

セメント硬化体の炭酸化機構の検討—実環境と促進環境の相違について—

伊代田岳史^{*1} 中村絢也^{*2} 後藤誠史^{*3}^{*1} 芝浦工業大学 工学部土木工学科(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)^{*2} 芝浦工業大学 大学院理工学研究科(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)^{*3} 山口大学名誉教授(〒753-8511 山口県山口市大字吉田 1677-1)

要旨：本研究ではセメント硬化体の炭酸化機構、特に実環境と促進環境のプロセスの違いを検討した。CH と C-S-H を炭酸化対象とし、それらの溶解度積から、実環境では CO₂ の供給が緩やかなため、まず CH が炭酸化しその後 C-S-H が炭酸化し、ともに消費されるとフロントが前進する。一方促進環境では CO₂ の供給が速いため、CH および C-S-H とともに炭酸化し、粒径の細かい C-S-H が炭酸化してしまうと、未炭酸化の CH を残したまま炭酸化フロントは前進する、と考えた。この考えに基づき高炉スラグ微粉末の置換率および養生条件を変えたモルタルの中性化速度係数を求めたところ、水和物が含む CaO 量とよい相関があることが分かった。

キーワード：炭酸化メカニズム、実環境暴露、促進環境暴露、化学組成、中性化速度係数、高炉スラグ微粉末置換率

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である。このような劣化予測に関しては、これまで非常に多くの研究がある¹⁾が、実環境下での劣化現象は長時間を要するため、多くの材料をベースとした劣化予測の研究においては、促進条件を用いた実験がなされる。しかしながら、促進条件が実環境の条件を単純に早めただけであるかには疑問が残る。劣化の条件が異なる場合、その反応機構が異なることや速度が変化することも想定できるからである。例えば耐酸性の試験の場合では、酸性雨など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。また、同一の酸に浸漬した試験においても、その pH が異なることでコンクリートの劣化進行が配合により異なることも結果として挙げられている²⁾。コンクリートの炭酸化については、促進試験結果から実暴露時の速度を推定する研究も多くなされており³⁾、例えば魚本・高田式⁴⁾に代表されるように、中性化速度係数は炭酸ガス濃度の平方根に比例すると考えられている。しかしながらそれぞれの炭酸ガス濃度条件下での反応機構の違いの検討はあまりなされておらず、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、劣化予測を行う際に用いられる中性化深さは、フェノールフタレイン溶液の噴霧により呈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、赤紫色化することがしばしば観察される⁵⁾。

現状ではこのような事象の説明はうまくなされていない。また、筆者らがセメントペーストの 1 面からの炭酸化の進行を XRD で観察したところ⁶⁾、実環境暴露と促進環境では、カルサイトやバテライトの生成状況と CH の減少状況に差が見られ、CO₂ 低濃度ではカルサイトが優先的に生成し、CO₂ 高濃度ではバテライトが優勢的に生成した。このように既往の実験からは炭酸化物の相違も認められたが、炭酸化速度は化学組成のみに影響されるだけでなく細孔構造にも大きく影響されるため、多くの研究者が細孔量や細孔径分布等の検討を実施している。

本研究は、実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に着目して考察し、反応速度に与える水和物組成の影響について検討した。ここで、炭酸化生成物および空隙構造の変化は別途検討することとし、CH および C-S-H 量が異なる硬化体を得るために、近年環境負荷低減に向けた取り組みとして用いられることの多い高炉スラグ微粉末の添加量を変動させることとした。

2. 実環境と促進環境の炭酸化進行の比較

CH および C-S-H の量が異なる試料を作製するために高炉スラグ微粉末置換率を変化させてモルタルを作製し、養生条件を変えて炭酸化試料とした。炭酸化は実環境と促進環境において実施し、その炭酸化進行を調査した。

2.1 試料の作製および使用材料と試験体諸元

Table 1 に本研究で用いたポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末の化学分析結果を示す。また Table 2 に実験で使用したモルタルの配合を示す。使用した細骨材は、千葉県君津市産山砂(粗粒率 2.57、表乾密度

Table 1 Chemical components of materials

Cement	Density [g/cm ³]	Specific surface area [cm ² /g]	Contents (mass%)												
			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	
OPC	3.16	3500	21.28	5.09	3.15	65.36	1.01	2.01	0.32	0.41	0.25	0.14	0.1	0.006	
BFS	2.91	4290	33.42	13.43	—	43.29	6.02	2.62	0.27	0.3	0.6	0.01	0.18	0.004	

Table 2 Mix proportion for binders

	W/B(%)	S/C	Ratio of Binder (weight %)	
			OPC	BFS
B0	50	3	100	0
B20			80	20
B50			50	50
B70			30	70
B90			10	90
B100			0	100

2.62g/cm³、吸水率 1.48 %)である。本研究では水和物組成が炭酸化メカニズムにいかに関わるかに注目しているため、高炉スラグ微粉末の添加量を低置換から高置換まで 6 配合変動させて炭酸化試験を行った。なお、ここで B100 は高炉スラグ微粉末 100 %であるが、硬化を促すため、刺激剤として消石灰(15 %)を添加している。モルタル供試体の試験体寸法は 40×40×160mm で、全ての配合で水結合比 W/B を 0.5 で一定とし、水：結合材：細骨材の質量比を 0.5：1：3 とした。打込んだモルタルは 20℃環境で上面をラップフィルムで覆うことで水分の逸散を防止した。翌日脱型して養生なし、および、7 日と 28 日間の封緘養生を行い、養生条件 3 種類の試験体を炭酸化試験に供した。なお、促進中性化試験のみ封緘養生 56 日も加えた。養生日数を変化させた理由として、試験体中の水和反応の進行の相違からモルタル中の水和物量と空隙構造に変化を与えるためである。

