

# 論文 コンクリート部材の炭酸化反応に関するシミュレーション解析

百瀬 明貴\*1 · 植木 博\*2 · 山崎 之典\*3 · 村上 正明\*4

要旨：近年、コンクリート部材の炭酸化反応に関するシミュレーションモデルが報告されている。しかし、これらのモデルは、炭酸化の進行を炭酸（あるいは二酸化炭素）の拡散及び水酸化カルシウムと炭酸との1次反応としてモデル化しており、水素イオン濃度（pH）の影響やC-S-Hの反応は考慮されていない。本研究では、水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、炭酸の四種類の化学種についてそれぞれ拡散計算を行い、それら化学種間の平衡を考慮し、また、水酸化カルシウムならびにC-S-Hの溶出および反応も考慮し、コンクリートの炭酸化反応に関するシミュレーションを行なった。

キーワード：炭酸化、C-S-H、化学平衡、拡散、シミュレーション

## 1. はじめに

従来、コンクリート構造物は50年以上の耐久性を持つと考えられてきたが、近年、これら構造物が予想を上回る早さで劣化していることがあり問題となっている。コンクリート構造物の劣化の最も大きな要因の一つが炭酸化であり、研究も活発に行われているが、セメント水和生成物全体の炭酸化をモデル化し、解析的に取り扱った事例は少ない。また、炭酸化シミュレーション解析を行う場合、解析に用いる定数には理論的、実験的に不明なものが多く、モデル化をある範囲に限定し、定数の大胆な設定を行わなければならないのが現状である。このような現状のなかで、従来、炭酸化反応は、炭酸（あるいは二酸化炭素）の拡散および水酸化カルシウムと炭酸との1次反応としてモデル化されていた。

本研究では、炭酸化に関する四種類の化学種（水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、炭酸）についてそれぞれ拡散計算を行うと同時に、それら化学種間の平衡と水酸化カルシウムならびにC-S-Hの溶出、反応とを考慮し、コンクリートの炭酸化反応に関するシミュレーションを行うものである。コンクリートの炭酸化をより正確にシミュレートし、炭酸化現象の解明とその予測を行なうことを目的とするものである。

## 2. 解析モデルの概要

### 2.1 物理的モデル化

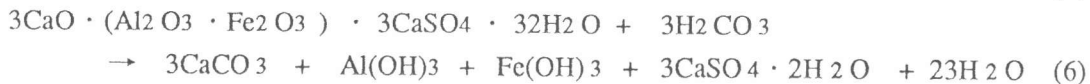
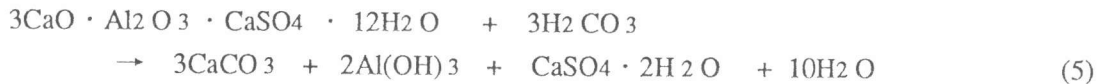
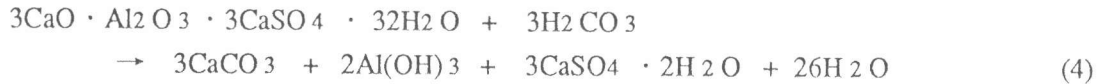
本解析ではコンクリート内を、水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、炭酸の四種類の化学種が、FICKの法則にしたがって拡散するものとした。非定常1次元拡散方程式は以下のようになる。tは時間、Ciは各化学種の濃度、Diは各化学種の拡散係数、Xはコンクリートの表面よりの距離を表している。解析には有限要素法および2段階ラックスウエンドロフ法を用いた。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} \quad (i=1\sim 4) \quad (1)$$

- \* 1 首都高速道路公団 東京保全部 設計課（正会員）
- \* 2 首都高速道路公団 東京保全部 設計課長（正会員）
- \* 3 日本セメント（株）中央研究所 建材研究部 部長（正会員）
- \* 4 日本電子計算（株）科学技術事業部 建設技術営業部 課長代理

## 2. 2 化学的モデル化

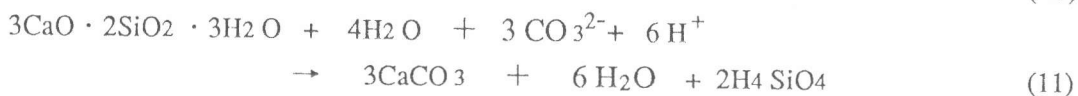
コンクリートの水和生成物の炭酸化反応は一般に以下の式(2)～式(6)のように表されるが本解析ではセメントペーストの約60パーセントを占めるC-S-Hと約25パーセントを占める水酸化カルシウムに特に着目し、式(2)、式(3)の反応をモデル化することとした。



