

論文 セメントペースト硬化体における炭酸化機構への水和の影響

白川 敏夫^{*1}・島添 洋治^{*2}・麻生 實^{*3}・永松 静也^{*4}

要旨：種々の材齢まで標準水中養生を行ったセメントペースト硬化体を用いて促進炭酸化実験を行い，炭酸化への水和の影響について検討した。まず，炭酸化反応を水酸化カルシウムと炭酸ガスの反応およびその他のカルシウムと炭酸ガスの反応の二つに分け，それぞれの量を比較した。その結果，水酸化カルシウムの反応量に比べ，その他のカルシウムの反応量の方が多く，特に若材齢から炭酸化するほどその傾向は，顕著となった。次いで，単位セメント量あたりの炭酸ガスと反応するカルシウム量を求めた。その結果，水和の程度にかかわらず，単位セメント量あたりの炭酸ガスと反応する量は，ほぼ等しい値となった。

キーワード：セメントペースト，炭酸化機構，水和，水酸化カルシウム，炭酸カルシウム

1. はじめに

コンクリート構造物の耐久性にとって，コンクリートの炭酸化は，非常に重要な要因であり，過去，種々の研究が行われている。

コンクリートが早期から脱型される場合，表層部においては，乾燥の程度によっては水和が阻害され，その結果，十分水和した場合に比べ中性化が速くなることが考えられる。このことを考慮し，中性化の進行予測する場合，水和の程度と炭酸化機構の関係，水和の程度と気体拡散係数の関係，それぞれを明らかにする必要がある。

中性化の進行予測を行う場合，炭酸ガスとセメント中のカルシウムの反応を考慮する必要がある。その際，水酸化カルシウムを対象としている研究¹⁾や水酸化カルシウムと珪酸カルシウム水和物を対象にしている研究²⁾など研究者によってことなっている。

筆者らは既に，セメントペースト硬化体を用いて，促進炭酸化実験を行い，炭酸ガスとセメント水和物との反応量および反応速度などの炭酸化機構について検討した³⁾。この結果，炭酸

ガスのセメント硬化体への進入に伴い，炭酸ガスとセメント水和物は反応を起こし，この反応は，一般に言われている水酸化カルシウム以外に珪酸カルシウム水和物に代表されるその他のカルシウムも含まれ，また，それぞれの反応はほぼ同時並行的に進行することを明らかにした。

本論においては，炭酸ガスとセメント水和物の反応への水和の影響について実験し，水和の程度と炭酸化機構の関係について検討した結果を報告する。

2. 実験概要

2.1 供試体の調合および作製

調合は，水セメント比 45, 55 および 65% のセメントペースト 3 種類とした。なお，セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。

セメントペーストは，恒温恒湿室(温度 20℃，湿度 60% R.H.) で，ブリーディングの影響を除去するため，ポリバケツ内でかくはん機を用い 30 分間隔で練り混ぜを繰り返した。その後，ブリーディングがほぼ終了した時点で 40 × 40 × 160mm の型枠に打設した。なお，練り混ぜ時

*1 九州産業大学副手 工学部建築学科 博士(工学) (正会員)

*2 九州産業大学助手 工学部建築学科 (正会員)

*3 九州産業大学教授 工学部建築学科 博士(工学) (正会員)

*4 北九州市立大学教授 国際環境工学部環境空間デザイン学科 工博(正会員)

外はポリバケツにふたを行い、また、打設後から脱型までは、ガラス板で型枠表面を覆い、水の蒸発を防いだ。

脱型は材齢 2 日で行い、表 - 1 に示すそれぞれの乾燥開始まで標準水中養生（温度 20 ）を行った。なお、表 - 1 には、下記に示す促進炭酸化の前乾燥期間、および促進炭酸化期間も併せて示す。

供試体は、図 - 1 に示すように、所定の乾燥開始材齢ごとに高さ 40 mm の中央部 10 mm の部分から約 10×40×160 mm にコンクリートカッターにより切断した。それをさらに半分に切断し、約 10×40×80 mm とし、それぞれ一条件に 2 個の供試体を採取した。

