

# コンクリートの中性化の機構解明と進行予測

## MECHANISM OF CARBONATION AND PREDICTION OF CARBONATION PROCESS OF CONCRETE

佐伯竜彦\*・大賀宏行\*\*・長瀧重義\*\*\*

By Tatsuhiko SAEKI, Hiroyuki OHGA and Shigeyoshi NAGATAKI

Accelerated carbonation test is performed to explain mechanism of carbonation of concrete. The depth of carbonation, the weight loss of mortar, the amount of calcium hydroxide and calcium carbonate, and pore volume and pore size distribution are measured. Water immersion test and air exposure test after accelerated carbonation test is also performed to evaluate the diffusion of calcium hydroxide. The depth of carbonation correlates the amount of evaporated water, and the amount of calcium hydroxide and calcium carbonate, pore volume and pore size distribution depend on exposure duration in the accelerated chamber. The depth of carbonation of mortar decreases due to the diffusion of calcium hydroxide from uncarbonated portion to carbonated portion under wetting condition.

Based on these test results, the diffusion equations for water, carbon dioxide and calcium hydroxide are proposed and the finite difference method is used in numerical analysis. The depth of carbonation of concrete can be predicted by analyzing these diffusion equations.

*Keywords: carbonation, water, carbon dioxide, calcium hydroxide, diffusion equation*

### 1. ま え が き

コンクリートの中性化は大気中の二酸化炭素がコンクリート内へ拡散し、水酸化カルシウムと反応して炭酸カルシウムを生成し、コンクリートのpHを低下させる現象である。コンクリートのpHの低下は内部に埋め込まれた鉄筋が腐食する可能性を生じさせるため、中性化は鉄筋コンクリート構造物の耐久性を考えるうえで非常に重要である。さらに今日、構造物の寿命予測、耐久性設計の必要性が増すなかで中性化深さを精度良く推定することは不可欠といえる。

従来の中性化進行予測は、中性化深さが暴露時間の平方根に比例するため、中性化深さの暴露時間の平方根に対する比例係数  $b$  (中性化係数) を決定することによって行われてきた。

$$x_c = b\sqrt{t} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $x_c$  は中性化深さ、 $t$  は時間を示す。

中性化係数は主に水セメント比、圧縮強度等のコンク

リートの性質を代表すると考えられるパラメーターを用いて表わされることが多い。このような手法を用いる場合、コンクリートが暴露される環境条件(温度、湿度、二酸化炭素濃度等)が異なると、中性化係数の決定のために膨大な量の実験を行わなければならない。また、自然状態においては大気中の二酸化炭素濃度が低いため中性化の進行がきわめて遅く、中性化以外の現象の影響を受ける可能性もある。

そこで、本研究ではまず理想的な状態でのコンクリートの中性化現象を明らかにするため、モルタル供試体を用いて促進中性化試験を行い、中性化機構について検討を加えるとともに、実験結果より解析に必要なパラメーターを決定し、解析的に中性化深さを予測することを目的とした。

### 2. 実験概要

#### (1) 使用材料

セメントはセメント中にフライアッシュや高炉スラグ等の微粉末を含まない、研究用普通ポルトランドセメントを用いた。

細骨材は豊浦標準砂、相馬砂の細、粗砂の3種を等重量混合して用いた。

#### (2) 配 合

\* 正会員 工修 新潟大学助手 工学部建設学科  
(〒950-21 新潟県新潟市五十嵐2の町8050番地)

\*\* 正会員 工修 東京工業大学助手 工学部土木工学科  
(〒152 目黒区大岡山2-12-1)

\*\*\* 正会員 工博 東京工業大学教授 工学部土木工学科  
(同上)

Table 1 Mix proportions of mortar.

W/C (%)	C (kg/m <sup>3</sup> )	W (kg/m <sup>3</sup> )	S (kg/m <sup>3</sup> )	S/C	Flow	Initial Curing Period in Water (days)
35	745.9	261.1	1319.4	1.77	119	28
45	648.6	291.8	1319.4	2.03	173	28, 91
55	573.6	315.5	1319.4	2.30	214	28, 91
60	542.3	325.4	1319.4	2.43	220	28
65	514.2	334.2	1319.4	2.57	241	28, 91
75	465.9	349.4	1319.4	2.83	236	28

モルタルの配合は、水セメント比を6水準とし、ペーストと骨材の体積比が一定となるように決定した。得られた配合をTable 1に示す。

### (3) 供試体

供試体は40×40×160 mmの角柱供試体を用いた。初期養生終了後、型枠底面を除いた他の5面をエポキシ系接着剤でシールし、これらの面からの水、二酸化炭素等の出入りを遮断し、供試体内の物質の移動が一次元状態になるようにした。

### (4) 初期養生条件

供試体は打設後24時間で脱型し、所定の材令まで20°Cの水中養生を行った。初期水中養生期間は28および91日の2種類である。

### (5) 試験方法

#### a) 促進中性化試験

所定の初期水中養生終了後、供試体を促進中性化装置内で暴露に供した。促進暴露条件は温度40°C、相対湿度50%、二酸化炭素濃度7%である。

中性化深さの測定は、所定の材令において供試体の軸方向端部から順次25 mmの厚さで割裂し、その断面にフェノールフタレインの1%エタノール溶液を吹き付け、未着色部分を中性化部分として測定した。また、中性化深さ測定時には同一配合かつ同一養生条件の重量測定用供試体の重量変化も併せて測定した。

測定材令は、初期養生として28日間水中養生を行ったものは促進中性化試験開始から10週、水中養生が91日間の場合は促進開始から20週目まで測定を行った。

#### b) 水中浸漬および気中暴露試験

所定の期間、促進中性化を行い、その後水中浸漬または気中暴露を継続し、中性化深さを測定した。水中浸漬は温度20°C、気中暴露は温度20°C、相対湿度60%でソーダ石灰を用いて二酸化炭素を除去した環境下において行った。