式(7)～式(9)に化学種の平衡をモデル化した”化学平衡式”を示す。まず、式(7)において水素イオン濃度(pH)を正確に計算するために水の解離平衡をモデル化した。炭酸から供給される水素イオン、及び、水酸化カルシウム、C-S-Hから供給される水酸イオンと水との平衡を計算する。次に、式(8)において二酸化炭素が水に溶解し炭酸になり、水素イオンと炭酸イオンに解離する平衡をモデル化した。カルシウムイオンと反応して炭酸化を進行させるのは炭酸イオンのみとした。最後に、式(9)においては水酸化カルシウムとカルシウムイオン、水酸イオンの解離平衡をモデル化した。カルシウムイオンは炭酸イオンと反応して炭酸化を進行させ、水酸イオンはpHを高くする役割を果たす。



次に、炭酸イオンとカルシウムイオンとが反応する”炭酸化反応”を式(10)及び式(11)のようにモデル化した。式(10)はカルシウムイオンと炭酸イオンとが反応し炭酸カルシウムが生成する反応である。式(11)は、C-S-Hが炭酸イオンと反応し炭酸カルシウムを生成する反応である。反応速度がそれぞれのイオン濃度に比例する2次反応モデルである。反応は炭酸カルシウムを生成する方向に進む不可逆反応としてモデル化する。



以上のように平衡と反応をモデル化しさらに水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、炭酸の四化学種はそれぞれ独自にFICKの法則にしたがって拡散するとして計算を行なう。

式(7)～式(9)の”平衡計算”、式(10)、式(11)の”反応計算”、式(1)の”拡散計算”を時間方向に繰り返し行なうことによって各化学種の濃度を計算し、炭酸化の進行を予測するモデルである。

### 2. 3 解析手法の概要

解析のフローを図2-1示す。ステップ1において、反応が始まる前の平衡状態を計算し、ステップ2からステップ5までを時間刻み(Dt)づつ非定常時間ループの繰り返し計算を行なう。各ステップの計算内容を以下に示す。

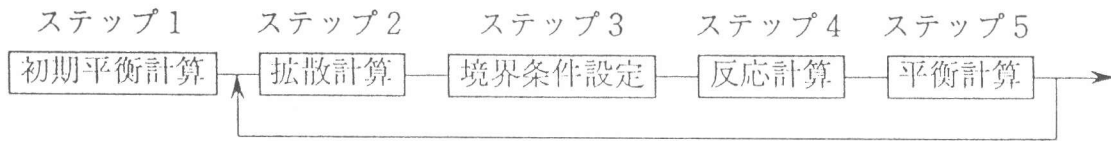


図2-1 解析フロー

#### ステップ1

式(7)から式(9)を用いて、反応が始まる前の平衡状態の計算を行なう。pHの収束計算を行なうためにこのステップの中でも繰り返し計算を行なう。

#### ステップ2

式(1)を用いて拡散計算を行なう。有限要素法を用いて平衡後の各化学種の拡散計算を行なう。

#### ステップ3

拡散計算における境界条件の設定を行なう。コンクリート表面での二酸化炭素が水に溶けて炭酸となり、コンクリート内部に拡散していく境界値を与える。

#### ステップ4

式(10)、式(11)を用いて反応計算を行なう。平衡状態にあるカルシウムイオン、炭酸イオンの濃度を用いて、反応量を計算する。反応量に応じて鉱物として存在する水酸化カルシウム、C-S-Hがそれぞれ一定の速度で反応溶液中に溶出するモデルとしている。反応は不可逆反応であり、生成した炭酸カルシウムは解離したり、溶解したりはしないとしてモデル化している。

#### ステップ5

式(7)から式(9)を用いて、各時間における平衡状態の計算を行なう。ステップ1と同じく収束計算を行ない、各化学種の濃度を計算する。

### 3. シミュレーション結果と考察

#### 3. 1 比較対象中性化促進試験

数値計算の結果を既往の中性化促進試験の結果[1][2]と照合した。雰囲気中の二酸化炭素濃度が5%、温度20℃および湿度60%RHの条件で行なったものである。コンクリート仕様および供試体寸法を表3-1に示す。前養生として材齢28日まで標準養生し、温度20℃、湿度60%RHの恒温恒湿室で上下、両端面をシールドし両側面から中性化を行なったものである。

表3-1 コンクリート仕様および供試体寸法

骨材		
鬼怒川産砂		
表乾比重	:	2.63
吸水率	:	2.29%
青梅産碎石		
表乾比重	:	2.66
吸水率	:	0.50%
水セメント比	:	40~70%
単位水量	:	185kg/m <sup>3</sup>
供試体寸法 (cm)	:	10x10x40

