

論文 $-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を混和して炭酸化養生を行ったモルタルの塩化物遮蔽効果

盛岡 実^{*1}・奥山 康二^{*2}・渡邊 賢三^{*3}・横関 康祐^{*4}

要旨: $-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を混和したモルタルを擬似海水に浸漬して塩化物イオンの浸透の程度を調べた。炭酸化養生を行わないと塩化物イオンの浸透が顕著に認められたが、炭酸化養生を行った場合には塩化物イオンはほとんど浸透しなかった。一方、 $-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の代わりに石灰石微粉末を混和した場合や、混和材を加えない普通セメントや高炉セメント B 種でも同様の実験を行ったが、これらのモルタルでは炭酸化養生を行っても塩化物遮蔽効果は認められなかった。

キーワード: $-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 炭酸化, 塩化物遮蔽, モルタル, 緻密化, EPMA

1. はじめに

今日では、これまで以上にコンクリートの高耐久化が重要となっている。コンクリートの耐久性設計は水セメント比や強度に依存しており、高耐久を目指す場合には、必然的に高強度コンクリートとなる。高強度コンクリートは低水セメント比のため一般的には作業性やポンプ圧送性が悪い。また、自己収縮や水和発熱量が大きいことから、充分な管理が行われない場合には施工欠陥やひびわれを生じることもあり、必ずしも高耐久性が得られるとは限らない。したがって、水セメント比や強度に依存した従来の耐久性設計手法によらない高耐久化技術の開発が必要であると考えられる。

著者らは水硬性を持たない $-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に中性化抑制効果を見出した¹⁾。そして中性化を抑制する機構の解明²⁾や、 $-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を含む製鋼スラグの中性化抑制効果についても既に報告している³⁾。 $-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は水和しないが、炭酸化反応に極めて高い活性を示す。そして、硬化体を緻密化させ、その後の炭酸ガスの硬化体中への透過をより一層困難にさせる。水硬性

を持たない水和不活性な無機粉末の炭酸化反応を上手く利用することにより、セメント硬化体の高耐久化が可能であることが明らかとなってきた。水和不活性な無機粉末の炭酸化反応を利用する利点は次のように整理できる。

水和反応が三次元的な反応頻度をもつのに対して、水和不活性な無機粉末の炭酸化反応は硬化後に表面から二次元的に進行するため、反応熱が無視できる。つまり、温度ひび割れの危険性を回避できる。また、外部因子である炭酸ガスを取り込む反応なので収縮を伴わない。水硬性材料を利用して緻密化を図り、高耐久化を目指した場合では、前述のようにはいかない。すなわち、水和発熱量は大きくなり、収縮も大きくなるためである。水和不活性な無機粉末の炭酸化反応を利用すれば、炭酸ガスの遮蔽による中性化の抑制ばかりでなく、塩化物イオンなどの遮蔽も可能になるものと考えられる。

そこで、本研究では、水硬性を持たないが炭酸化反応に極めて高い活性を示す $-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を混和して炭酸化養生を行ったモルタルの塩化物遮蔽効果について検討を加えた。

*1 電気化学工業(株) セメント・特混研究所 グループリーダー 博士(工学) (正会員)

*2 電気化学工業(株) セメント・特混研究所 工修 (正会員)

*3 鹿島建設(株) 技術研究所 材料・LCE グループ (正会員)

*4 鹿島建設(株) 技術研究所 材料・LCE グループ 主任研究員 博士(工学) (正会員)

表 - 1 使用材料の化学成分，密度およびブレン比表面積

使用材料	化学成分 (mass%)										密度 g/cm ³	ブレン値 cm ² /g
	LOI	Insol.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	R ₂ O		
OPC	2.2	0.5	20.9	2.9	5.4	64.7	0.9	0.1	1.8	0.5	3.15	3000
HPC	1.4	0.2	20.4	2.6	4.7	65.6	1.1	0.2	3.1	0.5	3.14	4500
BFS	-0.8	0.6	33.1	1.0	14.8	40.6	6.7	0.9		0.2	2.90	4500
LSP	43.5	0.4	0.1	0.1	0.1	55.3					2.71	4500