2.2 炭酸化試験

封緘養生した硬化体の打込み面とその対面および 40×40mm の両面をアルミテープにてシールし、2 面を開放面として炭酸化させた。試験体は雨掛かりのない屋外に静置した実環境および促進中性化試験装置(温度 20℃、湿度 60%、CO₂ 濃度 5%)に静置し炭酸化させた。中性化深さは JIS 規格に準拠して、炭酸化材齢毎に割裂し、フェノールフタレイン溶液を噴霧し、表面から赤紫色に呈色した部分までの 8 点を計測し、その平均値を中性化深さとした。中性化反応は \sqrt{t} 則に従うものとして、式[1]を用いて中性化速度係数を算出した。

$$X = A\sqrt{t} \quad [1]$$

ここに、X：中性化深さ(mm)

t：中性化期間(年)

A：中性化速度係数

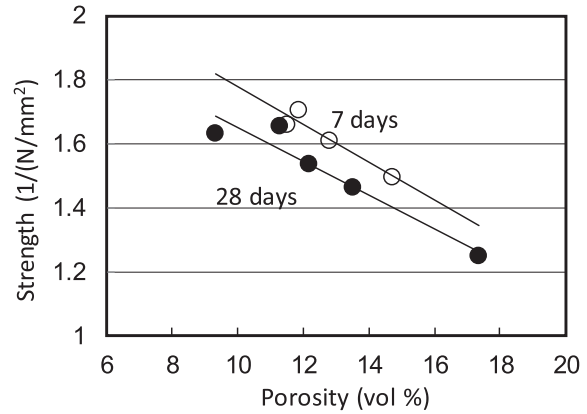


Fig. 1 The relationship between porosity and compressive strength of mortars cured for 7days and 28days

2.3 圧縮強度試験

養生終了後、「セメントの物理試験方法(JIS R 5201-2015)」に準拠し、炭酸化スタート時点(封緘養生 7、28、56 日)でのモルタルの圧縮強度試験を行った。

2.4 総細孔量

圧縮試験を実施した時点の硬化体を用い、アルキメデス法により空隙率を求めた。試料は 40×40×20mm とし、前処理としてアセトンで真空飽和処理することで水和反応を停止させたものを用いた。試験は水中に試料を入れ 2 時間真空状態で吸引することで飽水させ、水中質量および飽水質量を計測した。その後 40℃の炉乾燥で 1 週間程度乾燥させ、絶乾質量を得た。得られた結果から式[2]を用いて空隙率(vol%)を算出した。

$$\text{空隙率}(\%) = \frac{\text{飽水質量} - \text{絶乾質量}}{\text{飽水質量} - \text{水中質量}} \times 100 \quad [2]$$

3. 実験結果と考察

3.1 空隙率と強度の関係

Fig. 1 に高炉スラグ微粉末の置換率が異なるモルタルにより得られた総空隙率と圧縮強度の関係を示す。7 日封緘養生と 28 日封緘養生の試験体では空隙率と圧縮強度の関係が異なっていた。同一空隙率では、28 日養生したものの方が、圧縮強度が低い結果となった。これは、28 日養生は 7 日養生と比較して緻密なため乾燥が十分でなく、空隙が過少に測られたと考えられる。

