

# 論文 化学平衡論に基づくコンクリートの中性化と塩害による複合劣化における時間依存性挙動に関する研究

戸村 尚生\*1・大下 英吉\*2

**要旨:** 著者らは、既にコンクリートの中性化と塩害による複合劣化における pH 遷移を予測可能な数値計算モデルの構築および pH 遷移の予測を行った。しかしながら、数値計算モデルにおいては溶存二酸化炭素濃度の増加に伴う pH 遷移を予測したことに対し、曝露実験においては時間経過に伴う pH 遷移を測定したため、数値計算モデルの適用性を厳密に検証できたとは言いがたい。そこで、本研究では既往の数値計算モデルを時間依存性挙動を考慮した数値計算モデルに拡張することを目的に、数値計算モデルの構築および簡易試料を用いた中性化促進条件下における曝露実験を再度実施した。

**キーワード:** 中性化, 塩害, 複合劣化, 化学平衡論, 時間依存性挙動, pH 遷移, 数値計算

## 1. はじめに

近年、鉄筋コンクリート構造物における早期劣化が社会問題となっており、その要因はコンクリート内部で発生する劣化現象による複合劣化にあるとされている。これに伴い、物理化学的要因に関する研究が盛んに行われており、各種劣化現象の原因究明が物理化学的メカニズムに関連付けられて実施されるとともに、将来に渡る劣化現象の進行に対する予測手法が評価されつつある。

数ある劣化現象のうち、中性化と塩害はコンクリート内部の鋼材腐食を誘発する非常に重大な劣化現象であることは言うに及ばない。

中性化は短期的にはコンクリートの細孔組織を緻密化させるという利点があるものの、長期的に見るとセメント水和物の分解に伴いコンクリート内部の pH が低下することで鋼材表面の不動態皮膜が破壊され、鋼材が腐食環境下に晒されることとなる。これに対し、塩害は飛来した塩化ナトリウム由来の塩化物イオンにより鋼材表面の不動態皮膜が侵食されることで鋼材が腐食環境下に晒されることとなる。

中性化と塩害による複合劣化に関しては、セメント水和物に固定されたフリーデル氏塩が中性化により分解されることによって塩化物イオンの拡散が生じ、塩害が単独で発生する場合より高濃度の塩化物イオンがコンクリート内部に蓄積されるとともに中性化による pH の低下が併せて発生することで、鋼材表面の不動態皮膜の侵食が早まり鋼材腐食が促進されることとなる。これらのことより、コンクリートの中性化と塩害による複合劣化において、中性化と塩害は互いに pH で結び付いていると考えられる。しかしながら、塩化ナトリウムの侵入およびフリーデル氏塩の存在がコンクリート内部の pH の低下に及ぼす影響に関する研究は十分に行われていない。

著者ら<sup>1)</sup>は、化学平衡論に基づく分析化学的手法を用いて、コンクリートの中性化と塩害による複合劣化における pH 遷移を評価可能な数値計算モデルの構築および pH 遷移の予測を行った。また、数値計算モデルの適用性を検証するために簡易試料を用いた中性化促進条件下における曝露実験を実施し pH 遷移の測定を実施した。その結果、数値計算モデルによる予測結果と曝露実験による測定結果の挙動が概ね一致したことから、数値計算モデルの適用性が確認できた。しかしながら、数値計算モデルによる予測結果においては溶存二酸化炭素濃度の増加に伴う pH 遷移を予測したことに対し、曝露実験による測定結果においては時間経過に伴う pH 遷移を測定したために評価軸が統一できておらず、数値計算モデルの適用性を厳密に検証できたとは言いがたい。そこで、二酸化炭素の溶解速度を把握し、既往の数値計算モデルに二酸化炭素の溶解速度を導入することで時間依存性挙動を考慮した pH 遷移を予測可能な数値計算モデルに拡張する必要がある。

本研究では、既往の数値計算モデルを基に時間依存性挙動を考慮したコンクリートの中性化と塩害による複合劣化における pH 遷移を予測可能な数値計算モデルへ新たに拡張することを目的とし、数値計算モデルの構築および曝露実験による数値計算モデルの適用性の検証を再度実施した。

