

化学平衡論に基づくコンクリートの炭酸化和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

炭酸化和塩害の複合劣化は、炭酸化による pH の低下とともにフリーデル氏塩が分解されることで塩化物イオンの拡散や濃縮が生じ、塩害が単独で生じる場合よりも高濃度の塩化物イオンが蓄積される。このことから、炭酸化と塩害が複合的に生じる場合、これらの劣化現象は互いに pH で深く結びついていると言える。しかしながら、塩害によるフリーデルの生成や塩化物イオンの拡散や濃縮が pH 遷移に及ぼす影響に関する研究は未だ行われていない。

本研究では、中央大学における炭酸化に関する既往の研究¹⁾に新たにフリーデル氏塩を加え、化学平衡論に基づく分析化学的手法を用いたコンクリートの炭酸化和塩害の複合劣化を評価可能な数値解析モデルの構築を目的とする。モデルの構築は細孔溶液に溶解する各化学種に対して物質収支則、電荷均衡則、質量作用の法則の定式化を行い、それらを組み合わせ細孔溶液全体の電荷均衡式を立式する形で行う。構築したモデルを使用し、任意の溶存二酸化炭素濃度における細孔溶液の pH および各化学種の平衡濃度を算出する。これらを炭酸化モデルと炭酸化と塩害の複合劣化モデルにおいて行い、算出された pH 遷移を比較し、炭酸化と塩害の複合劣化メカニズムの検討を行う。

2. 数値解析モデルの構築

本研究で考慮する各化学種の溶解平衡は図—1 のとおりである。次に各化学種の物質収支式、電荷均衡式を示す¹⁾。なお、物質収支式における S , C は各化学種の溶解度および濃度[mol/L]を表す。

(1) 水酸化ナトリウム

物質収支式

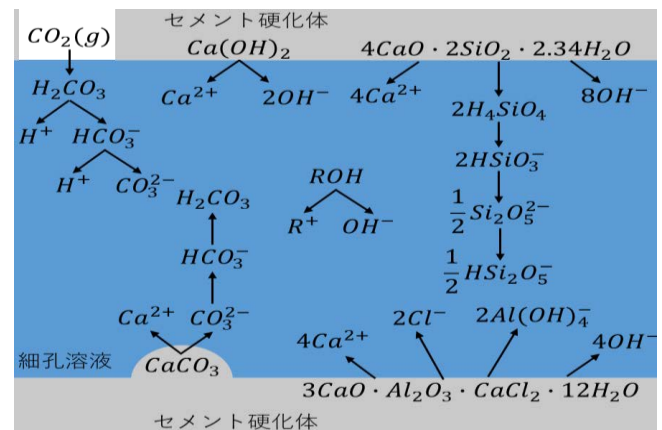
$$S_1 = [Ca^{2+}] \quad (1)$$

電荷均衡式

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

(2) 珪酸カルシウム水和物

$$S_2 = \frac{1}{4}[Ca^{2+}] \quad (3)$$



図—1 細孔溶液内の各化学種の溶解平衡

$$= \frac{1}{2} \{ [H_4SiO_4] + [HSiO_3^-] + \frac{1}{2} [Si_2O_5^{2-}] + \frac{1}{2} [HSi_2O_5^-] \}$$

電荷均衡式

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] \quad (4)$$

$$= [OH^-] + [HSiO_3^-] + 2[Si_2O_5^{2-}] + [HSi_2O_5^-]$$

(3) 炭酸カルシウム

物質収支式

$$S_3 = [Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \quad (5)$$

電荷均衡式

$$[H_3O^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \quad (6)$$

(4) 水酸化アルカリ

物質収支式

$$C_1 = [R^+] \quad (7)$$

電荷均衡式

$$[H_3O^+] + [R^+] = [OH^-] \quad (8)$$

(5) 二酸化炭素

物質収支式

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

電荷均衡式

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

(6) フリーデル氏塩

物質収支式

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

電荷均衡式

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

キーワード 炭酸化, 塩害, 複合劣化, pH, 化学平衡論

連絡先 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学 TEL: 03-3817-1892 E-mail: a18.m787@g.chuo-u.ac.jp

(7) 炭酸化モデル

式(1)～(10)より，細孔溶液全体の電荷均衡式は次式で表せる。

$$[H_3O^+] + 2S_1 + 8S_2 + (2 - \alpha_1 - 2\alpha_2)S_3 + C_1 - [OH^-] - [HSiO_3^-] - 2[Si_2O_5^{2-}] - [HSi_2O_5^-] - (\alpha_1 + 2\alpha_2)C_3 = 0 \quad (13)$$

