以上のことから、本研究で検討した水和モデルは、複合劣化の検討のために必要な水和物量の算定に対して十分な精度を有していると考えられる。

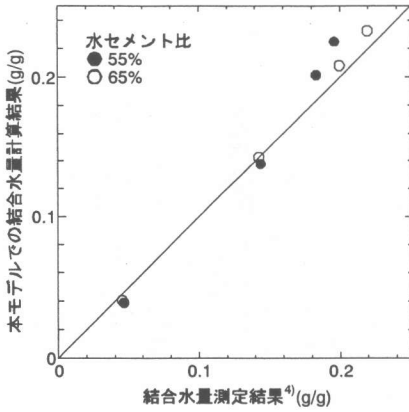


図-2 結合水量の計算値と実験値の比較

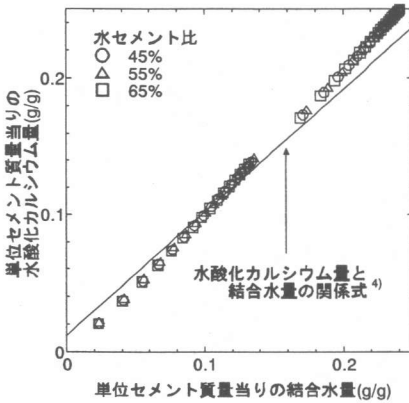


図-3 結合水量と水酸化カルシウムの関係

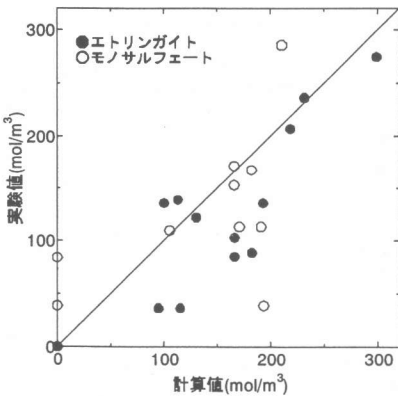


図-4 水和モデルの検証

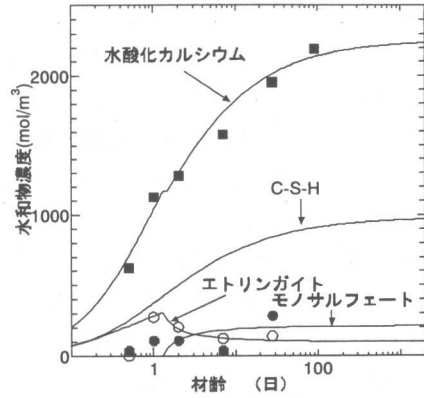


図-5 各水和生成物の経時変化予測

4. 塩分固定および解離モデル

4.1 実験概要

本研究では、複合劣化の進行に主要な役割を果たす各種水和物物の反応、具体的には塩化物の固定と炭酸化を基礎的に検討するため、試薬を用いてモノサルフェートを合成した。

(1)モノサルフェートの合成方法

水酸化カルシウムと酸化アルミニウム（活性）に適量水を加え練り混ぜる。105℃で炉乾燥した後、1000℃で6時間焼成して、カルシウムアルミネートを合成した。得られたカルシウムアルミネートと水酸化カルシウム、二水石膏、水をモル比1:2:1:8で混合し、20℃で2日、再度粉砕後20℃で2日、さらに40℃で4日で養生し、乾燥後モノサルフェートを得た。

(2) 塩分固定および炭酸化実験

水和物による塩分の固定および炭酸化の検討には、図-6に示す装置を用いた。なお、実験は全て20℃の恒温室内で行った。

塩分固定化実験は次のように行った。所定の濃度の塩化ナトリウム水溶液中に合成したモノサルフェートを0.02mol/lの濃度で添加し、スターラーで攪拌した。経時的に溶液を採取し、イオンクロマトグラフィーにより塩化物イオン濃度を測定し、濃度低下を水和物による固定化によるものとして固定化量を求めた。実験中に空気中の二酸化炭素で炭酸化しないように留意した。実験では、初期の塩化物イオン

濃度、溶液のイオン組成、他の水和物の共存（主として水酸化カルシウム）の影響について検討した。

炭酸化実験は、モノサルフェートおよびフリーデル氏塩について行った。炭酸化は二酸化炭素を導入することで行った。導入速度は、20ml/minである。モノサルフェートの炭酸化の場合、脱気水に合成モノサルフェートを0.02mol/lの割合で加え、スターラーで攪拌しながら炭酸ガスを反応槽（メスフラスコ）へ送り込んだ。所定の経過時間の後、溶液のpHを測定し、塩化ナトリウムを加え、炭酸化していない場合の固定化量と比較し、固定化量の減少分だけ炭酸化していると考え炭酸化率を求めた。フリーデル氏塩の場合は、モノサルフェートの塩分固定実験後のサンプルに炭酸ガスを送り込むことで実験を行った。経時的に溶液を採取し、pHと塩化物イオン濃度を測定し、液相の塩化物イオン濃度の増加が炭酸化による塩化物イオンの解離によるものと考えて炭酸化率を算出した。なお炭酸化率とは、炭酸化していない場合の塩化物イオン固定量に対する炭酸化時の固定量とした。

