

C-10

SiO₂とAl₂O₃を主成分とした混和材を使用したセメント水和物に及ぼす炭酸化の影響The Effects of Carbonation on Cement Hydrates Using Admixtures Materials Composed Primarily of SiO₂ and Al₂O₃○廣瀬裕貴¹, 佐藤正己², 小泉公志郎³, 梅村靖弘²* Yuuki Hirose¹, Masaki Satou², Koshiro Koizumi³, Yasuhiro Umemura⁴

To achieve a carbon-neutral society, the use of blended cement is expected to become commonplace in concrete structures. Few reports exist on the carbonation mechanism of C-S-H with a low C/S ratio. Therefore, this study conducted carbonation tests at a CO₂ concentration of 3% on fine powders containing 20% volcanic glass fine powder and silica fume, both natural pozzolans. This clarified the effect of carbonation on hydration products containing C-S-H with a low C/S ratio. Analysis examined changes in amorphous hydrates and gel content, as well as changes in calcium hydroxide and calcium carbonate content. The results showed that when blended materials were added, the amount of amorphous hydrate decomposition at 12 hours was lower compared to the unblended sample, and became equivalent at 168 hours.

1. はじめに

カーボンニュートラル社会実現のため、コンクリート構造物には混合セメントの使用が一般的になると予測される。混和材を混和すると水和反応により生成されるケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)のCaO/SiO₂モル比(C/S比)は、低くなるなどの報告があるが^[1], その炭酸化メカニズムに関する報告は少ない。そこで、本研究では混和材として国内で多量に入手可能な天然ポズランである火山ガラス微粉末(VG)とシリカフューム(SF)を20%混和したセメントペースト(CP)を作製し、生成された低C/S比のC-S-Hを含む水和物に及ぼす炭酸化の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 研究概要

Table1 に使用材料の物性および化学組成を示す。本研究では水和を進行させ炭酸化試験開始時の未水和材料を極力減らしたことから早強ポルトランドセメント(HC:密度3.13g/cm³, ブレーン値4720cm²/g), 混和材は生成されたC-S-HのC/S比が1.0程度になるようにSiO₂含有量が多く, 比表面積の大きいVG(I種, 鹿児島産, 密度2.32g/cm³, BET比表面積16.9m²/g), SF(エジプト産, 密度2.20g/cm³, BET比表面積15.4m²/g), 蒸留水を使用した。CPの水結合材比(W/B)は60%, 混和材混和率をセメントに対して内割20%とした。練り混ぜたCP試料は, ポリ瓶に打込み後20°C室内で材齢56日まで封かん養生した。硬化したCP試料は空隙の影響を最小限にし, 炭酸化を促進させるためにボールミルを用いて粉砕し粉末試料とした。粉砕した粉末試料を材齢ごとにシャーレに入れ, 炭酸化試験を行った。炭酸化試験条件は, 槽内温度25°C, 湿度60%, CO₂濃度3%とした。炭酸化試験材齢は, 開始時(0h), 1時間(1h), 3時間(3h), 6時間(6h), 12時間(12h), 24時間(24h), 72時間(72h), 168時間(168h)とした。測定項目は, 佐藤らの研究²⁾を参考に粉末X線回折(XRD)/リートベルト法(内部標準:Al₂O₃内割10mass%)によるセメント鉱物および結晶質, 非晶質量の定量, 選択溶解法による混和材の未反応量の定量, 熱重量示差熱分析(TG-DTA)による水酸化カルシウム(Ca(OH)₂), 炭酸カルシウム(CaCO₃)の定量, トリメチルシリル誘導体化法(TMS法)によるC-S-Hのケイ酸鎖長分布の測定およびC-S-Hとシリカゲルの配分比率の算出とした。以上の結果を用いて各炭酸化試験材齢における相組成を作成した。

3. 実験結果

作成した相組成より0hにおける反応率は, VG-20が68.4%, SF-20が81.7%となった。相組成のクリンカー鉱物量, 結晶質水和物量, Ca(OH)₂量, CaCO₃量, シリカゲル量の収支計算からC/S比を求めた。0hにおけるC-S-HのC/S比は, HCが1.87, VG-20が1.09, SF-20が0.98となった。SF, VGはHCに比べてSiO₂を多く含み, 20%混和したことで

Table1. Physical properties and chemical composition of materials

Type	BET specific surface area (m ² /g)	Density (g/cm ³)	Chemical composition (%)					
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	K ₂ O
HC	—	3.13	17.83	4.46	3.05	69.59	3.93	0.36
VG	16.9	2.32	79.13	10.60	2.95	2.06	—	4.22
SF	15.4	2.20	98.62	—	1.64	0.42	0.12	0.60

1: 日大理工・院(前)・土木 2: 日大理工・教員・土木 3: 日大理工・教員・一般

低く C/S 比となったと考えられる。

Figure1 に非晶質水和物量の経時変化を示す。非晶質水和物量は C-S-H が大部分を占めるがアルミネート系の水和物 (C-A-H) との合計値とした。VG-20 と SF-20 の非晶質水和物量は HC に比べて 0h から 72h までの減少量が小さくなった。168h で全水準 10mass% 程度に収束し、168h までの非晶質水和物減少量は SF-20 ≥ VG-20 > HC となった。

Figure 2 にゲル量の経時変化を示す。ゲル量は、作成した相組成を用いて算出したシリカゲルとアルミナゲルの合計値とした。VG-20 のゲル量は HC と SF-20 に比べて 0h から 12h までの増加量が小さくなった。それ以降では VG-20 と SF-20 が HC を上回った。168h までのゲルの増加量は SF-20 > VG-20 > HC となった。

