

# 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メカニズムに関する考察

芝浦工業大学 工学部 土木工学科 中村 絢也  
芝浦工業大学 工学部 土木工学科 伊代田 岳史

## 1. 研究背景・目的

近年、セメント業界において環境負荷低減に向けた取り組みとして混和材料の使用が勧められている。中でも安定供給が可能な高炉スラグ微粉末（以下：BFS）が多く利用されている。BFS を用いたセメントの特性として塩害抵抗性の向上、長期強度の増進、ASR の抑制効果などのメリットがある。一方、初期強度や中性化抵抗性の低下などのデメリットがある。

既往の研究<sup>1)3)</sup>より、コンクリートの中性化では水酸化カルシウムから生成される炭酸化合物の結晶構造がカルサイトであるが実際にはバテライトやアラゴナイトが生成されていることから水和物の大半を占める C-S-H も中性化に関与していると考えられる。また高炉セメントの実環境および促進環境においての中性化深さが普通ポルトランドセメント（以下：OPC）とは異なることが報告されている。このことから炭酸化メカニズムが異なることが想像されている。しかしながら BFS を使用した際の炭酸化メカニズムは未解明である。

そこで本研究は BFS を使用した際の実環境および促進環境での中性化の進行についてモルタル硬化体を用いて実験した。硬化体中の水和反応の進行における相違がモルタルの空隙構造に変化を与えるため、養生を変化させた。また中性化の進行では化学変化を伴うことから水和物の化学的知見を考慮した上で炭酸化メカニズムに関して考察した。

## 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結合材の種類を示す。本研究では BFS を用いた中性化メカニズムに着目しているため、置換率を低置換から高置換まで 6 配合とした。ここで B100 は OPC を用いず石こうと消石灰を添加した。供試体の試験体寸法は 40×40×160 mm 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。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った。促進中性化試験のみ封緘養生 56 日も加えた。

表－1 研究に用いた結合材の種類

| 略号   | W/B | S/C | 結合材割合(質量割合) |     |
|------|-----|-----|-------------|-----|
|      |     |     | OPC         | BFS |
| B0   | 50  | 3   | 100         | 0   |
| B20  |     |     | 80          | 20  |
| B50  |     |     | 50          | 50  |
| B70  |     |     | 30          | 70  |
| B90  |     |     | 10          | 90  |
| B100 |     |     | 0           | 100 |

## 2. 2 中性化試験

養生終了後、硬化体を実環境および促進中性化試験装置（温度 20℃、湿度 60%、CO<sub>2</sub>濃度 5%）に静置した。材齢毎に割裂し、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までの 8 点計測し、その平均値を中性化深さとした。またその結果から中性化速度係数を算出した。

