炭酸化反応の速度論的考察―自然環境と促進環境の違いは何か―

後藤誠史 *1 中村絢也 *2 伊代田岳史 *3

*1 山口大学名誉教授(〒245-0008 神奈川県横浜市泉区弥生台 9-1-14-208)

*2 芝浦工業大学 大学院理工学研究科(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5) *3 芝浦工業大学 工学部土木工学科(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

要旨:コンクリートの主要水和物である CH と C-S-H を主な対象とし、その量、CO₃²⁻との反応性、代 表的な粒径を考慮し、炭酸化プロセスを検討した。CH と C-S-H の粒子系の反応速度が Jander 式に従う とすると、炭酸化フロントではまず CH が反応し、CO₃²⁻の供給量が Jander の反応予測量より大きくな ると C-S-H も反応し始め、CH と C-S-H の反応予測量より供給量が多くなるとフロントは前進する。こ の時、CH の炭酸化率は CO₃²⁻の供給速度すなわち環境 CO₂ 濃度によって異なり、促進条件下では未炭酸 化率が増える。炭酸化速度係数は C-S-H と CH の量と CH の重み付けにより解釈できることが分かった。

キーワード:炭酸化、CH、C-S-H、炭酸ガス濃度、自然暴露、促進試験

1. はじめに

建設材料の耐久性に関して、コンクリートの炭酸化は 重要な問題である。コンクリートの劣化予測に関して多 くの研究がある¹⁾が、自然暴露下では反応の進行が非常 に遅いため、実験として促進環境下での研究が多く報告 されている。しかし、自然環境と促進環境の違いについ てはあまりはっきりと言及されていない。多くの研究 において、促進環境条件として CO。ガス濃度を5%あ るいは 10%としている場合が多い。しかし、その CO2 ガス濃度が何にどのように影響しているかははっきりし ていない。昨年、著者らは、CH と C-S-H 量が促進条 件下でどのように関わっているかについて報告した²⁾。

一般に炭酸化速度は時間の 1/2 乗に比例する(√t 則= 拡散律速)と理解されている。すなわち、炭酸化深さを x、時間をtとした時、x=k√tと表せる。k はセメント の種類や量、添加物の種類、水セメント比、空隙率、温 度、CO₂ 濃度等によって影響される係数である。魚本 らは³⁾、炭酸化速度係数に及ぼす CO₂ 濃度の影響につ いて、実験式である kc*=(2.804-0.847log(C))*C^{0.5} を示した。ここで、kc*は CO, 濃度を考慮した速度係 数、C は CO₂ 濃度である。しかし、ここでは理論的な 検討はなされていない。

一方、ポゾラン物質の添加は細孔構造⁴⁾や CH 量に影 響を与える。ポゾラン添加の炭酸化に対する影響につい ての報告はたくさんある。ポゾラン添加は、透水性や透 気率、あるいは Cl⁻の拡散に大きな影響を与えるが、炭 酸化にはむしろ悪影響が現れることが多いという報告が ある^{例えば5)}。しかし、この検討結果も前述のように、そ の多くは CO2 ガス濃度を高く設定した促進環境による 結果であることが多い。

そこでここでは、自然環境と促進環境の違いは何か、

また、炭酸化における CH と C-S-H の役割は何かにつ いて、以下を仮定して改めて検討を行った。

- 仮定1)炭酸化を律速しているものは CO₂の拡散で ある。
- 仮定 2) 濃度一定下での粒子系の炭酸化反応は Jander の式に従い、CO₂の供給が Jander 式(2.2(1) で後述)による反応率計算値を下回る間は、 反応量は供給量と同じになる。
- 仮定 3) CH、C-S-H の粒子径は 30µm、30nm とする。
- 仮定 4) CH、C-S-Hの反応速度係数は同じと考える。

