

論文 膨張材を混和したセメント硬化体の炭酸化における拘束状態の有無の影響

山本賢司*1・金尚奎*2・坂井悦郎*3

要旨：膨張材を混和したセメント硬化体の炭酸化において、拘束状態の有無が炭酸化の進行や硬化体中の生成物に及ぼす影響を調べ、膨張材無混和のものと比較した。膨張材を混和しない場合、拘束の有無にあまり影響されなかったが、膨張材を混和した拘束供試体では炭酸化が大幅に抑制された。これは膨張材によって硬化体中の大きな空隙が消失し、微細な空隙が作られることにより、 CO_2 の拡散が抑制されたためと考えられる。

キーワード：膨張材、炭酸化、拘束、炭酸化深さ、 CO_2 吸収量、空隙

1. はじめに

セメント系膨張材はケミカルプレストレスの付与による鉄筋コンクリートの曲げ、引張抵抗性の向上や、セメント・コンクリートの収縮によるひび割れ発生、およびそれに伴う耐久性の低下を防止する目的で広く利用されている。膨張材の膨張機構については多くの検討がなされているが、水和収縮を生じながら膨張現象を発現するためにはセメント硬化体中で空隙を増加させながら水和が進む必要がある。これに関して、膨張材を混和した無拘束下のセメント硬化体では、空隙の増加現象が観測されるという報告^{1),2)}や、空隙分布や空隙率などの微細構造の検討から、毛細管空隙レベルの空隙を増加させながら水和が進行するため、体積減少を伴わずに膨張発現するとした報告^{3),4)}などがある。

一方、セメント・コンクリートの炭酸化は空気中の CO_2 が硬化体内部に浸透し、セメントの水和生成物である水酸化カルシウムと反応し、炭酸カルシウムが生成することにより起こる。鉄筋コンクリート構造物では、炭酸化によって内部のpHが低下するため、内部に埋込まれた鉄筋の付近まで炭酸化が進行すると、鉄筋が腐

食して表層のコンクリートを剥落させたり、断面積が小さくなって所定の力学的性能が得られなくなることがある。このため、セメント・コンクリートの炭酸化は鉄筋コンクリート構造物の耐久性に及ぼす影響が大きい。炭酸化の進行速度は、硬化体中への CO_2 の拡散速度に左右されるといわれており⁵⁾、硬化体中で種々の物質の移動速度に影響を及ぼすといわれる空隙量や空隙構造は炭酸化の進行に対して大きな影響をもつと考えられる。

セメント・コンクリートの炭酸化に関する研究は、フライアッシュ^{6),7)}、高炉スラグ^{8),9)}、およびシリカヒューム¹⁰⁾などの混合材を含むセメント硬化体については数多くの研究がなされているが、膨張材を混和したセメント硬化体の炭酸化については不明な点がある。そこで本研究では、膨張材を混和したセメント硬化体について、促進炭酸化試験を行い、セメント硬化体の拘束状態の有無が炭酸化の進行や硬化体中の生成物におよぼす影響を調べ、膨張材無混和のものと比較・検討した。これは、膨張材を混和したセメント硬化体の耐久性に関する基礎的データを採取し、性能規定型の設計体系へ反映させる意味でも重要と思われる。

*1 電気化学工業(株) 青海工場 セメント・特混研究所 工修 (正会員)

*2 韓国住宅研究所 責任研究員 工博

*3 東京工業大学大学院助教授 理工学研究科 材料工学専攻 工博 (正会員)

2. 実験概要

2.1 使用材料および硬化体の作製

Table 1 に本研究で使用したセメント協会研究用普通ポルトランドセメント（以下、OPC という）および市販のカルシウムサルホアルミネート系膨張材（以下、CSA という）の化学組成および物理的性質を示す。OPC には石灰石微粉末などの混合材は配合されていない。粉末 X 線回折法（XRD）より、CSA は遊離石灰、アウイン、無水セッコウからなっていることが確認された。また、JIS A 6202 に準じて測定した材齢 7 日における一軸拘束膨張率は 500×10^{-6} であり、無拘束下における膨張率は 1350×10^{-6} であった。なお、無拘束下の膨張率は、供試体の両端部にゲージプラグを埋込んで測定した。

CSA を OPC に対して内割で 5 mass% 混和し、OPC と CSA からなる結合材に対して、水/結合材比 = 40mass% のペーストを調整し、 $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ の供試体を作製した。24 時間後に脱型し、 24°C 、RH100% の窒素雰囲気下で 7 日間養生を行った。臭化ナトリウム飽和水溶液を用いて RH60% に調節した保存箱に供試体を 10 日間入れて調湿した後、促進炭酸化装置を用いて 24°C 、RH60%、 CO_2 濃度 10% の条件で促進炭酸化を行った。また、JIS A 6202 に準じて、上記と同様の方法で拘束供試体を作製した。

