

論文 コンクリートの炭酸化による空隙構造に及ぼす温度・湿度変化の影響に関する研究

川浦 実郎*1・大下 英吉*2

要旨: 既往の研究¹⁾において、コンクリートのアルカリ含有量に依存した炭酸化反応機構、空隙率機構を統一的に評価可能なモデルの構築を行ったが、温度項を考慮にいれていないため任意温度で評価するまでに至っていない。そこで、本研究では、物質平衡の温度依存性に加え、アルカリ濃度を考慮することで、任意の二酸化炭素濃度における炭酸化反応を予測し、炭酸化による空隙構造に及ぼす温度変化の影響評価を行った。

キーワード: 二酸化炭素, 炭酸化, アルカリ, 空隙率, 温度

1. はじめに

現在、コンクリート構造物の早期劣化が大きな問題であり、その代表事例に中性化現象がある。コンクリートの中性化現象は鉄筋コンクリート構造物内部の鋼材腐食をもたらす要因であり、構造物の耐久性の観点から非常に重要な課題である。

コンクリートの炭酸化反応において温度は大きな影響因子であり、一般的に温度が高くなることで炭酸化が促進されると言われている。一方、温度が上昇するとコンクリート中の空隙に存在する水分の蒸発も速く、また水酸化カルシウムと気体である二酸化炭素の溶解度が小さくなることも知られている。これら溶解度の温度による違いは、コンクリート中の空隙率変化に影響を及ぼすと考えられる。

著者等¹⁾は CaO/SiO_2 が大きい CSH は炭酸化により組織の緻密化をもたらす、 CaO/SiO_2 が小さい CSH は炭酸化により組織の多孔化をもたらすことを明らかにしている。コンクリート構造物は様々な環境温度下にあるため、炭酸化反応のモデル化には温度依存性を考慮しなければならないものと考えられる。

本研究では、分析化学的手法に基づきアルカリイオン濃度、温度に依存した二酸化炭素の溶解量を考慮にいれた細孔溶液の pH 遷移および炭酸化による空隙率変化に関するモデルの構築を目的として、細孔溶液中の各イオンに対する電荷均衡式を基に任意の二酸化炭素濃度における細孔溶液の pH 遷移に関する数値解析を行い、算出した各化学種の平衡濃度により空隙率の変化およびコンクリートの炭酸化メカニズムに関する詳細な検討を行った

2. 細孔溶液中のイオン平衡

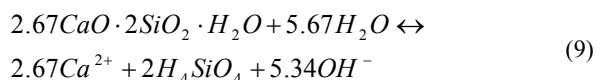
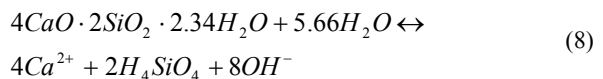
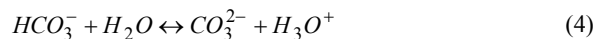
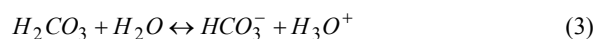
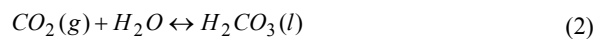
2.1 水酸化カルシウム存在下でのイオン平衡

本研究で考慮する、細孔溶液中における各化学種の溶解平衡は図-1に示すように細孔溶液の pH に依存した二酸化炭素の溶解、水、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、 CSH および水酸化アルカリである。

モデル構築までの流れは、各化学種とそれに平衡する水の物質収支則、電荷均衡式、質量作用の法則の定式化を行い、これらを用いて細孔溶液の pH および各化学種の平衡濃度を同定し、算出した平衡濃度から空隙率が算出されるわけである。

