

論文 高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの炭酸化と気体拡散性状

白川 敏夫^{*1}・島添 洋治^{*2}・九谷 和秀^{*3}

要旨：本論では、高炉スラグ微粉末を内割り置換するとともに、細骨材の一部を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で置換したモルタルを用いて促進炭酸化を行い、高炉スラグ微粉末を用いた場合の炭酸化と気体拡散性状の関係、および、それらへの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の影響について検討を行った。その結果、炭酸化部分の気体拡散係数は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量にほとんど影響されず、高炉スラグ微粉末を置換しない場合と比較すると約 2 倍程度大きな値となった。このことより、高炉スラグ微粉末で置換した場合の中性化速度の増加は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少とともに、炭酸化による気体拡散係数の増加が原因であることが明らかとなった。

キーワード：高炉スラグ微粉末, 炭酸化, 気体拡散, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 中性化速度

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要因の一つであり、過去多くの研究が行われている。

中性化は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合物の化学的反応により進行するとされている¹⁾。しかし、炭酸化進行途中のコンクリート内の気体拡散性状を測定した研究は見当たらない。

炭酸化進行途中のコンクリート内の気体拡散性状を筆者らの提案した試験装置²⁾で測定するには、コンクリートの一部を切断し、試験体を取り出さなければならないが、その際、冷却水等を用いなければならない、コンクリートの含水状態等が変化する。そこで、予め薄く切断し、これを何枚か重ねアルミ箔テープで側面をシールし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拡散係数を測定する方法を考案した³⁾。

これらの結果、炭酸化した表面部分と炭酸化していない深部では気体拡散係数が異なること、また、この傾向は、割合によって異なり、特に、普通ポルトランドセメントを高炉スラグ微粉末で比較的多く置換した場合、その傾向が顕著となることが明らかとなった。

高炉スラグ微粉末を使用した場合、高炉スラグをセメントに置換すると、未炭酸化部分では潜在水硬性により、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減少し、C-S-H ゲルが増加するため、置換率が大きくなるほど緻密なセメント硬化体となり、気体拡散係数が小さくなる。一方、この硬化体が炭酸化されると、高炉スラグ微粉末を使用しない場合に比べ、気体の拡散経路となる開放された空隙が多くなり、気体拡散係数も大きな値となる。しかし、炭酸化の進行に伴う炭酸

化した表面部分と深部の拡散係数の定量化に当たって、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量との関わり等、幾つかの不明な点を明らかにしなければならないと考えている。

以上のことより、本論では、普通ポルトランドセメントの 50% を高炉スラグ微粉末で内割り置換するとともに、細骨材の一部を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で置換したモルタルを用いて、異なる 3 つの期間促進炭酸化を行った。それらの結果より、高炉スラグ微粉末を用いた場合の炭酸化と気体拡散性状の関係、および、それらへの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の影響について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 割合と試験体形状

実験は、細骨材の代わりに一部 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加して行った。なお、実験は、すべてモルタルで行った。

割合は、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 60% のモルタルを基準とし、高炉スラグ微粉末を内割りで 5 割置換した水結合材比 60% の割合、およびこの割合に、普通ポルトランドセメントを用いた場合と全 CaO 量が等しくなるように $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を細骨材の代わりに混入した割合、さらにその割合の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量を 50%、150% とした割合、計 5 割合とした。なお、使用した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は一級試薬を使用した。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した割合ではフロー値の調整のため、高性能 AE 減水剤を使用した。

表-2 に使用した高炉スラグ微粉末の物性を示す。

各割合ともモルタルを練り混ぜ後、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製した。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。圧縮試験結果を割合とともに表-1 に示す。

*1 九州産業大学 工学部住居・インテリア設計学科講師 博士 (工学) (正会員)

*2 九州産業大学 工学部建築学科助教 (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	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	Ca(OH) ₂	水	細骨材		
M60	528	-	-	317	1343	41.9	217
B605-00	262	262	-	310	1333	49.3	226
B605-05 [*])	262	262	38.7	312	1290	44.4	239
B605-10 [*])	261	261	77.2	313	1249	42.1	219
B605-15 [*])	260	260	115.6	315	1207	41.0	218