2.2 実験項目および実験方法

(1) 炭酸化深さ

材齢ごとに供試体を取り出し、コンクリートカッターで切断した後、切断面にフェノールフタレインアルコール溶液を塗布した。未着色の部分を炭酸化された部分とし、ノギスにより供試

体表面からの平均深さを求めた。なお、材齢は促進炭酸化を開始してから 2, 7, 14, および 28 日とした。

(2) CO_2 吸収量

供試体中の炭酸化された部分をコンクリートカッターで切出して粉碎し、アスピレータを用いて 2 日間真空乾燥させた後、CHN 分析計により供試体の CO_2 吸収量を測定した。但し、炭酸化深さが 0mm であったものについては、供試体の表面から 5mm までの部分を切出して測定を行った。

(3) 空隙径分布

供試体を軸方向に対して垂直に切出して破碎し、篩を用いて 5mm 程度のサイズのものを採取した。多量のアセトンに浸漬し、アスピレータで減圧してアセトンを硬化体内部に浸漬させた。水銀圧入法により 7.5~7500nm の空隙径分布を測定した。

(4) 生成物の変化

供試体を軸方向に対して垂直に切出して粉碎し、多量のアセトンを用いて水和を停止させ、 40°C 、16hr 乾燥させた。粉末 X 線回折法（XRD）、および示差熱重量分析（TG-DTA）により、促進炭酸化前後におけるセメント硬化体中の生成物の変化を調べた。なお、TG-DTA による定量において、エトリンガイトは $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、水酸化カルシウムは $430 \sim 500^\circ\text{C}$ 、炭酸カルシウムは $650 \sim 750^\circ\text{C}$ の質量減少から求めた。但し、水酸化カルシウムの定量では、炭酸化された部分を切出し、炭酸化深さが 0mm であったものについては、供試体の表面から 5mm までの部分を切出して測定を行った。

Table 1 Chemical compositions and physical properties of material used

Material	Chemical composition (mass%)								density (g/cm^3)	Blaine (cm^2/g)
	ig. -loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O		
OPC	0.6	21.3	5.3	2.6	64.4	2.2	1.9	0.6	3.16	3310
CSA	0.6	1.6	0.5	13.8	52.1	1.5	28.8	0.1	2.86	3010

3. 実験結果および考察

3.1 炭酸化深さと CO₂ 吸収量

Fig. 1 に CSA を混和したセメント硬化体の炭酸化深さを CSA 無混和のものと比較して示す。なお、無拘束供試体を R、拘束供試体を A と表記した。まず無拘束供試体に着目すると、CSA を混和した CSA-R では、CSA 無混和の OPC-R と比較して炭酸化初期に炭酸化深さが大きく増加し、炭酸化材齢 28 日では約 1.6 倍の炭酸化深さを示した。一方、拘束供試体について見ると、CSA を混和した CSA-A では炭酸化材齢 7 日まで殆ど炭酸化されず、炭酸化材齢 28 日では CSA を混和していない OPC-A の半分以下の値を示した。また、拘束の有無について見ると、CSA を混和していないセメント硬化体では炭酸化深さがほぼ変わらなかったのに対して、CSA を混和したものでは、供試体を拘束することにより、炭酸化材齢 28 日における炭酸化深さが約 1/3 に抑制された。

Fig. 2 に各供試体の CO₂ 吸収量を示す。いずれも炭酸化初期に CO₂ 吸収量が大きく増加し、その後は緩やかに増加した。セメント硬化体の炭酸化では、炭酸化初期に CO₂ が拡散して硬化体の組織が緻密になり、以後の拡散が抑制されることが知られており¹⁰⁾、本研究でも同様の傾向が認められた。無拘束供試体の場合、CSA-R では OPC-R と比較して炭酸化初期における CO₂ 吸収量が多いが、炭酸化材齢 28 日にはほぼ同等の値を示した。また、CSA-A では、先述したように炭酸化材齢 7 日まで炭酸化深さが 0mm であったが、CO₂ の吸収が見られた。これは CO₂ が供試体の内部に吸収されているものの、水酸化カルシウムが多量に残存しており、アルカリ度がそれほど低下していないためと考えられる。また、炭酸化深さの結果と同様に、CSA を混和したセメント硬化体では供試体を拘束することにより CO₂ 吸収量が大幅に抑制されることが判った。

