

25. 大気中の二酸化炭素濃度の動向とコンクリートの新中性化進行予測・評価法

Tendency of the concentration of atmospheric carbon dioxide and new
Prediction/evaluation methods of the progress of carbonation of concrete

福島敏夫*

Toshio FUKUSHIMA*

ABSTRACT; The neutralization(carbonation) of concrete not only has a great influence on the durability of reinforced concrete structures under ordinary atmospheric environment, but also becomes the basis of service life of these structures. The concentration of atmospheric carbon dioxide has the tendency of the gradual increase since the latter half of the twentieth century, and is expected to drastically increase in the twenty-first century if no effective means are made to reduce it. From the viewpoint of durability, this tendency is expected to change the mechanisms and accelerate the progress of carbonation of concrete and the deterioration of social capitals, and further cause the damage of the dwelling environment due to unlawful dumping of waste concrete. This paper deals with new prediction/evaluation methods of the progress of carbonation of concrete by theoretical analysis and computer simulation considering these situations. Further, by modeling this tendency by a Gaussian step function, prediction of the progress of accelerated carbonation under step response method is discussed. Experimental results show that the progress of carbonation by accelerated test under step response method obeys the linear law concerning elapsed time, not the parabolic law generally accepted under constant concentration of carbon dioxide.

KEYWORDS; atmospheric carbon dioxide, the increase of concentration, neutralization(carbonation)of concrete, theoretical modeling, computer simulation, step response, acceleration test, linear law

1. はじめに

コンクリートの中性化は、強アルカリ性に基づく内部鉄筋に対する防食機能の低下現象として、一般大気環境下での鉄筋コンクリート造構造物の耐久性に重要な影響を及ぼし、それに伴う内部鉄筋の腐食と共に、その物理的寿命設定の基礎となっている。そのために、その経時進行に関する合理的な予測・評価法の確立は、社会的資本の良好なストックの維持と関連して、古くて今なお新しい研究テーマである^{1)~3)}。これまでの数多くの実験結果や実態調査結果から一般的には、経過時間(t)に関する $\sqrt{t}$ 法則すなわち放物線則に従うものと了解されてきた^{4)~6)}。しかし、これまで直接的劣化外力である大気中の二酸化炭素(CO_2)の濃度は、約300ppmの一定として中性化進行が論ぜられてきたが、20世紀後半になり、季節的変動をしながらも年々増大してゆく傾向があり⁷⁾、場合によっては、21世紀後半に加速度的に増大することが予想されるようになってきた。この大気中の CO_2 の増大傾向は、地球の温暖化の原因とされ、地球環境問題の一つとして注目を集めている。しかし、耐久性の観点から考えるならば、今後、この増大傾向は、温度上昇との相乗効果により一般大気環境下でのコンクリートの中性化進行を加速的に速めると予想され、したがって、今後においては、この大気中の二酸化炭素濃度の増大傾向をも取り入れた的確なコンクリートの中性化進行の予測・評価法を確立する必要がある。本報告では、まず、大気中の二酸化炭素濃度の増大傾向についての

*北九州市立大学国際環境工学部環境空間デザイン学科 Department of Environmental Space Design,
Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu

最小2乗法に基づいて、濃度の経年変化の推定関数を導出する³⁾。また、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) との炭酸化反応を伴うCO₂のコンクリート中での非常拡散過程と、大気中のCO₂濃度の増大化傾向との2つを考慮して、コンクリートの中性化進行過程の理論的モデル化を行い、非定常速度論解析に基づいて、その傾向が、濃度を一定とする場合と比較して、どの程度コンクリートの中性化進行を加速させる効果を持つかについて、コンピュータ・シミュレーション法を用いて調べる^{8) ~10)}。次いで、この増大傾向をガウス型のステップ関数〔濃度が段階的に徐々に増大する関数〕で模擬し、ステップ応答解析を行い、濃度が一定の場合及び指数関数的増大の場合との違いを明らかにする¹¹⁾。また、このステップ応答に基づく促進中性化試験を行ったところ、中性化進行に関する新しい直線則が得られたことを報告する^{12) ~14)}。