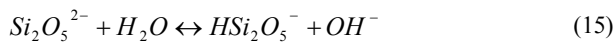
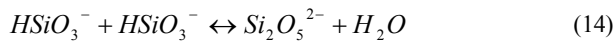
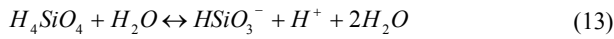
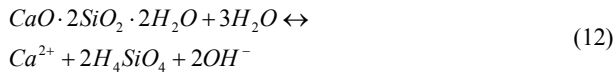
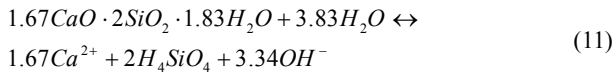
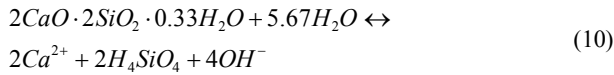
(1) 各化学種の溶解平衡

本研究で考慮する各化学種の溶解平衡は、以下のようになる。



*1 中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻 (正会員)

*2 中央大学教授 理工学部土木工学科 工博 (正会員)



なお、各化学種の平衡定数は式(16)を用いることで算出し、温度を考慮した平衡定数は式(17)で算出した²⁾³⁾。

$$\Delta G = -RT \ln K_{SP} \quad (16)$$

$$\ln(K_{SP})_T = \ln(K_{SP})_{T0} + \int_{T0}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (17)$$

R は気体定数 [$J/K \cdot mol$], T は絶対温度 [K], K_{SP} は熱力学的溶解度積, ΔG は標準ギブスエネルギー変化, ΔH はエンタルピー変化をそれぞれ表す。

次に、各化学種の物質収支式、電荷均衡式を示す。

a) 炭酸

炭酸の物質収支式、電荷均衡式は、式(1)、式(3)、式(4)よりそれぞれ次のように表せる。

物質収支式

$$C_0 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (18)$$

電荷均衡式

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (19)$$

C_0 : 溶存炭酸濃度 [mol/l]

b) 炭酸カルシウム

炭酸カルシウムの物質収支式、電荷均衡式は式(3)～式(5)、式(1)によりそれぞれ次のように表せる。

物質収支式

$$S_1 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [Ca^{2+}] \quad (20)$$

電荷均衡式

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (21)$$

S_1 : 炭酸カルシウムの溶解度 [mol/l]

c) 水酸化カルシウム

水酸化カルシウムの物質収支式、電荷均衡式は、式(1)、式(6)によりそれぞれ次のように表せる。

物質収支式

$$S_2 = [Ca^{2+}] \quad (22)$$

電荷均衡式

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] \quad (23)$$

S_2 : 水酸化カルシウムの溶解度 [mol/l]

d) 水酸化アルカリ

水酸化アルカリの物質収支式、電荷均衡式は、式(1)、式(7)によりそれぞれ次のように表せる。

物質収支式

$$C_{1,2} = [ROH] + [R^+] = [R^+] \quad (24)$$

電荷均衡式

$$[R^+] + [H^+] = [OH^-] \quad (25)$$

C_1 : 水酸化ナトリウムの濃度 [mol/l]

C_2 : 水酸化カリウムの濃度 [mol/l]

e) 珪酸カルシウム

CSH の組成は式(8)～(12)に示すように多岐に渡るが、本研究において CaO/SiO_2 比が 2.0 の $C_4S_2H_{2.34}$ を CSH の代表物質とし、以下に示すこととする。

$C_4S_2H_{2.34}$ の物質収支式、電荷均衡式は、式(1)、式(8)、(13)～(15)により次のように表される。

物質収支式

$$2S_3 = \frac{1}{2}[Ca^{2+}] = \left([H_4SiO_4] + [HSiO_3^-] + \frac{1}{2}[Si_2O_5^{2-}] + \frac{1}{2}[HSi_2O_5^-] \right) \quad (26)$$