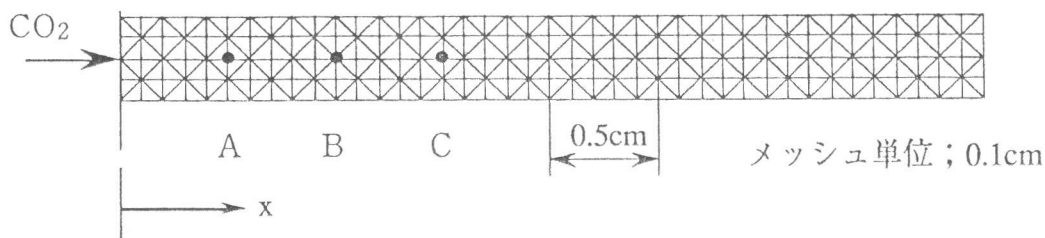


図3-1 メッシュ形状図

### 3.2 シミュレーションデータ

シミュレーションに用いたデータを

表3-2に示す。メッシュ形状を図3-1に示す。2次元ではあるが、X方向のみの拡散計算を行なっている。式(8)の炭酸の解離定数を表中(8)-Aに、炭酸水素イオンの解離定数を表中(8)-Bに示している。ここで鉱物種とは、溶解していない状態のものをいい、化学種とは、反応溶液中に溶解しているものをいう。

### 3.3 pHと炭酸カルシウムに関する検討

図3-2から図3-4に拡散係数

0.005 (cm<sup>2</sup>/day) の時の図3-1中のA点、B点、C点におけるpH値と炭酸カルシウム生成量を示す。横軸に時間をとっており、図3-2を見ると、A点(0.5 cm)では、12日を境にpH値が急速に低下し、同時に炭酸カルシウムの生成量が増加している事が分かる。同様に、図3-3(B点、1.0 cm)では52日を境にpH値と炭酸カルシウム生成量が急激に変化している。また、図3-4(C点、1.5 cm)では、108日が変化点となっている事が分かる。

それぞれの地点において、pH値と、炭酸カルシウム生成量の変化する時間がほぼ一致しており、炭酸により中性化(酸性化)が進む様子が良くシミュレートされていると言える。炭酸カルシウムの生成量はpHとよい相関関係があるのは、式(7)~式(9)に示されている化学平衡モデルと、式(10)、式(11)に示されている化学反応モデル、および拡散モデルから考えて妥当な結果と言う事ができる。すなわち、炭酸イオンがコンクリート内部に拡散して行くに従って式(10)の反応によって炭酸イオンとカルシウムイオンが反応する。この反応によりカルシウムイオンと炭酸イオンが減少し、式(8)、式(9)の平衡が右に進み、炭酸イオンとカルシウムイオンが供給される。その結果、水素イオンと水酸イオンの平衡を保つため、式(7)の平衡は左に進み中和する。また、炭酸、炭酸水素イオンも拡散して来るため、pHは急激に低下する事になる。炭酸が内部に向かって拡散し続ける結果、pHは炭酸の飽和溶液のpHである4.0前後の値に近

表3-2 シミュレーションデータ

解析領域	: 4.0 (cm) x 0.8 (cm)
メッシュ	: Dx = 0.1 (cm)
解析時間	: 200 (day)
	: Dt = 0.04 (day)
初期条件	
Ca(OH) <sub>2</sub> (鉱物種)	: 1.35 (mol/l)
Ca(OH) <sub>2</sub> (化学種)	: 1.86 × 10 <sup>-2</sup> (mol/l)
C-S-H (鉱物種)	: 1.74 (mol/l)
C-S-H (化学種)	: 1.00 × 10 <sup>-6</sup> (mol/l)
境界条件 (コンクリート表面)	
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: 3.90 × 10 <sup>-2</sup> (mol/l)
拡散係数 Di (i=1~4)	: 0.005 ~ 0.015 (cm <sup>2</sup> /day)
反応速度定数	: 0.3 × 10 <sup>3</sup> ~ 3.0 × 10 <sup>3</sup> (1/(day · mol/l))
解離定数 式(7)	: 1.0 × 10 <sup>-14.0</sup>
式(8)-A	: 1.0 × 10 <sup>-6.36</sup>
式(8)-B	: 1.0 × 10 <sup>-10.32</sup>
式(9)	: 1.0 × 10 <sup>-3.70</sup>

