

塩化物を含むコンクリートの促進中性化試験

栗本雅裕* 廣中哲也*
東 邦和* 森本克秀**

1. まえがき

コンクリートの中性化は空気中の二酸化炭素と水酸化カルシウムが反応しコンクリートのpHが低下し、鋼材の腐食にかかわっているため重要視されている。鋼材の腐食はコンクリート構造物の構造的な劣化と結付けられ、多くの実験および解析的な研究が行なわれてきた。実験的な研究に基づいた中性化の劣化予測では、長期の暴露試験および促進試験結果から中性化速度式として浜田・岸谷、依田式として提案されている。これらの式は中性化期間と中性化深さの関係に \sqrt{t} 則が成立することを仮定し求められている。また、解析的な予測方法として、舛田ら¹⁾は、二酸化炭素の拡散がフィックの第2法則にしたがうと仮定し、拡散方程式に二酸化炭素と水酸化カルシウムとの反応を考慮したモデルを構築した。コンクリート中の水酸化カルシウムの残存量を中性化の判定規準にして中性化深さの予測に適用している。また、中性化進行領域では炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの共存を考慮したモデルになっている。

一方、塩害に関する研究²⁾は海洋構造物を対象として暴露試験・観測および室内試験により鋼材の腐食と関連付けた研究事例が数多くある。また、解析的な研究では塩化物イオンのコンクリート内への浸透がフィックの第2法則にしたがうと仮定し、塩化物イオン濃度分布と鋼材の腐食限界濃度と関連付けている。

さらに、塩害と中性化が複合的に発生する場合の劣化予測は、中性化残り深さを定義し塩化物を含まないコンクリートより中性化残り深さを大きくすることで鋼材の腐食限界を評価している。

塩害と中性化の複合劣化は、腐食因子がコンクリート中に同時の侵入することで生じる。小林³⁾らは次のようなことを指摘している。すなわち、セメント水和物がコンクリート中の塩化物を固定化すると細孔溶

液中で減少した陰イオンを補う形で水酸化カルシウムが水酸基イオンを増加させ、水酸化カルシウムと二酸化炭素の反応が増加し炭酸化が早く進む。その結果として中性化の進行が速くなる。また中性化した部分では塩化物を固定化している水和物が分解され塩化物イオンが細孔溶液中に解離する。この塩化物イオンはコンクリート内部に拡散し、未中性化領域において再びフリーデル氏塩として固定化される。したがって、塩化物の濃縮・遊離により塩化物イオンの濃度が鋼材位置において高くなるおそれがあり、コンクリート構造物の劣化を早める可能性がある。

また、佐伯⁴⁾らは複合劣化の予測モデルの構築を目的として水和物の化学反応に関する研究、さらに拡散方程式に水和物の反応項を考慮したモデルを構築しコンクリート中の塩分濃度を評価している。

しかしながら、提案されている劣化予測モデルでは塩化物の濃縮までは評価されているが、中性化が考慮できるモデルにはなっていない。このことから塩害と中性化が同時に作用する場合のコンクリート劣化予測方法の確立を目的とした促進中性化試験を行なった。

2. 複合劣化に関する中性化促進試験

中性化と塩害が複合的に作用した場合のコンクリート劣化を把握するため2種類の中性化促進試験を実施した。2種類の促進試験は次の通りである。

Case-1 : コンクリート練り混ぜ時に塩分を混和した供試体の中性化促進化試験 (内在塩分を想定)

Case-2 : コンクリート硬化後に塩水浸漬させた供試体の中性化促進化試験 (外来塩分を想定)

