高炉スラグ微粉末の置換率が炭酸化メカニズムにおよぼす影響

芝浦工業大学　学生会員　○豊村　恵理
芝浦工業大学　正会員　伊代田　岳史

1.はじめに

コンクリートの中性化は，鉄筋腐食を助長し，耐久性能や構造性能を低下させる可能性がある．現在，この中性化抵抗性を短期間に評価する目的で，実環境とは異なる高濃度の二酸化炭素により，促進試験が行われている．促進試験を行うと高炉セメントを使用したコンクリートは，普通ポルトランドセメントを用いたものと比較して中性化に対する抵抗性が極めて低いと評価される．しかしながら，実環境調査における普通セメント，高炉セメントの比較では，いずれも中性化の進行に差はないという報告[1)]が挙げられている．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炭酸化現象によって起こる．これらのことを踏まえると，炭酸化メカニズムは二酸化炭素の相違や，高炉スラグ微粉末の混入によってセメント水和物の量や性質が異なることで異なることが予想される．

そこで本研究では，異なる二酸化炭素環境下における，普通と高炉セメントの炭酸化メカニズムの把握をすることを目的とした．試験は炭酸化により生成する炭酸カルシウムの違いと割合に着目し，検討を行った．

2.試験概要

2.1 供試体諸元

使用するセメントの配合を**表-1** に示す．高炉スラグ微粉末が混入することによって生成される水和物の量や性質が異なる[2)]ため，これらの要因が炭酸化に与える影響を検討した．供試体は，ブリーディングの影響をできるだけ受けず，少量で X 線回折の測定が可能なように，ϕ40×5mm の円盤型のセメントペーストとした．手練りによる練り混ぜ後，打設しガラス板で封緘した．翌日に脱型し，水和の進行を促すため材齢 28 日まで封緘養生を行った．

2.2 二酸化炭素濃度環境

養生終了後，二酸化炭素の濃度を変化させた環境に供試体を静置し，炭酸化させた．二酸化炭素の濃度は 0%，0.05%，0.5%，5%と変動させた．促進 5%は日本工業規格（JIS）によって定められているコンクリートの促進中性化試験方法（JIS A 1153）に基づいた．0.5%は低濃度促進として，5%の 1/10 となるようにした． また，0.05%の濃度は実環境下である実験室内とした．0%環境は，養生終了後も封緘状態を継続した．いずれの環境も， 温度 20℃， 相対湿度 60%とした．

2.3 同一供試体を用いた表面 X 線回折試験

従来行われてきた粉末 X 線回折試験では，供試体を粉砕し，粉末状にして測定を行うため，炭酸化部と未炭酸化部を区別することが困難であり，粉砕した全領域を平均化した値が算出されていた．また，粉砕等の測定までの処理に手間がかかること，材齢の経過ごとに試験体が異なってしまうため誤差が生じることなどが問題になる．そこで本研究では，供試体そのものを粉砕せずに極表層面を X 線回折試験の測定に用いた．供試体は表面から炭酸化が進行していくと考えられるため，経時的に表面 X 線分析をすることで炭酸化の進行を捉えることができると考えた．また，供試体を粉砕しないため，同一の供試体を用いて測定が

表-1　セメント配合

セメント	材料		備考
	N	BFS	
N	100	-	
B20	80	20	高炉セメントA種相当
B50	50	50	高炉セメントB種相当
B90	10	90	高炉セメントC種相当以上

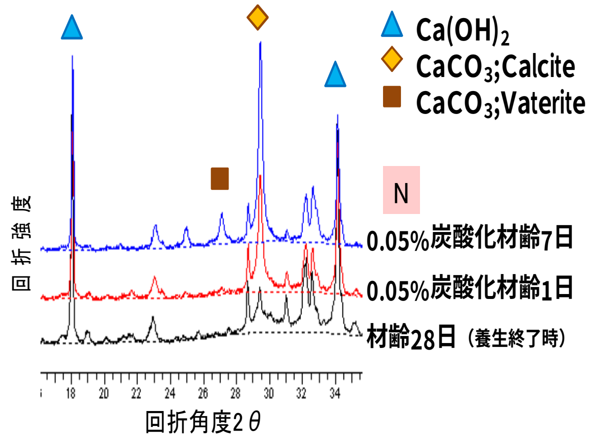

図-1　同一供試体を用いた表面 X 線回折試験結果

キーワード　炭酸化，二酸化炭素濃度，高炉スラグ微粉末，カルサイト，バテライト
連絡先　〒135-8548　東京江東区 3-7-5　芝浦工業大学　Tel:03-5859-8356　E-mail:me11067@shibaura-it.ac.jp