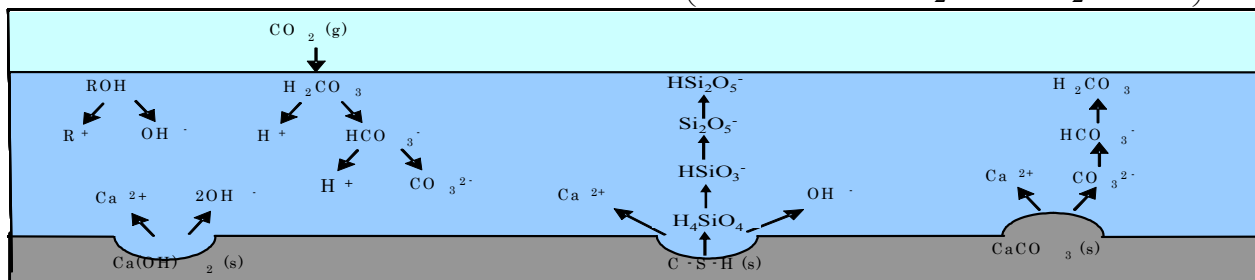


図-1 化学種のイオン平衡の模式図

電荷均衡式

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [HSiO_3^-] + 2[Si_2O_5^{2-}] + [HSi_2O_5^-] \quad (27)$$

S_3 : $C_4S_2H_{2.34}$ の溶解度 [mol/l]

(2) 炭酸カルシウム、水酸化ナトリウムおよび珪酸カルシウムの溶解度

炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム S_1 , S_2 , S_3 は溶解度積の関係に共通イオン効果を考慮することで算出される。以下に共通イオン効果を考慮した式を示す。

$$K_{SP}(CaCO_3) = (S_1 + S_2 + 4S_3) \cdot \alpha_2(C_0 + S_1) \quad (28)$$

$$K_{SP}(Ca(OH)_2) = (S_1 + S_2 + 4S_3) \cdot [OH^-]^2 \quad (29)$$

$$K_{SP}(C_4S_2H_{2.34}) = (S_1 + S_2 + 4S_3)^4 \cdot [H_4SiO_4]^2 [OH^-]^8 \quad (30)$$

ここで、 α_i は炭酸の解離分率、 i は失ったプロトン数を示す。

(3) 細孔溶液全体の電荷均衡式

細孔溶液における(1)項に示した、五つの物質での全電荷均衡式は、各系の寄与を加えることで以下のように表される。

$$[H^+] + [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HSiO_3^-] + 2[Si_2O_5^{2-}] + [HSi_2O_5^-] \quad (31)$$

最終的に、各系において示した物質収支式、電荷均衡式および平衡定数の式を式(31)に導入することにより次式が得られる。

$$[H^+] + C_1 + C_2 + (2 - \alpha_1 - 2\alpha_2)S_1 + 2S_2 + 8S_3 = [OH^-] + [HSiO_3^-] + 2[Si_2O_5^{2-}] + [HSi_2O_5^-] + (\alpha_1 + 2\alpha_2)C_0 \quad (32)$$

2.2 水酸化カルシウム消失後のイオン平衡

固相に存在していた水酸化カルシウムが消失した後における各化学種の溶解平衡は、前節における化学種に水酸化カルシウムの寄与を除くことで得られる。

炭酸カルシウム、 $C_4S_2H_{2.34}$ の各溶解度 S_1, S_3 は、共通イオン効果を考慮することで次のように表される。

$$K_{sp}(CaCO_3) = (S_1 + 4S_3) \cdot \alpha_2(C_0 + S_1) \quad (33)$$

$$K_{sp}(C_4S_2H_{2.34}) = (S_1 + 4S_3)^4 \cdot [H_4SiO_4]^2 \cdot [OH^-]^8 \quad (34)$$

水酸化カルシウム消失後の細孔溶液でのイオン平衡に関する全体のプロトン収支式は、各系の寄与を加えるこ

とで以下のように表される。

$$[H^+] + [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HSiO_3^-] + 2[Si_2O_5^{2-}] + [HSi_2O_5^-] \quad (35)$$

最終的に各系において示した物質収支式、電荷均衡式および平衡定数の式を式(35)に代入することで次式が得られる。

$$[H^+] + C_1 + C_2 + (2 - \alpha_1 - 2\alpha_2)S_1 + 8S_3 = [OH^-] + [HSiO_3^-] + 2[Si_2O_5^{2-}] + [HSi_2O_5^-] + (\alpha_1 + 2\alpha_2)C_0 \quad (36)$$

