

論文 早期脱型を行ったコンクリートにおける中性化進行予測

西岡 由紀子*1・五十嵐 豪*2・丸山 一平*3

要旨: 本研究では、空隙中の水分移動、気相の二酸化炭素拡散、気相から液相への二酸化炭素溶解、液相中でのイオン平衡のモデルを組み合わせて、十分硬化したモルタルにおける中性化進行予測モデルを構築し、パラメータのフィッティングを行った。その上で既存の水和反応モデルを組み込み、早期脱型を行ったコンクリートについて中性化進行予測を行った。実験値との比較を行った結果、早期脱型の影響と考えられる表層部の多孔性を考慮することで、早期脱型における中性化進行を再現することができた。

キーワード: 中性化, 早期脱型, 水分拡散, 二酸化炭素拡散, イオン平衡, 水和反応モデル

1. はじめに

近年、環境負荷の低減やライフサイクルコストの削減の観点から建物の長寿命化が求められている。鉄筋コンクリート構造物においてコンクリートの中性化は鉄筋腐食を引き起こし、構造耐力の低下の一因となる。そのため中性化進行の予測は建物の耐久性を確保する上で不可欠であり、多くの研究がなされてきた。

一方で、工期の短縮・コスト削減といった観点から型枠の早期脱型が求められている。材齢初期に脱型を行い周囲環境に曝すことでコンクリート表面から水分が逸散し、水和が十分に進まないことから、圧縮強度や水和率の低下などが報告されている^{1), 2)}。しかしながら、このような早期脱型を行ったコンクリートにおける中性化進行についての解析的検討は少ない^{3), 4)}。

コンクリートの中性化は温度や湿度、CO₂濃度、コンクリートの水セメント比、含水率などの様々な要因が関わっており、的確な予測は難しい。中性化進行予測には工学的な方法として、以下の \sqrt{t} 則が知られている。

$$x = b\sqrt{t} \quad (1)$$

ここで、 x : 中性化深さ、 b : 中性化速度係数、 t : 暴露期間である。

上式の中性化速度係数 b を求めるにあたって、様々な要因を考慮したモデルが提案されてきた^{5), 6)}。しかしこの方法では、中性化速度係数を定めるために多くの実験が必要となり、若材齢の水和反応を考慮した予測は困難である。

その一方で近年では、コンクリート内部の水分移動とCO₂拡散、空隙中における炭酸化反応などを組み合わせ、解析的に中性化深さを予測する試みがなされている^{7), 8)}。このアプローチにおいてさらに水和反応モデルを組み込むことで、早期脱型を行ったコンクリートにおける中性化進行予測も可能になると考えられる。

本研究では、十分硬化したモルタルでの中性化実験⁴⁾と比較して中性化進行予測プログラムのパラメータをフィッティングした上で、著者らが開発した水和反応モデルCCBM2⁹⁾を用い、早期脱型を行ったコンクリートの中性化進行予測を試みた。さらに実験値と比較して、モデルの評価を行った。

2. 解析手法

2.1 モデル概要

水和反応モデル、空隙中の水分移動、気相のCO₂拡散、気相から液相へのCO₂溶解、液相中でのイオン平衡のモデルを組み合わせて中性化進行予測モデルを構築した。

2.2 水和反応モデル

本研究では、著者らが開発した水和反応モデルCCBM2を採用した。CCBM2は、修正Jander式¹⁰⁾を各鉱物の水和反応に当てはめ、セメントの比表面積、残存自由水量、エーライトとビーライトの水和反応速度の相互依存性、各鉱物の水和反応温度依存性を考慮できる諸係数を実験値に基づき定めたものである⁹⁾。

2.3 水分移動

水分移動は化学ポテンシャルを駆動力とするものとして、以下の支配方程式を用いた¹¹⁾。

$$\frac{\partial w}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} K_w \frac{\partial \mu}{\partial x} + W \quad (2)$$

ここで、 w : セメント硬化体中の体積含水率(g/m³)、 μ : 単位体積当たりのセメント硬化体中の水分がもつ化学ポテンシャル(J/m³)、 K_w : セメント硬化体中の水分伝導率(m²/s・g/m³・m²/N)、 W : 水分の消費・生成量(g/m³/s)である。

水分伝導率は以下の式によって求めた¹¹⁾。

$$K_w / K_{w,60} = \frac{1}{(5.0 - 9.1R + 4.15R^2)} \quad (3)$$

*1 名古屋大学 工学部社会環境工学科 (学生会員)