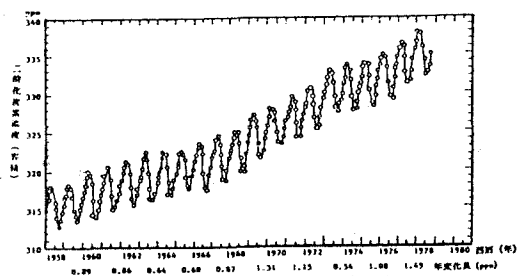
2. 研究方法及び研究結果

2. 1 大気中の二酸化炭素濃度の経時変化関数の推定と予測

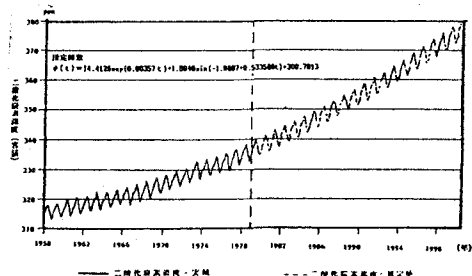
大気中のCO₂は、コンクリートの中性化進行に対する直接的な劣化外力であるが、その濃度は、図1に示されるように、季節的変動をしながらも年々増大してゆく傾向にある。この二酸化炭素濃度の経時変化は、図1のデータに最小2乗法を適用すると、式(1)のように、経年増大傾向を表す指数関数の項と、季節的変動を表す正弦関数の項及び定数項との和の関数で推定できる。

$$\phi(t)=14.4128\exp(0.357t)+1.9946\sin(-1.9867+0.533598t)+3.007913\tag{1}$$

この推定関数によれば、大気中のCO₂濃度の経時変化は、図2のように予測でき、2001年現在では、380ppmとなる。この関数により、コンクリートの中性化進行の直接的劣化外力であるCO₂濃度の定量化が可能となった。図3は、この推定関数による21世紀における大気中のCO₂濃度の変化の予想図である。



図一1 米国海洋・気象局ハワイマウナロア山（北緯19°、海拔3,041m）で観測された大気中のCO₂濃度の変化⁷⁾



図一2 大気中のCO₂濃度の変化についての最小2乗法による予測図³⁾

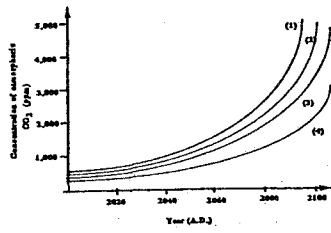
2. 2 二酸化炭素の表面濃度を一定として有限の反応速度定数を仮定した非定常速度論解析

屋外側の大気中のCO₂濃度を300ppm、屋内側の大気中のCO₂濃度を1000ppmの一定として、有限の一定の反応速度で起こる炭酸化反応を伴う二酸化炭素の非定常拡散方程式に基づいた解析を行った。

〔炭酸化反応を伴うCO₂のコンクリート中での非定常拡散方程式〕：

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial t} &= D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k C_A C_B \\ \dots \dots \dots (2) \\ \frac{\partial C_B}{\partial t} &= k C_A C_B \\ \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

ただし、C_A：コンクリート中のCO₂のモル濃度[mol/cm³]、
C_B：コンクリート中でのCa(OH)₂CO₂濃度のモル濃度[mol /cm³],



- (1) 2000A.D.までにCO₂の年間排出量が20%増大する場合
- (2) CO₂の年間排出量の削減のための何ら有効な措置がなされない場合
- (3) 2000A.D.までにCO₂の年間排出量の20%の削減がなされる場合
- (4) 2000A.D.までにCO₂の年間排出量の40%の削減がなされる場合

