

論文 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

松本洋一*1・植木博*1・山崎之典*2・村上正明*3

要旨：化学平衡と炭酸カルシウムの再溶解を考慮したコンクリートの炭酸化シミュレーションモデルの検討を行った。二酸化炭素がコンクリート中を拡散しながら細孔溶液に溶解し、その場で解離、反応するモデルとした。溶液中の各種イオンの平衡を考慮し、pHの計算を行った。また、セメント水和生成物として水酸化カルシウム、C-S-H、水酸化ナトリウム等のアルカリ成分及び炭酸カルシウムの再溶解時の平衡を考慮した場合について解析を行った。

キーワード：炭酸化反応、C-S-H、化学平衡、アルカリ成分、pH、炭酸カルシウム

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^{1)~4)}。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ほか、排気ガス、酸性雨等の影響を考慮した解析が可能となり、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事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が、炭酸化によって、pH値が実際以上に低くなることに対応したモデルの改良を行ってきた^{5),6)}。今回、炭酸化で生成した炭酸カルシウムは、反応が進んでpHが低下すると再溶解する事を考慮したモデルについて解析結果を報告する。

2. 解析モデルの概要

2.1 物理的モデル

本解析での拡散のモデルとして、コンクリートの細孔中を二酸化炭素が、FICKの第二法則にしたがって拡散するものとした非定常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。

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

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 当たりの二酸化炭素の溶解量

[] 内：化学種濃度

拡散した二酸化炭素がコンクリートの内部の各細孔領域で水に溶解する量を式(2)でモデル化した。気体の溶解度はヘンリーの法則に従って求まるが、温度と外気圧を一定とすれば、生成する炭酸カルシウムが増加するにつれて溶解量は減少し、C-S-Hと水酸化カルシウム全量が反応するために必要な二酸化炭素が溶解した時に以後の二酸化炭素の溶解量はゼロになると考える。次に、水酸化カルシウムの溶解量を式(3)に示す。溶液中の水酸化カルシウムとの濃度勾配に比例する式となっている。

$$\Delta [C_s] = \left\{ [C] \times \left(1.0 - \frac{[C_{Total}]}{[C_{T,Res}]} \right) \times D_{s,CO_2} \times \Delta t \right\} - [C_{T,CO_2}] \quad (2)$$

*1 首都高速道路公団 東京第一保全部 設計課 (正会員)

*2 日本セメント(株) 中央研究所 セメントコンクリート研究部 部長 (正会員)

*3 日本電子計算(株) 科学技術事業部 建設技術営業部 課長代理

ここで、

C_{Total} : その時間までに溶解した二酸化炭素の総量

C_{T_Reac} : 全反応量 ($C-S-II$ と $Ca(OH)_2$ の全鉱物種量の反応量)

$C_{T_CO_3}$: 全炭酸系化学種濃度 (炭酸, 炭酸水素イオン, 炭酸イオン)

$D_{S_CO_2}$: 溶解速度係数

$$\Delta[C_{Ca}] = \left\{ [C_{I_Ca}] \times \frac{[C_{T_Ca_M}]}{[C_{T_Reac}]} \times D_{S_Ca} \times \Delta t \right\} - [C_{T_Ca_C}] \quad (3)$$

ここで、

ΔC_{Ca} : Δt 当たりの水酸化カルシウムの溶出量

C_{I_Ca} : 水酸化カルシウムの初期溶出濃度

$C_{T_Ca_M}$: 水酸化カルシウム鉱物種量

C_{T_Reac} : 全反応量 (全鉱物種量の反応量)

$C_{T_Ca_C}$: 全水酸化カルシウム系化学種濃度 (水酸化カルシウム, 水酸化カルシウムイオン, カルシウムイオン)

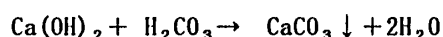
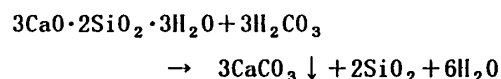
D_{S_Ca} : 溶出速度係数

ここで、鉱物種とは細孔溶液中に溶解していない状態のものをいい、化学種とは溶解しているものをいう。

2. 2 化学的モデル

コンクリートの水和生成物の炭酸化反応として、セメントペーストの約60%を占めるC-S-II($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$)と約25%を占める水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$)の炭酸化反応を次の式で考えた。

[炭酸化反応式]

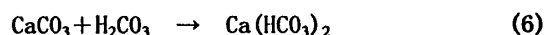
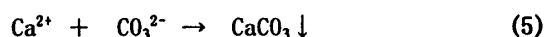
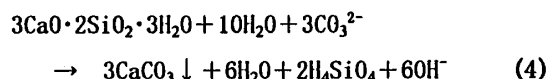


