

論文 エコセメントを用いた硬化体中の固定塩素に及ぼす炭酸化の影響

松本 健一*1・河合 研至*2・横山 滋*3・田中 敏嗣*4

要旨: 原料に都市型廃棄物を使用したエコセメントは化学成分や強度発現性の観点から普通ポルトランドセメントと同等な RC 材料としての使用が期待されているが, このセメントのコンクリートとしての化学的耐久性のうち炭酸化に関しては硬化体中に固定される塩素が分解反応によって遊離し, 鉄筋腐食を生じることが懸念されている。本研究は普通形エコセメントペーストを促進炭酸化することにより, 塩素を含んだ複塩の分解に関して検討を行ったものである。

キーワード: エコセメント, 炭酸化, 鉄筋腐食, 可溶性塩分, 塩分拡散

1. はじめに

近年, 資源循環型社会の構築や環境負荷低減の観点から開発が進められた普通形エコセメントは物理的特性や強度発現性に関して普通ポルトランドセメントと同等であることや, RC 材料への適用性を示唆する報告¹⁾がなされていることから普通形エコセメントの RC 材料としての使用が期待されている。

エコセメント中の塩素は水和時に難溶性のフリーデル氏塩($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$)として固定されるため, 鉄筋腐食への影響はないとされている。筆者らの研究²⁾においても普通形エコセメント硬化体の細孔溶液組成分析の結果において, 鉄筋の腐食に影響を及ぼす細孔溶液中の塩化物イオン濃度はフリーデル氏塩への固定化が進むことによって低下し, エコセメントは普通ポルトランドセメントに比較して遜色のない鉄筋腐食抵抗性を有するとの結論を得た。しかし, エコセメントを用いた硬化体において, 炭酸化が生じると固定塩分が分解し細孔溶液中の塩化物イオン濃度の上昇につながるため, 鉄筋腐食が懸念されることになる。

本研究では普通形エコセメントを用いたコンクリートの化学的耐久性を把握することを目的

として, 普通形エコセメント硬化体が炭酸化を受けた場合の塩素の挙動や炭酸化が硬化体組成へ及ぼす影響に関して実験的な検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントには普通形エコセメント(塩素含有量 540ppm, 以下 E540 と称す)ならびに普通ポルトランドセメント(塩素含有量 130ppm, 以下 NC130)を使用した。表-1 にセメントの物理的特性ならびに E540 の鉱物組成を, 表-2 に化学的特性を示す。

2.2 供試体の作製および養生方法

供試体は W/C=0.50, $\phi 50 \times 85$ mm のセメントペースト供試体とし, 使い捨て型枠に打設後 20°C のもとで 28 日間の密封養生を行った。脱型後に供試体上下面を 2~3mm 程度研磨した後, 供試体側面からの炭酸化進行を防ぐため, 側面

表-1 セメントの物理的特性, 鉱物組成

名称	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	鉱物組成(%)			
			C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A
E540	3.16	4660	52.2	9.6	13.3	13.7
NC130	3.16	3410	—	—	—	—

*1 広島大学大学院生 工学研究科構造工学専攻 (正会員)

*2 広島大学助教授 大学院工学研究科社会環境システム専攻 工博 (正会員)

*3 太平洋セメント株式会社中央研究所エコセメントグループリーダー 工修 (正会員)

*4 太平洋セメント株式会社中央研究所エコセメントグループ 工博 (正会員)

表-2 セメントの化学的特性

名称	化学成分(%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
E540	17.1	7.94	4.36	61.4	1.80	3.74	0.24	0.02	0.054
NC130	20.1	5.04	3.08	64.3	1.13	2.09	0.30	0.37	0.013

をエポキシ樹脂塗布用プライマーでシールし、促進炭酸化に供した（図-1 参照）。促進炭酸化は 40℃, 60%R.H., CO₂ 濃度 10%のもとで行い、促進炭酸化期間を 2, 4, 8 週とした。