図一3 推定関数を用いた21世紀における大気中のCO₂濃度の変化の予想図³⁾

C_p : コンクリート中での CaCO_3 のモル濃度 $[\text{mol}/\text{cm}^3]$, D_A : コンクリート中での CO_2 の有効拡散係数 $[\text{cm}^2/\text{sec}]$, k : CO_2 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との炭酸化反応の 2 次反応速度定数 $[\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec}]$ 。 CO_2 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との有限の反応速度定数による 2 次炭酸化反応は、式 (4) の非定常拡散方程式の右側の第 2 項に含められている。ここで、炭酸化反応において、炭酸化面での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のモル濃度は、 CO_2 のモル濃度に比べて圧倒的に大きいと考えられ、この炭酸化反応は、 CO_2 のモル濃度に関する擬一次反応と見なすことができる。すなわち、 $k C_A C_B = k C_{B0} C_A = k_1' C_A$ (ただし、 k_1' : CO_2 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との炭酸化反応の擬一次反応速度定数 $[\text{sec}^{-1}]$ 、 C_{B0} : コンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の初期モル濃度 $[\text{mol}/\text{cm}^3]$)。

したがって、微分方程式 (2)、(3) は、次のように書き直すことができる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_1' C_A \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = k_1' C_A \dots\dots\dots (5)$$

[初期条件] : $t \leq 0, 0 \leq x \leq +\infty : C_A = 0 \dots\dots\dots (6)$

[境界条件] : $t > 0, x = 0 : C = C_0 \equiv 300\text{ppm}$
 $t > 0, x \rightarrow +\infty : C = 0$

[Laplace 変換法に基づいた解析解] :

$$F(x, t) \equiv C(x, t) / C_0 = (1/2) \{ \exp[-x\sqrt{(x/D)} \operatorname{erfc}[x/(2\sqrt{Dt}) - \sqrt{k}t]] + \exp[x\sqrt{(x/D)} \operatorname{erfc}[x/(2\sqrt{Dt}) + \sqrt{k}t]] \} \dots\dots\dots (7)$$

コンピュータ計算によるコンクリートの中性化進行の状況を図 4 及び 5 に示す。他方、コンクリート中の CO_2 濃度が表面濃度の一定の百分率になる位置が時間的にどの様に変化するかを計算で求めると、図 6 の様になる。コンクリート中の二酸化炭素濃度が表面濃度の 10% になる位置を中性化深さに対応させれば、中性化進行速度は、浜田式¹⁾とほとんど一致する。逆に考えれば、コンクリート中の二酸化炭素濃度は、時間とコンクリート表面からの距離によって変化し、表面濃度の 10% に対応すると考えられる中性化深さよりもかなり内層部に分布が広がっていることを意味する。

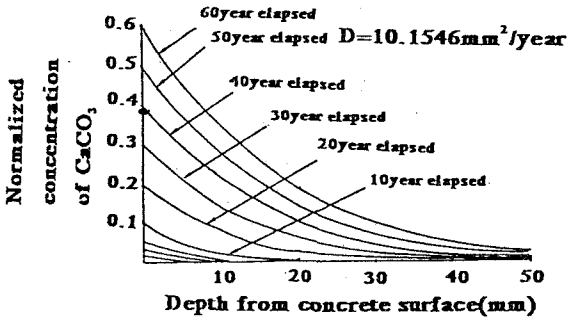
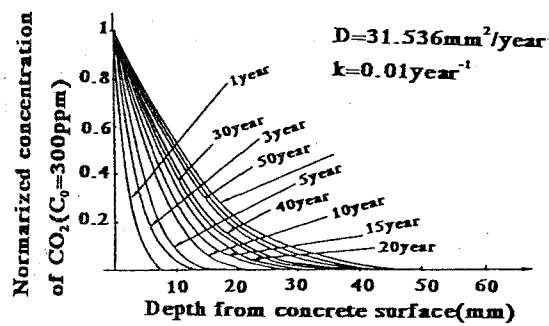


図 4 大気中の CO_2 濃度を一定とする場合のコンクリートとの中性化進行状況 (その 1 : CO_2 換算濃度)

