

論文 調湿炭酸化試験による炭酸化速度の湿度依存性に関する研究

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、炭酸化の湿度依存性を明らかにすることを目的とし、異なる CO₂ 濃度および湿度環境下での炭酸化を評価可能な調湿炭酸化試験を提案し、実験的検討を行った。その結果 CO₂ 濃度 5%では反応初期段階で Ca(OH)₂ の炭酸化が急激に進行するのに対し、CO₂ 濃度 0.1%では Ca(OH)₂ と CSH の炭酸化が同時に進行することを明らかにした。また、湿度によって生成される CaCO₃ の形態に違いが見られ、高湿度でパテライトの生成量が多いことを確認した。見かけ上の炭酸化速度は高湿度になるほど早くなったが、拡散の影響を除外しても、拡散現象とは独立した炭酸化速度に湿度依存性があることが確認された。

キーワード: 炭酸化, 湿度依存性, 炭酸化速度, セメントペースト, 拡散

1. はじめに

コンクリートの炭酸化は、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 CO₂) とセメント水和物が反応することで進行する。炭酸化が生じることで、コンクリートのアルカリ性を低下させる中性化が進行し、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重要な指標と考えられている。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¹⁾、特に腐食環境との関係を捉えるうえでは阿部ら²⁾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。加えて、炭酸化は空隙構造の変化や水和生成物の変化を伴うことから、環境条件や使用材料など様々な観点から炭酸化に関する研究が行われている。

炭酸化は、現象を CO₂ の拡散と、水和生成物の炭酸化反応の2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、梶田ら³⁾や石田ら⁴⁾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。そのような中でも特に炭酸化反応における水和物や、CO₂ 濃度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。

これまで著者らは、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を経時的に計測することのできる測定方法 (以下調湿炭酸化試験) を構築し、水和物の炭酸化の湿度依存性を評価してきた^{5) 6)}。本研究では、これまで行っていないセメント水和物に生じる化学変化や、炭酸化前後での空隙構造の変化などの評価も行ったうえで、炭酸化速度の湿度依存性を明らかにすることを目的とする。

2. 研究概要

中性化速度に関して多くの研究で湿度依存性が確認されている。既往の促進中性化試験は試験体サイズが大きいうえ、長期試験であることから、試験体内部の水分状態が安定せず、湿度の影響を精緻に評価することが困難である。これに対し調湿炭酸化試験は、炭酸化を拡散と見かけ上の反応に分離して評価した上で、炭酸化速度の湿度依存性の有無を確認することを目的としている。既往のモデルでは炭酸化速度は、水溶液中の水酸化カルシウム (以下 Ca(OH)₂) の反応速度などが用いられているが、実際の反応は Ca(OH)₂ だけでなくケイ酸カルシウム水和物 (以下 CSH) やその他の水和物の炭酸化も進むため、理論からの算定は困難である。このため、調湿炭酸化試験では、湿度を一定に保った状態で生じる質量変化を炭酸化によるもの、反応は細孔溶液中で生じることによって CO₂、Ca(OH)₂ の溶解、拡散、炭酸化反応の3つの要因が反応速度に影響すると仮定したうえで見かけ上の炭酸化速度の測定を試みている。

2.1 試験体概要

測定試料としてセメントペースト試験体を作製した。表-1 に試験体水準を示す。練り混ぜはブリーディングの影響を考慮してボトル容器を用いた。まず、モルタルミキサーで1分間練り混ぜたのちボトル容器に移し、1時間ごとに練り返す作業を6時間行った。練り混ぜ終了

表-1 試験体水準

水準名	水セメント比
N55	55
N65	65
使用材料	密度 (g/cm ³)
研究用セメント	3.16

*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)

