

論文 複合劣化に起因した化学反応によるセメント硬化体の組成変化の熱力学的モデルによる再現

細川 佳史^{*1}・山田 一夫^{*2}

要旨：複合劣化に起因した化学反応による硬化体の固相と液相の組成変化を，熱力学的平衡論に基づく地球化学コード PHREEQC を用いて再現するモデルの検討を行った。C-S-H 表面上の塩化物イオン (Cl⁻) およびアルカリイオンの固定平衡に対して表面錯形成モデルを適用し，これに AFm 等の水和物の溶解平衡を組み合わせることで，中性化による水和物からの固定 Cl⁻ の溶出，C-S-H の CaO/SiO₂ や空隙水の pH 低下，アルミネート系水和物の変化，組成の異なるセメントの [Cl⁻]/[OH⁻] の挙動といった現象を再現した。これにより，従来モデルでは困難であった複合劣化における鋼材発錆条件の評価の可能性を示した。

キーワード：複合劣化，熱力学的相平衡，PHREEQC，表面錯形成モデル，鋼材発錆

1 はじめに

塩害と中性化といった複合劣化の環境下にある RC 構造物の耐久性予測を目的として，複数種イオンの相互作用を考慮した Nernst – Planck 式に基づく物質移動モデルの開発が進められている¹⁾。こうした予測では，中性化に伴う C-S-H の CaO/SiO₂ (C/S) の低下やフリーデル氏塩 (Fr) からの塩化物イオン (Cl⁻) の溶解といった，劣化に起因した化学反応による固相・液相の組成変化を考慮することが重要である。しかし，従来の検討では，特定のイオンの実験結果から算定された特定固相への収着の分配係数や Langmuir 式等の実験式を利用したものが多く，こうした手法は，予測技術の適用範囲を一定の材料・配合条件の範囲内に限定してしまう一因となっていた。これに対し，熱力学的相平衡論に基づいた解析手法は，条件が限定されず汎用性が高いと期待され，これまで数例の検討が試みられたが，Ca(OH)₂ などの結晶相を対象としたもの²⁾が多く，固相の大部分を占める C-S-H の挙動まで検討した例はほとんどない。C-S-H は，Cl⁻ や Na⁺，K⁺ のアルカリイオン (M⁺) を固定することが知られており^{3), 4)}，複合劣化の耐久性予測の技術を確立するためには，C-S-H による固定能を考慮することが重要である。本研究

は，こうした C-S-H と Cl⁻，M⁺ との相互作用のモデルを，熱力学的相平衡論に基づいた地球化学コードである PHREEQC (ver. 2.11)⁵⁾ 上で構築し，複合劣化に起因した化学反応に伴う固液相の組成変化を，計算により再現する手法の構築を目的として実施した。

なお，PHREEQC が有する物質移動の計算機能は，Nernst – Planck 式に基づいておらず，また，水分の移動のみが対象であるため，文献 1) のような解析には適さない。従って，本研究では，PHREEQC を相平衡状態の算定ツールとしてのみ扱う。将来的には，ここで構築された手法が物質移動モデルと連成されて耐久性予測に用いられることになる。

2 モデル構築の手順

先ず C-S-H による Cl⁻ および M⁺ の固定機構のモデル化を検討した。次いでこの C-S-H が他の水和物と共存した系での相平衡を計算し，セメント硬化体における固定平衡の算定に本モデルが適用可能か検証した。その後，複合劣化の試算として，Cl⁻ を含むセメント硬化体の固液相組成を模擬した平衡系に CO₂ を反応させて生じる組成変化を計算した。

C-S-H の固定機構については，ここでは表面

*1 太平洋セメント(株) 中央研究所研究開発部セメント化学チーム 博(工) (正会員)

*2 太平洋セメント(株) 中央研究所研究開発部セメント化学チーム リーダー 博(工) (正会員)

末端のシラノール基 ($\equiv\text{SiOH}$) をイオンの収着サイトとした表面錯体反応とみなし、固液界面における静電的相互作用の観点からこの反応をモデル化した表面錯形成モデルを採用した。なお、本モデルの適用の際に必要な C-S-H の溶解平衡の計算については、杉山らが提案した非調和溶解平衡モデル⁶⁾を採用し、PHREEQC に本モデルの計算モジュールを組み込んで使用した。

