

# 論文 異なる炭酸化条件におけるセメントペーストの酸素の拡散性状および空隙構造に関する検討

平良 莉久\*1・野中 栄太郎\*1・金城 雄大\*1・須田 裕哉\*2

**要旨**：本研究では、炭酸化時の湿度条件の違いが炭酸化前後のセメント硬化体の CO<sub>2</sub> の拡散性状の変化に及ぼす影響について検討を行った。また、拡散性状の変化と空隙構造との関係を精査した。水セメント比 45%、55%、65%とし、炭酸化時の相対湿度 40%、52%、70%、85%の条件で検討を行った。炭酸化により拡散係数は低下したが、相対湿度 40%、52%の供試体においては炭酸化後に拡散係数が増加した。空隙構造の評価から窒素の比表面積は炭酸化によって減少し、反射電子像観察より相対湿度 52%では、粗大な空隙が増加したことを確認した。空隙率や拡散係数の増加は炭酸化による C-S-H の構造変化に起因するものと推察された。

**キーワード**：炭酸化, C-S-H, 拡散係数, 開放空隙率, 窒素吸着等温線, 反射電子像

## 1. はじめに

現在、温室効果ガスによる地球温暖化を抑制するため、温室効果ガスである二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の実質排出量をゼロとするカーボンニュートラルを目指し、脱炭素社会の実現に向けた技術開発が多方面で加速している。セメント・コンクリート分野においては、コンクリートは炭酸化現象として二酸化炭素を固定化することが可能であり、現在、CO<sub>2</sub>吸収型コンクリートなどのカーボンリサイクル技術や既設コンクリート構造物においても供用期間中に CO<sub>2</sub> の吸収・固定量を評価・予測技術の開発が進められている。

コンクリートの炭酸化進行は CO<sub>2</sub> の拡散と化学反応としての CO<sub>2</sub> や固相のカルシウムの溶解、炭酸塩鉱物の析出反応に大別される。コンクリート内部への CO<sub>2</sub> の拡散および炭酸カルシウムを生成する炭酸化反応の進行には水の存在が重要となる。炭酸化時の相対湿度に応じて拡散および反応の進行度は逆の傾向を示すことが報告されており<sup>2)</sup>、高湿度の環境では気体の拡散性は停滞し、炭酸化の反応は促進することが実験的にも示されている<sup>3)</sup>。また、炭酸化が進行するとともにポルトランドイトや C-S-H が分解・脱灰を生じるとともに炭酸カルシウムが空隙内に析出することで炭酸化前後において空隙構造は変化し、それに伴い気体の拡散性状は影響を受ける<sup>4)</sup>。一方で、炭酸化時の湿度環境の違いによって、炭酸化が進行する水和物も変化することも報告されており、炭酸カルシウム生成量などの炭酸化度の指標のみでは空隙構造や拡散性状の諸特性を評価できない可能性も考えられる。したがって、コンクリートの CO<sub>2</sub> の吸収・固定化に関する各種技術開発を促進するためには、CO<sub>2</sub> の固定化に伴う空隙構造および拡散性状に関する基礎的知見の蓄積が

重要と言える。

本研究では、基礎的な検討として、CO<sub>2</sub> の拡散性状を評価するため、炭酸化時の相対湿度が異なる環境条件下で炭酸化を行い、炭酸化前後のセメントペーストの酸素の拡散係数を取得し、湿度条件の違いが炭酸化前後の気体の拡散性に及ぼす影響を評価した。また、炭酸化に伴う空隙構造の変化についても検討した。さらに、取得された気体の拡散係数の変化について空隙構造との関係を精査した。

## 2. 実験概要

### 2.1 材料および配合条件

材料は普通ポルトランドセメントを用いて、水セメント比は 45%、55%、65%とした。表-1 に使用したセメントの物理化学的性質を示す。練混ぜ水はイオン交換水を使用し、供試体はセメントペーストとした。供試体の練混ぜは自転公転式のみキサーで 10 分間行い、その後はブリーディングがなくなるまで定期的に練り返しを行った。その後、30mm×30mm×1mm のアクリル型枠に打ち込みした。打込後は打込面をポリエチレンラップで覆い、3 時間程度で打込面を成形し、再度ポリエチレンラップで覆い、底面に水を張って湿気箱中で材齢 1 日まで養生した。その後、供試体を脱型し供試体をポリエチレンラップおよびパラフィンフィルムで覆い材齢 9 カ月まで封緘状態に養生した。

