

論文 セメント硬化体の炭酸化過程における体積変化に関する考察

中田 清史*1・野口 貴文*2

要旨: 普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の炭酸化収縮性状やそのメカニズムについて検討することを目的として、水セメント比 45~65%のディスク試験体を二酸化炭素濃度 5%, 20°C/60%RH で炭酸化させ寸法変化等を測定した。実験の結果、いずれの調合も 90 日間の炭酸化の過程で 0.6%以上の収縮を示した。メカニズムに関しては、既報で指摘されている CSH の収縮以外にセメント硬化体全体の水分保持特性、比表面積の変化が関与している可能性を指摘した。また、炭酸化収縮がセメント系材料の耐久性に与える影響について考察を行った。

キーワード: セメント硬化体, 炭酸化収縮, 熱重量分析, 含水率, 比表面積

1. はじめに

コンクリートのひび割れは RC 造構造物の美観を損なうだけでなく耐久性の低下を引き起こすことから各学協会から指針が示されており、ひび割れの主要因となる自己収縮や乾燥収縮等についても、そのメカニズム解明や制御を志向した研究が多く研究者によってなされてきた。一方、炭酸化収縮は炭酸化反応自体が水和反応や乾燥に比べ進行速度が遅い現象であることから、これらの収縮に比べ初期品質に与える影響は少ないと考えられ、上記の指針等で考慮されることはなかった。

しかし、近年の研究で炭酸化収縮によるひび割れがセメント硬化体の物質移動抵抗性の低下を引き起こしていることが指摘されている^{1),2)}。この収縮は、炭酸化による細孔構造変化が大気中での変化と同等とされる二酸化炭素濃度³⁾においても生じており、炭酸化収縮は実際のセメント系材料の長期耐久性に影響を及ぼしている可能性がある。炭酸化収縮やこれに伴うひび割れが、いつ生じ、どの程度セメント系材料の耐久性に影響を与えるか定量的に議論するには収縮性状やメカニズムに関する理解が不可欠であるが、そのような報告は極めて少なく十分な検討がなされていない^{4),5),6)}。

本研究では、普通ポルトランドセメントを用いて作製したセメント硬化体の炭酸化収縮性状を明らかにするとともに、そのメカニズムについて水分保持特性の観点から検討を行うことを目的とする。また、これらに基づいて炭酸化収縮が与える影響について考察を行う。

2. 炭酸化収縮と水分保持特性

既往の研究においてセメント系材料の炭酸化収縮は、硬化体中のケイ酸カルシウム水和物（以後、CSH）やトバモライトが炭酸化の過程で層間 Ca^{2+} を失い縮重合が生じるという、一種の化学収縮として説明されている^{5),6)}。

一方 Auroy らにより、CSH の縮重合が比較的生じにくい二酸化炭素濃度においても炭酸化収縮が原因と見られるひび割れが生じることが報告されている⁷⁾。また、Swenson らは水酸化カルシウム（以降、CH）を圧縮成型して作製した試験体においても炭酸化収縮が生じることを報告しており⁸⁾、セメント硬化体の炭酸化収縮には CH の消費や炭酸カルシウム（以降、Cc）の生成、またこれに伴う空隙構造や水分保持特性の変化が関与している可能性が示唆されている。

以上から、本研究では炭酸化過程における体積変化と水分保持特性変化との関係性に注目することとした。すなわち、炭酸化収縮の原因が CSH 相の脱灰に伴う縮重合だけでなく、硬化体の細孔構造変化や水分保持特の変化に起因する細孔内の分離圧駆動力の損失によっても生じると考え、後者を示す物性値を取得し炭酸化収縮の評価を目指すこととする。

3. 実験概要

3.1 試験体作製

普通ポルトランドセメントを用いて水セメント比 45, 55, 65%のセメントペーストを作製した（以後、N45, N55, N65）。それぞれのペーストはブリージングがなくなるまで練り返しを行った後、 $\phi 50\text{mm} \times 100\text{mm}$ のプラスチック製型枠に打設した。

