

論文 コンクリートの炭酸化と塩害の複合劣化における pH 遷移の予測と実験によるモデルの正当性の検証

戸村 尚生*1・大下 英吉*2

要旨：本研究では、化学平衡論に基づく分析化学的手法を用いて、コンクリートの炭酸化と塩害の複合劣化を評価可能な数値解析モデルを構築し、pH 遷移の予測および炭酸化と塩害の複合劣化メカニズムの検討を行った。また、その予測結果が適切か検証するために試料の炭酸化曝露試験を実施した。その結果、モデルの予測から細孔溶液の pH は水酸化カルシウム消失後に大きく低下すること、塩化物イオンの侵入によるフリーデル氏塩の生成は pH の低下を緩やかにすることが明らかとなり、実験から概ね予測結果と同様の傾向を確認でき、モデルの正当性が示された。

キーワード：炭酸化、塩害、複合劣化、細孔溶液、pH、分析化学、化学平衡論

1. はじめに

近年、鉄筋コンクリート構造物の早期劣化が社会問題となっており、物理・化学的要因に関する研究が盛んに行われている。それに伴い、各種劣化現象の解明がそのメカニズムに関連付けて実施されているとともに、将来に渡る劣化進行の予測も評価されつつある。

数ある劣化現象のうち、炭酸化と塩害は鉄筋コンクリート構造物における鉄筋の腐食を誘発する非常に重要なものであることは言うに及ばない。

炭酸化に関しては、短期的には細孔組織を緻密化するという利点があるが、長期的にはセメント水和物の分解を生じさせることとなる。また、塩害の劣化要因である塩化物イオンは、水分を連行した状態で鉄筋表面の不導体被膜を侵食するとともに、コンクリートの中性化にも関与することとなる。

一方、炭酸化と塩害の複合劣化に関しては、炭酸化による pH の低下とともに塩化物イオンの拡散や濃縮が生じ、塩害が単独で生じる場合よりも高濃度の塩化物イオンが蓄積されることとなる。このとき、塩化物イオンの拡散や濃縮は、フリーデル氏塩が炭酸化および pH の低下によって分解されることに起因する。これらのことから、炭酸化と塩害が複合的に生じる場合、これらの劣化現象は互いに pH で深く結びついていると言える。しかしながら、塩害によるフリーデル氏塩の生成および塩化物イオンの拡散や濃縮が pH 遷移に及ぼす影響に関する研究は未だ行われていない。

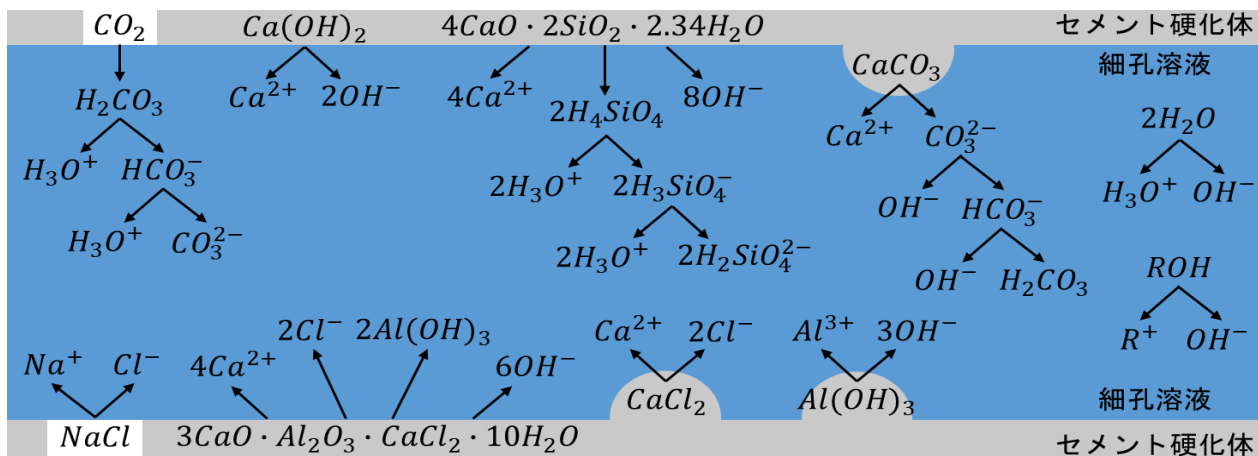
物理・化学的アプローチに関する現状は、中央大学では炭酸化が単独で生じる場合における細孔溶液の pH 遷移の数値解析モデルの構築に留まっている¹⁾²⁾。また、既に炭酸化と塩害の複合劣化を解析的に扱った研究を細川らが実施しており⁴⁾⁵⁾、熱力学的相平衡論に基づき地球化学コード PHREEQC を用いて固液相の組成変化を再現

