

若材齢からの異なる CO₂ 濃度での炭酸化が セメント硬化体の組成変化と酸素拡散係数に及ぼす影響

群馬大学大学院

群馬大学大学院

太平洋セメント(株) 中央研究所

学生会員 ○上原 丈児

正会員 李 春鶴 半井 健一郎

石井 祐輔

1. はじめに

促進中性化試験は、実環境の炭酸化に比べて CO₂ 濃度や暴露期間が異なることで、炭酸化程度に対応した異なる組成変化が生じる¹⁾。特に、若材齢からの炭酸化は、乾燥も伴うため、この現象はより顕著になることが考えられ²⁾、物質移動抵抗性に影響を及ぼすと推察される。

本研究では、若材齢から異なる CO₂ 濃度環境にてセメント硬化体を暴露させ、炭酸化生成物の生成量、分布等の組成変化、および細孔構造の変化を比較し、酸素拡散係数への影響を検討する。

2. 実験概要

2.1 供試体の作製

本研究では、OPC を用いて W/C=60%のセメントペースト供試体を作製した。なお、分離低減剤を 6kg/m³ 添加した。練混ぜ後、φ96×5mm の円盤型枠に打ち込んだ。

2.2 養生および暴露条件

図-1 に供試体名と暴露条件を示す。供試体は、打込み後 24 時間の封緘養生を行い脱型した。その後、材齢 28 日まで所定の気中暴露を行い、各測定に供した。暴露中の CO₂ 濃度環境は、室内の約 0.04%の CO₂ を密閉容器内にて、1 日 1 回の割合で定期供給する環境(以下 DC-27d)および常にその CO₂ を供給する環境(以下 DA-27d)の室内環境シリーズと、濃度が 5.0%の CO₂ を常に供給する促進環境シリーズとした。炭酸化進行程度の比較のため、促進環境では、促進期間を 3, 24 時間, 27 日間(以下 AC-3h, AC-24h, AC-27d)とした。室内環境では、DC-27d は室内濃度の CO₂ の供給が断続、DA-27d は持続のため、同材齢でも炭酸化程度は異なる。全供試体にて試験材齢を揃えるため、促進 3, 24h 以降は材齢 28 日まで、CO₂ 濃度を 0%に調整した環境(以下 DN)にて保管した。暴露温度は 20±1℃, 相対湿度は 60±5%とした。

2.3 実験方法

(1) 酸素拡散試験

拡散試験は、石井らの研究²⁾と同様の方法を用いた。1 シリーズで 6 体ずつ測定し、平均値を酸素拡散係数とした。

(2) 熱分析(TG-DTA)の測定

材齢 28 日にて、供試体を 5mm 角程度に粉砕し、アセトンを用いて水和を停止させ、40℃で 48 時間の真空乾燥にて前処理を行った。測定には、5mm 角の試料全体を微粉砕したものの他、分布把握のため、供試体表面から 3mm までの範囲を 1mm ずつ削り、それぞれを微粉砕したものを用いた。結合水量は 105~800℃, 水酸化カルシウム量は 370~450℃, 炭酸カルシウム量は 550~800℃での熱重量変化より算出し、測定結果は、測定中の 800℃の質量を基準とした。

炭酸化に伴う脱水量を加えた累積結合水量、水酸化カルシウムの推定値、生成由来毎の炭酸カルシウム量は、既往の研究²⁾と同様に算出した。

(3) 水銀圧入試験

熱分析と同様の前処理を行い、5mm 角試料全体を測定に用いた。

(4) 粉末 X 線回折(XRD)測定

測定条件を X 線源 Cu-Kα, 管電流 20mA, 走査範囲 2θ=5~70°, ステップ幅 0.02°, 1 ステップ計測時間 2.0 秒とし、熱分析と同様の前処理後、5mm 角試料全体を乳鉢で微粉砕し、測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 熱分析の結果

