

報告 超高性能コンクリートの中性化深さ予測への拡散方程式の適用

伊藤 祐二^{*1}・三島 徹也^{*2}・柳 博文^{*3}・岩城 圭介^{*4}

要旨：超高性能コンクリート（S.Q.C）構造物開発・普及協会では，本コンクリートの耐久性を検討してきた。本報告は種々配合の S.Q.C の促進中性化試験を行うとともに，中性化深さ予測に化学反応を考慮した拡散方程式を適用して拡散係数および反応速度係数の同定を試みた。その結果，本試験の範囲内では拡散係数および反応速度係数は結合材種別にかかわらず，水結合材比により定まるとして実用上問題ないことが明らかとなった。

キーワード：中性化，超高性能コンクリート，拡散方程式，拡散係数，反応速度係数

1. はじめに

超高性能コンクリート（Super Quality Concrete，以下，S.Q.C と略記）は，高強度性および自己充填性を有することに加え，高耐久性を保持することが目標とされており，中性化促進試験等の耐久性関係の室内試験や屋外暴露試験などを行ってきた¹⁾。

また，土木学会「コンクリート標準示方書【施工編】2002 年制定（RC 示方書・施工編）」においては，コンクリート構造物およびコンクリートの耐久性を照査することになっており，中性化に対する照査については，中性化深さが中性化期間の平方根に比例するとする，いわゆる $\sqrt{t}$ 則に基づく経験式が採用されている。この方法は，従来から広く用いられており，実績も十

分あるが，表面保護工や断面修復の影響を考慮することは必ずしも容易ではない。

S.Q.C 構造物であっても厳しい塩害環境にある場合などには表面保護工または断面修復が施されることも想定され，そのような場合に備えて，中性化深さを予測するための手法として化学反応を考慮した拡散方程式の適用を検討した。

2. 促進中性化試験

2.1 試験概要

使用材料および配合をおのの表 - 1 および 2 に示す。試験対象は結合材種類の異なる S.Q.C が 5 種，比較の対象として通常のコンクリート（OPC）が 1 種である。

促進中性化試験は日本建築学会「高耐久性鉄

表 - 1 使用材料

材料	材料および物性
セメント	普通ポルトランドセメント[OPC](密度 3.16g/cm ³)，低熱ポルトランドセメント[LC](密度 3.26 g/cm ³)，高強度・高流動コンクリート用ビーライトセメント[BL](密度 3.20 g/cm ³)
混和材	フライアッシュ[FA](密度 2.11 g/cm ³ ，比表面積：3,480cm ² /g)，高炉スラグ微粉末[BS](密度 2.89 g/cm ³ ，比表面積 5,830cm ² /g)，シリカフューム[SF](密度 2.20 g/cm ³ ，比表面積 200,000cm ² /g)
細骨材	川砂（表乾密度 2.54 g/cm ³ ，吸水率 2.70%，粗粒率 2.61）
粗骨材	硬質砂岩 2005 砕石（表乾密度 2.65 g/cm ³ ，粗粒率 6.52，実績率 60.1%）
混和剤	高性能 AE 減水剤（ポリカルボン酸系），AE 減水剤（リグニンスルホン酸系）

*1 ㈱フジタ技術センター土木研究部 工修（正会員）

*2 前田建設工業㈱技術研究所技術開発土木グループ 工博（正会員）

*3 鉄建建設㈱エンジニアリング本部技術研究所 工博（正会員）

*4 飛鳥建設㈱技術研究所材料研究室（正会員）

筋コンクリート造設計施工指針(案)・同解説
付 1.コンクリートの促進中性化試験方法(案)」
によった。

2.2 試験結果

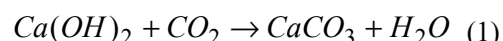
表 - 3 に試験材齢 26 週までの試験結果を示す。配合強度 96N/mm² 以上の配合の場合には、材齢 26 週における中性化深さが 1mm 未満であり、適用の対象外とする。また、配合強度 72N/mm² の場合の促進中性化深さが小さいため、水結合材比が同一で空気量が異なる場合のバラツキが大きいことが分かる。

