

論文 異なる炭酸化環境が空隙特性および炭酸化生成物に与える影響

原沢 蓉子*1・本多 和博*2・伊代田 岳史*3

要旨: 炭酸化のメカニズムに及ぼす影響には諸要因あり, セメント種類, 二酸化炭素濃度等が挙げられる。既設構造物を対象とした中性化深さの調査では, セメント種類による中性化速度に大きな差はないという報告がある一方で, 促進試験ではその差は顕著である。そこで本研究では, 高水セメント比の試料を用いて, 二酸化炭素濃度等の各種要因を変動させ, 炭酸カルシウム(カルサイト, バテライト)の生成および空隙特性に及ぼす影響を把握した。その結果, 各種要因で生成物と空隙特性に及ぼす影響は異なることが示された。特に, 高炉スラグ微粉末の混入により, 水分供給状況が異なると生成物のみに変化が生じる結果となった。

キーワード: 炭酸化, 空隙特性, 炭酸カルシウム, 二酸化炭素濃度, 水分供給, セメント種類

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の劣化要因の一つである中性化は, コンクリート中のアルカリ性を低下させて, 不動態被膜を破壊し, 鉄筋を腐食させる現象をいう。コンクリート標準示方書[2012年制定 設計編]¹⁾では, 中性化に伴う鋼材腐食に対する照査には, 中性化深さが鋼材腐食発生限界深さ以下であることを照査することによると規定されている。一般的に, 中性化深さの測定方法として, コンクリートの割裂面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し, コンクリート表面から赤色呈色部までの距離を測定する方法が用いられている。

中性化を引き起こす原因はいくつかあり, 例えば, 二酸化炭素や酸性物質の侵入, 水との長期間の接触などである。中でも, コンクリート中に二酸化炭素が侵入し, セメント水和物と反応して, 炭酸化生成物などに变质する現象を炭酸化という。炭酸化を生じることによってコンクリート中に炭酸カルシウムが生成する。炭酸カルシウムが生成すると, 細孔径分布や累積細孔量などの空隙特性に変化が生じ, コンクリート中の物質の拡散性状に影響が及ぶと言われている。炭酸化によって物質の拡散性状に影響が及ぶのならば, 耐久性の観点から, 炭酸化による生成物や空隙特性の変化等をもとに, 炭酸化のメカニズムを明確にする必要がある。また, 炭酸化に影響を及ぼす要因には, セメント種類, 二酸化炭素濃度, 湿度が挙げられる。松田ら²⁾によると, 実環境中の既設構造物を対象とした調査において, 普通ポルトランドセメントと高炉セメントでは中性化深さに差はないが, その後, 調査を行った試験体を用いた促進中性化試験では, 普通ポルトランドセメントに比べて, 高炉セメントは中性化が速い結果となった。実環境では, 水分供給による影響を受けるためにセメントごとの中性化深さに差は生じない。

また, 豊村ら³⁾の研究によると, 二酸化炭素濃度の違いおよび高炉スラグ微粉末の混入の有無で, 炭酸化によって生成されるカルサイトとバテライトの生成割合には相違があり, 炭酸化メカニズムは異なる。これらは, セメント種類ごとの実環境および促進環境における, 二酸化炭素濃度や湿度の影響によると考えられる。空隙構造に関しては, 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートでは, 水酸化カルシウムが少なく, 炭酸化しやすいCa/Siの低いC-S-Hが生成されるため, 炭酸化によって空隙の粗大化が生じるとの報告がある⁴⁾。また, 実環境と促進環境では, 二酸化炭素濃度だけでなく湿度や水分供給の環境が異なるため, 空隙構造に及ぼす影響も変化する。佐伯ら⁵⁾は, 乾湿繰返しの促進試験を行うと, 細孔量は経時的にほとんど変化しないか, あるいは増加し, 水セメント比の高い場合には, 直径100nm前後の細孔径が増加する傾向があると報告している。

そこで本研究では, 実環境および促進環境における炭酸化メカニズムの相違を明確にするために, セメント種類・二酸化炭素濃度・水分供給を変動させた場合の, 空隙構造および炭酸化生成物に与える影響の把握を目的とした。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

