

論文

高炉スラグ微粉末使用の実構造物における炭酸化メカニズムの一検討

本名 英理香^{*1}, 伊代田 岳史^{*2}

Study on the Mechanism of Carbonation in Existing Structure Using Ground Granulated Blast-Furnace Slag

Erika HONNA^{*1} and Takeshi IYODA^{*2}

要旨：一般的に、炭酸化したコンクリートにフェノールフタレイン溶液を噴霧した場合、促進試験では未中性化部分と中性化部分の境界がはっきりしているが、実環境では中性化フロントが鮮明ではなく、時間経過とともに変化する。そこで本研究では、炭酸化の進行メカニズムを解明するために、特に変化が明確である高炉スラグ微粉末を使用した実構造物からコアを採取し、深さ方向に pH および生成物の変化を確認することで、中性化深さを測定した。また、同一コアの未中性化部分を用いて促進中性化試験を行い、実環境との中性化深さや炭酸化進行のメカニズムの違いを比較検討した。その結果、特に実環境試料の表層部分において、促進環境との炭酸化進行の違いが見られた。

キーワード：実構造物、促進試験、高炉スラグ微粉末、中性化

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。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¹⁾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。

炭酸化したコンクリートにフェノールフタレイン溶液を噴霧した場合、促進試験では未中性化部分と中性化部分の境界がはっきりしているが、実環境では中性化フロントが鮮明ではなく、時間経過とともに変化する。特に高炉スラグ微粉末を用いた場合は、その差は明確である。図-1 は、高炉セメント (BB) と普通ポルトランドセメント (N) を用いたコンクリート構造物のコアにおける、フェノールフタレイン噴霧後の時間経過による中性化深さの変化である。

今回の検討では実環境において、特に BB で時間経過に伴って中性化深さが浅くなっていることがわかる。また、豊村ら²⁾は実環境と促進環境では異なるメカニズムにより炭酸化が進行すると報告している。これらのことから、促進試験お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

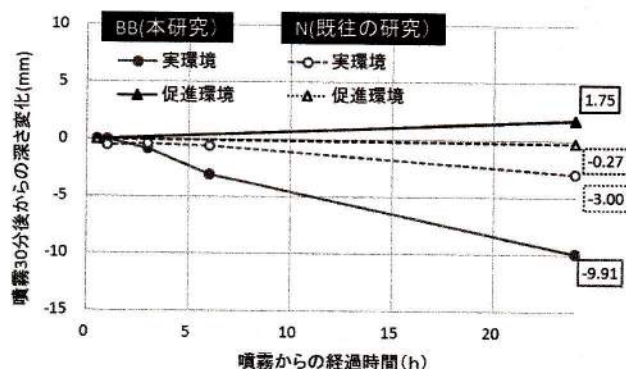


図-1 中性化深さの時間変化

ける中性化の進行を見誤る可能性がある。

本研究では、高炉スラグ微粉末を使用した実構造物からコンクリートコアを採取し、深さ方向に pH および生成物の変化を確認することで、実環境の中性化の進行を確認した。また同一コアの未中性化部分を用いて促進中性化試験を行い、実環境との炭酸化進行のメカニズムの違いを比較検討した。

2. 実験概要

2.1 コアサンプル概要

試料には供用から 56 年経過した国立霞ヶ丘競技場の高炉コンクリートコアを用いた。セメントは 50:50 の高炉セメントで、W/C は 50~60%、骨材は砕石が用いられている。屋外の直接的な雨掛りのない構造部材から、φ75mm のコアを湿式にて採取し、

