2016/5/18 コンクリート構造物の 補修・補強に関する フォーラム

# コンクリートの劣化 に関する基礎知識

九州大学大学院 工学研究院 社会基盤部門 佐川 康貴

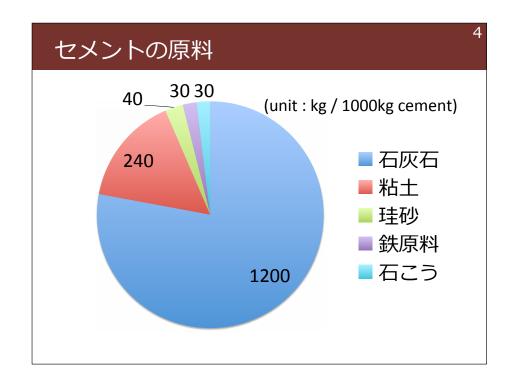
sagawa@doc.kyushu-u.ac.jp

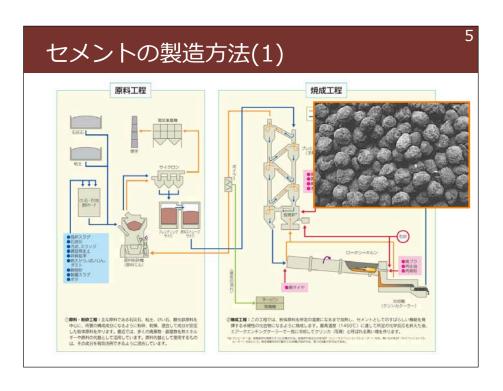
### 現在のセメントの原型

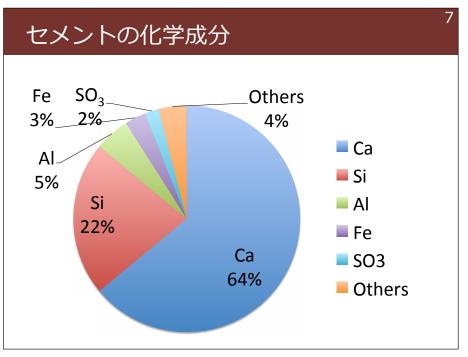
- 1824年, Joseph Aspdin (イギリス)
  - レンガ職人
  - 今日のセメントの製造方法の特許を取得した。
  - 石灰石を焼いて、いったん生石灰とし、これを 微粉末としたものに、粘土を混ぜて再焼成した。
  - 「ポルトランドセメント」と名づけた。

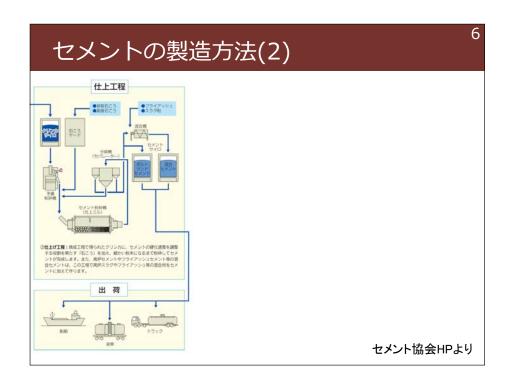
コンクリートのルーツ

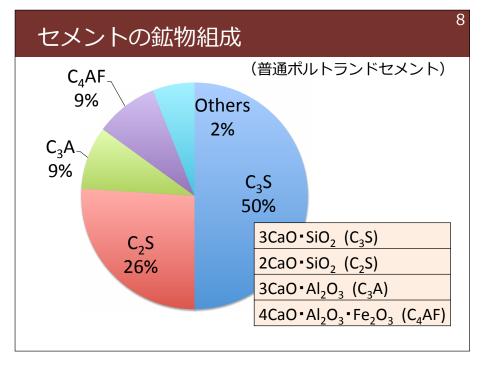
- ピラミッドの時代
  - 焼石膏(CaSO<sub>4</sub>・1/2H<sub>2</sub>O)とナイルの泥土と
     混ぜ合わせたもの → 石材の目地
  - キプロス島の石灰石を焼いて粉にしたもの  $\rightarrow$  石材の目地( $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ )
- ギリシャ・ローマ時代
  - 生石灰(CaO)と火山灰(ポッツォラーナ)を 混ぜて水で練ると、硬化し、水中でも崩壊しな いことを発見した。
  - 「ローマコンクリート」と呼ばれる。