後 24 時間で脱型し、水中養生 28 日間、気中養生 28 日間、材齢 56 日で窒素環境下に移した。作製した試験体は養生中の炭酸化の影響を排除するため、表面部を薄く削り取ったうえで、試験を行う前に速やかに分級し、試料として用いた。なお、調湿炭酸化試験における粒度の影響について、前報ではおよそ 300 μm 以下の粒度の小さな系では影響がわずかであることを確認している⁶⁾。前報の実験結果を踏まえ、拡散の影響を除去する目的で、サンプルの粒径は 63 μm 以下とすることとした。

2.2 試験概要

(1) 調湿炭酸化試験

本試験では任意のガス種、濃度、湿度環境下での継時的なサンプル質量変化計測を可能としている。試験水準は CO₂ 濃度 0.1、5%，相対湿度 30、60、80%とした。パウダーにした試験体を窒素環境から手早く装置内天秤に 80mg 程度設置した後、濃度 100%の乾燥窒素ガスを用いて、各湿度に 0.001mg/min 以下の変化率になるまで調湿を行った。試験装置のチャンバー内の写真を図-1 に示す。なお、調湿過程での質量変化は僅かであったため本試験環境では水和の影響は無視できるものとした。調湿終了後チャンバー内を所定の CO₂ 濃度に制御し、測定を開始した。測定時間は既往の研究⁵⁾を踏まえて、各水準の傾向が確認できる 24 時間とした。試験終了後の試験体は、炭酸化の影響が出ないように湿度 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。また、Ca(OH)₂や CSH などの水和物は炭酸化によって空隙構造が変化することが確認されており⁷⁾、本試験でもこの影響を考慮するため吸着気体の分圧を変化させる吸着等温試験を行った。吸着等温線から BET 理論を用いて比表面積の算定を行った。なお、P/P₀(相対圧)は 0.05~0.35 の範囲、水分子の占有面積は 0.114nm²として計算を行った。

(2) 粉末 X 線回折 (XRD)

水和物と炭酸化による生成物を対象とした定性分析を行った。測定条件はターゲット CuK α ($\lambda=1.54\text{\AA}$)、管電圧 30kV、管電流 10mA、ステップ幅 0.01 $^\circ$ 、回折角度 2 $\theta=5^\circ\text{--}75^\circ$ とし、試験時間は 6 時間とした。また、この試験では CO₂ 濃度 0.1%の水準においてリートベルト解析を用いて定量分析も行った。解析には TOPAS (BrukerAXS 社製)を用いた。リートベルト解析では CSH 等の非晶質は直接定量できないが、既知量の内部標準物質を混合した試料でリートベルト解析することで間接的に測定できる。今回は内部標準物質として α アルミナを用いた。これにより、湿度の違う条件の試験体で生成物の割合を比較し、炭酸化の性状を分析する。なお、定量ではカルサイト、バテライト、アラゴナイト、エトリンガイト、エーライト、ビーライト、アルミネート相、フェライト相、



図-1 試験装置チャンバー内写真

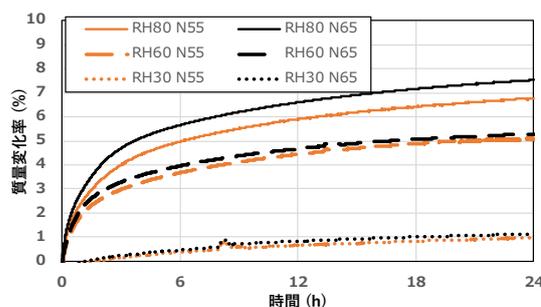


図-2 調湿炭酸化試験による質量変化率 (CO₂ 濃度 5%)

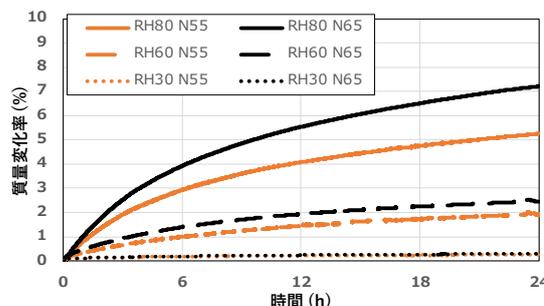


図-3 調湿炭酸化試験による質量変化率 (CO₂ 濃度 0.1%)

