

論文 高炉スラグ微粉末混入が炭酸化生成物に与える影響

本名 英理香*1・伊代田 岳史*2

要旨: コンクリートの中性化は、コンクリート内の pH が低下することであり、この現象は水和生成物と大気中の二酸化炭素が反応し、炭酸カルシウムを生じることによって起こる。よって、セメントの種類が異なればセメント水和物の量や性質が異なること、また、湿度、二酸化炭素濃度が異なる場合は炭酸化メカニズムが異なることが予想される。そこで本研究では、中性化挙動を明らかにするために、高炉スラグ微粉末を混入したセメントペーストを、異なる二酸化炭素濃度環境下で中性化させて、水和生成物の経時変化を検討した。さらに、高炉スラグ微粉末を用いた実構造物コアを対象に pH および生成物の変化について深さ方向に検討した。

キーワード: 実構造物, 中性化, メカニズム, 高炉スラグ微粉末, pH

1. はじめに

現在、中性化抵抗性を短期間に比較する目的で、実環境とは異なる高濃度二酸化炭素環境下により、促進試験が行われている。ただし、促進倍率（自然状態の中性化速度に対する促進試験での中性化速度の割合）が材料、配合、促進開始までの初期養生条件などに依存することから、促進試験と実環境での相対的な評価は難しい。そのため、同一配合の自然暴露や実構造物においての中性化深さは明らかになっていない。

一般的に、普通ポルトランドセメントに関しては従来から様々な要因を変化させた研究が多くされており、二酸化炭素濃度が実環境と異なる場合の中性化速度係数から実環境における中性化速度係数の換算が可能である。しかしながら、他のセメントに関してはいまだ研究成果が少なく換算することが困難であるといえる。

高炉セメントは普通セメントと比べて、中性化抵抗性が低いとされているのは、高炉スラグ微粉末を置換している分だけ水酸化カルシウムの生成量が少なく、もとの pH が低いためだと考えられている。しかしながら、pH の違いだけでは中性化の進行の説明はできない。図-1 に示すように、実環境下においては普通セメント (N) と高炉セメント (BB) で中性化の進行にほとんど差はないが、促進環境下においては差が生じるという報告²⁾が挙げられている。その中でも松田らによると、高炉セメントを使用したコンクリート中性化深さは、実環境での調査では普通ポルトランドセメントを使用したコンクリートとほとんど差がなかったが、その採取コア供試体による中性化促進試験結果では、前者の方が大きい傾向がみられるとの報告³⁾がある。つまり、促進試験では高炉セメントを用いた試験体は中性化の進行が著しく大きくなることを示している。これらのことから、促進試験お

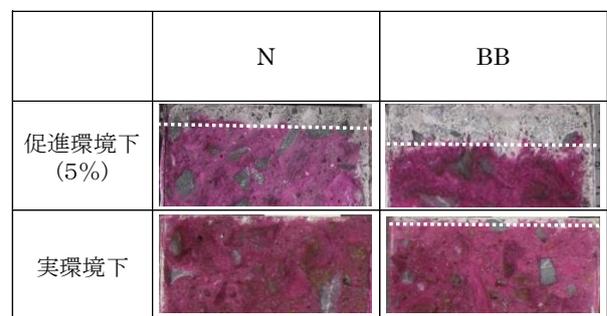


図-1 中性化深さ

よび回帰式から算出した中性化速度係数を用いて、高炉セメントを用いたコンクリートの耐久性予測を行うと、実環境における中性化の進行を見誤る可能性がある。

中性化はコンクリート内の pH が低下することであり、この現象はコンクリート内の水和生成物と大気中の二酸化炭素が反応し炭酸カルシウムを生じることによって起こる。これらのことを踏まえると、高炉スラグ微粉末の混入やセメント種類が異なればセメント水和物の量や性質が異なること⁴⁾、また二酸化炭素濃度が異なる場合においても炭酸化進行メカニズムが異なることが予想される。そのため、これらの影響を受けた時のセメント内での炭酸化メカニズムの相違を明確にする必要があると考えられる。