*2 名古屋大学大学院 環境学研究科都市環境学専攻 日本学術振興会特別研究員 DC (正会員)

*3 名古屋大学大学院 環境学研究科都市環境学専攻 准教授 博士 (工学) (正会員)

$$K_{w,60} = 1.47 \cdot 10^{-10} \exp(4.41 \cdot t) \cdot (p_0(T)/p_0(T_0)) \quad (4)$$

ここで、 $K_{w,60}$: 相対含水率 60%での水分伝導率(m²/s · g/m³ · m²/N), R : 相対含水率(-), t : 統計的吸着厚さ(nm), p_0 : 水蒸気圧(Pa), T_0 : 基準温度 293(K)である。

$\partial w/\partial \mu$ は式(5)から(7)に示される, セメント硬化体の脱着等温線モデル¹²⁾に従って求めた。

($0 < h \leq 0.4$)

$$w(h) = S'_{BET} \cdot (K_3 - K_4 \ln(-\ln(h))) \cdot \rho_w \cdot 10^{-9} \quad (5)$$

($0.4 < h \leq 0.975$)

$$w(h) = (w_{max} - w_{0.4})/0.575 \cdot (h - 0.4) + w_{0.4} \quad (6)$$

($0.975 < h$)

$$w(h) = w_{max} \quad (7)$$

ただし,

$$S'_{BET} = 1.05 \cdot S_{BET} + 30.8 \quad (8)$$

$$w_{0.4} = S'_{BET} \cdot (K_3 - K_4 \ln(-\ln(0.4))) \cdot \rho_w \cdot 10^{-9} \quad (9)$$

ここで、 h : 相対湿度(-), $w(h)$: 湿度 h のときの 105°C 乾燥状態のセメント硬化体質量に対する吸着量(g/g), S_{BET} : セメント硬化体の吸着過程の水蒸気 BET 比表面積(m²/g), S'_{BET} : 脱着過程の BET 比表面積(m²/g), K_3 , K_4 : t-curve (相対湿度—統計的吸着厚さの関係)に関する係数で, それぞれ 0.39, 0.12 の値, ρ_w : 水の密度(g/cm³), w_{max} : 最大吸着量(g/g), $w_{0.4}$: 相対湿度 40%時の吸着量(g/g)である。

2.4 気相の二酸化炭素拡散

CO₂の拡散については, 液相のCO₂拡散が気相のCO₂拡散に比べて極めて遅いことから, 本モデルでは気相のCO₂拡散のみを考慮した。支配方程式は以下の式を用いた。

$$\frac{\partial C_{CO_2,v}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_{CO_2,v} \frac{\partial C_{CO_2,v}}{\partial x} - Q_{CO_2} \quad (10)$$

ここで、 $C_{CO_2,v}$: 気相のCO₂濃度(mol/m³), $D_{CO_2,v}$: 気相のCO₂の拡散係数(m²/s), Q_{CO_2} : 気相のCO₂の消費・生成量(mol/m³/s)である。

消費・生成を表す項 Q_{CO_2} は気相から液相へのCO₂溶解量となる。拡散係数 $D_{CO_2,v}$ は空隙中の気相の体積に比例するものと仮定し, 以下の式で求めた。

$$D_{CO_2,v} = b \cdot V \cdot (T/293.15)^2 \quad (11)$$

ここで、 b : セメント硬化体中の空隙構造を考慮した単位体積当たりのCO₂拡散係数(m²/s), V : 空隙中の気相の体積(m³/m³), T : 絶対温度(K)である。

係数 b は中性化深さの実験データと解析モデルを合わ

せる際のパラメータとした。

2.5 液相への二酸化炭素溶解

気相から液相へのCO₂溶解量は, 速度式に従うものと式(12)のように表現した。CO₂の溶解速度は石田らのガス溶解実験¹³⁾に基づき, 溶解速度係数を0.35(m/day)として式(13)を用いて求めた。

$$dCO_2(aq) = q_{CO_2} \cdot S \cdot dt \quad (12)$$

$$q_{CO_2,aq} = k_{CO_2,v-aq} \cdot ([CO_2(aq)]_{SAT} - [CO_2(aq)]) \quad (13)$$

ここで、 $dCO_2(aq)$: CO₂の溶解量(mol/m³), $q_{CO_2,aq}$: CO₂の溶解速度(mol/m²/day), S : 単位セメントペースト当たりの気液界面積(m²/m³), $k_{CO_2,v-aq}$: CO₂の溶解速度係数(m/day), $[CO_2(aq)]_{SAT}$: 液相の飽和溶存CO₂濃度(mol/m³), $[CO_2(aq)]$: 液相の溶存CO₂濃度(mol/m³)である。

