材齢初期の乾燥および炭酸化がセメント硬化体の空隙構造と酸素拡散係数に及ぼす影響

群馬大学大学院 学生会員 ○石井 祐輔 群馬大学大学院 正会員 李 春鶴 群馬大学大学院 正会員 半井 健一郎 長野県木曽建設事務所 帯刀 寿人

1.はじめに

養生段階での十分な水分の供給は、セメント硬化体の水和反応に伴う内部組織構造の形成に必要であり、材齢初期から乾燥を受けた場合、水和反応が抑制され、空隙の緻密化が阻害される. 既往の研究では、材齢初期からの乾燥の影響は、強度よりも耐久性に関連する物質移動抵抗性に及ぼす影響が大きいと指摘されている. 1)一方で、乾燥環境下において空隙構造に変化を与える要因には炭酸化反応が挙げられ、初期乾燥の影響を解明するためには水和反応、炭酸化反応の相互作用による影響を検討することが必要と考えられる. さらに実環境においては、雨水などの水分供給により水和反応が再進行すると考えられ、性能の回復も予想される.

本研究では、セメント硬化体を用いて、材齢初期の水分供給および CO₂ 濃度の異なる養生条件を設定した。また、材齢初期から乾燥を受けたものに十分な水分を供給し、水和を再進行させた。そしてこれらが、結合水量、細孔量、細孔径分布、酸素拡散係数に及ぼす影響を評価することを目的とした。

2. 実験概要

(1)供試体の作製

本研究では普通ポルトランドセメントを用いてセメントペースト供試体を作製した.配合は W/C を 60%とし、材料分離を防ぐため、セルロースエーテルを主成分とする分離低減剤を6kg/m³ 添加した. \$50×100mm(以下 A), \$100×200mm(以下 B)の円柱型枠に打ち込み、24 時間の封緘養生を行った. 脱型後に、A は 2.5~5.0mm の大きさに粉砕し、養生ができるだけ均一になるようにした. B は供試体上下面をエポキシ樹脂系充填接着剤でコーティングし、養生の影響が側面から均等に広がる様にした.

(2)養生条件

材齢 $1\sim28$ 日までは水中養生(以下 W)と気中養生(以下 D)を行い, D については CO_2 が室内濃度の養生(以下 DC)と CO_2 を除去した養生(以下 DN)の 2 種類とし、計 3 条件とした. DN における CO_2 除去は密閉養生槽内でソーダ石灰を使用

した. 養生温度は 20 ± 0.3 °C, D における相対湿度は 60 ± 3 % に制御した. 材齢 $28\sim56$ 日までは、試料 B の DC と DN を水中養生し、それぞれ DWC, DWN とした.

(3)測定項目

a)熱分析: 材齢 1, 14, 28 日について, 試料 A をアセトンに浸して水和を停止させた. (表-1)その後乾燥し, $90\mu m$ のふるいを全て通るよう乳鉢で粉砕し, 熱分析を行った. 乾燥は, DC の 14, 28 日, DN の 14 日においては 105°C24 時間乾燥, その他では 40°C48 時間の真空乾燥とした. 結合水量は 105° 1000°Cまでの熱重量(TG)変化と 105°C時の熱重量の比率として求めた. CaCO3 の生成は示差熱分析 (DTA)曲線の変化と熱重量変化から算出した. 材齢56 日については, 酸素拡散試験後に外気に触れない様に長期保管した試料 B の側面部分を用いて測定をし、参考値とした.

b)水銀圧入試験: 試料 A をアセトンで水和停止させた後, D-dry で 48 時間乾燥させ, 細孔量, 細孔径分布を測定した. c)酸素拡散試験: 供試体 B を厚さ 20mm に切断し, 飽和度を約 50%に調節した. 飽和度調整に要した期間は材齢 28 日においては W で 15 日, DC で 22 日, DN で 47 日, 材齢 56日においては DWC で 39 日, DWN で 24 日である. 試験は白川らの方法 ²⁾に準じて行った.

表-1 測定項目と測定材齢

材齢(日)	1	14			28			56	
養生方法	封緘	W	DC	DN	W	DC	DN	DWC	DWN
熱分析	0	0	0	0	0	0	0	(O)	(O)
水銀圧入試験					0	0	0		
酸素拡散試験					0	0	0	0	0

3.実験結果と考察

図-1 に結合水量の変化を示す. 材齢 28 日までで W と D を比較すると, D で結合水量の増加量が小さく, 材齢初期から乾燥を受けることにより水和の阻害が生じていることが確認できる. DC と DN を比較した場合, DC で若干結合水量が大きくなった. これは, 炭酸化反応の際に生じた水分が水和反

