

論文 モルタル・コンクリートの気体有効拡散係数への炭酸化の影響

白川 敏夫^{*1}・島添 洋治^{*2}・九谷 和秀^{*3}

要旨：本論では普通ポルトランドセメントおよび高炉スラグ微粉末を内割り置換したモルタルを予め薄く切断し、これを何枚か重ね、側面をシールした状態で炭酸化させ、一部炭酸化した状態での試験体内の気体有効拡散係数の分布を求めた。これらのことにより、気体有効拡散係数への炭酸化の影響について検討した。その結果、高炉スラグを用いない場合、有効拡散係数は、未炭酸化領域の値に比べ、炭酸化領域では小さな値を示すか、または、いったん小さな値を示し、表面で大きな値となる傾向を示した。高炉スラグを用いた場合、未炭酸化領域の値より大きく、また、表面に近づくほど大きな値となった。

キーワード：モルタル、気体拡散、炭酸化、中性化速度、高炉スラグ、耐久性

1. はじめに

コンクリートの中性化は、鉄筋コンクリート構造物の耐久性を左右する大きな要因の一つであり、過去多くの研究が行われている。

コンクリートの中性化の進行を炭酸ガスのコンクリート中への非定常拡散と、拡散した炭酸ガスとコンクリート中のセメントカルシウム水和物の化学的反応および物理的変化を考慮し、予測する研究が行われている¹⁾。

これらの方法により、コンクリートの中性化進行予測を行う場合、炭酸化した部分の気体有効拡散係数の値を明らかにしなければならない。しかし、炭酸化進行途中のコンクリート内の気体有効拡散係数を直接測定することは、コンクリートを湿式で切断することとなり、困難であり、筆者の知る限りでは、炭酸化進行途中のコンクリート内の気体有効拡散係数の分布を明らかにした研究は見あたらない。

以上のことより、本研究では、モルタルを予め薄く切断し、これを何枚か重ねた状態の試験体を作成し、これを炭酸化させることにより、炭酸化進行途中のコンクリート内の気体有効拡散係数を測定した。これらの結果より、気体有

効拡散係数への炭酸化の影響について実験検討した結果を報告する。

2. 実験概要

2.1 調合と試験体形状

調合は、表-1 に示すように、普通ポルトランドセメントを用いた水セメント比 55%、60%、65%のモルタル 3 調合、および、水セメント比 60%の調合に、普通ポルトランドセメントの代わりに、高炉スラグ微粉末を内割りで 1 割、3 割、5 割用いた水結合材比 60%の 3 調合、計 6 調合とした。表中に本文中で用いる各調合の記号を示す。また、表-2 に使用した高炉スラグ微粉末の物性を示す。

各調合ともモルタルを練り混ぜ後、まず直径 10cm 高さ 20cm の円柱型枠に打設後、翌日脱型し、材齢 56 日まで標準水中養生を行った試験体を数本作成した。このうち 3 本は、材齢 56 日で圧縮試験を JIS A 1108 に準じて行った。圧縮試験結果を調合とともに表-1 に示す。

その後、残りの試験体を使い、高さ 20cm の円柱の上下 5cm を除く中央部 10cm の区間より、コンクリートカッターで厚さ約 5mm に切断し、

*1 九州産業大学 工学部建築学科副手 博士 (工学) (正会員)

*2 九州産業大学 工学部建築学科助手 (正会員)

*3 九州産業大学 工学部建築学科教授 博士 (工学)

表-1 調合

記号	水結合材 比	質量 (kg/m ³)				圧縮強度 (N/mm ²)	フロー値 (mm)
		セメント	高炉スラグ	水	砂		
M55	55%	586	0	323	1261	49.4	206
M60	60%	536	0	322	1303	45.2	209
M65	65%	483	0	314	1367	38.5	210
B601	60%	482.4	53.6	322	1303	44.4	216
B603	60%	375.2	160.8	322	1303	48.3	209
B605	60%	268	268	322	1303	46.6	212

表-2 使用した高炉スラグ微粉末の物性と主成分

密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	ig.loss (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)
2.91	3910	0.03	34.56	15.10	0.24	41.77	5.68	0.04