2. 異なる環境下での炭酸化

2.1 異なる環境での炭酸化の進行

自然環境と促進環境では、炭酸化の進行は異なると考 えられる。特に混合セメントを用いた場合には、その影 響が顕著に表れると想像できる。ここに、Photo.1にス ラグの置換率を0、50、70%と変動させた高炉スラグ 硬化体の自然環境と促進環境における炭酸化の進行を示 す²⁾。また、Fig.1に上記結果のうち0、50、70%の炭 酸化の進行をプロット²⁾した。図より明らかなように、 促進環境では著しく炭酸化の進行が早く、またその影響 はスラグの置換率が高いほど顕著であると考えられる。 そこで、それぞれの炭酸化の進行がどのように起こって いるのかを検討した。

2.2 自然環境下における炭酸化過程の検討

(1) 炭酸化深さの測定と炭酸化フロントの[CO₃²⁻]

炭酸化深さは、フェノールフタレイン溶液噴霧時の変 色境界域までの深さを測ることが一般的である。この領 域の pH はほぼ 9 であり、[CO₃²⁻]は CaCO₃の溶解度



Photo. 1 Observation of fractured surfaces colored by sprayed phenolphthalein solutions



Fig. 2 Comparison the rates of carbonation for CH and C–S–H at a constant condition

積に近いものと考えられる。この炭酸化フロントの条件 は、自然環境でも促進環境でも変わりはない。ちなみに ここで考えているフロントとは、CaCO₃が析出し始め る位置(溶解度積が一定に保たれる位置)と定義する。

(2) CH と C-S-H の炭酸化開始の[CO₃²⁻]と炭酸化速度について

CH と C-S-H の反応性については溶解度から推測で きる。熱力学的データ⁶⁾からの計算によれば、CaCO₃ の溶解度積(Ksp)は3.10^{*10⁻⁹}である。CH および C-S-H の溶解度は pH によっても変化するが、それぞ れ 0.0214mol/L、0.02mol/L という文献⁷⁾がある。これ らから判断すると、CH および C-S-H が炭酸化する最 低の[CO₃²⁻]は、それぞれ 3.6^{*10⁻⁷} および 1.5^{*10⁻⁶} と考えられ、[CO₃²⁻]としては大変わずかな差ではある が、CH の方が若干低い[CO₃²⁻]で炭酸化が始まること がわかる。また、濃度差がわずかであることを考えると、 CO₃²⁻の供給速度が少し大きくなると CH も C-S-H も 同時に反応が進む状況ができると考えられる。次に、一 定の濃度条件下では、CH、C-S-H それぞれの反応が、 拡散則を粒子系に応用した式である、式[1]の Jander



Fig. 1 Results of carbonation depth on different environmental conditions

の式に従うとすると、反応速度は粒子半径に影響される。

$$\alpha = 1 - (1 - kt^{0.5} / r_0)^3$$
^[1]

ここに、α:反応率 k:速度係数 t:時間 r₀:初期粒子径

つまり Jander 式中では、 $kt^{0.5}/r_0$ が小さければ $\alpha \approx kt^{0.5}/r_0$ となり、反応率 α は r_0 に影響される。

ここで通常、CH は SEM 観察において数十 μ m くら いの大きさに観察され、C-S-H は Brunauer らの気体 吸着の結果⁸⁾から、10nm 以下の厚さのシート状である とされている。これにより CH と C-S-H の粒子径(厚さ) は 10³ 程度異なっていると推定できる。

(3) CH と C-S-H 共存下での炭酸化過程

(1) および(2) より、CH 及び C-S-H が一定濃度条件 下で同時に炭酸化が進行するときの様子を示したのが Fig. 2 である。ただしここでは、CH および C-S-H の 速度係数 k はほぼ同じと仮定する。上で述べたように、 実際には CH と C-S-H の速度は粒子径の影響で 1000 倍程度異なるようであるが、図ではその違いが分かり やすく表現できるように、CH と C-S-H の粒子径は 30 倍の違いであるものとして表している。また、C-S-H と CH の量は $C_3S = C_{1.5}SH_x + 1.5CH$ と仮定して、CH および C-S-H に含まれる Ca 量を 1:1 とした図である。

ここで、反応が Jander の式に従うとすれば、粒径が r₁、r₂ と異なる粒子系を比較すると、反応率が同じにな る時間の比率(t_2/t_1)は(r_1/r_2)² となり、同じ時間での反 応率の比(α_2/α_1)比は(r_1/r_2)である。

