

論文 各種混和材を含んだモルタルの炭酸化養生による高耐久化

渡邊 賢三*1・横関 康祐*2・坂井 悦郎*3・大門 正機*4

要旨：高炉徐冷スラグ，高炉水砕スラグ， β - C_2S および γ - C_2S など各種混和材で置換したモルタルについて，若材齢にて炭酸化養生を行い，曲げ強度，圧縮強度，空隙率，耐中性化および溶出抵抗性を実験的に評価した。その結果から，炭酸化養生を行うことで，各種混和材が物理特性，化学特性に及ぼす影響を明らかにし，耐久性向上の効果について定量的に検討した。

キーワード：炭酸化，徐冷スラグ， β - C_2S ， γ - C_2S ，強度，空隙，溶出

1. はじめに

コンクリートの化学的侵食は，コンクリート中の空隙を通して劣化因子となるイオンが内部に浸透し，セメント硬化体などと化学反応することで生じる現象である。また，溶脱はコンクリートを構成するカルシウム（以下 Ca）などのイオンが細孔溶液に溶解し空隙を通過して外部に移動し，セメント硬化体が空疎化する現象である。化学的侵食や溶脱に対する耐久性を向上させる場合，空隙の低減，劣化因子に対する反応性の低下などが有効である。具体的には，セメント硬化体を強制的に炭酸化させることによって空隙を減少させつつ，水和物組成を変える手法が挙げられる。これまでに，ポルトランドセメントを強制的に炭酸化することによって，空隙の低下，溶出抵抗性の向上および強度の増加が生じることを実験的および解析的に検討している^{1),2)}。一方，水和反応はしないものの，炭酸化養生によって炭酸と反応し，強度増加をもたらす混和材が近年検討されている³⁾⁻⁶⁾。

そこで，本研究では，耐久性向上効果に関する基礎的データの取得を目的として，各種混和材の使用および若材齢にて炭酸化養生を施したモルタルの物理・化学特性を実験的に検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料，配合および要因

使用材料を表-1 に示す。セメントは既往の検討を参考に^{1),2)}，普通ポルトランドセメント（以下 OPC）および低熱ポルトランドセメント（以下 LPC）を用いた。混和材は高炉スラグとビーライトを用いた。高炉スラグは，徐冷して結晶化させた徐冷スラグ微粉末（以下 CFS）と急冷して非晶質の水砕スラグ微粉末（以下 BFS）を用い，ビーライトは，ビーライト β 相（以下 β - C_2S ），ビーライト γ 相（以下 γ - C_2S ）を用いた。なお CFS は高炉の炉回りにピットをつくり，この中に溶解したスラグを流し込む，ドライピット方法により得られたもので，比表面積が異なる 2 種類を用い，X 線回析の結果から，その組成は両方ともメリライトを主要な化合物とすることが分かっている³⁾。また， β - C_2S ， γ - C_2S は純薬から合成し， γ - C_2S については比表面積の異なる 2 種類を用いた。なお細骨材はセメント強さ試験用標準砂を用いた。

モルタルの配合は JIS R 5201:1997 を参考にして水セメント比（以下 W/C）を 50%，細骨材と結合材重量比を 3.0 とし，混和材置換率は高炉スラグ B 種相当を対象として，本実験では 40wt% と共通にし，配合は表-2 に示すように，

*1 鹿島技術研究所 土木技術研究部 材料・LCE グループ 研究員（正会員）

*2 鹿島技術研究所 土木技術研究部 材料・LCE グループ 主任研究員（正会員）

*3 東京工業大学大学院助教授 理工学研究科材料工学専攻 工博（正会員）

*4 東京工業大学大学院教授 理工学研究科材料工学専攻 工博（正会員）

表-1 使用材料

種類	記号	名称	フレン比	密度	含有量	
			表面積		CaO	SiO ₂
			m ² /g	g/cm ³	%	%
水	W	水交換水	-	-	-	-
セメント	OPC	普通ポルトランドセメント	3,110	3.18	64.02	23.15
	LPC	低熱ポルトランドセメント	3,380	3.22	63.05	25.84
混和材	BFS	高炉水砕スラグ微粉末	4,130	2.91	43.06	34.52
	CFS40	高炉徐冷スラグ微粉末	4,500	2.96	41.80	31.65
	CFS80	高炉徐冷スラグ微粉末	7,800	2.96	41.80	31.65
	β-C ₂ S	ビークライト (β相)	4,330	3.25	62.10	33.55
	γ-C ₂ S40	ビークライト (γ相)	4,150	2.99	64.76	34.74
	γ-C ₂ S15	ビークライト (γ相)	1,800	2.99	64.76	34.74
細骨材	S	セメント強さ試験用標準砂	-	2.64	-	-