図 5 大気中の CO_2 濃度を一定とする場合のコンクリートとの中性化進行状況 (その 2 : CaCO_3 濃度)

2. 3 二酸化炭素濃度の経年変化と有限の反応速度定数を仮定した非定常速度論解析^{8)~10)}

季節的変動を無視した大気中の CO_2 濃度の経年変化と、炭酸化反応は、有限の一定の反応速度 (k ; 反応速度定数) で起こるという 2 つの点を仮定し、 CO_2 の炭酸化反応を伴う非定常拡散方式に基づいて解析を行った。解析の基本的プロセスは、上記の大気中の CO_2 濃度を一定とする場合とほぼ同じであるが、 CO_2 濃度が次のような経年変化で与えられる場合には、

$$\phi_2(t) = 14.4128 \exp(0.357t) + 3.007913 \dots\dots\dots (8)$$

Duhamel の定理により次の積分式で解が与えられる。

$$C(x, t) = \int_0^t \phi_2(\lambda) \left(\frac{\partial}{\partial t} \right) F(x, t-\lambda) \dots \dots \dots (9)$$

これは、解析的函数の形で、与えられないために、コンピューターによる数値計算が必要となる。

コンクリート中のCO₂換算濃度は、距離と時間によって連続的に変化する関数となるが、もちろん経年的に変化する大気中のCO₂濃度に大きく依存する。図7および8に、大気中のCO₂濃度の経年変化を考慮した場合の屋外におけるコンクリートの中性化進行状況を示す。図7は、反応速度定数を一定として、大気中のCO₂濃度の増大による屋外側のコンクリート中の中性化進行の状況を、コンクリート表面からの深さをパラメータとし、コンクリート中のCO₂換算濃度と西暦年との関係としてプロットしたものである。(ただし、1958年2月を原点としている)。時間の経過と共に、コンクリート内層部におけるCO₂換算濃度が次第に増大してゆく傾向が示される。図8は、同様の状況を、西暦年をパラメータとしてコンクリート内部の深さとCO₂換算濃度との関係を表したものである。時間の経過と共に、表面濃度が増大すると共に、CO₂換算濃度がコンクリート内層部に連続的に拡がってゆく状況が示される。前述した図4と比較すると、CO₂濃度の増大傾向は、表層部分でより大きく、コンクリートの炭酸化の進行が、より速く、かつ密度濃く起こることを示している。

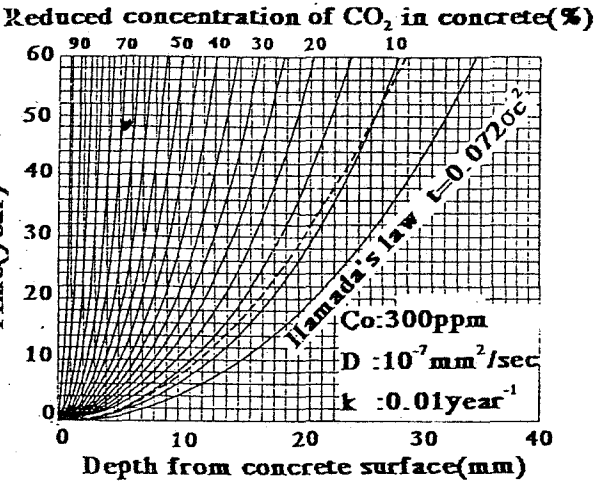
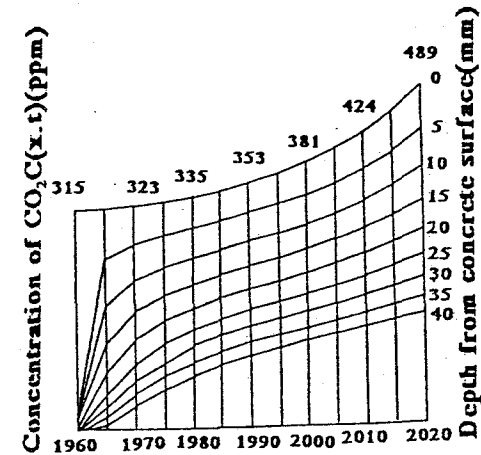