一枚の試験片がほぼ直径 10cm 厚さ 5mm となるようにした。試験片一枚ごとに厚さおよび水中、表乾質量を測定した。その後、温度 20℃、湿度 60%R.H.の恒温恒湿のチャンバー内で 7 日間乾燥させた。

2.2 促進炭酸化

その後、図-1 に示すように、試験片 10 枚を重ね、側面をアルミ箔テープでシールし、2 方向から炭酸化が進行するようにした。なお、この試験体をそれぞれの調合について数個作成した。また比較のため、1 枚のみで乾湿繰り返しを行いながら促進炭酸化する実験も併せて行った。なお、この乾湿繰り返しの条件は、7 日間乾燥後、30 分水中を 1 サイクルとした。

促進炭酸化の条件は、温度 20℃、相対湿度 60%、炭酸ガス濃度 5%とした。

拡散試験を行う試験体の促進炭酸化期間は、炭酸化が表面から数枚まで進行した時点とした。この時点でアルミ箔テープを剥がし、それぞれの質量を測定した後、以下に示す方法にて拡散試験を行い、気体の有効拡散係数を求めた。

2.3 拡散試験方法

拡散試験は、酸素と窒素ガスの相互拡散によるセメント硬化体中への酸素ガスの拡散係数を

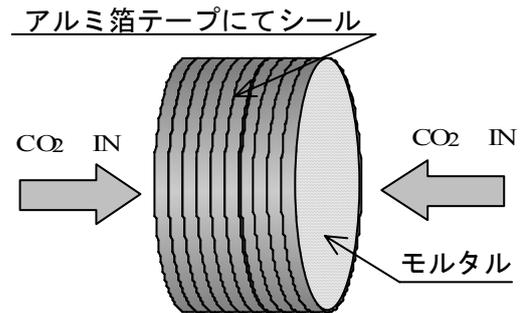


図-1 促進炭酸化の状況

求める方法として、日本コンクリート工学協会の「酸素の拡散係数試験方法(案)」²⁾に準じて行った。有効拡散係数は、本論では、筆者らの既往の研究³⁾と同様に、以下の式により求めた。

$$D_e = \frac{R_N \cdot (C_N - C_b) \cdot (L + \delta_N + \delta_O)}{\left\{ 1 - \frac{R_N}{R_O} \cdot \left(\frac{M_O}{M_N} \right)^{1/2} (C_N - C_b) - C_N \right\} \cdot A_c} \quad (1)$$

ここに、De：有効拡散係数(m²/s)、CN：定常状態における窒素ガス中の酸素濃度、Cb：窒素ガスボンベ中の酸素濃度、RN、RO：窒素および酸素のガス流量(m³/s)、MN、MO：窒素および酸素分子量、L：試験片の厚さ(m)、Ac：試験片の断面積(m²)、δN、δO：窒素ガス側および酸素ガス側の境界膜の厚さで、本装置および本実験条件

では、それぞれ、2.1 mm とした

2.4 示差熱重量分析

拡散試験を行った後、試料を約半分に割り、一方は、フェノールフタレインを噴霧し、中性化深さを測定した。残りの部分は、質量を測定後、24 時間水中に漬けた後、表乾、水中質量を測定し、更に、105℃で 24 時間乾燥し、絶乾質量を測定した。これを更に、窒素ガス雰囲気下の容器内で 0.3mm ふりをすべて通過するまで粉碎した。この粉碎した試料を示差熱重量分析(以下 DTA/TG 分析と記す)で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 を定量した。

3. 実験結果および考察

3.1 前乾燥中の脱水量，促進期間中の質量変化

図-2 に促進炭酸化前までの前乾燥期間中（7 日間）の脱水量の変化を示す。図に示すように、脱水量は前乾燥期間の 7 日間ではほぼ一定となっており、促進炭酸化開始時点において、試験体内の水分はほぼ一定となっていたと考えられる。