3.2 実環境下と促進環境下での中性化試験の比較

Fig. 2 に養生条件の異なる試験体の中性化期間と中性

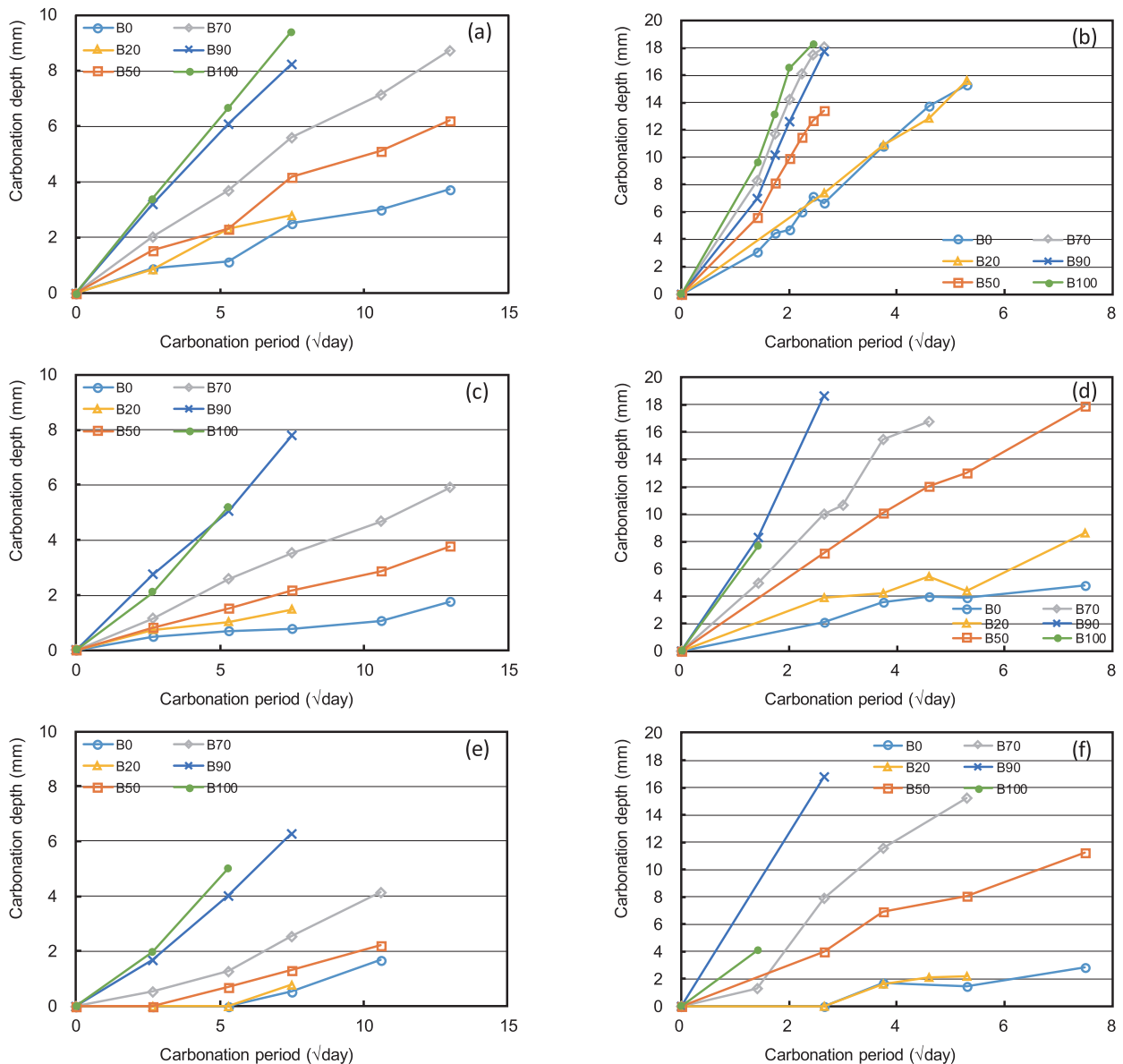


Fig. 2 Changes in the carbonation depth on different curing periods and concentration of carbon dioxide [Carbonation conditions] (a), (c), (e) : Natural conditions, (b), (d), (f) : accelerated conditions [Curing conditions] (a), (b) : No curing, (c), (d) : curing for 7days and (e), (f) : cured for 28days

化深さの関係を示す。養生期間の短い、つまり水和反応が進んでいない試験体では、実環境においてもかなり炭酸化反応が進むことが分かった。この傾向は特に高炉スラグ置換率の高い試験体で顕著であった。養生なしにおける促進環境下の炭酸化結果が、特に深くまで炭酸化した長期中性化期間において、試験結果が乱れているように見えるのは、中性化期間に対して試験体の大きさが小さくなってしまい、測定に誤差が生じたためと思われる。この結果から、それぞれ \sqrt{t} 則に従っているものとして中性化速度係数を求めたものをFig. 3、4に示す。置換率が高くなると中性化速度係数は比例的に大きくなるのではなく、置換率70%を超えると著しく大きくなった。また、促進試験において養生期間の違いを見ると、7日および28日の封緘養生においてはかなり近い値になっていた。養生時間が長くなると中性化速度係数は小さ

くなるが、28日のように養生時間が長くなるにつれて、1日および7日の差ほど変化はなくなる。これは、セメントの水和による組織変化が初期の7日間程度で大きく変化し、それに比べ、7日から28日の変化が小さくなっていることを示していると考えられる。

3.3 実環境下と促進環境下の中性化速度係数の関係

セメント硬化体の長期における中性化劣化予測は、促進条件で行った試験結果から得られた中性化速度係数を、実環境下での中性化速度係数に換算して中性化予測がなされることが多い。ここで予測式としては魚本・高田式⁴⁾などが用いられており、その関係式は炭酸化環境のCO₂濃度の関数として表されている。

$$k_c^* = (2.804 - 0.847 \log(C)) \cdot C^{0.5} \quad [3]$$

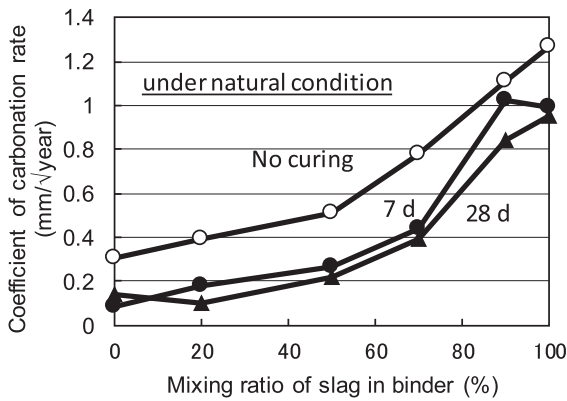


Fig. 3 Changes in coefficient of carbonation rate with mixing ratio : under natural condition

