

物質移動則と化学平衡論に基づく 空隙水の pH 評価モデル

石田哲也¹・前川宏一²

¹正会員 博士(工学) 東京大学助手 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目 3-1)

²正会員 工博 東京大学教授 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷七丁目 3-1)

本研究は、種々の環境作用を受ける構造物中のセメント硬化体のpH変動、組織の変性を、時間軸と共に追跡する一般化手法の確立を目指したものである。ここでは特に、二酸化炭素の侵入に伴うpH低下の評価を主たる対象とし、二酸化炭素の移動・平衡、反応に関与する物質の解離・イオン平衡、炭酸化反応に対してモデル化を行った。また、各現象の数量化に用いる空隙構造、内部水分状態、水和生成物量・種類等は、熱力学モデルと連成解析システムによって得た。提案手法により、異なる養生条件、環境条件及び配合に対して、炭酸化進行現象が統一した枠組みで追跡可能になった。

Key Words: Durability, pH, mass transport, chemical equilibrium, carbonation, pore solution

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の使用性、安全性を低下させる主要な要因の一つとして、鋼材腐食がある。大気中に存在する二酸化炭素、また硫黄及び窒素酸化物等の環境に起因する酸作用により、コンクリート空隙内に存在する水分の pH は低下する。このとき、鋼材表面の不動態皮膜は熱力学的条件から存在できなくなり、腐食は容易に進行する。従って、鋼材腐食による構造物の性能低下を評価する上で、外部からの酸の作用による pH の低下、すなわちコンクリートの中性化現象の数量化は重要な事項であるといえる。以上の背景から、本研究では、種々の要因に起因する中性化の中で、第一段階として、特に炭酸化による空隙水の pH の低下及び組織変性の追跡を試みる。

コンクリート中に侵入した二酸化炭素ガスは、空隙中の水に容易に溶解し炭酸となる。溶解した炭酸は、プロトンを放出し炭酸イオンに解離する。解離により生じた炭酸イオンは、空隙水中のカルシウムイオンと反応し炭酸カルシウムを形成する。ここで、セメント水和物の中で最も溶解度の高い水酸化カルシウムが、主として反応により消費される。以上の化学反応は、強塩基である水酸化カルシウム水溶液と、弱酸である炭酸の中和反応であり、水

酸化カルシウムが徐々に消費されるに従い細孔溶液の pH は低下する。以上の反応を熱力学的観点から捉えると、二酸化炭素の存在する環境下では、炭酸カルシウムは水酸化カルシウムより自由エネルギーは低く安定して存在する化合物であり、炭酸化は必ず進行する反応である¹⁾。

従来の炭酸化・中性化の数量化に関する過去の研究の代表的なものに、炭酸化深さの予測式がある。多くの予測式は、炭酸化深さが暴露時間の平方根に比例するとしている(式(1))^{1),2)}。

$$X_c = b\sqrt{t} \quad (1)$$

ここで、 X_c :炭酸化深さ、 b :炭酸化速度係数、 t :暴露時間である。炭酸化深さ X_c は、線形拡散方程式の特解と同じ形式で表現されている。すなわち式(1)は、表面から深さ方向に拡散していく二酸化炭素量と、炭酸化深さを関連付ける式を意味する。この手法においては、環境条件、養生条件に大きく依存する二酸化炭素の侵入量、炭酸とカルシウムの反応速度、全反応量、及び空隙構造の変化等の各要因は、全て炭酸化速度係数 b に含まれることになる。ここで、炭酸化速度係数を決定するにあたり、水セメント比や環境の炭酸濃度、空隙構造の影響を取り入れた手法が、現在までに提案されている^{3),4),5),6)}。

一方、現象により忠実な形で炭酸化現象を評価する手法として、二酸化炭素、水等の物質拡散移動と炭酸化反応を組み合わせ、炭酸化深さの予測を試みた研究がある^{7),8),10)}。これらの研究では、二酸化炭素の線形、あるいは非線形拡散方程式に、反応による消費項を加味した解析を行っている。炭酸化深さを算定するにあたり、コンクリート内に残存する水酸化カルシウム量、または生成された炭酸カルシウム量と関連付けて評価している。また、腐食に最も直接的に影響を及ぼす要因は、鋼材周りのpHであるが、炭酸化に関連する各種のイオン平衡を解き、pHの算定を試みる研究も近年では見られる^{11),12)}。

本研究では、任意の初期条件、環境条件に対し、炭酸化による空隙水のpHの低下、組織の変性等を時間軸と共に追跡する一般化手法の確立を目指す。炭酸化現象を表現するにあたり、二酸化炭素の移動・平衡、反応に関与する各種イオンの平衡、炭酸化反応のそれぞれに対してモデル化を行う。また、各現象の数式化に必要な空隙構造、内部水分状態、水和生成物量・形態等は、試験・実験によらず、熱力学モデルと連成解析システムによって得られる計算値を用いる^{13),14)}。炭酸化に関与する各々の現象を微視的機構に遡りモデル化し、熱力学システムと連成させることによって統一した評価手法を与える事に、本研究の特色がある。

任意の環境温度下における取り扱いは今後の課題として、本論文では全て等温環境下(25℃)で進行する現象にその対象を限定した。すなわち二酸化炭素の平衡に関連するHenry定数、炭酸化反応の速度を決定する反応速度係数、及び各イオンの平衡状態を決定付けるイオン濃度平衡定数、溶解度積等のパラメータは一定とした。

2. 二酸化炭素の移動・平衡

(1) 二酸化炭素に関する質量保存則

一般に、運動量、エネルギーあるいは物質の流れを取り扱う場合には、それらの量に関する収支計算が全ての出発点となる。換言すれば、運動量、エネルギー、また物質に関して保存の法則が成立し、系内に入りこむ量と外に出る量、及び系内で生成される量、蓄積される量の総和の収支が釣り合っなければならない。ここでは、本章で取り扱う二酸化炭素に関して質量保存則を適用する。コンクリート中に存在する二酸化炭素を、気体として存在する二酸化炭素、及び空隙水中の溶存二酸化炭素の両者に区別して取り扱う。質量保存則を、与えられた初期条件、境界条件の下で支配方程式として解き、非定常過程であるコンクリート中の二酸化炭素移動現象を数量化するのである。多孔質固体中における、連続体としての二酸化炭素に関する質量保存則は以下の様に定式化される(図-1)。

$$\frac{\partial}{\partial t} \{ \phi[(1-S) \cdot \rho_g + S \cdot \rho_d] \} + \text{div} J_{CO_2} - Q_{CO_2} = 0 \quad (2)$$

ここに、 ϕ ；二酸化炭素の移動経路・保持空間となる細孔の空隙率、 S ；空隙の飽和度、 ρ_g ；気体として存在する二酸化炭素密度[kg/m³]、 ρ_d ；空隙水中の溶存二酸化炭素密度[kg/m³]、 J_{CO_2} ；気体及び溶存二酸化炭素両者の流束和 [kg/m².s]である。式(2)中第一項は、単位時間、単位体積当りに存在する二酸化炭素量の増減分を表し、第二項は系内への流入/外部への流出量の総量を示す移動項、また第三項 Q_{CO_2} は系内における生成・逸散項である。以上の式(2)を時間・空間で解く事によって、各時間、各場所における二酸化炭素量が、溶存、また気体両者に関して求められる。ここで、式(2)は、一般的な基礎方程式を示したものであり、全ての連続体としての物質・エネルギーの移動・輸送問題に共通のものである。

