

塩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

佐伯竜彦¹・植木 聡²・嶋 毅³

¹正会員 博士 (工) 新潟大学助教授 工学部建設学科 (〒950-2181 新潟市五十嵐二の町 8050)

²正会員 修士 (工) 株式会社システム計画研究所 (〒150-0031 東京都渋谷区桜丘町 2 番 9 号)

³学生会員 修士 (工) 新潟大学大学院 自然科学研究科 (〒950-2181 新潟市五十嵐二の町 8050)

本研究は、塩害と中性化の複合による鋼材の防食性能の低下を予測する手法の構築を目的として、セメント水和物による塩化物イオンの固定化と炭酸化による塩化物の解離について実験的に検討した。それらの結果から現象のモデル化を行い、中性化モデルおよび塩分浸透モデルと組み合わせることにより、塩害と中性化が同時に作用する場合の複合劣化進行予測モデルを構築した。さらに構築したモデルの妥当性を実験結果から検証した。

Key Words : chloride ion, carbonation, Friedel's salt, monosulfate

1. まえがき

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。そしてこの塩化物イオンの浸透と中性化現象が複合した場合に塩化物を固定化している水和物が中性化によって破壊され、塩化物イオンが細孔溶液中に解離し可溶性塩化物イオンとなる。これによって、塩化物イオンが未中性化領域に濃縮することが指摘されている¹⁾。このため、中性化と塩害が複合して生じる場合には、中性化が鉄筋近傍まで到達していなくとも、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。

塩害、中性化単独の劣化の予測については比較的多くの研究が行われているが、両者の複合については、鋼材腐食に対する影響が大きいと考えられているにもかかわらず、その検討が十分でない。性能照査型の設計体系・維持管理体系を考えた場合、精度の良い耐久性評価手法が必要とされている。

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構築し、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、まず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。次に、これらの結果を物質移動モデルと組み合わせて塩害と中性化の複合した場合における塩分浸透予測手法を構築した。

2. 塩害-中性化複合劣化メカニズムと検討すべきモデル

小林の研究によれば、塩害と中性化の複合劣化メカニズムは以下のようにまとめられる¹⁾。

- 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。

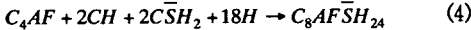
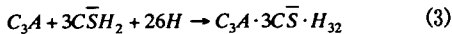
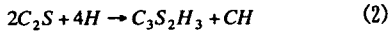
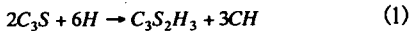
以上のことから、複合劣化進行予測手法の構築には、以下のモデルが必要である。

- ①モノサルフェートの生成量モデル (=水和モデル)
 - ②モノサルフェートの塩化物イオン固定化モデル (=フリーデル氏塩生成モデル)
 - ③フリーデル氏塩の炭酸化とそれによる塩化物イオン解離モデル
 - ④モノサルフェートの炭酸化モデル
- 上記のモデルを、既に開発済みの中性化進行手法^{2), 3)} および塩分浸透予測手法^{4), 5)} に組み合わせることにより、複合劣化予測手法を構築することとした。

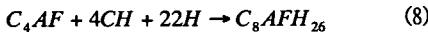
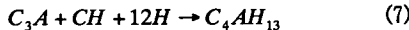
3. 水和モデル

(1) 水和反応式

本研究では、普通ポルトランドセメントを対象に、各鉱物の水和式を以下のように考えてモデル化を行うこととした。



石こう消費後の C_3A , C_4AF の反応は、以下のように仮定した。



また、石こう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(9)に従うものとした。



(2) 水和速度式

水和速度式には、Papadakis らのモデルを利用した⁶⁾。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 と反応次数 n を与える必要がある。

$$r_{Hi} = -d[i]/dt = k_{Hi} [i]^n / [i]_0^{n-1} \quad (10)$$

ここに、

r_{Hi} : 反応速度 (mol/m³/sec)

表-1 水和パラメータ

	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

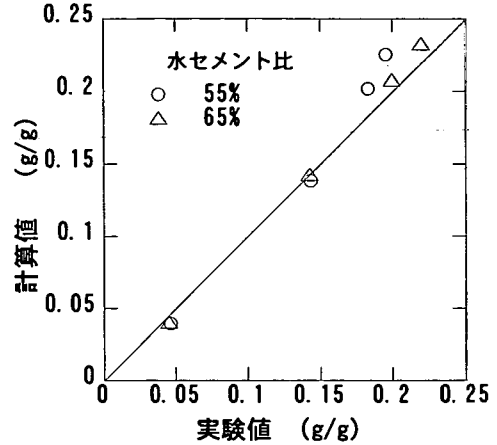


図-1 セメント重量あたりの結合水量の予測結果

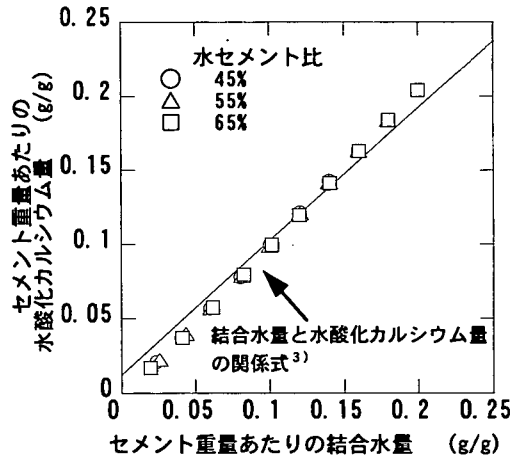


図-2 水酸化カルシウム量の予測結果

$[i]$: 時間 t における濃度 (mol/m³)

