

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：17601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760403

研究課題名(和文) 組織の物質移動抵抗性と化学抵抗性を考慮したフライアッシュ系硬化体の耐久性能評価

研究課題名(英文) Estimation of durability based on mass transport and chemical resistance of hardened cementitious materials containing fly-ash

研究代表者

李 春鶴 (LI, CHUNHE)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：80431724

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、フライアッシュを用いたセメント系硬化体の中性化および塩害の劣化因子としての気体・塩化物イオンの移動特性、生成物の変化に伴う移動抵抗性の変化、組成成分の中性化反応抵抗性を統合的に考慮し、そのメカニズムの解明をすることで、フライアッシュ系硬化体の耐久性能を定量的に評価したのを報告する。これにより、指定副産物のフライアッシュの有効利用の促進を図り、フライアッシュを用いたコンクリートの性能向上のほか、セメント代替によるCO₂を削減して循環型社会の構築に貢献する。

研究成果の概要(英文)：In the present study, performance of mass transfer such as Oxygen and chloride ion, Change of the mass transfer resistance accompanying change of the hydration or carbonation products and carbonation resistance of hardened cementitious materials containing fly-ash was experimentally investigated.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：フライアッシュ 物質移動抵抗性 化学抵抗性 中性化 塩化物イオンの実効拡散係数 酸素拡散係数 Ca/Si 耐久性

1. 研究開始当初の背景

現在、フライアッシュの産出量は年間 1000 万 t を超えており、今後も増加の傾向である。

フライアッシュをセメント代替として用いたコンクリートの欠点として、中性化の進行が速いことなどがあげられる。これらの問題を解決するには、中性化前の細孔量や圧縮強度の検討や、あるいは塩化物イオンの拡散係数を求めるなどの研究ではなく、劣化や再水和による組成成分の変化および組成成分の化学抵抗性と劣化因子の移動抵抗性を考慮した統合的な枠組みで耐久性能を評価するシステムが必要である。すなわち、フライアッシュ系硬化体の性能向上とフライアッシュの積極的な利用には、フライアッシュ系硬化体の中性化反応メカニズムの解明とともに、フライアッシュが中性化抑制においての貢献度の再検討と、一般的な二酸化炭素・水分環境でのフライアッシュの遮塩性についての統合的な検討が必要である。

2. 研究の目的

本研究は、フライアッシュを用いたセメント系硬化体の中性化および塩害の劣化因子としての気体・塩化物イオンの移動特性、生成物の変化に伴う移動抵抗性の変化、組成成分の中性化反応抵抗性を統合的に考慮し、そのメカニズムの解明をすることで、フライアッシュ系硬化体の耐久性能を定量的に評価することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) セメントペースト供試体によるフライアッシュ置換率および二酸化炭素濃度に関する検討

ここでは、水結合材比 60% の供試体において、フライアッシュの置換率が 0、15、30% の 3 種類、二酸化炭素を完全に遮断した場合、濃度が自然状態の濃度と高濃度の場合の 3 種類の濃度環境を設けて、中性化深さ、酸素拡散係数、組成の変化、細孔の変化の計測を行い、その相関関係を検討した。

(2) セメントペースト供試体による養生条件の検討

養生条件がセメントペースト供試体の耐久性能に及ぼす影響と題し、3 種類の養生条件および暴露環境により、フライアッシュを使用したセメント硬化体の、炭酸進行による物質移動抵抗性および水和組成物の変化を、養生条件、暴露環境の影響ごとに評価した。

(3) コンクリート供試体による検討

養生条件がコンクリート供試体の耐久性能に及ぼす影響と題し、2 種類の養生条件および 3 種類の暴露環境により、フライアッシュを使用したセメント硬化体の炭酸進行による酸素拡散係数、塩化物イオンの実効拡散係数および水和組成物の変化を、養生条件、暴露環境の影響ごとに評価した。

4. 研究成果

(1) セメントペースト供試体によるフライアッシュ置換率および二酸化炭素濃度に関する検討

材齢(日)	0	2	28	35	91
	養生		乾燥	気中曝露	
	(封緘)	(水中)			
温度	40			20	
相対湿度				60%	
CO ₂ 濃度			0% (DN)	0% (DN)	0.04%(DA)
					5%(AC)

図 1 養生および曝露条件

表 1 中性化深さ (mm)

