

論文 異なる二酸化炭素濃度環境下における炭酸化メカニズムに関する一検討

豊村 恵理*1・伊代田 岳史*2

要旨: 混和材が混入したセメントの中性化速度は、促進環境の試験結果では普通ポルトランドセメントと比較して極めて大きいといわれる。しかし、実環境ではそれほど大差がないとの結果も見られる。そこで本研究では、セメント種類や二酸化炭素濃度を変化させて炭酸化メカニズムを検討した。X線回折試験による炭酸カルシウム（カルサイト、バテライト）の生成を比較するとともに、水酸化カルシウム生成量を示差熱重量分析により調査した。その結果、セメント種や二酸化炭素濃度により炭酸化メカニズムが異なることが示唆された。

キーワード: 炭酸化, 二酸化炭素濃度, 高炉スラグ微粉末, カルサイト, バテライト, 水酸化カルシウム

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の劣化現象の一つに中性化がある。コンクリートに中性化が生じると、鋼材周りの不動態皮膜が破壊され鋼材が腐食するため、中性化は耐久性や構造性能を低下させる要因とされている。現在、中性化抵抗性を短期間に比較する目的で、実環境とは異なる高濃度二酸化炭素により、促進試験が行われている。促進試験を用いたコンクリートの中性化抵抗性に関する研究は多く報告されており、配合や材料、養生条件による影響等が明らかになっている。その中でも、セメント種類による影響として高炉セメントを使用したコンクリートは、普通ポルトランドセメントを用いたものと比べて中性化に対する抵抗性が極めて低いとされている¹⁾。

コンクリート標準示方書〔維持管理編〕では中性化の進行予測として、促進試験の利用も認められている。ただし、促進倍率（自然状態の中性化速度に対する促進試験での中性化速度の割合）が材料、配合、促進開始までの初期養生条件、試験体形状などに依存することから、促進試験と実環境での相対的な評価は難しい。そのため、同一配合の自然暴露や実構造物において中性化深さが明らかになっている試験体の試験を同時に行うことにより、評価することが望ましいとされている。一般的に、普通ポルトランドセメントに関しては従来から様々な要因を変化させた研究が多くなされており、二酸化炭素濃度が実環境と異なる場合の中性化速度係数から実環境における中性化速度係数の換算が可能である²⁾。しかしながら、他のセメントに関しては、未だ研究成果が少なく換算することが困難であるといえる。

前述した通り、普通ポルトランドセメントと高炉セメントを比べて、高炉セメントの中性化抵抗性が低いとされているのは、普通ポルトランドセメントの一部を高炉

スラグ微粉末に置換している分だけ水酸化カルシウムの生成量が少なく、もともとの pH が低いためだと考えられている。しかしながら、pH の違いだけでは中性化の進行を説明できない。実環境調査における普通ポルトランドセメントと高炉セメントの比較では、いずれも中性化の進行に差はないという報告³⁾が挙げられている。その中でも松田らの研究⁴⁾によれば、実環境調査において普通ポルトランドセメントと高炉セメントでは明確な差がみられない。これは、実環境においては周辺環境による水分供給などの影響が作用していることがあげられている。松田らはその後、実環境調査を行った試験体を用いて中性化の促進試験を行い、セメント種類ごとに大きな差が生じていることを明らかにしている。つまり、促進試験においては高炉セメントを用いた試験体で中性化の進行が著しく大きくなることを示している。中性化はコンクリート内の pH が低下することであり、この現象は水和生成物と大気中の二酸化炭素が反応し炭酸カルシウムを生じる現象によって起こる。これらのことを踏まえると、高炉スラグ微粉末の混入やセメント種類が異なればセメント水和物の量や性質が異なること、また二酸化炭素濃度が異なる場合においても炭酸化進行メカニズムが異なることが予想される。

そこで本研究では、中性化進行挙動を明らかにするために、高炉スラグ微粉末の混入やセメント種類を変化させたときの、異なる二酸化炭素濃度環境下における炭酸化メカニズムを把握することを目的とした。

2. 実験概要

2.1 供試体諸元

供試体の作製に際し、少量混合成分である石灰石の影響を排除するため、研究用普通ポルトランドセメントを

*1 芝浦工業大学 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

*2 芝浦工業大学 工学部土木工学科 准教授 博士(工学) (正会員)

