Japan Concrete Institute

論 文

[1114] セメント水和物の炭酸化に及ぼすアルカリの影響

正会員 ○立松 英信（鉄道総合技術研究所）
佐々木孝彦（鉄道総合技術研究所）
小棹 理子（早稲田大学理学科）

1．はじめに

高度成長期に建設されたコンクリート構造物の一部には経年では考えられない程の炭酸化深さを示すコンクリートがしばしば見受けられ，コンクリートの耐久性を支配する最も重要な因子の一つとして，改めて議論されるようになった。コンクリートの炭酸化に関する研究は，セメント硬化体のポロシティや細孔径分布など細孔構造の物理的特性の変化に注目したものが主であったが，アルカリの増加などによる炭酸化のメカニズムを検討した小林ら［1］の報告，ケイ酸カルシウム水和物（C－S－H）を合成して炭酸化による変質機構を示した鈴木ら［2］の報告など，最近では，細孔構造を含めて化学的に解明しようとする試みがなされている。

本報告では、試薬によりアルカリ量を調整したセメントペーストを作製し，促進炭酸化試験による水和生成物の変質を検討した結果を述べる。

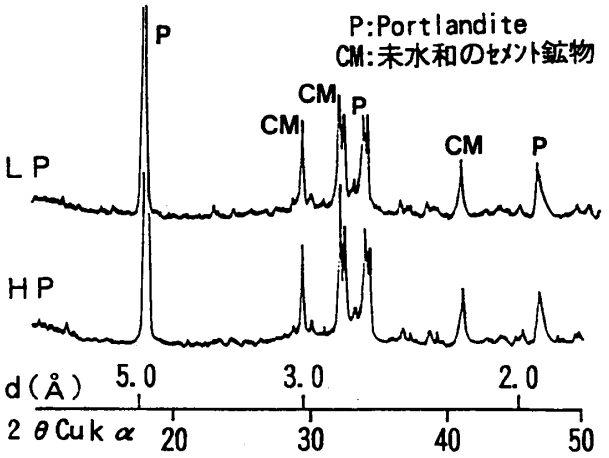
2．実 験

実験に用いたセメントペーストは，普通ポルトランドセメントを水セメント比50％で調製し，翌日に脱型した後１日および７日水中養生したものである。アルカリ量はセメント重量に対して２水準(0.6％R_2O, 1.6％R_2O)とし，その調整は試薬の水酸化ナトリウムの添加によった。これらの試料は，水中養生後速やかに水酸化カルシウムの生成量を調べた。また，７日水中養生したものについて，さらに，７日間促進炭酸化試験を実施し，水和生成物の炭酸化による炭酸カルシウムのキャラクタリゼーションを行った。促進炭酸化試験の条件は，温度30℃，相対湿度40％，炭酸ガス濃度20％である。なお，測定はX線回折および熱分析によったが，試料は破砕後アセトンで脱水し，真空乾燥してから測定に供した。

3．実験結果および考察

3．１水酸化カルシウム量の分析

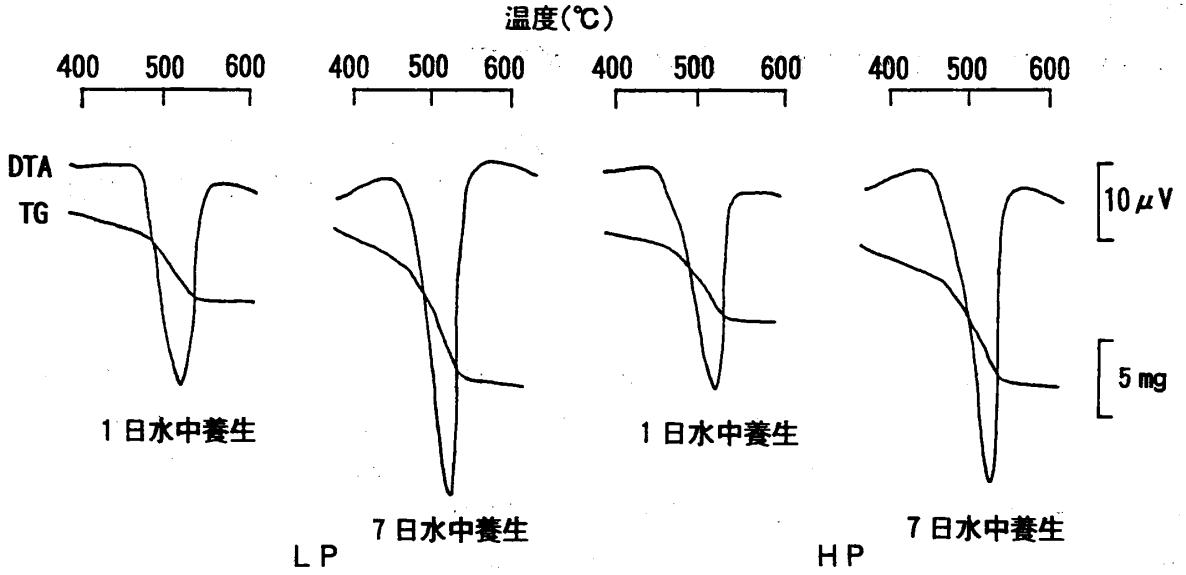
水中養生後のセメントペースト(0.6％R_2Oの試料をＬＰ，1.6％R_2Oの試料をＨＰという）の粉末X線回折図と熱分析曲線を，それぞれ，図－１と図－２に示す。ＬＰの水酸化カルシウムの生成量は１日水中養生後約10％，７日水中養生後で約15％である。ＨＰでもほぼ同様で，水酸化カルシウムの生成量そのものは，アルカリ量には殆ど影響されず，養生期間に大きく左右されることが判った。