コランダム、ポルトランドイト、半水石膏、二水石膏、ハイドロタルサイト、ペリクリース、生石灰を対象とし、その定量結果から非晶質分を算出した。ここで、水和により生成される非晶質分はそのほとんどが CSH であると考えられるため、本論文では定量された非晶質量は CSH 量として扱った⁸⁾。

(3) 示差熱重量分析試験

示差熱重量分析により Ca(OH)₂ 量と炭酸カルシウム(以下 CaCO₃)量の定量を行った。温度範囲は 20~1000 $^\circ\text{C}$ 、昇温速度は 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、定量においては、Scrivener ら⁹⁾の文献を参考に、Ca(OH)₂ の脱水及び CaCO₃ 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を行った。なお、試験は窒素ガス中で行い、測定中の炭酸化の影響を排除した。

3. 試験結果

3.1 炭酸化による質量変化率

図-2、図-3 に調湿炭酸化試験による質量変化の結果を示す。低湿度で見かけ上炭酸化の進行が遅く、高湿度で速くなる傾向となり、過去の報告⁵⁾、⁶⁾と同様の結果が

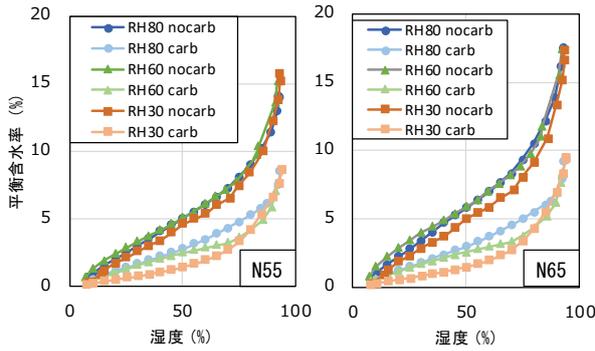


図-4 炭酸化前後の吸着等温関係 (CO₂濃度 5%)

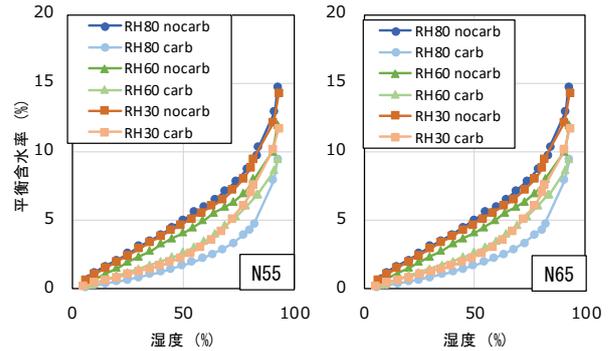


図-5 炭酸化前後の吸着等温関係 (CO₂濃度 0.1%)

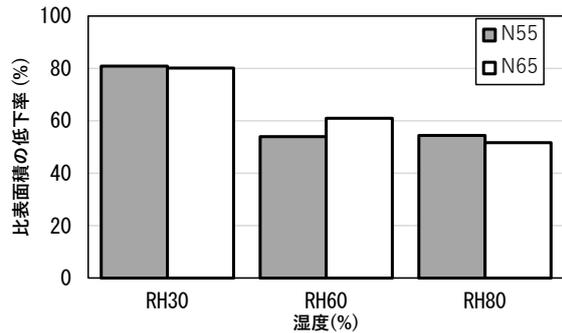


図-6 炭酸化前後の比表面積低下率 (CO₂濃度 5%)