3.2 炭酸化の進行と空隙径分布

Fig. 3 および 4 に炭酸化材齢と全空隙量およ

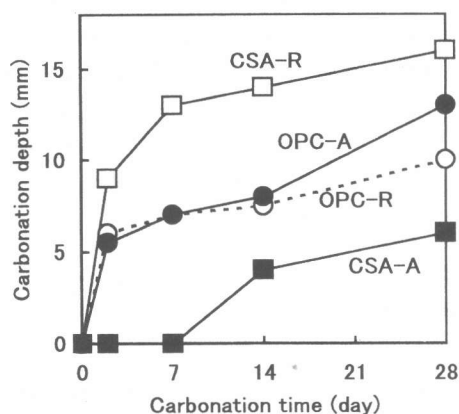


Fig. 1 Relations between carbonation depth and carbonation time

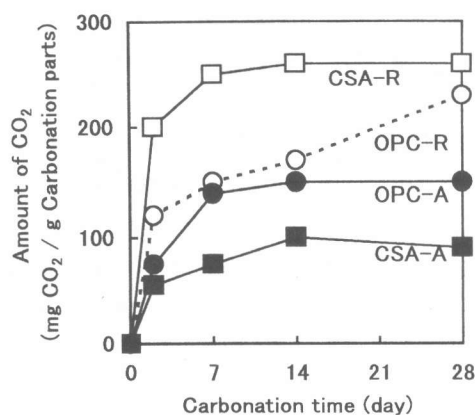


Fig. 2 Relations between the amount of CO₂ gas absorption in carbonation parts and carbonation time

び平均空隙半径の関係をそれぞれ示す。CSA の混和や供試体の拘束の有無によらず、炭酸化材齢が経過するにつれて全空隙量、平均空隙半径ともに減少し、炭酸化材齢 28 日における平均空隙半径はいずれもほぼ同じ値を示した。無拘束供試体の場合、CSA-R では OPC-R と比較して、炭酸化前の全空隙量は小さいが、平均空隙半径が大きくなっている。炭酸化の進行には

32nm 以上の大きな空隙が影響をおよぼすことが知られており¹¹⁾、CSA-R では炭酸化前に大きな空隙が存在したため、炭酸化初期におけるCO₂吸収量が大きくなったと考えられる。一方、拘束供試体の場合、CSA-A では OPC-A と比較して、炭酸化前の全空隙量および平均細孔半径が小さくなっている。拘束下で CSA を混和すると、硬化体中の大きな空隙が消失し、微細な空隙が作られるために CO₂ の拡散が抑制され、炭酸化が深部まで進行しなかったと考えられる。

3.3 炭酸化による生成物の変化

Fig. 5 に XRD による拘束供試体中の生成物の定性分析結果を示す。CSA 混和の有無によらず、水和生成物としてエトリンガイト、水酸化カルシウム、および炭酸化によって生成した炭酸カルシウム（カルサイト）が確認された。炭酸化の進行に伴い、水酸化カルシウムのピーク強度が減少し、炭酸カルシウムのピーク強度が増加した。また、無拘束供試体においても同様の傾向が見られた。

Fig. 6 に水酸化カルシウムの定量結果を示す。セメント硬化体中の炭酸化された部分における水酸化カルシウムの量を mass% で表記した。CSA を混和したセメント硬化体では、拘束の有無によらず、CSA 無混和のものと比較して炭酸化前の水酸化カルシウムの量が多くなっている。