ここで、標準水中養生期間中の水和の進行を測定するため、2 個の供試体のうち 1 個を窒素ガス雰囲気下の容器内で 0.3mm ふるいをすべて通過するまで粉碎し、示差熱重量分析（以下 DTA/TG と記す）等を用い、結合水量および水酸化カルシウム量を求めた。

促進炭酸化を行う供試体は、切断後、促進炭酸化の前乾燥として、温度 20 ，相対湿度 60% に調整された環境で表 - 1 に示すように 28 日間乾燥した。その後、図 - 2 に示すように、10×40 mm の平行した二面を除き、エポキシ樹脂でシールし、一方向から炭酸化が進むようにした。

2.2 促進炭酸化実験

促進炭酸化槽内の環境は、温度 20 ，相対湿度 60% ，炭酸ガス濃度 5% とした。

供試体は、表 - 1 に示すように 56 日間促進炭酸化を行った。その後、促進炭酸化槽内から取り出し、図 - 2 に示すように、コンクリートカッターで炭酸ガスの進入方向と平行に切断し、その面でフェノールフタレイン法による中性化深さを測定した。残りの部分でフェノールフタレイン法により判断された中性化深さを基に、中性化領域と未中性化領域よりそれぞれ、エポキシ樹脂を取り除き、分析試料を採取した。採取した試料は、窒素ガス雰囲気下の容器内で 0.3mm ふるいをすべて通過するまで粉碎した。

表 - 1 乾燥開始材齢および促進炭酸化期間

乾燥開始材齢	3, 7, 28 および 56 日
前乾燥期間	28 日間
促進炭酸化期間	56 日間

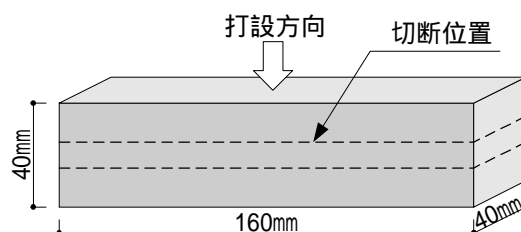


図 - 1 供試体の採取方法

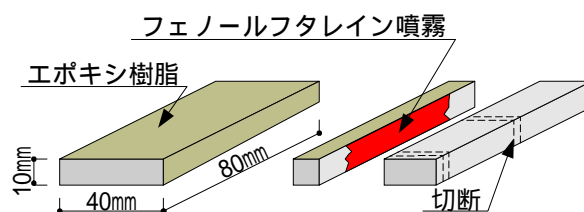


図 - 2 炭酸化供試体の形状と分析試料の採取

表 - 2 測定項目

・乾燥開始材齢の 水酸化カルシウム量 結合水量
・フェノールフタレイン法による中性化深さ
・未中性化、中性化領域の 水酸化カルシウム量 炭酸カルシウム量 結合水量

表 - 3 化学分析の項目および方法

分析項目	分析方法
水酸化カルシウム	示差熱重量分析 (温度 450 ~ 500)
炭酸カルシウム	CHN アナライザー 示差熱重量分析 (温度 500 ~ 800)
結合水	示差熱重量分析 (温度 105 ~ 500)
中性化深さ	フェノールフタレイン法