打設から 24 時間後に脱型し、91 日まで 20°C 水中において養生を行った。養生を終えた円柱試験体は、打ち込み方向に生じる品質の違いを考慮して、上面・底面から高さ 15mm の部分を取り除き、残りの部分を用いて厚さ 1mm 程度の円盤状の試験体を作製した。試験体は砥石切断機を用いて湿式にて切断を行っており、予備試験での試験体の厚さは $1.24 \pm 0.31\text{mm}$ であった。このような薄い試験体を用いることで、試験体内で生じる含水率・炭

*1 東京大学 工学系研究科建築学専攻 (学生会員)

*2 東京大学 工学系研究科建築学専攻 教授 (正会員)

酸化度合いの偏りを限りなく小さくし任意の状態における収縮量を直接的かつ短時間に取得できると考えられる。

3.2 試験体の調湿・炭酸化

炭酸化過程における試験体内の含水率変化を小さくすることを目的として、炭酸化の前に 20°C/60%RH のデシケーターで 14 日間調湿を行った。その後、一部の試験体は乾燥を継続させ、残りの試験体は 20°C/60%RH、二酸化炭素濃度 5% の中性化促進装置にて炭酸化させた。なお、乾燥を行ったデシケーターは飽和塩法（臭化ナトリウム、目標湿度 59.1%）により調湿を行っており、乾燥過程での炭酸化を防ぐため二酸化炭素吸収剤（主成分：水酸化カルシウム）により二酸化炭素を除去している。

炭酸化させた試験体は寸法・質量測定用および分析用それぞれ用意し、前者に関しては継続して測定を行い後者に関しては所定の日数炭酸化させた後、アセトンに 48 時間浸漬し真空デシケーターで 24 時間以上乾燥させた。また、分析用の試験体は乾燥後も真空デシケーター内で保存した。

本研究では、乾燥のみを行った試験体は試験体名の末尾に nc、炭酸化させた試験体は試験体名の末尾に c と表記する（表-1）。

3.3 測定

(1) 寸法・質量変化

円盤試験体の直径を分解能 0.01mm のデジタルノギスにより測定し、乾燥開始時または炭酸化開始時を基準とした変形量からひずみを算出した。また、試験体の質量は分解能 0.1mg の電子てんびんを用いて測定し、寸法変化と同様の基準で質量変化率を算出した。

測定には寸法・質量測定用の試験体を用い、6 試験体（N65_nc のみ 4 試験体）の平均値を代表値とした。また、寸法の測定位置は予めマーキングした 1 か所とした。

(2) 熱重量分析

試験体の炭酸化度合いを評価することを目的として、TG-DTA による測定を行った。測定は分析用試験体を用いて行い、測定温度範囲は室温から 1100°C まで、昇温速度は 10°C/min とした。また、400~550°C、550~800°C 付近における TG 曲線の変曲点をそれぞれ CH、Cc の分解によるものと仮定し定量を行った。

また、Cc 量については i 日間炭酸化させた際の CH 由来の Cc 量 $n_{i,Cc}^{CH}$ (mmol/g) およびその他の相由来の Cc 量 $n_{i,Cc}^{other}$ (mmol/g) をそれぞれ以下のように定義した。

$$n_{i,Cc}^{CH} = n_{i,CH} - n_{0,CH} \quad (1)$$

$$n_{i,Cc}^{other} = m_{i,Cc} - n_{0,Cc} - n_{i,Cc}^{CH} \quad (2)$$

ここに、 $n_{i,CH}$: i 日間炭酸化後の CH 量 (mmol/g)、 $n_{0,CH}$: 炭酸化直前 (14 日間乾燥後) の CH 量 (mmol/g)、 $n_{i,Cc}$: i 日間炭酸化後の Cc 量 (mmol/g)、 $n_{0,Cc}$: 炭酸化直前 (14 日間乾燥後) の Cc 量 (mmol/g)。なお、これらの値

