

乾湿繰り返し作用を受けたセメントペースト中のケイ酸カルシウム水和物の経時変化

日本大学大学院 学生会員 ○森田 優希
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

多雨環境である日本では雨水がコンクリート構造物の劣化要因となりえる。既往の研究¹⁾では、コンクリート構造物の雨掛かり部位の中性化進行が早く、鉄筋の腐食速度が速くなることが確認されている。雨掛かり等の乾湿繰り返し作用は、コンクリート中の水和物などの組織に影響を与えると考えられ、乾燥環境で炭酸化、湿潤環境で溶脱作用が複合的に作用すると考えられる。本研究では雨掛かりを想定した乾湿繰り返しによるセメント中の水和物の炭酸化、溶脱の複合作用の影響を粉砕したセメントペースト(CP)試料で検討した。

2. 研究概要

本試験で使用する材料を表-1に示す。試料は、水セメント比(以降 W/C) 60%の CP を 250ml の広口ポリ瓶に打設、20℃で 28 日間封かん養生した。試料は、空隙構造による炭酸化の影響の最小化と炭酸化促進のため、養生後ボールミルにより粉砕し粉末試料とした。

試験は、1 週間を 1 サイクルとし試験開始時、8 サイクル (8C : 56 日)でアセトン浸漬による水和停止を行った。試験パターンは、乾燥(D)、乾湿繰り返し(WD)、湿潤(W)とした。D では、バットに平らに広げ湿度 60%の槽内で乾燥させた。W では 2L の広口ポリ瓶に粉末試料を粉体水比(P/W)14%となるようにし、振とう機で攪拌した。W のイオン交換水は、吸引ろ過による毎サイクルごと交換した。一方、WD では W 工程 3 日、D 工程 4 日を 1 サイクルとし、D 行程への移行時に吸引ろ過を用いて含水率を 50±5%に調整した。

分析資料は間隙水量の定量、粉末 X 線回折(XRD)/リートベルト法、トリメチルシリル誘導体化法(TMS 法)を行い、含有物の組組成を算出した。なお、相組成は各試料の含水率が大きく異なるため、乾燥ベースとした。また、炭酸化および溶脱による化学組成の変化を確認するため、蛍光 X 線回折(XRF)を行った。

間隙水量の計量では 105℃で乾燥した際の質量減少分より算出した。

XRD/リートベルト法では、セメント鉱物および石こう、結晶質水和物、Ca(OH)₂(CH)、CaCO₃(Calcite, Vaterite)、非晶質を内部標準法(α -Al₂O₃(内割 10mass%))により定量した。

ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)が変質したシリカゲル量を定量するために、C-S-H のケイ酸鎖長を測定する手段として用いられる佐藤らのトリメチルシリル誘導体化法(TMS 法)²⁾を利用して導体化を行い、導体化試料をガスクロマトグラフィー分析により分析した。シリカゲル量は、試験開始前のケイ酸鎖のピークエリア積算値を 100 とし、各材齢におけるケイ酸鎖の積算値を減じたものとした。

3. 試験結果および考察

図-1に C-S-H およびシリカゲル量の経時変化を示す。

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=3.13cm ³
		ブレン値=4720cm ² /g
蒸留水	W	-

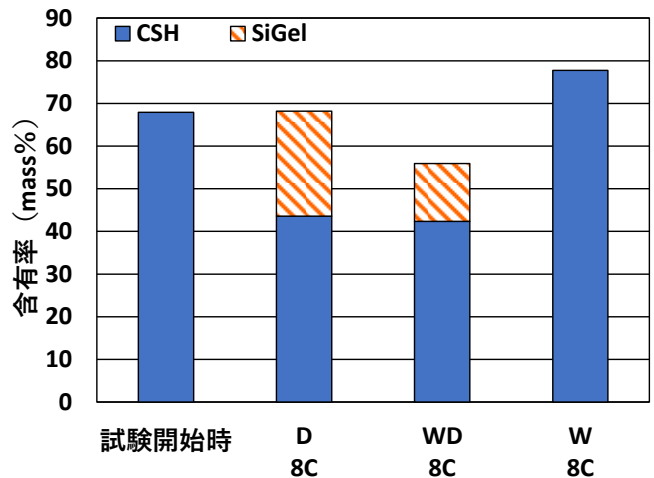


図-1 C-S-H およびシリカゲル量の経時変化

キーワード 乾湿繰り返し、炭酸化、溶脱、C-S-H、シリカゲル、組組成、トリメチルシリル誘導体化法
連絡先 〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台 1 丁目 8-14
日本大学大学院理工学研究科 土木工学専攻 03-3259-0687

試験開始時の非晶質は C-S-H のみで占められていた。

試験後の D および WD では、シリカゲルの生成が確認された。一方、W では、C-S-H のみが確認された。

図-2 に各水準の CH および CaCO_3 の経時変化を示す。試験開始時は、大部分が CH、3%程度の CaCO_3 が確認された。その CaCO_3 は、セメントの混合材由来であると考えられる。D は、CH が減少し、Calcite、Vaterite が生成された。特に D の Vaterite は、WD、W と比較して最も多く生成された。WD は、CH が D よりも大幅に減少し、Calcite、Vaterite が生成された。WD では、総 CaCO_3 量が多くなったが Calcite が大半を占め、D と比較して Vaterite の割合が少なくなった。一方、W では、D、WD と比較して CH が減少したが、Calcite、Vaterite の増加がわずかであった。これは、吸引ろ過に時間を要したため生成されたと考えられたが、Calcite、Vaterite は、CH および C-S-H の炭酸化により生成され则认为られた。しかし、WD では D 以上の C-S-H の減少、Calcite、Vaterite の増加が確認されたが Vaterite が少なくなった。これは、既往の研究³⁾から水浸漬による Vaterite の Calcite への転移が原因であると予想された。

