

フライアッシュを用いたセメント系硬化体の炭酸化和物質移動抵抗性

群馬大学工学部 正会員 ○五十嵐智香
 群馬大学大学院 正会員 李 春鶴
 群馬大学大学院 学生会員 笠見 智大

1. はじめに

近年, 資源の有効利用の観点からフライアッシュ(以下, FA)の混和材としての利用が注目されているが, 品質の定量的評価に課題がある. その評価項目の一つに炭酸化に対する耐久性能がある. FA を用いたセメント系硬化体においては, これまで細孔構造や組成, 酸素拡散係数が炭酸化に及ぼす影響については検討されていたが, 炭酸化の進行が細孔構造や酸素拡散係数に及ぼす影響の検討は十分になされていない.

そこで本研究では, 混和材として FA を使用し, 促進養生により FA の反応を進めたセメント系硬化体の炭酸化進行による組成や細孔構造, 酸素拡散係数の変化について水結材比, FA 置換率の違いに着目して検討を行う.

2. 実験概要

2.1 配合および使用材料

表-1 に配合を示す. セメントは密度 3.16g/cm^3 , 比表面積 $3330\text{cm}^2/\text{g}$ の普通ポルトランドセメント, FA は密度 2.38g/cm^3 , 比表面積 $4280\text{cm}^2/\text{g}$ の市販の製品を使用した. 供試体の寸法は $\phi 96 \times 5\text{mm}$ とした.

2.2 養生および曝露条件

図-1 に養生および曝露条件を示す. 打込み後, 40°C で 2 日間の封緘養生を行った後に材齢 28 日まで水中養生を行った. その後, CO_2 を極力除去した環境(以下, DN)で 7 日間乾燥させ, それぞれ気中曝露させた. 曝露条件は DN, 室内濃度の CO_2 環境(以下, DA), CO_2 濃度 5%の環境(以下, AC)の 3 条件とし, 温度 $20 \pm 3^\circ\text{C}$, 相対湿度 $60 \pm 5\%$ とした.

2.3 測定項目および前処理

本研究では, 材齢 91 日にて以下の測定を行った.

(1) 中性化深さの測定: 供試体の割断面にフェノールフタレイン溶液を吹き付け, ノギスで 6 点の中性化深さを計測し, その平均値を中性化深さとした.

(2) 熱分析(TG-DTA): 結水量, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量, CaCO_3 量はそれぞれ $105 \sim 1000^\circ\text{C}$, $390 \sim 450^\circ\text{C}$, $450 \sim 700^\circ\text{C}$ 付近の熱重量変化より算出した. 測定は N_2 フロー環境下で行い, 各測定

表-1 配合表

W/B(%)	FA置換率(%)
30, 60	0, 15, 30

※W/B=30%: 高性能 AE 減水剤を添加

W/B=60%: 分離低減剤を添加

材齢(日)	0	2	28	35	91
		養生 (封緘)	(水中)	乾燥	気中曝露
温度		40°C		20°C	
相対湿度				60%	
CO_2 濃度				0% (DN)	0% (DN)
					0.04%(DA)
					5%(AC)

図-1 養生および曝露条件

量は試料の 1000°C での質量に対する質量を百分率で示す.

(3) 酸素拡散試験: 酸素拡散試験装置を用いて供試体 3 体を試験し, 酸素拡散係数を算出した.

(4) 水銀圧入試験: 供試体を粗粉碎し, 水銀圧入試験装置にて細孔直径分布, 総細孔量を計測した.

なお, 中性化深さ以外の各測定では前処理として, 測定材齢に達した供試体をアセトン浸漬により水和を停止させた後 40°C で 48 時間の真空乾燥を行った.

3. 実験結果および考察

以下, シリーズ名は W/B(%) - FA 置換率(%)とし, FA 置換率 15%の結果を中心に考察する.

表-2 に中性化深さの測定結果を示す. 30-15 は, AC でのみ炭酸化が見られた. 60-15 は, DN では炭酸化しておら

表-2 中性化深さの測定結果(mm)

