

論文 フライアッシュを用いたセメント硬化体の炭酸化進行に及ぼす影響に関する基礎的研究

笠見 智大^{*1}・李 春鶴^{*2}

要旨：促進養生を行ったセメント硬化体を、フライアッシュの有無、材齢、二酸化炭素濃度を变化させた環境で暴露させ、酸素拡散係数、組成成分、 k 値の変化について検討を行った。フライアッシュを用いたセメント硬化体は、炭酸化の進行に伴い、粗大な細孔が形成し、酸素拡散係数が大きくなり、さらに炭酸化進行を促進する傾向がある。しかし、適切な養生を行った場合、自然環境での炭酸化進行による酸素拡散係数は普通ポルトランドセメントのみを用いたセメント硬化体と同程度で、炭酸化抑制効果に対する貢献度が全くないことではないことが明らかになった。また、促進環境での炭酸化は、フライアッシュの性能を過小評価する可能性が示唆された。

キーワード：フライアッシュ、炭酸化、 CO_2 濃度、酸素拡散係数、細孔構造、組成成分、 k 値

1. はじめに

日本の電力供給の内訳は、火力発電が全体の約 50% 以上を占め、次いで原子力発電が約 30%、残りを水力、風力、太陽光発電等が担っている¹⁾。火力発電は CO_2 排出量が他の発電よりも多く、近年では、 CO_2 排出量の削減対策として原子力発電が注目されてきた。しかし、東北地方太平洋沖地震による福島第一原子力発電所の事故により、原子力発電の安全性が見直されつつあり、今後原子力発電の供給量は減少することが予想される。また、原子力以外のクリーンエネルギーの全国的な普及は、まだ実現困難であることが実情であり、今後も火力発電が主な電力供給源になることが予想される。そこで、火力発電による産業副産物であるフライアッシュ（以下 FA と称する）を有効利用することで、 CO_2 排出削減などの環境負荷の低減を行えると考えられる。

FA のコンクリートへの利用は、長期強度の増進や、流動性の向上、水和熱の低下、アルカリシリカ反応の抑制などの利点があるが、炭酸化抑制効果に対する貢献度が低いことなどが欠点として挙げられる。土木学会コンクリート標準示方書²⁾によると、耐久性照査に必要な炭酸化速度係数の予測値推定式で用いられる k 値は、普通ポルトランドセメント(以下 OPC と称す)を基準($k=1$)とし、混和材の炭酸化抑制効果に対する貢献度として表され、FA では $k=0$ である。つまり、示方書式によれば、FA は中性化速度の低減に関しては全く貢献していないとされている。一方、近年の研究で FA の k 値についての見直しがされてきており、佐伯らは FA の k 値は水結合材比と FA の置換率の関数関係として表せると報告³⁾し、必ずしも 0 ではないと指摘している。しかし、この推定式は過去の研究データから提案されたものであり、炭酸化による物質移

動抵抗性や組成成分の変化が炭酸化の抑制効果にどのような影響を与えるかについてはまだ十分に検討されていない。

そこで本研究では、FA を混和材として使用したセメント硬化体の炭酸化進行に及ぼす影響を把握するために、FA の有無、材齢、 CO_2 濃度等を変化させ、炭酸化の進行による酸素拡散係数や組成成分の変化を究明するとともに、これらの変化による炭酸化抑制効果についての基礎的な検討を行う。

2. 実験概要

本研究では、炭酸化抑制効果に対する FA そのものの影響を検討するため、既往の研究⁴⁾を参考し、促進水中養生をさせたセメントペースト硬化体を用いた。促進養生をさせることで、FA のポゾラン反応を促進させ、FA の炭酸化抑制効果を検討する。

2.1 供試体概要

(1) 供試体の作製

本研究では、OPC のみを用いた供試体（以下 N と称する）と、FA を OPC 質量の 30% 置換した供試体(以下 FA と称する)の計 2 シリーズの供試体を作製した。また、FA の炭酸化による変化を短期間で明確にするため、いずれも供試体の配合は $W/B=60\%$ とし、材料分離を防ぐため、セルロースエーテルを主成分とする分離低減剤を 6kg/m^3 ずつ添加した。暴露前の供試体内の水分状態や細孔構造を均一にするため、練混ぜ後、 $\phi 96 \times 5\text{mm}$ の円盤型枠に打ち込んだ。練混ぜ水は水道水を使用した。表-1 にそれぞれの結合材の化学成分を、表-2 に供試体の配合を示す。

