

高温下における中性化によるケイ酸カルシウム水和物の変質について

(株) 日本ソフトテクニカル 正会員 関口 陽
(財) 電力中央研究所 正会員 廣永 道彦
(株) オーテック 非会員 芳賀 和子

1.はじめに

高温下におけるコンクリートの耐久性を評価するための一環として、高温下での中性化によるセメントのケイ酸カルシウム水和物($x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$:以下「C-S-H」と記す)について調査した。

高温条件下でのセメント鉱物組成の変質に関する既往の知見では、80℃程度で変質があることが示されている¹⁾。前報²⁾では、高温環境下 65, 90, 200℃で $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 鎖に通常環境下 20℃とは異なった水和物の縮合が見られ、 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 鎖が変質することが確認できた。しかし、コンクリートが暴露される場合には、高温下での中性化による複合的な影響が、通常環境下とは異なった反応をし、セメントの構造骨格である C-S-H を変質させ、長期的な耐久性や性能に問題が生じる可能性が考えられる。既往の研究においても、セメント水和物の主体である C-S-H の変質に対する温度と中性化が与える複合的な影響についての変質の研究は行われていない。

そのため高温下での中性化による外的要因が、C-S-H にどのような影響を与えるかを分析するために、結晶質、非結晶質を問わずその構造解析が可能である核磁気共鳴(NMR: Nuclear Magnetic Resonance)を使用し、高温下と中性化の複合条件での C-S-H のうち特に $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 鎖構造がどのように変質するのかを目的として実施した。

2.実験概要

2.1 配合及び試験体制作

試験体の配合条件を表 1 に示す。セメントは、太平洋セメント製の普通ポルトランドセメントを使用し、骨材等の影響を受けないように、セメント鉱物の変質のみを分析対象とするために試験体はペーストとした。

試験体は打設後 1 日置いて脱型し、分析に供した試験体は、28 日間水中養生した後、通常のセメント水和反応を確認するために、中性化しないように試験体にラップをして気中にて保管したものと、65℃、90℃の高温環境下の試験体を用いて、所定の材齢にて分析を行った。

2.2 分析材齢

①通常環境下 20℃ 気中

分析材齢 1 ヶ月, 2 ヶ月, 3 ヶ月, 4 ヶ月

②高温環境下 65℃, 90℃ 炭酸ガス濃度 15%

分析材齢 1 ヶ月, 2 ヶ月, 3 ヶ月, 4 ヶ月

表 1. 示方配合

	空気量 (%)	W/C (%)	単位量(kg/m ³)	
			セメント	水
ペースト	3.0	50.0	1225	613

2.3 測定条件

NMR は、分光分析の一種であり、種々の分光分析と同等に扱える手法である。異なる点は、使用する電磁波がラジオ波であり原子核の核スピンの共鳴周波数がこのエネルギー帯にあることで原子の状態を情報(スペクトル)として得ることができる³⁾。

C-S-H の構造骨格の変化を確認するための測定は、²⁹Si-NMR を測定核とし、Si 核観測周波数:59.70MHz、プロトン照射周波数 300.51MHz、積算回数 88 回、パルス delay time 600s にて MASGHD 法(Magic-Angle-Spinning Gated Proton Decoupling Method)で行った。

²⁹Si NMR では、 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ の構造を示すスペクトルとしてセメント未水和物である Q₀(単量体)、セメント水和物である Q₁(端鎖)、Q₂(鎖中)の表示を用いて、 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ の縮合状態の情報を得ることができる。既往の研究からセメントの主要な水和物の一つである C-S-H の Q₁, Q₂ は、図 1 のように表される²⁾。

キーワード:セメント, 熱, 中性化, 変質

連絡先:東京都板橋区成増 2-25-2 泉ビル TEL03(3979)6174 FAX03(3979)6170

試験方法は、分析材齢の試験体を乳鉢にて粉末状にし、定量分析を行うために、一定重量のシリコンゴムの小片をサンプルセルに入れ、定量分析と周波数の内部標準として使用した。

3.試験結果および考察

図 2 は、 ^{29}Si NMR スペクトルの Q_1/Q_2 と経過時間との関係である。C-S-H のような鎖状構造の場合、端鎖である Q_1 と鎖中である Q_2 の比をとることによって、 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ の鎖の長さが推測できる。 Q_1/Q_2 の比はスペクトルの強度比を示す数値であり Q_1/Q_2 の値が大きくなることにしたがって $(\text{SiO}_4)^{4-}$ の鎖の長さが短くなること示す。

