

論文 異なる相対湿度におけるセメントペーストの炭酸化挙動に及ぼす促進および自然条件の影響に関する研究

金城 雄大*1・野中 栄太郎*1・平良 莉久*1・須田 裕哉*2

要旨: 本研究では、セメント水和物の炭酸化進行における含水状態の影響を明らかにすることを目的とし、薄板状のセメントペーストを用いて、相対湿度・CO₂濃度がセメント水和物の炭酸化に及ぼす影響を評価した。その結果、CO₂濃度は炭酸化速度に影響するが、最終的なCO₂固定量に及ぼす影響は僅かであった。また、ポルトランドイトとC-A-S-Hの炭酸化進行は、CO₂濃度よりも相対湿度による影響が大きいことが示された。一方で、C-A-S-Hの分解に伴うシリカゲル生成に対して、CO₂濃度が与える影響が確認され、特に相対湿度が低下するほどその影響が顕著であることが示された。

キーワード: C-S-H, ポルトランドイト, CO₂固定量, シリカゲル, 炭酸カルシウムの結晶多形, CO₂濃度

1. はじめに

近年、地球温暖化を抑制するためカーボンニュートラルを目指す取組みが進められている。セメント産業からの排出量は約4000万トンほどであると試算されており、セメント・コンクリート分野におけるカーボンニュートラルへの取組みは重要な課題となっている¹⁾。このような背景のもと、現在CO₂吸収型コンクリートの開発や炭酸化処理によるコンクリート廃材の利用といったCCUS技術、コンクリート構造物のライフサイクルCO₂を評価・予測する技術開発が進められている²⁾。

コンクリートの炭酸化は、セメント水和物とCO₂が反応し、炭酸カルシウムなどの炭酸塩鉱物を生成することで、コンクリート内にCO₂を吸収・固定化することが可能である。一方で、炭酸化の観点からコンクリートのCO₂固定量に及ぼす各種影響因子を整理した研究例は少ない。コンクリートの含水状態は炭酸化の進行を決定する上で重要な因子となり、中性化の進行においては相対湿度50%から70%において中性化速度が最大となることが知られており³⁾、CO₂固定の進行過程も相対湿度に依存する⁴⁾。また、セメント水和物の炭酸化進行は、相対湿度の違いによって変動することが明らかとなっている^{5,6)}。さらに、CO₂濃度の違いは、コンクリートの炭酸化進行に大きな影響を与える。高濃度CO₂環境では、反応が速やかに進行し、炭酸塩層が形成されて反応を抑制するが、低濃度では反応が緩やかで長期間持続する⁷⁾。しかしながら、炭酸化におけるCO₂濃度を高めた促進環境と大気条件下での自然環境の比較において、コンクリートの含水状態の違いに着目した上でセメント水和物の炭酸化進行やCO₂の固定化挙動について検討を行った例は少ない。

本研究では水セメント比の異なるセメントペーストを作製し、相対湿度を変化させた環境下において促進条

件と自然条件の二つのCO₂濃度条件下で実験を行った。経時的な炭酸化によるセメントペーストの相組成変化を測定し、CO₂固定に伴うセメント水和物の反応挙動を相対湿度の観点から比較することで、セメント水和物の炭酸化進行におけるCO₂濃度と含水状態の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

供試体はセメントペーストとし、結合材は普通ポルトランドセメント(OPC)を使用した。表-1にOPCの物理的性質および化学組成、表-2にRietveld解析で求められた鉱物組成を示す。水セメント比は45%, 55%, 65%, 養生温度は20°Cとし、練混ぜ水はイオン交換水を使用した。20°C環境下で自転公転ミキサーを使用して10分間のペーストの練混ぜを行い、練混ぜ後、ブリーディングが確認されなくなるまで定期的に練返しを行った。練返し後のペーストを10mm×80mm×1mmの亚克力型枠へ打設した。打込み時にはテーブルバイブレーター上でペーストを型枠内に充填させた。打込み後3時間程度で打込面を成形した後、再度ポリエチレンラップで覆い、底面に水を張った湿気箱中で養生した。その後、材齢1日(W/C=65%は3日)で供試体を脱型し、ポリエチレンラップおよびパラフィンフィルムで脱型後の供試体を覆い材齢9カ月まで封緘状態で養生した。