Figure 3 に Ca(OH)₂ および由来別 CaCO₃ 量の経時変化を示す。炭酸化試験前後の TG-DTA で測定した総 CaCO₃ から Ca(OH)₂ 由来を差し引くことにより非晶質水和物由来の CaCO₃ 量を算出した。VG-20 と SF-20 非晶質水和物由来の CaCO₃ 量は 24h から 72h までの大きく増加した。VG-20 と SF-20 の総 CaCO₃ 量は HC の半分程度となった。

Figure 4 に C-S-H のケイ酸鎖長の経時変化を示す。炭酸化の進行に伴い 1h 以降で 2 量体が減少、3 量体以上が増加し、24h 以降で単量体が増加した。これは、C-S-H のケイ酸鎖の長鎖化の後、炭酸化により非晶質水和物や Ca(OH)₂ が分解により pH が低下し、ケイ酸鎖の切断が起こったと考えられた。

以上の結果より、VG-20、SF-20 は HC と比較して非晶質水和物の分解が 12h まで少なかったが、C/S 比が低いためゲルの生成量が分解量に対して多くなった。それ以降は非晶質水和物の分解が進行し、168h で HC と同等になり、ゲルの生成量が HC と比較して多くなった。よって、低 C/S 比の C-S-H が生成された VG-20、SF-20 は、炭酸化の進行が遅くなると考えられた。

4. まとめ

本研究より、VG、SF を 20% 混和させた CP 粉末中の非晶質水和物は HC と比較して、12h で非晶質水和物の分解量が少なく、168h で同等となったことから、炭酸化による分解が遅くなると考えられた。

5. 参考文献

[1] 須田裕哉：C-S-H の組成と物理的性質の関係に基づいたセメント硬化体の性能評価に関する研究，土木学会論文集 E, Vol.66, No.4, 528-544, 2010
 [2] 佐藤正己ほか：ポズラン反応性微粉末の混和がセメントペースト中の水和物の炭酸化抵抗性に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集, pp. 607-612, 46 巻, 1 号, 2024

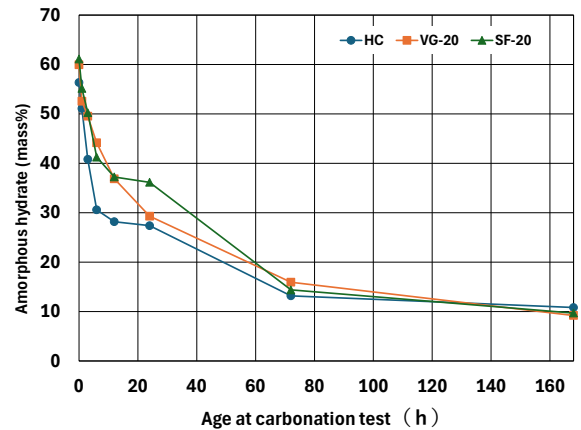


Figure1. Time-dependent change in amorphous hydrate content

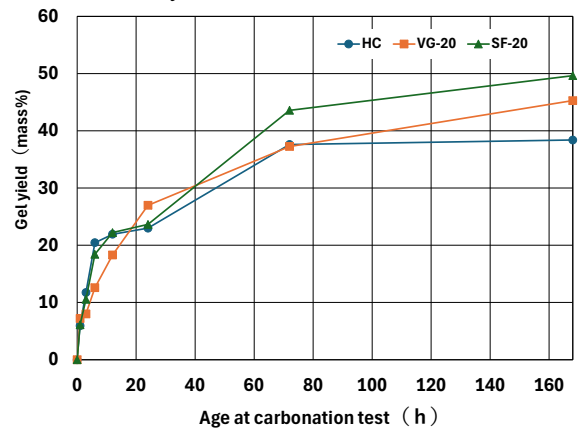


Figure2. Time-dependent change in gel

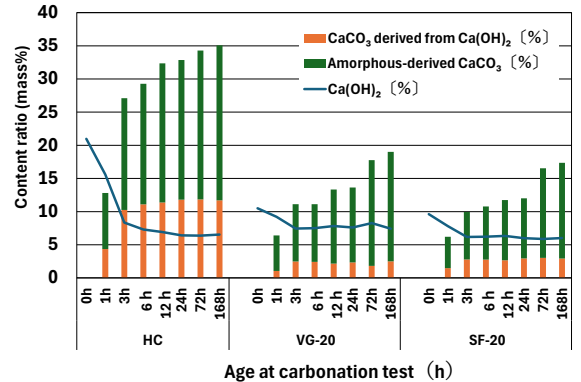


Figure3. Changes over time in Ca(OH)₂ content and CaCO₃ content by source

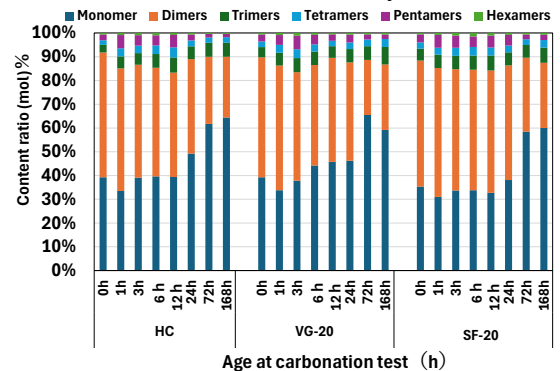


Figure4. Changes of Silicate Chain Length Distribution for C-S-H