する手法の構築や物質移動モデルと相平衡モデルを連成し物質移動に伴う固液相組成の経時変化を予測するモデルの開発を行っているが、これらの研究では劣化因子である二酸化炭素と塩化ナトリウムの溶解平衡を加味されていない点、pH 遷移の把握まで至っていない点が問題点として挙げられる。中央大学における既往の研究¹⁾²⁾では、水、水酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム水和物、炭酸カルシウム、水酸化アルカリ、二酸化炭素を考慮するセメント水和物および化学種としており、フリーデル氏塩、塩化物イオンの侵入の要因となる塩化ナトリウム、フリーデル氏塩の炭酸化³⁾で生じる塩化カルシウムと水酸化アルミニウム等の塩害に関する化学種は当然含まれていない。したがって、既往の数値解析モデルに新たに塩害に関するセメント水和物および化学種を導入することで、コンクリートの炭酸化と塩害の複合劣化の pH 遷移に関する研究を行うこととした。

本研究では、化学平衡論に基づく分析化学的手法を用いたコンクリートの炭酸化と塩害の複合劣化を評価可能な数値解析モデルの構築と pH 遷移の予測、実験によるモデルの正当性の検証を目的としている。細川らの研究との類似点は、ケイ酸カルシウム水和物とフリーデル氏塩の溶解平衡を加味している点である。モデルの構築は細孔溶液に溶解するセメント水和物および化学種に対して物質収支則、電荷均衡則、質量作用の法則の定式化を行い、それらを組み合わせた細孔溶液全体の電荷均衡式の立式とした。構築したモデルを使用し、任意の水酸化アルカリの濃度、塩化ナトリウムの濃度、溶存二酸化炭素濃度における pH と各種セメント水和物および化学種の平衡濃度を算出し、炭酸化と塩害の複合劣化メカニズムを検討した。実験は、細孔溶液を模した高アルカリ性溶液にセメント水和物の粉末を添加した試料を炭酸化促進条件下に曝露させる形で行った。

*1 中央大学大学院 理工学研究科都市人間環境学専攻 (学生会員)

*2 中央大学 理工学部都市環境学科教授 工博 (正会員)



図—1 セメント水和物および化学種の溶解平衡

2. 数値解析モデルの構築

2.1 細孔溶液内の溶解平衡

本研究で考慮するセメント水和物および化学種の細孔溶液内の溶解平衡を図—1に示す。具体的には、水、水酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム水和物、炭酸カルシウム、水酸化アルカリ、二酸化炭素、フリーデル氏塩、塩化カルシウム、水酸化アルミニウム、塩化ナトリウムである。

(1) 水

水の化学反応式、濃度平衡定数はそれぞれ次式¹⁾で表せる。

化学反応式



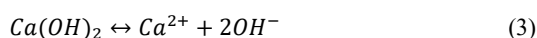
濃度平衡定数

$$K_0 = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (2)$$

(2) 水酸化カルシウム

水酸化カルシウムの化学反応式、物質収支式、電荷均衡式、濃度溶解度積はそれぞれ次式¹⁾で表せる。

化学反応式



物質収支式

$$S_1 = [Ca^{2+}] \quad (4)$$

S_1 : 水酸化カルシウムの溶解度[mol/L]

電荷均衡式

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] \quad (5)$$

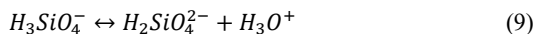
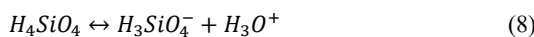
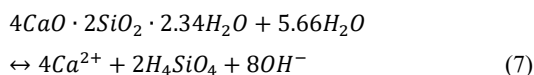
濃度溶解度積

$$K_{sp1} = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 5.50 \times 10^{-6} \quad (6)$$