Case-1は海砂等を使用したコンクリートで内在塩分を想定、Case-2は飛来塩分、凍結防止剤等によりコンクリート内に塩化物が導入された場合で外来塩分

*技術研究所 **技術本部環境プロジェクト部

表-1 中性化促進試験ケース

No.	区分	主な水準	実験条件		
			W/C (%)	塩化物 (kg/m ³)	塩水浸漬条件
Case-1-1	塩化ナトリウム混和 (初期塩分) (内在塩分)	塩化物 体量	60	0.038	標準水中養生 1ヶ月 ↓ 気中養生 1ヶ月 ↓ 促進養生
1-2				0.777	
1-3				1.263	
1-4		水セメント比 + 塩化物 体量	50	0.046	
1-5				1.275	
1-6				0.034	
1-7				1.249	
Case-2-1	塩水浸漬 (外来塩分)	塩水 浸漬期間	50	-	水中3ヶ月+気中1ヶ月
2-2				-	水中2ヶ月+塩水1ヶ月+気中1ヶ月
2-3				-	水中1ヶ月+塩水2ヶ月+気中1ヶ月
2-4			60	-	水中3ヶ月+気中1ヶ月
2-5				-	水中2ヶ月+塩水1ヶ月+気中1ヶ月
2-6				-	水中1ヶ月+塩水2ヶ月+気中1ヶ月

* 塩水は、3%濃度塩化ナトリウム水溶液とした。

を想定したものである。

中性化促進試験ケースを表-1に示す。中性化促進試験は雰囲気中の二酸化炭素濃度が5%、温度20℃および湿度60%の条件で行った。

Case-1では練り混ぜ時の塩化物量を1m³当り0、0.78、1.2kgの3水準とした。塩化物イオン濃度の最大値はコンクリート標準示方書に示されている鋼材の発錆限界濃度である1.2kg/m³とした。また、表中の塩化物イオン濃度は練り混ぜ終了後カンタブで計測した値を示しており、ほぼ所定の塩化物が内在塩分として導入されている。材令28日まで標準養生した後、20℃、湿度60%の恒温恒湿室で気乾状態とし上下面および両端面をシールし両側側面から中性化させた。

Case-2では水中養生期間と塩水浸漬期間を変えた供試体を中性化させた。塩水浸漬は3%濃度塩化ナトリウム溶液に0、1、2ヶ月とした。

3. 促進中性化試験結果

3.1 酸化カルシウム

酸化カルシウム量の分布を図-1に示す。酸化カルシウム量は粗骨材の分布の違いによる二酸化炭素量、塩化物濃度の補正も目的としている。

図-1は内在塩分の有無による比較を示しており混和塩分1.2kg/m³を含む場合と含まない場合である。コンクリート表面付近の酸化カルシウム濃度が高くなる傾向がある。これは、型枠に接する面のためモルタル分の割合が供試体内部より多いためである。また、酸

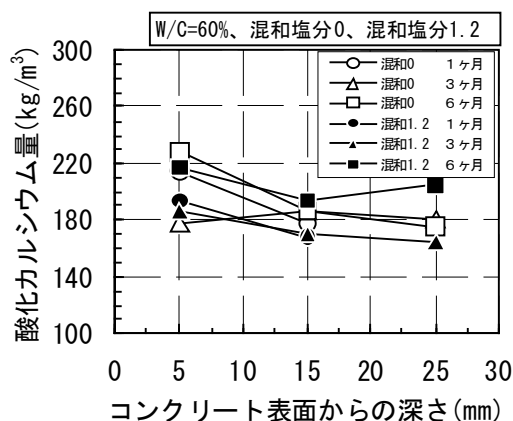


図-1 酸化カルシウム量の分布

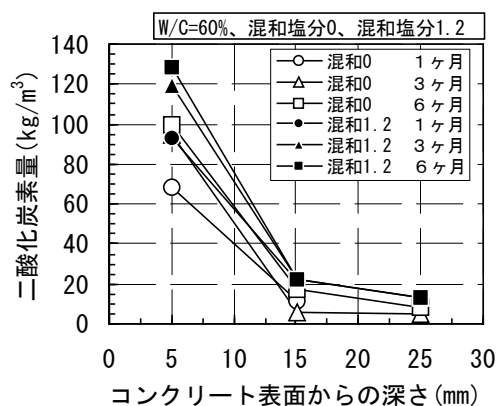


図-2 二酸化炭素量の分布 (塩分混和)

化カルシウムは平均で188kg/m³含まれており、水セメント比が60%でセメント量が308kg/m³であるため、酸化カルシウムはセメント量の約61%となり、通常言われている割合である。また、塩分を含むコンクリートの酸化カルシウム量は塩分を含まないコンクリートとほぼ等しい量であった。したがって、塩化物