2. 実験

2.1 使用材料と配合

本研究で使用した材料を表 - 1 に示した。普通ポルトランドセメント（以下，OPC とあわす），高炉水砕スラグ微粉末（以下，BFS とあわす）， $-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ （以下， $-\text{C}_2\text{S}$ とあわす），石灰石微粉末（以下，LSP とあわす）を用いた。OPC60mass%と BFS40mass%を混合して高炉セメント B 種（以下，BB）を調製した。OPC や BB のほかに，OPC に $-\text{C}_2\text{S}$ や LSP を 25mass% 置換混合した混合セメント（それぞれ OPC+LSP，OPC+ $-\text{C}_2\text{S}$ と略記する）も調製した。これら 4 種類のセメントを用いて，JIS R 5201 に準じてモルタルを調製した。すなわち，水粉体比を 50mass%，粉体と砂の比率を 1 対 3 とした。なお，ペーストは早強セメント（以下，HPC）10mass%と $-\text{C}_2\text{S}$ 90mass%を配合し，水粉体比 30mass%で調製した。つまり $-\text{C}_2\text{S}$ を主体とした。比較のために， $-\text{C}_2\text{S}$ の代わりに LSP を用いた場合についても行った。

2.2 実験項目と実験方法

(1) 圧縮強さ

モルタルの圧縮強さは， $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ の供試体を作製して JIS R 5201 に準じて測定した。ペーストは $20 \times 20 \times 80\text{mm}$ の供試体を作製して測定を行った。

(2) 促進炭酸化

20 の水中養生を 28 日間行った後，20 ・ RH60% ・ CO_2 濃度 5%の条件下で促進炭酸化を行った。炭酸化処理時間は 2 週間とした。なお，炭酸化処理後の中性化深さも確認した。中性化深さは断面にフェノールフタレインの 1%濃度アルコール溶液を噴霧し，赤変しなかった部分を中性化部分と見なして測定した。

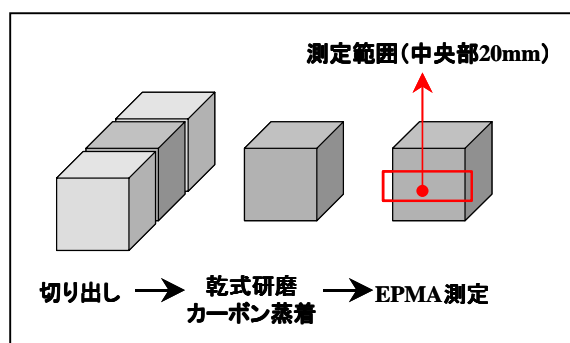


図 - 1 EPMA 法の手順

(3) 塩化物イオンの浸透深さ

炭酸化処理を施したモルタル供試体および炭酸化処理を行わなかったモルタル供試体を擬似海水に 4 週間にわたって浸漬した。そして塩化物イオンの浸透深さを確認した。塩化物イオンの浸透深さは 2 通りの方法で行った。ひとつは，硝酸銀-フルオロセイン法であり，もう一方は EPMA マッピング法である。EPMA マッピング法の手順を図 - 1 に示した。擬似海水に浸漬後の供試体を切断し，表面を研磨する。その後，カーボン蒸着を行い，切断面中央の幅 20mm の部分について，塩素をターゲットとして測定する。このような手順で測定を行い，EPMA マッピングにより塩化物イオンの浸透深さを確認するというものである。

(4) 細孔径分布

ペースト供試体にて細孔径分布を調べた。ここでは， $-\text{C}_2\text{S}$ の炭酸化に伴う緻密化の効果を確認する目的で，炭酸化養生を行った場合と行わなかった場合の相違を調べた。その評価は LSP との相对比较で行った。供試体を破碎して 2~5mm 程度の試料を採集し，水銀ポロシメータにて測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮強さ