CO₂が液相に溶け込む際に大きな影響を有する気液界面積 S は, コンクリートの含水率に影響を受けると考えられるため, 以下のように含水率の関数として表現し, 係数 a を, 係数 b と同様に実験値と合わせる際のパラメータとした。また, 相対湿度40%以下では気液界面積を一定値とした。

($0 \leq h \leq 0.4$)

$$S = a \left(1 - \frac{w_{0.4} \times 10^{-6}}{\rho_w} \right) \quad (14)$$

($0.4 < h \leq 1$)

$$S = a \left(1 - \frac{w \times 10^{-6}}{\rho_w} \right) \quad (15)$$

ここで、 a : 気液界面積算出のための係数(m²/m³)である。

また図-1に示すように, セメント硬化体中の自由水と吸着水の割合を t-curve と処女脱着線の関係から求め¹²⁾, 自由水における飽和溶存CO₂濃度はヘンリーの法則に従うものとした。吸着水に対しては, 自由水に比べ

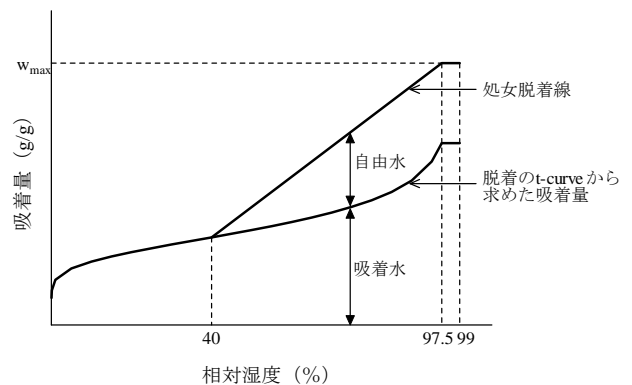


図-1 相対湿度と自由水-吸着水の割合

て CO_2 が溶けにくいと考えられるため、吸着水における飽和溶存 CO_2 濃度を自由水の 10 分の 1 と仮定し、相加平均によって $[\text{CO}_2(aq)]_{\text{SAT}}$ を算出した。

2.6 イオン平衡

本モデルでは、図-2 に示す化学種、固相、気相について考慮した。水酸化カルシウム以外の水和物の分解については本検討ではモデル化を行っていない。液相中のイオン平衡は質量作用の法則、質量保存則、プロトン均衡式を満たすように瞬時に平衡に達するものとした。平衡定数、溶解度積は本来温度の影響を受けるが、本研究では一定値とし、 25°C での値¹⁴⁾を用いた。温度依存性のモデル化については今後の課題である。また、フェノールフタレインの変色域から $\text{pH} < 10.5$ となったときを中性化と判断することとした。

