

コンクリートの細孔溶液の組成と耐久性

金沢大学工学部土木建設工学科 川村 満紀

1. まえがき

コンクリートを劣化させる現象のひとつであるアルカリ骨材反応は、固体と液体との間において生じる化学反応であり、またコンクリート中における鉄筋の腐食は、鉄とコンクリート組織中の液体成分とで構成される系における電気化学現象である。これらの現象に関与するコンクリート組織中の液体成分は、細孔溶液 (Pore Solution) に相当すると考えられる。ここでは、これらの現象と細孔溶液の組成との関連性について述べる。

2. アルカリ・シリカ反応と細孔溶液の化学

2. 1 アルカリ・シリカ反応のメカニズムと細孔溶液の化学

アルカリ・シリカ反応は、骨材中に存在する反応性のシリカ鉱物とコンクリート中の水酸化アルカリを主成分とする細孔溶液との間の化学反応である。コンクリート中で、反応性シリカと水酸化アルカリを主成分とする細孔溶液との間においてアルカリ・シリカ反応が生ずるか否かは溶解するシリカの量に依存する。

シリカの水溶液への溶解は加水分解による解重合である。この場合シリカの溶解度は、解重合と重合が定常状態に達したときの $\text{Si}(\text{OH})_4$ の濃度である。このような溶解が生ずるためには、シリカの表面に存在する Si の配位数を増加させ、その結果、シリカの構造物中の O と Si の結合を弱めるような働きをする一種の“触媒”が必要である。アルカリ度の高い水溶液では、 OH^- イオンがそのような“触媒”となる¹⁾。溶液の pH が上昇すると溶液中には、ケイ酸塩イオンが形成されるので、図-1 に示すようにシリカの溶液の pH が 10 を越えると、シリカの溶解度は急激に増大する。したがって、反応性骨材を含有するコンクリート中の細孔溶液の組成においても、アルカリ・シリカ反応を開始させ、持続させるために必要な最小限度の水酸化アルカリ濃度が存在すると考えられる。勿論、そのような水酸化アルカリの濃度の限度値は、反応性骨材によって異なる。

このように、アルカリ・シリカ反応は、コンクリートの細孔中の高濃度の水酸化アルカリ溶液の存在の下で生ずるので、アルカリ・シリカ反応の防止対策を考えるときは、まずコンクリートを製造するのに使用さ

