

論文 フライアッシュを混合したセメントペーストの促進炭酸化

佐々木孝彦^{*1}・飯島 亨^{*2}・立松 英信^{*3}・大貫 富夫^{*4}

要旨：水中養生期間の異なるフライアッシュ混合セメントペースト試料を促進炭酸化させ、それに伴う炭酸化深さ、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウム相の変化を調べた。炭酸化深さはフライアッシュを混合すると大きくなるが、長期間養生するとかなり改善される。長期間養生によりポゾラン反応を生じ、促進炭酸化に対する抵抗性は増すが、フライアッシュを混合した場合に形成される水和物自体は炭酸化しやすいことが判った。

キーワード：フライアッシュ、セメントペースト、炭酸化、炭酸カルシウム

1. はじめに

著者らは、種々の条件で作製したセメントペーストや実構造物から採取した試料の促進炭酸化に伴う変化を、主としてX線的手法により検討し、炭酸化しやすいものほど水酸化カルシウムの極端な減少と準安定な炭酸カルシウムであるファテライトが生成することを示した〔1〕。

近年、水和熱やアルカリ量の低減あるいは施工性の改善等のために、フライアッシュや高炉スラグ微粉末を混合したセメントが使用されている。そこで、ポゾラン活性をもつフライアッシュを混合して作製したセメントペーストの促進炭酸化試験を実施し、この系への促進炭酸化法の適用性と水和物相の安定性について検討した。また、フライアッシュ混合セメントで施工された実構造物から採取した試料の促進炭酸化試験結果についても併せて述べる。

2. 実験

2. 1 試料

実験に使用した材料は、普通ポルトランドセメントの一部をフライアッシュで置き換えたものである。フライアッシュの化学成分を表-1に示す。実用に供されているフライアッシュ混合セメントはB種であることから、セメントペースト試料のフライアッシュ置換率は20%とした（以下、この試料をFAと略記する）。また、比較検討用にフライアッシュを混合しないセメントペースト試料も作成した（以下、この試料をNPと略記する）。フライアッシュを混合した場合の水結合材比の検討のための予備試験から、この比が50%以上ではFAの炭酸化深さは極端に大きくなることが判り、本試験では40%に固定した。セメントペースト試料は、打設翌日に脱型した後、1、4、12および20週間水中養生した（図中の水中養生期間の表記は、試料の略号に、-1W、-4W、-12W、-20Wを付して表す）。

2. 2 促進炭酸化試験

促進炭酸化試験は、いずれも炭酸ガス濃度20%、温度30°C、湿度40%の条件で行った。

*1 (財) 鉄道総合技術研究所立松研究室研究員 (正会員)

*2 (財) 鉄道総合技術研究所立松研究室研究員

*3 (財) 鉄道総合技術研究所立松研究室室長、工博 (正会員)

*4 日本鉄道建設公団札幌工事事務所所長

表1 フライアッシュの化学成分

試料	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
フライアッシュ	58.6	31.9	3.7	2.7	1.2	0.4	1.5

炭酸化深さの測定は、1、4および12週間水中養生したセメントペースト試料について、7、14および28日間促進炭酸化させた後に、フェノールフタレン法により行った。水和物相と生成炭酸カルシウム相の測定は、セメントペースト試料を粉碎・分級して得た75μ以下の粉末試料を用いて、2および7日間促進炭酸化させ、その前後の変化をX線回折法により調べた。測定は、CuKαを使用し、40kV、20mAの条件で行った。

また、フライアッシュセメントB種を用いて施工された実構造物から採取したコアについても、粉碎・分級した後、上述の粉末試料と同様の手順で行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 炭酸化深さの経時変化

水中養生期間を変化させたFAおよびNPの炭酸化深さの経時変化は図-1に示すとおりで、いずれの水中養生期間でもフライアッシュを混合すると炭酸化深さは大きくなる。また、養生が長くなるとともに炭酸化深さは小さくなるが、FAでは、養生12週間を超えてはじめて小さくなる。この実験結果は、これまで報告された研究成果とよく一致している[2、3]。

3. 2 フライアッシュを混合した場合の水酸化カルシウム生成量の特徴

FAおよびNPの水酸化カルシウム生成量と水中養生期間の関係を図-2に示す。養生4週間までの水酸化カルシウムの生成量はFAの方がNPより多いが、これは結合材中のセメント成分あたりの水量が多くなるためである。養生12週間以上のFAはNPより減少している。これは、十分な養生により、ポゾラン反応によって水酸化カルシウムが消費されたためと考えられる。

3. 3 促進炭酸化に伴う変化

促進炭酸化に伴うX線的特徴の変化の検討には、FAのポゾラン反応が不十分な4週間養生と十分な20週間養生試料を用いた。比較検討用のNPにおいても同様の養生を行った試料とした。