溶液中の全ての化学種を考慮にいたした溶液のプロトン濃度は式(32)、式(35)に炭酸の解離分率、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、 $C_4S_2H_{2.34}$ の溶解度を導入し、任意の溶存炭酸濃度およびアルカリ濃度を与えて解くことにより算出され、細孔溶液中における各化学種の平衡濃度が算出されプロトン濃度により求められる。

2.3 炭酸化の温度依存性

(1) 水酸化カルシウム存在下

CSH の溶解を考慮せず、単に水酸化カルシウムと二酸化炭素が反応して炭酸カルシウムが生成する反応系に対し温度の影響を考える。この時、水酸化カルシウムから溶解する Ca^{2+} は全て炭酸カルシウムになるとする。図-2 に温度を考慮した任意の溶存炭酸濃度下における水酸化カルシウム、炭酸カルシウムの溶解度を数値解析により予測した結果を示す。同図に示すように、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムの温度の違いによる溶解度にはほとんど差がないことがわかる。水酸化カルシウムの溶解量と同量の炭酸カルシウムが生成する反応のみでは温度を考慮した炭酸化を正確には評価することはできないと考えられる。

次に、CSH の溶解を考慮した反応系を考える。図-3 に水酸化カルシウムの溶解、二酸化炭素の溶解、炭酸カ

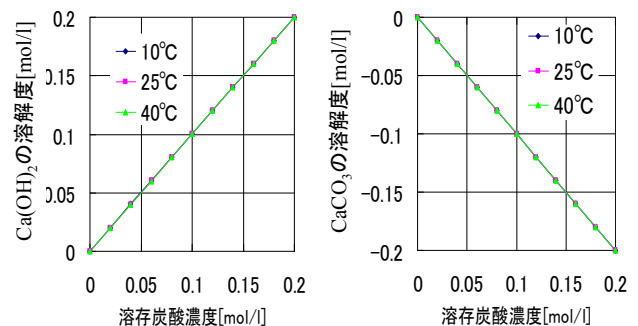


図-2 溶存炭酸濃度と $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ の溶解度の関係

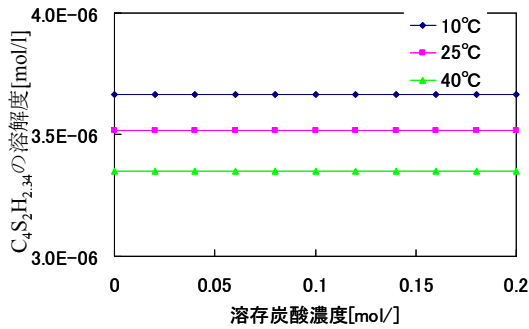


図-3 水酸化カルシウム存在下での溶存炭酸濃度と $C_4S_2H_{2.34}$ の溶解度の関係

ルシウムの生成に加え CSH の溶解を考慮した反応における 10°C , 25°C , 40°C の任意の溶存炭酸濃度下での, $C_4S_2H_{2.34}$ の溶解度を数値解析により予測した結果を示す。同図に示すように, 温度の違いにより, CSH の溶解度に差が生じることがわかる。水酸化カルシウム溶解と同量の炭酸カルシウムが生成するとしているため, それぞれの溶解度は図-2 と同様な傾向を示した。これより温度依存性を考慮した炭酸化反応のモデル化には, CSH を考慮する必要がある。

(2) 水酸化カルシウム消失後

図-4 に水酸化カルシウム消失後の $C_4S_2H_{2.34}$ 溶解度を式(36)より得られた予測値を示す。同図より温度によって, $C_4S_2H_{2.34}$ の溶解度に差があることが確認できる。

図-5 に, 式(36)のイオン平衡式を用いて, CaO/SiO_2 毎に炭酸化終了時の CSH の溶解量を算出したものを, 温度毎に示す。なお, 炭酸化終了の判定は細孔溶液の pH 値がフェノールフタレインの変色域である 10.0 の時点とした。

3. 本構築モデルに基づく空隙率変化の評価

3.1 炭酸化による空隙率変化率の予測手法

炭酸化による空隙率変化の予測は Papadakis⁴⁾等の研究を参考に以下のように決定した。

$$\Delta\varepsilon_c = [Ca(OH)_2]\Delta\bar{V}_{CH} + [CSH]\Delta\bar{V}_{CSH} \quad (37)$$

