

論文 微細空隙構造と物質平衡・移動の強連成に立脚したセメント水和生成物の炭酸化反応モデル

李 春鶴^{*1}・石田 哲也^{*2}

要旨:炭酸化前後の微細空隙構造の変化と物質平衡・移動の強連成に立脚した炭酸化モデルの構築を行った。既存モデルの水酸化カルシウム反応系に新たに C-S-H ゲル反応系を追加し、微視的機構に基づく空隙構造の変化を再現した。水分・二酸化炭素の移動・平衡、ならびにセメント水和物の炭酸化反応との相互連成を考慮することで、低濃度から高濃度にわたる任意の二酸化炭素濃度に曝されるコンクリートの炭酸化進行を精度よく予測することに成功した。

キーワード:炭酸化反応, 微細空隙構造, C-S-H ゲル, 水酸化カルシウム, 耐久性

1. はじめに

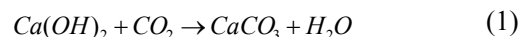
コンクリートの炭酸化現象は、鉄筋コンクリート構造物の鋼材腐食をもたらす要因の一つであり、構造物の耐久性を確保する意味から重要な課題として認識されてきた。これまで、数多くの研究者により実環境下における構造物の中性化予測手法が提案されている^{1),2)}。石田・前川らの研究^{3),4)}においては、炭酸化現象の予測にあたって、CO₂の移動・平衡、反応に関与する各種イオンの平衡、および炭酸化反応のそれぞれに対して熱力学理論にもとづくモデル化を行ってきた。ただし、現在までの検証の範囲は、促進試験を中心とした高 CO₂ 濃度、ならびに比較的短い暴露時間に留まっている。本研究では、熱力学モデルの実構造物への適用を念頭に、制御された促進環境のみならず、大気中の CO₂ 濃度といった低濃度領域における長期の炭酸化進行までを統一的な枠組みで取り扱うために、既存モデルのさらなる一般化と高度化を図ることを目的としている。特に、炭酸化前後の微細空隙構造の変化と物質平衡・移動の強連成に立脚したモデルの再構築が、本研究の眼目である。

2. 既存モデルによる炭酸化進行予測の精度

2.1 炭酸化反応速度係数の再検討

既存モデルでは、水酸化カルシウムを反応に関与する主たる物質と仮定し、以下の式(1)、式(2)によ

って炭酸化の進行を表現している。



$$R_{CH} = \alpha \cdot k \cdot [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \quad (2)$$

ここで、R_{CH}; Ca(OH)₂ の反応速度[mol/m³·sec], [Ca²⁺]; カルシウムイオンの濃度[mol/m³], [CO₃²⁻]; 炭酸イオンの濃度[mol/m³], k; Ca(OH)₂ の反応速度係数[m³/mol·sec](=41.7[m³/mol·sec])⁴⁾, α; 反応速度低減係数である(既存モデルでは、α=1)。式(2)の反応速度式は、カルシウムイオンと炭酸イオンが単位時間あたりに反応する量を表す。換言すれば、炭酸化による水酸化カルシウムの消費速度を決定する式であり、式中の反応速度係数 k は炭酸化進行速度を支配する主要なパラメータである。

既存モデルを用いて、高濃度促進環境における試験⁵⁾と長期の自然環境暴露下⁶⁾での中性化予測精度について検証を試みた。図-1、図-2 に示すように、促進試験結果については精度良く予測可能なものの、低濃度の CO₂ 環境における中性化深さを、モデルは過大評価する傾向にあり、実測値と予測値の差は大きい。以上の結果をふまえて、式(2)の炭酸化反応速度係数をオリジナルの1/20 に減じて(式(2)における α=1/20 と設定)解析を実施した。その結果を図中の点線として示す。この場合、当然ながら炭酸化進行速度は低減されるため、低 CO₂ 濃度環境における予測精度は向上する。一方で、促進環境における精度は低下し、特に初期における炭酸化進行が

*1 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤専攻 博士(工学) (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤専攻 助教授 博士(工学) (正会員)

