

論文 セメント硬化体炭酸化の湿度依存性に関する基礎的研究

小宮 克仁*1・文野 光*2・西尾 悠平*3・兼松 学*4

要旨: 本研究では粉体状にしたセメント硬化体の炭酸化における湿度及び粒度の影響に着目し、特に炭酸化速度という観点から検討を行った。重量法水蒸気吸着測定装置による炭酸化試験法を提案し、粒径によって炭酸化進行速度が変化することを確認した。また、湿度により細孔溶液中へのCO₂拡散のしやすさが変化するが、特に低湿度では見かけ上炭酸化の進行は遅かった。以上の結果をふまえ、炭酸化速度を仮定することで、空隙の飽和度の影響は大きい、それ以外の要因も炭酸化反応に影響を及ぼすことが確認できた。

キーワード: 炭酸化, 炭酸化速度, 飽和度, 空隙, 細孔溶液

1. 研究の背景と目的

コンクリートの経年変化の中でも中性化は、気中の二酸化炭素(以下 CO₂)の作用で進行し、コンクリートの鋼材の不動態化を失わせ鋼材の腐食につながることから、鉄筋コンクリート造建築物の耐久性を評価する上で重要な項目のひとつとされる。これまで、一般環境下における鉄筋コンクリート造建築物の耐久設計は中性化を指標として行われてきており、中性化速度に関する研究が多く行われてきた。しかしながら、近年、建築物の長寿命化を背景として、中性化を指標とした耐久設計の体系が見直されようとしており、中性化速度や腐食速度に影響を与える水分環境の評価の重要性が指摘されている。

中性化の予測には古くから式則が一般的に用いられてきた。しかしながら、この式は自然環境下での中性化を予測するための工学式であるため誤差も多く、湿度やCO₂濃度等の環境条件の違いを速度論的観点から精緻に評価することは困難であった。より詳細な予測モデルとしては、石田ら²⁾の研究に代表されるような拡散によりCO₂がコンクリート中に侵入する現象と、水酸化カルシウム(以下 Ca(OH)₂)とCO₂の反応に伴いアルカリ性が低下する二つの現象の組み合わせで中性化を説明するモデルが一般的である。本研究が興味の対象とする炭酸化反応の湿度依存性について検討した先行研究としては、例えば大門ら³⁾の研究が挙げられ、相対湿度と含水状態が炭酸化反応に大きく影響を及ぼすことを指摘しているが、炭酸化速度とその湿度依存性について、先述したような複合現象としての観点から十分な検討がなされたとは言えない。

また一方で、中性化の進行に伴いCa(OH)₂以外にも、ケイ酸カルシウム水和物(以下 C-S-H)やエトリンサイトといった水和生成物も炭酸化⁴⁾することが知られているが、その湿度依存性について同時に検討された事例は少

表-1 試験体条件

	湿度 (%)	CO ₂ 濃度(%)	最大粒径 (μm)
N	30, 60, 80	1, 5	20, 63, 300

表-2 養生条件

日数	0~28	28~56	56~
試験体状態	水中養生	気中養生	調湿炭酸化

ない。

そこで本研究では、粉体状の試験体を用い、質量法水蒸気吸着測定装置による炭酸化試験を実施し、粒度の影響を考慮しつつ、炭酸化速度の湿度依存性について明らかにすることを目的とする。

2. 研究概要

本研究では、炭酸化反応の湿度依存性について検討することを目的として、湿度とCO₂濃度を制御したチャンバー内で、セメント硬化体の炭酸化に伴う質量変化について測定を行った(以下、調湿炭酸化試験と称す)。このとき、粒内ではCO₂の拡散現象と炭酸化反応が同時に起こることとなるが、試料の粒径が大きくなるとCO₂の拡散の影響が無視できなくなることが予測される。そこで、その影響について明らかにすることを目的として、粒度の異なる試験体を用いた検討を行った。