図－１ 試料の粉末X線回折図（１日水中養生）

NII-Electronic Library Service

Japan Concrete Institute

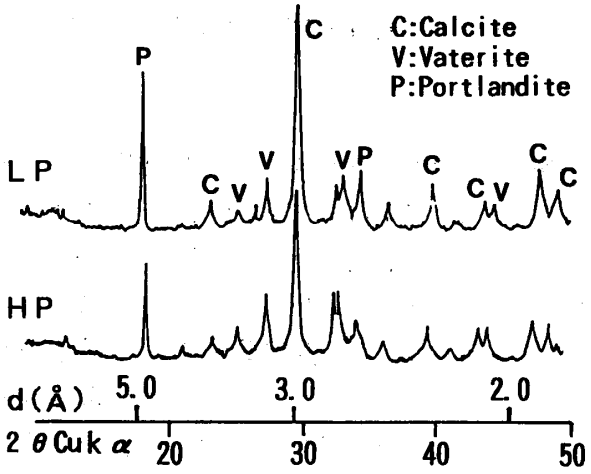


図－2　試料の熱分析曲線(1日および7日水中養生)

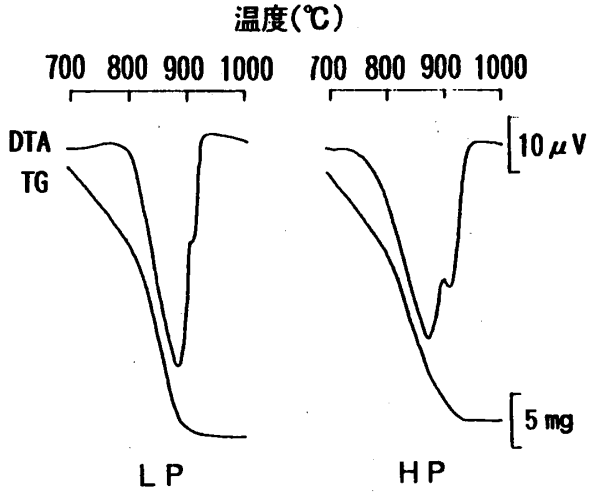
3．2炭酸化域のキャラクタリゼーション

促進炭酸化試験後のLPとHPについて，フェノールフタレイン溶液噴霧により赤色に着色しない部分（炭酸化域）を試料として採取し，粉末X線回折を行った結果を図－3に示す。LPでもHPでも少量の水酸化カルシウムのほか，カルサイトとファテライトの2種の炭酸カルシウムが検出され，両者のX線強度比を求めると，LPでは約6：1，HPでは約3：1となり，アルカリ量が高くなるに従ってファテライトの生成量が相対的に多くなる。

また，炭酸カルシウムは800℃～900℃に加熱すると炭酸ガスを放出して分解するため，熱分析法を用いることによって，減量を伴う吸熱ピークとして捉えることができる。そこで，LPとHPの炭酸化域の試料について，TG－DTA同時測定を行った。その結果は図－4に示すとおりで，両試料とも860～870℃に炭酸カルシウムの熱分解に由来する吸熱ピークが認められるが，高温側にショルダーあるいはショルダー型のピークを伴っているのが特徴的である。