^{*})高性能 AE 減水剤をセメント重量比で、B60-H050 は 0.43%、B60-H100 は 0.64%、B60-H150 は 1.01%使用した。

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

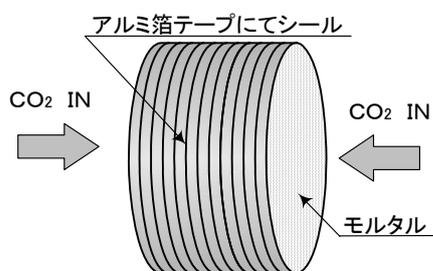


図-1 促進炭酸化の状況

次に、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 10 cm の区間より、コンクリートカッターで厚さ約 5mm に切断し、一枚が、ほぼ直径 10cm 厚さ 5mm の試験片を作製した。試験片一枚ごとに厚さおよび水中、表乾質量を測定した後、温度 20℃、相対湿度 60% 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

促進炭酸化試験体は、図-1 に示すように、試験片 12 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 3 個作製した。

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。

炭酸化の促進材齢は、各調合とも、炭酸化が表面から数枚進行した異なる 3 種類の材齢とした。なお、最大は 137 日である。それぞれの材齢でアルミ箔テープを剥がし、試験片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)」⁴⁾に準じて行った。有効拡散係数 (D_{N-O}) は、本論では、筆者らの既往の研究²⁾と同様に、以下の式により求めた。

$$D_{N-O} = \frac{R_N \cdot (C_N - C_b) (L + \delta_N + \delta_o)}{\left\{ 1 - \frac{R_N}{R_o} \cdot \left(\frac{M_o}{M_N} \right)^{1/2} \right\} (C_N - C_b) - C_N} \cdot A_c \quad (1)$$

ここに、 D_{N-O} ：有効拡散係数(cm²/day)、 C_N ：定常状態における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 ：窒素および酸素のガス流量(cm³/day)、 M_N , M_o ：窒素および酸素の分子量、 L ：試験片の厚さ(cm)、 A_c ：試験片の断面積(cm²)、 δ_N , δ_o ：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 中性化深さの測定方法および結合水量、Ca(OH)₂、CaCO₃の定量方法

拡散試験を行った後、試験片を約半分に割り、一方はフェノールフタレインを噴霧し、表面からの中性化深さを測定した。残りは、質量を測定後、24 時間水中に浸漬後、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。

これらの試料を窒素ガス雰囲気下の容器内で 0.3mm ふるいをすべて通過するまで粉碎した。この粉碎した試料を用い、示差熱重量分析で結合水量、Ca(OH)₂、CaCO₃ を定量した。

3. 実験結果および検討

3.1 圧縮強度

図-2 に普通ポルトランドセメントを高炉スラグ微粉

末で 5 割置換した場合の材齢 56 日における圧縮強度と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量の関係を示す。図中の破線は M60 である。

図に示すように、材齢 56 日において、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加しない場合、高炉スラグ微粉末で置換すると置換しない場合と比較し、 $7.4\text{N}/\text{mm}^2$ 程度大きくなった。しかし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量が増すに従い強度は低下し、全カルシウムが等しくなる添加量 $77.2\text{kg}/\text{m}^3$ (B605-10) において、ほぼ無置換の場合と等しくなった。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量が増すに従い強度が低下した理由については、微粉末の増加による影響か、高性能 AE 減水剤の添加による影響が考えられるが、本実験の範囲では明らかでない。

3.2 水和の進行への $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加の影響

材齢 56 日に水中養生終了後、各調合とも示差熱重量分析により、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と結合水量を測定した。結果を図-3 に示す。図中には M60 の分析結果を破線で示す。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量は、DTA/TG による温度 $450^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 前後の質量変化から、結合水量は温度 $105^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ の質量変化から求め、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中の H_2O を含めていない。結合水量は若干ばらつきがあるものの調合による差は生じなかった。一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量とともに増加し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量と材齢 56 日の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は比例した。また、M60 と B605-10 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加 $77.2\text{kg}/\text{m}^3$) の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量はほぼ等しい値となった。

