

# 論文 調湿炭酸化試験に基づく中性化進行予測に関する基礎的検討

小宮 克仁\*1・中田 清史\*2・西尾 悠平\*3・兼松 学\*4

**要旨:** 本研究では、中性化速度におよぼす水分状態の影響に着目し、促進中性化試験と重量法水蒸気吸着測定装置を用いた調湿炭酸化試験を行った。その結果、促進中性化速度は湿度 60%程度で最大となるのに対し、炭酸化反応は低湿度環境下では停滞し、高湿度環境下で速くなることを明らかにし、さらに混和材の置換が炭酸化速度に影響を及ぼしていることを確認した。また、促進中性化試験および調湿炭酸化試験のいずれにおいても水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの増減量は整合せず、水酸化カルシウム以外の水和物の炭酸化が進行することを示した。

**キーワード:** 中性化, 炭酸化, 湿度, 炭酸化速度, 高炉スラグ

## 1. はじめに

コンクリートの中性化は空隙内に存在する細孔溶液に溶け込んだ二酸化炭素（以下 CO<sub>2</sub>）とセメント水和物が反応することで進行する。その結果、鉄筋の不働態を失わせ鋼材の腐食に影響を及ぼすことから、中性化は鉄筋コンクリート構造物の耐久性を評価する上で基本的な指標と考えられている<sup>1)</sup>。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、特に腐食環境との関係を捉えるうえでは、阿部ら<sup>2)</sup>が示したような中性化速度の湿度依存性の評価の重要性が再確認されている<sup>3)</sup>。加えて、近年環境問題の観点から CO<sub>2</sub> 排出の軽減が重要視され、混和材をセメントの代替として置換したコンクリートの利用も推進されているが、これらは中性化抵抗性が低いとされており、混合セメントも含む中性化と水分環境の理解が重要である。

中性化は、現象を CO<sub>2</sub> の拡散と、水和生成物の炭酸化反応のふたつのメカニズムを複合した拡散反応モデルにより説明されるものが一般的であり、梶田<sup>4)</sup>、石田<sup>5)</sup>らなどにより提案されている。しかしながら、炭酸化反応の湿度依存性について速度論的な立場からその関係を明確に検討した例は少ない。そのような中でも、島ら<sup>6)</sup>は、厚さ 2.5mm の円盤状試験体のセメント硬化体を用いて CO<sub>2</sub> 濃度 10%環境下、試験時間 2 日間での CO<sub>2</sub> 吸収速度から炭酸化と湿度依存性について議論を行っているが、炭酸化反応における混和材や水和物に着目した湿度依存性に関するデータは十分とは言えない。

そこで本研究では、促進中性化試験と、筆者らが提案した<sup>7)</sup>湿度と CO<sub>2</sub>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う

調湿炭酸化試験を実施し、水和物の炭酸化速度の湿度依存性を明らかにすることを目的とした。

## 2. 研究概要

一般的な中性化試験では、暴露試験であれ促進中性化試験であれ、中性化は試験体の含水率の変化と、CO<sub>2</sub>の拡散現象、炭酸化反応が同時に起こることとなる。そのため、調湿炭酸化試験では粒径を細かくすることで CO<sub>2</sub> 拡散の影響を小さくした状態で、かつ試験体の含水率を一定に保ち、炭酸化反応の評価が行えることを確認している。そこで本研究では、中性化と炭酸化反応の湿度依存性を評価することを目的として、モルタル試験体を用いた促進中性化試験と粉体状試験体を用いた調湿炭酸化試験を行い、速度論的考察を行うとともに、生じた水和生成物の分析をすることでより詳細なメカニズムの検討を行った。

### 2.1 試験体概要

試験用にモルタル試験体を作製した。セメントは研究用セメント（密度 3.16 (g/cm<sup>3</sup>))を用い、細骨材は山口県豊浦産の豊浦標準砂（密度 1.54g/cm<sup>3</sup>）を用いた。混和材は高炉スラグ微粉末 4000（密度 2.90g/cm<sup>3</sup>）を用いた。配合はペーストと骨材の体積比が一定となるように決定した。

