

論文 空隙水中のイオン平衡を考慮した炭酸化反応モデル

小西 由人^{*1}・植木 博^{*2}・後藤 孝治^{*3}・川口 和広^{*4}

要旨：コンクリート硬化体の炭酸化および中性化について、その進行の定量的予測手法の確立を目的とし、空隙水中のイオン平衡を考慮した炭酸化シミュレーションモデルを構築した。また、得られたモデルと、基礎的なモデル実験¹⁾および二酸化炭素の拡散係数、細孔分布に着目した促進炭酸化試験の結果とを比較した。その結果、構築したモデルは実験結果を再現でき、モデルの有用性について確認することができた。

キーワード：炭酸化反応、化学平衡、アルカリ成分、pH、炭酸カルシウム、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中性化については、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中性化をモデル化し、解析的に取り扱った事例は少ない。さらに、細孔溶液中の各種イオンの化学平衡を考慮して pH の計算を行った例は無い。pH を計算することによって、炭酸化の進行についての定量的な予測が可能となり、鉄筋腐食の観点から、鉄筋コンクリートの耐久性をより厳密に論ずることができると考えられる。

著者等は、過去に pH に着目してコンクリートの炭酸化反応を解析してきた^{2),3),4)}が、昨年度実施した基礎的なモデル実験¹⁾より、液相内での各種化学反応は瞬時に平衡に達し、解離平衡と溶解度平衡が成立するという結果が得られ、この仮定に基づきコンクリートの空隙水中におけるイオン平衡を考慮した解析モデルを構築した。今回この解析モデルの概要と共に、同実験との検証結果について報告する。また、別途実施した、コンクリート硬化体における二酸化炭素の拡散係数及び細孔分布に着目した促進炭酸化試験結果との比較についても報告する。

2. 解析モデルの概要

2. 1 二酸化炭素の拡散モデル

本解析では過去の研究⁴⁾と同じく、コンクリートの細孔中を気体の二酸化炭素が、FICK の第2法則に従って拡散するものとし、その非定常1次元拡散方程式を式(1)に示す。解析手法として空間方向には有限要素法を、時間方向への積分はラックスウエンドロフ法を用いた。

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

ここで、

D : 拡散係数

x : コンクリート表面からの距離

C : 二酸化炭素濃度

t : 時間

$\Delta[C_s]$: Δt 時間当りの二酸化炭素溶解量

2. 2 化学平衡モデル

前述の基礎的なモデル実験¹⁾の結果より、細孔中(気相)の二酸化炭素は、瞬時に反応相(液相)である細孔溶液へ溶解し、気相と液相で平衡状態が成立すると推定される。また、各化学種についても、溶解速度が非常に速いと推定され、各

* 1 首都高速道路公団 工務部 設計技術課 (正会員)

* 2 首都高速道路公団 保全施設部 保全指導課長 (正会員)

* 3 太平洋セメント(株) 佐倉研究所コンクリート化学グループリーダー 工博(正会員)

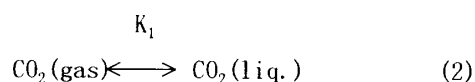
* 4 日本電子計算(株) 科学技術事業部 システム部 構造解析グループ

化学種が固相に存在する限り、液相と固相でそれぞれ平衡状態が成立すると仮定できる。

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するものとした。

式(2)は、気相と液相における二酸化炭素の溶解度平衡状態を、モデル化したものである。

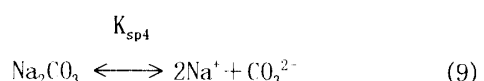
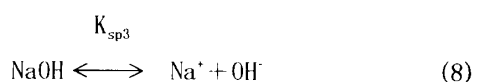
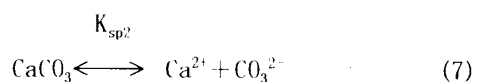
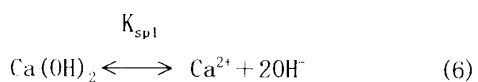
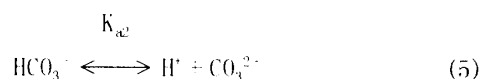
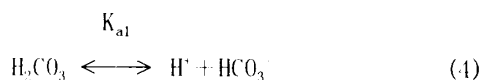
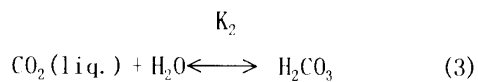
式(3)は、液相中の二酸化炭素が水と反応し炭酸を生成することを、式(4)、(5)は、炭酸の解離平衡をそれぞれ示す。式(6)は、水酸化カルシウムの解離平衡を示し、式(7)は、炭酸化反応により生成された炭酸カルシウムの解離平衡を示している。式(8)、(9)では、コンクリート内の pH に大きく関与する強アルカリ成分である、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムの解離平衡をそれぞれモデル化した。最後に、式(10)のように、水の解離平衡をモデル化した。