2.1 試験体概要

調湿炭酸化試験に用いる試料としてセメントペースト試験体を作製した。試験体は研究用普通ポルトランドセメント(以下 OPC)を使用する。水セメント比は60%とし、手練りで10分間練り混ぜた後、5×5×10mmの大きさの金属型枠にセメントペーストを打設し、封緘養生した。24時間後脱型し、水中養生28日間、気中養生28日間実施後、材齢56日で真空環境に保管した。測定を行う直前

*1 東京理科大学 理工学部建築学科 (学生会員)

*2 東京理科大学大学院 理工学研究科建築学専攻 修士(工学) (学生会員)

*3 東京理科大学 理工学部建築学科助教 博士(工学) (正会員)

*4 東京理科大学 理工学部建築学科教授 博士(工学) (正会員)

に真空環境下から気中に移し、メノウ鉢を用いて手早く粉体にした。その後、分級はエントレインドエアの影響を除く目的で、エントレインドエアの最小値といわれる50 μm 近傍のふるいの中から63 μm を選択した。これを基準として、粒中の拡散の影響を把握する目的で、より細かい粒度(最大粒径 20 μm)と粗い粒度(最大粒径 300 μm)の3水準にふるいで分級したものを粉末状試料として測定に用いた。表-1と2に試験体条件、養生条件を示す。水準名を「N-湿度-CO₂濃度-粒度」と表す。

2.2 試験概要

調湿炭酸化試験には、重量法水蒸気吸着測定装置を用いた。この装置では、設定した恒温恒湿環境下でCO₂をパージさせた状態で、サンプルの経時的な質量変化を測定することが可能である。質量変化は炭酸化反応による変化に加えて、空隙構造の変化に伴う水分吸脱着の変化、炭酸化反応に伴い放出される水の蒸発、移動による変化等が考えられるが、本研究ではこれらを全て含んだものを炭酸化反応による質量変化と定義した。このとき、CO₂濃度は1%または5%とし、各CO₂濃度環境下で相対湿度30、60、80%を水準とした。

試料は真空環境から手早く調湿炭酸化試験のチャンパーに移し、空気中の水分の吸脱着による質量変化が炭酸化試験の質量変化に影響がないよう、水準とした湿度に調湿させ平衡状態にした。試料の調湿には、濃度100%