### 2.2 供試体の炭酸化

9 カ月間養生を行った供試体を用いて所定材齢が経過した後、供試体を相対湿度(RH)40, 52, 70, 85%の環境に調湿した密閉容器内に静置し、温度 25°C の条件で供試体質量が一定になるまで 56 日間保持した。密閉容器内

\*1 琉球大学 理工学研究科社会基盤デザインプログラム (学生会員)

\*2 琉球大学 工学部工学科社会基盤デザインコース 准教授 工博 (正会員)

表-1 普通ポルトランドセメントの物理的性質と化学成分

Density (g/cm <sup>3</sup> )	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Ig. loss (%)	Chemical composition (%)							
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
3.16	3270	2.28	19.66	5.55	2.80	64.19	1.41	2.70	0.28	0.41

表-2 乾燥・炭酸化時の調湿時の飽和塩類

相対湿度	飽和塩類
RH40%	ヨウ化ナトリウム
RH52%	硝酸マグネシウム六水和物
RH70%	ヨウ化カリウム
RH85%	塩化カリウム

には二酸化炭素吸収材としてソーダ石灰を入れた。各湿度に調整するために使用した飽和塩類を表-2に示す。炭酸化の影響を調査するために、CO<sub>2</sub> インキュベーターを使用して供試体の炭酸化を行った。乾燥時と同じ相対湿度である40%、52%、70%、85%に調湿されたCO<sub>2</sub> インキュベーター内に供試体を静置した。温度は25℃で維持し、促進環境としてCO<sub>2</sub>濃度5%の環境とした。炭酸化の期間は、0、28日とした。

炭酸化が終了した後、供試体は炭酸化が進行ないようにポリエチレンラップおよびパラフィンフィルムで覆い、各湿度に調湿したボックス内で保管した。ボックス内には二酸化炭素吸収材としてソーダ石灰を入れた。

### 2.3 測定方法

#### (1) 酸素の拡散係数の測定

酸素の拡散実験は白川ら<sup>5)</sup>が提案した気体の拡散実験装置により行った。所定の期間、炭酸化を行った供試体をアクリルで作製した型枠にはめ込み瞬間接着剤で接着した。その後、型枠を境に酸素側と窒素側セルで挟み、酸素ガスと窒素ガスを等圧等流量で流し、流出した窒素ガス中の酸素濃度を測定することで酸素の拡散係数を求めた。酸素の拡散係数は、以下の白川らの提案式より求めた。

$$D_{O_2} = \frac{R_N \cdot (C_N - C_b) \cdot (L + \delta_N + \delta_O)}{\left\{ 1 - \frac{R_N}{R_O} \cdot \left( \frac{M_O}{M_N} \right)^{0.5} \cdot (C_N - C_b) - C_N \right\} \cdot A_C} \quad (1)$$

ここに、D<sub>O<sub>2</sub></sub>: 酸素の拡散係数 (m<sup>2</sup>/s)、C<sub>N</sub>: 窒素ガス中の酸素濃度 (%)、C<sub>b</sub>: 窒素ガスボンベ中の酸素濃度 (%)、R<sub>N</sub>, R<sub>O</sub>: 窒素および酸素のガス流量 (m<sup>3</sup>/s)、M<sub>N</sub>, M<sub>O</sub>: 窒素および酸素の分子量 (g/mol)、L: 供試体厚さ(m)、A<sub>C</sub>: 供試体断面積 (m<sup>2</sup>)、δ<sub>N</sub>, δ<sub>O</sub>: 窒素ガス側、酸素ガス側の境界膜厚さ (0.0021m) である。

#### (2) 窒素吸着等温度線

測定の前処理として、供試体を粗砕し0.5mm-1.0mmに粉砕後、110℃-1時間の真空脱気(到達圧力0.067Pa)を

行った。測定は吸着試験装置によって窒素吸着等温線を所得した。吸着の平衡条件は150秒間の窒素吸着量の変化が0.05cm<sup>3</sup>/g以内とした。窒素吸着量を用いてBET法により比表面積を求めた。窒素の吸着断面積は0.162nm<sup>2</sup>とした。

