

# セメント硬化体の炭酸化機構の解明 - 自然環境と促進環境の違い -

伊代田 岳史 後藤 誠史 中村 絢也

*Clear of carbonation mechanism of hardened cement - Difference between natural environment and accelerated environment (by IYODA Takeshi et al.)*

## 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、これまで多くの研究がある<sup>例え<sup>ば</sup>1)</sup>が、実環境下での劣化現象は長時間を要するため促進条件を用いた実験がなされることが多い。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は、疑問が残る。条件が異なる場合、劣化の反応機構が異なることや速度が変化することも想像できる。例えば耐酸性の試験の場合では、酸性雨など相手にする反応が緩やかな条件で行われる場合と、下水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でも、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<sup>2)</sup>も報告されている。コンクリートの炭酸化では、促進試験結果から実曝露時の速度を推定する研究<sup>例え<sup>ば</sup>3)</sup>も多くなされており、例えば魚本・高田式<sup>4)</sup>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、炭酸ガス濃度が異なる環境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しない領域の計測値を用いる。しかし、促進環境では噴霧直後には無色の中性化領域も、時間を経ることで赤紫色化することがしばしば観察される<sup>5)</sup>。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<sup>6)</sup>、実環境暴露と促進環境試験では、カルサイトやバテライトの生成状況やCHの減少状況が異なり、CO<sub>2</sub>低濃度ではカルサイトが優先的に生成し、CO<sub>2</sub>高濃度ではバテライトが優先的に生成した。

そこで本研究は、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



いよだ たけし  
芝浦工業大学 工学部 先進国際課程(兼任 土木工学科)  
教授 博士(工学)



ごとう せいし  
山口大学 名誉教授 工博



なかむら じゅんや  
清水建設(株) 修士(工学)

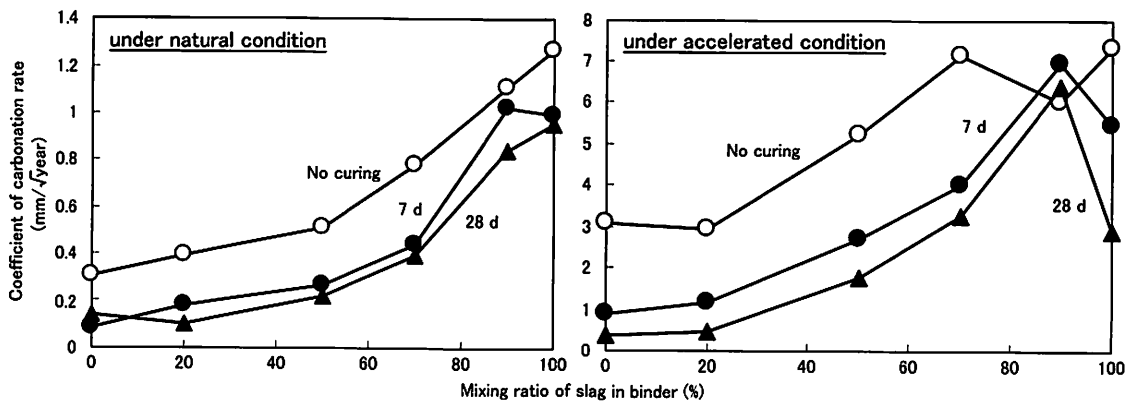


図1 高炉スラグ微粉末の置換率を変化させたモルタルの中性化速度係数の測定結果(一例)

