

論文 コンクリート硬化体炭酸化モデル構築のための基礎的実験

小西 由人*1・植木 博*2・後藤 孝治*3・石川 陽一*4

要旨：コンクリート硬化体の炭酸化シミュレーションモデル構築のための一研究として、硬化体内の細孔溶液への二酸化炭素溶解速度、セメント水和物の細孔溶液への溶解速度に関する検討についての基礎的実験を行った。実験は、水酸化カルシウム飽和溶液、水酸化ナトリウム溶液などに二酸化炭素をガス吸収によって溶け込ませ、pH や各種イオン濃度を測定することで二酸化炭素の溶解について検討を行った。また、水酸化カルシウム飽和溶液に各種化合物を加えたものに二酸化炭素をガス吸収によって溶け込ませ、pH や各種イオン濃度を測定することで、セメント水和物の細孔溶液への溶解について検討を行った。

キーワード：二酸化炭素、液相、溶解、pH、溶解速度、OH⁻イオン、減少速度

1. はじめに

これまでに首都高速道路公団では、数年にわたりコンクリート構造物の耐久性に関する研究の一環として、大気中の二酸化炭素による炭酸化が招く中性化のメカニズム及びその定量的評価手法を確立することを目的として、pH に着目したシミュレーションモデルについての検討を行ってきた。^{1), 2), 3)}本実験はこのシミュレーションモデルのさらなる検証として、コンクリート硬化体内の細孔溶液への二酸化炭素溶解速度、セメント水和物の細孔溶液への溶解速度についての検討のため、基礎的な実験を行った。

2. 実験方法

実験は、二酸化炭素を各種溶液にガス吸収によって溶け込ませ、連続的な pH の測定や各イオン濃度の定量などを行うことで二酸化炭素、水酸化カルシウム及び C-S-H の溶解メカニズムの検討を行った。以下に詳細な実験の内容を示す。

2. 1 材料

二酸化炭素は、濃度 10% (CO₂ : 9.84%, O₂ : 21.0%, N₂ : balance)、濃度 1% (CO₂ : 0.996%, O₂ : 21.1%, N₂ : balance) に調製した混合ガスを用いた。

また、カルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の合成方法は以下のとおりである。

- ・ 水酸化カルシウム飽和溶液 2 ℓ
(0.0223mol/ℓ) に CaO/SiO₂ のモル比が 1.5 となるようにエチルシリケート ((C₂H₅)₄Si) を加え、密閉した容器中で攪拌混合して合成した。
- ・ その後 C-S-H を吸引濾過した後、110℃ で 3 時間乾燥した。

得られた合成 C-S-H の CaO/SiO₂ は、JIS R 5202 「セメントの化学分析方法」に準拠して分析した結果、1.33 であったので、ほぼ目標の組成となったと考えられる。

2. 2 装置

装置全体の概略を図 1 に、密閉反応槽の詳細

*1 首都高速道路公団 工務部 設計技術課 (正会員)

*2 首都高速道路公団 保全施設部 保全指導課課長 (正会員)

*3 太平洋セメント (株) 佐倉研究所コンクリート化学グループリーダー 工博 (正会員)

*4 日本コンサルタント (株) 技術部長

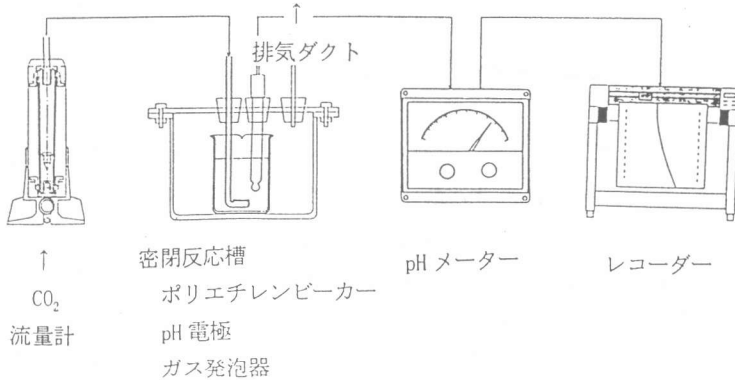


図-1 装置全体の概略図

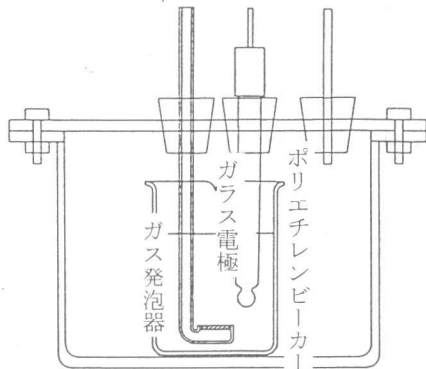


図-2 密閉反応槽の詳細図

を図 2 に示す。図のポリエチレンビーカー中に所定の溶液を入れ、二酸化炭素をガス吸収によって溶け込ませた。導入口の大きさは直径 2cm で、約 20 μ m 間隔のメッシュを通して溶液中に一定の大きさの泡状二酸化炭素を導入した。ガスの流量は溶液への導入前の流量計により調整した。