図 - 2 に材齢 28 日のモルタルの圧縮強さを示した。OPC と BB はほぼ 55N/mm^2 の値を示している、 42.5N/mm^2 あるいは 52.5N/mm^2 クラスと見なせる。一方、OPC+LSP や OPC+ γ - C_2S は約 40N/mm^2 の値を示している、これらは強さクラス 32.5N/mm^2 に相当する。なお、図 - 2 の値は炭酸化養生を開始する際の圧縮強さを意味している。

3.2 炭酸化養生後の圧縮強さと中性化深さ

図 - 3 に炭酸化養生後の圧縮強さと中性化深さを併記した。炭酸化養生後の圧縮強さは、図 - 2 の炭酸化開始時の圧縮強さと比べると、セメントの種類によらず大きな値を示している。炭酸化養生後の圧縮強さはセメントの種類で比較すると、OPC よりも BB の方が大きな値となっており、OPC+LSP と OPC+ γ - C_2S がほぼ同等の値を示している。一方、中性化深さについて見ると、OPC よりも BB の方がやや大きな値を示している。また、OPC+LSP と OPC+ γ - C_2S とでは大きな違いが認められる。OPC+LSP と OPC+ γ - C_2S は水セメント比が同じで、図 - 2 に示したように炭酸化開始時の圧縮強さが同等であったにもかかわらず、OPC+ γ - C_2S の方が中性化されにくい結果となっている。これは、 γ - C_2S が中性化抑制効果を持つためである^{1),2)}。

3.3 塩化物イオンの浸透深さ

図 - 4 に炭酸化処理を行わずに擬似海水に浸漬したモルタルの塩化物イオンの浸透深さを示した。この結果は、硝酸銀-フルオロセイン法によって求めたものである。OPC は約 5mm 、BB は約 2mm の値となっている。OPC+LSP や OPC+ γ - C_2S では、 7mm 前後の値となった。

図 - 5 には図 - 4 と同じモルタル供試体を EPMA 法で測定した結果を示した。図 - 4 の硝酸銀-フルオロセイン法と図 - 5 の EPMA 法の結果はほぼ一致している。すなわち、OPC と比べて BB の塩化物イオン浸透深さは小さくなっている。また、OPC+LSP や OPC+ γ - C_2S の塩化

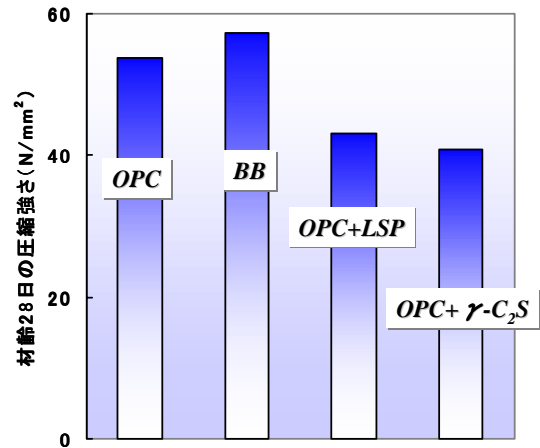


図 - 2 材齢 28 日の圧縮強さ

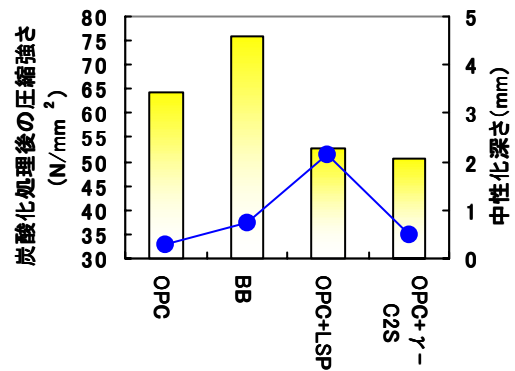


図 - 3 炭酸化処理後の圧縮強さと中性化深さ

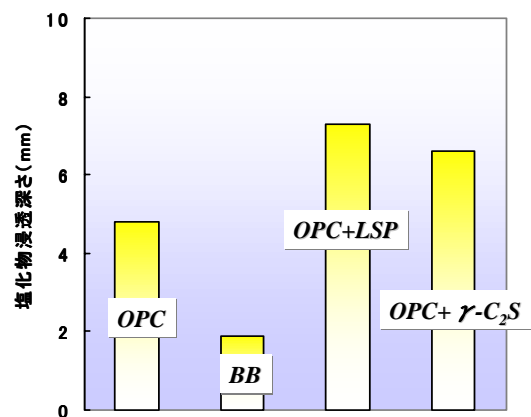


図 - 4 水中養生 28 日後に擬似海水に浸漬したモルタルの塩化物イオン浸透深さ (硝酸銀-フルオロセイン法)