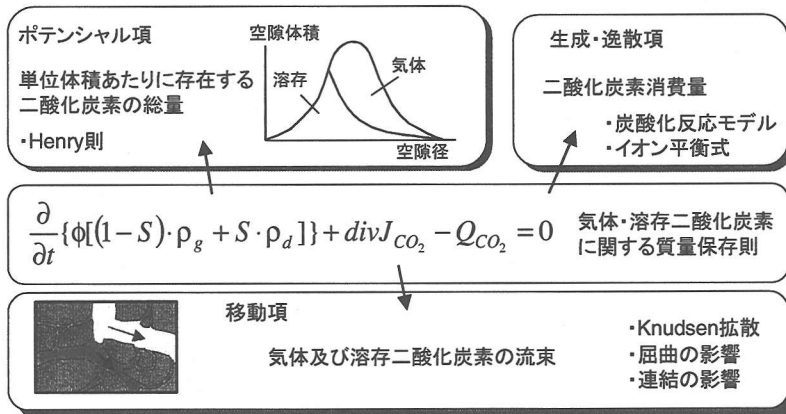


図-1 支配方程式と各項目のモデル化

次節以降、コンクリート材料内で生じる固有な各現象に基づき、各項に対して数学的表現を与えていく。すなわち、気体・溶存二酸化炭素の平衡・移動現象のモデル化、さらに生成・逸散項に相当する二酸化炭素消費速度の定式化である。

(2) 溶存及び気体二酸化炭素の平衡

空隙内で気体として存在する二酸化炭素と、間隙水に溶存する二酸化炭素両者の局所的な相平衡は、Henry 則に基づくものと仮定した。この時、二酸化炭素の分圧と、溶存二酸化炭素モル分率の間には以下の関係が成立する¹⁵⁾。

$$P_{CO_2} = H'_{CO_2} \cdot \rho'_d \quad (3)$$

ここで、 P_{CO_2} : 二酸化炭素の分圧[Pa]、 ρ'_d : 溶存二酸化炭素モル分率[CO₂ mol/mol soln]、 H'_{CO_2} : Henry 定数であり、二酸化炭素の場合、 1.45×10^8 [Pa/mol fraction] (25°C)である¹⁵⁾。また、1m³中に存在する水分子のモル数は、 $n_{H_2O} = 5.56 \times 10^4$ [mol/m³]であるので、1m³中に存在する溶存二酸化炭素 ρ_d [kg/m³]は、

$$\rho_d = \frac{P_{CO_2}}{H'_{CO_2}} \cdot n_{H_2O} \cdot M_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{H'_{CO_2}} \quad (4)$$

と表現される。ここで、 M_{CO_2} : 二酸化炭素の分子量 (=0.044[kg/mol])である。また、理想気体の状態方程式から、以下の関係が成り立つ。

$$P_{CO_2} = \frac{\rho_g RT}{M_{CO_2}} \quad (5)$$

ここで、 ρ_g : 気相二酸化炭素密度[kg/m³]、 R : 気体定数[J/mol.K]、 T : 温度[K]である。式(4)及び(5)より、気相・溶存二酸化炭素の平衡関係が以下に示す通り、定式化される。

$$\rho_g = \frac{M_{CO_2}}{RT} \cdot H'_{CO_2} \cdot \rho_d = K_{CO_2} \cdot \rho_d \quad (6)$$

本研究では、二酸化炭素の気相・溶存の局所的平衡は瞬間的におこるものと仮定した。ここで、溶存した二酸化炭素は、溶液中に存在するカルシウムイオンと反応する。従って、コンクリート中に侵入する二酸化炭素の場合、溶存濃度は反応の進行に応じて刻々と変動し、厳密に言えば平衡関係を Henry 則によって記述出来ない。正しくは、反応速度式に基づき、溶液中あるいは気相中の二酸化炭素濃度分布から動的に変動する溶解量を決定する必要がある。しかしながら、数値解析の利便上、上記の過程を厳密に解くことは困難であること、また気相及び溶存二酸化炭素の分圧差が大きくなれば、液状水への溶解速度も速くなることが予想されることから、

Henry の法則を用いて二酸化炭素の平衡を記述することにした^{7),8)}。

(3) 二酸化炭素移動モデル

二酸化炭素の移動は、気体及び溶存二酸化炭素の両者を考える。すなわち、水分が内部に存在しない空隙を通り道とする気体としての移動と、空隙中に保持される液状水を介在した溶存状態での二酸化炭素の移動現象である。二酸化炭素の移動経路となる空隙は、全て円筒形状を持つと仮定した。はじめに、気体の移動に関して議論を進める。

多孔質固体中の気体流れの機構としては、分子同士が衝突しながら運動量を輸送する分子拡散と、気体分子と固体壁面との衝突を繰り返す、壁に運動量を輸送しつつ進む Knudsen 拡散、また特に吸着性の気体に顕著に見られる、細孔の表面に沿っての拡散である表面拡散がある。ここでは、気体二酸化炭素の移動を表現するにあたり、分子拡散と Knudsen 拡散を定式化することにした^{13),16),17)}。一般の環境下に置かれるコンクリート材料を考えた際、二酸化炭素の表面拡散現象は、その速度が他の移動成分に比べ十分無視できる程遅いため、本研究では考慮しないこととした¹⁶⁾。

セメント硬化体中の空隙内湿度が低下するにつれ、液状水の存在しうる空隙半径は小径化する。気体流れの通路が狭隘になるに従い、分子同士の衝突よりも分子と壁の衝突頻度が高くなっていく。このような気体分子が壁面との衝突を繰り返しつつ流れる状態は Knudsen 流れとして知られている。空隙径が小さくなり、壁と分子の衝突が顕著になる Knudsen 流れに遷移する条件は、Knudsen 数 N_k を用いて次式(7)で表される。

$$N_k = \frac{l_m}{2r_e} > 1.0 \quad (7)$$

ここに、 l_m : 気体分子の平均自由行程[m]、 r_e : 壁面への吸着水層厚を差し引いた空隙半径[m]である。吸着層厚は B.E.T.理論により求める¹³⁾。分子拡散及び Knudsen 拡散を考慮し、半径 r の円筒空隙内を通る一次元の気体流束 J_g^r [kg/m².s]は、

$$J_g^r = - \frac{D_0^g}{1 + (l_m/2r_e)} \frac{\partial \rho_g}{\partial x} \quad (8)$$

と得られる。ここに、 D_0^g : 大気中における二酸化炭素の拡散係数[m²/s] (=1.34×10⁻⁵)である¹⁵⁾。また、液体中の溶存拡散移動は同様に

$$J_d^r = -D_0^d \frac{\partial \rho_d}{\partial x} \quad (9)$$

と定式化される。

上式(8)及び(9)を、気相・溶存二酸化炭素の移動経路

を考慮し、全空隙径にわたって積分すれば、多孔質固体内を流れる二酸化炭素の流束が求められる。例えば、湿潤過程にあり、インクボトル閉塞の効果²¹⁾がない場合には、気液界面の存在する空隙半径 r_c を境界にして、 r_c より小さな径を有する空隙には液状水が存在する。一方、 r_c 以上の径を有する空隙には、液状水は存在せず、気体二酸化炭素の経路となりうる事が熱力学的に記述される。従って、二酸化炭素の流束は、溶存・気体のそれぞれに対して積分を行う結果、以下の通り定式化される。

$$J_{CO_2} = - \left(\frac{\phi D_0^d}{\Omega} \int_0^{r_c} dV \frac{\partial \rho_d}{\partial x} + \frac{\phi D_0^g}{\Omega} \int_{r_c}^{\infty} \frac{dV}{1+N_k} \frac{\partial \rho_g}{\partial x} \right) \quad (10)$$