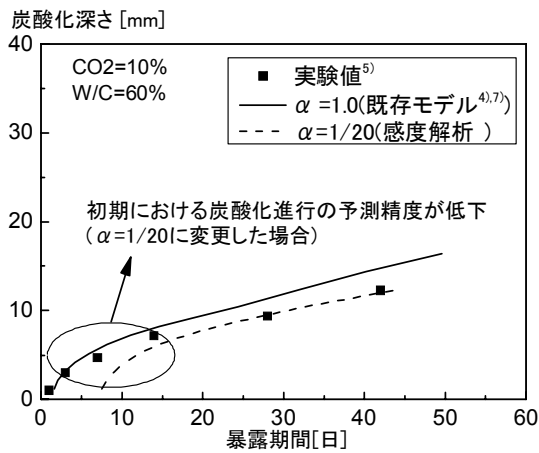


図-1 高濃度 CO₂ 環境での中性化深さ

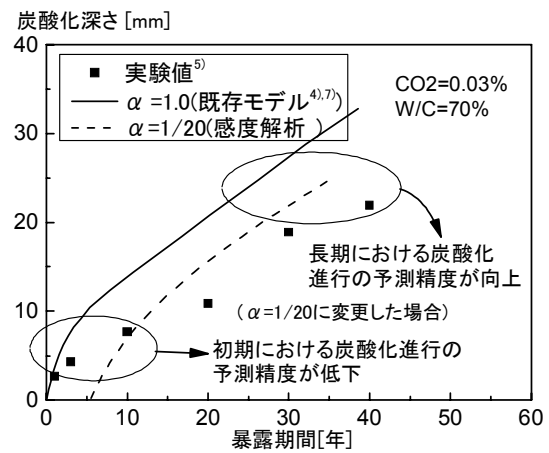


図-2 低濃度 CO₂ 環境での中性化深さ

的確に捉えられていないことが分かる。

以上から、炭酸化反応速度係数のみを変化させるという最も簡便な修正では、異なる CO₂ 濃度環境での現象を、精度良く予測できないことが判明した。すなわち、低濃度・高濃度環境における炭酸化反応の進行は、反応速度係数といった一つのパラメータに支配されるような線形的現象ではなく、様々な要因が非線形に相互連成する問題であることが推察される。微視的機構に再度さかのぼって物理モデルを再構築し、それらの組み合わせとして巨視的現象を予測することが、モデルの一般化につながるとの認識を強めた。

既存モデル^{4),7)}では炭酸化前後の空隙構造の変化を表す際、空隙径分布は変化せず空隙率のみが減少すると仮定した簡便なモデルを用いている。水和により生成された Ca(OH)₂ と残存量の比、ならびに水セメント比の関数として、空隙率の低減をモデル化している。図-3 に示すように、炭酸化前後の空隙分布は変化しないので、熱力学的要件より算定される細孔の液状水飽和度は殆ど変化がない。すなわち CO₂ 拡散の障害となる液状水の比率は変化せず、炭酸化後の拡散係数の低減は空隙率の減少のみで表現されることになる。一方、実現象としては、炭酸化後の空隙分布は全体的に小径化すると考えられる。このとき炭酸化前後の空隙内部の相対湿度が同一と仮定すれば、気液界面の存在する空隙径は変化しないため、小径化することで凝縮水の存在する空隙割合が増加し、空隙全体の飽和度が上昇することが予想される。このシナリオが成り立つとす

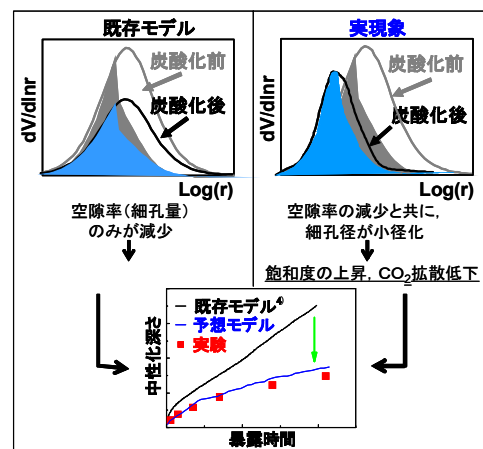


図-3 炭酸化反応・空隙構造・物質移動の相互関係

表-1 炭酸化による空隙量の変化

w/c (%)	空隙量(%)		変化率(%)	
	健全部分	炭酸化部分	測定	計算
40	24.05	13.4	10.65	1.7
50	32.3	23.0	9.3	1.6
80	48	42.3	5.7	1.2