表-1 モルタルの配合

使用材料	W/B (%)	質量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		W	C	BS	S
N	45	294	653	0	768
N	60	327	545	0	768
BB	45	288	320	320	768
BB	60	322	269	269	768

\*1 東京理科大学大学院 理工学研究科建築学専攻 (学生会員)

\*2 国立研究開発法人建築研究所 材料研究グループ 博士(工学) (正会員)

\*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)

また、高炉スラグ微粉末の置換率は50% (B種相当)とした。以下混和材有りをBB, 無しをNとする。表-1にモルタルの配合を示す。

試験体寸法は40mm×40mm×160mm (直方体試験体①), Ø50mm×100mm (円柱状試験体②)の2種類とした。打設した試験体は24時間後に脱型を行い、材齢4週まで温度20℃の水中養生を施した後、材齢8週まで温度20℃相対湿度60%環境下に静置した。材齢7~8週に直方試験体の試験体打込み面、底面及び両端面の4面を、円柱試験体は底面以外の面をCO<sub>2</sub>遮断のため、アルミニウム箔テープでピンホールがないようにシールした。なお、調湿炭酸化試験に用いた試験体は空隙内拡散の影響を排除するために、エントレインドエアの影響をある程度除去できる最大粒径63µmを基準とし、所定の養生を終えた円柱試験体からはつりとり、63µm以下にふるいで分級したものを使用した。

## 2.2 試験概要

### (1) 促進中性化試験

所定の養生終了後、試験体を中性化促進装置内に設置し、試験を実施した。促進条件は温度20℃、相対湿度60, 80%, CO<sub>2</sub>濃度5%とした。また、低湿度環境下の試験体は飽和塩(塩化マグネシウム)を用いてデシケーター内の湿度を33%, CO<sub>2</sub>ガスを用いてCO<sub>2</sub>濃度5%に保った環境下に設置した。なおデシケーター内はファンによりガスを拡散させ、槽内の濃度が均一となることを確認して使用した。

試験開始日から所定の材齢に試験体を取り出し、中性化深さと化学分析による生成物質の定量化を行った。材齢毎に試験体①軸方向端部より40mmの厚さで割裂し、40mm×40mm×40mmの試験体を採取した。試験体の割裂面に1%フェノールフタレイン水溶液を噴霧し、未着色部分を中性化部分とし中性化深さを測定した。試験体は試験片採取後、割裂面を再度シールして促進中性化試験を継続した。ここで水準名は「NorBB, W/B-RH」とする。

表-2 測定条件

材齢(週)	1	4	8	13
湿度(%)				
33	○	○		
60	●	●	●	●
80	●	●	●	●
材齢(h)	0	24		
湿度(%)				
30	●	●		
60	●	●		
80	●	●		

\*○：中性化深さまたは重量変化を測定した水準  
●：○に加え化学分析を行った水準

### (2) 調湿炭酸化試験

調湿炭酸化試験は、設定した恒温恒湿環境下で任意のCO<sub>2</sub>濃度でチャンバー内をパージさせた状態で、重量天秤にて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。このとき生じる質量変化を炭酸化によるものと仮定することで、質量変化率から炭酸化性状の検討を行った。このとき、温度20℃、CO<sub>2</sub>濃度5%、相対湿度30, 60, 80%を水準とした。

試料は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0.0001mg/min以下の変化率になるまで事前に調湿させ、平衡状態にした。試料の調湿には、濃度100%の乾燥窒素ガスを用い、温度20℃でそれぞれ相対湿度30, 60, 80%の環境下で2日間以上行った。調湿終了後、ただちにCO<sub>2</sub>濃度を所定の値に制御し、各湿度条件で測定を行った。また、測定時間は24時間とした。なお、本試験では事前の調湿過程において平衡含水率下での質量変化が僅か(1.25×10<sup>-4</sup> wt%/min以下)であることを確認してから測定を開始しており、等湿度が維持される測定期間中の水和の進行は無視できると考える。一方、炭酸化に伴う空隙構造の変化が平衡含水率に影響を与え、結果として質量変化率に影響を与えることが想定されるが、ここでは無視できるものとした。促進中性化試験と調湿炭酸化試験の測定条件を表-2に示す。ここで水準名は「NorBB, W/B-RH」とする。

