

水セメント比の異なるセメント硬化体中の C-S-H と Ca(OH)₂ の炭酸化

日本大学大学院理工学研究科 学生会員 ○青木 泰志
 日本大学理工学部 正会員 佐藤 正己
 日本大学理工学部 正会員 梅村 靖弘

1. はじめに

水セメント比(W/C)の低い高強度コンクリートは、十年以上経過しても殆ど炭酸化が進行しない¹⁾。これは、一般的に空隙量が少なく炭酸化抵抗性が大きいことが原因だと考えられているが、セメント硬化体組織つまり水和物の構造の違いが炭酸化に影響を与えているかが明確になっていない。硬化体組織の性状はW/Cに大きく関係しているが、W/Cの違いによる水酸化カルシウム(CH)やケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)の炭酸化性状に注目した研究は少ない。そこで、本研究では、pH比を用いてセメント中のアルカリ分を相対的に評価し、W/Cの異なるセメント中のアルカリ分の炭酸化による変質過程を明らかにすることを目的とした。実験は、暴露面積を大きくすることに加え、空隙の影響を最小限にするために粉末試料にて炭酸化促進実験を行った。

2. 研究概要

2.1. 実験条件

本研究で使用する材料を表-1、セメントペースト(CP)配合表を表-2に示す。試料は水セメント比20%・40%・60%で作製した。その後20°C室内で材齢28日まで封緘養生した後、ボールミルで粉碎し質量を計測したシャーレに粉末試料を乗せ実験を行った。また、試料を均等に暴露させるため1週間ごとに試料の攪拌を行った。炭酸化養生条件は、促進炭酸化養生(二酸化炭素濃度10%:以下Aと表記)、大気養生(以下Nと表記)の2水準とし、湿度は一律60%で行った。炭酸化養生は開始時、7日、14日、28日で行い開始時からの質量変化を測定した。炭酸化が著しく進む可能性があるW/C60%Aの試料は材齢3日にも試験を行った。炭酸化進行度を評価するため、江口らの研究²⁾を参考に各材齢で粉末試料のpH値を計測し、pH比を指標として用いた。pH比とは、pH値の変化を相対的に評価するため、炭酸化養生開始時のpH値を1として表記したものである。

2.2. 実験概要

間隙水量は、所定の材齢が経過した試料を105°Cの炉に入れ、質量減少分を計算し求めた。

水酸化カルシウム・炭酸カルシウム(CaCO₃)量は、熱重量示差熱分析計(TG-DTA)を用い、吸熱ピーク温度の質量減少量から定量した。

表-1 使用材料

材料の種類	略号	備考
早強ポルトランドセメント	C	密度=3.13g/cm ³ プレーン値=4720cm ³ /g
蒸留水	W	—
超高強度用高性能減水剤	SP	ポリカルボン酸系

表-2 使用配合

W/C(%)	単用量(kg/m ³)		SP添加量(C×%)
	W	C	
20	385	1925	1.5
40	556	1390	
60	653	1088	

セメント鉱物及び水和物の定量は、粉末X線回折/リートベルト法により行った。総CaCO₃量は、TG-DTAの結果を用い、XRDの結果から求めたカルサイトとバテライトの質量比から含有量を推定した。

以上の試験結果を用い、質量変化を含めた相組成を求めた。尚、試料中の結晶質水和物以外の水和物、水和物の分解によって生じる非晶質を全て非晶質とした。反応率からCH生成量を算出し、相組成の収支計算からC-S-H由来のカルサイトの割合を求めた。

3. 実験結果

3.1. pH比・質量の推移

pH値と質量の変化を相対評価するため、炭酸化養生開始時の値を1としたpH比及び質量比を用いた。その結果を図-1に示す。CP微粉末にしたことにより、炭酸化の進行が極めて遅いW/C20%もpH比が低下し

キーワード 炭酸化 C-S-H Ca(OH)₂ pH比 水セメント比 シリカゲル

連絡先 〒101-8308 東京都神田駿河台1-8-14 日本大学大学院理工学研究科土木工学科専攻 TEL/FAX 03-3259-0682

ている。CP 微粉末の質量は炭酸化に伴い増加が認められた。また、W/C の違いによって炭酸化速度に差が生じたため、炭酸化がセメント中の C-S-H 等の水和物に影響を及ぼしている可能性が推察された。

3.2. 水酸化カルシウム及び非晶質生成量

CH 及び非晶質割合の経時変化を図-2 示す。W/C が高い程 CH の初期生成量は多く、材齢経過に伴い全てのパターンにおいて減少したが、材齢 14 日以降からはほぼ一定の値となった。非晶質量は W/C20%の初期生成量が他の水準に比べて低い割合となった。材齢経過に伴う非晶質割合の増加はセメントの反応による生成成分であると考えられる。金らの研究³⁾によると、CH の炭酸化ではカルサイトが生成され、C-S-H の炭酸化ではカルサイトとバテライトが生成されることがわかっている。このことから、W/C40%は非晶質に含まれる C-S-H の炭酸化による分解によってバテライトが生成され、質量が増加し結果として非晶質割合が減少したと考えられる。