図 2 の通常環境下 20°C 、経過時間 30 日では Q_1/Q_2 の比が小さく、C-S-H の $(\text{SiO}_4)^{4-}$ の鎖構造が長い鎖であるが、時間経過による縮合の進行により Q_1/Q_2 の比が大きくなり、 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 鎖構造が短い鎖になるという、通常の水和反応が確認できた。

一方、高温環境下 $65, 90^\circ\text{C}$ 、経過時間 30 日では、通常環境下 20°C と比べて端鎖が増加していることがわかる。これは、高温下において、セメントと水が急激に縮合したものと考えられる。その後、時間経過とともに若干のばらつきがあるものの縮合の進行により、セメント水合物である Q_2 の鎖中が増加し、C-S-H の $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 構造が、通常環境下よりも長い鎖になることが確認できた。

4.まとめ

高温環境下 $65, 90^\circ\text{C}$ 、炭酸ガス濃度 15% の複合的な外的要因では、経過時間 30 日において C-S-H の $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 構造が短い鎖になり、その後さらに時間が経過するとともに、C-S-H の $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 鎖構造が、通常環境下よりも長い鎖になることが確認できた。昨年度実施した高温影響のみの影響と比較してみると、炭酸ガスの影響よりも高温の影響が C-S-H の $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 鎖の変質に与える影響が大きいことが確認できた。

謝辞

分析をするにあたり、日本電子データム(株)橋本氏、出口氏の協力をこの場を借りて深く感謝いたします。

<参考文献>

- 1) A. Atkinson and J. A. Hearne, "The Hydrothermal Chemistry of Portland Cement and its Relevance to Radioactive Waste Disposal", UK Nirex Ltd. Report, NSS/R187 (1989)
- 2) 広永 道彦: 高温下におけるケイ酸カルシウム水合物の変質について
- 3) 岡田 能彦: 固体高分解能核磁気共鳴装置

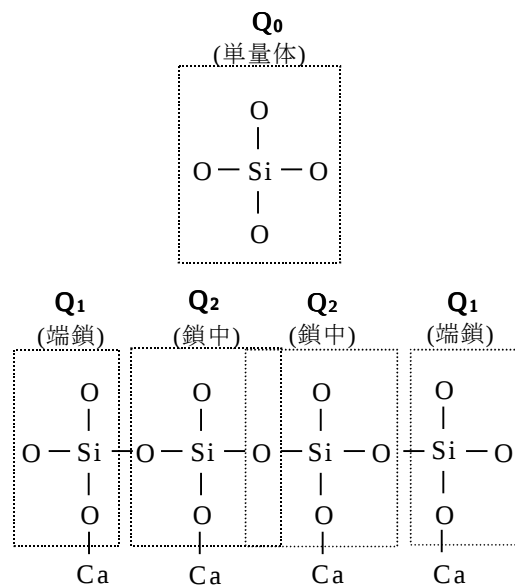


図 1. ケイ酸イオンの縮合度

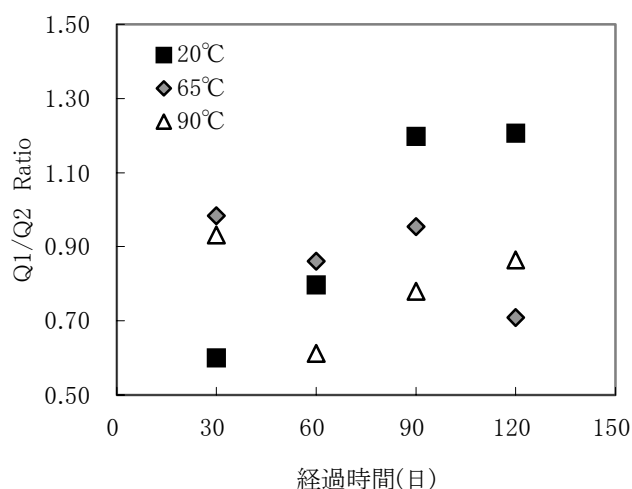


図 2. Q_1/Q_2 と経過時間との関係