2. 3 実験

(1) pH 及び各種イオンの測定

実験は、図 2 に示した密閉反応槽(約 2 ℓ :内径 Φ 130 \times 150mm)内のポリエチレンビーカーに 300 ml の各種溶液を封入した後、所定濃度の二酸化炭素を流量計で一定になるように流し、連続的に pH を測定した。

OH^- イオン、 CO_3^{2-} イオン、 HCO_3^- イオンの定量は、各試料溶液を適時吸引して採取し、イオンクロマトグラフィー用フィルターで加圧濾過

した溶液から一定容を採取し、2 種類の指示薬(フェノールフタレイン、メチルレッド+ブロムクレゾールグリーン)を用いて、0.05N の塩酸で滴定した。

Ca^{2+} イオンの定量は、イオンクロマトグラフィー用フィルターで加圧濾過した溶液から一定容を全量フラスコに採取し、塩酸を加えて酸性にした後、水を加えて定容とし誘導結合プラズマ発光分光分析装置で測定した。

(2) 実験条件

実験条件を表 1, 2 に示す。表 1 の各種溶液は、 OH^- イオン濃度を水酸化カルシウム飽和溶液 0.0223mol/ ℓ に合わせて、水酸化ナトリウム 0.0446mol/ ℓ 、炭酸カルシウム 0.0223mol/ ℓ とし、これに純水を加えた 4 種類に 10%濃度の二酸化炭素をガス吸収によって溶け込ませた。但し水酸化カルシウムと同モル数である炭酸カルシウムは、水酸化カルシウムに比べて溶解度が小さいため、溶解していないものが存在する。また水酸化カルシウム飽和溶液に、1%濃度の二酸化炭素を同様に溶け込ませ、10%濃度時と比較した。

一方表 2 では、水酸化カルシウム 300 ml に対し、さらに 0.3g の水酸化カルシウムを追加したもの、前述した CaO/SiO_2 のモル比の C-S-H を 0.3g 追加したものの 2 種類で比較をした。その結果、コンクリート硬化体中の固相として

残る水酸化カルシウム及びC-S-Hの液相（細孔溶液）への溶解速度が測定されると考えられる。

なお、本実験は20°Cの恒温室にて行った。

表-1 二酸化炭素溶解メカニズム検討のための実験条件(二酸化炭素の導入速度)

	二酸化炭素濃度	
	10%	1%
水酸化カルシウム飽和溶液 0.0223mol/l	20 ml/min	100 ml/min
水酸化ナトリウム溶液 0.0446mol/l	20 ml/min	
炭酸カルシウム溶液 0.0223mol/l	20 ml/min	
純水	20 ml/min	

表-2 水和物溶解メカニズム検討のための実験条件(二酸化炭素の導入速度)

	二酸化炭素濃度
	10%
水酸化カルシウム飽和溶液 300 ml + 0.3g の水酸化カルシウム	20 ml/min
水酸化ナトリウム溶液 300 ml + 0.3g の C-S-H	20 ml/min

3. 実験結果及び考察

3.1 二酸化炭素の反応相への溶解

図3に10%二酸化炭素を20 ml/minで導入した場合のpHを示す。すべての条件で二酸化炭素が溶液に溶解するとともにpHは低下する。

純水にガス吸収によって溶け込ませた場合は、

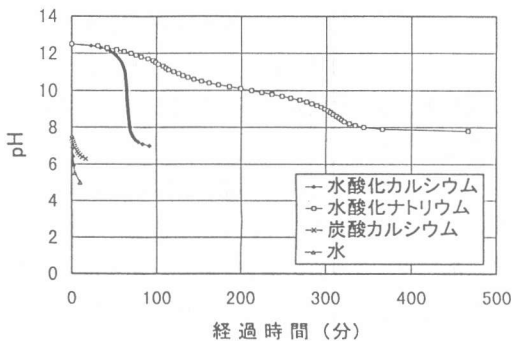


図-3 二酸化炭素 (10%) 導入時の経過時間と pH の関係

pHは10分で7.6から5まで低下した。炭酸カルシウム水溶液のpHは、今回の条件では初期値が7.4であり、二酸化炭素導入後45分で6になった。

水酸化カルシウム飽和溶液の場合、初期のpH約12.5より徐々に低下し、導入開始60分程度経過後のpH11付近より急激にpHが低下し、pH7付近で変化速度が小さくなった。また、水酸化ナトリウム溶液では、導入開始100分前後と300分前後で急激なpHの低下が見られた。その後pH8以下でほとんどpHの変化がなくなった。