本研究では研究用普通ポルトランドセメント(以後Nと記す)と, この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50%置換して試製したセメント(以後BBと記す)を使用した。供試体は, 図-1に示すようにセメントペーストで2種類の異なる形状のものを用意した。中性化の進行を把握し, 中性化完了後に水銀圧入法および示差熱重量分析試験(TG-DTA)に

*1 芝浦工業大学 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

*2 元芝浦工業大学 工学部土木工学科

*3 芝浦工業大学 工学部土木工学科 准教授 博士(工学) (正会員)

使用するための 5×10×100 mm の角柱型と、表面 X 線回折試験 (XRD) のための φ40×5 mm の円盤型とした。短期間で供試体全体を炭酸化させるために、水結合材比は 100%一定とした。材料分離を防ぐために、混和剤として、アルキルアリルスルホン酸塩とアルキルアンモニウム塩を主成分とした高機能特殊増粘剤を使用した。添加率は、単位水量に対して 1.0%とした。手練りで練混ぜた後に、それぞれの型枠にセメントペーストを打込み、型枠の上にガラス板を載せて封緘した。翌日にガラス板を取り外し、角柱型の供試体のみ脱型し、ラップによって封緘した。円盤型供試体は、脱型せずに打設面にラップによる封緘を行い養生した。養生期間は材齢 28 日とした。

2.2 二酸化炭素濃度・湿度環境

養生終了後、角柱型および円盤型の供試体をそれぞれ二酸化炭素濃度環境下に静置した。なお、脱型済みの角柱型の供試体のみ、10×100mm の両側面以外をアルミテープで覆い、2 方向から二酸化炭素が侵入するようにした。円盤型の供試体は、ラップによる封緘を解き、脱型せずに打設面のみから二酸化炭素が侵入するように静置した。二酸化炭素濃度は、実験室である実験室の 0.05%および、日本工業規格(JIS)に基づいた 5%の 2 種類とし、湿度は 60%とした。また、二酸化炭素濃度 0.05%環境下の供試体の中に、3 日に 1 度 0.48cc の水分を噴霧して供給を行い、乾湿繰返しを行うことで、湿度による炭酸化の影響を把握した。各環境下に供試体を静置した後、炭酸化の進行度合いを把握するために、角柱型の供試体を随時割裂し、フェノールフタレインを噴霧して赤色の呈色の変化を観察した。なお、全面が赤色に呈色しなくなった時点で、炭酸化の完了とした。炭酸化の完了の時期は、二酸化炭素濃度によって異なり、N と BB 共に炭酸化を開始してから 0.05%ではおよそ 28 日、5%では 7 日程度だった。

2.3 水銀圧入法

水銀圧入式ポロシメータによって、供試体中の細孔径分布ならびに累積細孔量を測定した。試料は、角柱型の供試体を 5mm 角に切り出して使用した。前処理として、アセトンに浸漬させて、真空脱気した。測定は、図-2 のように封緘養生 28 日、炭酸化の完了時 (以後、炭酸化完了時と記す)、炭酸化完了後そのまま各炭酸化環境下静置を続け 28 日経過した時点 (以後、炭酸化完了後 28 日と記す) に行った。

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、炭酸カルシウム (CaCO₃) と水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) の生成量を測定した。生成量は、DTA 曲線の変曲点から TG 曲線の重量変化より算出した。試料は、角柱型の供試体を