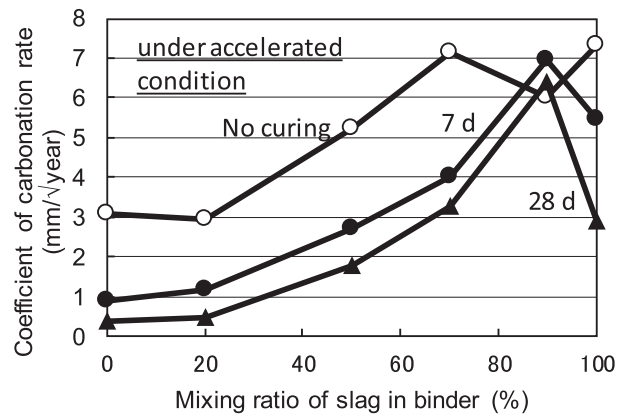


Fig. 4 Changes in coefficient of carbonation rate with mixing ratio : under accelerated condition

ここに、 kc^* : 炭酸ガス濃度を考量した時の速度係数
 C : 炭酸ガス濃度

これより促進環境下(濃度 5%)の係数(k_a)は、実環境下(濃度 0.04%)の係数(k_n)の 7.68 倍と計算される。

一方で本実験結果により算出した結果を以下に示す。

実環境下では、 $k_n = -0.0171x + 0.8152$

促進環境下では、 $k_a = -0.1758x + 7.884$

これより $k_a/k_n \approx 10$ となり、魚本・高田式によるものとはほぼ近い値であったが、若干の差があった。これは、モルタルとコンクリートの違いも考えられるため、今後とも検討が必要である。

4. 炭酸化プロセスの考察

4.1 中性化硬化体の割裂面の観察

割裂面にフェノールフタレイン溶液を噴霧した時の呈色状況を Photo. 1 に示す。ここでは代表して B0、B50、B70、B90 の養生なしにおける、材齢 7 日の実環境の炭酸化結果および同一炭酸化深さに到達した時点での促進環境の炭酸化結果を示している。ここで大きな特徴は、CH 生成量の多いと考えられる B0 の促進環境下においては、ピンク色のゾーンがはっきり現われたことである。OPC 量の多い硬化体における促進環境下ではこのようなことがよく観察される。これは、著者らの測定結果^{5,6)}においても、促進環境下では、フェノールフタレインで呈色しなくなった炭酸化領域において、CH が残存していたことが確認できている。このことは CH が全て炭酸化する前に、炭酸化層のフロントが、より深部へ移動していることを意味していると考えられる。一方で OPC 量の少ない、つまり CH 生成量も少ないと考えられる高炉スラグ微粉末の混合率が高い硬化体(B90)では、このようなゾーンは現れにくい。これは、炭酸化領域においては、CH が残存していないことが原因であると考えられる。

4.2 炭酸化の反応性について

炭酸化の進行は炭酸ガスの拡散によるものと考え、炭酸化フロントがどのような条件で硬化体中を進むかを検

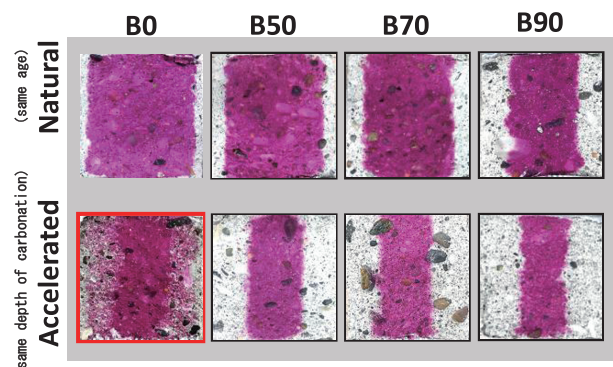
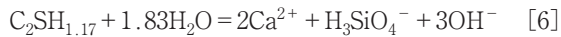


Photo. 1 Observation of fractured surfaces colored by sprayed phenolphthalein solutions

討した。本研究においては、セメント硬化体中において炭酸化する水和物は、その量や影響の大きさを考慮して CH および C-S-H とした。CH は炭酸化により $CaCO_3$ になり、C-S-H は炭酸化により SiO_2 gel および $CaCO_3$ になるものとした。 $CaCO_3$ に着目すると、フロントに供給された CO_3^{2-} が、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。

ここでまず CH および C-S-H の性質について整理する。CH および C-S-H の CO_3^{2-} との潜在的反応性については、CH および C-S-H の溶解度を求め、その $[Ca^{2+}]$ と環境の $[CO_3^{2-}]$ とのイオン積が、 $CaCO_3$ の溶解度積 (K_{sp}) より大きくなれば、反応が進むと考えられる。ここで熱力学的データ⁷⁾から自由エネルギー ΔG と溶解度積 K_{sp} との関係式、 $\log(K_{sp}) = -\Delta G/RT$ から計算することとした。 $CaCO_3$ の溶解度積 (K_{sp}) は 4.50×10^{-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、それぞれ水に対して 0.0125 mol/L 、 0.003 mol/L となる。したがって、 $CaCO_3$ が析出する最低の $[CO_3^{2-}]$ は、それぞれ $3.60 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 、 $1.50 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ と計算でき、つまり C-S-H の方が CH と比較して、 $[CO_3^{2-}]$ が 20 倍程度濃くならないと反応は始まらないといえる。ここで計算に用いた溶解の反応式は次に示すものとした。



