

炭酸化した OPC ペースト硬化体の空隙構造に関する一考察

名古屋工業大学大学院 正会員 ○吉田 亮
 東京大学生産技術研究所 正会員 岸 利治
 帝京科学大学名誉教授 正会員 浅賀 喜与志
 (元) 帝京科学大学 伊藤 慎祐

1. はじめに

炭酸化による空隙構造の変化に関する研究は散見され、水セメント比、混和材種類など供試体諸元の違いによって、緻密化・粗大化など空隙構造にもたらされる変化も様々である。

本研究では、連続空隙とインクボトル空隙を分離抽出する水銀漸次繰返し圧入法¹⁾を用いて、炭酸化した普通ポルトランドセメント(OPC)ペースト硬化体の空隙構造の特徴について詳細に検討する。

2. 試料諸元および測定方法

2.1 試料作製

試料は、OPC を用いたセメントペーストであり、水セメント比は 60% である。型枠の寸法は 30×60×15 mm であり、試料は打設 1 日後から、温度 20℃、相対湿度 60% 程度、CO₂ 濃度 5% 程度の室内において、気中養生を行った。そして材齢 14 日、28 日、22 ヶ月の時点において、水銀圧入試験用の試料として採取した。

炭酸化の確認は、X 線回折により行った。材齢 14、28 日の試料では、CaCO₃ (カルサイト) の非常に小さなピークと Ca(OH)₂ の大きなピークが確認でき、また材齢 22 ヶ月の試料では、Ca(OH)₂ のピークがほぼ消失し CaCO₃ の大きなピークが確認された。本研究では、材齢 14、28 日の試料を未炭酸化、材齢 22 ヶ月の試料を炭酸化したものとして比較し、炭酸化した空隙構造の特徴について検討した。

2.2 空隙構造分析

試料は、たがねとハンマーを使用し 1 辺 5 mm 程度の立方体に成形した後に、アセトン浸漬と D-dry による乾燥処理をそれぞれ 24 時間行い、空隙構造分析に用いた。

空隙構造分析は、Micromeritics 社製 AutoPoreⅢを用いて、水銀漸次繰返し圧入法¹⁾によって行った。測定法の圧入段階を表-1 に示す。また、空隙直径の算出には、接触角 $\theta = 130^\circ$ 、 $\gamma = 484 \text{ dyne/cm}$ を用いた。

表-1 水銀漸次繰返し圧入法の圧入段階と最高圧力

圧入段階	圧入圧力 [MPa] (空隙直径 [nm])	圧入段階	圧入圧力 [MPa] (空隙直径 [nm])
1	0.04(33000) → 5(300)	6	0.3(3900) → 126(10)
2	0.3(3900) → 13(100)	7	0.3(3900) → 185(7)
3	0.3(3900) → 19(70)	8	0.3(3900) → 268(5)
4	0.3(3900) → 58(22)	9	0.3(3900) → 412(3)
5	0.3(3900) → 65(20)	10	0.3(3900) → 412(3)

3. 長期気中養生によって炭酸化した硬化体の空隙構造

3.1 全空隙曲線に観察される炭酸化の特徴

図-1 に水銀漸次繰返し圧入法で得た累積空隙量曲線を、左から材齢 14 日、28 日、22 ヶ月の順に示す。図中の太実線は従来の水銀圧入法で得られる累積空隙曲線（全空隙曲線）に相当する。

材齢 14 日から 28 日にかけて、全空隙曲線はほとんど変化していない。材齢 28 日から 22 ヶ月の間では、総空隙量としきい径が減少し、空隙の緻密化が観察される。この炭酸化による空隙量の減少は、なかでも 20-300 nm の範囲において顕著であり、曲線の傾きが水平に近い。

3.2 連続空隙・インクボトル空隙

図-2 に圧入曲線の比較を示す。この図は、図-1 の細かい実線で示される各圧入曲線を、(3900 nm, 0 ml/ml) を通過するように整理することで得られる。図-2 から、各圧入曲線における包絡線（連続空隙）と各圧入曲線の終端に見られる分岐（インクボトル空隙）、そして圧入曲線の乖離（試料変形の兆候）が観察できる。得られた連続空隙の曲線を図-1 に破線で示す。

図-1 において材齢 28 日と 22 ヶ月のグラフを比較すると、連続空隙曲線にも炭酸化による空隙の緻密化が確認できる。その緻密化の特徴は、全空隙曲線と同様、しきい径の減少と 20-300 nm の範囲における空隙量の減少が挙げられる。この特徴は、図-2 の各圧入曲線終端部におけるインクボトル空隙を示す分岐の分布にも

キーワード：空隙構造、連続空隙、インクボトル、水銀圧入、炭酸化

連絡先：〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町 名古屋工業大学 Tel: 052-735-5125