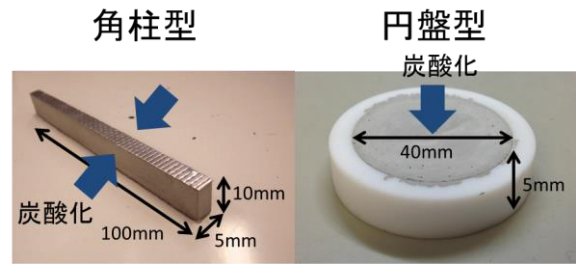


図-1 供試体

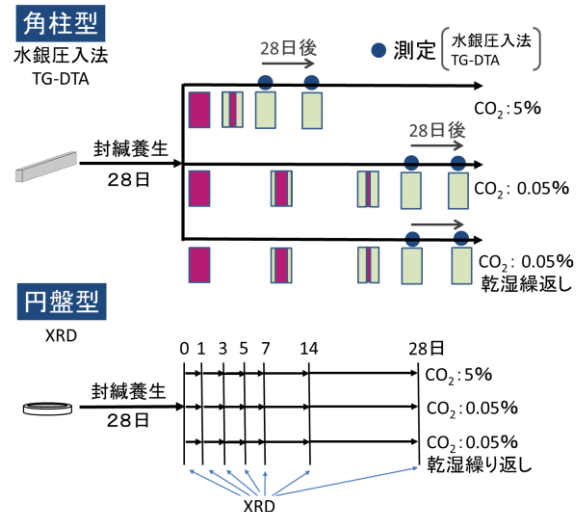


図-2 各試験測定日

粉砕して使用した。測定は、図-2 のように水銀圧入法と同じ材齢で行った。

2.5 表面 X 線回折試験

従来の粉末 X 線回折試験では、粉砕した供試体を使用して測定する。しかしこの方法では、炭酸化部と未炭酸化部を混合してしまうため、それぞれを区別することは困難である。そこで本研究では、豊村らの方法³⁾をもとにして、供試体は粉砕せず、養生終了後から炭酸化期間にかけて同一の試験体を使用することで、極表面層面を X 線回折試験に用いた。試験装置は、卓上型 X 線装置を使用し、定性分析を行った。測定は、炭酸化材齢 0, 1, 3, 5, 7, 14, 28 日に行った。

3. 実験結果および考察

3.1 各要因が空隙構造に及ぼす影響

図-3, 4 に N と BB の炭酸化前後の細孔径分布と累積細孔量を示す。封緘養生 28 日、炭酸化完了時と、炭酸化完了後 28 日の空隙構造の比較をする。細孔径は、N, BB いずれにおいても二酸化炭素濃度に関係なく、炭酸化によってピークを示す細孔径は大きい方へシフトした。しかし、累積細孔量は N では減少したが、BB では増加した。また、N と BB では炭酸化期間が長