4.2 塩分固定モデル

コンクリートへ塩分が浸透する過程で、塩化物イオンはモノサルフェートと反応し、フリーデル氏塩としてコンクリート内部に固定化される。

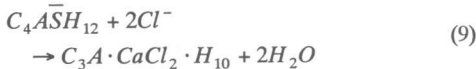


図-7に、モノサルフェートの塩分固定量の経時変化を示す。実験に用いたNaCl濃度は3.5%である。図より、共存する水和物などによらず、塩化物イオンの固定は0.1日前後で収束すること、固定化量の上限はモノサルフェート1mol当り5molであることがわかる。モノサルフェートの固定化が式(9)に従うと考えた場合、固定化量の上限は1mol当り2molと考えられるが、物理吸着した塩化物イオンが3molあると考えられる。図-8は図-7の実験の後、炭酸化しないように空素を封入し、スターラーによる攪拌を継続した場合の固定化量を示したものである。図より、固定化された塩分は時間や攪拌などの機械的作用に対しては安定であることがわかる。本研究で

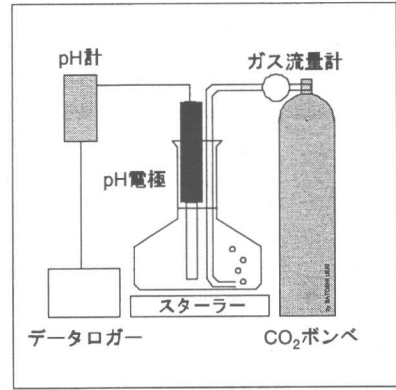


図-6 反応実験装置

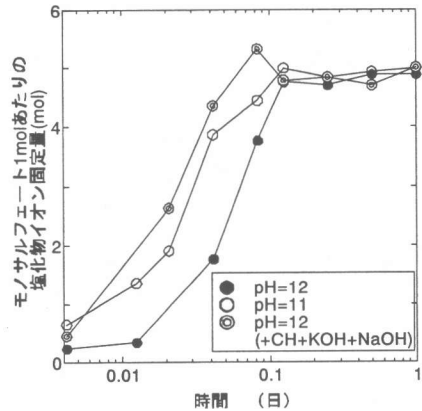


図-7 モノサルフェートの塩化物イオン固定量

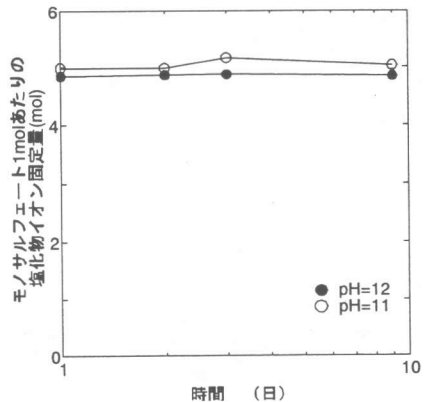


図-8 平衡後の塩分固定量の推移

は物理吸着したものも固定化量に含めて考えることとした。また pH11~12 の範囲では、固定化速度および量とも同じであることが確認できる。

上記の結果は、モノサルフェートに対して塩化物イオンが十分ある場合の固定化反応であるため、モノサルフェートの固定化上限値より塩化物イオンが少ない場合の固定化性状についても検討を行った。結果を図-9 に示す。図より、塩化物イオン量が少ない場合でも固定化反応はおおよそ 0.1 日程度で収束している。しかし、全量固定化できるにもかかわらず液相には塩化物イオンが残存する結果となった。このことから、モノサルフェートの塩分固定量は、液相中の塩化物イオンとの平衡関係で決定されているものと考えられる。

図-10 は図-9 の実験で、固定化反応が収束した時点での液相の塩化物イオン濃度とそれぞれの濃度での固定化量の上限値の関係を示したものである。図より、モノサルフェートの塩分固定量の上限値は、液相の塩化物イオン量の関数として以下のようにモデル化できる。

$$\begin{aligned} \text{Cl} < 2 \text{ mol/mol} & \quad \text{FIX} = 2.5 \times \text{Cl} \\ \text{Cl} > 2 \text{ mol/mol} & \quad \text{FIX} = 5.0 \end{aligned}$$

ここに、Cl：モノサルフェートに対する液相の塩化物イオン濃度 (mol/mol)

FIX：モノサルフェートの塩分固定量 (mol/mol)

このモデルから得られた固定化率を用いると、可溶性塩化物イオンと全塩化物イオン量の関係を求めることができる。図-11 に佐伯らの研究結果⁶⁾との比較を示す。図より、モデルを用いた値は佐伯らの結果とよく一致しており、合成水と和物をを用いた反応実験においても、コンクリート中の反応を再現できることが明らかとなった。

4.3 塩分解離モデル

図-12 に各水和物の炭酸化率と pH の関係を示す。フリーデル氏塩、モノサルフェートの炭酸化試験に加え、それぞれに 0.02mol/l の水酸化カルシウムを加えた場合についても試験を行った。その他 KOH、NaOH の共存する場合についてもモノサルフェート

