

論文 セメント系材料における炭酸化による pH 遷移に関する解析的研究

吉田 浩也*¹・宮崎 慎也*¹・佐伯 竜彦*²・大下 英吉*³

要旨：本研究では，実現象を踏まえた物理化学的手法によりコンクリートの炭酸化による pH 予測が可能な簡易モデルの構築を行った。その結果，比較的高炭酸ガス濃度下に対しては，その適用性が評価されたことに対して，低濃度下に対しては差異が認められ，本来，濃度依存性ではない炭酸化反応速度定数を濃度依存性に拡張する必要があることが明らかとなった。

キーワード：中性化，炭酸化反応度，pH，中性化深さ

1. はじめに

近年，コンクリート構造物の早期劣化が大きな問題とされている。コンクリートの早期劣化の要因には，様々あるが，その要因の一つにコンクリートの中性化現象が挙げられる。

一般に，コンクリートは中性化が進行すると細孔の組織が緻密化されるため強度が増すと考えられている。しかし，コンクリート構造物内部に大気中の炭酸ガスが浸透すると，主にコンクリート細孔溶液中の水酸化カルシウムイオンと反応しコンクリート中のアルカリ性を低下させる。そして，中性化が鉄筋位置まで進行すると，鉄筋の不動態皮膜が破壊され外部から供給される酸素濃度勾配と水分の存在によって鉄筋が腐食する。鉄筋の腐食は，酸素濃度勾配によりアノード部とカソード部に流れる腐食電流によりアノード部において生じ，一端腐食が生じるとアノード部の腐食はさらに鉄筋深部へと進行する。その結果，鉄筋の腐食による膨張からコンクリートにひび割れが生じ，コンクリート構造物の耐久性，強度に大きな影響を与えることになる。

現在，中性化現象に関しては多くの実験的および解析的研究が行われている。実験的研究としては長期的な自然暴露試験や促進試験などによる中性化深さの予測に関する研究が盛んに行われ，中

性化期間と中性化深さの関係を求めた中性化速度式として浜田・岸谷式や依田式などが提案されている。また，中性化進行速度に非常に大きな影響を及ぼす炭酸ガスの拡散係数に関する研究も実施されている。一方，解析的研究では，石田等¹⁾の研究が挙げられる。石田等は，物理化学的或いは熱力学的手法に基づきコンクリートの pH 変化等の予測を行っている。しかしながら，そのモデルは非常に複雑であるばかりか，コンクリートの pH 予測に非常に大きな影響を及ぼす炭酸化カルシウムの反応速度定数の決定に大きな曖昧性がある。さらに，コンクリートの中性化は，物理化学に従うとコンクリートの膨張を引き起こすことに対して，実現象では組織の緻密化等の影響によって大きな収縮を示すなど，単に物理化学的には取り扱うことのできない現象を呈するわけである。すなわち，実現象を踏まえた物理化学的手法によって，コンクリートの pH 予測の簡易なモデルの構築を行う必要があるものと考えられる。

そこで本研究では，実現象を踏まえた物理化学的手法によるコンクリートの pH 予測の簡易なモデルの構築を目的として，一定炭酸ガス濃度下における中性化促進劣化試験結果を基に炭酸化反応度～pH 関係を実験的に算出し，それを物理化学的手法により任意の炭酸ガス濃度下に適用可能な

*1 中央大学 理工学部土木工学科 (正会員)

*2 新潟大学助教授 工学部建設工学科 工博 (正会員)

*3 中央大学助教授 理工学部土木工学科 工博 (正会員)

