

セメント硬化体の炭酸化機構の検討

山口大学

芝浦工業大学大学院 建設工学専攻

芝浦工業大学 工学部

○後藤誠史

中村絢也

伊代田岳史

1. はじめに

コンクリートなどのセメント硬化体の劣化予測は、構造物の長寿命化において大変重要な問題である。これに対して多くの研究がある¹⁾が、自然環境下での炭酸化では長時間を要するため、多くの場合、促進条件下での実験がなされる。耐酸性の試験の場合でも、酸性雨を相手にする反応が緩やかな条件で行われる場合と、下水道での条件のように、大変厳しい条件での反応は、それぞれの反応機構が異なると考えられる。魚本-高田式²⁾の中性化速度係数が炭酸ガス濃度の平方根に比例するのとの提案もあるが、それぞれの条件下での反応機構の違いも説明されておらず、反応速度の対比が難しいことはよく知られている。

一般に、中性化領域は、フェノールフタレイン溶液の噴霧により、変色域を測定することにより求められる。しかし、促進養生した試験体の場合、噴霧直後には白色を呈した中性化領域も、時間を経ることにより、赤色化することがしばしば観察される。このようなことの説明はうまくなされていない。

もちろん炭酸化速度は化学組成のみに影響されるだけではなく、細孔構造にも大きく影響されるため、細孔量、細孔径分布等の検討も多いのは勿論である。

本報告は、自然環境下と促進環境下での炭酸化における反応機構の違いを考察し、反応速度に与える水和物組成の影響について検討した。

2. 検討の条件

炭酸化の進行は、おおむね拡散により供給されるものとし、炭酸化のフロントがどのような条件で奥へ進んでいくかを検討した。炭酸化するものとしては、CH および C-S-H を考慮した。CH は CaCO_3 になり、C-S-H は SiO_2 gel および CaCO_3 になるものとした。すなわち、フロントに供給された CO_3^{2-} は、CH 及び C-S-H 中の CH 成分との反応で CaCO_3 を生成していくものとした。

ここで、CH および C-S-H の性質について述べる。CH および C-S-H については、それぞれの潜在的反応性については、 CaCO_3 の溶解度積 (Ksp) と CH および C-S-H の溶解度を考慮すれば、CH の方がより低い

$[\text{CO}_3^{2-}]$ で CaCO_3 を生成することは明らかである。しかし、それぞれの粒子の大きさは、CH については、数十 μm の大きさがよく観察され、C-S-H はガス吸着のデータから単位シート数枚の重なり of 数十 nm の厚さをもったシートと考えられる⁴⁾。

溶解度から考察した反応性については、熱力学的データ³⁾からの計算によれば、 CaCO_3 の溶解度積 (Ksp) は 3.10×10^{-9} である。CH 及び C-S-H の溶解度は pH によっても変化するが、それぞれ、 0.0214 mol/L 、 0.02 mol/L という文献⁴⁾もある。また、それぞれの反応が拡散則 (Jander の式) に従うとすると、粒子半径の大きさが絶対的に速度係数に影響する。

3. 自然・促進条件暴露でのフロントの進行

自然暴露では、 CO_3^{2-} の供給が緩やかであるため、フロントでの瞬間的 CO_3^{2-} の供給量が少なく、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ が CH は反応するが、C-S-H は反応できない状態であり、

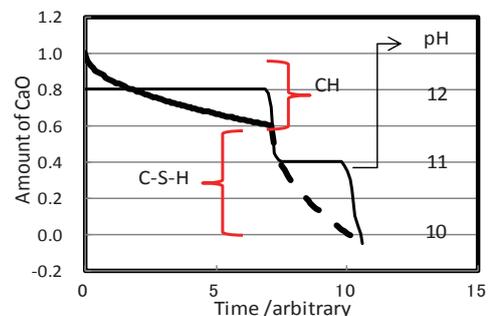


Fig.1 フロントゾーンの炭酸化進行形式：自然暴露

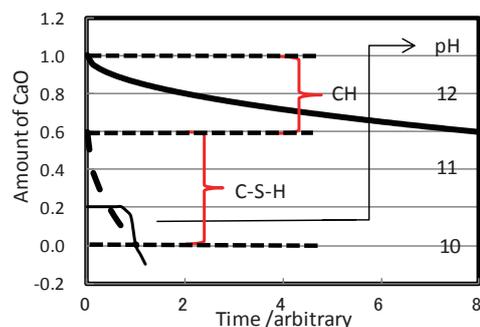


Fig.2 フロントゾーンの炭酸化進行形式：促進環境

反応は、まず CH が反応し、それが消費しつくされ、さらに CO_3^{2-} が供給されると C-S-H が炭酸化し始める。C-S-H が炭酸化しつくすと、 CO_3^{2-} がより深い部分に供給され、フロントが前進する。

促進条件下では、 CO_3^{2-} の供給が多く、早い時期から CH と同時に C-S-H も炭酸化できる $[\text{CO}_3^{2-}]$ になり、ともに反応するが、その速度は、結晶性のよい大きな CH は、結晶の大きさが非常に小さな C-S-H に比べ大変遅く、CH が反応しつくさなくとも、C-S-H が反応しつくすとフロントは前進してしまう。