図－3　炭酸化域試料の粉末X線回折図



図－4　炭酸化域試料の熱分析曲線

NII-Electronic Library Service

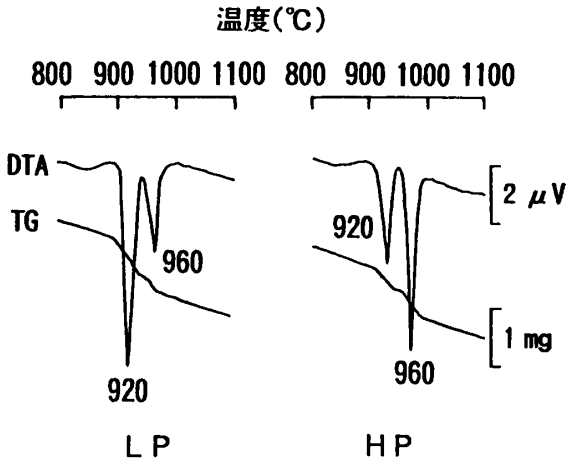
Japan Concrete Institute

主要なピークもショルダー型のピークも炭酸カルシウムの熱分解によるものであろうが，前段の炭酸カルシウム(Ⅰ)の熱分解により発生する炭酸ガスの自生雰囲気に影響されて，分解温度が高くなる炭酸カルシウム(Ⅱ)が存在すると考えられる。

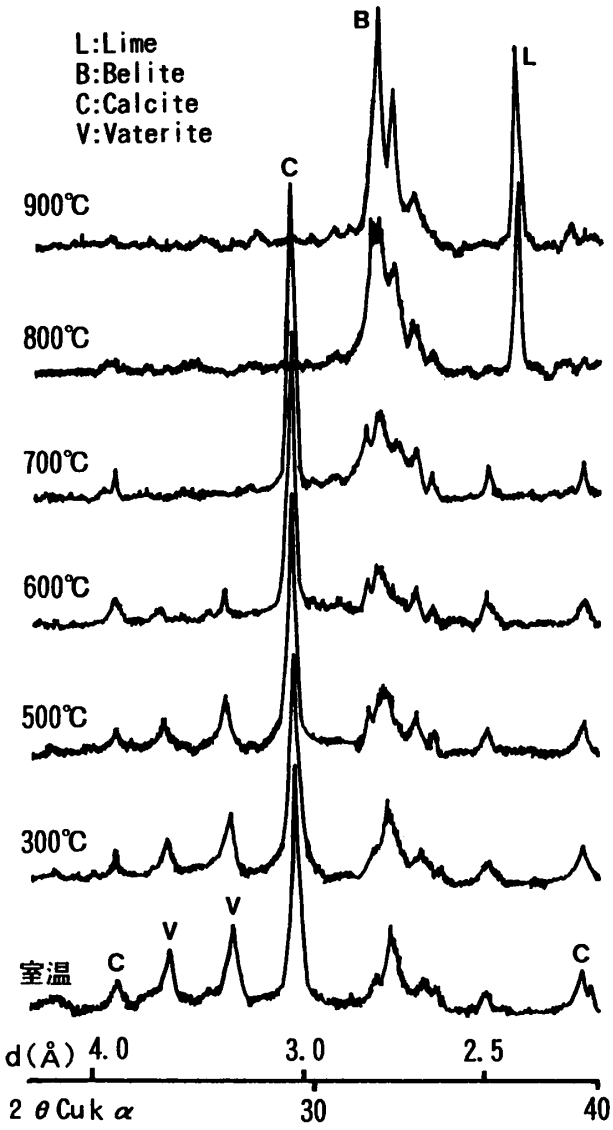
前述の二つの炭酸カルシウムを分離するため，ミクロの試料ホルダーを用いてかつ炉の内部を炭酸ガス雰囲気に保持してＴＧ－ＤＴＡ同時測定を行った。その結果は図－５に示すとおりで，920℃前後と960℃前後のピークに明瞭に分離する。鉱物標準試料のカルサイトについて全く同じ条件で測定した結果と比較すると，前者はカルサイトの熱分解反応によく一致し，後者はファテライトの熱分解反応に相当することが示唆される。

そこで，カルサイトとファテライトの両相を含むＨＰの炭酸化域の試料について，高温Ｘ線回折により，室温～1000℃の間における相変化を調べた。この結果は図－６に示すとおりで，500～700℃でファテライトの強度が減少し，逆にカルサイトの強度が増加する。この事実から，ファテライトが高温に加熱されるとカルサイトに転移すると考えられ，両相の関係を模式化すると図－７のようになる。