表-1 物理特性および化学成分

材料	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	ig.loss	化学成分											
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
N	3.16	3480	0.62	21.36	2.28	2.66	65.02	1.46	2.08	0.29	0.48	0.27	0.24	0.09	0.013
BFS	2.91	4280	0.17	34.05	14.65	ND	43.15	5.94	ND	0.26	0.28	0.57	0.01	0.33	ND
L	3.22	3440	0.64	ND	ND	ND	ND	0.67	2.49	ND	ND	ND	ND	ND	0.004

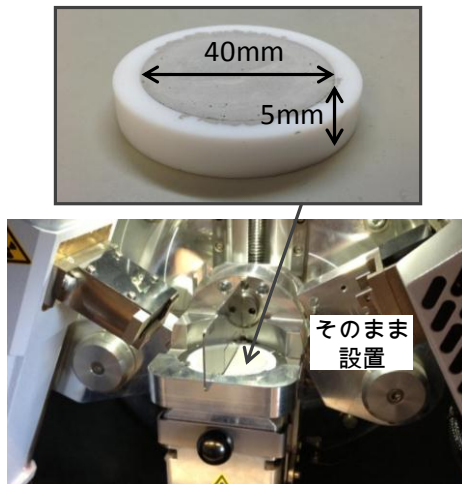


図-1 供試体および設置方法

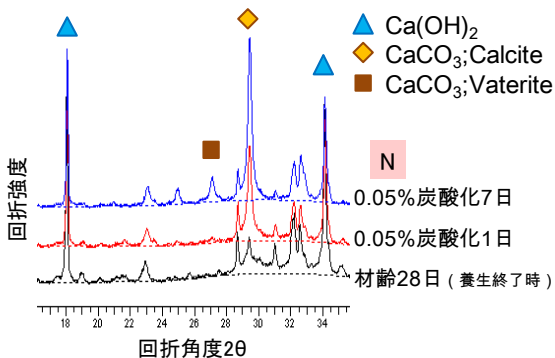


図-2 同一供試体を用いた表面 X 線回折結果

用いた。セメント種類は、普通ポルトランドセメント（以後 N と記す）と普通ポルトランドセメントの一部に高炉スラグ微粉末を 20%、50%、90%それぞれ置換して試製したセメント（以後 B20, B50, B90 と記す）、低熱ポルトランドセメント（以後 L と記す）を使用した。セメントの選定において、高炉スラグ微粉末が混入することによって生成される水和物の量や性質が異なる⁵⁾ため、高炉スラグ微粉末の置換率を変動させた。また、鉱物組成の割合が異なる普通と低熱ポルトランドセメントを用いて、炭酸化に与える影響を検討した。使用材料の物理特性および化学成分を表-1 に示す。

供試体は、ブリーディングの影響をできるだけ受けず、少量で X 線回折が測定可能なように、φ40×5mm の円盤型のセメントペーストとした。水結合材比は 50%一定とした。手練りによる練り混ぜ後、打設しガラス板で封緘した。翌日にガラス板のみを取り外し、

打設面にラップによる封緘を行い、水和の進行を促すため材齢 28 日まで養生を行った。

2.2 二酸化炭素濃度環境

養生終了後、二酸化炭素の濃度を变化させた環境に供試体を静置し、炭酸化させた。二酸化炭素の濃度は 0%、0.05%、0.5%、5%と変動させた。5%は日本工業規格 (JIS) によって定められているコンクリートの促進中性化試験方法 (JIS A 1153) に基づき設定した。0.5%は低濃度促進として、5%の 1/10 となるようにした。また、実環境下である実験室内を 0.05%としている。0%環境は、養生終了後も封緘状態を継続した。いずれの環境も温度は 20℃、湿度は 60%とした。