ここで、 V :空隙体積、 Ω :空隙の屈曲度を表現するパラメータであり、空間に関して屈曲度を確率的に処理すると $(\pi/2)^2$ と求められる¹³⁾。式(10)中の第一項は液体中の溶存二酸化炭素の拡散、第二項は気体による拡散を示している。式(10)を任意の水分履歴に一般化するため、空隙が水分で占められた部分を示す飽和度 S で表現する。また実際の数値計算上の利便性を考慮し、Knudsen数に関する積分を簡略化して取り扱えば、流束は式(11)及び(12)で求められる。

$$J_{CO_2} = - (D_{dCO_2} \nabla \rho_d + D_{gCO_2} \nabla \rho_g) = - (D_{dCO_2} + D_{gCO_2} \cdot K_{CO_2}) \nabla \rho_d \quad (11)$$

$$D_{dCO_2} = \frac{\phi S}{\Omega} D_0^d \quad (12)$$

$$D_{gCO_2} = \frac{\phi \cdot D_0^g}{\Omega} \frac{(1-S)}{1+l_m/2(r_m-t_m)}$$

ここで、 D_{dCO_2} :溶存二酸化炭素拡散係数[m²/s]、 D_{gCO_2} :空隙を通過する気体二酸化炭素拡散係数[m²/s]、 r_m :不飽和空隙の平均半径[m]、 t_m :半径 r_m の空隙内の吸着水層厚[m]、 D_0^d :溶存二酸化炭素拡散係数 [m²/s] ($=1.0 \times 10^{-9}$)である¹⁵⁾。

ただし以上の定式化においては、空隙構造の連結の影響は考慮されていない。すなわち、一次元の気体の移動を考えた際、式(11)、(12)で示される流れは、液状水で占められない空隙が、全て連続した気体の経路となる事を意味する(図-2 左)。しかしながら実際には、複雑な連結構造によって、液状水が気体移動の障害となりうると予想される。ここで、空隙の飽和度が減少するにつれ、気体の通り道となる空隙の連続性はより高まり、拡散係数は非線形に上昇する。この現象を表現するために、浸透理論等²⁷⁾を用いて厳密な取り扱いを行うことも考えられるが、簡便さと明確さを第一義に引き、本研究では以下の簡略化した取り扱いを採用した。

図-2 右に示す十分小さい有限の場を考える。対象となる流れ場は、空隙の連続性が仮定される微小領域から

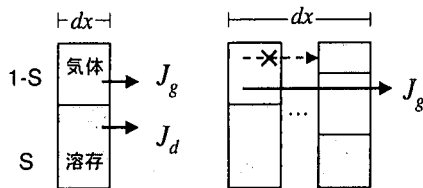


図-2 空隙構造の連結度と二酸化炭素の移動

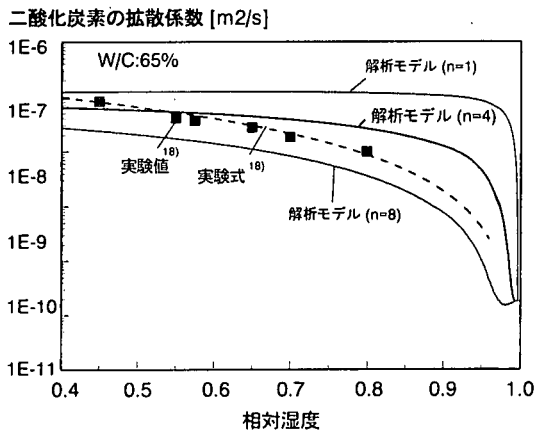


図-3 相対湿度による二酸化炭素拡散係数の変化

構成されるものとする。個々の構成単位において、流れに垂直な断面で切断した際、単位面積あたりの気体経路は $(1-S)$ となる。ここで、気体の通り道が相互に連結する確率を、単純に断面積の占める割合に比例するものとする、全領域における流束は以下の様に表現される。

$$D_{gCO_2} = \frac{\phi \cdot D_0^g}{\Omega} \frac{(1-S)^n}{1+l_m/2(r_m-t_m)} \quad (13)$$

$$D_{dCO_2} = \frac{\phi S^n}{\Omega} D_0^d$$

ここで、 n は空隙相互の連結度を示すパラメータであり、実際には空隙構造の幾何形状によって種々の値をとると考えられる。しかしながら、著者らは、今のところ連結の影響を表現する明確な知見を持ち合わせていない。従って、パラメータ n を変化させた種々の感度解析を行い、相対湿度の低下に伴う二酸化炭素の拡散係数を、最も妥当に表現しうる一定値、 $n=4$ をひとまず仮定した(図-3)。

著者らは、水分移動・保持現象に対して、幾何学的形状に起因する一次の空隙構造の連結をモデル化し、含水状態の履歴性を表現するに至っている²¹⁾。上式の飽和度 S には、一次の連結による閉塞効果が含まれている。しかしながら、この種の取り扱いのみで、相対湿度の低下に伴う、二酸化炭素拡散係数の非線形性を取り扱うこ

とができない。その理由としては、液状水と水蒸気の相平衡が各場所で局所的に保たれ、水蒸気の移動が卓越する水分の移動と、液状水の存在する個所では完全に移動の障害となる二酸化炭素の移動形態の違いに由来するものであると認識している。

図-3に、本モデルにより算定される拡散係数と、拡散試験によって得られた実験結果の回帰式¹⁸⁾の比較を示す。実験においては、窒素を用い、分子量の比から、二酸化炭素の拡散係数を同定している。相対湿度の低下による拡散係数の上昇する傾向が概ね表現されている。

3. 炭酸化反応モデル

(1) 炭酸化反応式と反応速度式

コンクリート内部で進行する炭酸化を、以下のイオン反応式により表現することにする。



炭酸イオンと反応するカルシウムイオンは、水酸化カルシウムの溶解、及び炭酸カルシウムの溶解によるものと仮定し、珪酸カルシウム水和物(C-S-H)の空隙水への溶解反応は考慮の対象外にした。水酸化カルシウムの溶解度積 $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4.14 \times 10^{-5}$ であるのに対し、C-S-H (6CaO·5SiO₂·6H₂O の場合)の溶解度積 $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]^6[\text{HSiO}_3^-]^3[\text{OH}^-]^7 = 5.5 \times 10^{-49}$ は極めて低いとする報告があり、溶液化学的に反応しにくい事が、その理由として挙げられる¹⁾。しかしながら、これらの溶解度積は、通常環境下で算出された数値であるため、強酸を受ける環境下でのゲル空隙の劣化、変性現象、また超長期に渡る劣化といった厳しい環境作用の下での材料状態・品質の変化を追跡するためには、C-S-Hの溶解反応も考慮する必要がある。

式(14)で示した炭酸化反応は、次の反応速度式に従うとした。

$$Q_{\text{CO}_2} = \frac{\partial(C_{\text{CaCO}_3})}{\partial t} = k[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (15)$$

ここで、 C_{CaCO_3} :炭酸カルシウム濃度[mol/l]、 k :反応速度定数[l/mol.sec]である。式(15)で求められる単位時間に生成される炭酸カルシウム量は、系内において消費される炭酸に等しく、式(2)の質量保存則中の生成・逸散項 Q_{CO_2} に他ならない。

式(15)の反応速度式は、溶液中に存在するカルシウムイオンと、炭酸イオンが単位時間あたりに反応する量を表す。炭酸カルシウムを形成する炭酸化反応には、イオン相互の衝突が必要であり、右辺の各イオン濃度の積はその頻度を規定する。同時に、両イオンが衝突し、粒子間で起こる原子の組替えは、衝突した粒子全ての間

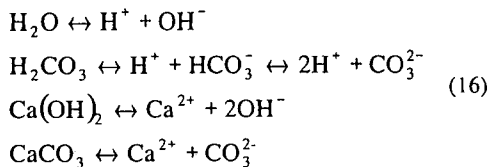
で起こるわけでは無く、ある一定の運動エネルギー、すなわち活性化エネルギー以上のエネルギーを粒子が持っていないと起こらない。生成反応に必要な活性化エネルギー以上の運動エネルギーを有するイオン粒子の割合は、温度の影響を強く受ける。上式(15)中において、この温度による要因は反応速度定数に含まれる。換言すれば、反応速度定数 k は、ある温度での代表値を示しているにすぎない。従って、任意の温度条件下において、炭酸化反応速度を同定するためには、反応速度係数に与える温度等の影響を考慮することが不可欠である。しかしながら現段階では、ひとまず一定温度下における炭酸化現象に適用範囲を限定させ、感度解析から、反応速度定数は一定値を仮定した。将来的には Arrhenius の反応速度則に基づく反応速度係数の導入が望まれる。