3 C-S-H による Cl^- および M^+ の固定化のモデル

3.1 表面収着サイトの基本特性

C-S-H の溶解平衡状態における液相組成と C-S-H 表面の ζ 電位について検討した文献によれば、C-S-H 表面の基本特性として考慮すべき $\equiv\text{SiOH}$ の反応式とその表面錯形成定数 $\log K^s$ (常用対数、以下同様) は表-1 となる⁷⁾。表面錯形成モデルにおける K^s は、例えば反応式(1)については次の式(3)によって表される。

$$K_1^s = \frac{a_{\text{SiO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{SiOH}}} \exp\left(-\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (3)$$

ここに、 a_i は化学種 i の活量、 Ψ は表面電位 [V]、 F はファラデー定数 $96485 [\text{C/mol}]$ 、 R は気体定数 $8.314 [\text{J/mol}\cdot\text{K}]$ 、 T は絶対温度 [K] (本研究では $298 [\text{K}]$ に固定) を表す。PHREEQC では、表-1 の定数に加え、C-S-H の SiO_2 1 モルあたりの収着サイトモル数 (表面サイト濃度 ρ_s) を与えれば収着を考慮した平衡計算が可能となる。ここでは $\rho_s = 0.045$ ⁸⁾ とし、平衡計算によって得られる Ψ について文献値⁷⁾ との比較を行った。図-1 に計算結果を示す。文献値との比較では、 Ca^{2+} が高濃度の領域では計算結果は文献値よりも 15% ほど低くなったが、 $-\text{pCa}$ と Ψ が直線関係となることは文献結果と整合し、またゼロ電位となる Ca^{2+} 濃度 ($-\text{pCa} = \text{約} -2.9$) も文献値との良好な一致が認められた。一方、C-S-H の Ψ は、C/S が高

表-1 シラノール基の反応式

式	Surface equilibrium	Log K^s
(1)	$\equiv\text{SiOH} = \equiv\text{SiO}^- + \text{H}^+$	-12.3
(2)	$\equiv\text{SiOH} + \text{Ca}^+ = \equiv\text{SiOCa}^+ + \text{H}^+$	-9.4

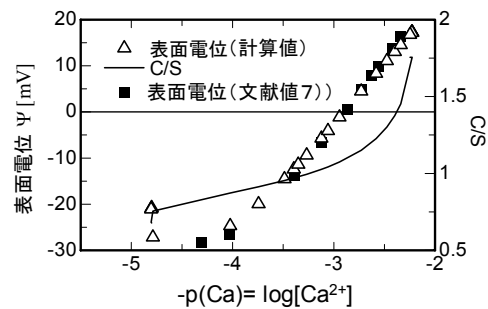
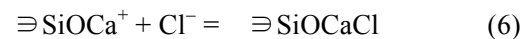
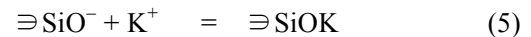


図-1 C-S-H の表面電位と C/S の計算結果

い場合には正に、低い場合には負になることが知られているが⁸⁾、図-1 の計算結果はそうした知見とも整合した。以上から、PHREEQC で表面錯形成モデルを扱う際の C-S-H 表面の基本特性として、表-1 の反応式および $\log K^s$ は妥当であると判断した。

3.2 M^+ および Cl^- の表面錯形成定数 $\log K^s$ の導出

M^+ および Cl^- の収着反応式は、表-1 の反応式から次のとおりに設定した。



これらの $\log K^s$ は未知であるため、PHREEQC を用いて収着実験結果をフィッティングし、最も整合する値としてそれぞれの $\log K^s$ を導出した。収着実験結果は、 M^+ についての文献³⁾ (C/S の水準= 4, 液固比=15)、 Cl^- についての文献⁴⁾ (C/S の水準= 1, 液固比=10) をそれぞれ用いた。また、フィッティングの対象は $\log K^s$ と ρ_s とした。結果を表-2 に示す。導出された M^+ の $\log K^s$ は C/S の増加に伴い減少する結果となった。Hearth ら⁸⁾ は、 Ca^{2+} の収着反応の $\log K^s$ は C/S の増加に伴い増加するとしており、 M^+ が Ca^{2+} と競争収着の関係にあることを考慮すれ

