

論文の内容の要旨

論文題目

セメント硬化体の炭酸化収縮メカニズムに関する研究

氏名：中田清史

RC 構造物が要求される性能を発揮し、想定される共用期間に渡ってその性能を維持し得る耐久性を有しているかどうかは極めて重要な情報である。コンクリートの劣化メカニズムを把握することは、その耐久性を効率よく検証することに貢献すると考えられる。コンクリートの炭酸化は RC 構造物において主要な劣化現象であるが、炭酸化後のコンクリートの性質変化については異なる見解が見られる。特に物質移動特性については炭酸化によって劣化するとの報告があり、従来の空隙構造のみではこの変化を説明できない可能性が示唆されている。

コンクリートの物質移動抵抗性を考慮するうえで、収縮により生じる微細なひび割れは空隙構造の変化と並んで欠かせない影響因子である。しかし、炭酸化に伴う収縮性状やそのメカニズム、炭酸化収縮ひび割れが物質移動抵抗性に与える影響についてはこれまで十分に議論されていない。以上を踏まえて本研究では 3 つの目的を設定し、普通ポルトランドセメントを対象とした実験的研究を行った。

目的 1 異なる環境における炭酸化性状・炭酸化収縮性状の把握

セメント硬化体が炭酸化した際の収縮量、炭酸化度合い、乾燥度合いを併せて測定し、炭酸化収縮性状を明らかにすることを目的とした。また、これと同時に各水和生成物の炭酸化性状やセメント硬化体の炭酸化収縮性状に与える水セメント比、炭酸化時の環境の影響について明らかにすることを目的とした。

ここで、通常の寸法の試験体を用いた場合、試験体内に炭酸化度合いや乾燥度合いに偏りが生じるため、ある収縮量に対する炭酸化度合い・乾燥度合いの関係を直接得ることは難しくなる。そこで本研究では、炭酸化フロント幅に対して十分に薄い円盤試験体を用いることとした。

結論 1-1. セメント硬化体の炭酸化収縮性状

炭酸化過程における収縮は質量増加（または CC 生成量の増加）に伴って生じる。これは、炭酸化の過程で CO_2 を吸収し質量増加していくと同時に、空隙構造の変化や炭酸化反応によって発生した余剰な液水が硬化体外部へと逸散していく過程で収縮が生じていくことを表しているものと考えられる。質量と寸法変化の関係は、炭酸化する環境が同じであれば水

セメント比によらず同様の曲線上に分布する。また、この曲線には変曲点がみられ、これは水和生成物の炭酸化性状と関係が深いと考えられる。

結論 1-2. 水和生成物の炭酸化性状

異なる環境（CO₂濃度、湿度）で水和生成物の炭酸化性状を比較した結果、CH とその他の相の炭酸化度合いの関係は水セメント比が異なる場合でも環境が同じであれば同様の傾向を示すことが明らかになった。特に CH の炭酸化性状は炭酸化時の環境により大きく異なり、CO₂濃度が低い場合あるいは湿度が高い場合には、CH の炭酸化が進行しやすい。上記のような水和生成物の炭酸化性状の違いは生成するC \bar{C} 結晶の大きさや形状に依存しているものと考えられる。また、CH はその他の相の炭酸化を律速していると考えられ、CH の炭酸化が持続しているうちはその他の相の炭酸化が抑制され収縮も発生しにくいと考えられる。

目的 2 炭酸化に伴う諸性質変化や体積変化駆動力の変化を明らかにする

セメント硬化体は、炭酸化に伴って硬化体自体の性質や収縮駆動力が変化する。炭酸化収縮メカニズムを明らかにするには、これらに伴って硬化体内で生じる力の釣り合いの変化に着目する必要がある。

セメント硬化体の固相では炭酸化の進行に伴って水和生成物が消費され代わりにC \bar{C} が生成するのに対し、液相・気相はこのC \bar{C} によって充填される。この相組成変化の過程でセメント硬化体の収縮に関わる諸性質（空隙率、空隙構造、力学特性）は変化していくと考えられる。そこで、炭酸化に伴う諸性質の変化を測定し、この変化と炭酸化度合いとの関係を明らかにすることを目的とした。