2.2 炭酸化条件

飽和塩類を用いて20°C環境下で相対湿度(RH)40%, 52%, 70%, 85%に調湿した密閉容器内で薄板供試体の事前乾燥を56日間行った。このときの供試体の質量変化率は1日あたり0.01%以下であった。容器内にはソーダ石灰を入れた。表-3に調湿に使用した各種塩類と湿度

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

表-2 普通ポルトランドセメントの鉱物組成

| C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF | Calcite | Gypsum | Bassanite |
|------------------|------------------|------------------|-------------------|----------|----------|-----------|
| 57.4±0.39 | 16.6±0.71 | 5.6±0.43 | 12.0±0.63 | 4.4±0.87 | 2.0±0.84 | 1.7±0.53 |

表-3 使用した飽和塩類と測定された相対湿度

| | Ref. ⁸⁾ | Dry | CO ₂ |
|--|--------------------|-------|-----------------|
| NaI | 38.2% | 41.7% | 43.2% |
| Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 52.9% | 56.5% | 55.2% |
| KI | 68.9% | 70.5% | 68.5% |
| KCl | 84.3% | 85.5% | 85.7% |

センサー（精度±2%）で計測した湿度の結果を示す。

炭酸化条件は促進条件（CO₂濃度 5%, 温度 25℃）と自然条件（CO₂濃度 400ppm-1500ppm, 温度 25℃）とし、促進試験ではCO₂インキュベータを使用した。CO₂インキュベータ内に事前乾燥と同じ飽和塩類を設置し相対湿度を調整した。なお、事前乾燥時より温度が上昇したが、含水状態の変動は測定していない。炭酸化期間は0日、1日、3日、7日、28日、91日、182日とした。自然環境下での炭酸化は、飽和塩類で調湿したデシケータ内に供試体を設置し、エアポンプで飽和塩を入れたボトルを通して外気をデシケータ内に流通させた。炭酸化期間は0日、28日、91日、182日とした。所定の日数が経過後に供試体を取り出し、供試体はラップフィルムで密封し、-28℃のフリーザ内で保管した。また、供試体の粉碎は窒素を充填させたグローブボックス内で行い、粉碎後の試料は90μm以下に粉碎し、RH11%に調湿された真空デシケータ内で7日間乾燥を行い所定の分析まで保管した。

2.3 分析概要

(1) CHN 元素分析装置

CHN 元素分析装置を使用し、試料のCO₂固定量およ

びH₂O量を求めた。試料をヘリウムと酸素の混合ガス雰囲気下で850℃の燃焼管内で燃焼させ、試料から脱離した炭素、水素、窒素を検出した。炭素と水素の含有量が既知であるアンチピリン（C=70.19%, H=6.43%）および炭酸カルシウム（純度99.99%）のシグナル値から作成した検量線に基づき各元素の含有量を求めた。測定した炭素量、水素量からCO₂の分子量（44.01）とH₂Oの分子量（18.01）に基づきCO₂固定量、H₂O量を求めた。また、強熱後のCO₂量およびH₂O量から強熱減量を求めた。

(2) 粉末X線回折（XRD）/Rietveld-PONKCS法

XRDより試料の含有鉱物の定量を行った。XRDの測定条件は、X線源Cu-Kα、管電圧40kV、管電流15mA、発散スリット0.25°、ソーラースリット2.5°、走査範囲2θ=5°~70°、ステップ幅:0.02°、走査速度1.2°/minとした。また、回転試料台（回転数60rpm）を使用した。なお、本研究では、低結晶質であるC-S-Hと炭酸化によって生成されるシリカゲルを定量するため、XRD/リートベルト法にPONKCS法を適用した⁹⁾。取得された各鉱物量に対して、Castelloteらの手法¹⁰⁾を参考に、各鉱物の反応物と生成物の酸化物量の物質収支計算を行い、C-A-S-H量およびCa/(Si+Al)比の算定を行った。