2.3 同一供試体を用いた表面 X 線回折試験

従来行われてきた粉末 X 線回折試験では、供試体を粉砕し、粉末状にして測定を行うため、炭酸化部と未炭酸化部を区別することが困難であり、粉砕した全領域を平均化した値が算出されていた。また、粉砕等の測定までの処理に手間がかかること、材齢の経過ごとに試験体が異なってしまうため誤差が生じることなどが問題となる。そこで本研究では、図-1 に示すように供試体そのものを粉砕せずに極表面層を X 線回折試験に用いた。供試体は表面から炭酸化が進行していくと考えられるため、経時的に表面 X 線分析することで、炭酸化の進行を捉えることができると考えた。また、供試体を粉砕しないため、同一の供試体を用いることが可能であり、供試体による誤差を無くすることができる。試験装置は卓上型 X 線回折装置を使用し、定性分析を行った。X 線の測定条件は管電圧 40kV、管電流 250mA、スキャン速度 0.25deg/min、サンプリング間隔 0.025deg とした。本研究では、炭酸化による炭酸カルシウムの生成に着目し、回折ピーク（カルサイト：29.4°、バテライト：27.03°）から積分強度を算出し、生成量とした。本試験においては、試験体を粉砕せずに同位置で X 線回折試験を行っているため、経時的に測定することで、生成量の変化を捉えることが可能でると考えられる。

図-2 に N における二酸化炭素濃度 0.05%で炭酸化させた、同一供試体を用いた表面 X 線回折試験による試験結果の一例を示す。これは、養生終了時から炭酸化させた期間まで同一の供試体を用いて X 線回折試験を行った結果である。これより、養生終了時から炭酸化

材齢経過に伴い水酸化カルシウムに大きな変化は見られないものの、炭酸カルシウムであるカルサイト (CaCO_3 ; Calcite) の回折強度は大きくなり、7日経過後には炭酸カルシウムの他形であるバテライト (CaCO_3 ; Vaterite) が出現していることが確認できる。以上より、同一供試体を用いる表面X線回折試験は、炭酸化による生成物の変化を捉える手段として有効であると考えられる。測定は、それぞれの濃度環境下で供試体を炭酸化させた後、炭酸化開始から0.2, 0.4, 1, 2, 4, 7, 10, 14, 21, 28日の材齢で行った。

2.4 示差熱重量分析試験 (TG-DTA)

示差熱重量分析試験によって、水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) と炭酸カルシウム (CaCO_3) の生成量を測定した。生成量はDTA曲線の変曲点からTG曲線の重量変化量を用いて算出した。測定は養生終了後と、炭酸化開始から経時的に行った。ここで、図-3に0.25mm間隔で1mm深さまで削りだした試料により測定した示差熱重量分析結果を示す。図はNの炭酸化前と二酸化炭素5%環境下で7日間促進炭酸化した結果である。水酸化カルシウムは炭酸化前と比べて減少し、炭酸カルシウムは増加している傾向が確認できる。水酸化カルシウムは全層に渡り減少しているが、炭酸カルシウムは、表層からの深さ方向に減少しており、極表層が最も多く生成されている。このことから、極表層の試料を削り出して測定することで、炭酸化部の影響を捉えとらえることができると考えられる。そこで、測定はX線回折試験同様に、表面の炭酸化部のみを削り粉末状にした試料を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 セメント種類と炭酸化の関係

図-4, 5にNとB50の炭酸化材齢経過に伴う炭酸カルシウム生成量の変化を示す。N, B50共に、材齢の経過につれ、カルサイトとバテライトの両炭酸カルシウムが増加していることが確認できる。Nはいずれの濃度においても、バテライトと比べてカルサイトが多く生成された。B50はNと異なり、どの二酸化炭素濃度においてもカルサイトと比べてバテライトの生成量が多い傾向を示した。カルサイトとバテライトは結晶構造と密度が異なり、カルサイトと比べてバテライトの安定性は低い。バテライトはCa/Si比の低いケイ酸カルシウム水和物(以下C-S-Hと記す)やモノサルフェートから生成されると報告されており⁹⁾、高炉スラグ微粉末が混入されたB50はCa/Si比が低いためバテライトが多く生成されたと考えられる。セメント種類

