

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月30日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560464

研究課題名（和文） Ca/Si比の異なるC-S-Hの炭酸化モデル構築に関する研究

研究課題名（英文） Study on Modeling for the Carbonation of C-S-H with Various Ca/Si Ratio

研究代表者

石田 剛朗 (ISHIDA TAKEO)

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：60420501

研究成果の概要（和文）：Ca/Si比の異なるC-S-Hの炭酸化について、基礎的な分解挙動データを得た。本研究で取り扱ったC-S-H（Ca/Siモル比が0.7, 1.1, 1.4）に関しては、いずれのCa/Siモル比においても、pHが平衡に近い状態まで低下してもC-S-Hの一部は残存するという結果を得た。また、Ca/Siモル比が低いほど、C-S-Hの残存量も多かった。

研究成果の概要（英文）：In this study, fundamental data of the carbonation behavior of C-S-H with various Ca/Si ratio were obtained. A part of C-S-H (Ca/Si ratio = 0.7, 1.1 and 1.4) were not decomposed, while the pH of solution decreased to the equilibrium value. The lower Ca/Si ratio, the more the C-S-H was not decomposed due to carbonation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2011年度	400,000	120,000	520,000
2012年度	100,000	30,000	130,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：土木工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：コンクリート、炭酸化、C-S-H

### 1. 研究開始当初の背景

コンクリートの炭酸化進行予測においては、(1) 気相におけるCO<sub>2</sub>ガスの拡散、(2) 気相から液相中へのCO<sub>2</sub>ガスの溶解、(3) 液相に溶解したCO<sub>2</sub>の解離による液相組成変化、(4) 液相組成変化によるセメント水和物の分解、といった炭酸化プロセスにおける諸現象をモデル化することが必要となる。このうち、埋設鉄筋の腐食に密接に関連した、細孔溶液のpHの低下（中性化）に関してはとくに多くの検討がなされているが、pHの低下挙動

を詳細に検討し、またそのモデル化を行っていくうえでは、炭酸化による種々のセメント水和物の分解性状を把握する必要がある。すなわち、一般的に細孔溶液のpHを維持する働きを考えると考えられている水酸化カルシウムだけでなく、C-S-Hや複塩の炭酸化による分解とそれに伴う液相中の二酸化炭素の消費を考慮する必要がある。とくにC-S-Hはセメント硬化体中に占める割合が大きく、pHの低下挙動に及ぼす影響も大きいと考えられる。

コンクリートの炭酸化においては、まず水酸化カルシウムの炭酸化が進行した後に C-S-H の炭酸化が起こるとされるのが一般的であるが、C-S-H 単体での炭酸化挙動を検討した例は非常に少ない。また、近年では一部で C-S-H の炭酸化反応モデルを用いたシミュレーションも行われているが、このようなモデルには現時点では仮定も多く、モデルの検証例となるような実験的検討も多くはない。

以上のような背景のもと、申請者らは、C-S-H の炭酸化反応モデル構築を目的として、合成 C-S-H 粉末 (Ca/Si 比 1.4) を用いた炭酸化実験を過去に行っており、

- ・ C-S-H は炭酸化開始直後に急激に分解されるものの、長時間が経過し pH がほぼ平衡状態と考えられるまでに低下しても、その一部が残存する
  - ・ サリチル酸メタノールに溶解しない低 Ca 型の C-S-H (Ca/Si 比 1.0 未満程度) が炭酸化により生成している可能性が高い
  - ・ サリチル酸メタノールに溶解する比較的 Ca/Si 比の高いままの C-S-H と、低 Ca 型の C-S-H とともに、低 CO<sub>2</sub> ガス濃度環境 (0.06vol.%) においてその残存量が多い
- といった見解を得た。上記のような炭酸化による C-S-H の分解挙動は、他のセメント水和物には見られない非常に特徴的なものである。

