

コンクリートの炭酸化和塩害の複合劣化における pH 遷移に関する実験的研究

中央大学 学生会員 ○戸村尚生
中央大学 正会員 大下英吉

1. はじめに

コンクリートの炭酸化和塩害の複合劣化は、炭酸化によりフリーデル氏塩の分解および塩化物イオンの再拡散が生じ、内部に高濃度の塩化物イオンが濃縮される。中央大学では、フリーデル氏塩の溶解と分解を考慮した炭酸化発生時の pH 遷移の解析を行ったが、解析結果と比較することで数値解析モデルの適用性を評価できる有効な実験データの存在を確認できていない。

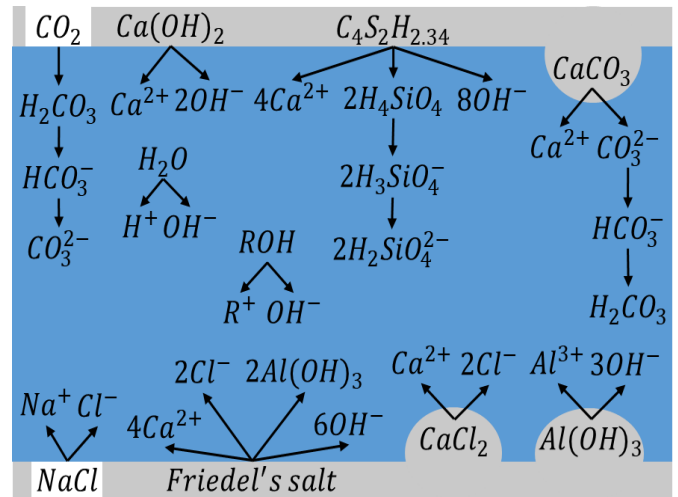
本研究では、溶存二酸化炭素濃度における pH 遷移を予測可能な数値解析モデルの適用性評価を目的とし、模擬細孔溶液に各種セメント水和物の試薬を添加した試料を炭酸化促進条件下に曝露させることで、コンクリートの炭酸化和塩害の複合劣化における pH 遷移に関する実験を実施した。

2. 数値解析モデルの概要¹⁾²⁾³⁾

本研究で考慮した各種セメント水和物および化学種の溶解平衡は、図—1 に示す通りである。これらセメント水和物および化学種に対して化学平衡論である物質収支則、電荷均衡則、質量作用の法則を定式化し、それらを組み合わせた細孔溶液全体の電荷均衡式を立式したものを数値解析モデルとした¹⁾²⁾。なお、 S 、 C は各種セメント水和物および化学種の溶解度および濃度 [mol/L]、 α_1 、 α_2 はケイ酸成分および炭酸成分の存在分率を表している。

$$[H_3O^+] + 2S_{Ca(OH)_2} + (8 - 2\alpha_{11} - 4\alpha_{12})S_{C_4S_2H_{2.34}} + (2 - \alpha_{21} - 2\alpha_{22})S_{CaCO_3} + C_{ROH} + 4S_{Friedel's\ salt} + 3S_{Al(OH)_3} + C_{NaCl} - [OH^-] - (\alpha_{21} + 2\alpha_{22})C_{CO_2} = 0$$

ここで、水酸化カルシウム消失後の電荷均衡式は、水酸化カルシウムの溶解度 $S_{Ca(OH)_2}$ を除くことで得られる。各種セメント水和物および化学種の濃度溶解度積および濃度平衡定数、ケイ酸成分および炭酸成分の存在分率を導入し¹⁾²⁾、任意の水酸化アルカリ濃度、塩化ナトリウム濃度、溶存二酸化炭素濃度を与えて解くことで細孔溶液の pH を算出できる。



図—1 細孔溶液内の溶解平衡

3. 実験の概要

(1) 使用試料

水酸化カルシウムは一般的な試薬をそのまま用いた。ケイ酸カルシウム水和物は部分加水分解によるゾルゲル法を採用した純薬合成を行い、CaO/SiO₂比が 2.0 となるよう合成したものを用いた。合成には、水酸化カルシウム、オルトケイ酸テトラエチル、エタノール、塩酸を使用した。合成したケイ酸カルシウム水和物については蛍光 X 線分析より所定の CaO/SiO₂比で合成できていることを確認した。フリーデル氏塩は純水に塩化ナトリウムを加えたものにモノサルフェートを添加し、数時間密閉保管することで塩化物イオンを固定化させたものを用いた。

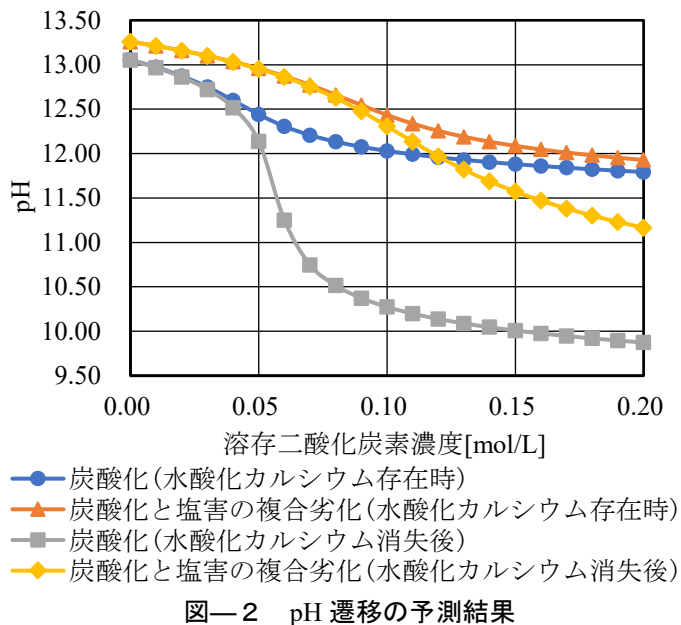
細孔溶液を模した高アルカリ性溶液の作製には、アルカリ成分として水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの試薬を用いた。溶液の pH の目標値を 13.0 として必要量を純水に加えて作製した。