表-1 試験体の表記

	W/C=45%	W/C=55%	W/C=65%
乾燥のみ	N45_nc	N55_nc	N65_nc
乾燥→炭酸化	N45_c	N55_c	N65_c

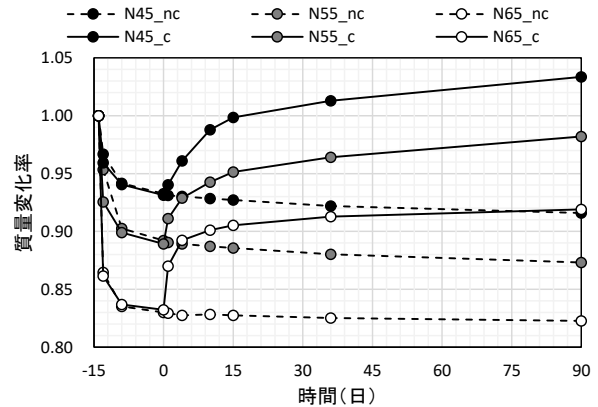


図-1 試験体質量の時間変化

は炭酸化 0 日において試験体は炭酸化しておらず、炭酸化開始以降、水和反応によって生成する CH 量は無視できるものと仮定して算出している。

(3) 含水率・密度

炭酸化に伴うセメント硬化体の水分保持特性の変化を評価することを目的として、炭酸化前後の飽水質量含水率および 20°C/60%RH における平衡質量含水率を測定した。いずれも絶乾状態を基準として算出しており、飽水状態は真空脱気下で 4 時間吸水を行った後表面の水分をよく拭き取った状態、平衡状態は吸水の後 20°C/60%に調整したデシケーター内で 28 日間乾燥させた状態、絶乾状態は 105°C で 24 時間乾燥させた状態とそれぞれ定義した。また、飽水状態においてアルキメデス法により試験体のかさ密度を測定し、質量含水率の結果と併せて体積含水率を算出した。

(4) BET 比表面積

重量法により硬化体の比表面積を測定した。測定には分析用の試料を用い、105°C 24 時間乾燥させた後 11, 23, 33%RH のデシケーター内に 28 日間静置し各湿度における吸着量を算出した。これらの吸着量から BET 多点法により BET 比表面積を算出した。ここで用いたデシケーターは吸着過程での試験体の炭酸化を防ぐため N₂ パージを行っており、調湿は飽和塩法（塩化リチウム、酢酸カリウム、塩化マグネシウム）により行った。

4. 結果

4.1 炭酸化収縮性状

図-1 に試験体整形直後を基準とした質量変化率の経時変化を示す。炭酸化させた試験体はいずれも、0 日（炭

酸化開始)以降において質量が増加していることが分かる。また、N45_cやN55_cでは90日時点においても質量増加が見られ炭酸化反応がこの後も進むと考えられる。一方、乾燥のみの試験体では炭酸化開始以降の質量変化は限定的であり、炭酸化開始前14日間の乾燥によって各試験体とも平衡状態に近い質量になっているものと考えられる。

図-2に試験体整形直後を基準とした収縮率の経時変化を示す。炭酸化させた試験体の収縮率は炭酸化開始と同時に急激に増加し、90日の時点でいずれの試験体も収縮率が1.2%を超える値となっている。また、同時点での乾燥のみの試験体の収縮率は0.49~0.64%程度であり、炭酸化により乾燥収縮と同程度かそれ以上の収縮を生じることが確認された。なお、上記のように20℃/60%RHにおける乾燥収縮量とCO₂濃度5%における収縮量を比較することで、比較的短期間のうちに各濃度における最終的な収縮量の近似的な値を比較できると考えられる。現行の乾燥収縮試験はCO₂が存在する環境下で実施されるのが一般的であるが、大気中のCO₂濃度では十分に炭酸化させるのに長い期間を要する可能性があり、この環境における収縮量に関しては今後の課題としたい。