れば、既存モデルでは炭酸化後の気体 CO₂ 拡散を過大評価していることになる。現実に即した炭酸化前後の空隙分布－水分状態－CO₂ 拡散の連成を考慮することが、巨視的現象の予測精度を向上させると考えるに至った。

2.2 炭酸化前後の材料特性変化に着目した既存モデルの検証と改良点の抽出

セメントペースト供試体を6ヶ月間水中養生した後、85%の CO₂ 濃度での促進試験⁸⁾の炭酸化前後の空隙量変化率の測定値を表-1 に示す。空隙率は水銀圧入法により求めている。あわせて、生成された Ca(OH)₂ が全て反応し、同じ当量の CaCO₃ が生成さ

れる(式(1))と仮定して求めた空隙率変化の計算値を示す。計算に用いた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の質量は、熱力学連成解析システム³⁾により得た。反応後には CaCO_3 として約 11.7%体積が増加することで空隙率が減少することになる。表に示すように、実測による空隙率の減少は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が反応した際の理論値より相当に大きい。すなわち、空隙率変化の観点から考えると、炭酸化反応に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみが発関するとの仮定では、実際の空隙率の変動についての説明が困難であると言える。

白川⁹⁾は異なる水セメント比のセメントペーストを製作し、所定の期間(3, 7, 28, 56 日)養生を行い、28 日間の乾燥期間後、炭酸化実験を行った。熱分析を用いて、養生直後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と暴露材齢での CaCO_3 量を測定した。図-4 に示すように、 CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のモル比は乾燥開始材齢により若干相違するが、水セメント比の違いに拠らず、およそ 2 以上の値を得ている。すなわち、式(1)で表現される反応の 2 倍以上の CaCO_3 が実際には生成されており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外の物質が反応に関与していると推察される。

図-5 は砂セメント比 4.0, 水セメント比 0.64 のモルタルを打設 1 日後脱型し、 CO_2 濃度 100%, 相対湿度 65%の促進炭酸化実験¹⁰⁾での CO_2 吸収量の測定値を示している。同時に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみが反応した場合の CO_2 吸収量の理論値も示した。通常、セメントの水和反応によって、セメント質量のおよそ 1/3 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成される¹¹⁾。水和により生成された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が同じ当量の CO_2 と全て反応すると仮定すれば、セメント質量に対して 20%の CO_2 が吸収されるはずである。しかしながら、実際にはセメント硬化体に吸収される CO_2 の量は暴露材齢とともに増加し、35%を超えている(図-5)。

以上の考察を総合的に勘案して、炭酸化反応をモデル化する上で、水酸化カルシウムのみならず他の水和物(C-S-H ゲル)の炭酸化反応を考慮する必要があることが明らかになった。C-S-H ゲルの炭酸化反応と、それによって消費される水和物の物性変化、生成される新たな物質の質量保存、体積変化を考慮することで、微視的機構にさかのぼったモデルの構築が可能になると考えたのである。ここで、ア

