

論文 シリカ質混和材を用いたモルタルの中性化に関する研究

島添 洋治^{*1}・白川 敏夫^{*2}・麻生 實^{*3}

要旨：フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末をセメントの内割で用いると、中性化速度が大きくなることが指摘されている。本研究では、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を単位セメント量、単位水量一定として外割で用いたモルタルについて、促進中性化試験、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 の定量および酸素ガスの拡散試験を実施した。その結果、混和材の増加により拡散係数は小さくなり、中性化が抑制されることを確認した。次いで中性化速度について、拡散係数、 CO_2 濃度および中性化反応物質量を変数とする予測式を検討し、混和材を用いた場合にも予測式を適用できることを明らかにした。中性化反応物質量は、中性化前後の CaCO_3 量により定めた。

キーワード：フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、中性化、示差熱重量分析、拡散係数

1. はじめに

工業副産物のフライアッシュおよび高炉スラグは、従来よりセメントコンクリートの混和材として利用されてきた。フライアッシュ、高炉スラグ微粉末添加した場合、ポゾラン反応・潜在水硬性により、水酸化カルシウムが消費され中性化を速める影響と組織の緻密化による硬化体中の気体拡散が抑止され中性化を抑制する相反する影響があることが知られている。

本研究は、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末をセメントの外割で用いて単位セメント量、単位水量を一定としたモルタルの特性のうち、中性化について把握することを目的に、促進中性化試験、中性化後試験体中への酸素ガス拡散試験および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 濃度の定量分析を実施し、中性化性状を検討した。次いで、それらの結果より中性化速度係数の予測式について検討を行った。

2. 実験概要

2. 1 使用材料およびモルタルの調合

使用材料は、普通セメント、シリカ質混和材としてフライアッシュと高炉スラグ微粉末60

00、細骨材およびモルタルのフロー調整のために一部高性能 AE 減水剤を用いた。それらの品質を、表-1に示す。モルタルの調合は、水セメント比を65%とし、混和材添加の場合は単位水量、単位セメント量をプレーンモルタルと同一となるようにセメントの外割で用いて、水結合材比50%、35%となるように表-2のように設定した。PL65、FA50などの記号は、表-1に示した結合材の種類と水結合材比を表す。

2. 2 試験体製作および養生

各試験について鋼製型枠 $\phi 10 \times 20 \text{cm}$ を3個準備し、JIS A 1132に準じて棒突きにより成形した。脱型は48時間後に行い、材齢1週、4週、13週まで $20 \pm 3^\circ \text{C}$ の標準水中養生とした。

(1) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は、JIS A 1108に準じて材齢1週、4週、13週について行った。

圧縮強度試験結果を表-3に示す。

(2) 中性化試験体

試験体は、先ず各試験について3個の鋼製型枠 $10 \times 10 \times 40 \text{cm}$ に、JIS A 1132に準じて平打ち棒突きにより成形し、48時間後に脱型を行い、

*1 九州産業大学助手 工学部建築学科 (正会員)

*2 九州産業大学副手 工学部建築学科 (正会員)

*3 九州産業大学教授 工学部建築学科 工博 (正会員)

表-1 使用材料の品質

使用材料の種類	比重	比表面積 (cm ² /g)	活性度指数(%)		フロー値比 (%)	強熱減量 (%)
			材齢28日	材齢91日		
普通ポルトランドセメント [記号 PL]	3.16	3280	100	100	100	1.1
フライアッシュ [記号 FA]	2.34	3190	86	98	103	0.58
高炉スラグ微粉末 [記号 BS]	2.90	6030	102	118	104	0.2
細骨材 [記号 S]	海砂 粒径5.0mm 以下 表乾比重 2.60 吸水率 0.47% 粗粒率 2.76					
混和剤 [記号 HS]	高性能A E 減水剤 ポリカルボン酸塩系 比重 1.07					