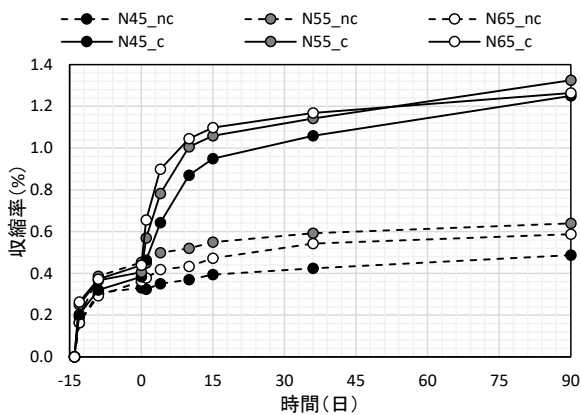


図-2 収縮率の時間変化

次に、質量変化率と収縮率の関係を図-3に示す。乾燥のみの試験体は質量減少と共に収縮率が増加する傾向があり、それぞれの傾きは水セメント比が高いほどだからであることが分かる。一方炭酸化させた試験体は、炭酸化開始以降質量増加とともに収縮率が増加していき、その傾きは割合によらず同程度となった。

ここで、セメント硬化体の炭酸化反応は、特にCHの炭酸化によって、Ccを析出すると同時に細孔内に液水を生じ、反応が起こっている部位では含水率が一時的に上昇すると考えられる⁷⁾。図-2、図-3に示される炭酸化させた試験体の収縮は、炭酸化反応に伴って2章で説明したメカニズム(CSH相の脱灰に伴う縮重合)によって生じている収縮と、炭酸化反応を通して生じ一時的に細孔内の含水率を上昇させていた液水が乾燥や水分保持特性変化によって逸散することで生じる収縮が同時に作用した結果と考えられる。

4.2 熱重量分析

熱重量分析により定量したCH量およびCc量を図-4に示す。この結果から、いずれの割合においてもCHの炭酸化は5日時点でほぼ収束し、そのほとんどが炭酸化せずに残存していることが分かる。一方、Cc量は5日以

