

化学平衡論に基づくコンクリートの炭酸化と塩害の複合劣化に関する研究

中央大学 学生会員 ○戸村尚生
中央大学 正会員 大下英吉

1. はじめに

コンクリートの炭酸化と塩害の複合劣化は、炭酸化によりフリーデル氏塩が分解されて塩化物イオンの拡散が生じ、高濃度の塩化物イオンが濃縮される。中央大学では炭酸化の pH 遷移に関する研究¹⁾が行われているが、フリーデル氏塩は考慮されていない。

本研究では、既往の研究にフリーデル氏塩の炭酸化を加え、新たにコンクリートの炭酸化と塩害の複合劣化の pH 遷移を予測可能な数値解析モデルの構築を目的とする。モデルは各種セメント水和物および化学種に対して化学平衡論に基づき物質収支則、電荷均衡則、質量作用の法則を定式化し、これらを組み合わせて細孔溶液全体の電荷均衡式を立式する形で構築する。構築したモデルから任意の溶存二酸化炭素濃度における細孔溶液の pH および各種セメント水和物の平衡濃度を算出し、コンクリートの炭酸化と塩害の複合劣化メカニズムを検討する。

2. 化学平衡論の定式化¹⁾²⁾³⁾

本研究で考慮する各種セメント水和物および化学種の溶解平衡を図-1に示す。次に物質収支式、電荷均衡式を示す。なお、物質収支式の S , C は各種セメント水和物および化学種の濃度[mol/L]を表す。

(1) 水酸化ナトリウム

$$S_1 = [Ca^{2+}] \quad (1)$$

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

(2) 珪酸カルシウム水和物

$$S_2 = \frac{1}{4}[Ca^{2+}] \\ = \frac{1}{2}\{[H_4SiO_4] + [HSiO_3^-] + \frac{1}{2}[Si_2O_5^{2-}] + \frac{1}{2}[HSi_2O_5^-]\} \quad (3)$$

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] \\ = [OH^-] + [HSiO_3^-] + 2[Si_2O_5^{2-}] + [HSi_2O_5^-] \quad (4)$$

(3) 水酸化アルカリ

$$C_1 = [R^+] \quad (5)$$

$$[H_3O^+] + [R^+] = [OH^-] \quad (6)$$

(4) 炭酸カルシウム

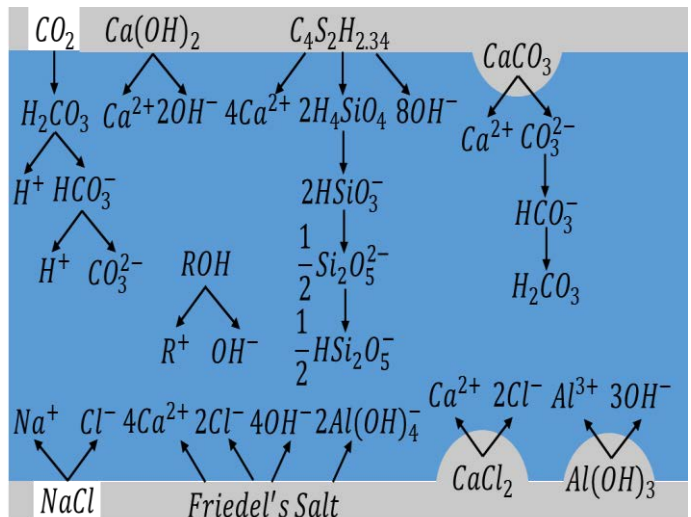


図-1 細孔溶液内の溶解平衡

$$S_3 = [Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \quad (7)$$

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \quad (8)$$

(5) 二酸化炭素

$$C_2 = [CO_2] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (9)$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (10)$$

(6) フリーデル氏塩

$$S_4 = \frac{1}{4}[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[Cl^-] = \frac{1}{2}[Al(OH)_4^-] \quad (11)$$

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [Cl^-] + [Al(OH)_4^-] \quad (12)$$

(7) 塩化カルシウム

$$S_5 = [Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[Cl^-] \quad (13)$$

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [Cl^-] \quad (14)$$

(8) 水酸化アルミニウム

$$S_6 = [Al^{3+}] \quad (15)$$

$$[H_3O^+] + 3[Al^{3+}] = [OH^-] \quad (16)$$

(9) 塩化ナトリウム

$$C_3 = [Na^+] = [Cl^-] \quad (17)$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-] \quad (18)$$

3. 数値解析モデルの構築

式(1)~(18)より、細孔溶液全体の電荷均衡式は次式で表すことができる。

$$[H_3O^+] - [OH^-] + 2S_1 + 8S_2 - [HSiO_3^-] - 2[Si_2O_5^{2-}]$$

キーワード 炭酸化, 塩害, 複合劣化, 化学平衡論, pH

連絡先 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学 E-mail : a18.m787@g.chuo-u.ac.jp

$$-[HSi_2O_5^-] + C_1 + (2 - \alpha_1 - 2\alpha_2)S_3 - (\alpha_1 + 2\alpha_2)C_2 + 4S_4 + 3S_6 + C_3 - [Cl^-] = 0 \quad (19)$$