また、それぞれの自由エネルギー ΔG (kcal/mol)は、次に示すものを用いた⁷⁾。

CaCO_3 (-269.78)、 CH (-214.33)、 $\text{C}_2\text{SH}_{1.17}$ (-592.9)
 H_2O (-56.69)、 Ca^{2+} (-132.18)*、 OH^- (-37.595)*
 H_3SiO_4^- (-299.15)*、 CO_3^{2-} (-126.22)*

注：*は aq(m=1)

実環境の場合、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 供給速度がCHの反応速度より小さくなると想定され、「CHが存在すれば常にCHが反応し、CHがなくなればC-S-Hが反応するプロセス」が考えられる。一方で促進環境では、CHの反応速度よりも $[\text{CO}_3^{2-}]$ の供給速度が勝ることから、「促進環境に晒されると同時にCHもC-S-Hも反応するプロセス」が考えられる。

さらに、それぞれの粒子の大きさについて考察すると、CHはSEMなどの結果から数十 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結晶構造単位シート数枚の重なりの数nmの厚さをもったシートと考えられる⁸⁾。それぞれの反応が拡散則(Janderの式)に従うとすると、粒子半径の大きさの3乗に反比例することとなり粒子径が絶対的に速度係数に影響すると考えられる。

4.3 実・促進環境下での炭酸化進行のモデル

実環境では $[\text{CO}_3^{2-}]$ の供給が緩やかであるため、フロントでの瞬間的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ の供給量が少なく、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ がCHと反応するが、C-S-Hは反応できない状態が想像できる。

そこで炭酸化フロントでの反応は、まずCHが反応し、それが消費しつくされ、さらに $[\text{CO}_3^{2-}]$ 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、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ がより深い部分に供給され、フロントが前進する。一方の促進環境下では $[\text{CO}_3^{2-}]$ の供給量が多く、早い時期からCHと同時にC-S-Hも炭酸化できる $[\text{CO}_3^{2-}]$ 濃度となる。そのためCHおよびC-S-Hがともに反応するが、その速度は、結晶性が高く粒子径の大きな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が反応しつくすことが考えられ、その場合には炭酸化フロントは前進する。すなわち、反応速度(フェノールフタレインによる呈色域の前進速度)は、実環境の場合には(CH+C-S-H)の量により影響され、促進環境では主にC-S-Hの量に大きく影響を受けると考えられる。

Fig. 5に実環境と促進環境における炭酸化フロントでの進行の様子のイメージ図を示す。Fig. 5はCHの方が

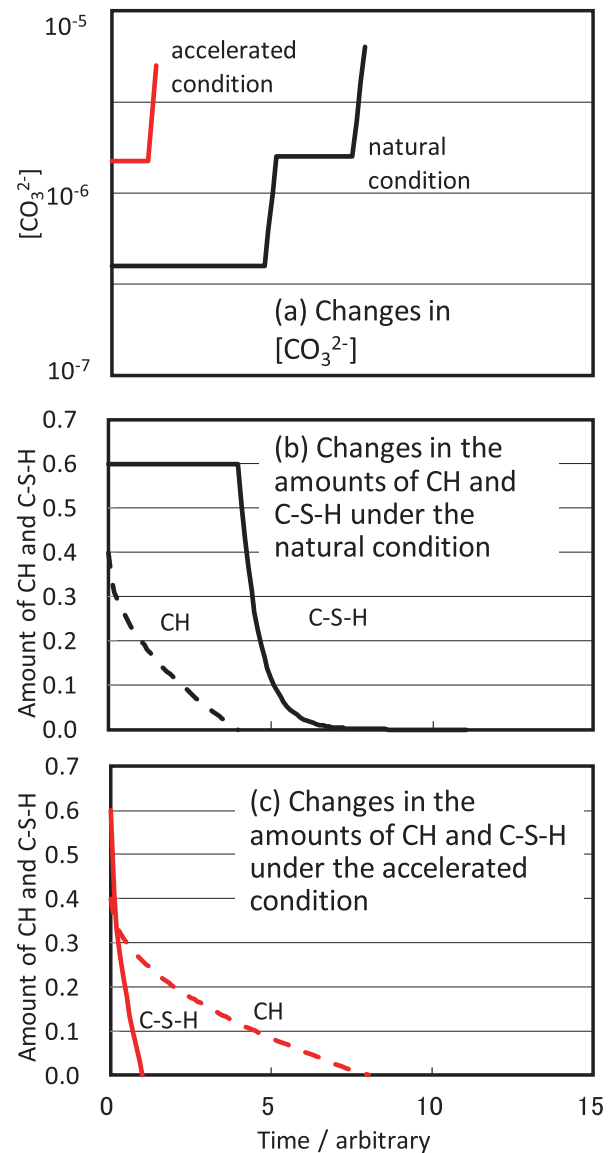


Fig. 5 Schematic process of carbonation in front zone (Comparing natural condition and accelerated condition)

