

機関番号：12301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760341

研究課題名（和文）相組成・細孔構造・物質移動の強連成に基づく無機複合材料の統合的な炭酸化モデル開発

研究課題名（英文）The carbonation model based on strong coupling of phase constitution, micro-pore structure and mass transport resistivity of cementitious materials

研究代表者

李 春鶴 (LI CHUNHE)

群馬大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80431724

研究成果の概要（和文）：本研究では、セメント系無機複合材料の炭酸化反応による相組成・細孔構造・物質移動の相互関係のメカニズムに着目して実験的な検討を行った。その結果、セメント系材料の炭酸化による組成、細孔構造、物質移動抵抗性の変化は、その配合や養生、二酸化炭素濃度により異なる傾向を示し、且つ強い相互作用があることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：In the present study, the mechanism of the interrelation of the phase constitution, micro-pore structure and mass transport resistivity by the carbonation reaction of cementitious materials was experimentally investigated. As a result, it was clarified to the change in the phase constitution, micro-pore structure and mass transport resistivity by the carbonation of cementitious materials, that it differed according to the mixing, curing, and the carbon dioxide concentration, and there was a strong interaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：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：炭酸化、細孔構造、物質移動抵抗性、相組成、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、k値

1. 研究開始当初の背景

セメント系無機複合材料の炭酸化による変性・劣化評価には、これまでも様々な手法が試みられている。その一つであるコア抜きによる中性化深さや細孔構造などの耐久性調査は確実な方法であるが、構造物を微破壊せざるを得ず、また、時間軸上のある時期の一点のデータとなり、効率的な手法とは言えない。一方、実験的な研究を通じて、セ

メント系材料の炭酸化反応に及ぼす影響に関する研究が活発に行っている。炭酸化反応は、細孔径分布そのものに変化をもたらし、水銀圧入法などにより炭酸化後の細孔径分布を測定した既往の研究報告を参照すると、概して小さな細孔が増え細孔径は全体的に小径化し、物質移動抵抗性は増加するという報告が多く、一般的な見識であるが、その一方で、炭酸化することで細孔が緻密にならない報

告もあり、特に、水セメント比が高い場合（鄭ほか、1990）、乾湿繰り返す作用を受ける場合（佐伯ほか、1990）、高炉スラグ微粉末（金ほか、1994）やフライアッシュ（大賀ほか、1990）などの混和材を使用した場合にこのような傾向が顕著となる。すなわち、異なる材料・配合・養生・環境条件により、炭酸化後の細孔構造は緻密になる場合と緻密にならない場合が存在し、細孔構造の変化に伴う物質移動抵抗性も変化があると推察される（白川ほか、2006）。セメント系無機複合材料の水和物としてのC-S-Hの炭酸化により細孔構造が緻密になると、RC構造物の耐久性に大きな問題点にはならない。その反面、C-S-HやAFmなどの炭酸化により、細孔構造の粗大化や固相の脆弱化をもたらすならば、RC構造物の耐久性には大きな問題になり、特に、こういう変化はフェノールフタレイン指示薬での確認ができないため、もっとも深刻な問題になると考えられる。しかしながら、任意の材料・配合・養生・環境条件での無機複合材料の炭酸化反応による劣化・変性および残存性能の評価を定量的かつ統一的に可能とする研究はほとんど皆無である。これらの課題に対して対応が進んでいない背景には、既往の多くの研究は、特定の問題に限定された研究であり、任意の条件における相組成、細孔構造、物質移動の相関関係のメカニズムを解明する視点が抜けていたことが一因となっている。すなわち、セメント系無機複合材料が水和・炭酸化反応により、どの組成物がどの程度、どんな形態で生成するかにより、細孔構造が変化し、物質移動などの物性にも影響する。これらの特性と物性の相互の関係を明確にするためには、炭酸化により生成される各種組成物の変化をマクロな視野からミクロな視野まで押さえ、それらの変化に伴う構造の変化と物性の変化を定量的に把握する必要がある。