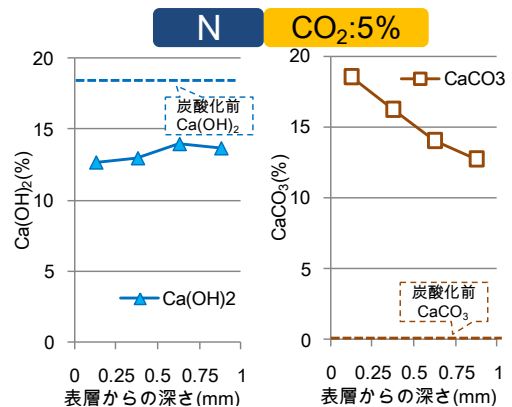


図-3 示差熱重量分析試験結果

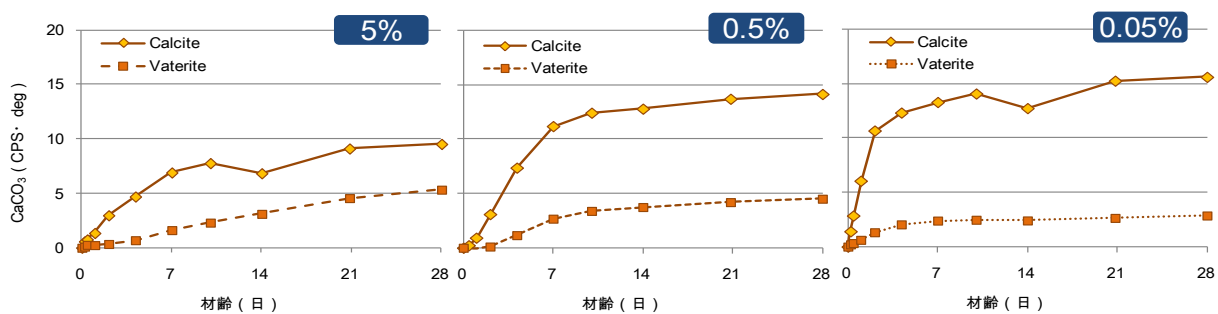


図-4 X線回折による炭酸カルシウム生成量の変化 (N)

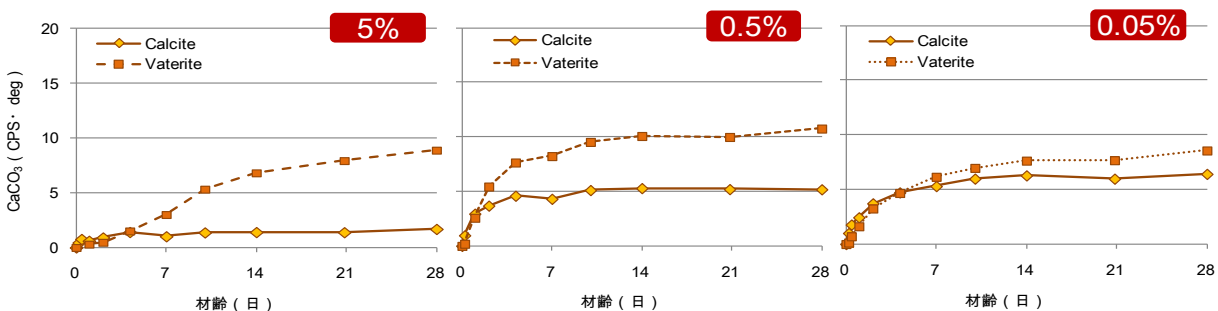


図-5 X線回折による炭酸カルシウム生成量の変化 (B50)

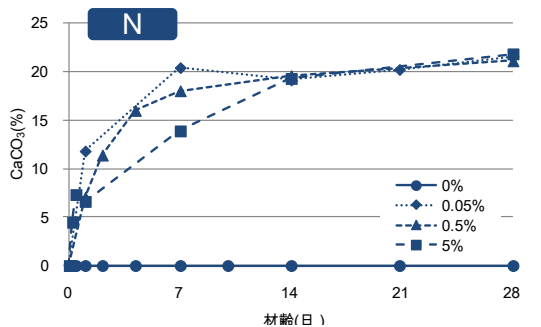


図-6 炭酸カルシウム量の示差熱重量分析結果 (N)