の有無にかかわらず中性化現象に関係する水酸化カルシウム量はほぼ等しいと考えられる。

3.2 二酸化炭素

二酸化炭素量を図-2、図-3に示す。二酸化炭素はコンクリート練り混ぜ時には含まれていないため、促進試験の進行とともに雰囲気中の二酸化炭素がコンクリート内へ拡散浸透し、水酸化カルシウム、カルシウムシリケート水和物等のセメント水和物と反応し炭酸塩として固定されたものであると考えられる。水セメント比が60%で、塩分混和および塩水浸漬の有無をパラメータとして示したものである。二酸化炭素量はすべての試験ケースにおいて、コンクリート表面から深くなるにしたがって少なくなり、コンクリート表面から5mmの位置での二酸化炭素量は促進試験期間が長くなるにしたがって増加する傾向を示した。

図-4に促進試験期間6ヶ月における塩分混和、塩水浸漬の有無による二酸化炭素分布を示す。塩分混和、塩水浸漬によって塩分を導入したコンクリートが塩分を含まないコンクリートに比較して二酸化炭素量が多くなる傾向を示した。二酸化炭素量の測定から塩分を含んだコンクリートの中性化が速くなると予測できる。特に、コンクリート表面から5mmの位置でその傾向は顕著に表れており、二酸化炭素量は90 kg/m³~130 kg/m³であった。

水セメント比が60%の試験では、セメント量は308 kg/m³で酸化カルシウムは約190 kg/m³で、モル量で表すと約3400モルである。この酸化カルシウム量の30%が水酸化カルシウムであると仮定¹⁾すると1020モルとなり、水酸化カルシウムと二酸化炭素の反応で炭酸カルシウムが生成されると仮定するとコンクリート中に固定できる二酸化炭素量は約45 kg/m³となる。計測された二酸化炭素量は2倍以上であり、コンクリートの中性化の説明に使われる式-1に示す水酸化カルシウムと二酸化炭素の反応から生成される炭酸カルシウム以外の反応によりコンクリート中に炭酸塩として固定されたものと考えられる。



式-2はC-S-H(けい酸カルシウム水和物)と二酸化炭素が反応し炭酸カルシウムを生成する反応であり、確認された事例は少ないが発生すると指摘されている反応である³⁾。

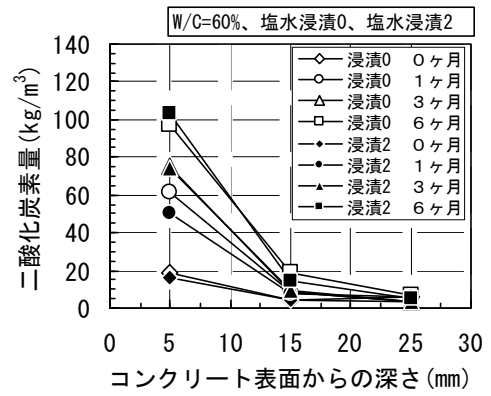


図-3 二酸化炭素分布(塩水浸漬)

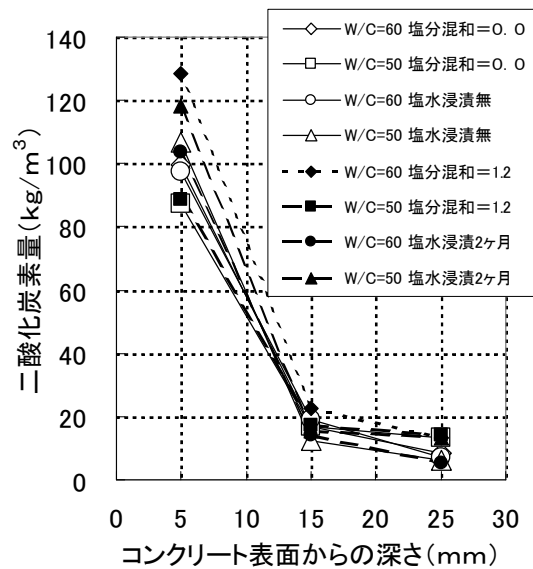
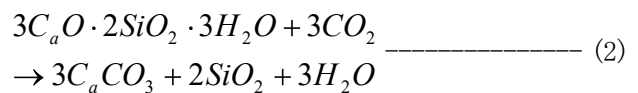


