

投稿論文
Paper
(In Japanese)

中性化によるコンクリートの微細組織の変化

CHANGE IN MICRO-STRUCTURE OF CONCRETE DUE TO CARBONATION

佐伯 竜彦*・大賀 宏行**・長滝 重義***

By Tatsuhiko SAEKI, Hiroyuki OHGA and Shigeyoshi NAGATAKI

Micro-structure of concrete changes due to carbonation and the change in micro-structure affects properties of concrete. An accelerated carbonation test and a wet-dry test were performed, considering water-cement ratio and initial curing condition, to investigate the change in micro-structure of mortar; the depth of carbonation, the amount of calcium hydroxide and calcium carbonate, pore volume and pore size distribution and the weight of mortar were measured.

The change in pore volume and pore size distribution due to carbonation depends on water-cement ratio and initial curing period. Pore volume in the carbonated portion is decreased in the case of the continuous carbonation test. Denseness of structure induced by carbonation controls a subsequent carbonation process.

Keywords: carbonation, pore volume, pore size distribution, calcium hydroxide, calcium carbonate

1. ま え が き

コンクリートの中性化はコンクリート中の pH を低下させるため、内部に埋め込まれた鉄筋の付近まで中性化が進行すると、鉄筋が腐食する可能性が生じる。このため、鉄筋コンクリート構造物の耐久性上、中性化は重要な問題である。

中性化の進行速度は、大気中の二酸化炭素のコンクリート内への拡散速度に左右されるといわれている¹⁾。したがって、コンクリート内の種々の物質の移動速度に影響を及ぼすといわれる細孔容積、細孔構造は中性化の進行に対しても大きな影響をもっていると考えられる。

さらに、中性化が起こった場合、コンクリート中の水酸化カルシウムから炭酸カルシウムが生成するため、細孔容積、細孔構造に変化が生じることは実験的に確認されている^{2),3)}。このことは中性化によってコンクリート内での物質の拡散性状および強度等の物理的性質に変化が生じることを示唆するものである。

一般に、中性化したコンクリートの細孔径分布につい

ては半径数百Åの範囲の小さな空隙が増加するといわれているが、細孔量に関しては中性化することによって減少とする説と増加する説とがある。前者に関しては Kroone and Crook⁴⁾、Kondo, Daimon and Akiba⁵⁾らが二酸化炭素濃度の高い環境下での実験で確認したものが、後者に関しては塚山⁶⁾が屋外自然暴露試験の結果より確認したものなどがある。しかし、これらの研究においては中性化による細孔量の増減の理由に対して明確な結論が得られていない。また、中性化部分と未中性化部分での細孔量および細孔径分布の比較においてはフェノールフタレインによって判定された中性化部分から1点、未中性化部分から1点の2点を比較しているに過ぎない。中性化がコンクリート表面から進行していくことを考えると、表面から内部にかけて連続的に微細組織が変化すると推測されるがこの点についても既往の研究では明らかにされていない。

そこで本研究ではこれらの点について基礎的知見を得るために、モルタル供試体を用いて促進中性化試験および乾湿繰り返し促進中性化試験を行い、供試体の微細組織の変化について供試体表面より中性化進行方向に対して連続的にかつ経時的に検討を加え、供試体内部の水和物および炭酸化物との関連を考察した。また、解析によって微細組織の変化が中性化の進行に及ぼす影響についても検討を加えた。

* 正会員 工修 新潟大学助手 工学部建設学科
(〒950-21 新潟県新潟市五十嵐2の町 8050 番地)

** 正会員 工修 東京工業大学助手 工学部土木工学科
(〒152 目黒区大岡山 2-12-1)

*** 正会員 工博 東京工業大学教授 工学部土木工学科
(同上)

Table 1 Chemical composition of cement (wt%).

ig. loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
0.7	0.1	21.8	5.0	2.9	63.9	1.7	2.3	0.26	0.67

Table 2 Mix proportion of mortar.

水セメント比 (%)	単位セメント量 (kg/m ³)	単位水量 (kg/m ³)	単位細骨材量 (kg/m ³)	s/c	flow
45	648.6	291.8	1319.4	2.03	173
55	573.6	315.5	1319.4	2.30	214
65	514.2	334.2	1319.4	2.57	241

2. 実験概要

(1) 使用材料

セメントはセメント中にフライアッシュや高炉スラグ等の微粉末を含まない、研究用普通ポルトランドセメントを用いた。セメントの化学成分を Table 1 に示す。

細骨材は豊浦標準砂、相馬砂の細、粗砂の3種類を等重量混合して用いた。

(2) 配合

モルタルの配合は、水セメント比を 45, 55, 65% の 3 種類とし、ペーストと骨材との体積比が一定となるように決定した。得られた配合を Table 2 に示す。

(3) 供試体

供試体は 40×40×160 mm の角柱供試体を用いた。初期養生終了後、型枠底面に接する面を除いた他の 5 面をエポキシ系接着剤でシールし、これらの面からの水、二酸化炭素の出入りを遮断した。

(4) 初期養生条件

供試体は打設後 24 時間で脱型し、所定の材令まで 20°C の水中養生を行った。初期水中養生期間は 28 および 91 日である。

(5) 試験方法

a) 促進中性化試験

所定の初期水中養生終了後、供試体を促進中性化装置内で暴露に供した。促進暴露条件は温度 40°C、相対湿度 50%、二酸化炭素濃度 7% である。

中性化深さの測定は、所定の材令において供試体の軸方向端部より 25 mm の厚さで割裂して 40×40×25 mm の試験片を採取し、試験片の割裂面にフェノールフタレインの 1% エタノール溶液を吹き付け、未着色部分を中性化部分として測定した。供試体は試験片採取後、割裂面を再度シールして促進中性化試験を継続した。