ここで, $\Delta\varepsilon_c$ は炭酸化による空隙率変化, $\Delta\bar{V}_{CH}$, $\Delta\bar{V}_{CSH}$ はそれぞれ $Ca(OH)_2$, CSH 1 mol あたりの炭酸化による空隙率変化を表す。なお以下においては簡略化のため, 式(36)の右辺第一項を $\Delta\varepsilon_c(CH)$, 第二項を $\Delta\varepsilon_c(CSH)$ とする。Papadakis 等の研究では単に, $\Delta\bar{V}_{CSH}$ のみを対象としているが, 本研究では $\Delta\bar{V}_{CSH}$ は式(32)および式(36)において算出された各化学種の平衡濃度を考慮するため CSH の反応に応じて CSH の溶解, $CaCO_3$ のみ生成, SiO_2 のみ生成, および SiO_2 と $CaCO_3$ の生成に分類した。

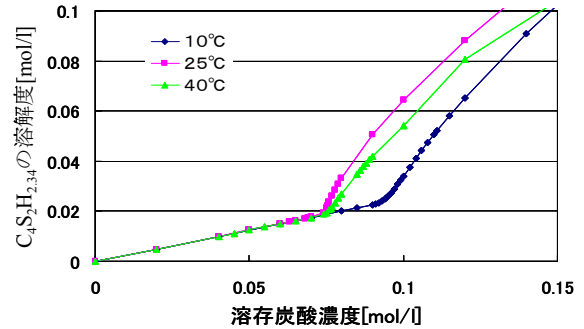


図-4 水酸化カルシウム消失後の溶存炭酸濃度と $C_4S_2H_{2.34}$ の溶解度との関係

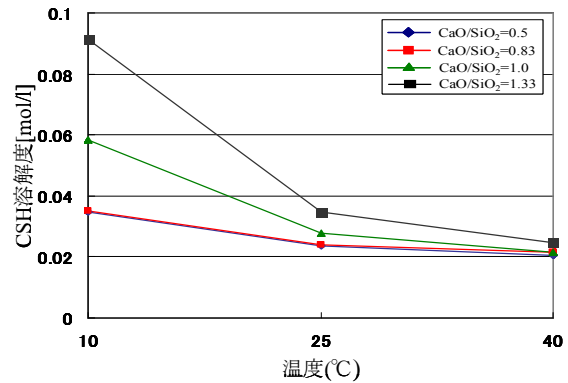


図-5 炭酸化終了時における各温度毎の溶解度

表-1 水酸化カルシウム存在下での空隙率変化

CaO/SiO ₂	0.5	0.83	1	1.33	2
10°C	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
25°C	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
40°C	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33

$\Delta\bar{V}_{CH}$ は $\Delta\bar{V}_{CH} = 3.85 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}^{-1}$ を用い, $\Delta\bar{V}_{CSH}$ は式(17)から各温度下での珪酸の平衡定数を算出し, 算出した値から各 pH 値における SiO_2 析出領域を求め, 水酸化カルシウム消失後において算出したプロトン濃度から各温度下での SiO_2 生成量, $CaCO_3$ 生成量, $C_4S_2H_{2.34}$ 溶解量を算出し各化学種の密度⁵⁾を用いることで算定した。

3.2 水酸化カルシウム存在下での空隙率変化

表-1 に示す解析値は, アルカリ濃度 $R_2O = 0.56\%$ において式(32)より得られる水酸化カルシウムの溶解量を用いて式(37)から算出したものである。アルカリ濃度 R_2O , 固相に存在する水酸化カルシウム量は松里等⁶⁾の研究結果を用いた。各 CaO/SiO_2 比の組成を示す CSH における空隙率変化は $CaO/SiO_2 = 2.0$ の $C_4S_2H_{2.34}$ を各 CaO/SiO_2 比の CSH に置き換えることで, 同様に算出した。