2. 3 細孔容積, 中性化深さの測定ならびに分析試料の採取方法

図-2 に示すように炭酸化が終了した供試体の角の一部を削ぎ落とし、断面にフェノールフタレイン 1%エタノール溶液を噴霧して中性化深さを測定した後、図-3 に示すように得られた中性化深さをもとにして炭酸化部, 炭酸化フロント部, 未炭酸化部において供試体からスライス試料の採取を行った。なお, 炭酸化部以外のスライス試料はいずれも厚さを 2mm 程度とした。スライス試料は採取後に粉碎し, アセトンに浸漬して真空脱気を行った後に脱炭酸デシケータ内で保存した。また, 炭酸化を行っていない硬化体について, 水銀圧入式ポロシメータを用いて細孔容積の測定を行った。

2. 4 硬化体の組成分析

2. 3 で採取した試料について TGA（熱重量分析装置）を用いて水酸化カルシウムならびに炭酸カルシウム生成量の定量を行った。また JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に基づき, 可溶性塩分として水溶性塩化物イオンの定量を行った。水溶性塩化物イオンの抽出には 50℃の温水を用いた。さらに粉末 X 線回折装置 (XRD) を用いて硬化体の組成分析を行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 中性化深さ試験結果

図-4 に中性化深さ試験結果を示す。促進炭酸化 2 週における中性化深さは NC130, E540 のいずれも同じ程度であるが, 促進炭酸化期間

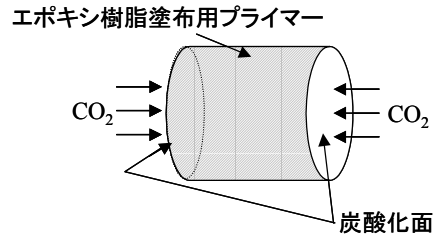


図-1 促進炭酸化用供試体の概要

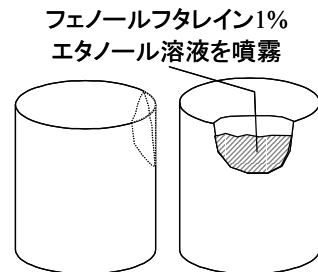


図-2 中性化深さ試験

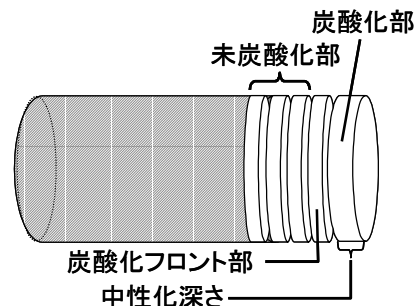


図-3 分析用試料の採取方法

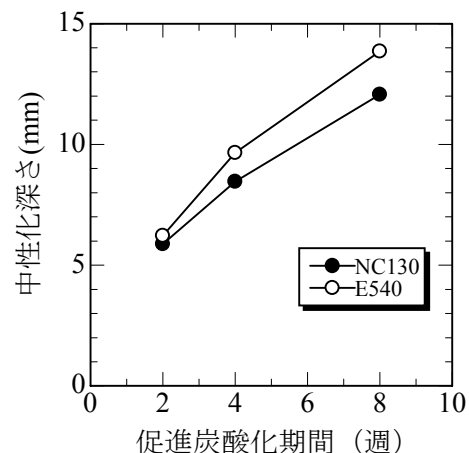
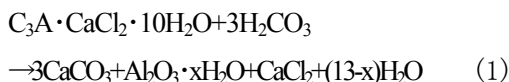


図-4 中性化深さ試験結果

が長くなるほど E540 の方が中性化深さの進行が速くなっている。これは、図-5 の積算空隙量が E540 で NC130 よりも多いことならびに後述するように、E540 の水酸化カルシウム生成量が NC130 と比較して少ないためであると考えられる。