2. 研究の目的

本研究は、多様な材料・配合条件および任意の環境条件下のセメント系無機複合材料の炭酸化反応による相組成・細孔構造・物質移動の相互関係のメカニズムを解明し評価手法を提案することで、各種ポルトランドセメントの異なる水結合材比・混和材置換率および異なる温度・相対湿度・二酸化炭素濃度における、炭酸化反応による相組成の変性、細孔構造の変遷、物質移動抵抗性の変化を統一的に評価できる無機複合材料の統合的な炭酸化反応モデルの開発を目的とするものである。

3. 研究の方法

(1) 供試体の作製

全体の研究に用いる実験供試体を作製する。供試体は、異なる水結合材比および混和材の置換率におけるペーストおよびモルタ

ルを作製する。供試体は試験体内部の養生の不均一性を排除するとともに養生の影響を敏感に受ける薄い試験体（5mm程度）を用い、直径10cmにする。

(2) 炭酸化反応試験前後の物性試験および炭酸化反応による相組成・細孔構造・物質移動の相関関係の分析およびメカニズムの解明

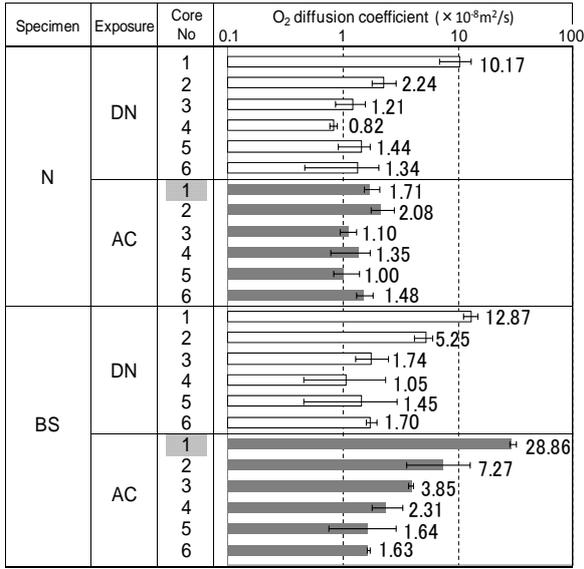
(1)で作製した供試体を異なる養生（期間・種類）をさせた供試体を異なる環境条件（温度・相対湿度・二酸化炭素）で炭酸化反応試験を行い、物性試験を行う。熱分析、粉末X線回折装置、選択溶解法、化学相組成の定量化を行う。ここで、注目すべきは、水酸化カルシウムと炭酸カルシウムのほか、細孔構造および物質移動の影響要因と推測されているC-S-HゲルのC/S比、AFmの変化に注目する。また水銀圧入試験により、総細孔量、細孔径分布を測定する。二酸化炭素の拡散係数の測定が現実的には難しいことのため、酸素拡散係数を精緻に測定する。ミクロな化学相組成と細孔構造の定量化、マクロな酸素拡散係数の計測により、炭酸化による相組成の変性・細孔構造の変遷・物質移動抵抗性の変化に及ぼす統一した影響要因を抽出し、無機複合材料の統合的な炭酸化反応モデルの構築に基礎的なデータを提供する。

(3) 数値解析モデルの構築および高度化

本研究では、申請者の以前の所属の東京大学コンクリート研究室で開発した熱力学連成解析システムをベースにする。炭酸化反応による、水和生成物の変化および炭酸化反応物の生成の定量化を行い、既存のセメント科学の結晶構造についてのデータと酸素拡散係数の実験結果に基づいて、水和発熱モデル、空隙形成モデル、物質移動モデルの高精緻化を行う。ここでの必要な実験データおよび知見は、(2)の結果を用いる。