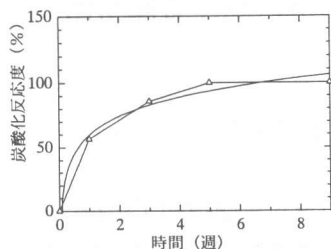


図-1 炭酸反応度と時間の関係

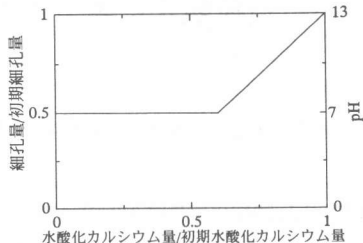


図-2 水酸化カルシウムと炭酸カルシウムとの関係

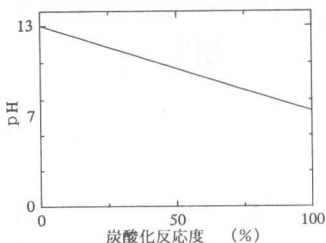


図-3 炭酸化反応度と pH の関係

モデルを構築し、炭酸化によるコンクリート断面内における pH 変化に関する数値シミュレーションを実施した。

2. 炭酸化反応度と pH 遷移モデルの構築

2.1 炭酸ガスの拡散現象

本解析において、炭酸ガスは次式に示す Fick の法則に従うものとして仮定した。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \text{div}(D_i \text{grad} \phi) + R_i \quad (1)$$

ϕ : 炭酸ガス濃度

D_i : コンクリートの拡散係数

R_i : 反応項

t : 時間

2.2 炭酸化反応度と細孔溶液中の pH 遷移

一般に、コンクリートがある炭酸ガス濃度下に暴露された場合、炭酸ガス表面に接するコンクリートの中性化は瞬時に生じるわけではない。中性化を生じる過程である炭酸化反応過程は、炭酸ガス濃度（厳密には溶液中にイオン解離した炭酸イオン）、カルシウムイオンおよび時間に依存する。したがって、コンクリートの炭酸化による pH 変化を予測するためには、まず、一定炭酸ガス濃度下における炭酸化反応度と時間関係および炭酸化反応度と pH 関係が必要となる。そして、物理化学的手法により任意の炭酸ガス濃度に適用可能なように拡張を行わなければならない。

(1) 一定炭酸ガス濃度下における炭酸化反応度と時間関係

佐伯等²⁾は、供試体表面に 15%の炭酸ガス濃度

表-1 促進中性化試験結果(佐伯²⁾)

	t 週	Ca(OH) ₂ cc/cc	CaCO ₃ cc/cc
0-5mm	0	4.45	0.00
	1	1.94	5.37
	3	0.63	6.32
	5	0.00	5.73
	9	0.00	7.39
5-10mm	1	3.46	4.00
	3	2.46	5.92
	5	2.79	5.59
	9	0.00	6.62
10-15mm	1	3.60	1.52
	3	3.71	3.69
	5	4.18	1.14
	9	2.37	5.92
15-20mm	1	4.33	1.69
	3	3.78	2.09
	5	3.55	1.59
	9	5.26	2.06

を与えた場合の促進中性化試験を行い、表-1に示すような促進中性化表面からの各断面位置における水酸化カルシウム減少量（増分）および炭酸カルシウム生成量（増分）と時間の関係を実験的に求めている。

表中に示す 0-5mm 位置における炭酸ガス濃度が供試体表面に作用させた炭酸ガス濃度 15%の一定値と仮定するならば、水酸化カルシウムの減少量がゼロである 5 週までに生成された炭酸カルシウム量の値が炭酸化反応度 100%に対応するものと考えられる。そして、各時間までの炭酸化カルシウムの生成量を 5 週の時点における生成量で無次元化することにより、図-1 に示すような炭酸ガス濃度 15%下における炭酸化反応度と時間の関係を求めることができる。そして、図-1 を回帰することにより、一定炭酸ガス濃度下における炭酸化反応度と時間の関係は、次式に示す近似曲

線にて表すことができる。

$$\text{deg} = 21.118 \log_e t + 59.59 \quad (2)$$

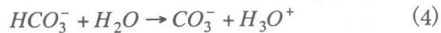
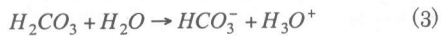
ここで、deg は炭酸化反応度(%), t は炭酸化時間(週)である。

(2) 任意炭酸ガス濃度下における炭酸化反応度と時間関係

(2)式は、炭酸ガス濃度 15%における炭酸化反応度と炭酸化時間に関する実験的回帰式であった。

一般に、コンクリート表面に任意の炭酸ガス濃度が作用するとコンクリート内部における炭酸ガスの拡散により、断面内の炭酸ガス濃度は時々刻々と変化する。したがって、(2)式を任意の炭酸ガス濃度下に適用可能なように拡張を行う必要がある。