表-2 炭酸化前の比表面積 (CO₂濃度 5%)

mm ² /g	RH30	RH60	RH80
N55	194.2	194.2	196.9
N65	201.0	195.6	191.1

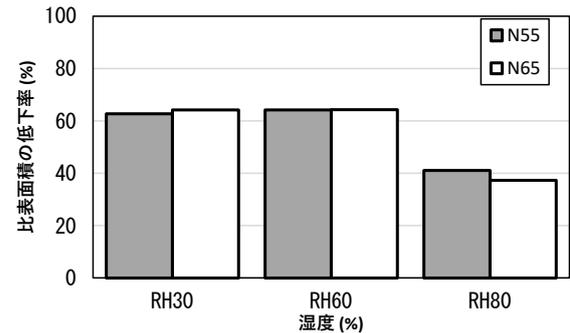


図-7 炭酸化前後の比表面積低下率 (CO₂濃度 0.1%)

表-3 炭酸化前の比表面積 (CO₂濃度 0.1%)

mm ² /g	RH30	RH60	RH80
N55	138.3	150.6	162.6
N65	139.0	151.0	163.5

得られた。ここで、質量変化率は湿度による水の絶対量の影響を含めた評価であり、実際の炭酸化速度と異なるため、見かけ上という表現を用いた。図-2 から、質量変化率は全ての水準で初期に急激に増加し、3h 付近から一定の増加率になることが確認された。これは、初期に Ca(OH)₂ の炭酸化が進行し、一定程度 Ca(OH)₂ が炭酸化した後に CSH の反応が進行している結果であると推察される。金ら¹⁰⁾による異なる湿度での Ca(OH)₂ 炭酸化試験では、低湿度で反応が遅く、高湿度では初期に急激に反応が進み、その後停滞する傾向が確認されており、本試験と同様の結果を得ている。なお、金らの試験、本試験水準は CO₂ 濃度が比較的高い条件で試験していることから、galan¹¹⁾らが示すように CaCO₃ の層が Ca(OH)₂ の周辺に生成され、炭酸化の進行を妨げる影響が生じやすい環境であったことも影響していると考えられる。一方 CO₂ 濃度 0.1% では、CO₂ 濃度 5% と比較し炭酸化初期の急激な質量の増加は確認されなかった。伊代田ら¹²⁾の研究において、低濃度環境下では、まず Ca(OH)₂ が炭酸化し、その後 CSH が炭酸化する現象が確認されており、本研究でもこの現象が起因し、濃度による差が生じたと考えられる。また、W/C55 の水準が W/C65 と比較し、質量変化率が小さい傾向も得られた。後程 3.3 で示す TG の定量

結果から、W/C55 で炭酸化前の Ca(OH)₂ 量が少ないことから、炭酸化初期に質量変化の差が生じ、それ以降一定となる傾向となったと考えられる。これに対し、CO₂ 濃度 0.1% の RH80% での結果は、RH60% と比較し、CO₂ 濃度 5% の水準と近い質量変化が得られた。これは Ca(OH)₂ の炭酸化に湿度が大きく影響していると考えられる。これに加え、低 CO₂ 濃度環境では高 C/S 比の CSH が残存しやすいという研究結果¹³⁾からも、反応で生じる水が保持されることで CSH の構造変化が生じにくい状態であったと推察するが、詳細な検討は行っていないため今後の課題とする。

3.2 吸着等温関係

図-4、図-5 に各 CO₂ 濃度での炭酸化前後の吸着等温線、図-6、図-7 にその結果を元に算出した比表面積の減少率と、表-2、表-3 に各条件での炭酸化前の比表面積を示す。炭酸化後の比表面積が小さくなる傾向は、中田ら¹⁴⁾により、空隙壁面に CaCO₃ が析出し、水分子のアクセスが制限されることで比表面積の減少が生じていると考察されている。また、小島ら¹⁵⁾によると CSH が炭酸化しカルシウム分が消費されることで、C/S 比が低下し CaCO₃ と SiO₂ に分解することが影響しているとしており、本試験でもこれらの影響が生じていると考える。