$[i]_0$: 時間 0 における濃度 (mol/m³)

k_{Hi} : 反応速度係数 (sec⁻¹)

n : 反応次数

本研究では、水和パラメータである 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

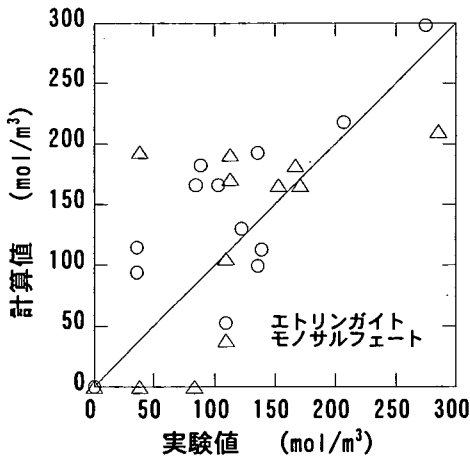


図-3 エトリンガイトおよびモノサルフェート量の予測結果

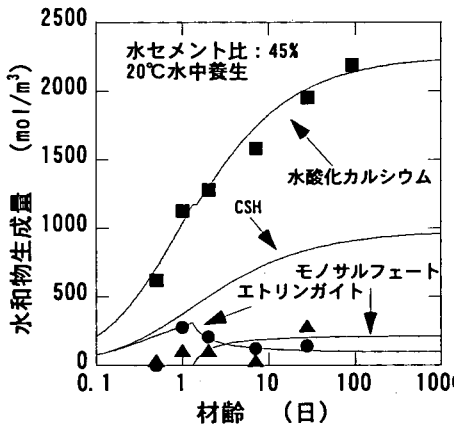


図-4 水和物量の経時変化の予測結果

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、 C_pS , C_A , C_{AF} については、Brunauer and Copeland⁷⁾の、 C_pS については坂井ら⁸⁾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。

(3) 水和モデルの検証

図-1に、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ために用いたものと異なる普通ポルトランドセメントで行った実験³⁾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-2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。結合水量と水酸化カルシウム量の関係式は、図-1と同様の実験³⁾から求めた。なお、使用したセメントの鉱物組成は、藤

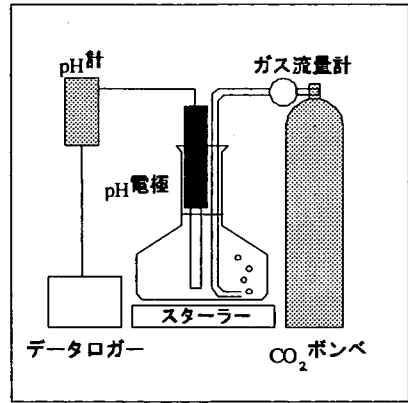


図-5 実験装置の概要

井らの方法で求めた⁹⁾。また図-3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を用い、X線回折によりZnOを用いた内部標準法で半定量を行った。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-4は、各水和生成物量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。

前述の通り、図-3および図-4中には、モノサルフェート生成量の実験値と計算値が一致していないものがある。本研究では、X線回折による定量の他に鈴木らの方法¹⁰⁾による定量も試みた。しかし、計算値と実験値の比較においては殆ど改善が見られなかった。鈴木らもAFtとAFmの分離が難しいことを指摘しており¹⁰⁾、弱材齢においてエトリンガイトとモノサルフェートが共存している場合における定量精度が低かったものと考えられる。現時点においてはこれ以上の実験精度の向上は望めないこと、各鉱物の水和度を合計して求めた結合水量や他の水和物生成量の予測結果が実験値とよく一致していること(図-1および図-2参照)、後に述べる塩分浸透予測の結果も実験値とよく一致していることから総合的に判断して、本研究のモノサルフェート生成量の予測手法は妥当であると判断した。

4. 塩分の固定化および解離モデル

(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の反応、具体的には塩化物の固定と炭酸化を基

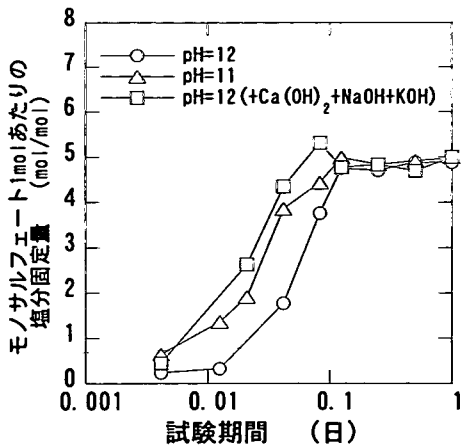


図-6 モノサルフェートの塩分固定量

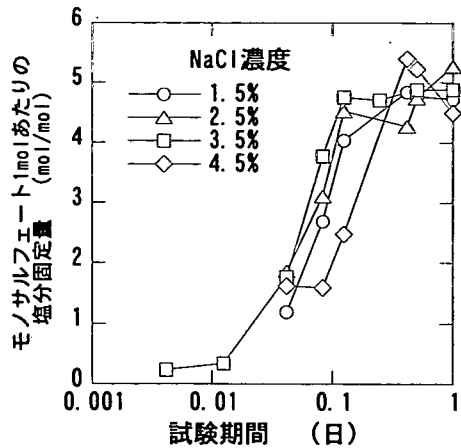


図-7 塩分固定量に及ぼす NaCl 濃度の影響 (高濃度の場合)

確的に検討するため、試薬を用いてモノサルフェート水和物を合成した。

a) モノサルフェートの合成

まず、水酸化カルシウムと酸化アルミニウム (活性) を混合して、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、40℃で2日、さらに20℃で2日間密閉状態で保管してモノサルフェートを得た。

b) 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、小西らの実験¹¹⁾を参考にした図-5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。実験中に空气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 (塩化ナトリウム水溶液濃度)、溶液のpHおよびイオン組成、水酸化カルシウムの共存の影響について検討した。

塩化ナトリウム水溶液濃度は、0.03%、0.06%、0.12%、0.29%、1.5%、2.5%、3.5%、4.5%とした。モノサルフェートに対する塩化物イオンのモル比は、それぞれ、0.5、1.0、2.0、5.0、25.9、43.1、60.3、77.6である。

溶液のpHは基本的には無調整 (実験終了時で12~13) であるが、緩衝液によりpHを11および12に調整した実験を塩化ナトリウム水溶液濃度3.5%の場合についての

み行った。

共存物質の影響については、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムをそれぞれ0.1mol/l加えた実験、水酸化カルシウムを0.02mol/l加えた実験を塩化ナトリウム水溶液濃度3.5%の場合についてのみ行った。