#### (3) 開放空隙率の測定

供試体をイオン交換水で真空飽和処理を行った後、水中質量、表面乾燥飽水質量を秤量した。秤量した質量と各湿度での乾燥時の質量から、空隙が水で満たされていない開放空隙率(以下、空隙率)を測定した。

#### (4) 走査電子顕微鏡観察

走査電子顕微鏡による反射電子像の観察を行った。供試体を減圧下で24h-50℃の環境で乾燥を行った後、シリコンカプセルに試料を入れ、エポキシ樹脂で含浸した。樹脂硬化後に耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて、観察面が平滑となるよう試料を研磨した。試料の反射電子像(観察倍率500倍)をランダムに10枚取得し、二値化処理により固相と空隙部を分離し空隙率を求めた。1画像あたりの解像度は約0.25μmである。

#### (5) 熱重量示差熱測定(TG-DTA)

示差熱・熱重量測定装置(TG-DTA)より、炭酸カルシウム量を定量した。供試体を90μm以下に粉砕後、相対湿度11%で乾燥した試料を18±1mgで秤量し窒素流量100ml/min、昇温速度10℃/minで20℃から1000℃まで強熱した。炭酸カルシウム生成量は、450℃域の水酸化カルシウムの脱水が終了した温度をDTG曲線のピークから判断し、この温度から800℃までの減量値から炭酸カルシウム量を測定した。

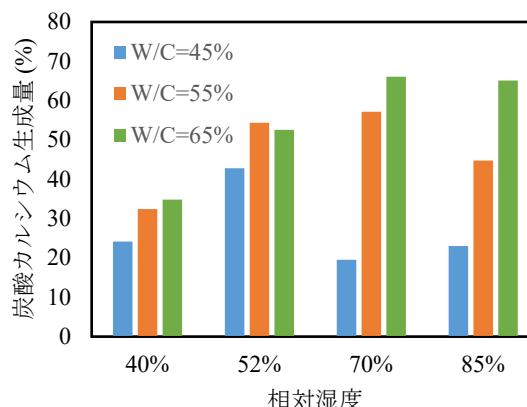


図-1 各供試体の炭酸カルシウム量

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 炭酸カルシウム生成量

図-1に炭酸化28日における各供試体の炭酸カルシウム生成量を示す。なお、図-1の結果は炭酸化0日の炭酸カルシウム生成量を炭酸化28日の結果から差し引いた値として示す。全体的な傾向として、水セメント比が高い供試体ほど各湿度における炭酸カルシウム生成量は多く、また、相対湿度52%、70%において炭酸化28日時点での炭酸カルシウム生成量が多くなったが、水セメント比65%では相対湿度85%においても炭酸カルシウム生成量が多くなった。

#### 3.2 酸素の拡散係数

図-2に各水セメント比における炭酸化前後の酸素の拡散係数の結果を示す。図より、炭酸化前後ともに湿度が高くなるにつれ、拡散係数は低下している。これらは、供試体中の水の存在により、酸素の拡散が妨げられているものと考えられる。また、水セメント比が低い供試体ほど同一相対湿度における拡散係数は低下した。W/C=45%では、炭酸化によりいずれの相対湿度の酸素の拡散係数が低下した。W/C=55%、65%の相対湿度70%以上においても炭酸化後に酸素の拡散係数が低下した。一方で、W/C=55%、65%の相対湿度40%、52%の供試体に

おいては、炭酸化により拡散係数が増加した。白川らは、普通ポルトランドセメントを使用した場合、炭酸化後の酸素の拡散係数は低下し、水セメント比が高い場合では増加する結果を示している<sup>6)</sup>。本研究結果は、これらの結果と符合するものの、炭酸化時の相対湿度によって炭酸化前後の傾向が異なることが明らかとなった。図-1の炭酸化28日における炭酸カルシウムの生成量の結果より、W/C=45%では他の水セメント比の供試体よりも炭酸カルシウム生成量が少なく、炭酸化が進行していないため、相対湿度40%、52%において拡散係数が低下したものと考えられる。炭酸化後の拡散係数の増加はC-S-Hの構造変化に起因しており<sup>4)</sup>、C-S-Hの炭酸化が大きく進行していないものと推察されるが、炭酸化による水和物量の変化に関する詳細な検討が必要である