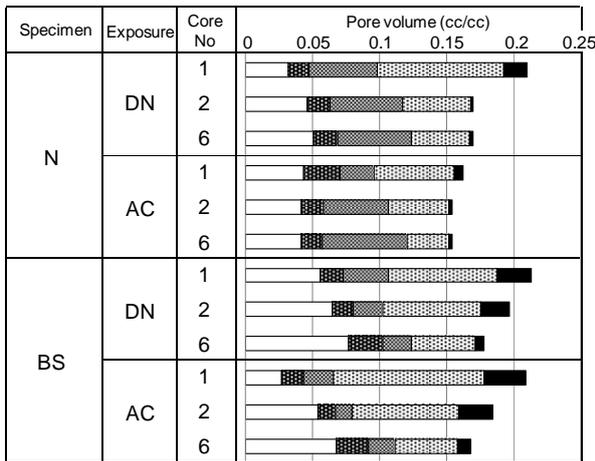
(4) 実験室レベルおよび実構造物での検証および確認

炭酸化反応試験の場合は、普通円柱型の供試体を作製して、側面をシールし、側面から炭酸化進行するようにするのが普通であるが、この場合、表面からの物性の変化を調べて養生の影響を把握するには、供試体のある厚さでスライスする必要がある。スライスする際の熱あるいは水による細孔構造が変化する恐れがある。そこで、確認検証試験の実験室レベルの炭酸化試験は、(1)と同じく方法で作製した円盤型のモルタルを、所定の養生後、モルタル供試体10枚を重ね、側面をアルミ箔テープでシールし、残りの2方向から炭酸化が進行するようにする。所定の異なる環境条件下での炭酸化養生後、供試体を解体し、中性化深さや物性試験に用いる。実構造物での確認試験は、申請者が所属している土木学会コンクリート委員会335小委員会のコアを頂く予



Core number	1	2	3	4	5	6
Distance from exposed surface (mm)	0~10	15~25	30~40	45~55	60~70	75~85

図1 酸素拡散係数



Pore diameter range (nm)	3.6	10	40	100	1000	10000
--------------------------	-----	----	----	-----	------	-------

Core number	1	2	6
Distance from exposed surface (mm)	0~10	15~25	75~85

図2 細孔径分布

定である。供試体を表面からスライスし、中性化深さや物性試験に用いる。

(5) 全体の連成とセメント系無機複合材料の統合的な炭酸化反応モデルの構築

提案した数値解析モデル((3)の部分)を用いて、実験室レベルの炭酸化試験および実構造物の分析((4)の部分)と比較・検討し、モデルを完成させるとともに、既存の研究結果のケーススタディを行い、炭酸化反応モデルの高精緻化を図る。

4. 研究成果

本研究では、実験と解析の両面からセメント系無機複合材料の炭酸化反応による相組成・細孔構造・物質移動の相互関係のメカニズムを解明することで、各種ポルトランドセ

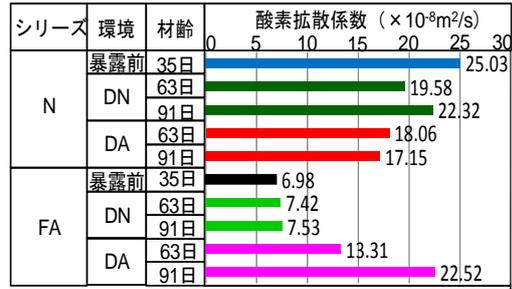


図3 酸素拡散係数

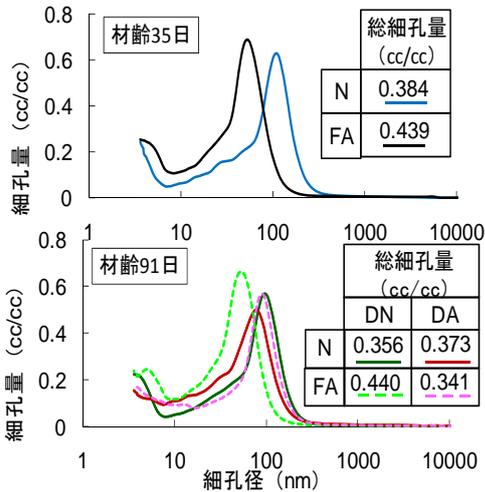


図4 細孔径分布

ントの異なる水結合材比・混和材置換率および異なる温度・相対湿度・二酸化炭素濃度における、炭酸化反応による相組成の変性、細孔構造の変遷、物質移動抵抗性の変化を統合的に評価できる無機複合材料の統合的な炭酸化反応モデルの開発を行った。