(3) ケイ酸カルシウム水和物

ケイ酸カルシウム水和物の組成は多岐に渡るが、本研究ではCaO/SiO₂比が2.0の4CaO·2SiO₂·2.34H₂Oを代表物質とする¹⁾。ケイ酸カルシウム水和物の化学反応式、物質収支式、電荷均衡式、濃度溶解度積、解離したケイ酸成分の化学反応式、濃度平衡定数はそれぞれ次式¹⁾²⁾で表せる。

化学反応式



物質収支式

$$S_2 = \frac{1}{4}[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}\{[H_4SiO_4] + [H_3SiO_4^-] + [H_2SiO_4^{2-}]\} \quad (10)$$

S_2 : ケイ酸カルシウム水和物の溶解度[mol/L]

電荷均衡式

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}] \quad (11)$$

濃度溶解度積

$$K_{sp2} = [Ca^{2+}]^4 \cdot [H_4SiO_4]^2 \cdot [OH^-]^8 = 6.31 \times 10^{-39} \quad (12)$$

濃度平衡定数

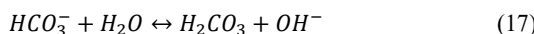
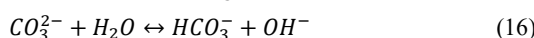
$$K_{11} = \frac{[H_3SiO_4^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_4SiO_4]} = 2.00 \times 10^{-10} \quad (13)$$

$$K_{12} = \frac{[H_2SiO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_3SiO_4^-]} = 2.00 \times 10^{-12} \quad (14)$$

(4) 炭酸カルシウム

炭酸カルシウムの化学反応式、物質収支式、電荷均衡式、濃度溶解度積および解離した炭酸成分の化学反応式はそれぞれ次式¹⁾で表せる。

化学反応式



物質収支式

$$S_3 = [Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \quad (18)$$

S_3 : 炭酸カルシウムの溶解度[mol/L]

電荷均衡式

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \quad (19)$$

濃度溶解度積

$$K_{sp3} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 4.70 \times 10^{-9} \quad (20)$$

(5) 水酸化アルカリ

水酸化アルカリの化学反応式，物質収支式，電荷均衡式はそれぞれ次式¹⁾で表せる。

化学反応式



物質収支式

$$C_1 = [R^+] \quad (22)$$

$$C_1 : \text{水酸化アルカリの濃度}[\text{mol/L}]$$

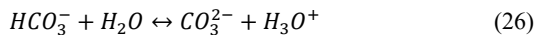
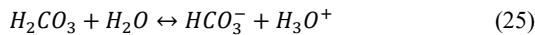
電荷均衡式

$$[H_3O^+] + [R^+] = [OH^-] \quad (23)$$

(6) 二酸化炭素

二酸化炭素の化学反応式，物質収支式，電荷均衡式，濃度平衡定数はそれぞれ次式¹⁾で表せる。

化学反応式



物質収支式

$$C_2 = [CO_2] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (27)$$

$$C_2 : \text{溶存二酸化炭素濃度}[\text{mol/L}]$$

電荷均衡式

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (28)$$

濃度平衡定数

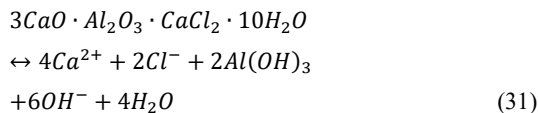
$$K_{21} = [HCO_3^-] \cdot [H_3O^+] / [H_2CO_3] = 4.37 \times 10^{-7} \quad (29)$$

$$K_{22} = [CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+] / [HCO_3^-] = 4.79 \times 10^{-11} \quad (30)$$

(7) フリーデル氏塩

フリーデル氏塩の化学反応式，物質収支式，電荷均衡式，濃度溶解度積はそれぞれ次式⁶⁾で表せる。

化学反応式



物質収支式

$$S_4 = \frac{1}{4}[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[Cl^-] = \frac{1}{2}[Al(OH)_3] \quad (32)$$

$$S_4 : \text{フリーデル氏塩の溶解度}[\text{mol/L}]$$

電荷均衡式

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [Cl^-] \quad (33)$$

濃度溶解度積

$$K_{sp4} = [Ca^{2+}]^4 \cdot [Cl^-]^2 \cdot [Al(OH)_3]^2 \cdot [OH^-]^6 = 1.11 \times 10^{-18} \quad (34)$$

