

論文 混和材料を高置換したセメントにおける中性化進行メカニズムの検討

伊藤 孝文*1・伊代田 岳史*2

要旨：近年、環境負荷低減の観点から産業副産物である高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどの混和材料の積極利用が望まれている。しかし、これらの混和材料を使用したセメントは RC 構造物の劣化の一つである中性化に対する抵抗性が低いと促進試験の結果から言われている。そこで本研究では、混和材料を高置換したセメントにおいて炭酸ガス濃度の違いが中性化に及ぼす影響の把握と、高 CO₂ 濃度環境下で中性化した供試体を深さ方向に分析を行い促進環境での中性化現象について pH と水和生成物に着目し分析を行った。

キーワード：高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、高置換、中性化、pH、水和生成物

1. はじめに

近年、様々な業界で環境負荷低減に向けた取り組みが広く行われている。セメント業界では高炉スラグ微粉末（BFS）やフライアッシュ（FA）などの混和材料の積極利用が望まれている。表-1 に土木学会「コンクリート構造物の環境性能照査指針（試案）」に示されているコンクリート用材料の CO₂ 原単位を示す。製造時に高温で燃焼するセメントは大量に CO₂ を発生する一方で、産業副産物である BFS や FA をセメントの一部に置き換えることで CO₂ の排出量を大幅に抑制することができる。この数値からも分かるように、混和材料をコンクリートに用いることは環境負荷低減の観点で非常に有効である。また、混和材料でセメントを置換した混合セメントは塩害抵抗性や化学抵抗性の向上、長期強度の増進などの利点がある。しかし、その一方で、セメント量が少ないことによる初期強度や中性化に対する抵抗性が低下する。本研究では、この混合セメントの欠点とされている中性化抵抗性に着目した。

RC 構造物で中性化が進行すると鉄筋の不動態皮膜が破壊され、鉄筋が腐食しその膨張圧によってコンクリートにひび割れが発生することにより構造物の耐力が低下する。コンクリート標準示方書〔設計編〕では中性化進行予測式が提案されており、混和材を使用するコンクリートに関しても混和材毎に定められた定数を用いることによって中性化速度を評価しており、高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートは中性化に対する抵抗性が低いとされている。しかし、この回帰式はコンクリートの養生や環境の影響が考慮されていない。また、松田ら¹⁾は高炉スラグ微粉末を使用したコンクリートと普通コンクリートにおいて、実環境での中性化深さが同程度であったと報告している。一般的に、混和材料を置換したセメ

表-1 材料毎の CO₂ 原単位

材料名	材料の原単位 (kg-CO ₂ /t)
普通ポルトランドセメント	757.9
高炉セメントB種	457.7
フライアッシュセメントB種	622.8
高炉スラグ微粉末	24.1
フライアッシュ	17.9

ントにおいて中性化抵抗性が低下する理由として、セメントの一部を混和材料に置換したことによって水酸化カルシウム（Ca(OH)₂）やカルシウムシリケート系水和物（C-S-H）などのセメント由来の水和物が減少することで、コンクリート中の pH が低下することが要因の一つとされている。そこで本研究では、更なる環境負荷低減に向けて混和材を高置換したセメントに着目し下記の二点について検討を行った。Series1 では、混和材を高置換したセメントにおける中性化深さを促進環境と実環境で比較を行い、混和材の置換率と炭酸ガス濃度の違いによる中性化抵抗性の違いを検証することとした。Series2 では、モルタル供試体を用いてモルタル中の pH と水和物の関係に着目して、促進試験で中性化したモルタル内部の水和生成物や pH の中性化前後の変化を深さ方向に分析し、フェノールフタレインの呈色域と併せて評価を行い、混合セメントにおいて、中性化進行が早いと言われている原因について検討を行った。

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科 建設工学専攻 修士（学生会員）

*2 芝浦工業大学 工学部土木工学科 教授（正会員）

表-2 モルタルの配合 (Series1)

Series.1 略号	W/B	S/C	結合材割合 (%)		
			OPC	BFS	FA
N100	0.5	3	100	-	-
B60			40	60	-
B50F15			35	50	15
B70			30	70	-
B50F25			25	50	25
B60F15			25	60	15
B70F15			15	70	15
B85F5			10	85	5
B85F10			5	85	10
B70F25			5	70	25

2. 実環境中性化と促進中性化の比較 (Series1)