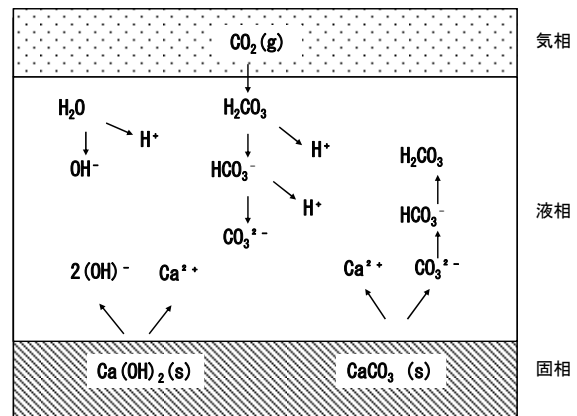


図-2 本検討におけるイオン平衡概念図

3. 解析の実施

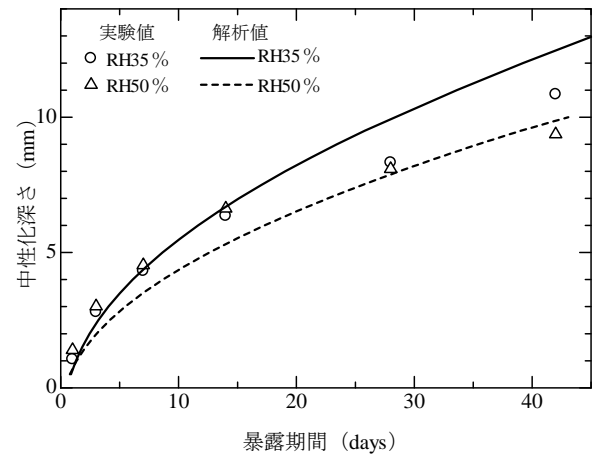
3.1 十分硬化したモルタルにおける中性化進行予測モデルの検証

十分硬化したモルタルを対象に中性化解析を行い、実験値⁴⁾との比較を行った。上記の解析手法のうち水和反応モデルを除き、解析に必要な空隙量と比表面積は、セメント硬化体の実験データ¹¹⁾から決定した。解析に用いた値を表-1 に示す。

表-1 水セメント比と空隙量、比表面積

W/C (%)	空隙量(cm^3/cm^3)	比表面積(m^2/g)
55	0.41	153

解析条件は実験条件に合わせ、材齢 28 日まで標準養生した $40 \times 90 \times 160\text{mm}$ のモルタル供試体を、 20°C RH50% で 10 日乾燥させたのち、それぞれの湿度で中性化させることとした。水セメント比は 55% で、中性化環境は温度 30°C 、 CO_2 濃度は 10% である。



解析値と実験値の比較を図-3 に示す。このとき気液界面積算出の係数 a を $500(\text{m}^2/\text{m}^3)$ 、 CO_2 の拡散係数算出の係数 b を $400(\text{m}^2/\text{s})$ とした。

図-3 十分硬化したモルタルにおける中性化促進試験実験値と解析値との比較

RH35% と RH50% 環境での中性化深さの経時変化が概ね再現できている。これは、水分移動モデルを連成したことにより、低湿度環境下で乾燥が促進され、空隙内の気相の体積が増えて、 CO_2 の拡散が早くなるという現象が再現できているためだと考えられる。

3.2 早期脱型を行ったコンクリートでの中性化進行予測

これまでの中性化モデルをもとに、水和反応モデルを加えて、早期脱型を行ったコンクリートにおける中性化予測モデルを構築し、中性化進行予測を行った。解析値の妥当性を検証するため、早期脱型を行ったコンクリートにおける中性化促進実験を行った。実験は普通ポルトランドセメントを用い、コンクリート供試体を作成した。調合を表-2 に示す。供試体寸法は $100 \times 100 \times 400\text{mm}$ とした。材齢 1, 5, 28 日まで封かん養生を行い、その後、打設面以外の 2 面を開放し、 20°C 、RH60% の恒温恒湿槽

内に静置して乾燥を実施した。その後、全パラメータともに材齢 56 日に中性化促進槽に移した。中性化促進槽は 20°C 、RH60%、 CO_2 濃度 5% の環境で、中性化深さは JISA1152 に従って測定した。なお、未水和セメントを有する試験体の着色領域の確認は、時間によって変化することが予備実験によって明らかになっていたので、フェノールフタレインの噴射から中性化深さの測定までの時間を 30 分とした。中性化深さは開放した 2 面の平均値をとることとし、各脱型材齢につき 3 体の試験体を用意して測定を行った。また、解析に用いたセメント種類、密度、鉱物組成を表-3 に示す。鉱物組成はリートベルト解析により算出した。 CO_2 の拡散係数と気液界面積算出のための係数は 3.1 節の値を用いた。コンクリートに

表-2 早期脱型を行った促進中性化試験用コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	単位容積質量 (kg/m ³)			
		セメント	水	細骨材	粗骨材
55	47.2	327	180	840	940

表-3 解析に使用したセメントデータ

セメント種類	密度 (g/cm ³)	鉱物組成*1 (mass%)					
普通ポルトランドセメント	3.16	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C \bar{S} H ₂	C \bar{S} H _{0.5}
		55.1	25.3	7.9	9.5	1.2	1.0

*1 C₃S : 3CaO·SiO₂, C₂S : 2CaO·SiO₂, C₃A : 3CaO·Al₂O₃, C₄AF : 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, C \bar{S} H₂ : CaSO₄·2H₂O, C \bar{S} H_{0.5} : CaSO₄·0.5H₂O