## 2. 研究の目的

以上のような背景のもと、本研究では以下の点に着目して実験的検討を行い、実験結果に基づいて C-S-H の炭酸化反応モデルを構築することを目的とした。

- Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化挙動
- C-S-H の炭酸化反応速度の減少挙動とそのメカニズム
- C-S-H の炭酸化挙動に及ぼす CO<sub>2</sub> ガス濃度の影響

## 3. 研究の方法

本研究においては、細孔溶液中における C-S-H の炭酸化反応の検討を主眼とし、硬化体内部における CO<sub>2</sub> ガスの移動等については対象としない。よって検討を行う炭酸化プロセスは以下の 3 点となる。

- 気相の CO<sub>2</sub> ガスの細孔溶液中への溶解
- 溶解した CO<sub>2</sub> による細孔溶液組成の変化
- 炭酸化による C-S-H の分解および低 Ca 型 C-S-H、シリカゲル、炭酸カルシウムの生成などの固相物質の変化

以上にもとづき、実験の概要を以下に示す。C-S-H については、試薬を用いて合成したものをを用いた。合成 C-S-H の Ca/Si 比は 0.7、1.1、1.4 である。なお、Ca/Si 比 0.7 および 1.4 は、合成の際に用いた原料物質が不純物

として残留しない、下限および上限の Ca/Si 比である。

炭酸化の方法としては、気相から液相へ二酸化炭素が溶解する過程を実験的に模擬した。すなわち試薬 (NaOH) により作製した模擬細孔溶液 (初期 pH は 13.2) 80ml に粉末状の C-S-H 1.0g を加えたものを試料とし、これを炭酸化試験槽内に曝露した (図-1)。炭酸ガス濃度は 0.05、0.5、5.0vol.% である。所定の曝露期間が経過した後、吸引ろ過を行い、試料を溶液と残渣に分離した。

溶液については pH メーターにより pH を、原子吸光光度計により溶液中の Ca 濃度と Si 濃度を測定した。残渣については TG-DTA により炭酸カルシウム量を定量し、また、サリチル酸メタノールへの溶分を C-S-H 量とみなし、処理前後の質量差を測定することでこれを求めた。

なお、サリチル酸メタノールに溶解する C-S-H は、Ca/Si モル比が 1.0 以上程度の C-S-H であるとされており、本研究ではこれを高 Ca 型の C-S-H と定義する。一方で、Ca/Si モル比が 1.0 未満程度の C-S-H を低 Ca 型 C-S-H と定義する。また、残渣中のシリカゲルの定量を目指して、残渣を高 pH 溶液に浸漬し、Si の溶解量を測定した。

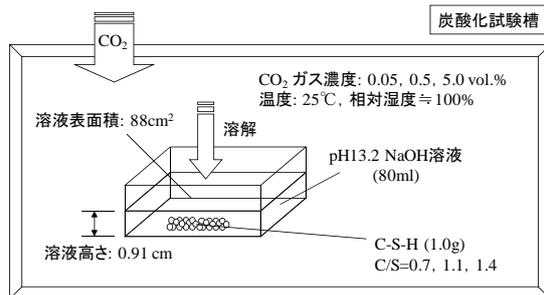


図-1 炭酸化実験の概念図

## 4. 研究成果

CO<sub>2</sub> ガス濃度 0.5 および 5.0vol.% の場合の pH の経時変化を図-2 および図-3 に示す。

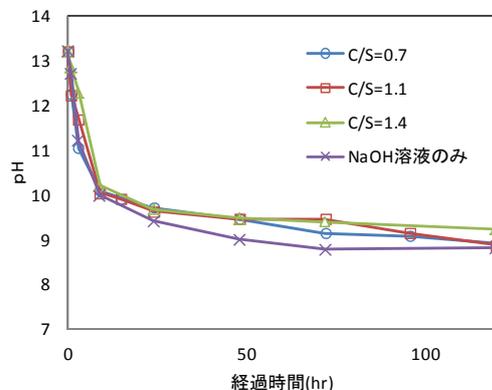


図-2 pH の経時変化 (CO<sub>2</sub> 濃度 0.5vol.%)