### (3) 示差熱重量分析試験

示差熱重量分析試験により水酸化カルシウム(以下Ca(OH)<sub>2</sub>)量と炭酸カルシウム(以下CaCO<sub>3</sub>)量の測定を行った。促進中性化試験では確実に中性化が進行したと考えられる試験体の表層をはつりとり、ふるいで最大粒径90µmに分級し、粉体状にしたものを用いた。試験までは炭酸化の影響が出ないよう湿度11%に飽和塩(塩化リチウム)を用いて調湿した窒素環境下に保管した。

定量においては、D.J. Ansticeら<sup>9)</sup>の文献を参考に、Ca(OH)<sub>2</sub>の脱水及びCaCO<sub>3</sub>の脱炭をDTA曲線の変曲点から推定し、TG曲線の重量変化の吸熱ピークを伴った減少量から算出した。

## 3. 試験結果及び考察

### 3.1 炭酸化、中性化の湿度依存性

促進中性化試験で得られた中性化深さを表-3に、中性化深さから算出した中性化速度係数と湿度の関係を図-1に、調湿炭酸化試験で得られた質量変化率と湿度の関係を図-2に示す。CO<sub>2</sub>濃度5%の促進中性化試験で得られた中性化速度係数の算出には式(1)を用いた。

$$X = A\sqrt{t} \quad (1)$$

ここにX:中性化深さ (mm), A:促進中性化速度係数

表-3 促進中性化試験による中性化深さ

N45	1週	4週	8週	13週
RH33%	0	0		
RH60%	0.59	0.81	1.54	1.67
RH80%	0.54	0.59	0.31	0.31
N60	1週	4週	8週	13週
RH33%	0	0		
RH60%	2.79	3.45	5.33	8.54
RH80%	1.85	2.67	2.77	2.42

BB45	1週	4週	8週	13週
RH33%	0	0		
RH60%	0.81	1.95	4.00	6.84
RH80%	0.58	1.00	0.90	0.88
BB60	1週	4週	8週	13週
RH33%	0	4.25		
RH60%	3.29	7.38	11.4	16.0
RH80%	0.82	4.99	1.55	2.87

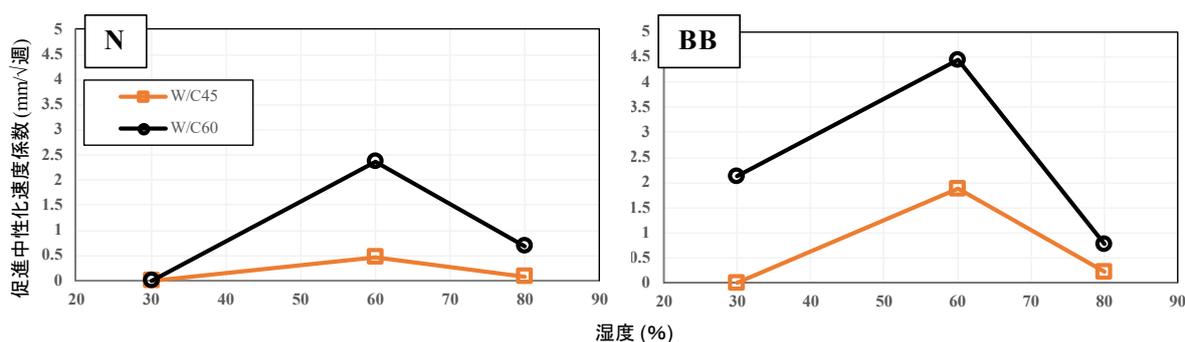


図-1 相対湿度と促進中性化試験による中性化速度係数の関係 (CO<sub>2</sub> 濃度 5%)