#### 3.3 開放空隙率の変化

図-3に水セメント比の異なる供試体の炭酸化前後の開放空隙率の結果を示す。炭酸化前後によらず、水セメント比が高くなると、各相対湿度において開放空隙率が増加した。また、W/C=45、55、65%の供試体では、全体的な傾向として、炭酸化後にわずかに開放空隙率が増加したものの、炭酸化前後に関わらず開放空隙率の大きな変化は見られなかった。したがって、開放空隙率の評価

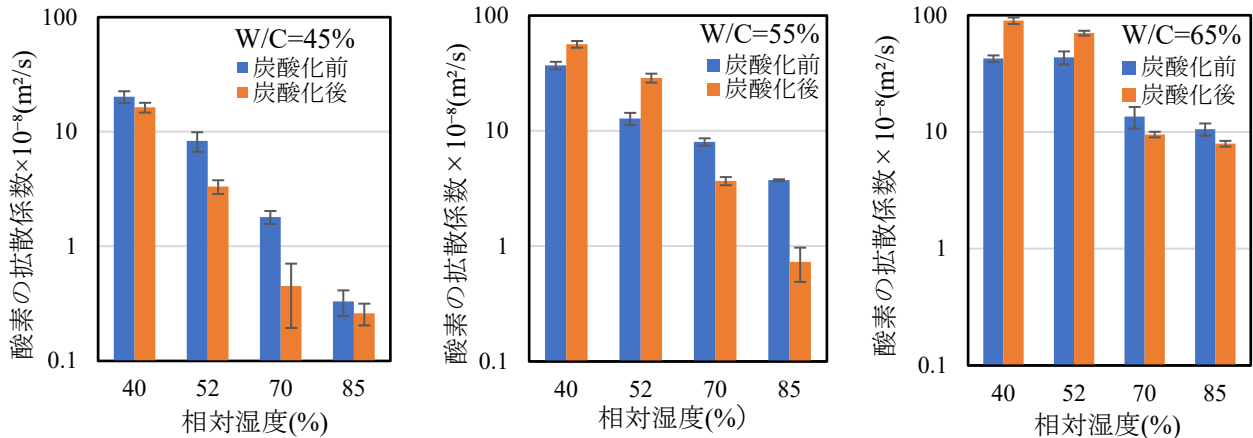


図-2 各相対湿度における炭酸化前後の酸素の拡散係数