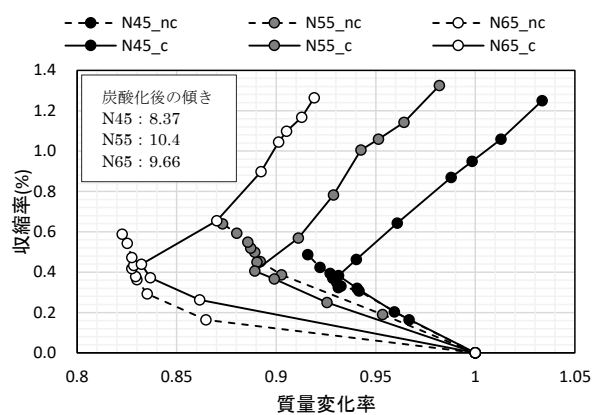


図-3 相対質量に対する収縮率

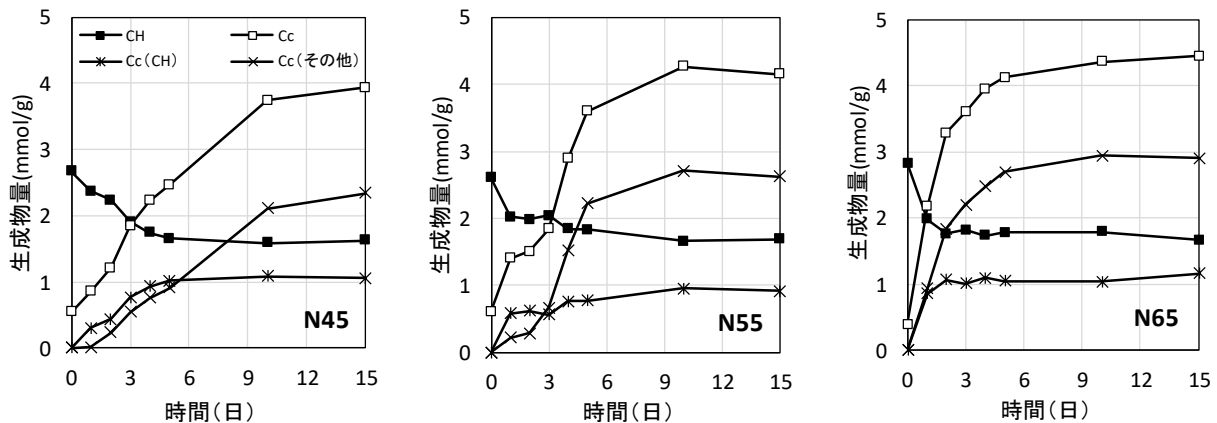


図-4 CH量、Cc量および由来別Cc量の経時変化

降も増加しており、CH 以外の相の炭酸化により析出した Cc 量は CH の炭酸化量を上回る結果となった。このことから本実験では、特に炭酸化開始 5 日以降において、炭酸化の過程で CH 以外の水和生成物（主に CSH）が炭酸化しているものと考えられる。

ここで、上記の実験結果は、炭酸化初期では CH の炭酸化はその他の相の炭酸化よりも速いか同程度であるが、ある程度時間が経過すると CH の反応速度は低下していき、CH の炭酸化が収束した後もその他の相の炭酸化が継続する、という既往文献^{7,8)}の傾向と符合する。一方、CH の残存量に関しては 5~7 割程度となっており、既往研究の結果（3 割程度未満）^{7,8)}よりも多くの CH が残存していることが分かる。CH の炭酸化に関しては、金らが CH 粉末を二酸化炭素濃度 10% で気中炭酸化させた実験を報告しており、これによれば 60%RH では CH の反応は短時間で収束しモル量で 6~7 割程度が炭酸化せずに残存する⁹⁾。本実験では、試験体が 1mm 程度と薄い上に 14 日間乾燥させたことで、通常の厚みのある試験体（例えば、φ68mm×60mm⁷⁾や φ11cm×22cm⁸⁾）よりも乾燥した状態であったと考えられる。このために各水和生成物の炭酸化が粉末に近い乾燥状態で進行し、その結果 CH の 5~7 割が残存したと考えられる。

本実験のように厚さ 1mm 程度の薄い試験体を炭酸化させる場合、比較的短時間のうちに反応を進めることができるものの、20°C/60%RH では乾燥が進みやすく各水和生成物の炭酸化が硬化体としての炭酸化とは異なる性状を示す可能性がある。また、既に指摘されている通り³⁾、CO₂ 濃度によっても水和生成物（特に CSH）の炭酸化性状が異なると考えられる。今後は、厚みのある一般的な試験体の炭酸化性状に近づけるため、炭酸化前の乾燥期間や炭酸化時の湿度、CO₂ 濃度等を検討する必要があるものと考えられる。

次に、Cc の生成量（炭酸化開始時を基準とした Cc の増加量）と炭酸化開始時を基準とした収縮率の関係を図-5 に示す。この結果から Cc の生成量が増加するほど収縮率は増加していることが分かる。また、ある程度炭酸化が進むと CSH の層間 Ca²⁺が失われ縮重合が進むことで、Cc 単位生成量あたりの収縮率が増加するものと考えられる⁶⁾。本研究の実験結果では N45, 55 ではややばらつきがあるものの、N65 においては、3mmol/g 付近以降でそのような傾向が確認された。

