

論文 アルカリ成分に着目したコンクリート部材の炭酸化反応シミュレーション解析

長田光正*¹・植木博*²・山崎之典*³・村上正明*⁴

要旨：化学平衡を考慮した、コンクリートの炭酸化シミュレーションモデルの検討を行った。二酸化炭素がコンクリート中を拡散する途中で細孔中の水分に溶解して、その場で解離、反応するものと考えた。溶液中の各種イオンの平衡を考慮し、pHに着目して計算を行った。また、水酸化カルシウムに加え、C-S-H の反応を考慮した場合の影響や、セメント中のアルカリ成分の平衡を考慮した場合の計算を行った。

キーワード：炭酸化反応、C-S-H、化学平衡、アルカリ成分、pH、シミュレーション

1. はじめに

コンクリート構造物の劣化の大きな要因の一つである炭酸化については、数多くの調査研究が行われているが、セメント水和生成物全体の炭酸化をモデル化し、解析的に取り扱った事例は少ない[1~4]。また、炭酸化シミュレーション解析を行う場合、解析に用いる定数には理論的、実験的に不明なものが多く、モデル化をある範囲に限定し、定数を仮定しなければならないのが現状である。このような状況から、従来の炭酸化解析においては、炭酸化反応を炭酸（あるいは二酸化炭素）の拡散および、水酸化カルシウムと炭酸との（反応が2次反応であるにもかかわらず）1次反応としてモデル化されていた。

本研究では、昨年度において、炭酸化に関する4種類の化学種（水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、炭酸）についてそれぞれ拡散計算を行うと同時に、それら化学種間の平衡と水酸化カルシウムならびにC-S-Hの溶出、反応を考慮し、コンクリートの炭酸化反応に関するシミュレーションを行った[5]。

今回は、二酸化炭素（気相）がFICKの法則にしたがってコンクリート細孔中を拡散し、拡散途中で細孔中の水分に溶解し、その場で解離、炭酸化反応が生じると仮定し、拡散するのは二酸化炭素のみとして、炭酸化反応をモデル化した。また、炭酸化によるpH変化については、アルカリ成分の影響についても考慮してシミュレートすることを試みた。

2. 解析モデルの概要

2. 1 解析モデル

拡散は式(1)に示す非定常1次元拡散方程式を、解析には有限要素法および2段階ラックスウエンドロフ法を用いた。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R_1 [C] [C_a] - R_2 [C] [C_{SH}] \quad (1)$$

*1 首都高速道路公団 東京第一保全部 設計課 (正会員)

*2 首都高速道路公団 東京第一保全部 設計課長 (正会員)

*3 日本セメント(株) 中央研究所 セメントコンクリート研究部 部長 (正会員)

*4 日本電子計算(株) 科学技術事業部 建設技術営業部 課長代理

ここで、C：二酸化炭素濃度，t：時間，D：二酸化炭素の拡散係数，

x：コンクリート表面からの距離， C_a ：水酸化カルシウム濃度，

C_{CSH} ：水酸化カルシウム濃度，R：反応速度定数

化学反応については、セメントペーストの主要な成分である水酸化カルシウムとC-S-H に特に着目し、式(2)、(3)のようにモデル化する。



化学種の平衡については、以下の(4)～(6)式に示すものを考えた。まず式(4)において水素イオン濃度(pH)を正確に計算するために水の解離平衡をモデル化した。炭酸から供給される水素イオン、および、水酸化カルシウムから供給される水酸イオンと水との平衡を計算する。次に、式(5)において二酸化炭素が水に溶解して炭酸になり、水素イオンと炭酸イオンに解離する平衡をモデル化した。最後に式(6)においては水酸化カルシウムとカルシウムイオン、水酸イオンの解離平衡をモデル化した。



また、pHに着目するうえで、セメント中のアルカリ成分による影響があると考えて、式(4)～式(6)に加え、式(7)の平衡について考慮した場合の計算も行った。



以上のように拡散(式(1))、平衡(式(4)～式(7))、反応(式(2)～式(3))をモデル化し、それぞれの計算を時間方向に繰り返し行うことによって各化学種の濃度を計算し、炭酸化の進行を予測するモデルである。

2. 2 解析手法の概要

解析のフローを図-1に示す。ステップ1において、反応が始まる前の平衡状態を計算し、ステップ2からステップ5までの時間刻み(Dt)ずつ非定常時間ループの繰り返し計算を行う。

