

論文

[1153] セメント水和物の炭酸化に及ぼす硫酸塩の影響

佐々木孝彦*¹・立松英信*²・岩淵研吾*³

1. はじめに

コンクリートの炭酸化は耐久性に影響する問題として広く研究が進められている。演者らは、これまで、炭酸化速度を支配する種々の要因を変化させてセメントペーストを作製し、促進炭酸化条件下で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てきた。その結果、炭酸化しやすい低品質なセメントペーストの炭酸化域には calcite の他に、vaterite と呼ばれる準安定相の炭酸カルシウムが共存すること [1、2] を明らかにし、促進炭酸化による水酸化カルシウムの消失と vaterite の生成とを指標とした品質判定法（促進炭酸化法） [3] を示した。

アルカリが混入すると炭酸化速度は速くなるが、塩の形で混入する場合は塩化物あるいは硫酸塩が一般的であり、前者については既に報告した [4]。本報告では、アルカリ硫酸塩を添加したセメントペーストの促進炭酸化による変化を調べた結果について、これまでの報告結果と対比しながら述べる。また、硫酸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、 $R_2O=0.6\%$ ($Na_2O=0.21\%$ 、 $K_2O=0.60\%$)、 $SO_3=2.74\%$ の普通ポルトランドセメントを用い、アルカリ硫酸塩を添加してセメント重量に対して所定のアルカリ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SPと略記する）。アルカリ量は、1.2%、1.6%、および3.0% R_2O の3水準（以下、識別が必要な場合は各試料を1.2SP、1.6SP、3.0SPと略記する）とし、調整は混練水に硫酸ナトリウムを添加することで行った。また、比較標準用として、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）も作製した。これらの試料は、一辺が40mmの型枠に打設後翌日脱型し、7日間水中養生を行った。なお、以下の考察においては、アルカリ水酸化物添加の場合をAP、アルカリ塩化物添加の場合をCPと略記して区別することとする。

2. 2 硫酸イオン共存下での C-S-H の合成

硫酸イオン共存下での 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 [5] 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、硫酸イオンとして0.1モルの硫酸ナトリウム溶液50ml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。

*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立松研究室室長、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

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℃、相対湿度40%、炭酸ガス濃度20%の条件で行った。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と水酸化カルシウムの残存量を調べた。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、硫酸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させた後、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硫酸塩の影響

アルカリ量を変化させたSP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および図-2に示す。比較試料として、図-1にはNPおよびAP、図-2にはCPを併せて示した。図-1の炭酸化深さを比較すると、 $AP > SP \geq NP$ となり、アルカリの添加によって炭酸化は速くなるが、硫酸塩としての添加は、水酸化物の場合に比較するとかなり遅く、無添加の場合よりはやや速い程度である。次に、図-2の炭酸化深さを比較すると、 $CP > SP$ であり、両者にはかなりの違いがある。例として促進炭酸化28日間の結果では、3.0SPの炭酸化深さは10.5mmであり、アルカリ量として約1/2程度の1.6CPの13.0mmよりなお遅い。

これらの結果を総合すると、アルカリ添加による炭酸化速度は、 $AP > CP > SP > NP$ の順となる。すなわち、水酸化物としてのアルカリの添加は著しく炭酸化を促進するが、中性塩としての添加は穏やかになること、中性塩のうち、硫酸塩の場合には、特にアルカリ量が多くならない限り、炭酸化速度への影響は少ないと考えることができる。

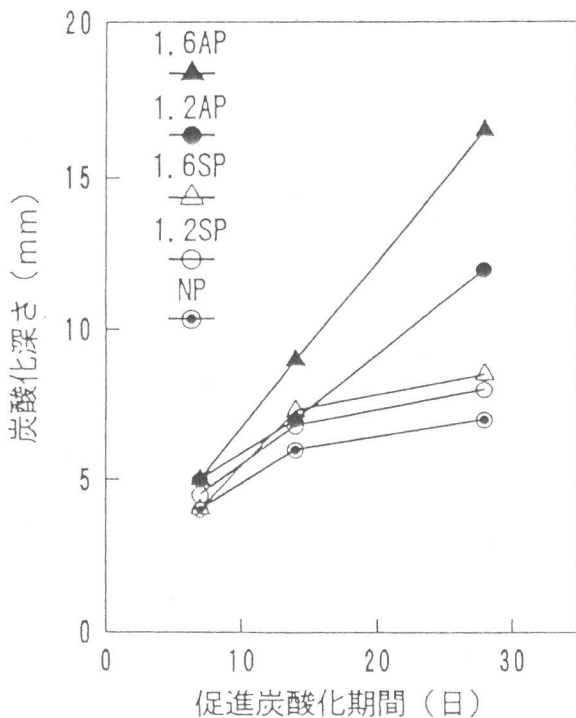


図-1 炭酸化深さの経時変化 (その1)

