コンクリートの吸水・脱水特性と微小水循環による中性化メカニズムに関する研究

ケイコン(株) 〇長谷川 光弘 日大生産工(院) 伊澤 閑 日大生産工 木田 哲量 日大生産工 加藤 清志 日大生産工 今野 誠 浅野工専 加藤 直樹

1まえがき

気象作用、とくに凍結融解および乾湿潤作用の繰 り返しはインフラの劣化をもたらしていることは周 知のとおりである。かくして、著者ら¹⁾は凍結融解 作用下における "微小水循環"に伴う中性化のプロ セスの定量化を図った。本報では前者の要点と後者 の繰り返しに伴う中性化促進の基本メカニズムを 示す。

2 凍結融解作用時の微小水循環による希薄化と中 性化

2・1 微小水循環による希薄化と中性化

凍結融解試験槽には水道水(水道法第4条に基づ く水質基準:性状に関連する項目ではpH=5.8~ 8.6)を使用するが、前報¹¹では中性化(pH=7.0) の場合について解析した。本報では、環境水が一般 アルカリ性の場合と酸性の場合につき、初期球殻内 溶液の希薄化についての解析を示すものである。な お、球殻の例をFig.1に示す。

2・2 アルカリ性環境水の場合

 C_0 を球殻内濃度、 C_w を環境水溶液濃度とすると、 希薄化が進行し、最終的濃度 C_i は式(1)のようにな る。

 $C_{i} = (8/9)^{i} (C_{0} - C_{W}) + C_{W}$ (1) 2・3 酸性環境水の場合

環境水酸性の場合は、前節の環境水アルカリ性の 希薄化現象とは本質的にその性質を異にしている。 すなわち、前者は希薄化という物理現象であるのに 対し、後者は中和と希薄化の化学現象と物理現象の 複合現象である。

(1) "中和の式"の適用(球殻内溶液 p H > 7 の 場合)

いま、球殻内初期アルカリ度 C_0 (pH=12.43)、酸 性環境水とのその反応体積 V_1 (以下、 V_2 、 V_3 ···)、 また、環境水の酸性 pHを C_w 、その体積を V_w = $1/9V_0$ とすると、中和の式と希薄化式との適用によ り、最終的任意サイクル数との関係は式(2)により 与えられる。

i-th cycle: $C_i = C_0 (1-i\phi_0)$ (2) よって、任意濃度 C_i に達するサイクル数 i は式 (2)から式(3)で与えられる。 i = 9 ($C_0 - C_i$)/ C_W (3)

なお、C_i=7.0の場合のiを i_cとする。 酸性水道水でも凍結融解作用により急速に中性 化が進行し、暴露 8 サイクル程度で中和点に達し、



Fig. 1 An example of shell crack of air void.

酸性環境水が充満しはじめる。これらの変化の態 様をFig. 2に示す。

(2) 球殻内中性溶液と環境酸性水との接触

Dilution process が適用されるので、式(1) が準用されるが、一般式は式(4)で与えられる。ま た、球殻内中性溶液が環境酸性水で完全に置換さ れるサイクル数は理論的には無限大となるが、 +0.5%の実用平衡濃度は式(5)により求まる。

 $C_{i} = (8/9)^{i-i} c(7.00 - C_{w}) + C_{w}; C_{0} = 7.00$ (4)

$$i_{E} = i_{C} + \log \{0.005 C_{W} / (7.00 - C_{W}) \} \\ / \log (8/9)$$
(5)

以上の中性化の態様を Fig. 2 に併記した。一般 に酸性度が高いほどサイクル数は大きくなり、か つ、平衡サイクル数も大きくなる傾向がある。

3 乾湿潤作用下の微小水循環のメカニズム

凍結融解作用のみならず、乾湿潤作用によって もコンクリート構造物は劣化する。しかも、凍結 融解作用と乾湿潤作用とは温度軸上の両端現象で あり、水の物性変化に依存する同一延長線上の現 象である。前節までに"凍結融解作用"時に気泡 体積 V_0 の1/9 V_0 圧出・吸水(真空作用による物理 的スポイト作用)が可能となることを示した。し かし、乾湿潤作用には適用できない。また、コン クリート表面上での水滴の接触角は0.5°程度で、 毛管作用ではFig.1に示すようなマイクロクラッ クから気泡殻中への水の吸入は容易ではない。よ って、中性化を促進する気泡殻内溶液の希薄化を 生起させる微小水循環のためには他の物理力を必 要とする。

3・1 常温で絶乾から湿潤状態に変質する場合 Fig. 3 はモルタルマトリクス(セメント砂比

1:3、水セメント比 0.5)の脱水・吸水の時間経過

Absorption and Dehydration Characteristics of Concrete and Its Neutralizing Mechanism by Virtue of Water-Microcirculation

```
by
```

Mitsuhiro HASEGAWA, Shizuka IZAWA, Tetsukazu KIDA Kiyoshi KATO, Makoto IMANO and Naoki KATO



Fig. 2 Environmental concentration vs. exposure relation.