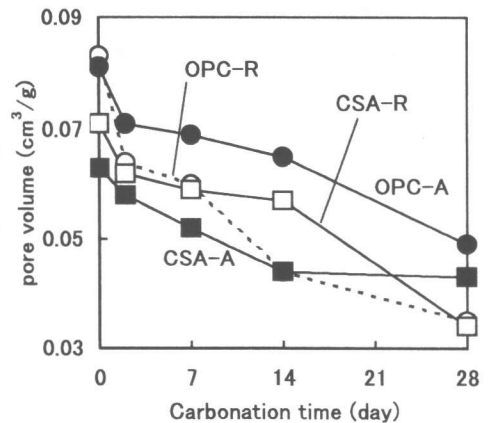


Fig. 3 Relations between pore volume and carbonation time

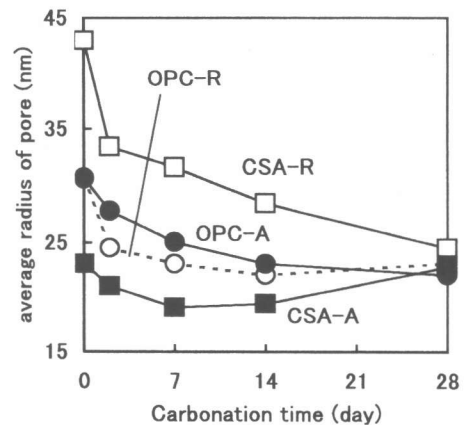


Fig. 4 Relations between average radius of pore and carbonation time

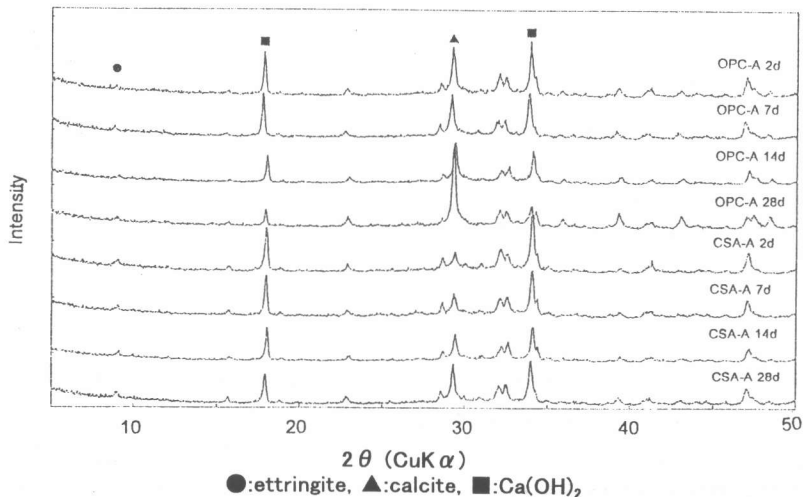


Fig. 5 XRD pattern of hardened paste

これは CSA に含まれる遊離石灰の水和によって水酸化カルシウムが生成されたためである。無拘束供試体の場合、CSA の混和の有無によらず、炭酸化材齢が経過するにつれて水酸化カルシウムの量が大きく減少した。一方、拘束供試体の場合、OPC-A では無拘束の OPC-R とあまり変わらず、水酸化カルシウムの量が大幅に減少したのに対して、CSA-A では水酸化カルシウムの減少の仕方が小さく、炭酸化材齢 28 日において OPC-A の炭酸化前とほぼ同等の水酸化カルシウムが残存していた。

Fig. 7 にセメント硬化体中における炭酸カルシウムの定量結果を示す。いずれも炭酸化材齢が経過するにつれて炭酸カルシウムの生成量が増加した。無拘束供試体の場合には CSA 混和の有無によらず、炭酸化反応時間 2 日までに炭酸カルシウムの生成量が大きく増加し、その後は緩やかに増加した。拘束供試体の場合、OPC-A では無拘束の OPC-R と比較して炭酸化初期における炭酸カルシウムの生成量が少なかったが、炭酸化材齢 7 日から生成量が大きく増加し、炭酸化材齢 28 日ではほぼ同等の値を示した。また、CSA-A では、炭酸カルシウムの生成量が少なく、炭酸化材齢 28 日における生成量は他の供試体の約半分に抑えられた。Fig. 2 より CSA-A においても炭酸化材齢 2 日から CO_2 の吸収が見られたにもかかわらず、炭酸カルシウムの生成量が少ない理由としては、CSH などの水和物に CO_2 が固定されていることが考えられるが、詳細については CO_2 吸収量と硬化体の相組成の関係を明らかにする必要がある、今後の検討課題である。

Fig. 8 に拘束供試体中におけるエトリンガイトの定量結果を示す。CSA-A では、OPC-A に比べてエトリンガイトの生成量が多くなっている。いずれの供試体も炭酸化の前後でエトリンガイトの量はほぼ変わらず、炭酸化を受けてもモノカーボネートなどに変化することなく、安定に存在することが判った。

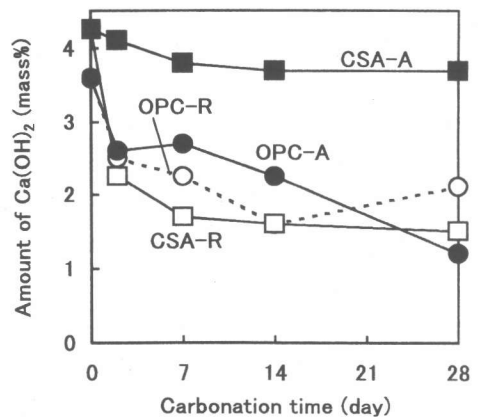


Fig. 6 Relations between the amount of Ca(OH)_2 in carbonation parts and carbonation time