3 . 拡散方程式の適用検討

3.1 適用方法

コンクリートの中性化予測への拡散方程式の

適用に当たっては、文献 2) に示された方法によった。これは、大気中の CO₂ がコンクリート表面から内部に浸透・拡散し、Ca(OH)₂ と反応する作用をモデル化するものであり、CO₂ の移動が Fick の第一法則に従うと仮定する。また、中性化現象の化学反応は次式に従うこととし、一次反応による CO₂ の消費を考慮する。



コンクリートは半無限固体とし、CO₂ の移動は一方向 (x 方向) のみとすると、Ca(OH)₂ と CO₂ との反応を伴う CO₂ の拡散方程式は次式となる。

表 - 2 コンクリートの配合

配合区分	配合名	結合材の種類	配合強度 (N/mm ²)	目標スランプフロー (cm)	目標空気量 (%)	水結合材比 (%)	細骨材率 (%)	単位量(kg/m ³)						
								水	セメント	混和材	細骨材	粗骨材	高性能AE減水剤	AE減水剤
LC	LC-60-C	LC	60	60	5.0	39.0	51.0	165	423	-	847	848	3.60	-
	LC-72-A		2.0		36.0	53.3	165	458	-	911	832	4.35	-	
	LC-72-B		3.5		36.0	52.2	165	458	-	872	832	4.03	-	
	LC-72-C		5.0		36.0	51.1	165	458	-	834	832	3.89	-	
	LC-96-C		96		5.0	29.0	49.3	165	569	-	762	816	5.41	-
FA	FA-60-C	OPC+FA	60	60	5.0	37.0	49.2	165	357	89	786	848	4.68	-
	FA-72-A		2.0		33.0	51.0	165	400	100	830	832	5.75	-	
	FA-72-B		3.5		33.0	49.8	165	400	100	792	832	5.50	-	
	FA-72-C		5.0		33.0	48.6	165	400	100	754	832	5.25	-	
	FA-96-C		96		5.0	27.0	46.2	165	489	122	671	816	11.00	-
BS	BS-60-C	OPC+BS	60	60	5.0	36.0	49.4	165	229	229	795	848	3.66	-
	BS-72-A		2.0		32.0	51.2	165	258	258	838	832	4.64	-	
	BS-72-B		3.5		32.0	50.1	165	258	258	800	832	4.39	-	
	BS-72-C		5.0		32.0	48.8	165	258	258	761	832	4.13	-	
	BS-96-C		96		5.0	26.0	46.4	165	317	317	677	816	6.02	-
BL	BL-72-B	BL	72	65	3.5	36.0	52.2	165	458	-	870	832	6.18	-
	BL-96-A		2.0		30.0	52.1	165	550	-	850	816	6.88	-	
	BL-96-B		3.5		30.0	50.9	165	550	-	812	816	6.60	-	
	BL-96-C		5.0		30.0	49.7	165	550	-	774	816	6.05	-	
	BL-120-B		120		3.5	20.0	45.3	165	825	-	624	787	20.6	-
SF	SF-96-B	BL+SF	96	65	3.5	30.0	50.3	165	495	55	792	816	7.43	
	SF-120-A		2.0		20.0	45.6	165	743	83	632	787	12.0		
	SF-120-B		3.5		20.0	44.1	165	743	83	594	787	12.0		
	SF-120-C		5.0		20.0	42.4	165	743	83	556	787	11.6		
OPC	OPC-29-C	OPC	29	12*	5.0	60.0	47.0	160	267	-	842	991	-	0.801

*:スランプ、配合名は、結合材種類-配合強度-目標空気量。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k \cdot C \cdot Ca \quad (2)$$