*1 群馬大学大学院 工学研究科社会環境デザイン工学専攻 (学生会員)

*2 群馬大学大学院 工学研究科助教 博士(工学) (正会員)

(2) 養生条件

図-1 に養生および暴露条件を示す。打込み後 40°C で 48 時間の封緘養生を行ってから脱型し引き続き 40°C で 26 日間水中養生を行った。その後、ソーダライムを用いて CO₂ 濃度を 0% にした環境で 7 日間乾燥させ、それぞれ気中暴露に供した。暴露条件は CO₂ 濃度が 0% の環境、CO₂ 濃度が室内濃度と同じ 0.04% を供給する環境(以下 DA と称する)、CO₂ 濃度が 5.0% の促進環境(以下 AC と称する)の計 3 条件とし、すべての暴露環境は、温度が 20±3°C、相対湿度が 60±5% になるように調整した。

2.2 測定項目

本研究の測定項目としては、中性化深さ、酸素拡散係数、細孔径分布、結合水量、水酸化カルシウム量、炭酸カルシウム量などがある。測定材齢は、図-1 に示すように、材齢 35、63、91 日である。

(1) 中性化深さの測定

測定材齢にて、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中性化深さの測定を行った。測定は割裂断面の中央付近でノギスを用いて 3 点の計測を行い、それらの平均値を用いた。

(2) 酸素拡散試験

酸素拡散試験は、白川らが提案する酸素拡散係数測定方法⁵⁾を用いた。この試験方法は JCI により提案されている「酸素の拡散係数試験方法(案)^{6),7)}」を改良した装置を用いて行った。拡散係数の算出は以下の式(1)により酸素拡散係数を求めた。

$$De = \frac{RN(CN - Cb)(L + \delta_N + \delta_o)}{\left\{ 1 - \left(\frac{RN}{Ro} \right) \left(\frac{Mo}{MN} \right) \right\}^{1/2} (CN - Cb) - CN} A_c \quad (1)$$

ここで、D_e: 酸素拡散係数(×10⁻⁸m²/s) C_N: 窒素ガス中の酸素濃度(%), C_b: 窒素ガスボンベ中の酸素濃度(%), R_N, R_o: 窒素ガスおよび酸素ガスの流量(m³/s), M_N, M_o: 窒素および酸素の分子量, A_c: 供試体断面積(m²), L: 供試体厚さ(m), δ_N: 窒素の境界膜の厚さ=2.1×10⁻³(m), δ_o: 酸素の境界膜の厚さ=2.1×10⁻³(m)である。

式(1)で求められる拡散係数は供試体の厚さ、断面積、気体の流量に依存しないものとなる。各シリーズ 3 体ずつ測定し、その平均値を酸素拡散係数とした。

(3) 水銀圧入試験

測定材齢において供試体を 5mm 程度に粗粉碎し、試料中の水分をアセトンで置換し、水和を停止させ、その後 40°C で 48 時間真空乾燥を行った後、水銀圧入試験装置を用いて細孔径分布を計測し、細孔構造の変化を確認した。

表-1 化学成分表(質量%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	20.5	5.44	3.04	64.1	1.3	2.2	0.29	0.4
FA	64.3	24	2.98	1.32	0.7	0.2	0.62	0.8

表-2 供試体の配合

シリーズ	W/B (%)	置換率 (%)	単位量(kg/m ³)			
			W	C	FA	分離低減剤
N	60	0	655	1091	0	6
FA		30	626	731	313	6

打込み	封緘養生	水中養生	乾燥(CO ₂ =0%)	測定 35	測定 63	測定 91
				材齢(日) 0 2 28	温度	温度
				40°C	20°C	20°C
					DN(CO ₂ =0%)	
					DA(CO ₂ =0.04%)	
					AC(CO ₂ =5%)	