(8) 塩化カルシウム

塩化カルシウムの化学反応式，物質収支式，電荷均衡式はそれぞれ次式で表せる。

化学反応式



物質収支式

$$S_5 = [Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[Cl^-] \quad (36)$$

$$S_5 : \text{塩化カルシウムの濃度}[\text{mol/L}]$$

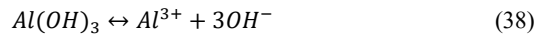
電荷均衡式

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [Cl^-] \quad (37)$$

(9) 水酸化アルミニウム

水酸化アルミニウムの化学反応式，物質収支式，電荷均衡式，濃度溶解度積はそれぞれ次式⁷⁾で表せる。

化学反応式



物質収支式

$$S_6 = [Al^{3+}] \quad (39)$$

$$S_6 : \text{水酸化アルミニウムの濃度}[\text{mol/L}]$$

電荷均衡式

$$[H_3O^+] + 3[Al^{3+}] = [OH^-] \quad (40)$$

濃度溶解度積

$$K_{sp6} = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 1.00 \times 10^{-32} \quad (41)$$

(10) 塩化ナトリウム

塩化ナトリウムの化学反応式，物質収支式，電荷均衡式はそれぞれ次式で表せる。

化学反応式



物質収支式

$$C_3 = [Na^+] = [Cl^-] \quad (43)$$

$$C_3 : \text{塩化ナトリウムの濃度}[\text{mol/L}]$$

電荷均衡式

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-] \quad (44)$$

ここで，水酸化アルカリ，塩化カルシウム，塩化ナトリウムについては，強電解質であり細孔溶液内で完全解離することから，濃度溶解度積は考慮せず pH を算出する際は任意の濃度を与えることとする。

また，このときの各種セメント水和物および化学種の濃度平衡定数と濃度溶解度積の値は 25°C のときのものである。

2.2 ケイ酸・炭酸の存在分率

存在分率は各成分の濃度の合計に対する各成分の濃度の割合を表すものである。

ケイ酸成分については式(10)，(13)，(14)からそれぞれ次式で表せる。

$$[H_4SiO_4] = \alpha_{11} \cdot 2S_2 \quad (45)$$

$$\alpha_{11} = [H_3O^+]^2 / [H_3O^+]^2 + K_{11}[H_3O^+] + K_{11}K_{12}$$

$$[H_3SiO_4^-] = \alpha_{12} \cdot 2S_2 \quad (46)$$

$$\alpha_{12} = K_{11}[H_3O^+]/[H_3O^+]^2 + K_{11}[H_3O^+] + K_{11}K_{12}$$

$$[H_2SiO_4^{2-}] = \alpha_{13} \cdot 2S_2 \quad (47)$$

$$\alpha_{13} = K_{11}K_{12}/[H_3O^+]^2 + K_{11}[H_3O^+] + K_{11}K_{12}$$

$\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{13}$: 各ケイ酸成分の存在分率

炭酸成分については式(18), (27), (29), (30)からそれぞれ次式で表せる。

$$[H_2CO_3] = \alpha_{21} \cdot (S_3 + C_2) \quad (48)$$

$$\alpha_{21} = [H_3O^+]/[H_3O^+]^2 + K_{21}[H_3O^+] + K_{21}K_{22}$$

$$[HCO_3^-] = \alpha_{22} \cdot (S_3 + C_2) \quad (49)$$

$$\alpha_{22} = K_{21}[H_3O^+]/[H_3O^+]^2 + K_{21}[H_3O^+] + K_{21}K_{22}$$

$$[CO_3^{2-}] = \alpha_{23} \cdot (S_3 + C_2) \quad (50)$$

$$\alpha_{23} = K_{21}K_{22}/[H_3O^+]^2 + K_{21}[H_3O^+] + K_{21}K_{22}$$

$\alpha_{21}, \alpha_{22}, \alpha_{23}$: 各炭酸成分の存在分率

2.3 数値解析モデルの構築

細孔溶液全体の電荷均衡式の立式を行い、炭酸化のみ考慮した劣化と炭酸化と塩害の複合劣化の数値解析モデルを構築する。

(1) 炭酸化のみ考慮した劣化の数値解析モデル

細孔溶液全体の電荷均衡式は、式(5), (11), (19), (22), (28)から次式で表せる。

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] + [R^+] = [OH^-] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (51)$$

