

論文 高炉セメント硬化体の実環境および促進環境における炭酸化進行メカニズムの考察

中村 絢也*1・伊代田 岳史*2・後藤 誠史*3

要旨: 近年、環境負荷低減のため混和材の使用が勧められている。混和材の一種である高炉スラグ微粉末を使用することは多くのメリットもあるが、中性化への抵抗性が低下することが懸念される。中性化進行は構造物における耐久性設計の一つの項目であり、照査が必要である。しかしながら多くの場合、中性化については促進中性化試験を利用して判断されることが多く、実際の環境とのかい離も指摘されている。そこで本研究ではモルタル硬化体を用いた中性化試験を行い、改めて高炉スラグ微粉末を使用した際の炭酸化メカニズムについて化学的知見に着目した上での考察をまとめた。

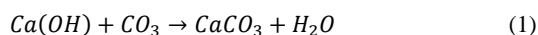
キーワード: 高炉スラグ微粉末, 中性化, 炭酸化メカニズム, 実環境, 促進環境

1. はじめに

近年、建設業界では環境負荷低減を目的とした取り組みが多くなされている。セメント業界においては、クリンカ製造時の様々な取り組みに加え、混和材を使用することで環境負荷を低減しようという取り組みも存在する。混和材の中では安定供給が可能な高炉スラグ微粉末を用いたセメントの使用量が大きく、これらのセメントにはいくつかの特性がある。例えば、高炉スラグ微粉末を使用することで環境負荷低減効果に加え、塩害に対する抵抗性の向上や長期強度の増進、アルカリシリカ反応抑制などのメリットがある。一方、初期強度や中性化に対する抵抗性が低下するなどのデメリットも報告されている。

コンクリートの中性化とは、セメント由来により高アルカリ性であるコンクリートが、空気中の二酸化炭素と反応することでコンクリート中のアルカリ性が低下し、中性へと近づくことである。このことにより鉄筋周りの不動態被膜が破壊され易くなり、鉄筋の腐食を誘発させる。腐食部は膨張しコンクリートにひび割れを発生させ、コンクリート構造物の耐力低下へとつながる。

一般的にコンクリートの中性化とは、コンクリート中の水和物である水酸化カルシウムが炭酸化することであり、炭酸化メカニズムは式(1)の化学式で表されている。



水酸化カルシウムが炭酸化することで生成される炭酸カルシウムは図-1の結晶構造がカルサイトであると考えられている。一方で炭酸化した硬化体中にはカルサイトとは異なる結晶構造を持つ炭酸カルシウム（バテライトやアラゴナイト）が存在していることが確認さ

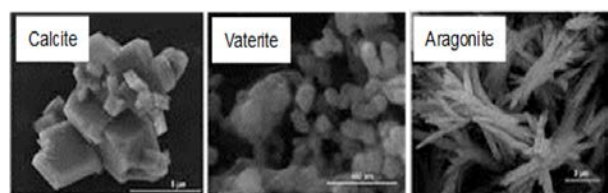


図-1 炭酸カルシウムの結晶構造

れている。この結果より炭酸化に関与している物質は水酸化カルシウムのみではなく、コンクリート中の水和物の7割を占めるC-S-H（ケイ酸カルシウム水和物）やエトリンガイトなども関与していると考えられる。

既往の研究²⁾によると実環境での暴露における中性化では普通ポルトランドセメントと高炉セメントにおける中性化深さにはあまり差がない。一方で促進中性化試験においては大きなかい離が存在し、高炉セメントの方が中性化速度係数の値が大きくなるとの報告がある。このことから高炉スラグ微粉末を使用した際の炭酸化の進行は普通ポルトランドセメントとは異なると思われる。しかしながら高炉スラグ微粉末を使用することで炭酸化進行に違いがなぜ生じるのか、その炭酸化メカニズムは未解明である。

そこで本研究では、高炉スラグ微粉末を使用した際の実環境および促進環境での中性化進行についてモルタル硬化体を用いて実験した。その際、中性化をスタートするまでの硬化体の空隙に着目し、養生を変化させた試験を実施した。また空隙と強い相関のある圧縮強度と中性化進行についても検討を加えた。一方、中性化の進行は空隙構造のみならず、前述のように化学変化を伴うことから、水和物に着目して化学的知見から高炉スラグ微粉末を用いた炭酸化のメカニズムに関して考察した。