一般に、炭酸ガスは空気中では気体として存在し、溶液中では解離してイオンとして存在する。



そして、質量作用の法則により、それぞれ次式が得られる。

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} \quad (6)$$

ここで、 K_1, K_2 は各イオン解離の平衡定数であり、25℃の一定温度下においては、それぞれ 4.3×10^{-7} および 4.8×10^{-11} である。

$K_2 \ll K_1$ ことより、(6)式で生じる HCO_3^- イオン濃度は(4)式では殆ど影響されずゼロと仮定し、 H_3O^+ 濃度は大部分が(5)式から生じるものと考え、(5)、(6)式は次式のように表すことができる。

$$[CO_3^{2-}] = \frac{[HCO_3^-]K_2}{[H_3O^+]} = K_2[H_2CO_3] \quad (7)$$

次に、炭酸化による炭酸化反応速度式は、次式のように表すことができる。

$$\frac{\partial [CaCO_3]}{\partial t} = K_3 [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \quad (8)$$

ここで、 $CaCO_3$ は炭酸カルシウム濃度(mol/l)であり、 K_3 は炭酸化反応速度定数(l/mol・週)である。

そして、(8)式に(7)式を代入することにより、炭

酸化反応速度は次式のような炭酸ガス濃度により表すことができる。

$$\frac{\partial [CaCO_3]}{\partial t} = K_3 [Ca^{2+}] K_2 [H_2CO_3] \quad (9)$$

いま、(9)式中の左辺である炭酸カルシウムの生成率を $\alpha(\phi, t)$ 、右辺の炭酸ガス濃度を ϕ と置き、右辺のカルシウムイオン濃度は細孔溶液中の拡散現象により一定であると仮定すると(9)式は次式のように表すことができる。

$$\alpha(\phi, t) = K_4 K_2 \phi \quad (10)$$

ここで、 $K_4 = K_3 [Ca^{2+}]$ である。

そして、 $[Ca^{2+}]$ を含む炭酸化反応速度定数 K_4 は、炭酸ガス濃度 ϕ に依存しないものとして上述した炭酸ガス濃度 15%の一定値において実験的に算出された(2)式の時間 t による 1 階微分を(10)式に代入することより、 $[Ca^{2+}]$ を含む炭酸化反応速度定数 K_4 は次式のように表すことができる。

$$K_4 = \frac{\alpha(\phi_{15}, t)}{K_2 \cdot \phi_{15}} \quad (\text{単位: } 1/\text{週}) \quad (11)$$

ϕ_{15} : 炭酸ガス濃度 15%

$$\alpha(\phi_{15}, t) = \frac{21.118}{t} \quad (\text{単位: } \%/ \text{週})$$

最終的に、炭酸化カルシウム生成率 $\alpha(\phi, t)$ は炭酸化反応度率 $\partial \text{deg}(\phi, t) / \partial t$ に等価なことから、(11)式を(10)式に代入することにより任意の炭酸ガス濃度下および任意時間における炭酸化反応度率が次式のように求まることになる。

$$\partial \text{deg}(\phi, t) / \partial t = \frac{\partial \text{deg}(\phi_{15}, t) / \partial t}{\phi_{15}} \phi \quad (12)$$

ここで、 $\alpha(\phi_{15}, t) = \partial \text{deg}(\phi_{15}, t) / \partial t$ である。

そして、(12)式を炭酸化開始時間 t_0 から任意時間 t までの区間で次式のように積分することにより、任意時間 t における炭酸化反応度が求まるわけである。

$$\text{deg}(\phi, t) = \int_{t_0}^t \frac{\partial \text{deg}(\phi, t)}{\partial t} dt = \int_{t_0}^t \frac{1}{\phi_{15}} \frac{\partial \text{deg}(\phi_{15}, t)}{\partial t} dt \quad (13)$$

(3) 細孔溶液中の pH と炭酸化反応度関係

佐伯等は、促進中性化試験により図-2 に示すように、初期細孔量に対する細孔量と初期水酸化

カルシウムに対する水酸化カルシウム量との関係を次式により表している。

$$\begin{aligned} C \leq 0.6 \quad V' &= 0.5V \\ 0.6 < C < 1.0 \quad V' &= V(C - 0.1) \end{aligned} \quad (14)$$