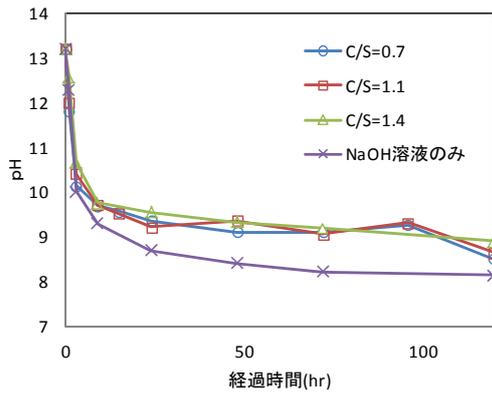


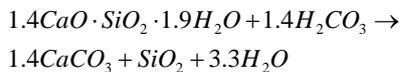
図-3 pHの経時変化(CO<sub>2</sub>濃度 5.0vol.%)

図より、C-S-Hの分解にともなうCO<sub>2</sub>の消費によって、pHの低下が若干ではあるが抑制されていることが確認できる。

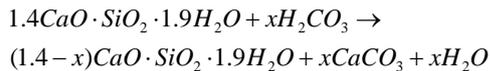
なお、本来であれば、CO<sub>2</sub>濃度 0.05vol.%においても同様の検討を行う予定であったが、装置の不具合により実験実施が困難であったため、現在装置を修理し、CO<sub>2</sub>濃度 0.05vol.%に関するのみ、実験を継続中である。よって、ここではCO<sub>2</sub>濃度 0.5 および 5.0vol.%の結果のみを示す。

次に、本研究で用いたCa/Si比 1.4、H<sub>2</sub>O/Si比 1.9のC-S-Hの炭酸化反応式を以下に示す。

・完全分解の場合：式[1]



・部分分解の場合：式[2]



完全にCaCO<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>に分解する場合の反応式は式[1]で、C-S-Hが部分的に分解し、低Ca型C-S-Hが生成する場合の反応式は式[2]で表される。本研究の炭酸化実験においては、式[1]と式[2]の炭酸化反応が同時に生じていると推察される。完全分解と部分分解がどのような割合で生じているかを明らかにするためには、残渣中のSiO<sub>2</sub>量を測定することが必要となる。そこで、残渣中のシリカゲルの定量を目指して、残渣を高pH溶液に浸漬し(pHが高いほどSiの溶解量が増加すると予測した)、Siの溶解量を測定したが、正確な定量は困難であった。

そのため、式[1]のとおり完全分解の炭酸化反応が起こると仮定し、CaCO<sub>3</sub>量の測定値からSiO<sub>2</sub>量を計算した。SiO<sub>2</sub>量の計算値を、高Ca型C-S-H量、CaCO<sub>3</sub>量の測定値と併せて図-4から9に示す。

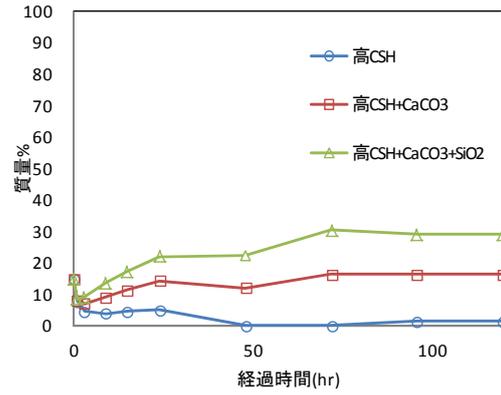


図-4 高Ca型C-S-H、CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の経時変化(Ca/Si比 0.7、CO<sub>2</sub>濃度 0.5vol.%)