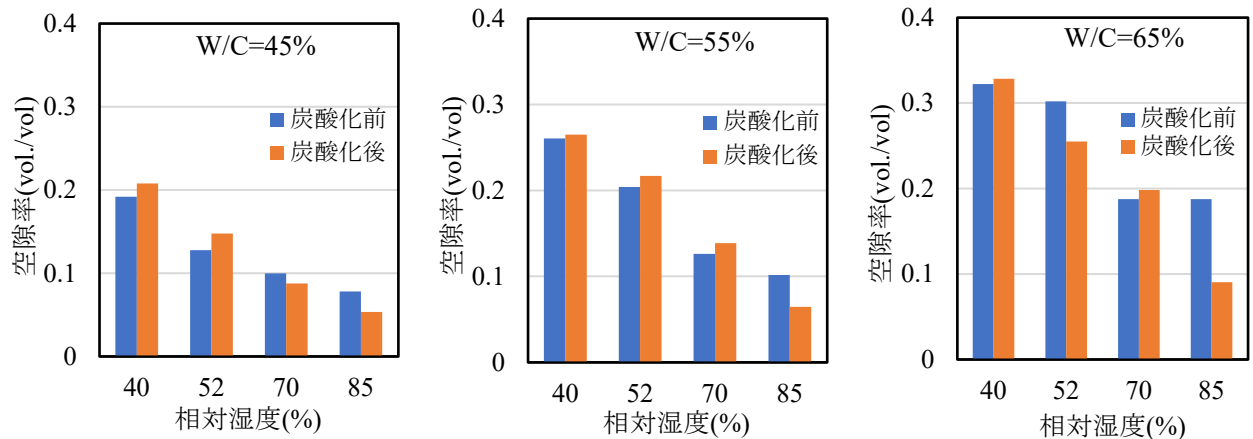


図-3 各相対湿度における炭酸化前後の空隙率

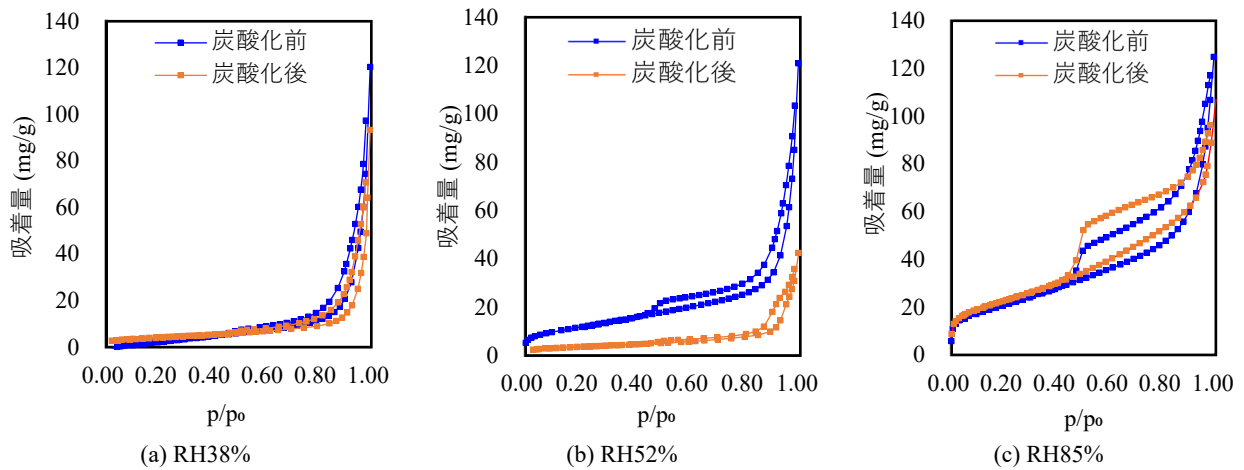


図-4 W/C=55%における炭酸化前後の窒素吸着等温線の変化

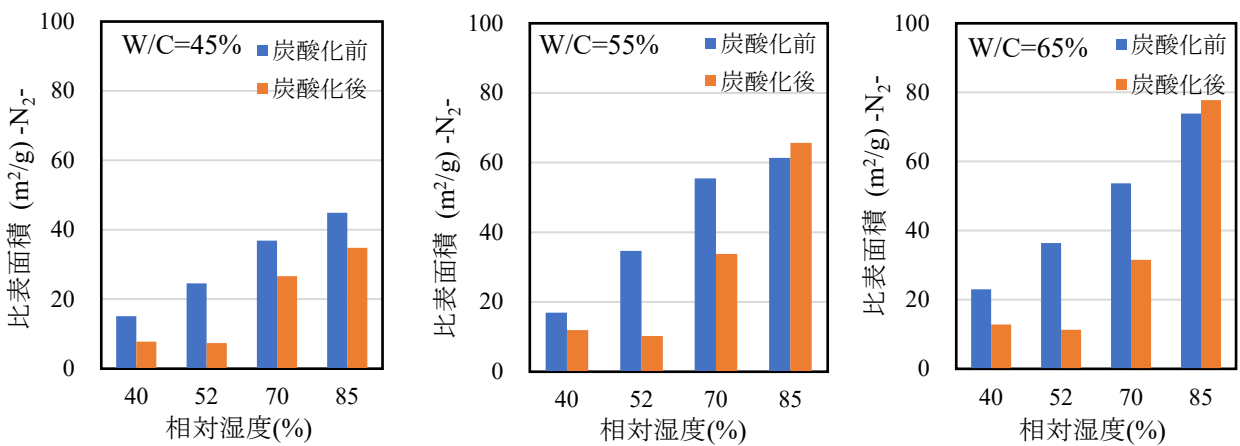


図-5 炭酸化前後の窒素比表面積の変化

のみでは拡散係数の変化の要因を考察することは困難であるため、本研究では、炭酸化により空隙径分布が変化しているものと推測し窒素の吸着等温線および SEM-BEI による評価から、より詳細な空隙構造の調査を行った。

