コンクリートの中性化進行の可視化 一材料システムの耐久性の"見える化"の一環として一

福島敏夫*

1. はじめに

コンクリートの中性化は、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として、一般大気環境 下での鉄筋コンクリート(RC)部材の耐久性に重要な影 響を持ち、それに伴う内部鉄筋の腐食とともに、鉄筋コン クリート造建造物の物理的寿命の設定の基礎となってい る^{1),2)}。それゆえ、中性化の進行の合理的予測・評価法は、 古くて新しい研究テーマでもある。昨今,環境/景観と 経済、安全性/長寿命性の鼎立を考えた持続可能な環境 調和型・資源循環型社会の確立が叫ばれる中で、地球環 境問題(温暖化,オゾン層破壊,野生生物の激減など), 資源・エネルギー問題、廃棄物問題(廃棄物は、固体の ものばかりでなく、液体、気体のものもある)などの重要問 題への対処方法のひとつとして、改めて、鉄筋コンクリー ト建造物の長寿命化の要請が高まっている。そのために、 原点に戻って、コンクリートの中性化機構についての深い 理解が必要であると考えられる。中性化進行予測に関す る研究は、数多く実施されており、現在一般的に用いられ ている中性化進行予測手法として放物線則(√t 則)が挙 げられるが^{3),4)},これに適合しない事例も報告されている。

他方,最近,諸分野で,材料の劣化がどのように起こ るのか,目に"見える化"する動きが盛んになってきた (マテリアルライフ学会,材料科学会等)。

人間には、視覚、聴覚、嗅覚、触覚、味覚の五感があ るが、視覚が一番情報の授受能力が優れているために、 分かりやすいという事情による。コンクリートの中性化 は、表面仕上材の影響、内部鉄筋の腐食進行とも密接に 関連するので、最終的には、材料システムの耐久性の "見える化"の方で考える必要があると考えられる。

今回は,諸々の視点から,コンクリートの中性化進行 の可視化に焦点を絞って論じてみたい。

2. コンクリートの中性化進行の可視化の歴史的 展開(プレ可視化の流れ)

中性化の可視化の先駆的表現(中性化深さおよび換算

二酸化炭素濃度等の経時変化のグラフ化)が、これまで、 多くの研究者によってなされてきた。コンクリートの中 性化進行は、従来、もっぱら、中性化深さの経過時間と の関係を表現する放物線則(√t 則)、修正放物線則、冪 乗則(t"則)などの数式的表現で論じられてきた。けれ ども、目に見えるような可視化の概念は少なかったように 考えられる。その中でも、いくつかのグラフ表現の可視化 の先駆的な研究例が見られる⁵⁾。また、新しい息吹で、ば らつきを考慮した精度良い形にしたグラフ化の例もある⁶⁾。

3. コンクリートの中性化進行の可視化に向けて の新しい流れ(画像による可視化)

可視化は,画像による方法が優れていると考えられる。 このため,これ以降,筆者が行った二酸化炭素の多方向 拡散過程によるコンクリートの中性化進行の可視化の方 法論と結果を概略したい(この内容は,出願中の特許等 に含まれる^{7)~9)}。

3.1 擬1次炭酸化反応を伴う1次元一方向の二酸化 炭素の拡散の非定常速度論解析と可視化

(1) 非定常速度論解析

可視化を行う前提となるのは、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂)との擬1次炭酸化反応(R_A)を伴う二酸化炭 素(CO₂)のコンクリート表面から内層部への非定常拡 散の偏微分方程式と炭酸化反応で生じる炭酸カルシウム (CaCO₃)の生成反応(R_P)の速度方程式である。

1)炭酸化反応は、Ca(OH)₂とCO₂の2次反応になるが、コンクリートの炭酸化フロント近傍ではCO₂濃度に比して、Ca(OH)₂の濃度が圧倒的に大きく、事実上、CO₂濃度に関する擬1次反応と見なしてよいものとする。

 $R_A = -R_p = -k_2 C_A C_B = -k_2 C_A C_{B0} = -k_1' C_A$

(1)