表-1 より, いずれの CaO/SiO_2 においても空隙率変化は同じ値を示している。これは, 固相に水酸化カルシウムが存在する場合, CSH は炭酸化の影響を受けない。

さらに、水酸化カルシウムの溶解量と同量の炭酸カルシウムが生成することを仮定しており、体積変化に寄与するのは水酸化カルシウムの炭酸化のみであるためである。

また、同表より、いずれの温度においても空隙率変化は同じ値となっている。これは溶解した水酸化カルシウムと同量の炭酸カルシウムが生成され、この反応系態が水酸化カルシウムが存在する限り生じることによるものである。これらより、固相に水酸化カルシウムが存在している場合、炭酸化による空隙率変化は温度の影響をうけにくく、 CaO/SiO_2 に関わらず全て同じ値になることが示唆された。

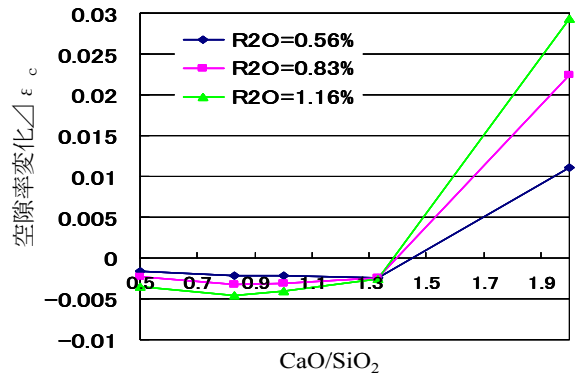
3.3 水酸化カルシウム消失後の空隙率変化の評価

図-6は各 CaO/SiO_2 におけるCSHの炭酸化による空隙変化率 $\Delta \epsilon_c$ を10℃、25℃、40℃において示したものである。

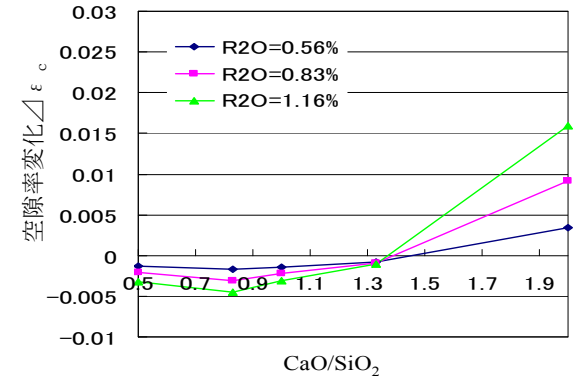
まず、いずれの場合においても CaO/SiO_2 が大きいCSHは炭酸化により組織の緻密化が生じることに對して、 CaO/SiO_2 が小さいCSHは炭酸化により組織の多孔化が生じている。これは、式(36)において得られたイオン平衡式を用いて任意の溶存炭酸濃度下におけるpH遷移を示した図-7より、 CaO/SiO_2 が大きいほどpHの低下が緩やかであり、炭酸化終了時まで多くの二酸化炭酸と反応するためと考えられる。

また CaO/SiO_2 が大きいほど組織が緻密化するという傾向は温度が低いほど顕著であり、これは図-5より炭酸化終了時において、CSHの溶解度は温度が低くなるほど大きくなり、 CaO/SiO_2 が大きいほど、大きくなるためである。また図-7より、温度が低いほどpHの低下が緩やかであり、炭酸化終了時まで多くの二酸化炭酸と反応するためと考えられる。

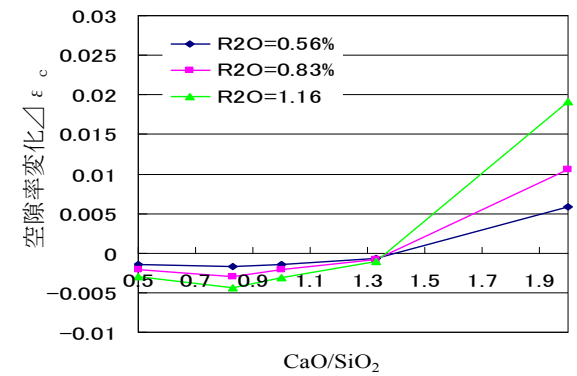
炭酸化による空隙率変化の温度依存性をより詳細に議論するため、温度と空隙率変化の関係を CaO/SiO_2 毎に整理したものが図-8である。いずれの CaO/SiO_2 に