図4に水酸化カルシウム飽和溶液の場合について、所定pH時のCO₃²⁻イオン及びHCO₃⁻イオンの濃度を示す。pH11付近まではCO₃²⁻イオンのみでまたその量は1mmol/l以下と少なく、その変化はほとんどない。pHが11以下になるとHCO₃⁻イオンが測定されるようになり、pHの減少とともにHCO₃⁻イオンが増加し、pH7では5mmol/lとなる。

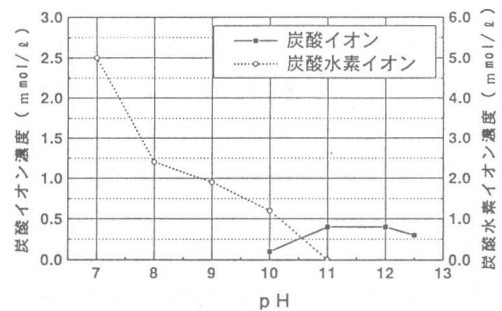


図-4 二酸化炭素をガス吸収によって溶け込ませた時の水酸化カルシウム溶液のpHと各イオン濃度の関係

同様に、図5に水酸化ナトリウム溶液の場合について、所定pH時のCO₃²⁻イオン及びHCO₃⁻イオンの濃度を示す。pH11付近まではpHが低下するにつれてCO₃²⁻イオンが増加し、11付近よりHCO₃⁻イオンが測定されるとそれ以降ではCO₃²⁻イオンの減少及びHCO₃⁻イオンの増加が生じている。水酸化ナトリウムの場合、CO₃²⁻イオン及びHCO₃⁻イオンの合計量は一定で、Na⁺イオ

ン量と対応していることが分かる。これは炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムの溶解度が高いためであり、これに対し水酸化カルシウム飽和溶液において、前述のような結果となるのは、炭酸カルシウムの溶解度が低いためと考えられる。

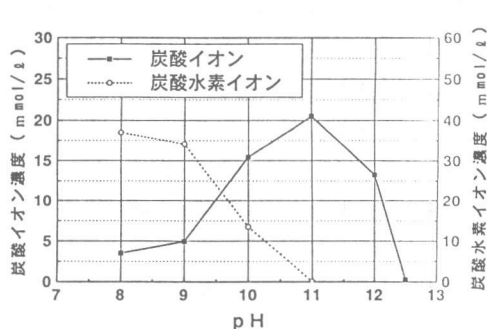
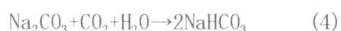
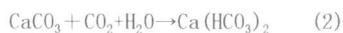


図-5 二酸化炭素をガス吸収によって溶け込ませた時の水酸化ナトリウム溶液の pH と各イオン濃度の関係

pH に対する OH⁻イオンの減少速度を図 6 に示す。水酸化カルシウム飽和溶液の場合、pH10 以上で OH⁻イオンの減少速度はほぼ一定であり、水酸化ナトリウム溶液の場合は、pH11 以上及び pH9~10 で OH⁻イオンの減少速度が一定となる。

各種イオンの動きから判断すると、水酸化カルシウム飽和溶液では pH10 付近で式(1)の反応が完了したと推定され、水酸化ナトリウム溶液では、pH11 付近で式(3)が pH9~10 付近で式(4)の反応が完了したと推定される。



式(1)の反応の完了が pH10 付近と推定したことは、表 3 中に示した二酸化炭素濃度がゼロの場合、炭酸カルシウム飽和溶液の pH が 10.23 である⁴⁾ことから、妥当と考えられる。また、式(3)の反応の完了が pH11 付近と推定したことは、炭酸ナトリウム 0.0223mol/l 溶液の pH 実測値

が 11.2 であったことから、妥当と考えられる。

この推定から二酸化炭素の溶解速度について考察する。図 3 より水酸化カルシウム飽和溶液の場合は、pH10 までの二酸化炭素の導入時間は 65 分であり、流量と濃度から導入された二酸化炭素量を計算すると 0.0058mol であった。