物イオン浸透深さは OPC よりも大きい。OPC と比べて BB の塩化物イオン浸透深さが小さい値となっているのは、次のように考えられる。

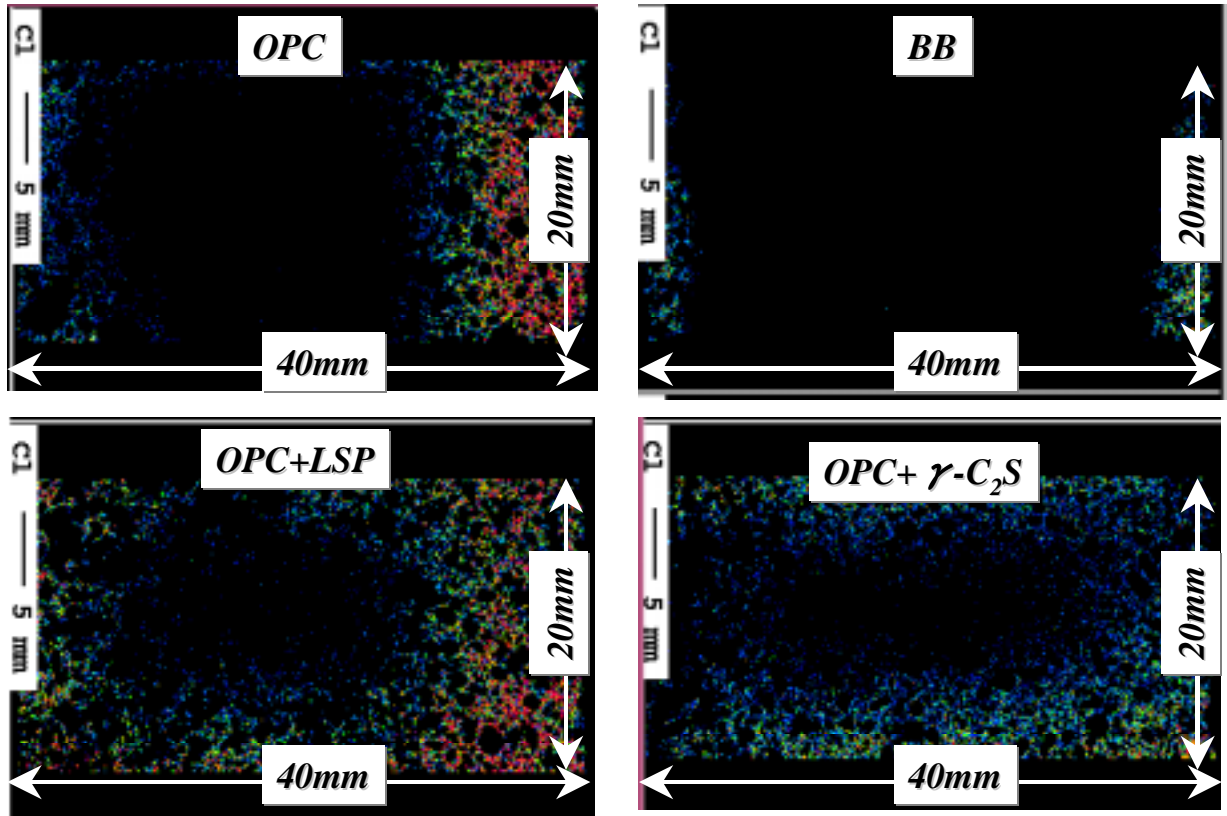


図 - 5 水中養生 28 日後に擬似海水に浸漬したモルタルの塩化物イオン浸透深さ (EPMA 法)