図-3 に試料を 10 枚重ねた試験体の促進材齢 19 週までの質量変化を示す。図-2 に示す結果から、促進開始時点において、試験体内の水分分布が外気湿度と平衡となっていたと考えられることより、主にこの変化は水和物の炭酸化反応、およびこの炭酸化反応による結晶水の解放により生じたものと考えられる。

図-3 に示すように、水結合材比が大きい順に質量が増加している。また、同一水結合材比では、高炉スラグの添加量の差に影響されていない。以下で述べるが、中性化進行では高炉スラグの置換量が多いほど速くなっており、興味深い結果となった。

3.2 中性化深さおよび DTA/TG 分析結果

拡散試験後、試験片を半分に割り、それらを重ねてフェノールフタレインを噴霧した。それらの結果の一部を写真-1 に示す。写真に示されるように、アルミ箔テープにより側面からの炭酸ガスの試験体への進入が阻止され、予定通り 2 方向から中性化が進行していることが分かる。

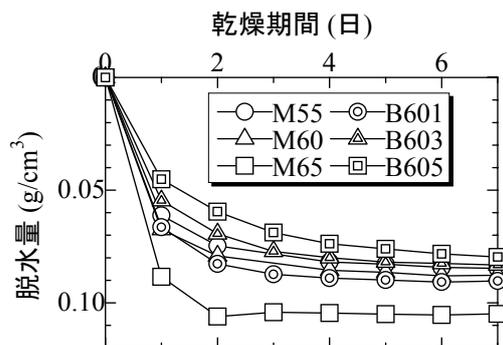


図-2 前乾燥期間中の脱水量の変化

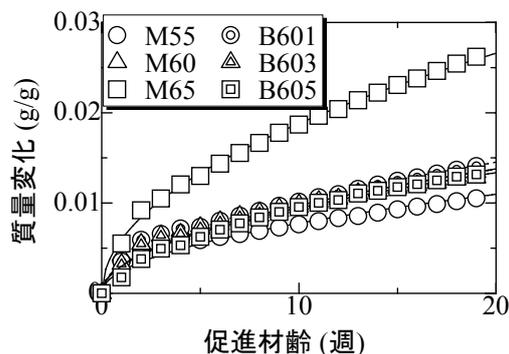


図-3 促進炭酸化期間中の質量変化



a) M60 材齢 19 週 b) B603 材齢 15 週

写真-1 中性化進行状況

表-3 に各試験体の促進中性化期間 (t)、写真-1 に示す結果から判定した平均中性化深さ (X)、これらの値を中性化速度式 $X=A\sqrt{t}$ に代入して求めた中性化速度係数 (A) を示す。中性化速度係数は、高炉スラグを用いない場合、水セメント比が大きくなるほど、高炉スラグを用いた場合、高炉スラグが多くなるほど大きくなる一般的な傾向となった。

図-4 に DTA/TG 分析により試験体内の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の分布を求めた結果の例として、水セメント比 60% (M60) および、水結合材比

60%, 高炉スラグ置換率 3 割 (B603) の分析結果を示す。なお、図中の一点鎖線は、中性化位置を示す。図に示すように、中性化位置前後から表面側では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減少し、 CaCO_3 が増加する炭酸化反応が生じていることが分かる。詳細に検討すると、 CaCO_3 の増加量は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少量以上であり、このことから、炭酸化の反応は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみならずその他の水和物や未水和セメントも含まれる⁴⁾と考えられる。

この反応量 (C_1) を炭酸化位置と未炭酸化位置の CaCO_3 量の差より求め、表-3 に示す。また、図-5 に単位セメント量とこの反応量の関係を示す。図に示すように、高炉スラグを用いない場合、この量はほぼセメント量に比例するが、高炉スラグを用いた場合、高炉スラグの量が多くなるほど、この関係からずれている。このことは、反応量が高炉スラグ中に含まれるカルシウムも炭酸化反応に含まれていることとなり、反応量は、セメント量と高炉スラグ量の関数になると考えられる。