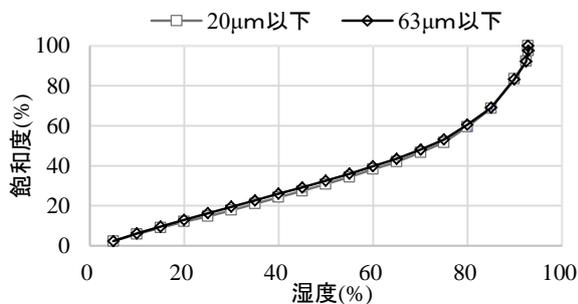


図-1 水分等温吸着線

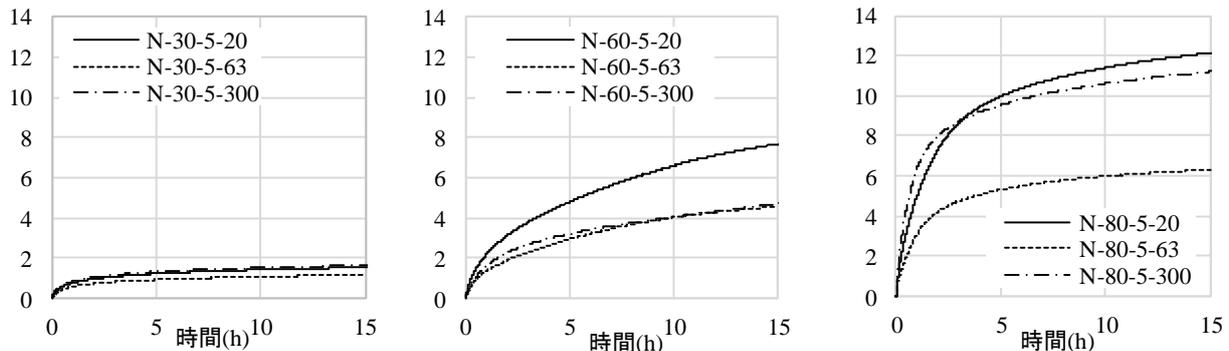


図-2 異なる粒度、湿度条件の質量変化率

の乾燥窒素ガスを用い、温度20°Cでそれぞれ相対湿度30、60、80%の環境下で2日間行った。調湿の終了後、ただちにCO₂濃度を所定の値にコントロールし、温度20°Cでそれぞれの湿度条件で計測を行った。なお、測定時間は15時間とした。

3. 試験結果及び考察

3.1 等温吸着とケルビン半径の関係

質量変化の検討に先立ち、粒径の違いが試料の並行含水率に与える関係を確認するために、最大粒径が20 μm と63 μm の粉末状試験体を用いて水分等温吸着線を実測した。測定には、続く調湿炭酸化試験に用いる質量法水蒸気吸着測定装置を用いた。図-1に、得られた水分等温吸着線を示す。ここでは、相対湿度95%の含水量を基準とした値を飽和度とした。図-1から、最大粒径が20 μm と63 μm の場合、水分等温吸着線にほとんど差は見られないことが確認できる。

ここで、ケルビン方程式⁹⁾を用いてケルビン半径と湿度の関係を変換し、測定結果の妥当性を検証した。

$$r = -\frac{2rV_m}{\ln \frac{P}{P_0}} \frac{1}{RT} \quad (1)$$

ここに、P:蒸気圧、P₀:飽和蒸気圧、 γ :表面張力[N/m]、V_m:モル体積[m³/mol]、r:ケルビン半径[m]、R:気体定数[J/mol・K]、T:絶対温度[K]であり、P/P₀は相対湿度を表す。

式(1)より、今回の調湿炭酸化試験で測定を実施した湿度90~95%までの範囲では、最大粒径20、63 μm に比してケルビン半径が十分小さいことがわかる。このことから、今回の試験で設定した湿度範囲(30~80%)では、最大粒径の違いが飽和度に与える影響は小さく、所要の粒径を得るための破碎や分級が空隙構造に与える影響はごくわずかであると判断した。