*1 芝浦工業大学大学院理工学研究科建設工学専攻 修士課程

*2 芝浦工業大学工学部土木工学科 准教授

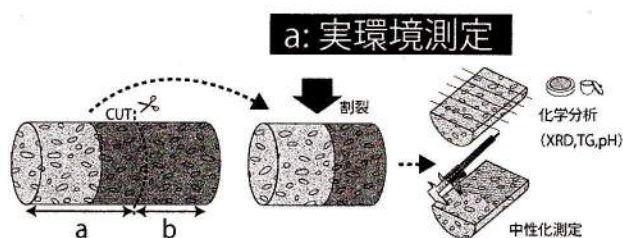


図-2 コアの使用法

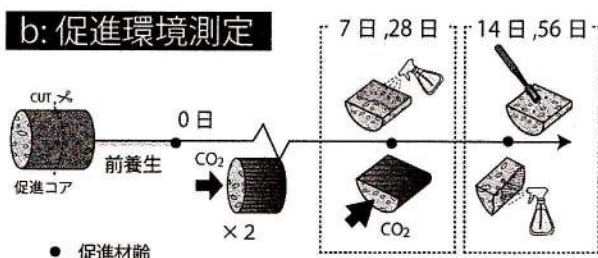


図-3 促進試験方法

側面に 1%フェノールフタレインを噴霧し、中性化の程度を把握した。この結果を元に図-2 のように未中性化部にてカットを行い、促進試料と実環境試料に分割した。実環境試料は割裂後、片方は中性化深さ測定に、もう片方は化学分析に用いた。中性化深さは 1%フェノールフタレイン溶液を噴霧し、呈色域の変化が落ち着いた 24 時間後の測定結果を中性化深さとした。化学分析は、表面仕上げの混入を防ぐために仕上げをやすりで除去し、14~19mm 程度の間隔で湿式にてカットし、深さ方向に試料を分割した。カット後、ハンマにて粗砕し、アセトンに浸漬し水和停止させた。真空にて乾燥後、各試験に合わせて試料の骨材の有無の調整を行った。粉碎後の試料は乾燥炉で保管した。使用したコアの詳細を表-1 に示す。なお、Series1 は実環境における炭酸化進行を確認するため、フェノール法と pH 測定、また生成物割合から炭酸化域の境界の評価をした。Series2 は実環境と促進環境の炭酸化メカニズムの比較をした。

2.2 促進試験

試験は JIS A 1153 に準じて行った。図-3 に促進試験方法を示す。促進試料は湿式にて 2 等分にカットして用いた。前養生として、温度 20℃、湿度 60% 環境下で、恒量となるまで静置した。前養生終了後、切断面を除いた面をシーリングし、温度 20℃、湿度 60%、CO₂ 濃度 5.0% で、一面開放として促進試験を

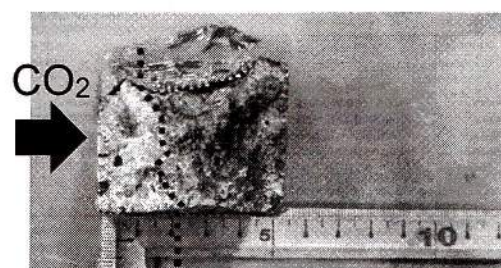


図-4 化学分析使用コアのフェノール噴霧直後

行った。中性化深さの測定は図-3 に示すように促進開始日より 7, 14, 28, 56 日後に行った。56 日後、さらに 28 日間促進中性化を行い、図-4 のように全面的にフェノールフタレイン溶液による呈色がなくなるまで中性化を生じさせたものを、2.1 の化学分析用試料と同様の試料処理を行い、化学分析に用いた。なお、フェノールフタレイン溶液の噴霧直後において、表面から 17.58mm を境に図-4 のような色の違いが見られた。

2.3 化学分析

(1) 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、粉末 X 線回折装置を用いて、炭酸カルシウムのうち Vaterite と Calcite 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、骨材成分のピークが大きくなり、他の重要な物質のピークがわからにくくなる。そこで試料には骨材を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、振動ミルにて微粉碎した。各層ごとの Vaterite, Calcite の積分強度を比較するために、内部標準試料として Al₂O₃ を試料の 10% 置換した。

(2) 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。試料は X 線回折に用いたものと同じの、骨材をできる限り取り除き、微粉碎したものを 1 回の試験で約 20mg 用いた。

(3) pH の測定

深さごとの pH の変化を、pH メーターを用いて測定した。試料は、骨材を含んだまま微粉碎をしたものを用いた。50℃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 回の試験で試料 20g、精製水 200ml(1 : 10)を用いた。

表-1 使用コアの詳細データ

試料名	採取場所	長さ(mm)		表面仕上げ	実施試験	
		実環境コア	促進コア		実環境	促進環境
BB-柱	屋外(雨掛り無)	108.6	-	複層仕上げ塗材	19mm×6層	-
BB-梁	屋外(雨掛り無)	111	35.23	複層仕上げ塗材	14mm×7層	14mm×3層