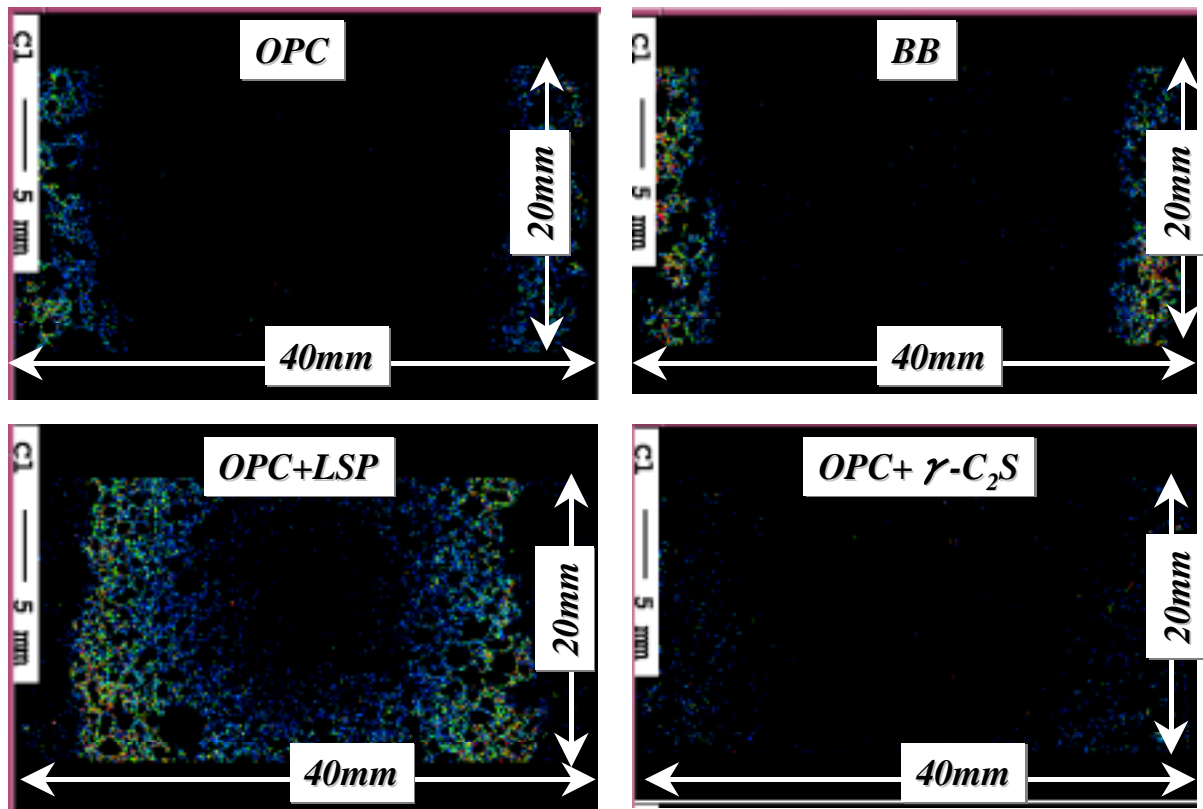


図 - 6 炭酸化養生後に擬似海水に浸漬したモルタルの塩化物イオン浸透深さ (EPMA 法)

BB 中の BFS は塩化物イオンとの相互作用によってフリーデル氏塩を生成しやすく、その塩化物イオン固定化能力により塩化物イオンの浸透が抑制されたものと考えられる。また、BB は水酸化カルシウムの生成量が OPC と比べて少ないことから、Ca イオンの溶脱とそれに伴う多孔化の影響が OPC と比べて小さいこともひとつの要因と考えられる。一方、OPC+LSP や OPC+ $-C_2S$ の塩化物イオンの浸透深さが OPC よりも大きな値となっているのは、水セメント比が影響していると考えられる。つまり、水粉体比は 50mass% で同一であるが、LSP や $-C_2S$ がファイラーと見なせることから、実質的な水セメント比が約 66.7mass% となるためである。