3.2 炭酸化への粒度の影響

一般に、空隙内でのCO₂の移動は、気中および細孔溶液中での拡散に加え、移流があげられるが、本研究では気中および凝縮凝縮水での拡散の影響に着目して考察を

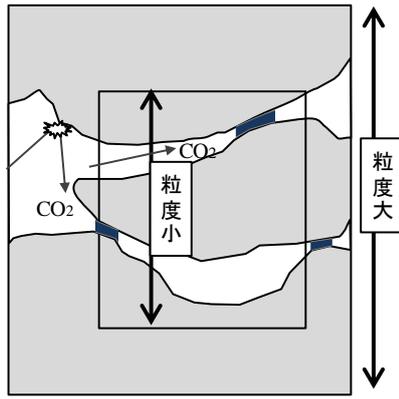


図-3 粒径の違いが炭酸化に与える影響に関する模式図

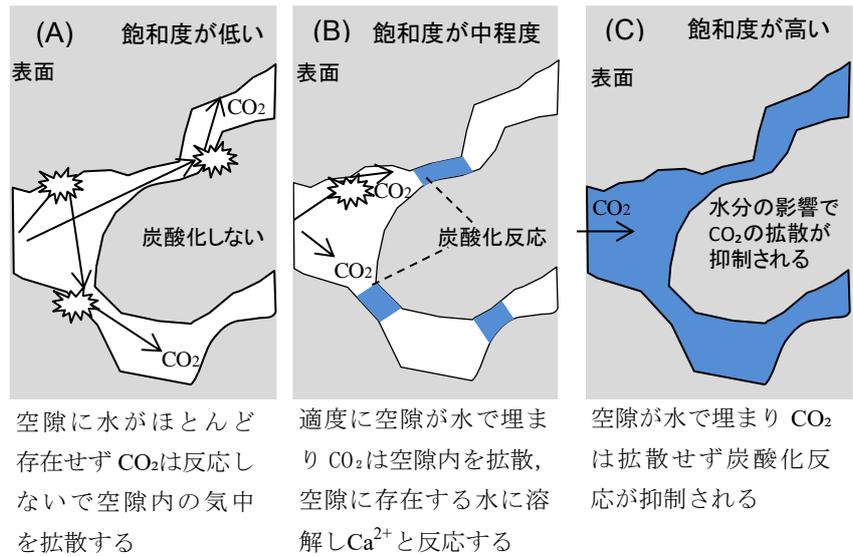


図-4 飽和度の違いが炭酸化に与える影響に関する模式図

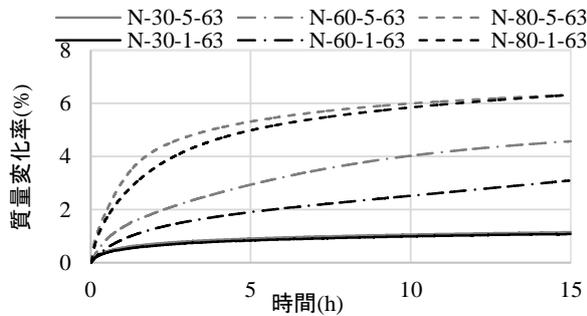


図-5 異なるCO₂濃度、湿度条件の質量変化率

行った。

調湿炭酸化試験の質量変化の結果を図-2に示す。粒径間で比較すると、湿度30%以外の環境では粒径が粗くなるほど質量変化は緩やかになり、細くなるほど急激な変化率となる傾向がみられた。特に、低湿度環境下では質量変化率が非常に小さく、炭酸化自体があまり進んでいないため粒径の影響は明確ではなかった。

一方、いずれの粒径においても湿度の増加に伴い質量変化率が大きくなる傾向を示したが、最大粒径20 μ mの粒径では特に質量変化率が大きい傾向が見られた。図-3に粒径の異なる試験体の空隙構造の違いを模式図として示す。粒径が細かいと連続空隙が粒径の大きいものを中心に減少し、CO₂と反応しやすい表層にある水分の存在できる狭い空隙が相対的に増加するためであると考えられる。ここで図-4に飽和度により異なる炭酸化反応をCO₂拡散の影響を含め、(A)から(C)の模式図として示す。これに対し最大粒径63、300 μ mのものは最大粒径20 μ mに対し、湿度を増加させた場合の質量変化率はあまり大きくなかった。粒の深部の空隙へのCO₂の輸送は、主として凝縮水のいない連続空隙を通じて行われるため、

飽和度が高まると途中経路に存在する凝縮水に阻まれ、反応に時間がかかるためと考えられる。

また、炭酸化の進行が時間とともに停滞する傾向にも粒径間で差異が確認された。伊代田ら⁹⁾によるとポロシメータ試験により、炭酸化が進行すると細孔径分布のピークが大きい径に移動するという結果が得られている。また、特にCO₂5%環境において累積細孔量が減少するとされ、CO₂濃度が高くなると、100nm以上の空隙が増加するという結果も得られている。本試験の質量変化による炭酸化の評価範囲においても、炭酸化反応が進行することで、凝縮水で生成された炭酸カルシウム(以下CaCO₃)により空隙構造が変化し、CO₂の移動が阻害される現象が影響している可能性が考えられる。ただし、湿度80%環境において最大粒径63 μ mのものは最大粒径20、300 μ mの水準より質量変化率はかなり小さくなっており、その影響についてはさらなる検討が必要であると考えられる。