## 2. 数値計算モデルの構築

考慮する化学種とセメント水和物に対する物質収支則、電荷均衡則、質量作用の法則の定式化を行い、これらを組み合わせた数式を数値計算モデルとする。

### 2.1 化学平衡論の定式化

図-1は、考慮する化学種とセメント水和物の溶解反

\*1 中央大学大学院 理工学研究科都市人間環境学専攻 (学生会員)

\*2 中央大学 理工学部都市環境学科教授 工博 (正会員)

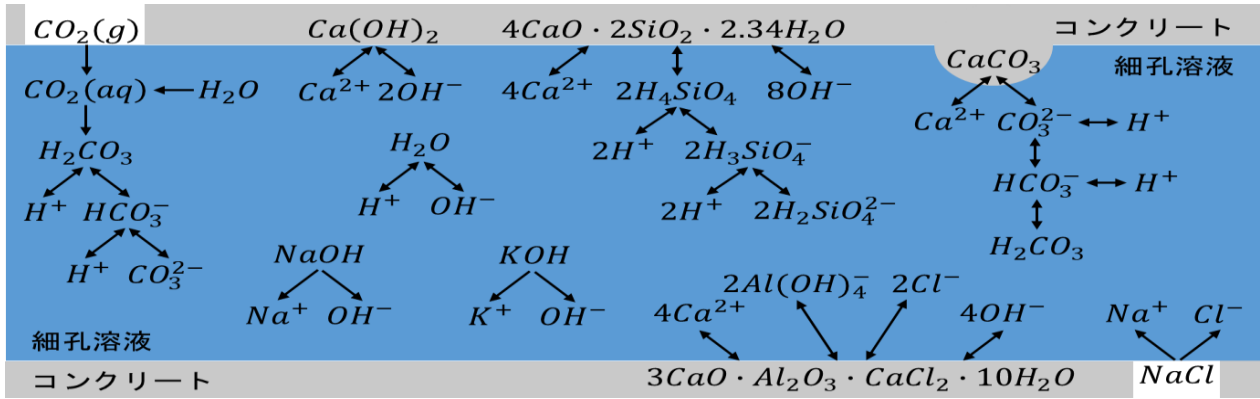


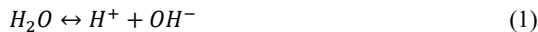
図-1 化学種とセメント水和物の溶解反応

応を表したものである。図-1において、灰色はセメント水和物が存在する固相であるコンクリート、青色は化学種やセメント水和物が溶解する液相である細孔溶液である。図-1, 物質収支則, 電荷均衡則, 質量作用の法則を基に化学反応式, 物質収支式, 電荷均衡式, 平衡定数, 溶解度積を定式化する<sup>1),2)</sup>。

#### (1) 化学反応式

図-1より, 各物質の化学反応式はそれぞれ次式で表せる。

水



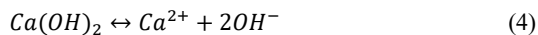
水酸化ナトリウム



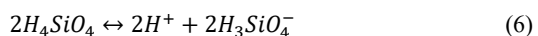
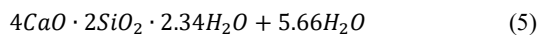
水酸化カリウム



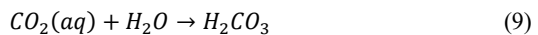
水酸化カルシウム



ケイ酸カルシウム水和物



二酸化炭素 (炭酸)



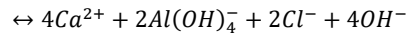
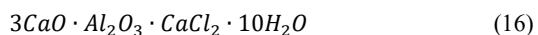
炭酸カルシウム