3. 実験結果

3.1 CO₂固定量の経時変化

CHNで測定したCO₂固定量を図-1に示す。促進条件と自然条件の結果について、水セメント比55%、65%のCO₂固定量を示す。CO₂濃度による影響を比較すると、

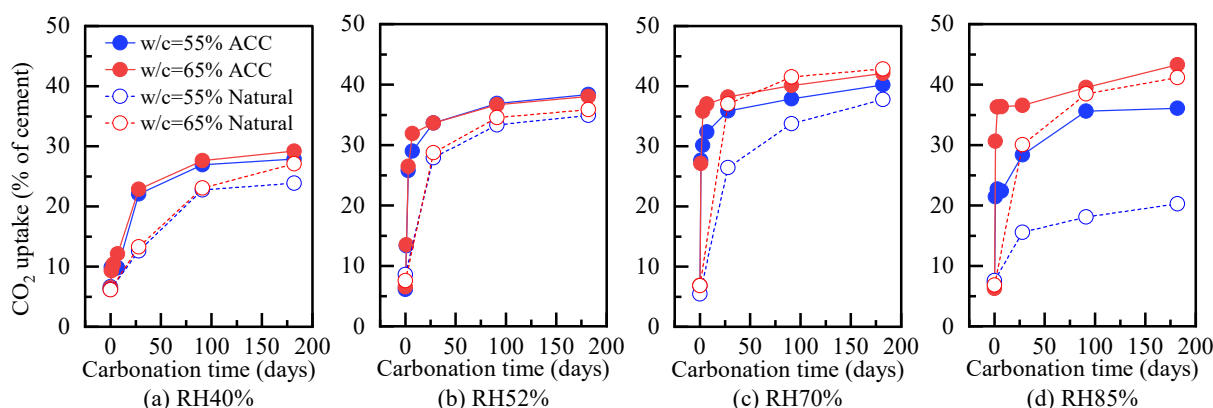


図-1 CO₂固定量の経時変化 (w/c=55%, 65% ACC: 促進条件, Natural: 自然条件)