本解析では、化学的モデルを化学反応モデルと化学平衡モデルとに大きく分けてモデル化している。化学反応モデルとは、不可逆反応を意味し、式(4)から式(6)に示すように反応は右方向にのみ進

む。反応量は、各化学種の濃度に依存するモデルである。

一方、化学平衡モデルとは、解離定数に従って解離と結合を繰り返す可逆反応をモデル化したもので、式(7)から式(12)のように解離と結合はどちらの方向へも瞬時に動くことにより平衡状態を保つと考えている。

また、炭酸化反応により生成された炭酸カルシウムの溶液への再溶解を式(6)でモデル化した。炭酸化反応で生成され析出した炭酸カルシウムは、溶液中の炭酸と反応し、炭酸水素カルシウムとなる。生成された炭酸水素カルシウムは、式(9)に示すようにカルシウムイオン、炭酸水素イオンに解離し、再び式(5)の炭酸化反応に使われる。

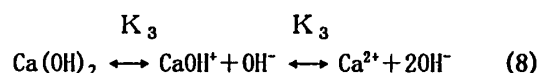
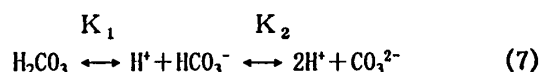


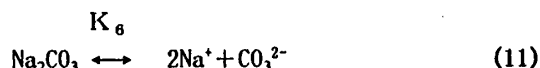
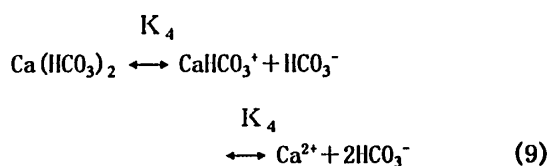
次に、各種化学種の平衡を式(7)～式(12)に示すような化学平衡式でモデル化について詳述する。

式(7)は、炭酸(H_2CO_3)の解離平衡を、また、式(8)は、水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$)の解離平衡を示している。

式(9)は、炭酸化反応により生成され、析出した炭酸カルシウム($CaCO_3$)が水に再溶解したときに生成される炭酸水素カルシウム($Ca(HCO_3)_2$)と炭酸イオン(CO_3^{2-})、炭酸水素イオン(HCO_3^-)の解離平衡モデルである。式(10)、(11)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を考慮するため、それぞれ、水酸化ナトリウム($NaOH$)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)の解離平衡をモデル化した。

最後に、式(12)のように、水の解離平衡をモデル化し、pHを正確に計算できるようにした。





本モデルでの化学反応は、式(4)～(5)の反応式に従い、その反応量は、それぞれ以下のように計算される。

$$\Delta C_1 = R_1 [\text{C-S-H}] [\text{H}_2\text{CO}_3]^3 \Delta t \quad (13)$$

$$\Delta C_2 = R_2 [\text{Ca(OH)}_2] [\text{H}_2\text{CO}_3] \Delta t \quad (14)$$

$$\Delta C_{\text{CaCO}_3} = \Delta C_1 + \Delta C_2 \quad (15)$$

$$\Delta C_{\text{Ca(HCO}_3\text{)}_2} = R_3 [\text{CaCO}_3] [\text{H}_2\text{CO}_3] \Delta t \quad (16)$$

ここで、

C_{CaCO_3} : Δt 当たりの炭酸カルシウム生成量

R_i : 反応速度定数

$\Delta C_{\text{Ca(HCO}_3\text{)}_2}$: Δt 当たりの炭酸水素カルシウム生成量

2. 3 解析手順の概要

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(4)～(6)の「反応計算」、式(7)～式(12)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モデルである。

ステップ1において、反応が始まる前の平衡状態を計算する。ステップ2で CO_2 の拡散計算を行い、ステップ3でコンクリート表面の CO_2 濃度を境界条件として与えている。ステップ4で CO_2 の溶解量を計算し、溶解した CO_2 量に従って、ステップ5で反応量が計算される。反応で減少した量に応じてステップ6で Ca(OH)_2 の溶出量が計算され、最後に平衡状態が計算される。ステップ2から7までを時間ループとしてくり返し計算を行うモデルである。

