

論文

[1135] セメント水和物の炭酸化に及ぼす塩化物の影響

佐々木孝彦*1・立松英信*2・岩淵研吾*3

1. はじめに

昨今、炭酸化に関する研究が活発に進められ、従来から指摘されている水セメント比や養生条件の他に、新たにアルカリや塩化物もコンクリートの炭酸化を促進する要因と考えられるようになってきた。演者らは、これまで促進炭酸化条件下でセメント水和物の炭酸化に伴う変質を主としてX線的手法により検討し、炭酸化しやすいセメント硬化体が生成する場合には、炭酸化域には calcite の他に、vaterite と呼ばれる calcite とは結晶構造の異なる炭酸カルシウムが共存することを明らかにした [1, 2]。

本報告では、アルカリ塩化物の添加がセメント硬化体の炭酸化挙動に及ぼす影響を把握することを目的としてセメントペーストを作製し、促進炭酸化による変化を調べ、無添加あるいはアルカリ添加の場合と比較した結果について述べる。また、塩化物イオン共存下で合成した C-S-H の促進炭酸化による変化についても述べる。

2. 実験

2. 1 セメントペースト試料の作製

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 ($\text{Na}_2\text{O}=0.21\%$, $\text{K}_2\text{O}=0.60\%$) を用い、アルカリ塩化物を添加してセメントの重量に対して所定の等価 Na_2O 量に調整したもので、水セメント比50%で打設した(以下、この試料をCPと略記する)。等価 Na_2O 量は、 $1.2\%R_2\text{O}$ と $1.6\%R_2\text{O}$ の2水準(以下、識別が必要な場合には各試料を1.2CP、1.6CPと略記する)とし、この調整は、混練水に塩化ナトリウムを添加することで行った。また、比較検討用として、普通ポルトランドセメントのみを用いた試料(以下、この試料をNPと略記する)と水酸化ナトリウムで上述と同様の等価 Na_2O 量に調整した試料(以下、この試料をAPと略記する)を作製した。これらの試料は、1辺が20mmの立方体の型枠に打設、翌日脱型し、7日間水中養生を行った。

2. 2 塩化物イオン共存下でのC-S-Hの合成

塩化物イオン共存下でのC-S-Hの合成は、カルシウムの供給源として水酸化カルシウム、珪素の供給源として珪酸エチルを用いる鈴木らの方法 [3] に準じた。出発溶液としては、0.01モルの水酸化カルシウム溶液1000ml、0.444モルの珪酸エチル溶液22.5mlに、塩化物イオンとして0.1モルの塩化ナトリウム溶液100mlを混合したものであり、この混合溶液を室温にて7日間攪拌した後、吸引濾過により分離洗浄し、真空乾燥を行って試料とした。

2. 3 促進炭酸化試験

作製したセメントペーストの促進炭酸化は、温度30°C、相対湿度40%、炭酸ガス濃度20%の条件で行った。

*1 (財)鉄道総合技術研究所立松研究室研究員 (正会員)

*2 (財)鉄道総合技術研究所共通技術研究部次長 工博 (正会員)

*3 (財)鉄道総合技術研究所立松研究室主任研究員 工博

これらの試料の炭酸化深さは、所定期間促進炭酸化した後中央部で割断し、その面に1%フェノールフタレイン溶液を噴霧して赤く呈色しない領域の平均の深さとした。その後、この領域から採取した試料について、粉末X線回折により炭酸カルシウムのキャラクタリゼーションを行った。なお、試料は破碎後アセトンで脱水し、真空乾燥してから測定に供した。また、塩化物イオン共存下で合成したC-S-Hについても、前述の条件で促進炭酸化した後、生成炭酸カルシウムの同定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 炭酸化速度に及ぼす塩化物の影響

等価 Na_2O 量の異なるCPについて、促進炭酸化に伴う炭酸化深さの経時変化を図1に示す。この図にはNP、APのそれも併せて示した。4週間までの促進炭酸化における炭酸化深さは、 $\text{NP} < \text{CP} < \text{AP}$ の傾向を示し、アルカリ塩化物の添加によって炭酸化が促進されていることを確認した。しかし、CPの炭酸化の進行度はAPに比較して低く、本実験の促進炭酸化期間内ではアルカリ塩化物の添加はアルカリ水酸化物の場合ほど炭酸化を促進しない。