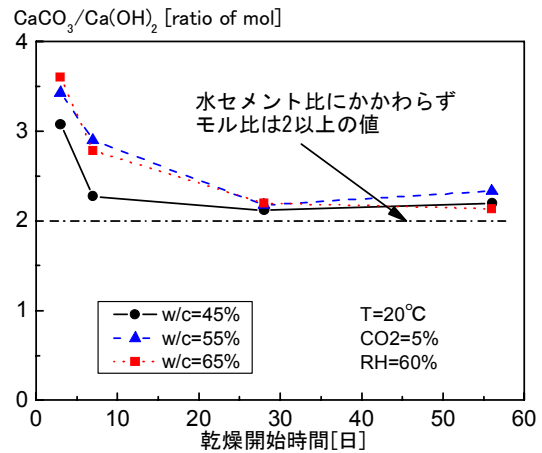


図-4 炭酸カルシウムの生成量

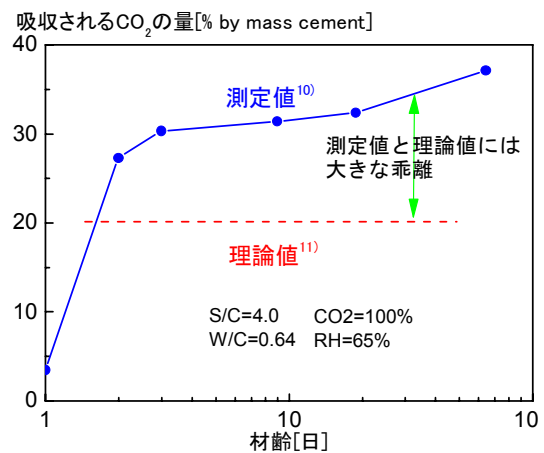


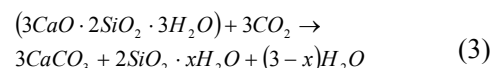
図-5 二酸化炭素の吸収量

ルミネート系水和物についても炭酸化することが知られているが、本研究では第一次近似として、水和物の多くを占める水酸化カルシウムと C-S-H ゲルの炭酸化のみを考慮の対象とした。

3. 炭酸化反応後の空隙構造変性モデル

3.1 炭酸化反応速度式

前節の議論に基づき、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応に加え、C-S-H ゲルの反応系(式(3))を新たにモデルに追加した。炭酸化反応により、新しくシリカゲルが生成されると仮定したものである。



ここで、 x は生成されるシリカゲル内部に含まれる水の当量である。シリカゲルの含水量の多寡によって、炭酸化反応前後の固体の体積変化も異なる。 x の数値については、炭酸化前後の空隙構造変化お

よび炭酸化深さに関する感度解析によって、一定値 $x=2.5$ とし、シリカゲルの密度を $2100[\text{kg}/\text{m}^3]$ と仮定した¹²⁾。

C-S-Hゲルと二酸化炭素の反応については未だ不明のことが多い。本研究では、以下の2つの仮定を設けて、まずは簡単にモデル化することとした。一点目として、その反応速度は、C-S-Hゲルの存在量および炭酸ガスの濃度に正比例するとした。二点目は、反応により生成される CaCO_3 やシリカゲルが C-S-Hゲルの表面に堆積することで、徐々に反応速度が減少すると仮定し、C-S-Hの反応率に応じて指数的に漸減する以下のモデルを提案する。

$$R_{\text{CSH}} = K_{\text{CSH}} \cdot \exp(\gamma \cdot R) \cdot [\text{CSH}] \cdot [\text{CO}_2]$$

$$R = \frac{W_{\text{carb-CSH}}}{W_{\text{all-CSH}}} \quad (4)$$

ここで、 R_{CSH} ; C-S-Hゲルの反応速度 $[\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}]$, K_{CSH} ; 反応速度係数 $[\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}]$, $[\text{CSH}]$; C-S-Hゲルのモル濃度 $[\text{mol}/\text{m}^3]$, R ; C-S-Hゲルの炭酸化率, $W_{\text{carb-CSH}}$; 炭酸化した C-S-Hゲルの質量 $[\text{kg}/\text{m}^3]$, $W_{\text{all-CSH}}$; 全 C-S-Hゲルの質量 $[\text{kg}/\text{m}^3]$, γ ; 定数(=-20.7)である。任意の時点での C-S-Hゲルのモル濃度については、セメントの水和反応モデルによって得られる生成 C-S-Hゲルと、炭酸化によって既に反応した量の差として求められる。また CO_2 の濃度については、二酸化炭素の移動・平衡モデル^{4),7)}によって求められる。

3.2 炭酸化作用を受ける空隙量の算定

以上のモデルにより、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応速度式(式(2))と C-S-Hゲルの反応速度式(式(4))から、炭酸化による単位時間に消費される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-Hゲル、生成される CaCO_3 、シリカゲルおよび水分の当量が、それぞれ求められる。物質の当量から、各々の質量および体積の関係を与えて、単位時間に消費及び生成される物質の体積が算定できる。この際、シリカゲルの密度は $2100[\text{kg}/\text{m}^3]$ と仮定し¹²⁾、水酸化カルシウムの密度は $2240[\text{kg}/\text{m}^3]$ 、C-S-Hゲルの密度は $2440[\text{kg}/\text{m}^3]$ 、炭酸カルシウムの密度は $2720[\text{kg}/\text{m}^3]$ とした¹³⁾。