図 - 6 に炭酸化処理を施したモルタル供試体を疑似海水に浸漬した場合の塩化物イオンの浸透状況を示した。塩化物イオンの浸透の程度は OPC と BB で比較するとほぼ同等の結果となっている。一方、OPC+LSP について見ると、図 - 5 の炭酸化を行わない場合と同様に OPC と比べて塩化物イオンの浸透深さは大きい結果となった。それに対して、OPC+ $-C_2S$ では塩化物イオンの浸透はほとんど認められなかった。

炭酸化養生を行わなかった図 - 5 と炭酸化養生を行った図 - 6 を見比べると、OPC と OPC+LSP は、炭酸化を行った場合の方が塩化物イオンはやや浸透しにくい結果となった。BB では、炭酸化を行わない方が塩化物イオンの浸透深さが小さい結果となっており、炭酸化を行うと塩化物浸透深さは大きくなった。この理由は次のように考えられる。炭酸化を受けた中性化部分は pH が低下するためにフリーデル氏塩が生成できず、塩化物イオンの固定化能力が発揮されない。そのため、炭酸化養生を行った BB モルタルの塩化物イオン浸透深さは OPC と同等の値となったものと考えられる。

OPC+LSP と OPC+ $-C_2S$ は、水セメント比が同じで炭酸化養生を開始する際の圧縮強さもほぼ同等であった。また、炭酸化養生を行わない場合の塩化物イオンの浸透深さにも大差が認

められなかった。それにもかかわらず、炭酸化養生を行った際の塩化物イオンの浸透深さには大きな相違が認められた。炭酸化養生後の中性化深さを見ても OPC+LSP の方が大きな値を示していた(図 - 3)。よって、 $-C_2S$ を混和して炭酸化養生を行った場合にのみ、塩化物イオンの遮蔽効果が発揮される何らかの変化がモルタル硬化体の炭酸化部位に生じたと考えられる。

3.4 空隙率および細孔径分布の変化

図 - 7 にペースト供試体の圧縮強さを示した。この図はペースト硬化体を封緘養生 7 日後に、そのまま封緘養生を 56 日間継続した場合、あるいは、シールを剥いで 56 日間炭酸化させた場合の結果を示している。LSP の場合は、封緘養生の場合も炭酸化養生の場合もほとんど差が認められない。つまり、水和させた場合も炭酸化させた場合も強度発現性はあまり変わっていない。

一方、 $-C_2S$ では、水和させた場合と炭酸化させた場合の強度発現性は大きな差が認められる。水和させた場合には顕著な強度増進は認められなかった。ところが、炭酸化させた場合には著しい強度増進が認められ、 100N/mm^2 を超えた。これは、 $-C_2S$ が水和はしないが活発な炭酸化反応を呈することを示唆しており、 $-C_2S$ が炭酸化によって硬化するという既往の研究⁴⁾と一致している。