3.3 中性化深さの経時変化

中性化深さの測定は、各調合とも試験片を 12 枚重ねた試験体を炭酸化がある程度進んだと考えられる 3 種類の材齢において、有効拡散係数を測定後、フェノールフタレインを噴霧し測定した。

結果の一例として、B605-10 の場合の各促進材齢における結果を写真-1 に示す。写真-1 に示すように、ほぼ予定通りにアルミ箔テープにより側面からの炭酸ガスの進入は遮断され、また、促進材齢の増加とともに炭酸化は深部に及んでいることが分かる。

中性化深さの経時変化を図-4 に示す。また、表-3

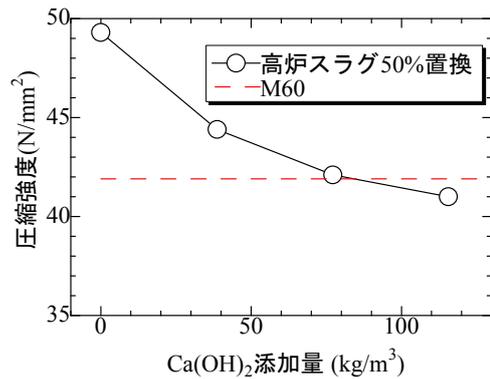


図-2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量と圧縮強度の関係

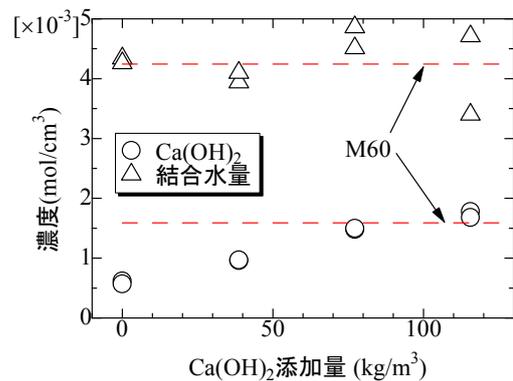


図-3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量と結合水量の関係

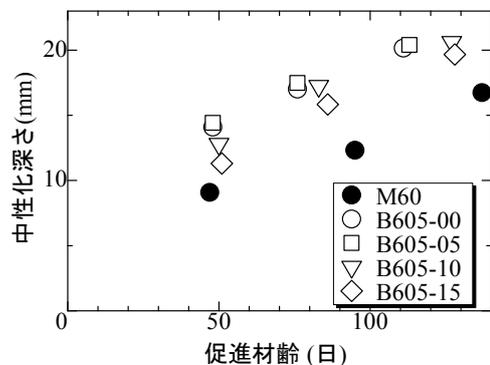
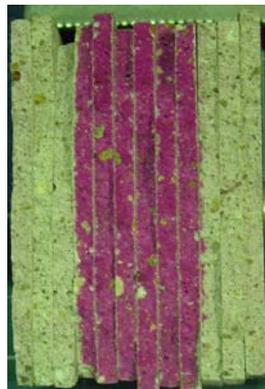


図-4 中性化深さの経時変化



a) B605-10 促進材齢 53 日



b) B605-10 促進材齢 83 日



c) B605-10 促進材齢 127 日

写真-1 促進炭酸化後の中性化進行状況 (B605-10)

表-3 中性化深さの測定結果と中性化速度係数

記号					A(mm/day ^{0.5})
	t(日)	47	95	137	
M60	X(mm)	9.1	12.3	16.7	1.36
	t(日)	47	95	137	
B605-00	X(mm)	14.1	17.0	20.2	1.95
	t(日)	48	76	111	
B605-05	X(mm)	14.4	17.5	20.4	1.98
	t(日)	48	76	113	
B605-10	X(mm)	12.8	17.2	20.6	1.85
	t(日)	50	83	127	
B605-15	X(mm)	11.3	15.8	19.7	1.70
	t(日)	51	86	128	