		材齢35日 (曝露前)	材齢91日 (曝露後)
60-0	DN	0	0.5
	DA		1.4 (2)
	AC		0
60-15	DN	0	0
	DA		1.1
	AC		割裂面全域
60-30	DN	0	0
	DA		2.2
	AC		割裂面全域

図 1 に養生および曝露条件を示す。打ち込み後、40 で 48 時間の封緘養生を行い脱型し、前養生として 40 で材齢 28 日まで 26 日間の水中養生を行った。その後、ソーダライムを用いて CO₂ を極力除去した環境 (DN と称する。) で 7 日間乾燥させ、それぞれ気中曝露に供した。曝露条件は DN、室内濃度の CO₂ 環境 (DA と称する。) 中性化促進試験機により濃度が 5% の CO₂ を供給する環境 (AC と称する。) の 3 条件とし、曝露環境は温度 20±3、相対湿度 60±5% になるように調整した。

表 1 に中性化深さの測定値を示す。

図 2 に各シリーズの酸素拡散係数を示す。なお、60-0 と 60-30 の DA は測定前処理のアセトン浸漬にて何らかの負荷が生じ、測定用供試体が破砕してしまい、測定不能となってしまったため、ここではそれ以外の結果により考察を行う。

FA 置換率の違いに着目すると、曝露前は FA 置換率の増加に伴って酸素拡散係数は減少してきている。曝露後については、DN は置換率の増加に伴い酸素拡散係数は減少しているが、AC では逆に置換率の増加に伴い、増加する傾向となっている。

曝露環境の CO₂ 濃度の違いに着目すると、60-0 の場合は CO₂ 濃度の増加により酸素拡散係数は若干減少したが、60-15 の場合は CO₂ 濃度の増加に伴い酸素拡散係数は増加している。60-30 でも DA のデータはないが、その傾向が見られる。これは、中性化による細孔構造の粗大化が原因と考えられるが、60-0 の酸素拡散係数の減少は細孔構造の変化からは説明できない。

曝露環境の CO₂ 濃度による違いについて詳しく検討するため、図 3 に細孔量分布を示す。

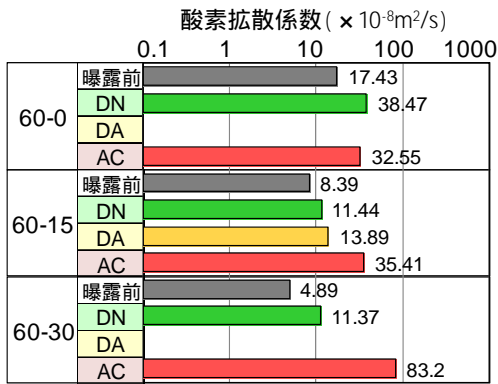


図2 酸素拡散係数

曝露環境のCO₂濃度の増加に伴い、総細孔量は減少し、40nm以上の粗大な細孔の占める割合が増加する傾向が見られる。また、ACでは、特に直径100nm以上の細孔量が大きく増加している。このことから、CO₂濃度が5%という高い環境であることが細孔構造の形成に大きく影響を与えていると考えられる。

CaCO₃量およびその生成由来の推定値を図4に示す。推定の方法としては、DNでは曝露による中性化はないと仮定し、DNのCa(OH)₂量およびCaCO₃量を基準として、そこから減少したCa(OH)₂はすべてCaCO₃となり、増加したCaCO₃はCa(OH)₂もしくはC-S-Hから生成するものとして算出した。また、Ca(OH)₂1molからCaCO₃1molが生成すると仮定している。

CaCO₃の生成由来についてはDAでは、60-0と60-15ではCa(OH)₂由来とC-S-H由来が同程度であるのに対し、60-30ではC-S-H由来の割合が多くなっている。これは、FA置換によりCa(OH)₂量が減少するためだと考えられる。さらにFAのボゾラン反応ではC-S-Hが生成され、全水和物に占めるC-S-Hの割合が増加することもC-S-H由来の割合の増加に影響している可能性も考えられる。また、ACではFA置換率に関わらず、DAと比べてC-S-H由来の割合が大きく増加している。