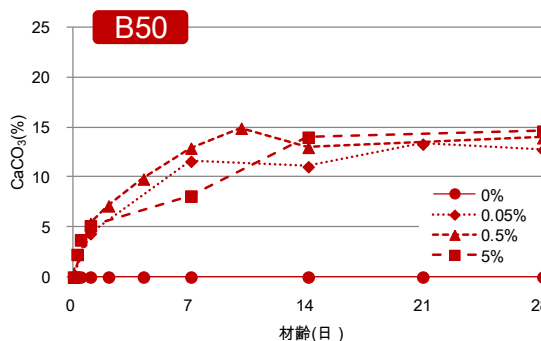


図-7 炭酸カルシウム量の示差熱重量分析結果 (B50)

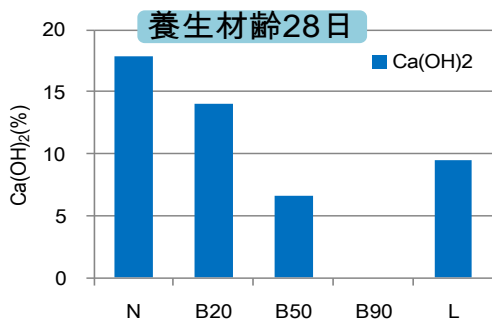


図-8 水酸化カルシウム生成量

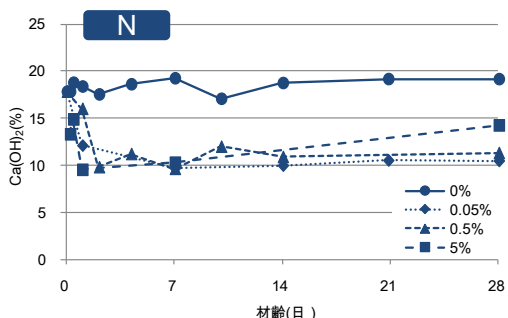


図-9 水酸化カルシウム量の示差熱重量分析結果

によらず、二酸化炭素濃度が高いほどカルサイトが多く生成されたが、バテライト生成量は変化が見られなかった。

図-6, 7 は示差熱重量分析により得られた N, B50 の炭酸カルシウム量を示している。これより、二酸化炭素濃度の相違により生成速度が異なる結果が得られた。しかしながら、炭酸化材齢 14 日以降では、二酸化炭素濃度によらず、セメント種類ごとにそれぞれ、N は 20%、B50 は 15% 程度の炭酸カルシウム生成量となった。ここで、示差熱重量分析結果と、図-4, 5 の X 線回折試験の結果と比較を行う。N, B50 におけるそ

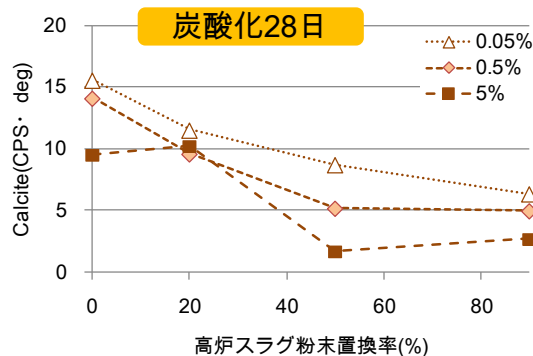


図-10 高炉スラグ微粉末置換率とカルサイトの関係

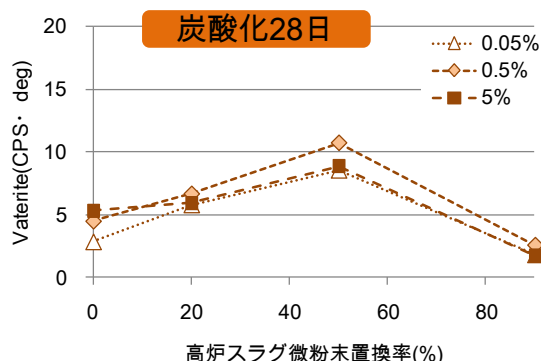


図-11 高炉スラグ微粉末置換率とバテライトの関係

れぞれの炭酸化開始から一定の生成量になるまでの炭酸カルシウムの生成速度は異なっており、濃度が高いほど、一定量に達するまでの時間を要し、その傾きも小さいことから、炭酸カルシウムの生成速度が遅くなる考えられる。