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。炭酸化は反応槽に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。炭酸化実験の場合も水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化カルシウムを加えた実験も行った。添加した量は、塩分固定化実験の場合と同じである。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。

(2) 実験結果とモデル化

a) モノサルフェートの塩分固定

図-6に、モノサルフェートの塩分固定量の経時変化を示す。図より、溶液のpHや共存物質によって固定化速度が多少変化するものの、固定化反応は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あ

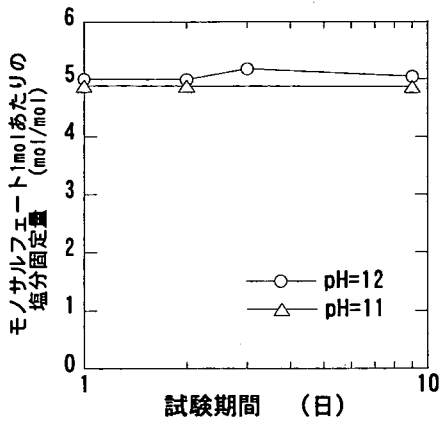


図-8 塩分固定量の経時変化

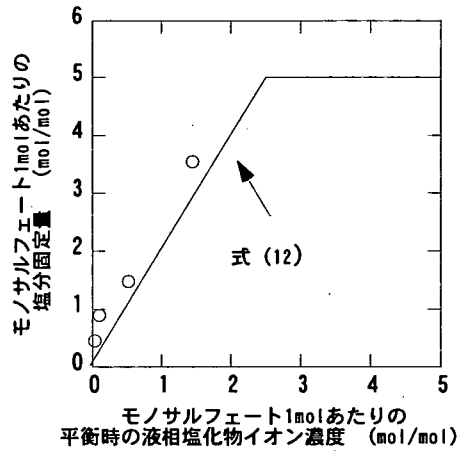


図-10 モノサルフェートの塩分固定モデル

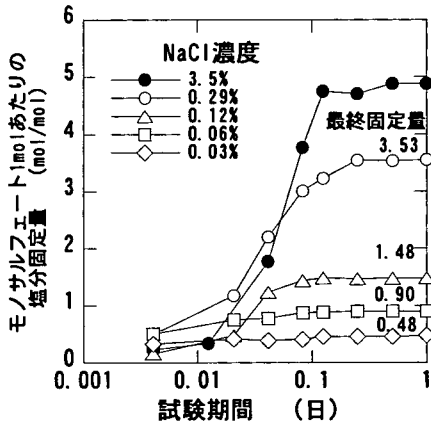


図-9 塩分固定量に及ぼす NaCl 濃度の影響 (低濃度の場合)

たり 5mol であることがわかる。また図-7 は、初期の塩化物イオン濃度を変化させた場合の結果であるが、塩化物イオン濃度は固定化速度や固定化量に影響を及ぼさないことがわかる。モノサルフェートの固定化が式 (11) に従うと考えた場合、固定化量の上限は 1mol あたり 2mol となるが、式(11)以外の反応もしくは物理吸着によってさらに 3mol の固定化があるものと考えられる。

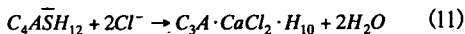


図-8 は、図-6 の実験の終了後、炭酸化しないように窒素を封入し、スターラーによる攪拌を継続した場合の固定化量を示したものである。図より、固定化された塩分は時間や攪拌などの機械的作用に対しては安定であることがわかる。本研究では式 (11) によるの 2mol の固定化と式 (11) 以外のメカニズムによる 3mol とを区別せ

ずに扱うこととした。

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ことが明らかとなった。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。図中のプロットは、図-9 中の NaCl 濃度 0.03~0.29% の実験値である。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。

$$Cl < 2 \text{ mol/mol} \quad Fix = 2.5 \cdot Cl \quad (12-1)$$

$$Cl \geq 2 \text{ mol/mol} \quad Fix = 5.0 \quad (12-2)$$

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の上限値 (mol/mol)

なお、塩化物イオンを固定する水和物はモノサルフェートだけでなく、C-S-H による固定化も報告されている¹²⁾。そこで本研究では、合成した C-S-H による固定化実験も行った。C-S-H の合成は鈴木らの方法により行い¹⁰⁾、CaO/SiO₂ は 1.5 とした。他の実験方法は、モノサルフェートの場合と同様とした。その結果、塩化物イオン固定

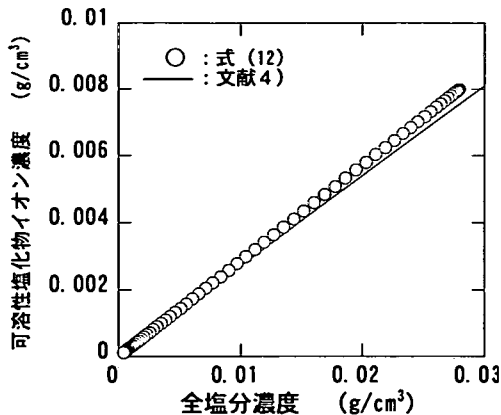


図-11 全塩化物濃度と可溶性塩化物濃度の関係

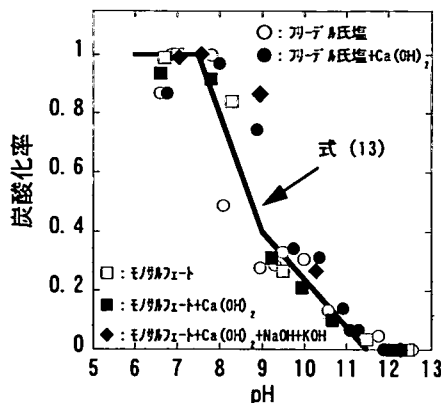


図-12 pHと炭酸比率の関係

量の上限值は、C-S-H 1 mol あたり 0.1 mol であった。水和物生成量を考慮して C-S-H に固定される塩化物イオン総量の上限值とモノサルフェートに固定される総量の上限值を比較したところ、C-S-H に固定される量はモノサルフェートによる固定化量の 1 割程度であった。さらに、C-S-H 等による塩化物イオン固定量は、フリーデル氏塩によって固定化されない塩化物イオン量が多い場合に増加するとの既往の研究もある¹³⁾。本研究で対象としているのは、初期からコンクリート中に多量に塩分が存在している状況ではないこともあり、モデル化にあたっては塩化物イオンを固定化する水和物としてモノサルフェートのみを考えることとした。ただし、C-S-H の CaO/SiO_2 が低くなるに従って比表面積が大きくなることから¹²⁾、低 CaO/SiO_2 の場合は固定化量が多い可能性もある。フライアッシュや高炉スラグ微粉末などの混和材を用いると、 CaO/SiO_2 の低い C-S-H が生成することから、このような場合には別途検討が必要と考えられる。