水結合材比は45%で、高炉スラグ微粉末の置換率が0、50%の初期の養生が不十分な供試体の酸素拡散係数を図1に、細孔径分布を図2に示す。図に示すように、普通ポルトランドセメントのみのもは、初期に不十分な養生により表層部分の細孔構造が粗大になっても、炭酸化により、表面部分の細孔構造が緻密になり、乾燥の影響を受けにくくなる。しかしながら、高炉スラグ微粉末を置換したものは、初期の養生が不十分な場合、材齢初期において、表層部分の水分逸散により物質移動抵抗性が低下し、これにより炭酸化が促進され、更なる物質移動抵抗性の低下が生じて、結果的には全体において、長期にわたる物質移動抵抗性の低下をもたらしている。

水結合材比が60%で、フライアッシュの置換率が0、30%の十分な養生をした場合の供試体の酸素拡散係数、細孔径分布をそれぞれ、図3、図4には示す。フライアッシュを置換したものは、十分な養生により、非常に緻密な細孔構造が形成され、酸素拡散係数も小さく、炭酸化抵抗性も大きいであるが、炭酸化の進行により、粗大な細孔構造の形成とともに

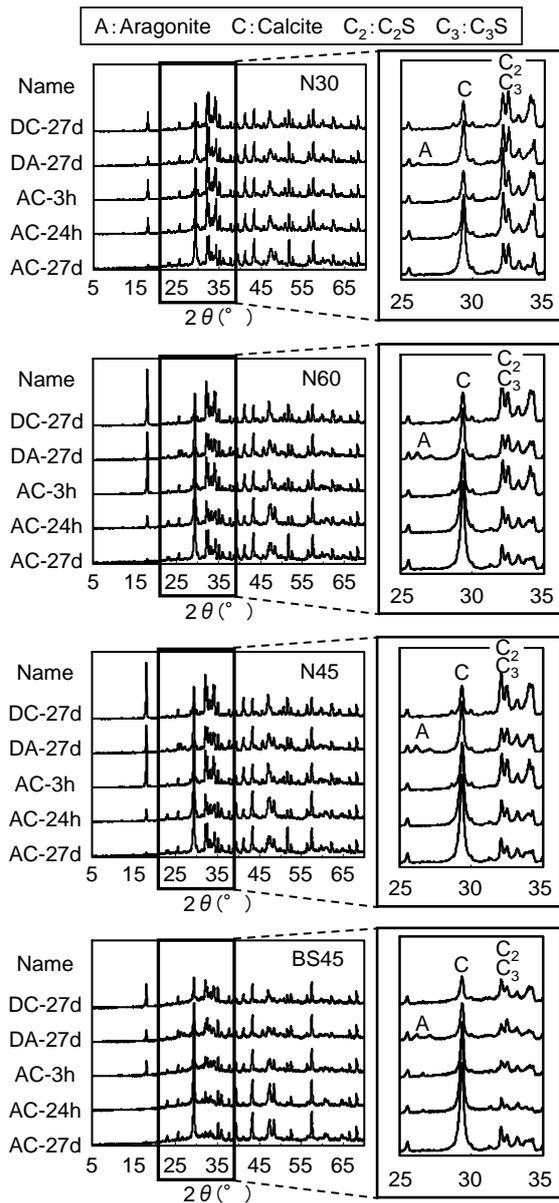


図5 XRDの結果

に、物質移動抵抗性が小さくなり、炭酸化抵抗性も小さくなっていることが明らかになった。

水結合材比が30、45、60%で、高炉スラグ微粉末の置換率が0、50%の供試体の、異なる二酸化炭素濃度でのXRD測定結果、炭酸カルシウムの生成由来とその量、細孔径分布、酸素拡散係数の結果をそれぞれ図5~8に示す。

図5に示すように、いずれのW/Bにおいても、CO₂濃度が高いほど、炭酸化時間が長いほど Calciteの強度が大きくなり、熱分析による炭酸カルシウム量の算出結果と同傾向を示した。炭酸カルシウムの多形に関しては、高CO₂濃度環境下の場合には確認されなかったものの、低CO₂濃度環境であるDA-27dにおいて Aragoniteの生成が確認された。これは、高CO₂濃度環境でAragoniteやVateriteの生成が確認された既往の研究結果とは異なるが、乾燥