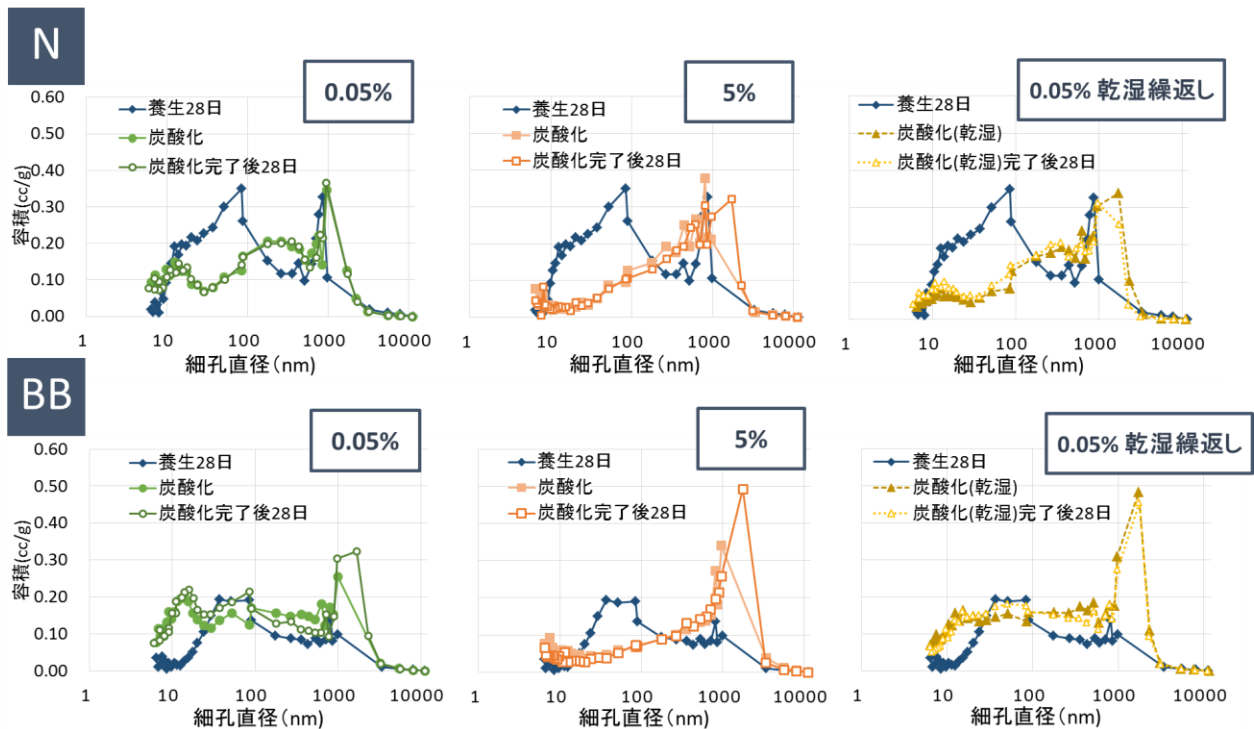


図-3 細孔径分布

くなくても、ピークや累積細孔量は大きな差はみられなかった。また、二酸化炭素濃度が異なると、セメント種類によらず二酸化炭素濃度が 0.05% のときに、細孔径のピークは大きい方だけではなく、小さい方にも見られた。炭酸化によって N では二酸化炭素濃度が高くなるほど、累積細孔量は減少した。しかし、BB では炭酸化前よりも累積細孔量が減少することはなく、二酸化炭素濃度 0.05% に比べ 5% のほうが累積細孔量は少なかった。すなわち、炭酸化によって N と BB 共に、二酸化炭素濃度が 5% で最も細孔量は減少した。

図-5 の細孔径ごとの細孔量では、N と BB で炭酸化材齢が経過しても累積細孔量に変化はないが、細孔径ごとの細孔量をみると、二酸化炭素濃度が高くなると、100nm 以上の空隙が増加した。BB では炭酸化材齢の経過に伴い、1000nm 以上の粗大な空隙が増加し、特に二酸化炭素濃度 5% では、累積細孔量中の約 40% を占める結果となった。本研究は水結合材比 100% で行ったため、空隙構造に影響を及ぼしたと考えられる。佐伯ら⁵⁾は、モルタルにおいて水セメント比が高くなると細孔径分布と細孔量に変化が生じると報告している。炭酸化には水の存在が必要であるが、炭酸化と同時にコンクリート内部の水分は蒸発している。蒸発は径の大きな細孔ほど速く、蒸発によって水分が存在しなくなるところでは、炭酸化が生じないため細孔量に変化は生じない。したがって、W/C が低いと、炭酸カルシウムの生成により、細孔径は小さい径へ移行するが、W/C が高いと、径の大きな空隙が増加する。また、

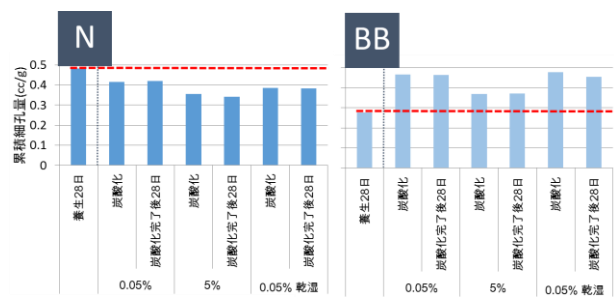


図-4 累積細孔量

浅賀⁶⁾は水粉体比 1 のペースト硬化体の特性を測定すると、炭酸化によって、細孔径は大きな方へシフトし、ピークの位置は OPC 単味の試料は 700nm 付近、スラグを添加した試料では 1000nm という研究結果を示している。本研究において図-5 に示すように、1000nm 以上の空隙が増加したのは、本実験では炭酸化を促進するために、高水セメント比で行ったために、水の蒸発の影響を受けた可能性も考えられる。今後、水結合材比 50% でも検討する必要がある。

また、図-3 おいて水分の供給が空隙に及ぼす影響をみると、炭酸化期間に水分の供給を行わない場合と比べると、N と BB 共に、細孔径のピークは、乾湿繰返しにおいてわずかであるが大きい方へシフトした。累積細孔量は、N においては乾湿繰返し時には減少し、BB では増加した。

