

論文 オートクレーブ養生軽量気泡コンクリートの炭酸化収縮

松下 文明^{*1}・青野 義道^{*2}・柴田 純夫^{*3}

要旨：オートクレーブ養生軽量気泡コンクリート（ALC）の促進炭酸化における収縮をトバモライトの分解過程から考察した。炭酸化収縮は炭酸化度 20%から徐々に進み始め、炭酸化度 60%では約 0.25%収縮した。²⁹Si MAS NMR スペクトルから炭酸化度 20%まではシリケート 2 重鎖構造は保持されたまま層間 Ca イオンがプロトンとイオン交換した。さらに炭酸化が進むとシリケート 2 重鎖構造からシリカゲル構造へ縮重合され、これが炭酸化収縮メカニズムの一番大きな要因と考えた。

キーワード：トバモライト，シリケートイオン，カルシウム，結晶構造

1. はじめに

地球環境保護や省資源の観点から，建築物並びに建築材料の耐久性向上が望まれている。オートクレーブ養生軽量気泡コンクリート（ALC）は 1960 年代にヨーロッパより日本へ技術導入され，一般的な建築材料として壁，屋根，床などに幅広く使われている。近年の国内出荷量は年間 200～250 万 m³ 程度と一時期よりも減少しているものの，依然として多い。すなわち出荷量及びストック量の非常に多い建築材料でありながら，ALC の耐久性に関する研究は決して十分とは言えない。

ALC 劣化の主要因は内部補強鉄筋の錆，凍害と炭酸化である。炭酸化^{1,2)}は，主要鉱物 1.1nm トバモライトが水分と炭酸ガスの存在下において炭酸カルシウムとシリカゲルに分解する反応である。コンクリートの炭酸化では，鉄筋の錆を防ぐアルカリ性が失われるため中性化と呼ばれるが，1.1nm トバモライトは元来中性～弱アルカリ性であり，ALC の炭酸化は中性化とは呼ばれない。しかしながら，ALC は炭酸化によって微細構造が変化¹⁾し，物性低下等の劣化現象³⁾が現れることが分かっている。また，炭酸化に伴って ALC は収縮する³⁾ことが報告されている

が，そのメカニズムは明らかでない。本研究では，主要鉱物 1.1nm トバモライトの結晶構造変化に着目し，促進炭酸化における ALC の炭酸化収縮メカニズムを検討した。

2. 試験方法

2.1 サンプル

サンプルとして工場製品である ALC ブロックを用いた。長さ変化測定用には 40×40×160mm に，炭酸化度測定用には 40×10×100mm に成形し，105℃で 2 時間乾燥した。長さ変化測定サンプルの両端に真鍮製ピンを取り付けた。

2.2 促進炭酸化

20℃，90%RH にて 1 週間調湿した後，20℃，90%RH，CO₂ 濃度 0.3%及び 3%にて促進炭酸化処理した。相対湿度は高いほど長さ変化における乾燥収縮の影響を受けにくい，90%を超えるとサンプル厚さ方向の炭酸化進行の分布が生じるため，相対湿度は 90%に設定した。

2.3 炭酸化度測定

炭酸化度¹⁾ (Dc) は式(1)にて求めた。

$$Dc(\%) = \{(C - Co) / (C_{max} - Co)\} \times 100 \quad (1)$$

Co, C : 炭酸化処理前，後の TG-DTA による 600～800℃での重量減少量(%)

*1 住友金属鉱山シボレックス(株) 技術部三重分室 工博 (正会員)

*2 住友金属鉱山シボレックス(株) 技術部 (正会員)

*3 住友金属鉱山シボレックス(株) 技術部 工博

結合した炭酸ガス量に相当)