図-2, 図-3, 図-4 に 5mm 角試料全体の累積結合水量、水酸化カルシウム量、炭酸カルシウム量を、図-5 に表面からの場所ごとの炭酸カルシウム分布量をそれぞれ示す。同一の CO₂ 濃度では、室内環境および促進環境によらず、炭酸化の進行により累積結合水量が大きくなった。測定材齢が同じで、いずれも相対湿度 60%の気中暴露であるため、結合水量の増加は、主に炭酸化に起因すると考えられる。

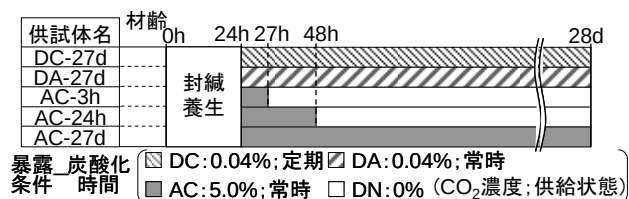


図-1 供試体名と暴露条件

キーワード CO₂ 濃度, 炭酸化, 組成変化, 酸素拡散係数, 炭酸カルシウム, 炭酸脱水

連絡先 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1 群馬大学大学院 工学研究科 TEL0277-30-1613 FAX 0277-30-1601

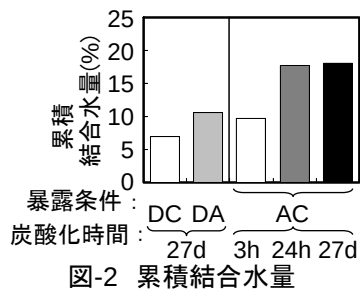


図-2 累積結合水量

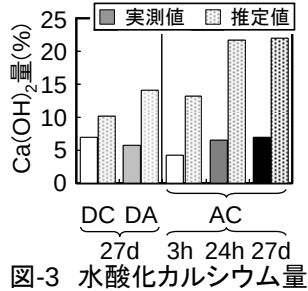


図-3 水酸化カルシウム量

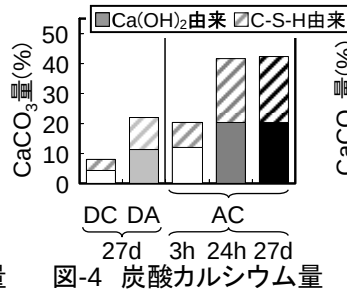


図-4 炭酸カルシウム量

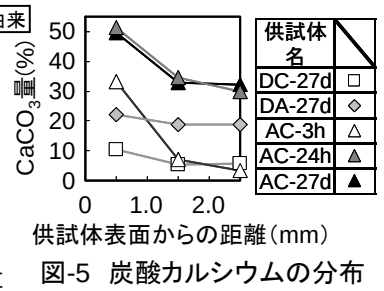


図-5 炭酸カルシウムの分布

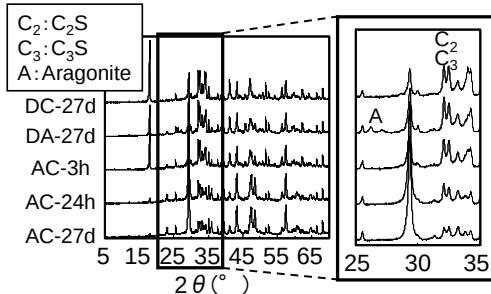


図-6 XRD 測定結果

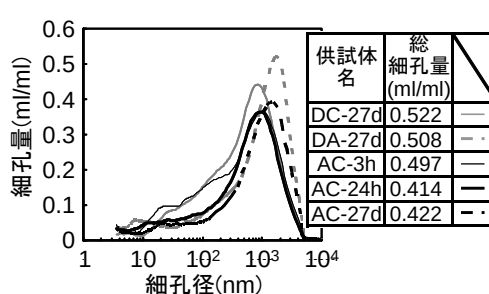


図-7 細孔径分布と総細孔量

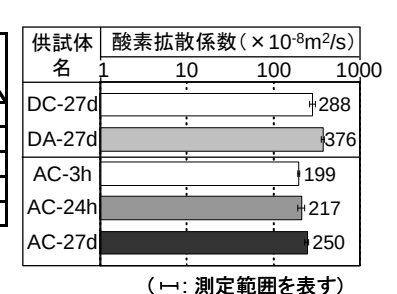


図-8 酸素拡散係数

つまり、炭酸化による脱水分の一部が再度、未水和セメントとの水和に使われたため、累積結合水量が増加したと考えられる。また、炭酸カルシウムの総生成量や連続空隙の増加理由とされる C-S-H 由来の炭酸カルシウムの割合も、炭酸化時間の経過により増加した。なお、促進環境の場合、水酸化カルシウムは残存していたにもかかわらず、炭酸化時間 24h 以降は炭酸カルシウム量がほぼ増加しなかった。

供試体表面からの炭酸カルシウム分布では、室内環境の場合には供試体全域にわたってほぼ均一に生成したのに対し、促進環境では不均一な分布となった。特に、促進環境に暴露して間もない AC-3h において、表層 1mm の範囲の炭酸カルシウム量が内部よりも顕著に多かった。

3.2 粉末 X 線回折(XRD)測定結果