表-2 フィッティングによって算定した各収着反応式の $\log K^s$ と ρ_s

各イオンの収着反応式	C/S									
	0.85	1.2	1.5	1.75	1.45	0.85	1.2	1.5	1.75	1.45
	$\log K^s$					ρ_s				
$\equiv\text{SiO}^- + \text{Na}^+ = \equiv\text{SiONa}$	1.5	0.7	0.7	0.7	—	0.1	0.12	0.07	0.05	—
$\equiv\text{SiO}^- + \text{K}^+ = \equiv\text{SiOK}$	1.2	1.0	1.0	0.7	—	0.12	0.08	0.06	0.05	—
$\equiv\text{SiOCa}^+ + \text{Cl}^- = \equiv\text{SiOCaCl}$	—				0.5	—				0.22

ば, Hearth らの知見から, 表-2 に示した $\log K^s$ の C/S 依存の傾向は妥当と言える。ここでは, 任意の C/S に対して連続的な $\log K^s$ の値が得られるように, 式(7)に示すシグモイド関数で C/S と $\log K^s$ の関係を回帰し PHREEQC に組み込んだ。CI の $\log K^s$ については, C/S の実験水準が限られているため, ここでは表-2 に示す一定値とした。

$$\log K^s = \frac{a}{1 + \exp(b \cdot ((C/S) - c))} + d \quad (7)$$

ここに, a, b, c, d : 定数

一方, ρ_s についても C/S に対する依存性がみられたが, M^+ と Cl^- との間での相違の方が顕著である。これはフィッティングに使用した各文献の C-S-H の合成方法が相違したことが要因と考えられた。CI の収着実験ではエーライトの水和で得られた C-S-H を用いており, 現実のセメント硬化体内の組成に近いと考えられるため, 以下では, C-S-H の ρ_s の値として, CI の収着実験から導出された 0.22 を用いることとした。

3.3 セメント硬化体の固定平衡への適用

次に, 他の水和物と C-S-H との共存系の相平衡を計算し, セメント硬化体における固定平衡への適用性を検討した。計算結果の検証には, NaCl 水溶液中においてセメント硬化体の CI 固定を検討した文献⁹⁾の測定結果を用いた。初期条件として与えるセメント硬化体の相組成の設定方法を図-2 に示す。セメントが完全に水和しているものとして, 図-2 のように, セメントを構成する全化学種を何れかの固相に分配し, これらの固相と所定量の純水との平衡状態を PHREEQC で計算して初期相組成を求めた。文献のセメントの化学分析値を表-3 の OPC に示

表-3 セメントの化学分析値 (mass%)

	I.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
OPC	0.32	21.8	5.54	3.07	65.7	1.90	0.18	0.42	0.005
BB	0.63	26.3	8.44	1.93	56.6	2.37	0.069	0.35	0.007

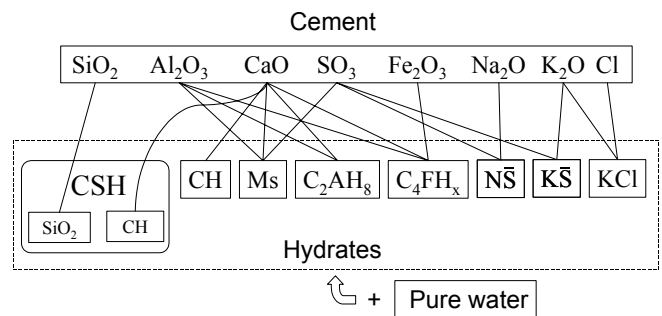


図-2 セメントを構成する化学種とその水和物への分配方法

す。ここで, 完全水和のセメント硬化体の結合水率を 0.25 と仮定した。セメント量と純水量は文献の実験条件から設定した。各水和物の反応式と平衡定数 K_{sp} は表-4 に示す。なお, フェライト相 C_4FH_x については K_{sp} が不明であるため, 初期相組成として算定はするが相平衡の計算からは除外した。図-3 に, セメント硬化体による CI 固定量と液相中の SO_4^{2-} 濃度の計算値と実験値, 並びに各水和物の存在量 (計算結果のみ) を示す。CI 固定量と液相中の SO_4^{2-} 濃度をみると, 低 CI 濃度領域での計算値が過大となった。これは, 計算における AFm 相の挙動に起因しており, Ms と Fr が共存し得る CI 濃度範囲が極めて狭く, 低 CI 濃度側でほとんどの Ms が消失し Fr に変化してしまうことに拠っている。一方, 高 CI 濃度側についてみると, 計算値は CI 濃度の増加に伴って漸増し, 最終的に実験値とほぼ一致した。この増加は C-S-H の固定によるものであり, 実験値と計算値の最終的な一致は, 本研究の C-S-H の表面錯形成モデルが良好であった事を示している。またアルミネート系水和