#### c) 細孔径分布の測定

細孔径分布の測定は水銀圧入法によって行った。

#### d) 水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量の測定

水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量はX線

回折によって求めた。定量は酸化亜鉛を用いた内部標準法により行った。また、一部の試料は熱重量分析による定量も併せて行った。

## 3. 実験結果と考察

### (1) 中性化深さの経時変化と水分蒸発量

Fig. 1は中性化深さの経時変化と供試体の重量の経時変化を示したものである。供試体の重量減少量を供試体からの水分蒸発量と考えると、中性化の進行は水分の蒸発と密接な関係があると考えられる。中性化した場合、水酸化カルシウム(分子量74)から炭酸カルシウム(分子量100)が生成されるため重量増加があると考えられるが、ここで問題とする水分蒸発量と中性化深さの関係は促進試験初期の中性化深さの小さいときの場合であるため、供試体の重量減少量を水分蒸発量と考えて差し支えないと考えられる。Fig. 2は水分蒸発量と中性化深さの関係を示したものである。図より、同一水分量が蒸発した場合、配合および初期養生条件にかかわらず中性化深さは同じ値を示している<sup>1)</sup>。このことは、中性化の進行速度は供試体内に水をとらえておく能力に左右されていることを示していると考えられる。二酸化炭素の拡散係数は気相の場合は0.138 cm<sup>2</sup>/s(空气中、0°C、1気圧)<sup>2)</sup>、液相の場合は1.74×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s(20°C)<sup>3)</sup>であり、液相の拡散係数は気相に比べ無視できるほど小さい。したがって、モルタル内の空隙が水で満たされている場合、二酸化炭素の浸入はほとんどなく、水が蒸発して閉塞さ

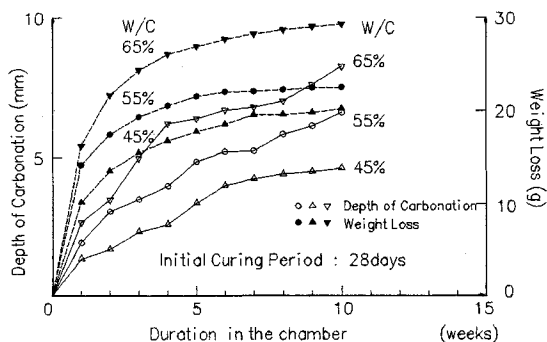


Fig. 1 Depth of carbonation and weight loss.

れていない空隙がモルタル表面まで連続的につながった途端に二酸化炭素が入り込み中性化が起きると考えられる。

なお、Fig. 2において水セメント比35%の場合だけ中性化深さが大きくなっているが、これは水セメント比が小さいことによって、水酸化カルシウムの生成する空間が少なくなり、これによって初期水中養生中の水合による水酸化カルシウム生成量が他の配合よりも少なかったためである<sup>1)</sup>。

(2) 水酸化カルシウムの拡散

Fig. 3は2週および7週間促進中性化試験を行い、その後水中浸漬または気中暴露した供試体の中性化深さの経時変化を示したものである。図より中性化深さが経時的に減少している<sup>1)</sup>。また、1、4および9週間促進中性化試験を行った場合も同様な傾向を示した。中性化の進行に際してコンクリート内部の水酸化カルシウムが炭酸化反応によって消費されると供試体内部から表面に向かって水酸化カルシウムの拡散が起こっているといわれているが<sup>4)</sup>、この現象を確認することができた。また、水中浸漬と気中暴露を比較すると、水中浸漬を行ったものの方が中性化深さ減少効果大きい。これは、水酸化カルシウムの拡散が水の介在によって起こっていることを示していると考えられる。一般に屋外暴露されたコンクリートは屋内暴露されたものに比べ中性化の進行が遅いと報告されているが<sup>5)</sup>、実験結果より屋外暴露による中性化の遅延は、雨水による水の供給によって水酸化カルシウムの拡散が起き、一度中性化した部分のpHを上昇させていることも原因の一つであることが明らかとなった。

ここではモルタル内のアルカリ成分として水酸化カルシウムしか考えていないが、実際には水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが細孔溶液内の成分として存在している。しかしながら、これらの成分については本研究では考慮しておらず、水酸化カルシウムをアルカリ分の代表として考えている。また、後に述べる解析についても水酸化カルシウム量をアルカリ成分の代表値として扱った。

(3) 微細組織の変化

Fig. 4は水セメント比55%、初期養生として91日間水中養生を行った後、促進中性化試験を行った供試体の3000~75000Åの径の細孔の細孔量の経時変化を示したものである。図より供試体表面に近いほど3000~75000Åの細孔の細孔量が多くなっている。中性化は炭酸カルシウムの生成を伴うが、炭酸カルシウムは水酸化カルシウムより体積が大きいので、空隙を埋める作用が働き、細孔量が減少する。中性化は供試体表面から内部へ向かって進行するため、炭酸カルシウム生成量は当然

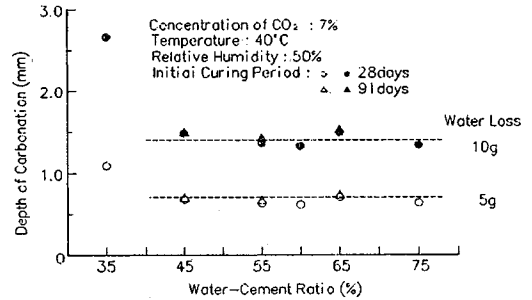


Fig. 2 Effect of evaporated water on the depth of carbonation.

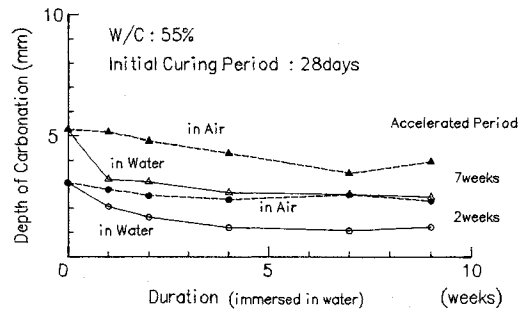


Fig. 3 Depth of carbonation of mortar immersed in water and exposed to air.

