

# 論文 コンクリートの中性化と湿度の関係に関する研究

白川敏夫\*1・島添洋治\*2・麻生実\*3

要旨：本論文は、環境湿度を変えた促進中性化試験を行い、試験体中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  及び  $\text{Ca}^{2+}$  の分布を測定し、コンクリートの中性化と湿度の関係について検討した。その結果、中性化深さの経時変化は湿度に大きく影響され、湿度 12% の場合を除き湿度が低いほど中性化速度は速くなった。試験体内の各位置の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の量を分析した結果、湿度が 50% より低い場合、炭酸化の影響を受けた表面部においても  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は残存した。本実験の範囲において  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , CSH 等の水和物の炭酸化における反応速度は湿度に関わらずほぼ等しい。

キーワード：モルタル・コンクリート，中性化，湿度，反応速度，拡散

## 1. まえがき

コンクリートの中性化の進行速度はコンクリート中への炭酸ガスの非定常拡散現象として予測可能であり、幾つかの研究が行われている [1 ~ 4]。筆者らはコンクリート中への酸素ガスの拡散について幾つかの研究を行っている [5, 6] が、研究結果によると拡散係数はコンクリート中の空隙率により大きく変化し、空隙率が大きくなるほど拡散係数も大きくなる傾向となった。同一調合の場合、空隙率の大小は試験体の養生環境特に湿度により大きく影響され、実験により求めた拡散係数を基に中性化の進行予測が可能であるかを検討する場合、拡散係数以外の要因すなわち、中性化に及ぼす湿度の影響について詳しく検討しておく必要がある。

そこで本論文では、環境湿度（相対湿度）を変えた促進中性化試験を行い、試験体中の水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、カルシウムイオンの分布を示差熱重量分析（以下 DTA/TG と記す）及び ICP 発光分析装置により定量化し、コンクリートの中性化と湿度の関係について検討した結果について報告する。

## 2. 実験計画

### 2. 1 使用材料及び調合

セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材は海砂を使用した。

表-1 使用材料

材料名	種類と物理的性質
セメント	普通ポルトランドセメント, 比重 3.17
細骨材	海砂 2.5mm, 表乾比重 2.62, 粗粒率 2.47

表-1 に使用した材料の物理的性質を示す。

調合は表-2 に示すように水セメント比 3 種類のモルタルとした。

表-2 調合表

W/C	圧縮強度 (%)	単位質量 ( $\text{kg/m}^3$ )		
		水 ( $\text{N/mm}^2$ )	セメント	砂
45	57.2	368	820	1266
55	42.1	370	672	1394
65	38.5	371	573	1487

### 2. 2 養生及び試験体形状

試験体は  $150 \times 150 \times 550\text{mm}$  の鋼製型枠に打設後材齢 1 日で脱型を行い、その後材齢

\*1 九州産業大学副手 工学部建築学科 (正会員)

\*2 九州産業大学助手 工学部建築学科 (正会員)

\*3 九州産業大学助教授 工学部建築学科 (正会員)

28日まで標準養生を行った後、材齢28日に図-1に示すように打設上下面部を除いた中央部20mmをコンクリートカッターにより切り取り、それを更に図-2に示すように20×40×75mmに切断した。切断後、表-3に示す各種の塩で調湿した6種類の湿度の環境（温度20℃）のデシケーター内に試験体をそれぞれ入れ、試験体内の含水率の差がなくなるまで数ヶ月間養生した後、型枠に接していた面以外の5面をエポキシ樹脂にてシールし、1方向から中性化するようにした。