表-2 モルタルの調合

種類	W	FB	単位量(kg/m ³)				
	C+FB	C+FB	W	C	FB	S	HS
PL65	65%	0%	283	434	0	1430	0
FA50	50%	23%	283	434	131	1285	0
FA35	35%	46%	283	434	373	1015	2.42
BS50	50%	23%	283	434	131	1313	0.56
BS35	35%	46%	283	434	373	1095	2.42

FB: フライアッシュまたは高炉スラグ微粉末
HS: 高性能A E 減水剤

材齢4週まで標準水中養生とした。

次に材齢4週で、試験体の10×40cm 側面の高さ方向の中央に位置する部分からφ3×10cmのコアを採取後、コンクリートカッタによりφ3×5cmに切断成形し、一条件について3個準備した。切断成形したコアは、20°C、50% R.H.の恒温恒湿装置内で29週前養生を行った後、図-1に示すようにφ3の一面を除く周囲をエポキシ樹脂でシールを施して、促進中性化試験を行った。

(3) 拡散試験体

圧縮試験体と同じ型枠に成型し、脱型は48時間後に行い、材齢4週まで標準水中養生を行った。その後コンクリートカッタを用いて、中央部より上下にφ10×2cmの円盤状の試験体を、一条件について3個採取した。

採取した試験体は、中性化試験体と同一の前養生を行い、引き続き試験体の全体を中性化させるために、促進中性化試験を行った。

表-3 モルタルの物性

種類	フロー値 (mm)	空気量 (%)	圧縮強度(N/mm ²)		
			7日	28日	91日
PL65	233×230	4.8	18.8	24.5	28.4
FA50	239×236	3.1	27.3	39.9	57.5
FA35	200×198	4.7	33.8	56.5	67.9
BS50	215×211	4.5	39.6	49.4	57.6
BS35	197×192	4.3	54.8	58.3	71.5

2. 3 試験項目および方法

(1) 中性化試験

促進中性化試験は、CO₂濃度5%、20°C、50% R.H.の試験装置内で行い、促進期間2週、4週、6週、8週、21週の中性化深さを、フェノールフタレイン1%溶液を噴霧して図-1に示すようにノギスにより測定した。

(2) Ca(OH)₂, CaCO₃ および Ca²⁺の分析方法

中性化試験体の促進期間8週、21週について、図-1に示すように試料を採取調整して、深さ方向のCa(OH)₂、CaCO₃濃度を示差熱重量分析

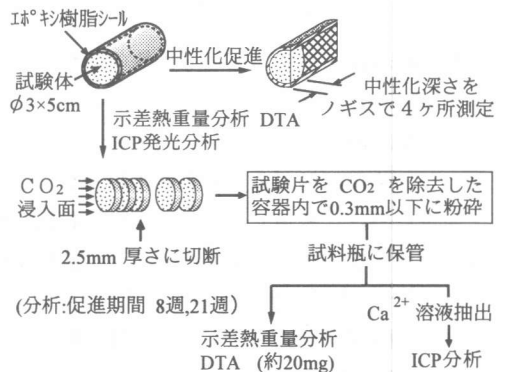


図-1 中性化試験および化学分析の概要

(DTA), Ca²⁺濃度を ICP 発光分析により定量した。

(3) 酸素ガスの拡散試験

拡散試験は、(社)日本コンクリート工学協会の提案による「酸素の拡散試験方法(案)」を¹⁾、一部変更した筆者らの研究^{2) 3)}による図-2示す拡散試験装置と式(1)に示す拡散係数の算定方法を用いて行った。

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

ここに、D_e：有効拡散係数(m²/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：窒素ガス流量(m³/s)

R_O：酸素ガス流量(m³/s)

M_N：窒素の分子量

M_O：酸素の分子量

L：試験体の厚さ(m)

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、既報³⁾で示したように、それぞれ、2.1mmとした

試験は、前述の恒温恒湿器内で29週間前養生後、さらに促進中性化装置内に40週間保管して試験体が中性化した中性化後の試験体について実施した。なお、中性化促進期間は、中性化進行が最も遅い試験体の全体が中性化する期間40週に統一した。