表-4 各水和物の反応式と平衡定数 (25°C)

Sympl	Phase	Reaction equation	$\log K_{sp}$
CC	Calcite	$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-8.48 ⁵⁾
CH	Portlandite	$Ca(OH)_2 + 2H^+ = Ca^{2+} + 2H_2O$	22.80 ⁵⁾
Ms	Monosulfate	$C_3ACaSO_4 \cdot 12H_2O + 12H^+ = 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + SO_4^{2-} + 18H_2O$	73.83 ¹⁰⁾
Ett	Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O + 12H^+ = 2Al^{3+} + 6Ca^{2+} + 38H_2O + 3SO_4^{2-}$	58.24 ¹⁰⁾
Fr	Friedel's salt	$C_3ACaCl_2 \cdot 10H_2O + 12H^+ = 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 2Cl^- + 16H_2O$	73.2 ¹¹⁾
Mc	Monocarbonate	$C_3ACaCO_3 \cdot 11H_2O + 12H^+ = 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + CO_3^{2-} + 17H_2O$	69.99 ¹²⁾
Gyp	Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	-4.58 ⁵⁾
AH ₃ (a)	Al(OH) ₃ (非晶質)	$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$	10.8 ⁵⁾

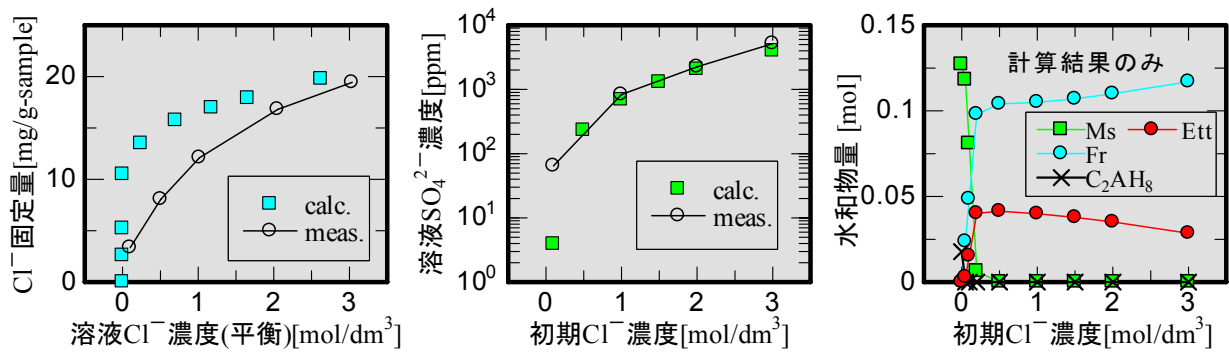


図-3 Cl⁻固定量，液相中の SO₄²⁻濃度の計算値と実験値並びに各水和物の存在量の計算結果

物についてみると，Ettが残存するもののFrが主相であることが文献の検討結果と一致した。低Cl⁻濃度側でのAFm相の挙動については，MsとFrの固溶やKuzel氏塩の生成⁹⁾などがこれまでに知られており，計算精度の向上にはこれらの挙動の再現が必要であるが，現時点では計算に必要な溶解平衡等のデータが十分ではなく，これらについては今後の課題である。一方，図-3の計算結果は，本モデルが，定性的にはC-S-H，AFm相によるCl⁻固定の機構を反映していることを示していると言える。そこで，以降では，本モデルを用いて中性化との複合劣化の試計算を実施することとした。