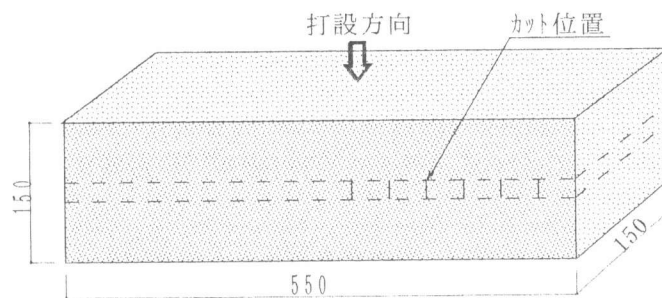


図-1 試験体の採取方法

促進中性化は、表-3に示す各種の塩で調湿した6種類の湿度の各デシケーター内で行い、各デシケーター内は、温度20℃、CO<sub>2</sub>濃度5%に保った。

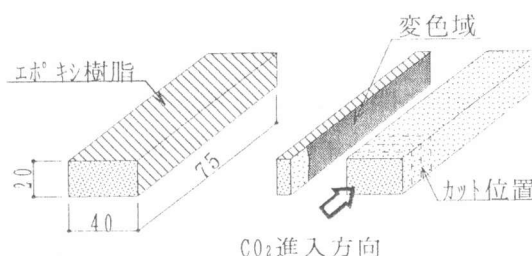


図-2 中性化試験体の形状と分析方法

### 2.3 分析方法

試験体は、所定の促進中性化材齢毎にデシケーター内から1本取り出し、図-2に示すようにエポキシ樹脂をコンクリートカッターにより取り除き、取り除いた部分でフェノールフタレイン法による中性化深さを測定し、残りの部分でフェノールフタレイン法による変色域が詳細に分析できるように2.5mm刻みに切断し、ヘリウムガス雰囲気下の容器内で0.3mmふるいを全て通過するまで粉砕した。

Ca(OH)<sub>2</sub>及びCaCO<sub>3</sub>の分析は粉砕した試料を用いてDTA/TGにより定量化し、Ca<sup>2+</sup>は粉砕した試料をJIS R 5202に準じてCa<sup>2+</sup>を溶解させ、ICP発光分析装置により定量化した。なお、フェノールフタレイン法による中性化深さの測定はすべての調合において行ったが、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>及びCa<sup>2+</sup>の分析は水セメント比55%のモルタル1種類とした。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 中性化深さの経時変化

フェノールフタレイン法による中性化深さの経時変化を各湿度別に図-3(a)~(c)に示す。なお、湿度12%についてはフェノールフタレイン法では中性化は認められなかった為、図には示していない。

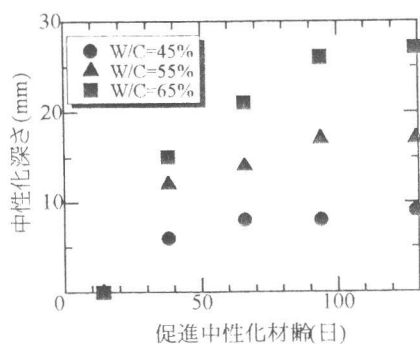
図より、いずれの調合においても湿度12%を除き、湿度が低くなるほど中性化の進行が速くなっており、中性化の進行が環境湿度に大きく影響されることが解る。

鄭ら[7]は本論と同様に湿度を種々変え実験を行った結果から、湿度50%で中性化速度係数が最大となるとしており、本実験結果とは若干異なった結果となった。

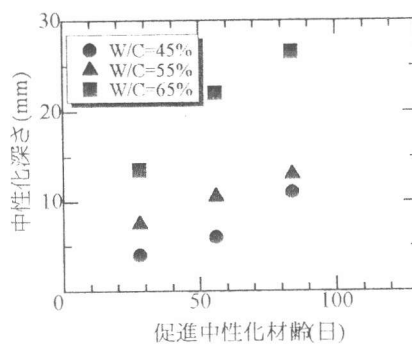
湿度12%では中性化が認められなかった原因及び湿度12%

表-3 環境湿度

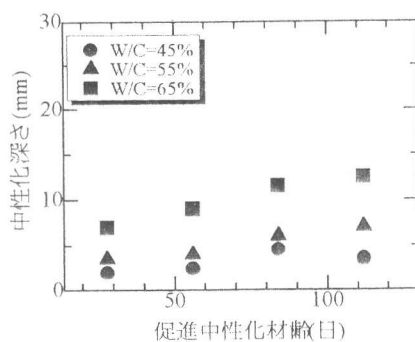
湿度(%)	調湿剤
90	ZnSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O
80	NH <sub>4</sub> Cl
66	NaNO <sub>2</sub>
50	NaHSO <sub>4</sub>
33	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
12	LiCl



