

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04644

研究課題名（和文）異なる環境条件におけるC-S-Hの炭酸化の解明とコンクリートの品質評価への展開

研究課題名（英文）Clarification of C-S-H carbonation under different environmental conditions and quality assessment of concrete

研究代表者

須田 裕哉（Suda, Yuya）

琉球大学・工学部・准教授

研究者番号：10636195

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、異なる環境条件における炭酸化したコンクリートの品質変化を水和物相の変質から評価した。異なる相対湿度における水和物の炭酸化を評価した結果、高湿度下ではポルトランドイトの炭酸化が進行し、低湿度下ではC-S-Hが進行することが明らかとなった。また、空隙構造の評価では、C-S-Hの炭酸化が進行した供試体ほど空隙構造が粗大になることやpHが低下しやすいことが示された。さらに、コンクリート供試体を対象に炭酸化によるひずみの変化および気体の拡散性を評価した。炭酸化収縮時の骨材の拘束により微細な損傷がモルタル部で生じることが明らかとなり、これらが気体の拡散性を増加させる要因となることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究結果から炭酸化によるコンクリートの変質に水和物相の構造変化とそれによる損傷が大きく影響していることが明らかとなった。特に、水和物相の炭酸化の進行程度の違いによって、セメント硬化体の空隙構造や液相中のpHが大きく変化することを示した点は新たな知見といえる。さらに、本研究では水和物の観点からコンクリートの変質の変化を評価していることから、構造物のおかれた環境におけるコンクリートの変質に対する適切な劣化診断技術の確立と効果的な維持管理計画の策定、新たな材料設計手法の構築へフィードバックすることも可能である。

研究成果の概要（英文）：In this study, the quality of carbonated concrete was investigated from the change of hydration products under different environmental conditions. As a result, it is clarified that carbonation of portlandite progresses at high humidity, while C-S-H progresses at low humidity. In addition, the hardened cement pastes with progressive carbonation of C-S-H tend to exhibit a coarser porosity and reduce pH in pore solution. Furthermore, the carbonation shrinkage and the diffusivity of gases on carbonated concrete specimens was also evaluated. It is revealed that microcrack is induced in mortar section due to restraint of the mortar by the coarse aggregate during carbonation shrinkage. Microstructural changes and the development of microcracks were indicated to be factors increasing the diffusivity of gases.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：炭酸化 ケイ酸カルシウム水和物 炭酸化収縮 相対湿度 損傷 拡散係数 pH 空隙構造

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、コンクリート構造物の経年劣化が深刻な問題となっており、適切かつ効率的な維持管理が課題となっている。自然環境下に曝されたコンクリート構造物は供用期間中に乾湿繰返しや炭酸化などの様々な環境作用を受けることで、コンクリートが変質し、これら品質の変化が強度や耐久性に影響する。したがって、適切かつ効率的な維持管理を行うためには、コンクリート構造物周囲の環境作用を把握するとともに、コンクリートの変質の要因を的確に判断し、経年変化するコンクリートの品質を精度よく評価することが重要となる。

炭酸化したコンクリートは、細孔溶液の pH を低下させる中性化と水和物の分解に起因した炭酸化収縮を引き起こす。中性化はこれまで多くの研究が行われ、その物理化学的なメカニズムや適切な対策が明確になっている。炭酸化収縮は水和物であるケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) の微細構造の変化が起点として説明されるが、C-S-H の変質挙動と実セメント硬化体の収縮との関連は不明であり、実環境下での構造物では乾燥と炭酸化は同時に進行するため、いずれかの変質による影響を明確に区別することも困難である。さらに、従来から混合セメント系材料の炭酸化では、C-S-H の分解による空隙の多孔化が物質移動性状の変化の主要因として説明されてきた。炭酸化収縮と空隙の多孔化は、C-S-H を起点としている点で類似しているが、物質移動性状に及ぼす直接的な要因は異なり、現状、明確な結論に至っていない。セメント系材料が多様化する中、外来因子の浸入に対する長期的なコンクリートの品質や耐久性を確保する上で、炭酸化による物質移動性状の変化の要因を解明し、適切に評価していくことは重要といえる。