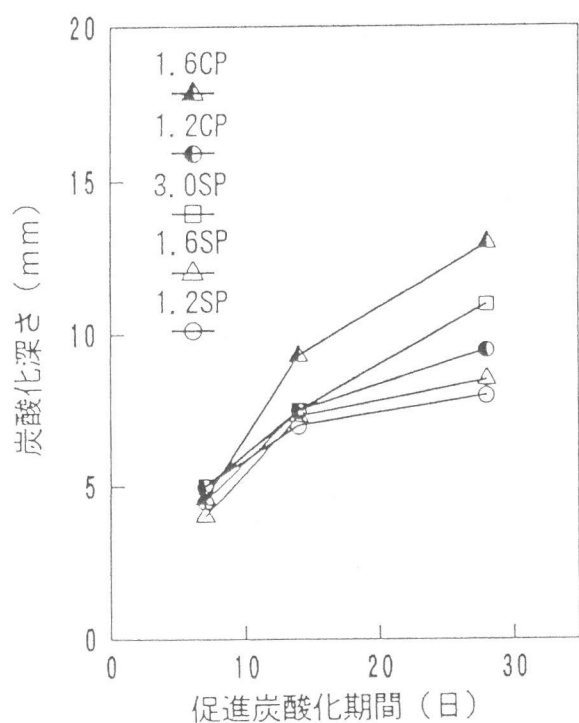


図-2 炭酸化深さの経時変化 (その2)

3. 2 炭酸化域のキャラクタリゼーション

アルカリ量を変化させたSPについて、促進炭酸化14日間後に生成した炭酸カルシウムの種類と水酸化カルシウムの残存量を粉末X線回折により調べた結果を図-3に示す。なお、図中で横軸は R_2O 量、縦軸は各相の粉末X線回折における最強ピークの強度である。炭酸化しやすさの指標としての vaterite に着目すると、APあるいはCPの場合 [4] と同様に、SPの場合にも添加量の増加に従って生成量が増加している。

炭酸化しやすいセメントペーストでは、促進炭酸化に伴って vaterite が生成するという従来から指摘している関係が、この場合にも成立しており、炭酸化しやすさの指標としての有効性が確認された。

一方, calcite および aragonite の生成量は、添加量によらずほぼ一定である。また、水酸化カルシウムは、添加量が少ない場合には僅かに残存するが、添加量の増加に伴いほとんど検出されなくなる。

この結果は、calcite の急速な増加をもたらすAPとは異なり、傾向としてはCPに類似している。ただし、炭酸化速度にも現れているように、同じアルカリ量では、SPはCPより穏やかな挙動を示すようである。

3. 3 C-S-H の促進炭酸化による変化

SPの促進炭酸化で生成した vaterite の生成と C-S-H との関連性を検討するため、硫酸イオン共存下で C-S-H を合成し、粉末X線回折により促進炭酸化による変化を調べた。

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。粉末X線回折における $2\theta = 7^\circ$ 付近の非常にブロードな回折線と $2\theta = 29.4^\circ$ のややシャープな回折線、赤外線吸収スペクトルにおける波数 980cm^{-1} の吸収、蛍光X線分析におけるCaとSiの存在から、合成物は、C-S-H と同定した。

また、この C-S-H は、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ の組成比 (モル比) で、S成分は検出されないことから、水酸化カルシウム溶液と珪酸エチル溶液を用いて合成した純粋な C-S-H [4] と組成的には大きな違いはないものと推定される。