以上より、N では炭酸化によって水酸化カルシウムが炭酸カルシウムを生成し、空隙を充填させたが、BB

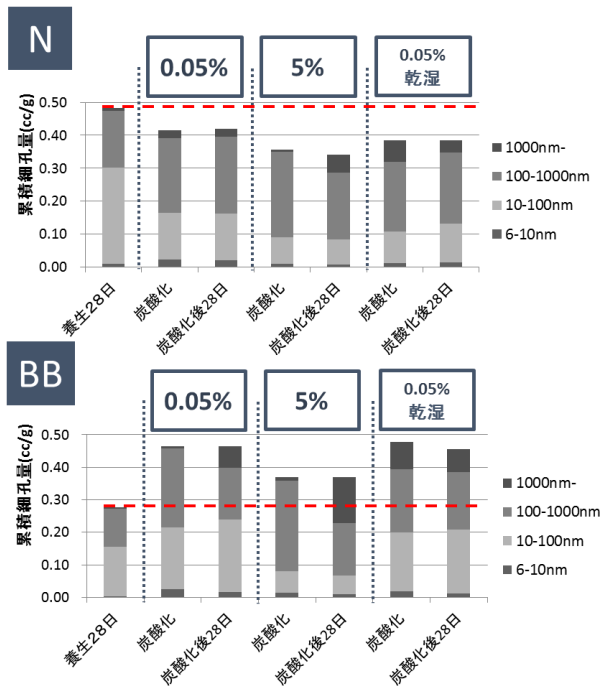


図-5 細孔径ごとの累積細孔量

はNの一部を高炉スラグ微粉末に置換することによって、生成される水酸化カルシウム量が少なかったために空隙が十分に緻密化しなかったと考えられる。加えて、BBでは炭酸化しやすいCa/Siの低いC-S-Hが生成されたために、炭酸化によるC-S-Hの骨格の変化が起こることで、水酸化カルシウムの炭酸化による空隙の緻密化を卓越し、累積細孔量および粗大空隙を増大させたと考えられる。

3.2 各要因が炭酸化反応に与える影響

図-6, 7に示差熱重量分析試験により得た、炭酸カルシウムと水酸化カルシウム量を示す。NとBB共に、炭酸化によって炭酸カルシウムは増加し、水酸化カルシウムは減少した。それぞれの生成量の変化はNの方がBBよりも大きかった。炭酸化完了時、炭酸化完了後28日を比較すると、長期間炭酸化させても生成される炭酸カルシウム量と水酸化カルシウム量は概ね一定であった。二酸化炭素濃度による影響は、炭酸カルシウムの生成量ではNとBB共に見られなかった。しかし、水酸化カルシウムの生成量に着目すると、二酸化炭素濃度5%のNでは大きく減少した。BBでは0.05%に比べて減少したものの、Nのように濃度による顕著な変化は見られなかった。また、炭酸カルシウムおよび水酸化カルシウムにおいて、いずれのセメントでも、乾湿繰返し作用による影響は受けなかった。

図-8, 9には表面X線回折試験によって求めたカルサイトとバテライトおよび水酸化カルシウムの生成量の変化を示す。NとBB共に、初期の炭酸化材齢において、カルサイトが生成した。カルサイトの生成量は

