

論文 濃度依存型の炭酸化反応速度定数と pH 遷移に関する研究

山本 耕児*¹・宮崎 慎也*²・大下 英吉*³

要旨：著者等は、既に実験的および熱力学的手法に基づき炭酸化によるコンクリートの pH 遷移に関する研究を実施した。その結果、促進中性化試験により得られた炭酸化反応速度定数は、高炭酸ガス濃度下においてその適用性が確認された。しかしながら、低濃度下においては全く異なる傾向となり、炭酸ガス濃度に依存した炭酸化反応速度定数の定量的評価が不可欠であるということが明らかとなった。本研究では、逆解析的手法に基づき各種炭酸ガス濃度下における炭酸化反応速度定数を算出し、その濃度依存型に対する検討を行った。

キーワード：中性化、炭酸化反応度、pH

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要因の一つにコンクリートの中性化現象が挙げられる。

現在、コンクリートの中性化に関しては実験的および解析的手法により多くの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¹⁾ 依田式²⁾ などが提案されている。

一方、解析的研究では、石田等の研究³⁾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が、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と考えられる。昨年度著者等⁴⁾は炭酸化反応速度定数は濃度に依存しないものとして、中性化深さ、pH 遷移に関する数値解析を行い高濃度の炭酸ガスに対しては解析結果よりその適用性が示された。しかしながら低濃度の炭酸ガスについては解析結果と実験結果に差異が認められ、炭酸化反応速度定数を濃度依存型にする必要性が明らかになった。さらに細孔溶液中のアルカリ濃度が高いと炭酸化反応が促進されるという実現現象に対しても上述の必要性が再確認される。

本研究では、濃度依存型の炭酸化反応速度定数の統一的同定を目的として、実験結果に対する逆解析手法に基づき、炭酸化反応速度定数を求めるとともに、その濃度依存性についての検討を行った。そして、逆解析より求められた炭酸化反応速度定数を用いて pH 遷移に関する数値解析を行った。

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

*1 中央大学 理工学部土木工学科 (正会員)

*2 中央大学 理工学部土木工学科 (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)

表-1 促進中性化試験結果⁵⁾

	t 週	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
		cc/cc	cc/cc
	0	4.45	0.00
0-5mm	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

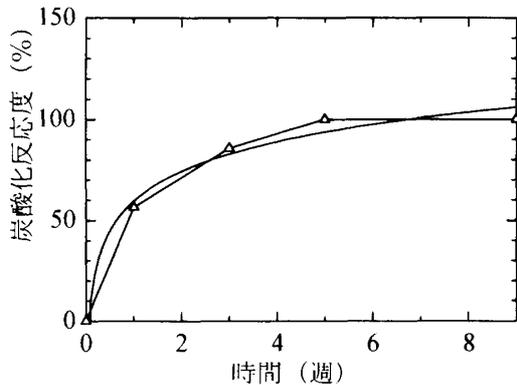


図-1 炭酸反応度と時間の関係

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、炭酸イオン濃度、カルシウムイオン濃度および時間に依存する。したがって、コンクリート断

面内の pH 変化を予測するためには、コンクリート内部における炭酸ガスの拡散現象に伴う各断面内の炭酸ガス濃度の変化に対応できるように、任意の炭酸ガス濃度に対して適応可能なモデルの構築が必要となる。

(1) 著者らの既往の研究

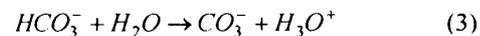
著者らの既往の研究⁴⁾においては表-1に示すような供試体表面に15%の炭酸ガス濃度を与えた場合の促進中性化試験の結果を用いて、図-1に示すような炭酸ガス濃度15%における炭酸化反応度と時間関係を求めた。そして図-1を回帰することにより得られた一定炭酸ガス濃度下における関係式を境界値として用いたモデルの構築を行っている。

(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

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

炭酸ガスは溶液中では以下のような状態で表すことができる。



そして、質量作用の法則により、それぞれ次式が得られる。

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} \quad (5)$$

ここで、 K_1 、 K_2 は各イオン解離の平衡定数であり、25°C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 は K_1 に比べて無視できるほど小さいため、式(2)で表される第一イオン化によって生じる HCO_3^- イオン濃度は、式(3)で表される第二イオン化によって殆ど影響されないと仮定する。また、そのため H_3O^+ 濃度は大部分が式(2)から生じるものとするにより次式のように考えられる。

$$[H_3O^+] \doteq [HCO_3^-] \quad (6)$$

したがって、式(5)および式(6)より

$$K_2 \doteq [CO_3^{2-}] \quad (7)$$

もともとの炭酸ガス濃度を ϕ とすると

$$[CO_3^{2-}] \doteq K_2 \phi \quad (8)$$

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。

$$\frac{d[CaCO_3]}{dt} = K_3 [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \quad (9)$$