3.3 気体有効拡散係数の試験体内の分布

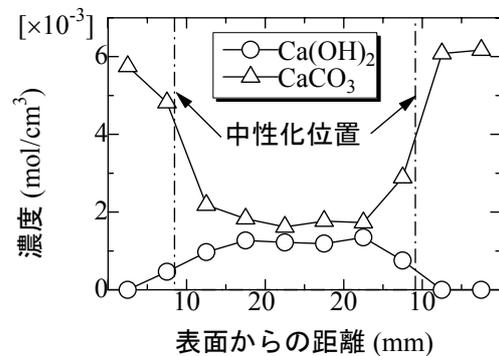
図-6 に有効拡散係数の試験体内の分布を示す。図中に破線で示す線は試験片 1 枚のみで乾湿繰り返しを行った場合の有効拡散係数の値である。また、図中の一点鎖線は、中性化位置を示す。

図に示すように、いずれの調合においても未炭酸化領域の有効拡散係数は、ほぼ一定値を示している。しかし、炭酸化領域では、ばらつきはみられるものの、調合により異なった傾向を示した。すなわち、高炉スラグを用いない調合では、未炭酸化領域の値に比べ、炭酸化領域では小さな値を示すか、または、いったん小さな値を示し、表面で大きな値となる傾向を示した。

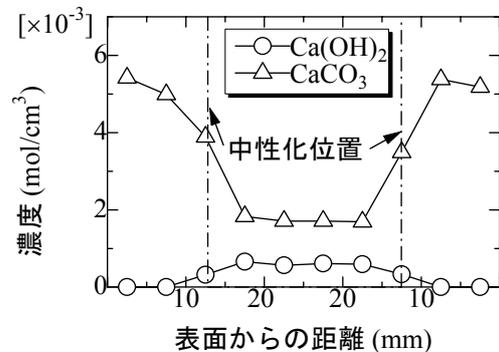
一方、高炉スラグを用いた調合では高炉スラグを 1 割置換した場合 (B601)、高炉スラグを用いない場合とほぼ同様な傾向を示した。しかし、3 割 (B603) および 5 割置換した場合 (B605)、未炭酸化領域の値より大きな値を示し、また、表面に近づくほど大きくなった。特に 5 割置換

表-3 各試験体の促進中性化期間、中性化深さ、中性化速度係数および炭酸化反応量

記号	t (day)	X (cm)	A ($\text{cm}/\text{day}^{0.5}$)	C_1 (mol/cm^3)
M55	140	0.93	0.079	5.11×10^{-3}
M60	133	0.97	0.084	4.54×10^{-3}
M65	77	1.36	0.155	3.98×10^{-3}
B601	119	1.23	0.113	4.49×10^{-3}
B603	105	1.27	0.124	3.73×10^{-3}
B605	84	1.75	0.191	3.71×10^{-3}



a) M60促進材齢19週の分析結果



b) B603促進材齢15週の分析結果

図-4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の試験体内の分布

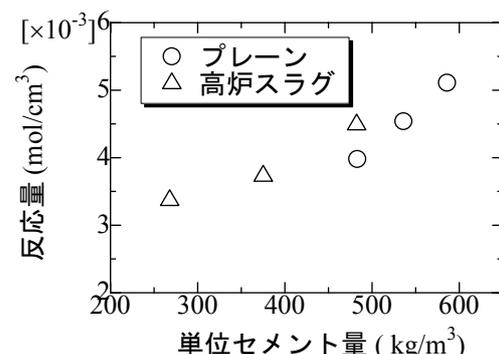
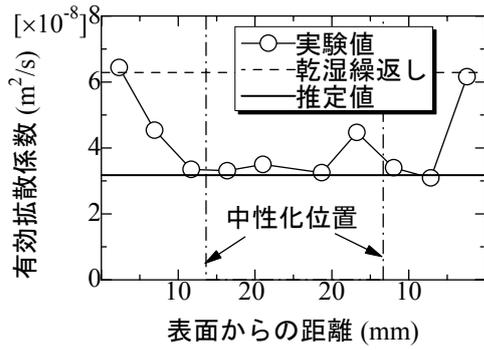
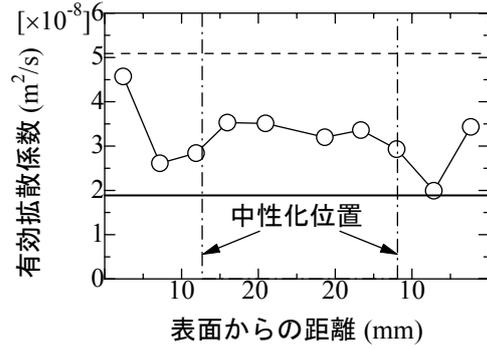