水酸化カルシウム消失後の電荷均衡式は、水酸化カルシウムの濃度 S_1 を除くことで得ることができる。

各種セメント水和物および化学種の濃度溶解度積および濃度平衡定数、炭酸成分の存在分率を導入し¹²⁾、任意の水酸化アルカリの濃度、溶存二酸化炭素濃度、塩化ナトリウムの濃度、自由塩化物イオン濃度を与えて解くことで細孔溶液の pH および各種セメント水和物の平衡濃度を算出することができる。

4. 炭酸化和塩害の複合劣化メカニズムの検討

図—2 は、既往の研究の炭酸化モデルおよび本研究の炭酸化と塩害の複合劣化モデルにおいて数値解析を行い、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 $0.10[\text{mol/L}]$ 、塩化ナトリウムの濃度は $0.05[\text{mol/L}]$ 、自由塩化物イオン濃度は $0.025[\text{mol/L}]$ とする。

(1) 水酸化カルシウム存在時の pH 遷移

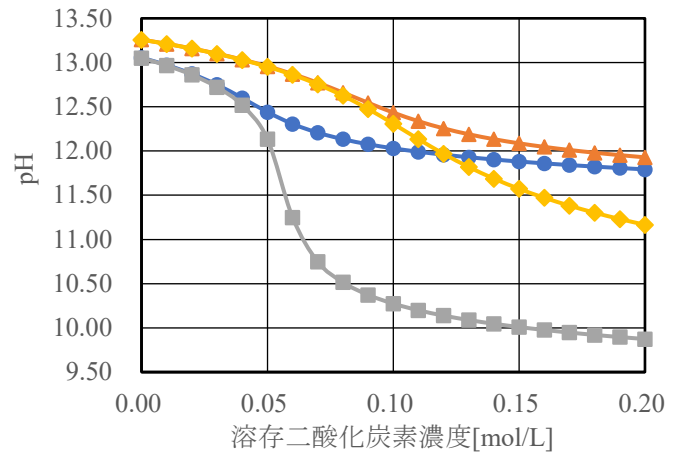
炭酸化劣化と炭酸化と塩害の複合劣化ともに pH の低下が約 12 で漸近する。このようになる要因は水酸化カルシウムの存在にある。炭酸化が進行すると難溶性の炭酸カルシウムの沈殿が生成され、細孔溶液内のカルシウムイオンが減少する。ここに水酸化カルシウムが溶解することでカルシウムイオンを補うことができるため、細孔溶液内のイオン平衡が保持されて pH は大きく低下しない。

一方、両劣化に共通しないことに炭酸化と塩害の複合劣化は pH の低下が緩やかであることが挙げられ、その要因はフリーデル氏塩の存在にある。フリーデル氏塩は水酸化カルシウムに次いで溶解しやすいセメント水和物であり、水酸化カルシウムの溶解に合わせてフリーデル氏塩の溶解でもカルシウムイオンを補うことができるため、細孔溶液内のイオン平衡がより保持されやすくなり pH の低下が緩やかになる。

(2) 水酸化カルシウム消失時の pH 遷移

炭酸化劣化と炭酸化と塩害の複合劣化ともに水酸化カルシウム存在時よりも pH の低下が大きい。このようになる要因は水酸化カルシウムが消失したことにある。水酸化カルシウムが消失すると、減少したカルシウムイオンを補うことができなため、細孔溶液内のイオン平衡を保持することができず pH が大きく低下する。

一方、両劣化に共通しないことに炭酸化と塩害の複



● 炭酸化(水酸化カルシウム存在時)
▲ 炭酸化と塩害の複合劣化(水酸化カルシウム存在時)
■ 炭酸化(水酸化カルシウム消失後)
◆ 炭酸化と塩害の複合劣化(水酸化カルシウム消失後)

図—2 溶存二酸化炭素濃度と pH の関係

合劣化は pH の低下が緩やかであることが挙げられ、その要因はフリーデル氏塩の存在にある。水酸化カルシウム消失後もフリーデル氏塩の溶解により減少したカルシウムイオンを補うことができるため、水酸化カルシウム存在時ほどではないが細孔溶液内のイオン平衡が保持されて pH の低下が緩やかになる。

5. 結論

コンクリートの炭酸化と塩害の複合劣化メカニズムは次のように説明することができる。

大気中から塩化物イオンが侵入し、セメント硬化体内にフリーデル氏塩が生成されて塩化物イオンが固定される。そして、細孔溶液内にフリーデル氏塩が溶解すると pH の低下が緩やかになる。その後、炭酸化が進行しフリーデル氏塩が全て分解されると、固定されていた塩化物イオンの拡散が生じるとともに pH が大きくかつ急激に低下する。

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, pp555-568, 2006.8
- 2) 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, pp1029-1034, 2004
- 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, pp1-14, 1991.8