このように考えると、自然暴露の場合は、炭酸化速度 は CO_3^{2-} の供給律速であり、CH および C-S-H がほぼ 100 %炭酸化しながら炭酸化フロントが前進するので、 CH および C-S-H の存在量によって速度が影響される ことがわかる。



Fig. 3 The process of carbonation for CH and C-S-H under a condition

このような反応速度が異なり、反応性も若干異なる相 が共存するとき、自然暴露のように CO₃²⁻の供給が緩や かである場合、はじめに CH が CO₃²⁻の供給量に従い 反応し、それが Jander 式で表される反応量を超える(t₁) と、C-S-H が反応を始める。その後、CH は Jander 式 に従い反応は進む。つまり CH の反応量は CO2 の供 給量が律速であるが、ある時間(t₁)が経つと反応速度 より供給速度が大きくなり、その場合、過剰の CO₂ は C-S-H と反応する。その CO₂ 供給量が CH と C-S-H の反応する合計量(Jander 式により求められる値(t₂))を 上回ると炭酸化のフロントは前に移動する。この様子を 粒子径の差は 1000 倍にして Fig. 3 に示した。CH の曲 線に対し、C-S-Hの曲線の曲がり具合が Fig.1 に比べ 極端に鋭角に見える。これは C-S-H の Jander 式によ る 100%反応する反応時間は非常に短時間であること を意味している。すなわち、CO₃²⁻の供給速度量が十分 大きければ、C-S-H が 100 %反応する時間は非常に t1 に近い時間で終わってしまう。反対に CH は CO₂ 供給 速度が十分であっても環境条件が一定であれば、100% 反応するのに大変長い時間がかかってしまう。Fig.3に 示されているような CO2 供給速度と CO2 供給速度の関 係があるとき、C-S-H は、t, においては 100%炭酸化 していることを意味している。

 CO_3^{2-} の供給速度が図のような関係にあるとすれば、 t₁においては CH は 0.84(0.42/0.5)、t₂においては CH はほぼ 1(0.49/0.5)炭酸化している。 CO_3^{2-} 供給速 度の大きな促進環境下の場合には、図中の炭酸供給速度 が大きく、t₁、t₂において、CH の炭酸化率は 1 に満た ないまま炭酸化が次のステップに進行するものと考え られる。そして、炭酸化が次のステップに移行しても、 CH の炭酸化は引き続き Jander の式に従い進行してい くと考えられる。

炭酸化初期の極表面付近では、自然暴露であっても ごく初期は、CO₂ 濃度勾配は無限大に近く非常に大き く、時間の共に刻々と CO₃²⁻の濃度変化は緩やかにな



Fig. 4 The distribution curves of CO_3^{2-} concentration with P_{CO_2} owing to the error function

り、供給速度が変わっていくことが起こっていると思われる。すなわち、CH が未炭酸化のままフロントが内部 に進んでいく時期もあることが想定される。

2.3 促進環境下での炭酸化過程の検討

х

(1) 炭酸化フロントへの CO₃²⁻供給速度に与える P_{CO2}の影響

炭酸化は一般に拡散機構で説明されている。すなわち、炭酸化層厚さ x は式[2]のように時間の平方根で進行し、拡散の原動力となる CO₂ の濃度分布は式[3]の通り誤差関数で表される。

$$=kt^{0.5}$$
 [2]

$$C = C_0 * erfc(z), \qquad z = x/2(Dt)^{0.5}$$
[3]

ここに、C:濃度 C₀:表面濃度 D:拡散係数 x:距離 t:時間

Fig. 4 に拡散場におけるイオン濃度への炭酸ガス濃 度の影響について、 $P_{CO_2} = 0.035 \% \sim 35 \%$ の場合を示し た。なお P_{CO_2} は、 C_0 が P_{CO_2} に比例する (Henry's law, Bunsen absorption coefficient) ため、 C_{01} を大気環境 (P_{CO_2} = 0.035 %)とした時、 $C_{02} = 10^* C_{01}$ 、 $C_{03} = 100^* C_{01}$ 、 C_{04} = 1000^{*}C₀₁ として計算した。炭酸化の進行中のフロン トゾーンの炭酸化イオン濃度 [CO₃²⁻]は、自然あるいは 促進条件下のいずれの場合にも、常に指示薬の変色域と して、ある一定濃度 (C^{*})が保たれる (Fig. 4 中の赤線で 示した C^{*})。しかし、図中の曲線と赤線の交点におけ る曲線の勾配が示す通り、炭酸イオン供給速度は環境の CO₂ 濃度によって変わると考えられる。炭酸化の場合、 フロントでは液相反応であるが、供給経路を気体状態と 考えるか液相状態と考えるかは難しいところがある。い