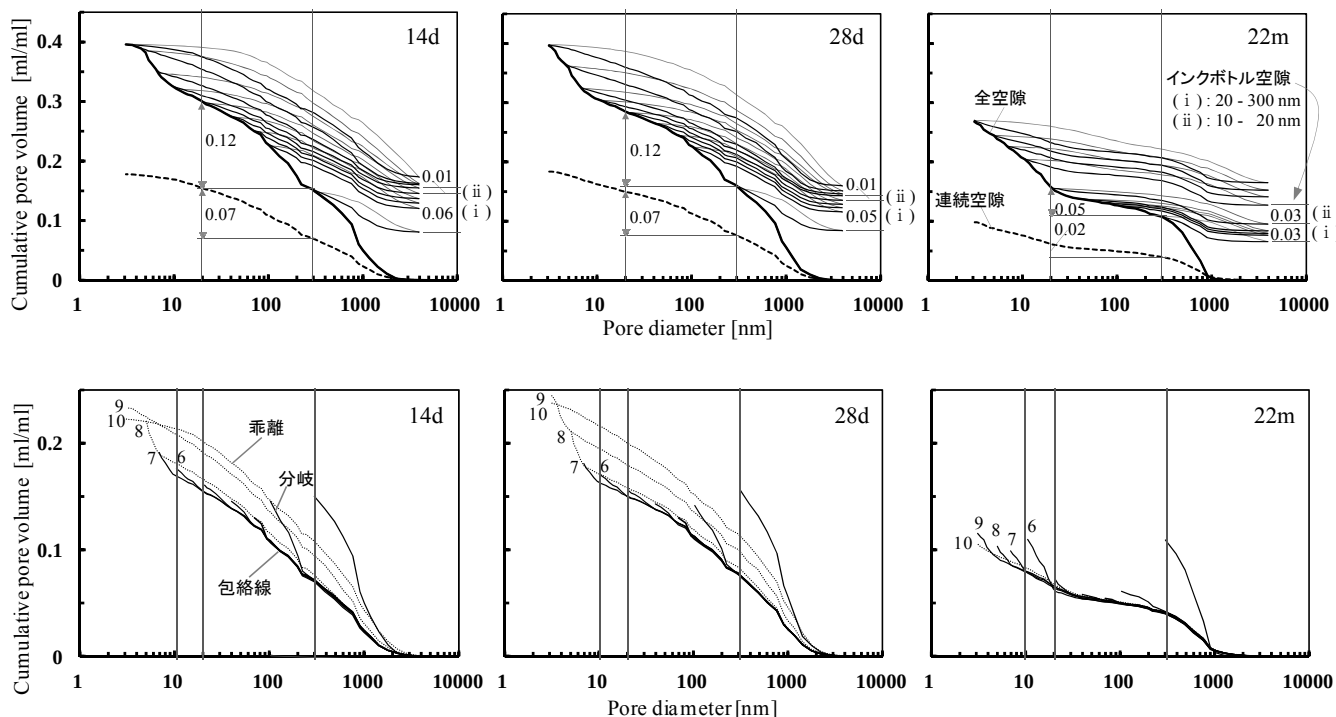


図-2 圧入曲線の比較，連続空隙曲線とインクボトル空隙の分布

観察され，材齢 22 ヶ月のインクボトル空隙の分布は，材齢 28 日に比べ，20-300 nm の範囲において若干減少するのに対し，10-20 nm では大きく増加している．この特徴について，図-1 に戻り各空隙の炭酸化による空隙量の変化から観察すると，20-300 nm の範囲における連続空隙の減少量は 0.05 ml/ml であり，全空隙の減少量 0.07 ml/ml の 7 割以上を占める．また，同じ範囲ではインクボトル空隙量が 0.02 ml/ml 減少するのに対し，10-20 nm の範囲では 0.02 ml/ml 増加している．これらの空隙量の変化からは，炭酸化によって 20-300 nm の範囲における連続空隙が 20 nm 程度まで狭小となることで，その範囲に観測されていたインクボトル空隙や分断された連続空隙などが，20 nm 以下のボトルネックを有するインクボトル空隙となり，10-20 nm の範囲のインクボトル空隙の増加として表れたと考えられる．

3.3 長期材齢のペースト硬化体における骨格構造

また，図-2 の圧入曲線の比較では，各材齢による試料の変形性状の差異についても観察できる．高圧力下における水銀圧入による試料の変形は，圧入曲線の乖離として検出される．圧入曲線を観察すると，試料に変形を与えた圧入段階は，材齢 14，28 日の試料で圧入段階 7，材齢 22 ヶ月の試料では圧入段階 9 であり，それぞれ，185-268 MPa および 268-412 MPa の圧力範囲において変形が発生するとわかる．また，乖離の程度は，

試料の圧縮量を表しており，各試料それぞれの圧縮量について見てみると，材齢 14，28 日で大きく，材齢 22 ヶ月では極めて小さいとわかる．以上に挙げた乖離の発生圧力と圧縮量の特徴からは，材齢 22 ヶ月の硬化体組織の骨格構造が強固になっていると示唆される．ただし，このような骨格構造は，炭酸化に限定されず，長期材齢の試料に見られることから，水和がよく進行した硬化体に共通する特徴と考えられる．

4. まとめ

本研究では，水銀漸次繰返し圧入法を用いて，炭酸化した OPC ペースト硬化体 ($W/C = 0.60$) における空隙構造の特徴について分析を行った．

W/C の高いペースト硬化体には，炭酸化によって，総空隙量としきい径が減少し，インクボトル空隙が増加する傾向が確認された．特に，20-300 nm の範囲では，連続空隙が著しく減少しており，この連続空隙の緻密化により，20 nm 以下のボトルネックを持つインクボトル空隙が増加したと考えられる．

謝辞：本研究は科学研究費補助金（若手（B）22760329）により実施致しました．ここに記し深く感謝致します．

参考文献：1) 吉田亮，岸利治：水銀圧入過程における内部空気泡の関与と水銀圧入の有効圧力範囲に関する研究，セメント・コンクリート論文集，社団法人セメント協会，Vol.60，pp.68-75，2006．