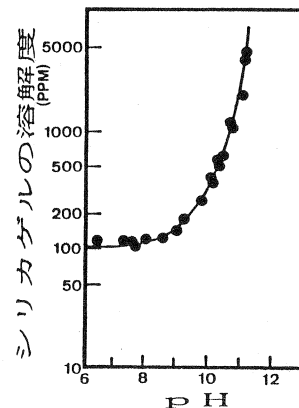


図-1 シリカゲルにおける溶解度と pH の関係

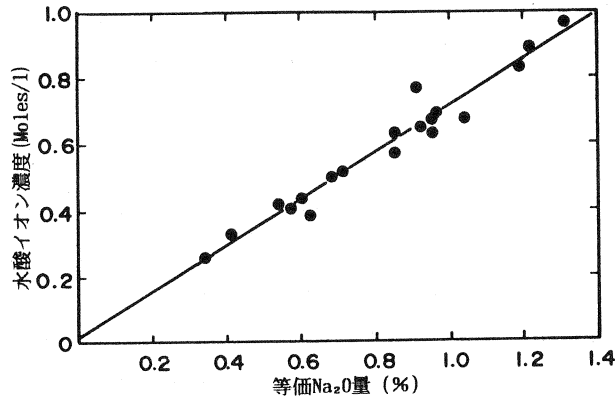


図 - 2 水：セメント比 0.50 のペーストおよびモルタルにおけるセメントのアルカリ量と細孔溶液中の水酸イオン濃度の関係

れるセメントのアルカリ量とセメント硬化体中の細孔溶液の OH^- イオン濃度との関係を明らかにすることが重要である。図 - 2 は、19 種類の異なるセメントを使用したセメント硬化体、またはモルタル（セメントの等価 Na_2O 量の範囲：0.24% ~ 1.31%、水 / セメント = 0.5）の平衡状態における細孔溶液の OH^- イオン濃度とセメントの等価 Na_2O 量との関係をプロットしたものである。図 - 2 より明らかなように、供試体を密封した状態においては、細孔溶液中の水酸アルカリ濃度は使用したセメントの全アルカリ量（等価 Na_2O 量）の一次関数となる。コンクリート中の細孔溶液の水酸化アルカリの濃度に影響をおよぼす因子は、セメントのアルカリ量だけではない。すなわち、コンクリートの単位セメント量および単位水量も、細孔溶液の水酸化アルカリの濃度に影響をおよぼす要因である。ベリット相中に含有されるアルカリ分の量が多いときはセメントの水和度も重要であり、この点については、セメント中のアルカリの分布状態がアルカリ・シリカ反応による膨張に影響をおよぼすことが確認されている。コンクリート構造物が置かれている環境条件も重要な要因である。乾燥条件下においては、コンクリート中の細孔溶液の水酸化アルカリの濃度は上昇する。ある構造物における乾燥の程度は、場所によって異なるので、一概ではない。水中に存在する構造物においては、コンクリート中の細孔溶液からアルカリが漏出する。特に薄い断面のコンクリート構造物では、漏出するアルカリのアルカリ・シリカ反応におよぼす影響は顕著である。塩水の影響を受けるコンクリート構造物（海洋構造物、融氷剤の影響を受ける橋梁の床板等）では、外部よりコンクリートの細孔溶液中にアルカリや塩化物イオンが供給される。次に述べるように、フライアッシュや高炉スラグを混和材として使用するときは、それらに含有されるアルカリが細孔溶液の水酸化アルカリのレベルに影響する。さらにアルカリを含有する反応性骨材を使用したコンクリートにおいては、骨材中のアルカリが細孔溶液中に解離することが確かめられている。

2. 2 細孔溶液の化学と A S R の防止対策

(a) 塩化物のアルカリ・シリカ反応におよぼす影響

Nixon&Pageら²¹⁾は、NaClまたは人工海水がアルカリ・シリカ反応によるコンクリートの膨張を助長するのは、それらの混入によって細孔溶液のOH⁻イオン濃度が上昇するためであるという結論を得ている。Nixon&Pageらは、種々のアルカリ量のセメントを使用して作成したセメントペーストと低アルカリセメントにNaClまたは人工海水を添加して、等価Na₂O百分率を調整することによって作成されたセメントペースト中の細孔溶液のOH⁻イオン濃度を比較検討した。

図-3は、Nixon&Pageらの実験結果を示すものである。NaClまたは人工海水を混入したセメントペースト中のOH⁻イオン濃度は等価Na₂O百分率に比例して増大する。セメントのみによって作製されたセメントペーストにおける、等価Na₂O百分率の増大にともなうOH⁻イオン濃度の上昇傾向は、NaClまたは人工海水混入セメントペーストの場合とほぼ同様である。図-4は、Beltane オバールを使用したモルタルの膨張量について両者を比較したものである。この図より、膨張量についても、塩化物を含有するモルタルとアルカリ量の異なるセメントのみを使用したモルタルとの間に良好な対応関係があることが分かる。すなわち、これらの実験結果より、NaClや海水の混入によってアルカリ・シリカ反応による膨張が助長されるのは、細孔溶液のOH⁻イオン濃度が上昇するためであると結論

づけられる。実際のコンクリートにおいても、等価Na₂O百分率にもとずいて計算された量に相当するNaClや人工海水を混入したコンクリートの膨張量是对応する等価Na₂O百分率を有するセメントのみを使用したコンクリートの膨張量と同程度であるとして、U. K. ではコンクリートの単位アルカリ量の計算において骨材中のNaClの量を考慮に入れることを勧めている。我国においても、コンクリートの1m³当りに含有するCl⁻イオン量より混入したNaClによるアルカリ量の増分を計算する。

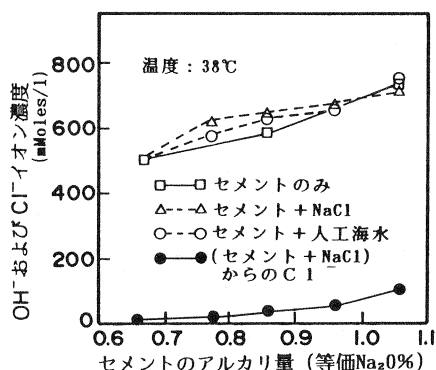


図-3 塩化物添加のOH⁻およびCl⁻イオン濃度におよぼす影響

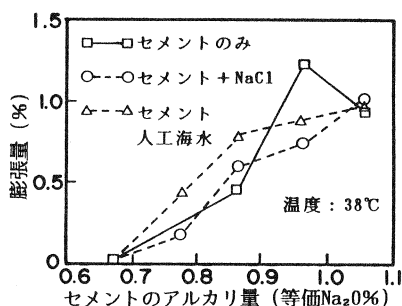


図-4 Beltane オバール含有モルタルの1年における膨張量

しかし、最近 NaCl を添加した Beltane オパールモルタルにおいて、1 日材令までに、ほとんど OH^- イオン濃度を消費することなくアルカリ・シリカ反応が進行することがあるという特異な現象が見出されている。