Cmax : 化学分析による CaO 量 (全 CaO (%) - SO₃(%) × 56/80) が全量炭酸カルシウムになった時の炭酸ガス量

2.4 炭酸化収縮

炭酸化による長さ変化量 δ は式(2)にて求めた。

$$\delta (\%) = \{(l - l_0) / l_0\} \times 100 \quad (2)$$

l : 炭酸化処理後の長さ

l₀ : 炭酸化処理前の長さ

2.5 ²⁹Si MAS NMR 測定

日本電子(株)製 NMR 測定装置 JNM-A-400WB を用い, ²⁹Si 核観測周波数 79.42MHz, 繰り返し時間 7.0s, 接触時間 6.4μs, 積算回数 3000~12000 回の条件で, MAS(magic angle spinning)法にて測定した。測定サンプルは未処理と, 20℃, 90%RH, CO₂ 濃度 3%にて促進炭酸化処理した炭酸化度がそれぞれ 25, 50, 60%の計 4 点とした。

3. 結果と考察

3.1 炭酸化度

炭酸化度と促進炭酸化処理日数の関係を図-1 に示す。炭酸ガス濃度が高い方が炭酸化は早い, 炭酸化度の飽和点は共に約 60%であった。炭酸化度の飽和点に達した日数は, CO₂ 濃度 3%で約 35 日, CO₂ 濃度 0.3%で約 120 日であった。

3.2 炭酸化収縮

炭酸化に伴う長さ変化率と促進炭酸化処理日数の関係を図-2 に示す。炭酸ガス濃度が高い方が収縮は早い, 最大収縮量は共に約 0.25%であった。炭酸化収縮 0.25%に達した日数は, CO₂ 濃度 3%で約 40 日, CO₂ 濃度 0.3%で約 160 日であった。

ALC の炭酸化では, トバモライトからカルシウムイオンが抜け出すと共に炭酸カルシウムが析出する。炭酸化過程において膨張しないのは, トバモライト粒子間の空隙に炭酸カルシウムが析出する⁴⁾ためと考えられる。

炭酸化に伴う長さ変化率と炭酸化度の関係を図-3 に示す。炭酸ガス濃度に関わらず, 炭酸

化度と炭酸化収縮の関係はほぼ同じ傾向であった。炭酸化度 20%以下では炭酸化収縮はほとんど起こらなかった。炭酸化度 20%から炭酸化収縮が徐々に進み始め, 炭酸化度 50%では約 0.1%の炭酸化収縮となった。炭酸化度 50%以上では, 炭酸化収縮が顕著となり, 炭酸化度わずか 10%の変化である炭酸化度 50%から 60%の間に, 炭酸化収縮は約 0.15%進行して約 0.25%となった。