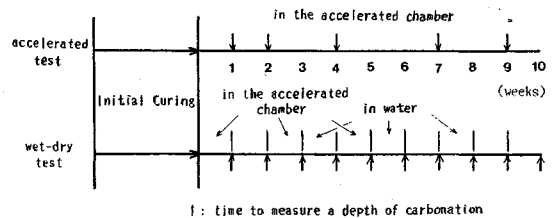


Fig. 1 Test condition.

b) 乾湿繰り返し促進中性化試験

本研究では、屋外で降雨等によって水分の供給を受けるコンクリートの中性化現象を対象として、乾湿繰り返し促進中性化試験を行った。

試験は所定の初期養生終了後、供試体を促進装置内で 1 週間暴露した後、1 週間の水中浸漬 (20°C) と 1 週間の促進中性化を交互に繰り返した。

中性化深さの測定は、乾湿繰り返しを行わない促進中性化試験と同様に行った。また、促進中性化試験終了直後と水中浸漬終了直後に、中性化深さを測定したものと同一配合、同一養生条件の重量測定用供試体の重量変化を測定し、促進中性化試験中の重量減少量、水中浸漬中の重量増加量を求めた。Fig. 1 に中性化深さおよび供試体重量の測定材令を矢印で示す。

c) 細孔径分布の測定

細孔径分布は中性化深さの測定に用いた試験片を用い、水銀圧入法によって直径 30~350000 Å の範囲の測定を行った。

測定材令は、乾湿繰り返しを行わない促進中性化試験を行った供試体については初期養生終了直後、促進試験開始から 4 週間後、9 週間後の 3 材令とした。測定部分は供試体表面 (シールのない面) から 0~5, 5~10, 10~15 mm の 3 か所とした。また、乾湿繰り返し促進中

性化試験を行った供試体の場合は、水中浸漬期間を含めない正味の促進中性化期間が1, 3, 5週間となったときに測定を行った。

測定部分は供試体表面から中性化部分の先端まで、未中性化部分においては中性化部分の先端より深さ5 mmまで、5~10 mmまでとした。

d) 水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量の測定

水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量は細孔径分布の測定と同様に中性化深さ測定用の試験片から試料を採取し、熱重量分析によって求めた。測定材令についても細孔径分布測定の場合と同様である。

3. 実験結果と考察

(1) 中性化深さの経時変化

Fig. 2は水セメント比45, 55, 65%, 初期養生として91日間水中養生を行った供試体で、促進中性化試験および乾湿繰り返し促進中性化試験による中性化深さの経時変化を示したものである。なお、材令には乾湿繰り返し促進中性化試験における水中浸漬期間は含んでいない。図より、乾湿繰り返しを行った場合、中性化深さはほとんど増加しておらず、屋外に自然暴露されたコンクリートの中性化深さの経時変化と同様な傾向がみられる⁷⁾。この水中浸漬による中性化抑制効果は、水の存在がコンクリート中の空隙を閉塞することによる二酸化炭素の拡散係数の低下と中性化部分への水酸イオンの拡散によるものと考えられる⁸⁾。

(2) 促進中性化試験による微細組織の変化

a) 細孔径の変化

Fig. 3は水セメント比55%, 初期養生として91日間水中養生を行った後、促進中性化試験を行った供試体の細孔径の経時変化を示したものである。図中の矢印は中性化深さを示す。測定を行った各部分とも促進中性化試

験材令の増加とともに細孔量が減少しており、組織の緻密化が起こっている。また、供試体表面に近いほど、つまり中性化するの早い部分ほど細孔量の減少は大きくなっており、炭酸化反応による炭酸カルシウムの生成の影響と考えられる⁹⁾。

ここで、「炭酸化」とは二酸化炭素が水酸化カルシウムと反応して炭酸カルシウムを生成することを指し、「中性化」とは炭酸化等の作用によってコンクリート内の細孔溶液のpHが低下することを指す言葉と定義する。したがって、炭酸化した領域であっても中性化領域ではない場合がある。

図より、フェノールフタレイン法による測定では未中性化部分と判定される部分でも細孔量の減少が起きており、フェノールフタレイン法による判定よりも炭酸化の影響は内部にまで及んでいる。これはすでに何人かの研究者によって炭酸カルシウムの生成を確認することによって指摘されているが¹⁰⁾、本研究において、細孔量の変化からも確認することができた。なお、細孔量の変化は水和によっても起こり得るが、供試体の初期水中養生期間が91日間と長いこと、促進中性化試験中は厳しい乾燥条件下におかれることから、この場合の細孔量の変化は中性化によるものと考えられる。以上より本研究で行った促進中性化試験においても、中性化することにより細孔量が減少するとしているKroone and Crook, Kondo, Daimon and Akibaらと同様な結果が得られた。

b) 細孔径分布の変化

水セメント比55%, 初期養生として91日間水中養生を行った供試体の促進中性化試験を行う前の細孔径分布をFig. 4に、促進4週目および9週目の細孔径分布をFig. 5に示す。供試体が中性化することにより細孔径分布が小さな径の方へ移行して、分布形に変化がみられる。また、促進4週目、9週目のどちらにおいても供試体表

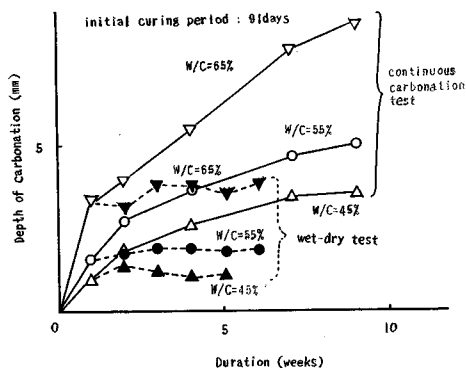


Fig. 2 Increase of carbonation depth with elapsed time under accelated condition.