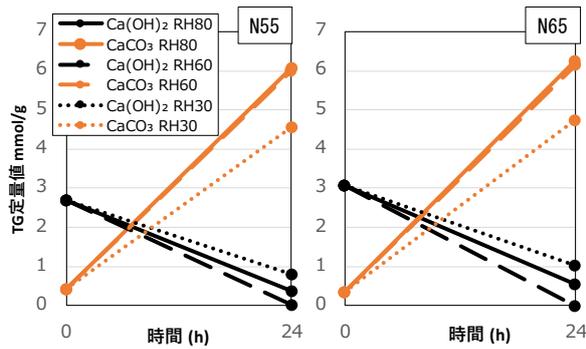


図-8 炭酸化前後のTG定量結果 (CO₂濃度 5%)

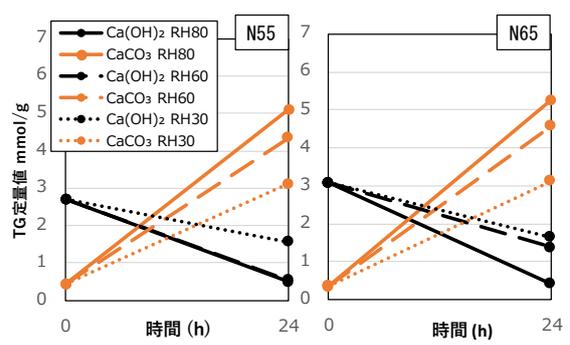


図-9 炭酸化前後のTG定量結果 (CO₂濃度 0.1%)

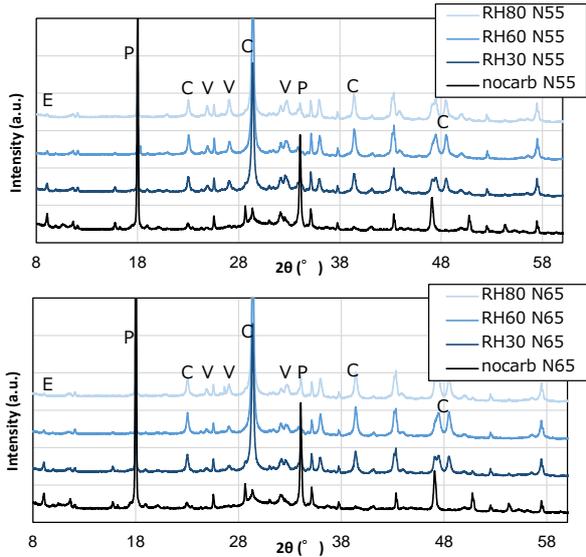


図-10 XRD チャート (CO₂濃度 5%)

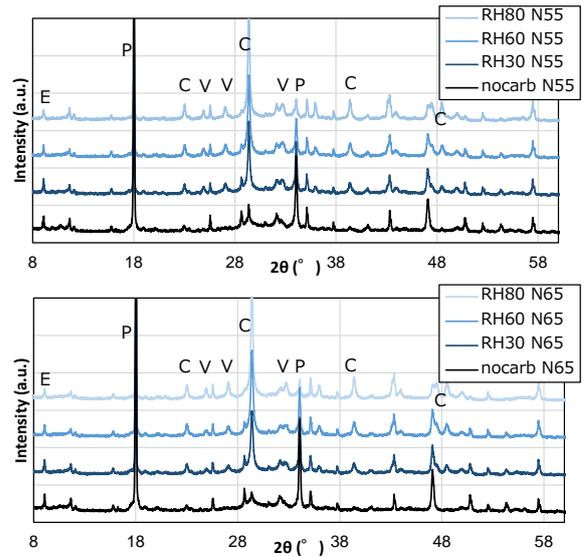


図-11 XRD チャート (CO₂濃度 0.1%)