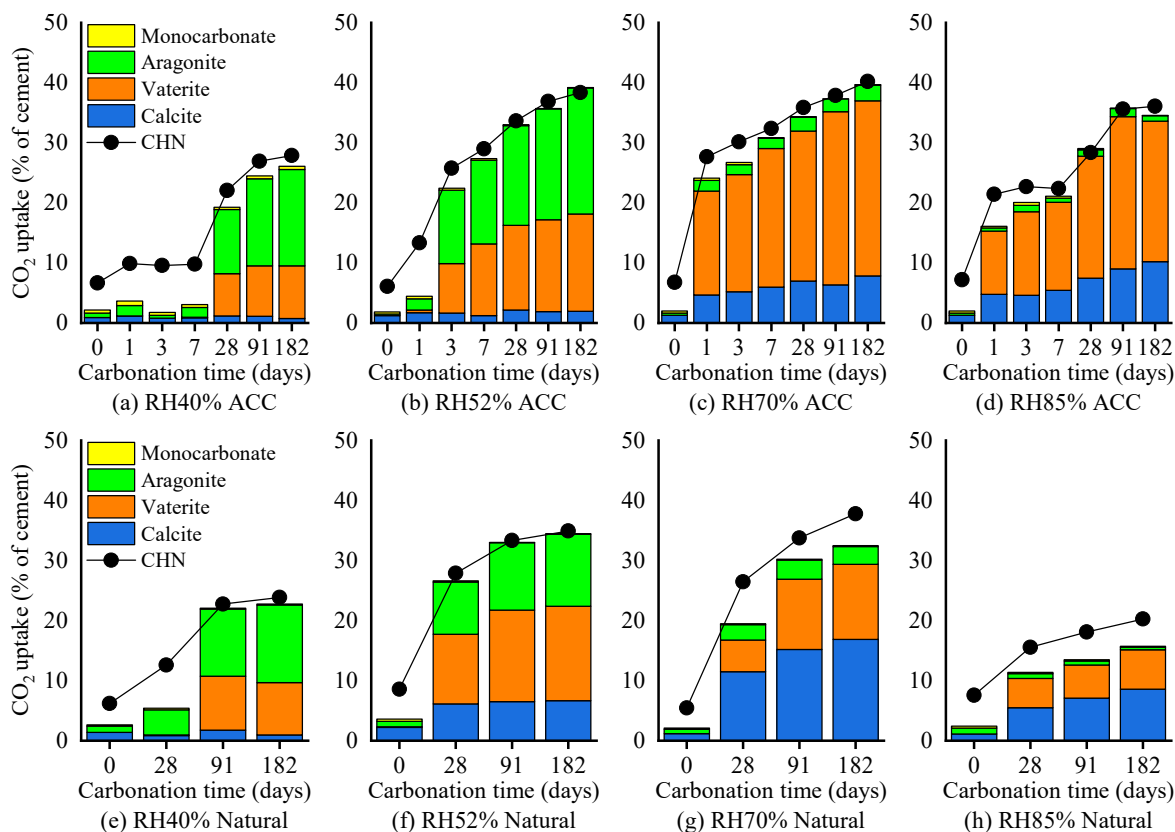


図-2 炭酸塩鉱物の生成状況とCHNで測定されたCO₂固定量の比較 (W/C=55%)

いずれの相対湿度において、CO₂の固定化が進行する速度は促進条件の方が早かった。炭酸化が進むと同一相対湿度条件では、促進条件と自然条件でCO₂固定量に大きな差は見られなかった。炭酸化時の相対湿度の影響に着目すると、RH40%では他の相対湿度と比較して炭酸化182日時点での固定量が少なくなった。RH52%およびRH70%では、促進条件および自然条件ともに炭酸化182日時点でのCO₂固定量をもっとも多くなった。RH85%の促進条件では、W/C=55%においてCO₂固定量が緩やかに増加し、RH70%と同程度となった。W/C=65%では、早期から炭酸化が進行し、182日時点でRH70%と同程度の固定量を示した。自然条件では、W/C=55%において、固定量が緩やかに増加したが、炭酸化182日では、促進条件よりも固定量は少なくなった。一方で、W/C=65%では、炭酸化182日で固定量は促進条件と同程度となった。

3.2 炭酸塩鉱物の生成状況

図-2に、W/C=55%におけるRietveld-PONKCS法によって定量したカルサイト、バテライト、アラゴナイト、モノカーボネート中に含まれるCO₂量の経時変化を示す。また、同図にCHNより測定されたCO₂固定量の結果も示す。まず、炭酸塩鉱物の生成状況に及ぼす相対湿度の影響に着目すると、RH40%およびRH52%では、炭酸化の進行とともにアラゴナイトとバテライトが生成し、自然条件のRH52%では、促進条件と比較してカルサイトの生成量が増加した。一方で、RH70%、RH85%では、炭酸

化の進行とともにアラゴナイトの生成はわずかであり、カルサイトとバテライトが生成し、自然条件では生成された炭酸塩鉱物の中でカルサイトの占める割合が増加した。

Sackiらも高湿度環境ほどカルサイトが生成され、低湿度ではアラゴナイト、バテライトが優勢になることを示している⁶⁾。熱力学的に安定な鉱物はカルサイトであり、炭酸カルシウムの転移と結晶化は、熱力学的エネルギーの高い順序で、非晶質炭酸カルシウム→バテライト→アラゴナイト→カルサイトの順に進行する¹¹⁾。本研究より、RH52%、RH70%、RH85%では、自然条件においてカルサイトの生成が優位となったことから、生成される炭酸塩鉱物は相対湿度の影響を受けるが、CO₂濃度が低い条件では、より熱力学的に安定な炭酸カルシウムが生成されやすいことが示された。

CHNで測定されたCO₂量とRietveld-PONKCS法によって定量した炭酸塩鉱物中のCO₂固定量を比較すると、促進条件では、RH40%の炭酸化7日時点でCHNの定量値が多くなった。自然条件では、RH40%に加え、RH70%、RH85%においてもCHNのCO₂固定量が多くなる結果となった。低湿度において、熱重量分析によって定量されたCO₂固定量はXRD/Rietveld法の定量値よりも多くなることが報告されており、その要因として非晶質の炭酸カルシウムの影響が指摘されている⁶⁾。しかしながら、本研究では自然条件のRH70%、RH85%においても両手