3. 実験結果と考察

3.1 中性化深さの経時変化

中性化深さと促進期間の関係および一般的な中性化速度式 $x = A\sqrt{t}$ (A：以下本文では中性化速度係数と称する)を最小自乗法により決定した結果を図-3に示す。

高炉スラグ微粉末の結合材比35%においては、促進期間8週まではフェノールフタレイン

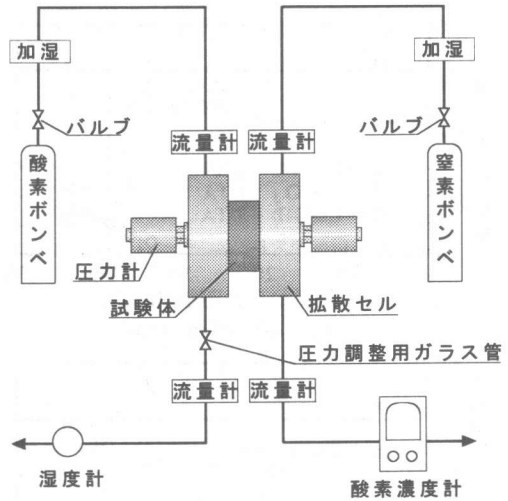


図-2 拡散試験装置の概要

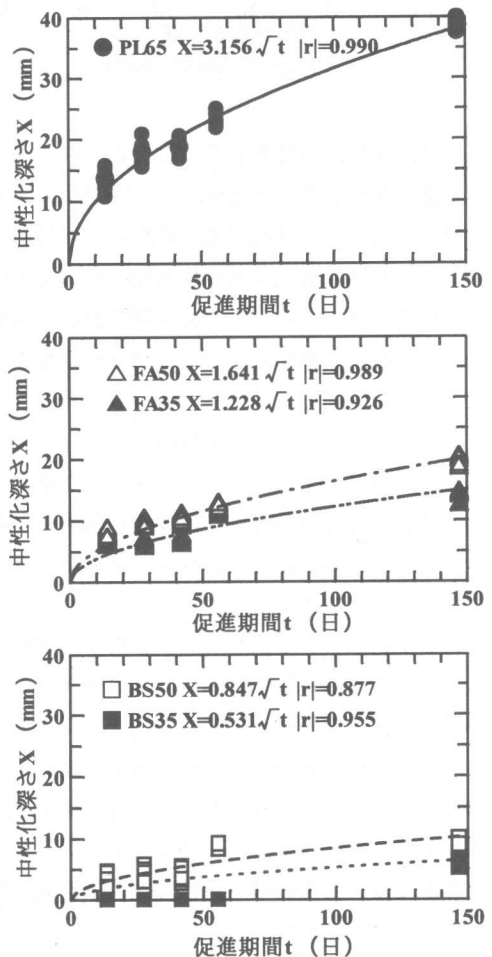
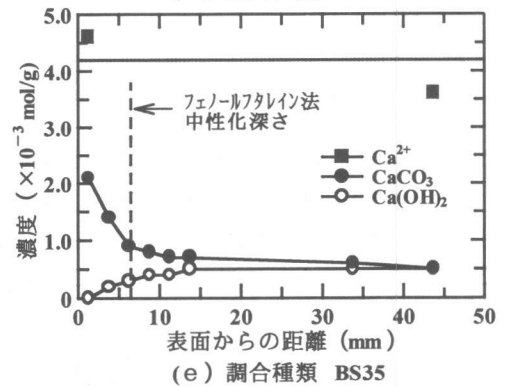
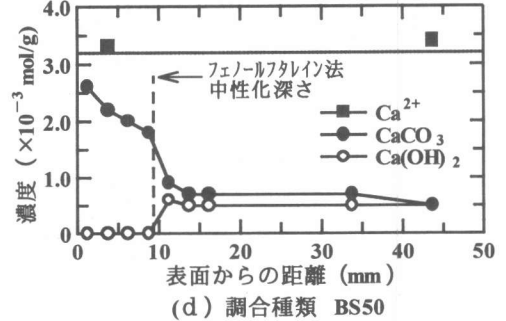
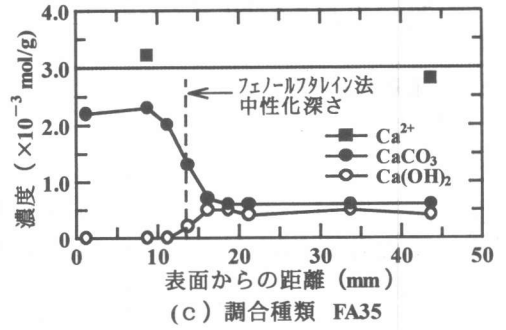
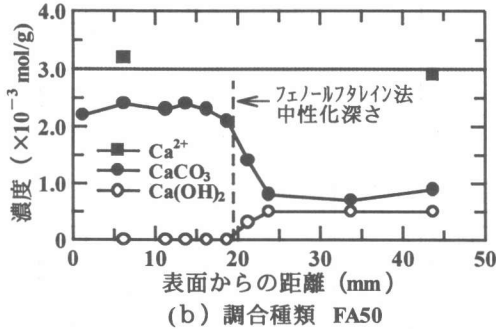
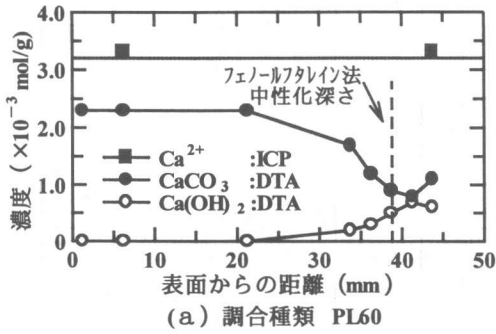