結合材種類を要因として8ケースとした。

2.2 試料作製方法

モルタル供試体はJIS R 5201:1997に準じて練り混ぜ、打設した後、20℃、90%R.H.の恒温恒湿槽にて24時間初期養生を行った。脱型後、所定の材齢まで20℃標準水中養生、あるいは5%CO₂の促進中性化槽(20℃、60%R.H.)にて強制炭酸化養生を行った。

2.3 試験方法

(1) 物性評価試験

中性化深さは、所定の材齢を経たモルタル破断面にフェノールフタレイン1%溶液を噴霧し、赤変しない深さを5mm間隔で測定し、その平均値を求めた。

曲げ強度、圧縮強度はJIS R 5201:1997に準じて行った。

空隙率は水銀圧入法により炭酸化領域および未炭酸化領域に分類し測定した。なお、以下に示す測定項目については、炭酸化養生させたモルタルの表面から5mmまでを炭酸化領域として、また標準養生したモルタルの表面から5mmまでを非炭酸化領域として各種試験、測定を実施した。

(2) 耐久性評価試験

溶解抵抗性試験は、以下の手順にて行った。所定の材齢を経たモルタル供試体の炭酸化領域と非炭酸化領域をカットし、窒素ガス雰囲気中で粉碎し、全粒子が125μm以下になるよう粒

表-2 試験ケースおよび試験材齢

No.	セメント	混和材	炭酸化材齢		
			7日	28日	91日
1	OPC	-	○	◎	◎
2		BFS	○	◎	◎
3		CFS40	○	◎	◎
4		CFS80	○	◎	◎
5	LPC	-	○	◎	◎
6	OPC	β-C ₂ S	-	◎	-
7		γ-C ₂ S40	-	◎	-
8		γ-C ₂ S15	-	◎	-

◎ 曲げ圧縮, 空隙率, 中性化, 溶出抵抗
○ 曲げ圧縮, 空隙率, 中性化 - 測定なし

度を調整した。粒度調整試料20gに対して2000gの純水を加え、スターラにて2時間低速攪拌した後、2週間、20℃にて静置した。浸漬終了後、作用水を、ろ過した後、ガラス電極にてpHを測定し、原子吸光にてCaイオン量、全シリカ(以下Si)量を測定した。試験中は炭酸ガスの浸入による炭酸カルシウムの析出を防止するため、窒素ガスにてパージしつつ、代表試料についてCaイオン濃度の変化を測定し、析出が生じないことを確認した。表-2に試験材齢および測定項目について示す。

3. 結果・考察

3.1 物性評価試験結果

(1) 中性化深さ試験

図-1に中性化深さ試験結果を示す。なお40×40×160mmの供試体を用いているため、中性化深さ20mmは破断面の全面が中性化したこと

を意味する。材齢に伴い、中性化深さが大きくなる傾向が確認され、また混和材種類によって中性化深さが大きく異なる結果となった。なお CFS40 の材齢 7 日供試体は、ひび割れが存在して、全面が中性化していたため測定不能とした。高炉スラグにおいて、水砕と徐冷の相違が中性化速度に及ぼす影響は比較的小さいことが分かる。材齢 28 日における中性化深さを混和材種類で比較すると、ビーライトは既往の文献⁷⁾と同様、耐中性化に優れた結果が得られている。なお、CFS40 と CFS80、 γ -C₂S40 と γ -C₂S15 を比較すると、比表面積の大きい粉体で置換した方が、耐中性化に効果があることが分かる。これは、粒径によらず 1 粒子における炭酸化反応する深さが一定と仮定すると、比表面積の増加（粒子の微小化）によって、炭酸化反応が可能な領域の総和が増すこととなり、中性化が内部に進行するのを遅延させたと推測される。