炭酸化の本質は、細孔溶液への CO<sub>2</sub> の溶解と炭酸カルシウムの析出である。したがって、外部環境である湿度が異なる場合、水酸化カルシウムのように C-S-H よりも結晶が大きく粗大な空隙内に生成する水和物では、湿度が低いとその周囲に「反応の場」となる水が存在しないことで炭酸化が進行せず、ゲル空隙のような微細な空隙を保有する C-S-H ほど炭酸化が進行する可能性がある。したがって、異なる温湿度条件下での炭酸化による C-S-H の構造変化だけでなく、炭酸カルシウムの生成領域や生成起源を明確にできれば、炭酸化したコンクリートの適切な品質評価が可能と考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、環境条件の組み合わせはセメント硬化体の「含水状態の違い (= C-S-H や空隙が保有する水分量)」と捉え、C-S-H を含め個々の水和物の炭酸化メカニズムを明らかにする。さらに、炭酸化による「C-S-H の構造・寸法変化」や「炭酸カルシウムの生成領域・生成起源」を適切に評価した上で、炭酸化した C-S-H の微細構造やセメント硬化体の空隙構造の変化に基づき、炭酸化収縮および物質移動性状の評価手法の体系化することを目指した。その上で、本研究では、具体的に以下の項目を明らかにすることを目的とした。

#### (1) 異なる環境条件下における炭酸化による水和物の変質挙動の解明

炭酸化時の湿度を変化させた際の炭酸カルシウムの生成起源や生成領域および C-S-H の表面性状や寸法・形状、ミクロからマクロスケールの空隙構造の変化を明らかにする。

#### (2) 炭酸化によるセメント硬化体の炭酸化収縮と物質移動性状の変化

炭酸化収縮量とひび割れ発生状況を定量評価するとともに、物質移動性状として酸素の拡散係数、水分浸透挙動から炭酸化時の湿度の影響を明らかにする。

#### (3) 水和物に基づく中性化進行における環境の影響

相平衡計算により各温度・湿度条件下の水和物の炭酸化挙動を検証するとともに、解析により細孔溶液の pH を求めることができることから、中性化における環境条件の影響も明らかにする。

以上の検討を統合し、セメント硬化体内部への物質移動特性との関連を明らかにし、炭酸化における異なる温度・湿度条件下における水和物と硬化体品質の関係に関する基礎的知見を獲得する。

### 3. 研究の方法

供試体はセメントペーストおよびコンクリートとし、材料として普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末、フライアッシュを用い、置換率を変えた供試体を作製する。炭酸化時の温度は 20°C、相対湿度は飽和塩類を用いた調湿法で 43%、56%、66%、85% とする。炭酸化は CO<sub>2</sub> インキュベータを用い、CO<sub>2</sub> 濃度 3% の促進環境とする。なお、供試体は事前に各環境で乾燥後、同一の環境下で炭酸化を行い、乾燥と炭酸化の影響を分離した上で水和物や微細構造の変化、硬化体品質を評価する。

#### (1) 異なる環境条件下における炭酸化による水和物の変質挙動の解明

各炭酸化期間における残存水酸化カルシウム量や、カルサイト、バテライト、アラゴナイトの生成量を熱分析、粉末 X 線回折より求め、個々の水和物の炭酸化速度や形成物質に及ぼす湿度の影響を評価した。微細構造は炭酸化前後の水蒸気吸着等温線を取得し、ミクロからメソ、マクロスケールの空隙構造の変化を求めた。また、走査電子顕微鏡により、炭酸化前後の空隙の分布状況および空隙量を取得した反射電子像の観察像から二値化処理により求めた。よりミクロな

視点から赤外線分光計により、C-S-H の Si の結合状態も評価し、環境条件の違いによる C-S-H の炭酸化進行と微細構造変化との関連を整理した。

#### (2) 炭酸化によるセメント硬化体の炭酸化収縮と物質移動性状の変化

炭酸化収縮量は接触型変位計より経時的な長さ変化率を求めた。酸素の拡散係数は自然拡散による拡散セル法で行い、水分浸透性は一面開放の吸水試験による質量変化から求めた。また、コンクリートが乾燥した場合、乾燥収縮により粗骨材界面に微細ひび割れが生じることが報告されているが、炭酸化収縮による影響は明らかではない。そこで、コンクリート供試体を対象とし、炭酸化収縮による粗骨材界面の損傷がコンクリートの物性に及ぼす影響を評価するため、デジタル画像相関法 (DICM) により、供試体表面に生じたひずみ分布から、供試体表面のデジタル画像の輝度分布に基づき最大主ひずみ分布を求めた。さらに、蛍光エポキシ樹脂含浸法により、DICM で得られた最大主ひずみと蛍光発色領域のひび割れ状況を比較した。

