コンクリートの中性化進行の理論的予測法と数値解析

鉄筋コンクリート造建築物外壁の耐久性予測法に関する研究 (その1)

THEORETICAL PREDICTIVE METHODS AND NUMERICAL ANALYSIS
FOR THE PROGRESS OF NEUTRALIZATION OF CONCRETEPrediction of service lives of external vertical walls
of reinforced concrete buildings (Part 1)

福島 敏夫*

Toshio FUKUSHIMA

Neutralization processes of concrete are theoretically modelled for three assumed cases of neutralization mechanisms and discussed based upon unsteady state dynamic analysis for the unsteady diffusion of carbon dioxide in concrete accompanied by carbonation reaction with calcium hydroxide and calcium silicate hydrate, taking into account of both cases of the constant and increasing concentration of atmospheric carbon dioxide.

Influences of various extrinsic and intrinsic factors on the progress of the neutralization of concrete are evaluated, using the parabolic law involving constant term derived from this unsteady state dynamics, which is effective enough to understand and predict almost all the neutralization processes.

Keywords : neutralization, carbon dioxide, carbonation reaction, diffusion, unsteady state dynamic analysis, parabolic law

中性化, 二酸化炭素, 炭酸化反応, 拡散, 非定常速度論解析, 放物線則

1. はじめに

コンクリートの炭酸化によって起こる中性化は, 内部鉄筋に対するコンクリートの強アルカリ性による防食機能が低下する現象として, 一般大気環境下での鉄筋コンクリート造建築物の耐久性に重要な影響を及ぼすばかりでなく, 内部鉄筋の腐食の進行と関連してその寿命予測や維持・補修方法の確立の基礎ともなるために, コンクリートの中性化進行の合理的予測法の確立が必要である。コンクリートの中性化進行は, これまでの数多くの実験研究や実態調査の結果から, 一般的には, 経過時間に関する $\sqrt{t}$ 法則, すなわち放物線則に従うものと了解されている^{1)~6)}。理論的にも, 炭酸化層内での二酸化炭素の拡散を律速とした場合の定常拡散に関する簡単な速度論によって放物線則が得られる。コンクリートの中性化の経時進行に及ぼすいくつかの外的・内的要因を加味した放物線則を実験的に求めようとする研究は, 膨大な数に上っており, 最近では, 友沢⁷⁾, 阿部⁸⁾および平井⁹⁾らによる精力的な研究に基づく成果がある。しかし, 直

接的な劣化外力である二酸化炭素濃度, コンクリートの種類と水セメント比および圧縮強度, 施工条件, 温・湿度, 含水率, 仕上材の有無とその種類と厚さ, 部位条件, 環境条件等の各種の外的・内的要因の影響をすべて加味した最良の放物線則を実験的にのみ求めようとする, 余りにも多くの労力と時間と費用を要するため, 必ずしも容易ではない。また, 理論的には, パラメーターが必ずしも独立に分離できない場合にも, 独立のパラメーターとして取り扱って, 諸因子の影響を中性化速度係数に対する単純な掛算でもって実験式を導く例も多く, 実験的にのみコンクリートの中性化進行の予測式を求めることにはやや限界があることは否めない。しかし, コンクリートの中性化機構に関して理論的検討を加えた論文^{10)~13)}もそれほど多くなく, コンクリートの中性化機構については不明な点も多い。他方, これまでは, 中性化の直接的劣化外力である大気中の二酸化炭素濃度は, 屋外で 300 ppm, 屋内で 1 000 ppm の一定として取り扱われてきたが, 今後は, 地球環境問題としての大気中の

* 建設省建築研究所先端技術研究官・工博

Building Research Institute, Ministry of Construction, Dr. Eng.

二酸化炭素濃度の増大傾向をもコンクリートの中性化進行予測に組み入れる必要もある。したがって、基本的原理に基づいて中性化過程に関する適当な理論的モデルを展開し、その経時進行に関して理論的考察を行うことは、中性化機構と経時進行を理解するうえで有力な方法となるとも考えられる。

本研究では、コンクリートの中性化機構の理解と経時進行予測式の確立のために、コンクリートの中性化過程の理論的モデル化を行い、非定常速度論解析に基づいて、各種の外的・内的要因の影響を数値解析に基づいて評価する^{14)~17)}。さらに実験結果および実態調査結果および既往の中性化進行評価式との比較により、この理論的考察の検証と根拠を確かめ、コンクリートの中性化現象の物理化学的解釈と工学的実用性との間の関連性に留意しながら、鉄筋コンクリート造建築物外壁の耐久性予測法の確立に資することを目的とする。

2. 研究方法および研究結果

コンクリートの中性化過程の理論的モデル化を行い、妥当と考えられるいくつかの仮定のもとで初期条件と境界条件を設定した微分基礎方程式に対して、ラプラス変換法で解析解または数値解を求め、それに基づいてコンクリートの中性化進行過程の物理化学的解釈を行うとともに、各種の外的・内的要因がコンクリートの中性化進行に及ぼす影響を評価し、既往の実験結果等との比較を行う。

2.1 理論的モデルの概説

コンクリートの中性化の進行は、種々の外的・内的要因の影響を受ける。性能・機能の劣化としての耐久性の観点からは、コンクリートの中性化は、“コンクリートの強アルカリ性に基づく内部鉄筋に対する防食機能の低下現象”であるが、物理化学的観点から見ると、“水酸化カルシウムおよび珪酸カルシウム水和物ゲルとの炭酸化反応を伴う二酸化炭素のコンクリート表面から内層部への拡散過程”と考えられる。後者の解釈に従って理論的なモデル化を行うものである。

2.1.1 炭酸化反応

コンクリート中の炭酸化反応は、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) および珪酸カルシウム水和物ゲル ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 略号; C-S-H) の二酸化炭素 (CO_2) との次の2つの反応 (それぞれの反応速度定数; k_1 , k_2) で起こり、固体生成物としての炭酸カルシウム (CaCO_3) を生じる。

(P) (R) (Q)

ただし、(1)の反応が炭酸化の主反応であり ($k_1 \gg k_2$)、(1)の反応には、若干の水 (H_2O) が触媒的に作用する。中性化する前のコンクリートでは、水和によって生じた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、コンクリート中の空隙水に溶解するが、大部分は固体として存在し、空隙水溶液は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の飽和水溶液になり、コンクリートは約 pH 12.6 の強アルカリ性を示すが、(1)の反応により、pH は 8.3~10.0 に低下する (完全な中性の状態ではなく、弱アルカリ性の状態となる)。コンクリートの中性化は、(1)の炭酸化反応によるアルカリ性低下によるもので、(2)の反応は、炭酸化反応ではあるが、アルカリ性低下の主反応ではない。したがって、コンクリートの中性化は、炭酸化反応を通じて起こる結果としての現象であり、炭酸化とは必ずしも同一視できないと考えられる。

2.1.2 二酸化炭素と水酸化カルシウムのコンクリート中での拡散過程

CO_2 は、上記の二つの炭酸化反応を伴いながらコンクリート中を拡散し、後に CaCO_3 を析出させることにより、コンクリートの中性化が Fig.1 のように進行するものと考えられる¹⁾。この時、以下の基本的仮定が考えられる。

(a) 最初、半無限コンクリート固体中に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および C-S-H が均一に存在して (初期モル濃度, C_{b0} , C_{c0}) いて、半無限気体中の CO_2 (一定の場合の初期モル濃度,

Fig.1 Schematic diagram for the progress of neutralization (carbonation) of concrete.