(a) 10℃

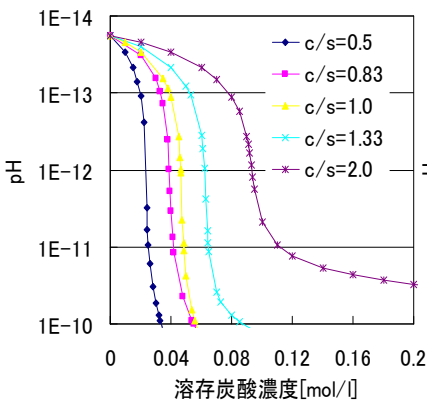


(b) 25℃

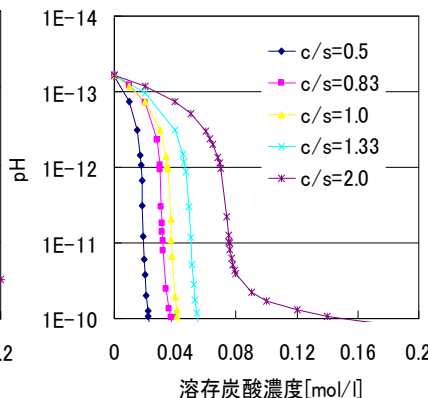


(c) 40℃

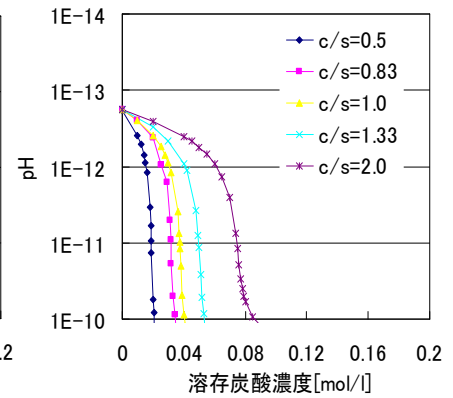
図-6 各 CaO/SiO_2 におけるCSHの体積変化



(a) 10℃

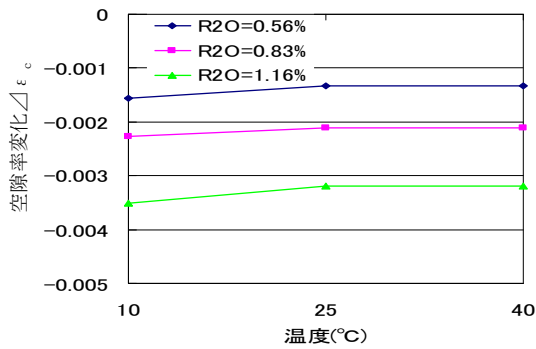


(b) 25℃

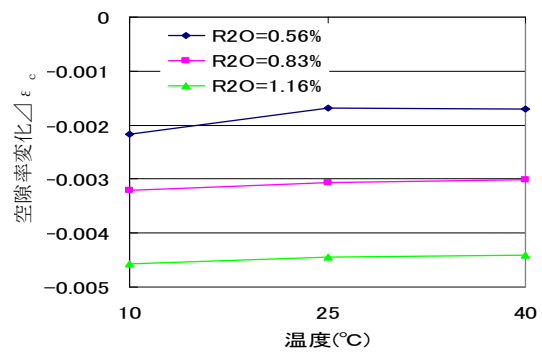


(c) 40℃

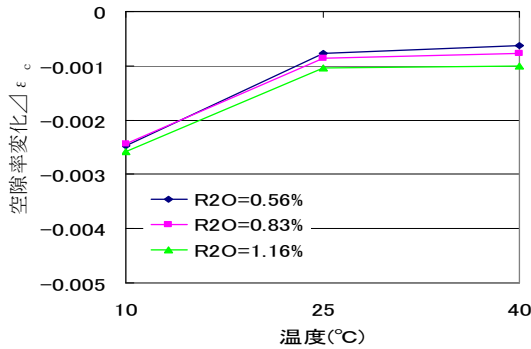
図-7 $Ca(OH)_2$ 消失後でのpHと溶存炭酸濃度の関係



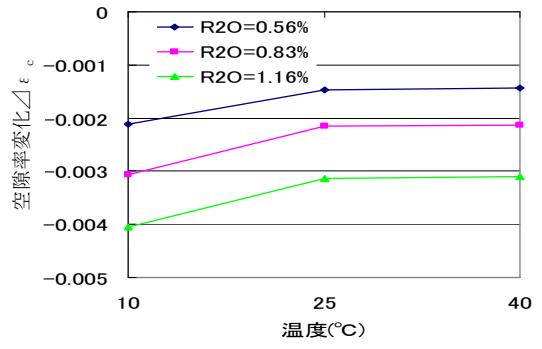
(a) CaO/SiO₂=0.5



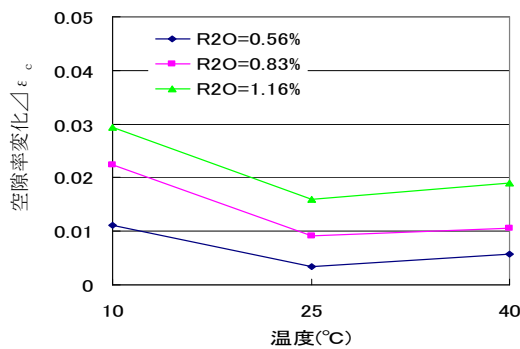
(b) CaO/SiO₂=0.83



(c) CaO/SiO₂=1.0



(d) CaO/SiO₂=1.33



(e) CaO/SiO₂=2.0

図-8 各 CaO/SiO₂ における体積変化の温度依存性

においても 25°C と 40°C における空隙率変化に差異はないが、10°C では他の温度に比べて差異を生じている。この傾向は特に CaO/SiO₂ が 1.0 以上において顕著である。これは図-5 より、1.0 以上の場合において 10°C での炭酸化終了時の溶解度が 25°C、40°C の溶解度よりも顕著に大きくなっていることによるものである。

以上のように、炭酸化による空隙率変化の温度依存性は CaO/SiO₂ に大きく関係しており今後更なる検討が必要である。

4. まとめ