E: エトリンガイト, P: ポルトランドイト, C: カルサイト, V: パテライト

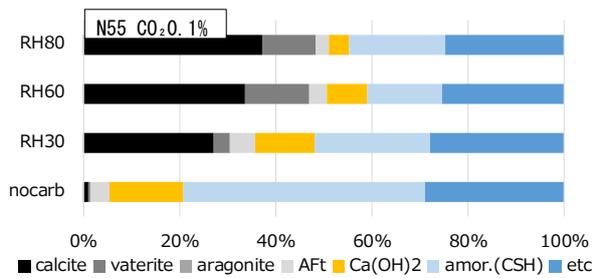


図-12 リートベルト解析による定量結果 (N55)

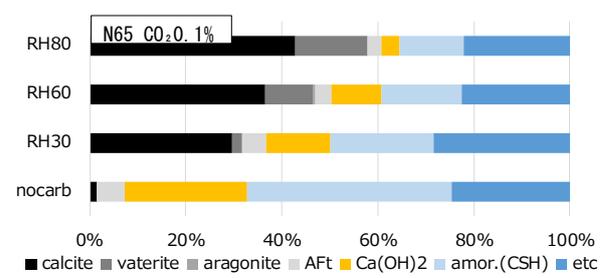


図-13 リートベルト解析による定量結果 (N65)

これに加え、CO₂濃度 5%ではRH30%で最も比表面積が大きく低下した。また、CO₂濃度 0.1%ではRH80%で比表面積の低下が小さい傾向が得られた。高市ら¹⁰⁾によると実構造物、長期暴露環境下で乾燥により炭酸化で生成された比表面積の大きいシリカゲルに吸着した水が逸脱することで、比表面積が低下すると考察している。本研究でも促進環境ではあるがRH30、60%にて同様の現象を引き起こしたと考えられる。また、CO₂濃度 0.1%において高湿度域での平衡含水率がRH80%の水準で小さい傾向が確認された。これは低湿度環境での炭酸化と比較し高湿度での炭酸化により空隙が生成物で埋まりやすい

状態であったと推察される。よって、CO₂濃度により比表面積の低下率の傾向が異なることから、CO₂濃度は、空隙構造の変化に大きく影響していると考えられる。

3.3 化学分析

図-8、図-9に炭酸化前後のTGによるCa(OH)₂、CaCO₃の定量結果を示す。図-2、図-3の結果では低湿度、特にCO₂濃度 0.1%では質量変化率は0.2%程度と大きな変動が見られなかったが、Ca(OH)₂、CaCO₃の増減は2mmol/g以上確認できる。また、CO₂濃度 5%ではCaCO₃の増加量が同程度であるのに対しCO₂濃度 0.1%ではRH80%で増減が大きく高湿度での見かけ上の炭酸化が

顕著であることが確認された。これに加え、RH60%、CO₂濃度 5%の水準では Ca(OH)₂ がほぼ炭酸化していた。

次に図-10、図-11 に XRD チャートを示す。また、図-11 の結果から計算したリートベルト解析 (CO₂濃度 0.1%) の結果を図-12、図-13 に示す。どの水準においてもカルサイトのピークが大きく確認され、アラゴナイトは確認されなかった。CO₂濃度 0.1%では5%と比較し、エトリンタイトのピークが試験後にも大きく確認され、M. Castellote ら¹⁷⁾の研究と一致する結果が得られた。リートベルト解析の結果から CO₂濃度 0.1%では、カルサイトの占める割合は各湿度水準で 5%程度差が生じることを確認した。また、バテライトは W/C に関わらず RH30%環境で、他の水準と比較し全体に占める割合が最小となる傾向が確認された。

4. 炭酸化の湿度依存性に関する考察

本試験では、測定中の CO₂量 は恒量であるため、細孔溶液中への CO₂の溶解は常に一定であり、空隙内の拡散の影響は除去できていることを仮定している。よって、一般的な促進中性化試験のように、拡散が大きく影響することによる湿度 50-70%程度で中性化速度が最大になる傾向とは異なり、高湿度で質量変化率が大きくなる傾向を示したと考える。