おける水分伝導率は骨材混入により屈曲度が上昇すると考え、セメントペーストにおける水分伝導率の3分の1とした。

解析結果を図-4に示す。解析値を見ると、脱型時期によって中性化進行の様子が異なり、若材齢で脱型したものの方が7日以内の中性化進行が極端に速いことが分かる。これは、早期脱型による乾燥の影響から、水和が十分でなく水酸化カルシウムの生成量が少ないこと、細孔構造が緻密とならず水分逸散が早く進むことなどが要因として考えられる¹⁵⁾。

しかし実験値と比較すると、解析値は実験値より中性化深さが浅くなっている。その要因としては、現状では実験的に確認することが難しいが、乾燥によって生じる表層の微細ひび割れ、もしくは水和が不十分なことで生じる連続した多孔な空隙構造に起因していると考えられる。特に若材齢で脱型を行い周囲環境に曝した場合、水和が不十分で緻密な構造が形成されないまま乾燥を受けるため、微細なひび割れが十分水和したもの比べて入りやすいと考えられる。

そこで、表層部の多孔な空隙構造を仮定し、その領域において、水分とCO₂の拡散係数に関する感度解析を行い実験値に合うように決定した。それらの値は、水分移動係数については式(3)で求められる値の10倍、CO₂の拡散係数については式(11)で求められる値の100倍の値となった。表層部の多孔な空隙構造が存在する深さは1日脱型のもので6mm、5日脱型のもので4mm、28日脱型のもので3.5mmとした。脱型材齢とひび割れ、もしくは連続空隙部深さの推定値の関係を図-5に示す。この仮定のもと行った解析結果と実験値との比較を図-6に示す。このように表層部の多孔な空隙構造と拡散係数を仮定することで、解析値は実験値を概ねとらえることができた。

今回のモデルは基礎的検討であり、水分移動における水分の再吸着、水酸化カルシウムの溶解度の温度依存性、

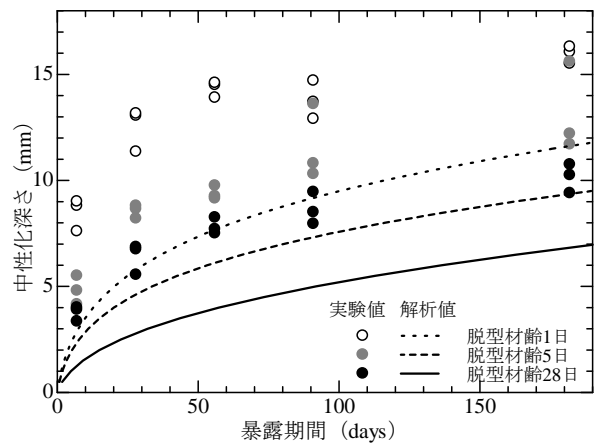


図-4 中性化深さの経時変化の解析値と実験値の比較

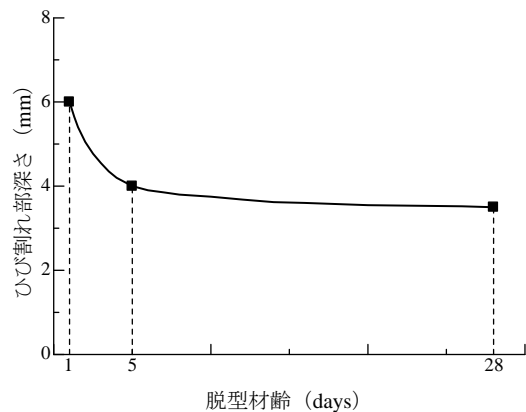


図-5 多孔な空隙構造を有する表層部領域の推定値

水酸化カルシウム以外の水和物のイオン平衡およびそれによる細孔構造の変化は考慮していない。また、表層部の多孔な空隙構造の深さについては、本研究では実験値にあうように仮定した。今後、微細ひび割れや連続空隙

発生の検証と、表層部の多孔な空隙構造を有する領域深さの推定、予測手法の開発が必要であると考えられる。

4. 結論

本研究では、水分移動、CO₂ 拡散と気相から液相への溶解、液相のイオン平衡から十分硬化したモルタルにおける中性化進行予測モデルを構築し、実験値との比較を行って、適当な気液界面積と気相のCO₂ 拡散係数の関数を定めた。そのうえで水和反応モデルを組み込み、若材齢で脱型を行った場合の中性化進行予測モデルの構築を試みた。本研究における結論を以下に示す。