## 3. 実験結果および考察

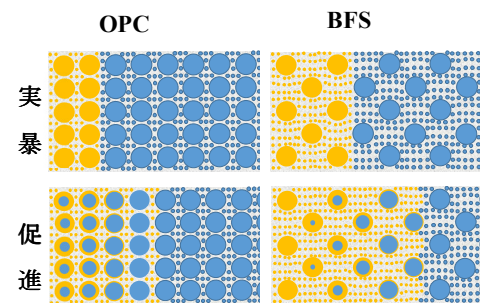
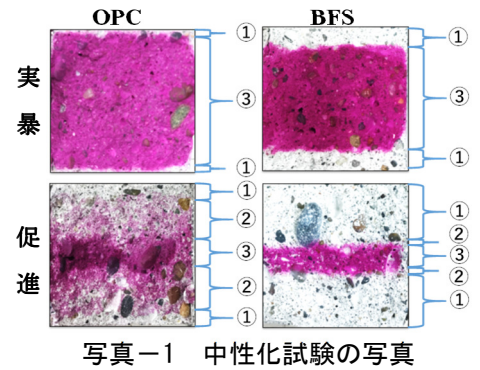
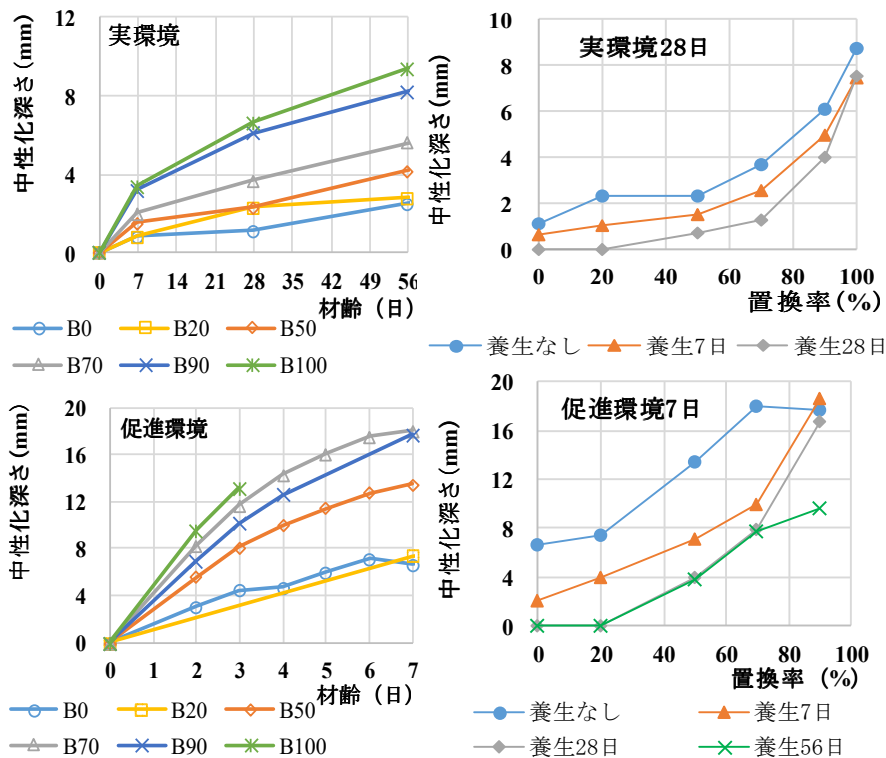
### 3. 1 実環境と促進環境の中性化試験の比較

図－1 に各配合における養生なし中性化深さの経時変化を示す。実環境においては BFS の置換率が増加するほど中性化深さは大きくなった。促進環境においては BFS の高置換と低置換では中性化の進行具合に差があるように見られる。また初期の段階では中性化の進行が大きい。

図－2 に BFS の置換率と中性化深さの関係を示す。BFS の置換率が増加するほど中性化深さが大きくなった。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する。一方で促進環境における養生 28 日と 56 日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になると考えられる。

### 3. 2 実と促進環境の炭酸化メカニズムの検討

写真－1 に OPC と BFS の養生なしにおける中性化試験の写真を示す。OPC の実環境においては完全に炭酸化して呈色していない領域 ①とまだ炭酸化せず



に呈色している領域 (③) に分かれた.促進環境ではまばらに呈色している箇所があり,中性化領域を判別するのが難しい領域 (②) が存在した.BFS の実環境においても OPC と同様の領域に区別できた.一方,促進環境においては②の領域が小さくなっていた.そこで,図-3 に実と促進における炭酸化メカニズムの概念図を示す.水和物のうち炭酸化する主な物質には水酸化カルシウムと C-S-H があげられる.化学理論的にそれぞれの粒子直径はおおよそ  $10\mu\text{m}$  と  $10\text{nm}$  といわれており,C-S-H は小さいため,化学的にはより炭酸化しやすいと考える.また炭酸化を開始する細孔溶液中の pH は水酸化カルシウムが約 12,C-S-H が約 11 といわれている<sup>4)</sup>.これらの知見を考慮した上で炭酸化メカニズムを考えると実環境では水酸化カルシウム,C-S-H の順で炭酸化し,炭酸化フロントがすべて炭酸化し終わったら次のフロントへと進行する.一方,促進環境においては炭酸ガス濃度が高いため水酸化カルシウム, C-S-H が同時に炭酸化を開始する.よって,水酸化カルシウムを全量炭酸化する前に次のフロントへ炭酸化が進行する.②の領域では C-S-H のみが完全に炭酸化し,水酸化カルシウムは残存していると考えられる. BFS においてその領域が小さくなったのは,置換することでセメント由来の水酸化カルシウムが減少したためと考えられる.

#### 4. まとめ

- 1) BFS を用いたモルタル硬化体の中性化試験では実環境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) 化学的变化が炭酸化に関係しているのは明らかであるがまだ分析が必要である.

#### 【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) Taylor, H.F.W, The Cement Chemistry, P.194, Academic Press, (1964)