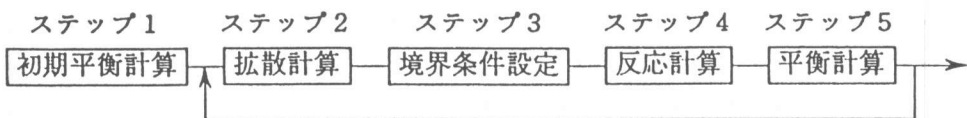


図-1 解析フロー

また、解析に用いたデータを表-1に示す。式(5)の炭酸の解離定数を表中の(5)-Aに、炭酸水素イオンの解離定数を(5)-Bに示している。ここで、初期条件における濃度は、セメント硬化体の体積に対するmol量で表すこととしている。

表-1 シミュレーションデータ

解析領域	4.0(cm)×0.4(cm)	拡散係数	
メッシュ	0.1(cm)	式(1)	$D \text{ (cm}^2/\text{day)}$
解析時間	210(day)	反応速度定数	
解析時間間隔(Dt)	0.04(day)	式(2)	$R1 \text{ (1/(day} \cdot \text{mol/L))}$
初期条件		式(3)	$R2 \text{ (1/day} \cdot \text{(mol/L)}^3)$
Ca(OH) ₂ (固相)	1.35 (mol/L)	解離定数	
Ca(OH) ₂ (液相)	$1.86 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$	式(4)	$1.00 \times 10^{-1.4}$
C-S-H (固相)	1.74 (mol/L)	式(5)-A	$1.00 \times 10^{-6.36}$
C-S-H (液相)	$1.00 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$	式(5)-B	$1.00 \times 10^{-10.32}$
ROH (液相)	0.01, 0.10 (mol/L)	式(6)	$1.00 \times 10^{-3.7}$
境界条件 (コンクリート表面)		式(7)	1.00
CO ₂	$3.90 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$		

3. シミュレーション結果と考察

3. 1 水酸化カルシウムの反応のみを考慮した場合

水酸化カルシウムのみを考慮した場合について、二酸化炭素の拡散係数、水酸化カルシウムの反応速度定数を、表-2に示すとおりに変化させて計算を行った結果を、図-2～図-5に示す。図は、70日、140日、210日における、コンクリート表面からの距離とpHおよび炭酸カルシウム生成量との関係である。

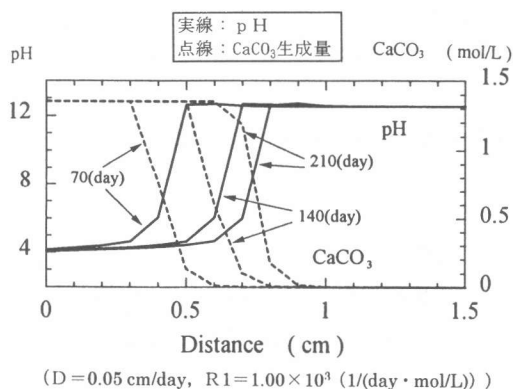


図-2 CASE1.1の結果

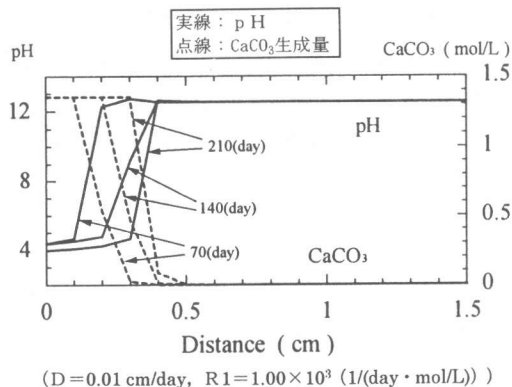
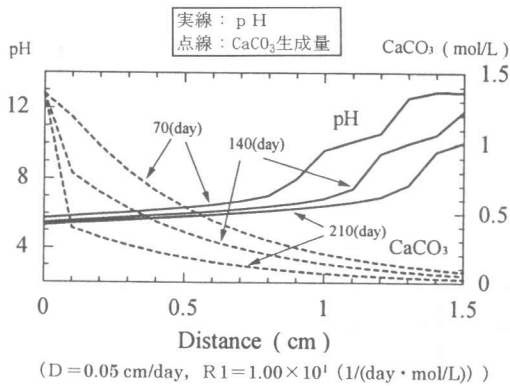
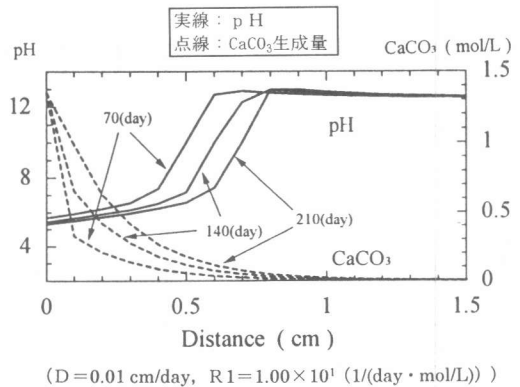