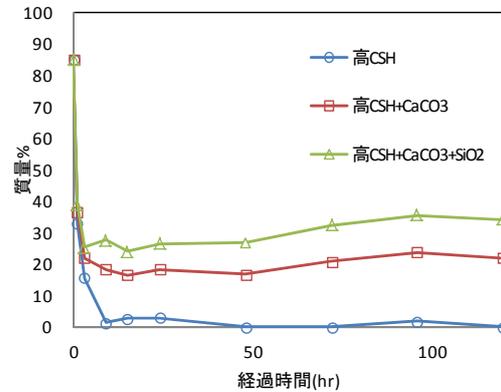


図-5 高Ca型C-S-H、CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の経時変化(Ca/Si比 1.1、CO<sub>2</sub>濃度 0.5vol.%)

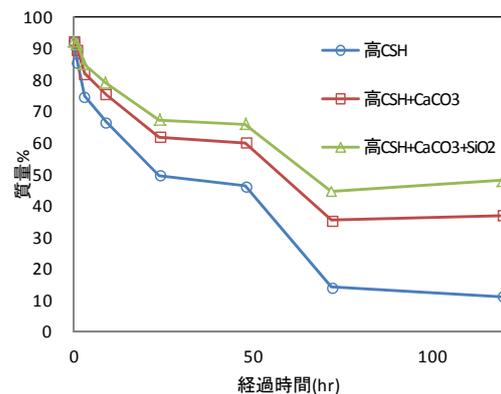


図-6 高Ca型C-S-H、CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の経時変化(Ca/Si比 1.4、CO<sub>2</sub>濃度 0.5vol.%)

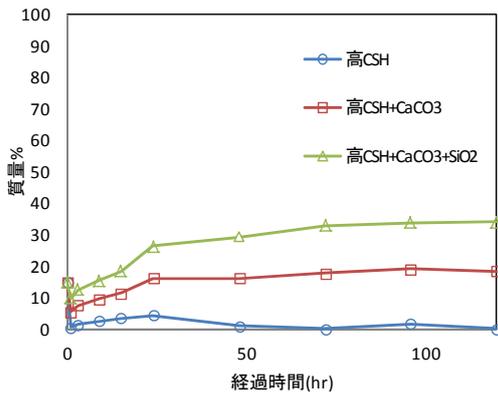


図-7 高 Ca 型 C-S-H、CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> の経時変化(Ca/Si 比 0.7、CO<sub>2</sub> 濃度 5.0vol.%)

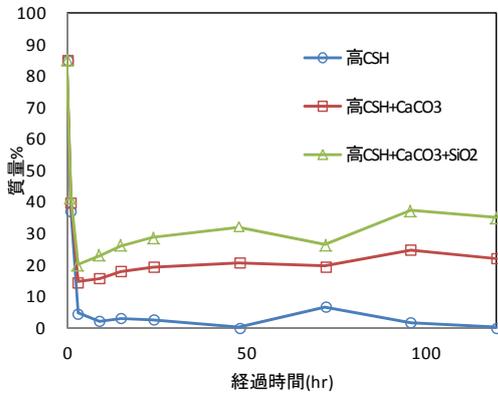


図-8 高 Ca 型 C-S-H、CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> の経時変化(Ca/Si 比 1.1、CO<sub>2</sub> 濃度 5.0vol.%)

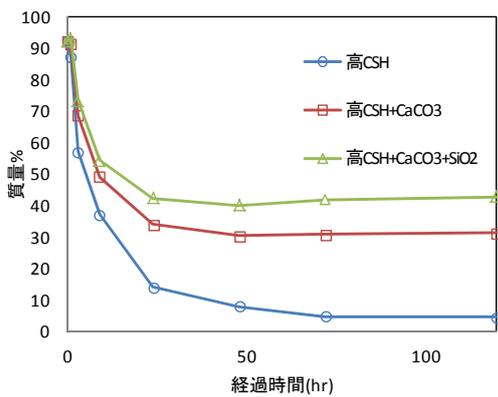


図-9 高 Ca 型 C-S-H、CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> の経時変化(Ca/Si 比 1.4、CO<sub>2</sub> 濃度 5.0vol.%)