- 十分に硬化したモルタルにおける中性化進行モデルを構築し、実験値との比較から気液界面積と気相のCO₂ 拡散係数の関数を定めることで、中性化深さの経時変化を概ね再現することができた。
- 若材齢で乾燥を受けたコンクリートにおける中性化深さは、脱型材齢 1, 5, 28 日で比較した場合、より早い時期で脱型したものの方が実験値、解析値ともに大きくなった。
- 早期脱型を行ったコンクリートにおいては、乾燥による表層の微細なひび割れ、もしくは水和停止によって生ずる多孔な連続空隙領域を仮定することで、中性化進行を再現することができる。

参考文献

- 湯浅昇, 笠井芳夫, 松井勇, 大川原修: 乾燥条件が微小セメントペーストの水和, 細孔構造及び強度に及ぼす影響, 日本建築学会構造系論文集, No.505, pp15-21, 1998.3
- 笠井芳夫: 極く早期脱型するコンクリートの強度に関する研究 (その 2), 日本建築学会論文報告集, No.180, pp.7-12, 1971
- 佐藤幸恵, 丸山一平: 脱型時期がかぶりコンクリートの品質に及ぼす影響に完遂実験的検討, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp282-288, 2007
- 李春鶴, 半井健一郎, 石井佑輔, 横塚清規: 材齢初期からの炭酸化がセメント硬化体の細孔構造および酸素拡散係数に与える影響に関する 2, 3 の考察, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp99-106, 2009
- 鄭載東, 平井和喜, 三橋博三: モルタルの中性化速度に及ぼす温度・湿度の影響に関する実験的研究, コンクリート工学論文集, Vol.1, No.1, pp85-93, 1990.1
- 魚本健人, 高田良章: コンクリートの中性化速度に及ぼす要因, 土木学会論文集, No.451/V-17, pp119-128, 1992.8

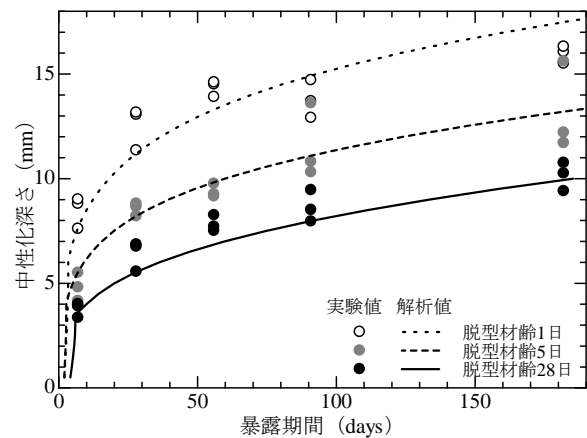


図-6 多孔な空隙構造を有する表層部を考慮した中性化深さ経時変化の解析値と実験値との比較

- 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長瀧重義: コンクリートの中性化の機構解明と進行予測, 土木学会論文集, No.414/V-12, pp99-108, 1990.2
- 石田哲也, 李春鶴: 微細空隙構造と物質平衡・移動の熱力学強連成に立脚したコンクリートの炭酸化反応モデル, 土木学会論文集 E, Vol.63, No.2, pp274-286, 2007.5
- I. Maruyama, G. Igarashi: Hydration Model of Portland Cement for Structural Integrity Analysis, Proceedings of International Symposium on the Ageing Management & Maintenance of Nuclear Power Plant, pp. 123-144, 2010
- W.Jander: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Vol.163, No.1 pp.1-30, 1927
- 丸山一平, 五十嵐豪, 岸直哉: セメント硬化体中の水分移動に関する基礎研究, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, No.668, pp.1737-1744, 2011.10
- 丸山一平, 五十嵐豪: セメント硬化体の水蒸気吸着等温線モデル, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, No.664, pp.1033-1041, 2011.6
- 石田剛朗, 河合研至, 市場大伍, 佐藤良一: 速度論に基づく高 pH 溶液中への二酸化炭素ガス溶解モデル, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.1, pp80-93, 2010.3
- Freiser, H. and Fernando, Q. 共著, 藤永太郎, 関戸栄一 共訳: イオン平衡 - 分析化学における -, 化学同人, 1967
- 伊代田岳史, 高羅信彦, 魚本健人: 初期養生時に乾燥を受けるセメント系硬化体の水和反応と水分逸散特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.703-708, 2000