図-1 養生および暴露条件

表-3 中性化深さ測定結果(mm)

材齢(日)	Nシリーズ			FAシリーズ		
	0%	0.04%	5%	0%	0.04%	5%
63	0	1.4	0.7	0	1.3	全域
91	0	2.2	全域	0	2.3	全域

(4) 熱分析(TG-DTA)の測定

測定材齢において供試体を 5mm 程度に粗粉碎し、水銀圧入試験と同様の前処理を行った後、熱分析を行った。測定は窒素ガス雰囲気にて昇温速度 10°C/min として 1000°C まで行った。結合水量は 105~1000°C、水酸化カルシウム量は 370~450°C、炭酸カルシウム量は 550~800°C の範囲における熱重量変化により算出し、1000°C での質量を基準とした割合で整理した。なお、結合水量は 105~1000°C の熱重量変化のうち、炭酸化反応による CO₂ 吸着量を差し引き、炭酸化による脱水量を加算することで、水和反応に用いられた結合水量(以下、累積結合水量と称する)として算出した。また、105~1000°C におけるセメント、FA の強熱減量をあらかじめ測定をして差し引き、補正を行った。既往の研究⁸⁾と同様に炭酸化していない試料における結合水量と水酸化カルシウム量の回帰式から、測定した結合水量から水和により生成された水酸化カルシウム量を推定し、この推定値と実際の測定値との差を炭酸化によって消費された水酸化カルシウム量とした。この消費量より、水酸化カルシウム由来の炭酸カルシウム量を算出し、その他の炭酸カルシウム量を C-S-H 由来とした。

3. 実験結果

3.1 中性化深さ測定結果

表-3 に中性化深さ測定結果を示す。CO₂ 濃度が 0% の結果は両シリーズとも 0mm で中性化進行が見られなか

った。これより、本研究における CO₂ の除去が有効であったと言える。CO₂ 濃度が 0.04% では若干の差があるものの、いずれの材齢においても中性化深さが両シリーズで同じ程度である。また、N シリーズにおいて CO₂ 濃度が 5% 環境での材齢 63 日の中性化深さは 0.7mm で、同材齢の CO₂ 濃度が 0.04% よりも中性化深さが小さい。それ以外は中性化が全域に進行していた。これは N シリーズの場合、促進環境での炭酸化の急激な進行により、初期には供試体表面が急激に緻密化したためと考えられる。

3.2 k 値の算定

本研究ではコンクリート標準示方書²⁾を基に変形させた、中性化速度係数の予測式(2)、式(3)、式(4)を用いた。

$$y = [a + b \cdot \{W / (C + k \cdot A)\}] \sqrt{t} \quad (2)$$

$$y = X \sqrt{t} \quad (3)$$

$$X = a + b(W / C) \quad (4)$$

ここで、y: 中性化深さ(mm)、a、b: 結合材の種類に応じて実績から定まる係数、W: 単位体積あたりの水の質量(kg/m³)、C: 単位体積あたりのセメントの質量(kg/m³)、A: 単位体積あたりの混和材の質量(kg/m³)、t: 暴露期間(週)である。

本研究では、本研究と同じセメントを利用し、配合や養生条件の異なる既往の研究データと今回研究データを用いて a、b を求めた。具体的には、式(3)から求めた各条件での X(表-4)を式(4)に代入し、その回帰式から a、b を求め、式(2)に代入することで、以下の式(5)を得た。

$$y = [-0.4367 + 1.9333\{W / (C + k \cdot A)\}] \sqrt{t} \quad (5)$$

表-5 に式(5)より求めた本研究での k 値を示す。各材齢とも k 値は 0 よりも大きく、材齢経過により減少した。

3.3 酸素拡散試験結果

図-2、図-3 に酸素拡散係数を示す。暴露前の両シリーズを比較すると N シリーズよりも FA シリーズの酸素拡散係数が小さくなった。これは暴露前の水中養生によってポズラン反応が進行したためと考えられる。