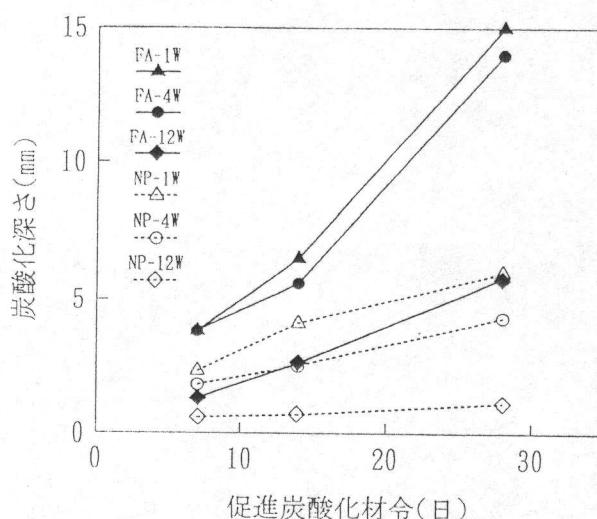


図-1 炭酸化深さの経時変化

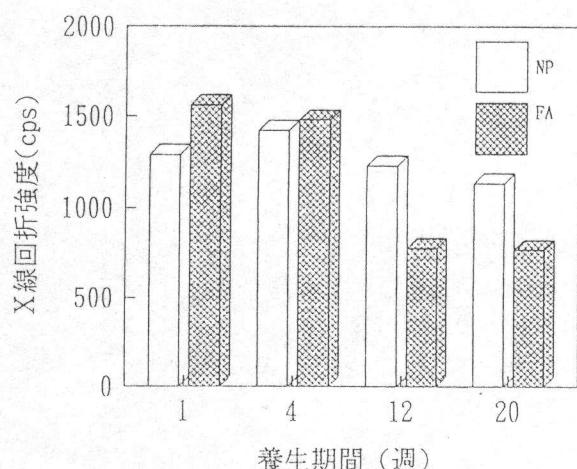


図-2 水中養生期間と生成水酸化カルシウムの関係

最初に、水酸化カルシウムの変化（図-3）をみると、促進炭酸化材令2日で大きく減少し、その後も緩やかに低下するが、材令2日までの減少率は大きく異なる。N Pの減少率は、養生4週間でも20週間でも45～50%である。一方、F Aでは、養生4週間では約70%の減少率となり、N Pよりもかなり減少するが、養生20週間にになると約30%しか減少しない。このことから、フライアッシュを混合しても十分な養生が行われれば、緻密なセメント硬化体組織となり、フライアッシュのポゾラン反応による効果が発現している。

次に、生成する炭酸カルシウムについて検討する。カルサイト（図-4）に着目すると、N Pでの生成量は当初の水酸化カルシウム量に依存するが、養生が4週間でも20週間でも増加傾向は類似している。このことは、水酸化カルシウムの減少率は養生4週間でも20週間でも大きく変わらなかったことと対応している。水酸化カルシウムの減少率が最も大きい養生4週間のF Aでの生成量は、促進炭酸化材令2日以降でもかなり増加する。一方、養生20週間のF Aでは促進炭酸化2日以降にはほとんど増加しない。したがって、F Aについては、養生期間の違いがセメント硬化体の品質に大きく影響し、長期養生に伴う品質改善効果が現れている。

ファテライト（図-5）の生成については、いずれも問題となるような生成量ではないが、養生20週間のF Aだけは、他に比較すると多くなる。ファテライトは、水酸化カルシウムが少なくなった段階で主にC-S-Hの分解により生ずることを報告[4]しており、当初から水酸化カルシウムが少ない養生20週間F Aでは、比較的早期にC-S-Hの分解が始まったと考えられる。

以上を要約すると、フライアッシュを混合したセメントペーストを長期間養生するとポゾラン反応によって緻密性は増加する。しかしながら、この反応の進行による水酸化カルシウムの消費は避けられず、組織の緻密化は図られるものの、生成物相自体の炭酸化は進みやすいものと考えておく必要があろう。

