

Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化に関する基礎的検討

広島大学 学生会員 ○伊藤 優平
宇部興産 正会員 石田 剛朗
広島大学 フェロー会員 河合 研至

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物において、炭酸化による埋設鉄筋の腐食は避けることのできない経年劣化の一つである。既存のあるいは新規の構造物に対してその耐久性能を適切に判断するために、より正確な劣化進行予測を行う手法が求められており、多くの研究が行われている。主要なセメント水和物である C-S-H はセメント硬化体中に占める割合が多く、また Ca の含有量も多い。すなわち、炭酸化をうける際には二酸化炭素の消費量も多いため、炭酸化に及ぼす影響も大きいと考えられる。しかしながら、C-S-H の炭酸化モデルは確立されておらず、また C-S-H の炭酸化挙動に関する検討は十分に行われているとは言えない状況である。

本研究は、模擬細孔溶液中に Ca/Si 比の異なる C-S-H を加えたものを、炭酸化促進条件にあたる CO₂ ガス濃度環境に曝露することによる C-S-H の炭酸化実験を行い、Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化性状に関して実験的な検討を行ったものである。

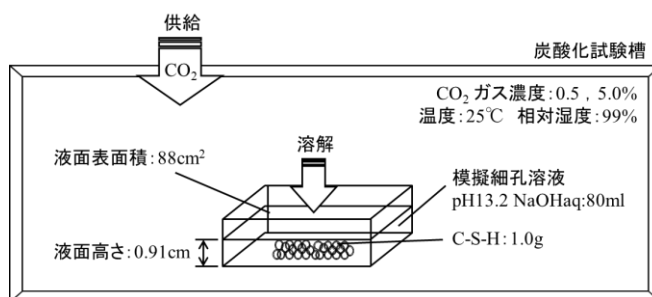


図-1 実験概念図

2. 実験概要

試薬 (NaOH) を用いて作製した、初期 pH13.2 の模擬細孔溶液 80ml に、粉末状の合成 C-S-H 1.0g を加えたものを試料とし、これを炭酸化試験槽内に曝露した。C-S-H は Ca/Si モル比が 0.7, 1.1, 1.4 のものを用いた。炭酸化試験槽内の CO₂ ガス濃度は 0.5, 5.0% とし、雰囲気温度は 25°C、相対湿度は 99% 程度とした。実験の概念図を図-1 に示す。所定の曝露期間が経過した後、吸引ろ過を行い、試料を溶液と残渣とに分離した。溶液については、pH メーターにより pH を、原子吸光光度計により溶液中の Ca 濃度と Si 濃度を測定した。残渣については、24 時間以上の真空脱気を行い、TG-DTA により CaCO₃ 量を、サリチル酸メタノールを用いた抽出分離法¹⁾により、C-S-H 量を定量した。なお、サリチル酸メタノールに溶解する C-S-H は、Ca/Si モル比が 1.0 以上程度の C-S-H であるとされており、本研究ではこれを高 Ca 型の C-S-H と定義する。一方で、Ca/Si モル比が 1.0 未満程度の C-S-H を低 Ca 型 C-S-H と定義する。

3. 実験結果および考察

3. 1 溶液の分析結果

3. 1. 1 pH

模擬細孔溶液の pH の経時変化を図-2 に示す。図-2 より、C-S-H の分解ともなう CO₂ の消費によって pH の低下が若干ではあるが抑制されていることが確認できる。Ca/Si モル比別の pH 低下の抑制効果に関しては本実験で検討した促進環境濃度では大きな差は見られないが、CO₂ 濃度が実環境濃度に近づくほどその差が大きくなるものと考えられる。