図-1、2から湿度30、60、80%環境の飽和度の比率は1:2:3程度(粒径63 μ m以下:RH30=19.4%, RH60=39.7%, RH80=60.5%)だが、15h時点の質量変化率はどの粒径条件においても飽和度と比例しないことがわかる。また、粒径によりその割合は異なっている。これより粒径、飽和度および質量変化率に比例関係がないことから、空隙の構造や含水状態の違いが反応に影響していると考えられる。細孔溶液には凝縮水以外にも吸着水、層間水等が存在し、各々存在する細孔の寸法は異なり、水分の平衡形態は異なるとされている⁷⁾。特にゲル水の存在するC-S-Hの生成量はセメント硬化体中で半分以上を占めるとされている。これに加えゲル空隙はC-S-Hの体積の28%程度である⁸⁾と言われており、これらの層間空隙は湿度10%程度以上では常に水分により満たされていると考えられている。層間水に限らず、これらの水分の存在場所

により、CO₂の溶解・解離のしやすさや、カルシウムイオンの溶解のしやすさが異なることも考えられ、炭酸化反応の湿度依存性に寄与している可能性が考えられる。

以上より、セメント硬化体の炭酸化について粉体状試験体を用いて評価する場合においても、粒内の拡散が一定程度影響していると推察され、炭酸化における環境条件などを分析する際は、粒度の影響を考慮する必要があると考えられる。

3.3 炭酸化反応における湿度とCO₂濃度の影響

前述の結果から、粒度内の空隙内拡散による炭酸化への影響は無視できないと判断し、以降では粒度を63μm以下で揃えCO₂濃度、湿度環境を変化させた条件で炭酸化試験を行った。図-5に試験結果を示す。

低湿度環境では炭酸化は見かけ上進みづらく、高湿度になるほど進行しやすいという結果となった。図-4の

ように大門ら²⁾によると飽水の状態または低湿度環境で空隙内に細孔溶液がほぼ存在していない場合は炭酸化反応が遅く、飽水試料を少し乾燥させ、空隙が凝縮水で埋まらず、ある程度内部まで貫通した状態が最も進行しやすいと指摘されており、本研究の範囲においても同様の結果が見られた。また、低湿度、高湿度環境においては比較的反応初期段階に急激な質量変化が確認された。

中性化の観点からは、鄭ら³⁾によると、相対湿度0または100%の時に中性化は進まず、約50%において最大となり、それ以上の場合はCO₂の空隙内拡散が水分により阻止され、中性化が遅くなるとされているが、本研究の炭酸化試験においては高湿度のほうが炭酸化が進みやすい傾向が見られた。このことは、湿度の増加に伴い細孔中の凝縮水の量が多くなったことで、反応生成物の総量が大きくなったためと推定される。すなわち、先述した