(8) 炭酸化と塩害の複合劣化モデル

式(1)～(12)より，細孔溶液全体の電荷均衡式は次式で表せる。

$$[H_3O^+] + 2S_1 + 8S_2 + (2 - \alpha_1 - 2\alpha_2)S_3 + 4S_4 + C_1 - [OH^-] - [HSiO_3^-] - 2[Si_2O_5^{2-}] - [HSi_2O_5^-] - (\alpha_1 + 2\alpha_2)C_2 = 0 \quad (14)$$

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寄与を除くことで得られる。

式(13)，(14)に各化学種の濃度溶解度積，濃度平衡定数，炭酸の存在分率を導入し¹⁾，任意のアルカリイオン濃度および溶存二酸化炭素濃度を与えて解くことで pH および各化学種の平衡濃度が算出される。

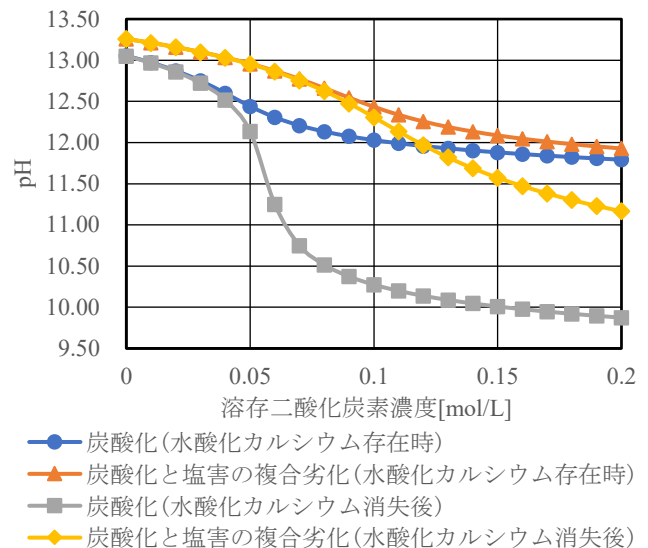
3. 炭酸化と塩害の複合劣化メカニズムの検討

図—2 は式(13)，(14)より，任意の溶存二酸化炭素濃度における pH 遷移を数値解析により予測したものである。

水酸化カルシウム存在時，炭酸化のみを考慮した劣化と炭酸化と塩害の複合劣化の両劣化ともに pH の低下が約 12 に漸近する。このようになる要因は水酸化カルシウムの存在にある。炭酸化による難溶性の炭酸化カルシウムの生成により，細孔溶液内のカルシウムイオンが減少する。そこに固相に存在する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えるため，細孔溶液内の平衡が保持され，pH は大きく変化しない。

一方，水酸化カルシウム存在時に両劣化に共通しないこととして，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，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ため，炭酸化と塩害の複合劣化ではフリーデル氏塩の溶解でもカルシウムイオンを補える。したがって，細孔溶液内の平衡がより保持されやすくなり，細孔溶液の pH の低下が緩やかになる。

水酸化カルシウム消失後，炭酸化のみを考慮した劣化と炭酸化と塩害の複合劣化の両劣化ともに水酸化カルシウム存在時より pH の低下が大きくなっている。



図—2 溶存二酸化炭素濃度と pH の関係

このようになる要因は水酸化カルシウムの消失にある。水酸化カルシウムが消失すると，炭酸カルシウムの生成により細孔溶液内のカルシウムイオンが減少しても，それを補えない。そのため，細孔溶液内の平衡を保持できず pH が大きく低下する。

一方，水酸化カルシウム消失後に両劣化に共通しないこととして，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，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ため，炭酸カルシウムの生成により減少したカルシウムイオンをフリーデル氏塩の溶解によって補える。したがって，水酸化カルシウム存在時ほどではないが，細孔溶液内の平衡が保持されることとなり pH の低下が緩やかになる。

4. 結論

炭酸化と塩害の複合劣化メカニズムは，まず塩化物イオンの侵入により，フリーデル氏塩が生成される。そして，フリーデル氏塩が細孔溶液に溶解すると pH の低下が一時的に緩やかになる。その後，炭酸化により全てのフリーデル氏塩が分解されると，塩化物イオンの拡散や濃縮が生じるとともに再び pH が急激に大きく低下する。

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