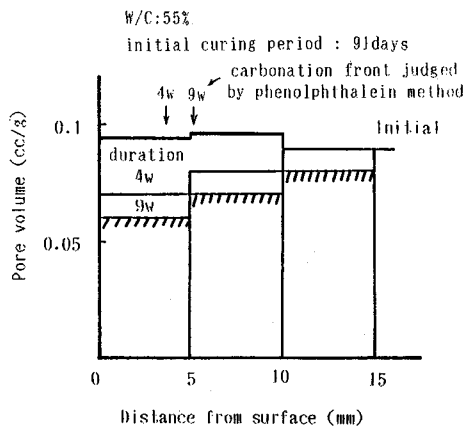
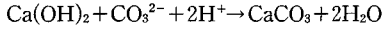
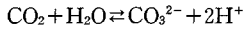


Fig. 3 Change in pore volume with elapsed time.

面に近くなるほど直径 100 Å 前後の大きさの細孔の占める割合が小さくなっている。これとは逆に $10^5 \sim 10^6$ Å の範囲では表面に近いほどその全細孔量に占める割合が大きくなっている。これは次のような原因によるものと考えられる。

コンクリートの中性を引き起こす炭酸化反応は一般に次のような反応式によって表わされる。



反応式が示すとおり、炭酸化反応は水の存在が不可欠である。しかしながら、コンクリートが中性化する場合、コンクリート内の水分の蒸発が同時に起こっている¹¹⁾。したがって、蒸発によって水が存在しなくなる部分では炭酸化反応が起きないため細孔量の減少は生じない。また、コンクリート内にはさまざまな大きさの径をもつ細

孔が存在しているが、水の蒸発は径の大きな細孔の方が速い¹²⁾ことが明らかになっている。このため、乾燥が供試体内部より早い表面付近では内部と比較すると、大きな径の細孔内に水が存在せず、この部分では炭酸化反応が起きにくいため浸入した二酸化炭素が小さな径をもつ細孔内で炭酸カルシウムを生成していると考えられる。また、表面からの距離が大きくなるに従って径の大きな細孔内にも水が残存しているため、この部分では径の大きな細孔も減少していると考えられる。このため、Fig. 5 のように供試体表面からの距離によって細孔径分布の分布形に違いが生じていると考えられる。

Fig. 3 より促進 4 週目において、供試体表面から 10~15 mm の部分の全細孔量は促進前と比べ変化していないのに対して、Fig. 4, 5 に示すように細孔径分布は大きく変化している。これは炭酸カルシウム生成による組織の緻密化と同時に組織のポーラス化が起きているものと考えられる。組織のポーラス化は主に水酸化カルシウムの溶解によるものと考えられる¹³⁾。セメントの主成分である C_3S および C_2S は水和により水酸化カルシウムを生成するが、その水酸化カルシウムの大部分は細孔溶液に溶けずに固体の形で存在している。このため、炭酸化反応で細孔溶液内の水酸化カルシウムが消費され、溶液内での濃度が低下した場合にそれを補う形で固相の水酸化カルシウムが溶解していると思われる^{11), 14)}。中性化の進行は供試体表面から起きているものであるから、当然、表面付近の水酸化カルシウム濃度は内部より低くなっているはずである。したがって、この濃度勾

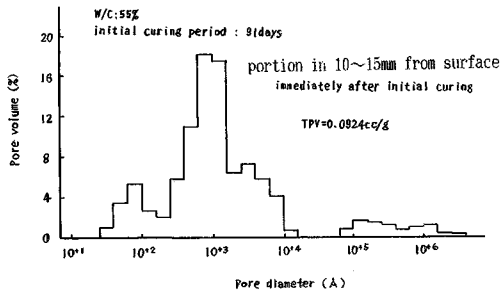


Fig. 4 Pore size distribution of mortar immediately after initial curing.

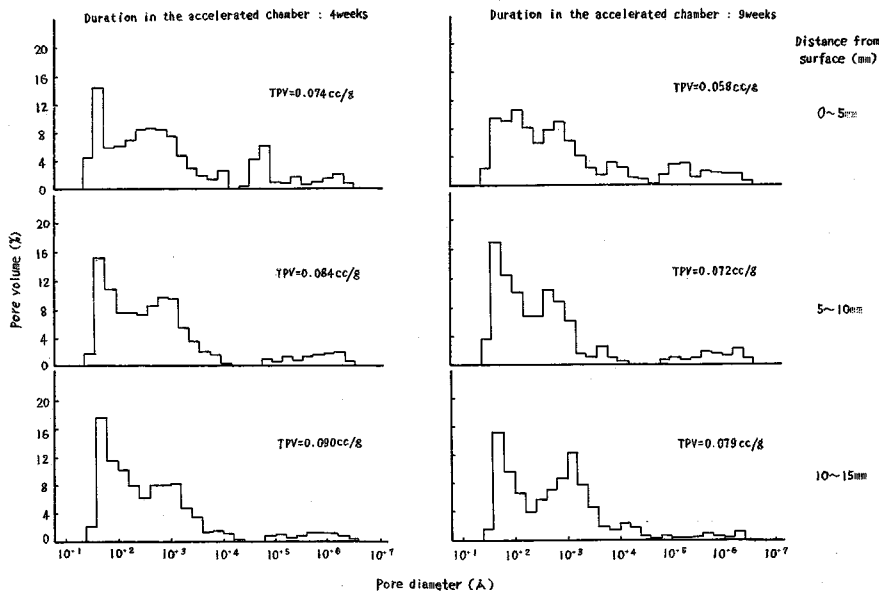


Fig. 5 Pore size distribution of mortar under the accelerated condition (initial curing period in water: 91 days).