3. 2 水溶性塩化物イオン量

試料 1g に対する水溶性塩化物イオンの定量結果を NC130 ならびに E540 についてそれぞれ図-6 ならびに図-7 に示す。各炭酸化期間における中性化深さも合わせて図の左下部に示している。炭酸化部分における水溶性塩化物イオン量は概して全炭酸化期間において NC130 で約 0.009%, E540 で約 0.041%と、他の部分と比較して可溶性塩分量が極めて多くなる。W/C とセメントの塩素含有量を用いて求められる計算上の試料 1g に対する塩素含有量は NC130 で 0.0087%, E540 では 0.036%であり、NC130, E540 共に炭酸化部分でのセメント硬化体中のフリーデル氏塩は炭酸化によって式(1)の反応式のように分解し、固定された塩分はほぼ全量遊離したものと考えられる。



フリーデル氏塩の炭酸化によって遊離した塩化物イオンには炭酸化部と未炭酸化部との間でその濃度勾配が生じる。従って炭酸化部の塩化物イオンが濃度拡散によって供試体内部へと移動する。NC130 について見たとき、炭酸化部分における水溶性塩化物イオンは多いが、その他の部分では同一供試体の深さ方向について概して大きな相違が見られず、炭酸化部に最も近い炭酸化フロント部での水溶性塩化物イオン量も他の部分との大きな相違がない。このことは遊離した塩化物イオンが濃度拡散によって炭酸化フロント部へと移動した後に、フリーデル氏塩や C-S-H へ再固定されているものと考えられる。一方で同様な観点から E540 を見た場合、炭酸

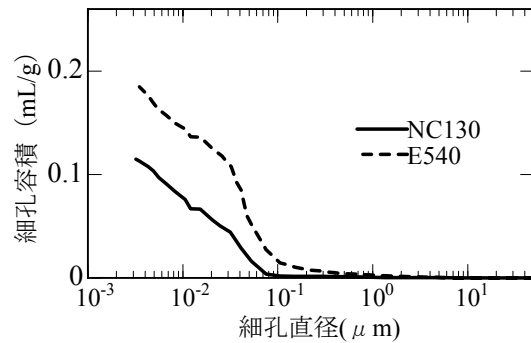


図-5 積算空隙量 (材齢 28 日)

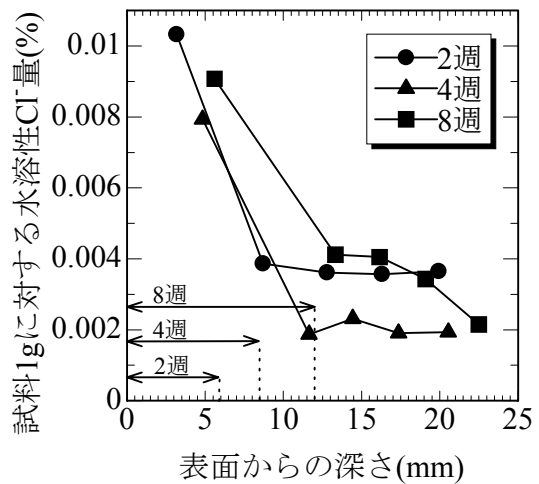


図-6 水溶性塩化物イオン量 (NC130)

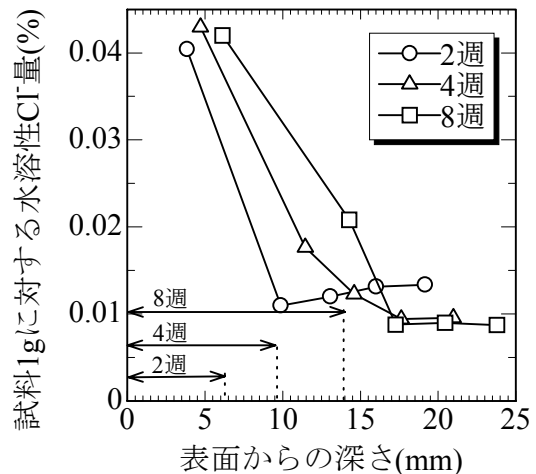


図-7 水溶性塩化物イオン量 (E540)

