

炭酸によるセメント硬化体の劣化に関する研究

（株）大広エンジニアリング 正会員 ○寺西修治
 広島大学 正会員 河合研至

1. まえがき

微生物による有機物分解の最終代謝産物として炭酸ガスが挙げられる。微生物の活性が高いと炭酸ガスが多量に生成され、コンクリートを侵食するようになる。下水道関連施設ではコンクリートの微生物腐食の第一段階としてこの炭酸ガスによるコンクリート表面のpHの低下を挙げている。また、酸素活性汚泥法による施設では、この炭酸によるコンクリートの早期劣化が問題になっている。そこで本研究では各種炭酸溶液を用い、炭酸によるセメント硬化体の劣化機構について検討を行なった。

2. 実験概要

供試体はセメントペーストとし、セメントは普通ポルトランドセメントを使用、水セメント比は50%とした。練り混ぜはダブルミキシング法により、一次練り2分、二次練り1分で行なった。供試体寸法は、 $4 \times 4 \times 4$ cmとし、打ち込み後24時間で脱型し、材令21日まで20℃の水中で養生した。供試体を浸漬する溶液は、1 mol/l Na_2CO_3 溶液、1 mol/l NaHCO_3 溶液、 CO_2 ガス曝気溶液、1 mol/l $\text{NaHCO}_3 + 10\%$ Na_2SO_4 溶液、1 mol/l $\text{NaHCO}_3 + 1$ mol/l NaCl 溶液で、更に0.05% H_2SO_4 溶液に16週間浸漬し、その後 CO_2 ガス曝気溶液に6週間浸漬した溶液について一部分析を行なった。測定は外観観察、重量変化、炭酸化深さ、DTA-TG分析、三酸化硫黄量の定量、XRD分析を行なった。分析する試料は供試体の炭酸化部：A、非炭酸化部の最外部：B、中心部：Cから採取した。なお、0.05% H_2SO_4 溶液に浸漬した供試体は稜角部に沿ってひびわれが発生しており、この溶液に関しては表層部（0～3 mm）：A、3～6 mm部：Bから採取した。

3. 実験結果および考察

図1は、各溶液に浸漬した供試体重量の経時変化を示したものである。 Na_2CO_3 溶液および NaHCO_3 溶液に浸漬した供試体は表面が茶褐色化し、重量増加を示した。これに対し、 CO_2 ガス曝気溶液に浸漬した場合、同様に表面は茶褐色化したが、重量は減少した。また、 $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液に浸漬した場合、供試体表層部がかなり脆弱化し、その部分が剥落して重量減少を示した。また、重量測定は行なっていないが、0.05% H_2SO_4 溶液への浸漬によりひびわれが発生していたが、 CO_2 ガス曝気溶液への浸漬により表層部がボロボロの状態に崩壊していた。

図2は、各溶液に浸漬した供試体の炭酸化深さをフェノールフタレイン法により測定したものである。 NaHCO_3 溶液に浸漬した場合、炭酸化の進行が速くなっているのが認められるが、 Na_2CO_3 溶液および CO_2 ガス曝気溶液では炭酸化の進行は遅く、また硫酸塩または塩化物が共存する場合は炭酸化の進行が抑制されているのが認められた。

図3は、各溶液に浸漬した供試体各位置の示差熱・熱重量分析結果を示すもので、水酸化カルシウム量と、これに炭酸カルシウム量を水酸化カルシウム量に換算して足し合わせたトータルカルシウム（T-Ca）量を示したものである。 NaHCO_3 溶液および CO_2 ガス曝気溶液へ浸漬した供試体の炭酸化部では、水酸化カルシウムがほとんど消失し、炭酸カルシウムが多量に生成、T-Ca量が増加しているのが認められる。このことから水酸化カルシウムだけでなく、C-S-H等も炭酸化を受けているものと考えられる。

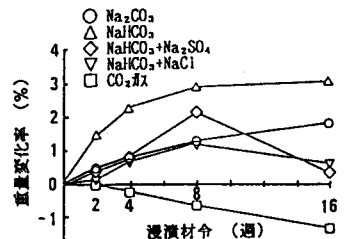


図1 各溶液に浸漬した供試体重量の経時変化の経時変化

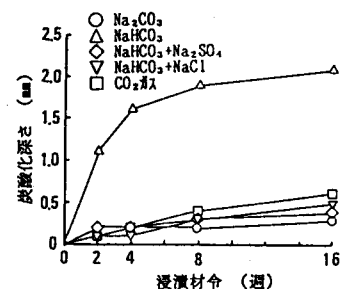


図2 各溶液に浸漬した供試体の炭酸化深さの経時変化

図4は、各溶液に浸漬した供試体各位置の三酸化硫黄量を示したものである。 NaHCO_3 溶液に浸漬した場合、炭酸化部(A)で SO_3 量が減少し、非炭酸化部の最外部(B)で増加しているのが認められる。また、図5のXRD分析の結果で、炭酸化部