式(51)に式(4), (10), (22), (46), (47), (49), (50)を導入することで次式を得られる。

$$[H_3O^+] + 2S_1 + (8 - 2\alpha_{12} - 4\alpha_{13})S_2 + (2 - \alpha_{22} - 2\alpha_{23})S_3 + C_1 - [OH^-] - (\alpha_{22} + 2\alpha_{23})C_2 = 0 \quad (52)$$

また、水酸化カルシウム消失時の電荷均衡式は、式(52)から水酸化カルシウムの寄与を除くことで得られる。

$$[H_3O^+] + (8 - 2\alpha_{12} - 4\alpha_{13})S_2 + (2 - \alpha_{22} - 2\alpha_{23})S_3 + C_1 - [OH^-] - (\alpha_{22} + 2\alpha_{23})C_2 = 0 \quad (53)$$

(2) 炭酸化と塩害の複合劣化の数値解析モデル

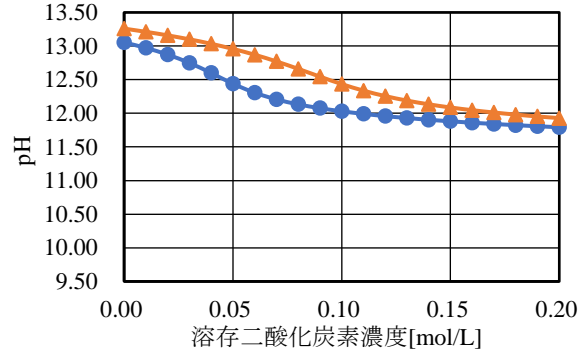
細孔溶液全体の電荷均衡式は、式(5), (11), (19), (22), (28), (33), (37), (40), (44)から次式で表せる。

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] + 3[Al^{3+}] + [R^+] = [OH^-] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [Cl^-] \quad (54)$$

式(54)に式(4), (10), (22), (32), (36), (39), (43), (46), (47), (49), (50)を導入することで次式を得られる。

$$[H_3O^+] + 2S_1 + (8 - 2\alpha_{12} - 4\alpha_{13})S_2 + (2 - \alpha_{22} - 2\alpha_{23})S_3 + C_1 + 6S_4 + 3S_6 + C_3 - [OH^-] - (\alpha_{22} + 2\alpha_{23})C_2 - [Cl^-] = 0 \quad (55)$$

また、水酸化カルシウム消失時の電荷均衡式は、式(55)から水酸化カルシウムの寄与を除くことで得られる。



図—2 水酸化カルシウム存在時の pH 遷移の予測

$$[H_3O^+] + (8 - 2\alpha_{12} - 4\alpha_{13})S_2 + (2 - \alpha_{22} - 2\alpha_{23})S_3 + C_1 + 6S_4 + 3S_6 + C_3 - [OH^-] - (\alpha_{22} + 2\alpha_{23})C_2 - [Cl^-] = 0 \quad (56)$$

式(52), (53), (55), (56)に各種セメント水和物および化学種の濃度溶解度積、濃度平衡定数を導入し、任意の水酸化アルカリの濃度、塩化ナトリウムの濃度、溶存二酸化炭素濃度を与えて解くことで pH と各種セメント水和物および化学種の平衡濃度を算出できる。

本モデルでは、エトリンガイトやモノサルフェート等の二次的なセメント水和物は、水酸化カルシウムとケイ酸カルシウム水和物と比較して生成量が少ないことから考慮しないこととする。また、海岸近くの地上に設置されている鉄筋コンクリート構造物を対象としており、外部水との接触はないと想定しているため、セメント水和物の溶脱やケイ酸カルシウム水和物の非調和溶解は考慮しないこととする⁸⁾。