配によって水酸化カルシウムが溶解して水酸イオンが拡散しており、このために組織のポーラス化が起きているものと考えられる。このことを確認するために熱重量分析によって測定した水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウム量の測定試料に対する重量比を Fig. 6 に示す。図より 10~15 mm の部分では促進 4 週目から 9 週目にかけて、炭酸カルシウム量がそれほど増加していないのに対して水酸化カルシウム量が減少しており、水酸化カルシウムの移動があったものと考えられる。

一方、Fig. 5 より促進 4 週目から 9 週目における変化をみると、供試体表面から 0~5 mm の部分では直径 60 Å 程度の径の細孔が大きく減少しており、乾燥に伴い炭酸化反応の起こる径の大きさの低下がみられる。5~10 mm 部分においては、0~5 mm 部分より細孔内に残存している水が多いため、より大きな径内にも水分が残存しており、そのため炭酸カルシウムの生成によってかなり広い範囲の径で容積の減少がみられ、分布形はほとんど変化していない。10~15 mm の部分でもこれと同様の理由で分布形に大きな変化はみられない。水セメント比 45 および 65% でも同様な傾向がみられた。

c) 細孔量の変化に及ぼす初期水中養生材令の影響

Fig. 7 は水セメント比 55%，初期養生として 28 日間水中養生を行った後、促進中性化試験を行った供試体の細孔量の変化を示したものである。図中の矢印は中性化深さを示す。図より、初期水中養生期間 91 日の場合と異なり、促進 4 週目では供試体表面より 5~10 mm の部分が 10~15 mm の部分より細孔量が多く、促進 4 週目から 9 週目にかけては 10~15 mm の部分の細孔量が増加している。これは、28 日養生の場合、91 日養生に比べ初期養生直後の組織が緻密でないため中性化の進行が速く⁸⁾、このために促進 4 週目までは 0~5 mm の部分で

炭酸化反応が活発に起こり、これによって消費された水酸化カルシウムを補うために 5~10 mm 部分の水酸化カルシウムが移動したものと考えられる。また、促進 4 週目から 9 週目にかけては炭酸化反応の中心が 5~10 mm の部分に移り、10~15 mm の部分の水酸化カルシウムが移動し、細孔量が増加したものと考えられる。このように初期養生直後に比べ細孔量は減少しているものの、中性化によって細孔量が増加する現象がみられた。このような現象は、場合によっては中性化によって細孔量が増加する可能性があることを示しているものであると考えられる。

d) 細孔径分布の変化に及ぼす初期水中養生期間の影響

Fig. 8 は初期養生として 28 日間水中養生を行った供試体の促進 4 週目および 9 週目の細孔径分布を示したものである。図より促進 4 週目の細孔径分布は初期水中養生期間 91 日の供試体 (Fig. 5) と比較すると、促進 4 週目より 9 週目に近い形となっている。これは、初期養生 28 日の方が中性化の進行が速いためと考えられる。また、促進 4 週目において、供試体表面から 10~15 mm の部分では直径 5000~10⁵ Å の範囲の細孔が消失している。これは、初期養生 91 日の供試体について検討したとおり、水分の蒸発の遅い供試体内部では比較的大きな径においても、水の存在により炭酸化反応が起こり得るため、表面付近と異なり、これらの範囲の細孔が炭酸カルシウムの生成により消失したと考えられる。

促進 4 週目から 9 週目にかけての変化をみると、0~5 mm 部分では 1000~10⁵ Å の範囲の細孔が消失し、細孔量は減少しているものの、1000 Å 以下の細孔の占める割合が大幅に増加している。また、10⁵ Å 以上の細孔量は減少しないので、全細孔量に占める割合が増加してい

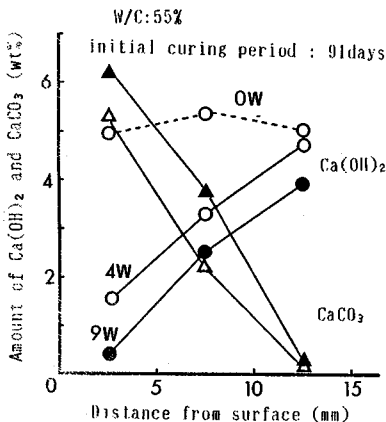


Fig. 6 Change in amount of calcium hydroxide and calcium carbonate due to carbonation.

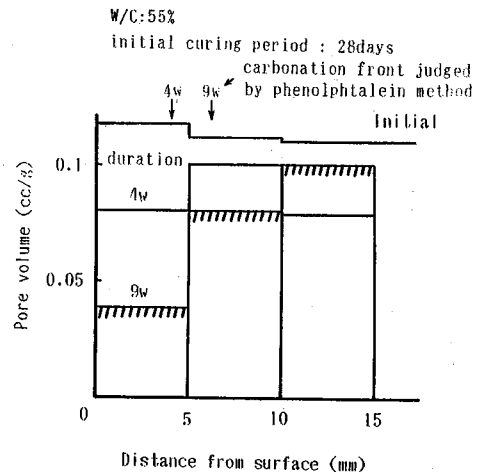


Fig. 7 Change in pore volume with elapsed time.