化フロント部の水溶性塩化物イオン量は促進炭酸化期間 4 週以降で若干ではあるが漸増する傾向を示している。このことと塩化物イオンの濃度勾配に関して炭酸化部と未炭酸化部の水溶性塩化物イオン量の差を見たとき、NC130 で約 0.006%, E540 で約 0.03%であり濃度勾配は E540

の方が大きいことを考慮すると、濃度拡散による塩化物イオンの炭酸化フロント部への移動速度が炭酸化フロント部での再固定速度を上回っているために、硬化体中へ再固定されないまま存在している塩化物イオンが水溶性塩化物イオンとして抽出されたものと考えられる。この傾向は更に炭酸化を促進させても続き、炭酸化フロント部の水溶性塩化物イオン量は増加すると考えられることから、更に促進期間が長い場合の検討を行う必要がある。一方で炭酸化を行ったペースト供試体の細孔溶液組成の観点から、炭酸化によるフリーデル氏塩の分解と未炭酸化部でのフリーデル氏塩への再固定に関して、両者の速度はほぼ等しいとする見解³⁾がある。本研究においては供試体の W/C が 0.50 と高いことや、60%R.H.としたことによって炭酸化速度が速いことが起因して塩化物イオンの分解速度が再固定速度を上回ったものと思われる。

また、炭酸化を行っていない供試体（材齢 28 日）の水溶性塩化物イオン量を図-8 に示す。この結果はそれぞれのセメントにおいて未炭酸化部の水溶性塩化物イオン量にほぼ等しいことから未炭酸化部においては炭酸化によるフリーデル氏塩の分解が生じていないと考えられる。

3. 3 熱分析ならびに粉末 X 線回折試験結果

図-9 に促進炭酸化開始時の供試体（材齢 28 日）から採取した試料についての熱分析結果を、また促進炭酸化を行った供試体について深さ方向に採取した試料の熱分析結果を図-10 に示す。Ca(OH)₂ 生成量、CaCO₃ 生成量はいずれもセメントに対する質量百分率で表しており、CaCO₃ は等価な Ca(OH)₂ の量に換算した値で示している。試料中の Ca(OH)₂ 生成量は炭酸化の有無にかかわらず NC130 で E540 よりも多くなる傾向を示した。3. 1 で述べた通り、中性化深さが NC130 よりも E540 の方が大きくなることを裏付けているものと思われる。

CaCO₃ の存在は炭酸化部以外においても確認

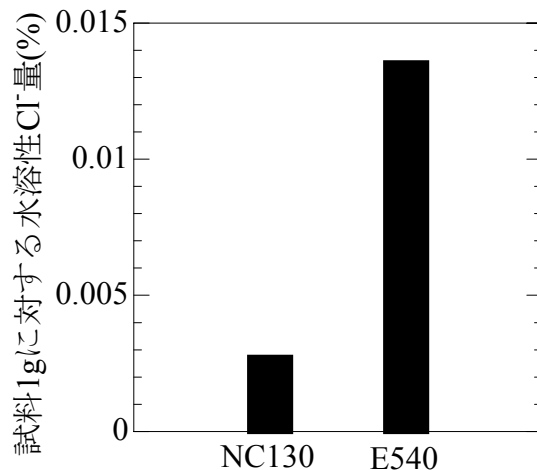
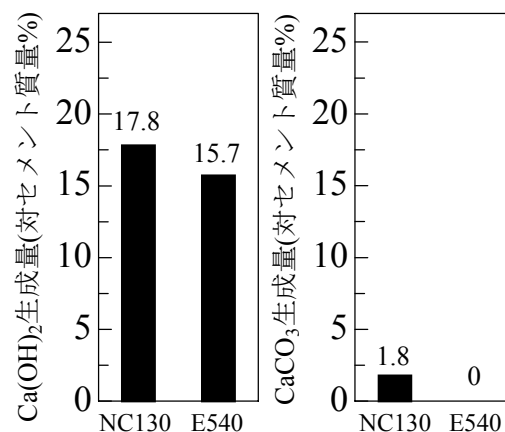