ここに， C : CO_2 濃度， Ca : $Ca(OH)_2$ 濃度，
 D : 拡散係数， k : 反応速度係数

一方，化学反応式(1)による $Ca(OH)_2$ の濃度変化は次式で表される。

$$\frac{1}{Ca} \cdot \frac{dCa}{dt} = -k \cdot C \quad (3)$$

任意時刻 t における CO_2 濃度 C は，式(2)と式(3)を連立させて解くことによって求められるが，時刻 $t=0$ における $Ca(OH)_2$ の濃度を $Ca_{t=0}$ とする初期条件の下で，式(3)の時間積分を先に実行することによって，コンクリートの中性化進行の基礎式(4)を得る。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k \cdot Ca_{t=0} \cdot C \cdot \exp \left\{ -k \cdot \int_0^t C(\tau) d\tau \right\} \quad (4)$$

なお，初期条件として CO_2 濃度=0，境界条件としてコンクリート表面の CO_2 濃度 C_0 とする。

本報告では，基礎式(4)に有限要素法を適用し，時間積分についてはクランク・ニコルソン法を用いることによって， CO_2 および $Ca(OH)_2$ 濃度分布を近似的に求めることとした。なお，解析では，十分な長さを有する領域を解析対象とすることで，間接的に半無限個体を表現することとした。具体的には，コンクリート表面から100cmの領域を，100個の有限要素に分割した。中性化深さは $Ca(OH)_2$ 濃度が初期濃度に対して，一定割合に減少した点を求めることによって得られる。ここでは，目安として $Ca(OH)_2$ 濃度が初期の50%に減少した点を，中性化深さとする。

コンクリート中の $Ca(OH)_2$ 濃度はセメントの

表 - 3 促進中性化試験結果

配合	中性化深さ (cm)				
材齢(週)	1	4	8	13	26
LC60-C	0.00	0.32	0.42	0.48	0.79
LC72-A	0.00	0.06	0.26	0.22	0.23
LC72-B	0.00	0.09	0.38	0.23	0.37
LC72-C	0.00	0.00	0.34	0.24	0.34
LC72av	0.00	0.05	0.33	0.23	0.31
LC96-C	0.00	0.00	0.06	0.07	0.00
BS60-C	0.00	0.02	0.38	0.34	0.46
BS72-A	0.00	0.03	0.16	0.15	0.17
BS72-B	0.00	0.08	0.27	0.17	0.28
BS72-C	0.00	0.03	0.34	0.31	0.27
BS72av	0.00	0.05	0.26	0.21	0.24
BS96-C	0.00	0.00	0.02	0.04	0.04
FA60-C	0.00	0.22	0.60	0.72	0.95
FA72-A	0.00	0.00	0.24	0.39	0.43
FA72-B	0.00	0.08	0.32	0.48	0.59
FA72-C	0.00	0.04	0.38	0.22	0.09
FA72av	0.00	0.04	0.31	0.36	0.37
FA96-C	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
BL72-B	0.00	0.08	0.19	0.14	0.02
BL96-A	0.00	0.03	0.04	0.05	0.00
BL96-B	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
BL96-C	0.00	0.03	0.04	0.04	0.00
BL96av	0.00	0.02	0.03	0.03	0.00
BL120-B	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00
SF96-B	0.00	0.04	0.10	0.04	0.00
SF120-A	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00
SF120-B	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SF120-C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SF120av	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
OPC29-C	0.47	0.88	1.10	1.20	1.81

"av"配合は空気量が異なる3配合の平均値

クリンカー鉱物構成，水和度，混和材の種類と量(混和材の潜在水硬性，ポゾラン反応による $Ca(OH)_2$ の消費)などによって変化する。セメントの水和において $Ca(OH)_2$ が関係する反応を，アリット(C_2S)，ベリット(C_3S)，フェリット(C_4AF)の3反応とし，高炉スラグ微粉末を使用した場合の消費量を22%³⁾に，フライアッシュの場合に文献4)の方法で経過日数182日として求めた。

3.2 促進中性化試験結果の取扱い

促進中性化試験において試験材齢26週で，中性化深さが1mm未満の場合があり，試験の精度を考慮してここでは0mmと見なし，適用の

対象外とする。また，同一水結合材比で空気量を変化させた場合にはその平均値(“av”)を中性化深さとして，拡散方程式を適用する。さらに，試験材齢初期の中性化深さが試験材齢 26 週よりも大きい場合には，試験材齢初期の立上り勾配が小さくなるように修正し，その値に対して適用を検討した。図 - 1 に修正例を示す。