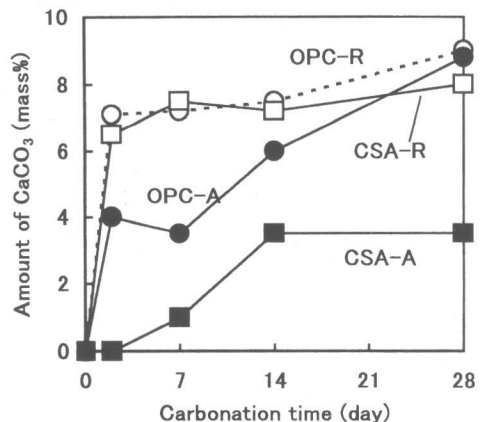


Fig. 7 Relations between the amount of CaCO_3 and carbonation time

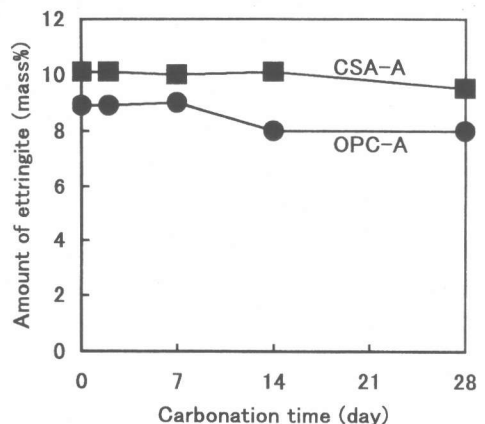


Fig. 8 Relations between the amount of ettringite and carbonation time

4. まとめ

膨張材を混和したセメント硬化体の炭酸化において、拘束状態の有無が炭酸化の進行や硬化体中の生成物に及ぼす影響を調べ、膨張材無混和のものと比較・検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) 炭酸化によるセメント硬化体の炭酸化深さおよび CO_2 吸収量は、 $\text{CSA-A} < \text{OPC-A} \approx \text{OPC-R} < \text{CSA-R}$ の順に大きくなった。
- 2) CSA を混和しない場合、炭酸化は拘束の有無にあまり影響されなかったが、拘束下で CSA を混和した場合には炭酸化が大幅に抑制された。これは拘束下における CSA の膨張作用によって硬化体中の大きな空隙が消失し、微細な空隙が作られることにより、 CO_2 の拡散が抑制されたためと考えられる。
- 3) CSA を混和した拘束供試体では多量の水酸化カルシウムが残存しており、炭酸化材齢 28 日において、CSA 無混和の炭酸化開始前とほぼ同等の量を示した。また、エトリンガイトは炭酸化の影響を受けず、安定に存在する。

参考文献

- 1) 磯貝純： $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{CaO}$ 系膨張セメント硬化体の長期材齢での諸性状，セメント技術年報，No. 29，pp. 126~130，1975
- 2) 山崎之典ほか：膨張セメントの初期膨張現象の観察，セメント技術年報，No. 28，pp. 318-321，1974
- 3) 盛岡実，萩原宏俊，坂井悦郎，大門正機：膨張材を混和したセメント硬化体の微細構造，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 20，No. 2，pp. 169-174，1998
- 4) 盛岡実，萩原宏俊，坂井悦郎，大門正機：膨張材を混和したセメントペーストの化学収縮と自己体積変化，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 21，No. 2，pp. 157-162，1999
- 5) 福島敏夫：非定常速度論解析によるコンクリートの中性化予測法，セメント技術年報，No. 42，pp. 267-270，1988

6) 佐伯竜彦，田口浩司：混和材を用いたモルタルの中性化速度，セメント・コンクリート論文集，No. 47，pp. 248-253，1993

7) 曾根徳明，谷村充：各種低発熱セメントを用いたコンクリートの中性化に関する実験的検討，セメント・コンクリート論文集，Vol. 47，pp. 432-437，1993

8) L. De Ceukelaire and D. Van Hieuwenburg : Accelerated Carbonation of a Blast-Furnace Cement Concrete , Cement and Concrete Research, Vol. 23, No. 3, pp. 442-452, 1993

9) Huang Cheng-yi and R. F. Feldman : Influence of Silica Fume on the Microstructural Development in Cement Mortars, Cement and Concrete Research, Vol. 15, No. 2, pp. 285-294, 1985

10) 佐伯竜彦，大賀宏行，長滝重義：中性化によるコンクリートの微細組織の変化，土木学会論文集，No. 420，pp. 33-42，1990

11) L. Ying-yu and W. Qui-Dong, Pub. Amer. Concrete. Inst. , SP-10, 2, pp. 1915-1943, 1997