ここで既往の研究においてCa(OH)₂の中性化に比べてC-S-Hの中性化の方が多孔化すると報告やC-S-Hの中性化により細孔径が100nm以上の細孔が形成されるとの報告がなされていることから、「C-S-H由来/Ca(OH)₂由来」とCaCO₃の生成量の積の値と直径100nm以上の細孔量との関係をまとめ、図5に示す。なお、DAの細孔量については中性化部分を供試体全域分に拡張した場合の細孔量を用いている。図より、両者には良好な正の相関があることが確認できる。このことから、FA置換率に関わらず、C-S-H由来のCaCO₃の割合および量の増加により大径の細孔が増加すると言える。

細孔構造と酸素拡散係数の変化の関係を検討するため、直径100nm以上の細孔量と酸素拡散係数の関係を図6に示す。それぞれ細孔量の増加に伴い酸素拡散係数の増加が確

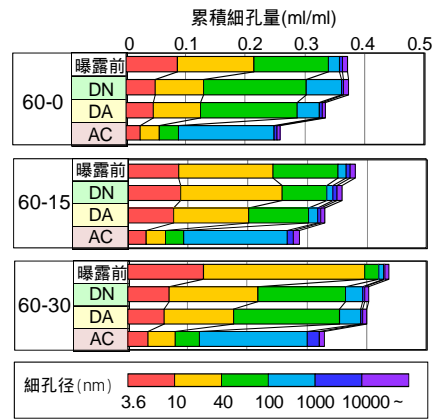


図3 細孔量分布

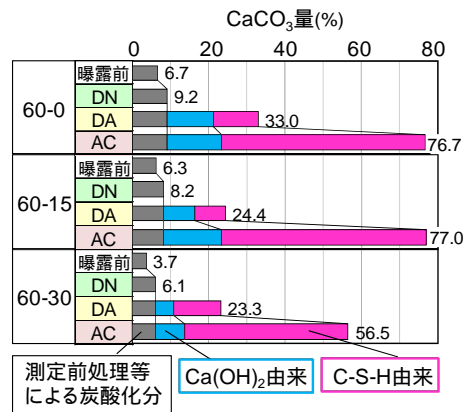


図4 炭酸カルシウム

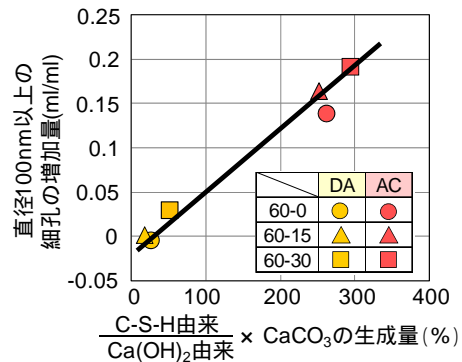


図5 直径100nm以上の細孔の増加量と炭酸カルシウムの生成由来の関係

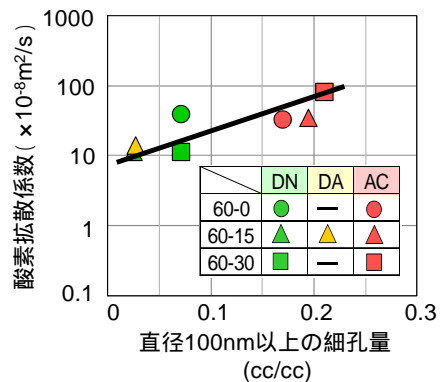


図6 酸素拡散係数と直径が100nm以上の細孔量との関係

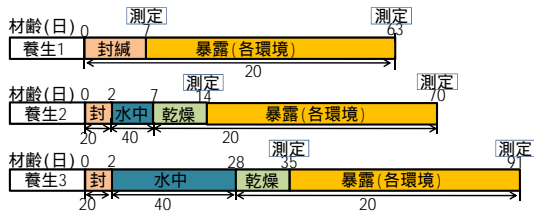


図7 養生条件

Nシリーズ		(曝露前)	(曝露後)
養生1	DN	0	1.2
	DA		1.8
	AC		全域
養生2	DN	0	0
	DA		1.3
	AC		全域
養生3	DN	0	0
	DA		1.0
	AC		全域

(a)Nシリーズ

FAシリーズ		(曝露前)	(曝露後)
養生1	DN	0	2.2
	DA		全域
	AC		全域
養生2	DN	0	0.5
	DA		全域
	AC		全域
養生3	DN	0	0
	DA		1.4
	AC		全域