示差熱重量分析によって求めた、養生終了時の水酸化カルシウム生成量を図-8 に示す。置換率の増加に伴い水酸化カルシウム生成量は減少し、置換率 90% において生成量は 0 となった。また、N と比べて C₃S の少ない L は水酸化カルシウム生成量が少なくなった。

次に、示差熱重量分析による水酸化カルシウム量の炭酸化による経時変化を図-9 に示す。水酸化カルシウムは、どの濃度環境下においても、炭酸化開始から極初期段階で水酸化カルシウム量が減少し、その後は減少傾向がみられなかった。このことから、表面部分では硬化体内に水酸化カルシウムが残存していても、二酸化炭素の濃度によらず、生成される炭酸カルシウムの量は変化しないと考えられる。図-6, 7 に示した炭酸カルシウム生成量は 14 日まで増加していることから生成した水酸化カルシウムの全てが、炭酸化によって炭酸カルシウムになるわけではなく、他の水合物から炭酸化が生じ、炭酸カルシウムが生成していると考えられる。

前述したとおり、高炉スラグ微粉末の混入によってカルサイトと比べてバテライトが多く生成された。そ

ここで、図-10, 11 に高炉スラグ微粉末置換率とカルサイト、バテライトの生成量の関係を示す。カルサイトは高炉スラグ微粉末の置換率が高いほど減少した。これは、スラグ置換率と水酸化カルシウム生成量と同様の傾向を示した。つまり、炭酸化前の水酸化カルシウムが多いほどカルサイトは多く生成される。バテライトはスラグ置換率の増加に伴い増加する傾向を示し、50%で最大値となり、その後置換率が増加すると減少した。スラグ置換率50%までの間では、カルサイトの減少、バテライトの増加によって炭酸化が進行していると考えられる。B90は示差熱重量分析試験においては水酸化カルシウムの生成が認められなくても、カルサイトとバテライトの両炭酸カルシウムが生成されていることから、生成された全ての炭酸カルシウムはC-S-Hやモノサルフェート由来のものと考えられる。スラグの高置換によってバテライトが減少するのは、コンクリート内で二酸化炭素と反応し、バテライトを生成する水和物が著しく少ないためと考えられる。カルサイトの生成量は炭酸化前の水酸化カルシウムとの関係しているが、バテライトの生成量は水酸化カルシウムか、C-S-Hの性質かその他の水和物による影響なのか不明である。そのため、今後検討を行う必要があると考えられる。

各セメントの炭酸化材齢28日の時点で生成されたカルサイトとバテライト生成割合を図-12に示す。グラフ内の数値は、X線回折によって得られたカルサイトとバテライトの和を1としたときの割合(%)である。セメント種類によらず、二酸化炭素濃度が異なると、両炭酸カルシウムの生成割合が異なり、バテライトの割合が大きくなることが確認できる。炭酸カルシウムそれぞれは生成する起因が異なるため、メカニズムが異なり炭酸化が進行していると考えられる。

NからB50の置換率50%までは、置換率が大きくなるほどバテライトの割合が大きくなる傾向が得られた。B90に関しては生成された両炭酸カルシウムの割合はNと近い傾向を示した。これは、前述した通り、B90でバテライトの生成する水和物が著しく少ないことに起因しており、全体ではバテライトの割合が減少したものと考えられる。LはNと比べてカルサイトの割合が少ない。このことからセメント種類が異なり、生成水和物の量や性質が異なることで炭酸化メカニズムが異なると考えられる。

3.2 水酸化カルシウム生成量と炭酸化の関係

ここまでの結果において、養生材齢28日の水酸化カルシウム生成量が多いとカルサイト生成量が多くなることが確認された。そこで、養生材齢28日における水酸化カルシウム生成量と炭酸化材齢28日におけるカ