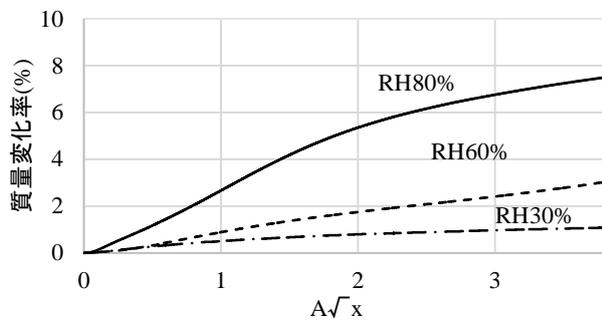


図-6 CO₂ 1%質量変化率とA√xの関係

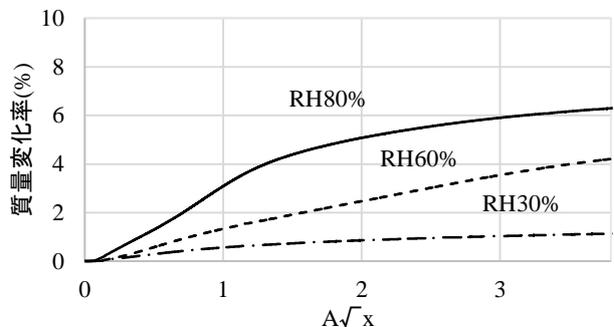


図-7 CO₂ 5%質量変化率とA√xの関係

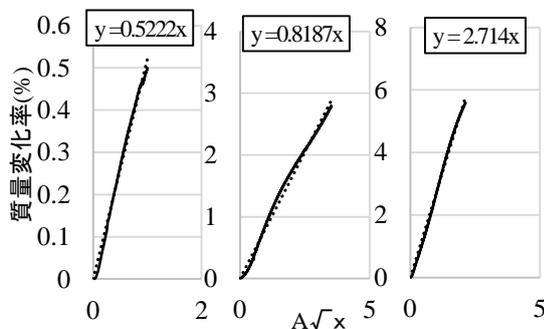


図-8 CO₂ 1%近似直線と傾き

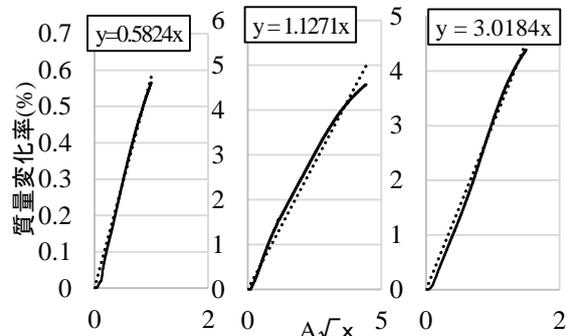


図-9 CO₂ 5%近似直線と傾き

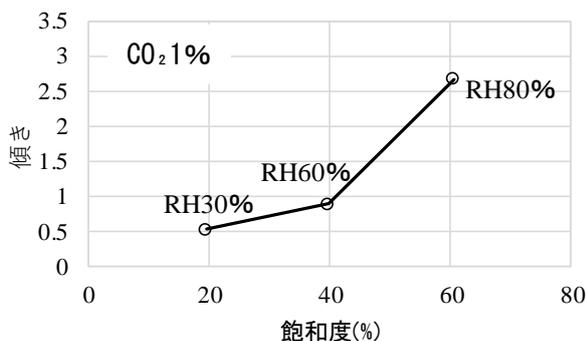


図-10 CO₂ 1%飽和度と傾きの関係

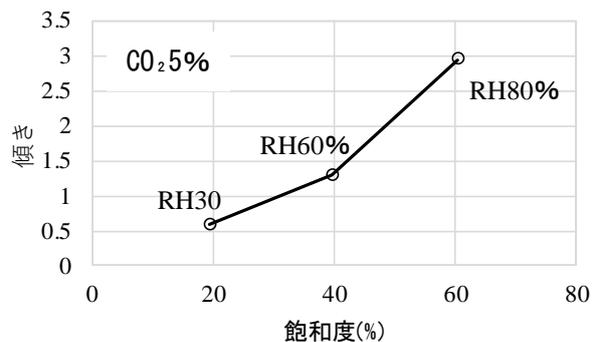


図-11 CO₂ 5%飽和度と傾きの関係

ように、セメント硬化体中の空隙内湿度が低下するにつれ、細孔溶液の存在しうる空隙半径が小径化すると飽和度が下がる一方で、CO₂の拡散できる空隙範囲が大きくなる。本実験で観察された湿度の違いによる質量変化率の変化は、低湿度環境では飽和度が小さく炭酸化反応の生じる水分量の絶対量が少ないため質量変化率が小さくなり、高湿度環境においては水分量の絶対量が多いため質量変化率が大きい傾向となったと考えられ、このときCO₂の粒内の拡散の影響は相対的に小さかったと考える。

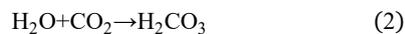
なお、これらの傾向には、各種水和物の炭酸化も影響している可能性があるが、ここでは評価はできなかった。