すなわち、反応速度（フェノールフタレインによる変色域の前進速度）は、自然暴露の場合には、(CH + C-S-H) の量により影響され、促進条件では、主に C-S-H 中の CaO 量に影響されると考えられる。

Fig.1、Fig.2 に自然暴露と促進条件におけるフロントでの炭酸化の進行の様子イメージ図を示す。自然暴露では、pH の高い条件 (CO_3^{2-} の供給量（濃度）低い状態) でまず CH が反応し、終了後 C-S-H が反応する。

この結果、炭酸化層中の CO_2 濃度分布のイメージ図を示すと、Fig.3、4 になる。自然暴露では、フロントまで、同じ (CH + C-S-H) 量に相当する CO_2 量が分布し、促進条件の場合、若干の CH による変化を持ちながら、ほとんど C-S-H に相当する CO_2 量が分布すると考えられる。

4. 中性化速度の既往の研究の考察

以前より中性化速度係数を算出する方法として水セメント比を考慮した岸谷式、炭酸ガス濃度の平方根に比例するとした魚本-高田式、同様に阿部らの研究があるがいずれも反応機構については明確にされていない。

著者らは⁵⁾⁶⁾、異なった CO_2 ガス濃度による炭酸化メカニズムの差異について、セメントペースト硬化体のディスクを作製し、1面から炭酸化させ、その面の XRD パターンから、CH、カルサイト、バテライトの変化の様子を調べた。その結果、OPC、高炉セメントともに、 CO_2 濃度が増加するに従い、相対的にカルサイトの量は減少したが、バテライトの量は増加した。高濃度の炭酸化では、CH が残りながら、中性化領域は進んでゆくことを報告している。

また、金⁷⁾は、水ガラス系表面処理剤の効果について研究し、水ガラスを処理していない表面の炭酸化は、CH を残しながら中性化は内部に進むが、処理した表面は、CH がなく、むしろ炭酸化速度が速くなっていた。このように、CH の炭酸化には時間がかかり、C-S-H の炭酸化は容易であることが示されている。

5. まとめ

CH および C-S-H の炭酸化は、低濃度の緩やかな条

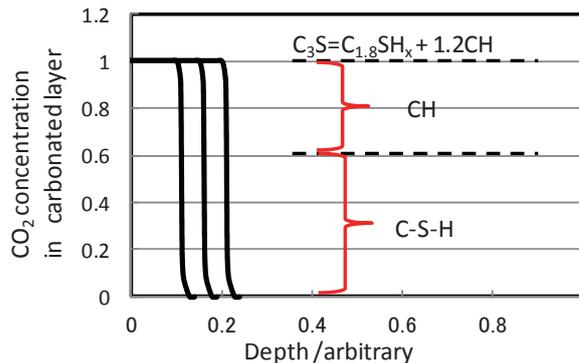


Fig.3 自然暴露における炭酸化部の CO_2 濃度分布

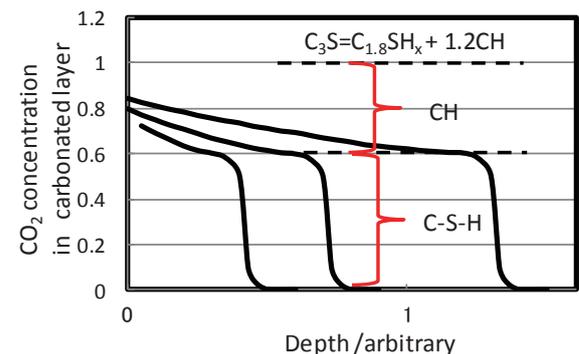


Fig.4 促進環境における炭酸化部の CO_2 濃度分布

件での反応は、それらの反応性の違いから、CH がまず反応し、その後、C-S-H が反応する。促進試験のように高濃度の激しい条件下での反応は、CH も C-S-H も共に炭酸化するが、それらの粒子の大きさに起因する反応速度の差により、CH が反応しつくす前に、C-S-H が反応しつくし、炭酸化のフロントは前進する。結果として、自然暴露の場合には、中性化速度係数は、CH と C-S-H の量に関係するが、促進試験の場合には、主に C-S-H の量に影響されると考えられる。

【参考文献】

- 1) 例えば、日本コンクリート工学協会、炭酸化研究委員会報告、(1993)
- 2) 魚本健人、高田良章：土木学会論文集、N0.451・N-17、119-127(1992)
- 3) 近藤連一、大澤栄也、セラミックス、14、748-756 (1979)
- 4) H.F.W. Taylor, The chemistry of cement, Academic Press, Vol.1, p.173, 194(1964)
- 5) T. Iyoda, et.al: Study of carbonation mechanism of blast-furnace slag cement with different carbon dioxide concentrations, IALCCE 2014(2014)
- 6) 伊代田岳史ら、第 41 回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集、pp.19-24 (2014)
- 7) 金志訓、博士論文、(東京大学 2017.3)