図において 100%からの差分が低 Ca 型 C-S-H 量の推定値である。なお、Ca/Si 比が 1.4 の場合には、サリチル酸メタノールに溶解する高 Ca 型 C-S-H の初期値は、92%であるが、1.1 では 85%、0.7 では 15%である。すなわち、Ca/Si モル比が低いほど、炭酸化による分解を生じる以前から低 Ca 型 C-S-H が大きい割合で混在しているといえる。

図より、pH が平衡に近い状態まで低下しても、C-S-H の一部は残存していることがわかる。また、高 Ca 型の C-S-H は炭酸化初期に急激に分解が進んでおり、Ca/Si モル比 1.4 の C-S-H に関しては、高 Ca 型の C-S-H の残存も認められるものの、いずれの Ca/Si モル比においても最終的に残存している C-S-H の大部分は、低 Ca 型のものである。C-S-H の残存に関しては、炭酸化により生成したシリカゲルが C-S-H の分解の妨げとなっている可能性が考えられるが、現時点ではその確証はなく、また詳細な機構も不明である。

次に、低 Ca 型および高 Ca 型の C-S-H 量の経時変化を図-10 から 15 に示す。図より、本研究の範囲内においては、初期 Ca/Si 比の低い C-S-H ほど、最終的な残存量が多い結果となった。ただし、これに関しては、低 Ca 型 C-S-H 量が推定値であり、SiO<sub>2</sub> 量の計算に誤差が含まれているため、必ずしも低 Ca 型の C-S-H ほど炭酸化速度が遅いとは言いきれない。しかしながら、少なくとも、初期 Ca/Si 比の低い C-S-H の炭酸化速度は、初期 Ca/Si 比の高い C-S-H の炭酸化速度より、大幅に速いことはないと考えられる。この原因もまた、シリカゲルによる分解の抑制効果であるのかに関しては、さらなる検討が必要である。

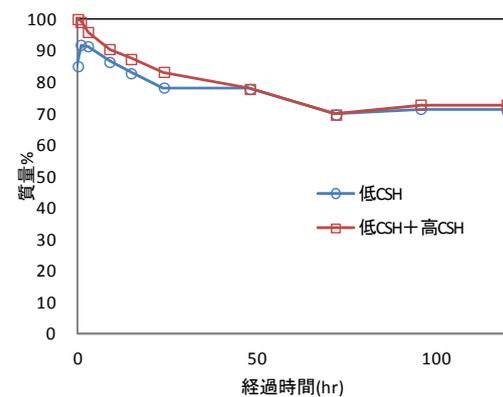


図-10 低 Ca 型および高 Ca 型 C-S-H の経時変化(Ca/Si 比 0.7、CO<sub>2</sub> 濃度 0.5vol.%)

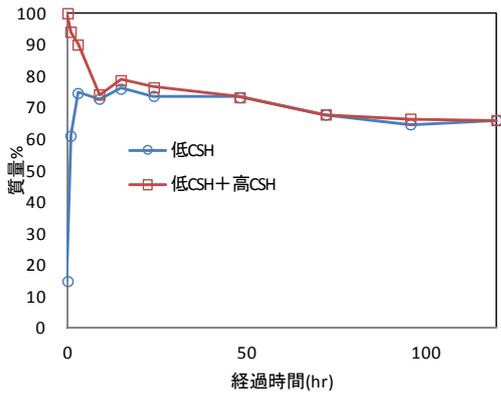


図-11 低 Ca 型および高 Ca 型 C-S-H の経時変化(Ca/Si 比 1.1、CO<sub>2</sub> 濃度 0.5vol.%)