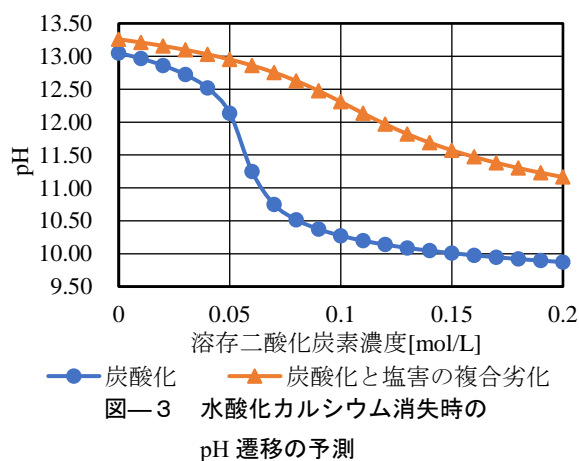
3. pH 遷移の予測および炭酸化と塩害の複合劣化メカニズムの検討

3.1 水酸化カルシウム存在時の pH 遷移の予測

図—2 は式(52), (55)を用いて、任意の溶存二酸化炭素濃度における pH 遷移を予測したものである。このとき、水酸化アルカリの濃度は 0.10[mol/L]、塩化ナトリウムの濃度は 0.05[mol/L]とする。

水酸化カルシウム存在時において、炭酸化のみ考慮した劣化では、溶存二酸化炭素濃度の増加とともに細孔溶液の pH が約 12 まで急激に低下する。それに対し、炭酸化と塩害の複合劣化では、溶存二酸化炭素濃度の増加とともに細孔溶液の pH は緩やかに約 12 まで低下する。これらのことから、水酸化カルシウム存在時の pH 遷移は次のように説明できる。

炭酸化のみ考慮した劣化と炭酸化と塩害の複合劣化の共通点は、pH の低下が約 12 で漸近することである。このようになる要因は水酸化カルシウムの存在にあり、これは式(52), (55)における S_1 に相当する。炭酸化により



カルシウムイオンと炭酸イオンが反応し、炭酸カルシウムが生成される。炭酸カルシウムは難溶性であり細孔内に沈殿するため、細孔溶液内のカルシウムイオンが減少する。減少したカルシウムイオンを補うために固相に存在する水酸化カルシウムが細孔溶液に溶解する。これらの反応が繰り返されて炭酸化が進行する。したがって、水酸化カルシウム存在時では、炭酸化が進行しても細孔溶液内の平衡が保持されることとなり、カルシウムイオンの濃度が大きく変化しないため、pH も大きく変化しない。

一方、両劣化に共通しないものとしてフリーデル氏塩の存在があり、式(55)における S_4 に相当する。フリーデル氏塩が影響する炭酸化と塩害の複合劣化では、pH の低下が緩やかになる。フリーデル氏塩は水酸化カルシウムに次いで細孔溶液に溶解しやすいセメント水和物である。そのため、炭酸化のみ考慮した劣化は減少したカルシウムイオンを水酸化カルシウムの溶解のみで補うことに対し、炭酸化と塩害の複合劣化では水酸化カルシウムの溶解とともにフリーデル氏塩の溶解でもカルシウムイオンを補える。したがって、細孔溶液内の平衡の保持がより容易となり、pH の低下が緩やかになる。

3.2 水酸化カルシウム消失時の pH 遷移の予測

図—3 は式(53), (56)を用いて、任意の溶存二酸化炭素濃度における pH 遷移を予測したものである。このとき、水酸化アルカリの濃度と塩化ナトリウムの濃度は 3.1 と同一である。

水酸化カルシウム消失時において、炭酸化のみ考慮した劣化では、溶存二酸化炭素濃度の増加とともに細孔溶液の pH が約 10 まで急激に低下する。それに対し、炭酸化と塩害の複合劣化では、溶存二酸化炭素濃度の増加とともに細孔溶液の pH が約 11 まで緩やかに低下する。これらのことから、水酸化カルシウム消失時の pH 遷移は次のように説明できる。

炭酸化のみ考慮した劣化と炭酸化と塩害の複合劣化の共通点は、水酸化カルシウム存在時よりも pH の低下が

大きくなっていることである。このようになる要因は、水酸化カルシウムの消失にある。水酸化カルシウムが消失すると、炭酸化による炭酸カルシウムの生成に伴い細孔溶液内のカルシウムイオンが減少しても、それを補えない。そのため、細孔溶液内の平衡を保持できなくなり、pH が大きく低下する。