ここで、

$\text{CO}_2(\text{gas})$: 気相中の二酸化炭素

$\text{CO}_2(\text{liq.})$: 液相中の二酸化炭素



式中の各 K は平衡定数

2. 3 解析手順

解析のフローを図-1 に示す。本モデルは、式(1)の「拡散計算」、式(2)～(10)までの「平衡計算」を時間方向に繰り返し行うことにより、各時間での各化学種の濃度を計算し、炭酸化の進行を予測するものである。

ステップ1において、炭酸化反応が始まる前の平衡状態を計算する。ステップ2で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。二酸化炭素および各化学種の液相への溶解は、瞬時に反応し平衡状態となるとしているため、次のステップ4では上述の各平衡計算が行われ、各濃度および pH が算出される。ステップ2からステップ4までを時間ループとして繰り返し計算を行う。

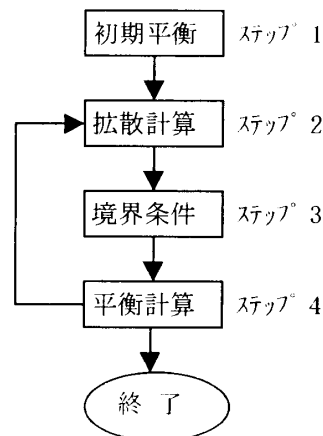
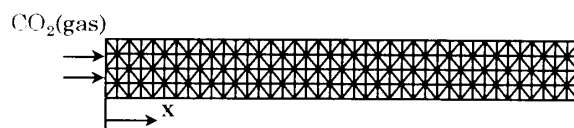


図-1 解析フロー

2. 4 解析条件

解析に用いたメッシュ形状を図-2 に示す。

メッシュ形状は2次元であり、二酸化炭素の拡散方程式同様、過去の研究⁴⁾と同じものである。



$\Delta x = 0.1\text{cm}$, 解析領域; $x = 4.0\text{cm}$

図-2 メッシュ形状図

これは、式(1)に示すようにコンクリート内部へのX方向のみの拡散計算を行うものである。

また、解析に用いた定数およびパラメータを、表-1に示す。上記1で述べた昨年度のモデル実験¹⁾より得られた仮定に基づき、今回報告するモデルでは、各種化学反応および各種溶解が瞬時に平衡に達するのが特徴である。

表-1 解析に用いる化学平衡定数

式(2)	$K_1 = [\text{CO}_2(\text{liq.})] / [\text{p}_{\text{CO}_2}] = 1.0 \times 10^{-1.41}$
式(3)	$K_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{CO}_2(\text{liq.})] = 1.0 \times 10^{-2.8}$
式(4)	$K_{a1} = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.0 \times 10^{-3.50}$
式(5)	$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 1.0 \times 10^{-10.25}$
式(6)	$K_{sp1} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \leq 1.0 \times 10^{-5.26}$
式(7)	$K_{sp2} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \leq 1.0 \times 10^{-8.35}$
式(8)	$K_{sp3} = [\text{Na}^+][\text{OH}^-] \leq 9.5 \times 10^1$
式(9)	$K_{sp4} = [\text{Na}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}] \leq 2.0 \times 10^1$
式(10)	$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14.00}$

3. 化学平衡定数の検証

上記2で述べたモデルは、前述のとおり基礎的モデル実験¹⁾で得られた結果に基づき構築したものであるが、用いる化学平衡定数の妥当性を検証するため本モデルで使われる化学平衡定数から求められる計算結果と基礎的実験結果¹⁾と比較検討した。

図-3に水溶液に含まれる全二酸化炭素量とpHの関係を示す。なお、実験の全二酸化炭素量は、10%濃度を毎分20mlで導入した二酸化炭素量を示す。また、解析では水酸化カルシウム溶液および水酸化ナトリウム溶液の初期条件(初期濃度)は、基礎的モデル実験¹⁾にあわせてそれぞれ0.0223mol/l、0.0446mol/lとした。得られた解析結果は、水酸化カルシウム溶液、水酸化ナトリウム溶液とともに、実験における全二酸化炭素量とpHの関係を表現している。また、水酸化ナトリウム溶液の場合、pH12程度までは、すべての二酸化炭素が水溶液に吸収されているが、pHの低下とともに吸収しにくくなることを示し、アルカリ存在下では二酸化炭素の吸収が遅くなることを示している。なお、実験値