Fig. 5 The changes in $\Delta C/\Delta Z$ with P_{CO_2}



of intensity factor of CH

ずれにしても、拡散の原動力となる濃度分布は式[3]で 表せる。Fig.5 に C*を C₀₁の 100 分の 1、10 分の 1、 2 分の 1 とした時の時間 t における濃度勾配をプロッ トした。それぞれの C*において、C₀₁の濃度勾配を 1 と規格化したもので、 $\Delta C/\Delta Z$ を対数表示している。こ れによれば、環境濃度が 100 倍になっても炭酸化フロ ントでの供給速度は 1.5 倍から 3 倍程度とそれほど供 給速度が変化しないようである。

しかし、Fig. 3 において CH と C-S-H の反応速度が 粒子径によって 1000 倍も異なるので、供給速度が 2~ 3 倍も異なれば t_1 、 t_2 の位置に大きく影響し、フロント が前進する t_2 における CH の炭酸化率に大きく変化を もたらすことは考えられる。

(2) 炭酸化フロントのプロセスへの P_{CO2} の影響

以上述べた CH および C-S-H の反応性、粒径、 P_{CO_2} の供給速度への影響を考慮し、CH および C-S-H 中の炭酸化する CaO の量を共に 0.5(セメントの水和反応を C₃S+H₂O=C_{1.5}SH_x+1.5CH と仮定した)、CH および C-S-H の粒径を 30 μ m、30nm とし、反応速度係数を 0.01



Fig. 6 The differences in the carbonation process under different P_{CO_2}

とした時の計算結果を Fig. 6 に示す。 CO_3^{2-} の供給速度 は適当な値を仮定した。ここでは $C_3S+H_2O=C_{1.5}SH_x$ +1.5CH の反応を仮定し、CH および C-S-H からの CaO の量を 0.5 ずつとしている。

自然暴露の場合はまず CH が CO_3^{2-} 供給量に従って (緑の直線)反応率が増えていく。CH の曲線(最大炭酸 化曲線)を超えると (t_{n1}) 、C-S-H も炭酸化しはじめ、 CO_3^{2-} 供給量に従って炭酸化量が増えていく。この量が C-S-H の曲線を超えると (t_{n2}) 、炭酸化のフロントは前 進する。フロントが前進するとき(任意時間軸 (t_{n2}))の CH および C-S-H の炭酸化率は、C-S-H は 1 であるが、 CH は 0.99 である。 CO_3^{2-} の供給速度を 3 倍とした時 の過程は赤で示した。変化の仕方は自然暴露と同じであ るが、フロントが前進するときの CH の炭酸化率は、0.85 と大きく未炭酸化物を残す。もちろんこれら未炭酸化物 はその後、フロントが前進した後 CH の曲線に従って 時間とともに炭酸化していく。

このように、P_{CO}。が変化することにより未炭酸化率 が異なる。前報²⁾では、コンクリートの炭酸化速度は炭 酸化する成分、CH および C-S-H 中の Ca 量に比例す るという考えのもと、水結合材比は一定で、OPC にス ラグの混合率を変えたスラグ混合セメントの養生時間を 変えて CH と C-S-H の量比を変化させた試料を、自然 暴露(P_{CO}=0.035%)、促進環境下(P_{CO}=5%)で炭酸化 し、フェノールフタレイン溶液を用いて炭酸化速度を測 定した。炭酸化速度係数と炭酸化する成分量(1. CH か らのみの Ca 量、2. C-S-H からのみの Ca 量、3. CH および C-S-H からの Ca 量、4. C-S-H および CH に 重みを付けた量)との関係を、信頼度因子(R²)で検討し た²⁾。その結果を Fig. 7 に示す。自然暴露も促進炭酸 化も CH のみの場合、C-S-H のみの場合、CH および C-S-H ともに考慮した場合、C-S-H 量および CH に重 みを付けた場合の順に R² は 1 に近づき、CH に重みを 付けた場合では CH の重みを、自然暴露では 0.7 で、 促進条件では 0.5 において R² が最大値になった。若干