図-6 に XRD の測定結果を示す。図に示すように、供試体の累積結合水量(図-2)が多くなるほど、C₃S や C₂S などの強度が小さくなる傾向を示した。炭酸カルシウムの多形の生成については、促進環境では確認されなかったが、室内環境の DA-27d において確認され、Aragonite の生成が測定された。

3.3 水銀圧入試験結果

図-7 に細孔径分布と総細孔量を示す。CO₂ 濃度が等しい場合では、濃度環境に関わらず、炭酸化が進行すると総細孔量は減少するものの、ピーク径が大きくなり、大径の細孔量が増えた。前者は、炭酸化に起因する水和と生成される炭酸カルシウムにより総細孔量が低減し、後者は C-S-H の炭酸化による大径の細孔が増えたためと考えられる。

累積結合水量、生成された炭酸カルシウムの総量がそれぞれ等しい室内環境の DA-27d が、促進環境の AC-3h より細孔のピーク径が大きいことについては、図-5 に示すように、

DA-27d においては、比重の大きい Aragonite が生成されたことで、大きい径の細孔が形成されたためと考えられる。

3.4 酸素拡散試験

図-8 に酸素拡散係数を示す。濃度環境によらず、同一濃度の場合、炭酸化の進行により、酸素拡散係数が大きくなった。これは、生成された炭酸カルシウムの C-S-H 由来の割合が大きくなったことによると考えられる。

CO₂ 濃度の影響については、促進環境では、室内環境よりも酸素拡散係数が小さくなった。これは、炭酸化が進行による粗大化作用もあるものの、炭酸化脱水に起因して水和が室内環境よりも進行したためであると考えられる。

また、水和の程度と炭酸カルシウムの総量がほぼ等しい室内環境の DA-27d と促進環境の AC-3h を比較すると、DA-27d の酸素拡散係数の方が大きい。これは、室内環境の DA-27d における Aragonite の生成により、大径の細孔が多いことと、促進環境の AC-3h において、暴露面に集中して生成された炭酸カルシウムの不均一性によると推察される。

4. まとめ

若材齢時の異なる CO₂ 濃度環境での気中暴露では、炭酸化の進行に伴う組成変化や炭酸化に起因する水和反応の程度に変化が生じるため、セメント硬化体の酸素拡散係数に異なる影響を及ぼすことが確認された。

参考文献

- 1) 岡村隆吉ほか:炭酸化したセメント組成物硬化体のキャラクタリゼーション,小野田研究報告,第45巻,第1冊,第128号,pp.45-57,1994
- 2) 石井祐輔ほか:材齢初期からの乾燥および炭酸化がセメント硬化体の水和生成物と酸素拡散係数に及ぼす影響,コンクリート工学年次論文集,Vol.31,No.1,pp.961-966,2009