本研究で行った合成水和物を用いたモデル実験とセメント硬化体中での反応の違いは、以下の 3 点と考えられる。第一は、細孔溶液中の共存イオンと固相の水和物の存在である。第二は、固相の水和物量と液相の体積比である。第三は、水和物と液相の接触面積である。第一および第二の点については、モノサルフェートに水酸化カルシウムを共存させた場合および溶液に水酸化ナトリウムと水酸化カリウムを添加した実験においても固定化速度および量にほとんど変化が見られなかったこと、さらに、本研究で得られた固定化量の関係式 (12) を用いて配合条件を考慮して固定化量と自由塩分量を算出し、塩分浸透実験で得られた全塩分量と可溶性塩分量の関係⁴⁾を比較したところ、図-11 に示すようにほぼ一致している。このことから、本研究のモデル実験で実現象がある程度再現しているものと考えられる。以上の 2 点につい

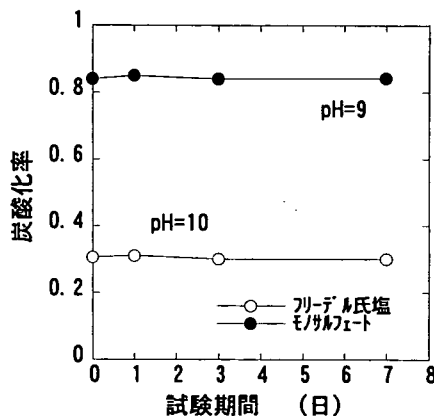


図-13 炭酸比率の経時変化

ては、時間に無関係な平衡に関する問題であるが、第三の点は反応速度に関係する。モデル実験では合成水和物と水との接触面積が大きく、さらに実験中に攪拌していることから、実際のセメント硬化体中での反応よりも速く進行している可能性がある。しかし、既往の研究^{14), 15)}において固相の塩化物(固定化塩化物)と液相の塩化物の平衡関係を用いて、即ち、固定化反応が瞬時に起こると仮定して解析を行っても不都合が生じていないことから、問題はないと考えられる。

b) フリーデル氏塩およびモノサルフェートの炭酸化
フリーデル氏塩が炭酸化すると、固定化していた塩化物イオンが細孔溶液中に解離する。また、中性化が先行してモノサルフェートが炭酸化していれば、本来固定化されるはずの塩分が固定されないこととなり、塩分浸透の抑制に不利となると考えられる。したがって本研究では、この二つの水和物の炭酸化について検討を加えた。

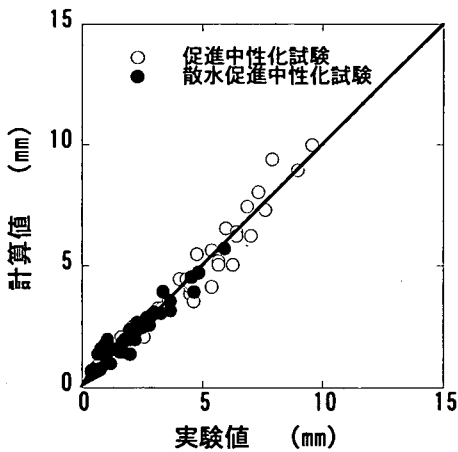


図-14 中性化深さの予測結果

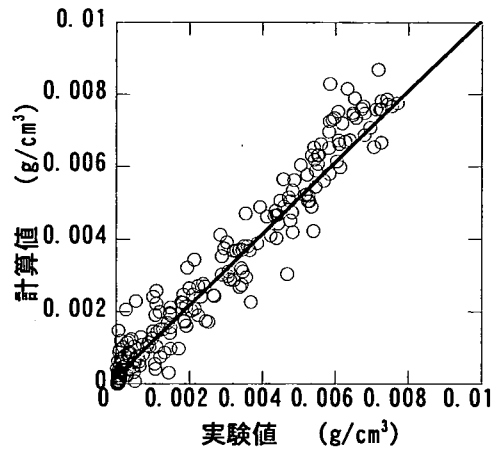


図-15 塩分濃度の予測結果

図-12 に溶液の pH とフリーデル氏塩およびモノサルフェートの炭酸化率の関係を示す。図より、pH が 11.5 より低くなると炭酸化が開始し、溶液中の溶存二酸化炭素量の増加、即ち pH の低下とともに炭酸化率が増加している。また、フリーデル氏塩もモノサルフェートも pH が同一の場合の炭酸化率は同じであり、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化カルシウムが共存していてもこの関係にはほとんど変化が無いことが確認できる。また、pH8 以下では固定化されていた塩化物イオンが全て解離していることから、モノサルフェート 1mol に固定化される 5mol の塩化物イオンを区別せずに扱うことの妥当性が確認されたと考えられる。本研究では、pH と炭酸化率の関係を以下のようにモデル化した。

$$pH < 7.5 \quad r_c = 1 \quad (13-1)$$

$$7.5 < pH < 9 \quad r_c = -0.4pH + 4 \quad (13-2)$$

$$9 < pH < 11.5 \quad r_c = -0.16pH + 1.84 \quad (13-3)$$

$$pH > 11.5 \quad r_c = 0 \quad (13-4)$$

ここに、pH: 溶液の pH

r_c : 炭酸化率

図-13 は、炭酸化実験の途中で、炭酸ガスの導入を止め、その後容器を密閉して攪拌を継続した場合の炭酸化率の変化を示したものである。pH は時間の経過によって変化していないことを確認した。図より、炭酸化率は 7 日間経過してもほとんど変化していない。このことから、フリーデル氏塩およびモノサルフェートの炭酸化の程度は pH のみに依存することが明らかとなった。