関係であり、供試体寸法は40×40×160mmで全体の 質量変化を示している。Fig.4は、絶乾試料を水道 水中に6分間浸漬した破断面の状況例で、試料面か ら中心部に向かい、120分かけ飽水される。一般に 劣化現象は部材の表層から進行するが、表層部の吸 水・絶乾状態はごく短時間内に行われることは明ら かである。よって、球殻内の圧力をボイルの法則 (Boyle's law)を適用して考察する。

表層部の絶乾気泡殻内の状態:(P₀、V₀)

降雨によるマトリクスの膨張(吸水線膨張係数³⁾ $\beta = 65 \times 10^{-6}$)時の状態: (P_1 、 V_1)

ここに、 P_0 、 P_1 は内圧で、 V_0 、 V_1 は気泡殻体 積。

ボイル則によると、 $P_0V_0 = P_1V_1$ (6) $P_1 = P_0V_0/V_1$ $= P_0V_0/\{V_0(1+3\beta)\} \simeq (1-3\beta)P_0(7)$ $\Delta P = P_1 - P_0 = -3\beta P_0(i \pm 2)$ (8) [EX. 1] $P_0 = 1 \text{ atm.}(\text{Torr. 1013hPa})$ 、式(7)より $\Delta P = -3 \times 65 \times 10^{-6} \times 1013 = -20 \text{hPa}$ この負圧が球殻内への吸水を可能にする。 **3・2 常温で湿潤から絶乾状態に変質する場合**

乾燥→<u>湿潤→乾燥</u>に移行する場合にはマトリクス は収縮する。よって、状態(P_1 、 V_1)→状態(P_2 、 V_2)と移行するが、 P_1 は P_0 (大気圧)に安定化する。 $P_1V_1 = P_2V_2$ (9)

- $P_{2} = P_{1}V_{1} / \{V_{1}(1-3\beta)\} \approx (1+3\beta)P_{0}$ (10)
- $\Delta P = P_2 P_0 = +3\beta P_0(昇圧)$ (11) [EX.2] 上例の条件を採用すると
- $\Delta P = +3 \times 65 \times 10^{-6} \times 1013 = +20$ hPa
- この昇圧が球殻外への排水の駆動力となる。



Fig. 3. Dehydration and absorption-duration time relation.



Fig. 4. Immersion state of full size after 6 min.