4.3 水分保持特性

体積含水率の測定結果を図-6 に示す。いずれの調査も炭酸化によって体積含水率が低下しており、Cc の生成に伴って硬化体の空隙率が低下しているものと考えられる。

重量法により測定した BET 比表面積を図-7 に示す。

乾燥のみの試験体（炭酸化日数 0 日）では比表面積が 60~100m²/g 程度であるのに対し、炭酸化後は 1~4 日で速やかに減少し 10~30m²/g 程度の値に収束している。炭酸化によってセメント硬化体の比表面積が低下する点は既往文献⁷⁾で報告されている実験結果と同様といえる。ここで、セメント硬化体中の CSH 自体は炭酸化によって Ca/Si 比が低下し、比表面積は上昇すると考えられる¹⁰⁾。にもかかわらず、硬化体全体としての比表面積が炭酸化によって低下した原因は、炭酸化の進行に伴って硬化体の空隙表面に Cc が析出し CSH 等の親水性表面にアクセスできる水分子が減少したためであると考えられる。

比表面積と Cc 量の関係を図-8 に示す。上でも述べたとおり、Cc の増加に伴って比表面積が減少している。また、両者の関係はいずれの調査においても概ね同様の曲線上に位置していることから、炭酸化後の比表面積は細孔表面に析出している Cc 結晶の形状や大きさに強く依存している可能性があると考えられる。

ここで、セメント硬化体の乾燥収縮を分離圧説に基づいて評価すると硬化体内で生じている斥力は体積含水率と分離圧の積によって表現される¹¹⁾。これを炭酸化収縮に当てはめて考察すると、体積含水率は図-6 に示すように炭酸化に伴って低下し、また分離圧は空隙表面の疎水化や細孔溶液中の Ca²⁺濃度の低下などから一般的なセ