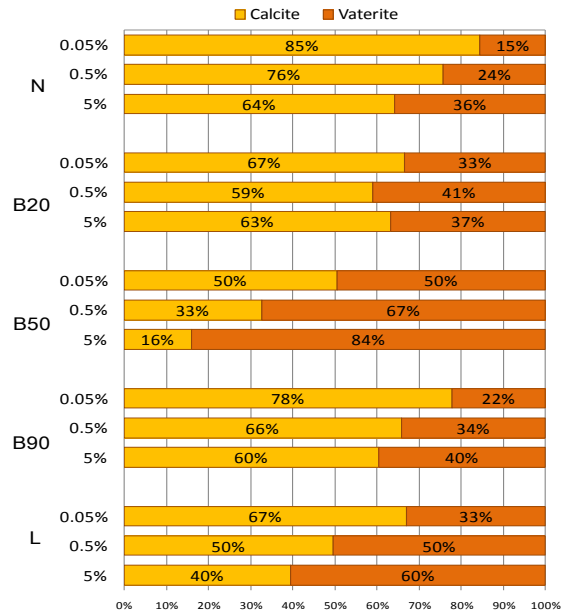


図-12 カルサイトとバテライトの割合

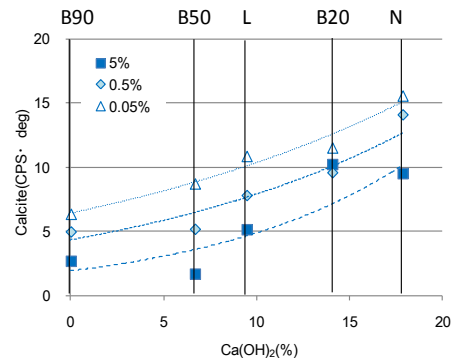


図-13 水酸化カルシウム生成量とカルサイトの関係

ルサイト生成量の関係を図-13に示す。生成した水酸化カルシウムが多いほどカルサイトが多く生成され、二酸化炭素濃度が変化しても同様の傾向がみられた。しかし、低濃度のほうがカルサイトの生成量が多くなる傾向を示した。このことから、生成されるカルサイトは、炭酸化前の水酸化カルシウム生成量と濃度ごとに概ね決定される可能性が示唆された。一方で、バテライトの生成量は水酸化カルシウム生成量が少ないことか、C-S-HのCa/Siによるか不明であり、今後検討を行っていく必要があると考えられる。

4.炭酸化メカニズムの検討

以上の結果より炭酸化メカニズムは、二酸化炭素濃度とセメント種類によって異なることが確認された。そこで、この炭酸化が実際のコンクリート中では濃度やセメント種類によってどのように変化するかを検討を行う。図-14にコンクリートによるセメント種類と二酸化炭素濃度が異なる中性化深さをフェノールフタレイン溶液により調査した結果を示す。配合はN, B50で、28日封緘養生を行った後、二酸化炭素濃度0.05%、

0.5%, 5%環境下 110 日間炭酸化させた。いずれの環境も温度は 20℃, 湿度は 60%とした。N に比べ B50 は, どの濃度においても中性化深さが大きくなった。前述したように, 実環境では普通ポルトランドセメントと高炉セメントでは中性化深さに差が生じないが, 試験条件のように恒温恒湿環境では, セメント種類ごとに多少差が生じる結果となった。一方で, 実環境では水分に代表される周辺環境の影響もあることからその差はほとんど認められないと考えられる。

これらの結果より, 異なる二酸化炭素濃度環境化での高炉セメントと普通ポルトランドセメントの炭酸化メカニズムを図-15 のように考える。二酸化炭素濃度が高いと侵入する二酸化炭素量が多いため, 水和生成物の表層部のみ炭酸化が起こった後, 直ぐに次の層の水和物と反応するために, 進行が速くなる。濃度が低い場合, 侵入してくる二酸化炭素も少ないため, 水和物と徐々に反応しその反応が終了後, 次の層において反応が進行していくものと考えられる。これはセメント種類によらず, 二酸化炭素濃度によって決定される炭酸化メカニズムであると考えられる。一方高炉スラグ微粉末が混入されている高炉セメントにおいては, 促進試験で中性化抵抗性が極めて小さくなるのは, 生成される水酸化カルシウムが少ないこと, C-S-H の Ca/Si 比が低いことによって, そこから生成される炭酸カルシウムがバテライトとなりやすいことに起因していると考えられる。炭酸化により C-S-H が消費されることにより形成された C-S-H の骨格が崩壊し, その部分が空隙化することで粗大化すると考えられる。そのため, 二酸化炭素濃度が高い場合には二酸化炭素が侵入しやすく, さらに深い位置まで到達するものと考えられる。