2.1 使用材料及び試験体緒元

表-2 に Series1 で使用したモルタルの配合を示す。本研究では混和材料として、一般的に広く用いられている BFS と、ポゾラン反応による長期強度発現効果や収縮低減効果のある FA を使用した配合について検討を行った。モルタル供試体の試験体寸法は 40×40×160mm で、全てのモルタルで水結合材比 W/B を 0.5 で一定とし、水：結合材：細骨材の質量比を 0.5：1：3 とした。セメント種は普通ポルトランドセメントを使用し、打込みしたモルタルは翌日脱型をし、7 日及び 28 日間の封緘養生を行った。養生日数を変化させた理由として、初期強度発現が不十分な状態が想定される 7 日と一般的な設計強度として利用されている 28 日で比較を行うことで、混和材高置換セメントにおける養生による改質効果の影響について検討を行うとしたためである。

2.2 圧縮強度試験

養生終了後、「セメントの物理的試験方法 (JIS R 5201-1997)」に準拠しモルタルの圧縮強度試験を行った。

2.3 中性化試験

養生終了後、側面の 1 面を除きアルミテープでシールした供試体を促進中性化試験装置 (20℃, RH60%, CO₂ 濃度 5%) と恒温恒湿室 (20℃, RH60%, CO₂ 濃度約 0.05%) にそれぞれ静置した。材齢毎に割裂をし、中性化深さは JIS 規格に準拠して、フェノールフタレイン溶液を噴霧し、表面から赤紫色に呈色した部分を 6 点測定し、その平均値を中性化深さとした。劣化期間は促進環境で 7 日、実環境で 28 日とした。

3. 試験結果 (Series1)

(1) 圧縮強度

図-2 に結合材中の OPC 割合と圧縮強度の関係を示す。封緘養生日数に関わらず、結合材中の OPC 割合の減少に伴い圧縮強度が低下していることが分かる。また、養生日数を延ばすことによりいずれの配合においても強度の増進が確認できた。

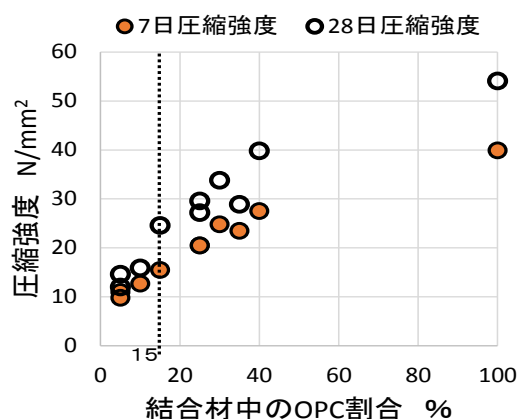
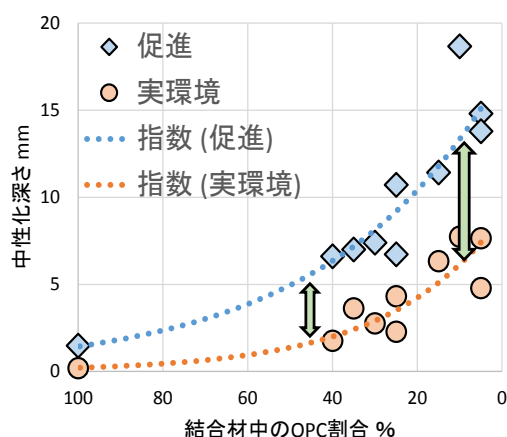
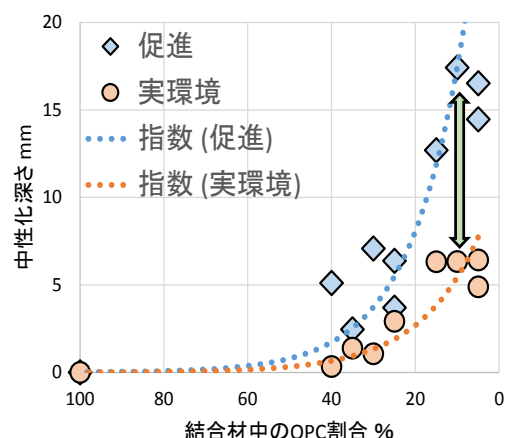