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 ($l/mol \cdot 週$) である。

そして、式(9)中の左辺である炭酸カルシウムの生成率を $\alpha(\phi, t)$ と置き、式(9)に式(8)を代入することにより、次式のように表すことができる。

$$\alpha(\phi, t) = K_3 [Ca^{2+}] K_2 \phi \quad (10)$$

最終的には炭酸カルシウム生成率の $\alpha(\phi, t)$ は炭酸化反応度率 $\partial \text{deg}(\phi, t) / \partial t$ に等価なことから、式(10)は次式のように表されることとなる。

$$\partial \text{deg}(\phi, t) / \partial t = K_3 [Ca^{2+}] K_2 \phi \quad (11)$$

式(11)を炭酸化開始時間 t_0 から任意時間 t までの区間で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次式のように求まる。

$$\text{deg}(\phi, t) =$$

$$\int_{t_0}^t \frac{\partial \text{deg}(\phi, t)}{\partial t} dt = \int_{t_0}^t \frac{\partial K_3 [Ca^{2+}] K_2 \phi}{\partial t} dt \quad (12)$$

炭酸化反応速度定数 K_3 が濃度依存型であるものとする、式(12)は以下のように表すことができる。

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

$$K(\phi) = K_3(\phi) [Ca^{2+}] K_2 \quad (14)$$

$[Ca^{2+}]$ は一定と仮定する。

著者らによる既往の研究⁴⁾では $K(\phi)$ を濃度に依存しないものと考え、**図-1**より得られる一

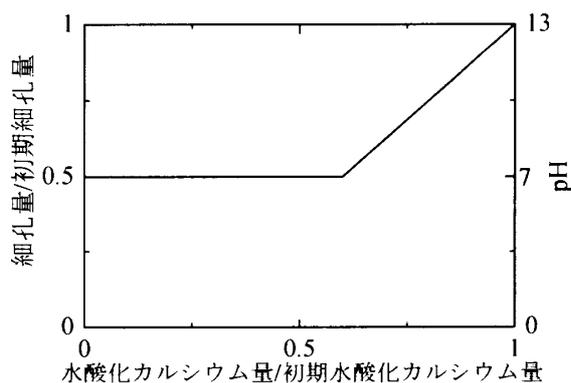


図-2 水酸化カルシウムと炭酸カルシウムとの関係

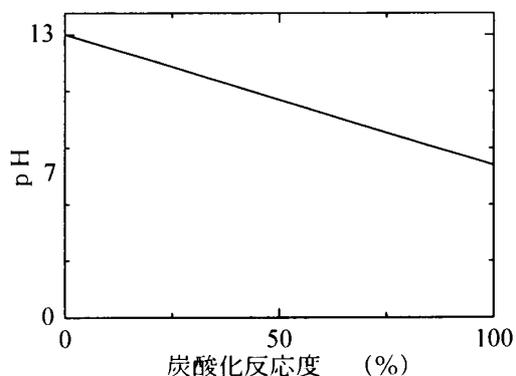


図-3 炭酸化反応度と pH の関係

定炭酸ガス濃度下における炭酸化反応度と時間関係についての実験的回帰式を用いて各炭酸ガス濃度下における pH 遷移を数値解析により予測したが、高濃度の炭酸ガスにおいてはその適用性が示されたことに対して低濃度下においては全く異なる傾向となり汎用性が確認されなかった。したがって本研究では $K(\phi)$ を炭酸化反応速度定数と捉えて、実験結果から逆解析手法に基づいて $K(\phi)$ の濃度依存性を検討した。

(3) 細孔溶液中の pH と炭酸化反応度関係

佐伯等⁵⁾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。

$$\begin{aligned} C \leq 0.6 & \quad V' = 0.5V \\ 0.6 < C < 1.0 & \quad V' = V(C - 0.1) \end{aligned} \quad (15)$$

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以下に減少すると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。

$$pH = -0.06[\text{deg}] + 13.0 \quad (16)$$

ここで、 $[\text{deg}]$ は炭酸化反応度(%)である。

式(16)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と時間関係は式(16)に式(13)を代入することにより次式のように表されることになる。

$$pH = -0.06 \int_{t_0}^t \frac{\partial K(\phi)\phi}{\partial t} dt + 13.0 \quad (17)$$