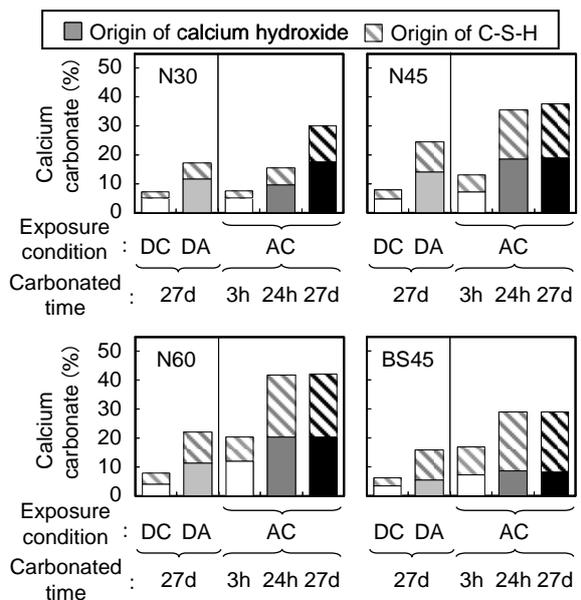


図6 炭酸カルシウム由来および量

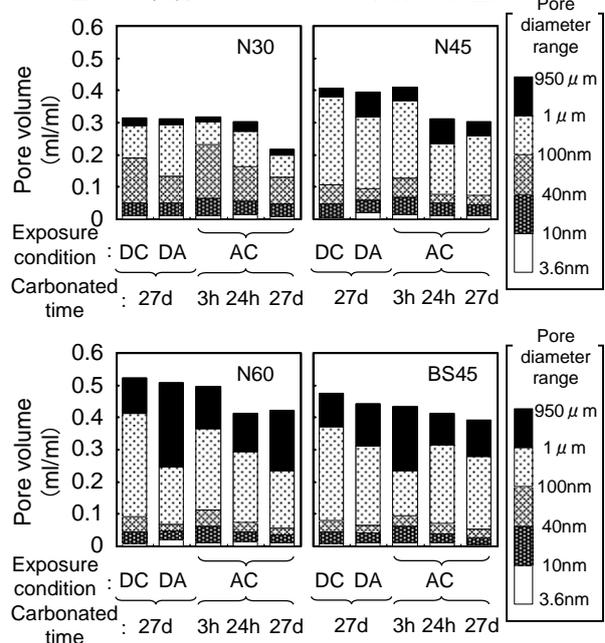


図7 細孔径分布

開始材齢や暴露環境の温湿度などの条件が異なったためと考えられる。さらに、このような変化は、炭酸化による生成される炭酸カルシウムの種類、形成される生成物のC/S比、シリカゲルの量などにより、細孔構造が変化し、それに伴い物質移動抵抗性や炭酸化抵抗性が異なることが解明された。

また、未水和セメント鉱物の回折ピークである $2\theta=32\sim34^\circ$ においては、CO₂濃度が高くなるほど、炭酸化時間が進むほど、未水和セメントの強度が減少した。特に、AC-24hおよびAC-27dにおいて、その減少が確認できる。これは、前項において述べてきた炭酸化脱水による水分によって未水和セメントの水和反応が進行したためと考えられる。

Series	Age (day)	Name	O ₂ diffusion coefficient (× 10 ⁻⁶ m ² /s)			
			1	10	100	1000
N30	28	DC-27d	28.8			
		DA-27d	38.0			
		AC-3h	28.6			
		AC-24h	16.4			
		AC-27d	13.8			
N45	28	DC-27d	107			
		DA-27d	133			
		AC-3h	76.4			
		AC-24h	73.6			
		AC-27d	87.9			
N60	28	DC-27d	288			
		DA-27d	376			
		AC-3h	199			
		AC-24h	217			
		AC-27d	250			
BS45	28	DC-27d	258			
		DA-27d	293			
		AC-3h	194			
		AC-24h	204			
		AC-27d	226			