塩化ナトリウム



フリーデル氏塩



#### (2) 物質収支式

式(1)~(16)より, 各物質の物質収支式はそれぞれ次式で表せる。

水酸化ナトリウム

$$C_1 = [Na^+] \quad (17)$$

水酸化カリウム

$$C_2 = [K^+] \quad (18)$$

水酸化カルシウム

$$S_1 = [Ca^{2+}] \quad (19)$$

ケイ酸カルシウム水和物

$$S_2 = \frac{1}{4}[Ca^{2+}] \quad (20)$$

$$= \frac{1}{2}\{[H_4SiO_4] + [H_3SiO_4^-] + [H_2SiO_4^{2-}]\}$$

二酸化炭素 (炭酸)

$$C_3 = [CO_2(g)] \quad (21)$$

$$= [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

炭酸カルシウム

$$S_3 = [Ca^{2+}] \quad (22)$$

$$= [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

塩化ナトリウム

$$C_4 = [Na^+] = [Cl^-] \quad (23)$$

フリーデル氏塩

$$S_4 = \frac{1}{4}[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[Al(OH)_4^-] = \frac{1}{2}[Cl^-] \quad (24)$$

ここで,  $C_n$ は化学種の濃度[mol/L],  $S_n$ はセメント水和物の溶解度[mol/L]である。

#### (3) 電荷均衡式

式(1)~(16)より, 各物質の電荷均衡式はそれぞれ次式で表せる。

水酸化ナトリウム

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] \quad (25)$$

水酸化カリウム

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] \quad (26)$$

水酸化カルシウム

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] \quad (27)$$

ケイ酸カルシウム水和物

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] \quad (28)$$

$$= [OH^-] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}]$$

二酸化炭素（炭酸）

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (29)$$

炭酸カルシウム

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] \quad (30)$$

$$= [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

塩化ナトリウム

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-] \quad (31)$$

フリーデル氏塩

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] \quad (32)$$

$$= [OH^-] + [Al(OH)_4^-] + [Cl^-]$$

#### (4) 平衡定数

式(1), (6), (7), (10), (11)より, 水, ケイ酸, 炭酸の平衡定数はそれぞれ次式で表せる。

水

$$K_0 = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (33)$$

ケイ酸

$$K_{11} = [H^+][H_3SiO_4^-]/[H_4SiO_4] \quad (34)$$

$$= 2.00 \times 10^{-10}$$

$$K_{12} = [H^+][H_2SiO_4^{2-}]/[H_3SiO_4^-] \quad (35)$$

$$= 2.00 \times 10^{-12}$$

炭酸

$$K_{21} = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3] \quad (36)$$

$$= 4.37 \times 10^{-7}$$

$$K_{22} = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] \quad (37)$$

$$= 4.79 \times 10^{-11}$$

ここで,  $K_n$ は各物質の平衡定数であり, その値は25°Cにおける値である。

#### (5) 溶解度積

式(4), (5), (12), (16)より, 水酸化カルシウム, ケイ酸カルシウム水和物, 炭酸カルシウム, フリーデル氏塩の溶解度積はそれぞれ次式で表せる。

水酸化カルシウム

$$K_{sp1} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 5.50 \times 10^{-6} \quad (38)$$

ケイ酸カルシウム水和物

$$K_{sp2} = [Ca^{2+}]^4[H_4SiO_4]^2[OH^-]^8 \quad (39)$$

$$= 6.31 \times 10^{-39}$$

炭酸カルシウム

$$K_{sp3} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 4.70 \times 10^{-9} \quad (40)$$