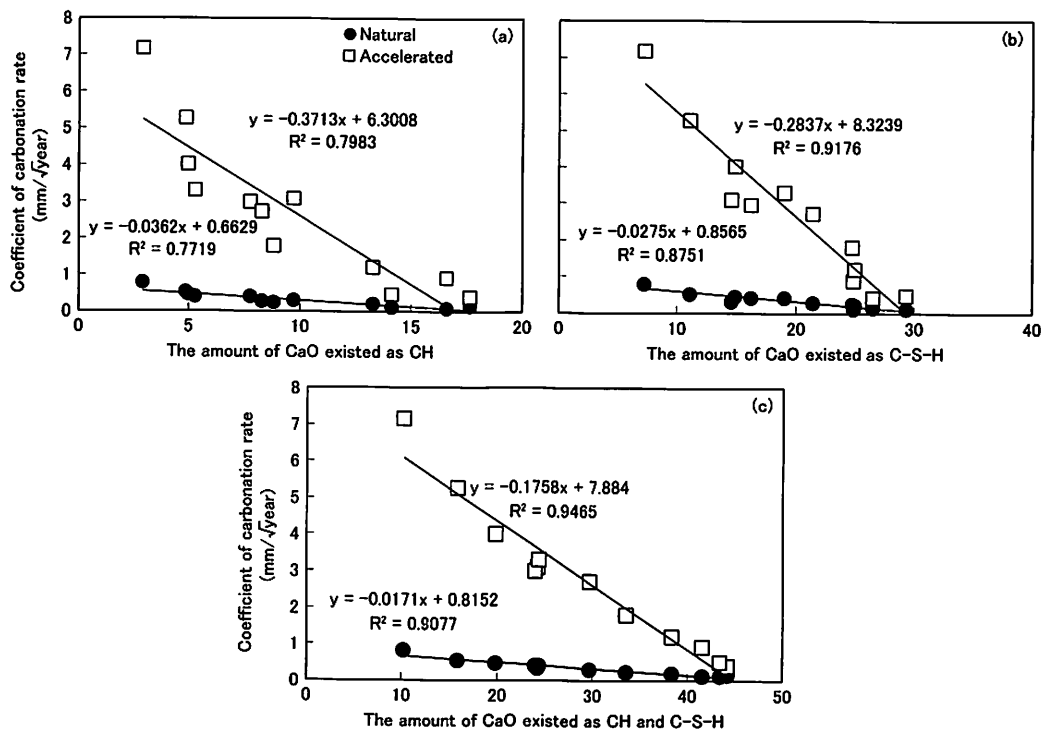


図2 生成した水和物中のCaO量と中性化速度係数の関係  
 [それぞれa)CH, b)C-S-H, c)CH+C-S-H]

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. 高炉スラグ微粉末の置換率と環境の相違(自然環境と促進環境)が中性化速度に与える影響の整理

図1は一例として、結合材中の高炉スラグ微粉末の割合を変化させた場合の自然環境と促進環境での中性化速度係数を求めたものである。ここでは、養生条件を養生なし、封緘養生7日および28日と変化させたものを掲載した。いずれの環境でも養生を施せば中性化速度係数は小さくなること、また養生7

日と28日ではあまり差が見られないことがわかる。さらに、高炉スラグ微粉末量の増加にともない、中性化速度係数が大きくなる傾向は、いずれの環境でも相違ないが、促進環境は置換率の増加にともなう中性化速度の増加が著しく自然環境と同等であるとはいいがたい。

この中性化速度係数を決定づける化学的組成として、水和物中のCaO量に着目して整理を行った。クリンカー中のC3Sおよび高炉スラグ微粉末の反応率を別途計測し、反応率に応じて生成したCHおよびC-S-H量を推定し、含有するCaO量を求めた結果と中性化速度との関係を図2に示した。これより、CH

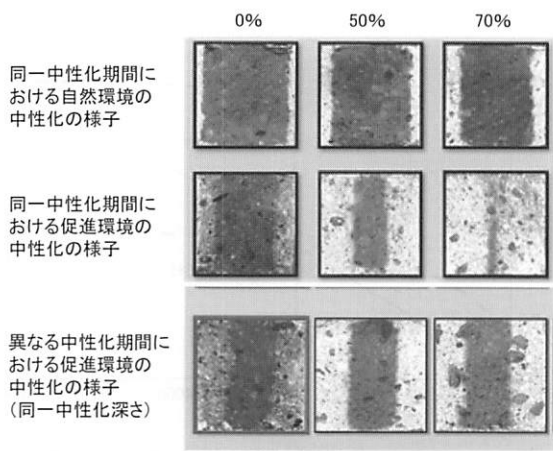


図3 フェノールフタレインによる中性化深さの測定の比較例

およびC-S-H中のCaO量で整理すると中性化速度係数との関係が良好であることがわかる。さらに、それぞれの水和物の中性化抵抗性に対する貢献度を明らかにするために、CHとC-S-Hの重み付け分析をしたところ、促進環境では実環境に比べCHの貢献度が小さいと推測できた。