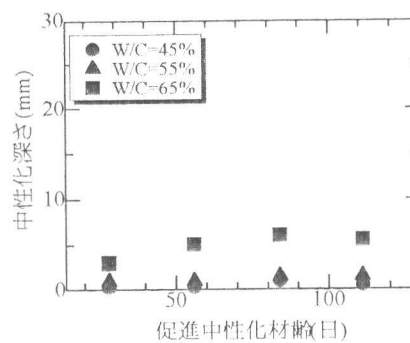
(a) 湿度33%の場合



(b) 湿度50%の場合



(c) 湿度66%の場合



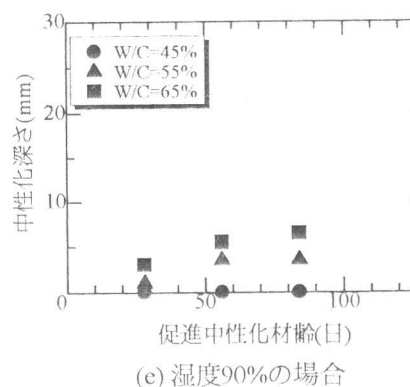
(d) 湿度80%の場合

を除き湿度が低くなるほど中性化の進行が速くなった原因を解明するにはフェノールフタレイン法だけでは限界があると考えられる。そこで、水セメント比 55% のモルタルについて試験体内の各位置における  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  及び  $\text{Ca}^{2+}$  の量の分析を行い検討した。以下その検討結果について述べる。なお、以下に示す検討はすべて水セメント比 55% のモルタルの場合である。

### 3. 2 試験体内の水酸化カルシウムの分布と湿度の関係

図-4 (a) に湿度 12%、促進中性化材齢 38 日の場合、(b) に湿度 12%、促進中性化材齢 94 日の場合の試験体内の各位置における  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  及び  $\text{Ca}^{2+}$  の分析結果を示す。

図に示すように湿度 12%、促進中性化材齢 38 日においては深部から表面より 20mm 前後まで  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及び  $\text{CaCO}_3$  ともにほぼ一定値を示し、表面より 20mm 前後において  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は減少し、 $\text{CaCO}_3$  は増加するという炭酸化の影響がみられ、20mm 前後より表面までは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及び  $\text{CaCO}_3$  ともにほぼ一定値を示している。促進中性化材齢 94 日においては表面から 35mm 前後においてほぼ同様な現象がみられる。すなわち、炭酸化が促進材齢の経過とともに深部まで進行していることが認められるが、両試験体ともに炭酸化の程度はごくわずかであることが解る。また、炭酸化の影響を受けた表面部分でも以後促進中性化材齢の経過にも関わらず  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の量及び  $\text{CaCO}_3$  の量ともに変化していない。