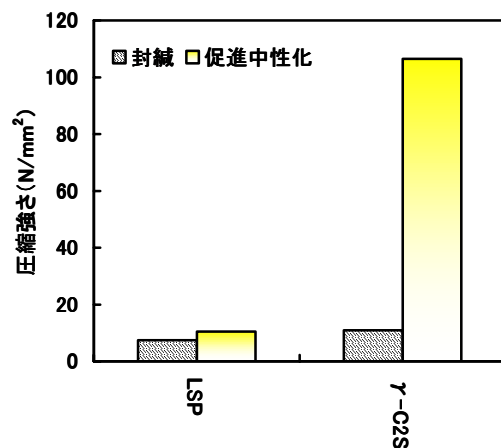


図 - 7 ペースト硬化体の圧縮強さ

図 - 8 および図 - 9 にペースト供試体の細孔径分布の測定結果を示した。 $-C_2S$ では、完全に炭酸化させたものの方が積算空隙量は著しく小さい値となっている。一方、LSP では、空隙量はほとんど変わっていない。むしろ、 $0.01\sim 1\ \mu\text{m}$ 前後の空隙量が増えており、多孔化しているとも見させる結果となった。 $-C_2S$ を混和して炭酸化養生を行ったモルタルが塩化物イオンの遮蔽効果を発揮するのは、この化合物が炭酸化反応によって著しい緻密化をもたらすためである。以上のように、 $-C_2S$ を混和して炭酸化養生を行うことによって、塩化物イオンの遮蔽効果を得ることが可能となった。今後は、飛来塩分や融雪剤による塩害の影響を受けにくい高機能なコンクリート二次製品の開発などに役立つ予定である。この際には効率的な炭酸化の手法も工学上重要な意味を持つため検討課題である。また、 $-C_2S$ を混和して炭酸化養生を行うことによって、物質の硬化体中への遮蔽効果のみならず、硬化体からの化学成分の溶脱も抑制できることが明らかにされている⁵⁾。このような観点からの検討も含めて、コンクリートの高耐久化技術の確立を目指す予定である。

4. まとめ

$-2CaO\cdot SiO_2$ を混和して炭酸化養生を行ったセメント硬化体の塩化物遮蔽効果について検討を加え、以下の結論を得た。

- (1) $-2CaO\cdot SiO_2$ を混和して炭酸化養生を行うと著しい塩化物イオンの遮蔽効果が発揮される。
- (2) $-2CaO\cdot SiO_2$ の代わりに石灰石微粉末を用いた場合には、炭酸化養生による強度増進や中性化深さは大きいにもかかわらず、塩化物イオンの遮蔽効果は認められなかった。
- (3) 高炉セメント B 種は、炭酸化養生を行わない場合には他のセメントと比べて塩化物イオンの遮蔽効果に優れるが、炭酸化した場合には普通セメントとあまりかわらない結果となった。

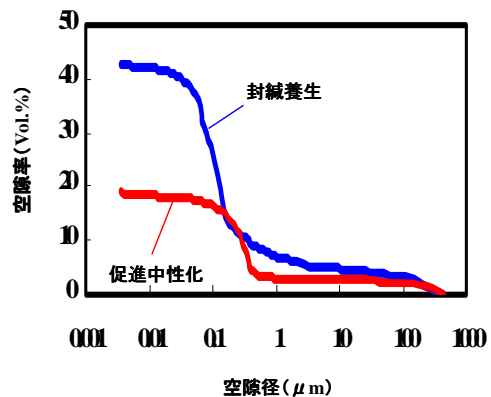


図 - 8 $-C_2S$ ペーストの細孔径分布

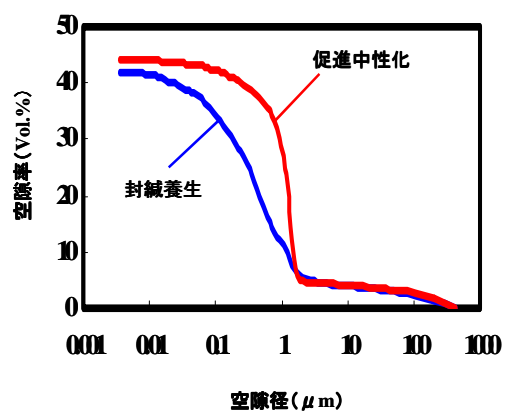


図 - 9 LSP ペーストの細孔径分布

参考文献

- 1) 盛岡 実ほか：セメント混和材，セメント組成物及びそれを用いた中性化抑制方法，PCT/JP02/08382，2002.5
- 2) 盛岡 実，樋口隆行： $-2CaO\cdot SiO_2$ の中性化抑制効果とその機構，セメント・コンクリート論文集，No.57，pp.23-29，2004.2
- 3) 盛岡 実，樋口隆行：非水硬性製鋼スラグの中性化抑制効果，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.647-652，2003.6
- 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，無機材料 Vol.5，pp.22-27，1998
- 5) 渡邊賢三，横関康祐，坂井悦郎，大門正機：各種混和材を含んだモルタルの炭酸化による高耐久化，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.653-658，2003.6