可能であり，供試体による誤差を減らすことができる．図-1 に二酸化炭素 0.05%で炭酸化させた同一供試体を用いた表面 X 線回折試験による試験結果の一例を示す．これより，養生終了時から炭酸化材齢経過ごとに，炭酸カルシウムであるカルサイト（$CaCO_3$;Calcite）の回折強度は大きくなり，7 日経過後には炭酸カルシウムの他形であるバテライト（$CaCO_3$;Vaterite）が出現していることが確認できる．そこで，本研究では，炭酸化による炭酸カルシウムの生成に着目し，回折角度（カルサイト：29.4°，バテライト：27.03°）の積分強度を算出し，生成量とした．

2.4 示差熱重量分析試験

示差熱重量分析試験によって，水酸化カルシウム（$Ca(OH)_2$）と炭酸カルシウム（$CaCO_3$）の生成量を測定した．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．X 線回折試験と同様に，炭酸化した極表層部のみの分析を行うために次のような検討を行った．図-2 に，供試体を 0.25mm 間隔で 1mm 深さまで削りだした試料により測定した示差熱重量分析によって得られた結果を示す．図は，N の炭酸化前と二酸化炭素 5%環境下で 1 週間炭酸化した結果である．水酸化カルシウムは炭酸化前と比べて減少し，炭酸カルシウムは増加している傾向が確認できる．水酸化カルシウムは全層に渡り減少しているが，炭酸カルシウムは，表層からの深さ方向に減少しており，極表層が最も多く生成されている．このことから，極表層の試料を削りだして測定することで，炭酸化の進行を捉えることができると考えられる．そこで，測定は X 線回折試験同様に，表面の炭酸化部のみを削り粉末状にした試料を用いて，養生終了後と，炭酸化開始から経時的に行った．

3.実験結果および考察

示差熱重量分析によって求めた，養生終了時の水酸化カルシウム生成量を図-3 に示す．置換率の増加に伴い水酸化カルシウム生成量は減少し，置換率 90%において生成量は 0 となった．次に，水酸化カルシウム量の炭酸化による経時変化を図-4 に示す．水酸化カルシウムは，どの濃度環境下においても，炭酸化開始から初期段階で水酸化カルシウム量が減少し，その後は減少傾向がみられなかった．

図-5，6 は示差熱重量分析によって得られた N，B50 の炭酸化による炭酸カルシウム量の経時変化を示している．これより，二酸化炭素濃度の相違により生成速度が異なり，高濃度ほど生成速度が遅くなる結果が得られた．炭酸化材齢 14 日以降では，二酸化炭素濃