### 3.4 炭酸化による窒素吸着等温線の変化

図-4 に W/C=55%における各相対湿度の炭酸化前後の窒素吸着等温線の結果を示す。炭酸化前の供試体では、乾燥時の相対湿度が低い供試体ほど全相対圧における吸着量が減少し、同相対圧における吸着量と脱着量の差であるヒステリシスは乾燥時の湿度が低いほど減少した。炭酸化後の供試体に着目すると、相対湿度 38%では、炭酸化前後によらず窒素吸着量に大きな差が見られなかった。図-1 より、相対湿度 40%における炭酸カルシウム生成量は少ないため、炭酸化期間 28 日では、他の湿度と比較して大きく炭酸化が進行しておらず変化が見られなかったと推測する。相対湿度 52%では炭酸化後に窒素吸着量が大きく減少し、ヒステリシスも小さくなった。一方で、相対湿度 85%では、炭酸化前後で吸着量に大きな変化が見られなかったものの、ヒステリシスは炭酸化後に大きくなった。

ヒステリシスは空隙構造の複雑性として、2nm~50nm の大きさを有するメソ空隙の変化や C-S-H の凝集によって生じる空隙の連結性に起因することが報告されている<sup>7)</sup>。相対湿度 85%では炭酸カルシウムが空隙に析出することにより、より複雑な空隙形状を示したものと考えられる。相対湿度 52%では炭酸化により、ヒステリシスが減少していることから、インクボトル空隙のような複雑な構造が、炭酸化によって径の小さな空隙であるボトルネック空隙が粗大化または損失しているものと考えられる。

### 3.5 炭酸化による窒素比表面積の変化

図-5 に各相対湿度における炭酸化前後の窒素比表面積の変化を示す。炭酸化前では、水セメント比が低く、乾燥時の相対湿度が低い供試体ほど比表面積は減少した。炭酸化後においては、相対湿度 70%以下の W/C=45%, 55%, 65%の供試体の窒素比表面積が低下した。また、W/C=55, 65%において、相対湿度 85%では、大きな変化は見られなかった。

窒素比表面積は、C-S-H の層間空間よりも広い空隙を測定していることが報告されている<sup>8)</sup>。乾燥等により C-S-H の凝集性が高くなることで比表面積は低下すること