と解析値との差は、前者における二酸化炭素量が必ずしも全て吸収した量を示していないのに対し、解析値は各水溶液に吸収した二酸化炭素量を示していることに起因するものと考えられる。

図-4に水酸化ナトリウム溶液でのpHと炭酸イオン、炭酸水素イオン濃度との関係を示す。実験により得られた結果と一致しており、用いた化学平衡定数の妥当性が検証できた。

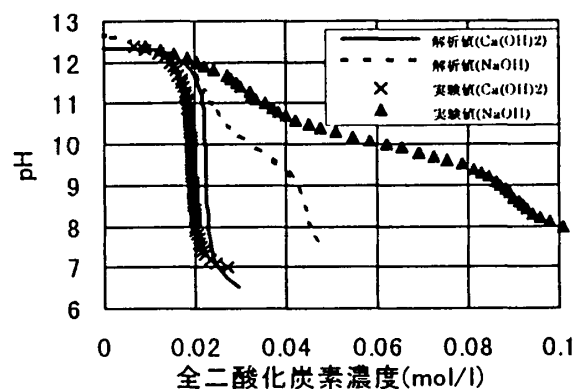


図-3 各イオン変化に対する二酸化炭素量とpHの関係

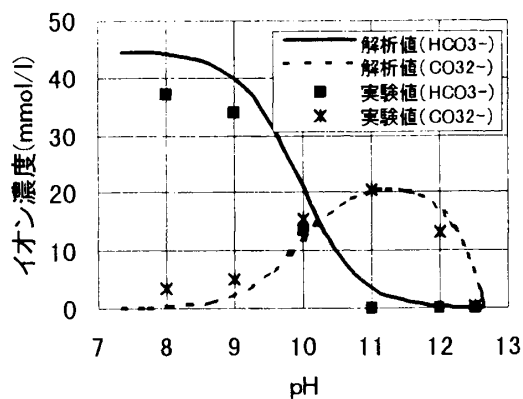


図-4 炭酸イオン及び炭酸水素イオンの変化とpHの関係

4. 促進炭酸化試験との比較

本章では、コンクリート硬化体における炭酸解析モデル構築の一研究として実施した促進炭酸化試験の概要および結果について簡潔に述べると共に、本解析モデルの有用性について確認するため、同試験結果と前述の解析モデルの

計算結果との比較について報告する。

4. 1 試験概要および結果

コンクリート硬化体における二酸化炭素の拡散は、炭酸化の進行に伴うコンクリート内細孔構造の変化および細孔内に存在する水分が影響し、変化すると考えられる。本試験は、拡散係数及び細孔分布に着目し、本報告で提案するモデルの検証をするため、その基礎的データの収集を目的として実施した。

本試験は、表-2 に示す各条件下で、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-2 試験における各条件

(1) コンクリート供試体配合				
粗骨材の 最大寸法	水セメン ト比	空気量	細骨材率	
20mm	60%	4.5%	45%	
単位量 (kg/m ³)				
水	セメント	混和剤	細骨材	粗骨材
177	295	0.75	844	935
(2) 供試体前養生				
1)水中養生				
日数	27 日間	水温	20℃	
2)乾燥 (恒温恒室で 1) の水中養生後)				
日数	28 日	温度	20℃	湿度 60%
その他		6 面中 5 面シーリング		
(3) 促進炭酸化				
日数	0,28,91,182 日	温度	20℃	
湿度	60%	CO ₂ 濃度	5%	

なお、試験に用いた装置（拡散試験装置）の概要は図-5 に示す。

また、計算は、気体の熱力学よりみかけの拡散係数が分子量の平方根の逆数に比例するとの考えに基づき、下記の関係式を用いて酸素の拡散係数の実測値から二酸化炭素の拡散係数を算出した。

$$(D_{CO_2})^2 / (D_{O_2})^2 = M_{O_2} / M_{CO_2}$$

ここで、 D_{O_2} ; 酸素の拡散係数

D_{CO_2} ; 二酸化炭素の拡散係数

M_{O_2} ; 酸素の分子量 (≒32)

M_{CO_2} ; 二酸化炭素の分子量 (≒44)