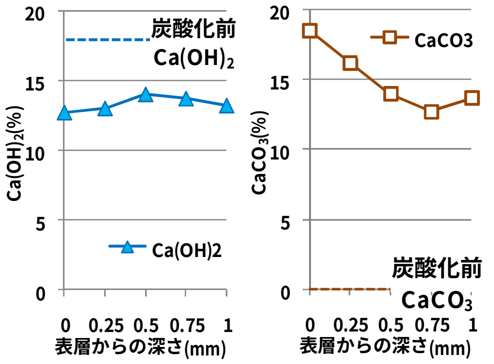

図-2　示差熱重量分析結果

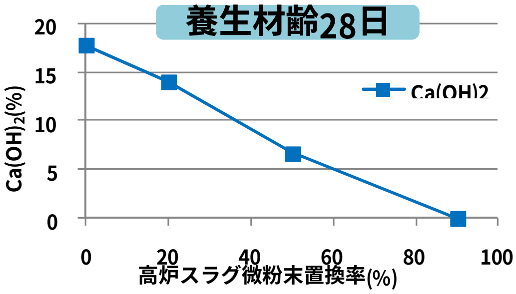

図-3　水酸化カルシウム生成量

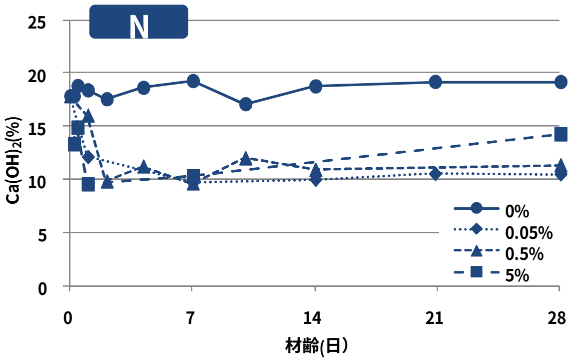

図-4　水酸化カルシウム量の示差熱重量分析結果

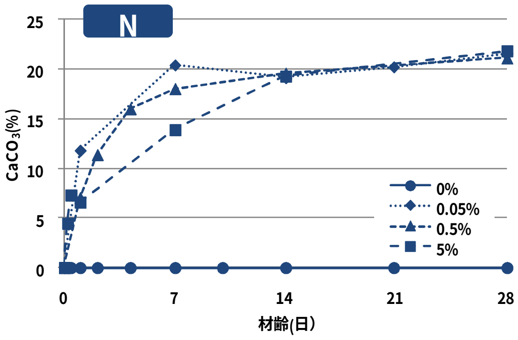

図-5　炭酸カルシウム量の示差熱重量分析結果（N）

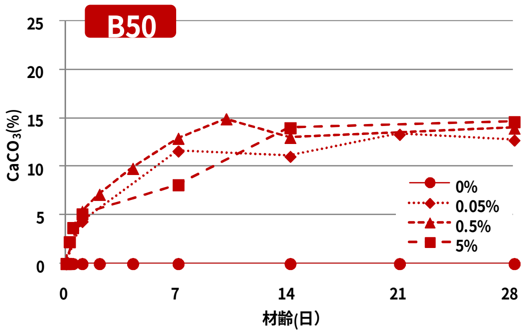

図-6　炭酸カルシウム量の示差熱重量分析結果（B50）

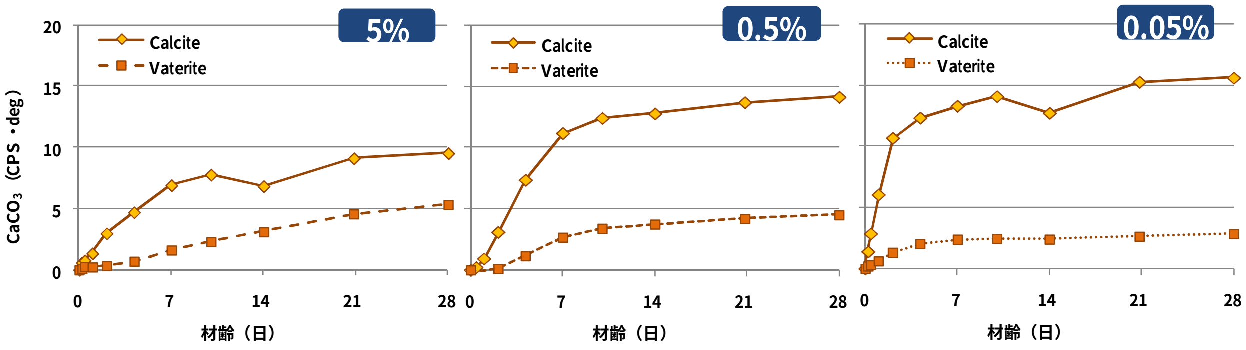

図-7　X 線回折による炭酸カルシウム生成量の変化（N）

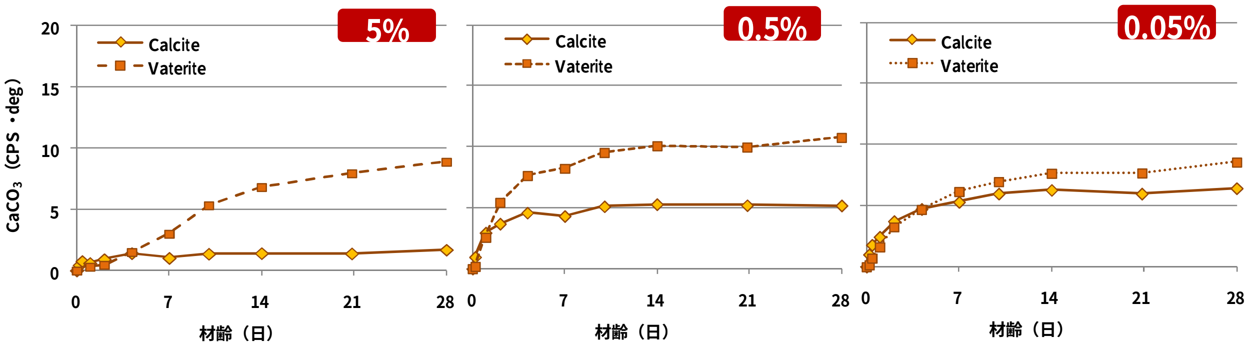

図-8　X 線回折による炭酸カルシウム生成量の変化（B50）

度によらず，セメント種類ごとにそれぞれ，N は 20%，B50 は 15%程度の炭酸カルシウム生成量となった．このことから，表層部では硬化体内に水酸化カルシウムが残存していても，二酸化炭素の濃度によらず，生成される炭酸カルシウムの量は変化しないと考えられる．ここで，X 線回折試験よって得られた炭酸カルシウムの生成量の変化を図-7，8 に示す．