#### (3) 水和物に基づく中性化進行における環境の影響

炭酸カルシウムの生成起源に着目し、熱力学的相平衡計算により、炭酸化に寄与する水和物を考慮した解析を実行した。相平衡計算により各湿度条件下の水和物の炭酸化挙動を検証するとともに、解析により細孔溶液の pH を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 異なる環境条件下における炭酸化による水和物の変質挙動に関する検討

##### 炭酸カルシウム生成量とポルトランタイト量

図 1 に、炭酸化によって消費されたポルトランタイトの割合と生成された炭酸カルシウム量の関係を示す。炭酸化によって消費されたポルトランタイトの割合は、炭酸化 0 日に対するポルトランタイト量と炭酸化によって減少したポルトランタイト量の比である。したがって、この比が 1 となったとき、ポルトランタイトが全て炭酸化によって消費されたことを示す。図より、消費されたポルトランタイトの割合と炭酸カルシウム量の関係は、RH85% とそれ以外の湿度 (RH43%、RH56%) では、異なる関係を示し、炭酸カルシウム量が同じであっても RH43%、RH56% のポルトランタイトの消費率は、RH85% よりも低い結果となった。RH43%、RH56% の炭酸化環境では、ポルトランタイトの炭酸化が抑制された。これらは、RH85% ではポルトランタイトの炭酸化が進行しやすく、RH43%、56% ではポルトランタイト以外の水和物の炭酸化が影響していることを示唆する結果である。

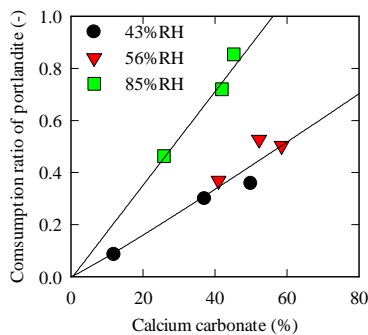


図 1 炭酸カルシウム生成量とポルトランタイトの消費率の関係

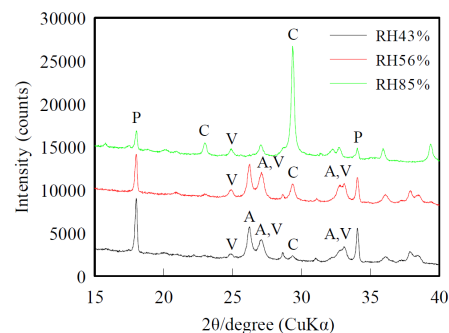


図 2 XRD チャート (C: カルサイト、V: バテライト、A: アラゴナイト、P: ポルトランタイト)

#### XRD による炭酸カルシウムの結晶多形の同定

図 2 に炭酸化後の供試体の XRD チャートを示す。いずれの供試体とも  $2\theta=18^\circ$  付近にポルトランタイトのピークが確認され、湿度が高い供試体ほどピーク強度が低い傾向にある。また、いずれの供試体とも  $2\theta=29^\circ$  付近にはカルサイトのピークが確認されたが、カルサイトのピーク強度は湿度が高い供試体ほど高い傾向にあった。一方で、RH43%、RH56% の供試体では、カルサイトのピークに加えアラゴナイトやバテライトのピークが示された。

セメント系材料の炭酸化によるアラゴナイトやバテライトの形成については、合成 C-S-H の炭酸化によって、アラゴナイトやバテライトが形成する。また、シリカゲルの形成はアラゴナイトを析出させることも指摘されている。本研究の RH43%、RH56% では、バテライトに加え、アラゴナイトの析出も確認できることから C-S-H の炭酸化が進行し、シリカゲルが形成されている可能性がある。

#### FT-IR による C-S-H のスペクトル

本研究では、C-S-H の炭酸化の進行を検証するため、波数  $700 \sim 1600 \text{cm}^{-1}$  の領域のスペクトル変化を評価した。図 3 に、RH43%、56%、85% の供試体の炭酸化期間における IR スペクトルを示す。RH43%、56% の供試体では、C-S-H に帰属する Si-O 伸縮振動を示す  $965 \text{cm}^{-1}$  のスペクトルが、炭酸化期間が進行するとともに高波数側にシフトした。また、 $855 \text{cm}^{-1}$  と  $1475 \text{cm}^{-1}$  にアラゴナイトに帰属するスペクトルも確認された。RH85% の供試体では、C-S-H に帰属する  $965 \text{cm}^{-1}$  のスペクトルは、炭酸化期間が進行しても波数に大きな変化は見られなかった。また、RH85% の供試体ではカルサイトに帰属する  $875 \text{cm}^{-1}$  と  $1430 \text{cm}^{-1}$  のスペクトルが示された。Si-O 伸縮振動の