C_{ag} : 濃度が増大する場合の濃度関数, $C_a(t)$ がコンクリート表層($x=0$ にとる)と接触した時から, コンクリートの中性化が進行する。

(b) 気相を第Ⅰ相($x<0$), 固相を第Ⅱ相($x>0$)とし, 両相における二酸化炭素濃度を C_{a1} , C_{a2} , 拡散係数を D_{a1} , D_{a2} とする。

(c) 拡散性の CO_2 は, コンクリート表面で平衡条件($C_{a2}=mC_{a1}$, m は, 表面平衡定数で, 原理上 $0 \leq m \leq 1$ の範囲内の任意の値を取り得る。)が満足されないかぎり, 表面物質移動抵抗の影響を受ける(表面物質移動定数, k_{ag} : 平衡条件が成り立つ場合には $k_{ag} \rightarrow +\infty$)。 CO_2 の拡散に対する表面仕上材等の中性化遅延効果(仕上材の厚さ, L : 仕上材中の CO_2 の拡散係数, D)は, 次の形で定義される総括物質移動定数(k'_{ag})の中に組み入れられる。

$$1/k'_{ag} = 1/k_{ag} + L/D \quad (3)$$

(d) コンクリート固体中を拡散する CO_2 は, (1), (2) の反応により $CaCO_3$ (濃度 C_{p2}) を固体生成物として残す。この際 CO_2 の固体内拡散と, 生成する水の外部への拡散との間には, 等モル相互拡散の条件が満足されるものとする。

(e) 炭酸化過程を通じて, 反応熱等は無視でき, コンクリート中においてはほぼ一定の等温条件(温度 T)が満足される。

(f) $Ca(OH)_2$ はコンクリート内層部からゆっくりと逆拡散し(コンクリート中のモル濃度および拡散係数, C_{b2} , D_{b2}), 表面から正拡散する CO_2 と(1)の反応で $CaCO_3$ に転化する。これに比べて, C-S-H (濃度 C_{c2}) の拡散はなく, コンクリート内の各位置に局在しながら CO_2 と(2)の炭酸化反応を起こすものと考えることができる。

(g) CO_2 と $Ca(OH)_2$ との接触反応面(δ_{xr})は, 時間とともに, 連続的に内層部に移動し, この接触反応面が中性化深さを与える。しかし, この時, CO_2 と $Ca(OH)_2$ との炭酸化反応は完結せず, 一部未反応のまま CO_2 は, さらに内層部に拡散するために, 中性化深さよりも内部においても, $CaCO_3$ 濃度は必ずしも 0 ではない。

$C_{p2}(\delta_{cr}^*, t) = 0.01 C_{p2}(0, t)$ なる条件を満足する $\delta_{cr}^*(t)$ をもって, 炭酸化フロントの深さを定義するものとする。

(h) 拡散係数および反応速度定数はアレニウスに従った温度依存性を示すが, 拡散係数はまた, 水-セメント比(W/C), 圧縮強度(F_c)およびポロシティ(ϵ)などの多変数関数となり, 次の形で表すことができる

$$D_i \equiv D_{i0}(W/C, F_c, \epsilon \cdots) \exp(-E_{iA}/kT) \quad (4)$$

ここで T は絶対温度, k はボルツマン定数, E_{iA} は拡散の活性化エネルギーを示す。 D_i は D_{a1} , D_{a2} , D_{b2} , D 等を代表して表したものである。したがって, コンクリートの中性化進行に及ぼすコンクリートの品質係数や含水

率の影響は, この拡散定数の中に組み込むことができる。他方, 炭酸化反応の速度定数は, 次式で表せる。

$$k_j \equiv k_{j0} \exp(-E_{jA}/kT) \quad (5)$$

ここで, E_{jA} は炭酸化反応の活性化エネルギーを示す。 k_j は, k_1 および k_2 を代表して表したものである。

(i) 微視的には, 粒子分散強化型複合材料のコンクリートにあつては, 拡散は, セメントペーストの細孔分布に従って, 不均一に起こるとしても, 巨視的に見れば, 有効拡散定数を設定することにより, 一様な拡散過程とみなすことができる。

2.2 非定常速度論解析の過程と結果および解釈

2.2.1 大気中の二酸化炭素濃度を一定として水酸化カルシウムとの瞬間接触 2 次不可逆反応のみを考慮する場合

次の解析経過により, 定数項を伴う放物線則を近似的に導出することができる

[基礎方程式]

$$\frac{\partial C_{a1}}{\partial t} = D_{a1} \frac{\partial^2 C_{a1}}{\partial x^2} \quad (-\infty < x \leq 0) \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_{a2}}{\partial t} = D_{a2} \frac{\partial^2 C_{a2}}{\partial x^2} \quad (0 < x \leq \delta_{xr}) \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_{b1}}{\partial t} = D_{b1} \frac{\partial^2 C_{b1}}{\partial x^2} \quad (\delta_{xr} \leq x < +\infty) \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_{p2}}{\partial t} = D_{a2} \frac{\partial C_{a2}}{\partial x} \quad (x = \delta_{xr}) \quad (9)$$

[初期条件]

$$t \leq 0 \quad -\infty \leq x < 0 : C_{a1} = C_{ag} \quad (10)$$

$$0 < x < +\infty : C_{b2} = C_{b0} \quad (11)$$

$$0 < x < +\infty : C_{a2} = 0 \quad (12)$$

$$0 < x < +\infty : C_{p2} = 0 \quad (13)$$

[境界条件]

$$t \geq 0 \quad x \rightarrow -\infty : C_{a1} = C_{ag} \quad (14)$$

$$x \rightarrow +\infty : C_{b2} = C_{b0} \quad (15)$$

$$x = 0 : N_{\text{surface}} = -D_{a1} \frac{\partial C_{a1}}{\partial x} = -D_{a2} \frac{\partial C_{a2}}{\partial x} \quad (16)$$

$$x = 0 : -D_{a1} \frac{\partial C_{a1}}{\partial x} = k_{ag}(C_{a2} - mC_{a1}) \quad (17)$$

$$x = \delta_{xr} : C_{a2} = C_{p2} = 0 \quad (18)$$

$$x = \delta_{xr} : N_{\text{interface}} = -D_{a2} \frac{\partial C_{a2}}{\partial x} = D_{b2} \frac{\partial C_{b2}}{\partial x} \quad (19)$$

初期条件と境界条件を考慮して, 微分基礎方程式に Laplace 変換を行って無次元濃度形式の解を求めると(解の導出過程については付録参照)を求めると, 次のようになる。

$$\frac{C_{a1}(x, t)}{C_{ag}} = 1 - \frac{C_{b0}}{C_{ag}} \sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a1}}} \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{-x}{2\sqrt{D_{a1}t}} \right] \right.$$

$$+\frac{\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}}\Bigg]+\operatorname{erfc}\left[\frac{-x}{2\sqrt{D_{a1}t}}\right]-\frac{\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}}\Bigg]\dots\dots\dots(20)$$

$$\frac{C_{a2}(x,t)}{C_{a0}}=\frac{C_{b0}}{C_{a0}}\left\{\operatorname{erfc}\left[\frac{x-\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}}\right]-\operatorname{erfc}\left[\frac{\delta_{xR}-x}{2\sqrt{D_{a2}t}}\right]\right\}:0\leq x<\delta_{xR}\dots\dots\dots(21)$$

$$\frac{C_{p2}(x,t)}{C_{b0}}=1-\operatorname{erfc}\left[\frac{x-\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}}\right]:\delta_{xR}\leq x<+\infty\dots\dots\dots(22)$$

$$\frac{C_{p2}(x,t)}{C_{b0}}=4\sqrt{\frac{D_{b2}t}{\pi}}:x=\delta_{xR}\dots\dots\dots(23)$$

これらの函数の濃度プロファイルを Fig. 2 に示す。

ただし、 δ_{xR} は、次の函数方程式

$$\sqrt{\frac{D_{b2}}{\pi t}}\exp\left[-\frac{\delta_{xR}^2}{4D_{a2}t}\right]+k'_{ag}\sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a2}}}\operatorname{erf}\left[\frac{\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}}\right]=k'_{ag}\left[\frac{C_{a0}}{2C_{b0}}-\sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a2}}}\right]\dots\dots\dots(24)$$

の根として得られるものである。

他方、24) で、 $\frac{\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}}\approx 0$ の場合には、

$$\exp\left(-\frac{\delta_{xR}^2}{4D_{a2}t}\right)\approx 1-\frac{\delta_{xR}^2}{4D_{a2}t}$$

$$\operatorname{erf}\left(\left(\frac{\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}}\right)\right)\approx \frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}}$$

であるから、初期近似として

Fig. 2 Schematic profiles of the progress of neutralization under the two assumptions of constant concentration of atmospheric carbon dioxide gas and unsteady state diffusion of carbon dioxide in concrete accompanied with instant irreversible carbonation reaction with calcium hydroxide.

$$\delta_{xR}+\frac{D_{a2}}{k'_{ag}}=m\sqrt{\pi D_{a2}}\sqrt{\frac{D_{a2}}{D_{b2}}}\left[\frac{C_{a0}}{2C_{b0}}-\sqrt{\frac{D_{a2}}{D_{a1}}}\right]\sqrt{t}\dots\dots\dots(25)$$