*1 芝浦工業大学 工学部土木工学科 (学生会員)

*2 芝浦工業大学 工学部土木工学科教授 博工 (工学) (正会員)

*3 山口大学 名誉教授 工博

2. 実験概要

2.1 使用材料及び試験体諸元

表-1 に中性化試験で使用したモルタルの配合を示す。本研究では高炉スラグ微粉末（密度、2.91g/cm³、比表面積 4290cm²/g、SO₃量 2.62%）を用いた硬化体の中性化メカニズムに着目しているため、高炉スラグ微粉末の添加量を低置換から高置換まで 6 配合に変動させて中性化試験を行った。ここで B100 は普通ポルトランドセメントを使用せず、質量割合で石こう（3%）と消石灰（15%）を練り混ぜの段階において高炉スラグ微粉末とともに添加した。中性化試験は促進と実環境の二種類で行った。モルタル供試体の試験体寸法は 40×40×160mm で、全ての配合で水結合比 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（密度 3.16g/cm³、比表面積 3120cm²/g）、細骨材は千葉県君津市産山砂（密度 2.62g/cm³）を使用した。打込みしたモルタルは翌日脱型し、0 日、7 日及び 28 日間の封緘養生を行い、材齢 1 日、8 日及び 29 日に中性化試験を開始した。また促進中性化試験は 56 日間の封緘養生を行い、材齢 57 日から促進中性化試験を開始した条件も加えた。養生日数を変化させた理由として、硬化体中の水和反応の進行の相違からモルタルの空隙構造に変化を与えるためである。

2.2 中性化試験

養生終了後、側面の 2 面を除きアルミテープを巻いた硬化体を実環境（直射日光の当たらない雨がかりがない場所）と促進中性化試験装置（温度 20℃、湿度 60%、CO₂濃度 5%）にそれぞれ静置した。材齢ごとに割製し、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各面 4 点の計 8 点計測し、その平均値を中性化深さとした。また式(2)を用いて各配合・養生条件ごとに中性化速度係数を算出した。

$$X = A\sqrt{t} \quad (2)$$

ここに、X は中性化深さ、t は中性化期間、A は中性化速度係数

2.3 総細孔量

養生が終了した時点での硬化体をアルキメデス法により空隙率を算出した。試料はアセトンで水和反応を停止させたもので大きさは 40×40×20mm とし、水中に試料を入れ 2 時間真空状態で吸水させ飽水させることで飽水質量を得た。その後水中に入れて水中質量を計測し、その後 40℃の炉乾燥により 1 週間乾燥させ、質量減少が恒量になるまで静置し、乾燥質量を得た。得られた結果から式(3)を用いて空隙率を算出した。本試験で乾燥温度

を 40℃にした理由としては、高温で乾燥すると硬化体の空隙構造に変化を与えてしまう恐れがあるため、40℃にて実施しました。

$$\text{空隙率}(\%) = \frac{\text{飽水質量} - \text{乾燥質量}}{\text{飽水質量} - \text{水中重量}} \times 100 \quad (3)$$

2.4 圧縮強度試験

中性化スタート時点での強度を把握するために、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。

3. 試験結果

3.1 実環境と促進環境の中性化試験の比較

図-2、3 に中性化期間と中性化深さの関係を高炉スラグ微粉末の置換率ごとに示す。養生条件は封緘養生なしである。実環境においては、高炉スラグ微粉末の置換率が增加するほど中性化深さは大きくなっている。また促進環境においては、高炉スラグ微粉末の高置換と低置換

表-1 配合表

略号	W/B (%)	S/C	結合材(質量割合)			
			OPC(%)	BFS(%)	石こう(%)	消石灰(%)
B0	50	3	100	0	0	0
B20			80	20	0	0
B50			50	50	0	0
B70			30	70	0	0
B90			10	90	0	0
B100			0	82	3	15