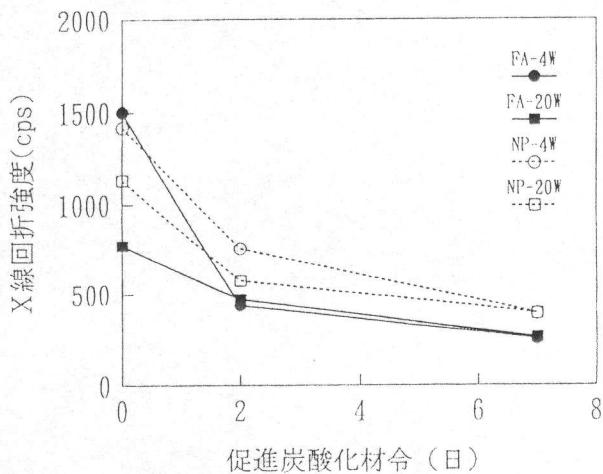


図-3 水酸化カルシウムの強度変化

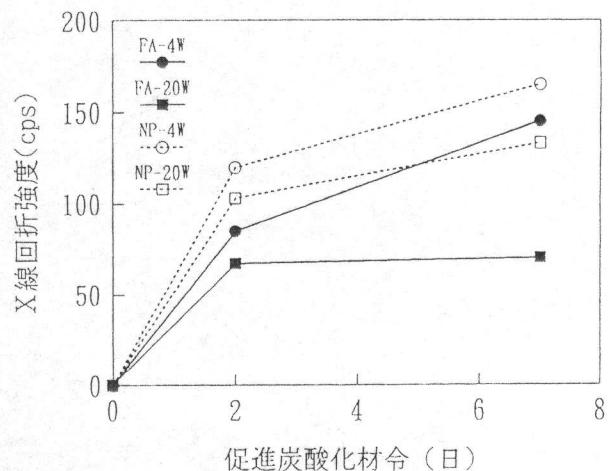


図-4 カルサイトの強度変化

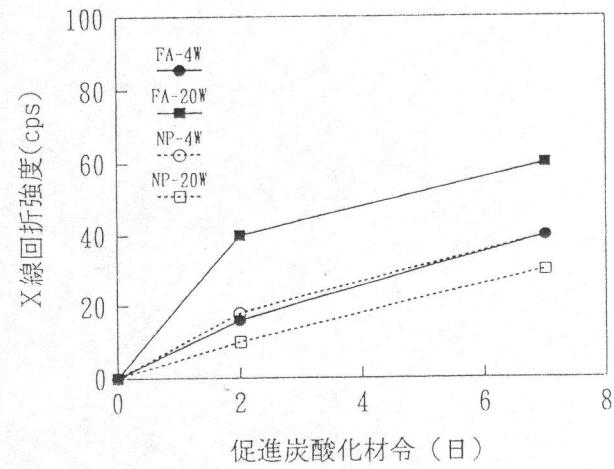


図-5 ファテライトの強度変化

4. 実構造物への適用例

青函トンネルの本坑や連絡坑の覆工コンクリートは、フライアッシュセメントB種を用いて施工されている。この耐久性試験の一環として、連絡坑から採取したコアを用いて促進炭酸化試験を実施した。試験条件はセメントペースト試料の場合と同様である。促進炭酸化に伴うX線回折パターンの変化を水酸化カルシウム、カルサイトおよびファテライトに着目して調べた結果をまとめて図-6に示す。また、別の実験から、粉末試

料には骨材成分も含まれているため、セメント水和物の割合は約65%程度であり、これを考慮して各物質の回折強度を補正してプロットした。この図から、当初生成した水酸化カルシウム量と炭酸化材令7日までの水酸化カルシウムの減少率は、養生20週間のFAとほぼ同じである。さらに、生成量は若干異なるが、カルサイトおよびファテライトの炭酸化材令7日までの増加傾向も養生20週間のFAと類似していることから、コアを採取した箇所は十分な養生がなされたと判断される。この結果は、トンネル内の湿度は90%以上であることとよく符合している。

5.まとめ

フライアッシュを混合したセメントペースト試料およびフライアッシュセメントB種を用いて施工された実構造物から採取した試料の促進炭酸化に伴う変化を調べ、以下のことが判った。

- ①フライアッシュを混合した場合の炭酸化速度はフライアッシュを混合しない場合に比較して大きくなるが、12週間以上養生を行うことでかなり改善された。
- ②フライアッシュを混合した場合、当初に生成する水酸化カルシウム量は、12週間以上の長期養生ではポゾラン反応により消費されて、少なくなる。
- ③フライアッシュを混合し、長期間養生すると、組織の緻密化は図られるものの、生成物相自体の炭酸化は進みやすくなると考えられる。

参考文献

- 1) 佐々木孝彦・立松英信・岩渕研吾・贊田秀世：実構造物から採取したセメント硬化体の促進炭酸化による変化、コンクリートの炭酸化に関するシンポジウム論文集、pp. 9-14、1993.4
- 2) 長瀧重義・大賀宏行・金銀謙：フライアッシュを混和したコンクリートの中性化に関する研究、セメント技術年報、Vol. 40、pp. 419-422、1986
- 3) 鳥居和之・川村満紀・藤井剛：フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートの強度発現性、セメント・コンクリート論文集、Vol. 43、pp. 144-149、1989
- 4) 立松英信・佐々木孝彦・岩渕研吾：セメント水和物の炭酸化におけるファーテライトの生成、コンクリート工学年次論文報告集、Vol. 14、No. 1、pp. 905-908、1992