そこで本研究では、中性化進行の挙動を明らかにするために、高炉スラグ微粉末を混入したセメントペーストを用いて、二酸化炭素濃度および水分供給を変動させた場合の、炭酸化生成物に与える影響を把握することを目的とした。また、セメントペーストの室内試験では、大きさや実環境の再現が難しいため、実構造物コンクリートコアを用いて深さ方向での中性化進行メカニズムにつ

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

*2 芝浦工業大学 工学部土木工学科 准教授 博士 (工学) (正会員)

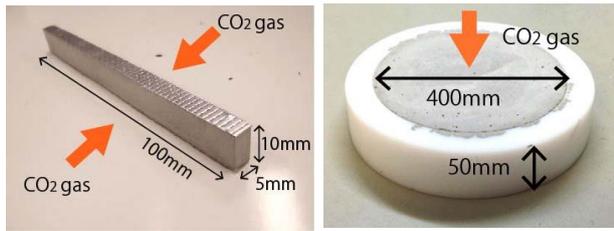


図-2 試験体の形状

いても検討した。

2. セメントペーストの室内中性化試験

2.1 実験概要

(1) 供試体概要

本研究では研究用普通ポルトランドセメント（以後 N と記す）と、この普通ポルトランドセメントに石膏を含む高炉スラグ微粉末を 50% 置換して試製した高炉セメント（以後 BB と記す）を使用した。供試体は、図-2 に示すように、中性化の進行を把握し、中性化完了後に示差熱重量分析試験（TG-DTA）に使用するための 5×10×100mm の角柱型と、表面 X 線回折試験（XRD）のための φ400×50mm の円盤型とした。短期間で中性化させるために、水結合材比は 100% とした。材料分離を防ぐために、混和材として、アルキルアリルスルホン酸塩とアルキルアンモニウム塩を主成分とした高機能特殊増粘剤を使用した。添加率は、単位セメント量に対して 1.0% とした。

(2) 中性化環境条件

図-3 に試験概要を示す。手練で練混ぜ後に、型枠にセメントペーストを打ち込み、型枠の上にガラス板を載せて封緘した。翌日に角柱型供試体はガラス板をとりはずし、脱型し、ラップによって封緘した。円盤供試体は脱型せずに打設面にラップによる封緘を行い養生した。養生期間は材齢 28 日とした。封緘養生 28 日終了後、角柱供試体は、10×100mm の両側面以外をアルミテープで覆い、2 方向から二酸化炭素が侵入するようにした。円盤型の供試体は、ラップによる封緘養生を解き、脱型せずに打設面のみから二酸化炭素が侵入するように静置した。二酸化炭素濃度は実環境下である実験室の 0.05% および、日本工業規格(JIS)に基づいた 5% の 2 種類とし、湿度は 60% とした。また二酸化炭素濃度 0.05% 環境下の試験体のみ、3 日に 1 度、供試体表面が一様に湿る量である 0.48cc の水分を噴霧して水分供給を行い、乾湿繰り返しを行うことで水分有無による炭酸化の影響を把握した。角柱供試体では、各環境下に供試体を静置した後、炭酸化の度合いを把握するために、随時供試体を割裂し、フェノールフタレインを噴霧して赤色への呈色の変化を

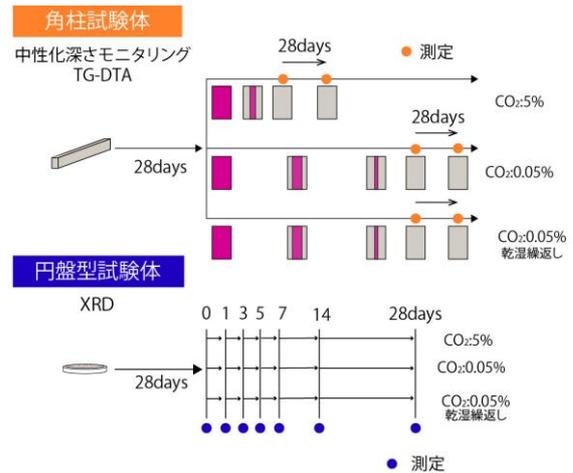


図-3 各試験測定日

観察した。なお、全面が赤色に呈色しなくなった時点で、炭酸化完了とした。炭酸化の完了の時期は、二酸化炭素濃度によって異なり、N と BB 共に炭酸化を開始してから 0.05% でおよそ 28 日、5% では 7 日程度であった。炭酸化完了後も 28 日間同一環境下に静置した。