図-3 中性化深さの経時変化



法では中性化深さはおよそ0と判定されるが、促進期間8週における Ca(OH)_2 、 CaCO_3 の分析結果によると深さ4mm程度中性化反応が認められ、促進期間8週以前も中性化反応を生じていると推測されることから、促進期間21週の結果を用いて最小自乗法により中性化速度係数を決定した。

図-3から中性化速度係数は、プレーンモルタルに対しフライアッシュ、高炉スラグ微粉末を外割置換した場合には、置換率の増大につれて、言い換えれば、結合材比が小さくなるほど小さくなっている。

フライアッシュと高炉スラグ微粉末の比較では、いずれの結合材比においても高炉スラグ微粉末の方が、中性化速度係数は小さくなっている。これらの結果から、単位セメント量と単位水量を一定、すなわち水セメント比を確保するようなフライアッシュおよび高炉スラグ微粉末を外割で用いた場合は、中性化速度は抑制されることが確認された。

3. 2 Ca(OH)_2 、 CaCO_3 および Ca^{2+} の濃度

促進中性化期間21週における中性化試験体中

図-4 中性化試験体の Ca(OH)_2 、 CaCO_3 および Ca^{2+} の分布 (促進期間21週)

の Ca(OH)_2 、 CaCO_3 および、 Ca^{2+} 濃度分布を図-4に示す。なお、 Ca^{2+} 濃度は分析値にややばらつきがあるので平均値で線を描画した。

未中性化部分における Ca(OH)_2 濃度の平均値を図-5、未中性化部分と中性化部分の CaCO_3 濃度の平均値を図-6に示す。

図-4から、 Ca(OH)_2 は、表面近くの中性化部分では存在せず、内部の未中性化部分ではほぼ一定値の濃度となり、中性化部分と未中性化部分の中間領域では内部に向かって濃度が右上がりに増加する分布となっている。