3.3 ²⁹Si MAS NMR スペクトル

各サンプルの ²⁹Si MAS NMR スペクトルを図-4 に, ピーク分離結果を表-1 に示す。ピーク分離結果において, Q_n (Q1~Q4) と表記して

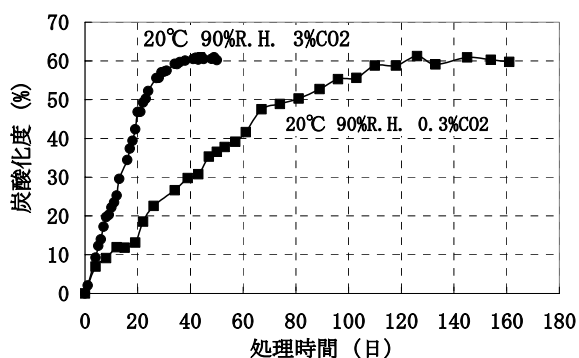


図-1 炭酸化度と処理日数の関係

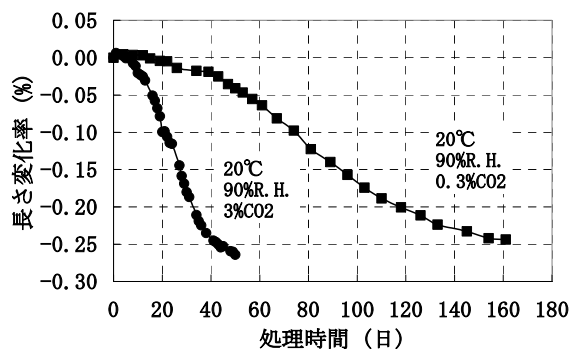


図-2 長さ変化率と処理日数の関係

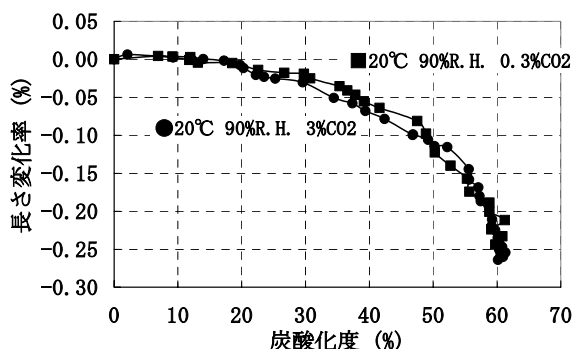


図-3 長さ変化率と炭酸化度の関係

いるのは各 Si 原子が酸素を介して結合する Si 原子の数が n 個であること、1Al とは酸素を介して結合する Si 原子の内の 1 つが Al によって置き換えられていること、1OH とは OH 基が 1 つ結合していることを示している (Q2Ca, Q2i, Q2p については(2)項にて記述する)。

(1)未処理品

未処理品では、トバモライト中のシリケートイオンの特徴的な 2 重鎖構造を示す Q3 及び Q2 のピークを中心に、末端基である Q1 と残留珪石による Q4 も確認できた。1.1nm トバモライトの理想的なシリケート 2 重鎖構造では Q3/Q2 ピーク強度比は 1/2 であるが、未処理品では約 1/3 であるため、ブリッジング位置の占有率は Q3 が約 75%, Q2 が約 25%と計算できる。これは、サンプルとして用いた工場生産 ALC の 1.1nm トバモライトにおいて、理想的なトバモライト結晶よりも結晶性が若干劣っていたことを示している。

(2)炭酸化度 25%

炭酸化度 25%では、スペクトルの形は未処理品とほとんど変わらず、トバモライトのシリケートイオン 2 重鎖構造は良く保持されている。新たに現れたピークとして、 -83.4ppm の Q2 ピークと、 -102.7ppm の Q3 ピークが挙げられる。 -83.4ppm の Q2 ピークについては、いくつかの論文⁵⁻⁷⁾で Si-OCa から Si-OH への変換と結論付けられている。Klur ら⁷⁾の報告では、 -85.3ppm を 2 つの Ca イオンに結合した“Q2Ca”， -83.9ppm を 1 つの Ca イオンと 1 つのプロトン(水素イオン)に結合した“Q2i”， -82.1ppm を 2 つ

