炭酸化がフライアッシュを用いたセメント硬化体の酸素拡散係数に与える影響の検討

群馬大学工学部 学生会員 〇五十嵐 智香 群馬大学大学院 正会員 李 春鶴

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)の有効利用が進められているが,混和材としての利用には品質の定量的な評価に課題がある.その評価指標の一つとして,耐久性の面では物質移動抵抗性があり,炭酸化による変化について把握する必要がある.これまでは混和材として FA を用いたセメント系硬化体において,細孔構造や組成と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 の反応を高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ついて、水結合材比および CO、濃度の違いに着目して検討を行う.

2. 実験概要

2. 1 供試体概要

表-1 に本研究での配合を示す.配合は W/B=30%,60%の2 種類とし,各 W/B に対し,FA をセメント質量の15%置換したペースト供試体を作製した.セメントは,密度3.16g/cm³,比表面積3330cm²/gの普通ポルトランドセメント,FA は,密度2.38 g/cm³,比表面積4280cm²/gの市販の製品を使用した.供試体の寸法は ф96×5mm 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℃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, 通常の室内濃度の 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 ± 3 ℃, 相対湿度 60 ± 5 %とした.

2. 3 測定項目

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: 供試体の割裂断面に 1.0(w/v%)フェノールフタレイン溶液を吹き付け、ノギスを用いて 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): 結合水量は 105~1000℃の熱重量変

表-1 配合表

W/B(%)	FA置換率 (%)	単位量(kg/m³)				
		W	C	FA	SP	分離低減剤
30	15	475	1345	237	8	_
60	15	644	912	161	_	6

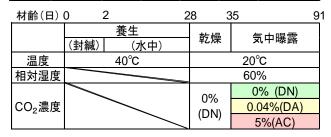


図-1 養生および曝露条件

化により、 $Ca(OH)_2$ (以下 CH)、 $CaCO_3$ 量はそれぞれ 450°C、700°C付近に現れる吸熱を伴う質量変化より算出した. 測定は N_2 フロー環境下で行った. なお、各測定量は試料の 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: 白川らが提案する酸素拡散係数の測定方法 1)により供試体 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 5mm 角程度に粗粉砕し, 水銀圧入試験装置を用いて細孔直径分布, 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することで水和を停止させ、 その後 40℃で 48 時間の真空乾燥を行った.

3. 実験結果および考察

表-2 に中性化深さ測定の結果を示す. W/B=60%は, DA と AC で中性化が見られ, 特に AC では供試体の割裂断面の全域で中性化していた. W/B=30%は, AC でのみ 0.8mmの中性化が見られたが, 場所により中性化の進行程度に大きなばらつきが見られた.

図-2 に酸素拡散係数, 図-3 に細孔径分布を示す. W/B=60%では, CO₂ 濃度が高い環境ほど酸素拡散係数は増加し, 総細孔量は減少するが, 細孔径 40nm 以下の細孔

表-2 中性化深さ(mm)

	DN	DA	AC
W/B=30%	0	0	8.0
W/B=60%	0	1.1	全域

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

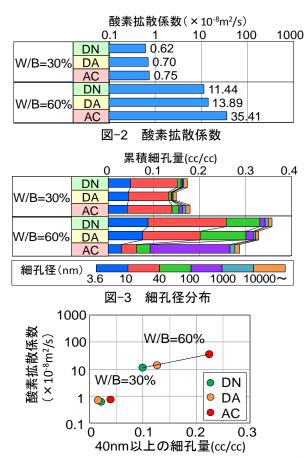


図-4 細孔径 40nm 以上の細孔量と酸素拡散係数の関係

が減少し、40nm以上の細孔量が増加している。ACでは特に細孔径が $100\sim1000\text{nm}$ の粗大な細孔が増加している。一方、あまり中性化が進行しなかった W/B=30%では、酸素拡散係数、細孔径分布ともに CO_2 濃度の違いによる差はほぼない。

図-4に細孔径40nm以上の細孔量と酸素拡散係数の関係を示す。図に示すように、W/B=60%では、炭酸化進行に伴う細孔径40nm以上の細孔量の増加により酸素拡散係数が増加していると見てとれる。これより、FA置換した場合、炭酸化の進行に伴い、細孔径が40nm以上の粗大な細孔が増加することで酸素拡散係数は増加するといえる。W/B=30%では、曝露前の時点で細孔構造が緻密で、供試体内部へのCO2の侵入が難しく、炭酸化があまり進行しなかったと考えられ、CO2濃度の違いによる変化はほとんど見られない。よって、これ以降はW/B=60%についてのみ考察する。

図-5 に CH 量と $CaCO_3$ 生成量とその由来を示す。 $CaCO_3$ の生成由来は DN の $CaCO_3$ 生成量と CH 量を基準とし、そこからの増減量により各由来の $CaCO_3$ 生成量を算出した。 なお、DN では曝露による炭酸化はないと仮定する。 また、「前処理等による炭酸化分」の由来は特定できていない。

CH 量は炭酸化により消費され、 CO_2 濃度が高い環境ほど減少しているのに対し、 $CaCO_3$ 生成量は増加している。由来を見ると、DAではCH由来の割合がC-S-H由来より若干



図-5 Ca(OH)2 量および CaCO3 生成量と由来

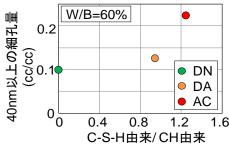


図-6 CaCO₃の生成由来比と細孔径40nm以上の細孔量の関係

高いが、ACでは C-S-H 由来の方が高い. 既往の研究 ²⁾では、CH の炭酸化に比べて C-S-H の炭酸化の方が多孔化 するとの報告がなされており、この CaCO₃ の生成由来の割合の違いと 40nm 以上の細孔量の関係を図-6 のようにまとめると、「C-S-H 由来/ CH 由来」の値の増加に伴い、40nm 以上の細孔量の増加が見られ、特に AC にて顕著である. これは、前述した 100nm 以上の細孔量の増加が影響しており、C-S-H の炭酸化では 100nm を超える細孔が形成される ³⁾ことと一致する. これより、炭酸化で生成する CaCO₃ における C-S-H 由来の割合増加が細孔構造を粗大化させ、酸素拡散係数増加の要因の一つとなると考えられる.

4. まとめ

本研究の範囲内では、FA 置換した場合、炭酸化により総細孔量は減少するが、粗大な細孔が増加し、酸素拡散係数は増加するといえる。また、CO2濃度5%の環境下にて炭酸化を促進させた場合、実環境で同程度まで炭酸化させる場合に比べ、C-S-H 由来の CaCO3が多く生成され、細孔構造が粗大化するため、供試体の炭酸化抵抗性を過小に評価することが懸念される。

5. 参考文献

- 1) 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, No515, pp15-21, 1999.
- 2) V. G. Papadakis, et al: A Reaction Engineering Approach to the Problem of Concrete Carbonation, AIChe Journal, Vol35, No.10, 1989.10
- 3) 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