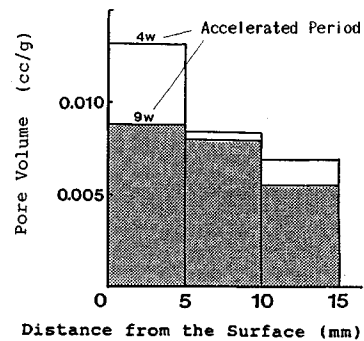


Fig. 4 Pore Volume (3000~75000 Å).

表面付近の方が多くなり細孔量は減少するはずであるが、実験結果は反対の傾向を示している。この理由は細孔径によって水の蒸発速度が異なることによるものと考えられる。コンクリートからの水の蒸発速度は大きな細孔の方が早い<sup>6)</sup>ことから、乾燥の過程では大きな細孔ほど内部の水が早く消失する。中性化を引き起こす炭酸化反応は水がないと起きないことから、乾燥の早い表面付近では大きな細孔では炭酸化反応が起きにくいと考えられる。このため、表面近くの大径の細孔ほど炭酸カルシウム生成量が少なく、細孔が残存していると考えられる。これとは逆に、比較的乾燥が進んでも水が内部に残っていると思われる小さな細孔では、Fig. 5のように

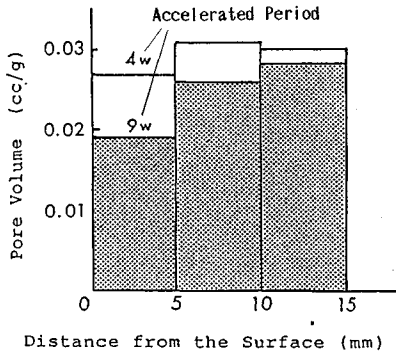


Fig. 5 Pore Volume (75~750 Å).

表面付近で細孔量の減少が著しい。

(4) 中性化機構

以上の検討により中性化の機構は次のようになっていると考えられる。

- ① 乾燥初期においてモルタル内の空隙が水で満たされている時点では二酸化炭素が拡散できず、中性化は内部まで進行しない。
- ② 乾燥が進みモルタル内に水で閉塞されていない空隙ができると、そこに二酸化炭素が浸入し、水で満たされている空隙内にとけ込み炭酸化反応を引き起こすことによって中性化が進行する。
- ③ 炭酸化反応によって消費された水酸化カルシウムを補うため、内部より水酸化カルシウムが供試体表面へ移動する。
- ④ さらに乾燥が進行し、細孔内に水がなくなると炭酸化反応は進行しなくなる。

4. 解析

(1) 基礎方程式の誘導

実験結果より中性化機構についての考察を行ったが、これに基づいて中性化の進行に際して主要な役割を果たしていると考えられる水、二酸化炭素、水酸化カルシウムの3物質に着目し、次のような方程式を用いて解析を行った。

$$\partial C_1 / \partial t = \partial / \partial x (D_1 \partial C_1 / \partial x) + K_1 C_3 C_4 \dots \dots \dots (2)$$

$$\partial C_2 / \partial t = \partial / \partial x (D_2 \partial C_2 / \partial x) - K_2 g(C_1, C_2, C_3) \dots \dots \dots (3)$$

$$\partial C_3 / \partial t = K_2 g(C_1, C_2, C_3) - K_1 C_3 C_4 \dots \dots \dots (4)$$

$$\partial C_4 / \partial t = \partial / \partial x (D_4 \partial C_4 / \partial x) - K_1 C_3 C_4 \dots \dots \dots (5)$$

ここで、添え字 1, 2, 3 および 4 はそれぞれ水、気相の二酸化炭素、液相の二酸化炭素および水酸化カルシウムを示す。また、 $C$  は濃度、 $D$  は拡散係数、 $K_1$  は炭酸化反応の反応速度定数、 $K_2$  は気相の二酸化炭素の液相への溶解度を示す。 $g(C_1, C_2, C_3)$  は  $C_1, C_2, C_3$  の関数

である。

境界条件は  $x=0$  (シールのない面) においては、

$$D_1 \partial C_1 / \partial x = f (C_e - C_s)$$

$$C_2 = C_0$$

$$\partial C_4 / \partial x = 0$$

ここで、 $f$  は表面係数、 $C_e$  は空気中の湿度、 $C_s$  は供試体表面の湿度、 $C_0$  は空気中の二酸化炭素濃度を示す。

$x=40$  mm (シールのある面) においては、

$$\partial C_1 / \partial x = 0$$

$$\partial C_2 / \partial x = 0$$

$$\partial C_4 / \partial x = 0$$

解析にあたっては次のような仮定を行った。

- ① 中性化環境への暴露以前のモルタルの組織は均一である。
- ② 液相の二酸化炭素の拡散速度は気相に比べてきわめて小さいため無視する。
- ③ 炭酸化反応による反応熱は無視する。
- ④ 初期養生終了後、水和の進行はないものとする。

(2) 水の拡散性

水の拡散係数  $D$ 、表面係数  $f$  の決定については Pickett の数値計算をもとに、乾燥収縮について検討を加えた岡田らの研究<sup>7)</sup>を参考にして、乾燥初期の供試体からの水分蒸発量を用いて計算した。

Fig. 6, 7 は乾燥条件 20°C における、水セメント比と拡散係数および表面係数の関係を示したものである。拡散係数、表面係数ともに水セメント比が大きくなるにつれて値が大きくなる傾向にある。また、Fig. 8 は初期養生終了後の供試体の中心部から採取した試料の細孔量  $V$  (75~75 000 Å) と拡散係数の関係を示したものであるが、細孔量と拡散係数の間には指数的關係がある。なお、表面係数と細孔量との間には高い相関はみられなかった。

拡散係数の温度依存性は Arrhenius の法則に従うとされている<sup>8)</sup>。実験では 20°C、40°C の 2 条件で乾燥による供試体の重量変化を測定しているため、2 つの温度における拡散係数を求めることができる。Arrhenius の法則は次のように表わせる。

$$D = A \exp(-Q/RT) \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 $D$  は拡散係数、 $A$  は定数、 $Q$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度を表わす。