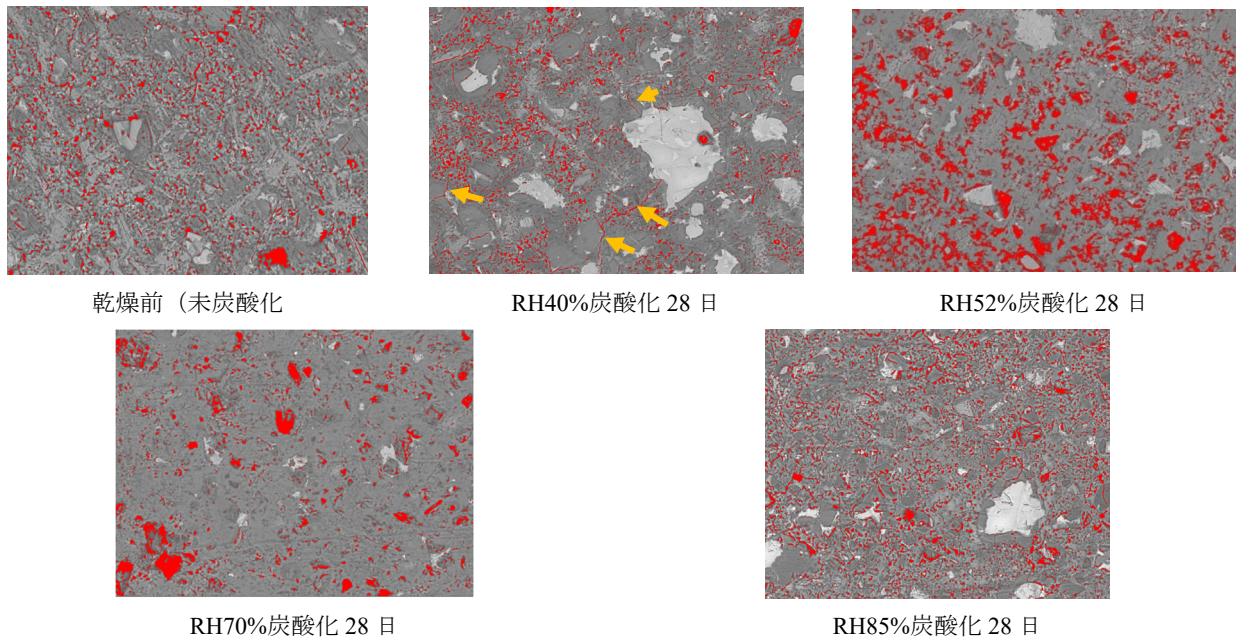


図-6 反射電子像と二値化処理による抽出された空隙部（観察倍率 500 倍）W/C=55%

が示されており、比表面積の変化は C-S-H の凝集構造の変化を示しているものと考えられる。あるいは、C-S-H 付近において炭酸カルシウムが析出することで C-S-H の空隙内への窒素の侵入が抑制された可能性も考えられる。既往の研究より、炭酸化時の湿度が高い環境では、水酸化カルシウムであるポルトランドイトの炭酸化が進行し、C-S-H の炭酸化の進行は抑制されるが、低湿度環境下においてはポルトランドイトの炭酸化が抑制されることで C-S-H の炭酸化が進行することが示されている<sup>9)</sup>。したがって、相対湿度 70%以下の W/C=45%, 55%, 65%の供試体の窒素比表面積が低下した結果は、C-S-H の炭酸化によって凝集構造が変化したものと考えられる。相対湿度 85%における比表面積は、他の湿度に比べ炭酸化後に大きな変化を示していないことから、ポルトランドイトの炭酸化が先行することで C-S-H の炭酸化の影響が少ない結果を反映したものと考えられる。既往の研究より、C-S-H の炭酸化によって反射電子像で観察される領域の空隙が粗大化する結果も示されていることから<sup>9)</sup>、本研究では反射電子像により粗大な空隙部の観察を行った。

### 3.6 反射電子像観察による炭酸化による空隙部の変化

本研究では、炭酸化に伴う粗大な領域の空隙構造の変化を評価するため、走査電子顕微鏡による反射電子像観察から炭酸化前後の空隙量の変化を求めた。空隙量の算定では、既往の研究を参考に、反射電子像の輝度値のヒストグラムから二つの回帰直線を決定し、その交点を空隙部と固相部の閾値として設定した。設定した閾値を用いて二値化処理により空隙率を算定した<sup>10)</sup>。なお、この手法により算定される空隙率は、空隙率 20%以下の領域において、直径 36.8nm 以上の空隙率と一致することが

報告されており、粗大な空隙部における考察を行った。

図-6 に、反射電子像と二値化処理による抽出された空隙部を示す。炭酸化を行っていない乾燥前の供試体と比較すると、相対湿度 40%および相対湿度 85%の炭酸化 28 日の供試体では、抽出された空隙部の量は、未炭酸化の供試体と同程度であり、未炭酸化の供試体と同程度の大きさを持つ空隙が分布しているが、相対湿度 40%では、他の湿度とは異なり水和物相内に直線的かつ連続的な空隙が多数分布しており、これらは微細なひび割れと考えられる。相対湿度 70%の供試体では、空隙部の量は減少したが粗大な空隙がやや分布した。相対湿度 52%の供試体では、未炭酸化の供試体と比較して、空隙部が多く分布しており、比較的粗大な空隙が広く分布していた。

図-7 に、二値化処理によって抽出された空隙率を示す。なお、本手法により評価された空隙率は図-6 で観察されたひび割れのような領域も含まれている。図より、

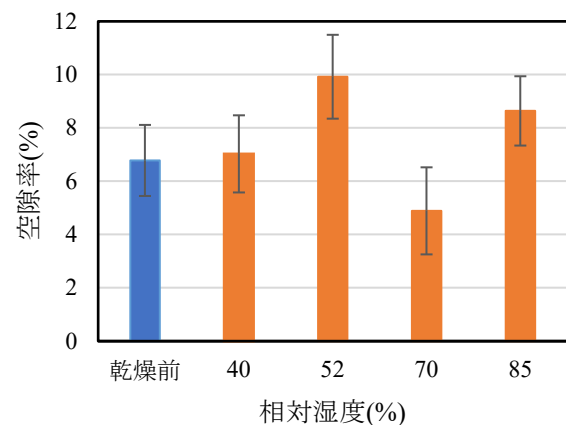


図-7 二値化処理により算定された空隙率

算定された炭酸化後の空隙部を炭酸化前と比較すると、相対湿度 52%において、空隙率が 1.5 倍程度増加した。一方で、相対湿度 70%では空隙率は低下し、相対湿度 40%、85%ではわずかに増加した。