*) t: 促進材齢, X: 中性化深さ, A: 中性化速度係数を示す。

に各調合の促進材齢と中性化深さの測定結果および、それぞれの結果を式(2)に最小自乗近似した中性化速度係数 A も併せて示す。

$$X = A\sqrt{t} \quad (2)$$

ここに, X: 中性化深さ(mm), t: 促進材齢(day), A: 中性化速度係数(mm/day^{0.5})

図に示すように、高炉スラグを普通ポルトランドセメントで置換すると一般に言われているように、中性化は速くなった。

図-5 に高炉スラグを置換した場合の中性化速度係数と Ca(OH)₂ の添加量の関係を示す。なお、図中の破線は高炉スラグを置換しない M60 の場合である。

図に示すように、当然のことながら、細骨材の一部を Ca(OH)₂ で置換し、Ca(OH)₂ が増すほど中性化速度は遅くなった。しかし、Ca(OH)₂ を増して、M60 と Ca(OH)₂ 量が同等以上になるように混入しても、中性化速度は M60 よりも大きく、一般に言われている、普通ポルトランドセメントを高炉スラグ微粉末で置換した場合の中性化速度の増加の原因は、存在水硬性による Ca(OH)₂ の減少だけでは説明がつかないことが明らかとなった。

3.4 炭酸化後の試験体内の有効拡散係数の分布

普通ポルトランドセメントを高炉スラグ微粉末で置換した場合の有効拡散係数への影響について、図-6 a) に高炉スラグを置換しない場合の例として、M60 促進材齢 95 日における試験体内の有効拡散係数の分布を示す。また、b) に高炉スラグで置換した場合の例として、B605-00 促進材齢 76 日における試験体内の有効拡散係数の分布を示す。なお、図中にはフェノールフタレイン法により判断された中性化深さも併せて示す。

図に示すように、M60 の場合の炭酸化の影響を受けていない中央部分の平均は、41.9cm²/day であった。一方、

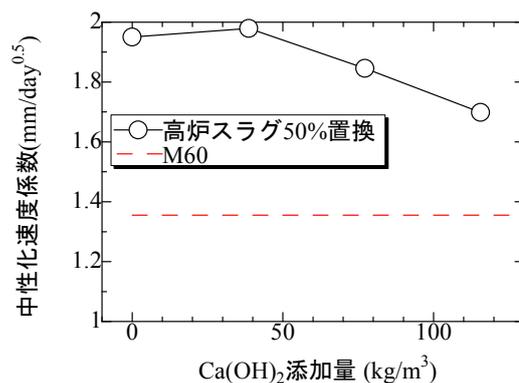
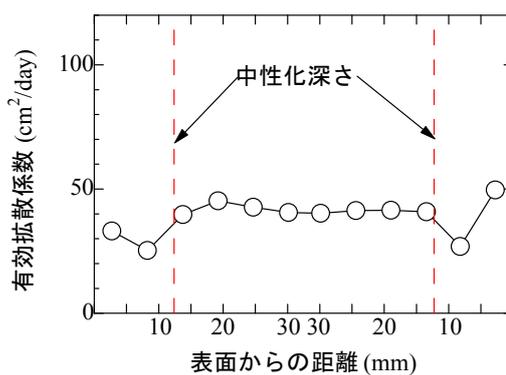
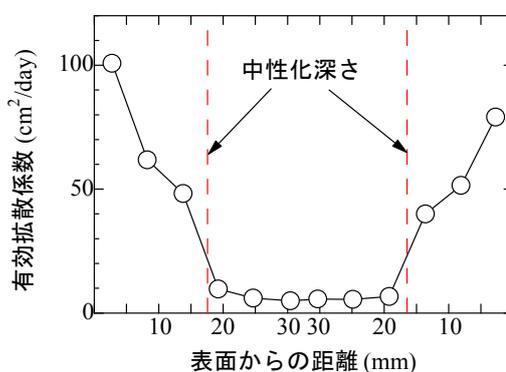