5. 複合劣化予測手法

(1) 予測手法の構成

中性化と塩害の複合劣化の進行予測手法は、中性化進行予測モデル^{2), 3)}と塩分浸透予測モデル^{4), 5)}から構成される。これらのモデルは、著者らが既に開発しており、それぞれ単独の劣化現象に対しての適用性が確認されている。

これらの単独劣化モデルを組合わせて複合劣化現象に対応するため、細孔溶液平衡モデルを新たに検討した。これは、4. で述べたように複合劣化に関係する水和物の炭酸化の程度が細孔溶液の pH に依存するためである。

ここでは、上記のモデルについて説明する。

a) 中性化進行予測モデル^{2), 3)}

中性化の進行予測は、中性化の進行に主要な役割を果たしている物質、即ち、水、二酸化炭素（気相、液相）、水酸化カルシウムのコンクリート中での移動と反応を考慮してモデル化を行っている。基礎方程式は、以下の通りである。

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) + K_1 C_3 C_4 \quad (14-1)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) + K_2 g(C_1, C_2, C_3) \quad (14-2)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = K_2 g(C_1, C_2, C_3) - K_1 C_3 C_4 \quad (14-3)$$

$$\frac{\partial C_4}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_4 \frac{\partial C_4}{\partial x} \right) - K_1 C_3 C_4 \quad (14-4)$$

ここに、 C : 濃度 (mol/cm^3)

D : 拡散係数 (cm^2/day)

K_1 : 炭酸化反応の反応速度係数 ($\text{cm}^2/\text{mol} \cdot \text{day}$)

K_2 : 気相の二酸化炭素の液相への溶解度

$g(C_1, C_2, C_3)$: C_1, C_2, C_3 の関数

上式中、添字の 1, 2, 3, 4 はそれぞれ水、二酸化炭素 (気相)、二酸化炭素 (液相)、水酸化カルシウムを示す。

本解析手法は、結合材として普通ポルトランドセメントのみを用いた配合について適用が可能であり、水セメント比、温度、湿度、二酸化炭素濃度、初期養生条件、乾湿繰り返しの影響について考慮することができる。また、拡散係数などのパラメータはセメントの水和度や炭酸化の程度に応じて計算の過程で求められるようになっている。図-14 に、促進中性化試験および散水促進中性化試験を行った場合の、中性化深さの実験値と計算値の比較を示す。なお、散水促進中性化試験とは、降雨による水分の供給が中性化の進行に及ぼす影響を検討することを目的としたもので、促進中性化試験中に定期的に供試体に散水を行う試験である¹⁰⁾。図より、両者はよく一致しており、予測手法の妥当性が確認できる。

b) 塩分浸透予測モデル^{4), 5)}

塩化物イオンの浸透予測は、以下のような基礎方程式を用いて行うこととした。

$$\frac{\partial C_5}{\partial t} + \frac{\partial (uC_5)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_5 \frac{\partial C_5}{\partial x} \right) - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (15)$$

ここに、 C_5 : 可溶性塩化物イオン濃度 (g/cm^3)

D_5 : 塩化物イオン拡散係数 (cm^2/day)

S : 固定化塩分濃度 (g/cm^3)

u : 水分流速 (cm/day)

上式からわかる通り、塩分浸透の駆動力として濃度勾配による拡散と塩分を含む液状水の浸透、即ち移流を考えている。また、塩分浸透はイオンの移動であるため含水率の影響を受ける。塩分拡散係数のコンクリートの含水率に対する依存性は、以前の検討結果⁴⁾を用いた。なお、水分移動の計算は、(1) の中性化の場合と同様の方法で行い、 u を求めた。また固定化については、式 (12) を用いた。図-15 に、塩水浸漬と気中暴露を交互に繰り返す乾湿繰り返し塩分浸透試験を行った場合の、モルタル中の塩化物イオン濃度の実験値と計算値の比較を示す。図より、両者はよく一致しており、中性化進行予測と同様に予測手法の妥当性が確認できる。

c) 溶液のイオン平衡

二酸化炭素の溶解によるコンクリートの細孔溶液の pH

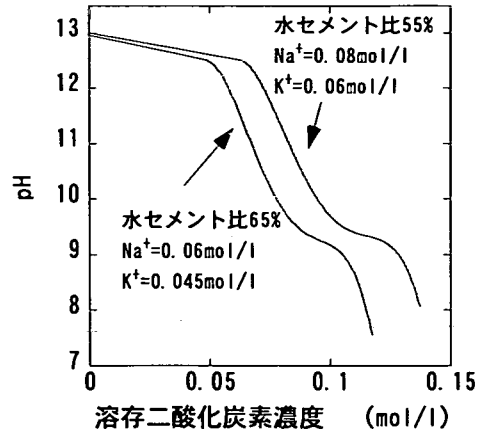
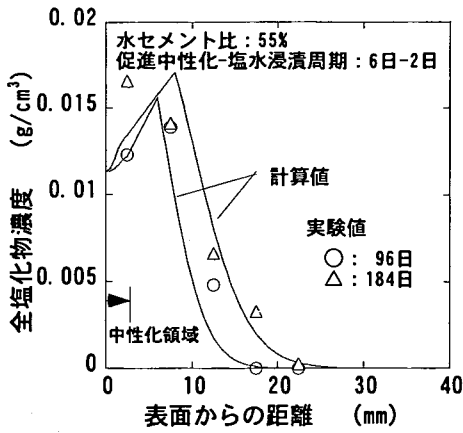