一方、両劣化に共通しないものとしてフリーデル氏塩があり、式(56)における S_4 に相当する。フリーデル氏塩が影響する炭酸化と塩害の複合劣化では、pH の低下が緩やかになる。フリーデル氏塩は水酸化カルシウムに次いで細孔溶液に溶解しやすいため、炭酸カルシウムの生成により減少したカルシウムイオンをフリーデル氏塩の溶解によって補える。そのため、水酸化カルシウム存在時ほどではないが、細孔溶液の平衡が保持されることとなり、pH の低下が緩やかになる。

3.1, 3.2 より、炭酸化と塩害の複合劣化メカニズムは次のように説明できる。まず、塩化物イオンの侵入により、フリーデル氏塩が生成される。そして、フリーデル氏塩が細孔溶液に溶解すると pH の低下が一時的に緩やかになる。その後、炭酸化により全てのフリーデル氏塩が分解されると、pH が急激に大きく低下する。

4. 実験による検証

4.1 実験概要

実験は石田らの実験⁹⁾を参考に実施した。

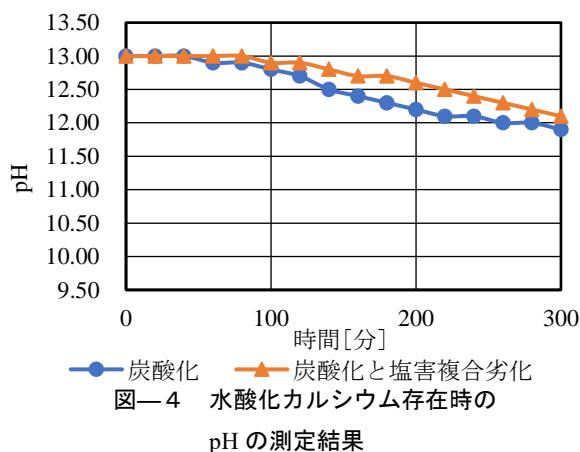
(1) 使用試料

水酸化カルシウムは一般的な試薬(富士フィルム和光純薬製)をそのまま用いた。ケイ酸カルシウム水和物は部分加水分解によるゾルーゲル法を採用した純薬合成を行い、CaO/SiO₂比が2.0となるよう合成したものを用いた。合成には、水酸化カルシウム、オルトケイ酸テトラエチル、エタノール、塩酸(いずれも富士フィルム和光純薬製)を使用した。合成したケイ酸カルシウム水和物については蛍光 X 線分析より所定の CaO/SiO₂比で合成できていることを確認した。フリーデル氏塩は純水に塩化ナトリウムを加えたものにモノサルフェート(太平洋コンサルタント製)を添加し、数時間密閉保管することで塩化物イオンを固定化させたものを用いた。

細孔溶液を模した高アルカリ性溶液の作製には、アルカリ成分として水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの試薬(いずれも関東化学製)を用いた。溶液の pH の目標値を 13.0 として必要量を純水に加えて作製した。溶液の組成は、ナトリウムイオン 0.0653[mol/L]、カリウムイオン 0.0470[mol/L]、水酸化物イオン 0.1180[mol/L]であった。