ここで、 C_A : コンクリート中の CO₂ 濃度、 C_B : コン クリート中の Ca(OH)₂ 濃度、 C_{B0} : コンクリート中の Ca(OH)₂の初濃度、 k_2 : 2次反応速度定数、 k_1 : 擬1次 反応速度定数

2) 平均をとれば, 拡散係数 D_A(x, t) は, 一定と見な
 し, 有効拡散係数 D_A として設定できる。

したがって、擬1次炭酸化反応を伴う CO₂の1次元

^{*} ふくしま・としお/福島建築環境材料研究所2 主宰, 元北九州市 立大学 教授(正会員)

一方向拡散の場合の2階偏微分方程式とCaCO₃の生成 反応 *R*_Pの速度方程式は,次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t}C_{A}(x,t) = D_{A}\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}}C_{A}(x,t) - k_{1}'C_{A}(x,t) \quad (2)$$
$$\frac{d}{d_{t}}C_{P}(x,t) = k_{1}'C_{A}(x,t) \quad (3)$$

ただし、ここで、x: コンクリートの表面からの距離、 t: 経過時間、 $C_A(x,t)$: コンクリート中の CO₂ の濃度関数、 $C_p(x,t)$: コンクリート中の CaCO₃ の濃度関数、 D_A : コンクリート中の CO₂ の有効拡散係数

式(2)の2階偏微分方程式は、半無限固体近似で、 以下の初期条件と境界条件のもとで、ラプラス変換法を 用いると、式(7)のような指数関数と余誤差関数によ る解析解が得られる。

【初期条件】

$$t \le 0, \ 0 \ge x < \infty : C_A(x, t) = 0$$
 (4)

【境界条件】

$$[I] t > 0, x = 0 : C_A(x, t) = C_{A0}$$
(5)

$$[II] t > 0, \quad x = +\infty : C_A = 0 \tag{6}$$

$$C_{A}(x,t) = C_{A0} \frac{1}{2} \left\{ \exp\left[-\sqrt{\frac{k_{1}}{D_{A}}}x\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{A}t}} - \sqrt{k_{1}'t}\right] + \exp\left[+\sqrt{\frac{k_{1}}{D_{A}}}x\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_{A}t}} + \sqrt{k_{1}'t}\right] \right\}$$
(7)

この式で,コンクリート表面からの距離をパラメータ として,その時間変化を表したものと,浜田則との比較 により,

 $C_A(x, t) = 0.1 C_{A0}$ (8) のときのxが中性化深さXに対応することが、明らか となった¹²⁾。

また,各種のコンクリートにおいて, CO_2 の拡散係数 は,水-セメントと指数関数の関係がある^{13),14}。

他方,式(3)からは、CaCO₃の濃度分布について、 次の積分方程式の解析解が得られる。

$$C_{p}(x,t) = k_{1}'C_{A0} \int_{0}^{t} C_{A}(x,\tau) d\tau$$
(9)

(2) 可視化の結果

式(7),(9)を使い,数学演算ソフトMathematica¹⁵⁾ を利用して,CO₂およびCaCO₃の濃度がコンクリート 内層部に拡がってゆく経時変化の状況をグラフ化した例 が,図-1および図-2である(拡散係数 D_A は,普通ポ ルトランドセメントコンクリートの水セメント比 60% に対応する数値として 3.1536 mm²/year を用い,疑1次 反応速度定数 k_1' は,0.01 year⁻¹を用いた)。図-1で,黒, 紫,茶,緑,橙,青,マゼンダ,シアン,赤の各色で識 別されている曲線群は,10年,20年,30年,40年,50 年,60年,70年,80年,90年の経過時間に対応する CO₂の換算濃度関数($C_A(x,t)/C_{A0}$)を表す(横軸は,コ ンクリート表面からの距離(x (cm)))。また,図-2で も同様で,黒,紫,茶,緑,橙,青,マゼンダ,シアン, 赤の各色で識別されている曲線群は,10年,20年,30年, 40年,50年,60年,70年,80年,90年の経過時間に 対応する CaCO₃の換算濃度関数(*C_P(x,t)/C_{A0}*)を表す (横軸は,コンクリート表面からの距離(*x*(cm)))。