その後、その試料を用い、2.3 および 2.4 に示す化学分析を行った。

2.3 測定項目

セメントペースト硬化体の乾燥開始時材齢の水和の進行を確認するため、および、炭酸化の影響を検討するため、表 - 2 に示す項目を測定した。

2.4 化学分析方法

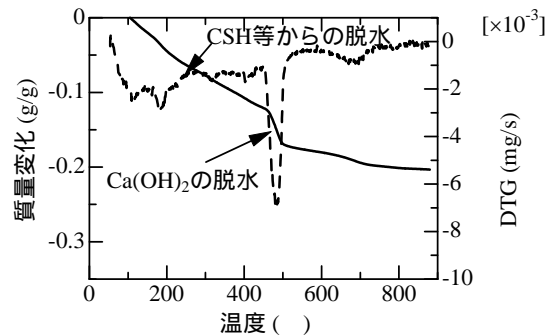
粉碎した試料は、表 - 3 に示す分析項目と分析方法で、それぞれ定量化した。

水酸化カルシウム、結合水および炭酸カルシウムの量は、粉碎した試料を用いて DAT/TG 分析により求めた。

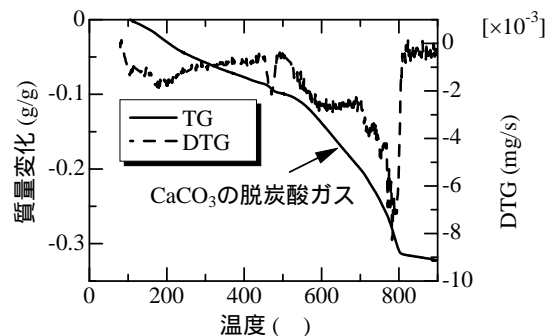
DTA/TG 分析の例として、図 - 3(a)に中性化部分から採取した試料の分析結果を、(b)に未中性化部分から採取した試料の分析結果を示す。なお、図中の横軸は温度であり、縦軸は中性化前後の変化を分かりやすくするため、温度 105 における質量からの質量変化を加熱後のほぼ一定質量となった値(800 前後)の質量で除した値で示した。また、各温度での質量の変化をより明確にするため、質量変化を時間で微分した値(DTG)も併せて示した。

図中の温度 105 ~ 450 前後における質量変化は、珪酸カルシウム水和物に代表されるセメント水和物の脱水であり、温度 450 ~ 500 前後における急激な質量変化は、水酸化カルシウムの脱水である。温度 500 ~ 800 前後における質量変化は、炭酸カルシウムの脱炭酸である。水酸化カルシウム、結合水および炭酸カルシウムの量を求めるにあたり、質量変化およびその微分値より判断したが、中性化領域の試料において、水酸化カルシウムが完全に炭酸化し、DTA/TG 分析で判断が難しい場合も生じたため、CHN アナライザーを用いた分析も併用した。表 - 2 にそれぞれの量を求めた温度範囲をまとめて示す。なお、結合水には、水酸化カルシウムの脱水も含めて検討した。

3. 実験結果



(a) 未中性化部分の分析結果



(b) 中性化部分の分析結果

図 - 3 示差熱重量分析結果の例

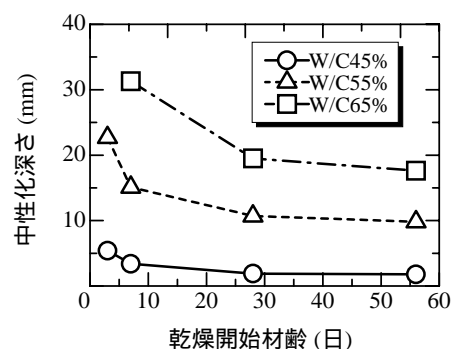


図 - 4 乾燥開始材齢と中性化深さの関係

3.1 中性化深さへの水和の影響

図 - 4 に水セメント比ごとに乾燥開始材齢と促進中性化材齢 56 日における、フェノールフタレイ法による中性化深さの関係を示す。なお、水セメント比 65%、乾燥開始材齢 3 日における中性化深さが記されていないが、これは、促進炭酸化材齢 56 日において、既に供試体がすべて中性化していたためである。

図より、すべての水セメント比において乾燥開始材齢が早くなるほど中性化の進行が速くなり、特に、乾燥開始材齢 3 日においては、その傾向が顕著である。

ここで、標準養生期間中の水和の進行の程度を示すと図 - 5 および図 - 6 のようになる。

図 - 5 は、水セメント比ごとに DTA/TG 分析による結合水量と材齢の関係を示す。なお、結合水量は、質量変化が安定した約 800 の質量で除したモル濃度として示した。

図 - 6 は、図 - 5 と同様に、水セメント比ごとに水酸化カルシウム量と材齢の関係を示す。なお、水酸化カルシウム量も結合水量と同様に、約 800 の質量で除したモル濃度として示した。