(2) 実験方法⁴⁾

500mL 容量のビーカーに溶液 100mL と各種セメント水和物の粉末 1g を入れたものを試料とした。試料作製後、炭酸化促進条件下(温度 25°C, 相対湿度 100%, 二

キーワード 炭酸化, 塩害, 複合劣化, 化学平衡論, pH

連絡先 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学 E-mail : a18.m787@g.chuo-u.ac.jp



酸化炭素濃度 5.0%)に曝露させ、経時的に溶液を採取し pH を測定した。実験には二酸化炭素濃度を調節可能な恒温恒湿器を使用した。

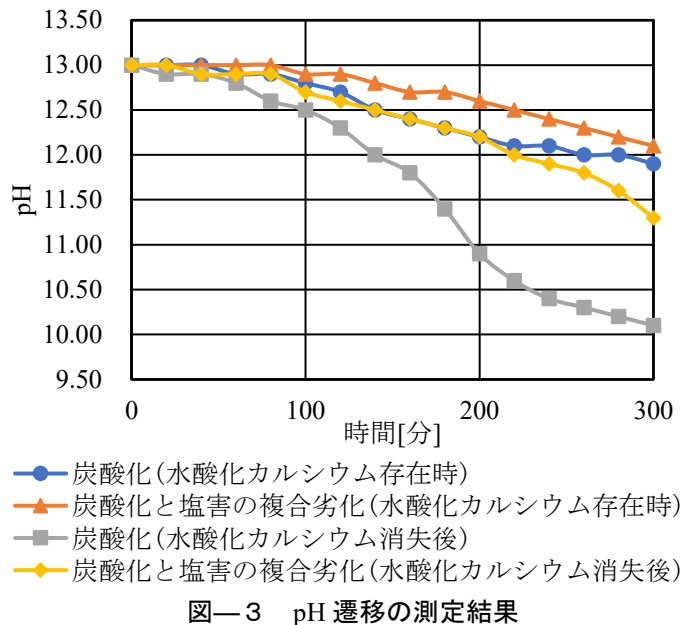
4. 解析結果および実験結果と考察

図—2 は 2 章の溶存二酸化炭素濃度における pH 遷移を予測したものであり、図—3 は 3 章の実験に基づく時間空間における pH 遷移を示したものである。両図中の横軸は異なる物理量であるが、高 pH 溶液中への二酸化炭素ガス溶解実験の結果より時間の経過に伴う溶存二酸化炭素濃度の増加が確認されていることから⁵⁾、時間の経過と溶存二酸化炭素濃度の増加を関連付けた評価は可能であると考えられる。

数値解析モデルによる予測結果と実験より得られた測定結果のどちらにおいても、水酸化カルシウム存在時、消失後ともに、フリーデル氏塩の溶解と分解を考慮した炭酸化和塩害の複合劣化は炭酸化のみ考慮した劣化よりも pH の低下が緩やかになることが確認できた。また、水酸化カルシウム存在時には両劣化ともに pH が約 12 で漸近していること、水酸化カルシウム消失後には炭酸化のみ考慮した劣化で pH が約 10 まで低下したときに、炭酸化と塩害の複合劣化では pH が約 11 に低下したことも予測結果と測定結果の双方から確認できている、これらのことから、数値解析モデルによる予測結果と実験より得られた測定結果が概ね同様の pH 遷移の傾向を示しているため、本研究における数値解析モデルは適切に構築できていると考えられる。

5. 結論

コンクリートにおいて、フリーデル氏塩の溶解と分



解を考慮する炭酸化和塩害の複合劣化では、炭酸化のみ考慮した劣化よりも pH の低下が緩やかになることを数値解析と実験の双方から確認できた。そして、数値解析モデルによる予測結果と実験より得られた測定結果の pH 遷移が同様の傾向を示したことから、モデルの適用性を確認できた。

今後の課題としては、時間の経過に伴う溶存二酸化炭素濃度の増加を測定することで、本手法の適用性評価を検討することである。

参考文献

- 1) 佐々木崇, 島袋出, 大下英吉: 化学平衡論を導入したコンクリートの炭酸化モデルに基づく空隙率評価に関する研究, 土木学会論文集 E, Vol.62, No.3, pp555-568, 2006.8
- 2) 島袋出, 佐々木崇, 大下英吉: 中性化による pH 遷移が塩化物イオンの吸脱着性状に及ぼす影響に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp1029-1034, 2004
- 3) 小林一輔: コンクリートの炭酸化に関する研究, 土木学会論文集, Vol.15, No.433, pp1-14, 1991.8
- 4) 石田剛朗, 伊藤優平, 河合研至: Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化性状, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, No.1, pp.487-494, 2013
- 5) 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