したがって、

$$D' = D \exp(-Q/RT' + Q/RT) \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 $D'$  は温度  $T'$  のときの拡散係数である。式(7)の關係を用いて活性化エネルギー  $Q$  を求めたところ、水セメント比にかかわらずほぼ一定であり、8500 cal/mol·k という値を得た。これによって、水の拡散係数の細孔量への依存性と温度依存性が明らかになり、

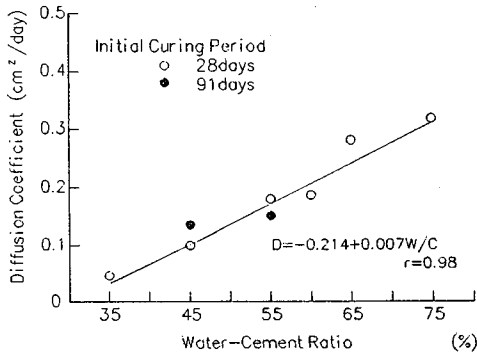


Fig. 6 Effect of water-cement ratio on diffusion coefficient.

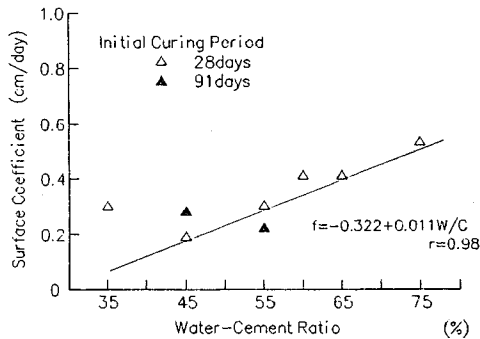


Fig. 7 Effect of water-cement ratio on surface coefficient.

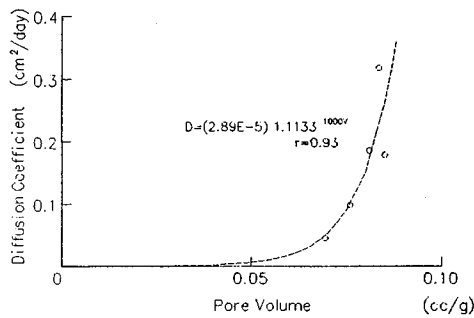


Fig. 8 Relationship between pore volume and diffusion coefficient.

種々の条件下において拡散係数を推定できると考えられる。

水のコンクリート内での拡散は非線形性を有している。すなわち、拡散係数が水の濃度（湿度または含水率）に依存している<sup>9),10)</sup>。湿度と拡散係数の関係はBazant<sup>10)</sup>が示した関係を参考に3直線で近似して、Fig. 9のような関係を解析に用いた。

$$90 < H \leq 100 \quad D = D_0$$

$$50 < H \leq 90 \quad D = D_0 (0.02375 H - 1.1375)$$

$$H \leq 50 \quad D = 0.05 D_0$$

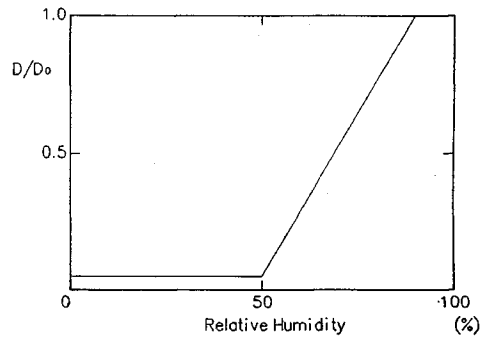


Fig. 9 Effect of relative humidity on diffusion coefficient.

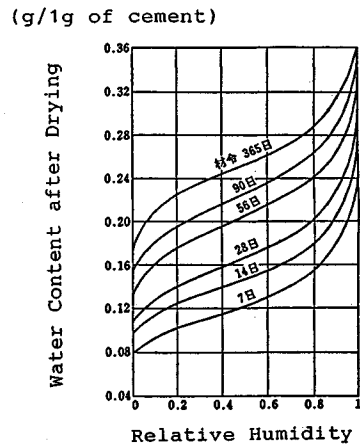


Fig. 10 Relationship between relative humidity and water content in cement paste.

ここで、 $H$  は相対湿度、 $D_0$  は  $H=100\%$  のときの拡散係数であり、乾燥初期の供試体の重量変化から求めた値を用いた。表面係数は湿度によらず一定とした。

計算は湿度について行うから、コンクリート内にどれだけ水が存在するかを知るには湿度を含水率に変換しなければならない。ここでいう含水率とはコンクリートが飽水状態のときの水量に対するその時点でのコンクリート内の水量と定義する。一般に湿度と含水率の間にはFig. 10のような関係がある<sup>11)</sup>。このような関係になるのは毛管凝縮の作用によるものと考えられる。毛管凝縮は次式で表わされる<sup>12)</sup>。

$$\log_{10}(P/P_s) = -2 \sigma V / rRT \dots \dots \dots (8)$$

ここで、 $P$  は毛管内の水の水蒸気圧、 $P_s$  はその温度における飽和水蒸気圧である。したがって、 $P/P_s$  は相対湿度である。また、 $\sigma$  は水の表面張力、 $V$  は分子容、 $r$  は毛管の半径、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度を示す。

式(8)の意味するところは、半径  $r$  の細孔内のメニスカス上で相対湿度が  $P/P_s$  となり気相と液相が平衡状態になっているということである。つまり含水率に

よって湿度が変化するのは、水の存在する細孔の大きさが乾燥の進行によって変化するからである。すでに述べたように、コンクリートの乾燥においては大きな細孔から水が失われていくので含水率の低下とともに湿度の低下が起こる。この乾燥機構を模式的に示したのがFig. 11である。Fig. 10をFig. 12のように3直線に近似して解析に用いた。