5.まとめ

本研究では, 高炉スラグ微粉末の混入やセメント種類が変化したときの, 異なる二酸化炭素濃度環境下における炭酸化メカニズムを把握するため検討を行ったところ以下のような知見を得た。

- 1) セメント種類や二酸化炭素濃度によらず, 炭酸化によって炭酸カルシウムはカルサイトとバテライトが生成される。
- 2) 表面 X 線回折試験によっては, 二酸化炭素濃度が低いほどカルサイトが多く生成され, バテライトには変化が見られなかった。
- 3) 二酸化炭素濃度が異なることによって両炭酸カルシウムの生成割合に相違がある。また, セメント種類によっても生成割合に相違があり, これらの要因で炭酸化メカニズムが異なる。
- 4) 炭酸化の際に, 生成した水酸化カルシウムが多い

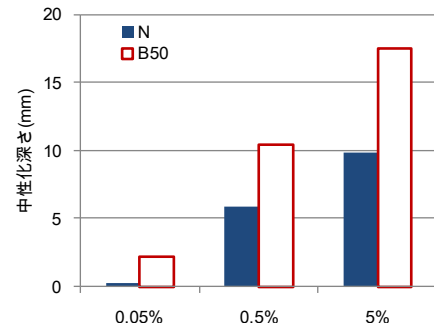


図-14 コンクリートによる試験結果

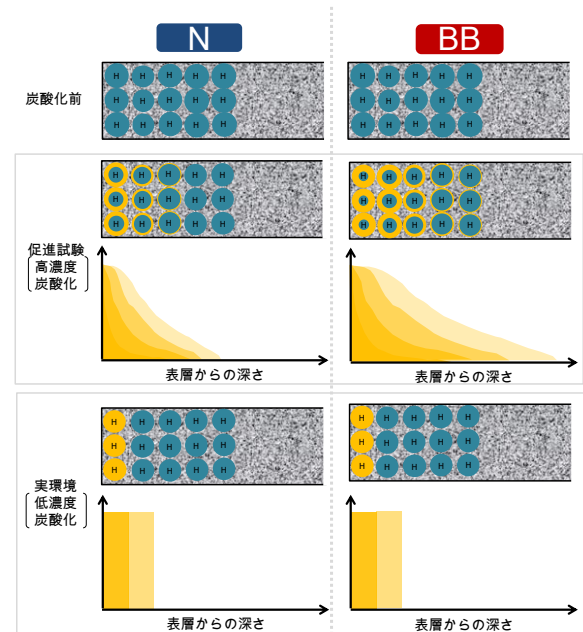


図-15 普通と高炉セメントの炭酸化メカニズム

ほどカルサイトが多くなる傾向がみられた。一方で, バテライト生成量は何に起因しているか不明であり今後検討して必要があると考えられる。

5) コンクリートによる試験では, 中性化深さは二酸化炭素濃度によらず N と比べて B50 は大きくなった。実環境の場合, N と B50 に差が見られないのは水分等の周辺環境の影響によるものと考えられる。

参考文献

- 1) 例えば：豊村恵理, 松崎晋一朗, 伊代田岳史：養生方法およびその期間を考慮した炭酸化速度式に関する一検討, 第65回土木学会全国大会, V-284, pp567-pp568, 2011
- 2) H.J.Wiering：Longtime Studies on the Carbonation on Concrete under Normal Outdoor Exposure, Proceeding of the RILEM Seminar on the Durability of Concrete Structures under Normal Outdoor Exposure, pp239-pp249, 1984
- 3) 依田彰彦：40年間自然暴露した高炉セメントコンクリートの炭酸化と仕上げ材の効果, セメントコンクリート論文集, No.56, pp449-pp454, 2002
- 4) 松田芳範, 上田洋, 石田哲也, 岸利治：実構造物調査に基づく炭酸化に与えるセメントおよび水分の影響, コンクリート工学論文集, Vol.32, No.1, pp629-pp634, 2010
- 5) わかりやすいセメント科学, セメント協会, pp108-pp109, 1993, 3
- 6) 太田利隆：十勝大橋コンクリートの特性, 北見工業大学地域共同研究センター研究成果報告書第7号, 2000