の形の中性化進行の速度式を導くことができる。これは定数項を伴う放物線則で、近藤らの中性化進行に関する次の実験式¹⁰⁾と一致する。

$$(\delta_{xR}+l)^2=k_e t\dots\dots\dots(26)$$

すなわちコンクリートの中性化進行は、次の4つの式で表せることになる。

$$\delta_{xR}=k_e\sqrt{t}-l$$

$$(t_0=(l/k_e)^2\leq t; 0\leq t\leq t_0, \delta_{xR}=0)\dots\dots(27)$$

$$k_e=m\sqrt{\pi D_{a2}}\sqrt{\frac{D_{a2}}{D_{b2}}}\left[\frac{C_{a0}}{2C_{b0}}-\sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a1}}}\right]\dots\dots(28)$$

$$l=\frac{D_{a2}}{k'_{ag}}=\frac{D_{a2}}{k_{ag}}+D_{a2}\frac{L}{D}\dots\dots\dots(29)$$

ここで、 k_e は、中性化進行速度を表すパラメーターであり、 CO_2 および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の初濃度比 C_{a0}/C_{b0} 、 CO_2 および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のコンクリート内の拡散定数 D_{a2} 、 D_{b2} 、表面平衡定数 m 等により決定され、この値が小さいほど中性化進行は遅いことを示す。定数項 l は、総括物質移動抵抗 k'_{ag} を介して仕上材の中性化遅延効果に関連し、中性化が進行する前の誘導期 (t_0) または、外挿した場合の中性化遅延深さに対応する。仕上材のない場合は通常 $l=0$ で、原点を通る放物線則になるが、仕上材のある場合は、 k_e と l の両方で中性化抑制効果を表すことになる。この定数項を含む一般的な放物線則を利用し、物性定数や CO_2 および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の初濃度に適当な数を代入して計算することにより、コンクリートの中性化進行に及ぼす CO_2 濃度、温・湿度、コンクリートの含水率、仕上材等の諸因子の影響を理論的に評価することができる。

W/C=60 % の普通コンクリートの屋外での中性化進

Fig. 3 Influence of the concentration of atmospheric CO_2 on the progress of carbonation on outdoor-exposed concrete.

Fig. 4 Influence of the concentration of CO_2 gas on the progress of carbonation of concrete under accelerated conditions (effects of acceleration of carbonation).

行に対しては、単位セメント量 250 kg/m^3 で水和率を 80 % とする場合、Fig. 3 において、下段に示される数値を設定すると、大気中の CO_2 濃度が屋外コンクリートの中性化進行に及ぼす影響はかなり大きくなることがわかる。

Fig. 4 は、同様にして、 20°C 、60 % R. H. の状態での促進中性化試験を想定した場合の CO_2 濃度の影響を示しており、 CO_2 濃度が相当の影響を持つことがわかる。しかし、実際には、炭酸化反応は、一定の有限速度で起こり、ここで仮定している瞬間接触反応ではないことを考慮すると、その促進率は、もう少し小さくなると思われる。

Fig. 5 は、コンクリートの中性化進行に及ぼす温度の影響を示すものである。コンクリートの温度が増大するにつれ、アレニウス則に従って、コンクリートの中性化進行が速くなることを示す。しかし、 CO_2 の拡散と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の拡散の増大がやや相殺効果を示し、 $20\sim 50^\circ\text{C}$ の温度の範囲内では、温度の促進率は、それほど高くな

Fig. 5 Influence of the temperature of the progress of carbonation of concrete under accelerated conditions.

Fig. 6 Influence of the backward diffusion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ from the inner layer of concrete (suppressing effects of water content of concrete) on the progress of carbonation of outdoors-exposed.

らないことがわかる。

コンクリートの含水率がコンクリートの中性化進行に及ぼす影響は、はるかに著しい。Fig. 6 は、屋外コンクリートの中性化進行に及ぼすコンクリート内層部からの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の逆拡散の影響、したがって、コンクリートの含水率の影響を示す。ここで、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のコンクリートにおける逆拡散係数 D_{b2} [cm^2/sec] とコンクリートの含水率 (w [%]) は、次の形の指数関数で関係づけられる。

$$D_{b2} = \exp(0.0767528 w - 25.1797) \dots \dots \dots (30)$$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の逆拡散が増大するにつれ、したがって、含水率が高くなるにつれて、中性化進行速度を表す係数 k_e の減少により、中性化の進行が遅れる状況を示す。理論計算によるこの中性化進行の状況と、日本の屋外コンクリートの中性化進行について一般的に成り立つとき

Fig. 7 Influence of surface mass transfer resistance (retardation effects of finishing materials) on the progress of concrete under an accelerated condition (CO_2 , 5 %; T , 20°C ; R. H. 60 %).

れる浜田式 ($W/C=60\%$ の場合に対応)¹⁾とを比較すると、浜田式は、雨の降りかかる屋外の比較的含水率の高いコンクリートの中性化進行を表すものと解釈できる。

Fig. 7 は、促進条件下でのコンクリートの中性化進行に及ぼす総括物質移動抵抗の影響（仕上材等の中性化遅延効果）を示すものである。透気率が小さくて、厚い仕上材の場合には、総括物質移動抵抗の影響が無視し得ず、定数項 l に関連して、一定の誘導期 (t_0) が增大する傾向があることがわかる。この仕上材等の中性化抑制効果に関しては、次報で詳しく報告するが、Fig. 8 に示されるように、各種の仕上材による表面処理を行ったコンクリートの促進中性化試験 (30°C , 60% R.H. $\text{CO}_2:5\%$ の促進条件) の結果から、コンクリートの中性化進行がこの定数項を伴う放物線則に従うこと、また、Fig. 9 に示されるように、17 年経過した鉄筋コンクリート造壁式 4 階建共同住宅で、屋内コンクリートの中性化深さが仕上材の全厚に比例して小さくなっているという結果が得られていて、理論的推論と一致していることが明らかになっており、この非定常速度論解析の妥当性の検証が得られている^{18), 19)}。

この定数項を伴う放物線則は、コンクリートの中性化進行の大部分の状況をうまく説明づける。

2.2.2 大気中の二酸化炭素濃度を一定として、水酸化カルシウムおよび珪酸カルシウム水和物ゲルとの 2 つの炭酸化反応を考慮する場合

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化反応は、 C-S-H の炭酸化反応に比して十分速く、瞬間接触反応とみなすことができるものとする。また、 C-S-H の炭酸化反応は、 CO_2 の濃度に関する擬一次反応とみなすことができるものとし、 C-S-H のコンクリートの中での拡散はなく、コンクリート内の各位置に局在しながら炭酸化反応が起こるものとする。表面仕上材のない打放しコンクリートの中性化進行を対象とするものとする、次の微分基礎方程式と初期条件および境界条件を設定することができる。

[基礎微分方程式]

$$\frac{\partial C_{a1}}{\partial t} = D_{a1} \frac{\partial^2 C_{a1}}{\partial x^2} : -\infty < x \leq 0 \quad (31)$$

$$\frac{\partial C_{a2}}{\partial t} = D_{a2} \frac{\partial^2 C_{a2}}{\partial x^2} - k_2 C_{c0} C_{a2} : 0 \leq x < +\infty \quad (32)$$

$$\frac{\partial C_{b2}}{\partial t} = D_{b2} \frac{\partial^2 C_{b2}}{\partial x^2} : \delta_{xR} \leq x < +\infty \quad (33)$$

$$\frac{\partial C_{c2}}{\partial t} = -k_2 C_{c0} C_{a2} : 0 \leq x < +\infty \quad (34)$$

$$\frac{\partial C_{p2}}{\partial t} = k_2 C_{c0} C_{a2} + k_1 C_{b0} C_{a2} : 0 \leq x < +\infty \quad (35)$$

Fig. 8 Results of suppressive effects of surface finishing materials on the progress of neutralization of concrete by accelerated carbonation testing (30°C , 60% R.H., $\text{CO}_2:5\%$).

Fig. 9 Relationship between the depth of carbonation of indoor concrete and the total thickness of finishing materials (results of field research for external vertical walls in an existing reinforced building aged 17)—black circle, 2nd floor concrete; white circle, 4th floor concrete.