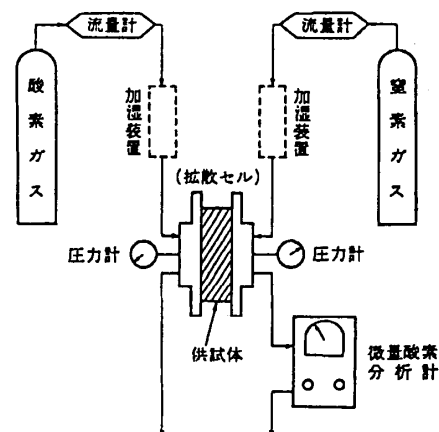


図-5 拡散試験装置の概要

本試験結果と解析結果の比較をするため、解析モデルに代表値として与える二酸化炭素の拡散係数を算出する。本試験においてコンクリート供試体の拡散係数は、代表値として促進炭酸化日数 91 および 182 日の場合のものとした。この場合の飽水率と酸素の拡散係数との関係について図-6 に示す。本試験の環境下において、有姿飽水率は 70～75%の結果が得られているため、その結果酸素および二酸化炭素の拡散係数はそれぞれ表-3 のとおりとなった。

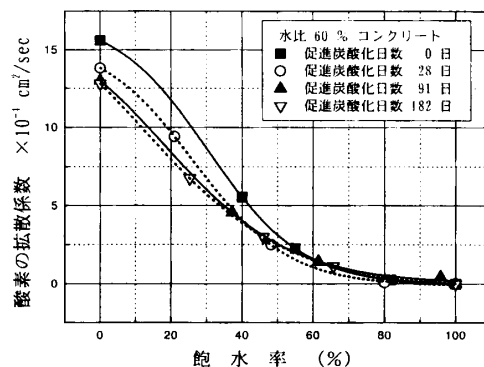


図-6 飽水率と酸素の拡散係数の関係

表-3 促進炭酸化後の酸素および二酸化炭素の拡散係数

炭酸化日数(日)	有姿飽水率(%)	拡散係数 (×10 ⁻¹¹ cm ² /sec)	
		酸素	二酸化炭素
91 日	74	0.74	0.63
182 日	72	0.74	0.63

4. 2 解析モデルの検証

4. 1 で得られた二酸化炭素の拡散係数 ($0.63 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$), および供試体の単位セメント量 ($295 \text{kg}/\text{m}^3$) から算出した水酸化カルシウムおよび水酸化ナトリウムの初期濃度を, 上記 2 で報告した解析モデルに与え, シミュレーション解析を行った。その結果を図-7, 8に示す。なお, 解析に用いたパラメータを表-4に示す。また, C-S-H への対応は今後の課題としており,

表-4 解析に用いたパラメータ

初期条件（促進炭酸化試験条件より）		
鉱物種	Ca(OH) ₂	79.65kg/ m ³ = 1.08mol/ L
	NaOH	5.71×10 ⁻² mol/ L
	C-S-H	考慮しない
pH		7.0
境界条件（コンクリート表面）		
CO ₂ (gas)		5.0%濃度(2.232×10 ⁻³ mol/ l)
拡散(対象；CO ₂ (gas))		
式(1)中の 拡散係数		5.4432(cm ² /day) =0.63×10 ⁻⁴ cm ² /sec

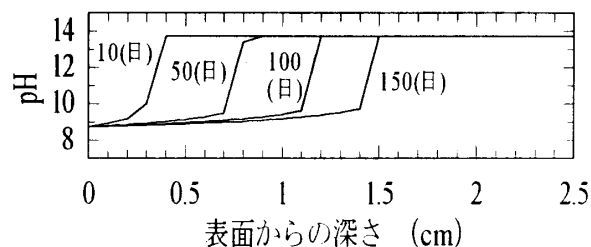


図-7 pHとコンクリート表面からの深さの関係

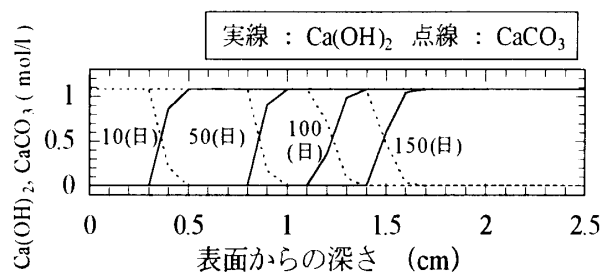


図-8 水酸化カルシウムの残存量および炭酸カルシウムの生成量と, コンクリート表面からの深さの関係

今回解析モデルには考慮していない。

図-7より, 本モデルが, 炭酸化反応による pH の低下が時間の経過により進行する様子をよく再現していることがわかる。

図-8からは, 水酸化カルシウムと炭酸 (拡散してきた二酸化炭素が反応相 (液相) への溶解によって生成) が反応することにより, コンクリート中に存在した水酸化カルシウムが減少すると共に, 炭酸カルシウムが生成されている様子が再現できていることがわかる。