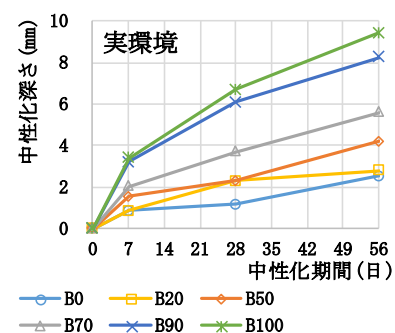


図-2 中性化深さの経時変化(実環境)

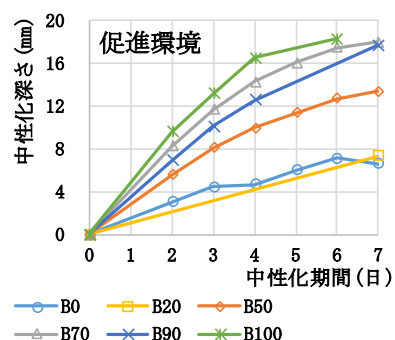


図-3 中性化深さの経時変化(促進環境)

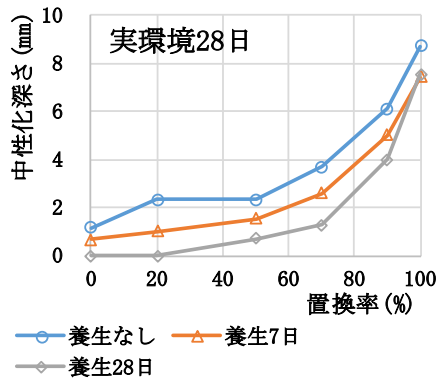


図-4 置換率と中性化深さの関係(実環境)

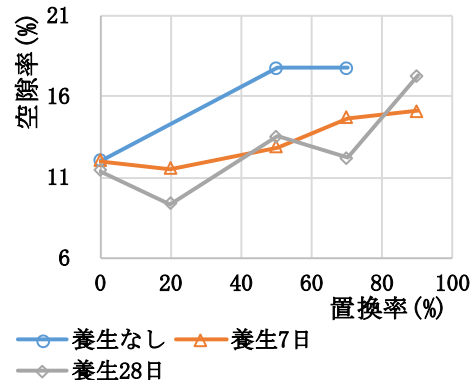


図-6 置換率と空隙率の関係

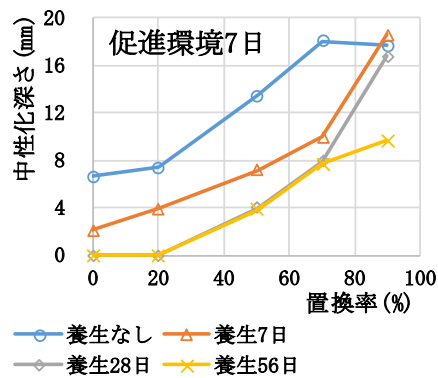


図-5 置換率と中性化深さの関係(促進環境)

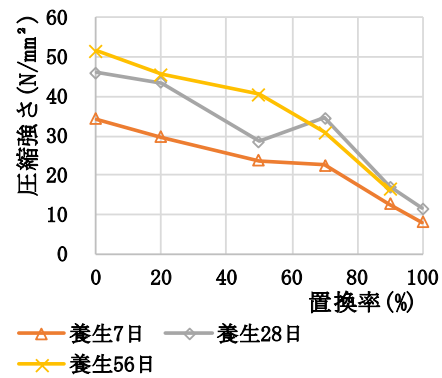


図-7 置換率と圧縮強さの関係

では、中性化の進行具合に差があるように見られる。実環境と促進環境の両方に共通していることとして、中性化の初期の段階（実環境では7日、促進環境では2日程度）においては、傾きが大きいことから初期の段階において中性化が大きく進行していると考えられる。