[初期条件]

$$t \leq 0 : x > 0 : C_{a1} = C_{a0} \quad (36)$$

$$x > 0 : C_{a2} = 0 \quad (37)$$

$$x > 0 : C_{b2} = C_{b0} \quad (38)$$

$$x > 0 : C_{c2} = C_{c0} \quad (39)$$

$$x > 0 : C_{p2} = 0 \quad (40)$$

[境界条件]

$$t \geq 0 : x = 0 : C_{a2} = m C_{a1} \quad (41)$$

$$x \rightarrow -\infty : C_{a1} = C_{a0} \quad (42)$$

$$x = 0 : -D_{a1} \frac{\partial C_{a1}}{\partial x} = -D_{a2} \frac{\partial C_{a2}}{\partial x} \quad (43)$$

$$x \rightarrow +\infty : C_{a2} = 0 \quad (44)$$

$$x \rightarrow +\infty : C_{b2} = C_{b0} \quad (45)$$

$$x \rightarrow +\infty : C_{c2} = C_{c0} \quad (46)$$

$$x \rightarrow +\infty : C_{p2} = 0 \quad (47)$$

Fig. 10 Schematic profiles the progress of neutralization of concrete under the two assumptions of constant concentration of atmospheric carbon dioxide and unsteady state diffusion of carbon dioxide in concrete accompanied with two carbonation reactions at a definite rates with calcium hydroxide and calcium silicate hydrate gel.

$$x = \delta_{xR} : -C_{a2} \frac{\partial C_{a2}}{\partial x} = D_{b2} \frac{\partial C_{b2}}{\partial x} \quad (48)$$

$$0 \leq x \leq \delta_{xR} : C_{b2} = 0 \quad (49)$$

$$x = \delta_{xR}^* : C_{p2}(\delta_{xR}^*, t) = 0.01 C_{p2}(0, t) \quad (50)$$

同様に Laplace 変換法を利用することにより C_{a1} , C_{a2} , C_{b2} , C_{c2} の濃度分および $\delta_{xR} \equiv \delta_{xR}(t)$ および $\delta_{xR}^* \equiv \delta_{xR}^*(t)$ の関係を導くことができる。

$$\begin{aligned} C_{a2}/C_{a0} &\approx \frac{m}{2} \left\{ \exp \left[-x \sqrt{\frac{k_2 C_{c0}}{D_{a2}}} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{a2}t}} \right] \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{k_2 C_{c0}t} \right] + \exp \left[x \sqrt{\frac{k_2 C_{c0}}{D_{a2}}} \right] \\ &\quad \left. \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{a2}t}} + \sqrt{k_2 C_{c0}t} \right] \right\} \\ &\equiv m \phi(x, t) \quad (51) \end{aligned}$$

$$C_{b2}/C_{b0} = \operatorname{erf} \left[\frac{x - \delta_{xR}}{2\sqrt{D_{b2}t}} \right] \quad (52)$$

$$C_{c2}/C_{c0} = 1 - m k_2 \int_0^t \phi(x, t) dt \quad (53)$$

$$C_{p2}/C_{a0} = m (k_1 C_{b0} + k_2 C_{c0}) \int_0^t \phi(x, t) dt \quad (54)$$

これらの濃度プロファイルを Fig. 10 に示す。

$$\delta_{xR}(t) = \sqrt{\frac{2 D_{b2} t}{\pi}} + \left[\frac{\sqrt{D_{a2}}}{k_2 C_{c0}} - \frac{C_{b0} \sqrt{D_{b2}}}{m k_2 C_{a0} C_{c0}} \right] / \sqrt{\pi t} \quad (55)$$

$$\delta_{xR}^*(t) = \frac{0.99 \sqrt{\pi D_{a2} t}}{1 + 2 k_2 C_{c0} t} \quad (56)$$

$$= 0.99 \sqrt{\pi D_{a2} t} : t \approx 0 \quad (57)$$

$$= 0.99 \frac{1}{2 k_2 C_{c0}} \sqrt{\frac{\pi D_{a2}}{t}} : t \gg \frac{1}{2 k_2 C_{c0}} \quad (58)$$

すなわち、水酸化カルシウムの炭酸反応のみを考える場合に比し、中性化深さの経時変化度には、時間の平方根に従う項の他に時間の平方根の逆数に従う項が加わり、炭酸化フロント深さの経時変化には、分母に時間を含む項が加わった形になり、中性化進行は放物線則からそれぞれ少しずつずれることになる。

2.2.3 大気中の二酸化炭素の増大傾向を考慮し、水酸化カルシウムとの有限速度の炭酸化反応を考慮する場合^{20), 21)}

(1) 大気中の二酸化炭素濃度の経時変化関数の推定と予測

大気中の CO₂ は、コンクリートの中性化進行に対する直接的な劣化外力であるが、その濃度はこれまで屋外で 300 ppm、屋内で 1 000 ppm の一定値を示すものとして、中性化進行が論じられてきた。促進中性化試験でも、CO₂ 濃度は一定に設定され、自然状態の場合に対する促進率を論ずる場合が多かった。しかし、Fig. 11 に示

Fig. 11 Change of the concentration of atmospheric CO₂ after 1958 observed at the observation station of U.S. Marine and Meteorological Bureau at Mt. Maunaroa in Hawaii (situated in the latitude 19.5°N, 3,401 m above the sea level).

されるように、20 世紀後半になり、大気中の CO_2 濃度は、季節的変動をしながらも、年々加速的に増大してゆく傾向にある。その増加の程度は、北半球で圧倒的に多く、これは、化石燃料の使用量と強い相関性を持っている。この大気中の CO_2 濃度の増大傾向は、地球の温暖化の原因とされ、地球環境問題として注目を集めているが、視点を変えるならば、一般大気環境下でのコンクリートの中性化進行を加速的に速め、鉄筋コンクリート造建築物の寿命に大きな影響を与えると予想される。したがって、今後は、大気中の CO_2 濃度の増大傾向を加味した的確なコンクリートの中性化進行予測法の確立が必要である。この大気中の CO_2 濃度の増大傾向がどのように進行するかを数学的関数として求めるために、Fig. 11 のデータを基にして、最小 2 乗法を適用すると、次の式のように、経年増大傾向を表す指数関数の項と、季節的変動を表す正弦関数の項および定数項の和の関数で推定できる。

$$C_a(t) = 14.4128 \exp(0.00357 t) + 1.9946 \sin(-1.9867 + 0.533598 t) + 300.7913 \quad (59)$$

(ただし、1958 年 2 月を時間の原点に取る。 t [month])
この推定関数を利用すると、過去、現在、未来の大気中の CO_2 濃度を推定することができる。

1960 年から過去では、ほぼ 300 ppm の一定とみなしてもよいが、1991 年現在で 345 ppm、21 世紀初期では 381 ppm、2090 年は 1000 ppm を超えることになる。この推定関数を利用することにより、コンクリートの中性化進行の直接的劣化外力である大気中の CO_2 濃度の定量化が可能となった。

(2) 非定常速度論解析

季節的変動を無視した大気中の CO_2 濃度の経年変化と有限の一定反応速度で起こる炭酸化反応を仮定し、 CO_2 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との炭酸化反応を伴う非定常拡散方程式に基づいて解析を行った。解析の前提条件は、コンクリートの中性化進行に及ぼすコンクリートの品質係数や温度、含水率等の内的要因は、すべてコンクリート中における CO_2 の有効拡散係数 D および擬 1 次炭酸化反応速度定数 k の中に組み入れることができること、また、表面仕上材のない打放しコンクリートを対象とすることにする。解析の過程を以下に示す。

[大気中の CO_2 の濃度関数]

$$C_a(t) = 14.4128 \exp(0.00357 t) + 300.7913 \quad (60)$$

(1958 年 2 月を原点とする)

[炭酸化反応を伴う非定常拡散方程式]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC \quad (61)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = kC \quad (62)$$

C : コンクリート中での CO_2 の濃度

P : コンクリート中での CaCO_3 の濃度

D : CO_2 のコンクリート中における有効拡散係数

k : CO_2 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との炭酸化反応の擬 1 次反応速度定数

[初期条件]

$$t \leq 0, 0 < x < +\infty : C = 0 \quad (63)$$

[境界条件]

$$t > 0, x = 0 : C = C_a(t) \quad (64)$$

$$t > 0, x \rightarrow +\infty : C = 0 \quad (65)$$

[ラプラス変換法による解]

$$C(x, t) = \int_0^t C_a(\lambda) \frac{\partial}{\partial t} F(x, t - \lambda) d\lambda \quad (66)$$

$$F(x, t) = \frac{1}{2} \left\{ \exp \left[-x \sqrt{\frac{k}{D}} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{at}}} - \sqrt{kt} \right] + \exp \left[x \sqrt{\frac{k}{D}} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{at}}} + \sqrt{kt} \right] \right\} \quad (67)$$

$$P(x, t) = k \int_0^t C(x, t) dt \quad (68)$$

コンクリート表面での CO_2 濃度を一定値 $C_0 = 300$ ppm に設定する場合には、 $C(x, t)/C_0$ は、式 (67) で与えられるが、式 (60) のように経年変化関数で表されるものとすると、Duhamel の定数により、式 (66) の形になる。これは、解析的関数の形では与えられないために、

$$\psi(t) = 14.41 \exp(0.00357 t) + 300.79 \quad [\text{ppm}] \quad (t; [\text{month}])$$

$$D: 31.536 \text{ mm}^2/\text{year} = 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{sec} \quad k: 0.01/\text{year}$$

Fig. 12 Profiles of the progress of carbonation of outdoors-exposed concrete by computer calculation based upon two assumptions of the increase with time of the concentration of atmospheric CO_2 and carbonation reaction at a definite rate (case I: parameter; depth from concrete surface).

