

炭酸化したセメント硬化体の空隙構造評価

新潟大学大学院 学生会員 ○江口英寿
新潟大学工学部 正会員 佐伯竜彦 齋藤 豪

1. はじめに

コンクリートの炭酸化は水和物の分解を引き起こし、空隙構造を変化させる。その結果、物質移動抵抗性などの物性に影響を与えることが知られている。また炭酸化による空隙構造の変化は、混和材の有無や環境条件である湿度の違いにより異なることが知られている。

品田らの研究¹⁾より、普通セメントのみを使用したコンクリートとは異なり、高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートは、炭酸化により空隙構造が粗大化し物質移動抵抗性が低下することが報告されている。また、須田ら²⁾は相対湿度の違いにより、炭酸化する水和物の傾向が異なることを報告した。さらに水和物が空隙構造に与える影響は水和物の種類によって異なっており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が炭酸化した場合は空隙構造が緻密化するが、 C-S-H が炭酸化した場合空隙が粗大化する。その結果コンクリートの物質移動抵抗性に影響を与える。^{1,3)}

上記の通り、炭酸化は混和材の有無や相対湿度の違いにより影響が異なるが、その原因を統一的に説明できるような検討はされていない。従って本研究では上記の検討を目的に、空隙構造の観点から評価を試みた。

2. 実験概要

2.1 使用材料、配合及び作製方法

相組成測定用にペースト供試体、その他の実験にモルタル供試体を用いて実験を行なった。材料は、研究用普通ポルトランドセメント及び高炉スラグ微粉末 (プレーン $4000\text{cm}^2/\text{g}$)を使用した。モルタル供試体の細骨材には、セメント強さ試験用標準砂を

使用した。表-1 に配合を示す。なお、モルタルの細骨材量は体積比で 50%とした。

それぞれの供試体は、練り混ぜ後、ブリーディング水が確認できなくなるまで、1 時間ごとに練り返しを行なった後、 $3\times 4\times 0.5(\text{cm})$ の薄板状の型枠に打設した。その後 20°C で 91 日間の水中養生を行ない、実験試料とした。

2.2 調湿方法及び炭酸化条件

養生後の試料を、温度 20°C 、48%RHまたは 85%RHに調湿したデシケータの中で、質量が恒量になるまで静置した。その後同様の温湿度条件下で、 CO_2 濃度 3%に設定した中性化促進装置内で、質量が恒量になるまで供試体を静置し炭酸化試料とした。

2.3 セメント硬化体の水和停止方法

試料を $2.5\text{mm}\sim 5.0\text{mm}$ 程度に粗砕し、アセトン中に 2 日間浸漬した。その後、匂いがなくなるまで減圧環境下でアセトンを揮発させた。

2.4 相組成の測定

2.3 の処理後、ボールミルを使用して試料を粉砕し、 $90\mu\text{m}$ のふるいを全通させた後、11%RHの環境下で乾燥させ、測定用の試料とした。須田ら²⁾と同様の条件で、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は熱重量分析で、その他水和物はXRD/Rietveld解析により定量した。

2.5 空隙径分布の測定

水銀圧入試験及び窒素吸着試験を行なった。水銀圧入法は水和停止後の試料を、窒素吸着試験は水和停止後 110°C で 1h乾燥させた試料を用いて測定を行った。

2.6 酸素拡散係数の測定

酸素拡散実験は、白川ら⁴⁾が提案した方法で行った。供試体は $3\times 4\times 0.5(\text{cm})$ の硬化体を用いた。拡散実

験は,11%RH, 48%RH, 66%RH, 85%RHで調湿した試料及び 110°C乾燥を行なった試料を用いて行った.