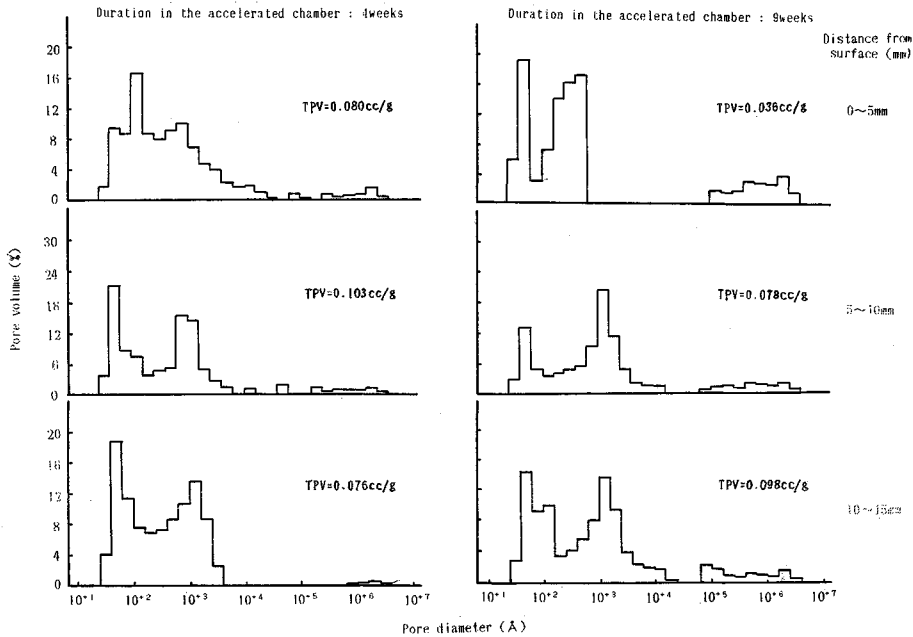


Fig. 8 Pore size distribution of mortar under the accelerated condition (initial curing period in water: 28 days).

る。これは、 10^5 \AA 以上の細孔内で水分が失われ、炭酸水素カルシウム反応が起きず細孔量がそのまま維持されたのに対し、 10^5 \AA 以下の細孔では細孔内に水分が残っているため、この範囲の径の細孔で細孔量の減少が起き、径が小さくなったために 1000 \AA 以下の細孔の占める割合が増加したものと考えられる。また、 $10 \sim 15 \text{ mm}$ の部分では $5000 \sim 10^6 \text{ \AA}$ の範囲にかけて細孔量の増加がみられる。これは、水酸化カルシウムの溶解と供試体表面付近への移動によるものと考えられる。

(3) 乾湿繰り返し促進中性化試験による微細組織の変化

Fig. 2より乾湿繰り返し促進中性化試験を行った場合、水セメント比55%、初期水中養生期間91日の供試体の中性化深さは促進材令が経過しても、促進1週目の中性化深さ(1.6 mm)から変化していないので細孔径分布、熱重量分析の試料の採取は、供試体表面から1.6 mmまで、1.6~6.6 mm、6.6~11.6 mmの3か所とした。以後0~1.6 mmの部分で中性化部分、1.6~6.6 mm部分を未中性化部分1、6.6~11.6 mm部分を未中性化部分2とする。また、水セメント比65%の場合は中性化部分が0~3.5 mm、未中性化部分1が3.5~8.5 mm、未中性化部分2が8.5~13.5 mmとなった。

Fig. 9に乾湿繰り返し促進中性化試験を行った供試体の初期養生直後と促進5週目(水中浸漬期間を除いた材令)の細孔量を示す。図より、水セメント比55%は初期養生直後に比べて細孔量がほとんど変化していない。ま

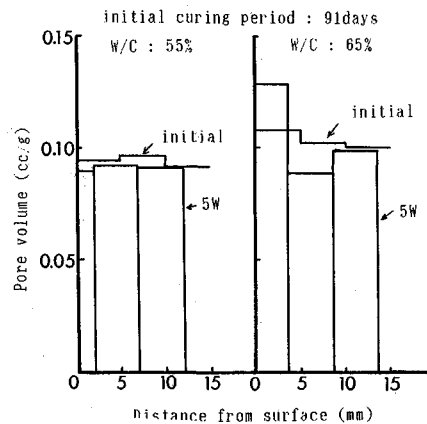


Fig. 9 Pore volume of mortar under wet-dry condition.

た、供試体深さ方向に対してもほぼ一定である。しかし、水セメント比65%では中性化部分は初期養生直後より細孔量が増加しており、未中性化部分と比べても細孔量が多くなっている。これは塚山が行った屋外自然暴露試験と同様の結果を示すものと思われる。乾湿繰り返し促進中性化試験においてこのような細孔量の増加もしくは若干の減少がみられる原因としては、第一に中性化深さが経時的にほとんど増加しないこと、第二に水分の供給によって水酸化カルシウムが溶出しやすいこと、第三に炭酸水素カルシウムの生成と溶出が考えられる。炭酸カルシウムは炭酸イオンの供給によって炭酸水素カルシウ

ムになるが、これは溶解度が大きいと容易に細孔溶液内に溶けて¹⁵⁾水中浸漬中に供試体表面より溶出すると考えられる。水中浸漬中の炭酸カルシウム量の減少は二酸化炭素濃度を15%として行った実験において熱重量分析を行うことにより確認できた。

Fig. 10 は水セメント比55%で初期養生として91日間水中養生を行った供試体の未中性化部分2(6.6~11.6mm)の細孔径分布の経時変化を示したものである。図より、全細孔量は若干の変動がみられるものの、乾湿繰り返しを行わない促進中性化試験の結果と比較すると、その変化は小さい。これは、中性化深さが促進5週目においても増加していないためと考えられる。しかし、細孔径分布は促進前(Fig. 4)と比較すると変化し、中性化したコンクリート組織の典型的な形となっており、1000 Å前後の細孔が減少し、100 Å前後の細孔が増加している。したがって、この領域でも炭酸化反応が起こっていると考えられる。この場合の細孔量および細孔径分布の変化は水中浸漬による水の供給が水和を引き起こしたという可能性もある。しかし、同一配合および同一初期養生条件の供試体で二酸化炭素を除去した環境下で行った乾湿繰り返し試験による細孔径分布の変化を測定したところ Fig. 10 のような変化はみられなかった。したがって、この場合の微細組織の変化は中性化によるものと考えられる。

Fig. 11 は未中性化部分2の水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量の経時変化を示したものである。図

より炭酸カルシウム量は材令の経過にかかわらずほとんど変化せず、しかも生成量がごく少量であるのに対し、水酸化カルシウム量は材令とともに減少しており、水酸化カルシウムの移動があるものと考えられる。