4．拡散方程式の適用結果

適用に当たっては試験材齢初期における中性化深さの勾配を可能な限り合わせるとともに，材齢 13 週と 26 週の間で解析結果の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度 50%の値が大きくなるように，拡散係数(D)と反応速度係数(k)を設定した。このようにした

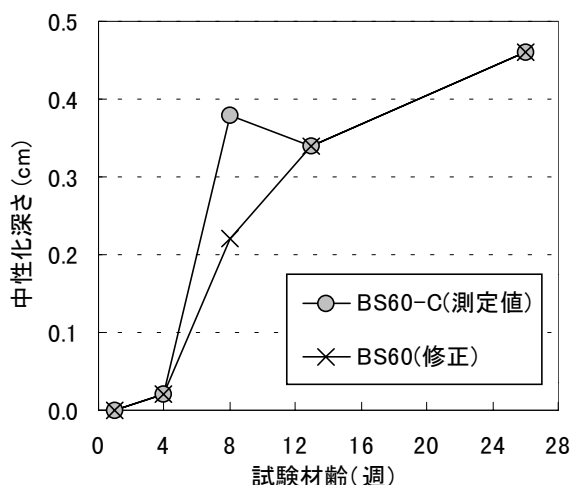


図 1 試験結果の修正例

表 - 4 D および k の同定結果

配合	水結合材比(%)	D (cm ² /日)	k (cm ³ /mol/日)	Ca(OH) ₂ 濃度 × 10 ⁻⁶ mol/cm ³
OPC29	60	0.03400	500,000	0.8670
LC60	39	0.01000	100,000	1.1300
LC72	36	0.00200	100,000	1.3400
LC96	29	0.00008	100,000	1.5200
BS60	36	0.00300	100,000	0.5200
BS72	32	0.00075	100,000	0.5900
BS96	26	0.00002	100,000	0.7200
FA60	37	0.00500	200,000	0.4240
FA72	33	0.00260	100,000	0.4740
FA96	27	0.00040	40,000	0.5810
BL72	36	0.00050	200,000	1.2700
文献2) OPC	70	0.07000	1000000	0.8600
	60	0.05000	500000	1.0000
	50	0.01500	250000	1.2000

のは安全側の D と k を得るためである。

図 - 2 に LC,BS,FA の場合の適用結果例として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度が初期の 20～80%まで 10%きざ