このような、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となるわけである。

3. 逆解析的手法に基づく炭酸化反応速度定数の決定

本章では、魚本、高田等の研究⁶⁾により得られた実験結果を用いて、前章において構築した

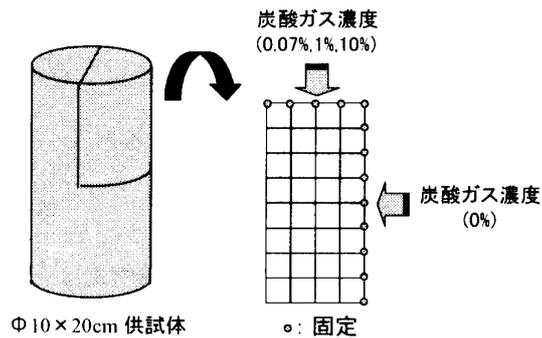


図-4 解析モデル

表-2 解析に用いた力学特性

ヤング係数(kN/mm ²)	ポアソン比	初期空隙率
20	0.16	0.25

モデルに基づいた逆解析手法により、各炭酸ガス濃度下における炭酸化反応速度定数を求め、その濃度依存性について検討を行うこととする。

3.1 解析対象とした促進中性化試験

魚本、高田等⁶⁾は初期水中養生期間0, 5日として、初期水中養生後は相対湿度55%の試験室で、水セメント比50, 60, 70%の円柱供試体に炭酸ガス濃度0.07%を与えた屋内自然暴露試験および、炭酸ガス濃度1.0, 10%を与えた促進中性化試験により中性化深さの測定を実施している。本研究では初期水中養生期間0日、水セメント比70%の試験結果に対して炭酸化反応速度定数を逆解析手法により求めることとした。

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、その上面と下面に0.07, 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。

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⁷⁾により決定した。ここで、コンクリー

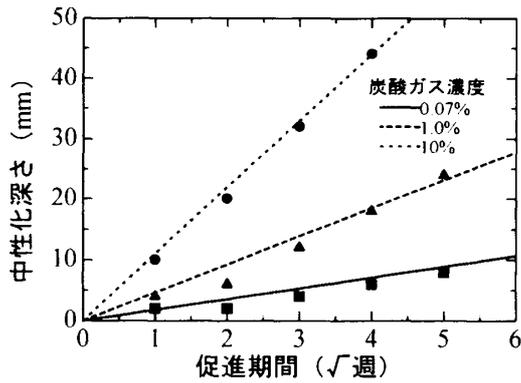


図-5 促進中性化試験結果

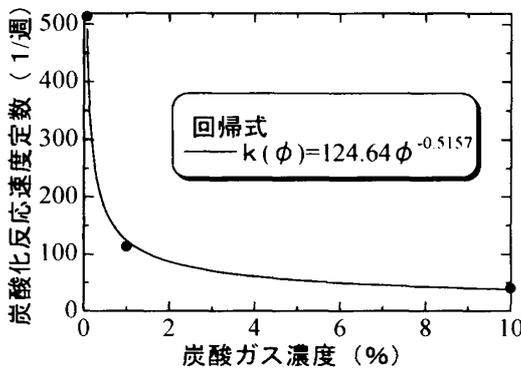


図-6 炭酸ガス濃度と炭酸化反応速度定数の関係

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。

$$D_{CO_2} = 1.64 \cdot 10^{-6} \varepsilon^{1.8} (1 - RH / 100)^{2.2} \quad (18)$$

ε : コンクリートの初期空隙率

RH : 相対湿度

3.4 炭酸化反応速度定数と炭酸ガス濃度の関係

図-5は、魚本、高田等⁶⁾が行った促進中性化試験結果を凶示したものである。凶中の●, ▲および■は本研究において逆解析手法に基づいて同定された炭酸化反応速度定数を用いた解析結果である。

図-6は炭酸化反応速度定数と炭酸ガス濃度の関係を示したものである。そして、図-6を回帰することにより、以下に示すような炭酸化反応速度定数と炭酸ガス濃度の関係を求めることができる。

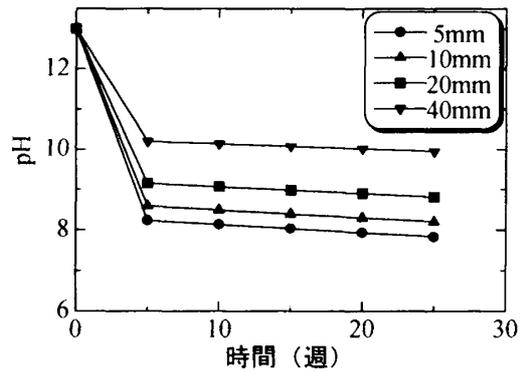


図-7 pH変化に関する予測
炭酸ガス濃度(0.07%)