V : 促進前の細孔量(cc)

V' : 炭酸カルシウム生成後の細孔量(cc)

C : 促進前の水酸化カルシウム量に対するその時点での水酸化カルシウム量の比

図-2 に示す縦軸である初期細孔量に対する細孔量の割合（以下、 V'/V と称す）は、初期水酸化カルシウムに対する水酸化カルシウム量の割合（以下、 C と称す）が約 0.6 の時点以降においては一定値であるため炭酸化反応が全く進行しない、すなわち、コンクリート細孔溶液中の pH が中性であると仮定することができるため、 V'/V はコンクリートの pH に関連付けることが可能である。そして、横軸である C は水酸化カルシウムの減少量と炭酸カルシウムの生成量に等しいと仮定すると炭酸化反応度に関連付けることが可能である。このような関連付けにより、炭酸ガス濃度に依存しないコンクリート中の細孔溶液の pH は炭酸化反応度により図-3 に示すように表すことができる。そして、図-3 を回帰することにより、pH と炭酸化反応度は次式により表すことができる。

$$pH = -0.06[\text{deg}] + 13.0 \quad (15)$$

ここで、 $[\text{deg}]$ は炭酸化反応度(%)である。

(15)式自体は、炭酸ガス濃度および時間に依存しない関数であるが、炭酸化反応度 $[\text{deg}]$ は炭酸ガス濃度および時間に依存するものである。

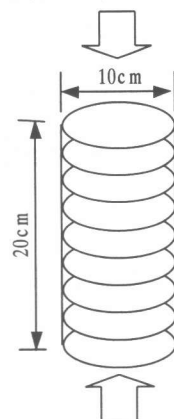
(4) 任意の炭酸ガス濃度下における細孔溶液中の pH と時間関係

任意の炭酸ガス濃度下における細孔溶液中の pH と時間の関係は、(11)(13)式を(15)式に代入することにより次式のように表すことができる。

$$pH = -0.6 \frac{1}{\phi_{15}} \int_{t_0}^t \frac{21.118}{t} dt + 13.0$$

このように、実験的および物理化学的手法によりコンクリート中の pH 変化が、任意の炭酸ガス濃度および時間の関数として求まることになるわけである。

炭酸ガス濃度(1%,10%)



炭酸ガス濃度(1%,10%)

図-4 解析モデル

表-2 解析に用いた力学的特性

ヤング係数(N/mm ²)	ポアソン比	初期空隙率
20000	0.16	0.25

3. 本解析モデルに基づく数値シミュレーション

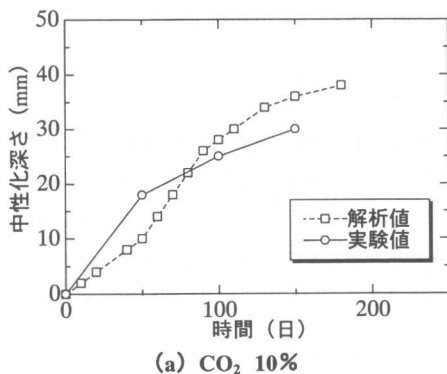
本章では、魚本・高田等⁵⁾の研究より得られた実験データを元に前章で構築したコンクリート断面での、炭酸化による pH 遷移モデルに関する数値シミュレーションを有限要素法によって実施した。

3.1 解析対象とした促進中性化試験

魚本・高田等⁵⁾は、直径 10cm、高さ 20cm の円柱供試体を打設後 48 時間後に脱型して、その後、初期水中養生を 0 日、5 日として、炭酸ガス濃度を 1%、10%、湿度 55%、W/C60%の環境下に静置した。