図-16 溶存二酸化炭素量と pH の関係

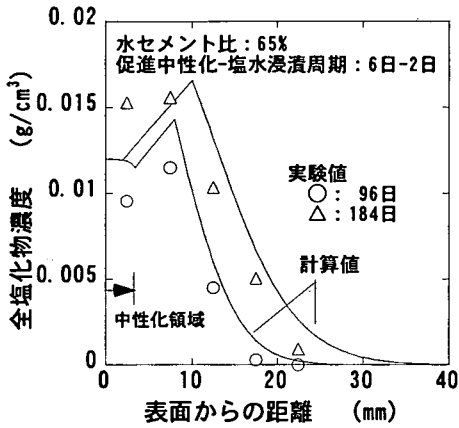
変化を求めるため、細孔溶液中のイオンの平衡モデルを構築した。本研究で考慮したイオンおよびイオン対は、 H^+ 、 OH^- 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$ 、 CaCO_3^0 、 CaHCO_3^+ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2^0$ 、 Na^+ 、 NaCO_3^- 、 NaHCO_3^0 、 Na_2CO_3^0 、 K^+ 、 KCO_3^- 、 KHCO_3^0 、 K_2CO_3^0 、である。各イオンの平衡定数は、生成のエンタルピーとエントロピーを用いて求めた¹⁷⁾。質量作用の法則に質量保存の法則と電気的中性条件を組み合わせて、溶液のイオン平衡を計算した。なお、細孔溶液は高濃度溶液であるため、変数として濃度ではなく活量を用いた。活量係数は、Debye-Hückel の式を用いた繰返し計算で収束した値を採用した¹⁷⁾。

計算結果の一例を、図-16 に示す。水酸化カルシウムが固相に存在する間は細孔溶液の pH がほとんど変化しないと考えられるため¹⁾、計算の対象は水酸化カルシウムが消失し、炭酸カルシウムが固相に十分存在する場合とした。したがって、図の横軸の二酸化炭素量は水酸化カルシウムが全て炭酸化した後に、溶解した二酸化炭素量に相当する。計算に用いた Na^+ 濃度および K^+ 濃度は、水セメント比 55% および 65% のモルタルから細孔溶液を抽出して測定した値である。図より、溶存二酸化炭素 ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) の量が増加するに従い、溶液の pH が低下することがわかる。また pH は、溶存二酸化炭素の量に比例して低下するわけではなく、二酸化炭素量の増加に対して pH の低下の大きな領域と小さな領域が存在している。この傾向は、実験的にも確認されている¹⁸⁾。

本モデルでは、細孔溶液中の他のイオン (例えば、 SO_4^{2-} など) やセメント水和物の影響は考慮していない。また、塩化ナトリウムが炭酸化を進行させるメカニズム¹⁾ などとも考慮していないが、これらについては今後の課題としたい。



(a)



(b)

図-17 乾湿繰返し条件における予測結果

(2) 予測結果

これまで検討したモデルを用いて、中性化と塩害が複合した場合の、コンクリート中の塩化物イオン濃度の予測を行った。本予測手法は、セメントの鉱物組成、水セメント比、養生条件からモノサルフェートおよび水酸化カルシウム生成量、細孔量を求め、それらの結果を用いて各種物質の移動と反応を計算する構成になっている。

本研究では、構築した複合劣化予測手法の検証を行うため、モルタル供試体により塩水浸漬と促進中性化試験を交互に繰り返す実験を行った。モルタルは普通ポルトランドセメント用い、水セメント比を55%または65%とした。供試体は4×4×16cmの角柱供試体を用い、打設後28日まで20℃の水中養生を行った後、4×16cmの一面を除き、他の五面をシールしてから試験を行った。

浸漬水は3.5%塩化ナトリウム水溶液である。また、促

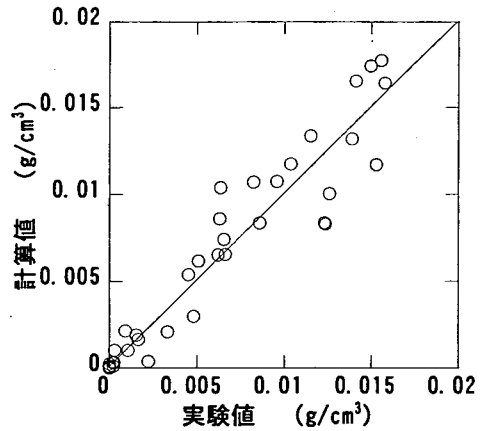


図-18 実験値と計算値の比較

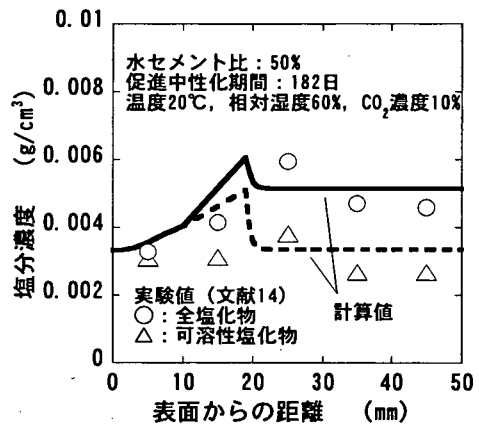
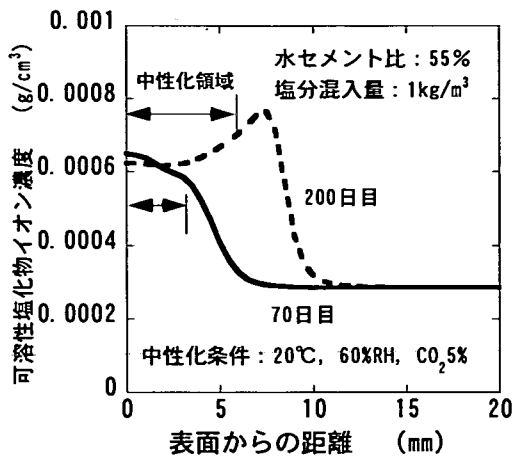


図-19 塩分が混入されている場合の予測結果

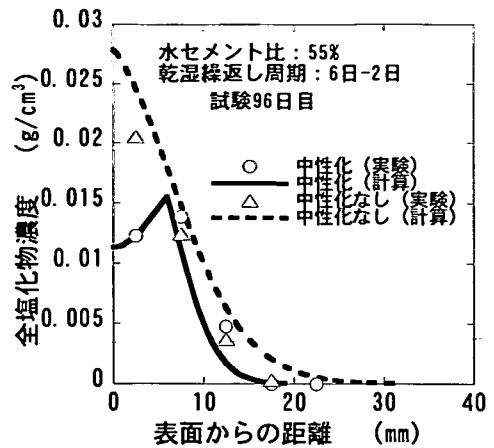
進中性化条件は、温度20℃、相対湿度60%、二酸化炭素濃度5%である。塩水浸漬と促進中性化の繰返し周期は、中性化2日-塩水1日と中性化6日-塩水2日の二通りである。