また, pH の低下がほぼ完了する位置は, 水酸化カルシウムから炭酸カルシウムへの反応が完了した位置とほぼ一致する。これはコンクリート中の水酸化カルシウムが無くなることにより, 水酸化カルシウムからの水酸基イオンの供給が無くなる一方で, 水素イオンは二酸化炭素の反応相への溶解により依然供給されるため, 水素イオンの水酸基イオンに対する比が大きくなることによると考えられる。

また, 解析結果と促進炭酸化試験の結果との比較として, 中性化深さと促進炭酸化日数の関係について図-9に示す。横軸の促進炭酸化日数は平方根で表示した。

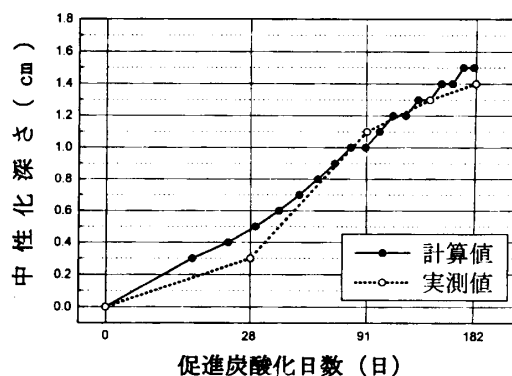


図-9 中性化深さと促進炭酸化日数の関係

なお, 解析における中性化の定義は図-7において pH の低下がほぼ完了したと考えられる変化点 (pH 10 をやや下回ったあたり) とし, 促進炭酸化試験においては, フェノールフタレイン溶液の噴霧後における, 発色の有無の平均境界位置と設定した。

この結果より、実測値と計算値との間に若干の差が見られる。この理由として、第一に解析モデルの拡散係数が、試験より代表値として与えた一定値 ($0.63 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$) であることが推察できる。但し本試験では、図-6 に示すように各炭酸化日数の進行に対する拡散係数は大きな変化が認められなかったため、計算結果にも大きく影響していないと考えられる。しかしながら、自然環境下において長期的に炭酸化（または中性化）をとらえた場合、拡散係数は、本来コンクリート内細孔構造の変化および細孔内に存在する水分等の影響を受け、これらの進行に関与するものと考えられる。

第二に、解析モデルでは C-S-H については現在のところ考慮していないことが、理由ではないかと推察される。

しかしながら、これらの問題点については、今後解析モデルを構築していく上で考慮すべき課題として考えている。

以上のことより、本モデルは試験結果を十分再現できていると言え、また、本モデルが単位セメント量の違いを、計算により水酸化カルシウムおよび水酸化ナトリウムなどの濃度として初期条件で与えることで、解析結果に反映できることも踏まえれば、報告する解析モデルの有用性を確認できたと言える。

5. まとめ

コンクリート硬化体内における空隙水中のイオン平衡を考慮した炭酸化反応モデルの構築を行った。また、そのモデル構築の基礎データとなったモデル実験結果の再現性の確認、およびモデルの有用性について確認した。その結果、本モデルについて、以下のことが分かった。

① 解析モデルの結果は、基礎的モデル実験における水酸化カルシウム溶液、水酸化ナトリウム溶液での二酸化炭素と pH の関係（とくに二酸化炭素の水溶液への吸収量が pH の低下に影響されること）や、水酸化ナトリウム溶液での pH と炭酸イオン、炭酸水素イオンの

濃度との関係などほぼ再現しており、解析に用いた化学平衡定数は妥当と考えられる。

② 促進炭酸化試験との比較において、二酸化炭素の拡散係数および C-S-H の対応に関する検討課題は残るものの、解析結果は促進炭酸化試験の結果をほぼ再現しており、本モデルの有用性を確認することができた。

6. おわりに

本報告でまとめた検討により、構築した空隙水中のイオン平衡を考慮した炭酸化反応モデルについて、その有用性を確認することができた。今後は、コンクリート硬化体内の細孔分布、含水率及び温度の影響を考慮した拡散係数の検討を中心に研究を進めていくのが良いと考えられる。

本論文をまとめるに際して、鹿島建設（株）、古澤靖彦氏、日本コンサルタント（株）、石川陽一氏、セントラルコンサルタント（株）、木村均氏より貴重な御意見を頂いた。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 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. 2，1999
- 2) 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
- 3) 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. 1，1997
- 4) 松本洋一・植木博・山崎之典・村上正明：
炭酸カルシウムの再溶解を考慮した炭酸化反応に関するモデル解析，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 20，No. 2，1998