

## 論文 既存鉄筋コンクリート部材の炭酸化解析とその考察

植木 博<sup>\*1</sup>・益子 直人<sup>\*2</sup>・後藤 孝治<sup>\*3</sup>・川口 和広<sup>\*4</sup>

要 旨：セメント水和生成物( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , C-S-H 等)の炭酸化に関して、空隙水中の化学平衡に基づき pH による評価を導入した炭酸化反応モデルを構築した。本論文は同モデルにより解析した結果と経年約 32 年の既存鉄筋コンクリート壁高欄の中性化深さ実測値とを比較し、構築したモデルは実構造物でも再現性があることを報告する。

なお、本解析モデルは化学平衡を考える際に  $\text{Ca}^{2+}$ だけでなく、その他のアルカリ成分も考慮し、拡散係数は実測値を用いるところに特色を有する。

キーワード：炭酸化反応モデル、中性化、化学平衡、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H、pH

## 1. はじめに

筆者らは炭酸化反応の解析モデルに pH を指標とした評価を導入し、種々の解析モデルを提案してきた。その際、pH の変化はコンクリート中の物質移動に伴って生ずる化学平衡と考えるとそのアプローチ手法は、1)セメント成分が外部に溶出することによる劣化現象と考える中・高レベル放射性廃棄物処理施設等で行われている手法の逆を用いた例<sup>1)</sup>と 2)大気中の二酸化炭素がコンクリート内部に侵入して拡散し、炭酸化反応により pH の低下する現象と考える例<sup>2)</sup>についてモデルを構築してきた。前回 (Vol.22) は後者のモデルを用いて促進炭酸化試験の結果との検証を行い、再現性があることを既に報告している<sup>3)</sup>。

本論文は後者の考えに基づき、炭酸化速度は二酸化炭素のコンクリート中の拡散速度だけでなく、セメント水和生成物の量にも依存すると考えた。そして、その影響を考慮した解析を行い、既設鉄筋コンクリート壁高欄の中性化深さの実測値と比較して実構造物における再現性を考察した。なお、炭酸化、中性化の用語は文献<sup>4)</sup>の定義に従っている。

## 2. 既設鉄筋コンクリート壁高欄の概要

調査した鉄筋コンクリート壁高欄は首都高速 5 号池袋線にボトルネック渋滞対策として一ツ橋出口(都心方向)が設置された際に、撤去されたものである。一ツ橋出口は日本橋川上から一ツ橋河岸の交差点に向かって設置され、当該壁高欄は西南西に面し、日当りは比較的良く乾燥しやすい環境にあった。建設当時の現場配合及び圧縮強度等のデータが存在しないためコア ( $\phi=10\text{cm}$ ) を用いて各種試験を行った。経年は約 32 年であるが、平成 8 年度に耐久性の向上、美装化等の観点からエポキシ樹脂塗料が壁高欄の両側に塗布されたので、中性化深さは経年約 29 年と考えることにする。壁高欄の設計諸元とコア採取位置は図-1 に、試験内容は表-1 に示す。

## 2.1 配合推定

コンクリートの配合推定試験は、(社)セメント協会 コンクリート専門委員会報告 F-18「硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告」に準拠して行った。ここで、配合推定に用いるセメント中の CaO 量は、中尾<sup>5)</sup>が報告し

\*1 首都高速道路公団 保全施設部付 (正会員)

\*2 首都高速道路公団 工務部 設計技術課

\*3 (株)太平洋コンサルタント 分析事業部 工博 (正会員)

\*4 日本電子計算(株) 科学技術事業部 システム部 構造解析グループ

しゅん功年月：昭和42年1月  
 供用年月：昭和42年3月  
 コア採取年月：平成10年12月  
 环氧樹脂塗布年月：平成8年2月  
 撤去時の交通量：26,400台/日  
 設計基準強度： $\sigma_{ck}=300\text{kgf/cm}^2$   
 普通ポルトランドセメント  
 スランブ： $8\pm 2.5\text{cm}$   
 空気量： $4\pm 1\%$