図-17に予測結果の一例を示す。図より、計算値は炭酸化による塩分濃縮の傾向を捉えていることがわかる。また図-18は、実験値と計算値の比較であるが、両者はよく一致しており、予測手法の妥当性を確認できる。

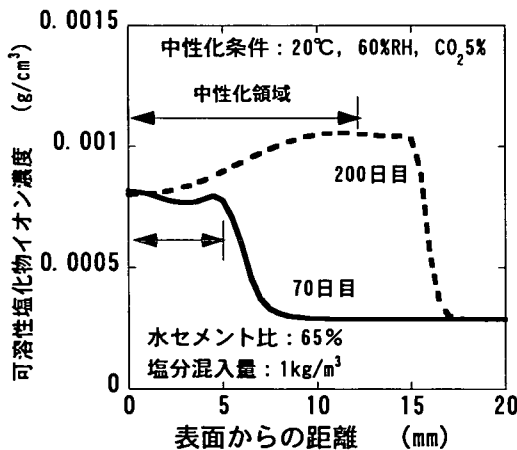
図-19は、コンクリート中に予め塩分が存在した場合の計算例である。実験値は既往の研究¹⁰⁾のデータである。図より、計算値は中性化の進行による塩分濃縮の傾向を捉えていることがわかる。しかし、計算結果における塩分濃度のピークは、実験値より表面に近い位置にある。これは、本モデルでは塩化ナトリウムの混入が中性化の進行を促進するメカニズムを考慮していないことが原因



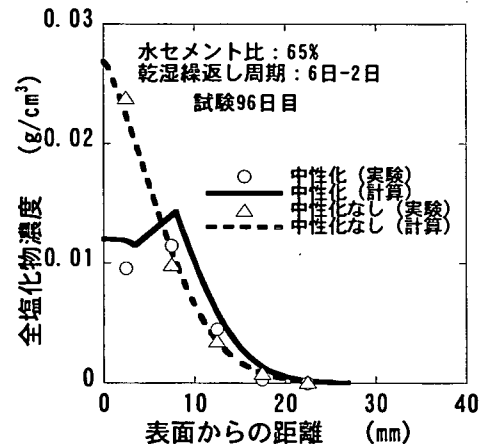
(a)



(a)



(b)



(b)

図-20 塩分が混入されている場合のシミュレーション結果

図-21 中性化が乾湿繰返し条件下での塩分浸透に及ぼす影響

と考えられる。実験の塩化ナトリウム混入量は 8.48kg/m^3 であり、これほど高濃度の塩分が初期に混入された場合は無混入のものと比較して、小林らの研究¹⁾では約3倍、副島らの研究¹⁹⁾では約1.5倍の中性化速度となっている。したがって、多量の塩分が練混ぜ時に混入される場合を対象とする場合には、中性化速度の増大を考慮する必要があると考えられる。しかし混入塩分量が少ない場合には、中性化速度に及ぼす影響は小さいので、本モデルでシミュレーションを行った。結果を図-20に示す。設定した混入塩分量は、 1kg/m^3 である。未中性化領域の可溶性塩化物イオン濃度は、固定化のためにそれほど高くないが、中性化領域では高濃度であることがわかる。特に、

水セメント比65%では、未中性化部の3倍を超える濃度領域が存在している。このことから、水セメント比が高く、初期に塩分が存在する場合には、複合劣化の影響が大きいものと考えられる。

(3) 今後の課題

図-21は、乾湿繰返し環境下における塩分浸透に及ぼす中性化の影響を示したものである。図中の「中性化」は塩水浸漬と促進中性化を交互に繰り返したもので、図-17と同じデータである。これに対して「中性化なし」は、促進中性化の代わりに20℃で相対湿度60%の恒温恒湿槽で気中暴露したものである。図より、中性化の塩分

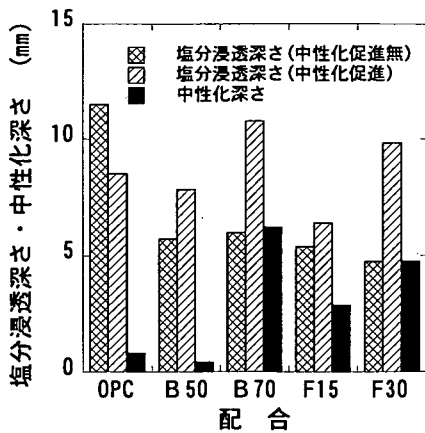


図-22 混和材の使用が複合劣化に及ぼす影響

浸透に及ぼす影響は表面部分を除いて顕著でなく、中性化は内部への塩分浸透を速めているとは言い難い。一般に、塩分浸透はコンクリートが湿潤状態の場合に速く、中性化はコンクリートが比較的乾燥状態におかれる方が進行は速い。したがって、両者が複合することによって劣化が進行する可能性はそれほど高くないとも考えられる。しかし、実験における促進中性化(または気中暴露)と塩水浸漬の繰返し周期が実際の環境条件に対応していない可能性もあり、どのような環境条件で複合劣化が顕著になるかについて今後の検討が必要である。

図-21は、結合材として普通ポルトランドセメントのみを用いた場合である。結合材の種類の影響を検討するために、混和材として高炉スラグ微粉末およびフライアッシュを用いた実験を行った。水結合材比を55%とし、高炉スラグ微粉末の場合は置換率を50%(B50と表記)および70%(B70)、フライアッシュの場合は置換率を15%(F15)および30%(F30)とした。材齢28日まで標準養生を行った後、塩水浸漬と促進中性化試験を交互に繰り返した。周期は、中性化2日-塩水1日である。試験開始から96日目に中性化深さと硝酸銀水溶液の噴霧により塩分浸透深さを測定した。また図-21の実験の場合と同様に、促進中性化試験の代わりに同じ期間気中暴露を行う実験も併せて実施した。実験結果を図-22に示す。図より、普通ポルトランドセメントのみの場合では、中性化によって塩分の浸透が若干抑制されている。これは図-21(a)と同様な結果である。これに対して、混和材を用いた場合は、中性化によって塩分浸透深さが大きくなっており、特に中性化深さの大きいB70とF30でその傾向が顕著である。高炉スラグ微粉末を混和した硬化体は、炭酸化によって空隙組織が多孔化するとの報告もあり²⁰⁾、このような結果が得られた可能性がある。本研究の予測