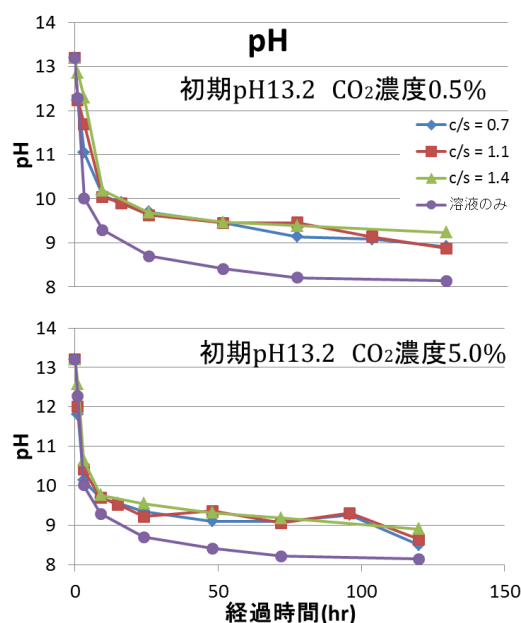


図-2 pH の経時変化

3. 1. 2 Ca 濃度

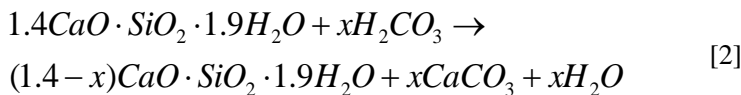
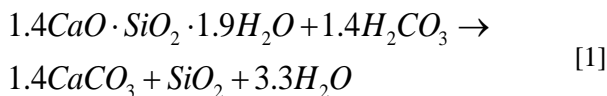
模擬細孔溶液の Ca イオン濃度の経時変化を図-3 に示す。曝露 0 時間の値は、模擬細孔溶液に C-S-H 粉末を浸漬した直後に吸引ろ過を行って得られたろ液の Ca イオン濃度である。曝露開始から 1 時間のうちに Ca イオンが急激に減少しているのは、模擬細孔溶液に CO₂ ガスが溶解してできた炭酸イオンが溶液中に解離した Ca イオンをすぐさま消費してしまうためと考えられる。

3. 1. 3 Si 濃度

模擬細孔溶液の Si 濃度の経時変化を図-4 に示す。図-4 より、曝露開始から 40 時間前後までは Ca/Si モル比が低いほど Si 濃度が高いことが見て取れる。これは、Ca/Si モル比が低いほど C-S-H の密度が低く炭酸化による分解がより早く進行するという既往の研究¹⁾で説明できる。曝露開始から 40 時間前後経過後は Ca/Si モル比が 0.7, 1.1 の Si 濃度は緩やかに低下しはじめている。これは、pH の低下に伴うシリカゲルの溶解度低下が原因と考えられる。

3. 2 残渣の分析結果

一例として、本研究で用いた Ca/Si モル比 1.4, H₂O/Si モル比 1.9 の C-S-H の炭酸化反応式を以下に示す。



完全に CaCO₃ と SiO₂ に分解する場合の反応式は式[1]で、C-S-H が部分的に分解し、低 Ca 型 C-S-H が生成する場合の反応式は式[2]で表される²⁾。本研究の炭酸化実験においては、式[1]と式[2]の炭酸化反応が同時に生じていると推察されるが、SiO₂ 量を正確に測定することは難しい。そこで、式[1]のとおり完全分解の炭酸化反応が起こると仮定し、CaCO₃ 量の測定値から SiO₂ 量を計算した。

3. 2. 1 高 Ca 型 C-S-H

サリチル酸メタノールに溶解する高 Ca 型 C-S-H の残渣に対する質量%の経時変化を図-5 に示す。なお、Ca/Si モル比が 1.4 の場合には、サリチル酸メタノールに溶解する高 Ca 型 C-S-H の初期値は 92% であるが、1.1 では 85%，0.7 では 15% である。すなわち、Ca/Si モル比が低いほど、炭酸化による分解を生じる以前から低 Ca 型 C-S-H が大きい割合で混在しているといえる。濃度別にみると、CO₂ 濃度 5.0% の場合はどの Ca/Si モル比に関しても曝露初期に高 Ca 型 C-S-H の大半が分解されていることがわかる。