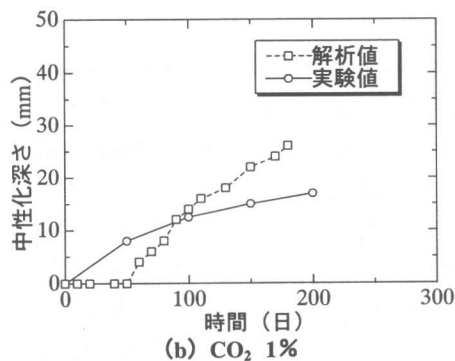
3.2 解析モデルと解析条件

解析モデルは図-4 に示すように直径 10cm、高さ 20cm の形状寸法を持つコンクリート供試体であり、その上面と下面両面に 1%、10%の炭酸ガス濃度を与えた。変位に関する境界条件は一軸状態を仮定した。また、中性化の判定は、コンクリート細孔溶液中の pH が 8.2 になった時点とした。なお、コンクリートの力学的特性は表-2 に示す通りである。



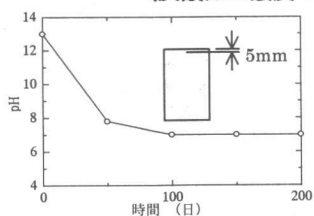
(a) CO₂ 10%

図-5 中性化深さに関する予測
(炭酸ガス濃度 10%)

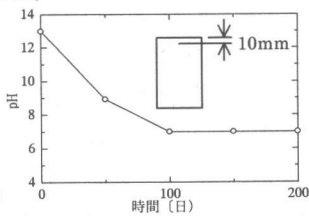


(b) CO₂ 1%

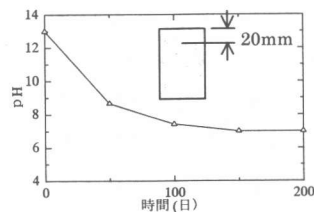
図-6 中性化深さに関する予測
(炭酸ガス濃度 1%)



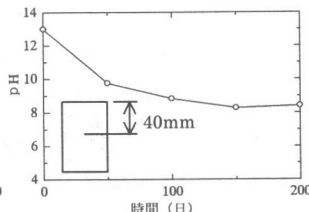
(a) 5mm



(b) 10mm

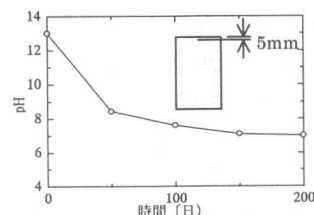


(c) 20mm

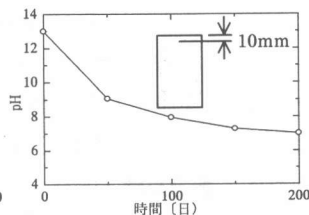


(d) 40mm

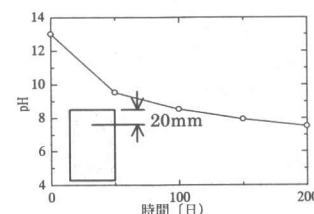
図-7 pH 変化に関する予測(炭酸ガス濃度 10%)



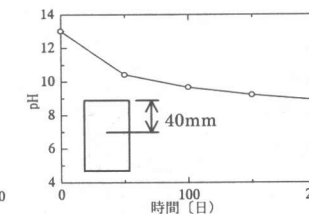
(a) 5mm



(b) 10mm



(c) 20mm



(d) 40mm

図-8 pH 変化に関する予測(炭酸ガス濃度 1%)

3.3 炭酸ガスの拡散係数

炭酸ガスの拡散係数は、次式に示す Papadakis の研究を参考に決定した。ここで、コンクリート供試体の初期空隙率は表-2 に示すように 0.25 とし、供試体の相対湿度は 55% とした。

$$D_{CO_2} = 1.64 \cdot 10^{-6} \varepsilon^{1.8} (1 - RH / 100)^{2.2}$$

(17)

ε : コンクリートの初期空隙率

RH : 相対湿度

3.4 中性化深さに関する予測

図-5, 6 は、それぞれ炭酸ガス濃度 10% および 1% の中性化深さに関する実験結果と解析結果との比較を表しており、図中に示す記号○は実験結果、□は解析結果を表している。

まず、炭酸ガス濃度 10% の場合、解析結果は実験結果を比較的精度良く評価しており、本解析モデルの適用性が評価される。しかしながら、本解析モデルにおける炭酸ガスの拡散係数には、コンクリートの炭酸

