

異なる CO₂ 濃度での炭酸化がセメント硬化体の酸素拡散係数に及ぼす影響

群馬大学工学部 学生会員 ○上原 丈児
群馬大学大学院 正会員 李 春鶴 半井 健一郎
群馬大学大学院 学生会員 石井 祐輔

1. はじめに

炭酸化に対する耐久性評価には、多くの場合、促進中性化試験が用いられるが、実環境との違いに注意が必要である。岡村らは促進環境と実環境の炭酸化を比較し、炭酸化の程度に対応した組織の変化や炭酸カルシウムの多形の生成により、促進環境では総細孔量が低下、実環境では増加したと報告している¹⁾。特に、若材齢からの炭酸化では、生成物の分布なども異なるため、これらの変化により、物質移動抵抗性に影響を及ぼすと考えられる。

そこで、本研究では若材齢から異なる CO₂ 濃度環境下で暴露した W/C の違うセメント硬化体において、炭酸化により生成された炭酸カルシウムの総量や分布および生成由来を比較し、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、普通ポルトランドセメントを用いて、W/C=30, 45, 60%のセメントペースト供試体を作製した。W/C=30%では充填性向上のため、高性能 AE 減水剤をセメント質量の 0.5% 添加した。また、W/C=45, 60%では、分離低減剤をそれぞれ 2, 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、各測定を行った。暴露中の CO₂ 濃度環境は、大気濃度相当の 0.04% の CO₂ を 1 日に 1 回の割合で密閉容器内(供試体の全体積は密閉容器容積の 2% 程度)に定期供給する環境(以下 DC-27d)および常に供給する環境(以下 DA-27d)と濃度が 5.0% の CO₂ を常に供給する促進環境の 3 条件とし、促進については、炭酸化進行程度の比較のため、促進期間を 3, 24 時間、27 日間(以下 AC-3h, AC-24h, AC-27d)とした。全シリーズにて試験材齢を揃えるため、促進 3, 24 時間以降は、材齢 28 日ま

でソーダライムを用いて CO₂ 濃度を 0%とした環境(以下 DN)にて、それぞれ保管した。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

拡散試験には、石井らの研究²⁾の装置を用いた。1 シリーズで 6 体ずつ測定し、その平均値を酸素拡散係数とした。

(2) 熱分析

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た。40℃で 48 時間の真空乾燥にて前処理を行い、測定した。また、CO₂ 侵入方向における炭酸カルシウムの分布を把握するため、一部の供試体については 5mm 角試料の表面から CO₂ 侵入方向に 1mm ずつ削ったものも測定した。測定中の 800℃の質量を基準とし、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℃での熱重量変化により算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 水酸化カルシウム量と炭酸カルシウム量

熱分析による水酸化カルシウム量と炭酸カルシウム量の測定値を図-2, 図-3 にそれぞれ示す。また、既往の方法²⁾を用いて結合水量の測定値より算出した、炭酸化により消費された分も含めた水酸化カルシウムの総生成量の推定値を図-2 の斜線部で表す。図-3 の塗りつぶし部は、水酸化カルシウムの測定値と推定値の差を炭酸化による水酸化カルシウム消費量として算出した水酸化カルシウム由来の、斜線部は C-S-H に代表される水酸化カルシウム以外の水和物由来の炭酸カルシウム量である。図に示すように、炭酸カルシウムは W/C が大きいほど、CO₂ 濃度が高いほど、炭酸化期間が長いほど、多く生成することが確認できる。

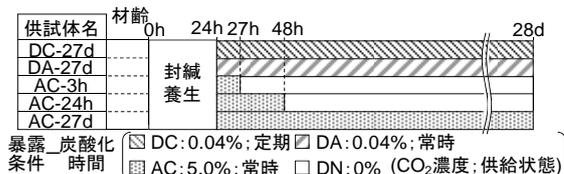


図-1 供試体名と暴露条件

キーワード CO₂ 濃度, 炭酸化, 酸素拡散係数, 炭酸カルシウム, C-S-H

連絡先 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1 群馬大学工学部 TEL0277-30-1613 FAX 0277-30-1601

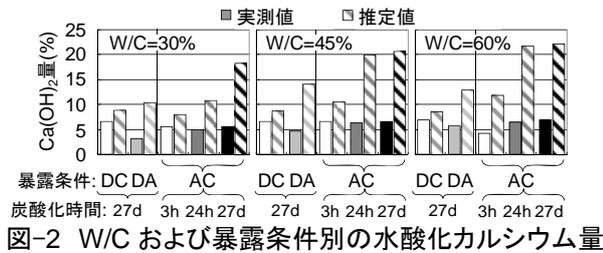


図-2 W/C および暴露条件別の水酸化カルシウム量

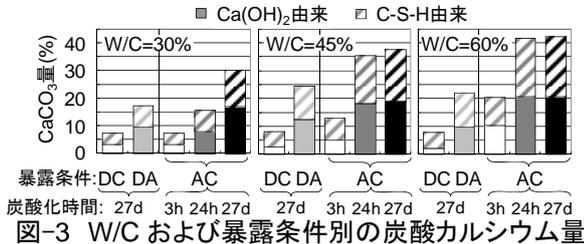


図-3 W/C および暴露条件別の炭酸カルシウム量

3. 2酸素拡散係数

図-4 に酸素拡散係数を示す。炭酸カルシウムの増加とともに、酸素拡散係数は低下する場合と増加する場合があった。これは、生成される炭酸カルシウムの総量および分布、生成由来によると考えられる。