表-1 ペーストおよびモルタルの配合

結合材	記号	水粉体比 (%)	混和材置換率 (%)
OPCのみ	N50	50	0
OPC +BFS	NB40	50	40
	NB70	50	70
	NB85	50	85

3. 実験結果および考察

3.1 各相対湿度で炭酸化した水和物の比較

図-1 および図-2に,各相対湿度において炭酸化したペースト供試体の炭酸カルシウムの各多形の生成量及びその生成量から算出した生成起源を示す. 図-2の計算方法に関しては, Auroyら⁵⁾の検討を参考にした. 具体的にはCalciteとAragoniteがCa(OH)₂から,VateriteがC-S-Hから生成されるものとして生成量の計算を行なった.なおN50 に関しては,C/Sを考慮して,Vateriteに加えAragoniteがC-S-Hから生成されるものとした.

図-1 より配合や湿度の違いによって,生成される多形の種類が異なることがわかる.図-2より配合に関わらず,85%RHと比較して48%RHでの炭酸化では,C-S-Hの炭酸化がより進行した.同じくCa(OH)₂の炭酸化量も増加しているが, C-S-H と比較して増加量は少ない.また,85%RHでの炭酸化では,スラグの置換率が高い程C-S-Hの炭酸化が進行した.

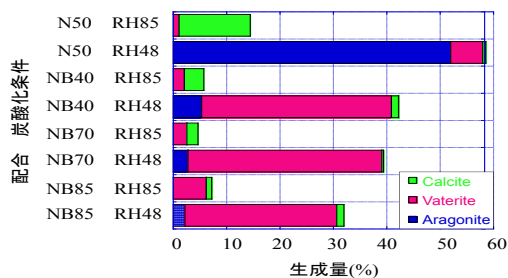


図-1 炭酸カルシウムの各多形の生成量

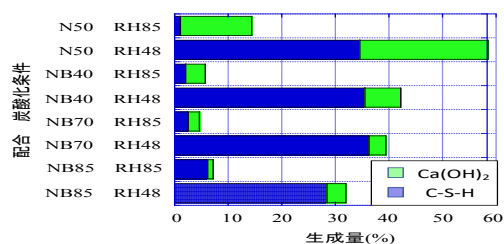


図-2 生成された炭酸カルシウムの起源

3.2 炭酸化前後における空隙構造の変化と炭酸化した水和物との関係

図-3に水銀圧入法により求めた累積空隙量, 図-4に13nm以下の空隙量を示す. 図-3よりNB85の48%での炭酸化を除いて,全空隙量が減少しており,炭酸化により空隙率が低下する既往の研究と同じ傾向を示したり.

Kelvin式より, 20°C85%RHの環境下では約13nm以下の空隙が, 20°C48%RHの環境下では約3nm以下の空隙径が水で満たされている. 図-4より配合に関わらず85%RHでの炭酸化では空隙量が変化していないが,48%RHでの炭酸化では空隙量が減少していることがわかる.以上のことから,炭酸化反応は空隙が水で満たされていない開放空隙で主に進行することを示している.炭酸化反応と開放空隙の関係と,3.1で述べた水和物と相対湿度の関係から, C-S-HとCa(OH)₂はそれぞれ存在領域が異なり,粗大な空隙にはCa(OH)₂が微小な空隙にはC-S-Hが主に存在していると考えられる.また,85%RHでの炭酸化では,スラグ置換率が高い程C-S-Hの炭酸化が進行していることから,配合の違いによってC-S-Hの存在領域が異なる可能性がある.ここで,C-S-HのC/S比に着目する.表-2に物質収支により計算した各配合における炭酸化前のC-S-Hの平均C/S比を示す.表-2よりスラグの置換率が高いほどC/S比が低くなることがわかる.つまりC/S比が低いほど,C-S-Hは大きな空隙形に存在していると考えられる.

これらの水和物と空隙構造の関係を、水和物の粒径の大きさから考察する。C-S-Hの粒径は10nm～100nm程度である。一方で、Ca(OH)₂は500nm～1000nmと水和物としては粗大であることが示されている⁵⁾。また森田ら⁶⁾は低C/S型C-S-Hは高C/S型と比較して粒径が大きいと仮定して空隙構造を計算し、その妥当性を確認した。そして、セメント硬化体の空隙はそれぞれの水和物間で形成されるので、水和物の粒径が大きいかほど大きな空隙が形成される²⁾。従って本研究の実験結果および粒径の観点から、水和物によって存在している空隙径が異なっていることは明らかであり、粗大な空隙にはCa(OH)₂が、微小な空隙にはC-S-Hが主に存在していると考えられる。また、C/S比によっても存在領域が異なり、低C/S型のC-S-Hは高C/S型のC-S-Hと比較して、粗大な空隙径に存在していると推察される。このように、水和物によって存在している空隙径の大きさの範囲が異なるため、混和材の有無や周囲の相対湿度の違いにより炭酸化の影響が異なると考えられる。