図に示すように、標準水中養生期間が長くなるほど水和の進行により、結合水量や水酸化カルシウム量も多くなることが分かる。

以上のように、標準養生期間が長くなると、中性化深さは小さくなり、水酸化カルシウムおよび結合水量は多くなる。そこで、水セメント比ごとに、水酸化カルシウム量と中性化深さの関係、および結合水量と中性化深さの関係を求めた。その結果を図 - 7 および図 - 8 に示す。

図に示すように、水酸化カルシウム量と中性化深さの関係、および結合水量と中性化深さの関係は、ともにほぼ反比例の関係となるが、その勾配は、水セメント比によって異なっており、水酸化カルシウム量や結合水量のみで中性化深さを論じることはできないと考えられる。

3.2 未中性化領域と中性化領域の分析結果

図 - 9 に促進材齢 56 日における未中性化領域の水酸化カルシウムの量と乾燥開始材齢の関係を水セメント比ごとに示す。

図に示すように、水酸化カルシウムの量は、乾燥開始材齢が遅くなるほど促進材齢 56 日におけるその量が多くなっているものの、図 - 6 に示す乾燥開始材齢における水酸化カルシウムの量（前乾燥を行う前の量）と比較すると何れも小さな値となっている。これは、前養生期間中に炭酸カルシウムが一部進んだためと考えられる。

図 - 10 に促進材齢 56 日における中性化領域の炭酸カルシウムの量と乾燥開始材齢の関係を示す。

図に示すように、炭酸カルシウムの量は、水

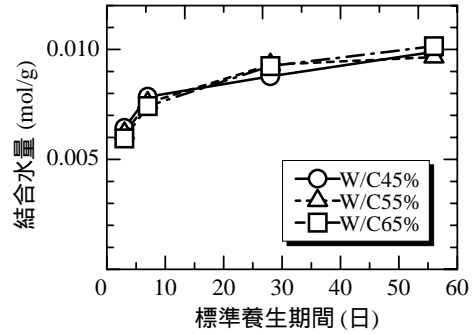


図 - 5 結合水量と材齢の関係

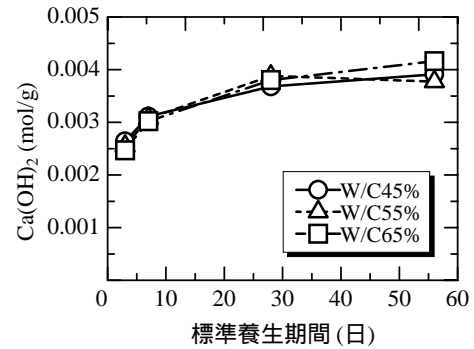


図 - 6 水酸化カルシウム量と材齢の関係

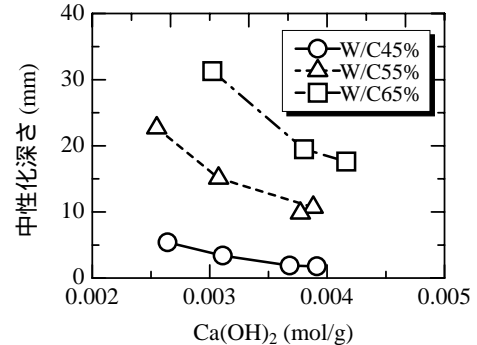


図 - 7 水酸化カルシウム量と中性化深さの関係

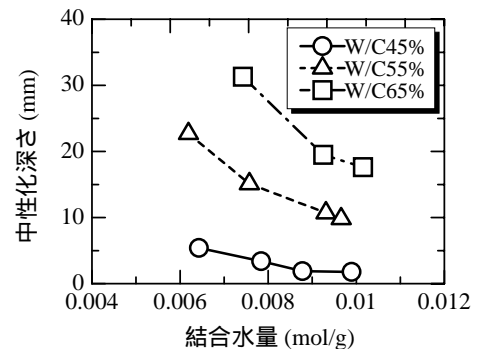


図 - 8 結合水量と中性化深さの関係

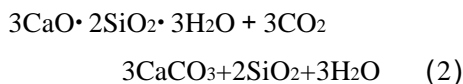
セメント比 45%を除き，乾燥開始材齢の影響を受けず，ほぼ一定値を示す。水セメント比 45%が若干異なった傾向を示した理由として，中性化深さが小さく，試料の採取に際し，一部炭酸化フロントの領域も含まれたのではないかと考えている。