のプロトンに結合した“Q2p”と結論付けている。

図-5 に、Q2Ca, Q2i, Q2p, Q3(1OH)を含む 1.1nm

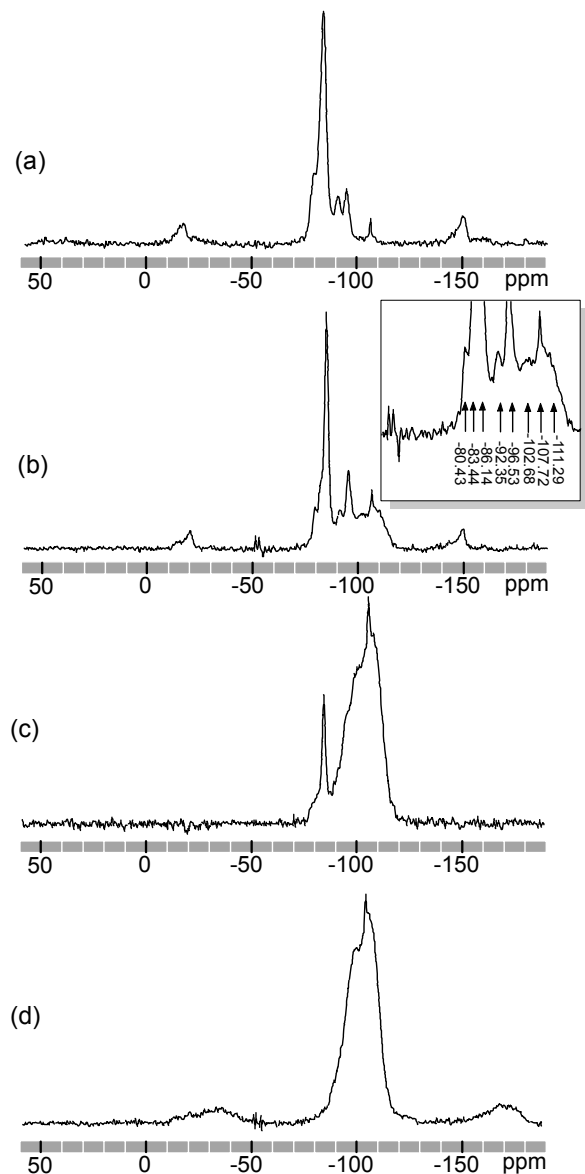


図-4 サンプルの ^{29}Si MAS NMR スペクトル
(a)未処理, (b)炭酸化度 25%, (c)炭酸化度 50%,
(d)炭酸化度 60%

表-1 ^{29}Si MAS NMR スペクトルのピーク分離結果

ppm from TMS (Relative Intensity)	Q1		Q2		Q3			Q4	
	Q1	Q2p	Q2i	Q2Ca	Q3(1Al)	Q3	Q3(1OH)	Q4	Q4(Quartz)
未処理	-80.6 (28)			-85.3 (100)	-92.0 (16)	-96.0 (17)			-107.4 (4)
炭酸化度25%	-80.4 (15)		-83.4 (51)	-86.1 (100)	-92.4 (23)	-96.5 (42)	-102.7 (54)	-111.3 (48)	-107.7 (14)
炭酸化度50%		-82.8 (5)		-86.1 (21)		-98.0 (60)	-102.3 (90)	-111.1 (100)	-107.7 (15)
炭酸化度60%							-102.8 (100)	-110.3 (68)	-107.5 (5)

トバモライトのシリケート 2 重鎖構造モデルを示す。従って、 -83.4ppm のピークは Q2i に、 -102.7ppm のピークは Q3 に OH 基が結合した Q3(1OH)と帰属⁸⁾できる。これらのピークの出現は、Q3 が Q3(1OH)へ、Q2Ca が Q2i へと変化した結果と考えられることから、層間の Ca イオンがプロトンへイオン交換されたと考えられる。

(3)炭酸化度 50%~60%

炭酸化度 50%において新たに現れたピークとして、 -82.8ppm の Q2 ピークが認められる。このピークは上記の様に 2 つのプロトンに結合した“Q2p”と帰属でき、層間 Ca イオンがプロトンへイオン交換されていると考えられる。炭酸化度 50%では $-98\sim-110\text{ppm}$ 付近の Q3 及び Q4 ピークが出現してスペクトルの形が大きく変わっており、トバモライトのシリケートイオン 2 重鎖構造が破壊されている。さらに炭酸化度 50%~60%では、わずか 10%の炭酸化度の進行に

も関わらずスペクトルは大きく変化し、炭酸化度 60%でシリケートイオン 2 重鎖構造を示すピークが完全に消失している。炭酸化度 60%におけるピークは、Q3(1OH)の -102.8ppm と Q4 の -110ppm によるブロードなピークであった。 -110ppm の Q4 は、珪石による Q4 である -107ppm とは異なり、シリカゲル⁹⁾と同様のピーク位置である。これらのことから、トバモライトが炭酸化して飽和すると、シリケートイオンの構造は処理前の 2 重鎖構造から、シリカゲル様の 3 次元不規則網目構造へ縮重合すると考えられる。

3.4 結晶構造変化と炭酸化収縮

炭酸化の進行による結晶構造の変化と炭酸化収縮の進行の関係を、表-2 に示す。炭酸化進行に伴う nm レベルでの結晶構造変化と μm レベルでの微細構造変化の模式図を図-6 (a), (b)にそれぞれ示す。1.1nm トバモライトでは、層間の Ca イオンが種々の陽イオンとイオン交換