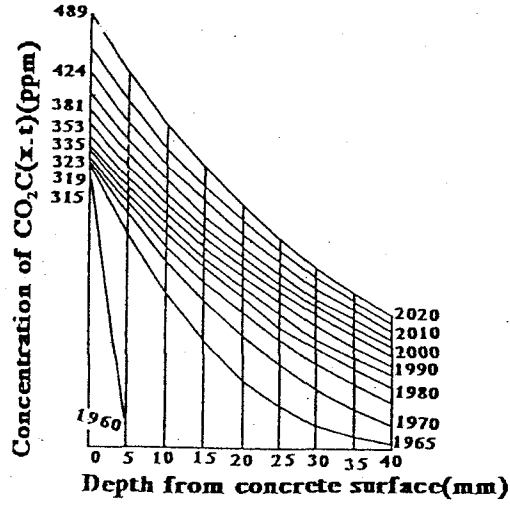
図6 大気中のCO₂濃度を一定とする場合のコンクリートの中性化進行状況 (その3: 経過時間とコンクリート表面からの距離との関係; CO₂換算濃度をパラメータとする)



$$\psi(t) = 14.41 \exp(0.00357t) + 300.79 [\text{ppm}] (t: [\text{month}])$$

$$D: 31.536 \text{ mm}^2/\text{year} = 10^6 \text{ mm}^2/\text{sec} \quad k: 0.01/\text{year}$$

図7 大気中のCO₂濃度の経年変化を考慮した場合の屋外におけるコンクリートの中性化進行状況 (その1: CO₂換算濃度と西暦年との関係; コンクリート表面からの距離をパラメータとする)



$$\psi(t) = 14.41 \exp(0.00357t) + 300.79 [\text{ppm}] (t: [\text{month}])$$

$$D: 31.536 \text{ mm}^2/\text{year} = 10^6 \text{ mm}^2/\text{sec} \quad k: 0.01/\text{year}$$

図8 大気中のCO₂濃度の経年変化を考慮した場合の屋外におけるコンクリートの中性化進行状況 (その2: CO₂換算濃度とコンクリート表面からの距離との関係; 西暦年をパラメータとする)

2.4 ステップ応答解析¹¹⁾

ステップ的なCO₂濃度を設定して、有限の一定の反応速度で起こる炭酸化反応を伴うCO₂の非定常拡散

方程式に関して Laplace 変換法に基づいた解析を行った。その基礎式は、2. 2 のCO₂濃度一定の場合と同じであるが、初期条件及び境界条件は、次のように与えられる。

[初期条件] : $t \leq 0, 0 \leq x \leq +\infty : C_A = 0 \cdots \cdots \cdots (8)$

[境界条件] : $t > 0, x = 0 : C_A = \phi \, 3(t) = C_a \, \{ \text{Floor} [t / T] + 1 \} \cdots \cdots (9)$

$t > 0, x \rightarrow \infty : C_A = 0 \cdots \cdots \cdots (10)$

ここで、C_aは、CO₂濃度のステップ幅で、5000ppm を設定する。また、T は、時間のステップ幅で、1 month を設定する。

[Laplace 変換法に基づいた解析解] :

コンクリート表面でCO₂濃度を一定値C₀に設定する境界条件の場合には、C(x, t)/C₀は、式 (7) で与えられるが、表面のCO₂濃度が一定でなくて、式 (9) のような経時関数で表される境界条件の場合には、やはり、Duhamel の定理により、次の積分式 (12) の形になる。

$C(x, t) = \int_0^t \phi \, 3(\lambda) \, (\partial / \partial t) F(x, t - \lambda) \cdots \cdots \cdots (11)$