4 複合劣化による固相・液相組成変化の試計算

4.1 C-S-H-CH-NaCl-H₂O系の中性化

まず，簡単な系として，石灰飽和水溶液中に海水相当の濃度のNaClが溶存した系でのC-S-Hの中性化について，PHREEQCによる試計算を行った。計算の初期条件は表-5に示すとおりである。計算結果として，中性化に伴う固相の組成，pHおよびC-S-HによるCl⁻とNa⁺の固定量の変化を図-4に示す。計算の結果，CHの消費，C-S-Hの分解と石灰成分の消費によるC/Sの低下，CCの生成，および空隙水のpHの低下が示され，中性化に認められる一般的な現象が再現された。一方，C/Sの低下は，正に帯電したC-S-H表面のΨの低下に繋がる(図-1)。そのため，C-S-HのCl⁻固定量が減少しNa⁺固定量が増加する結果となった。ただしC/S<1になるとNa⁺固定量も減少に転じた。これは，pHの低下により式(1)の平衡が左に変位し，≡

表-5 C-S-Hの中性化計算の初期条件

C-S-H	1mol (C/S=1.755)	NaCl	0.51mol
Ca(OH) ₂	1mol	純水	1kg

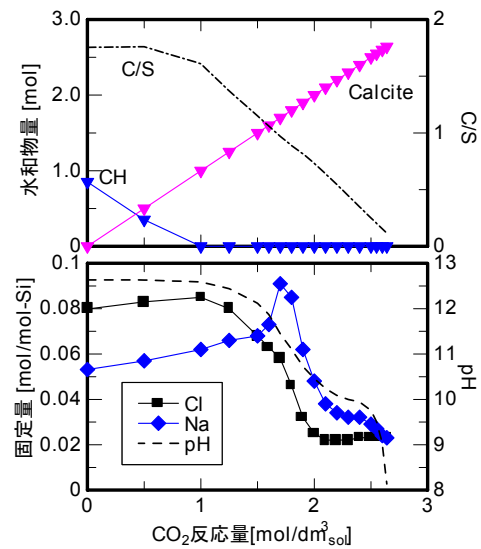


図-4 C-S-H-CH-NaCl-H₂O系の中性化に伴う固相組成，pHおよびCl⁻，Na⁺の固定量の変化

SiOHの割合が増加したことに拠っている。以上のように，C-S-Hの固定機構のモデル化により，中性化によるC/SやpHの組成変化に加え，Cl⁻固定量の低下，すなわち固定Cl⁻の最溶解の現象を計算することが可能となった。

4.2 NaClを添加したセメント硬化体の中性化

次に，実現現象への適用例として，NaClを添加したモルタル中の水和物・空隙水組成を模擬し，PHREEQCによる中性化の試計算を行った。計算対象のセメントは，表-3のOPCと高炉セメントB種(BB)とした。水和物の初期相組成の設定は3.3節に記載の方法に従った。計算の初期条件を表-6に示す。NaClの添加率はセメントに対し0.5mass%とした。空隙水量 W_{sol} は，封緘