(e) 湿度90%の場合

図-3 中性化深さの経時変化

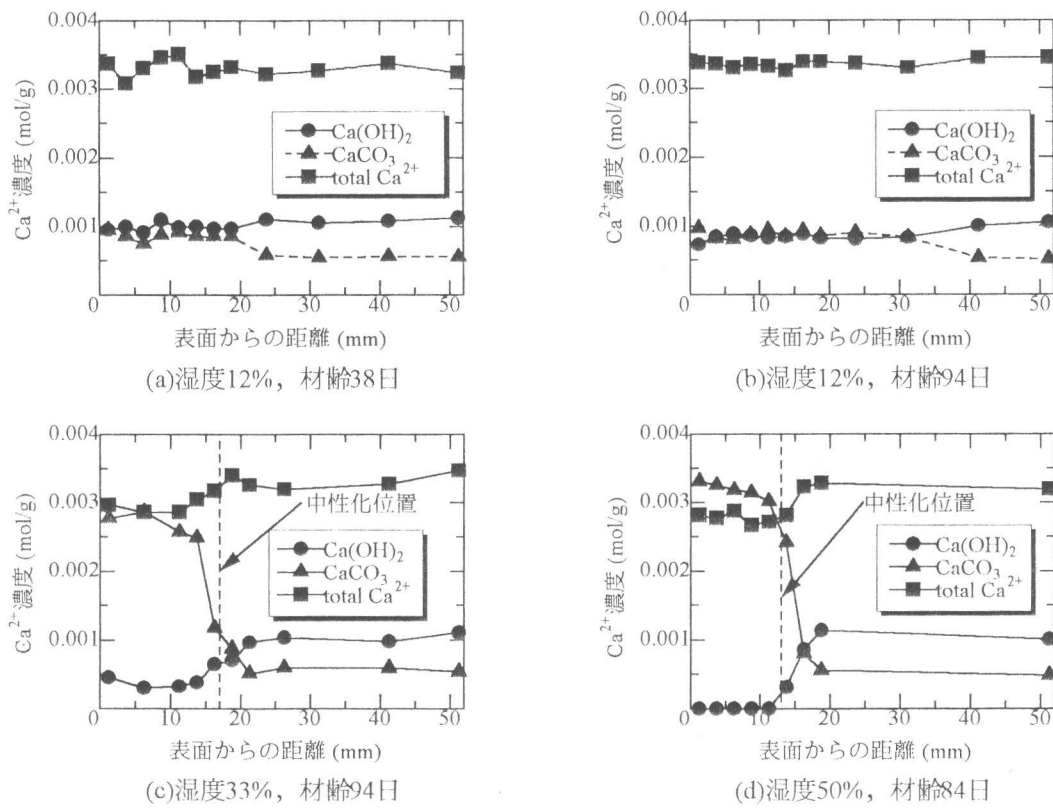


図-4 試験体内のCa(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>及びCa<sup>2+</sup>の分布

図-4 (c) に湿度 33%、促進中性化材齢 94 日の場合、(d) に湿度 50%、促進中性化材齢 84 日の場合の試験体内の各位置における Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 及び Ca<sup>2+</sup> の分析結果を示す。

図-4 (a)、(b) と同様に図-4 (c) においては炭酸化の影響を受けている表面部分においても Ca(OH)<sub>2</sub> がなお存在しているが、その量は図-4 (a)、(b) の湿度 12% の場合よりかなり少なくなっている。更に図-4 (d) の湿度 50% においては炭酸化の影響を受けている表面部分において Ca(OH)<sub>2</sub> は存在していないことが解る。

図-5 に炭酸化の影響を受けた後、なお残存している表面部分の Ca(OH)<sub>2</sub> の量と湿度の関係を示す。図より、湿度 50% 以下では炭酸化の影響を受けた後もなお表面部分において Ca(OH)<sub>2</sub> が存在し、残存している量は湿度の減少とともに比例的に増加するという傾向が認められる。

図-4 (c)、(d) の図中にフェノールフタレイン法により判定した中性化深さの位置を破線で示す。図よりフェノールフタレイン法による中性化深さは Ca(OH)<sub>2</sub> の減少途中の位置と対応している。フェノールフタレイン法による赤色の有無は Ca(OH)<sub>2</sub> の量に影響されると考えられる。そこで、CO<sub>2</sub> の影響を受けていない部分に存在する Ca(OH)<sub>2</sub> の量とフェノールフタレイン法による中性化深さ位置における Ca(OH)<sub>2</sub> の量の比を全実験データについて求めた結果平均値で 42