各シリーズ毎の酸素拡散係数は N シリーズで CO₂ 濃度が 0%、0.04%、5% の順に酸素拡散係数が小さくなっており、5% で顕著に減少していた。一方 FA シリーズでは CO₂ 濃度が 0%、0.04%、5% の順に酸素拡散係数が大きくなっており、5% で顕著に増加していた。また、両シリーズとも各環境で材齢の経過により多少の増減があるが、これは、乾燥の影響と中性化による細孔量の増減などの影響のバランスにより酸素拡散係数にわずかな変動が起きていることが原因と考えられる。

このように、両シリーズで炭酸化の進行による酸素拡散係数の変化傾向に違いが見られた。しかし、FA シリーズは CO₂ 濃度が 5% で酸素拡散係数が N シリーズよりも

表-4 中性化深さ測定結果から求めた X

	W/C(%)	式(3)より求めたX
過去の研究 ¹⁰⁾	30	0.16
	45	0.4
本研究	60	0.74

表-5 k 値算出結果

材齢(日)	63	91
k 値	1.32	0.75

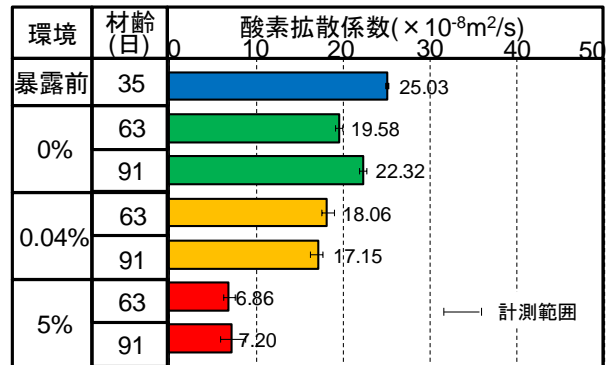


図-2 酸素拡散試験結果(N シリーズ)

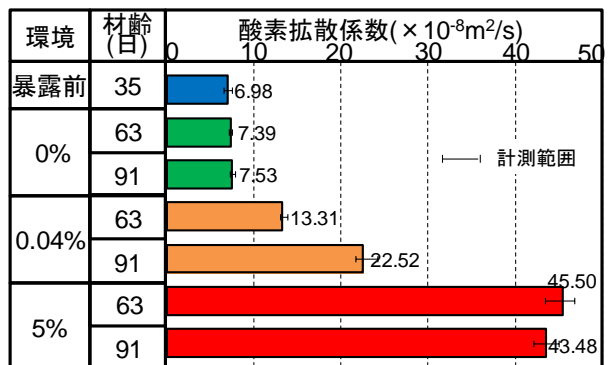


図-3 酸素拡散試験結果(FA シリーズ)

大幅に上回っているが、CO₂ 濃度が 0.04% ではないずれの材齢においても酸素拡散係数が N シリーズとほとんど変わらなくなっていた。

3.4 水銀圧入試験結果

図-4、図-5 に両シリーズの細孔量分布をそれぞれ示す。暴露前の N シリーズと FA シリーズを比較すると総細孔量は FA シリーズの方がわずかに多いが、100nm 以下の細孔量が N シリーズより多く、100nm 以上の細孔量はごく僅かであり、緻密な細孔構造を形成していると推察され、これは酸素拡散係数の傾向と同様である。暴露後の N シリーズで総細孔量は CO₂ 濃度が 0%、0.04%、5% の順に減少する傾向で、炭酸化進行とともに総細孔量が減少していると考えられる。CO₂ 濃度が 0.04% の材齢 91 日は総細孔量が多いものの、細孔径 100nm 以上の細孔量は一番小さく、細孔径 40nm 以下の小さい細孔が多く生成されていた。その他の環境においても、暴露前と