フリーデル氏塩

$$K_{sp4} = [Ca^{2+}]^4[Al(OH)_4^-]^2[Cl^-]^2[OH^-]^4 \quad (41)$$

$$= 7.94 \times 10^{-28}$$

ここで,  $K_{spn}$ は各物質の溶解度積であり, その値は25°Cにおける値である。

## 2.2 酸の存在分率

ケイ酸と炭酸については, 支配的となる存在形態が pH

により変化するため, 各成分の濃度を算出する際に存在分率が必要となる。存在分率は各成分の濃度の総和に対する各成分の濃度の存在割合を表すものである。

### (1) ケイ酸

式(20), (34), (35)より, ケイ酸の各成分の濃度はそれぞれ次式で表せる。

$$[H_4SiO_4] = 2S_2\alpha_{11} \quad (42)$$

$$(\alpha_{11} = [H^+]^2/([H^+]^2 + [H^+]K_{11} + K_{11}K_{12}))$$

$$[H_3SiO_4^-] = 2S_2\alpha_{12} \quad (43)$$

$$(\alpha_{12} = [H^+]K_{11}/([H^+]^2 + [H^+]K_{11} + K_{11}K_{12}))$$

$$[H_2SiO_4^{2-}] = 2S_2\alpha_{13} \quad (44)$$

$$(\alpha_{13} = K_{11}K_{12}/([H^+]^2 + [H^+]K_{11} + K_{11}K_{12}))$$

ここで,  $\alpha_{1n}$ はケイ酸の各成分の存在分率である。

### (2) 炭酸

式(21), (22), (36), (37)より, 炭酸の各成分の濃度はそれぞれ次式で表せる。

$$[H_2CO_3] = (C_3 + S_3)\alpha_{21} \quad (45)$$

$$(\alpha_{21} = [H^+]^2/([H^+]^2 + [H^+]K_{21} + K_{21}K_{22}))$$

$$[HCO_3^-] = (C_3 + S_3)\alpha_{22} \quad (46)$$

$$(\alpha_{22} = [H^+]K_{21}/([H^+]^2 + [H^+]K_{21} + K_{21}K_{22}))$$

$$[CO_3^{2-}] = (C_3 + S_3)\alpha_{23} \quad (47)$$

$$(\alpha_{23} = K_{21}K_{22}/([H^+]^2 + [H^+]K_{21} + K_{21}K_{22}))$$

ここで,  $\alpha_{2n}$ は炭酸の各成分の存在分率である。

## 2.3 セメント水和物の溶解度

水酸化カルシウム, ケイ酸カルシウム水和物, 炭酸カルシウム, フリーデル氏塩については, 溶解度を算出する際に溶解度算出式が必要となる。溶解度算出式は各物質の物質収支式と溶解度積, 水の平衡定数より導く。

### (1) 水酸化カルシウム

式(19), (33), (38)より, 次式で表せる。

$$S_1 = [H^+]^2K_{sp1}/K_0^2 \quad (48)$$

### (2) ケイ酸カルシウム水和物

式(20), (33), (39)より, 次式で表せる。

$$S_2 = \sqrt[6]{[H^+]^8K_{sp2}/1096K_0^8} \quad (49)$$

### (3) 炭酸カルシウム

式(22), (40)より, 次式で表せる。

$$S_3 = \sqrt{K_{sp3}} \quad (50)$$

### (4) フリーデル氏塩

式(24), (33), (41)より, 次式で表せる。

$$S_4 = \sqrt[8]{[H^+]^4K_{sp4}/4096K_0^4} \quad (51)$$

## 2.4 時間依存性挙動の考慮

コンクリート内部の細孔溶液中に存在する溶存二酸化炭素は大気中に存在する二酸化炭素に由来するものであるため, 細孔溶液中の溶存二酸化炭素濃度は時間経過に伴い増加すると考えられる。これらのことを検証するこ

とを目的に、細孔溶液を模した高アルカリ性溶液を用いた中性化促進条件下における曝露実験を実施し、溶液中の溶存二酸化炭素濃度の経時変化を測定した。

### (1) 使用材料

細孔溶液を模した高アルカリ性溶液は、純水に水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの試薬を添加し pH が 13.00 となるよう作製した。このとき、溶液の組成は、ナトリウムイオン濃度 0.06[mol/L]、カリウムイオン濃度 0.04[mol/L]、水酸化物イオン濃度 0.10[mol/L]であった。

### (2) 実験方法

ガラス製の筒状容器に高アルカリ性溶液 100mL を入れたものを 20 つ作製した。これらを作製した後、ただちに中性化促進条件下(温度 25°C, 相対湿度 100%, 気中二酸化炭素濃度 5.00%)に曝露させ、30 分間隔で 1 つずつ取り出しポータブル炭酸ガス濃度計(東亜ディーケーケー製)を用いて溶液中の溶存二酸化炭素濃度の経時変化を測定した。曝露実験には気中二酸化炭素濃度を任意の濃度に調整可能な恒温恒湿装置(エスペック製)を用いた。