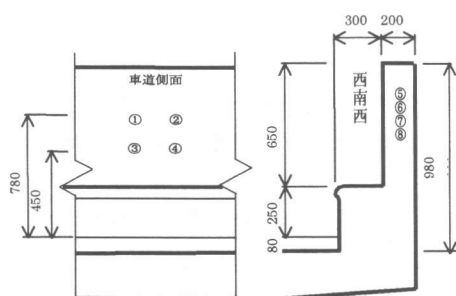


図-1 設計諸元とコア採取位置

表-1 コンクリートコア試験内容

| 試験内容  | 使用コア No.   |
|-------|------------|
| 配合推定  | ⑦          |
| 圧縮強度  | ⑤,⑥,⑧      |
| 中性化深さ | ①,②,③,④の両面 |
| 拡散係数  | ②,④        |
| 化学分析  | ①,③        |

ている建設当時のセメント中の  $\text{CaO}$  量を用いた。推定結果を表-2 に示す。当時の示方配合は水セメント比：43%であり、今回の推定結果は、ほぼ妥当な値である。

表-2 配合推定結果

| コア名称                        | ⑦コア   |
|-----------------------------|-------|
| 単位水量 ( $\text{kg/m}^3$ )    | 142   |
| 単位セメント量 ( $\text{kg/m}^3$ ) | 349   |
| 単位表乾骨材量 ( $\text{kg/m}^3$ ) | 1,833 |
| 合計 ( $\text{kg/m}^3$ )      | 2,324 |
| 水セメント比 (%)                  | 41    |

## 2.2 中性化深さ

中性化深さは、コアを採取した翌日、コア側面にフェノールフタレイン 1%エタノール溶液を噴霧し、非変色域のコア表面からの距離を計測した。平均中性化深さは、コアの非変色域をポリエチレンシートにトレースした後に、この面積をプランイメータを用いて測定し、コアの周長で除して算出した値である。

表-3 コアの中性化深さ

| コアの名称 | コアの部位 | 平均値 (cm) | 最大値 (cm) | 最小値 (cm) |
|-------|-------|----------|----------|----------|
| コア番号① | 車道側   | 0.7      | 1.2      | 0.3      |
|       | 外側    | 0.7      | 1.3      | 0.3      |
| コア番号② | 車道側   | 0.4      | 1.5      | 0.0      |
|       | 外側    | 0.6      | 1.1      | 0.0      |
| コア番号③ | 車道側   | 0.5      | 0.7      | 0.3      |
|       | 外側    | 0.8      | 1.7      | 0.4      |
| コア番号④ | 車道側   | 0.6      | 1.2      | 0.3      |
|       | 外側    | 0.7      | 0.9      | 0.4      |

## 2.3 拡散係数

本測定は JCI-DD5「酸素の拡散係数試験方法(案)」に準拠し酸素の拡散係数を測定した後、計算により二酸化炭素の拡散係数を算出した。

表-4 二酸化炭素の拡散係数

|         | 有姿飽水率 [%] | 有姿拡散係数 ( $\text{O}_2$ ) [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ] | 有姿拡散係数 ( $\text{CO}_2$ ) [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ] |
|---------|-----------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| ④コア 車道側 | 63.3      | $2.2 \times 10^{-4}$                                 | $1.88 \times 10^{-4}$                                 |
| ④コア 外側  | 52.9      | $2.7 \times 10^{-4}$                                 | $2.30 \times 10^{-4}$                                 |
| 平均      | 58.1      | $2.45 \times 10^{-4}$                                | $2.09 \times 10^{-4}$                                 |

## 2.4 化学分析

コアを表面から 1cm 厚さで切断して 5 層及び中心(10cm)で一層のスライス片を作製し、 $105\mu\text{m}$ ふるいを全通するまで微粉碎して化学分析に供した。炭酸カルシウムは(株)堀場製作所製：炭素分析装置 EMIA-110 を用いて炭素量を定量し、炭酸カルシウム量に換算した。