(2) 曲げ強度、圧縮強度

図-2 に曲げ強度試験結果を示す。なお図中凡例の括弧内の数値は材齢 91 日における炭酸化養生による強度増加比（炭酸化養生/標準養生）を示す。既往の文献^{1),2)}と同様、炭酸化によって大きな強度増加が確認された。既往の文献¹⁾で大きな強度増加を示した LPC の強度増加が 1.7 倍（炭酸化養生/標準養生）となっているのに対して CFS40 は 2.0 倍とさらに大きな強度増加を示した。また標準養生の曲げ強度は材齢 28 日から 91 日にかけて、強度増加がほぼ見られないのに対して、炭酸化養生においては、材齢 28 日から 91 日にかけて約 26~65%程度の強度増加が確認できた。これは、炭酸化反応が長期にわたり生じているためであり、91 日以降の強度増加も生じると推測される。また図には示さないが、材齢 28 日において β -C₂S あるいは γ -C₂S による置換によって約 1.5 倍（炭酸化養生/標準養生）の強度増加が確認された。

図-3 に圧縮強度試験結果を示す。なお図中凡例の括弧内の数値は材齢 91 日における炭酸化養生による強度増加比（炭酸化養生/標準養生）

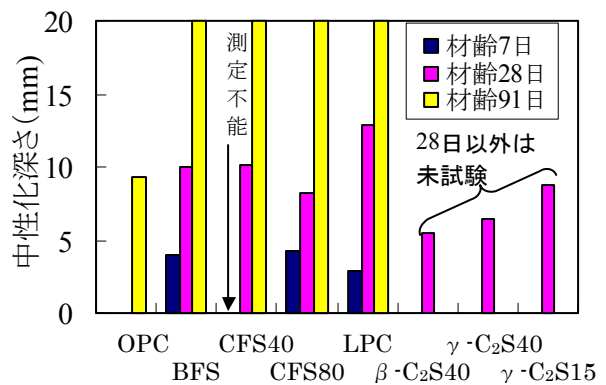


図-1 中性化深さ

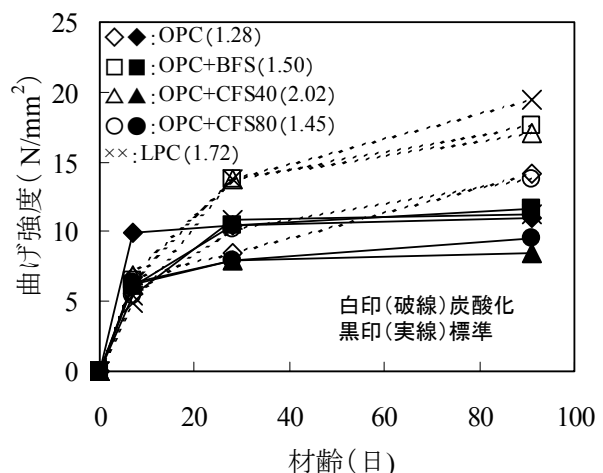


図-2 曲げ強度試験結果

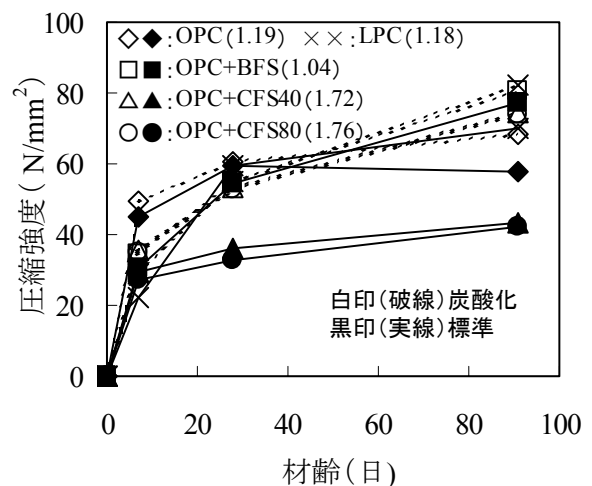


図-3 圧縮強度試験結果

を示す。既往の文献^{1),2)}と同様、炭酸化によって強度増加が確認された。曲げ強度における強度増加と同様 CFS40 は 1.7 倍（炭酸化養生/標準養生）と大きな強度増加を示し、炭酸化と組合せることで有効な材料となることが伺える。曲げ強度と同様、長期に亘り強度増加が生じるため、さらに標準養生と炭酸化養生の差が大きくなる