CaCO₃ は、表面近くの中性化部分と奥の未中性化部分ではそれぞれほぼ一定濃度となり、その中間領域は Ca(OH)₂ と逆の分布を示す。

Ca²⁺ は、ほぼ一定濃度で、高炉スラグ微粉末を用いた場合は石こうが添加されているため、他に比べ濃度が增大している。

フェノールフタレイン法による中性化深さは、Ca(OH)₂、CaCO₃ 濃度が変化する領域に位置している。

図-5 から、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末ともに置換率が大きくなると Ca(OH)₂ 濃度は減少傾向を示す。このことは、各調査単位水量と単位セメント量は一定であり、生成される Ca(OH)₂ はポゾラン反応により消費されていることを示唆している。促進期間 8 週と 21 週の Ca(OH)₂ 濃度を比べると、21 週の方が濃度が大きくなっている。

図-6 から中性化部の CaCO₃ 濃度は、フライアッシュと高炉スラグ微粉末を比べると、結合材比 50% では高炉スラグ微粉末の方がやや大きく、結合材比 35% では、逆の結果が得られている。促進期間と CaCO₃ 濃度を比べると、8 週よりも 21 週の方が濃度が大きくなっている。

未中性化部では、プレーンモルタルの CaCO₃ 濃度が大きく、混和材を用いた場合は促進材齢 8 週も 21 週もほぼ同様に小さくなっている。

3. 3 拡散係数

中性化後試験体の酸素ガスのモルタル中の拡散係数を表-4 に示す。

拡散係数は、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末ともに水結合材比が小さくなるほど、すなわち置換率が增大するほど小さくなっている。フライアッシュと高炉スラグ微粉末を比べると、フライアッシュに対して、高炉スラグ微粉末の方が比表面積が約 2 倍大きいことと、図-3 のように中性化進行も遅く、中性化により Ca(OH)₂ が CaCO₃ に変化し、組織が緻密になったためか、拡散係数は小さくなっている。

3. 4 中性化速度係数の検討

中性化速度係数は、式(2)により検討した⁴⁾。

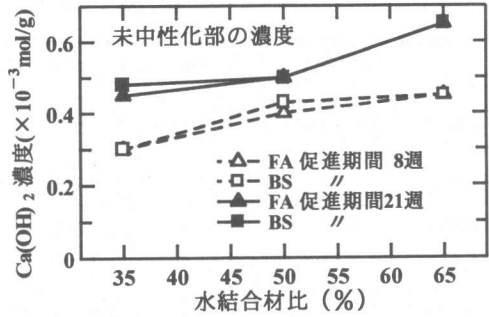


図-5 水結合材比と Ca(OH)₂

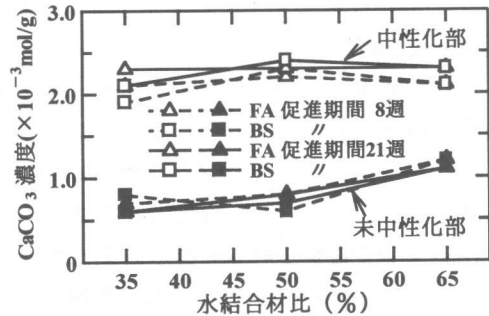


図-6 水結合材比と CaCO₃

$$A = \sqrt{\frac{2De \cdot C_{O_2}}{C_{AO}}} \quad (2)$$

ここに、A : 中性化速度係数

De : CO₂ の拡散係数

C_{O₂} : CO₂ の濃度

C_{AO} : CO₂ との反応量

式(2)の右辺分母は、CO₂ との反応量であり、定量した中性化部分の CaCO₃ 濃度と未中性化部分の CaCO₃ 濃度の差とした。濃度は g/cm³ に、拡散係数は CO₂ の拡散係数に換算して検討を行った⁵⁾。