図-4, 5に高炉スラグ微粉末の置換率と中性化深さの関係を示す。実環境においては28日間暴露した結果である。セメントに対して高炉スラグ微粉末を置換するほど、つまり置換率が増加するほど中性化深さが大きくなっていることがわかる。その影響は置換率が70%を超えると著しく大きくなっていることがわかる。また養生条件の違いから養生を施すことで中性化に対する抵抗性は向上している。促進環境においては7日間の促進中性化結果を示した。実環境と促進環境で中性化期間を変えた理由として、硬化体の寸法上中性化深さは20mmが限界であり、材齢28日までで中性化促進した場合、全通したものが多かったため材齢7日の結果を用いた。結果として促進環境でも実環境とほぼ同様、置換率の増加により中性化深さは大きくなる傾向を示した。ただし、置換率50%においても、中性化深さは大きく、実環境とは異なることが考えられる。養生条件に着目すると、養生を施すことで硬化体の水和反応が進み硬化体の空隙構造に変化を生じたためである。一方で封緘養生28日間と56日間においては置換率が70%まではほとんど同程度の

中性化深さを示しており、長期間の養生を施すことで水和反応が進行し空隙構造は同程度となっていると考えた。

3.2 置換率と空隙率の比較

図-6に高炉スラグ微粉末の置換率と得られた空隙率の関係を示す。置換率が大きくなると硬化体の空隙率は若干大きくなっている。ただしその影響はさほど大きくない。一方、置換率が大きく養生日数が少ない場合に顕著である。また養生を施すことで空隙率は小さくなっていることから硬化体の水和反応が進行することで緻密な構造を形成していると考えられる。以上より高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなり、中性化の抵抗性は低くなる原因は空隙率だけでは説明ができず、他の要因があると考えられる。

3.3 圧縮強度と中性化速度係数の比較

図-7に置換率と圧縮強度の関係を示す。圧縮強度は封緘養生7日、28日、56日で求めた。B70を除いたすべての置換率において圧縮強度は置換率が大きくなるにつれ小さくなっていった。また養生条件の違いに着目すると養生の期間が長くなることで強度の増進は確認された。しかし養生28日と56日の圧縮強度はB50を除いたすべての配合において差が小さかった。この結果は前述した空隙構造との関係に類似している。

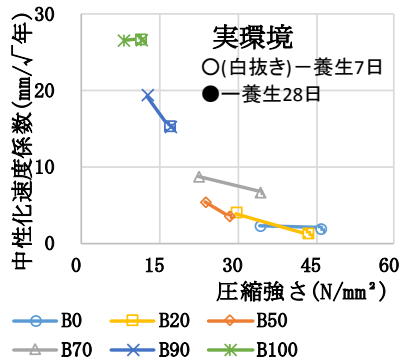


図-8 圧縮強さと中性化速度係数の関係(実環境)

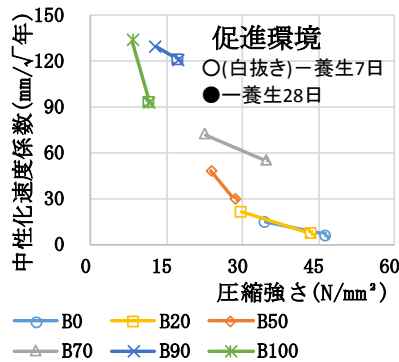


図-9 圧縮強度と中性化速度係数の関係(促進環境)

図-8, 9 に圧縮強度と中性化速度係数の関係を示す。ここで圧縮強度は封緘養生 7 日, 28 日終了後の値であり, 中性化速度係数は封緘養生 7 日, 28 日から実施した結果を用いて算出したものである。どの配合においても養生を施すことで強度が増進し中性化速度係数は小さくなっている。このことから養生が中性化速度係数を決定するために重要なことが分かる。促進環境における結果においても実環境と同様の結果を示した。圧縮強度は空隙構造と相関があると既往の研究⁴⁾から言われているが, 今回実施したアルキメデス法による空隙率には, さほど大きな差がないのに対し, 圧縮強度には大きな差があることから置換率を変化させることで総空隙量にはあまり差が生まれませんが, 空隙構造には差が生じていると考えられる。今後は空隙径分布による空隙構造の調査も考えている。