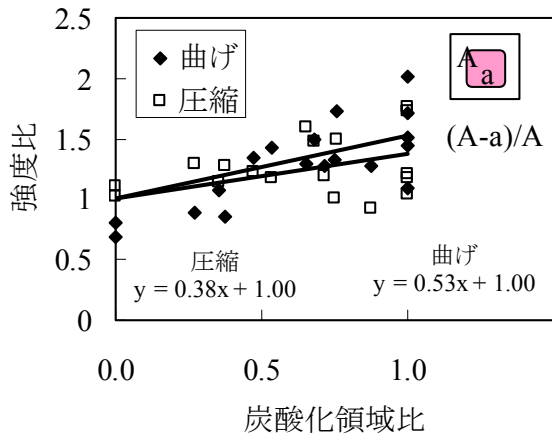


図-4 炭酸化領域比と強度比の関係

ものと推測される。また材齢 28 日においてビーライトによる置換によってほぼ 1.2~1.5 倍（炭酸化養生/標準養生）の強度増加が確認された。

図-4 に全ケースの炭酸化領域比と強度増加比の関係を示す。炭酸化領域比とは割裂面全体に対する中性化領域の面積比を示し、(フェノールフタレインで赤変しない面積)/(1600mm²)となる。強度比とは標準養生に対する炭酸化養生の強度比を示す。ばらつきが大きいものの炭酸化領域の増加による曲げ強度および圧縮強度の増加が定量的に評価できた。

また曲げ強度、圧縮強度の増加率が大きい徐冷スラグで置換したケースの炭酸化領域比と強度増加比の関係を図-5 に示す。炭酸化の進行に伴い、炭酸化面積に比例して圧縮強度が直線的に増加する結果となった。

(3) 空隙率

図-6、図-7 に空隙率試験結果を示す。なお図-6 の凡例の括弧内の数値は材齢 91 日の炭酸化養生の標準養生に対する相対空隙率を示す。スラグあるいはビーライトによって置換したモルタルを炭酸化することによって空隙が小さくなり緻密化されていることが分かる。また、LPC 単味を炭酸化したケースが最も空隙率が小さいこと、さらに図-7 に示すように材齢 28 日において γ -C₂S15 による置換によって空隙率が 9.9% と緻密化に大きな効果があることから、LPC を γ -C₂S15 にて置換することで、より緻密な硬化体が得られる可能性があると推測される。