### (3) 実験結果

図-2 は、溶液中の溶存二酸化炭素濃度の経時変化を表したものである。図-2 より、溶液中の溶存二酸化炭素濃度は時間経過に伴い増加しており、その挙動は概ね線形関係となったことが確認できる。したがって、既往の数値計算モデルにおける溶存二酸化炭素濃度の増加に二酸化炭素の溶解速度を導入することで、時間依存性挙動を考慮した pH 遷移を予測可能な数値計算モデルへ拡張する。

二酸化炭素の溶解速度を導入することで、式(21)における溶存二酸化炭素濃度  $C_3$  は次式で表せる。

$$C_3 = k_{CO_2} \cdot t \quad (52)$$

ここで、 $k_{CO_2}$  は二酸化炭素の溶解速度[mol/L/分]、 $t$  は曝露開始からの経過時間[分]である。このとき、図-2 より算出される二酸化炭素の溶解速度は  $3.54 \times 10^{-4}$  [mol/L/分]であり、この値を数値計算モデルに用いる。

## 2.5 数値計算モデルの立式

数値計算モデルとなる数式を立式する。中性化と塩害による複合劣化における数値計算モデルに加え、比較のため中性化による単独劣化における数値計算モデルを立式する。

### (1) 中性化と塩害による複合劣化

式(25)~(32)より、全物質の電荷均衡式をまとめた数式は次式で表せる。

$$\begin{aligned} & [H^+] + [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] \\ & = [OH^-] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}] \\ & \quad + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [Al(OH)_4^-] + [Cl^-] \end{aligned} \quad (53)$$

式(53)に式(17)~(24)、(42)~(47)を導入することで、数値計算モデルとなる数式は次式で表せる。

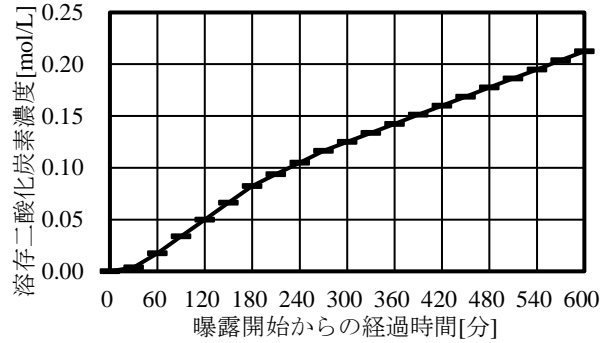


図-2 溶液中の溶存二酸化炭素濃度の経時変化

$$\begin{aligned} & [H^+] + (C_1 + C_4) + C_2 + 2(S_1 + 4S_2 + S_3 + 4S_4) \\ & = [OH^-] + 2S_2\alpha_{12} + 2(2S_2\alpha_{13}) \\ & \quad + (C_3 + S_3)\alpha_{22} + 2(C_3 + S_3)\alpha_{23} + 2S_4 + 2S_4 \end{aligned} \quad (54)$$

### (2) 中性化による単独劣化

式(25)~(30)より、全物質の電荷均衡式をまとめた数式は次式で表せる。

$$\begin{aligned} & [H^+] + [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] \\ & = [OH^-] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}] \\ & \quad + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \end{aligned} \quad (55)$$

式(55)に式(17)~(22)、(42)~(47)を導入することで、数値計算モデルとなる数式は次式で表せる。

$$\begin{aligned} & [H^+] + C_1 + C_2 + 2(S_1 + 4S_2 + S_3) \\ & = [OH^-] + 2S_2\alpha_{12} + 2(2S_2\alpha_{13}) \\ & \quad + (C_3 + S_3)\alpha_{22} + 2(C_3 + S_3)\alpha_{23} \end{aligned} \quad (56)$$

### (3) 計算方法

式(54)、(56)に式(33)、(48)~(51)、(52)を導入し、水酸化ナトリウムの濃度、水酸化カリウムの濃度、塩化ナトリウムの濃度、二酸化炭素の溶解速度を与え  $[H^+]$  を未知数とする方程式として解くことで、コンクリート内部の pH、細孔溶液中の各セメント水和物の溶解度と各イオンの平衡濃度を算出できる。また、水酸化カルシウム消失後の数値計算モデルは、式(54)、(56)より水酸化カルシウムの溶解度  $S_1$  の寄与を除くことで表せる。