3.3 インクボトル空隙と水和物の関係

空隙構造に関してより詳細に検討するために、物質移動抵抗性に影響を及ぼしていると考えられるインクボトル空隙について検討を行った。水銀圧入試験を連続で2回行い、1回目と2回目の水銀圧入量の差から累積空隙量に占めるインクボトル空隙量の割合を求めた。結果を図-5に示す。NB系において、85%RHの炭酸化ではNB85を除いてインクボトル空隙量の割合が微増した。一方で48%RHでの炭酸化では減少する傾向であった。

3.1の結果より、85%RHの炭酸化におけるNB85や48%RHでの炭酸化で、C-S-Hの炭酸化がより進行したことを踏まえると、C-S-Hが持つゲル空隙や、C-S-H間の空隙がインクボトル空隙を形成しており、炭酸化によりC-S-Hが分解したことでインクボトル空隙量が減少したことがわかる。N50や85%RHの炭酸化におけるNB40やNB70ではインクボ

トル空隙量の割合が増加した。この原因はC-S-HのC/S比の違いであると考えられるので、今後C/S比の測定を通して検討していく予定である。

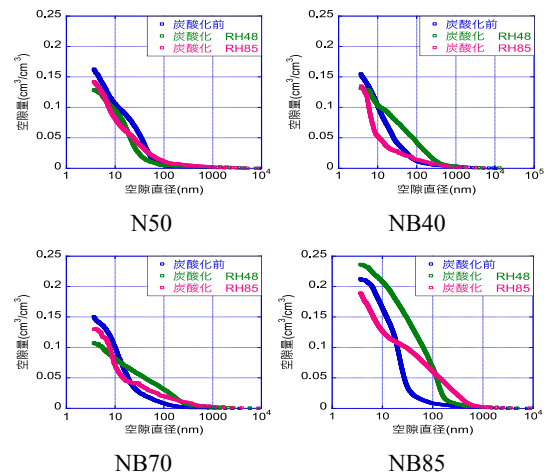


図-3 総空隙量(3.7nm～10000nm)

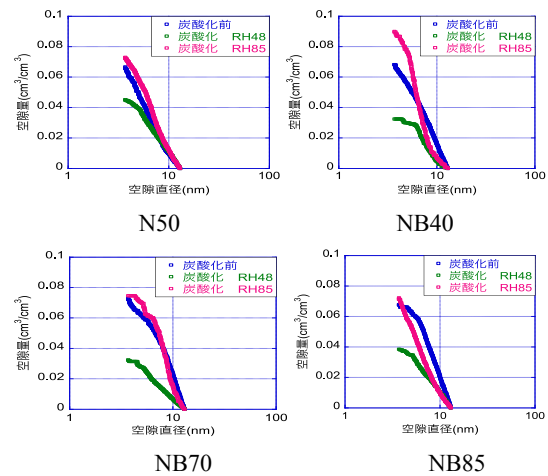


図-4 空隙量(3.7nm～13nm)

表-2 物質収支により計算したC-S-Hの平均C/S比

配合	C/S
N50	1.75
NB40	1.37
NB70	1
NB85	0.8

3.4 炭酸化前後の酸素拡散係数の比較

図-6に炭酸化前後の酸素拡散係数を示す。48%RHの炭酸化に着目すると、N50とNB系で傾向が異なる

っており, NB系は炭酸化前と比較して酸素拡散係数が大きく増加した. 一方で85%RHではNB85以外は酸素拡散係数が低下する傾向があった.