4. 化学的な変化の検証

4.1 水和物の炭酸化のスピードの違い

炭酸化の進行を化学的に考察するために, 水和物の水酸化カルシウムと C-S-H の間に実環境と促進環境では, 炭酸化の進行具合に差が生じることを考えた。今回中性化試験を実施し, フェノールフタレイン溶液による呈色領域を目視にて確認したところ次のようなことがわかった。

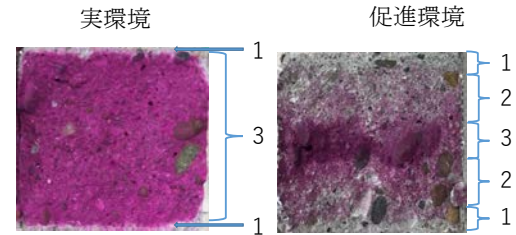


写真-1 中性化の写真

写真-1 は普通ポルトランドセメントの養生なしの中性化期間 56 日の写真である。モルタル硬化体を割裂後にフェノールフタレイン溶液を噴霧した直後の写真であり左が実環境のもの, 右が促進環境のものである。実環境の写真には完全に炭酸化されフェノールフタレイン溶液が反応せず色のついていない領域が存在し, また大部分がまだ炭酸化されていない領域であり, その境界領域は認められない。一方, 促進環境の写真においては, 明確な中性化領域を判別することが難しい領域が存在した。未中性化領域では, くっきりと赤紫色に呈色しているがその周りにはまばらに呈色している。この領域においては, まだ水酸化カルシウムが完全に炭酸化していない, そして C-S-H はすべて炭酸化し, 炭酸化のフロント面は次の面に進行しているのではないかと考えた。中性化深さを測定する際は, 完全に炭酸化していない領域までを中性化深さとして測定した。そこで, これらの領域を次のように考えた。

領域 1: すべての水和物が完全に炭酸化

領域 2: C-S-H は完全に炭酸化, 水酸化カルシウムは炭酸化途中

領域 3: 水酸化カルシウム, C-S-H ともに未炭酸化

この現象は高炉スラグ微粉末の置換率が低いときに見られた。高置換になるほど領域 2 の範囲は小さくなっていった。これは高置換になるほど, セメント由来の水酸化カルシウムの量が減少するため, 炭酸化しづらい水和物が減少することで領域 2 の範囲は小さくなったと考えられる。今後 XRD などを用いてそれぞれの領域にどのような物質が生成しているかを分析することで明確にしたいと考えている。

4.2 CaO 量と中性化の関係

(1) 炭酸化進行メカニズムの考察

中性化試験において, 実環境と促進環境においてその進行メカニズムの違いが化学的な反応に基づくものであると考えた。そもそもコンクリート中の水和物で炭酸化する主な物質として CH と C-S-H があげられる。それぞれ粒子直径はおおよそ数 $10\mu\text{m}$ と数 10nm といわれており, C-S-H はかなり小さく, 化学的には水酸化カルシウムの方が炭酸化しやすいと考えられるが, Jander の式⁵⁾を考慮すれば速度の比は 10^6 倍にもなる。また CH, C-S-

表-2 C-S-HになるCaO量の計算フロー

セメント				高炉スラグ微粉末				CaO総量
材齢1日	セメント中 C _s S量	反応度	C-S-Hの CaO量	材齢1日	スラグ中 CaO量	反応度	C-S-Hの CaO量	
OPC100	60	0.55	14.59	B0	0	0	0.00	14.59
OPC80	48	0.55	11.67	B20	8.6	0.54	4.60	16.27
OPC50	30	0.55	7.29	B50	21.5	0.18	3.83	11.12
OPC30	18	0.55	4.38	B70	30.1	0.09	2.86	7.23
材齢7日	C _s S量	反応度	CaO量	材齢7日	CaO量	反応度	CaO量	CaO総量
OPC100	60	0.94	24.93	B0	0	0	0.00	24.93
OPC80	48	0.94	19.95	B20	8.6	0.59	5.11	25.06
OPC50	30	0.94	12.47	B50	21.5	0.42	9.03	21.49
OPC30	18	0.94	7.48	B70	30.1	0.25	7.46	14.94
材齢28日	C _s S量	反応度	CaO量	材齢28日	CaO量	反応度	CaO量	CaO総量
OPC100	60	1.00	26.53	B0	0	0	0.00	26.53
OPC80	48	1.00	21.22	B20	8.6	0.94	8.11	29.33
OPC50	30	1.00	13.26	B50	21.5	0.54	11.55	24.82
OPC30	18	1.00	7.96	B70	30.1	0.37	11.16	19.12