温度 20°C のとき

$$W \leq 0.4 \quad H = 75 W$$

$$0.4 < W \leq 0.8 \quad H = 150 W - 30$$

$$0.8 < W \leq 1.0 \quad H = 50 W + 50$$

温度 40°C のとき

$$W \leq 0.4 \quad H = 87.5 W$$

$$0.4 < W \leq 0.75 \quad H = (1100 W - 195) / 7$$

$$0.75 < W \leq 1.0 \quad H = 40 W + 60$$

ここで、 $H$  は相対湿度、 $W$  は含水率を示す。

温度によって含水率と湿度の関係が多少異なっているのは、式(8)で示したように温度が上がると、ある湿度につり合う細孔径が小さくなるからである。つまり、その湿度に達するまでにより多くの水が蒸発するためである。また、上式の関係は細孔径分布によっても変化すると考えられるが、細孔径分布測定の結果、配合、初期養生条件によって細孔量は変化するものの分布形はほとんど変化していなかったため同一の式を用いた。

以上のように決定した拡散係数、表面係数、拡散係数の湿度依存性および含水率と湿度の関係を用い、基礎方程式を差分近似(陰解法)することによって供試体からの水分蒸発量の経時変化を計算した。結果をFig. 13に示す。図より計算値は測定値の傾向をよくとらえており、中性化予測のための水分蒸発量の計算としては十分な精度である。なお、図における測定値は温度 20°C、相対湿度 60% でソーダ石灰によって二酸化炭素を除去した状態で実験を行った結果である。

### (3) 二酸化炭素の拡散性状

小林・出頭らは酸素のコンクリートおよびモルタル内における拡散性状について検討を加え<sup>13)~15)</sup>、酸素の拡散係数は 10 μm 以上の大きさの細孔量と指数的な関係にあるとしている。また、含水率の影響についても実験を行っているが、含水率が大きくなるにつれて拡散係数が小さくなることを定性的に確認している。中性化は乾燥が進む過程で進行するため、含水率の変化によって二酸化炭素の拡散係数がどのように変化するかを把握しなければならない。そこで、小林・出頭らの実験結果を用いて検討を加えた。拡散係数に影響を及ぼすパラメータとしての細孔量は 75~75000 Å の範囲とし、水の存在による拡散係数の変化は細孔量から水の体積を差し引いて考慮した。この含水率を考慮した細孔量と酸素の

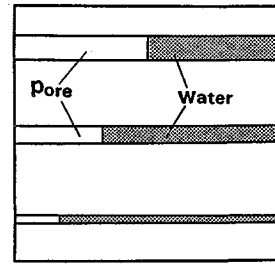


Fig. 11 Schematic diagram of water in pore.

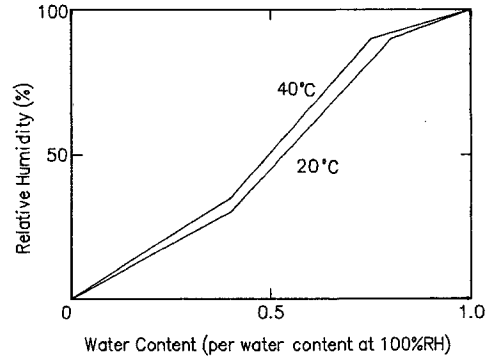


Fig. 12 Relationship between water content and relative humidity.

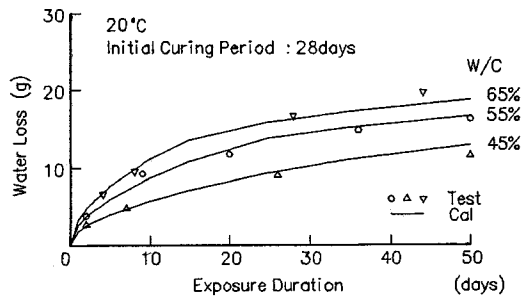


Fig. 13 Prediction of water loss.

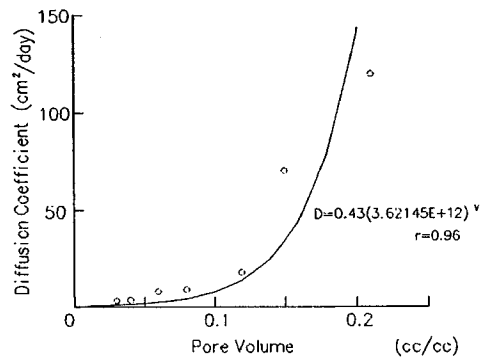


Fig. 14 Effect of pore volume on diffusion coefficient.

拡散係数の関係を Fig. 14 に示す。拡散係数と細孔量の関係は回帰分析により次のようになる。

$$D = 0.43 (3.62 \times 10^{12})^V \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 $D$  はモルタル内における酸素の拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{day}$ )、 $V$  は含水率を考慮した細孔量 ( $\text{cc}/\text{cc}$ ) を示す。気体の拡散係数は分子量に依存することから、式 (9) で示される酸素の拡散係数を二酸化炭素の拡散係数に換算する。酸素の拡散係数は二酸化炭素の拡散係数の 1.3 倍であり、含水率 1.0 のとき拡散係数が 0 になるように補正すると、式 (10) のようになる。

$$D = 0.33 (3.62 \times 10^{12})^V - 0.33 \dots\dots\dots (10)$$

なお、二酸化炭素の拡散係数の温度依存性は次式で与えられる<sup>3)</sup>。

$$D = D_i (T/T_i)^2 \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 $D_i$  は温度  $T_i$  における拡散係数、 $D$  は温度  $T$  における拡散係数を示す。

拡散係数の算出には、前述したように  $75 \sim 75\,000 \text{ \AA}$  の範囲の細孔量をパラメーターとして用いたが、これより大きな空隙がある場合、当然、二酸化炭素の拡散速度は大きくなると考えられる。しかし、気泡程度の大きさの空隙は細孔に比べ拡散速度が著しく大きいため中性化進行の律速になるのは、 $75 \sim 75\,000 \text{ \AA}$  の範囲の細孔と考えられるためパラメーターとしてこのような範囲を用いた。

また、中性化が起きると炭酸カルシウムの生成により、細孔量は減少する。二酸化炭素の拡散係数は細孔量に依存するから含水率のほかにも炭酸カルシウムの生成によっても変化するはずである。Fig. 15 は水酸化カルシウム量と細孔量との関係を示したものである。ここで炭酸カルシウム量を用いず水酸化カルシウム量を用いたのは、炭酸カルシウムの生成と水酸化カルシウムの消費は同一の現象であることと、炭酸カルシウム量を用いるより明確な相関が得られたためである。図より水酸化カルシウム量と細孔量との関係を次のように最小二乗法により定式化した。