以上から、炭酸化反応の化学反応としての定式化、また反応速度式の導出が終了した。次節以降、単位時間当たりの反応量を式(15)に従って求めるために、任意の段階において、溶液中のカルシウムイオン濃度、炭酸濃度を導出することを目指す。

(2) 溶液中のイオン平衡

コンクリート中の空隙水内には、様々なイオンが溶解して存在する。代表的なものとしては、カルシウム、アルミニウム、鉄、マグネシウム、ナトリウム、カリウム等の各イオンである。炭酸塩を形成するイオンとしては、カルシウム、カリウム、ナトリウムイオン等が考えられるが、ここでは、炭酸化反応に関与するイオンとして、圧倒的に存在量の多いカルシウムイオンのみを取り上げた(代表的な普通セメントの場合、CaO:約 65%, Na₂O:約 0.3%, K₂O:約 0.5%)。しかしながら、微量といえども、カリウム、ナトリウムイオンの存在は、空隙水の pH 変動をもたらす、中性化速度を変化させるとの報告がある¹⁹⁾。また、中性化後の部位における溶液中の pH に影響を及ぼすことも指摘されている¹²⁾。従って、pH の詳細な評価に際しては、カルシウム以外のアルカリ成分を考慮する必要があると考えられるが、本研究では今後の課題と位置付け、カルシウムイオンのみを考慮する。

本研究で考慮するイオンの解離を次式(16)に示す。空隙中の液状水、溶解した二酸化炭素である炭酸、水和反応によって生じた水酸化カルシウム、及び炭酸化反応で生じた炭酸カルシウムの溶解である。



ここではプロトンに H^+ と表現したが、厳密に言えば正しくない。プロトンは通常水和した形で存在し、正確には H_3O^+ 、また近年の研究では $H_9O_4^+$ との構造を持つことも指摘されている。しかしながら、本研究では H^+ が一般に良く使われる表現であることから、便宜上、上式の通り表記することにした。

炭酸化反応は、式(16)のイオン平衡式群によって示される通り、沈殿物質中の陽イオン、陰イオンが関与する反応である。ここで、陽イオン、陰イオンはそれぞれ Brönsted酸、塩基であるため、それぞれの酸塩基反応を考慮しなければならない。また、ここで考慮する沈殿物質から解離するイオン平衡量は、溶液中の pH に依存する。すなわち、固相である水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの溶解を含む平衡問題であり、各溶解量は溶液の pH によって異なる。従って、任意の段階における空隙水中の各イオン濃度を求めるにあたり、初めにプロトンに関する方程式を導出する。その後、与えられた pH の下で各イオンの平衡状態が計算される。ここで、各イオンに対して、以下の基本法則を満足することが求められる²⁰⁾。

1. 質量作用の法則
2. 質量保存則
3. プロトン均衡則

以上の法則に従い、プロトンに関して厳密解を解くことで、空隙水の pH が同定される。

始めに炭酸に関する平衡を考える。質量作用の法則より以下の式が成立する。

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (17)$$

$$K_a = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad K_b = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (18)$$

ここで、 K_i ；各イオン解離に対する濃度平衡定数(一定温度下)であり、それぞれ $K_w=1.00 \times 10^{-14}$ 、 $K_a=4.37 \times 10^{-7}$ 、 $K_b=4.79 \times 10^{-11}$ (25°C) と与えた²⁰⁾。平衡定数は、平衡式両辺の分子及びイオンの自由エネルギー差が 0 になることから理論的に導かれる。従って、各自由エネルギーに依存する平衡定数は温度によって変動するが、本論文では前述の通り一定温度下のみを対象とした。

次に二酸化炭素の溶解及び炭酸カルシウムからの再溶解から生ずるイオン群に対して、以下の質量保存式を適用する(図-4)。

$$C_0 + S_1 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (19)$$

ここで、 C_0 は溶存二酸化炭素濃度 [mol/l] であり、式(2)中の ρ_a から求められる。また、 S_1 [mol/l] は炭酸カルシウムの溶解度で、後述する溶解度積の関係から得る。

式(16)~(19)より、炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオン濃度に関してそれぞれ解くと、次式の様にまとめられる。

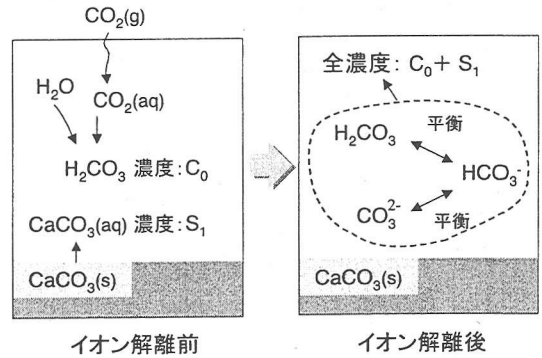


図-4 炭酸に関する質量保存及び平衡

$$\begin{aligned} [H_2CO_3] &= \alpha_0 \cdot (C_0 + S_1) \\ [HCO_3^-] &= \alpha_1 \cdot (C_0 + S_1) \\ [CO_3^{2-}] &= \alpha_2 \cdot (C_0 + S_1) \\ \alpha_0 &= \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_a[H^+] + K_aK_b} \quad (20) \\ \alpha_1 &= \frac{K_a[H^+]}{[H^+]^2 + K_a[H^+] + K_aK_b} \\ \alpha_2 &= \frac{K_aK_b}{[H^+]^2 + K_a[H^+] + K_aK_b} \end{aligned}$$

式(20)中の炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオンの濃度は S_1 の関数であるため、任意の時点における炭酸カルシウムの溶解量を求める必要がある。溶解量は、次式の溶解度積を用いた関係から求めることにした。

$$K_{sp}^1 = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (21)$$

ここで、 K_{sp}^1 ；炭酸カルシウムの溶解度積(= 4.7×10^{-9} , 25°C)である²⁰⁾。厳密には溶解度積は、温度及び溶液組成にも影響を受けるが²⁰⁾、本研究では一定と仮定した。同様に水酸化カルシウムの溶解量についても、次式(22)を用いて計算される。

$$K_{sp}^2 = [Ca^{2+}][OH^-]^2 \quad (22)$$

K_{sp}^2 ；水酸化カルシウムの溶解度積(= 5.5×10^{-6} , 25°C)である²⁰⁾。式(21)、(22)で示されるイオン解離を考えるにあたって、溶解度に与える共通イオン効果を考慮しなくてはならない。すなわち、式(21)右辺のカルシウムイオン、炭酸イオンは、炭酸カルシウムから解離するイオンだけでなく、水酸化カルシウムの解離によって生じるカルシウムイオン、二酸化炭素の溶解による炭酸イオンを加味なくてはならないのである。式(22)も同様である。この時、炭酸カルシウムの溶解度を S_1 [mol/l]、水酸化カルシウムの溶解度を S_2 [mol/l] とすれば、式(20)、(21)及び(22)より、