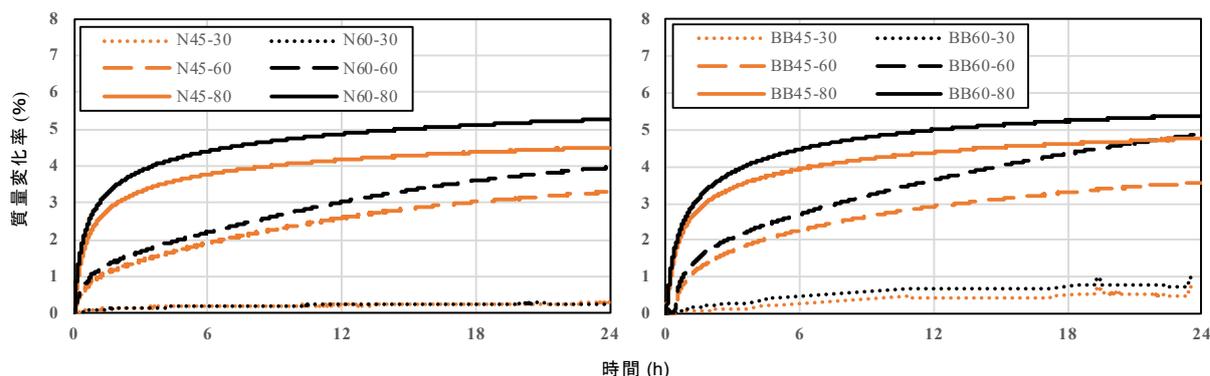


図-2 調湿炭酸化試験による質量変化率と時間の関係 (CO<sub>2</sub> 濃度 5%)

(mm/√週) , t:時間 (週)である。

一般に中性化速度は湿度 50~70 (%)で最大になるとされている<sup>9)</sup>。図-1 より混和材有無, 水セメント比の違いにかかわらず, 設定した条件の中では湿度 60%で最大となり既往の研究結果と齟齬の無い結果となった。また, 高炉スラグの有無によらず水セメント比が大きいほど中性化速度係数は大きくなる傾向を示した。BB は同量の N に対しクリンカー量が少なく, 元々生成される Ca(OH)<sub>2</sub> 量が少ないため中性化速度が大きいとされており<sup>10)</sup>, 本研究においても N に対し中性化速度が大きくなる傾向が確認された。なお, 本研究では試験体の養生を JISA 1153 に準じたため, 材齢 8 週から評価を行ったが, 材の特性値を得る場合にはより長期の養生が必要と考えられ, 今後順次検討を進めたい。

一方, 図-2 より調湿炭酸化試験では促進中性化試験の結果とは異なり, 湿度 80%環境下が最も重量変化が大きく, 湿度が高いほど見かけ上炭酸化速度が速い結果となった。促進中性化試験において湿度 60%で最も中性化が進行する現象は, 一般に高湿度下において空隙が水分で満たされ物質移動が妨げられ拡散が抑制される効果と, 低湿度下において炭酸化反応の主なサイトとなる水分量が不足して反応が抑制されるふたつの効果がバランスした結果と説明される。対して, 粉体状試験体を用いた調湿炭酸化試験では空隙内の拡散の影響が取り除かれ, 平衡含水状態に対応して炭酸化反応が進行したものと考えられる。以上のことから, 湿度が高い環境において, 含水量に応じて炭酸化反応が進行したと考えられる。ただし, より高湿度で飽和状態に近い含水状態の場合, CO<sub>2</sub>