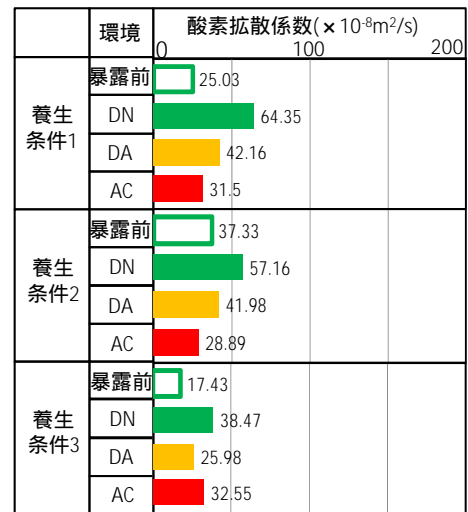
(b)FAシリーズ
図8 中性化深さ

認できるが、直径 100nm 以上の細孔量の方が酸素拡散係数とより高い相関性があることが確認できる。したがって、酸素拡散係数は直径 100nm 以上の細孔量の増加に伴い増加すると言える。

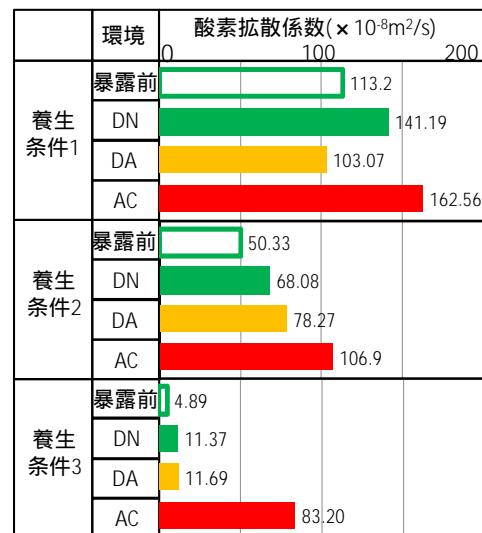
(2) セメントペースト供試体による養生条件の検討

本研究の養生条件を図7に示す。図8、図9に中性化深さ、酸素拡散係数の測定結果をそれぞれ示す。

図9に(FAシリーズの酸素拡散係数)/(Nシリーズの酸素拡散係数)により、フライアッシュ置換が酸素拡散係数に与える影響のまとめを示す。DN環境では養生条件がよくなるほど比率は減少していき、養生条件2ではNと遜色ない物質移動低抗性能を有しており、養生条件3では非常に小さな値となりNよりも高い物質移動抵抗性を持っていることが分かる。また、DA環境では養生条件1、2で比率が1よりも大きくなっており、養生が十分ではない時、一般的なCO₂濃度環境下でもフライアッシュ置換による物質移動抵抗性



(a) Nシリーズ



(b)FAシリーズ

図9 酸素拡散係数

表2 養生1のCa/Si比

シリーズ	養生	環境	C/S比
N	養生1	暴露前	2.67
		DN	2.46
FA	養生1	暴露前	2.40
		DN	2.23

表3 養生3のCa/Si比

シリーズ	養生	環境	C/S比
N	養生3	暴露前	2.20
		DN	2.11
		DA	1.89
FA	養生3	暴露前	1.62
		DN	1.55
		DA	1.41

能が低下すると考えられる。しかし、養生条件3では値が1よりも非常に小さくなっておりFAを十分に反応させれば中性化進行環境下においても高い物質移動抵抗性能を発揮出来ると考えられる。AC環境においてはいずれも1よりも高い比率を示しており、中性

	環境	材齢	CaCO ₃ 量(%)			
			0	20	40	60
養生1	DA	365	55.7			
	AC	63	50.1			
養生2	DA	365	56.9			
	AC	63	46.9			

図 10 炭酸カルシウム量 (FA シリーズ)

	環境	材齢	酸素拡散係数($\times 10^{-8}m^2/s$)	
			0	200
養生1	DA	365	61.58	
	AC	63	162.56	
養生2	DA	365	69.26	
	AC	63	106.9	

図 11 酸素拡散係数 (FA シリーズ)