本研究で得られた結果を要約すると、以下のように示される。

(1) 分析化学的手法により細孔溶液中の各化学種を慮にいれた、任意の炭酸濃度下における任意温度の細孔

溶液中の各化学種の溶解度に関する方程式の構築を行った。

(2) 構築された方程式から、水酸化カルシウムが固相に存在するとき炭酸化による空隙率変化は温度の影響を受けず、水酸化カルシウム消失後の空隙率変化は温度の影響を受けることが明らかとなった。

(3) 炭酸化による空隙率変化の温度依存性は CaO/SiO₂ に大きく関係しており今後更なる検討が必要である。

参考文献

- 1) 佐々木崇, 島袋出, 大下英吉: 化学平衡論を導入したコンクリートの炭酸化モデルに基づく空隙率評価に関する研究, 土木学会論文集, Vol.62, No.3, pp.555-568, 2006.8
- 2) Babushukin, V.I, Matever, G.M. and Mchedlov-Perrossyan, O.P.: Thermodynamics of Silicate, Springer-Verlag, 1985
- 3) Freiser, H and Fernando, Q 共著, 藤永太郎, 関戸栄一 共訳: イオン平衡—分析化学に置ける—, 化学同人, 1967.8.
- 4) Papadakis, V.G, Vayenas, C.G and Fardis, M.N: Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete, ACI Materials, Journal Vol.88, No.2, pp186-196, 1991
- 5) セメント硬化体研究委員会: セメント硬化体委員会報告書, セメント協会, 2001, 5
- 6) 松里広昭ほか: 炭酸化した硬化体の強度と微細構造, 第46回セメント技術講演集, pp.630-635, 1992