CO₂濃度が低いと低湿度環境以外では質量変化率が小さく、CO₂濃度が高いと特に初期に急激な変化率を示す傾向がみられた。石田ら¹⁰⁾によるとC-S-Hは炭酸化開始直後に急激に分解されるものの、長時間が経過し、pHがほぼ平衡状態と考えられるまでに低下しても、その一部が残存しており、特に低濃度においてはC-S-Hの残存量が多いと報告している。また、Isabel Galanら¹¹⁾によると炭酸化進行に伴い、固相に存在しているCa(OH)₂の表面にCaCO₃の膜層ができ、Ca²⁺の溶液への拡散を抑制している性質が特に高CO₂濃度環境下で顕著にみられることが報告されている。本研究においてもC-S-Hの炭酸化の影響やCaCO₃の膜層の影響が生じていると考えられるが、その詳細なメカニズムの解明は今後の課題とする。

3.4 炭酸化速度と飽和度の関係

3.1項から3.3項までの結果をもとに炭酸化速度と空隙内の飽和度の関係について考察する。

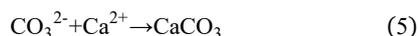
炭酸化の過程としてまずヘンリー則(式(2))に従い、セメント硬化体の空隙内に存在する細孔溶液中に空気中のCO₂が溶け込む。小西ら¹²⁾によると、この溶解速度は非常にはやいものとされているため、この部分の反応速度は無視できるとする。



炭酸は水溶液中で式(3)、(4)に示す2段階の解離を起こす。



溶液中にはK⁺、Na⁺、Ca⁺といったイオンが存在しており、式(5)に示すように、CO₃²⁻はNa⁺やK⁺とは反応せずCa⁺とのみ反応する¹³⁾。この反応によりCaCO₃が生成される。



石井ら¹⁴⁾によると、上記のような炭酸化の反応は非常に速いとされ、各空隙に存在している水分中での炭酸化反応速度自体に大きな違いはないと考えられる。しかし、試験結果から炭酸化反応による質量変化はセメント硬化体の粉末度や湿度の影響が見られ、反応速度が湿度に依存しているようにみられる。

ここで空隙内水分量、湿度と反応速度の関係に着目し、調湿炭酸化試験による質量変化率の関係を分析するため、図-5のグラフを式(6)を用い分析した。

$$Y = A \sqrt{X} \quad (6)$$

X：時間(h) Y：質量変化率(%) A：任意係数

式(6)による関係を図-6と7に示す。ここでは質量変化率との関係が最も直線に近くなる値を任意係数Aと仮定した。湿度60%環境下では15時間の測定範囲全体を通しておおむね線形の関係となったが、湿度30、80%の水準では特に変曲点が顕著にみられた。変曲点以降は初期の急激な炭酸化反応の影響が小さくなり、C-S-Hの炭酸化や残存しているCa(OH)₂の炭酸化反応が緩やかに進行していると考えられる。前述したように低湿度環境下では飽和度が低く、反応初期段階で少量存在する細孔溶液と反応し、それ以降は反応が進みづらくなっているため初期段階に変曲点が存在すると考えられる。高湿度環境では水分が多く存在し、反応する箇所が多く低湿度よりも後期に変曲点が表れていると考えられる。

次に図-8と9に変曲点付近までの近似直線の傾きを示す。また、横軸に図-8、9から得た近似直線の傾き、図-1より各湿度条件での飽和度を縦軸にした関係を図-10、11に示す。図-10、11より本研究の範囲において炭酸化速度と空隙の飽和度にある程度関係は見受けられるが、明確な比例関係があるとは言えない。つまり、反応速度は飽和度の影響は大きい、それ以外の要因も空隙での炭酸化反応に影響を及ぼしているということが確認できたと考える。

湿度60%環境では反応全体を通して直線的に変曲点が見受けられなかった。大門ら³⁾の研究結果は湿度60%環境での炭酸化は、炭酸化で生じた水により反応が促進されることがあると示唆しており、本研究においても反応が進むにつれ低湿度、高湿度環境では反応速度が緩やかになるのが顕著なのに対し、60%環境ではこの影響が見られたと考えられる。