水酸化カルシウムはセメント協会 標準試験方法 CAJS I-01「遊離カルシウムの定量方法」に準拠して、遊離カルシウムを定量し、水酸化カルシウム量に換算した。その結果を図-2 にカルシウム化合物の濃度分布として一例を示す。

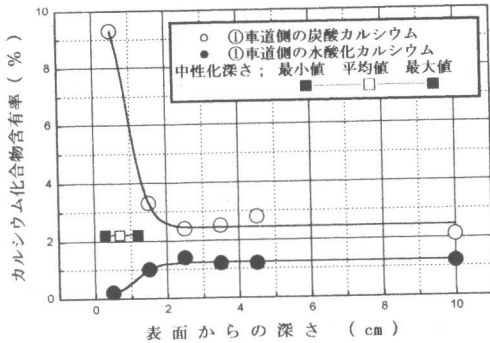


図-2 カルシウム化合物の濃度分布

### 3. 炭酸解析モデル

#### 3.1 二酸化炭素の拡散モデル

本解析モデルでは、コンクリート内の連続する空隙中を大気中の二酸化炭素(気体)が、FICKの第2法則に従って拡散するとした。その非定常1次元方程式を式(1)に示す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \Delta[C_s] \quad (1)$$

ここに、

C : 二酸化炭素濃度 [mol/l]

D : 二酸化炭素拡散係数 [cm<sup>2</sup>/sec]

t : 時間 [sec]

x : コンクリート表面からの距離 [cm]

$\Delta[C_s]$  :  $\Delta t$  時間当たりの二酸化炭素溶解量 [mol/(l · sec)]

#### 3.2 化学平衡モデル

空隙中(気相)の二酸化炭素は、過去の室内基礎実験<sup>6)</sup>の結果より、瞬時に反応相(液相)である空隙水へ溶解し、気相と液相で平衡状態が成立すると推定される。また、固相の各種化学成分についても、液相への溶解速度が非常に速いと推定され、これらが固相に存在する限り、液相と固相で平衡状態が成立すると仮定できる。

また、液相内部のイオンは平衡状態であると考えられる。これらの概念をまとめたのが図-3である。

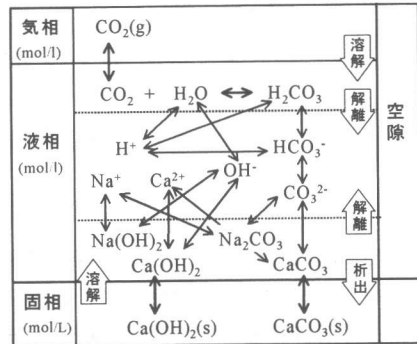


図-3 化学平衡モデルの概念

従って、本解析モデル中の化学的モデルは、以下に示す化学平衡式を考慮した。式(2)は、気相と液相における二酸化炭素の溶解平衡をモデル化したものである。式(3)は、液相中の二酸化炭素が水と反応し炭酸を生成することを、式(4)、(5)は、炭酸の解離平衡をそれぞれ示す。

式(6)~(9)は溶解度平衡を示し、 $K_{sp}$ は溶解度積である。ここで、溶解度積を超えた場合は析出し、液相から固相成分となる。なお、液相中  $\text{Ca(OH)}_2$  や  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  は完全解離しているため液相成分として考えない。式(10)は、水の解離平衡、 $K_w$ は水のイオン積である。

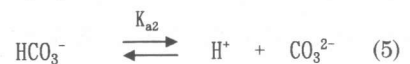
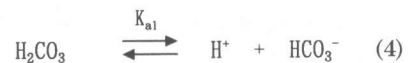
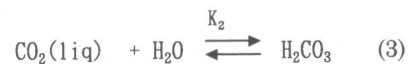
ここに、式中的各 K は、平衡定数を示す。