Fig. 13 Profiles of the progress of carbonation of outdoors-exposed concrete by computer calculation based upon two assumptions of the increase with time of the concentration of atmospheric CO_2 and carbonation reaction at a definite rate (case II : parameter ; year).

シンプソン 1/3 Rule を適用した数値積分法に基づくコンピュータによる数値解析が必要となる。

コンクリート中の CO_2 濃度は、距離と時間によって連続的に変化する関係で表される。コンピュータ計算によるコンクリートの中性化進行の状況を Fig. 12 および Fig. 13 に示す。Fig. 12 は、反応速度定数 k および拡散係数 D を一定の値に設定し、大気中の二酸化炭素濃度の増大による屋外側の打放しコンクリートの中性化進行の状況を、コンクリート表面からの深さをパラメーターとして、西暦年とコンクリート中の CO_2 濃度の関係としてプロットしたものである（ただし、1958 年 2 月を原点としている）。時間の経過とともに、コンクリート内層部における CO_2 濃度が次第に増加してゆく傾向が示される。Fig. 13 は、同様の状況を、西暦年をパラメーターとして、コンクリート内部の深さと CO_2 濃度の関係を示したものである。

他方、1960 年より過去においては、大気中の CO_2 濃度は、ほぼ 300 ppm の一定として良いと考えられ、打放しコンクリート表面の CO_2 の濃度を 300 ppm 一定とした場合について、有限の一定の反応速度で起こる炭酸化反応を伴う CO_2 の非定常拡散方程式に基づいた解析も行った。この解析に基づく中性化進行に関する予測の結果を Fig. 14~15 に示す。拡散定数と反応速度定数との関係に対応して、 CO_2 の濃度分布が、時間の経過とともに連続的にコンクリート内層部に広がっていく様子

Fig. 14 Profiles of the progress of carbonation of outdoors-exposed concrete by computer calculation based upon two assumptions of the constant surface concentration of CO_2 (300 ppm) and carbonation reaction at a definite rate (case I : parameter ; year, $D=10^{-6} \text{ mm}^2/\text{sec}$).

Fig. 15 Profiles of the progress of carbonation of outdoors-exposed concrete by computer calculation based upon two assumptions of the constant surface concentration of CO_2 (300 ppm) and carbonation reaction at a definite rate (case II : parameter ; year, $D=10^{-7} \text{ mm}^2/\text{sec}$).

を明解に示している。Fig. 13 と Fig. 14 とを比較することにより、大気中の二酸化炭素の濃大傾向は、来る 21 世紀において、コンクリートの炭酸化（中性化）進

Fig. 16 Relationship between the depth from concrete surface corresponding to a definite reduced concentration of CO_2 and the time elapsed in outdoors-exposed concrete by compute calculation based upon two assumptions of the constant surface concentration of CO_2 (300 ppm) and carbonation reaction at a definite rate (parameter; reduced concentration of CO_2 in concrete, $D = 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{sec}$).

行を加速的に早めると予想されることが明らかである。

他方、コンクリート中の CO_2 濃度が表面濃度の一定の百分率になる位置が時間的にどのように変化するかを計算で求めると Fig. 16 のようになる。コンクリート中の CO_2 濃度の百分率が高い位置は、急激な立ち上がりを示すが、 CO_2 濃度の百分率が低い位置は漸次立ち上がりは遅くなってゆく様子が示される。この CO_2 のコンクリート中での換算濃度に対応するコンクリート表面からの深さと経過時間に関する関係を既往の浜田式と比較することにより、コンクリート中の CO_2 濃度が表面濃度の 10 % になる位置を中性化深さ (JIS K 8006-1961 に規定されるフェノールフタレイン 1 % 溶液による変色しない境界までのコンクリート表面からの距離) に対応させれば、中性化進行速度は、これまでの日本の雨の降りかかる屋外の打放しコンクリートの中性化進行に一般的に適用できると考えられる浜田式 ($t = 0.072 \delta^2$, 水セメント比 60 % の場合に対応) とほとんど一致する。逆に考えれば、コンクリート中の CO_2 濃度は時間とコンクリート表面からの距離によって変化し、表面濃度の 10 % に対応する中性化深さよりもかなり内層部に分布が広がっていることを意味する。このことは炭酸化フロントとコンクリートの中性化深さは明確に区別されるべきものであることを示すものである。これらの状況は非定常速度論解析によってのみ推論されることである。コンクリートの中性化深さが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3

が共存する部分炭酸化領域に存在するという実験的検証は、既存の鉄筋コンクリート造建築物から採取したコンクリートコアの中性化深さと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CaCO_3 濃度分布に関する熱分析および粉末 X 線解析の結果から得られている²³⁾。

3. まとめと結論

コンクリートの中性化は、一般大気環境下での鉄筋コンクリート造建築物の耐久性に大きな影響を及ぼすとともに、その物理的耐用年数の設定の基礎ともなるために、コンクリートの中性化過程に対して、基本的原理に基づいた理論的モデル化を行い、水酸化カルシウムおよび珪酸カルシウム水和物ゲルとの炭酸化反応を伴う二酸化炭素の非定常拡散を表す微分基礎方程式に基づいて非定常速度論解析を行い、コンクリートの中性化進行の状況について、理論的な検討を行った。

次の 3 つの典型的な場合の中性化進行が議論された。

- 1) 第 1 の例：大気中の二酸化炭素濃度を一定として、水酸化カルシウムとの瞬間接触 2 次不可逆反応を考慮した場合の解析

この場合、中性化進行予測式として、定数項を伴う、一般的な放物線則が初めて導出された。この式を利用し、2 つのパラメータを構成する拡散係数や平衡定数等の物性定数や二酸化炭素および水酸化カルシウムの初濃度に適当な数値を具体的に代入して数値計算することにより、コンクリートの中性化進行に及ぼす各種の外的・内的要因 (二酸化炭素濃度、コンクリートの温度および含水率、表面仕上材の中性化遅延効果) の影響の評価を行った。この定数項を伴う放物線則は、コンクリートの中性化進行の大部分の状況をうまく説明できる。

- 2) 第 2 の例：大気中の二酸化炭素濃度を一定として水酸化カルシウムおよび珪酸カルシウム水和物ゲルの 2 つの炭酸化反応を考慮する場合

この場合には、コンクリートの中性化進行を表す式において、時間の平方根に従う項の他に、時間の平方根の逆数に従う項が加わり、放物線則から少しずれることになる。中性化の後期では放物線則に従うが、中性化の初期ではこの時間の平方根の逆数に従う項が無視できない。

- 3) 第 3 の例：大気中の二酸化炭素の濃度の増大と水酸化カルシウムとの有限の速度で炭酸化反応を考慮する場合

コンクリートの炭酸化の進行に対してコンピュータシミュレーションが行われた。大気中の二酸化炭素の濃度

の増大は、来る 21 世紀においてはコンクリートの炭酸化（中性化）を加速的に早めるだろうという予測結果が得られた。他方 1960 年から過去においては、大気中の二酸化炭素濃度はほぼ 300 ppm の一定値であると考え、一定に設定して、有限の炭酸化反応を考え、コンクリート中の二酸化炭素濃度がコンクリート表面の二酸化炭素濃度の 10 % になる位置をコンクリートの中性化深さに対応されれば、コンクリートの中性化進行は、浜田式 ($t=0.072 \delta^2$; W/C 60 % の場合に対応) にはば一致した。

この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方法は、コンクリートの炭酸化（中性化）過程の物理的・化学的解釈を助けるとともに、鉄筋コンクリート造建築物の耐久性予測という点からも十分な工学的実用性を持つものである。