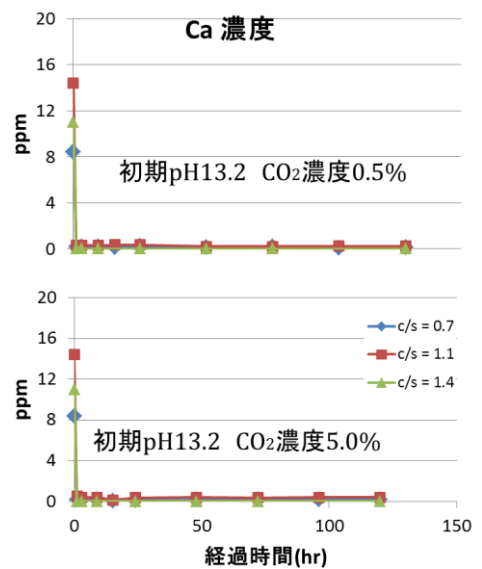


図-3 Ca濃度の経時変化

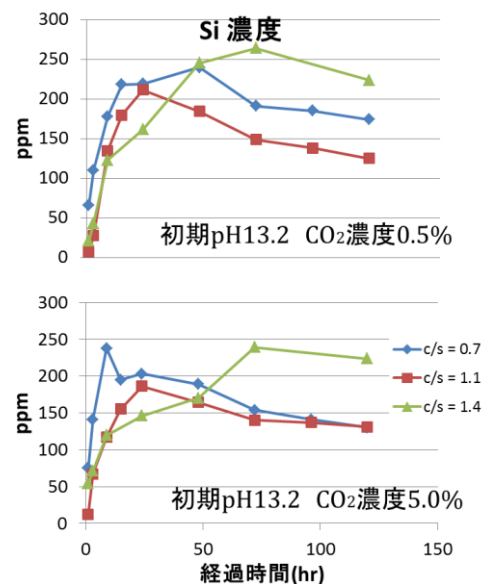


図-4 Si濃度の経時変化

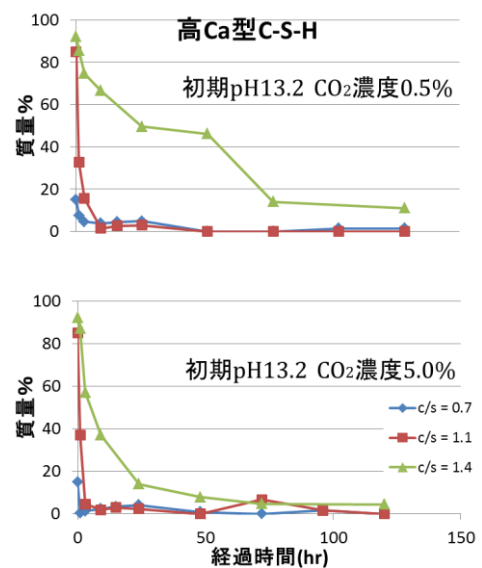


図-5 高Ca型C-S-H量の経時変化

3. 2. 2 CaCO₃量

C-S-H の分解によって生成した炭酸カルシウムの残渣に対する質量%の経時変化を図-6 に示す. CO₂ 濃度が 0.5, 5.0% どちらの場合も Ca/Si モル比が高くなるほど炭酸カルシウムの生成量は増える傾向がある. ただ, CO₂ 濃度が 0.5% の場合, 曝露初期の炭酸カルシウムの生成速度は Ca/Si モル比が 1.1 で最も大きい.

3. 2. 3 残渣全体

SiO₂ 量の計算値の経時変化を, 高 Ca 型 C-S-H 量, CaCO₃ 量の測定値の経時変化と併せて図-7 に示す. 図-7 において 100% からの差分が低 Ca 型 C-S-H 量の推定値である. 図-7 より, pH が平衡に近い状態まで低下しても, C-S-H の一部は残存している. Ca/Si モル比 1.4 の C-S-H に関しては, 高 Ca 型の C-S-H も残存しているものの, いずれの Ca/Si モル比においても最終的に残存している C-S-H の大部分は低 Ca 型のものである. C-S-H の残存に関しては, 炭酸化により生成したシリカゲルが C-S-H の分解の妨げとなっている可能性が考えられる.

4. 結論

本実験の促進条件で検討を行った C-S-H (Ca/Si モル比が 0.7, 1.1, 1.4) に関しては, いずれの Ca/Si モル比においても, pH が平衡に近い状態まで低下しても C-S-H の一部は残存していた. このような残存は他の水和物には見られない特徴的な現象であり, シリカゲルが C-S-H 分解の妨げとなっている可能性が考えられる. 今後, 低 Ca 型 C-S-H 推定量の精度向上のために, 残渣中の SiO₂ の定量が必要であると考える.