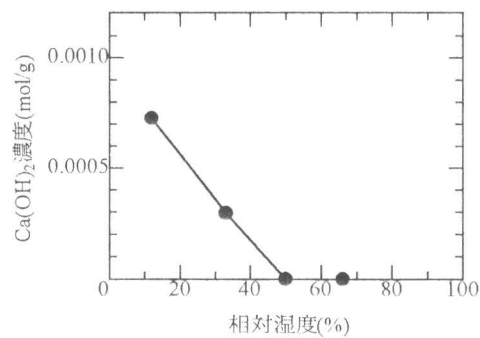


図-5 湿度とCa(OH)<sub>2</sub>の残存量の関係

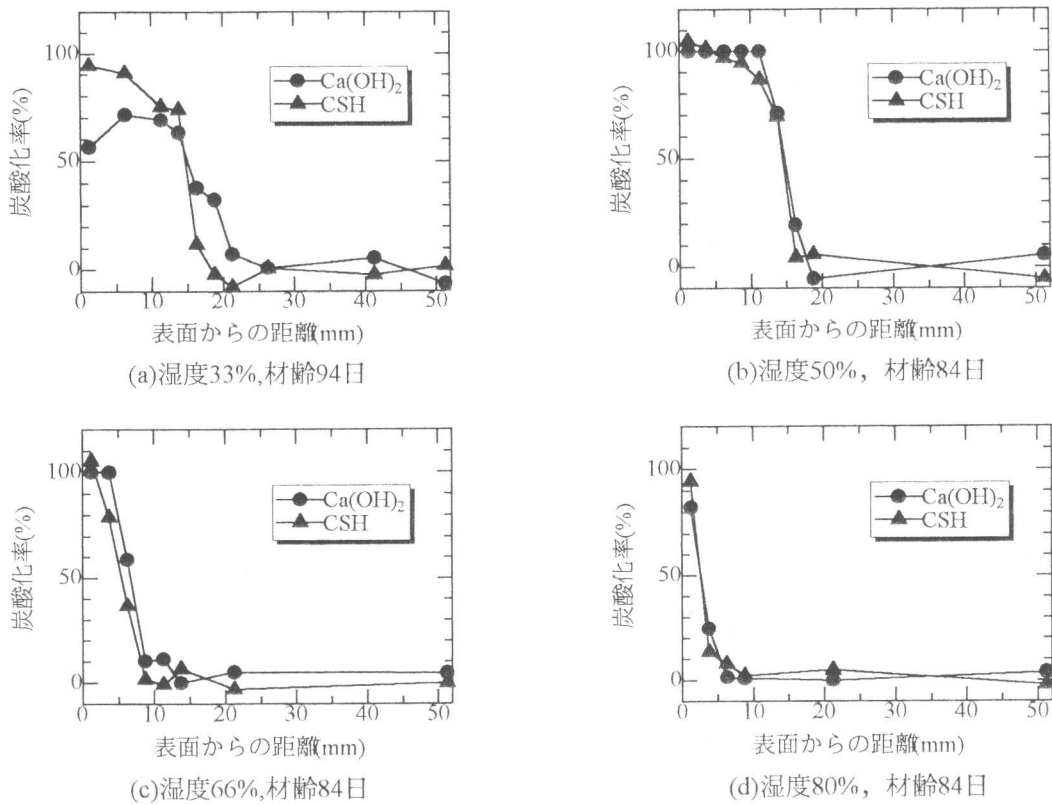


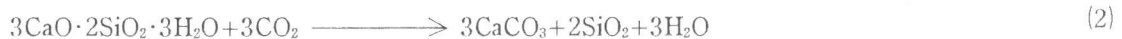
図-6  $\text{Ca(OH)}_2$ , CSHの炭酸化率

%であった。よって、湿度 12% の場合、炭酸化の影響は図-4 (b), (c) で示されるように同一材齢で比較すると湿度 33% よりさらに深部まで受けているものの、炭酸化の影響を受けてはいるものの残存している  $\text{Ca(OH)}_2$  の量が多く存在し、フェノールフタレイン法により判定すると中性化はしていないと判定されたと考えられる。

以上の結果より、炭酸化は同一材齢で比較すると湿度の低いほど拡散係数が大きくなるため深部まで進行するものの湿度が低くなると試験体内の水分が減少し、その結果反応可能な  $\text{Ca(OH)}_2$  の量が減少し、低湿度（本実験では湿度 12%）ではフェノールフタレイン法で判定すると中性化しなくなると言える。

### 3.3 炭酸化の反応速度

コンクリートの炭酸化反応は、水和反応により生成された  $\text{Ca(OH)}_2$  及びカルシウムシリケート水和物（以下 CSH と記す）等の水和物と大気中の  $\text{CO}_2$  の反応である。式 (1), (2) に  $\text{Ca(OH)}_2$  及び CSH と  $\text{CO}_2$  の反応式を示す。