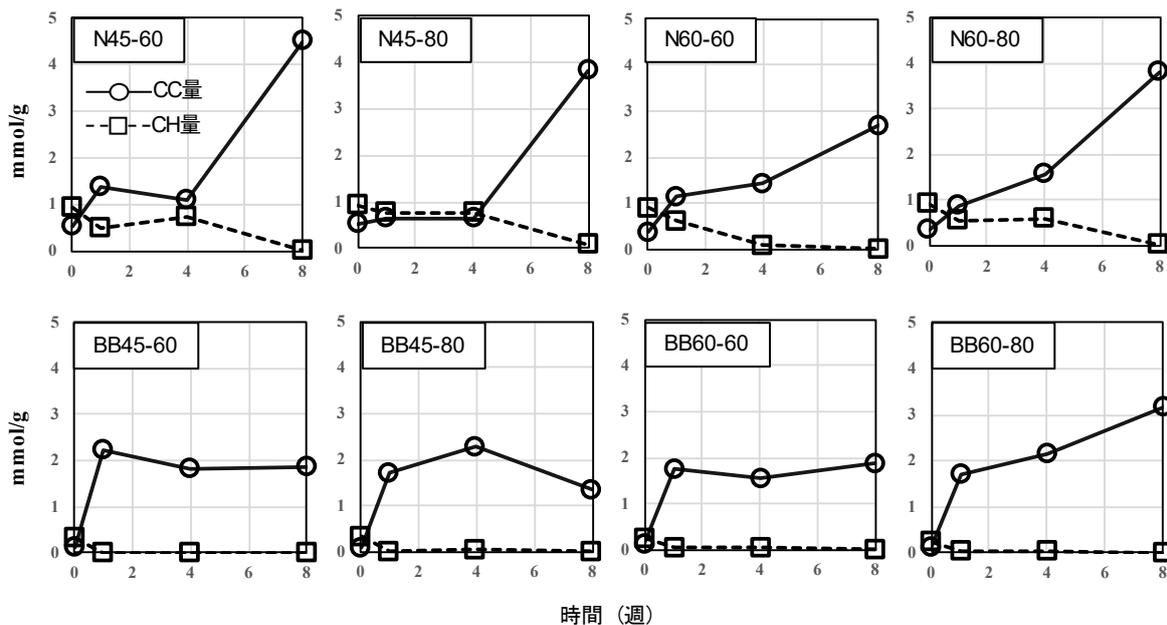


図-3 促進中性化試験 (CO<sub>2</sub>濃度 5%)による材齢毎の水酸化カルシウム・炭酸カルシウム量

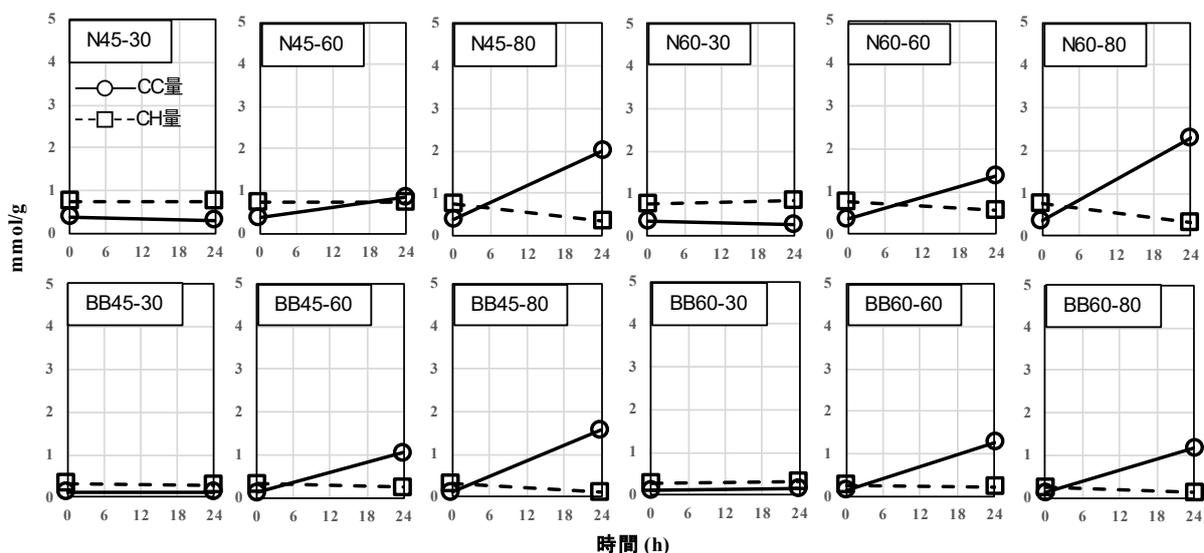


図-4 調湿炭酸化試験 (CO<sub>2</sub>濃度 5%)による炭酸化前後の水酸化カルシウム・炭酸カルシウム量

が水分に阻まれ反応が進まない可能性も考えられ<sup>11)</sup>、今後、さらなる検討が必要である。

また、調湿炭酸化試験では、NまたはBBにかかわらず、高水セメント比では重量変化が大きい傾向を示した。なお、各湿度環境下における最終的な平衡状態がどのようなものであるかは、今回の結果からは議論できないため、今後の課題としたい。