ではあるが、促進試験の方が CH の重みは小さく測定 されている。本報告の計算例(Fig. 6)では、CO₃²⁻の供 給速度を適当に仮定したため、重みが 0.85 と少し大き めになったものと思われる。この本論文の趣旨は前報結 果を支持しているものと考えられる。

3. 任意時間軸の値と実際の時間との関係

ここで、コンクリートを炭酸化表面から 0.3mm ずつ に区分けして、反応の進行過程を考える。普通コンク リートでは 1 年(365 日 = 8760h)で、表面から 3mm 炭 酸化する⁹⁾との報告がある。表面からの区画を 1、2、3、 …n とする。最表面 n=1 での CO_3^{2-} 平均供給速度を a_1 、各セクションの CO_2 固定化能力(CH と C-S-H の CaO の量)を A とし、それぞれの区画のフロントとし てかかる時間を t_n とすれば、 $x = kt^{0.5}$ であり、 $x = \Sigman$ 、 $t = \Sigma t_n$ であるから、

n = 1 : $A/a_1 = t_1$

n=n : $A/a_n = t_n = (2n-1)t_1$ $\Sigma t_n = n^{2*}t_1$ $a_n = a_1/(2n-1) となる。$ ここで、3mm(1 年)は n=10 であるから、

$$10^{2*}t_1 = 365d = 8760h$$

供給速度が a₁の時、t₁=87.6h である。

このため1年経った時、フロントが1ブロック (0.3mm)進むのにかかる時間 (t_{10}) は、 t_1 *19=16644h と 計算できる。

Fig. 6 を 1 年経った時のフロントと考えれば、図中 の任意時間 $t_{n2}(5700)$ は 16644h に相当する。このよう な任意時間と実時間の関係は、炭酸化全体の経過時間あ るいは炭酸化深さによって変わるものである。

固定化量と拡散の原動力となる CO₃²⁻の量に ついて

コンクリートの炭酸化は反応を伴う拡散現象である。 そして、コンクリート中に固定化されたイオンの濃度勾 配は基本的には拡散に寄与せず、細孔中の濃度分布のみ が拡散に寄与するものと考えられる。そこで、固定化さ れたイオン量と拡散の原動力となる濃度分布について考 察する。すなわち、コンクリートに侵入した CO₃²⁻の うちどのくらいの量が固定化され、どのくらいの量が拡 散の原動力となる濃度分布に使われているかを考える。

コンクリートの配合条件として、単位セメント量 A kg、単位水量 B kg、空気量 C %、残り骨材と設定 する。そこから空隙量、セメントの 60 %が C₃S とし て CH および C-S-H 量を計算、それぞれの CO₂ 固 定量を計算した。セメント 200kg/m³の場合、固相は 約 1.185mmol/cm³ の CO₂ に対し、液相には空隙率 を 30 % とすれば 0.3*10⁻⁹mmol/cm³ となる。圧倒的 に固相の量が多いことがわかる(前報²⁾の Fig. 3、4 参 照)。しかも、拡散の場であるコンクリートの表面での CO_3^{2-} 濃度は、 P_{CO_2} =0.035%の時 Bunsen の気体吸着 法則によれば、1.18*10⁻⁵mol/L と小さく、したがって、 濃度勾配に関与している全体のイオン量も少ないことが わかる。

このようなことから、拡散の原動力としての濃度勾配 は大変小さく、したがって、供給速度は小さく、それに 対して固定化量が非常に大きい、すなわち Fig. 3 にお ける固定化反応が飽和に近づく時間 t₁ あるいは t₂ が大 きいことが理解できる。