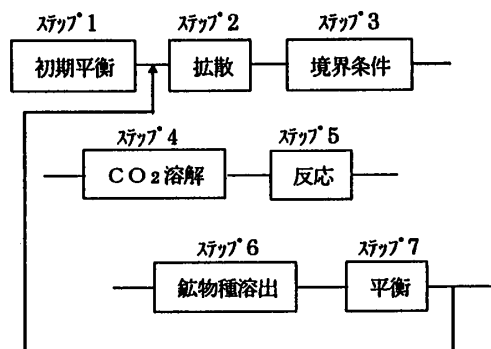


図-1 解析フロー

3. 解析結果と考察

3. 1 解析パラメータ

解析に用いたデータを表-1に、メッシュ形状を図-2に示す。メッシュ形状は2次元であるが、式(1)の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っている。

また、本報告では、本モデルによる解析結果の検討を容易にするため、C-S-H濃度をゼロとして、C-S-Hと炭酸との反応をさせない場合について検討する。二酸化炭素の濃度は5% (3.90×10^{-2} (mol/L)) であり、中性化の促進試験を対象とした場合である。

なお、初期条件における各種濃度はセメント硬化体の体積に対するmol量で表している。

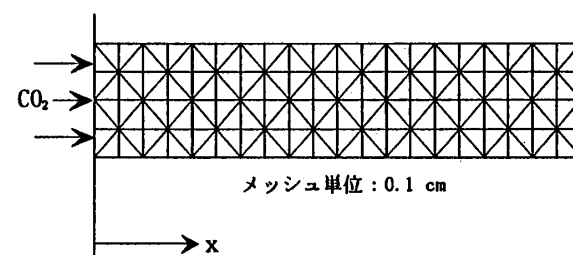


図-2 メッシュ形状図

3. 2 炭酸カルシウムの再溶解

炭酸カルシウムの再溶解は、式(6)のような反応としてモデル化し、生成される炭酸水素カルシウムは式(16)で濃度が計算される。式(16)の反応速度定数： R_3 を表-2のように変えた場合の結果を示す。その他の解析条件は、表-1に示す通りである。

表-1 解析パラメータ

解析領域	0.4cm×4.0cm
メッシュ x	0.1cm
解析時間間隔 (Δt)	0.04day
初期条件	
Ca(OH) ₂ (固相)	1.35(mol/L)
Ca(OH) ₂ (液相)	1.86×10^{-2} (mol/L)
C-S-H (固相)	1.74(mol/L)
C-S-H (液相)	0.00(mol/L)
水酸化ナトリウム(液相)	1.00×10^{-4} (mol/L)
PH	7.0
境界条件(コンクリート表面) x=0	
CO ₂ (気相)	3.90×10^{-2} (mol/L)
溶解速度定数	
式(2)	$D_{S-CO_2}=25.0$
式(3)	$D_{S-Ca}=25.0$

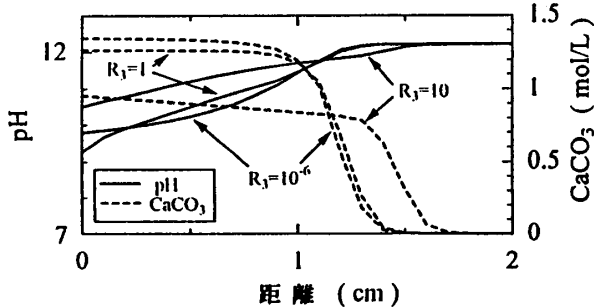
拡散係数	
式(1)	$D=0.050(\text{cm}^2/\text{day})$
反応速度定数	
式(13)	$R_1=0.00(1/(\text{day} \cdot (\text{mol/L})^3))$
式(14)	$R_2=1.00 \times 10^3(1/(\text{day} \cdot \text{mol/L}))$
式(16)	$R_3=1.00 \times 10^{-6}(1/(\text{day} \cdot \text{mol/L}))$
解離定数	
式(7)-A	$K_1=1.0 \times 10^{-6.36}$
式(7)-B	$K_2=1.0 \times 10^{-10.32}$
式(8)	$K_3=1.0 \times 10^{-1.85}$
式(9)	$K_4=1.0 \times 10^{-1.23}$
式(10)	$K_5=1.0 \times 10^{0.00}$
式(11)	$K_6=1.0 \times 10^{-5.00}$
式(12)	$K_7=1.0 \times 10^{-14.00}$