図-3 CASE1.2の結果



図－４ CASE1.3の結果



図－５ CASE1.4の結果

表－２ 各ケースの条件（水酸化カルシウムのみの反応）

	CASE1.1	CASE1.2	CASE1.3	CASE1.4
拡散係数D (cm ² /day)	0.05	0.01	0.05	0.01
反応速度定数R1 (1/(day·mol/L))	1.00×10 ³	1.00×10 ³	1.00×10 ¹	1.00×10 ¹

(1) 拡散係数の影響

図－２と図－３を比較すると、拡散係数が小さい場合、炭酸化領域の進行が遅くなり、また、pH低下領域の進行が遅くなる。図－４と図－５を比較しても同様なことがいえる。

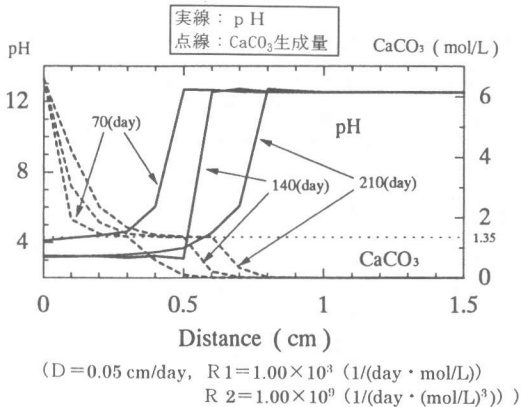
(2) 反応速度定数の影響

図－２と図－４を比較すると、反応速度定数が小さい場合、炭酸カルシウム生成量の勾配が小さくなる。すなわち、炭酸化反応領域の幅が広くなるといえる。これは、拡散してきた炭酸が反応により全て消費されず、より深い位置まで拡散するためと考えられる。また、pHの勾配が小さくなる。すなわち、中性化領域の幅が広くなるといえる。これは、コンクリート表面からの距離が小さい位置では、反応量が小さく水酸化カルシウムが存在しているためpHは高く、距離が大きい位置では反応量が少なく水酸化カルシウムの消費量は小さいが、反応により消費されなかった炭酸が拡散するためにpHの低下が起こるためであると考えられる。図－３と図－５を比較しても同様なことがいえる。

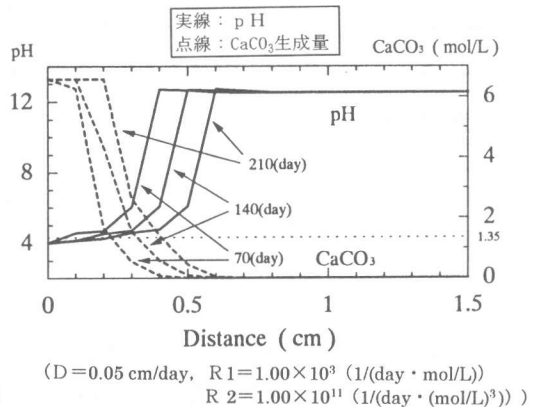
以上のように、解析結果には、拡散係数と反応速度定数の条件の違いによる影響が、妥当な傾向として表れているといえる。

３．２ 水酸化カルシウムおよびC-S-H の反応を考慮した場合

水酸化カルシウムおよびC-S-H の炭酸化反応を考慮した場合について、二酸化炭素の拡散係数、水酸化カルシウムの反応速度定数を表－３に示すとおりに変化させて計算を行った結果を図－６～図－７に示す。



図－6 CASE2.1の結果



図－7 CASE2.2の結果

表－3 各ケースの条件（C-S-Hの反応を考慮した場合）

	拡散係数D (cm^2/day)	反応速度定数R1 ($1/(\text{day} \cdot \text{mol/L})$)	反応速度定数R2 ($1/(\text{day} \cdot (\text{mol/L})^3)$)
CASE2.1	0.05	1.00×10^3	1.00×10^9
CASE2.2	0.05	1.00×10^3	1.00×10^{11}