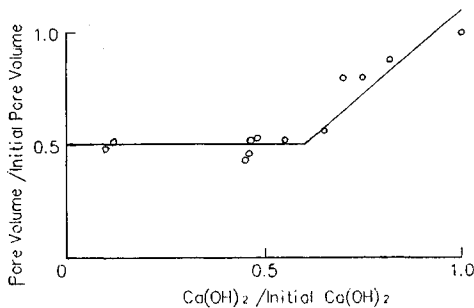


Fig. 15 Relationship between calcium hydroxide and calcium carbonate.

$$0.6 < C'_i < 1.0, \quad V' = V (C'_i - 0.1)$$

$$C'_i \leq 0.6, \quad V' = 0.5 V$$

ここで、 $V$  は促進前の細孔量 ( $\text{cc}/\text{cc}$ )、 $V'$  は炭酸カルシウム生成後の細孔量 ( $\text{cc}/\text{cc}$ )、 $C'_i$  は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を示す。

炭酸化反応を起こす二酸化炭素は水に溶けて炭酸イオンになっているものであるから、気相の二酸化炭素がどの程度細孔溶液内に溶解するかは重要な問題である。この問題については Henry の法則を用いることとした。

Henry の法則は次式で表わされる<sup>16)</sup>。

$$P_B = K X_B \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 $P_B$  は気体 B の分圧、 $X_B$  は気体 B のモル分率、 $K$  は Henry の定数で二酸化炭素の場合の値は 150 ( $20^\circ\text{C}$ , 1 気圧) である。

水のモル数は式 (2) を用いて計算できるから、モル分率  $X_B$  がわかれば溶解している二酸化炭素の量がわかる。しかし、実際には細孔溶液のような pH の高い溶液に対する二酸化炭素の溶解に Henry の法則を適用することはできない。なぜならば、高い pH を維持しながら平衡状態へ到達することができないため、溶解度そのものが定義できないからである。しかしながら、解析を行うためには何らかの方法で細孔溶液内に溶解する二酸化炭素量を決定しなければならない。正しくは、気相と液相間における二酸化炭素の分圧差 (または濃度差) に比例する吸収速度式を解く必要があるが、吸収速度は分圧差のほかに反応速度定数、拡散係数、溶液の流動条件等の多くの要因の影響を受けるため、種々の条件に対して吸収速度を決定することは不可能であると考えられる。

そこで、実際においても、気相の二酸化炭素分圧が高くなれば溶解速度も大きくなるため、分圧への依存性は見掛け上、Henry の法則へ従うと仮定した。また、差分の陰解法はその計算手法の性質上、ある時刻  $t$  から  $t + \Delta t$  までの間に従属変数 (この場合濃度) は時刻  $t$  の直後に急激に変化し、その後  $t + \Delta t$  まで一定値を保つ。したがって、気相の二酸化炭素濃度は  $\Delta t$  の間一定値をとることになる。 $\Delta t$  に比べ気相から液相への二酸化炭素の溶解が非常に短い間に起こるならば、液相中の二酸化炭素濃度も  $\Delta t$  の間一定値をとることになる。つまり、反応によって消費されても順次気相から供給されていると考えることができる。よって、二酸化炭素と水酸化カルシウムから炭酸カルシウムが生成する反応は二次反応と仮定したにもかかわらず  $\Delta t$  の間は二酸化炭素の濃度には依存せず、水酸化カルシウムの濃度だけに依存する一次反応と考えることができる。本研究ではこの考え方によって反応量の計算を行った。

また、細孔溶液への溶解には気相と液相との接触面積

が影響するため、溶解度を表わす係数  $K_2$  は含水率の関数と考え、Fig. 11 を参考に、含水率と接触面積が反比例すると考え次のように定めた。

$$K_2 = K_0 \times (1 - W) \dots \dots \dots (13)$$

ここで、 $K_0$  は含水率 1.0 のときの二酸化炭素溶解度、 $W$  は含水率を表わす。

(4) 水酸化カルシウムの拡散性状

水酸化カルシウムの拡散係数の決定は水中浸漬試験の結果より求めた。すなわち、水酸化カルシウムの拡散方程式、

$$\partial C_4 / \partial t = D_4 \partial^2 C_4 / \partial x^2 \dots \dots \dots (14)$$

を用いて  $D$  を変化させ、最もよく実験値と一致するものを  $D$  の値とした。式 (14) が線形方程式であるのは水中浸漬中は供試体内部は常に飽水状態であり、二酸化炭素が存在していないと仮定しているためである。中性化しているか、していないかの判定は X 線回折および熱重量分析の結果より、水酸化カルシウム量がピーク比で 0.6 ないし濃度で  $0.00052 \text{ mol/cm}^3$  を基準とした。

水酸化カルシウムは水に対する溶解度が小さいためにその大部分は結晶の形で存在していると考えられる。拡散によって移動するのは細孔溶液内に溶けている水酸化カルシウムであり、炭酸化反応によって消費されるのも溶解している水酸化カルシウムと考えられる。この溶解している水酸化カルシウムが移動するか、反応で消費されて細孔溶液内の水酸化カルシウム濃度が低下すると、新たに固相から溶け出してくるものと考えられるが、複雑な組成の細孔溶液に対する水酸化カルシウムの溶解度は不明であるし、溶解速度も不明である。したがって、拡散方程式 (5) および (14) における濃度は本来ならば細孔溶液内の濃度を用いなければならないが、本研究では全水酸化カルシウムの濃度を用いて見掛けの拡散係数を求めた。その結果、拡散係数は  $0.002 \text{ (cm}^2/\text{day)}$  であった。