図3は中性化後に試験体にフェノールフタレイン溶液を噴霧して呈色した様子を比較している。高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなると同一中性化期間では、無色領域が大きいことが確認できるが、自然環境と比べて促進環境ではその影響が非常に大きいことがわかる。一方、促進環境での中性化期間は異なるが同一中性化深さと判定できる写真を比較すると、特に普通ポルトランドセメント(置換率0%)では、ほんやりとピンクに呈色している領域があることが確認できるが、高炉スラグ微粉末が添加されたものでは、くっきりとしていることが見られる。

### 3. 異なる環境での炭酸化進行の検討

ここで炭酸化の過程を検討するために、以下を仮定した。

仮定1：炭酸化の律速条件はCO<sub>2</sub>の拡散である。

仮定2：濃度一定下での粒子系の炭酸化反応はJanderの式に従い、CO<sub>2</sub>の供給がJander式による反応率計算値を下回る間は、反応量は供給量と同等になる。

仮定3：CH、C-S-Hの粒子径は30μm、30nmとする。

仮定4：CH、C-S-Hの反応速度係数は同じと考える。

#### 3-1. 炭酸化フロントにおける炭酸イオン濃度

炭酸化深さの計測に用いるフェノールフタレイン溶液噴霧時の変色境界域のpHはほぼ9であり、炭酸イオン濃度は、CaCO<sub>3</sub>の溶解度積に近いものと考えられる。この炭酸化フロントの条件は、自然環境でも促進環境でも変わりはない。ちなみにここで考えているフロントとは、CaCO<sub>3</sub>が析出し始める位置と定義する。

#### 3-2. CHおよびC-S-Hの炭酸化開始時の炭酸イオン濃度と炭酸化速度

CHとC-S-Hの反応性では、溶解度から推測できる。熱力学的データ<sup>7)</sup>からの計算によれば、CaCO<sub>3</sub>の溶解度積(K<sub>sp</sub>)は3.10\*10<sup>-9</sup>である。CHおよびC-S-Hの溶解度はpHによっても変化するが、それぞれ、0.0214mol/L、0.02mol/Lという文献<sup>8)</sup>がある。これらから判断すると、CHおよびC-S-Hが炭酸化する最小の炭酸イオン濃度は、それぞれ3.6\*10<sup>7</sup>および1.5\*10<sup>6</sup>と考えられ、大変わずかな差ではあるが、CHの方が若干低い炭酸イオン濃度で炭酸化が始まることがわかる。また、濃度差がわずかであることを考えると、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の供給速度が少し大きくなるとCHもC-S-Hも同時に反応が進むと考えられる。次に、一定の濃度条件下では、CH、C-S-Hそれぞれの反応が、拡散則を粒子系に応用した式である、式(1)のJanderの式に従うとすると、反応速度は粒子半径に影響される。

$$a = 1 - (1 - kt^{0.5}/r_0)^3 \dots \dots \dots (1)$$

ここに a：反応率  
k：速度係数  
t：時間  
r<sub>0</sub>：初期粒子径

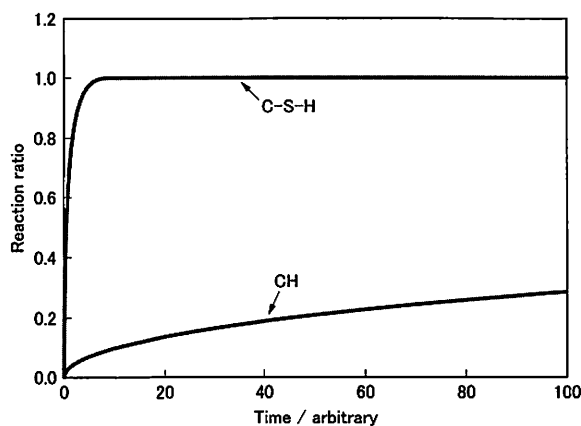


図4 一定濃度条件におけるCHおよびC-S-Hの炭酸化速度の比較

つまりJander式中では、 $kt^{0.5}/r_0$ が小さければ、 $a = 3kt^{0.5}/r_0$ となり、反応率  $a$  は  $r_0$  に影響される。ここで通常、CHはSEM観察で数 $10\mu\text{m}$ ほどの大きさに観察され、C-S-HはBrunauerらの気体吸着の結果<sup>9)</sup>から、 $10\text{nm}$ 以下の厚さのシート状であるとされている。これにより、CHとC-S-Hの粒子径(厚さ)は1000倍程度異なっていると推定できる。