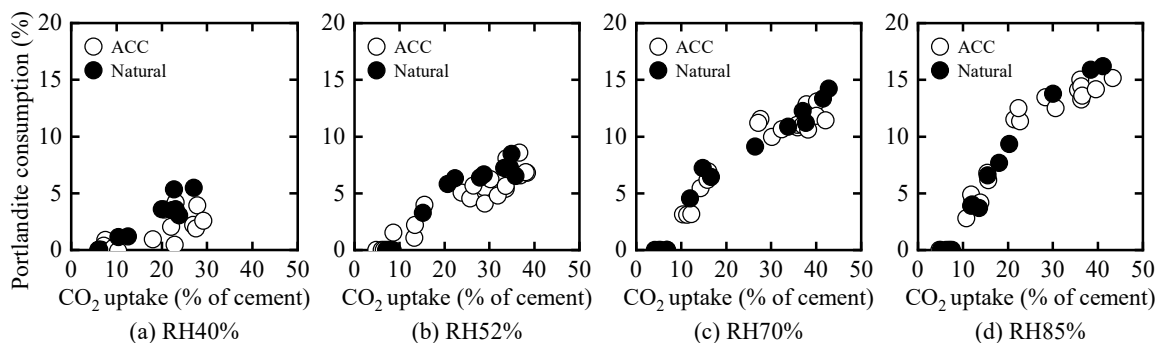


図-3 CO₂固定量とポルトランドイト消費量の関係 (ACC : 促進条件, Natural : 自然条件)

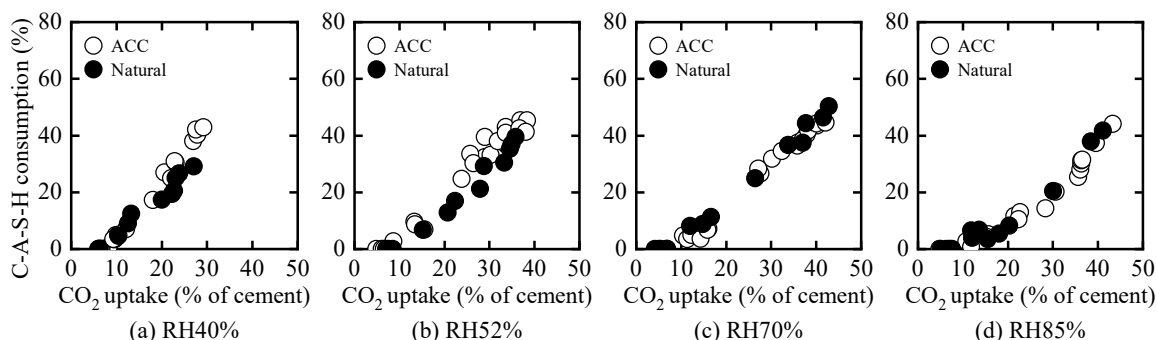


図-4 CO₂固定量とC-A-S-H消費量の関係 (ACC : 促進条件, Natural : 自然条件)

法の結果に差が生じた。XRD では、結晶性の炭酸カルシウムを検出するため、この差は非晶質の炭酸カルシウムの影響と考えられるが、本研究の範囲内では明確ではなく、今後詳細な検討が必要である。

3.3 炭酸化進行によるポルトランドイトの消費量

図-3 に促進および自然条件における水セメント比 45%、55%、65%の CO₂ 固定量とポルトランドイトの消費量の関係を示す。ポルトランドイトの消費量は、炭酸化 0 日の定量値から各炭酸化日数のポルトランドイト量を差し引いた値として示している。図より、促進条件、自然条件ともに、高湿度の環境ほどポルトランドイトがより多く消費される傾向が確認された。促進条件と自然条件を比較すると、RH40%および RH52%の低湿度の環境では、同程度の CO₂ 固定量において自然条件のほうがポルトランドイトの消費量が多くなった。一方、RH70%および 85%の条件では、促進と自然条件では大きな違いは示されなかった。RH40%や 52%においてポルトランドイトの炭酸化が停滞したが、低い湿度になるほど水分不足により反応が制限され、ポルトランドイトの消費が抑制されたものと考えられる。Galan らは、高湿度の環境においてポルトランドイト周囲に水分が十分に存在するため炭酸化が進行し、低湿度の環境下では含水率は低く、ポルトランドイト表面に炭酸カルシウムが保護膜として生成されることが要因でポルトランドイトの炭酸化を妨げると考察している¹²⁾。