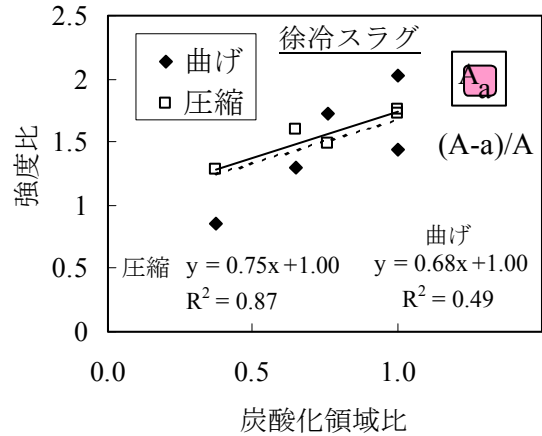


図-5 炭酸化領域比と強度比の関係

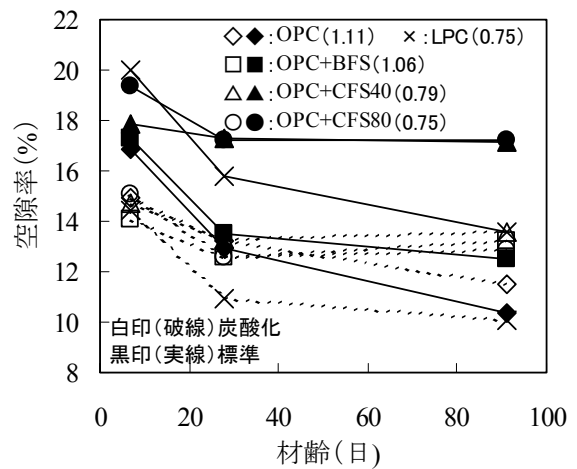


図-6 空隙率

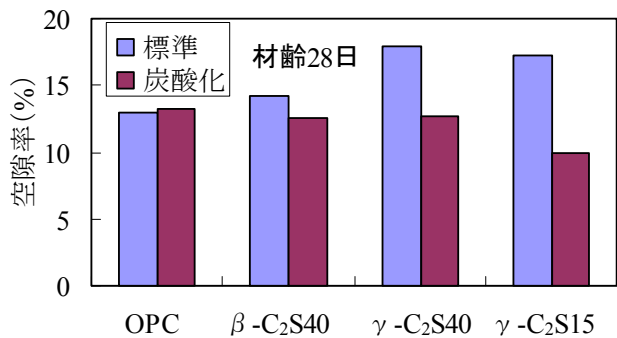


図-7 空隙率

図-8 に空隙率と圧縮強度の関係を示す。既往の知見どおり空隙率の減少による強度増加が炭酸化による緻密化現象においても、適用できることが分かる。さらに、空隙率とトリチウムの拡散係数および空隙率と透水係数の関係を実験的に測定した結果⁸⁾を材齢 28 日の実験結果に適用を試みた。すると、結合材種類の相違の影響などがあるものの、OPC 標準養生では拡散係数

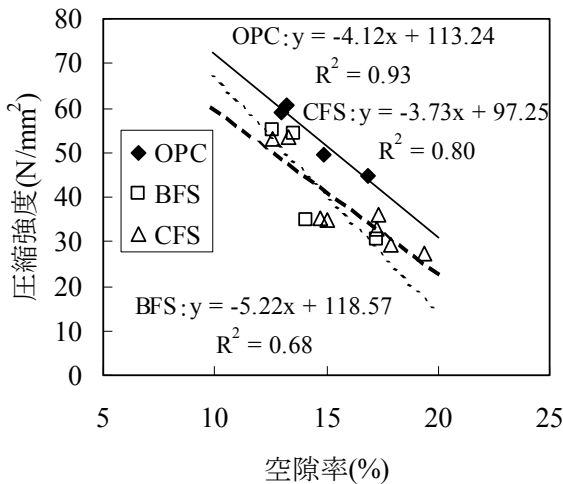


図-8 空隙率と圧縮強度の関係

が 7.4×10^{-12} (m^2/s) であるモルタルが, OPC を γ - C_2S_{15} にて置換し強制炭酸化養生することで 4.1×10^{-12} (m^2/s) に減少する試算となった。同様に, 透水係数は 2.8×10^{-13} (m/s) から 0.4×10^{-13} (m/s) に減少する結果となった。

3.2 耐久性評価試験結果

(1) 溶解抵抗性試験

図-9 に材齢 91 日における溶解抵抗性試験の結果を示す。既往の研究と同様に, 炭酸化によって溶出する Ca イオンが減少し, 全シリカが増加する結果となった。また混和材の種類によらず, 炭酸化することによってほぼ同程度の高い溶出抵抗性が付与される結果となった。OPC 単味の炭酸化後の Ca イオンが比較的減少していないのは図-1 に示すように中性化深さが小さく, 炭酸化が十分に進んでいなかったため, 溶解度の大きい水酸化カルシウムが残存していたためと推測される。

表-4 に式(1)によって算出した溶出率を示す。
 $Rca = (\text{積算溶出イオン量} / \text{初期含有量}) \times 100$ (1)

ここで, Rca : 溶出率(%), 積算溶出イオン量は溶解試験にて作用水中に溶出したイオンの積算量であり, 初期含有量は配合およびイオン含有量から算出した含有量である。カルシウムの溶出率は標準供試体の材齢 28 日で 43~49%, 91 日で 34~36%程度だったものが炭酸化により 33~43% (材齢 28 日) と, 4~25% (91 日) 程度まで大幅に減少できており, セメント硬化