図-3 に石こうの経時変化を示す。試験開始時と比較して、全水準で増加傾向となった。

図-4 に化学組成の経時変化を示す。D は、試験開始時と比較して、化学組成の変化が認められなかった。WD では、W 工程後に D 工程を行うため、溶脱により CaO および SO_3 が減少した。一方 W は、WD と比較して CaO が大きく減少し、 SO_3 も減少したと考えられた。以上のことより WD、W は、水浸漬による溶脱の進行が確認された。

以上の結果より、D は、炭酸化反応により C-S-H、CH、Ettringite、Monosulfate の分解により Calcite、Vaterite、Gypsum が生成されたと考えられる。W は、CH、Ettringite、Monosulfate の溶解により溶脱が起きたと考えられ、イオン交換水中に溶解した Ca^{2+} および SO_4^{2-} により Gypsum が生成されたと考えられる。一方、WD は、両方の反応が起き、炭酸化の促進効果があると考えられる。

4. まとめ

本研究の結果から乾湿繰り返しを行った中の水和物は、溶脱により水和物が溶解、炭酸化により水和物が分解し、 CaCO_3 、シリカゲル、石こうが生成した。よって、

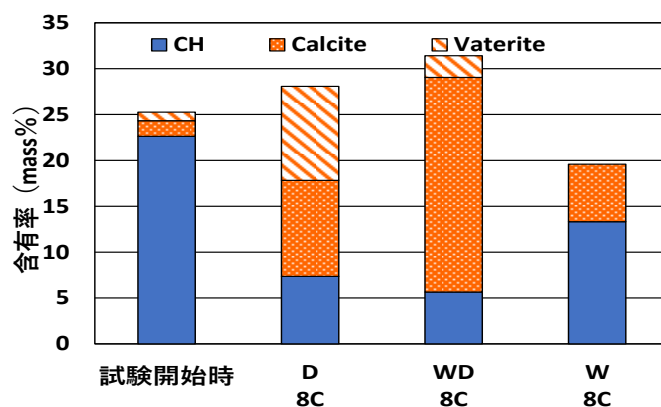


図-2 CH および CaCO_3 量の経時変化

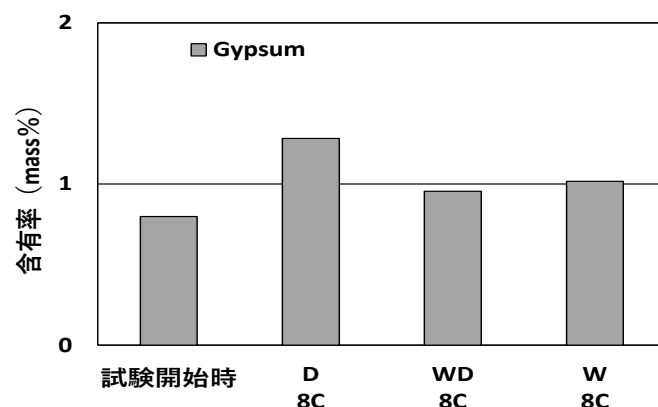


図-3 石こう量の経時変化

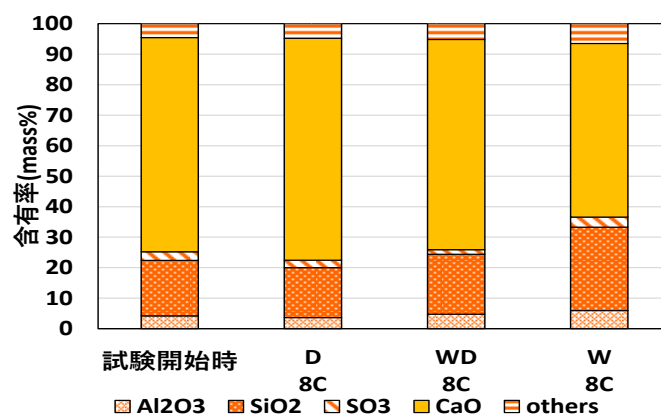


図-4 化学組成の経時変化

複合作用により炭酸化が促進すると考えられる。

参考文献

- 1) 前原聡ほか: 雨掛かりの有無が中性化によるかぶり剥離・剥落に及ぼす影響に関する問題, 土木学会論文集 E2, Vol.74, No.2, pp.80-87, 2018
- 2) 佐藤正己ほか: 熱養生履歴が超高強度コンクリート中のセメントおよびシリカフェュームの水和反応および水和物のケイ酸構造へ与える影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.68, No.1, pp.480-487, 2015
- 3) 山口喬ほか: 球形炭酸カルシウム(バテライト)の生成と水中におけるカルサイトへの転移, 材料学会誌, No.30, Vol.336, pp.856-860, 1981