# 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/cm<sup>3</sup>, 比表面積 4280cm<sup>2</sup>/g の市販の製品を使用した. 供試体の寸法は **6**96×5mm 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<sub>2</sub>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 CO2 環境(以下 DA), CO2 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°Cの熱重量変

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

M/R(%)	FA置換率	単位量(kg/m <sup>3</sup> )						
W/B(/0)	(%)	W	С	FA		SP	分離低減剤	
30	15	475	1345	237		8		
60	15	644	912	161		_	6	
材齢(日)0 2 28 35 9'								
	(封緘)	<u>養生</u>	k中)	- 乾燇	200	ţ.	氯中曝露	
温度 40°C 20°C				С О				
相対湿度				60%				
						0% (DN)		
CO <sub>2</sub> 濃	度				`	0.04%(DA)		
					'	5	5%(AC)	

図-1 養生および曝露条件

化により, Ca(OH)<sub>2</sub>(以下 CH), CaCO<sub>3</sub>量はそれぞれ 450℃, 700℃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, フロー環境下で行った. なお, 各測定量は試料の 1000℃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<sup>1)</sup>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	0.8
W/B=60%	0	1.1	全域



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100~1000nm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 CO2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<sub>3</sub>生成量とその由来を示す.CaCO<sub>3</sub>の生成由来はDNのCaCO<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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, CO2 濃度が高い環境ほど減少しているのに対し, CaCO3 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-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<sup>2)</sup>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 CaCO<sub>3</sub>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<sup>3)</sup>ことと一致する. これより、炭酸化で生成する CaCO<sub>3</sub> 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