参考文献

- 1) M. Hamada, Neutralization (Carbonation) of Concrete and Corrosion of Reinforcing Steel, proc. 5th Internatl. Sym. Chem. Cem. Tokyo, Japan, 3, pp. 343 ~ 369, 1968
- 2) H. G. Smolczyk : Written Discussion on Reference 1, ibid, pp. 369 ~ 382, 1968
- 3) 岸谷孝一：鉄筋コンクリートの耐久性，鹿島建設技術研究所出版部，p165, 1963
- 4) 森 徹，白山和久，上村克郎，依田彰彦：高炉セメントコンクリートの炭酸化について，セメント・コンクリート，307, pp. 40 ~ 46, 1972
- 5) K. Kishitani, T. Shiire, F. Tomosawa, I. Fukusi, H. Kasami and I. Izumi : Carbonation of Concrete in Existing Structures up to 55 years old : Proc. 3rd Internatl. Conf. Durability of Building Materials and Components, Espoo, Finland, 3, pp. 259 ~ 262, 1984
- 6) 嵩 英雄，和泉意図志，友沢史紀，福士 勲：RC 建築物のコンクリートの中性化と鉄筋の腐食，セメント・コンクリート，454, pp. 25 ~ 39, 1984
- 7) 友沢史紀，福士 勲，森永 繁：中性化及び鉄筋腐食速度に基づく鉄筋コンクリートの速度論的耐久性予測法に関する予備的考察。日本建築学会大会学術講演梗概集（東海），材料・施工，pp. 365 ~ 366, 1985
- 8) 阿部道彦，榊田吉弘，柳 啓，田中 斉，和泉意図志：コンクリートの中性化進行予測法に関する実験（その 5，促進中性化試験結果の評価），同上（九州），A, pp. 613 ~ 614, 1989
- 9) 鄭 載東，平井和善，三橋博三：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，Vol. 1, No. 1, pp. 85 ~ 93, 1990
- 10) R. Kondo, M. Daimon and T. Akiba : Mechanism and Kinetics on Carbonation of Hardened Cement, Proc. 5th Internatl. Sym. Chem. Cem., Tokyo, Japan, 3, pp. 402 ~ 409, 1968
- 11) P. Scieessl : zur Frage der Zulässigen Rissbreite und der Erfordlichen Betondeckung im Stahlbetonbau unter besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierung des Betons, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 255, Berlin, pp. 27 ~ 83, 1976
- 12) 長瀧重義，大賀宏行，佐伯竜彦：コンクリートの中性化深さの予測，セメント技術年報，41, pp. 343 ~ 346, 1987
- 13) 小林一輔，宇野祐一：コンクリートの炭酸化のメカニズム，コンクリート工学論文集，Vol. 1, No. 1, pp. 37 ~ 49, 1990
- 14) 福島敏夫：コンクリートの中性化進行に関する基礎的考察—二酸化炭素濃度・温度・含水率・表面物質移動抵抗の影響—，日本建築学会大会学術講演梗概集（北陸），材料・施工，pp. 199 ~ 200, 1983
- 15) T. Fukushima : Chemical Behaviour of Calcium Hydroxide in Cement Paste and Concrete, Proc. 27th Japan Congress on Materials Res., Kyoto, Japan, pp. 225 ~ 232, 1984
- 16) T. Fukushima : Theoretical Investigation on the Influence of Various Factors on Carbonation of Concrete, Proc. 4th Internatl. Conf. on Durability of Building Materials and Components, Singapore, pp. 662 ~ 670, 1987; BRI Research Paper, No. 127, p. 18, 建設省建築研究所，1988
- 17) 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，42, pp. 267 ~ 270, 1988
- 18) 福士 勲，福島敏夫：仕上塗材によるコンクリートの中性化及び鉄筋腐食の抑制，セメント・コンクリート，463, pp. 74 ~ 81, 1985
- 19) 福島敏夫，川瀬清孝，友沢史紀，赤石 博：既存 RC 造建築物の外・内壁コンクリートの中性化と炭酸化との関連性—仕上材，含水状況，使用するフェノールフタレイン溶液の影響—，日本建築学会大会学術講演梗概集（東北），材料・施工，pp. 253 ~ 254, 1982
- 20) 福島敏夫，渡辺義雄：鉄筋コンクリート造外壁の耐久性予測—コンピューター計算によるコンクリートの中性化進行の予測—，日本建築学会大会学術講演梗概集（関東），A, pp. 407 ~ 408, 1988
- 21) 福島敏夫：非定常速度論解析に基づくコンクリートの中性化進行予測法—大気中の二酸化炭素濃度の増大傾向の影響—，マテリアルライフ，Vol. 2, No. 2, pp. 113 ~ 123, 1990
- 22) アメリカ合衆国政府編／逸見謙三，立花一雄，監訳：アメリカ合衆国政府特別調査報告，西暦 2000 年の地球 2 環境編，p. 526，家の光協会，1981
- 23) 福島敏夫，友沢史紀：コンクリートの中性化深さの物理化学的意味について，セメント・コンクリート論文集，No. 43, pp. 424 ~ 429, 1989

付 録

定数項を伴う放物線則の Laplace 変換法による導出過程
[基礎方程式]

$$\frac{\partial C_{a1}}{\partial t} = D_{a1} \frac{\partial^2 C_{a1}}{\partial x^2} : -\infty < x < 0 \quad \cdots \cdots \cdots (A1)$$

$$\frac{\partial C_{a2}}{\partial t} = D_{a2} \frac{\partial^2 C_{a2}}{\partial x^2} : 0 < x < \delta_{xr} \quad \cdots \cdots \cdots (A2)$$

$$\frac{\partial C_{b2}}{\partial t} = D_{b2} \frac{\partial^2 C_{b2}}{\partial x^2} : \delta_{xR} < x < +\infty \dots\dots\dots (A3)$$

$$\frac{\partial C_{p2}}{\partial t} = -D_{a2} \frac{\partial C_{a2}}{\partial x} : x = \delta_{xR} \dots\dots\dots (A4)$$

[初期条件]

$$t \leq 0, -\infty < x < 0 : C_{a1} = C_{a0} \dots\dots\dots (A5)$$

$$t \leq 0, +\infty < x < 0 : C_{a2} = 0 \dots\dots\dots (A6)$$

$$t \leq 0, +\infty < x < 0 : C_{b2} = C_{b0} \dots\dots\dots (A7)$$

$$t \leq 0, +\infty < x < 0 : C_{p2} = 0 \dots\dots\dots (A8)$$

[境界条件]

$$t > 0, x \rightarrow -\infty : C_{a1} = C_{a0} \dots\dots\dots (A9)$$

$$t > 0, x \rightarrow +\infty : C_{b2} = C_{b0} \dots\dots\dots (A10)$$

$$t > 0, x = 0 : N_{\text{surface}} = -D_{a1} \frac{\partial C_{a1}}{\partial x} = -D_{a2} \frac{\partial C_{a2}}{\partial x} \dots\dots\dots (A11)$$

$$t > 0, x = 0 : -D_{a1} \frac{\partial C_{a1}}{\partial x} = k'_{a0}(C_{a2} - mC_{a1}) \dots\dots\dots (A12)$$

$$t > 0, x = \delta_{xR} : C_{a2} = C_{b2} = 0 \dots\dots\dots (A13)$$

$$t > 0, x = \delta_{xR} : N_{\text{interface}} = -D_{a2} \frac{\partial C_{a2}}{\partial x} = D_{b2} \frac{\partial C_{b2}}{\partial x} \dots\dots\dots (A14)$$

(1) (2) (3) (4) に Laplace 変換をし,

$$\tilde{C}_{a1}(x, s) \equiv L[C_{a1}(x, t)] = \int_0^\infty e^{-st} C_{a1}(x, t) dt$$

$$\tilde{C}_{a2}(x, s) \equiv L[C_{a2}(x, t)] = \int_0^\infty e^{-st} C_{a2}(x, t) dt$$

$$\tilde{C}_{b2}(x, s) \equiv L[C_{b2}(x, t)] = \int_0^\infty e^{-st} C_{b2}(x, t) dt$$

$$\tilde{C}_{p2}(x, s) \equiv L[C_{p2}(x, t)] = \int_0^\infty e^{-st} C_{p2}(x, t) dt$$

とおき,

(5) (6) (7) (8) の初期条件を用いると

$$D_{a1} \frac{d^2 \tilde{C}_{a1}}{dx^2} - s \tilde{C}_{a1} + C_{a0} = 0 \dots\dots\dots (A15)$$

$$D_{a2} \frac{d^2 \tilde{C}_{a2}}{dx^2} - s \tilde{C}_{a2} = 0 \dots\dots\dots (A16)$$

$$D_{b2} \frac{d^2 \tilde{C}_{b2}}{dx^2} - s \tilde{C}_{b2} + C_{b0} = 0 \dots\dots\dots (A17)$$

$$D_{a2} \frac{d^2 \tilde{C}_{a2}}{dx^2} - s \tilde{C}_{p2} = 0 \dots\dots\dots (A18)$$