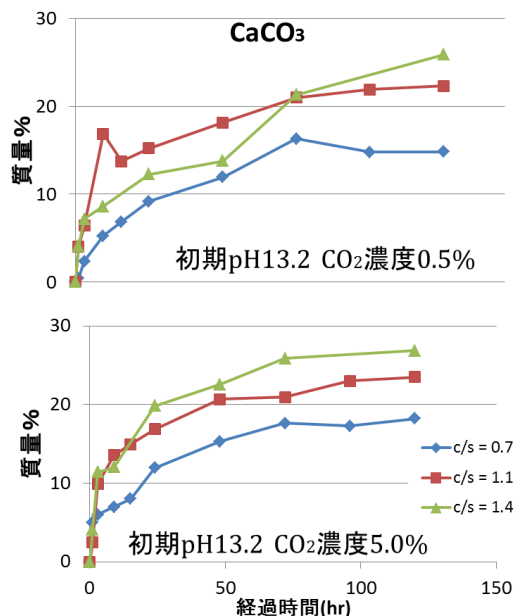


図-6 CaCO₃量の経時変化

参考文献

- 1) 鈴木一孝, 西川直弘, 林知延: Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化, セメント・コンクリート論文集, 1989
- 2) 石田剛朗, 市場大伍, 河合研至: C-S-H の炭酸化に及ぼす二酸化炭素ガス濃度の影響, セメント・コンクリート論文集, 2009

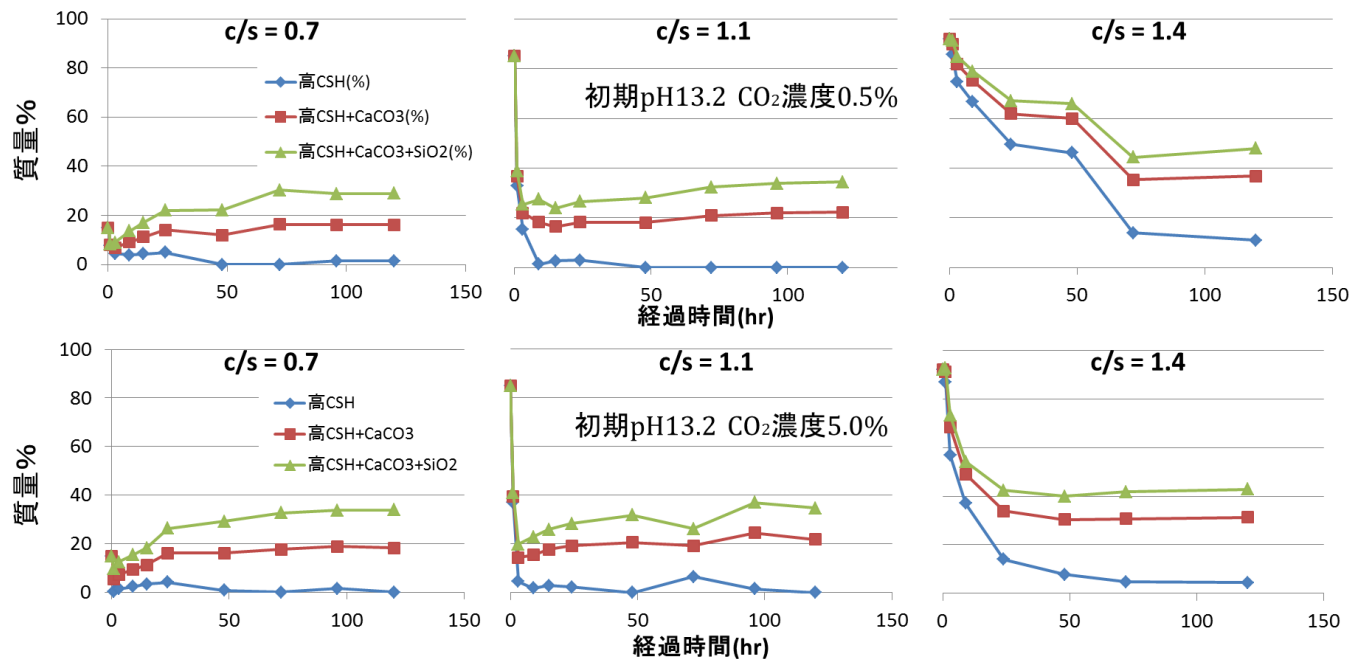


図-7 高Ca型C-S-H量, CaCO₃量, SiO₂量の測定値の経時変化