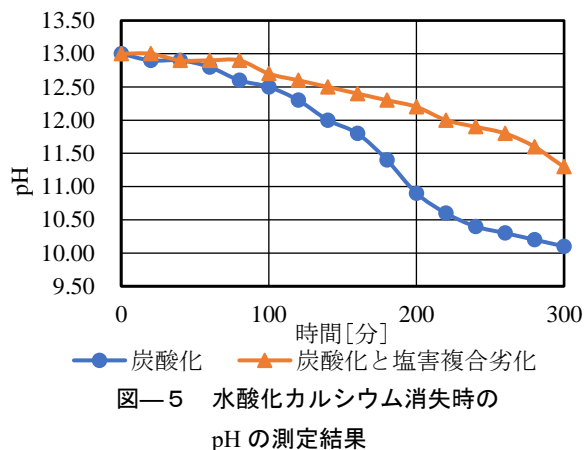
(2) 実験方法

500mL 容量のビーカーに溶液 100mL と各種セメント水和物の粉末 1g を入れたものを試料とした。試料の固



図—4 水酸化カルシウム存在時の

pH の測定結果



図—5 水酸化カルシウム消失時の

pH の測定結果

液比については、石田らと同等の比率とした。試料は構築したモデルと同一のものの検証を行うため4つ作製した。試料作成後、炭酸化促進条件下(温度 25°C, 相対湿度 100%, 二酸化炭素濃度 5.0%)に曝露させ、経時的に溶液を採取し pH を測定した。実験には二酸化炭素濃度を調整可能な恒温恒湿器を使用した。

4.2 実験結果と考察

pH の測定結果を図—4、図—5 に示す。実験における水酸化カルシウム存在時と消失時の場合分けは、水酸化カルシウム試薬の添加の有無によるものである。水酸化カルシウム存在時と消失時ともに、フリーデル氏塩を考慮する炭酸化と塩害の複合劣化は炭酸化のみ考慮した劣化よりも pH の低下が緩やかになることが確認できた。また、水酸化カルシウム存在時には両劣化ともに pH が約 12 で漸近していること、水酸化カルシウム消失時には炭酸化のみ考慮した劣化で pH が約 10 まで低下したときに、炭酸化と塩害の複合劣化では pH が約 11 に低下したことも確認できた。これらのことから、3 章の予測結果と 4 章の測定結果は概ね同様の傾向を示しているため、数値解析モデルは適切に構築できていると考えられる。しかしながら、予測結果と測定結果では横軸が統一できておらず、モデルの正当性を明確に証明できるとは言い難い。そのため、時間から溶存二酸化炭素濃度を決定できるように数値解析モデルの修正を今後の課題としたい。

5. まとめ

本研究では、化学平衡論に基づき、数値解析モデルの構築と pH 遷移の予測およびコンクリートの炭酸化と塩害の複合劣化メカニズムの検討、実験によるモデルの正当性の検証を行った。次に本研究の成果をまとめる。

- (1) 細孔溶液は水酸化カルシウム存在時は高アルカリ性を保持できるが、水酸化カルシウムが消失すると pH が大きく低下することが明らかとなった。
- (2) 塩化物イオンの侵入により生成されるフリーデル氏塩が細孔溶液に溶解すると、pH の低下が緩やかにな

ることが明らかとなった。

- (3) モデルの予測結果と実験の測定結果が同様の傾向を示したことから、モデルの正当性が確認できた。

参考文献

- 1) 佐々木崇, 島袋出, 大下英吉: 化学平衡論を導入したコンクリートの炭酸化モデルに基づく空隙率評価に関する研究, 土木学会論文集 E, Vol.62, No.3, pp.555-568, 2006.8
- 2) 佐々木崇, 島袋出, 大下英吉: 細孔溶液中のアルカリイオン濃度に基づくコンクリートの炭酸化に関する解析的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.643-648, 2005
- 3) 小林一輔: コンクリートの炭酸化に関する研究, 土木学会論文集, Vol.15, No.433, pp.1-14, 1991.8
- 4) 細川佳史, 山田一夫: 複合劣化に起因した化学反応によるセメント硬化体の組成変化の熱力学的モデルによる再現, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.977-982, 2006
- 5) 細川佳史, 山田一夫, Björn JOHANNESSEN, Lars-Olof NILSSON: 熱力学的相平衡を考慮した Multi-species 物質移動モデルの構築, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, 2007
- 6) 島袋出, 佐々木崇, 大下英吉: 中性化による pH 遷移が塩化物イオンの吸脱着性状に及ぼす影響に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.1029-1034, 2004
- 7) 小倉興太郎: 溶液内イオン平衡と分析化学, 丸善株式会社, pp.207, 2005
- 8) 坂井悦郎, 久田真, 杉山隆文: セメント・コンクリートからの微量成分の溶出と水和物の溶脱, コンクリート工学, Vol.41, No.12, pp.18-22, 2003
- 9) 石田剛朗, 伊藤優平, 河合研至: Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化性状, セメント・コンクリート論文集, Vol.67, No.1, pp.487-494, 2013