### 3.2 示差熱重量分析試験結果

図-3に促進中性化試験における湿度33%を除く湿度60、80%環境下での各材齢の示差熱重量分析試験結果を示す。また、湿度30、60、80%環境下での調湿炭酸化試験前後の分析結果を図-4に示す。

図-3よりN、W/B45の水準において促進4週で急激

にCaCO<sub>3</sub>が増加している傾向が見られる。この傾向は初期段階では低水セメント比のため緻密だった組織が、ケイ酸カルシウム水和物(以下C-S-H)の炭酸化が進むことで空隙が粗大化しCO<sub>2</sub>が拡散しやすくなり反応する細孔溶液へ到達しやすくなったことが影響していると考えられる。また、水準によらずCaCO<sub>3</sub>とCa(OH)<sub>2</sub>の増減量は比例していない結果がみられたことから、Ca(OH)<sub>2</sub>以外の水和物の炭酸化が進行していることが示唆される。

BBは白川ら<sup>12)</sup>によると反応初期からC-S-Hの炭酸化が生じるとされており、本研究においても反応初期にCa(OH)<sub>2</sub>の減少量以上にCaCO<sub>3</sub>が生成されていることから、C-S-H等他の水和物の炭酸化がBBに大きく寄与していることが確認された。これまでの研究では、高炉ス

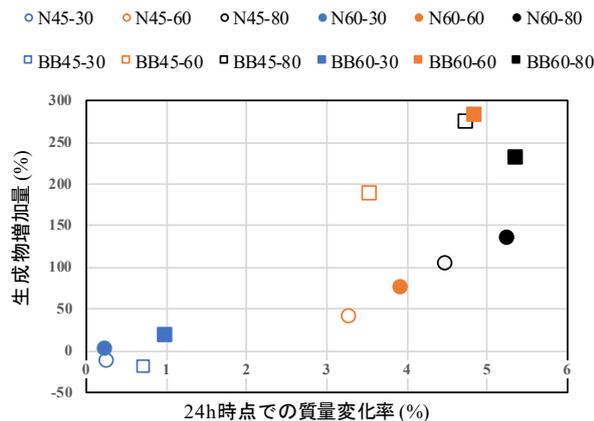


図-5 調湿炭酸化試験 24 時間後の生成物増加量と質量変化率の関係

ラグ微粉末を置換した場合、置換しない試験体と比較して Ca/Si 比の低い C-S-H が生成され<sup>13)</sup>、Ca/Si 比の低い C-S-H の炭酸化は進行しやすいとされている<sup>14)</sup>。本研究においても N と BB を比較すると BB のほうが Ca(OH)<sub>2</sub> 以外の水和物に起因する CaCO<sub>3</sub> の生成量が多く、このことは生成している C-S-H の化学的性質の違いによるものと考えられ、Ca/Si 比の低い C-S-H の炭酸化が影響していると考えられる。これに加え、佐川ら<sup>15)</sup>は BB では N と比較し C-S-H の持つゲル水が多く存在することを示しており、本研究では C-S-H の保持する水分量が CaCO<sub>3</sub> 量に起因していると考えられる。

次に調湿炭酸化試験の結果について、図-2 からいずれの水準においても反応初期段階に急激な重量増加が確認された。金らによる Ca(OH)<sub>2</sub> および C-S-H を用いた炭酸化試験に基づく研究<sup>16)</sup>によると、湿度 60%、80% では C-S-H は時間とともに炭酸化が進行する一方、Ca(OH)<sub>2</sub> は初期に急激に炭酸化が進行し、その後はあまり反応しないとしている。本研究でも反応初期段階の急激な重量増加は Ca(OH)<sub>2</sub> の炭酸化が先行して進み、その後 C-S-H の炭酸化が遅れて進行したと考えられる。本研究の熱重量分析試験では測定点が少なかったものの、実験結果はこのような現象説明と齟齬は無いと考える。