3.2 擬1次炭酸化反応を伴う1次元二方向の二酸化 炭素の拡散の非定常速度論解析と可視化

(1) 数学的解析

一辺2aの正四角形状無限柱のコンクリート構造物を 考え,他の二端面が絶縁されて,相対する2つの面から, CO₂がコンクリート構造物の内部に拡散する二方向拡散 によるコンクリートの中性化を解析する方法である。

この場合,基礎方程式と初期条件および境界条件は, 次のようにまとめられる。

【基礎方程式】

$$\frac{\partial}{\partial t}C_A(x,t) = D_A \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_A(x,t) - k_1' C_A(x,t) \quad (10)$$

【初期条件】

$$\begin{bmatrix} I \end{bmatrix} t \le 0, \ -a \le x \le a : C_A(x, t) = 0 \qquad (11-a)$$
$$\begin{bmatrix} II \end{bmatrix} t \le 0, \ -\infty \le x \le -a, \ a \le x \le +\infty : C_A(x, t) = C_{A0} \qquad (11-b)$$

【境界条件】

$$[I] t > 0, x = -a : C_A(x, t) = C_{A0}$$
 (12-a)



図-1 一方向拡散過程の二酸化炭素の濃度分布の 経時変化の2次元表示



|-2 一万回孤取週程の反酸カルシリムの涙度分布の 経時変化の2次元表示

$$[II] t > 0, x = a : C_A(x, t) = C_{A0}$$
 (12-b)

$$[\blacksquare] t > 0, \quad x = 0 : \frac{\partial}{\partial x} C_A(x, t) = 0 \quad (12-c)$$

ラプラス変換法により、次の数学的解析解が得られる。

$$C_{A}(x,t) = C_{A0} \left\{ \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{k_{1}'}{D_{A}}x}\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{k_{1}'}{D_{A}}a}\right)} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{n} \exp\left(-\left(\frac{D_{A}}{a^{2}}\left(\frac{(2n+1)\pi}{2}\right)^{2}\right) + k_{1}'\right)t\right) \frac{(2n+1)\pi D_{A} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2}\frac{x}{a}\right)}{\left(\frac{D_{A}}{a^{2}}\left(\frac{(2n+1)\pi}{2}\right)^{2} + k_{1}'\right)a^{2}} \right\}$$
(13)

(2) 可視化の手順と結果

可視化のために、数学的演算ソフトである Mathematica の数値解法である NDSolve を利用する。中性化の進行 を,二次元および三次元で表示し,その状況を視覚で分 かるようにするものである。そのとき、式 (10)~(12-c) を利用する。また次の式 (14), (15) が, NDSolve によ る数値解法の一例である。1次元一方向の場合と同様 に、拡散係数 D_Aは、普通ポルトランドセメントコンク リートの水セメント比60%に対応する数値として 3.1536 mm²/year を用いた(ただ,可視化の便宜上拡散 係数を100倍に設定した)。疑1次反応速度定数 kiは, 0.01 year⁻¹を用いた。式 (15) は、式 (12) に対応する NDSolve による2階偏微分方程式の表現である。式(16) の2項が、二酸化炭素と接触する2端部での初期条件を 与えている。また、3つめの式が、境界条件の設定であ り, その次が, 関数 u[t, x, y] の定義領域を定めている (ただし, $(C_A(t, x, y)/C_{A0} \equiv u[t, x, y])_{\circ}$

$$eqn = D[u[t, x, y], x, x]$$

$$= \frac{1}{3.1536} D[u[t, x, y], t] + \frac{0.01}{3.1536} u[t, x, y]$$
(14)
NDSolve[{eqn, $u = \text{Exp}[-100, 000(x+40)(40-x)]$
 $u[t, -40, y] = u[t, 40, y] = 1$ },
 $u[t, x, y], \{x, -40, 40\}, \{y, -40, 40\}, \{t, 0, 0001, 1\}$
(15)