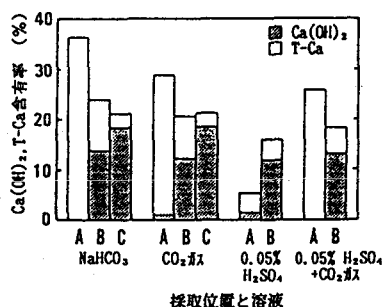


図3 各溶液に浸漬した供試体各位置のDTA-TG分析結果

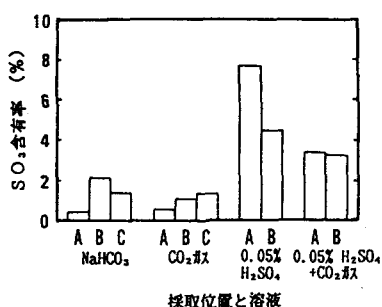
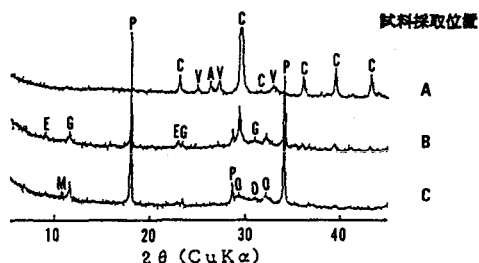


図4 各溶液に浸漬した供試体各位置の三酸化硫黄量

(A)においてはカルサイトなど炭酸カルシウムのピークが高くなっていたが、非炭酸化部の最外部(B)においてはカルサイトのほかエトリンガイトのピークが高くなっているのが認められた。このことから炭酸化の進行過程で硬化体中の硫黄分が分解され、移動し、エトリンガイトとして濃縮されることが明らかとなった。しかし、 CO_2 ガス曝気溶液溶液に浸漬した場合は、XRD分析結果では非炭酸化部の最外部(B)において NaHCO_3 溶液に浸漬した場合と同様にエトリンガイトのピークは高くなっているが、 SO_3 量としては減少していた。また、0.05% $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$ ガス曝気溶液では CO_2 ガス曝気溶液への浸漬により表層部(A)において SO_3 量が減少し、XRD分析ではエトリンガイトおよび二水石膏のピークの低下、カルサイトなど炭酸カルシウムのピークが高くなっているのが認められた。

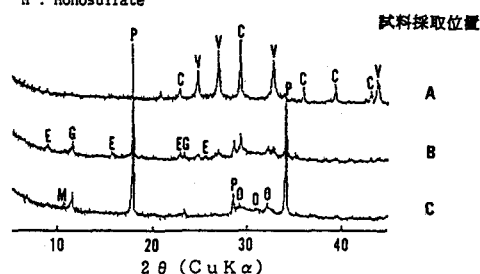
4. まとめ

- (1) 炭酸化の進行により硬化体中の硫黄分が分解され、非炭酸化部の最外部にエトリンガイトとして濃縮されることが認められた。
- (2) 硫酸イオン濃度の高い環境下での炭酸化は、エトリンガイトの生成によるセメント組織の弛緩、さらに炭酸化によるこれら複塩およびセメント組織の分解により、セメント硬化体は極度に脆弱化していくことが認められた。



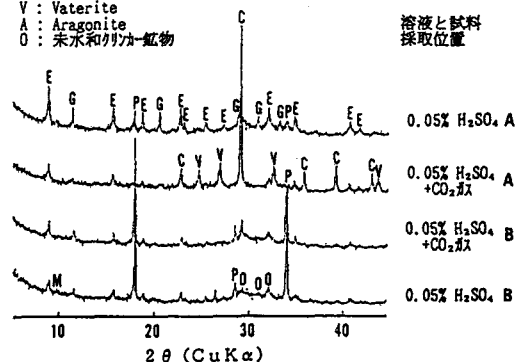
(a) NaHCO_3

E: Ettringite
M: Monosulfate



(b) CO_2 気

G: Gypsum
P: Portlandite
C: Calcite
V: Vaterite
A: Aragonite
O: 未水和物



(c) 0.05% $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$ 気

図5 各溶液に浸漬した供試体各位置のXRD分析結果