高波数側へのシフトは、低 Ca/Si 比の C-S-H で確認されている。また、C-S-H の炭酸化によっても高波数側へシフトする。したがって、本研究の RH43%、56% の供試体の波数の変化は、炭酸化により C-S-H が脱灰し、低 Ca/Si 比の C-S-H に変化していることを示唆している。

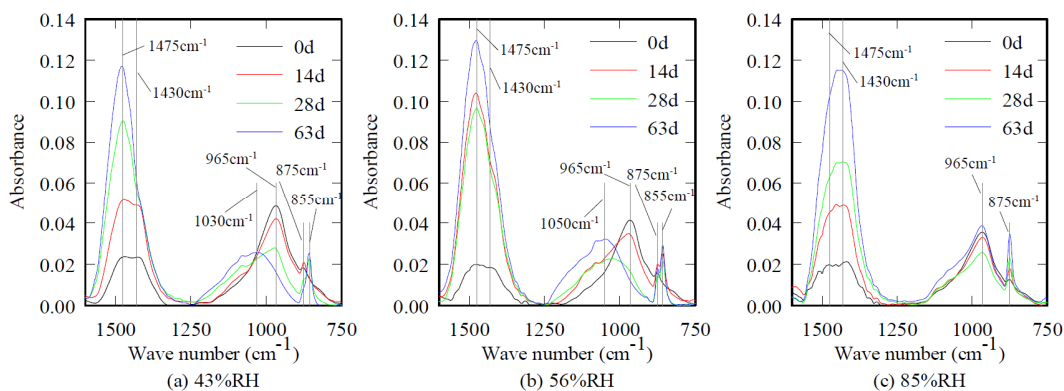


図3 炭酸化による IR スペクトルの変化

#### 炭酸化による空隙構造の変化

図4に、水蒸気吸着等温線から求めた空隙径分布を示す。また、同図に BET 法により求めた比表面積の結果も示す。RH43%、56%の供試体の空隙径分布は同様の傾向を示した。供試体間で比較すると、RH85%と比較して、RH43%、56%の空隙径分布は、5nm 以下および 5nm~30nm の空隙量が少なく、30nm 以上の空隙量が多い結果となった。RH43%、56%の 5nm ~ 30nm の空隙量は RH85%と比較すると 1/4 程度まで減少した。また、RH43%、56%の比表面積の値は RH85%より小さく、43%は最も小さい結果となった。RH85%はポルトランダイトの炭酸化が進行していることを考慮すると、炭酸カルシウム生成量が同程度であった 43%の空隙の変化は C-S-H の炭酸化によるものと考えられる。RH85%の水蒸気吸着等温線は、未炭酸化の供試体と比較して僅かに吸着量が減少したものの等温線の形状には大きな変化がないことから、RH43%、56%では、C-S-H の炭酸化により、微細な空隙 (5nm 以下および 5nm~30nm) が減少し、粗大な空隙が増加したものと考えられる。特に、C-S-H の炭酸化が進行すると 5nm~30nm の空隙が炭酸化によって大きく影響を受けていることが明らかとなった。

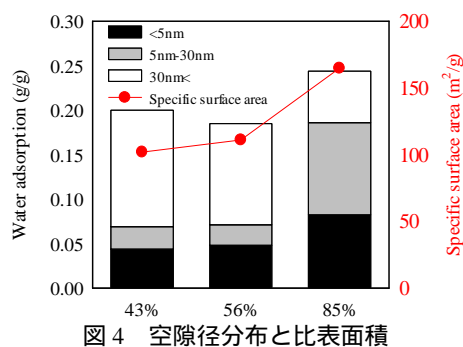


図4 空隙径分布と比表面積

図5に走査電子顕微鏡による反射電子像を示す。観察像の赤色部は、二値化処理により空隙部を抽出した結果である。初期養生後の供試体と比較すると、RH56%で炭酸化を行った供試体は赤色部の領域が増えていることがわかる。一方で、RH85%の供試体では、赤色部の面積は減少しており、空隙が緻密化しているものと考えられる。