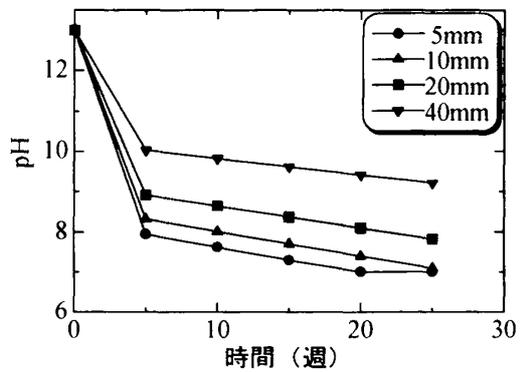


図-8 pH変化に関する予測
炭酸ガス濃度(1%)

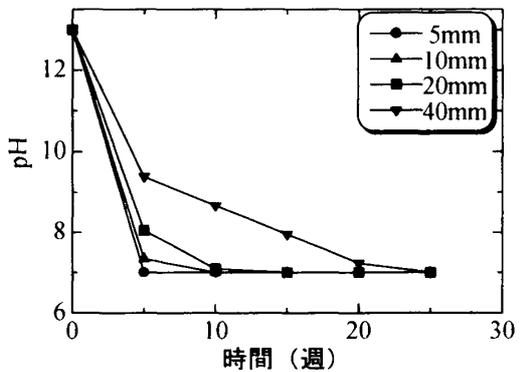


図-9 pH変化に関する予測
炭酸ガス濃度(10%)

$$K(\phi) = 124.64\phi^{-0.5157} \quad (19)$$

式(19)から炭酸化反応速度定数 $K(\phi)$ が炭酸ガス濃度の違いにより大きく変化し、炭酸ガス濃度の増加に伴い指数的に減少することに対して、炭酸ガス濃度の低下に伴い指数的に増加し

ていることが分かる。結果から、炭酸化反応速度定数が物理化学的手法においては濃度に依存しないものであるが、実現象を考える際には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。

4. pH変化に関する予測

図-7, 図-8 および図-9 は炭酸ガス濃度 0.07, 1.0 および 10% に暴露されたコンクリート供試体の各深さにおける pH 変化を前章において同定された炭酸化反応速度定数を用いて数値解析により予測したものである。これらの結果は図-5 に示す各炭酸ガス濃度下における中性化深さの実験結果と解析結果の良好な一致より判断すると、各深さにおける pH 遷移をある程度精度良く評価しているものと考えられる。同じ炭酸ガス濃度内で比較すると暴露表面に近いほど時間に対する pH 変化の勾配が急であり、暴露表面から離れるにしたがってその勾配は緩やかになっていく。またコンクリート断面内の同じ位置で比較した場合、炭酸ガス濃度が高いほど一番時間に対する pH 変化の勾配が急であり、濃度が低下するにつれてその勾配は緩やかになっていく。なお、各図中に示す pH の低下率に関しては、実験結果に対応する材齢を線形化したため、その妥当性についてはより詳細な実験を併用することが必要であろう。

5. まとめ

本研究では物理化学的手法を用いてコンクリートの pH 変化予測の簡易モデルを構築し、そのモデルを用いて実現象を踏まえて炭酸化反応速度定数を逆解析的に求め、炭酸化反応速度定数の濃度依存性に対する検討を行った。また本研究により得られた炭酸化反応速度定数と炭酸ガス濃度の関係を用いて炭酸化によるコンクリート断面内における pH 変化の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) 炭酸ガス濃度と炭酸化反応速度定数の関係が式(19)のように求められたことにより、昨年度著者等の研究により示唆された炭酸化反応速度定数の濃度依存性への拡張の必要性が明らかとなった。よって本研究により物理化学の分野においては濃度に依存しないものとされる炭酸化反応速度定数が実現象を考える際には濃度に依存するものとして取り扱う必要があることが示された。
- 2) 構築した pH 変化予測モデルは、各炭酸ガス濃度下における中性化深さの実験結果と解析結果の良好な一致から判断するとある程度の精度において各濃度下における pH 変化を評価しているものと考えられる。
- 3) 本研究では水セメント比 70% に対して逆解析手法により炭酸化反応速度定数の濃度依存性を検討したわけであるが、その他の水セメント比に対しては今後の課題としたい。

参考文献

- 1) 岸谷孝一, 鉄筋コンクリートの耐久性, 鹿島建設技術研究所出版部, 1963
- 2) 依田彰彦, 高炉セメントコンクリートの中性化, セメント・コンクリート, No.429, 1982.11
- 3) 石田哲也, 前川宏一, 物質移動則と科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
- 4) 吉田浩也, 宮崎慎也, 佐伯竜彦, 大下英吉, 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, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.23, pp.481-486, 2001
- 5) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長龍重義, コンクリートの中性化機構解明, 土木学会論文集, V-12, pp.99-108, 1990
- 6) 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
- 7) Papadakis, V.G, et al: Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete ACI Materials Journal, Vol.8, No.2, pp.186-196, 1991