図-5 中性化速度係数と Ca(OH)₂ の関係



a) M60(促進材齢95日)



b) B605-00(促進材齢76日)

図-6 炭酸化後の有効拡散係数の分布

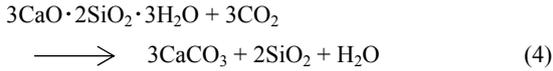
B605-00 の場合の平均は、5.5 cm²/day であった。このように、中央部分の未炭酸化部分では、高炉スラグで置換すると、存在水硬性により、C-H-S ゲルが増加するとともに、Ca(OH)₂ が減少するため、有効拡散係数はかなり小さな値となった。

一方、表面部分では、高炉スラグで置換しない場合、炭酸化によってやや小さくなり、最表面でほぼ変わらない値になった。これに対し、高炉スラグで置換した場合、炭酸化によってかなり大きな値となるとともに、中性化位置で急に変化するのではなく、表面に近くなるほどほぼ直線的に大きくなる傾向を示した。この現象は筆者らの既往の研究結果³⁾と同様の結果となった。

3.5 試験体内の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の分布

促進炭酸化後の試験体内の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の分析結果の例を図-6と同様に、図-7 a)に M60 促進材齢 95 日、b)に高炉スラグで置換した場合の例として、B605-00 促進材齢 76 日における試験体内の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の分布を示す。なお、図-6と同様に、中性化深さも併せて示す。

セメント水和物の代表的な炭酸化反応を示すと以下のようなになる。

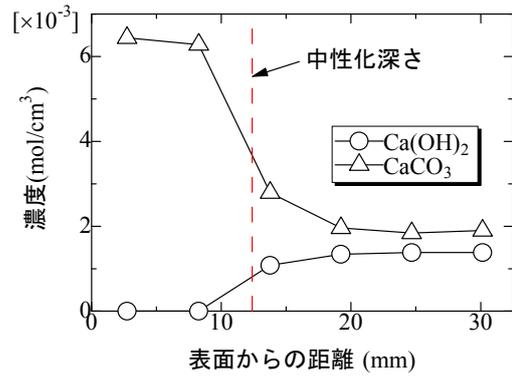


図に示すように、両調合ともに、炭酸化により中性化位置より表面側では、深部に比べ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は減少し、 CaCO_3 は増加する炭酸化の影響を受けている。しかし、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少量より CaCO_3 の増加量が多い。このことより、炭酸化反応は式(3)で示される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CO_2 の反応以外に、式(4)で示される C-S-H ゲルに代表されるその他の水和物の一部も CO_2 と反応していると考えられる。

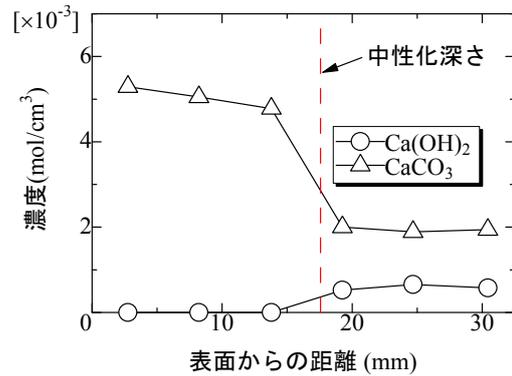
そこで、炭酸化した表面部と炭酸化の影響を受けていない深部の CaCO_3 の差より全炭酸化反応量を求め、この値を炭酸化の影響を受けていない深部の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の値で除し、式(3)、(4)で示される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H ゲルに代表されるその他の水和物の反応割合をモル比で検討した。

図-8に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量と反応割合の関係を示す。図中の破線は高炉スラグで置換していない M60 の場合である。