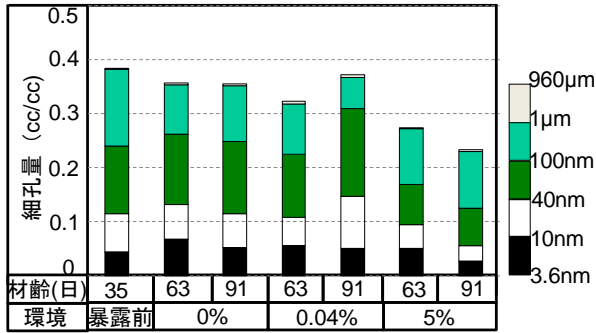


図-4 各細孔径毎の細孔量分布(Nシリーズ)

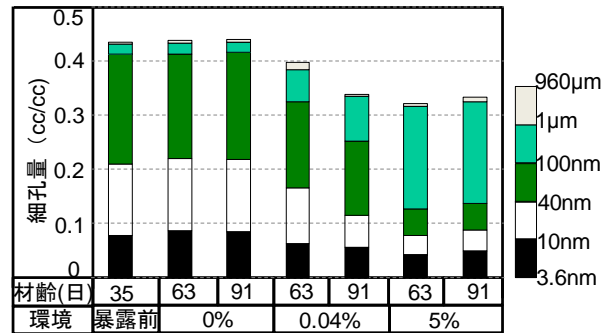


図-5 各細孔径毎の細孔量分布(FAシリーズ)

比べて 40nm 以上の範囲の細孔量が減少していた。

また、暴露後の FA シリーズの総細孔量も同じく CO₂ 濃度が 0%, 0.04%, 5% の順に減少する傾向である。しかし、各細孔径毎の細孔量を見てみると 100nm 以上の範囲の細孔量が 0% に対し、0.04%, 5% では増加しており、5% での増加量が非常に多くなっていた。

以上より暴露後は N シリーズで炭酸化による細孔構造の緻密化が、FA シリーズでは粗大な細孔径が増える細孔構造に変化していると考えられ、炭酸化による細孔構造の変化は CO₂ 濃度の影響を強く受けていると考えられる。

3.5 熱分析結果

図-6 に累積結合水量、図-7 に水酸化カルシウム量、図-8 に炭酸カルシウム量の測定結果をそれぞれ示す。

図-6 に示すように、暴露後、累積結合水量は両シリーズとも CO₂ 濃度が 0% 環境では材齢の経過によらずほぼ変わらなかったのに対し、CO₂ 濃度が 0.04%, 5% 環境で材齢の経過とともに増加の傾向が見られ増加量は 5% 環境が一番大きかった。これは、炭酸化反応時に脱水した水分が水和反応に使用されたためだと考えられる。

図-7 に示すように、材齢 35 日の時点において水酸化カルシウム量は、N シリーズよりも FA シリーズの方が少なかった。これは FA シリーズでは FA をセメントに置換している分の生成量が減少していることもあるが、ポズラン反応によって水酸化カルシウムが消費されたこともあるためと考えられる。暴露後は、両シリーズともに CO₂ 濃度が 0% 環境では材齢の経過によらずほぼ一定で、CO₂ 濃度が 0.04%, 5% 環境では材齢の経過とともに減少の傾向が見られ、減少量は 5% 環境が一番大きかった。暴露後の両シリーズの CO₂ 濃度が 0.04%, 5% 環境での水酸化カルシウム量の減少は、炭酸化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。

図-8 に示すように、いずれの材齢において炭酸カルシウム量は、両シリーズとも CO₂ 濃度が 0% 環境では材齢の経過によらずほぼ変わらず 0 に近い値であった。CO₂ 濃度が 0.04%, 5% 環境で材齢の経過とともに増加の傾向が見られ、0.04% 環境では材齢の経過とともに一定の増加をしていたが、5% 環境では材齢 35 日から 63 日にかけて