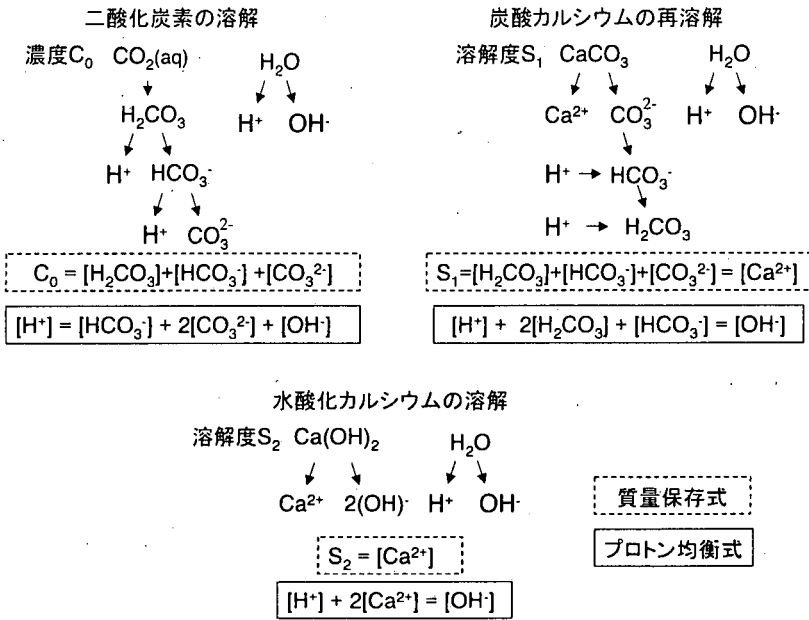


図-5 各系内における質量保存式及びプロトン均衡式

以下の関係が成り立つ。

$$K_{sp}^1 = (S_1 + S_2) \cdot \alpha_2 (C_0 + S_1) \quad (23)$$

$$K_{sp}^2 = (S_1 + S_2) \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (24)$$

次に、各化学種の質量保存則からの定式化を進める。図-5 は、二酸化炭素の溶解、炭酸カルシウムの再溶解、及び水酸化カルシウムの溶解の各系内における質量保存式を示している。ここで、各化学種の解離が何れの溶解によるものかを分類するために、イオン濃度を添字をつけて表現する。すなわち、 $[i]_d$ ；二酸化炭素の溶解により放出されるイオン濃度[mol/l]、 $[i]_s$ ；炭酸カルシウムの再溶解により放出されるイオン濃度[mol/l]、 $[i]_c$ ；水酸化カルシウムの溶解による放出されるイオン濃度[mol/l]とする。このとき、例えば式(18)における炭酸濃度 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ は、二酸化炭素の溶解による $[\text{H}_2\text{CO}_3]_d$ と、炭酸カルシウムの再溶解による $[\text{H}_2\text{CO}_3]_s$ の両者の和となる。

解離前と、解離後のそれぞれのモル数は等しいので、

$$C_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3]_d + [\text{HCO}_3^-]_d + [\text{CO}_3^{2-}]_d \quad (25)$$

$$S_1 = [\text{H}_2\text{CO}_3]_s + [\text{HCO}_3^-]_s + [\text{CO}_3^{2-}]_s = [\text{Ca}^{2+}]_s \quad (26)$$

$$S_2 = [\text{Ca}^{2+}]_c \quad (27)$$

が成立する。

以上の各イオンは、プロトンを放出して生成する各イ

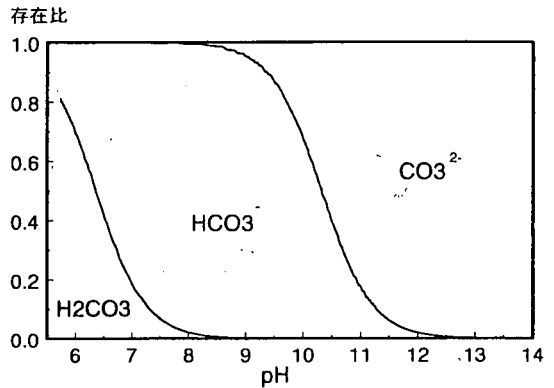


図-6 溶液 pH と炭酸の平衡関係

オン種の濃度と、プロトンを消費することにより生成するイオン種の濃度項の和に等しいとするプロトン均衡則 (Proton-balance) を満足しなくてはならない。質量保存式同様に、各系内におけるプロトン均衡式を図-5 に示す。本研究で考慮するイオン平衡に関する全体のプロトン均衡式は、各系の総和を取ることにより、以下の通り表現される。

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}]_c + 2[\text{H}_2\text{CO}_3]_s + [\text{HCO}_3^-]_s = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-]_c + 2[\text{CO}_3^{2-}]_c \quad (28)$$

以上の質量作用の法則、質量保存則、プロトン均衡則より導出された各式を連立して解く事により、

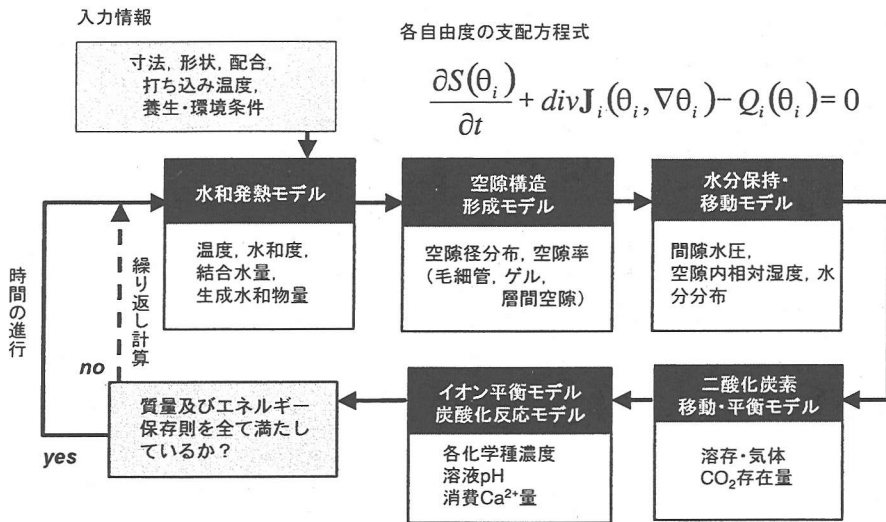


図-7 固体の形成, 劣化・変性現象を追跡する熱力学連成解析システム

$$\begin{aligned}
 & [H^+] + 2S_2 + 2S_1\alpha_0 + S_1\alpha_1 \\
 & = \frac{K_w}{[H^+]} + \alpha_1 C_0 + 2\alpha_2 C_0 \quad (29)
 \end{aligned}$$

が最終的に得られる。式(29)より、解離前の水酸化カルシウム濃度、及び炭酸濃度が与えられれば、溶液のプロトン濃度が任意の段階において、各基本法則を満足する厳密解として計算される。プロトン濃度が計算された時点で、各化学種の溶液中モル濃度が求められる。図-6に、本節の議論により得られる各種イオン濃度の一例として、pHが変化した場合の炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオンの存在比率を示す。溶液のpHが高い場合には、炭酸イオンが安定して存在し、pHが低下してくると、炭酸水素イオンの比率が増加することが分かる。

(3) 炭酸化による空隙構造の変化

炭酸化することで、セメント硬化体の空隙構造に変化を及ぼすことが多くの研究により報告されている¹⁾。しかしながら、空隙量、また細孔径分布の変化に関して、一致した見解は得られていない。すなわち一般的には、炭酸化反応が進むことで空隙構造は緻密化するが、特定の空隙が減少する、あるいは空隙率は低下するが空隙構造はさほど変化しない等、研究者により意見が分かれている。

本研究では、まず簡単に炭酸化反応による空隙構造の変化を取り扱うことにした。すなわち、炭酸化反応によって、空隙径分布は変化せず、空隙率のみが減少すると仮定した。炭酸化の進行による空隙率の変化は、佐伯らによって提案された過去の実験式を修正した、次式