本研究の炭酸化期間では相対湿度 52%の方が相対湿度 40%よりも炭酸化は進行しており、相対湿度 52%において C-S-H の炭酸化が進行しているものと考えられる。その結果、微細な領域において C-S-H の構造変化が生じ、凝集構造の発展に伴い新たにマクロな領域の空隙が形成され、空隙が粗大化したものと考えられる。このような空隙構造の変化により気体の拡散性が増加したことが想定される。相対湿度 38%では、ひび割れの箇所も観察できるため、ひび割れの発生により空隙の連続性が増し、拡散性が増加したことも考えられる。相対湿度 68%においては、他の相対湿度よりも炭酸化が進行しており、窒素比表面積も低下しているが、ポルトランドイトの炭酸化も進行するため、マクロ空隙部において炭酸カルシウムが析出することで、空隙が緻密になった結果、酸素の拡散係数が低下したものと考えられる。したがって、炭酸化時の湿度環境によって水和物相の炭酸化進行とそれによる空隙構造の変化が気体の拡散性状に影響を及ぼすことが示された。

#### 4. まとめ

本研究は、炭酸化時の湿度環境の違いが炭酸化後の空隙構造および気体の拡散性状に及ぼす影響について検討を行った。本研究より得られた結果を以下に示す。

- (1) 炭酸化前後ともに湿度が高くなるにつれ、拡散係数は低下した。W/C=55%、65%の相対湿度 40%、52%の供試体では炭酸化により拡散係数が増加した。
- (2) 炭酸化前後によらず、水セメント比が高くなると、各相対湿度において空隙率が増加した。また、炭酸化前後に関わらず開放空隙率の大きな変化は見られなかった。
- (3) 窒素吸着試験の結果より、相対湿度 52%では炭酸化後に窒素吸着量が大きく減少し、ヒステリシスも小さくなった。相対湿度 85%では、炭酸化前後で吸着量に大きな変化が見られなかったが、ヒステリシスは炭酸化後に大きくなった。
- (4) 炭酸化前では水セメント比が低く乾燥時の相対湿度が低いほど比表面積が減少し、炭酸化後においては相対湿度 70%以下の供試体で窒素比表面積は低下した。
- (5) 反射電子像観察により炭酸化後の相対湿度 52%では粗大な空隙が分布していた。二値化処理によって算定した空隙率は炭酸化前後で 1.5 倍程度増加した。

#### 謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP21023) の結果得られたものです。関係各位に謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 野口貴文：コンクリートのライフサイクルを通じたカーボンニュートラル化，コンクリート工学，Vol.51，No.9，pp.730-736，2021
- 2) Salvoldi, B. G., Beushausen, H. & Alexander, M. G. Oxygen permeability of concrete and its relation to carbonation. *Constr. Build. Mater.* 85, 30–37, 2015
- 3) 佐伯直彦，栗原諒，丸山一平：赤外分光法を用いた大気二酸化炭素濃度下におけるセメント硬化体表面の炭酸化反応の湿度依存性に関する分析，セメント・コンクリート論文集，Vol.76，No.1，pp. 36-44，2022
- 4) 須田裕哉，安藤大晃，立原知実，富山潤：高炉スラグ微粉末を用いたセメントペーストの炭酸化による気体の拡散性状の変化と相組成および空隙構造の関係，コンクリート工学年次論文集，Vol.42，No.1，pp.125-130，2020.7
- 5) 白川敏夫，島添洋治，麻生實，永松静也：セメントペースト硬化体中の乾燥の程度と気体拡散係数の関係，日本建築学会構造系論文集，No.524，pp.7-12，1999.10
- 6) 白川敏夫，島添洋治，九谷和秀：モルタル・コンクリートの有効拡散係数への炭酸化の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No. 1，pp.617-612，2006
- 7) 杉本裕紀，栗原諒，Jiri Rymes，丸山一平：水和停止と前処理方法が吸着試験に及ぼす影響に関する基礎的検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 39，No. 1，pp. 427-432，2017
- 8) Jennings, H. M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp. 101–116. 2000.
- 9) 須田裕哉，稲福亮，富山潤：炭酸化時の湿度条件がセメントペーストの微細構造に及ぼす影響，コンクリート工学学会年次論文集，Vol. 44，No1，pp. 448-453，2022
- 10) Scrivener, K. L.: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 26, No.8, pp.935–945. 2004.