図-7に11%RHで調湿した供試体の酸素拡散係数と3.4で求めた毛細管空隙量に占めるインクボトル空隙の割合との関係を示す. 水銀圧入法で測定可能な範囲は毛細管空隙であり,かつ11%RHでの乾燥は毛細管空隙に存在する水分のみが発散する. インクボトル空隙は複雑な空隙構造を形成し,物質移動に影響を与えられている. 図-7よりインクボトル空隙量の割合が一定以上減少すると,拡散係数が大きく増加する傾向があることがわかる. このことと3.3より,C-S-Hのゲル空隙や空隙間で構成されるインクボトル空隙が,物質移動抵抗性に影響を与えている可能性があることがわかった.

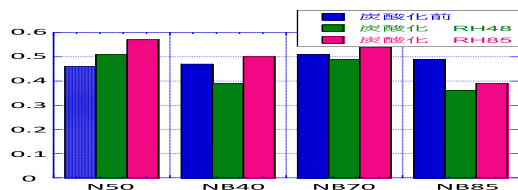


図-5 炭酸化前後のインクボトル空隙量の比較

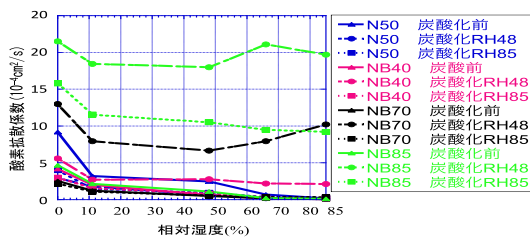


図-6 炭酸化前後の酸素拡散係数の変化

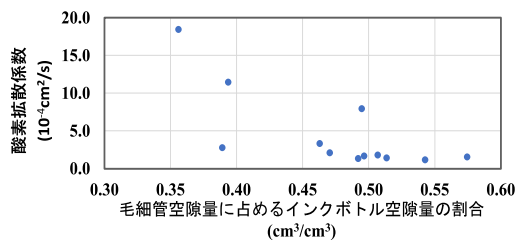


図-7 毛細管空隙量に占めるインクボトル空隙量の割合と酸素拡散係数との関係

4 まとめ

本研究では, 混和材の有無や相対湿度が炭酸化したセメント硬化体の物性に及ぼす影響の違いを, 空隙構造に着目して検討を行なった. 以下に本検討で得られた結果をまとめる.

- (1)炭酸化は空隙中が水分で満たされていない開放空隙において主に進行することが示された.
- (2)空隙中のC-S-HとCa(OH)₂はそれぞれ存在領域が異なり,開放空隙に存在する水和物が主に炭酸化する.また,C/S比の違いにより,C-S-Hの存在領域が異なることが示唆された.
- (3)C-S-Hによって構成される空隙がボトルネックとなっており,それが物質移動抵抗性を支配していることが示された.

本研究を通して,周囲の相対湿度や配合の違いによって,炭酸化による空隙構造への影響が異なるのは,(1)と(2)で述べた通り,各水和物の生成領域の違いと開放空隙の大きさによって,炭酸化する水和物が異なることが原因であることを明らかにした.

5 参考文献:

- 1)品田健太, 佐伯竜彦:混和材を用いたモルタルの塩化物イオン拡散性状と内部組織, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, pp.697-702 (2005)
- 2)須田裕哉, 富山潤, 齋藤豪, 佐伯竜彦:セメント硬化体の炭酸化収縮と水和物に及ぼす相対湿度の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.73,71-78 (2019)
- 3)小島彩, 吉田泰崇, 佐伯竜彦, 齋藤豪:C-S-Hの炭酸化が物質移動性状に及ぼす影響の評価, セメント・コンクリート論文集, Vol.66pp159-166(2012)
- 4)白川敏夫:セメント硬化体中への気体の拡散係数測定方法の提案, 日本建築学会構造系論文集, Vol.515,pp.15-21(1999)
- 5)MartinAuroy, Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂):Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking, Cement and Concrete Research, No109(2018)
- 6)森田顕資, 藤倉祐介: C-S-Hに着目したセメントペーストの空隙構造のモデル化に関する研究, Vol65,pp103-110(2011)