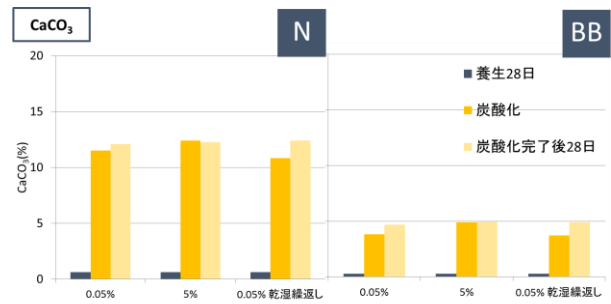


図-6 炭酸化カルシウム量の示差熱分析結果

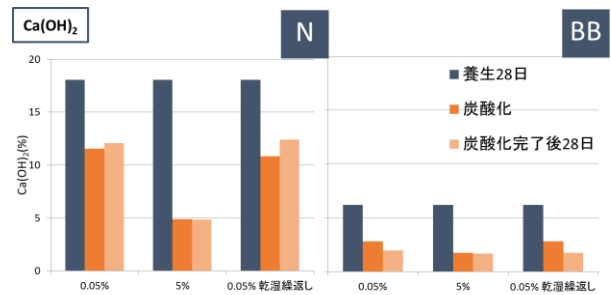


図-7 水酸化カルシウム量の示差熱分析結果

Nでは炭酸化の初期に急増したが、BBでは緩やかな増加傾向を示した。したがって、BBでは、Nよりもカルサイトの生成量が一定になるには時間がかかったと言える。BBでは炭酸化を開始すると、炭酸化の経過に伴い、バテライトの生成量は増加した。また、二酸化炭素濃度による影響では、炭酸化材齢の経過に伴い、バテライトの生成量は増加した。カルサイトの量が一定になるには時間がかかり、Nでは、二酸化炭素濃度が0.05%の時にカルサイトの生成量は増加傾向となった。一方で、5%の時には、ある一定の量まで増加するとその後は横ばいとなった。BBでは炭酸化の材齢に伴い、二酸化炭素濃度が高いほど、バテライトの生成量は増加した。また、水分の供給状況が異なっても、カルサイトは一定量まで増大し、その後は一定となった。バテライトは水分の影響を受けなかった。

図-8, 9に示す表面X線回折試験による水酸化カルシウムの生成量において、Nでは二酸化炭素濃度や水分供給の影響を受けずに、炭酸化開始後すぐに水酸化カルシウム量は急激に減少した。その後は二酸化炭素濃度に関わらず一定となった。一方BBでは、水酸化カルシウムの生成量は、湿度60%において、二酸化炭素濃度に関係なくNと比較すると、緩やかに減少した。また、BBの乾湿繰返し時には、BBの湿度60%とは異なる傾向を示し、Nと同様に炭酸化の初期段階において急激に減少し、その後消失した。水分が供給されると水酸化カルシウムは溶出しやすいと言われており⁵⁾、もともと水酸化カルシウム量の少ないBBにおいて、炭酸化によって細孔溶液内の水酸化カルシウムが消費

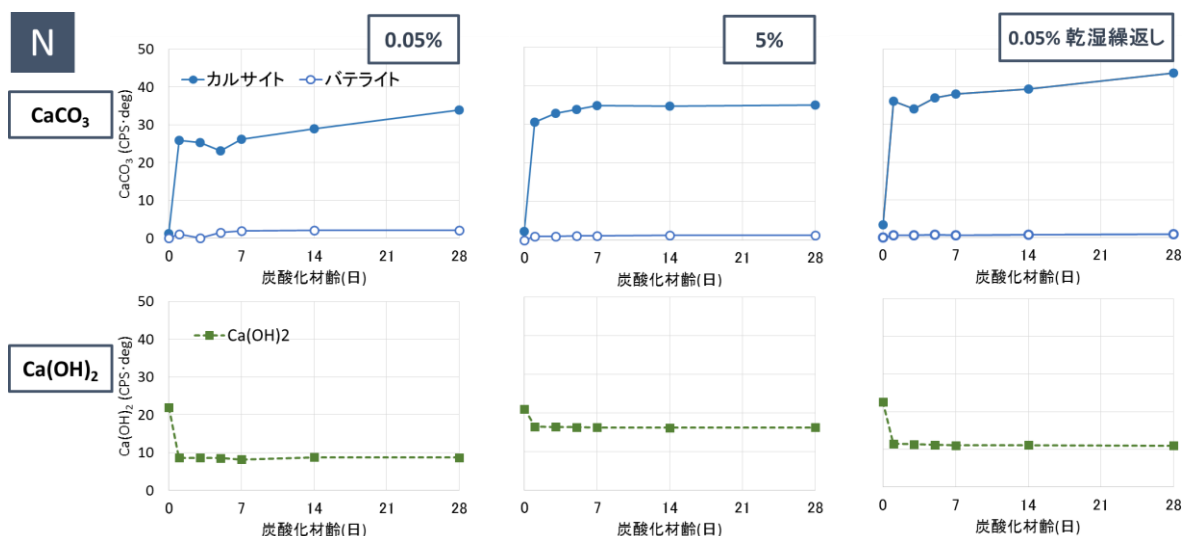


図-8 表面 X 線回折による炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの生成量の変化 (N)