— : Range of measurements

図 8 酸素拡散係数

図 6 に示すように、CO₂濃度が高いほど、炭酸化時間が長いほど、炭酸カルシウムの総生成量は多くなった。しかし、N45 および N60 においては、AC-24h 以降は炭酸化時間が経過したにも関わらず、炭酸カルシウムの生成総量はほぼ等しい。このように、炭酸化時間 24h 以降に、炭酸化の進行が緩慢となることに関しては、高濃度の CO₂ と水和物との反応では、炭酸カルシウムが水和物の周りを密に覆うように生成することで、内部に存在する水和物との炭酸化反応の進行が阻害されることが考えられる。また、相対湿度 60% の乾燥した暴露環境において、N45 および N60 における細孔は比較的に大きいため、水分逸散が進み、炭酸化反応に必要な水分がなくなってしまったことが考えられ、反応が抑制されたと推察される。一方で、N30 の場合は、比較的に細孔が小さいため、水分の保持能力があることで、炭酸カルシウムの生成量は増加すると考えられる。

また、炭酸カルシウムの生成由来においては、図の斜線部分に示すように、CO₂濃度が高いほど、炭酸化時間が長いほど、C-S-H 由来の炭酸カルシウムの絶対量および割合が多くなった。また、既往の研究と同様に、W/C が高いほど、C-S-H 由来の炭酸カルシウムの絶対量や割合も多くなった。したがって、C-S-H の炭酸化が進行し、C-S-H の Ca/Si 比が低下することで、さらに C-S-H の炭酸化が進み、その結果、細孔構造の粗大化や連続空隙の増加に繋がることが考えられる。

BS45 に関しては、炭酸カルシウムの総生成量が少ないものの、C-S-H 由来の炭酸カルシウムの割合がいずれの暴露条件においても多くなり、この点に関しては、Nシリーズと

は異なった。これについては、BSの水和反応では、Ca/Si比の低いC-S-Hが生成されること、また、その低Ca/Si比のC-S-Hは炭酸化しやすいことから説明できる。

図 7 に示すように、CO₂濃度が高いほど、炭酸化時間が経過するほど減少する傾向を示した。これは、前項までに説明した炭酸化に起因した水和進行によるものと考えられる。ただ、ある細孔径範囲における細孔量の変化を比較すると、低濃度においては、炭酸化程度の進行により、100nm~950μmの範囲の大きい径の細孔量は増加した。また、高濃度においては、炭酸化程度の進行により、各細孔径範囲の細孔量の変化量は異なるものの、40nm~950μmの範囲における大径の細孔量が増加した。これらに関しては、C-S-Hの炭酸化や前項に示した炭酸カルシウムの多形である Aragoniteの生成による粗大な細孔の増加によると考えられる。

図 8 に示すように、CO₂濃度の違う暴露によって酸素拡散係数は異なり、高 CO₂濃度での暴露の方が低 CO₂濃度環境下での暴露に比べて、酸素拡散係数は小さくなっている。これは、前項の水銀圧入試験の結果より、高 CO₂濃度では、細孔径分布でのピーク径が低 CO₂濃度に比べて小さく、また、総細孔量が少ないためと考えられる。これらについては、炭酸化脱水などの炭酸化に起因した水和反応の進行による細孔構造の緻密化の影響を受けて、酸素拡散係数が小さくなったことが考えられる。

CO₂濃度毎の比較では、低 CO₂濃度の場合、いずれの W/B においても酸素拡散係数は、DA-27d の方が DC-27d より大きくなった。若材齢時から、低 CO₂濃度にて炭酸化の影響を比較した既往の研究では、DC-27d と同条件による CO₂の供給において、材齢の経過による炭酸化の進行では、酸素拡散係数は N30 および N45 といった低 W/C において小さくなるということが報告されている。本研究では、同材齢であるものの、DA-27d の方が炭酸化は進んでいるため、既往の研究結果とは異なる。これに関しては、水銀圧入試験結果より、DA-27d では、DC-27d よりピーク径が大きいことや、100nm~950μm の細孔径範囲の細孔量が多いためであると推察される。これは、図 6 に示すように、C-S-H 由来の炭酸カルシウム割合が多いことや、図 5 に示すように、炭酸カルシウムの多形である Aragonite の生成により、径の大きい細孔が増えたためと考えられる。

高 CO₂濃度環境下では、上述したように、いずれの W/C においても、炭酸化に起因した水和による影響のため、酸素拡散係数は小さくなるものの、炭酸化時間の経過により、W/C で異なる傾向を示した。N30 では酸素拡散係数は小さくなり、N45 では AC-3h から AC-24h にかけては小さくなり、AC-24h から AC-27d