一般に、溶液中の炭酸化反応速度は、温度などの条件が同一であれば定値となると考えられるが、図-2 や図-3 で示した結果には平衡含水率の影響が含まれており、各湿度において炭酸化の反応場となりうる水量が異なる。そこで、質量変化率の結果を各湿度での平衡含水率で除すことにより、水分の絶対量の影響を排除して、単位水量あたりの CO₂吸収速度を検討した。なお、炭酸化に伴う空隙構造の変化は、前後の等温吸着線を線形補完することで各時刻に対して同定した。

その結果を図-14、図-15 に示す。図-14 より、質量変化率の結果を各湿度での平衡含水率で除した結果は、CO₂濃度 5%の水準において見かけ上の炭酸化速度とは異なり、RH60%の水準が大きい値を示す結果となった。これに対し図-15 から、CO₂濃度 0.1%の水準では、CO₂濃度 5%の傾向と異なり、RH80%の水準の方が RH60%より質量変化率の結果を各湿度での平衡含水率で除した値が、大きい傾向を示している。

拡散の影響が排除されていることを踏まえると、図-14、図-15 に見られた湿度に対する差異は、化合物や水の存在形態、溶解速度などの湿度依存性によるものと考えられるのが妥当であると考え。すなわち、反応・拡散のメカニズムで中性化を捉えた場合において、炭酸化の反応速度には、拡散の影響を排除したとしても、拡散現象と独立した湿度依存性が存在していることが確認された

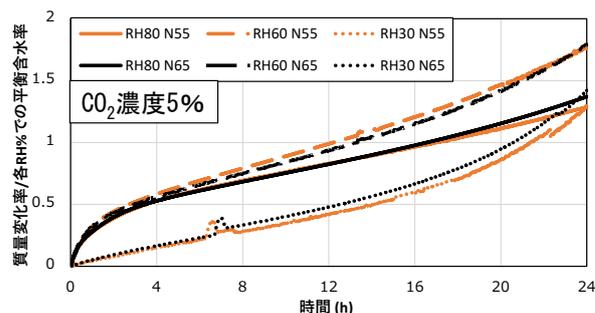


図-14 図-2 を各湿度の平衡含水率で除した関係

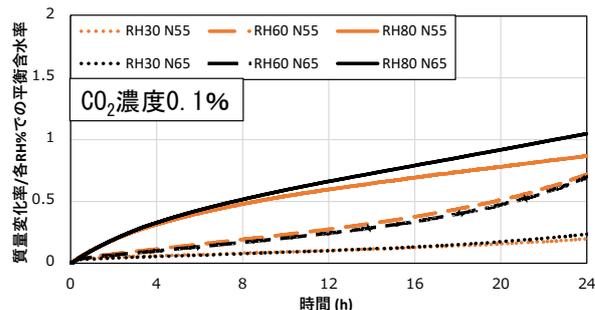


図-15 図-3 を各湿度の平衡含水率で除した関係

と考える^{18), 19)}。

なお、本実験の対象とした相対湿度の範囲 (RH30～80%)において、ケルビン式より推定される空隙サイズは 10nm 以下程度となることから、主な反応は 10nm 以下の間隙・空隙内および他の空孔の吸着水内で生じているものと考えられる。これはナノオーダーの CSH 周辺の微小空隙に存在する水分における CO₂の溶解速度や反応速度が、湿度による炭酸化性状の違いに影響を与えているものと考えられ、より精緻な炭酸化反応の検証にはこれらの影響を明かにすることが必要であると考え。

5. 結論

本研究では湿度、CO₂濃度の異なる条件下で炭酸化試験を実施し、炭酸化速度の湿度依存性に関して検討を行った。また、最終的な評価に際して、炭酸化による比表面積の低下を考慮して補正し、拡散・空隙構造の変化・含水状態の影響を除去することで、湿度依存性の影響を評価した。以下に本研究で得られた知見をまとめる。