コンクリートの中性化は式 (1) に示す反応によりコンクリート中の  $\text{Ca(OH)}_2$  が消費され、pH が 12 ~ 13 から 8 ~ 10 に変化する現象であり重要であるが、CSH 等の水和物と  $\text{CO}_2$  の反応もコンクリートの基本的物性に関わる重要な現象であり、また、コンクリートの中性化の進行速度を

コンクリート中への炭酸ガスの非定常拡散現象として予測する場合、CSH 等の水和物と  $\text{CO}_2$  の反応を無視できない。そこで、試験体内の各位置における  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  及び  $\text{Ca}^{2+}$  の分析結果から  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{CO}_2$  及び CSH 等の水和物と  $\text{CO}_2$  の反応を二つ分離し、それぞれの反応量を比較した結果について述べる。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{CO}_2$  の反応量は試験体内の各位置における  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の量と未炭酸化部分の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の量の差より求め、CSH 等の水和物と  $\text{CO}_2$  の反応量は、実験により求められた  $\text{CaCO}_3$  の量から式 (1) の反応により生じた  $\text{CaCO}_3$  の量及び未炭酸化部分の  $\text{CaCO}_3$  の量を差し引くことにより求めた。また、CSH 等の水和物の量は  $\text{Ca}^{2+}$  から未炭酸化部分の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及び  $\text{CaCO}_3$  を差し引くことにより求めた。なお、計算に使用した  $\text{Ca}^{2+}$  の量は実験値がややばらついているため、試験体内の平均値を用い、乾燥及び中性化による  $\text{Ca}^{2+}$  の移動は無視した。

図-6 (a) に湿度 33%、促進中性化材齢 94 日の場合、(b) に湿度 50%、促進中性化材齢 84 日の場合、(c) に湿度 66%、促進中性化材齢 84 日の場合及び (d) に湿度 80%、促進中性化材齢 84 日の場合の計算結果を示す。図中の縦軸は各位置における炭酸化の比率で示し、横軸は試料の採取位置を示す。なお、図中 CSH 等の水和物は CSH として記した。

各条件により若干のばらつきはあるものの図より  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、CSH 等の水和物の炭酸化の比率は湿度に関わりなくほぼ等しいことが解る。福島 [1] によると  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の炭酸化反応は CSH 等の水和物の炭酸化反応に比べ十分に速いと仮定しているが、本実験の範囲内では、両反応の反応速度はほぼ等しいと言える。

#### 4. まとめ

以上、コンクリートの中性化と湿度の関係について実験及び検討を行った。その結果をまとめると本実験の範囲において以下ようになる。

- (1) フェノールフタレイン法により測定した中性化深さの経時変化は湿度に大きく影響され、12% の場合を除き湿度が低いほど中性化速度は速くなった。
- (2) 試験体内の各位置の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の量を分析した結果、湿度が 50% より低い場合、炭酸化の影響を受けた表面部においても  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は残存し、湿度の低下に伴い残存する  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の量は比例的に増加した。
- (3) 湿度 12% の場合、炭酸化の影響を受けた表面部においても  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  はかなり残存し、その結果フェノールフタレイン法では中性化しないと判定されたと考えられる。
- (4)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と CSH 等の水和物の炭酸化における反応速度は湿度に関わらずほぼ等しい。

#### 参考文献

- 1) 福島敏夫：コンクリートの中性化進行の理論的予測法と数値解析，日本建築学会構造系論文報告集，No.428，pp.1-15，1991.10
- 2) 栢田佳寛，棚野博之：コンクリートの中性化進行予測モデル，コンクリート工学論文集，Vol.2，No.1，pp.125-133，1991.1
- 3) 前田孝一：コンクリートの中性化の数値解析に関する研究，日本建築学会構造系論文報告集，No.402，pp.11-19，1989.8
- 4) 佐伯竜彦，大賀宏行，長滝重義：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，pp.99-108，1990.2
- 5) 白川敏夫，島添洋治，麻生実：コンクリート中への酸素ガスの拡散に関する研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.17，No.1，pp.665-670，1995
- 6) 小田原暁，白川敏夫，島添洋治，麻生実：コンクリート中への酸素ガスの拡散について（空隙の影響について），日本建築学会学術講演梗概集A，pp.239-240，1994
- 7) 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，pp.85-93，1990