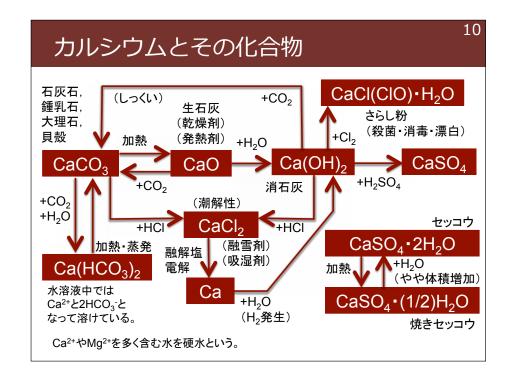






	ローマコンクリート	現在のコンクリート
セメント	石灰石を焼成して得た 生石灰を水和させた消 石灰により固化体となる。消石灰と骨材間で 生じるゆっくりとした ポゾラン反応と,消石 灰の炭酸化硬化が利用 された。	石灰石, 粘土, 珪石など を焼成して製造される。 $C_3S \geq C_2S$ を主成分とする, ケイ酸カルシウムの水和 反応を利用し, 硬化する。
細骨材	山砂,海砂,川砂	山砂,海砂,川砂, 砕砂,スラグ骨材
粗骨材	レンガ屑,石材	砂利, 砕石
混和材	ポッツォラーナ	高炉スラグ, フライアッ シュ, シリカフューム等

セメントの水和機構								
セメントを構成する 化合物			水		水和生成物			
3CaO・SiO <sub>2</sub> (エーライト) 2CaO・SiO <sub>2</sub> (ビーライト)	+		H <sub>2</sub> O	=	nCaO・SiO <sub>2</sub> ・mH <sub>2</sub> O (けい酸カルシウム水和物) + (n≒1.2~2.0) Ca(OH) <sub>2</sub> (水酸化カルシウム)			
	+ 3[CaSO <sub>4</sub> ・2H <sub>2</sub> O] (せっこう)	+		=	3CaO・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・3CaSO <sub>4</sub> ・32H <sub>2</sub> O (エトリンガイト)			
3CaO・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (アルミネート相)	+ 3CaO・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・3CaSO <sub>4</sub> ・32H <sub>2</sub> O (エトリンガイト)	+	H <sub>2</sub> O	=	3CaO・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・CaSO <sub>4</sub> ・12H <sub>2</sub> O (モノサルフェート)			
	+			=	3CaO・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O (アルミン酸カルシウム水和物)			
4CaO・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Fe <sub>2</sub> (フェライト相)	3CaO・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> と同様の反応をし Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>X</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1-X</sub>							



	中性化	塩 害	アルカリシリカ反応(ASR)		
指 標	中性化深さ	塩化物イオン濃度	アルカリシリカゲル,反応リ ム,アルカリ総量,残存膨引		
	腐食面積率, 鋼材腐食量, 銳	量(?)			
測定方法	フェノールフタレイン		ル蛍光法, 偏向顕微鏡観察		
	展開図作成、クエン酸ニアン	総プロ法, JCI-DD2			
モデル	ルートt則	フィックの拡散方程式	-		
パラメータ	中性化速度係数	塩化物イオン拡散係数(見掛けの拡散係数), 初期塩分	-		
メカニズム	不動態皮膜, 腐食, アノード, 剥落, ミクロセル, マクロセル	ひび割れ(亀甲状, 軸方向), 弾性係数低下, 鉄筋曲げ加			
	中性化残り	腐食発生限界濃度	工部破断		
要 因	水酸化カルシウム, 炭酸カルシウム, pH, 細孔溶液	全塩, 可溶性, フリーデル氏塩, 中性化による濃縮	アルカリ,反応性鉱物(クリス トバライト,トリディマイト,オ パール・・・),水		
促進方法, 検出方法	促進中性化(CO2濃度5%)		化学法, モルタルバー法, ASTM C 1260, カナダ法, デ		
	自然電位, 分極抵抗, 分極曲	ンマーク法, RILEM AAR-4, JASS 5N T-603			