(27)で表現する⁷⁾。

$$\begin{aligned}
 \phi' &= \phi(R_{Ca(OH)_2}) \quad 0.6 < R_{Ca(OH)_2} < 1.0 \\
 \phi' &= 0.5 \cdot \phi \quad R_{Ca(OH)_2} \leq 0.6 \quad (30)
 \end{aligned}$$

ここで、 ϕ ;炭酸化反応前の空隙率、 ϕ' ;炭酸化反応後の空隙率、 $R_{Ca(OH)_2}$;全水酸化カルシウム量に対する水酸化カルシウム消費量の比である。

炭酸化により緻密化する理由は、水酸化カルシウムが炭酸カルシウムに変化する際、体積が約11.7%増加する事による¹⁾。この生成物の密度変化を考慮し、空隙構造形成モデル¹³⁾に組み込むことでより一般化した取り扱いが可能であるが、炭酸化解析の第一段階として、以上の簡略化した取り扱いをした。

4. 提案手法の検証と解析例

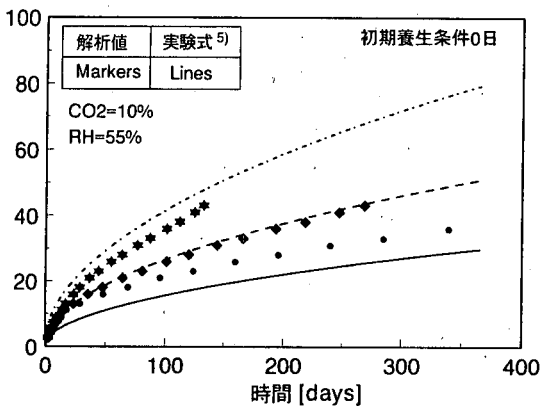
(1) 熱力学連成解析システム

以上の定式化を熱力学連成解析システムに組み込み、二酸化炭素移動及び炭酸化シミュレーションを行う。

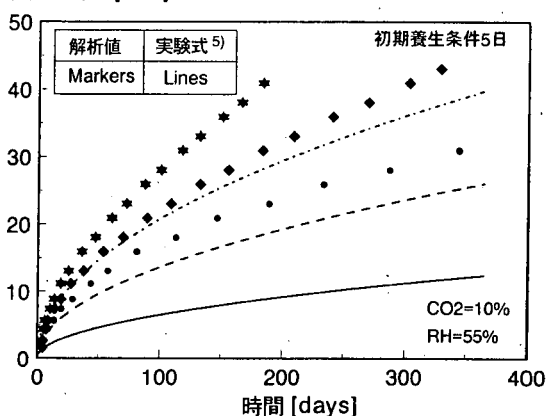
無機複合材料の固体形成及び劣化過程を追跡する、3次元有限要素解析手法の概略を図-7に示す。材料打設から開始される水和反応、形成される空隙構造、及び水分状態を評価する各材料物理モデルと、各事象の連関を記述するシステムダイナミクスの詳細な議論は、既発表論文を参照されたい^{13),21),22),23),24)}。

本システムにおいては、時間・空間において系内の温度 $T[K]$ 、間隙水圧 $P[Pa]$ 、溶存二酸化炭素濃度 $\rho_d [kg/m^3]$ に関して、保存則を支配方程式として解く(図-7)。解析に際し、対象構造物の寸法、形状等の構造諸元、使用粉体の種類、鉱物組成、配合、養生条件、及

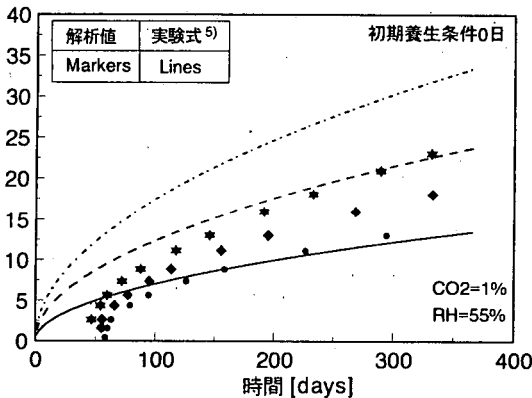
炭酸化深さ [mm]



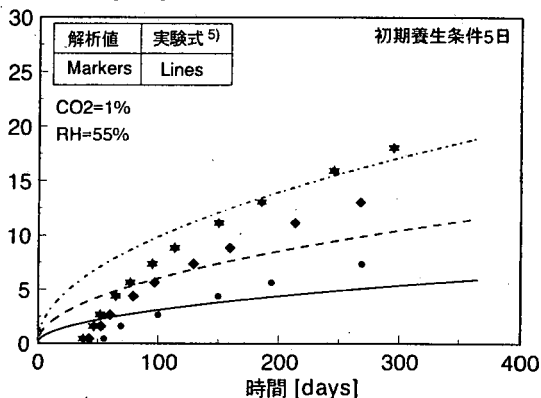
炭酸化深さ [mm]



炭酸化深さ [mm]



炭酸化深さ [mm]



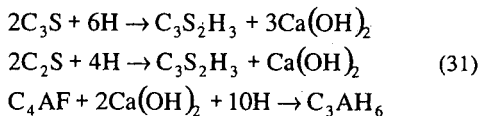
W/C50% W/C60% W/C70%

図-8 促進環境下における炭酸化進行(二酸化炭素濃度, 水セメント比, 養生条件の影響)

び解析期間内に構造物が曝される環境条件を入力する。ここで、養生条件及び環境条件は、境界条件として各自由度毎の値を(温度, 間隙水圧, 二酸化炭素濃度), 各有限要素節点に対して与える。

以上の情報を与えれば、各現象に基づく材料モデルを通じて、時々刻々と変動する若材齢コンクリートの材料物性値が計算される。得られた材料特性値を支配方程式各項に代入し、最終的に温度, 間隙水圧, 二酸化炭素濃度に関する解が時間・空間毎に求まる。

セメント硬化体中に存在する水酸化カルシウムは、複合水と発熱モデルより以下の式(31)に従って、化学量論的に求められる^{23),24)}。



混和材として高炉スラグ微粉末・フライアッシュを混入

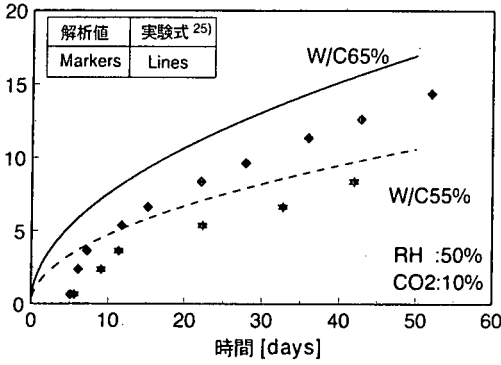
した場合はポズラン反応により、生成された水酸化カルシウムは消費されていく。水酸化カルシウムの消費量の算定に際しても同様に、岸らの研究により提案された値を用いた。すなわち、高炉スラグ微粉末及びフライアッシュによる水酸化カルシウム消費率は、それぞれ反応量に対して22%, 100%とした²⁴⁾。

また本解析で用いた反応速度定数(式(15))は、種々の感度解析を行い、 $k=2.08$ [l/mol.sec] (25℃)と決定した。

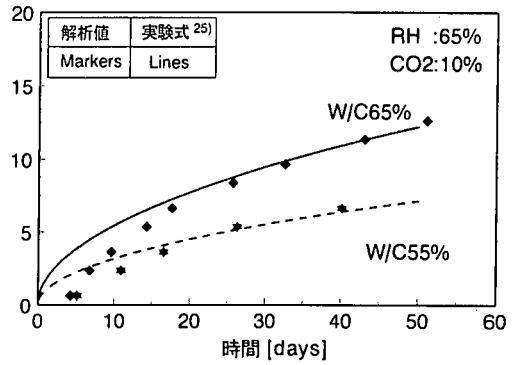
(2) 促進環境下における炭酸化現象

促進環境下におけるコンクリートの炭酸化深さ試験に関して、本手法を用いて追跡することを試みた。はじめに魚本, 高田の研究⁶⁾から得られた実験結果を参照する。直径10cm, 高さ20cmの円柱供試体を打設後48時間後に脱型し、その後、初期水中養生期間を0日, 5日として、炭酸ガス濃度を制御した試験室内に暴露してい