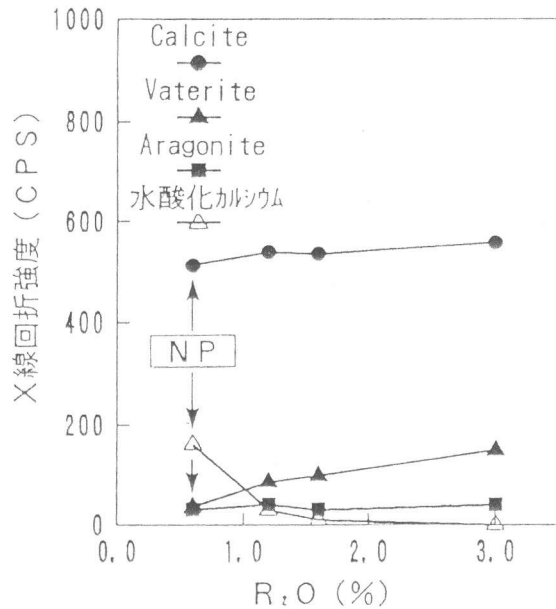


図-3 アルカリ硫酸塩を添加した場合の炭酸化域の粉末X線回折結果

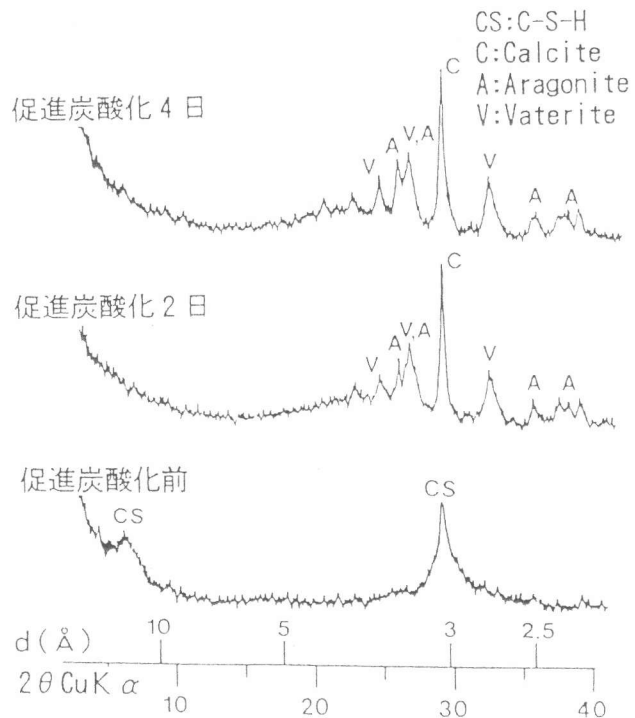


図-4 合成 C-S-H の促進炭酸化前後における粉末X線回折結果

しかしながら、この C-S-H を純粹に合成した C-S-H と比較すると、粉末X線回折パターンにおいて、回折線の強度が低下したり、よりブロードになっており、結晶性が低いことを示唆している。この原因としては、共存する硫酸イオンが C-S-H 生成時の固液平衡の状態に影響を与える結果、溶液内でのカルシウムイオンや珪酸イオンの挙動が異なってくることが推察される。この点に関しては、C-S-H の電子顕微鏡などによる直接観察や液相の分析を含めたより詳細な検討が必要であろう。

次に、この C-S-H を促進炭酸化させた結果、2日間で安定相の calcite、aragonite に加えて準安定相の vaterite が検出された。また、これらの相の強度は促進炭酸化期間の経過に伴って増加した。しかし、純粹に合成した C-S-H の促進炭酸化では、2日間ではほとんど炭酸化は進まず、vaterite も検出されていない。これらの結果から、硫酸イオン共存下で合成した C-S-H は純粹に合成した C-S-H に比べて炭酸化に伴う分解が速いことになり、この傾向は、塩化物イオン共存下での結果 [4] と類似している。

4. まとめ

セメント水和物の炭酸化に及ぼす硫酸塩の影響を検討するため、アルカリ硫酸塩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アルカリ硫酸塩を添加すると炭酸化は促進され、その程度は、アルカリ水酸化物の場合が最も大きく、アルカリ中性塩の場合は穏やかになる。なかでも硫酸塩の場合には、特にアルカリ量が多くならない限り、炭酸化速度への影響は少ない。
- ②アルカリ硫酸塩を添加したセメントペーストの炭酸化域には、3種の炭酸カルシウムが生成し、これらの生成状況はアルカリ塩化物を添加した場合と類似している。
- ③炭酸化しやすさと促進炭酸化における vaterite の生成とは、これまでと同様に、よい相関が認められ、セメントペースト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ストライトの生成、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 14、No. 1、pp. 905-908、1992
- 3) 日本コンクリート工学協会 炭酸化研究委員会：炭酸化を受けたコンクリート構造物の判定マニュアル、pp. 36-41、1993. 3
- 4) 佐々木孝彦・立松英信・岩淵研吾：セメント水和物の炭酸化に及ぼす塩化物の影響、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 15、No. 1、pp. 807-810、1993
- 5) 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