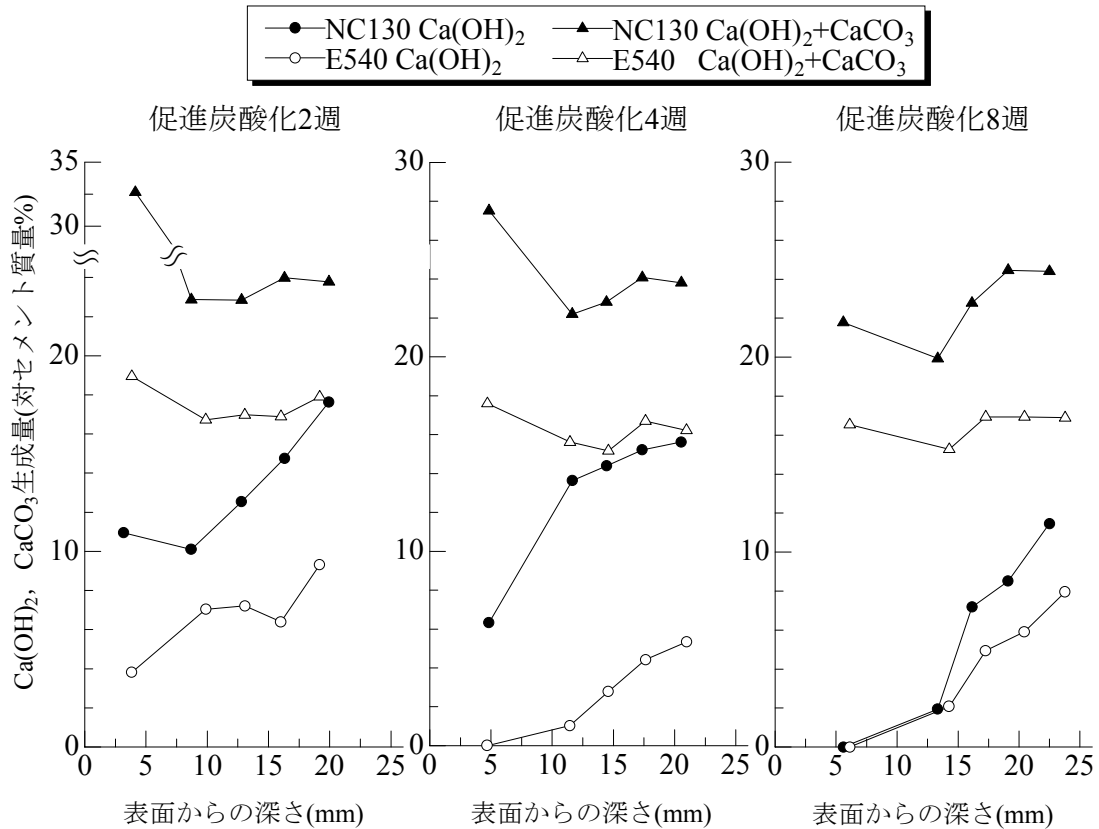
図-8 水溶性塩化物イオン量（材齢 28 日）



※ CaCO₃ 量は等価な Ca(OH)₂ 量への換算値

図-9 熱分析結果 (W/C=0.50, 材齢 28 日)