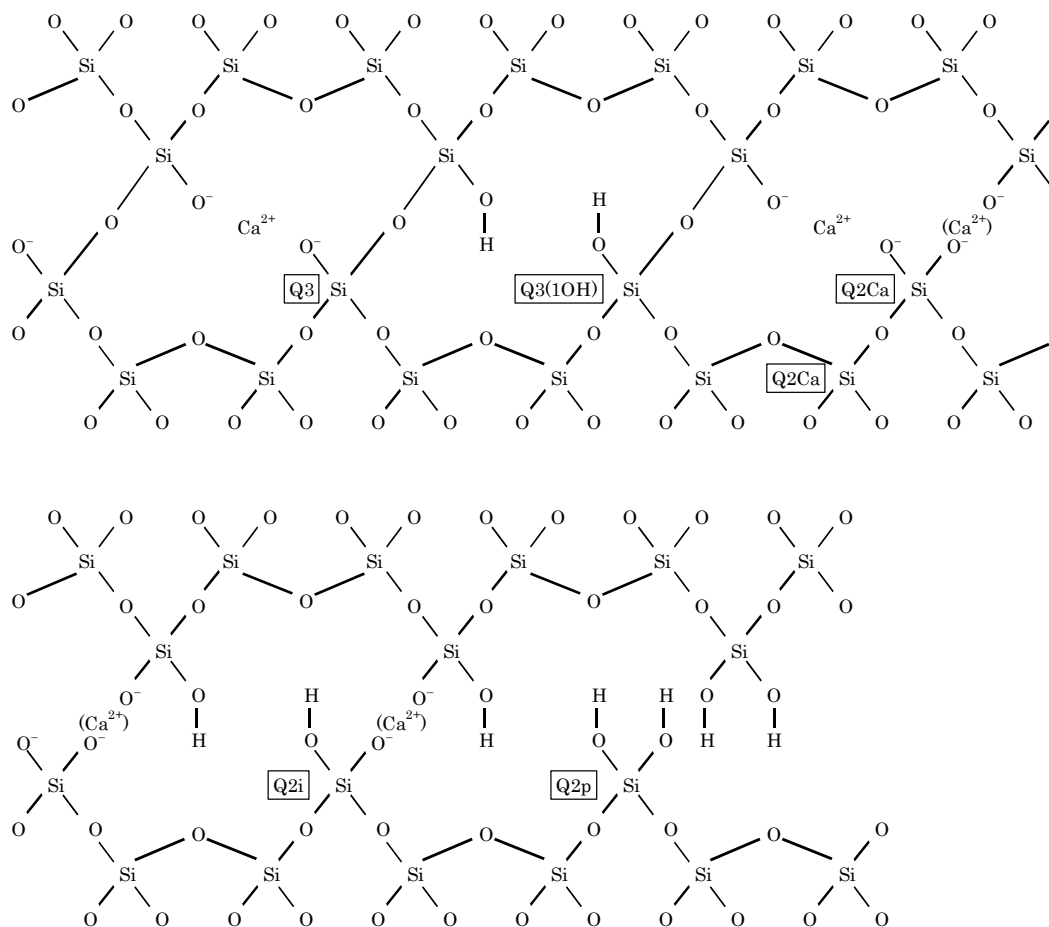


図-5 Q2Ca, Q2i, Q2p, Q3(1OH)を含む 1.1nm トバモライトのシリケート 2 重鎖構造モデル

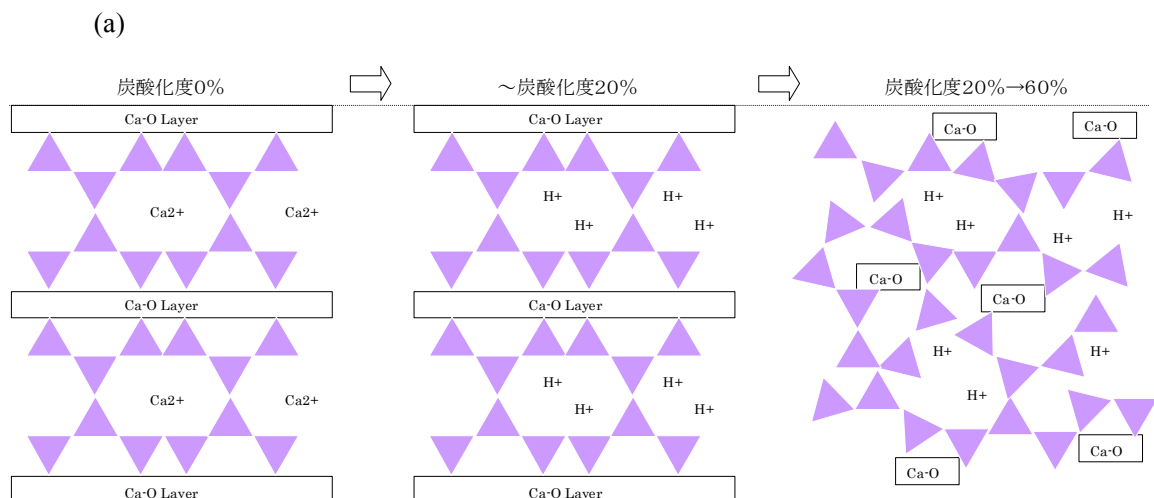
されることが報告¹⁰⁾されている。炭酸化度 20% 以下では層間の Ca イオンがプロトンへイオン交換され、シリケートイオン 2 重鎖構造は良く維持されていた。これは、トバモライトにおける Ca イオンが Ca-O シートに 80%、層間に 20% 存在する¹¹⁾ことと良く一致しており、炭酸化初期には Ca-O シートが保持される一方、層間 Ca イオンが選択的に溶出されたと考えられる。すな

わち、炭酸化度 20%まではシリケートイオン 2 重鎖構造と Ca-O 層がよく維持されているために、炭酸化収縮が起きなかったと考えられる。