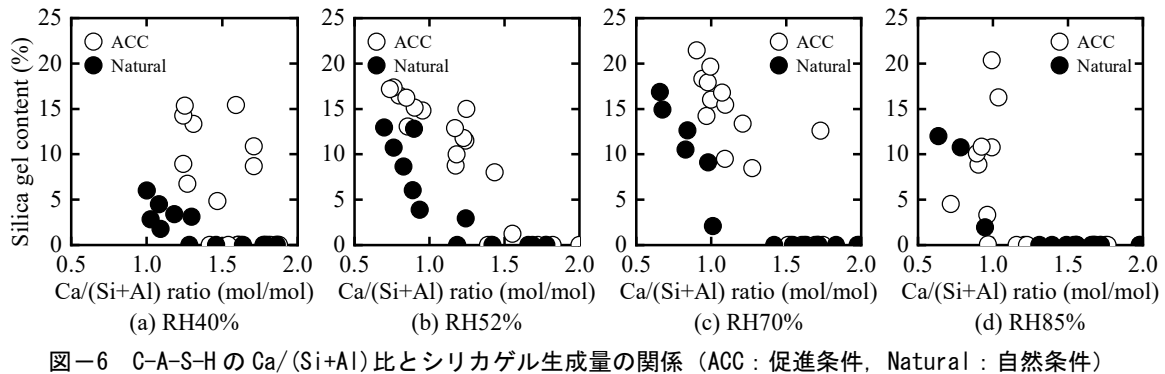
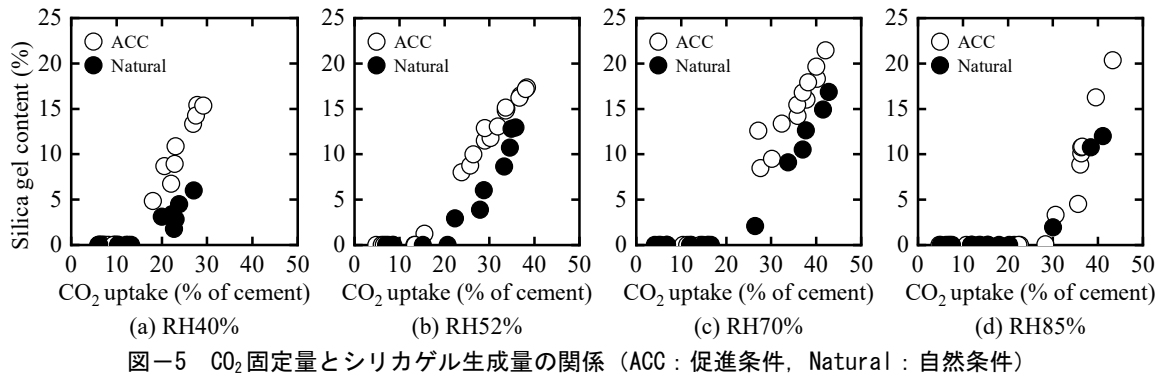
3.4 炭酸化進行による C-A-S-H の消費量

図-4 に、促進および自然条件における水セメント比

45%、55%、65%の CO₂ 固定量と C-A-S-H の消費量の関係を示す。C-A-S-H の消費量の算定はポルトランドイトと同様である。CO₂ 濃度で比較すると、RH40%および RH52%では、促進条件が自然条件より C-A-S-H の消費量が僅かに高くなる結果を示した。一方、RH70%および RH85%では、促進条件と自然条件で大きな違いは示されなかった。このことから、湿度が高い環境下では CO₂ 拡散が制限されるため、促進条件における反応速度がやや抑制される可能性がある。次に、相対湿度の影響に着目すると、炭酸化時の相対湿度が低下するほど、CO₂ 固定量が少ない領域で C-A-S-H が炭酸化によって消費される結果を示した。特に、図-3 の結果を踏まえると、湿度が低くなるほどポルトランドイトの炭酸化が停滞するものの C-A-S-H の炭酸化は進行した。C-A-S-H はその微細な構造内にゲル水や層間水として水分を保持しているため、湿度が低い環境においても C-A-S-H の炭酸化が継続すると指摘されている⁵⁾。また、促進条件では、RH40%、52%において、ポルトランドイトの炭酸化が少なくなり、C-A-S-H の炭酸化による消費が進行した。