3.2 炭酸化域のキャラクタリゼーション

CPおよびAPについて、14日間の促進炭酸化によって生成した炭酸カルシウムの種類と量を粉末X線回折により調べた結果を図2、3に示す。

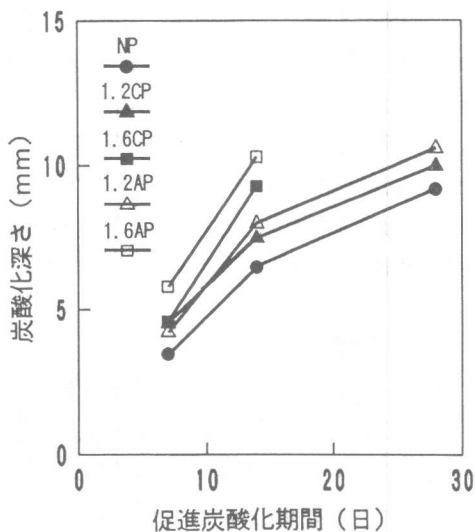


図-1 炭酸化深さの経時変化

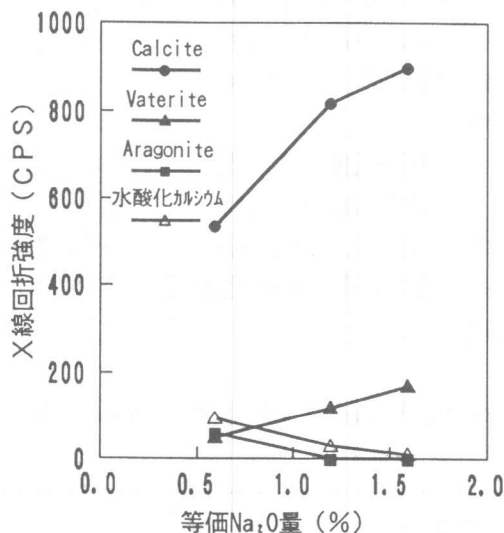


図-2 アルカリ水酸化物を添加した場合炭酸化域の粉末X線回折結果

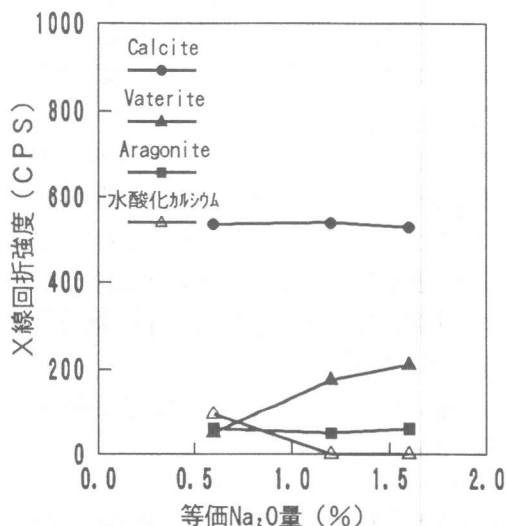


図-3 アルカリ塩化物を添加した場合炭酸化域の粉末X線回折結果

図中で横軸は等価 Na_2O 量、縦軸は回折強度であり、それぞれの物質に固有な回折線のうち最強ピークの回折強度をプロットしたものである。既に報告した [2] ように、アルカリ含有量が少ない ($0.6\%R_2O$) 場合は、炭酸カルシウムとして calcite のほかに aragonite が検出され、極く少量の水酸化カルシウムも残存している。これに対して、アルカリ水酸化物の添加量を増すと calcite の強度が増加することに加えて、最も特徴的なことは、aragonite が消失し、vaterite が出現することである。また、水酸化カルシウムはほとんど検出されなくなる。これらの結果から、アルカリ水酸化物添加の場合、vaterite の出現と aragonite の消失が、アルカリ水酸化物添加量の増加によるセメントペーストの品質低下と相関をもつことが推察された。

一方、アルカリ塩化物添加での、炭酸カルシウム各相の回折強度の変化は以下のように要約できる。vaterite の強度は、アルカリ水酸化物添加の場合と同様、アルカリ塩化物の添加量に比例して増加する傾向を示し、CPにおける強度はAPより若干強い。また、calcite と aragonite の強度は添加量によらずほぼ一定であり、アルカリ水酸化物の場合のような aragonite の強度の減少傾向は認められない。これらの結果から、アルカリ塩化物添加の場合、vaterite の生成はセメントペーストの品質低下と相関をもつが、aragonite の生成は、品質低下とは相関を示さないようである。

以上述べた実験事実を総合すると、アルカリ水酸化物添加の場合のセメントペーストの炭酸化しやすさと vaterite の生成との相関関係は、アルカリ塩化物添加の場合にもそのまま成立し、vaterite の検出はセメントペーストの炭酸化しやすさの指標として有効であることが確認された。

3. 3 塩化物イオン共存下で合成したC-S-Hの促進炭酸化による変化

CPの促進炭酸化で認められた vaterite と aragonite の生成と C-S-H との関連を検討するため、塩化物イオン共存下で合成した C-S-H の促進炭酸化による変化を調べた。