## 3. 簡易試料を用いた曝露実験

細孔溶液を模した高アルカリ性溶液にセメント水和物の試薬を添加した簡易試料を用いた中性化促進条件下における曝露実験を実施し、pH 遷移を測定した。

### 3.1 使用材料

細孔溶液を模した高アルカリ性溶液は、2.4 と同一の高アルカリ性溶液を用いた。

セメント水和物については、水酸化カルシウムは一般的な試薬(富士フィルム和光純薬製)をそのまま用いた。ケイ酸カルシウム水和物はゾルゲル法による純薬合成により CaO/SiO<sub>2</sub>モル比が 2.00 となるよう合成されたものを用いた。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、塩酸を用いた。合成したケ

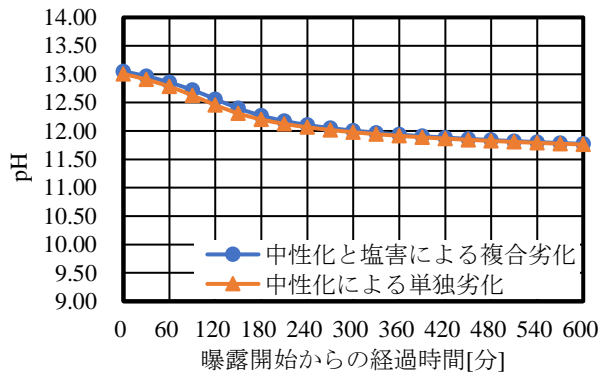


図-3 水酸化カルシウム消失前の pH 遷移の予測結果

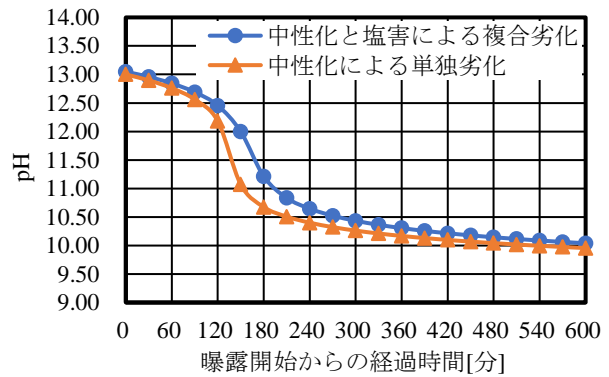


図-4 水酸化カルシウム消失後の pH 遷移の予測結果

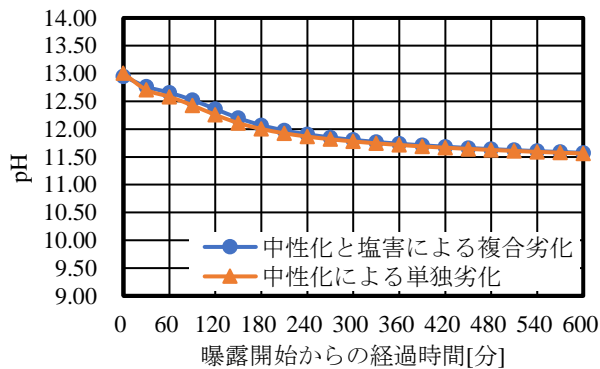


図-5 水酸化カルシウム消失前の pH 遷移の測定結果

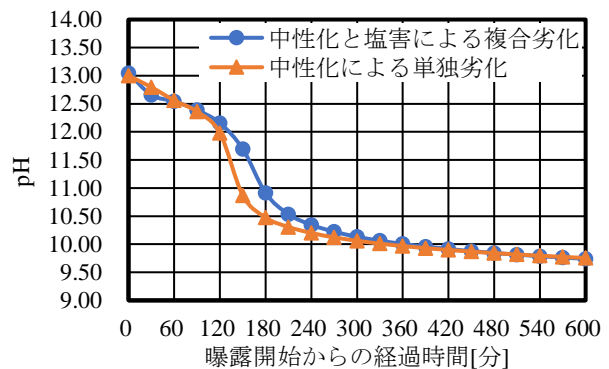


図-6 水酸化カルシウム消失後の pH 遷移の測定結果

イ酸カルシウム水和物は、蛍光 X 線分析より所定の CaO/SiO<sub>2</sub>モル比で合成されていることを確認済である。フリーデル氏塩は塩化ナトリウムを 0.01[mol/L]となるよう添加した高アルカリ性溶液にモノサルフェート(太平洋コンサルタント製)を添加し 24 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。

