

H1-11

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 Carbonation of Calcium Silicate Hydrate and Calcium Hydroxide in different Water Cement Ratio of Cement Hardened Body

○青木泰志¹, 佐藤正己², 梅村靖弘²*Taishi Aoki¹, Masaki Sato², Yasuhiro Umemura²

Abstract: Nowadays, we need to keep using many structure backed by population decline and maintenance society. There is a problem, Carbonation. It is greatly affected by Water Cement Ratio. Generally, carbonation resistance is evaluated void volume in cement hardened body. But it is not clear about different of cement hydrate affect on carbonation speed. So we relatively evaluate alkali content in cement, using pH ratio and our purpose is to clarify chemical alteration of Calcium Silicate Hydrate(C-S-H) and Calcium Hydroxide(CH) by carbonation in difference water cement ratio. This experiment is used powder sample to suppress effect by void.

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を研究した文献は少ない。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)の炭酸化による化学的な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 Table 1, セメントペースト(CP)配合表を Table 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 日間封緘養生した後粉碎し、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適宜試料の攪拌を行った。炭酸化養生条件は、促進養生(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。測定材齢は開始時, 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 とした割合である。

2.2. 実験概要

間隙水量は、105°C乾燥質量減少量を計算し求めた。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。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。CaCO₃の多形は、XRD の結果から求めたカルサイトと

Table 1. Materials

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 /g ブレン値=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

Table 2. Mix proportion

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

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 Figure 1.に示す。濃度条件では、W/C20%では pH 比に差は無かったが 40%・60%では A 試料の方が低下した。加えて、W/C の違いによって pH 比の低下

1:日大理工・院(前)・土木 2:日大理工・教員・土木

に差が生じた。これは生成される C-S-H が異なるため炭酸化速度にも差が生じている可能性がある。また CP 微粉末の質量は炭酸化に伴い増加が認められた。

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 Figure 2. に示す。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 日以降はほぼ一定の値となった。非晶質量は、W/C20% では C-S-H の分解よりもセメントの反応が卓越し、非晶質量は減少した。W/C40%・60% では概ね同等の生成量を示した。若干の増減はあるものの、これは炭酸化に伴う C-S-H の密度変化やシリカゲルへの変質による影響だと考えられる。

3.3. 炭酸カルシウムの生成量

Figure 3. に各水準における CaCO₃ 生成量を示す。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。今回の実験では、CH の炭酸化によるカルサイト量は濃度条件に関係なく同等であったが C-S-H の分解は W/C が高い程、CO₂ 濃度が高い程活発に行われた。これは、CH の炭酸化が早期に停滞したことで C-S-H がより多くの CO₂ と反応したためであると考えられる。また、W/C60% A 試料のみ 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。これは炭酸化によってセメント中のアルカリ度が低下したことが原因と考えられる。

4. まとめ

- (1) 水セメント比による空隙の影響を最小限にするために粉末試料で炭酸化試験を行ったが、水セメント比が高い程 C-S-H の炭酸化分解反応量が多くなった。
- (2) 非晶質量においては、W/C20% では炭酸化分解よりもセメントの反応が卓越し全体としては増加した。しかし W/C40%・60% では概ね同等の生成割合を示し、若干の増減が生じた。これは C-S-H の密度のばらつき・シリカゲルへの変質による影響が考えられる。
- (3) CO₂ 濃度が高い環境下では CH の炭酸化が早期に停滞し、C-S-H の炭酸化分解が活発になった。それにより pH の低下が促進され、一部の試料では C-S-H 由来のカルサイトが生成された。

5. 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、

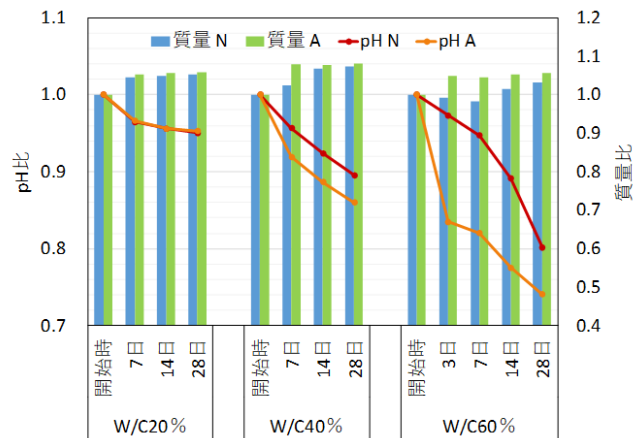


Figure 1. pH ratio and Mass ratio

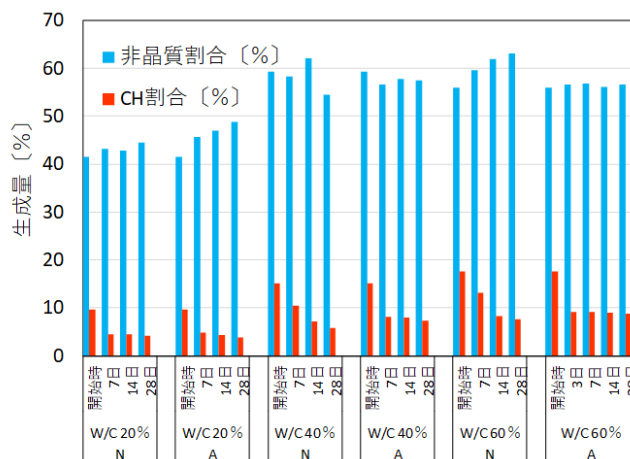


Figure 2. Amorphous ratio and CH ratio

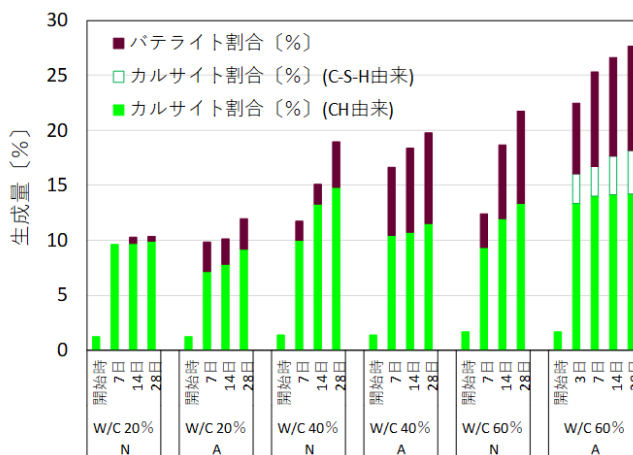


Figure 3. Calcite and Vaterite ratio

<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