図-4 二酸化炭素分布(促進試験6ヶ月)



式-1、式-2の反応により固定化できる二酸化炭素量は水セメント比60%で150 kgとなる。コンクリート表面から深さ5mmの位置での二酸化炭素量は約90 kg~130 kgで、50%~70%の水和生成物が二酸化炭素と反応し炭酸カルシウムを生成したと予測できる。

上述した現象を確認するためSEM(走査型電子顕微鏡)およびEDS分析を適用して、中性化領域、未中性化領域およびその境界部を対象に分析を行った。分析対象は表-1に示すCase-2-6である。その結果を写真-1~写真-3に示す。写真-1は中性化した部分、写真-2は中性化部分と未中性化部分の境界部分、写真-3は中性化していない健全なコンクリート部分である。これらの中性化の判断はフェノールフタレイン溶液を噴霧して行った。

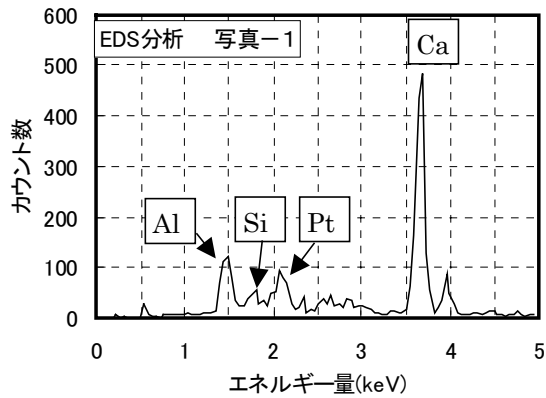


図-5 EDS分析結果 (未中性化部)

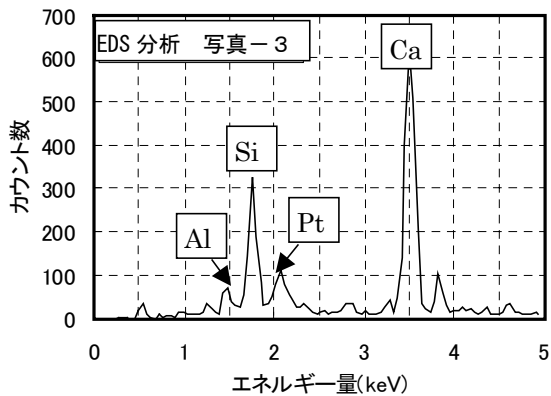


図-6 EDS分析結果 (中性化部)

写真-1および写真-3においてEDS分析と示した部分のEDS分析結果を図-5、図-6に示す。同図の横軸はX線エネルギー量、縦軸はカウント数である。

図-5、図-6のPT (白金) PD (パラジウム) はEDS分析の前処理としてパラジウム蒸着を行っているために表れたものである。図-5ではCaが非常に多くSiがほとんどみられないため、炭酸カルシウムと判断できる。これに対して、図-6ではSi、Caが多く含まれCaの量がSiより大きいためC-S-Hと判断できる。

写真-1ではセメント水和物と二酸化炭素の反応から生成される炭酸カルシウムが多く存在し水酸化カルシウム、C-S-Hは見られない。写真-2では針状結晶のエトリンガイト、水酸化カルシウム、C-S-Hおよび炭酸カルシウムが混在し、二酸化炭素とセメント水和物の反応が活発に行われている領域であると推測できる。また、写真-3では板状結晶の水酸化カルシウムおよびC-S-Hが健全な形で確認され、炭酸カルシウムは存在していない。