図に示すように、すべての調合で 2.0 以上の値となり、式(3)で示される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外に、式(4)で示される C-S-H ゲルに代表される反応が多くなっている。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量が増すほどその反応割合が小さくなっている。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加していない B605-00 の場合 5 以上の値となり、C-S-H ゲルに代表される水和物の炭酸化割合が非常に多い。更に M60 と CaO 量が等しくなるように $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した添加量 77.2kg/m^3 (B605-10) はほぼ



a) M60 (促進材齢95日)



b) B605-00 (促進材齢76日)

図-7 試験体内の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の分布

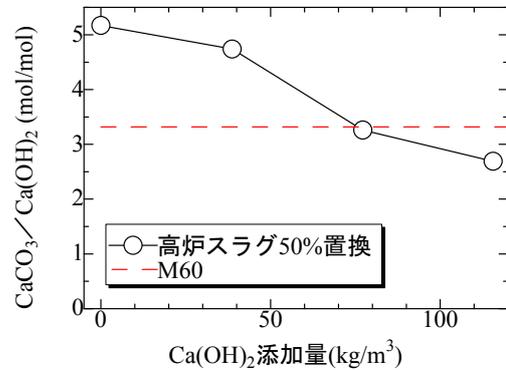


図-8 炭酸化の反応割合と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量の関係

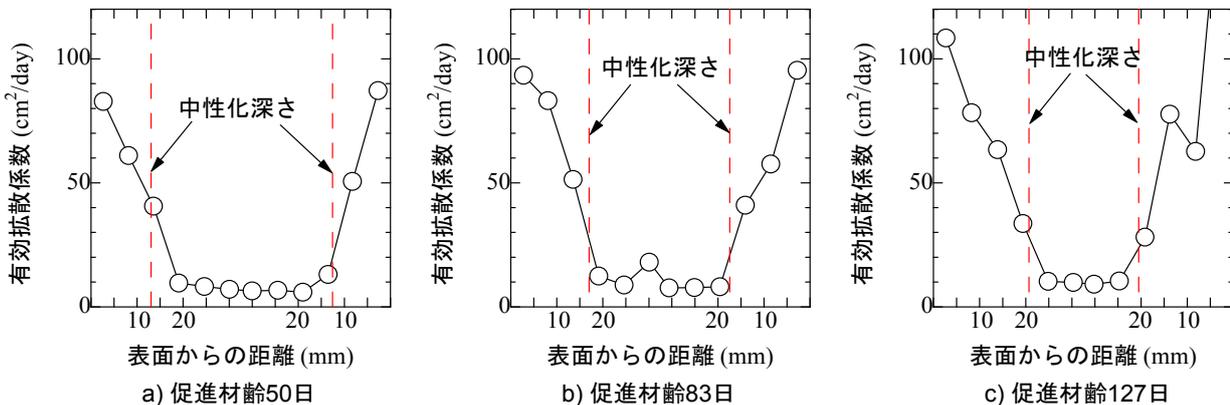


図-9 各促進材齢における試験体内の有効拡散係数の分布 (B605-10)

等しい値となった。これらのことより、既に筆者らの研究³⁾で明らかにしたように、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外に C-S-H ゲルに代表される水和物の一部も炭酸化していると考えられる。また、図-7 b)の表面から3枚目の部分まで $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は存在しないが、表面に近いほど CaCO_3 はわずかであるが増加している。これらのことより、促進材齢の増加とともに、更にC-S-Hゲルに代表される水和物の炭酸化が徐々に進んでいると考えられる。

3.6 炭酸化の進行と有効拡散係数

高炉スラグを置換した場合、表面の炭酸化した部分の有効拡散係数と炭酸化期間の関係、並びに、表面の炭酸化した部分の有効拡散係数と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量との関係を検討した。