3.5 炭酸化進行によるシリカゲル生成量

図-5 に促進条件および自然条件における水セメント比 45%、55%、65%の CO₂ 固定量とシリカゲルの生成量の関係を示す。いずれの相対湿度において、CO₂ 固定量が同じ場合、シリカゲルの生成量は促進条件の方が自然条件よりも多くなる傾向を示した。相対湿度の影響に着目すると、CO₂ 固定量とシリカゲル生成量の傾きは相対湿度によらず同程度であるが、シリカゲルの生成が開始



するCO₂固定量は、相対湿度が低くなるほど少なくなる結果であった。この挙動について、促進条件のRH85%ではCO₂固定量が30%程度からシリカゲルの生成が確認できるが、RH40%では10%~15%程度からシリカゲルの生成が開始した。また、この挙動を促進条件と自然条件で比較すると、RH85%では両者に大きな差異は認められないが、RH52%では、促進条件において15%程度、自然条件では20%程度からシリカゲルの生成が開始しており、湿度が低い環境ほど促進条件においてC-A-S-Hの分解が早期に生じることを示唆する結果と考えられる。

3.6 Silica gel 生成量と Ca/(Si+Al)比の関係

図-6にシリカゲル生成量とC-A-S-HのCa/(Si+Al)比の関係を示す。促進条件と自然条件を比較すると、自然条件では、Ca/(Si+Al)比=1.0付近からシリカゲルの生成が開始された。一方、促進条件では自然条件と比較して、より高いCa/(Si+Al)比からシリカゲルの生成が開始した。Sevelstedらは、C-S-Hの炭酸化のプロセスは二段階によって進むことを示し、Ca/Si比>0.67においては層間からのCaイオンの溶出による脱灰が起り、Ca/Si比<0.67ではカルシウムシリケートレイヤーの分解によって炭酸カルシウムの生成だけでなく、シリカゲルの生成が生じることを報告している¹³⁾。本研究結果より、シリカゲルが生成されるCa/(Si+Al)比はSevelstedらの値と異なるものの、自然条件では、相対湿度の違いによらず概ね1.0付近を下回るとシリカゲルの生成が確認された。一方で、促進条件のRH85%では自然条件と同様の傾向を示したが、相対湿度が低下するほど、Ca/(Si+Al)比が高い

領域でシリカゲルが生成することが示された。本研究の試験条件を踏まえると、取得される結果は供試体断面が1mmの平均的な結果である。すなわち、Ca/(Si+Al)比が高い領域でシリカゲル生成が確認されたことは、カルシウムシリケートレイヤーの分解の生じたC-A-S-Hと分解が開始していないC-A-S-Hが混在していることを示唆しており、促進条件では、C-A-S-Hの分解と脱灰が同時に進行していることを示している。促進条件下においてシリカゲルの生成が促進される結果は、Auroyらの²⁹Si NMRの検討からも同様の結果が示されている¹⁴⁾。また、Grovesらは、透過型電子顕微鏡観察による元素分析から高濃度炭酸化(CO₂濃度100%)では、C-S-HのCa/Si比の分布に広がりがある一方で、自然条件では、Ca/Si比の分布の広がり僅かであり、およそ1.02程度のCa/Si比の値を取ることを報告している¹⁵⁾。

促進条件と自然条件において、このような差異が生じる要因として、促進条件ではC-A-S-Hの周囲(あるいはゲル空隙内や層間空間内)に水分が存在する場合、CO₂濃度が高いことで炭酸化の進行速度が速く、局所的にC-A-S-Hの分解が生じる領域が生じるものと考えられる。特に、相対湿度が低くなるほど、分解の生じていないC-A-S-Hと混在していることが想定されることから、局所的に水分が存在する領域によって炭酸化が早期に進むことが推察される。湿度が低くなるほど、促進条件ではポルトランドイトの炭酸化がより抑制され、C-A-S-Hの炭酸化が進行する結果もこのような水分の存在によって生じている可能性がある。なお、図-4より、RH70%で