図-2 結合材中の OPC 割合と圧縮強度

図-3 促進環境と実環境の中性化深さ
(封緘養生 7 日)図-4 促進環境と実環境の中性化深さ
(封緘養生 28 日)

(2) 促進環境と実環境の中性化深さの比較

図-3, 4 に結合材中の OPC 割合と促進中性化深さ、及び実環境中性化深さの関係を示す。結合材中の OPC 割合の減少に伴い促進中性化深さ及び実環境中性化深さも類

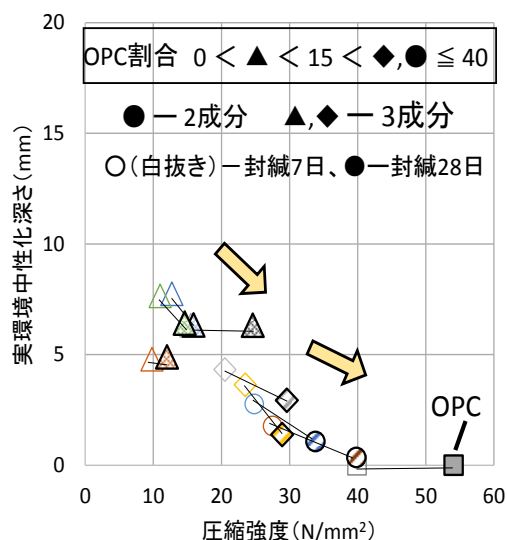


図-5 圧縮強度と実環境中性化深さ

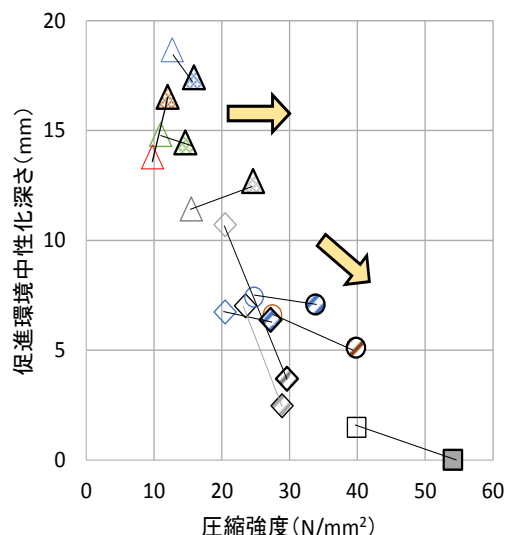


図-6 圧縮強度と促進中性化深さ

似した増加傾向を示している。しかし、結合材中の OPC 割合が少ない場合では、促進中性化深さと実環境中性化深さの差の割合が結合材中の OPC 割合が多い場合に比べて大きいことが分かる。また、養生日数を 7 日から 28 日に変化させたにも関わらず、結合材中の OPC 割合が少ない配合では促進中性化深さが著しく大きいことが分かる。これらの結果から、結合材中の OPC 割合が少ないセメントにおいて促進環境で中性化深さを測定した場合、実環境での中性化深さとの差が大きくなってしまいう可能性がある。

(3) 圧縮強度と中性化深さの比較

図-5 に圧縮強度と実環境中性化深さの関係を示す。封緘養生が 7 日及び 28 日のいずれの場合において、OPC 割合に関係なく、圧縮強度の増加に伴い中性化深さが減少している。

図-6 に圧縮強度と促進中性化深さの関係を示す。促進試験の場合も OPC 割合に関係なく、圧縮強度の増加に伴い中性化深さが減少しているが、結合材中の OPC 割合が小さい時は圧縮強度が同程度であるにも関わらずそのような傾向を示していないことが分かる。さらに、養生日数を 28 日にした場合は実環境とは異なり、結合材中の OPC 割合が小さいセメントは圧縮強度の増加に伴い中性化深さが減少していないことが確認できる。

これらの結果から、混和材料を高置換したセメントにおいて圧縮強度と中性化抵抗性について検討を行う場合は、養生の評価を慎重に行い、特に結合材中の OPC 割合が 15%未満の場合は注意が必要である。しかし、結合材中の OPC 割合が 15%未満の配合において 28 日時点での圧縮強度は強度発現が不十分であると考えられるため、今後は更に養生日数を延ばしたり養生方法の検討を行い、強度発現が十分な状態での検討が必要である。

表-3 モルタルの配合 (Series2)