これは、解析的函数の形で、与えられないために、コンピューターによる数値計算が必要となる。本報告書では、パーソナルコンピューターModel Power Machintosh と数学演算に関するコンピューターソフト [Mathematica]を用いて数値積分を行った。

2. 3. 1 解析結果

大気中の二酸化炭素濃度の増大傾向を模擬したステップ濃度関数を設定する場合に、大気中の二酸化炭素濃度を一定とする場合と比較して、どの程度コンクリートの中性化進行を加速させる効果を持つかについて、シミュレーションによる予測を行った。この解析に基づく中性化進行状況の予測図を図9, 10に示す。前提条件としてはコンクリートの中性化進行に及ぼすコンクリートの品質係数や温度・含水率等の内的要因は、すべてコンクリート中におけるCO₂の有効拡散係数(D_A)及び擬一次炭酸化反応速度定数(k_i['])の中に組み入れることができることとしている。

図9からは、コンクリート表面からのある深さにおけるCO₂濃度の経時増大の状況には、このステップ濃度関数の設定による階段状の影響が如術に反映され、コンクリート表面にかなり近いところではこの傾向が顕著である。しかしながら、コンクリート表面からかなり深いところでは、この傾向はやや緩慢になることがわかる。また、k_i[']と比較してD_Aが大きくなるにつれ、コンクリート内層部へのCO₂濃度の拡がりにより顕著になる。また、ステップ応答の場合でもコンクリート内層部でのCO₂濃度分布は、なだらかな曲線で表せる。図10は、ステップ応答下でのコンクリート表面から内層部に拡がるCO₂濃度分布の経時時変化を示すものである。濃度を一定とする場合と比較して、中性化の進行は著しく速いが、その分布は、やはりなだらかな曲線となることがわかる。

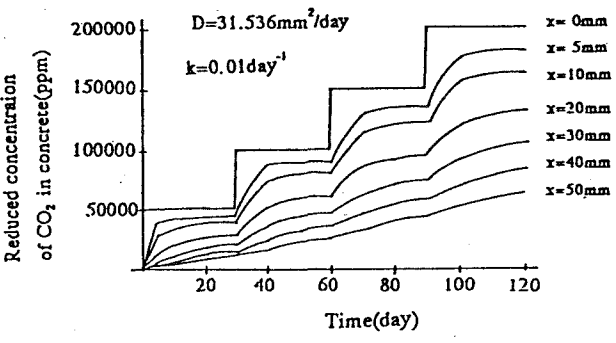


図9 ステップ応答下でのコンクリート
の中性化進行状況 (その1)

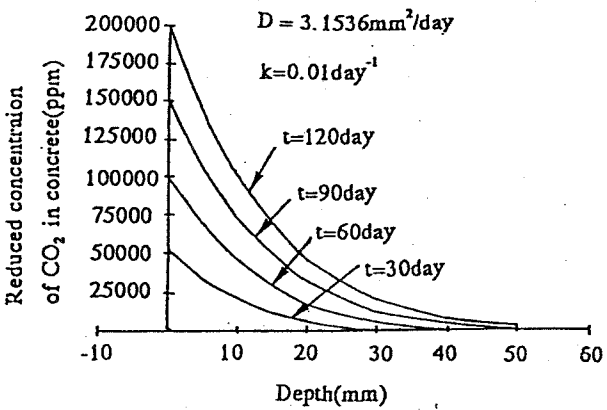


図10 ステップ応答下でのコンクリート
の中性化進行状況 (その2)

2. 3. 1 ステップ応答による促進中性化試験結果

CO₂濃度を5%から開始し、以後1ヶ月毎に5%ずつ増加させ、10、15、20%の一定値に設定するステップ応答（20℃、60%RHの恒温恒湿条件）に基づいて、各種のコンクリート（普通ポルトランドセメントコンクリート、高炉スラグセメントコンクリート、フライアッシュセメントコンクリートの3種類で水セメント比40、50、60%のもの；GPペイント仕上げの有無の2種類）に対する促進中性化試験を行った。その結果、CO₂濃度を一定に設定する従来の促進中性化試験で一般的に報告されている経過時間に関する放物線則とは異なり、いずれの場合にも、ステップ応答下では、コンクリートの中性化進行は、直線則に従うことが明らかとなった^{12)~14)}。