(3) 水酸化カルシウム、炭酸カルシウムの定量

示差熱分析により水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの生成量を測定した。測定は図-3 に示す材齢で行った。試料は、図-2 の角柱を粉砕して使用した。生成量は DTA 曲線の変曲点から TG 曲線の重量変化量を用いて算出した。

(4) 炭酸化生成物の定性

従来の粉末 X 線回折試験では、粉砕した供試体を使って測定するが、この方法では、炭酸化部と未炭酸化部を混合してしまうため、それぞれを区別することは困難である。そこで本研究では豊村らの方法²⁾を基にして、供試体は粉砕せず、養生終了後から炭酸化期間にかけて、図-2 に示す同一の試験体を使用することでごく表層面を X 線回折試験に用いた。試験装置は、卓上型 X 線装置を使用し、定性分析を行った。測定は、図-3 に示すように炭酸化材齢 0, 1, 3, 5, 7, 14, 28 日に行った。

2.2. 実験結果および考察

図-4 に示差熱分析測定による水酸化カルシウム量と炭酸カルシウム量の変化量を示した。炭酸化材齢は、養生 28 日を炭酸化材齢 0 日とし、それを基準にした各供試体の炭酸化完了日および炭酸化完了後 28 日となっている。N と比べ BB では、水酸化カルシウムの重量含有量は減少する。また、二酸化炭素濃度の違いにより中性化の進行速度に違いはあるが、炭酸化後の水酸化カルシウム量や炭酸カルシウム量は、セメント種ごとに、ほぼ同程度となった。また、炭酸化完了と炭酸化完了後 28 日では、大きな変化は見られないことから、水酸化カルシウム量や炭酸カルシウム量はある一定の値まで変化する