キーワード 炭酸化,空隙構造,物質移動抵抗性,水和生成物

連絡先 〒376-0052 群馬県桐生市天神町1-5-1 群馬大学工学部 TEL 0277-30-1613 FAX 0277-30-1601

応に使われたことと、後述するように炭酸化による細孔径の緻密化に伴い、試料中の自由水の逸散が抑制されたことによると考えられる。また、酸素拡散試験に使用した DWC, DWN の供試体の側面部分について、結合水量の確認のために熱分析した結果、再水和によって結合水量は 0.18, 0.15 と、それぞれ増加傾向を示した。しかし、ともに材齢 28 日の W の 0.20 よりも小さい値となった。材齢初期に乾燥履歴を生じた場合には、同じだけの水分供給期間を与えても水和が進行しにくい状態となったと考えられる。

図-2に $CaCO_3$ 量の変化を示す. 材齢 28 日までで W と DC の値にほぼ変化はなく、炭酸化反応が進行していないことが確認できる. 一方 DC では $CaCO_3$ 量が大きく増加し、炭酸化の進行が確認できる. なお、 材齢 1 日においても少量の $CaCO_3$ が算出されているが、 練混ぜ中の CO_2 の混入や、 脱型後の粉砕時に生じたものだと考えられる.

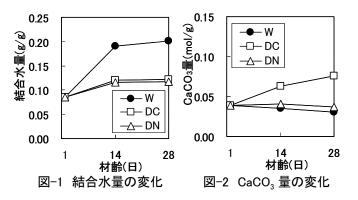


図-3(a), (b)に材齢 28 日における細孔量, 細孔径分布を示す. WとDNを比較し, 水和の進行が空隙構造に及ぼす影響をみてみると, 材齢初期から乾燥を受けた DN で累積細孔量は 2 倍程度に増加し, 空隙のピーク径が 30nm から 1000nm程度に上昇しており, 材齢初期からの乾燥により空隙の緻密化が抑制されている. 一方 DCとDNを比較し, 炭酸化反応が空隙構造に及ぼす影響をみてみると, 炭酸化が進行した DCで累積細孔量は 3/4 程度に減少し, 150nm 程度の細孔量が増加しており, 炭酸化の進行に伴い空隙が緻密化している.

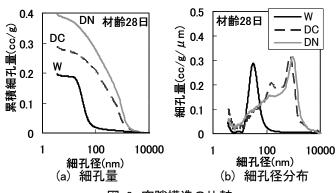
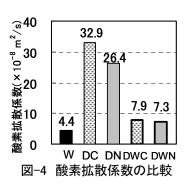


図-3 空隙構造の比較

図-4 に酸素拡散係数を示す. DN は W より拡散係数が 6 倍程度に大きくなり, 材齢初期から乾燥を受けることにより物質移動抵抗性が大幅に低下したことが確認できる. ま



た, DCは DNより拡散係数が 5/4 程度に大きくなり、炭酸化の進行に伴い物質移動抵抗性は低下している. 炭酸化反応により空隙は緻密化する(図-3)が、一方で物質移動抵抗性は低下するという結果が得られた. これについては今後の検討課題だが、材齢初期における炭酸化が空隙の連続性に何らかの悪影響を与えた可能性が考えられる. また、再水和を受けることで DWC, DWN ともに拡散係数は低下したものの Wほど小さい値は示さなかった. 結合水量と同様、材齢初期に乾燥履歴を生じた場合には、再水和による物質移動抵抗性の回復は生じにくくなると考えられる. DWC, DWN の拡散係数の大小関係は DC, DN の関係と同様になった.

4.まとめ

以上のことより次のような知見が得られた.

- (1)材齢初期から乾燥を受けることで、セメント硬化体に水和 阻害が生じ、細孔構造の緻密化が抑制され、物質移動抵 抗性は大幅に低下する.
- (2)材齢初期から炭酸化を受けることで、セメント硬化体の細孔構造は緻密化するが、物質移動抵抗性は低下する.

謝辞

本研究における水銀圧入試験はユアサアイオニクス株式会社の山下春義氏のご協力によるものである.酸素拡散試験では、東京大学生産技術研究所の装置を、魚本健人教授(現・芝浦工業大学)、岸利治准教授の特段のご配慮と星野富夫氏のご指導により使用させて頂きました.深く感謝致します。また、本実験の一部は群馬大学科学技術振興会の研究費助成(代表者:李春鶴)を受けて実施したものです。

【参考文献】

- 1) 岡崎慎一郎ほか:養生が強度と物質移動抵抗性に及ぼ す影響感度の相違に関する研究,セメント・コンクリート論 文集 No.60, pp227-234, 2006
- 2) 白川敏夫ほか: 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, No.515, pp.15-21, 1999.1