Series.2 略号	W/B	S/C	結合材割合(%)		
			OPC	BFS	FA
N100	0.5	3	100	-	-
B50			50	50	-
B35F15			50	35	15
B65			35	65	-
B50F15			35	50	15
B85			15	85	-
B70F15			15	70	15

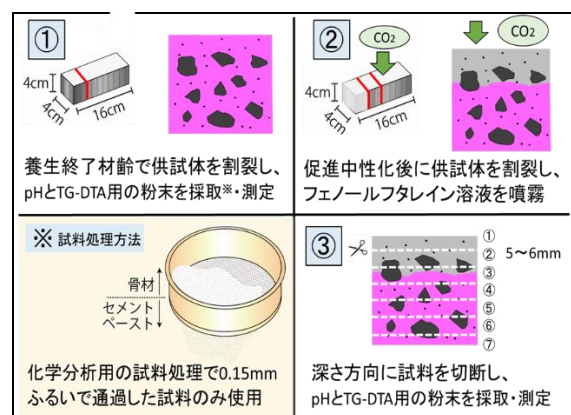


図-7 Series2 の実験手順

4. 中性化前後の pH と水和物の深さ毎の変化 (Series2)

4.1 使用材料及び試験体緒元

表-3 に Series2 で使用したモルタルの配合を示す。Series2 では高炉セメントの B 種相当の B50, C 種相当の B65, それより BFS の置換率が高い B85 の 2 成分系セメントと、その配合において BFS の 15%を FA に置換した

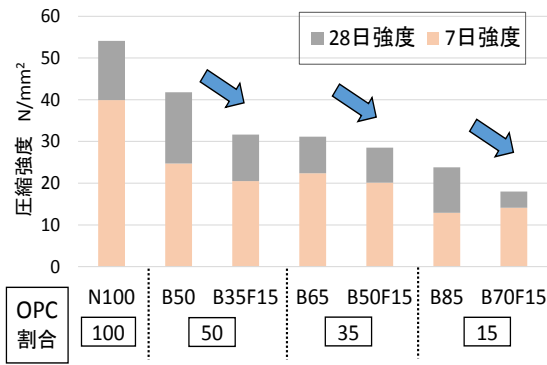


図-8 圧縮強度

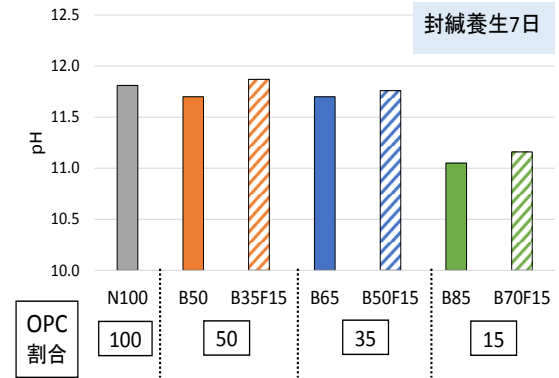


図-9 pH (封緘養生 7 日)

3成分系セメントについて検討を行った。

4.2 pH と水和生成物

図-7 に実験の手順を示す。養生終了後、促進中性化を行う前に供試体を割裂し中性化前の pH と水和生成物の量を測定するための試料を採取した。その後、側面の 1 面を除きアルミテープでシールした供試体を促進中性化試験装置に静置した。Series1 と同様の方法で中性化深さを測定後、深さ方向に 6mm 毎で切断を行い、各層の pH と水和生成物の量を測定するための試料を採取した。

(1) pH

pH の測定はガラス電極法のデジタル pH メーターを用いて、「pH の測定方法(JIS Z 8802)」に準拠して行った。校正用試薬は 0.01mol/L のホウ酸ナトリウム水溶液と 0.05mol/L のフタル酸水素カリウム水溶液を使用し 2 点校正とした。pH 測定器は測定範囲が 0.00~14.00、測定分解能が 1/100pH 仕様のものを用いた。測定方法は既往の研究²⁾を参考にし、測定試料を溶液中の粉体濃度が 1% となるように蒸留水で混合し、5 分間攪拌後に pH の測定を行った。