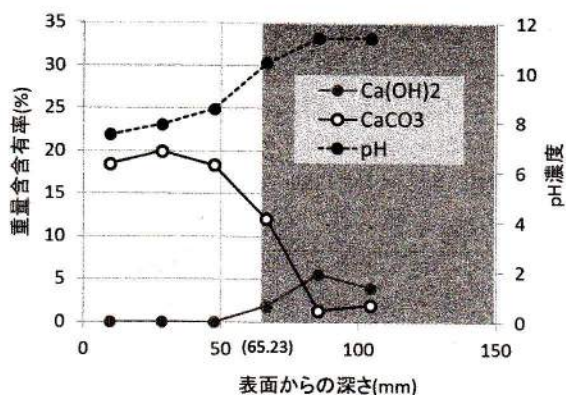


図-5 実環境の示差熱分析結果と pH

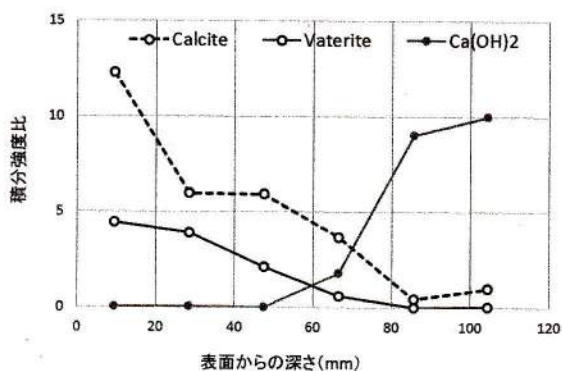


図-6 実環境の X 線回折試験結果

3. 実験結果および考察

3.1 実環境試料

Series1 より実環境における炭酸化進行について検討する。図-5 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率の深さごとの変化を示す。JIS K 8799 より、フェノールフタレインの呈色は pH が 7.8 で無色、8.2 を超えると徐々に呈色し、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。示差熱分析においても、pH と同様にフェノール法による中性化フロントの近傍で生成物の含有率に変化が見られた。しかし、フェノールフタレイン法より求めた未中性化領域 ($> \text{pH} 10.39$) において、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。よって、フェノールフタレイン法及び pH により判定できる未中性化領域でも、実際は炭酸化が起きていると推察できる。

図-6 に X 線回折により求めた、深さごとの Vaterite と Calcite の積分強度比を示す。積分強度比はそれぞれの積分強度を内部標準の積分強度で除した値となっている。示差熱分析の結果と同様に、中性化領域では、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 においては、表層部で多く検出さ

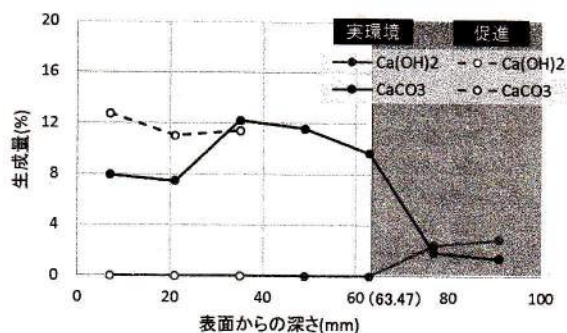


図-7 実環境および促進の示差熱分析結果

れたが、それ以降の中性化部では、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。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³⁾と言われている。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 においては、Calcite と比べて生成量が少なく、中性化深さの 65.23mm よりも深い位置では生成がほとんど確認されなかった。これは、水酸化カルシウムは他の水和物に比べ二酸化炭素と反応しやすい、もしくは反応速度が速く、その結果、Calcite から優先して生成が行われると推察される。

3.2 実環境と促進環境の比較

Series2 より実環境と促進環境の比較をする。図-7 に示差熱分析により求めた水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの生成量を示す。中性化深さは、実環境は 63.47mm、促進環境は全面中性化をさせたためコア全長の 35.23mm となっている。実環境と促進環境を比較すると、中性化部では水酸化カルシウムはすべて炭酸化し、検出できないという同様な傾向を示した。一方で、炭酸カルシウムは実環境において表層部分の炭酸カルシウムが他の中性化部よりも少なかった。促進試料からは同様な傾向が見られないことから、実環境試料では表層部が構造体の露出面であったため、施工時のブリーディングの影響や供用時の外的環境要因(気温、湿度、間接的雨掛りなど)により、表層部の水酸化カルシウム量が炭酸化する前から少なかったことが考えられる。促進環境においてフェノール噴霧後に色の変化が見られた境界は、横軸において 0.50 の位置であり、そこよりも深い位置では炭酸カルシウム量が少なかった。これは水酸化カルシウム以外の水和物が炭酸化されずに残存しているため、微かに呈色する程度のアルカリ性があったと考えられる。実環境では 3.1 と同様に、表層部での炭酸カルシウム量が奥側の炭酸化部分よりも