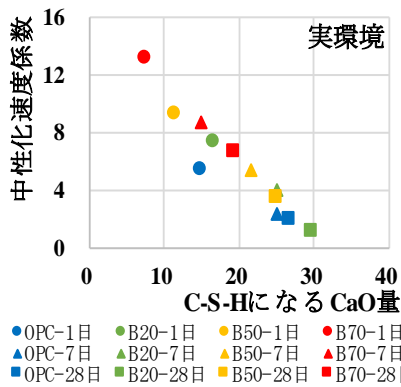


図-10 C-S-HになるCaO量と中性化速度係数の関係 (実環境)

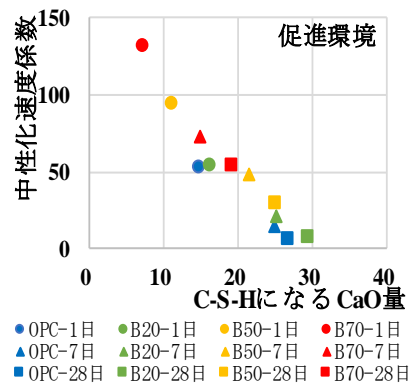


図-11 C-S-HになるCaO量と中性化速度係数の関係 (促進環境)

Hの溶解度⁹⁾とCaCO₃の溶解度積を考慮すれば、炭酸化する細孔溶液中の[CO₃²⁻]は、C-S-Hの方が若干高くなると考えられる。これらを考慮した上で炭酸化メカニズムを考えると実環境においては、炭酸ガスの濃度が0.04%と非常に小さく、細孔溶液中の[CO₃²⁻]は徐々に上昇していくことが考えられる。炭酸化において細孔溶液の[CO₃²⁻]が反応開始できる濃度まで高くなるとCHの炭酸化が開始されると仮定する(炭酸化反応の前期)。実環境では、炭酸化フロントにおいてCHがすべて炭酸化し終わると、細孔溶液中のpHはさらに徐々に上昇し始め、C-S-Hの炭酸化が開始すると仮定する(炭酸化反応の後期)。やがてC-S-Hがすべて(あるいはある程度)炭酸化すると、炭酸化は奥へと移動しこの繰り返しにより炭酸化深さが進行していく。一方、促進環境における炭酸化メカニズムは実環境とは異なる。炭酸ガス濃度は5%と実環境に比べ100倍以上の濃度であるためコンクリートの炭酸化中の細孔溶液中の[CO₃²⁻]は急激に増加し、CHとC-S-Hの両方の水和物に

て炭酸化が起こると考えられる(炭酸化反応の前期・後期の区別がない)。両方の物質が同時に炭酸化されると粒子径の大きさから炭酸化の速度に差が生じる。粒子径の小さいC-S-Hは水酸化カルシウムより早く炭酸化が終了し、CHが完全に炭酸化する前に炭酸化フロントは奥の層へと進行する。すなわち、写真-1の促進環境にみられるまばらな領域が現れる。このような結果から、促進条件下においては、炭酸化フロントを決めるものはCHよりはC-S-H量に影響される度合いが増えていると考えた。これにより炭酸化深さはどんどんと進行すると考えられる。

(2) 水和物中のCaO量と中性化速度係数との関係

上記のメカニズムを検証するために、水和物中のCaO量の算出を試みた。上記のように高炉スラグ微粉末を使用した硬化体の炭酸化メカニズムはC-S-Hの炭酸化を無視できるような見解は少ない。水和物であるCHとC-S-Hはセメントと高炉スラグ微粉末の水和反応により生成される炭酸化の反応対象成分はCH,C-S-H