にかけては大きくなった。また、N60 では大きくなった。ここで、酸素拡散係数の低下の理由としては、炭酸化の進行による水酸化カルシウム由来の炭酸カルシウムの割合の増加が考えられる。一方、増加理由としては、C-S-H 由来の炭酸カルシウムの割合が多くなることで、粗大な細孔が増加し、また、連続空隙が増えることで、酸素拡散係数は大きくなることが考えられる。したがって、N30 では前者の影響が強く、N60 では後者の影響が強く作用し、N45 に関しては、両者が相互に影響したと推察される。これに関しては、前項に示した水銀圧入試験結果（図 7）より、N30 では、ある細孔径範囲内の細孔量は等しいものの、総細孔量が減少していること、N45 および N60 では、ある範囲内での細孔径ごとの細孔量に変化が生じるとともに、総細孔量も減少したことから説明できる。特に、N60 の場合は、AC-27d において、40nm～950 μ m の細孔径範囲の細孔量が増加しており、この影響が作用することにより、酸素拡散係数を大きくしたと考えられる。

BS置換の有無の比較では、BSを置換したBS45の方がN45に比べて酸素拡散係数は大きくなった。これに関しては、BS45では、気中暴露による水和反応の抑制によって細孔構造が粗になるとともに、N60のように、C-S-H由来の炭酸カルシウム割合が多くなることで、100～950 μ mの細孔径範囲の細孔量が増加した（図7）ことが酸素拡散係数の増加に繋がったと考えられる。

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 4 件）

- ① 横塚清規、李春鶴、半井健一郎、若材齢時の炭酸化がセメント硬化体の酸素拡散係数の深度分布に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、査読有、Vol. 64、2011、pp. 421-427
- ② 上原丈児、李春鶴、半井健一郎、石井祐輔、若材齢時から炭酸化したセメント硬化体の細孔構造および酸素拡散係数に及ぼす CO₂ 濃度の影響、セメント・コンクリート論文集、査読有、Vol. 64、2011、pp. 428-435
- ③ 石井祐輔、半井健一郎、李春鶴、若材齢時の炭酸化によるセメント系硬化体の組成と空隙構造の変化が酸素拡散係数に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文集、査読有、Vol. 32、No. 1、2010、pp. 617-622
- ④ 李春鶴、半井健一郎、石井祐輔、横塚清規、材齢初期からの炭酸化がセメント硬化体の細孔構造および酸素拡散係数に与

える影響に関する 2、3 の考察、セメント・コンクリート論文集、査読有、Vol. 63、2010、pp. 99-106

〔学会発表〕（計 5 件）

- ① 笠見智大、李春鶴、上原丈児、FA を用いたセメント硬化体の物質移動抵抗性が k 値に及ぼす影響に関する基礎的研究、第 38 回土木学会関東支部技術研究発表会、V-36、2011. 3. 10、法政大学（東京都）
- ② 上原丈児、李春鶴、半井健一郎、石井祐輔、若材齢からの異なる CO₂ 濃度での炭酸化がセメント硬化体の組成変化と酸素拡散係数に及ぼす影響、土木学会年次学術講演会講演概要集、第 65 巻、V-304、2010. 9. 1、北海道大学（札幌市）
- ③ 横塚清規、李春鶴、半井健一郎、若材齢時の炭酸化がモルタルの酸素拡散係数の深度分布に及ぼす影響、第 64 回セメント技術大会講演要旨、Vol. 64、2010. 5. 25、ホテルメトロポリタン（東京都）
- ④ 上原丈児、李春鶴、半井健一郎、炭酸化したセメント硬化体の細孔構造および酸素拡散係数に及ぼす CO₂ 濃度の影響、混和材を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会（333 委員会）No. 2、2010. 05. 24、土木学会（東京都）
- ⑤ 吉田亮、岸利治、半井健一郎、李春鶴、水銀漸次繰返し圧入法によって同定される連続空隙の有意性とその指標化、歴代構造物品質評価/品質検査制度に関するシンポジウム論文集、コンクリート技術シリーズ 87、2009. 11. 17、土木学会（東京都）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

李 春鶴 (LI CHUNHE)

群馬大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80431724