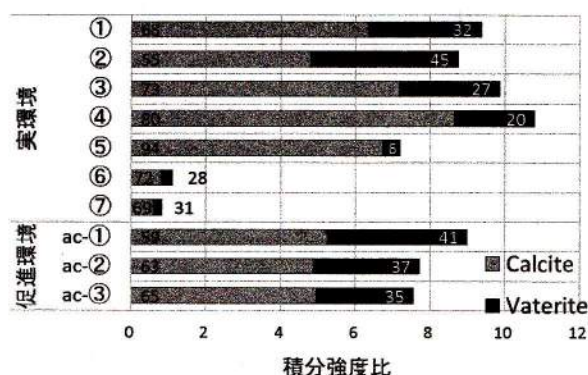


図-8 Calcite と Vaterite の積分強度比

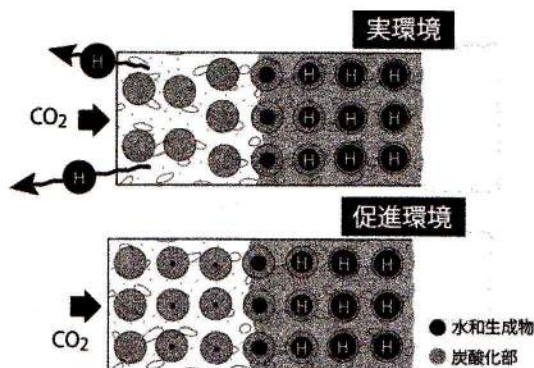


図-9 炭酸化メカニズム

少ない、あるいは同程度であり、またフェノールフタレイン法による炭酸フロント近傍において生成物の割合に大きな変化が見られた。

図-8 に X 線回折より求めた、深さごとの Vaterite と Calcite の積分強度比を示す。積分強度比は図-6 と同様に求めた。また、図内の数値は Vaterite と Calcite を足して 100 としたときのそれぞれの割合を算出した値を示す。促進環境において Calcite は深さ方向で変化がないのに対し、Vaterite は表層ほど多く析出された。Vaterite 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⁴⁾と報告されている。高炉スラグ微粉末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 などの水和物が炭酸化を続け、Vaterite が生成されたと考えられる。また、フェノールフタレイン法により微かな呈色域があったにもかかわらず、示差熱分析において水酸化カルシウムが定量できなかったのも、同様な理由で 3.1 にも示したように Calcite のほうが生成されやすいために、水酸化カルシウムが優先的に炭酸化して消費されたが、他の水和物がまだ炭酸化せずに残存し、それがフェノールフタレインと反応したと考えられる。

以上の結果より、実環境と促進環境の高炉コンクリートの炭酸化メカニズムを検討する。実環境では

低二酸化炭素濃度環境下であるため、侵入してくる二酸化炭素が少なく、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 56 年と炭酸化期間が長いいため、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。また水和物の中でも水酸化カルシウムは水に溶出しやすいため、外部環境要因により、水酸化カルシウムが表層部やコンクリート外部に溶出する現象も考えられる。一方で促進環境では高濃度環境下であるため侵入してくる二酸化炭素が多く、表層部の水和物では二酸化炭素を捕らえきれず、完全に水和物を炭酸化する前に先の層まで次から次へと浸透していく。その結果、フェノールフタレイン溶液噴霧直後では微かに色が変わるが、すぐに空気中の二酸化炭素と反応してしまう量の水和物が中性化部に残ったと考えられる。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) フェノールフタレイン噴霧によって求めた未中性化部でも炭酸カルシウムの生成は確認された。また、中性化領域でも X 線回折においては水酸化カルシウムが検出された。
- (2) 実環境では表層部において促進環境と異なる傾向が見られ、炭酸カルシウムの量が他の中性化領域と比べ少ない傾向にある。
- (3) 水酸化カルシウムは他の水和物よりも二酸化炭素と反応しやすく、Calcite のほうが Vaterite よりも早期に生成される傾向にある。

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, pp.239-249, 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) 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, pp.33-42, 1990.8
- 4) 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