また、CO₂濃度の異なる炭酸化に関しては図-10、11から、傾きと飽和度と同じような傾向がみられた。この結果から、CO₂濃度条件と飽和度の間には炭酸化メカニズムにおいてあまり関係がなく、それぞれ異なったメカニズムで炭酸化に影響していると考えられる。

湿度条件は試験結果から両方に関係していると考えられるが、CO₂の濃度条件に関してはCa(OH)₂の周りに生成されるとされる膜層の影響が大きく、飽和度による炭酸化性状はCO₂拡散の影響に比して湿度の影響が大きく観察されたと考えられる。

4. 結論

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 粒度を変更することで空隙構造が変化し、粒度が小さくなるほど炭酸化における拡散の影響が小さくなり、炭酸化速度は収束していくと考えられる。また、空隙内の水分の存在する位置により CO₂ やカルシウムイオンの溶解のしやすさが変化し、炭酸化速度に影響している可能性も考えられる。
- (2) 湿度が高いほど空隙内に多く水分が存在し、炭酸化する場が多いため炭酸化速度が速いといえる。それに対し湿度が低いと粒度の大小、CO₂ 濃度にかかわらず炭酸化の進行は遅い。
- (3) 空隙内飽和度と炭酸化反応速度にはある程度の相関関係が見受けられたが、線形的な関係にはならず、反応速度を考えるにあたり CO₂ 拡散の影響や空隙構造の変化、含水状態の違いといったような別の要因も含める必要がある。

謝辞

本研究において、東京大学野口貴文教授、中田清史氏、澤大幹氏、JFE ミネラル株式会社渡辺哲哉氏、須藤達也氏、日本大学小泉公志郎准教授、吉澤千秋氏に多大なご協力と助言を頂きました。末筆ながら厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 兼松学：鉄筋コンクリート造建築物の限界状態再考，日本建築学会，PD，2017，9
- 2) 石田哲也，前川宏一：物質移動則と化学平衡論に基づく空隙水の pH 評価モデル，土木学会論文集，vol47，No. 648，pp.203-215，2000
- 3) 島裕和，浅賀喜与志，大門正機，後藤誠史：セメント硬化体の二酸化炭素吸収速度，セメント・コンクリート論文集，vol.43，No69，pp.406-411，1989
- 4) 小林一輔：コンクリートの炭酸化に関する研究，土木学会論文集，コンクリート工学年次論文集，vol11，No1，pp.557-562，1989
- 5) 仲井和之：ガス吸着法による細孔分布測定表面設計基礎講座，色材協会誌，vol69，No10，pp.708-712，1996
- 6) 原沢蓉子，本多和博，伊代田岳史：異なる炭酸化環境が空隙特性および炭酸化生成物に与える影響，コンクリート工学年次論文集，vol36，No1，pp.808-813，2014
- 7) 石田哲也ほか：温湿度履歴に関するセメント硬化体中の水分平衡・移動モデルの高度化，土木学会論文集，vol68，No.795，pp.39-53，2005
- 8) 須田裕哉ほか：C-S-H の組成がゲル空隙の量およびゲル空隙の空隙径分布に及ぼす影響，土木学会論文集，vol.70，No.2，pp.134-152，2014
- 9) 鄭載東，平井和喜，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，vol11，No1，pp.85-94，1990
- 10) 石田剛朗，市場大伍，河合研至：C-S-H の炭酸化に及ぼす二酸化炭素ガス濃度の影響，セメントコンクリート論文集，vol63，No1，pp.347-353，2009
- 11) Galan，I：Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals，Cement and Concrete Research，Vol74，pp.68-77，Aug.2015
- 12) 小西由人，植木博，後藤孝治，石川陽一：コンクリート硬化体炭酸化モデル構築のための基礎的実験，vol21，No2，pp.1087-1092，1999
- 13) 大下浩司：カルシウムおよびカルシウム化合物の化学的性質と化学反応，吉備国際大学文化財総合研究センター紀要，vol10，pp.45-48，2013
- 14) 石井雅男，吉川久幸，松枝秀和：気象研究所技術報告 vol41，2000