また、低湿度環境下では質量変化は 24 時間でほぼ変動が見られなくなっている一方で、Ca(OH)<sub>2</sub> は完全に炭酸化していないことが確認された。I. Galan ら<sup>17)</sup>は生成された CaCO<sub>3</sub> が固相に存在する Ca(OH)<sub>2</sub> の周りに覆うように生じることで、Ca(OH)<sub>2</sub> の溶解を妨げる現象を確認しており、Ca(OH)<sub>2</sub> の残存にはこの現象が影響していると考えられる。これに加え、低湿度環境下では空隙内の水分が減少し、反応できる Ca(OH)<sub>2</sub> が少ないことも要因であると考えられる。

一般に、ゲル水の存在する C-S-H はセメント硬化体中の半分以上を占めるとされ<sup>18)</sup>、そのゲル空隙は C-S-H の

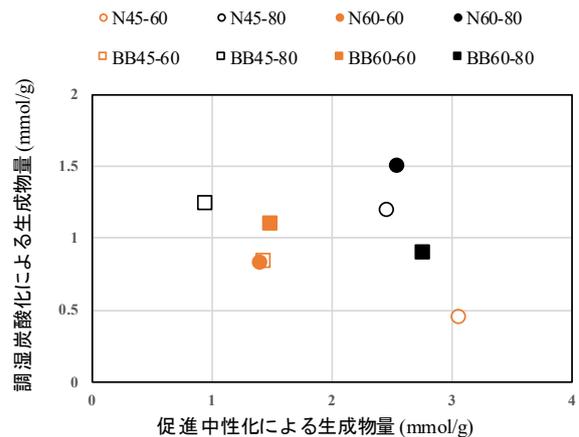


図-6 促進中性化試験と調湿炭酸化試験の生成物量比較

体積の 28% 程度であるとされている。さらに、C-S-H 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<sup>19)</sup>。したがって、本実験範囲では、C-S-H は十分に湿潤な状況にあり、観測される炭酸化速度に支配的な影響を及ぼしていた可能性がある。なお、これらが CO<sub>2</sub> 濃度 5% の促進環境に特有な現象であるかは、今後検討が必要である。

#### 4. 中性化・炭酸化反応速度と生成物の関係

水準ごとの湿度環境による炭酸化反応速度の違いを検討するために、調湿炭酸化試験の 24 時間時点での質量変化率と示差熱重量分析から得られた Ca(OH)<sub>2</sub> と CaCO<sub>3</sub> の質量変化率の比較を行った結果を図-5 に示す。これによると熱重量分析から得られた Ca(OH)<sub>2</sub> 含有量と調湿炭酸化試験による質量変化は相関する傾向を示していることが確認できた。また、湿度分布においては一部 BB 試験体を除いて、湿度毎に集約している様子が確認できた。以上のように、湿度毎の生成量と重量変化率が一定度比例関係にあることは、炭酸化反応速度が湿度に大きく依存していることを表している。

特に熱重量分析の項でも触れたが、C-S-H の炭酸化は湿度に大きく依存していると考えられる。調湿炭酸化の結果では高湿度環境下で CaCO<sub>3</sub> の増加量が Ca(OH)<sub>2</sub> に対して非常に大きい傾向が確認できる。丸山ら<sup>20)</sup>は低湿度において C-S-H が高湿度より安定していることを示しており、本研究における炭酸化反応では高湿度で C-S-H が不安定となり炭酸化が促進されたことが考えられる。

また、図-6 に異なる試験方法間での化学反応量の違いを確認するために、促進中性化試験での CaCO<sub>3</sub> 量と調湿炭酸化試験での CaCO<sub>3</sub> 量を比較した結果を示す。促進中性化試験で得られた試験体と調湿炭酸化試験から得られた試験体で生成物量に相関が見られず、両試験での生成物量からは関係が確認されなかった。この理由として、

生成された水分の逸脱，外部から侵入する水分の存在による空隙内水分状態の違いや，CO<sub>2</sub>の空隙内拡散の影響が支配的であったと考える。さらに，調湿炭酸化試験の試験時間が本研究では 24 時間であり，これ以降のより長時間での炭酸化反応が検討されていないことが，促進中性化試験の結果との解離に影響していると考えられる。よって，今後炭酸化反応速度への考察には試験時間の検討や湿度条件によるデータの蓄積が必要である。