試験体の拡散係数、CO₂ 濃度および CaCO₃ 反応量を用いて式(2)により中性化速度係数を算定した結果を表-4、実験値と照合した結果を図-7 に示す。

式(2)の予測式と実験値による中性化速度係数は、図-7 のに示されるように良く一致しており、式(2)によってフライアッシュおよび高炉スラグ微粉末混和材を用いた場合にも、中性化速度を精度良く予測できることが明らかとなった。

表-4 拡散係数および中性化速度係数

種類	単位容積質量 (g/cm ³)	拡散係数 (mm ² /day)		CO ₂ 濃度 (g/cm ³)	CaCO ₃ 反応量 (g/cm ³)	中性化速度係数 (mm / √ day)		
		測定値	CO ₂ 拡散に換算			予測式	実験値	予測式/実験値
PL65	2.16	1.15E+04	9.17E+03	9.22E-05	0.195	2.945	3.156	0.933
FA50	2.26	4.23E+03	3.37E+03	9.22E-05	0.317	1.401	1.641	0.854
FA35	2.23	2.63E+02	2.10E+03	9.22E-05	0.312	1.114	1.228	0.907
BS50	2.24	1.51E+03	1.20E+03	9.22E-05	0.381	0.764	0.847	1.009
BS35	2.23	6.55E+02	5.23E+02	9.22E-05	0.335	0.536	0.531	1.010

4. まとめ

本研究で得られた結果を要約すると、以下の通りである。

(1)フライアッシュ、高炉スラグ微粉末を外割で用いて水セメント比一定とした場合は、単位セメント量が確保されるためにフライアッシュ、高炉スラグ微粉末ともに置換率の増大により中性化は抑制され強度も増大し、高炉スラグ微粉末の方が中性化抑制が大きく、外割の有効性が確認された。

(2)フライアッシュ、高炉スラグ微粉末ともに置換率が増すと Ca(OH)₂ 濃度は減少する傾向があり、ポゾラン反応により消費されることを示唆している。

(3)拡散係数は、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末の置換率が増すと小さくなり、フライアッシュよりも高炉スラグ微粉末の方が小さくなり、中性化速度を抑制することになる。

(4)中性化速度は、中性化反応物質を中性化部分と未中性化部分の CaCO₃ 濃度の差から CO₂ との反応量を求め、また拡散係数を定量することによって、フライアッシュおよび高炉スラグ微粉末混和材を用いた場合にも予測できることが明らかとなった。

参考文献

- 1)日本コンクリート工学協会：酸素の拡散試験方法(案), 耐久性診断研究委員会報告書, pp.29-36, 1989.6
- 2)白川敏夫, 島添洋治, 麻生 實, 永松静也,

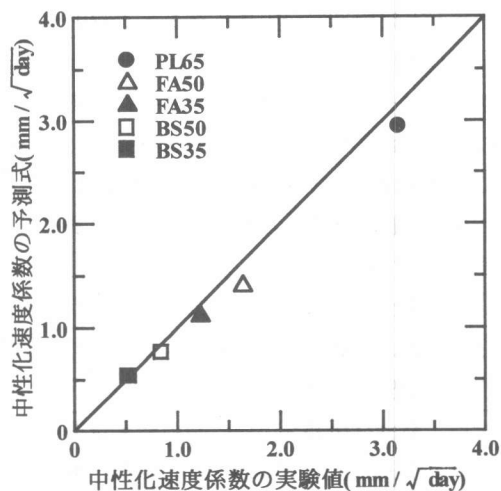


図-7 中性化速度係数の実験値と予測式

佐藤嘉昭：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集, 第515号, pp.15-21, 1999.1

- 3)白川敏夫, 島添洋治, 麻生 實, 永松静也, 佐藤嘉昭：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, 第524号, pp.7-12, 1999.10
- 4)Vagelis G.Papadakis, Costas G.Vayenas, and Michael N.Fardis : Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation, ACI Materials Journal, Vol.18, No.4, pp.363-373, July/August.1991
- 5)近藤連一：多孔材料, 技報堂出版, pp.120-122, 1988.4