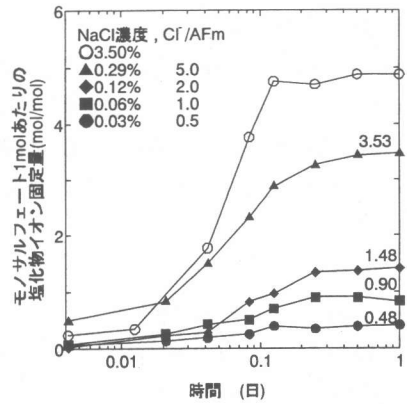


図-9 低濃度 NaCl 溶液を用いた場合の塩化物イオン固定量

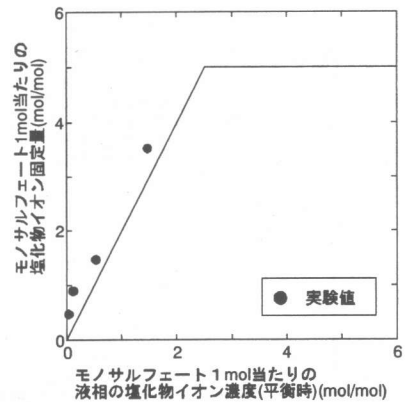


図-10 塩化物イオン固定量と液相の塩化物イオンの関係

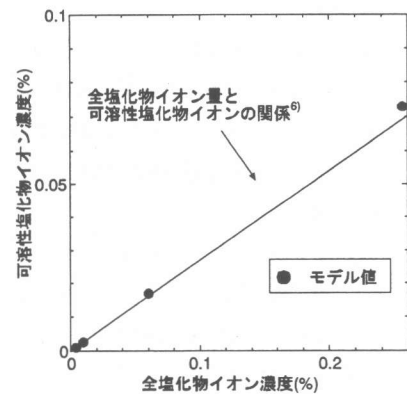


図-11 全塩化物イオン濃度と可溶性塩化物イオン濃度の関係

の炭酸化試験を行った。

図より、いずれも pH11 以下で炭酸化が始まり、pH9 以下で大きく進行していることがわかる。そこで、細孔溶液中のイオン平衡を考慮した解析を参考にし、以下のように炭酸化率 r のモデル化を行い、図-11 中に示す。

pH<7.5	$r=1.0$
7.5<pH<9.0	$r=0.4 \times \text{pH}+4$
9.0<pH<11.5	$r=-0.16 \times \text{pH}+1.84$
pH>11.5	$r=0$

一致していないものもあるが、これは本研究における炭酸化率測定では間接的な手法をとらざるを得なかったため、実験誤差が生じたものと考えられる。

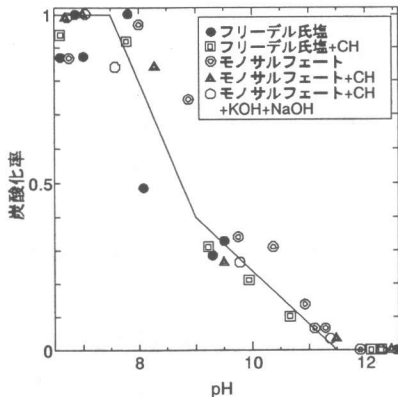


図-12 各種水和物の炭酸化率

5. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) セメントの水和の進行をほぼ予測できる。
- (2) モノサルフェートの塩分固定は長期耐久性を考える上では瞬時に平衡状態に到ると見なせる。
- (3) モノサルフェートによる塩化物イオン固定量は塩化物イオンの濃度に依存し、その上限値は 5mol/mol である。
- (4) フリーデル氏塩およびモノサルフェートの炭酸化率は、pH の関数として表すことができる。

今後は作成したモデルに塩分浸透および二酸化炭素の拡散を組み合わせて、複合劣化環境を模擬した実験結果との整合性の確認を行い、複合劣化現象の経時的な解析を行う予定である。

謝辞

本研究は、文部省科学研究費(課題番号 12750419)により行ったものであることを付記し、謝意を表します。

参考文献

- 1) 小林一輔,白木亮司,河合研至:炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物、硫黄化合物およびアルカリ化合物の移動と濃縮,コンクリート工学論文集,第1巻,第2号,1990
- 2) V.Papadakis,C.Vayenas,M.Fardis: Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability Concrete, ACI Materials Journal,pp186-196, 1991 March-April
- 3) Brunauer,S.,Copeland,L.E.:Chemistry of Concrete Scientific American,Vol.210,No.4, pp80-92, 1964
- 4) 佐伯竜彦,米山紘一,長滝重義:初期養生以降のセメントの水和の影響を考慮した中性化進行予測,土木学会論文集,No.508/V-26,pp33-44, 1995
- 5) 藤井欽二郎,高橋茂:セメントクリンカーの鉱物組成の計算,セメント・コンクリート,No536, pp28-35, 1991
- 6) 佐伯竜彦,二木央:不飽和モルタル中の塩化物イオンの移動,コンクリート工学年次論文報告集,Vol.18,No.1,pp933-938,1996