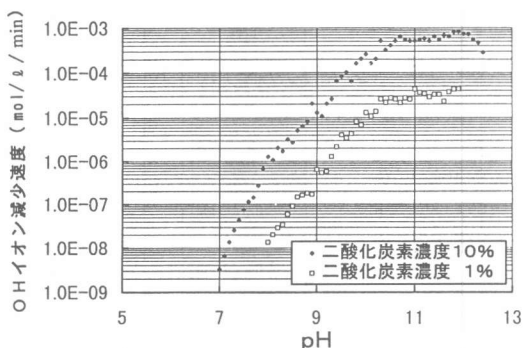


図-6 各種溶液の pH に対する OH⁻イオンの減少速度

表-3 炭酸カルシウムの飽和濃度

二酸化炭素濃度 (%)	pH	(mol/l)
0	10.23	0.000298
0.03	8.48	0.001425
0.3	7.81	0.00314
1	7.47	0.00479
10	6.80	0.01066
100	6.13	0.0240

これは飽和溶液に含まれる水酸化カルシウム量の 0.0067mol (0.223 mol/l × 0.3 l) とほぼ同量になっていることがわかる。従って導入された二酸化炭素は、この実験条件でほとんど反応していることになり、二酸化炭素と水酸化カルシウムの反応は非常に早く、言い換えれば二酸化炭素の水への溶解速度は非常に早いと考えることができる。

一方水酸化ナトリウム溶液では、図 3 より第一段階終了時点までに 100 分経過しており、水酸化カルシウムの場合と比べ反応速度が遅くなっている。この原因は、生成された炭酸ナトリウムの飽和溶解量が大きいと、液中に存在する CO₃²⁻イオンが二酸化炭素の溶解速度を低下させていると推定できる。

また、第一段階から第二段階までの経過時間は 200 分であるが、この経過時間に第一段階と同量の二酸化炭素が 1/2 の速度で溶解反応していると推定できる。

しかし、第一段階の溶解速度と第二段階の溶解速度は、pH の変化に対しては小さく、一般に言われているような二酸化炭素溶解に対する pH の大きな影響⁵⁾は認められない。

ところで、水酸化カルシウム飽和溶液では、水酸化ナトリウム溶液と異なり反応が 1 段で止まっている。このことは、式(2)の反応が完了していないと考えられる。

図 7 に二酸化炭素濃度の違いによる OH⁻イオンの減少速度の影響について示す。濃度 1% の場合は 10% と比較して、同一 pH における OH⁻イオンの減少速度が約 1/10 であり、二酸化炭素の溶解速度が約 1/10 になっているものと考えられる。この傾向は常に成り立っており、二酸化炭素の溶解速度が、初期の二酸化炭素濃度に比例していることがわかる。

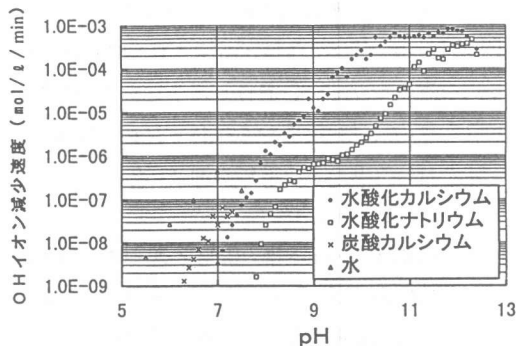


図-7 二酸化炭素の濃度の違いが OH⁻イオンの減少速度に及ぼす影響

3. 2 水酸化カルシウム及び C-S-H の反応相への溶解

次にコンクリート硬化体中の固相として残る水酸化カルシウム及び C-S-H の液相への溶解速度の検討のために、各種溶液の pH の変化を図 8 に示す。水酸化カルシウム 0.3g を加えた溶液の場合、pH が 10 となるのは 116 分である。

この時間より計算した二酸化炭素の導入量は 0.0102 mol である。一方溶液に含まれる水酸化カルシウム量は、0.0067mol と 0.0040mol の計 0.0107mol であり、ほぼ二酸化炭素の導入量と同量である。従って粉体で混合した水酸化カルシウムは溶解した二酸化炭素とほぼすべて反応したと考えられ、水酸化カルシウムの溶解は非常に早いと考えることができる。

C-S-H を混合した溶液の場合、pH の変化は水酸化カルシウムを加えた溶液の場合に比べてやや早くなっているが、水酸化カルシウム飽和溶液よりも遅れて pH が低下していることがわかる。このことは、C-S-H 中の CaO も炭酸化していることを示している。