(2) 水和生成物

中性化に関係する水和物として水酸化カルシウム Ca(OH)_2 と炭酸化カルシウム CaCO_3 の定量を示差熱重量分析 (TG-DTA) を用いて行った。

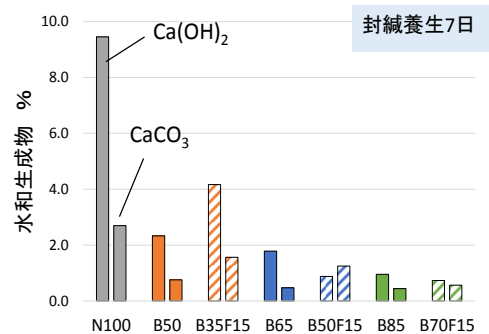


図-10 Ca(OH)_2 、 CaCO_3 の生成量 (封緘養生 7 日)

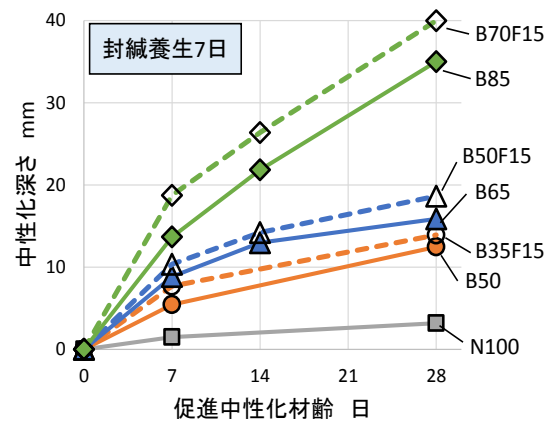


図-11 中性化深さ (封緘養生 7 日)

5. 試験結果 (Series2)

(1) 圧縮強度

ここではまず、用いたセメントの強度発現性を確認すべく、図-8 に圧縮強度試験の結果を示す。結合材中の OPC 割合の減少に伴い圧縮強度が減少している。混和材料に着目すると、OPC と BFS の 2 成分系セメントに比べて BFS の一部を FA に置き換えた 3 成分系セメントの方が強度が低いことが分かる。これは、FA が長期の強度発現に寄与するため、28 日時点では強度発現性が低くなったと考えられる。

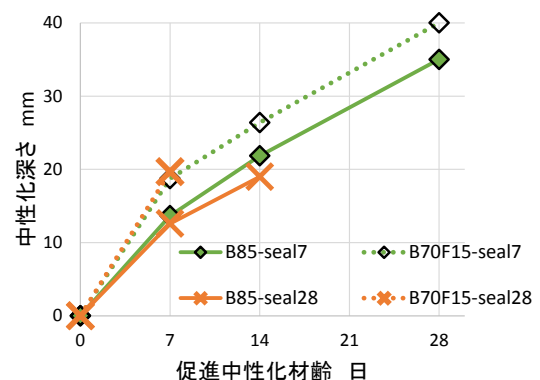


図-12 中性化深さ (B85, B70F15)

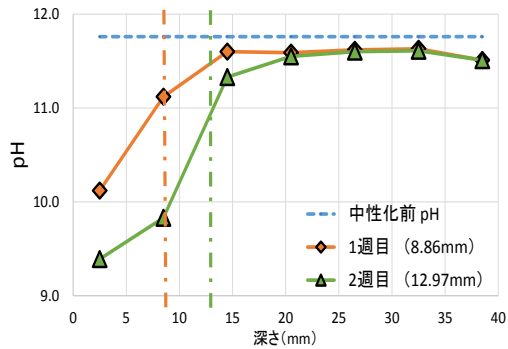


図-13 中性化前後の pH (B65)

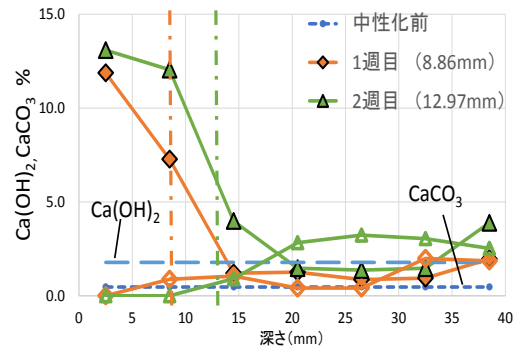


図-14 中性化前後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 (B65)