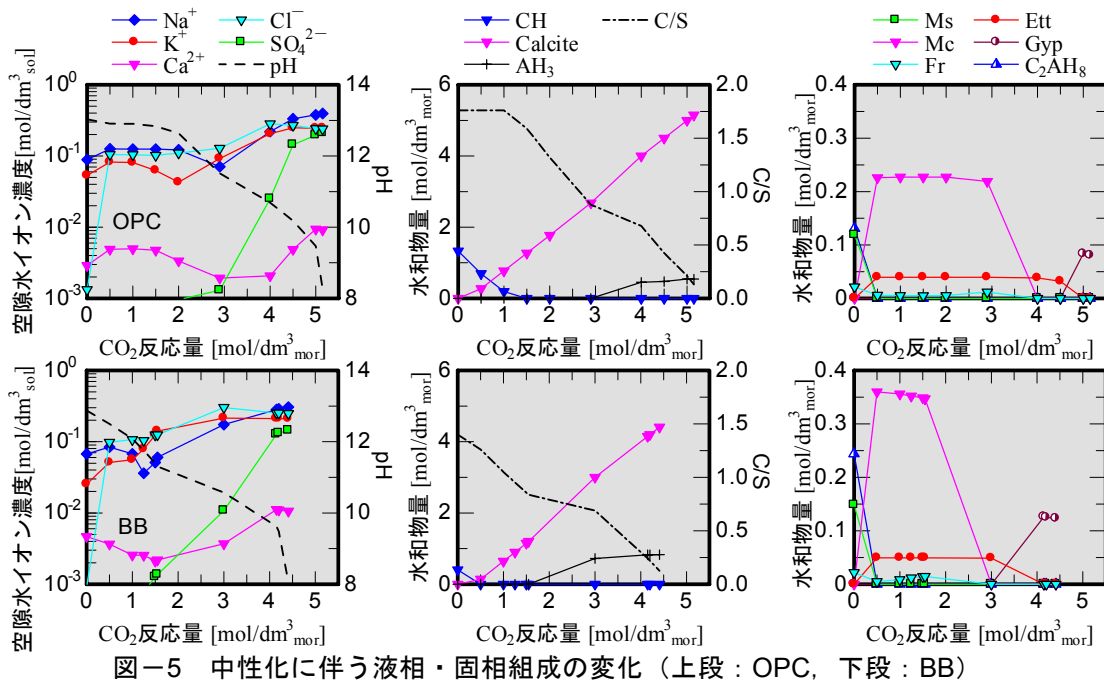


図-5 中性化に伴う液相・固相組成の変化（上段：OPC，下段：BB）

養生を想定し、 $W_{sol} = W_{mix} - W_{hyd}$ により算定した。ここに、 W_{mix} は配合の単位水量 $[\text{kg}/\text{m}^3_{\text{mor}}]$ 、 W_{hyd} は水和物の初期相組成の設定により消費される水量 $[\text{kg}/\text{m}^3_{\text{mor}}]$ である。各水和物の反応式と平衡定数 K_{sp} は表-4に示したものをを用いた。計算結果を図-5に示す。OPCについてみると、中性化に伴う石灰の消費、C-S-HのC/S並びに液相のpHの低下、固定Cl⁻の再溶出によるCl⁻濃度の増加といった現象が、前節と同様に本計算結果にも示された。ここで、最初のCl⁻濃度増加はFrの溶解によるものであり、C-S-Hからの解離はCO₂反応量2~4molの範囲で生じている。このように、本計算手法は、塩害と中性化によりセメント硬化体内に生じる一連の現象を再現し得るものと考えられる。一方、アルミネートの挙動については、中性化の反応直後にFr, Ms, C₂AH₈が消失しMc, Ettが生成する結果となり、これらは暫く安定に存在するが、McはpH<11で、EttはpH<10で消失し、その後GypやAH₃(a)が生成した。Ettについては、C-S-Hよりも中性化に対し安定であること¹³⁾や、安定生成境界pH=10.7以下ではGypが生成する知見¹⁴⁾と整合しており、本計算の妥当性を示している。BBについてみると、全体的な傾向はほぼOPCと同一であるが、BBのCaO成分が少ないため、pHの低下やC-S-HからのCl⁻の解離、Mc, Ett

表-6 セメント硬化体の中性化計算の初期条件

	Cem. [kg/m ³]	W/C [%]	NaCl 添加率	C-S-Hの初期C/S	W_{sol} [kg/m ³]
OPC	500	50	0.5mass%	1.755	72.5
BB				1.4	71.3

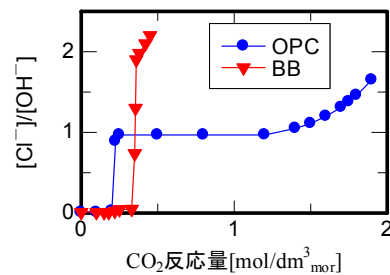


図-6 中性化に伴う[Cl⁻]/[OH⁻]の変化

の消失などがOPCの場合よりも少ないCO₂の反応量で認められた。これは、スラグ添加量の増大に伴い中性化の進行が早まる現象¹³⁾との合致を表すものである。このように、本計算手法はBBに対しても適用可能であり、セメントの組成に依存しないことが示された。

4.3 鋼材発錆の評価への応用

図-5の空隙水組成の計算結果を用いれば[Cl⁻]/[OH⁻]が算定される。したがって、従来の発錆限界Cl⁻濃度に代わり、[Cl⁻]/[OH⁻]による合理的な鋼材発錆の評価が複合劣化の作用下においても可能となる。図-6に[Cl⁻]/[OH⁻]とCO₂反応量との関係を示す。本計算ではOPC, BBそれぞれのCl⁻含有率を同一に設定したが、BB