他方, 境界条件からは

$$x \rightarrow -\infty : \tilde{C}_{a2} = C_{a0}/s \dots\dots\dots (A19)$$

$$x \rightarrow +\infty : \tilde{C}_{b2} = C_{b0}/s \dots\dots\dots (A20)$$

$$x = 0 : -D_{a1} \frac{d\tilde{C}_{a1}}{dx} = -D_{a2} \frac{d\tilde{C}_{a2}}{dx} \dots\dots\dots (A21)$$

$$x = 0 : -D_{a1} \frac{d\tilde{C}_{a1}}{dx} = k'_{a0}(\tilde{C}_{a2} - m\tilde{C}_{a1}) \dots\dots\dots (A22)$$

$$x = \delta_{xR} : \tilde{C}_{a2} = \tilde{C}_{b2} = 0 \dots\dots\dots (A23)$$

$$x = \delta_{xR} : -D_{a2} \frac{d\tilde{C}_{a2}}{dx} = D_{b2} \frac{d\tilde{C}_{b2}}{dx} \dots\dots\dots (A24)$$

これらを用いて C_{a1} , C_{a2} , C_{b2} , C_{p2} の Laplace 変換の解 $\tilde{C}_{a1}$, $\tilde{C}_{a2}$, $\tilde{C}_{b2}$, $\tilde{C}_{p2}$ を求めると

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{C}_{a1}}{C_{a0}} = & \frac{1}{s} - \frac{1}{s} \frac{C_{b0}}{C_{a0}} \sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a1}}} \sinh \left[\delta_{xR} \sqrt{\frac{s}{D_{a1}}} \right] \\ & \cdot \exp \left[x \sqrt{\frac{s}{D_{a1}}} \right] : -\infty < x < 0 \dots\dots\dots (A25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{C}_{a2}}{C_{a0}} = & \frac{1}{s} \frac{C_{b0}}{C_{a0}} \sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a2}}} \left\{ \exp \left[\delta_{xR} \sqrt{\frac{s}{D_{a2}}} \right] \exp \left[-x \sqrt{\frac{s}{D_{a2}}} \right] \right. \\ & \left. - \exp \left[-\delta_{xR} \sqrt{\frac{s}{D_{a2}}} \right] \exp \left[x \sqrt{\frac{s}{D_{a2}}} \right] \right\} \\ & : 0 < x < \delta_{xR} \dots\dots\dots (A26) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{C}_{b2}}{C_{b0}} = & \frac{1}{s} \left\{ 1 - \exp \left[\delta_{xR} \sqrt{\frac{s}{D_{a2}}} \right] \exp \left[-x \sqrt{\frac{s}{D_{b2}}} \right] \right\} \\ & : \delta_{xR} < x < +\infty \dots\dots\dots (A27) \end{aligned}$$

$$\frac{\tilde{C}_{p2}}{C_{a0}} = \frac{2}{s} \sqrt{\frac{D_{a2}}{s}} : x = \delta_{xR} \dots\dots\dots (A28)$$

δ_{xR} は $\delta_{xR} \equiv \sqrt{\frac{D_{a2}}{s}} f(s)$ で与えられ,

次の関数方程式の解となる。

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a2}}} \sinh \left[\delta_{xR} \sqrt{\frac{s}{D_{a2}}} \right] + \sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a1}}} \left[\sqrt{\frac{D_{a1}}{k'_{a0}}} - m \right] \\ \cosh \left[\delta_{xR} \sqrt{\frac{s}{D_{a2}}} \right] = \frac{C_{b0}}{2C_{a0}} \dots\dots\dots (A29) \end{aligned}$$

これらに Laplace 逆変換を行うと

$$\begin{aligned} \frac{C_{a1}(x, t)}{C_{a0}} = & 1 - \frac{C_{b0}}{C_{a0}} \sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a1}}} \operatorname{erfc} \left[\frac{-x}{2\sqrt{D_{a1}t}} + \frac{\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}} \right] \\ & + \operatorname{erfc} \left[\frac{-x}{2\sqrt{D_{a1}t}} - \frac{\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}} \right] \\ & : -\infty < x < 0 \dots\dots\dots (A30) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{C_{a2}(x, t)}{C_{a0}} = & \frac{C_{b0}}{C_{a0}} \sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a2}}} \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{x - \delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}} \right] \right. \\ & \left. - \operatorname{erfc} \left[\frac{\delta_{xR} - x}{2\sqrt{D_{a2}t}} \right] \right\} : 0 < x < \delta_{xR} \dots\dots\dots (A31) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{C_{b2}(x, t)}{C_{b0}} = & 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x - \delta_{xR}}{2\sqrt{D_{b2}t}} \right] : \delta_{xR} < x < +\infty \\ & \dots\dots\dots (A32) \end{aligned}$$

$$\frac{C_{p2}(x, t)}{C_{b0}} = 4 \sqrt{\frac{D_{b2}t}{\pi}} : x = \delta_{xR} \dots\dots\dots (A33)$$

ただし,

$$\delta_{xR} \equiv 2 \sqrt{D_{b2}t} g(t) = 2 \sqrt{D_{b2}t} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \alpha_n (\sqrt{t})^n$$

で次の根として求められる。

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{D_{b2}}{\pi t}} \exp \left[-\frac{\delta_{xR}^2}{4 D_{a2} t} \right] + k'_{a0} \sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a2}}} \operatorname{erf} \left[\frac{\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}} \right] \\ = k'_{a0} \left[\frac{C_{a0}}{2C_{b0}} - \sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a1}}} \right] \dots\dots\dots (A34) \end{aligned}$$

ただし, $\delta_{xR}/2\sqrt{D_{b2}t} \approx 0$ の場合,

$$\exp \left[-\frac{\delta_{xR}^2}{4 D_{b2} t} \right] \approx 1, \operatorname{erf} \left[\frac{\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}} \right] \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\delta_{xR}}{2\sqrt{D_{a2}t}}$$

と近似すると

$$\begin{aligned} \delta_{xR} + \frac{D_{a2}}{k'_{a0}} = m \sqrt{\pi D_{a2}} \sqrt{\frac{D_{a2}}{D_{b2}}} \left[\frac{C_{a0}}{2C_{b0}} - \sqrt{\frac{D_{b2}}{D_{a1}}} \right] \sqrt{t} \\ \dots\dots\dots (A35) \end{aligned}$$

の形の定数項を伴う放物線則が得られる。

(1990 年 8 月 3 日原稿受理, 1991 年 8 月 9 日採用決定)

英文要約 (Summary)

1. Introduction

The neutralization (carbonation) of concrete, as a phenomenon of the reduction of corrosion protective function of alkaline concrete against reinforcing steel bars, not only has a great influence on the durability of reinforced concrete structures under the ordinary atmospheric environment, but also becomes a basis for the prediction of service lives of these structures, so that the rational predictive methods of the progress of neutralization should be established. It has been generally accepted that the progress of neutralization obeys $\sqrt{t}$ law (parabolic law). It is not easy, however, to find experimentally the best parabolic law explaining all the complex influences of various extrinsic and intrinsic factors (concentration of carbon dioxide gas, temperature and humidity conditions, type of concrete, type of surface finishing material and its thickness and gas permeability etc.). Consequently it is helpful for us to understand the neutralization processes theoretically by developing appropriate models based upon fundamental principles. In this report, in order to obtain the rational theoretical predictive methods of the progress of neutralization of concrete, neutralization processes were theoretically modelled making use of theories of chemical kinetics and transport phenomena, and unsteady state dynamic analysis for the neutralization processes was carried out, based upon unsteady state diffusion equations of carbon dioxide accompanied by carbonation reaction with calcium hydroxide and calcium silicate hydrate gel.