図－6の炭酸カルシウムの生成は、深さに方向に対して、2段階の曲線となっている。深さが約0.3cmのところでは平衡状態があり、そこでの生成量が約1.35mol/Lを示している。また、水酸化カルシウムから生成する最大の炭酸カルシウムの生成量は1.35mol/Lであることから、表面から約0.3cmより浅い範囲の炭酸カルシウムの生成は、水酸化カルシウムとC-S-Hの炭酸化によって生成したものであり、より深い領域では、水酸化カルシウムの炭酸化により生成していると解釈される。表面からの距離が大きい位置でC-S-Hの反応が進んでいないのは、C-S-Hの反応量は全炭酸量の3乗に比例するため、拡散した炭酸の少ない位置においては反応が進みにくいからであると考えられる。pHについてはC-S-Hを考慮したことによる大きな変化は見受けられない。

図－7では、C-S-Hの反応速度定数を大きくしたことにより、表面近傍のみでなく、やや奥の範囲でもC-S-Hの反応が進んでいることが見受けられる。しかし、炭酸がC-S-Hの反応により消費されるため、拡散が進みにくくなり、図－6にくらべ、奥の炭酸カルシウム生成量は少なく、pHは高く保たれる傾向を示した。

3. 3 セメント中のアルカリ成分の平衡を考慮した場合

図－8に、アルカリ成分の平衡を考慮した場合の、210日における計算結果を示す。アルカリ成分の存在量が多いほどpHは高く保たれるが、炭酸カルシウムの生成量は影響を受けなかった（図－8では炭酸カルシウム生成量を示す曲線が重なっている）。

また、このことは、解析により炭酸化深さを検討する際に、炭酸カルシウム生成量に着目した評価により炭酸化していると判断される場合でも、pHに着目した評価では、アルカリ成分を考慮すると、炭酸化していないと判断される場合があり得る、ということを示唆している。したがって

炭酸化解析においてpHに着目する場合、セメント中のアルカリ成分の影響について考慮する必要があるといえる。

4. まとめ

化学平衡を考慮した、コンクリートの炭酸化シミュレーションモデルの検討を行った。

二酸化炭素がコンクリート内を拡散する途中で細孔中の水分に溶解してその場で解離、反応するものとした。化学平衡、拡散および炭酸化反応の各ステップをそれぞれ非定常で計算した。その結果本モデルについて次のようなことが分かった。

- (1) コンクリートの炭酸化による炭酸カルシウムの増加およびpHの低下という一般的な傾向が表現できた。
- (2) 水酸化カルシウムおよびC-S-Hの反応量に対しては、二酸化炭素の拡散係数のみならず、反応速度定数が影響し、それらの組み合わせによって、それぞれの炭酸化速度は異なってくる。
- (3) 炭酸化反応の解析において、pHに着目する場合、セメント中のアルカリ成分の影響について考慮する必要がある。

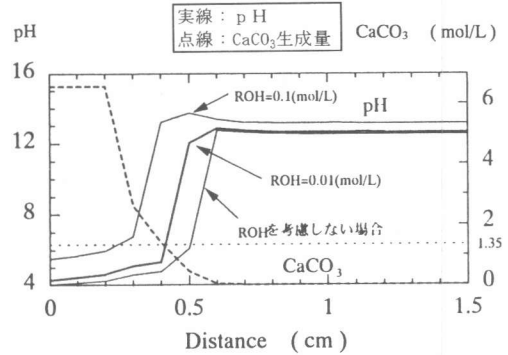


図-8 アルカリ成分の平衡を考慮した場合の結果

【参考文献】

- [1] 福島敏夫：コンクリートの中性化進行の理論的予測法と数値解析 鉄筋コンクリート造建築物外壁の耐久性予測法に関する研究（その1）：日本建築学会構造系論文報告集，第428号，1991年10月
- [2] 長瀧重義・大賀宏行・佐伯竜彦：コンクリート中性化深さの予測，セメント技術年報，41，pp. 343～346，1987
- [3] 福島敏夫：非定常速度論解析によるコンクリートの中性化進行予測法，セメント技術年報，42，pp. 267～270，1988
- [4] 福島敏夫・友沢史紀：コンクリートの中性化深さの物理化学的意味について，セメントコンクリート論文集，No. 43，pp. 424～429，1989
- [5] 百瀬明貴・植木博・山崎之典・村上正明：コンクリート部材の炭酸化反応に関するシミュレーション解析，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 18，No. 1，1996