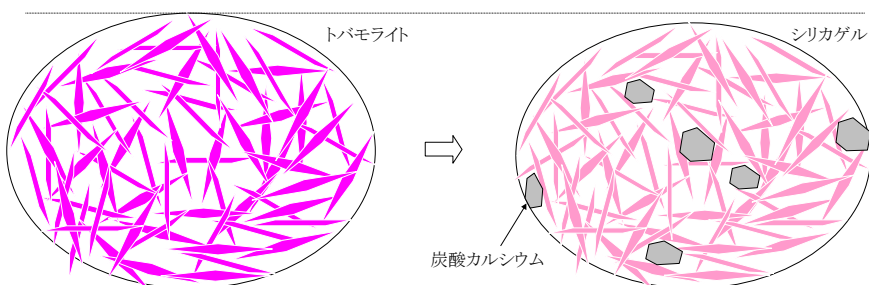
炭酸化度 20%を超えると、シリケートイオン 2 重鎖構造が徐々に分解されてシリカゲル構造へ縮重合し、炭酸化度 50%では 0.1%の炭酸化収縮を示した。さらに炭酸化度 60%に達すると、わずか 10%の炭酸化度進行にも関わらず、シリケ

表－2 1.1nm トバモライトの結晶構造変化と炭酸化収縮の進行の関係

炭酸化度	0%	20%	50%	60%
炭酸化収縮		収縮せず	徐々に収縮 0.1%	顕著な収縮 0.25%
結晶構造変化	Si シリケートイオン 2重鎖構造	2重鎖構造維持 層間にSi-OH出現	徐々に構造変化 2重鎖→3次元網目(シリカゲル)構造 縮重合	顕著な構造変化
	Ca Ca-Oシート(80%) 層間Caイオン(20%)	Ca-Oシート維持 層間Ca ²⁺ →2H ⁺	Ca-OシートからのCaイオン溶脱	



(b)