また、供試体内部の水分量によって当然、拡散係数は変化すると考えられるから含水率  $W$  による変化を次のように定式化した。

$$D_4 = 0.002 \times W \dots \dots \dots (15)$$

(5) 反応速度

細孔溶液のような種々のイオンを含んだ溶液中の炭酸化反応の反応速度は不明であるため、炭酸化反応を二次反応と仮定して、反応速度定数  $K_1$  を促進中性化試験を行った水セメント比 55% の供試体の中性化深さの経時変化に最もよく一致するように決定した。この反応速度定数も水酸化カルシウムの拡散係数と同様に固相と液相の水酸化カルシウムを区別していないので、液相への溶解速度を含んだ見掛けの反応速度定数である。

これまで述べてきた諸係数を用いて水セメント比 55

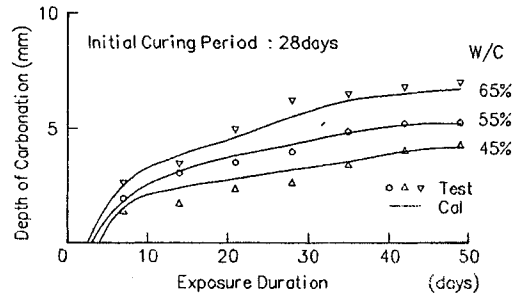


Fig. 16 Prediction of carbonation depth of mortar.

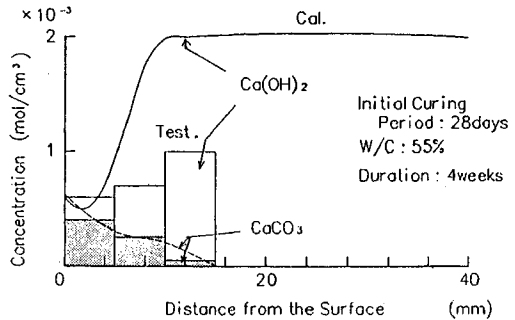


Fig. 17 Calculated concentration of calcium hydroxide and calcium carbonate.

%で初期水中養生を 28 日間行ったものを対象として計算を行った。計算条件は時間刻みが 0.1 日、長さ方向の刻みが 0.5 mm である。この結果、実験結果に最もよく合う反応速度定数は、 $K_1 = 115.7 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  であった。この値を水セメント比 45, 65% の場合に適用して計算を行ったところ、Fig. 16 のように計算値は実験値の傾向をよくとらえていた。Fig. 17 は水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの濃度の実験値と計算値を比較したものである。図より、水酸化カルシウム濃度の計算値が表面において内部より高くなっている現象がみられるが、これは、表面では乾燥の進行が早いいため炭酸化反応が起こりにくくなっているためと考えられる。本研究で行った実験では、奥行き方向 40 mm の供試体を 5 mm の幅で水酸化カルシウム量の測定の試料としたため、この傾向を確認することができなかったが、奥行き方向 100 mm のコンクリート供試体で水酸化カルシウム量を測定した場合、解析と同様な結果が得られている<sup>17)</sup>。

(6) シミュレーションの結果

解析によって、中性化の進行に影響を及ぼす各種要因、特に環境条件について検討した。Fig. 18, 19 は温度を 10, 20, および 40°C としたときの中性化深さの経時変化を示したものである。Fig. 18 は二酸化炭素濃度 7% で Fig. 19 は 0.03% としたときの計算値である。図より温度が高いほど中性化の進行は早くなっている。ただし、



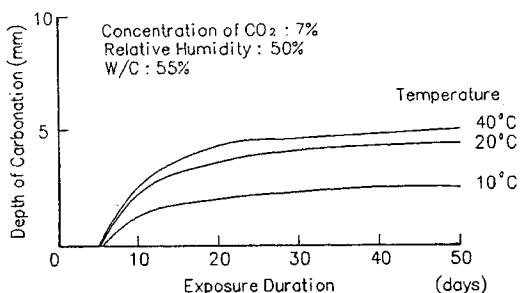


Fig. 18 Effect of temperature on depth of carbonation under the condition of high concentration of carbon dioxide.

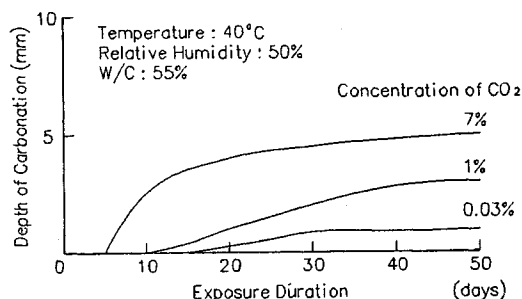


Fig. 20 Effect of concentration of carbon dioxide on depth of carbonation.

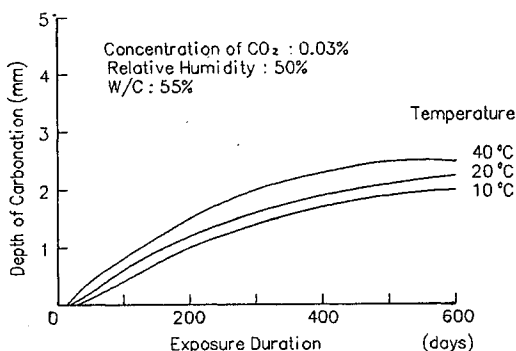


Fig. 19 Effect of temperature on depth of carbonation exposed outdoors.

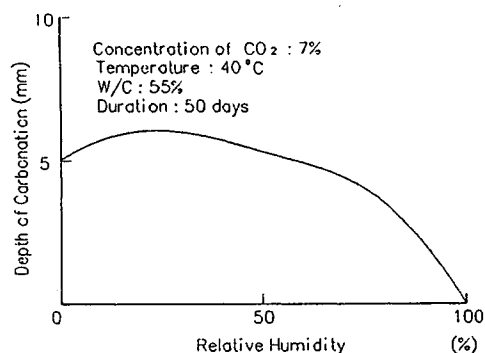


Fig. 21 Relationship between relative humidity and depth of carbonation under the condition of high concentration of carbon dioxide.