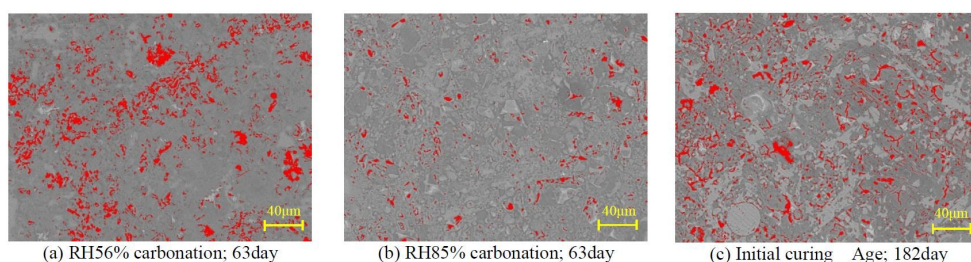


図5 反射電子像と二値化処理による抽出された空隙部 (観察倍率 500 倍)

以上のことから、暴露環境の湿度条件が異なると、水和物の炭酸化挙動に影響し、高湿度環境ではポルトランダイトの炭酸化が進行し、湿度が低くなるほど C-S-H の炭酸化の影響が大きくなることが明らかとなった。また、セメント硬化体としての炭酸化度が同程度であったとしても、個々の水和物の炭酸化度が異なるため、空隙構造の変化に大きな差異が生じた。特に、C-S-H の炭酸化が進む環境 (本研究では RH43%、RH56%) では、空隙の粗大化が生じる結果となった。

#### (2) 炭酸化によるセメント硬化体の炭酸化収縮と物質移動性状の変化

図6にコンクリート供試体 (厚さ 5mm、直径 10cm) の乾燥 105 日、炭酸化 91 日経過後の各供試体の収縮ひずみを示す。すべての供試体で乾燥よりも炭酸化させたときの収縮ひずみが大

きくなった。NC（普通ポルトランドセメント）とNF（フライアッシュ置換）は同程度の値を示したが、NB（高炉スラグ微粉末置換）では、収縮ひずみが大きくなった。表1に乾燥105日、炭酸化91日経過後の供試体の酸素拡散試験の結果を示す。NCは乾燥および炭酸化させた供試体で大きな変化は見られなかった。NBおよびNFの乾燥時ではNCよりも酸素拡散係数は低下した。炭酸化により酸素の拡散係数は増加し、NCと同程度かそれ以上の値を示した。

図7にDICMと蛍光エポキシ樹脂含浸法の結果の比較を示す。なお、骨材位置との関連を評価する目的で供試体断面の画像と重ね合わせている。図中の赤い枠で囲んだ部分に示される蛍光発色領域の微細ひび割れの位置とDICM法で求めた最大主ひずみ（引張ひずみ）の位置がほぼ一致しており良い対応をすることが確認された。

本研究では、DICMによる引張ひずみと微細ひび割れ部が対応を示したことから、DICMにより各供試体の損傷状況を調査した。図8に各配合の乾燥105日、炭酸化91日の供試体表面の最大主ひずみ分布を示す。いずれの供試体とも骨材周囲に引張側の最大主ひずみ（正值）が観察された。モルタル部は乾燥および炭酸化において均一に収縮するため、DICMで観察される引張ひずみは粗骨材の拘束によって生じたものと推察される。また、主ひずみの分布は粗骨材とモルタルとの界面部や粗骨材間を結ぶように放射状に広がる様子が観察された。NBにおいては、モルタル部において圧縮側の主ひずみが観察された。図6より、NBの炭酸化収縮が他の供試体よりも大きいことから、NBでは、モルタル部の変化が他の供試体よりも大きいものと考えられる。モルタル部において組織の変質による多孔化が生じている可能性もあり、これらの影響も作用し、酸素の拡散係数が増加したと考えられる。

以上の結果から、混和材無置換のコンクリートでは粗骨材の拘束により酸素拡散係数の結果に大きな変動がみられないことがわかった。混和材有りの供試体は炭酸化により拡散係数が増加傾向にあり、さらには粗骨材界面の損傷やモルタル部の変質が影響していることが推察された。

### (3) 水和物に基づく pH 変化における環境の影響

図9に相平衡計算によって求めたFA=0%、15%、30%の細孔溶液のpHと炭酸カルシウム量の関係を示す。図より、炭酸カルシウム生成量の増加とともにpHは低下した。また、FAの置換率が同じ場合、RH43%、56%、66%のpHは、炭酸カルシウムの生成量の増加とともに同様の傾向で低下した。一方で、RH85%のpHは他の湿度よりも高くなり、FA=0%と15%は同様の変化を示した。これらは、RH85%の炭酸化ではポルトランドタイトの溶解が進むため、pHが高く保たれるが、RH43%、56%、66%の炭酸化では、ポルトランドタイトが液相との平衡関係にRH85%ほど大きく関与せず、C-S-Hの溶解が進行するため、RH85%よりもpHが低下したものと考えられる。