N，B50 共に，材齢の経過につれ，カルサイトとバテライトの両炭酸カルシウムが増加していることが確認できる．N はいずれの濃度においても，バテライトと比べてカルサイトが多く生成された．B50 は N と異なり，どの二酸化炭素濃度においてもカルサイトと比べてバテライトの生成量が多い傾向を示した．カルサイトとバテライトは結晶構造と密度が異なり，カルサイトと比べてバテライトの安定性は低い．バテライトは C/S 比の低いケイ酸カルシウム水和物（以下 C-S-H と記す）やモノサルフェートから生成されると報告されており [3]，高炉スラグ微粉末の混入された B50 は C-S-H の C/S 比が低いためバテライトが多く生成されたと考えられる．以上の結果より N，B50 におけるそれぞれの濃度ごとの炭酸カルシウムの生成速度も異なっており，濃度が高いほど生成速度が遅くなることが分かった．

各セメントの炭酸化材齢 28 日の時点で X 線回折試験によって得られた生成されたカルサイトとバテライト生成を割合を図-9 に示す．グラフ内の数値は，X 線回折によって得られたカルサイトとバテライトの和を 1 としたときの割合（%）である．どのセメントにおいても二酸化炭素濃度が異なると，両炭酸カルシウムの生成割合が異なることが確認できる．このため，濃度が異なる環境下においては，炭酸化メカニズムが異なると考えられる．N と高炉スラグ微粉末が混入されたセメントでは両炭酸カルシウムの生成割合に相違がみられる．B90 に関しては生成された両炭酸カルシウムの割合は N と近い傾向を示した．前述したと