(b) 細孔溶液の OH^- イオン濃度とアルカリ・シリカ反応との相関性における除外例

上述のようにアルカリ・シリカ反応の発生においては、コンクリート中の細孔溶液の OH^- イオン濃度が支配的である。しかし、アルカリ・シリカ反応によるコンクリートの膨張に影響をおよぼす要因は多く、それらのアルカリ・シリカ反応への影響の仕方も多様なので、常に細孔溶液の OH^- イオン濃度と膨張量との間に良い相関性が存在するとは限らない。現在、次のような除外例が確認されている。

- (1) CaCl_2 が添加されると、細孔溶液の OH^- イオン濃度は低下するが、膨張が助長されることが多い。
- (2) 高炉スラグを混入しても、 OH^- イオン濃度は、ほとんど低下しないが、膨張は生じないことがある。
- (3) NaCl 溶液に浸漬したモルタルにおいては、細孔溶液の OH^- イオン濃度と膨張量との間にほとんど相関性がない。

これらの除外例に見られる現象のメカニズムについては十分解明されていないが、(1) と (3) においては、 Cl^- イオンが重要な役割を演じていること、および (2) の現象については、高炉スラグセメント硬化体における水や OH^- イオンの移動度の低下の重要性が指摘されている。

(c) アルカリ・シリカ反応における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の役割

アルカリ・シリカ反応によって損傷を受けたコンクリート中に存在するアルカリ・シリカ反応ゲルはカルシウムを含有する。細孔溶液中のカルシウムの量は極めて微量なので、アルカリ・シリカ反応が反応性シリカと高濃度の水酸化アルカリよりなる細孔溶液との間の化学反応であるという考え方に立つ限り、このアルカリ・シリカゲル中のカルシウムがどこから来たものであるかということが問題となる。このカルシウムは二次的に周囲のセメントペースト相より侵入したものであり、本質的に重要な役割を果たしていないという考え方と Chatterji³⁾ らの提起した「 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在は、アルカリ・シリカ反応による膨張の発生に不可決の条件である」という考え方があり、後者の考え方も正しいことが認められつつあり、コンクリート中において生ずるアルカリ・シリカ反応においては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が重要な役割を果たしていることは確かなようであり、細孔溶液の組成との関連からアルカリ・シリカ反応のメカニズムを論ずるだけでは説明できない現象も多い。

3. 細孔溶液の化学とコンクリート中の鉄筋の腐食

3. 1 コンクリートの内部における鉄筋の腐食のメカニズムと細孔溶液の組成

一般に、溶液中にある金属の腐食は、電気化学的なメカニズムによって進行する。金属の表面は、アノードおよびカソード反応が生じて金属自体を通して電子が移動するアノードとカソードの混成の状態にある。このような金属が、水または水溶液中に存在するとき、局所的な電池が生じ、化学反応によって金属は腐食生成物に変化する。すなわち、アノード場において、金属イオンは溶液の中に入っていき、金属内部において過剰となった電子は金属を通してカソード場に運ばれる。この過程は、液相を通してイオンが移動し、反応性生成物が形成されることによって進行する。

コンクリートの内部に存在する鉄筋の腐食の進行においては、コンクリート中の細孔溶液が上述の水溶液に相当する役割を演ずるのである。コンクリートが空気中の CO_2 によって炭酸化を受けていないときは、骨材や鉄筋の周囲に存在するセメントペースト相中の細孔は高いアルカリ度の溶液を含有している。通常、細孔溶液中にはかなり多量の酸素が存在するが、このような高いアルカリ度の環境条件下においては、鉄筋は不動態の状態にあり、鉄筋の周囲に形成される酸化物の保護皮膜のために腐食速度は極めて低い。しかし、この不動態酸化皮膜が破壊され、鉄筋の腐食が進行する場合がある。ひとつは、細孔溶液中の OH^- イオン濃度が限度値以下に低下する場合であり、他のひとつは、細孔溶液中の Cl^- イオン濃度の値が限界を超えるときである。