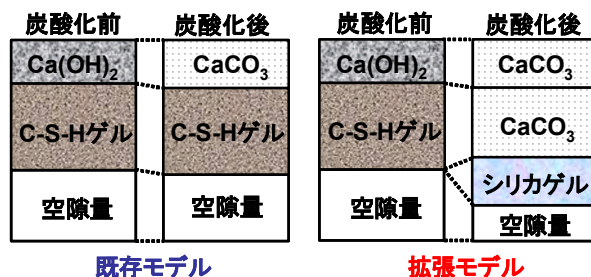


図-6 炭酸化による空隙量変化の概念図

表-2 炭酸化による比表面積の変化(3日 m^2/g)

試料	炭酸化前	炭酸化後		
		RH30%	RH60%	RH80%
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3.2	3.3	4.7	4.2
CSHゲル (Ca/Si=1.23)	6.0	8.2	10.9	18.9
CSHゲル (Ca/Si=0.4)	76.8	141.6	127.0	120.4

炭酸化による固体の体積変化が空隙量の変化と等しいという仮説に基づいて、単位時間内の空隙量の変化が生成物(CaCO_3 とシリカゲルの和)と消費物($\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-Hゲルの和)の体積の差として求められる。図-6 は既存モデルと提案モデルでの空隙量変化の概念図である。図に示すように、既存モデルでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体積の 11.7% の固体が増加するが、提案モデルでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 体積の 11.7% の固体のほか、C-S-Hゲル体積の 38% の固体が増加することが各密度と分子量から求められる。

以上のモデルによって算定される反応前後の水和物の質量・体積変化を、細孔構造形成モデル³⁾に引き渡すことによって、セメント硬化体の空隙率・分布が自動的に求められることになる。若材齢時の固体形成過程を追跡する際には、水和により生成される水酸化カルシウムと C-S-Hゲルの総質量・体積を細孔構造形成モデルに与えることで任意の時点での細孔構造を算定していた³⁾。本研究では水和の進展に加え、炭酸化により生成される新たな反応物の質量・体積を微視的な観点から求め、それらの情報を細孔構造モデルに直接与えることにより、統一的な手法で、炭酸化前後の細孔構造変化を求めるものである。

3.3 炭酸化による C-S-Hゲル比表面積の変化

表-2 は異なる相対湿度の条件での炭酸化反応に

よる比表面積の変化について、X線回折装置を用いて測定した結果を示している¹²⁾。実験では、二酸化炭素濃度 10%、ならびに温度 22°Cを環境条件として与えている。水酸化カルシウムの炭酸化後の生成物は炭酸カルシウムを指し、C-S-H ゲルの炭酸化後の生成物は、より低い Ca/Si モル比の C-S-H ゲルとシリカゲル、および炭酸化カルシウムの混合物と推定される。ケイ酸カルシウム水和物(主に C-S-H ゲル) は、水酸化カルシウムに比べ、もとの試料の比表面積も大きい、炭酸化反応による増加割合も大きく、反応前の比表面積より2倍程大きな値を示す。すなわち炭酸化反応によって、反応前の物質より微細なゲルが多く生成されることが考えられる。その結果、炭酸化前後の C-S-H ゲルの密度、ならびに比表面積の変化から、セメント硬化体の細孔量は全体的に減少すると共に、大きい径の細孔が減り、小さい径の細孔が増加すると考えられる。

現在の空隙構造モデル³⁾では、ゲルの比表面積を 30m²/g としている。表-2 に示す純物質の比表面積とは厳密な意味では異なるが、セメント硬化体内部の炭酸化後のゲルの比表面積の相対的な変化は、第一次近似として 2 倍と仮定される。そこで、モデルにおいては、新しく生成されたシリカゲルの比表面積を 2 倍の 60m²/g に設定した。

4. 提案モデルの検証

4.1 炭酸化による空隙構造の変化

炭酸化反応による空隙率の変化は Wittmann⁸⁾らと Page¹⁴⁾らの研究結果を用いて検証を行った。図-7 の縦軸となる空隙量低減係数は中性化前の空隙率に対する中性化後の空隙率の割合を示している。図に示すように異なる水セメント比(40%~80%)、異なる CO₂ 濃度(5%, 85%)での空隙率の変化における測定値は、数値解析結果と同一の傾向を示していることが分かる。このことから、新しく提案する炭酸化モデルは、実際に生ずる空隙量の変化をよく追跡できていると判断される。