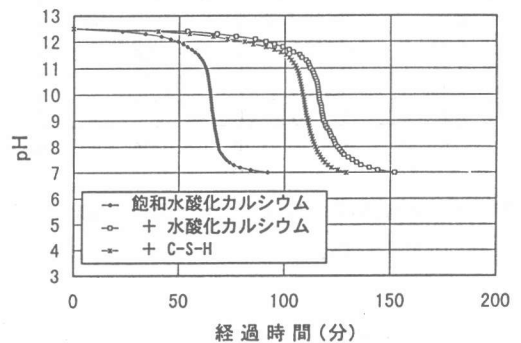


図-8 各種化合物を混合した場合の pH の変化

図 9 に、水酸化カルシウム飽和溶液に各種化合物を加えた溶液について、pH に対する OH⁻イ

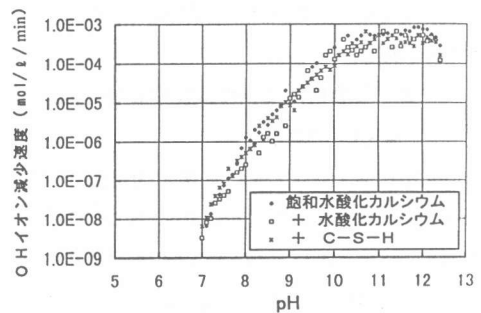


図-9 各種化合物を混合した場合の pH に対する OH⁻イオンの減少速度

オンの減少速度を示す。pH に対する OH^- イオンの変化傾向はすべて同じであり、C-S-H が水酸化カルシウムと同様に二酸化炭素の反応と関係していることを示している。

図 10 に各溶液中の Ca^{2+} イオン濃度の pH に対する変化を示す。 Ca^{2+} イオン濃度は、pH10 までは OH^- イオンの変化と同様に低下し、pH10 以下では pH の低下とともに増加しているのがわかる。これは徐々に炭酸カルシウムが再溶解し、炭酸水素カルシウムの生成が行われていることを示している。

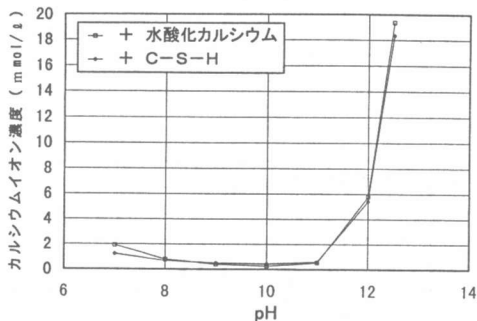


図-10 各種溶液中の Ca^{2+} イオン濃度の pH に対する変化

4. まとめ

以上の種々の実験結果からの考察をまとめると以下ようになる。

4.1 二酸化炭素の反応相への溶解

二酸化炭素の水への溶解速度は高 pH 時は非常に早く、その速度は大気中の二酸化炭素濃度に比例する。また、液相中（反応相）の各種イオンの濃度が二酸化炭素の溶解速度に影響すると推定される。

4.2 水酸化カルシウム及び C-S-H の反応相への溶解

水酸化カルシウムの水への溶解速度は非常に早いため、水酸化カルシウムが固相に存在する場合は、液相と常に平衡していると考えられることができる。溶解量の小さい炭酸カルシウムについても、水酸化カルシウムと同様に平衡が成立すると考えて良いと思われる。また C-S-H 中

の CaO も、これらと同様であると考えられる。

5. 炭酸化メカニズム解析における今後の方針

上記 4 の結果を踏まえ、炭酸化メカニズム解析では、液相内での各種化学反応は、反応速度を考慮せず、解離平衡と溶解度平衡が成立すると仮定して検討を進めることができる。今後は、二酸化炭素の濃度に着目した、コンクリート硬化体への拡散メカニズムの詳細な検討を加えて、液相内の反応と合わせてコンクリート硬化体の炭酸化メカニズムを明らかにしていく方向が良いと考えられる。

本論文をまとめるに際して、日本電子計算(株)、村上正明氏、鹿島建設(株)、古澤靖彦氏より貴重な御意見を頂いた。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 百瀬明貴・植木博・山崎之典・村上正明：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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 18, No. 1, 1996
- 2) 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反応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
- 3) 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. 20, No. 2, 1998
- 4) H. F. W. Taylor: Cement Chemistry, Academic Press, p. 330 (1990)
- 5) 小林正几ら：コンクリート工事の失敗例とその対策，日本コンクリート工学協会，p. 83 (1985)