カルサイトの熱分解には結晶度などが大きく影響するといわれ，ファテライトから転移したカルサイトの結晶度は，元々存在するカルサイトとは当然異なると予想される。従って，炭酸ガス雰囲気下の熱分析曲線において，前段の炭酸カルシウム(Ⅰ)は元々存在したカルサイトの熱分解に，後段の炭酸カルシウム(Ⅱ)はファテライトから転移したカルサイトの熱分解によるものと考えても矛盾はないが，断定するためにはさらに詳細な解析が必要であろう。

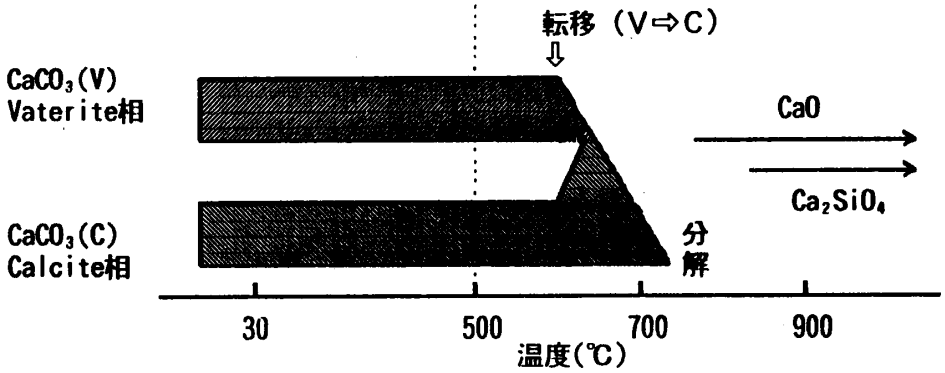


図－５　炭酸化域試料の熱分析曲線
（ミクロ，炭酸ガス雰囲気）



図－６　ＨＰの高温粉末Ｘ線回折図

NII-Electronic Library Service



図－7　カルサイトとファテライトの相関係

3．3ファテライトの生成とC－S－Hの炭酸化

セメント中のアルカリを高くすると，炭酸化により生成する炭酸カルシウムのうち，ファテライトの生成量が増加することが判った。ここで，ファテライトの成因を調べるため，試薬の水酸化カルシウムに水を加えたペーストを，先と同じ条件で促進炭酸化試験を実施した。その結果，炭酸化による生成物はカルサイトを主とし，少量のアラゴナイトが検出されたが，ファテライトは認められなかった。また，ケイ酸カルシウム水和物の一種であるジャイロライトの炭酸化ではファテライトが生成することを考え併せると，ファテライトはセメント水和物中のC－S－Hが炭酸化して生じたものと考えてもよいであろう。

小林ら［1］は，アルカリを添加したセメント水和物の性状を検討し，アルカリ濃度が高いと混練水中のCa濃度が減少する結果，Ca／Si比の小さいC－S－Hが生成することを指摘し，西川ら［3］は，Ca／Si比の小さいC－S－Hほど炭酸化が速いことを報告している。従って，セメント水和物の炭酸化を検討するには，C－S－Hに関する考察が不可欠であり，この指標としてファテライトに着目すれば，炭酸化のメカニズムの解明に大いに役立つと考えられる。

4．まとめ

アルカリ量を調整したセメントペーストを作製して促進炭酸化試験を実施し，セメント水和物の変質を検討した結果，次のような知見を得た。

①セメントの水和によって生ずる水酸化カルシウムの量はアルカリ量には殆ど影響されず，養生期間に大きく左右される。

②アルカリが高いセメントペーストでは炭酸化域にファテライトが多く生成する。

③ファテライトはC－S－Hの炭酸化の指標として利用でき，炭酸ガス雰囲気での熱分析によって元々存在するカルサイトと分離できる。

［参考文献］

1）小林一輔・小倉盛衛：セメント中のアルカリがコンクリートの諸性状に及ぼす影響，東京大学生産技術研究所報告，Vol.35，No.2，pp.23-60，1989.3

2）鈴木一孝・西川直宏・伊藤祐敏：コンクリートの劣化と生成水和物の変質，セメント技術年報，Vol.41，pp.351-354，1987

3）西川直宏・鈴木一孝，ケイ酸カルシウム水和物の炭酸化，セメント・コンクリート，No.528，pp.32-39，1991.2

NII-Electronic Library Service