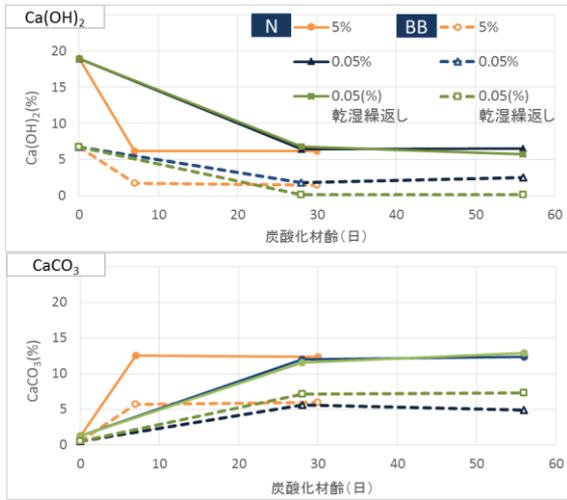


図-4 生成物量の示差熱分析結果

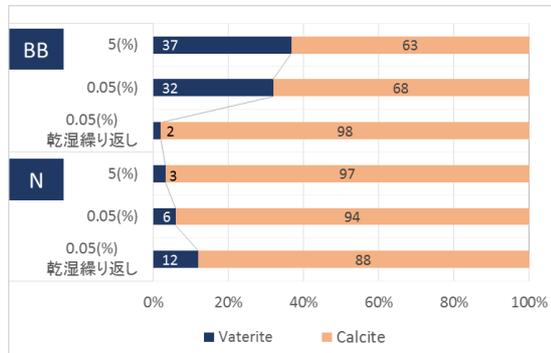


図-5 X線回折試験結果による生成割合

と一定となる、もしくは変化量は少なくなることが考えられる。

図-5 に表面 X 線回折試験を用いた炭酸化材齢 28 日の炭酸カルシウムのうち、Vaterite と Calcite の生成割合を示す。グラフ内の数値は、Vaterite、Calcite の和が 100 としたときの割合(%)である。N に比べ BB では Vaterite の生成が増加している。また、BB では水分の供給を受ける場合、供試体表面の水酸化カルシウムが消滅し、Calcite の生成量も N のように増加している。コンクリートの炭酸化は、二酸化炭素が細孔溶液中に存在する水酸化カルシウムと反応し、炭酸カルシウムが生成することである。コンクリート中に水分が供給されると水酸化カルシウムは溶出しやすい⁵⁾とされている。豊村らは、固相に水酸化カルシウムが多く生成され、固相に存在する水酸化カルシウムは表層のみしか炭酸化しないと報告している²⁾。本研究では、供試体に水分を供給することで固相に存在する水酸化カルシウムが細孔溶液中に溶解したため、もともと水酸化カルシウム量の少ない BB においては、二酸化炭素との反応にともない供試体表面の水酸化カルシウムが消失したと考えられる。よって、深さ方向での生成物量の変化の検討が今後必要であ

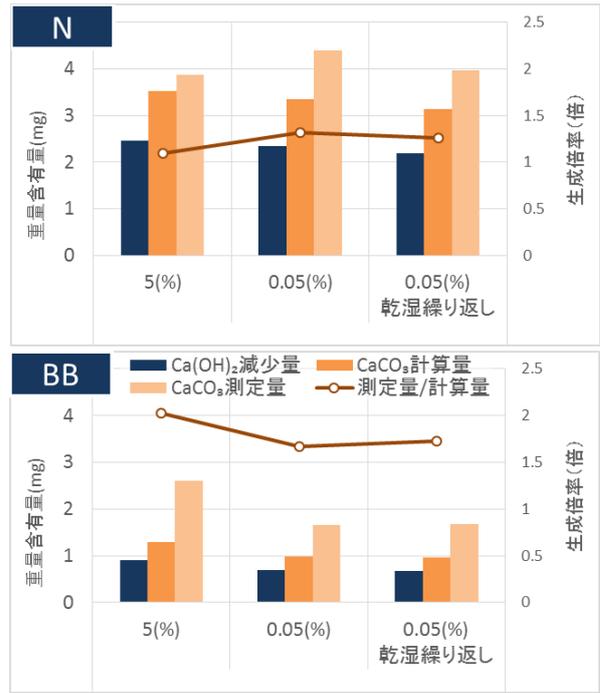


図-6 物質収支の計算量と測定量

る。

図-6 に材齢 28 日の水酸化カルシウム量から、炭酸完了後および炭酸化 28 日までの水酸化カルシウム量の差より導き出される炭酸カルシウム量の物質収支を示す。TG より求めた水酸化カルシウム消費量より、それがすべて炭酸カルシウムに変化したと仮定した炭酸カルシウム量を算出し、それを炭酸カルシウム計算量とした。N では炭酸カルシウム計算量は炭酸カルシウム測定量の 1.1~1.3 倍の炭酸カルシウムが生成されるのに対し、BB では 1.7~2.0 倍の炭酸カルシウムが生成されている。これより、水酸化カルシウム以外の水和生成物からも炭酸カルシウムが生成されていることが考えられる。

以上の結果より、普通セメントと高炉セメントの実環境と促進環境の結果で差が生じていることに対して、普通セメントのように水酸化カルシウムが多いと、水酸化カルシウムからの炭酸化が生じるといえる。高炉セメントは普通セメントと比べて、生成する水酸化カルシウム量が少ない。高炉セメントの促進環境では、他の環境と比べてケイ酸カルシウム水和物(以下 C-S-H と記す)などの他の水和物から炭酸化が多く生じているものと考えられる。二酸化濃度が低い場合は、炭酸カルシウムの生成によって空隙は充填され、炭酸化の進行を抑制されるが、二酸化炭素濃度が高い場合、水酸化カルシウム以外の水和生成物からの炭酸化が多く生じている。また、炭酸化完了を確認した供試体で示差熱重量分析試験および表面 X 線回折試験を行った場合にも、水酸化カルシウムが確認できることから、炭酸化によって反応するのは水酸化カルシウムの表層のみで、内部まで反応する前に二