ここで,次の2点がポイントとなる。

- 初期条件は、数学定式化の場合の(11-a),(11-b) の不連続な井戸型関数ではなくて、滑らかだが急激 な減衰をする指数関数を設定する。
- 可視化の便宜上, x軸だけでなく, y軸も加え, 二次元関数(C_A(x, y, t))の形に修正する。

式 (14), (15) を解くと, 関数 *u*[*t*, *x*, *y*] は, 具体的な 数式では, 明示されないが, その特性の詳細は, コン



図-3 3D Plot による二方向拡散過程の濃度の 経時変化の3次元表示



図-4 Density Plot による二方向拡散過程の濃度分布の経時変化

ピュータに内蔵された形になる。

 $u[t, x, y] \rightarrow$

InterpolatingFunction[{{0,,100.},{-40.,40.},

 $\{-40.,40\}, "<>"][t,x,y]\}\}$

3D Plot, Density Plot, Contour Plot, Show などに 基づいて、中性化進行過程の三次元グラフィック表示お よび上から眺めた濃度分布表示および等高線表示による 可視化を行う。図-3、図-4が可視化の例である。図-3は、 3D Plot による二方向拡散過程の濃度の経時変化の3次 元表示を示すものである。紫,青,薄青,緑,黄色,橙, 赤等による虹状の色分けは、それぞれ、換算濃度関数が、 1.0~0.9, 0.9~0.8, 0.8~0.7, 0.7~0.6 などの濃度領域 の識別である。また、右上~右左、中央左~中央右、左 下~右下に示される9つの図は、それぞれ、10年、20年、 30年, 40年, 50年, 60年, 70年, 80年, 90年の経過 時間に対応する CO₂の換算濃度関数 C_A(t, x, y)/C_{A0} を示 すものである(真ん中の赤の領域が、濃度ゼロに対応す る:ただし初期では、近似がうまくいかないせいか、白 の領域も現れる)。二酸化炭素の換算濃度関数は、時間 の経過とともに、x軸の両側から内層部に拡がってゆく 状況が、反映されている。図-4は、Density Plot による

(16)

二方向拡散過程の濃度分布の経時変化の2次元表示であ る。色分けは、図-3の場合と同じである。上から眺め た2次元濃度表示にしてみると、両側から中性化が徐々 に進行する状況が視覚的によく分かる。

3.3 擬1次炭酸化反応を伴う2次元三方向および四 方向の二酸化炭素の拡散の非定常速度論解析と可 視化

屋外の打放しの RC の部位の状況に対応して,やはり 一辺2aの正四角形状無限柱のコンクリート構造物を考 え,水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)との擬1次炭酸化反 応を伴う二酸化炭素(CO₂)の三方向および四方向の多 方向非定常拡散過程の数学的定式化を行う(三方向拡散 は,1端面がシールされ,3方向が CO₂と接する場合で ある。四方向拡散は,全ての4つの面から CO₂がコン クリート構造物の内部に拡散する場合である)。

(1) 数学的モデル化

三方向拡散の場合

【基礎方程式】

$$\frac{\partial}{\partial t}C_A(x, y, t) = D_A\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}C_A(x, y, t) + \frac{\partial^2}{\partial y^2}C_A(x, y, t)\right)$$

$$-k_1'C_A(x,y,t) \tag{17}$$

【初期条件】

[I] $t \le 0$, $-a \le x \le a$, $-a \le y \le a : C_A(x, y, t) = 0$ (18-a) [II] $t \le 0$, $-\infty \le x \le -a$, $a \le x \le +\infty$, $a \le y \le +\infty : C_A(x, y, t) = C_{A0}$ (18-b) 【境界条件】

$$[I] t > 0, \quad x = -a : C_A(x, y, t) = C_{A0}$$
(19)

$$[II] t > 0, x = a : C_A(x, y, t) = C_{A0}$$
(20)

$$[III] t > 0, y = a : C_A(x, y, t) = C_{A0}$$
(21)

$$[\mathbb{N}] \quad t > 0, \quad x = 0 : \frac{\partial}{\partial x} C_A(x, y, t) = 0$$
(22)

$$[V] t > 0, y = 0 : \frac{\partial}{\partial x} C_A(x, y, t) = 0$$
(23)