### 中性化

• 大気中の二酸化炭素が、コンクリート内に浸入 し炭酸化反応を起こすことによって細孔溶液の pHが低下する現象。

 $Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$ 

pHの低下

鋼材の不動態 皮膜が消失



ひび割れ発生 コンクリートはく落 耐荷力低下

「中性化」と「炭酸化」

- 炭酸化(carbonation)
  - セメントの水和性生物が、二酸化炭素と反 応し、 炭酸化合物およびその他の物質に分 解する現象。
- 中性化(neutralization)
  - セメント硬化体のアルカリ性が低下する現象。
    - 要因:炭酸化,酸性雨,酸性土壌,火災など

JCI 炭酸化研究委員会報告書(1993.3)







## 中性化深さの測定





フェノールフタレイン溶液 による, 未中性化部の着色

### 18

### フェノールフタレイン

- 酸塩基指示薬。
- 変色域:pH=8.3(無色)~10.0(赤紫)



http://www.daiichi-g.co.jp/rika/fukukyozai/che/data/image/03\_04F.jpg

### 1

### 中性化の進行

- ③細孔構造の変化
  - 炭酸化により、細孔容積のpH低下および細 孔構造の変化が起きる。炭酸化反応で体積 は増加するが、C-S-Hの分解も起きるため、 一概に細孔構造のみでの強度評価は困難。
- ・ ④鋼材の腐食
  - pHの低下に伴い、鋼材表面の不動態皮膜が消失し、水分と酸素の供給により腐食が生じる。腐食が進行すると、コンクリートのひび割れや剥離が生じる。また、鋼材の断面欠損により耐荷力が低下する。

### 中性化の進行

- ・ ①二酸化炭素の浸入
  - 細孔内に浸入した二酸化炭素は、細孔溶液中に溶解し、炭酸イオン(もしくは炭酸水素 イオン)となる。
- ②炭酸化反応
  - 水酸化カルシウムから供給されるカルシウムイオンが炭酸イオンと反応し、炭酸カルシウムが生成する。また、他の水和物も炭酸化する。

### 炭酸化と湿度の関係

- 炭酸化 Ca(OH), + H,CO, → CaCO, + 2H,O
  - カルシウムイオンと炭酸イオン(もしくは炭酸水素イオン)の反応。
- 炭酸化反応には水分が必要。
- 乾燥状態
  - 細孔溶液の量が少なく、炭酸化反応が起きにくい。
- 湿潤状態
  - 二酸化炭素の侵入量が少なく、炭酸化反応が起きにくい。
- 中程度の湿度で炭酸化は最大となる。