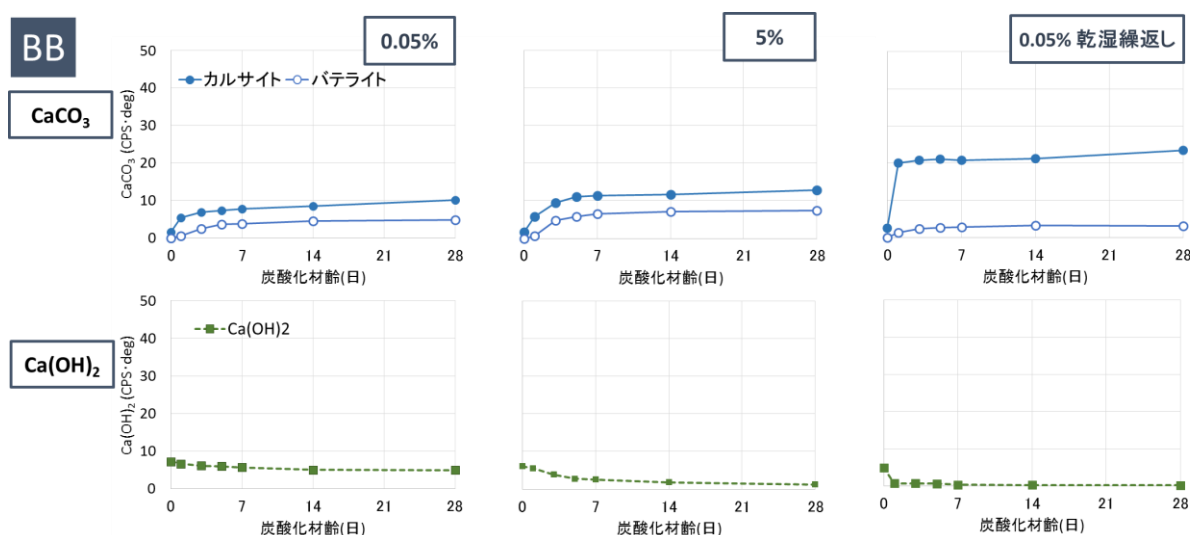


図-9 表面 X 線回折による炭酸カルシウムと水酸化カルシウム生成量の変化 (BB)

され、溶液内の濃度が低下したことで固相の水酸化カルシウムが溶解したため、水酸化カルシウムが消失した結果となったと考えられる。

これらより、N と BB では、空隙構造において炭酸化による細孔径のピークや累積細孔量は、二酸化炭素濃度ごとに同様な傾向を示した。また、空隙構造に対する水分供給による影響は小さかった。一方で、カルサイトとバテライトおよび水酸化カルシウムの生成量は、N では二酸化炭素濃度や水分供給の影響を受けなかった。しかし、BB では二酸化炭素濃度による影響はわずかではあるが、水分供給の状況が異なると、生成物に変化が生じた。BB の湿度 60% と乾湿繰返しを比較すると、湿度 60% ではカルサイトとバテライトの生成および水酸化カルシウムの減少は緩やかだったが、乾湿繰返し時にはいずれも、急激な変化を生じた。したがって、生成物において N に比べて、BB では水分

の影響を強く受けるということが示唆された。

3.3 フェノールフタレイン法と水酸化カルシウム量の関係

本研究では、供試体の炭酸化を判定する手法としてフェノールフタレイン溶液の噴霧による判定手法を用いた。炭酸化完了を確認した供試体に示差熱重量分析試験を行うと、水酸化カルシウムの生成が確認された。したがって、フェノールフタレイン溶液を噴霧して呈色を確認できなくても、水酸化カルシウムは残存していることがわかる。図-8, 9 に示す表面 X 線回折試験による水酸化カルシウム量において、本研究で用いた表面 X 線回折試験では、供試体の極表層を測定し、炭酸化による極表層部の変化を経時的に捉えた。N では炭酸化すると水酸化カルシウム量は急激に減少した。一方で BB において、乾湿繰返しを行った試験体では炭酸化を開始すると水酸化カルシウムの生成が確認さ