3.2. 炭酸カルシウムの生成量

図-3に各水準における CaCO₃ の生成量を示す。今回の実験では、全てにおいてバテライトが生成されたため、C-S-H が全てのパターンで炭酸化により分解したと考えられる。W/C20%は CaCO₃ 量が最も少なく、次いで W/C40%、60%の順で生成量は多くなった。W/C20%、40%では CaCO₃ 生成量は二酸化炭素濃度に関係なく、促進炭酸化試料においてバテライトが多く生成された。従って、二酸化炭素濃度が高い程 C-S-H は活発に分解されると考えられる。W/C60%では促進炭酸化試料において C-S-H の炭酸化分解によるカルサイトの生成が確認された。さらに、質量が増加したことやバテライトも多く生成されていることから非晶質割合は減少するはずであるが、実際は横ばい状態にある。従って、C-S-H が極度な炭酸化によって非晶質シリカ(シリカゲル)を生成し、見かけ上非晶質割合の変化が無くなったものと推察される。

4. まとめ

- (1) 二酸化炭素濃度が高い程、C-S-H の炭酸化が活発に行われバテライト生成量は多くなった。
- (2) C-S-H の炭酸化分解によって生成されるシリカは非晶質シリカであり、炭酸カルシウム生成量と非晶質量を比較することで求められた。

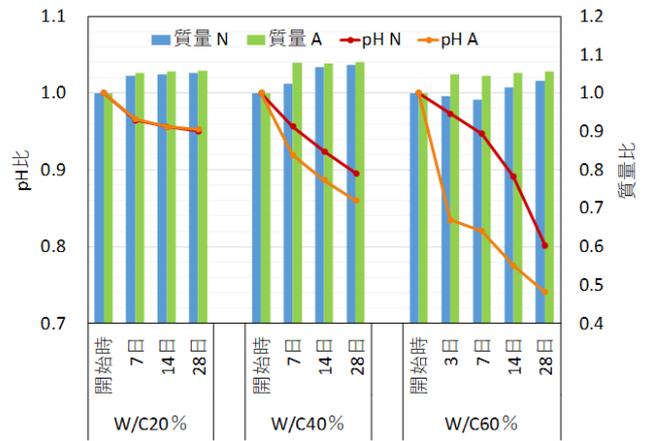


図-1 pH比及び質量比の経時変化

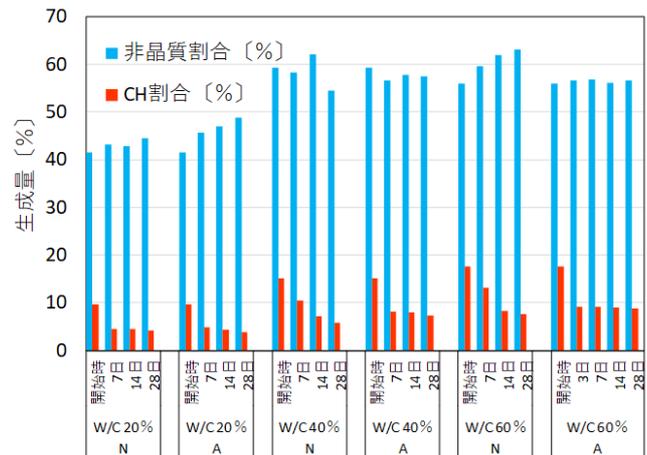


図-2 水酸化カルシウム・非晶質割合の経時変化

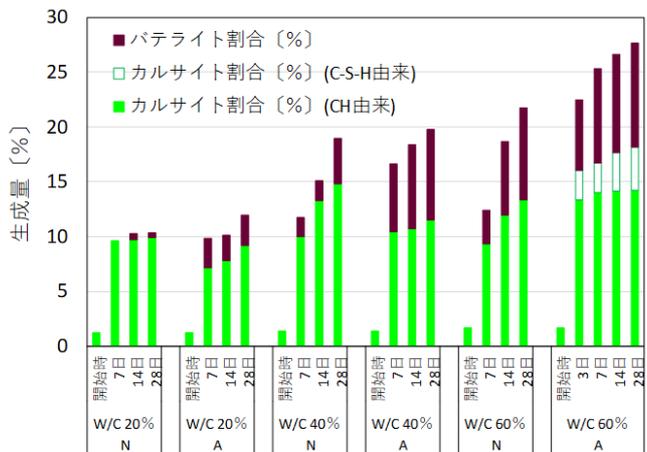


図-3 炭酸カルシウム割合の経時変化

【参考文献】

- 1) 杉山央ほか：材齢 10 年以上を経過した高強度コンクリートの強度性状に関する研究，
<https://www.kenken.go.jp/japanese/contents/publications/annual/heisei/h20-pdf/1-4-2.pdf>, 2008
- 2) 江口康平ほか：ドリル削孔粉を利用したコンクリート内部の pH 低下深さ推定方法，セメント・コンクリート，No. 845, pp11～16, Jul, 2017
- 3) 金尚奎ほか：水酸化カルシウムおよびケイ酸カルシウム水和物の炭酸化反応，Inorganic Materials, Vol.2, No.254, pp.18～25,1995