### 3-3. CHとC-S-H共存下での炭酸化過程の検討

CHおよびC-S-Hが一定濃度条件下で同時に炭酸化が進行するときの様子を示したのが図4である。ただしここでは、CHおよびC-S-Hの炭酸化速度係数はほぼ同じと仮定している。上述のように、実際にはCHとC-S-Hの速度は粒子径の影響で1000倍程度異なるが、図ではその違いが分かりやすく表現できるように、CHとC-S-Hの粒子径は30倍の違いであるものとして表している。また、C-S-HとCHの量は、 $\text{C}_3\text{S}=\text{C}_{1.5}\text{SH}_x+1.5\text{CH}$ と仮定して、CHおよびC-S-Hに含まれるCa量を1:1とした図である。ここで、反応がJanderの式に従うとすれば、粒径が $r_1$ 、 $r_2$ と異なる粒子系を比較すると、反応率が同じになる時間の比率( $t_2/t_1$ )は $(r_1/r_2)^2$ となり、同じ時間での反応率の( $t_2/t_1$ )比は $(r_1/r_2)$ である。

このように反応速度が異なり、反応性も若干異なる相が共存するとき、自然暴露のように、 $\text{CO}_3^{2-}$ の供給が緩やかである場合、はじめにCHが $\text{CO}_3^{2-}$ の供給量に従い反応し、それがJander式で表される反応

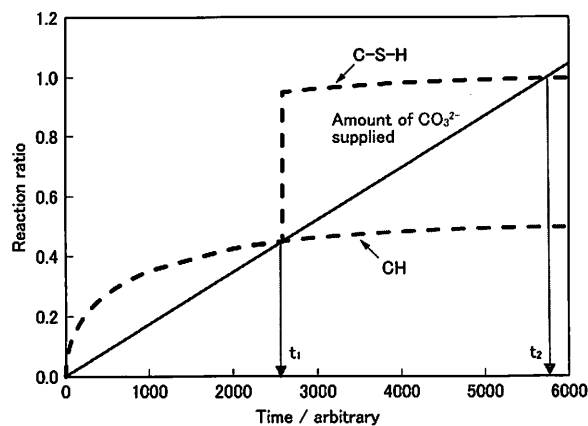


図5 CHとC-S-Hの共存環境における炭酸化の進行

量を超える( $t_1$ )と、C-S-Hが反応を始める。その後、CHはJander式に従い反応が進む。つまりCHの反応量は $\text{CO}_2$ の供給量に律速となり、過剰の $\text{CO}_2$ はC-S-Hと反応する。その $\text{CO}_2$ 供給量がCHとC-S-Hの反応する合計量を上回ると炭酸化のフロントは前に移動する。この様子を粒子径の差を1000倍として図5に示した。CHの曲線に対し、C-S-Hの曲線の曲がり具合が極端に鋭角なのは、Jander式によるC-S-Hが100%反応する反応時間は非常に短時間であることを意味している。すなわち、 $\text{CO}_3^{2-}$ の供給速度量が十分大きければ、C-S-Hが100%反応するのは瞬時であるが、CHは $\text{CO}_2$ 供給速度が十分であっても、環境条件が一定であれば、100%反応するのに大変長い時間がかかる。ここで $\text{CO}_3^{2-}$ の供給速度を図のように仮定すると、 $t_1$ でCHは0.84(0.42/0.5)、 $t_2$ でCHはほぼ1(0.49/0.5)炭酸化していることになる。

### 3-4. 炭酸化フロント移動における炭酸ガス濃度の影響

CHおよびC-S-Hの反応性、粒径、炭酸ガスの供給速度への影響を考慮し、CHおよびC-S-H中の炭酸化するCaOの量をとともに0.5(セメントの水和反応を $\text{C}_3\text{S}+\text{H}_2\text{O}=\text{C}_{1.5}\text{SH}_x+1.5\text{CH}$ と仮定した)、CHおよびC-S-Hの粒径を $30\mu\text{m}$ 、 $30\text{nm}$ とし、反応速度係数を0.01とした時の計算結果を図6に示す。 $\text{CO}_3^{2-}$ の供給速度は適当な値を仮定した。