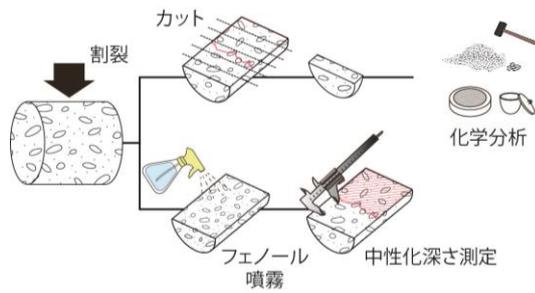


図-7 試験概要

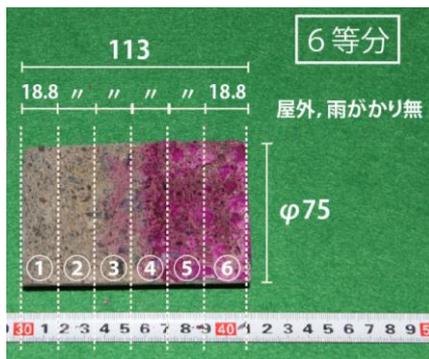


図-8 試験体概要

酸化炭素が深さ方向へ拡散し、次の水酸化カルシウムの表層と反応するため、全面でフェノールフタレイン溶液による呈色反応が見られなかったと考えられる。

3. 実構造物コアサンプルの中性化

3.1 実験概要

(1) コアサンプル概要

試料には供用から 60 年を経過した高炉コンクリートコアを用いた。屋外の雨掛かりのない柱から、φ75cm のコアは湿式にて採取後、側面に 1%フェノールフタレインを噴霧した。完全に赤色に呈色したところまでを中性化深さとし、3 層目に見られるように薄く呈色しているところを炭酸化フロントとした。その結果、中性化深さは 65.23mm であった。その後、外気の影響を受けないようにラップにくるみ移動・保管した。図-7 に実施した試験の流れを示す。割裂後、片方は中性化深さ測定に、もう片方は化学分析用とした。化学分析用は、図-8 の位置で湿式にて 6 分割にカットした。試料はハンマにて粗砕し、アセトンに浸漬し水和停止をさせた。D-dry 乾燥にて乾燥後、各試験に合わせて試料調整を行った。粉碎後の試料は乾燥炉で保管した。

(2) 炭酸化生成物の定性分析

深さ方向の生成物の変化を確認するために、X 線回折装置を用いて、炭酸カルシウムのうち Vaterite と Calcite

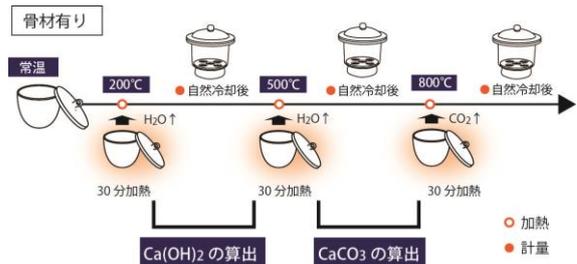


図-9 水酸化カルシウムと水酸化カルシ

の定性分析を行った。X 線回折試験では試料に骨材が含まれると、そのピークが大きくなりすぎてしまい、他の重要な物質のピークがわかりにくくなってしまふ。よって試料は骨材をできる限り取り除いたものを使用した。めのう乳鉢にて骨材に付着したペースト部をそぎ落とし、0.15mm ふるい下の試料を採取し、遊星ミルにて微粉碎した。各層ごとの Vaterite, Calcite の各生成量を比較するために、内部標準試料として Al_2O_3 を試料の 10% 置換した。

(3) 水酸化カルシウム、炭酸カルシウムの定量

水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウム量を算出するために、骨材を含む試料と骨材を除いた試料の 2 種類を用いて定量を行った。通常、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウム量を測定する場合、TG を用いる。しかし TG では、分析に必要な試料量が少ないため、骨材混入の多少により、ばらつきが大きくなってしまふ。また、骨材を除いた場合は骨材周りの水酸化カルシウムも除去されることになってしまふ。そのため骨材を含む試料に対して、電気炉を用いて加熱を行い、その強熱減量より定量を行った。