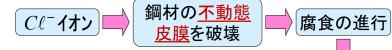
23

### 混合セメントの炭酸化

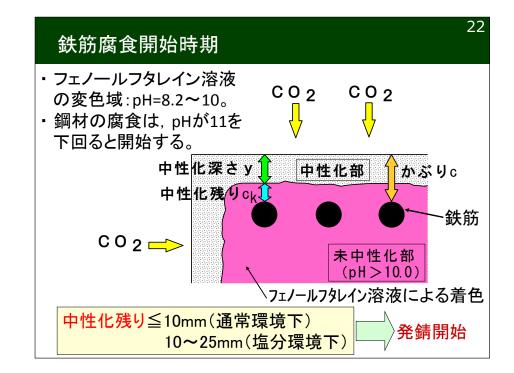
- 細孔溶液のpHは, 12~13。
  - ← 水酸化カルシウム飽和水溶液は, pH=12.6。
- 普通セメント
  - 水酸化カルシウムが多く生成される。
- フライアッシュ、高炉スラグ微粉末など
  - セメントから供給される水酸化カルシウムと反応し、 水和が進行する。
  - "内割"使用のため、セメント量が少なくなる。
  - ただし、ポゾラン反応や潜在水硬性によって、 細孔構造は緻密化する。

### 塩害

・ 塩化物イオンの存在によりコンクリート中の 鋼材の腐食が進行し、腐食生成物の体積膨張 によるコンクリートのひび割れ、剥離、剥落、 鋼材の断面減少が起きる現象。



ひび割れ発生 コンクリート剥落 耐荷力低下







# 

### 塩害の進行

- 不動態皮膜:腐食抑制作用のある薄膜(20~60Å) であり,鉄の酸化物またはオキシ水酸化物でできている。
- コンクリート中に塩化物イオン Cl がある一定以上 存在すると、不動態皮膜は部分的に破壊されて、 鋼材は腐食しやすくなる。
- 不動態皮膜が破壊されると、コンクリート中の各種 欠陥や密実性のばらつき、塩化物やアルカリ濃度の 差などの不均一性、あるいは鋼材表面の化学的不 均一性などのために、鋼材表面の電位はミクロ的に 不均一になり、アノード部(陽極)と、カソード部(陰 極)を生じ、電流が流れ、腐食が生じる。

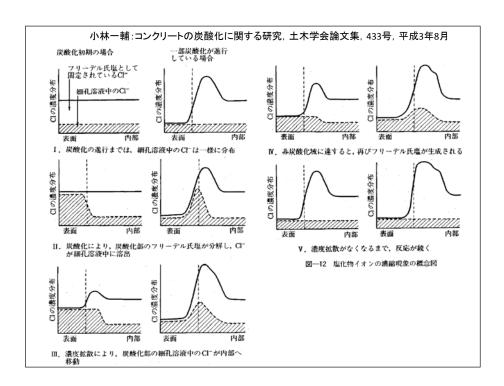
### 塩害の進行

- 鋼材の腐食で生じた錆(水酸化第二鉄Fe(OH)2など)の体積は、元の鋼よりも大きい(2~3倍)ので、その膨張圧により鋼材に沿って、コンクリートにひび割れが発生する。
- ひび割れが発生すると、酸素や水の供給が容易となり、腐食は加速され、かぶりコンクリートの剥落や 鋼材断面積の減少による部材耐力の低下に至ることがある。
- 鋼材の腐食の状況は、コンクリート表面で鋼材の自然電位や分極抵抗を測定することによって、ある程度推定できる。

コングリート表面から 塩分が浸透し, 鉄筋表面に到達。 鉄筋表面の塩分量が限界値を越すと, 鉄筋が腐食。

腐食生成物の膨 脹圧で、コンケリート にひび割れ発生。

錆の膨脹圧で, ひび割れ幅がいっ でう大きくなり, 鉄 筋の腐食が加速 される。



### 塩害に伴う鋼材腐食に対する耐久性照査

■鋼材位置における塩化物イオン濃度の設計値

 $\gamma_i \frac{C_d}{C_{lim}} \le 1.0$ 

 $C_{d} = \gamma_{cl} \cdot C_{0} \left\{ 1 - erf\left(\frac{0.1 \cdot c_{d}}{2\sqrt{D_{d} \cdot t}}\right) \right\} + C_{i}$ 

塩化物イオンの浸透を拡散現象と考え、Fickの 拡散方程式の解を計算式として用いる.

鋼材腐食発生 限界塩化物イオン濃度

類似の構造物の実測結果や試験結果を参考に定める.