されている。小林らの研究⁴⁾では促進炭酸化によって供試体の表面からだけでなく、毛細管空隙を通じて供試体内部へと炭酸ガスが進行し、内部でも炭酸化が生じていると報告しており、本研究においても同様な現象が生じていると考えられる。このことと 3. 2 において未炭酸化部と炭酸化を行っていない供試体の水溶性塩化物イオン量がほぼ同程度であることを勘案すると、普通形エコセメントにおいては普通ポルトランドセメントと同様に、炭酸化反応に対して液相にカルシウムイオンを供給する塩は第一に Ca(OH)₂ であり、Ca(OH)₂ が完全に消失した後にフリーデル氏塩や C-S-H からの液相へのカルシ



※ CaCO₃量は等価なCa(OH)₂量への換算値

図-10 熱分析結果

ウムイオンの供給すなわち Ca(OH)₂以外の複塩の炭酸化が生じるものと思われる。

また材齢 28 日での等価 Ca(OH)₂ 生成量は NC130 で 19.6%, E540 で 15.7%であるのに対して炭酸化部での等価 Ca(OH)₂ 生成量は NC130 で 30%, E540 で 18%程度と、炭酸化部においては NC130, E540 共に C-S-H の炭酸化が生じる段階にまで達していることがわかる。

促進炭酸化期間 8 週の供試体について粉末 X 線回折試験結果を NC130 ならびに E540 についてそれぞれ図-11 ならびに図-12 に示す。E540 では先の熱分析の結果と同様、炭酸化部のみならず内部における全ての未炭酸化部において Calcite の存在が確認でき、さらに炭酸化を促進することによって生じやすいと言われている Aragonite や Vaterite の存在⁵⁾が確認された。一方 NC では、炭酸化 8 週であるにもかかわらず熱分析では確認できなかったが僅かな Ca(OH)₂ の存在が確認でき、炭酸化が表面からの反応の

みで生じていないことを示している。今後は、自然状態と促進下での炭酸化の比較の観点から、表面部からの炭酸化の進行に伴う塩分分布状態の変化や硬化体組成の変化を検討する必要があるものと考えられる。

4. 結論

本研究は都市ごみ焼却灰を主原料として製造され、実用段階に達した普通形エコセメントの化学的耐久性に着目し、炭酸化が及ぼす固定塩分への影響について実験的な検討を行った結果、以下のような結論を得た。

(1) 同一配合のもとでペースト供試体に促進炭酸化を行った場合の中性化深さは普通ポルトランドセメントよりもエコセメントの場合で大きくなった。またエコセメント硬化体は普通ポルトランドセメントと比較して空隙量が多く、Ca(OH)₂ 生成量が少ない。このことがエコセメントの中性化深さを大きくしている。

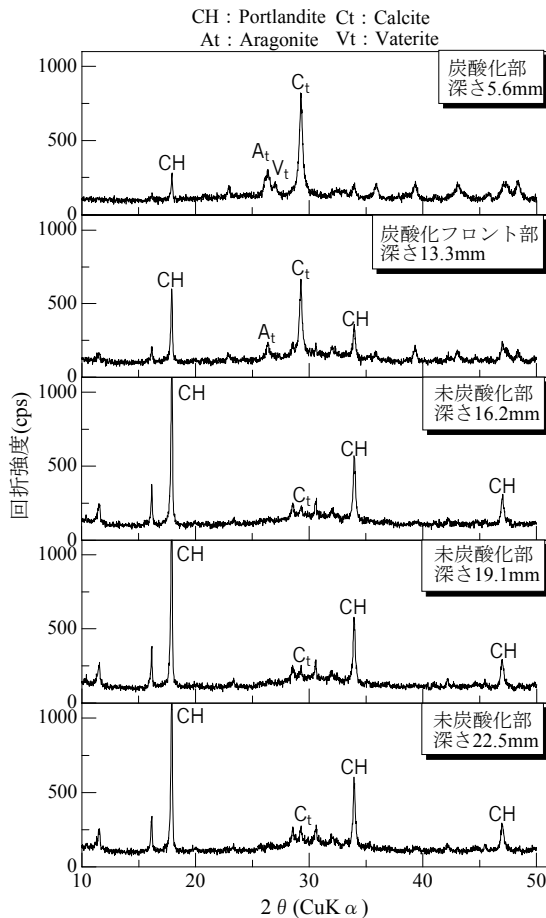


図-11 XRD 分析結果 (NC130, 炭酸化 8 週)