骨材を含む試料では、図-9 に示すように、加熱した際の 200°C、500°C、800°C における質量変化を計測した。200-500°C までの質量減量を水酸化カルシウムからの水の放出量とし、それから水酸化カルシウム量を算出した。炭酸カルシウムは、500-800°C までの減少量を二酸化炭素の放出量とし、同様に算出した。試料は 1 回につき骨材を含む 1.5g 前後とし、アセトン処理後の試料を遊星ミルにて微粉碎した。加熱は各温度 30 分行い、その後、デシケーター内で 30 分自然冷却した後に質量を測った。

骨材を含まない試料では、示差熱分析によって炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの生成量を測定した。生成量は 2.1(3)と同様に、算出した。試料は X 線回折試験に用いたものと同一の骨材を抜いて粉碎したものをを用いた。

(4) pH の測定

深さごとの pH の変化を見るために、pH メーターを用いて測定した。試料を 50°C の精製水で 30 分間浸透させ、その後、浸透液をろ過し、pH 測定器で測定した。1 回の

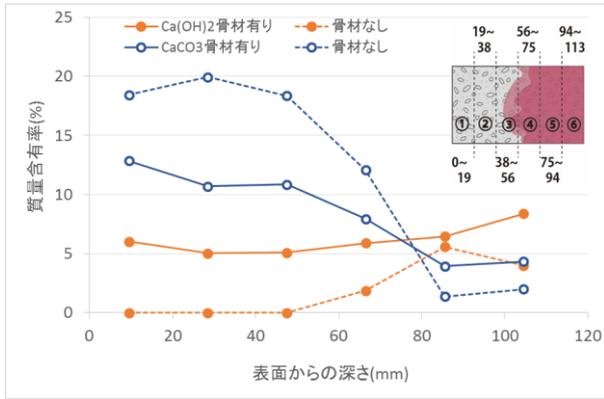


図-10 深さ方向の生成物の変化

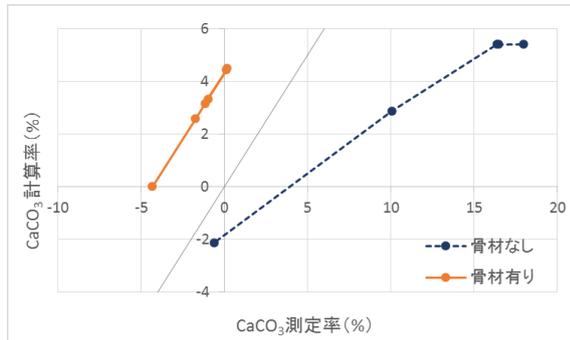


図-11 炭酸カルシウムの計算量と測定量の関係

試験で試料 20 g, 精製水 200ml(1 : 10)を用いた。ふあい

3.2 結果および考察

図-10 に水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの生成量を示す。骨材の有無によらず、3 から⑤層目にかけて水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの含有量に変化が見られる。中性化深さ 62.53mm よりも浅い位置から水酸化カルシウムは増加し、炭酸カルシウムは減少していることがわかる。しかし骨材有りの場合、水酸化カルシウムの含有量は骨材なしに比べて多く、それによって炭酸カルシウムの含有率は少なくなっている。炭酸化領域である 1, 2, 3 層目では、炭酸カルシウム量に大きな変化が見られない。これはこの層での炭酸化がほぼ完了したか、限界に達したためと考えられる。また、図-11 に 3.1 で用いた物質収支の計算方法をもとに、未中性化部である 6 層目の水酸化カルシウム量より、各層で得られた水酸化カルシウム量との差から導き出される炭酸カルシウム量と炭酸カルシウムの熱分析による結果の関係を示す。骨材ありの試料では炭酸カルシウムは計算量のほうが、測定量より多く生成されているが、骨材を取り除いた試料では逆の傾向にある。これは骨材周りの水酸化カルシウムの影響と、水酸化カルシウムの水が放出される仮定した温度の下限値が、200℃では低かったためであると考えられる。通常水酸化カルシウム中の水の発散温度は 450~500℃の間にあるとされている。そのため他の水和