3. 2 細孔溶液の組成と鉄筋の腐食

上述のように、細孔溶液が高いpH値を有する場合でも、 Cl^- イオンの存在によって、鉄筋の不動態酸化皮膜の破壊が生ずるので、鉄筋の腐食の危険性は、溶液中の Cl^- イオン濃度の OH^- イオン濃度に対する比とともに増大する。アルカリ性の環境下においても、鉄筋表面上の不動態酸化皮膜は Cl^- イオン液中の存在によって破壊される。細孔溶液中の Cl^- イオンは、混和剤、塩分を含有する砂、および練り混ぜ水とともにコンクリートの練り混ぜ時に持ち込まれたり、融氷剤や海水の影響を受ける構造物では、外部より供給される。

一般に、鉄筋の不動態化が破壊され始めるときの限界の Cl^-/OH^- 比は、表-1⁴⁾に示すように、pHの値によって変動する。通常のコンクリート中の細孔溶液のpH値に対しては Cl^-/OH^- 比の限界値は、約0.3と考えるのが妥当のようである。しかし、鉄筋の腐食の進行を持続させるファクターは、鉄筋とコンクリートの界面近傍における Cl^- および OH^- イオンの移動度である。すなわち、腐食が進行するためには、アノード場の近傍の Cl^- および OH^- の各イオンの移動度が、局所的に Cl^- イオン濃度を上昇させ、 OH^- イオン濃度を抑える結果となれば、腐食が進行することになる。したがって、鉄筋の腐食が開始し、それが持続するためには、細孔溶液の Cl^-/OH^- 比だけでなく、セメントペースト相を通しての Cl^- イオンの拡散および活性化エネルギーも重要である。

3.3 コンクリートの組織と鉄筋の腐食

上述のように、コンクリート中の細孔溶液の Cl^-/OH^- 比が鉄筋の腐食の危険性と密接な関係にある。しかし、コンクリート中の鉄筋の腐食においては、鉄筋-モルタルの界面領域における $Ca(OH)_2$ の緩衝作用も重要な役割を果たしている。したがって、コンクリートにおける鉄筋の腐食は、細孔溶液の Cl^-/OH^- 比だけでなく、鉄筋-モルタル（またはコンクリート）の界面の状態にも依存する。

塩化物の存在の下で、アルカリ・シリカ反応が生じているモルタル中の鉄筋の腐食は、反応性骨材を含有しないモルタル中よりも活発に進行することが確かめられている。図-5は、モルタル中の細孔溶液の Cl^-/OH^- 比と鉄筋の腐食速度との関係を示したものである。この図より、コンクリート中の鉄筋の腐食は、細孔溶液の Cl^-/OH^- 比だけでなく、アルカリ・シリカ反応によるコンクリートの内部組織の変化によっても大きく影響されることが分かる⁵⁾。

表-1 pHと限界 Cl^-/OH^- 比の関係

pH	Cl^-/OH^- 比
11.8	0.57
12.1	0.48
12.6	0.29
13.0	0.27
13.3	0.30

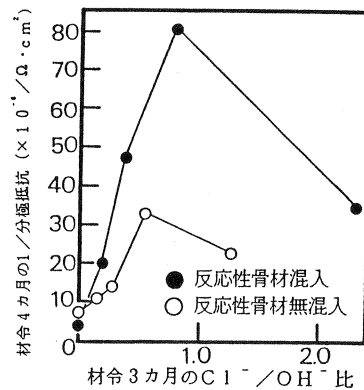


図-5 材令3カ月の Cl^-/OH^- 比と材令4カ月の1/分極抵抗の関係

参考文献

- 1) Iler, R.K., The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, Inc., p.866, 1979.
- 2) Nixon, P.J., Page, C.L. et al., Influence of Sodium Chloride on Alkali-Silica Reaction, Advances in Cement Research, Vol.1, No.2, pp.99-106, 1988.
- 3) Chatterji, S., Mechanisms Accelerating Effects of NaCl and $Ca(OH)_2$ on Alkali-Silica Reactions, Proc.7th Intl. Conf. on AAR, Ottawa, pp.115-119, 1987.
- 4) Diamond, S., Chloride Concentrations in Concrete Pore Solutions Resulting from Calcium and Sodium Chloride Admixtures, Cement, Concrete and Aggregates Vol.8, No.2, pp.97-102, 1986.
- 5) 川村満紀他、アルカリ・シリカ反応の鉄筋腐食におよぼす影響、土木学会第43回年次学術講演会概要集第5部、pp.282-283, 1987.