づくことになる。式 (11) に示す様に、本モデルでは、C-S-Hは単に炭酸イオンと反応するのみで、水酸化カルシウムを解離するモデルとはなっていない。したがってpHが低下し、式 (8) の平衡が左に進み、炭酸イオン濃度が低下すると、C-S-Hの反応速度は急速に低下することが計算結果にも現われている。実際のコンクリートではC-S-Hは水酸化カルシウムを供給し、pHを高く保ちながら炭酸イオンと反応することが確認されており、この点については今後の検討課題とすることができる。

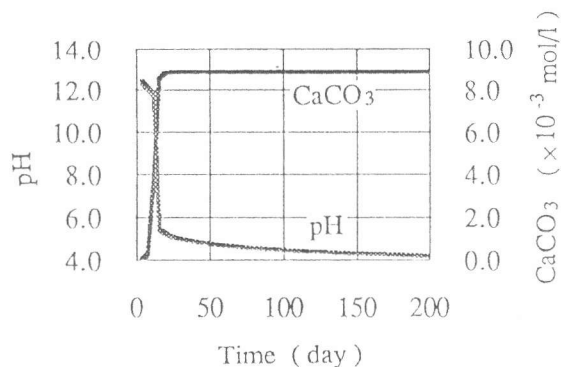


図3-2 A点におけるpHとCaCO<sub>3</sub>

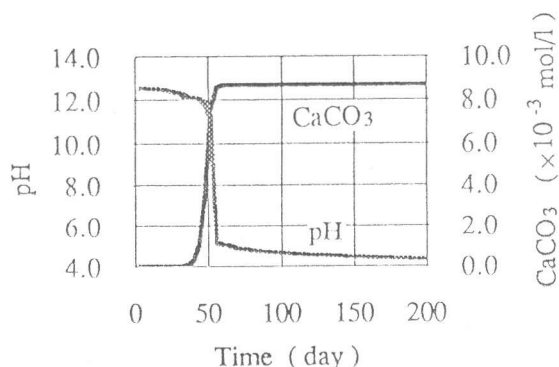


図3-3 B点におけるpHとCaCO<sub>3</sub>

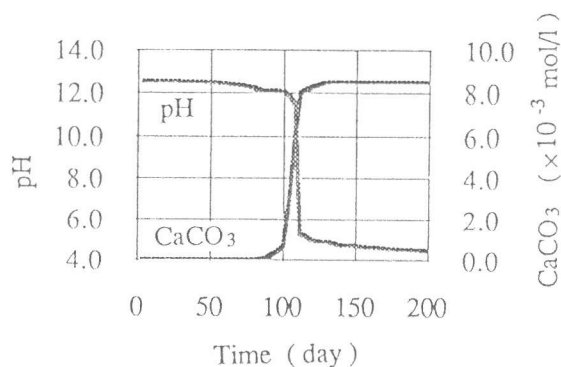


図3-4 C点におけるpHとCaCO<sub>3</sub>

### 3. 4 拡散係数に関する検討

シミュレーション結果と促進試験結果の比較検討結果を図3-5に示す。横軸に時間(日)、縦軸に炭酸化深さ(cm)をとっている。反応速度定数は、 $1.0 \times 10^3$  ( $1/(\text{day} \cdot \text{mol/l})$ )である。拡散係数を0.005、0.010、0.015 ( $\text{cm}^2/\text{day}$ )とした3ケースについて結果を促進試験結果と比較している。

拡散係数0.010 ( $\text{cm}^2/\text{day}$ )の結果が促進試験結果と最も良く一致しており、140日で中性化深さ2.4cmとなっている。炭酸化領域とは、炭酸カルシウムの生成量が140日における最大生成量の50%以上になった領域と定義している。拡散係数を0.005 ( $\text{cm}^2/\text{day}$ )に下げると、140日における炭酸化深さも1.7cmと減少し、拡散係数を0.015 ( $\text{cm}^2/\text{day}$ )に上げると140日における炭酸化深さは2.9cmに増加する。拡散係数が増加するに従い炭酸化深さも増加する結果がでてい。この傾向はpH=10以下を炭酸化領域と考え、計算結果のpHで検討しても同様の事が言えた。