表-2 炭酸カルシウムの再溶解における反応速度定数

解析ケース	反応速度定数: R_3 (1/(day·mol/L))
CASE1-1	1.00×10^{-6}
CASE1-2	1.00
CASE1-3	10

反応速度定数を大きくすると溶解量が多くなり、炭酸カルシウムの生成量は少なくなると共に pH は高くなることからわかる(図-3, 図-4)。

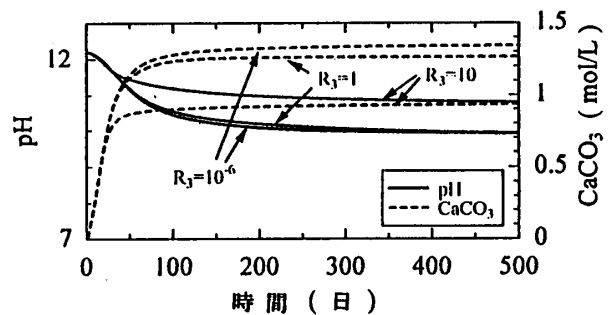
また、図-5 に深さ 0.2cm, $R_3 = 10^{-6}$ (1/day·mol/L) における pH, 炭酸カルシウム及び水酸カルシウムの残存量の経時変化を示す。フェノールフタレイン 1%エタノール溶液が変色しなくなる中性化深さ (pH 値: 8.3~10 の範囲) には水酸化カルシウムと炭酸カルシウムが混在し、部分炭酸化領域が存在する。



解析条件 $[\text{NaOH}] = 1.0 \times 10^{-4}$ $t = 500$ 日

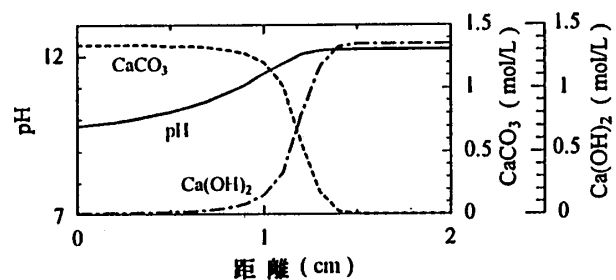
図-3 pHと炭酸カルシウム生成量の関係

また、炭酸カルシウムが存在しなくなる炭酸化フロント深さが存在することもわかる。



解析条件 $[\text{NaOH}] = 1.0 \times 10^{-4}$ 距離=0.2cm

図-4 pHと炭酸カルシウム生成量の関係



解析条件 $R_3 = 10^{-6}$ $[\text{NaOH}] = 1.0 \times 10^{-4}$
 $t = 500$ 日

図-5 pH, 炭酸カルシウム, 水酸化カルシウム残存量の関係

3. 3 アルカリ成分の考慮

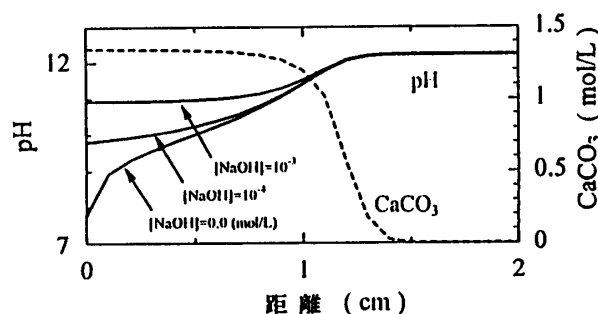
アルカリ成分を考慮するため、本モデルではアルカリ成分の代表として水酸化ナトリウムを考えた。水酸化ナトリウムは計算の初期値として与え、式(10)の化学平衡式でモデル化している。また、式(11)の平衡式のように、炭酸ナトリウムの解離平衡をモデル化した。ここでは、初期に与える水酸化ナトリウム濃度を以下の表-3のように変化させたときの解析を行い、その結果を示す。その他の解析条件は、表-1に示す通りである。

表-3 各水酸化ナトリウム初期濃度

解析ケース	水酸化ナトリウム初期濃度 (mol/L)
CASE2-1	0.0
CASE2-2	1.00×10^{-4}
CASE2-3	1.00×10^{-3}

水酸化ナトリウムが多くなるほど、pHは高くなるが、炭酸カルシウムの生成量は、水酸化ナトリウム量、pH値に依存せず、変化しない(図-6)。

コンクリートの表面付近ほど、pH値の差が大きくなる。即ち、炭酸化(中性化)後に大きく影響される。



解析条件

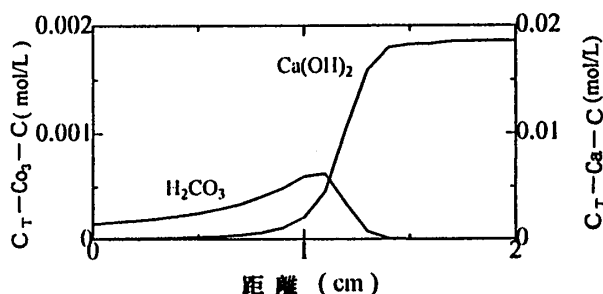
$$R_3 = 1 \sim 10^{-6} \quad t = 500 \text{ 日}$$