Fig. 12 は水セメント比65%で初期養生として91日間水中養生を行った供試体の未中性化部分2(8.5~13.5mm)の細孔径分布を示したものである。図より、促進1週目での細孔径分布は中性化した組織特有の100 Å以下の細孔が多くなるという現象がみられる。また、10³ Å前後の細孔が多く残存している。これは、水分の蒸発が早いために炭酸化反応が起きないことによるものと考えられる。しかし、この範囲の細孔はその後の水中浸漬によ

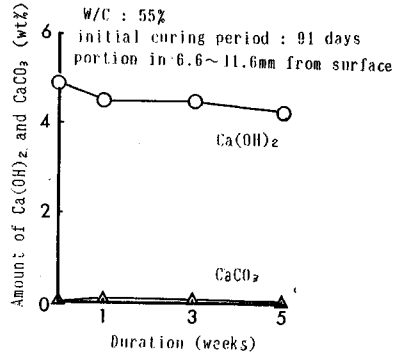


Fig. 11 Change in the amount of calcium hydroxide and calcium carbonate under wet-dry condition.

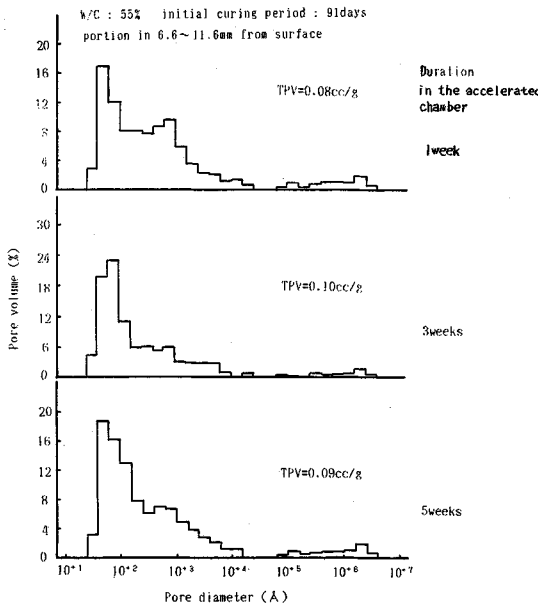


Fig. 10 Pore size distribution of mortar under wet-dry condition.

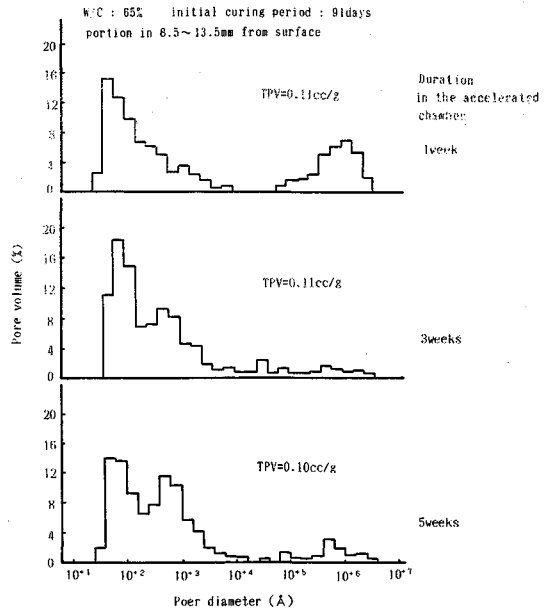


Fig. 12 Pore size distribution of mortar under wet-dry condition.

る水分の供給により材令の経過とともに消失している。また、促進1週目ではかなり減少していた1000 Å前後の大きさの細孔が3週目、5週目にかけて増加している。促進3週目の場合は1週目で存在していた10⁴ Å程度の大きさの径が炭酸化反応によって径が小さくなり、結果として1000 Å付近へ移行してきたとも考えられるが、3週目から5週目にかけての増加はこの考え方では説明できない。したがって、水酸化カルシウムの固相からの溶解による組織のポーラス化の作用が働いていると考えられる。なお、このような特定の範囲の径の細孔量が増加する傾向は中性化部分、未中性化部分1においてもみられたが、未中性化部分2において最も顕著であった。Fig. 13は未中性化部分2における水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量の経時変化を示したものである。図より、促進1週目から3週目にかけて水酸化カルシウム量が大幅に減少している。同期間における炭酸カルシウム量の増加が小さいことから、この減少は移動によるものと思われる。また、乾湿繰り返しを行わない促進中性化試験では促進初期においてこれほど大きな水酸化カルシウムの減少はみられないので、水酸化カルシウムの移動は水の介在によって起こっていると考えられる。

Fig. 11と13を比較すると、水セメント比65%の方が水酸化カルシウムの減少量が大きい。これは、65%は55%に比べ組織がポーラスなため二酸化炭素の浸入量が多く、炭酸化反応がより活発に起こっているためと考えられる。

(4) 乾湿繰り返し時における供試体の重量変化

本研究では乾湿繰り返し促進中性化試験において、促進期間終了時と水中浸漬終了時において供試体重量を測定し、この際の供試体の重量変化量を水分蒸発量および水分吸収量とした。コンクリートが中性化する場合、水酸化カルシウムから炭酸カルシウムが生成するため分子

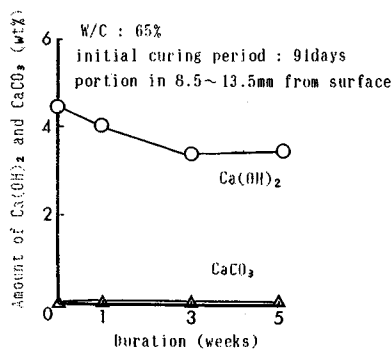


Fig. 13 Change in the amount of calcium hydroxide and calcium carbonate under wet-dry condition.