EDSおよびSEMによる分析結果から、コンクリート表面近くの二酸化炭素量が多くなった原因とし

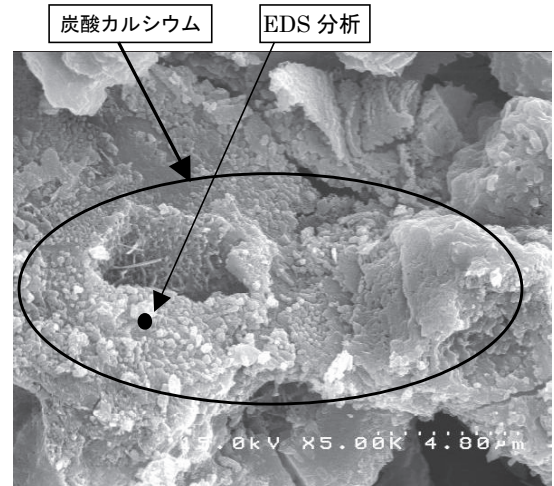


写真-1 中性化部 (表面~5 mm)

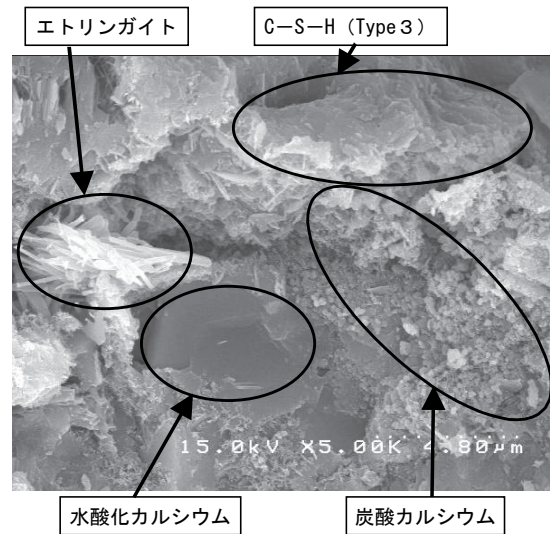


写真-2 境界部 (5~10 mm)

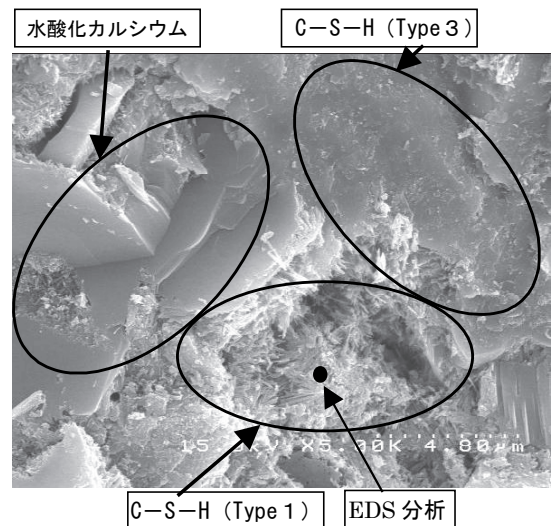


写真-3 未中性化部 (10~20 mm)

ては、促進中性化試験において水酸化カルシウムおよびC-S-Hが二酸化炭素と反応し炭酸カルシウムとして二酸化炭素がコンクリート中に固定されたものと考えられる。

3.3 中性化

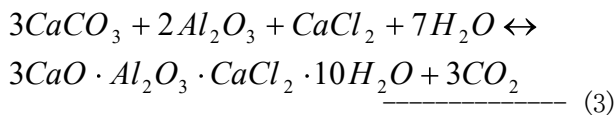
フェノールフタレインの噴霧により測定した中性化深さを図-7、図-8に示す。図-7は混和塩化物の有無および水セメント比の違いによる中性化深さを示している。水セメント比が小さいほど中性化深さは小さくなっている。また、混和塩化物を含むコンクリートの中性化が速くなっている。促進試験期間6ヶ月において、塩分を含まないコンクリートの中性化深さは水セメント比が50%では1.4mm、70%では13.9mmを示している。

1.2 kg/m³の初期塩化物を含むコンクリートの中性化深さは、水セメント比が70%の場合には促進試験期間6ヶ月において16.2mmで、塩化物を含まないコンクリートの中性化深さ13.9mmに比較して1.15倍となっている。

図-8はコンクリート硬化後に塩水浸漬によりコンクリート内に塩化物を導入した場合の中性化深さを示している。塩水浸漬したコンクリートの中性化が速くなっている。

3.4 塩化物濃度

コンクリート中の塩化物は式-3に示すような反応でフリーデル氏塩として固定される。また、二酸化炭素と反応し可溶性塩分として塩化物を遊離し、コンクリート中で塩化物の濃縮・遊離に関連していると言われている。