## 5. 結論

本研究では，湿度 30%，60%，80%の水準で促進中性化および調湿炭酸化試験を実施し，炭酸化速度に及ぼす湿度の影響について検討を行った。本研究の範囲で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 促進中性化試験では，相対湿度 60%の水準で促進中性化速度が最大となったが，拡散の影響を排除した調湿炭酸化試験では湿度が高くなるほど炭酸化速度が速くなり，低湿度環境下では停滞することが確認された。
- (2) 本試験の試験材齢(8 週)では BB の中性化反応が N に対しより早く進行している傾向が確認され，これは混和材の有無が炭酸化速度に影響していると考えられる。
- (3) 湿度 30%程度の低湿度環境下では，Ca(OH)<sub>2</sub>の炭酸化反応が進行していない，または本試験では観測できない程度に進行が遅いといえる。
- (4) 促進中性化試験，調湿炭酸化試験いずれにおいても Ca(OH)<sub>2</sub>の減少量と CaCO<sub>3</sub>の増加量は整合せず，Ca(OH)<sub>2</sub>以外の水和物 (C-S-H など)の炭酸化が CaCO<sub>3</sub>生成量に寄与していることが確認された。

## 参考文献

- 1) 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，Vol.1991，No.433，pp.1-14，1991
- 2) 鉄筋コンクリート造建築物の耐久設計施工指針・同解説，日本建築学会，2016
- 3) 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
- 4) 梶田佳寛，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，Vol.2，No.1，pp.125-134，1991.1
- 5) 石田哲也，李春鶴：微細空隙構造と物質平衡・移動の熱力学強連成に立脚したコンクリートの炭酸化反応モデル，土木学会論文集 E，Vol.63，No.2，pp.274-286，2007.5
- 6) 島祐和ほか：セメント硬化体の CO<sub>2</sub>吸収速度，セメ

- ント・コンクリート論文集，No.43，pp.406-411，1989
- 7) 小宮克仁ほか：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.41，No.1，pp.599-604，2019
- 8) Marcel Hark Maciel et al.: Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique, Vol.136, pp.1269-1284, 2019.5
- 9) 福島敏夫：コンクリートの中性化の経時進行に関する基礎的考察，日本建築学会大会，pp.199-200
- 10) 佐野禎，森弥広：高炉スラグ微粉末の混入が炭酸化に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.1，pp.205-210，2000
- 11) 伊与田岳史ほか：異なる環境が高炉セメントの炭酸化メカニズムに与える影響，土木学会第 71 回年次学術講演会，2016.9
- 12) 白川敏夫，島添洋治，九谷和秀：モルタルを用いた場合の気体拡散性状への炭酸化の影響，日本建築学会構造系論文集，Vol.74，No.636，pp.193-199，2009.2
- 13) 金尚奎ほか：高炉スラグ微粉末を混和したセメント硬化体の炭酸化反応，セメント・コンクリート研究討論会論文報告集，No.21，pp.29-34，1994
- 14) 鈴木一孝，西川直宏，林知延：Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化，セメント・コンクリート論文集，No.43，pp.18-23，1989
- 15) 佐川孝広ほか：高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性，土木学会論文集 E，Vol.66，No.3，pp.311-324，2010.9
- 16) 金尚奎ほか：水酸化カルシウムおよびケイ酸カルシウム水和物の炭酸化反応，Inorganic Materials, Vol.2, No.254, pp.18-25, 1995
- 17) I. Galan et al. : Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals , Cement and Concrete Research, Vol.74, pp.67-77, 2015
- 18) 須田裕哉，佐伯竜彦，斎藤豪：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
- 19) D.J. Anstice, C.L. Page, M.M. Page : The pore solution phase of carbonated cement pastes , Cement and Concrete Research, Vol.35, pp.377-383, 2005
- 20) 丸山一平ほか：コンクリート中のケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H)とは何か~キャラクター化と性能発現機構~，一般社団法人セメント協会，pp., 2018.3