ここに、

$\text{CO}_2(\text{gas})$  : 気相中の二酸化炭素

$\text{CO}_2(\text{liq})$  : 液相中の二酸化炭素





### 3.3 解析手順

本解析では、上述の二酸化炭素の拡散モデル、化学平衡モデルを用いて炭酸化の進行を予測する。解析には有限要素法を用いた。解析に用いたメッシュ形状を図-4 に、フローを図-5 に示す。ステップ 1 において炭酸化反応が始まる前の初期平衡状態を計算する。ステップ 2 からステップ 4 を時間ループとして、各時刻  $t$  での計算を繰返し行う。ステップ 2 では式(1)の二酸化炭素の拡散計算を行い、ステップ 3 でコンクリート表面の二酸化炭素濃度を境界条件として与える。ステップ 4 では、化学平衡モデル式(2)～(10)の全ての化学平衡が成立するまで収束計算を行い、各時刻  $t$  での各化学種濃度、pH 値を求める。

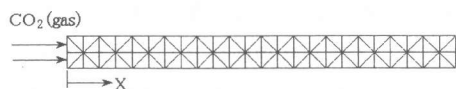


図-4 メッシュ形状図 ( $\Delta x=0.1\text{cm}$ )

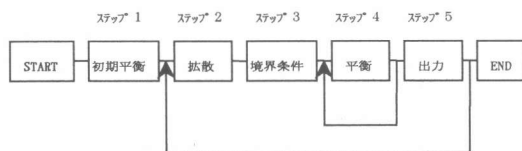


図-5 解析フロー

## 4. モデルへのインプットデータ

本モデルの解析に用いるパラメータを表-5 に示す。本研究では、既存構造物の実測値と比較するため、初期条件である水酸化カルシウム量と水酸化ナトリウム量、境界条件である大気中の二酸化炭素濃度および二酸化炭素の拡散係

数を、以下のようにして定めた。

表-5 解析に用いるパラメータ

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 初期条件 | $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 3.30 \text{ (mol/L)}$<br>$[\text{NaOH}] = 6.75 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$<br>$[\text{pH}] = 7.0$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 境界条件 | $[\text{CO}_2(\text{gas})] = 0.032 \% (1.33 \times 10^{-5} \text{ (mol/l)})$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| 拡散係数 | $[D_{\text{CO}_2}] = 2.09 \times 10^{-4} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 平衡定数 | $K_1 = [\text{CO}_2(\text{liq})]/[\text{pCO}_2] = 1.0 \times 10^{-1.41}$<br>$K_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2(\text{liq})] = 1.0 \times 10^{-2.8}$<br>$K_{a1} = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.0 \times 10^{-3.50}$<br>$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 1.0 \times 10^{-10.25}$<br>$K_{sp1} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \leq 1.0 \times 10^{-5.26}$<br>$K_{sp2} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \leq 1.0 \times 10^{-8.35}$<br>$K_{sp3} = [\text{Na}^+][\text{OH}^-] \leq 1.0 \times 10^{1.98}$<br>$K_{sp4} = [\text{Na}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] \leq 1.0 \times 10^{1.30}$<br>$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14.00}$ |

### 4.1 水酸化カルシウム量

本モデルでは、炭酸化反応の対象として水酸化カルシウム量を考慮している。一般に、炭酸化反応の対象としてセメントの水和によって生成する水酸化カルシウム量を想定している例が多いがたとえば<sup>7)</sup>、セメントに含まれている全 CaO 量のほとんどが二酸化炭素と反応する<sup>8)</sup>ともいわれており、長期間曝露されたコンクリート中に含まれる炭酸カルシウムの量から考えても、生成した水酸化カルシウムのみが反応するとは考えられない。一方、二酸化炭素と水酸化カルシウムは水分が存在する場合にのみ反応することから、環境条件によっては、水分が不足するため、反応できる成分がすべて炭酸化するとも限らない。これらを考慮して、セメント中の珪酸塩化合物(未反応のエーライト、ピーライトおよび C-S-H)と水酸化カルシウムはすべて二酸化炭素と反応するとしてモデル化した。