炭酸化により生成される CaCO₃ と水和によって生成される Ca(OH)₂ の比に関する測定値と解析値の比較結果を図-8 に示す。図に示すように現モデル

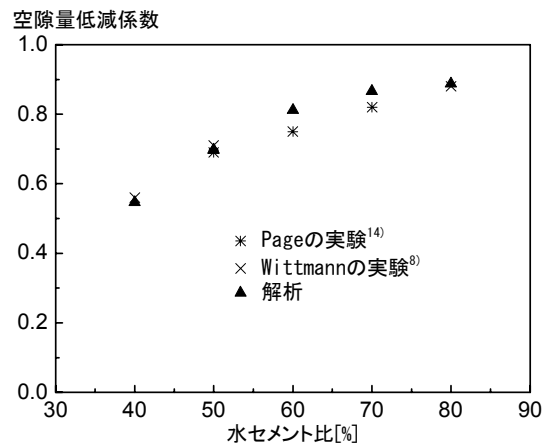


図-7 炭酸化による空隙量の変化

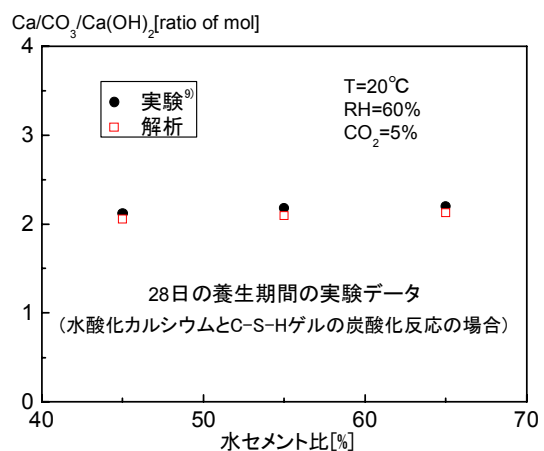


図-8 炭酸化による炭酸カルシウムの生成量

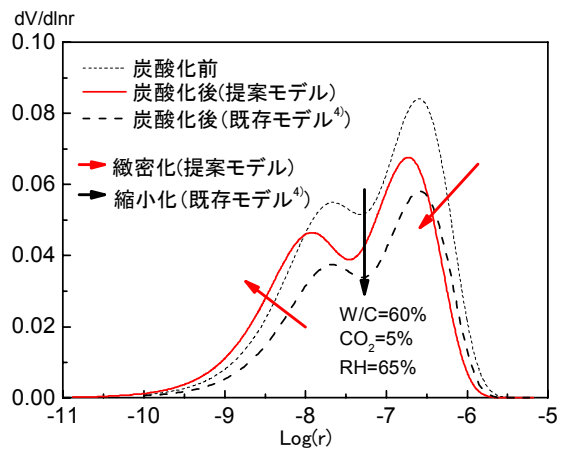


図-9 炭酸化による空隙分布の変化

は異なる水セメント比での炭酸化による CaCO₃ の生成量を良好に予測している。

図-9 は水セメント比が 60% 場合の炭酸化前後の空隙分布の変化の解析結果を示す。既存モデル⁴⁾の空隙分布は変化せず、空隙率のみの変化として算出される。それに対して、現モデルは空隙分布と空隙率の変化を再現している。これは過去の研究