C-S-Hより若干炭酸イオンとの反応性が高く、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ が 10^{-7} 台でCHのみが反応し、 10^{-6} 台ではCHもC-S-Hもともに反応する。炭酸化反応のフロントにおけるこの反応のイメージを(a)のPHの変化の図で表し、炭酸化過程で残存するCHとC-S-Hの量の変化を自然暴露の条件下(b)、促進条件下(c)に示した。実環境下では、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ の供給量(濃度)が少ない(低い)状態でまずCHが反応し、消費後C-S-Hが反応する。促進環境下では $[\text{CO}_3^{2-}]$ の供給量が多いので、環境の $[\text{CO}_3^{2-}]$ が高くなり、CHもC-S-Hもともに反応する。

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. 6, 7になる。実暴露ではフロント近くまで同じ(CH+C-S-H)量に相当する CO_2 量が分布し、促進条件の場合は、CHの炭酸化が起こるものの、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。

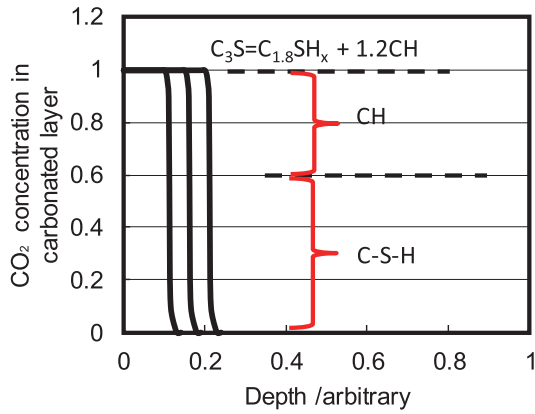


Fig. 6 CO₂ distribution in carbonated zone under natural condition

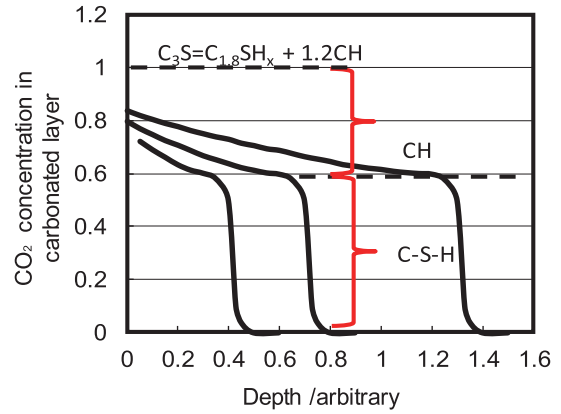


Fig. 7 CO₂ distribution in carbonated zone under accelerated condition

Table 3 Calculation for CaO from C-S-H and CH on different cement types (* : mass%)

Age	Nm	OPC (%)	BFS (%)	amount* of C ₃ S	hydration ratio of OPC	CaO* as C-S-H from OPC	CaO* in BFS	reaction ratio of BFS	CaO* as C-S-H from BFS	Total amount* of CaO as C-S-H	Total amount* of CaO as CH	CaO from (C-S-H+CH)
1d	B0	100	0	60	0.55	14.59	0.00	0.00	0.00	14.59	9.73	24.32
	B20	80	20	48	0.55	11.67	8.60	0.54	4.60	16.27	7.78	24.05
	B50	50	50	30	0.55	7.29	21.50	0.18	3.83	11.12	4.86	15.99
	B70	30	70	18	0.55	4.38	30.10	0.09	2.86	7.23	2.92	10.15
7d	B0	100	0	60	0.94	24.93	0.00	0.00	0.00	24.93	16.62	41.56
	B20	80	20	48	0.94	19.95	8.60	0.59	5.11	25.06	13.30	38.35
	B50	50	50	30	0.94	12.47	21.50	0.42	9.03	21.49	8.31	29.80
	B70	30	70	18	0.94	7.48	30.10	0.25	7.46	14.94	4.99	19.93
28d	B0	100	0	60	1.00	26.53	0.00	0.00	0.00	26.53	17.68	44.21
	B20	80	20	48	1.00	21.22	8.60	0.94	8.11	29.33	14.15	43.48
	B50	50	50	30	1.00	13.26	21.50	0.54	11.55	24.82	8.84	33.66
	B70	30	70	18	1.00	7.96	30.10	0.37	11.16	19.12	5.31	24.43

4.4 硬化体中の CH および C-S-H 量の計算

上記のような考えのもと、水和物の中で炭酸化の対象成分を CH および C-S-H 中の CaO と考え、硬化体中の CH および C-S-H 中の CaO 量を求めた。ここで CH の生成量は、筆者らの既報の研究結果⁹⁾の結果を利用した。一方、C-S-H 量については、筆者らの研究成果⁹⁾より OPC 中の C₃S の反応率および高炉スラグ微粉末の反応率から求めた。なお既報の研究は、Rietveld により C₃S の量を測定し、CH 量は TG-DTA により求めたものである。この時、今回材齢 28 日までの範囲で考えたため C₂S は未反応と考え、C₃S のみが反応したと仮定した。

そこで結合材中の C₃S 含有量に水和反応率と CaO/C₃S の分子量を乗ずることで反応した CaO の量と仮定した。ついで、CaO 全体量に対し CH になったものと C-S-H になったものを C/S 比を考慮することで算出した。ここで C-S-H の C/S は 1.8 と仮定している。そのため OPC 中の C₃S の反応は式[7]であると仮定している。