炭酸化深さ [mm]



炭酸化深さ [mm]



炭酸化深さ [mm]

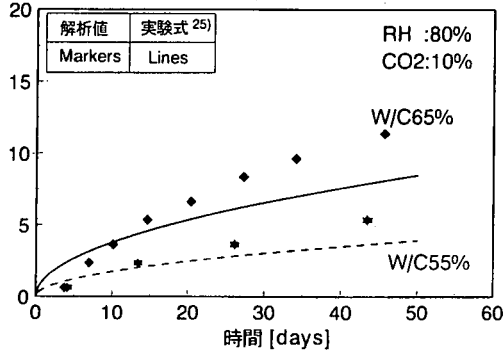


図-9 促進環境下における炭酸化進行(水セメント比, 相対湿度の影響)

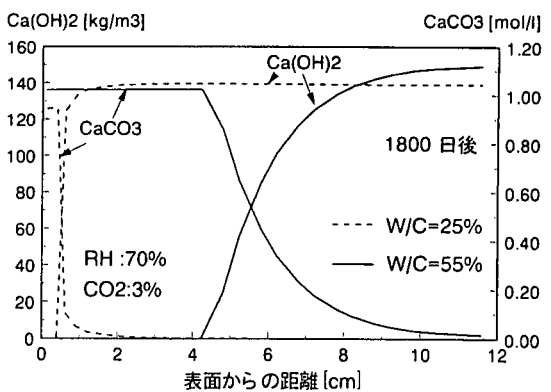
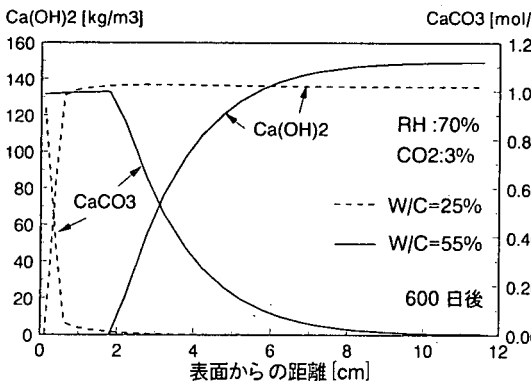
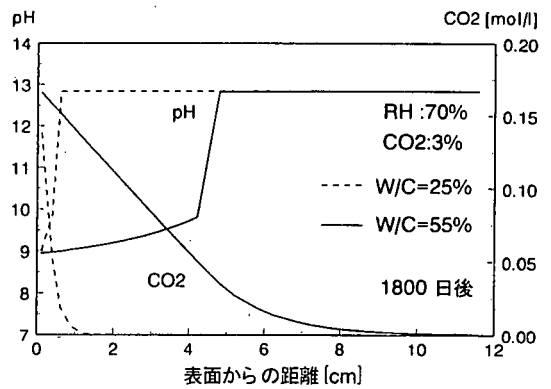
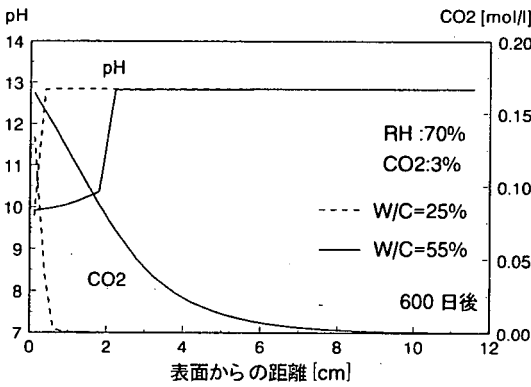


図-10 コンクリート内の pH, CO₂, 水酸化カルシウム, 炭酸カルシウム生成量の分布

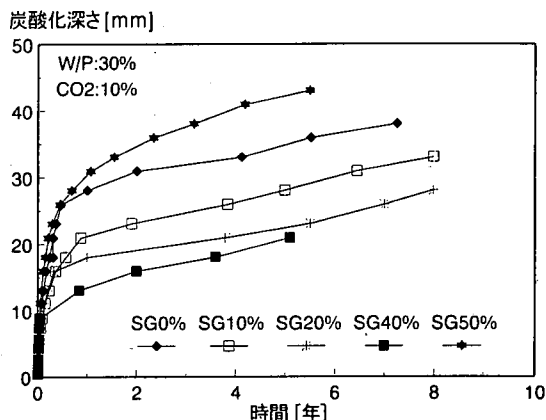
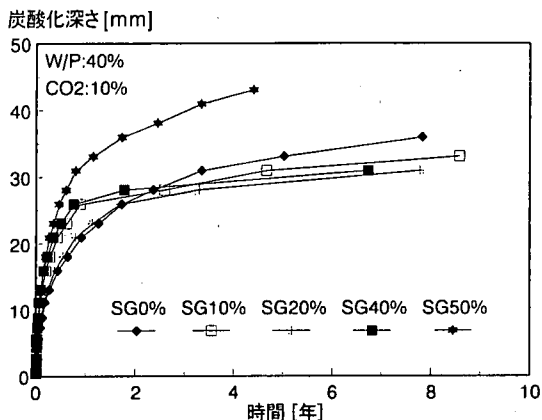


図-11 炭酸化進行に与える高炉スラグ微粉末置換率の影響

る。環境条件は、温度 20℃、相対湿度 55%、また炭酸ガス濃度は 1.0%、及び 10%の 2 水準である。その後、所定の期間後、試験体を割裂し、フェノールフタレイン 1%溶液を吹き付け、非発色面を中性化部としてノギスで測定している。コンクリートの配合は、W/C=50%、60%、70%で、単位水量一定のプレーンコンクリートである。解析結果を図-8に示す。解析に際して必要となる情報は、初期条件、及び環境条件であるが、これらは全て実験条件に即して与えた。解析値は、空隙水の pH がフェノールフタレインの変色域 ($\text{pH} \leq 10.5$) に達した箇所のコンクリート表面からの深さ、及び達した時間の関係をプロットした。図中の実験式は、各シリーズの実験結果を回帰して導出したものである。解析における各平衡定数、反応速度係数は温度 25℃一定下の値を用いているため、本実験条件である温度 20℃の下での炭酸化現象を追跡することは厳密には正しくない。しかしながら、既往の研究²⁵⁾から、20℃及び 25℃の両者における炭酸化進行の相違は、およそ数%程度であり、個々のモデルが有する精度から考えても、5℃の差が与える炭酸化進行予測の感度は特に大きくないと判断し、設定したパラメータをそのまま用いて解析することとした。

解析結果より、各養生条件及び各二酸化炭素濃度下における炭酸化進行の過程が、概ね追従されている。ただし、初期養生条件 5 日、炭酸ガス濃度 10%のケースに関して、解析の精度は良くない。実験結果を見ると、初期材齢 0 日、5 日の両者は、中性化速度係数で 2-2.5 倍程度の顕著な違いを示しているが、解析において、これらの異なる初期条件を与えるのみでは、実験において観察された優位な差は再現できていない。以上の点に関しては、二酸化炭素移動・炭酸化反応モデルと共に、若材齢形成モデルを含めた熱力学システム全体の精度向上を行うことで、対応が可能になると考えている。