5. 結論

炭酸化プロセスを CH 量、C-S-H 量との関係で検討 した。本研究では、炭酸イオンの供給は拡散則に則り、 また、炭酸化フロントでの CH と C-S-H の反応速度は Jander の式に則ると仮定し、また、CH と C-S-H の粒 径が大きく異なり、他の性質はあまり変わらないと仮定 して検討した結果、以下のことが提言できた。

- (1) 炭酸化フロントの移動する条件を説明することがで きた。
- (2) 促進条件による炭酸化速度の違いは、フロントが移動するとき、C-S-H は促進条件にかかわらずほぼ100%炭酸化しているが、CH は促進条件により炭酸化率が変化することによることが分かった。
- (3) その結果、促進条件では CH が未炭酸化のまま炭酸化深さが進行し、フェノールフタレイン液塗布による炭酸化測定面が促進試験でピンクになることの説明ができた。

参考文献:

- 松田芳範ほか:実構造物調査に基づく炭酸化に与えるセメントおよび水分の影響、コンクリート工学年次論文集、Vol. 32、No. 1、pp. 629-643 (2010)
- 伊代田岳史、中村絢也、後藤誠史:セメント硬化 体の炭酸化機構の検討―実環境と促進について―、 セメント・コンクリート論文集、Vol. 72、pp. 225-232 (2018)
- 3) 魚本健人、高田良章:コンクリートの中性化速度 に及ぼす要因、土木学会論文集、No. 451/V-17、 pp. 119-127 (1992)
- 4) S. Goto, K. Asaga, T. Kamada: A discussion on the pore structure model in hardened cement with pozzolanic materials. ACR(投稿中)
- 5) 土木学会:コンクリートライブラリー 132、循環型 社会に適合したフライアッシュコンクリートの最新 利用技術―利用拡大に向けた設計施工指針試案― (2009)
- 6) 近藤連一、大澤栄也:無機材料関係熱力学データ、 セラミックス、14 (8)、pp. 748-756 (1979)
- 7) H. F. W. Taylor : The chemistry of cement, Aca-

demic Press, Vol. 1, p. 194 (1964)

8) Brunauer, S. and Greenberg, S. A. : Chemistry of Cement, Proceedings of the fourth International

Symposium, Washington 1960, p. 135 (1962)

 内田祥三、濱田稔:鋼及コンクリートの耐久試験、 建築雑誌、516、pp. 1287-1303 (1928)

CARBONATION KINETICS—WHAT IS THE DIFFERENCE IN KINETICS BETWEEN ACCELERATED CONDITION AND NATURAL CONDITION—

Seishi GOTO^{*1}, Junya NAKAMURA^{*2} and Takeshi IYODA^{*3}

- *1 YAMAGUCHI UNIVERSITY, Professor Emeritus (9-1-14-208, Yayoidai, Izumi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 245-0008, Japan)
- *2 SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)
- *3 SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)

ABSTRACT : The carbonation process of concretes had been discussed by taking accounts of mass, reactivities with $\text{CO}_3^{2^-}$ and particle sizes of CH and C–S–H. It was assumed that the reactivity of CH with $\text{CO}_3^{2^-}$ is only a little higher than that of C–S–H, and the particle diameters are 30μ m for CH and 30nm for C–S–H. And also, it is assumed that the rate of carbonation of particle system obey Jander's rule when they are in the liquid with constant concentration. When the rate of supply of $\text{CO}_3^{2^-}$ is lower than the rate of carbonation obeyed Jander's rule, the amounts of carbonation should be equal to that of $\text{CO}_3^{2^-}$ supplied. When the amounts of $\text{CO}_3^{2^-}$ supplied becomes more than that obeyed Jander's equation, the process may move to next step. Owing to these ideas how the accelerating condition affects to the rate of carbonation had been discussed. As a result, following results were obtained ; 1. the reaction ratio of CH at the carbonation front will differ with the accelerating condition. 2. The color of the carbonation zone will be pink due to the accelerating condition. 3. The coefficient of carbonation will depend on the amounts of C–S–H and CH with a weight.

KEY WORDS : Carbonation, CH, C-S-H, CO₂ concentration, Exposure under natural, Accelerated test