次に高炉スラグ微粉末が生成した C-S-H の CaO の量の計算は式[8]の仮定を用いて、Table 1 をベースに高炉スラグ微粉末中に含まれる CaO 量に材齢ごとに高炉スラグ微粉末の反応率を乗ずることにより算出することができる。ここで高炉スラグ微粉末の反応率については、既往の研究⁹⁾のサリチル酸アセトンメタノール法を用いてそれぞれの置換率毎に算出した結果を用いた。

$$\text{BFS からの C-S-H としての CaO} = \text{BFS の CaO の含有量} \times \text{BFS の反応率} \quad [8]$$

以上の算定の総和が、置換率毎の各材齢における CH および C-S-H を形成する CaO 量となる。算出した OPC からの CH および C-S-H ならびに BFS からの C-S-H のそれぞれの CaO 量の総和を Table 3 に示す。

4.5 水和物組成と炭酸化速度係数の関係

炭酸化プロセスの考察で述べたように、炭酸化速度と水和物組成は大いに関係があると考えられる。そこでここでは、4.3 で求めた CH あるいは C-S-H として含まれる CaO 量を用い、速度係数との関係を検討した。

Fig. 8 に CaO 量と速度係数との関係を示す。8(a)は

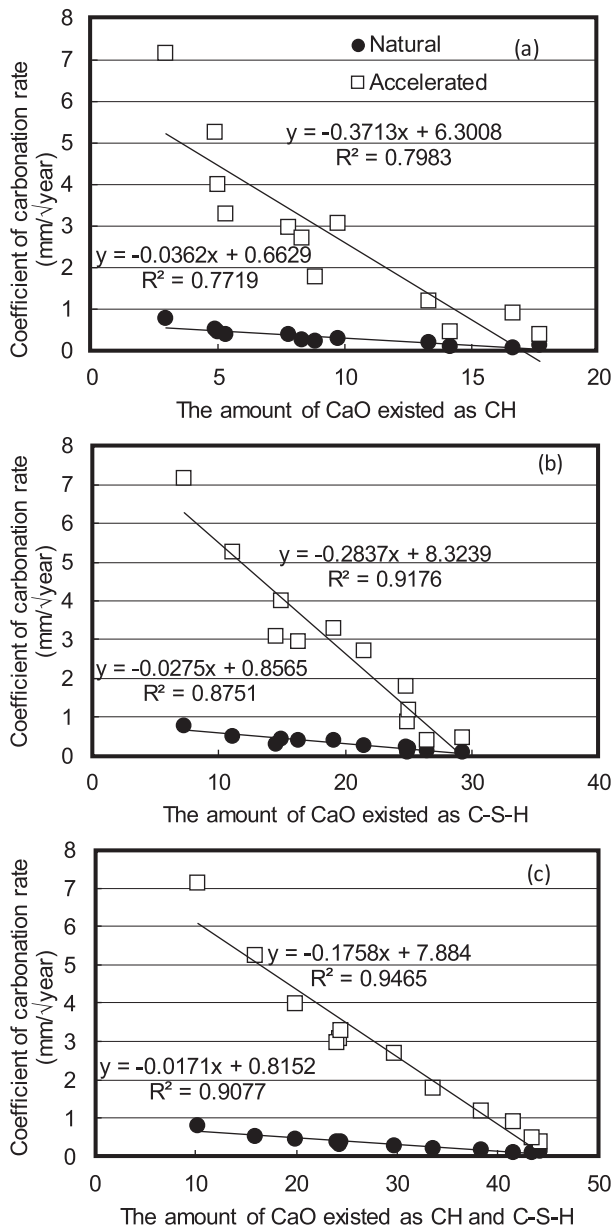


Fig. 8 Relationship between rate coefficients and the amounts of CaO existed as (a)CH, (b)C-S-H and (c)CH+C-S-H

CaO 量を CH のみから計算したもの、8(b)は CaO 量を C-S-H から、8(c)は CH および C-S-H から求めたものである。図中に、それぞれ実環境と促進環境で得られたものを示している。いずれも混合率、養生期間の別なく、水和物量としての CaO 量と速度係数との間に、大変よい相関性があることが分かった。

また、信頼度因子 (R^2 factor) で検討すると、実環境より促進環境の方が、さらに、CaO 量としても、CH のみより C-S-H の方が、C-S-H のみより (CH+C-S-H) の方がよりよい相関性があることが分かった。

さらに、CH と C-S-H の影響に重みを付けて、どのような比率で R^2 factor が大きくなるかを調べてみたところ、Fig. 9 に示すように実環境では、C-S-H に対し CH の重みを 0.7、促進環境では 0.5 とすると R^2 fac-