4 温度および乾湿潤作用を考慮した内圧

4・1 ボイル・シャール法則適用による内圧

夏季には地上高さ 1.5m程度で 35~40℃の極暑 環境で、コンクリート舗装の表面(肌) 温度は 40 ~55℃にも達し、絶乾状態となっている。当然、 この環境下では降雨または散水を受けると蒸発の 潜熱(気化熱:Latent heat)の影響を受け、舗装 版等の温度は降雨温度に安定化する。よって、温度 (t)・圧力(P)・体積(V)変化を考慮した Boyle's-Charle's law の適用が可能になる。すなわ ち、事象Ⅰ、Ⅱに対し $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$ (12)ここに、T₁=273+t₁、T₂=273+t₂で与えられる 絶対温度。また、体積は $V_2 = V_1 \{1+3 (\alpha \Delta t +$ β)} αはコンクリートの線膨張係数で、10×10⁻⁶/℃ 4・2 乾燥から湿潤へ移行の場合 (ケーススタディ"A") State I ($t_1 = 40^{\circ}C$, $P_1 = 1013hPa$), State II (t_2 = 30 °C , P₂ = unknown , $\Delta t = t_2 - t_1 = 30 - 40 =$ $-10(^{\circ}C))$ 吸水膨張を考慮し、式(12)より $P_1 V_1 / (273 + t_1) = P_2 V_1 \{1 + 3(\alpha \Delta t +$ β)}/(273+t₂) よって、 $1013V_1/(273+40) = P_2V_1[1+3\{10\times10^{-6}\times$ $(-10)+65\times10^{-6}]/(273+30)$ $P_2 = 303/313 \times 1013 (1 + 3 \times 35 \times 10^{-6}) = 981 hPa$ $\Delta P = P_2 - P_1 = 981 - 1013 = -32hPa$ かなり大きな負圧となり、吸水を加速する。 4・3 湿潤から乾燥への移行の場合 (ケーススタディ"B") State I (t₁=30°C, P₁=1013hPa), State II (t₂ = 45 °C , P $_2$ = unknown , Δ t = t $_2$ -t $_1$ = 45-30 = $15(^{\circ}C))$ 排水収縮を考慮し、式(7)より $P_1V_1/(273 + t_1) = P_2V_1\{1+3(\alpha \Delta t \beta$)}/(273+t₂) よって、 $1013V_1/(273+30) = P_2V_1\{1+3(10\times$ $10^{-6} \times 15 - 65 \times 10^{-6}$ } / (273 + 45) $P_{2} = 318/303 \times 1013 (1-3 \times 35 \times 10^{-6}) = 1063 hPa$ $\Delta P = P_2 - P_1 = 1063 - 1013 = +50 hPa$ かなり大きな排水圧(昇圧)を示すことがわかる。 4・4 ボイル・シャール法則適用によるマトリクス 気泡内圧式の一般化 前項のケーススタディをふまえて気泡殻内圧式の 一般化を行う。ただし、前段として温度膨張と吸水 膨張を加味した気泡殻の体積の一般式化の必要があ る。 4・4・1 乾湿潤繰返し作用に伴う体積変化 Stage O(t₀、 P₀、 V₀、乾燥)→Stage 1(t₁、 P 1、V1湿潤)→Stage 2(t2、P2、V2、乾燥) →Stage 3(t₃、P₃、V₃、湿潤)→Stage 4(t₄、P₄、V₄、 乾燥)→… $V_{1} = V_{0} \{1+3(\alpha \Delta t_{1} + \beta)\} = V_{0} \{1+3(\alpha \Delta t_{1})\}$ $+1/2 \times 2\beta$) $V_{2} = V_{1} \{1 + 3(\alpha \Delta t_{2} - \beta)\}$ $= V_{0} \{ 1 + 3 (\alpha \Delta t_{1} + \beta) \} \{ 1 + 3 (\alpha \Delta t_{2} - \beta) \}$ $= V_0 [1 + 3 \{ \alpha (\Delta t_1 + \Delta t_2) + 0 \times \beta \}]$ ここに、高次の項(α^2 、 $\alpha\beta$ 、 β^2)は1に比し、き わめて微小で無視できる。以下、同様とする。 $V_{3} = V_{2} \{ 1 + 3 (\alpha \Delta t_{3} + \beta) \}$ $= V_{0} [1 + 3 \{ \alpha (\Delta t_{1} + \Delta t_{2}) \}] \{ 1 + 3 (\alpha \Delta t_{3} +$ β)} $= V_0 [1+3\{\alpha (\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3) + \beta\}]$