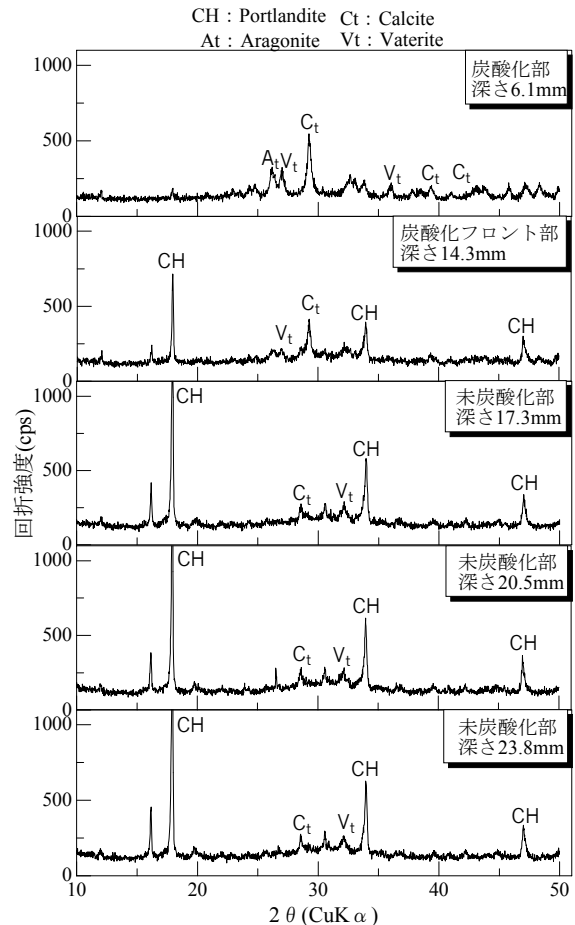


図-12 XRD 分析結果 (E540, 炭酸化 8 週)

(2) 著しく炭酸化を受ける環境においては普通形エコセメントの炭酸化フロント部での塩化物イオンの再固定速度よりもフリーデル氏塩の分解速度の方が速いために炭酸化フロント部での可溶性塩分量が炭酸化期間に応じて増加する。

(3) 未炭酸化部においては若干の炭酸化反応が生じているものの、水溶性塩化物イオン量に変化しない。すなわち炭酸化反応が軽微な段階ではフリーデル氏塩や C-S-H の分解はほとんど起こらない。

参考文献

- 1) 平尾 宙, 横山 滋, 原澤 修一, 阿部 道彦: 都市ごみ焼却灰を主原料としたセメントの硬化体における塩化物イオンの挙動, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.13-18, 2000

- 2) 河合 研至, 田澤 榮一, 松本 健一, 横山 滋, 都市型廃棄物を利用したセメント水和物の塩素挙動, セメント・コンクリート論文集, No.54, pp.502-507, 2000
- 3) 河合 研至, 田澤 榮一, 川崎 渉, 横山 滋, 都市型廃棄物を利用したセメントの塩素含有量と鉄筋腐食抵抗性, セメント・コンクリート論文集, No.53, pp.425-430, 1999
- 4) 小林 一輔, 宇野 祐一, コンクリートの炭酸化に関する研究(Ⅲ), 生産研究, 第 40 巻 11 号, pp.30-32, 1988,
- 5) 鈴木 一孝, 野尻 陽一, 松岡 康訓, コンクリートの組織構造の診断, コンクリート構造物の耐久性診断シリーズ 4, 森北出版, p.56, 1993