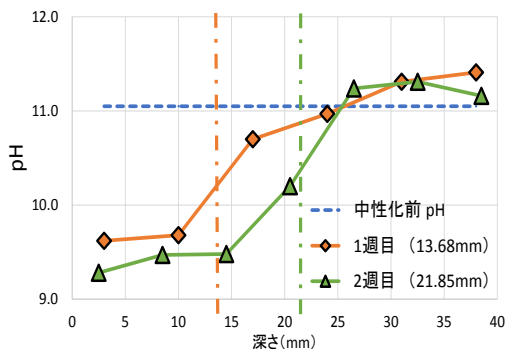


図-15 中性化前後の pH (B85)

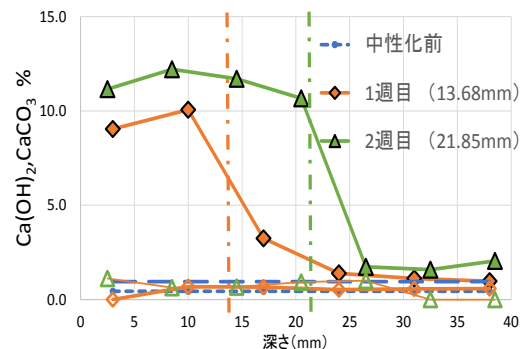


図-16 中性化前後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 (B85)

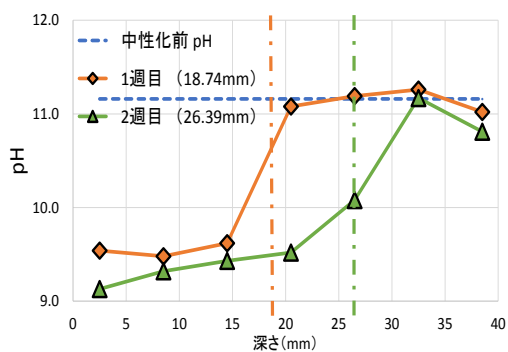


図-17 中性化前後の pH (B70F15)

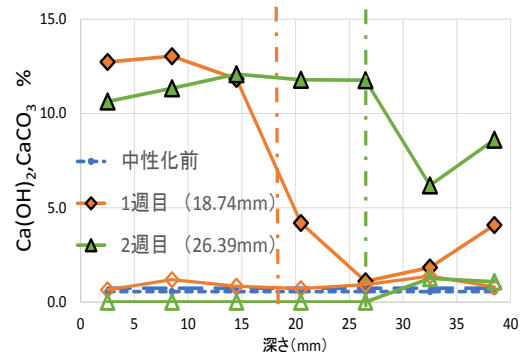


図-18 中性化前後の $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 (B70F15)

(2) 中性化前の pH と水和生成物

図-9 に中性化前の pH を示す。結合材中の OPC 割合の減少に伴い pH が僅かに減少している。しかし、結合材中の OPC 割合が 15% の B85 と B70F15 以外はほぼ同程度の値を示した。混和材料に着目すると、2 成分系セメントに比べて 3 成分系セメントの方が pH が僅かに高いことが分かる。この理由として、BFS が低アルカリであり、その一部を FA に置き換えることにより pH が高くなったと考えられる図-10 に中性化前の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCO_3 の生成量を示す。ここで示す CaCO_3 量は OPC に含まれている少量混合成分が影響しており、本研究で利用したセメントには少量混合成分として CaCO_3 が 1.86% 含有していることを確認している。結合材中の OPC 割合の減少に伴い $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量と CaCO_3 量が減少している。

(3) 中性化深さ

図-11 に促進中性化試験の結果を示す。結合材中の OPC 割合の減少に伴い中性化深さが増加している。また、図-9 に示した中性化前の pH と比較すると、OPC とほぼ同程度の pH でも混合セメントの方が中性化深さが大きいことが分かる。混和材料に着目すると、2 成分系セメントに比べて 3 成分系セメントの方が中性化深さが大きいことが分かる。これは、圧縮強度試験と同様の傾向を示した。また、中性化深さの増加割合に着目すると、結合材中の OPC 割合が 15% の B85 及び B70F15 の配合においては中性化深さが中性化材齢 28 日時点では一般的に言われている法則を示さずに直線的に増加していることが分かる。また、図-12 に養生日数が 7 日及び 28 日における B85 と B70F15 の中性化深さを示す。養生日数を変

化させたにも関わらず、初期の中性化深さはほぼ同程度となり、これは Series1 の OPC 割合が少ない配合での結果と同様の傾向を示している。このことから、混和材料を高置換したセメントにおいて中性化抵抗性を検討する上で養生による影響は慎重に評価を行う必要があり、今後は圧縮強度と同様に養生日数を延ばした場合について検討を行う必要がある。