図-6 pHと炭酸カルシウムの関係

3. 4 二酸化炭素の溶解、水酸化カルシウムの溶出

全炭酸系化学種(炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオン)と全水酸化カルシウム系化学種(水酸化

カルシウム、水酸化カルシウムイオン、カルシウムイオン)の深さ方向の濃度変化を図-7に示す。炭酸化されていない領域では、全水酸化カルシウム系化学種は式(3)に従って溶出するため濃度は一定であるが、炭酸化が起こり始めている領域では、濃度が急速に低下しており、逆に炭酸系化学種の濃度が増加している事が分かる。二酸化炭素が拡散してきて炭酸となり、炭酸化反応が進んでいる為である。炭酸系化学種も表面に近くなるにつれて徐々に低下している。式(2)の溶解モデルにより、溶解量が低下し、反応も進行している為と考えられる。



解析条件

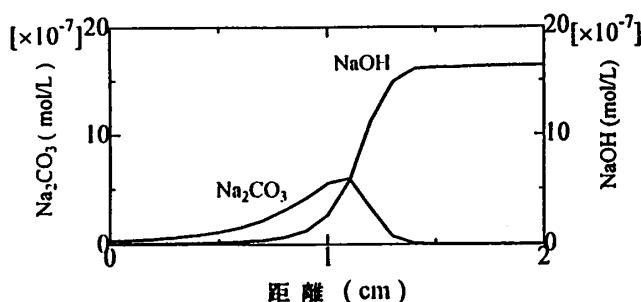
$$R_3 = 10^{-6} \quad [\text{NaOH}] = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$t = 500 \text{ 日}$$

図-7 全炭酸系化学種濃度と全水酸化カルシウム系化学種濃度の関係

3. 5 炭酸ナトリウムの生成

水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウム濃度の深さ方向の変化を図-8に示す。二酸化炭素が拡散し、pHが低下し始めた領域では、式(10)に従い水酸化ナトリウムが解離するために濃度が減少している。また、炭酸イオンが増加してくるため式(11)に従い炭酸ナトリウムが生成されていく様子が良く分かる。さらに反応が進行している表面近くでは、pHが低下し、かつ炭酸系化学種の濃度も低下してくる為、式(11)の平衡は今度は逆に右に進み、炭酸ナトリウムの濃度は減少する。炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムの増加と減少が、炭酸化反応と連動している様子がよくわかる。



解析条件

$$R_3 = 1.0 \times 10^{-6} \quad [\text{NaOH}] = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$t = 500 \text{ 日}$$

図-8 炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの関係

4. まとめ

炭酸カルシウムの再溶解を考慮してコンクリートの炭酸化反応の解析を行った。二酸化炭素がコンクリート内を拡散する途中で細孔中の水分に溶解してその場で解離、反応するものとした。化学平衡、拡散および炭酸化反応の各ステップをそれぞれ非定常状態で解析した。その結果本モデルについて次のようなことが分かった。

- ① 炭酸カルシウムの再溶解を考慮する本モデルによると pH 値は影響を受け、その傾向は、促進試験のような炭酸化反応の実現象に近づいていくと思われる。
- ② アルカリ成分によって pH 値は高くなる傾向にあり、pH 値にて炭酸化を論ずるときは、アルカリ成分を考慮する必要がある。
- ③ pH 値、炭酸カルシウムの生成量、水酸化カルシウムの残存量に着目することによって炭酸化フロント深さの存在が確認できる。

5. おわりに

pH 値によって炭酸化反応を解析的に計算できる可能性が明確となった。pH 値で解析することにより酸性雨、鉄筋の腐食に影響するフリーデル氏塩、エトリンジャイト等の分解等も考慮できるため、今後、理想的に施工された超長期の鉄筋コンクリート構造物の耐久性を検討して行きたい。

本論文をまとめるに際して、(株)日本コンサルタント、山口孝雄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) 長瀧重義・大賀宏行・佐伯竜彦：コンクリート中性化深さの予測，セメント技術年報，41，pp. 343～346，1987
- 2) 前田孝一：コンクリートの中性化の数値解析に関する研究，日本建築学会構造系論文報告集，第 402 号，1989. 8
- 3) 樹田佳寛・棚野博之：コンクリートの中性化進行予測モデル，コンクリート工学論文集，Vol. 2，No. 1，1991
- 4) 福島敏夫：コンクリートの中性化進行の理論的予測法と数値解析 鉄筋コンクリート造建築物外壁の耐久性予測法に関する研究（その 1）：日本建築学会構造系論文報告集，第 428 号，1991 年 10 月
- 5) 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
- 6) 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