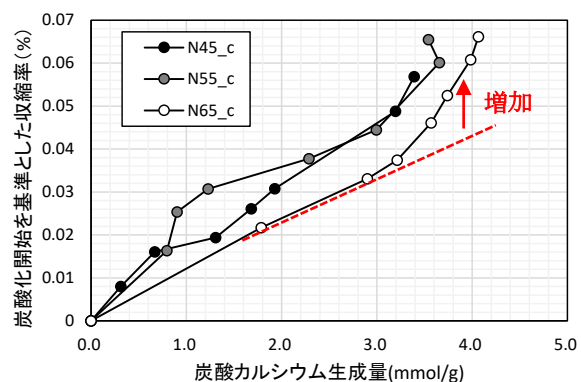


図-5 炭酸化開始時を基準とした Cc 生成量と収縮率

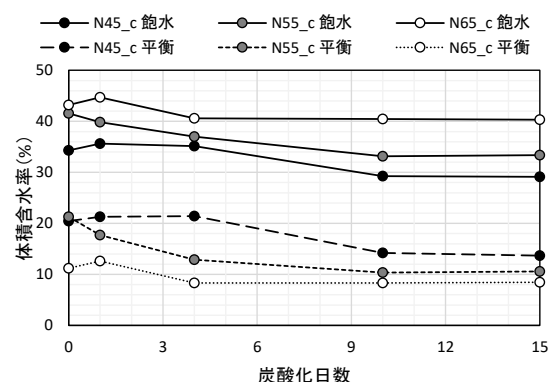


図-6 体積含水率の変化

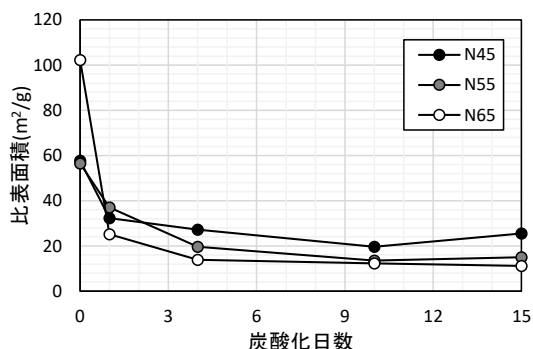


図-7 比表面積の変化

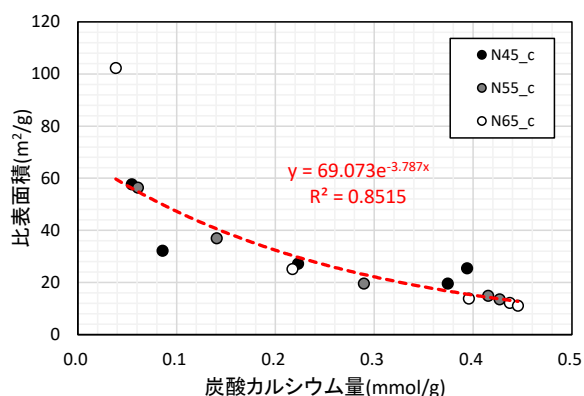


図-8 Cc量と比表面積

メント硬化体とは異なる可能性がある¹²⁾。本研究で示された炭酸化収縮は、CSHの脱灰を伴っていることなどから分離圧説に基づく乾燥収縮メカニズムのみでは説明できない。しかし、上記のような水分保持特性の変化と硬化体内で生じる収縮駆動力の変化との関係を説明する上で、分離圧説が部分的には有用であるものと考えられる。

5. 炭酸化収縮の影響に関する考察

5.1 実環境における炭酸化収縮

次に実環境における炭酸化収縮について考察する。実環境においては二酸化炭素濃度が低いために、CSHの炭酸化やこれに伴う化学収縮は生じにくく³⁾、従って本実験で生じた収縮量ほど収縮が生じない可能性がある。しかし、Ccの析出によって体積含水率や比表面積の低下、空隙表面の疎水化は生じるものと考えられ¹³⁾、またCSHだけでなくCHの炭酸化も炭酸化収縮に関与していると考えられることから⁴⁾、実環境においても炭酸化収縮を生じている可能性がある。今後は、より低い二酸化炭素濃度における収縮性状を明らかにしていくことで実環境における炭酸化収縮を議論していく必要がある。

これに加え、低C₃S、高C₂Sのセメントが用いられたと考えられる構造物において、採取されたペースト部の比表面積や蒸気吸着量が炭酸化によって増加するとの報

告もある¹⁴⁾。このことから、セメント種類によっては炭酸化収縮を生じにくい性質を持っている可能性があり、この点に関しても今後検証が必要であるものと考えられる。

5.2 炭酸化収縮が与える影響

上記のように促進環境だけでなく実環境においても炭酸化収縮が生じ得るとすれば、セメント系材料の耐久性にさまざまな影響を与えると考えられる。特に長期的なひび割れの発生予測を目指す場合、比較的短時間の乾燥収縮データのみに基づいた予測では、炭酸化収縮を十分に考慮できない可能性がある。乾燥収縮自体の予測に関しても、炭酸化収縮と乾燥収縮をそれぞれ分離して予測できれば、収縮量予測の高精度化を期待できるものと考えられる。

また、促進炭酸化によって物質移動抵抗性が低下する現象^{例えば 15)}についても炭酸化収縮により説明できるものと考えられる。一般的にセメント系材料は炭酸化によって空隙が閉塞され、物質移動抵抗性が向上すると考えられる。しかし、本論で示したような収縮が生じる場合、ペースト自体やペーストと骨材との境界に微細なひび割れを生じ物質移動抵抗性が低下すると考えられる。

さらに、促進環境と実環境との炭酸化進行速度の違いについても説明できる可能性がある。すなわち、CSHの脱灰による化学収縮と水分保持特性変化に起因する収縮の大きさがそれぞれの環境で異なり、これが変動因子として働くことでそれぞれの調合・使用材料において微細ひび割れ特性、ひいては炭酸化進行度合いに影響を与えると考えられる。