(3) pH と CaCO_3 量

図-13~18 に深さ毎の pH と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 量の変化を示す。ここでは、B65 と B85 と B70F15 の結果を示す。まず、pH に着目すると、フェノールフタレインで中性化域と判断した領域では pH が減少している。これはフェノールフタレインの呈色境界の 10.2~10.3 と関係性があることが確認できる。また、促進中性化 1 週目で中性化域と判断した領域でも、促進中性化の進行により pH が低下していることが確認できる。1 層目の pH の変化に着目すると、B65 の方が促進中性化 2 週目時点での pH が他の 2 配合に比べて高いが、中性化前からの変化では一番大きな変化を示した。中性化による鉄筋腐食が pH による影響ならば、フェノールフタレインで中性化域と判断した後の pH の減少率や下限値は非常に重要である。次に水和生成物量に着目した。本研究のように混和材料をセメントに高置換した配合では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量が非常に少ないため本投稿では CaCO_3 量で整理を行った。 CaCO_3 量に着目すると、中性化域において CaCO_3 が多く生成されているが、その量については配合毎に大きな差異がないことが分かる。また、B70F15 において奥層において CaCO_3 量が大きく増加している。これは供試体をアルミテープでシールした際に、シールが不十分だったことが影響していると考えられる。結合材中の OPC 割合が同じである 2 成分系セメント (B85) と 3 成分系セメント (B70F15) による違いは生じなかった。

これらの結果から、フェノールフタレインで中性化域と判断した領域でも、配合毎に pH の勾配や下限値が異なるが CaCO_3 量はほぼ同程度であることが分かった。これは、混和材料を高置換したセメントのような $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が少ないセメントでは、C-S-H の炭酸化に注意が必要である。コンクリート中に存在する CaCO_3 は Calcite と Vaterite の 2 種類があるとされている。豊村ら³⁾は、高炉スラグ微粉末の置換率の変化に伴い、生成される CaCO_3 が変化すると報告している。また、原沢ら⁴⁾はセメント種毎に炭酸化前後の細孔径分布の変化について報告しており、高炉スラグ微粉末を 50%置換した配合では中性化後の累積細孔量が増加したと報告している。これらの報告より、高炉スラグ微粉末などの混和材料を置換したセメントでは、中性化によって CaCO_3 が生成され、それに伴い空隙が粗大化し、より中性化が進行することが想

定される。今後は、3 成分系セメントにおいて中性化時に生成される CaCO_3 の種類が Calcite と Vaterite かの区別を行う必要がある。そして、フェノールフタレインで中性化域と未中性化域と判断した領域のそれぞれの細孔径分布を調べ、中性化前後での空隙の変化を調べる必要がある。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す

- (1) 混和材料を高置換したセメントにおいて、促進環境による中性化と実環境による中性化では傾向が異なる。特に促進環境では中性化深さが $\sqrt{t}$ 則を示さなかった。また、養生日数を延ばしてもその傾向に変化は見られなかった。2 成分系セメントと 3 成分系セメントで比較をすると、3 成分系セメントの方が圧縮強度も中性化抵抗性も低下した。これは養生日数が短いことが影響していると考えられる。
- (2) 中性化前後で pH と水和生成物の量の関係を調べたところ、フェノールフタレインで中性化域と判断した箇所の pH の値は配合毎で異なる値を示した。一方で、 CaCO_3 の量はほぼ同程度だった。
- (3) 中性化前の pH が同程度の配合であっても、フェノールフタレインを用いて測定した中性化深さに差異が見られた。既往の研究を踏まえ、今後は中性化によって生成された CaCO_3 の種類の整理や中性化前後での細孔径の変化について調べる必要がある。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 (15K06169, 研究代表者：伊代田岳史) の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 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
- 2) 江口康平, 加藤佳孝, 金子泰明: ドリル削孔粉末を利用したセメント硬化体内部の pH 推定方法に関する検討, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 16 巻, pp257-262, 2016
- 3) 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, Vol35, No.1, pp769-774, 2013
- 4) 原沢蓉子, 本多和博, 伊代田岳史: 異なる炭酸化環境が空隙特性及び炭酸化生成物に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp808-813, 2014