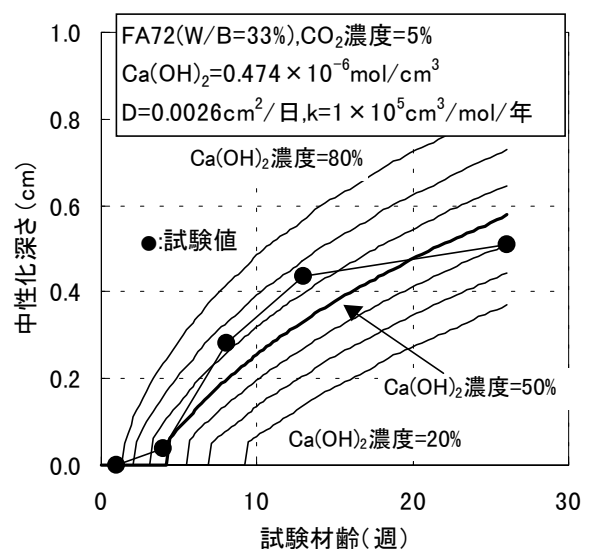
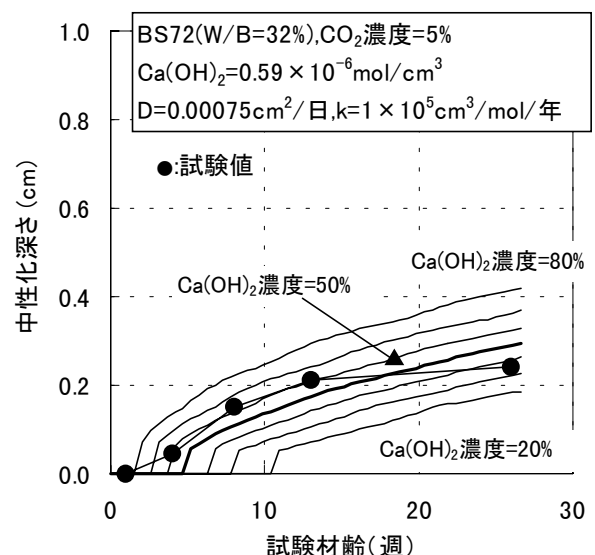
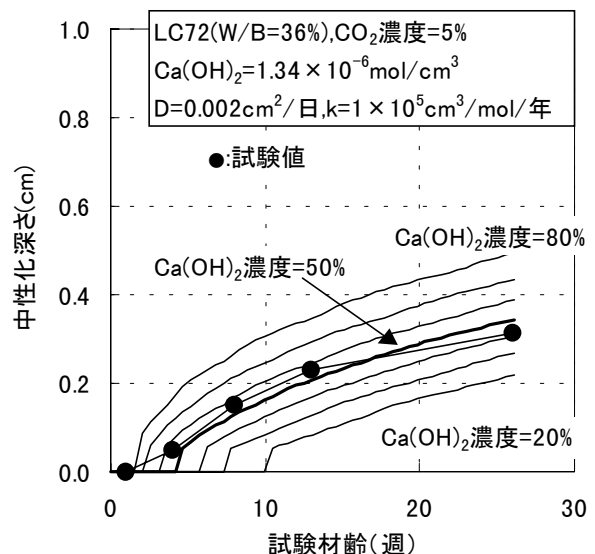


図 2 適用結果例

みで減少した場合の計算結果を示し、表 - 4 に D および k の同定結果を文献 2) に示された値と比較して示す。D は結合材種別にかかわらず水結合材比の減少とともに急激に小さくなるが k は LC と BS の場合には一定の値となった。また、結合材種別によりほぼ同一の水結合材比であっても、D に若干相違のあることが分かる。

続いて、結合材水比(B/W)と拡散係数(D)および反応速度係数(k)の関係を図 - 3 に示す。パラツキはあるものの、結合材種別にかかわらずいずれの係数も W/B の減少とともに減少していることが分かる。また、これらの係数(D および k)は、材齢 13 週と 26 週の間で解析結果の値が試験値よりも大きくなるように同定されているので、図 - 3 の近似式より求められる係数は、中性化深さ予測のためには安全側の値を与えると考えられる。

さらに、S.Q.C の促進中性化試験において、最も中性化深さが大きい FA60(配合強度 60(N/mm²))および OPC29(通常のコンクリート)の 100 年後の中性化深さを、同定した D および k を用いて予測した結果を図 - 4 に示す。鉄筋コンクリート構造物の最小かぶり厚は一般に 2.5cm で、FA60 の場合には予測した中性化深さ(Ca(OH)₂濃度=50%)は 1.34cm であり、中性化残りを 1cm としても十分な抵抗性を有すると言える。一方、OPC29 の場合の中性化深さは同様に 2.53cm であり、この場合には中性化残りとして 1.0cm を確保することができない。

5. 中性化速度係数

コンクリートの中性化深さ予測は、一般に中性化速度係数(α_p)を用いて行われ、RC 示方書・施工編には通常のコンクリートの α_p が有効水結合材比(W/B')との関係式(土木学会回帰式)として示されている。また、文献 5)には、S.Q.C の α_p の算定式として、W/B'との関係式(S.Q.C 協会回帰式)が示されている。なお、RC 示方書・施工編では W/B'における B'として、

$B' = C_p + k \cdot A_d$ とされており、 C_p は単位ポルトランドセメント量、 A_d は単位混和材料、 k は混和材の種類によって定まる定数(フライアッシュ