化による空隙率の低下現象を評価していないため、炭酸化時間が約 150 日以降における中性化深さの勾配に僅かな差異が見られる。

次に、炭酸ガス濃度 1% の場合、定性的には類似しているものの、定量的には図-5 に示す炭酸ガス濃度 10% に比べると解析結果と実験結果では差異が認められる。解析結果は、実験結果に対して小さな中性化深さとなっており、中性化深さと時間との勾配も小さい。これは、(8)式で示す炭酸化反応速度定数は物理化学的手法では濃度依存性ではないものであるが、濃度依存性にしなければならぬことおよび本解析モデルにおいて評価していない炭酸化により逸散した炭酸ガス濃度の他の部位からの再輸送や炭酸カルシウムのイオン解離などの現象を詳細に評価する必要があることを示唆しているものと考えられる。なお、上述の現象に関する本解析モデル導入は、今後の課題としたい。

3.5 pH 変化に関する予測

図-7, 8 は、それぞれ炭酸ガス濃度 10% および 1% に暴露されたコンクリート供試体の各深さにおける pH の時間的変化を示したものである。各図(a), (b), (c), (d) は、それぞれ暴露表面からの深さ 5mm, 10mm, 20mm, 40mm 位置における pH 変化である。

図-7 に示す高濃度下においては、図-5 に示す中性化深さに対する実験結果と解析結果との比較的良好な一致から判断すると、各位置における pH 変化の予測はほぼ実験結果を精度良く評価したものであると考えられる。すなわち、暴露表面に近いほど pH 変化は日数とともに急激に中性に近づき、離れるにしたがって緩やかに pH が低下することになる。

一方、図-8 に示す低濃度下においては、図-6 に示す中性化深さに対する実験結果と解析結果において差異が認められるため、0~50 日、150~200 日において、正確性に欠ける結果となることが判断できる。すなわち、このような pH 変化の傾向からも、炭酸化反応速度定数の濃度依存性へ

の拡張が必要であることが判断できる。

4. まとめ

本研究では、実現象を踏まえた物理化学的手法によるコンクリートの pH 予測の簡易なモデルの構築を目的として、一定炭酸ガス濃度下における中性化促進劣化試験結果を基に炭酸化反応度~pH 関係を実験的に算出し、それを物理化学的手法により任意の炭酸ガス濃度下に適用可能なモデルを構築し、炭酸化によるコンクリート断面内における pH 変化に関する数値シミュレーションを実施した。以下に本研究により得られた結果をまとめる。

- 1) 炭酸化による実現象および物理化学的手法によるコンクリートの pH 予測に関する簡易モデルの構築が行われた。
- 2) 構築した pH 予測モデルは、比較的高濃度の炭酸ガスに暴露された中性化浸透深さに関しては、その適用性が評価された。しかしながら、比較的低濃度の炭酸ガスに暴露された場合には、本モデルの炭酸化反応速度定数の濃度依存性への拡張および炭酸化により逸散した炭酸ガス濃度の他の部位からの再輸送や炭酸カルシウムのイオン解離などの現象の導入が必要がある。
- 3) 比較的高濃度の炭酸ガスに暴露された中性化浸透深さ実験結果と解析結果との比較的良好な一致により、本解析モデルはコンクリート中の任意断面における pH 変化を比較的良好に推測しているものと考えられる。

参考文献

- 1) 石田 哲也・前川 宏一：物質移動則と化学平衡論に基づく空隙水の pH 評価モデル、土木学会論文集 V-47, pp.203-215, 2000
- 2) 佐伯 竜彦・大賀 宏行・長瀬 重義：コンクリートの中性化の機構解明と進行予測、土木学会論文集, V-12, pp.99-108, 1990
- 3) 佐伯 竜彦・米山 紘一・長瀬重義：中性化によるモルタルの強度変化、土木学会論文集, V-17, pp.69-78, 1992
- 4) 稲岡 利秀・大下 英吉：セメント系材料の中性化・変形連成解析による変形挙動に関する研究、コンクリート工学論文集, V-22
- 5) 魚本 健人・高田 良章：コンクリートの中性化速度に及ぼす要因、土木学会論文集 V-17, pp.119-128, 1992