まず、炭酸カルシウムの総量と分布の影響について考察する。図に示すように、いずれの W/C でも、高 CO₂ 濃度環境の AC-27d は、低 CO₂ 濃度環境の DC-27d, DA-27d での酸素拡散係数に比べて小さい。図-3 に示すように、異なる CO₂ 濃度環境においては、炭酸カルシウムの総量は DC-27d, DA-27d に比べて、AC-27d の方が多いことより、炭酸カルシウムの総量が多いほど気体の移動経路である空隙が減少し、酸素拡散係数が低下したと考えられる。なお、同一濃度環境で、炭酸カルシウム量の増加による酸素拡散係数の増加については、生成由来とともに後述する。

一方で、W/C=60%の供試体の場合、AC-3h は炭酸カルシウムの総量が DA-27d と同程度にも関わらず、酸素拡散係数は小さい。図-5 はそれぞれ、供試体の CO₂ 侵入方向における炭酸カルシウムの測定値である。DA-27d では供試体全域に、均一に炭酸カルシウムが生成したのに対し、AC-3h では不均一性があり、供試体表層に多く生成し、内部は炭酸カルシウムがほぼ生成されない。これは、DA-27d は 27 日間の低 CO₂ 濃度での暴露、AC-3h は脱型後 3 時間の促進暴露より、異なる飽水状態での炭酸化が考えられる。つまり、AC-3h では若材齢からの促進暴露のため、供試体内に水分が多く存在し、高濃度の CO₂ により、表層のみでの急激な炭酸化と考えられ、不均一の分布になり、酸素拡散係数も小さくなったと推察される。

以上の分析より、酸素拡散係数は、炭酸カルシウムの総量だけでなく、気体の移動経路における分布によっても、

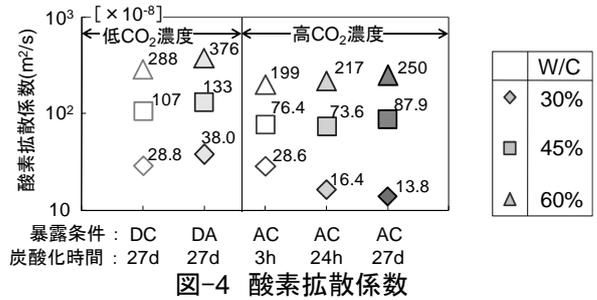


図-4 酸素拡散係数

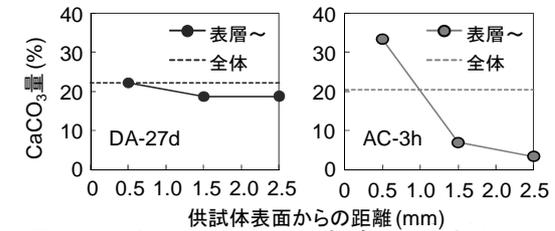


図-5 W/C=60%における炭酸カルシウムの分布

大きく変化すると考えられる。

次に、炭酸カルシウムの生成由来による酸素拡散係数の影響を考察する。低 CO₂ 濃度では、DC-27d より CO₂ の供給時間が長く、より炭酸化が進行した DA-27d の場合、炭酸カルシウムの総量が多いにも関わらず、いずれの W/C において酸素拡散係数は増加した。また、高 CO₂ 濃度では、促進期間が長いほど、W/C=30%では酸素拡散係数が低下、W/C=45, 60%では増加した。高 CO₂ 濃度と同様の傾向を示した既往の研究²⁾では、炭酸化の進行に伴う、酸素拡散係数の増加傾向を、C-S-H の炭酸化による空隙の連続性が増加により説明している。しかし、本研究での W/C=30%、低 CO₂ 濃度の場合は酸素拡散係数が増加した。これに関しては、炭酸カルシウムの総量および分布、生成由来、空隙の連続性、異なる CO₂ 濃度にて生成される炭酸カルシウムの多形¹⁾による空隙構造の変化などの複合作用によると考えられ、今後検討が必要であると考えている。

4. まとめ

異なる CO₂ 濃度環境での炭酸化にて、生成される炭酸カルシウムの総量や分布により酸素拡散係数に影響を及ぼし、加えて、C-S-H の炭酸化やそれに伴う連続空隙の増加などの複合作用も、酸素拡散係数に影響すると考えられる。

謝辞:本研究の一部は、平成 21 年度前田記念工学振興財団研究助成金によりました。ここに記し謝意を表します。

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