今回の水酸化カルシウム量は、セメントの鉱物組成として、エーライト 50%、ピーライト 25%を仮定し、さらにコンクリートの配合推定による単位セメント量  $349\text{kg/m}^3$  を用いて計算により求めた。

### 4.2 水酸化ナトリウム量

本モデルにおける水酸化ナトリウム量は、セメントに含まれる  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  の合計量を

Na<sub>2</sub>O 換算で 0.6%と仮定して求めた。この時の液相での Na<sup>+</sup>イオン濃度は、式(8)または式(9)の溶解度積に達せず、すべて溶解していると計算できる。

### 4.3 環境中の二酸化炭素濃度

環境中の二酸化炭素濃度は、文献値<sup>9)</sup>を用いた。

### 4.4 二酸化炭素の拡散係数

二酸化炭素の拡散係数は、調査したコンクリートを実測した酸素拡散係数より計算により算出した。

## 5. 解析結果

本モデルによる解析結果は、ある経過時点における固相の水酸化カルシウムの分布、炭酸カルシウムの分布、さらには pH などの空隙水の組成などが得られる。今回の解析結果の一例を図-6 に示す。各成分の深さ方向と経過時間による各種成分の量あるいは濃度が出力となる。

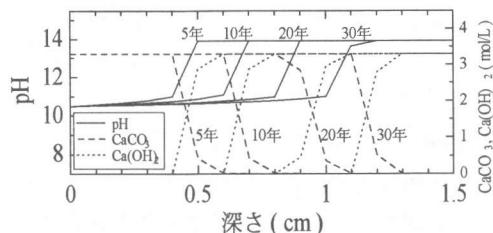


図-6 各時間における pH、炭酸カルシウム生成量

本解析によれば、炭酸化した部分での pH は、初期条件であるアルカリ含有量の影響を強く受ける。このため、セメントのアルカリがすべて空隙水中に残るとした今回の解析では炭酸化した部分の pH は約 10.5 となり、フェノールフタレインによる発色域となる。従って、解析結果では、中性化はしていないことになる。pH が高い理由としては、アルカリの固定を考慮していないこと、または硬化体中では pH とフェノールフタレインの発色境界線との関係は種々

の条件によって変動し、必ずしも一義的に定まらない<sup>10)</sup>等と考えられる。そこで、解析結果による中性化深さを、pH の低下が大きくなる固相の水酸化カルシウムがなくなった時点とした。

図-6 より供用期間 29 年の中性化深さは 1.0cm となる。

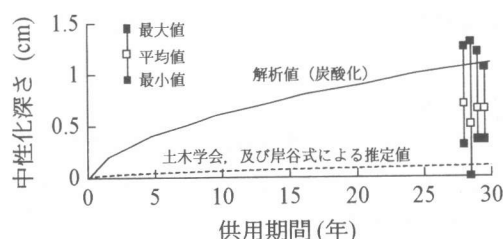


図-7 中性化深さの経時的変化

この解析結果を壁高欄の車道側と外側を平均した実測値及び土木学会<sup>11)</sup>並びに岸谷式<sup>12)</sup>と比較したのが、図-7である。

土木学会の予測式には、配合推定から水セメント 41%とし、環境作用を表す係数： $\beta_a=1.6$ を用いて計算した。

岸谷式では、水セメント比 60%以下を用いて、中性化比率： $R=0.4$ として計算した。実測された中性化深さと比較すると土木学会及び岸谷式の推定値はほぼ同じであり、実測値の最小値に近い値を示す。一方解析値は平均値よりもむしろ最大値に近いが、ほぼ実測値を再現できていることがわかる。