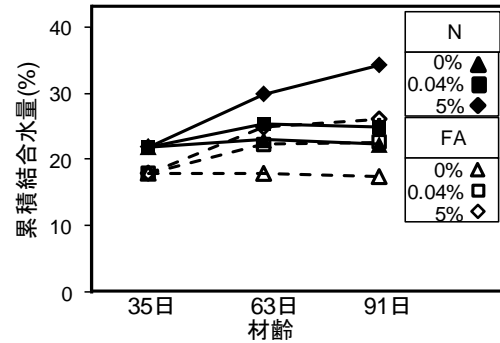


図-6 累積結合水量

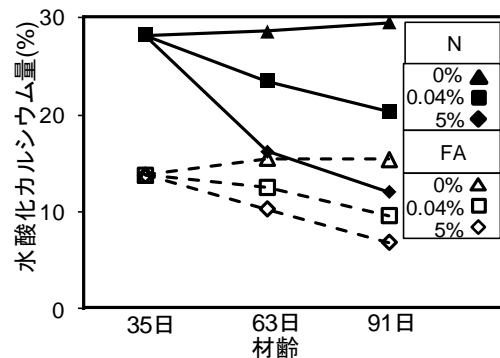


図-7 水酸化カルシウム量

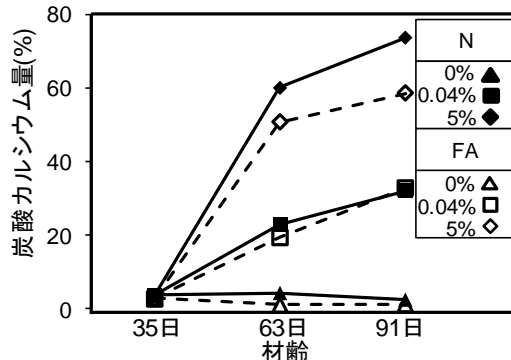
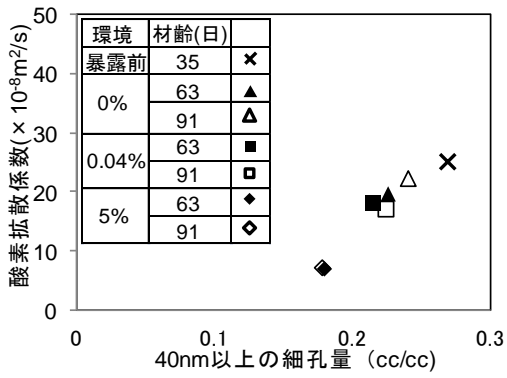


図-8 炭酸カルシウム量

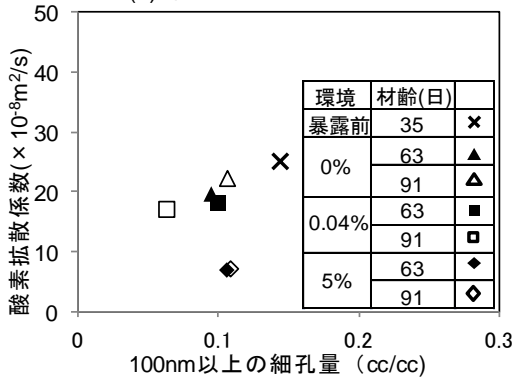
で急激に上昇し、63 日から 91 日にかけて緩やかに上昇していた。

3.6 酸素拡散係数と細孔量の関係

図-9、図-10 に両シリーズの細孔径が 40nm 以上および 100nm 以上の細孔量と酸素拡散係数の関係をそれぞれ示す。図-9 に示すように、N シリーズでは細孔径



(a) 細孔径 40nm 以上



(b) 細孔径 100nm 以上

図-9 酸素拡散係数と細孔量の関係(N シリーズ)

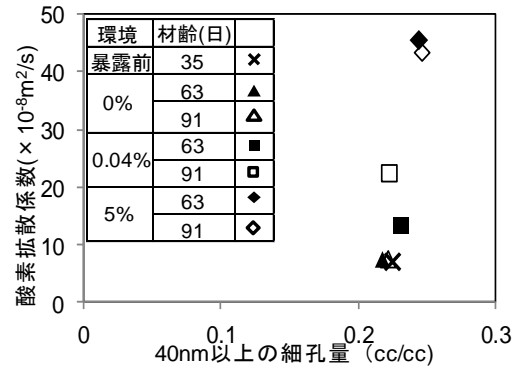
100nm 以上よりも、細孔径 40nm 以上の細孔量と酸素拡散係数の相関関係が高く、炭酸化が進行するほど酸素拡散係数および細孔径が 40nm 以上の細孔量が減少していた。これは郭らの研究⁹⁾と同じ傾向である。一方で、図-10 に示すように、FA シリーズでは、細孔径 40nm 以上の細孔量と細孔径 100nm 以上の細孔量いずれにおいても酸素拡散係数との相関関係が見られるが、同一な酸素拡散係数の変動範囲内において、細孔径 100nm 以上の細孔量の変動範囲が大きい。これは、FA シリーズの場合、炭酸化の進行による酸素拡散係数と細孔径が 100nm 以上の細孔量と密接な関係があることが推測される。