れなくなった。フェノールフタレイン法で炭酸化の完了を確認した後も、水酸化カルシウムが存在するということが、浸透した二酸化炭素と反応したのは、水酸化カルシウムの表層のみで、内部まで反応しなかった可能性があると考えられる。また、炭酸化後の水酸化カルシウム量は示差熱重量分析試験と、表面のみを測定した表面 X 線回折試験とは異なる傾向を示した。これは、示差熱重量分析試験では供試体を粉砕するために、二酸化炭素の浸透深さに関わらず全域を対象として測定している。一方、本研究の表面 X 線回折試験では大気中に接する極表層のみを測定するため、測定対象が異なるからである。しかしながら、フェノールフタレイン溶液を噴霧することにより炭酸化を確認した後に、表面 X 線回折試験および示差熱重量分析試験において水酸化カルシウムの存在が確認された。これは、豊村ら³⁾の研究にもある通り、深さ方向に炭酸化が進行しても、炭酸化によって反応するのは、水酸化カルシウムの表面のみで、中核まで十分に反応する前に二酸化炭素が浸透方向へ拡散し、奥の水酸化カルシウムと反応するためだと考えられる。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 炭酸化後には、細孔径分布のピークはセメント種類によらず大きい径へ移動した。累積細孔量より、炭酸化によって N では緻密になったが、BB では空隙の量が炭酸化前よりも増加した。異なる二酸化炭素濃度環境下では N では濃度が高くなるほど累積細孔量は減少した。BB では低濃度のほうが、細孔量は少なかった。炭酸化材齢の経過に伴い、濃度が高いほど 100nm 以上の粗大な空隙が増加した。
- 2) N と BB 共に、炭酸化によって生成する割合はカルサイトのほうがバテライトよりも多かった。BB では炭酸化材齢の経過に伴い、バテライトが生成した。N において、二酸化炭素濃度 5% では、材齢の経過に伴いカルサイトの生成量は一定になったが、0.05% では緩やかな増加傾向を示した。
- 3) 二酸化炭素濃度によらず、N では炭酸化開始後すぐに水酸化カルシウム量は減少した。BB では湿度 60% 環境下では、緩やかに減少した。
- 4) 示差熱重量分析において、水酸化カルシウム量の減少量が最も多くなったのは、N では二酸化炭素濃度 5% であり、BB では 0.05% だった。BB では N のような濃度の違いによる顕著な変化は見られなかった。
- 5) 水分の供給があると、表面 X 線回折試験による炭酸カルシウムおよび水酸化カルシウム量は、BB のみ湿度 60% の時と異なる傾向を示した。したがって、BB は水分の影響を強く受けると考えられる。細孔径分布、累積細孔量、示差熱重量分析においては、N と BB ともに水分供給による影響はほとんど見られなかった。

参考文献

- 1) 土木学会：2012年制定コンクリート示方書標準[設計編]，2012
- 2) 松田芳範，上田浩，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，コンクリート工学年次論文集 Vol.32, No.1, pp.629-634, 2010
- 3) 豊村恵理，伊代田岳史：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，コンクリート工学年次論文集 Vol.35, No.1, pp.769-774, 2013
- 4) 石井祐輔，半井健一郎，李春鶴：若材齢の炭酸化によるセメント系硬化体の組織と空隙構造の変化が酸素拡散係数に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集 Vol.32, No.1, pp.617-622, 2010
- 5) 佐伯竜彦，大賀宏行，長滝重義：中性化によるコンクリートの微細組織の変化，土木学会論文集第 420 号, V-13, pp.33-42, 1990.8
- 6) 浅賀喜与志：水セメント比の大きなセメントペースト硬化体の炭酸化による空隙構造の変化に及ぼす無機質添加剤の影響，第 36 回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集，pp.73-78, 2009