- (1) CO₂濃度 5%では炭酸化反応初期に Ca(OH)₂の炭酸化が急激に進行するのに対し CO₂濃度 0.1%では Ca(OH)₂と CSHの炭酸化は同時に進行することが確認された。
- (2) 水蒸気吸着等温試験による評価では炭酸化で比表面積は低下し、特に低湿度環境下でよりその傾向が顕著であることが確認された。
- (3) CO₂濃度 0.1%環境では Ca(OH)₂、CaCO₃の RH80%での増減が大きく高湿度で見かけ上の炭酸化が顕著であることが確認された。また、カルサイト、バ

テライトの全体に占める割合は、高湿度になるほど大きくなる結果が得られた。

- (4) 見かけ上の炭酸化速度は高湿度になるほど早くなったが、拡散の影響を除外しても化合物や水の存在形態、溶解速度などが反応に影響しており、炭酸化反応には拡散現象と独立した湿度依存性があることが確認された。

謝辞

本研究において東京大学野口貴文教授に多大なご協力と助言を頂きました。記して謝意を表します。

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，pp.5-11，PD，2017.9
- 2) 阿部道彦ほか：コンクリートの促進中性化試験方法の評価に関する研究，日本建築学会構造系論文報告集，No.409，pp.1-10，1990.3
- 3) 榊田佳寛，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
- 4) 石田哲也ほか：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，Vol.63，No.2，pp.274-286，2007.5
- 5) 小宮克仁，文野光，西尾悠平，兼松学：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.599-604，2019.7
- 6) 小宮克仁，中田清史，西尾悠平，兼松学：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，コンクリート工学年次論文集，vol42，No1，pp.479-484，2020.7
- 7) Steiner, S. et al.: Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite, *Cement and Concrete Research*, Vol.135, pp.106-116, 2020.9
- 8) 星野清一，平尾宙，山田一夫：X線回折/リートベルト法によるセメントペーストの水和反応解析，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，pp.41-46，2006.7
- 9) Scrivener, K., Snellings, R. and Lothenbach, B.: *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, CRC Press, pp.178-200, 2015.12.
- 10) 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，無機マテリアル学会，Vol.2，No.254，pp.18-25，1995.1
- 11) Galan, I et al. : Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals ,*Cement and Concrete Research*, Vol.74, pp.67-77, 2015.8
- 12) 伊代田岳史，中村絢也，後藤誠史：セメント硬化体の炭酸化機構の検討—実環境と促進環境の相違について—，セメントコンクリート論文集，Vol.72，pp.225-232，2018.3
- 13) 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，No.63，pp.347-353，2010.2
- 14) 中田清史，野口貴文：セメント硬化体の炭酸化過程における体積変化に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.40，No.1，pp.459-464，2018.7
- 15) 小島彩，吉田泰崇，佐伯竜彦，斎藤豪：C-S-H の炭酸化が物質移動性に及ぼす影響の評価，セメントコンクリート論文集，Vol.71，pp.133-139，2018.3
- 16) 高市大輔，須藤俊幸，斎藤豪，佐伯竜彦：長期暴露したコンクリートにおけるセメント水和物の化学分析と炭酸化機構に関する検討，セメントコンクリート論文集，Vol.69，pp.257-263，2016.3
- 17) Castellote, M. et al.: Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations, *Materials and Structures*, Vol.42, pp.515-525, 2008.7
- 18) R.F.Feldman et al.: A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, *Material and Structures* , pp.509-520, 1968.4
- 19) Galan, I., Andrade, C. and Castellote, M.: Natural and accelerated CO₂ binding kinetics in cement paste at different relative humidities, *Cement and Concrete Research*, Vol.49, pp.21-28, 2013.7