練り混ぜ時に1.2 kg/m³の塩化物イオンを混和させた場合の水セメント比が60%のコンクリート中の塩化物濃度を図-9に示す。コンクリートが塩化物を固定化する量をセメント量の0.4%と仮定するとフリーデル氏塩として塩化物の固定量は1.232 kg/m³となる。したがって、練り混ぜ時に混和した塩化物1.2 kg/m³はフリーデル氏塩としてコンクリート中に固定化され、促進試験開始時には可溶性塩分はコンクリート中には存在していないと考えられる。

図-9に示す塩化物濃度分布より促進試験が進むとともに、コンクリート表面から5mmの位置では塩化物濃度が低くなり、コンクリートのより深い部分に移動するため15mmの位置では塩化物濃度が高くなったと考えられる。この試験ケースの場合、図-7の中性

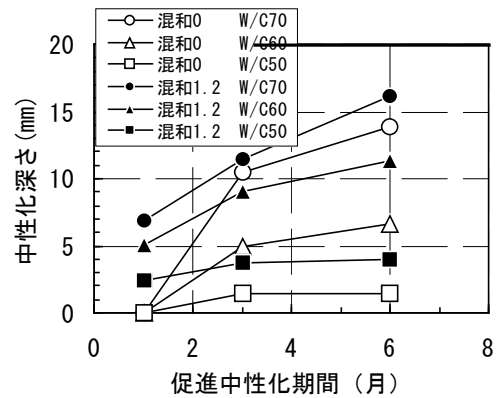


図-7 中性化深さ (塩分混和)

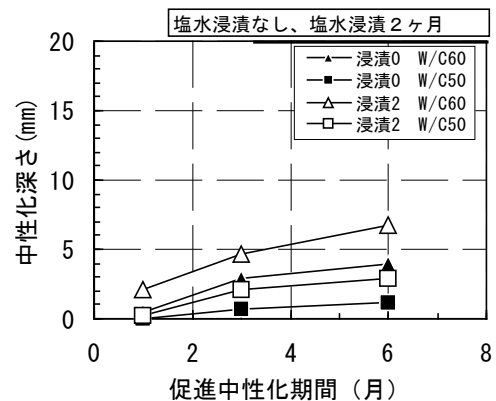


図-8 中性化深さ (塩分浸漬)

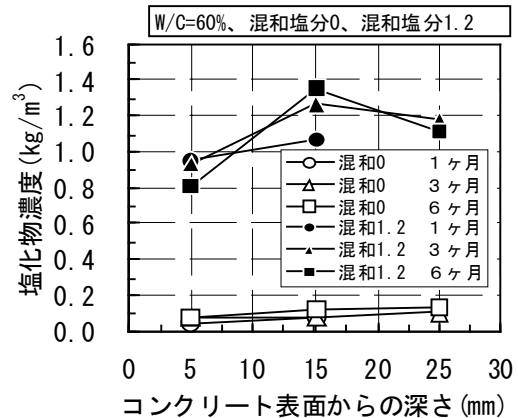


図-9 塩化物濃度

化深さより促進試験3ヶ月では深さ8mm、6ヶ月では11mmまで中性化しており、フリーデル氏塩として固定されている塩化物が中性化領域で可溶性塩分となりコンクリートの中性化していない領域に拡散浸透するためコンクリート表面付近で塩化物濃度が低くなり、中性化していない領域で塩化物濃度が高くなったものと考えられる。

次に、コンクリートが硬化した後に3%の塩水に2ヶ月間浸漬させた試験結果について述べる。塩化物濃度分布を図-10に示す。深さ15mmの位置での濃

度が低くなり 15 mm の位置での濃度が高くなる傾向を示している。図-10 の濃度分布は2ヶ月間の塩水浸漬が終了し中性化促進試験開始時の濃度分布で深さ 5 mm の位置の濃度は 5 kg/m^3 でフリーデル氏塩として固定化できる塩化物量を 1.2 kg/m^3 とすると残り 3.8 kg/m^3 となり、この量は可溶性塩分と考えられる。