3. 結論

大気中の二酸化炭素濃度の増大化傾向を考慮したコンクリートの中性化進行過程の理論的モデル化を行い、非定常速度論解析に基づいて、コンピュータ・シミュレーション法を用いて調べた。また、この増大傾向をガウス型のステップ関数〔濃度が段階的に徐々に増大する関数〕で模擬し、ステップ応答解析を行い、濃度が一定の場合及び指数関数的増大の場合との違いを明らかにした。また、このステップ応答に基づく促進中性化試験を行ったところ、中性化進行に関する新しい直線則が得られた。

【参考文献】

- 1) M. Hamada : Neutralization (Carbonation) of Concrete and Corrosion of Reinforcing Steel, Proc. 5th Internatl. Sym. Chem. Cem. Tokyo, Japan, 3, pp. 343-369 (1968)
- 2) 岸谷孝一：鉄筋コンクリートの耐久性、pp.165、 鹿島建設技術研究所出版部（1963）
- 3) 福島敏夫：鉄筋コンクリート造建築物の寿命—中性化と鉄筋腐食進行を中心として、 pp.142、 技報堂出版（1990）
- 4) 森徹、白山和久、上村克郎、依田彰彦：高炉セメントコンクリートの炭酸化について、セメント・コンクリート、 307, pp. 40-46. (1972)
- 5) 嵩英雄、和泉意図志、友沢史記、福士勲：RC 造建築物のコンクリートの中性化と鉄筋の腐食、セメント・コンクリート、 454, pp. 29-39. (1984)
- 6) 福島敏夫：コンクリートの中性化進行に関する基礎的考察—二酸化炭素・温度・含有率・表面物質移動抵抗の影響、日本建築学会大会学術講演梗概集（北陸） 材料・施工、 pp.199-200. (1983)
- 7) アメリカ合衆国政府編逸見謙三／立花一雄監訳：アメリカ合衆国政府特別調査報告西暦2000年の地球2 環境編 pp. 526. 家の光協会（1981）
- 8) 福島敏夫、渡辺義雄：鉄筋コンクリート造外壁の耐久性予測—コンピューター計算によるコンクリートの中性化進行の予測、日本建築学会大会学術講演梗概集（関東）、A〔材料施工〕、pp.407-408. (1988)
- 9) 福島敏夫：非定常速度論解析に基づくコンクリートの中性化進行予測法—大気中の二酸化炭素濃度の増大化傾向の影響—、マテリアルライフ (Materials Life)、 Vol.2, No.2, pp. 113-123. (1990)
- 10) 福島敏夫：21世紀に向けてのコンクリートの中性化進行予測法—大気中の二酸化炭素濃度の増大傾向を考慮する場合と一定とする場合の比較、セメント・コンクリート論文集、 No.47, pp. 420-425. (1993)
- 11) 福島敏夫：ステップ応答解析によるコンクリートの中性化進行予測法、セメント・コンクリート論文集、 No.48, pp. 554-559. (1994)
- 12) 福島敏夫、吉崎芳郎、林 俊彦、ステップ応答によるコンクリートの促進中性化試験と結果の理論的解釈、セメント・コンクリート論文集、 No.49, pp. 692-694 (1995)
- 13) T. Fukushima, Y. Yoshizaki, T. Hayashi : Accelerated Carbonation Test by Step Response Method, *Durability of Building Materials & Components* 7, Vol.2, pp.1061-1070 (1996)
- 14) 福島敏夫、吉崎芳郎、林 俊彦、ステップ応答による促進中性化試験結果の理論的解析、セメント・コンクリート論文集、 No.51, pp. 672-677 (1997)