図－6 結晶構造及び細孔構造の変化の模式図

(a)nm レベルでの結晶構造変化, (b)μ m レベルでの細孔構造変化

ートイオンの構造は顕著に変化して 2 重鎖構造がほぼ消失し、炭酸化収縮も 0.15%進行して 0.25%となった。これらの関係から、1.1nm トバモライトの基本構造であるシリケートイオン 2 重鎖構造がシリカゲル様 3 次元不規則網目構造へと縮重合し、Ca-O 層から Ca イオンが溶脱することが、1.1nm トバモライトをバインダーとする ALC の炭酸化収縮メカニズムの一番大きな要因と考えられる。

4. まとめ

- (1)炭酸ガス濃度が高い方が炭酸化及び炭酸化収縮は早い、ともに炭酸化度の飽和点は約 60%、最大収縮量は約 0.25%であった。
- (2)炭酸化度 20%以下では炭酸化収縮はほとんど起こらなかった。炭酸化度 20%から炭酸化収縮が徐々に進み始め、炭酸化度 50%では約 0.1%、炭酸化度 60%では約 0.25%の炭酸化収縮が起こった。
- (3)²⁹Si MAS NMR スペクトルから、炭酸化度 25%まではシリケートイオン 2 重鎖構造は良く保持されたまま層間の Ca イオンがプロトンとイオン交換し、さらに炭酸化が進むとシリケートイオン 2 重鎖構造からシリカゲル構造へ縮重合されることが分かった。
- (4) トバモライトのシリケートイオン 2 重鎖構造からシリカゲル様 3 次元不規則網目構造への縮重合と Ca-O 層からの Ca イオン溶脱が、ALC の炭酸化収縮のメカニズムの一番大きな要因と考えた。

参考文献

- 1) F. Matsushita and S. Shibata, Carbonation Degree as Durability Criteria for Autoclaved Aerated Concrete, in: V. M. Malhotra (Eds.), 5th CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Am. Concr. Inst., No. SP-192, pp. 1123-1134, 2000.
- 2) A. Goodier and S. Matthews, In-Service Behavior of Reinforced Autoclaved Aerated Concrete Planks, Spec. Publ. Am. Concr. Inst., No. SP-170, No. 2, pp.1197-1214, 1997.
- 3) Z. Sauman, Effect of CO₂ on Porous Concrete, Cem. Concr. Res., Vol. 2, pp.541-549, 1972.
- 4) F. Matsushita, Y. Aono, and S. Shibata, Microstructure Change of Autoclaved Aerated Concrete during Carbonation under Working and Accelerated Conditions, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 2, pp.121-129, 2004.
- 5) H. Sato and M. Grutzeck, Effect of Starting Materials on The Synthesis of Tobermorite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 245, pp235-240, 1992.
- 6) K. Sasaki, T. Masuda, H. Ishida and T. Mitsuda, Structural Degradation of Tobermorite during Vibratory Milling, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, No. 6, pp.1569-1574, 1996.
- 7) I. Klur, B. Pollet, J. Virlet, and A. Nonat, C-S-H Structure Evolution with Calcium Content by Multinuclear NMR, , in: P. Colombet et al. (Eds.), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials, pp.119-141, 1997.
- 8) X.-D. Cong, R. J. Kirkpatrick and S. Diamond, ²⁹Si MAS NMR Spectroscopic Investigation of Alkali Silica Reaction Product Gels, Cem. Concr. Res., Vol. 23, No. 4, pp.811-823, 1993.
- 9) A.R. Grimmer, P. Starke, W. Wieker and M. Maegi, High Resolution Solid-State Silicon-29 NMR of Silica Gels, Z. Chem., Vol. 22, No. 2, p44, 1982 (in German).
- 10) S. Komarneni and M. Tsuji, Selective Cation Exchange in Substituted Tobermorites, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 9, pp.1668-74, 1989.
- 11) H. F. W. Taylor, The Chemistry of Cements, Chapter 5, pp185-189, Academic Press, London and New York, 1964.