図 - 9 および図 - 10 より，何れ条件においても，水酸化カルシウムの量に比べ，炭酸カルシウムの量がかなり多くなっている。

4. 炭酸化機構の検討

4.1 水酸化カルシウムとその他のカルシウムの炭酸化

セメント水和物と炭酸ガスの反応の主なものを示すと以下ようになる。ただし，この反応には，セメント硬化体中にある程度の水分が必要である⁴⁾。



なお，式(1)，(2)で示されるセメント水和物と炭酸ガスの反応の以外にも，未水和セメント中のカルシウムと炭酸ガスの反応も考えられる。ここで，乾燥開始材齢ごとに，式(1)で示される反応と式(2)で示される反応や未水和セメント中のカルシウムの反応の大きく二つに分け，それぞれの反応量の比を求めた。まず，促進炭酸化 56 日における中性化領域の炭酸カルシウムの量と乾燥開始時における炭酸カルシウムの量の差より炭酸ガスとの反応量を求め，次に，その量と前乾燥期間および促進炭酸化期間の水和の進行を無視し，乾燥開始時における水酸化カルシウムの量の比を求めた。その結果を乾燥開始材齢との関係で，図 - 11 に示す。

炭酸カルシウムが，式(1)で示される水酸化カルシウムと炭酸ガスの反応によってのみ生成されたとした場合，等モル反応であるため，水酸化カルシウムの消費された量と炭酸カルシウムの生成量は，等しくなる。よって，炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの比は，1.0 となる。し

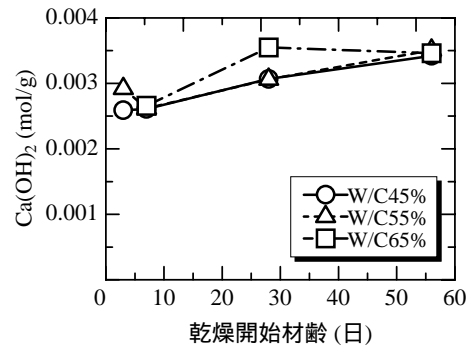


図 - 9 未中性化領域の水酸化カルシウムと乾燥開始材齢の関係

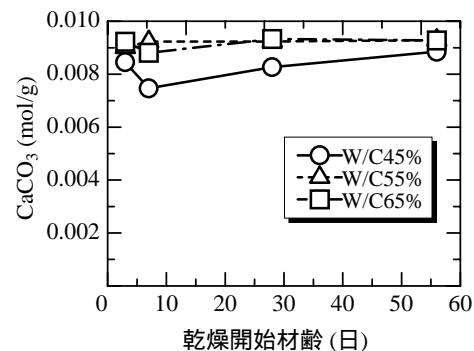


図 - 10 中性化領域の炭酸カルシウムと乾燥開始材齢の関係

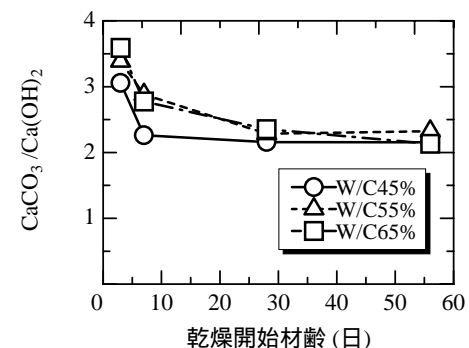


図 - 11 炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの比と乾燥開始材齢の関係

かし，図に示すように，その比は，乾燥開始材齢の影響を受け，乾燥開始時の材齢が早いほど大きな値となり，遅くなるほど小さな値に漸近する傾向となった。また，その比は，乾燥開始材齢 56 日においても，2 以上の値となった。

以上のことより，セメントペースト硬化体中のカルシウムと炭酸ガスの反応は，式(1)で示される水酸化カルシウムと炭酸ガスの反応以外に，式(2)で示される珪酸カルシウム水和物に代表されるその他のセメント水和物や未水和セメ