自然暴露の場合は、まずCHが $\text{CO}_3^{2-}$ 供給量に従っ

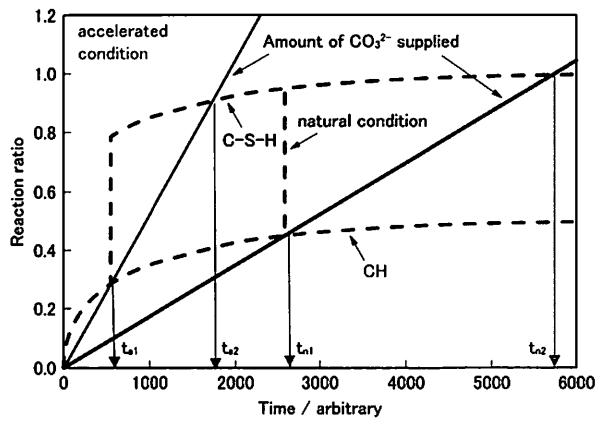


図6 実環境と促進環境における炭酸化過程の相違

て反応率が増えていく。CHの曲線(最大炭酸化曲線)を超えると( $t_{n1}$ ), C-S-Hも炭酸化しはじめ、 $\text{CO}_3^{2-}$ 供給量に従って炭酸化量が増えていく。この量がC-S-Hの曲線を超えると( $t_{n2}$ ), 炭酸化のフロントは前進する。フロントが前進するとき(任意時間軸( $t_{n2}$ ))の炭酸化率は、C-S-Hは1であるが、CHは0.99である。一方、 $\text{CO}_3^{2-}$ の供給速度を3倍とした促進環境の過程では、変化の仕方は自然暴露と同じであるが、フロントが前進するときのCHの炭酸化率は、0.85となり未炭酸化物を残す。つまり $\text{CO}_3^{2-}$ 供給速度の大きな促進環境の場合には、CHの炭酸化率は1に満たないまま、炭酸化が次のステップに進行するものと考えられる。もちろん炭酸化が次のステップに移行しても、CHの炭酸化は引き続きJanderの式に従いCHの曲線に従って、時間とともに炭酸化していく。このことから、促進環境での炭酸化フロントでは未炭酸化のCHが残存するために、フェノールフタレイン溶液でピンク色に呈色するものと考えられる。加えて前述したそれぞれの水和物の中性化抵抗性への貢献度も表現できていると考えられる。

#### 4. まとめ

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でCH量、C-S-H量との関係で検討した。炭酸イオンの供給は

拡散則に則り、また炭酸化フロントでのCHとC-S-Hの反応速度はJanderの式に則ると仮定し、またCHとC-S-Hの粒径は大きく異なり、他の性質はあまり変わらないと仮定して検討した結果、以下のことが提言できた。

- (1) 炭酸化フロントが移動する条件を説明することができた。
- (2) 促進条件による炭酸化速度の違いは、炭酸化フロントが移動する際、C-S-Hはほぼ100%炭酸化しているが、CHは炭酸化濃度により炭酸化率が変化することが明らかとなった。その結果、促進環境では、CHが未炭酸化のまま炭酸化が進行するため、フェノールフタレイン溶液噴霧による炭酸化測定面がピンクになると想像できる。

しかし、炭酸化における環境の違いが引き起こす現象は、この考え方だけで反応すべてが理解できるとは考えておらず、細孔構造の影響やその変化、反応を律速している炭酸ガスの供給プロセスに気相と液相がどのように関係しているかなどについても検討が必要であると考えている。

#### 【参考文献】

- 1) 松田芳範他/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 聡他/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) 日本コンクリート工学協会/炭酸化研究委員会報告, 1993
- 4) 魚本健人他/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) 伊代田岳史他/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) 豊村恵理他/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, 大澤栄也/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, 1964
- 9) Brunauer, S. and Greenberg, S.A./Chemistry of Cement, Proceedings of the fourth International Symposium, Washington 1960, p. 135, 1962