	DN	DA	AC
30-15	0	0	0.8
60-15	0	1.1	全域

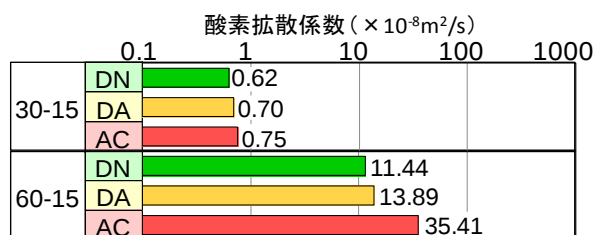


図-2 酸素拡散係数の測定結果

キーワード フライアッシュ, 炭酸化, 物質移動抵抗性, 酸素拡散係数

連絡先 〒376-8515 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

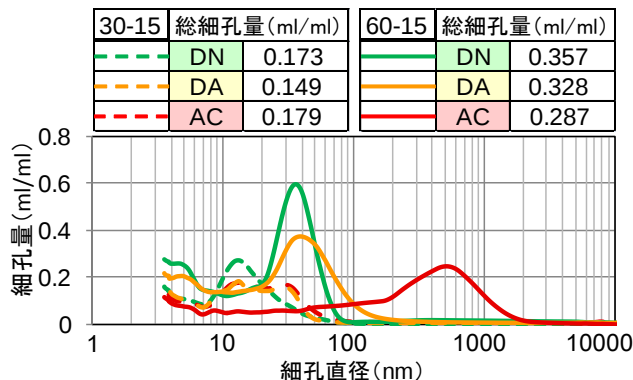


図-3 総細孔量および細孔直径分布

ず、その他の環境では DA, AC の順で炭酸化が進行した。

図-2 に酸素拡散係数の測定結果を示す。30-15 では、曝露条件による変化はほぼない。60-15 では、炭酸化進行に伴う酸素拡散係数の増加の傾向が確認できる。

図-3 に総細孔量と細孔径分布を示す。30-15 では、炭酸化の進行によると思われる大径方向へのピーク径の移動が DA, AC にて若干見られる。60-15 では総細孔量は減少するが、炭酸化の進行による大径方向へのピーク径の移動が見られ、特に AC にて顕著である。これは酸素拡散係数の増加の傾向と一致する。つまり、W/B=60%では炭酸化により大径の細孔量が増加し、酸素拡散係数は増加したと言える。

図-4 に CaCO_3 量とその生成由来、 Ca(OH)_2 量を示す。なお、 CaCO_3 の生成由来の推定は炭酸化が明確な 60-15 のみを用い、炭酸化していない DN の Ca(OH)_2 量と CaCO_3 量を基準に、 Ca(OH)_2 の減少量と CaCO_3 の増加量から算出した。30-15 では、 CaCO_3 量の増加、 Ca(OH)_2 量の減少は AC でもわずかで炭酸化の進行は小さい。60-15 では、炭酸化の進行に伴い CaCO_3 量は増加、 Ca(OH)_2 量は減少しており、炭酸化の進行が確認できる。 CaCO_3 の生成由来は、DA では Ca(OH)_2 由来と C-S-H 由来が同程度だが、AC では DA より C-S-H 由来の割合が大きく増加しており、炭酸化の進行により、 CaCO_3 の生成由来の比率が変化すると言える。だが、曝露環境の CO_2 濃度の違いにより組成の変化の仕方に違いがある可能性も考えられ、詳細な検討が必要である。

ここで、炭酸化部分のみの細孔構造を把握し、 CaCO_3 の生成由来比との関係を検討するため、DA の未炭酸化部分の細孔構造は DN と同様と仮定し、DA の炭酸化部分の細孔構造を推定した。DN と推定した DA と AC の炭酸化部分の細孔量分布を図-5 に示す。炭酸化の進行により総細孔量は減少するが、大径の細孔が増加し、特に DA で直径 40~100nm, AC で 100~1000nm の細孔量が増加している。これは、前述の CaCO_3 の生成由来比の違いを踏まえると、

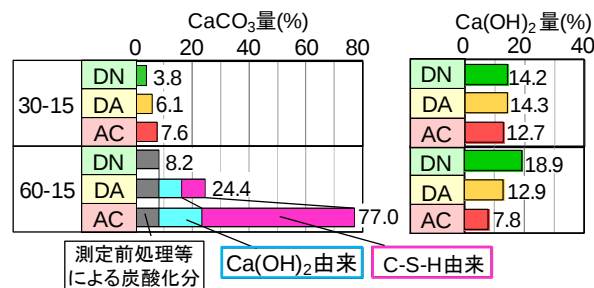
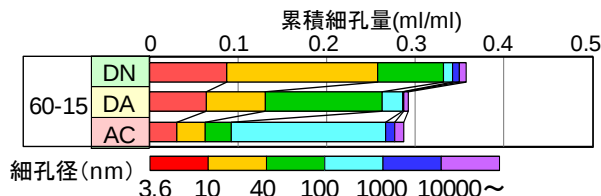
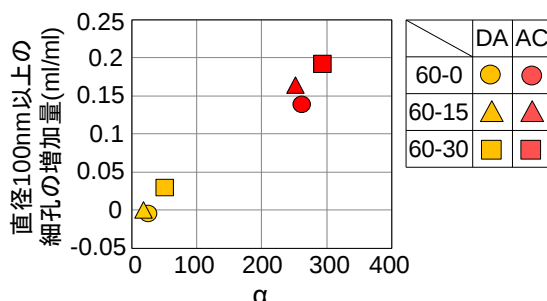
図-4 CaCO_3 量とその生成由来および Ca(OH)_2 量

図-5 60-15 の細孔量分布

図-6 CaCO_3 の生成由来比および量と直径 100nm 以上の細孔量の関係

C-S-H の炭酸化が直径 100nm を超える細孔を形成するとの報告¹⁾と一致する。さらに、上記を踏まえて 60-0 と 60-30 の結果を加え、 $\alpha = \left[\frac{\text{C-S-H 由来}}{\text{Ca(OH)}_2 \text{ 由来}} \times \text{CaCO}_3 \text{ 生成量} \right]$ とし、 α と 100nm 以上の細孔量の関係を図-6 に示す。図より、両者には良好な正の相関が見られる。このことから、C-S-H 由来の CaCO_3 の割合および量の増加で大径の細孔が増加することにより、酸素拡散係数は増加すると言える。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 本研究において、FA 置換した場合にも低 W/B では炭酸化抵抗性を維持でき、実用が期待できると推察された。
- (2) FA を用いたセメント系硬化体において炭酸化が進行すると、C-S-H 由来の CaCO_3 の割合および量の増加に伴い大径の細孔量が増加し、これにより酸素拡散係数が増加することで炭酸化の進行が加速される可能性が示唆された。

参考文献

- 1) Th. A. Bier: Influence of type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes, Materials Research Society Symposium, Vol.85, pp.123-134, 1987.