②四方向拡散の場合

【基礎方程式】

$$\frac{\partial}{\partial t}C_A(x, y, t) = D_A\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}C_A(x, y, t) + \frac{\partial^2}{\partial y^2}C_A(x, y, t)\right)$$

$$-k_1'C_A(x,y,t) \tag{24}$$

【初期条件】

$[I] t \leq 0,$	$-a \leq x \leq a$,	$-a \leq y \leq a$:	$C_A(x, y, t) = 0$
			(25-a)

$$\begin{bmatrix} \Pi \end{bmatrix} t \le 0, \quad -\infty \le x \le -a, \quad a \le x \le +\infty, \\ -\infty \le y \le -a, \quad a \le \le +\infty : C_A(x, y, t) = C_{A0}$$

$$(25-b)$$

【境界条件】

[I] <i>t</i> >0,	$x = -a : C_A(x, y, t) = C_{A0}$	(26)
[∐] <i>t</i> ≥0,	$x = a : C_A(x, y, t) = C_{A0}$	(27)

$$[III] t > 0, y = a : C_A(x, y, t) = C_{A0}$$
(28)



図-5 3D Plot による三方向拡散の経時変化の3次元表示



図-6 Density Plot による三方向拡散過程の濃度分布の 経時変化の2次元表示

$$[\mathbb{N}] t > 0, \quad x = 0 : \frac{\partial}{\partial x} C_A(x, y, t) = 0$$
(29)

$$[V] t > 0, \quad y = 0 : \frac{\partial}{\partial x} C_A(x, y, t) = 0$$
(30)

(2) 可視化

同様に, ND Solve で数値解を求め, 3D Plot, Density Plot, Contour Plot, Show などに基づいて, 中性化進 行過程の三次元グラフィック表示および上から眺めた濃 度分布表示および高線表示による可視化を行う。図-5, 図-6が、三方向拡散の場合、図-7、図-8が、四方向拡 散の場合の可視化の例である。図-5は、3D Plot による 三方向拡散過程の濃度分布の経時変化の3次元表示であ る。図-6は、Density Plot による三方向拡散過程の濃度 分布の経時変化の2次元表示である。二酸化炭素の換算 濃度関数が,経過年数とともに, x 軸方向の両側および v軸方向の片側から内層部に拡がってゆく状況が、反映 されている。偶角部に、特徴的な濃度分布が反映される ことが分かる。図-7は、3D Plot による四方向拡散過程 の濃度分布の経時変化の3次元表示である。偶角部に, 特徴的な濃度分布が反映されることが、視覚的によく分 かる。図-8は、四方向拡散を Contour Plot のプログラ



図-7 3D Plot による四方向拡散過程の濃度分布の 経時変化の3次元表示



図-8 四方向拡散を Contour Plot のプログラムを用いて 経時変化を表示した 2 次元グラフ

ムを用いて経時変化を表示した2次元グラフ表示であ る。上から眺めた2次元密度表示にしてみると、四方向 から中性化が徐々に進行する状況が視覚的によく分か る。また、偶角部に、特徴的な曲線的な濃度分布が反映 されることが、視覚的によく分かる。

4. おわりに

コンクリートの中性化の進行について、過去の歴史的 過程を踏襲しながら、その可視化の手順と結果について、 分かりやすく説明した。二酸化炭素の多方向拡散過程に よるコンクリートの中性化進行過程の可視化の一環とし て、擬1次炭酸化反応を伴う二酸化炭素の二、三、四方 向拡散過程について、数学的モデル化と偏微分行程式の 数値解を求めた。中性化進行状況を、経時変化の3次元 グラフと、上から眺めたその濃度分布および等高線分布 の経時変化の2次元グラフとして示した。三方向および 四方向拡散では、偶角部に、特徴的な曲線的分布が表れ、 多方向拡散による新しい状況を良く理解することができ る。他方、未完成であるため、ここでは省いたが、無限 円柱での円筒座標による擬1次炭酸化反応を伴う円周部 から中心部に向かう二酸化炭素の円筒型拡散について も,可視化を行っている。この可視化の方法は,経過時 間に関する放物線則による検討とともに,中性化進行状 況の理解の一助になると考えられる。