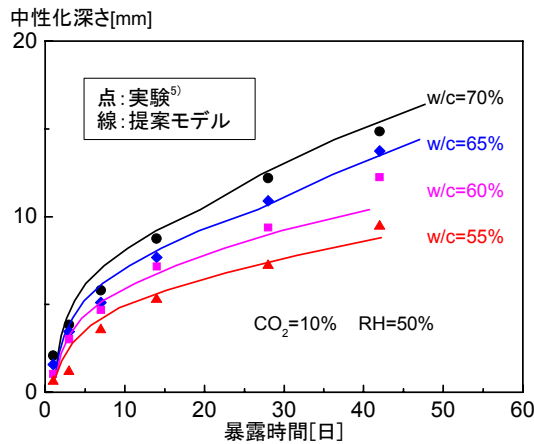


図-10 高濃度 CO₂ 環境での中性化深さ

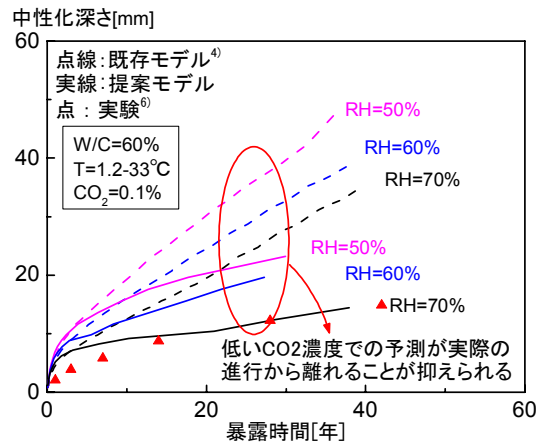


図-11 低濃度 CO₂ 環境での中性化深さ

結果¹⁵⁾比べてみても妥当性があると考えられる。

4.2 促進および自然環境下での中性化進行

図-10 および図-11 はそれぞれ高濃度促進環境⁵⁾及び長期の自然環境暴露⁶⁾下における中性化深さの予測値と実測値との比較である。自然環境における詳細な相対湿度は不明なため、解析では日本の平均的な環境を想定して、相対湿度 50%, 60%, 70%を与えた。図に示すように、提案モデルは炭酸化による空隙構造の変化(緻密化と小径化)を適切に表現することによって、予測と実測値の乖離が生じていない。特に、空隙構造が小径化することで飽和度が上昇するといった内部水分状態の変化と、それによる CO₂ 拡散低減といった相互連関を適切に表現することによって、低濃度自然環境の長期挙動の精度が向上している。

5. まとめ

本研究では、水酸化カルシウムの炭酸化反応のみならず C-S-H ゲルの炭酸化反応を考慮の対象とし、微視的機構にさかのぼったモデル化を行った。炭酸化前後の水和物の質量・体積変化を既存の細孔構造形成モデルに直接与え、炭酸化反応による微細構造の変化を妥当に予測するに至った。さらに、小径化される空隙構造と、不飽和空隙内部の CO₂ 拡散の連関を適切に考慮することで、低 CO₂ 濃度から高濃度促進環境に至るまでの炭酸化反応の進行を、良好に予測することが可能となった。

参考文献

- 1) 福島敏夫：非定常速度論解析によるコンクリートの中性化進行予測法，セメント技術年報，No.42，267-270，1988
- 2) Papadakis, V.G. et al.:Fundamental modeling and Experimental investigation of concrete carbonation, ACI Materials Journal,1991
- 3) Maekawa, K.et al.:MODELLING OF CONCRETE PERFORMANCE, E&FN SPON, 1999
- 4) 石田哲也, 前川宏一:物質移動則と化学平衡論に基づく空隙水の PH 評価モデル, 土木学会論文集, 648 巻, V-47 号, 203-215 頁, 2000.5
- 5) 鄭 載東ほか:モルタルの中性化速度に及ぼす温度・湿度の影響に関する実験的研究, コンクリート工学論文集, 第1巻, 第1号, 1990年1月
- 6) 依田彰彦:40年自然暴露した高炉セメントコンクリートの中性化と仕上げ材の効果, Cement Science and Concrete Technology, No.56, 2002
- 7) Ishida, T. et al. : Theoretically Identified Strong Coupling of Carbonation Rate and Thermodynamic Moisture State in Micropores of Concrete, Journal of Advanced Concrete Technology, 2 (2) pp.213-222, 2004
- 8) Houst, Y.F. et al.:Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste. Cement and Concrete Research, Vol.24, No.6, pp.1165-1176, 1994
- 9) 白川敏夫ほか:セメントペースト硬化体を用いた炭酸化機構の検討, コンクリート工学年次論文集, Vo23, No.2, 2001.
- 10) Kroone, B.et al.:Studies of pore size distribution in mortars, Magazine of concrete research, Vol.13, No.39, Nov.1961
- 11) 岸谷孝一ほか:コンクリート構造物の耐久性シリーズ(中性化), 技報堂出版, 1986
- 12) Kim Sangkyu ほか:水酸化カルシウムおよびケイ酸カルシウム水合物の炭酸化反応, Inorganic Materials, Vol.2, No.254, 18~25, 1995
- 13) Taylor, H.F.W: Cement chemistry, Thomas Telford, 1997
- 14) Ngala, V.T.et al:Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.27, No.7, pp.995-1007, 1997
- 15) 佐伯竜彦ほか:中性化によるコンクリートの微細組織の変化, 土木学会論文集, 第420号/V-13, 33-42 頁, 1990.8