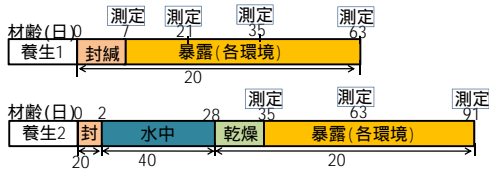


図 12 養生条件

化抵抗性においては N に劣るように見られる。しかし、比率は養生条件の向上により小さくなる傾向があり、促進中性化環境下においても養生条件の重要であると考えられる。

養生条件 1 と、養生条件 3 の両シリーズの Ca/Si 比の算出を行った。結果を表 2 と表 3 にそれぞれ示す。

養生 1 では、曝露前の Ca/Si 比は N シリーズで 2.67、FA シリーズで 2.40 となり、両シリーズで値に大きな差は見られなかった。

養生 3 では、曝露前の Ca/Si 比は N シリーズで 2.19、FA シリーズで 1.62 となり、一般的な Ca/Si 比よりは値が大きいものの、傾向としては FA を使用した方が、Ca/Si 比が低下していた。また、DA 環境の結果からも中性化進行による Ca/Si 比の低下が確認できる。

Ca/Si 比の低い C-S-H は中性化が進行しやすくなり、炭酸カルシウムの多系であるカルサイトやアラゴサイトを形成し、組成や構造上に変化を与えること、また、C-S-H の比表面積と C/S 比には相関性があり、C/S 比が低いほど C-S-H の比表面積が増大することなどが既往の研究で報告されている。このため、養生条件 3 の FA シリーズでは高い物質移動抵抗性をもちながらも中性化によって耐久性性能劣化の影響を受けやすくなっていたと考えられる。

本研究範囲では、養生条件の向上によってフライアッシュを反応させた場合、ポズラン効果によって緻密な構造を形成し高い物質移動抵抗性を獲得するが、Ca/Si 比の低下により化学抵抗性が弱くなり、中性化による細孔構造粗大化の影響を受けやすくなっていると考えられる。

中長期曝露材齢の供試体の性能を評価するために、DA 環境で 1 年以上の曝露環境の炭酸カルシウム量、酸素拡散係数の結果を図

Nシリーズ		(曝露前)	曝露28日	曝露56日
養生1	DN	0	0	0
	DA		1.0	1.6
	AC		6.1	7.7
養生2	DN	0	0	0
	DA		0	1.4
	AC		5.6	6.2

(a) Nシリーズ

FAシリーズ		(曝露前)	曝露28日	曝露56日
養生1	DN	0	0	0
	DA		1.0	2.3
	AC		10.2	16.4
養生2	DN	0	0	0
	DA		0	1.7
	AC		6.9	10.72

(b) Nシリーズ

図 13 中性化深さ

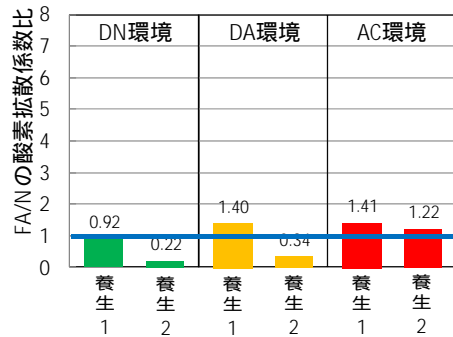


図 14 酸素拡散係数におけるフライアッシュの影響

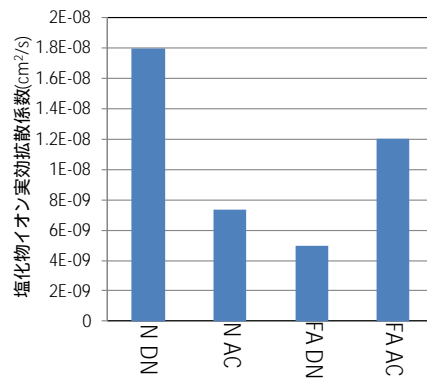


図 15 塩化物イオン実効拡散係数

10と図 11日それぞれ示す。図に示すように、養生 1 と養生 2 とともに、DA 曝露環境の炭酸カルシウムが AC より多いにも関わらず、酸素拡散係数は、AC が DA より大きいことが見て取れる。これは、フライアッシュは、中性化促進試験により、その性能を過小評価すると考えられる。