ント中のカルシウムと炭酸ガスの反応が生じていると考えられる。また、反応量としては、式(1)で示される反応に比べ、式(2)で代表される反応や未水和セメント中のカルシウムとの反応の方が多く、特に若材齢から炭酸化するほどその傾向は、顕著となった。この理由の一つとして、若材齢においては、未水和セメントが多く、この未水和セメント中のカルシウムとの反応が特に多かったのではないかと考えている。

4.2 炭酸化反応量とセメント量の関係

図 - 11 と同様に、促進炭酸化 56 日における中性化領域の炭酸カルシウムの量と乾燥開始時における炭酸カルシウムの量の差より炭酸ガスとの反応量を求め、その値とセメントの DTA/TG 分析結果より、単位セメント量あたりの炭酸ガスとの反応量を求めた。その結果を水セメント比との関係で、図 - 12 に示す。

図に示すように、水セメント比 45%において、一部炭酸化フロントの領域も含め分析されたため、他の水セメント比と比べ、やや小さな値となったが、水セメント比 55, 65%においては、乾燥開始材齢にかかわらずほぼ一定値を示し、平均値で、 $8.66 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ となった。ここで、セメント中の CaO を 64.2%、 SO_3 を 2% とし、全カルシウムから CaSO_4 および乾燥開始時の CaCO_3 を引いた値とこの平均値の比を求めると約 80% 程度の値となった。すなわち、約 20% 程度が炭酸化されなかったことになる。この値については、供試体内の水分の影響など更に詳細な検討が必要と考えている。

5. 結論

種々の材齢まで標準水中養生を行ったセメントペースト硬化体を用いて促進炭酸化実験を行い、炭酸化への水和の影響について検討を行った。これらの結果をまとめると以下ようになる。

(1) セメントペースト硬化体中でのカルシウムと炭酸ガスの反応は、水酸化カルシウムと炭酸ガスの反応以外に、珪酸カルシウム水和物

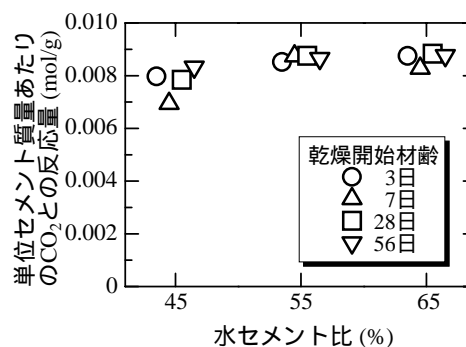


図 - 12 単位セメント質量あたりのCO₂との反応量と水セメント比の関係

に代表されるその他のセメント水和物や未水和セメント中のカルシウムと炭酸ガスの反応が生じていると考えられる。

- (2) 水酸化カルシウムと炭酸ガスの反応量とその他水和物や未水和セメント中のカルシウムと炭酸ガスの反応量を比べると、水酸化カルシウム反応に比べ、その他水和物の反応の方が多く、特に若材齢から炭酸化するほどその傾向は、顕著となった。
- (3) 各乾燥開始材齢における水セメント比ごとの単位セメント量あたりの炭酸ガスとの反応量を求めた。その結果、水セメント比 45%を除き、乾燥開始材齢にかかわらずほぼ一定値を示した。その値は、本実験の範囲内において、 $8.66 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ となった。

参考文献

- 1) 例えば、榎田佳寛，棚野博之：コンクリートの中性化進行予測モデル，コンクリート工学論文集，Vol.2，No.1，pp.125-133，1991.1
- 2) 福島敏夫：コンクリートの中性化進行の理論的予測法と数値解析，日本建築学会構造系論文集，No.428，pp.1-15，1991.10
- 3) 白川敏夫，島添洋治，麻生實，永松静也：セメントペースト硬化体を用いた炭酸化機構の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 23，pp. 493-498，2001.6
- 4) コンクリートの炭酸化に関する研究の現状，炭酸化研究委員会報告書，日本コンクリート工学協会，1993.6