以上の検討結果から、個々の水和物の炭酸化進行はセメント硬化体の含水状態が大きく影響することが明らかとなり、水和物を起点とした構造変化が複合材料であるコンクリートに損傷を与えることが示された。今後は、炭酸化に伴うコンクリートの品質の変化がコンクリート内部鉄筋腐食に及ぼす影響を定量的に評価する必要があると考えられる。特に、混和材では炭酸化による微細ひび割れの影響が大きいことから材料に着目した研究が必要と考えられる。

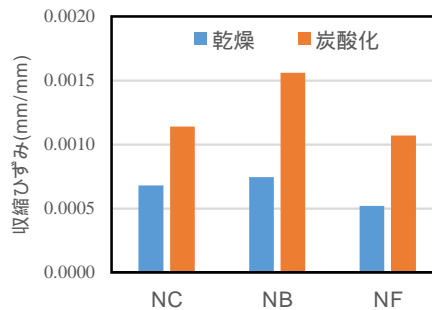


図6 収縮ひずみ

表1 酸素の拡散係数

|    | 拡散係数(m <sup>2</sup> /s×10 <sup>-8</sup> ) |      |
|----|---|------|
|    | 乾燥  | 炭酸化  |
| NC | 2.84                                      | 2.01 |
| NB | 1.22                                      | 2.33 |
| NF | 2.07                                      | 2.41 |

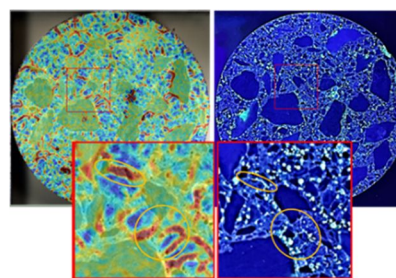


図7 DICM（左図）と蛍光エポキシ樹脂含浸法（右図）の結果の比較

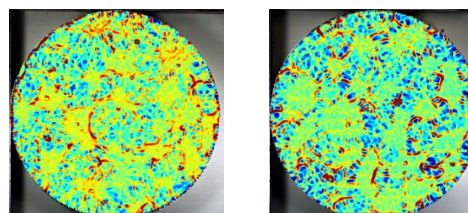


図8 DICMによる主ひずみ分布

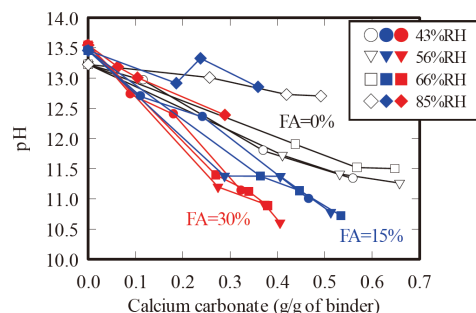


図9 炭酸カルシウムとpHの変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Suda Yuya, Tomiyama Jun, Saito Tsuyoshi, Saeki Tatsuhiko  | 4. 巻<br>19              |
| 2. 論文標題<br>Phase Assemblage, Microstructure and Shrinkage of Cement Paste during Carbonation at Different Relative Humidities | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Advanced Concrete Technology   | 6. 最初と最後の頁<br>687 ~ 699 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.3151/jact.19.687   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-               |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>須田裕哉、稲福亮、富山潤                   | 4. 巻<br>44              |
| 2. 論文標題<br>炭酸化時の湿度条件がセメントペーストの微細構造に及ぼす影響 | 5. 発行年<br>2022年         |
| 3. 雑誌名<br>コンクリート工学年次論文集                  | 6. 最初と最後の頁<br>448 ~ 453 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>なし           | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-               |

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>須田裕哉 富山潤                          |
| 2. 発表標題<br>炭酸化による混合セメント硬化体の微細構造変化に及ぼす相対湿度の影響 |
| 3. 学会等名<br>令和3年度土木学会全国大会第76回年次学術講演会          |
| 4. 発表年<br>2021年                              |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>須田裕哉 富山潤                            |
| 2. 発表標題<br>炭酸化したセメントペーストの水和物とpH の変化に及ぼす相対湿度の影響 |
| 3. 学会等名<br>第75回セメント技術大会講演要旨                    |
| 4. 発表年<br>2021年                                |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|