2. Research Methods and Results

2.1 Dynamic Analysis Based on the Two Assumptions of Constant Concentration of Atmospheric Carbon Dioxide and Unsteady State Diffusion of Carbon Dioxide in Concrete Accompanied with Instant Irreversible Carbonation Reaction with Calcium Hydroxide

On the process of neutralization of concrete, mathematical formulation and unsteady state dynamic analysis was performed. It was assumed that carbonation occurs at the carbonation front by instant second-order irreversible reaction of calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) which slowly diffuses backwards from the inner part of concrete with carbon dioxide (CO_2) diffusing forwards from the surface of concrete (reaction rate constant k_1) as follows :

It is assumed that diffusing CO_2 is influenced by mass transfer resistance at the surface of concrete unless equilibrium is satisfied. By using Laplace transformation method and appropriate approximation, parabolic law concerning time involving constant term was firstly derived as follows for the progress of neutralization (C_{ag} : molar concentration of atmospheric CO_2 gas, C_{b0} : initial molar concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in concrete).

$$\delta_{xr} = k_e \sqrt{t} - l : t_0 \equiv (l/k_e)^2 \leq t \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$k_e = m \sqrt{\pi D_{a2}} \sqrt{D_{a2}/D_{b2}} \{ (C_{ag}/2 C_{b0}) - \sqrt{D_{a2}/D_{a1}} \} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$l = D_{a2}/k'_{ag} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$1/k'_{ag} = 1/k_{ag} + L/D \quad \dots\dots\dots (5)$$

Here, L is the thickness of a finishing material, and D is the diffusion coefficient of CO_2 in the finishing material. The constant term l includes the total mass transfer constant k'_{ag} , and describes the retardative effect of the finishing material. The coefficient k_e is the parameter which describes the rate of progress of neutralization, and it includes the ratio of concentration of CO_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the initial state C_{ag}/C_{b0} , equilibrium constant of CO_2 in the surface of finishing material or off-form concrete, m .

Making use of this parabolic law expressed by equations (1) - (4), the influence of various factors (concentration of carbon dioxide, temperature and water content of concrete, retardative effects of surface finishing materials etc.) are evaluated based upon numerical analysis by inserting approximate values into the material constants and the initial concentrations of CO_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ composing two parameters determining this law. As a result of numerical calculation of the progress of neutralization under various concentrations of CO_2 ,

gas under the conditions of outdoor-exposure and accelerated carbonation testing, it is found that the concentration of carbonation of CO_2 gas has a rather great influence on the progress of carbonation as a directly determining factor, but that we should appreciate that its acceleration rate will be a little smaller, considering that carbonation reaction occurs not instantly but at a definite rate. Another numerical calculation shows that the progress of neutralization becomes fast based upon Arrhenius law as the temperature of concrete rises, but that the rate of acceleration of temperature is not so high within the range of 20–50°C. The influence of the water content of concrete is much more drastic. The increase of water content of concrete causes the increase in the backward diffusion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ from the inner part of concrete, and as the backward diffusion increases, the progress of neutralization becomes slower by the decrease in the value of coefficient k_e (the suppressive effect of water content). By comparing the results of numerical evaluation of the progress of neutralization by setting various values to the backward diffusion coefficient of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in dry and wet concrete with the Hamada's law ($t = 0.0072 \delta^2$) which is said to describe the progress of neutralization of outdoors-exposed concrete with water-cement ratio of 60 % in Japan, it is found that the Hamada's law is applicable to the progress of neutralization of concrete with rather high water content due to outdoor exposure not sheltered from rain. On the other hand, the numerical evaluation on the influence of the total mass transfer resistance of surface finishing materials shows that the progress of neutralization is delayed during certain induction periods if the total mass transfer resistance cannot be neglected (the retardative effect of surface finishing materials). The retardative effects of surface finishing materials can be evaluated, as shown in Eq. (4), by their surface mass transfer constants, thicknesses and the diffusion coefficients of CO_2 in the surface finishing materials. The suppressive effects of surface finishing materials can be evaluated as the decrease in the value of coefficient k_e through the equilibrium constants m of CO_2 between the gas phase and solid phase in the surfaces of finishing materials.

This parabolic law involving constant term explains well almost all the situations of the progress of neutralization of concrete under the conditions of both natural (outdoor and indoor) exposure and accelerated carbonation.

2.2 Dynamic Analysis Based Upon the Two Assumptions of Constant Concentration of Atmospheric Carbon Dioxide and Unsteady State Diffusion of Carbon Dioxide in Concrete Accompanied with Two Carbonation Reactions at a Definite Rates with Calcium Hydroxide and Calcium Silicate Hydrate Gel

In real situations of the progress of neutralization carbonation occurs also by the following reaction of calcium silicate hydrate gel (reaction rate constant : k_2).

It is assumed that the carbonation reaction of calcium hydroxide is fast enough to be regarded as instant compared with the reaction of calcium silicate hydrate gel. It is also assumed that the latter reaction can be considered as pseudo-first order reaction concerning the concentration of carbon dioxide in concrete, and that calcium silicate hydrate gel does not diffuse and stays at a definite site in concrete. Also by making use of Laplace transformation method, the following formula can be obtained for the progress of neutralization of concrete.

$$\delta_{xR} = 2 \sqrt{D_{a2} t / \pi} + \frac{\sqrt{C_{b2}} / (k_2 C_{c0}) - C_{b0} \sqrt{D_{b2}} / (m k_2 C_{a0} C_{c0})}{\sqrt{\pi t}} \dots \dots \dots (7)$$

Here, C_{c0} is the initial molar concentration of calcium silicate hydrate gel in concrete. In this case the law expressing the progress of neutralization has both a term of square root of time and a term of reciprocal of square root of time. At the longer stage the progress of neutralization obeys the parabolic law, but at the shorter stage the contribution of the latter term cannot be neglected, and the progress of neutralization does not obey the parabolic law.

2.3 Dynamic Analysis Based Upon the Two Assumptions of the Increasing Concentration of Atmospheric Carbon Dioxide and Carbonation Reaction with Calcium Hydroxide at a Definite Rate

In real situations of the progress of neutralization of outdoors-exposed concrete, the concentration of atmospheric carbon dioxide gas as an extrinsic factor exhibits a tendency to increase year by year with monthly variation. On the other hand, it is considered that the carbonation reaction of calcium hydroxide does not occur instantly at the carbonation front, but at a definite rate. In order to rationally understand the process of neutralization

lization these two conditions were taken into account.

Computer simulation has been done for the progress of carbonation of concrete, based upon unsteady state dynamic analysis. The variation of the concentration of atmospheric carbon dioxide gas can be expressed by the sum of an exponential functional term showing the tendency of increase year by year, a sine functional term expressing the seasonal change and a constant term. It is predicted that the concentration of atmospheric carbon dioxide will be 381 ppm in 2000 year, 489 ppm in 2020 and will exceed 1,000 ppm in 2090, and that the increase of the concentration of atmospheric carbon dioxide year by year will drastically accelerate the progress of carbonation (, so that neutralization) of concrete in the coming 21st century. On the other hand, computer simulation has been also done for the progress of carbonation during 60 years back from 1960, in which the concentration of atmospheric carbon dioxide would be able to be set at a constant value of 300 ppm. It is found that the progress of carbonation (neutralization) almost coincides with the Hamada's law ($t = 0.072 \delta^2$) if the neutralization depth are corresponded to the depth where the concentration of converted carbon dioxide in concrete becomes 10 % of that of carbon dioxide at the concrete surface.

3. Conclusions

This paper deals with theoretical investigation on the neutralization processes of concrete, based upon unsteady state dynamic analysis. The main results obtained in the present study are summarized as follows.

- (1) The parabolic law involving constant term derived by unsteady state dynamics taking account of the instant carbonation reaction at the carbonation front of calcium hydroxide which diffuses backwards from the inner part of concrete with carbon dioxide diffusing forwards from the concrete surface and total mass transfer resistance of surface finishing materials well explains almost all the situations of the neutralization of concrete.
- (2) In case of taking into consideration of both the carbonation reaction of calcium hydroxide and that of calcium silicate hydrate gel, the law expressing the progress of neutralization has both a term of square root of time and a term of reciprocal of square root of time, and the progress of neutralization of concrete does not obey the parabolic law.
- (3) In case of dynamic analysis based upon the two assumptions of the increasing concentration of atmospheric carbon dioxide and carbonation reaction with calcium hydroxide at a definite rate, computer simulation has been done on the progress of carbonation of concrete, based upon unsteady state dynamic analysis. It is predicted that the concentration of atmospheric carbon dioxide will be 381 ppm in 2000 year, 489 ppm in 2020 and will exceed 1 000 ppm in 2090, and that the increase of the concentration of atmospheric carbon dioxide year by year will drastically accelerate the progress of carbonation (, so that neutralization) of concrete in the coming 21st century. On the other hand, computer simulation for the progress of carbonation during 60 years back from 1960, in which the concentration of atmospheric carbon dioxide would be able to be set at a constant value of 300 ppm shows that the progress of carbonation (neutralization) almost coincides with the Hamada's ($t = 0.072 \delta^2$) if the neutralization depth is corresponded to the depth where the concentration of converted carbon dioxide in concrete becomes 10 % of that of carbon dioxide at the concrete surface.

These theoretical predictive methods of concrete by unsteady state dynamic analysis not only aid to the physicochemical interpretation of the processes of carbonation (neutralization) of concrete, but also have the sufficient practical use from the viewpoint of service lives of reinforced concrete structures.