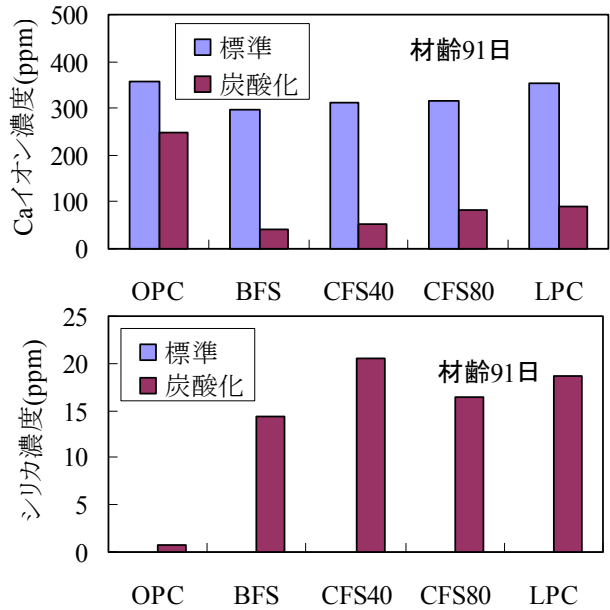


図-9 溶解抵抗性試験結果

表-4 溶出率 (%)

No.	材齢28日			
	Ca		シリカ	
	標準	炭酸化	標準	炭酸化
OPC	47.3	43.3	0.0	0.4
OPC+BFS	47.9	37.0	0.4	6.8
OPC+CFS40	47.2	36.3	0.2	5.3
OPC+CFS80	48.5	37.2	0.1	6.3
LPC	46.6	36.6	0.1	5.7
OPC+ β - C_2S	45.6	39.7	0.2	1.5
OPC+ γ - C_2S_{40}	42.8	36.5	0.3	2.2
OPC+ γ - C_2S_{15}	42.7	33.0	0.3	6.7

No.	材齢91日			
	Ca		シリカ	
	標準	炭酸化	標準	炭酸化
OPC	35.8	24.8	0.0	0.3
OPC+BFS	34.2	4.5	0.0	4.8
OPC+CFS40	35.9	6.0	0.0	7.2
OPC+CFS80	36.4	9.3	0.0	5.7
LPC	35.4	9.0	0.0	6.3

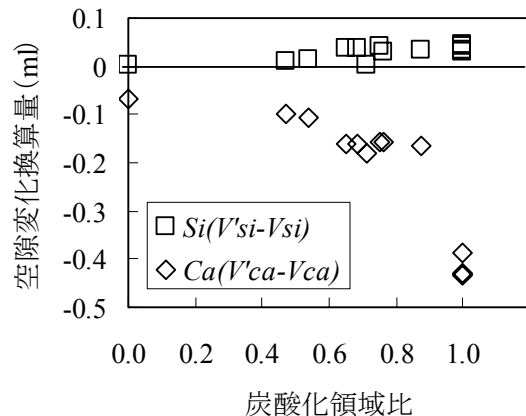


図-10 炭酸化による空隙率への影響(計算値)

体の耐溶解性を向上させるために有効な手段であることが分かった。しかし、Si の溶出率は、標準において 0%であったが、炭酸化によって最大 7%程度まで増加しており、水和時におけるシリカの遊離、養生時におけるカルシウムシリケート水和物の組織破壊が同時に進行している可能性があるものと考えられた。

そこで、炭酸化養生によって溶出量が減少するカルシウムを $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、溶出量が増加するシリカを SiO_2 とそれぞれ仮定して、式(2)、(3)に示す体積換算を行い、空隙率に与える影響を評価した。

$$V_{ca} = C_{ca} \times M_{ca} / M_{CH} / \rho_{CH} \quad (2)$$

$$V_{si} = C_{si} \times M_{si} / M_{\text{SiO}_2} / \rho_{\text{SiO}_2} \quad (3)$$