反応速度の温度依存性が不明なので 40°C の場合の値を用いて計算を行った。したがって、実際には、温度の違いによる差はもっと大きいと考えられる。

Fig. 20 は二酸化炭素濃度を 0.03, 1 および 7% としたときの中性化深さの経時変化を示したものである。二酸化炭素濃度以外の条件は、温度 40°C、相対湿度 50% とした。図より二酸化炭素濃度が高いほど中性化の進行が早くなっている。

Fig. 21, 22 は湿度と中性化の進行速度との関係について示したものである。相対湿度以外の条件は、Fig. 21 では温度 40°C、二酸化炭素濃度 7% であり促進中性化試験の条件と同じとした。また、Fig. 22 は温度 40°C、二酸化炭素濃度 0.03% とした。Fig. 22 より、湿度 50% 付近をピークとして、湿度がそれ以上でもそれ以下でも中性化の進行が遅くなっている。このような現象は実験的にも確認されている<sup>18)</sup>。この理由としては、湿度が高い場合は水がモルタルから蒸発しにくいために二酸化炭素が浸入できず、中性化が起こらないためであり、湿度が低い場合は水がほとんどモルタル内に残らないため、炭酸化反応が起きないことによるものと考えられる。しかし、Fig. 21 のように二酸化炭素濃度が高い場合は低湿度においてもかなり中性化が進行している。これは、

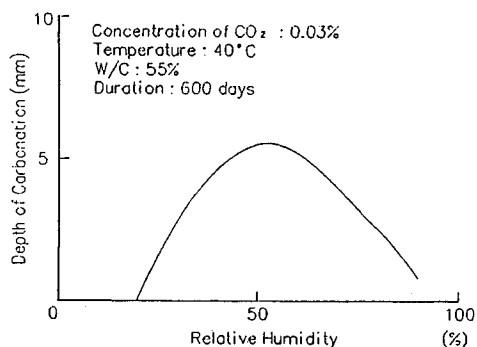


Fig. 22 Relationship between relative humidity and depth of carbonation exposed outdoors.

二酸化炭素濃度が高いために、水が蒸発し尽くす前に中性化が進行してしまうためと考えられる。このように、促進中性化試験は自然暴露試験と必ずしも同じ傾向を示すとは限らないということが明らかになった。したがって、中性化の進行に影響を及ぼす環境条件等を実験的に評価する場合、二酸化炭素濃度が非常に高い等の“ゆがんだ条件”のもとでは正しい結果は得られない場合があると考えられる。

## 5. 結 論

本研究ではモルタル供試体の促進中性化試験を行い、その結果から中性化機構を考察し、それをもとに解析によって、中性化の進行予測を行った。本研究により得られた結論を以下に示す。

(1) 中性化の進行は水の蒸発速度によって左右され、配合、初期養生条件にかかわらず、同一の水分量が蒸発したときの中性化深さはほぼ同じになる。

(2) 中性化を引き起こす炭酸化反応は水がない場合には起きない。また、大きな細孔ほど水の蒸発が早いいため炭酸カルシウムの生成による細孔量の変化は特定の大きさの径をもつ細孔で起こる。

(3) 水酸化カルシウムは水の介在によって中性化部へ拡散し、一度中性化した部分の pH を回復させる働きがある。

(4) 水、二酸化炭素、水酸化カルシウムの拡散を考え、炭酸化反応の反応速度を考慮することによって中性化深さを予測することができる。また、中性化の進行に影響を及ぼす環境条件を評価することができる。

(5) 促進中性化試験は中性化に影響を及ぼす環境条件等について、自然暴露試験とは異なった傾向を示す可能性がある。

**謝 辞：**本研究は東京工業大学工学部土木工学科で実施したものであり、熱重量分析では無機材料工学科の大門教授、浅賀助教に、細孔径分布の測定では日本セメント社、住友セメント社の皆様にお世話になりました。ここに感謝の意を表します。

### 参 考 文 献

- 1) 佐伯・大賀・長滝：コンクリートの中性化の機構，コンクリート工学年次論文報告集，第11巻，第1号，pp.563~568，1989.
- 2) 東京天文台編：理科年表，1971.

- 3) 佐藤：物性定数推算法，丸善，1982.
- 4) 福島：非定常速度論解析によるコンクリートの中性化進行予測法，セメント技術年報42，pp.267~270，1988.
- 5) 長滝・大賀：フライアッシュを混入したコンクリートの中性化と鉄筋の発錆に関する長期試験研究（そのⅢ），東京工業大学土木工学科研究報告，No.38，pp.15~30，1987.
- 6) 米倉：高強度コンクリートの乾燥収縮およびクリープの特性と機構に関する研究，東京工業大学学位論文，1980.
- 7) 岡田・川村：ソイルセメントの乾燥収縮応力に関する二、三の考察，土木学会論文集，第142号，pp.37~45，1967.
- 8) Shewmon, P. G. (筒木・北澤共訳)：Diffusion in Solid (固体内の拡散)，コロナ社，1980.
- 9) 阪田・蔵本：乾燥に伴うコンクリート中の水分の逸散と乾燥収縮に関する研究，土木学会論文報告集，第316号，pp.145~152，1981.
- 10) Bazant, Z. P. and Najjer, L. J.：Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete, *Materiaux et Constructions*, No.25, Vol.5, pp.3~20, 1972.
- 11) 岩崎：コンクリートの特性，共立出版，1979.
- 12) 化学大辞典編集委員会編：化学大辞典，共立出版，1967.
- 13) 小林・出頭・辻・小川：各種セメント系材料の酸素及び塩素イオンの拡散性状，第7回コンクリート工学年次講演会論文集，pp.89~92，1985.
- 14) 小林・出頭：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，No.12, Vol.24, pp.91~106，1986.
- 15) 出頭：セメント系材料の酸素拡散性状に関する研究，前田建設工業株式会社技術研究所報，Vol.29-1，1988.
- 16) Moore, W. J. (藤代訳)：新物理化学(上)，東京化学同人，1970.
- 17) 金：Fly Ash を混和したコンクリートの中性化に関する研究，東京工業大学修士論文，1986.
- 18) Wierig, H. J.：Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure, RILEM Seminar Durability of Concrete Structures under Normal Outdoor Exposure, pp.239~249, 1984.

(1989.4.4・受付)