量が増加し、供試体の重量増加が起こると考えられるため、測定によって得られた重量変化は厳密には水分の蒸発量、吸収量とはいえないが、Fig. 6等に表示すとおり炭酸カルシウム生成量は数%と小さいために供試体の重量変化量を水分蒸発量および吸収量と考えても差し支えないと思われる。Fig. 14は初期水中養生91日の供試体の1週間の促進期間中に供試体から失われる水分量の経時変化を示したものである。図より、水セメント比が45、55%の場合には促進回数が増加するにつれて水分蒸発量が徐々に減少しているのに対し、65%では促進5回目まで増加している。また、Fig. 15は1回の水中浸漬期間で供試体が吸収する水分量を示したものであるが、この場合水セメント比45および55%は経時的にはほぼ一定であるのに対し、65%は水中浸漬回数の増加とともに水分吸収量が増加している。この水セメント比45、55%と65%の間の違いはFig. 9に示した細孔量の増減とFig. 10およびFig. 12に示した細孔径分布の違いによるものと考えられる。コンクリート等の多孔質材料からの水分蒸発では大きな径の細孔の方が水分の蒸発が速く¹²⁾、吸水においても大きな径の細孔の方が速い¹⁰⁾。水セメント比45、55%ではFig. 10のように細孔径が炭酸カルシウムの生成によって小さい径に移動しているのに対し、65%ではFig. 12のように促進材令の経過とともに直径1000 Å前後の径が増加し、100 Å前後の細孔の占める割合が低下している。これによってFig. 14, 15のような現象が生じたと考えられる。

(5) 中性化による微細組織の変化がその後の中性化の進行に及ぼす影響

本研究では、中性化による微細組織の変化がその後の中性化の進行に及ぼす影響について検討するため解析を行った。

解析は、中性化の進行に主要な役割を果たしていると

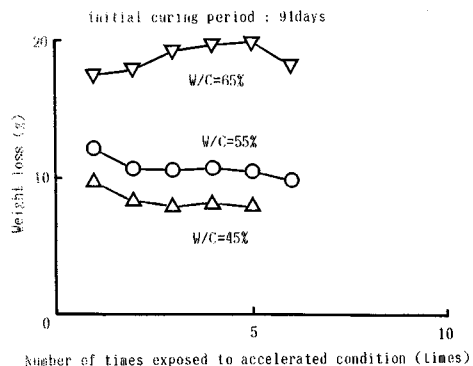


Fig. 14 Weight loss of mortar under accelerated condition.

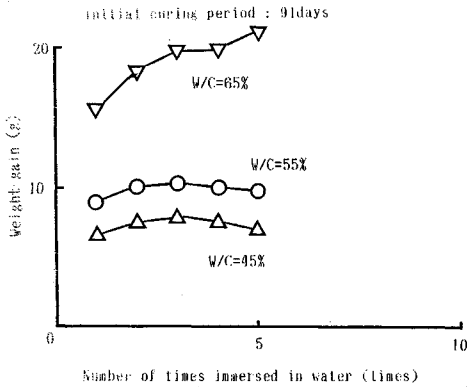


Fig. 15 Weight gain of mortar under wetting condition.

考えられる水、二酸化炭素、水酸化カルシウムの3物質に着目して、次のような方程式を用いて行った¹⁷⁾。

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x}) + K_1 C_3 C_4 \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x}) - K_2 g(C_1, C_2, C_3) \dots\dots\dots (2)$$

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

$$\frac{\partial C_4}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(D_4 \frac{\partial C_4}{\partial x}) - K_1 C_3 C_4 \dots\dots\dots (4)$$

ここで、添字1, 2, 3, 4はそれぞれ水、気相の二酸化炭素、液相の二酸化炭素、水酸化カルシウムを示す。また、 C は濃度、 D は拡散係数、 K_1 は炭酸化反応の反応速度定数、 K_2 は気相の二酸化炭素の液相への溶解度を示す。 $g(C_1, C_2, C_3)$ は C_1, C_2, C_3 の関数である。

上式の二酸化炭素の拡散係数 D_2 は式(5)のように細孔量をパラメーターとしているため、中性化によって細孔量に変化する場合、当然その値は変化する。

$$D_2 = 0.33(3.62 \times 10^{12})^V - 0.33 \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 V は細孔量を示す。

次に、具体的な細孔量の変化であるが、Fig. 16は水セメント比55および65%で初期養生として91日間水中養生を行い、促進中性化試験を行った供試体の水酸化カルシウム量と細孔量との関係を示したものである。なお、細孔量は直径150~150000Åの範囲を用いている。両者の関係が図のようになるのは水酸化カルシウムの減少、すなわち炭酸カルシウムの生成によって細孔量が減少するためである。また、ある程度水酸化カルシウムが減少すると細孔量が減少しなくなっているのは、固相からの水酸化カルシウムの溶解による組織のポーラス化の影響と考えられる。図より、水酸化カルシウム量と細孔量との関係を次のように定式化し、解析に用いた。

$$0.6 < C'_4 \leq 1.0 \quad V' = V(C'_4 - 0.1)$$

$$C'_4 \leq 0.6 \quad V' = 0.5V$$

ここで、 V, V' はそれぞれ中性化する前の細孔量と中性化した組織の細孔量を示す。また、 C'_4 は初期養生終了後の水酸化カルシウム量に対するある時点での水酸化カル

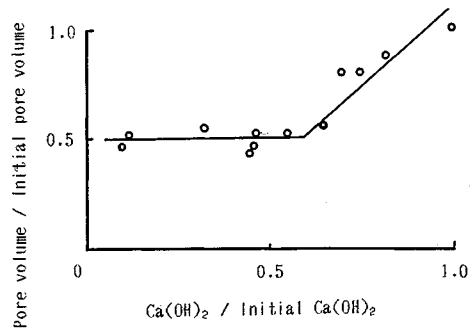


Fig. 16 Relationship between calcium hydroxide and pore volume.