多少実測値との違いが認められるので、この原因について考察する。本解析で、炭酸化深さに大きく影響するのは、拡散係数と水酸化カルシウム量である。今回、拡散係数は、酸素による拡散係数の実測値から計算した。しかし、飽水率については、測定時点での有姿飽水率からの推定値であり、供用期間中を代表するものではない。

一方、水酸化カルシウム量については、図-2に示す二酸化炭素量の測定値と中性化深さから中性化部分では反応できる水酸化カルシウムがすべて反応したと仮定すると、水酸化カルシウ

ム量は、全 CaO 量の 70~90%が反応していると計算できる。セメント中の珪酸塩化合物がすべて反応できるとした今回の水酸化カルシウム量は、全 CaO量の約 80%となるので、ほぼ妥当な値であるといえる。そこで、今回の解析による炭酸化深さは、拡散係数が過大に評価されたためと考えられ、実構造物中での飽水率が測定値よりも小さかったためと推察される。

## 6. まとめ

本モデルによる解析結果は、既存の実構造物における中性化深さの最大値にほぼ近い値を示すことが検証された。

また、同モデルは促進炭酸化試験の結果との比較においてもほぼ再現性があることが既に報告<sup>3)</sup>されており、実構造物においても本モデルの有用性が確認されたことになる。

つまり、コンクリートの配合とコンクリート硬化体に対する二酸化炭素の拡散係数が分かれば、コンクリート構造物の炭酸化の経年状況を解析的に知ることができる。

蓄積された社会資本の老朽化が進むなかで、コンクリート構造物を維持管理する者にとって構造物に補修・補強が必要となる時期を事前に知り、計画的な維持管理が可能になるとともに、「予防保全」の観点からも本モデルは非常に有益となる。

## 7. おわりに

本論文をまとめるに際して、(株)太平洋コンサルタント 石川 陽一氏、セントラルコンサルタント(株) 木村 均氏、(財)首都高速道路技術センター 國井 芳直氏より貴重なご意見をいただきました。ここに記して感謝を表します。

## 参考文献

- 1) 牧野徹, 植木博, 河村隆二, 山崎之典, 村上正明: 地球化学コードと有限要素法の連成によるコンクリートの炭酸化反応解析, セメントコンクリートの反応モデル解析に

関するシンポジウム論文集, pp.59-64, 1996.5

- 2) 長田光正, 植木博, 山崎之典, 村上正明: 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, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.19, No.1, pp.793-798, 1997
- 3) 小西由人, 植木博, 後藤孝治, 川口和広: 空隙水中のイオン平衡を考慮した炭酸化反応モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.2, pp.763-768, 2000
- 4) 日本コンクリート工学協会: 炭酸化研究委員会報告書, p.1, 1993.3
- 5) 中尾龍秀: わが国のセメント品質—とくに外国セメントとの比較—, セメント・コンクリート, No.253, pp.27-40, March 1968
- 6) 小西由人, 植木博, 後藤孝治, 石川陽一: コンクリート硬化体炭酸化モデル構築のための基礎的実験, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.1087-1092, 1999
- 7) 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, No.648/V-47, pp.203-215, 2000.5
- 8) 山崎之典, 船戸知雄, 松里広昭: コンクリート橋脚の炭酸化と組成変化, コンクリートの炭酸化に関するシンポジウム論文集, pp.15-22, 1993.4
- 9) 国立天文台編: 理科年表, 平成 13 年, 丸善(株), p.97, 2000.11
- 10) 黄光律, 野口貴文, 友沢史紀: フライアッシュを混和したコンクリートの中性化進行の予測, 日本建築学会構造系論文集, No541, pp.9-15, 2001.3
- 11) 土木学会, 平成 11 年度版コンクリート標準示方書—耐久性照査型—〔施工編〕 pp.9-10, 2000.1
- 12) 和泉意登志, 喜多達夫, 前田照信: 中性化, 技報堂出版(株), p.36, 1988.3