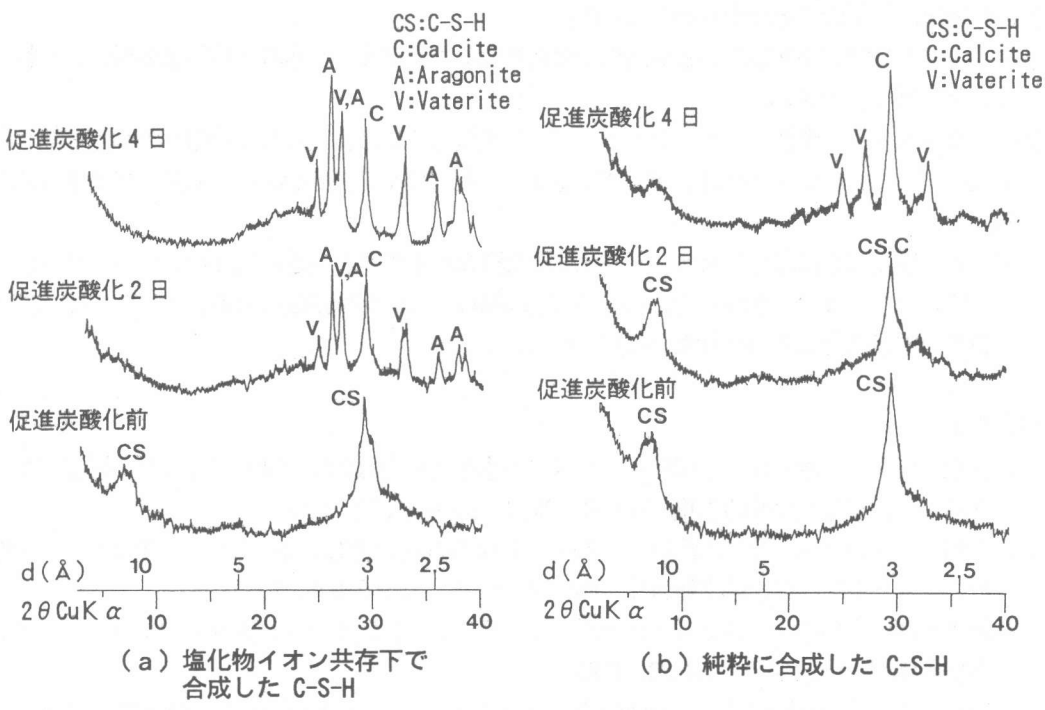


図-4 合成 C-S-H の促進炭酸化前後における粉末X線回折結果

合成物の促進炭酸化前後の粉末X線回折結果を図4に示す。この図には、水酸化カルシウム溶液と珪酸エチル溶液のみを用いて合成したC-S-Hの促進炭酸化による変化も併せて示した。

合成物は、 $2\theta = 7^\circ$ 付近の非常に幅広い回折線、 29.4° にピークをもつ若干シャープな形状の回折線を有し、赤外吸収スペクトルの結果も鈴木らの報告[3]と一致したことから、C-S-Hであると同定した。この試料を促進炭酸化させた結果、促進炭酸化2日目において既にvaterite、aragonite、calciteが検出されている。しかし、純粹に合成したC-S-Hのvateriteは、促進炭酸化2日目までは生成せず、促進炭酸化4日目でも塩化物イオン共存下で合成した場合の強度に比べれば小さい。これらの結果から、塩化物イオン共存下で合成したC-S-Hは炭酸化が速いことが判った。

このように、塩化物イオン共存下で合成したC-S-Hの促進炭酸化においても、calciteの他、vateriteが生成した事実から、C-S-Hはvateriteの生成起源のひとつであるという前報[2]の結果が塩化物イオン共存下でも同様に成り立っていることを示している。

なお、今回の塩化物イオン共存下で合成したC-S-Hの促進炭酸化ではcalcite、vateriteに加えてaragoniteも生成した。このことは、塩化物イオンはC-S-Hの構造中には含まれないとする鈴木らの結果[4]を考慮すれば、合成時に加えた塩化物イオンが洗浄等によっても完全には取り除かれず、aragoniteの生成において何らかの作用(例えば触媒的な作用)を及ぼしたとも考えられる。この点については、今後さらに詳細な検討が必要である。

4. まとめ

セメント水和物の炭酸化に及ぼす塩化物の影響を検討するため、アルカリ塩化物を添加して作製したセメントペーストを促進炭酸化し、生成した炭酸カルシウムのキャラクタリゼーションを行った結果、以下のことが明らかとなった。

- ①アルカリ塩化物が添加されると炭酸化は促進されるが、アルカリ水酸化物添加の場合と比較して、その程度は小さい。
- ②アルカリ塩化物を添加したセメントペーストの炭酸化域には、アルカリ水酸化物添加の場合と同様に、calciteとvateriteが生成するが、これに加えて、aragoniteも共存するようになる。
- ③アルカリ塩化物を添加したセメント硬化体の炭酸化しやすさと促進炭酸化におけるvateriteの生成とは、アルカリ水酸化物添加の場合と同様に、よい相関が認められ、セメント硬化体の品質を表す指標としての有効性が確認された。

参考文献

- 1) 立松英信・佐々木孝彦・小棹理子：セメント水和物の炭酸化に及ぼすアルカリの影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.13、No.1、pp.669-672、1991
- 2) 立松英信・佐々木孝彦・岩淵研吾：セメント水和物の炭酸化におけるファーテライトの生成、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.14、No.1、pp.905-908、1992
- 3) 鈴木一孝・西川直宏・林知延：低カルシウムC-S-Hのキャラクタリゼーション、セメント技術年報、Vol.42、pp.36-39、1988
- 4) Suzuki, K., Nishikawa, T., Ikenaga, H., and Ito, S. : Effect of NaCl or NaOH on the Formation of C-S-H, Cement and Concrete Research, Vol.16, pp.333-340, 1986