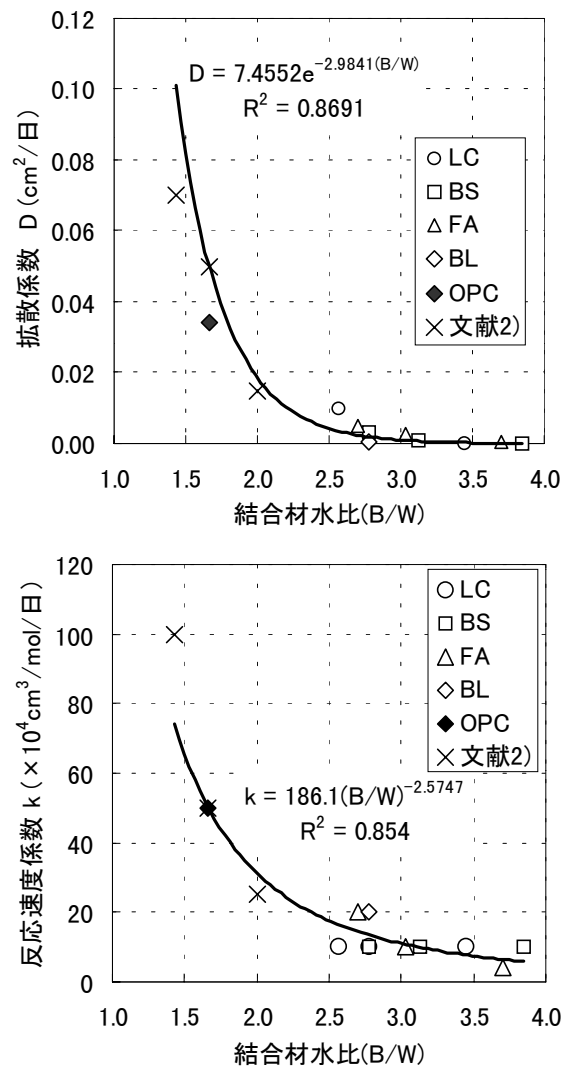


図 - 3 結合材水比と D および k の関係

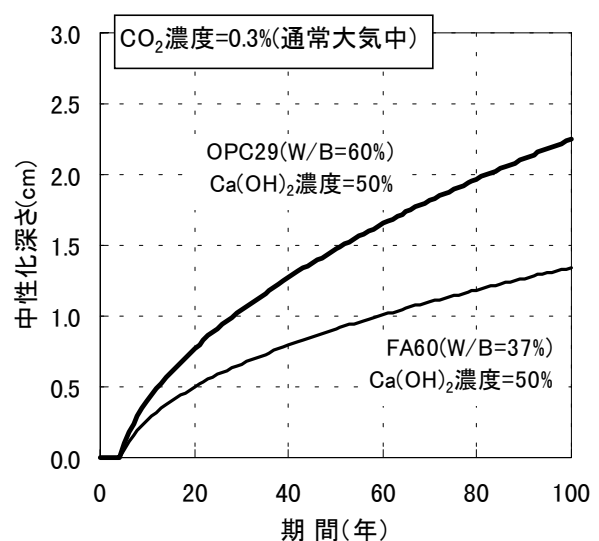


図 - 4 中性化深さの予測結果(FA60,OPC29)

の場合 0, 高炉スラグ微粉末 0.7)である。

S.Q.C の D と k の同定結果をもとに, 100 年後の中性化深さを推定し, この推定値より中性化速度係数(α_p)を求めた。図 - 5 に得られた α_p と W/B および W/B' との関係を, 表 - 5 に中性化速度係数の回帰式を示す。なお, 表 - 5 には参考のために土木学会回帰式も示している。W/B と α_p との関係 (回帰式(a)) はバラツキが比較的大きいが, W/B' との関係 (回帰式(b)) はバラツキが小さくなっている。