は、促進条件と自然条件では C-A-S-H の炭酸化挙動に大きな変化は見られなかったが、図-6 より、促進条件では Ca/(Si+Al)比の高い領域でシリカゲルが生成された。これらは、自然条件では層間の Ca が溶出する脱灰が主として進行するが、促進条件では脱灰と分解が生じているため、見かけ上 C-A-S-H の消費量に大きな差が示されなかったと考えられる。

4. まとめ

本研究では、水セメント比の異なるセメントペースト中で生成される水和物の炭酸化挙動に対して、相対湿度および CO₂ 濃度の影響を調査する目的で検討を行った。

- (1) 促進条件では CO₂ の固定化速度は速く、自然条件では固定化速度は遅くなるが、長期的に促進条件と自然条件の固定量は同程度となった。
- (2) RH40%, 52%では主にバテライトとアラゴナイトが生成し、RH70%, RH85%では主にバテライトとカルサイトが生成した。自然条件も同様に炭酸化時の相対湿度の影響を受けるが、生成された炭酸塩鉱物の中でより安定なカルサイトの量が増加した。
- (3) ポルトランドイトの消費量は、促進条件、自然条件ともに高湿度ほど増加する傾向が確認された。一方で、C-A-S-H の炭酸化は低湿度でも進行し、RH40%, RH52%において、自然条件よりも促進条件において C-A-S-H の炭酸化が僅かに進行した。
- (4) シリカゲルの生成量は炭酸化度が同じ場合、促進条件の方が自然条件よりも多いことが確認された。シリカゲルの生成量は自然条件では Ca/Si 比が 1.0 付近から生成が始まり、促進条件ではより高い Ca/Si 比でも生成が進むことが確認された。

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、研究代表者：丸山一平) 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) 一般社団法人セメント協会、カーボンニュートラルを目指すセメント産業の長期ビジョン、
<https://www.jcassoc.or.jp/cement/1jpn/220324.html>
(2024年5月10日閲覧)
- 2) Stripple H. et al.: CO₂ uptake in cement-containing products - Background and calculation models for IPCC implementation, IVL Svenska Miljöinstitutet, Ing products, 2018
- 3) 鄭載東ほか：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、Vol.1、No. 1、pp.85-94、1990

- 4) Galan, I. et al.: Natural and accelerated CO₂ binding kinetics in cement paste at different relative humidities, Cement Concrete Research Vol. 49, pp.21-28, 2013
- 5) Suda, Y. et al.: Phase Assemblage, Microstructure and Shrinkage of Cement Paste during Carbonation at Different Relative Humidities, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.19, pp.687-699, 2021
- 6) Saeki, N. et al.: Semi-dry natural carbonation at different relative humidities: Degree of carbonation and reaction kinetics of calcium hydrates in cement paste, Cement and Concrete. Research. Vol.189, Article Number 107777 2025
- 7) Cui, H., et al.: Experimental study on effects of CO₂ concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms. Construction Building Materials, Vol.93, pp.522-527, 2015
- 8) Greenspan, L.: Journal of Research of the National Bureau of Standards, A. Physics and Chemistry, Vol. 81A, No.1, 1977
- 9) Scarlett, N. V. Y. and Madsen, I. C.: Quantification of phases with partial or no known crystal structures., Powder Diffraction, Vol. 21, pp. 278-284, 2006
- 10) Castellote, M. et al.: Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. Material and Structure, Vol.42, pp.515-525, 2009
- 11) Radha, et al.: Transformation and crystallization energetics of synthetic and biogenic amorphous calcium carbonate. Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol.107, pp. 16438-16443, 2010
- 12) Galan I. et al : Assessment of The Protective Effect of Carbonation on Portlandite Crystals, Cement Concrete Research, Vol.74,2015
- 13) Sevelsted, T. F. and Skibsted, J.: Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy, Cement Concrete Research, Vol.71,2015
- 14) Auroy, M. et al. Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking. Cement and Concrete Research, Vol.109, pp64-80, 2018
- 15) Groves, G. W. et al.: Progressive Changes in the Structure of Hardened C3S Cement pastes due to carbonation, Journal of the American Ceramic Society, Vol.74, pp.2891-2896, 1991