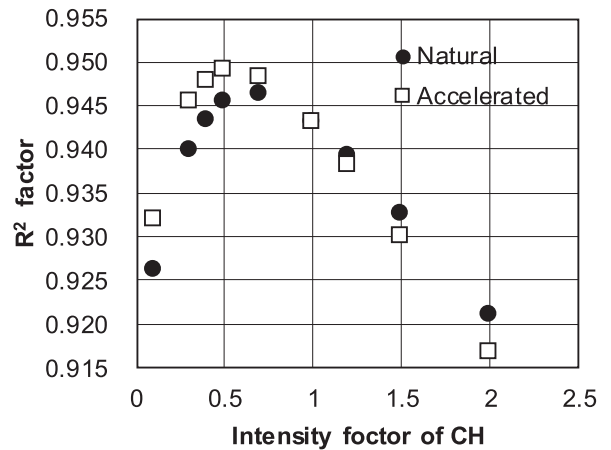


Fig. 9 Changes in the R^2 factor with the change of intensity factor of CH

tor が一番大きくなることが分かった。すなわち、実環境より促進環境では、CH 量の影響は小さいものであることが分かった。

炭酸化プロセスの検討では、CH と C-S-H の量が別々に影響を与えるものと考えられたが、本実験の範囲のような、一連の混合比を変えた配合では、CH 量も C-S-H 量も一連の組成変化が生じるため、それらの差は大きなものとして現れなかったものと思われる。しかし、反応速度係数と水和物量との間には、BFS の混合比や養生時間の差に関わらず、一定の相関性があることが分かった。

5. 結論

本研究ではセメント硬化体の炭酸化機構、特に実環境下と促進環境下のプロセスの違いについて検討した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 炭酸化の対象として水酸化カルシウムとケイ酸カルシウム水和物を取り上げ、それらの溶解度積から検討した。その結果、実環境下では CO_2 供給が緩やかなため、まず CH が炭酸化し、その後 C-S-H が炭酸化し、ともに消費するとフロントは前進する。一方促進環境では CO_2 の供給が速いため、はじめから CH および C-S-H ともに炭酸化し、粒径の細かい C-S-H が炭酸化してしまうと、未炭酸化の CH を残したまま、炭酸化フロントは前進する。
- (2) 以上の考えに基づき、高炉スラグ微粉末の置換率と養生条件を変えたモルタルの中性化速度係数を求め、CH および C-S-H 量との関係を調べた結果、置換率、養生条件に関わらず、水和物が含む CaO 量と大変よい相関があることが分かった。

謝辞：

本研究は科学研究費 基礎研究(C)15K06169(研究代表者：伊代田岳史)の一部として実施した。また、鉄鋼スラグ協会の助成金及び日本スラグ・セメントコンク

リート研究会からの助成に感謝の意を表す。

参考文献：

- 1) 松田芳範ほか：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. 629-643 (2010)
- 2) 蔵重勲ほか：硫酸の作用を受けるセメント硬化体の劣化予測手法に関する検討、コンクリート工学年次論文集、Vol. 24、No. 1、pp. 615-620 (2002)
- 3) 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)
- 4) 魚本健人ほか：コンクリートの中性化速度に及ぼす要因、土木学会論文集、No. 451/V-17、pp. 119-128 (1992)
- 5) 伊代田岳史ほか：コンクリート構造物の炭酸化進行における雨掛り等の環境条件の影響とその進行メカニズムの検討、コンクリート工学論文集、第 28 巻、pp. 113-122 (2017)
- 6) 豊村恵理ほか：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)
- 7) 近藤連一ほか：無機材料関係熱力学データ、セラミックス、14(8)、pp. 748-756 (1979)
- 8) H. F. W. Taylor：The chemistry of cement, Academic Press, Vol. 1, p. 194, 194 (1964), Brunauer, S. and Greenberg, S. A. (1962). Chemistry of Cement, Proceedings of the fourth International Symposium, Wasington, p. 135 (1960)
- 9) 伊代田岳史ほか：高炉セメント中の高炉スラグの反応速度における養生温度の影響、土木学会、333 委員会シンポジウム、II-59-62 (2007)

A DISCUSSION ON THE MECHANISM OF CARBONATION -THE DEFERENCE CONDITIONS BETWEEN NATURAL AND ACCELERATED-

Takeshi IYODA^{*1}, Junya NAKAMURA^{*2} and Seishi GOTO^{*3}

*1 SHIBAURA INSITUTE OF TECHNOLOGY, Department of Civil Engineering (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8543, Japan)

*2 SHIBAURA INSITUTE OF TECHNOLOGY (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8543, Japan)

*3 YAMAGUCHI UNIVERSITY, Professor Emeritus (1677-1, Oaza Yoshida, Yamaguchi-shi, Yamaguchi 753-8511, Japan)

ABSTRACT : The differences of the carbonation mechanisms between the process under natural condition and accelerated condition are discussed in this research. The solubility products of calcium hydrate (CH), calcium silicate hydrate (C-S-H) and calcium carbonate (CaCO₃) are calculated with the use of thermodynamic data. Under the natural condition, the rate of supply of CO₂ is low, so CH reacts at first and when CH is consumed C-S-H start to react. On the other hand, under accelerated condition, the rate of supply of CO₂ is high, so both of CH and C-S-H are reacting from initial stage. In this case, the front zone of carbonation will proceed ahead remaining with much amounts of CH in carbonated zone, due to the big grain size. An experiment was performed with this idea. The coefficients of rate of carbonation for mortars with different contents of slag powder and different curing ages were measured. Consequently, a good relationship between rate coefficients and chemical composition of hydrates was obtained, regardless with the composition of cement and curing age.

KEY WORDS : Mechanism of carbonation, Natural condition, Accelerated condition, Chemical components of hydrate, Coefficient of carbonation rate, Replacement ratio of Blast furnace slag