上記によらない場合、次式を用

いて定めてよい.

 $C_i$ : 初期塩化物イオン濃度. 一般に 0.3kg/m³としてよい.

- $C_0$ :コンクリート表面における塩化物イオン
- $c_d$ :耐久性に関する照査に用いるかぶり の設計値  $c_d = c - \Delta c_o$

 $D_d$ : 塩化物イオンに対する設計拡散係数

erf(s):誤差関数であり,

$$erf(S) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^S e^{-\eta^2} d\eta \approx \sqrt{1 - e^{-\frac{4S^2}{\pi}}}$$
で表される.



### アルカリシリカ反応(ASR)

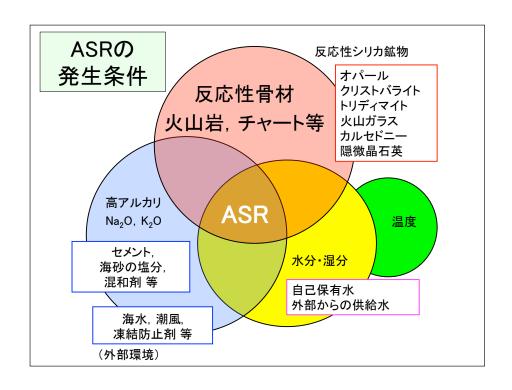
0.25 0.3 0.35 0.4 0.45 0.5 0.55 0.6 水セメント比 W/C

• 骨材中のある種の鉱物とコンクリートの細孔溶液中の水酸化アルカリ(KOH, NaOH)とが反応し、コンクリートに異常な膨張およびそれに伴うひび割れが発生する現象。

 $SiO_2 + 2NaOH + n H_2O \rightarrow Na_2H_2SiO_4 \cdot n H_2O$ (反応性シリカ)(アルカリ) (水) ケイ酸ソーダ(水がラス)



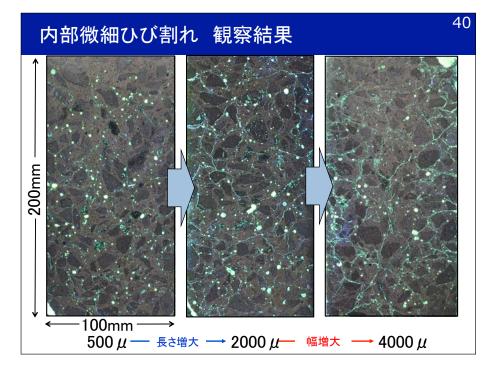
# 塩害に伴う鋼材腐食に対する耐久性照査 10 (世/で版) (サ/であり) (サ/であり











ペシマム現象

骨材の存在 (遅延性骨材 等)

検出できない

### PC橋 内部ひび割れ性状

地点R

水分流入量の違いによる

縮強度に相関関係が見ら

ASR進行度の違い ・ 内部ひび割れの密度と圧

れる。

PC鋼材拘束方向

地点P

水分の影響 大

### 水分の影響 小

# 実配合コンクリートでの試験の必要性

- ASR反応性に関する試験
  - JIS化学法(JIS A 1145)
  - JISモルタルバー法(JIS A 1146)
  - NaOH溶液浸漬法(ASTM C 1260ほか)
  - JIS迅速法(JIS A 1804)
  - 飽和NaCl溶液浸漬法(いわゆる「デンマーク法」)
- CPT(コンクリートプリズム(角柱)を用いた試験)
  - JCI AAR-3, JASS 5N T-603 · · · 40°C, R<sub>2</sub>O量: ~+2.4kg/m<sup>3</sup>
  - RILEM AAR-4
  - 修正JASS 5N T-603

佐川・山田・烏田・小川 「コンクリートプリズムを用いた・・・」, コンクリート工学年次論文集(高松), 2014 JCI「ASR診断の現状とあるべき姿」 研究委員会報告書, 2014