既往の研究¹⁰⁾によると、C-S-H が炭酸化されると同時に 100nm 以上の細孔が増加する。これより、FA シリーズは、N シリーズより、C-S-H の炭酸化反応が活発であると考えられる。この部分は次の節で議論をする。

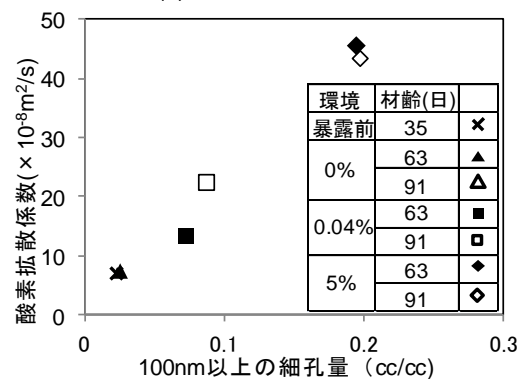
このように N と FA シリーズでは酸素拡散係数に影響する細孔量の細孔径に違いがあり、炭酸化の進行による挙動もそれぞれ逆の反応の結果となった。これらは、N シリーズと FA シリーズでは炭酸化の生成物の量あるいは種類が異なると推察する。

3.7 細孔構造と組成成分の関係

図-11 に両シリーズの炭酸カルシウムの生成由来を示す。N シリーズではいずれの材齢においても水酸化カルシウム由来と C-S-H ゲル由来の割合はほぼ等しく、もっとも炭酸カルシウム量が多かった CO₂ 濃度が 5% 環境



(a) 細孔径 40nm 以上



(b) 細孔径 100nm 以上

図-10 酸素拡散係数と細孔量の関係(FA シリーズ)

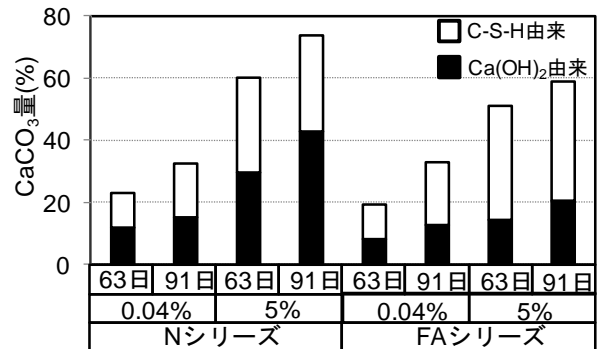


図-11 炭酸カルシウムの生成由来の違い

の材齢 91 日においては水酸化カルシウム由来の割合が高くなっている。一方で、FA シリーズではいずれの材齢においても、水酸化カルシウム由来よりも C-S-H ゲル由来の炭酸カルシウムが多く生成されていて、促進環境である CO₂ 濃度が 5% 環境では水酸化カルシウム由来の約 2 倍の量になっている。これは、暴露前の水中養生で FA シリーズではポゾラン反応によって水酸化カルシウムを消費していたため暴露後においては、より多くの C-S-H の炭酸化がより進んでしまったためと考えられる。既往の研究¹¹⁾によると、C-S-H の中性化では、反応した CO₂ 量に対する脱水量の割合が水酸化カルシウムよりも大きく多孔化の要因となることが指摘されている。このため、FA シリーズでは中性化によって粗大な細孔構造が形成されていたと考えられる。このため、CO₂ 濃度が 5% のような中性化促進環境では FA の性能を著しく低下させ、