### 3.2 実験方法

ガラス製の筒状容器に高アルカリ性溶液 100mL を入れ、そこに各セメント水和物の試薬 1.00g を添加したものを簡易試料とした。このとき、中性化による単独劣化の簡易試料は水酸化カルシウムとケイ酸カルシウム水和物を添加したものであり、中性化と塩害による複合劣化の簡易試料はそれにフリーデル氏塩を追加したものである。また、水酸化カルシウム消失前と消失後の場合分けは、水酸化カルシウムの添加の有無によるものである。

簡易試料を作製した後、ただちに中性化促進条件下(2.4 と同一条件)に曝露させ、簡易試料の溶液を 30 分間隔で 20 回少量だけ採取し pH メーター(堀場製作所製)を用いて pH 遷移を測定した。曝露実験には 2.4 と同一の恒温恒湿装置を用いた。

## 4. 数値計算モデルの適用性の検証

数値計算モデルによる予測結果と曝露実験による測

定結果を比較することで数値計算モデルの適用性を検証する。このとき、pH の初期値は曝露実験で用いた高アルカリ性溶液の作製時の pH に統一して評価する。

### 4.1 数値計算モデルによる pH 遷移の予測結果

#### (1) 水酸化カルシウム消失前

図-3 は、式(54)、(56)を用いて時間経過に伴う pH 遷移の予測結果を表したものである。このとき、水酸化ナトリウムの濃度は 0.06[mol/L]、水酸化カリウムの濃度は 0.04[mol/L]、塩化ナトリウムの濃度は 0.01[mol/L]、二酸化炭素の溶解速度は  $3.54 \times 10^{-4}$  [mol/L/分] である。

水酸化カルシウム消失前において、中性化と塩害による複合劣化と中性化による単独劣化ともに時間経過に伴い pH は緩やかに低下している。これより、水酸化カルシウム消失前における pH 遷移は次のように説明できる。

中性化と塩害による複合劣化および中性化による単独劣化ともに共通して存在する物質として水酸化カルシウムが挙げられ、式(54)、(56)における  $S_1$  がこれに相当する。中性化により、セメント水和物由来のカルシウムイオンと大気中から侵入した二酸化炭素由来の炭酸イオンが反応し炭酸カルシウムの沈殿が生成される。炭酸カルシウムは難溶性の物質であるため、中性化により炭酸カルシウムが生成された分だけ細孔溶液中のカルシウムイオンが減少する。そして、従来の細孔溶液中のイオン平

衡を保持するため、減少した分だけカルシウムイオンを補おうとコンクリートに存在し易溶性の物質である水酸化カルシウムが細孔溶液中に溶解することとなる。これらの反応が繰り返し発生することにより中性化が進行する。したがって、水酸化カルシウム消失前においては、中性化が進行しても水酸化カルシウムの溶解により細孔溶液中のイオン平衡が保持されることにより、カルシウムイオンの濃度が大きく変化しないため pH も大きく変化しないと考えられる。

## (2) 水酸化カルシウム消失後

図-4は、(1)と同様に時間経過に伴う pH 遷移の予測結果を表したものである。このとき、水酸化ナトリウムの濃度、水酸化カリウムの濃度、塩化ナトリウムの濃度、二酸化炭素の溶解速度は(1)と同一である。

水酸化カルシウム消失後において、中性化と塩害による複合劣化と中性化による単独劣化ともに経過時間が120分から240分の間に pH は鋼材表面の不導体被膜が破壊されるとされる値である 10.50 付近まで大きく低下している。これより、水酸化カルシウム消失後における pH 遷移は次のように説明できる。