では中性化による pH の低下の影響が強くなり、OPC よりも $[Cl^-]/[OH^-]$ が急激に変化した。このように、セメント組成に依存して中性化に伴う $[Cl^-]/[OH^-]$ の変動が大きく相違することが示された。一方、本計算ではセメントの化学分析値や配合条件から初期相組成を設定し、熱力学的平衡論に基づいて組成の変化を計算していることから、任意種類のセメントや配合に対して本計算手法の適用が可能である。以上から、本研究の計算手法は、複合劣化が作用する RC 構造物中の鋼材発錆を、任意の材料・配合条件に対し、 $[Cl^-]/[OH^-]$ を用いて合理的に評価することが可能と言える。

5 まとめ

- (1) 表面錯形成モデルを用いて C-S-H の Cl^- および M^+ の固定機構をモデル化した。また、これに Fr, Ms 等のアルミネート相の溶解平衡を組み合わせてセメント硬化体の空隙水、水和物の組成を計算し、セメントの Cl^- 固定現象を再現し得ることを示した。
- (2) Cl^- 固定平衡にあるセメント硬化体を中性化させ複合劣化を再現する計算を実施し、本計算手法が、中性化による CC の生成、空隙水の pH や C-S-H の C/S の低下、Fr と C-S-H からの固定 Cl^- の再溶出といった複合劣化に起因する水和物、空隙水の組成変化を再現し得ること、Ett と C-S-H の中性化に対する安定性の相違、Ett の安定生成域の pH 依存性といった既往の知見と整合することを示した。
- (3) 本手法が、空隙水組成から $[Cl^-]/[OH^-]$ を算定可能であること、および、セメントの化学分析値や配合条件を用いた初期相組成と熱力学的平衡論に基づいた計算手法であることから、任意の材料・配合条件に対して、複合劣化作用下における RC 構造物の鋼材発錆を合理的に評価することが可能であることを示した。

謝辞 本研究の遂行にあたり有意義な示唆、助言を頂きました(財)電力中央研究所 杉山大輔氏、蔵重勲氏に心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Johannesson, B., *et.al.*: An Example of the Effect of Multi-species Diffusion in Concrete, *Cem. Sci. & Conc. Tech.*, No.58, pp.209-216, 2004
- 2) 植木博ほか：空隙構造と化学平衡を考慮したコンクリートの炭酸化モデル，コンクリート工学論文集, Vol.13, No.3, pp.19-28, 2002
- 3) Hong, S-Y. and Glasser, F.P.: Alkali binding in cement pastes Part I. The C-S-H phase, *Cem. & Conc. Res.*, Vol.29, pp.1893-1903, 1999
- 4) Hirao, H., *et.al.*: Chloride Binding of Cement Estimated by Binding Isotherms of Hydrates, *J. of Adv. Conc. Tech.*, Vol.3, No.1, pp.77-84, 2005
- 5) Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J: User's Guide to PHREEQC (ver. 2), Water Resources Investigations Report 99-4259, Denver, CO, 1999
- 6) Sugiyama, D., *et.al.*: A Thermodynamic Model of Dissolution and Precipitation of Calcium Silicate Hydrates, *Cem. & Conc. Res.*, Available online at www.sciencedirect.com, Oct. 2005
- 7) V-Terrisse, H., *et.al.*: Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations, *J. of Colloid and Interface Sci.* No.244, pp.58-65, 2001
- 8) Heath, T.G. *et.al.*: Thermodynamic modeling of the sorption of radioelements onto cementitious materials, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.412, pp.443-449, 1996
- 9) 平尾宙ほか：塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響，コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.855-860, 2004
- 10) 核燃料サイクル開発機構：熱力学データベース 050700c0.tdb, 2005
- 11) Bothe Jr. J. V., *et.al.*: PhreeqC modeling of Friedel's salt equilibria at 23 ± 1 °C, *Cem. & Conc. Res.*, Vol.34, pp.1057-1063, 2004
- 12) Damidot, D., *et.al.*: Thermodynamic Investigation of the CaO-Al₂O₃-CaCO₃-H₂O Closed System at 25°C and the Influence of Na₂O, *Cem. & Conc. Res.*, Vol.24, pp.563- 572, 1994
- 13) 坂井悦郎：炭酸化反応，わかりやすいセメント科学, pp. 105-112, セメント協会, 1993
- 14) Gabrisova, A., *et.al.*: Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values, *Cem. & Conc. Res.*, Vol.21, pp.1023-1027, 1991