B605-10の場合の各促進材齢における有効拡散係数の試験体内の分布を図-9に示す。図中には、中性化深さを縦線で示す。なお、中性化の状況については、写真-1に示す。図-9より、促進材齢の増加とともに炭酸化は深部に及び、それにともない有効拡散係数も変化し、促進材齢の進行とともに炭酸化された表面部分の有効拡散係数は、徐々に大きくなっている。一方、中央部の未炭酸化部分の有効拡散係数は材齢による差はほとんどなく、乾燥および炭酸化期間中の水和の進行は、ほとんどないと考えられる。

図-10に高炉スラグで置換した全調合の最表面の有効拡散係数と促進材齢の関係を示す。図に示すように、炭酸化した表面の有効拡散係数はばらつきが大きく、調合によっても若干異なるが、促進材齢の経過にともない、一定かやや大きくなる傾向が認められる。上述のように、これらの要因の一つにC-S-Hゲル等の炭酸化の進行が考えられるが、本実験の炭酸化期間では、明確な結果を得られるには至らず、更なる促進期間が必要と考えられる。

図-11に高炉スラグで置換した全調合の最表面の有効拡散係数と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量との関係を示す。図中の直線は平均値を直線部で結んだ結果であり、図中の破線はM60の結果である。図に示すように、図-10と同様に、ばらつきが大きいですが、平均値では、添加量が増すほどやや小さな値となる。しかし、M60と比較すると約2倍程度の値を示した。

このことより、高炉スラグ微粉末を使用した場合の中性化速度の増加要因の一つに、セメント水和物の炭酸化による気体拡散係数の増加があることが明らかとなった。

4. 結論

以上、本論では、高炉スラグ微粉末を用いた場合の炭酸化と気体拡散性状の関係、および、それらへの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の影響について検討を行った。結果をまとめると、以

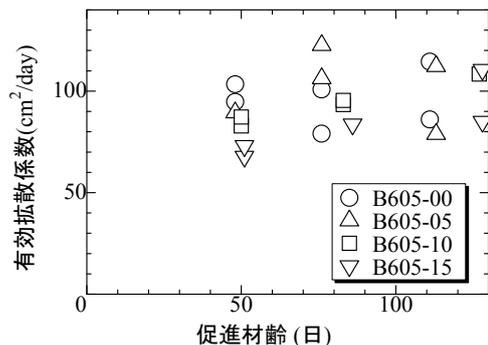


図-10 炭酸化した表面の試験片の促進材齢と有効拡散係数の関係

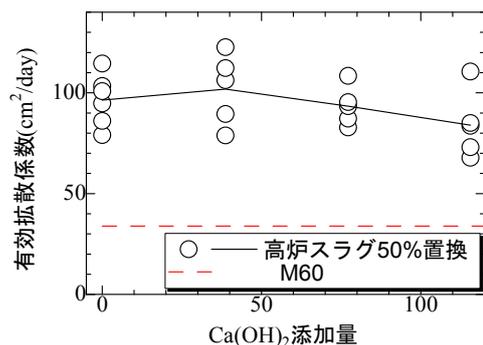


図-11 炭酸化した表面の試験片の有効拡散係数と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量との関係

下のようなになる。

- 1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が増加するに伴い、中性化速度係数は小さくなった。しかし、高炉スラグ微粉末を使用しない場合と比較すると、大きな値となった。
- 2) 炭酸化部分の有効拡散係数は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の置換量が増加するとやや小さくなるものの、ほとんど影響されず、高炉スラグ微粉末を使用しない場合と比較すると約2倍程度大きな値となった。このことより、高炉スラグ微粉末を使用した場合の中性化速度の増加は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少とともに、セメント水和物の炭酸化による気体拡散係数の増加が原因であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 炭酸化委員会報告書，日本コンクリート工学協会，1993.3
- 2) 白川敏夫，島添洋治，麻生實，永松静也：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
- 3) 白川敏夫，島添洋治，九谷和秀：モルタルを用いた場合の気体拡散性状への炭酸化の影響，日本建築学会構造系論文集，Vol.74，No.636，pp.193-199，2009.2
- 4) 酸素の拡散係数試験方法（案），耐久性診断研究会報告書，日本コンクリート工学協会，1989.6