さらに、硬化体内には液水の関わる体積変化駆動力が存在する。これは硬化体の空隙表面と液水との相互作用により生じる力であるが、炭酸化に伴って変化する可能性がある。そこで、体積変化駆動力を実験的に求め、炭酸化の影響を明らかにすることも目的とした。

結論 2-1. 空隙率の変化

セメント硬化体の炭酸化が進行するほど空隙率は減少する。これは、各水和生成物の炭酸化反応において反応前後の固相体積が異なるために生じると考えられ、本研究では CH およびその他の相の炭酸化が空隙率変化に与える影響をそれぞれ分析した。分析の結果、空隙率減少に与える影響は CH の炭酸化よりもその他の相の炭酸化のほうが寄与が大きいことが明らかになった。また、その他の相は Ca²⁺を失うことで体積が減少するが、これは以下の式(1)により表現できる。さらにこの関係は炭酸化時の環境や水セメント比によらず一律に評価が可能である。

$$(V_0 - V_{\text{decal}}) = \alpha \cdot R_{\text{CC}}^{\text{others}} \quad (1)$$

ここで、 $(V_0 - V_{\text{decal}})$: 炭酸化によって Ca²⁺を失う前と後の体積割合の差、 $R_{\text{CC}}^{\text{others}}$: 硬化

体全 CaO 量に対するその他の相由来のCC量(mol %), α : 実験定数である。なお, 生成したCC分の体積を加えればその他の相が炭酸化することで減少する空隙率が算出される。

結論 2-2. 密度の変化

空隙率および固相密度の変化に基づいてかさ密度を評価した。その結果, 炭酸化後のかさ密度は調合や炭酸化時の CO₂ 濃度によらず, その空隙率を用いて以下の式(2)により概ね評価できることが確認された。なお, 式中の係数 a, b はそれぞれ液水と固相密度の差, 固相密度を表していると考えられる。固相密度に関しては本研究では明確な傾向を確認するには至らなかったものの, 固相組成の定量分析や Ca/Si 比の測定等によりさらに正確な評価が可能になるものと考えられる。

$$d_{ap} = a \cdot \phi + b \quad (2)$$

ここで, a, b: かさ密度評価に関する実験定数である。なお, 密度と力学特性の関係をより明確にするには今後さらなる研究が必要であると考えられる。

結論 2-3. 比表面積の変化

炭酸化が進行することでセメント硬化体の比表面積は低下し, 最終的には初期値の半分程度の値に収束する。この低下の原因は炭酸化の仮定で水和生成物から結合水が失われるだけでなく, 生成するCCにも影響を受ける可能性が示唆された。また, 比表面積の低下率とその他の相由来のCC生成量は調合や炭酸化した環境によらず概ね同様の傾向を示し, その関係は以下の式で表せる。なお, 空隙率変化と同様, この関係式も炭酸化時の環境や水セメント比の影響を受けない。

$$(S_{carb} - S_0)/S_0 = a \cdot R_{CC}^{others} \quad (3)$$

ここで, S_0 , S_{carb} : 炭酸化前後の比表面積, a: 実験定数である。

結論 2-4. 液水の関わる体積変化駆動力

液水の関わる体積変化駆動力が炭酸化の過程でどのように変化していくかを明らかにするため上記とは別の実験を行った。この実験では, 乾燥・炭酸化後の試験体を再度飽水させ, その後各湿度において乾燥させた。それぞれの状態における寸法変化や含水率, 弾性係数測定し, 硬化体内に生じている体積変化駆動力を分離圧説に基づいて実験的に算出した。

その結果, 短い期間の炭酸化であれば分離圧曲線に影響は見られないが, 長期間にわたって炭酸化させた場合分離圧曲線の分布に変化が確認された。この変化は長期間試験体を炭酸化させることで斥力としては増加していくと解釈でき, この原因について硬化体表面と細孔溶液の性質変化の観点から考察した。

また, 再飽水させた際の試験体寸法は炭酸化が進行するほど収縮していく。この収縮は固相の体積変化(化学収縮)や毛管張力等では説明できない。本研究ではこの収縮について, 硬化体が炭酸化の過程で脱水し硬化体内で作用していた膨張力が失われたため, あるいは