6. まとめ

普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の炭酸化収縮性状を明らかにし、そのメカニズム等を考察することを目的として実験を行い、以下の知見を得た。

- (1) 円盤試験体を20°C/60%RH、二酸化炭素濃度5%で炭酸化させると、いずれの試験体も炭酸化開始後0.6%以上の収縮を示した。
- (2) 1mm程度の薄い試験体を炭酸化させる場合、厚みのある一般的な試験体とは水和生成物の炭酸化性状が異なる可能性がある。
- (3) 炭酸化過程で生じる収縮はCcの生成に伴って増加していく。また、両者の関係は調合によらず同様の曲線上に分布するが、N65では3mmol/g以降急激に収縮量が増加した。
- (4) 比表面積は炭酸化とともに低下していき炭酸カルシウムの生成量と良い相関が見られた。
- (5) 炭酸化収縮がセメント系材料の耐久性に与える影響について考察し、長期的なひび割れ発生予測、乾燥

収縮量推定の高精度化，炭酸化過程の物質移動抵抗性の変化について指摘を行った。

参考文献

- 1) Auroy, M. et al.: Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 74, pp. 44–58, 2015.
- 2) Borges, P. et al.: Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 40, No. 2, pp. 284–292, 2010.
- 3) Castellote, M. et al.: Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations, *Mater. Struct.*, Vol. 42, No. 4, pp. 515–525, 2009.
- 4) Swenson, E. and Sereda, P.: Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement, *J. Appl. Chem.*, Vol. 18, No. 4, pp. 111–117, 1968.
- 5) 松下文明, 青野義道, 柴田純夫: オートクレーブ養生軽量気泡コンクリートの炭酸化収縮, *コンクリート工学年次論文集*, Vol. 27, No. 1, pp. 463–468, 2005.
- 6) Chen, J., Thomas, J. and Jennings, H.: Decalcification shrinkage of cement paste, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 36, No. 5, pp. 801–809, 2006.
- 7) Morandea, A., Thierry, M. and Dangla, P.: Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 56, pp. 153–170, 2014.
- 8) Thierry, M., Villain, G., Dangla, D. and Platret, G.,: Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 37, No. 7, pp. 1047–1058, 2007.
- 9) 金尚奎, 田口尚, 大場陽子, 鶴見敬章, 坂井悦郎, 大門正機: 水酸化カルシウムおよびケイ酸カルシウム水和物の炭酸化反応, *無機マテリアル*, Vol. 2, No. 254, pp. 18–25, 1995
- 10) 須田裕哉, 田中洋介, 佐伯竜彦: C-S-H の組成と物理的性質に関する基礎的研究, *土木学会論文集 e*, Vol. 66, No. 4, pp. 528–544, 2010
- 11) 丸山一平, 岸直哉: セメント硬化体の収縮理論, *日本建築学会構造系論文集*, Vol. 74, No. 642, pp. 1395–1403, 2009
- 12) イスラエルアチヴィリ, J. (著), 大島広行 (翻訳): 分子間力と表面力 (第3版), 朝倉書店, p.307-312, 1996
- 13) 白石聖, 兼松学, 内田貢, 今本啓一: 実構造物調査に基づく部位別の乾燥条件と中性化の関係, *日本建築学会関東支部研究報告*, Vol. 84, No. 1, pp. 105–108, 2014
- 14) 高市大輔, 須藤俊幸, 斎藤豪, 佐伯竜彦: 長期暴露したコンクリートにおけるセメント水和物の化学分析と炭酸化機構に関する検討, *セメント・コンクリート論文集*, Vol. 69, No. 1, pp. 257–263, 2015
- 15) 白川敏夫, 島添洋治, 九谷和秀: モルタルを用いた場合の気体拡散性状への炭酸化の影響, *日本建築学会構造系論文集*, Vol. 74, No. 636, pp. 193–199, 2009