手法は混和材を用いた場合に対応しておらず、この点についても検討を行う必要がある。

さらに、塩害と中性化が複合した場合の鋼材発錆開始時期およびその後の腐食速度についても今後検討を行っていく予定である。

6. 結論

本研究は、塩害と中性化が複合した場合のコンクリート中における塩化物イオン濃度予測手法を構築するため、セメントの水和モデル、モノサルフェートの塩分固定モデル、モノサルフェートおよびフリーデル氏塩の炭酸化モデルについて検討した。さらにこれらのモデルと中性化進行予測手法、塩分浸透予測手法を組み合わせることにより、複合劣化予測手法を構築した。本研究で得られた結論を以下に示す。

(1) モノサルフェートの塩化物固定量は、液相の塩化物イオン濃度に依存し両者の関係は式(12)で表すことができる。

(2) モノサルフェートおよびフリーデル氏塩の炭酸化率は溶液のpHに依存し、両者の関係は式(13)で表すことができる。

(3) モノサルフェートの塩分固定化モデルとモノサルフェートおよびフリーデル氏塩の炭酸化モデルを中性化進行予測手法および塩分浸透予測手法とに組み込むことで、塩害と中性化が作用する場合の塩化物イオンの濃度分布を予測できる。

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：コンクリートの炭酸化のメカニズム，土木学会論文集，No. 433/V-15，pp. 1-14，1991. 8.
- 2) 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，pp. 99-108，1990. 2.
- 3) 佐伯竜彦，米山紘一，長瀧重義：初期養生以降のセメントの水和を考慮した中性化進行予測，土木学会論文集，No. 508/V-26，pp. 33-44，1995. 2.
- 4) 佐伯竜彦，二木 央：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，pp. 963-968，1996.
- 5) 佐伯竜彦，嶋 毅：等価拡散係数を用いたコンクリートの塩分浸透予測手法の検討，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 20，No. 2，pp. 859-864，1998.
- 6) Papadakis, V., Vayenas, C. and Fardis, M.: Physical and

- Chemical Characteristics Affecting the Durability Concrete, ACI Materials Journal, pp. 186-196, 1991.
- 7) Brunauer, S. and Copeland, L. E.: Chemistry of Concrete, Scientific American, Vol. 210, No. 4, pp. 80-92, 1964.
 - 8) 井元靖丈, 坂井悦郎, 大沢栄也, 大門正機: 高炉セメントの水和に及ぼす高炉スラグの粉末度および化学組成の影響, 第55回セメント技術大会講演要旨, pp. 40-41, 2001.
 - 9) 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, No. 536, pp. 28-35, 1991.
 - 10) 鈴木一孝, 西川直宏, 山出善章, 谷口幾哉: コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究, コンクリート工学論文集, Vol. 1, No. 2, pp. 39-49, 1990.
 - 11) 小西由人, 植木 博, 後藤孝治, 石川陽一: コンクリート硬化体炭酸化モデル構築のための基礎的実験, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 21, No. 2, pp. 1087-1092, 1999.
 - 12) 中村明則, 坂井悦郎, 西澤賢一, 大場陽子, 大門正機: ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン, 硫酸イオンおよびリン酸イオンの吸着, 日本化学会誌, No. 6, pp. 415-420, 1999.
 - 13) 平尾 宙, 横山 滋: セメント硬化体における塩化物イオンの固定性状, コンクリート工学年次論文集, Vol. 23, No. 2, pp. 1-6, 2001.
 - 14) 丸屋 剛: コンクリート中の塩化物イオンの移動に関する解析手法の構築, 東京大学学位論文, 1995.
 - 15) 石田哲也: 微細空隙を有する固体の変形・損傷と物質・エネルギーの生成・移動に関する連成解析, 東京大学学位論文, 1999.
 - 16) 佐伯竜彦, 長瀧重義, 大賀宏行, 高見浩之: 降雨により水分の供給を受けるコンクリートの中酸化, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 13, No. 1, pp. 609-614, 1991.
 - 17) Bolt, G. H. and Bruggenwert, M. G. M.: 土壌の化学, 学会出版センター, 1980.
 - 18) 小西由人, 植木 博, 後藤孝治, 川口和広: 空隙水中のイオン平衡を考慮した炭酸化反応モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 22, No. 2, pp. 763-768, 2000.
 - 19) 副島泰信, 杉田英明, 御手洗泰文: 鉄筋の発錆に及ぼす塩化物および中性化の影響について, セメント技術年報, No. 42, pp. 371-374, 1988.
 - 20) 大門正機, 坂井悦郎, 大場陽子, 神谷利夫: 高炉スラグ粉末を混和したセメント硬化体の炭酸化反応, 第21回セメントコンクリート研究討論会論文報告集, pp. 29-34, 1994.

(2001. 4. 16 受付)

A MODEL FOR PREDICTING THE DETERIORATION PROCESS OF CONCRETE DUE TO THE COMPOUND INTERACTION OF SALT DAMAGE AND CARBONATION

Tatsuhiko SAEKI, Satoshi UEKI and Tsuyoshi SHIMA

This study is aimed to create a model for predicting the chloride ions migration process of concrete due to the compound interaction of salt damage and carbonation through an investigation into the immobilization of chloride ions in cement hydrates and the release of them when degradation of cement hydrates occurs due to carbonation. The available capacity of cement hydrates to immobilize chloride ions and the release of chloride ions accompanying with the carbonation of cement hydrates were determined by artificially synthesized cement hydrates which were immersed in artificial pore solution of concrete. Based on the above experiments, a model for characterizing the process of immobilization and release of chloride ions was established and its validity was verified by comparing calculated data with the data from the tests with cement paste and cement mortar specimens.