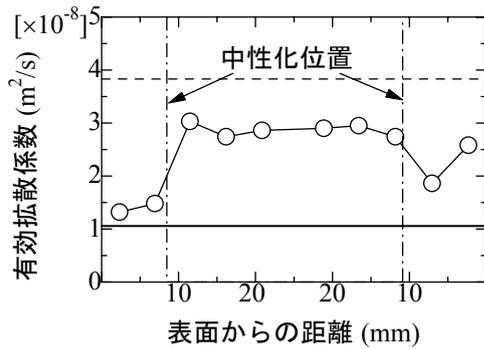
図-5 単位セメント量と炭酸化反応量の関係



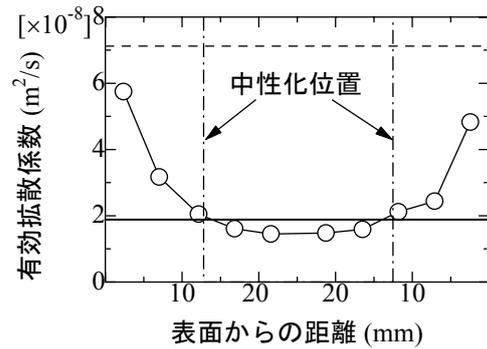
a) M65促進材齡11週



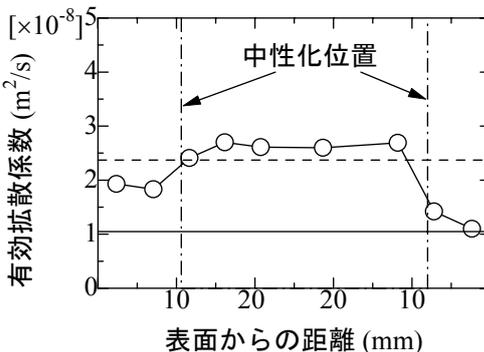
d) B601促進材齡17週



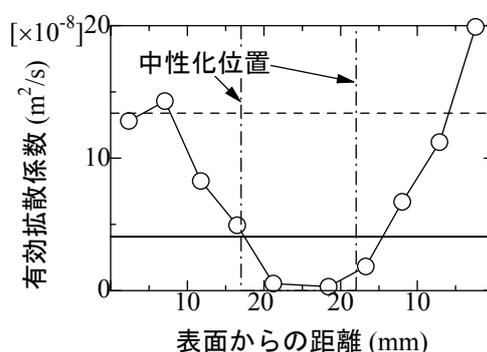
b) M60促進材齡19週



e) B603促進材齡15週



c) M55促進材齡20週



f) B605促進材齡12週

図-6 有効拡散係数の試験体内の分布

した場合、炭酸化した領域の値は、未炭酸化領域の値に比べかなり大きな値となった。

試験片 1 枚のみで乾湿繰り返しを行った試験片の有効拡散係数の値は、全体的に大きな値を示し、一部の調査においては最も表面側の試験片の値とほぼ等しい値を示した。

気体の有効拡散係数は、コンクリート中の含水状態や細孔構造に大きく依存する。前述したように、炭酸化の反応は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみならず珪酸カルシウム水和物に代表されるその他の水和物も反応すると考えられる。珪酸カルシウム水

和物に代表されるその他の水和物の炭酸化反応は、コンクリートの組織を粗にし、一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応は CaCO_3 が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に比べ体積が大きいため組織を密にする⁵⁾。更に、炭酸化は、結晶水を放つ。このことにより、水分の移動が試験体内で生じる。

高炉スラグを用いない調査において、未炭酸化領域の値に比べ、炭酸化領域では小さな値を示した理由は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応による結果が卓越し、組織が密になったためと考えられる。また、一部の試験体で表面の値が大きくなった理由は、