性能の過小評価をしてしまう危険性があると推察される。

3.8 物質移動抵抗性と k 値の関係

図-12 に FA シリーズ CO₂ 濃度が 0.04% 環境の酸素拡散係数と k 値の関係を示す。FA シリーズでは十分な水中養生を行う事でポズラン反応が進行し、密な細孔構造が形成され、中性化初期の段階までは物質移動抵抗性が N シリーズよりも高くなった。そのため、本研究で算出した k 値も材齢 63 日までは 1.32 と非常に高くなったと推察される。また、ポズラン反応によって水酸化カルシウムが消費されていたため、FA シリーズにおける炭酸化では C-S-H 由来の炭酸カルシウムが多く生成され、このために細孔構造が粗大化し、酸素拡散係数が増加したと推察できる。その結果、k 値が材齢の経過によって減少していたと考えられるが、今回の研究の範囲では 0 ではないことが分かる。

4. まとめ

FA を混和したセメントペースト硬化体の炭酸化進行に及ぼす影響を把握するために、炭酸化による物質移動抵抗性や組成成分の変化の検討を行い、これらの変化による炭酸化抑制効果の影響を検討し、以下の知見を得た。

1) FA を用いたセメント硬化体は、炭酸化進行により C-S-H 由来の炭酸カルシウムの増加により粗大な細孔径の細孔量が増え、酸素拡散係数が増加するため、炭酸化進行を促進する傾向がある。また、炭酸化促進環境での FA の性能検討は、C-S-H 由来の炭酸カルシウムが大量に生成されるため、酸素拡散係数が大きくなり、FA の性能を過小評価する可能性があるため注意が必要である。

2) 促進養生によって FA のポズラン反応を十分に進行させた際、室内濃度の CO₂ 環境での炭酸化進行における酸素拡散係数は OPC のみを使用した硬化体と同程度で、炭酸化抑制に対する貢献度が全くないわけではない。

謝辞

本研究の一部分の実験は、科学研究費補助金(若手研究(B)23760403)によって実施しました。ここに記し深く感謝致します。

参考文献

1) 社団法人日本電気協会：電気事業便覧，pp.50-51，

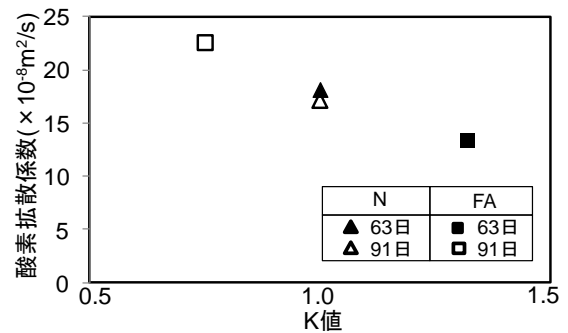


図-12 酸素拡散係数と k 値の関係

2010.10

- 2) 土木学会：2007年制定 コンクリート標準示方書[設計編]，2007
- 3) 土木学会：循環型社会に適合したフライアッシュコンクリートの最新利用技術，コンクリートライブラリー132，pp.137-140，2010
- 4) 小早川真：フライアッシュのポズラン反応解析法と既設構造物への適用，東京工業大学博士論文，2009
- 5) 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，No.515，pp.15-21，1999
- 6) 小林一輔，出頭圭三：各種セメント系材料の酸素の拡散性状に関する研究，コンクリート工学，Vol.24，No.12，pp.91-106，1986
- 7) 酸素の拡散係数試験方法（案），耐久性診断研究委員会報告書，日本コンクリート工学協会，1986
- 8) 石井祐輔ほか：若材齢時の中性化によるセメント系硬化体の組成と空隙構造の変化が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.32，No.1，pp.617-62，2010
- 9) 郭度連ほか：養生条件によるコンクリートの組織変化と中性化を支配する細孔径の評価，土木学会論文集，No.718，V-57，pp.59-68，2002
- 10) 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
- 11) 鈴木一孝ほか：Ca/Si 比の異なる C-S-H の中性化，セメント・コンクリート論文集，No.43，pp.18-23，1989