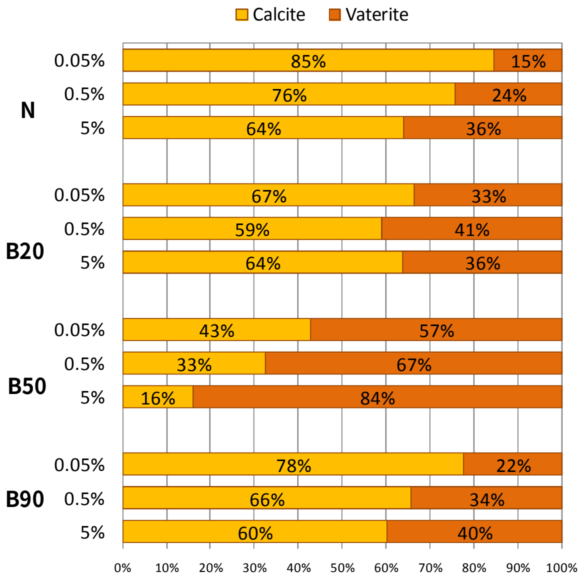

図-9　カルサイトとバテライトの割合

おり，高炉スラグ微粉末の混入によってカルサイトと比べてバテライトが多く生成された．そこで，示差熱重量分析によって得られた炭酸化カルシウム生成量と X 線回折試験によって得られたカルサイトとバテライト生成量の割合から，生成炭酸カルシウムをカルサイト，バテライト生成量に換算した．これより，**図-10，11** に高炉スラグ微粉末置換率とカルサイト，バテライトの生成量の関係を示す．カルサイトは高炉スラグ微粉末の置換率が高いほど減少した．これは，高炉スラグ置換率と水酸化カルシウム生成量と同様の傾向を示した．つまり，炭酸化前の水酸化カルシウムが多いほどカルサイトは多く生成される．バテライトはスラグ置換率の増加に伴い増加する傾向を示し，50%で最大値となり，その後置換率が増加すると減少した．スラグ置換率 50%までの間では，炭酸カルシウムの生成が，カルサイトの減少，バテライトの増加によって炭酸化が進行していると考えられる．B90 は水酸化カルシウムの生成が認められなくてもカルサイトとバテライトの両炭酸カルシウムが生成されていることから，生成された全ての炭酸カルシウムは C-S-H やモノサルフェート由来のものと考えられる．スラグの高置換によってバテライトが減少するのは，セメント内で二酸化炭素と反応し，炭酸カルシウムを生成する水和物が著しく少ないためだと考えられる．カルサイトの生成量は炭酸化前の水酸化カルシウムとの関係があると考えられるが，バテライトの生成量は水酸化カルシウムか，C-S-H の性質かその他の水和物による影響なのか不明であり，今後検討を行う必要があると考えられる．

4.まとめ

本研究では，高炉スラグ微粉末が混入したときの，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を把握するため検討を行ったところ以下のような知見を得た．

1) 高炉スラグ微粉末の置換率や二酸化炭素濃度によらず，炭酸化によって生成される炭酸カルシウムはカルサイトとバテライトであった．
2) 本研究の範囲では水酸化カルシウムが残存していても炭酸カルシウムは，一定の量までしか生成されず，セメント内の全ての水酸化カルシウムが炭酸カルシウムになるわけではなかった．
3) 二酸化炭素濃度が異なることによって両炭酸カルシウムの生成割合に相違がある．また，スラグ置換率によっても生成割合に相違があり，これらの要因で炭酸化メカニズムが異なる．

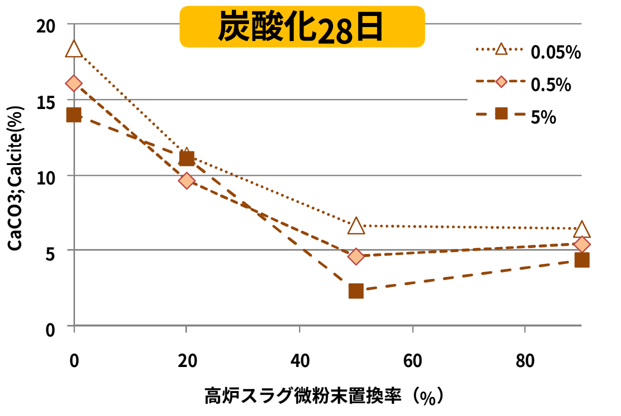

図-10　高炉スラグ微粉末置換率とカルサイトの関係

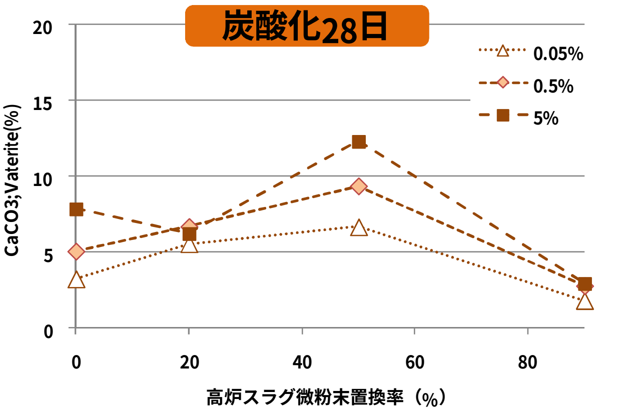

図-11　高炉スラグ微粉末置換率とバテライトの関係

4) 炭酸化の際に，生成した水酸化カルシウムが多いほどカルサイトが多くなる傾向がみられた．一方で，バテライト生成量は何に起因しているか不明であり今後検討してく必要があると考えられる．

謝辞：本研究の一部は，科研費基盤研究（B）22360174（研究代表者：魚本健人）の交付を受けて実施したものであり，ここに記し謝意を表します．

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-pp634，2010
2) わかりやすいセメント科学，セメント協会，pp108-pp109，1993，3
3) 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