乾燥の影響ではないかと考えている。

次に、高炉スラグを内割り置換した場合、相対的に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が減少し、珪酸カルシウム水和物などの水和物が増加する。炭酸化した領域の値は、未炭酸化領域の値に比べかなり大きな値となった理由としては、珪酸カルシウム水和物などの水和物の炭酸化反応により、組織が粗になったのではないかと考えているが、これらのことを明らかにするには、更なる詳細な実験が必要であると考えている。

ここで、一般に用いられる以下の中性化進行の仮定から推定される有効拡散係数と炭酸化進行途中での各位置での有効拡散係数の関係について検討してみた。まず、試験体内の炭酸ガスの分布を表面で大気中の濃度、中性化位置で 0 となる直線分布とし、炭酸ガスの進入をフィックの第一法則に従うとする。また、拡散した炭酸ガスはセメント中の水和物と反応し中性化が進行する。以上により、中性化の進行は以下の式で表される。

$$X = \sqrt{\frac{2 \cdot De \cdot C_0}{C_1}} \cdot \sqrt{t} \quad (2)$$

ここに、X：中性化深さ (cm)、De：炭酸ガスの有効拡散係数 (cm^2/day)、 C_0 ：炭酸ガス濃度 (炭酸ガス濃度 100% で $4.46 \times 10^{-5} \text{mol}/\text{cm}^3$)、 C_1 ：炭酸ガスとの反応量 (mol/cm^3)、t：材齢 (day)

よって、中性化速度係数 A は、式(3)のようになり、式(3)を変形すると有効拡散係数は式(4)となる。

$$A = \sqrt{\frac{2 \cdot De \cdot C_0}{C_1}} \quad (3)$$

$$De = \frac{C_1 \cdot A^2}{2 \cdot C_0} \quad (4)$$

ここで、式(4)中の C_0 に $2.23 \times 10^{-6} \text{mol}/\text{cm}^3$ (炭酸ガス濃度 5%) を、A および C_1 に表-3 に示す値を代入し、De を推定した。ここで求められた De は、炭酸ガスの拡散係数である。気体の拡散係数は分子量に依存することから、これを酸素の拡散係数に補正した⁵⁾。

推定した結果を図-6 中に横軸と平行な実線

で示す。図に示すように、計算した値は炭酸化領域で測定された最も小さい有効拡散係数と近い値を示した。

4. 結論

本論では、一部炭酸化した試験体内の気体有効拡散係数の分布を求めることにより、有効拡散係数への炭酸化の影響について実験検討した。これらの結果をまとめると、以下のようになる。

1) 未炭酸化領域の有効拡散係数は、ほぼ一定値を示した。炭酸化領域の有効拡散係数は、高炉スラグを用いない場合、未炭酸化領域の値より小さな値を示すか、または、試験体によっては、いったん小さな値を示し、表面で大きな値となる傾向を示した。高炉スラグを 3 割および 5 割置換した場合、未炭酸化領域の値より大きな値を示し、また、表面に近づくほど大きな値を示した。

2) 一般に用いられる中性化進行の仮定から推定される有効拡散係数と炭酸化進行途中での各位置での有効拡散係数の関係について検討した。その結果、推定値は、炭酸化領域で測定された最も小さい有効拡散係数と近い値を示した。

参考文献

- 1) 例えば、柘田佳寛、棚野博之：コンクリートの中性化進行予測モデル、コンクリート工学論文集、Vol.2, No.1, pp.125-133, 1991.1
- 2) 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、1989
- 3) 白川敏夫ほか：セメントペースト硬化体中の乾燥の程度と気体拡散係数の関係、日本建築学会構造系論文集、No. 524, pp. 7-12, 1999.10
- 4) 白川敏夫ほか：セメントペースト硬化体を用いた炭酸化機構の検討、コンクリート工学年次論文集、Vol. 23, pp. 493-498, 2001.6
- 5) 佐伯竜彦ほか：コンクリートの中性化機構解明と進行予測、土木学会論文集、第 414 号 /V12, pp. 99-108, 1990.2