ここで、 V_{ca} 、 V_{si} ：溶解抵抗性試験前後で変化した空隙量換算値 (ml)、 C_{ca} 、 C_{si} ：溶解抵抗性試験で 20g のモルタルから溶出した Ca、Si 量 (g)、 M_{ca} ：Ca 原子量 (=40.08)、 M_{CH} ：水酸化カルシウムのモル重量 (=74.08)、 M_{si} ：シリカ原子量 (=28.09)、 M_{SiO_2} ： SiO_2 のモル重量 (=60.09)、 ρ_{CH} ：水酸化カルシウムの密度 ($2.23\text{g}/\text{cm}^3$)、 ρ_{SiO_2} ：二酸化けい素の密度 ($2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 仮定値) とする。図-10 に空隙変化換算量、 $V'_{si}-V_{si}$ および $V'_{ca}-V_{ca}$ を示す。ここで V は標準養生、 V' は炭酸化養生の溶解抵抗性試験結果から算出した空隙量換算値を示す。

図-10 に示すように、炭酸化によって Ca 溶出量が減じたことによる空隙減少は、Si 溶出量が増したことによる空隙増加の約 10 倍 (材齢 91 日) に相当する結果となった。すなわち、空隙の観点から評価すると、炭酸化によってカルシウム溶出量が低減されることの効果の方が、炭酸化によって増加する Si 溶出量の影響よりも大きく、結果として炭酸化による溶出抵抗性向上が確認された。

4. まとめ

各種混和材で置換したモルタルについて、若材齢にて炭酸化養生を行い物理的・化学的特性を実験的に評価した結果、以下のことが明らか

になった。

- (1) 曲げ強度、圧縮強度は混和材の種類によらず炭酸化養生によって大きく増加し、炭酸化程度によって整理できることが分かった。
- (2) 空隙率は、 $\gamma\text{-C}_2\text{S15}$ で置換したモルタルが最も小さくなる結果となった。
- (3) 耐溶出試験の結果から、炭酸化によってカルシウム溶出量の低下、シリカ溶出量の増加が生じたが、体積換算の結果、炭酸化によって空隙は減少する傾向であることが分かった。
- (4) 耐久性向上を目的として緻密化を図る場合、LPC を $\gamma\text{-C}_2\text{S15}$ にて置換し炭酸化することで、より緻密な硬化体が得られる可能性があるかと推測された。

謝辞

材料および技術情報の提供に関しては、電気化学工業㈱の盛岡実氏に多大なご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 横関康祐, 渡邊賢三, 安田和弘, 坂田 昇: 炭酸化養生によるコンクリートの高耐久性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.24, No.1, pp.555-560, 2002.6
- 2) 坂井悦郎, 盛岡 実, 山本耕三, 張 璽, 大場陽子, 大門正機: 低熱ポルトランドセメント硬化体の炭酸化反応, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol.107, pp.561-566, 1999.6
- 3) 盛岡 実, 山本賢司, 鯉淵 清, 坂井悦郎: 高炉徐冷スラグを用いた低環境負荷型セメントの提案, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.23, No.2, pp.7-12, 2001.6
- 4) 後藤誠史, 中村明則, 井奥洪二: カルシウムシリケート化合物の炭酸化による硬化, 無機マテリアル, Vol.5, pp.22-27, 1998.1
- 5) 井元晴文, 盛岡 実, 坂井悦郎, 大門正機: 高炉徐冷スラグ微粉末およびそれを混和したセメント硬化体の炭酸化反応と強度発現性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.24, No.1, pp.201-206, 2002.6
- 6) 盛岡 実, 山本賢司, 坂井悦郎, 大門正機: 高炉徐冷スラグ微粉末を混和した高流動コンクリートの中性化とその機構, コンクリート工学論文集, 第 13 巻第 2 号, pp.41-46, 2002.5
- 7) 盛岡 実, 樋口隆行: $\gamma\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の中性化抑制効果, セメント技術大会講演要旨, 2003.5 (投稿中)
- 8) 安田和弘, 横関康祐, 河田陽介, 吉澤勇二: カルシウム溶出に伴うコンクリートの物理性能及び物質移行性能の変化に関する検討, セメント・コンクリート論文集, 2003.1 (投稿中)