今後、次のような取組みが必要かと考えられる。

- コンクリートの中性化に関しては、内部鉄筋の腐 食進行、劣化も含めた仕上材の抑制効果、外断熱構 法などにも関連する。そのため、材料システムの耐 久性の"見える化"として、まとめられるべきかも しれないと考えられる。
- 2) 人間の五感は、視覚の情報授受が一般的に優れているとされる。このために、視覚化が一つの大きな流れとなっている。ただ、触覚や聴覚など他の感覚が優れた人々もいるかもしれない。その人々が、現象がわかるようにするためには、高機能センサーや立体化画像・機能性音声発信技術やソフトウェアの開発も、将来的には必要かもしれないと思われる。

難しいテーマでしたが,皆様の研究等に役立てれば幸 いに思い,この執筆を引き受けさせて頂きました。新し い研究の流れとして,将来役立つこと期待して,本稿を 終えたいと思います。

参考文献

- 岸谷幸一:鉄筋コンクリートの耐久性, p.165, 鹿島建設技術研究 所出版部, 1963
- 福島敏夫:鉄筋コンクリート造建築物の寿命―中性化と鉄筋腐食 進行を基礎として―,142p. 技報堂出版,1990
- 3) 福島敏夫:環境調和型材料設計・生涯設計法一持続的発展可能な 環境調和型建築・都市の構築の基礎として一,日本建築学会総合 論文誌第1号(地球環境建築のフロンティア), pp.74~80, 2003.2
- 4) 日本建築学会:建築工事標準仕様書・同解説 JASS 5,鉄筋コン クリート工事,2009年改訂版
- 5) 日本建築学会:コンクリートの調合設計・調合管理・品質検査指 針案・同解説, 1976
- 6) 和泉意登志・嵩 英雄・押田文夫・西原邦明:コンクリートの中 性化に及ぼすセメントの種類,調合,養生条件の影響について, 第7回コンクリート工学年次講演論文集,pp.117~120,1985
- 7) 桝田佳寛・棚野博之:コンクリートの中性化進行予測モデル,コンクリート工学論文集,第2巻第1号,pp.125~134,1991
- 8) 石田崇人・田坂誠一:フライアッシュコンクリートの中性化深さのベイズ推定一促進試験データを用いた高精度予測一日本建築学会大会学術講演梗概集(近畿),材料・施工,pp.425~426,2014
- 9) 福島敏夫:二酸化炭素の多方向拡散過程によるコンクリートの中 性化進行過程の可視化(その1)一二および三方向拡散一日本建 築学会大会学術講演梗概集(北海道),材料・施工,pp.389~390, 2013
- 10) 福島敏夫:二酸化炭素の多方向拡散過程によるコンクリートの中 性化進行過程の可視化(その2)一四方向拡散,日本建築学会大 会学術講演梗概集(近畿),材料・施工,pp.409~410,2014
- 特許出願:二酸化炭素の多方向拡散過程によるコンクリートの中 性化進行の数学的定式化と可視化(整理番号 FKS-001,受付番号 51400220516,出願通知番号 2014-17878)
- 12) Hamada. M.: Neutralization (Carbonation) of Concrete and Corrosion of Reinforcing Steel Proc. 5th Internatl. Sym. Chem. Cement, Tokyo, Japan, Vol.3, pp.349–369, 1968
- 13) 木許真悟・吉崎芳郎・長谷川拓也・福島敏夫:15年間屋外暴露されていた打放し鉄筋コンクリート外壁モデル化試験体の耐久性調査、コンクリート工学年次論文集,第25巻,No.1, pp.755~760,2003
- 14) 福島敏夫・吉崎芳郎・高橋幸一:ステップ応答による促進中性化 試験の諸条件の考察,セメント・コンクリート論文集, No.52, pp.962~966, 1998
- 15) 数学演算ソフト Mahematica Ver.8 ウルフラム・リサーチ, 2010