続いて、鄭、平井、三橋の実験結果²⁵⁾を用いて、環境

の相対湿度によって相違する炭酸化進行現象を、解析により追跡した。養生条件は、打ち込み後一日間湿空養生して脱型し、材齢 28 日まで標準養生、その後 10 日間温度 20℃、相対湿度 50%のもとで気中養生を行っている。また、促進試験における環境条件は、温度 25℃、二酸化炭素濃度は 10%である。ここでは、水セメント比 65%、55%の 2 ケースに関して解析との比較を行った。また、促進試験中の相対湿度は 50%、65%、80%である。図-9 に解析結果を示す。相対湿度の違いによる炭酸化深さの程度が概ね、解析により追跡されている。

(3) 炭酸化による空隙水 pH の低下、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムの分布

図-10 に、解析によって得られた CO₂ 濃度 3%に曝されたコンクリート内部の pH、CO₂、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム生成量の分布を示す。配合は、W/C=25%、55%の 2 ケースであり、7 日封緘養生後、CO₂ 大気に曝すという境界条件を与えた。また、外気の相対湿度は 80%とした。時間の経過に伴い、水酸化カルシウムが消費され、炭酸カルシウムが生成、空隙溶液の pH が低下する傾向が追跡されている。組織の緻密な W/C=25%は、二酸化炭素が内部に侵入しにくく、拡散律速となり、炭酸化の進行は緩やかである。

(4) 炭酸化進行に与える混和材の影響

高炉スラグ微粉末の置換率を、全粉体質量に対して 0%、10%、20%、40%、50%に変化させたコンクリートを想定した炭酸化現象の追跡を、ケーススタディとして行った。結果を図-11に示す。このシリーズの水粉体比は 30%及び 40%である。混和材を用いた場合の炭酸化現象の詳細な検証は今後の課題として、ここでは異なる混和材置換率、水粉体比における炭酸化進行の相違を解析的に検討するに留める。W/P30%のケースでは、高炉

スラグ微粉末置換率が40%まで増加するに従い、セメント硬化体の空隙は緻密化し、炭酸化速度は減少する傾向が示された。ただし置換率50%に関しては、高炉スラグ微粉末の水和反応に伴って水酸化カルシウムが消費され、炭酸化進行に対する抵抗性が若干低下する事がシミュレーションされた。一方、W/C40%に関しては、高炉スラグ微粉末置換率の増加に伴う水酸化カルシウムの消費と、組織の緻密化という正負の効果が相殺し、置換率0%-40%に関しては炭酸化進行速度がさほど変化しないという傾向が示されている。

5. まとめ

本研究では、炭酸化現象の数値解析による評価手法の確立を目指して、二酸化炭素の移動・平衡現象の定式化、炭酸化反応モデルの構築を行った。従来の多くの研究が、炭酸化深さを暴露時間の平方根に比例するとした予測式の提案を行ってきたのに対し、本研究では水和生成物の空隙水中への溶解、炭酸化反応式及びイオン平衡を厳密に考慮する事によって、セメント硬化体内部のpHの低下、組織の変性の追跡を目指した。この手法を用いれば、炭酸化のみならず酸性雨等の他の環境因子によるpH低下も取り扱い可能である事に大きな特色がある。本手法の検証として、促進環境下における炭酸化深さの解析を行った。異なる養生条件、環境条件及び配合に対して、時間と共に進行する炭酸化反応の傾向が概ね追従された。また過去の研究から指摘されている、スラグの置換率の変化による炭酸化進行の相違が解析により追跡可能になった。

参考文献

- 炭酸化研究委員会報告書, 日本コンクリート工学協会, 1993.
- 坂井悦郎: 炭酸化反応, わかりやすいセメント科学, pp.105-112, セメント協会, 1993.
- 浜田稔: コンクリートの中性化と鉄筋腐食, セメント・コンクリート, No.272, pp.2-18, 1969.
- 岸谷孝一: 鉄筋コンクリートの耐久性, pp.165, 1963.
- 長瀧重義, 大賀宏行, 佐伯竜彦: コンクリートの中性化深さの予測, セメント技術年報, No.41, pp.343-346, 1987.
- 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, No.451/V-17, pp.119-128, 1992.8.
- 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長瀧重義: コンクリートの中性化の機構解明と進行予測, 土木学会論文集, No.414/V-12, pp.99-108, 1990.2.
- Papadakis, V.G., Vayenas, C.G. and Fardis, M.N.: Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation, *ACI Material Journal*, pp.363-373, Vol.88, No.4, 1991.
- Saetta, A.V., Schrefler, B.A., and Vitaliani, R.V.: The carbonation of concrete and the mechanisms of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials, *Cement and Concrete Research*, Vol.23, pp.761-772, 1993.
- Saetta, A.V., Schrefler, B.A., and Vitaliani, R.V.: 2-D model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials, *Cement and Concrete Research*, Vol.25, pp.1703-1712, 1995.
- 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.
- 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.19, No.1, pp.961-966, 1998.
- Maekawa, K., Chaube, R.P. and Kishi, T.: *Modelling of concrete performance*, E&FN SPON, 1999.
- 前川宏一, 岸利治, R. P. Chaube, 石田哲也: セメントの水和発熱・水分移動・細孔組織形成の相互連関に関するシステムダイナミクス, セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, 日本コンクリート工学協会, pp.45-52, 1996.
- Welty, J.R., Wicks, C.E., and Wilson, R.E.: *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*, John Wiley & Sons, Inc., 1969.
- 国井大蔵, 古崎新太郎: 移動速度論, 培風館, 1980.
- 小林一輔, 出頭圭三: 各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究, *コンクリート工学*, Vol.24, No.12, pp.91-106, 1986.
- Papadakis, V.G., Vayenas, C.G. and Fardis, M.N.: Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, *ACI Material Journal*, pp.186-196, Vol.88, No.2, 1991.
- 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, No.433/V-15, pp.1-14, 1991.
- Freiser, H. and Fernando, Q. 共著, 藤永太郎, 関戸栄一 共訳: *イオン平衡 - 分析化学における -*, 化学同人, 1967.
- 石田哲也, R. P. Chaube, 岸利治, 前川宏一: 任意の乾湿繰り返しを受けるコンクリートの含水状態予測モデル, 土木学会論文集, No.564/V-35, pp.199-209, 1997.
- 石田哲也, 前川宏一: 物質・エネルギーの生成・移動と変形・応力場に関する連成解析システム, 土木学会論文集, No.627/V-44, pp.13-25.

- 23) 岸利治, 前川宏一:ポルトランドセメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.526/V-29, pp.97-109, 1995.
- 24) 岸利治, 前川宏一:高炉スラグおよびフライアッシュを用いた混合セメントの複合水和発熱モデル, 土木学会論文集, No.550/V-33, pp.131-143, 1996.
- 25) 鄭載東, 平井和喜, 三橋博三:モルタルの中性化速度に及ぼす温度・湿度の影響に関する実験的研究, コンクリート工学論文集第1巻第1号, pp.85-93, 1990.
- 26) 棚野博之, 梶田佳寛:コンクリートの中性化進行予測モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol13, No.1, pp.621-622, 1991.
- 27) Cusack, N.E.著 遠藤裕久, 八尾誠訳:構造不規則系の物理, 吉岡書店, 1994.

(1999.8.17 受付)

MODELING OF PH PROFILE IN PORE WATER BASED ON MASS TRANSPORT AND CHEMICAL EQUILIBRIUM THEORY

Tetsuya ISHIDA and Koichi MAEKAWA

The authors presented a computational system that can deal with pH fluctuation and decomposition of cementitious materials exposed to various environmental actions. In order to evaluate a drop in pH due to carbon dioxide, the material models were developed for transport and equilibrium of carbon dioxide, ionization, ion equilibriums, and carbonation reaction based on thermo-dynamic theory. The material properties of concrete are evaluated considering the inter-relationship of hydration, moisture transport and pore-structure development processes based upon fundamental physical material models. The proposed system can reasonably predict the carbonation phenomena and pH profile in concrete for arbitrary conditions.