 $V_4 = V_3 \{1 + 3 (\alpha \Delta t_4 - \beta)\}$ $= V_{0} [1 + 3 \{ \alpha (\Delta t_{1} + \Delta t_{2} + \Delta t_{3}) + \beta \}] \{ 1 \}$ $+ \, 3 \, (\, \alpha \, \, \Delta \, \mathrm{t}_{\, 4} - \beta \,) \, \} \\[1ex]$ $= V_{0} [1 + 3 \{ \alpha (\Delta t_{1} + \Delta t_{2} + \Delta t_{3} + \Delta t_{4}) + 0$ $\times \beta \}$] $\mathbf{V}_{5} = \mathbf{V}_{4} \{ 1 + 3 (\alpha \Delta \mathbf{t}_{5} + \beta) \}$ $= V_{0} [1 + 3 \{ \alpha (\Delta t_{1} + \dots + \Delta t_{4}) + \beta] \{ 1 +$ $3(\alpha \Delta t_5 + \beta)$ 球殻体積一般式: $V_{i} = V_{0} [1 + 3[\alpha \sum_{i=l}^{i} \Delta t_{i} + 1/2 \{(-1)^{i-1} + 1\} \beta]] (13)$ 原点に立ち返ると $V_i = V_0 [1+3[\alpha \{(t_1-t_0)+(t_2-t_1)+(t_3-t_2)\}]$ $+\cdots + (t_{i-1}-t_{i-2}) + (t_i-t_{i-1}) + 1/2 \{(-1)^{i-1} +$ $1 \{ \beta \}$ = V₀ [1+3{ α (t_i-t₀)+((-1)ⁱ⁻¹+1) β }] すなわち、体積は繰返し初期乾燥温度 t₀と任意繰 返し作用時温度 t_iにのみ依存し、途中時の温度に 依存しないことを示している。 4・4・2 乾湿潤繰返し作用に伴う内圧変化 $P_1 = (273 + t_1) / (273 + t_0) \cdot V_0 P_0 / [V_0 \{1 +$ $3(\alpha \Delta t_1 + \beta)$] $\Rightarrow (273 + t_1) / (273 + t_0) \cdot P_0 \{1 - 3(\alpha \Delta t_1 + \beta)\}$ $P_2 = (273 + t_2) / (273 + t_1) \cdot P_0 V_1 / \{1 + 3\alpha (\Delta t)\}$ $_{1} + \Delta t_{2})$ = $(273 + t_2) / (273 + t_1) \cdot P_0 \{1 + 3(\alpha \Delta t_1 + \beta)\}$ $/\{1+3 \alpha (\Delta t_1 + \Delta t_2)\}$ \Rightarrow (273+t₂)/(273+t₁) · P₀ {1+3($\alpha \Delta t_1$ + β)} × {1-3 α (Δ t₁+ Δ t₂)} $= (273 + t_2) / (273 + t_1) \cdot P_0 \{1 - 3(\alpha \Delta t_2 - \beta)\}$ $P_3 = (273 + t_3) / (273 + t_2) \cdot P_0 \{1 + 3 \alpha (\Delta t_1 +$ Δt_2) } / [1 + 3 { $\alpha (\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3) + \beta$ }] $\div (273 + t_3) / (273 + t_2) \cdot P_0 \{1 + 3 \alpha (\Delta t_1 +$ $\Delta \mathbf{t}_2) \} \times [1 - 3 \{ \alpha (\Delta \mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 + \mathbf{t}_3) + \beta \}]$ $= (273 + t_3) / (273 + t_2) \cdot P_0 \{1 - 3(\alpha \Delta t_3 + \beta)\}$ 球殼内圧一般式 $(\Delta t_i = t_i - t_{i-1})$: $P_{i} = (273 + t_{i}) / (273 + t_{i-1}) \cdot P_{0} [1-3 \{ \alpha \Delta t_{i} +$ $(-1)^{i-1} \cdot \beta \}$ (14)球殼內增加圧一般式 ($\Delta P_i = P_i - P_0$) $\Delta P_{i} = P_{0} [(273 + t_{i})/(273 + t_{i-1}) \cdot [1-3\{\alpha \Delta t_{i}\}]$ $+ (-1)^{i-1} \cdot \beta \}] - 1]]$ (15)4·5 一般式の適用例 那覇市で 1951~1981 年の平均最高気温は 24℃ 以上の月はTable1のようであり、また、降雨1mm 以上の日数を同表に併記した。 晴天・降雨・晴天・降雨・・・の繰返しが行われるも のとすると、順列はTable 2のようになる。 i=177 における吸水圧はコンクリート表層温度 を 40°C (=30°C+10°C)、また、P₀=1013hPa とす ると、式(15)を用い $\Delta t_1 = t_1 - t_2 = 30 - 40 = -10$ (°C) $\geq U \subset$ $\Delta P_{177} = 1013 \ ((273 + 30) / (273 + 40) \cdot [1 - 3(10 \times$ $10^{-6} \times (-10) + (-1)^{177-1} \cdot 65 \times 10^{-6}] -1]$ $=1013 \times (-0.0318)$

=-32hPa

Table 1. An example of average max. temp. and number of days of rainfall.

Month	Apr.	May	June	July	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Total
Av. Max. temp. (°C)	24	27	29	31	31	30	27	24	—
Rainfall above 1mm (days)	10	13	13	10	14	11	9	9	89

Table 2. Repetition of dry and wet weathers and permutation.