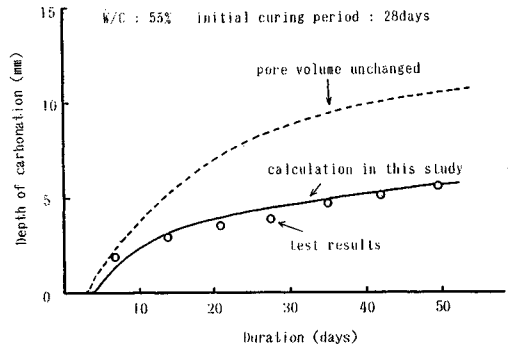


Fig. 17 Effect of pore volume change on depth of carbonation.

シウム量の比を表わすものである。

Fig. 17は中性化によって細孔量に変化する実際の中性化現象を対象として、促進中性化試験による中性化深さの経時変化を計算した結果と、中性化しても細孔量に変化しないと仮定して計算した結果を比較したものである。図より、中性化しても細孔量が減少しなかった場合、中性化深さは実験値よりかなり大きくなっている。これによって、中性化による組織の緻密化はそれ以後の中性化の進行を抑制していることが確認できた。また、これはその他の物質のコンクリート内の拡散、移動に対しても中性化が影響を及ぼす可能性のあることを示しているものと考えられる。

4. 結 論

本研究では、中性化によるコンクリート組織の変化について検討を加えるため、モルタル供試体を用いて促進中性化試験および乾湿繰り返し促進中性化試験を行い、供試体の細孔径分布、水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量、重量変化の測定を行った。本研究により得られた結論を以下に示す。

- (1) モルタル組織は中性化することによって、細孔

量の変化、細孔径分布の変化が生じる。また、水セメント比、初期養生条件の違いによって、中性化による細孔量の変化、細孔径分布の変化には違いがみられる。これは、初期養生終了後の組織の状態が異なるため中性化進行速度が異なっているためである。

(2) 乾湿繰り返しを行わない促進中性化試験を行った場合、モルタルの全細孔量は経時的に減少する。また、細孔径分布は小さい径の方へ移行し、直径 100 Å 前後の細孔が増加する。

(3) 乾湿繰り返し促進中性化試験を行った場合、細孔量は経時的にほとんど変化しないかまたは増加する。これは、中性化深さがほとんど増加しないこと、炭酸化反応による水酸化カルシウムの消費を補うために固相から水酸化カルシウムが溶解すること、および炭酸水素カルシウムの生成と溶解があることによる。

(4) 乾湿繰り返し促進中性化試験において、水セメント比が大きい場合は直径 1000 Å 前後の細孔が増加する傾向がみられる。

(5) 中性化の進行による細孔径分布の変化によって、供試体からの水の蒸発速度および吸水速度は低水セメント比の場合は減少する傾向がみられ、高水セメント比の場合には増加する傾向がみられる。

(6) 中性化による組織の緻密化はそれ以後の中性化の進行を抑制する効果がある。

謝 辞：本研究を行うにあたり、細孔径分布の測定では住友セメント社の皆様に、熱重量分析では東京工業大学無機材料工学科の大門教授、浅賀助教授（現在、西東京科学大学助教授）にお世話になりました。ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 福島：非定常速度論解析によるコンクリートの中性化予測法，セメント技術年報 42，pp.267～270，1988。
- 2) 依田・枝広：中性化したコンクリートの性質について，セメント技術年報 35，pp.447～450，1981。
- 3) 永嶋・飛内：二酸化炭素の作用と硬化コンクリートの変化，セメント・コンクリート，No.465，pp.27～33，1985。
- 4) Kroone, B. and Crook, D.N.: Studies of Pore Size Distribution in Mortars, Magazine of Concrete Research, No. 13, pp.127～132, 1961. No. 14, pp.43～46, 1962.
- 5) Kondo, R., Daimon, M. and Akiba, T.: Mechanisms and Kinetics on Carbonation of Hardened Cement, Supplementary Paper, III-116, Fifth International Symposium on Chemistry of Cement, Tokyo, pp. 402～409, 1968.
- 6) 塚山：中性化したコンクリートのポロシチー，セメント・コンクリート，No. 274，pp.28～33，1969。
- 7) 長滝・大賀：フライアッシュを混和したコンクリートの中性化と鉄筋の発錆に関する長期試験研究(そのIII)，東京工業大学土木工学科研究報告，No.38，pp.15～30，1987。
- 8) 大賀・佐伯・長滝：乾湿繰り返しを受けるコンクリートの中性化に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.43，pp.418～423，1989。
- 9) 後藤：セメント硬化体と空隙，セメント・コンクリート，No.426，pp.16～21，1985。
- 10) たとえば，岸谷・櫻野：コンクリート中の鉄筋の腐食に関する研究—その1—コンクリートの中性化深さが鉄筋腐食に及ぼす影響について，建築学会論文報告集，No. 283，pp.11～15，1979。
- 11) 佐伯・大賀・長滝：コンクリートの中性化の機構，コンクリート工学年次論文報告集 11-1，pp.563～568，1989。
- 12) 米倉：高強度コンクリートの乾燥収縮およびクリープの特性と機構に関する研究，東京工業大学学位論文，1980。
- 13) W. Czernin (徳根訳)：建設技術者のためのセメント・コンクリート化学，技報堂出版，1985。
- 14) 喜多・新名・前田：コンクリートの中性化深さの測定に関する2，3の考察，土木学会第38回年次学術講演会講演概要集第5部，pp.229～230，1983。
- 15) W. Stumm and J. Morgan (安部・半谷訳)：一般水質化学，共立出版，1974。
- 16) 近藤編著：多孔材料，技報堂出版，1970。
- 17) 佐伯・大賀・長滝：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，pp.99～108，1990。(1989.6.16・受付)