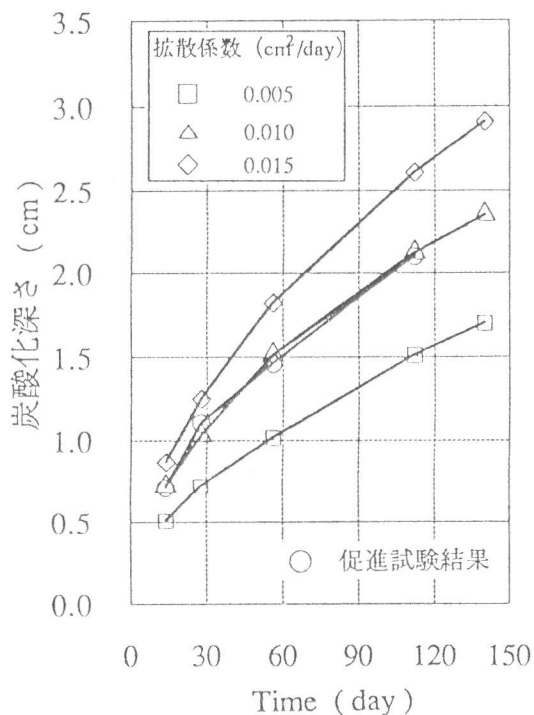


図3-5 拡散係数による炭酸化深さの変化

### 3. 5 反応速度定数に関する検討

図3-6に拡散係数が $0.010 \text{ (cm}^2/\text{day)}$ の場合について反応速度定数を300、1000、3000 ( $1/(\text{day} \cdot \text{mol/l})$ )としたときの炭酸化深さの変化を示した。結果にほとんど違いがなく、反応は反応速度定数よりもむしろ拡散によるpHの変化に大きく影響される結果となっている。

### 4. まとめ

化学平衡を考慮した、コンクリートの炭酸化シミュレーションモデルの検討をおこなった。化学平衡、炭酸化反応、拡散の各ステップをそれぞれ非定常で計算し、炭酸カルシウム、水素イオン、水酸化カルシウム等の化学種の濃度を計算した。その結果以下のようなことが分かった。

(1) 炭酸カルシウムの生成量はpHの変化と良い相関を示した。炭酸カルシウムが生成するにつれてpHは4.0近くまで低下し、その後炭酸カルシウムはあまり増加しない。炭酸カルシウムが生成しない領域ではpHは12.5に保たれる。これは炭酸イオンとカルシウムイオンが反応し、さらに炭酸、炭酸水素イオンが拡散する事によりpHが低下し、結果として炭酸イオンが減少し、反応速度が遅くなるためと考えられる。

(2) シミュレーションモデルによる結果と促進試験結果とは、拡散係数が $0.010 \text{ (cm}^2/\text{day)}$ の時良く一致した。また拡散係数を上げると炭酸化深さも増加し、拡散係数を下げると炭酸化深さも減少する。

(3) 反応速度定数は3ケースについて検討したが炭酸化深さにはほとんど影響がなかった。本モデル化では、拡散速度が律速段階になっているように思われる。

(4) C-S-Hは今回のモデルではほとんど反応しなかった。C-S-Hの解離平衡を考慮したモデル化を今後検討する必要があると考える。

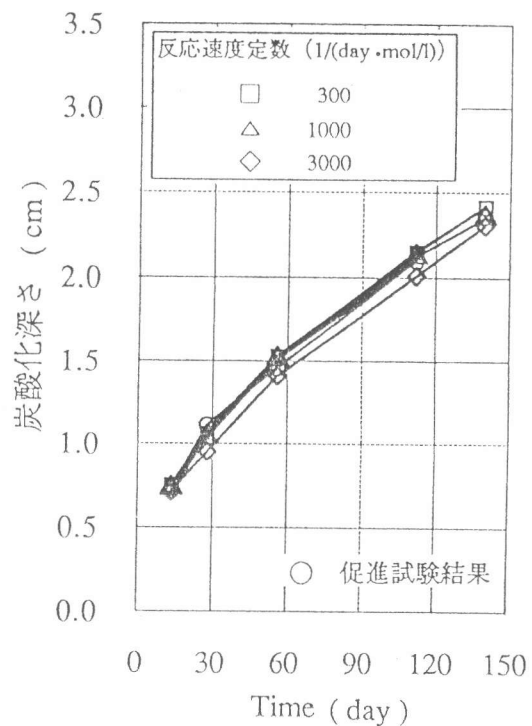


図3-6 反応速度定数による炭酸化深さの変化

### 参考文献

- [1] 梶田佳寛、棚野博之：コンクリートの中性化進行予測モデル、コンクリート工学論文集、第2巻第1号、pp.125-133、1991.1
- [2] 阿部道彦、梶田佳寛、田中 齋、柳 啓、和泉意登志、友澤史紀：コンクリートの促進中性化試験法の評価に関する研究、日本建築学会構造系論文報告、No.409、pp.1-10、1990.3
- [3] (社)日本コンクリート工学協会：炭酸化研究委員会報告書、(社)日本コンクリート工学協会、1993.3