したがって、この可溶性塩分は拡散浸透によりコンクリートの深い位置に移動するため深さ 15 mm の位置では塩化物濃度が高くなると考えられる。

図-11 は図-10 の0ヶ月の塩分濃度を初期値として拡散方程式を解いた結果である。促進試験期間の増加とともにコンクリート表面部の塩化物濃度が低下し、それより深い内部で濃度が高くなる現象が表れた。これは濃度差により表面部からそれより深い部分へ拡散浸透により塩化物が移動したためである。

促進試験の6ヶ月での深さ 15 mm での濃度は計算結果の 1.5 倍程度を示した。これは促進試験6ヶ月では図-8 の中性化深さより 7 mm まで中性化しており、この領域で固定化されている塩化物が可溶性塩分に変化しコンクリートの深い部分に拡散したことによると考えられる。

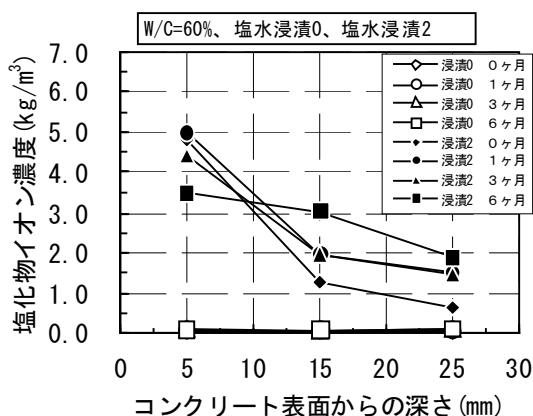


図-10 塩化物濃度

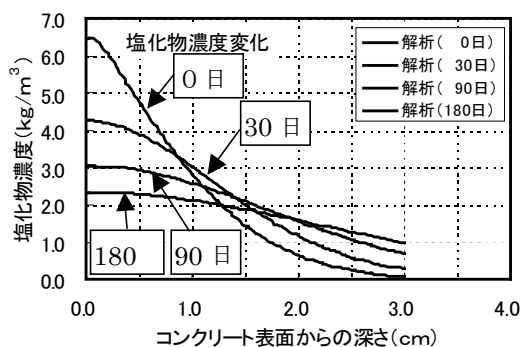


図-11 塩化物濃度分布の変化

4 結論

塩害と中性化が同時に作用する場合のコンクリート劣化予測方法の確立を目的として、塩害と中性化に関する複合劣化を把握するため促進中性化試験を行なった。コンクリート練り混ぜ時およびコンクリート硬化後に塩水浸漬させた供試体について促進中性化試験を実施した。実験結果から次のことが明らかになった。

- ① 複合劣化のモデル化に必要なコンクリート内の二酸化炭素量を計測した。二酸化炭素濃度はコンクリート表面から深くなるにしたがい低くなる。また、促進試験期間が長くなると練り混ぜ時に塩分を混和させたコンクリートおよびコンクリート硬化後に塩水浸漬により塩化物を導入したコンクリートの中性化は含まないコンクリートに比較して中性化が早くなる
- ② ①の結果は促進試験期間中において、塩化物を含むコンクリートの二酸化炭素量の消費が塩化物を含まないコンクリートに比較して多くなった実験結果とも良く符号している
- ③ コンクリート中に固定化されていた塩化物は中性化とともに可溶性塩分を遊離しその塩分は拡散浸透によりコンクリートの深い位置に移動する。従って、塩化物は濃縮されることになる

本研究を行なうにあたり京都大学宮川豊章教授に貴重なご助言・ご指導を賜りました。ここに謝意を表します。

【参考文献】

- 1) 舛田佳寛・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、第2巻第1号 1991.2
- 2) 舛田佳寛・友沢史紀・安田正雷・原 謙治、「コンクリート中への塩化物浸透速度に関する実験」、コンクリート工学年次論文報告集、10-2、1988
- 3) 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、硫酸化合物及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 1990.7
- 4) 佐伯竜彦・植木 聡・嶋 毅、「煙害と中性化の複合による塩化物イオンの浸透予測モデルの構築」、土木学会論文、No. 697/V-54、pp. 131-142、2002.2