Weathering	g state D	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet	•••	Dry	Wet	Dry	Wet	Remarks
Rainy D	ay	—	1		2	—	3	•••	-	88	_	89	n
:		0 1	1	2	3	4	5	•••	174	175	176	177	89
1			1						i-3	i-2	i-1	i	2n-1

また、"吐き出し圧"も同様に次のように求まる。

 $\Delta t_{i-1} = t_{i-1} - t_{i-2} = 40 - 30 = +10$ (°C)

 $\begin{array}{l} \Delta \ \mathbf{P}_{176} \!=\! 1013 \left[\left(273 \!+\! 40 \right) / \left(273 \!+\! 30 \right) \cdot \left[1 \!-\! 3 \left\{ 10 \!\times\! 10^{-6} \right. \right. \\ \left. \times \left(\!+\! 10 \right) + \left(\!-\! 1 \right)^{176 \!-\! 1} \cdot 65 \!\times\! 10^{-6} \right\} \right] -1 \right] \end{array}$

 $=1013 \times (+0.0329)$ = +33hPa

4.6 環境水の "吸入"・"吐き出し" に関する考察

以上に示した負圧および正圧により微細ひび割 れをもつ気泡殻内への吸水または内包水の吐き出 しが容易となるが、基本的には一連のスポイト作用 に依存している。しかし、凍結融解作用下では内包 水の凍結時結氷圧により気泡体積の1/9が機械的に 圧出され、逆に融解時にはこの1/9だけ真空状態と なり、これが環境水の物理的吸収作用となっている。

5 仮想半透膜と中性化¹⁾

Fig. 5 に示すように、マトリクス表面に半透膜を 想定するとき、水酸化カルシウムの高濃度溶液が発 生し、かつ、浸透圧が高まり半透膜を介して新鮮水 側へ逆流することになる。このような場合、浸透圧 は van't Hoff の法則に従って生起し、式(16)で与え られる。この場合、水温が高くなるほど浸透圧は高 くなる。

例えば、融解時の水温約+7℃、浸透圧*P*は次の ようになり、かなり大きいことがわかる。

P = CRT (16) =0.0133×0.082 (273+7) =0.31atm(314hPa) ここに、C : n / V n : モル数 V: 溶媒の体積 (0) R : 気体定数 (0.082) T: 絶対温度

6まとめ

環境水道水がアルカリ性の場合は、高濃度アルカ リ性のグリーンコンクリートの空げき水は凍結融 解作用または乾湿潤作用により、排水と吸水という 微小水循環により最終的には環境水に希薄化漸近 し、マトリクス界面の半透膜を介してその中性化が 進行する。また、環境水が酸性の場合は、中和と希 薄化とが同時に行われるので早期に中性化を促進 する。なお、乾湿潤作用の場合には、微小水循環の 駆動力としてボイル法則やボイル・シャール法則が



High concentrated alkaline solution

Fig. 5 Model of semipermeable membrane.

適用できることが明らかとなった。

以上は酸性水道水についても論じたが、全世界 的に近代産業の発展に伴う暴大な排ガス、とくに、 石油、石炭起源のNO_x, SO_xの光化学反応によ り硫酸塩、硝酸塩の粒子や酸性ガスとなり、さら に、雨や霧に溶け p H=5.6 以下の酸性雨となる ⁴⁾。このような酸性雨類は第一に、コンクリート 構造物のマトリクス中の活性度の高いCa(OH) $_{2}$ と中和反応を生起させ、第二にアルカリ度の低 下とともにCSH系化合物の分解を促進させ、マ トリクス表面上の半透膜現象により中性化へと連 係する。かくして、化学的変質とさらに溶出に伴 うつららや鉄分の酸化に伴う赤褐色化のように目 に見える形で劣化が現れてくる。よって、構造物 への表面保護剤の使用も不可欠である。

7 参 考 文 献

- T. Kondo, Y. Murata, N. Kato, K. Kato, M. Takano, T. Kawai, M. Hasegawa, S. Izawa and T. Yamamoto : Deterioration of Durability and Fundamental Acceleration Mechanism of Neutralization of Concrete Due to Freezing and Thawing Action, Mat. Res. Sci. Int., 10, 1, Suppl., pp. 71-77 (2004).
- 加藤清志: プレーンコンクリート中のマイク クロラックと物性、土木学会論文報告集、第 188 号、pp、61-72(1971).
- 加藤直樹、加藤清志:コンクリートの乾湿潤 作用による耐久性低下のメカニズムに関する 基礎研究、セメント技術年報、42、pp. 287-290 (1988).