比表面積の低下により界面間の相互作用面積が減少したために生じていると結論付けた。

目的 3 炭酸化収縮メカニズムの提案

最後に、目的 1, 目的 2 で明らかにした各水和生成物の炭酸化性状や相組成と物理的特性等の関係性を整理し、炭酸化収縮メカニズムを提案する。また、提案したメカニズムに基づいて実環境における炭酸化収縮現象や炭酸化収縮現象が与える影響について考察する。

結論 3 炭酸化収縮メカニズムと炭酸化収縮の影響

水和生成物の炭酸化からセメント硬化体の収縮が生じるまでの一連の現象を整理して図 1 に示す。ここに図示した現象はすべて本研究で扱った現象であり、基本的に各水和生成物の炭酸化とこれに伴う諸性質の変化として関連付けられている。これは炭酸化前のセメント硬化体の諸物性が所与であれば、任意の炭酸化度合い、乾燥度合いにおける収縮量を予測できる可能性を示すものと考えられる。

次に、実環境における炭酸化収縮現象については、本研究の実験結果と符合する報告と符合しない報告があり、特に異なるセメント種類を用いた場合には本実験とは異なる炭酸化収縮性状が生じる可能性がある。また、炭酸化収縮現象がコンクリート構造物の耐久性に与える影響についても考察し、乾燥収縮や中性化抵抗性評価への影響について指摘した。

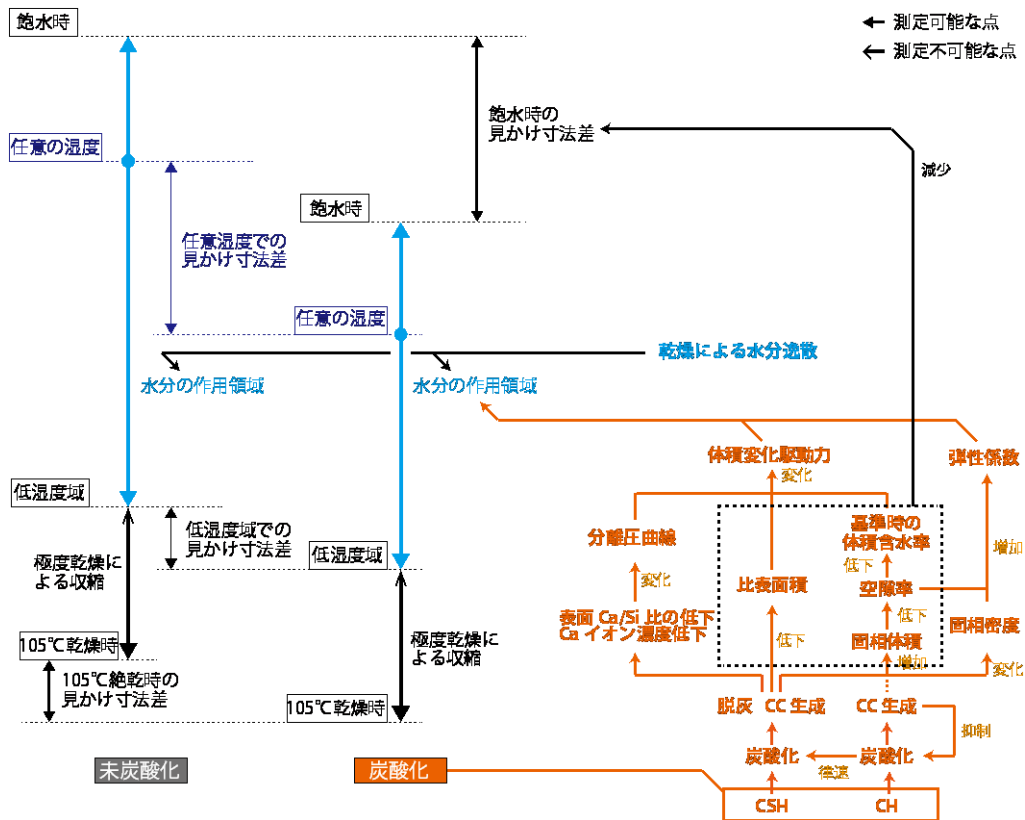


図 1 水和生成物の炭酸化から収縮に至るまでの各現象の相関図