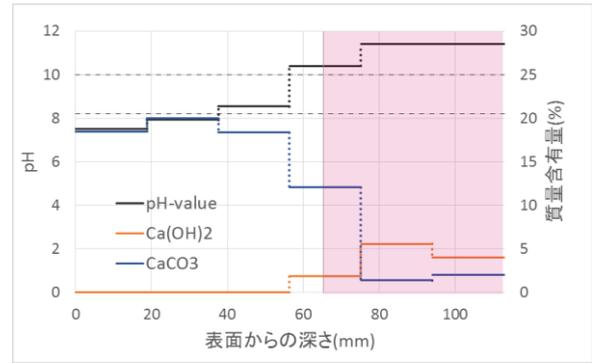


図-12 示差熱分析結果と pH の変化

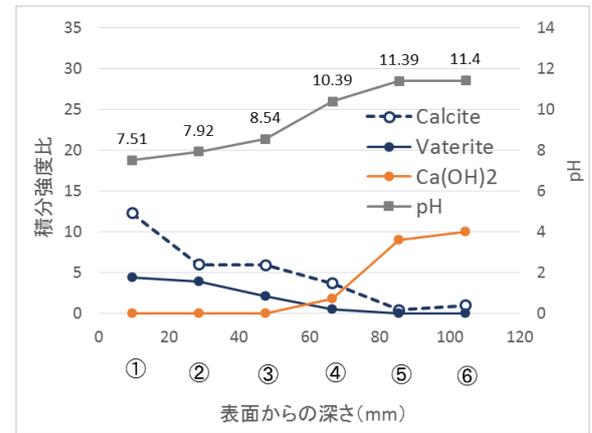


図-13 X線回折試験結果と pH の比較

生成物からの物質の発散量も含まれた結果となってしまったということが考えられる。設定温度の下限値を上げるか、TG で骨材を含めての測定を検討する必要がある。

図-12 に pH と示差熱分析によって求めた炭酸カルシウム、水酸化カルシウムの重量含有量の深さごとの変化を示す。表面からの深さは、図-4 に示した 6 層に分割したときの層ごとで表している。フェノールフタレインの呈色は pH が 8.2 を超えると徐々にはじまり、10 を超えたところで完全に呈色する。フェノールフタレインにより求めた中性化深さ位置での pH は 10.39 であり、骨材を含むコンクリート試料における pH 測定の適用性が確認された。炭酸カルシウムおよび水酸化カルシウムのどちらも、中性化深さである 65.23mm 付近で含有量に大きな変化が出ていることがわかる。pH 値ではフェノールフタレイン法による炭酸化フロントから中性化深さの間に大きな変化が見られる。一方で炭酸カルシウムと水酸化カルシウム量の変化を見ると、炭酸化フロントから中性化深さの間で、生成量に変化がはじめ、中性化深さ位置を境に大きな数値の変化が見られる。また、フェノールフタレイン法より求めた未中性化領域 (>pH10.39) においても水酸化カルシウムが炭酸化し、炭酸カルシウムに変化していることがわかる。以上のことより、フェノールフタレイン法及び pH による未中性化領域でも、実