この結果は, D, k を W/B の関数として同定したものと一見矛盾するが, 式(4)の基礎式から得られる結果は, D, k だけでなく $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の初期濃度にも影響される。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の初期濃度は, フライアッシュや高炉スラグなどの混和材の使用量によって大きく異なるため, 式(4)から逆算して得られる中性化速度係数は, 混和材の影響を考慮した値である W/B' との相関性が高くなったものと推察される。したがって, α_p を用いて中性化深さ予測を行う場合には, W/B' の関数とする方が妥当と考えられるが, さらなる検討が望ましい。

6. まとめ

超高性能コンクリートの促進中性化試験を行うとともに, 中性化深さ予測に化学反応を考慮した拡散方程式を適用して, 拡散係数(D)および反応速度係数(k)の同定を試みた。その結果, 本試験の範囲内では拡散係数および反応速度係数は結合材種別にかかわらず, 水結合材比により定まるとして実用上問題ないことが明らかとなった。

< 参考文献 >

- 例えば, 伊藤祐二ほか: 酸性雨と凍結融解の複合劣化を受けた超高性能コンクリートの耐久性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.379-384, 1999.6
- 梶田佳覚ほか: コンクリートの中性化進行モデル, コンクリート工学論文集, Vol.2, No.1,

pp.125-133, 1991.1

- 佐藤文則ほか: 超高性能コンクリートの凍結融解と酸性雨に対する劣化予測評価の提案, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.23, No.2, pp.643-648, 2000.6
- 黄光律ほか: フライアッシュを混和したコンクリートの中性化進行の予測, 日本建築学会構造系論文集, No.541, 9-15, 2001.3
- 土木学会: 自己充てん型高強度高耐久コンクリート構造物設計・施工指針 (案), 2001.6

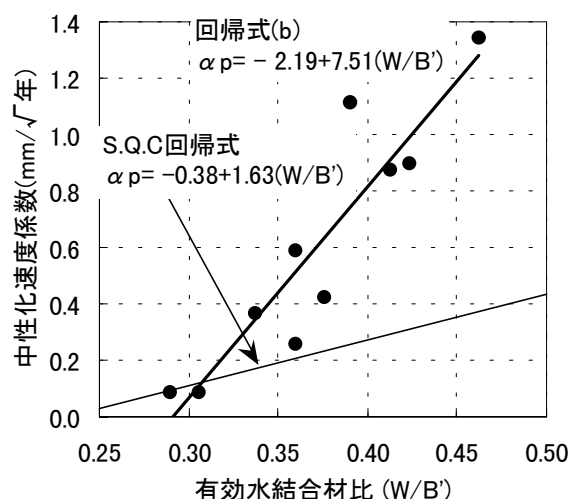
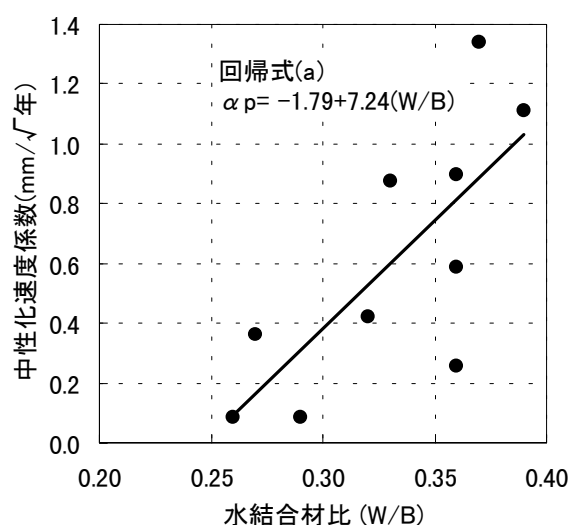


図 - 5 W/B および W/B' と α_p の関係

表 - 5 中性化速度係数(α_p)の回帰式

種 別	回 帰 式
S.Q.C 協会回帰式	$\alpha_p = -0.38 + 1.63(W/B')$
回帰式(a)	$\alpha_p = -1.79 + 7.24(W/B)$
回帰式(b)	$\alpha_p = -2.19 + 7.51(W/B')$
土木学会回帰式	$\alpha_p = -3.57 + 9.00(W/B')$