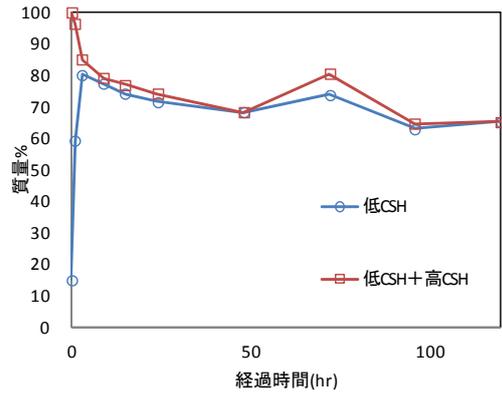


図-14 低 Ca 型および高 Ca 型 C-S-H の経時変化(Ca/Si 比 1.1、CO<sub>2</sub> 濃度 5.0vol.%)

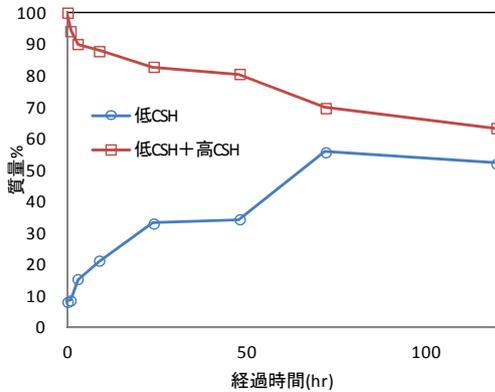


図-12 低 Ca 型および高 Ca 型 C-S-H の経時変化(Ca/Si 比 1.4、CO<sub>2</sub> 濃度 0.5vol.%)

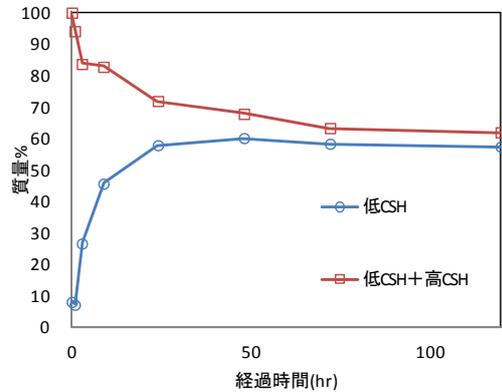


図-15 低 Ca 型および高 Ca 型 C-S-H の経時変化(Ca/Si 比 1.4、CO<sub>2</sub> 濃度 5.0vol.%)

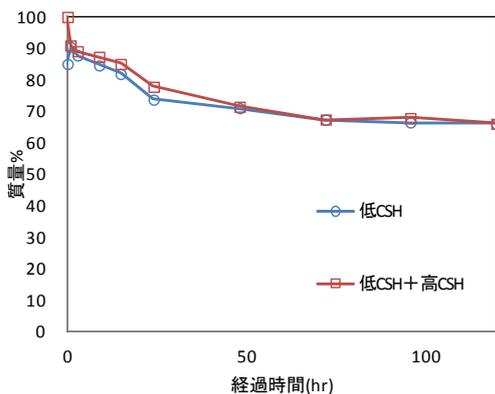


図-13 低 Ca 型および高 Ca 型 C-S-H の経時変化(Ca/Si 比 0.7、CO<sub>2</sub> 濃度 5.0vol.%)

以上より、本研究では Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化について、基礎的な分解挙動データを得たが、モデル構築までには至らなかった。今後、C-S-H の炭酸化モデル構築のためには、炭酸化を受けた後に生成する低 Ca 型 C-S-H の Ca/Si モル比の特定が必須である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 石田剛朗、河合研至: 炭酸化による C-S-H の分解に関する実験的検討、第 38 回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集、2011. 11. 18、pp. 55-60、松山市

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 剛朗 (ISHIDA TAKEO)  
広島大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号：60420501

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

河合 研至 (KAWAI KENJI)  
広島大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：90224716