ともに CaO であることから、CaO 量を計算により求め、C-S-H の CaO 量と中性化速度係数の関係を考察することとした。まずはセメント中の C₃S の水和から得られる CaO の量の算出式を式(4)に示す。初めに、XRD-Rietveld により OPC 中の C₃S 含有量を算出した。ここでスラグ置換率から、粉体中の OPC の含有量は考慮している。次いで、それぞれの材齢において、TG-DTA により置換率ごとに計測した CH の量 η をもとにセメントの水和度から C₃S の反応率を算出した。この時、今回材齢 28 日までの範囲で考えたため C₃S は未反応と考え、C₃S のみが反応したと仮定した。得られた反応量から CaO/C₃S の分子量を乗ずることで反応した CaO の量と仮定した。

$$C_3S \text{ の含有量} \times \text{反応率} \times \frac{\text{CaO の分子量}}{C_3S \text{ の分子量}} \quad (4)$$

ついで、CaO 全体量に対し CH になったものと C-S-H になったものを C/S 比を 1.8 と仮定して算出した。

次に高炉スラグ微粉末が生成した C-S-H の CaO の量の計算については、ミルシートをベースにスラグ中に含まれる CaO 量に材齢ごとに別途サリチル酸アセトンメタノールによる選択溶解法で求めた反応率を乗ずることにより算出することができる。

$$\text{スラグ中の CaO の含有量} \times \text{スラグの反応率} \quad (5)$$

以上の算定の総和が、置換率毎の各材齢における C-S-H を形成する CaO 量となる。算出した結果を表-2 に示す。

図-10, 11 に計算より求めた C-S-H 中の CaO 量と 3.3 で求めた中性化速度係数の関係を示す。この図から、実環境と促進環境ともに、スラグの混合量、材齢を問わず、中性化速度係数は一つの関係性（水和物中の反応する CaO 量との関係）で表すことができた。ここでは、スラグの置換率が 0%~70% まででありそれぞれ材齢は 1 日、7 日、28 日である。この図からは、C-S-H に取り込まれた CaO 量が多いほど中性化に対する抵抗性が高いといえる。これは実環境と促進環境において同等である。このことは中性化速度が C-S-H の CaO 量に依存していることがあり化学的なアプローチが必要であることを示している。今後、実環境と促進環境との相違を含めてさらなる議論が必要であると考えられる。

5. まとめ

(1) 高炉スラグ微粉末を用いたモルタル硬化体の中性

化試験では実および促進環境において初期における中性化の進行が大きいまた置換率が 70% を超えると中性化の進行は著しくなる。

- (2) 封緘養生 28 日と 56 日では水和反応が進み、空隙構造が同程度であると考えられる。
- (3) 中性化に対する抵抗性は空隙率以外に水和物の特性が重要であると考えられる。
- (4) 置換率を変動させても総空隙量はあまり変化がなく、空隙構造には変化があることが、圧縮強度と空隙構造の関係から推測された。今後は、空隙径分布の調査をする必要がある。
- (5) 水和物中の C-S-H 量を求め、中性化速度係数との関係を見たところ、実環境でも促進環境条件下でも良い相関が得られた。

謝辞

本研究は、科学科研費 基盤研究(C)15K06169(研究代表:伊代田岳史)の一部として実施いたしました。また、鉄鋼スラグ協会の助成および日本スラグ・セメントコンクリート研究会からの助成をいただいて実験を行いました。ここに感謝の意を記します。

参考文献

- 1) 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, pp769-774, 2013
- 2) 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, pp629-643, 2010
- 3) 檀康弘, 伊代田岳史, 大塚勇介, 佐川康貴, 濱田秀則: 高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの養生条件と耐久性の関係, 土木学会論文集 E, Vol.65, No.4, pp431-441, 2009.10
- 4) 伊藤孝文, 伊代田岳史: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, 2017
- 5) W.Jander, Z.anorg, Chem, p-163, 1927
- 6) H.F.W.Taylor, The Chemistry of Cement, Academic Press, Vol.1, p.173, p.194, 1964
- 7) 伊代田岳史, 檀康弘: 高炉セメント中の高炉スラグ微粉末の反応速度における養生温度の影響, 土木学会 333 委員会シンポジウム, pp.59-62, 2007