(3) コンクリート供試体による検討

図 12 に養生条件を示す。本研究では 2 種類の養生条件を設定する。養生条件 1 は打ち込み後 20 で 7 日間の封緘養生を行い、脱型後、すぐに曝露に供する。養生条件 2 は 20

で 48 時間の封緘養生を行い、脱型後、前養生として水中養生を 40 で 26 日間行い、その後 7 日間乾燥させ、それぞれの暴露に供する。いずれの養生条件においても養生終了後にコンクリートカッターによってφ100×40mm の円盤型に切断する。その際、供試体の打込み面と底面の部分は使用しないこととする。

暴露は CO₂ を極力除去した環境のもの(DN)、恒温恒湿室にて室内濃度の CO₂ を常時供給するもの(DA)、中性化促進試験機により CO₂ 濃度 5.0% を供給する環境(AC)の、3 種類とし、暴露環境は、温度 20±3、湿度 60±5% に調整する。

図 14 に(FA シリーズの酸素拡散係数)/(N シリーズの酸素拡散係数)により、フライアッシュ置換が酸素拡散係数に与える影響のまとめを示す。DN 環境では養生条件がよくなるほど比率は減少し、養生条件 2 では非常に小さな値となり N よりも高い物質移動抵抗性を持ってしていることが分かる。また、DA 環境では DN 環境と同様な傾向となった。AC 環境においてはいずれも 1 よりもわずかに高い比率を示しており、ペースト供試体と大きく異なる結果となった。また、養生条件による変化もあまり見られなかった。以上より、コンクリート供試体では、フライアッシュ使用による耐久性能低下の影響はほとんど出でおらず、DN、DA 環境で十分な養生を行えば、非常に高い耐久性能を発揮すると考えられる。

図 15 に養生条件 2 における両シリーズの DN、AC 環境における塩化物イオン実効拡散係数を示す。まず、DN 環境の両シリーズを比較すると、N に比べ FA の方の塩化物イオン拡散係数が小さくなっていった。この結果は、従来から報告されている FA の高い遮塩性能と一致する結果であり、FA 混和によって塩化物イオン拡散抵抗性が強くなると考えられる。

一方、中性化が進行した AC 環境を比較すると、N に比べ FA の方が塩化物イオン拡散係数が大きくなっていった。また中性化進行における変化は N シリーズでは中性化進行によって塩化物イオン拡散係数が低下、FA シリーズでは塩化物イオン拡散係数が増加した。このことから、本研究の範囲では FA の遮塩性能は中性化進行により低下してしまうと考えられる。この結果は酸素拡散係数の傾向と同様であった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

横塚清規、半井健一郎、李春鶴：供試体の寸法および乾燥期間がセメント系硬化体の中性化進行に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文集、査読有、Vol.33、2011、pp. 725-730

笠見智大、李春鶴：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、コンクリート工学年次論文集、査読有、Vol.34、2012、pp. 196-201

〔学会発表〕(計 6 件)

五十嵐智香、李春鶴：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、第 39 回土木学会関東支部技術研究発表会、V-36、2012.3.14 (横浜市)

五十嵐智香、李春鶴、笠見智大：フライアッシュを用いたセメント系硬化体の炭酸化と物質移動抵抗性、土木学会年次学術講演会講演概要集、第 67 巻、V-469、2012.9.7、pp.937-938 (名古屋)

李春鶴、チャン ドックヒュウ、郭度連：相対湿度が RC 部材の鉄筋腐食に及ぼす影響に関する基礎的研究、土木学会年次学術講演概要集、Vol.68、2013.9.6、pp.427-428 (千葉)

塚越俊、李春鶴：拡散性状に基づいたコンクリートの養生効果に関する基礎的研究、土木学会年次学術講演概要集、Vol.68、pp.665-666、2013.9.6 (千葉)

福山純平、李春鶴、郭度連、依道和：曝露実験による改質剤を塗布したコンクリートの性能評価、土木学会西部支部研究発表会講演概要集、2014.3.8、pp.647-648 (福岡)

福山純平、李春鶴、郭度連、依道和：表面改質剤を施したコンクリートの屋外環境での性能評価、土木学会年次学術講演概要集、Vol.69、2014.9、掲載決定(大阪)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

李春鶴 (LI chunhe)

宮崎大学・工学教育研究科・准教授

研究者番号：80431724

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：