中性化と塩害による複合劣化および中性化による単独劣化に共通している点は、(1)の水酸化カルシウム消失前よりも pH の低下が大きいことである。このような pH 遷移となった要因として、水酸化カルシウムが消失していることが考えられる。水酸化カルシウムが消失すると、中性化による炭酸カルシウムの生成に伴い細孔溶液中のカルシウムイオンが減少しても、他に存在するセメント水和物であるケイ酸カルシウム水和物やフリーデル氏塩は難溶性の物質であるため、カルシウムイオンを容易には補えない。したがって、従来のイオン平衡を保持するだけのカルシウムイオンを十分に補えず、pH が大きく低下すると考えられる。

## (3) pH 遷移メカニズムの検討

(1)、(2)より、コンクリートの中性化と塩害による複合劣化における pH 遷移メカニズムは次のように説明できる。飛来した塩化物イオンにより新たなセメント水和物としてフリーデル氏塩が生成される。しかしながら、フリーデル氏塩は水酸化カルシウムのように細孔溶液中のイオン平衡の保持に寄与できない。したがって、中性化と塩害による複合劣化においても、中性化による単独劣化と同様に水酸化カルシウム消失後に pH が大きく低下すると考えられる。

## 4.2 曝露実験による pH 遷移の測定結果

図-5、図-6は、3章より得られた時間経過に伴う pH 遷移の測定結果を表したものである。

水酸化カルシウム消失前において、中性化と塩害による複合劣化および中性化による単独劣化ともに時間経過

に伴い pH は緩やかに低下していることが確認できる。これに対し、水酸化カルシウム消失後においては、中性化と塩害による複合劣化および中性化による単独劣化ともに経過時間が120分から210分の間に pH は鋼材表面の不導体被膜が破壊されるとされる値である 10.50 付近まで大きく低下していることが確認できる。これらより、セメント水和物のうち、水酸化カルシウムは易溶性の物質であるため、細孔溶液中にカルシウムイオンを補え細孔溶液中のイオン平衡の保持および高アルカリ性の保持が可能であるものの、ケイ酸カルシウム水和物やフリーデル氏塩は難溶性の物質であるため、細孔溶液中にカルシウムイオンを十分に補えず細孔溶液中のイオン平衡の保持および高アルカリ性の保持に寄与できないと考えられる。

## 4.3 予測結果と測定結果の比較

4.1、4.2より、水酸化カルシウム消失前と消失後ともに同様の挙動を示したことが確認できるため、本研究における時間依存性挙動を考慮した pH 遷移を予測可能な数値計算モデルは適切に構築できていると言える。

## 5. まとめ

本研究では、化学平衡論に基づく分析化学的手法を用いて、時間依存性挙動を考慮したコンクリートの中性化と塩害による複合劣化における pH 遷移を予測可能な数値計算モデルの構築および曝露実験による数値計算モデルの適用性の検証を実施した。次に本研究における成果をまとめる。

- (1) 細孔溶液は、水酸化カルシウム消失前は高アルカリ性を保持できるが、水酸化カルシウム消失後に pH が大きく低下することが明らかとなった。
- (2) フリーデル氏塩は、水酸化カルシウムのように細孔溶液中のイオン平衡の保持および高アルカリ性の保持に寄与できないことが明らかとなった。
- (3) 数値計算モデルによる予測結果および曝露実験による測定結果の比較より、ともに同様の挙動を示したことが確認できるため、数値計算モデルの適用性が明らかとなった。

## 参考文献

- 1) 戸村尚生，大下英吉：コンクリートの炭酸化和塩害の複合劣化における pH 遷移の予測と実験によるモデルの正当性の検証，コンクリート工学年次論文集，Vol.45，No.1，pp.646-651，2023
- 2) 細川佳史，山田一夫，Björn JOHANNESSON，Lars-Olof NILSSON：塩害と中性化による複合劣化を再現する熱力学的相平衡と物質移動の連成モデル，太平洋セメント研究報告，Vol.161，No.1，2011