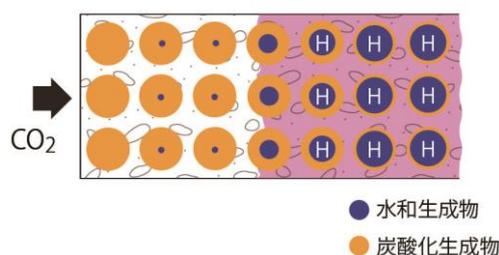


図-14 実環境での炭酸化メカニズム

際は炭酸化が起こっているといえる。

図-13 に X 線回折により求めた Vaterite と Calcite の内部標準試料との積分強度比と、pH の変化を示す。示差熱分析の結果と同様に、中性化領域である 1, 2, 3 層目では水酸化カルシウムはほとんど生成が確認されなかった。Calcite については、表層部で多く検出されたが、その他の中性化部である 2, 3 層目では、大きな変化が見られなかった。これは、細孔溶液中の水酸化カルシウムが表層に溶出してきて、それが炭酸化したために表層部だけ突出して Calcite が検出されたと考えられる。本研究で用いたコアは、直接的な雨がかりはないが、屋外であるため長期にかけて間接的に少しずつ水分が浸入したことが推測される。Vaterite については、3.1 の高炉スラグを用いたセメントペースト試験結果と同様に、Calcite 比べ生成量が少ないが、表層部に向けて微量であるが常に増加傾向にある。バテライトは Ca/Si 比の低い C-S-H やモノサルフェートから生成される⁹⁾と報告されている。3.1 でも述べたように、高炉スラグを用いることで普通セメントと比べて、生成する水酸化カルシウム量が少ないため、Calcite を生成する水酸化カルシウムがすべて炭酸化したあとも、C-S-H といった他の水和物は残っており、炭酸化を続け、Vaterite が生成されたと考えられる。また、未中性化領域では炭酸カルシウムのうち Calcite のみの生成が見られた。

以上の結果より、実環境における高炉コンクリートの炭酸化メカニズムを図-14 のように考える。実環境では 3.1 の低二酸化炭素濃度環境下と同様に、侵入してくる二酸化炭素が少ないため、表層の水和物と徐々に反応し、その反応が終了後、次の層において炭酸化が進行していくものと考えられる。しかし、本研究で使用したコアは供用 60 年と炭酸化期間が長いため、表層部で捕らえ切れなかった二酸化炭素が微量ずつ先の層へ侵入していき、それが奥の層の水和物を炭酸化させたと考えられる。また、中性化領域でも水酸化カルシウムが確認されたのは、浸透した二酸化炭素と反応したのは水酸化カルシウムの表層のみで、中核までは反応せず、十分に反応するには何十年単位の長期間を要すると考えられる。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- 1) 示差熱分析より、CO₂ 濃度が違うと、中性化の進行速度に差はあるが、炭酸化完了と炭酸化完了後 28 日の水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量は、セメント種ごとで、ほぼ一定となる。
- 2) 示差熱分析より算出した炭酸カルシウムの生成量は測定量に比べ、N では大きな差はないが、BB では 1.7 ~ 2.0 倍の炭酸カルシウムが生成されている。よって、BB では水酸化カルシウム以外の水和生成物からも炭酸カルシウムが生成されていることが考えられる。
- 3) 表面 X 線回折試験より、N, BB 共に炭酸化によって生成する割合は Calcite の方が Vaterite よりも多い。また、BB では炭酸化材齢の経過に伴い Vaterite が生成した。
- 4) コンクリート試料において、骨材を取り除いて水酸化の定量を行うと、骨材周りの水酸化カルシウムも一緒に取り除かれてしまい、水酸化カルシウム量が少なく定量されてしまう。
- 5) フェノールフタレイン噴霧によって求めた未中性化領域でも炭酸カルシウムの生成は確認された。また、中性化領域においては水酸化カルシウムの残存が確認された。
- 6) 長期間かけて炭酸化した高炉スラグセメント試料では、水酸化カルシウムの生成量が少ないため、Calcite の生成量は材齢の経過に伴い一定となり、促進環境ほど Vaterite と Calcite の生成割合に極端な差が生じなかった。

参考文献

- 1) H.J. Wiering : Longtime Studies on the Carbonation on Concrete under Normal Outdoor Exposure, Proceeding of the RILEM Seminar on the Durability of Concrete Structures under Normal Outdoor Exposure, pp239-249, 1984
- 2) 豊村恵理, 伊代田岳史 : 異なる二酸化炭素濃度環境下における炭酸化メカニズムに関する一検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.769-774, 2013
- 3) 松田芳範, 上田洋, 石田哲也, 岸利治 : 実構造物調査に基づく炭酸化に与えるセメントおよび水分の影響, コンクリート工学論文集, Vol.32, No.1, pp629-634, 2010
- 4) わかりやすいセメント科学, セメント協会, pp108-109, 1993.3
- 5) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長滝重義 : 中性化コンクリートの微細組織の変化, 土木学会論文集第 420 号, V-13, pp33-42, 1990.8
- 6) 太田利隆 : 十勝大橋コンクリートの特性, 北見工業大学地域共同研究センター研究成果報告書第 7 号, 2000